熔融 Zn-Al 系めっき鋼板上酸化膜の皮膜構造に及ぼす Al の影響[†]

西原 克浩* 木本 雅也** 工藤 赳夫**
内田 仁*** 春山 雄一**** 神田 一浩****
松井 真二*****

Effect of Al Content on the Structure of Thin Oxide Films on the Hot-Dipped Zn-Al Coated Steel Sheets

by

Katsuhiro NISHIHARA*, Masanari KIMOTO**, Takeo KUDO**, Hitoshi UCHIDA***,
Yuichi HARUYAMA****, Kazuhiro KANDA**** and Shinji MATSUI*****

Electronic structures of oxide films on hot-dipped Zn-0.2%Al, Zn-5%Al, and Zn-55%Al coated steel sheets have been investigated by means of the synchrotron radiation photoemission spectroscopy and compared with those of Zn and Al pure metal sheets. The oxide films were prepared by 85 hour exposure in air saturated with water vapor at 323K. The oxide film on Zn-0.2%Al had the same photoemission spectrum as the pure Zn metal, while Zn-5%Al and Zn-55%Al were similar to the pure Al in the form of photoemission spectrum. It was found that the electronic structure of the oxide films and the depth profile of the ratio of zinc oxide to aluminum oxide are varied with the ratio of Zn to Al in the alloys. The corrosion resistance of Zn-Al alloys is discussed being related to the electronic structure of the oxide films.

Key words : Zn-Al, Hot-dipped, Oxide, Corrosion, Electronic structure, Photoemission, Synchrotron radiation

1 緒 言

Zn めっきは、鋼材の耐久性を高める手段の一つであり、Zn が鋼材よりも腐食（酸化）されやすい電気化学反応を利用した鋼材に対する防錆技術である。そして、融点 420℃以上の温度で融けた Zn 浴中に鋼材を浸漬して製造する熔融 Zn めっき鋼板は、Zn めっきに Al を添加すると、Zn のみの場合に比べて、めっき層の腐食が抑制されることが特徴であり、現在は、Zn に 5% または 55% の Al を添加した熔融 Zn-Al めっき鋼板などが商品化されている。¹⁾

日本鉄鋼協会の「亜鉛系表面処理鋼板の防錆機構解明と寿命設計」研究会では、同鋼板の腐食過程を、亜鉛めっき層が腐食される期間 (τ_1)、亜鉛めっき層が局所的に除去・消耗し、腐食生成物が下地鋼板まで到達して異種金属接触による犠牲陽極作用が働き、めっき金属が腐食される期間 (τ_2)、亜鉛めっき層がほぼ消失して、亜鉛の腐食生成物によって下地鋼板の腐食が抑制される期間 (τ_3) および下地鋼板が腐食され、鉄の腐食生成物が形成される期間 (τ_4) に分けて検討されている。本研究では、めっき層が腐食される期間 (τ_1) における耐食性を対象としているが、Zn めっきへの Al 添加がめっき層の耐食性に及ぼす影響については、これまでに数多くの研究成果が報告

されている。^{2)~5)} Al 添加量の異なる熔融 Zn-Al 系めっき鋼板の大気曝露前後における腐食減量によってめっき層の耐食性を評価すると、Al の増加に伴い、Al 添加量が 0 ~ 7% において耐食性は向上し、7 ~ 22% においては逆に劣化し、22% 以上では再び改善されることが示された。^{2)~3)} また、熔融 Zn-Al 系めっき鋼板の腐食促進試験前後における腐食減量の経時変化によってめっき層の耐食性を評価すると、Zn めっきに比べて、Zn-5%Al めっきが優れており、これよりも Zn-55%Al めっきが優れていることが示された。⁵⁾

これらの研究成果は、腐食減量や X 線回折による定性分析によって、めっき層の腐食生成物の存在を確認できるまで腐食が進行した状態について検討されたものである。しかしながら、腐食減量や X 線回折によって、めっき層の腐食生成物の存在を確認できない腐食初期状態についてはほとんど報告されていない。そこで、本研究では、腐食減量としてめっき層の腐食生成物の存在を確認できない腐食初期状態について、Al 添加量の異なる熔融 Zn-Al 系めっき上に形成される酸化膜の構造に及ぼす添加 Al の効果を示し、Zn-Al めっき層の腐食抑制機構を考察した。

