

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 (2)
Characterization of Oxide Film on Zn - 11%Al - 3%Mg - 0.2%Si Coating
Using Photoemission Electron Microscope (2)

西原 克浩^{a,b}, 吉住 歩樹^a, 大河内 拓雄^{c,d}
Katsuhiko Nishihara^{a,b}, Ayuki Yoshizumi^a, Takuo Ohkochi^{c,d}

^a 日本製鉄(株) [現:^b 日鉄テクノロジー(株)],
^c 兵庫県立大学, ^d(公財)高輝度光科学研究センター,
^aNippon Steel Co. Ltd., ^bNippon Steel Technology Co. Ltd.,
^cUniversity of Hyogo, ^dJASRI

鏡面研磨で平坦化された Zn - 11%Al - 3%Mg - 0.2%Si (SD) めっき上に生成された酸化膜について、走査電子顕微鏡 (SEM) 観察、元素分析 (SEM-EDS) および光電子顕微鏡 (XAS-PEEM) 観察を行った。そして、母材合金めっきの金属組織 (SEM 像) や Zn 元素分布 (SEM-EDS 像) が、Zn L 端近傍における X 線吸収 (XANES) スペクトル、ならびに XAS-PEEM 像の励起エネルギー依存性に及ぼす影響を調査した。その結果、Ga⁺イオンを用いた集束イオンビーム (Ga-FIB) 加工で作製された SD めっきの碁盤目状目印を基準として、局所領域 (100 μ m 角) の同一視野における SD めっきの金属組織と Zn 元素の 2 次元分布が、SD めっき上酸化膜の Zn 元素およびその化学結合状態の 2 次元分布と良く一致することが確認された。

キーワード: Zn 系合金めっき鋼板、走査電子顕微鏡観察、元素分析 (SEM-EDS)、光電子顕微鏡 (XAS-PEEM) 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溶融 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、CO₂ 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、母材合金めっき上に生成される酸化膜/腐食皮膜の構造制御による鋼材の高耐食化も検討されている。

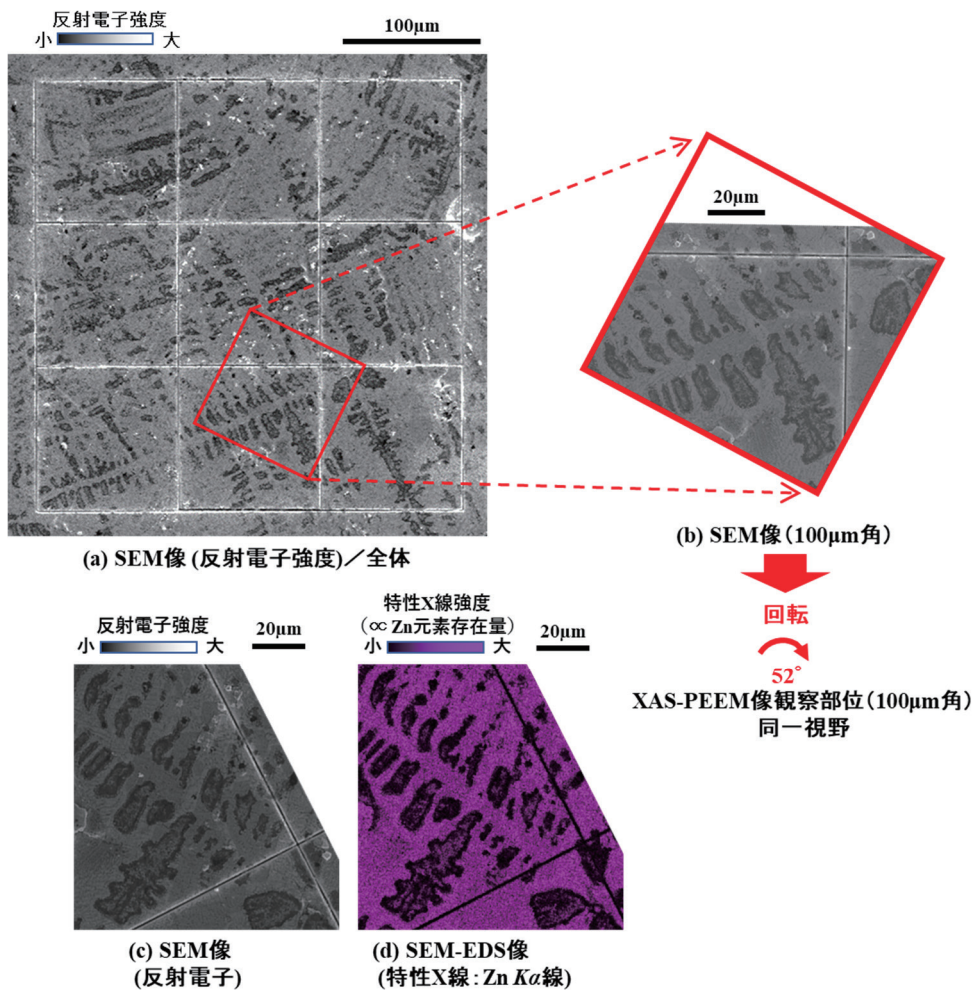
本研究の目的は、母材合金めっきの元素組成、金属組織や表面凹凸などが、実環境下で生成される酸化膜/腐食皮膜における元素組成や化学結合状態 (価数、分子構造や官能基など) の面内方向/深さ方向分布、さらには腐食反応機構や耐食性発現機構に及ぼす影響を調査することであり、さらなる高耐食性を実現する次世代材料の設計指針ならびに製造プロセスを構築するための知見を得ることである。

