

(様式第5号)

## リン酸鉄皮膜の X 線吸収微細構造解析を用いた化学状態観察 Observation of Chemical State in chemical conversion coatings by X-ray absorption spectroscopy

福士英一・田口秀之・中島圭一・西堀麻衣子・二宮翔  
Hidekazu Fukushi・Hideyuki Taguchi・Keiichi Nakajima  
Maiko Nishibori・Kakeru Ninomiya

日本パーカライジング株式会社  
Nihon Parkerizing Co. Ltd.  
九州大学大学院総合理工学府

Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（I）、（II）、（III）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

金属材料の塗装下地として一般的に用いられるリン酸鉄化成皮膜において、詳細な構造解析を検討している。XAFS測定により、付着量を変動させたリン酸鉄化成皮膜はFeの結合状態が異なることを本研究で明らかにした。今後は定量的な手法も検討しながら皮膜全体の詳細な構造解析を行う。

#### (English)

We have been investigated the detailed structural analysis of iron phosphate conversion coating which is commonly used as a coating base of metal materials. As a result, it was suggested by using X-ray absorption fine structure (XAFS) that the surface-state of the iron phosphate conversion coating is not the same when the coating weight is changed.

In the future, we plan to analyze the detailed structure of all layers of coating while investigating quantitative evaluation.

### 2. 背景と目的

一般的に金属材料の塗装下には、密着性や素材の耐食性を担保するために化成皮膜が存在する。その皮膜を析出させる手法として、化学反応をともなう化成処理を用いる。代表的な化成処理としては、リン酸亜鉛化成処理やリン酸鉄化成処理などがあり、工業界では自動車や家電など様々な分野に利用されている。リン酸亜鉛化成皮膜は結晶性の皮膜であり、これまで様々な研究がなされている。一方で、リン酸鉄化成皮膜は非晶質の薄膜であるため分析が難しく、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。

リン酸鉄化成処理は、鋼板表面を酸性成分でエッチングを行い、エッチングした鉄成分を皮膜に取り込んでいる。その際、皮膜中の表層とバルク近傍では、鉄の取り込まれた状態が違う可能性が考えられる。本課題では、リン酸鉄化成処理を施した鋼板に対してXAFS測定を実施し、得られたスペクトルから化成皮膜の化学状態・局所構造、およびそれらの皮膜と鋼板の界面について検討した。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

本課題では化成皮膜内の化学状態分布に関する情報を得るために、付着量 (膜厚) を変えた試料を準備した。

測定試料: 冷延鋼板上のリン酸鉄化成皮膜3種 (8mm φ) ※、未処理板、標準試料 (FeO)

※SP1: 付着量0.03g/m<sup>2</sup>、皮膜厚0.01 μm程度

SP2: 付着量0.10g/m<sup>2</sup>、皮膜厚0.04 μm程度

SP3: 付着量0.30g/m<sup>2</sup>、皮膜厚0.10 μm程度

XAFS計測はすべて転換電子収量法で行い、対象とする元素 (吸収端) に応じてBL7およびBL11を使い分けた。

### 4. 実験結果と考察

図1に鋼板表面に形成したリン酸鉄化成皮膜のFe-K吸収端XAFSスペクトルを示す。ここで、皮膜厚はSP1、SP2、SP3の順に厚く、SDは皮膜を形成していない鋼板である。SP1とSP2のスペクトル形状はSDと類似しており、化成皮膜に含まれる鉄ではなく基材の鉄の情報が有意に見えていると考えられる。一方で、膜厚が最も厚いSP3はスペクトル形状がSP1および2とは大きく異なっており、皮膜に含まれる鉄の化学状態が異なることがわかった。SP3のスペクトルが化成皮膜によるものだと考えると、SP2のスペクトルはSP3成分が60%とSP1成分が40%程度で構成されると見積もることができた。このことから、膜厚がある程度以上になると表面に安定な化成皮膜が形成されるものの、界面近傍は状態が異なる層が存在する可能性が示唆された。

