

技術資料

UDC 669.148.4 : 661.634

リン酸亜鉛皮膜の基本的性質*

小嶋 隆司**・置田 宏**・松島 安信**

Fundamental Characteristics of Zinc Phosphate Coating

Ryuji KOJIMA, Hiroshi OKITA, and Yasunobu MATSUSHIMA

1. 結 言

今日、塗装下地としてのリン酸塩皮膜は、金属を被処理物とする塗装ラインにて広く用いられ、塗装後の金属の腐蝕防止、塗膜付着性の向上、塗膜の経時劣化防止な

どを目的としている。

塗膜下地として要求されるリン酸塩皮膜の特性を下記に示せば、

- (1) 塗装時、塗膜形成過程を害さないこと。
- (2) 塗膜の付着性を向上または害さないこと。

Table 1. Characteristics of zinc phosphate coating and paint/phosphate coating quality.

Characteristics of zinc phosphate coating on metal	Solvent type paint	Electro deposition paint		Quality of paint/phosphate coatings
	(spray)	Anion ED	Cation ED	
Coating appearance	○	○	○	Appearance Corrosion resistance
Crystal form	△	○	○	Paint adhesion Corrosion resistance
Coating weight	○	○	○	Paint adhesion Corrosion resistance
Phosphophyllite ratio	○	○	○	Paint adhesion Corrosion resistance
Electric resistance	—	○	○	Electro-deposition voltage Throwing power
Dissolution of coating in electro-deposition	—	○	○	Appearance Corrosion resistance
Dissolution of metal in electro-depositon	—	○	△	Corrosion resistance
Ferroxyl test	○	△	△	Corrosion resistance
Anodic polarization	○	△	△	Corrosion resistance
Alkali resistance	—	△	○	Corrosion resistance
Acid resistance	—	△	○	Corrosion resistance
Heat resistance	△	△	△	Stability in painting

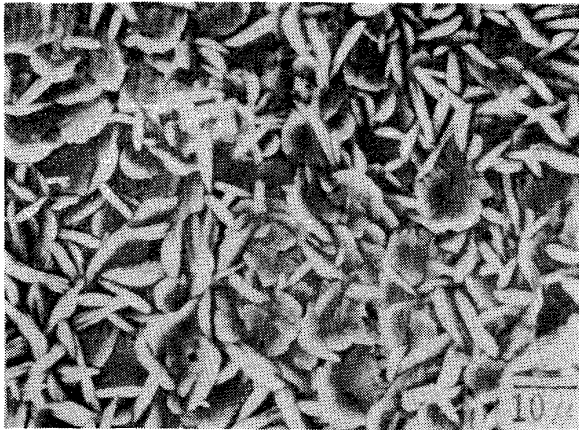
Note: Marks in this table show a correlation between zinc phosphate coating and paint/phosphate coating.

○.....strong correlation, △.....medium correlation, △.....weak correlation.

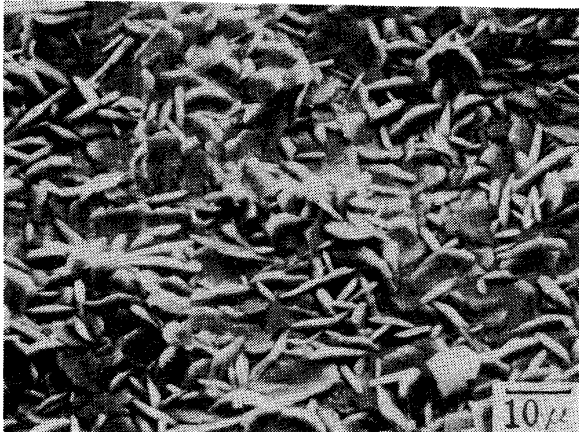
* 昭和 54 年 10 月 23 日受付 (Received Oct. 23, 1979) (依頼技術資料)

** 日本パーカライジング(株)技術研究所 (Nihon Parkerizing, 2-14-12 Nakaikegami Ota-ku 146)

Type A



Glancing Angle : 90°



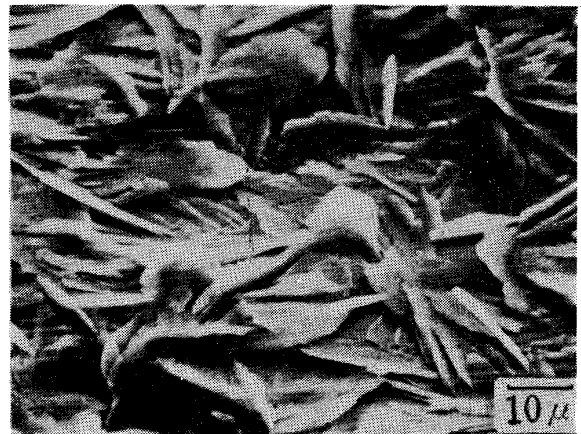
Glancing Angle : 45°

Photo. 1. SEM image of zinc-phosphate coating.

Type B



Glancing Angle : 90°



Glancing Angle : 45°

Photo. 2. SEM image of zinc-phosphate coating.

(3) 塗膜との相乗作用により、腐蝕性ふん囲気より素地金属を保護すること。

(4) 素地金属との付着力が強いこと。
となる。従つて完成皮膜の良否はこれらの特性から評価される。すなわち皮膜の良否の判定は、一般的に塗装時の問題点、塗装後の耐蝕性能、付着性等の試験の判断によつてゐる。これは塗料の塗装方法、塗料材質、塗装系が関与するからである。塗膜性能に対し化成皮膜単独での品質はどうあるべきかは、リン酸塩皮膜の塗装系での位置づけ、品質の明示、並びに生産管理上きわめて重要なことと考える。今なお探究すべきところが多いが、完成リン酸亜鉛皮膜の性質と塗料塗装方法別からなる完成塗膜の品質特性との関係を Table 1 に示す。

本報はリン酸亜鉛皮膜の Table 1 の性質について、主なものをとりあげて述べる。

2. 皮膜の結晶状態

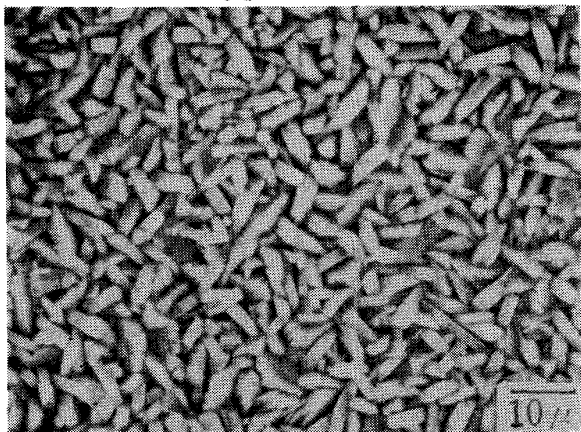
リン酸亜鉛皮膜結晶の主成分 Hopeite $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ は斜方晶の軸比 $a:b:c=0.5759:1:0.4759$ の白色の不透明な結晶で、Phosphophyllite $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot$

