技 術 解 説

表面分析法の電気合金めっき鋼板表面・界面 研 究 へ の 応 用

福田安生*, 土谷康夫*, 島 芳延*, 寺坂正二*

Application of Surface Analysis Techniques to Study of Surfaces and Interfaces of Electrodeposited Alloys on Steel Sheets.

Yasuo FUKUDA*, Yasuo TSUCHIYA*, Yoshinobu SHIMA*
and Masaji TERASAKA*

1. は じ め に

近年, 経済的観点から防錆鋼板のめっき厚が薄くなる傾向にある。また高性能化の観点からは耐食性, 加工性, 密着性にすぐれためっき鋼板が要求されている。これらの要求を満たすものとして種々の Zn 系合金めっき, あるいはその多層めっきなどが開発されてきた¹⁾。これらの性能はめっきの表面, あるいはめっき-鋼板界面と深い関連を持っている。

1960年代後半から1970年代前半にかけて表面分析が多くの固体表面の研究に使われるようになり, その後実用材料表面へと応用も広がってきた。表面分析法での分析深さは $\sim 20 \text{ \AA}$ 以下であり, ごく表面に存在する元素を分析できるが, 分析感度はそれ程良くない(AES, XPS などでは表面の 0.1 at %, ただし SIMS などでは ppb オーダーの分析感度がある)。この方法の最大の欠点は定量性が良くないことである。これらの欠点にもかかわらず, ごく表面の元素分析や状態分析を行うにはこれらの方法以外では不可能である。

ここでは, 当社において最近行われたオージェ電子分光法(AES), 走査オージェ電子顕微鏡(SAM), X線光電子分光法(XPS), イオンマイクロアナライザー(IMA), 転換電子メスパワー分光法(CEMS)を用いた合金めっき表面・界面の研究例を紹介する。

2. 実 験

実験に使用した電気合金めっきは Zn-Ni (13 wt %),

Zn-Fe で, いずれも硫酸浴を用い, 実験室で作製した。腐食試験は SST (塩水 (5 % NaCl) 噴霧試験) と浸せき試験 (5 % NaCl 水溶液) の両方で行った。腐食層の深さ方向元素分析は Ar^+ イオンスパッターとオージェ電子分光法を用いて行った。

測定に用いた装置は Perkin-Elmer 製オージェ電子分光器 (PHI-500 A), オージェ電子顕微鏡 (PHI-600), Kratos 製 X 線光電子分光器 (ES-300) Cameca 製イオンマイクロアナライザー (IMA-3 F), Elscint 製転換電子メスパワー分光装置である。

3. 応 用 例

3-1 オージェ電子分光法(AES)およびオージェ電子顕微鏡(SAM)

3-1-1 Zn-Ni (13 wt %) 電気合金めっきへの応用²⁾

図 1 に SST で 120 時間腐食した試料(A)および 5 % NaCl 水溶液に 800 時間浸せきした (浸せき電位, $\sim -600 \text{ mV}$) 試料(B)の AES による深さ方向元素分布図を示す。(A)では Cl は表層より内層に濃化しているが, (B)では表層に濃化していることが判る。腐食試験の種類により, 腐食生成物の深さ方向の分布に相異があることが明らかとなった。このことは両者で腐食過程が異なることを示している。

図 2 に SST 120 時間腐食試料を 300 分スパッター後の SEM 写真(A)と Cl のオージェ像(B)(SAM による)を示す。ここには示していないが Ni, Zn は均一に分布していた。したがって写真(B)より, Cl は Zn-Ni 合金中にはほぼ均一に分布しているといえる。

X線回折²⁾と以上のことから, Cl は Zn-Ni 合金粒の粒界に $\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{ Zn(OH)}_2$ として存在していると考えられる²⁾。

* 日本鋼管株式会社中央研究所 (〒210 神奈川県川崎市川崎区南渡田町1の1)
Technical Research Center, Nippon KoKan K.K. (1-1 Minami-Wataride-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi Kanagawa 210)

