磷酸鹽皮膜形成法に関する研究*

三 好 泉**・北 野 勇**

Studies on the Phosphate Film Formation on Steel Plates

Izumi Miyoshi**, Isamu Kitano**

Abstracts

- (1) We made researches and experiments to find out working conditions which affect anticorrosion under phosphate film formation on steel plates.
- (2) We found relation between grain sizes of crystals shown on phosphate film and working condition.
- (3) We gathered data in respect to the same working conditions mentioned above which are applied.

1. 前 お き

鉄鋼の防蝕法としての磷酸塩皮膜形成法はパーカライジング又はボンデライジングとして知られ自動車、自転車、電気機器等に於て塗装下地として広く用いられ、又初期磨耗減少の目的でピストンリングや紡績機械部品等にも利用されている。

筆者等は此の方法を煙草機械（煙草紙巻機、煙草包装機）部品、ディーゼル機関部品、電気冷蔵庫外函、治工具類等の塗装下地として利用するに当り、その防蝕力を支配する作業条件、生成した結晶の状態を確認し、併せて生産作業に当つて発生する種々の障害の対策を立てる為に基礎実験と応用実験とを試みた。

2. 基礎実験

(1) 処理液の主成分

処理液は下記主剤を3%水溶液としたもので主剤A、Bは3:1の割合に混合するのを標準とし、此の割合に混ぜた白色粉末が市販せられ最近では濃厚水溶液としたものも売出されている。

主剤 { A. 第一磷酸マンガン $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$
B. 第一磷酸鉄 $Fe(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$

上記A、Bを混合した場合の処理法をパーカライジングと称するが、塗装下地の迅速法として知られているボンデライジングは、上記(A+B)に第一磷酸銅 $Cu(H_2PO_4)_2 \cdot xH_2O$ (主剤Cとす)を(A+B):C=6:1に混

合したものである。

又東北大学遠藤彦造博士⁽¹⁾の報告によれば、第一磷酸亜鉛 $Zn(H_2PO_4)_2 \cdot yH_2O$ (主剤Dとす)を用い、A:D=3:1とすることにより結晶粒が微細化し、又その防蝕力が飛躍的に向上することである。

(2) 主成分の反応

処理液の主成分は鉄鋼に対し衆知の如く次の反応を行い、鉄鋼表面に結晶状の不溶性化合物皮膜($mMnHPO_4 \cdot nFeHPO_4 \cdot (m+n)H_2O$ に $mMn_3(PO_4)_2$, $nFe_3(PO_4)_2$ を混入した組成をもつ)

(3) 試験片

表面積 10 cm² の軟鋼板を試片とした。

(4) 試験用処理液

市販品の外、マンガン、鉄、亜鉛、磷酸の含有量の大小が皮膜形成に及ぼす影響を調べる為に下記種々の液を調製した。

A液	磷酸	25 g
	マンガン	5 g
	水	1 l
B液	磷酸	15 g
	電解鉄	3.75 g
	水	1 l

C液 市販ボンデライトパウダーを使用

(1) 遠藤彦造, 日本金属学会誌, 10(1947), 3,

* 昭和 26 年 6 月 1 日, 金属表面技術協会第 3 回講演大会(於東京)に発表

** 中日本重工業株式会社神戸造船所 (Kôbe Shipyard & Engine Works, Central Japan Heavy Industries Ltd, Kôbe)

D液	磷酸	15g
	亜鉛	3.75g
	水	1l

E液 市販パーカライジング用主剤を使用

(5) 実験装置

100 cc ビーカー中に試験片をガラスフックにより懸吊した。又耐蝕試験に当つては 300 cc ガラスビーカー中に 3% 食塩水を入れ処理後の試験片をガラスフックにより浸漬し発錆状況を検する。(臨時 JES 91 によれば第 1 種 24 時間, 第 2 種時間となつてゐる)。

(6) 遊離磷酸量の決定

従来パーカライジングに於ては「全磷酸量」(C_T)と「遊離磷酸量」(C_F)との比を 7.5 としたときが最良と言われている。

C_F =処理液 10 cc を中和すべき $N/10$ KOH の cc 数 (指示薬メチルオレンジ)