$4\text{H}_2\text{O}$ は単斜晶の軸比 $a:b:c=0.5806:1:0.2745$ の無色または Pale blue 結晶である。リン酸亜鉛皮膜は初め化成処理液中から鋼板表面のカソード部に析出し、これが結晶化し、生長してリン酸亜鉛皮膜となる。結晶析出の初期は結晶生長が不十分のため、3軸方向の生長速度に差がないので円型をしている。結晶が生長するにつれて3軸方向の結晶生長速度に明らかな差を生じて長方形薄板状結晶となる。この長方形薄板結晶は鋼板表面に不規則な方向および傾きをもつて析出し、これらが折重なつてリン酸亜鉛皮膜となる。皮膜結晶はリン酸亜鉛皮膜化成処理条件により3軸方向の結晶の生長が異なり、結晶皮膜を表面観察すると非常に複雑なパターンをしている。

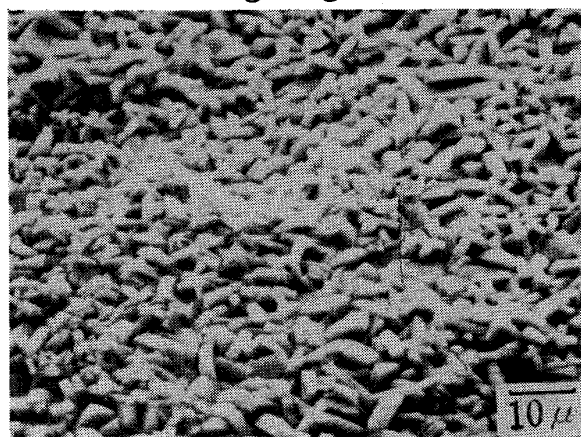
皮膜の外観は肉眼またはルーペを使用して観察する。仕上がりが均一で、むら、すけ、ブルーカラーがない方がよいことは衆知のとおりである。

皮膜の結晶状態の観察には、スンプ法による光学顕微鏡が多く使われてきた。近年化成皮膜の結晶サイズが小さくなり、光学顕微鏡の分解能では識別しにくくなつており、現在は電子顕微鏡により皮膜結晶を観察してい

Type C



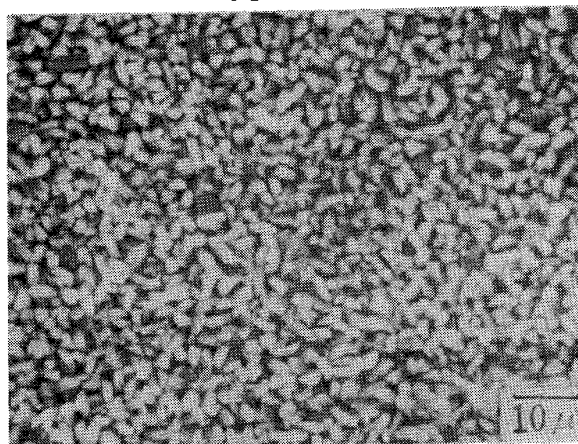
Glancing Angle : 90°



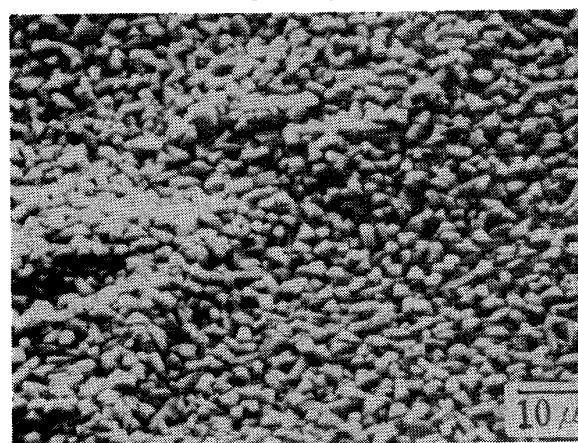
Glancing Angle : 45°

Photo. 3. SEM image of zinc-phosphate coating.

Type D



Glancing Angle : 90°



Glancing Angle : 45°

Photo. 4. SEM image of zinc-phosphate coating.

る。結晶形状は Photo. 1~6 に示すように同じようなリン酸亜鉛化成液において、化成皮膜処理工程、処理条件、処理方法などにより種々の結晶形状（針状、葉状、柱状、板状および粒状）をもった皮膜が形成される。種々の結晶形状やその生成条件について記すと、

(1) Type A (Photo. 1) : 葉状+針状結晶で、弱アルカリクリーナー脱脂後低亜鉛リン酸塩化成液によりスプレー処理して得たものである。Photo. 1 は試料の平面、および 45° に傾斜させて検鏡したもので（以下 Photo. 2~6 も同じ）、斜面の SEM より針状結晶の一部が葉状結晶の上にあるのが観察される。

(2) Type B (Photo. 2) : 針状結晶で、強酸化剤使用の化成液をスプレー処理して得られるリン酸亜鉛系皮膜の典型的なものである。Photo. 2 の斜面の SEM より皮膜結晶が一部重なって形成されているのが観察される。

一般にスプレー処理したリン酸亜鉛系皮膜は、Photo. 1 および 2 に示すような針状や葉状結晶が多い。

(3) Type C (Photo. 3) : 長柱状結晶で自動車用化成液にてディップ処理して得たもので、平面 SEM より

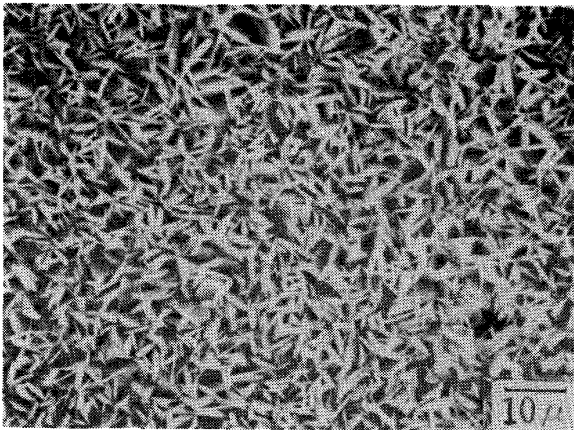
柱状結晶がお互いにかみ合っているように観察される部分がある。これを斜面 SEM で観察すると鋼板素地の凹凸に起因していることがわかる。このような理由より、リン酸塩皮膜結晶の観察は平面斜面の両方から検鏡する必要がある。

