

光電子顕微鏡による Zn 系合金めっき上酸化膜の構造解析 Surface Analysis of Oxide Film on Zn Based Coating Using Photoemission Electron Microscope

西原 克浩^a, 大河内 拓雄^b
Katsuhiko Nishihara^a, Takuo Ohkochi^b

^a 日本製鉄(株)、^b(公財)高輝度光科学研究センター、
^aNippon Steel Corporation, ^bJASRI

光電子顕微鏡 (PEEM) 像観察による光電子放出強度の 2 次元分布から、基材である溶融 Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si (SD) めっきの合金組成や金属組織が、SD めっき上に生成された自然酸化膜の元素組成や化学結合状態の 2 次元分布に及ぼす影響を調査した結果、Al 酸化物や Mg 酸化物が生成した部位は、他の部位と比較して、相対的に Zn の酸化が進行していないことが確認された。

キーワード： Zn 系合金めっき鋼板、光電子顕微鏡観察、局所領域化学結合状態マッピング

背景と研究目的：

鋼材に耐食性を付与することを目的として開発された Zn 系合金めっき鋼板は、自動車、家電、建材などに使用されているが、さらなる高性能化 (耐食性、軽量化、意匠性など) と共に、低コスト化も求められている。そのため、めっき組成や熱処理条件などによるバルク特性の改善と共に、腐食皮膜による高耐食性が検討されている。本研究の目的は、母材合金のマイクロ組織や元素組成が、腐食皮膜の構造 (膜厚、組成、化学結合状態およびその深さ方向/面内方向分布) や腐食反応機構に及ぼす影響に着目して [1]、次世代材料の設計指針ならびに製造プロセスを構築することである。

本研究は、溶融 Zn めっき鋼板に比べて、大気中における耐食性が向上した溶融 Zn - 11%Al - 3%Mg - 0.2%Si (SD) めっき鋼板が対象である。今回は、めっき表面を鏡面研磨後、常温大気中に 1 年以上放置して自然酸化膜が生成された試料について、光電子顕微鏡観察 (PEEM) によって得られる光電放出強度の 2 次元分布から、SD めっきの元素組成や金属組織が、自然酸化膜の構造や組成の 2 次元分布に及ぼす影響を調査した。

実験：

まず、予備実験として、大気腐食環境を模擬した 0.05 wt% NaCl 水溶液を用いた腐食試験によって、10 mm 角で厚さ 0.6 mm の溶融 Zn - 11%Al - 3%Mg - 0.2%Si (SD) めっき上に生成された腐食皮膜に対して、内部光源 (Al K α : 1487 eV) を励起光とする光電子分光実験を行った。実験は、兵庫県立大学高度産業科学技術研究所 / 放射光施設 NewSUBARU / BL-7B にて行った [2]。内部光源を励起光に用いた光電子スペクトルは、励起光を試料表面に対して入射角 45° の方向で照射した時、試料表面に対して出射角 45° の方向に放出される光電子を検出した。この時、同心半球型電子分光器におけるレンズスリットは 3 mm に広げると共に、パスエネルギーを 100 eV に設定することによって、約 3 mm 領域から放出された光電子を検出して、面内で平均化された光電子スペクトルを測定した。また、各試験片の光電子スペクトルは、試験片の中央部と Z 方向に上下方向に約 1 mm 程度離れた計 3 点において測定して、面内における測定位置依存性を確認した。なお、光電子スペクトルにおける横軸は、超高真空中で成膜された Au 蒸着膜の Au 4f ピーク位置における運動エネルギーを用いてエネルギー較正した。また、光電子スペクトルの縦軸は、光電子放出強度の最大値が 1 となるように規格化した。

本課題においては、直径 10 mm に打ち抜いて鏡面研磨された溶融 Zn - 11%Al - 3%Mg - 0.2%Si (SD) めっきを常温大気中に 6 か月以上放置して、SD めっき上に生成された自然酸化膜に対して、光電子顕微鏡 (PEEM) 観察を行った。実験は、SPring-8 / BL17SU で行い、放射光 (500 ~

1600 eV) を励起光とする O-K 端、Zn-L 端、Mg-K 端および Al-K 端近傍に固定した励起エネルギーに対する光電子放出強度の 2 次元分布像を測定した。PEEM 像の視野サイズは直径 20 μm であり、1 視野当たりのピクセルサイズは 512 \times 512 である。また、PEEM 像を撮影する露光時間は、励起エネルギーに対する光電子放出強度に応じて 2 sec から 5 sec に設定して、これを 100 回あるいは 200 回繰り返す多重露光によって PEEM 像を撮影した。そして、各励起エネルギーに対する PEEM 像は、各吸収端よりも小さい励起エネルギーの PEEM 像でそれぞれ規格化して、各ピクセルの吸収強度を算出した。

結果および考察：

まず本課題の予備実験として、0.05 wt% NaCl 水溶液を用いた腐食試験を 1 hr、2 hr、3 hr および 4 hr 実施した各 SD めっき鋼板を作製して、SD めっき上に生成された腐食皮膜の光電子スペクトル（励起光：内部光源 1487 eV）を測定した（図 1）。

