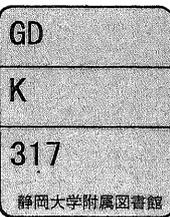


電子科学研究科



0002530749

R

静岡大学 博士論文

亜鉛合金めっきの実用性能に及ぼす

皮膜性状に関する研究

2002年7月

大学院電子科学研究科 電子材料科学専攻

土谷 康夫



論文要旨

需要家が強く望む、より安価で高度な機能を有する亜鉛系めっき鋼板の実現を目指して、鉄鋼界は、今なお亜鉛系めっき鋼板の研究開発を続けている。本研究は、高耐食性を有する亜鉛系めっき鋼板の開発および製造技術確立のために、めっき皮膜のマイクロ解析が不可欠であると考え、物理分析手法を用いた、開発段階あるいは既に実用化されているめっき皮膜を分析し、めっき皮膜構造の基礎的知見、ならびに亜鉛系めっき鋼板に要求される諸機能とめっき皮膜の関係を明らかにしたものである。

本論文では、亜鉛系めっき皮膜の構造、耐食機構、密着機構、さらには下地鋼板表面とめっき金属の反応挙動の関係を明らかにしている。

第1章では、本研究の背景となる亜鉛系めっき鋼板の用途と種類、ならびにその製造方法と用途別の開発経緯が示してある。さらに、物理分析手法を用いためっき皮膜の構造解析法を概説して本研究の目的を述べている。

第2章では、数ある物理分析手法の中で、本研究に用いた、光学顕微鏡、X線回折(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、電子プローブ・マイクロアナライザー(EPMA)、波長分散型X線分光器(WDS)、エネルギー分散型X線分光器(EDS)、オージェ電子分光法(AES)、走査オージェ顕微鏡(SAM)、X線光電子分光法(XPS)、および二次イオン質量分析法(SIMS)の原理と分析法を、構造・形態解析法、組成解析法、および化学結合状態解析法の3法に分けて概説している。さらに、分析試料の前処理法と用いた分析法を第3章以降で実施した研究別に示して、本研究の特徴を明らかにしている。

第3章では、塗装前の耐食性を重視して開発された Zn-13mass%Ni 合金電気めっき鋼板の腐食層を AES、XPS、SAM、SEM、XRD で分析して考察した結果を述べている。

これまでの報告で、Zn-Ni 合金電気めっきが高耐食性を示す理由は、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た。本研究では、塩水噴霧試験を行なった腐食生成物の表層は ZnO と Zn(OH)₂、内層はγ合金と ZnCl₂·4Zn(OH)₂ からなり、表層と内層の間で Ni の濃化はないことを示した。次に、5%NaCl 水溶液浸漬による試験では、腐食生成物の表層および内層に ZnCl₂·4Zn(OH)₂ が存在することを示した。また、腐食環境の相違による腐食生成物に由来する組成の深さ方向分布が異なることを明らかにして、腐食の評価法に留意が必要なことを提言した。さらに、XPS の腐食生成物の解析で、亜鉛系腐食生成物の Zn 2p_{3/2} XPS のケミカルシフトが非常に小さいことからピークシフトを利用するピーク分離が不可能とされており、これまで解析結果の報告例はないが、本研究では、ピークの半価幅の変化に注目して、その差を利用して亜鉛系腐食生成物の状態分析に初めて成功したことを示した。

第 4 章では、従来の亜鉛系合金電気めっき鋼板に比較して優れた耐食性と良好な塗装後耐食性、さらには優れた塗装性を兼ね備えためっき鋼板として開発された、Zn-Mn 合金電気めっき鋼板の全く未知であるめっき皮膜を SEM、SIMS、XRD で分析して考察した結果を述べている。

めっき皮膜の表面形態は、Mn 含有量の増加と共に微細結晶粒が集合した粒状になること、断面形態は Mn 含有量に関係なくほぼ一様であり、また、めっき層の結晶構造はη相、Γ相、ε相、γ-Mn、α-Mn の 5 相で、合金組成によりいずれかの単層または 2 相混合状態をとることを示した。さらに、中間組成域では ε相と γ-Mn の 2 相からなり、両者は常温では存在しない相で熱的に非平衡であるが、焼付塗装温度である 170℃の加熱では相変態を起こさないことを示した。以上は、これまで全く未知であった Zn-Mn 合金電気めっき皮膜構造を明らかにしたものである。

第 5 章では、自動車車体用途として開発が進む高強度溶融亜鉛めっき鋼板に関して、鋼中添加 Si 量の異なる 8 種類の鋼板の連続溶融亜鉛めっき後の、めっき密着性

と鋼中 Si 量の間係を、AES、TEM、EDS、SEM で分析して考察した結果を述べている。

鋼中に添加された Si はめっき前の熱処理により鋼板表面に $MnSiO_3$ の酸化物粒子として分布することで、めっき密着性は鋼中 Si 量の増加と共に悪化する。また、めっき／鋼板界面には Fe_2Al_5 合金相と $FeZn_{13}$ 合金相(ζ相)が生成するが、その生成は鋼板表面に分布している $MnSiO_3$ の形態に依存し、さらに、めっき剥離面の鋼板側には Fe_2Al_5 合金相が観察され、その形態はめっき前の鋼板表面に分布している $MnSiO_3$ の形態と良く対応していることを示した。本研究では、めっき前の鋼板表面に濃化している Si を抽出レプリカ法で TEM 試料として作製して、EDS の元素分析と電子線回折図形を解析し、初めて $MnSiO_3$ の形態を直接捉えることに成功している。そして、めっき密着性の阻害要因は鋼板表面に分布する $MnSiO_3$ であると考察した。

第 6 章で取り上げる、建材用途として多用されているフラックス式熱延溶融亜鉛めっき鋼板はユーザーで無塗装での使用が増加していることから、めっきの表面外観に対する品質要求が厳しくなっている。この章では、めっきの表面外観に及ぼす要因の一つである熱延鋼板のめっき前の表面状態に着目して、鋼板表面状態と溶融亜鉛めっき反応の間係を SEM、EPMA、SIMS で分析して考察した結果を示す。

めっき前の鋼板表面にはスケールがあり、スケールと鋼板界面には Si と P が濃化している。その Si と P の濃化度はスケール厚さに比例して大となること、そして、スケールのインヒビター添加酸洗では濃化した Si は鋼板表面に残存し、インヒビター無添加酸洗では濃化した Si も除去されることを見出した。また、インヒビター添加酸洗では酸洗がスケールと鋼板界面で止るのに対して、インヒビター無添加酸洗では鋼板表面が溶出して結晶粒界面で酸洗が止っていること、その粒界面には P が濃化していることも見出した。さらに、溶融亜鉛めっき後の表面は、インヒビター無添加酸洗材ではいずれも正常な形態を呈するのに対して、インヒビター添加酸洗材で表面に Si の残存が多い鋼板の一部表面で、0.5mm 前後の大きさで凸状に盛上った欠陥が見られた。その表面欠陥の発生機構を、欠陥部断面の SEM 形態観察と

EPMA の元素分析、ならびにめっき前の鋼板表面の分析結果から考察した。

第 7 章では、本研究で得られた成果と本論文の統括を示して結論とした。

企業における研究・開発において、研究開発の指針としてともすれば製品の性能評価のみに依存する場合が多い。しかし、本研究では物理分析手法を用い亜鉛系めっきの微細構造を解析し、また原子レベルで腐食生成物を解析して、それらと諸性能との関連を明らかにした。これらの成果は諸産業に多用されている亜鉛めっきを今後より高性能化するための開発の指針となる。

目 次

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 我が国における亜鉛系めっき鋼板開発の経緯と動向	2
1.2.1 亜鉛系めっき鋼板の用途と種類	2
1.2.2 亜鉛系めっき鋼板の製造方法	4
1.2.3 亜鉛系めっき鋼板開発の経緯	9
1.3 物理分析手法を用いためっき皮膜の構造解析	13
1.4 本研究の目的と論文の構成	15
参考文献	17
第2章 物理分析手法を用いた亜鉛系めっき皮膜の構造解析法	20
2.1 緒言	20
2.2 物理分析手法の原理と解析法	20
2.2.1 構造、形態解析法	20
2.2.2 組成解析法	24
2.2.3 化学結合状態解析(X線光電子分光法(XPS))法	29
2.3 分析試料の前処理と用いた分析法	30
2.3.1 Zn-13mass%Ni 合金電気めっき鋼板の分析	31
2.3.2 Zn-Mn 合金電気めっき鋼板の分析	31
2.3.3 Si 含有鋼板の表面と熔融亜鉛めっき皮膜の分析	32
2.3.4 熱延鋼板の表面と熔融亜鉛めっき皮膜の分析	34
2.4 結言	33
参考文献	33
第3章 Zn-13mass%Ni 合金電気めっき鋼板の腐食生成物の 物理分析手法による解析	35

3.1 緒言	35
3.2 実験方法	35
3.3 実験結果と考察	36
3.3.1 めっき表面のSEMによる観察	36
3.3.2 塩水噴霧試験初期腐食層のAESによる分析	39
3.3.3 塩水噴霧試験長時間腐食材のAES、SAMによる分析	39
3.3.4 5%NaCl水溶液浸漬材のAESによる分析	44
3.3.5 XPSによる塩水噴霧試験腐食層の状態分析	45
3.3.6 X線回折による腐食層の分析	49
3.3.7 Zn-13mass%Ni合金めっきの腐食機構	50
3.4 結言	51
参考文献	52
第4章 Zn-Mn合金電気めっきの皮膜構造解析	53
4.1 緒言	53
4.2 実験方法	53
4.2.1 実験材	53
4.2.2 めっき皮膜の分析	53
4.3 実験結果と考察	54
4.3.1 めっき皮膜の形態	54
4.3.2 めっき皮膜の組成分布	54
4.3.3 めっき皮膜の結晶構造	56
4.4 結言	63
参考文献	64
第5章 Si含有鋼板の表面構造と熔融亜鉛めっき密着性の関係	66
5.1 緒言	66
5.2 実験方法	66

5.2.1	実験材	66
5.2.2	熔融亜鉛めっきの前処理とめっき	67
5.2.3	熔融亜鉛めっき前の鋼板表面性状	67
5.2.4	熔融亜鉛めっき性	67
5.3	実験結果と考察	68
5.3.1	熔融亜鉛めっき前の鋼板表面性状	68
5.3.2	熔融亜鉛めっき前の鋼板表面性状に関する考察	71
5.3.3	熔融亜鉛めっき性	72
5.3.4	熔融亜鉛めっき性に関する考察	76
5.4	結言	78
	参考文献	78
第6章 熱延鋼板における熔融亜鉛めっき合金化挙動		80
6.1	緒言	80
6.2	実験方法	80
6.2.1	実験材	80
6.2.2	表面酸化	81
6.2.3	熔融亜鉛めっき	81
6.2.4	熔融亜鉛めっき前の鋼板表面性状	81
6.2.5	熔融亜鉛めっき性	82
6.3	実験結果と考察	82
6.3.1	熔融亜鉛めっき前の鋼板表面性状	82
6.3.2	熔融亜鉛めっき性	87
6.3.3	表面欠陥生成機構	91
6.4	結言	93
	参考文献	93
第7章 結論		95

謝辭	• • • • • 99
研究業績一覽	• • • • • 101

第1章 序論

1.1 緒言

21世紀の社会経済基盤を支えるIT(通信情報技術)システムや、エレクトロニクス技術の基礎となる半導体の開発は世界各国でしのぎを削っている。また、地球環境の温暖化防止と省エネルギーの視点から化学工業界においては、化学合成反応の温度低下と時間短縮を目的として触媒開発が盛んに行なわれている。一方、鉄鋼界に目を向けると、鉄鋼材料は各種製造工業の基本材料としてこれまで多量に使用され、戦後の我が国の高度成長の礎として産業界を力強くリードし生産量の著しい増加を続けてきたが、その粗鋼生産量は図1-1²⁾に示されているように1973年の1億2000万tonをピークにして、その後は1億ton前後で推移しておりもはや量的拡大は望めそうにない。そのため鉄鋼界では鉄鋼材料の新機能の発現や高付加価値化、すなわちより強く、より軽く、より錆びにくい高度の機能を付与する製品開発と同時に、より低コス

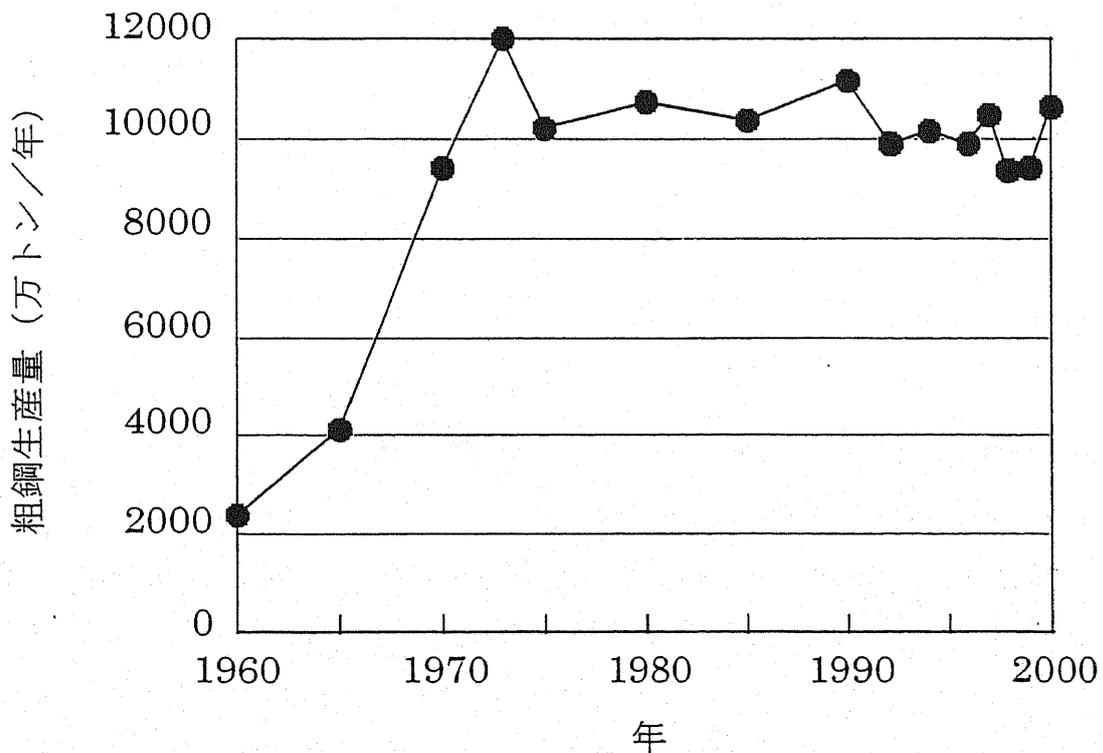


図1-1 我が国における粗鋼の生産量推移²⁾

トの生産に取り組むことが急務となっている。鉄鋼界の大手需要家である自動車工業界では自動車車体を錆から保護するために、1980年代になってから車体にめっき鋼板(防錆鋼板)が本格的に使用されるようになった³⁾。現在使用されているめっき鋼板は亜鉛系で、亜鉛のもつ犠牲防食作用が利用されているが、自動車工業界ではより防錆力の高い(高耐食性)めっき鋼板の開発を望んでいる。鉄鋼界は、根強い顧客ニーズに応えるために、新たな高防錆力を持つめっき鋼板の開発研究を今なお積極的に進めている。

新機能、新特性を発現するための材料には分子・原子層レベルでの分解能で材料の物性を正しく評価・解析すると共に分子・原子層レベルでの制御が必要となる。このため、その評価・解析手法として近年著しく発達してきている物理分析手法が、材料物性の主要な評価技術として多くの産業界で材料開発及び製品品質管理に多用されている。

強い社会ニーズを背景にした鉄鋼材料の新特性発現、つまり、新たな高耐食性めっき鋼板の開発および製造技術確立のためには、めっき皮膜構造の評価・マイクロ解析が不可欠であると考え、本研究の目的は、亜鉛系めっき鋼板の開発段階あるいは既に実用化されているめっき皮膜を物理分析手法を用いて分析し、めっき皮膜構造の基礎的知見を得ることと、亜鉛系めっき鋼板に要求される諸機能とめっき皮膜構造の関係を明らかにすることである。その内容は、めっき皮膜の構造、耐食機構、密着機構、さらには下地鋼板表面とめっき金属の反応挙動の関係を明らかにし、皮膜の形成過程と皮膜構造との関係を究明したものである。

1.2 我が国における亜鉛系めっき鋼板開発の経緯と動向

1.2.1 亜鉛系めっき鋼板の用途と種類

亜鉛系めっき鋼板の用途は、自動車・家電・建材などの分野で防錆材料として幅広く用いられている⁴⁾。これは亜鉛が比較的安価な金属で、しかも優れた耐食性を示すからである。図 1-2 にはこれまでに開発された代表的な亜鉛系めっき鋼板の例を示した。この中で現在、自動車車体には合金化溶融亜鉛めっき鋼板^{5,6)}と Zn-Ni 合金電気めっきの上に約 1 μ m の薄膜有機樹脂塗装を施した鋼板が主に使用されている⁷⁾。二種

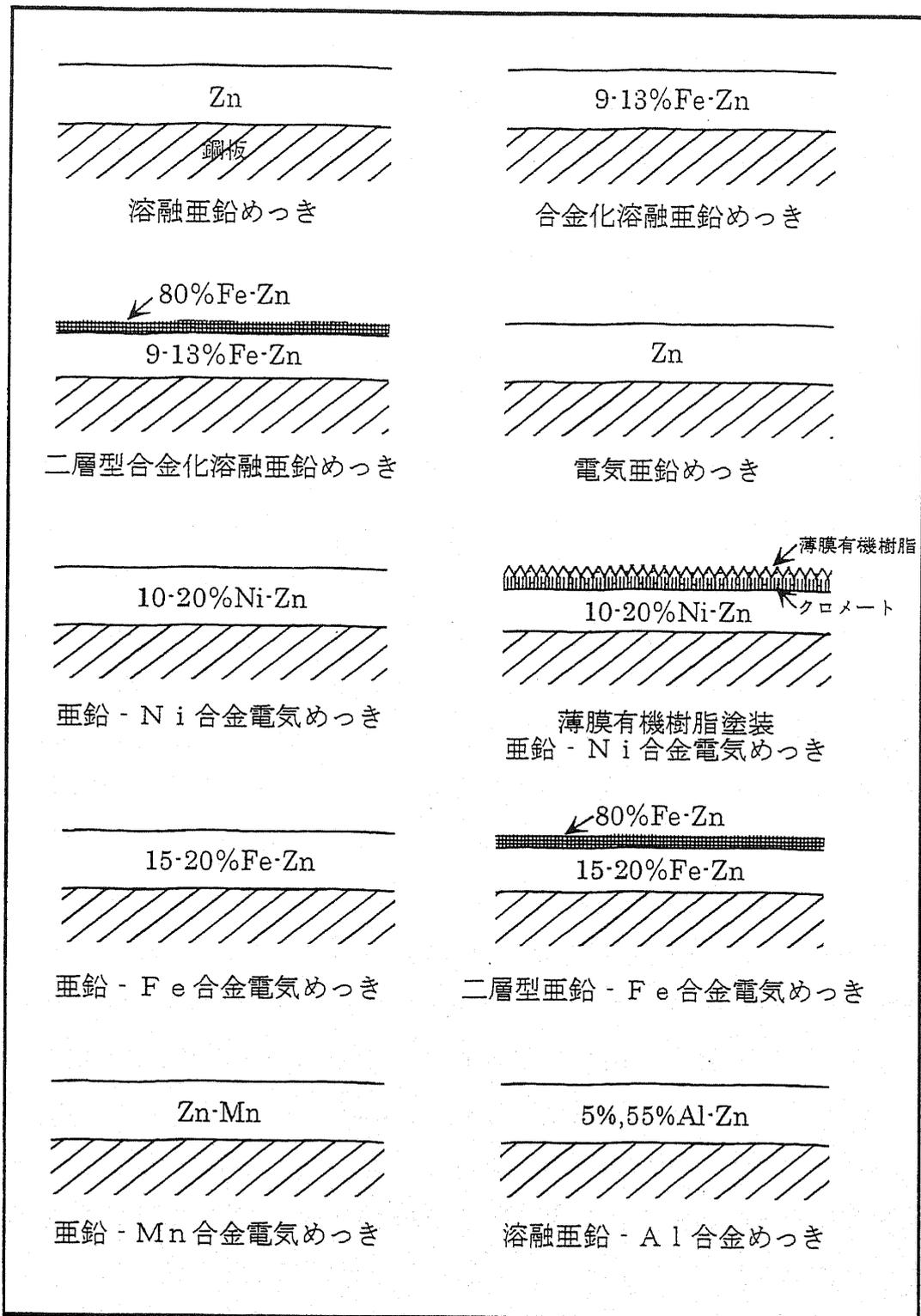


図 1-2 開発されている亜鉛系めっき鋼板

の鋼板の使い分けについては、自動車メーカーの耐食性に対する考え方の相違による所が大きい。また、家電用には熔融亜鉛めっきや電気亜鉛めっきが主に使用されている。多くの家電製品には耐食性があまり要求されないことから、比較的付着量(めっき層厚さ)の少ないものが使用されている⁸⁾。それに対して、建材用(土木・建築)には、めっき付着量の多いフラックス式熔融亜鉛めっきと、Zn-5mass%Al めっきや Zn-55mass%Al めっきが主に使用されている⁸⁾。その理由は、大気汚染、酸性雨、温暖化など環境の腐食性が強くなり、顧客ニーズが耐食性、長期耐久性やメンテナンスフリーに傾いているからである。

1.2.2 亜鉛系めっき鋼板の製造方法

亜鉛系めっき鋼板はその製造方法により熔融めっきと電気めっきに分類される。熔融めっきは熔融金属中に鋼板を浸漬し、引上げて熔融金属を鋼板表面で凝固させる方法で、フラックス法と連続法がある。電気めっきは金属イオンを含む水溶液中へ鋼板を浸漬し、鋼板を陰極として可溶性又は不溶性陽極との間に直流電流を通じ、鋼板表面に金属を電解析出させる方法である。ここでは現在採用されている製造方法を述べる。

(1) フラックス式熔融亜鉛めっき法

我が国でのフラックス法による鋼板への熔融亜鉛めっきの生産は、1906年に官営八幡製鉄所で切板方式で行われたのが最初である¹⁰⁾。フラックス法の対象となる鋼材は管類、線類、圧延鋼材類、薄板類、加工品類、組立品類、鑄鍛造品類とさまざまであるが、フラックス式は単体製品の鋼材を対象とした熔融亜鉛めっきプロセスとなっている。

脱脂、酸洗いなどの前処理によって鋼材表面の油脂や錆、ならびにスケールなどが除去されたのちフラックス処理を施し、熔融亜鉛に浸漬してめっきする手順が一般の処理工程である¹¹⁾。図 1-3 にその一連の工程を示した。なお、フラックス処理は鋼材表面に $ZnCl_2$ と NH_4Cl との複塩が塗布され、次の反応によって鋼材表面の酸化鉄と熔融亜鉛表面の酸化亜鉛を除去して、鉄-亜鉛反応を均一に起こさせるようにするもの

である。

- 1) $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{HCl}$
- 2) $2\text{HCl} + \text{FeO} \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \uparrow + 2\text{Cl}$
- 3) $\text{ZnO} + \text{ZnCl}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2 \cdot \text{ZnO}$
- 4) $\text{ZnO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{ZnCl}_2 \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \uparrow$

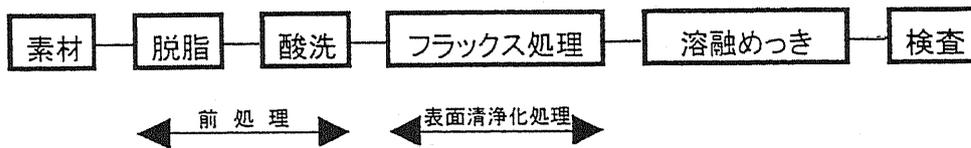
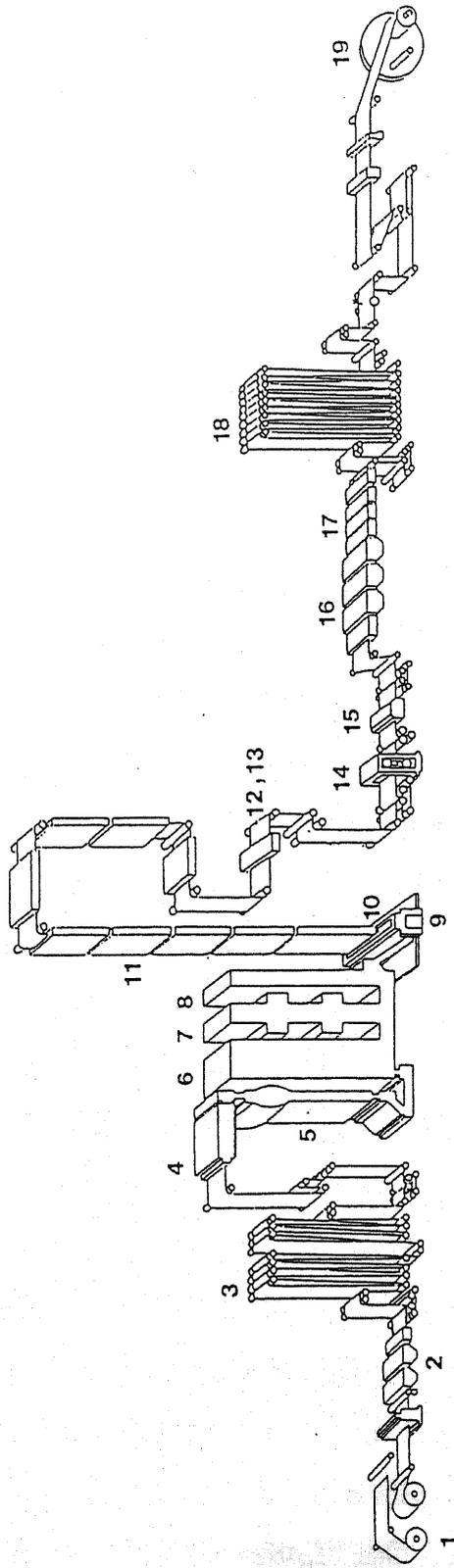


図 1-3 フラックス式熔融亜鉛めっきの工程例

(2) 連続熔融亜鉛めっき(CGL)法

薄鋼板や線材の熔融亜鉛めっきは、連続的に鋼板を焼鈍してめっきする Zendimir 式連続めっきラインが 1932 年に Armco Steel 社で稼動して以来、製品品質ならびに生産性が飛躍的に向上した。1953 年に日本にも導入され、今日では熔融亜鉛めっき鋼板の製造は連続法にほぼ完全に置き換わっている¹²⁾。

連続法は冷間圧延で巻き取られたコイル(冷延コイル)を連続熔融亜鉛めっきライン CGL(Continuous Galvanizing Line)に通板し、焼鈍およびめっきを施す。図 1-4 は 1990 年に稼動した NKK 福山製鉄所の #2CGL の概略を示した。このラインは先の図 1-2 に示してある二層型合金化熔融亜鉛めっき鋼板が製造できるフルシステムである。冷延コイルは前処理工程でコイル間が溶接された後、冷間圧延で付着した圧延油の汚れを除去するためのアルカリ脱脂がなされ焼鈍工程に導かれる。焼鈍設備は予熱炉、加熱炉、還元炉および冷却帯からなり、通常、鋼板は 700℃程度まで加熱された後に、水素還元されて延性、強度などの所定の機械的性質を付与する。所定の材質が得られた鋼板はめっきに最適な温度まで冷却し、熔融亜鉛ポットに導かれ数秒間浸漬することでめっきされる。めっきが施された鋼板は熔融亜鉛を付着したままポットから出て



- | | | | |
|-----------|-------------|-------------|--------------|
| 1.ペイオフリール | 2.電解洗浄設備 | 3.入側ルーバー | 4.予熱炉 |
| 5.直下加熱炉 | 6.間接加熱方式還元炉 | 7.強制冷却帯 | 8.調整冷却帯 |
| 9.亜鉛ポット | 10.気体攪り装置 | 11.合金化処理炉 | 12.付着量計 |
| 13.合金化度計 | 14.スキンプラスミル | 15.デンジョンレバー | 16.上層電気めつき設備 |
| 17.化成処理設備 | 18.出側ルーバー | 19.デンジョンレバー | |

図 1-4 NKK 福山製鉄所の連続溶融重鉛めつきライン(CGL)の概略

くるため、気体絞り装置によって目標の付着量にコントロールし、その後一般の溶融亜鉛めっきは後工程の合金化処理(11)、上層電気めっき(16)が省かれ、冷却されて、調整圧延、形状矯正され必要に応じて化成処理、オイリングを経てコイルに巻き取られ製品となる。

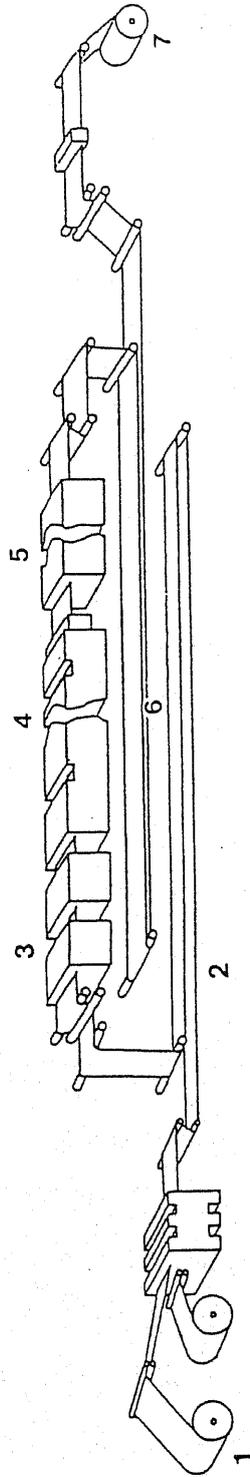
合金化溶融亜鉛めっき鋼板の場合は、めっき付着量がコントロールされた後、鋼板は直ちに工程(11)の合金化炉で500~600℃程度に加熱され、鋼板と溶融亜鉛との反応によりめっき皮膜全体にZn-Fe合金層を形成した後に冷却して、後工程を経てコイルに巻き取られて製品となる。さらに、二層型合金化溶融亜鉛めっきの場合は、工程(16)の上層電気めっき設備で合金電気めっきが施されて最終製品となる。一方、Zn-Al系合金めっき鋼板を亜鉛めっきと同一ラインで製造する場合は、めっきポットを入替えて行なう。その入替え方法は種々の方法が実用化されている¹³⁾。

このように連続溶融亜鉛めっきラインは、冷延コイルから焼鈍とめっきを一貫して行なうため、それぞれ別工程で行われる後述の電気めっきプロセスと比較して生産性が高いという特徴がある。

(3) 電気めっき法

電気めっき法により亜鉛めっきが行われるようになったのは20世紀の初期である。現在稼動している電気めっき鋼板の製造はほぼ完全に連続法である¹⁴⁾。図1-5にNKK福山製鉄所の#2電気亜鉛めっきラインの概略を示した。冷延コイル(焼鈍材)は先行コイルの後端と溶接された後、前処理工程で鋼板上の油脂分と酸化物を除去するためのアルカリ脱脂と酸洗がなされる。清浄化された鋼板は続くめっき槽(通常数槽~20槽)に導かれて亜鉛または亜鉛合金めっきが施される。めっきされた鋼板は後工程でクロメート処理またはリン酸塩処理などの化成処理がなされオイリングを経てコイルに巻き取られて製品となる。この中でめっき槽の構造は横型、たて型さらに液の流動方向で鋼板走行に対して順流、向流と多岐にわたっているが、その他の工程に大差はない。

電気めっき法は連続溶融亜鉛めっき法に比べてコスト面で劣るが、めっきの多様性、均一処理性、制御容易性そして鋼板の品質を問わないなど多くの利点がある。



- | | | | |
|-----------|----------|------------|--------|
| 1.ペイオフリール | 2.入側ルーラー | 3.脱脂槽洗槽 | 4.めつき槽 |
| 5.化成処理槽 | 6.出側ルーラー | 7.テンションリール | |

図 1-5 NKK 福山製鉄所の電気めつきラインの概要

1.2.3 亜鉛系めっき鋼板開発の経緯

(1) 自動車用亜鉛系めっき鋼板

1980年代に入り鉄鋼界の粗鋼生産量が伸び悩むようになったにも関わらず、亜鉛系めっき鋼板の生産量は拡大を続けてきた。これは、図1-6^{15,16)}に示すように自動車工業界の発展と大きな関わりがあり、自動車生産台数とともに拡大していることが分る。自動車車体に亜鉛系のめっき鋼板が本格的に使用されるようになったのは1980年代になってからである。北米、北欧などの寒冷地では冬期に路面凍結防止のために散布される融雪塩による自動車車体の腐食が社会問題化した。1976年カナダ政府は新車に対して、1.5年錆無し、5年穴あき錆無しのカナダコートなる自動車車体の防錆基準を提示し、これを契機に自動車メーカーは各社で自主的に防錆保証期間を設定するようになった¹⁷⁾。その保証期間は防錆基準の強化に対応して年々延長され、現在では、

