

早稲田大学大学院 基幹理工学研究科

博士論文概要

亜鉛めっき鋼板のクロムフリー化成皮膜の構造と
腐食抑制メカニズム

Structure and Corrosion Inhibition Mechanism
of Chromium-free Conversion Coating on
Galvanized Steel

申請者

迫	良輔
Ryosuke	SAKO

機械科学専攻 環境材料学研究

2015年4月

素形材産業において金属は最も重要な資源であり、化成処理の目的は金属を腐食や磨耗から守ることである。化成処理は、化成処理剤（化成成分を含む溶液）と金属表面の化学反応によって金属表面にサブミクロンオーダーの厚さの皮膜を形成させて金属表面を改質する表面処理方法であり、りん酸塩処理やクロメート処理に代表される。家電、自動車、建材などの分野で使用される亜鉛めっき鋼板のほとんどは、その表面に化成処理が施されている。

我が国の産業は、1970年台のオイルショックを機に重化学工業から省エネ・省資源時代へと移り変わり、1990年のバブル崩壊を境に消費者の意識は高級志向から機能重視の低コスト志向へと変化した。このような市場動向を背景に化成処理に求められる機能は防食、耐摩擦磨耗、表面硬化のみならず、親水性、疎水性、導電性、絶縁性などと多様化し、これらの機能を付与する表面技術が開発されてきた。一方、1990年以降、地球温暖化問題に端を発して環境への取り組みが活発化し、CO₂削減だけでなく環境負荷物質削減がグローバルな問題として取り上げられるようになった。化成処理の主役であったクロメート処理は規制の対象となり、これまでの機能開発や品質向上とは打って変わって、これらの処理方法の代替技術の開発を余儀なくされた。

クロメート処理液の主原料である6価クロム化合物は発がん性があり、欧州連合は2006年7月以降の6価クロムの使用を禁止する法令（RoHS）を制定した。これに対し日本国内の家電・電子電機・OA機器分野の大手企業は、価数を問わずクロム化合物の使用を自主規制した。このことがクロムフリー技術の開発を加速し、2006年には家電・電子電機・OA機器製品に使用される化成処理のほとんどがクロムフリー処理に切り替わった。しかしながら、クロムフリー技術の信頼と実績は十分とは言えず、腐食環境が厳しく対応年数も長い建材分野などでは、未だにクロメート処理が使用されている。このような状況において欧州化学品規制（REACH）は、2013年の改正において分野を問わず2017年9月以降のクロム酸および2クロム酸またはこれらの塩のEUへの輸入を禁止すると発表した。地球環境保護を背景に環境規制は今後も進むことが予測され、クロムフリー技術の品質と信頼のさらなる向上が強く求められている。クロムフリー化成皮膜の構造や腐食抑制性メカニズムに関しては未だ不明な点が多く、これらを明らかにすることは今後の開発において極めて重要である。

本研究は、主に家電に使用される電気亜鉛めっき鋼板の化成処理であるクロメート処理皮膜の代替皮膜となるフェノール樹脂処理皮膜と炭酸ジルコニウムアンモニウム処理皮膜について、皮膜形成および腐食抑制性発現のメカニズムを解明し、さらにこれらの結果から今後のクロムフリー化成技術の開発に有効な指針を得ることを目的とした。

本論文は、全9章から構成される。第1章は序論で第9章は本論文の総括と結

論である。これらの 2 章を除く 7 章は、大きく二つに分けられる。すなわち、第 2 章から第 5 章はフェノール樹脂に関する各論で、第 6 章から第 8 章は炭酸ジルコニウムアンモニウムに関する各論である。

第 1 章の序論では、代表的な化成処理であるりん酸亜鉛処理とクロメート処理を取り上げて、化成処理の概要と歴史を概説した。また、亜鉛めっき鋼板とクロメート処理の技術概要と変遷についてまとめた。さらには、クロメート処理の環境課題とこれまでに報告されているクロムフリー化成処理の既往技術についてまとめ、本研究で取り扱うクロムフリー化成処理皮膜を形成するフェノール樹脂と炭酸ジルコニウムアンモニウムについて概説した。

