

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.

2015 年 7 月

迫 良輔
Ryosuke SAKO

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.

2015 年 7 月

早稲田大学大学院 基幹理工学研究科
機械科学専攻 環境材料学研究

迫 良輔
Ryosuke SAKO

目次

第1章 序論

1. 1	緒言	1
1. 2	りん酸亜鉛処理	3
1. 3	亜鉛めっき鋼板	7
1. 4	クロメート処理	10
1. 4. 1	亜鉛めっき鋼板のクロメート処理	10
1. 4. 2	食缶材料および自動車用鋼板のクロメート処理	15
1. 4. 2. 1	食缶用材料のクロメート処理	15
1. 4. 2. 2	自動車鋼板用クロメート処理	16
1. 4. 3	クロメート皮膜の構造と腐食抑制性	17
1. 4. 3. 1	クロメート皮膜の構造	17
1. 4. 3. 2	クロメート皮膜の腐食抑制性	21
1. 5	クロムフリー化成処理	22
1. 5. 1	環境規制	22
1. 5. 2	既往技術	23
1. 5. 3	フェノール樹脂	29
1. 5. 4	炭酸ジルコニウムアンモニウム	31
1. 6	本研究の目的と本論の構成	34

第2章 レゾール型フェノール樹脂皮膜の構造と腐食抑制性

2. 1	緒言	41
2. 2	実験方法	42
2. 2. 1	供試材の作製	42
2. 2. 2	腐食抑制性評価	42
2. 2. 3	フェノール樹脂の熱重量示差熱分析	44
2. 2. 4	皮膜の表面自由エネルギー測定	44

2. 2. 5	皮膜解析	45
2. 2. 5. 1	赤外分光分析	45
2. 2. 5. 2	X線光電子分光分析	45
2. 3	実験結果	46
2. 3. 1	フェノール樹脂皮膜の腐食抑制性	46
2. 3. 2	皮膜形成に及ぼす焼付け温度の影響	47
2. 4	考察	51
2. 4. 1	フェノール樹脂皮膜の形成メカニズム	51
2. 4. 2	腐食抑制性に及ぼす焼付け温度の影響	54
2. 5	小括	55

第3章 マンニツヒ変性フェノール樹脂皮膜の構造と

腐食抑制性に及ぼす焼付け温度とりん酸添加の影響

3. 1	緒言	57
3. 2	実験方法	57
3. 2. 1	供試材の作製	57
3. 2. 2	腐食抑制性評価	59
3. 2. 3	皮膜の表面自由エネルギー測定	59
3. 2. 4	皮膜分析	59
3. 2. 4. 1	赤外分光分析	59
3. 2. 4. 2	グロー放電発光分析	59
3. 2. 4. 3	X線光電子分光分析	60
3. 2. 4. 4	皮膜の断面分析	60
3. 2. 5	皮膜中のりん酸の固定率測定	61
3. 3	実験結果	61
3. 3. 1	腐食抑制性評価結果	61
3. 3. 2	樹脂皮膜形成におよぼす焼付け温度の影響	64

3. 3. 3	皮膜中のりん酸の挙動	68
3. 3. 4	皮膜の断面構造	72
3. 4	考察	77
3. 4. 1	焼付け温度の影響	77
3. 4. 2	りん酸添加の影響	78
3. 4. 3	皮膜の構造と腐食抑制性	79
3. 5	小括	81

第4章 マンニツヒ変性フェノール樹脂皮膜の電気化学特性

4. 1	緒言	83
4. 2	実験方法	83
4. 2. 1	供試材の作製	83
4. 2. 2	電気化学的分極測定	83
4. 2. 3	電気化学インピーダンス	84
4. 2. 3. 1	測定方法	84
4. 2. 3. 2	カーブフィッティング	84
4. 2. 4	皮膜の吸水量測定	86
4. 3	実験結果	86
4. 3. 1	電気化学的分極	86
4. 3. 2	電気化学インピーダンス	89
4. 3. 3	皮膜の吸水量測定	93
4. 4	考察	96
4. 4. 1	インピーダンス特性に及ぼす皮膜の吸水の影響	96
4. 4. 2	電解移動抵抗と酸素の還元反応	98
4. 5	小括	102

第5章 マンニツヒ変性フェノール樹脂および

りん酸の亜鉛めっき鋼板表面との化学的相互作用

5. 1	緒言	104
5. 2	実験方法	104
5. 2. 1	処理液と素地亜鉛めっきとの反応	104
	(A) 化学浸漬処理	105
	(B) 電解処理	105
5. 2. 2	分子軌道法による解析	105
5. 2. 2. 1	ポピュレーション計算	107
5. 2. 2. 2	分子軌道計算	107
5. 2. 3	皮膜分析	107
5. 2. 3. 1	断面分析	107
5. 2. 3. 2	XPS 分析	108
5. 2. 3. 3	GDS 分析	108
5. 3	実験結果	109
5. 3. 1	素材亜鉛めっき鋼板表面への処理液成分の析出	109
5. 3. 2	処理液中の樹脂とりん酸の電子状態 (ポピュレーション解析)	112
5. 3. 3	処理皮膜の断面分析	117
5. 3. 4	皮膜/素材界面の状態分析	121
5. 3. 5	皮膜/素材界面のりん酸塩皮膜層の 形成に及ぼす温度の影響	121
5. 3. 6	分子軌道計算による樹脂と亜鉛との反応	124
5. 4	考察	129
5. 4. 1	亜鉛めっき鋼板表面の析出反応	128
5. 4. 2	焼付け時における皮膜と素材の反応	131

5. 4. 3	皮膜/素材界面近傍における りん酸亜鉛皮膜層の形成	134
5. 5	小括	135
第6章 炭酸ジルコニウムアンモニウム (AZC) 皮膜の構造と腐食抑制性		
6. 1	緒言	137
6. 2	実験	137
6. 2. 1	供試板作製	137
6. 2. 2	腐食抑制性	138
6. 2. 3	AZC の熱重量示差熱分析 (TG-DTA)	138
6. 2. 4	皮膜の表面観察	139
6. 2. 5	皮膜の断面観察	139
6. 2. 6	皮膜の構造解析	139
6. 3	結果	140
6. 3. 1	腐食抑制性に及ぼす焼付け温度の影響	140
6. 3. 2	皮膜外観と断面構造に及ぼす焼付け温度の影響	140
6. 3. 3	熱重量示差熱分析	140
6. 3. 4	FT-IR による皮膜解析	144
6. 3. 5	XPS による皮膜解析	145
6. 4	考察	150
6. 4. 1	AZC 皮膜の化学構造と熱による状態変化	150
6. 4. 2	AZC 処理皮膜の構造と腐食抑制性	157
6. 5	小括	158
第7章 炭酸ジルコニウムアンモニウム (AZC) 処理皮膜の電気化学特性		
7. 1	緒言	160
7. 2	実験	160

7. 2. 1	供試板作製	160
7. 2. 2	電気化学的分極	160
7. 2. 3	電気化学インピーダンス測定	161
7. 3	結果	161
7. 3. 1	電気化学的分極	161
7. 3. 2	電気化学インピーダンス	164
7. 4	考察	167
7. 4. 1	電気化学的分極	167
7. 4. 2	電気化学インピーダンス測定	168
7. 5.	小括	170

第8章 炭酸ジルコニウムアンモニウム (AZC) と

亜鉛めっき鋼板表面との化学的相互作用

8. 1	緒言	172
8. 2	実験	172
8. 2. 1	皮膜析出試験	172
8. 2. 1. 1	化学浸漬処理	173
8. 2. 1. 2	電解処理	173
8. 2. 2	析出皮膜分析	173
8. 2. 2. 1	アノード析出皮膜の分析	173
8. 2. 2. 2	単離析出皮膜の分析	174
8. 2. 3	塗布乾燥皮膜の分析	174
8. 2. 3. 1	XPSによる皮膜/素材界面の状態分析	174
8. 2. 3. 2	処理皮膜の断面分析	175
8. 3	結果	175
8. 3. 1	皮膜析出性	175
8. 3. 2	析出皮膜の構造解析	178

8. 3. 2. 1	アノード電解処理皮膜の構造解析	178
8. 3. 2. 2	単離析出皮膜の分析	179
8. 3. 3	塗布焼付け皮膜の構造解析	182
8. 3. 3. 1	XPS 分析	182
8. 3. 3. 2	断面分析	183
8. 4	考察	186
8. 4. 1	析出皮膜の構造解析	186
8. 4. 2	皮膜と素材の結合	188
8. 4. 3	皮膜析出メカニズム	188
8. 4. 4	AZC 処理皮膜の構造	191
8. 5.	小括	193
第9章 総括		
9. 1	諸言	195
9. 2	各章のまとめ	195
9. 3	結言	198
9. 3. 1	皮膜形成と腐食抑制のメカニズム	198
(1)	皮膜構造と腐食抑制性	198
(2)	電気化学特性	199
(3)	皮膜/素材間の化学的相互作用	199
9. 3. 2	クロムフリー化成処理皮膜の開発指針	200
9. 4	今後の展望	201
付記1	腐食促進試験について	203
付記2	分極抵抗 (R_p) と電荷移動抵抗 (R_{ct})	205
用語集		207
研究業績		215
謝辞		220

第1章 序論

1. 1 緒言

我が国のものづくりを支える素形材産業において、金属は最も重要な資源である。この限りある金属資源を有効に使い節約するため、腐食や磨耗から守る役目を担うのが化成処理である。化成処理は、めっきや塗装と同様に金属の表面処理の一つであり、化学反応によって金属表面に薄膜を形成するという点でめっきや塗装と区別される。りん酸塩処理やクロメート処理は、代表的な化成処理であり、アルカリ浴で四三酸化鉄を形成させる黒染めも化成処理の一つである。

我が国の産業は、1970年代の2度のオイルショックを機に高度経済成長期の重化学工業路線に終止符を打ち、軽薄短小という言葉で代表される省エネ・省資源時代へと移り変わっていった。そして、1980年代には、自動車産業が我が国の主力産業としての位置づけを確立し、1990年のバブル崩壊を境に、高級志向から個性や機能を重視した低コスト化へとニーズは変化した。また、半導体技術の進化やインターネットの普及によって、エレクトロニクス産業やIT産業が急成長した。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多様化し、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、反射、防眩などの様々な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。これまで化成処理の主役を担ってきたクロメート処理やりん酸亜鉛処理は規制の対象となり、様々な原材料を駆使して繰り広げられてきた機能開発や品質向上とは打って変わって、これらの代替原料を模索し代替製品を開発しなければならなくなった。

2000年代はこれらに取って代わるべく製品開発が急速に進み、化成処理

は新たな発展を遂げクロムフリー化成処理剤や非りん系化成処理剤が誕生した。クロメート処理やりん酸亜鉛処理は、古くから使用されてきた悠久の歴史と絶大なる市場実績による信頼があり、これらに取って代わるべき製品の開発には多大な知恵と努力だけでなく、多くの時間と労力が必要であった。このような意味で2000年代は化成処理の歴史の大きな転換期となった。

りん酸亜鉛処理の主原料であるりん酸の使用を禁ずる法規制は、2014年現在はないが、排水中のりん酸が赤潮や青粉（あおこ）などの発生を促す富栄養化の問題や、処理液成分であるニッケルやマンガンの重金属の排水の問題があり、さらには処理液中に発生するスラッジの産業廃棄物処理などの環境問題がクローズアップされた。これらの問題に対応するため、ニッケル・マンガンフリーで、非りん系のジルコニウム処理¹⁾が開発された。ジルコニウム処理は、国内において、2006年より自動車部品や建材製品などに使用され、2012年には自動車ボディーに採用された。

一方、クロメート処理液の主原料である6価クロム（クロム酸や2クロム酸、或いはこれらの塩）は、発がん性などの人体への有害性が指摘されており、欧州連合は6価クロムの欧州連合内での使用を、2006年7月以降は禁止するRoHS (Restriction of the use of certain Hazardous Substances)²⁾を制定した。これに対応した日本国内の家電・電子電機・OA機器分野の大手企業は、6価のみならず使用環境で6価に酸化される可能性を考慮して、価数を問わずクロム化合物の使用を自主規制した。このことによりクロムフリー技術の開発が加速され、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、腐食環境が厳しく耐用年数の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、欧州化学品規制のREACH (Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals) 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³⁾。このため、クロムフリー技術の品質と信頼のさらなる向上が求められている。クロムフリー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。

1. 2 りん酸亜鉛処理

りん酸亜鉛処理は、鉄、亜鉛、アルミニウム、錫などのあらゆる金属材料の塗装下地処理として、自動車ボディを始めとする様々な分野でグローバルに使用されている技術である。

化成処理の歴史は、このりん酸塩処理の誕生とともに始まったと言える。

りん酸塩処理の発明は、1869年、英国の W. A. Ross⁴⁾ によるもので、婦人用のコルセットの芯に使用されていたクジラのヒゲの代わりに、安価な鉄を使用することを目的としたりん酸鉄処理に関するものであった。1906年、同じ英国の T. W. Coslett^{5),6)} は、工業的なりん酸塩処理法に関する特許を出願し、さらに、1909年にはりん酸亜鉛を成分として含む化成処理法について特許出願した。1914年の第一次世界大戦勃発を機に、この技術は米国に渡り、1915年、C. W. Parker と W. C. Parker の Parker 兄弟が設立した Parker Rust Proof Company によって工業化された⁷⁾。軍用機の処理を中心とした需要を背景に市場が拡大し、後にりん酸亜鉛処理は Parkerizing 法と呼ばれるようになった。その後、この Parkerizing 法は、自動車産業の発展と共にグローバル技術として確立した。Fig. 1-1 に示すように、りん酸亜鉛皮膜は、りん酸亜鉛結晶 $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Hopeite) とりん酸亜鉛鉄結晶 $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Phosphophyllite) の混合結晶で構成され、自動車鋼板においては、この化成皮膜上に電着塗装、中塗り塗装、そして上塗り塗装が施される。Fig. 1-2 はりん酸亜鉛処理の代表的な処理工程である。

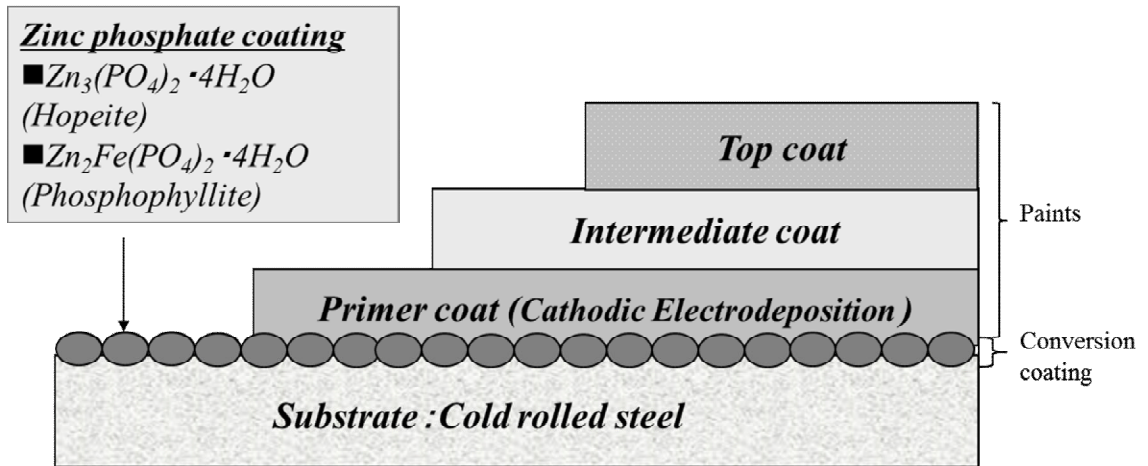


Fig. 1-1 Constitution of coating and paints for automotive steel

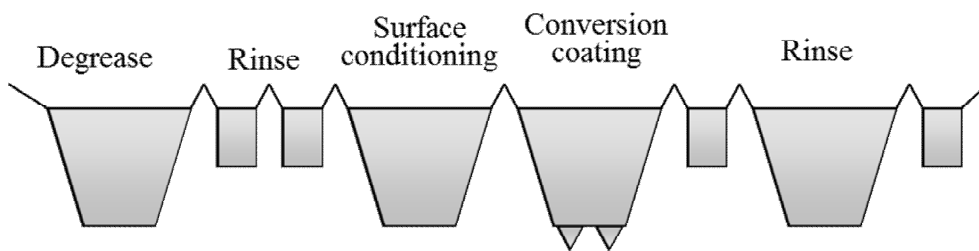
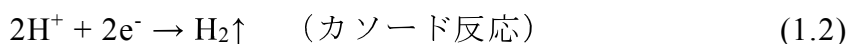
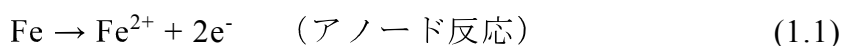


Fig. 1-2 Typical process of pretreatment of substrate steel for paint coating.

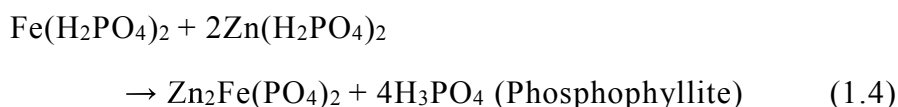
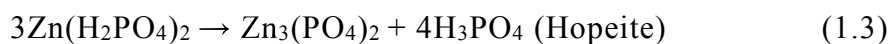
材料に付着した防錆油やプレス油を脱脂工程で取り除き、脱脂された材料は表面調整工程を経てりん酸亜鉛処理される。

表面調整工程は、素材を表面調整液中に浸漬して表面調整成分を付着させる工程で、吸着した表面調整成分が結晶析出の核となって、りん酸亜鉛皮膜結晶の析出反応を促進させることを目的としている。この技術は1943年のG. W. Jernstedt⁸⁾の発見によるもので、表面調整成分としてチタンコロイドが用いられた。Fig. 1-3に表面調整剤の有無によるりん酸亜鉛皮膜の外観の違いを示す⁹⁾。表面調整なしでは結晶が大きくまばらであるが、これに対して、表面調整を行ったものは微細で緻密な結晶を形成していることがわかる。

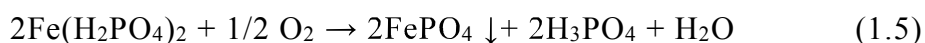
りん酸亜鉛皮膜の鉄素材を用いた皮膜形成の反応式を(1.1)から(1.5)に示す。化成処理液は、亜鉛とりん酸を主成分としたpH3.0~3.5の酸性水溶液である。この酸性の化成処理液が鉄を溶解し(1.1)、この溶解反応によって発生した電子は、素材界面で水素イオンを還元する(1.2)。

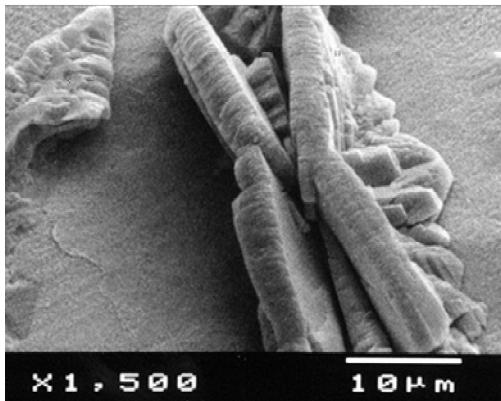


これらの反応によって素材と化成処理液界面の水素イオン濃度が低下(pHが上昇)し、不安定になったりん酸亜鉛(Hopeite)(1.3)、或いはアノード反応で溶解した鉄の一部を含んだりん酸亜鉛鉄(Phosphophyllite)(1.4)が素材と処理液界面に結晶として鉄素材表面に析出する。

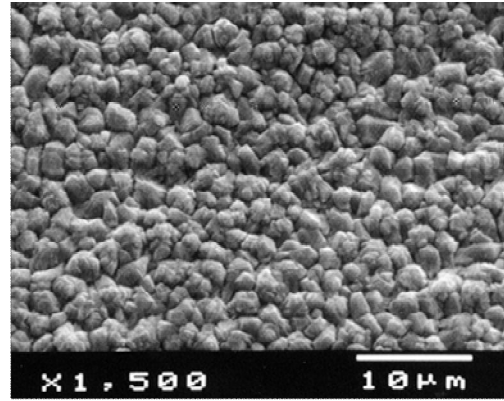


一方、皮膜に取り込まれずに処理液中に拡散した鉄イオンは、りん酸と酸性塩($\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$)を形成し、さらに溶存酸素で酸化されてりん酸鉄(FePO_4)の沈殿(スラッジ)を形成する(1.5)。



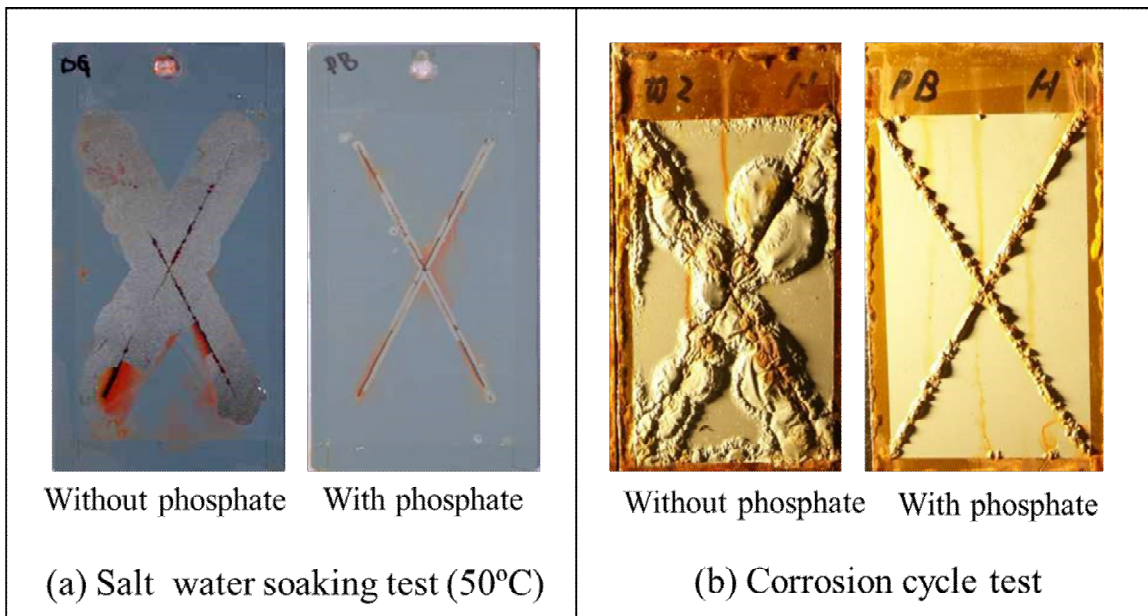


Without surface conditioning



With surface conditioning

Fig. 1-3 Effect of surface conditioning (titanium colloid) on appearance of zinc phosphate conversion coating film ⁹⁾.



Paint : Cation electrodeposition coating (Film thickness : 15µm)

Fig. 1-4 Effect of zinc phosphate conversion coating on corrosion resistance of cation electrodeposition coating panel ¹⁰⁾.

このスラッジは槽内や配管を汚すだけでなく、産業廃棄物として処理する手間やコストがかかっており、昨今の「地球環境保護」の観点からも大きな課題となっている。

カチオン電着塗装（膜厚：15 μ m）の下地処理としてりん酸亜鉛処理を施したものと施していないものの腐食促進試験後の外観を Fig. 1-4 に示す¹⁰⁾。素材は冷延鋼板で、塗膜にカッターでクロスカットを入れたものを供試材として用い、腐食促進試験条件は、(a)塩温水浸漬試験 240 時間（50 $^{\circ}$ C, 5% NaCl）、(b)複合サイクル試験（中性塩水噴霧試験 SST:Salt Spray Test/乾燥/湿潤サイクル）60 サイクルである。りん酸亜鉛皮膜がないと腐食による塗膜ふくれや塗膜剥がれが著しいことがわかる。このようにりん酸亜鉛皮膜は、塗装の前に施され塗膜下の腐食を抑制することにより、長期に亘って良好な密着性並びに塗装外観を維持する役目を担っている。

1. 3 亜鉛めっき鋼板

亜鉛めっきは、1742 年フランスの P. J. Malouin によって発明された¹¹⁾。その約 100 年後の 1837 年、フランスの S. Sorel は、フラックスを用いた溶解亜鉛めっき法（どぶ付け亜鉛めっき法）を、さらにその 3 年後の 1840 年には電気亜鉛めっき法を開発している¹²⁾。当時、これらのめっきを施すには切り板を用いなければならなかったが、1938 年にポーランドの T. Sendzimir¹³⁾は、圧延した鋼板コイルを連続してめっきする連続溶解亜鉛めっきライン（CGL: Continuous Galvanizing Line）を考案した。この発明により工業的量产化が進み、1953 年には日本初の連続溶解亜鉛めっきライン（CGL）が八幡製鉄戸畑工場に設置された¹²⁾。一方、同年に電気亜鉛めっき鋼板（切り板）が初めて八幡製鉄所で製造された。1965 年には、富士製鉄に連続電気亜鉛めっきライン（EGL: Electro-Galvanizing Line）が導入された。

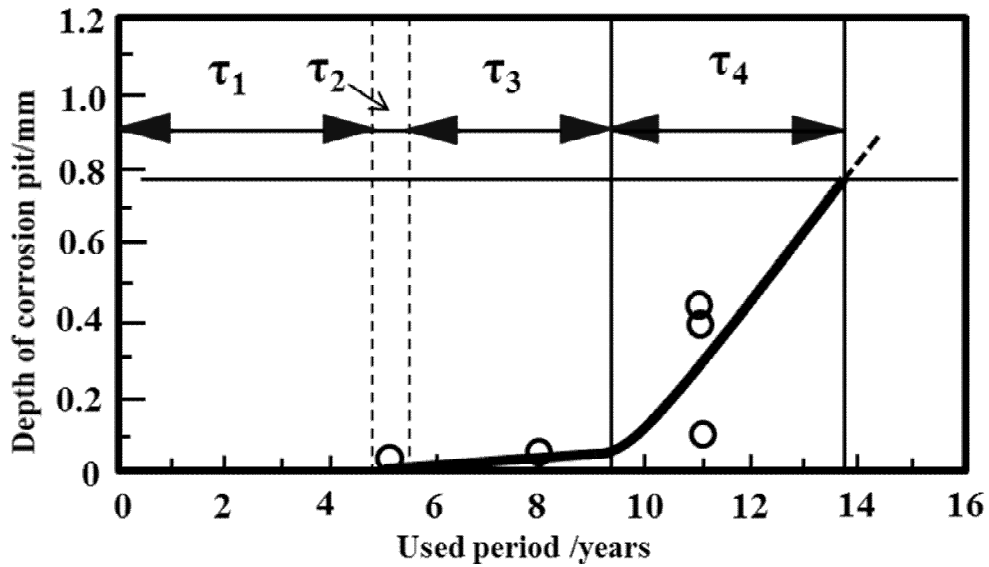
亜鉛めっき鋼板の防食機能は、腐食環境から鉄を保護する亜鉛層のバリ

ア-効果、電位的に卑である亜鉛の犠牲防食、そして腐食によって生成する絶縁性の高い塩基性塩化亜鉛 $ZnCl_2[Zn(OH)_2]_4$ 、あるいは塩基性炭酸亜鉛 $ZnCO_3[Zn(OH)_2]_4$ などの形成によるものと考えられている¹⁴⁾。

藤田ら¹⁵⁾は、北米融雪塩散布地域を5～11年走行した自動車のサイドシル（左右ドアの真下の両サイドを構成するフレーム）に使用された溶融亜鉛めっき鋼板の腐食進行過程を解析し、その腐食進行過程を Fig. 1-5 のような模式図で説明している。すなわち、 τ_1 は「防錆鋼板のめっき皮膜が全面被覆しそのめっき皮膜が腐食する段階」、 τ_2 は「めっき面が部分的に消失し下地鋼板をめっき皮膜が犠牲防食する段階」、 τ_3 は「亜鉛腐食生成物により腐食が抑制される段階」、 τ_4 は「下地鋼がめっきを施さないときと同じ速度で腐食する段階」である。この文献において、溶融亜鉛めっき鋼板は約5年で赤さびが発生（ $\tau_1 + \tau_2 = 5$ 年）し、めっき皮膜が下地鋼を犠牲防食する過程（ τ_2 ）は、長く見積もっても0.08年（ $\tau_2 < 0.08$ 年）と極めて短く、亜鉛の腐食期間のほとんどは、めっき皮膜自体の腐食過程（ τ_1 ）である（ $4.92 < \tau_1 < 5.00$ 年）と述べられており、さらに亜鉛腐食生成物により下地鋼板の腐食が抑制される段階（ τ_3 ）は、亜鉛腐食生成物が鉄さびの酸化還元反応を抑制する効果によるものであることが示されている。

このような防食機能を持つ亜鉛めっき鋼板は、家電、自動車、建材と広い分野で使用されている。

溶融亜鉛めっきは、厚めっきが可能で主に高耐食性が必要な建材分野に適用される。一方、電気亜鉛めっきは均一な薄めっきが可能であり、また溶融亜鉛めっきと違い、Fe-Zn系の合金層（ γ 層や ζ 層）が形成されないため加工性が優れる。このため、加工性と意匠性が重視される電化製品・OA機器などに適用されることが多い。自動車鋼板においては、海外への日本車輸出が拡大した1960年以降、北欧や北米における融雪塩による腐食が大きな問題となり、この対策のため冷延鋼板に代わって亜鉛めっき鋼板が適用されるようになった。片側溶融亜鉛めっきやZn-Feの2層合金化溶融亜



Thickness of steel sheet : 0.78mm

Zinc plating weight: 120g/m² (Plating thickness : 0.0168mm)

*The small broken line indicating the classification of $\tau_1 \sim \tau_3$ is added to the original figure.

Fig. 1-5 Schematic for corrosion progressing process of the automotive side sill running in de-icing salt spreading region in North America for five to eleven years ¹⁵⁾.

鉛めっき¹⁶⁾などが適用されてきたが、1990年後半からは熱処理により鉄と亜鉛の合金化した厚目付け合金化溶融亜鉛めっき (δ_1 相(FeZn_7)がベースで Fe 含有率は 10~15%) が単層で使われている¹⁷⁾。

1. 4 クロメート処理

1. 4. 1 亜鉛めっき鋼板のクロメート処理

クロメート処理は、アルミニウムの防食処理として 1915 年に O. Bauer と O. Vogel によって開発されたものである (BV 法)¹⁸⁾。その後 1930 年に G. Eckert によって防食性などの改良が加えられた¹⁸⁾。これらの技術は重クロム酸 (K_2CrO_7) をベースとしたアルカリ性の浴を用いるものであったが、1945 年、酸性浴で処理する酸性クロム酸法(アロジン法)が米国の American Chemical Paint Company によって開発され広く普及した。亜鉛めっき鋼板へのクロメート処理の適用は、1936 年、米国の E. J. Wilhelm¹⁹⁾によるもので Cronak 法と呼ばれた。

亜鉛めっき鋼板のクロメート処理法は、1950 年に宮田製作所がアメリカの United Chromium Company の「ユニクローム」を導入したのをきっかけに日本に普及した²⁰⁾。「ユニクローム」は、当時、ニッケル不足対応のニッケルめっき代替として検討されたが、現在では、板金、プレス、溶接など加工した製品のクロメート処理として広く使用されている。

1953 年、国内で初めて電気亜鉛めっき鋼板が工業的に製造された時、めっき表面には防錆を目的としてりん酸亜鉛処理が施された。このようにりん酸亜鉛処理を施した電気亜鉛めっき鋼板は、「ボンデ鋼板」¹¹⁾と呼ばれた。ボンデ鋼板の処理工程²¹⁾を Fig. 1-6 に示す。鋼板をアルカリ脱脂し、酸洗した後、電気亜鉛めっきする。りん酸亜鉛処理される前に、表面調整が行われる。この表面調整はチタンコロイドが用いられ、微細で均一なりん酸亜鉛結晶を得るために重要である。りん酸亜鉛処理後には表面処理鋼板が製造されてから使用されるまでの間の防錆を目的に、シーリング処

理が施された。シーリング処理としては、クロム酸の希薄溶液を用いた処理（クロムリンス）、または防錆油塗布（通常、防錆油塗布後に乾燥工程はない）が行われた。このように、電気亜鉛めっき鋼板が工業的に生産され始めた当初から、化成処理は使用されていた。

クロメート処理された電気亜鉛めっき鋼板が国内で初めて製造されたのは、1961年の富士製鉄の「ジンコート」で、クロメート処理が連続電気亜鉛めっきラインに導入されたのは1965年のことである。その後、各鉄鋼メーカーが相次いで導入し、1960年後半にはクロメート処理は電気亜鉛めっき鋼板の後処理として定着した²²⁾。

クロメート処理は、処理方法によって、(a)反応型クロメート処理（Chemical conversion type chromate）、(b)塗布型クロメート処理（Dry-in-place type chromate）、(c)電解型クロメート処理（Electrolytic type chromate）の3つに分類できる。Fig. 1-7にこれらの代表的な処理工程を示す。圧延油や防錆油などが付着している切り板などにおいては、クロメート処理工程の前にこれらの油を落とす脱脂工程が必要になるが、CGLやEGLのような連続亜鉛めっきラインにおいては、通常、めっき後にそのまま連続してクロメート処理が行われる。電気亜鉛めっき鋼板が国内で使用され始めたころに適用されたクロメート処理は反応型クロメート処理で、クロムフリー化成処理に切り替わる2000年代前半まで使用された。酸性のクロム酸水溶液でスプレー処理して亜鉛めっき表面にクロメート皮膜を形成させるものであり、処理後に余剰のクロメート処理液を水で洗い流す水洗工程を必要とする。電解型クロメート処理は、素材を陰極に電解してクロメート皮膜を付ける方法で、その工程以外は反応型クロメート処理と同様にクロメート処理後に水洗工程が必要である。一方、塗布型クロメート処理は、クロメート皮膜に近い組成の処理液を塗布して乾燥する方法で、処理後の水洗工程が不要になる。

反応型クロメート処理の皮膜形成反応を以下に示す。酸成分（クロム酸

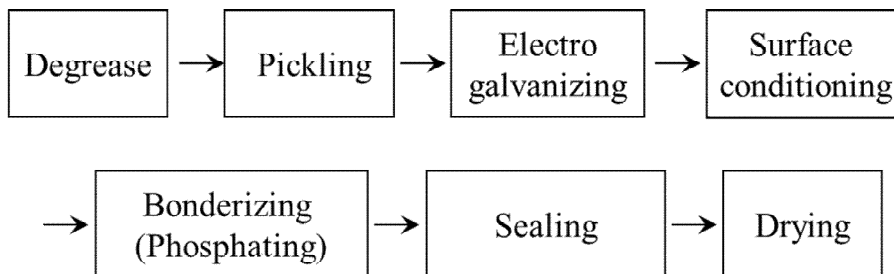
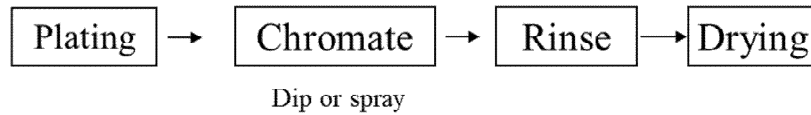
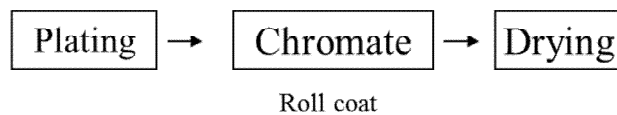


Fig. 1-6 Manufacturing process of Bonderizing steel sheet ²¹⁾.

(a) Chemical conversion type



(b) Dry-in-place type



(c) Electrolytic type

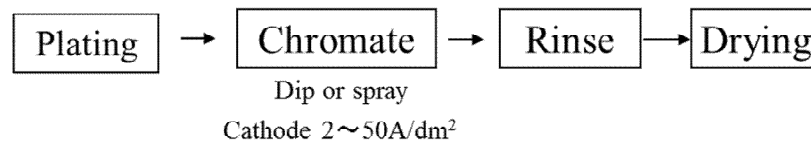
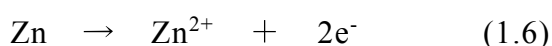


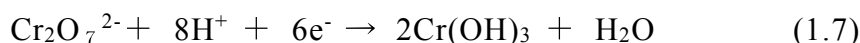
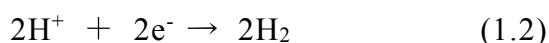
Fig. 1-7 Chromate coating processes.

以外に硝酸、硫酸、フッ酸などが用いられる) による金属のエッチング反応 (1.6) で生じた電子が、2種類のカソード反応に消費される。1つは水素イオンの還元反応(1.2)、もう一つは2クロム酸イオン ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) の水酸化クロム ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) への還元反応(1.7)である。これら2つの反応が、金属と処理液の界面で同時に進行し、水素イオンの還元反応によって界面の pH が上昇するためクロム酸と水酸化クロムの塩が不溶化して析出する(1.8)。

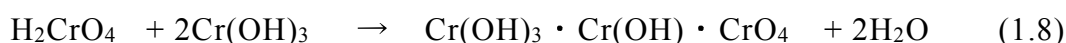
(アノード反応)



(カソード反応)



(皮膜形成反応)



りん酸亜鉛皮膜は高い塗装下地性能を有するが、りん酸亜鉛処理した鋼板の裸耐食性 (塗装などをしないそのままの耐食性) はあまり高くない。一方、クロメート皮膜は、非常に高い裸耐食性を有しており、また十分な塗装下地性能も兼ね備えている。しかしながら、塗装下地性能において両者を比較すると、りん酸亜鉛皮膜の方がより優れている。そのため、塗装密着性および塗装後の耐食性を重視する場合には、りん酸亜鉛処理した亜鉛めっき鋼板が使用され、裸耐食性が重視される場合には、クロメート処理した亜鉛めっき鋼板が使用されるというように、これらの化成処理は目的に応じて使い分けられた。

めっきや化成処理、または塗装などを施した鋼板は表面処理鋼板と呼ばれ、その中でも化成処理を施したものを化成処理鋼板、塗装まで施された鋼板をカラー鋼板、もしくは Pre-Coated Metal (PCM) と言う。PCM は、1936年アメリカの J. E. Hunter によって提案されたもので、スチール製のブラインドの塗装を、コイル状の鋼板を用いて連続的に行ったのが最初で

ある²³⁾。それまでは、板金やプレス加工した後に塗装をするポストコートが行われていた。加工後にプレス油の洗浄工程が必要で、吹き付けなど塗料の歩留まりが悪いポストコートに比べて、PCMは、作業面、環境面、経済面でのメリットが大きく建材を中心に製造され、日本には1954年に導入された。素材には、溶融亜鉛めっき鋼板やガルバリウム（55%Al-Znめっき）などの溶融亜鉛合金めっき鋼板が使用される。1973年のオイルショック以降の建材需要の低迷を機に、家電機器分野のPCM化が進み、1990年代には冷蔵庫、洗濯機、電子レンジ、エアコンなどの主要家電の90%以上がPCM化された。PCMが採用された当時は、塗装下地の化成処理として、「ボンデ鋼板」と同様にりん酸亜鉛処理が用いられた。その後、PCMの市場拡大に応じて、生産の効率化が求められ、1975年ころに化成処理後に水洗工程がいらぬ塗布型クロメート処理²⁴⁾が採用された。塗布型クロメート処理は、反応型クロメート処理で形成される6価クロムと3価クロムを主体とした皮膜組成に近い組成の処理液をめっき鋼板表面にロール塗布し、乾燥して皮膜を形成させるものであり、りん酸亜鉛処理や反応型クロメート処理のような化成処理後の水洗工程が不要である。このように、工程が大幅に簡略化されることが生産性の向上に繋がり、塗布型クロメート処理は、1980年代に広く普及した。塗布型クロメート処理が広く使用されるようになった理由は、生産の効率化だけでなく、クロム排水がなくりん酸亜鉛処理のスラッジのような産業廃棄物も発生しないという環境負荷を減らせることにもあった。塗布型クロメート処理は、この点においても大いに注目された。

後加工されるPCMにおいて、6価クロムと3価クロムからなる単純なクロメート皮膜組成では、加工密着性、耐疵密着性（耐スクラッチ性）が不十分であり、その改善のためシリカが配合されている。また、硝酸ニッケルや硝酸コバルトを用いた表面調整工程を設けることでこれらの性能が格段に向上した²⁵⁾。

1980年代は機能性が重視された時代であり、家電製品やOA・事務機器に使用される表面処理鋼板において、成形加工する際などに付着する指紋跡が商品価値を低下させるとして問題となった。この対応として耐指紋鋼板が開発された^{26),27)}。耐指紋鋼板は、亜鉛めっき鋼板をクロメート処理した後、その表面に水系樹脂エマルジョン(アクリル酸変性ポリオレフィン、アクリル樹脂など)とシリカを主成分とした水系処理剤を塗布して乾燥するシステムによって製造される。また、1990年以降、環境問題がクローズアップされるようになり、表面処理鋼板の成型加工後のプレス油洗浄工程で使用する特定のフロンや1,1,1-トリクロロエタンが、オゾン層破壊物質として規制された。この対応として無塗油で成型加工が可能な潤滑鋼板が開発された。潤滑鋼板は、耐指紋鋼板と同様にクロメート処理した後に樹脂コートするシステムで製造されるが、そのベース樹脂に伸びと抗張力を兼ね備えたウレタン樹脂の水系エマルジョンを使用し、これにシリカと潤滑剤としてポリエチレンワックスを配合したものが用いられた²⁸⁾。

耐指紋鋼板や潤滑鋼板は、クロメート処理と樹脂コートの2層処理によって製造されたが、耐食性と耐指紋性を1層で付与する樹脂クロメート処理(樹脂とクロメートを混合した処理液の1層処理)²⁹⁾が、1990年後半に開発された。この樹脂クロメート処理は2000年前半まで使用された。

1. 4. 2 食缶用材料および自動車用鋼板のクロメート処理

1. 4. 2. 1 食缶用材料のクロメート処理

亜鉛めっきと並んで広く市場で使用されているめっきとして、錫めっき(ぶりき)がある。錫めっきは1730年イギリスで発明され1810年には食缶に使用された。連続溶融錫めっきラインは1926年にアメリカで採用され、電気錫めっきは1937年に開発されている。日本においては、1953年に八幡製鐵所が溶融錫めっきの生産を開始し、さらに1955年には電気錫めっきの生産を開始した³⁰⁾。第二次世界大戦中、日本が錫の原産地であるマレー

半島を占領したことによってアメリカは錫不足となった。1942 年ごろ、めっきに使用する錫を減らすために、りん酸塩処理した錫めっき原板が検討され、pH5.5 以上の中性食品缶の天地のみに使用された³¹⁾。

一方、1961 年、錫めっきの代替として、ティンフリースティール (TFS: Tin Free Steel) と呼ばれる錫なし鋼板が日本で開発された³²⁾。これは、鋼板を陰極とした電解型クロメート処理で、東洋鋼板が「ハイトップ」として初めて工業化した。同年に富士製鉄も「キャンスーパー」として生産を始めた。この TFS は、塗装後の耐久性、塗料の密着性、塗装後の外観等の実用性能に優れたため、全世界的に広く使用されるようになった³²⁾。

