

2021A1636

BL46XU

放射光 X 線ラミノグラフィーを用いた Zn 系めっき上腐食生成物の 非破壊観察

Nondestructive Observation of Corrosion Products on Zn Based Coating Using Synchrotron Radiation X-ray Laminography

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

^a 日本製鉄株式会社, ^b 高輝度光科学研究センター
^aNippon Steel Cooperation, ^bJapan Synchrotron Radiation Research Institute

Zn 系めっき組織や腐食生成物の非破壊観察技術の確立を目的として、複合サイクル腐食試験(塩水噴霧、乾燥および湿潤の繰り返し)を行った Zn-5%Al 合金めっき鋼板に対して X 線ラミノグラフィー測定を行った。2 種類の入射 X 線のエネルギーで実験を行い、腐食生成物の構造を鮮明に観察するための測定条件を検討した。結果、いずれのエネルギーの X 線でも腐食生成物と空隙の明瞭な識別と、腐食生成物の種類の違いを形状の違いとして見分けることができた。一方で検討した X 線エネルギーでは、腐食生成物の種類の違いを像コントラストの違いとして識別することはできなかった。また、両者の X 線エネルギーにおける空隙部と腐食生成物とのコントラストは、線吸収係数の違いほど大きな差にならなかった。再構成画像の鮮明さは線級数係数の大小で一義的に決まるものではなく、試料の厚さと入射 X 線のエネルギーとのバランスが重要であると考えられる。

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

背景と研究目的：

Zn 系めっき鋼板の長期間にわたる耐食性能を維持するためには、Zn 系めっき層の腐食生成物(酸化物や水酸化物などの無機化合物)による耐食性付与が重要となる。一般に Zn 系めっき鋼板の腐食反応は、Zn 系めっき層の腐食反応(τ_1)、Zn 系めっきの Fe に対する犠牲防食作用(τ_2)、腐食生成物の Fe に対する遮蔽防食作用(τ_3)、および鋼板の腐食反応(τ_4)の 4 段階で進行する[1]。長期間の耐久性を必要とする場合は τ_2 の期間を長くする必要があり、意匠性を重視する場合は τ_1 の期間を長くすることが重要である。このように、用途によって Zn 系めっきに求められる耐食性能は異なる。しかしながら、 $\tau_1 \sim \tau_4$ における腐食機構には不明な点が多い。

これまで、腐食初期における腐食進行に伴う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、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、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、Zn 系合金めっきの腐食反応機構が調べられてきた[2-3]。

しかしながら、腐食が進行すると表面には数 μm ～数十 μm の凹凸が形成され、試料表面は不均一に帯電することから、光電子分光法による分析は困難である。また、Zn 系めっきの赤外分光による分析は主に反射法が用いられるが、凹凸のある試料の場合、散乱光による影響が大きくなるため、赤外分光による分析も困難である。他には、試料の切断面を顕微鏡等で観察し、腐食生成物の種類や凹凸形状を分析する手法もあるが、試料断面の観察は破壊分析のため、同一試料を腐食させた際の経時変化を追跡することはできない。従って、Zn 系めっき鋼板の腐食反応機構を明らかにするためには、試料表面における腐食生成物の元素組成や構造だけでなく、腐食生成物の内部、ならびに腐食生成物とめっきや鋼板の界面における元素組成や構造を広い視野で非破壊かつ 3 次元的に調査する必要がある。

そこで、上記の分析課題を解決するため、平板試料の非破壊分析に適した放射光 X 線ラミノグラフィー法を用いて、Zn 系めっき鋼板上の腐食生成物を非破壊分析するための技術確立を目的として実験を行った。本課題では、入射エネルギーの異なる X 線を用いて実験を行い、あらかじめ

