— 論 文 —

(日本化学会誌, 1988, (11), p. 1891~1896)

© 1988 The Chemical Society of Japan

リン酸塩皮膜結晶のレーザーラマンスペクトル におよぼす金属成分の影響

(1988年4月1日受理)

佐 藤 登*・南 達 郎

合金化溶融亜鉛めっき鋼板上に形成される Hopeite 皮膜と、冷延鋼板上に形成される Phosphophyllite 皮膜について、皮膜構成金属の成分組成を変化させたときのレーザーラマン分光スペクトルにおよぼす影響に関し考察した。

いずれの皮膜においても、 $800\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ の範囲にて4本のピークをもつラマンスペクトルを確認したが、このスペクトルは皮膜構成体であるリン酸イオン PO_4^{3-} の振動スペクトルを意味するものである。Phosphophyllite 皮膜のラマンバンドは、Hopeite 皮膜のそれより低波数側に位置するものであるが、Hopeite 皮膜中のニッケルやマンガン成分を増加させるにしたがい、Hopeite 皮膜のラマンバンドは Phosphophyllite 皮膜のそれに近づく傾向を示した。これは亜鉛以外の金属成分であるニッケルやマンガンが、Hopeite 皮膜の亜鉛を一部置換配位し、 $\text{Zn}_{3-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Me: Ni or Mn) の構造をとり、Phosphophyllite に類似した構造に改質されるためと考えられた。

4本のラマンピークは四面体構造の ν_1 と ν_3 に相当するものであるが、結晶中では PO_4^{3-} の対称性がくずれることにより三重に縮重した ν_3 が解け、3本に分裂して ν_1 とあわせて4本のピークを形成したものと考えられた。

1 緒 言

自動車車体の耐食性向上を目的として多種多様な鋼板材料の開発が行なわれている。自動車用鋼板は塗装前の下地処理としてリン酸塩処理¹⁾²⁾されるが、鋼板の種類や性状およびリン酸塩処理条件によって異なる皮膜が形成される。

既報³⁾に皮膜形成反応を示したが、リン酸塩皮膜には大別して鉄面上に形成される Phosphophyllite 皮膜と、亜鉛めっき系上に形成される Hopeite 皮膜の2種類がある。前者は $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の示性式で示される単斜晶系結晶で、その骨組みは $[\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7]$ の四面体構造と $[\text{FeO}(\text{H}_2\text{O})_4]$ の八面体構造により構成される⁴⁾。一方、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の示性式で示される Hopeite 皮膜は針方晶系結晶で、骨組みは $[\text{ZnO}_4]$ および $[\text{PO}_4]$ の四面体構造と $[\text{ZnO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ の八面体構造から構成される⁵⁾⁶⁾。

従来から Hopeite 皮膜上の塗膜密着性が議論され、その耐久性が Phosphophyllite 皮膜の場合に比較し、耐酸、耐アルカリ性

が不十分なために劣るものと報告されている⁷⁾。その解決として、リン酸塩浴中の金属イオン組成を改良することが有効であることも明らかにされている⁸⁾。

Hopeite 皮膜の改質機能を改質状態と関連付けるために、著者らは皮膜キャラクタリゼーションに関する解析を行ってきた。X線回折法により Hopeite 皮膜結晶のゆがみが発生することを確認し⁹⁾、X線光電子分光法とイオンマイクロアナリシス法の応用によって改質成分の分布特性を明らかにした¹⁰⁾。同時に、オージェ電子分光法による解析を試みたところ、X線光電子分光法の結果と相関することも見いだした¹¹⁾。そして皮膜中のマンガンおよびニッケル成分が改質状態に影響を与えることを把握し、その効果はマンガン成分にていちじるしいことを明らかにした¹²⁾。また Hopeite 皮膜中の亜鉛以外の金属成分を Me として表現すれば、改質 Hopeite 皮膜の化学構造は $\text{Zn}_{3-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ なるものと推定した。

この改質構造をより明確に裏付けることを目的として、常磁性遷移金属イオンに対し解析可能な電子スピン共鳴法を応用したところ、この改質構造を支持する有益な知見を得ることができ

本田技研工業株式会社鈴鹿製作所, 513 鈴鹿市平田町

- 1) D. B. Freeman, "Phosphating and Metal Pre-treatment", Woodhead-Faulkner (1986) p. 1.
- 2) W. Rausch, "Die Phosphatierung von Metallen", Leuze Verlag (1974) p. 1.
- 3) 佐藤 登, 南 達郎, 日化, 1987, 1741.
- 4) R. J. Hill, *Am. Mineral.*, 62, 812(1977).
- 5) R. J. Hill, J. B. Jones, *ibid.*, 61, 986(1976).
- 6) A. Whitaker, *Acta. Cryst.*, 1975, 2026.

