



溶融めっき鋼板の微細構造解析

八重樫 光¹, 行澤 雅², 藤枝 俊³

1 株式会社淀川製鋼所呉工場 技術開発部

2 株式会社淀川製鋼所 開発本部

3 大阪大学大学院工学研究科

キーワード：溶融めっき, マグネシウム

1. 測定実施日

2020年11月17日 BL1N2 (2シフト)

2020年11月18日 BL1N2 (2シフト)

2. 概要

55Al-1.6Si-Zn めっきに Mg を加えた時のめっき金属中での Mg の化学状態を評価するため、Mg-K 吸収端での XANES 測定を行った。PFY で得たスペクトルから Mg の大半は Mg₂Si を形成していると推定された。一方で、同一領域で測定した TEY では MgO のスペクトルが見られたことから、めっき層最表面の Mg は MgO として存在していると考えられた。

3. 背景と研究目的

構造材として鉄を利用する際に耐食性を付与する方法として、溶融めっきが広く行われている。溶融めっきの代表として、亜鉛を用いる方法がある。亜鉛は鉄に対して犠牲防食作用を持つため、亜鉛の腐食消耗速度を適度に抑えてめっき層を長期間存在させることが、めっき鋼材の長寿命化につながる。

めっき層の腐食を抑制する方法の一つとして、めっき金属へ Mg が添加されることがある。添加した Mg が耐食性に寄与するメカニズムは多くの研究者によって調べられており、Mg²⁺が存在することで腐食生成物の種類が変化することが報告されている¹⁾。また、めっき合金に添加する Mg 量を変化させたときの耐食性の変化も報告されている²⁾。めっき層中における Mg の化学状態も耐食性に影響する可能性があると考えられるが、その研究事例はあまり報告されていない。そこで、本実験ではめっき層中での Mg の存在状態を詳細に調べる手法として XAFS に着目して、Mg K 吸収端での XANES 測定を試みた。

4. 実験内容

素材には冷間圧延した厚さ 0.8mm の低炭素鋼板に溶融めっきを施したものをを用いた。めっき浴の組成は 55mass%Al + 1.6mass%Si + x mass%Mg + (43.4-x)mass%Zn であり、Mg 添加量を x = 1~3mass% で調整した。上記めっき浴を 600°C に加熱溶融した状態で鋼板を浸漬し、所定時間保持したのち鉛直方向に引き上げて冷却し、鋼板表面にめっきを施した。この方法で作製しためっき鋼板の表面に形成されためっき層金属組織を Fig. 1 に示す。めっき層中の析出物は、EDS の分析結果と、別途行った XRD (リガク SmartLab, 40kV, 3kW, Cu-Kα) より Mg₂Si であることが分かっている。

ビームライン BL1N2 において、Mg K の XAFS を測定した。全電子収量法 (TEY) と部分蛍光収量法 (PFY)

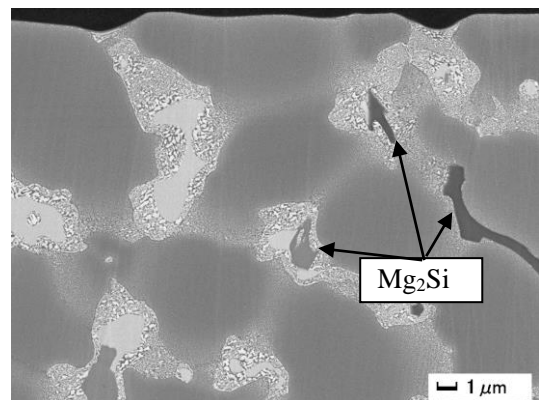


Fig. 1 Microstructure of 55Al-1.6Si-2Mg-Zn hot-dip coating.

を同一測定領域に適用した。また、リファレンスとして Mg_2Si 、 MgO 、 MgCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の市販試薬を測定した。

5. 結果および考察

BLIN2 で測定した Mg K 吸収端の XANES を Fig. 1 に示す。サンプルの主成分は 4 節に示したように Al (K 吸収端が約 1560eV) と Zn (L 吸収端が約 1020eV) であり、合計すると 90mass% 以上を占める。これらに挟まれた位置に現れる Mg (K 吸収端が約 1310eV) は 1~3mass% しかなく、Mg K の EXAFS に対して Zn と Al の影響が強いと考え、本実験では測定しなかった。一方で Mg K の XANES は Zn の影響で pre-edge が上下する場面が見られたが測定に支障はなかった。

