

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

福土 英一^a, 西堀 麻衣子^b, 二宮 翔^b, 田口 秀之^a, 中島 圭一^a, 宮澤 悠介^a, 福島 颯太^a
Hidekazu Fukushi^a, Maiko Nishibori^b, Kakeru Ninomiya^b, Hideyuki Taguchi^a,
Keiichi Nakajima^a, Yusuke Miyazawa^a, Sota Fukushima^a

^a 日本パーカライジング(株), ^b 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
^aNIHON PARKERIZING Co., Ltd.

^b 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、りん酸鉄化成処理前の鋼板表面には Fe_2O_3 が存在し、化成処理後の鉄は主として FePO_4 として存在すること、付着量の増加に応じて Fe_2O_3 または FeOOH の割合が増加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 線発光分光、化学状態解析

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。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いる。近年では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]。また、従来技術であるが、りん酸鉄化成処理はライン適用の簡便性や環境の観点から本技術の需要は多い。りん酸鉄化成皮膜は非晶質かつ nm オーダーの薄膜であるため解析が難しく、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かった。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。膜厚は化成処理時間により制御した（処理時間 $\text{SPC} < \text{SP1} < \text{SP2} < \text{SP3}$ ）。なお、SPC は未処理鋼板であり、試料形状は 8mm φ の円板状に加工した。 FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeOOH , FePO_4 粉末をそれぞれ錠剤成形し、標準試料とした。SPring-8 BL27SU 低エネルギーブランチの軟 X 線発光分光器を使用し、Fe $L_{2,3}$ -edge X 線吸収微細構造（XAFS）スペクトルおよび Fe2p RXES 測定を実施した。XAFS スペクトルは、全電子収量法と部分蛍光収量法の同時計測により収集した。RXES 測定に際し、入射 X 線は水平偏光とし、ビームサイズは $15 \mu\text{m}(\text{V}) \times 300 \mu\text{m}(\text{H})$ とした。発光分光器は入射 X 線に対し 90° の角度で配置し、サンプルステージは 45° 傾け、弾性散乱が最も強くなるよう調整した。入射 X 線のエネルギーは、Fe $L_{2,3}$ -edge XAFS スペクトルを確認しながら数点選択した。

結果および考察：

りん酸鉄化成皮膜に含まれる Fe 化学種を明らかにするため、TEY による Fe $L_{2,3}$ NEXAFS スペクトルを測定した結果、りん酸鉄化成処理を施していない鋼板試料（SPC）で結晶場分裂に由来する 2 本のピーク a, b を確認した（Fig. 1）。代表的な酸化鉄として、 FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 が存在する。これらの酸化物から取得したスペクトル[2]と比較した結果、SPC 表面は主に Fe_2O_3 が存在するこ

とがわかった。SPC から SP-2 にかけてりん酸鉄皮膜厚さの増加にともない、ピーク a と b の位置が高エネルギー側にシフトするとともに、それらの強度比が大きく変化した。SP-2 から SP-3 にかけてはピーク a, b の強度比のみが変化した。代表的なりん酸鉄化合物として、りん酸鉄 (II) ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$) とりん酸鉄 (III) (FePO_4) が知られている。 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ではピーク a 強度が、 FePO_4 ではピーク b 強度が強いスペクトルが得られることが報告されている。SP-3 のスペクトルはピーク b 強度が強くなっていることから、SP-3 表面は主として FePO_4 により構成されていることがわかった。以上の結果から、りん酸鉄化成処理前の鋼板表面には Fe_2O_3 が存在し、化成処理後の鉄は主として FePO_4 として存在することがわかった。

