

蛍光X線の分析例 溶融亜鉛めっき鋼板の分析

森山 孝男*, 児玉 憲治*

1. はじめに

溶融亜鉛浴に鋼板を浸して、鋼板表面に亜鉛めっきを施す溶融亜鉛めっき鋼板は、亜鉛を鋼板の表面に大量に付けることができるため、自動車の車体や燃料タンク、建材などのような腐食環境が過酷で長期の防食効果が求められる用途に用いられている。

溶融亜鉛めっき鋼板は、溶融亜鉛浴に鋼板を浸してめっき処理を行った溶融亜鉛めっき鋼板 (Galvanized steel sheet: GI) と、めっき処理後に加熱することで亜鉛-鋼板の境界面から鋼板中の鉄分を拡散させ亜鉛-鉄合金を作る合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (Galvannealed steel sheet: GA) に大別される。めっき付着量 400 g/m^2 以上も可能なGIは、耐候性が求められる空調機の室外機やガードレール、建材などで広く用いられている。めっき層が合金化されたGAは、GIが持つ防食効果に加えて、(1) 亜鉛単体よりもめっきが硬く、プレス成形時に金型にめっきが付着しにくい、複雑な形状でも成形しやすい、(2) 融点が高いため溶接性に優れる、(3) 表面に緻密な凹凸があるため塗料密着性に優れる、という特長を有することから、形状デザインの要求が高い自動車車体用鋼板を筆頭にその利用が拡大している。

GAではめっき層中に鋼板から鉄が拡散することで合金化が進行していくため、鋼板に近い部分の鉄濃度は高く、めっき表面での鉄濃度は低い層構造となる。図1に合金化溶融亜鉛めっき鋼板の模式図を示す。鋼板に近い方から鉄濃度の高い順に Γ ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$)、 δ (FeZn_7)、 ζ (FeZn_{13})の3相に大別することができる。

合金化反応における鋼板の加熱が不足するとめっき中の鉄濃度が低くなり、めっき表面では ζ 相が多く存在する。 ζ 相は軟らかく金型と凝着しやすい、プレス加工時に薄片状にめっきが剥離するフレーキング現象が発生したり、鋼板の破れを引き起こしたりする場合がある⁽¹⁾。

逆に過加熱でめっき中の鉄濃度が高くなりすぎると、めっきと鋼板の界面で Γ 相が厚くなる。 Γ 相は硬

くて脆いため、プレス加工時に化合物層が割れやすく、粉状にめっきが剥離するパウダリング現象を引き起こすと言われている⁽²⁾。このため、 ζ 相と Γ 相を最小化し、 δ 相が最大になるようにめっき中の鉄濃度を管理することが、亜鉛付着量の管理と共に「良いGA」を生産するためには不可欠である。

溶融亜鉛めっき鋼板を安定して高品質で生産するためには、めっき付着量の管理が重要であり、鋼板の温度が常温付近まで低下した位置で蛍光X線方式により測定されるのが一般的である⁽³⁾。さらにGAを安定して高品質で生産するためには、めっき中の鉄濃度の適正制御も非常に重要であり、オンラインX線機器によるモニタリング手法などが開発されている^{(4),(5)}。また、確認のために製品の一部を抜き取るパッチ分析が品質管理上、重要である。パッチ分析ではめっき層のみを溶解し、その重量変化からめっき付着量を見積もる方法と溶解液を化学分析し、めっき層中の鉄濃度を見積もる方法が広く用いられている⁽⁶⁾。しかしながら、めっき層のみを溶解するには熟練が必要であり、分析に要する時間も長い。また、高品質を維持するためにはパッチ分析の頻度を多くする必要がある、検体数は増加していく傾向である。このことから、熟練を要さず迅速・簡便に分析できる機器が求められている。本稿ではこのニーズに対応する機器として、管理分析に広く使用されている多元素同時蛍光X線分析装置Simultix 15を用いた溶融亜鉛めっき鋼板の分析例を紹介する。

