

# 粒子線を用いた材料評価方法 ～ 表面改質皮膜の構造解析 ～

村上 浩二, 日野 実, 水戸岡 豊  
Koji MURAKAMI, Makoto HINO, Yutaka MITOOKA

キーワード 粒子線 / 構造解析 / 表面改質  
keywords corpuscular beam / structural analysis / surface modification

## 1. はじめに

粒子線とは、共通の進行方向を持った細い流れとなって進む粒子の集団である。内部ではほとんど衝突せず、中性の分子線・原子線・中性子線と、電荷を持つ電子線・陽極線、各種の放射線等が、その例に挙げられる。適当な方法で発生させた粒子の集団から、必要があれば加速し、スリットの組合せを通して一方の進行方向を持つものだけを取り出し、荷電粒子を電子レンズで集束させる等の方法で得られる。また、A. Einstein によって提唱された光量子仮説によれば、光(電磁波)もエネルギー  $h\nu$  ならびに運動量  $h/\lambda$  を有する粒子である。これらの粒子線と物質との相互作用を利用した材料評価手段は多数存在するが、ここでは表 1 の方法によって各種の表面改質皮膜から得られた結果と、導出される皮膜の構造について述べる。

表 1. 粒子線による評価方法例

粒子	評価方法
X 線	X 線回折法 (XRD)
電子	走査電子顕微鏡法 (SEM) 透過電子顕微鏡法 (TEM) 後方散乱電子線回折法 (EBSP) Auger 電子分光法 (AES)
イオン	集束イオンビーム (FIB)

## 2. 実験方法

表面処理皮膜として、表 2 に示す表面改質試料を準備した。高純度鉄への処理は、表面硬化ならびに溶融アルミニウムに対する耐溶損性向上のために著者らが開発したものである<sup>1,2)</sup>。アルミニウム合金への亜鉛置換処理は、無電解ニッケル-リンめっきの前処理として行うもので、めっき皮膜の密着性向上に不可欠である。マグネシウム合金への陽極酸化処理は高耐食性を付与するもので、中でも導電性を兼ね備えるものは電子機器筐体に適用されている。銅合金へのスズめっきならびに溶融-凝固処理は、電子回路

コネクタに広く用いられている。近年高密度化が進む電子回路において、スズめっき皮膜から発生するウイスカ(ひげ結晶)による短絡事故が問題となっており、めっき皮膜の微細構造解析技術は今後更にその重要性を増すと予想される。

表 2. 表面改質試料

基板	処理方法
高純度 Fe	Al 拡散浸透→プラズマ窒化
工業用純 Al	亜鉛置換
casting Mg 合金	陽極酸化
Cu 合金	Sn めっき→溶融-凝固

## 3. 結果と考察

### 3.1. 高純度鉄表面の硬化層

図 1 は、FIB を用いて薄片化した硬化層の TEM 観察結果(明視野像・制限視野回折図形・暗視野像)である。TEM 観察に先立って硬化層を XRD・SEM・AES を用いて分析・観察した結果、XRD では窒化物に固有の明瞭なピークが観察されないが、微細な板状析出物が生成し、Al の化学状態が金属から窒化物に変化していることが示された。TEM 観察によって得られた情報を総合することで、硬化層は  $\alpha$ -Fe のマトリクス中に岩塩型構造の板状 AlN (厚さ数十 nm) が析出したものであり、それらの結晶方位関係は Baker-Nutting 型  $(001)_{\alpha} // (001)_{\text{AlN}}$ ,  $[100]_{\alpha} // [110]_{\text{AlN}}$  であることが判明した。

### 3.2. アルミニウム合金表面の置換亜鉛皮膜

図 2 は、亜鉛置換処理表面の二次電子像ならびに Auger 電子スペクトルである。亜鉛置換処理後の表面二次電子像から、処理表面全体が亜鉛に覆われていると考えられたが、その厚さは EPMA における特性 X 線発生領域 ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) に比べて小さく、正確な組成を得ることが出来なかった。一方、最表面の数 nm からの情報のみが得られる AES 分析の結果は、表面に亜鉛のみならずアルミニウムが存在することを示す。これは、

アルミニウムが亜鉛皮膜中を拡散して表面に到達し、置換亜鉛皮膜と基板との間に強い冶金結合が得られたことを示唆する。

### 3.3. マグネシウム合金の陽極酸化

図3は、陽極酸化処理表面に対して入射角 $\omega=1^\circ$ として得たXRDである。本ジオメトリは一般にSeemann-Bohlin法と呼ばれ、入射角を小さくすることで表面からの情報が選択的に得られるため、薄膜の構造解析に対して特に有用である。基板のマグネシウムに由来するピークに加え、 $2\theta=20\text{-}30^\circ$ の領域にブロードなピークが存在するが、これは陽極酸化皮膜が非晶質であることを示している。FIBによる薄片化とTEM観察の結果も、本皮膜が非晶質であることを示した。FIBによる加工は試料表面の損傷、特に非晶質化をもたらすため、対象材料が非晶質であることが予測される場合は、XRDによって事前に非破壊評価を実施しておくことが重要である。