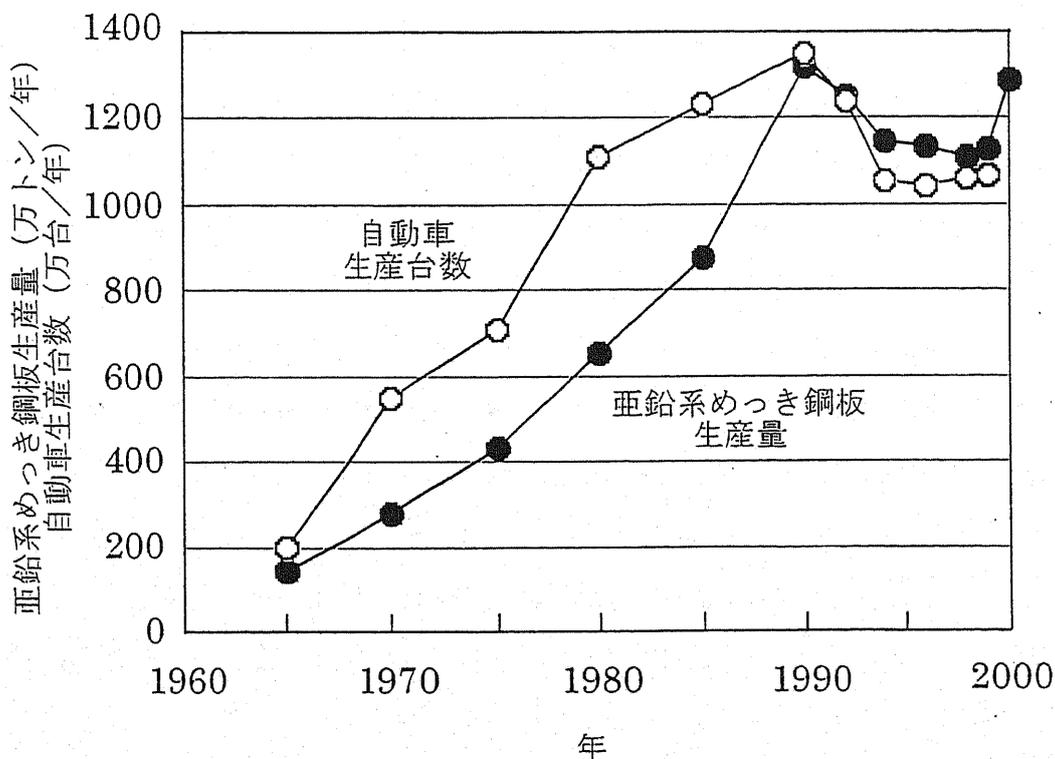
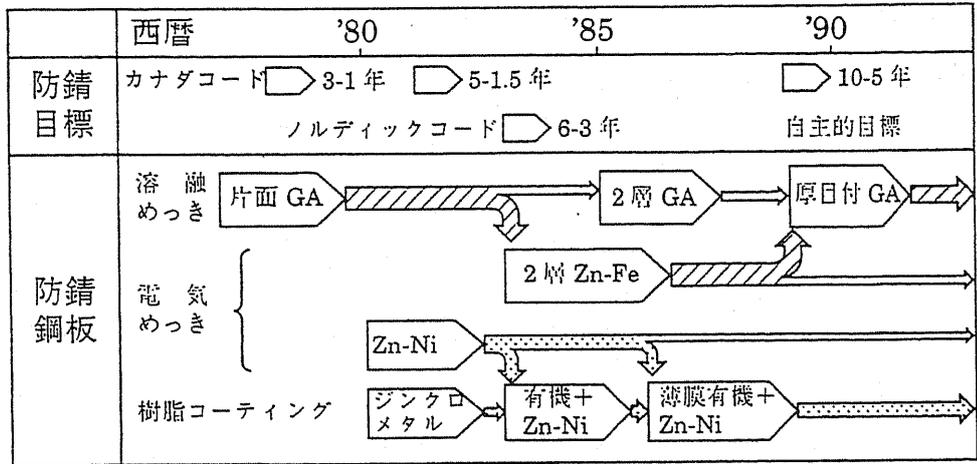


図1-6 我が国における亜鉛系めっき鋼板の生産量と自動車生産台数の推移^{15,16)}



GA：合金化溶融 Zn めっき鋼板

図 1-7 自動車車体用防錆鋼板の変遷¹⁷⁾

12年穴あき錆無し目標設定¹⁹⁾までに達している。図 1-7¹⁷⁾に防錆目標と使用される亜鉛系めっき鋼板の変遷を示した通り、防錆目標の強化に伴い使用される亜鉛系めっき鋼板も変化し、鉄鋼界では顧客ニーズを背景に自動車用亜鉛系めっき鋼板の開発にしのぎを削っている。

自動車車体に要求される耐食性向上には、めっき厚さを増加させることが一番有効である。しかし、車体には耐食性の他に塗装性、加工性、溶接性といった自動車製造上の各種性能も同時に求められる。国内での自動車車体用亜鉛系めっき鋼板の使用は先述したように二つの系統に分かれている。

一つは Zn-Fe 系めっき鋼板でこれは塗装後の耐食性を重視している¹⁹⁾。初期のころはめっき面に電着塗装を施すと塗装欠陥(クレータリング)が生じる問題から、車体外板内面の非塗装面へのめっき鋼板の採用ということで、片面合金化溶融亜鉛めっき鋼板が開発されたが、外面にも防錆性能向上が要求され始めたため、外表面の均一性と加工性の観点から、二層 Zn-Fe 合金電気めっき鋼板が開発された^{20,21)}。これは塗装面である外層に Fe リッチなめっき層(平均組成 80mass%Fe-Zn)を形成させることでクレータリングに対応させ、内層の Zn リッチ層(10~20mass%Fe-Zn)で耐食性の維持

を図っている。その後、防錆目標の厳しさに対応するために再度合金化溶融亜鉛めっき鋼板^{5,6)}に転換している。これは耐食性を向上させるための厚めっきは電気めっき法では能率低下などのライン上の問題があるが、溶融めっき法では比較的容易に製造できること、またユーザー側の電着塗装の改善と塗装条件の見直しにより合金化溶融亜鉛めっき鋼板でもクレータリングを発生せずに塗装できるようになったことにある。

もう一方の系統は Zn-Ni 系めっき鋼板^{7,22)}で、これは塗装前の耐食性を重視している。初期はジクロメタルと称される亜鉛粒子を混合させた塗料を塗布した鋼板の使用であったが、耐食性に優れた Zn-Ni 系めっき鋼板が開発されたことで、Zn-Ni 合金電気めっき鋼板と塗装鋼板の長所を組合せた薄膜有機複合めっき鋼板へと発展した。これは、樹脂層が約 1 μ m と薄いため電着塗装とスポット溶接が可能で耐食性はクロメート層と Zn 層で維持している。

これが国内の 1980 年以降の自動車用亜鉛系めっき鋼板開発の流れと、現在までに工業化された品種であるが、自動車工業界ではこの現状に満足しているわけではないので、鉄鋼界では今なお新製品の開発研究を行なっている。例えば、NKK では、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は合金電気めっき鋼板に比べて塗装性、加工性、溶接性が劣ることから、より安価で耐食性に優れる電気亜鉛めっき鋼板の開発を上述の流れの中で進め、商品化までには至っていないが、電気亜鉛めっき鋼板の性能を飛躍的に向上させることが期待できる Zn-Mn 合金電気めっき鋼板を開発した^{23~27)}。

他方、国外では単純な溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、そして合金化溶融亜鉛めっき鋼板が現在主に使用されている。

これまでの自動車用亜鉛系めっき鋼板の発展の中で、製造技術の開発や新製品の開発、品質の改善をいち早く達成するためには、めっき皮膜の特性解明が不可欠であった。そのため、物理分析手法を駆使しためっき皮膜の構造解析技術の確立が大きな課題であり、解析手段を使った数多くの研究が行なわれた^{28~36)}。

(2) 家電・建材用亜鉛系めっき鋼板開発の経緯

家電用には溶融亜鉛めっき鋼板と電気亜鉛めっき鋼板が多く使用されているが、顧客ニーズは耐食性、加工性、溶接性の他に色調、潤滑性、耐指紋性など様々な機能の

付与に関わるものが多い。これらは後処理技術の要望であることから、従来一次防錆および塗装下地としての機能が主目的であった化成処理技術の改善・開発により高機能化成処理を施した製品の開発・実用化が図られている³⁷⁻³⁹⁾。塗布型クロメート処理はクロム酸溶液にコロイダルシリカ、リン酸などを添加した処理液を塗布することで高耐食性の確保と色調の改善を図っている⁸⁾。有機複合処理はクロメート皮膜の上に膜厚約 $1\mu\text{m}$ 程度の有機樹脂を被覆して耐食性、耐指紋性、潤滑性などの性能向上を図っている⁸⁾。

家電用の発展は顧客の新たなニーズに対応して、低コストで高機能化成処理製品の開発が今後も続けられる。

建材用に使用されるフラックス式溶融亜鉛めっき鋼板は、Si 脱酸された Si キルド鋼をめっきした時、通常形成されるめっき層より厚いめっき層が形成され表面外観は灰色で平滑でないなどの問題が発生した。この現象は「やけ」と呼ばれ⁴⁰⁾、鋼中の Si 量が $0.06\sim 0.1\text{mass}\%$ 付近において Zn と Fe の反応が異常に促進されることを Sandelin が示した⁴⁰⁾ことから、サンデリン効果とも呼ばれている。しかし、この現象に関しては、鋼中 Si が Zn-Fe 間反応に影響を及ぼしていることは明らかであるが、その詳細なメカニズムは、未だ結論が得られていないのが現状である。そのため、需要家では鋼中 Si 量を規定して使用している。また、これまで建材用途はほとんどが塗装して使用されていたが、最近は省エネルギー、低コストの観点から無塗装での使用が多くなり、これまであまり気に止められなかっためっき表面の僅かな光沢ムラや微小な凹凸が問題視され始めている。これらの現象も Zn-Fe 間反応が影響していると考えられているが、研究例は少ない^{36,41~43)}。

他方、フラックス式溶融亜鉛めっきよりも耐食性、耐久性に優れるとされている Zn-Al 合金めっきは 1970 年代に入って Bethlehem Steel 社で Zn-55mass%Al-1.6mass%Si 合金めっき鋼板が開発され⁴⁴⁾、我が国でも 1970 年代半ばに生産が始まった。1970 年代後半には日本や欧州で Zn-5mass%Al めっき鋼板も開発され^{45,46)}生産されだした。顧客ニーズは長期耐久性やメンテナンスフリーの要求と同時に地球環境保護や景観向上に傾いている。そのため、特に加工部(折り曲げ部、切断端部など)のめっき欠損部耐食性向上の研究や、薄膜有機被覆処理の開発・実用化、さらには、構

造部材、外装パネルなど鋼板の用途を広げる動き、環境との調和、意匠性その他顧客ニーズに応じた機能性付与の開発が続けられている^{47,48)}。

1.3 物理分析手法を用いためっき皮膜の構造解析

今日の亜鉛系めっき鋼板製造技術の目覚ましい進歩を可能にした大きな要因の一つに、物理分析手法^{49~51)}を用いためっき皮膜の構造解析技術の向上が挙げられる。これは、1970年代に入り物理分析手法の周辺技術の発展で、電子ビームの制御技術、超高真空技術、分光技術、エレクトロニクス^{52~57)}の進歩とコンピューターの普及により、いわゆる三大表面分析機器と称されるオージェ電子分光法 AES(Auger Electron Spectroscopy)、X線光電子分光法 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)、および二次イオン質量分析法 SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)が次々に開発され、それらをいち早く鉄鋼界が鉄鋼材料のキャラクタリゼーション^{52~57)}、特にめっき皮膜の構造解析に活用してその有効性を実証したことにある。

亜鉛系めっき皮膜に要求される特性は、先述のごとく、耐食性の他に用途により塗装性、加工性、溶接性、潤滑性、耐指紋性、意匠性、耐久性と多様であるが、めっき皮膜に優れた機能を付与し、さらにその性能の向上を図るためにはめっき皮膜の構造解析が不可欠である。めっき皮膜の構造を解析する目的は構造、形態、組成を知ることにあるが、その解析手法には表 1.1 に示すように様々な方法がある。これらの中で今日、鉄鋼材料の研究・開発のツールとして日常的に広く用いられているのが光学顕微鏡、X線回折 XRD(X-Ray Diffraction)、透過型電子顕微鏡 TEM(Transmission Electron Microscope)、走査型電子顕微鏡 SEM(Scanning Electron Microscope)、電子プローブ・マイクロアナライザー EPMA(Electron Probe X-ray Micro Analyzer)、そして、前述した AES、XPS、SIMS である。

光学顕微鏡では溶融亜鉛めっきなどで形成される個々の合金層や合金層厚さ、および全めっき層厚さ(付着量)が追跡できる⁵⁸⁾。XRD では回折現象を利用することから、めっき皮膜の結晶構造、配向性、結晶化度や残留応力などを明らかにすることができる。TEM を用いると 0.1nm 以下程度の空間分解能でめっき皮膜の内部構造を知ることが可能であり、さらに電子線回折法では、10nm 程度の微小部のめっき皮膜中の結

晶構造が決定できる。SEMではめっき皮膜表面や断面の微細な形態を1nm程度の空間分解能で調べることができる。

EPMAにより、1 μ m程度の空間分解能でめっき皮膜中のB以上の元素の定性分析ができる。波長分散法WDS(Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer)では0.01mass%程度濃度の元素を1%程度の精度で定量分析ができ、エネルギー分散法EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)では0.1mass%程度濃度の元素分析が数十秒の早さでできる。TEMに取付けたEDSでは10nm以下程度の微小部の元素分析が可能である。

物理分析手法の中で表面分析機器(表面分析法)と呼ばれているAES、XPS、SIMSでは、5nm程度の最表層に存在する元素を知ることができる。また、イオンスパッタリングの併用により、表面原子を剥離しながら表面から深さ方向の元素分布も知ることができる。さらに、現在商品化されているAES装置はEPMAやSEMと同様に電子線の走査機能を有しており(走査オージェ顕微鏡SAM: Scanning Auger Electron Microscopeと呼ばれている)、元素の二次元分布が得られ、XPS装置では内殻電子の

表 1-1 様々な物理解析手法

物理解析手法	略語	原理	解析対象
光学顕微鏡	OM	光の反射、透過	形態観察
透過型電子顕微鏡	TEM	電子の透過、吸収、回折	微細構造観察
走査型電子顕微鏡	SEM	二次、反射電子コントラスト	形態観察
走査トンネル顕微鏡	STM	トンネル電流	微細表面形態観察
原子間力顕微鏡	AFM	原子間力	微細表面形態観察
X線回折	XRD	X線の回折	結晶構造
X線吸収微細構造解析	EXAFS	吸収端近傍の散乱	近接原子間距離
電子プローブ・ マイクロアナライザー	EPMA	電子による特性X線放出	元素分析
エネルギー分散型 X線分光法	EDS	電子による特性X線放出	元素分析
オージェ電子分光法	AES	電子によるオージェ電子放出	極表面の元素分析
二次イオン質量分析法	SIMS	イオンによる二次イオン放出	深さ方向元素分析
グロー放電発光分光法	GDS	放電によるイオン放出	深さ方向元素分析
X線光電子分光法	XPS	X線による光電子放出	状態分析

ケミカルシフトから化学結合状態が分る。SIMS では水素を含む全元素の ppm~ppb オーダーの微量元素分析ができる。

これらの分析手法は亜鉛系めっき皮膜の構造解析に不可欠なものであるが、それ以外に、深さ方向の迅速分析が可能なることを特徴とするグロー放電発光分光法 GDS⁵⁹(Glow Discharge Emission Spectroscopy)によるめっき層の分析や、拡張 X 線吸収微細構造法 EXAFS⁴⁹(Extended X-ray Absorption Fine Structure)でめっき皮膜の局所構造解析、そして走査トンネル顕微鏡 STM(Scanning Tunneling Microscopy)、原子間力顕微鏡 AFM(Atom Force Microscopy)などの走査プローブ顕微鏡 SPM⁶⁰(Scanning Probe Microscopy)ではめっき皮膜を原子レベルの分解能で観察可能であり、電気めっきの電析過程についての追跡も可能なことで、重要な解析手法となっている。

以上で示したように、物理分析手法を用いることで亜鉛系めっき皮膜の構造、形態、組成などの様々な情報を得ることができる。したがって、得られた情報を耐食性を始めとするめっき皮膜に要求される特性との関係を明らかにすることで、それぞれの特性を発現させるためのめっき皮膜の組成や構造の最適化の提案、さらには新機能の提案が可能となる。

1.4 本研究の目的と論文の構成

亜鉛系めっき鋼板の新特性発現を期待する社会ニーズを受けて、新たな亜鉛系めっき鋼板の開発及び製造技術確立のためには、めっき皮膜そのものを特徴づけること、すなわちめっき皮膜のキャラクタリゼーションが研究開発の一つの重要な位置を占めると考える。その考え方の基で、本研究は、物理分析手法を用いて、開発段階あるいは既に実用化されているめっき皮膜の構造を明確にかつ正しく把握し基礎的知見を得ることで、亜鉛系めっき鋼板に要求される諸機能とめっき皮膜の関係を明らかにすることを第一の目的とした。

また、高度な機能を有する亜鉛系めっき鋼板の開発が進むにつれ、めっき皮膜の構造解析は複雑化、高度化しており、ただ一つの物理分析手法の分析結果からめっき皮

膜構造を導こうとしても不可能に近く、各種の物理分析手法による分析結果の総合的な解析が不可欠となってきた。また、一般的な分析手法のみでは新たなめっき皮膜の物性解明にはつながりにくいため、特徴あるめっき皮膜に適した構造解析技術、すなわち物理分析手法を用いた新めっき皮膜キャラクターゼーションの開発を第二の目的とした。さらに、これまで物理分析手法を用いた亜鉛系めっき皮膜の総合的な解析例は少ない。このことから、本研究が亜鉛系めっき鋼板製造技術の目覚ましい進歩に貢献することを最終目的とした。

本論文の構成を以下に示す。

第2章では、本研究に用いた様々な物理分析手法の原理と、めっき皮膜やめっき下地鋼板表面そのものを特化するために用いた分析法とその解析手法、ならびに試料処理方法に関する実験方法について述べる。

第3章では、塗装前の耐食性を重視して開発された Zn-13mass%Ni 合金電気めっき鋼板の腐食層を AES、XPS、SEM、XRD を用いて分析し、分析結果を基に腐食機構を考察すると共に腐食試験方法について議論する。

第4章では、従来の Zn 合金電気めっき鋼板に比較して飛躍的に耐食性が優れるとして開発した、Zn-Mn 合金電気めっき鋼板の全く未知であるめっき皮膜を SEM、SIMS、XRD で分析し、分析結果を基に未知であるめっき皮膜の性状を合金の結晶構造から議論する。

第5章では、Si を鋼中に添加した高強度鋼板を連続溶融亜鉛めっきした場合のめっき性、特にめっき密着性と鋼中 Si 量の関係を AES、TEM、EDS、SAM で分析し、分析結果を基に Si の挙動とめっき密着性の阻害要因を議論する。

第6章では、建材に多用されているフラックス式熱延溶融亜鉛めっき鋼板に関して、

めっき後の表面外観と熔融亜鉛めっきの合金化挙動を SEM、EPMA、SIMS で分析し、分析結果を基に表面欠陥の発生機構を考察する。

第7章では、物理分析手法を用いた亜鉛系めっき鋼板の皮膜構造解析に関して、これまでの議論を総括する。

(参考文献)

- 1)土屋晋：触媒、42、31(2000).
- 2)鉄鋼界報：(社)日本鉄鋼連盟
- 3)徳永良邦、山崎一正：まてりあ、34、699(1995).
- 4)鷺山勝：表面科学、22、86(2001).
- 5)金丸辰也：表面技術、42、152(1991).
- 6)深田新：表面技術、43、516(1992).
- 7)三代沢良明：鉄と鋼、77、208(1991).
- 8)鉄と鋼：81、394(1995).
- 9)増原憲一：第138回西山記念講座、日本鉄鋼協会、213(1991).
- 10)大部政志：日本金属学会会報、4、393(1965).
- 11)金属表面技術協会編：金属表面技術便覧、487、日刊工業新聞社(1976).
- 12)大和康二：第138回西山記念講座、日本鉄鋼協会、5(1991).
- 13)R.Wang,M.Wojtowicz：Proc.Int.Conf. on Zinc Coated Steel Sheet.SB5/1(1988).
- 14)安谷屋武志：第138回西山記念講座、日本鉄鋼協会、41(1991).
- 15)鉄鋼統計月報：(社)通産統計協会
- 16)自動車統計月報：(社)自動車工業会
- 17)金丸辰也：第138回西山記念講座、日本鉄鋼協会、167(1991).
- 18)岡本篤樹：第42回白石記念講座、日本鉄鋼協会、77(2000).
- 19)目黒明、山本司、相川潤：トヨタ技術、27、553(1978).
- 20)M.Toda,T.Morishita,T.Kanamaru and K.Arai：SAE Tech.Pap.Ser.840212

(1984).

- 21)別所毅、近田滋、深田新：トヨタ技術、40、250(1991).
- 22)渋谷敦義、栗本樹夫、是川公毅、野路功二：鉄と鋼、66、771(1980).
- 23)浦川隆之、鷺山勝、安谷屋武志、原富啓：鉄と鋼、72、698(1986).
- 24)原富啓、鷺山勝、浦川隆之、安谷屋武志、福田安生、土谷康夫：日本鋼管技報、114、8(1986).
- 25)T.Hara,M.Sagiyama,Turakawa,T.Adaniya.Y.Fukuda and Y.Tsuchiya :
NIPPON KOKAN TECHNICAL REPORT、48、29(1987).
- 26)岡戸昭佳、土谷康夫、福田安生：鉄と鋼、72、S457(1986).
- 27)岡戸昭佳、土谷康夫、福田安生：鉄と鋼、73、S404(1987).
- 28)寺坂正二、土谷康夫：鉄と鋼、66、S378(1980).
- 29)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).
- 30)小池哲弘、渡辺勉、本間俊之、土谷康夫、鷺山勝、安谷屋武志：鉄と鋼、70、
S1195(1984).
- 31)島芳延、寺坂正二、中岡一秀、原富啓、本間俊之：鉄と鋼、72、954(1986).
- 32)福田安生、土谷康夫、寺坂正二、中岡一秀、原富啓：鉄と鋼、72、1782(1986).
- 33)西本昭彦、稲垣淳一、中岡一秀：鉄と鋼、72、989(1986).
- 34)土谷康夫、橋本哲、石橋耀一、稲垣淳一、福田安生：鉄と鋼、86、396(2000).
- 35)Y.Tsuchiya,S.Hashimoto,Y.Ishibashi, T.Urakawa,M.Sagiyama and Y.Fukuda
: ISIJ International、40、1024(2000).
- 36)土谷康夫、橋本哲、石橋耀一、平川剛、福田安生：表面科学、22、455 (2001).
- 37)三好達也、大熊俊之、山下正明：鉄と鋼、82、754(1996).
- 38)山下正明：第167回西山記念講座、日本鉄鋼協会、166(1998).
- 39)吉見直人、安藤聡、松崎晃、窪田隆広、堀澤輝雄、岡本幸太郎：NKK 技報、
170、20(2000).
- 40)金属表面技術協会編：金属表面技術便覧、512、丸善(1981).
- 41)R.W.Sandelin : Wire and Wire Products : 15、655(1940).
- 42)古賀秀人、内山休男、井口公明、高木修：日本金属学会誌、45、29(1981).

- 43) R.Sokolowski : Proc. INTERGALVA、GE1(1988).
- 44) D.J.Brickwede : 鉄と鋼、66、821(1980).
- 45) 田野和広、樋口征順 : 製鉄研究、70、34(1984).
- 46) J.Pelerin, B.Bramaud, D.Coutsouradis, S.Radtke : 金属表面技術、33、474(1982).
- 47) 山下正明、山路隆文、松崎晃、濱田悦男、新家博幸 : NKK 技報、167、20(1999).
- 48) 西村一実、加藤謙治、新頭英俊 : 新日鉄技報、371、84(1999).
- 49) 日本表面科学会編 : 表面分析図鑑、共立出版(1994).
- 50) 日本表面科学会編 : 表面科学の基礎と応用、NTS(1991).
- 51) 日本表面科学会編 : 表面・界面分析の基礎と応用、表面科学基礎講座資料(2001).
- 52) 鎌田仁編 : 最新の鉄鋼状態分析、アグネ(1979).
- 53) 土谷康夫 : ふえらむ、4、86(1999).
- 54) 源内規夫 : ふえらむ、5、315(2000).
- 55) 名越正泰、橋本哲 : ふえらむ、5、389(2000).
- 56) 志智雄之 : ふえらむ、5、566(2000).
- 57) 林俊一 : ふえらむ、5、647(2000).
- 58) 古賀秀人、内山休男、安芸隆房 : 日本金属学会誌、42、730(1978).
- 59) 松本義郎、藤野允克、土屋伸一 : 鉄と鋼、72、1751(1986).
- 60) 山田太郎 : ふえらむ、5、493(2000).

第2章 物理分析手法を用いた亜鉛系めっき皮膜の構造解析法

2.1 緒言

本研究では、光学顕微鏡、X線回折(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)、電子プローブ・マイクロアナライザー(EPMA)、オージェ電子分光法(AES)、X線光電子分光法(XPS)、および二次イオン質量分析法(SIMS)などの物理分析手法を用いて、亜鉛系めっき鋼板のめっき皮膜とめっき下地鋼板表面の構造、形態、組成、および化学結合状態の分析を行なった。本章では、これらの各手法の測定原理を述べると共に、めっき皮膜やめっき下地鋼板表面そのものを特化するために用いた分析手法と、試料処理方法について述べる。

2.2 物理分析手法の原理と解析法

2.2.1 構造、形態解析法

(1) 光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)¹⁾、透過型電子顕微鏡(TEM)²⁾法

めっき皮膜の表面・断面やめっき下地鋼板表面の構造・形態の分析に用いたのが光学顕微鏡、TEM、SEMの顕微鏡である。顕微鏡は物質(試料)を拡大して、人の肉眼では見ることのできない試料の微細構造の観察を可能とする。光学顕微鏡は光源として主に可視光線を用いて、光学レンズの組合せで試料を拡大する。その拡大能力は光源である光の波長で決まる。光学顕微鏡の分解能 d と光の波長 λ との関係は、次式で表される。

$$d = 0.61 \lambda / n \sin \alpha \quad (2.1)$$

ここで n はレンズの屈折率、 α は入射光線の開き角、 $n \sin \alpha$ は通常 1.5 程度であり、可視光線の波長を 500nm とすると光学顕微鏡の分解能は 200nm 程度となる。人の目の分解能を 200 μm とすれば光学顕微鏡の拡大倍率は 1000 倍程度が限界となる。それよりも拡大倍率を上げて試料の微細な構造を観察するには、必然的に光以外を用いた顕微鏡でなければならなくなる。

めっき皮膜の形態観察で光学顕微鏡の主な役割は、SEM や EPMA での観察や分析場所を特定するための前準備と、めっき皮膜の断面研磨面の研磨状況の把握である。

SEM、TEM は光学顕微鏡の光線の代りに電子線を、光学レンズの代りに電子レンズを用いて試料を拡大する。図 2-1 に光学顕微鏡、TEM、SEM の像形成について比較した原理図を示した³⁾。光源である電子線は V ボルト電圧で加速される(加速電圧)。加速された電子線の波長と加速電圧の関係は次式で表される。

$$\lambda = 1.23 / \sqrt{V} \text{ (nm)} \quad (2.2)$$

SEM の加速電圧は 20kV 程度で、TEM は 200kV 程度であるのでいずれも光よりは、はるかに短い波長となる。

SEM の顕微鏡機構は、図 2-1 に示されているように光学顕微鏡や TEM とは異なる。その一つは細く絞られた電子線を試料上で走査し、走査像を映し出すブラウン管 (CRT) 内の電子ビームを蛍光面に走査させ、両者の同期をとることで像形成が行なわれる。そのため拡大倍率は試料上での電子線走査幅と CRT の画面幅の比で決まる。通常の SEM の拡大倍率は 10~10 万倍程度で 1nm 程度の空間分解能で試料の微細構造を観察することができる。いま一つは、試料に照射する電子線によって試料内部から発せられる二次電子を検出することで、試料表面の形態を観察していることである。この二次電子はエネルギーが 50eV 程度以下と低いので、ごく試料表面で発生した分のみが検出される。SEM の最大の特徴は、光学顕微鏡に比べて焦点深度が深いことである。これは極めて細い電子線を試料表面に照射しているためで、鉄鋼材料の破断面のように凹凸の激しい試料表面でも、ほぼ全面に焦点の合った拡大像が得られる⁴⁾。この特徴を生かして、次の 2.2.3 項で述べる電気めっき皮膜のようにめっき層厚さが 5 μm 程度と薄いめっき層の断面形態を破断試料を用いて観察している。

TEM は、試料を透過した電子線を検出しているので当然ながらその試料は 200nm 程度以下の厚さの薄膜でなければならない。必然的に電子線の透過力を上げるため加速電圧は 200kV 程度と大きく、拡大倍率は 100 万倍程度まで得られ、格子像で 0.1nm 程度の空間分解能が得られる。TEM で観察される像のコントラストの発生メカニズ

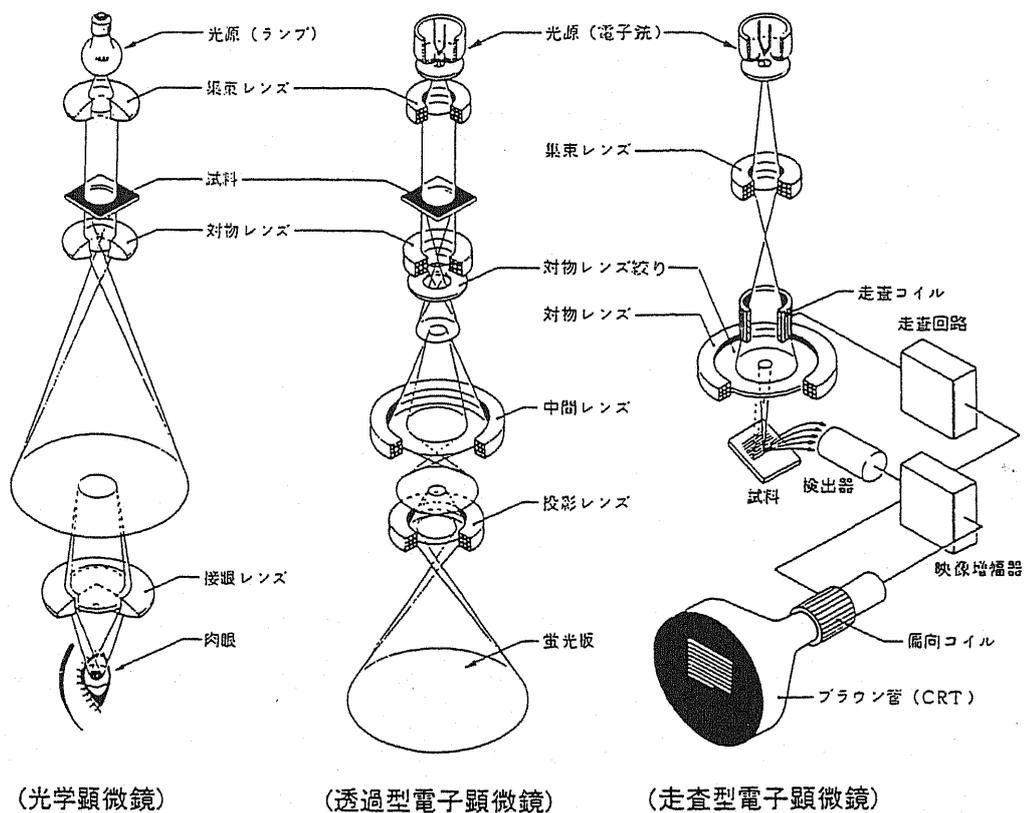


図 2-1 顕微鏡の像形成の比較³⁾

ムは電子線と試料の相互作用によるもので、電子線の散乱吸収、回折、位相と複雑なもので像解釈には注意を要するが、試料の形態、格子欠陥、そして電子線を走査することで 10nm 程度の微小領域の電子回折像も合わせて分析ができる。また、次の 2.2.2 項で述べるエネルギー分散型 X 線分光器(EDS)を取付ければ微小領域の組成分析ができる(この点は SEM も同様)、電子エネルギー分析器による電子エネルギー損失分光法 EELS(Electron Energy Loss Spectroscopy)では、微小領域の組成や結合状態が分析できる⁵⁾。

