

表面処理鋼板の断面 TEM 観察手法の開発

Development of Cross-Sectional TEM Analysis Techniques for Coated Steel Sheets

高橋 彰⁽¹⁾ 船木 秀一⁽²⁾ 三吉 康彦⁽³⁾
Akira TAKAHASHI Shuichi FUNAKI Yasuhiko MIYOSHI

抄 録

表面処理鋼板の断面方向の形態、組成、結晶構造を nm オーダーの分解能で分析することを目的にウルトラミクロトーム分析透過電顕法を開発した。本手法は、表面処理鋼板をダイヤモンドナイフを備えたウルトラミクロトームで厚さが20nm程度の超薄切片に切削し、得られた超薄切片を透過電顕で観察するものである。ウルトラミクロトーム法は、生体材料、樹脂等軟質な材料の薄膜を作製するのに用いられている。本手法を極めて硬質なめっき鋼板に適用するため、切削方法に改良を加え、切削面の大きさを従来材料に比べ約1/100の大きさにまで減少させればよいことを見いだした。本手法で得られた二層 Zn-Fe 合金電気めっき鋼板の超薄切片は、素地鉄層にシワ状の変形があるものめっき層は、微細構造分析が可能な状態であることが確認された。更に、Zn-Ni-SiO₂複合めっき鋼板の断面微細構造の解析を行い、SiO₂微粒子はめっき条件によりその共析状態が層状凝集、粒状凝集、均一分散、表面偏析の四種類に変化することを見いだした。

Abstract

An ultramicrotomic analytical transmission electron microscopic method has been developed to analyze the morphology, chemical composition and crystal structure of coated steel sheets in their cross section with a resolution on the order of nm. In this method, the coated steel sheet is cut into extremely thin sections of about 20 nm in thickness by an ultramicrotome provided with a diamond knife and these sections are observed by transmission microscope. Ultramicrotomy is used for the preparation of membranes of soft materials, such as biological materials and resins. The cutting method was improved to apply this technology to very hard coated steel sheets. TEM analysis could be made possible when the size of the cut surface was reduced to about 1/100 of those of conventional materials. It was confirmed that the extremely thin sections of two-layered Zn-Fe alloy electroplated steel sheet were in a state enabling the analysis of fine structure, though the base metal layer was creased to some extent. Analyzing the fine structure in the cross section of Zn-Ni-SiO₂ composite plated steel sheet, it was found that the codeposition state of SiO₂ particles was changed into lamellar coagulation, granular coagulation, uniform dispersion and surface segregation depending on the plating conditions.

1. はじめに

亜鉛系のめっきを施した表面処理鋼板は、自動車車体用を中心に広く用いられている。近年、車体用鋼板の使用量が増大し、要求性能も高度化したことから、鉄鋼各社は製造ラインの改造、増設や新商品の開発を積極的に行ってきた。現在、薄膜有機複合 Zn-Ni 合金電気めっき、二層 Zn-Fe 合金電気めっき、合金化 Zn-Fe 溶融めっき、二層合金化 Zn-Fe 溶融めっき等が商品化されている。さらに次世代の高防錆鋼板として、金属酸化物を共析させた複合めっき鋼板¹⁻³⁾や Zn-Cr⁴⁾、Zn-Mn 合金⁵⁾めっき鋼板等が研究されている。これらのめっき層の断面構造は、2~10μm 程度の厚みを有するめっき層と製品によっては0.1μm 程度以下のクロメート処理層や1μm 程度の有機薄

膜コート層からなり、各層はさらに微細な断面構造を有する。例えば、合金化溶融 Zn めっきの界面近傍の合金層の構造や電気複合めっき層中の粒径0.02μm 程度の金属酸化物の共析状態、クロメート皮膜中の粒径0.02μm 程度の SiO₂の分散状態等があげられる。このように、めっき層の改質は、合金化、多層化の方向に進んでおり、断面方向の微細構造を制御することが耐食性をはじめとする皮膜特性を向上させるうえで重要である。

構造制御技術の確立には、構造解析技術を有することが前提条件になる。従来、光学顕微鏡、EPMA、GDS、X線回折、AES、XPS 等多様な手法が用いられてきている。しかし、これらの手法は、前述のディメンジョンを有する多層膜の形態、組成、結晶構造に関する断面方向の情報を十分な分解能で得ているとは言い難く、nm オ-