- 7) 小嶋隆司, 岡部正良, 置田 宏, 防食技術, 30, 580(1981).
- 8) N. Sato, *Surf. Coat. Technol.*, 30, 171(1987).
- 9) 佐藤 登, 金属表面技術, 37, 758(1986).
- 10) 佐藤 登, 金属表面技術, 38, 30(1987).
- 11) 佐藤 登, 南 達郎, 金属表面技術, 38, 149(1987).
- 12) 佐藤 登, 南 達郎, 河野博文, 金属表面技術, 38, 571(1987).

Table 1 Specific values for zinc phosphating conditions

Item	Solution			
	A	B	C	D
Chemical composition (ppm)	Zn ²⁺	1000	1000	1000
	Ni ²⁺	0	800	0
	Mn ²⁺	0	0	800
	PO ₄ ³⁻	20000	20000	20000
	F ⁻	0	0	500
	ClO ₃ ⁻	500	500	0
Temp (°C)	53	53	43	43
Time (s)	120	120	120	120

た³⁾¹³⁾¹⁴⁾。最近の研究では、拡張X線吸収微細構造 EXAFS を用いることにより改質構造の裏付けを得ることができた¹⁵⁾。

これまでの研究¹⁶⁾では、皮膜結晶構成成分であるマンガンやニッケルについて直接解析してきたが、本研究では改質構造を他の観点から議論するために、結晶主構成分子であるリン酸根 [PO₄] に関する解析を行ない、マンガンやニッケルの改質作用を間接的に捕えようとするものである。ここではレーザーラマン分光法に着目し、皮膜結晶中の金属成分組成の変化にともなうラマンスペクトルの変動について議論する。

2 実 験

2.1 鋼板供試材

Hopeite 皮膜結晶を形成する目的で、 δ_1 合金層 FeZn₇ を主とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (めっき目付量: 60 g/m²) を対象とし、また Phosphophyllite 皮膜結晶を形成する目的で、冷延鋼板を対象とした。

2.2 脱脂およびリン酸塩処理

あらかじめ、日本ペイント(株)製リドリ CS 310 の脱脂剤にて、55°C×120 s の条件下で鋼板を脱脂した。その後、表面調整を行ない、表 1 に示したリン酸塩浴中から、リン酸塩皮膜結晶を形成させた。

2.3 レーザーラマン分光用試料の調整

2.2 の条件によって形成された鋼板上の皮膜結晶をカッターナイフで削り取り、粉末状に各 10 mg 準備した。このリン酸塩皮膜結晶粉末の金属成分組成は、あらかじめ日立製作所(株)製 180-60 型偏光 Zeeman 原子吸光分析装置によって定量した。

また一部の試料については粉末状に採取せず、鋼板上皮膜のま

まで測定した。

2.4 レーザーラマン分光法測定条件

2.4.1 レーザーラマン分光測定装置: Jobin-Yvon 製 Ramanor U-1000 ラマンシステムを使用した。

a) 付属装置

マクロモード: マクロサンプルチャンパー

90° および 180° 散乱

b) 光源

Ar⁺ レーザー Innova 90-5

励起波長: 5145 Å

c) 検出器

PA: RCA 31034/Photon Counting System

(Hamamatsu C 1230)

2.4.2 レーザーラマン分光測定条件: 測定領域: ビーム径 0.3~0.5 mm

PM Supply: 1650 V

Gate time: 1.0 s

Scan speed: 60 cm⁻¹/min

3 結果および考察

表 1 のリン酸塩溶液から、合金化溶融亜鉛めっき鋼板および冷延鋼板上に形成された皮膜中の重金属成分を、原子吸光分析により求め表 2 に示した。

表 2 に示された各組成を有するリン酸塩皮膜に対し、レーザーラマン分光スペクトルを求めた。まず図 1(a) には、溶液 A から合金化溶融亜鉛めっき鋼板上に形成した Hopeite 皮膜のスペクトルを示した。930 cm⁻¹ から 1150 cm⁻¹ 範囲内に 4 本のピークをもったスペクトルが観察された。

一方、この同一皮膜を粉末状に試料採取した状態で測定したときのラマンスペクトルを図 1(b) に示した。(a) の場合とラマンスペクトルは本質的に同一であるが、粉末状に試料採取したもののの方がスペクトルが明瞭になる傾向を示した。

