

角度分散硬 X 線光電子分光による
Zn - 11%Al- 3%Mg - 0.2%Si 合金めっき上酸化膜の構造解析
Characterization of Oxide Film on Zn Based Alloy Using Angle-Resolved
and Resonant Hard X-ray Photoemission Spectroscopy

西原 克浩^a, 吉住 歩樹^a, 篠塚 知輝^b, 下岡 快晟^b, 三村 功次郎^b, 保井 晃^c
Katsuhiko Nishihara^a, Ayuki Yoshizumi^a, Tomoteru Shinozuka^b, Kaisei Shimooka^b
Kojiro Mimura^b, Akira Yasui^c

^a 日本製鉄株式会社, ^b 大阪公立大学, ^c 公財)高輝度光科学研究センター

^a Nippon Steel Corporation, ^b Osaka Metropolitan University, ^c JASRI

Zn - 11 %Al - 3 %Mg - 0.2 %Si 合金めっき上酸化膜について、SPring-8 BL09XU-EH2 に常設の 3 次元空間分解 HAXPES 装置により、試料を回転させることなく、高輝度放射光を照射して、試料の表面に対して 3° から 67° の方向に放出された光電子を同時計測した。そして、5 keV と 8 keV の励起光に対する角度分散硬 X 線光電子分光(HAXPES)スペクトルから、酸化膜の表層から深部に至る化学結合状態の深さ方向変化を非破壊分析できることを確認した。

キーワード：角度分散硬 X 線光電子分光、HAXPES、Zn - 11 %Al - 3 %Mg - 0.2 %Si 合金めっき鋼板、酸化膜、化学結合状態、元素組成、深さ方向変化、非破壊分析

背景と研究目的：

鋼材に耐食性を付与した 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。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。しかしながら、Zn 合金めっきの元素組成、ならびに Zn 合金めっき上に形成された酸化膜/腐食皮膜の元素組成、膜厚、化学結合状態/価数およびその深さ方向分布が、耐食性や意匠性（黒変化や白さび形成など）に及ぼす影響はよくわかっていない。

本研究の目的は、Zn 合金めっきの元素組成、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/価数の深さ方向分布、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、次世代の高機能 Zn 系合金めっき鋼板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。

