

論文

Zn-13%Ni 電気合金めつき鋼板の腐食生成物の各種表面分析機器による解析

福田 安生*・土谷 康夫*²・寺坂 正二*²
中岡 一秀*³・原 富啓*²

Analysis of Corrosion Layers on Electrodeposited Zn-Ni (13wt%)
Alloys Using AES, SAM, XPS, SEM and XRD

Yasuo FUKUDA, Yasuo TSUCHIYA, Masaji TERASAKA
Kazuhide NAKAOKA and Tomihiro HARA

Synopsis:

Corrosion layers on electrodeposited Zn-Ni(13wt%) alloys are analyzed using Auger Electron Spectroscopy(AES), Scanning Auger Spectrometer(SAM), X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS), Scanning Electron Microscope(SEM), and X-ray Diffraction(XRD). It was found that surfaces of the alloys corroded by SST (salt spray test) were covered with zinc oxide and zinc hydroxide, and their inner layers consisted of γ phase alloy and $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$. On the other hand, the surface layer of the alloys immersed in 5% NaCl solution consisted of ZnO and $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$. It is pointed out that the enrichment of Ni between the surface and the inner layers does not occur. Chlorine does not exist in the surface layer of the alloys corroded by SST but does in the inner layer. As for the samples immersed in 5% NaCl solution, it is found in the surface layer as well as in the inner layer. It is emphasized that the corrosion mechanism is completely different between SST and immersion in 5% NaCl solution. Chlorine in the inner layer of the alloys corroded by SST is homogeneously distributed. From above results, the mechanism of corrosion by SST for the alloy is discussed.

1. 緒 言

電気合金めつ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 系電気合金めつきが使用されつつある¹⁾。そのなかで Zn-Ni 合金めつきは Ni 含有量約 13 wt% で裸耐食性が極大を示すという興味ある系である²⁾。この系の高耐食性の理由は腐食生成物の分析より表層の Zn 系腐食生成物とめつき層の界面に Ni が富化しており²⁾、それが内層の Zn の溶出を抑えているためとされている。また $Zn(OH)_2$ の生成が耐食性に寄与しているとの指摘や³⁾、皮膜に生ずるクラックが耐食性に寄与するとの報告もある⁴⁾。

これまでの研究はほとんど電気化学的手法を用いたものが多く、表面分析手法を用いた例は多くはない²⁾。ここではオージェ電子分光法 (AES)、X 線光電子分光法 (XPS)、走査オージェ電子分光器 (SAM) などの表

面分析手法及び分析器とイオンスプッターを組み合わせ、深さ方向の元素分析、状態分析を詳細に行つた結果、及び走査電子顕微鏡 (SEM) による腐食層の外観と X 線回折 (XRD) の結果、を報告する。また Zn-Ni (13 wt%) 合金めつきの耐食機構についても議論する。

2. 実 験

分析に使用した Zn-Ni 電気合金めつき鋼板は硫酸浴を用いて作製された⁴⁾。Ni 含有量は 13 wt% でめつき量は 20 g/m² であつた。塩水 (5% NaCl) 噴霧試験 (SST) の腐食時間 1min, 2, 4, 24, 72, 120, 240 h の試料と 5% 食塩水中に浸漬した試料 (浸漬電位: -900 mV から -600 mV, 参照電極として飽和カロメル電極を使用) 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 (CuK_{α} 線) で、それぞれ分析した。深さ方

昭和 60 年 4 月本会講演大会討論会にて一部発表 昭和 60 年 10 月 11 日受付 (Received Oct. 11, 1985)

* 日本鋼管(株)中央研究所 理博 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

*² 日本鋼管(株)中央研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K.)

*³ 日本鋼管(株)中央研究所 工博 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K.)

向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つた。剥離条件はアルゴンイオン加速電圧：5 kV，イオンカレント：塩水噴霧試験材では $86 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，5%NaCl 浸漬材では $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であつた。2次元の元素分布状態は SAM を用いて調べた。めつきの表面性状は SEM で観察した。

3. 結果と考察

3.1 めつき表面の SEM による観察

Photo. 1 にめつきままの SEM 写真，Photo. 2 (A)，(B)，(C) に腐食前のめつきを 30 min イオンスパッターして表面の酸化層を除去した後の SEM 写真，及び Ni，Zn の AES イメージをそれぞれ示す。スパッター前にはほとんど表面にクラックは認められないが，スパッター後は無数のクラックが発生した。これは電気合金めつきの内部応力のためと考えられる。Zn，Ni の AES イメージ写真は Zn，Ni がほぼ均一に分布していることを示している。

Photo. 3 に 2 及び 120 h SST を行つた後の表面の SEM 写真を示す。2 h までの SST では表面に白と黒の部分が存在するがそれ以上の時間ではシャドウ部以外ははつきりと白と黒の部分には分かれてはいない。Photo. 4 に 5%NaCl 溶液中に浸漬した試料（浸漬電位 -600 mV ）の SEM 写真を示す。SST 腐食試料表面（Photo. 3）と異なり表面に微小な結晶粒が無数に存在する。両者の比較から NaCl 溶液中と塩水噴霧では腐食機構が異なると予想される。