1. 4. 2. 2 自動車鋼板用クロメート処理

自動車用車体の化成処理としては、古くからりん酸亜鉛処理が適用され現在も使用されているが、主に腐食し易い足廻りやドアの内板などの防錆を目的にクロメート処理が使用されてきた。米国、および日本の一部のメーカーでは、自動車の車体をりん酸亜鉛処理した後に補助的な耐食性付与のためクロムリンスするシステムがとられた。また、1970 年代、米国の自動車メーカーで、ドアの合わせ目など電着塗装の付き廻りが不十分な袋構造部位にジंकロメタル³³⁾ (クロメート皮膜上に亜鉛粉末含有塗膜 (10 μ m) を形成させた冷延鋼板) が採用された。亜鉛粉末を分散しているため導電性がありこの塗装上にも電着塗装が可能な設計になっている。しかしながら、この技術にはプレス成形性と溶接性が劣る問題があった。日本国内においても、ジंकロメタルは適用されたが、1985 年に電気亜鉛ニッケル合金めっき鋼板上にクロメート処理とシリカを含有する有機樹脂処理の 2 コート処理された有機複合被覆鋼板 (デュラスティール)³⁴⁾ が開発され、ジंकロメタルに代わって使用された。

この表面処理鋼板の皮膜は 1 μ m の薄膜であるため、この皮膜上に電着塗装が可能な上、プレス成形性、溶接性などジंकロメタルの課題が克服さ

れた。1990年以降は、前述(1.3)のようにプレス加工性と塗装性能を両立させた両側45~60g m⁻²(比重7.85として5.7~7.6μm)の厚目付け合金化溶融亜鉛めっきが主に使用されるようになり、環境規制などの理由によって2000年代後半以降、この有機複合被覆鋼板は使用されていない。

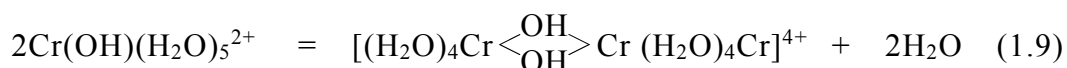
これまで述べてきたように、市場の要求の変化に伴い様々な機能を付与した表面処理鋼板が開発され実用されてきたが、それらの耐食性を担ってきたのは全てクロム酸をベースとしたクロメート処理である。

クロメート処理は亜鉛めっき鋼板の後処理としてなくてはならないもので、クロメート処理なしには亜鉛めっき鋼板はこれほどまでに普及しなかったであろう。クロメート処理は亜鉛めっき鋼板の化成処理の代名詞として、半世紀以上の間使用されてきた。このようなクロメート処理を代替するクロムフリー化成処理の開発は、まさに化成処理の歴史を変えるものである。

1.4.3 クロメート皮膜の構造と腐食抑制性

1.4.3.1 クロメート皮膜の構造

反応型クロメート処理の研究において、久松ら³⁵⁾は、2クロム酸カリウムと亜鉛との反応によって生成した3価クロム化合物の分析を行い、水酸化クロムに水が配位したアコイオン(CrOH(H₂O)₅²⁺)が生成しており、さらに下記反応式(1.9)に示すように、このアコイオン同士が、水酸基を介したオール結合(Cr< $\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ >Cr)で2核錯体を形成していることを明らかにした。



これは、皮膜そのものの分析ではないが、水酸化クロムの水酸基を介したオール結合で皮膜が形成されていることを示唆するものである。

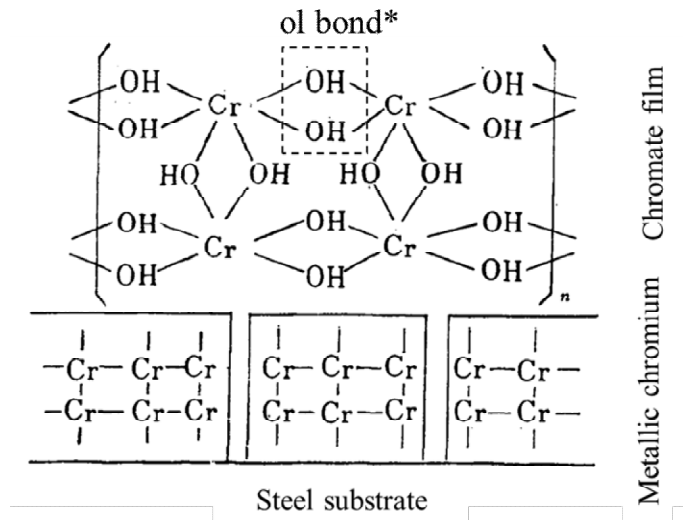
電解型クロメート処理によって冷延鋼板の表面に形成されるTFS皮膜は、6価のクロムは含有せず、金属クロム層とオール結合で高分子化した水酸

化クロム層の2層構造であることが、岡田ら^{31), 36)}によって報告されている (Fig. 1-8)。前田ら³⁷⁾は、錫めっき上に形成された電解型クロメート皮膜は、AES分析の結果、TFS皮膜と同様に Fig. 1-9 に示すようなオール結合とオキシ結合からなる高分子構造を形成しているが、金属クロムは含んでいないと報告した。そして、彼らは、水酸化クロム処理温度が高いほど、処理液の pH が低いほど、そして電流密度が高いほどクロメート皮膜の水和の程度が低くなりオキシ結合が増加する傾向にあると報告している。

亜鉛めっき鋼板上の塗布型クロメート皮膜は、3価クロムと6価クロムの脱水縮合反応によって形成されることが近藤ら³⁸⁾によって報告されている。須田ら³⁹⁾は、熱重量示差熱分析 (TG-DTA)、XPS、および赤外吸光分析 (IR) の結果から、Cr(VI)-Cr(III)-PO₄³⁻組成の塗布型クロメート皮膜は、Fig. 1-10 に示すような3価クロムを中心としたオール結合とオキシ結合、さらにアニオン配位子 (りん酸やクロム酸) による架橋で形成された高分子の多核錯体であることを明らかにした。

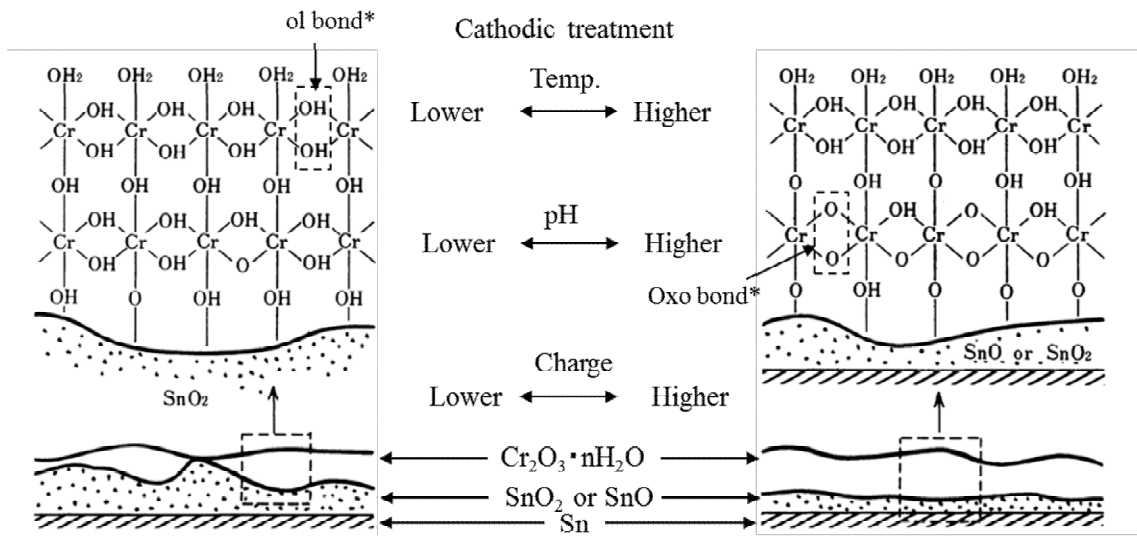
反応、塗布、電解と異なる処理方法で形成されたクロメート皮膜の構造を比較した時、処理方法によらず、何れのクロメート皮膜も水酸化クロムが水酸基を介したオール結合で形成された高分子構造をベースにしているという点で共通している。一方、電解型クロメート処理は皮膜中に6価のクロムを含まない点で他のクロメート処理法と異なっている。反応型クロメート皮膜と塗布型クロメート皮膜は、皮膜中に6価のクロムを含有している。反応型クロメート皮膜において、6価のクロム酸は3価の水酸化クロムと塩基性クロム酸クロムを形成している (反応式(1.8))。

Fig. 1-10 に示すように、塗布型クロメート皮膜は、反応型クロメート皮膜と同様に6価のクロム酸は3価のクロムと塩基性クロム酸クロムを形成しており、腐食環境において溶出して、疵部などの素材露出部に皮膜を再析出させる自己修復作用 (Self-healing) があると考えられている³⁹⁾。



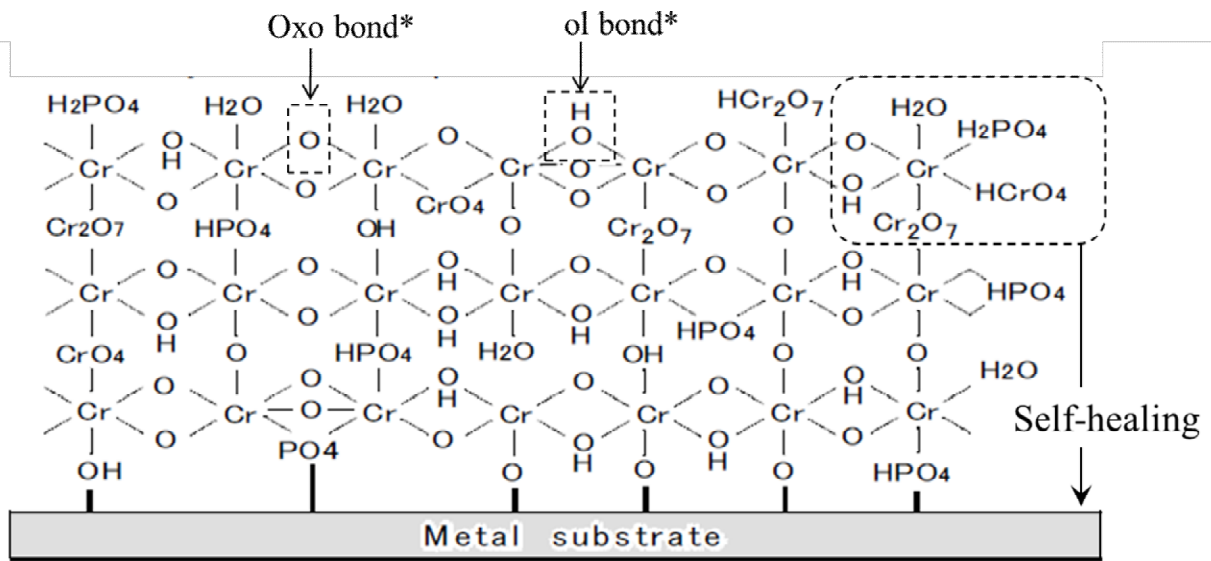
*Indication of ol bond is added to the original figure.

Fig. 1-8 Electrodeposited film structure of TFS³¹⁾.



*Indications of ol bond and oxo bond are added to the original figure.

Fig. 1-9 Schematic representation of the structure of the electrolytic chromate film on tin plate showing that the higher solution temperature, the lower solution pH and the higher applied charge increase oxo bond in the chromate film³⁷⁾.



*Indications of ol bond and oxo bond are added to the original figure.

Fig. 1-10 Schematic representation of dry-in-place type chromate coating film on galvanized steel showing polymeric structure formed by trivalent chromium and self-healing effect of hexavalent chromium ³⁹⁾.

1. 4. 3. 2 クロメート皮膜の腐食抑制性

Fig. 1-11 は、岡田ら³³⁾が行った TFS のカソード分極測定の結果である。この図から、電解クロメート処理 (図中の曲線 2) は裸鋼板 (図中の曲線 1) に比べて、酸素の還元反応 (カソード反応) の抑制効果が極めて高く、その分極曲線は窒素脱気下で測定したもの (図中の曲線 3) と変わらないことがわかる。TFS 皮膜は 6 価のクロムを含まないため、この酸素の還元反応抑制は、3 価クロム層もしくは金属クロム層のいずれかの効果と考えられる。

前述 (1. 4. 3. 1) したように、反応型クロメート皮膜、または塗布型クロメート皮膜中の 6 価のクロム酸は、3 価の水酸化クロムと塩基性クロム酸塩を形成している。6 価のクロム酸は、腐食初期において溶解して、疵などの皮膜欠陥部に再析出 (反応式(1.6)~(1.9)と同様の反応) する自己補修性がある^{40), 41), 42)}。

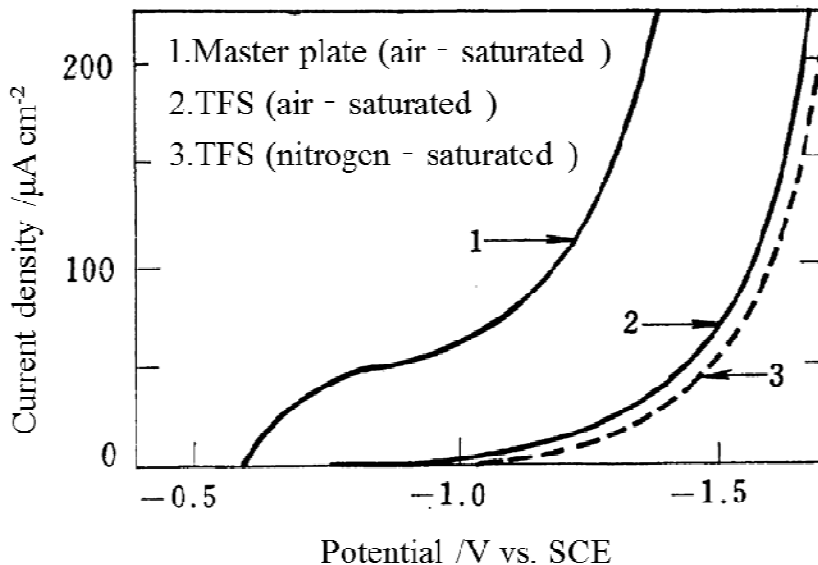


Fig. 1-11 Cathodic polarization curve under potentiostatic control in 1N NaClO_4 at 25°C (Sweep rate: $1,000\text{mV min}^{-1}$)³¹⁾.

1. 5 クロムフリー化成処理

1. 5. 1 環境規制

1992年のリオデジャネイロで開催された「地球サミット」において、21世紀に向けた環境と開発に関する行動計画「アジェンダ 21」が採択された。その行動計画第 19 章に、有害化学物質の管理の方向性が示されている。2002年の「ヨハネスブルクサミット」では、有害化学物質の管理に関して「2020年までに、化学物質の使用・生産による健康や環境への悪影響を最小限に抑える方法を確立する」との達成期限を設けた実施計画が採択された。これらを背景に、EUは新たな環境政策を制定した。自動車分野において、使用済み自動車に関する指令 ELV (End-of-Life Vehicle) を2000年の9月に制定し、電気電子分野においては、2003年1月に電気電子機器廃棄物指令 WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) を、同年の2月には電気電子機器における特定有害物質の使用制限 RoHS を制定した。ELVにおいては、2003年に鉛、水銀、カドミウムと並んで6価クロムの使用が自動車1台あたり2g以下に規制された。RoHSでは、2006年7月1日以降、EU市場に上市された電気電子製品に鉛、水銀、カドミウム、ポリ臭化ビフェニール (PBB)、ポリ臭化ジフェニルエーテル (PBDE) と並んで6価クロムの使用が禁止された。このような欧州連合の動きに対して、日本国内の家電・電子電機分野の多くの大手企業は、6価のみならず使用環境で6価に酸化される可能性を考慮して、価数を問わずクロム化合物の使用を自主規制した。これらの規制がクロムフリー化成処理剤の開発を加速させた。さらには、2007年6月に発効された欧州化学品規制の 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。腐食環境が厳しく耐用年数も長い建材分野への適用のためには、クロムフリー化成処理のさらなる品質の向上が急務となっている。

1. 5. 2 既往技術

6 価クロムには発がん性など人体への悪影響があるとして、その代替技術の開発は、前述（1. 5. 1）したような規制を受ける以前から行われていた。最も実用化が早かったのは、飲料缶のボディーへの適用である。飲料缶ボディーに使用されるアルミニウムには、1945年頃からりん酸クロメート処理⁴³⁾が使用されていたが、1976年、米国において、クロメート処理代替として、りん酸ジルコニウム処理が適用された⁴⁴⁾。また、1984年同じく米国において、自動車ボディーのりん酸亜鉛処理後のクロムリンス代替として、マンニヒ変性したポリビニルフェノールの水溶液⁴⁵⁾が使用された。

亜鉛めっき鋼板のクロムフリー化成技術の開発は、1970年代後半から進められていた。クロムフリー化成処理もクロメート処理と同様に、処理液と素材の反応によって皮膜を析出させる反応型と、処理液を塗布し乾燥することで皮膜を得る塗布型、および電解によって皮膜を形成させる電解型に分類できる。反応型のクロムフリー化成技術としては、主にクロム以外の金属を含む化合物が検討された。クロムと同じVIA族に属しているモリブデン化合物やタングステン化合物の検討が以下のように報告されている。P. T. Tang ら⁴⁶⁾は、りん酸モリブデン処理による皮膜は屋外暴露試験では良好な腐食抑制性を示すが、塩水噴霧試験では腐食抑制性が劣ると報告している。J. A. Wharton ら⁴⁷⁾は、モリブデン系皮膜の腐食抑制性はクロメート皮膜に比べて著しく劣り、亜鉛ニッケル合金めっきを基材に用いた分極測定によって、モリブデン皮膜は、クロメート皮膜に比べてカソード反応抑制が低いことを示している。D. Bijimi ら⁴⁸⁾は、モリブデン、タングステン、クロムの各酸素酸水溶液に亜鉛箔を浸漬した時のアノード分極測定を行い、溶液中での不働態保持電流（ip）を比較し、クロム酸水溶液中に比べてモリブデン酸水溶液中の ip は大きく、タングステン酸水溶液中では明確な不働態化を示さないことを報告している。これらの報告にあるようにモリブ

デン皮膜やタングステン皮膜に優れた腐食抑制性が見られないのは、モリブデン酸化物やタングステン酸化物はクロム酸化物のようなアモルファス状の無機高分子皮膜を形成しないためと考えられた。

小林ら⁴⁹⁾は、30°Cの3価のセリウム塩水溶液に30分間浸漬して亜鉛めっき鋼板上に皮膜を析出させる反応型処理について、以下のように報告している。金属表面のカソード部で起こる溶存酸素の還元反応($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$)により、界面pHが上昇し溶液-金属界面でセリウム塩が加水分解され、これによって水酸化セリウム $Ce(OH)_3$ が生成する。また、皮膜表面には酸化された4価の酸化セリウムも存在する。

Fig. 1-12は、亜鉛めっき鋼板をセリウム塩水溶液に浸漬した時の浸漬時間に対する電位とセリウムの析出量の変化を示したもので、浸漬30分後に電位は安定し、約 $70mg\ m^{-2}$ のセリウム皮膜が形成される。Table 1-1は、セリウム塩水溶液から得られた皮膜の付着量と腐食抑制性（塩水噴霧試験での白錆発生までの時間）で、他の希土類（イットリウムとランタン）塩の水溶液と比較した結果である。セリウム塩水溶液を用いたクロムフリー化成処理は、他の希土類塩に比べると析出効率と腐食抑制性がやや優れている。しかしながら、これらの処理は、処理時間が30分以上必要で実用性は低い。

渡辺ら^{50), 51)}は、加水分解型のピロガロール系タンニン酸の水溶液に、亜鉛めっき鋼板を浸漬することによって得られる有機皮膜の腐食抑制性について検討し、皮膜量 $500mg\ m^{-2}$ で優れた腐食抑制性が得られることを報告している。析出皮膜は、タンニン酸が凝集、あるいは会合によって造膜した皮膜で、皮膜が基材の亜鉛溶出を保護することで腐食抑制性が発揮される。形成した皮膜は、化成処理時に素材から溶出した亜鉛がタンニン酸の水酸基やカルボキシル基と結合した Fig. 1-13 に示す構造であり、また、皮膜と素材の界面においては、タンニン酸の水酸基と亜鉛めっき表面の水酸基が水素結合していると推定している。

電解型のクロムフリー化成処理に関して、渡辺ら⁵²⁾は、1mass%の重りん

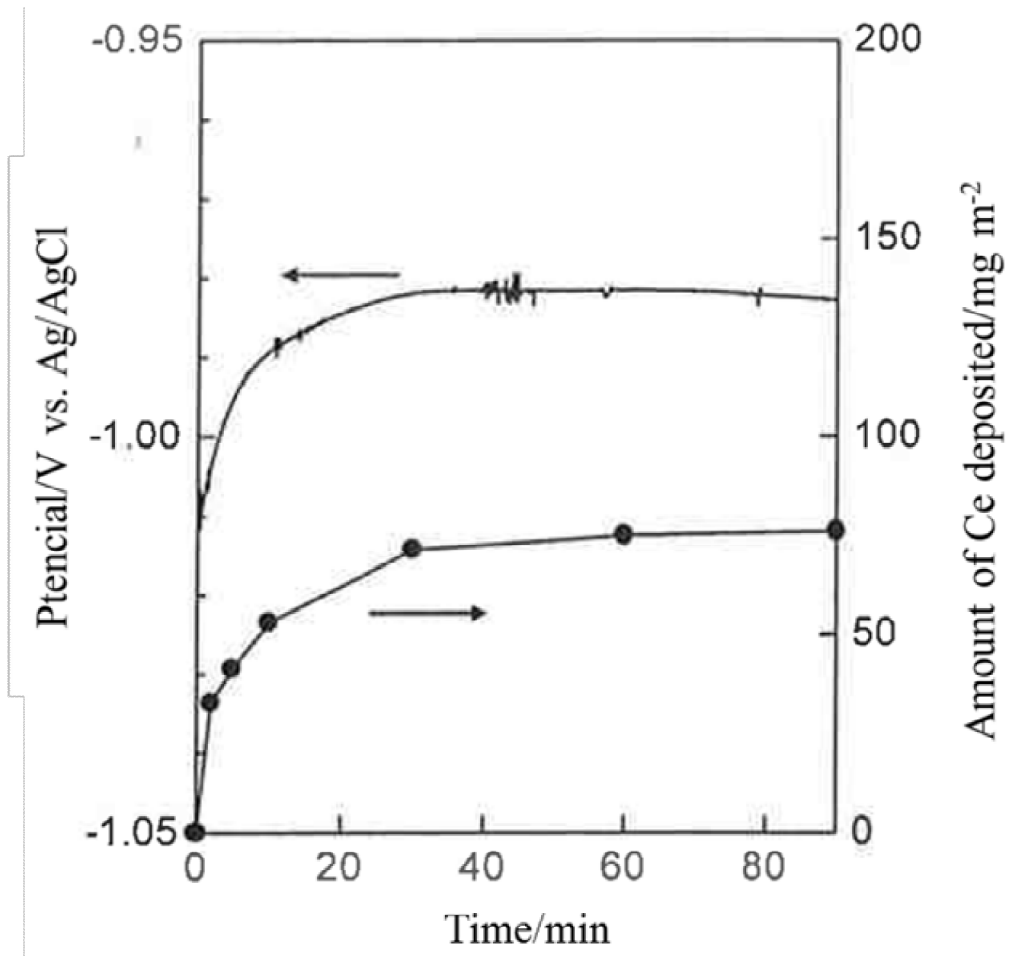


Fig. 1-12 Amount of cerium deposition and rest potential as a function of immersion time for cerium conversion coating deposited in 0.01mol/L $Ce_2(SO_4)_3$ solution ⁴⁹⁾.

Table 1-1 Amount of rare earth metal deposition and time to white rust formation by salt spray test (JIS Z 2371) ⁴⁹⁾

Rare earth salt	Amount of REM Deposition /mg m ⁻²	Time to white rust formation /h
Untreated	—	<1
CeCl ₃	73.6	4
Ce(NO ₃) ₃	67.7	2
Ce ₂ (SO ₄) ₃	74.5	16
CeCH ₃ COO) ₃	37.1	3
YCl ₃	ND	<1
LaCl ₃	15.1	2

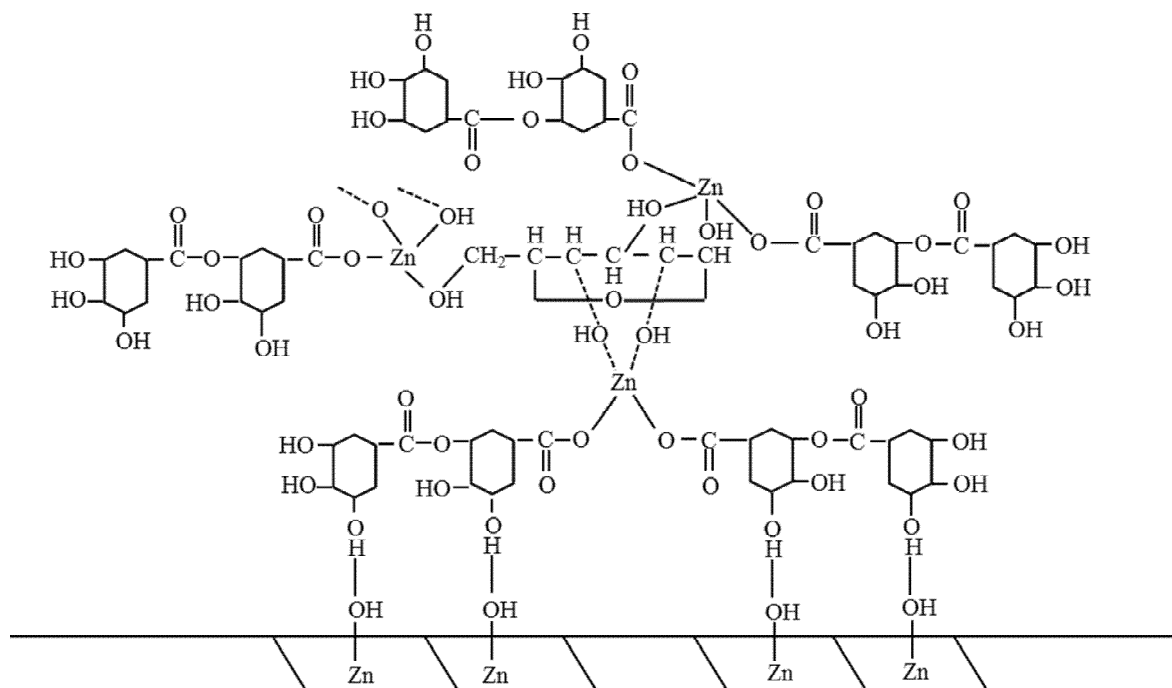


Fig. 1-13 Chemical structure of the tannic acid film formed on zinc showing that the zinc dissolved from the substrate binds with the hydroxyl group or carboxyl group of the tannic acid ⁵⁰⁾.

酸アルミニウム中で、電気亜鉛めっき鋼板を陰極とした電解処理をすることで $1000\sim 1500\text{mg m}^{-2}$ の皮膜が得られ、この皮膜を有する電解処理板は、塩水噴霧試験 16 時間までは白錆が発生しないと報告している。この皮膜は電解縮重合により得られる非結晶性の皮膜と推定している。

これらのように、これまで様々な反応型のクロムフリー化成技術が検討されてきたが、クロム酸のように水溶液中で比較的短時間の反応によって、金属表面にアモルファス状の無機高分子皮膜を形成して、金属表面を不働態化する作用を示す金属化合物はこれまで見出されていない。また検討されたクロムフリー化成皮膜の腐食抑制レベルはあまり高くなく、実用性に乏しい。

塗布型のクロムフリー化成処理については、以下のことが報告されている。原ら⁵³⁾は、有機樹脂とコロイダルシリカをシラン化合物で複合させた有機複合シリケート皮膜 (2000mg m^{-2}) の腐食抑制性が優れることを報告している。この腐食抑制は、金属表面に電気絶縁性の有機樹脂皮膜を形成させ、外界の水分や酸素の透過を抑制するとの考えに基づいている。

吉見ら⁵⁴⁾は、カチオン性エポキシ樹脂とコロイダルシリカの複合皮膜 ($3\sim 7\mu\text{m}$ 、比重を 1.2 と仮定すると $3600\sim 8400\text{mg m}^{-2}$) の腐食抑制性は優れることを報告しており、さらにカチオン性エポキシ樹脂の腐食抑制効果は、皮膜の水蒸気透過係数ではなく酸素透過係数と相関すると述べている。また、彼らは、Fig. 1-14 に示すように、コロイダルシリカ（液相シリカ）を 20～30mass% 添加すると腐食抑制性は向上するが、ヒュームドシリカ（気相シリカ）を 10mass% 以上添加しても腐食抑制性は向上せず、むしろ低下すると述べており、ヒュームドシリカは皮膜中で凝集して皮膜の酸素透過抑制効果を低下するが、コロイダルシリカは皮膜中で凝集せず、腐食過程において、絶縁性の高い塩基性塩化亜鉛 $\text{ZnCl}_2[\text{Zn}(\text{OH})_2]_4$ の生成を促進するため、皮膜の腐食抑制性を向上させると推定している。

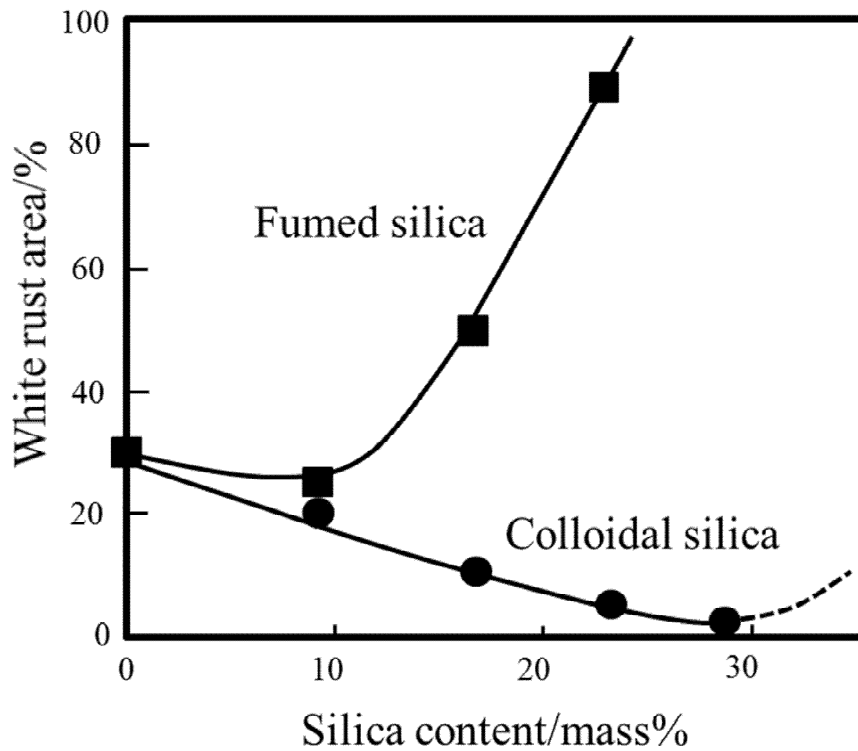


Fig. 1-14 Effect of silica content on corrosion resistance of organic coatings (72h after salt spray test) ⁵⁴⁾.

Table 1-2 Typical alternative technologies of chromate in Japanese patents.

Alternative technology	Patent No.
Phenolic resin	3860697, 3900070, 3923418
Basic zirconium compound	3851106, 3868243, 3801463
Organic silane	3993729, 4113309
Aluminum phosphate	4117203, 3542789
Thiocarbonyl	3549455, 4534217

これらの技術は皮膜厚が厚く溶接性やアース性が必要な家電・AO 機器用途には不適である。また、これらの皮膜の皮膜構造や電気化学特性は明らかではなく、腐食抑制性発現のメカニズム解明は十分ではない。

連続電気亜鉛めっきラインにおいて、反応時間や水洗工程を必要とする反応型ではなく、塗布して乾燥するだけで皮膜形成できる塗布タイプが環境負荷低減や生産性の点で望ましい。このような理由から、より実用性の高い塗布型のクロムフリー処理剤の開発を中心として、実用化が検討された。1998年、平均粒子径4～6nmのコロイダルシリカを添加した有機系複合皮膜⁵⁵⁾が、連続電気亜鉛めっきラインにクロムフリー皮膜として採用された。この皮膜の腐食抑制性の発現は、皮膜/素材界面付近に濃化したシリカ微粒子の水の透過抑制効果と、皮膜/素材界面におけるシラノール(-SiOH)と亜鉛めっき表面(-ZnOH)との水素結合による密着効果によると推定されている⁵⁶⁾。

亜鉛めっき鋼板のクロムフリー化成処理技術に関する研究論文はあまり多くないが、クロムフリー技術に関する特許は、1990年から2000年代にかけて多く出願されている。これらの中でフェノール樹脂、塩基性ジルコニウム化合物、複合シラン化合物、りん酸アルミニウム、チオカルボニル化合物などを原料に用いたクロムフリー技術が実用化されている。これらの化合物を用いた国内成立特許の一例を Table 1-2 に示した。

特許上でみられるこれらの技術は実用化しているものの、皮膜構造や腐食抑制性発現のメカニズムなどを明らかにした研究論文はほとんどない。

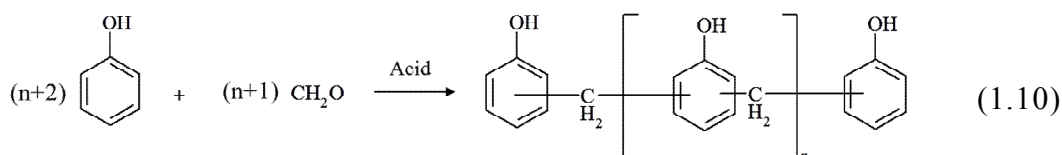
1. 5. 3 フェノール樹脂

フェノール樹脂の歴史は合成樹脂の中で最も古く、1872年、ドイツの A. Baeyer⁵⁷⁾ による発見と言われる。1909年、米国の L. H. Baekeland⁵⁸⁾ が初めて工業化し、「ベークライト」と命名した。油溶性のフェノール樹脂が生まれたのは1928年で、この油溶性樹脂は塗料用として使用されるように

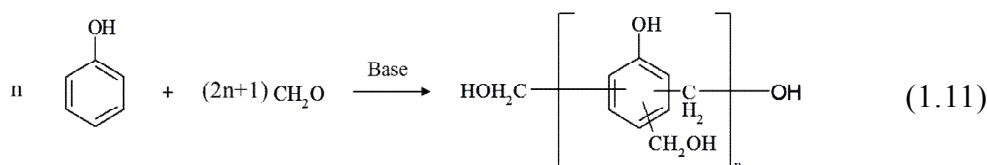
なった⁵⁹⁾。フェノール樹脂は、難燃性のプラスチックで、電気絶縁性、耐酸性、耐熱性、耐水性、機械的特性に優れ、電気機器、化粧板、絶縁材料、構造材料、プリント配線基板などに幅広く使用されている。油溶性のフェノール樹脂は、錆止め塗料、電気絶縁ワニスなどに使用され、エポキシ樹脂やアクリル樹脂などの硬化剤としても使用される。野田ら⁶⁰⁾は、エポキシ樹脂塗料に p-置換フェノール樹脂を 5%添加することにより、錫めっき鋼板上に形成したエポキシ樹脂塗膜 (5~6 μm 、比重を 1.2 と仮定すると、6000~7200 mg m^{-2}) の腐食抑制性が向上すると報告している。腐食抑制性の向上は、フェノール樹脂の素材への密着性向上が要因と推定している。

フェノール樹脂は、フェノールにホルムアルデヒドを作用させるマンニヒ反応⁶¹⁾によって得られ、以下に示すように酸触媒下では直鎖上に高分子化した熱可塑性のノボラック型(1.10)となりアルカリ触媒下では官能基 (メチロール基) を残した熱硬化性のレゾール型(1.11)になる⁶²⁾。

(A) ノボラック型フェノール樹脂



(B) レゾール型フェノール樹脂



ノボラック型樹脂は、ほとんどの場合は固形の樹脂であり水に不溶性である。また、ノボラック型樹脂自体は加熱しても硬化しないため、硬化さ

せて使用する場合にはヘキサメチレンテトラミンなどの硬化剤を用いる必要がある。レゾール型樹脂は、メチロール化フェノールが縮合した構造のオリゴマーで、加熱することによりメチロール基と芳香環が縮合反応して自己硬化する⁶³⁾。フェノール2分子程度のレゾールオリゴマーは水に溶解するが、それより大きな分子量の樹脂は水に不溶性である。高分子量のフェノール樹脂を水系で用いるためには、変性して親水基を導入する必要がある。高分子量のノボラック型樹脂にホルマリンとアミンを作用させて、アミノ基を導入（マンニッヒ変性）すると、水溶性のフェノール樹脂が得られる。

このように変性して水溶化したフェノール樹脂を、化成処理に適用した特許は数多く見られるが、その皮膜構造や腐食抑制性メカニズムに関する報告はない。前述（1. 5. 2）したように、米国において適用された自動車用のりん酸塩後処理には、フェノール樹脂と構造的に類似したポリビニルフェノール⁶⁴⁾のマンニッヒ変性物⁴⁵⁾が使用されているが、その皮膜構造や皮膜の腐食抑制メカニズムは解明されていない。

1. 5. 4 炭酸ジルコニウムアンモニウム

本研究で用いた炭酸ジルコニウムアンモニウム（Ammonium Zirconium Carbonate、以後、AZC と略す）は、 $(\text{NH}_4)_2\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ の化学式で表せられる塩基性ジルコニウム化合物である。この AZC は、カルボキシル基や水酸基を有する水溶性高分子と架橋反応することが古くから知られ、1960 年代初期から接着剤、粘着剤、塗料、インク、紙処理剤、繊維・不織布処理剤などの各種用途において広く使用されている。紙力増強剤、インク滲み防止剤（サイズ剤）、粘着剤などの紙処理剤は、エチレン・酢ビポリマー、カゼイン、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール等の水溶性高分子を原料としており、AZC はこれらの耐水化剤として、1970 年ころから使用されている⁶⁵⁾。

AZC は、火成岩や海岸の砂に含まれるジルコン (ZrSiO_4) を高温塩素化することによって工業的に製造される。AZC 中のジルコニウムは、水溶液中で Zr^{4+} や ZrO^{2+} の単分子イオンではなく、Fig. 1-15 に示したような、ジルコニウムに結合した水酸基同士のオール結合によって高分子化していることが、A. Clearfield⁶⁶⁾、I. McAlpine⁶⁷⁾、A. L. Hock⁶⁸⁾ によって報告されている。さらに、I. McAlpine⁶⁷⁾ は、AZC が澱粉やセルロース誘導体などの水溶性高分子のカルボキシル基や水酸基と反応して、これらの高分子を架橋することを報告している。

化成処理分野において、AZC を水溶性高分子の架橋剤として適用した発明が報告されている。例えば、1988 年に出願された特許⁶⁹⁾において、アルミニウム熱交換器のフィン材に、耐食性と親水性を付与する化成処理剤にポリアクリルアミド系樹脂が用いられ、その架橋剤として AZC の適用が提案されている。

畑中ら⁷⁰⁾は、アルミニウム缶のキャップ材の塗装下地剤にポリアクリル酸の架橋剤として AZC を適用し、得られた皮膜の接着性と腐食抑制性が優れることを報告している。さらに彼らは、Fig. 1-16 に示すように加熱によって AZC より二酸化炭素とアンモニアが脱離したジルコニル (ZrO^{2+}) が、ポリアクリル酸のカルボキシル基と結合して架橋反応し、架橋に与らなかった残存カルボキシル基が密着性に寄与すると述べている。

このように、AZC を水溶性高分子などの架橋剤として適用した化成処理剤がいくつか報告されているが、クロムフリー化成処理のベース皮膜として検討した研究報告はなく、その皮膜構造や腐食抑制性のメカニズムは明らかにされていない。

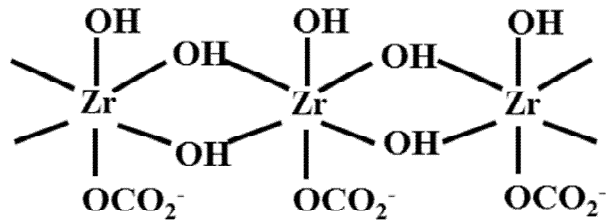
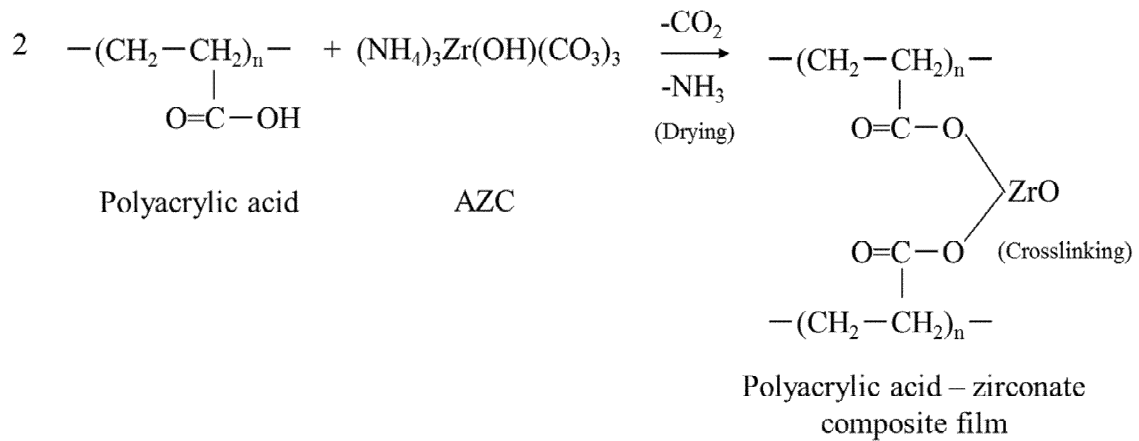


Fig. 1-15 Structural representation of polymeric zirconium carbonate ⁶⁷⁾.



*Some annotations are added to the original figure.

Fig. 1-16 Model reaction scheme for the formation of polyacrylic acid-zirconate composite film ⁷⁰⁾.

