



# 共焦点型3次元蛍光 X線分析装置による鉄鋼試料の腐食過程解析

● シリーズ

## 材料の素顔に迫る

### はじめに

蛍光X線分析法 (XRF) は、大気圧下 (高真空を使用しない) で非破壊的に迅速に元素分析ができることから、古くから鉄鋼材料など多様な素材の製造工程管理や品質管理に利用され、高品質な鉄鋼材料の開発に貢献している。従来のXRF分析法は素形材の平均的な元素定量情報を得る目的で利用されてきたが、素形材の複合化や上記の多様な測定ニーズに伴い、微小部での元素分析や元素分布情報、すなわち、元素イメージングが求められる。

このようなニーズに対応して、実験室で利用可能な微小部蛍光X線分析法 (マイクロXRF) が開発されてきた<sup>1)</sup>。キーとなる要素技術はX線集光素子であり、近年実用化が進んできたキャピラリー型X線集光素子の利用が効果的である。ポリキャピラリーX線レンズはキャピラリーを数万本束ねて一体成型することにより、大きな立体角でX線源からのX線を取り込んで数10 $\mu\text{m}$ 程度の微小点に集光できる<sup>2)</sup>。このため、非常に輝度の高いマイクロX線ビームが実験室で得られる (ピンホールによる微細ビームと比べると数千倍のゲインが報告されている<sup>3)</sup>)。

この記事で紹介する共焦点3次元蛍光X線分析法 (CM-XRF装置) では検出器にもう1つのポリキャピラリーX線レンズを配置する。すなわち、**図1**の概念図に示すように、照射用のマイクロX線ビームの焦点に、蛍光X線の検出用の集光レンズの焦点を合致させ、その共焦点からの蛍光X線のみを検出する。**図**

**2**に示すように、試料に対して任意の深さで元素分布像を取得したり、試料の断面に対して非破壊的に元素分布を得ることが可能となる<sup>4)</sup>。これらの測定を精密に繰り返すことにより、元素の3次元分布像が得られる。

### 大気開放型の共焦点型3次元XRF分析装置

大気仕様の共焦点型微小部蛍光X線分析装置<sup>5)</sup>の写真を**図3**に示す。X線照射側及び検出側のポリキャピラリーX線レンズは、試料ステージに対してそれぞれ45°の角度、すなわち両者の為す角度が90°になるように配置した。X線管は微小焦点型小型セラミックX線管 (Moターゲット: 焦点サイズ50 $\times$ 50 $\mu\text{m}$ ) を用い、管電圧50kV、管電流0.6mAで動作させた。XRF計測にはシリコンドリフトX線検出器 (素子面積50mm<sup>2</sup>) を用いた。試料は0.5 $\mu\text{m}$ の精度で位置制御できる3次元ステージ上に固定した。試料ステージの制御はモーターコントローラーを介して、パソコンで自動測定できるように装置を組み立てた。本装置の空間分解能は15 $\mu\text{m}$ から30 $\mu\text{m}$ と報告されている<sup>5)</sup>。

### 自動車塗装鋼板の非破壊深さ方向プロファイリング

共焦点型3次元蛍光X線分析法の応用の1つに、非破壊的に元素の深さ方向の分布 (プロファイル) を得ることがあげられる。一般

に、深さ方向元素プロファイリングはX線光電子分光法やオージェ電子分光法などの表面分析法とイオンスパッタリング等を併用しながら実施される。本法ではこのような深さ方向元素分布解析を非破壊的に行おうとするものである<sup>6,7)</sup>。測定した試料は厚さ1mmの鋼板表面に化成処理を施し、さらに電着塗装 (厚さ: 約15 $\mu\text{m}$ ) を施したものである。最表面の塗膜層には顔料成分由来のTiやAlが含まれ、化成処理層にはZn、Mn、Pが含まれる。測定には大気仕様のCM-XRF装置を用い、MoターゲットのX線管を用いて、総走査距離132 $\mu\text{m}$ 、ステップサイズ4 $\mu\text{m}$ 、一点当たりの測定時間は300秒で測定した。