3.2 SST 初期腐食層の AES による分析

3.1 において 2 h SST 腐食材表面に白色部と黒色部（Photo. 3）が存在することを述べた。Fig. 1 に 1 min 及び 2 h SST で腐食した試料の AES 深さ方向分析の

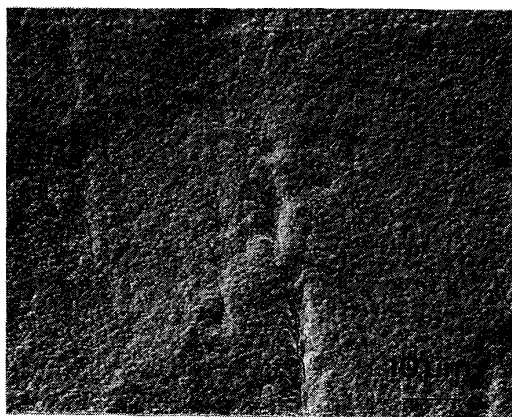


Photo. 1. SEM photograph of a Zn-Ni (13wt%) alloy before sputter.

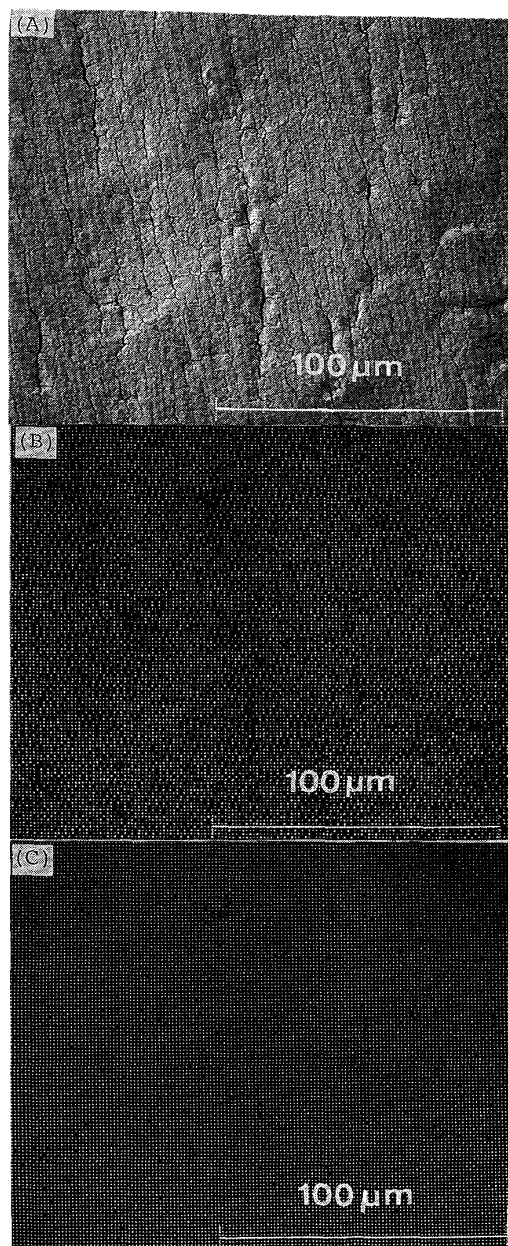


Photo. 2. (A) : SEM photograph of the alloy after sputter for 30 min. (B) : Ni Auger image. (C) : Zn Auger image.

結果を示す（AES 分析値は感度因子を用いて求めた。従つてかなりの誤差が見込まれるので，以下では定量的な議論は行わない）。図中 B，W は SEM 写真で黒色及び白色に見える部分の分析結果である。1 min 腐食材においては B では Cl が検出されているが，W では検出されていない。また 2 min スパッターで W では Ni が出現するが B ではまだ出現せず表面は Zn 酸化物（水酸化物も含む）のみである。しかしその差異は大きくない。2 h 腐食材では差がはつきりと現れている。すなわち B では表層に Zn，O，Cl が存在し，Ni は 110 min スパ

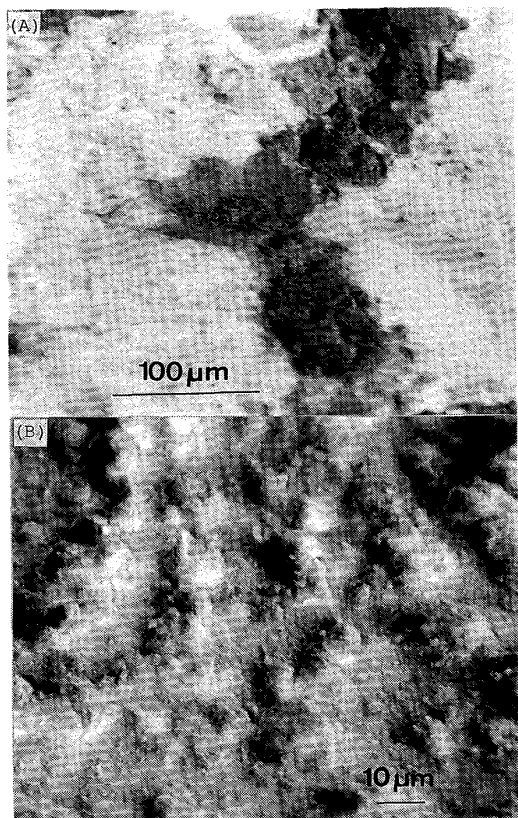


Photo. 3. (A) : SEM photograph of the alloy corroded by SST for 2 h, (B) : for 120 h.

