

氏名(本籍)	梅垣高士(京都府)
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第150号
学位授与年月日	昭和43年3月26日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)応用化学専攻
学位論文題目	鉄鋼のリン酸塩処理に関する研究
	(主査)
論文審査委員	教授 岡部泰二郎 教授 村上 恵一 教授 外島 忍 教授 玉井 康勝

## 論文内容要旨

鉄は強度が大きいこと、安価であることから構造材料として、最も広く用いられているが腐食されやすいという欠点がある。したがって何らかの耐食性を付与する表面処理が行なわなければ長期の使用に耐えない。現在、行なわれている代表的な鉄鋼の表面処理として、亜鉛メッキ、スズメッキ及びリン酸塩処理が挙げられる。なかでも、リン酸塩皮膜はそのままでは耐食性、美観の点で十分でないが、塗料の密着性にすぐれ、自動車の車体をはじめ多くの鉄鋼製品の塗装下地として広く使用されている。日本ではこのリン酸塩処理方法は処理剤とも外国の技術に頼っているのが現状である。近年、独自の技術で安価に製造されるようになった湿式リン酸がこのリン酸塩処理への利用開発を主目的とし、あわせて皮膜生成機構を解明せんとするものである。

## 1. リン酸塩処理における不純物の影響

1.1 〔目的〕 湿式リン酸液中には  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , 及び  $\text{F}^-$  等の不純物が含まれているが、これらが皮膜生成にどのように影響を及ぼすか、又悪影響を及ぼす場合に、その妨害作用を除く化学的手段にはどのようなものがあるかを検討するのが本目的である。

1.2 〔実験方法〕 処理鋼板は市販品を一定形に切断、研摩して、試験に使用した。処理液はリン酸亜鉛系に属する市販ボンデライト L# 18 に近い処理原液を自作し、これを稀釈調整し、使用した。促進剤としては、パーカー製# 131 (亜硝酸ナトリウム溶液) を用い、その他、実験目的に応じて、各種のイオンを添加した。処理法としては、浸漬法を用いて行ない、処理後付着皮膜量の測定及び耐食試験を行なった。耐食試験は試験片を 3% 食塩水に 12 時間浸漬して、溶出鉄量の比較から行なった。

1.3 〔実験結果〕 1.3.1 〔 $\text{SO}_4^{2-}$  の影響〕 予備の実験により処理最適条件を決定した。ついで種々のイオンを添加して処理を行ない、その影響をしらべた。 $\text{SO}_4^{2-}$  の影響をしらべた結果、3% 以上の  $\text{SO}_4^{2-}$  の添加は皮膜の耐食性を劣化させるが、1% 程度であれば皮膜の性質に悪影響を及ぼさないことが判明した。

1.3.2 〔 $\text{Al}^{3+}$  の影響〕  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  の形で、種々の量の  $\text{Al}^{3+}$  を添加して影響をしらべた結果、 $\text{Al}^{3+}$  として 0.02g/l 以上添加した場合は皮膜の耐食性を著しく劣化させ、更に多量に添加するとリン酸亜鉛皮膜の生成が起らなくなる。 $\text{Al}^{3+}$  の妨害作用を除く化学的手段として  $\text{NaF}$  を添加した結果、その妨害作用を除くことが出来た。

1.3.3 〔 $\text{Ca}^{2+}$  と  $\text{Fe}^{3+}$  の影響〕  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  の形で  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  を添加して、その影響をしらべた。 $\text{Fe}^{3+}$  は 4g/l 以上に増加すると皮膜の耐食性を劣化させるが、 $\text{Ca}^{2+}$  はほとんど影響を及ぼさない。 $\text{Fe}^{3+}$  は液性を pH 2 以上に調整すると沈殿し、もはやその妨害作用をもたなくなる。

1.4 〔結論〕  $\text{SO}_4^{2-}$  は 1% 程度までは皮膜生成に悪影響を及ぼさない。 $\text{Al}^{3+}$  は最も悪影響を及ぼし、0.02g/l 程度でも皮膜の耐食性を劣化させる。この妨害作用は  $\text{NaF}$  添加により回避できる。 $\text{Fe}^{3+}$  は悪影響を及ぼすが液性調整でその妨害作用をさけることが出来る。 $\text{Ca}^{2+}$  の存在は皮膜生成に悪影響を及ぼさない。