腐食試験を施した Zn 系めっき鋼板の腐食生成物と空隙の分離ならびに腐食生成物の構造を可視化する実験条件の検討を行った結果について報告する。

実験：

供試材として、Zn-5%Al めっき鋼板 (mass%) を使用した。めっき厚は約 30 μm である。鋼板には表面への塩水噴霧 (35 $^{\circ}\text{C}$ 、5wt% NaCl 水溶液、2 時間噴霧)、乾燥 (大気中 60 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度 20~30%、4 時間暴露)、および湿潤 (大気中 50 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度 90%以上、2 時間暴露) を繰り返す複合サイクル腐食試験 (JASO M609) を 30 回繰り返して、腐食生成物を発生させた。その後、供試材を 10 mm Φ に打ち抜き、腐食生成物の剥離を防ぐため、腐食生成物が形成された面を樹脂で被覆した後、腐食生成物が形成されていない面を油性研磨して、試料厚さを 0.4 mm に調整したものを測定試料とした。

実験は、SPring-8 BL46XU で実施した。図 1 に装置外観を示す。X 線ラミノグラフィ法は、試料の回転軸と X 線の光軸が直交する X 線 CT 法とは異なり、試料の回転軸と X 線の光軸とのなす角を 90 $^{\circ}$ より小さくして測定する。本実験においては、BL46XU に常設された X 線ラミノグラフィ装置を用いた。測定試料は、X-Y-Z ステージ上に回転ステージ ($\theta=0\sim 360^{\circ}$) と傾斜ステージ ($\omega=15^{\circ}\pm 20^{\circ}$) に取り付けられた試料ステージに設置した。また、測定視野と試料厚さとのバランスを考慮して、傾斜角は $\omega=30^{\circ}$ とした。試料ステージは図 2 に示す様に、アクリル製の筒と中空の円盤状のアルミ板からなり、回転ステージ上に取り付けた。アルミ板の中空部分に測定試料が来るように位置を調整し、樹脂テープで貼り付けた。X 線は、Si(111) 結晶を用いた液体窒素冷却二結晶モノクロメータで単色化された後に、Rh 蒸着した 2 枚の全反射ミラーで高調波が除去されたものを試験片に入射した (ビーム径：1.0 \times 0.8 mm)。本実験では、腐食生成物の分離が可能と考えられるエネルギーと、試料の透過強度のバランスを考え、X 線エネルギーが 25 keV および 37 keV のエネルギーを用いて測定を行った。測定に当たって、検出器のシャッターを閉じた状態で測定した、暗電流由来のノイズを反映した画像 (以下、暗電流画像) と、試料無しで直接光を撮影した画像 (以下、ダイレクト画像)、試料の透過像の 3 種類の画像を取得した。暗電流画像は試料の測定前後で 1 枚ずつ、ダイレクト画像は 60 枚取得した。試料の透過像について、試料を 0 $^{\circ}$ から 360 $^{\circ}$ まで連続的に回転させながら約 4000 枚の X 線透過像を取得した。検出器は、X 線イメージングユニット (シグマ光機製) と浜松ホトニクス製 CMOS カメラ ORCA-Flash4.0 を組み合わせて用いた。カメラ長は 40 mm とし、透過像 1 枚当たりの露光時間は、ダイレクト画像の透過光強度が CMOS カメラのダイナミックレンジを超えない範囲で、強度の高くなる条件で決定し、25 keV で 200 ms、37 keV で 30 ms とした。この構成における検出器の実効的な画素サイズは 0.45 μm であった。また、断面像の再構成にはフィルター補正逆投影法 (Filtered Back Projection) を用いた[4]。

