ロムあるいはマイクロクラック・クロムメッキを併用する場合は、犠牲陽極としてコバルト、ニッケル・クロム間の腐食機構、クロム層の応力などを考慮してニッケル膜厚を増大する必要があると思われる。

- 5) 銅—コバルト—光沢ニッケル—F・C ニッケル—慣用クロム手法と銅—光沢ニッケル—F・C ニッケル—マイクロクラック・クロムメッキ手法とは加速腐食試験と大気暴露試験の結果が一致しなかったもので、これについては他の加速腐食試験の選定がのぞまれる。終わりにあたり、本研究にご協力いただいた上村工業株式会社中央研究所の皆様に感謝する。

(1971—9—28 受理)

(昭和46年5月、本協会第43回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 筆者ら、本誌、**22**, 527 (1971)
- 2) 筆者ら、本協会第43回学術講演大会要旨集、P. 20 (1971)
- 3) 筆者ら、本誌、**22**, 580 (1971)
- 4) 永井、樽本、松本、本協会第38回学術講演大会要旨集 P. 14 (1968)
- 5) 寺峰、磯村、本協会第43回学術講演大会要旨集、P. 22 (1971)
- 6) W. H. Safranek, H. R. Miller, *Plating* 51, 543 (1964)
- 7) 松井、おはなし統計的手法、150 (1967, 日本規格協会) など

亜鉛メッキ鋼板の新ピンホール試験法

松田祥三*・田中 忠*・谷川啓一*

New Pinhole Test Method for Galvanized Sheet Steel

Shozo MATSUDA, Tadashi TANAKA and Keiichi TANIKAWA

Pinhole test of galvanized sheet steel is one of important methods for determining the quality of the product, but it has not yet been well established.

This paper describes a new test method using a chelating agent and a coated paper.

According to this method, the iron base exposed by the production of pinholes on the galvanized surface reacted with β -diketone chelating agent. The reaction product turned reddish brown and was transferred to the coated paper.

The merits of this method were as follows:

- 1) The test was easy and rapid.
- 2) Identification of pinholes was distinct.
- 3) The recorded spots were semi-permanently preserved.
- 4) Different from the case on a filter paper, the spots transferred to the coated paper neither diffused for disappeared and could be preserved for a long period.

This method is now on application in a Pending Patent, 44-45584.

1. 緒 言

亜鉛メッキ鋼板におけるピンホールの検出は、製品のよしあしを知る重要な手段であるが、いまだその方法は

確立されていない。鉄素地の極微小が露出したピンホールの測定は、フェロキシル試験法が代表的なものであるが、残念なことにこの方法は Cathodic Coatings, すなわち鉄より貴な金属のメッキ、たとえば Cu, Ni, Cr, Sn などに対しては有効であるが、もっともポピュラーな Zinc plated steel sheet (電気メッキまたは浸セキメッキ) あるいは Aluminized steel sheet, Galvannealed steel sheet などへの適用は不可能である。

* 新日本製鉄(株)基礎研究所(神奈川県川崎市井田1618)
Nippon Steel Corp., Fundamental Research Institute

亜鉛メッキ鋼板に対するピンホールの測定方法は、これまで筆者らの研究室でも種々試みられてきたが、その一つの方法として簡単な電気化学的な方法で強制的にピンホール部分から鉄イオンの溶出を行なわせて、ピンホール個所をチェックすることは可能である。ただし、当然ながら同時に亜鉛イオンの溶出もかなりあり、化学分析による定性的な判断はできても定量的な値は得られず、また実験の再現性が悪いことが確かめられている。

筆者らは今回、亜鉛メッキ鋼板のピンホールと耐食性（サビ化）との関係の研究において重要な、ピンホール検出法について簡単、迅速で正確かつ再現性のある方法を確立したので、その実際例について報告する。

その方法はキレート試薬とコート紙を用いた新しい試験方法である。すなわち、亜鉛メッキ面の一部でのピンホールやクラックによる鉄素地の露出個所と、 β -ジケトンキレート試薬（アセチルアセトン：テノイルトリフルオールアセトン：アセトン＝6：1：7、重量比）とを反応させる。反応生成物は赤カッ色を呈し、これがコート紙に昇華、吸着し容易に転写されるので確認を確実にすることが可能である。