図1—(A)
SST (5%塩水噴霧試験)
120時間腐食 Zn-Ni (13 wt %)
電気合金めっき鋼板の
AES 深さ方向元素分布図
(スパッター時間は表面からの
深さに対応する)。

図1—(B)
5%食塩水中に800時間浸せ
きした(浸せき電位-600
mV) Zn-Ni (13 wt %) 電気
合金めっき鋼板の AES 深さ
方向元素分布図。

(A)

(B)

図2—(A) STT, 120時間腐食 Zn-Ni (13 wt %) 電気合金め
っき鋼板を300分スパッターした表面の SEM 写
真。

図2—(B) (A)の表面の Cl オージェ像。

3-1-2 Zn-Fe 電気合金めっきへの応用

電気合金めっきにおいて、加工後のめっき密着性は重要な性能の1つである。図3にめっき断面(Fe 20 wt %,

図3—(A) Zn-Fe (20 wt %) 電気合金めっき鋼板の断面。
番号のある場所がめっき層で、この部分をオージェ
で分析した。

機械研磨)のSEM写真(A)および加工後密着性の良いもの(B), 悪いもの(C)のめっき断面を界面に近い方から表面に近い方向に8点オージェ分析した結果を示した(分析場所はSEM写真中に番号で記入した)。同一場所付近を2回分析して求めたFe相対強度を示した。図より、密着性の悪いものでは良いものに比して界面でのFe濃度が高いことが判る。以上のことから、加工後密着性に優れたZn-Feの電気合金めっき鋼板を製造するためには、めっき鋼板界面におけるFe濃度をめっき層中のFe濃度よりも高くしないようにする必要がある。

図3—(B) 加工性の良好なめっき材におけるFeの濃度分布番号は(A)に対応する。

図3—(C) 加工性の不良なめっき材におけるFeの濃度分布。番号は(A)に対応する。

3-2 X線光電子分光法 (XPS)

Znの腐食生成物、例えば酸化物、水酸化物、塩化物などのZn $2p_{3/2}$ XPSスペクトルのケミカルシフトは非常に小さく⁸⁾、ほとんどピーク分離は不可能である。しかしながら、XPSスペクトルに含まれるZn $L_{3}M_{4,5}M_{4,5}$ オージェスペクトルを利用することで金属(合金)と酸化物を区別することは可能であるが(図4)、塩化物と酸化物の区別は困難である。金属、酸化物、水酸化物、

図4 Zn, ZnOのX線誘起Zn $L_{3}M_{4,5}M_{4,5}$ オージェスペクトル。

図5 Zn $2p_{3/2}$ XPS スペクトル。

A: Zn-Ni (13 wt %) 合金, B: ZnO (水酸化物も含む), C: A+BとClを含む相, D: 図1—(B)に用いた腐食材の表面。

塩化物はわずかにケミカルシフトがあるので、それらが混在しているならばピークの半値幅が増加することが予想される。図5に合金(A)、酸化物(水酸化物を含む)(B)、合金+酸化物(水酸化物を含む)+塩化物(C)中のZn $2p_{3/2}$ ピークと半値幅を示した。(D)は1-1で述べ

た5% NaCl 水溶液中に浸せきした試料表面から得られた $\text{Zn } 2p_{3/2}$ ピークである。図6には4時間SSTで腐食された Zn-Ni (13 wt %) 合金めっき鋼板をイオンスパッターにより深さ方向分析した結果で、縦軸は $\text{Zn } 2p_{3/2}$ ピークの半値幅 (FWHM) である。表面から約200分イオンスパッターした深さまでは FWHM は 2.0 eV であり、この層の腐食生成物は ZnO (Zn(OH)_2) も含

む) であると考えられる。このことは XPS $\text{O } 1s$ ピークに OH 基に対応するピークが含まれること、また $\text{ZnL}_{2,3} \text{M}_{4,5} \text{M}_{4,5}$ オーজেピークが図4の ZnO と同じであることから確認された。200分イオンスパッター後 FWHM は増加する。これは図5より Zn の塩化物が混在しているためと考えられる。これも $\text{Cl } 2p$ スペクトルが200分スパッター後出現することからも裏付けられる。さらに800分スパッター後、試料を取り出しX線回折を行ったところ、 Zn-Ni 合金相 (γ -相) と $\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{Zn(OH)}_2$ に対応する回折ピークが得られた。