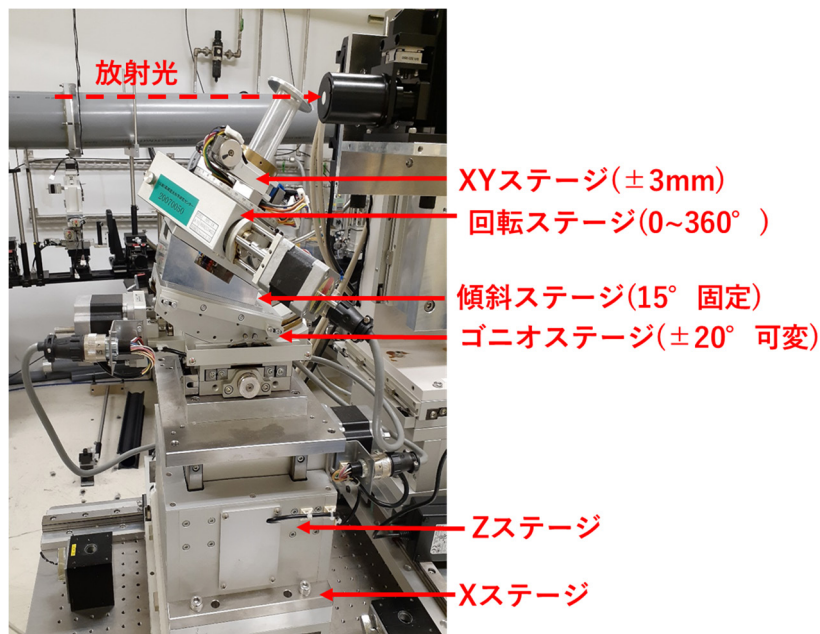


図 1. X 線ラミノグラフィ装置外観

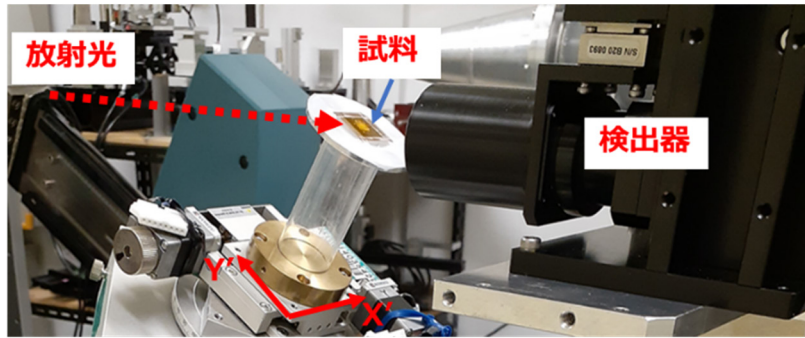


図 2. X 線ラミノグラフィー測定の様子

結果および考察：

図 3 には試料の断面方向から見た、X 線ラミノグラフィー法による再構成画像領域の模式図を示す。画像再構成は、試料の回転角度に関わらず X 線が照射される範囲に対して実施したため、再構成領域は双円錐状となる。図 3 において、Zn-5%Al めっき鋼板表面に形成された腐食生成物の表層（腐食生成物と空隙が混在する層）の再構成を行った。図 4 に X 線エネルギーが 25 keV、図 5 に X 線エネルギーが 37 keV における再構成画像を示す。いずれも、試料板厚方向を試料の回転軸（Z'軸）とした、X'Y'Z'空間における X'Y'断面像である。図中の明るく見える領域は腐食生成物を示し、暗い領域は空隙部分を示す。ここで、再構成画像には同心円状の模様が見られるが、これは検出器の一部の画素が非線形な応答を示すことによって現れるアーティファクトである。いずれのエネルギーで測定した場合においても、腐食生成物と空隙がそれぞれ可視化され、腐食生成物は塊状のものと環状のもの 2 種類存在することが確認された。一方で、酸化の進行度や腐食前のめっき組織の違いによる、腐食生成物の種類を確認することはできなかった。

