

## 討25 Ni (13%) - Zn 電気合金めっき腐食層のAES, XPS X線回折による分析

日本鋼管(株)中央研究所 ○福田安生・土谷康夫

### 1. 緒言

電気合金めっきの持つ高耐食性や経済性のため近年自動車用防錆鋼板としてZn系電気合金めっきが使用されつつある<sup>1)</sup>。そのなかでNi-Zn合金めっきは約Ni 13 wt%で耐食性が極大を示すという興味ある系であり又裸耐食性が非常に良いといわれている<sup>2)</sup>。その理由は腐食生成物の分析より表層のZn系腐食生成物とめっき層の界面にNiが富化しており、それが内層のZnの溶出を抑えているためとされている<sup>2)</sup>。又Zn(OH)<sub>2</sub>の生成が耐食性に寄与しているとの指摘もある<sup>3)</sup>。

本報ではオージェ電子分光法(AES), X線光電子分光法(XPS), X線回折法を用いNi(13%) - Zn電気合金めっきの腐食層を分析した結果を報告するとともに耐食機構も検討する。

### 2. 実験

実験に用いたNi(13wt%) - Zn電気合金めっきは実験室で作製され、めっき量は20g/m<sup>2</sup>であった。塩水噴霧試験(SST)の腐食時間、1, 4, 8, 24, 72, 120, 240時間の試料と5%食塩水中に浸漬した試料の浸漬電位、-900mVから-600mVの間の試料を分析に供した。腐食層の深さ方向分析はAESで、状態分析はXPSでバルクの腐食生成物はX線回折法でそれぞれ分析した。深さ方向の分析はアルゴンイオンスパッター法を用い表面から原子を剥離しながら行なった。めっき表面は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

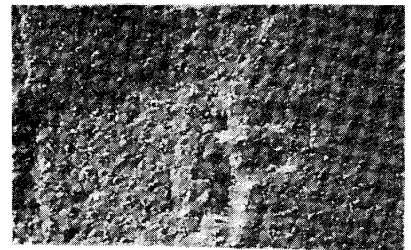


Photo.1 (A) (×1,000)

### 3. 結果

#### 3-1 SEMによる表面観察

写真1(A), (B), (C)に腐食前試料, 120時間SST試料, 5%食塩水浸漬試料(浸漬電位約-600mV)のSEM写真をそれぞれ示す。(A)では電気合金めっき特有の粒状結晶の集合が見える。



Photo.1 (B) (×1,000)

SST後の表面(B)では(A)より表面が粗となっている。(C)では明らかに新たに成長した結晶群が表面をおおっている。

(B)の試料をAES分析室に入れイオンスパッターすると全面

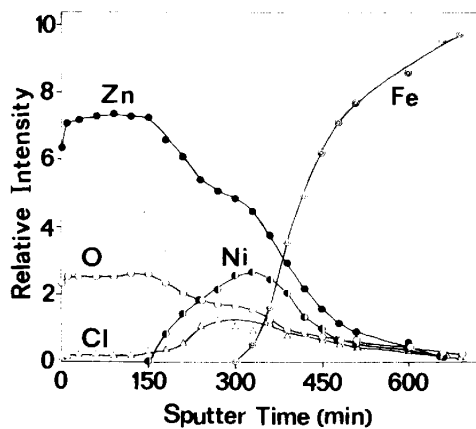


Fig.1 AES depth profile for a electrodeposited Ni(13%)–Zn alloy steel corroded by salt spray for 120 hr.



Photo.1 (C) (×1,000)

Photo.1 SEM photographs of corroded electrodeposited Ni(13%)–Zn alloys. (A): before corrosion, (B): a alloy corroded by salt spray for 120 hr. (C): a alloy immersed in 5% NaCl solution.