以上のことから、腐食層中の腐食生成物の分布は表層では $\text{ZnO} + \text{Zn(OH)}_2$ 、内層では $\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{Zn(OH)}_2 + \text{Zn-Ni}$ 合金相が存在することが明らかとなった。なお、 Ni は金属状 (合金状) で存在することがXPSで判明している。このように AES, SEM, XPS, X線回折の結果から、 Zn-Ni (13 wt %) 電気合金めっき鋼板の腐食機構のモデルが提出されている²⁾。

3-3 イオンマイクロアナライザー (IMA)

図7に加工後の Zn-Fe (20 wt %) 電気合金めっき鋼板の断面模式図を示す⁴⁾。加工後の密着性を調査する目的で試料を Co 溶液 (非水溶液) 中に浸し、クラック部分に Co を含浸させた模式図が示されている。密着性の良好なものではめっき-鋼板界面でのクラックは少なく、不良なものほど、界面でのクラックは多いだろう。したがって Co をトレーサーとして IMA で深さ方向分析を行うことで密着性の良、不良を判断することを試みた。図8(A), (B)に密着性良、不良材の Co^+ , Zn^+ , Fe^+ のイオン像変化を示す。矢印の場所を注目してみると、(B)では4分後 Co^+ 像は消えているが Zn^+ 像は存在し、

図6 4時間SST腐食 Zn-Ni (13 wt %) 電気合金めっき材の深さ方向 $\text{Zn } 2p_{3/2}$ 半値幅 (FWHM) 変化。スパッター速度は図1におけるそれとは異なるので比較できない。

図7 加工後の Zn-Fe (20 wt %) 電気合金めっき鋼板の断面模式図。

図8-(A)
加工後、 Co を含浸させた加工後密着性の良好な Zn-Fe (20 wt %) 電気合金めっき鋼板の IMA イオン像変化。

図8—(B)

加工後Coを含浸させた加工後密着性の不良なZn-Fe (20 wt %) 電気合金めっき鋼板のIMA イオン像変化。

図9—(A) Zn-Fe (20 wt %) 電気合金めっき鋼板のIMA 深さ方向Fe, Zn分布図。

図9—(B) Zn-Fe 2層(上層Fe: 80 wt %, 下層Fe: 20 wt %) 電気合金めっき鋼板のIMA 深さ方向Fe, Zn 分布図。

6分で再びCo⁺像が現われ、8分ではZn⁺像は消失しているがCo⁺像は残っていた。このことはめっき-鋼板界面にクラックが存在していたことを示している。一方(A)ではそのような場所はない。したがってこの方法は加工後密着性を調査する良い手法といえる⁴⁾。

図9にZn-Fe (20 wt %) 電気合金めっき鋼板(A)と2層(上層のFe: 80 wt %, 下層: 20 wt %) 電気合金めっき鋼板(B)の深さ方向元素分布図を示す。スパッター初期では表面が酸化されているためイオン強度が増大するが、それ以降は安定な分析が可能であり、図よりFe, Znとも均一に分布し、(B)では鉄濃度の高い層と低い層がはっきりと判る。

図10にめっき液中に有機酸を用いた場合(A)、用いない場合(B)の分析結果を示した。有機酸を用いた場合めっき中に炭素が多く検出されたが、用いない場合はほぼバックグラウンドレベルであることが判った。このようにめっき層中の微量元素の検出にもIMAは非常に有効である。

3-4 転換電子メスbauer分光法(CEMS)

電析により作製された電気合金めっき相は、熱的平衡相と大きく異なることが知られている⁵⁾。また、同一相構造であっても格子定数が異なる場合が多い。このような相構造の相異はX線や電子線回折で知ることができる。しかしながら近接原子の情報(short range orderの情報)は、回折実験からは得られない。

