

光電子顕微鏡を用いた
Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si 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, 吉住 歩樹^a, 大河内 拓雄^b
Katsuhiko Nishihara^a, Ayuki Yoshizumi^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) 像観察によって得られる吸収強度 (光電子放出強度) の 2 次元分布から、表面が平坦でない Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si めっき鋼板に対しても、鏡面研磨で表面凹凸を除去した場合と同様、局所領域 ($\phi 20\mu\text{m}$) の O K 端および Zn L_{23} 端近傍における吸収スペクトルの 2 次元分布測定、ならびに各吸収端近傍の励起エネルギーに対する吸収強度の 2 次元分布 (化学結合状態マッピング) を測定可能であることが確認された。その結果、Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si めっきの元素組成や金属組織などの 2 次元分布が、腐食試験後の Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si めっき上に形成される酸化膜の面内方向における元素組成や化学結合状態の 2 次元分布に影響を及ぼすことを実証できた。

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、母材合金の金属組織や合金組成が、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 [1-2]、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、熔融 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熔融 Zn - 11%Al - 3%Mg - 0.2%Si (SD) めっき鋼板について、表面が平坦でない SD めっき上に生成された酸化膜が対象である。そして、本課題においては、光電子顕微鏡観察 (PEEM) で得られる吸収強度 (光電子放出強度) の 2 次元分布から、SD めっきの面内方向における金属組織や合金組成の 2 次元分布が、SD めっき上に形成される酸化膜の面内方向における元素組成や化学結合状態など皮膜構造の 2 次元分布に及ぼす影響を調査した。

実験：

試料は、SD めっき鋼板を供試材として、約 9mm 角に切断した試験片の SD めっき表面を鏡面研磨することなく、表面に凹凸が残った状態で大気中 50°C 飽和水蒸気圧環境下に 4 時間曝露して、SD めっき上に酸化膜を形成させた。そして、軟 X 線放射光を用いた光電子顕微鏡 (PEEM) 観察により、SD めっきの金属組織 (結晶性、結晶粒サイズ、結晶方位など) や合金組成が、SD めっき上に形成された酸化膜の面内方向における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。

本課題における 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。

軟 X 線放射光を用いた光電子顕微鏡 (PEEM) 観察は、SPring-8/BL25SU で行った。放射光 (510 ~ 1060 eV) を励起光として、OK 端および Zn L_{23} 端近傍の励起エネルギーに対する吸収強度 (光電子放出強度) の 2 次元分布像 (PEEM 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 600 \times 600 である。ちなみに、PEEM 像の励起エネルギー依存性 (XANES スペクトル) を測定する時は、露光時間 5 sec による 1 回露光で撮影した。また、励起エネルギーを固定した PEEM 像を測定する時は、露光時間 2 sec による 10 回露光を 10 回繰り返す多重露光によって撮影した。そして、得られた PEEM 像からピクセル単位で選択した領域の XANES スペクトルを抽出する時は、Au 蒸着膜に対する PEEM 像から作成した XANES スペクトルで規格化した (図 1a, 図 2a)。また、励起エネルギーを固定した PEEM 像は、各吸収端よりも小さい励起エネルギー、すなわち OK 端の場合は 520 eV、Zn L_{23} 端の場合は 1005 eV における PEEM 像でそれぞれ規格化して、各吸収端近傍の励起エネルギーに対して撮影した PEEM 像の各ピクセルに対する吸収強度を算出した。ちなみに、測定領域を直径 20 μm とする PEEM 像においては、1 ピクセル当たりの空間分解能は約 33 nm となるが、実際は、レンズ収差等の装置性能によって決定される空間分解能によって化学結合状態の 2 次元分布が測定される。その結果、SD めっきの面内方向における金属組織や元素組成の 2 次元分布が、SD めっき上に形成された酸化膜の面内方向における化学結合状態の 2 次元分布に及ぼす影響を調査することが可能となり、励起エネルギーと関連付けられる化学結合状態の存在量に比例した OK 端近傍 (510 eV~580 eV) ならびに Zn L_{23} 近傍 (1018 eV~1060 eV) の吸収強度に関する 2 次元分布像が得られた (図 1b~図 1h、図 2b~図 2h)。

結果および考察：

まず、OK 端近傍 (510 eV~580 eV) における PEEM 像の励起エネルギー依存性から、測定領域 (ϕ 20 μm) 全体で平均化された OK 端 XANES スペクトルを算出した (図 1a)。そして、OK 端の吸収エネルギーよりも小さい励起エネルギー (520 eV) で測定した PEEM 像の吸収強度分布を用いて、OK 端 XANES スペクトルにて確認された 7 つの吸収ピーク (527.5 eV、531 eV、534 eV、537 eV、540 eV、548 eV および 557 eV) の励起エネルギーに固定した PEEM 像の吸収強度をそれぞれ規格化した (図 1b~図 1h)。