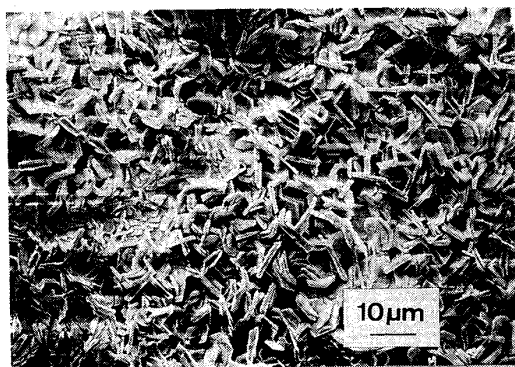


Photo. 4. SEM photograph of the alloy immersed in 5% NaCl solution with immersion potential -600 mV.

ッターで出現する。一方WではClはごく表面のみに存在し、Niも5minスパッターで現れる。以上の結果よりSEM写真で黒色に見える部分ほど、腐食層が厚いことがわかる。また2hの腐食ではClは表層のみに存在し、合金層中には少量しか存在しないことがわかる。

3.3 SST 長時間腐食材の AES, SAM による分析

Fig. 2 に SST 腐食時間, 0, 24, 72, 120 及び 240 h の深さ方向元素分析結果を示す。24 h 材では表層にはほとんど Cl は存在せず合金層中のみに存在しているこ

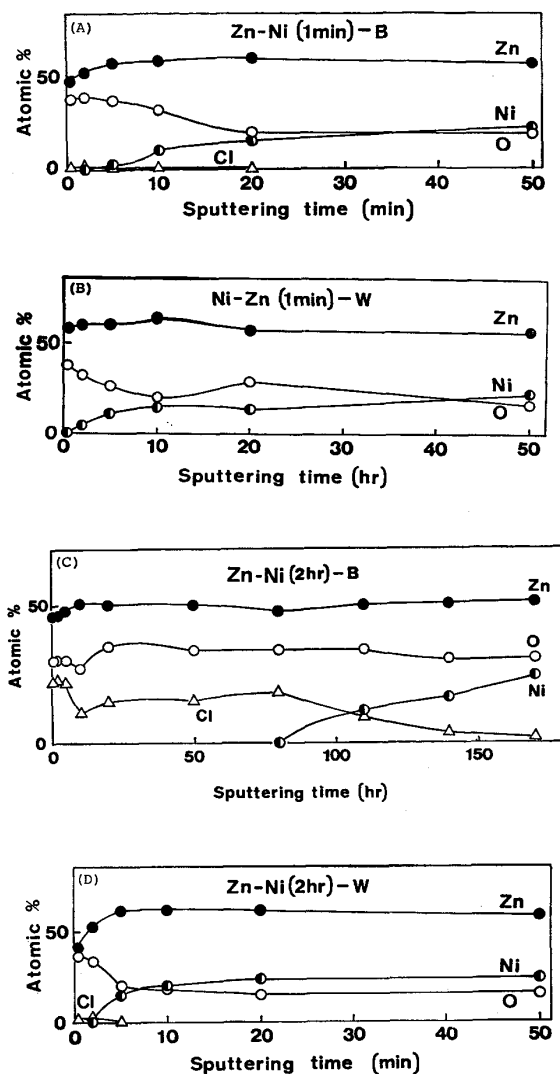


Fig. 1. AES depth profile of the alloys corroded by SST for 1 min (A, B) and 2 h (C, D). B and W correspond to black and white places in the SEM photograph, respectively.

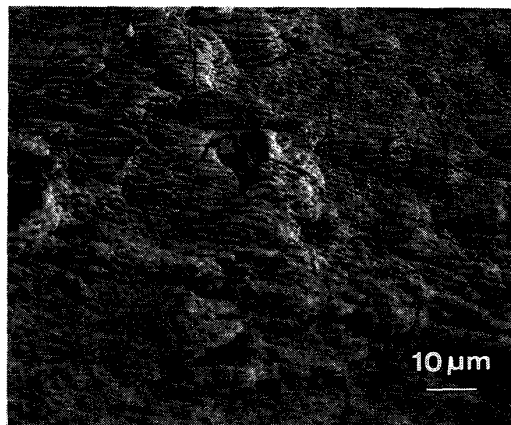


Photo. 5. SEM photograph of the sputtered (240 min) surface of the alloy corroded by SST for 120 h.