(4) Type D (Photo. 4) : 短柱状結晶で Type C と同じディップ処理によつて得られたものであり、Type C に比し化成液の組成成分が若干異なる。この皮膜結晶は Type C よりサイズは小さく結晶核が多いのが特徴である。斜面観察は Type C に類似する。結晶サイズが小さくなればなるほど平面、斜面観察が重要となる。

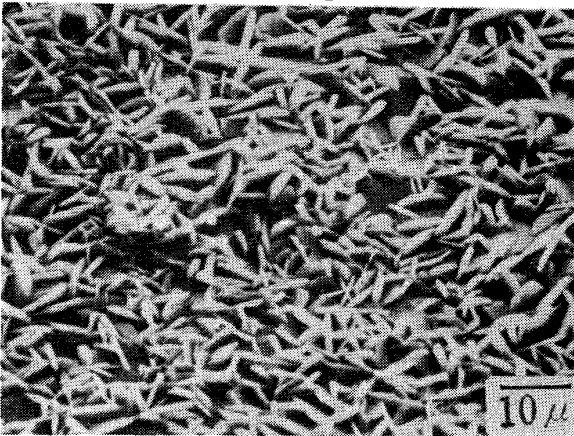
(5) Type E (Photo. 5) : 板状+針状結晶で、ディップ化成処理皮膜の好ましくない典型例である。この皮膜結晶の斜面観察より結晶の上に結晶がかみ合っているのがよくわかる。この皮膜は無溶剤系塗料（電着塗料、粉体塗料）には付着性、耐蝕性が悪いいため適さない。

(6) Type F (Photo. 6) : 粒状結晶で、スプレーまたはディップ化成において鉄鋼表面に化成液の接触量が少ない場合往々にして得られるものであり、従つて皮膜

Type E



Glancing Angle : 90°



Glancing Angle : 45°

Photo. 5. SEM image of zinc-phosphate coating.

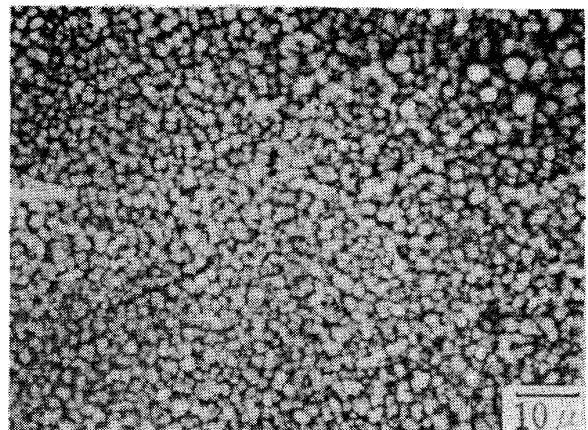
重量も少ない。この皮膜の塗装後の付着性はよいが、耐蝕性は悪い傾向にある。

上述 6 種の異なる結晶状態の皮膜は、X線回折的にはいずれも Hopeite (020) 面, Phosphophyllite (100) 面に強く配向している。

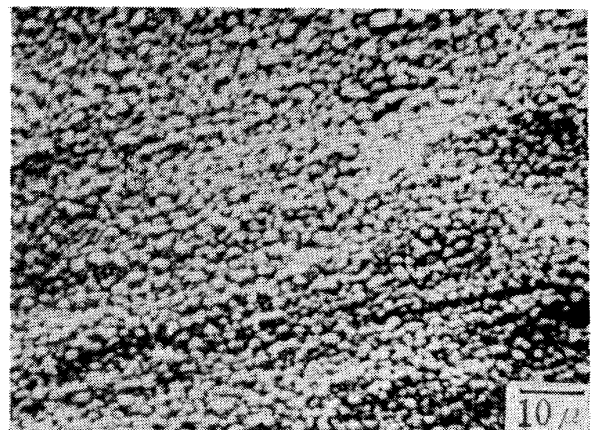
3. 皮膜の電気抵抗

電着塗装下地用のリン酸亜鉛系皮膜の表面電気抵抗は、電着塗装の初期電流値に影響を及ぼす。リン酸塩皮膜には一定面積をもつた電極を、一定圧力で圧着した時の空気中における単純電気抵抗と、電解質溶液中で示す電気抵抗値がある。前者の一例として Surface Quality Meter (SQ メータ) がある。これは金属表面上に生成した酸化膜¹⁾などの絶縁性皮膜の存在程度を、その電気抵抗値 Ω で示すものである。この SQ メータは、電極として電気伝導性と潤滑性のある黒鉛を用いている。Fig. 1 は種々のリン酸亜鉛系皮膜の SQ メータの指示値を示したもので、Sample G および H はスプレー処理して得られた皮膜であり、Sample I, J および K はディップ処

Type F



Glancing Angle : 90°



Glancing Angle : 45°

Photo. 6. SEM image of zinc-phosphate coating.

理して得られた皮膜である。ディップ皮膜の方が平均電気抵抗が大きい。Photo. 7 は同皮膜の耐食性を A-P サイクルテスト²⁾で評価した結果である。これによると平均電気抵抗が大きい方が塗装後の耐食性はよい傾向にある。後者、すなわち電解質溶液中で示す電気抵抗値について岡部²⁾は、スプレータイプリン酸亜鉛皮膜の硝酸アンモニウム電解質溶液 (12%) 中における電気抵抗を測定し、皮膜特性との関係を報告している。これによるとリン酸亜鉛皮膜の電気抵抗値は、皮膜重量や結晶粒度より結晶密度に相関性がみられる。

4. 皮膜中の Hopeite, Phosphophyllite の比率

最近、自動車用電着塗装下地剤としてのリン酸塩皮膜の構成成分である Hopeite, Phosphophyllite の存在比率が話題になつている。X線回折より皮膜中の Hopeite は (020) 面, Phosphophyllite は (100) 面が素地表面と平行に配向しているのが知られている。我々はこの両者の配向面の回折 X 線強度比より、その存在比すなわち