一般に、X 線ラミノグラフィー法による再構成は不完全なため、再構成画像の画素値から内部構造の線吸収係数の絶対値を求めることはできないが、条件を変えて測定した場合の相対的な大小関係は変わらない。従って、再構成画像のコントラストは物質の線吸収係数が大きな低エネルギーの X 線で測定された画像の方が大きくなると期待される。図 4 および図 5 を比較すると、図 4 の方が、腐食生成物と空隙とのコントラストが大きいように見られるが、腐食生成物の種類を識別できるほどの差は得られていない。そこで、腐食生成物の領域と空隙部の画素値から、入射 X 線のエネルギーによる、空隙と腐食生成物とのコントラストの違いを評価した。腐食生成物の領域における平均画素値を g_{cor} 、空隙部の平均画素値を g_{air} とすると、コントラスト C は、式 (1) のように表される。

$$C = \frac{g_{\text{cor}} - g_{\text{air}}}{g_{\text{cor}} + g_{\text{air}}} \quad (1)$$

X 線のエネルギーが 25 keV と 37 keV における g_{cor} 、 g_{air} ならびにコントラスト C を表 1 に示す。ここで、 g_{cor} 、 g_{air} は図 4、5 の腐食生成物(白枠)と空隙(黄枠)の領域における値の平均値を計算した。25 keV は 37 keV より約 6%良いコントラストが得られている。ここで、腐食生成物を ZnO と仮定すると、X 線エネルギーが 25 keV、37 keV での線吸収係数 μ_{ZnO} はそれぞれ 84.94 cm^{-1} 、 30.16 cm^{-1} である[5]。表 1 の結果からは、2 種類のエネルギーにおける線吸収係数の違いほど、コントラストに大きな差は見られなかった。

次に再構成画像の質について考えると、ノイズの大小について評価する必要がある。ここでは、X 線エネルギーが 25 keV および 37 keV における再構成画像の SN 比の評価を行った。SN 比は腐食生成物と空隙の画素値の差を、空隙の画素値の標準偏差 σ で除することで求められる。表 2 に X 線のエネルギーが 25 keV、37 keV での σ および SN 比を示す。25 keV では σ が大きく、SN 比が低く、37 keV の画像の方が約 1.3 倍鮮明であると評価された。これは X 線のエネルギーが小さいほど線吸収係数が大きく、鮮明な画像が得られやすいとする説とは逆の結果を示している。図 4 や図 5 に示す再構成画像は X 線の透過像から計算されるため、X 線透過像の SN 比が再構成画像の SN 比に影響を与えていると考え、算出を試みた。

X 線の透過像において、フォトンノイズが支配的な場合、 n 個のフォトン計測すると、ノイズ

は \sqrt{n} で表される。従って、SN 比は $n/\sqrt{n} = \sqrt{n}$ となる[6]。計測されるフォトン数と、X 線の透過強度は比例するため、各エネルギーにおける X 線の透過強度から、透過像の SN 比を計算することができる。X 線の透過強度 I は、X 線の物質 A における透過距離を t_A 、物質 B における透過距離を t_B 、物質 A、B の線吸収係数をそれぞれ μ_A 、 μ_B とし、X 線の試料中の透過距離に占める空隙の割合を x 、入射 X 線の強度が I_0 とすると、

$$I = I_0 \exp\{-\mu_A t_A(1-x)\} \exp\{-\mu_B t_B(1-x)\} \quad (2)$$

で表される。ここで、物質 A、B をそれぞれ ZnO、Fe₂O₃ と仮定し、空隙の割合を $x = 0.3$ とする。 $\omega = 30^\circ$ のため、 $t_{\text{ZnO}} = 0.006$ (cm)、 $t_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0.074$ (cm) となる。また、X 線エネルギーが 25 keV、37 keV での線吸収係数 $\mu_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ はそれぞれ 48.41 cm^{-1} 、 15.24 cm^{-1} である[5]。 I_0 はダイレクト画像の光子数から計算することができる。また、光子数は検出器の各ピクセルの強度の和から求めることができる。25 keV および 37 keV における I_0 はそれぞれ、 1.54×10^{12} count、 7.22×10^{11} count であった。従って、式 (2) をそれぞれのエネルギーで計算すると、25 keV で 8.76×10^{10} 、37 keV で 2.89×10^{11} となった。SN 比は \sqrt{I} で計算でき、25 keV で 2.96×10^5 、37 keV で 5.38×10^5 となった。よって、37 keV は 25 keV より約 1.8 倍 SN 比がよい結果となり、再構成画像から得られた約 1.3 倍と近い結果が得られた。