2. 実験方法

2-1 キレート試薬の適用

亜鉛メッキ鋼板におけるピンホールの検出法としては、ごくわずかに露出している鉄素地とすみやかに反応し、かつ亜鉛を溶解しにくいものを選ばなければならない。そして、このような条件を満たすものとして β -ジケトンキレート試薬を用いた。キレート試薬には、アセチルアセトンおよびそのフッ素化物である数種の含フッ素アセチルアセトンを使用し、それぞれの反応性について検討を行なった。第1表はこれらの物理定数を示す[第1表]。とくに含フッ素アセチルアセトンは鉄との反応性が強く、その生成物は $\text{Fe}(\text{acac})_3$ の融点(181°C)に比べてかなり低く、とくに $\text{Fe}(\text{hfa})_3$ の融点は52°Cと非常に低い値を示す。また、これらの蒸気圧もかなり低く、事実ガスクロマトグラフィーによる分析でも60°C前後で、鉄キレート化合物が溶出する¹⁾。鉄との反応性の検討は、反応性の強い含フッ素アセチルアセトンと反応性の比較的遅いアセチルアセトンを併用し、その比率を検討した結果、含フッ素アセチルアセトンとしてはテノイルトリフルオールアセトンがよく、そしてこれを希釈する溶媒としてアセトンを用い、つぎの液組成とする。すなわち、AA：TTA：Acetone＝6：1：7の混合溶液がピンホールの検出試薬にもっとも適したものである。

2-2 新ピンホール試験法の原理

β -ジケトンにはケト型とエノール型の互変異性体が存在し、

アセチルアセトンの場合81～82%がエノール型であり、そのフッ素化物であるトリフルオールアセチルアセトンなどは、ほぼ100%エノール型であることがNMRの測定によって知られている^{2)~4)}。 β -ジケトンのエノール型(II)はカルボニル基に水酸基が水素結合した環状構造(III)をとっている。この水酸基が鉄と置換して、 β -ジケトンは二座配位として働き鉄と配位結合して、鉄キレート(IV)を形成する。

この鉄キレートは赤カッ色を呈す安定な化合物で、熱によって昇華するのでこれを紙に転写して確認することは容易に可能である。

2-3 試験方法

2-3-1 試薬

アセチルアセトン($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$)、ドータイト試薬

テノイルトリフルオールアセトン

アセトン(CH_3COCH_3)と光純薬製、試薬特級

2-3-2 転写紙

ツヤ消シコート紙：神崎製紙製、87 kg/連、コート量20 g/m²の材質で“ニューエイジ”の名で市販されている

第1表 キレート試薬の物理定数

β -diketone*	R	R'	b.p (°C)
AA	CH ₃	CH ₃	137~140
TFA	CH ₃	CF ₃	107
HFA	CF ₃	CF ₃	70
TTA		CF ₃	89~90 (14 mmHg)
FTA		CF ₃	103~104 (9 mmHg)

*: AA (Acetylacetone)

TFA (Trifluoroacetylacetone)

HFA (Hexafluoroacetylacetone)

FTA (Furoyltrifluoroacetone)

TTA (Thenoyltrifluoroacetone)

第1図 ホットプレートを120°Cにした時の鋼板の温度上昇曲線

る厚サ 0.1mm のものを使用。

(コート紙……カオリンや白土を紙表面にデンプンあるいはPVAを用いてコーティングしたもので、コート量の少ないものをコート紙、多いものをアート紙と区別している) 上記のものに類似する紙として、以下のようなものがある。

NKマットカラー(白) 日本加工製紙

ダル, G 大昭和製紙

2-3-3 装置

丸型ホットプレート, 直径 140mm を使用。

2-3-4 試験条件の検討

(1) メッキ鋼板の加熱条件の選択

試薬と鉄素地との反応を迅速かつ正確に行なうためと同時に、鉄キレートの昇華をより促進するために亜鉛メッキ鋼板を加熱する。この加熱方法にはホットプレートまたはオープンを用いる。[第1図]

第1図は直径 140mm のホットプレートを 120°C にセットした上に亜鉛メッキ鋼板を置き、その温度上昇を測定した結果を示す。すなわち鋼板の大きさを 50×50mm にし、板厚の違いによる温度上昇時間を測定した。そして、一般的な 0.5mm 厚サの鋼板を使用したとき、加熱時間を 10 s から始めてその後 30 s ごとに検出状態を検討した。すなわち亜鉛メッキ鋼板に×印をキズつけて試薬と露出した鉄素地との反応によるコート紙への転写状態を見た。その結果、板温 80°C 1 min がもっとも良い加熱条件であることを見出した。この結果、第1図から鋼板の厚サ 0.25mm の場合の測定条件は 40~50 s が適していることがわかる。鋼板の加熱時間はあまり長くしないほうが良好な結果が得られるので、鋼板が厚い場合にはそれに応じてホットプレートなりオープンより高温にセットする必要がある。