(2) X 線回折(XRD)⁶⁾

めっき皮膜のような多結晶体の試料に X 線を入射すると、入射 X 線は波長が変らずに散乱され、散乱した X 線は干渉し合っている特定の方向に強く散乱する(回折 X 線)。

この回折 X 線の強度と方向は試料の結晶構造に依存しており、この現象を利用した分析法が X 線回折である。結晶状態で存在する試料の多くは微細な単結晶(結晶子)の集まりで、これを多結晶と呼ぶ。この多結晶体に X 線を入射させると、あらゆる方向を向いて存在する結晶子の面間隔 d の格子面がたまたま Bragg の式、

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (2.3)$$

を満足するように傾いていた場合には、図 2-2 に示すように入射 X 線はこの格子面によって回折される。ここで(2.3)式の d は格子面間隔、 θ はブラッグ角(入射角=反射角= θ)、 λ は X 線の波長で n は反射次数である。したがって入射 X 線(λ)を一定に保てば、 θ を測定して面間隔 d を知ることができる。これが試料の結晶構造解析ができる X 線回折の基本原理である。

X 線回折はめっき皮膜結晶の構造解析^{8,9)}の有力な手段であり、組成元素の化合物の様子、混合物か固溶体かの区別、配向性、結晶子格子定数の大きさ・歪み、結晶化度、そして残留応力などの情報を得ている。

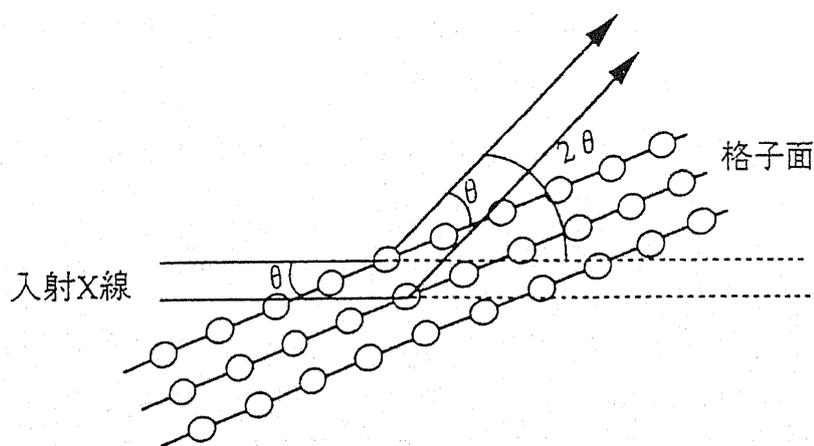


図 2-2 Bragg の回折条件

2.2.2 組成解析法

(1) 電子プローブ・マイクロアナライザー(EPMA)^{10~12)}

めっき皮膜の組成解析に主に利用しているのが EPMA の元素分析法である。試料に数~数十 keV 程度のエネルギーの粒子線・X線を試料表面に照射すると、試料を構成している原子の内殻準位の電子が放出され(イオン化)、そこに空孔を生じる。この状態は非常に不安定な状態(励起状態)なので、その上の準位の電子によって直ちに埋められる。この過程で、二つの準位間のエネルギー差に対応する余分なエネルギーは光として(特性 X 線)原子外に放出されるか、あるいは、直上準位の他の電子に与えられ、エネルギーが付与された電子は原子外に飛び出す(オージェ過程、飛び出す電子はオージェ電子)。この様子を図 2-3 に示す。

EPMA では電子線照射により試料から放出される特性 X 線を検出して元素分析を行っている(オージェ電子は次の(2)で述べる)。

特性 X 線の検出には、波長分散型 X 線分光器(WDS)とエネルギー分散型 X 線分光器(EDS)の二通りの検出方法がある。図 2-4 に WDS と EDS 法の概念図を示した¹¹⁾。WDS 法は特性 X 線の波長から元素を知る方法で、(2.3)式のブラッグの X 線回折条件

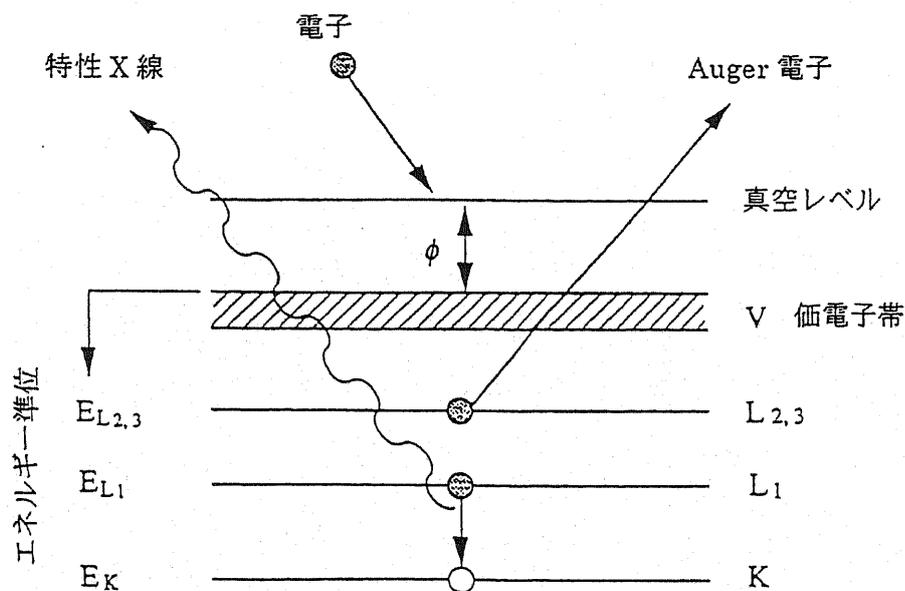


図 2-3 特性 X 線とオージェ電子の放出過程

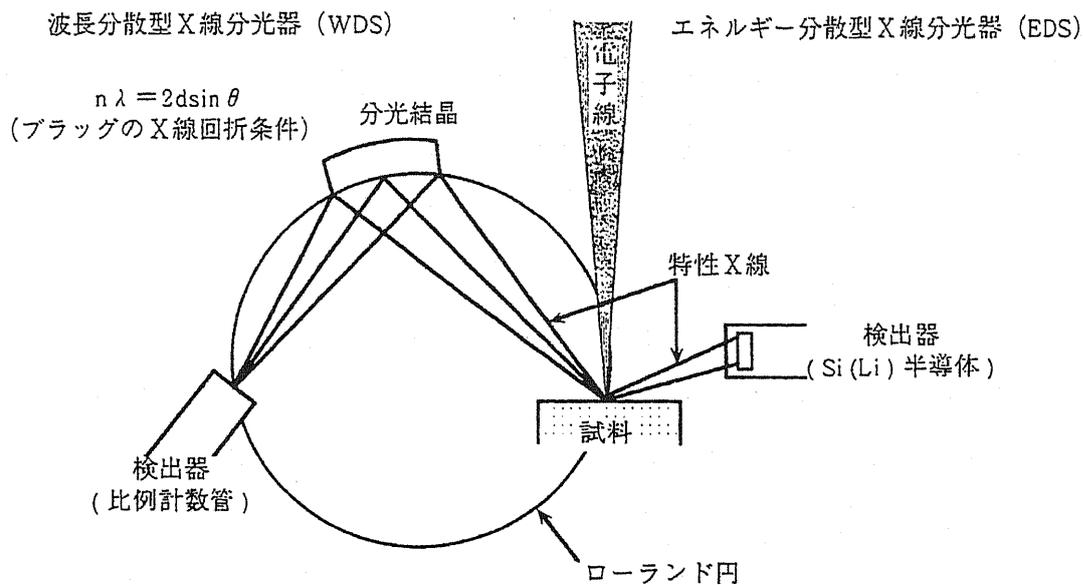


図 2-4 特性 X 線分光法の概念 ¹¹⁾

を利用しており、分光結晶と検出器からなる。試料と分光結晶ならびに検出器はローランド円と呼ばれる一つの円周上に位置しており、試料から発生した特性 X 線は分光結晶(格子間隔 d)で回折され、その回折角度($\sin\theta$)を測定して波長(λ)がわかり、元素を知ることができる。EDS 法は特性 X 線のエネルギーから元素を知る方法である ¹³⁾。Li を拡散させた Si 半導体が検出器で、これは X 線の固体電離作用を利用したもので、検出器に入った X 線はそのエネルギーに比例した電子・正孔対を生成し、それが電流パルスとして取出される。このパルス波高は特性 X 線のエネルギーに比例しているので、この量を増幅すれば特性 X 線のエネルギースペクトルを得ることができ、そのエネルギー値から元素を知ることができる。WDS と EDS 法は試料から発生するまったく同じ特性 X 線を検出して元素分析を行なっているが、さまざまな得失がある ¹¹⁾。分析精度(検出限界、定量分析、エネルギー分解能など)は WDS 法が優れているが ¹⁴⁾、EDS 法は分析時間が短く、試料の表面形態にあまり制約を受けない利点があり、分析・解析目的に応じて使い分けが必要となる。

EPMA はあらゆる固体材料の組成分析に多用されている。基本は分析試料の不均一性を対象として、試料面上の目的とする場所の構成元素とその割合(mass%)や、一定線上あるいは面上での二次元的な構成元素の分布状態を分析することができる。めっき皮膜の元素分析では、合金組成比、めっき層の表面・断面方向の組成分布^{15,16)}、あるいはめっき層中の不純物の存在とその分布分析に活用している。

(2) オージェ電子分光法(AES、SAM)^{17,18)}

先の EPMA で述べたように、電子線照射によって試料から放出されるオージェ電子を検出して元素分析を行なう手法が AES 法である。試料から放出されるオージェ電子(図 2-3)のエネルギー(E_A)はその運動エネルギー(E_K)で定義され、次式で表される。

$$E_A = E_K - (E_{L1} + E_{L2,3}) \quad (2.4)$$

このようにして得られたオージェ電子のエネルギーはすでにテーブルになっており¹⁹⁾、元素に固有な値であることから、オージェ電子を測定することで元素分析が可能である。

オージェ電子の試料内部からの脱出深さはそのエネルギーにより異なる。図 2-5 はエネルギーと脱出深さの関係を示したもので²⁰⁾、通常、AES で測定するオージェ電子のエネルギー範囲は 10~2000eV であるので、その脱出深さは数~数十Åであることがわかる(次の 2.2.3 項で述べる光電子も同じである)。図 2-6¹⁴⁾は EPMA と AES の分析領域概念を示したものである。AES の分析領域は深さ方向では試料の極表層で、水平方向では入射電子線径とほぼ同じであることがわかる。EPMA と AES が分析している領域の深さ方向の差はエネルギーの違い(特性 X 線のエネルギーは keV オーダー)を反映している。水平方向の差については、特性 X 線の発生領域は 1μm 程度であるため¹⁴⁾、EPMA で入射電子線径を小さくしても、空間分解能はこれ以上高くないことが理由である。

AES 法は試料表面極近傍の元素分析法であるが、アルゴンイオンなどのイオンスパッタリングとオージェ電子の測定をくり返すことで、試料表面から深さ方向の元素分

布分析ができる。

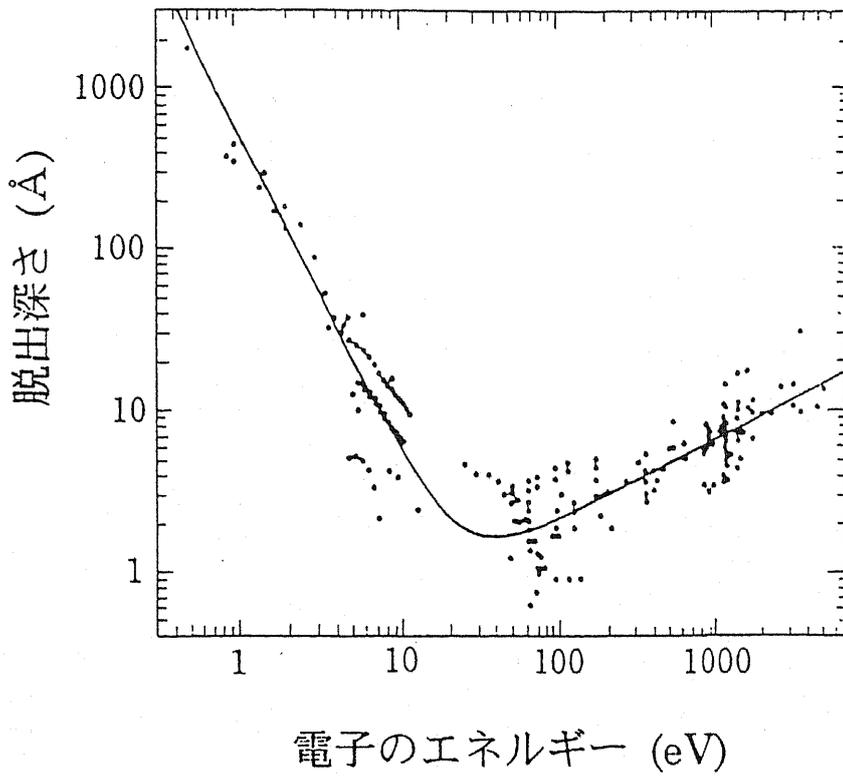


図 2-5 電子のエネルギーと脱出深さの関係²⁰⁾

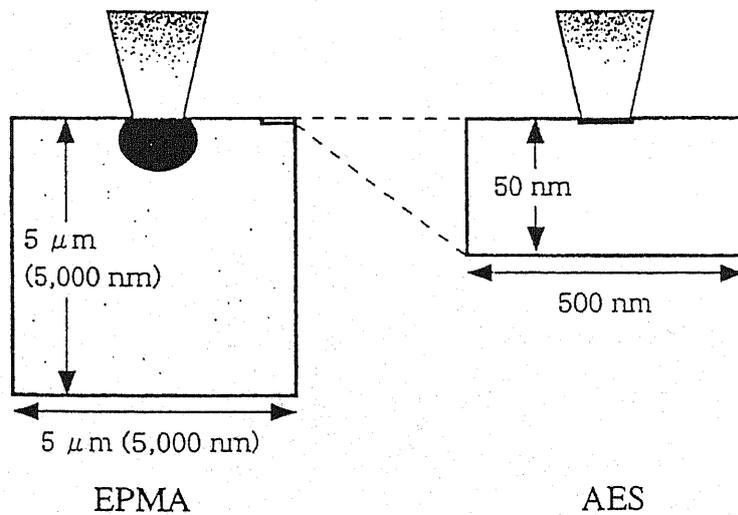


図 2-6 EPMA と AES の分析領域概念¹¹⁾

(分析領域を塗りつぶして示した)

めっき皮膜では、表面の元素分析、深さ方向の元素分布分析や、SAM の水平方向の高分解能を利用して、めっき層断面の微小領域の元素分析にも活用している²¹⁾。また、めっき前のめっき下地鋼板表面の濃化元素の分布分析²²⁾にも使用している。

(3) 二次イオン質量分析法(SIMS)²³⁾

あるエネルギー以上のイオン線(一次イオン)を試料に照射すると、試料中の原子は変位させられ、あるものは表面から放出される。図 2-7 に照射イオンと試料の相互作用を示した²³⁾。放出される原子のうち、あるものはイオン化されており(二次イオン)、この二次イオンを電場を付加することで収集し、集めたイオンを質量分析することで試料表面の元素分析を行なう手法が SIMS 法である。

試料に照射する一次イオンは酸素あるいはセシウムが主として用いられ、いずれもイオン線径は $1\mu\text{m}$ 程度まで絞れることから微小領域の分析ができる。そして、二次イオンを質量分析しているので、原理的に水素以上の全ての元素が分析でき、加えて、他の物理分析手法に比べて検出感度が非常に高いことから ppm~ppb の極微量含有量の元素分析が可能である。また、SIMS 法は試料を一次イオンでスパッタリングし

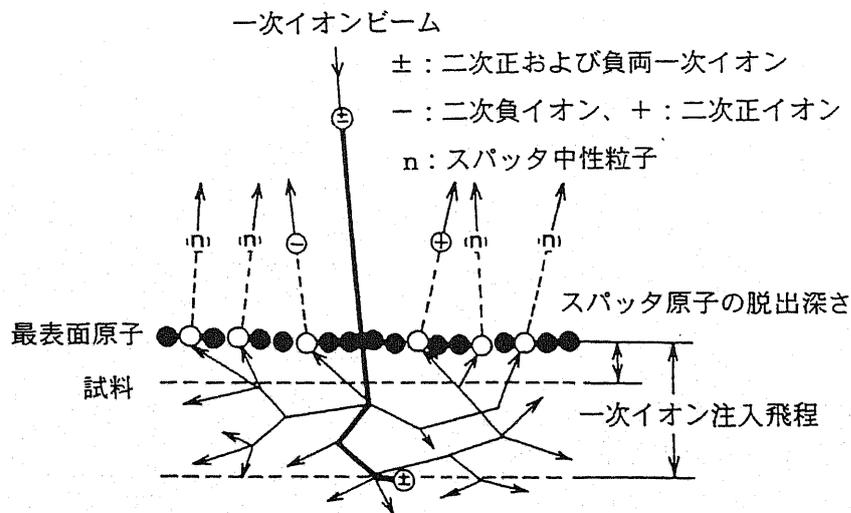


図 2-7 照射イオンと物質との相互作用²³⁾

ながら分析するのが基本なので、測定時間に対する二次イオンの強度変化をプロットすることで、元素の深さ方向分布分析が AES 法や次に述べる XPS 法に比べて容易にできる。

めっき皮膜では、皮膜中の深さ方向の組成分布分析²³⁾や微量不純物元素の分析などが主であるが、発生した二次イオンを蛍光スクリーン上に投影して、元素の二次元分布も分析している²⁴⁾。また、下地鋼板表面の濃化元素の分布分析にも活用している。

2.2.3 化学結合状態解析(X線光電子分光法(XPS)²⁵⁾法

試料に軟 X 線を照射すると光電効果により試料中の原子から電子が放出される。この放出される電子を光電子と呼び、この光電子の運動エネルギー分布および強度分布を測定して元素の同定や化学結合状態を推定する手法が XPS 法である。

図 2-8 に XPS 測定におけるエネルギー模式図を示した¹⁸⁾。実際に測定される光電子の運動エネルギー(E_K)と結合エネルギー(E_b)には次式のような関係がある。

$$E_b = h\nu - E_K - \phi \quad (2.5)$$

ここで、 $h\nu$ は入射 X 線のエネルギーで通常 Mg K α (1253.6eV)、Al K α (1486.6eV) が用いられている。 ϕ は分光器の仕事関数である。内殻電子の結合エネルギーは元素固有であるので、測定した運動エネルギーから結合エネルギーを知ることによって元素分析が可能となる。この結合エネルギーは試料の化学結合状態を反映して単体元素の結合エネルギー値からシフトする。これをケミカルシフトと呼び、すでにいくつかのテーブルが示されており²⁶⁾、試料の化学結合状態の分析に用いられている。

XPS 法は光電子を測定しているので、先の AES と同じく試料表面極近傍の分析となるが、水平方向は X 線を照射しているため、その照射面積は数百 μm^2 ~ 数 mm^2 のオーダーとなり、AES や SIMS より水平方向の分析領域は広がる。また、AES と同じくイオンスパッタリングの併用により深さ方向の分析も可能である。

めっき皮膜では、腐食試験後の腐食生成物の化学状態分析²⁷⁾や合金組成の分析に活用している。

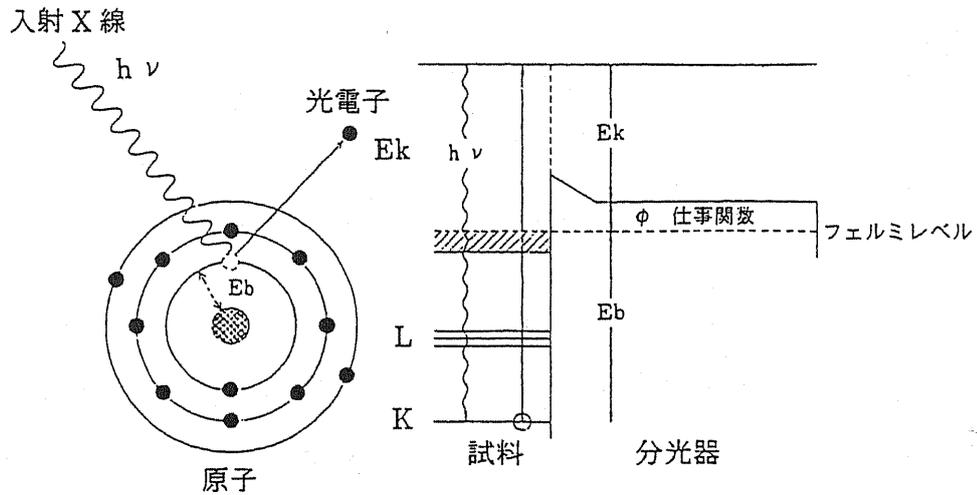


図 2-8 光電子の放出過程¹⁸⁾

以上で示したように、物理分析手法を用いると亜鉛系めっき鋼板のめっき皮膜とめっき下地鋼板表面の構造、形態、組成、および化学結合状態など様々な情報が得られる。したがって、これらの分析結果とめっき皮膜に要求される耐食性を始めとした諸特性との関係を明らかにすることで、最適な皮膜構造の提案、さらには新めっき皮膜の探索が可能となる。

2.3 分析試料の前処理と用いた分析法

本研究では物理分析手法を用いて、Zn-13mass%Ni 合金電気めっき鋼板の腐食試験後の腐食生成物の分析、Zn-Mn 合金電気めっき鋼板のめっき皮膜の分析、Si 含有鋼のめっき前の鋼板表面、および連続熔融亜鉛めっき皮膜の分析、ならびに熱延鋼板のめっき前の鋼板表面とフラックス法で熔融亜鉛めっきされためっき皮膜の分析を行っている。それぞれの解析結果は次の 3 章以降で述べるが、次項では、各々の分析に際して行なった試料前処理と用いた分析法について述べる。なお、いずれの分析試料もアセトン中で超音波洗浄を行なった後、分析に供している。

2.3.1 Zn-13mass%Ni 合金電気めっき鋼板の分析²⁷⁾

分析に用いた試料は腐食試験材(塩水噴霧と食塩水中に浸漬して腐食)である。分析はまず腐食試験前後のめっき皮膜の表面形態を SEM で観察し、腐食生成物の結晶構造は XRD で分析している。次に AES で腐食層の深さ方向分析と SAM で二次元の元素分布状態を、XPS で化学結合状態分析(状態分析)を行なっている。XPS の状態分析では、亜鉛系腐食生成物の Zn 2p_{3/2} XPS スペクトルのケミカルシフトが非常に小さく¹⁹⁾、シフトを用いたピーク分離がほとんど不可能であるが、本研究ではこれまで報告例のないピークの半価幅の変化に注目して、その差を利用した状態分析を試み、その結果から耐食機構を議論している。

2.3.2 Zn-Mn 合金電気めっき鋼板の分析⁸⁾

実験室でめっきされた各種の Zn-Mn 合金電気めっき鋼板のめっき皮膜の表面・断面形態を SEM で観察している。めっき皮膜の断面形態観察試料に関しては、図 2-9 に示したようにダミーの鋼材にめっき鋼板をサンドイッチして、鋼材の靱性または脆性を調べるために行われるシャルピー衝撃試験用の試験片²⁸⁾を作製し、これを液体室

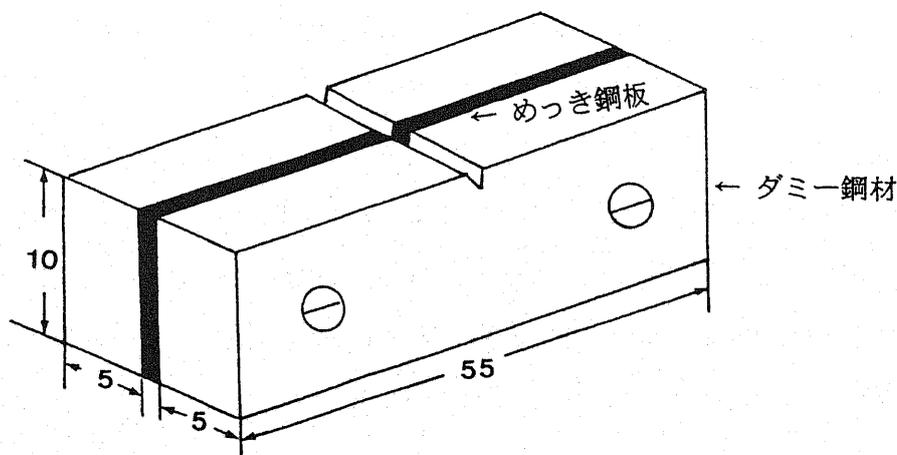


図 2-9 めっき鋼板断面作製用試験片

素中で冷却後、シャルピー衝撃試験機で破断したものである。

次に、めっき皮膜の組成の均一性を SIMS の深さ方向分析で行ない、結晶構造解析は XRD で行なっている。XRD では Mn 含有量で皮膜組成中の γ -Mn 相の格子定数の変化に注目して、その変化の理由を γ -Mn の unit cell の図解で考察を試みている。また、めっき皮膜組成中の ϵ 相と γ -Mn 相が熱的に非平衡な状態であることを Zn-Mn 合金の平衡状態図を基に考察している。

2.3.3 Si 含有鋼板の表面と熔融亜鉛めっき皮膜の分析²⁹⁾

Si 含有量の異なる 8 種類のめっき下地鋼板の表面構造を AES と TEM で分析している。AES では深さ方向分析で鋼板表面の濃化元素の分布を捉えた。TEM では薄膜試料を抽出レプリカ法²⁹⁾で作製している。まず鋼板表面に真空蒸着装置で C を蒸着し、C 蒸着面にカッターナイフで 3mm 角程度のゴバン目を入れる。5vol%硝酸アルコール溶液に浸漬してエッチングにより C 蒸着膜を鋼板から剥離し、TEM 観察用の Cu メッシュで剥離した C 蒸着膜をすくって観察試料としている。TEM の形態観察と EDS の元素分析、および電子回折像により鋼中に添加された Si の鋼板表面での分布とその形態を分析している。

熔融亜鉛めっき皮膜に関しては、亜鉛層と鋼板界面に生成している Zn-Fe 合金層形態を SEM と TEM で観察している。SEM では、インヒビターを添加した希塩酸水に試料を浸漬して亜鉛層を溶解し、表面に現れた合金層を観察している。TEM では SEM で観察した試料面に C 蒸着を施し、前述の抽出レプリカ法で合金層を鋼板から剥離して、合金層の形態観察と元素分析を行なっている。この合金層の抽出レプリカ法による分析はこれまで報告例はない。次に、めっき層の密着性試験で剥離しためっき層の鋼板側と Zn 側の形態を SEM で観察し、鋼板側に残存した合金層と合金層が形成されていない場所を SAM で点分析し、それらの結果からめっき剥離の原因を考察している。

2.3.4 熱延鋼板の表面と熔融亜鉛めっき皮膜の分析¹⁶⁾

通常、熱延鋼板表面には 10 μ m 程度の厚さの酸化物(スケール)が付着している。フ

ラックス法の熔融亜鉛めっきは、スケールを酸洗で除去しフラックス処理後に熔融亜鉛めっきが施される。そのスケールが付着した熱延鋼板の表面・断面形態を SEM で観察し、EPMA で元素分布分析を行なっている。スケールの酸洗は、通常のインヒビター(酸洗い抑制剤)添加酸洗と無添加酸洗を行ない、両酸洗後の表面を SEM で観察し、EPMA と SIMS で元素分布分析を行なっている。次に、熔融亜鉛めっき後の表面形態を目視で判定し、実験材の一部に見られた表面が盛上った欠陥部を特定して、その欠陥部の断面研磨面を SEM で観察し、EPMA で元素分布分析を行なっている。そして、めっき前の鋼板表面形態と欠陥部断面の分析結果から、熔融亜鉛めっき後の表面欠陥発生機構を考察している。

2.4 結言

以上で示したように、本章では、亜鉛系めっき鋼板のめっき皮膜と下地鋼板表面の構造、形態、組成、および化学結合状態の解明と、新たな知見を見出すために使用した物理分析手法および独自の分析試料前処理法と分析技術について解説した。

(参考文献)

- 1)日本電子顕微鏡学会関東支部編：走査型電子顕微鏡の基礎と応用、共立出版(1983).
- 2)日本表面科学会編：透過型電子顕微鏡、丸善(1998).
- 3)日本電子株式会社提供：走査型電子顕微鏡 JSM-840A 取扱い説明書、(1983).
- 4)土谷康夫：表面、38、365(2000).
- 5)A.Koma and K.Miki：Appl. Phys., A34、35(1984).
- 6)仁田 勇：X線結晶学、丸善(1961).
- 7)理学電機株式会社編：X線回折の手引き、20(1962).
- 8)Y.Tsuchiya,S.Hashimoto,Y.Ishibashi,T.Urakawa,M.Sagiyama and Y.Fukuda
：ISIJ International、40、1024(2000).
- 9)寺坂正二、土谷康夫：鉄と鋼、66、S378(1980).
- 10)副島啓義：電子線マイクロアナリシス、日刊工業新聞社(1987).

- 11)日本表面科学会編：電子プローブ・マイクロアナライザー、丸善(1998).
- 12)土谷康夫：ふえらむ、4、86(1999).
- 13)合志陽一、佐藤公隆：エネルギー分散型X線分析、学会出版センター(1986).
- 14)土谷康夫：日本電子顕微鏡学会関東支部主催、第23回講演会資料、東京(1999).
- 15)小池哲弘、渡辺勉、本間俊之、土谷康夫、鷺山勝、安谷屋武志：鉄と鋼、70、S1195(1984).
- 16)土谷康夫、橋本哲、石橋耀一、平川剛、福田安生：表面科学、22、455(2001).
- 17)日本表面科学会編：オージェ電子分光法、丸善(2001).
- 18)福田安生、土谷康夫：表面科学、6、295(1985).
- 19)P.W.Palmberg、G.E.Riach、R.E.Weber and N.C.MacDonald：
Handbook of Auger Electron Spectroscopy、Physical Electron Industries、
Inc.(1976).
- 20)P.W.Palmberg、*Analy. Chem.*、45、549A(1973).
- 21)福田安生、土谷康夫、島芳延、寺坂正二：金属表面技術、36、494(1985).
- 22)土谷康夫、橋本哲、石橋耀一、稲垣淳一、福田安生：鉄と鋼、86、396(2000).
- 23)日本表面科学会編：二次イオン質量分析法、丸善(2000).
- 24)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).
- 25)日本表面科学会編：X線光電子分光法、丸善(1998).
- 26)C.D.Wagner、W.M.Riggs、L.E.Davis、J.F.Moulder and
G.E.Muilenberg：*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*、
Perkin-Elmer、Phys.Electronics(1979).
- 27)福田安生、土谷康夫、寺坂正二、中岡一秀、原富啓：鉄と鋼、72、1782(1986).
- 28)日本規格協会編：JISハンドブック鉄鋼I、G0202(1987).
- 29)堀内繁雄、弘津禎彦、朝倉健太郎：電子顕微鏡Q&A、アグネ承風社(1996).

