(419) Zn－Fe系りん酸塩結晶の湿式合成条件と生成結晶の特性

新日本製鐵㈱基礎研究所　○西坂孝一，古川　洸，大坪孝至

1. 緒　言

防錆，塗装下地などの特性改良のため，鋼板は一般にりん酸塩処理されるが，その際，鋼板表面に生成される各種りん酸塩結晶の生成メカニズムを解明することは，鋼板の表面処理性，耐食性を改善する上で重要な検討項目である。この生成メカニズムを解明する目的のため，湿式合成によるこれらのりん酸塩の晶出条件を検討し，鋼板表面で起こる結晶晶出挙動を類推して考察した。また，湿式合成で得られた結晶について，ＰＨ溶解特性および結晶水の熱解離特性を調べた。

2. 実験方法

(1) Zn-Fe系りん酸塩の湿式合成：Zn およびFe 溶液は硫酸塩水溶液，PO_4^{3-} 溶液はりん酸二水素ナトリウム水溶液で供給し，各１～２ mol / l 250ml を混合後，加温熟成してりん酸塩結晶を合成した。合成条件として，混合温度，混合方式，熟成温度および Zn^{++}/Fe^{++} 混合比率について検討した。晶出したりん酸塩は，0.65μm ポアサイズで沪別し，水洗後 90℃で乾燥したものを供試材とした。

(2) PhosphophylliteおよびHopeite の作製：湿式合成条件において，これらのりん酸塩を純度よく作製できる条件を検討し，合成した結晶について，Ｘ線回折，示差熱分析および化学分析を行なって得られた結晶を確認した。

(3) 合成したりん酸塩のＰＨ溶解特性の測定：溶解度は，溶媒５０ ml に試料 0.5g を入れ，25℃ で 15min 攪拌溶解し，沪液中のＰをモリブデン青吸光光度法で定量して求めた。特に強アルカリにおける溶解特性を調べた。

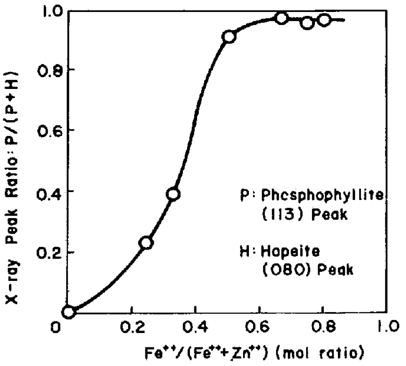

Fig.1 Relation between the composition of the mixed solution and the diffraction intensity ratio of crystallized phosphates.

3. 実験結果

(1) Phosphophylliteを晶出させ，Hopeiteを晶出させないためには，合成溶液中のイオン濃度比において

$$Fe^{++}/(Fe^{++}+Zn^{++}) > 0.5\ (\text{モル比})$$

の条件が必要であり，濃度比が＜0.5 では，PhosphophylliteおよびHopeiteの両方が晶出することがわかった。（Fig. 1）

(2) PhosphophylliteもHopeiteも，ＰＨ＞10 の強アルカリで溶解度が大きく，特に，ＰＨ＞12 では，Hopeiteの方が溶解度が大きい。（Fig. 2）

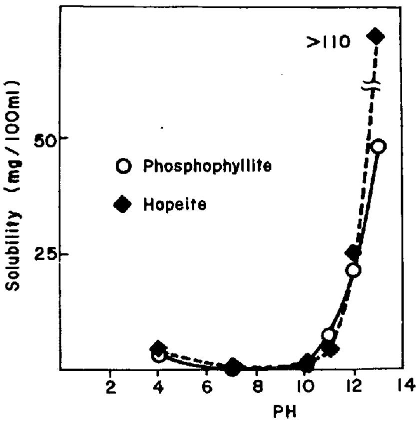

Fig.2 Effect of PH on solubility of phosphophyllite and hopeite.

(3) 湿式合成条件の検討において，次のことがわかった。

a．混合温度が高いと，$Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$ の酸化により，結晶中に非晶質のりん酸鉄が混入する。この結果，Phosphophylliteの収率が低くなる。

b．Zn^{++}に比べ，Fe^{++}およびPO_4^{3-}が過剰に混合していると，非晶質のりん酸鉄が生成する。

c．熟成温度は，90℃ 以上が結晶化によい。