

自動車用アルミニウム合金の表面解析

Characterization of Surface Layers of Aluminum Alloys for Automobile Body Panels

水野 薫⁽¹⁾ 高木 康夫⁽¹⁾
 Kaoru MIZUNO Yasuo TAKAGI

抄 録

自動車用アルミニウム合金の酸化膜の表面解析に関する研究トピックスを報告した。(1) Al-Mg合金表面のMgO層の厚さを色彩計によって評価する方法を提案した。酸化膜厚が数10nm以下の場合にはL*, b*などの表色指数と膜厚が一对一に対応するため、表色指数を測定することによって、簡便に非破壊でMgO膜厚を推定することができる。(2) Al-Mg-Si合金の酸化膜の有機物の吸着状態を角度分解XPS測定により解析した。この結果、脂肪膜は親水基を酸化膜表面に、疎水基を外側に向けて吸着すること、更にこの吸着脂肪酸は熱処理によって金属石鹸を形成し、脱脂性が劣化することを明らかにした。このほか、GIXDを用いた表面層の結晶構造解析についても簡単に報告した。

Abstract

Several research topics on characterization of surface oxide layers of Al-Mg-(Si) alloys for automobile body panels are discussed. (1) A new method to estimate the thickness of surface thin layers non-destructively was developed. The method utilizes one-to-one correspondence between the thickness of the surface layers and their chromatic values (mainly L* and/or b*) when the layer is thinner than ~50nm. By measuring the chromatic values of the surface with a colorimeter, the thickness of the layer can be estimated non-destructively and quickly. The method was applied to estimate the thickness of the MgO layers formed on Al-Mg alloys under various heat treatment processes. (2) The angle-resolved XPS depth analysis method was applied to investigate the chemical states of organic contaminants in the surface oxide layers of Al-Mg-Si alloys. The results suggested that hydrophilic groups in the contaminants were chemisorbed to hydroxides in the oxide layers, and formed a kind of metallic soap by subsequent heat treatments while hydrophobic groups in them were left at the uppermost surface layers. This phenomenon will be an origin of poor wettability of the surface. Other topics such as GIXD which was applied to identify the crystal structures of the MgO layers of the Al-Mg alloys are briefly discussed.

1. 緒 言

近年、地球の温暖化等の環境問題が注目される中で、自動車の燃費改善、あるいは走行性能の向上を目的とした車体の軽量化のために、ボディパネルにAl合金が使用され始めている。この用途には主に高成形性のAl-Mg系合金や塗装時の焼付け硬化特性をもつAl-Mg-Si系合金が用いられている。Al-Mg系合金では、製造工程中の熱処理で特にMgが表面に拡散・酸化・濃縮され、MgOを主成分とする比較的厚い島状の皮膜を形成することが報告されている^{1,2)}。図1はAl-Mg系合金の各製造工程中での合金表面の深さ方向元素分布(depth profile)と自動車車体製造工程との関係を模式的に示したものである。熱間圧延(以下、熱延と記す)中にある程度形成された酸化膜は冷間圧延(以下、冷延と記す)によって薄く引き延ばされ、焼鈍工程で再び酸化が進み、主にMgOが生成する。これが例えば溶接性や塗膜の密着性などを阻害することも報告されている^{4,5)}。一方、Al-Mg-Si系合金ではMgとともにSiの表面特性への影響も懸念され

る。従って材料性能向上のための第一歩として、各種表面解析法によって合金の表面状態に関する知見を得ることが重要である。

金属材料の表面解析には従来からX線光電子分光法(X-Ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)やオージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy: AES)等が一般に用いられている。XPSでは表面の比較的広い領域(~mmφ)での各元素の化学状態に関する情報が得られ、AESでは局所領域(~μmφ)の元素分析ができるという特徴をもつ。前述したAl-Mg系合金の酸化挙動の研究でも主にこれらの方法が用いられてきた。また、いずれの方法でもイオンビームによるスパッタリング現象を利用して、表面をはく離しながらそれぞれの測定を行うことにより深さ方向の解析が可能で、酸化膜の厚さなどを知ることができる。

