

光電子顕微鏡を用いた  
**Zn - 11 %Al - 3 %Mg - 0.2 %Si めっき上酸化膜の構造解析**  
**Characterization of Oxide Film on Zn - 11 %Al - 3 %Mg - 0.2 %Si Coating**  
**Using Photoemission Electron Microscope**

西原 克浩<sup>a</sup>, 吉住 歩樹<sup>a</sup>, 大河内 拓雄<sup>b</sup>  
Katsuhiko Nishihara<sup>a</sup>, Ayuki Yoshizumi<sup>a</sup>, Takuo Ohkochi<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 日本製鉄(株), <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup> Nippon Steel Corporation, <sup>b</sup> JASRI

表面が平坦でなく、短時間腐食試験後の 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、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、局所領域 ( $\phi 20 \mu\text{m}$ ) における OK 端、Zn  $L_{23}$  端、Mg K 端および Al K 端近傍 XANES スペクトル、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) を測定できた。そして、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、短時間/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局所領域/面内方向における元素組成や化学結合状態 (価数、分子構造や官能基など) の 2 次元分布に影響を及ぼすことを実証した。

**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した熔融 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。自動車用途の場合、CO<sub>2</sub> 排出量を削減して地球温暖化を防止する取り組みとして、軽量化による燃費向上が望まれており、対 2014 年比で 2040 年には 24 %、2050 年には 30 %の軽量化が必要とされ、同時に高耐食性、高強度化や長寿命化、さらなる低コスト化なども求められている。そこで、合金組成や熱処理条件などで制御される鋼材の高強度化や加工性を改善してきたが、母材合金上に生成される皮膜構造制御による鋼材の高耐食化も検討されている。

本研究の目的は、母材合金の元素組成、金属組織や表面凹凸が、実環境下で生成される酸化膜/腐食皮膜の元素組成や化学結合状態 (価数、分子構造や官能基など) の面内方向/深さ方向分布、さらには腐食反応機構や耐食性発現機構に及ぼす影響を解明して、さらなる高耐食性を実現する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。まず、著者らは、軟 X 線放射光を用いた励起エネルギー可変光電子分光により、熔融 Zn 系合金めっき鋼板上に生成された酸化膜/腐食皮膜における元素組成や化学結合状態の深さ方向変化を非破壊分析した。その結果、腐食初期に Zn 系合金めっき上に形成された酸化膜/腐食皮膜の支配的な化学結合状態は、基材の合金めっき組成によって、深さ方向における支配的な化学結合状態が変化することを確認した [1-5]。

本課題においては、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) めっき鋼板を対象として、表面が平坦でない SD めっき上に生成された酸化膜/腐食皮膜の面内方向における局所領域化学結合状態の 2 次元分布を測定した。具体的には、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 めっき上に形成される酸化膜の元素組成や化学結合状態などの 2 次元分布を求めて、基材である SD めっきの面内方向における金属組織や合金組成が、酸化膜/腐食皮膜の構造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 9 mm 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 70 °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 線を照射して、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 nm ~ 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 [6-7]。

実験は、SPring-8/BL25SU で行い、放射光 (520 eV ~ 1600 eV) を用いて、O K 端、Zn  $L_{23}$  端、Mg K 端および Al K 端近傍の励起エネルギーに対する PEEM 像を測定した。PEEM 像の視野サイズは直径 20  $\mu\text{m}$  であり、1 視野当たりのピクセルサイズは 600  $\times$  600 である。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 回露光であり、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それぞれ撮影した。

そして、XANES スペクトルは、SD めっきの測定領域全体 (直径 20  $\mu\text{m}$ ) で積算/平均化した光電子放出強度の励起エネルギー依存性 (XANES スペクトル) を算出して、Au 蒸着膜の PEEM 像から算出した XANES スペクトルで規格化した。また、各吸収端の XANES スペクトルにおいて、特徴的な吸収ピークを示す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、すなわち O K 端は 520 eV、Zn  $L_{23}$  端は 1010 eV、Mg K 端は 1290 eV および Al K 端は 1550 eV における PEEM 像でそれぞれ規格化した。なお、測定領域を直径 20  $\mu\text{m}$  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、レンズ収差等の影響を受けて、実際の空間分解能は、約 60 nm ~ 100 nm 程度と推定される。

## 結果および考察：

各吸収端近傍 (520 eV ~ 570 eV、1005 eV ~ 1065 eV、1290 eV ~ 1340 eV および 1550 eV ~ 1600 eV) における PEEM 像から、測定領域全体 (直径 20  $\mu\text{m}$ ) の光電子放出強度を積算/平均化した O K 端、Zn  $L_{23}$  端、Mg K 端および Al K 端の XANES スペクトルを算出した (図 1)。そして、各吸収端の XANES スペクトルにおいて特徴的な吸収ピークを示した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に対する PEEM 像でそれぞれ規格化した。その結果、母材合金の金属組織や元素組成分布を反映した化学結合状態の存在量に比例した O K 端近傍 (520 eV ~ 570 eV)、Zn  $L_{23}$  端近傍 (1005 eV ~ 1065 eV)、Mg K 端近傍 (1290 eV ~ 1340 eV) および Al K 端近傍 (1550 eV ~ 1600 eV) における吸収強度の 2 次元分布像が得られた (図 2)。