*⁽¹⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 表面処理研究部 主任研究員

*⁽³⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 表面処理研究部 主幹研究員

*⁽²⁾ 元 技術開発本部 先端技術研究所 解析科学研究部

主任研究員

ダーの分解能を有する新たな解析手法の開発が望まれていた。

そこで著者らは、透過型電子顕微鏡(TEM)の有する特徴(形態：TEM像，組成：EDS，結晶構造：電子線回折，を同一箇所高分解能に測定できる)に着目し，表面処理鋼板の断面構造解析への適用を試みた。まず，本手法のキーポイントとなる断面薄膜試料の作製法として，ウルトラマイクローム法(以後，マイクローム法と記す)を検討し，本手法を用いて，Zn-Ni-SiO₂複合めっき鋼板の構造解析を試みた。

2. 断面 TEM 観察手法

2.1 構造解析機器における TEM の位置づけ

図1に各種構造解析機器の分析面積の大きさと分析情報の深さを比較した結果を示す。表面処理鋼板の構造解析に広く用いられているX線回折，SEM-EDS等は μm 以上の分解能を有する。また，STM，AESは分析面積若しくは深さの一方において十分な分解能を有するが，得られる情報が形態，組成等の一種又は二種に限定されており，表面処理鋼板の解析手法としては十分でない。一方，TEMは，近年電界放出型分析電顕が開発され，形態，組成，結晶構造の情報が同一箇所高分解能で得られるようになってきた(それぞれ，格子像，数nm，数nm)。したがって，サブミクロン以下の微細構造を有する表面処理鋼板の構造解析手法としてTEM法が適していることがわかる。

2.2 薄膜作製法の検討

TEM法においては，試料作製技術が極めて重要であり，薄膜試料の作製の成否が本解析法のキーポイントになる場合が多い。TEM観察には，試料を電子線が透過する $0.1\mu\text{m}$ 程度以下の薄膜にする必要がある。一般に，金属材料からの薄膜作製法としては，電解研磨法，化学研磨法，イオン研磨法，マイクローム法が知られている。このうち，マイクローム法を除いては，鉄鋼材料をはじめとする金属材料の薄膜化技術として広く用いられている。マイクローム法は，一部アルミ金属，Niめっき等の適用例^{6,7)}があるものの生体などの軟質な物質の薄膜化に限られている。これらの手法を，亜鉛系めっき鋼板の断面薄膜法として適用する場合，種々の理由から不都合な点が多く，これまで良好な断面薄膜を得た例はない。すなわち，亜鉛と鉄は，酸化還元電位が大きく異なることから，電解研磨法や化学研磨法では亜鉛のみが優先的に溶解するいわゆる選択研磨が生じるため，めっき層と素地鉄層が混在する断面薄膜は作製できない。さらに，めっき層が合金の場合には，合金中のZnのみが溶解してしまい，

めっき層の構造そのものが変化する危険性がある。イオン研磨法においても両金属のスパッタ効率が大きく異なるため選択研磨が生じたり，イオン衝撃により試料が再結晶化したり損傷を受ける場合がある^{8,9)}。一方，マイクローム法は，鋭利なダイヤモンドナイフで切断するため上述した問題点はないものの，切断時の組織の変形(コンプレッション，チャター，シワ及びメスマーク)や硬質な金属材料の切断の困難が予想される。

そこで著者らは，既存の手法の中でマイクローム法が，試料作製による機械的変形の問題以外には材料変質の危険性が小さいことから，これまで表面処理鋼板の薄膜化の実績はないものの断面超薄切片の作製技術として有利な点が多いと判断しその技術の確立をめざした。

2.3 ミクローム法による断面超薄切片の作製

マイクローム法は，試料を取り付けた上下に揺動するアームを1~100nmづつ微小送りしてダイヤモンドナイフに近づけることで超薄切片を切削する。正確に微小送りする機構の開発は，1953年の熱膨張送り法¹⁰⁾と機械送り法¹¹⁾の報告にさかのぼる。現在，前者はアームを加熱により膨張させる方法，後者はリードスクリューやステッピングモーターで微小送りさせる方法が開発，改良され数社から市販されている。