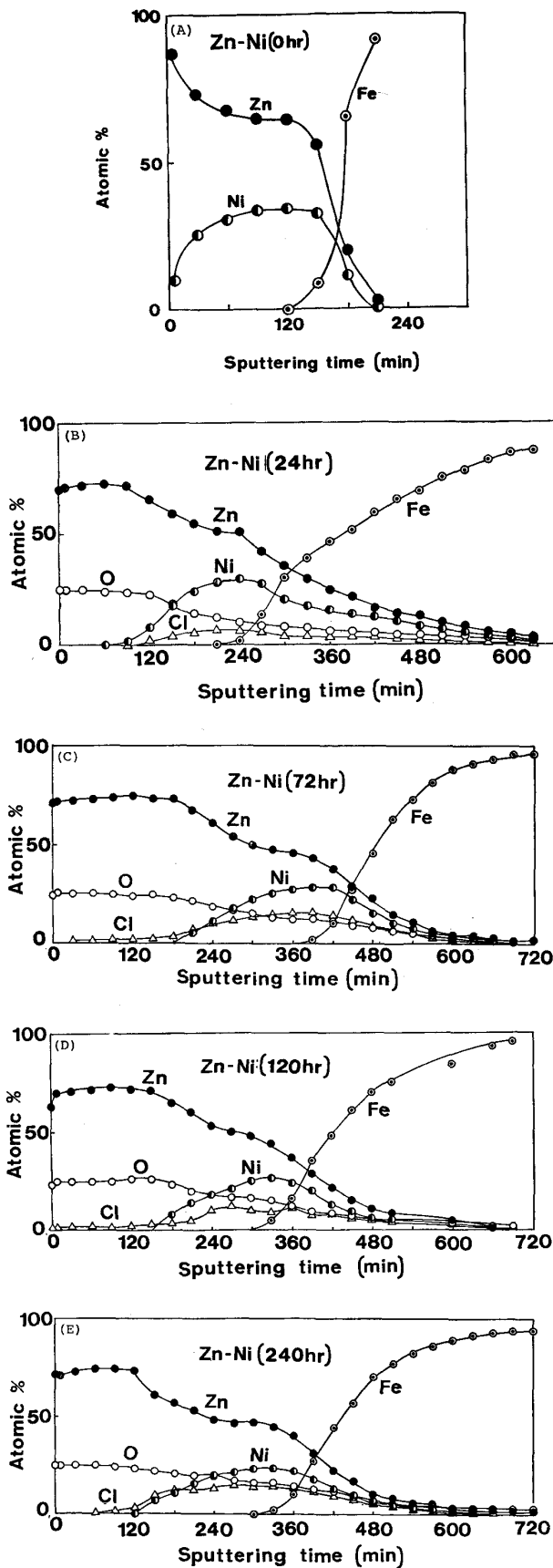
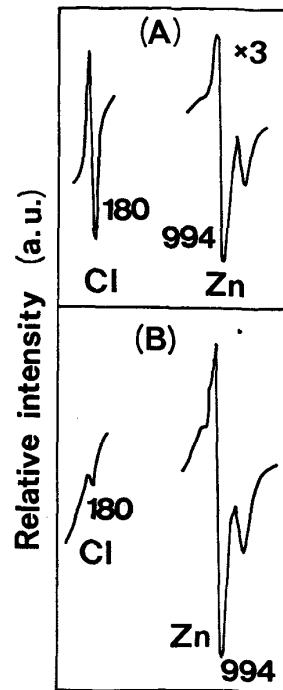


Fig. 2. AES depth profile of the alloys corroded by SST for 0(A), 24(B), 72(C), 120(D), and 240(E)h.



(A) : Outside of a crack (B) : Inside of a crack
Auger energies (eV) are shown in the figure.

Fig. 3. AES spectra for the sample of Photo. 5.

とがわかる。72, 120, 240 h 材でも同様の結果がえられた。すなわち表層は Zn 酸化物 (水酸化物も含む) であり, その内側に Zn, Ni, Cl, O からなる層が存在する。

Photo. 5 に 120 h SST 腐食試料を 240 min スパッターした表面の SEM 写真を示す。多数のクラックがみえる。クラックの中と外でどのように腐食生成物が異なっているかを調べるために SAM を用いて分析した。Fig. 3 にそれらの AES スペクトルを示す。クラックの外 (A) では 180 eV に Cl のピークが見えるがクラック内 (B) では非常に小さく, 前者では Cl/Zn 比 (AES 強度比) は 0.277, 後者では 0.033 であつた。従つてクラック部分から腐食が進行しているとは考えられない。

Fig. 2 に示したように 120 h SST 材を 300 min スパッターすると Zn, Ni, O, Cl の共存する領域が現れる。Photo. 6 に 120 h SST 材を 300 min スパッター後の表面の SEM 写真と Cl の AES イメージ像を示す。写真より明らかなように多少 Cl の濃度差はあるものの Cl は全体に分布していることがわかる。すなわち写真の分解能内 (約 1 μ m) では腐食生成物はほぼ均一に分布しているといえる。

Ni 濃度が内層でどのような深さ方向分布をしているかを調べるために Ni/Zn 原子濃度比をスパッター時間に対してプロットした結果を Fig. 4 (Fig. 2 (D) より

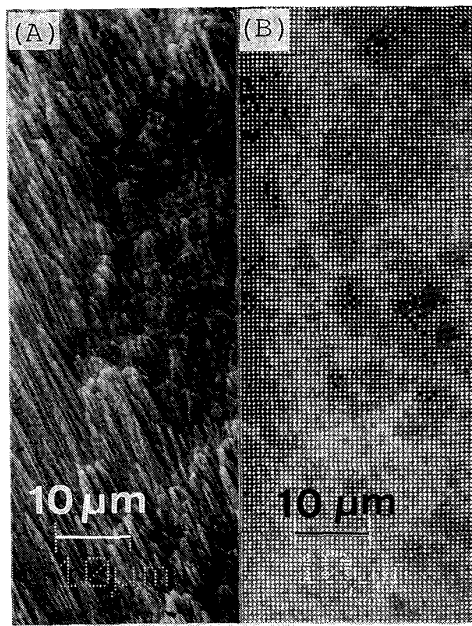


Photo. 6. SEM photograph (A) and AES Cl image (B) of the sputtered (300 min) surface of the alloy corroded by SST for 120 h.