1. 6. 本研究の目的と本論文の構成

本研究は、クロムフリー化成処理として開発された2つの原料、①フェノール樹脂、②炭酸ジルコニウムアンモニウムに関して、皮膜形成過程と皮膜構造、皮膜の電気化学特性、および皮膜形成過程における処理液/素材間もしくは皮膜/素材間の化学的相互作用を明らかにすることにより腐食抑制性発現のメカニズムを解明し、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。論文の構成を Fig. 1-17 に示した。第1章は序論で第9章は本論文の結論である。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、第3章、第4章、第5章はフェノール樹脂に関する各論で、第6章、第7章、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。また、研究内容では、第2章、第3章、第6章の皮膜の構造と腐食抑制性に関する章、第4章と第7章の電気化学特性に関する章、第5章と第8章の処理液と素材および皮膜と素材の化学的相互作用について述べた章に分類できる。

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を概説し、亜鉛めっき鋼板とその化成処理として半世紀以上の間使用されてきたクロメート処理の歴史、およびクロメート処理の技術概要をまとめた。そして、環境規制に背景としたクロメート処理の課題を明確化し、これまでに報告されているクロムフリー化成処理についてまとめ、本論文で取り扱うクロムフリー化成処理の原料であるフェノール樹脂と炭酸ジルコニウムアンモニウムに関して述べた。

第2章では、単純な構造で低分子量の水溶性レゾール型フェノール樹脂を用いて、皮膜の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。

第3章では、マンニッヒ変性によってアミノ化したより高分子量（平均分子量約 5,000）のマンニッヒ変性フェノール樹脂を用いて、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。

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、電気化学インピーダンス法を用いた電気化学的測定によって腐食抑制性の発現メカニズムを明らかにした。

第 5 章では、マンニッヒ変性フェノール樹脂とりん酸からなる水溶液と素材の化学的相互作用、および焼付け時における皮膜と素材の化学的相互作用を明らかにした。

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明らかにした。

第 7 章では、炭酸ジルコニウムアンモニウム処理皮膜について第 4 章と同様の電気化学的測定によって腐食抑制性のメカニズムを明らかにした。

第 8 章は、炭酸ジルコニウムアンモニウム水溶液と素材の化学的相互作用、および焼付け時の皮膜と素材の化学的相互作用を明らかにした。

第 9 章は、本論文の結論で、クロムフリー化成処理の原料であるフェノール樹脂と炭酸ジルコニウムアンモニウム処理によって形成される皮膜形成と腐食抑制性に関して得られた知見から、これらクロムフリー化成処理の腐食抑制性のメカニズムを総括し、今後のクロムフリー化成技術の開発に有効な指針を示した。

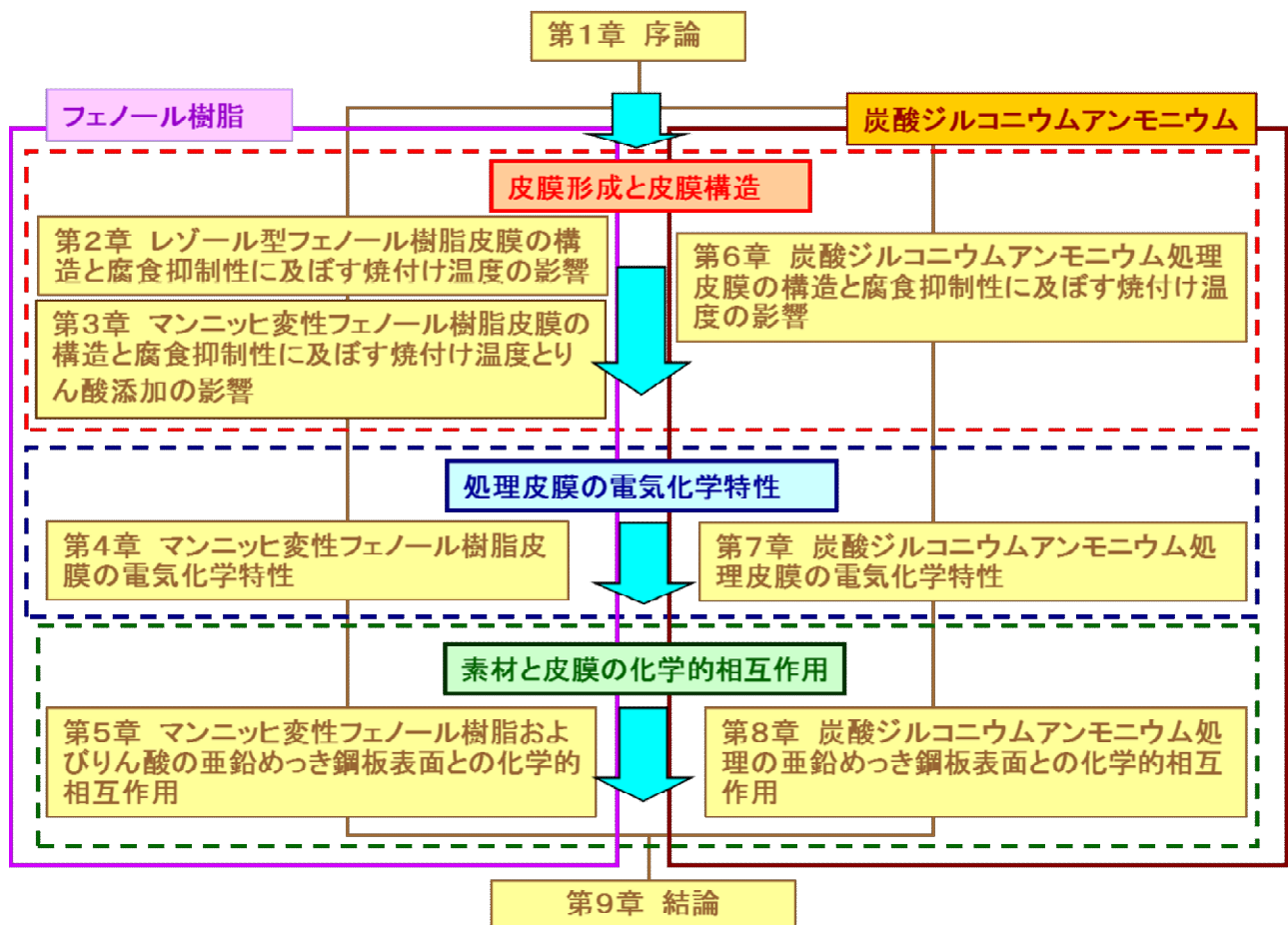


Fig. 1-17 Organization of this paper

参考文献

- 1) T. Nakayama and H. Hosono, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 79, 382 (2006).
- 2) Directive 2002/95/EU of the European Parliament and of the Council, *Official Journal of the European Union*, L 37/19, 27 January (2003).
- 3) Commission Regulation (EU) No 348/2013, *Official Journal of the European Union*, L108/1, 17 April (2013).
- 4) British Patent 3 119 (1869).
- 5) British Patent 8667 (1906).
- 6) British Patent 28131 (1910).
- 7) T. Moriya, *Tosoukougaku*, 15, 18 (1980).
- 8) US Patent 2310239 (1943).
- 9) Y. Moriya, *Rust Prev. Control*, 11, 425 (2009).
- 10) Y. Nagashima and Y. Moriya, *Tosoukougaku*, 46, 371 (2011).
- 11) K. Kanda, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 70, 179 (1997).
- 12) T. Hisamatsu, *Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 34, 354 (1983).
- 13) US Patent 2110893 (1938).
- 14) M. Matsumoto, *Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 57, 25 (2006).
- 15) S. Fujita and H. Kajiyama, *Zairyo-to-Kankyo*, 50, 115 (2001).
- 16) T. Kanemaru, *Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 44, 115 (1993).
- 17) N. Sato, *Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 44, 795 (1993).
- 18) T. Uchiyama, *J. Jpn. Inst. Light Met.*, 32, 202 (1982).
- 19) US Patent 2035380 (1936).
- 20) H. Kosaka, *Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 9, 15 (1962).
- 21) S. Yonezaki, *Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 18, 241 (1967).
- 22) T. Takei, *Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 22, 156 (1971).
- 23) K. Kanda, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 71, 328 (1998).

- 24) Y. Miyosawa, Surf. Finish. Soc. Jpn., 43, 311 (1992).
- 25) K. Mizuno, J. Kawaguchi and T. Ogino, Surf. Finish. Soc. Jpn., 48, 195 (1997).
- 26) M. Sagiya, Surf. Finish. Soc. Jpn., 54, 316 (2003).
- 27) T. Kawasaki, K. Takao, N. Totsuk, N. Morito, T. Honjyo and K. Yamato, Surf. Finish. Soc. Jpn., 45, 509 (1994).
- 28) R. Morita and T. Ogino, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 69, 233 (1996).
- 29) E. Hamada, K. Sato, A. Matsuzaki and T. Yamaji, Materia Jpn., 39, 1002 (2000).
- 30) Y. Kitamura, Boshoku-Gijutsu, 13, 2 (1964).
- 31) H. Okada and Y. Matsuda, Boshoku-Gijutsu, 19, 2 (1970).
- 32) K. Yoshizaki and Y. Kitamura, J. Jpn. Inst. Met., 2, 506 (1963).
- 33) T. Yamamoto and T. Nishikawa, Rust Prev. Control, 22, 23 (1978).
- 34) H. Hirano, Jitsumu Hyomen Gijutsu, 34, 193 (1987).
- 35) Y. Hisamatsu and Y. Takamura, J. Met. Finish. Soc. Jpn., 18, 394 (1967).
- 36) H. Okada and K. Yamamoto, Electrochem. Tech., 6, 389 (1968).
- 37) S. Maeda, H. Omata and S. Asano, Tetsu-to-Hagane, 64, 539 (1978).
- 38) T. Kondo, Y. Tajiri and T. Yamaji, NKK Tech. Rep., 135, 80 (1991).
- 39) A. Suda, T. Ogino, T. Miyawaki and S. Maeda, J. Surf. Finish. Soc. Jpn., 44, 841 (1993).
- 40) A. Suda, T. Shinohara, S. Tsujikawa and S. Tanaka, Zairyo-to-Kankyo, 41, 244 (1992).
- 41) A. Gallaccio, F. Pearlstein and M.R. D'ambrosio, Met. Finish, 64, 50 (1966).
- 42) H. Odashima and K. Shibata, Tetsu-to-Hagane, 78, 469 (1992).
- 43) T. Shimakura, Surf. Finish. Soc. Jpn., 61, 223 (2010).
- 44) US Patent 3964936 (1976).
- 45) Japanese Examined Patent Application Publication No. Hei 07-42423

- 46) P. T. Tang, G. Bech-Nielsen and P. Moller, *Trans. IMF*, 75, 144 (1997).
- 47) J. A. Wharton, D. G. Wilcox, and K. R. Bardwin, *Trans. IMF*, 74, 210 (1996).
- 48) D. Bijimi and D. R. Gabe, *Br. Corros. J.*, 18, 138 (1983).
- 49) Y. Kobayashi, N. Yamashita, Y. Fujiwara and M. Yamashita, *Surf. Finish Soc. Jpn.*, 55, 276 (2005).
- 50) T. Watanabe, H. Kawasaki, E. Tarumi and S. Kado, *J. Met. Finish Soc. Jpn.*, 29, 38 (1978).
- 51) T. Watanabe, H. Kawasaki, E. Tarumizu, and S. Kado, *Surf. Finish Soc. Jpn.*, 29, 523 (1978).
- 52) T. Watanabe, H. Kawasaki, E. Tarumizu, and S. Kado, *Surf. Finish Soc. Jpn.*, 27, 246 (1976).
- 53) T. Hara, M. Ogawa and M. Yamashita, *NKK Tech. Rep.*, 91, 386 (1981).
- 54) N. Yoshimi, A. Matsuzaki, S. Ando, T. Kubota, and M. Yamashita, *Tetsu-to-Hagane*, 80, 89 (2003).
- 55) T. Kajita, Y. Komiya, T. Nakamoto, T. Watase and M. Imahori, *Kobe Steel Engineering Reports*, 51, 53 (2001).
- 56) T. Nakamoto, *Kobe Steel Engineering Reports*, 55, 36 (2005).
- 57) A. Baeyer, *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, 5, 280, (1872).
- 58) L. H. Baekland, *Ind. Eng. Chem.*, 1, 149 (1909)
- 59) A. Furuya, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 29, 276 (1956).
- 60) S. Noda and K. Morita, *Toryo-no-Kenkyu*, 121, 2 (1992).
- 61) E. Blicke, *Org. Reactions*, 1, 303 (1942).
- 62) F. Tashiro, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 64, 710 (1991).
- 63) K. Ueno, T. Kitayama, M. Takaya and T. Okamoto, *Network Polymer*, 20, 193 (1999).
- 64) H. Fujiwara and T. Matsumoto, *Netsukokaseijushi*, 8, 25 (1987).

- 65) Y. Mabuchi, Japan TAPPI Journal, 52, 184 (1998).
- 66) A. Clearfield, Rev. Pure Appl. Chem., 14, 91 (1964).
- 67) I. McAlpine, Coating Conference TAPPI Proceedings, 165 (1982).
- 68) A. L. Hock, Chemistry and Industry, 2, 864 (1974).
- 69) Jpn. Patent 2506924 (1998).
- 70) K. Hatanaka, M. Fukui, Y. Mukai and K. Toyose, J. Jpn. Inst. Light Met., 40, 298 (1990).

第2章 レゾール型フェノール樹脂皮膜の構造と腐食抑制性

2.1 緒言

フェノール樹脂は、最も古い合成樹脂として知られ、電気絶縁性、機械強度、耐熱性、耐水性が高く、電気・電子部品、電装部品、機械部品、フォトレジスト用材料など様々な分野の様々な用途に用いられている。

塗料用樹脂としても古くから使用され^{1)~3)}、橋梁や船舶などの錆止め用塗料、食品用缶の内面塗料、電気絶縁ワニスなどに用いられている。また、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアセテートなどに混合して用いられることも多く、エポキシ樹脂への添加による腐食抑制性の向上効果が、野田ら⁴⁾や佐藤ら⁵⁾によって報告されている。野田らは、フェノール樹脂添加によって錫めっき鋼板上に形成した塗膜の腐食抑制性が向上し、素材との密着性が向上したためと述べている。佐藤らは、アルミニウム用の水系エポキシ樹脂に配合することで腐食抑制性が向上し、フェノール樹脂の効果は、塗膜の耐水性の向上と述べている。

このようなフェノール樹脂の優れた特性に着目して、亜鉛めっき鋼板用のクロムフリー化成処理剤への適用を検討した。

フェノールとホルムアルデヒドとの縮合物であるフェノール樹脂は、その合成条件によって、ノボラック樹脂とレゾール樹脂の2つに大別される。ノボラック樹脂は、酸触媒下で反応させて得られる水不溶性の樹脂であり、そのままでは揮発性有機化合物（VOC: Volatile Organic Compounds）フリーの水溶性であることが望まれる化成処理液には適さない。一方、レゾール型フェノール樹脂は、アルカリ触媒下で反応させて得られるオリゴマーで、芳香環にメチロール基（ $-\text{CH}_2\text{OH}$ ）を持っている。このメチロール基は親水性の官能基であるため、重合度を低く抑えれば水溶性にすることが可能である。また、レゾール型フェノール樹脂は、メチロール基と芳香環との反

応によって硬化し、この反応は熱によって促進されることが知られている^{2),6)}。

本章においては、低分子量で最も単純な構造の水溶性レゾール型フェノール樹脂の水溶液を用いて、亜鉛めっき鋼板上に樹脂皮膜を形成させ、形成した樹脂皮膜の構造と腐食抑制性の関係を明らかにした。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 供試材の作製

電気亜鉛めっき鋼板（JIS SECC E16、片面当たりのめっき付着量：Zn 重量 20g m^{-2} 、めっき厚：比重 7.85 として $2.54\ \mu\text{m}$ 、板厚：0.6mm）をアルカリ脱脂によって表面を清浄化した後、化成処理液（フェノール樹脂水溶液）を乾燥重量が約 0.7g m^{-2} になるようバーコート塗布し焼付け乾燥した。化成処理工程と条件を Table 2-1 にまとめた。焼付け乾燥は熱風循環式縦型オーブンを使用し、炉温 260°C 、風速 2m s^{-1} の条件下で時間を調整して焼付け温度を変化させた。処理板が所定の温度に到達したら素早くオーブンより取り出し、室温で放冷した。処理板の温度到達時間は 80°C で 8 秒、 120°C で 14 秒、 160°C で 30 秒、 200°C で 50 秒であった。

処理液は、Fig. 2-1 に示した構造のレゾール型フェノール樹脂（以下、フェノール樹脂と記す）の水溶液（pH7.5）を用いた。

2. 2. 2 腐食抑制性評価

試験評価対象部以外の裏面および端部をシーリングテープでシールした供試材を用いて、JIS Z 2371 に規定された塩水噴霧試験（SST：Salt Spray Test）を 48 時間まで実施した。また発錆面積を目視（精度 5%）で見積り、百分率で表示した。

Table 2-1 Treatment processes and conditions.

	Process	Treatment	Condition
1	Degrease	CL-N364S* (20g l ⁻¹)	Spray (60°C, 10s)
2	Water rinse	Tap water	Spray (R.T., 10s)
3	Roll squeeze	-----	-----
4	Drying	Blower	-----
5	Coating	Resol phenolic resin solution (10g l ⁻¹)	Bar coat
6	Curing	Oven	80~200°C**

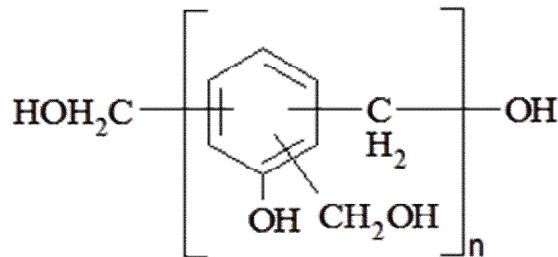


Fig. 2-1 Structure of the resol phenolic resin.

2. 2. 3 フェノール樹脂の熱重量示差熱分析

(TG-DTA : Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis)

60mass%のフェノール樹脂水溶液を、25°C で 24 時間減圧乾燥することによって得られたフェノール樹脂固形物の、熱重量示差熱分析を行った。熱重量示差熱分析は、TG-DTA320 (セイコーインスツルメンツ社製) を用いて、サンプル量 : 20mg、測定温度 : 25~300°C、昇温速度 : 5°C min⁻¹、測定雰囲気 : N₂ (100ml min⁻¹) /Air (100ml min⁻¹) = 1 / 1、リファレンス : α-Al₂O₃ の測定条件で行った。

2. 2. 4 皮膜の表面自由エネルギー測定

化成処理表面上での水とヨウ化メチレンの接触角 (θ) を測定して皮膜の表面自由エネルギーを算出した。

表面自由エネルギーは、分散力効果 (γ^d) と極性効果 (γ^p) の和であるとする Fowkes⁷⁾と Owens⁸⁾の理論から、固体の表面自由エネルギー (γ_{SV}) と液体の表面自由エネルギー (γ_{LV}) は次の式で表せる。

$$\gamma_{SV} = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (2.1)$$

$$\gamma_{LV} = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (2.2)$$

γ_S^d、γ_S^p はそれぞれ固体表面の分散効果および極性効果に起因する表面自由エネルギーで γ_L^d、γ_L^p はそれぞれ液体表面の分散効果および極性効果に起因する表面自由エネルギーである。

また、固体の表面自由エネルギー (γ_{SV})、液体の表面自由エネルギー (γ_{LV})、及び固体と液体間の界面自由エネルギー (γ_{SL}) の関係は Young の式⁹⁾(2.3) によって表せる。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos\theta + \gamma_{SL} \quad (2.3)$$

ここで、 γ_{SL} は式(2.4)で定義される^{7),8)}。

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2\sqrt{(\gamma_S^d \gamma_L^d)} - 2\sqrt{(\gamma_S^p \gamma_L^p)} \quad (2.4)$$

(2.3)、(2.4)より

$$\cos\theta = 2\sqrt{(\gamma_S^d \gamma_L^d)}/\gamma_{LV} + 2\sqrt{(\gamma_S^p \gamma_L^p)}/\gamma_{LV} - 1 \quad (2.5)$$

水の表面自由エネルギーは、 $\gamma_L^d = 21.8 \text{ mJ m}^{-2}$ 、 $\gamma_L^p = 51.0 \text{ mJ m}^{-2}$ 、 $\gamma_{LV} = 72.8 \text{ mJ m}^{-2}$ で、ヨウ化メチレンの表面自由エネルギーは、 $\gamma_L^d = 49.5 \text{ mJ m}^{-2}$ 、 $\gamma_L^p = 1.3 \text{ mJ m}^{-2}$ 、 $\gamma_{LV} = 50.8 \text{ mJ m}^{-2}$ である⁸⁾ことから、それぞれの液体の処理皮膜に対する接触角を測定し、それぞれの測定値を(2.5)式に代入して連立方程式を解き γ_S^d と γ_S^p を求めた。さらに(2.1)式から γ_{SV} を求めた。

2. 2. 5 皮膜解析

2. 2. 5. 1 赤外分光分析 (IR : Infrared spectroscopy)

フーリエ変換赤外分光光度計 (日本分光(株)製 FT-IR610 型) を用いて皮膜構造を解析した。

2. 2. 5. 2 X 線光電子分光分析 (XPS : X-ray photoelectron spectroscopy)

XPS (株島津製作所製 ESCA-850) を用いて炭素(C1s)の結合エネルギーを測定し、ピーク波形を 284.6ev (C-C 結合) と 286.0ev (C-O 結合) に分離し、それらのピーク面積を結合状態の比率とした。XPS 分析は、励起加速電圧 : 8kV, Ar エッチング : 加速電圧 0.6kV、スパッタリング速度 : 1.3nm s⁻¹ (SiO₂ 換算)、X 線源 : MgK α 、測定領域 : 8mm ϕ の条件で実施した。

2. 3 実験結果

2. 3. 1 フェノール樹脂皮膜の腐食抑制性

フェノール樹脂処理板の塩水噴霧試験後の白錆発生状況を、Fig. 2-2 に示した。焼付け温度が 80°C と 120°C のものは塩水噴霧 12 時間で全面に白錆が発生し、さらに 24 時間では赤錆の発生が見られた。これに対して 160°C と 200°C 焼付けのものは、塩水噴霧 48 時間で白錆発生面積 20-30% で良好な腐食抑制性を示した。すなわち、焼付温度が高いと腐食抑制性は優れる傾向があり、120°C 以下と 160°C 以上で大きな腐食抑制性の差が認められる。

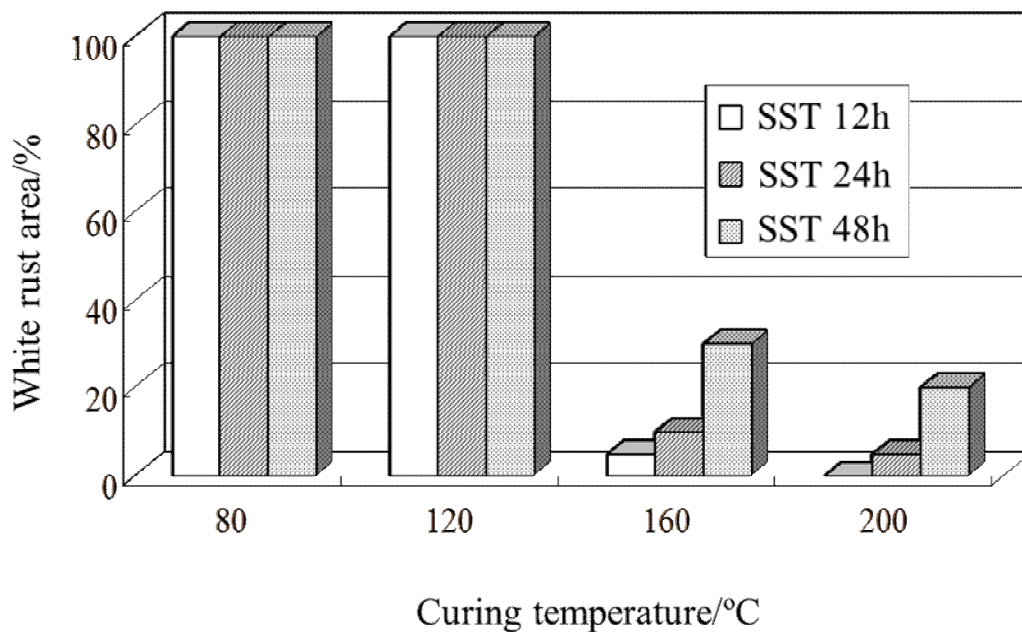


Fig. 2-2 Effects of curing temperature on white rust area of the resol phenolic resin coating after salt spray test (SST).

2. 3. 2 皮膜形成に及ぼす焼付け温度の影響

Fig. 2-3 は、樹脂の熱重量示差熱分析 (TG-DTA) の結果である。TG 曲線と DTA 曲線から、140°C に重量減少を伴う吸熱反応と 230°C に重量減少を伴う発熱反応が確認できる。

Fig. 2-4 に、焼付け温度と皮膜の表面自由エネルギーの関係を表す。分散効果に起因する表面自由エネルギー (γ_s^d) は、焼付け温度が変化してもほとんど変化せずほぼ一定の値を示している。これに対して極性効果に起因する表面自由エネルギー (γ_s^p) は、温度の上昇に伴って一旦上昇した後、200°C では低下する傾向が見られた。 γ_s^d と γ_s^p の総和である表面自由エネルギー (γ_{sv}) は γ_s^p の変化にほぼ依存している。すなわち、これらの結果は焼付け温度の上昇によって、皮膜表面の極性成分が変化していることを示している。

80°C 焼付け処理皮膜と 200°C 焼付け処理皮膜の赤外分光分析 (FT-IR) 結果を Fig. 2-5 に示す。両者の比較において、1610 cm^{-1} と 1640 cm^{-1} のベンゼン環の二重結合 (C=C) に起因するピークの形状に差が見られる。これは、ベンゼン環の置換基の変化を示している。また 200°C 焼付け処理皮膜は、80°C 焼付け処理皮膜に比べて、1000 cm^{-1} 付近の C-O の伸縮振動に起因するピークと 3300 cm^{-1} 付近の O-H の伸縮振動に起因するピークの減少が確認できる。3300 cm^{-1} の O-H 伸縮振動のピークについては、2920 cm^{-1} の C-H 伸縮振動ピークを基準にそのピーク高さの比 (O-H/C-H) を求めて、Table 2-2 に示した。200°C 焼付け処理皮膜 O-H/C-H は 1.47 で、80°C 焼付け処理皮膜の 2.55 に比べて小さく、焼付け温度の上昇に伴って O-H が減少する傾向を示している。これらの結果は、炭素に結合した水酸基 (C-O-H) の減少を示唆している。

Fig. 2-6 は、80°C 焼付け処理皮膜と 200°C 焼付け処理皮膜の XPS 分析における炭素 (C1s) のナローズペクトルを比較したものであり、ピークを結合エネルギー 284.6eV と 286eV に波形分離し、それぞれのピークの面積

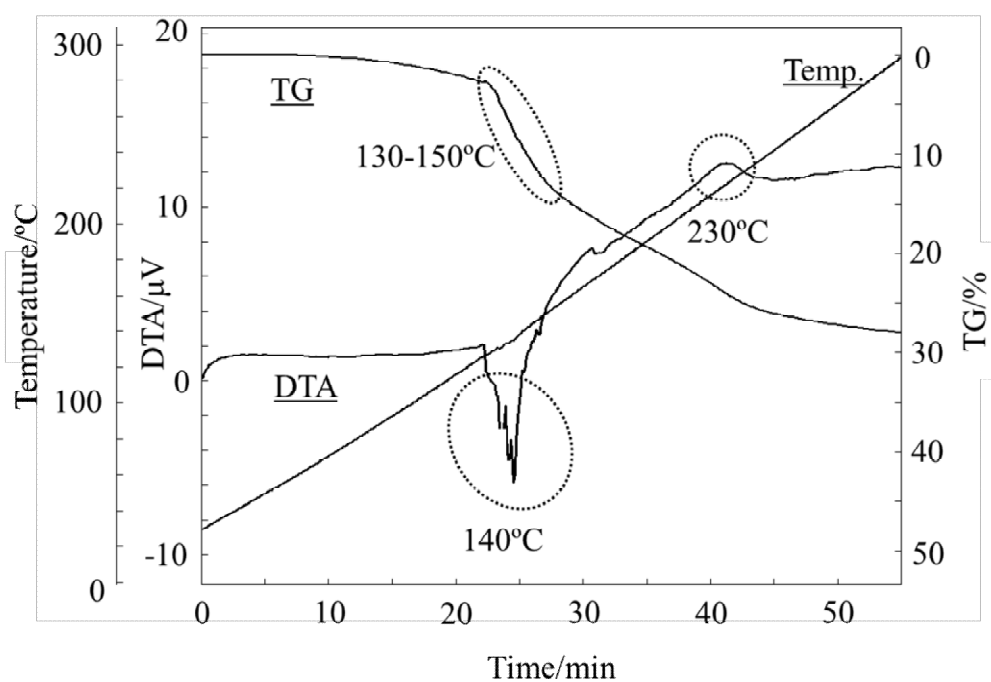


Fig. 2-3 Thermogravimetry (TG) and Differential Thermal Analysis (DTA) of the resol phenolic resin.

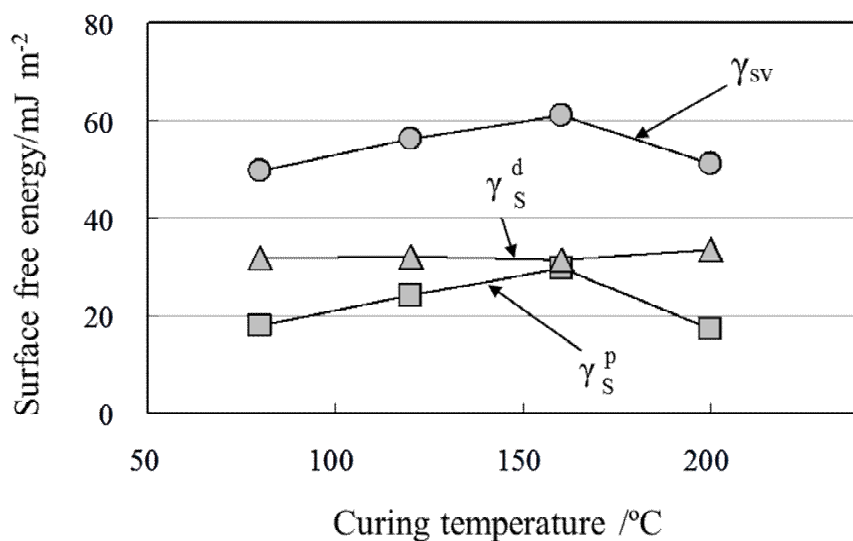


Fig. 2-4 Effect of curing temperature on the surface free energy of the resol phenolic resin coating calculated by contact angles of H_2O and CH_2I_2 .

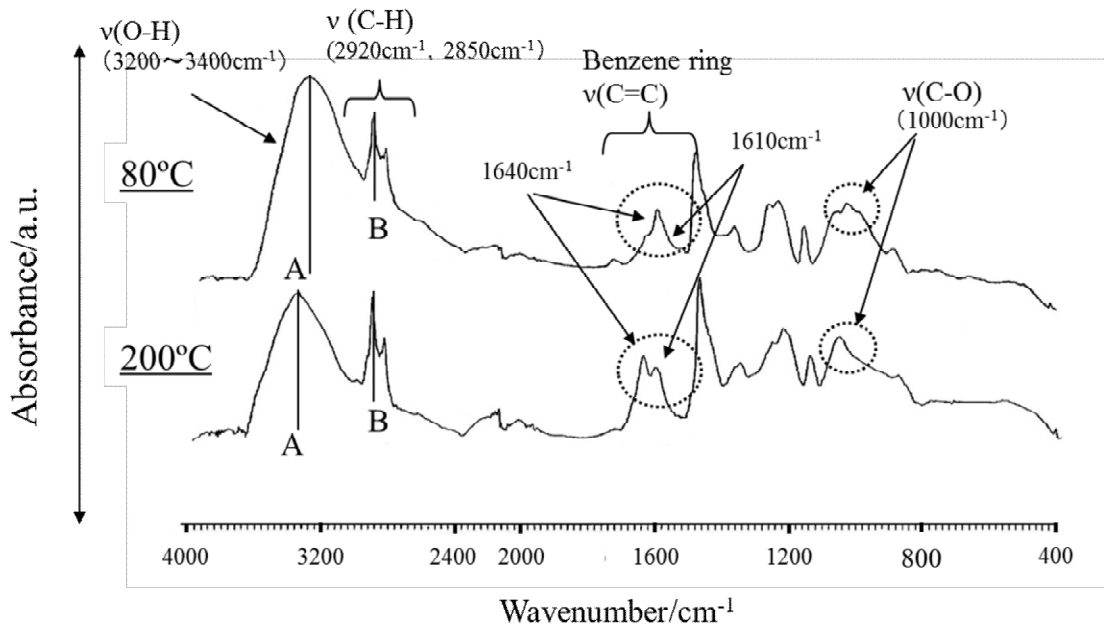
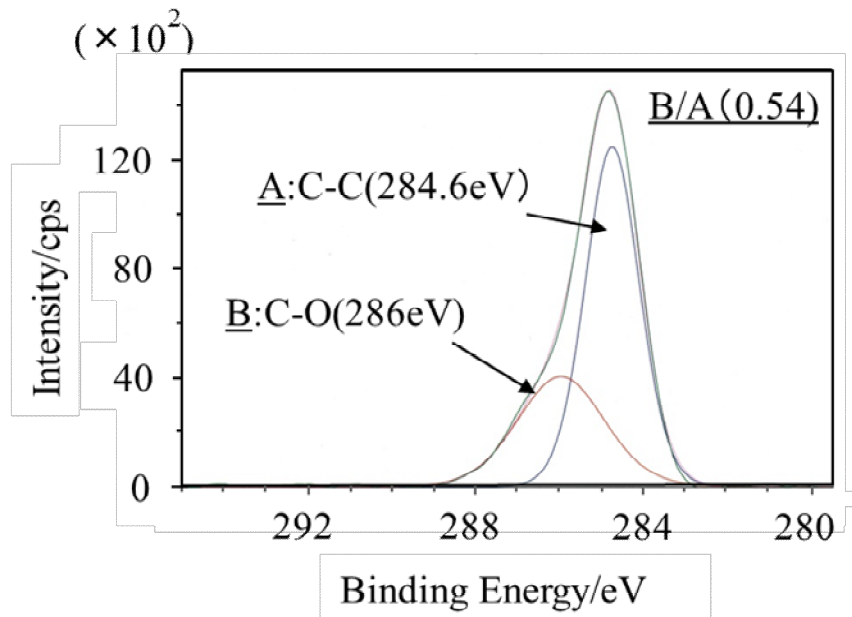


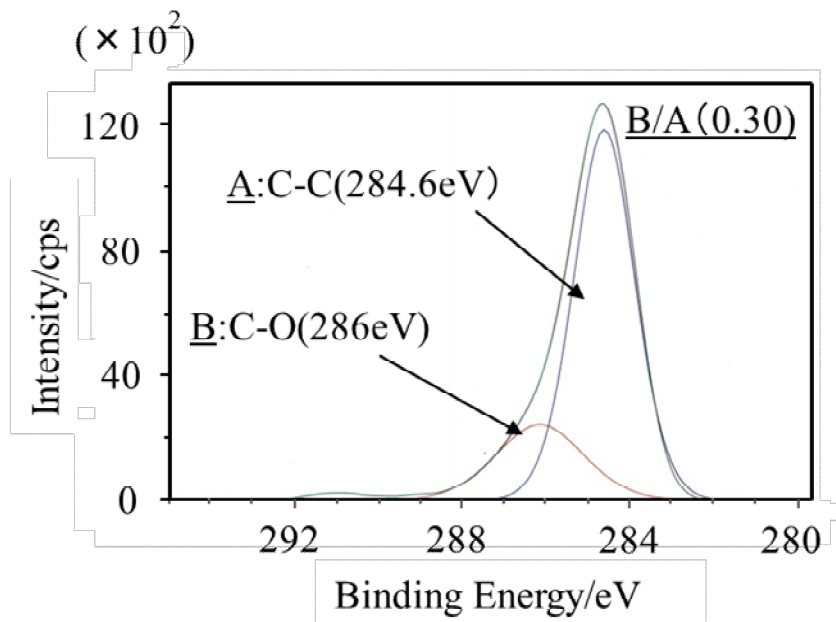
Fig. 2-5 Effect of curing temperature on FT-IR spectra of the resol phenolic resin coating film.

Table 2-2 Comparison of peak heights and their ratio of ν (O-H) and ν (C-H) obtained from the FT-IR spectra.

	Peak	Wavenumber	Curing temperature	
			80°C	200°C
A	ν (O-H)	3300 cm^{-1}	5.1	5.0
B	ν (C-H)	2920 cm^{-1}	2.0	3.4
A/B	$\nu(\text{O-H})/\nu(\text{C-H})$	3300 $\text{cm}^{-1}/2920 \text{ cm}^{-1}$	2.55	1.47



Curing temperature : 80°C



Curing temperature : 200°C

Fig. 2-6 Comparison of carbon binding state of the 80°C and the 200°C cured resol phenolic resin coating by XPS analysis.

比 B/A (A は C-C 結合のピーク面積、B は C-O 結合のピーク面積) を求めた。

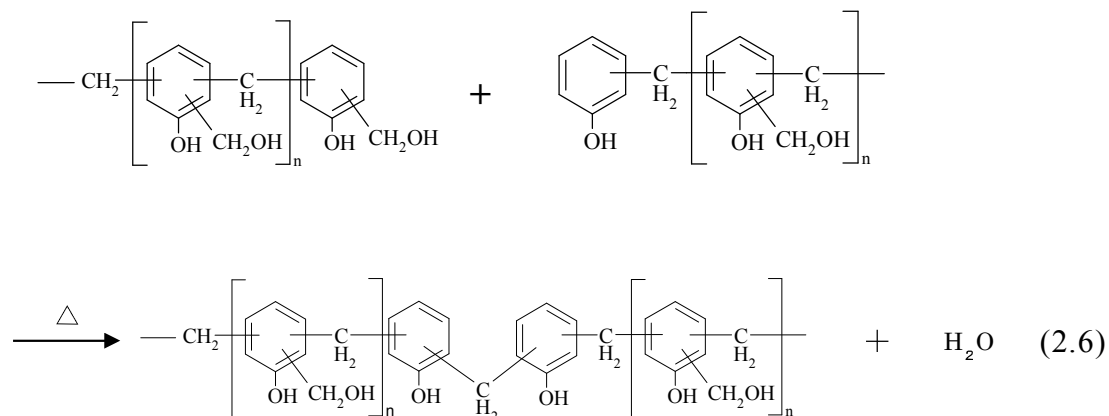
200°C 焼付け処理皮膜の B/A は 0.3 で、80°C 焼付け処理皮膜の 0.53 に比べて低く、これは 200°C で焼付けによって C-O 結合が減少 (C-C 結合が増加) していることを示している。

2. 4 考察

2. 4. 1 フェノール樹脂皮膜の形成メカニズム

フェノール樹脂は、樹脂分子間の自己架橋反応によって高分子化することが知られている³⁾。フェノール樹脂の硬化に関し、M. G. Kim ら¹⁰⁾は、125°C 以上の温度で硬化すると報告しており、また A. W. Christiansen ら¹¹⁾は、139~151°C で起こるメチロール基と芳香環による縮合反応によって硬化すると報告している。本研究の TG-DTA で確認された 140°C の吸熱ピークは、M. G. Kim らや A. W. Christiansen らが示した樹脂の硬化温度とほぼ一致しており、フェノール樹脂の自己架橋反応を示している。230°C の発熱反応は樹脂の酸化分解と考えられる。

200°C 焼付け処理皮膜の構造解析において、FT-IR 測定で見られた O-H/C-H 比の減少とベンゼン環の置換基の変化、および XPS 測定で見られた B/A (C-O 結合/C-C 結合) 比の減少は、メチロール水酸基 (-OH) 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(2.6)の進行を示している。



すなわち、フェノール樹脂は、140°C より高温で起こる親電子置換反応によって自己架橋して、腐食抑制性の優れた皮膜を形成する。TG 測定で見られた 140°C の重量減少は、自己架橋反応に伴う脱水によると考えられる。

表面自由エネルギー測定の結果において、極性効果に起因する γ_S^p は、80°C から 160°C までの温度で増大し、200°C では減少する傾向であった。 γ_S^p は表面に配向する極性基の量に依存するが、80°C では樹脂のフェノール性水酸基およびメチロール基などの極性基が互いに向かい合って凝集しており、そのため、皮膜表面に配向する極性基量が見かけ上少なく、 γ_S^p は小さかったと考えられる。温度の上昇に伴い樹脂分子の流動性が増すと、次第に分子鎖が解れ、このため極性基が外側に向き易くなる。このように熱によって樹脂分子が動きやすくなったことにより、極性基が皮膜表面に配向する確率が高くなり、 γ_S^p は徐々に増大したと考えられる。一方、前述のように樹脂の自己架橋反応のピーク温度は 140°C であるが、130°C でも樹脂分子間の自己架橋反応は進行し始める。自己架橋反応の進行に伴い、極性基 (-OH) は減少していくため γ_S^p は低下する。130°C 以上の温度では樹脂の流動化と架橋反応の二つの現象が同時に進行したため、 γ_S^p は温度の上昇に伴って一旦上昇し、その後、低下したと解釈できる。これらのことから、フェノール樹脂皮膜の形成メカニズムは Fig. 2-7 に表される。

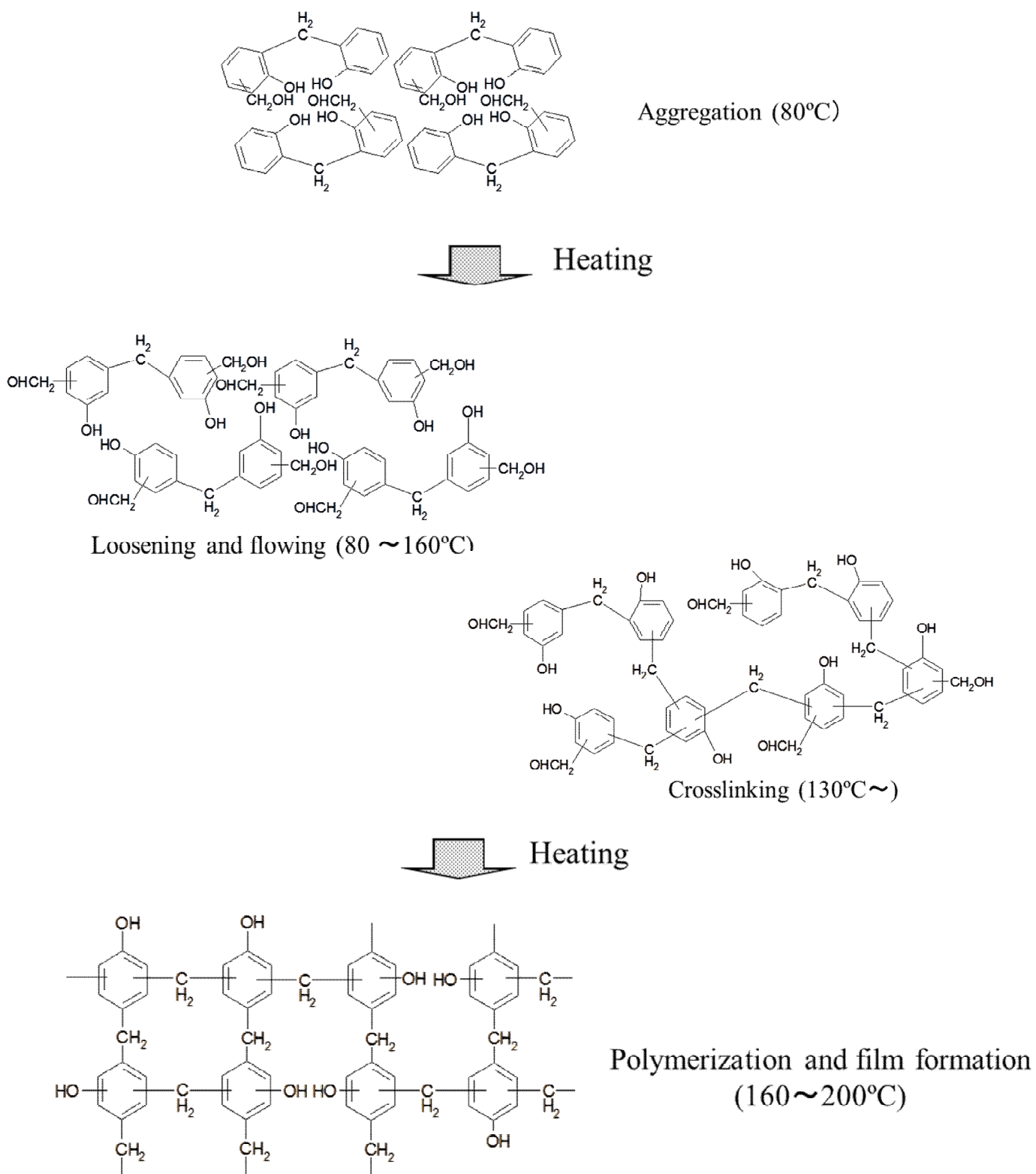


Fig. 2-7 Film formation process of the resol phenolic resin coating.

