



Title	リン酸塩皮膜処理液の電気化学的測定
Author(s)	金, 鎮源; Jin, Zhen-Uyan; 大塚, 俊明 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 104, 57-63
Issue Date	1981-05-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41675
Type	departmental bulletin paper
File Information	104_57-64.pdf



リン酸塩皮膜処理液の電気化学的測定

金 鎮 源 大塚 俊 明 佐藤 教 男

(昭和55年12月27日受理)

Electrochemical Measurements of Zinc Phosphate Solution

Zhen-Uyan JIN, Toshiaki OHTSUKA, Norio SATO

(Received December 27, 1980)

Abstract

Measurements of pH and electrochemical potential of zincphosphating solutions were made in a temperature range from 25°C to 85°C for the purpose of establishing a monitoring technique of the solution property. Platinum electrodes are applicable for the measurement of the potential of the redox system in the solution even at 85°C and can detect the difference in the redox potential of the solution at different stages of the zinc-phosphating operation. The solution pH, measured with a glass electrode for high temperature, remains constant at a value of about 2.3 at 85°C during the operation. It is also found that the potentials of iron and zinc electrodes change with time corresponding to the growth of zinc phosphate film. From the potential change of iron electrodes it is suggested that the film formation is completed within 3 minutes at 85°C in the zinc phosphate solution for industrial use.

1 結 言

リン酸塩皮膜処理は鉄鋼材の表面処理として幅広く活用されている。リン酸塩処理と適する塗料の塗装を施すことによって製品の相乗的耐食性が期待されている。

そこでリン酸塩皮膜の一般的な性格として結晶構造が微細かつち密であり皮膜自体の優れた機械的、化学的な安定性と素地金属と塗膜との強い密着性能が望ましいのである。

金属表面に形成されたリン酸塩皮膜の結晶構造および性能は下地金属と処理液の各々の状態ならびに処理操業と密接な関係がある。下地金属の焼鈍温度が高いものほど、かつ冷間圧延率が高いものほど塗装後の耐食性が優れている。^{1),2),3)} その理由は、この種の下地ほど結晶核の生成が多く、結晶の粗大化が起らないためだとされている。また、超音波の影響を調べた測定においては、処理操業中に超音波を照射すると多数の結晶核が生じ、ち密な皮膜が生成するとされている。⁴⁾ これらは、材料や機械的な影響であるが、その他に処理液の影響を考慮する必要がある。リン酸塩処理液中の酸化剤は重要であり、溶存酸素が存在しなく、適当な酸化力を持つ酸化剤を添加しない場合には、金属上への皮膜形成が起らない。⁵⁾ また、処理液のpHも皮膜形式およびその性能に大きな影響を与える。^{5),6)}

ところがリン酸処理には、材料下地および処理液の作製手順、操業条件など特に重要な相違があると考えられないにもかかわらず、生成したリン酸塩皮膜の量、質および塗膜との密着性に相

* 共通講座(化学系)理学第二講座

違のみられることがある。この原因は、金属材料側と処理液側のいずれかにあると思われるが、処理液の初期組成および操業負荷などの効果を検討した結果からは、明らかにできなかった。

ここでリン酸塩処理液は多数のイオンが入っている複雑な酸性溶液であり、水溶液中で複合イオンや錯イオンが形成されるものと考えられる。このような複合イオン錯イオン形成状態が、リン酸塩皮膜の特性に影響をあたえるものと思われるがこれらのイオンの溶解状態を明らかにすることは、現状においては困難である。

しかしながらリン酸塩皮膜形成反応は基本的には電気化学的反應であるから、水溶液中のイオンのエネルギー準位（イオンポテンシャル）と酸化還元系電子エネルギー準位（電子ポテンシャル）が反応状況を支配する。ここで溶存イオン中の水素イオン準位は、溶液の pH 値を測定することで求められ、また酸化還元系電子準位は溶液の酸化還元電位を測定することで求められる。そこでリン酸塩処理工程中で、処理液の pH と酸化還元電位を連続的に測定することで、操業下にある溶液をモニターすることが可能と思われる。

このために、まず、1) 操業条件下の処理液（80～85℃）で、液の酸化還元電位が測定可能か否か、2) 酸化還元電位測定用電極としてどのような電極が適当か、3) 液の pH 測定にはどのような方法が適当か、について検討しなければならない。