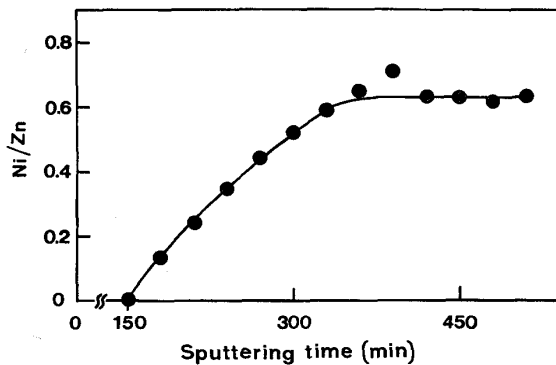


Fig. 4. Changes of Ni/Zn atomic ratio for the sample in Fig. 2 (D) obtained by AES as a function of sputtering time.

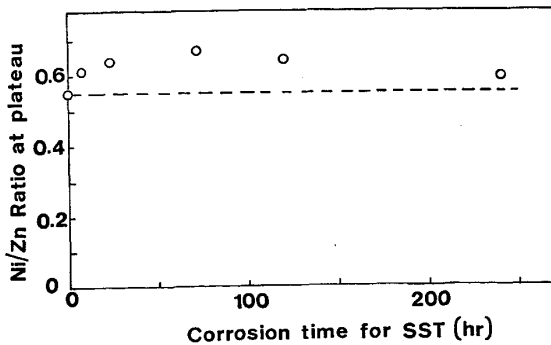


Fig. 5. Changes of Ni/Zn atomic ratio at plateau in Fig. 4 as a function of SST corrosion time.

えられた)に示す。図より明らかなようにめつき層と鉄地との界面(スパッター時間約360 minに対応)で

Ni/Zn比は一定となる。SST時間によりこの比の一定値がどのように変化するかをみたのがFig. 5である。

ここで注意しなければならないのはNi/Zn比はどの腐食材でも腐食層とめつき界面で極大を示さないことである。すなわちNiは腐食層とめつきの界面(Fig. 4でスパッター時間約240 minに対応)で濃化はしていない。腐食前では比の一定値は0.55であつたが腐食されるとその値はいずれも0.55より高い値であつた(Fig. 5)。腐食後ではNiの相対濃度が高くなつたことを示している。このことはEPMAの結果とも良く一致している²⁾。

3.4 5%NaCl水溶液浸漬材のAESによる分析

Fig. 6に浸漬時間に対する試料の浸漬電位変化を示した⁶⁾。Fig. 7には原板及び浸漬電位、-984, -888, -810, -707, -600 mVを示した試料の深さ方向元素分布図を示した。-984 mVを示した試料はほとんど原板に近く腐食は進んでいない。-888 mV材では表層にO, Clが存在しており、かなり腐食が進行したことを示している。-810 mV材は-888 mV材とほとんど変わらない。-707 mV材ではCl濃度が高くなり、-600 mV材では-707 mV材に比してNiが出現するスパッター時間が長くなつている。このことは表層の腐食層が厚いことを示している。

5%NaCl水溶液浸漬材とSST材の腐食層を比較すると、前者ではClは表層(合金層より外の層)から内層(合金層)にかけて分布している。しかし後者では表層にはほとんどClは存在せず、内層に濃化していることがわかつた。

3.5 XPSによるSST腐食層の状態分析

合金中のZn, ZnO, ZnCl₂中のZn2p_{3/2}の結合エネルギーの差は非常に小さいため、それらが混合している場合は結合エネルギーからだけでは区別ができない。ここではそれらの半値幅を比較検討し、状態分析に応用で