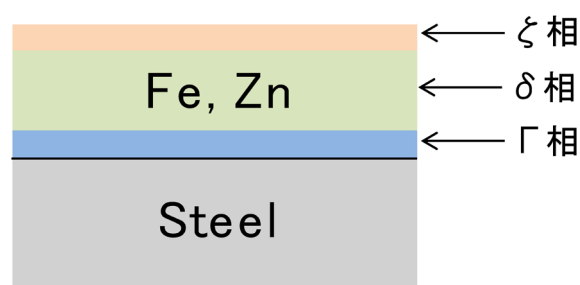


図1. 合金化溶融亜鉛めっき鋼板の層構造。

*株式会社リガク X線機器事業部 SBU WDX

2. 蛍光 X 線分析法による溶融亜鉛めっき鋼板の測定原理

2.1. GI の測定原理

蛍光 X 線分析で亜鉛めっき鋼板のめっき付着量のみを分析する場合は、通常 Zn-K α 線を分析線とした検量線法を用いる⁽⁷⁾。図2に Zn-K α 線を使用した場合の亜鉛めっき付着量と X 線強度の関係を示す。X 線強度は無限厚強度で規格化している。通常の光学系の装置では Zn-K α 線を使用した場合、めっき付着量が 200 g/m² までは測定可能であるが、それ以上のめっき付着量ではめっき付着量の増加に対して X 線強度が飽和しているため、めっき付着量の測定は困難となる。

そこで Simultix15 では、測定深さ（強度が無限厚試料の 99% となる深さ）が Zn-K α 線よりも大きい Zn-K β_1 線に測定線を変更し、X 線の取出角度（蛍光 X 線を検出する角度）を通常よりも大きくし、さらに特殊一次 X 線フィルタを使用することで、測定深さを大

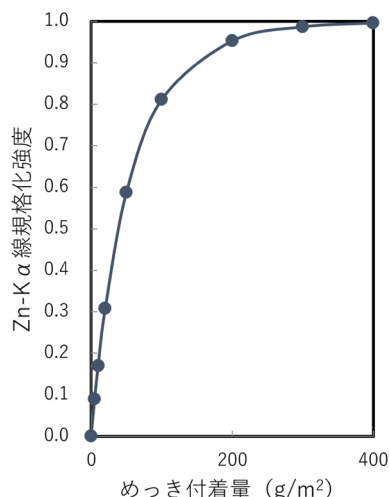


図2. Zn-K α 線を使用した場合の亜鉛めっき付着量と X 線強度の相関。

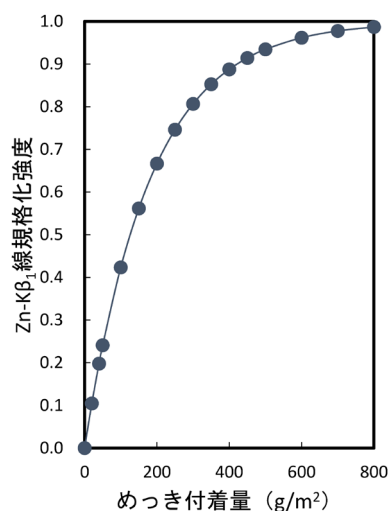


図3. Zn-K β_1 線を使用し、取出角度を大きくした場合の亜鉛めっき付着量と X 線強度の相関。

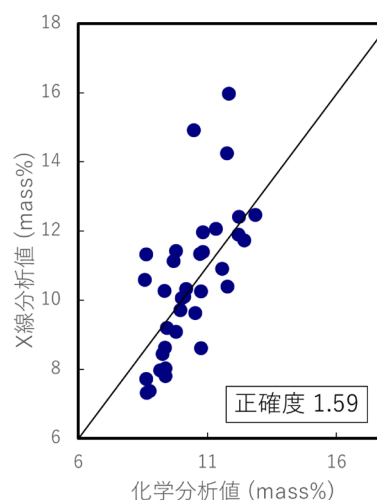
きくし、この問題を解決した。図3に Zn-K β_1 線を使用し、取出角度を大きくした場合の亜鉛めっき付着量と X 線強度の関係を示す。測定深さが大きくなった結果、付着量が多い場合でも Zn-K α 線使用した場合より X 線強度変化が大きくなり、450 g/m² まで測定可能となった。