本測定は、このような意図のもとで処理液の昇温時、処理温度保持時および降温時の酸化還元電位と pH 測定の可能性を検討するために行われたものである。その他、皮膜形成される過程中的鋼の電極電位を測定することによって鋼と処理液の反応性を調べた。

2 試 験

2.1 測定装置

電位と pH は図 1 に描いた恒温槽と電解槽を使って、日立計器製 NP-PM-1 POTENTIOMETER と堀場製作所製 M-5 pH METER を用いてその測定を行う。pH 測定場合には電位測定電極と塩橋の代わりに高温 pH 測定用 1027 A-05 T ガラス電極と 2631-05 T 比較電極を電解槽中に設けた。

2.2 ACP リン酸塩皮膜処理液の調製

日本ペイント株式会社製のリン酸塩皮膜処理液を用いて、その仕様書の皮膜化成液建浴法にしたがって試験液の調製をした。その建浴法は次のとおりである。化成液 1000 l を調製する場合、熱水 800 l に 1) Gr 21 NE { $Zn(H_2PO_4)_2 + NaNO_3$ 溶液} を 30 l 投入し、よく攪拌する；2) スチールウール 1～2 ポンド投入し、10～15 分間反応させる；3) Gr 21 ND { $Ca(NO_3)_2$ 溶液} を 76 l 投入し、よく攪拌する；4) St 1 { $Zn(NO_3)_2$ 溶液} を 37 l を投入し、よく攪拌する；5) St 21 ($NaNO_3$) を 30 kg 投入して攪拌しながら水を追加し、全量を 1000 l とする。しかし試験室で建浴する時、鉄イオンはスチールウールの代わりに電解鉄を 2 m mol/l の割合で入れた。その他、新日本製鉄現場で採取した ACP の“新液”と“正常液”及び“異常液”を用いて測定した。“新液”は建浴直後の化成液であ

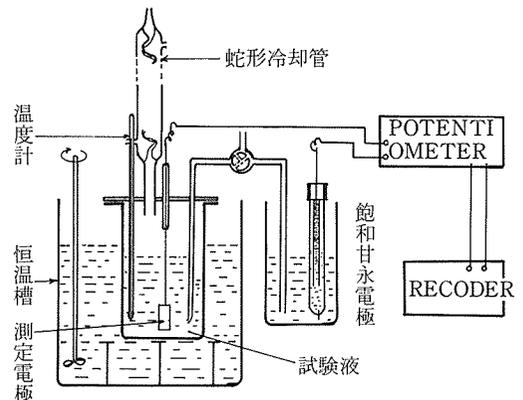


図 1 リン酸亜鉛処理液の電位測定装置

り“正常液”は操作が可能な液である。“異常液”とは操作不可能になる直前の液のことである。

2.3 測定電極とその処理

白金電極は繰返して使用するので表面附着物などを洗うためにまず80℃の5%クロム酸中で15分間処理を行った。さらに、80 g dm⁻³ 濃度のしゅう酸水溶液中に5時間以上浸漬してから実験に用いた。

鋼電極は0.7 mm 厚さの冷延鋼板と3 mm 厚さの熱延鋼板を用い、アセトンで脱脂し、シリコンゴムでガラス管に封閉して作られた。前処理として15% H₂SO₄ 中において85℃で1分間酸洗し、水とエチルアルコールで洗ってから電位測定を行った。

亜鉛電極は0.45 mm 厚さの純度99.9%の亜鉛板を用いてアセトンで脱脂してから鋼電極と同じ方法で封閉した。測定前に100 g/l の NaCN 水溶液中で室温において15分間処理し、水とエチルアルコールで洗った。

3 試験内容と結果

3.1 白金電極電位

図2に室温で測定した白金電位の ACP 液中の電位の時間変化を示す。ACP 液中での白金電位は時間と共に貴な方に移行し、635~640 mV(SCE)附近で一定になる。図3は、白金電極の温度上昇および下降時の電位変化を示している。図3からわかるように、ACP 液の温度を85℃まで上げる時には白金電位は貴な方に移行し、温度を降下させる時には電位は卑な方向へ移行する。その後、液温を再び上げると電位も再び貴な方向へ移る。ここで第2回目温度上昇の前にもう一つ新しい白金電極を入れ、二つの白金電極の電位を同時に測定した。液温を降下して室温で長い時間おいておくとその二つの電極電位は同じになることがわかる。これとまったく同じ方法で鉄イオンを含まない ACP 液中で白金の電位を測定した。その結果を図4に示している。図3と図4を比較して見ると鉄イオンを2 m mol/l 含む液中での電位は最終的に640~650 mV(SCE)になるが、鉄イオンを含まない液中では570~580 mV(SCE)になり、85℃の時にはこの2種の液中での白金電位の間約70 mV の差がある。なお、液温を第一回の昇温後85℃から室温まで急速に降温していく時、鉄イオンを含む ACP 液中では、白金電位は低下するが、これと逆に鉄イオ