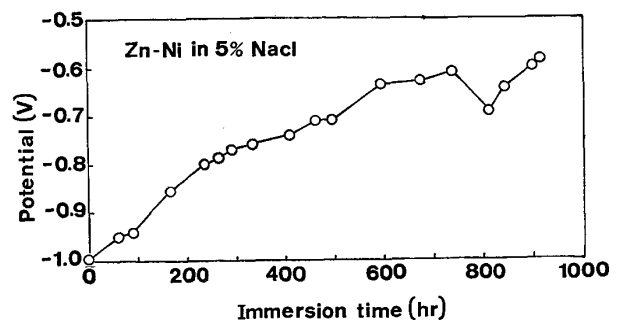
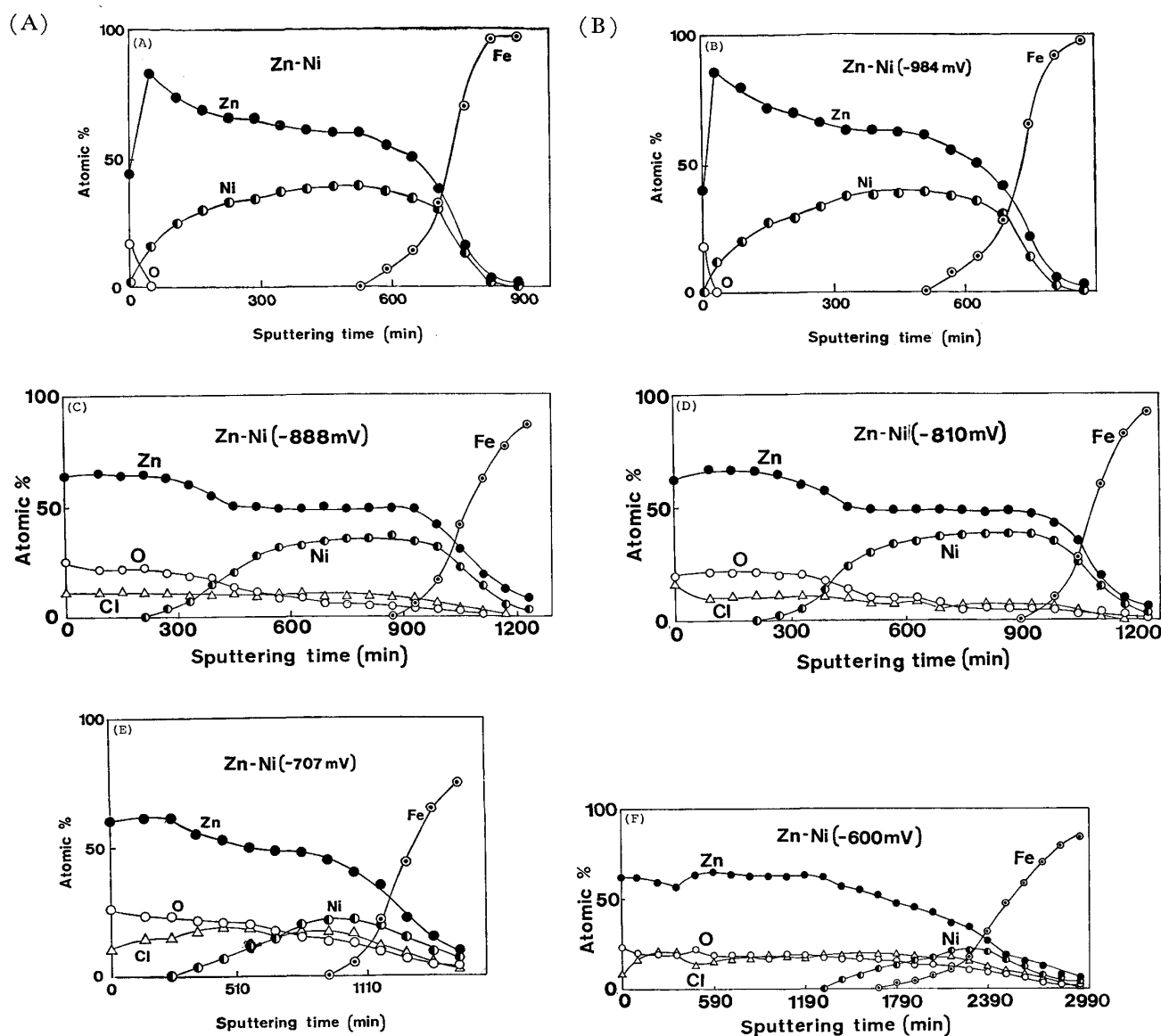


Fig. 6. Changes of immersion potential for the alloy in 5% NaCl solution as a function of immersion time.



(A) : before immersion. Immersion potential (B) : -984 mV (C) : -888 mV (D) : -810 mV
(E) : -707 mV (F) : -600 mV

Fig. 7. AES depth profile for Zn-Ni (13 wt%) alloys.

きるかどうかを検討する。

Fig. 8 に $Zn2p_{3/2}$ の XPS スペクトルを示す。図中の数字は半値幅である。A, B, C, D は腐食前の清浄合金, 120 h 腐食材表面, 300 min スパッターされた 120 h 腐食材, 塩水浸漬腐食材表面 (Photo. 4 と同じ) からのスペクトルである。AES, XPS 分析より A は合金のみで, B は ZnO (OH も含む) から成ることがわかった。C は Zn, ZnO (OH も含む), Ni, Cl から成り Ni は金属状であつたので $ZnCl_2$, ZnO (OH も含む) 及び合金から成るであろう。D では ZnO (OH も含む) と Cl のみが検出されたので ZnO (OH も含む) 及び $ZnCl_2$ から成るであろう。

$Zn2p_{3/2}$ の半値幅は合金中では 1.5 eV であり純金属

のそれと等しい。 Zn の酸化物, 水酸化物の混合物 (B) ではそれは 2.0 eV であつた。金属と酸化物ではわずかに結合エネルギーが異なるため半値幅が増加すると考えられる。Cl, O, Zn, Ni を含む層 (スペクトル C に対応する) では 2.3 eV に増加した。この場合も $ZnCl_2$ の結合エネルギーが合金や酸化物とわずかに異なるため半値幅が増加したと考えられる。Zn, O, Cl のみが存在する表面 (D のスペクトルに対応する) でも半値幅は 2.3 eV であつた。