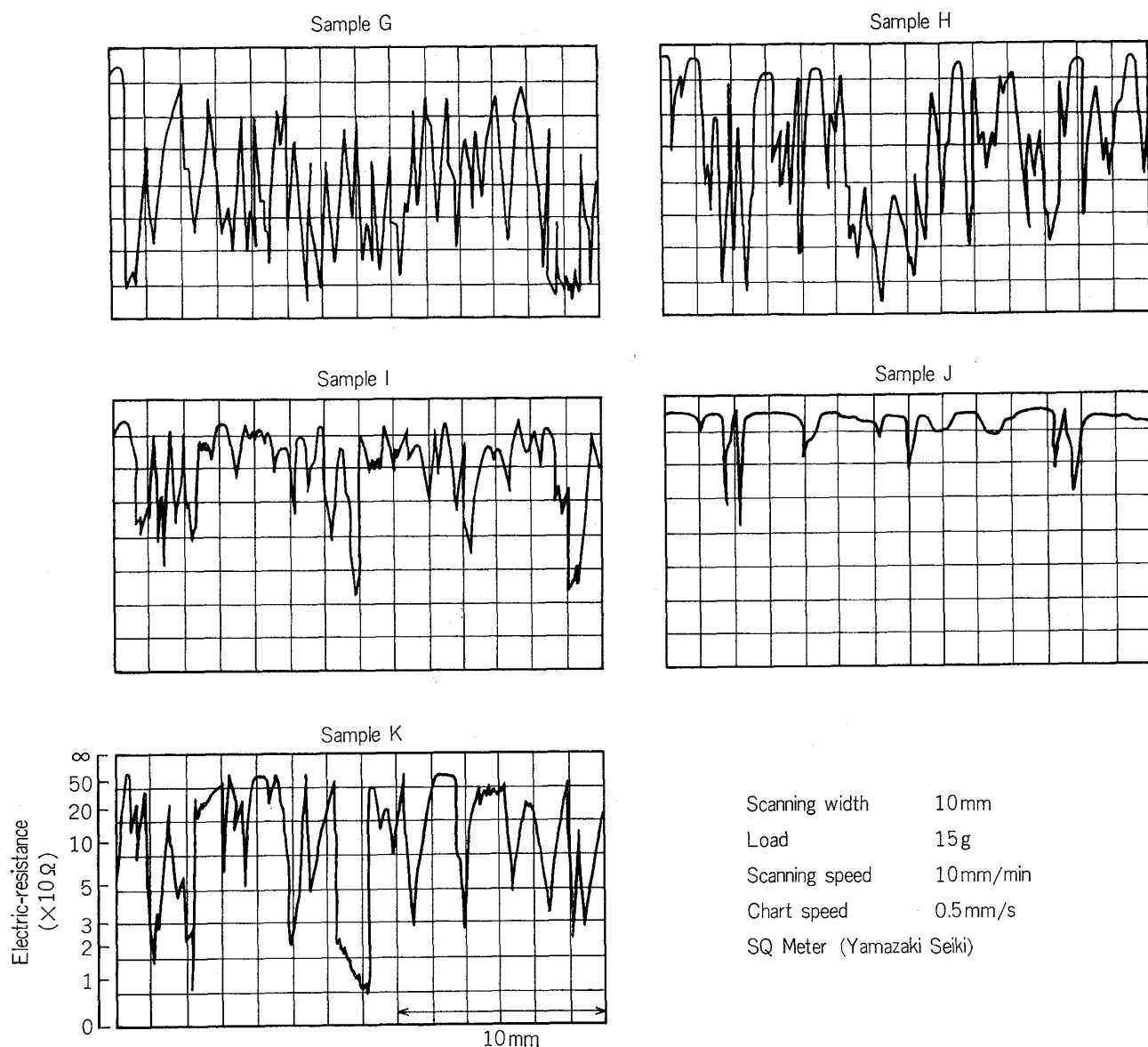


Fig. 1. Electric-resistance of zinc phosphate coating on steel.
Horizontal scanning over the surface.

Zn-Phos.	Sample G	Sample H	Sample I	Sample J	Sample K
Primer Cation ED 20 μ					
Surfacer 25 μ					
Top Coat 45 μ					

Photo. 7. Result of A-P Cycle Test for 3 coated sheets with zinc phosphate conversion coating.

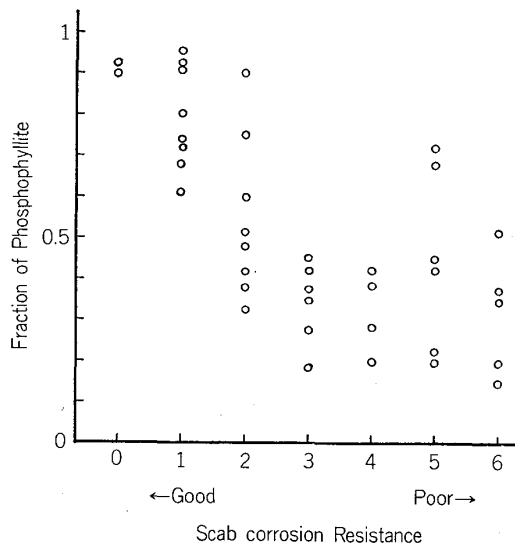


Fig. 2. Fraction of phosphophyllite vs scab corrosion resistance.
 Fraction of phosphophyllite : Determined by X-ray diffraction data in terms of (100) peak of phosphophyllite and (020) peak of hopeite.
 Coating : Zinc-phosphate (spray type)
 Painting : ED primer
 Steel : SPCC-D (for car body)

Table 2. Scab corrosion test method.

Procedure	Experimental conditions
1. Aging	At least 12hrs after finish coating
2. Water soak	38°C, 5 days
3. Air dry	1 h
4. Chipping	Dropping of 100 pieces of 1/4 in. nut from 4.5m height
5. Salt spray & Exposure cycle (4 cycles)	Consecutive cycle of 3 days-salt spray and 4 days-out door exposure
6. Salt spray	3 days
7. Air dry	0.5 h
8. Tape peeling	By scotch tape

Phosphophyllite 比 (P/P+H)

$$= \frac{\text{Phosphophyllite (100) X線強度}}{\text{Phosphophyllite (100) X線強度} + \text{Hopeite (020) X線強度}}$$

と耐食性との相関性を検討した。Fig. 2 は各種成分のリン酸塩化成液をスプレー処理して得られた皮膜中の Phosphophyllite 比と耐蝕性の関係を示した。耐食性評価には単なる塩水噴霧試験ではなく“Scab Corrosion Test” (Table 2) を利用した。Table 2 の結果より両者間の相関性を検定してみると、単相関係数 -0.67421 で Phosphophyllite 比と耐食性に相関関係があり、Phosphophyllite 比は皮膜外観とか皮膜重量などの他の

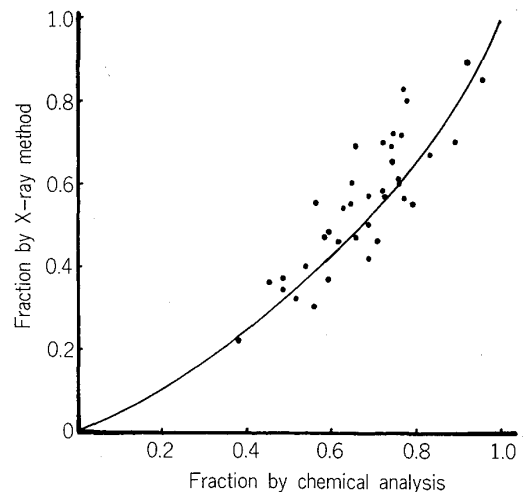


Fig. 3. Correlation between phosphophyllite fractions by X-ray method and chemical analysis.
 Full line : Powder of phosphophyllite and hopeite.
 Data points : Zinc-phosphate coating.

