



めっき腐食生成物のシンクロトロン光による評価

杉山信之、吉田陽子、杉本貴紀、中尾俊章、小林弘明、村井崇章
あいち産業科学技術総合センター

1. 測定実施日

平成 26 年 9 月 3 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S2
平成 26 年 10 月 10 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S2
平成 27 年 1 月 22 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL5S1

2. 概要

複合サイクル試験⁽¹⁾した溶融亜鉛めっき表面の腐食生成物等を XAFS 解析し、その耐食性を評価した。組成の異なる 2 種類のめっき材質について、異なる条件で熱処理したところ、合金亜鉛めっきで高い耐食性が得られた。XAFS や表面分析の結果から、塩基性塩化亜鉛を経て炭酸亜鉛となりめっきの腐食が起きていることが示唆された。

3. 背景と研究目的

大型の建築部材は安価な材料の中でもっとも強度が高い鉄が主原料である。しかしながら、水分や塩分の付着等により容易に腐食が起こり、強度が低下する。それを防ぐため、通常の鉄鋼材料では、合金化、塗膜処理、めっき処理などが行われている⁽²⁾。そのうち、溶融亜鉛めっきは、溶けた亜鉛の中に部材を投入、引き上げることで部材の表面を亜鉛でコーティングする技術である⁽³⁾。この技術は大型の部材にも適応可能で処理が容易であること、厚い膜を作れるために耐久性も高いことなどから、一般に用いられている。溶融亜鉛めっきにさらに高い耐久性を持たせるため、亜鉛合金めっきやめっき後の熱処理が行われているが、これらの処理により、明らかに耐食性は向上するものの、その防食機構はわかっていない⁽⁴⁾。そこで、溶融亜鉛めっきの腐食防食機構解明の一助とするため、XAFS 測定を行うこととした。

4. 実験内容

鋼材表面へのめっきは溶融亜鉛めっき（材質 1）、溶融亜鉛合金めっき（Zn-5%Al-1%Mg, 材質 2）の 2 種類と、これらに異なる 2 種類の条件で熱処理（熱処理 A: 550 処理、熱処理 B: 750 処理）を行った。これらの試料について、複合サイクル試験（JIS H 8502）の試験前（0cy）、試験途中（8cy）、腐食後（48cy）の各段階において XAFS 分析を行った。

XAFS 測定は、透過法および転換電子収量法を用い、あいちシンクロトロン光センター-BL5S1 及び BL5S2 で行った。また、XAFS スペクトルは、Zn の K 吸収端(9.7 keV)を挟んで 9.3 keV から 10.8 keV のエネルギー領域をステップスキニング法で測定した。光源からの連続 X 線は Si(111)二結晶分光器を用いて分光した。

5. 結果および考察

めっき試料に最適な測定法を検討するため、溶融亜鉛めっき熱処理品から剥離した粉を透過法で、溶融亜鉛めっき熱処理品を転換電子収量法で、それぞれ測定を行った。それらの結果から動径分布関数を求めた例を Fig.1 に示す。1.5 付近のピークは酸素由来、2.7 付近のピークは亜鉛由来と思わ

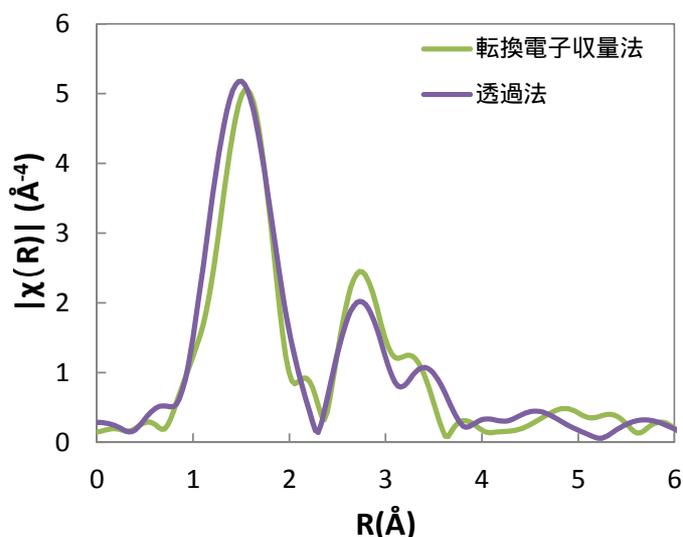


Fig.1 XAFS 測定法検討結果
(Zn K 吸収端)