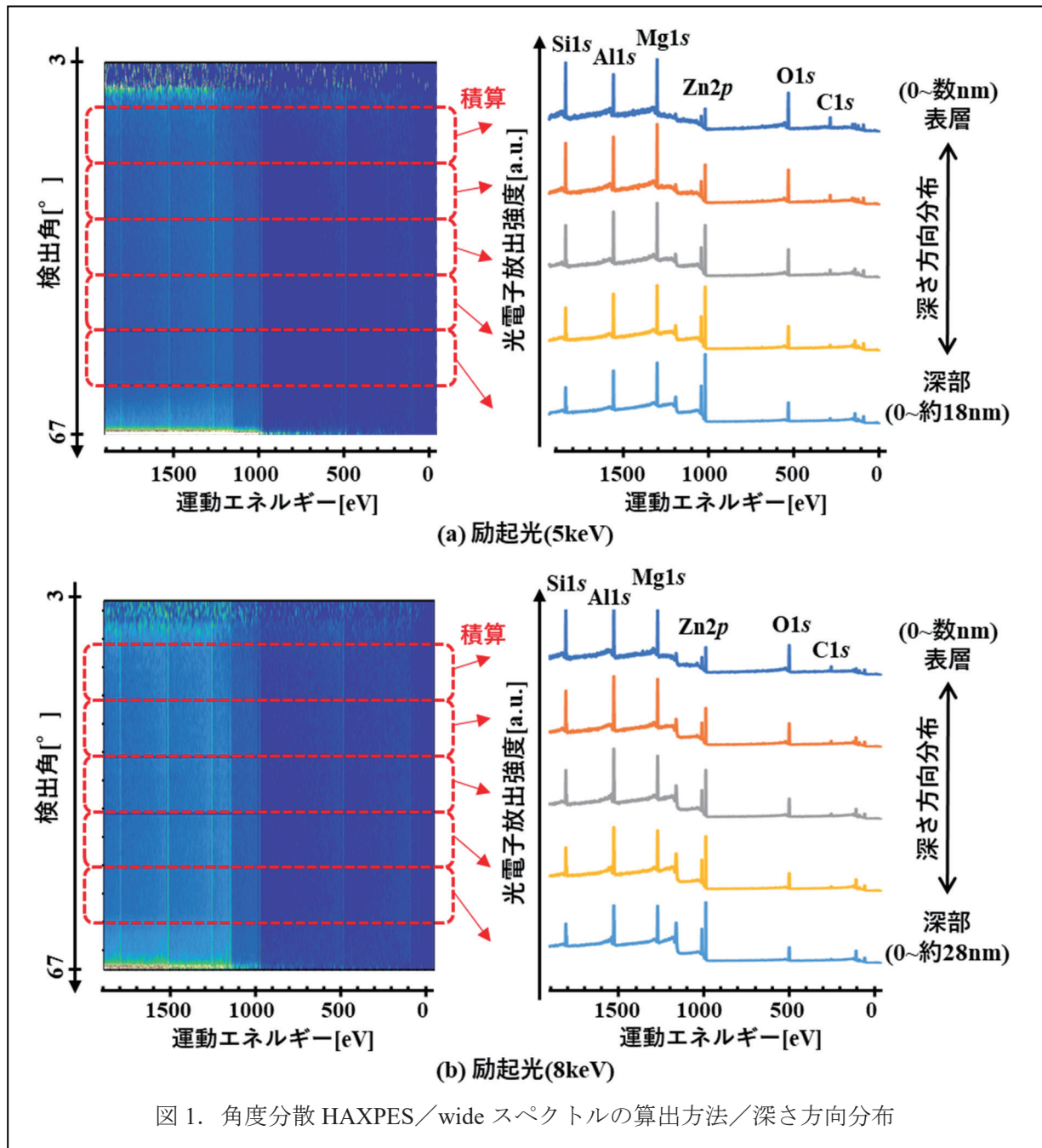
本課題においては、2 種類の放射光/硬 X 線（5 keV、8 keV）を励起光に用いて、最大の検出深さが約 20 nm 程度あるいは約 30 nm 程度と推定される角度分散/硬 X 線光電子分光 (HAXPES) により、Zn - 11 %Al - 3 %Mg - 0.2 %Si 合金めっき上酸化膜の表面から酸化膜/基材界面近傍までの皮膜全体における化学結合状態の深さ方向変化を調査した結果について報告する。

実験：

厚さ 0.8 mm の Zn - 11 %Al - 3 %Mg - 0.2 %Si 合金めっき鋼板を 8 mm 角に切断した試験片を製作して、常温常圧大気中腐食環境中に 1 か月以上放置した。そして、Zn - 11 %Al - 3 %Mg - 0.2 %Si 合金めっき上に生成された自然酸化膜について、SPring-8/BL09XU-EH2 に設置された 3 次元空間分解 HAXPES 装置を用いて、表面近傍から埋もれた腐食皮膜/母材合金近傍までの深さ方向変化を調査した[1-3]。角度分散 HAXPES 実験は、KB ミラーで 11 μm (H) × 2 μm (V) に集光された放射光（5 keV/8 keV）を照射して、表面に対して検出角 35° ± 32° の方向に放出された光電子を広角対物レンズ/静電半球型電子エネルギー分析器/2 次元検出器 (MCP) で検出した。この時、HAXPES スペクトルの全エネルギー分解能は約 250 meV であった。