第 1 図 全磷酸(C_T)と遊離磷酸(C_F)との比の影響

C_T =引き続き加えられた $N/10$ KOH の cc 数 (指示薬フェノルフタレン)

筆者等の実験結果は第 1, 2 表及び第 1, 2 図に示す通で 8.5~11.0 が最良であつた。

第 1 表 マンガン亜鉛法

マンガン亜鉛の比	遊離磷酸 $N/10$ KOH cc	全磷酸 $N/10$ KOH cc	全磷酸遊離磷酸	水素発生終了迄 (分)	温度 $^{\circ}\text{C}$	耐蝕期間発錆迄 (日)	外観
2.5	6.2	21.9	3.5	25	100	2~1	鼠色
"	5.0	25.0	5.0	12	"	4~1	"
"	3.5	29.4	8.4	5	"	6~9	灰色
3.0	4.2	40.3	9.6	2	"	14	"
"	4.1	40.9	10.0	4	"	30	灰黄色斑点
"	3.2	37.3	11.7	4	"	27	灰色

第 2 図 全磷酸(C_T)と遊離磷酸(C_F)との比の影響

第 3 図 Mn/Zn 比の影響

第 4 図 Mn/Fe 比の影響

第2表 マンガン鉄法

マンガン鉄の比	遊離磷酸 N/10 KOH cc	全磷酸 10/N KOH cc	全磷酸 遊離磷酸	水素発生終了迄(分)	温度 °C	耐蝕期間 発錆迄(日)	外観
2.5	6.8	23.8	3.5	25	100	2~1	黒色
"	5.2	28.6	5.5	12	"	"	"
"	4.9	31.4	6.4	6	"	"	"
3.0	3.6	40.2	11.0	4	"	3	灰色
"	3.7	31.4	8.5	4	"	3~2	鼠色

(7) 主剤の比

マンガン一鉄，マンガン一亜鉛の比について防蝕力最良の場合を求めた。第3, 4表及び第3, 4図が之である。即ち，共に 3:1 がよい。

第3表 Mn/Zn 比の影響

Mn/Zn	全磷酸 遊離磷酸	H ₂ 発生終了迄(分)	耐蝕期間 発錆迄(日)	外観
Zn=0	8.0	8	1	黒色
Mn/Zn=1	7.8	7	1	灰色
" 2.5	9.4	5	9	"
" 3.3	9.6	2	14	"
" 5	8.0	5	2	鼠色
Mn=0	8.0	8	1	灰白色

第4表 Mn/Fe の比の影響

Mn/Fe	全磷酸 遊離磷酸	H ₂ 発生終了迄(分)	耐蝕期間 発錆迄(日)	外観
Mn/Fe=1	3.0	10	1	黒色
" 2.5	6.4	6	2	"
" 3	8.5	4	3	鼠色
" 5	7.4	10	1	黒色
Mn=0	8.85	25	1	鼠色

(8) 液 温

70~100°C に亘つて耐蝕力最良の点を求めた 第5, 6表及び第5図に示す通り沸騰状態が最良である。

第5表 温度の影響 Mn/Zn

Mn/Zn	全磷酸 遊離磷酸	温度 °C	3%食塩水中耐蝕期間	H ₂ 発生終了迄(分)
2.5	8.6	100°C	6~9日	5~5分
"	"	92°C	2~3日	15~10分

第6表 温度の影響 Mn/Fe

Mn/Fe	全磷酸 遊離磷酸	温度 °C	3%食塩水中耐蝕期間	H ₂ 発生終了迄(分)
2.5	6.4	100°C	2日	6分
"	"	93°C	2~1日	15~20 "
3	7.5	100°C	70時間	10 "
"	"	97°C	67 "	18 "
"	"	93°C	63 "	30 "
"	"	86°C	50 "	52 "
"	"	80°C	30 "	120 "
"	"	70°C	12 "	180 " 以上