れ、基本的には両者とも酸化亜鉛を示している。一方、透過法と転

換電子収量法で 1.5 付近のピーク位置がわずかに異なっている。透過法で測定した試料では内部の情報も含んでいる一方、転換電子収量法では表面敏感な測定データが得られることが知られており⁽⁵⁾、この違いが得られたデータの違いに反映されていると思われる。この場合、表面の酸化物が一部水酸化物として存在しているために、転換電子収量法ではやや遠距離にピークがシフトし

ていると考えられる。今回の実験の目的は表面の耐食性皮膜、腐食生成物の分析になるため、転換電子収量法を利用することとした。

6種類の材料のサイクル試験前後(0cy、8cy、48cy)のXAFSスペクトルを転換電子収量法にて測定した。得られたスペクトルから動径分布関数を求めた結果をFig.2に示す。ただし、材質2熱処理Bの0cyのみ転換電子収量法での測定ができなかったため、透過法によるデータである。また、標準として金属亜鉛Zn、酸化亜鉛ZnO、炭酸亜鉛ZnCO₃、塩基性塩化亜鉛Zn₅(OH)₈Cl₂のデータをFig.3に示す。熱処理なし0cyの試料ではピーク位置が1.5と2.3で、表面の一部に酸化亜鉛があるものの、主として金属亜鉛の状態にあることがわかる。一方、熱処理A及び熱処理Bの0cy試料ではピーク位置が1.5及び2.9であり、転換電子収量法で観察できる表面はほぼ酸化亜鉛となっていることを示している。さらに、材質2熱処理Aの0cyでは第2配位の位置がやや遠い位置にあり、塩基性塩化亜鉛(Zn₅(OH)₈Cl₂)に最も近い形状となった。また、材質2熱処理Bは透過法のデータであるため、内部に存在する金属亜鉛が検出された。これが8cyになるとすべての材料について塩基性塩化亜鉛と同じ形になり、48cyでは炭酸亜鉛(ZnCO₃)と同じ形になった。