第 2 章では、低分子量の水溶性レゾール型フェノール樹脂を用い、皮膜形成機構と腐食抑制性に及ぼす焼付け温度の影響を明らかにした。樹脂は 140°C 以上の温度で起こる自己架橋によって高分子化し、架橋温度以上の 160°C と 200°C で焼付けた樹脂皮膜は優れた腐食抑制性を示した。また架橋反応は、樹脂のメチロール基から生成するカルボカチオンとベンゼン環の炭素との間の親電子置換反応であることを明らかにした。

第 3 章では、マンニッヒ反応によってアミノ化して、さらにりん酸で中和した高分子量のマンニッヒ変性フェノール樹脂を用いて、その皮膜構造と腐食抑制性に及ぼす焼付け温度とりん酸添加の影響を明らかにした。樹脂はジエタノールアミンの脱離によって生成するカルボカチオンとベンゼン環の炭素との親電子置換反応によって自己架橋し、160°C 以上で焼付けた皮膜は優れた腐食抑制効果を示した。さらに、りん酸は皮膜/素材界面に素材の形状に追従して密着したりん酸亜鉛皮膜層を形成し、皮膜の腐食抑制性を大きく向上させた。一方、腐食抑制性の低いりん酸を含まない 80°C 焼付け処理皮膜は、皮膜/素材界面に空隙を形成していることを皮膜の断面分析によって明らかにした。

第 4 章では、マンニッヒ変性フェノール樹脂皮膜の電気化学的分極法、および電気化学インピーダンス法を用いて腐食抑制効果のメカニズムを明らかにした。皮膜抵抗は高温焼付けによって増大し、電荷移動抵抗は主にりん酸添加によって増大した。また、皮膜の腐食抑制性は電荷移動抵抗と良く相関した。電荷移動抵抗の増大は、架橋反応によって吸水性が低下した樹脂皮膜とりん酸亜鉛皮膜層が、皮膜/素材界面への溶存酸素を含む水の供給を遮って酸素の還元反応量を低減したためであり、りん酸無添加の 80°C 焼付け処理皮膜の電荷移動抵抗が低いのは、溶存酸素を含む水が皮膜/素材界面の空隙に水膜を形成して腐食を拡大（酸素の還元反応量の増大）したためである。

第 5 章では、処理液および皮膜と素材との化学的相互作用について検討した。皮膜/素材界面のりん酸亜鉛皮膜層の形成は、①水溶液中で遊離したりん酸および樹脂と素材から溶出した亜鉛との反応、②架橋反応により脱離するりん酸と溶出

亜鉛との反応の 2 つの反応によるもので、80°C の低温焼付けでは①、200°C の高温焼付けでは①と②によって形成されることを明らかにした。

また、200°C 焼付け処理においては、架橋反応時に生成するカルボカチオンと素材の亜鉛との反応によって、C-Zn 結合が形成される可能性を示した。これらの皮膜層形成や化学結合によって、皮膜は素材の複雑な表面形状に追従し素材表面に密着するが、りん酸を含まない 80°C 焼付け処理皮膜は、皮膜と素材に化学的相互作用が全くなく、このため皮膜/素材間に空隙が形成された。

第 6 章では、炭酸ジルコニウムアンモニウム処理皮膜の構造と腐食抑制性におよぼす焼付け温度の影響を検討した。80°C の低温で形成された炭酸ジルコニウムアンモニウム処理皮膜は、水酸基によるオール結合によって高分子化した構造で、腐食抑制性に優れることを明らかにした。115°C ではジルコニウムに配位した水分子が脱離し、さらに 155°C では分子間の脱水縮合反応（オール結合からオキソ結合への変化）が起こるため、160°C 以上で焼き付けた皮膜には体積収縮による微細なクラックが発生し腐食抑制性が著しく低下することを明らかにした。

第 7 章では、電気化学インピーダンス測定および分極測定により、炭酸ジルコニウムアンモニウム処理皮膜の腐食抑制性のメカニズムを究明した。オール結合によって高分子化した 80°C 焼付け処理皮膜は大きな電荷移動抵抗を示した。これは、皮膜が溶存酸素を含む水の皮膜/素材界面への供給の障壁となり皮膜/素材界面における酸素の還元反応を抑制したからである。また 200°C 焼付けで発生する皮膜のクラックは、溶存酸素を含む水の皮膜/素材界面への供給経路となり、皮膜/素材界面における酸素の還元反応量を低減させる効果が小さかった。このため 200°C 焼付け処理皮膜の電荷移動抵抗は小さかった。