**図4**に各元素の塗装鋼板試料中の深さ方向元素プロファイルを示す。この図の横軸に深さ方向の走査距離、縦軸に計測した蛍光X線強度の最大値で規格化した蛍光X線強度を示している。塗装鋼板は、塗膜層、化成処理剤、鋼板の順に層構造が形成されており、これらの層構造と一致する各元素のプロファイルが取得された。Feのプロファイルが内部方向で減少するのは、試料の内部で発生した蛍光X線が検出器に届くまでに、試料自身によってそのエネルギーが吸収されてしまうためである。**図4**に見られるSn L $\alpha$ 線 (3.4keV) とTi K $\alpha$ 線 (4.5keV) のプロファイルはZnやFeに比べ、幅広く広がっている。これは、前述のように、深さ方向の分解能がエネルギーに依存し、低エネルギー側で劣化するためである。

### 鉄鋼試料の腐食挙動の水溶液中「その場」モニタリング

CM-XRF法では溶液試料も測定できる特徴を生かして、水溶液中に置かれた鉄鋼試料の腐食過程をモニタリングすることにした。このために**図5 (a)**に示すテフロン製の溶液セルを設計した<sup>8)</sup>。**図5 (b)**にCM-XRF分析装置に取り付けた試料セルの写真を示す。測定した試料は自動車用塗装を施した亜鉛めっき鋼板である。試料の大きさは30mm $\times$ 30mm $\times$ 0.9mmである。合金化溶融亜鉛めっき鋼板にりん酸亜鉛処理を施し、電着塗装により表面を被覆したものであり、層構造を有する。各層の膜厚は、亜鉛めっき層が約7 $\mu\text{m}$ 、化成処理膜層が2~3 $\mu\text{m}$ 、電着塗膜層が約15 $\mu\text{m}$ であった。この試料片を塩水 (3.5% NaCl溶液) 中に浸漬し、その腐食挙動を室温下で観察することとした。蛍光X線は水溶液により吸収されるため、水溶液層の厚さは0.5mm程度とした。

腐食モニタリングを始める前に、**図6**のようにカッターナイフを用いて鋼板試料の中心部に長さ約10mmの傷を付与した。その鋼板を試料セルに設置し、塩水を注入して、速やかにモニタリングを開始した。取得した元素分布像の領域は1680 $\mu\text{m}$  $\times$ 600 $\mu\text{m}$ である。傷に垂直方向のステップサイズは30 $\mu\text{m}$ 、深さ方向のステップサイズは15 $\mu\text{m}$ に設定した。また、1点当たりの測定時間は30秒とし、1回の分析に要する時間は約24時間と設定した。つまり、1日で1枚の元素分布像を取得し、これを繰り返した。

腐食開始実験から6日目のFe、Zn、Ti、Mnの元素分布像を**図7**に示す<sup>9)</sup>。深さ0から450 $\mu\text{m}$ あたりが溶液層であり、450 $\mu\text{m}$ あたりに鉄鋼表面が確認された。**図7**のTiの元素分布像から分かるように、傷付与突起部の右側にTiの盛り上がりが見られた。これは、最表面の電着塗膜層が溶液中での腐食により膨れ上がっていることを意味する。Fe、Zn

の元素分布像と照らし合わせると、この塗膜膨れの内部空間に、溶解したFeやZnが満たされている様子が観測された。Mnの元素分布像はTiの分布と類似している。このことから、Mnは鋼板表面からはがれ、電着塗膜層の内側に一部付着していると考えられる。腐食開始から12日目には**図8**に示すように、FeやZnが開裂部より水溶液中に拡散していく様子も可視化された。

### まとめ

実験室において微小部の蛍光X線分析を実施するのに際して、ポリキャピラリーX線集光レンズが有効である。これを入射側と検出側で2つ利用した共焦点型3次元蛍光X線分析法について紹介した。この方法は非破壊的に深さ方向の元素プロファイルを得る手段としてや任意に仮定した断面での元素分布イメージを得る手段として有効であることが示された。この手法は真空仕様のCM-XRF装置でも有効であり、鉄鋼材料の非破壊的断面イメージングが報告されている<sup>9)</sup>。この手法を水溶液中に置かれた鉄鋼試料の腐食進行過程の「その場」モニタリングに応用した結果、非接触に水溶液中での金属イオンの分布を可視化できることも示すことができた。他の分析手法では、水溶液中での元素分布を得ることが不可能なので、共焦点型3次元蛍光