皮膜特性がほぼ同じ皮膜の耐食性や塗料付着性との相関性を調べる一方法であろう。Fig. 3 の実線 (曲線部) は Hopeite, Phosphophyllite の定量性を検討したもので、Hopeite 試薬および Phosphophyllite 調製品* の混合割合と両者の配向面の X 線強度比との関係を示した。また図中の打点 (・) はスプレー処理皮膜について Hopeite, Phosphophyllite の化学分析値と X 線強度比の関係を示している。実物皮膜についてのデータではばらつきが若干大きい、Hopeite と Phosphophyllite の粉末を用いて得られた Fig. 3 の曲線を校正曲線として、皮膜中の両者の存在割合が定量できる。また更に後述するが Hopeite, Phosphophyllite は乾燥温度を高くすることにより脱結晶水が起こるため、両結晶以外の回折ピークが現れる。このような時には蛍光 X 線分析による Zn/P 比の測定もしくは化学分析が有用である。

5. 皮膜重量

リン酸塩皮膜重量の増加に従い塗装後の耐食性能は順次向上するが、ある領域より急激に低下する。一方付着性は皮膜重量減少に従い向上するものであつて、このために皮膜重量と耐食性能とが逆相関関係にあることが種々の塗料でよくみられる。ある領域以上の皮膜重量においては付着性、耐食性能ともに悪い。(Fig. 4) この現象は主にリン酸塩皮膜結晶が粗く大きい時や結晶の上に結晶が重なっている時に多い。このようにリン酸塩皮膜重量は耐食性や塗料の付着性に大きく影響する。

皮膜重量の測定方法は、クロム酸などの化学的な剝離方法⁴⁾ が一般的である。

5.1 赤外分析による皮膜重量

最近 CHEEVER⁵⁾ は、 PO_4^{3-} の吸収帯である 1060,

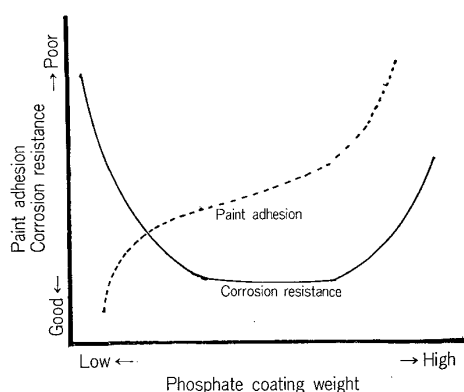


Fig. 4. Correlation between Paintability and zinc-phosphate coating weight.

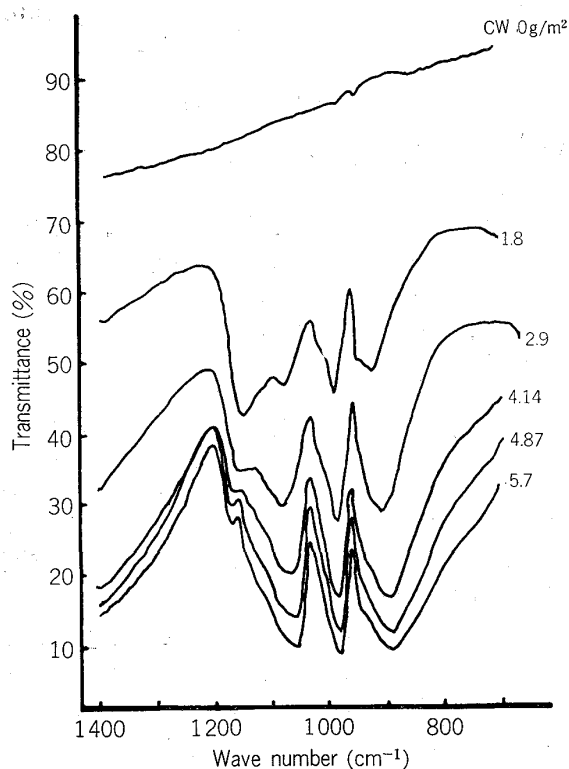


Fig. 5. Infra-red spectra of zinc-phosphate coating for different coating (CW). Reflecting method by polarized light.

1100, 935 cm^{-1} の3ヶ所の吸光を用いたポータブルな赤外反射吸光装置⁷⁾による ZINC PHOSPHATE MONITOR を発表した。Fig. 5 にスプレータイプのリン酸亜鉛系皮膜について求められた偏光反射による赤外吸収スペクトルを示した。これによると皮膜重量のいかんによらず 1080, 990, 910 cm^{-1} とほぼ同じ波長に吸収を示している。詳細にみるとこの3吸収帯は皮膜重量の増加により若干長波長側にシフトしている。Fig. 6 にその検量線を示した。1080 cm^{-1} は直線性を示し、長波長側の 980, 910 cm^{-1} の吸収帯は皮膜重量 4 g/m^2 以下では直線性を示すが、それ以上であると検量線の勾配が

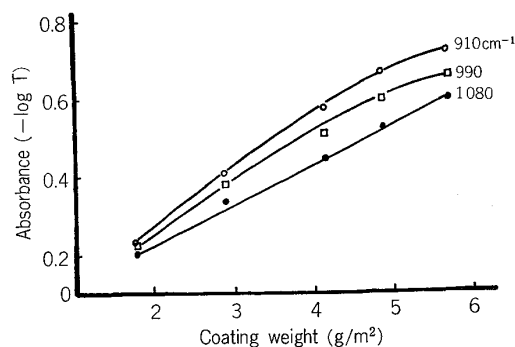


Fig. 6. Calibration curve for coating weight determination of zinc-phosphate by infrared spectra of different wave length.