第3章 Zn-13mass%Ni 合金電気めっき鋼板の腐食生成物の物理分析手法 による解析

3.1 緒言

合金電気めっきの持つ高耐食性や経済性のため、近年自動車防錆鋼板として Zn 系合金電気めっきが使用されている¹⁾。そのなかで Zn-Ni 合金めっきは、Ni 含有量約 13mass% で裸耐食性が極大を示すという興味ある系である^{2~4)}。この系が高耐食性を示す理由は、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⁵⁾、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⁶⁾。

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、物理分析手法を用いた例は多くはない⁷⁾。本章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)などの分析器とイオンスパ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なった結果と、走査型電子顕微鏡(SEM)による腐食層の外観および X 線回折(XRD)の結果を述べる。また、Zn-13mass%Ni 合金めっきの耐食機構についても議論する⁷⁾。

3.2 実験方法

分析に使用した Zn-Ni 合金電気めっき鋼板は硫酸浴を用いて作製された⁴⁾。Ni 含有量は 13mass% でめっき量は 20g/m² であった。塩水(5%NaCl)噴霧試験(SST)の腐食時間 1min、2、4、24、72、120、240h の試料と、5%NaCl 水溶液中に浸漬した試料(浸漬電位：-900mV から -600mV、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(Cu K α)で、それぞれ分析した。深さ方向元素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。剥離条件はアルゴンイオン加速電圧：5kV、イオンカレント：塩水噴霧試験材では 86 μ A/cm²、5%NaCl 水溶液浸漬材では 20 μ A/cm² であった。二次元の元素分布状態は SAM を用いて調べ

た。めっきの表面形態は SEM で観察した。

3.3 実験結果と考察

3.3.1 めっき表面の SEM による観察

図 3-1 にめっきしたままの SEM 写真、図 3-2(A)、(B)、(C) に腐食前のめっきを 30min イオンスパッタリングして表面の酸化層を除去した後の SEM 写真、および 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。これは合金電気めっ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。

図 3-3 に 2 および 120h 塩水噴霧試験(SST)を行なった後の表面の SEM 写真を示す。2h 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、シャドウ部以外のはっきりと白と黒の部分には分かれていない。図 3-4 に 5%NaCl 水溶液中に浸漬した試料(浸漬電位 -600mV)の SEM 写真を示す。SST 腐食試料表面(図 3-3)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 水溶液中と塩水噴霧では腐食機構が異なると予想される。

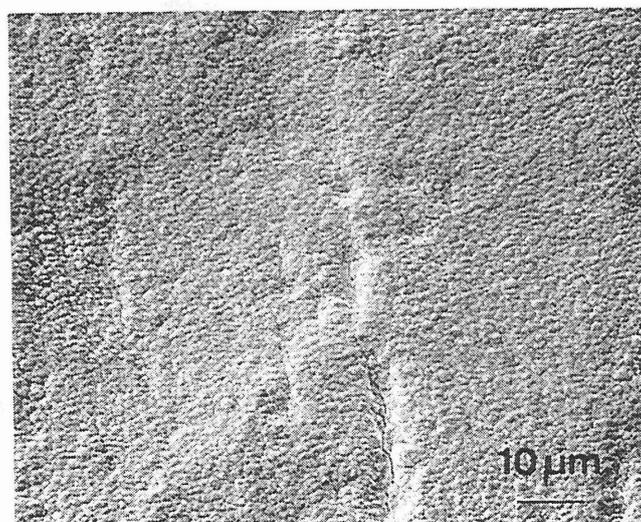


図 3-1 Zn-Ni 合金電気めっき皮膜の表面形態

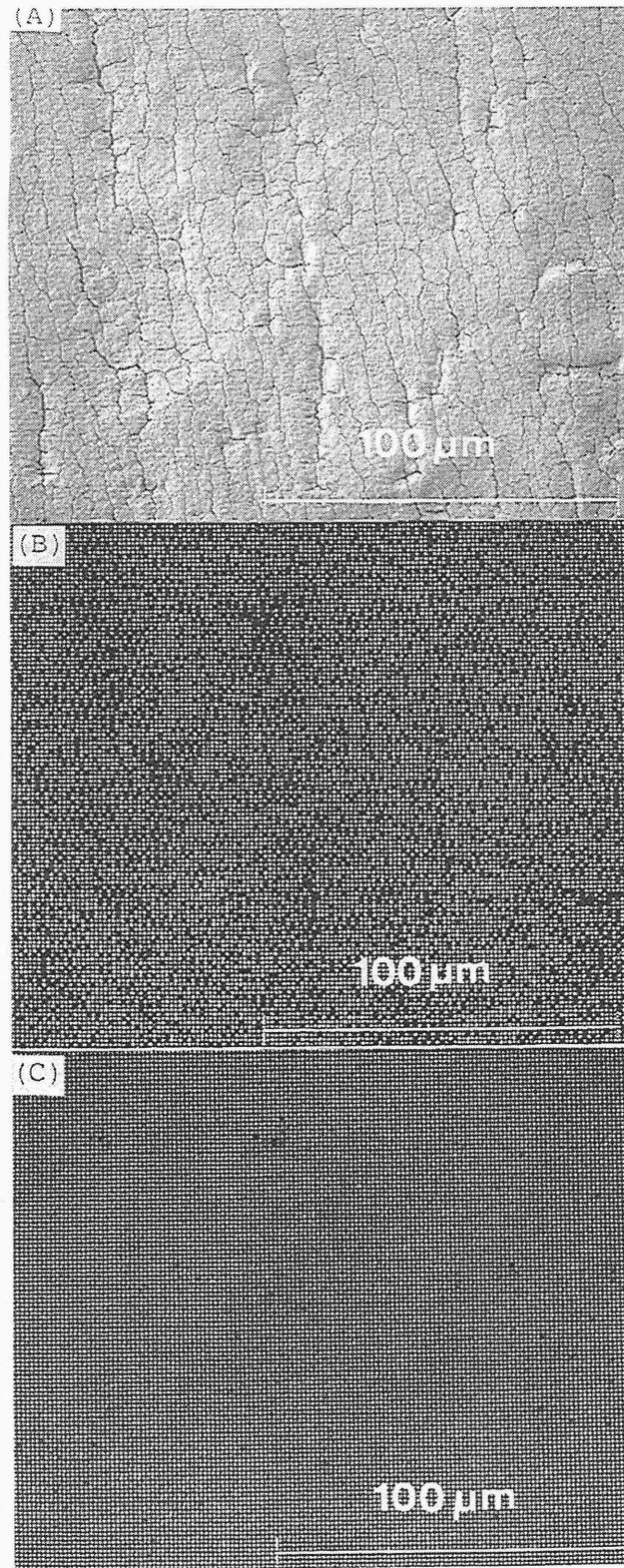


図 3-2 (A) : Zn-Ni 合金電気めっき皮膜の 30 分スパッター後の表面形態
(B) : Ni のオージェ像、(C) : Zn のオージェ像

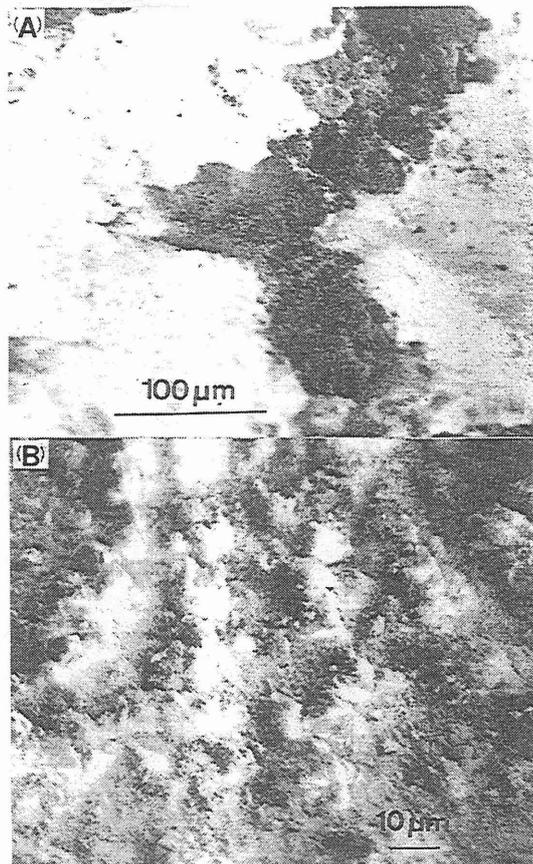


図 3-3 (A) : Zn-Ni 合金電気めっき皮膜の塩水噴霧試験 2 時間後の表面形態
(B) : 120 時間後の表面形態

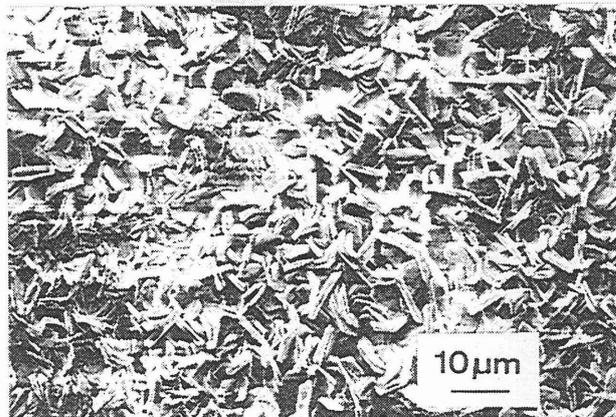


図 3-4 Zn-Ni 合金電気めっき皮膜の 5%NaCl 水溶液浸漬後の表面形態
(浸漬電位 -600mV)

3.3.2 塩水噴霧試験初期腐食層の AES による分析

3.3.1 項において 2h SST 腐食材表面に白色部と黒色部(図 3-3)が存在することを述べた。図 3-5 に 1min 及び 2h SST で腐食した試料の AES 深さ方向元素分析の結果を示す(AES 分析値は感度因子を用いて求めた。従っ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なわない)。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。1min 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 2min のスパッタリングで 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。2h 腐食材では差がはっきりと現れている。すなわち B では表層に Zn、O、Cl が存在し、Ni は 110min のスパッタリングで出現する。一方、W では Cl はごく表面のみに存在し、Ni も 5min のスパッタリングで現れる。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。

3.3.3 塩水噴霧試験長時間腐食材の AES、SAM による分析

図 3-6 に SST 腐食時間、0、24、72、120 及び 240h の深さ方向元素分析結果を示す。24h 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とがわかる。72、120、240h 材でも同様の結果がみられた。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。

図 3-7 に 120h SST 腐食試料を 240min 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。図 3-8 にそれらの AES スペクトルを示す。クラックの外(A)では 180eV に Cl のピークが見えるがクラックの内(B)ではそのピークは非常に小さく、前者の Cl/Zn 比(AES 強度比)は 0.277、後者では 0.033 であった。従って、クラック部分から腐食が進行している⁹⁾とは考えられない。

図 3-6 に示したように 120h SST 材を 300min スパッターすると Zn、Ni、O、Cl の共存する領域が現れる。図 3-9 に 120h SST 材を 300min スパッタリング後の表面の 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

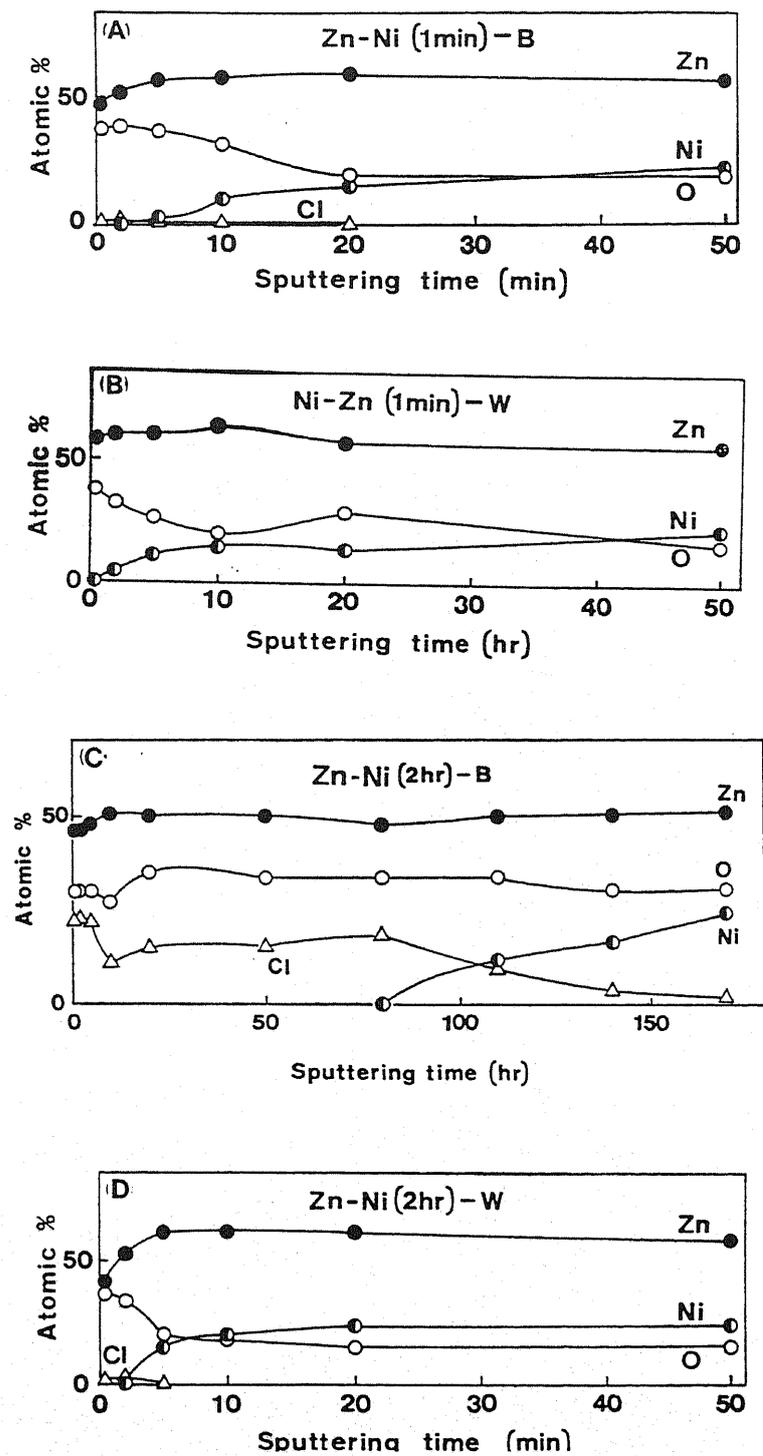


図 3-5 Zn-Ni 合金電気めつき皮膜の塩水噴霧試験後の AES 深さ方向元素分布図
 (A,B) : 塩水噴霧試験 1 分、(C,D) : 塩水噴霧試験 2 時間
 B : 表面黒色部、W : 表面白色部

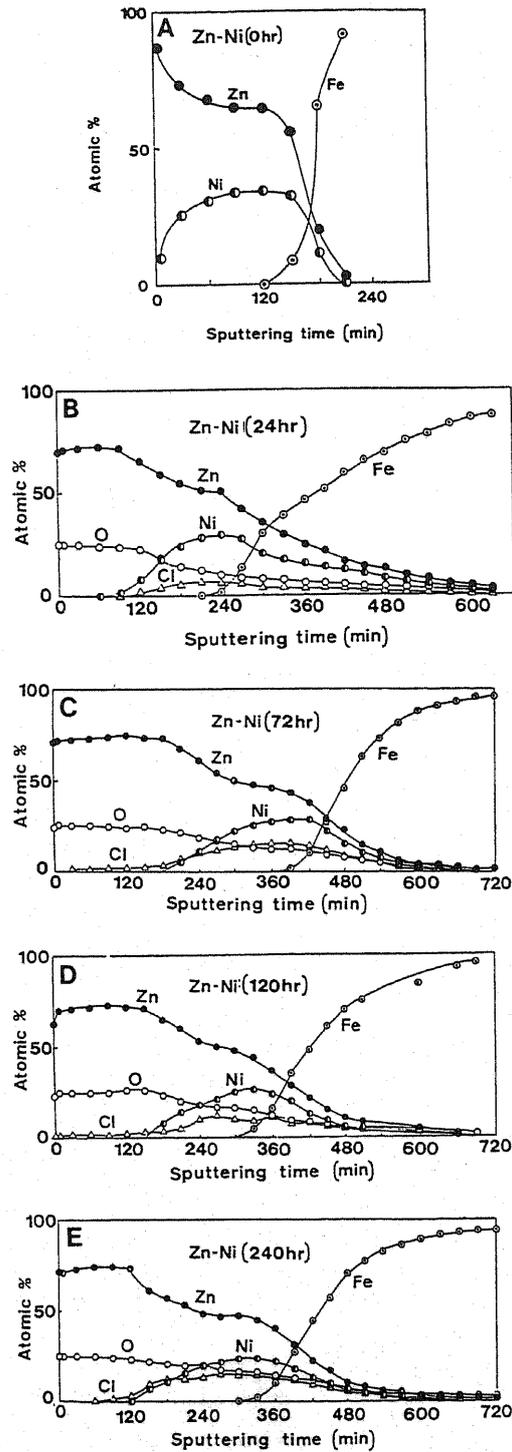


図 3-6 Zn-Ni 合金電気めっき皮膜の塩水噴霧試験後の AES 深さ方向元素分布図
 (A) : 試験前、(B) : 24 時間、(C) : 72 時間、(D) : 120 時間、(E) : 240 時間

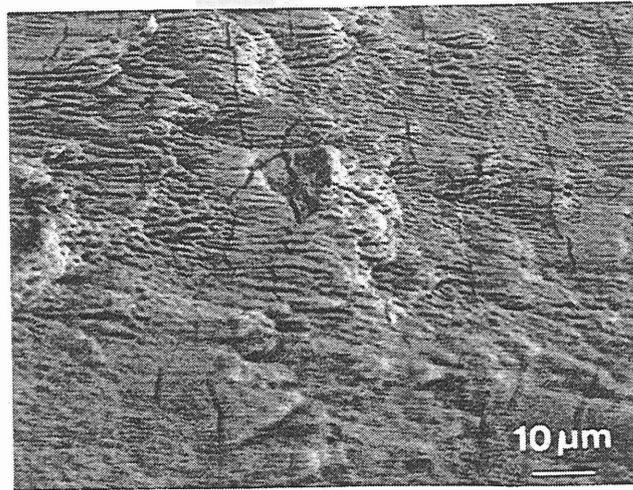


図3-7 Zn-Ni合金電気めっき皮膜の120時間塩水噴霧試験材を240分スパッターした後の表面形態

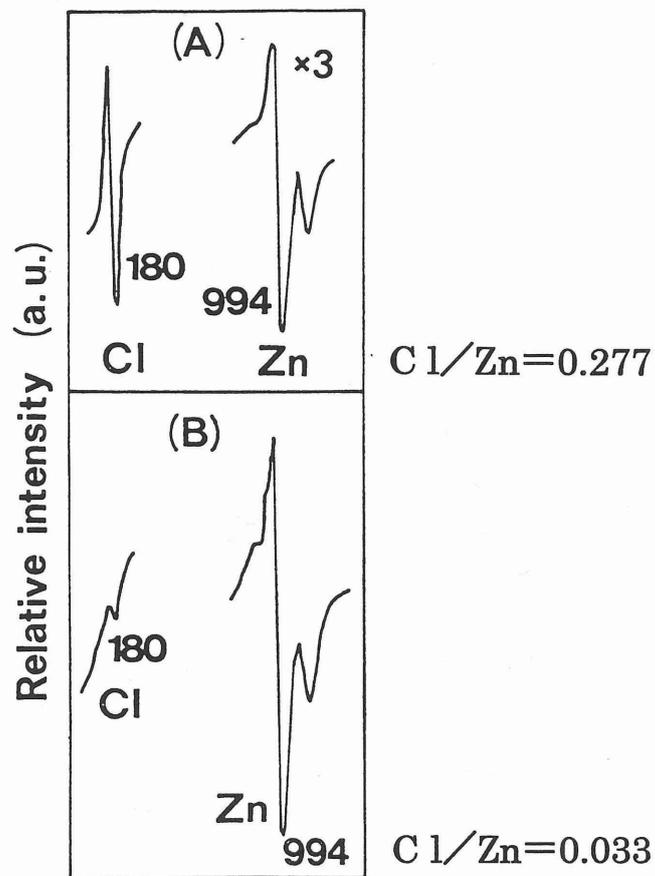


図3-8 図3-7の表面のAESスペクトル
(A)：クラックの外側、(B)：クラックの内側

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、AES イメージ像の空間分解能内(約 $1\ \mu\text{m}$)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リング時間に対してプロットした結果を図 3-10(図 3-6(D)よりえられた)に示す。図より明らかなようにめっき層と鉄地との界面(スパッタリング時間約 360min 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図 3-11 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っき界面で極大を示さないことである。つまり、Ni は腐食層とめっきの界面(図 3-10 でスパッタリング時間約 240min 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 であったが腐食されるとその値はいずれ

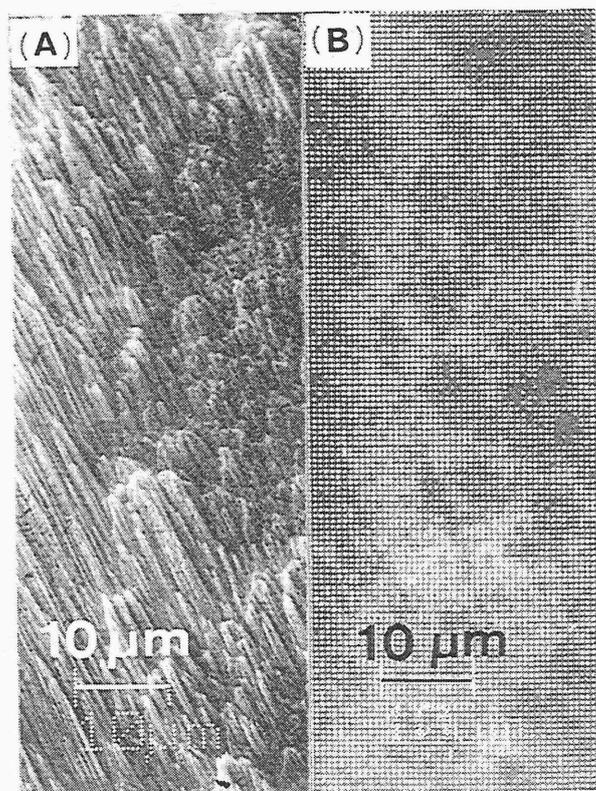


図 3-9 Zn-Ni 合金電気めっき皮膜の 120 時間塩水噴霧試験材を 300 分スパッターした後の表面形態 (A) : SEM 写真、(B) : (A)表面の Cl オージェ像

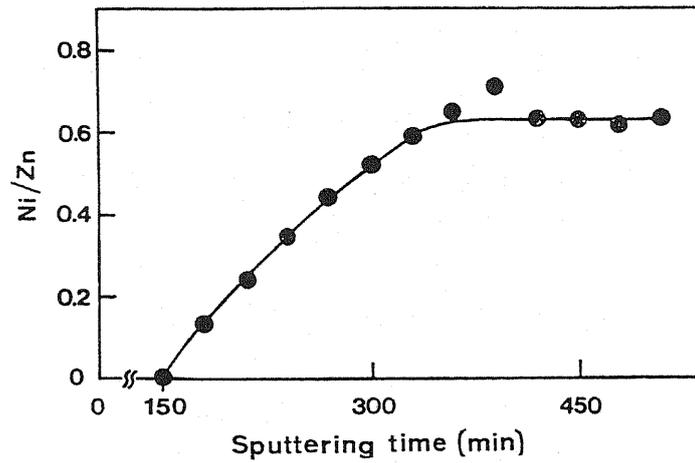


図 3-10 Ni/Zn 原子濃度比の変化 図 3-6(D)の 120 時間塩水噴霧試験材の AES 深さ方向元素分布図より求める

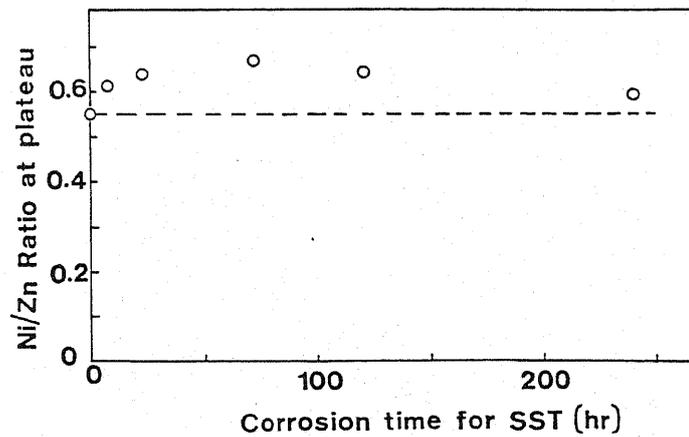


図 3-11 図 3-10 のプラトーにおける Ni/Zn 原子濃度比の塩水噴霧時間による変化

も 0.55 より高い値であった(図 3-11)。腐食後では Ni の相対濃度が高くなっ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)}。

3.3.4 5%NaCl 水溶液浸漬材の AES による分析

図 3-12 に浸漬時間に対する試料の浸漬電位変化を図示した¹⁰⁾。図 3-13 には原板および浸漬電位、 -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リング時間が長くなっている。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 材の腐食量を比較すると、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った。

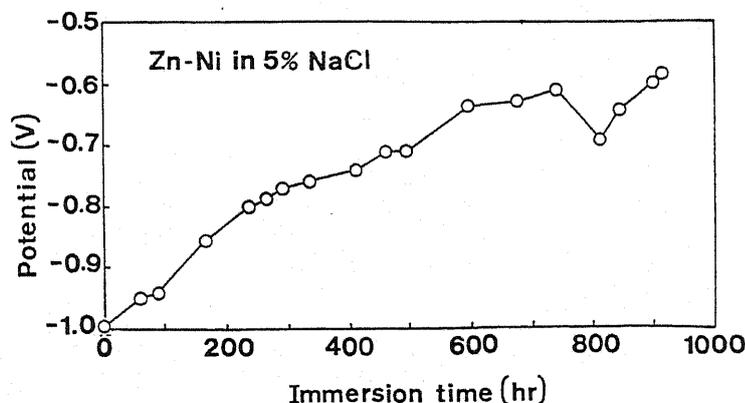


図 3-12 Zn-Ni 合金電気めっき皮膜の 5%NaCl 水溶液浸漬材の浸漬電位変化

3.3.5 XPS による塩水噴霧試験腐食層の状態分析

合金中の Zn、ZnO、ZnCl₂ 中の Zn 2p_{3/2} の結合エネルギーの差は非常に小さい¹¹⁾ 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、状態分析に応用できるかどうかを検討する。

図 3-14 に Zn 2p_{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、

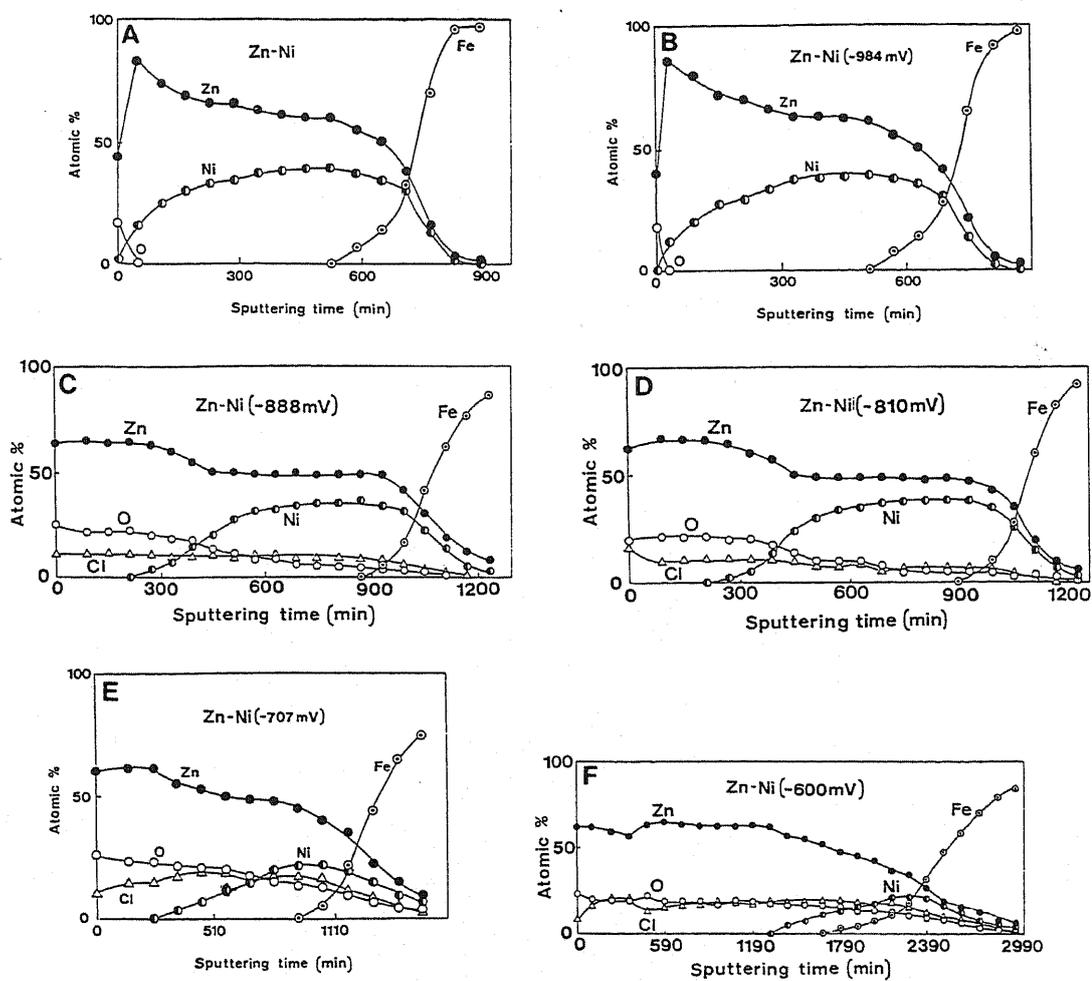


図 3-13 Zn-Ni 合金電気めっき皮膜の 5%NaCl 水溶液浸漬材の
AES 深さ方向元素分布図

(A) 原板、(B) 浸漬電位 -984mV 、(C) -888mV 、(D) -810mV
(E) -707mV 、(F) -600mV

C、Dは腐食前の清浄合金、120h 腐食材表面、300min スパッターされた 120h 腐食材、塩水浸漬腐食材表面(図 3-4 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 は金属状態であったので ZnCl₂、ZnO(OH も含む)およ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)およびZnCl₂から成るであろう。

Zn 2p_{3/2}の半値幅は合金中では 1.5eV 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 2.0eV であった。金属と酸化物ではわずかに結合エネ

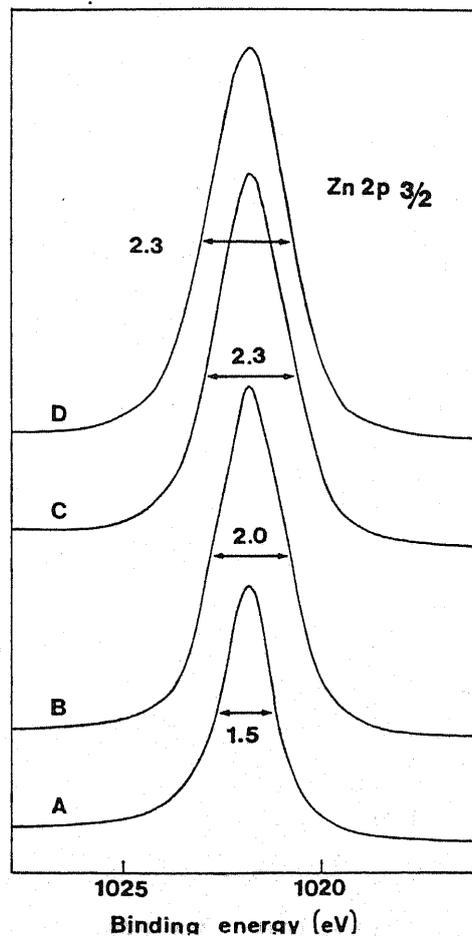


図 3-14 XPS Zn2p_{3/2} スペクトル

- A: 合金、B: ZnO + Zn(OH)₂、C: ZnCl₂ · 4Zn(OH)₂ (ZnO も含む)
 D: 5%NaCl 浸漬材(浸漬電位-600mV)、図中に半値幅(eV)を示す

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2.3eVに増加した。この場合もZnCl₂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2.3eVであった。

図3-15に4h SST(XPS装置のイオンスパッタリング速度が遅いので腐食層の薄い試料を用いた)を行なった試料の深さ方向におけるZn 2p_{3/2}の半値幅変化を示した。Zn 2p_{3/2}の半値幅は、200minスパッターまでは2.0eVでそれ以降増加し、800min付近では2.5eVとなった。すなわち、200minまではZnO、Zn(OH)₂の層が存在し、それ以降はZnCl₂を含む層が出現する(Cl 2pのピークが出現することからもわかる)。またピーク形状、ピーク位置からNi 2pは金属であることを示しており、合金層(γ相)も共存していることがわかる。Zn 2p_{3/2}の半値幅が800minスパッター付近で2.5eV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জেピークの形状より判別でき、800min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のピークはどの場所においても金属であることを示していた。

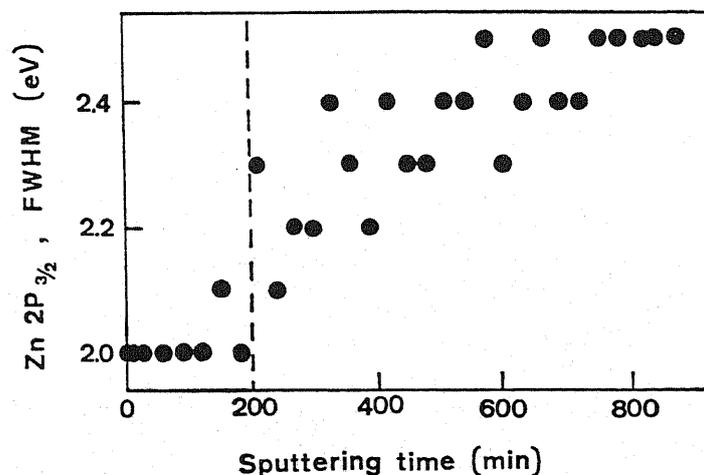


図3-15 Zn-Ni合金電気めっき皮膜の4時間塩水噴霧試験材のスパッター時間によるZn 2p_{3/2}半値幅(FWHM)の変化

3.3.6 X線回折による腐食層の分析

図 3-16 に 120h SST 材(A)、5%NaCl 水溶液浸漬材(電位 -600mV)(B)、4h SST 材(C)、4h SST 材を 870min スパッターしたもの(3.3.5 項で使用したもの)(D)の X 線回折図を示す。図中の a、b、c、d のピークは $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ 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 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ 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 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ 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図 3-2 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

