

条件として、この皮膜は第一りん酸亜鉛の pH 上昇により生成するもので、この時の臨界 pH は沈殿平衡 pH と称される。Zn²⁺ 濃度および温度が高いほど Hopeite が生成しやすい。逆に、Fe²⁺ が溶液中に存在すると Hopeite の沈殿平衡 pH が上昇し、Hopeite が生成しにくくなる。

一方、(4)式で表される Phosphophyllite Zn₂Fe(PO₄)₂·4H₂O の生成条件としては、(1)式のエッチング反応が必須となる。すなわち、鋼板より溶出する Fe²⁺ に依存するため、鋼板表面近傍の Fe²⁺ 濃度が律速することになる。

りん酸塩皮膜の構成は(1)~(4)式により、鉄鋼の場合一般に、Phosphophyllite と Hopeite の混成、亜鉛めつき系の場合には Hopeite の生成になるが、鉄鋼の場合、形成された Phosphophyllite 皮膜の量と Hopeite 皮膜の量から、(6)式で示される P 比、すなわち Phosphophyllite 含有率が定義されている。

$$P \text{ 比} = \frac{\text{Phosphophyllite}}{\text{Phosphophyllite} + \text{Hopeite}} \dots\dots\dots (6)$$

りん酸塩処理は相の異なる固相(金属)-液相(りん酸溶液)反応で、一般的な液相-液相反応とは性質が異なるため、固相(金属)に対する接液方法が重要な意味をもつ。接液方法としてスプレー処理を行うと、処理液中の Zn(H₂PO₄)₂ は鋼板表面への拡散が速くなり、また鋼板表面近傍の Fe²⁺ は液中(沖合い)への拡散が速くなるため、反応は(2)および(3)式が優先的に進み Hopeite の生成が主になる。これに対しディップ処理の場合では Fe²⁺ の液中への拡散が遅くなり、よつて(1)および(4)式の反応が優先するため、Phosphophyllite が主に生成され P 比の高い皮膜が得られる。Phosphophyllite は Hopeite に比較し、耐酸性、耐アルカリ性に優れており¹¹⁾¹²⁾、塗膜の密着性⁵⁾や塗装後の耐食性に差をもたらす。したがつて、鉄鋼のりん酸塩処理の場合、いかに P 比の高い皮膜を形成するかが課題となり、この理由から、現在の自動車工業ではディップ方式が主流となつている。参考までに、Photo. 1 にはディッピング処理によつて得られたりん酸塩皮膜の電顕像を示した。EG は電気亜鉛めつき鋼板、GA は合金化溶融亜鉛めつき鋼板、Fe/Zn は二層合金電気めつき鋼板、および CR は冷延鋼板の略号である。

2.2 鋼板表面の化学的性状がりん酸塩処理性におよぼす影響

R. W. ZURILLA らは、鋼板表面のカーボン量がりん酸塩処理性に影響を与え、その結果、耐食性を左右することを見出し、その時のりん酸塩処理面が電気化学的評価としての酸素還元電流値に影響することを報告した¹³⁾。若野らは、冷延鋼板のりん酸塩処理において表面濃化と酸化皮膜が影響することを報告した¹⁴⁾。それによれば、焼鈍中に濃化し酸化物として存在する表面のマンガニ

より、りん酸塩処理性が促進され、逆に焼鈍雰囲気中の露点が高い場合に表面濃化し酸化物として存在するりんにより抑制されるというものである。そして表面酸化皮膜の組成も大きな影響をおよぼし、つまり Fe-OH 結合を有する皮膜は表面を不活性にし核形成を遅らすというものである。

一方、玉井らは鋼板を機械的作用によつて処理した時に得られるメカノケミカル活性について研究し¹⁵⁾、サンドブラストにより活性化された鋼表面には緻密な質の高いりん酸塩皮膜が形成されることを述べ、皮膜結晶の表面密度とエキソエレクトロン放射強度の間に相関関係があることを述べた。また、前田らは Si-Mn 系複合組織鋼のりん酸塩処理性について研究し¹⁶⁾、珪素濃度とともにりん酸塩処理性が低下し結晶が粗大化することを明らかにした。さらに高濃度の珪素鋼でもマンガニ濃度が高い場合には、珪素の悪影響を抑えることができると報告した。そして高濃度の珪素鋼のりん酸塩処理性の劣化原因は、りん酸塩溶液との化学反応が低下するためではなく、表面調整時のチタンの吸着が起りにくくなるためと報告した。他に、鋼表面をパルスレーザー照射することによつて、りん酸塩処理性を向上させる改質作用があることが報告されている¹⁷⁾。これはレーザー照射により酸化皮膜が著しく活性化されるためと言われている。

筆者は、各種表面処理鋼板のりん酸塩処理性を検討し¹⁸⁾、その中でも片面電気亜鉛めつき鋼板の鉄面側に形成される残留亜鉛の濃度が、著しくりん酸塩処理性に影響することを明らかにした¹⁹⁾。また、ジクロメタル等の片面塗装鋼板の場合、鉄面の性状が鋼板製造時の加熱によつて影響され、その結果、表面が不活性化して粗大な皮膜結晶を形成しやすいことを報告した¹⁹⁾。

最近時では絞り性向上を目的としてさまざまな添加鋼が提案されているが、古田らはチタン添加鋼の表面特性とりん酸塩処理性との関連を述べ²⁰⁾、石井らは炭窒化物形成元素の添加極低炭素鋼のりん酸塩処理性について報告した²¹⁾。安田らは極低炭素鋼のりん酸塩処理性におよぼす固溶炭素の影響について報告した²²⁾²³⁾。そして筆者は、連続焼鈍材の添加元素がりん酸塩処理性におよぼす影響をまとめ²⁴⁾、同時に、箱焼鈍材での焼鈍温度がりん酸塩処理性に与える影響についてもふれている²⁴⁾。