## 2. リン酸塩処理における超音波照射の効果

2.1 〔目的〕 不純物中の  $\text{Al}^{3+}$  の妨害作用が最も大きい。その妨害作用を除く物理的手段として超音波照射を試み、高い pH をもつ溶液中で有効であることを見出した。ここではその最適処理条件を確立するのが目的である。

2.2 [実験方法] 試験片は前章と同様である。処理液はリン酸亜鉛系のものである。皮膜量は、離法によって求め、耐食性は前章と同様にして行なった。

2.3 [実験結果] 2.3.1 [最適処理液組成] 金属顕微鏡下で、種々の組成の処理液を用いて得た皮膜の観察から pH 3.6 ~ 4.0,  $H_3PO_4$  6 ~ 9 g/l,  $NaNO_3$  3.3 g/l,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  20 g/l の処理液を用い、超音波を照射すると、無照射に比して、結晶粒の細かい均一な優れた皮膜の生成が認められた。

2.3.2 [皮膜量、耐食性に及ぼす処理時間、処理温度の影響] 処理温度を 50℃, 75℃ 及び 95℃ と変えて、皮膜量の経時変化、耐食性をしらべた。皮膜量は 50℃, 75℃ では温度の影響が認められない。超音波照射の場合は皮膜量は早く一定値に達して以後余り増加しないのに対して、無照射の場合は徐々に増加する。同じ皮膜量において、超音波照射の場合の方が、食塩水中への溶出鉄量が少なく、耐食性が良いことが認められた。

2.3.3 [超音波強度と周波数の影響] 超音波はその強度が大になり高周波数になる程、皮膜量が減少し、最適周波数は 20 ~ 30 Kc である。

2.3.4 [油塗布及び酸化皮膜付着試験片上への処理] 油塗布および酸化皮膜付着試験片を用いて、リン酸塩処理を行ない、超音波照射の効果をしらべた。金属顕微鏡の観察から、無照射では、皮膜が生成しない場合でも、超音波照射により均一な優れた皮膜の生成が認められた。

2.4 [結論] 超音波無照射の場合、ほとんど皮膜が生成しない、リン酸亜鉛沈澱を多量に含む高い pH をもつスラリーでも超音波照射により、耐食性の良い皮膜が生成する。このような処理液は始めて見いだされたものである。又、油状物質等が付着していても、超音波照射によりリン酸塩処理が可能である。

### 3. リン酸塩皮膜結晶の発生と成長

3.1 [目的] リン酸塩皮膜生成反応は金属の腐食反応、結晶の析出反応、結晶の成長反応が鉄表面で逐次あるいは同時に起る複雑な反応である。皮膜生成機構の解明のため、金属顕微鏡観察を中心に結晶性リン酸塩皮膜の成長を研究するのが目的である。

3.2 [実験方法] 使用した処理液はリン酸亜鉛系のもので、試験片は市販軟鋼板の他、純鉄を使用した。金属表面をエッチング、あるいは研磨し、少量の処理液をその上において顕微鏡下で結晶の発生から成長の様子を観察した。更に写真撮影により結晶の成長速度を求めた。

3.3 [実験結果] 3.3.1 [結晶の発生と成長] 皮膜結晶は核を中心として樹枝状に成長し、その核の数は処理進行中、ほとんど増加しない。核の発生位置は鉄の結晶粒界や鉄表面上の研磨傷あるいはそれらの近くである。

3.3.2 [結晶成長速度] 皮膜中の針状結晶は偏光顕微鏡観察やX線回析の結果から $\beta$ ホパイトと確認された。この結晶の成長を測定した結果、 $c$ 軸方向の成長は処理時間に対してほぼ直線関係にあり、 $a$ 軸方向の成長に比較して非常に大きい。又、R.S.Gamidovら(Doklady Akad. Nauk S.S.S.R. 150, 2, 381~384 (1963))による $\beta$ ・ホパイトの結晶構造解析の結果と上の結果から $\beta$ ・ホパイトの(010)面と $\alpha$ -Fe(100)面とが密着することが判明した。

3.4 [結論] 結晶性皮膜は $\beta$ ・ホパイトであり、 $c$ 軸方向へ針状に成長する。 $\beta$ ・ホパイトと鉄は、各々(010)面と(100)面とで密着する。

#### 4. 分極特性測定による鉄と処理液との反応機構の解明

4.1 [目的及び方法] 前にも述べた如く、皮膜生成反応には、1の段階として金属の腐食反応がある。この反応が処理液中の酸化剤や $Al^{3+}$ 、 $Zn^{2+}$ によってどのように影響を受けるかについて定電位法により分極特性を求めて検討した。