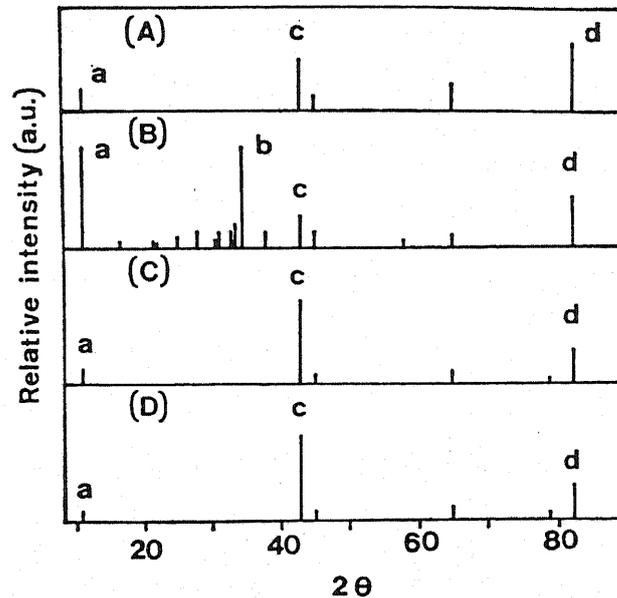


図 3-16 Zn-Ni 合金電気めっき皮膜の腐食試験後の X 線回折図形

- A : 120 時間塩水噴霧試験材、B : 5%NaCl 浸漬材(浸漬電位 -600mV)
C : 4 時間塩水噴霧試験材、D : C の試料を 870 分スパッターシタ試験材
(a) : $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ の(003)面、(b) : ZnO の(002)面
(c) : γ 相合金の(411)(330)面、(d) : 地鉄の(211)面

SST 腐食材では表層はアモルファス ZnO ($\text{Zn}(\text{OH})_2$ 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図 3-4 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。つまり、870min 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。

3.3.7 Zn-13mass%Ni 合金めっきの腐食機構

SST による腐食を模式的に図 3-17 に示す。腐食前の Ni13mass%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、Ni、Cl 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 もほぼ全体に均一(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 72~240h では図 3-17 の下図のようになると考えられる。72~240h SST 材の AES 深さ方向元素分布図(図 3-6)はほぼ同じプロファイルであった。このことはこのような元素分布状態で耐食性を保っ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)ほぼ一定となる、という結果をよく説明できる。つまり、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。また、図 3-11 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。

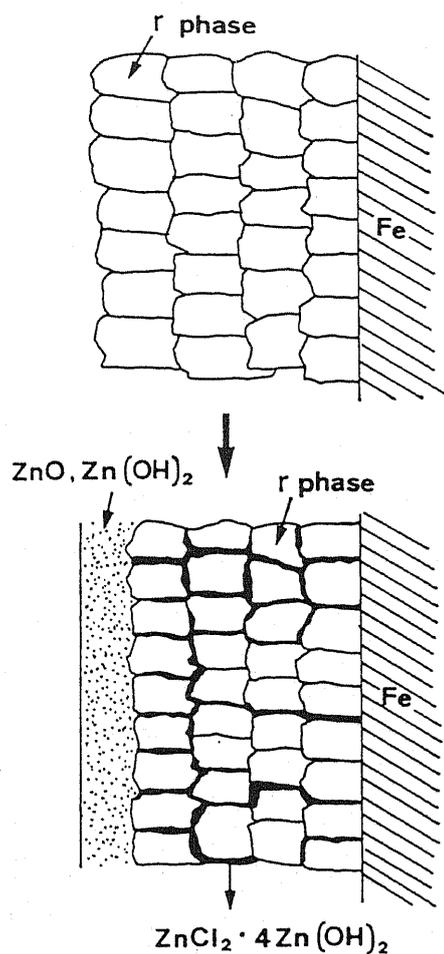


図 3-17 Zn-Ni 合金電気めっき皮膜の塩水噴霧試験後の腐食層の断面模式図

上図：腐食前、下図：腐食後

3.4 結言

AES、SAM、XPS、SEM、XRD を用いて Zn-13mass%Ni 合金めっき鋼板の腐食層を分析し、次の結果をえた。

- 1) SST 腐食材(24~240h)の表層は ZnO と Zn(OH)₂ からなり、内層はγ合金と ZnCl₂·4Zn(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 水溶液浸漬材では ZnCl₂·4Zn(OH)₂ は表層及び内層に存在する。

以上の結果より、腐食環境の相異で腐食生成物の深さ方向元素分布は異なることが明らかとなった。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ということは腐食の評価法にも関連するので、留意が必要である。

(参考文献)

- 1)例えば鉄と鋼、71、3(1985).
- 2)渋谷敦義、栗本樹夫、是川公毅、野路功二：鉄と鋼、66、771(1980).
- 3)渋谷敦義、栗本樹夫、西原実、藤野允克、保母芳彦：鉄と鋼、68、A61(1982).
- 4)三代沢良明：鉄と鋼、77、208(1991).
- 5)岡裏二、朝野秀次郎、高杉政志、山本一雄：鉄と鋼、68、A57(1982).
- 6)D.W.Sitari,M.Sagiyama and T.Hara : Trans.ISIJ、23、959(1983).
- 7)福田安生、土谷康夫：鉄と鋼、71、A97(1985).
- 8)福田安生、土谷康夫、寺坂正二、中岡一秀、原富啓：鉄と鋼、72、1782(1986).
- 9)M.R.Lambert,R.G.Hart and H.E.Townsend : SAE、831817(1983).
- 10)藤田栄、清水義明、松島巖：未発表
- 11)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].

第4章 Zn-Mn 合金電気めっきの皮膜構造解析

4.1 緒言

近年、自動車用防錆鋼板として Zn-Fe や Zn-Ni の合金電気めっき鋼板が開発、製造されている^{1~4)}が、自動車メーカーでは、さらに安価で耐食性に優れためっき鋼板の出現を強く望んでいる。新たに開発された Zn-Mn 合金電気めっき鋼板は、従来の Zn 系合金電気めっき鋼板に比較して、優れた耐食性と、良好な塗装後耐食性、さらには、優れた塗装性を兼ね備えためっき鋼板である^{5~7)}。これまで、電気めっき法による Zn 系合金めっき皮膜の結晶構造は熱平衡相とは一致しないことが報告されている^{8~14)}が、Zn-Mn 合金めっき皮膜に関しては全く未知である。

本章では、Zn-Mn 合金電気めっき皮膜のめっきままの結晶構造と、実際の自動車用防錆鋼板は多くの場合焼付塗装が施されることで熱履歴を伴うので、加熱処理後の結晶構造とを、X 線回折(XRD)、走査型電子顕微鏡(SEM)、ならびに二次イオン質量分析法(SIMS)の物理分析手法を用いて明らかにした結果を述べる^{5~7,15~18)}。

4.2 実験方法

4.2.1 実験材

実験室で試験片(冷延鋼板、SPCE 相当、 $0.8 \times 70 \times 185\text{mm}$ の大きさ)をアルカリ電解脱脂、水洗、硫酸電解酸洗、水洗してめっきを施した。めっき浴は、硫酸亜鉛、硫酸マンガン、クエン酸ナトリウムで、いずれも薬品は工業用を使用した。めっき条件は、電流密度： $1 \sim 4\text{kA}/\text{m}^2$ 、pH： $5 \sim 6$ 、浴温： 50°C で、Mn 組成 $0.01 \sim 100\text{ mass}\%$ のめっき材を作製して実験材とした。

4.2.2 めっき皮膜の分析

(1) めっき皮膜の形態

めっき皮膜の表面、断面形態を SEM で観察した。めっき皮膜の断面形態観察試料は、実験材を液体窒素中で冷却して破断したものを使用した。

(2)めっき皮膜の組成分析

Zn-42mass%Mn めっき皮膜中の Zn、Mn の分布を SIMS で分析した。分析試料は有機溶剤で超音波洗浄を行った。分析条件は、分析領域 60 μm 、一次イオン O_2^+ 、加速電圧 8kV で、分析場所は任意の表面とした。

(3)めっき皮膜の結晶構造

めっき皮膜の結晶構造を XRD で解析した。測定は、 θ -2 θ 法で、X線管球 Cu $k\alpha$ (2kVA) を用いた。

(4)めっき皮膜の加熱処理

めっき皮膜を 170 $^{\circ}\text{C}$ (大気中)のほか、250 $^{\circ}\text{C}$ 、300 $^{\circ}\text{C}$ (N_2 雰囲気中)まで加熱し、その後徐冷してめっき皮膜の結晶構造の変化を、XRD で解析した。

4.3 実験結果と考察

4.3.1 めっき皮膜の形態

図 4-1 にめっき皮膜の表面形態を示した。Zn-24mass%Mn 合金結晶は平滑で微細である。Zn-62mass%Mn 合金結晶は丸みを帯びた粒状である。この粒は微細粒の集合体である。Zn-42mass%Mn 合金は前二者の結晶が混在した状態である⁵⁷⁾。図 4-2 に図 4-1 で観察したと同一の実験材のめっき皮膜の断面形態を示した。断面はいずれもほぼ一様な形態を呈している。

4.3.2 めっき皮膜の組成分布

図 4-3 に Zn-42mass%Mn めっき皮膜の SIMS 分析結果を示した。縦軸は Mn、Zn、Fe のイオン強度(任意単位)で、横軸はめっき皮膜表面からの深さを示している(スパッタリング時間)。Mn、Zn とともにめっき皮膜中ではほぼ一様な分布を呈しており、めっき皮膜は均一組成であることが分る。なお、SIMS 分析では、表面汚染の影響により表層付近ではデータが組成を反映しない¹⁹⁾。また、Mn は感度が高いため²⁰⁾、下地鋼板(0.数 mass%程度 Mn を含む)中でもかなりの強度を示している。

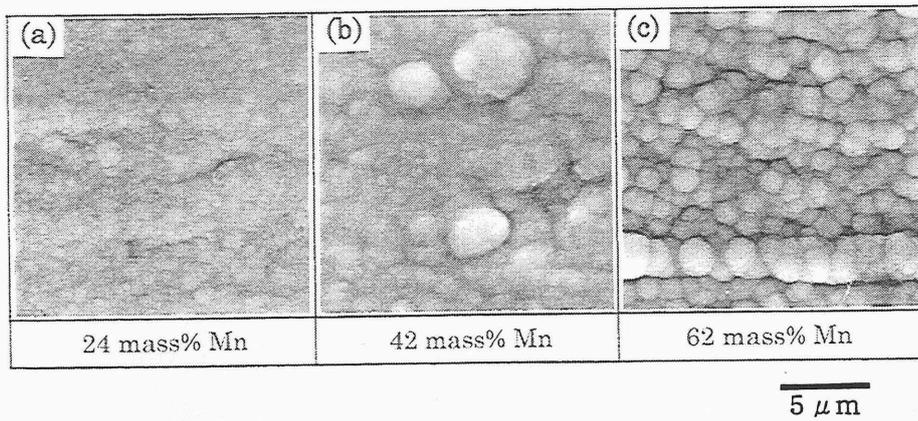


図 4-1 Zn-Mn 合金電気めっき皮膜の表面形態

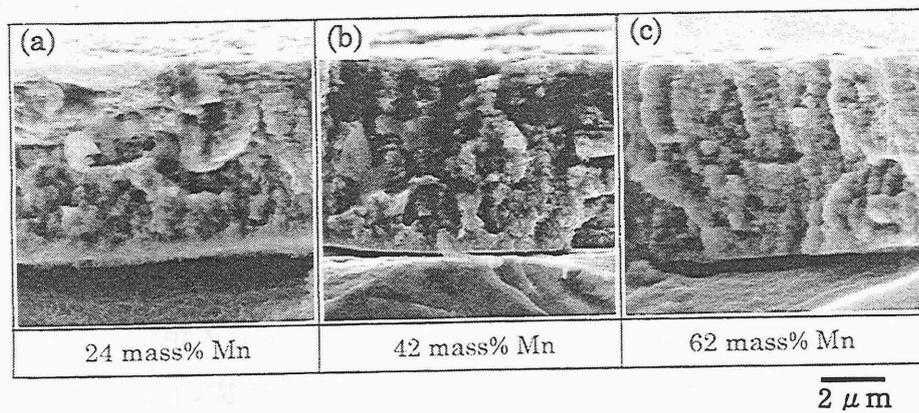


図 4-2 Zn-Mn 合金電気めっき皮膜の断面形態

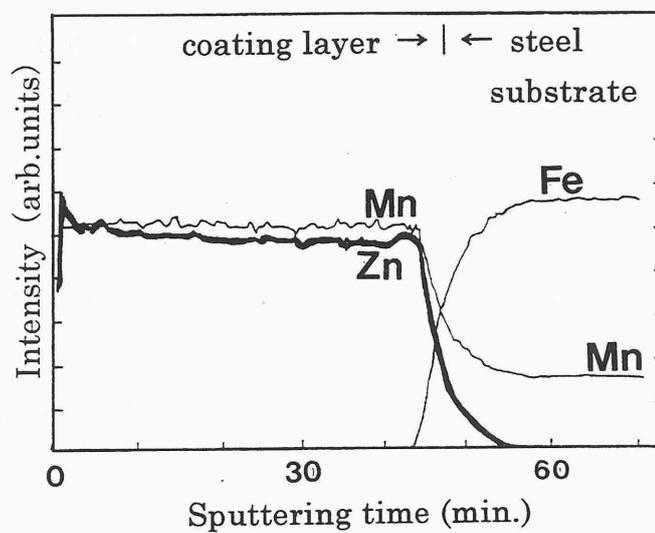


図 4-3 Zn-42mass%Mn 合金電気めっき皮膜の深さ方向元素分布図

4.3.3 めっき皮膜の結晶構造

(1) X線回折図形の解析

図 4-4 に各組成の合金めっき皮膜の X 線回折パターンを示した。上段より 0.01mass%Mn、14mass%Mn、24mass%Mn、42mass%Mn、62mass%Mn、pureMn の順に示されている。組成により η 相、 Γ 相、 ϵ 相、 γ -Mn 相、 α -Mn 相の回折ピークが現れている(Fe の回折ピークは下地の α -Fe である)。0.01mass%Mn では η 相(hcp、a 軸=2.67 Å、c 軸=4.95 Å：通常の Zn)の、純 Mn では α -Mn(cubic、a 軸=8.91 Å：通常の Mn)の回折線がみえる。中間組成では、Mn 含有量により Γ 相(cubic、a 軸=9.14 Å：Mn₅Zn₂₁)、 ϵ 相(hcp、a 軸=2.74~2.77 Å、c 軸=4.45~4.46 Å)、 γ -Mn 相(body center tetragonal、a 軸=2.67~2.69 Å、c 軸=3.53~3.78 Å)のうち、いずれか単相または 2 相混合状態をとる。ここで特徴的なことは、 γ -Mn 相の c 軸が Mn 含有量で 3.53~3.78 Å と変化していることである。これは次の(2)で考察する。

図 4-5 に Zn-Mn 合金の平衡状態図²⁴⁾を示した。 η 相は Mn を 0.数 mass%程度しか固溶しないため状態図上では殆ど幅をもたない。 α -Mn は数 mass%の Zn を固溶しうる。 Γ 相は Zn 約 80mass%、約 400°C 以下で存在する。 ϵ 相と γ -Mn 相は斜線で示してあるように高温に位置しており、通常の条件では常温で存在することはない。したがってこのような相を含むめっき皮膜は、熱的に非平衡な状態にあると言える。この非平衡な相が電着により形成される現象は既に他の合金系でも見出されているが^{8~14)}、これは本合金系のように、高電流密度、高過電圧下の析出では、内部エネルギーが高くなり、常温では存在しない高温相が析出したと推定される⁵⁷⁾。

(2) γ -Mn 相の格子定数変化

図 4-6 に Mn40~90mass%で見られる γ -Mn 相の格子定数と組成との関係を示した。縦軸は γ -Mn 相の a、c 軸の格子定数で横軸は Mn mass% である。Mn 含有量の低いものほど c 軸が伸びている。これに対して、a 軸はほぼ一定である。この理由を以下のように考察する。

図 4-7(a)に示すのが γ -Mn の unit cell で、純 γ -Mn ならば a=2.67 Å で c=3.55 Å の格子定数となる。このうち A、B、C と記号を付けた原子に注目してその原子間距離

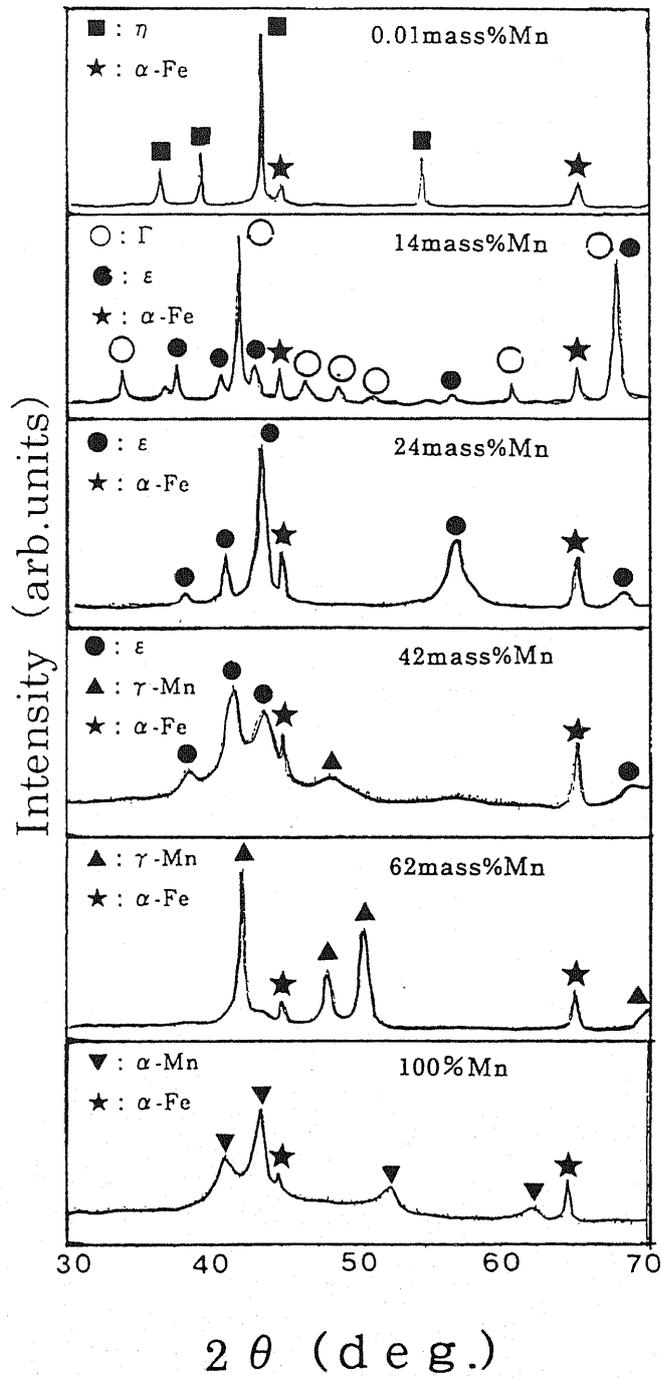


図4-4 Zn-Mn合金電気めっき皮膜のX線回折図形

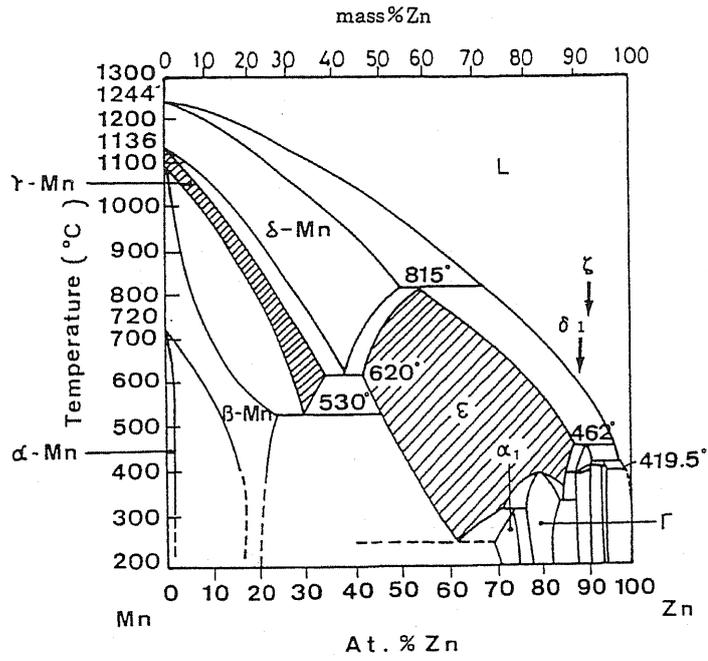


図 4-5 Zn-Mn 合金の平衡状態図 ²¹⁾

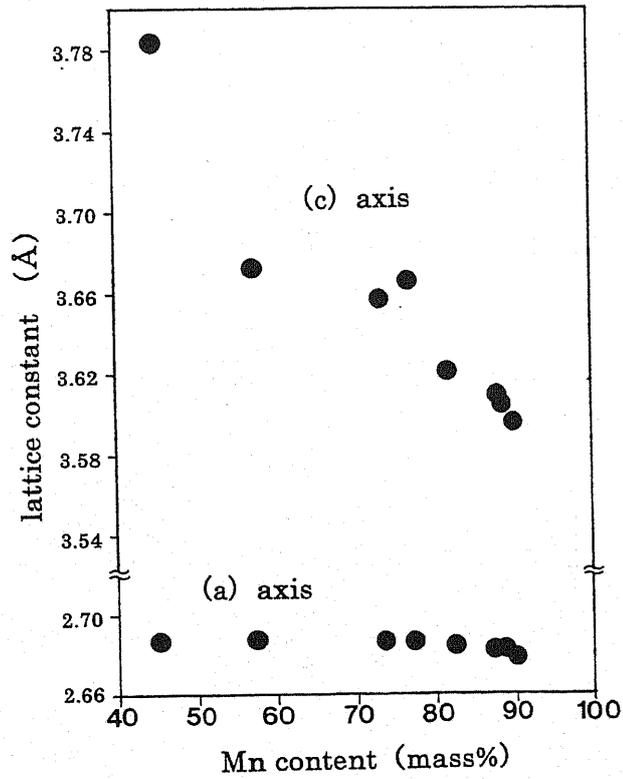


図 4-6 Zn-Mn 合金電気めっき皮膜の γ -Mn 相の格子定数と組成の関係
(Zn40~90%Mn)

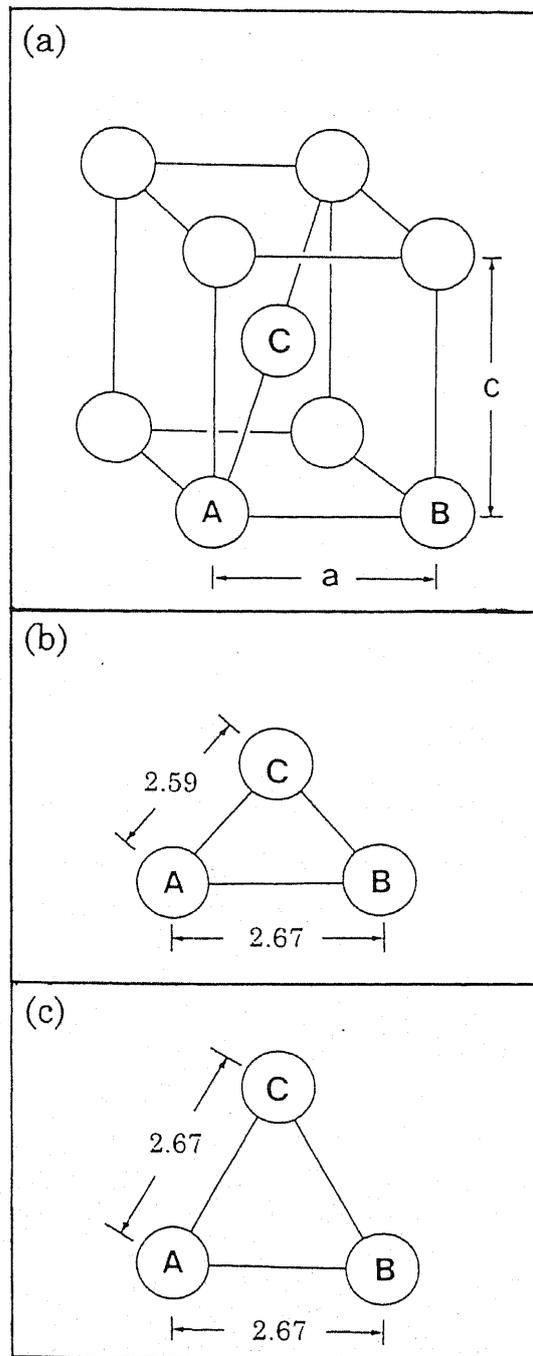


図4-7 γ -Mn 相の格子変 (γ -Mn 相の unit cell)

を計算すると図 4-7(b)のようになる。AC 間や BC 間よりも AB 間の方が大きいため AB 間は隙間があることになる。この γ -Mn に、Mn より原子半径が大きい Zn が Mn サイトの一部を占有して平均原子半径が大きくなった場合、AC 間及び BC 間が伸びても、AB 間は隙間があるため伸びないという格子変化が可能であると考えられる。これを unit cell で考えると、a 軸はそのままで c 軸だけが伸びることになるので、実際の格子定数の変化を説明できたと言える。また、AB 間距離が等しくなると、図 4-7(c)のように A、B、C の 3 原子で正三角形を成す。これ以上平均原子半径が長くなると、 γ -Mn 相ではなくなると考えられる。したがって、図 4-7(c)の状態での c 軸が γ -Mn 相としては最長と考えられる。これを計算すると 3.78 Å となり、実際のめっきから得られた c 軸の最大値とほぼ一致する。これに対して、Mn12~60mass%で見られる ϵ 相の格子定数は a 軸、c 軸ともに組成との相関を示していない。

(3)合金組成と合金相の関係

中間組成域で見られる ϵ 相と γ -Mn 相の存在割合が Mn 含有量によりどのように変化するかを知るため、それぞれの X 線回折強度比 ($I_{\gamma(101)} / I_{\gamma(101)} + I_{\epsilon(101)}$ 、 γ 比と称する)を求めた。その結果を Mn 含有量と対比し図 4-8⁵⁾ に略図で示した。縦軸は X 線強度比 (γ 比)で横軸は Mn 量である。図によれば、Mn 含有量が 20mass% 未満では ϵ 相単層であり、20mass% 以上では ϵ 相と γ -Mn 相との 2 相共存状態となる。Mn 含有量が 20mass% から 50mass% の組成域では、合金中の Mn 含有量の増加

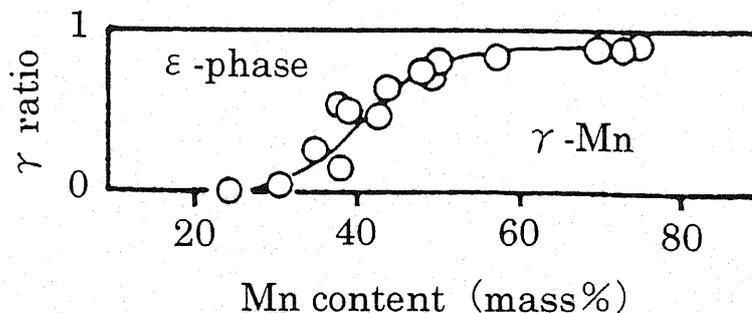


図 4-8 X 線回折強度比 (γ 比) と Mn 含有量の関係

$$(\gamma \text{ 比} : I_{\gamma(101)} / I_{\gamma(101)} + I_{\epsilon(101)})$$

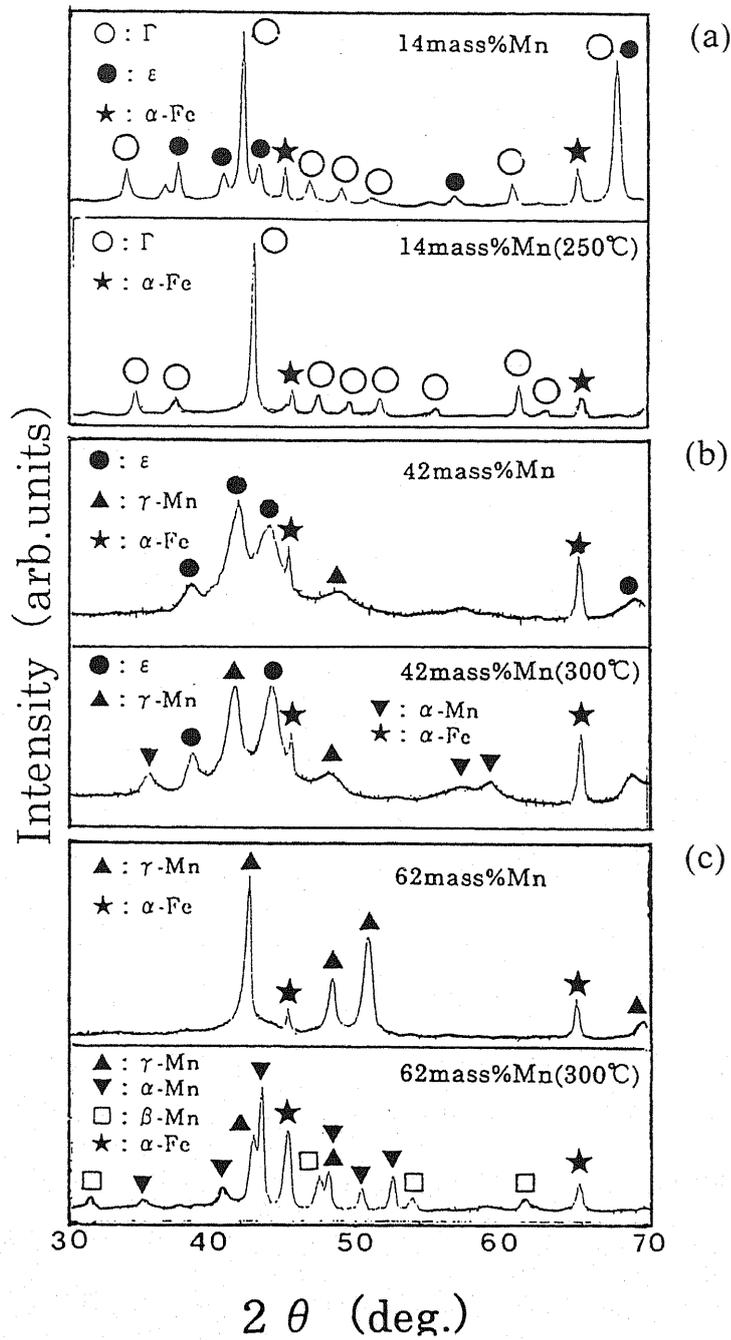


図 4-9 Zn-Mn 合金電気めっき皮膜の加熱前後の X 線回折図形比較

(上 2 段 : 14mass%Mn 加熱前、250°C 加熱後)

(中 2 段 : 42mass%Mn 加熱前、300°C 加熱後)

(下 2 段 : 62mass%Mn 加熱前、300°C 加熱後)