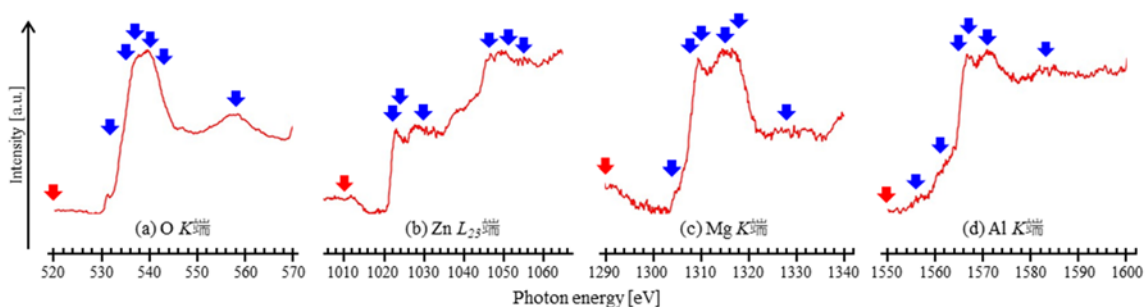


図 1. Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si めっき上酸化膜の XANES スペクトル

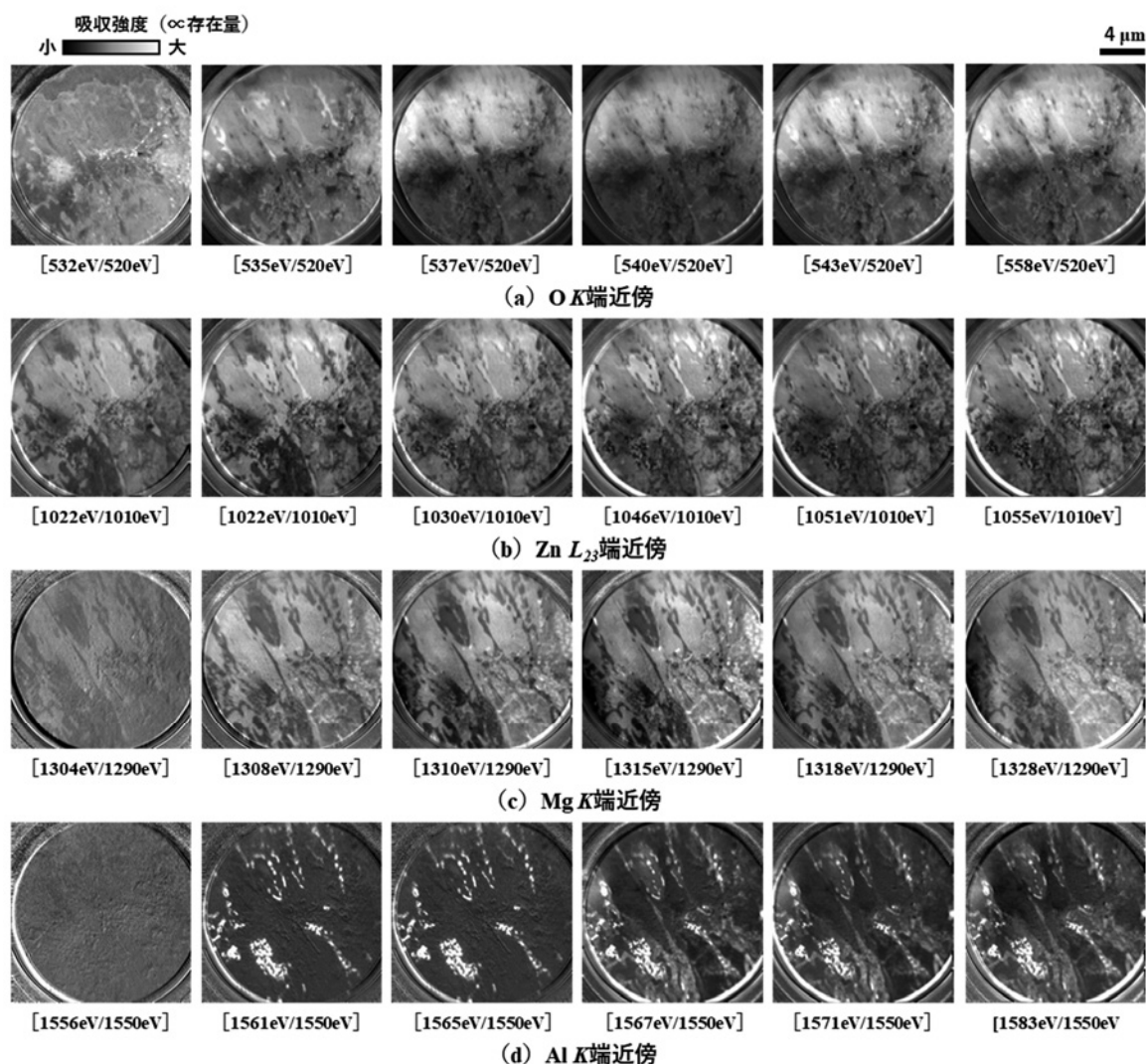


図 2. Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si めっき上酸化膜の PEEM 像

2020A1906 では鏡面研磨された Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si めっき上に生成された自然酸化膜、2022B1271 では表面凹凸が残っている Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si めっき上に生成された自然酸化膜について、光電子顕微鏡 (PEEM) 像観察によって、局所領域 (直径 20 μm) における元素組成や化学結合状態の 2 次元分布を測定できた。本課題においては、大気中 70 °C 飽和蒸気環境下で表面凹凸が残っている Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si めっき上に生成された酸化膜についても、鏡面研磨後と同様、O K 端、Zn  $L_{23}$  端、Mg K 端および Al K 端の吸収端近傍における吸収スペクトル、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) が得られた。

まず、O K 端近傍の 535 eV よりも大きい励起エネルギーの PEEM 像と Zn  $L_{23}$  端近傍の PEEM 像を比較すると、吸収強度の大きい領域 (白色部) が一致した。すなわち、この領域に生成された酸化膜は、Zn 酸化物 (ZnOx) が主成分と推定される。次に、Zn  $L_{23}$  端、Mg K 端および Al K 端の PEEM 像を比較すると、Zn、と Mg の吸収強度が共に大きい領域、Zn が大きく、Mg が小さい領域、Zn が小さく、Mg が大きい領域、Zn と Mg が共に小さい領域、Al が大きく、Zn と Mg が小さい領域など、基材である合金めっき組成や金属組織によって、酸化膜/腐食皮膜の元素組成だけでなく、化学結合状態の皮膜構造が面内方向で変化していることが確認された。さらに、PEEM 像から推定される光電子放出強度の 2 次元分布は、励起エネルギーによって帰属される元素組成や化学結合状態の面内方向における存在量分布を反映しているため、PEEM 像観察は、平均的な化学結合状態ではなく、局所領域における化学結合状態の定量的な 2 次元分布を非破壊分析できる有力なツールになると考えられる。