に微細なクラックが生じた。AES分析の結果、これらのクラック中には腐食生成物のClは少量しか存在しなかった。

3-2 AESによる深さ方向分析

図1, 2に120時間SST材及び5%食塩水浸漬材の深さ方向元素分析結果をそれぞれ示す。ここで図1, 2のスパッター条件は異なるので両者の腐食層厚さは比較出来ない。図1では120分スパッターまで表面はほとんどZnとOのみであり、それ以降Clが増加しNiが出現する。一方ZnとOとは減少した。約330分スパッターでNi, Clとも極大となりFeが出現する。すなわち下地の鉄までイオンエッチングが進んだことを意味している。図2では表層にはZn, O, Clのみが存在していることがわかる。Niは約100分スパッターから現われ、Zn, O, Clは減少し始める。これらの結果より腐食環境の相違により腐食生成物層が異なることが判明した。又表層にNiが存在しないことはすでに指摘されている<sup>2)</sup>。

図3に120時間SST材のスパッター時間に対するNi/Zn比の変化を示す。360分までNi/Zn比は増加しそれ以降は一定となる。その比は約0.63で腐食前のNi/Zn=0.55より高い。従って腐食層と合金めっき界面でNiが富化しているのではなく、めっき層全体のNi濃度が高くなっていることが明らかとなった。

浸漬電位-900, -800, -700mVの浸漬材をAES深さ方向分析したが、腐食層厚さが変化するのみで基本的なプロファイルの変化はなかった。

写真2(A)に120時間SST材を300分スパッターした後のSEM写真を、写真2(B)に同一場所のClオージェ面分析写真を示す。写真2(B)より腐食生成物であるCl(3-3, 3-4参照)は局部的というよりは全体に分布していることが判る。

3-3 XPSによる分析

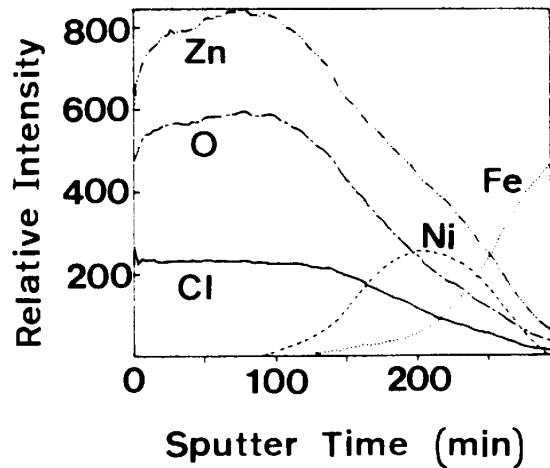


Fig.2 AES depth profile for a electrodeposited Ni(13%)-Zn alloy steel immersed in 5% NaCl solution.

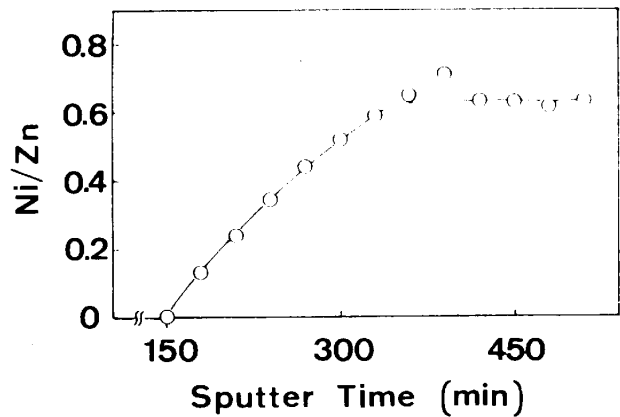


Fig.3 Change of Ni/Zn ratio for the same sample as Fig.1 as a function of sputter time.



Photo. 2 (A) (×1,000)

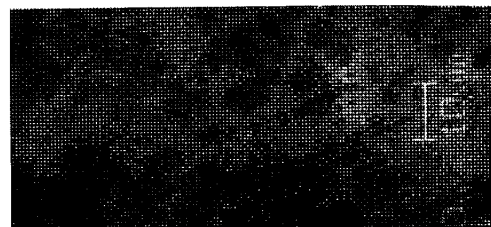


Photo. 2 (B) (×1,000)

Photo.2 (A): SEM photograph of a SST corroded Ni(13%)-Zn electrodeposited alloy sputtered for 300 hr. (B):AES Cl image for the same sample as photo.(A).