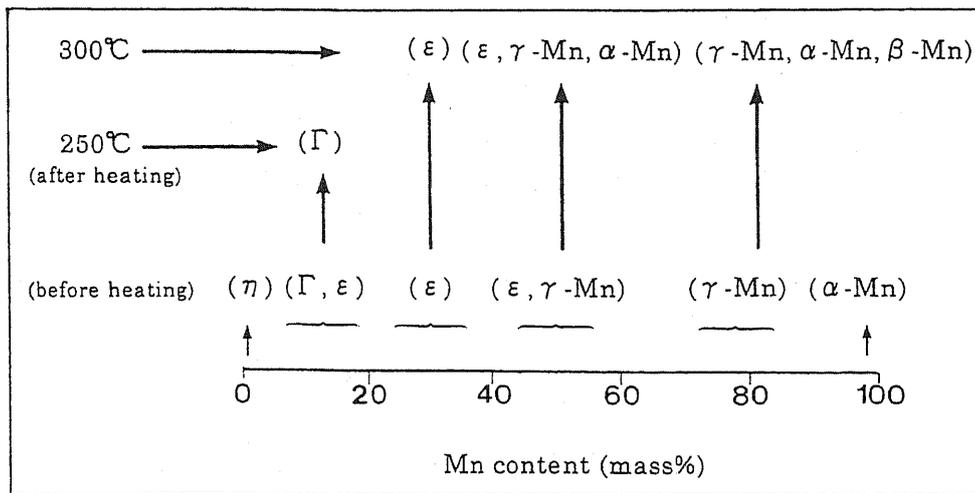


図 4-10 Zn-Mn 合金電気めっき皮膜の 250°C、300°C加熱による結晶構造の変化

と共に γ -Mn 相の存在割合が急激に増加し(γ 比が高くなる)、50mass%以上では、 γ -Mn 相主体の結晶構造となる。

(4) ϵ 相と γ -Mn 相の熱的变化

熱的に非平衡な状態にある ϵ 相と γ -Mn 相は、加熱した場合、何らかの相変態を起こすことが予想される。実際の自動車用防錆鋼板は多くの場合、焼付塗装が施されるのでその際に熱履歴を伴う。そこで、焼付塗装温度である 170°C(大気中)と、さらに 250°C、300°C(N_2 雰囲気中)まで実験材を加熱し、その後徐冷して結晶構造の変化を調べた。その結果、170°Cではいずれの実験材も加熱前後で、X 線回折図形に変化は見られなかった。しかし、250°C、300°Cの加熱では回折図形に変化が見られた。図 4-9 に 250°Cと 300°Cでの加熱後の X 線回折図形の一部を、加熱前の回折図形と比較して示した。上二段(a)が 14mass%Mn 材の 250°C加熱前後で、中二段(b)が 42mass%Mn 材、下二段(c)が 62mass%Mn 材の 300°C加熱前後の回折図形である。

図 4-10 に 250°C、300°C加熱で回折図形に変化が見られた結果をまとめて示した。図によれば、1) Γ 相と ϵ 相を含む実験材は 250°Cまで加熱すると ϵ 相が消え、 Γ 単層になる。2) ϵ 相の実験材は 300°Cまで加熱しても変化しない。3) γ -Mn 相を含む実験

材は 300℃まで加熱すると、 α -Mn または β -Mn 相(cubic, $a=6.31\text{\AA}$)が現れることになる。

以上の結果より、熱的に非平衡である相を有するめっき層は、実用的な焼付塗装温度(170℃)に加熱しても相変態を起こさないが、250℃以上に加熱すると一部変化を生じることが分った。

4.4 結言

新たな自動車用防錆鋼板として開発された、Zn-Mn 合金電気めっき鋼板のめっき皮膜構造を物理分析手法を用いて解析した結果、以下のことが分った。

1)めっき皮膜の表面形態は、Mn 含有量の増加と共に微細結晶粒が集合した粒状となる。また、断面形態は、Mn 含有量に関係なくほぼ一様である。

2)めっき皮膜は、深さ方向に対してほぼ均一組成である。

3)めっき層の結晶構造は、 η 相、 Γ 相、 ϵ 相、 γ -Mn、 α -Mn 相の 5 相で、合金組成によりこれらのうちいずれかの単相または 2 相混合状態をとる。

4) γ -Mn 相は Mn 含有量が低いものほど c 軸の格子定数が伸びている。その理由を純 γ -Mn の原子間距離から考察した。

5)中間組成域では ϵ 相と γ -Mn 相の 2 相よりなるが、両者は常温では存在しない相で熱的に非平衡な相である。しかし、焼付塗装温度である 170℃の加熱では相変態は起こさない。

以上に示したように、これまで全く未知であった Zn-Mn 合金電気めっき皮膜の結晶構造を主として明らかにすることができた。

(参考文献)

- 1) T. Adaniya, T. Hara, M. Sagiya, T. Honma and T. Watanabe : Plating and Surface Finishing, Aug., 52(1985).
- 2) M. Sagiya, M. Kawabe, T. Watanabe, : Proc. AESF 6th Continuous Strip Coating Symposium, Pittsburgh(1990).
- 3) 渋谷敦義、栗本樹夫 : 金属表面技術、33、544(1982).
- 4) 鈴木信和、大島一英、杉沢精一 : 住友金属、41、145(1999).
- 5) 浦川隆之、鷺山勝、安谷屋武志、原富啓 : 鉄と鋼、72、968(1986).
- 6) 原富啓、鷺山勝、浦川隆之、安谷屋武志、福田安生、土谷康夫 : 日本鋼管技報、114、8(1986).
- 7) T. Hara, M. Sagiya, T. Urakawa, T. Adaniya, Y. Fukuda and Y. Tsuchiya : *NIPPON KOKAN TECHNICAL REPORT*, 48、29(1987).
- 8) E. Raub and K. Muler : Fundamentals of Metal Deposition, ed. by E. Raub and K. Muler, Elsevier, Amsterdam, 144(1967).
- 9) 島芳述、寺坂正二、中岡一秀、原富啓 : 鉄と鋼、72、954(1986).
- 10) 渋谷敦義、栗本樹夫、是川公毅、野路功二 : 鉄と鋼、66、771(1980).
- 11) M. R. Lambert, R. G. Hart and H. E. Twonsend : SAE Tech. pap. Ser. 83187(1983).
- 12) 近藤和夫 : 鉄と鋼、77、886(1991).
- 13) S. Hashimoto, M. Nagoshi, S. Ando, T. Urakawa and M. Sagiya : Proc. of the 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Seet(Galvatech '98), ed. by N. Masuko, ISIJ, Tokyo, 537(1998).
- 14) S. Hashimoto, S. Ando, T. Urakawa and M. Sagiya : *J. Jpn. Inst. Met.*, 62、9(1998).
- 15) 岡戸昭佳、土谷康夫、福田安生 : 鉄と鋼、72、S454(1986).
- 16) 岡戸昭佳、土谷康夫、福田安生 : 鉄と鋼、73、S404(1987).
- 17) Y. Tsuchiya, S. Hashimoto, Y. Ishibashi, T. Urakawa, M. Sagiya and Y. Fukuda : *ISIJ International*, 40、1024(2000).

- 18)土谷康夫、橋本哲、福田安生：静岡大学大学院電子科学研究科研究報告、23、7(2002).
- 18)A.Benninghoven : *Surf.Sci.*、53、596(1975).
- 19)角山浩三、大橋善治、鈴木敏子：鉄と鋼、60、1986(1974).
- 20)E.A.Brandes : *Smithells Metals Reference book* 6th.ed. (1983) 、 Butterworth & Co.Ltd.

第5章 Si含有鋼板の表面構造と溶融亜鉛めっき密着性の関係

5.1 緒言

近年、防錆性能強化と軽量化の観点から、高強度溶融亜鉛めっき鋼板が自動車車体に用いられるケースが増加している。高強度化を目的としてSi、P、Tiなどの元素を添加した鋼板が溶融亜鉛めっき原板として使われているが、鋼板に添加されるそれらの元素は溶融亜鉛めっき性、すなわち、めっきの密着性やめっき後の合金化処理性などを阻害させることが多く報告されている^{1~9)}。その一方で、めっき前の鋼板表面の性状とめっき後の溶融亜鉛めっき性を直接対応づけた報告例^{6~9)}は少ない。

本章では、無酸化炉タイプの溶融亜鉛めっきラインCGL(Continuous Galvanizing Line)と類似の雰囲気と熱サイクルでめっきすることが可能な実験装置(CGLシミュレータ)で作製した鋼板の、表面の性状とめっき後の溶融亜鉛めっき性、特にめっき密着性について、鋼板に添加されるSiに注目して、物理分析手法を用いた分析結果を述べる。また、めっき密着性阻害要因についても議論する^{10~12)}。

5.2 実験方法

5.2.1 実験材

実験材の化学成分を表5-1に示す。Steel 1を基本成分として、Siの量をそれぞれ変えたものがSteel 2~8である。各々の実験材は電解鉄を主原料として、150kg真空溶

表 5-1 実験材の化学成分値

Steel	C	Si	Mn	P	S	Sol.Al
1	0.051	0.01	0.25	0.007	0.003	0.038
2	0.048	0.04	0.27	0.007	0.003	0.039
3	0.051	0.06	0.24	0.007	0.003	0.037
4	0.042	0.08	0.25	0.007	0.003	0.040
5	0.047	0.13	0.24	0.007	0.003	0.038
6	0.050	0.21	0.27	0.007	0.003	0.037
7	0.046	0.36	0.25	0.007	0.003	0.041
8	0.057	0.53	0.31	0.010	0.004	0.038

解炉で鋼塊を溶製し、実験室熱間圧延機で3.2mmまで圧延した。この熱延鋼板を塩酸酸洗後、実験室冷間圧延機で0.8mmの冷延鋼板(冷圧材)として所定の寸法(0.8×40×240mm)に切断し、電解脱脂して実験に供した。

5.2.2 熔融亜鉛めっきの前処理とめっき

冷圧材をCGLシミュレーターで、15%CO₂+N₂雰囲気中で300℃まで昇温、加熱中の10秒間弱酸化させた後、25%H₂+N₂雰囲気に変え、約30℃/sの昇温速度で800℃まで加熱し30秒間保持して鋼板表面を還元した。その後、鋼板温度が500℃になった時点で鋼板を亜鉛めっき浴に浸漬させた鋼板(めっき材)と、めっきせずにN₂ガスで冷却したままの鋼板(前処理材)を後述の調査試料とした。亜鉛めっき条件は、浴温度460℃、めっき時間5秒で、浴組成はAlを0.16mass%含有した調合亜鉛浴である。

5.2.3 熔融亜鉛めっき前の鋼板表面性状

(1) 鋼板表面のオージェ電子分光分析

冷圧材と前処理材の鋼板表面をオージェ電子分光法AES(Auger Electron Spectroscopy)で分析した。分析試料は有機溶剤で超音波洗浄を行った。分析条件は、分析領域50μm、加速電圧5kV、試料電流30μAで、分析場所は任意の表面とした。なお、冷圧材については実験材の他に参考として、実験材と同時に作製された実験室材の1mass%Si材も分析した。

(2) 鋼板表面の電子顕微鏡観察

鋼板表面に生成していると考えられる酸化皮膜や、表面濃化元素の形態と組成を調査するために、抽出レプリカ法¹³⁾を用いた。鋼板表面で採取した抽出レプリカ材を電子顕微鏡TEM(Transmission Electron Microscopy)の形態観察と電子線回折、およびエネルギー分散型X線分光器EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)の元素分析を行った。

5.2.4 熔融亜鉛めっき性

(1)めっき密着性評価

めっき密着性を 180° 密着曲げ試験により 5 段階で評価した。評価は西本ら³⁾に従い、180° 密着曲げ試験後の試験片の曲げ部にセロハンテープを押し付け、引き剥がし、曲げ部をルーペで観察した。評点 5 はまったく剥離がない場合、評点 4 はごくわずかに剥離があった場合で、明らかな剥離があった場合は評点 3、10~30%程度の剥離を評点 2、それ以上の剥離を評点 1 とした。この試験では、評点 4 以上で実用上問題のない範囲の密着性と考えられる³⁾。

(2)合金相形態

インヒビターを添加した希塩酸でめっき材の Zn 層を溶解して、めっき/鋼板界面に生成している初期合金相を走査型電子顕微鏡 SEM(Scanning Electron Microscope)で観察した。次に、抽出レプリカ法で初期合金相を剥離して、TEM でその形態観察と EDS の元素分析を行った。

(3)めっき剥離面形態

5.2.4 項(1)で、めっき剥離が著しかった Steel 8 のめっき剥離面(鋼板側、Zn 側)を SEM で観察した。次に、めっき剥離面の鋼板側を AES で分析した。なお、AES の点分析における分析領域(電子線直径)は 1 μm である。

5.3 実験結果と考察

5.3.1 溶融亜鉛めっき前の鋼板表面性状

(1)鋼板表面の AES による分析

冷圧材と前処理材表面の AES による Si の分析結果を図 5-1 に示す。縦軸は Si のオージェ電子スペクトル強度を Fe の強度で規格化したもの(任意単位)で、横軸は鋼板の Si 量である。冷圧材(●)の表面は、参考に分析した 1mass%Si 材で Si が検出されているだけで、その他の実験材からは全く Si は検出されていない。それに対して、前処理材(○)の表面は実験材の全てで Si が検出されており、その強度は鋼板の Si 量に比例して高くなっている。この AES 分析結果は、鋼板に添加された Si がめっき前の熱処

理により鋼板表面に濃化したことを示している。

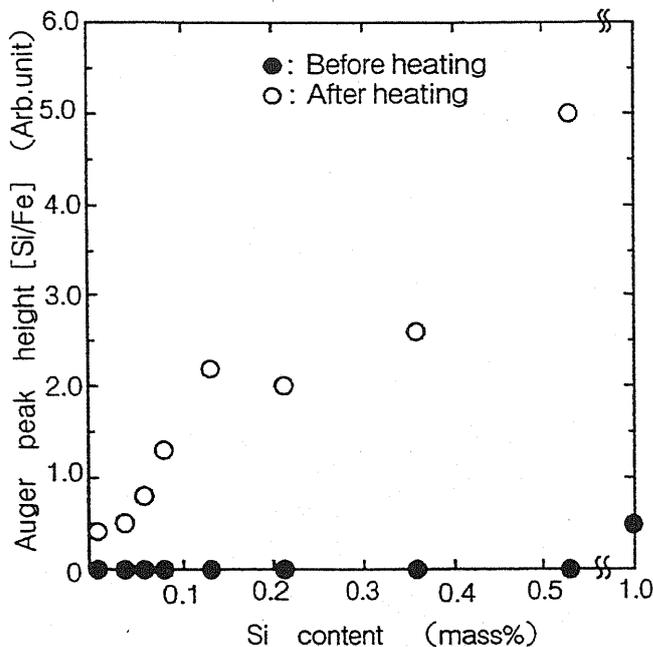


図 5-1 鋼板表面の Si のオージェ電子強度と鋼中 Si 量の関係

(2) 鋼板表面抽出物の TEM による分析

図 5-2 は鋼板表面から採取した抽出レプリカ材の形態観察の一部である。上段(a~d)が冷圧材で下段(e~h)が前処理材である。左から順に Si 量が増加するように配置した(それぞれの写真中に示した数値が Si mass%で、下段 e~h もそれぞれに対応している)。上段の冷圧材は微細な表面凹凸形態が反映されているのに対して、下段の前処理材の f~h はいずれも 1 μ m 以下の粒状物質と、フェライト粒界に存在していたと考えられるネット状の物質が抽出されている。また、抽出物の量は Si 量の増加と共にその割合が多くなっている。

図 5-3 は Steel 8 の前処理材における抽出レプリカ材の形態写真である。抽出されている粒状物質の分布は局所的ではなくて、表面全体に分布している。そして、その分布形態は結晶粒により異なり、写真中に示した A の結晶粒では大きい粒子が、B の結晶粒では小さい粒子が密に分布している。

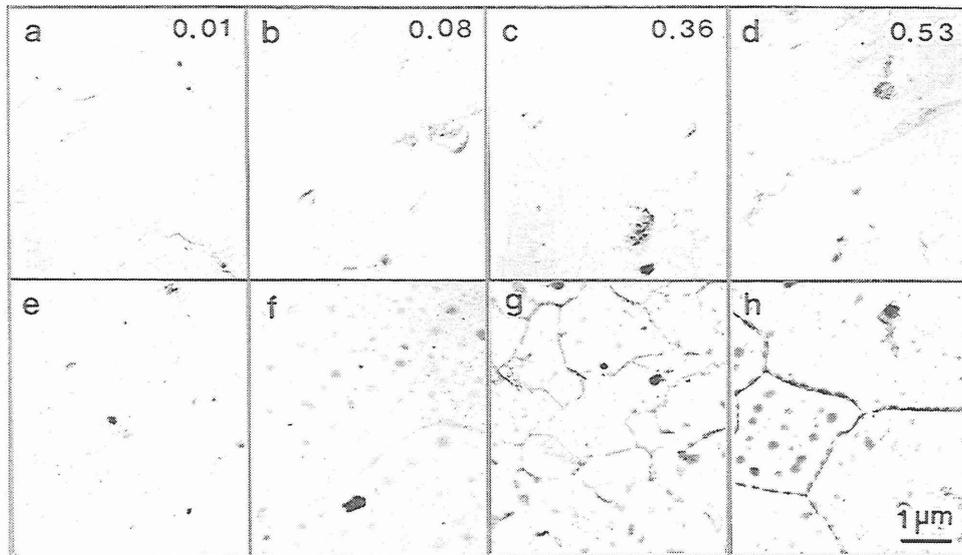


図 5-2 鋼板の表面形態 (抽出レプリカ材)
 上段 a~d : 冷圧材、下段 e~h : 前処理材

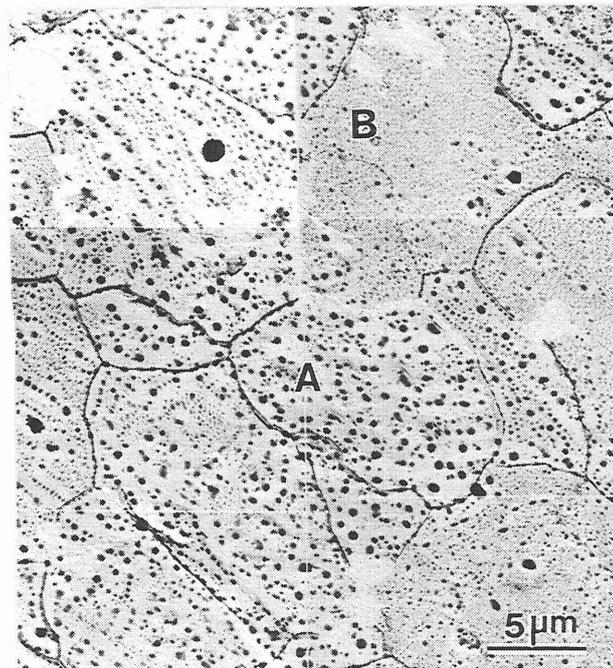


図 5-3 鋼板の表面形態 (抽出レプリカ、Steel 8 の前処理材)
 A : 大きい粒状物質が分布する結晶粒
 B : 小さい粒状物質が分布する結晶粒

図5-4はSteel 8から抽出された粒状物質の形態(a)と、EDSによる元素分析結果(b)、および電子線回折図形(c)とその模式図である。EDSでは形態写真中に矢印で示した粒状物質からSiとMnが検出された(Cuはレプリカ膜を支持しているメッシュからの信号である)。電子線回折では、得られた図形のスポット解析の結果、矢印の粒状物質は三斜晶の MnSiO_3 に帰属された。なお、回折図形にみられるリングは、粒状物質で回折されたスポット図形を解析するために、レプリカ膜にあらかじめ蒸着しておいたAu(標準物質)からの回折リングである。

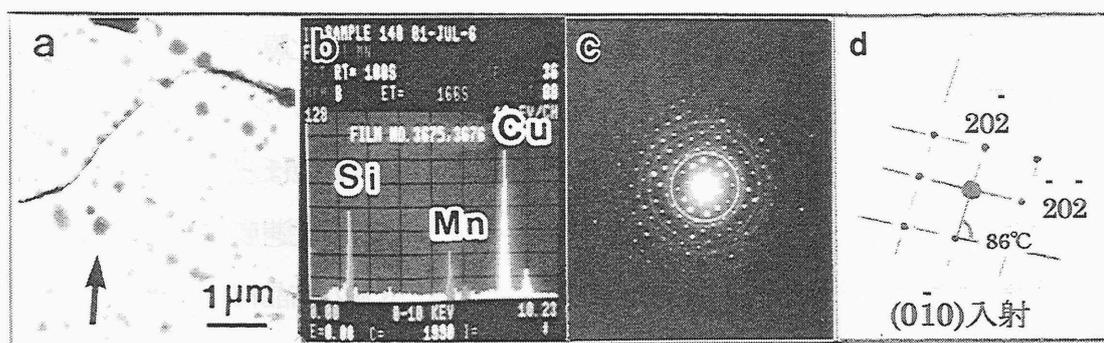


図5-4 鋼板表面の粒状物質形態 (a) とその元素分析結果 (b)、 ならびに電子線回折図形 (c) と電子回折図形の模式図(d) (Steel 8の前処理材)

5.3.2 熔融亜鉛めっき前の鋼板表面性状に関する考察

めっき前の鋼板表面をAESで分析した結果、焼鈍直後、すなわち前処理材の鋼板表面にはSiが濃化していた(濃化層の深さ方向分布は示されていないが、AESのアルゴンイオンでのスパッタリングによる深さ方向分析で、Siの濃化層は、 $0.01\text{mass}\%\text{Si}$ 材で約 $0.01\ \mu\text{m}$ 、 $0.53\text{mass}\%\text{Si}$ 材で約 $0.05\ \mu\text{m}$ の厚さであったことを確認している)。そのSiの表面濃化挙動をTEMで調査すると、濃化しているSiは MnSiO_3 の酸化物として、結晶粒内では粒状形態で、結晶粒界では粒界に沿う形で分布していた。そして、結晶粒内の分布は、結晶粒により異なり、図5-3で示したように大きい粒子が分布しているAの結晶粒と、小さい粒子が分布しているBの結晶粒があることが明らかとなった。

この鋼板表面に分布していた MnSiO_3 は、めっき前の鋼板表面の清浄化と活性化並びに焼鈍を兼ねて行われる熱処理過程で生成すると考えられる。まず、 $15\% \text{CO}_2 + \text{N}_2$ 雰囲気中で鋼板を加熱酸化させた時に表面に薄い Fe 酸化物層が形成される。そして、 $25\% \text{H}_2 + \text{N}_2$ 雰囲気中での還元加熱処理により、鋼板表面を覆っていた Fe 酸化物が還元されると同時に、鋼板中の Si、Mn が表面に濃化し雰囲気中で選択酸化したものと考えられる。結果として鋼板表面は MnSiO_3 の酸化物で覆われてしまう。

鋼板表面に生成した MnSiO_3 の分布形態が結晶粒で異なる理由は、鋼板表面の集合組織が考えられる。鋼板の結晶面によって鉄の酸化速度やイオンの拡散速度が異なることはよく知られている^{14,15)}。前田ら¹⁶⁾は冷延鋼板表面の酸化膜について、結晶の優先方位と酸化膜厚とに一義的な対応はないが結晶粒度の近いところで比較すると(111)面強度の高いものほど、あるいは(100)面強度の低いものほど薄くなる傾向が認められることを報告している。このように、結晶面で鉄の酸化速度やイオンの拡散速度が異なることを考えれば、本実験で確認された MnSiO_3 の結晶粒による分布形態の相違は、結晶面が持つ酸化速度とイオンの拡散速度の差が反映されているのではないかと考えられる。しかし、事実として現れている MnSiO_3 の大きい粒子の分布する結晶粒と、小さい粒子が分布する結晶粒がどの結晶面であるかは不明である。

5.3.3 溶融亜鉛めっき性

(1)めっき密着性

図 5-5 にめっき密着性の評価結果を、試験数 3 回の平均値で示す。縦軸は評点で横軸は鋼板の Si mass% である。めっき密着性は Si 量の増加と共に悪くなっている。特に、Steel 8 は 2 以下の評点であり著しく密着性が悪い。

(2)合金相

図 5-6 はインヒビターを添加した希塩酸で表層の Zn を除去した後に、めっき/鋼板界面にみられた初期合金相の SEM による形態観察結果である。写真左から Steel 1、7、8(写真右上に示してあるのが Si mass%)の形態で、めっき界面にはいずれも写真上に示した A と B の形態を呈した合金相が観察されている。A の部分は B に比べ

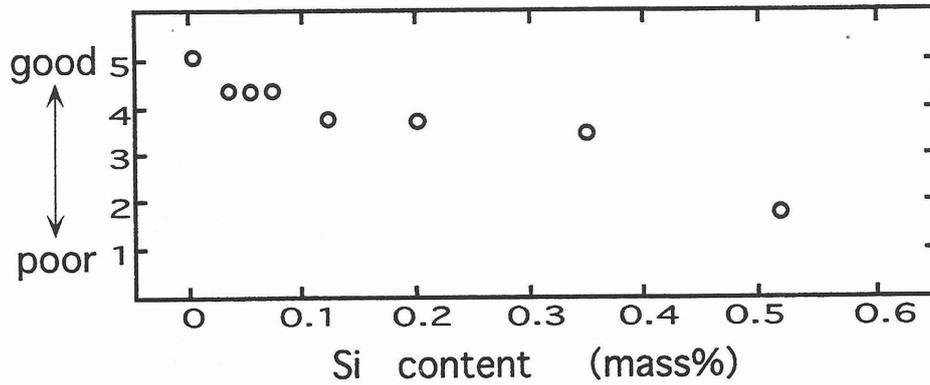


図 5-5 溶融亜鉛めっき層の密着性と鋼中 Si 量の関係

て微細な形態(A 系合金相)を呈しており、Si 量の増加と共にまばらになる。B の部分はやや丸み帯びた針状の形態(B 系合金相)を呈しており、Si 量の増加と共に粗大化している。

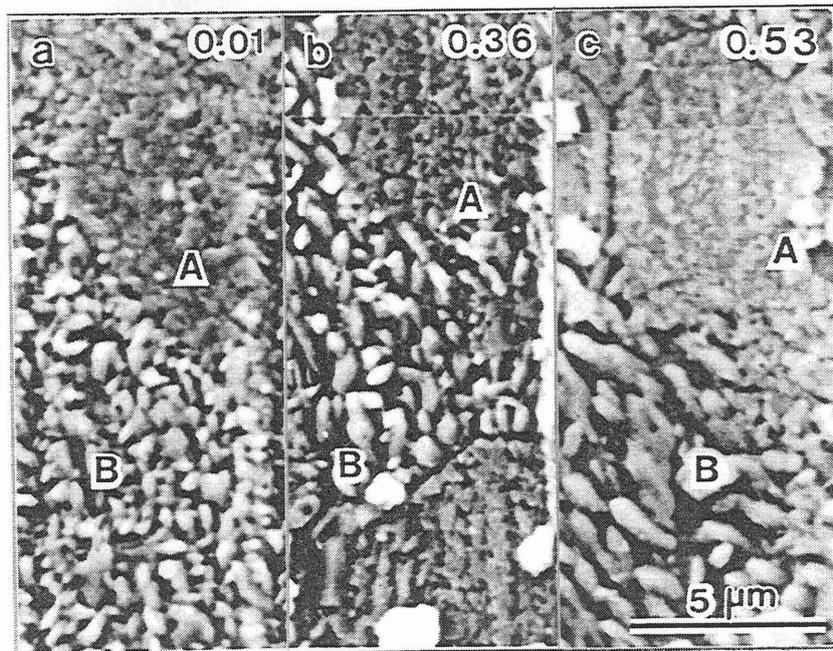


図 5-6 鋼板/めっき層界面に生成した初期合金層の形態

a : Steel 1、b : Steel 7、c : Steel 8、A : A 系合金相、B : B 系合金相

図 5-7 は SEM で観察した Steel 1 と Steel 8 の合金相を抽出レプリカ法で鋼板から剥離して、TEM でその形態を観察した結果で、(a)が Steel 1 で、(b)が Steel 8 である。図 5-6 の SEM 観察結果の A 系合金相は灰色に、B 系合金相は黒く観察されており、抽出レプリカ法でめっき／鋼板界面に生成した合金相が剥離できたことが分る。A 系、B 系それぞれの合金相を EDS で定性分析した結果、いずれの合金相からも Fe、Al、Zn の 3 元素が検出された。表 5-2 はそれぞれの合金相の ZAF 法¹⁾による半定量分析結果である。なお、分析値は誤差を含んでいるので、ここでは合金相間の相対比較に止めるが、A 系合金相は Al の濃度が高いことから Zn を含有する Fe_2Al_5 合金相で、B 系合金相は Al を含有した $FeZn_{13}$ 合金相(ζ相)と考えられる⁵⁾。

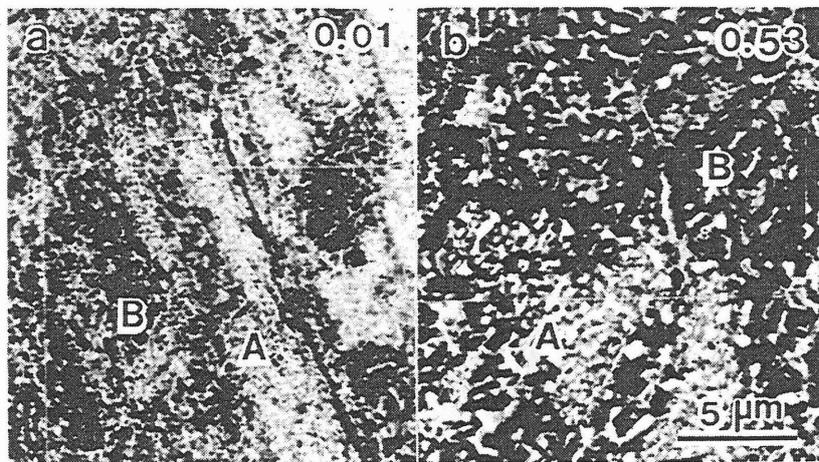


図 5-7 鋼板／めっき層界面に生成した初期合金相の形態(抽出レプリカ材)
a : Steel 1、b : Steel 8、A : A 系合金相、B : B 系合金相

表 5-2 鋼板／めっき層界面に生成した初期合金相の定量分析結果

(mass%)

	Steel 1 (Si : 0.01)		Steel 8 (Si : 0.53)	
	A Type Alloy	B Type Alloy	A Type Alloy	B Type Alloy
Al	51.7	15.7	52.5	11.9
Fe	43.6	31.4	42.4	26.7
Zn	4.7	52.9	5.1	61.3

(3)めっき剥離面

5.3.3 項(1)のめっき密着性試験において、著しく密着性が悪かった Steel 8 のめっき剥離面形態の SEM 観察結果を図 5-8 に示す。めっきが剥離された鋼板側(a)には 5.3.2 項(2)の合金相形態で観察されたと同じと考えられる A 系合金相が、凹凸の少ないやや板状の形態(矢印 1)に、またフェライト結晶粒界と考えられるネット状の形態(矢印 3)と、板状の中に丸く穴が空いたような形態(矢印 2)がそれぞれみられる。次に、剥離面の亜鉛側(b)には、A 系、B 系いずれの合金相も観察されておらず、鋼板のフェライト粒界(矢印 3)と考えられるネット状の形態のみが観察されている。

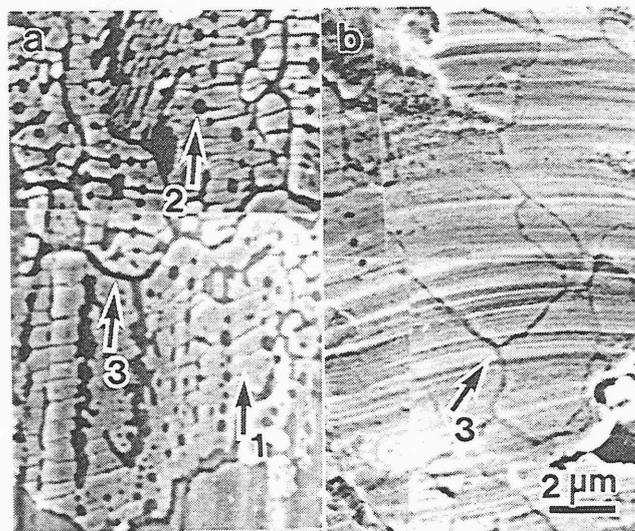


図 5-8 溶融亜鉛めっき層の剥離面の形態 (Steel 8)

a : めっき剥離後の鋼板面、b : めっき剥離後の亜鉛面

1 : A 系合金相、2 : 丸い穴、ね 3 : 結晶粒界

図 5-9 は、めっき剥離面鋼板側で観察された A 系合金相(矢印 1)と、部分的に丸く穴の空いている様に観察されている場所(矢印 2)の AES 分析結果である。矢印 1(上図)の部分からは C、O、Fe、Al、Zn が検出されており、矢印 2(下図)の部分からは矢印 1 の部分で検出された元素に加えて Si が検出されている。また矢印 1 の部分に比べて矢印 2 の部分は O 濃度が高く、Zn 濃度が低い。この矢印 2 の部分で検出された Si

とOは、5.3.1項(2)で観察された前処理材の表面全体に点在していたMnSiO₃によるものと考えられる。また、Mnについては、MnとFeのオージェピークはほとんど重なるけれど、700eVピークと600eVピークの比をみると2の方が大きいことから2ではMnピークが含まれていると考えられる。