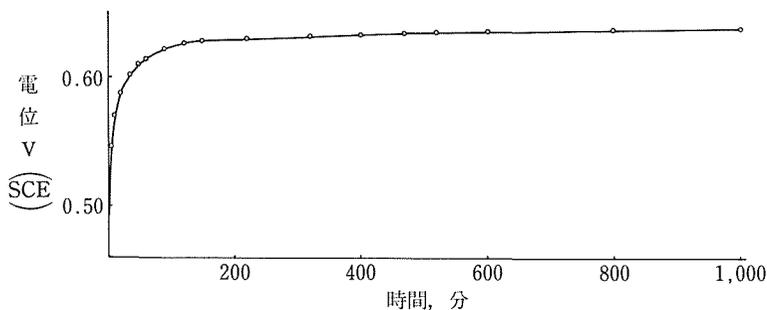


図2 試験室で調製した ACP 液中で、室温(23~25℃)における白金電位の経時変化

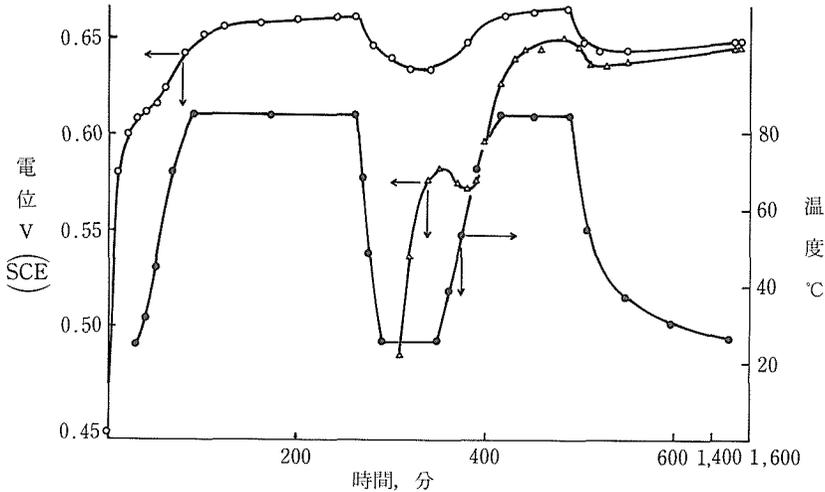


図3 試験室で調製した ACP 液中での白金電位と温度の経時変化

—○— 白金電極 1；—△— 白金電極 2；—●— 温度

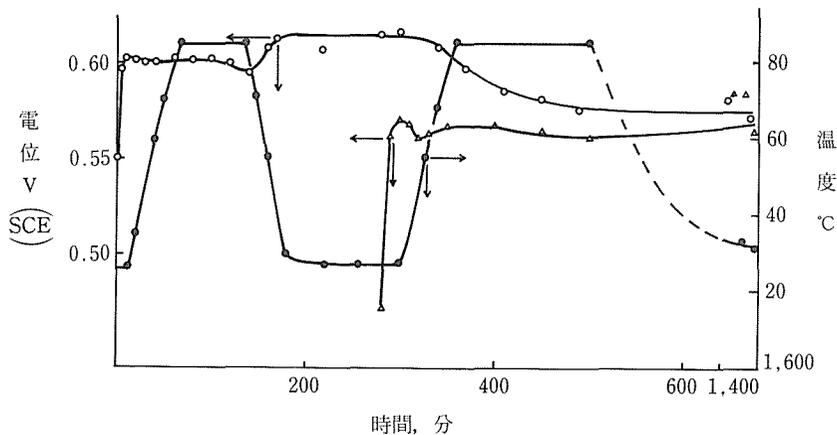


図4 試験室で調製した鉄イオンがない ACP 液中での白金電位と温度の経時変化

—○— 白金電極 1；—△— 白金電極 2；—●— 温度

ンを含まない ACP 液中では貴な方向へ移行することが注目される。同じ方法で、新日本製鉄現場で採取した ACP の“新液”と“正常液”及び“異常液”について白金電位を温度の変化に従って測定した。図5、図6、および図7に測定結果を示す。この結果から、“新液”中での電位が一番高く、“異常液”中での電位が一番低いのがわかる。この3種の液中での白金電極電位の再現性を調べるために、二つの白金電極を用いて電位の測定を行った。その結果、二つの電極電位の再現性は全体的に良いが、正常液中で二つの電極電位の差が6~10 mV になった。