本報では、Al-Mg系、Al-Mg-Si系それぞれの合金表面の酸化膜について、これらの従来法や、これとは全く異なる新しい手法を用いた解析例を報告する。

まず、Al-Mg系合金の酸化膜に関しては、組成が比較的単純で、

⁽¹⁾ 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

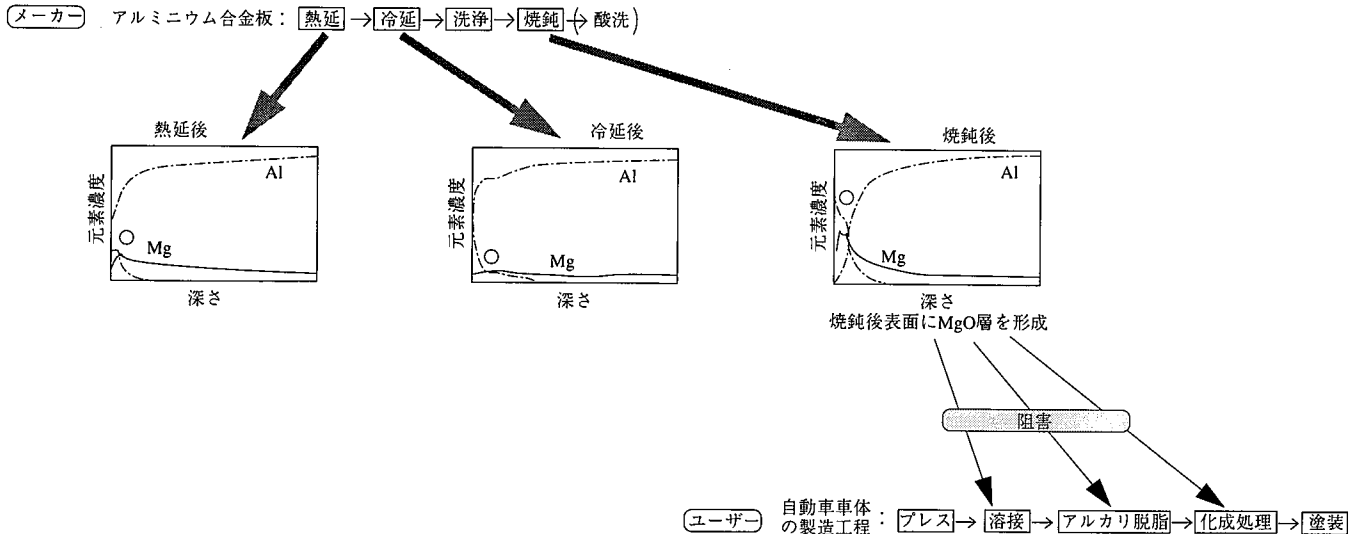


図1 Al-Mg系合金の各製造工程中での合金表面の深さ方向元素分布と自動車車体製造工程

前述のようにMgOが主成分であることが知られており、工業的にはその厚さを簡便・迅速に知ることに対するニーズが高い。しかし従来法では次章で述べるような理由から簡便・迅速な膜厚測定は困難であるので、これに代わる新しい測定法の開発が必要である。

これに対して組成や構造がより複雑になるAl-Mg-Si系合金に関しては、化学状態や局所的な元素分布にも注目して、従来法を用いた酸化膜の脱脂性の研究や、酸化挙動の研究について報告する。

2. 色彩測定を利用したAl-Mg系合金の酸化膜厚の簡易測定法

2.1 背景

図1に示したように、Al-Mg系合金の製造工程で生成したMgOを主体とする酸化膜は、場合によってはその後の自動車製造プロセスのために酸洗によって除去する必要がある。このようなとき、実用的には酸洗材の表面状態の管理のために酸化膜厚を簡便・迅速かつ非破壊的に測定することが要求される。一般に金属の酸化膜厚を知るためには、イオンによるスパッタリングで表面をはく離しながらdepth profileを測定する方法や光学的方法等がある。

前者の場合、各深さでの元素濃度の測定にはXPS、AESやグロー放電発光分光法(Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy; GDO(E)S)などが用いられる。XPSやAESは、それぞれ化学状態や局所元素分布のように有用な情報を与えるが、測定環境が超高真空中に限られている。従って、試料を1cm²程度の大きさに切り出した上で真空チャンバーの中に導入しなければならないので、迅速性においては圧倒的に不利である。特にイオンビームによるスパッタリングを行う場合には測定に更に長時間を要し、酸化膜の厚さが数10nm程度でも一日に1~2試料の測定が限度である。これに対して、GDOSではグロー放電プラズマ中の陽イオンによって高速にスパッタリングを行うために、数μmの厚さの層を数十秒で測定可能である。また、表面に凹凸があっても、比較的広い範囲(~mmφ)での平均的な情報が得られるので冷延材の分析などにも適しており、鉄鋼の分野⁹⁾では特にめっき鋼板などの厚い皮膜をもつ材料の工程管理にも用いられている。著者らはこの方法をアルミニウム合金にも応用し、迅速に深さ方向の元素分布を測定できることを示し

た¹⁰⁾。しかしこのような利点を有するGDOSの場合も、サンプリングが必要であることや、イオンにより表層を破壊する分析法であることはXPSやAESの場合と同様である。

非破壊的という点では後者の光学的方法が有利である。その中でエリプソメトリーは半導体の分野では実際に工業的な膜厚管理方法として利用されている。しかしながら、表面の平坦性が要求されるため、冷延材のように表面の凹凸が大きい試料には適用が難しい。また、この方法においてもやはり試料を数cm²程度の大きさに切り出す必要があり、迅速性においてやや難がある。

そこで、筆者らは光学的方法の中で、光源と検出器が一体化になった測定プローブを試料面に当てるだけで試料面からの反射光強度を測定できる色彩計に着目し、これで酸化膜厚を測定することを試みた。

2.2 色彩測定

色彩を定量的に表すには図2に示した人間の目の感度に相当する等色関数 $x_1(\lambda)$ 、 $y(\lambda)$ 、 $z(\lambda)$ が用いられる。ここで λ は光の波長で

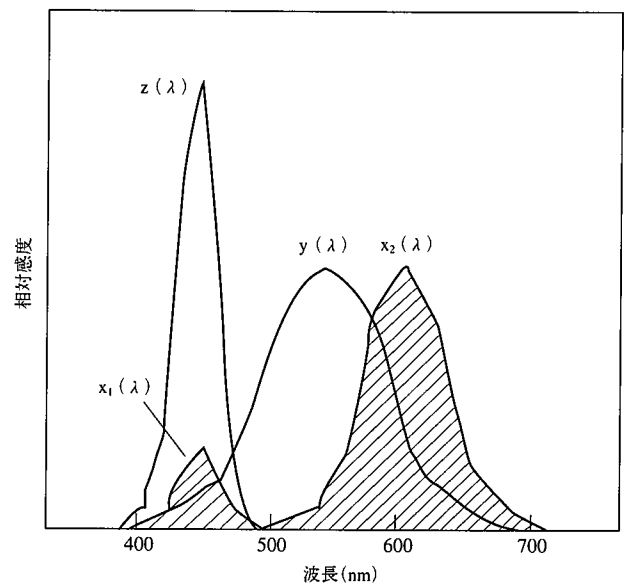


図2 等色関数

ある。この関数から三刺激値 X , Y , Z が次のように定義される。

$$X = k \int_{380}^{780} P(\lambda) x_i(\lambda) d\lambda \quad i=1,2 \quad \dots (1a)$$

$$Y = k \int_{380}^{780} P(\lambda) y(\lambda) d\lambda \quad \dots (1b)$$

$$Z = k \int_{380}^{780} P(\lambda) z(\lambda) d\lambda \quad \dots (1c)$$

ただしここで $P(\lambda)$ は試料の分光分布 (反射光強度の波長依存性) を表している。したがって、等色関数は、各波長における重み関数のようなものと考えてよい。