3. りん酸塩処理皮膜のキャラクタリゼーションに関する解析

亜鉛系めつき鋼板上に形成される Hopeite 皮膜は、りん酸塩処理浴の種類によつて成分組成を変化させる。特に、りん酸塩浴中に含有される金属イオンによつて皮膜の組成が変わり、その結果、皮膜の特質が変化する。具体的な事例としては、まず、皮膜の上に形成される塗

膜の密着性が異なることがあげられる。特に、その傾向は電気亜鉛めつき鋼板で著しく、密着性能は皮膜中の金属成分組成によつて影響を受ける⁵⁾。Fig. 1 にその結果を示した。皮膜中のニッケルやマンガン成分の添加効果が大きく、 $[\text{Ni} + \text{Mn}]$ wt% が5を超えると、塗膜の温水浸漬後の密着率(40°Cの温水に240h浸漬後の基盤目剥離)は100%まで向上する。また、他の皮膜改質現象としては、アルカリ作用時における皮膜の溶解性が異なることがあげられる。Fig. 2には、Hopeite皮膜を形成するうえで浴中に添加した Mn^{2+} 成分組成と、その時に形成された皮膜の溶解性をプロットしたデータを示した¹²⁾。これは $[\text{5\% NaCl} + \text{NaOH}]$ 溶液でpH調整した浴に、25°C×5minの条件下で浸漬した時の皮膜溶解量である。浴中 Mn^{2+} 濃度とともにHopeite皮膜中のマンガン組成も増加するが、これに連動してHopeite皮膜の耐アルカリ性が向上する。

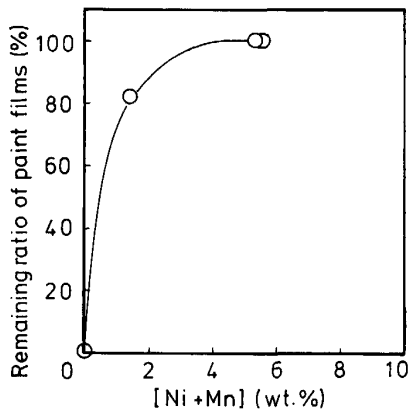
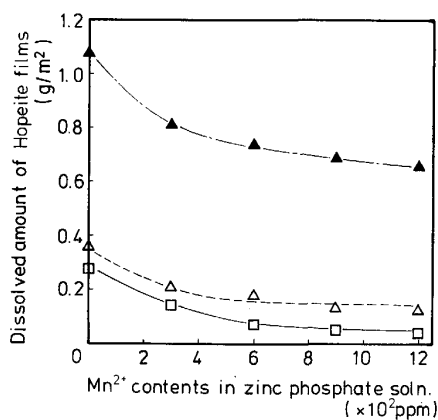


Fig. 1. Correlation between the $[\text{Ni} + \text{Mn}]$ content in Hopeite films and the remaining ratio of paint films after immersion in water for electrogalvanized steel.



□ : pH 10.5 △ : pH 12.0 ▲ : pH 13.0

Fig. 2. Relationship between Mn^{2+} contents in zinc phosphate solution and dissolved amount of Hopeite films on galvanized steel after the action of alkaline.

塗膜密着性の向上や耐アルカリ性の向上は、Hopeite皮膜が化学的に改質されていることを意味するものであり、それは皮膜中の金属成分によつて支配されるものであることが推察される。したがつて皮膜中の金属成分がどのような状態を構成するのかという、すなわちキャラクター化を明らかにすることは重要な意味を有することになる。

3.1 りん酸塩皮膜と表面分析

近年の表面分析手法の発達には著しく、それに伴い物質の状態や構造は原子レベルで解明されているものもある。りん酸塩皮膜においても、表面分析の手法を駆使することにより、これまで解明されていなかった状態や構造が明らかになる可能性が高い。

りん酸塩皮膜はPhoto. 1にも示したように、結晶体であることから、まずX線回折法(XRD)による解析が可能である²⁵⁾。これによれば、皮膜中の金属成分組成によつて発生する結晶の歪みを確認できる。また、皮膜の表層とバルクの成分組成差については、X線光電子分光法(XPS)やイオンマイクロアナリシス法(IMA)、あるいはオージェ電子分光法(AES)が有効である。電子分光法としてのXPSは物質特有の光電子を捕え解析する手法で、今やポピュラーな手法となつてきたが、この方法で表層に関する有益な知見が得られている²⁶⁾。深さ方向の分析では、IMAやAESにより明らかにされるところが多くある²⁶⁾²⁷⁾。もちろん、電子顕微鏡(SEM)や電子線マイクロアナライザー(EPMA)などは頻りに利用される方法のひとつである。

本解説では、どちらかというとなりのような一般的な手法とは別に、りん酸塩皮膜についてはこれまで試みられていない手法について述べることにする。そのひとつは物質の電子構造を対象とする電子スピン共鳴法で、皮膜の組成差をうまく利用した手法である。他には、拡張X線吸収微細構造法と呼ばれるもので、皮膜の特定物質やその周辺原子の状態を解析するものである。さらには、皮膜のりん酸根について解析できるレーザーラマン分光法をとりあげる。