(9) 液の濃度

3% 水溶液が標準であるが 1~5% に亘つて実験した結果も第7, 8表及び第6図に示す通り 3~4% が最良であつた。

第7表 液の濃度の影響

Mn/Zn	g/100 cc	全磷酸 遊離磷酸	H ₂ 発生終了迄(分)	耐蝕期間 (日)
3	3	8.4	4	6
"	5	8.0	3	4

(10) 反復使用に於ける液成分の変化

処理液1立に付 300 cm² の処理毎に 5% 宛濃度が低

第5図 液温の影響

第6図 液の濃度の影響

第8表 液の濃度の影響

Mn/Fe	g/100 cc	全 磷 酸 遊離磷酸	H ₂ 発生終 了迄(分)	耐蝕期間 (時)
2.5	1	8.0	100	40
"	2	"	45	55
"	3	"	5~10	70
"	4	"	7	70
"	5	"	4	48

下すると言うが、100 cc の液に対し 10 cm² の試験片を2回浸漬処理した結果第9、10表のように耐蝕力低下とC_T/C_F 比低下が認められ、1立に対し 200 cm² 処理毎に液の調製をはかる要があると考える。

第9表 反復使用に於ける全磷酸、遊離磷酸の変化

Mn/Zn	回 数	全磷酸 遊離磷酸	遊離 磷酸	全磷酸	H ₂ 発 生終了 迄(分)	耐蝕性 (日)
3	処理前	11.9	3.2	37.3		
"	1回後	9.0	4.3	38.7	6	6
"	2回後	7.5	5.8	43.5	6	5

第10表 反復使用に於ける全磷酸、遊離磷酸の変化

Mn/Fe	回 数	全磷酸 遊離磷酸	遊離 磷酸	全磷酸	H ₂ 発 生終了 迄(分)	耐蝕性 (日)
3	処理前	11.0	3.63	40.2		
"	1回後	8.2	4.31	35.3	6	1
"	2回後	6.7	5.0	33.7	6	1

(11) 水素発生終了時間

上記の各実験に於て共通して言い得ることは水素発生終了時間と耐蝕性が反比例していることで時間の短い程完全な皮膜が出来ていることが認められる。

(12) ボンデライト法の耐蝕性

C液、E液を用い上記と同様の耐蝕試験を行つたが、その結果は第11表の通で耐蝕性が劣るが水素発生終了時間短く迅速作業によいことが認められた。

第 11 表

防 蝕 液	全磷酸 遊離磷酸	H ₂ 発 生終了 迄(分)	温度 ℃	耐蝕性 (海水中)	外観
バーコパウ ダー 15 g	8.7	5.0	98℃	1~2日	灰黒色 (少々 赤色気 味)
ボンデライ トパウダー 2 g					
水 500 cc					
ボンデライ トパウダー 15 g	8.2	2~3	98℃	1 日	チヨコレート 色
水 500 cc					

3. 皮膜表面の顕微鏡的観察と作業時間との関係

第12表に示すような条件で処理したものの顕微鏡写真を示すと、写真第1~6の通である。

写真から判断すると、

(1) ボンデライジング法の結晶はバーカライジング法に比べ小さい(結晶粒の大きさ 2/1000~10/1000 耗標準)

(2) バーカライジングの標準結晶は 10/1000~20/1000 耗と思われる。

(3) 水素発生終了時間を超過して処理を継続すると結晶が著しく成長し長さに於て数倍になり、又その生長する結晶も不均一で従つて鉄鋼表面に大きな凹凸を作ることが肉眼でも判別出来る。従つてこのような場合には耐蝕力も低下するから作業に当つては水素発生終了後に浸漬を継続してはならないことがわかる。

4. 実際作業に於ける液の管理

(1) 作業順序

第7図に示す方法で行つた。

(2) 前 処 理

脱脂後の酸洗は塩酸が硫酸より良好であるが、酸洗後充分水洗し更に予熱により化成槽液温の低下を防止する。

第7図 作業工程

(3) 液の管理の為の測定事項

6ヶ月に亘り毎日次の項目について測定し、これに応じて液の修正を行つた。その結果は第8図に示す通りである。(化成槽容量 30 立のものにつき記す)

① 毎日のパウダー添加量……前日の処理面積に応じて追加する、実際には下記②④の測定結果に基づき追加する。

② 液比重 (基準 $d_4^{15} = 1.0175$)