[†] 原稿受理 平成 17 年 12 月 20 日 Received Dec. 20, 2005

* 学生会員 住友金属工業㈱総合技術研究所 〒660-0891 尼崎市扶桑町, Corporate Res. & Develop. Lab., Sumitomo Metal Industries, LTD., Fuso-cho, Amagasaki, 660-0891

** 住友金属工業㈱総合技術研究所 〒660-0891 尼崎市扶桑町, Corporate Res. & Develop. Lab., Sumitomo Metal Industries, LTD., Fuso-cho, Amagasaki, 660-0891

*** 正 会 員 兵庫県立大学大学院工学研究科 〒671-2280 姫路市書写, Graduate School of Eng., Univ. of Hyogo, Shosha, Himeji, 671-2280

**** 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所 〒678-1205 兵庫県赤穂郡上郡町光都, Lab. of Advanced Sci. and Tech. for Industry, Univ. of Hyogo, Ako-gun, Hyogo, 678-1205

2 実 験

2・1 供試材

実機製造された熔融 Zn-Al 系めっき鋼板 (Al 重量比率 0.2%, 5%, 55%), 純 Zn 板および純 Al 板を使用した。これらを 12mm 角に切断して端面のバリ取りを行った後, 表面に対して 0.5° 傾斜させた斜め研磨を行い, 研磨された傾斜断面の鋼板部とめっき部, 研磨されていない表面の自然酸化膜部を有する試料を作製した。そして, アセトンで超音波洗浄を行ったものと, さらに水蒸気飽和状態の空气中で 323K × 85hr 間の湿潤曝露したものを試料とした。これらの試料は測定直前まで真空封入して, 表面酸化の進行を防止した。

2・2 光電子分光法による酸化膜の電子状態分析

放射光を用いた光電子分光実験は, 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所の放射光施設ニューバルのビームライン BL-7B で行った。試料は, He クライオスタットによって約 30K まで冷却後, Ar スパッタリングによって表面の吸着ガスや有機物等の吸着不純物を除去した。Ar スパッタリングは, 加速電圧 2kV, Ar ガス導入圧力 $2.0 \sim 2.5 \times 10^{-6}$ Torr, イオン電流約 2μA にて 5min 間行った。Ar イオンは入射角 45° で試料に照射し, その照射面積は約 φ10mm とした。光電子スペクトルは, 鋼板部, めっき部と自然酸化膜部にてそれぞれ測定した。蓄積リングからアンジュレーター挿入光源によって取り出された放射光は斜入射型分光器によって 150eV に単色化して, 入射角 45° で試料に照射し, 試料の法線方向に放出された光電子を半球型エネルギー分析器で測定した。この時, 検出される光電子の運動エネルギーは 30 ~ 150eV であり, 表面から数 nm 程度の深さまでの情報が得られる。光電子スペクトルの結合エネルギーは, 超高真空中で蒸着した金の薄膜で測定したフェルミレベルを基準点とした。そして, このフェルミレベルから結合エネルギーが 15 ~ 20eV 付近までの価電子帯構造によってめっき表面における酸素の存在状態 (金属との結合状態など) を調べた。また, 湿潤曝露により形成されるめっき上酸化膜の成長に伴う電子状態変化と, めっき上に形成された酸化膜の深さ方向における電子状態変化を比較する目的で, 常温常圧大気中でめっき上に形成された自然酸化膜について, Ar スパッタリングによって表面を削りながら X 線光電子スペクトルを測定した。Zn と Al の金属状態と酸化状態を判別できる Zn_{LMM} オージェ電子ピークと Al_{2p} ピーク, そして, O_{1s} ピークから深さ方向の組成 (化学結合状態) 変化を調べた。X 線光電子分光実験には, Physical Electronics 社製 μ -ESCA (Quantum 2000) を使用し, 光源には単色化した Al-K α 線 (1486.6eV) を用いた。この時, 検出される光電子の運動エネルギーは 950eV 以上であり, 放射光を用いた場合よりも表面から深いところ (~約 30nm) までの情報が得られる。