(2) 転写材の選択

ピンホール転写材として、微小露出している鉄素地と試薬を反応させるに必要であると同時に、反応生成物である赤カッ色状の鉄キレート化合物を正確に転写させるためのもので、数種について検討した。本法の開発当初³⁾の実験では最初に口紙を用い、つぎに薄層クロマトシートを用いた。この薄層クロマトシートは Eastman Kodack 社製の薄層クロマトグラフ用のもので、Cellulose, Silica Gel, Alumina のいずれも 200~300 mesh の粉末を水に溶かして、ポリエチレンフィルム上に薄く塗布したものである。この特長は口紙と異なり転写されたスポットが広がらずに保持できることである。しかし、値段が高いので多量に使用するに適さないように思う。このようなことから、本実験では転写材に種々の紙を選び検討した。その結果、表面ツヤ消シ(無光沢)のコート紙(アート紙の一種)がもっとも適していることがわかった。この紙は一般に美術印刷紙やカレンダー紙として使用されているもので、どこでも手近に入手できる紙である。紙の厚サは種々あるが、0.1 mm ぐらいのものがもっとも扱いやすい。このコート紙を用いて転写させたピンホールの赤カッ色状のスポットはほとんど広がることなく鮮明である。

2-3-5 キレート試薬の含浸法の検討

コート紙にキレート試薬をしみこませる場合、種々の方法が考えられる。a) マイクロシリンジを用いて一定量つける方法、b) ガラス棒の先に液をつけて紙に平均に含浸させる操作をくり返して均一にする。この含浸量は約 7~10 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$ に相当する。c) 紙の全面を溶液中に浸セキさせて引き上げる方法。以上3つの含浸方法があるが、(a)および(b)法はともに紙全面に平均的に含浸させるのにコントロールにバラツキを生じやすい。これに反し(c)法は全面に試薬を均一に含浸させることができるのもっとも望ましい。

2-3-6 操作順序

キレート試薬とピンホール個所の露出した鉄素地との反応をより容易にするためつぎの手順で行なう。

(1) 紙を切断する。

(2) 試薬溶液中にコート紙を全面浸セキさせ、引き上げてから表面層のアセトンが揮発するまで約 30 s 保つ。(液からコート紙を引き上げるとき、鋼のピンセットを使用すると試薬との反応が起こるので先端にプラスチックのサックをするか、あるいは竹製品のピンセットを用いる)。

本法を開発した当初³⁾における試薬は、アセトン溶媒を加えていないキレート試薬のみを用い、そして転写材には薄層クロマトシートあるいは口紙を使用し、試薬はマイクロシリンジを用いて吸着させていた。この旧法で

もピンホールの検出は可能であるが、操作に多少テクニックを要し個人差が見られたので、本報告ではこれを改善した。すなわちキレート試薬を同量のアセトンで希釈し、この溶液中に紙を浸セキするだけの操作で個人差をなくしかつ再現性を確実にした。

(3) 亜鉛メッキ鋼板の上に、試薬を含浸させたコート紙をのせ、紙をセロファンテープで鋼板に圧着する。

(4) 紙の4辺をよく密着させ、液の蒸発を防ぐ。

(5) ただちにホットプレート上に、亜鉛メッキ鋼板を置き荷重をかける。φ 4 cm/0.5 kg

(6) 鋼板の温度を 80°C 1 min 保持する。

(7) 紙をはがして完了する。

3. 実験結果および考察

3-1 本法の検出法としての適性の確認試験

亜鉛メッキ鋼板のキレート試薬によるピンホール試験が適的な方法であるかを知るため、つぎの操作を行ない本法が測定法としてかなったものであることを確認した。すなわち、(a)スズメッキ鋼板を用いて、JIS 法 H 0402 のフェロキシル試薬と本法のキレート試薬をそれぞれ同一スズメッキ鋼板上で試験を行ない、ともに同程度のピンホールの検出結果が得られた。(b)亜鉛メッキ鋼板にカミソリで×印をキズつけてその部分の露出した鉄

素地とキレート試薬の反応性を実際にたしかめた。〔写真1, 2〕

3-2 スポットが鉄であることの確認

キレート試薬と反応して得られた転写材の赤カッ色のスポットが、ピンホールとして露出している鉄素地と反応した鉄キレートであることの確認を行なった。すなわち発光分光分析による分析結果、Fe は(卅)、Zn は(±)であり亜鉛メッキ層はキレート試薬によって溶解することは非常にすくなく、鉄と選択的に反応していることがわかった。また、クロメート処理した亜鉛メッキ鋼板についても同様な分析を行ない Cr は(±)であり、クロメート処理の影響を受けることもほとんどないことを確かめた。以上の結果から赤カッ色のスポットが鉄であること、すなわちピンホールであるとの結論を得た。

