シリカを添加したクロメート皮膜の断面構造

高橋 彰*, 仲澤 真人*

Cross-sectional Structure of Silica Added Chromate Film

Akira TAKAHASHI* and Makoto NAKAZAWA*

The cross-sectional structure of a silica-added chromate film on electrogalvanized sheet steel was studied by TEM, XPS, and GDS. The results were as follows: 1) the chromate film thickness was about 100nm; 2) the chromate film consisted of aggregated silica and chromate which consisted of Cr^{3+} and Cr^{6+} ; and 3) the composition of silica and chromate was constant in the cross-sectional direction except at the surface where bare silica was exposed.

Key Words: Chromate, Silica, Electro-galvanized-sheet-steel, TEM, XPS, GDS

1. 緒言

塗布型クロメート処理を施した亜鉛めっき鋼板は、優れた耐食性を有し、家電・建材などを中心に広く用いられている。皮膜の諸特性を向上させる試みは古くからなされており、その一つに処理液中にシリカを添加することで耐白錆性、塗料密着性、表面色調（白色化）などを向上させる方法が見いだされている^{1)~3)}。クロメートの構造や防食機構は、明らかにされつつある^{4)~8)}が、シリカを含有するクロメート皮膜の場合、クロメートの構造のみならずシリカの存在形態・分布が皮膜の諸特性との関係を考察する際に重要となる。これまで、シリカ含有クロメート皮膜の表層付近は、シリカが濃縮した層からなり、黄色なクロメート成分を遮へいすることで外観の白色化に寄与し、内層はクロメート成分が主体となり自己修復作用により白錆を抑えていると考えられていた²⁾。ただし、皮膜厚さが薄く（通常100nm以下）深さ方向で構造が変化している場合、AES、GDSなどのスパッタによる断面分析手法では、表面凹凸やスパッタ形状の影響が大きく、正確に構造を決定することは難しい。

本研究では、シリカを添加したクロメート処理鋼板の断面微細構造を明らかにすることを目的に、皮膜の断面切片をウルトラミクロトームで作製し透過型分析電子顕微鏡（TEM）で直接観察するとともに、他の解析手法による結果と合わせてクロメート皮膜の断面微細構造を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は、予めアルカリ脱脂されためっき付着量20g

/m²、板厚0.8mmの電気亜鉛めっき鋼板を、無水クロム酸60g/L、シリカコロイド180g/L（固形分）からなるクロメート処理液をロールコーターで塗布後、炉温100℃で5分間乾燥することで得た。なお、比較材としてシリカコロイドを含有しない処理液から塗布した試料も作製した。無水クロム酸は、市販特級試薬を、シリカコロイドは日産化学（株）製スノーテックス-O（酸性タイプ、平均粒径20nm、シリカ含有率20wt%）を用いた。得られたクロメート皮膜の付着量は、Cr量が50mg/m²、Siが70mg/m²であった。

2.2 皮膜構造の解析

得られた試料のめっき層断面をウルトラミクロトームで厚さ約30nmの超薄切片に切削し、EDS元素分析機能を有するTEM（日本電子（株）JOM-4000FX、加速電圧400kV）で観察した。さらに、めっき層の断面構造をGDS（Glow Discharge Optical Spectrometer）で、試料最表層のクロムの化学状態をXPS（X-ray Photoelectron Spectrometer）により調べた。

3. 結果および考察

3.1 クロメート皮膜の断面TEM観察

図1は、クロメート処理電気亜鉛めっき鋼板断面のTEM観察結果を示したものである。明視野像において、亜鉛めっき層の表面に厚さ約100nmの薄膜層が存在している状態が観察された。この薄膜層は、粒径が約20nmの微粒子の凝集体からできており、薄膜層中央部の元素分析（EDS）ではSiおよび微量のCrとZnが検出された。また、制限視野電子線回折図形は非晶質に特有なハローパターンが認められた。微粒子の粒径が添加したシリカコロイドの平均粒径（20nm）に一致しており、EDSでSi、Crが検出されること、シリカは非晶質であることからこの薄膜層はシリカを含有するクロメート皮膜と断定した。一方、Si、Crのピーク比はクロメート

* 新日本製鐵（株）鉄鋼研究所（〒299-12 千葉県富津市新富20-1）
Nippon Steel Corp., Steel Research Labs. (20-1, Shintomi, Futtsu-shi, Chiba 299-12)

Fig. 1 TEM bright field image (a), EDS (b) and selected area electron diffraction pattern (c) of silica-chromate.