3 結 果

3・1 熔融 Zn-5%Al めっき鋼板の傾斜断面上酸化膜の電子状態

実機製造された熔融 Zn-5%Al めっき鋼板の表面と傾斜断面上に形成された酸化膜について, 放射光 (150eV) を用いて光電子スペクトルを測定した。まず, 湿潤曝露前の結果を Fig. 1a に示す。表面の酸化膜①には, Al の酸化状態に帰属される Al_{2p} (Al-O) ピークが 74eV, O_{2s} (Al-O) ピークが 25eV, O_{2p} が主体で $Al_{3s} \cdot Al_{3p} \cdot Zn_{3d}$ との混成により構成される価電子帯構造が 0 ~ 20eV にそれぞれみられる。^{6), 7)} 傾斜断面のめっき②には Zn の金属状態に帰属される Zn_{3d} (Zn) ピーク⁷⁾が 10eV, Al の金属状態に帰属される Al_{2p} (Al) ピーク⁸⁾が 73eV, さらに Al_{2p} (Al-O) と O_{2s} (Al-O) ピーク⁶⁾もみられるが, 価電子帯構造はない。そして, Zn_{3d} (Zn) ピークの強度は Al_{2p} (Al-O) ピークのそれよりも大きく, Al_{2p} (Al) ピークも存在する。傾斜断面の Zn-5%Al めっき表面は, はっきりと区別できないが, ほとんど酸化されていない状態, もしくは酸化膜が非常に薄いために Ar スパッタリングで除去された状態であることがわかる。傾斜断面の鋼板③には Fe の金属状態に帰属される Fe_{3p} (Fe) ピーク⁸⁾と Fe_{3d} (Fe) ピーク⁹⁾が 55eV と 2eV にみられるだけでなく, Zn_{3d} (Zn) ピーク, Al_{2p} (Al)

Fig. 1 Photoemission spectra of the oxide film on hot-dipped Zn-5%Al coated steel sheet.

ピークおよび Al_{2p} (Al-O) ピークもみられる。これらは斜め研磨時にめっきから鋼板に混入した微量の Zn 金属と Al 金属によるものである。

次に、湿潤曝露後の結果を Fig. 1b に示す。酸化膜④・⑤・⑥には全て Al_{2p} (Al-O) と O_{2s} (Al-O) ピークがみられ、さらに、酸化膜⑤には Zn_{3d} (Zn) ピークも残っている。曝露前と比較すると、酸化膜④と⑤は価電子帯構造や O_{2s} (Al-O) ピークが大きくなっている。また、酸化膜⑤は Al_{2p} (Al) ピークが消失して Al_{2p} (Al-O) ピークのみとなっている。酸化膜⑥で Fe_{3p} (Fe) と Fe_{3d} (Fe) ピークが消失しているのは、斜め研磨や湿潤曝露時にめっきから混入した Al 金属の酸化膜によって表面が覆われているためであると考えられる。

3・2 溶融 Zn-Al 系めっき上酸化膜の電子状態

Al 添加量の異なる溶融 Zn-Al 系めっき鋼板における傾斜断面のめっき上酸化膜について、放射光 (150eV) を用いて光電子スペクトルを測定した結果を Fig. 2 に示す。

まず、湿潤曝露前の結果を Fig. 2a に示す。純 Zn 板には Zn_{3d} (Zn) ピークがみられ、純 Al 板には Al_{2p} (Al) ピーク、 Al_{2p} (Al-O) ピークおよび価電子帯構造 ($\text{O}_{2p} + \text{Al}_{3s} + \text{Al}_{3p}$) が

みられる。溶融 Zn-Al 系めっきでは Al 添加量の増加と共に、 Zn_{3d} (Zn) ピークは小さくなり、逆に Al_{2p} (Al-O) ピークは大きくなる。さらに、Al 添加量が 5% 以上では Al_{2p} (Al) ピークもみられる。以上の結果から、Zn-0.2% および Zn-5%Al めっき上は Zn の金属状態が支配的であり、純 Zn 板上と類似した状態であることがわかる。一方、Zn-55%Al めっきになると、Al の酸化状態が支配的となり、純 Al 板上と類似した状態となることがわかる。

