

表面分析法の鉄鋼材料評価への適用^{*1}

槇石 規子^{*2} 白井 幸夫^{*3} 山本 公^{*4}

Application of Surface Analysis Methods to Steel Characterization

Noriko Makiishi Yukio Usui Akira Yamamoto

1 はじめに

表面分析には照射および検出ビーム種（イオン，電子，X線，光など）によって数多くの方法があり，分析の目的に応じてそれぞれが優れた感度あるいは空間分解能などの特性を有している。鉄鋼材料の表面元素分析法としては，優れた微小領域分析能力を持つオージェ電子分光法（AES）や高い検出感度を有する二次イオン質量分析法（SIMS），深さ方向の元素濃度分布が迅速に測定できるグロー放電分光法（GDS）などが用いられている。また形態分析法としては極表面層での形態分析が可能な光電子分光法（XPS）のほか，光を利用するフーリエ変換赤外分光法（FT-IR）やラマン分光法（Raman）などが用いられている。光を用いる方法では超高真空を必要としないという利点がある。当社ではこれらの表面元素分析法と形態分析法を表面処理鋼板，電磁鋼板などの各種被膜および鋼板表面の酸化被膜などの多様な材料の分析に利用している。ここでは材料評価への応用例として，Fe-20Cr-5Al合金，自動車用高張力鋼板および耐候性鋼の表面分析について紹介する。

2 応用例

2.1 Fe-20Cr-5Al合金酸化皮膜の解析

まず，SIMSを用いてFe-20Cr-5Al合金のAl₂O₃皮膜中のLa，Cr，Feの分析を取り上げる。Fe-20Cr-5Al合金は自動車排気ガス浄化触媒の担体として開発された材料であり，高温の酸化性雰囲気におい

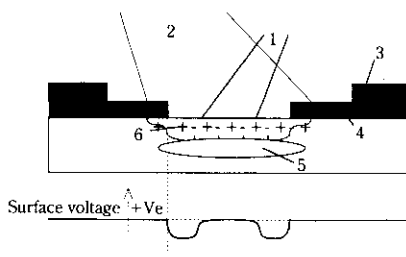


Fig. 1 Schematics of charge neutralization; 1: Primary ion beam, 2: Electron beam, 3: Specimen holder, 4: Evaporated film, 5: Conductive layer, 6: Resistive layer

て優れた耐高温酸化特性を示す。その理由は，高温酸化雰囲気においてその表面にAl₂O₃皮膜が生成されるためである。さらに，Laなどの希土類元素が微量添加されるとAl₂O₃皮膜の生成速度は低下するので，耐高温酸化性が一層向上する。希土類元素添加に加えてH₂焼鈍すると，耐高温酸化性はさらに向上する。Al₂O₃皮膜中に含まれる微量元素の分布状態を知り，H₂焼鈍による耐酸化性向上の機構を明らかにするために，SIMSによりLa，Cr，Feの分布を分析した¹⁾。

SIMSは表面分析法の中では検出感度が最も高く，微量元素の深さ方向分析には最適な分析法である。しかし，Fe-20Cr-5Al合金のAl₂O₃皮膜のような厚い絶縁性酸化皮膜では，試料表面に電荷が蓄積して表面電位が変動し，その影響により入射および二次イオンの軌道が不安定になるため分析が不可能であった。

そこで入射イオンと同時に電子線を照射し，その電流値を最適化することにより表面電位の変動を防止して，軌道を安定化させる帯電中和分析法を確立した。この方法は，Fig. 1に模式的に示すように，入射イオンによって生じる試料表面電位の上昇を電子線を照射することにより下降させ，その結果，試料の表面電位を一定の値に平衡させるものである。このとき分析部周辺に施した蒸着膜は電荷の流出経路として作用する。この方法の確立により，SIMSによる厚い絶縁性酸化皮膜の分析が可能になった。