ねてくる。この傾向は長波長側の方が強くみえる。これらの問題点は偏光特性、反射効率、皮膜厚などの因子によるものと考えられるが、反射赤外吸光法による皮膜重量測定は重量 4 g/m^2 以下については可能だと判断できよう。

5.2 蛍光 X 線分析による皮膜重量

同じ非破壊分析法として蛍光 X 線分析による方法があげられる。化成皮膜厚が薄い場合、(1)式は蛍光 X 線強度が膜厚と比例関係にあることを示している。

$$I_i^{S \rightarrow 0} = \rho K W_i X \quad \dots \dots \dots (1)$$

I_j : 蛍光 X 線強度

ρ : 密度

K : 比例定数

W_i : 元素 i の重量百分率

X : 膜厚

(1)式は蛍光 X 線強度が皮膜の密度と測定元素の含有率および膜厚によつて決まることを示している。皮膜重量を S とすると

$$S = \rho X \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$I_i^{S \rightarrow 0} = K W_i S \quad \dots \dots \dots (3)$$

従つて皮膜重量と蛍光 X 線強度の関係において、比例定数は測定元素の含有率によつて定まる。一柳⁸⁾は蛍光 X 線によるアルミニウム上のクロメート皮膜付着量について、津村⁹⁾らは鋼板上のリン酸鉄皮膜重量の蛍光 X 線による測定法について述べている。我々は種々のリン酸亜鉛系皮膜を用いて鉄鋼上のリン酸亜鉛皮膜重量の測定法を検討した。その結果 Fig. 7 に示すように、Zn- K_{α} 線強度より皮膜重量 1.5~10 g/m^2 、P- K_{α} 線強度より 0.5~3 g/m^2 まで直線的な関係式を用いて定量できることを確認した。

更に工業的に広く使用されている非分散蛍光 X 線方式の表面処理鋼板膜厚測定装置を使用して、リン酸塩皮膜重量の測定を試みた。その結果 Fig. 8 に示すように皮膜重量と P- K_{α} 線 X 線強度は直線関係にあり、皮膜重量測定範囲は 0.6~4 g/m^2 で、これは塗装下地用として用いられるリン酸亜鉛皮膜重量測定には十分である。

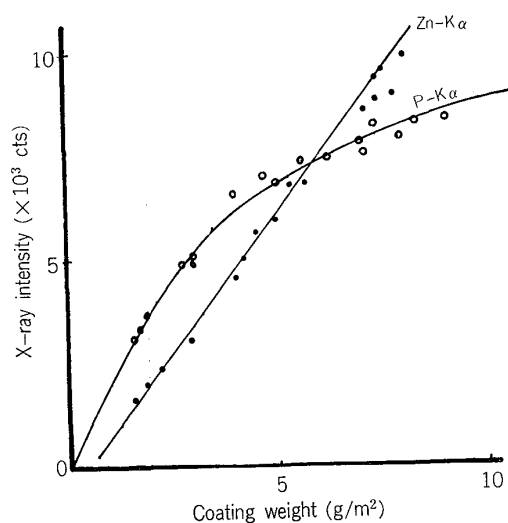


Fig. 7. Calibration curve for coating weight determination of zinc-phosphate by fluorescent X-ray analysis.

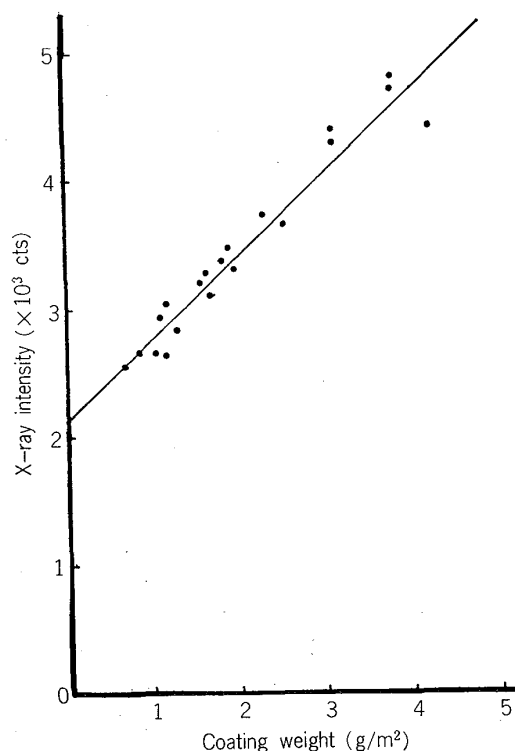


Fig. 8. Calibration curve of coating weight determination of zinc-phosphate by dispersive fluorescent X-ray analysis.

5.3 X線回折による皮膜重量

3章において Phosphophyllite 比について述べたが、その時の Phosphophyllite (100) 面と Hopeite (020) 面の回折線強度と皮膜重量の相関性について、同一化成液によりスプレー処理して得られた皮膜で検討を行った結果(4)式の重回帰式を得た。

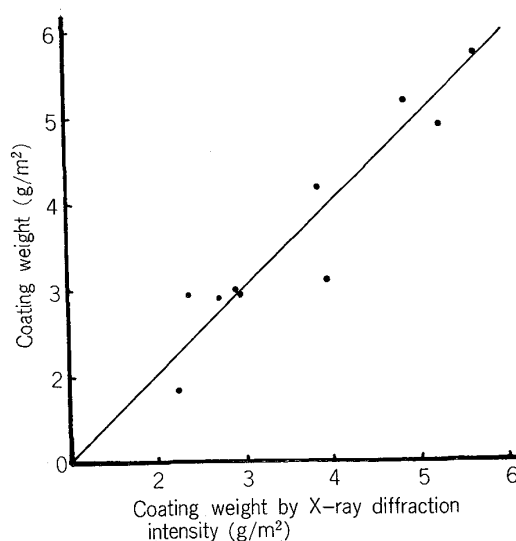


Fig. 9. Correlation between coating fluorescent X-ray analysis and coating weight by X-ray diffraction analysis.

Full line : Theoretical.

Data points : Zinc-phosphate coating.

$$Y = 0.91778 + 0.085984 Ph + 0.55408 Ho \dots \dots (4)$$

寄与率 0.90176

重量関係数 0.94961

Y : 皮膜重量

Ph : Phosphophyllite (100) 面のX線強度 (cps) $\times 10^{-3}$

Ho : Hopeite (020) 面のX線強度 (cps) $\times 10^{-3}$

蛍光X線分析より測定した皮膜重量とX線回折により測定し(4)式より算出した計算値の関係を Fig. 9 に示した。これによると Phosphophyllite, Hopeite の回折線強度と皮膜重量は相関性がある。データのばらつきの原因としては皮膜の密度 (厚, 粗度, 結晶サイズ), 配向性が考えられ, 更に異種の皮膜で多数測定する必要があるが, 同一材質, 同一皮膜, 同一測定条件であれば Fig. 9 のような検量線を用いて定量ができるであろう。Table 3 にそれぞれの測定法の比較表を示した。

6. 皮膜の化学的安定度

リン酸亜鉛系皮膜は強酸, 強アルカリに容易に溶解し, また塗料用樹脂中のカルボキシル基や第一アミン基と皮膜が反応して, 金属石鹸などを作る性質もある。電着塗装の際に①界面のガス発生②pH の変化により皮膜結晶が損傷される。ガス発生による皮膜結晶の破壊を抑制するためには, 皮膜の物理的強度を上げることが必要であり, その物理的強度の向上は二次結晶の存在を少なくすることが有効な手段となる。また pH 変化による皮膜の溶解は, 電気分解によるアニオン電着塗装時の pH 低下, カチオン電着塗装時の pH 上昇による影響が問題になる。それぞれの極界面での pH はアニオンでは 3 ~

Table 3. Methods of coating weight determination for zinc phosphate coating.