2.3.1 切削時の操作因子

表面処理鋼板の断面超薄切片の切削を考えた場合，硬質な素地鉄とめっき層を含む断面をいかに薄く，かつ歪のない切片にするかが重要である。そこで，切削時の操作因子を抽出し最適条件を検討した。図2に切削時の操作因子を模式的に示す⁹⁾。それらの因子としては，①f：試料送り量(切削厚さ)，②h：切断速度，③ α ：切削角度，④ β ：逃げ角，⑤ γ ：ナイフの実角度，⑥ δ ：ナイフ角度，⑦R：ナイフポートと刃先の角度が考えられる。ここで，良い切削性を得るには，切削抵抗と切削摩擦を小さくする操作条件にする必要がある。そこで，切削抵抗の減少は，試料を小さくし，刃角の小さなナイフを用いることで得た。切削摩擦の減少は，ナイフポートに水をいれ水面を凹状にすることで得た。したがって，R， α ， β ， γ ， δ は，水位と使用するダイヤモンドナイフにより決定されるので，fとh，及び後述する試料形状を適宜調整した。その結果，fは，小さいほど得られる切片の歪が減少し，コンプレッションやチャター，シワが減少した。ただし，刃先の鋭さの関係から20nm程度が良い。hは遅い方が刃先にかかる衝撃が小さくなり刃先の損傷を防止するうえで有効であった。

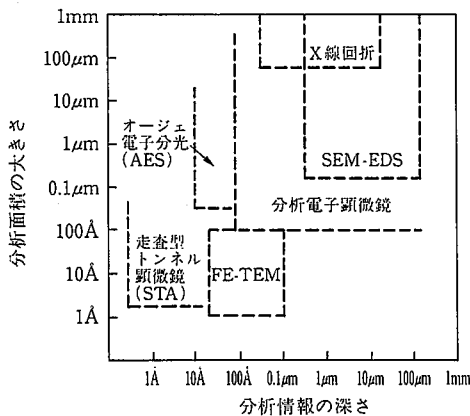


図1 各種構造解析機器の位置づけ

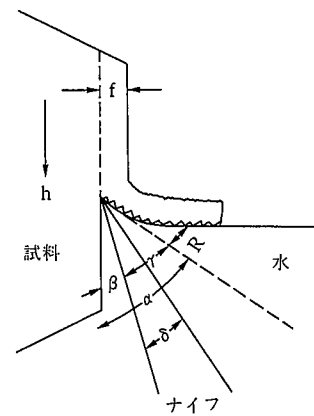


図2 切削時の操作因子

2.3.2 試料の形状と切削性

試料の形状は、ナイフの性能と並んで重要であり、その良否で切削の可否が決定されるといっても過言でない。生体等従来から切削されている材料は、樹脂に包埋した後、0.5mm~1mm角程度の面出しをするトリミング(整形)を行うが、その詳細は酒井の報告⁹⁾を参考されたい。表面処理鋼板の断面切削を行う場合、試料が極めて硬いため従来の方法は適用できない。そこで、次に示す方法を確立した¹²⁾。すなわち、前述した切削抵抗を極限まで減少させるため、試料形状を可能な限り小さくすることをめざした。その結果、樹脂包埋はせずに、図3に示す手順でトリミングした。まず、試料を5mm×15mmの大きさにカットする。次に、ニップ、ヤスリを用いて短辺の一方を鋭角にする。その後、マイクロームに固定しガラスナイフを用いて仕上げ整形をおこなう。最終的な切削面の形状を図4に示す。切削面は長方形か正方形で一辺が5μm~10μm程度の大きさである。従って、従来の生体材料の場合に比べ、一辺の長さが1/100程度と極めて微小な面出しをしていることになる。超薄切片を切削するときのナイフと試料の角度を図4に示す通り、めっき界面が刃先と垂直になるようにすることで切削時のめっき剝離を防いだ。ただし、通常10度程試料を回転させ、素地鉄側から切り始める角度にすることで、刃先の食い込みを向上させた。

2.3.3 超薄切片のサンプリングとTEM観察

切削された超薄切片は、ナイフポート上を浮遊している。これを、コロジオン膜を張ったTEM用グリッド上にすくい取り、乾燥させた後カーボン蒸着しTEM観察に供した。このすくい取る工程は、70倍の実体顕微鏡下での手作業であり、マツ毛の先端で切片をグリッドにたぐり寄せる作業を含む。一辺が5μm程度と極めて小さいことから見失うことが多く、この工程での失敗が一番多い。

TEM観察は、日本電子製JEM4000FXを用いて、加速電圧400kVで観察した。写真1にFe-Ze二層合金電気めっき鋼板の低倍TEM像を示す。グリッド上には、連続切削により得られた10~20個の超薄切片がのっており、その内の最も切削状態の良いものを観察した。写真1では、2個の切片が隣あって存在するのが認められる。