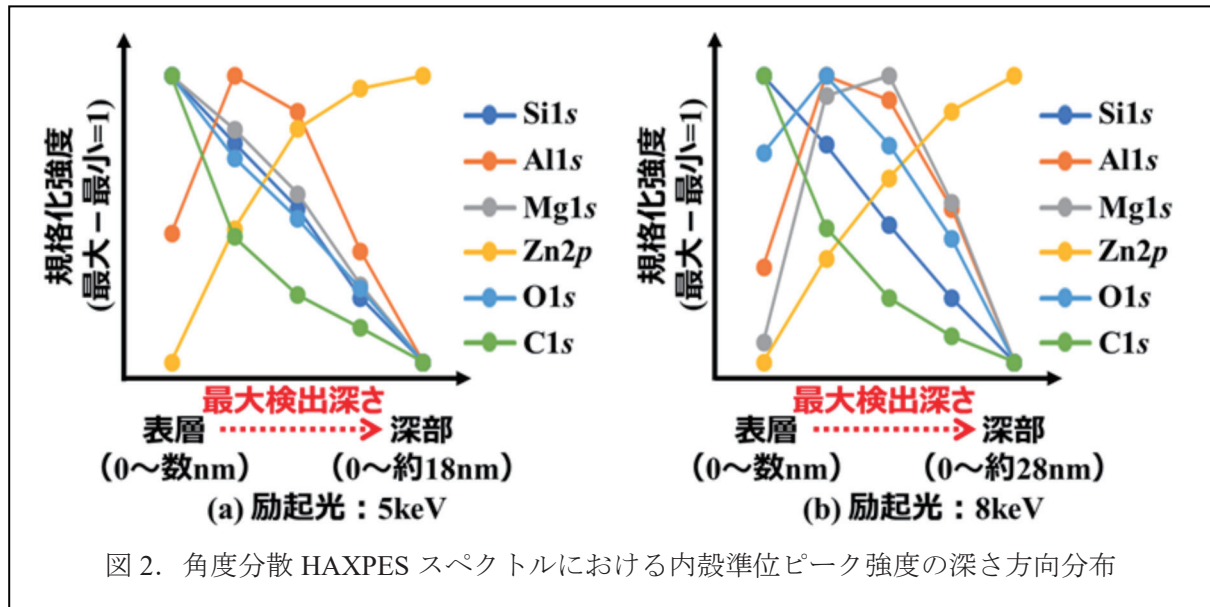
結果および考察：

角度分散 HAXPES においては、光電子放出強度の結合エネルギー依存性ならびに検出角（検出深さ）依存性が 2 次元スペクトルとして測定される [図 1(a)左、図 1(b)左]。そして、深さ方向で 5 分割した HAXPES スペクトルを抽出して [図 1(a)右、図 1(b)右]、基材めっき (Zn、Al、Mg、Si) および大気中 (C、O) に含まれる各元素の内殻準位 (Si 1s、Al 1s、Mg 1s、Zn 2p、O 1s、C 1s) における光電子放出強度の検出角（検出深さ）依存性を算出した (図 2)。この時、各内殻準位ピークの光電子放出強度は、深さ方向で 5 分割した各 HAXPES スペクトルについて、各内殻準位におけるピーク強度の最大値と最小値の差を 1 として規格化した。そして、皮膜の表面近傍から内部/深部に至る各元素の相対的な深さ方向分布を求めた。



その結果、最大の検出深さが約 20 nm 程度と推定される 5 keV の場合、Si 1s、Mg 1s、O 1s、C 1s は酸化膜の表層が最大であり、Al 1s は中層で最大となり、Zn 2p は深部で最大となる。これに対して、8 keV の場合、O 1s と C 1s が酸化膜の表層で最大となり、Si 1s、Al 1s、Mg 1s は中層で

最大となり、Zn 2p は深部で最大となる。すなわち、環境中に存在する O と C と結合した化合物を含む自然酸化膜は、Si 系/Mg 系化合物が自然酸化膜の最表層に多く、その下層に Al 系化合物が多く存在して、さらに深くなると Zn 系化合物が多く存在する深さ方向分布を有すると考えられる。すなわち、本課題においては、同一皮膜の同一部位に対して、5 keV と 8 keV の角度分散 HAXPES スペクトルを測定することによって、皮膜の相対的な深さ方向分布を非破壊分析で実証できることが確認された。



今後の課題：

本手法によって得られた HAXPES スペクトルの深さ方向分布について、各内殻準位ピークを構成する化学結合状態別にピーク分離することによって、各元素の化学結合状態別深さ方向分布を算出する。また、酸化膜/基材界面付近における埋もれた Zn の価数変化（化学結合状態変化）について、Zn K 端付近（9.6 ~ 9.8 keV 付近）の硬 X 線を用いた共鳴 HAXPES スペクトルを測定して、それらの結果を比較・相補活用することにより、Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si 合金めっき鋼板における酸化膜の表面から基材界面に至る化学結合状態分布が、大気中などの実環境中における耐食性に及ぼす影響を調査して、腐食反応機構に及ぼす影響を実証して、次世代鉄鋼製品の材料設計や製造プロセス設計につながる知見を得たい。

参考文献：

[1] 池永英司, https://support.spring8.or.jp/Doc_lecture/PDF_090304/HAX-PES_4.pdf
 [2] E. Ikenaga et al, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 190, 180 (2013).
 [3] 西原克浩, 神吉恭平, 三村功次郎, 保井晃,
http://support.spring8.or.jp/report/Report_JSR/PDF_JSR_2022A/2022A1655.pdf