Method	Specimen	Speed	Atomosphere	Range	Precision
Stripping by chromic acid	Desruction	20~30 min		Over 0.1 g/m ²	
Infra-red spectroscopy	Non destruction	30 s	Air	1~4 g/m ²	±0.5 g/m ²
Fluorescent X-ray analysis	Non destruction	20 s	Vacuum	Zn 1~10 g/m ² P 0.5~3 g/m ²	±0.1 g/m ²
Dispersive fluorescent X-ray analysis	Non destruction	20 s	Air	0.5~5 g/m ²	±0.2 g/m ²
X-ray diffraction analysis	Non destruction	1 min	Air	1~6 g/m ²	±1 g/m ²

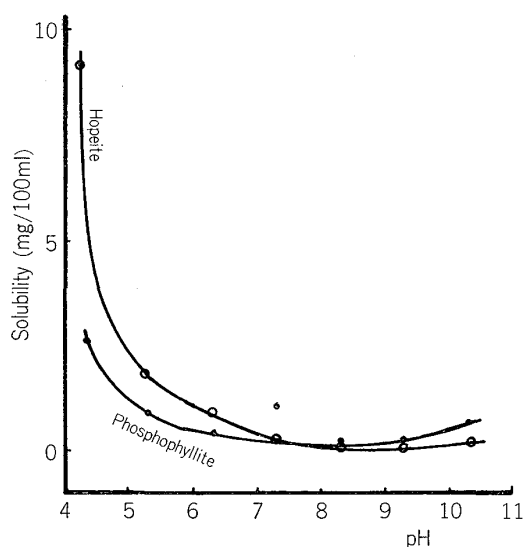


Fig. 10. Effect of pH on solubility of phosphophyllite and hopeite.
pH value is adjusted by NaOH and H₃PO₄.

4, カチオンでは 10~12 とはいわれるが, 各々の pH 条件下で皮膜構成結晶である $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Hopeite) と $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Phosphophyllite) を用いて各々の溶解度を調べた結果の一例を Fig. 10 に示した. これによると Phosphophyllite は pH の低い所で最も安定しており, アルカリ側では Hopeite, Phosphophyllite の差は明確でない. この測定に用いた結晶は Hopeite は試薬であるが, Phosphophyllite は実験室で調製したものであり, その溶解度は製薬中に一部生じて混入している $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の影響を考慮して補正した.

Fig. 11 に実際のリン酸亜鉛皮膜を用いて pH 変動による皮膜溶出量 (皮膜重量減) を示した. Fig. 10 の結晶の場合と比較して pH 調整液が若干異なるが, それによる変動は両者間においてはあまりないものと考えられよう. Fig. 11 の結果より pH 5~11 の間においてはリン酸亜鉛皮膜は安定である.

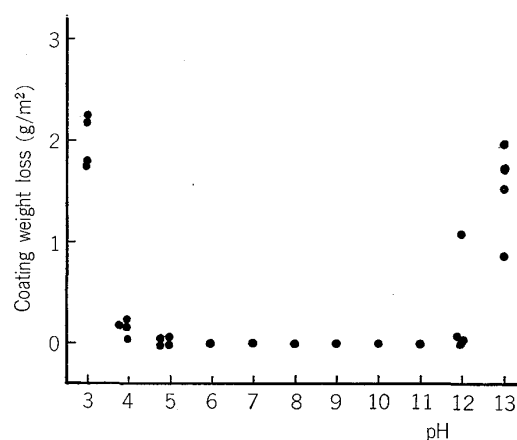


Fig. 11. Effect of pH on loss of zinc-phosphate coating.
pH value is adjusted by Britton-Robinson buffer solution.

7. 皮膜の熱分析

リン酸塩皮膜はどのような種類でも必ず結晶水を含んでいるので, 塗料を焼付乾燥する場合脱結晶水がおこる. さらに塑性加工用のリン酸塩皮膜は, たとえば鋼管の場合リン酸塩処理に引き続き潤滑剤処理し, 引き抜き後焼なまし時に 900°C 位まで昇温される. この場合皮膜結晶はどのように変化しているのかを知っておくことは, 性能の裏付けとして必要なことである.

リン酸亜鉛皮膜をマッフル炉中で加熱してゆくと, 外観的には灰色から白色に褪色し, 皮膜結晶にクラックが入り, 250~300°C で淡青緑色となり, 250~350°C で灰緑色化し, 更に高温にすると皮膜が離脱する. CUPR⁸⁾ は示差熱分析, 熱天秤, X 線回折により $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{210^\circ\text{C}} \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \xrightarrow{850^\circ\text{C}}$ ガラス化と報告している. 菅谷⁹⁾ らはリン酸塩皮膜の加熱変化による塗装下地としての性能に与える影響について論じている.

我々はリン酸亜鉛皮膜結晶 Hopeite および Phosphophyllite について, 示差熱天秤および X 線回折により, 空気, 窒素ガスふん囲気中での加熱変化を検討した.