色彩の測定には、試料からの光を分光器で測定する分光測色法と、等色関数 $x_2(\lambda), y(\lambda), z(\lambda)$ とほぼ同等の分光感度を持った光電型センサーでそれぞれの波長域の光強度を測定し、直接 X, Y, Z に変換する刺激値直読法とがある。前者の分光測色法は一般にはある波長範囲のスペクトル全体を測定するので精度は良いが分光器を用いると装置が大掛かりとなる。これに対して、後者の刺激値直読法では精度的には分光測色法に若干劣るものの、分光器の代わりに光電型センサーを用いるので、装置がコンパクトで、携帯用のものも市販されており、採集の困難な試料の測定などには適している。

物体の色を数値で表すにはいくつかの方法があるが、現在あらゆる分野で最も一般的に用いられているのが L^*, a^*, b^* 表色系である。これは三刺激値をもとに次式で求められる L^*, a^*, b^* 表色指数をそれぞれ三次元直交座標軸にとり、色空間として表すものである。

$$L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad \dots (2a)$$

$$a^* = 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \quad \dots (2b)$$

$$b^* = 200[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \quad \dots (2c)$$

ただしここで X_n, Y_n, Z_n はそれぞれ完全拡散反射面の三刺激値である。

2.3 標準サンプルを用いた実験

2.3.1 実験

表色指数の測定には刺激値直読式のミノルタカメラ社製 CR-300 を使用した。本装置はパルスキセノンランプによる拡散入射光源とシリコンフォトセルが一体となった測定プローブ (図 3 参照) とデータ処理部とから構成され、プローブを試料に押し当てただけで、製品をサンプリングせずにそのままの状態での非破壊的に測定することができる。

Al-5.5 wt.% Mg 合金の冷延板の表面を機械的に研磨したものを基板にし、これにマグネトロンスパッタ蒸着法により、多結晶 MgO ターゲットを Ar⁺ イオンによりスパッタリングして、厚さを制御し

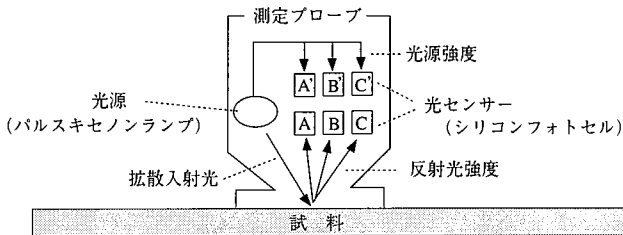


図 3 色彩色差計の概要(測定グローブの部分のみ)

ながら MgO の薄膜を成膜したものを試料とした。全試料の表色値 L^*, a^*, b^* を色彩計で測定し、一部の試料については分光測色計でも反射光スペクトルを採取した。なお、分光測定には島津製作所製 UV-265FW を使い、入射角 45° で行った。

まずは表面の凹凸の影響が生じるのを避けるために、基板を 600 番のエメリー紙で研磨した後、 $1 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで鏡面に仕上げ、これに膜厚の異なる MgO を数種類成膜し、色彩と分光測定を行った。次に凹凸の表色指数への影響を調べるために 120 番、600 番のエメリー紙で研磨した基板と、更にダイヤモンドペーストで鏡面に仕上げた 3 種類の基板にそれぞれ MgO を約 14 nm 成膜し、成膜の前後で表色指数を測定した。

2.3.2 結果及び考察

図 4 は鏡面に仕上げた基板上に成膜した膜厚の異なる試料の反射光スペクトルである。MgO の結晶は透明で可視光はほとんど吸収しないが、潮解性があり、空気中の水分を吸収すると若干黄色みを帯びる。これは膜厚が 2.2–33 nm の試料のスペクトルの低波長側の反射強度が低い、つまり吸収が起きていることに反映されている。更にこの低波長側の吸収が膜厚とともに大きくなっているのがわかる。また、特に膜厚が厚くなると光の干渉効果が顕著になり、膜厚が 528 nm の試料の場合のようにスペクトルが波打つ現象が見られる。

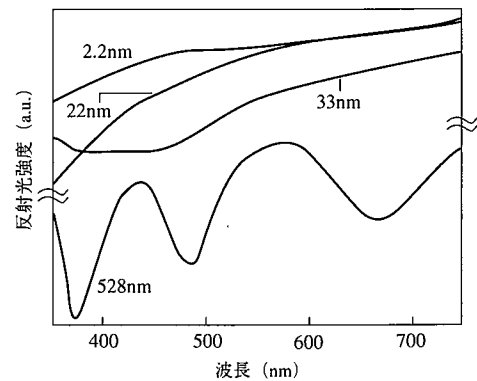


図 4 MgO 薄膜 / Al-Mg 系合金の反射光スペクトル

一方、上記の基板上に成膜した MgO 層の厚みと各表色指数との関係は干渉色を反映して各表色指数が膜厚とともに振動すると考えられる。しかし、 L^* 値では膜厚が約 50 nm 以下、 b^* 値では約 30 nm 以下の範囲で、図 5 のように各値に対して膜厚が一意的に対応するので、この領域では L^* 値又は b^* 値を測定することにより膜厚を簡単に知ることができる。宮嶋と橋本は透明な薄膜では膜厚から表色指数を計算によって求めることができると報告している¹¹⁾。MgO のように若干着色した皮膜でも同じような傾向が見られることがわかった。