800~1300 cm⁻¹ の範囲におもなスペクトルを確認できたので、図 1(b) の結果をベースライン補正して図 2 に示した。ここでは、996 cm⁻¹ に主ピークをもつ PO₄³⁻ の明瞭なスペクトルが得られた。996 cm⁻¹ の化学種については後で述べるように、 ν_1 振動モードに相当すると考えられた。

したがって、以下のラマンスペクトルは粉末試料を対象とし、

Table 2 Metal component composition in various zinc phosphate films

Zinc phosphate film	Metal component composition (wt%)			
	Solution A	Solution B	Solution C	Solution D
Hopeite films formed on galvanized steel	Zn: 42.6	Zn: 41.6	Zn: 38.5	Zn: 37.3
		Ni: 1.7	Mn: 4.7	Ni: 1.3
				Mn: 4.5
				Zn: 29.9
Phosphophyllite films formed on cold rolled steel	Zn: 30.5 Fe: 10.4	—	—	Ni: 1.0
				Mn: 4.0
				Fe: 6.0

13) N. Sato, T. Minami, H. Kono, *Surf. Coat. Technol.*, 投稿中.

14) 佐藤 登, 南 達郎, 金属表面技術, 38, 108(1987).

15) 南 達郎, 佐藤 登, 日化, 1988, 1727.

16) 佐藤 登, 東京大学, 博士論文, (1988).

Fig. 1 Raman spectra of hopeite films formed on galvanized steel in solution A

(a) : Film layer sample,
(b) : Powder sample

Fig. 2 Raman spectrum of the powder sample of hopeite after data smoothing and base line adjusting

上記の補正を行なったものを示した。

図3には、合金化溶融亜鉛めっき鋼板上に溶液Dから形成された Hopeite 皮膜のラマンスペクトルを示した。このスペクトルは 992 cm^{-1} に主ピークをもち、図2の 996 cm^{-1} のピークより低波数側にシフトした。表2の結果からわかるように、本 Hopeite 皮膜は金属成分として亜鉛、ニッケルおよびマンガン成分を含有するもので、図1、すなわち溶液Aから形成された亜鉛成分しか含有しない皮膜とは性質の異なるものである。金属成分組成の差が、ラマンスペクトルのバンドを低波数側にシフトさせたものと考えられる。

Fig. 3 Raman spectrum of the powder sample of hopeite films formed on galvanized steel in solution D

Fig. 4 Raman spectrum of the powder sample of phosphophyllite films formed on cold rolled steel in solution A

そこで同様な実験を、冷延鋼板上に形成される Phosphophyllite 皮膜についても試みた。図4には溶液Aから形成した Phosphophyllite 皮膜のラマンスペクトルを、また、図5には溶液Dから形成したそれに対するスペクトルを示した。両スペクトルとも前記した Hopeite 皮膜のスペクトルに類似したスペクトルを描

Table 3 Raman spectra for various zinc phosphate films

Zinc phosphate film	Raman line (cm ⁻¹)			
	Solution A	Solution B	Solution C	Solution D
Hopeite films formed on galvanized steel	1149	1149	1145	1141
	1056	1054	1055	1052
	996	993	993	992
	940	940	937	938
Phosphophyllite films formed on cold rolled steel	1146			1131
	1050			1068
	993	—	—	990
	937			932

Fig. 5 Raman spectrum of the powder sample of phosphophyllite films formed on cold rolled steel in solution D

いた。同時に主ピークのラマンバンドは、溶液Dから形成した皮膜、すなわち、皮膜中に亜鉛、ニッケル、マンガンおよび鉄を含有する系において、低波数側 (990 cm⁻¹) にシフトしていることが観察された。この現象も Hopeite 皮膜の場合と同様に、金属成分組成の差によるものと推定される。

そこで、Hopeite 皮膜のラマンスペクトルをより詳細に調べる目的で、皮膜中のニッケルおよびマンガン成分を単独に切り離し、ニッケルのみ、またはマンガンのみの影響性を調べた。ラマンスペクトルの形態は省略したが、他の系のスペクトルと類似していた。

ラマンバンドのシフトについて議論する目的で、いずれの皮膜にも共通した4本のピーク位置をラマンバンドとして図から求め、表3に示した。すなわち、表3のデータは表2に示された各金属成分組成の異なる皮膜に相当するものである。各スペクトルを構成する4本のピークは、リン酸塩皮膜の構成成分であるリン酸イオン PO₄³⁻ に同定される。