第 8 章では、処理液と素材の化学的相互作用を明らかにした。水溶液中で解離している塩基性炭酸ジルコニウム錯イオン ($Zr(OH)_2(CO_3)_2^{2-}$) は、素材から溶解した亜鉛イオンと高分子錯体を形成して約 6 倍の水を含んだ水ゲルとしてアノードに析出する。80°C 焼付けにおいては、素材表面の亜鉛とジルコニウムのオール結合によって素材表面の複雑な形状に追従して密着した皮膜が形成されるが、200°C 焼付けにおいては、亜鉛とジルコニウム間の結合が切断され、素材と皮膜の間に隙間が生じることを明らかにした。

第 9 章には、本論文を総括するとともに本研究で用いた 2 つのクロムフリー化成皮膜の構造と腐食抑制メカニズムの共通点から、亜鉛めっき鋼板のクロムフリー化成皮膜の開発指針を示した。すなわち、亜鉛めっき鋼板の防食のためには、アノード反応よりカソード反応を抑制することが有効である。そして優れたカソード反応抑制性を発現させるためには、皮膜は低吸水性の高分子連続皮膜であり、さらにその皮膜は皮膜形成過程における化成成分と素材との化学的相互作用によって素材表面形状に追従して素材に密着していることが重要である。

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 迫 良輔 印

(2015年6月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
論文 (査読有)	
○	1. 迫 良輔, 酒井潤一：亜鉛めっき鋼板上に形成されたマンニッヒ変性フェノール樹脂皮膜の耐食性に関する電気化学的考察, 材料と環境, 64, 2015 (掲載予定) .
○	2. 迫 良輔, 酒井潤一：亜鉛めっき鋼板表面のマンニッヒ変性フェノール樹脂の耐食性におよぼす焼付温度およびリン酸の影響, 材料と環境, 63, 17-24, 2014.
○	3. Ryosuke Sako and Jun'ichi Sakai : Effect of Curing Temperature on Coating Structure and Corrosion Resistance of Ammonium Zirconium Carbonate on Galvanized Steel, Surface & Coatings Technology, 219, 42-49, 2013.
○	4. 迫 良輔, 酒井潤一：亜鉛めっき鋼板表面のフェノール樹脂の耐食性におよぼす焼付温度およびりん酸添加の影響, 材料と環境, 61, 402-409, 2012.
講演	
○	1. 迫 良輔, 酒井潤一：マンニッヒ変性フェノール樹脂皮膜の耐食性に及ぼすリン酸の影響, 第 59 回材料と環境討論会, 旭川, (社) 腐食防食学会, p.314, 2012.
	2. 迫 良輔：環境に優しい表面処理, 平成 21 年度第 3 回材料パフォーマンス研究会, 腐食防食学会, 2012 (7).
○	3. 迫 良輔, 酒井潤一：フェノール樹脂皮膜の耐食性に及ぼす焼付け温度の影響, 第 58 回材料と環境討論会, 名古屋, (社) 腐食防食協会, p.247, 2011.
	4. 迫 良輔：最近の環境対応型表面処理技術について, H&I 研究会, 日本接着学会関西支部, 大阪, 2007 (1).
	5. 迫 良輔：最近の表面処理技術について（環境対応を中心として）, 大阪府表面処理技術研究会, 関西表面技術協会, 大阪, 2007 (4).
その他 (論文)	
	1. K. Kawakami, J.Uchida, K.Mizuno, R.Sako:The development of a chromium-free sealing for zinc-phosphated electro-galvanized steel sheets, Galvatech '07 Conf. Proc. p786 , 2007.
	2. 軽部建志, 迫 良輔：6 価クロムフリー表面処理技術, 表面技術, 53, 368, 2002.
	3. 山本真由美, 迫 良輔：自己析出塗装法, 表面技術, 52, 104 , 2001