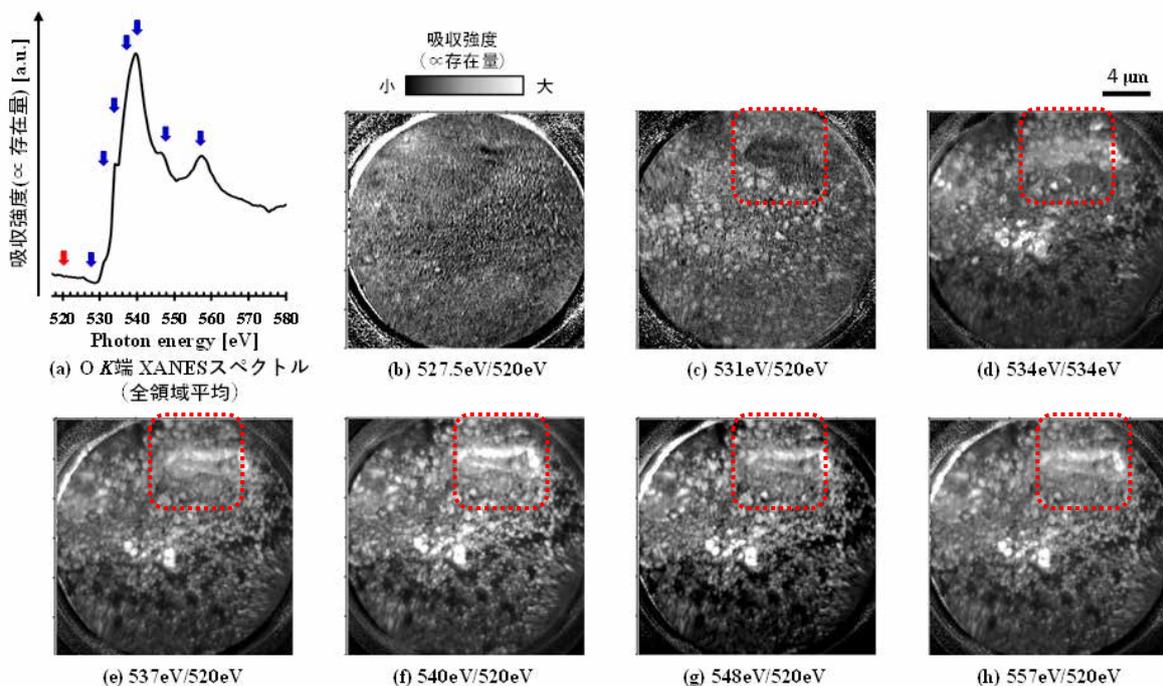


図 1. Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si めっき上酸化膜の OK 端近傍における光電子顕微鏡像

OK 端近傍である 527.5 eV の励起エネルギーで測定した PEEM 像においては、吸収強度が測定領域全体でほぼ均一で、SD めっきにおける元素組成や金属組織の 2 次元分布が、SD めっき上に吸着した酸素分子の面内方向における吸着状態に及ぼす影響は確認されなかった。これに対して、531 eV よりも大きな励起エネルギーに固定して測定した PEEM 像においては、面内方向における吸収強度分布が励起エネルギーによって変化することが確認された。具体的には、534 eV よりも大きな励起エネルギーに固定して測定した PEEM 像において周辺よりも吸収強度が大きい領域（白）が、531 eV で測定した PEEM 像においては周辺よりも吸収強度が小さくなる領域（黒）が確認された（図 1c～図 1h）。つまり、SD めっき上に形成された酸化膜は、SD めっきの面内方向における金属組織や合金組成の 2 次元分布によって、面内方向における酸化膜の化学結合状態や元素組成などの 2 次元分布に影響を及ぼして、酸化膜の面内方向における皮膜構造分布が変化していると考えられる。

次に、OK 端同様、Zn L_{23} 端近傍（1000 eV～1060 eV）における PEEM 像の励起エネルギー依存性から、測定領域（φ20 μm）全体で平均化された Zn L_{23} 端 XANES スペクトルを算出した（図 2a）。そして、Zn L_{23} 端の吸収エネルギーより小さい励起エネルギー（1005 eV）で測定した PEEM 像の吸収強度分布を用いて、Zn L_{23} 端 XANES スペクトルにて確認された 7 つの吸収ピーク（1018 eV、1023 eV、1030 eV、1039 eV、1045 eV、1052 eV および 1060 eV）の励起エネルギーに固定した PEEM 像をそれぞれ規格化した（図 2b～図 2h）。

