

(348) 亜鉛めっき鋼板上におけるβ-ホーパイト形成に関する検討

日本ペイント(株) 技術センター ○吉岡克昭 渡辺ともみ

1. 緒言

亜鉛めっき鋼板における耐水二次密着性能向上の化成浴側の因子として、浴中Mn²⁺, Ni²⁺濃度増加による化成皮膜中のMn²⁺, Ni²⁺含有量増加を上げる事ができる。⁽¹⁾⁽²⁾これらの金属イオンは皮膜中含有量が増加しても化成皮膜のX線回折像は変化せず、ホーパイトである。にもかかわらず、化成皮膜の熱挙動、特定結晶面のX線回折強度化、結晶粒径等は、著しく変化する。そこで浴中形成法により種々のホーパイトを作成し、その性質を比較する事により、浴中Mn²⁺, Ni²⁺のホーパイト構造への影響を検討した。

2. 実験方法

各種浴中Mn²⁺, Ni²⁺濃度の化成処理浴にて、電気亜鉛めっき鋼板のリン酸亜鉛処理板を作成した。サンプルは処理板と、その処理板からナイフで削り取った粉末の両者とした。一方浴中形成ホーパイトは、ZnSO₄-Na₂HPO₄, ZnSO₄-Na₃PO₄の混合溶液にて温度、PHを調整して作成し、サンプル結晶を得た。これらのサンプルの諸性質を、熱分析、X線回折法、SEM観察により調べた。

3. 実験結果

(1)亜鉛めっき鋼板上のリン酸亜鉛皮膜は、皮膜中のMn²⁺, Ni²⁺含有量を増加することにより、次の様に変化する。(Table 1)

- ①熱挙動においては、脱水によるホーパイト二水塩のプラトー域が短くなり、その結果DTAピークが高温側へ移動する。
- ②X線回折強度比(220)(040)/(311)(241)が、小さくなる。
- ③粒径が小さくなる。

Table 1. CHARACTERISTICS OF Zn-PHOSPHATE COATING AND α-, β- HOPEITE.

	Mn AND Ni CONTENT				α- HOPEITE	β- HOPEITE
	2.4 %		9.5 %			
	SHEET	POWDER	SHEET	POWDER		
DI-HYDRATE PLATO-AREA (TGA)	—	clear	—	non-clear	clear	non-clear
X.D.Int. (220)(040)/(311)(241)	1.20	0.70	0.55	0.39	0.9 ≧	0.55 1.00
CRYSTAL SIZE	6~10 μ	—	3~5 μ	—	5~15 μ	1~2 μ

これらの傾向は、熱挙動で分類されるα-, β-の多形におけるα-からβ-ホーパイトへの移行による現象と一致する。

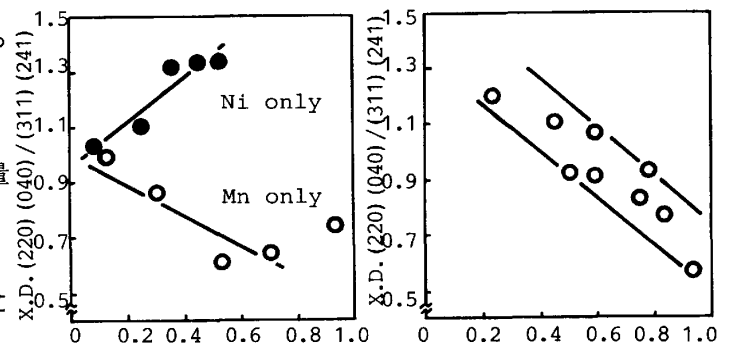
(2)X線回折強度比から、ホーパイト結晶のα-とβ-, それぞれの傾向を判別する事ができる。

(3)板上のX線回折強度比は、Mn²⁺単独とNi²⁺単独では、その相関関係が逆になる(Fig. 1a)。

しかしMn²⁺, Ni²⁺混合では、含有量が増加するに従い強度比は小さくなる(Fig. 1b)。

4. 結言

皮膜中に含まれるMn²⁺, Ni²⁺は、いずれも含有量を増す事により、β-ホーパイトへの変態を促す。しかし亜鉛めっき鋼板上では両者の配向への影響が異なり、Ni²⁺は配向を促し、Mn²⁺は逆に配向を抑制する方向に働く。



(a) Mn OR Ni CONTENT (%) (b) Mn AND Ni CONTENT (%)
Fig. 1 RELATION BETWEEN THE METAL CONTENT OF COATING AND THE RATE OF X.D.INTENSITY.

(1) 吉岡、吉田：鉄と鋼，69(1983)，S-1175

(2) 齊藤、北山ら：鉄と鋼，70(1984)，S-461