従って、X 線エネルギーが 25 keV と 37 keV で得られたコントラストの差が、線吸収係数の違いほど大きくならなかった原因は、X 線の透過像における SN 比の影響によるものと推定される。そのため、実験で得られる画像の鮮明さは線級数係数の大小で一義的に決まるものではなく、測定対象物の透過強度およびノイズにも影響される。透過強度は試料厚さに影響され、ノイズは取得された平均光子数に影響されるため、よりコントラストの大きい像を得るには、試料の厚さと入射 X 線のエネルギーとのバランスを考慮する必要があると考えられる。

次に、腐食生成物の構造について考察する。Zn-5%Al めっき鋼板では、溶融めっきの製造工程で、Zn 相、Zn-Al 共晶組織、の 2 種類が形成される[7]。Zn 相は溶融めっきの凝固過程において初めに晶出するため、塊状をしていると推測される。その後、凝固が進むと Zn-Al 共晶組織が得られる。Zn 相が晶出する際、周辺の Zn 濃度は低下し、相対的に Al 濃度は高くなると考えられる。従って、Zn-Al 共晶組織では、Zn 相に近い側が Al 濃度が高く、Zn 相から離れたところは前者に比べて Al 濃度が低いと考えられる。図 4 および図 5 を見ると、腐食生成物は塊状に形成された部分と環状に形成された部分の 2 種類が存在する。Zn-Al めっきは、大気放置で表面に Zn 酸化物と Al 酸化物を含む自然酸化皮膜が形成される。特に Al 酸化物は強固な不働態皮膜を形成すると考えられ、皮膜中の Al 酸化物の比率が高いほど、耐食性は高くなると考えられる。従って、Zn 相は Zn-Al 共晶組織よりも腐食しやすく、Zn 相上には全面に腐食生成物が形成すると考えられる。一方で、Zn-Al 共晶組織は不働態皮膜の影響により酸化しにくく、Zn-Al 相どうしの境界や Zn 相との境界で腐食が進行すると推測される。従って、塊状の腐食生成物は Zn が主成分の腐食生成物であり、環状の腐食生成物は塊状の腐食生成物と比べて比較的 Al 濃度の高い酸化物であると推測される。

試みに、Zn 相上の塊状の酸化物を ZnO とし、ZnO 相周辺の Al 濃度がめっき鋼板の重量比の 2 倍程度に濃化して、 $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ (Zn : Al = 9 : 1, mass%) の環状の酸化物が形成されたと仮定する。 Al_2O_3 の線吸収係数は X 線エネルギーが 25 keV と 37 keV ではそれぞれ 4.824 cm^{-1} と 1.97 cm^{-1} であり、環状酸化物の線吸収係数は、25 keV と 37 keV でそれぞれ 71.87 cm^{-1} と 25.57 cm^{-1} になる[5]。これらの値は、塊状の酸化物の線吸収係数と比べてどちらも約 15% の差がある。しかしながら、表 1 の結果より、腐食生成物と空隙の画素値の差を 100% としたとき、期待される環状と塊状の腐食生成物の画素値の差は、0.5~0.6 程度であり、これは表 2 に示すノイズと比べて小さな値となるため、実際の 2 種類の酸化物を見分けるためには、より大きなコントラストの得られる条件で測定する必要があると考えられる。例えば、母材である鋼板側を研磨し、試料厚さを薄くすることによる X 線の透過強度の増加、あるいは、X 線透過像の投影枚数の増加が、コントラスト改善の方法として考えられる。