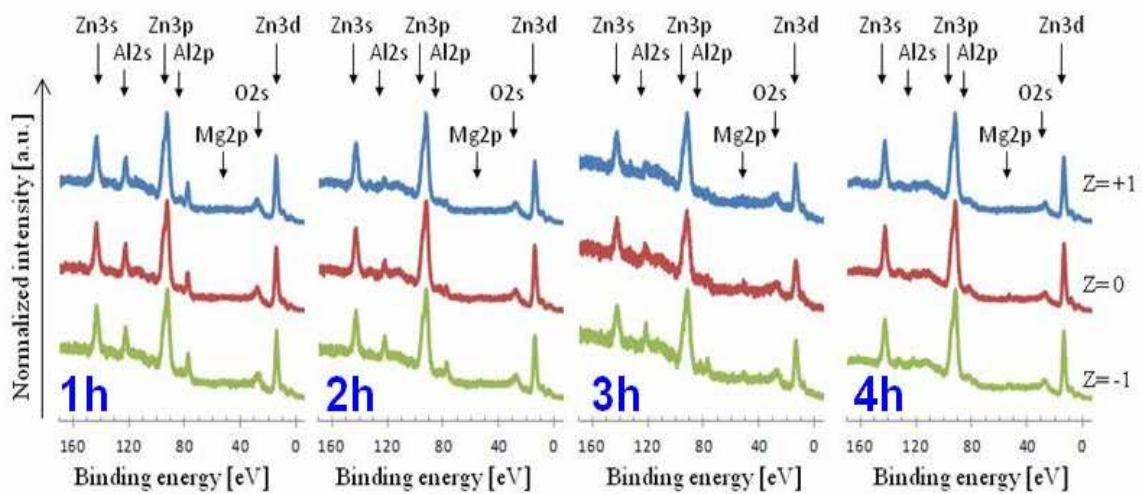


図 1. Zn - 11%Al - 3%Mg - 0.2%Si 上腐食皮膜の光電子スペクトル（励起光：Al K α /1487 eV）

全ての SD めっき上腐食皮膜において、Zn 3d ピーク（10 eV 付近）、O 2s ピーク（25 eV 付近）、Zn 3p ピーク（90 eV 付近）および Zn 3s ピーク（145 eV 付近）が検出された。また、Al 2p ピーク（75 eV 付近）および Al 2s ピーク（125 eV 付近）は、腐食時間が長くなるに従い、ピーク強度が小さくなった。さらに、Mg 2p ピーク（50 eV 付近）が、3 hr 後および 4 hr 後の一部で検出された。

以上の結果から、SD めっき上腐食皮膜の主成分は Zn 酸化物であり、これに Al 酸化物や Mg 酸化物が含まれる複合酸化物と考えられる。また、腐食進行と共に、Al 酸化物に帰属されるピーク強度が小さくなっていることから、腐食皮膜を構成する Zn 酸化物、Al 酸化物および Mg 酸化物の組成比が変化すると共に、Zn 酸化物の存在比が上がっている、もしくは Al 酸化物の存在比が下がっていると推定される。ただし、これらの光電子スペクトルは、測定部位によって微妙にスペクトル形状が変化していることから、基材である SD めっきの合金組成や金属組織が、腐食皮膜の構造に影響を及ぼすと考えられる。

そこで、上記結果に基づき、本課題においては、凹凸の大きい SD めっき鋼板に対して、100 μm 以下の局所領域における化学結合状態の 2 次元分布を測定することを目的として、まずは、鏡面研磨後の SD めっき上に生成される自然酸化膜について、PEEM 像観察を行った（図 2）。