なお、これら白金電極について液浸漬後、ESCA により表面分析を行ったが、表面上には Zn, Ca, Fe, P と N などの液構成物は付着していないことがわかった。

3.2 pH の測定

表1に試験室で調製した ACP 液の室温での pH 測定結果を示している。その ACP 液の pH 値は時間的に変化しない。

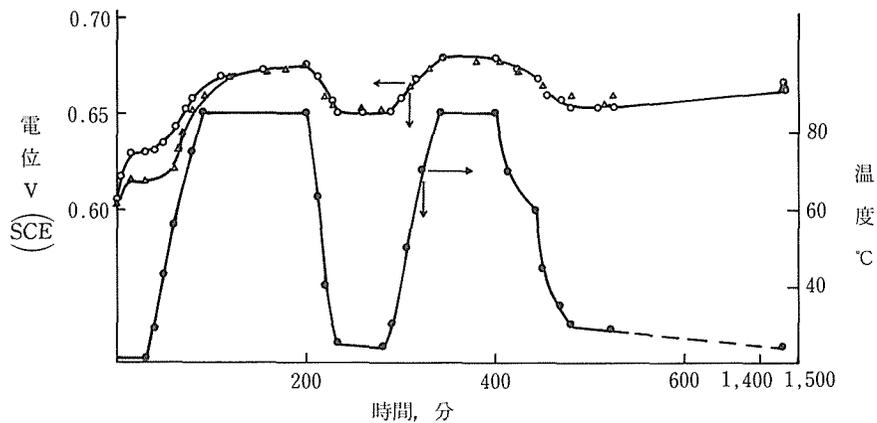


図 5 現場で採取した新液中での白金電位と温度の経時変化

—○— 白金電極 1；—△— 白金電極 2；—●— 温度

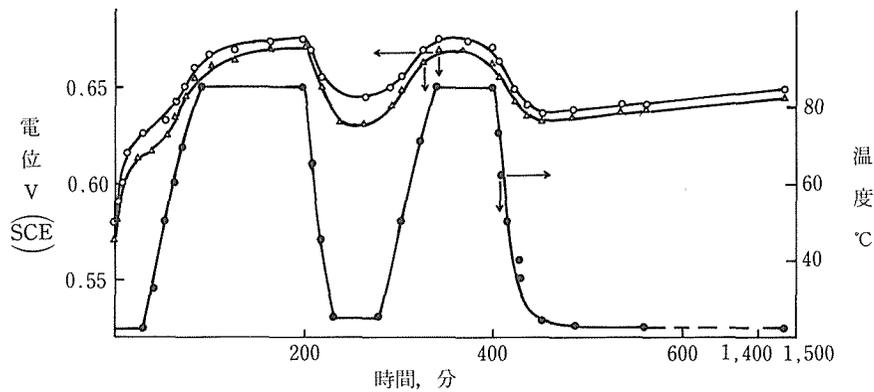


図 6 現場で採取した正常液中での白金電位と温度の経時変化

—○— 白金電極 1；—△— 白金電極 2；—●— 温度

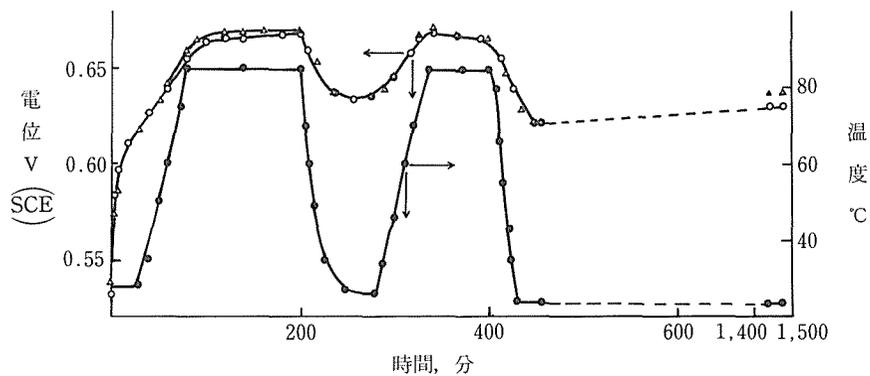


図 7 現場で採取した異常液中での白金電位と温度の経時変化

—○— 白金電極 1；—△— 白金電極 2；—●— 温度

表 1 ACP 液の pH 値の時間的变化 (室温で)