視野中央の切片は、6μm×10μm程度の大きさで、切片の下半分が素地鉄層、上半分がめっき層である。めっき層中央部から左側でめっき層の損傷が認められるが、その他の部分は良好な状態であった。切削方向は、切片の左から右(10度素地鉄側に傾いている)で、切削方向と垂直にチャター、しわ模様が認められる。特に素地鉄において顕著であるが、めっき層は軽微であった。これは、素地鉄が深絞り用の軟質な素材であるのに対し、めっき層はFeZn合金で硬質であるためと推定される。めっき層は電解析出時に生じた層状構造や上層に0.3μm程度の厚さを有する上層Fe-Zn合金層が観察される。以上の結果から、本手法で得た超薄切片はTEM観察用試料として十分観察に耐え得るものと判断した。

3. Zn-Ni-SiO₂複合めっき鋼板の断面微細構造の観察^{1,12,13)}

亜鉛系のめっき層中にSiO₂等の酸化物微粒子を分散させた複合めっき鋼板は、耐食性に優れた表面処理鋼板として研究されている。ここで、用いる微粒子は20nm程度と極めて微小なため、めっき層中の分散状態の把握が難しい。しかし、分散状態の解析は、皮膜特性の制御や微粒子の共析機構の解明につながるため重要な課題である。ここでは、TEMによる断面微細構造の観察を通してめっき条件と微粒子の分散状態の関係を明らかにすることで、微粒子共析機構を考察した結果について述べる。

3.1 実験方法

供試材は、硫酸亜鉛、硫酸ニッケル、SiO₂コロイド(平均粒子径20nm)からなる酸性浴から電析し、めっき層中のSiO₂共析量は、浴中SiO₂コロイド濃度、電流密度、pHを変化させることで調整した¹²⁾。得られためっき層の組成は、化学分析法で求め、SiO₂の共析状態を含むめっき層断面構造をTEM法で解析した。

3.2 結果

写真2にZn-12.1wt%Ni-20.5vol%SiO₂分散めっきの断面TEM観察結果を示す。切削方向は、図中矢印の方向であり、切断方向と垂直にチャター、しわが認められる。めっき層断面は、白色層