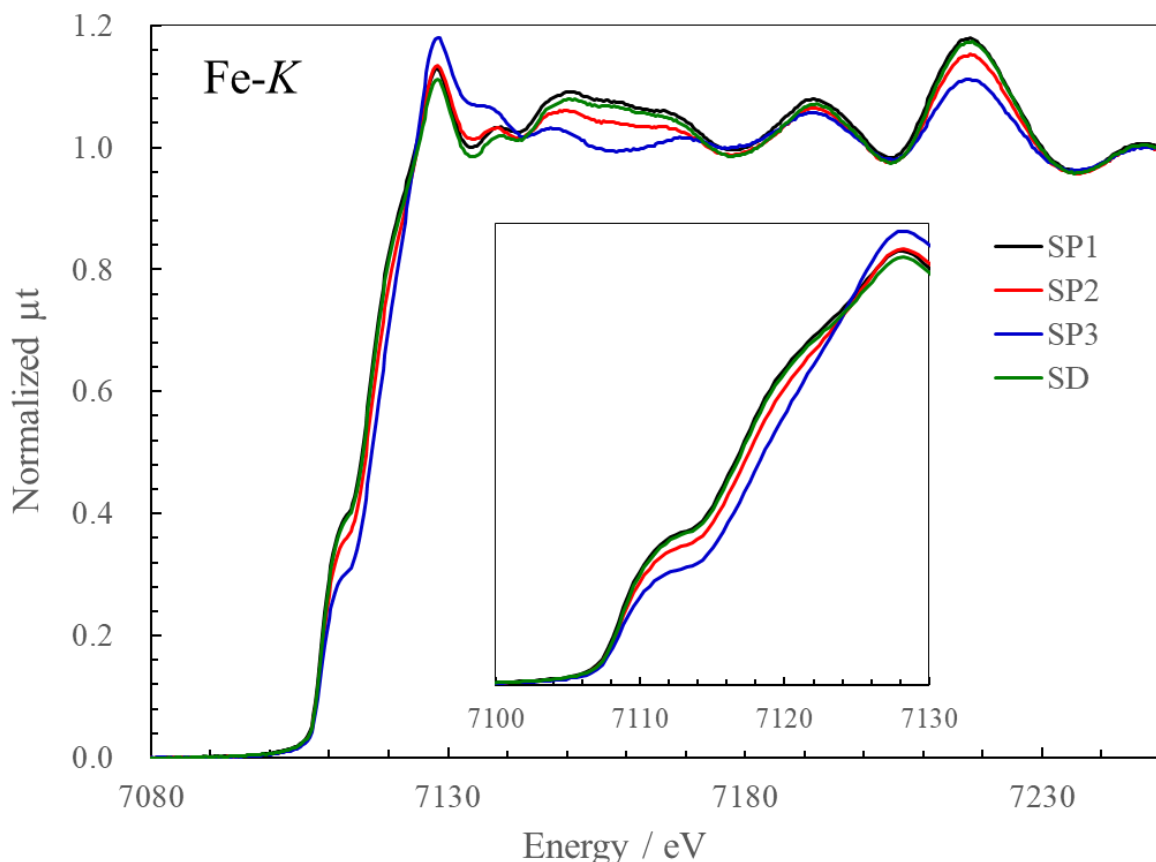


図1 リン酸鉄化成皮膜のFe-K XAFS スペクトルの膜厚による変化  
【膜厚は SP1<SP2<SP3 であり、SD は未処理の基材である】

### 5. 今後の課題

リン酸鉄化成皮膜は膜厚により皮膜の状態が異なる可能性が示唆されたものの、具体的な構造や定量的な評価には至っていない。今後はリン酸鉄化成処理を施した鋼板に対してFe-L吸収端でのXAFS測定を蛍光法と電子収量法で実施し、皮膜内部の状態変化を検討する。

### 6. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

1) S.L.Eisler, J Doss, METAL FINISHING, 52, No.3 (1954)

### 7. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

化成皮膜、リン酸鉄、X線吸収分光

**8. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告

（報告時期： 2023年 3月）