以上の結果から、本課題において実施した PEEM 像観察は、数 10 nm から数 100 nm の面分解能での分析が可能であり、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の 2 次元分布に及ぼす影響を調査できることが確認された。

#### 今後の課題：

今回は、OK 端近傍 (510 eV ~ 580 eV)、Zn  $L_{23}$  端 (1018 eV ~ 1060 eV)、Mg  $K$  端 (1290 eV ~ 1350 eV) や Al  $K$  端近傍 (1550 eV ~ 1600 eV) の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、局所領域 (直径 20  $\mu\text{m}$ ) においても、表面が平坦でない短時間/腐食試験後の SD めっき上に生成された酸化膜/腐食皮膜の元素組成や化学結合状態 (価数、分子構造、官能基など) の 2 次元分布を実証できた。

今後は、OK 端近傍、Zn  $L_{23}$  端近傍、Mg  $K$  端近傍および Al  $K$  端近傍の励起エネルギーに対する PEEM 像を比較すると共に、PEEM 像のピクセル単位で指定した領域の元素別 X 線吸収スペクトルを算出して、腐食進行に伴う SD めっき上酸化膜/腐食皮膜の局所領域/面内方向における化学結合状態変化を調査する予定である。

#### 参考文献：

- [1] K.Nishihara, et al., *Prc. Asia Steel Int. Conf. 2006*, p.840, ISIJ (2006).
- [2] K.Nishihara, et al., *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **55**, 986 (2006).
- [3] K.Nishihara, et al., *Zairyo-to-Kankyo*, **56**, 314(2007).
- [4] K.Nishihara, et al., *Zairyo-to-Kankyo*, **57**, 76(2008).
- [5] 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).
- [6] 西原克浩、大河内拓雄、[http://support.spring8.or.jp/Report\\_JSIR/JSR\\_2020A/2020A1906.pdf](http://support.spring8.or.jp/Report_JSIR/JSR_2020A/2020A1906.pdf)
- [7] 西原克浩、他、[http://support.spring8.or.jp/Report\\_JSIR/JSR\\_2021A/2021A1547.pdf](http://support.spring8.or.jp/Report_JSIR/JSR_2021A/2021A1547.pdf)