まず、著者らは、溶融 Zn 系合金めっき鋼板上に生成された酸化膜/腐食皮膜について、軟 X 線放射光を用いた励起エネルギー可変光電子分光を用いて、試料に照射する励起光のビームサイズ (1 mm 角) で平均化された元素組成や化学結合状態の深さ方向変化を調査した。その結果、母材合金めっきの平均的な元素組成 (設計/仕込み値) により、Zn 系合金めっき上に形成された腐食初期の酸化膜/腐食皮膜における支配的な化学結合状態が、皮膜の表面から深さ数 nm 程度までの深さ方向で変化することを確認した[1-5]。

そこで本課題においては、溶融 Zn (GI) めっき鋼板に比べて、大気中における耐食性が優れる溶融 Zn - 11%Al - 3%Mg - 0.2%Si (SD) めっき上に生成された酸化膜について、局所領域 (100 μ m 角) の同一視野に対する走査電子顕微鏡 (SEM) 観察、元素分析 (SEM-EDS) および光電子顕微鏡 (XAS-PEEM) 観察によって、母材合金めっきの金属組織や Zn 元素の 2 次元分析が、Zn L 端近傍における X 線吸収 (XANES) スペクトル、ならびに XAS-PEEM 像の励起エネルギー依存性に及ぼす影響を調査した。

実験：

試料は、約 9 mm 角に切断された SD めっき鋼板を供試材として、鏡面研磨で平坦化された状態で室温大気中に放置して、SD めっき上に酸化膜を形成させた。そして、Ga⁺イオンを用いた集束イオンビーム (Ga-FIB) 加工により、間隔 100 μm の平行線を SD めっき表面に 3 本ずつ刻印して、100 μm 角のマスキングが 9 個 (3×3) 並んだ碁盤目状の目印とした (図 1a)。そして、この碁盤目状目印付近の SD めっき上酸化膜に対して、SEM 観察、SEM-EDS 分析および XAS-PEEM 観察を行った後、Ga-FIB 加工で刻印された碁盤目状目印を基準として、SEM 像 (反射電子) および SEM-EDS 像 (Zn Kα 線) が、局所領域における XAS-PEEM 像 (100 μm 角) と同一視野となるよう位置調整した (図 1b~1d)。これにより、SD めっきの金属組織や Zn 元素の 2 次元分布が、SD めっき上に形成された酸化膜における Zn 元素およびその化学結合状態の 2 次元分布に及ぼす影響を調査した。



XAS-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 2 次元検出器で検出することにより、高い空間分解能 (数 10 ~ 100 nm) を有する XAS-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) が得られる。そのため、XAS-PEEM 像観察においては、測定部位を局所領域に限定した X 線吸収 (XANES) スペクトルが測定可能であり、XANES 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。また、吸収端近傍の複数の励起エネルギーに対する XAS-PEEM 像からは、SD めっきの金属組織や元素組成が、SD めっき上酸化膜を構成する元素の種類およびその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得られる [6-7]。