測定時間	当日	1日後	2日後	3日後	4日後	6日後	7日後	8日後	9日後
pH 値	1.86	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90	1.90

しかしその ACP 液の温度を変化させると、図 8 と図 9 に示したように pH 値も温度と共に昇降を繰り返す。図 8 と図 9 の比較がわかるように、85℃における ACP 液の pH 値は、鉄イオンを含む場合 pH=2.30 であるのに対し、鉄イオンを含まない場合 pH=2.35 であり、両者の間に $\Delta\text{pH}=0.05$ の差がある。この差は測定誤差範囲と思われる。

3.3 鋼電極電位

ACP リン酸塩皮膜処理液を作ったあと 1 日、3 日、6 日と 9 日間おいた液を取って、各々の液中で 1 日ごとに鋼電極を浸漬し、その自然浸漬電位の経時変化挙動を調べて見たが、その処理液の放置時間により鋼の自然電極電位の挙動はあまりかわらない。その測定の一例を図 10 に示す。鋼電極を液中に漬けるとき、始めは鋼の溶解のため電位は卑な方向へ移行し、浸漬後約 0.5 分で最も卑になるが皮膜の形成と共に貴な方向へ移行する。普通 2~4 分間で最も貴な電位値になりその後ゆるやかに再び卑な方向へ移行する傾向を示している。この電位の降下は形成された皮膜の溶解に相当すると考えられる。それ故、この液中での最適な化成処理時間は、鋼電位が最も正の値になる時の時間であろう。そこで、その最適時間より短くなると皮膜の形成が不完全であり、その時間より化成処理時間が長すぎると、皮膜の溶解が起こるだろう。従って、作業時間の長短によっては皮膜の性能面だけでなく、化成処理の作業面で、時間的な損失を被ると思われる。

図 11 に新日本製鉄現場で採取した ACP の“新液”と“正常液”および“異常液”について測定した冷延鋼板と熱延鋼板の電位変化を示す。これらの結果から“異常液”中での最低電位は“新液”および“正常液”中での最低電位より高いが、しかし最終的な定常電位値は“異常液”中で一番低いことがわかる。つまり、“異常液”中では、皮膜化成時の電位変化が少ないことになる。また、熱延鋼板の電位を測定した結果、その定常値は、冷延鋼板のとくらべて 10 mV くらい正になることがわかった。この定常電位の差からみると熱延鋼板上に形成した皮膜の耐食性は冷延鋼板上のものより良

