

## 軟 X 線発光分光分析を用いたりん酸鉄皮膜の化学状態解析 Observation of Chemical State in Ferric Orthophosphate Coating by Soft X-ray Emission Spectroscopic Analysis

福土 英一<sup>a</sup>, 西堀 麻衣子<sup>b</sup>, 二宮 翔<sup>b</sup>, 田口 秀之<sup>a</sup>, 中島 圭一<sup>a</sup>, 宮澤 悠介<sup>a</sup>, 中島 正裕<sup>a</sup>  
Hidekazu Fukushi<sup>a</sup>, Maiko Nishibori<sup>b</sup>, Kakeru Ninomiya<sup>b</sup>, Hideyuki Taguchi<sup>a</sup>, Keiichi Nakajima<sup>a</sup>,  
Yusuke Miyazawa<sup>a</sup>, Masahiro Nakajima<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 日本パーライジング(株), <sup>b</sup> 東北大学国際放射光イノベーション・スマート研究センター  
<sup>a</sup>NIHON PARKERIZING Co., Ltd.

<sup>b</sup> International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart, Tohoku University

りん酸鉄化成皮膜は非晶質かつナノメートルオーダーの薄膜であるため開発現場での解析が難しく、皮膜の詳細な構造はもとより、皮膜を構成する元素の化学状態など未だ明らかにされていない点が多い。そこで本課題では、りん酸鉄化成皮膜の微細構造を明らかにすることを目的とし、軟 X 線発光分光法により皮膜を構成する化学種の精密な化学状態解析を試みた。その結果、未処理鋼板表面および十分な膜厚のりん酸鉄化成皮膜はそれぞれ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FePO}_4$  でほぼ構成されているが、皮膜厚さが薄い試料では  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{FePO}_4$  のほかに  $\text{FeO}$  が存在することが示唆された。

キーワード：りん酸鉄化成皮膜、軟 X 線吸収分光、軟 X 線発光分光

### 背景と研究目的：

金属材料の塗装下（金属表面）には、塗膜との密着性や素材の耐食性を担保するために、耐食性に優れた皮膜を形成することができる化成処理技術が活用されている。特に、りん酸亜鉛処理は幅広い素材に対応できることから、自動車や家電など様々な工業分野に利用されている。しかしながら、化成反応時の副生成物（スラッジ）の発生が多く、処理時の水使用量や産業廃棄物など処理工程での環境負荷が大きいことや、結晶径が  $3\mu\text{m}$  程度であることから微細構造への皮膜追隨にやや劣る場合がある。対象物の微細構造への被覆にはアモルファス薄膜が適している。そのため、皮膜特性と環境性能を両立する塗装下地用化成処理技術が求められており、りん酸鉄化成処理やジルコニウム化成処理など新たな手法が注目されている[1]。

りん酸亜鉛化成皮膜は  $\mu\text{m}$  オーダーの厚さを有するりん酸亜鉛による結晶性の皮膜であり、開発の歴史が長く、これまでに様々な研究がなされている。一方で、りん酸鉄化成皮膜は非晶質かつナノメートルオーダーの薄膜であるため開発現場での解析が難しく、皮膜の詳細な構造はもとより皮膜を構成する元素の化学状態なども未だ明らかにされていない。そこで本課題では、りん酸鉄化成皮膜の微細構造を明らかにすることを目的とし、共鳴軟 X 線発光分光 (RXES) 法により皮膜を構成する化学種の精密な化学状態解析を試みた。

### 実験：

鋼板表面に化成処理を施し、種々の膜厚のりん酸鉄化成皮膜を作製した。得られた試料を  $10\text{ mm } \phi$  の平板状に加工し、O K-edge NEXAFS スペクトルおよび O1s 軌道の RXES 測定を BL27SU で実施した。RXES 測定に際して入射 X 線は垂直偏光とし、試料に対する X 線の入射角と蛍光 X 線の出射角を  $45^\circ$  とした。入射 X 線エネルギーは O K NEXAFS スペクトルを確認しながら選択し、522.5, 530, 531, 550 eV で測定した。

### 結果および考察：

全電子収量 (TEY) 法および部分蛍光収量 (PFY) 法により O K-edge NEXAFS スペクトルを測定することで、試料表面および内部の状態変化の観察を試みた。その結果、TEY で測定した未処理鋼板 (SPC) のスペクトル形状は  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のスペクトルと類似しており、530, 531 eV に O 2p と Fe 3d 軌道の混成に起因するピークが、537, 540 eV に O 2p と Fe 4s, 4p 軌道の混成に起因するピークが出現した[2]。一方で、TEY で測定した十分な膜厚のりん酸鉄化成皮膜 (SP-3) のスペクトル形

状は、りん酸鉄系化合物に類似しているものの、 $\text{FePO}_4$  や  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  とは異なることがわかった[3]。このことは、SP-3 の皮膜内部には、りん酸鉄以外の化学種が含まれていることが示唆される。さらに、TEY と PFY のスペクトル形状は SP-3 のみが異なっており、表面と内部で皮膜構造が異なることが示唆される。SP-3 では TEY と比べて PFY のほうが吸収端立ち上がりが低エネルギーにシフトしていることから、十分な膜厚のりん酸鉄化成皮膜では、皮膜表面の主成分はりん酸鉄である一方で、皮膜内部はりん酸鉄と低価数の酸素を含む化合物が混在することが考えられる。