Fig. 9 に 4 h SST (XPS 装置のイオンスパッター速度が遅いので腐食層の薄い試料を用いた) を行つた試料の深さ方向半値幅変化を示した。200 min スパッターまでは 2.0 eV でそれ以降増加し, 800 min 付近では 2.5

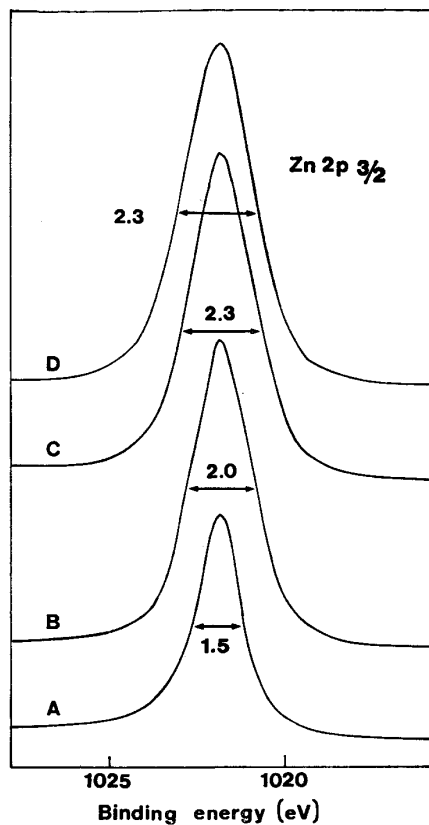


Fig. 8. XPS $Zn2p_{3/2}$ spectra for A: the γ phase alloy, B: $ZnO+Zn(OH)_2$, C: γ phase alloy + $ZnCl_2+Zn(OH)_2$, and D: $ZnO+ZnCl_2+Zn(OH)_2$. Number in fig. corresponds to FWHM.

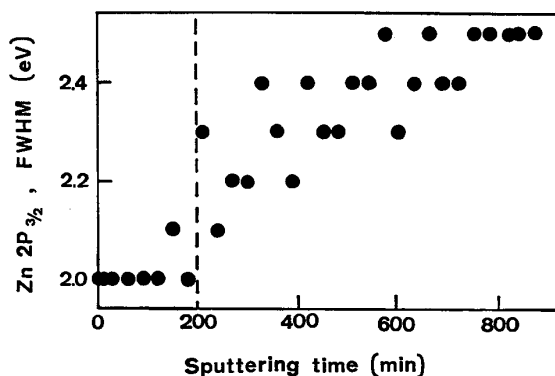


Fig. 9. Changes of FWHM for $Zn2p_{3/2}$ of the corroded sample by SST for 4 h as a function of sputter time.

eV となった。すなわち 200 min までは ZnO , $Zn(OH)_2$ の層が存在し、それ以降は $ZnCl_2$ を含む層が出現する ($Cl2p$ が出現することからもわかる)。また $Ni2p$ は金属状であることから合金層 (γ 相) も共存していることもわかる。800 min 付近で 2.5 eV に増加するのはこの付近で合金成分が増加するためと考えられる。このことは Zn のオージェピークの形状より判別でき、

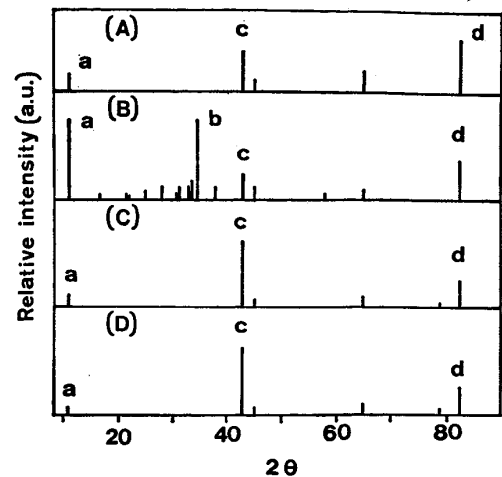


Fig. 10. X-ray diffraction patterns for (A): corroded sample by SST for 120 h, (B): immersed sample in 5% NaCl solution with immersion potential -600 mV, (C): corroded sample by SST for 4 h, (D): sample C sputtered for 870 min, in which a: (003) plane for $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ ($d=7.90$), b: (002) plane for ZnO ($d=2.59$), c: (411), (330) planes for γ phase ($d=2.11$), and (211) plane for Fe ($d=1.17$) due to substrate.