本課題における Ga-FIB 加工ならびに SEM 像と SEM-EDS 像の観察は、FEI 製走査型電子顕微鏡 (Helios) を用いた。また、XAS-PEEM 実験は、SPring-8/BL25SU で行い、放射光 (1010 ~ 1070 eV) を用いて、Zn *L* 端近傍の励起エネルギーに対する XAS-PEEM 像を測定した。なお、本実験においては、BL25SU の集光用可動鏡が使用できなかったため、放射光を集光することなく、試料に照射した。そのため、本実験における XAS-PEEM 像の視野サイズは直径 100 μm とした。XAS-PEEM 像における 1 視野当たりのピクセルサイズは 600 \times 600 である。また、XAS-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 4 sec による 4 回露光であり、励起エネルギーを固定した XAS-PEEM 像を測定する時は、露光時間 4 sec による 10 回露光を 20 回繰り返す多重露光によってそれぞれ撮影した。

Zn *L* 端近傍の励起エネルギーに対して測定した XAS-PEEM 像は、Ga-FIB 加工で SD めっき表面に付与された基盤目状目印によってドリフト補正を行った後、XAS-PEEM 像全体 (直径 100 μm) 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) を算出した。そして、同じ励起エネルギー範囲で測定した Au 蒸着膜の XANES スペクトルで規格化した。また、Zn *L* 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で測定した XAS-PEEM 像は、Zn *L* 端吸収端よりも小さい励起エネルギー 1010 eV における XAS-PEEM 像でそれぞれ規格化した。なお、測定領域を直径 100 μm とする XAS-PEEM 像においては、1 ピクセル当たりの空間分解能は約 167 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 500 nm ~ 1 μm 程度と推定される。また、非集光の放射光を用いた今回の XAS-PEEM 像の測定には、約 48 時間を要した。

結果および考察：

まず、SD めっき上酸化膜の SEM 像 (反射電子) と SEM-EDS 像 (Zn *K α* 線) を比較した (図 1)。その結果、SEM 像によって確認された SD めっきの金属組織 (反射電子強度) が、Zn *K* 端特性 X 線強度の 2 次元分布とよく一致しており、SD めっきの金属組織が、Zn 元素の存在量によって変化することが確認された。

次に、SD めっき上酸化膜の局所領域/同一視野 (100 μm 角) に対する SEM 像 (反射電子)、SEM-EDS 像 (Zn *K α* 線) および XAS-PEEM 像 (Zn *L* 端近傍で励起された光電子) を比較した (図 2)。その結果、Zn *L* 端近傍の XANES スペクトルで吸収ピークを示す励起エネルギーで測定した XAS-PEEM 像においても、SD めっきの金属組織および Zn 元素の存在量の 2 次元分布とよく一致していることが確認された (図 2c~図 2i)。また、Zn *L* 端近傍の励起エネルギーによって、光電子放出強度の濃淡や 2 次元分布が変化していることから、酸化膜が生成される場所によって、Zn の化学結合状態が変化していると考えられる。

今後の課題：

本課題においては、ビームライン光学機器トラブルのため非集光の放射光を用いた局所領域 (100 μm 角) に対する XAS-PEEM 像観察となったが、SD めっきの金属組織や Zn 元素が、SD めっき上酸化膜における Zn 元素の存在量や化学結合状態の 2 次元分布に及ぼす影響を調査できた。

本報告では、SEM 像 (反射電子)、SEM-EDS 像 (Zn)、XAS-PEEM 像 (Zn およびその化学結合状態) を示した。今後は、SD めっきの金属組織および元素組成の 2 次元分布が、SD めっき上酸化膜における C、O、Zn、Al、Mg 各元素およびそれらの化学結合状態の XAS-PEEM 像に及ぼす影響についても解析を進める。また、BL25SU の集光可動鏡を用いて、さらなる局所領域 (50 μm 角、20 μm 角、10 μm 角) の同一視野についても SEM 像、SEM-EDS 像、XAS-PEEM 像を比較検討する予定である。