Fig. 2 Cr 2p spectrum of (a) chromate and (b) silica chromate.

皮膜の断面方向で変化はなく、明視野像においてもシリカの凝集状態は断面方向で均一であった。したがって、クロメート皮膜は、凝集したシリカ粒子の隙間にクロメートがバインダー状に混合した構造からなり、シリカの凝集状態やクロメートの分布状態は断面方向で均一なことが判明した。

次に、図2は、クロメート皮膜最表層のCrの化学状態(XPS)を示したものである。図中のbは本実験材、aはシリカを含有しないクロム酸のみからなる処理液を塗布された試料のスペクトルである。スペクトルaは、

Fig. 3 GDS depth profile of silica-chromate coated electro-galvanized sheet steel.

クロムの3価と6価の位置に明瞭なピークを有する。本実験材のスペクトルbは、かなりブロードではあるものの、ほぼ3価と6価の位置にピークが得られた。したがって、クロメート皮膜は、シリカを含有しない場合は、これまでに報告されているようなクロムの複合多核錯体⁹⁾が、シリカを含有する場合でも同様の化合物が形成されているものと考えられる。ただし、本実験材のCrのスペクトル強度は、シリカを含有しない試料に比べ著しく小さい。図3に示されるGDS深さ分析結果において、皮膜の最表層近傍にSiのピークが認められ、その

一方でCrは最表層部で強度が低下している。XPS, GDSの結果, およびXPSの分析深度が数nm程度であることを考慮すると, 最表層は, シリカが主成分になっており, クロメート皮膜の最表層にCrは存在せず裸のシリカ粒子が顔を出していることになる。

以上, TEM, XPS, GDSの結果よりクロメート皮膜の断面構造は, 非晶質状のシリカとクロメート成分からなり, クロメート成分がバインダーとなってシリカを凝集させた形態からなる。シリカとクロメート成分の凝集状態は断面方向で一定である。ただし, クロメート皮膜最表面は, クロメート成分がシリカが表面を覆っていないシリカ粒子が露出した状態になっている。

4. 結 論

シリカを含有する塗布型クロメート電気亜鉛めっき鋼板のクロメート皮膜の断面微細構造を明らかにすることを目的に, ウルトラミクロトーム法で作製した断面切片試料をTEMで観察することを試みた。さらに, GDS, XPSによる構造解析の結果と合わせて断面構造を考察した。その結果, 以下の結論を得た。

(1) クロメート皮膜を含有する電気亜鉛めっき鋼板断面

の超薄切片が得られ, TEM観察による皮膜構造解析が可能であることが確認された。

(2) クロメートーシリカ系のクロメート皮膜は厚さ約100nmであった。皮膜は, Cr^{3+} と Cr^{6+} の複合多核錯体からなるクロメート成分がバインダーとなりシリカが凝集した構造からなる。

(3) シリカとクロメート成分は断面方向で均一に混在し, クロメート皮膜最表層のみはクロメート成分がシリカ表面を覆っていないシリカ粒子が露出した状態になっている。

(Received January 10, 1995 ; Accepted February 6, 1995)

文 献

- 1) 岡田秀弥, 松田祥三, 大部 操, 田村秀夫; 特公昭52-2851 (1977)
- 2) 仲澤真人, 米野 実; 鉄と鋼, 77, 92 (1991)
- 3) 仲澤真人, 米野 実; 鉄と鋼, 77, 115 (1991)
- 4) 久松敬弘, 高村由美子; 金属表面技術, 18, 394 (1967)
- 5) 久松敬弘, 北島之夫; 金属表面技術, 19, 466 (1968)
- 6) 須田 新, 萩野陸男, 宮脇 憲, 前田重義; 表面技術, 44, 841 (1993)
- 7) 林 洋樹, 瀬上康司, 小泉宗栄; 表面技術, 44, 697 (1993)
- 8) 高橋 亘; 実務表面技術, 32, 264 (1985)