

軟 X 線発光分光分析を用いた鋼板酸化膜の化学状態解析

Observation of Chemical State in Ferric Oxide Film by Soft X-ray Emission Spectroscopic Analysis

中島 圭一^a, 西堀 麻衣子^b, 二宮 翔^b, 板本 航輝^c,
田口 秀之^a, 福士 英一^a, 宮澤 悠介^a, 内山 瑛^a, 福島 颯太^a
Keiichi Nakajima^a, Maiko Nishibori^b, Kakeru Ninomiya^b, Koki Itamoto^c,
Hideyuki Taguchi^a, Hidekazu Fukushi^a, Yusuke Miyazawa^a, Ei Uchiyama^a, Fukushima Sota^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,

^c 東北大学大学院環境科学研究科

^a NIHON PARKERIZING Co., Ltd.

^b International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart, Tohoku University

^c Graduate School of Environmental Studies, 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。また、りん酸鉄化成皮膜は、対象素材である鋼板表面の酸化状態によって、塗装後の耐食性や密着性能に差異が生じることがある。そこで本課題では、あらかじめ酸洗浄を行った鋼板上に作製したりん酸鉄化成皮膜に対する軟 X 線発光分光法測定を行い、皮膜を構成する化学種の化学状態解析を試みた。その結果、酸洗後に形成するりん酸鉄化成皮膜表面の主な構成成分は FePO_4 であり、その厚みは酸洗条件に依存しないことが示唆された。

キーワード：りん酸鉄化成皮膜、酸洗処理、軟 X 線吸収分光、軟 X 線発光分光

背景と研究目的：

金属材料の塗膜下（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。代表的な化成処理技術としてりん酸亜鉛処理が知られており、自動車や家電など様々な工業分野に利用されている。近年は、皮膜特性と環境性能を両立する薄膜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]。一方、これらの薄膜化成皮膜は、対象素材である鋼板表面の酸化状態の影響を受けやすく、同じ化成処理を施しても塗装後の耐食性や密着性が変化することがある。そのため、鋼板表面の酸化状態によるりん酸鉄化成皮膜への影響が明らかになれば、皮膜設計の大きな一助となり、皮膜開発の大幅な効率化が見込める。そこで本課題では、あらかじめ酸洗処理を行った鋼板上に作製したりん酸鉄皮膜対し、軟 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定および軟 X 線発光分光 (XES) 測定を実施し、皮膜を構成する元素の化学状態解析を試みた。

実験：

りん酸鉄化成皮膜における鋼板表面の酸化膜の影響を検討するために、3 つの異なる条件で酸洗処理を行った鋼板に対し、りん酸鉄化成処理を施した試料を準備した。なお、酸洗後の酸化膜の厚さは、酸洗処理時間および酸種の変更により制御した（膜厚 $\text{SPC} < \text{SP7} < \text{SP8} < \text{SP9}$ ）。ここで、SPC は未処理鋼板である。測定には、8 mm φ の円板状に成型した皮膜試料と、錠剤に成型した FeO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeOOH , FePO_4 粉末を用いた。

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、O *K*-edge XAFS 測定および O1s XES 測定を実施した。XAFS スペクトルは全電子収量 (TEY) 法と部分蛍光収量 (PFY) 法の同時計測により収集した。XES 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 線の出射角を共に 45° とした。

結果および考察：

図1にTEYおよびPFY法により収集した、SPCおよび皮膜試料（SP7、SP8、SP9）のO K-edge XAFS スペクトルを示す。TEY法で収集したスペクトル形状に着目すると、皮膜試料では、SPCに比べ529~533 eVのAで示すピークの位置が高エネルギー側にシフトし、538 eV付近に強度が最大となるピークが観察できた。このスペクトル形状は、標準試料の FePO_4 と類似していることから、酸化膜の厚みによらず皮膜試料の表面には FePO_4 が主に存在していることがわかった。また、TEY法とPFY法で収集したスペクトル形状を比較すると、すべての皮膜試料でピークAの形状がわずかに異なっていることから、皮膜表面とバルクではOの化学状態が異なることが示唆される。