そこで以下の四種類のHopeiteに対し、電子スピン共鳴法、拡張X線吸収微細構造法およびレーザーラマン分光法を適用した時の解析結果を解説する。

Hopeite ①...Zn : 42.6 wt%

Hopeite ②...Zn : 38.5 wt%, Mn : 4.7 wt%

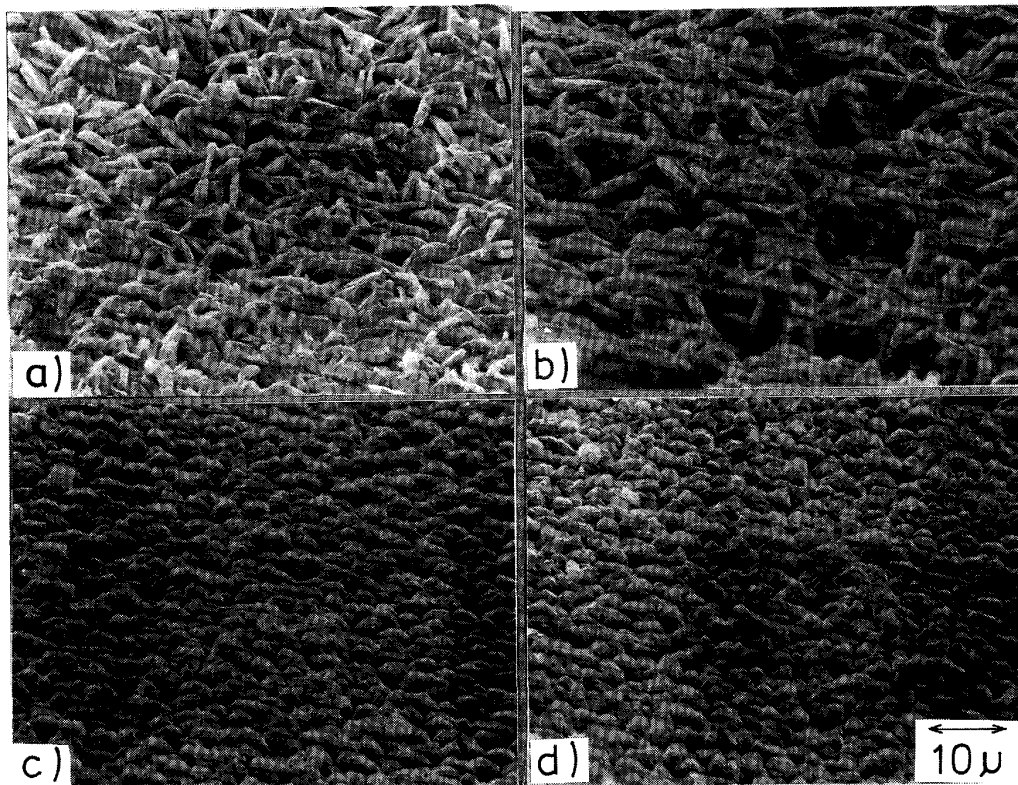
Hopeite ③...Zn : 41.6 wt%, Ni : 1.7 wt%

Hopeite ④...Zn : 37.3 wt%, Mn : 4.5 wt%,

Ni : 1.3 wt%

3.2 電子スピン共鳴法による Hopeite 皮膜の状態解析

電子スピン共鳴(Electron Spin ResonanceによりESRと称す)は、常磁性物質の不対電子による吸収スペクトル法で、磁場 H 中における不対電子のマイクロ波による遷移を観測するもので、常磁性物質の電子状態、



a) Hopeite films on EG b) Hopeite films on GA
 c) Phosphophyllite films on Fe/Zn d) Phosphophyllite films on CR

Photo. 1. Zinc phosphate films formed on various coated steels.

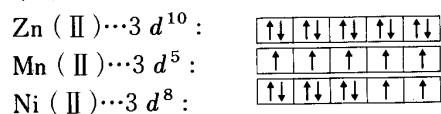
および周辺の化学構造に関する知見が得られる^{28)~32)}。

磁場がない場合、磁気モーメントをもつ電子のエネルギー状態は縮重しているが、磁場 H 中ではゼーマン分裂してふたつのエネルギー状態になり、(7)式が成立する。

$$h\nu = g\beta H \dots\dots\dots(7)$$

ここで h は Planck 定数、 ν は照射電磁場の周波数、 g は相当する自由電子の無次元定数、 β は Bohr 磁子を意味する。

亜鉛、マンガンおよびニッケルは、イオンの形で存在すれば常磁性遷移金属イオンとなる。Hopeite[Ⓐ]は $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ で表されるものであり、この亜鉛は Zn(II) の状態で配位している。ところが Zn(II) の場合、 d 電子の状態は以下に示したように $3d^{10}$ 構造となり不対電子を含まない。これに対し、Mn(II) や Ni(II) では d 電子の状態は、おのおの $3d^5$ および $3d^8$ となり、不対電子をもつことになる。



換言すれば、このような電子構造の差を利用して、Hopeite 皮膜の状態を明らかにすることができ^{33)~35)}。

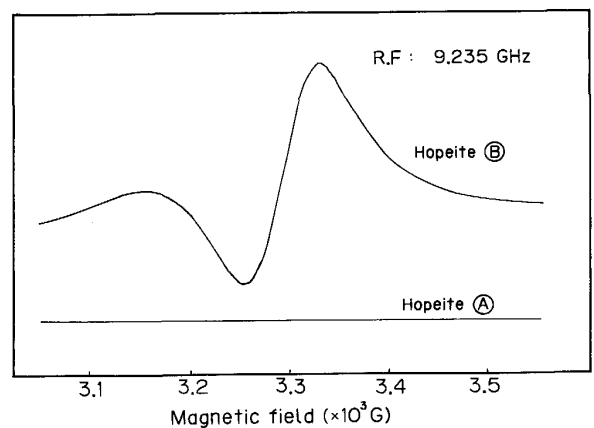


Fig. 3. ESR spectra for Hopeite [Ⓐ] and Hopeite [Ⓑ].