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
	<p>4. 山本真由美, 迫 良輔, 上野圭一: 自己析出型塗装“NSDコート”の紹介, 塗装工学, 35, 290, 2000.</p> <p>5. 菅原博好, 内山一寿, 迫 良輔, 佐藤重幸, 榊原清美: エアコン用多機能表面処理, デンソーテクニカルレビュー, 4 [1], 101, 1999.</p> <p>6. H. Mizuno, K. Uchiyama, R. Sako, S. Sato, K. Sakakibara, Multifunctional Surface Treatment for Car Air Conditioners, SAE Technical Paper, 980284, 1998.</p> <p>7. 迫 良輔: エアコン用熱交換器の親水性表面処理, 日本化学会コロイド界面化学部会ニュースレター, 20, 317, 1995.</p> <p>8. 迫 良輔: プレコート用親水性有機皮膜の開発, パーカラライジング技報, 3,12, 1989.</p> <p>9. 中野 多一, 大川 和宏, 池守 滋, 長谷川 玲子, 迫 良輔, 松本 英之, 永井 洋一郎: ルテニウム(II)錯体を触媒とするオレフィンとα-ポリクロロカルボン酸との反応によるα-クロロγ-ブチロラクトン類の合成, 日本化学会誌, 1983, 1770, 1983.</p> <p>10. T.Nakano, Y.Shimada, R.Sako, M.Kayama, H.Matsumoto, Y.Nagai: A facile synthesis of α,α,γ-Trichloroalkanoic acids via the Ru(II)-Catalyzed addition of trichloroacetyl chloride to olefins, Chemical Society of Japan Chemical Letter, 1255, 1982.</p>
総説	<p>1. 迫 良輔: 塗装前処理, 防錆管理, 59, 224-235, 2015</p> <p>2. 迫 良輔: 自動車車体の化成処理技術-環境対応技術を中心として-, 静電気学会誌, 39, 111-115, 2015</p> <p>3. 迫 良輔: 自動車用鋼板の化成処理技術, 塗装工学, 48, 479, 2013</p>
特許	<p>○ 1. 特許第 5457482 号: 水系金属表面処理剤、金属表面処理方法及び表面処理金属材料 出願 2012.2.22, 登録 2014.1.17</p> <p>○ 2. 特許第 4963953 号: 水系金属表面処理剤、金属表面処理方法及び表面処理金属材料 出願 2006.12.26, 登録 2012.4.6</p> <p>3. 特許第 4934677 号: 表面処理剤およびそれを用いた金属材料ならびに新規化合物およびその製造方法, 出願 2006.11.27, 登録 2012.2.24</p> <p>○ 4. 特許第 3883831 号: 耐白錆性に優れた表面処理鋼板及びその製造方法, 出願 2001.9.27, 登録 2006.11.24</p>

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
	5. 特許第 3963683 号：めっき金属板用水系表面処理剤、表面処理金属板とその製造方法 出願 2001.9.18, 登録 2007.6.1
○	6. 特許第 3868243 号：溶接性、耐食性に優れたクロメートフリー処理溶融亜鉛-アルミニウム合金めっき鋼板, 出願 2001.9.13, 登録 2006.10.20
○	7. 特許第 4646966 号：金属表面処理剤、金属材料の表面処理方法及び表面処理金属材料 出願 2001.6.26, 登録 2010.12.17
○	8. 特許第 4078044 号：金属表面処理剤、金属材料の表面処理方法及び表面処理金属材料 出願 2001.6.26, 登録 2008.2.8
○	9. 特許第 3801463 号：クロメートを含有しない処理皮膜を有する耐食性に優れためっき 鋼材の製造方法, 出願 2001.5.11, 登録 2006.5.12
○	10. 特許第 3851106 号：金属表面処理剤、金属表面処理方法及び表面処理金属材料, 出願 2001.5.1, 登録 2006.9.8
	11. 特許第 3803819 号：金属表面処理剤並びにこれで処理した表面処理金属材料, 出願 2000.2.18, 登録 2006.5.19
	12. 特許第 3860697 号：金属表面処理剤、金属材料の表面処理方法及び表面処理金属材料 出願 1999.12.27, 登録 2006.9.29
	13. 特許第 3333611 号：アルミニウム及びアルミニウム合金用 6 価クロムフリーの化成 表面処理剤, 出願 1993.11.9, 登録 2002.7.26