

放射光 X 線ラミノグラフィによる
Zn 系めっき上腐食生成物の非破壊観察 (2)
Nondestructive Observation of Corrosion Products on Zn based Coating
using Synchrotron Radiation X-ray Laminography

西原 克浩^a, 吉住 歩樹^a, 谷山 明^a 梶原 聖太郎^b
Katsuhiko Nishihara^a, Ayuki Yoshizumi^a, Akira Taniyama^a, Kentaro Kajiwara^b

^a 日本製鉄(株), ^b (公財)高輝度光科学研究センター
^a Nippon Steel Corp., ^b JASRI

放射光 X 線ラミノグラフィを用いて、腐食生成物と Zn 系合金めっきの界面形状を反映した断面像を撮影するための試料作製技術、測定技術および撮影画像の 3 次元再構成技術を検討した結果、深さ 50、100、150、200 μm における表面と平行な X-Y 断面像から、腐食生成物/Zn-5%Al めっき界面の形状が深さ方向で変化することを確認できた。

キーワード： Zn 系合金めっき鋼板、放射光 X 線ラミノグラフィ、腐食生成物/金属界面構造

背景と研究目的：

Zn 系合金めっき鋼板は、合金の元素組成や熱処理条件などの組織制御により、高強度化や軽量化など機械特性、加工性や溶接性などの製品性能が改善されてきたが、長期間にわたる耐食性能を維持するためには、Zn 系合金めっき層の腐食生成物（白錆）や基材である冷延鋼板の腐食生成物（赤錆）による耐食性付与が必要となる。一般に、Zn 系合金めっき鋼板の腐食生成物は、Zn や Fe などの金属が軽元素（C、H、O、N や S など）や Cl などと化学結合して、内部には水分や空隙が含まれる。従来、腐食進行に伴う腐食初期における腐食生成物の構造変化については、励起エネルギーによる検出深さの違いを利用した光電子分光[1]、あるいは光電子分光と赤外分光を相補活用することによって[2]、表面から深さ 10 nm 程度、あるいは数 μm 程度における腐食生成物の構造変化から、熔融 Zn-Al 系めっきの腐食反応機構が調べられてきた。しかしながら、表面から深さ数 10 μm 以上に至るまで腐食が進行して、Zn 系めっきと冷延鋼板の腐食生成物が混在する状態においては、腐食生成物と Zn 系めっき層や冷延鋼板の界面形状や腐食生成物の種類や構造に関する情報は不明な点が多い。

本課題は、平板試料の内部構造が画像化される放射光 X 線ラミノグラフィを用いて、腐食生成物（酸化物や水酸化物などの無機化合物）と金属（Zn 系合金めっきや冷延鋼板）の界面形状が反映された断面像を撮影するための試料作製技術、X 線測定技術および撮影した X 線ラミノグラフィ像の 3 次元再構成技術を確立して、表面から深さ 100 μm 程度までに存在する腐食生成物と基材金属の界面形状、ならびに腐食生成物中に生成された空隙や亀裂の分布を非破壊/3 次元計測する評価技術を確立することが目的である。

実験：

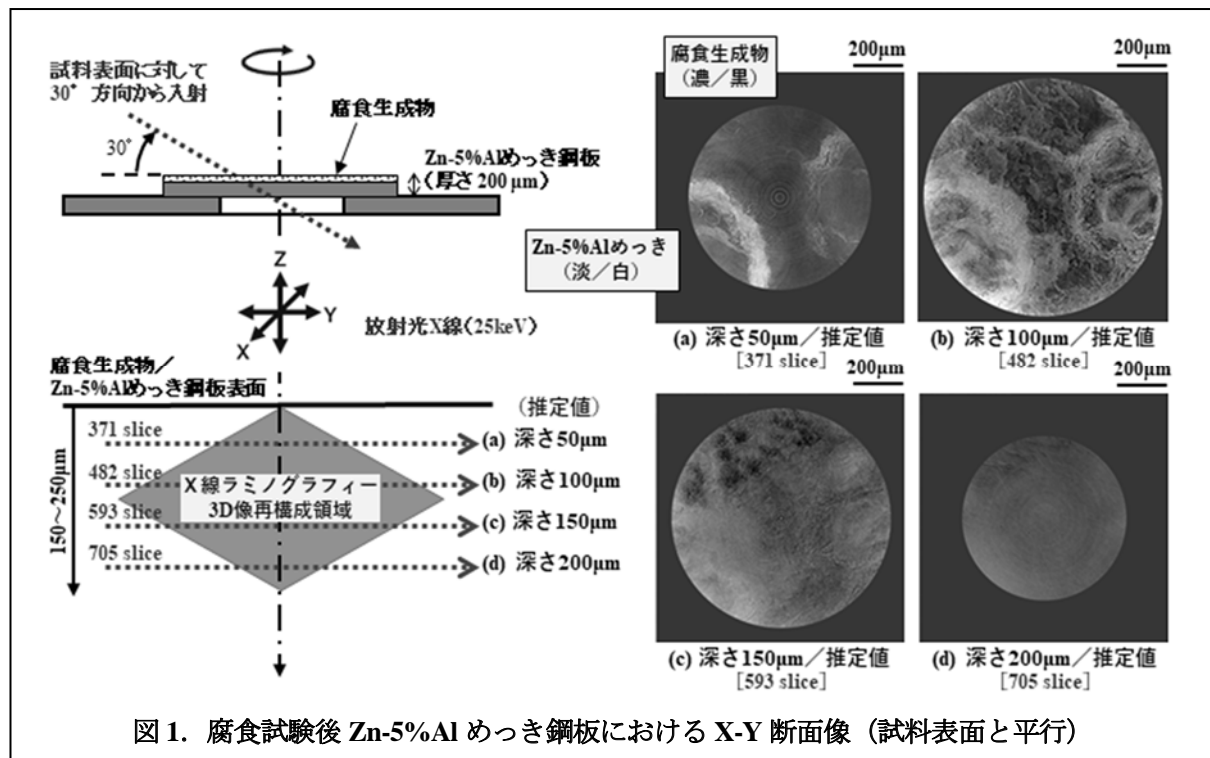
本実験の供試材は、Zn-5%Al 系合金めっき鋼板からそれぞれ切り出した幅 75 mm × 長さ 150 mm の鋼板を用いた。各鋼板は、切断端面と裏面側を樹脂テープで被覆した状態で、鋼材表面への塩水噴霧（35 $^{\circ}\text{C}$ - 5 wt% NaCl 水溶液 × 2 時間噴霧）、乾燥（大気中 60 $^{\circ}\text{C}$ - 湿度 20 ~ 30 % × 4 時間曝露）および湿潤（大気中 50 $^{\circ}\text{C}$ - 湿度 95 % 以上 × 2 時間曝露）を 30 回繰り返す複合サイクル腐食試験（JASO M609/610）を実施した。そして、腐食試験後の試験片から $\Phi 15$ mm の試験片を打ち抜き、腐食生成物が生成されていない裏面側を研磨して、厚さを約 200 μm に薄片化した試料を作製した。