4.2 [実験結果] 4.2.1 [酸化剤の影響] 多くのリン酸塩処理液は促進剤として $NO_3^-$ のような酸化剤を含んでいる。よってまず $NO_3^-$ を含んだリン酸溶液における分極特性を求めた。その結果、この腐食反応は溶存酸素の影響を受けず、局部陰極反応支配であることが認められた。

4.2.2 [ $Zn^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ の影響] リン酸亜鉛系処理液では陰極側で皮膜の生成があるが、やはり局部陰極反応支配である。皮膜生成を妨害する $Al^{3+}$ を加えても、リン酸溶液中の分極曲線に影響は認められず、 $Al^{3+}$ の妨害作用は結晶の析出時あるいは成長の際に起るものと考えられる。

4.3 [結論] リン酸塩処理における金属の腐食反応は局部陰極反応支配である。又、 $Al^{3+}$ の悪影響は金属の腐食反応へは余り著しくない。

#### 5. まとめ

湿式リン酸をリン酸亜鉛系皮膜処理に用いる場合、主妨害イオンである $Al^{3+}$ の作用を除くためには

- (1) フッ化物を加えて $Al^{3+}$ をいんべいしてそのまま使用する。
- (2) pHを上げてリン酸亜鉛と共に沈澱として系外へ除き、超音波を照射しながら処理を行う。の二通りの方策が考えられる。フッ化物添加はやはり姑息な手段であって完全とはいい難く、今後、解決すべき多くの問題を含んでいるが、新しく見出された超音波照射下、スラリーによる処理法に多くの経済効果とプロセスとしての魅力を感じるものである。上記のような研究成果の他に、付随して行なった結晶成長に関する研究において初めて、皮膜結晶成長速度の定量的追跡が

なされた。この結果と結晶構造の知識とを組合せて得た素地金属と皮膜結晶の配向従来明らかでなかったこの分野の研究の端緒を開いたものである。皮膜組成の時間的变化，素地金属の前処理による活性化，鉄以外の金属への応用，リン酸アルカリ溶液への応用等は上記分野の問題の完全解明のため，今後に残された課題であると考えられる。

## 審査結果の要旨

金属表面をリン酸塩溶液で処理して耐食性、塗装性のよいリン酸塩皮膜をつくる化成処理法は多くの工業において利用されている極めて重要な処理法である。従来この技術はわが国では全面的に外国に依存しており、乾式法で得られるリン酸を原料とした、非常に高価な薬液を輸入使用している現状である。

本研究はわが国独自の優れた技術の開発成功をみた安価な湿式法リン酸を化成処理に利用することを主目的とし、基礎研究より応用研究にかけて広範囲、かつ詳細に追求したものである。本論文は全5章よりなっている。

第1章は湿式リン酸中に含まれる不純物、すなわち硫酸、アルミニウム、カルシウムおよび鉄が軟鋼のリン酸塩皮膜処理に及ぼす影響を、リン酸亜鉛系処理液を用いて詳細にしらべたものであって、最も悪影響を与えるものはアルミニウムであることを見出し、この妨害作用を化学的手段で除く方法として数多くのいんぺい剤を選んでその効果をしらべ、フッ化ナトリウム添加が有効であることを見出した。

第2章は不純物の妨害作用を物理的手段で除く方法として、超音波照射の有効なことを見出し、種々の溶液pH、超音波の周波数、照射エネルギーを変えて研究を行なった結果、リン酸亜鉛沈殿を含むスラリー中で20～30キロサイクルの超音波を照射すると、無照射の場合に比して非常に均一で密着性の皮膜の生成することを見出した。

第3章は軟鋼および純鉄表面でリン酸塩皮膜がどのような過程をたどり生成するかを顕微鏡を用いて根気よく観察し、結晶核が素地金属の結晶粒界や研磨傷の部分に発生し、その結晶はベータ・ホパイトとビビアナイトであることを明らかにした。又結晶面の成長速度を測定し、素地面への結晶の配向に対し、皮膜構造から新しい知見を提示した。

第4章は皮膜生成機構を追求するために、リン酸液中の鋼の分極特性を、超音波照射下ならびに前記不純物のアルミニウム存在下でしらべ、反応は陰極反応支配であることを明らかにした。

第5章はまとめである。

以上要するに本論文は従来明かにされていなかったリン酸塩処理法の全貌を明かにし、あわせて湿式リン酸の有効利用を可能ならしめたものであり、無機工業化学および金属表面処理工学上寄与するところが少なくない。

よって本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。