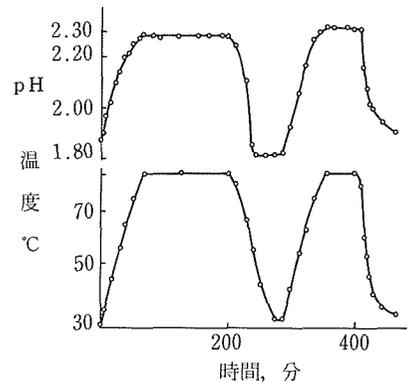


図 8 試験室で調製した ACP 液の pH と温度の経時変化

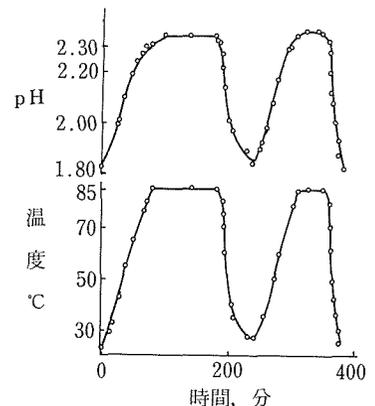


図 9 鉄イオンを添加しない ACP 液の pH と温度の経時変化

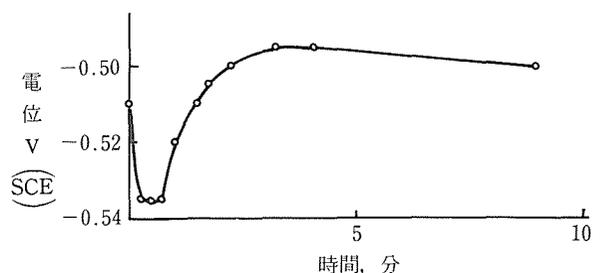


図 10 試験室で調製した ACP 液中で 85℃における冷延鋼板の電位の経時変化

いと推定できる。

3.4 亜鉛電極電位

亜鉛電極を ACP 液 (85°C) に入れると電位は速かに貴な方向へ移行し、約 5 分後には電位-時間曲線に電位値の激しい振動が現われる(図 12)。この振動は形成された皮膜が脆いので、皮膜が部分的に破壊されるためと思われる。図 10 と図 12 をくらべて見ると亜鉛の電位は鋼の電位より、時間と共に速い速度で貴な方向へ移っていくことがわかる。これは亜鉛表面で鋼表面より皮膜が迅速に形成されることを示唆しているだろう。

4 結 論

リン酸塩皮膜化成処理液 (ACP) を電気化学的に調べた結果、次の結論が得られた。

1. 白金電極を用いて、ACP 液の昇温時、処理温度保持時および降温時の酸化還元電位の測定を行った結果、溶液電位の測定は可能であることがわかった。ただし、測定の再現性についてさらに検討する必要がある。

2. ACP 液 (85°C) 中での白金電極電位において、液中に鉄イオンが存在しない場合には、存在する場合と比較して、約 0.07 V 低くなる。

3. ACP 液 (85°C) の pH は、高温用 pH メータで安定に測定できる。

4. 測定された ACP 液 (85°C) の pH は、イオンを含む液と含まない液とではほとんど差がない。

5. ACP 液 (85°C) 中での鋼電極の電位は、浸漬後低下した後を上昇し、定常値に達する。この電位変化は皮膜生成過程に対応するものと考えられる。

6. 処理液 (85°C) 中での亜鉛電極の電位は、浸漬後上昇し、定常値に達する。この電位変化は亜鉛表面でのリン酸亜鉛皮膜の生成過程に対応するものと考えられる。

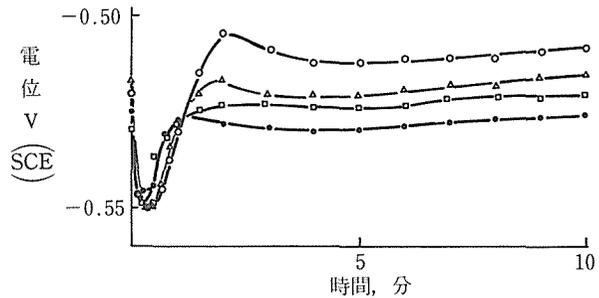


図 11 現場で採取した ACP 液中で、85°C における鋼板の電位の経時変化

- 熱延鋼板、正常液中；
- △— 正常液中、冷延鋼板；
- 新液中、冷延鋼板；
- 異常液中、冷延鋼板。

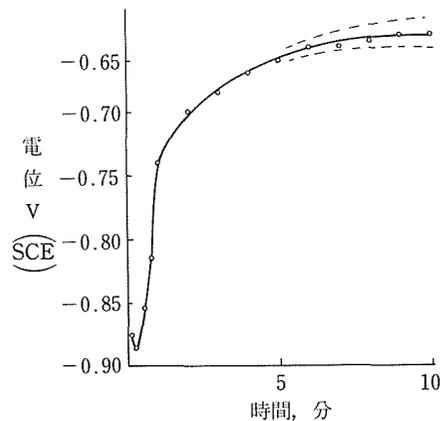


図 12 試験室で調製した ACP 液 (85°C) 中での亜鉛電極電位の経時変化

参 考 文 献

- 1 若野 茂, 薄木智亮, 西原 実, 藤野允克: 鉄と鋼, **66**, 177 (1980)
- 2 前田重義, 朝野秀次郎: 鉄と鋼, **63**, 321 (1977)
- 3 福塚敏夫, 梶原和一, 三木賢二, 桐原茂喜, 星野矩之, 川本国雄, 田中純彦: 鉄と鋼, **66**, 167 (1980)
- 4 玉井康勝: 金属表面における皮膜化成のメカニズム, 金属表面技術協会, 東京, p 1 (1980)
- 5 佐藤教男, 上野忠之, 岡本 剛: 防食技術, **15**, 12 (1960)
- 6 Willibald Machu: 金属表面技術: **20**, 39 (1969)