7.1 Hopeite の熱分析

Fig. 12 に Hopeite (試薬) の DTA-TG 曲線を示した。空気中でも窒素ガス中においても全く同一の DTA-TG 曲線が得られた。X線回折結果から Hopeite (試薬) の加熱変化は Table 4 のようになる。この他に DTA では 130°C および 980°C に弱い吸熱ピークが認められるが、X線回折では確認できなかった。130°C のピークは昇温速度を遅く (2°C/min 以下) することにより消失する。また 980°C のピークは $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ $\xrightarrow{980^\circ\text{C}}$ $\gamma\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ $\xrightarrow{1050^\circ\text{C}}$ $\gamma\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ の変化に対応していると思われる。

7.2 Phosphophyllite の熱分析

Phosphophyllite の熱分析は、調製品* は不純物が多いためディップ化成処理皮膜を切削剥離したものを試料とした。この皮膜粉末は X 線回折分析より Phosphophyllite 95%, Hopeite 5% であり、Fig. 13 にその DTA-TG 曲線を示した。さらに Phosphophyllite 調製品、およびリン酸第一鉄 ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 試薬) も使用して Phosphophyllite の加熱変化を検討した。Hopeite と同様に空気中と窒素ガス中の DTA-TG 曲線は全く同一で、115, 190, 305, 945, 980°C に転移点が認め

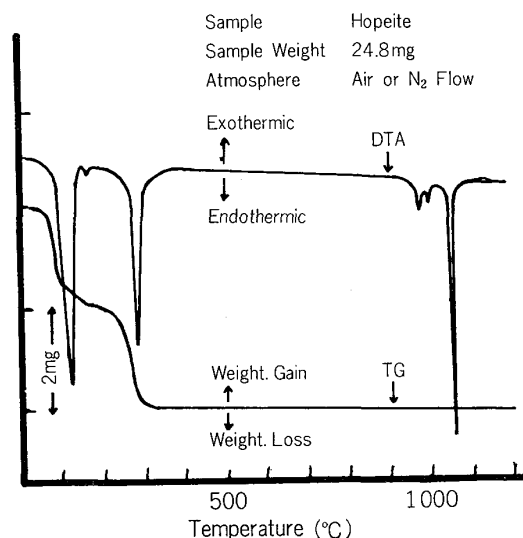


Fig. 12. DTA and TG curves of hopeite in air or N_2 .

Table 4. Deterioration of hopeite due to heating in air or N_2 .

$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
↓ 80°C
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
↓ 235°C
$\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$
↓ 965°C
$\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$
↓ 1055°C
(Melt)
$\gamma\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$

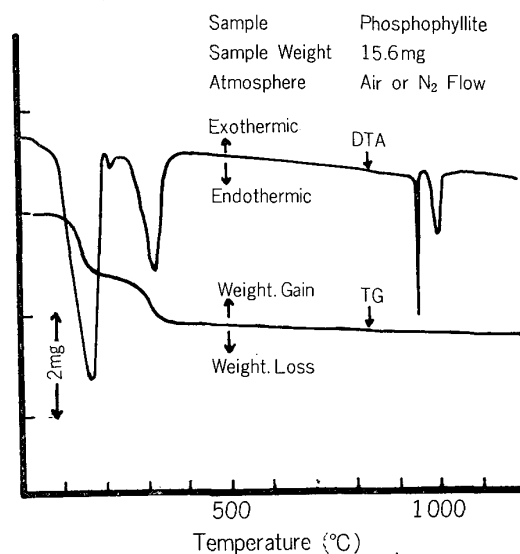


Fig. 13. DTA and TG curves of phosphophyllite in air or N_2 .

Table 5. X-ray diffraction results of phosphophyllite after heating at 145, 200, 380, 650, 950 and 1010°C in air or N_2 .

	Air	N_2 Flow
Normal temp.	$\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
145°C	$\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	----
200°C	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
400°C	$\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	----
650°C	$\alpha\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ FePO_4	----
950°C	$\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ Unidentified Comp. (Melt)	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$
1010°C	$\gamma\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ Unidentified Comp. (Melt)	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ $\gamma\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$

Note : ----non experiment

られた。Phosphophyllite 調製品を空気中で加熱してゆくと、青灰色の結晶が加熱に伴い黄色を経て最終的には赤褐色となり、窒素ガス中で加熱すると脱色する。この傾向はリン酸第一鉄でも同じであり、空気中では TG 曲線に急激な重量増は認められず、 Fe^{II} が徐々に酸化され、窒素ガス中では不活性ふん囲気のため Fe^{II} の酸化は認められない。Phosphophyllite 調製品の加熱時の X 線回折結果を Table 5 に示した。

Hopeite と Phosphophyllite の加熱変化を比較すると、脱結晶水温度は Phosphophyllite の方が高く、融

点は Hopeite の方が高い。実際のリン酸亜鉛皮膜の DTA-TG 曲線は Fig. 12 や Fig. 13 とほぼ同じで、Hopeite より Phosphophyllite の多い方が脱結晶水温度が高く融点が高い。

以上 Hopeite および Phosphophyllite の加熱変化を示差熱分析、熱天秤、X線回折分析により論じたが、使用した試薬は粉末であり、さらに多くのリン酸亜鉛皮膜について検討を要する。またリン酸塩皮膜の使用にあたっては、以上のような皮膜の熱変化を配慮する必要がある。

8. 結 言

本報は主として塗装下地としてのリン酸亜鉛系皮膜の性能について概説した。塗装下地としての表面処理の寄与率は、一例として自動車塗装系の場合、塗料、鋼材等に影響されるが、実験データ²⁾の分散分析によれば耐食性において約 20% に及んでいる。このように塗装下地としてのリン酸塩処理は、塗装系において重要な位置を占めている。

文 献

- 1) 山崎正八：機械の研究，18 (1966) 7, p. 35
- 2) 岡部正良：塗装技術，7 (1968) 5, p. 41

- 3) 高橋平八：工業材料，25 (1977) 4, p. 12
- 4) メタルゲゼルシャフト社技術規格
- 5) G. D. CHEEVER: J. of Coating Technology 50, (1978) 640, p. 78
- 6) 一柳昭成：住友金属技報，12 (1971) 4, p. 181
- 7) 津村嵩一，押場和也：鉄と鋼，63 (1977) 7, p. 1174
- 8) V. CUPR: Metalloberfläche 14 (1960) 1, p. 17
- 9) 菅谷一郎，近藤周司：色材協会誌，36 (1963) 6, p. 283

* Phosphophyllite の調製法

FeSP₄ 0.5M 溶液に ZnSO₄ 1M 溶液を加え 40～50°C に加温し Na₂HPO₄ 1M 溶液 10 ml ついで 1M ZnSO₄ 溶液 10 ml を加える。Na₂HPO₄ と ZnSO₄ 溶液の添加を 9 回繰り返したのち、生じた沈殿と共に溶液を 90～100°C で 1 時間放置する。その後蒸留水によるデカンテーション洗浄を 6～7 回繰り返す。さらに蒸留水中で 90～100°C で 2～3 日間熟成する。この間デカンテーション洗浄を繰り返す。その後ろ過、蒸留水で洗浄し、90～100°C で乾燥、試料とした。試料は X 線回折により Zn₂Fe(PP₄)₂·4H₂O を確認し、その純度は 80～95% で、その他に X 線回折より Fe^{II}Fe^{III}(PO₄)₂(OH)₂ が少量副生され、他に微量の FePO₄·xH₂O や Zn₃(PO₄)₂·4H₂O も含まれる。