

日本パーカライジング(株) 技術研究所  
新日本製鐵(株) 分析研究センター

○鈴木正教 小嶋隆司  
船木秀一 大坪孝至

### 1. 緒言

リン酸塩皮膜を構成する結晶, 特に反応初期の結晶に関する種々の情報を得ることは, 従来の化学分析, X線回折などでは, 極めて困難であった。本実験では, 首記の方法を用いて, 初期皮膜を構成する個々の結晶の組成を明らかにし, 完成皮膜の組成と比較することにより P/P+H<sup>(\*1)</sup>との対応について調査した。なおFeを含有するホバイトが単独に存在しにくいことは, 経験的に知られており<sup>(\*2)</sup> X線回折からいわれているホバイトは, Feを含まない  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  として考察した。

### 2. 実験材料

Zn-Ni-Mn系の化成処理液を用いて, ブライト仕上げ鋼板上に, リン酸塩処理を施した。その詳細をTable 1に示す。

Table 1 Specimen and preparation condition

name	conversion coating	dipping time	coating weight	P/P+H*
15B	initial phosphate	15 sec	0.16 g/m <sup>2</sup>	0.77
120B	standard phosphate	120 sec	3.30 g/m <sup>2</sup>	0.85
100B-H	high zinc phosphate	120 sec	5.83 g/m <sup>2</sup>	0.30

\*1 P/P+H (X ray intensity ratio)  
= phosphophyllite(100)/phosphophyllite(100)+hopeite(020)

### 3. 実験結果

リン酸塩結晶を抽出するために化成鋼板を折曲げ, 抽出レプリカ法を行いTEM-EDXで観察しながら元素分析を行った。各試料の結晶約150個について検出した元素は, P, Fe, Mn, Ni, Znである。Fig.1.は, 得られた元素濃度比, Fe/Pに対して, 結晶の数をプロットしたプロファイルである。これらの元素比プロファイルは, 120B, 100B-Hでも Fe/P=0近傍の結晶粒子は, 全く認められず, P/P+Hに対応して1本の対称的な分布を示した。また15B, 120Bに於いては, あまり大きな変化は認められなかった。また各試料のP/P+Hよりホバイト( $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ), フォスフォファイライト( $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ )の組成式を用いて算出した元素比は, Fig. 1.のプロファイルと良い傾向を示した。(EDX情報域は, 0.1~0.3  $\mu m\phi$ である。)

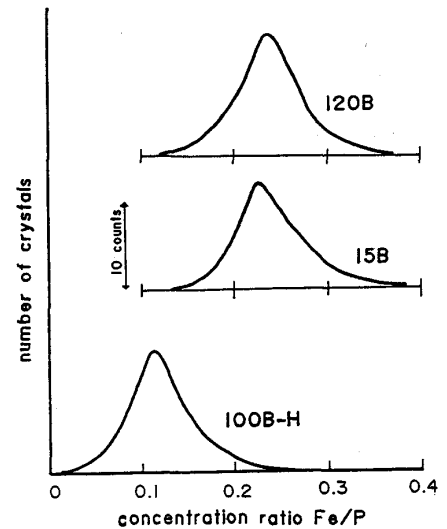


Fig.1. Relationship between concentration ratio Fe/P and number of crystals.

### 4. 考察

- ① ホバイトの組成式が, Feを含まない  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ と仮定すると, 鋼板上に析出したリン酸塩皮膜を構成する個々の結晶粒子は, ホバイト及びフォスフォファイライトがそれぞれ数100Å以上の単結晶として混在したものである。よってリン酸塩皮膜は, 上記の結晶粒子の集合体であると推定される。
- ② 完成結晶粒子は, 初期結晶粒子が時間の経過にともなって, 結晶粒子の大きさならびに数が増大したものであり, 結晶粒子内のホバイト, フォスフォファイライトの存在割合は, ほとんど変わりが無い。したがって, リン酸塩の皮膜特性は, 基本的に初期結晶析出までの生成過程によって大きく支配されるものと考えられる。

\*2 Roderickj, Hill and J.B. Jones, American Mineralogist, (1976).61.987  
A. Whitaker, Acta Cryst. (1975).B31.2026