Fig. 3 には、Hopeite[Ⓐ] と Hopeite[Ⓑ] の粉末試料に対する ESR スペクトルを示した。すなわち Hopeite 中にマンガン成分を含むものと含まないものの差を対比した。金属イオンとして亜鉛しか含まない Hopeite[Ⓐ] は、上述したようにその電子状態の理由からスペクトルを発生しないが、マンガンを皮膜中に含む Hopeite[Ⓑ] ではブロードなスペクトルを発生する。この事実は、Hopeite 皮膜中のマンガン成分が ESR 活性であることを意

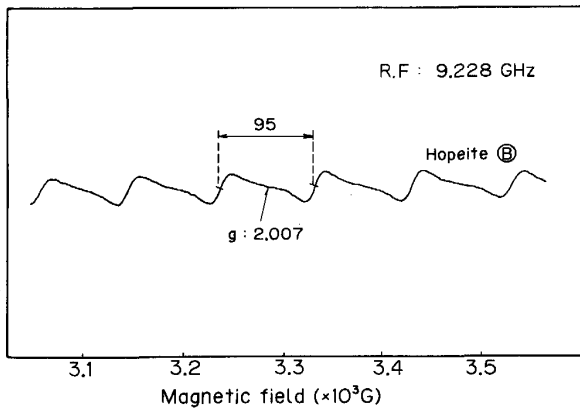


Fig. 4. ESR spectrum for manganese component of Hopeite (B).

味し、ブロードなスペクトルは試料中のマンガン濃度が高いためである。

Fig. 4 には、Hopeite(B) の結晶粉末 3 mg を純水 10 ml 中に分散させた時のスペクトルを示した。ここでは、明らかに 6 本のピークをもつスペクトルが確認される。このように粉末を純水中に分散させることによつて、磁氣的相互作用が小さくなり、明確なスペクトルを発生したものと考えることができる。また、Mn(II) の場合には、電子スピンと核スピンとの超微細相互作用に基づき、核スピン $I = 5/2$ ($\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$) となるため、6 本のピークをもつ ESR スペクトルが得られたものである。この場合、(7) 式は (8) 式に変換できる。

$$g = h\nu/\beta H = h\nu/\beta (H_1 + 1/2 \cdot a) \dots \dots \dots (8)$$

ここで、 H_1 は ESR スペクトルの低磁場側より 3 本目の共鳴磁場値、 a は超微細結合定数、すなわち 3 本目と 4 本目の共鳴磁場の差に相当する。Hopeite(B) の場合では、 $H_1 = 3237.5$ G、 $a = 95$ G、 $\nu = 9.228 \times 10^9$ Hz (R.F 値)、また $h = 6.626 \times 10^{-27}$ erg·s、 $\beta = 9.274 \times 10^{-21}$ erg·G⁻¹ であるから、(8) 式より g 値は 2.0070 になる。MnO としての酸化物の場合、 g 値は 2.0048 が得られている³³⁾。以上の事実は、Hopeite 皮膜中のマンガンが酸化物状態とは異なる 2 価の状態で配位していることを意味するもので、マンガンによる Hopeite の改質構造は $Zn_{3-x}Mn_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ であると推定している^{5)25)~27)33)35)}。

同様な手法で、Hopeite 皮膜中のニッケル成分について解析することができる。Fig. 5 には、Hopeite(C) の粉末を KCl 粉末に 1:30 の重量比で分散させた試料に対する ESR スペクトルを示した。1700~3400 G の範囲に 3 本の応答ピークをもつスペクトルが観測される。高磁場側からのピークに相当する g 値を、 g_1 、 g_2 および g_3 として図中に表示してある。Fig. 6 には、標準物質としてのりん酸ニッケル、 $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$ の粉末に対する ESR スペクトルを示した。スペクトルの形態は、

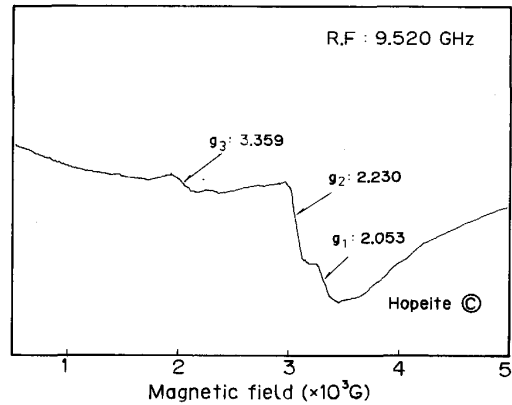


Fig. 5. ESR spectrum for [Hopeite + KCl].

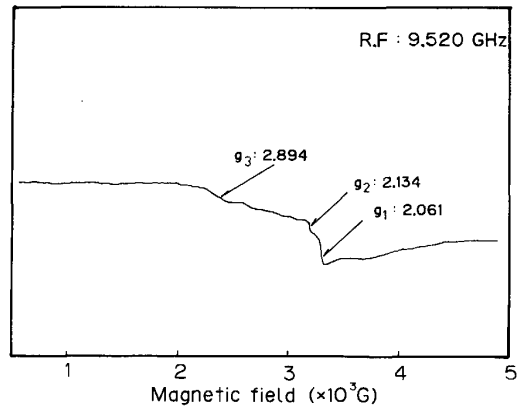


Fig. 6. ESR spectrum for $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$.