リン酸イオンは図6のように四面体構造をとる。一般に、N原

Fig. 6 Structural model of basic vibration mode for PO₄³⁻

子からなる非直線形分子の場合、振動の自由度は $3N-6$ で示される。したがって、5原子の場合、振動の自由度は9となり、9個の振動モードが予測される。しかし、リン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、図6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。リン酸イオンの $\nu_1 \sim \nu_4$ の値はそれぞれ 938, 420, 1017 cm⁻¹ および 567 cm⁻¹ とされている¹⁷⁾。また、この4個の振動モードはすべてラマン活性である¹⁷⁾¹⁸⁾。

図2～5に示した 800～1300 cm⁻¹ の範囲では、上記の理由から ν_1 および ν_3 のラマンバンドが対象となる。すなわち、リン酸塩皮膜中のリン酸イオンが完全なる正四面体構造をとるならば、 ν_1 および ν_3 の2本のピークしか現れないことを意味する。しかし、実際には4本のピークをもつスペクトルが発生した。この理由はつぎのように考えられる。

リン酸塩皮膜中のリン酸イオンは固体結晶中に存在するもので、リン酸イオンはその結晶構造において周囲との相互作用によ

17) 日本化学会編, “化学便覧, 基礎編Ⅱ”, 改訂2版, 丸善(1975) p.1318.

18) ν_1 は偏光ラマン線を出現するラマン効果を示し、 ν_2, ν_3 および ν_4 は解偏光ラマン線を出現するラマン効果を示すものである。

り、厳密には正四面体構造の対称性がくずれるものと解釈される。この結果、図6に示した振動モードの縮重が解け、分裂が起こると予測される。縮重度は ν_1 が1、 ν_2 が2、 ν_3 と ν_4 が3であり、縮重が解けると1+2+3+3により9個の振動の自由度が生じることはすでに述べたが、 ν_1 と ν_3 に着目すると1+3、すなわち、4個の振動の自由度を生じることになる。したがって、結晶中でのリン酸イオンの振動モードの縮重が解けることにより、ラマンスペクトルにおいて4本のピークが発生したものと考えられる。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し、990 cm^{-1} 付近の主ピークは伸縮型全対称振動である ν_1 に相当するものと考えられた。

表2と3とのデータを対比し、皮膜結晶中の金属成分組成とラマンスペクトルの波数バンドとの相関を確認した。主ピークのラマンバンドのシフトについては図2～5の中でも示したが、その他の ν_3 に相当する3本のピークにおいても同様に、皮膜中のニッケルやマンガン成分の増加にともない、各ピークのラマンバンドは低波数側にシフトする傾向を示した。Hopeite 皮膜に関する結果を図7に示した。

緒言で述べたように、Hopeite 皮膜中のニッケルやマンガン成分は、 $\text{Zn}_{3-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}=\text{Ni}$ or Mn) として結晶中に配位し、その結果、配位の程度に応じて亜鉛成分を減少させるものである。一方、Phosphophyllite 皮膜中のニッケルやマンガン成分は、亜鉛の部分ではなく鉄の部分置換するもので、その構造については、 $\text{Zn}_2(\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x)(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}=\text{Ni}$ or Mn) と推定しているが⁹⁾、この場合、ニッケルやマンガン成分の配位によって鉄は減少するが亜鉛は減少しない。よって Phosphophyllite 皮膜においては、ラマンバンドを亜鉛組成との相関ではなく、鉄組成との相関で考察する必要がある。Phosphophyllite 皮膜においても、鉄成分の減少は ν_1 と ν_3 に相当するラマンバンドを低波数側にシフトさせた。

皮膜中にニッケルやマンガン成分を含有しない、すなわち、溶液Aから形成された Hopeite と Phosphophyllite 皮膜のラマンバンドを比較すると、後者の方がすべてのバンドにおいて低波数側に位置する。Hopeite 中にニッケルやマンガンが配位する場合、すなわち $\text{Zn}_{3-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}=\text{Ni}$ or Mn) の構造が形成されるにしたがい、ラマンバンドが低波数側に移行し、とくに溶液CとDから形成される Hopeite 皮膜のラマンバンドは、溶液Aから形成された Phosphophyllite 皮膜のそれにほぼ等しくなることがわかった。ニッケルやマンガンの作用により改質された Hopeite 皮膜の構造状態が、 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で示される Phosphophyllite 皮膜の構造に類似することを考慮すれば、Hopeite 皮膜の構造改質の程度とラマンバンドの低波数側へのシフトは、相関するものであることが判明した。

