



# 九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：2007061R

BL番号：BL12

(様式第5号)

## リン酸鉄皮膜の X 線光電子分光法を用いた化学状態観察 Observation of Chemical State in ferric orthophosphate coating by X-ray photoemission 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。光電子分光（SR-PES）により、リン酸鉄化成皮膜の表面状態は $\text{FePO}_4$ でないことを本研究で明らかにした。今後は XAFS 測定も行いながら皮膜全体の構造解析に着手していく。

#### (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 that the surface-state of the iron phosphate conversion coating is not a  $\text{FePO}_4$  compound by photoelectron spectroscopy (SR-PES). In the future, we plan to analyze the structure of all layers of coating while also using XAFS.

### 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。

開発過程では、性能評価と薬剤・皮膜作製条件の調整を繰り返し行っていく、いわゆる絨毯爆撃が現状のため、開発期間が長くなりがちである。本研究により、皮膜の微細構造や析出機構などの基礎理論が確立できれば、皮膜の改良や新規皮膜の設計を行う際に理論的に絞り込むことができる。これはいわゆる絨毯爆撃からピンポイント爆撃に変えることになり、皮膜開発の大幅な効率化と開発期間の短縮化の実現につながるため、産業界にとって非常に大きなメリットにつながる。

そこで、本研究ではこれまで未解明であったリン酸鉄化成皮膜の詳細な化学状態について、放射光を用いた光電子分光（SR-PES）による分析を行い、今後の新たな開発の一助になればと考え実験を

行った。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

測定試料：リン酸鉄化成皮膜 (冷延鋼板)、未処理板 (冷延鋼板)、標準試料 (FeO)

SR-PES測定は入射エネルギー900, 670, 350 eVで行った。また、O-K NEXAFSスペクトルは全電子収量法により収集した。

### 4. 実験結果と考察

入射 X 線エネルギーを 900, 670, 350 eV と変えることで最表面～数 nm 程度の組成を深さ分解で観察した (図 1)。その結果、測定深さ範囲では 1) 大部分が水酸化物として存在すること、2) P は変化しておらず表面から数 nm は均一な膜として存在することが明らかとなった。リン酸鉄化成皮膜は最表面～数 nm 程度では水酸化物を含む膜として存在することが示唆された。さらに、O-K NEXAFS スペクトルを測定したところ (図 2)、リン酸鉄化成皮膜は単純な  $\text{FePO}_4$  ではないことが明らかとなった。

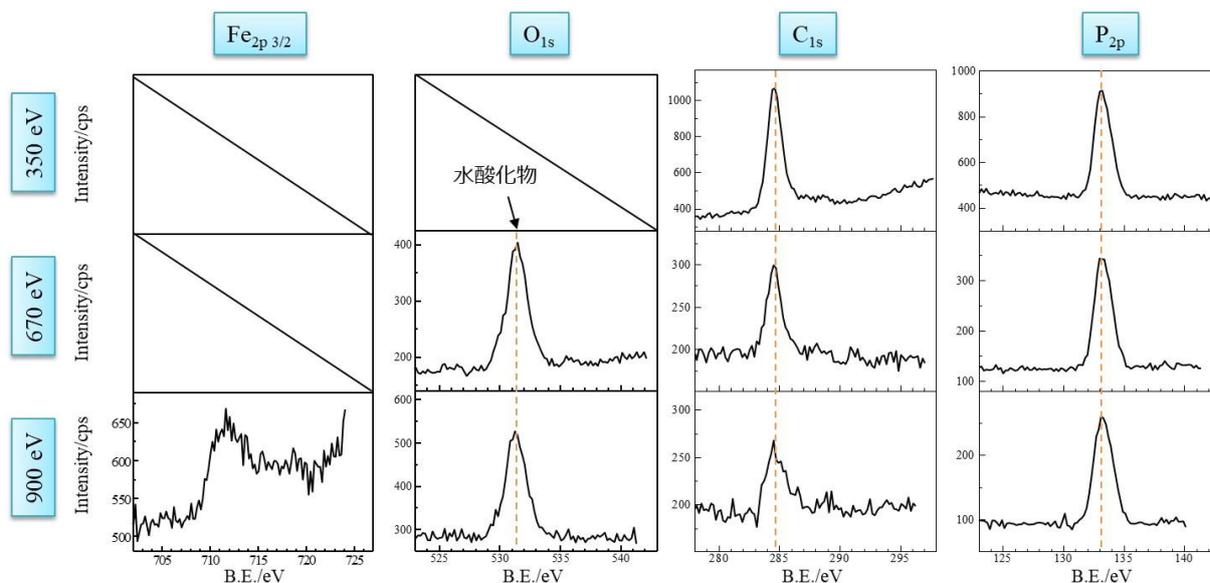


図 1 リン酸鉄化成皮膜の狭域スキャン測定結果

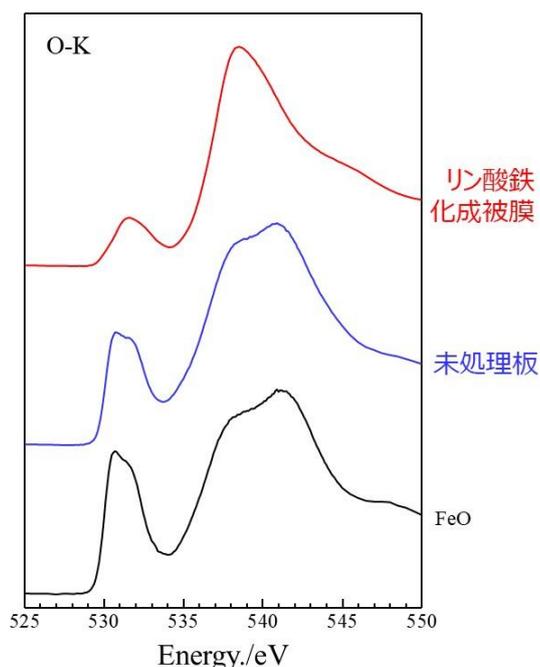


図 2 リン酸鉄化成皮膜の O-K NEXAFS スペクトル

### 5. 今後の課題

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、取り込まれた鉄の状態が異なる可能性が考えられる。今回の計測は化成皮膜の最表面のみに着目したものであり、皮膜と鋼板の界面の情報はもとより、化成皮膜内部の情報を得るには至っていない。今後は、リン酸鉄化成処理を施した鋼板に対しXAFS測定を実施し、皮膜の化学状態・局所構造について検討する。

**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、光電子分光

**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： 2022年 3月）