X線分析法のユニークな応用例であり、本法の益々の分析特性の改善とその適用範囲の拡大と発展が期待される。

### <参考文献>

- 1) 中澤 隆、中野 和彦、辻 幸一・ぶんせき (進歩総説)、11 (2011) 654-661.
- 2) 辻 幸一: ぶんせき:380 (2006) 378-382.
- 3) 田中 啓太、堤本 薫、荒井 正浩、辻 幸一: X線分析の進歩、37 (2006) 289-300.
- 4) K.Tsujii, et al.: Spectrochim. Acta B: 113 (2015) 43-53.
- 5) K.Tsujii, K.Nakano, J. Anal. At. Spectrom., 26 (2011) 305-309.
- 6) K.Nakano, K.Akioka, T. Doi, M. Arai, H. Takabe, K. Tsujii: ISIJ International, 53 (2013) 1953-1957.
- 7) 辻 幸一、平野 新太郎、八木 良太、中澤 隆、秋岡 幸司、土井 教史: 鉄と鋼、100 (2014) 897-904.
- 8) 細見 凌平、陳 自義、土井 教史、秋岡 幸司、辻 幸一: 分析化学、66 (2017) 713-718.
- 9) R.Yagi, K.Tsujii, X-Ray Spectrom., 44 (2015) 186-189.