XPSは種々の金属の状態分析に適しているがZnに関してはかなり困難である。特に酸化物、塩化物のケミカルシフトはほとんどない。しかしZn 2p<sub>3/2</sub>の半値巾(FWHM)は変化する可能性はある。図4に4時間SST材のスパッター時間によるZn 2p<sub>3/2</sub>のFWHM変化を示した。200分以下ではそれは2.0 eVで、それ以上では徐々に増加し、約800分で2.5 eVとなった。合金中のZnのそれは1.5 eVである。200分以下ではO、OHが存在することがO<sub>1s</sub>スペクトルから判るのでZnはZnO、Zn(OH)<sub>2</sub>として存在していると考えられる。200分以上でFWHMが増加しているのはZnCl<sub>2</sub>・4Zn(OH)<sub>2</sub>が増加するためである。それはCl 2pが出現すること及びX線回折の結果(3-4)ともよく一致した。

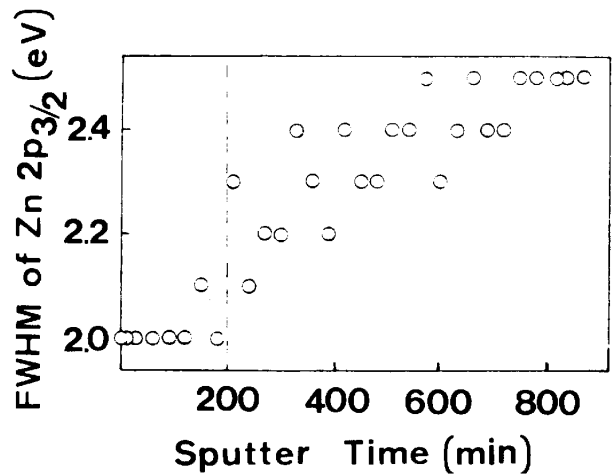


Fig.4 Change of the FWHM of Zn<sub>2p3/2</sub> for an electrodeposited Ni(13%)-Zn alloy corroded by salt spray for 4 hr. as a function of sputter time.

### 3-4 X線回折の結果

図5に腐食材のX線回折図形を示す。Aは120時間SST材、Bは5%食塩水浸漬材、Cは4時間SST材、Dは4時間SST材を870分イオンスパッターした試料にそれぞれ対応する。図中a, b, c, dのピークはZnCl<sub>2</sub>・4Zn(OH)<sub>2</sub>の(003)面(d=7.90), ZnOの(002)面(d=2.59), r相(Ni<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>)の(411), (330)面(d=2.11), 地鉄の(211)面(d=1.17)にそれぞれ帰属出来る。A, Bを比較するとBでは腐食生成物であるZnCl<sub>2</sub>・4Zn(OH)<sub>2</sub>の(003)面とZnOの(002)面の配向が強い。この結果はSEM写真からの情報と良く一致する。C, Dでは基本的な変化はない。すなわち870分イオンスパッターしても腐食生成物のZnCl<sub>2</sub>・4Zn(OH)<sub>2</sub>がまだ残存していることを示している。この結果はXPSで測定したZn 2p<sub>3/2</sub>のFWHMの変化をよく説明出来る。

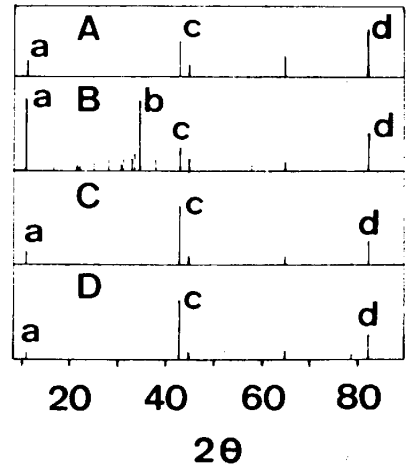


Fig.5 X-ray diffraction pattern for electrodeposited Ni(13%)-Zn alloy steel.