すなわち、80°Cで凝集状態の樹脂は、昇温することによる熱によって流動性を増し、分子鎖が解れていくと同時に、130°C以上では分子間の架橋が進行して160°C以上では三次元のネットワーク構造を形成する。

樹脂の流動化によって反応性官能基（メチロール基）の自由度が増し、架橋反応の確率が上がる。すなわち、樹脂の流動化は架橋反応速度に影響を及ぼすと考えられる。

TG-DTAの結果から判断すると、焼付け温度160°Cでは架橋反応は終了しているはずであるが、処理板表面の γ_s^p は高く極性基が残存していることを示している。すなわち、これは架橋反応が完了していないことを示唆している。

TG-DTAの昇温速度（5°C min⁻¹）に比べて80~200°Cの焼付け昇温速度（約130°C min⁻¹）は速く、焼付け120~160°Cの昇温時間はTG-DTA分析条件の480秒に対して16秒と1/30でかなり短い。樹脂の拡散速度は定かではないが、焼付けにおける昇温速度が比較的速かったため拡散が不十分になり、実際の焼付けで架橋した温度は、TG-DTAが示した架橋温度よりやや高温側にシフトした可能性がある。

2. 4. 2 腐食抑制性に及ぼす焼付け温度の影響

フェノール樹脂皮膜の腐食抑制性は、自己架橋反応温度（140°C）より低い80°Cおよび120°C焼付けでは劣り、それより高い160°Cおよび200°C焼付けでは著しく向上する。すなわち、架橋反応の進行による皮膜特性の変化が腐食抑制性を向上させたと考えられる。

表面自由エネルギー測定結果から、160°C焼付けでは架橋反応が不完全であることが懸念されたが、200°C焼付けに比べると若干劣るものの大きな差は見られず、80°Cと120°Cと比べると飛躍的に向上していることから、160°Cにおいて架橋反応は概ね完了していたと考えられる。

160°C以上の焼付けによって樹脂の架橋反応が進行し、樹脂皮膜はより

緻密な3次元網目構造を形成し疎水化する。このような疎水化した緻密な皮膜が、皮膜/素材界面への腐食液到達の障壁となって腐食を抑制したと考えられる。

2. 5 小括

電気亜鉛めっき鋼板上に形成させたレゾール型フェノール樹脂皮膜の腐食促進試験、皮膜分析を実施し、樹脂皮膜の構造と腐食抑制性の関係を明らかにした。

- (1) フェノール樹脂は、80°C 焼付けでは水酸基が向き合って凝集した皮膜を形成し、さらに熱エネルギーを加えると、分子鎖が徐々に解れ、140°C 以上の温度では自己架橋反応が進行して、連続性の高い高分子膜を形成する。
- (2) 亜鉛めっき鋼板上に形成されたフェノール樹脂皮膜の架橋反応は、メチロール基とベンゼン環との親電子置換反応である。
- (3) フェノール樹脂の架橋反応温度(140°C)を境に、それより低い80°C および120°C で焼付けた皮膜の腐食抑制性は低く、それより高い160°C および200°C で焼付けた皮膜の腐食抑制性は高い。架橋反応によって形成した緻密な皮膜が電解液到達の障壁となって、腐食抑制性を高めたと考えられる。

参考文献

- 1) A. Furuya, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 29, 276 (1956).
- 2) R. Tsushima, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 39, 197(1966).
- 3) F. Tashiro, J. Jpn. Soc. Colour Mater., 64, 710 (1991).
- 4) S. Noda and K. Morita, Toryo-no-Kenkyu, 121, 2 (1992).
- 5) F. Sato, T. Iwata, H. Tomari and H. Satoh, Zairyo-to-Kankyo, 43, 505 (1994).
- 6) A. Knop and L. A. Pilot, "Phenolic resin", p.46, Plastic Age (1987).

- 7) R. M. Fowkes, *Industrial and Engineering Chemistry*, 56, 40 (1964).
- 8) D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1741 (1969).
- 9) R. J. Hunter, "Foundations of Colloid Science" Vol.1, p.293, Oxford Science Publications (1987).
- 10) M. G. Kim, W. L. -S. Nieh and M. Meacham, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 798 (1991).
- 11) A. W. Christiansen and L. Gollob, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 2279 (1985).

第3章 マンニッヒ変性フェノール樹脂皮膜の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

3. 1 緒言

第2章において、低分子量の水溶性レゾール型フェノール樹脂は、140°C以上で起こる自己架橋反応によって高分子量化し、電気亜鉛めっき鋼板に優れた腐食抑制性を付与することを明らかにした¹⁾。予め高分子量のフェノール樹脂を使用すれば、焼付け温度の影響を受けにくく、より低温の焼付けで腐食抑制性の優れた皮膜を形成できることが期待できる。しかしながら、高分子量のレゾール樹脂は水に不溶性である。そのため、化成処理液に適用する場合は、溶媒として有機溶剤を使用する必要がある。このような有機溶剤をベースにした処理剤は、VOC（揮発性有機化合物:Volatile Organic Compounds）フリーの水溶性であることが望まれる化成処理には適さない。このため、高分子樹脂を変性して水溶化する必要がある。

フェノール樹脂と類似した構造を持つポリビニルフェノール²⁾に関して、A. Lindertら³⁾や松本ら⁴⁾は、樹脂をマンニッヒ反応³⁾によりアミノ化し、さらにりん酸で中和することで水溶化できることを報告している。

高分子量のフェノール樹脂も、同様のマンニッヒ反応で水溶化することが可能である。本章においては、マンニッヒ反応で水溶化したマンニッヒ変性の高分子量ノボラック型フェノール樹脂を用いて、電気亜鉛めっき鋼板上に形成させた皮膜の構造と、腐食抑制性に及ぼす焼付け温度およびりん酸添加の影響を明らかにすることを目的とした。

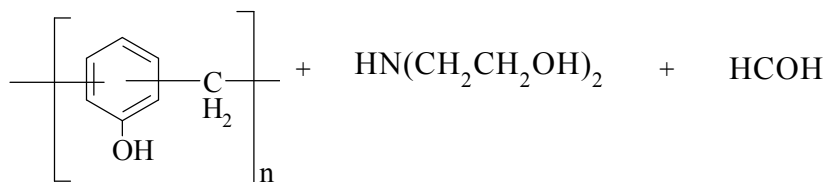
3. 2 実験方法

3. 2. 1 供試材の作製

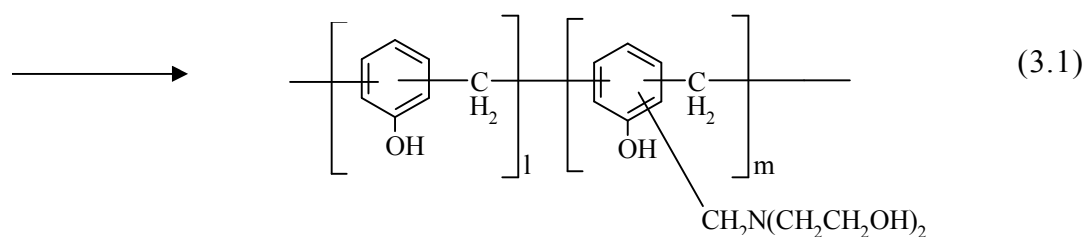
供試材は、特に断らない限り第2章と同様の電気亜鉛めっき鋼板を用い、処理は、2. 2. 1と同様の工程と条件で実施した。

マンニツヒ変性フェノール樹脂の合成スキームと構造式を以下に示す。

(マンニツヒ反応)

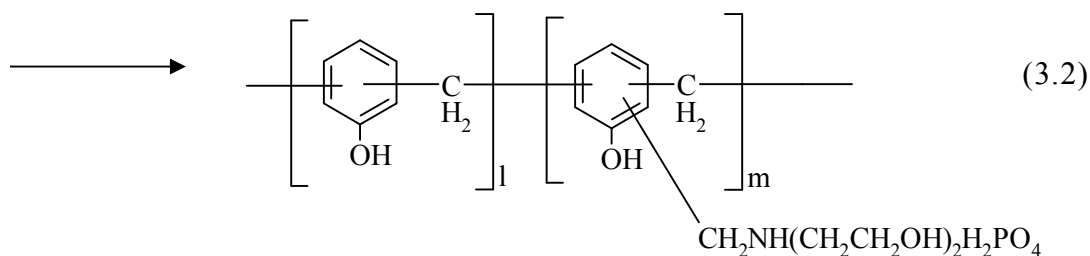
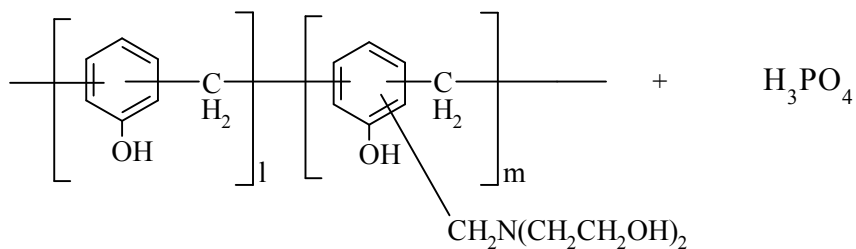


ノボラック型フェノール樹脂



マンニツヒ変性フェノール樹脂

(中和反応)



りん酸中和マンニツヒ変性フェノール樹脂

本報で用いたマンニツヒ変性フェノール樹脂は、ノボラック型フェノール樹脂にホルムアルデヒドとジエタノールアミンを作用させるマンニツヒ反応によって得られる樹脂で、重量平均分子量が約 5,000、変性率：75%の

ものを用いた。処理液は、本樹脂を THF（テトラヒドロフラン）/ブチルセロソルブ/水（重量比 3/2/5）に溶解した 10mass%の溶液、および樹脂中のアミノ基をりん酸で中和して水溶化したりん酸添加樹脂水溶液（樹脂濃度：10mass%、pH2.8）を用いた。

3. 2. 2 腐食抑制性評価

第 2 章と同様に、裏面および端部をシーリングした試験板について、塩水噴霧試験（JIS Z 2371）を実施した。塩水噴霧試験は 72 時間まで実施した。白錆発生による意匠性低下の評価として、発錆面積を目視で見積り（精度：5%）、百分率で表示した。

3. 2. 3 皮膜の表面自由エネルギー測定

2. 2. 5 と同様に、樹脂皮膜表面の水およびヨウ化メチレンの接触角（ θ ）を測定し、Fowkes と Owens の理論から、固体の表面エネルギー（ γ_{SV} ）と液体の表面エネルギー（ γ_{LV} ）を算出した。

3. 2. 4 皮膜分析

3. 2. 4. 1 赤外分光分析

フーリエ変換赤外分光光度計（日本分光(株)製 FT-IR610 型）を用いて、焼付け温度変化に伴う皮膜構造の変化を解析した。

3. 2. 4. 2 グロー放電発光分析（GDS : Glow Discharge Spectroscopy）

GDS（(株)堀場製作所製 JY 5000RT）を用い、出力：35W、圧力：600Pa、測定波長：C（156.1nm）、O（130.2nm）、N（149.2nm）、Zn（481.0nm）、P（178.3nm）、スパッタ速度：40nm s⁻¹（SiO₂換算）の条件で皮膜の深さ方向の分析を行った。

表面粗度の影響を軽減するため、素材に表面研磨（SiC 耐水研磨紙#2000 で研磨後、0.1 μm のダイヤモンドでバフ研磨）した純亜鉛板（JIS H4321、板厚：0.6mm）を用い、2. 1 に記載した方法で皮膜量が約 0.15g m⁻² になるようにバーコート塗布して試験板を作製した。

りん酸添加した樹脂処理板は、流水（脱イオン水、流量：500ml h⁻¹）に 16 時間浸漬したものをを用いた。尚、流水浸漬における皮膜中のりん酸の溶出は、流水浸漬 10 時間以内で飽和することが確認されている。

3. 2. 4. 3 X 線光電子分光分析（XPS）

クレイトス社製 ESCA-3400 を用いて、加速電圧：8kV、測定元素：C1s, Zn2p, O1s, N1s、スパッタ速度：0.9nm s⁻¹（SiO₂ 換算）、測定領域：6mm ϕ の条件で皮膜の深さ方向の分析を行った。試験板は、3. 2. 4. 2 の GDS 分析と同様のもの（表面研磨した純亜鉛板、皮膜量：約 0.15g m⁻²）を用いた。

りん酸添加した樹脂処理板は、流水（脱イオン水、流量：500ml h⁻¹）に 16 時間浸漬したものをを用いた。

3. 2. 4. 4 皮膜の断面分析

電気亜鉛めっき鋼板上に形成させた皮膜を、断面方向に収束イオンビーム（FIB：Focused Ion Beam）を用いて約 100nm に薄片化し、透過型電子顕微鏡（TEM：Transmission Electron Microscope）および走査透過電子顕微鏡（STEM：Scanning Transmission Electron Microscope）による断面観察とエネルギー分散型 X 線分析（EDS：Energy Dispersive X-ray Spectroscopy）による面分析を行った。りん酸添加した樹脂処理板は、流水に 16 時間浸漬したものをを用いた。

FIB は、日本電子(株)製 JIB-4000（保護膜：カーボンデポジション）を用いた。TEM および STEM は、日本電子(株)製 JEM-2100F を用い、加速電圧：200kV、収差補正なし、支持膜：Cu マイクログリッドの条件で

実施した。EDS は、日本電子(株)製 JED-2300T を用い、加速電圧：200kV、有効検出面積：50mm² の条件で実施した。

3. 2. 5 皮膜中のりん酸の固定率測定

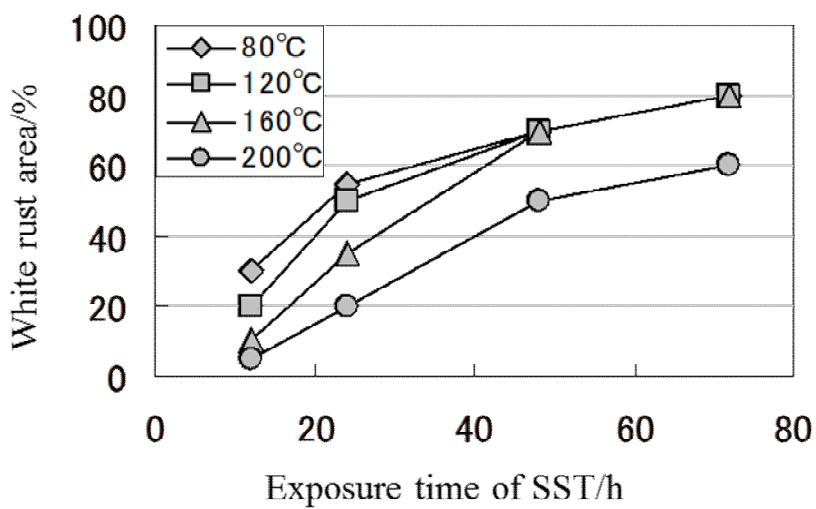
電気亜鉛めっき鋼板上に形成させた樹脂皮膜を、流水（脱イオン水、流量：500ml h⁻¹）に 16 時間浸漬し、皮膜中に固定化されずに遊離しているりん酸を洗い流した。流水浸漬前後のりん付着量を、蛍光 X 線分析装置（(株)理学製 ZSX Primus II）を用いて測定し、流水浸漬前に対する流水浸漬後のりん付着量の比率をりん酸の皮膜固定率として百分率で表示した。

3. 3 実験結果

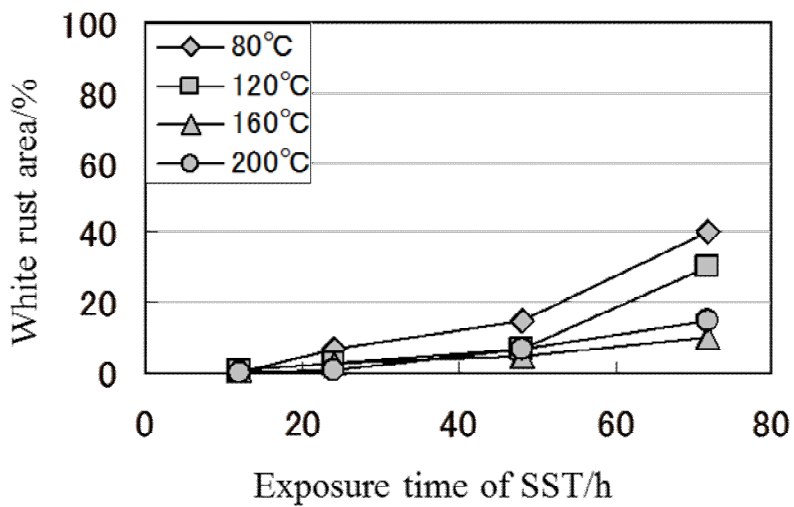
3. 3. 1 腐食抑制性評価結果

Fig. 3-1 に塩水噴霧試験後の白錆発生面積を示した。(a)はりん酸無添加樹脂皮膜、(b)はりん酸添加樹脂皮膜についての結果である。樹脂皮膜の腐食抑制性は、焼付け温度の上昇に伴い向上し、さらに、りん酸添加によって大きく向上していることがわかる。160°C 以上で焼付けたりん酸添加樹脂の塩水噴霧試験 72 時間後の白錆発生面積は、10%以下であった。

第 2 章で用いたレゾール型フェノール樹脂（重量平均分子量：約 300）皮膜と、マンニツヒ変性フェノール樹脂（重量平均分子量：約 5000）皮膜の塩水噴霧試験 12 時間後の白錆発生面積の比較を、Fig. 3-2 に示す。焼付け温度が 160°C 以上の高温焼付けでは、両者の白錆発生面積にあまり大きな差はないが、120°C 以下の低温焼付けにおいて、マンニツヒ変性フェノール樹脂皮膜の白錆抑制効果は、レゾール型フェノール樹脂皮膜に比べて大きい。



(a) Resin coating without phosphoric acid



(b) Resin coating with phosphoric acid

Fig. 3-1 Effects of curing temperature and addition of phosphoric acid on the white rust area of the Mannich-modified phenolic resin coating after salt spray test.

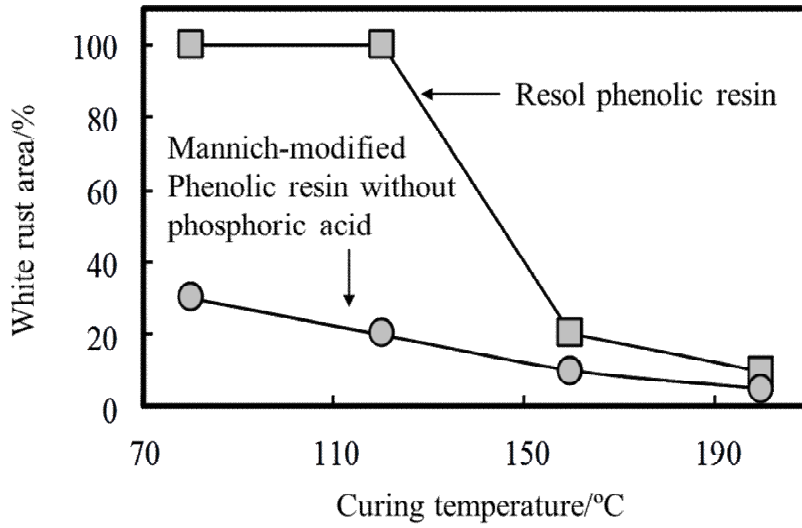


Fig. 3-2 Comparison of white rust area of the resol phenolic resin coating and the Mannich-modified phenolic resin coating without phosphoric acid (after salt spray test for 12h).

3. 3. 2 樹脂皮膜形成におよぼす焼付け温度の影響

焼付け温度の上昇に伴うりん酸無添加樹脂皮膜の表面自由エネルギーの変化を Fig. 3-3 に示した。焼付け温度の上昇に伴い極性効果に起因する表面自由エネルギー (γ_s^p) は低下し、分散効果に起因する表面自由エネルギー (γ_s^d) は、上昇する傾向がある。これらの和である表面自由エネルギー (γ_{sv}) は γ_s^p 低下の影響を受け、焼付け温度の上昇に伴い低下している。これらの結果は、焼付け温度の上昇に伴い極性成分が減少している、すなわち、樹脂皮膜表面が疎水化していることを示している。

Fig. 3-4 は、りん酸無添加樹脂皮膜の赤外吸収スペクトルを焼付け温度で比較したものである。3400~3200 cm^{-1} の幅広い吸収は O-H の伸縮振動を示しており、2930 cm^{-1} と 2850 cm^{-1} の吸収は C-H の伸縮振動を示している。1614 cm^{-1} と 1481 cm^{-1} はベンゼン環の C=C の伸縮振動の吸収で、1259 cm^{-1} はフェノールの C-O 伸縮振動、1082 cm^{-1} と 1040 cm^{-1} は脂肪族アルコールに起因する C-O 伸縮振動の吸収である。焼付け温度の上昇に伴い脂肪族アルコールに起因する C-O (1082 cm^{-1} と 1040 cm^{-1}) の吸収が減少し、200°C ではほぼ消失している。また、O-H (3400~3200 cm^{-1}) の吸収と C-H (2930 cm^{-1} と 2850 cm^{-1}) の吸収も焼付け温度の上昇に伴い減少していることが確認できる。

Fig. 3-5 は、りん酸無添加樹脂皮膜の最表層から 21.6nm までの、深さ方向の XPS ナローズペクトルである。これらのナローズペクトルにおいて、N1s の 400eV のピークは 80°C 焼付け(A)では明確に確認できるが、200°C 焼付け(B)では明確なピークは確認できない。すなわち、200°C 焼付けによって樹脂皮膜中の窒素は消失している。

C-O 結合の消失 (FT-IR) と窒素の消失 (XPS) は、マンニツヒ変性フェノール樹脂(3.1)からジエタノールアミンが脱離していることを示している。

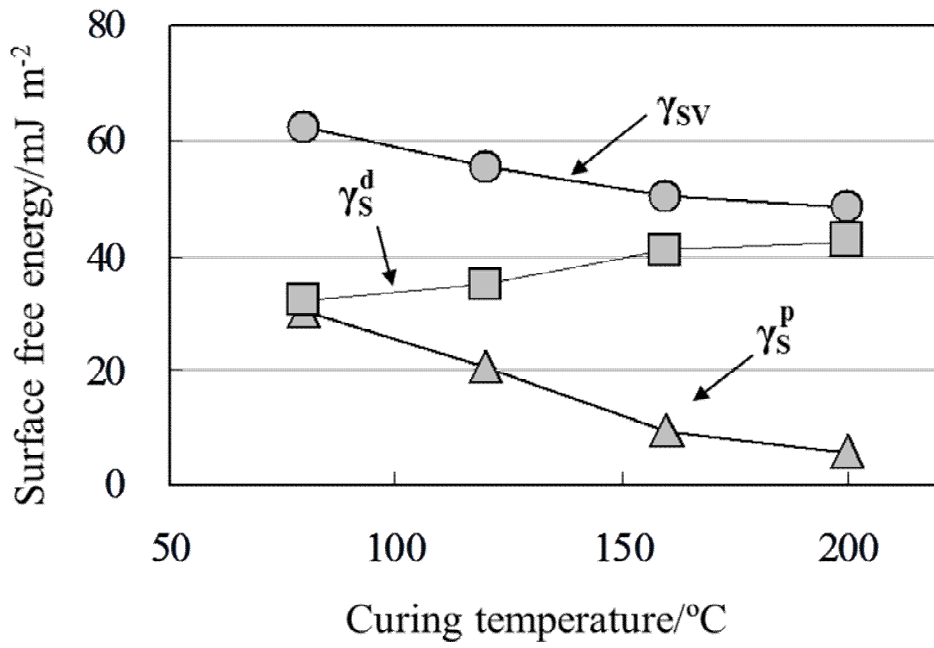


Fig. 3-3 Effect of curing temperature on the surface free energy of the Mannich-modified phenolic resin coating without phosphoric acid calculated from contact angles formed with H₂O and CH₂I₂.

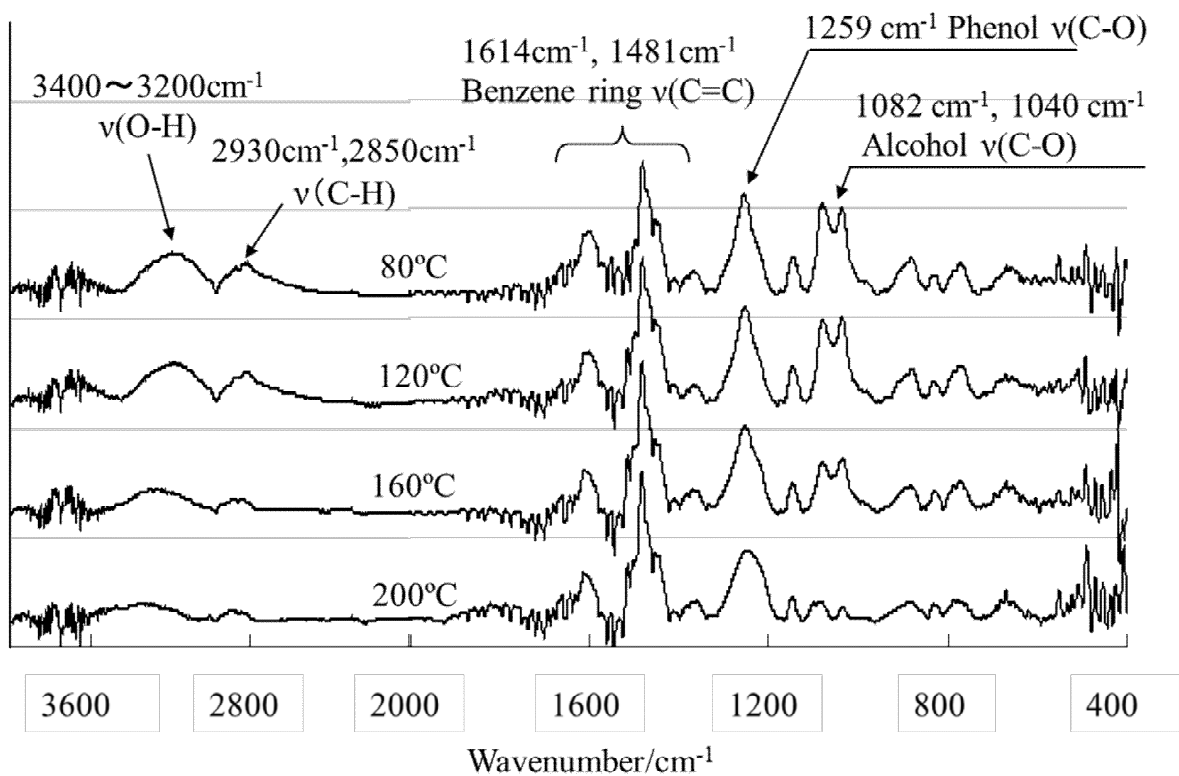
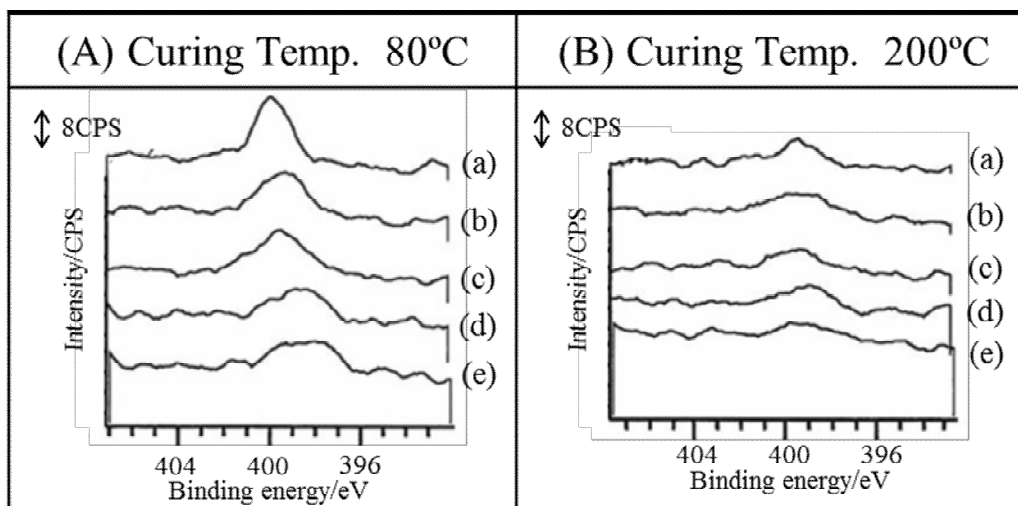


Fig. 3-4 Effect of curing temperature on FT-IR spectra of the Mannich-modified phenolic resin coating without phosphoric acid.



The vertical axis scale is the same in (A) and (B).

Depth from the surface of the coating : (a) 0nm (Surface), (b) 5.4nm, (c) 10.8nm, (d) 16.2nm, (e) 21.6nm

Fig. 3-5 Comparison of XPS narrow spectra (N1s) of the 200°C cured coating and the 80°C cured coating of the Mannich-modified phenolic resin without phosphoric acid.

3. 3. 3 皮膜中のりん酸の挙動

りん酸添加マンニツヒ変性フェノール樹脂皮膜中の、流水浸漬後のりん残存率と塩水噴霧試験後の白錆発生面積の関係を Fig. 3-6 に示す。焼付け温度の上昇に伴い、皮膜中のりん残存率は高くなる傾向で、これはりん酸が皮膜中で不溶化して固定化されていることを示している。また、りん残存率の上昇に伴い皮膜の腐食抑制性は向上する傾向にある。

焼付け温度 80°C と 200°C の皮膜の GDS を用いた深さ方向の分析結果を Fig. 3-7 に示す。グラフの縦軸は各元素の発光強度で、検出感度が元素によって異なるため、各元素間の定量的な比較はできないが、深さ方向での元素の分布状態を知ることができる。また、同じ元素であれば、グラフ間の量的な比較が可能である。スパッタ速度は 40nm s^{-1} (SiO_2 換算) であり、炭素と亜鉛の強度曲線が交差するまでを皮膜とすると、80°C 焼付け皮膜の膜厚は 140nm、200°C 焼付け皮膜の膜厚は 120nm である。流水浸漬前のりんの強度は、80°C 焼付けでは深さ方向にほぼ均一であるのに対して、200°C 焼付けでは皮膜と素材との界面で高くなっている。流水浸漬後において、80°C 焼付け皮膜のりんの強度は著しく低下しており、これは皮膜中のりん酸の多くが流水によって流去したことを示している。一方、200°C 焼付け皮膜では、皮膜表面により近い部位のりん強度は流水浸漬後に低下するが、皮膜と素材の界面近傍のりん強度はほとんど低下していない。これは、りんがこの部位に不溶化して固着していることを示している。また、80°C 焼付けにおいて、流水浸漬後にりんの多くは流出するが、その一部はわずかに残存して皮膜と素材の界面近傍に濃化している。

Fig. 3-8 に、りん酸添加皮膜の XPS デプスプロファイルを示す。図中の (a) は 80°C 焼付け皮膜、(b) は 200°C 焼付け皮膜のものである。(a)-2 と (b)-2 は、酸素、りんおよび窒素の存在がわかるように、(a)-1 と (b)-1 のスケールをそれぞれ拡大し、炭素のデータを削除したプロファイルである。スパッタ速度を 0.9nm s^{-1} (SiO_2 換算) として炭素と亜鉛の原子組成百分率

曲線が交差するまでを皮膜とすると、膜厚は 80°C 焼付け皮膜が 149nm、200°C 焼付け皮膜が 145nm である。GDS では酸素の感度が低いため、りんと酸素の対応は確認できなかったが、XPS では 200°C 焼付けにおいて、皮膜と素材の界面にりんと酸素の濃化が確認できる。これは、りんはりん酸として存在していることを示唆している (Fig. 3-8 (b)-2)。一方、XPS のりんの検出感度が低いため、80°C 焼付け皮膜からはりんの存在は確認できなかった。

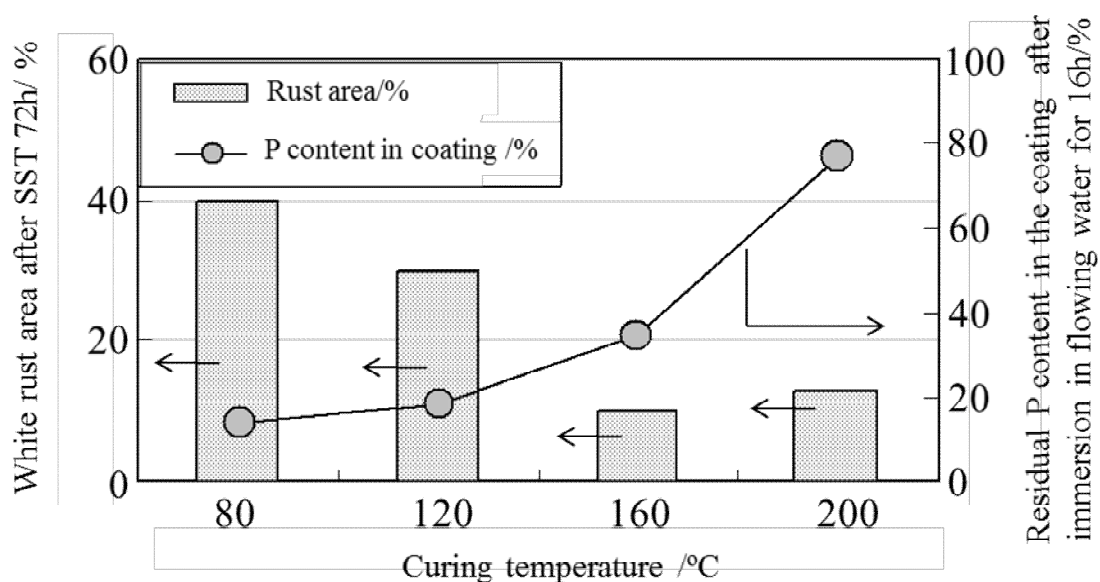
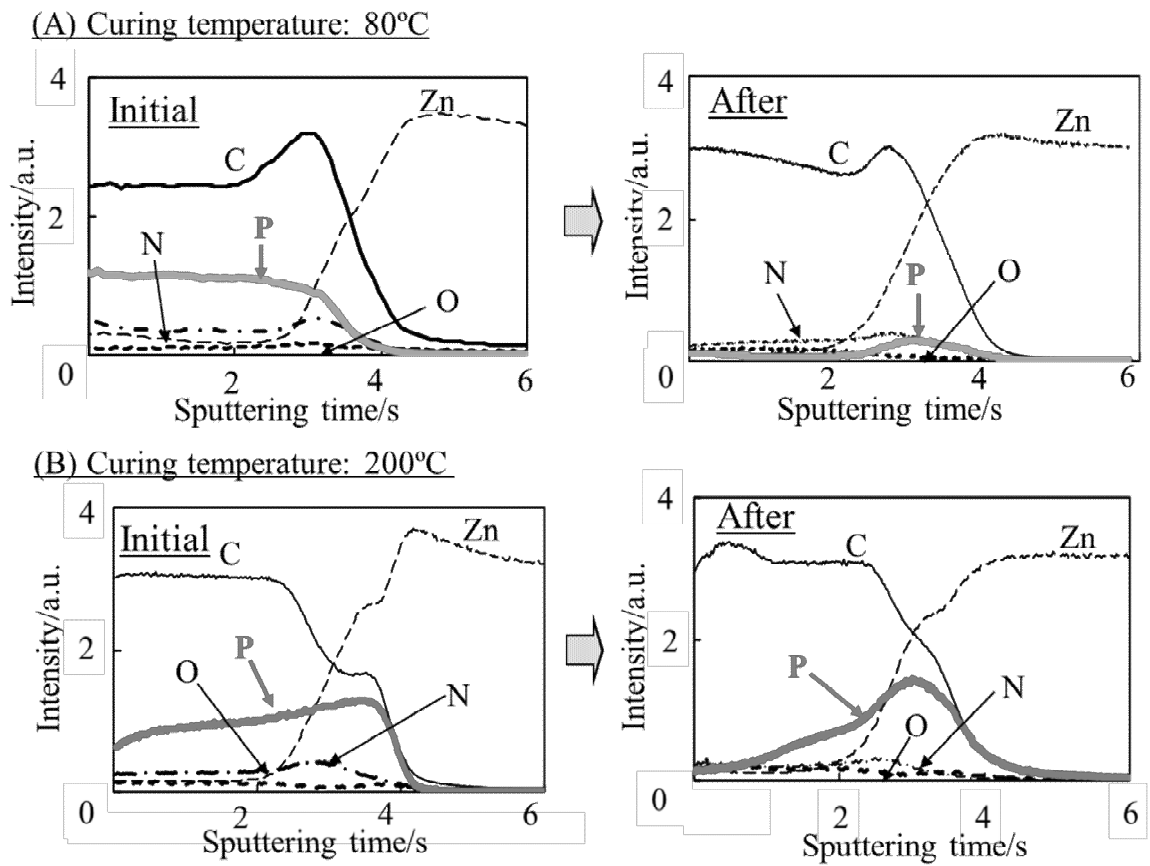
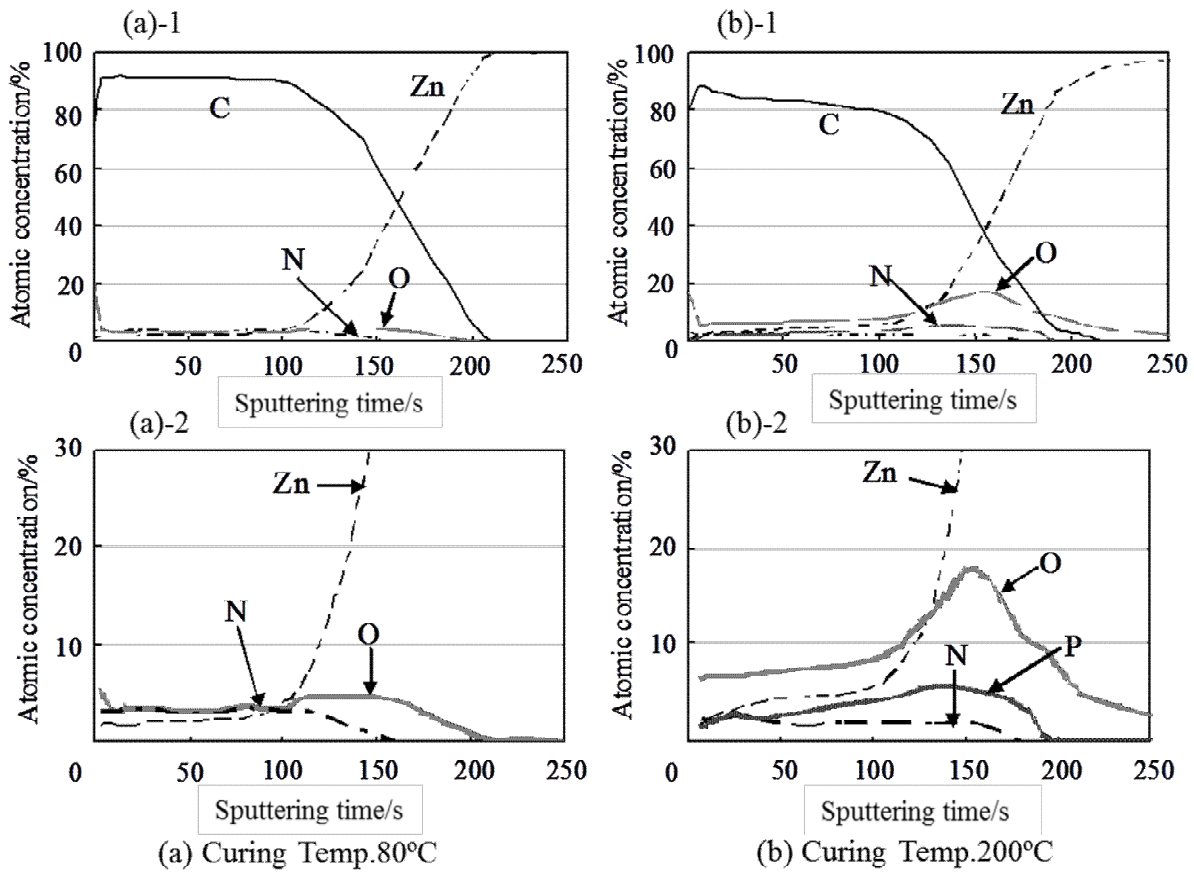


Fig. 3-6 Effect of curing temperature on the white rust area after salt spray test and residual P content in the Mannich-modified phenolic resin coating with phosphoric acid after immersion in flowing water for 16h.



Initial: Before immersion in flowing water.
After: After immersion in flowing water for 16h.

Fig. 3-7 Results of depth direction analysis of the coatings by GDS showing the effect of curing temperature of the Mannich-modified phenolic resin coating with phosphoric acid on behavior of phosphoric acid in the film.



Each of (a)-2 and (b)-2 is an expansion view of (a)-1 and (b)-1 respectively without carbon plot.

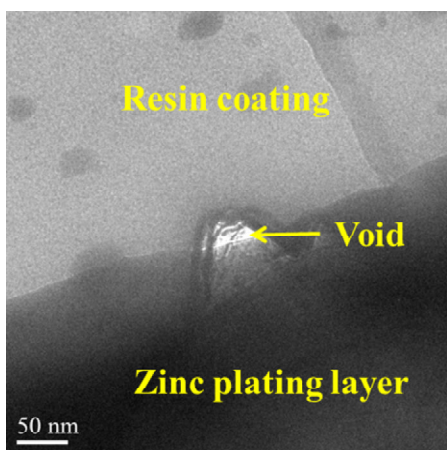
Fig. 3-8 XPS depth profiles of the Mannich-modified phenolic resin coating with phosphoric acid after immersion in flowing water for 16h.