3-3 目付量の相異とピンホールの関係

以上の実験結果から、電気亜鉛メッキ鋼板のピンホール試験の実用化を行なった。写真3に示す結果はそれぞれ亜鉛メッキ目付量が、(1) 10g/m², (2) 20g/m², (3) 40g/m² の電気メッキ鋼板を使用した。〔写真3〕

目付量 40 g/m² の場合ピンホールはほとんどなく、数回のくり返し実験で板によって1~2点ぐらいが検出される程度である。メッキ量が 20g/m² の鋼板になるとピンホールの数はやや多くなり、板によって5~10点ぐ

写真1 キレート法 (ブリキ #25) フェロキシル法 (×1.5)

写真2 亜鉛メッキ鋼板の×印キズ部 (×1.5)

10 g/m² 20 g/m² 40 g/m²
写真3 電気亜鉛メッキ鋼板の目付量の違いによるピンホールの検出状態 (×1.5)

第2図 電気亜鉛メッキ鋼板の塩酸 (0.3 N) 溶解試験
() 中の数字はピンホール数 亜鉛目付量 20 g/m²

らいで検出されている。そして 10 g/m² の目付量のメッキ鋼板になるとその数はかなり多く、10～数十点のピンホールが検出された。

3—4 ピンホール試験結果と塩酸溶解試験法との関係
メッキ浴の異なる2種の電気亜鉛メッキ鋼板 (目付量 20 g/m²) を調製し、それぞれの光沢度、白色度、および塩酸溶解試験と、本法のピンホール試験結果とがどのような関係にあるかを調べた。その結果、亜鉛メッキ鋼板の塩酸溶解試験とピンホール試験とがよく一致することがわかった。

亜鉛メッキの目付量とピンホールの関係は 3—3 項に述べたように、当然な結果として目付量の多いほうがピンホールの数は少ない。〔第2図〕

しかし 第2図 に示すように、同じ目付量のメッキ鋼板でも塩酸溶解試験の悪いメッキ鋼板はピンホールの存在する割合が多いことがわかる。また、第2図には示していないが目付量 40 g/m² の場合でも塩酸溶解性が悪いと、20 g/m² の良い鋼板に比較してピンホールの数は多くなっている。

第2図はメッキ浴の異なるそれぞれの電気メッキ鋼板 (目付量 20 g/m²) のピンホールと塩酸溶解 (0.3N) の相関性を調べた結果を示す。メッキはA法とB法の2種について行ない、それぞれに異なる添加剤を加えたメッ

キ鋼板について亜鉛の溶解量とピンホール数について試験したもので、メッキにおける添加剤の効果を知らることができる。

4. 結 論

亜鉛メッキ鋼板におけるメッキ面の一部でのピンホールやクラックなどによる鉄素地の露出した個所と、キレート試薬であるアセチルアセトンとテノイルトリフルオールアセトンを主成分とするアセトン混合溶液を用いて反応させる本法は、反応生成物である鉄キレートが赤カッ色を呈するとともに、熱によって昇華性を有する。したがって、転写材であるコート紙を用いてホットプレート上であるいはオープン中での加熱によって、試薬と鉄との反応生成物は抽出と同時に熱による一部昇華したものが吸着されるのでその確認は容易である。そして亜鉛は試薬による溶解はほとんどなく鉄と選択的に反応する。以下その特長を記す。

- 1) 試験法は簡単、迅速である。
- 2) コート紙に転写されたハン点は赤カッ色で鮮明である。
- 3) コート紙上のハン点は消失することなく長期に保存が可能である。
- 4) 再現性にすぐれている。
- 5) コート紙はロ紙と異なり転写されたハン点は拡散しない。

なお、本法は特許出願中である。

終わりに、本研究において発光分光分析をお願いした当研究所分析研究室および研究にご協力いただいた第六基礎研究室の諸氏に感謝の意を表する。

(1971—10—28 受理)

(昭和45年5月、本協会第41回学術講演大会にて一部発表)

文 献

- 1) 荒川基一, 谷川啓一, 「有機金属化合物のガスクロマトグラフィー」 技報堂, 1969年
- 2) H.S. Jarvett, M.S. Sadler & J.N. Shoolery, J. Chem. Phys., **21**, 2092 (1953)
- 3) B.N. Bhar, Arkiv. Kemi., **10**, 223 (1956)
- 4) L.W. Reeves, W.G. Schneider, Can. J. Chem., **35**, 2511 (1957)
- 5) S. Matsuda, T. Tanaka and T. Tanikawa, Plating, **57**, 629 (1970), 本協会第41回大会講演要旨集 p. 59, 特許出願 44-45584