メスbauer分光法は、鉄を含む合金や化合物についての化学結合やshort range orderの情報を得る強力な手法である。ここで用いた転換電子メスbauer分光法は、試料の表層を分析するので、薄膜や薄めっきなどの

図10-(A) 有機酸を含むめっき液で作製された Zn-Fe (20 wt %) 電気合金めっき鋼板の IMA 深さ方向 Fe, Zn, C 分布図。

図10-(B) 有機酸を含まないめっき液で作製された Zn-Fe (20 wt %) 電気合金めっき鋼板の IMA 深さ方向 Fe, Zn, C 分布図。

分析には好都合である。

図11に Zn-Fe 電気合金めっき (Fe: 13(A), 24(B), 78(C) wt %) の転換電子メスバウアースペクトルを示した。13%合金では電子線, X線回折の結果, 六方晶であり, Fe 原子が過飽和に固溶した η 相である。メウスバウアースペクトルはシングルピークを示し, 熱平衡状態の η 相とは異なる (ダブルピークである)⁶⁾。このことは, まわりの電場勾配は球対称に近いことを示している。24%では, 回折結果より Γ 相に近い構造が見いだされた⁷⁾。一方メウスバウアースペクトル(B)は, 中央のダブルピークと6本のピークの重ね合わせからなる。ダブルピークは Γ 相に⁸⁾ (熱平衡状態の Γ 相と少し異なるが),

図11 Zn-Fe 電気合金めっきの転換電子メスバウアースペクトル。

Fe 濃度: (A); 13 wt %, (B); 24 wt %, (C); 78 wt %。

るが), 6本のピークは強磁性の α 相に対応する。回折では Γ 相に近い相と α 相のピークがほぼ重なるために区別できないが, メウスバウアースペクトルでは区別できる。78%では回折結果より格子定数は変化しているが, α 相と同じ体心立方晶で指数づけできた。メウスバウアースペクトルは6本のピークを持ち, 強磁性の α 相に対応する。以上の結果より Zn-Fe 電気合金めっきの相構造は,

熱平衡状態のものと大きく異なることが明らかとなった。

4. お わ り に

最近、種々の表面処理法が鉄鋼のみならず、多くの金属、半導体、有機材料などに応用され、その表面および界面のキャラクタリゼーションが重要な研究課題となっている。ここに紹介した AES, SAM, XPS, IMA, CEMS は表面、界面を研究する上で欠くことのできない有用な機器である。表面分析機器は一般に高価であるが万能ではない。しかしそれぞれの特徴と表面のみを分析できる点を有効に活用するならば、充分代価は払われるであろう。

ここでは表面分析機器の有用性のみを強調した。しかし限界もある。これらの機器の最大の欠点は、定量性が良くないことである。試料により異なるが、10~20%の誤差が見込まれるという。したがって、定量性についての議論には注意が必要である。深さ方向の元素分析にはイオンエッチングが必須であるが、イオンによるダメー

ジにより表面が変化することがある。表面分析機器により得られたデータを解釈するには、以上のような限界や欠点などを充分考慮しなければ、誤った結論に達することがあるので注意が必要である。

文 献

- 1) 例えば鉄と鋼, **71**, [3] (1985), 鉄鋼技術の進歩
- 2) 福田安生, 土谷康夫; 鉄と鋼, **71**, A 97 (1985)
- 3) C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg; Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, (1979, Perkin-Elmer Corp. Phys. Electronics Div.).
- 4) 土谷康夫, 福田安生, 橋本哲, 道井敏, 寺坂正二, 中岡一秀; 鉄と鋼, **70**, S1043 (1984)
- 5) 例えば, 安谷屋武, 鷲山勝, 本間俊之; 日本鋼管技報, No.105, 82 (1984)
- 6) M.J. Graham, P.E. Beaubien, G.I. Sproule; *J. Mat. Sci.*, **15**, 626 (1980)
- 7) 島芳延, 寺坂正二, 中岡一秀, 本間俊之; 鉄と鋼, **71**, A 113 (1985)
- 8) M.A. Ghoniem, K. Lohberg; *Metal*, **10**, 1026 (1972)