## 4. 考察

これまでNi(13%)-Zn電気合金めっきの腐食・耐食機構がいくつか提唱されて来た。<sup>2)3)</sup> その1つは表面腐食層とめっき界面にNi富化層が存在し、その富化層がめっき中のZnの溶出を抑止することにより耐食性を示すとの説である。<sup>2)</sup> 腐食機構としては腐食はめっき中のクラックを通して進行するという説もある。<sup>4)5)6)</sup>

SST腐食材では腐食時間24時間未満ではClは合金中には濃化していない。24時間から240時間の間ではオージェ深さ方向分析図はほとんど同じで図1と同様に合金中にClが濃化している。すなわち24時間から240時間の間は腐食の進行が遅いことを示している。この結果は腐食の重量減の結果と一致している。<sup>2)</sup>

120時間SST材を300分スパッター後表面のClの分布を走査オージェ電子分光器を用いて面分析したが(3-2)クラックにそって腐食が進行したというよりは全体に腐食が進行しているように見える。合金中にClは $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ として存在していることはXPS, X線回折の結果から推察され, このような状態で腐食の進行が抑制されていることを考慮して図6のような腐食・耐食メカニズムを考えた。腐食過程はZnの溶出であるが, ある程度腐食が進行すると図のようになるであろう。すなわちZnはr相粒界から表面に溶出し, ClやOHが粒界で $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ を形成する。このような皮膜が合金粒内からのZnの溶出を抑えて耐食性を示しているであろう。しかし図のように $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ 膜のネットが下地鋼板に到達するとFeの溶出が始まると考えられる。

SST腐食材と5%食塩水浸漬材では腐食状態が異なる。すなわち前者では表層に $ZnO, Zn(OH)_2$ が, 内層に $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ と合金相が存在し, 後者では表層に $ZnO, ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ が内層には合金相が存在している。このように試験方法により腐食が異なることを考えると耐食性の評価方法そのものの検討も必要となるであろう。

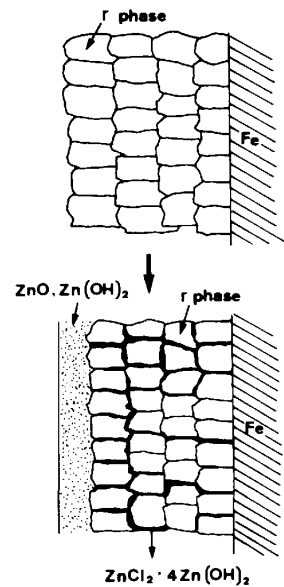


Fig.6 A model for a electro-deposited Ni(13%)-Zn alloy steel corroded by salt spray.

## 6. ま と め

塩水噴霧試験(SST)材, 5%食塩水浸漬材の腐食層の分析をAES, XPS, X線回折を用いて行い以下のような結果をえた。

- (1) SST材では内層にClが濃化しているが, 5%NaCl浸漬材では表層にClが濃化している。すなわち腐食試験方法により腐食状況が異なる。
- (2) Niは腐食生成物層と合金層の界面で濃化しているのではなく合金層中全体で濃化している。
- (3) SST材では腐食生成物の $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ は内層で合金層と共存して耐食性に寄与していると考えられる。

## 文 献

- (1) 鉄と鋼, 66(1980)No.7, 鋼材の表面処理特集号
- (2) 渋谷, 栗本, 西原, 藤野, 保母, 鉄と鋼, 68(1982)A61
- (3) 岡, 朝野, 高杉, 山本, 鉄と鋼, 68(1982)A57
- (4) Siitari, 鷺山, 原, 鉄と鋼, 68(1982)130
- (5) M. R. Lambert, R. G. Hart, H. E. Townsend, SAE Technical Paper No.831817
- (6) 有村, 井口, 林, 腐食防食討論会予稿集(1983)P223, 仙台