なお、前述した各表色指数の定義 (2a) 式より、 L^* 値は反射スペクトルの波長 550 nm 付近における反射光強度、(2c) 式より b^* 値は 550 nm と 450 nm 付近におけるそれぞれの反射光強度の差におおよそ相当すると考えると、図 4 の各膜厚の試料のスペクトルと図 5 の L^* 値及び b^* 値の傾向は矛盾なく解釈できる。つまり、前記の膜厚数 10 nm 以下の範囲では膜厚が厚いほど L^* が低くなるのはスペクトル全体の反射強度が低くなっていることに相当し、逆に b^* 値が上がるのは膜厚が厚いほどより短波長側での吸収が強くなる、すなわちスペクトルの曲線の波長に対する強度の傾きが大きくなることに対応している。

次にそれぞれ120番、600番のエメリー紙で研磨した基板と、600番のエメリー紙で研磨した後に更にダイヤモンドペーストで鏡面に仕上げた3種類の基板上に成膜した際の、成膜の前後での表色指数を図6に示す。L*値は成膜によるMgO膜の有無よりも基板の研磨状態の違いによる変化の方が大きいですが、b*値は研磨よりもMgO膜の有

無に敏感であることが分かる。この現象は前述のように主にL*値が反射光強度に、b*値が吸収に対応することから、L*値が直接反射率の影響を受けるのに対して、b*値は反射率の影響をキャンセルし、MgOによる吸収又は干渉の効果をより強く反映するためと考えられる。

2.4 実用材の評価

最後に実用材料で著者らが行った実験を紹介する¹²⁾。冷延焼鈍材を酸洗したときの表色指数の変化を測定すると、図7のように、酸洗減量とともにL*値は増加し、b*値は減少する。これは酸洗で酸化膜厚が薄くなっていることを示している。また、ショットブラスト材では、L*値及びb*値と酸洗減量との相関が認められるのに対して、より凹凸の激しいレーザーダル材では酸洗減量に対するL*値との相関は見られない。これは表面粗度が光の反射率に影響しているためと考えられる。一方、b*値はレーザーダル材、ショットブラスト材いずれの場合も酸洗減量と相関があり、実用材のように表面の粗度の影響が大きい場合でもb*値によって酸洗の程度を評価できることが分かった。

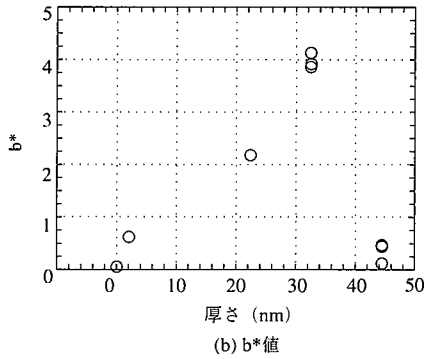
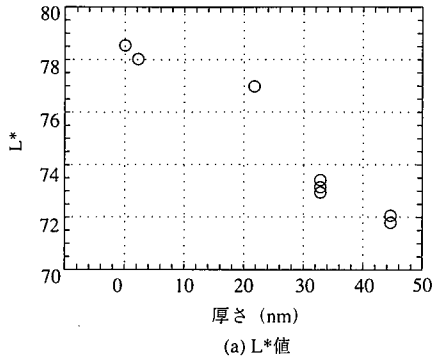


図5 MgO層の厚さと表色指数

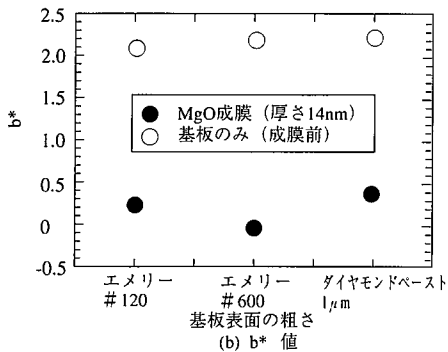
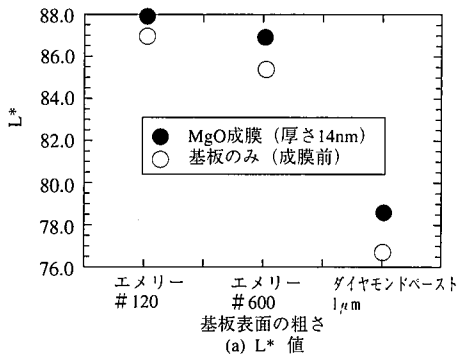


図6 基板表面の粗さと表色指数

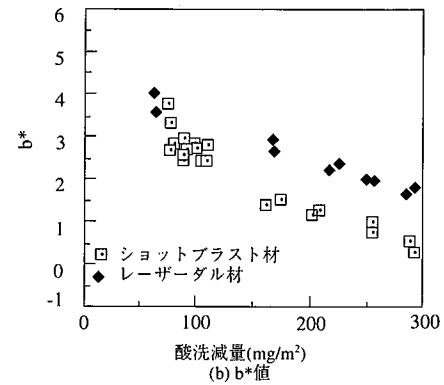
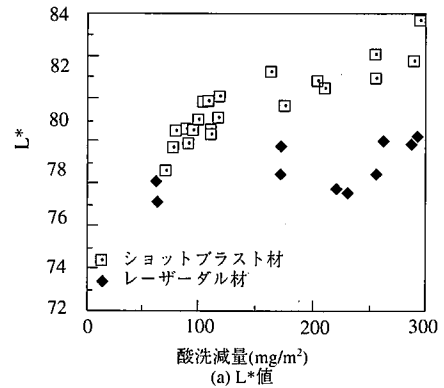