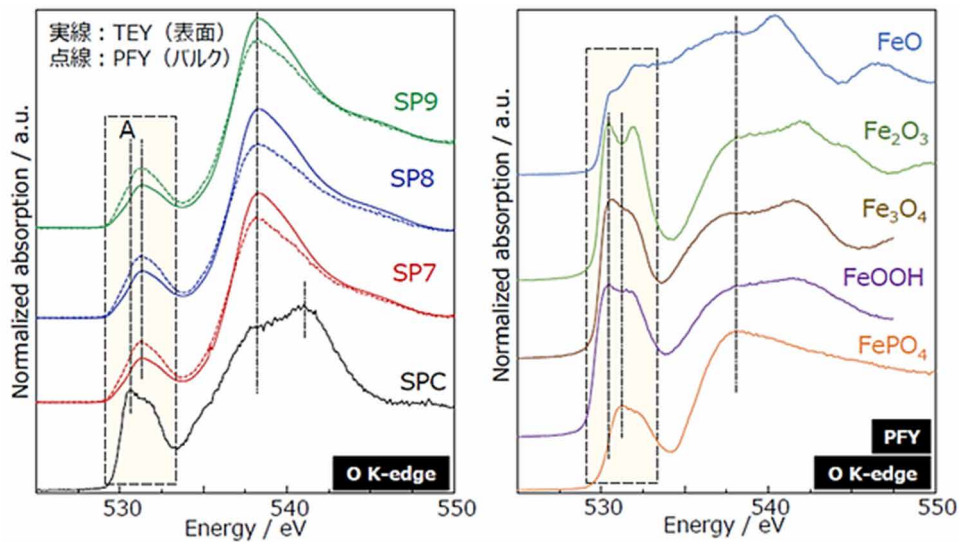


図1 3種の異なる酸化膜上に処理したりん酸鉄皮膜のO K-edge NEXAFS スペクトル。ここで、SPCは未処理鋼材、酸化膜厚は（SP7 < SP8 < SP9）である。

そこで、Oの化学状態を詳細に解析するために、皮膜試料に対してO1s XES測定を実施したところ（図2）、酸化膜の厚みに応じてスペクトルの積分強度が異なることを確認した。XESスペクトルの積分強度は着目している元素の濃度に依存するため、本測定（図2）で生じた差は、りん酸鉄化成皮膜の厚みとみなすことができる。したがって、りん酸鉄化成皮膜の厚みはSP8で最大であり、形成前の酸化膜の厚みには依存しないことが示唆される。一方、皮膜試料ごとに522 eV付近のピーク形状が異なっていることから、酸化鉄の厚みに応じてりん酸鉄化成皮膜内部の組成が異なることが示唆される。

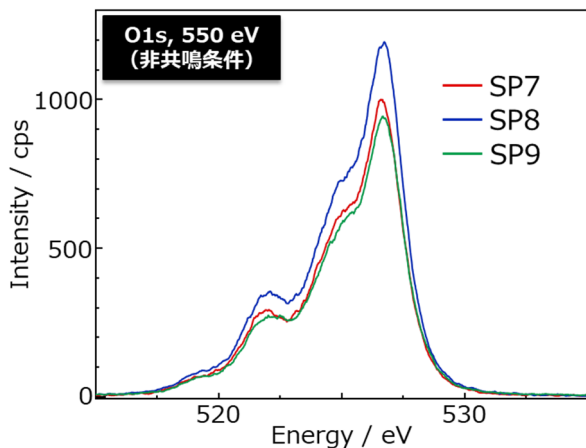


図2 3種の異なる酸化膜上に処理したりん酸鉄皮膜のO1s XES スペクトル。

今後の課題

りん酸鉄皮膜と並んで重要なジルコニウム化成処理皮膜についても各種測定解析を行い、非晶質薄膜化成皮膜の構造解明へと展開する。

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**, 24 (2018).