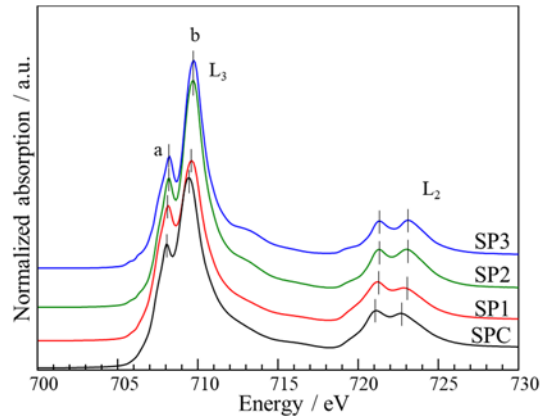


Fig. 1 皮膜厚さの異なるりん酸鉄化成皮膜に対する Fe L_{2,3}-edge NEXAFS スペクトル。

膜厚の異なる試料に対し Fe 2p XES スペクトルを測定した結果、A で示すピークの位置が SP1 と SP2 は同程度である一方で、SP3 では高エネルギー側にシフトした (Fig. 2(a)). 参照試料のスペクトルでは、Fe (II) 化合物に比べ Fe (III) 化合物のピーク A の位置が高エネルギー側に存在している (Fig. 2(b)). したがって、SP1 および SP2 では Fe^{2+} と Fe^{3+} の比が同程度であり、SP3 では Fe^{3+} の割合が増加していることが示唆される。また、B で示す領域において、膜厚の増加に応じて裾の広がったスペクトル形状を示した。 Fe_2O_3 および FeOOH のスペクトルでは、B の領域にショルダーピークが確認できる。このことから、付着量の増加に応じて Fe_2O_3 または FeOOH の割合が増加することが示唆される。O 1s XES 測定では、SP1 と SP2 の膜中における Fe^{2+} (FeO) と Fe^{3+} (FePO_4 , Fe_2O_3) の割合が同程度であり、SP3 では Fe_2O_3 の割合が増加することを示唆しており、本結果はこのことと相違ない。

今後の課題

入射 X 線エネルギーの異なる Fe2p RXES スペクトルについても定量的に解析する。2021B 期に実施した O1s XES スペクトル測定結果と併せて検討し、化成皮膜構造を明らかにする。鋼板酸化膜の厚さや安定度を変動させた各種鋼板では、その後、同じ化成処理を施しても性能 (= 塗装後の耐食性や密着性) に大きな差が生じる。より実材料に近い試料を対象とし、鋼板と化成皮膜界面の構造や化学結合状態についても検討を進め、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] Songlan Yang et al., *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 7007.

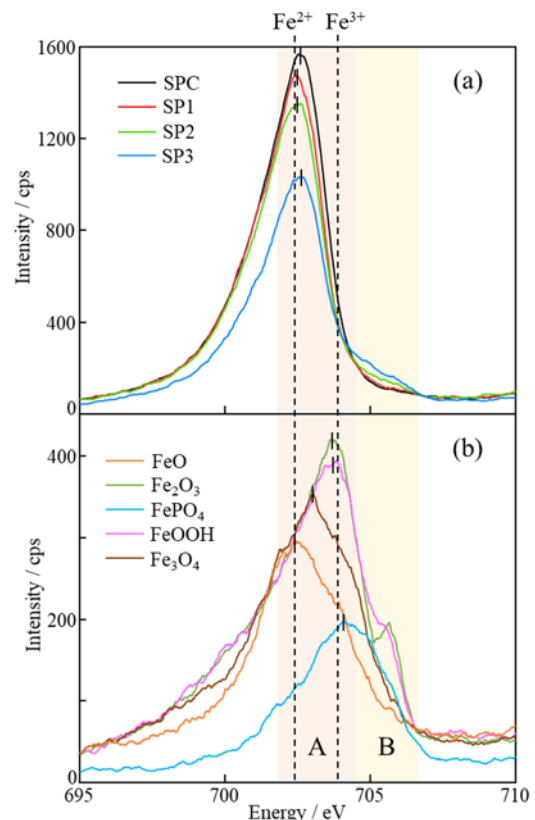


Fig. 2 (a)皮膜厚さの異なるりん酸鉄化成皮膜および(b)標準試料に対する Fe2p RXES スペクトル。なお、入射 X 線エネルギーは 716 eV とした。