図7 酸洗の程度と表色指数

3. Al-Mg-Si系合金の酸化膜の解析

3.1 Al-Mg-Si系合金の酸化挙動に関するこれまでの研究

緒言でも述べたように、Al-Mg系合金では熱処理により表面にMgOを主体とする不均一な酸化膜ができる。従って、酸化膜の構造が比較的簡単であったので、膜厚も簡易的な方法で測定することができた。これに対してAl-Mg-Si合金の場合は、Siの添加によって酸化膜の組成や膜厚、化学状態がAl-Mg系合金とかなり異なっていることが知られつつある。以下、Al-Mg-Si合金の酸化膜の解析に関する研究について若干紹介する。

Shulakovら¹³⁾は大気中でAl-2wt.%Mg合金とAl-2.4wt.%Mg-0.48wt.%Si合金を焼鈍し、軟X線スペクトルを測定してその酸化挙動を比較した。この結果Al-Mg-Si合金はAl-Mg合金に比べて酸化速度が遅く、これはSiとMgが酸化膜/下地界面に金属間化合物を形成するためであるとした。

またMizunoら¹⁴⁾はAl-0.9wt.%Mg-0.9wt.%Si合金の溶体化処理前の冷延板を機械的に研磨し、乾燥空气中で加熱・酸化した試料をXPSで解析し、そのスペクトルから平均的な酸化膜厚と酸化膜中の陽イオンの濃度を計算した。図8に示すように、温度・時間とともに次第に酸化膜厚、酸化膜中のMg濃度が増加し、AlとSiの濃度が減少する。これはMgが他の元素に比較して酸化されやすいことを示している。更に、Shulakovらの結果と同様、Al-Mg合金に比べると酸化速度は遅く、実際に300℃で5時間焼鈍した試料でmetallicのMgとSiが酸化膜と下地との界面に濃化している様子を観察した(図9参照)。更にAES-SEM-EDS複合装置を用いて、Mg₂Si、Al-Fe-Siなどの数μm程度の粗大な晶出物の局所的な解析も行った。各晶出物の表面とマトリクス表面のdepth profileを比較して、酸化挙動の局所的な違いが明らかとなった。例えば図10は520℃で2分間焼鈍した試料の各部位のdepth profileであるが、マトリクスとAl-Fe-Si粒はAlとMgの混合酸化物に覆われているのに対して、Mg₂Si粒は比較的厚いMgOに覆われており、下地の組成によって酸化膜の組成も厚さも異なることを示している。

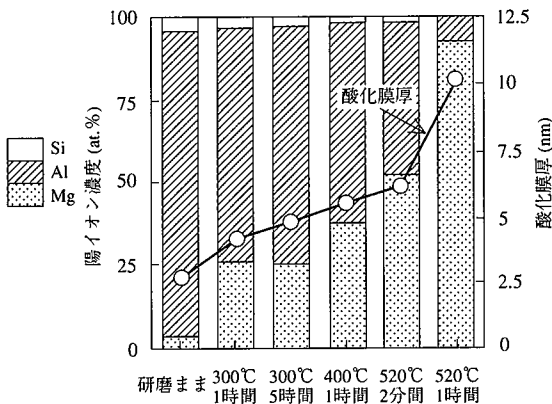


図8 酸化条件とXPSによる陽イオン濃度と酸化膜厚の変化¹⁴⁾

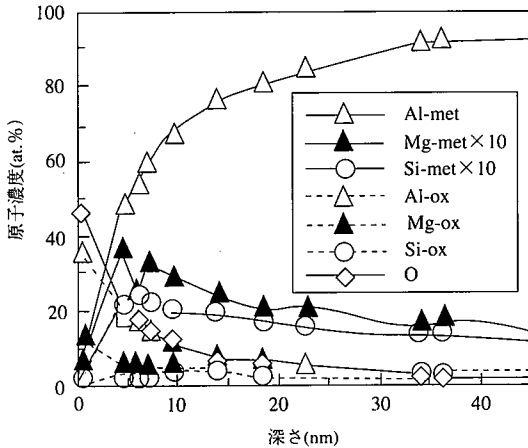


図9 XPSによる化学状態別depth profile¹⁴⁾

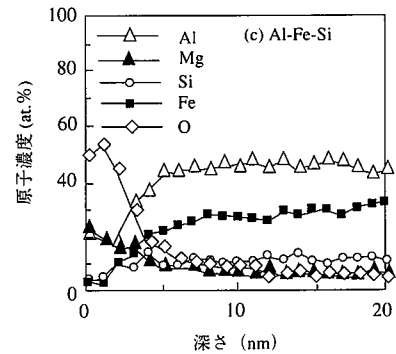
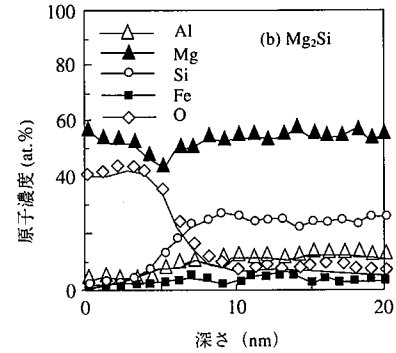
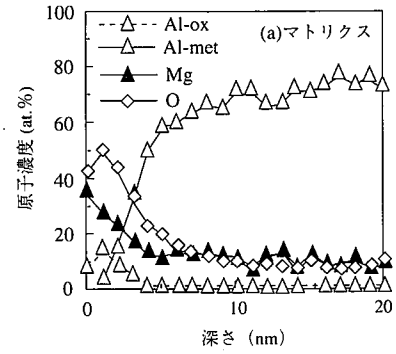