Hopeite(C) と類似している。したがつて、Hopeite(C) 中のニッケル成分はりん酸系であると考えられる。また、Hopeite(C) 中のニッケル成分は Ni(II) として存在することを意味し、 $3d^8$ で示される 2 個の対電子に反応して ESR 活性となるものである。

しかしながら、Fig. 6 に示したように 3 本の ESR 応答に相当する g 値 ($g_1 \sim g_3$) は、いずれの場合も Hopeite(C) のそれと異なる値を示すものである。すなわち、Hopeite(C) 中のニッケル成分は Ni(II) でありりん酸塩の状態で存在するが、りん酸ニッケル $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$ 以外の物質が存在していることから、マンガンによる改質構造と同様に、 $Zn_{3-x}Ni_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ が推定されている⁵⁾³⁴⁾³⁵⁾。

3.3 拡張 X 線吸収微細構造法による Hopeite 皮膜の状態解析

X 線吸収スペクトルでの微細構造は二種類に区分され、ひとつは拡張 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray Absorption Fine Structure により EXAFS と称す) であり、他は X 線吸収端構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure により XANES と称す) と言われるものである。前者はエネルギー範囲として数 eV 以上

1000 eV 程度までの広範囲に生じるもので、一方、後者は吸収端から 30~50 eV までの狭い範囲に観察されるものである。EXAFS ならびに XANES は物質中の特定原子、すなわち吸収原子の周辺の局所構造を解析する手法として近年確立されつつある。これらの特長として、原子配列が規則構造を作っている必要がなく、不規則状態での構造決定ができることにある。

入射 X 線のエネルギーに応じて飛び出す光電子の波を便宜上、平面波（実際は球面波であるが）で近似し、周囲の原子を点に置き代えて 1 回散乱だけを考慮すると、振動部分 $\chi(k)$ は、(9)式のように原子をとりまくいろいろな殻 i からの寄与の和として表される³⁶⁾。

$$\chi(k) = \sum_i A_i(k) \sin\{2kS_i + \phi_i(k)\} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここで k は波数、 S_i は i 番目の殻までの距離、 $\phi_i(k)$ は中心原子のポテンシャルから脱出する時、あるいは散乱を受ける時の位相シフトであり、振幅 $A_i(k)$ は (10)式で表される関数である。

$$A_i(k) = N_i^* |E_i(k)| \exp(-2\sigma_i^2 k^2) / k S_i^2 \times \exp(-2S_i / \lambda_i(k)) \quad \dots\dots\dots (10)$$

$E_i(k)$ は後方散乱振幅、 σ_i は Debye-Waller 因子、 $\lambda_i(k)$ は光電子の脱出深度であり、また N_i^* は配位数 N_i と (11)式のような関係を有するものである。

$$N_i^* = 3 \sum_j^{N_i} \cos^2 \theta_j \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで θ_j は入射 X 線の電気ベクトルと、中心原子から j 番目の原子に対する方向ベクトルのなす角である。(9) および (10)式から、隣接原子間距離 S_i が大きいほど短い周期で振動する。そして、その振幅 $A_i(k)$ は配位数 N_i^* に比例しているため、取り囲む原子数が多くなるほど大きくなる。(10)式の第 1 指数項は熱振動による効果、第 2 指数項は電子の非弾性散乱による減衰効果である。 S_i が大きくなればなるほど $A_i(k)$ は小さくなることから、EXAFS に寄与するのは最隣接原子による散乱がほとんどになり、よつて局所構造の解析に適した手法といえる。

実際の EXAFS の定量的解析は、(9)式を Fourier 変換して動径分布関数を求めることによつて行われる。

$\phi_i(k) = \alpha_i k + \beta_i$ と表示すると、(12)式のように $r = S_i + \alpha_i$ にピークをもつ Gauss 関数の重ね合せになる。

$$|F(R)| \propto \sum_i \exp\{- (r - S_i - \alpha_i)^2 / 2\sigma_i^2 \} \quad \dots\dots\dots (12)$$

Fig. 7 には、粉末試料としての Hopeite[Ⓐ] と Hopeite[Ⓑ] の Zn-K 吸収端に相当する XANES スペクトルを示した。両者のスペクトル形態は類似しており、吸収端の値も 9.663 keV と 9.662 keV であり、ほぼ一致している。これは両者の物質に含有される亜鉛の成分が同様な状態をとっていることを意味するものである。しかし、吸収端より高エネルギー側に発生する振動部分を比較すれば、両者のピーク位置は同一であるものの、振動振幅

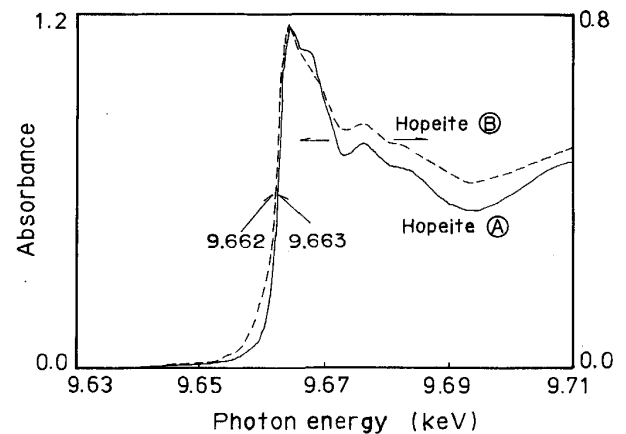


Fig. 7. XANES spectra showing Zn-K absorption edge of Hopeite[Ⓐ] and Hopeite[Ⓑ].