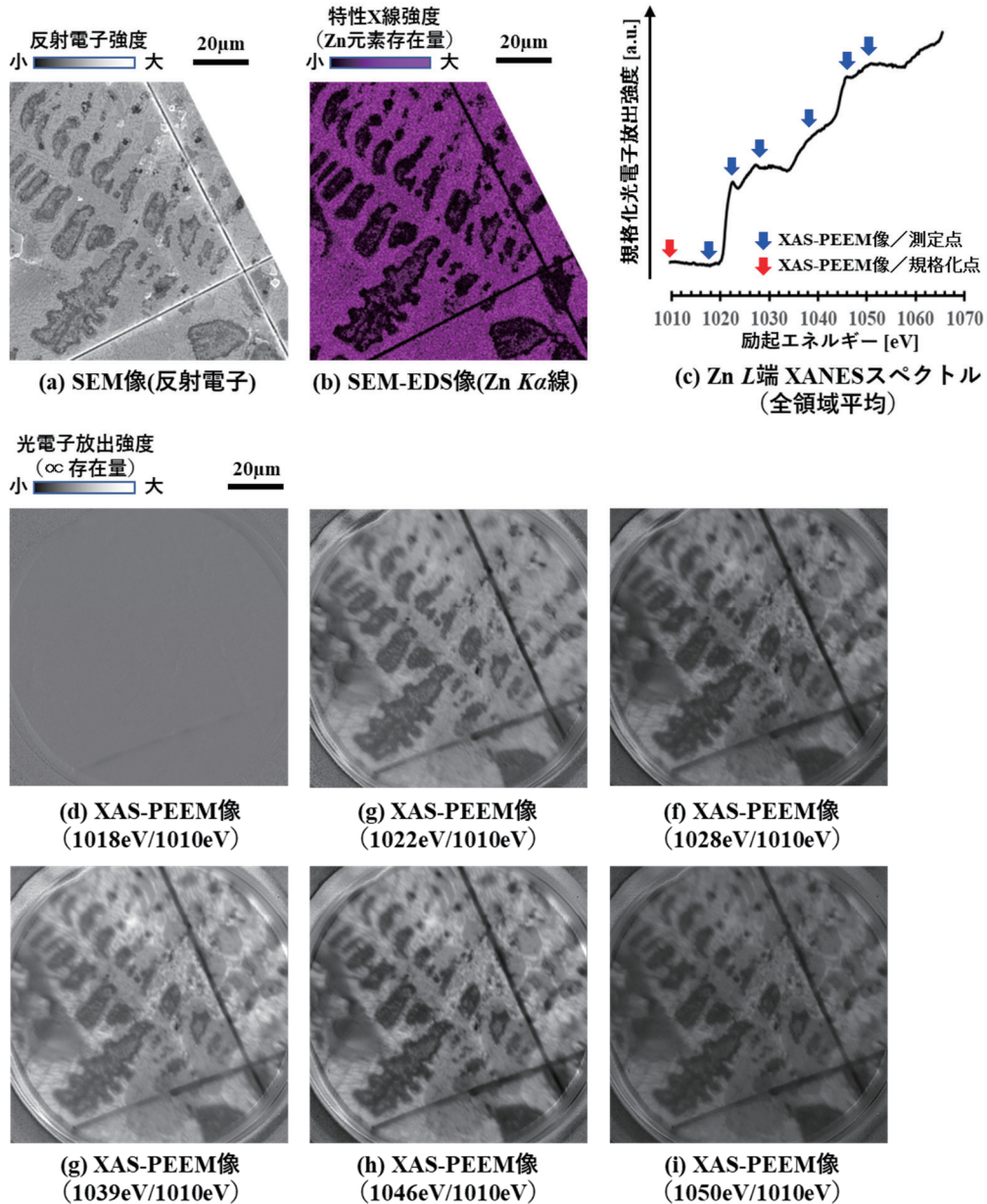


図 2. Zn - 11%Al - 3%Mg - 0.2%Si めっき上酸化膜の SEM 像 (反射電子)、SEM-EDS 像 (Zn $K\alpha$ 線) および XAS-PEEM 像 (Zn L 端)

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_JSRR/PDF_JSRR_2020A/2020A1906.pdf
- [7] 西原克浩, 畑中翔輝, 吉住歩樹, 神吉恭平, 大河内拓雄,
http://support.spring8.or.jp/Report_JSRR/PDF_JSRR_2021A/2021A1547.pdf