図10 AESによるマトリクスと晶出物表面のdepth profile¹⁴⁾

以上のようにAl-Mg-Si系合金では、MgOが主体であったAl-Mg系合金の酸化膜に比べると組成や局所的な元素分布の点で、より複雑な構造をしていることが解明されつつある。

3.2 Al-Mg-Si系合金の酸化膜の脱脂性

3.2.1 背景

自動車の塗装の密着性や耐食性のために施されるりん酸塩化成処理の前処理として、脱脂・Tiコロイドを含む表面調整液浸漬が行われるが、脱脂が不十分な場合、表面調整の段階で濡れ性不良が起こることがある。このようなときには化成処理性も影響を受けるおそれがあるため、酸化膜と脱脂性との関連を明らかにすることが重要である。

3.2.2 実験

脱脂性の不良は、酸洗によって製造工程中に生成した酸化膜をほぼ完全に除去した場合に起こることはまれであり、酸化膜の膜質や厚さが関与していると考えられる。実際の材料の脱脂性は表面の凹凸などの影響も受けると考えられるが、まずは酸化膜の組成や厚さの影響要因を抽出するため、研磨材を試料とした。対象としたのは

Al-0.9wt.%Mg-0.9wt.%Si合金である。これを機械的に研磨(3 μ mダイヤモンドペースト仕上げ)したのち、電気炉で焼鈍(大気中・520 $^{\circ}$ C・2時間)、酸化した。生成した酸化層の有無による油分の吸着性の違いを調べるため、このまま塗油したものと酸洗後塗油したものと表面状態を比較した。塗油には疎水基と親水基を合わせもつ脂肪酸のオレイン酸(CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH)を一つのモデルとして用いた。これを極性のないn-ヘキサンを溶媒として1wt.%に薄め、酸洗前後の試料をそれぞれ浸漬し、乾燥させた。更に塗油後の焼付けや経時変化を想定して、塗油後にもう一度焼鈍(大気中・150 $^{\circ}$ C・30分間)を行った試料も追加した。最後に各過程を経た試料を脱脂(n-ヘキサン中、超音波洗浄10分間)した。以降、便宜上各試料を次のようにA, B, Cと呼ぶ。

A: 焼鈍(500 $^{\circ}$ C 2時間)→オレイン酸溶液浸漬→焼鈍(150 $^{\circ}$ C 30分間)→脱脂

B: 焼鈍(500 $^{\circ}$ C 2時間)→オレイン酸溶液浸漬→脱脂

C: 焼鈍(500 $^{\circ}$ C 2時間)→酸洗→オレイン酸溶液浸漬→脱脂

これらの試料をXPSにより測定し、表面状態の解析を行った。なお装置はPerkin Elmer/Physical Electronics製ESCA5500型を用い、400WのMg K α 線を励起源とした。

XPSの測定では図11に示すような試料表面の法線方向と分光器の入射方向とのなす角 θ を15 $^{\circ}$ 、45 $^{\circ}$ 、75 $^{\circ}$ と変化させて、それぞれの場合のスペクトルを比較した。光電子の脱出距離を λ とすると、検出深さは $\lambda \cos \theta$ となるので、 θ が大きいくほど検出深さは小さくなる。このような方法は非破壊で深さ方向の情報を得るためにXPSではよく用いられる。本実験では表面の化学状態の深さ方向の変化やオレイン酸の吸着の配向性を知るため、 θ を15 $^{\circ}$ 、45 $^{\circ}$ 、75 $^{\circ}$ と変化させてそれぞれの場合のスペクトルの測定を行った。

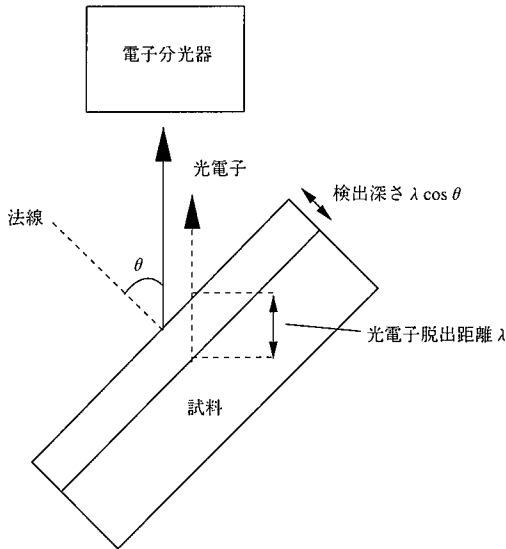


図11 光電子検出角度と検出深さ

3.2.3 結果

図12はXPSで測定した表面の各元素相対強度を試料間で比較したものである。前節で紹介したように、Al-Mg-Si系合金の酸化膜は局所的に見ると組成も厚さも不均一であるが、平均的に見ると、大気中で酸化した場合、Mgが選択的に酸化され、特に高温(500 $^{\circ}$ C)では最表面にはMgOを主成分とする酸化膜が形成される。酸洗

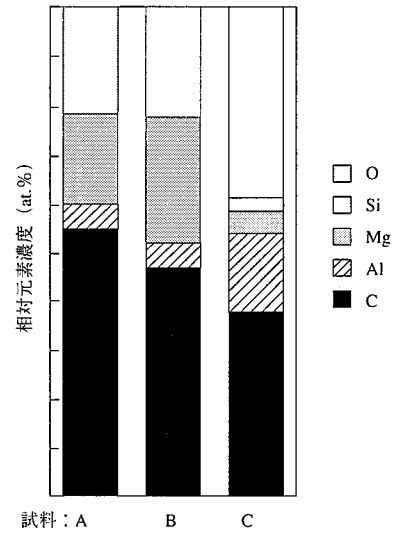


図12 処理法の違いによる各元素の相対強度の変化($\theta = 45^{\circ}$)