800 min 以降では Zn の金属成分が増加することから、裏付けられた。Ni はどの場所においても金属状であった。

3.6 X線回折による腐食層の分析

Fig. 10 に 120 h SST 材 (A), 5%NaCl 水溶液浸漬材 (電位 -600 mV) (B), 4 h SST 材 (C), 4 h SST 材を 870 min スパッターしたもの (3.5 で使用したもの) (D) の X線回折図を示す。図中の a, b, c, d のピークは $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ の (003) 面 ($d=7.90 \text{ \AA}$), ZnO の (002) 面 ($d=2.59 \text{ \AA}$), $Zn-Ni$ 合金 γ 相の (411) (330) 面 ($d=2.11 \text{ \AA}$), 地鉄の (211) 面 ($d=1.17 \text{ \AA}$) にそれぞれ指数づけできる。

(A) と (B) を比較すると浸漬材では腐食生成物である $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ の (003) 面と ZnO の (002) 面の強いピークが現れている。一方 SST 材では $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ によるピークは出現しているが ZnO によるピークは出現していない。AES による深さ方向分析では Fig. 2 に示したように表層ではほとんど Zn と O のみであったことから SST 腐食材では表層はアモルファス ZnO ($Zn(OH)_2$ も含む) 層が形成されていると考えられる。(B) における腐食生成物の結晶性の良さは Photo. 4 に示した SEM 写真における細かい結晶の集合をよく説明できる。(C), (D) は (A) に比してピーク a が小さく、ピーク c が大きい。また (C) と (D) を比較すると (D) ではピーク a が小さくなっている。

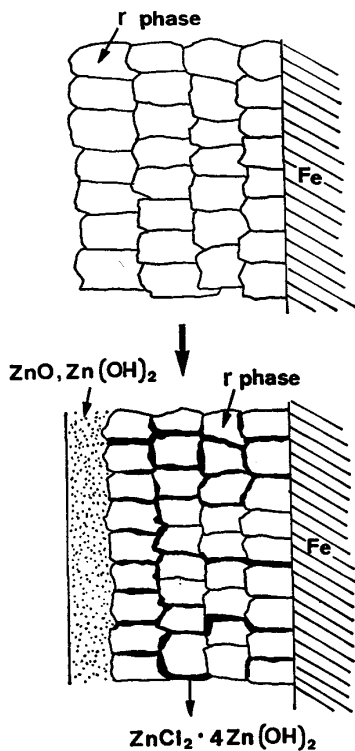


Fig. 11. Schematic cross section before (upper figure) and after SST corrosion of a Zn-Ni (13 wt%).

すなわち 870 min スパッターにより腐食生成物が削り取られたがまだそれは残存していることを示している。

3.7 Zn-Ni (13wt%) 合金めつきの腐食機構

SST による腐食を模式的に Fig. 11 に示す。腐食前では Ni13 wt% では合金層は γ 相単一で図のように多結晶粒から成るであろう。AES 深さ方向分析より腐食層の表層は ZnO (水酸化物も含む) でその内側に Zn, O, NiCl よりなる層があることがわかった。この内層は XPS X線回折より γ 相合金と $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ からなることが明らかとなった。また SAM の結果より Cl はほぼ全体に均一 (分解能 $1\mu\text{m}$ 以下) に分布していた。以上の結果より内層では合金粒 (粒径は $1\mu\text{m}$ 以下で, SAM では区別できなかつた) が存在し, $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ は粒界に存在すると考えられる。すなわち腐食時間 72~240 h では Fig. 11 の下図のようになると考えられる。72~240 h SST 材の AES 深さ方向元素分布図 (Fig. 2) はほぼ同じプロファイルであつた。このことはこのような元素分布状態で耐食性を保つてい

ることを示している。事実 SST による重量減少は初期に増加し, それ以降 (~6 日まで) はほぼ一定となる, という結果²⁾をよく説明できる。すなわち合金相粒は腐食生成物である絶縁性の $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ に取り囲まれることにより電気化学反応が抑制され耐食性を示していると考えられる³⁾。また Fig. 5 で Ni/Zn 比が腐食前のそれより高いのは Zn が表層へ溶出したためと考えられる。腐食層と合金層との界面で Ni の濃化が認められないのは Zn が合金層内部からも溶出しているためであろう。

4. 結 言

AES, SAM, XPS, SEM, XRD を用いて Zn-Ni (13 wt%) 合金めつき鋼板の腐食層を分析し, 次の結果をえた。

- 1) SST 腐食材 (24~240 h) の表層は ZnO と Zn(OH)₂ からなり, 内層は γ 合金と $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ からなる。
- 2) 表層と内層の間で Ni の濃化はない。
- 3) 5%NaCl 溶液浸漬材では $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ は表層及び内層に存在する。

以上の結果より腐食環境の相違により腐食生成物の深さ方向分布は異なることが明らかとなつた。なぜこのような差異を生ずるかはいまだ不明であるが腐食試験方法が異なるとそのような差異を生ずることは腐食の評価法にも関連するので留意が必要であらう。

文 献

- 1) 例えば鉄と鋼, 71 (1985) 3
- 2) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 西原 実, 藤野允克, 保母芳彦: 鉄と鋼, 68 (1982), A61
- 3) 岡 襄二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄, 鉄と鋼, 68 (1982), A57
- 4) D. W. SHITARI, M. SAGIYAMA and T. HARA: Trans. ISIJ, 23 (1983), p. 959
- 5) M. R. LAMBERT, R. G. HART and H. E. TOWNSEND: SAE, No. 831817 (1983)
- 6) 藤田 栄, 清水義明, 松島 巖: 未発表
- 7) C. D. WAGNER, W. M. RIGGS, L. E. DAVIS, J. F. MOULDER and G. E. MUILENBERG: Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (1979) [Perkin-Elmer Corp. Phys. Electr. Div., Minnesota]