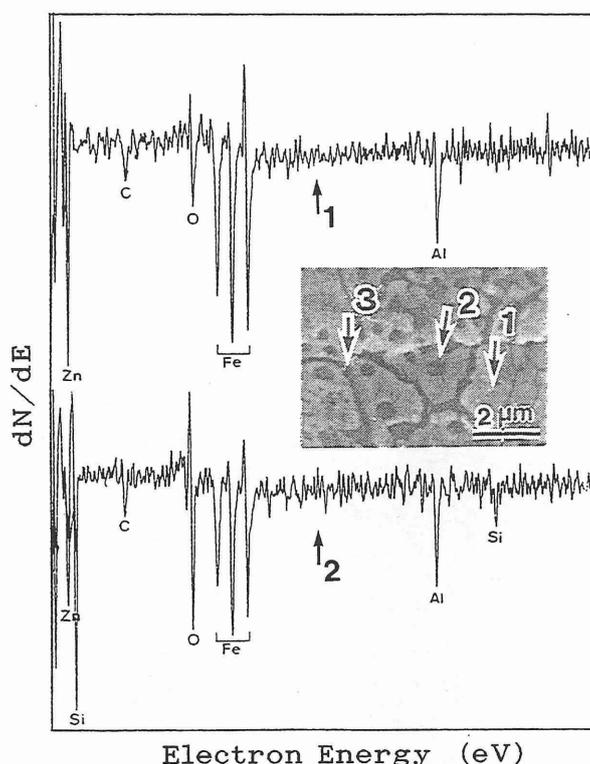


図5-9 図5-8のめっき剥離面鋼板側のオージェ電子スペクトル
(形態写真中の矢印No.は分析場所を示す)

5.3.4 溶融亜鉛めっき性に関する考察

めっき密着性が著しく悪かったSteel 8のめっき剥離面を調査した結果、鋼板側にはFe₂Al₅合金相と考えられるA系合金相が存在していた。図5-10はSteel 8の前処理材表面のMnSiO₃の分布形態(a)と、めっき剥離面鋼板側(b)の形態を比較したものである。(b)の矢印で示した丸い形状の部分や粒界部分は、(a)のMnSiO₃の分布形態と良く対応している。AESの分析結果、(b)の丸い形状部分と粒界部からSiとOが検出された事実より、そこは、めっき前にMnSiO₃の酸化物が存在していたところで、Fe-Al、Fe-Zn反応が阻害されて合金相が存在していない場所と考えられる。

めっき層を希塩酸で溶解して、めっき／鋼板界面に生成していた初期合金相を SEM で観察した結果、 Fe_2Al_5 合金相と FeZn_{13} 合金相(ζ相)が観察された。鋼板の Si 量の増加と共に、 Fe_2Al_5 合金相はめっき剥離面で観察された丸い形状の部分、および粒界面部が明瞭に現れ、 FeZn_{13} 合金相(ζ相)は粗大し疎らに分布していた。つづいて、鋼板から抽出した合金相を TEM で観察すると、その形態は SEM 観察結果とほぼ同じであった事実から、本研究での Si 添加鋼板のめっき層の形態は次のように考えられる。

めっき前処理材の鋼板表面には MnSiO_3 の酸化物粒子が生成しているが、その形態は大きい粒子が分布する A 結晶粒と、小さい粒子が密に分布する B 結晶粒が存在する。そして、その様な表面形態を有する鋼板が Zn 浴に浸漬されると、まず酸化物が存在していない鋼板表面で Fe と親和力の強い Zn 浴中の Al が Fe と選択的に反応して Fe_2Al_5 合金相が生成する^{3,18,19)}。しかし、その Fe_2Al_5 合金相の生成形態は酸化物の分布により異なると考えられる。すなわち、浴中 Al は Fe と反応すると同時に酸化物の還元にも一部消費されると考えられる²⁾ことから、小さい酸化物粒子が密に分布する B 結晶粒では、Fe の露出間隔が非常に狭いために Al は酸化物の還元消費される。その結果、酸化物近傍の Fe 露出面では Al 濃度が低下して、 FeZn_{13} 合金相(ζ相)が生成する。一方、大きい酸化物粒子が分布する A 結晶粒は B 結晶粒に比べて Fe の露出間隔が広いために、Fe-Al 反応が進み Fe_2Al_5 合金相が生成する。そして、大きい酸化物粒子は浴中 Al には殆ど還元されずにめっき／鋼板界面に残存する。その結果とし

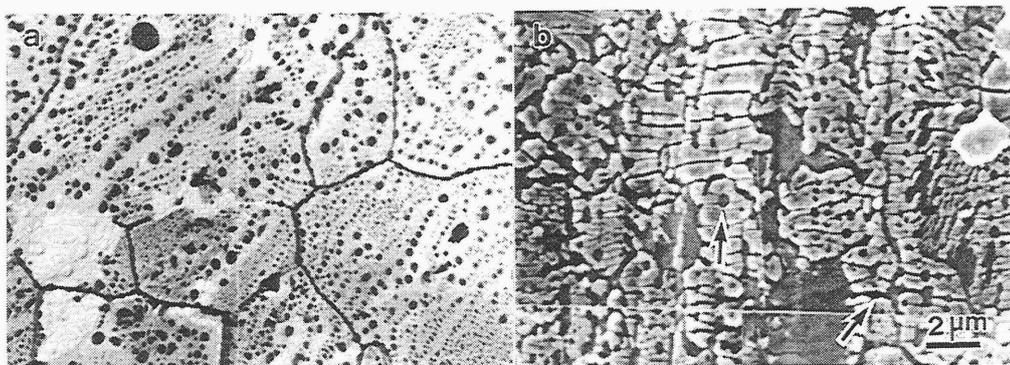


図 5-10 熔融亜鉛めっき前の表面形態とめっき剥離後の鋼板表面の形態比較

a : めっき前の鋼板表面、b : めっき剥離面の鋼板面

て、残存した酸化物の上にはただ凝固 Zn(η 相)が付着しているだけで、そこは非常に密着力の弱い界面が形成されていると考えられる。

以上の結果より、めっき剥離は、大きい酸化物粒子が分布する A 結晶粒の、めっき／鋼板界面に残存する MnSiO_3 と η 相の界面を起点とすると考えられる。

5.4 結言

Si 添加鋼板のめっき前の鋼板表面の性状と熔融亜鉛めっき性を物理分析手法を用いて分析した結果、以下のことが分った。

1)めっき密着性は鋼板添加 Si 量の増加と共に劣化する。

2)鋼板に添加された Si はめっき前の熱処理により鋼板表面に MnSiO_3 の酸化物粒子として分布する。

3)めっき／鋼板界面には Fe_2Al_5 合金相と FeZn_{13} 合金相(ζ 相)が生成するが、その生成は鋼板表面に分布している MnSiO_3 の形態に依存する。

4)めっき剥離面の鋼板側には Fe_2Al_5 合金相が観察され、その形態はめっき前の鋼板表面に分布している MnSiO_3 の形態と良く対応している。

以上の結果から、めっき剥離はめっき／鋼板界面に残存する MnSiO_3 と η 相の界面を起点とすると結論づけた。

(参考文献)

- 1)西本昭彦、稲垣淳一、中岡一秀：鉄と鋼、68、1404(1982).
- 2)西本昭彦、稲垣淳一、中岡一秀：鉄と鋼、72、989(1986).
- 3)斎藤実、内田幸夫、橘高敏晴、広瀬祐輔、久松敬弘：鉄と鋼、77、947(1991).
- 4)福塚敏夫、浦井正章、若山健二：神戸製鋼技報、30、77(1980).
- 5)橋本哲、田原健司、濱田悦男、櫻井理孝、稲垣淳一、鷺山勝：84、727(1998).
- 6)安谷屋武志、竹内力：鉄と鋼、61、S559(1975).
- 7)広瀬祐輔、戸川博、住谷次郎：鉄と鋼、68、665(1982).

- 8)堀雅彦、土岐保、中森俊夫：CAMP・ISIJ、10、607(1997).
- 9)磯部誠、京野一章、加藤千昭：CAMP・ISIJ、10、608(1997).
- 10)土谷康夫、寺坂正二：鉄と鋼、66、S376(1982).
- 11)土谷康夫、寺坂正二、稲垣淳一：鉄と鋼、68、S1107(1982).
- 12)土谷康夫、橋本哲、石橋耀一、稲垣淳一、福田安生：鉄と鋼、86、396(2000).
- 13)堀内繁雄、弘津禎彦、朝倉健太郎：電子顕微鏡Q&A、アグネ承風社、174(1996).
- 14)J.B.Wagner Jr.and T.Gwathmey：Trans. Metallurgical Soc.、AIME、257、221
(1961).
- 15)N.Ramasubramanian,P.B.Sewel and M.Cohen：J.Electrochem.Soc.,12(1968),115.
- 16)前田重義、島田昌治：防食技術、25、597(1976).
- 17)土谷康夫：電子プローブ・マイクロアナライザー、日本表面科学編、丸善、159
(1998).
- 18)山口洋、久松敬弘：鉄と鋼、63、1160(1977).
- 19)荒井正浩、中森俊夫、足立吉隆、薄木智亮：CAMP・ISIJ、5、1649(1992).

第6章 熱延鋼板における溶融亜鉛めっき合金化挙動

6.1 緒言

建材用途として多用されているフラックス式熱延溶融亜鉛めっき鋼板は、近年、低コストの観点から無塗装での使用が増加している。そのため、めっきの表面外観に対する品質要求がより厳しくなってきた。このような状況下から、熱延鋼板の溶融亜鉛めっき反応、特にめっきの表面外観に及ぼす種々の要因を検討する事が急務となっている。

これまで、冷延鋼板の連続溶融亜鉛めっきにおける亜鉛めっき反応に関しては、焼鈍後の鋼成分の影響を主として多くの報告がなされている¹⁻³⁾。しかし、フラックス法による熱延溶融亜鉛めっき鋼板に関する研究は少なく^{4,5)}、Si含有量が0.06～0.12mass%の鋼で合金層の結晶粒間に亜鉛融液が侵入した“ヤケ”と称される異常組織が知られている⁶⁾が、これはめっき操作のうえでは防ぎようがないとされている。

本章では、めっきの表面外観に及ぼす要因として、熱延鋼板のめっき前の表面状態に着目して、表面状態と溶融亜鉛めっきの合金化挙動を検討した結果を述べる。また、表面欠陥発生機構についても議論する^{7,8)}。

6.2 実験方法

6.2.1 実験材

実験材は工場生産の板厚2.9mmの熱延鋼板酸洗材(SPHC相当材)を用いた。実験室で30×150mmに切断後、表面調整の目的で鋼板表面を#180のエメリーペーパーで約0.1mm研磨し、有機溶剤で脱脂して、以降の実験に供した。表6.1に実験材の化学成分値を示す。

表6-1 実験材の化学成分値

(mass%)				
C	Si	Mn	P	S
0.02	0.01	0.16	0.012	0.002

6.2.2 表面酸化

熱延鋼板の表面には大気酸化により約 $10\mu\text{m}$ 厚さの Fe 酸化物(スケール)が生成している。本研究では、めっき前の鋼板表面状態を変化させる目的で、実験材を赤外線イメージ炉で熱処理し(真空加熱、 800°C で大気酸化、窒素冷却)、表面に 5、10、15、 $20\mu\text{m}$ の 4 種類の厚さのスケール(あらかじめ予備実験でスケール成長速度の検量線を作成して、その検量線から、目標とする厚さのスケールを形成させるための大気酸化時間を 7、28、63、112 秒に設定)を形成させた。以降、実験材の符号を、形成させたスケール厚さを表す 5~20 の数字で示す。

6.2.3 熔融亜鉛めっき

熔融亜鉛めっきは、めっき工場の実操業条件で行なった。酸洗は 10.5vol%の塩酸水溶液に、0.1vol%の酸洗い抑制剤(インヒビター)が添加してある酸液中で 1 時間、常温で行なった(A 酸洗と呼ぶ)。この A 酸洗の他に、本研究ではインヒビターを添加しない酸洗も行なった(B 酸洗と呼ぶ)。以降、実験材の符号をスケール厚さを表す数字の後に、A 酸洗材には A を、B 酸洗材には B を付して示す。

酸洗後、鋼板表面の清浄化のためにフラックス処理を施す。フラックスは ZnCl_2 と NH_4Cl との複塩が鋼板表面に塗布される。その後、 445°C の熔融亜鉛に 100 秒間浸漬してめっきを行なった。

6.2.4 熔融亜鉛めっき前の鋼板表面性状

(1)スケール層の断面形態

大気酸化させた実験材の断面を鏡面研磨し、走査型電子顕微鏡(SEM)でその形態を観察した。次に、スケールと鋼板界面の Si、Mn、P の元素分布を電子プローブ・マイクロアナライザー(EPMA)のマッピング法⁹⁾で分析した。分析条件は、分析領域 $15\times 50\mu\text{m}$ 、電子線径 $1\mu\text{m}$ 、加速電圧 15kV、照射電流 $2\times 10^{-7}\text{A}$ で、分析場所は任意の断面とした。

(2)酸洗後の鋼板表面形態

A、B 酸洗後のそれぞれの鋼板表面を SEM で観察後、Si、P の元素分布を EPMA のマッピング法で分析した。分析条件は、分析領域 $1 \times 1 \text{mm}$ 、電子線径 $5 \mu\text{m}$ 、加速電圧 15kV 、照射電流 $5 \times 10^{-7} \text{A}$ で、分析場所は任意の表面とした。次に、二次イオン質量分析法(SIMS)で、鋼板表面から深さ方向の P の元素分析を行なった。分析条件は、分析領域 $150 \mu\text{m}$ 、一次イオン種 O_2^+ 、加速電圧 8kV で、分析場所は任意の表面とした。

6.2.5 溶融亜鉛めっき性

(1)表面外観・形態

溶融亜鉛めっき後の表面外観を目視で判定した。その結果、一部の供試材の表面で周囲と異なり、表面が 0.5mm 前後の大きさで凸状に盛上った箇所(表面欠陥部と呼ぶ)が見られたので、その表面欠陥部の表面形態と、表層の亜鉛層(η 相)を希塩酸で溶解し、溶解後に見られる合金層の形態を SEM で観察した。

(2)断面形態

めっき層の断面を鏡面研磨し SEM で観察した。次に、表面欠陥部断面の Zn、Fe、Si、P、Mn の元素分布を EPMA のマッピング法で分析した。分析条件は、分析領域 $140 \times 180 \mu\text{m}$ 、電子線径 $1 \mu\text{m}$ 、加速電圧 15kV 、照射電流 $5 \times 10^{-7} \text{A}$ である。

6.3 実験結果と考察

6.3.1 溶融亜鉛めっき前の鋼板表面性状

(1)スケール層の断面分析

スケール層の断面形態を図 6-1 に示した。左上に示してある数字がスケール生成厚さの目標値(μm)である。生成したスケールは、いずれもほぼ目標通りの厚さとなっている。

図 6-2 はスケール層断面の Si、P、Mn の元素分布である。上から順にスケール厚さが $5 \sim 20 \mu\text{m}$ で、左から順に Si、P、Mn の分布となっている。スケールと鋼板界

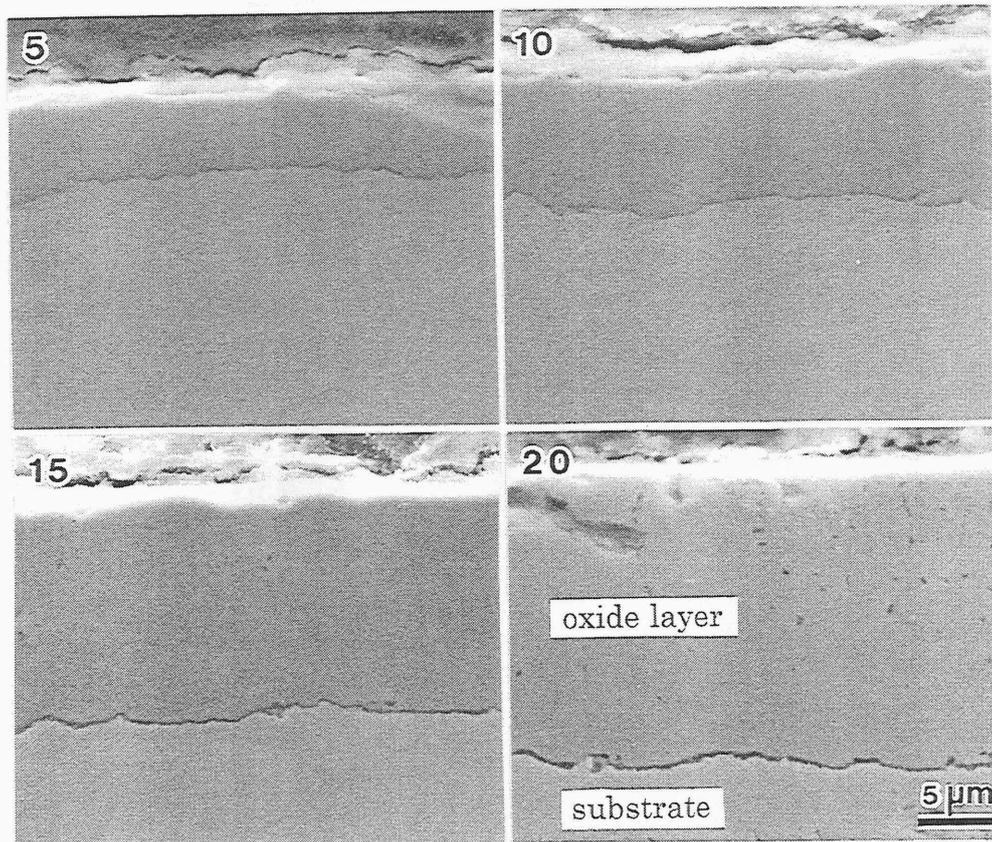


図 6-1 スケール層の断面形態（数字はスケール生成厚さの目標値 μm ）

面には Si、P が濃化しており(分布図はグレー表示なので、黒から白に向かって濃度が高いことを示している)、その濃化度はスケール厚さにはほぼ比例して、すなわち、酸化時間が長くなるのに比例して濃化層が厚くなっている。それに対して Mn の濃化は認められない。これは、スケール生成の熱処理過程で、鋼中の Si、P がスケールと鋼板界面に濃化したことを示している。

(2)酸洗後の鋼板表面分析

酸洗後の鋼板表面形態を図 6-3 に示した。スケール厚さの違いによる表面形態の相違は認められなかったので、ここではスケール厚さが $20\mu\text{m}$ 材の表面形態だけを示している。20A はフェライト結晶粒界がエッチングされて結晶粒界が明瞭に観察されているが、結晶粒内はスムーズな形態を呈している。それに対して、20B はフェライト結晶粒面があり、それは一見、鋼の結晶粒界破面¹⁰⁾に類似している。これは、A 酸

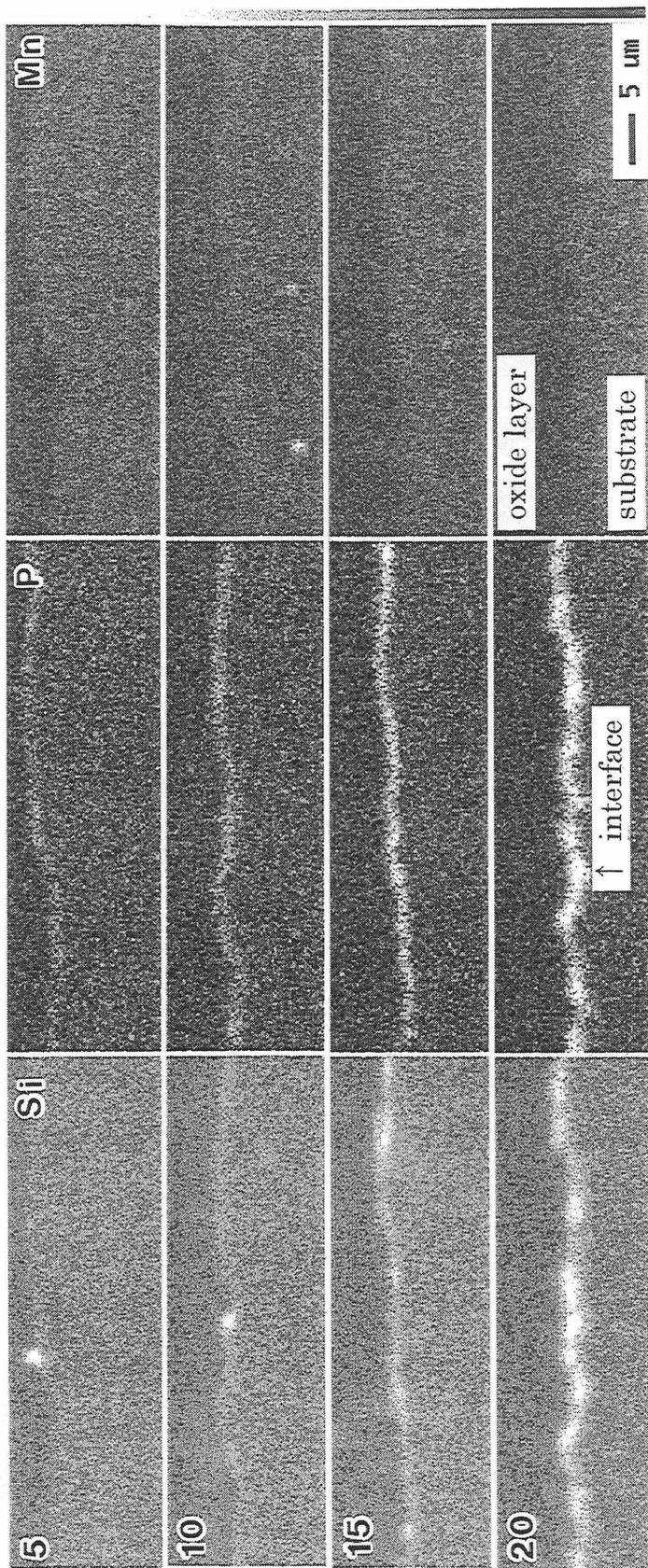


図 6-2 スケール層断面の元素分布図 (EPMA マッピング)

5~10 : スケール生成厚さ、左 : Si、中 : P、右 : Mn

洗では、酸洗がスケールと鋼板界面で止るのに対して、B 酸洗では、酸洗が進み結晶粒界面で酸洗が止まっていることを示している。

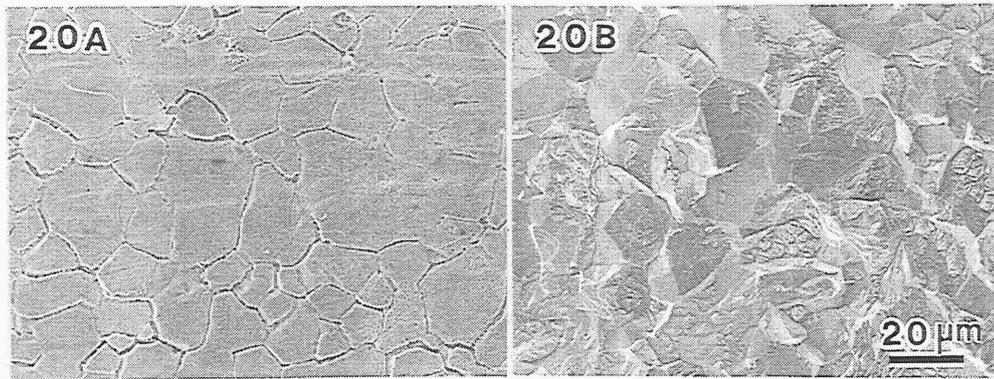


図 6-3 酸洗後の鋼板表面形態 (スケール厚さ 20 μm 材)

20A : インヒビター添加酸洗、20B : インヒビター無添加酸洗

図 6-4 は、20A 鋼板表面の Si、P の EPMA によるマッピング結果である。Si は、矢印で示したように濃度の高い部分が島状に点在して分布している。それに対して、P は特性 X 線の強度がバックグランドレベルであり、顕著な分布はない。なお、ここ

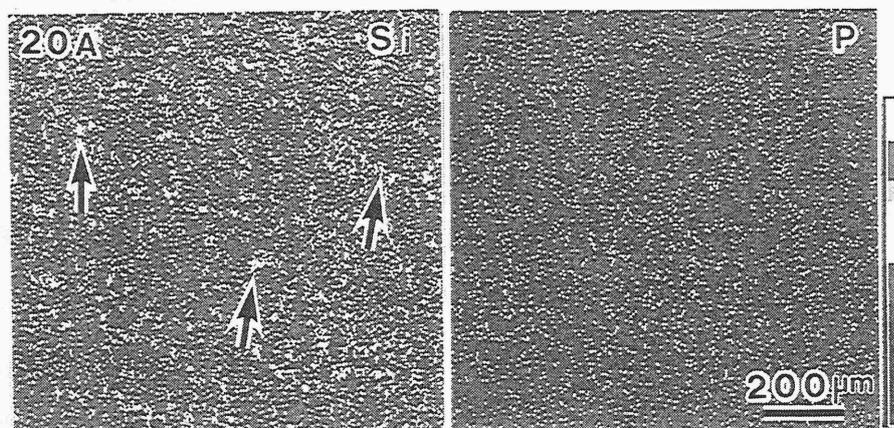


図 6-4 酸洗後の鋼板表面の元素分布図、左 : Si、右 : P

(スケール厚さ 20 μm のインヒビター添加酸洗材)

では示されていないが、他の酸洗材の Si、P の結果には、15A で僅かに Si の島状分布が認められた以外はいずれもバックグラウンドレベルで、顕著な分布はなかった。

図 6-5 は、スケールと鋼板界面に濃化していた P の酸洗後の状態を知るために、SIMS で鋼板表面の P の深さ方向分析を行なった結果である。solid マークが A 酸洗で、open マークが B 酸洗である。A 酸洗グループの表面には P がほとんど濃化していないのに対して、B 酸洗グループの表面には P が濃化していることが示されている。なお、各酸洗においてスケール厚さと P の濃化量には相関がほとんどなく、それぞれ一定であった。

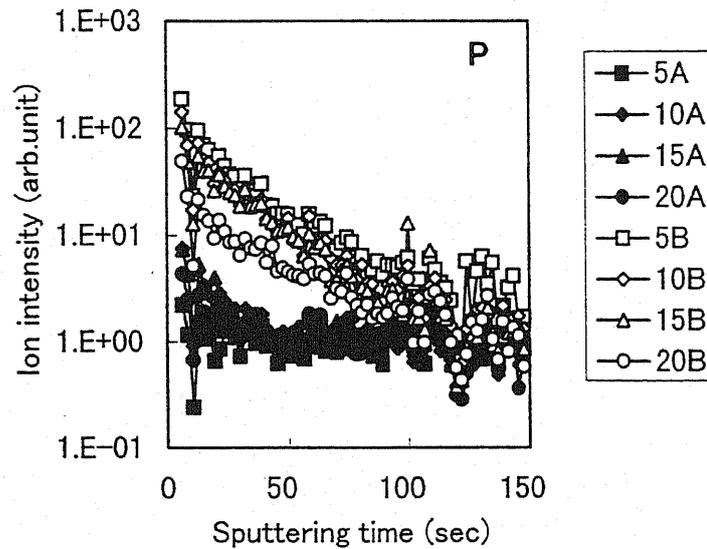


図 6-5 酸洗後の P の深さ方向元素分布図 (SIMS 分析)

solid マーク : インヒビター添加酸洗材

open マーク : インヒビター無添加酸洗

図 6-4 の EPMA 分析結果は、図 6-2 で示された酸洗前のスケールと鋼板界面に濃化していた Si、P がいずれも酸化物として存在していると考えれば説明がつく。すなわち、A 酸洗の場合、スケールと鋼板界面に濃化していた Si 酸化物は、塩酸に不溶であることから鋼板表面に島状に点在して残存するが、P 酸化物は塩酸に溶け¹¹⁾消失(溶出)してしまう。さらにインヒビターの効果により Fe の溶解は抑制される。それに対して、B 酸洗では、スケール層の溶解後も Fe が溶解して酸洗が結晶粒界面まで進むため、A 酸洗で鋼板表面に残存していた Si 酸化物も Fe の溶出と同時に酸液中に脱離、消失

してしまうと考えられる。

SIMS 分析で示された B 酸洗後の表面で検出された P は、図 6-2 のスケールと鋼板界面に濃化していた P 酸化物は既に酸洗で消失していることから、酸洗で表面に現れた結晶粒界に濃化した P であると考えることができる。この結晶粒界に濃化する P はよく知られており、前田は、加熱による鋼中 P の表面濃化は結晶粒界に起こりやすく、拡散が主として粒界を経路していると報告している¹²⁾。そして、この結晶粒界に濃化する P は、鋼の焼戻し脆性に及ぼす P の効果に関して知られているように数原子層と非常に薄いため¹³⁾、EPMA のマッピングでは検出できなかったと考えられる。また、その形態は濃化面で酸洗が止まっているため、酸に溶けにくい P 化物¹¹⁾の形態を呈していると推定される。橋本ら²⁾は、冷延鋼板で焼鈍後の P 添加鋼(0.086mass%)の表面に P の濃化を認めている。XPS 分析から、P はリン化物として濃化し、表面近傍では酸化反応により一部酸化物になっていると推定しており、筆者らの考えと一致している。

6.3.2 熔融亜鉛めっき性

(1)表面外観と形態

熔融亜鉛めっき後の表面外観を目視で判定した結果、A 酸洗のスケール厚さ 20 μm 材(20A)の全面と、15 μm 材(15A)の一部に表面欠陥が見られた。その他はいずれも均一な表面外観を呈していた。

図 6-6 は 20A 表面の SEM 観察結果である。上段が表面形態で、表面欠陥部の一部を矢印で示している。欠陥部は、表面が 0.5mm 前後の大きさで凸状に盛上っている。中段は上層の亜鉛層(η 相)溶解後の Fe-Zn 合金層の形態である。矢印で示した部分が表面で見られた欠陥部で、そこは合金層が盛上っている形態を呈している。矢印 1 で示した部分を拡大したのが下段の形態で、盛上った合金層の中心部(矢印部)は空洞となっている。

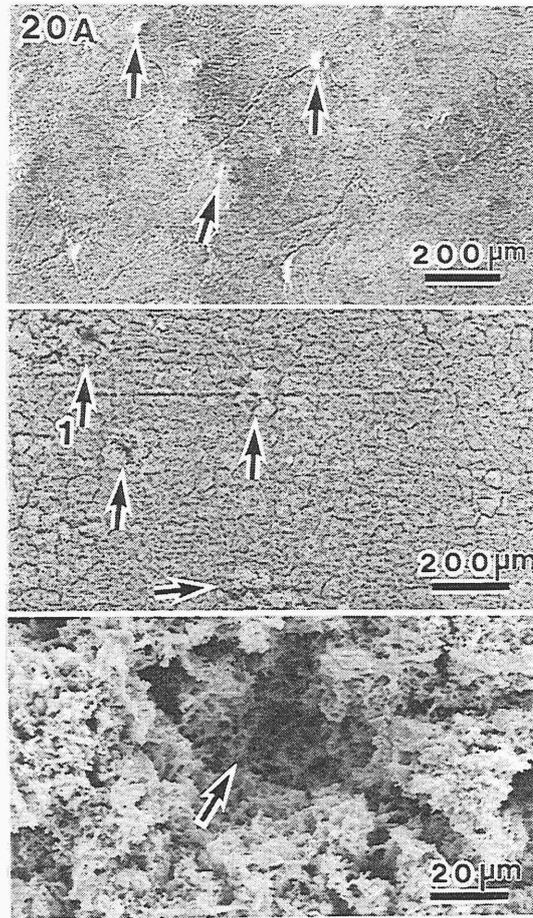


図 6-6 熔融亜鉛めっき層の表面形態(スケール厚さ $20\mu\text{m}$ のインヒビター添加酸洗材)、上：表面形態、矢印表面欠陥部、中：表面亜鉛層除去後の合金層形態、下：中の矢印 1 の表面欠陥部の拡大

(2)断面分析

図 6-7 に熔融亜鉛めっき層の断面形態を示した。上段が酸洗前のスケール厚さ $5\mu\text{m}$ 材(5A、5B)で、下段が $20\mu\text{m}$ 材(20A、20B)である。めっき層の合金層形態は、5A に矢印で示してあるが、鋼板側から Γ 相(非常に薄く、線状に見えている部分)、 δ_1 相(バンド状に観察されている層)、 ζ 相(櫛状に観察されている層)で最上層部が η 相(亜鉛層)である¹⁴⁾。

20A(表面欠陥部)の断面は、表面が盛上っており、盛上った部分直下の合金層と鋼板界面は凹形態で、鋼板界面で異常に Fe と Zn が反応したことを示している。また、合