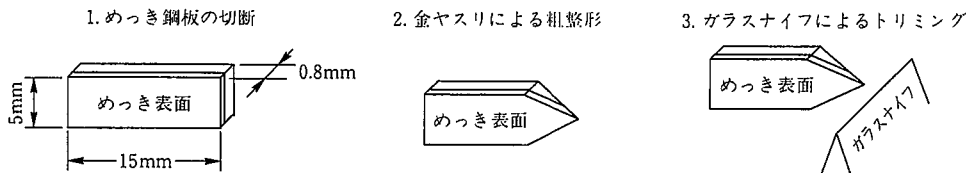


図3 トリミング法

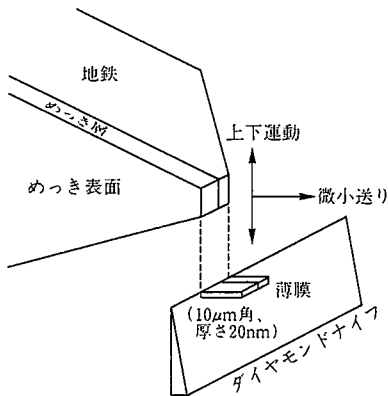


図4 切削面の形状

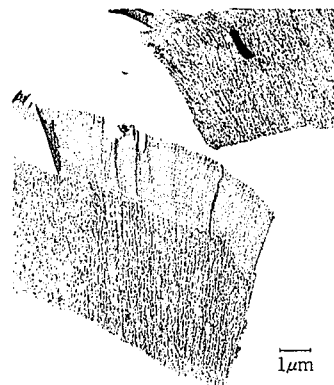


写真1 Fe-Zn二層合金電気めっき鋼板のTEM像

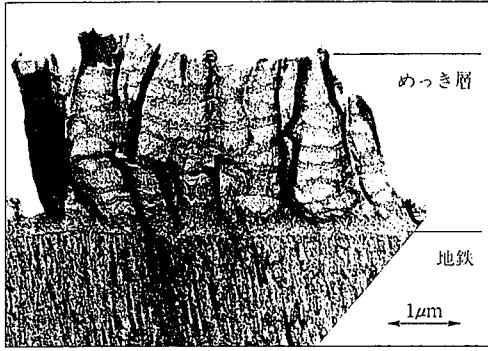


写真 2 Zn-12.1wt% Ni-20.5vol% SiO₂分散めっき鋼板の断面TEM

と黒色層が周期的に積層した層状構造からなる。各層は、100~200 nmの層厚みを有し、水平方向にある程度の広がりをもった層が任意の大きさで交互に積層している。層構造の高分解能観察結果を写真3に示す。明視野像より、白色層は粒径が約20nm程度の粒子が凝集して形成されている様子が観察された。この粒子はめっき浴に添加したSiO₂の平均一次粒径と一致しており、EDSスペクトルでSiのピークが強く観察されることよりSiO₂と同定した。さらに、この白色層(SiO₂凝集層)は、Ni及びZnのEDSスペクトルが観察されることと合金の回折リングが得られること、さらに暗視野像で合金微結晶の存在を示す輝点が観察されることより、SiO₂凝集物のみからなるのではなくSiO₂とZn-Ni合金が混在した状態、おそらく合金がSiO₂のバインダーの役を果たし凝集層を形成した構造からなるものと考えられる。一方、黒色層からはSiO₂をほとんど見いだすことはできずEDSスペクトルにおいてもSiのピーク高さは白色層に比べ小さいことからZn-Ni合金層と同定した。さらに、白色層と黒色層のEDSのZnとNiのピーク強度比の比較より、両層のZn-Ni合金の組成が著しく異なっていることがわかる。SiO₂凝集層のNi含有率は合金層のそれに比べピーク比で約6倍濃化している。

以上の観察から、(1)SiO₂はめっき層中にある程度凝集した状態で

共析していること、(2)共析が時間的播らぎを持って生じておりその結果層状構造を示すこと、(3)凝集層と合金層では合金組成が大きく異なりSiO₂が合金電析反応に対して影響を与えていることが判明した。

そこでSiO₂共析量の異なるめっきについても同様にTEM観察したところ、図5に示すように、めっき構造は大きく4種類に分類できた。これらの構造は、SiO₂共析量に依存しており、めっき条件(pH、電流密度、浴中SiO₂濃度)を変化させることで作り分けることが可能なことを見いだした。すなわち、めっき構造は、SiO₂共析量が増大するにしたがい、SiO₂の共析状態が表面偏析、均一分散、粒状凝集、層状凝集へと変化する。この変化は、陰極でのSiO₂の凝集反応の大きさによるもので、凝集反応は主に界面pHの上昇、SiO₂表面の脱水反応により生じていると推定した。したがって、pH、電流密度、SiO₂濃度の増大は、いずれも陰極やめっき浴中でSiO₂が凝集しやすい環境に変化させるものであることになる。