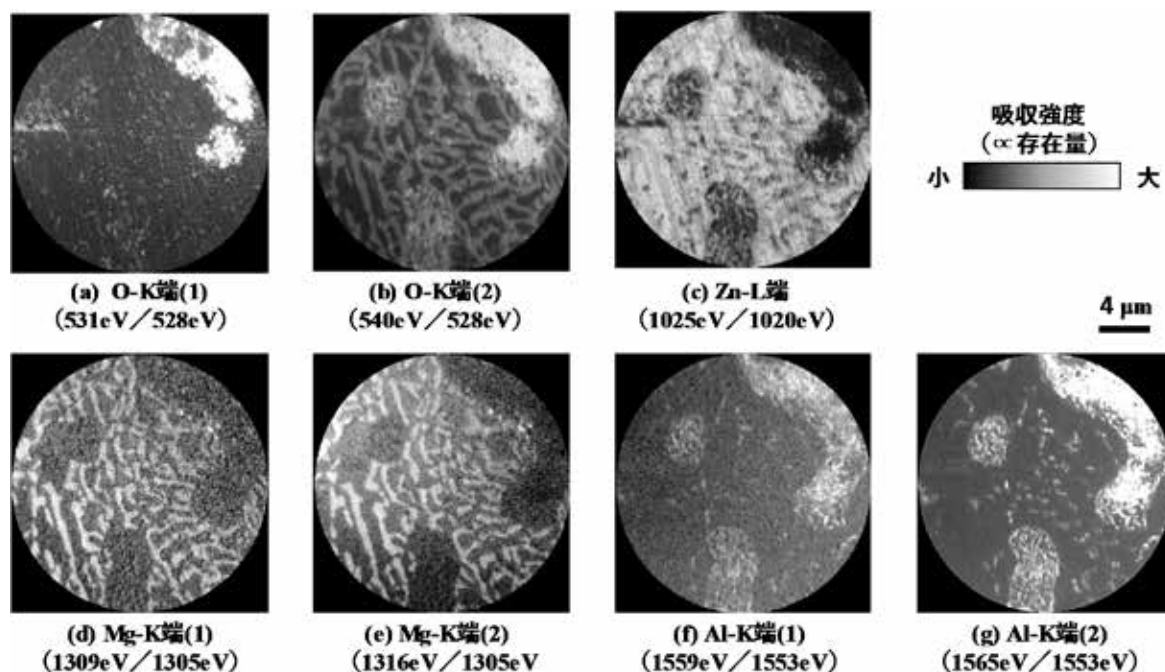


図 2. Zn - 11%Al - 3%Mg - 0.2%Si 上自然酸化膜の光電子顕微鏡像 (化学結合状態の 2 次元分布)

測定領域 3 mm の面内で平均化された XPS スペクトルでは、スペクトル形状のわずかな変化しか確認されなかった (図 1)。一般に、X 線光電子分光は、真空中で試料に X 線を照射した時に試料表面から真空中に放出される光電子を検出して、XPS スペクトル (光電子放出強度の運動エネルギー依存性) を測定する。

これに対して、PEEM 像観察は、真空中で試料に X 線を照射した時に試料表面から真空中に放出される全ての光電子を検出することによって、高い空間分解能 (数 10~100 nm) を有する PEEM 像 (励起エネルギーに対する光電子放出強度の 2 次元分布) を測定する。そのため、PEEM 像観察においては、X 線吸収分光 (XAS) と同等の情報が得られる。つまり、XAS スペクトルの元素別吸収端近傍で検出される吸収ピークのエネルギー位置によって、元素の価数や化学結合状態などに関する情報が得られる。従って、吸収端近傍の複数の励起エネルギーに対する PEEM 像には、基材 SD めっきの合金組成や金属組織の 2 次元分布が反映されると共に、元素別の異なる価数や化学結合状態の存在量に比例した吸収強度の 2 次元分布に関する情報が含まれる (図 2)。

まず、Al K 端 (図 2f・図 2g) と OK 端 (図 2a・図 2b) においては、いずれの吸収端近傍においても、励起エネルギーによって吸収強度の 2 次元分布が異なると共に、Al K 端吸収強度の大きい領域と OK 端吸収強度の大きい領域が一致することが確認された。次に、Zn L 端 (図 2c) と OK 端 (図 2b) を比較すると、Zn L 端吸収強度の大きい領域と OK 端吸収強度の小さい領域が一致した。また、Mg K 端 (図 2d・図 2e) と OK 端 (図 2b) を比較すると、Mg K 端吸収強度の大きい領域と OK 端吸収強度の大きい領域が一致した。

以上の結果から、Al 酸化物の組成比が大きい領域には Zn 酸化物や Mg 酸化物はほとんど生成されず、Mg 酸化物の組成比が大きい領域には、Zn 酸化物や Al 酸化物がほとんど生成されなかったと考えられる。そして、Al 酸化物や Mg 酸化物がほとんど生成されていない領域は、Zn L 端吸収強度が大きく、OK 端吸収強度が小さいことから、SD めっきの合金組成や金属組織に依存して Al 酸化物や Mg 酸化物が生成されて、Zn の酸化が抑制されたと推定される。

本研究における予備実験にて得られた X 線光電子分光スペクトルでは、自然酸化膜や腐食皮膜の面内における平均的な元素組成や化学結合状態しか調査できなかった。一方、本課題において実施した PEEM 像観察では、数 10 nm から数 100 nm の面分解能での分析が可能となるため、SD めっきにおける合金組成や金属組織が、自然酸化膜や腐食皮膜における不均一な元素組成や化学結合状態の 2 次元分布に及ぼす影響を調査できた。

今後の課題：

今回は、吸収端近傍における励起エネルギーを固定して、長時間の多重露光で撮影した PEEM 像から、直径 20 μm の局所領域においても、SD めっきを構成する元素別の価数や化学結合状態の 2 次元分布を実証できた。

今後は、吸収端近傍における励起エネルギーを走査しながら、2 sec から 5 sec 程度の短時間露光で撮影した数 100 枚の PEEM 像から、PEEM 像内の指定した局所領域における元素別の X 線吸収スペクトルを算出して、局所領域における腐食進行に伴う SD めっき上腐食皮膜の化学結合状態変化（酸化過程）を詳細に調査する予定である。

参考文献：

- [1] 西原克浩、他、*材料と環境*, **57**, 76 (2008).
- [2] 西原克浩、他、*第 66 回材料と環境討論会*, 腐食防食学会, D-311 (2019).