を行った試料Cでは、Mgの相対強度が低く、酸洗によって、MgOがかなり除去されていることが分かる。また、脱脂後に残存する炭素の量はA>B>Cの順で、酸洗により脱脂性が向上すること、塗油後の焼鈍によって脱脂性が劣化していることを示している。

次に図13に試料AのC1sピークの角度分解測定結果を示す。オレイン酸に含まれるC(O)基(C-OH基及びC=O基)とC-H基に由来する2種類のピークが観察され、しかも検出角度 θ 依存性が見られる。すなわち θ が大きいく、光電子の信号が得られる深さが浅いほどC-H基の占める割合が大きい。つまりC-H基はより表面に、C(O)基はより深い場所に多いのでオレイン酸はC-Hを外側に、C(O)を合金側に向けて配向して吸着していると考えられる。試料Bでも同じような傾向が見られたが、Aの方が顕著であった。これに対して塗油前に酸洗を行った試料Cでは図12で示したように炭素のピーク強度自体低く、また検出角度(θ)依存性も見られず、上記のような配向性のあるオレイン酸の吸着はないと考えられる。

一方、O1sのピークの角度分解測定結果を図14に示す。試料Aと

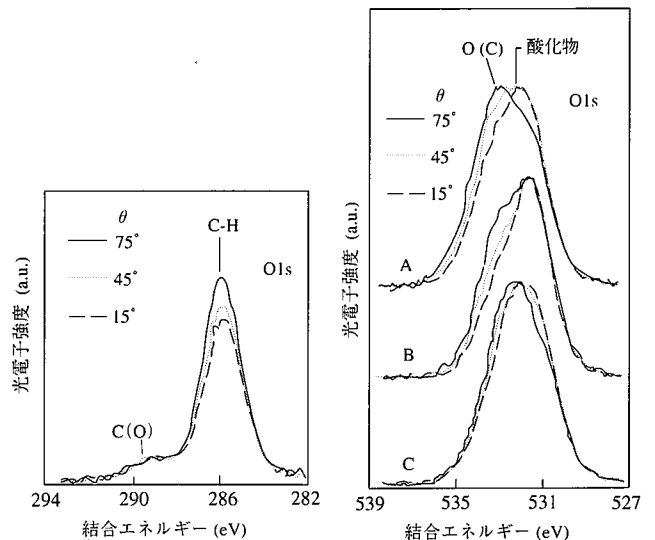


図13 試料AのC1sピークの検出角度依存性

図14 各試料のO1sピークの検出角度依存性

Bは酸化膜の酸素に由来する低エネルギー側のピークと有機物に由来する高エネルギー側のピークとが見られ、検出角度が浅いほどO(C)のピーク強度が強くなるので、酸化膜の外側にオレイン酸が吸着していることを示唆している。なお、大気中では酸化物が水分を吸収して水酸化物が生成されていても、XPS装置の超高真空中では水酸化物は分解されると考えられる¹⁵⁾。更に試料AとBを比べると塗油後に焼鈍したAの方が、高エネルギー側のピークの割合が高く、吸着量が多いことを示している。これに対して試料Cではオレイン酸の吸着を表すような角度依存性は見られなかった。

3.2.4 考察

以上の結果についてまず酸洗の有無に注目すると、酸洗なしのものはオレイン酸分子の親水基と酸化膜あるいは一部空気中の水分を吸収して水酸化物になったものとの親和力による化学吸着で脱脂され難くなるものと考えられる。また、塗油後の焼鈍の効果についてはXPSスペクトルのみからは断言できないが、図15に示したモデル

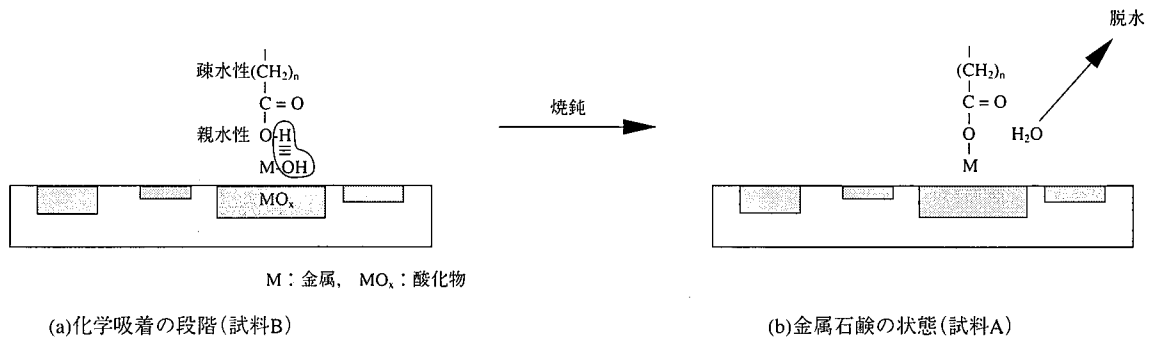


図15 酸化膜への有機分子の吸着と金属石鹸形成のモデル

のように弱い水素結合が焼鈍によって脱水し、金属石鹸¹⁶⁾を形成して、脱脂性がより劣化したものと推定される。これらの結果より無酸洗で塗油した場合、その後の焼付けや経時変化により脱脂性が劣化することが予想されるので、なんらかの後処理によって、金属石鹸を加水分解して除去することにより脱脂性を回復する必要があることがわかる。