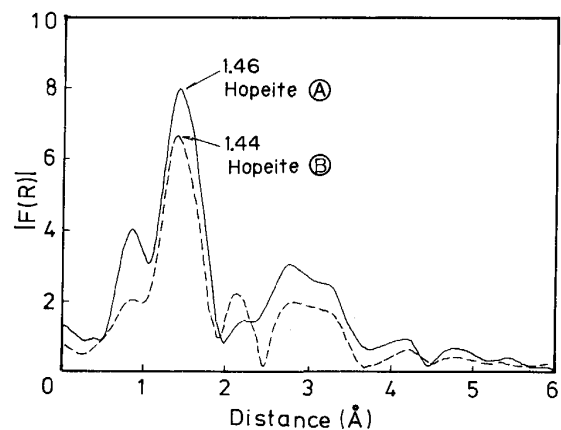


Fig. 8. Fourier transformations of EXAFS showing Zn-K absorption edge of Hopeite[Ⓐ] and Hopeite[Ⓑ].

は Hopeite[Ⓑ] の方で小さくなっている。これは Hopeite[Ⓑ] 中にマンガ成分が取り込まれていることにより、亜鉛成分の構造の乱れが生じたためと考えられる³⁷⁾。

Zn-K 吸収端に相当する EXAFS を (12)式の基礎に基づいて示すと Fig. 8 のようになる。Hopeite[Ⓐ] については 1.46 Å に第 1 近接原子のピークを有す動径分布関数が得られ、Hopeite[Ⓑ] では 1.44 Å にそれを示す動径分布関数が得られる。この第 1 近接原子は酸素に相当するものであるが、Hopeite[Ⓑ] の場合、ピークの絶対値は小さくなる傾向を示す。これは局所構造が乱れていることを意味し、この局所構造の乱れは Hopeite[Ⓑ] 中に取り込まれたマンガ成分によつて生じたものである。 Mn^{2+} および Zn^{2+} のイオン半径は、おのこの 0.96 Å と 0.89 Å³⁸⁾ であるから、イオン半径の大きい Mn^{2+} が結晶中の Zn^{2+} の一部を置換し結晶歪みを起こした結果と考えられる。

Fig. 9 には、Mn-K 吸収端に相当する XANES スペ

クトルとして、粉末試料としての Hopeite[®] と MnO_2 について示した。吸収端は、Hopeite[®] で 6.545 keV, MnO_2 で 6.551 keV であり、また、図中には示していないが MnO のそれは 6.546 keV である³⁷⁾。吸収端の位置は対象原子の価数により変化する。価数が増加すると原子における正電荷が増加し、電子をより強く引きつけるため、吸収端の位置は高エネルギー側へシフトする。 MnO_2 中のマンガンは Mn(IV) であるため、 MnO 中の Mn(II) より高エネルギー側にシフトしたものであり、よって Hopeite[®] 中のマンガン成分は Mn(II) と決定される。

Fig. 10 には、Hopeite[®] と MnO の Mn-K 吸収端に相当する EXAFS の Fourier 変換を示した。Hopeite[®] では 1.62 Å に、 MnO では 1.68 Å に第 1 近接原子としての酸素を意味する動径分布関数を得ている。参考として MnO_2 の Mn(IV) の場合では、1.40 Å に第 1 近接原子が得られる³⁷⁾。Hopeite[®] 中の Mn(II) は、 MnO の Mn(II) とは明らかに異なる Fourier 変換の形態を示すことから酸化物状態ではなく、3・2 で解説したように

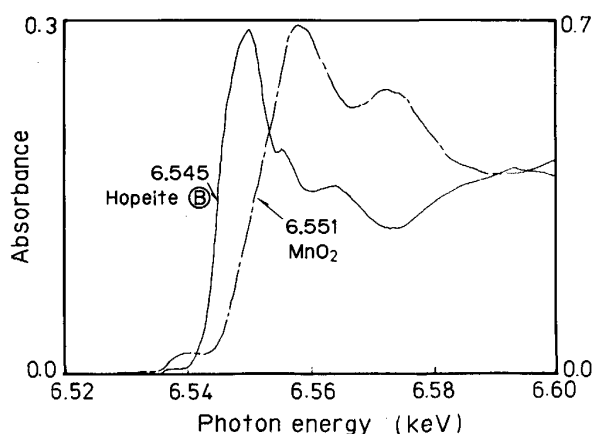


Fig. 9. XANES spectra showing Mn-K absorption edge of Hopeite (B) and MnO_2

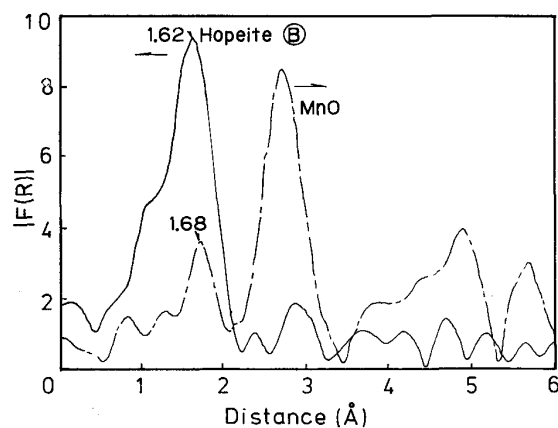


Fig. 10. Fourier transformations of EXAFS showing Mn-K absorption edge of Hopeite (B) and MnO .