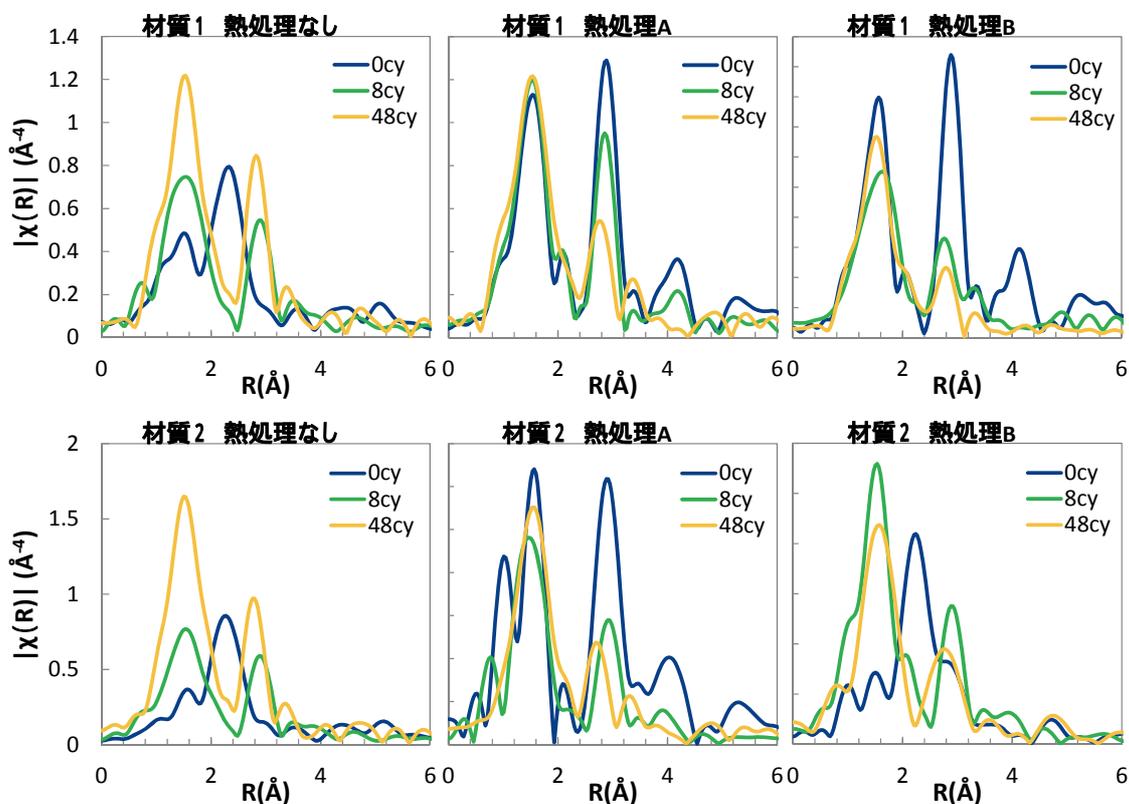


Fig.2 XAFSの測定結果

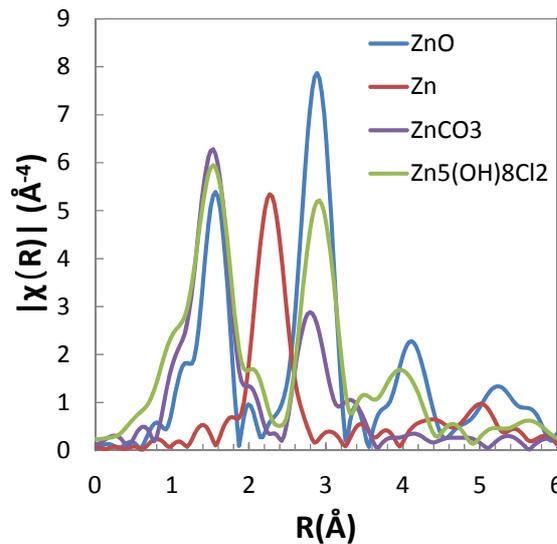


Fig.3 標準物質の XAFS 測定結果

XAFS 解析結果と、別途測定した X 線回折や XPS の結果をあわせて考慮すると、腐食の過程は Fig.4 のように考えられる。8cy 程度で表面付近に塩基性塩化亜鉛が生成し、それが 48cy には炭酸亜鉛となることで進行することが推察された。

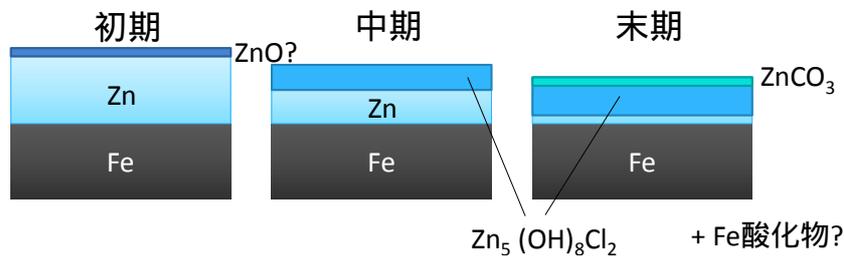


Fig.4 予想される腐食過程

6. 今後の課題

腐食生成物のおおまかな腐食過程を予想することはできた。しかしながら、腐食過程は当然予想されるように一様には進まないため、詳細な腐食過程を検討するためには、高空間分解能の観察・測定 (TEM、SEM 等) や、深さ方向分析 (AES、XPS 等)、断面の詳細な観察 (SEM 等) が必要になる。一方、共存する他の元素 (Fe、Al、Si、Mg 等) についても XAFS 測定を行い、腐食過程を総合的に判断する必要がある。

7. 参考文献

- (1) JIS H8502 「めっきの耐食性試験方法」8.1 中性塩水噴霧サイクル試験方法
- (2) 佐久間健人・相澤龍彦・北田正弘 編「マテリアルの事典」朝倉書店
- (3) 橋梁工学ハンドブック編集委員会編「橋梁ハンドブック」技報堂出版
- (4) 鷺山勝, 平谷晃 「材料と環境」42, 721-727 (1993)
- (5) 太田俊明編「X線吸収分光法 XAFS とその応用 」アイピーシー