放射光を用いた X 線ラミノグラフィ測定は SPring-8/BL46XU において実施した。X 線はビームラインの標準モノクロメータで 25 keV に単色化された後に、全反射ミラーで高調波が除去された（ミラーの角度は 1.77 mrad）。試料は、試料台に貼り付けた状態で CT 装置に配置した。そして、試料表面（0 $^{\circ}$ ）に対して 30 $^{\circ}$ 傾斜させた方向から、25 keV に単色化された X 線（ビームサイズ：1 mm × 0.8 mm）を照射した（図 1）。試料を 0 $^{\circ}$ から 360 $^{\circ}$ まで連続的に回転させながら X 線透過像を X 線カメラにて撮

影した。試料から X 線カメラまでの距離、試料の回転速度および露光時間は様々な条件を検討した。例えば図 1 に示す断面像は試料からカメラまでの距離 40 mm、回転速度 0.1°/s および露光時間 200 ms で測定したものである。X線カメラには、ビームラインに常設されている X 線イメージングユニット（シグマ光機製）と CMOS カメラ（浜松ホトニクス製 C14120）を組み合わせたものを用いた。X 線イメージングユニットの対物レンズは 20 倍のものを使用した。この構成における X 線カメラの実効的な画素サイズは 0.227 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ であった。断面像の再構成はフィルタードバックプロジェクションで行った。

結果および考察：

複合サイクル腐食試験を 30 回繰り返した後の Zn-5%Al めっき鋼板から作製した試料（ $\Phi 15\text{ mm} \times$ 厚さ約 200 μm ）について、試料中心部に照射した放射光 X 線（25 keV）の X 線ラミノグラフィ像から、試料の内部構造が画像化された X-Y 断面像を 3 次元再構成した（図 1）。



3 次元再構成された腐食試験後 Zn-5%Al めっき鋼板の各 X-Y 断面像においては、密度の違いに起因する画素値の濃淡として内部構造が検出される。つまり、試料の表層（深さ 50 μm ）から深部（深さ 200 μm ）に向って、腐食生成物（濃／黒）は減少する一方、Zn-5%Al めっき（淡／白）が増加して、試料の裏面近傍（深さ 200 μm ）では、ほぼ Zn-5%Al めっきに変化した。今回（厚さ 200 μm ）は、前回（厚さ 400 μm ）よりも、腐食生成物/Zn-5%Al めっき界面の微妙な形状変化を明瞭に画像化できた。

今後の課題：

今回、25 keV の放射光 X 線を照射した時の X 線ラミノグラフィ像から、腐食試験後 Zn-5%Al めっき鋼板の断面像を 3 次元再構成したが、回転軸の角度や位置、ならびに試料表面の位置などの設定が 3 次元再構成像に及ぼす影響が大きく、測定結果の位置精度が不十分である。今後、試料表面を特定する試料作製方法、測定および解析技術のさらなる高精度化が必要不可欠である。

参考文献：

- [1] 西原克浩、他、*材料と環境*, **57**, 76 (2008).
- [2] 西原克浩、他、*材料と環境*, **56**, 314 (2007).