次に、湿潤曝露後の結果を Fig. 2b に示す。純 Zn 板には Zn_{3d} (Zn) ピークがみられ、純 Al 板には Al_{2p} (Al-O) ピークと価電子帯構造 ($\text{O}_{2p} + \text{Al}_{3s} + \text{Al}_{3p}$) がみられる。Zn-0.2%Al めっきには価電子帯構造や Al_{2p} (Al-O) ピークと共に Zn_{3d} (Zn) ピークが確認される。一方、Zn-5%Al と Zn-55%Al めっきになると、 Al_{2p} (Al-O) ピーク、価電子帯構造 ($\text{O}_{2p} + \text{Zn}_{3d} + \text{Al}_{3s} + \text{Al}_{3p}$) および O_{2s} (Al-O) ピークのみとなる。以上の結果から、Zn-0.2%Al めっきは Zn の金属状態が支配的であり、純 Zn 板と類似した状態であることがわかる。一方、Zn-5%と Zn-55%Al めっきになると、Al の酸化状態が支配的となり、純 Al 板と類似した状態となっている。

3・3 溶融 Zn-Al 系めっき上酸化膜の深さ方向組成変化

湿潤曝露では、めっき表面に水が吸着した状態を維持することによって、めっき層の腐食が進行する。これと同様に、常温常圧の大気中に放置した場合でも、めっき表面に水が吸着することによって、めっき層がゆっくりと腐食されると考えられる。そこで、Al 添加量の異なる溶融 Zn-Al 系めっきについて、電気化学的に表面の酸化膜を除去した後、常温常圧の大気中で形成されためっき上自然酸化膜の深さ方向の組成変化を測定した結果を Fig. 3 に示す。図の縦軸は、Zn と Al の金属状態と酸化状態に帰属されるピークと O_{1s} ピークについて、その積分強度比から算出した組成比である。この時、光電子スペクトルにおける Zn_{LMM} オージェ電子ピークと Al_{2p} ピークについては、Zn の金属状態 (Zn: 結合エネルギー 494eV) と酸化状態 (Zn-O: 同 498eV)¹⁰⁾、Al の金属状態 (Al: 同 73eV) と酸化状態 (Al-O: 同 74eV)¹⁰⁾ に帰属されるピークにカーブフィッティング法にてそれぞれ分離した。また、横軸はシリコン酸化膜に対するスパッタ速度で換算した表面からの深さである。そして、Zn と O の組成比が等しくなる点を基準深さとした。この点はめっき上酸化膜の厚さを反映すると考えられる。

Zn-0.2%Al めっき上酸化膜の表面は、Al-O が最も多く、Zn と Zn-O も存在する (Fig. 3a)。そして、表面から深さ方向に向かって、Al-O と Zn-O は減少し、Zn が増加する。この深さでは、Zn が最も多く、Al-O と Zn-O も存在する。Zn-5%Al めっき上では、Al-O が最も多く、Zn-O と Zn も存在する (Fig. 3b)。そして、表面から深さ方向に向かって、Al-O と Zn-O は減少し、Zn と Al が増加する。前述の基準深さ付近では、Zn が最も多く、Al-O、Zn-O および Al も存在する。Zn-55%Al めっき上では、Al-O が最も多く、Al、Zn および Zn-O も存在する (Fig. 3c)。そ

Fig. 2 Photoemission spectra of the oxide film on hot-dipped Zn-Al coated steel sheet, Al sheet and Zn sheet.

Fig. 3 Depth profile of the content in the native oxide films on the hot-dipped Zn-Al coated steel sheets.

して、表面から深さ方向に向かって、Al-O と Zn-O は減少し、Zn と Al は増加する。基準深さでは、Zn が最も多く、Al と Al-O も存在する。以上の結果から、Zn めっきに Al を添加すると、その添加量がわずか 0.2% でも、めっき上に形成される酸化膜の表面は Al-O によってほとんど覆われている。ただし、0.2% の場合、表面には Zn も存在している。5% になると、Zn はほとんど Zn-O となり、さらに、55% になると、Al-O のみの酸化膜となることが明らかとなった。これは、Al が表面における酸素の吸着反応を促進する効果を有するとすれば、0.2% では吸着酸素が少ないために Al-O が優先的に形成されて、酸素と反応できなかった Zn が残存していると考えられる。また、5% では吸着酸素量が増加したことにより、表面の Zn や Al が多くの酸素と反応するため、腐食初期においては、Zn-0.2%Al よりも Zn-O や Al-O を主体とする酸化膜の成長が早く、前述の基準深さが大きくなったと考えられる。さらに、55% では、表面がほとんど Al で形成されているため、腐食初期において表面全体に Al-O が形成されて酸化膜の成長が止まり、Zn-5%Al よりも基準深さが小さくなったと考えられる。