3. 3. 4 皮膜の断面構造

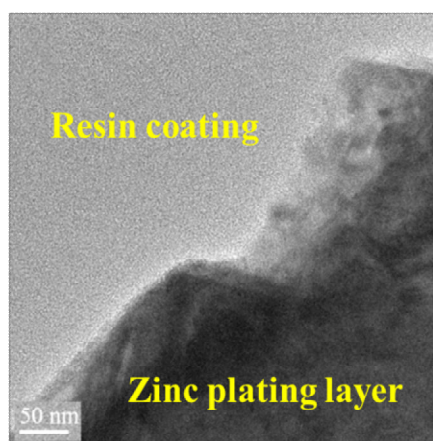
皮膜（りん酸無添加）の断面 TEM 像を Fig. 3-9 に示す。80°C 焼付け皮膜(a)において、皮膜/素材界面に空隙の存在が確認できる。一方、200°C 焼付け皮膜(b)において、皮膜は素材の形状に追従して隙間なく密着している。

りん酸添加樹脂皮膜の断面分析の結果を Fig. 3-10（80°C 焼付け皮膜）、および Fig. 3-11（200°C 焼付け皮膜）に示す。80°C 焼付け皮膜および 200°C 焼付け皮膜の厚さは、0.7~1.2 μm である。TEM 像と STEM 像より、りん酸を添加した皮膜は、焼付け温度に関係なく素材表面の形状に追従し、密着していることがわかる。そして、200°C 焼付け皮膜は、素材と樹脂皮膜の界面に 150~200nm の厚さの層を有する 2 層構造であることが明確に確認でき、EDS による面分析の結果から、この界面層は亜鉛を含みりんと酸素が濃化した層（りん酸亜鉛皮膜層）であることが確認できた。これらの断面分析を基に作成した 200°C 焼付け皮膜の元素マップを Fig. 3-12 に表した。皮膜は 2 層構造で、炭素と酸素からなる樹脂層（上層）、素材の亜鉛めっき層と樹脂層との界面に形成したりんと酸素と亜鉛からなるりん酸亜鉛皮膜層で構成されている。

GDS と XPS の分析結果が示した皮膜/素材界面のりん酸亜鉛皮膜層の存在が、皮膜の断面分析によってより明確になった。一方、80°C 焼付け皮膜において、皮膜/素材界面の層の存在は、TEM 像や STEM 像では明確には確認できないが、EDS 分析では素材/皮膜界面に亜鉛を含みりんと酸素が濃化した層が確認できる。200°C 焼付けに比べて薄い、80°C 焼付けにおいても皮膜/素材界面にりん酸亜鉛皮膜層が形成されている。



(a) 80°C curing



(b) 200°C curing

Fig. 3-9 Cross-sectional TEM images of the Mannich-modified phenolic resin coating without phosphoric acid.

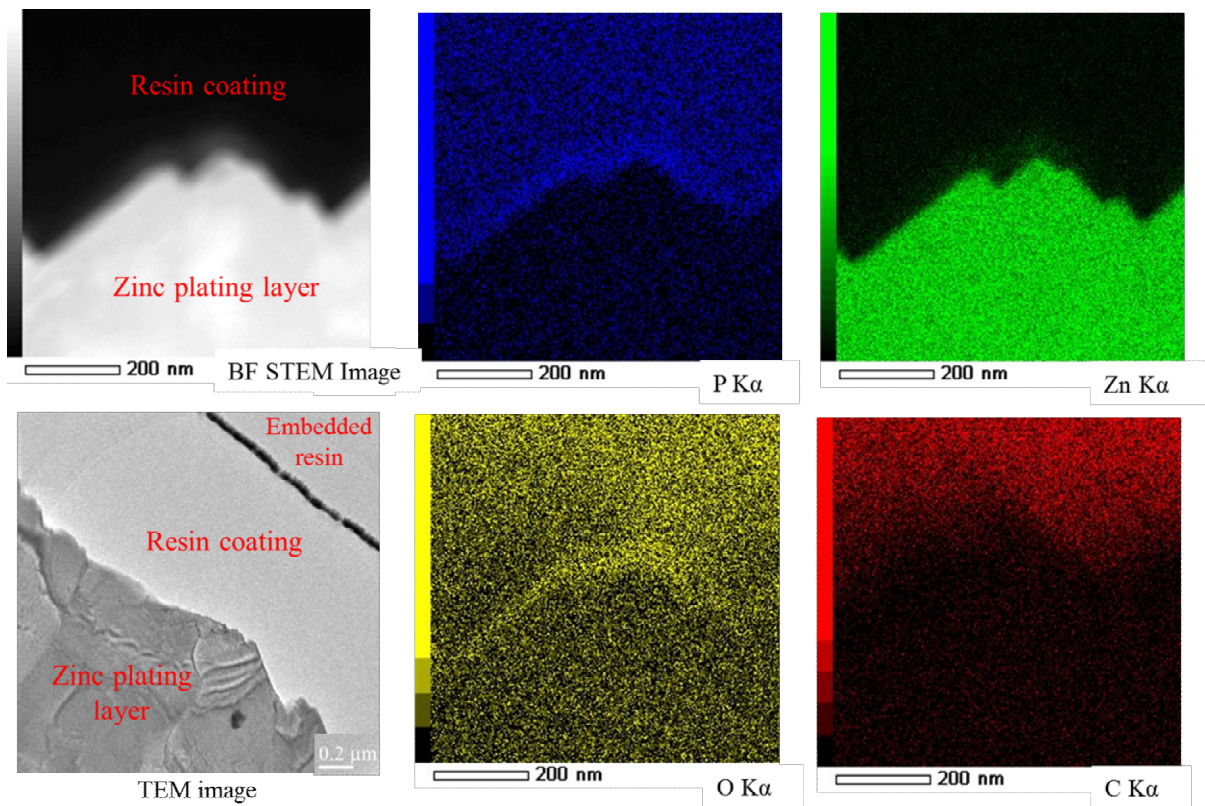


Fig. 3-10 TEM image, BF STEM image and elemental mapping by EDS of the cross section of the Mannich-modified phenolic resin coating with phosphoric acid cured at 80°C. (The analytical sample was used after immersion in flowing water for 16h.)

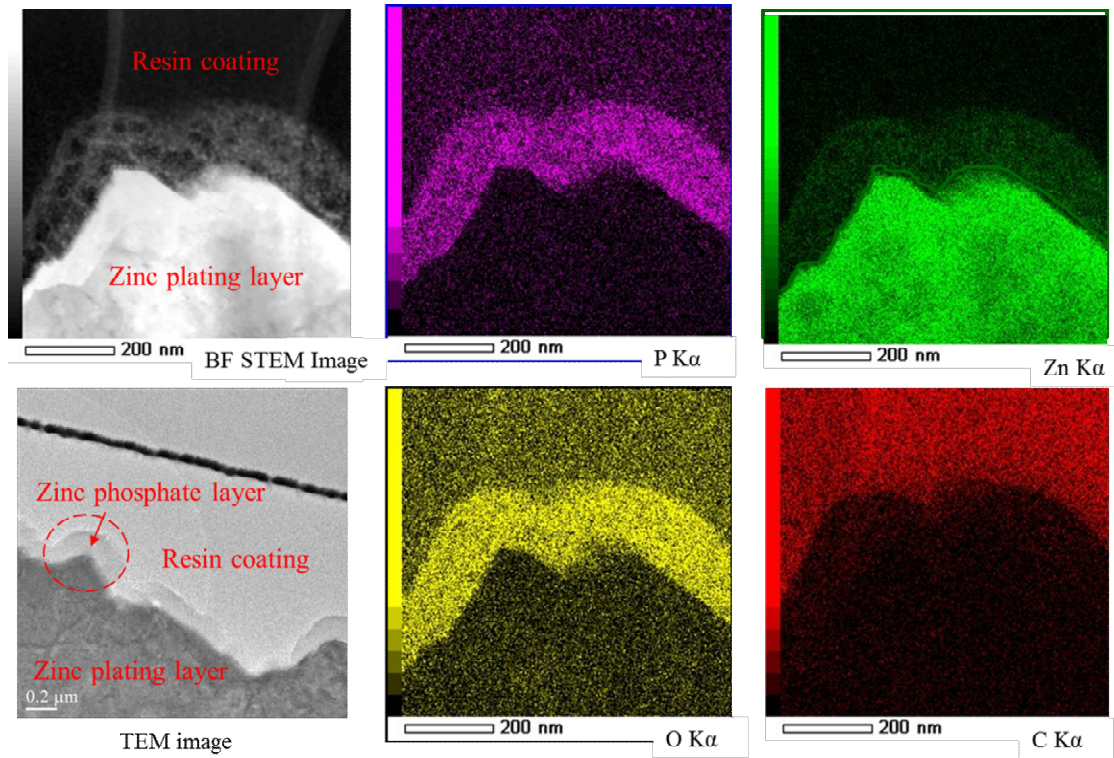


Fig. 3-11 TEM image, BF STEM image and elemental mapping by EDS of the cross section of the Mannich-modified phenolic resin coating with phosphoric acid cured at 200°C. (The analytical sample was used after immersion in flowing water for 16h.)

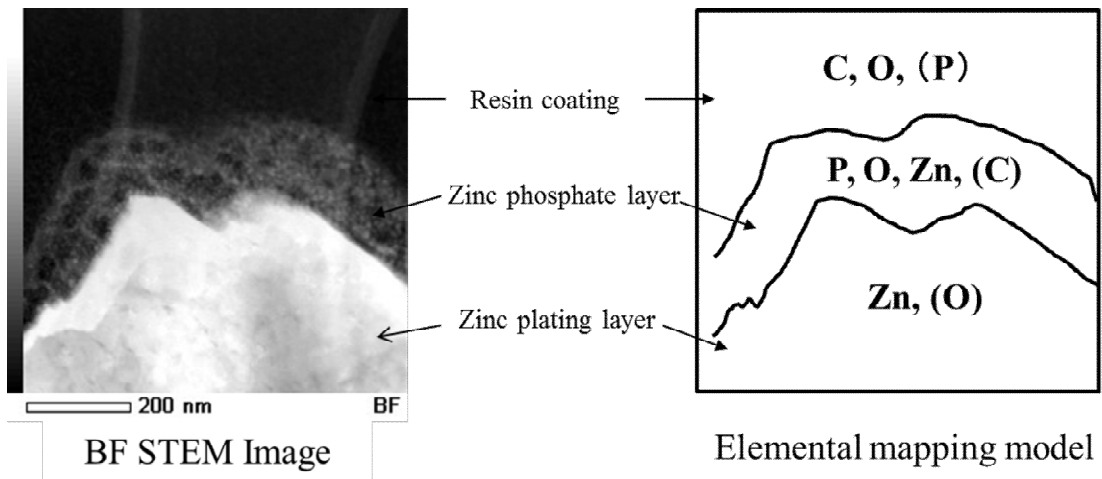
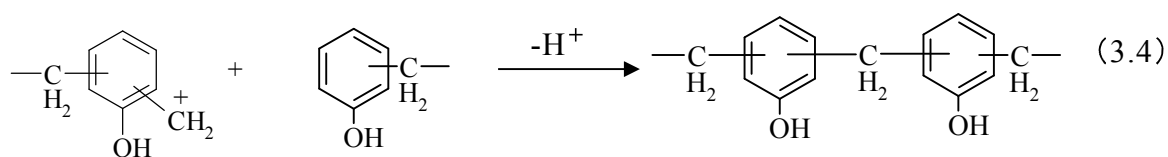
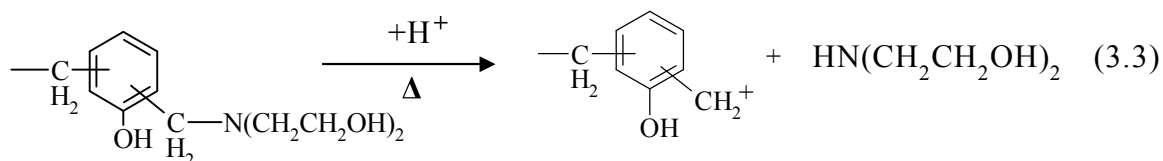


Fig. 3-12 Elemental mapping model in the depth direction of the 200°C curing Mannich phenolic resin coating with phosphoric acid derived from the cross-section analysis.

3. 4 考察

3. 4. 1 焼付け温度の影響

マンニツヒ変性フェノール樹脂の自己架橋反応は、FT-IR と XPS の結果から、以下に示すように、ジエタノールアミンの脱離によって生成したカルボカチオンとベンゼン環との親電子置換反応であることが明かとなった。



東ら⁶⁾は、マンニツヒ変性フェノールとフェノール化合物との反応におけるカルボカチオンの生成は、フェノール性水酸基の存在によって促進されることを報告している。上記反応式(3.3)中の水素イオン (H^+) は、他の分子のフェノール性水酸基から遊離した水素イオンを示しており、この自己架橋反応には、酸触媒の添加を必要としない。

この自己架橋反応は、第2章で使用したレゾール型フェノール樹脂と同様のメカニズム（レゾール型樹脂の場合はメチロール基から生成されるカルボカチオンとベンゼン環の反応）である。TG-DTA で求めたレゾール型フェノール樹脂の架橋温度は 140°C であった（第2章）。マンニツヒ変性フェノール樹脂皮膜の IR 分析の結果、架橋反応を示す C-O 伸縮振動の吸収帯の減少が 120°C と 160°C の間で大きいことから、マンニツヒ変性フェノール樹脂の架橋温度は、レゾール型フェノール樹脂と同様に 140°C 付近と考えることができる。比較的分子量の高いマンニツヒ変性フェノール樹脂（重量平均分子量：約 5,000）は、この架橋温度以上で焼付けることで架橋反応が進行して、さらに大きな分子を形成する。反応式(3.3)および(3.4)

は、反応のメカニズムを紙面で示すために簡略化した反応スキームで、フェノールはオルト・パラ配向性であるため、反応生成物はより複雑な3次元構造になる。

この反応によって、反応性の高いカルボカチオンを生成するとともに、親水性の高い官能基であるヒドロキシエチル基が、ジエタノールアミンとして脱離する。160°C 以上で焼付けた樹脂皮膜の極性成分に起因する表面自由エネルギーが大きく低下 (Fig. 3-3) したのは、この親水基の脱離によるものと考えられる。

高温焼付けにおける自己架橋によって、樹脂皮膜はより緻密な3次元網目構造を形成し、同時に親水基が脱離して疎水化する。このような疎水化した緻密な皮膜が、皮膜/素材界面への電解液到達の障壁となって腐食を抑制したと考えられる。フェノール樹脂の架橋温度である 140°C より低い焼付けにおいて、マンニツヒ変性フェノール樹脂皮膜の腐食抑制性は、第2章で用いた低分子量のレゾール型フェノール樹脂皮膜よりも優れている。マンニツヒ変性フェノール樹脂は、予め重合して高分子化したノボラック型フェノール樹脂をベースとしているため、架橋温度より低い焼付け温度でも、ある程度の連続性を持った3次元網目構造を有している。このことによって、比較的低温焼付けでも、良好な腐食抑制効果が発現されたと考えられる。

樹脂皮膜の断面分析において、200°C 焼付け皮膜は、素材の形状に追従して密着して形成しているが、80°C 焼付けにおいては皮膜/素材間に空隙を生じていた。80°C 焼付け皮膜の腐食抑制性が劣ったのは、この空隙が腐食の起点となったためと考えられる。

3. 4. 2 リン酸添加の影響

リン酸添加樹脂皮膜の皮膜/素材界面に形成した皮膜層は、GDS と XPS を用いた深さ方向の分析、および TEM/STEM と EDS を用いた断面分析に

よって、りん酸亜鉛皮膜層であることが明らかとなり、これは素材の溶解よって溶出した亜鉛イオンと、処理液中或いは皮膜中に遊離したりん酸イオンによって形成したと考えられる。りん酸添加による皮膜の腐食抑制性の向上は、皮膜/素材界面のりん酸亜鉛皮膜層の形成によるもので、特に、200°C 焼付け処理の界面りん酸亜鉛皮膜層は厚く腐食抑制効果が大きかった。

3. 4. 3 皮膜の構造と腐食抑制性

マンニヒ変性フェノール樹脂皮膜の断面構造と皮膜の腐食抑制性を、Fig. 3-13 にまとめた。

りん酸無添加の 80°C 焼付け皮膜(a)は、親水性のジヒドロキシエチルアミノメチル基を有した未架橋の樹脂皮膜で、樹脂皮膜と素材の間に空隙を形成しており、皮膜の腐食抑制性は低い（塩水噴霧試験 72 時間後の白錆発生面積：80%）。

りん酸無添加の 200°C 焼付け皮膜(b)は、ジヒドロキシエチルアミノメチル基の脱離を伴う自己架橋によって高分子化した疎水性の皮膜で、皮膜と素材の間に空隙を作らず素材に密着しており、皮膜の腐食抑制性は、80°C 焼付け皮膜に比べて優れる（塩水噴霧試験 72 時間後の白錆発生面積：50%）。

りん酸添加の 80°C 焼付け皮膜(c)は、ジヒドロキシエチルアミノメチル基を有した未架橋の樹脂皮膜で、樹脂皮膜と素材の界面に薄い（10~30nm）りん酸亜鉛皮膜層を形成し、腐食抑制性は、りん酸無添加皮膜に比べて優れる（塩水噴霧試験 72 時間後の白錆発生面積：40%）。

りん酸添加の 200°C 焼付け皮膜(d)は、自己架橋によって高分子化した疎水性皮膜で、樹脂皮膜と素材の界面に 150~200nm の厚さのりん酸亜鉛皮膜層を形成し、素材との間に空隙を作らず密着しており、皮膜の腐食抑制性は最も優れる（塩水噴霧試験 72 時間後の白錆発生面積：10%）。

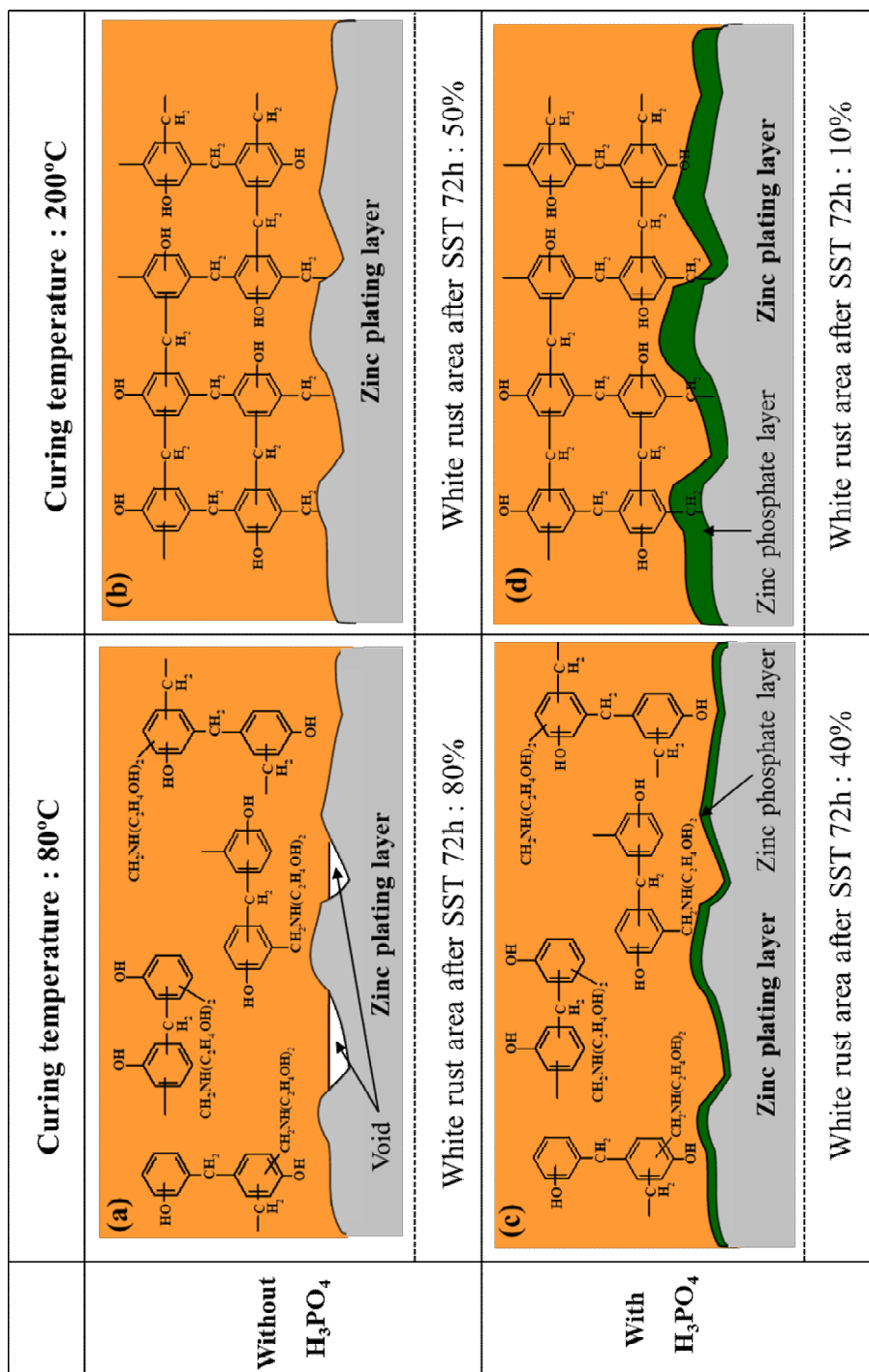


Fig. 3-13 Cross-sectional models and corrosion inhibition of the Mannich-modified phenolic resin coating on electrogalvanized steel showing the effects of the phosphoric acid addition and the curing temperature on the coating structure.

3. 5 小括

電気亜鉛めっき鋼板上に形成された、マンニツヒ変性フェノール樹脂皮膜の構造と腐食抑制性に及ぼす焼付け温度、およびりん酸添加の影響について、塩水噴霧試験、皮膜の構造分析および断面分析を実施することによって以下のことを明らかにした。

- (1) 樹脂皮膜は、160°C 以上の焼付けで自己架橋して、疎水性の緻密な皮膜を形成するとともに、素材表面の形状に追従して密着した皮膜を形成し、良好な腐食抑制性を発現する。
- (2) 自己架橋反応は、ジエタノールアミンの脱離で生じるカルボカチオンとベンゼン環との親電子置換反応である。
- (3) 80°C 焼付け皮膜（りん酸無添加）は、皮膜/素材間に空隙を形成し、樹脂皮膜の腐食抑制性は低い。
- (4) りん酸は、樹脂皮膜/素材界面近傍に不溶性のりん酸亜鉛皮膜層を形成する。このことによって、樹脂皮膜は、80°C 焼付けにおいても素材表面の形状に追従して密着し、良好な腐食抑制性を発現する。
- (5) 200°C 焼付け皮膜のりん酸亜鉛皮膜層は、80°C 焼付けに比べて厚く形成される。200°C 焼付け樹脂皮膜は、りん酸亜鉛皮膜層の形成と自己架橋反応の両方の効果によって、高い腐食抑制性を発現する。

参考文献

- 1) R. Sako and J. Sakai, *Zairyo-to-Kankyo*, 61, 402 (2012).
- 2) H. Fujiwara and T. Matsumoto, *Netsukokaseijushi*, 8, 25 (1987).
- 3) A. Lindert and J. I. Maurer, *Polymeric Materials for Corrosion*, 322, 203 (1986).
- 4) T. Matsumoto, *Netsukokaseijushi*, 13, 108 (1992).

- 5) C. Mannich and W. Krosche, Arch. Pharm. Ber. Dtch. Pharm. Ges., 250, 647 (1912).
- 6) K. Azuma, T. Kitamura, Y. Fukuzaki and E. Imoto, J. Soc. Chem. Ind. Jpn., 61, 1035 (1958).

第4章 マンニッヒ変性フェノール樹脂皮膜の電気化学特性

4. 1 緒言

第3章において、マンニッヒ変性フェノール樹脂の200°C焼付け皮膜は、自己架橋によって疎水化した緻密な皮膜で、素材に密着して形成するため、優れた腐食抑制性を示すこと、また、りん酸の添加によって、樹脂皮膜と素材界面に不溶性のりん酸亜鉛皮膜層が形成され、樹脂皮膜の腐食抑制性はさらに向上することを明らかにした¹⁾。

架橋した200°C焼付け皮膜およびりん酸添加した皮膜の腐食抑制性メカニズムを明確にすることは、今後のクロムフリー化成処理剤の開発にとって重要である。

本章では、マンニッヒ変性フェノール樹脂皮膜（りん酸添加系とりん酸無添加系）の電気化学特性を調査し、腐食抑制性発現のメカニズムを明らかにすることを目的とした。電気化学的分極測定においては、窒素脱気下でカソード反応における酸素の影響を明らかにし、電気化学インピーダンス測定においては、カーブフィッティングによって求めた各回路素子と、腐食抑制性の関係を明らかにし、腐食抑制メカニズムを解明した。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 供試材の作製

第3章と同じマンニッヒ変性フェノール樹脂（以下、変性フェノール樹脂と記す）を用い、3. 2. 1に記載した同様の方法で供試材を作製した。

4. 2. 2 電気化学的分極測定

供試材のアノード分極測定とカソード分極測定を、Cell- I（電解液量100ml、極間距離10mm）を用いて実施した。さらに、溶存酸素の影響を確認するため、Cell- II（電解液量600ml、極間距離150mm）を用いてカソー

ド分極測定を実施した。

北斗電工(株)製ポテンショスタット HZ-3000 を用い、電解液：5mass% NaCl 水溶液、温度：25°C、参照電極：Ag/AgCl 電極（飽和 KCl 水溶液）、対極：Pt、測定面積：1cm²、電位掃引速度：1mV s⁻¹、測定開始までの電解液浸漬時間：10min（Cell- I）、30min（Cell- II）の条件で測定を実施した。電解液への溶出成分の影響を無くすため、供試材は予め流水（脱イオン水、流量：500ml h⁻¹）に 16 時間浸漬したものをを用いた。

4. 2. 3 電気化学インピーダンス

4. 2. 3. 1 測定方法

インピーダンス測定は、周波数応答解析装置（FRA：Frequency Response Analyzer）Solartron 社製 SI 1260 と、ポテンショ/ガルバノスタット Solartron 社製 SI 1287 を用いた 3 電極法（参照電極：Ag/AgCl、対極：Pt）で、大気開放下、測定周波数：10⁻²～10⁵Hz、印加電圧：5mV、試料面積：1cm²、電解液：0.05mass%の NaCl 水溶液、試験温度：25°C の条件で実施した。

電解液への皮膜成分の溶出などの影響を受けないように、供試材は予め流水（脱イオン水、流量：500ml h⁻¹）に 16 時間浸漬した。また、浸漬電位がより安定な状態で試験を実施するため、電解液に 30min 浸漬した後に測定を開始した。

4. 2. 3. 2 カーブフィッティング

カーブフィッティングに用いた等価回路モデルを Fig. 4-1 に示す。巨視的に欠陥のない皮膜を有する電極の等価回路は図の(a)で表され、インピーダンスのナイキストプロットは容量性半円を描く。低周波数域に誘導性半円を含むインピーダンスについては、等価回路(b)²⁾を用いた。

Fig. 4-1 の等価回路中の CPE（Constant Phase Element）は、表面の幾何学的不均一などの影響を受け、ナイキスト線図におけるインピーダンスの

軌跡が真円を描かず潰れた半円を描く場合に用いられる素子で、CPE のインピーダンス Z と容量成分 C は次のように表される³⁾。

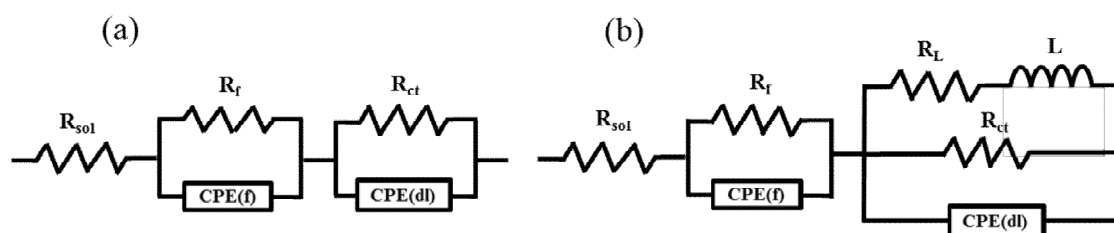
$$Z=1/(j\omega)^P T \quad (4.1)$$

$$C=T^{1/P} R^{(1-P)/P} \quad (4.2)$$

(j :虚数単位、 ω :角速度、 T :CPE 定数、 P :CPE 指数)

P は半円の接線角度の正弦に相当し、 P が 1 のとき容量性半円は真円となり、このときの T は静電容量 C に相当する。

本検討で用いる等価回路には全て CPE を適用した。



R_{sol} : Resistance of solution
 R_f : Resistance of film
 R_{ct} : Resistance of charge transfer
 $CPE(f)$: Constant phase element involving film capacitance

L : Inductance
 R_L : Resistance associated with inductor
 $CPE(dl)$: Constant phase element involving electric double layer capacitance

(a) Equivalent circuit of the electrode having a coating without macroscopic defects.

(b) Equivalent circuit of the electrode having a coating without macroscopic defects including an inductive semi-circle in the low frequency range.

Fig. 4-1 Equivalent circuit models for electrochemical impedance.

4. 2. 4 皮膜の吸水量測定

約 50%の樹脂水溶液をシリコン樹脂でコーティングした台紙上に薄く伸ばして、所定の温度（80°C、120°C、160°C、200°C）に調整したオーブンで、約 1 時間焼付けた。オーブンから取り出した焼付け皮膜をデシケーター内で常温まで冷却した後、約 20mg を量り取り、20ml の脱イオン水に浸漬した。浸漬前後の重量差より樹脂皮膜 1g 中の吸水量を求めた。

4. 3 実験結果

4. 3. 1 電気化学的分極

Cell- I を用いたアノード分極とカソード分極の測定結果を Fig. 4-2 に示す。図中の(A) は 80°C 焼付け処理板の分極曲線で、(B) は 200°C 焼付け処理板の分極曲線である。破線(a)はりん酸無添加の樹脂皮膜、実線(b)はりん酸添加した樹脂皮膜である。

いずれの焼付け温度においても、アノード電流はりん酸の有無による差はなく、カソード電流はりん酸添加によって大きく低下した。すなわち、変性フェノール樹脂で処理した電気亜鉛めっき鋼板の腐食反応はカソード反応支配であり、カソード反応はりん酸添加によって抑制される。

Cell- II を用いたカソード分極測定の結果を Fig. 4-3 に示す。Fig. 4-3 の(A) は 80°C 焼付け皮膜、(B)は 200°C 焼付け皮膜のものである。実線は大気中で測定した結果で、破線は窒素で脱気した電解液を用いた結果である。脱気することによりカソード電流は、-1.0~-1.2V の電位領域で低下している。すなわち、この電位領域の電流の低下は、酸素の還元反応を示している。80°C 焼付け(A)と 200°C 焼付け(B)のいずれの焼付け温度においても、りん酸無添加(a)に比べてりん酸添加(b)のこの電位領域のカソード電流は大きく低下している。また、焼付温度の比較 ((A)と(B)の比較)において、りん酸添加の有無にかかわらず、200°C 焼付け皮膜のカソード電流は 80°C 焼付け皮膜に比べて低い。これらの結果は、りん酸添加および 200°C 焼付け

によって、酸素の還元反応が抑制されることを示している。

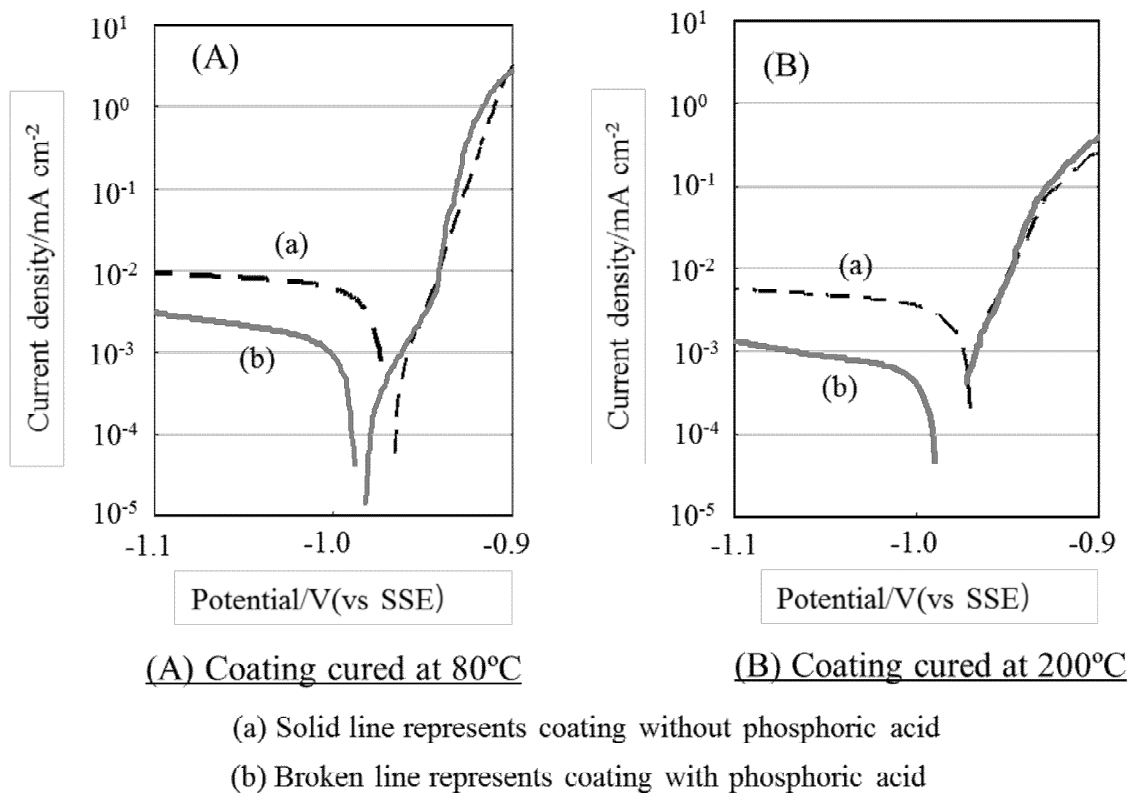
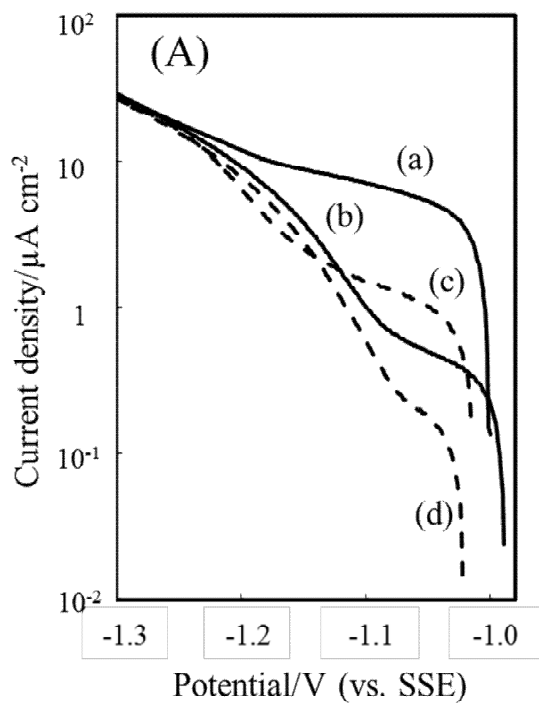
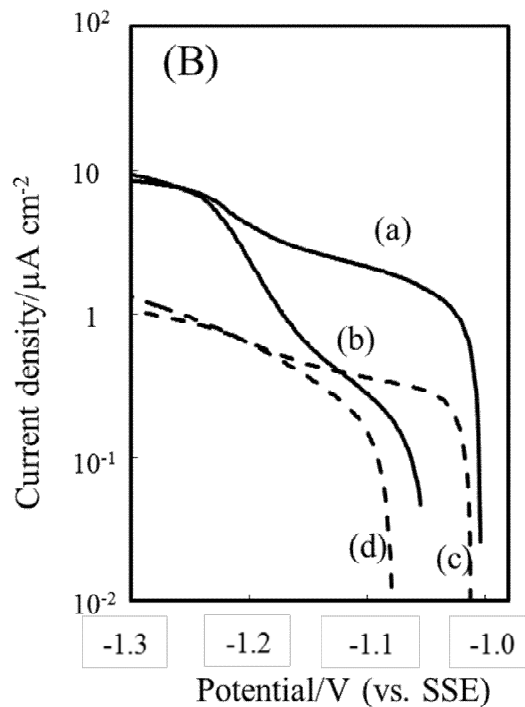


Fig. 4-2 Effect of phosphoric acid addition to the 80°C curing coating and the 200°C curing coating of the Mannich-modified phenolic resin on the cathodic and anodic polarization curves measured in air saturated 5% NaCl solution using Cell- I .



(A) Coating cured at 80°C

- (a) Coating without phosphoric acid (measured in air)
- (c) Coating without phosphoric acid (measured in N₂)



(B) Coating cured at 200°C

- (b) Coating with phosphoric acid (measured in air)
- (d) Coating with phosphoric acid (measured in N₂)

Fig. 4-3 Effect of phosphoric acid addition to the 80°C curing coating and the 200°C curing coating of the Mannich-modified phenolic resin on the cathode polarization curves using Cell- II .

4. 3. 2 電気化学インピーダンス

りん酸無添加の樹脂皮膜のナイキスト線図とボード線図を Fig. 4-4 に示す。焼付け温度 80°C と 200°C を並べて示した。ナイキスト線図はいずれも、低周波数域に誘導性半円を含む容量性半円を描いた。ナイキスト線図とボード線図から分かるように、200°C 焼付け皮膜は 80°C 焼付け処理皮膜に比べて全測定周波数域で高いインピーダンスを示している。

80°C 焼付け皮膜について、りん酸添加の有無を比較した結果を Fig. 4-5 に示す。ナイキスト線図はいずれも低周波数域に誘導性半円を含む容量性半円であり、りん酸添加したものはりん酸無添加に比べてインピーダンスが増大していることが分かる。ボード線図より $10^{-1} \sim 10^5 \text{Hz}$ の周波数範囲では両者の差はほとんどみられず、 $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{Hz}$ の低周波数域においてインピーダンスが高くなっている。200°C 焼付け皮膜について、りん酸添加の有無を比較した結果を Fig. 4-6 に示す。りん酸添加した 200°C 焼付け皮膜のインピーダンスは非常に大きく、ナイキストプロットは半円を描かず測定周波数の範囲では X 軸と交わらない軌跡を描いた。

インピーダンス測定によって得られたスペクトルのカーブフィッティングを行った。りん酸添加の 200°C 焼付け皮膜については、巨視的に欠陥のない皮膜を有する電極の等価回路 Fig. 4-1(a) を用い、りん酸無添加の 80°C 焼付け皮膜と 200°C 焼付け皮膜、およびりん酸添加の 80°C 焼付け皮膜は、低周波数域に誘導性半円を有する Fig. 4-1(b) を等価回路に用いた。これらによって求められた抵抗成分を Fig. 4-7 に示す。りん酸の有無にかかわらず、200°C で焼付けることで皮膜抵抗が増大し、電荷移動抵抗もやや増大した。りん酸添加の有無で比較すると、りん酸添加によって皮膜抵抗はほとんど変化しないが、電荷移動抵抗は大きく増大した。りん酸無添加皮膜において、200°C 焼付け皮膜の電荷移動抵抗は、80°C 焼付け皮膜の約 1.7 倍であるが、これに対して、りん酸添加樹脂皮膜の電荷移動抵抗は、80°C 焼付けで無添加皮膜の約 2.2 倍、200°C 焼付けで約 5 倍である。

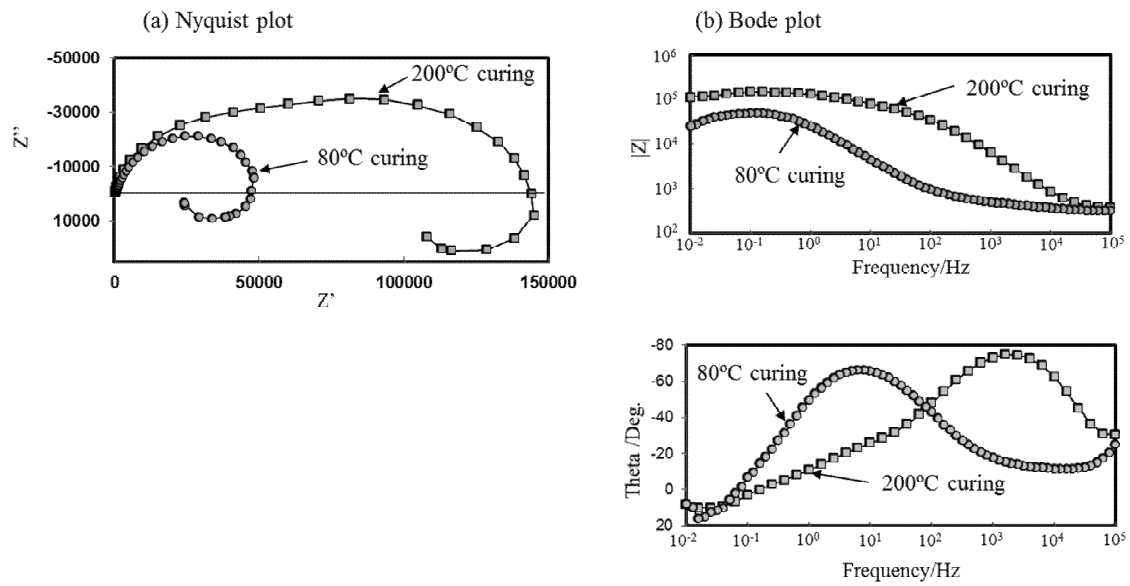


Fig. 4-4 Effect of curing temperature on impedance spectra of the Mannich-modified phenolic resin without phosphoric acid.

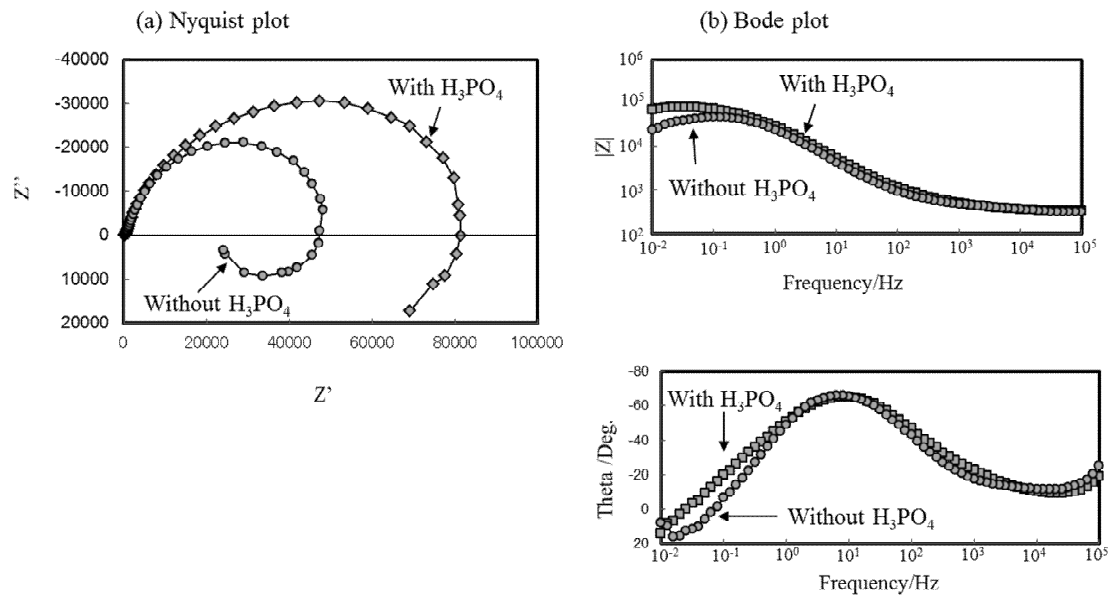


Fig. 4-5 Effect of phosphoric acid addition on impedance spectra of the 80°C curing coating of the Mannich-modified phenolic resin.