この帯電中和法を用いてH₂焼鈍材と未焼鈍材の192h酸化後のAl₂O₃皮膜中のLa，Cr，Feを分析した結果をFig. 2に示す。両者を比較すると，皮膜中のLa濃度は焼鈍材のほうが高く，逆にFe濃度は焼鈍材のほうが低い。これより，皮膜中の酸素分圧は焼鈍材でより低くなっていると考えられる。一方，SIMS分析によりH₂焼鈍材ではAl，Laからなる薄い酸化皮膜が生成するという結果が得られた。したがって，このH₂焼鈍により生成する酸化皮膜が，酸素の内方拡散を抑制することにより耐高温酸化性が向上するものと推定された。

2.2 自動車用高張力鋼板の焼鈍材表面析出物の解析

自動車車体の軽量化のために開発されたSi，Mn添加高張力鋼板では，溶融Znめっき工程前の焼鈍によってサブミクロン程度の大きさの粒状析出物が生成し，めっき性や合金化挙動に影響を及ぼす。そこで鋼組成や焼鈍条件を変化させたときの粒状析出物の組成と形態をFT-IR，FE-AESおよび薄膜X線回折を用いて分析した²⁾。

Si添加量0.5%でMn添加量を変化させた試料をN₂-5%H₂雰囲気

*1 平成11年2月25日原稿受付

*2 技術研究所 分析・物性研究部門 主任研究員(課長補)

*3 技術研究所 分析・物性研究部門 主任研究員(掛長)

*4 技術研究所 分析・物性研究部門 主任研究員(課長)

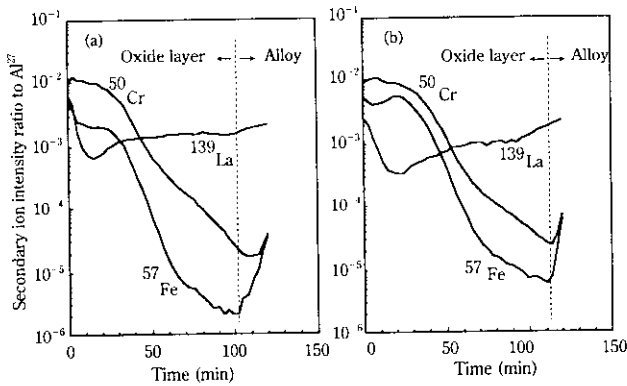


Fig. 2 Depth profiles of La, Cr and Fe in the oxide films formed on Fe-20Cr-5Al alloys after 192 h oxidation (a) with and (b) without annealing in H₂

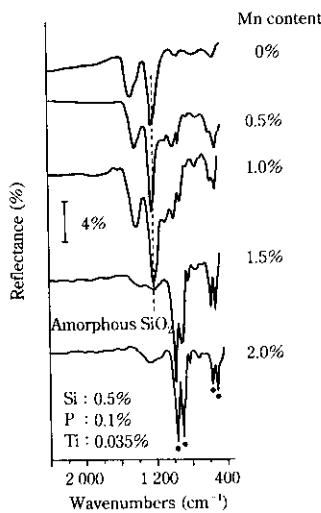


Fig. 3 IR reflection spectra of Si and Mn-added ultra-low-carbon steel sheets

気で焼鈍した時の FT-IR 高感度反射スペクトルを Fig. 3 に示す。Mn 添加量が 1.0% 以下では非晶質 SiO₂ による吸収が認められるが、Mn 添加量が 1.5% 以上になると 990, 926, 581 および 515 cm⁻¹ での吸収が顕著になる。この時、表面には Photo 1 に示す二次電子像のように 1μm 以下の微小な粒状析出物が観察される。この析出物をサブミクロン以下の空間分解能を持つ FE-AES[®] により分析した結果を Fig. 4 に示す。これより、析出物からは Mn, Si, O が検出され、この析出物が Si, Mn の複合酸化物であることがわかった。複合酸化物の形態は FT-IR スペクトルおよび薄膜 X 線回折の解析により MnSiO₃ および Mn₂SiO₄ であることがわかった。これらの解析結果は製造条件の検討に役立てられた。