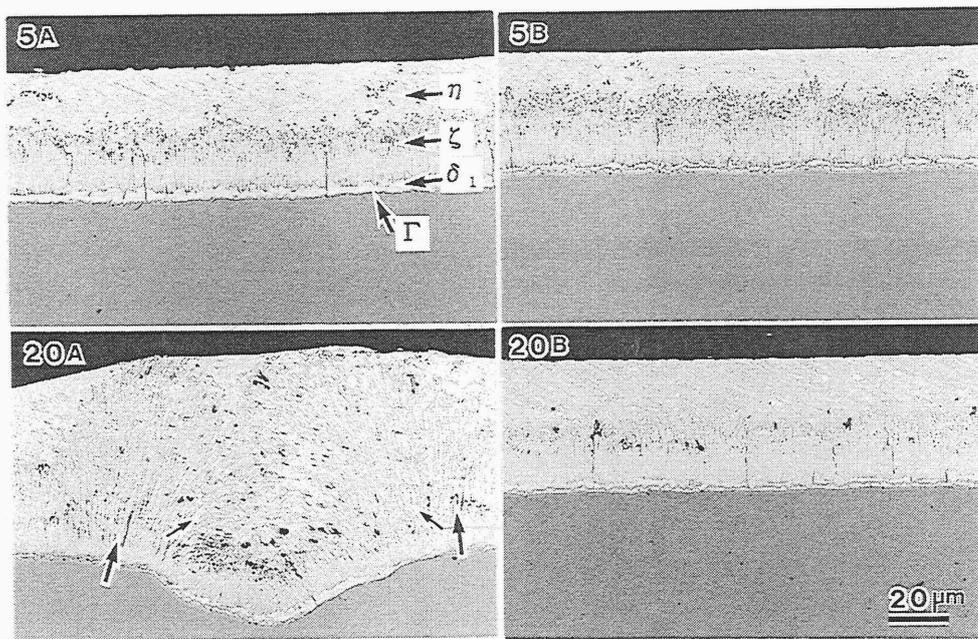


図 6-7 熔融亜鉛めっき層の断面形態

上：スケール厚さ $5\ \mu\text{m}$ 材、下：スケール厚さ $20\ \mu\text{m}$ 材

金属層は図中に矢印で示したように鋼板凹部の両端近傍から矢印方向に、すなわち表面が盛上っている方向に相と考えられる櫛状の合金層が異常に大きく成長しており、鋼板凹部直上は逆に合金層が成長していない盆地のような形態を呈している。この鋼板凹部直上部が図 6-6 で観察した空洞部に対応していると考えられる(15A の表面欠陥部断面は示していないが、20A とほぼ同様であった)。それに対して、5A、5B、20B の断面はいずれもめっき層厚さが $40\ \mu\text{m}$ 前後で、合金層もほぼ同様の均一な形態を呈している(10A、10B、15A の断面もほぼ同様であった)。

図 6-8 は 20A 表面欠陥部断面の EPMA の Si、P、Mn、Zn、Fe の元素マッピング結果で、左上は表面欠陥部の形態である。右下の Fe の元素分布で合金層の異常成長状況がよくわかる(分布は白が鋼板部で黒が亜鉛層である。合金層は灰色で櫛状に成長しているのがわかる)。Zn の分布は Fe の分布とほぼ相補的關係にある。P、Mn はめっき層中にはほとんど分布が見られない。右上の Si の分布は、鋼板凹部直上部のめっき層中(矢印で示した部分)に特性 X 線強度の強い分布が見られる。図中の縦線におけ

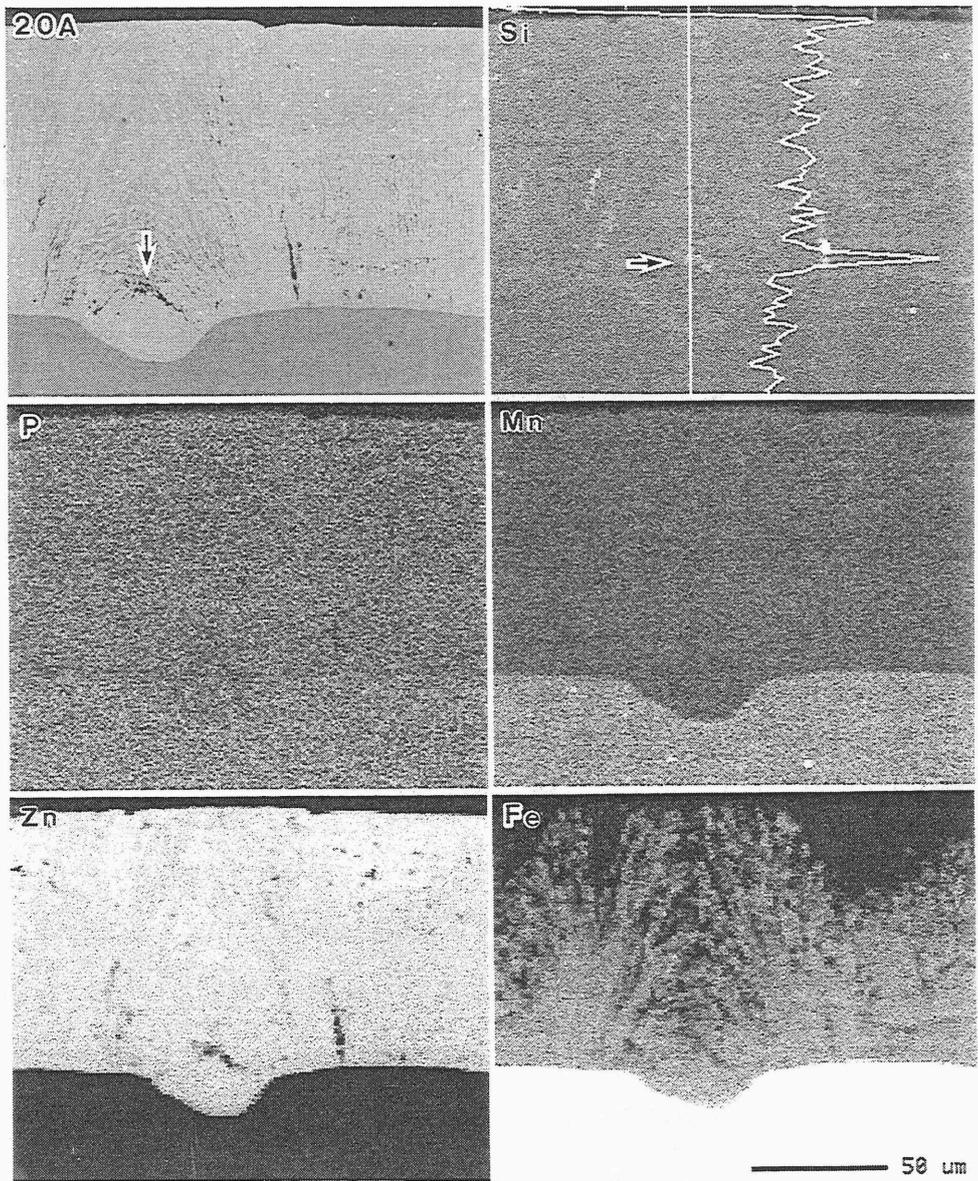


図 6-8 溶融亜鉛めっき後に見られた表面欠陥部の断面形態と元素分布図
 (EPMA マッピング)、上：断面形態 (左) と Si 分布 (右)
 中：P (左) と Mn (右) の分布、下：Zn (左) と Fe (右) の分布

る線分析結果が、縦線の右側に示してあり、矢印部分で明瞭に Si のピークが見られている。Si は、亜鉛めっき浴中には存在しないことから、A 酸洗後の鋼板表面に島状に点在していた Si 酸化物が検出されたものと考えられる。

6.3.3 表面欠陥生成機構

これまでに得られた結果から、本研究の溶融亜鉛めっき後の表面に見られた表面欠陥部の発生機構を推定してみる。

図 6-9 に表面欠陥発生機構の模式図を示した。スケールと鋼板界面には鋼中の Si、P が酸化物として濃化しているものと考えられる。A 酸洗では、インヒビターの効果によりスケールと鋼板界面で酸洗が止るのに対して、B 酸洗では、酸洗が進み結晶粒界面で止る。スケールと鋼板界面には Si、P 酸化物が濃化しているが、A 酸洗で P 酸化物は溶出し、Si 酸化物は鋼板表面に島状に点在して残存する。インヒビターを添加していない B 酸洗では、Si 酸化物も Fe の溶出と共に酸液中に脱離、消失する。そして、結晶粒界に濃化している P 化物が表面に現れ Fe の溶解が停止する。

A 酸洗により、Si 酸化物の残存した鋼板(本研究では 15A、20A 材)を溶融亜鉛めっきすると、Si 酸化物と溶融亜鉛は殆ど反応しないと考えられるので¹⁾、その周辺で亜鉛、鉄の拡散が活発になると考える。亜鉛は Si 酸化物の周囲を取囲むように Si 酸化物直下まで拡散するが、Si 酸化物の直下では Si 酸化物が障害物となり合金層の成長が押さえられる。そのため、生成する合金層は Si 酸化物の周辺を沿うように、Si 酸化物の外側に向かって異常に成長すると思われる。そして、Si 酸化物直上では合金層は形成されずに、溶融亜鉛が侵入して凝固し、Si 酸化物がそのままめっき層中に取込まれためっき層構造が形成される。以上のことから、表面欠陥は、鋼板上に残存した Si 酸化物周囲の異常合金化反応によるものと考えられる。

一方、B 酸洗の場合は、表層の Fe 結晶が酸洗により溶解し、結晶粒界に濃化した P 化物が表面に現れている。さらに、この濃化した P は、SIMS の結果に見られるように酸化時間に依存しておらず一定の量が濃化していた。P の結晶粒界への濃化について、Allegra らは真空中の焼鈍では 550°C 程度で最も多く濃化することを示し¹⁵⁾、Leroy は 500~600°C で濃化は最大値を示すと報告している¹⁶⁾。本研究において、ス

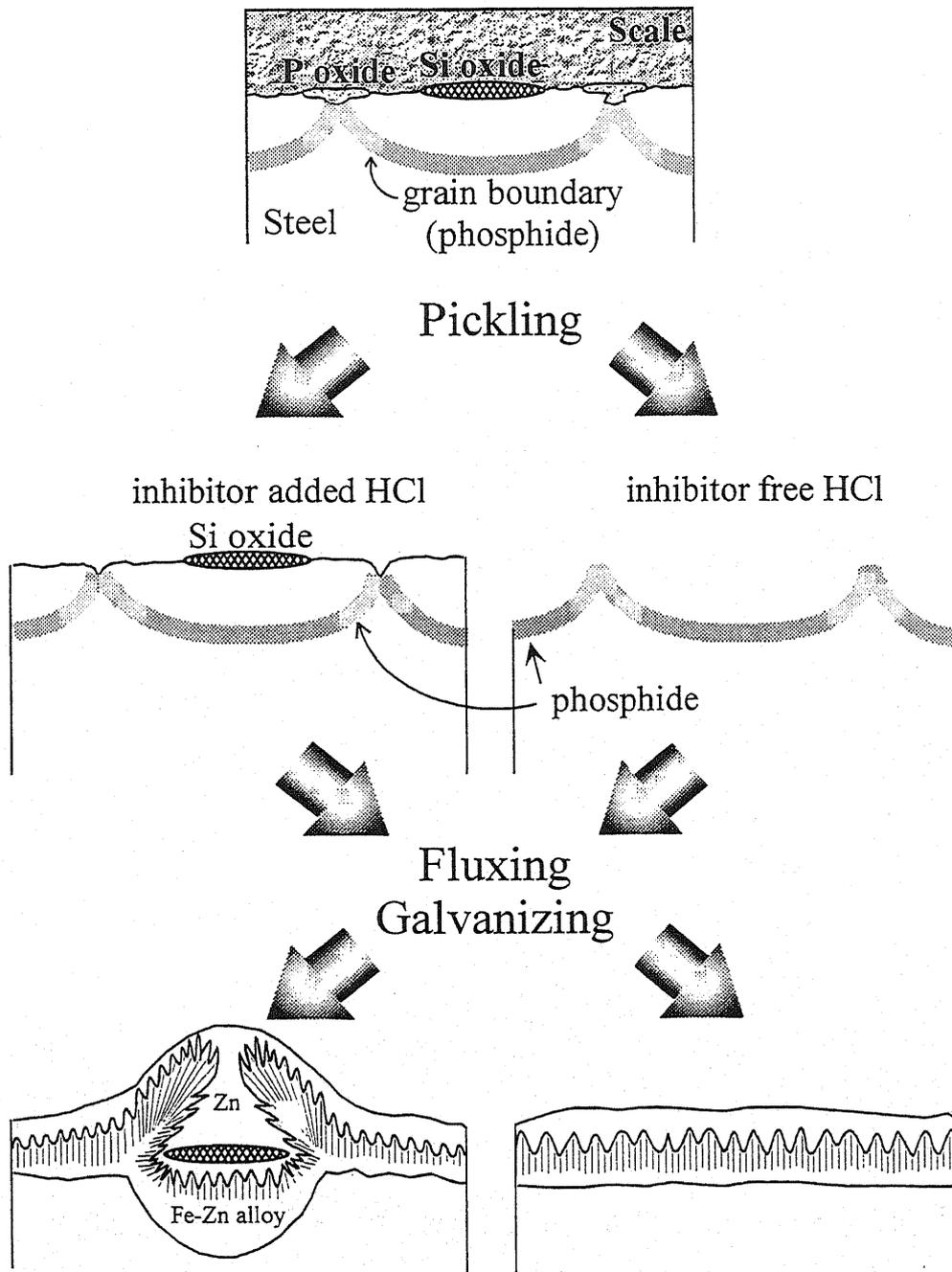


図 6-9 表面欠陥発生機構の模式図

ケール生成のための 800°C への昇温過程で、P は 550°C 付近で最大に粒界濃化していると思われる。その P が、結晶粒内への逆拡散によって消失するには加熱時間が充分でないため、800°C で大気酸化させた時間の差(スケール厚さ)に関係なく、表面に現れている P 化物量は実験材間でほぼ同じと考えられる。P 化物は鉄、亜鉛の拡散を抑制することが考えられるが、濃化量が同じであるためその抑制力は実験材間で同じと考えると、B 酸洗グループのめっき直前の鋼板表面は溶融亜鉛めっき反応に対してほぼ同一の状態を呈していることになる。以上の結果、B 酸洗グループはほぼ均一で表面欠陥のないめっき層を形成したと考えられる。

6.4 結言

熱延溶融亜鉛めっき鋼板の、めっき前の鋼板表面状態と溶融亜鉛めっき合金化挙動を検討した結果、以下のことが分った。

1) 熱延鋼板のスケールと鋼板界面には、Si、P が酸化物として濃化しており、その濃化度はスケール厚さに比例して大となる。濃化している Si、P 酸化物の内、(1)インヒビター添加酸洗では、Si 酸化物の一部が鋼板表面に島状に点在して残存し、P 酸化物は溶出する。(2)インヒビター無添加酸洗では、表層の Fe 結晶が溶出することで Si、P 酸化物は脱離し、表面には結晶粒界に P 化物が濃化した Fe 結晶粒が現れる。

2) 溶融亜鉛めっきは、(1)インヒビター添加酸洗材では、Si 酸化物が鋼板表面に残存しているとその周辺で合金層の異常成長が起き、表面欠陥を生じる。また、残存した Si 酸化物はめっき層中に取り込まれている。(2)インヒビター無添加酸洗では、表面欠陥のない均一なめっき層を形成する。

(参考文献)

- 1) 土谷康夫、橋本哲、石橋耀一、稲垣淳一、福田安生：鉄と鋼、86、396(2000).
- 2) 橋本哲、田原健司、濱田悦男、櫻井理孝、稲垣淳一、鷲山勝：鉄と鋼、84、727(1999).
- 3) 西本昭彦、稲垣淳一、中岡一秀：鉄と鋼、68、1404(1982).
- 4) A.N.Kirkbride and A.Wells : Proc.15th Int.Conf.on Hot Dip Galvanizing,ed.by

- J.Edwards et al.,The Zinc Development Association,London,(1988),GC1/1.
- 5)西村一実、小田島壽男、岸田宏司、織田昌彦：鉄と鋼、79、187(1993).
 - 6)金属表面技術協会編：金属表面技術便覧、日刊工業新聞社、512(1976).
 - 7)土谷康夫、橋本哲、石橋耀一、平川剛、福田安生：表面科学、22、455(2001).
 - 8)日本表面科学会編：電子プローブ・マイクロアナライザー、丸善、(1998).
 - 9)日本金属学会編：金属組織写真集、鉄鋼材料編、丸善、82(1981).
 - 10)志田正二編：化学辞典(普及版)、森北出版、1367(1985).
 - 11)前田重義：防食技術、32、37(1983).
 - 12)日本鉄鋼協会編：第3版鉄鋼便覧IV、丸善、89,413(1981).
 - 13)日本鉄鋼協会編：第3版鉄鋼便覧IV、丸善、242(1981).
 - 14)L.Allegre,R.G.Hart and H.E.Townsend:Metall. Trans.A,14A,401(1983).
 - 15)V.Leroy : Material Sci.Eng.,42,289(1980).

第7章 結論

亜鉛系めっき鋼板の用途は、建材・土木を対象にしたものから家電製品、自動車へと拡大してきた。そして、顧客ニーズは、最も大きな機能である耐食性に加えて、塗装性、加工性、溶接性などの他の機能についても耐食性と同等もしくはそれ以上の性能の保証であり、年々厳しさを増している。

例えば、寒冷地での冬期の路面凍結防止のために散布される融雪塩は、自動車車体の腐食という社会問題となり、自動車メーカーは12年穴あき錆無しの防錆保証期間の確保を目標として、亜鉛系めっき鋼板の使用を急激に増加させてきた。また、家電メーカーでは、亜鉛系めっき鋼板に要求される主機能以外に潤滑性・耐指紋性・意匠性など、高機能化成処理の性能要求を強めている。さらに、建材メーカーでは、低コスト・省エネルギーはもとより大気汚染、地球温暖化など世論の変化から長期耐久性やメンテナンスフリーの要求と、地球環境保護や景観向上などに応じた機能付与の要求も強い。そうした亜鉛系めっき鋼板への強い社会ニーズを受けて、鉄鋼界では新たな亜鉛系めっき鋼板を次々と開発してきた。

この亜鉛系めっき鋼板の目覚ましい開発の進歩を可能にしたのは、材料研究者と物理分析研究者の強力な協力のもとに、物理分析手法を用いためっき皮膜の構造解析技術の向上、いわゆる表面・界面キャラクタリゼーション技術の向上が一つの大きな要因である。

物理分析研究者として、本研究では、めっき皮膜構造解析のための独自の分析技術を開発して亜鉛系めっき皮膜をキャラクタライズしてきた。そして、本研究を通じて亜鉛系めっき鋼板の製造技術の目覚ましい進歩に貢献した意義はきわめて大きい。

以下に本論文内容を要約する。

第1章では、本研究の背景となる亜鉛系めっき鋼板の用途と種類、ならびにその製造方法と用途別の開発経緯を示した。さらに、物理分析手法を用いためっき皮膜の構造解析法を概説して、本研究の目的を明確化した。

第2章では、本研究の根幹をなすめっき皮膜や下地鋼板表面を特化するために用いた物理分析手法の原理と分析方法、ならびに試料処理方法に関する実験方法を述べ本研究の特徴を明らかにした。

第3章では、塗装前の耐食性を重視して開発された Zn-13mass%Ni 合金電気めっき鋼板の腐食生成物を AES、XPS、SEM、SAM、XRD を用いて分析した。得られた結果は、塩水噴霧試験による腐食生成物の表層は ZnO と Zn(OH)₂、内層は γ 合金と ZnCl₂ · 4Zn(OH)₂ からなり、表層と内層の間で Ni の濃化がないことを述べた。また、5%NaCl 水溶液浸漬による試験では、腐食生成物として表層および内層に ZnCl₂ · 4Zn(OH)₂ が存在することを述べた。そして、腐食環境の相違による腐食生成物に由来する組成の深さ方向分布が異なることを明らかにし、腐食の評価法に留意が必要なことを提言した。さらに、XPS の腐食生成物の解析で、亜鉛系腐食生成物の Zn 2p_{3/2} XPS スペクトルのケミカルシフトが非常に小さいことからピークシフトを利用するピーク分離が不可能であり、これまで解析結果の報告例はないが、本研究で、ピークの半価幅の変化に注目してその差を利用し、亜鉛系腐食生成物の状態分析に成功したことは大きな成果である。

第4章では、従来の亜鉛系合金電気めっき鋼板に比較して優れた耐食性と良好な塗装後耐食性、さらには優れた塗装性を兼ね備えためっき鋼板として開発された、Zn-Mn 合金電気めっき鋼板を物理分析手法を用いて解析し、めっき皮膜構造の基礎的知見を明らかにした。

めっき皮膜の表面形態は Mn 含有量の増加と共に微細結晶粒が集合した粒状になることと、断面形態は Mn 含有量に関係なくほぼ一様であり、めっき層の結晶構造は η 相、 Γ 相、 ϵ 相、 γ -Mn、 α -Mn の5相で、合金組成によりいずれかの単相または2相混合状態をとることを示した。さらに、中間組成域では ϵ 相と γ -Mn の2相よりなり、両者は常温では存在しない相で熱的に非平衡な相であるが、焼付塗装温度である 170°C の加熱では相変態を起こさないことを見出した。そして、これまで全く未知であっためっき皮膜構造を、合金の結晶構造を主として明らかにした。

第5章では、自動車車体用途として開発が進む高強度溶融亜鉛めっき鋼板の、鋼中添加Si量の異なる8種類の鋼板の表面形態と連続溶融亜鉛後のめっき皮膜構造をAES、TEM、EDS、SEMを用いて分析した。

鋼板に添加されたSiはめっき前の熱処理により鋼板表面に MnSiO_3 の酸化物粒子として分布することで、めっき密着性は鋼中Si量の増加と共に悪化する。また、めっき/鋼板界面には Fe_2Al_5 合金相と FeZn_{13} 合金相(η 相)が生成するが、その形態はめっき前の鋼板表面に分布している MnSiO_3 の形態と良く対応していることを明らかにした。そして、めっき層の加工後の剥離(密着性不良)は、めっき/鋼板界面に残存する MnSiO_3 と η 相(亜鉛層)の界面を起点とすると考察した。

本研究では、めっき前の鋼板表面に濃化しているSiの形態を抽出レプリカ法で観察して、初めて MnSiO_3 の形態を直接捉えることに成功した。そして、めっき密着性阻害要因を鋼板表面に濃化する MnSiO_3 と特定できたことが最大の成果である。

第6章では、建材に多用されているフラックス式熱延溶融亜鉛めっき鋼板に関して、めっき前の鋼板表面状態に着目して、表面状態と溶融亜鉛めっきの合金化挙動をSEM、EPMA、SIMSを用いて分析した。

めっき前の鋼板表面にはスケールがあり、スケールと鋼板界面にはSiとPが濃化している。SiとPの濃化度はスケール厚さに比例して大となること、そしてスケールのインヒビター添加酸洗では濃化したSiは鋼板表面に残存し、さらに、インヒビター無添加酸洗では濃化したSiも除去されることを見出した。また、インヒビター添加酸洗では酸洗がスケールと鋼板界面で止るのに対して、インヒビター無添加酸洗では鋼板表面が溶出して結晶粒界面で酸洗が止っていること、その粒界面にはPが濃化していることも見出している。さらに、溶融亜鉛めっき後の表面は、インヒビター無添加酸洗材はいずれも正常な形態を呈するのに対して、インヒビター添加酸洗材で表面にSiの残存が多い鋼板の一部表面で、凸状に盛上った欠陥が見られた。その表面欠陥の発生機構を、欠陥部断面のSEM形態観察とEPMAの元素分析、ならびにめっき前の鋼板表面の分析結果からめっき前の鋼板上に残存したSi酸化物周囲の異常合金化反応よると考察した。

第7章では、本研究で得られた成果と本論文の総括を示して結論とした。

謝 辞

本研究の推進および本論文を執筆するにあたり、終始懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました、静岡大学 電子工学研究所 福田安生 教授に深く謝意を表します。

また、本論文の審査にあたり、ご校閲いただき、有益なご指導とご助言を賜りました、静岡大学 工学部 電気電子工学科 桑原 弘 教授、同 電子工学研究所 中西洋一郎 教授、同 村上健司 助教授に厚くお礼申し上げます。

静岡大学 大学院電子科学研究科への社会人入学と通学にあたり、深いご理解と、寛大なるご措置、ならびにご協力を賜りました、鋼管計測株式会社 上野 康 社長、山田 眞 取締役 営業企画本部長、石橋耀一 技監(前分析センター長)、橋本 哲 物理解析部長に深く感謝いたします。

本研究の大半は、小職の NKK 在籍時の研究成果をまとめたものであります。1967年の NKK 入社時から、研究者としての基礎とその姿勢をご指導いただきました、松藤和雄 元技術研究所副所長、下村隆良 協和容器株式会社 社長に心より感謝いたします。

また、研究遂行にあたり、ご指導と深いご理解を賜りました、原 富啓 元鉄鋼研究所副所長、中岡一秀 NKK 社友、室賀 脩 元鉄鋼研究所副所長、西本昭彦 前総合材料研究所主席、鷺山 勝 技術開発本部特別主席に深く謝意を表します。

本研究の共同研究者であり、多くの実験や議論をともに行なった、稲垣淳一 総合材料研究所 表面処理研究部チーム主査、浦川隆之 技術開発本部 知的財産部統括スタッフ、平川 剛 ガルバテックス株式会社 行徳品質保証室長に感謝の意を表します。

また、本研究の実施に際し、NKK 中央研究所 界面解析研究室の仲間として、実験の協力や議論に参画していただいた、道井 敏 慶応義塾大学 知的資産センター参事、島 芳延 技術開発本部 知的財産部企画管理グループマネージャー、佐藤 馨

基盤研究所 物性解析研究部主幹、野呂寿人、名越正泰 同 主任研究員、岡戸昭佳 弁理士に心よりお礼申し上げます。

本論文の執筆にあたり、図表の作成と実験に惜しみないご助力をいただきました、鋼管計測株式会社 分析解析事業部物理解析部 北原保子 氏、加藤美紀子 氏、湯田恭子 氏に感謝いたします。

静岡大学の社会人入学に際し、保証人を快諾していただきました、義兄 原田誠三 裕知装設株式会社 社長にお礼申し上げます。

本論文の執筆中に、小職が趣味で取組んでいるフルマラソンを通じて、多くの走る仲間に励ましのお言葉をいただきました。フル百回楽走会 竹田昭彦 会長、吉野孝敏 事務局長、他会員諸兄にお礼申し上げます。

最後に、小職の故郷、山口県下松市で眠る両親の墓前に本論文を捧げ、感謝の意とします。そして、これまで心で支えてくれた、妻 小枝子、長男 勇矢、次男 直矢に感謝します。

研究業績一覧

A 本研究に関する研究論文

1. 福田安生、土谷康夫、寺坂正二、中岡一秀、原富啓
“Zn-13%Ni 電気合金めっき鋼板の腐食生成物の各種表面分析機器による解析”
鉄と鋼、72、1782(1986).
2. Y.Tsuchiya, S.Hashimoto, Y.Ishibashi, T.Urakawa, M.Sagiyama and Y.Fukuda
“Structure of Electrodeposited Zn-Mn Alloy Coatings”
ISIJ International、40、1024(2000).
3. 土谷康夫、橋本哲、石橋耀一、稲垣淳一、福田安生
“Si 含有鋼板の表面構造と熔融亜鉛めっき密着性の関係”
鉄と鋼、86、396(2000).
4. 土谷康夫、橋本哲、石橋耀一、平川剛、福田安生
“熱延鋼板における熔融亜鉛めっき合金化挙動”
表面科学、22、455(2001).
5. 土谷康夫、橋本哲、石橋耀一、福田安生
“Zn-Mn 合金電気めっきの皮膜構造解析”
静岡大学大学院電子科学研究科研究報告、23、7(2002).

B その他研究論文

1. 市之瀬弘之、加根魯和宏、南雄介、土谷康夫
“ステンレス鋼のショットブラスト加工による水蒸気酸化防止機構”
火力発電、28、167(1977).
2. 市川祐永、名越正泰、土谷康夫、三木淳、鹿田勉
“Ni-Fe 系酸化物のフェノール合成に対する触媒活性と微細構造”

表面科学、16、510(1995).

3.S.Hashimoto, Y.Fujiwara, Y.Kitahara, Y.Tsuchiya, and T.Nishimura

“EPMA line analysis of chemical states of chromium”

X-Ray Spectrom., 30、116(2001).

C 著書

1. “電子プローブ・マイクロアナライザー”、日本表面科学会編、丸善(1998).
編集幹事、共著・執筆 1,2,6 章、付録 1,2
2. “オージェ電子分光法”、日本表面科学会編、丸善(2001).
編集幹事、原稿査読
3. “第4版鉄鋼便覧、鉄鋼材料、試験・分析”、日本鉄鋼協会編、丸善(2002).
物理分析試験法の発展、共著

D 総説(研究会、講演、講座、解説)

1. 稲垣淳一、土谷康夫
“フォトサロン、鋼中 Si による Fe-Zn 合金相の変化”
実務表面技術、29、458(1982).
2. 土谷康夫
“X線マイクロアナライザによる工業材料の分析技術とその応用・例”
技研情報センターセミナー、東京(1983).
3. 土谷康夫
“表面分析機器を用いた熔融亜鉛めっき鋼板の界面分析”
島津製作所主催、電子線マイクロアナリシス研究会、京都(1984).
4. 福田安生、土谷康夫
“AES、SAM、EPMA、XPS、UPS の界面研究への応用”
表面科学、6、295(1985).

5. 福田安生、土谷康夫、島芳述、寺坂正二

“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
金属表面技術、36、494(1985).

6. 土谷康夫

“表面分析機器のメッキ鋼板表面・界面研究への応用
日本電子主催、局所・表面分析懇話会、広島(1987).

7. 土谷康夫

“表面分析機器のめっき鋼板表面・界面研究への応用”
神奈川工業試験所主催、金属表面の結晶構造評価法、横浜(1990).

8. 土谷康夫

“FE・SEMの各種材料への応用”
日本電子主催、最新SEM技術セミナー、東京(1992).

9. 土谷康夫、北原保子、湯田恭子

“実務視野で捕らえたEPMAの魅力とは”
島津製作所主催、電子線マイクロアナリシス研究会、東京(1995).

10. 土谷康夫

“鉄鋼材料とEPMAの関わり”
日本電子主催、EPMA・表面分析ユーザーズミーティング、東京(1998).

11. 土谷康夫

“電子線マイクロアナリシス(EPMA)”
ふえらむ、4、86(1999).

12. 土谷康夫

“SEMによる元素分析”
日本電子顕微鏡学会関東支部主催、第23回講演会、東京(1999).

13. 土谷康夫

“表面分析法概論—表面を探る—”
表面、38、365(2000).

E 学術講演口頭発表

- 1.新倉正和、山田真、田中淳一、土谷康夫、寺坂正二
“マイクロ・オージェ分析による焼戻ぜい化現象の解析”
日本鉄鋼協会、S279(1976).
- 2.寺坂正二、土谷康夫
“Zn-Co-Cr 系複合電気亜鉛めっき鋼板の表面構造”
日本鉄鋼協会、S373(1980).
- 3.土谷康夫、寺坂正二
“Si 含有鋼板の表面性状と熔融亜鉛めっき層の密着性”
日本鉄鋼協会、S376(1982).
- 4.土谷康夫、寺坂正二、稲垣淳一
“Si 含有鋼板の熔融亜鉛めっき性の検討”
日本鉄鋼協会、S1007(1982).
- 5.土谷康夫、福田安生、橋本哲、道井敏、寺坂正二、中岡一秀
“鉄-亜鉛合金電気めっき鋼板界面の分析”
日本鉄鋼協会、S1043(1984).
- 6.小池哲弘、渡辺勉、本間俊之、土谷康夫、鷺山勝、安谷屋武志
“二層鉄-亜鉛合金電気めっき鋼板のクレタリング性に及ぼす上層皮膜の影響”
日本鉄鋼協会、S1195(1984).
- 7.福田安生、土谷康夫
“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”
日本鉄鋼協会、A97(1985).
- 8.岡戸昭佳、土谷康夫、福田安生、寺坂正二、浦川隆之
“Zn-Mn 合金電気めっき層の構造解析”
日本鉄鋼協会、S457(1986).
- 9.岡戸昭佳、土谷康夫、福田安生、寺坂正二、浦川隆之、鷺山勝
“Zn-Mn 合金電気めっき層の結晶構造と加熱による変化”

日本鉄鋼協会、S404(1987).

10.土谷康夫、西本昭彦

“冷延鋼板の耐食性に及ぼす鋼中微量元素の影響”

日本鉄鋼協会、1888(1989).

11.市川祐永、中山高志、土谷康夫、名越正泰

“SIMS による Co-Ni 系合金の組成分析”

日本表面科学会、3A20(1993).

12.市川祐永、名越正泰、土谷康夫、三木淳、鹿田勉

“高いフェノール生成活性を示す Ni-Fe 系複合酸化物触媒の構造解析”

日本表面科学会、1A10(1994).

13.橋本哲、北原保子、藤原幸彦、土谷康夫、西村俊弥

“EPMA を用いた化学状態別深さ方向分析法の検討”

日本表面科学会、1B02(1999).

14.土谷康夫、橋本哲、石橋耀一、平川剛、福田安生

“熱延鋼板の表面状態と熔融亜鉛めっき反応の関係”

日本表面科学会、2C02(2000).