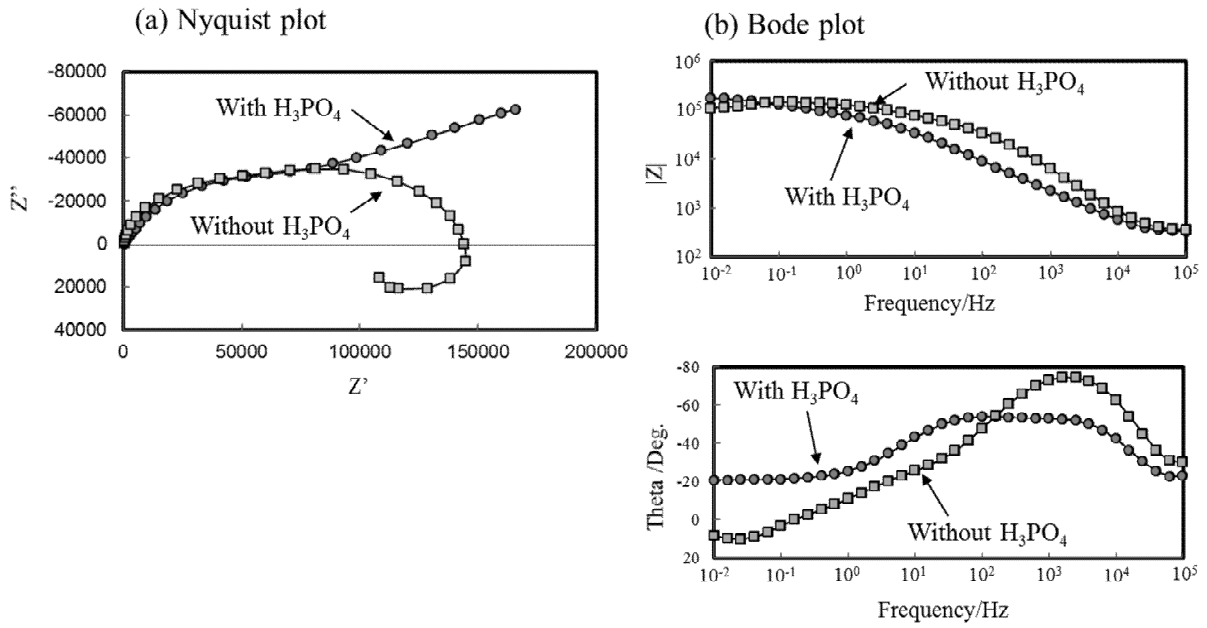


Fig. 4-6 Effect of phosphoric acid addition on impedance spectra of the 200°C curing coating of the Mannich-modified phenolic resin.

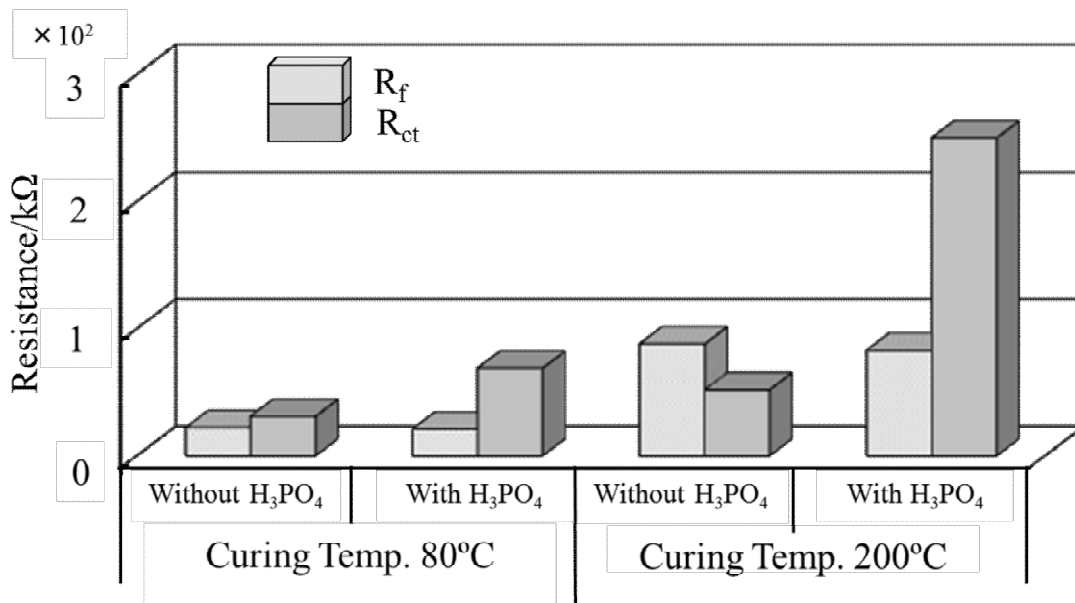


Fig. 4-7 Effects of the curing temperature and the addition of phosphoric acid on the charge transfer resistance (R_{ct}) and the film resistance (R_f) of the Mannich-modified phenolic resin coating.

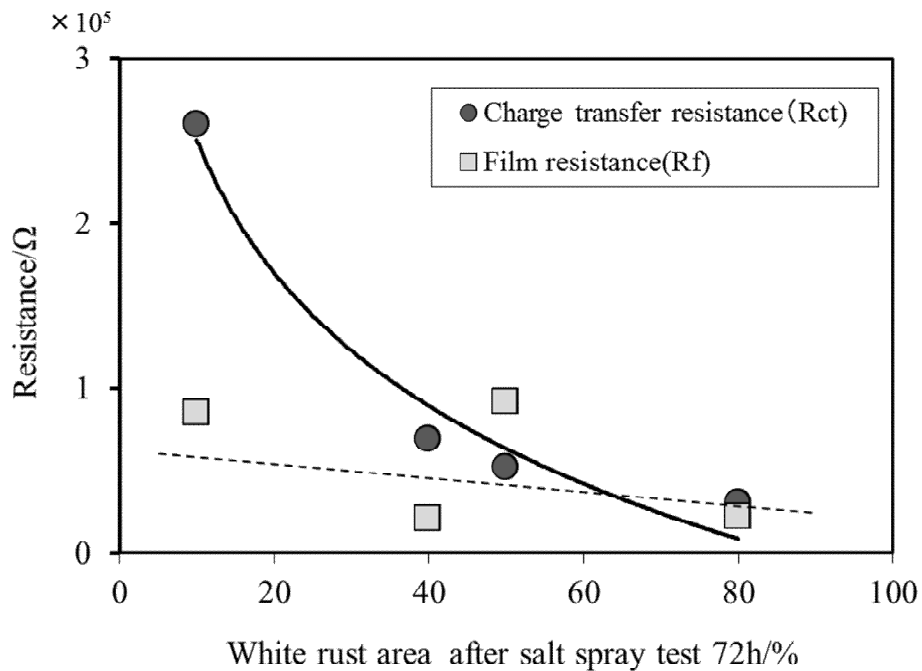


Fig. 4-8 Dependence of white rust area after salt spray test on the charge transfer resistance and the film resistance of the Mannich-modified resin coatings.

皮膜抵抗は焼付け温度に依存し、電荷移動抵抗は主にりん酸添加に依存している。

Fig. 4-8 のグラフは、塩水噴霧試験 72 時間後の白錆発生面積（第 3 章 Fig. 3-2）と電荷移動抵抗および皮膜抵抗の関係を表したものである。白錆発生面積は、皮膜抵抗との関連性が低く、電荷移動抵抗との関連性が高い。

4. 2. 3. 2 の式(4.2)によって求めた皮膜の容量成分を Fig. 4-9 に示す。皮膜の静電容量は、焼付け温度の影響を受け、焼付け温度が 200°C になると著しく低下している。

Fig. 4-10 は、80°C 焼付け皮膜のナイキスト線図で、試験片を電解液に浸漬してから測定開始までの時間を 1min と 30min で比較したものである。りん酸添加の有無にかかわらず浸漬 1min では容量性半円を描き、浸漬 30min では低周波数域に誘導性半円を描いた。

4. 3. 3 皮膜の吸水量測定

りん酸無添加樹脂の吸水量測定結果を Fig. 4-11 に示す。いずれの焼付けにおいても吸水量は、脱イオン水浸漬 120min ではほとんど飽和している。焼付け温度が高くなると樹脂の吸水性は低下し、特に 120°C と 160°C の間で大きく変化している。

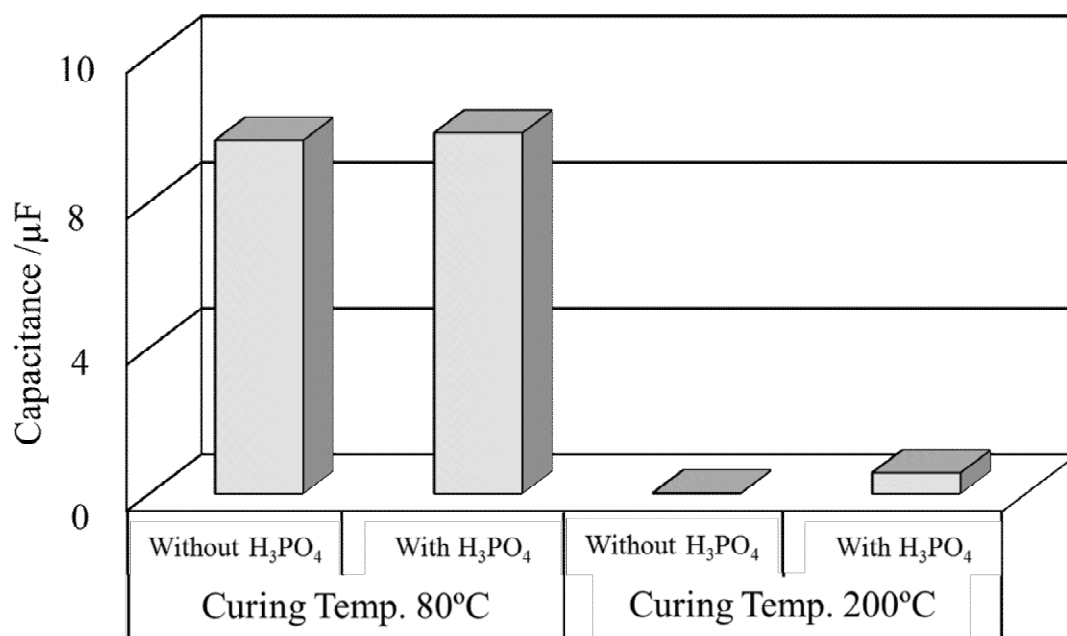


Fig. 4-9 Effects of the curing temperature and the addition of phosphoric acid on the capacitance of the Mannich-modified phenolic resin coating.

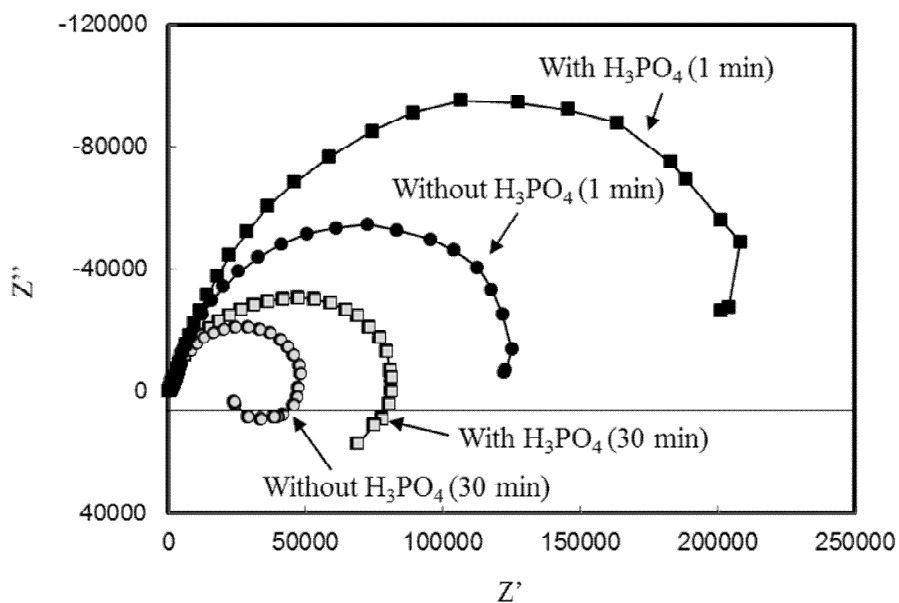


Fig. 4-10 Change of impedance Nyquist plots with immersion time in the electrolyte for the Mannich-modified phenolic resin coating cured at 80°C.

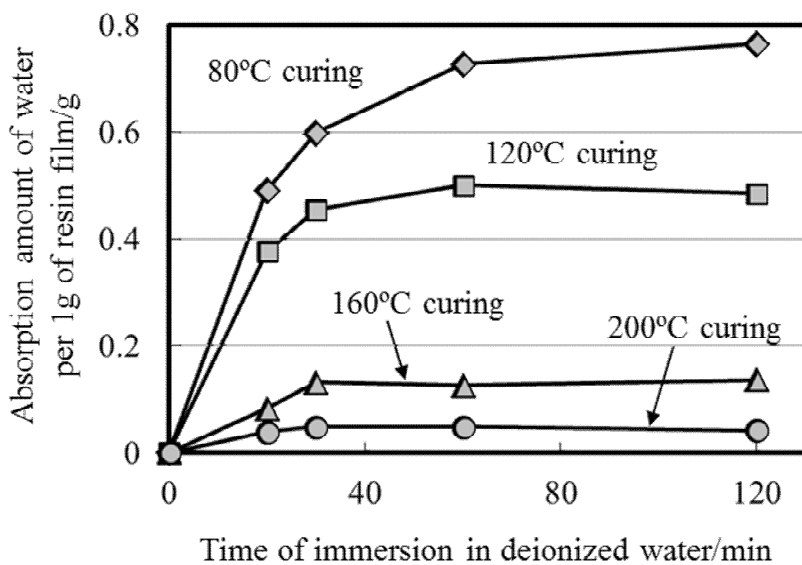


Fig. 4-11 Water-absorption behavior of the Mannich-modified phenolic resin without phosphoric acid (Comparison of the curing temperature).

4. 4 考察

4. 4. 1 インピーダンス特性に及ぼす皮膜の吸水の影響

板垣ら⁴⁾は、金属のアノード溶解反応において、複素平面上に表示された電気化学インピーダンスに誘導性半円が現れることを報告している。このことを考慮すると、本研究の電気化学インピーダンス測定のナイキスト線図において、低周波数域にみられた誘導性半円は、素材である亜鉛めっき鋼板の亜鉛の溶解によるものと考えられる。この誘導性半円は、りん酸添加の200°C焼付けにはみられず、80°C焼付け皮膜とりん酸無添加の200°C焼付け皮膜に確認された。また、測定までの電解液浸漬時間が1minと短い場合には、いずれの皮膜でも誘導性半円は確認されなかった。皮膜形成時の皮膜に欠陥が存在し、素材が露出して溶解したのであれば、浸漬時間にかかわらず誘導性半円が確認されるはずである。しかしながら、誘導性半円の出現は、電解液浸漬時間に依存したことから、皮膜欠陥によって金属素材表面が露出していたのではなく、電解液が皮膜に侵入し素材界面に到達した結果、素材の亜鉛が溶解したと解釈できる。

本研究において、皮膜の吸水性は焼付け温度の影響を大きく受けることが明らかとなった。第3章で述べたように、マンニツヒ変性フェノール樹脂は160°C以上の温度で自己架橋反応し硬化する。この自己架橋反応は、ジエタノールアミンが脱離する親電子反応（第3章の反応式(3.3)）であることが、赤外吸収スペクトル（Fig. 3-4）によって確認されている。200°Cにおける架橋反応の進行が皮膜中の親水基（ジヒドロキシエチルアミノ基）を減少させた結果、皮膜の吸水性が著しく低下したと考えられる。

抵抗と静電容量が並列回路で表せる皮膜のインピーダンスは式(4.3)で表され、皮膜を有する電極の等価回路（Fig. 4-1(a)のP=1の時）のインピーダンスは、式(4.4)で示される。

$$Z_f = R_f / (1 + j\omega R_f C_f) \quad (4.3)$$

$$Z = R_{sol} + R_f / (1 + j\omega R_f C_f) + R_{ct} / (1 + j\omega R_{ct} C_{dl}) \quad (4.4)$$

(j:虚数単位、 ω :角速度、 R_{sol} :溶液抵抗、 R_f :皮膜抵抗、 R_{ct} :電荷移動抵抗、 C_f :皮膜の静電容量、 C_{dl} :電気二重層容量)

これらの式は、インピーダンスがより高周波数域で静電容量の影響を受け易く、静電容量とインピーダンスは反比例の関係にあることを示している。フェノール樹脂の比誘電率 ϵ は4~7.5⁵⁾であり、水($\epsilon=80$)に比べて小さいため、このような樹脂が水を少量吸収しても樹脂全体の電気容量はかなり増大する⁶⁾。D. M. Brasherら⁷⁾は、塗装金属電極の電気容量を測定して吸水量を推定する方法を提案している(式(4.5))。

$$X_v = 100 \log(C_m / C_{m0}) / \log 80 \quad (4.5)$$

X_v :吸水量(体積%)、

C_m, C_{m0} :任意の時間および浸漬開始時の塗装試片の電気容量

すなわち、吸水性が高い皮膜は吸水によって静電容量が増大し、高周波域のインピーダンスを低下させる。りん酸添加の有無にかかわらず、80°C焼付け皮膜の静電容量は200°C焼付けに比べて著しく大きく(Fig. 4-9)、また、Fig. 4-4(b)のボード線図で見られるように、高周波数域における80°C焼付け皮膜のインピーダンスが200°C焼付け皮膜に比べて大きく低下した。これらは、80°C焼付け皮膜の吸水性が高いことによるものである。

一方、Fig. 4-9からわかるように、皮膜の静電容量はりん酸添加によって変化せず、また、80°C焼付け皮膜のインピーダンスのボード線図(Fig. 4-5(b))において、静電容量の影響を受ける高周波数域のインピーダンスは、りん酸添加の有無では差がみられていない。これらの結果は、皮膜の吸水性はりん酸添加の影響を受けていないことを示している。

4. 4. 2 電荷移動抵抗と酸素の還元反応

インピーダンス測定によって求められた溶液抵抗 (R_{sol})、皮膜抵抗 (R_f) および電荷移動抵抗 (R_{ct}) は次のように解釈できる。

溶液抵抗 (R_{sol}) は電解液の抵抗で、電解液中のナトリウムイオンや塩化物イオンのイオン強度に依存し、イオン強度が高くなると溶液抵抗は低下する。樹脂皮膜はナトリウムイオンや塩化物イオンを含む電解液を吸収して、皮膜内部のイオン強度が高くなる。また、吸収した水によって樹脂中の親水基 (ジヒドロキシエチルアミノ基) が電離する。これらのことにより樹脂皮膜のイオン伝導性が高くなり皮膜抵抗 (R_f) は低下する。

電荷移動抵抗は、電極と皮膜界面における電荷移動反応、すなわち酸化還元反応の起こりにくさであり、電極電位が同じである場合は、その反応速度は界面における反応体の濃度の影響を受ける。

単一電極における平衡電位 E_{eq} 付近での電流 I と電位 E との関係は式(4.6)で表せる (バトラーボルマーの式)。

$$I=I_0[\exp\{\alpha nF(E-E_{eq})/RT\}-\exp\{-(1-\alpha)nF(E-E_{eq})/RT\}] \quad (4.6)$$

(I_0 :交換電流、 α :対称因子、 n :反応電子数、 F :ファラデー定数、 R :気体定数、 T :絶対温度)

$1/R_{ct}=dI/dE$ であるので、式(4.6)を E で微分して式(4.7)が得られる。

$$1/R_{ct} = I_0 n F / RT [\alpha \exp\{\alpha n F (E - E_{eq}) / RT\} + (1 - \alpha) \exp\{-(1 - \alpha) n F (E - E_{eq}) / RT\}] \quad (4.7)$$

平衡電位において、 $E=E_{eq}$ であるから式(4.7)は式(4.8)になる。

$$1/R_{ct} = I_0 n F / RT \quad (4.8)$$

一方、交換電流は式(4.9)で表せられる。

$$I_0 = nFk_{eq}C \quad (4.9)$$

(4.8)と(4.9)より、平衡電位 (E_{eq}) において電荷移動抵抗 (R_{ct}) は、皮膜/素材界面の反応体の濃度 (C) に反比例することがわかる。反応体は、酸化体または還元体であり、平衡電位において、酸化体濃度 (C_O) と還元体濃度 (C_R) は等しく、 $C = C_O = C_R$ である。

これまで、平衡電位 (E_{eq}) における電荷移動抵抗 (R_{ct}) と皮膜/素材界面の反応体の濃度 (C) の関係について述べてきたが、インピーダンス測定は、平衡電位近傍 (本研究では $E_{eq} \pm 5mV$) での測定であり平衡電位での測定ではない。平衡電位でない時の電荷移動抵抗 (R_{ct}) と皮膜/素材界面の反応体の濃度 (C) の関係については以下のように考えることができる。

x が小さい時は(4.10)の関係が成り立つ。

$$\exp(x) = 1 + x, \quad \exp(-x) = 1 - x \quad (4.10)$$

平衡電位近傍での電位 $E - E_{eq}$ が十分に小さい時、 $\alpha nF(E - E_{eq})/RT$ も十分に小さい。

$x = \alpha nF(E - E_{eq})/RT$ として、(4.10)式を用いると (4.6)式は(4.11)式になる。

$$\begin{aligned} I &= I_0 [1 + \alpha nF(E - E_{eq})/RT] - \{1 - (1 - \alpha)nF(E - E_{eq})/RT\} I_0 \\ &= I_0 nF(E - E_{eq})/RT \end{aligned} \quad (4.11)$$

$1/R_{ct} = dI/dE$ であるので、式(4.11)を E で微分すると、

$$1/R_{ct} = dI/dE = I_0 nF/RT \quad (4.12)$$

(4.12)は(4.8)式と同じになる。

すなわち、平衡電位近傍においても、同様に、電荷移動抵抗 (R_{ct}) は、皮膜/素材界面の反応体の濃度 (C) に反比例する。

電気化学的分極測定において、アノード反応は焼付け温度やりん酸の有無によって差がほとんどなく、樹脂処理した電気亜鉛めっき鋼板の腐食反応はカソード反応支配であること、さらにりん酸添加や高温焼付けによってカソード反応が抑制されることを示した。これらの結果を考慮すると、インピーダンス測定において、電荷移動抵抗値の差に影響を及ぼした電荷移動反応は、酸素の還元反応であり、この電荷移動抵抗値の差は、皮膜（りん酸亜鉛皮膜層を含む）と素材（電気亜鉛めっき鋼板）との界面に供給される水と酸素の量の違いによって生じたと考えられる。

りん酸無添加の 80°C 焼付け皮膜では、皮膜の吸水性が高いため樹脂皮膜/素材界面への酸素と水の供給量が多く、さらに樹脂皮膜/素材間に形成した空隙に溶存酸素を含む水が到達し、酸素の還元反応が促進される。すなわち、吸水性の高い樹脂皮膜と樹脂皮膜/素材界面の空隙の形成が、電荷移動抵抗を大きく低下させたと考えられる。一方、200°C 焼付け皮膜の酸素還元反応の抑制は、吸水性の低い皮膜（架橋反応による）が樹脂皮膜/素材界面へ到達する溶存酸素を含む水の供給量を減少させ、電極（素材）単位面積当たりに到達する酸素濃度が低く保たれたことによるものと考えられる。すなわち、200°C 焼付け皮膜の腐食抑制効果は、溶存酸素を含む水の拡散抑制によるものである。しかしながら、本研究のインピーダンス測定において、拡散限界を示すワールブルグインピーダンスは認められていない。このことは、インピーダンス測定における微小な電位変動においては、溶存酸素を含む水の拡散限界には至らなかったことを示している。

電荷移動抵抗は、焼付け温度を 200°C に高めることでも増大するが、りん酸を添加することによる増大の方が大きかった。りん酸添加による酸素還元反応の抑制は、皮膜の吸水性の低減によるものではなく（なぜなら、皮膜の吸水性は焼付け温度に依存し、りん酸添加には影響しないから）、樹脂皮膜/素材界面に形成したりん酸亜鉛皮膜層によるものである。

このりん酸亜鉛皮膜層は、第 3 章の Fig 3-12 の TEM 像や STEM/EDS 分

析結果が示したように、皮膜中のりん酸と素材の亜鉛が反応した反応皮膜であり、樹脂皮膜/素材間に空隙を作らず素材の形状に追従して形成し素材を保護している。樹脂皮膜/素材界面のりん酸亜鉛皮膜層は、樹脂に比べると吸水膨潤しにくく、樹脂が吸水しても、りん酸亜鉛皮膜層が溶存酸素を含む水の素材への接触を防ぐため、優れた腐食抑制性を発揮すると考えられる。

W. Funke⁸⁾は、塗膜形成時あるいは腐食環境における塗膜の吸水膨潤などによって塗膜/素材間に空隙を生じ、塗膜下の腐食は、この空隙に水膜を形成して進行すると報告している。また、山本ら^{9),10)}は、塗膜のブリスター（腐食による塗膜膨れ）は、塗膜/素材間のきわめて小さい空隙が起点になることを報告している。

処理液または皮膜が素材と反応することで、皮膜/素材界面に空隙（すなわち欠陥）を作らないことが、皮膜の腐食抑制の維持に重要である。

J. E. O. Mayne¹¹⁾は、塗膜の腐食抑制効果は、塗膜による水や酸素などの腐食因子の遮断によるものではなく塗膜が腐食反応により発生する腐食電流の抵抗として働くことによると報告している。

本研究のりん酸無添加系において、200°C焼付け皮膜は、80°C焼付け皮膜に比べて電荷移動抵抗のみならず皮膜抵抗も増大しており、腐食抑制性の向上への皮膜抵抗の寄与は否定できない。しかしながら、本試験における塩水噴霧試験の白錆発生面積は皮膜抵抗よりも電荷移動抵抗と高い関連性を示した。数十 μm の膜厚の塗膜と違って化成皮膜は1 μm 以下の薄膜であるため、腐食抑制性への皮膜抵抗の寄与は小さかったと考えられる。

薄膜で腐食抑制性を付与しようとする化成皮膜においては、皮膜抵抗による腐食抑制は期待できず、皮膜/素材界面のカソード反応の抑制を高めることがより効果的である。

4. 5 小括

マンニヒ変性フェノール樹脂皮膜について、その腐食抑制メカニズムを明らかにすることを目的として、電気化学インピーダンス測定および電気化学的分極測定を実施し、以下のことを明らかにした。

- (1) 吸水性の低い 200°C 焼付け皮膜は、樹脂皮膜/素材界面への溶存酸素を含む水の供給量を低減して、酸素の還元反応を抑制する。また、樹脂皮膜は、樹脂皮膜/素材間に空隙を作らず、素材表面の形状に追従して密着しているため、良好な腐食抑制性を示す。
- (2) 樹脂皮膜/素材界面に形成したりん酸亜鉛皮膜層は、溶存酸素を含む水の素材表面への接触を妨げることによって、酸素の還元反応を抑制し、また、樹脂皮膜/素材間に空隙を作らず、良好な腐食抑制性を示す。りん酸亜鉛皮膜層は、樹脂皮膜に比べて吸水しにくく、長期にわたって素材表面を保護するものと考えられる。
- (3) 樹脂皮膜の腐食抑制性は、電気化学インピーダンス測定で求めた電荷移動抵抗 (R_{ct}) と良く相関し、皮膜抵抗 (R_f) とは相関しない。電荷移動抵抗 (R_{ct}) は、皮膜/素材界面の溶存酸素の還元反応の起こりにくさを示しており、電気化学インピーダンス測定によって、電気亜鉛めっき鋼板上に形成された化成処理皮膜の腐食抑制効果を予測することが可能である。

参考文献

- 1) R. Sako and J. Sakai, *Zairyo-to-Kankyo*, 63, 17 (2014).
- 2) M. Itagaki, M. Imamura, A. Taya and K. Watanabe, *Zairyo-to-Kankyo*, 50, 400 (2001).
- 3) M. Itagaki, "Electrochemical impedance method - principle, measurement and analysis" 2nd Ed., p.84, Maruzenshuppan (2011).
- 4) M. Itagaki and K. Watanabe, *Electrochemistry*, 65, 758 (1997).

- 5) T. Yasuda, *Plastics*, 52, 79 (2001).
- 6) T. Morozumi, *Boshoku-Gijutsu*, 8, 253 (1959).
- 7) D. M. Brasher and A. H. Kingsbury, *J. Appl. Chem.*, 4, 62 (1954).
- 8) W. Funke, *Prog. Org. Coatings*, 1, 29 (1981).
- 9) T. Yamamoto, H. Amako, H. Kawai and Y. Oyabu, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 49, 486 (1976).
- 10) T. Yamamoto, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 55, 188 (1992).
- 11) J. E. O. Mayne, *Official Digest*, 24, 127 (1952).

第5章 マンニッヒ変性フェノール樹脂および

りん酸の亜鉛めっき鋼板表面との化学的相互作用

5.1 緒言

マンニッヒ変性フェノール樹脂皮膜の構造解析（第3章）と電気化学的測定（第4章）において、①吸水性の低い200°C焼付け皮膜と、②素材の形状に追従して密着した皮膜/素材界面のりん酸亜鉛皮膜層が、溶存酸素を含む水の皮膜/素材界面への供給を低減することで、酸素の還元反応が抑制され、これによって高い腐食抑制性が発現されることを明らかにした。

②による腐食抑制効果は①に比べて大きく、りん酸亜鉛皮膜層は処理液もしくは皮膜が素材と反応して形成されたものである。

このりん酸亜鉛皮膜層の形成メカニズム、また、樹脂と素材との間の化学的相互作用を明確にすることは、腐食抑制メカニズムの解明において重要である。

本章は、亜鉛めっき鋼板に処理液が塗布され皮膜が形成されるまでの工程における、マンニッヒ変性フェノール樹脂およびりん酸と亜鉛めっき鋼板表面の化学的相互作用を明らかにすることを目的として、素材表面への処理液成分の析出性、および焼付け時における皮膜と素材亜鉛めっき鋼板との反応性を明らかにした。

5.2 実験方法

5.2.1 処理液と素地亜鉛めっきとの反応

アルカリ脱脂によって表面を清浄にした電気亜鉛めっき鋼板（JIS SECC E16、片面当たりのめっき付着量：Zn重量20g m⁻²、板厚：0.6mm）を供試材に用い、りん酸添加によって中和したマンニッヒ変性フェノール樹脂水溶液（樹脂の変性率：75%、樹脂濃度：2mass%、pH：2.8）を処理液として、化学浸漬処理(A)および電解処理(B)を行った。処理板の炭素付着量と

りん付着量を、(株)理学製蛍光 X 線分析装置 (XRF : X-ray fluorescence spectrometers) ZSX Primus II を用いて測定した。

(A) 化学浸漬処理

50°C に調整した処理液に電気亜鉛めっき鋼板を、所定時間、無攪拌で浸漬し、その後処理液から亜鉛めっき鋼板を引き上げ、処理表面を脱イオン水で洗浄して物理的に付着している処理液を洗い流し、室温でエアブロー乾燥した。

(B) 電解処理

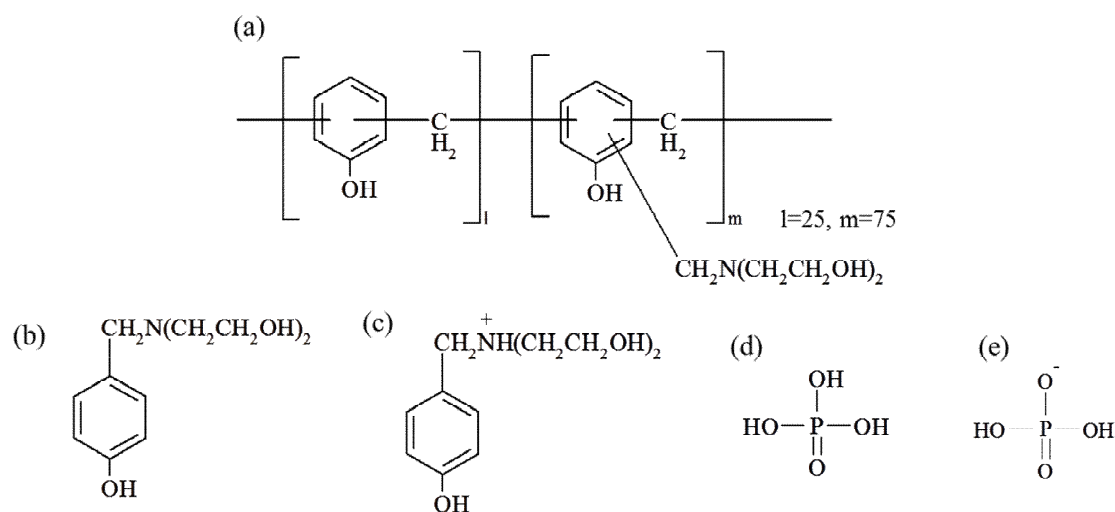
(株)高砂製作所製の直流電源装置 ZX-1600HA を用いて、アノード電解処理とカソード電解処理を実施した。1~10V (1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10V) の定電圧下で、亜鉛めっき鋼板を処理液に 60 秒間、無攪拌で浸漬した。処理時に流れた電流を測定し電気量を求めた。カソード電解においては 10V の定電圧下で浸漬時間を変動させた処理も実施した。処理温度は 24°C で、対極はステンレス鋼板 (SUS316) を用いた (極間距離 150mm)。

処理液に浸漬し所定時間電解処理した後、処理した亜鉛めっき板を引き上げ、脱イオン水でよく洗浄して付着している処理液を洗い流した後に、室温でエアブロー乾燥した。

5. 2. 2 分子軌道法による解析

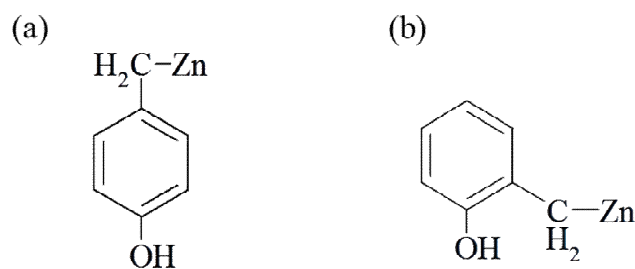
分子モデリングは、半経験的分子軌道計算ソフト MOPAC (Molecular Orbital Package) ¹⁾を用い、ポピュレーション計算と分子軌道計算は非経験的 (第一原理) 分子軌道計算法 DV-X α ²⁾ を用いた。

樹脂の構造は、Fig. 5-1(a)に示す高分子構造であるが、ポピュレーション解析と分子軌道計算を行うためには、構造を簡略化する必要がある。ポピュレーション解析に用いたモデル構造と、りん酸およびりん酸 2 水素イオンの構造を Fig. 5-1(b)~(e)に示す。また、分子軌道計算に用いたモデル構造を Fig. 5-2 に示す。



- (a) The Mannich-modified phenolic resin.
 (b) The Mannich-modified phenol (Model structure of the Mannich-modified phenolic resin).
 (c) Quaternary ammonium of the Mannich-modified phenol (Model structure of quaternary ammonium of the Mannich-modified phenolic resin).
 (d) Phosphoric acid (e) Dihydrogen phosphate ion

Fig. 5-1 Structures of the Mannich-modified phenolic resin and molecular structural models of phenol compounds and phosphoric acid compounds used for population analysis.



- (a) Reaction product of carbocation (p-hydroxyphenyl methyl cation) with zinc.
 (b) Reaction product of carbocation (o-hydroxyphenyl methyl cation) with zinc.

Fig. 5-2 Molecular structural models used for molecular orbital calculation of the reaction of hydroxyphenyl methyl cation with zinc.

5. 2. 2. 1 ポピュレーション解析

Fig. 5-1 の(b)に示した置換基 (2-ヒドロキシエチルアミノメチル基) をパラ位に有する置換率 100%の単量体 (マンニツヒ変性フェノール)、およびその 4 級アンモニウムイオン (c)をモデル構造として、分子モデリングを行った。また、りん酸(d)およびりん酸 2 水素イオン(e)についても、同様に分子モデリングを行った。分子モデリングによって求めた原子の X-Y-Z 座標を基に、ポピュレーション解析を行い、樹脂とりん酸を構成する原子の有効電荷 (Net Charge) を求めた。

5. 2. 2. 2 分子軌道計算

Fig. 5-2 の(a)と(b)に示したカルボカチオン (ヒドロキシフェニルメチルカチオン) のパラ体およびオルト体と亜鉛との反応物を用いて、分子モデリングを行った。分子モデリングによって求めた原子の X-Y-Z 座標を基に、C-Zn 結合の分子軌道エネルギー準位を求めた。

5. 2. 3 皮膜分析

5. 2. 3. 1 断面分析

脱脂洗浄した 5. 2. 1 で用いた電気亜鉛めっき鋼板に、THF (テトラヒドロフラン) /ブチルセロソルブ/水 (重量比 3/ 2/ 5) に溶解した 10mass%樹脂溶液および、りん酸を添加した 10mass%樹脂水溶液をバーコートし、80°C および 200°C で焼付けた。不溶化したりん酸亜鉛皮膜層の存在を確認するため、作製した処理皮膜を流水 (脱イオン水、流量 : 500ml h⁻¹) に 16 時間浸漬して溶出成分を取り除いたものを試料とした。分析試料を断面方向に収束イオンビーム (FIB : Focused Ion Beam) を用いて約 100nm に薄片化し、透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope) および走査透過電子顕微鏡 (STEM : Scanning Transmission Electron Microscope) による断面観察とエネルギー分散型 X 分析

(EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) による定性分析を行った。使用した装置と分析条件を以下に示す。

FIB は、日本電子(株)製 JIB-4000 (保護膜 : カーボンデポジション) を用いた。TEM および STEM は、日本電子(株)製 JEM-2100F を用い、加速電圧 : 200kV、収差補正なし、支持膜 : Cu マイクログリッドの条件で実施した。EDS は、日本電子(株)製 JED-2300T を用い、加速電圧 : 200kV、プローブサイズ : 1nm、有効検出面積 : 50mm² の条件で実施した。

5. 2. 3. 2 XPS 分析

皮膜/素材の界面の情報をより正確に得るためには素材表面をより平滑にすることが望ましい。そのため、亜鉛層の薄い亜鉛めっき鋼板の代わりに純亜鉛板 (JIS H4321、板厚 0.6mm) を素材に用い、SiC 耐水研磨紙#2000 で表面全体を研磨後、バフ研磨して表面を平滑化した。この表面研磨した亜鉛板に、1mass%の処理液を塗布し、エアブローで液切りした後、80°C および 200°C で焼付けて皮膜を形成させた。処理液として、テトラヒドロフラン/ブチルセロソルブ/水 (重量比 3/2/5) に溶解した樹脂溶液と、りん酸添加樹脂水溶液を用いた。作製した処理皮膜について、クレイトス社製 ESCA-3400 を用い、加速電圧 8kV、スパッタ速度 0.9nm s⁻¹ (SiO₂ 換算)、測定領域 : 6mmφ の条件で XPS 分析を実施した。炭素と亜鉛の原子百分率 (Atomic percent) がほぼ 1/1 になる層を皮膜/素材界面として、その層における炭素(1s)のナロースペクトルを波形分離して炭素の結合エネルギーを求めた。

5. 2. 3. 3 GDS 分析

XPS 分析と同様の表面研磨した純亜鉛板に、皮膜量が約 0.15g m⁻² になるように 2mass%のりん酸添加樹脂水溶液を用いてバーコートした。皮膜/素材界面のりん酸塩皮膜層形成に及ぼす焼付け温度の影響を明らかにするた

め、一旦 80°C で焼付けた処理皮膜を 2 週間デシケーター内に自然放置し、その後 200°C まで再加熱し、さらに流水に 16 時間浸漬して、溶解成分を取り除いたものを試料として分析を実施した。

GDS 分析は、(株)堀場製作所製 JY 5000RT を用いて、出力：35W、圧力：600pa、測定波長：C (156.1nm)、O (130.2nm)、N (149.2nm)、Zn (481.0nm)、P (178.3nm)、スパッタ速度：40nm s⁻¹ (SiO₂ 換算)、測定領域：4mmφ の条件で実施した。

5. 3 実験結果

5. 3. 1 素材亜鉛めっき鋼板表面への処理液成分の析出

亜鉛めっき鋼板を処理液に化学浸漬した時に、亜鉛めっき表面に析出した炭素とりんの析出量を Fig. 5-3 に示す。化学浸漬によって炭素とりんの析出が認められ、浸漬時間の経過とともに析出量が増大した。処理液中の樹脂とりん酸が、亜鉛めっき鋼板と化学反応をしていることを示唆している。Fig. 5-4 は、1~10V の定電圧下で、カソード電解およびアノード電解した時の電気量と炭素とりんの析出量を示している。カソード電解処理において炭素とりんの析出がみられ、約 700C cm⁻² 以上で著しく付着量が増加した。一方、アノード電解において、2,500 C cm⁻² 以下の電気量では炭素とりんの析出はみられなかったが、3,000 C cm⁻² 以上の電気量でりんの析出が確認された。

Fig. 5-5 は、印加電圧 10V でカソード電解した時の電解時間と析出量の関係を示したものである。炭素とりんの析出量は、電解時間とともに増加する。これらの電解析出試験の結果から、樹脂とりん酸はカソードに析出し、りん酸は高い電気量を与えるとアノードにも析出可能であることがわかった。

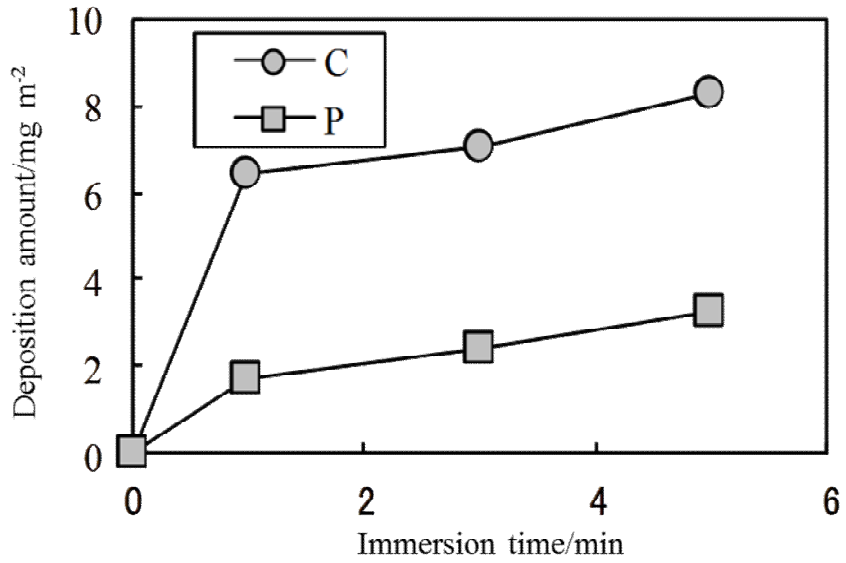


Fig. 5-3 Chemical deposition amounts of carbon and phosphorus on electrogalvanized steel sheet by immersion in the aqueous solution of the Mannich-modified phenolic resin with phosphoric acid.