③ C_R/C_F 比

④ $N/10$ KOH 滴定量 $cc (C_R + C_F) \cdots$ この和が主剤の g/l を示す。

⑤ 水素発生終了時間……基礎実験より多くなり 20 ~ 30 分となる。

⑥ 耐蝕時間……毎日数個の試験片を品物と共に処理し、その耐蝕時間を測定する。

5. 化成槽に生ずる沈澱滓の再生

化成槽に於ては品物と液の反応により不溶性の磷酸塩を (2~6) 式の如く生じ皮膜が形成せられるが、この反応生成物は液中でも生じ又マンガンが品物の鉄分と置換消費されるので液中のマンガンは減少する一方であり、反面鉄は増加を続ける。 $MnHPO_4$, $FeHPO_4$ の水に対する溶解度は小である為、沈澱となつて品物表面に附着して作業の妨害ともなり、又主剤の損失ともなる。一般に品物の皮膜形成に消費される量の 10 倍以上が沈澱滓となるもので、この再生除去は此の種作業上極めて重要である。

筆者等は沈澱滓を分析した結果

$MnHPO_4$ 10~20%
 $FeHPO_4$ 70~50%

第 12 表 写真説明

写真 番号	化 成 剤	全機 酸量 C_R cc	遊 離 機酸量 C_F cc	C_R/C_F	処理 時間	H_2 発生終 了時間	液 温	外 観
1	C 30 g/l	25.2	3.3	7.6	2 分	2 分	100°C	チョコレート色微結晶
2	C 27 g/l E 3 g/l	26.5	3.4	7.8	5 分	"	"	黒褐色微結晶
3	E 30 g/l	25.8	3.4	7.6	3 分	3 分	"	灰色滑か微結晶
4	同 上	"	"	"	10分	"	"	灰色散乱面結晶粗
5	同 上	"	"	"	30分	"	"	灰色散乱面結晶粗大
6	無処理(酸洗後エメリー00)							金属光沢条痕あり

の場合が多いので次の処置をとつた。

(1) 沈澱滓を集めこれを磷酸 (10~70%) に溶解し溶解完了後にマンガンを生澱の 2 倍以上添加し、これを原液として毎朝補給する。

(2) 化成液中の Mn/Fe の比も小さくなつてゐるから (1) の方法がとれない時には下記の再生剤を毎期混入し、液の温度上昇過程程中に沈澱滓を溶解したり、液の各

第 8 図 作業状況と処理条件

種条件を標準状態にもつてくる方法をとる。

再生剤組成 $\begin{cases} 50\sim70\% \text{ 正磷酸} & 1\text{ l} \\ \text{マンガン粉末} & 100\sim200\text{ g} \end{cases}$

(3) 上記(2)の方法によつて C_F/C_F 比が過小であれば亜鉛華によつて中和し標準状態にする。

以上の方法によつて毎日の作業を順調に保ち且つ耐蝕力大なる面を得、作業能率も向上した。

6. 結 言

(1) 磷酸塩皮膜形成法に於ての成分、作業条件等が

反応終了時間、及び皮膜耐蝕性に及ぼす影響につき実験した。

(2) 生成した皮膜の顕微鏡写真により反応終了後も処理を継続すると、結晶粒が急激に生長して巨大となりその分布不均一で、耐蝕力が低下することを認めた。

(3) 実際作業に於ては基礎実験の諸項目について毎日測定して液の修正と標準化を行い、又大量に生成する洗滌滓の溶解再生により主剤の節約を行つた。

——(昭和 26 年 10 月 20 日受理)——

メタリコン加工品の硫酸銅試験

武 井 武*・長坂 秀雄*・犬飼 和子*

The Preece Test (Copper Sulphate Dip) for Sprayed Zinc Coating on Iron.

Takeshi Takei, Hideo Nagasaka, Kazuko Inugai

Fundamental studies about the Preece test for the sprayed zinc coatings on iron were carried out in order to ascertain whether this test is adoptable in J.I.S. or not.

From the results of several experiments, it was concluded that the Preece can be adopted in J.I.S. as in the case of galvanized zinc coating with nearly the same manual. But in the case of sprayed