PFY で得た Mg K の XANES (Fig. 1a)において、Mg 添加量が増えるに従い Mg_2Si のピークが見られた。TEY (Fig. 1b) のスペクトルは状況が異なり、Mg 添加量に関係なく MgO のスペクトルと一致した。TEY の分析深さは一般に数百 nm、PFY は数千 nm とされており、TEY のほうが表面に敏感である。このことより、サンプルの最表面にある Mg の大半が MgO を形成しており、内部では Mg_2Si を形成していると考えられる。当サンプルを作製してから XANES を測定するまでの間、サンプルは大気に曝されていたために表面が酸化したと考えられる。

本測定とは別で行った XRD の測定結果を Fig. 2 に示す。Mg 添加量の増加に伴って、矢印で示した Mg_2Si の回折強度が増大しており、XANES の傾向と一致した。一方で、 MgO を回折スペクトルから見出すことはできなかった。これは、 MgO 膜が極めて薄く XRD での検出に必要な体積が無かったことに起因すると考えられる。

6. 今後の課題

今回の測定では、めっき層内部の Mg は Mg_2Si として存在していることが分かった。この結果は XRD と一致した。一方で、めっき層表面では Mg_2Si ではなく MgO が検出された。 MgO の存在は XRD では発見できず、XAFS によって初めて明らかになったと言える。サンプル表面の酸化物相の存在は、鋼板外観や耐食性に影響を与える可能性がある。めっき層の主成分である Al と Zn の酸化状態も外観や耐食性に影響する因子と考えられ、Mg 共存下での Al と Zn の化学状態も評価する必要があると考える。

7. 参考文献

1. M. S. Azevedo, et al., Corrosion Science, 90(2015), 472-481
2. S. Fujii and N. Shimoda, Galvatech 2015, "Development of Mg-added 55% Al-1.6% Si-Zn Coated Steel Sheets

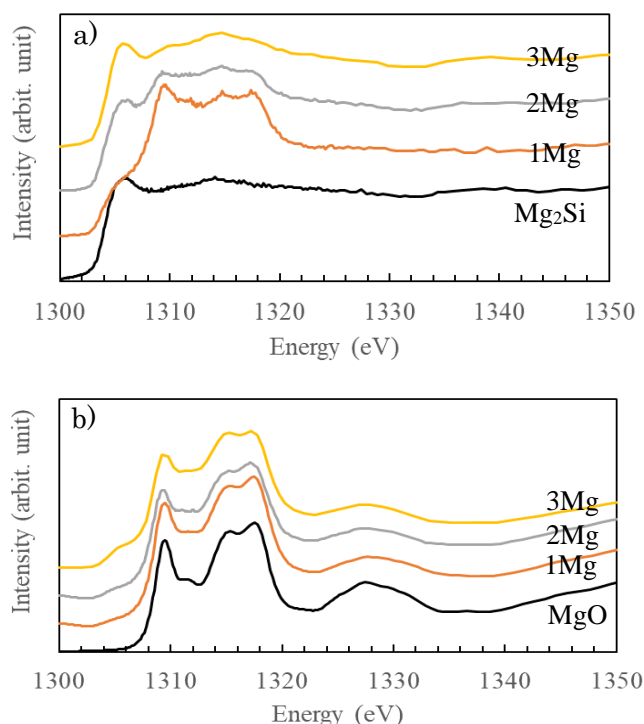


Fig. 1 Mg K-edge X-ray absorption fine structure spectra for 55Al-1.6Si-xMg-Zn (x=1-3mass%) by a) partial fluorescence yield and b) total electron yield.

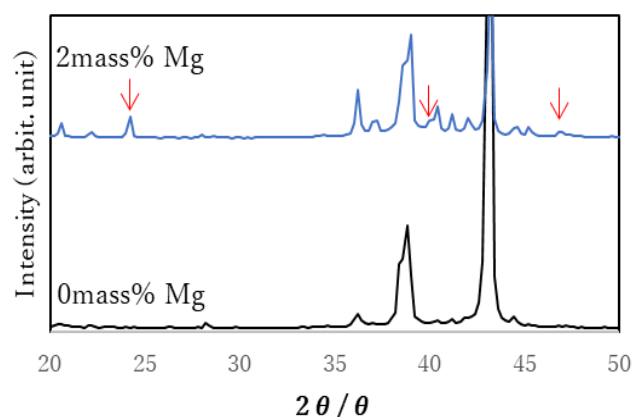


Fig. 2 X-ray diffraction for 55Al-1.6Si-xMg-Zn (x=0, 2mass%).