4 考 察

めっき上酸化膜の湿潤曝露前後における電子状態の変化は、腐食によるめっき上初期酸化膜の成長に伴う皮膜構造変化を示すと考えられる。Fig. 1 に示したように、Zn-5%Al めっきの傾斜断面上では、湿潤曝露によって、Zn の電子状態への寄与が大きい酸化膜から、Al-O の寄与が大きい酸化膜へと皮膜構造が変化し、表面では、Al-O の電子状態への寄与が大きい自然酸化膜から Al-O と O の寄与が大きい酸化膜へと皮膜構造変化することが明らかとなった。以上のことから、Zn-5%Al めっき上に形成される酸化膜は、腐食進行に伴い、表面の支配的な組成が Zn から Al-O へと変化し、さらに腐食が進行すると O が過剰となる Al-O に変化していると考えられる。

次に、Al 添加量の異なるめっき上酸化膜の湿潤曝露前後における電子状態の変化 (Fig. 2) および Al 添加量の異なるめっき上自然酸化膜の深さ方向における傾斜組成変化 (Fig. 3) から、添加 Al の効果を考察する。Fig. 2 における Al_{2p} (Al), Al_{2p} (Al-O), Zn_{3d} (Zn) および価電子帯構

 Fig. 4 Relative intensity ratio of Al_{2p} (Al), Al_{2p} (Al-O), Zn_{3d} (Zn) and Valence Band (VB: $O_{2p} + Al_{3s} + Al_{3p} + Zn_{3d}$).

造 ($O_{2p} + Al_{3s} + Al_{3p} + Zn_{3d}$) の Al 添加量による相対強度比の変化を Fig. 4 に示す。Al 添加量が 0.2% の場合、湿潤曝露によって Al_{2p} (Al-O) の割合は小さくなるが、 O_{2p} 主体の価電子帯構造 (VB: Valence Band) の割合は若干大きくなる。また、Al 添加量が 5% では、 Al_{2p} (Al-O) と VB の割合が共に大きくなる。そして、Al 添加量が 55% になると、 Al_{2p} (Al-O) の割合は若干小さくなるが、VB の割合は大きくなるのがわかる。しかしながら、Fig. 2 においては、 Zn_{3d} (Zn) ピークと Zn が酸化された状態の価電子帯構造が重なっているため、⁹⁾ Zn の金属状態と酸化状態の電子状態への寄与を分離することはできない。そこで、腐食条件は異なるが、Fig. 3 における表面の Zn と Zn-O の組成比から皮膜構造に及ぼす Al 添加の効果の考えると、Al 添加量が 0.2% の場合、酸化膜の表面には Zn と Zn-O が存在する。一方、5% の場合はほとんどが Zn-O となり、そして、55% の場合は Zn と Zn-O がほとんど存在しないことがわかる。

最後に、Zn-Al 系めっき上酸化膜の表面組成変化 (Fig. 2 および Fig. 3) と深さ方向の組成変化 (Fig. 3) から推定される Zn-0.2%Al と Zn-55%Al めっき上初期酸化膜の皮膜構造を Fig. 5 に示す。Zn-Al 系めっき上酸化膜は、支配的な組成が異なるいくつかの領域の組み合わせによって形成されていると考えられる。Zn-0.2%Al の場合、表面は Al-O が主体で Zn や Zn-O も存在する。Zn-55%Al の場合、表面はほとんど Al-O である。このような Zn-Al めっき層