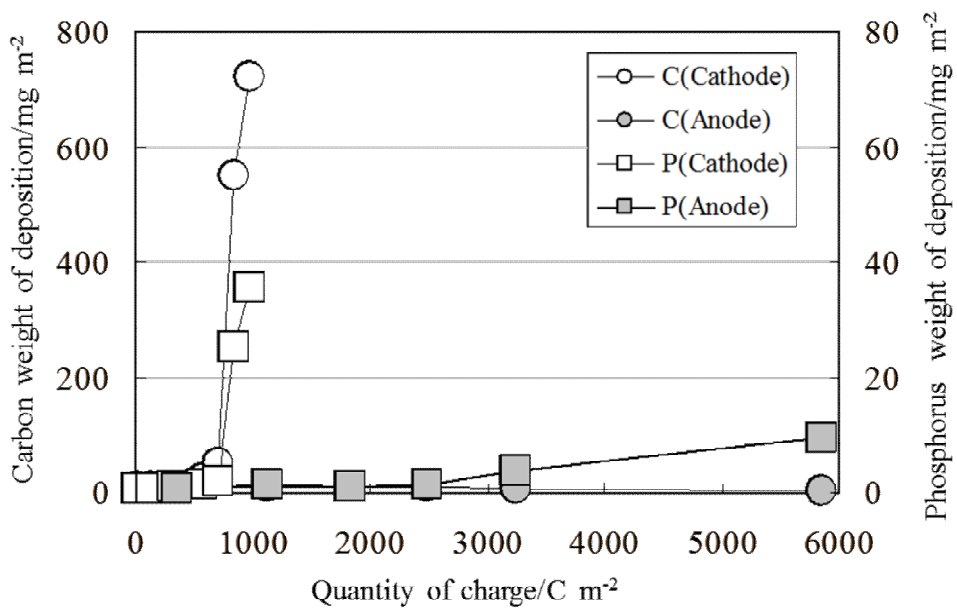


Fig. 5-4 Electrolytic deposition amounts of carbon and phosphorus on electrogalvanized steel sheet by anodic or cathodic electrolysis in the aqueous solution of the Mannich-modified phenolic resin with phosphoric acid.

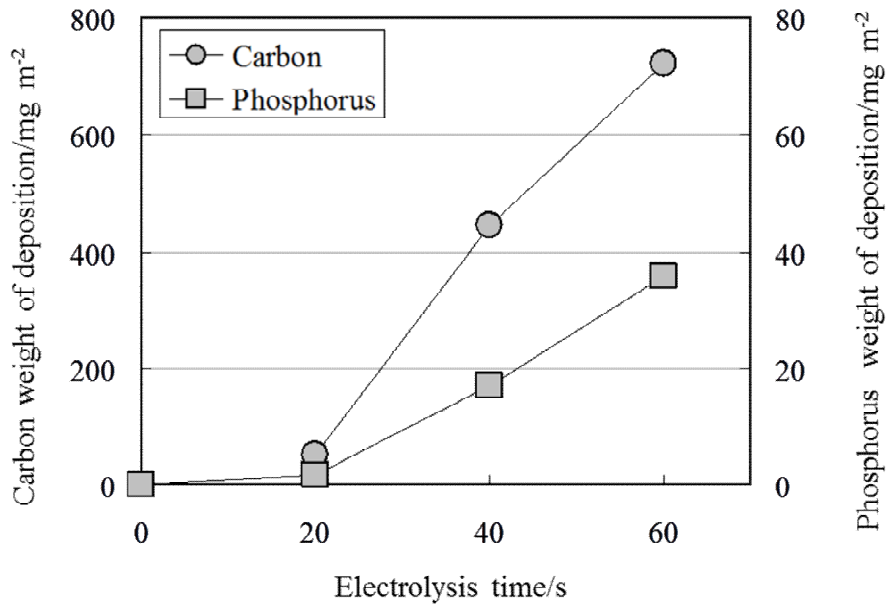


Fig. 5-5 Electrolytic deposition amounts of carbon and phosphorus on electrogalvanized steel sheet by cathodic electrolysis (applied voltage is 10V) in the aqueous solution of the Mannich-modified phenolic resin with phosphoric acid.

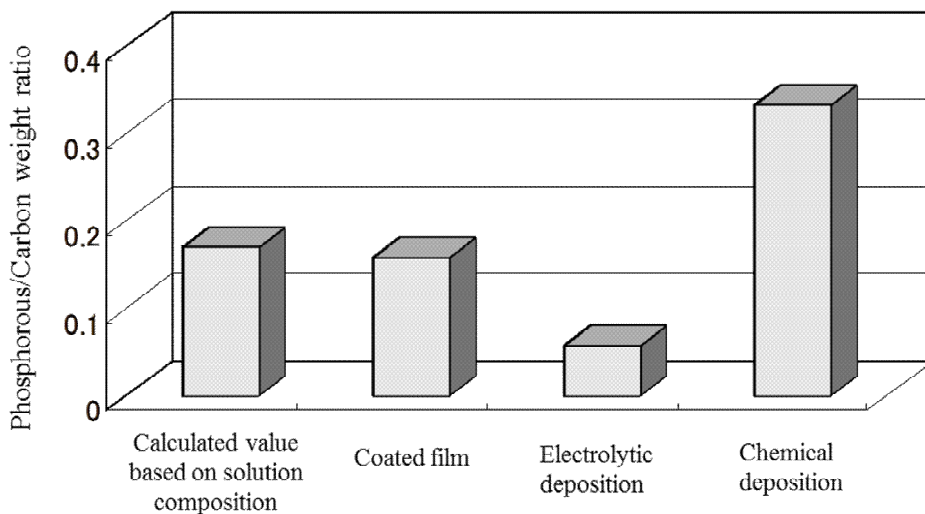
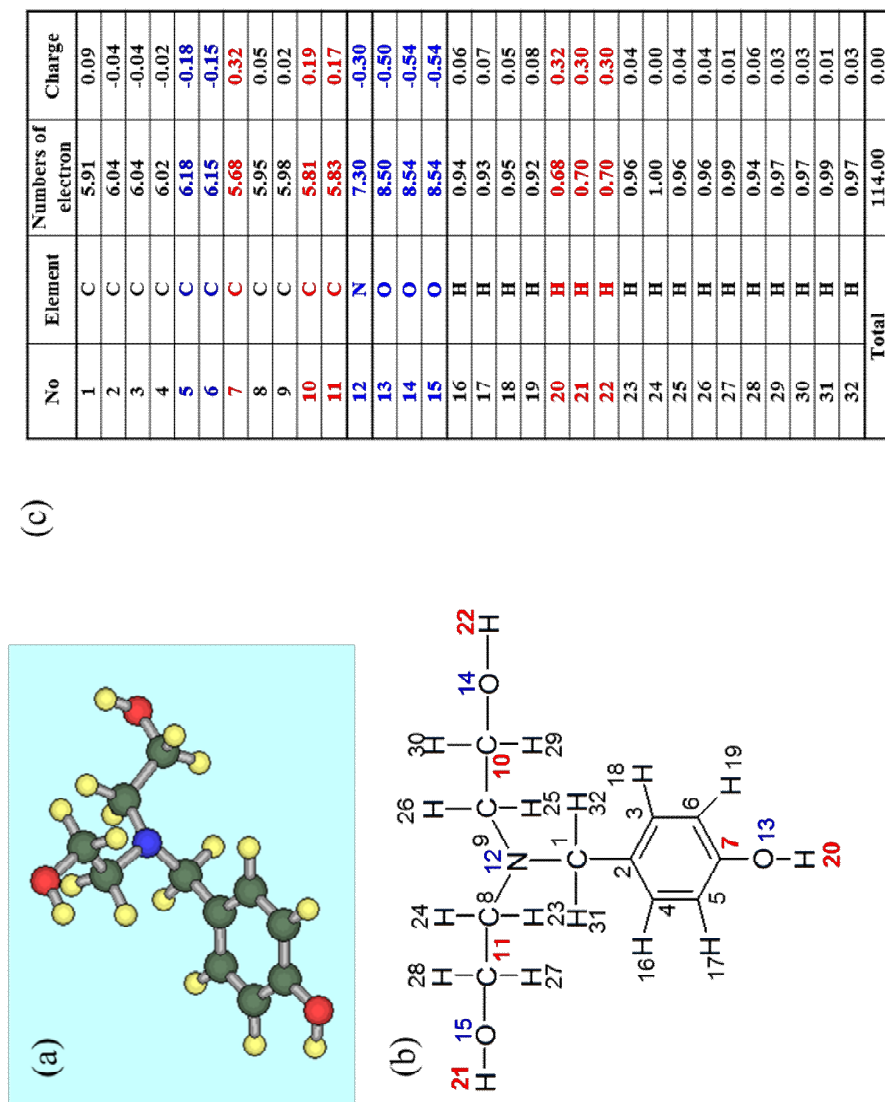


Fig. 5-6 Phosphorous/Carbon weight ratio of coated or deposited film on electrogalvanized steel sheet.

Fig. 5-8 において、4 級アンモニウムイオンの酸素（原子 No.13~15）はマイナスにチャージしているが、窒素（原子 No.12）上に電子の偏りはほぼ見られない。また、イオン化していない場合と同様に、酸素と結合した炭素（原子 No.7, 10, 11）と水素（原子 No. 20, 21, 22）はプラスにチャージしており、さらに、4 級化アンモニウムイオンにおいては、窒素と結合した水素（原子 No.33）もプラスにチャージしている。

また、Fig. 5-7 と Fig. 5-8 のマンニヒ変性フェノール化合物のベンゼン環を構成する炭素（原子 No.2~7）において、No.5 と No.6 すなわちオルト位の炭素の電子濃度は他の炭素より高くオルト位の反応性が高いことを示している。

Fig. 5-9 より、りん酸を構成している原子において、りんは隣接する 4 つの酸素に電子を引っ張られており、りん原子上の電子濃度は低く、電子が 1.17 個欠乏している状態にあることがわかる。また、Fig. 5-10 からりん酸 2 水素イオンにおいても、同様にりん原子上の電子密度は低く、電子が 1.08 個欠乏した状態であることがわかる。



(a) Molecular modeling result by MOPAC.

(b) Structural formula and atomic numbers for calculation.

(c) Calculation results of net charge by DV-X α .

Fig. 5-7 Population analysis results of 4-[N,N-di(2-hydroxyethyl)aminomethyl]phenol.

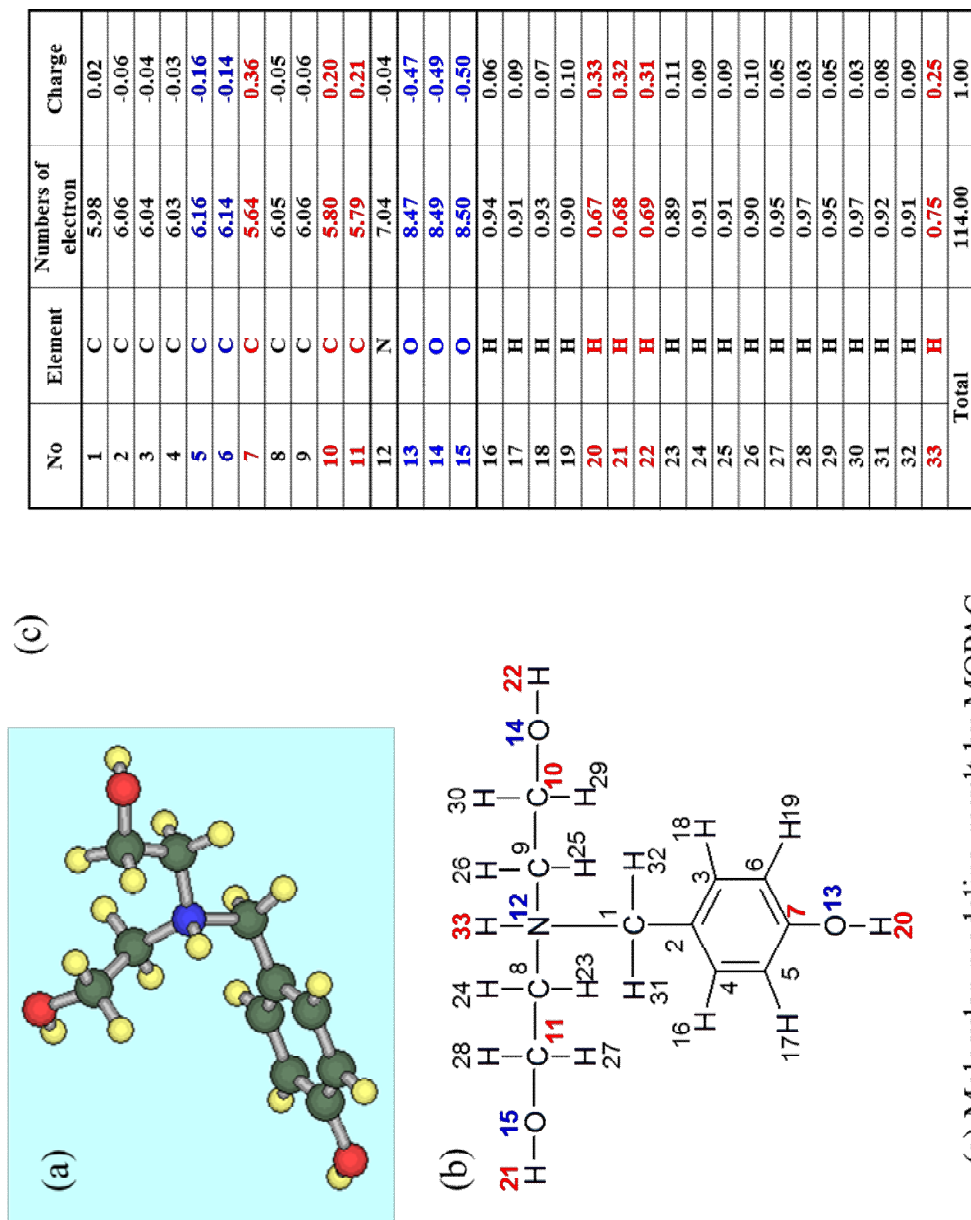
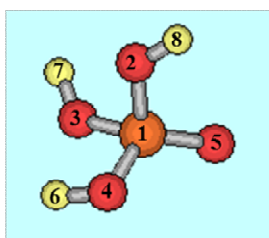
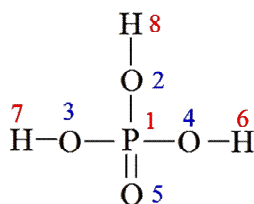


Fig. 5-8 Population analysis results of the quaternary ammonium cation of 4-[N,N-di(2-hydroxyethyl)aminomethyl]phenol.



(a) Modeling by MOPAC.

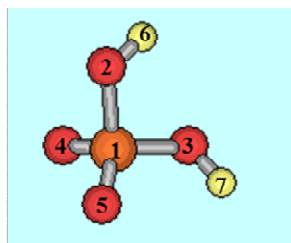


(b) Structural formula and elements numbers for calculation.

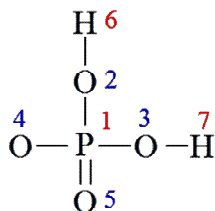
No	Element	Numbers of electron	Charge
1	P	13.83	1.17
2	O	8.63	-0.63
3	O	8.63	-0.63
4	O	8.59	-0.59
5	O	8.53	-0.53
6	H	0.60	0.40
7	H	0.59	0.41
8	H	0.61	0.39
Total		50.00	0.00

(C) Calculation results of net charge by DV-X α .

Fig. 5-9 Population analysis results of phosphoric acid.



(a) Modeling by MOPAC.



(b) Structural formula and elements numbers for calculation.

No	Element	Numbers of electron	Charge
1	P	13.92	1.08
2	O	8.66	-0.66
3	O	8.65	-0.65
4	O	8.66	-0.66
5	O	8.78	-0.78
6	H	0.67	0.33
7	H	0.65	0.35
Total		50.00	-1.00

(b) Calculation results of net charge by DV-X α .

Fig. 5-10 Population analysis results of dihydrogen phosphate ion.

5. 3. 3 処理皮膜の断面分析

Fig. 5-11 は、りん酸を添加していない 200°C 焼付け処理皮膜の断面 TEM 像、断面 STEM 像および皮膜/素材界面の情報を得るために実施した各部位の EDS 分析の結果である。EDS 分析部位は、皮膜部(a)、素材部(b)および界面部(c)の 3 箇所、(a)からは樹脂を構成する炭素、(b)からは素材である亜鉛めっきの亜鉛が検出されている。界面部(c)からは、樹脂の炭素と素材の亜鉛の両方が検出され、この部位に樹脂と亜鉛が共存していることを示している。尚、EDS 分析で検出されている銅は、使用した支持体（マイクログリッド）によるものである。

Fig. 5-12 は、りん酸添加の 80°C 焼付け処理皮膜の断面 STEM 像と EDS 分析結果である。STEM 像において、明確ではないが皮膜/素材界面に形成された層が確認できる。EDS 分析において、皮膜部(a)から炭素、りんおよび酸素、素材部(b)から亜鉛が検出され、界面部(c)からは、炭素、りん、酸素および亜鉛が検出された。本結果は、皮膜/素材界面に形成された層は樹脂とりん酸および亜鉛で構成されていることを示している。

Fig. 5-13 は、りん酸添加 200°C 焼付け処理皮膜の断面 STEM 像と EDS 分析結果である。STEM 像において皮膜/素材界面にりん酸亜鉛皮膜層を明確に確認することができる。EDS 分析においては、80°C 焼付けと同様に素材部(b)からは亜鉛が検出されたが、皮膜部(a)においては皮膜成分の炭素とりんおよび酸素以外に素材成分の亜鉛が検出された。界面部位(c)（皮膜/素材界面のりん酸亜鉛皮膜層）からは、亜鉛、りん、酸素および炭素が検出された。

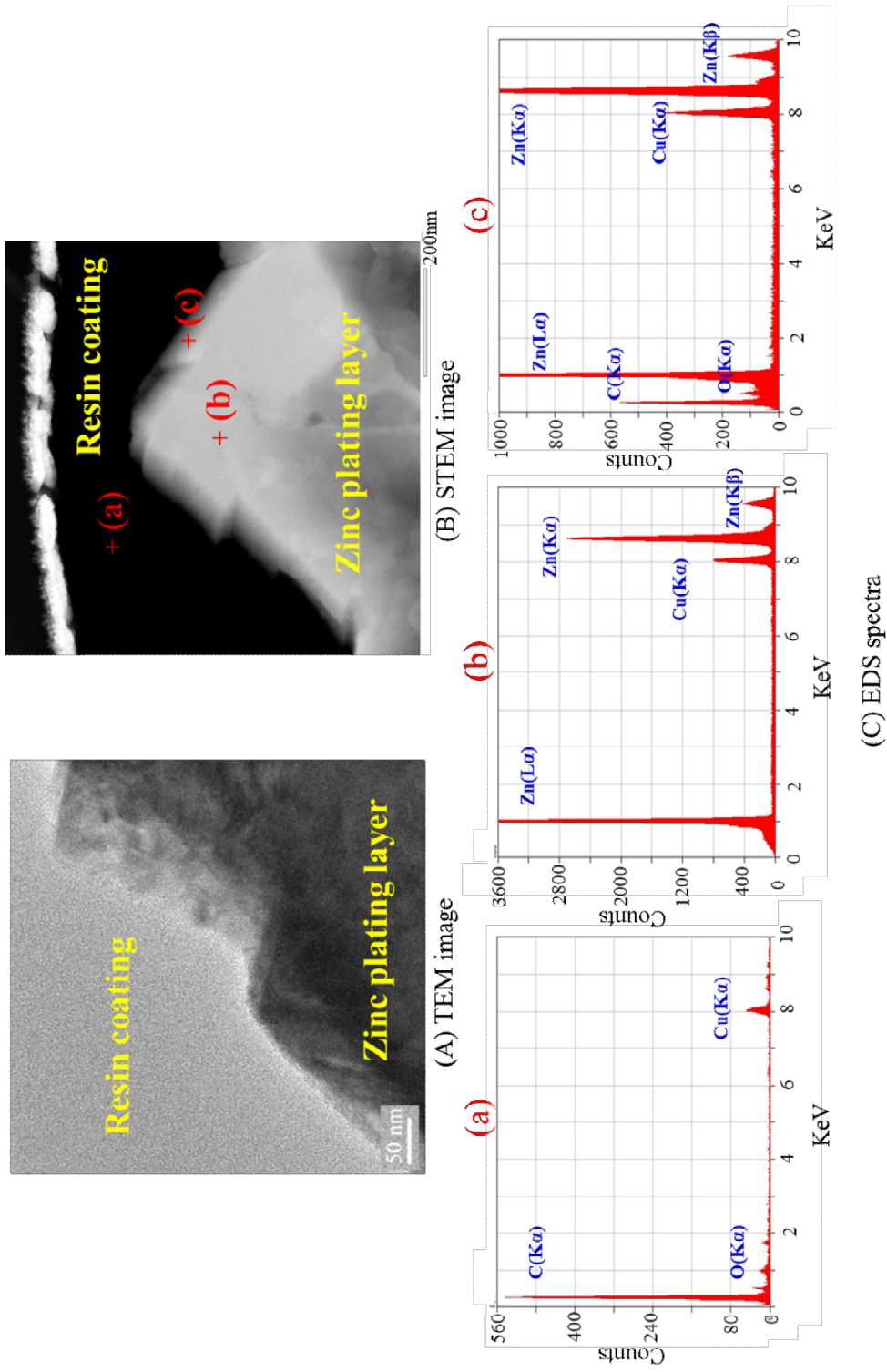


Fig. 5-11 Cross-sectional TEM/STEM images and EDS analysis of the Mannich-modified phenolic resin coating without phosphoric acid cured at 200°C.

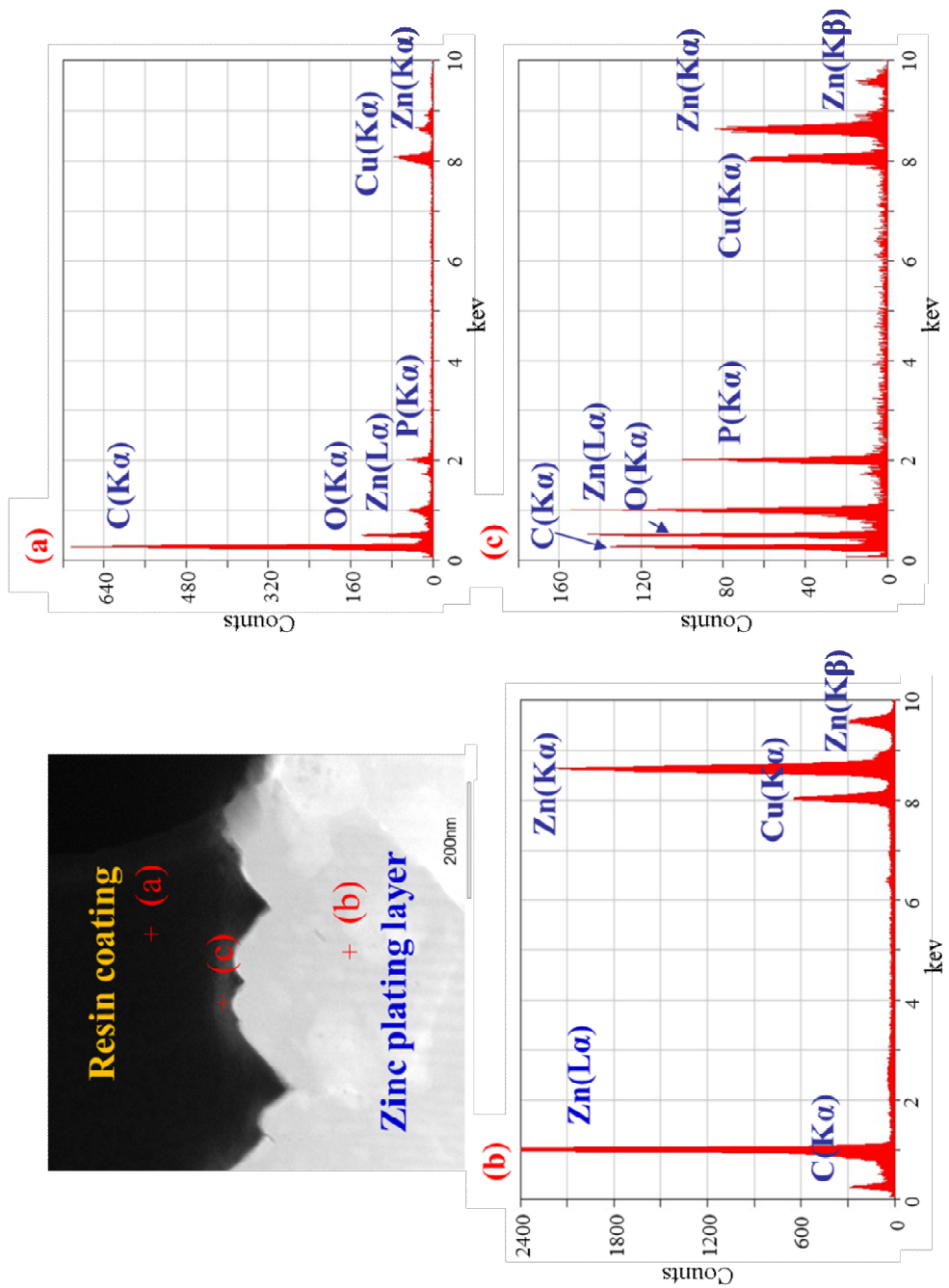


Fig. 5-12 Cross-sectional STEM image and EDS analysis of the Mannich-modified phenolic resin coating with phosphoric acid cured at 80°C. (The analytical sample was used after immersion in flowing water for 16h)

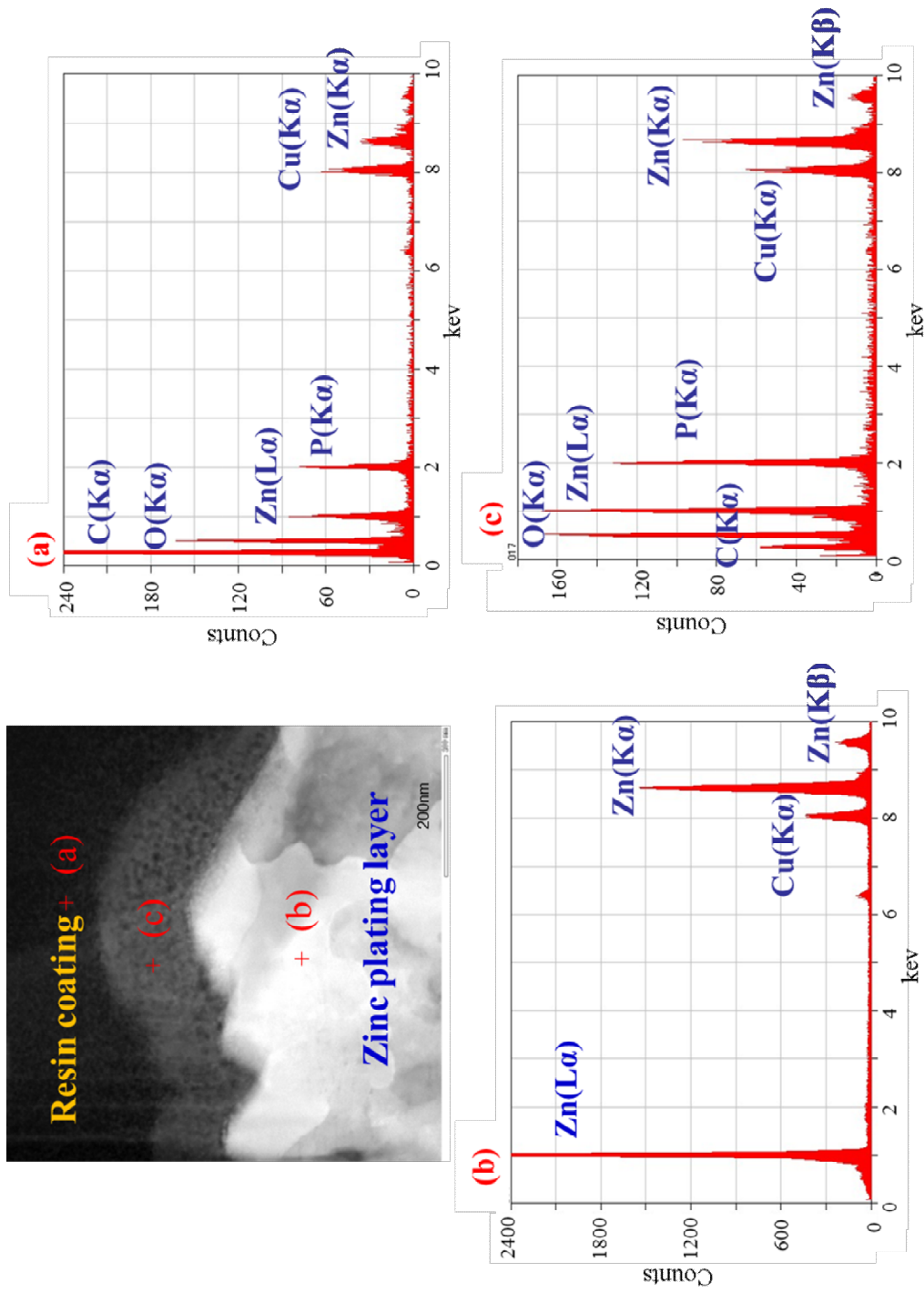


Fig. 5-13 Cross-sectional STEM image and EDS analysis of the Mannich-modified phenolic resin coating with phosphoric acid curing at 200°C. (The analytical sample was used after immersion in flowing water for 16h)

5. 3. 4 皮膜/素材界面の状態分析

皮膜/素材界面近傍の C1s のナローズペクトルを、Fig. 5-14 と Fig. 5-15 に示す。Fig. 5-14 はりん酸無添加処理皮膜、Fig. 5-15 はりん酸添加処理皮膜のもので、それぞれ焼付け温度 80°C と 200°C で比較して示した。

波形分離後のスペクトル全てに、284.6eV の C-C 結合、286.0eV または 286.1eV の C-O 結合、286.9~287.4eV の C=O 結合を示すピークが確認できる。これらの他に、りん酸無添加の 200°C 焼付け処理皮膜の 282.8eV と、りん酸添加の 200°C 焼き付け処理皮膜の 282.2eV に小さなショルダーピークが確認できる。XPS 分析において、金属と炭素の結合を示すピークは、低結合エネルギー側 (282.0~284.0eV) に現れることが報告³⁾⁻⁶⁾されている。このことから、本分析で確認されたこれらのショルダーピークは C-Zn 結合に帰属することができる。

5. 3. 5 皮膜/素材界面のりん酸塩皮膜層の形成に及ぼす温度の影響

2 週間デシケーター内に自然放置した 80°C 焼付け処理皮膜を、200°C まで再加熱したものの GDS 分析結果を Fig. 5-16 に示した。図中の(a)は 80°C 焼付け処理皮膜、(b)は 80°C 焼付け処理皮膜をそのまま 200°C に再加熱した皮膜、(c)は 80°C 焼付け処理皮膜を再加熱する前に霧吹きで脱イオン水を吹きかけて皮膜に水分を与えてから 200°C に再加熱した皮膜である。Fig. 5-16 において、Fig. 3-9 (第 3 章) と同様に 80°C 焼付け処理皮膜(a)の皮膜/素材界面にわずかながらりんが濃化していることが確認できる。さらに、一旦 80°C で焼き付けた皮膜を 200°C で再加熱した皮膜(b)と(c)では、皮膜/素材界面のりん濃化層が厚くなっていることが認められる。これらの結果は、皮膜/素材界面近傍の不溶性のりん酸亜鉛皮膜層が、水分の存在とは無関係で、加熱によって形成することを示している。

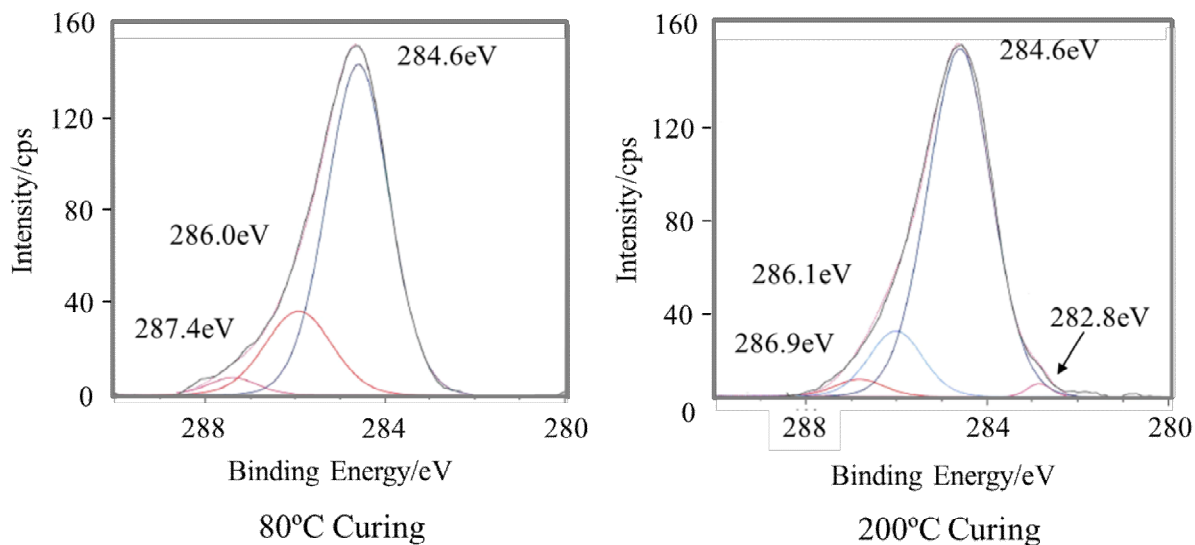


Fig. 5-14 Comparison of carbon bond state of the 80°C curing coating and the 200°C curing coating of the Mannich-modified phenolic resin without phosphoric acid by XPS analysis of the interfacial area of the coating and the substrate.

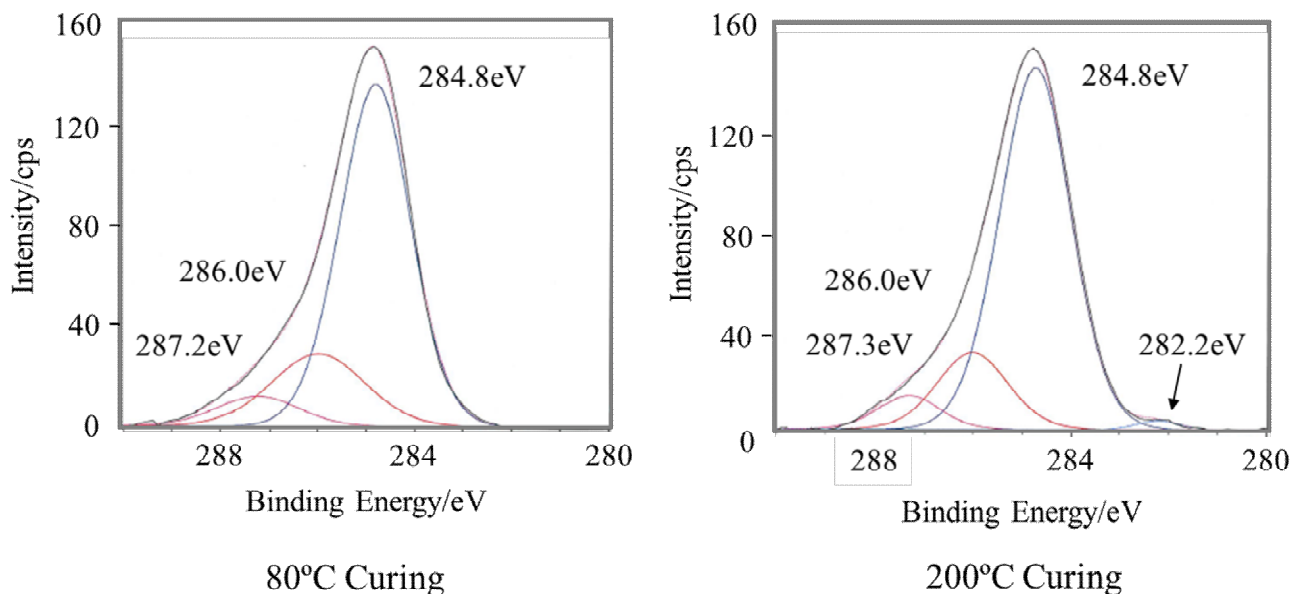


Fig. 5-15 Comparison of carbon bond state of the 80°C curing coating and the 200°C curing coating of the Mannich-modified phenolic resin with phosphoric acid by XPS analysis of the interfacial area of the coating and the substrate.

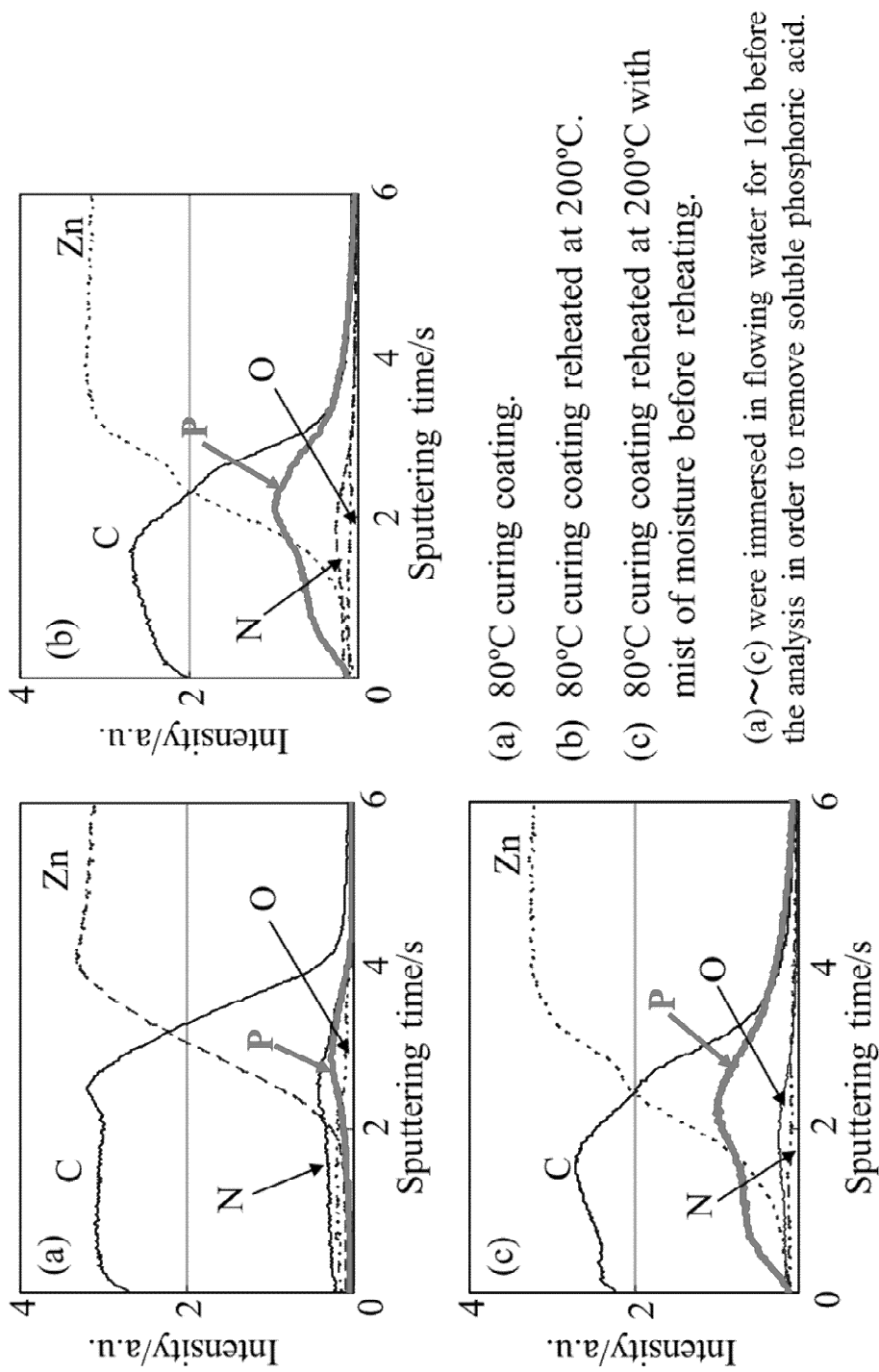


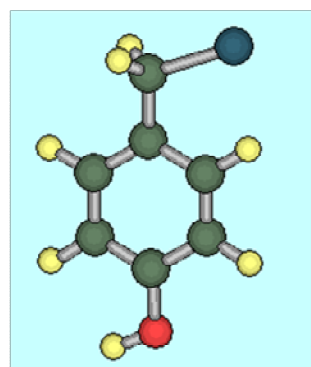
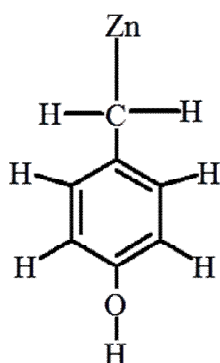
Fig. 5-16 GDS analysis results showing the effect of reheating the coating on phosphorus depth profile of the Mannich-modified phenolic resin coating with phosphoric acid.