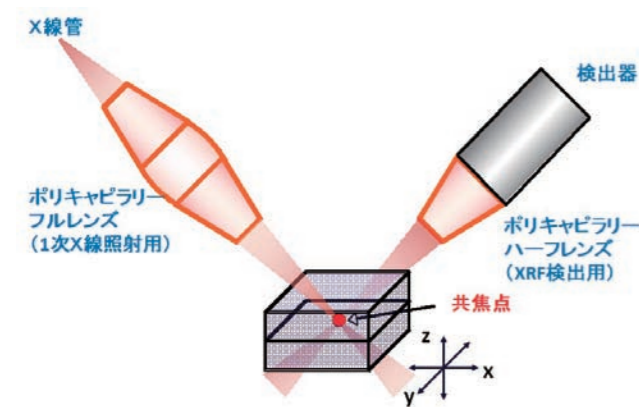


図1 共焦点型微小部蛍光X線分析法の概念図

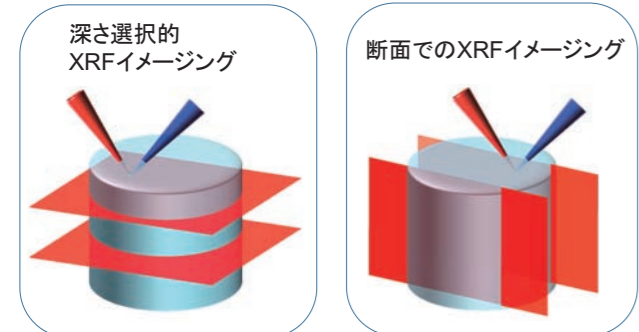


図2 共焦点型微小部XRF分析法による元素イメージング

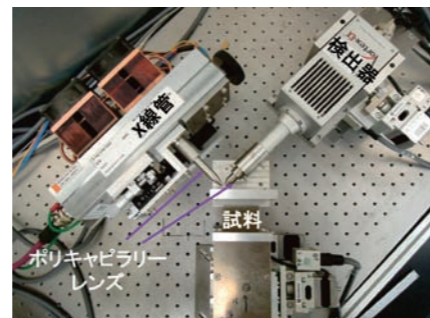


図3 大気仕様の共焦点型微小部蛍光X線分析装置

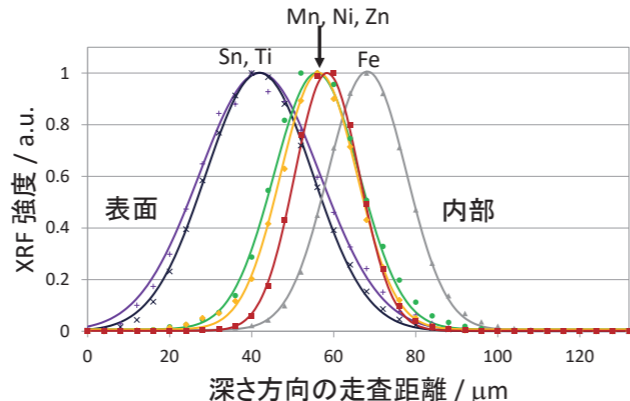


図4 深さ方向元素プロファイリング

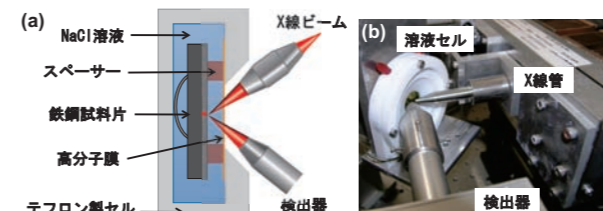


図5 (a) テフロン製の溶液セルの概略図 (b) 溶液セルと大気開放型のCM-XRF分析装置

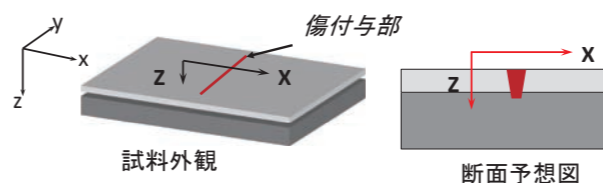


図6 傷を付与された塗膜鋼板試料

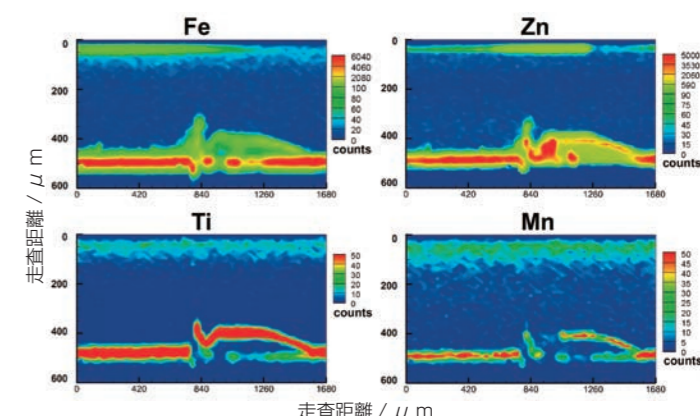


図7 水溶液中に置かれた塗膜鉄鋼試料の腐食過程におけるFe、Zn、Ti、Mnのその場XRFイメージング (6日後)

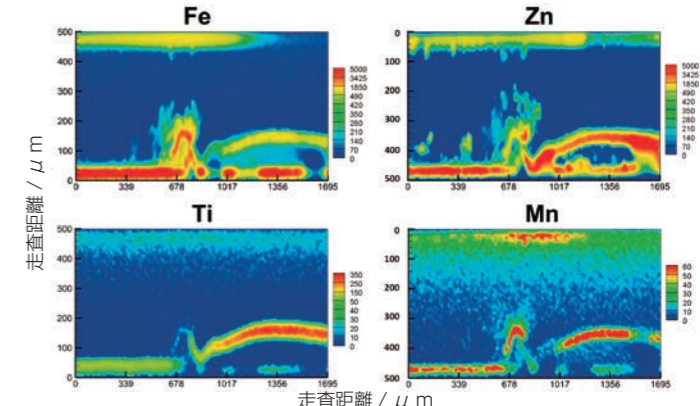


図8 水溶液中に置かれた塗膜鉄鋼試料の腐食過程におけるFe、Zn、Ti、Mnのその場XRFイメージング (12日後)