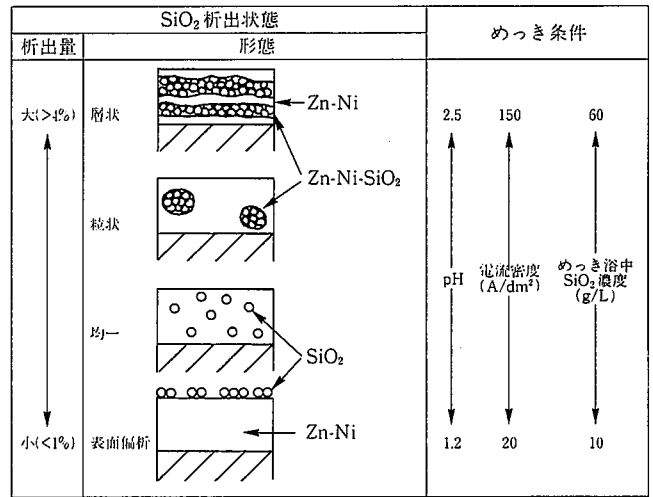


図 5 めっき構造の分類

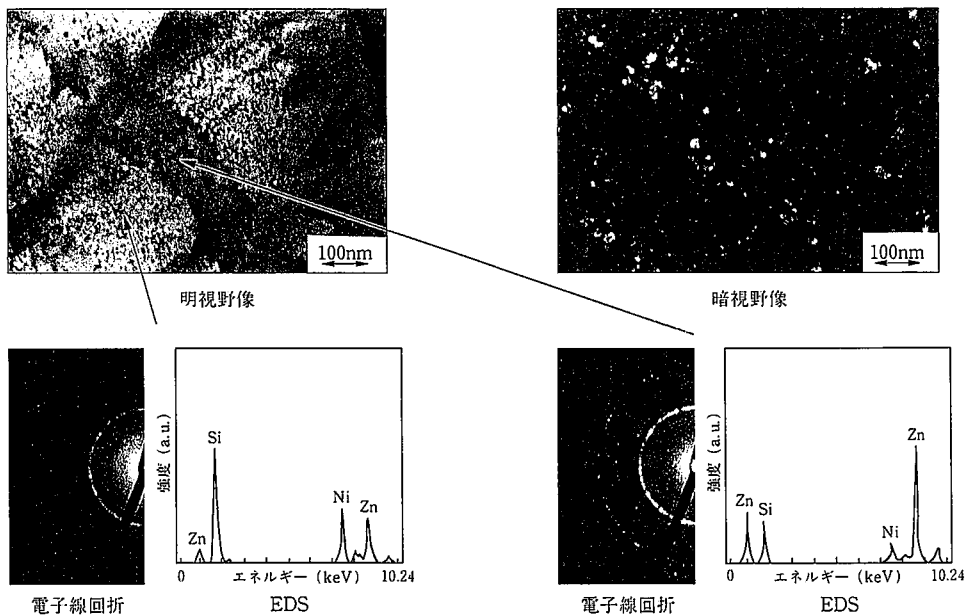


写真 3 Zn-12.1wt% Ni-20.5vol% SiO₂分散めっきの層構造部の観察

4. おわりに

ミクロトームによる表面処理鋼板の断面薄膜試料の作製法と Zn-Ni-SiO₂ 複合めっき鋼板の断面微細構造の解析例について述べた。今回開発したミクロトーム法は、実用材料を含む各種表面処理鋼板やその他金属材料の断面薄膜作製法として適用できるため、既存材料の詳細な構造解析による品質の向上や新めっき鋼板の開発、さらには各種金属材料の構造解析に広く適用できるものと期待される。一方、ハードとしての TEM に関しても、電界放出型の電子銃を有する FE-TEM が本格的に使われだしている。これは従来の TEM に比べ 10 倍以上の EDS 分解能を有しつつ格子像観察が可能であることなど、微細構造を有する材料の解析に強力な力を発揮する。しかし、ミクロトームで切削した切片を観察する場合、膜厚さが 20nm 程度あり格子像観察をするには厚く、今後は、いかにより薄い切片を得るかが課題となろう。又、格子像スケールでの試料の変形、変質等のダメージの有無も確認する必要がある。

一方、イオン研磨法においても、予備研磨（機械研磨）の方法を工夫したり、イオンの照射方法を調整することで選択研磨の発生を抑制することが可能だとの報告も散見する。したがって、今後は、

必要な結果を得るためには材料の機械的特性や断面構造に応じて薄膜化の手法を適宜選択し、より良い状態の薄膜を作製し、観察、分析することが行われるようになると思われる。

参考文献

- 1) 高橋彰 ほか：表面技術. 44(11), 113(1993)
- 2) 塩原幸光 ほか：鉄と鋼. 77, 878(1991)
- 3) 平松実 ほか：金属表面技術. 38, 12(1987)
- 4) Kanamaru, T., et al. : Proc. of Galvatech 92. 1992. 9. Centre de Recherches Metallurgiques
- 5) 浦川孝之 ほか：鉄と鋼. 72(8), 968(1986)
- 6) 酒井俊男：表面科学. 6(4), 7(1985)
- 7) 渡辺徹：表面技術. 40, 1221(1989)
- 8) Giannuzzi, L.A. et al. : Proc. of AESF Annu. Tech. Conf. 77, 381
- 9) Giannuzzi, L.A. et al. : Proc. of AESF Annu. Tech. Conf. 78, 927
- 10) Sjostrand, F.S. : Experientia. 9, 114(1953)
- 11) D. C. Porter et al. : Anat. Rec. 117, 685(1953)
- 12) Takahashi, A. et al. : Zinc-Based Steel Coating Systems, Metallurgy and Performance. Detroit, 1990, 83
- 13) Takahashi, A. et al. : Proc. of the Symposium on Electrochemically Deposited Thin Films. Honolulu, 1993, Elec. Chem. Soc. 310