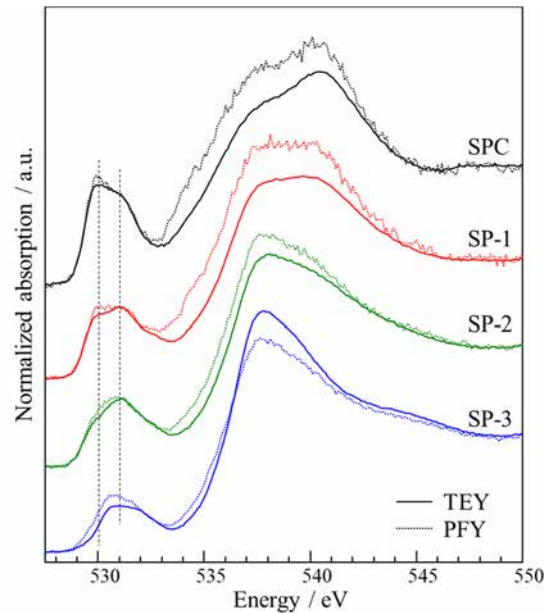


図1 皮膜厚さの異なるりん酸鉄化成皮膜に対する O K-edge NEXAFS スペクトル。

ここで、SPC は未処理鋼材、SP-3 は十分な膜厚のりん酸鉄化成皮膜を作製した鋼材、SP-1 および 2 は薄いらん酸鉄化成被膜を作製した鋼材である。

以上の結果から、皮膜の膜厚によってその状態が異なる可能性が示唆されたものの、皮膜の化学組成や化学結合状態についてより詳細に検討する必要がある。そこで、化学状態を選択した上で結合状態を明らかにするため、O1s 軌道の RXES 測定を実施した。非共鳴条件として 550 eV 入射で RXES スペクトルを測定した結果、皮膜厚さの増加に応じて発光強度が増加した。XES スペクトルの積分強度は着目する原子の濃度に比例する。そのため、差分スペクトルを評価することで鋼板表面の酸化層を差し引いた、りん酸鉄化成皮膜のみの情報を抽出することが可能である。SPC を基準として差分スペクトルを求めた結果 (Fig. 3(b))、SP3 の差分スペクトルと  $\text{FePO}_4$  のスペクトル形状が完全に一致した。一方、SP1 の差分スペクトル形状は基本的に  $\text{FePO}_4$  と類似しているものの、524 eV のピーク強度が強く、527.5 eV にショルダーピークが出現しており、 $\text{FePO}_4$  のほかに  $\text{FePO}_4$  のほかに FeO や  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が存在することが示唆された。

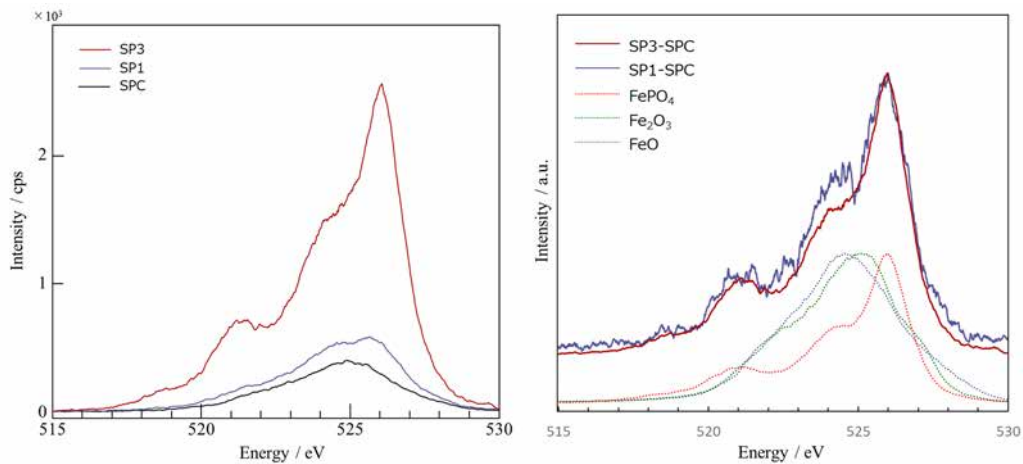


図 2. 皮膜厚さの異なるりん酸鉄化成皮膜に対する O 1s XES スペクトル (左) および SPC を基準とした差分スペクトル (右)。入射エネルギーは非共鳴条件である 550 eV とした。ここで、SPC は未処理鋼材、SP-3 は十分な膜厚のりん酸鉄化成皮膜を作製した鋼材、SP-1 は薄いらん酸鉄化成被膜を作製した鋼材である。なお、破線は参照試料の XES スペクトルである。

#### 今後の課題

入射 X 線エネルギーの異なる O1s RXES スペクトルを定量的に解析し、化成皮膜構造を明らかにする。りん酸鉄皮膜の形成機構についても議論を進め、反応条件や設計指針の確立につなげたい。

#### 参考文献：

- [1] 福士英一, ジルコニウム化成処理技術の特徴と今後の動向, *表面技術*, **69** (2018) 24.
- [2] C. Cao, *et al.*, *Langmuir*, **28** (2012) 4573.
- [3] Songlan Yang *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 7007.