4. 表面結晶構造解析法—GIXD—

以上、自動車用アルミニウム合金の表面解析について、表面に形成される酸化膜の組成、膜厚、化学状態の解析やそれらの表面状態と材料表面性能の因果関係を考察した。このようにアルミニウム合金の表面酸化膜についてはその組成や化学状態、及びそれらが表面性能に与える影響についてはかなりの知見が蓄積されつつある。これに対して、結晶構造についてはまだほとんど未解明の状態である。これは酸化膜の膜厚が数10 nm程度と極めて薄いために、X線回折法等の通常の結晶構造解析法などが適用できないためである。しかしながら、このような酸化膜の結晶構造の違いが酸化膜の接着強度や化成性等の様々な表面性能に影響を与えるであろうことは十分考えられることである。このような表面の結晶構造の解析には、X線を表面すれすれに入射 (grazing incidence-angle) し、表面で全反射させて、表面付近のX線密度を飛躍的に増大させて、回折線の強度を大きくさせる微小角入射X線回折法 (Grazing Incidence-Angle X-Ray Diffraction: GIXD)¹⁷⁾が、単結晶表面の結晶構造の解析に使用されてきた。しかしながら、多結晶や表面粗度が大きく全反射条件を

実現し難い材料についてはこれまで適用された例がなかった。近年、シンクロトロン放射光¹⁸⁾や大電流の回転対陰極式X線発生装置等¹⁹⁾の強力X線源や、イメージングプレート²⁰⁾等の高感度2次元検出器の出現によって、アルミニウム合金のような金属表面の酸化膜の構造解析にも上記のGIXD法の適用できる可能性がでてきた。早稲田らはステンレス鋼板の表面酸化膜について10nm程度の極薄酸化膜でも全反射条件下での測定が可能な場合は表面層からの回折線の測定が可能であることを示している²¹⁾。また高木と木村もX線源としてシンクロトロン放射光を使用し、またX線検出器としてイメージングプレートを使用することによってAl-Mg合金の膜厚10nm程度の酸化膜からの回折線の測定に成功し、結晶構造を無配向性のcubic-MgOと同定している²²⁾。

このように表面酸化膜の結晶構造解析についてはまだ緒についたばかりといえるが、上記のように近年X線源やX線検出器の発達は目覚ましいものがあるので、大いに期待できよう。もちろんLEED

やTEMのような電子線回折を利用した方法も近年発達しており、上記のGIXDと相補的に用いることが重要である。

5. 結言—理想表面の創成に向けて—

以上、“自動車用アルミニウム合金の表面解析”について概説した。解析手法については結晶構造解析のように開発がまだ十分とはいえない分野もあるが、多くの分野では、それぞれ最適と考えられる手法が開発され、表面状態の解析に適用され表面性能との因果関係の解明が進みつつある。今後は更にそのような知見に基づいて、どのような表面状態、機能がそれぞれの材料の用途に理想的かについて解析科学の立場から積極的な提言を行えるようになることが理想的であると考えている。

謝 辞

本報告の実験で用いたアルミニウム合金の試料はスカイアルミニウム(株)より提供を受けた。また、参考文献14)の研究は著者の一人である水野がSweden Chalmers University of TechnologyのIngemar Olefjord教授の研究室で行ったものである。関係者の方々に深く感謝いたします。

参考文献

- Field, D. J., Scamans, G. M., Butler, E. P.: Metallurgical Transactions A. 18A, 463 (1987)
- Lea, C., Ball, J.: Applications of Surface Science. 17, 344 (1984)

- 3) Wefers, K.: Aluminium. 57, 722 (1981)
- 4) Ronnht, T., Rilby, U., Olefjord, I.: Materials Science and Engineering. 42, 329 (1980)
- 5) Ostgaard, E.: Met. Construct. Feb., 78, (1980)
- 6) Guminski, R. D., Meredith, F. M. P.: J. Oil Colour Chemists' Association. 44, 93 (1961)
- 7) Bleisch, G.: Aluminium. 51, 160 (1975)
- 8) Vosskuhler, H., Zeigler, H.: Aluminium. 37, 424 (1961)
- 9) 鈴木堅市, 山崎修一, 森隆, 大坪孝至: 鉄と鋼. 72, 565 (1987)
- 10) 水野薫, 高木康夫, 鈴木茂, 林公隆: 軽金属学会第88回春期大会講演概要集. 159 (1995)
- 11) Miyajima, S., Hashimoto, M.: Thin Solid Films. 193/194, 748 (1990)
- 12) 水野薫, 高木康夫, 鈴木茂, 林公隆, 小林敏明, 倉田正裕: 軽金属学会第88回春期大会講演概要集. 157 (1995)
- 13) Shulakov, A. S., Stepanov, A. P., Brajko, A. P., Muller, H., Kirchmayr, H., Szasz, A.: J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 62, 351 (1993)
- 14) Mizuno, K., Nylund, A., Olefjord, I.: Materials Science and Technology. in print.
- 15) 小泉宗栄, 高木進二, 梅原誠一郎: 金属表面技術. 37, 503 (1986)
- 16) Olefjord, I., Nylund, A.: Surface and Interface Analysis. 21, 290 (1994)
- 17) Robinson, I.K.: Handbook of Synchrotron Radiation. ed. Moncton, D.E. & Brown, G., North-Holland Publishing Co., Amsterdam, New York, Oxford, 1987, pp. 221-266.
- 18) 例えば“シンクロトロン放射”. 日本物理学会(編), 培風館, 東京, 1986
- 19) 菊田愷志: X線回折・散乱技術(上) 物理工学実験15. 東大出版, 1992, p. 166~169
- 20) Amemiya, Y., Matsushita, T., Makagawa, A., Satow, Y., Miyahara, J., Chikawa, P.J.: Nuclear Instruments & Methods in Physical Research. A266, 645 (1988)
- 21) 小坂知巳, 斉藤正敏, 松原英一郎, 早稲田嘉夫: 東北大学素材工学研究所彙報. 50 (1994) 79
- 22) 高木康夫, 木村正雄: 私信(1995)