### 3.4. 銅合金上のスズめっき

図4は、銅合金基板ならびに熔融-凝固処理後のスズめっき表面で得られたEBSP方位マップである。基板は圧延面が(110)圧延方向が[-112]の「Brass方位」と呼ばれる集合組織を示す。一方、スズめっきでは、熔融-凝固の過程を経ることで(100)[01-2]の強い集合組織が形成される。スズめっきのウィスカ発生原因として、一般にめっき皮膜内部の残留応力が考えられており、またその成長方向として $\langle 100 \rangle \langle 001 \rangle \langle 101 \rangle \langle 123 \rangle \langle 111 \rangle$ 等が提唱されているが、これらを詳細に評価し、ウィスカの発生を抑制するには、XRDによるひずみ(格子定数変化)測定ならびにめっき皮膜の集合組織解析と共に、EBSPによる微視的方位解析技術が必要とされる。

## 4. おわりに

試料の平均的な情報を得るXRD、その中でも特徴的な部分を抽出するFIB、微細構造の詳細な観察・分析・解析が可能な各種電子顕微鏡法について、その特徴ならびに適用事例を紹介した。特定の手法によって得られた結果のみに頼ることなく、種々の手法の長所・短所を考慮しながら、それらを組み合わせて欠点を補うことで、対象材料が本来有する微細構造を得た後、その解析ならびに考察を行うことが重要である。

## 5. 参考文献

- 1) 村上 浩二, 西田 典秀, 長村 光造, 友田 陽, 鈴木 徹也. 鉄と鋼 2005; 91: 212.
- 2) Murakami K, Nishida N, Osamura K, Tomota Y, Suzuki T. Acta Materialia 2005; 53: 2563.

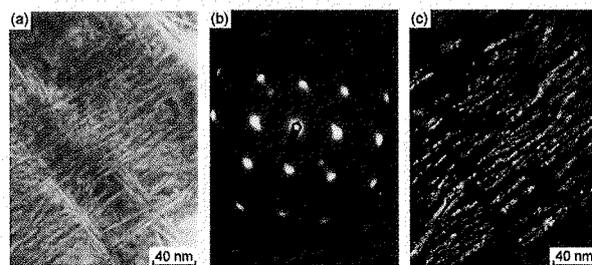


図1. 高純度鉄硬化層のTEM観察結果((a)明視野像, (b)制限視野回折図形, (c)暗視野像)

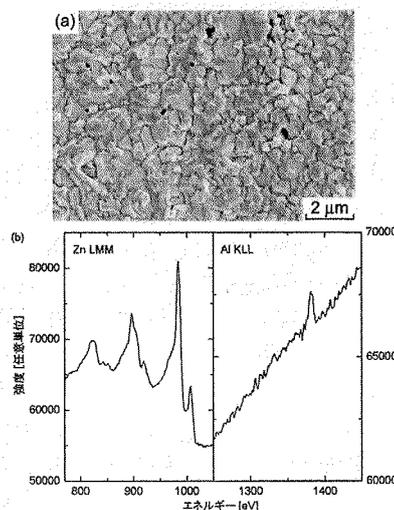


図2. アルミニウム合金表面の置換亜鉛皮膜((a)二次電子像, (b) Auger電子スペクトル)

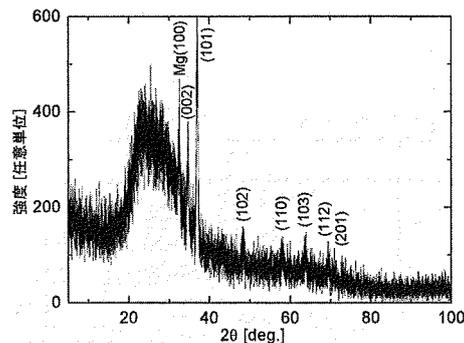


図3. マグネシウム合金表面の陽極酸化皮膜の薄膜XRD(入射角 $\omega=1^\circ$ )

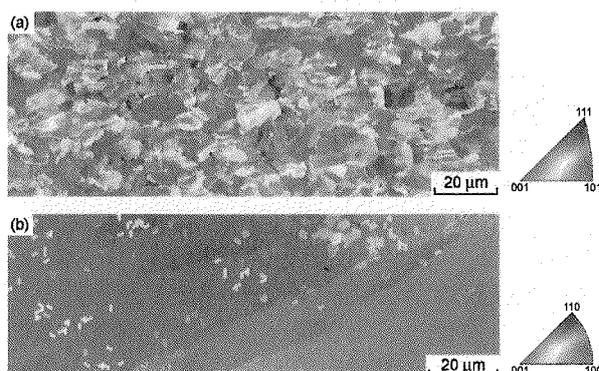


図4. 銅合金ならびにスズめっき皮膜表面のEBSP方位マップ((a)銅合金基板, (b)熔融-凝固後のスズめっき表面)