2.2. GA の測定原理

前節で述べた手法では、めっきの亜鉛付着量はわかるが、GA の要であるめっき中の鉄濃度分析はできない。蛍光 X 線分析法でめっきの付着量とその組成を同時に分析する方法としては、薄膜ファンダメンタルパラメーター法（薄膜 FP 法）が挙げられる。薄膜 FP 法を合金化溶融亜鉛めっき鋼板に適用する場合、一般的には測定深さが大きい Zn-K α 線と、測定深さが小さい Zn-La 線を測定し、めっき付着量とめっき組成を計算で求める。しかし、Zn-La 線は測定深さが浅すぎるため、めっき層全体ではなく表層の情報しか利用できず、正確なめっき層の分析ができない。図4は実際に Zn-K α 線と Zn-La 線を用いて薄膜 FP によりめっき層の鉄濃度を分析し、化学分析値と比較した結果である。鉄濃度が 8% から 13% の範囲で誤差が 1.59% となり、正確な分析を必要とする管理分析には程遠いことがわかる。

これらの問題を解決するために、Simultix 15 では分析線と光学系の最適化を行い、めっき付着量とめっき中の鉄濃度の正確な同時分析を可能とした特殊光学系を搭載した（図5）^{(8), (9)}。

表1に亜鉛-鉄合金層からの蛍光 X 線の測定深さが、分析線と取出角度によってどのように変わるのか、理論強度計算で求めたものを示す。薄膜 FP 法では、2つの測定 X 線強度データからめっき層の鉄濃度とめっき付着量を連立方程式で解いて同時に求めている。そのため、使用する2つの測定線による測定深さの差が大



きい方が、より正確なめっき中の鉄濃度とめっき付着量の分析値を得ることができる。このとき、計算に用いるいずれの測定線の測定深さがめっき層の厚さより大きいことも重要である。Zn-K β_1 (取出角度 40°) と Zn-K α (取出角度 20°) の組み合わせはこれらの条件を十分に満たしており、GA の測定に最適であると考えられる。

実際の測定において、取出角度の異なる測定線を使用してめっき付着量と組成を薄膜 FP 法で求める場合、(1) 測定強度変化 (誤差) に対して付着量及び組成の変化が大きい、(2) 試料の高さが付着量及び組成の分

析値に影響する、といった 2 つの誤差要因が挙げられる。

これらの誤差を軽減するため、Simultix 15 では、取出角度が同一の Fe-K α で Zn-K β_1 と Zn-K α それぞれの X 線強度を除し、Zn-K α (20°) / Fe-K α (20°) と Zn-K β_1 (40°) / Fe-K α (40°) の強度比で薄膜 FP 法を行っている。表 2 に強度比を使用した場合と使用しない場合の試料高さを 0.25 mm 高くした時の変化量を示す。強度比を使用した場合の試料高さによる誤差は小さくなることがわかる。

3. 溶融亜鉛めっき鋼板の測定例

3.1. GI の測定例

めっき付着量が既知の試料を Simultix 15 で測定し、化学分析値との相関を調べた結果を図 6 に示す。測定条件は表 3 に示す。化学分析値と X 線分析値はよく一致しており、150 から 450 g/m² の範囲でめっき付着量の正確度 (分析値の差の標準偏差) は 4.57 g/m² が得られた。

表 4 に同一試料の繰り返し測定し、再現性の確認を行った結果を示す。めっき付着量 (402.2 g/m²) の変動係数 (C.V.) はそれぞれ 0.26% であり、良好な測定再現性が得られている。