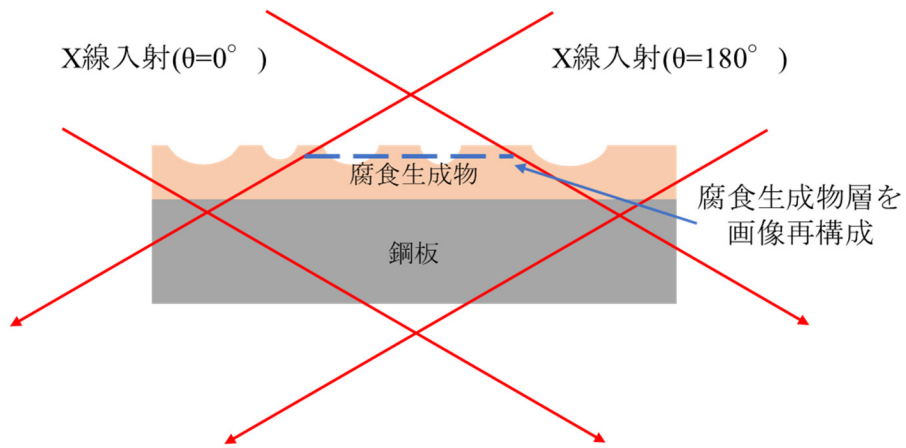


図 3. X 線ラミノグラフィー法による再構成画像領域

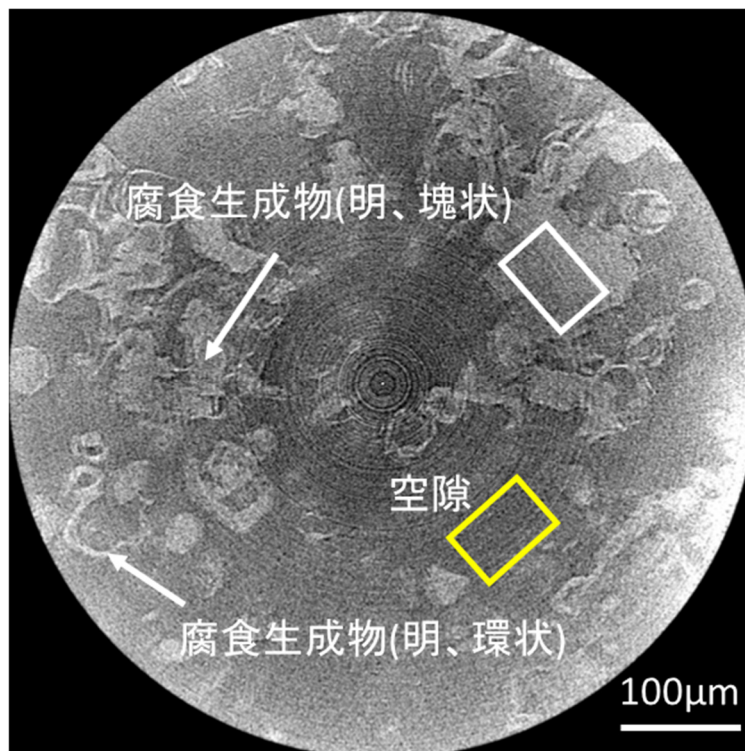


図 4. X 線エネルギーが 25 keV で測定した Zn-5%Al めっき鋼板表面の再構成画像

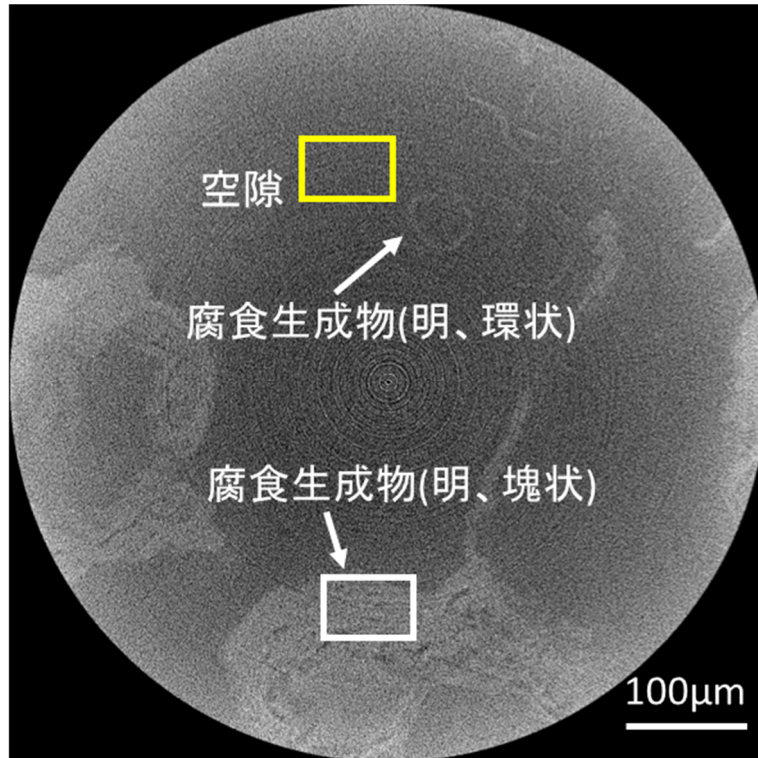


図 5. X 線エネルギーが 37 keV で測定した Zn-5%Al めっき鋼板表面の再構成画像

表 1. 腐食生成物、空隙の画素値とコントラスト

X 線エネルギー	25 keV	37 keV
画素値 (腐食生成物)	29.2	26.4
画素値 (空隙)	22.9	21.0
コントラスト	0.12	0.11

表 2. 再構成画像のノイズおよび S/N 比

X 線エネルギー	25 keV	37 keV
ノイズ	10.2	6.75
SN 比	0.62	0.80

まとめ：

本報告では、平板試料の非破壊分析に適した放射光 X 線ラミノグラフィー法を用いて、Zn 系めっき鋼板上の腐食生成物を 2 種類の異なるエネルギーで測定し、Zn-5%Al 合金めっき鋼板上に形成された、腐食生成物の構造を鮮明に観察するための測定条件を検討した。結果、いずれのエネルギーの X 線でも腐食生成物と空隙の明瞭な識別と、腐食生成物の種類の違いを形状の違いとして見分けることができた。一方で検討した X 線エネルギーでは、腐食生成物の種類の違いを像コントラストの違いとして識別することはできなかった。腐食生成物の種類の違いを識別するには、より高コントラストで測定する条件を検討する必要がある。また、両者の X 線エネルギーで取得した再構成画像の空隙部と腐食生成物とのコントラストは、X 線エネルギーによる線吸収係数の違いほど大きな差とはならなかった。再構成画像の画素値の標準偏差からノイズを評価したところ、X 線エネルギーが 25 keV の方がノイズが大きく、SN 比が低くなることを知見した。そのため、再構成画像の鮮明さは線級数係数の大小で一義的に決まるものではなく、試料の厚さと入射 X 線のエネルギーとのバランスが重要であると考えられる。

参考文献：

- [1] S. Fujita *et al.*, *GALVATECH98*, ISIJ, Chiba, 686 (1998).
- [2] 西原克浩 他、*材料と環境*, **57**, 76 (2008).
- [3] 西原克浩 他、*材料と環境*, **56**, 314 (2007).

- [4] 星野真人 他、放射光, **26**(5), 257 (2013).
- [5] <https://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/html/form.html> (Accessed December 10, 2023).
- [6] 戸田裕之 他、顕微鏡, **44**(3), 199 (2009).
- [7] 喜安哲也 他、鉄と鋼, **72**(8), 1005 (1986).

(Received: May 12, 2024; Accepted: August 10, 2024; Published: October 31, 2024)