2.3 耐候性鋼さび層の解析

耐候性鋼は鋼中に少量の Cr, Ni, P, Cu などを添加することにより耐食性を高められた鋼であり、長期間メンテナンスフリーであることや塗装による環境への問題が発生しないことなど、鋼構造物として多くの利点を持っている。当社知多製造所内にある知多 2 号橋は耐候性鋼を使用した実橋である。この橋から架設後 27 年を経過した試料を採取し、防食機構の解明を目的としてさび層の分析を行った。

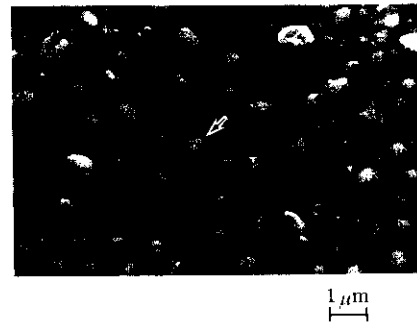


Photo 1 SE image of granular precipitates formed on the Si and Mn-added ultra-low-carbon steel sheet

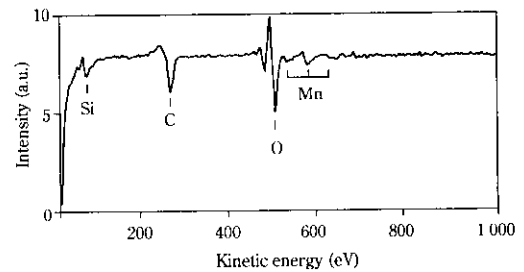


Fig. 4 Auger spectrum of a granular precipitate formed on the Si and Mn-added ultra-low-carbon steel sheet

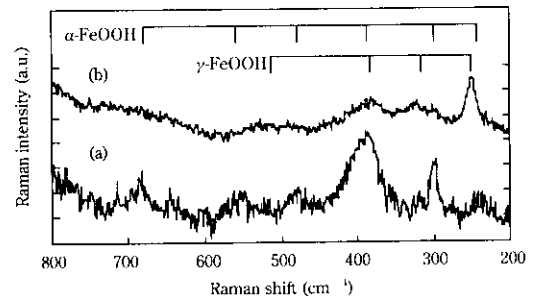


Fig. 5 Raman spectrum of (a) inner and (b) outer rust layers formed on a weathering steel

偏光顕微鏡観察より、耐候性鋼のさび層は内層に消光層、外層に偏光層の二層構造を形成している。さび層の内層と外層をラマン分光法で分析した結果、Fig. 5 に示すように内層は α-FeOOH、外層は γ-FeOOH であることがわかった。また、EPMA による元素マッピングより、内層では Cr および Ni が濃化すること、割れ部には Cu が顕著に濃化することが観察された。この内層の安定さび層 (α-FeOOH) および Cr, Ni の濃化層、さらに割れ部に濃化した Cu は、大気からの酸素や水の拡散障壁あるいは鉄イオンのさび層透過障壁となって耐食性を向上させていることが推定できた。

3 おわりに

鉄鋼材料評価への表面分析法の応用例を紹介した。ここに紹介したものの以外にも多くの材料で表面分析法が活用されている。今後もさらに分析技術を向上させ、材料特性の発現メカニズム解明など材料のキャラクタリゼーション技術としての充実に図りたい。

参 考 文 献

- 1) 臼井幸夫, 山本 公, 下村順一, 河野雅昭, 石井和秀, 吉岡啓一: 分析化学, **45**(1996), 625
- 2) A. Yamamoto, T. Yamashita, and J. Shimomura: Proc. of the 1st China-Japan Joint Symp. on Microbeam Analysis (1994), 245
- 3) 横石規子, 山本 公, 吉岡啓一: 鉄と鋼, **85**(1999), 65
- 4) 谷本 亘, 山本 公, 塩谷和彦, 木村光男: 材料とプロセス, **8**(1995), 614