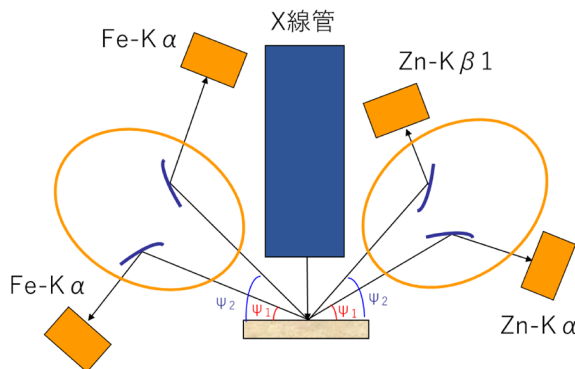


図5. 合金化溶融亜鉛めっき鋼板測定用特殊光学系模式図。

表1. 亜鉛-鉄合金層モデルでの各分析線の取出角度と測定深さの関係 (計算条件: 管電圧 50 kV, X 線入射角 90°)。

分析線	取出角度 (°)	測定深さ (g/m ²)
Zn-K α	32	227
Fe-K α	32	165
Zn-L α	32	10
Zn-K α	40	264
Zn-K β_1	40	325
Zn-K α	20	159
Fe-K α	40	190
Fe-K α	20	117

表2. 試料高さの変化がX線強度/X線強度比および分析値に与える影響 (試料を 0.25 mm 高くした時)。

	変化量
(a) X線強度を用いた場合	
Zn-K β_1	1.60%
Zn-K α	1.90%
めっき付着量 (g/m ²)	0.62
鉄濃度 (mass%)	-0.69
(b) X線強度比を用いた場合	
Zn-K β_1 /Fe-K α	0.0%
Zn-K β_1 /Fe-K α	0.30%
めっき付着量 (g/m ²)	-0.25
鉄濃度 (mass%)	0.11

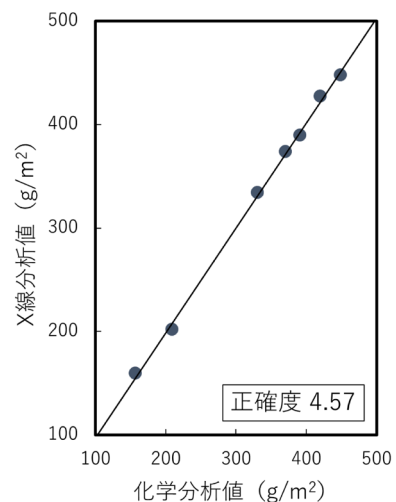


図6. GIの化学分析値とX線分析値の相関。

表3. 測定条件。

装置	多元素同時蛍光X線分析装置 Simultix 15
X線管	端窓型Rh管
管電圧-管電流	50 kV-50 mA
測定時間	40 秒
測定径	30 mm
雰囲気	真空

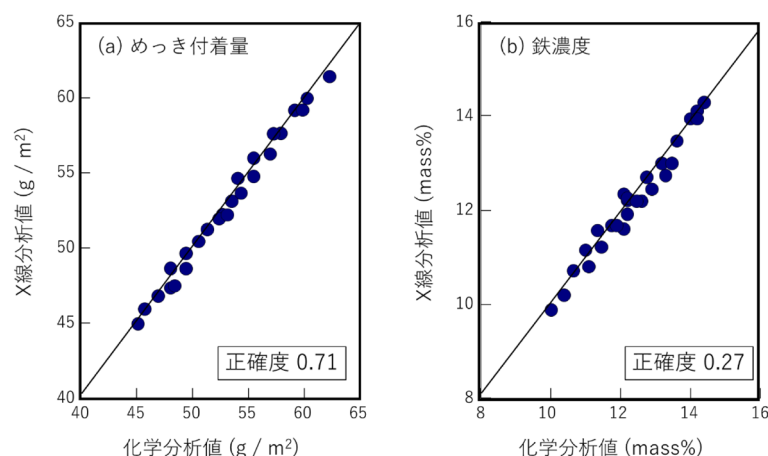


図7. 化学分析値とX線分析値の相関 ((a) めっき付着量, (b) めっき中の鉄濃度).

表4. 同一試料の繰り返し測定結果.

繰り返し回数	めっき付着量 g/m ²
1	400.6
2	401.8
3	401.7
4	402.3
5	402.5
6	401.8
7	402.8
8	404.5
9	401.3
10	402.5
平均	402.2
標準偏差	1.04
変動係数/%	0.26

表5. 同一試料の繰り返し測定結果.