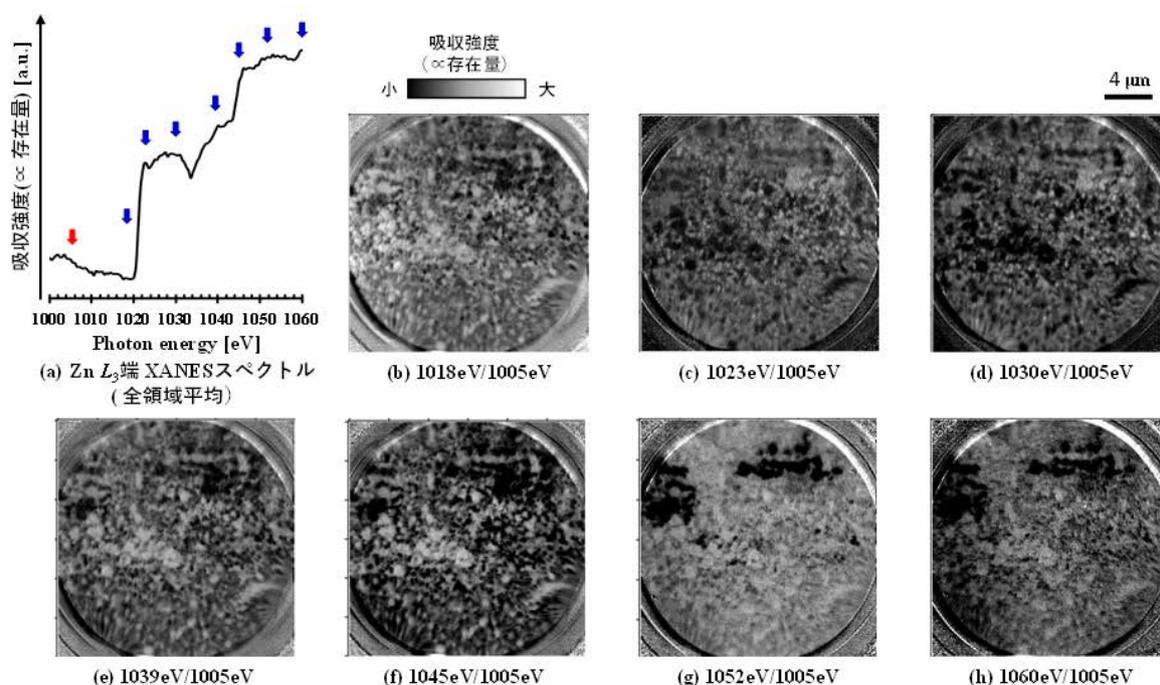


図 2. Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si めっき上酸化膜の Zn L_{23} 端近傍における光電子顕微鏡像

Zn L_{23} 端近傍（1018 eV～1060 eV）の励起エネルギーで測定した PEEM 像においては、吸収強度の 2 次元分布が、3 つのグループ、すなわち 1018 eV、1039 eV および 1045 eV（図 1b、図 1d および図 1e）、1023 eV および 1030 eV（図 1c および図 1d）、1052 eV および 1060 eV（図 1g および図 1h）に大別できることが確認された。つまり、面内方向における 3 種類の吸収強度分布を示す PEEM 像が撮影されたことにより、SD めっき上には、励起エネルギーによって分類される化学結合状態を有する、少なくとも 3 種類の Zn 系化合物が生成されていると考えられる。また、全ての PEEM 像において、Zn L_{23} 端近傍の吸収強度が周辺よりも小さい領域（黒）が存在することも確認された。つまり、この黒い領域には、SD めっきに含まれる合金元素に起因する Mg 系化合物、Al 系化合物および Si 系化合物を主成分とする酸化膜が形成されていると考えられる。そして、SD めっき上に形成された酸化膜の主成分は Zn 酸化物であるが、基材である SD めっきの合金組成や金属組織が酸化膜の皮膜構造に影響を及ぼすことにより、局所的に Al 酸化物や Mg 酸化物が主成分となる領域が存在する複合酸化膜が SD めっき上に形成されたと考えられる。

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 めっきの面内方向における合金組成や金属組織の 2 次元分布が、SD めっき上に形成された酸化膜における不均一な元素組成や化学結合状態など皮膜構造の 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、OK 端近傍 (510 eV~580 eV) および Zn L_{23} 端 (1018 eV~1060 eV) の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、表面が平坦でない 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、OK 端近傍および Zn L_{23} 端近傍に加えて、Mg K 端近傍 (1290 eV~1350 eV) や Al K 端近傍 (1550 eV~1600 eV) の励起エネルギーを用いて測定した PEEM 像と比較することにより、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).