の腐食抑制機構を考察した。Zn 上に形成された腐食生成物 (ZnO) は過剰の金属 (Zn, Zn^+ , Zn^{2+}) を含む n 型半導体であることが知られており、過剰の金属が多いほど電気伝導度が高くなる。¹¹⁾ 一方、絶縁体である Al-O が主体で、Zn や Zn-O が少ない Zn-55%Al めっき上酸化膜の表面は、電気伝導度が低いと考えられる。めっき組成に Al を添加すると、Zn めっき層のカソード反応、すなわち酸素の還元反応が抑制されることが報告されている。¹²⁾ Zn めっきに添加される Al は、Fig. 5 に示すように表面が Al-O 主体となる酸化膜をめっき上に形成し、Zn のアノード溶解によって生成される電子が、表面に吸着した水膜中の酸素を還元するのを抑制するいわゆるカソード反応抑制によって、Zn-Al めっき層の腐食を抑制していると考えられる。

5 結 論

光電子分光法を用いて、熔融 Zn-Al 系めっき鋼板上酸化膜の電子状態分析を行い、Al 添加によるめっき上酸化膜の皮膜構造変化を調べ、またそれらの腐食抑制機構を考察した。

(1) 熔融 Zn-Al 系めっき上には、Al 添加量が 0.2% でも、表面は Al-O 主体、内側になるほど Zn が主体となる傾斜組成の酸化膜が形成されることが明らかとなった。さらに、Al を 5% 以上添加すると、酸化膜の表面はほとんど Al-O となることが認められた。

(2) 熔融 Zn-Al 系めっき鋼板は、表面が Al-O 主体となる酸化膜によって、Zn のアノード溶解で生成される電子が、表面に吸着した水膜中の酸素を還元するのを抑制するいわゆるカソード反応抑制によって、Zn-Al めっき層の腐食を抑制していると考えられる。

Fig. 5 Corrosion resistant mechanism of the hot-dipped Zn-Al coated steel sheets.

参 考 文 献

- 1) Japan Society of Corrosion Engineering, "Juutaku no husyoku-bousyoku Q & A", p.184 (2004) Maruzen.
- 2) Y. Hoboh, "Hot-dipped Zn-Al coated Steel", Journal of The Surface Finishing Society of Japan, Vol.42, No.2, pp.160-168 (1991).
- 3) D. J. Blickwede, "55% Al-Zn-alloy-coated sheet steel", Tetsu-to-Hagané, Vol.66, pp.821-834 (1980).
- 4) J. Oka, H. Asano, M. Takasugi and K. Yamamoto, "Protective properties of the Zn-alloy plating", Tetsu-to-Hagané, Vol.68, pp.A57-A60 (1982).
- 5) Y. Uchiyama, M. Hasaka and K. Koga, "Effect of Al content and cooling conditions on the corrosion behaviour of Zn-Al alloys" Transactions of the Japan Institute of Metals, Vol.27, No.12, pp.968-975 (1986).
- 6) J. A. Rotole and P. M. Sherwood, "Valence band x-ray photoelectron spectroscopic studies to distinguish between oxidized aluminum species", Journal of Vacuum Science and Technology, Vol.A17, No.4, pp.1091-1096 (1999).
- 7) S. A. Leontiev, S. V. Koshcheev, V. G. Devyatov, V. E. Cherkashin and É. P. Mikheeva, "Detailed XPS and UPS studies of the band structure of zinc oxide", Journal of Structural Chemistry, Vol.38, pp.725-731 (1997).
- 8) The Chemical Society of Japan, "Kagaku binran kisohen (4th)", II, pp.624-629 (1993) Maruzen.
- 9) C. R. Brundle, T. J. Chuang and K. Wandelt, "Core and valence level photoemission studies of iron oxide surface and the oxidation of iron", Surface Science, Vol.68, pp.459-468 (1977).
- 10) J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data", pp.54-55, 204 (1995) Physikal Electronics, Inc., USA.
- 11) S. Fujimoto and D. Ohzaike, "Electrochemical properties of corrosion products on Zn", CAMP-ISIJ, Vol.15, pp.1189-1191 (2002).
- 12) M. Matsumoto, M. Kimoto, A. Sakoda and T. Kudou, "Corrosion behavior of 55% Al-Zn alloy coated steel sheet near its shear cut edge salt spray test", Tetsu-to-Hagané, Vol.91, No.9, pp.16-21 (2005).