$\text{Zn}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の改質構造を支持するものである。

3・4 レーザーラマン分光法による Hopeite 皮膜の状態解析

Hopeite 皮膜中のりん酸イオン PO_4^{3-} は、Fig. 11 に示したような四面体構造をとる。りん酸イオンが自由な分子として存在する気体や液体の場合には、正四面体構造を構成し、Fig. 11 に示した 4 個の基本振動モード ν_1 , ν_2 , ν_3 および ν_4 に分類される。ここで ν_1 は伸縮タイプの全対称振動 A_1 , ν_2 は変角タイプの二重縮重振動 E , ν_3 は伸縮タイプの三重縮重振動 F_2 , そして ν_4 は変角タイプの三重縮重振動 F_2 に相当する。りん酸イオンの $\nu_1 \sim \nu_4$ の値はそれぞれ、 938 cm^{-1} , 420 cm^{-1} , 1017 cm^{-1} および 567 cm^{-1} とされている³⁹⁾。そして、この 4 個の振動モードはすべてラマン活性である³⁹⁾。

Fig. 12 および Fig. 13 には、粉末試料としての Hopeite(A) と Hopeite(D) の $800 \sim 1400\text{ cm}^{-1}$ の範囲にお

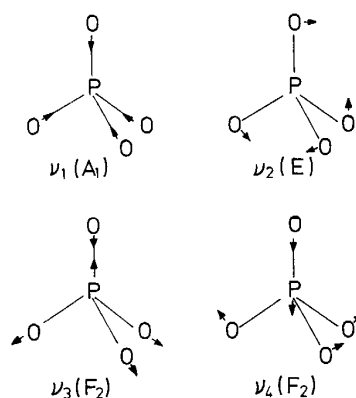


Fig. 11. Structural model of basic vibration mode for PO_4^{3-} .

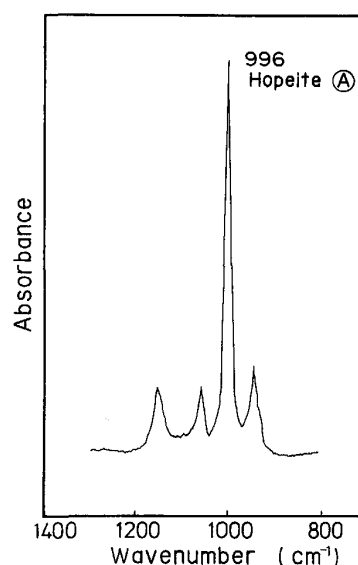


Fig. 12. Raman spectrum for Hopeite (A).

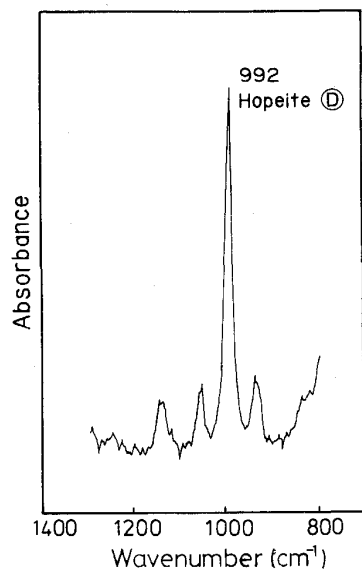


Fig. 13. Raman spectrum for Hopeite ①.

Table 1 Raman bands for various Hopeite films.

Raman band (cm ⁻¹)			
Hopeite ①	Hopeite ②	Hopeite ③	Hopeite ④
1149	1149	1145	1141
1056	1054	1055	1052
996	993	993	992
940	940	937	938

けるラマンスペクトルを示した。この範囲では ν_1 と ν_3 のラマンバンドが対象となる。Hopeite 皮膜中のりん酸イオンが完全な正四面体構造をとつていれば、 ν_1 と ν_3 の2本のピークのみになるが、実際には4本のピークをもつスペクトルが発生している。Hopeite 皮膜中のりん酸イオンは固体結晶中に存在するもので、りん酸イオンは周囲との相互作用により正四面体構造の対称性をくずすと考えられる。その結果、Fig. 11 の振動モードの縮重が解かれ分裂が生じる。 ν_1 の縮重度は1、 ν_3 のそれは3であるため、 $[\nu_1 + \nu_3]$ の縮重度は4となり、よつて4本のピークが発生したものである。そして、990 cm⁻¹ 付近の主ピークは伸縮型全対称振動である ν_1 に相当し、主ピーク以外の3本のピークは分裂した ν_3 の伸縮振動モードに相当する。

Hopeite ① と Hopeite ④ に対するラマンバンドを比較すると、 ν_1 の主ピークに差があり、Hopeite 皮膜中にマンガンとニッケル成分を含む Hopeite ④ で、ラマンバンドが低波数領域にシフトする。Table 1 のデータは、ラマンバンドのシフトを比較するうえで明確な傾向を示す。すなわち、Hopeite 皮膜中の金属成分組成とラマンバンドの相関を確認できる。これによれば、いずれのピークも皮膜中のニッケルやマンガン成分の増加に伴い低波数側にシフトするものである⁴⁰⁾。このような現象を赤

外吸収スペクトルとの対比でも検討しているが、ラマンスペクトルほど顕著な傾向は得られていない⁴¹⁾。

Hopeite 皮膜中での亜鉛以外の金属成分 Me は、 $Zn_{3-x}Me_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Me: Mn or Ni) の配位構造をとるが、Me 成分の置換配位の程度に応じてラマンバンドがシフトするという、Hopeite 皮膜の改質性に関する状態が明らかにされるところである。