4 結 論

1) 合金化溶融亜鉛めっき鋼板上に形成された Hopeite 皮膜と、冷延鋼板上に形成された Phosphophyllite 皮膜は、いずれも 800～1300 cm^{-1} の範囲に4本のピークをもつ、ラマンスペクト

Fig. 7 Relationship between zinc composition in various hopeite films and Raman band

●: ν_1 mode,
○, △, □: ν_3 mode

ルを示した。

2) 4本のピークのうち、990 cm^{-1} 付近の主ピークは四面体構造 PO_4^{3-} の伸縮型全対称振動 A_1 である ν_1 に、残りの3本のピークは伸縮型三重縮重振動 F_2 である ν_3 に相当すると考えられた。

3) PO_4^{3-} が正四面体構造をとるならば、 ν_1 と ν_3 に対応する各1本ずつのピークのみ発生することになるが、リン酸塩皮膜結晶中でのリン酸イオンは、正四面体構造の対称性をくずすことになり、縮重が解け ν_3 が3本に分裂し、その結果、4本のピークを形成したものと考えられた。

4) Hopeite 皮膜中のニッケルやマンガン成分組成が増加するにしたがい、皮膜中の亜鉛は置換配位され組成を減少し、このとき、4本のピークをもつラマンバンドは低波数側にシフトした。

5) Phosphophyllite 皮膜中のニッケルやマンガン成分組成が増加すると、皮膜中の鉄は置換配位され組成を減少し、このとき、4本のピークをもつラマンバンドは、Hopeite 皮膜の場合と同様に低波数側にシフトした。

6) $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ から $\text{Zn}_{3-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Me}=\text{Ni}$ or Mn) に構造改質された Hopeite 皮膜のラマンバンドは、 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で示される Phosphophyllite 皮膜のそれと類似する傾向を示した。これは改質 Hopeite 皮膜の性状が、ニッケルやマンガン成分の作用により、Phosphophyllite 皮膜の性状に近づいていることを意味する。

7) リン酸塩皮膜結晶中の金属成分組成の作用を、対イオンであるリン酸イオンに着目し、レーザーラマン分光スペクトルにより解析したところ、皮膜結晶の構造改質性とラマンスペクトルの変化を相関性よく捕えることができた。

(1988年9月、日本化学会第57秋季年会於東北大学にて一部発表)

The Influence of Metal Components Composition in Zinc Phosphate Films on Laser Raman Spectrum

Noboru SATO* and Tatsuo MINAMI

HONDA Motor Co., Ltd. Suzuka Factory; Hirata-cho, Suzuka-shi 513 Japan

Metal components composition of hopeite films formed on galvanized steel and phosphophyllite films formed on cold rolled steel by the treatment in various zinc phosphate solutions shown in Table 1 are determined (Table 2), and the Laser Raman spectra for these films were observed. The influence of metal components composition on the peak position and profile of Raman spectra were investigated.

Raman spectra for these films were shown in Figs. 1~5. Four clear peaks due to PO_4^{3-} were found in the region of $800\sim 1300\text{ cm}^{-1}$. Orthophosphate (PO_4^{3-}), which is regular tetrahedron, has four basic vibration modes of ν_1, ν_2, ν_3 and ν_4 (Fig. 6), ν_1 and ν_3 being observed in $800\sim 1300\text{ cm}^{-1}$. Essentially, ν_3 degenerates triply. But in the crystalline state of zinc phosphate films, the symmetrical shape of regular tetrahedron of PO_4^{3-} will be deformed by the interaction, and the degeneracy of ν_3 are untied and splitted to three peaks. Accordingly, it was considered that the spectra with four peaks containing ν_1 were generated. Here, main peak corresponds to ν_1 and other three peaks correspond to ν_3 .

The values of Raman peak for various zinc phosphate films were compared (Table 3). For both hopeite films and phosphophyllite films, Raman peak shifted to lower wavenumber with the increase of nickel or manganese (Fig. 7). In particular, the Raman band of hopeite films formed in solution C and D was similar to that of phosphophyllite films formed in solution A.

Modified structure of hopeite films by the doping of nickel or manganese has been analyzed as $\text{Zn}_{3-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Me: Ni or Mn). This structure is different from neat hopeite films of $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and is modified to the structure as phosphophyllite films.

Thus, it was possible to correlate the modification level of zinc phosphate films by the observation of PO_4^{3-} peak shift in Raman spectra.