繰り返し回数	めっき付着量 g/m ²	鉄濃度 mass%
1	50.36	12.07
2	50.38	12.11
3	50.40	12.09
4	50.41	12.10
5	50.37	12.11
6	50.42	12.06
7	50.35	12.08
8	50.43	12.10
9	50.34	12.08
10	50.32	12.11
平均	50.38	12.09
標準偏差	0.036	0.018
変動係数/%	0.07	0.15

3.2. GAの測定例

めっき付着量とめっき中の鉄濃度が既知の試料を特殊光学系仕様の Simultix 15 で測定し、薄膜FP法を用いて分析値を求め、化学分析値との相関を調べた結果を図7に示す。測定条件は表3に示す。化学分析値とX線分析値はよく一致しており、めっき付着量とめっき中の鉄濃度の正確度はそれぞれ 0.71 g/m² と 0.27 mass% が得られた。

表5に同一試料の繰り返し測定し、再現性の確認を行った結果を示す。めっき付着量 (50.4 g/m²) とめっき中の鉄濃度 (12.1 mass%) の変動係数 (C.V.) はそれぞれ 0.07% と 0.15% であり、良好な測定再現性が得られている。

4. まとめ

溶融亜鉛めっき鋼板に対して、Simultix 15 の分析例を示した。GIでは測定線と取出角の最適化を行うことで 400 g/m² 以上の厚めっきに対しても精確な測定が

可能となった。GAではSimultix 15を用いることで試料の溶解が不要となり、1度の測定でめっき付着量とめっき中の鉄濃度を同時に測定することができるため、生産量の増加に伴って測定試料数の大幅な増加が見込まれるバッチ分析において分析時間の大幅な短縮を図ることができる。

現在、自動車車体用鋼板では、自動車の燃費向上を目的とした軽量化と安全性の確保を両立させるため、高張力鋼板等の比強度が高い鋼板の使用率が増加している。これらの鋼板は高い比強度を実現するために、NiやMn, Si, Nbなどの合金元素を添加して鋼板の組織制御を行っている⁽¹⁰⁾。鋼種によっては20 mass%以上合金元素が添加されており、このような鋼板に合金化溶融亜鉛めっき処理を行うと、めっき中に鉄だけでなく合金元素も拡散している。薄膜FP法によるめっき付着量とめっき中の鉄濃度の測定では、鋼板の組成とめっきに含まれる元素に一定の条件を定めてFP演算を行うため、鋼板の組成が異なる合金化溶融亜鉛めっ

き鋼板に対して同一の定量アプリケーションを適用すると十分な正確度が得られない可能性がある。このような場合は、鋼種ごとに定量アプリケーションを分けることで十分な正確度が得られ、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の分析に応用されている。

参考文献

- (1) 浦井正章, 岩谷二郎, 岩井正敏, 有村光史: 神戸製鋼技報, **47** (1997), 29-32.
- (2) 櫻井理孝, 張力偉, 田尻泰久, 近藤隆明: 鉄と鋼, **77** (1991), 979-986.
- (3) 高橋秀行: 表面技術, **68** (2017) 610-616.
- (4) 川辺順次, 橋本弘, 太田龍之介, 高橋竣雄: 鉄と鋼, **73** (1987), S1187.
- (5) 西藤勝之, 田辺英也, 今井清隆, 加藤宏晴, 本田昭芳: 日本金属学会会報, **30** (1991), 307-309.
- (6) JIS H 0401, 溶融亜鉛めっき試験方法 (2013).
- (7) JIS G 3302, 溶融亜鉛めっき鋼板及び鋼帯 (2010).
- (8) 株式会社リガク: 日本国特許公報, 特許第 4262734 号 (2009.5.13).
- (9) Y. Kataoka, H. Kohno, E. Furusawa, M. Mantler: X-Ray Spectrometry, **36** (2007), 221-225.
- (10) 高橋学: 鉄と鋼, **100** (2014), 82-93.