4. おわりに

表面処理鋼板上に形成される Hopeite 皮膜の化学的性状が、皮膜中の金属成分組成と密接に相関することに着目し、各種 Hopeite 皮膜のキャラクタリゼーションを種々の表面分析手法により解析することができる。しかし、表面分析手法といつても個々に特長を異にするものであるゆえ、その手法の利点を活かし、うまく解析することが重要である。同時に、種々異なる表面分析手法を駆使して互いに別の角度から物質を眺めることも大切であり、また必要である。

物質のもつ性能や性状を論理的に説明するためには、そのキャラクタリゼーションを明らかにしなければならない。物質に高機能性を付加させる研究・開発では、この表面ならびにバルクの組成や状態が重要な意味をもつ。これまでの表面分析という、材料に起因したトラブルを解明するのにたびたび登場していたが、最近では材料の機能メカニズムを裏付ける解明手法として用いられ、材料や物質をキャラクタライズ (表示) するのに利用されたりで、今や材料工学的に、あるいは物質工学的に表面解析技術は不可欠なものになりつつある。

自動車用の表面処理鋼板もますます高機能型の材料として発展を遂げることは容易に予測されるし、それに合わせてりん酸塩処理や電着塗装も、より効果的で効率的な技術研究が望まれるところである。自動車の表面処理技術もさまざまな材料が複合的に関係するものであるゆえ、個々の材料の特質を的確に把握しておく必要がある。そうした観点で材料や物質に関する研究を行うことにより、さらに優れた機能開発の具現化に繋がるものと考えられる。

文 献

- 1) 自動車と鋼材 (鋼材倶楽部編) (1987), p. 54
- 2) 北山 実, 小田島壽男, 斎藤隆穂, 平野吉彦: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1343
- 3) 北山 実, 小田島壽男, 斎藤隆穂, 平野吉彦: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1351
- 4) 吉岡克昭, 吉田佑一, 渡辺ともみ: 鉄と鋼, 70 (1984), S1070
- 5) N. SATO: Surface and Coatings Technology, 30 (1987), p. 171
- 6) T. YOSHIHARA and H. OKITA: Trans. ISIJ, 23 (1983), p. 984
- 7) J. J. CLAUS and R. P. WENZ, SAE Paper, 810141 (1981)
- 8) 梅原誠一郎, 盛屋喜夫, 松島安信: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 720

- 9) 増子 昇: 塗装工学, **20** (1985), p. 272
- 10) 佐藤 登: 学位論文 (東京大学) (1988)
- 11) 小嶋隆司, 岡部正良, 置田 宏: 防食技術, **30** (1981), p. 580
- 12) 佐藤 登, 南 達郎, 河野博文: 金属表面技術, **38** (1987), p. 571
- 13) R. W. ZURILLA and V. HOSPADARUK: SAE paper, 780187 (1978)
- 14) 若野 茂, 薄木智亮, 西原 実, 藤野允克: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 945
- 15) 玉井康勝, 森 誠之: 金属表面技術, **31** (1980), p. 482
- 16) 前田重義, 浅井恒敏, 新井信一, 鈴木堅市: 鉄と鋼, **68** (1982), p. 2497
- 17) 前田重義, 浅井恒敏, 鈴木堅市, 井内 徹: 鉄と鋼, **68** (1982), S1112
- 18) 佐藤 登: 防食技術, **32** (1983), p. 379
- 19) 佐藤 登: 色材, **57** (1984), p. 552
- 20) 古田彰彦, 渡辺 勉: 鉄と鋼, **70** (1984), S1066
- 21) 石井千香子, 坂田 敬, 中原悠紀, 橋本 修, 後藤実成: 鉄と鋼, **71** (1985), S1067
- 22) 安田 顕, 高尾研治, 小林 繁, 市田敏郎: 鉄と鋼, **71** (1985), S1269
- 23) 高尾研治, 安田 顕, 小林 繁, 市田敏郎, 入江敏夫: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1582
- 24) 佐藤 登: 色材, **59** (1986), p. 460
- 25) 佐藤 登: 金属表面技術, **37** (1986), p. 758
- 26) 佐藤 登: 金属表面技術, **38** (1987), p. 30
- 27) 佐藤 登, 南 達郎: 金属表面技術, **38** (1987), p. 149
- 28) 石津和彦: 実用 ESR 入門 (1982), p. 1 [講談社]
- 29) A. CARRINGTON and A. D. McLACHLAN 著, 山本 修, 早水紀久子, 山梨総一郎訳: 化学者のための磁気共鳴 (1979), p. 1 [培風館]
- 30) 化学便覧基礎編 II, (日本化学会編), (1984), p. 535 [丸善]
- 31) 新実験化学講座 3 (日本化学会編) (1978), p. 121 [丸善]
- 32) 桑田敬治, 伊藤公一: 電子スピン共鳴入門 (1980), p. 1 [南江堂]
- 33) 佐藤 登, 南 達郎: 金属表面技術, **38** (1987), p. 108
- 34) 佐藤 登, 南 達郎: 日本化学会誌, **1987** (1987), p. 1741
- 35) T. MINAMI and N. SATO: J. Surface Science Society of Japan, **9** (1988), p. 459
- 36) E. A. STERN: Phys. Rev., **B10** (1974), p. 3017
- 37) 南 達郎, 佐藤 登: 日本化学会誌, **1988** (1988), p. 1727
- 38) 化学便覧基礎編 II 改訂 2 版 (日本化学会編) (1975), p. 1407 [丸善]
- 39) 化学便覧基礎編 II 改訂 2 版 (日本化学会編) (1975), p. 1318 [丸善]
- 40) 佐藤 登, 南 達郎: 日本化学会誌, **1988** (1988), p. 1891
- 41) N. SATO and T. MINAMI: J. Mater. Sci., 印刷中