5. 3. 6 分子軌道計算による樹脂と亜鉛との反応

カルボカチオン（ヒドロキシフェニルメチルカチオン）のパラ体またはオルト体と亜鉛との反応物のモデル化合物（Fig. 5-2(a)と(b)）をMOPACによって分子モデリングを実施した結果をFig. 5-17に示す。分子モデリングによって、C-Zn結合を有するオルト配向とパラ配向の2つの化合物を描くことができた。これらの結果は、C-Zn結合を有するこれらの化合物が安定に存在し得ることを示している。

Table 5-1 にヒドロキシフェニルメチルカチオン（パラ体とオルト体）のメチル炭素と亜鉛の原子軌道を示した。これらの原子軌道を用いた分子軌道計算によって、オルト配向体、パラ配向体それぞれ65の分子軌道が確認された。これらの中で、メチルカチオン炭素の原子軌道と亜鉛の原子軌道の寄与率が高い分子軌道のエネルギー準位図をFig. 5-18（パラ配向体）とFig. 5-19（オルト配向体）に示した。パラ配向体とオルト配向体では、類似したエネルギーの結合軌道を形成しており、炭素の2p軌道と亜鉛の4s軌道、炭素の2p軌道と亜鉛の4s軌道および4p軌道、炭素の2p軌道と亜鉛の3d軌道から3つの結合性軌道が形成され、炭素の2s軌道および2p軌道と亜鉛の4p軌道、炭素の2p軌道と亜鉛の4p軌道から2つの反結合性軌道が形成される。

Para-oriented



Ortho-oriented

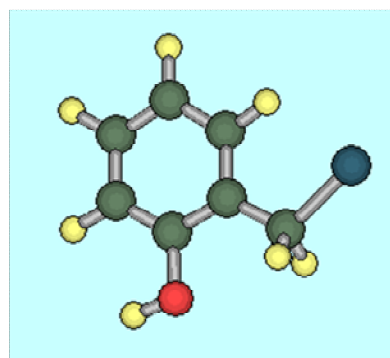
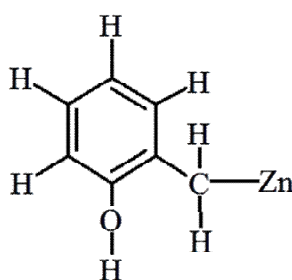


Fig. 5-17 Molecular modelings of the reaction products of hydroxyphenyl methyl cation with zinc using MOPAC.

Table 5-1 Atomic orbital energies of carbocation carbon and zinc calculated by DV-X α .

Element	Orbital	Orbital energy/eV	Accommodation
C* (Para-oriented)	1s	-258.33	2
	2s	-3.64	2
	2p	5.42	2
C** (Ortho-oriented)	1s	-258.14	2
	2s	-3.48	2
	2p	5.57	2
Zn	1s	-9393.38	2
	2s	-1128.40	2
	2p	-995.73	6
	3s	-121.10	2
	3p	-78.89	6
	3d	-7.41	10
	4s	-0.43	2
	4p	7.48	0

* Carbocation carbon of p-hydroxyphenyl methyl cation.

** Carbocation carbon of o-hydroxyphenyl methyl cation.

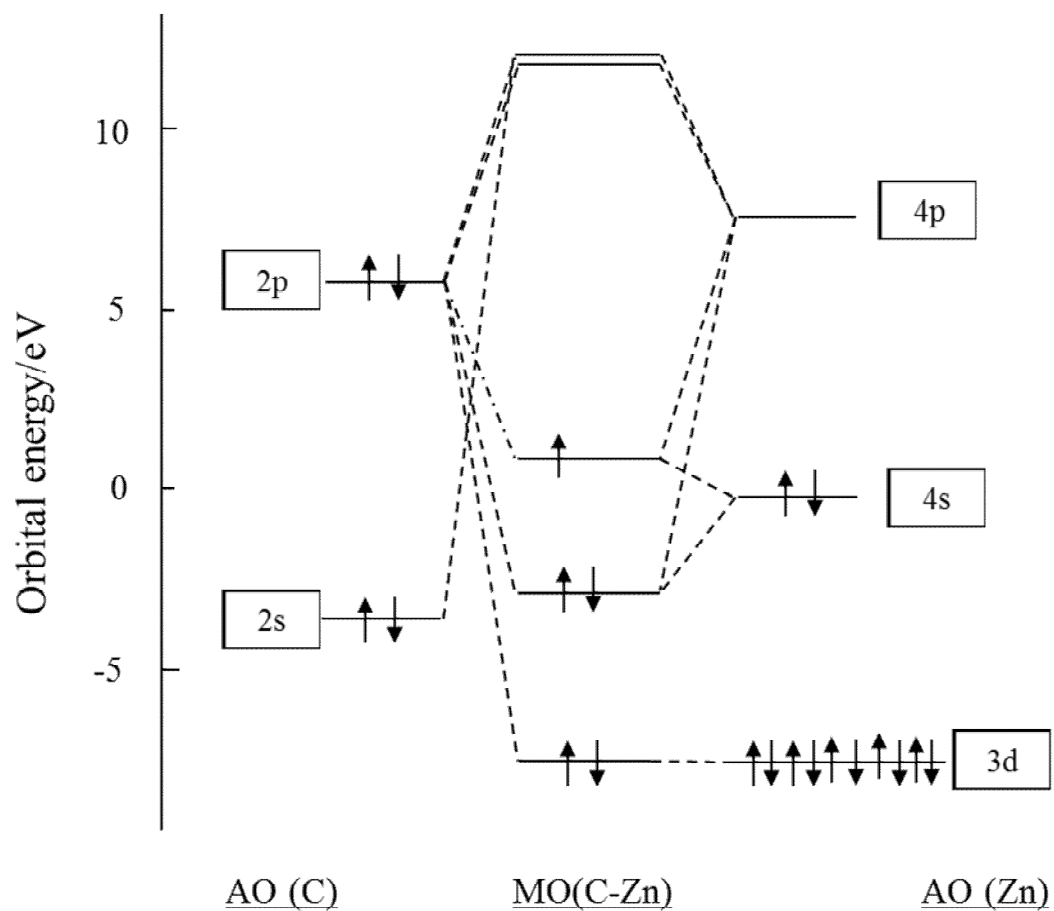


Fig.5-18 Molecular orbital energy level diagram of C-Zn bond formed by the reaction of p-hydroxyphenyl methyl cation with zinc.

5. 4 考察

5. 4. 1 亜鉛めっき鋼板表面の析出反応

処理液中における樹脂とりん酸の解離状態と、電極への吸着と析出の推定メカニズムを Fig. 5-20 に示した。樹脂のりん酸塩は、式(5.1)に示したように水溶液中で樹脂の4級アンモニウムイオンとりん酸2水素イオンに解離している。完全に解離した状態であれば、樹脂イオンはカソードに、りん酸イオンはアノードに電気泳動すると考えられる。しかしながら、電解カソード処理においては、カチオン性の樹脂のみならずアニオン性であるりん酸の析出も確認できている。ポピュレーション解析において、りん酸中のりん上の電子は 1.08 個不足しておりプラスにチャージしていることが判った。このように、樹脂とりん酸が完全には解離していない塩の状態において、プラスにチャージした部位（主にりん原子）がカソードに吸着したと考えられる。

一方、完全に電離した状態の樹脂イオンは、カソードに電気泳動し、完全に電離した状態のりん酸2水素イオンは、アノードに電気泳動し吸着すると考えられる。アノードに吸着したりん酸2水素イオンは、アノード反応で溶解した亜鉛イオンと塩を形成し、 $3,000 \text{ C cm}^{-2}$ 以上の電気量で、りん酸亜鉛濃度が過飽和になって析出すると考えられる。

化学浸漬における皮膜析出の反応を以下に示す。アノードにおいて、亜鉛イオンが溶出すると同時に電子を放出する(5.2)。カソードにおいて、水素イオンは電子を受け取って水素ガスとなって系外に出て行くため、処理液/素材界面の pH が上昇する(5.3)。

この時、りん酸 1mol に対してアミン 3mol に相当する樹脂が不溶性塩を形成して、カソードに析出すると考えられる。一方、遊離したりん酸2水素イオンは、アノード反応によって溶解した亜鉛イオンと塩を形成し、樹脂と同様にカソードにおける pH の上昇によって不溶化して析出すると考えられる。Fig. 5-6 に示したように、化学浸漬処理における析出皮膜中の樹

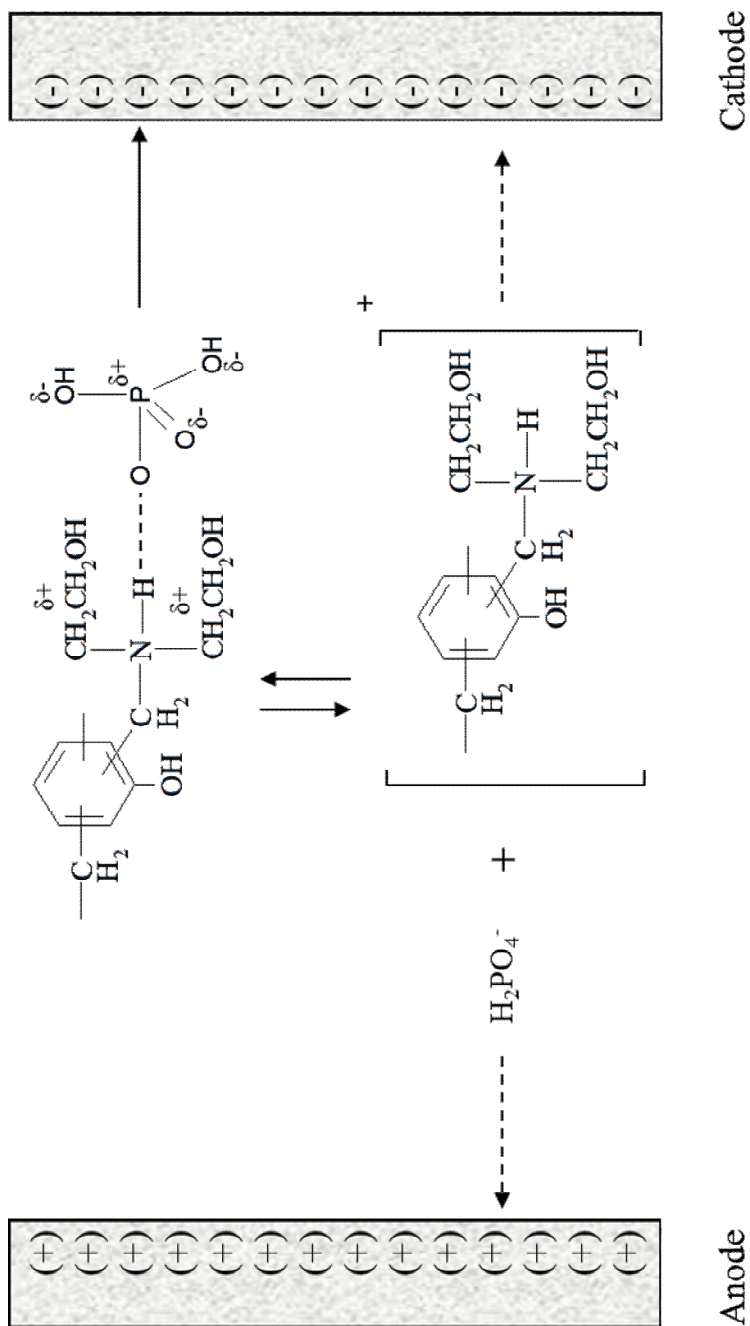


Fig. 5-20 Presumed model of the adsorption and deposition of the Mannich-modified phenolic resin with phosphoric acid on cathode and anode.

5. 4. 2 焼付け時における皮膜と素材の反応

第3章で示したように、りん酸無添加の 80°C 焼付け処理皮膜は、皮膜/素材界面に空隙を形成するが、りん酸無添加の 200°C 焼付け処理皮膜は、皮膜/素材間に空隙を作らず、素材の形状に追従して密着する (Fig. 3-9)。りん酸を含まない 80°C の低温焼付け処理皮膜は、素材と化学的相互作用することなく物理的に付着しているだけで、このような皮膜は、樹脂のフロー不足や溶媒の抜け痕などの様々な要因によって、皮膜と素材の間に欠陥を生じ易い。

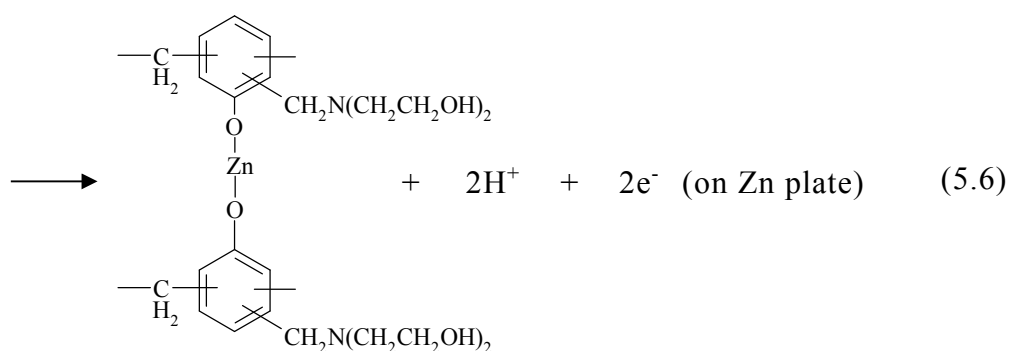
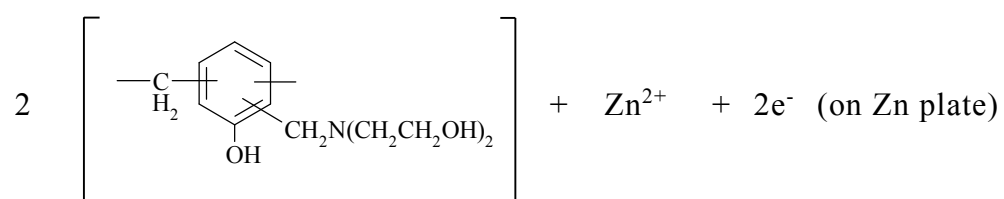
200°C 焼付け皮膜が素材の形状に追従して密着した皮膜を形成するのは、熱による樹脂のフロー性向上も理由の一つとして考えられるが、EDS 分析 (Fig. 5-11) によって皮膜/素材界面近傍に樹脂と亜鉛の共存する層が確認されたことを考慮すると、樹脂が素材の亜鉛と化学反応して密着性を向上させたと考えられることができる。

マンニツヒ変性フェノール樹脂の自己架橋反応は、80°C では進行せず 200°C 焼付けで進行する。この自己架橋反応は、ジエタノールアミンの脱離によって生成する親電子性の高いカルボカチオンが、電子密度の高いベンゼン環のオルト位またはパラ位の炭素と反応する親電子置換反応^{7),8),9)}である。ポピュレーション計算 (Fig. 5-7 および Fig. 5-8) によって、フェノールのパラ置換体のオルト位の炭素 (No.5 と No.6) は電子密度が高いことを示した。これは、パラ置換フェノールのオルト位がカルボカチオンと反応しやすいことを示している。

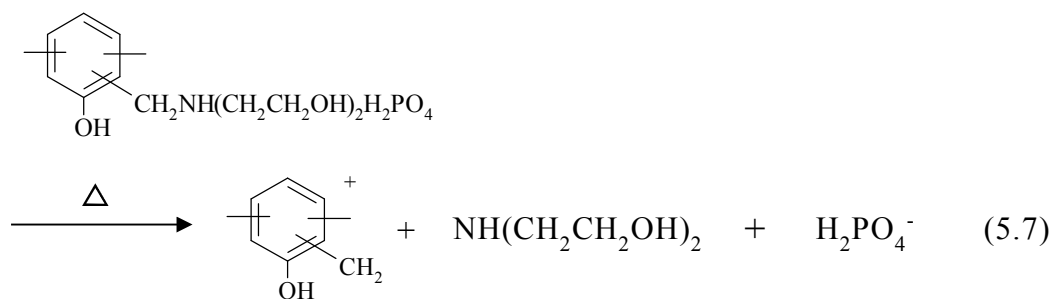
この反応の起点となるカルボカチオンは、ベンゼン環の炭素と反応すると同時に、亜鉛めっき表面のカソードに吸着して共有結合を形成すると考えることができる。フェノール化合物は酸であり、亜鉛などの金属を溶解する。フェノール樹脂の亜鉛の溶解、およびカルボカチオンと素材亜鉛との反応を含めたマンニツヒ変性フェノール樹脂の 200°C 焼付けで起こる反応を以下に示す。フェノール樹脂の水酸基が亜鉛を溶解して塩を形成し、

亜鉛めっき上に電子が発生する (式(5.6))。水素イオンの還元反応が起こると同時に、加熱によって生成したカルボカチオンは、ベンゼン環と反応して樹脂を架橋するだけでなく、亜鉛めっき上に生成した電子を求めて亜鉛めっき表面に吸着すると考えられる (式(5.9))。

(フェノール樹脂による亜鉛の溶解)

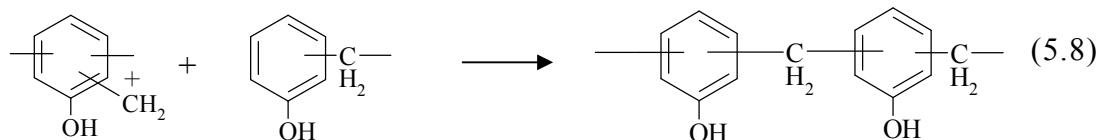


(カルボカチオンの生成)

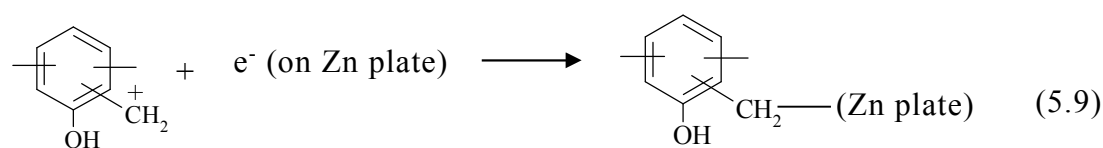


(カルボカチオンの親電子反応)

① 樹脂の架橋反応



② 亜鉛めっき表面のカソードへの吸着反応



熱によって活性なカルボカチオンが生成する(式(5.7))。このカルボカチオンは、電子が豊富に存在する部位と反応し安定な結合を形成する。その反応の一つは、フェノールのベンゼン環のオルト位とパラ位との反応(式(5.8))であり、もうひとつは亜鉛表面のカソードとの反応(式(5.9))である。亜鉛表面との反応は、樹脂の架橋反応であるカルボカチオンの親電子置換反応と類似したメカニズムによる親電子吸着反応と考えられる。分子軌道法を用いた分子モデリングおよび軌道計算結果、および XPS 分析結果は、この親電子吸着反応が進行し C-Zn の共有結合を形成し得ることを支持するものである。

高分子有機化合物と金属との間に形成される共有結合の存在は、高分子表面の金属蒸着膜の研究や自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer) の研究の中で報告されている。Ho ら³⁾は、ポリイミド膜への Al スパッタ蒸着におけるポリイミド/Al 界面の XPS 分析において、282.0eV のピークは Al-C (カーバイド) を示すものと解析した。Goldberg ら⁵⁾は、ポリイミドと Cr の蒸着界面の XPS 分析において、283.0eV に Cr-C を示すピークを確認している。Bou ら⁶⁾は、ポリエチレンテレフタレートと Al 蒸着界面の XPS 分析で 282.0eV 付近に Al-C 結合のピークを確認している。また、Boukerma ら⁴⁾は、4-カルボキシベンゼンジアゾニウムテトラフルオ

ロボレートを用いた電解還元処理において、XPS 分析における 283.3eV 付近のピークから炭素と鉄の共有結合が形成していることを示した。荒牧ら^{10),11)}は、Fe 上に形成した p-ヒドロキシメチルベンゼン (HOMB) の自己組織化膜の防食性が優れるのは、鉄と炭素の σ 共有結合と逆供与 π 結合の重複によって強い吸着結合が生成されることを報告し、XPS における C-Fe 結合を示す 282.8eV のピークを確認している。

本研究の XPS 分析の炭素のナローズペクトルにおいて、りん酸無添加の 200°C 焼付け処理皮膜には、僅かであるが 80°C 焼付けではみられない 282.8eV にピークが確認された。また、りん酸添加の 200°C 焼付け処理皮膜にも 282.2eV に小さなピークが確認された。これらは、C-Zn の共有結合の存在を示していると考えられる。

5. 4. 3 皮膜/素材界面近傍におけるりん酸亜鉛皮膜層の形成

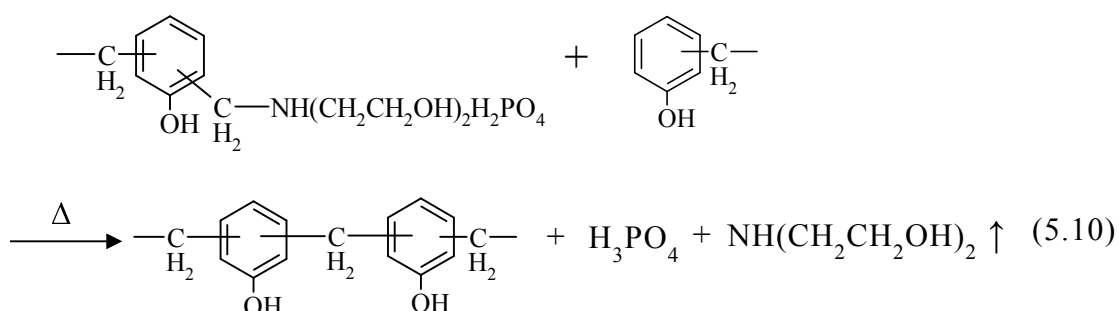
りん酸添加の 200°C 焼付け処理皮膜の皮膜/素材界面に形成されたりん酸亜鉛皮膜層は、80°C 焼付け処理皮膜の界面皮膜層に比べ厚く、皮膜の断面 TEM 像や STEM 像でその存在が明確に確認できた (Fig. 5-13、第 3 章の Fig. 3-11)。

前述 (5. 4. 1) したように、りん酸添加の 80°C 焼付け処理皮膜の界面皮膜層は、処理液が素材に塗布されて乾燥されるまでの水を媒体とした析出反応によって形成したものである。

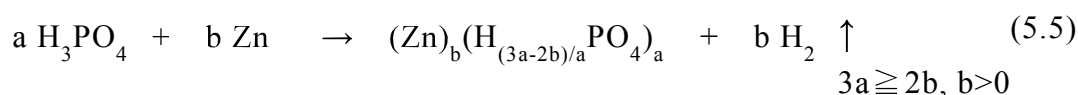
これに対して、200°C 焼付け処理皮膜の界面皮膜層は、一旦 80°C で焼き付けた皮膜の 200°C 再加熱でも再現されたことから、水を媒体とする反応ではなく焼付け時の温度の影響によって厚く形成されたものである。

200°C 焼付けにおける界面皮膜層の形成は、樹脂の自己架橋反応と関係がある。200°C 焼付けにおける皮膜/素材界面のりん酸亜鉛皮膜層形成の推定メカニズムを以下の反応式に示す。

(樹脂の架橋反応)



(りん酸亜鉛皮膜層の形成)



(5.10)は樹脂の架橋反応であり、この反応時にジエタノールアミンとりん酸が遊離する。遊離したりん酸は素材の亜鉛を溶解し、(5.5)に示すように無定形のりん酸亜鉛を形成すると考えられる。また、皮膜断面のEDS分析によって、この層には亜鉛とりんの他に炭素を含んでいることが確認された。これは、りん酸亜鉛形成反応(5.5)と同時にカルボカチオンと亜鉛の反応(5.9)が進行したためと考えられる。

5. 5 小括

マンニツヒ変性フェノール樹脂およびりん酸と亜鉛めっき鋼板表面の化学的相互作用を明らかにすることを目的として、皮膜分析、分子軌道計算などを行い、処理液中の樹脂とりん酸の素材表面への析出性、および焼付け時における皮膜と素材亜鉛めっき鋼板との反応性について以下のことを明らかにした。

- (1) 処理液中のりん酸は、カソードにおける水素イオン還元反応に伴うpHの上昇によって、皮膜/素材界面に樹脂および亜鉛と不溶性のりん酸塩を形成して析出する。

- (2) リン酸添加 200°C 焼付け皮膜において、自己架橋反応（カルボカチオンの生成）に伴い遊離するリン酸が、素材亜鉛と反応して、皮膜/素材界面に比較的厚い（150~200nm）リン酸亜鉛皮膜層を形成する。
- (3) 樹脂の自己架橋反応において生成するカルボカチオンは、素材の亜鉛に親電子吸着して、C-Zn 共有結合を形成する。
- (4) 皮膜/素材界面のカルボカチオンと亜鉛の反応、およびリン酸亜鉛皮膜層の形成が、素材の表面形状に追従して素材に密着した皮膜形成を促す。一方、素材との化学的相互作用がない、リン酸無添加の 80°C 焼付け処理皮膜は、皮膜/素材界面に空隙を形成する。

参考文献

- 1) J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.*, 10, 209 (1989).
- 2) D. E. Ellis and G. S. Painter, *Phys. Rev.*, B2, 2887 (1970).
- 3) P. S. Ho, P. O. Hahn, J. W. Bartha, F. K. LeGoues and B. D. Silverman, *J. Vac. Sci. Technol.*, A3, 739 (1985).
- 4) K. Boukerma, M. M. Chehimi, J. Pinson and C. Blomfield, *Langmuir*, 19, 6333 (2003).
- 5) M. J. Goldberg, J. G. Clabes and C. A. Kovac, *J. Vac. Sci. Technol.*, A6, 991 (1988).
- 6) M. Bou, J. M. Martin and T. L. Mogné, *Appl. Surf. Sci.*, 47, 149 (1991).
- 7) R. Tsushima, *J. Jpn. Soc. Colour. Mater.*, 39, 197 (1966).
- 8) H. Horiuchi, *High Polymers, Japan*, 14, 650 (1965).
- 9) K. Azuma, T. Kitamura, Y. Hukuzaki and E. Imoto, *J. Soc. Chem. Ind. Jpn*, 61, 1035 (1958).
- 10) T. Shimura and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, 50, 2407 (2008).
- 11) K. Aramaki, *Rust Prev. Control*, 11, 418 (2008).

第6章 炭酸ジルコニウムアンモニウム (AZC) 処理皮膜の構造と腐食抑制性

6. 1 緒言

炭酸ジルコニウムアンモニウム $(\text{NH}_4)_2[\text{Zr}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$ (以下 AZC と略す) は、水溶性高分子の架橋剤や接着剤として工業的に使用されている。水溶液中の AZC の構造は、I. McAlpine¹⁾、A. Clearfield²⁾ などによって解析され、水酸基同士がオール結合 ($\text{Zr} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} \text{Zr}$) した高分子状態で存在すると報告されている。また、I. McAlpine¹⁾ は、水溶性高分子に対する AZC の架橋特性について検討し、AZC は、ポリビニルアルコールとは水素結合、ポリアクリル酸とは脱水縮合反応による共有結合、さらに無変性でんぷんとはイオン結合を形成すると報告している。

畑中ら³⁾は、アルミニウム缶用キャップ材の塗装下地剤に AZC で架橋したポリアクリル酸を検討し、皮膜の接着性と腐食抑制性が優れることを報告している。

このように、AZC を水溶性高分子の金属架橋剤として用いた化成処理が報告されているが、亜鉛めっき鋼板のクロムフリー化成処理のベース皮膜として検討した研究報告はない。

本章においては、AZC 水溶液を亜鉛めっき鋼板表面に塗布して加熱乾燥することで形成させた化成皮膜について、その皮膜構造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。

6. 2 実験

6. 2. 1 供試板作製

電気亜鉛めっき鋼板は JIS SECC E16 に規定されたもので、板厚が 0.6mm、めっき厚 $2.8\mu\text{m}$ (亜鉛として 20g m^{-2}) のものを用いた。

アルカリ脱脂によって表面を清浄化した材料に、ジルコニウムとして

5mass%の AZC 水溶液をバーコートし、各温度 (80°C、120°C、160°C、200°C) で焼付けた。化成処理工程と処理条件を Table 6-1 にまとめた。

Table 6-1 Treatment processes and conditions.

	Process	Treatment	Condition
1	Degrease	CL-N364S* (20g l ⁻¹)	Spray (60°C,10s)
2	Water rinse	Tap water	Spray (R.T.,10s)
3	Roll squeeze	-----	-----
4	Drying	Blower	-----
5	Coating	AZC solution (5wt% as Zr)	Bar coat
6	Curing	Oven	80-200°C**

*Alkaline degreaser (Nihon Parkerizing Co., Ltd)

**Peak temperature of the metal surface

6. 2. 2 腐食抑制性

試験評価対象部以外の裏面および端部をセロハンテープでシールした供試材について、JIS Z 2371 に規定された塩水噴霧試験 (SST) を実施した。塩水噴霧試験 12 時間後と 24 時間後の白錆発生面積を目視で見積もって、百分率表示した (精度 5%)。腐食抑制性に及ぼす焼付け温度の影響 (50~200°C) と、ジルコニウム付着量 (0.15~0.5g m⁻²) の影響を調査した。ジルコニウム付着量は、(株)理学製蛍光 X 線分析装置 ZSX Primus II を用いて測定した。

6. 2. 3 AZC の熱重量示差熱分析 (TG-DTA)

AZC 水溶液を 30°C で減圧乾燥して得た乾固物 (約 20mg) の熱重量示差熱分析を実施した。測定はセイコーインスツルメンツ製 TG-DTA320 を用い、 α -Al₂O₃ をリファレンスに N₂ (100ml min⁻¹) と Air (100ml min⁻¹) を 1 : 1 で混合した雰囲気中で実施した。測定は温度範囲 25~1000 °C

(昇温速度 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$) と $25\sim 250^{\circ}\text{C}$ (昇温速度 $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$) の 2 つの条件で実施した。

6. 2. 4 皮膜の表面観察

日本電子(株)製走査型電子顕微鏡 (SEM : Scanning Electron Microscope) JSM-6460を用いて、加速電圧 : 3KV、倍率 : 1000倍の条件で表面外観を観察した。

6. 2. 5 皮膜の断面観察

収束イオンビーム (FIB : Focused Ion Beam) を用いて、処理皮膜を断面方向に約 100nm に薄片化し、透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope) を用いて、AZC 処理皮膜の断面を観察した。FIB は、日本電子(株)製 JIB-4000 を用い、保護膜にはカーボンデポジションを使用した。TEM は、日本電子(株)製 JEM-2100F を用い、加速電圧 : 200kV、収差補正なし、支持膜 : Cu マイクログリッドの条件で実施した。

6. 2. 6 皮膜の構造解析

フーリエ変換赤外吸収分光分析 FT-IR と X 線光電子分光分析 XPS を用いて処理皮膜の構造解析を行った。

XPS は、クレイトス社製 X 線光電子分光分析装置 (ESCA-3400) を用いて、深さ方向の Zr(3d)、Zn(2p)、O(1s)を、励起加速電圧 8kV、アルゴンエッチング (加速電圧 0.6 k V)、スパッタリング速度 0.9nm s^{-1} (SiO_2 換算)、X 線源 : $\text{MgK}\alpha$ 、測定領域 : $6\text{mm}\phi$ の条件で定量した。

FT-IR は、日本分光(株)製フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR610 型) を用いた。

6. 3 結果

6. 3. 1 腐食抑制性に及ぼす焼付け温度の影響

80°C で焼付けた AZC 処理皮膜の SST 後の白錆発生面積を Fig. 6-1 に示す（ジルコニウム付着量：0.15~0.5g m⁻²）。AZC 処理皮膜はジルコニウム付着量 0.3g m⁻² 以上で優れた腐食抑制性を示す。Fig. 6-2 は、AZC 水溶液を塗布して各温度（80°C、120°C、160°C、200°C）で焼付けた AZC 処理皮膜（ジルコニウム付着量約 0.3g m⁻²）の SST 後の白錆発生面積である。SST24 時間後において、焼付け温度 80°C では白錆発生面積 5%以下と優れ、120°C では 20%の面積に若干の白錆が観察された。160°C と 200°C では 80%以上の面積に著しい白錆発生がみられた。

6. 3. 2 皮膜外観と断面構造に及ぼす焼付け温度の影響

皮膜の SEM 像を Fig. 6-3 に示す。80°C 焼付けと 120°C 焼付けに比べて、160°C と 200°C 焼付けの皮膜表面には著しいクラックの発生がみられる。

Fig. 6-4 に AZC 処理皮膜の断面 TEM 像を示す。80°C 焼付け皮膜(a)は、素材の亜鉛めっき鋼板の表面形状に隙間なく追従して形成している。一方、200°C 焼付け皮膜(b)からは、皮膜に生じたクラックの存在の他に、皮膜と素材の間に空隙を生じていることが確認できる。

6. 3. 3 熱重量示差熱分析

AZC の熱重量示差熱分析（TG-DTA）の結果を Fig. 6-5 に測定結果を示す。(A)は比較的広範囲の 25°C~1000°C で、(B)は焼付け温度に近い範囲の 25°C~250°C で測定した結果である。(A)の測定において、115°C と 158°C の二つの重量減少を伴う吸熱ピーク、および 349°C と 622°C の二つの重量減少を伴う発熱ピークが観察された。(B)の測定において、115°C と 155°C の吸熱ピークが確認され、重量減少はそれぞれ 18.4%と 11.1%であった。

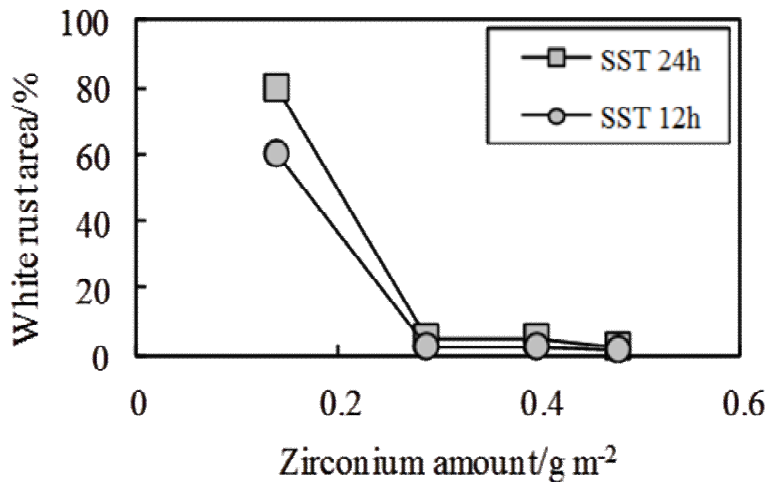


Fig. 6-1 Effect of zirconium amount in the 80°C curing AZC coating on white rust area after salt spray test (SST).

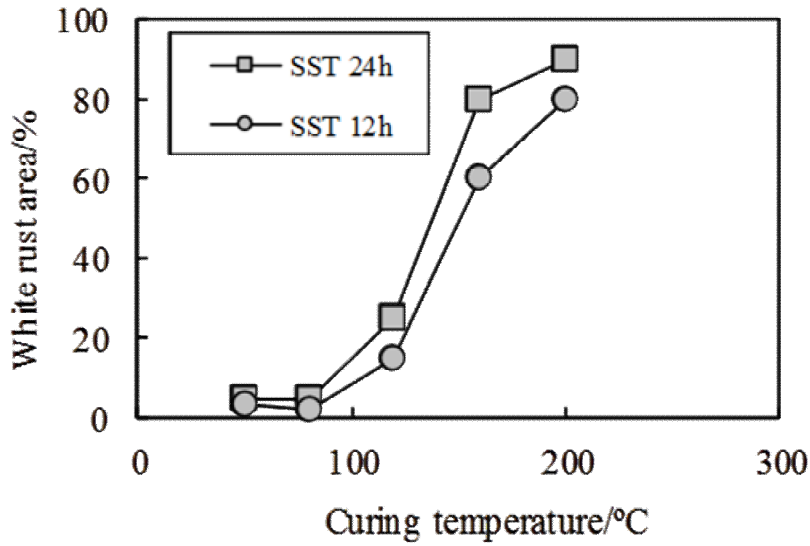


Fig. 6-2 Effect of curing temperature of the AZC coating (zirconium amount: 0.3g m⁻²) on white rust area after salt spray test (SST).

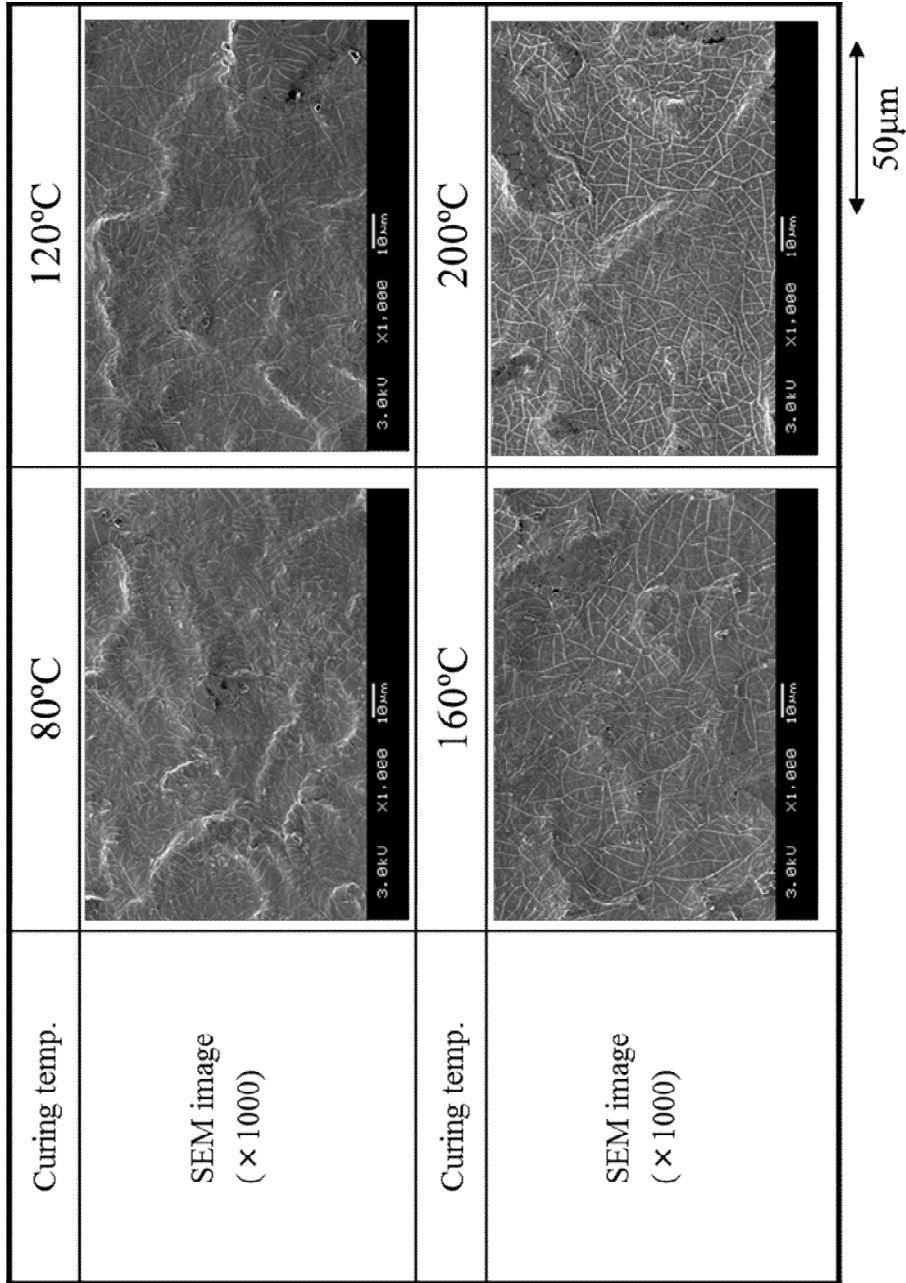
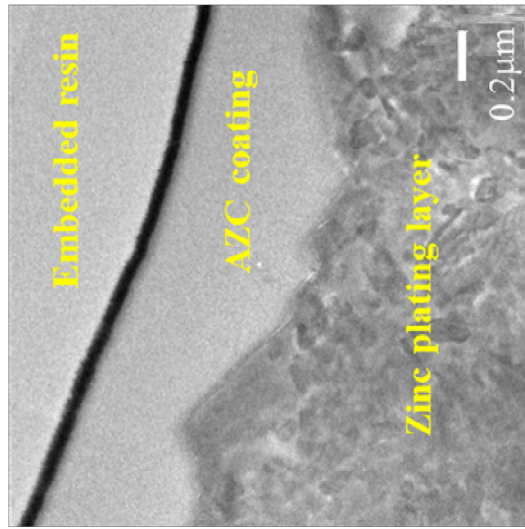
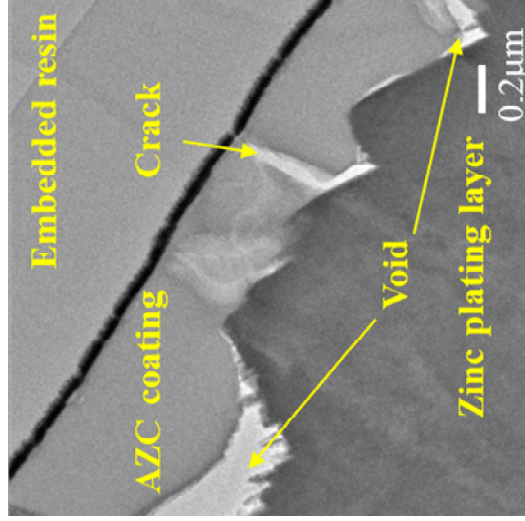


Fig. 6-3 SEM images of the AZC coating surface on electrogalvanized steel sheet showing the effect of curing temperature on occurrence of cracks of the coating.



(a) Curing temperature : 80°C



(b) Curing temperature : 200°C

Fig. 6-4 Cross-sectional TEM images of the AZC coating on electrogalvanized steel sheet showing the effect of curing temperature on the interface between the coating and the substrate and crack formation.

6. 3. 4 FT-IR による皮膜解析

Fig. 6-6 に、AZC 処理皮膜の赤外吸収スペクトルを、いくつかの標準試料と並べて示す。(A)は炭酸水素アンモニウム NH_4HCO_3 、(B)は 30°C で減圧乾燥した AZC 粉末、(C)は酸化ジルコニウム ZrO_2 、(D)は水酸化ジルコニウム $\text{Zr}(\text{OH})_4$ で、(E)と(F)は亜鉛めっき鋼板上の AZC 処理皮膜で (E)は 80°C 焼付け、(F)は 200°C 焼付けのものである。(A)の 3188cm^{-1} 、 3066cm^{-1} および 2862cm^{-1} の吸収はアンモニウム塩の N-H の伸縮振動で、 2561cm^{-1} 、 1597cm^{-1} および 1498cm^{-1} は N-H の変角振動、 1870cm^{-1} は結合振動に起因する吸収で、 1441cm^{-1} は炭酸塩の C=O の伸縮振動、 1288cm^{-1} は C-O の伸縮振動、 833cm^{-1} と 708cm^{-1} は C-O の変角振動に起因する吸収である。

(B)の 30°C で減圧乾燥した AZC 粉末からは、炭酸水素アンモニウムに起因する吸収 (3222cm^{-1} 、 3070cm^{-1} 、 2862cm^{-1} 、 1576cm^{-1} 、 1460cm^{-1} 、 852cm^{-1} 、 760cm^{-1}) がみられる。これらは、アンモニアと炭酸の残存を示している。これに比べて亜鉛めっき鋼板に塗布して焼き付けた AZC 処理皮膜(E)と(F)からはこれらの吸収はみられず、ジルコニウムに配位した炭酸とアンモニアは 80°C では揮発していることを示している。(D)の水酸化ジルコニウムの吸収ピークを考慮すると、AZC 処理皮膜(E)と(F)の $3600\sim 2600\text{cm}^{-1}$ の幅広いピークは、O-H の伸縮振動で、 $1200\sim 1700\text{cm}^{-1}$ にみられる吸収ピークは水酸基の変角振動に帰属される。これらの水酸基の吸収強度を比較すると、(F)の 200°C 焼付け皮膜は、(E)の 80°C 焼付け皮膜に比べて減少している。

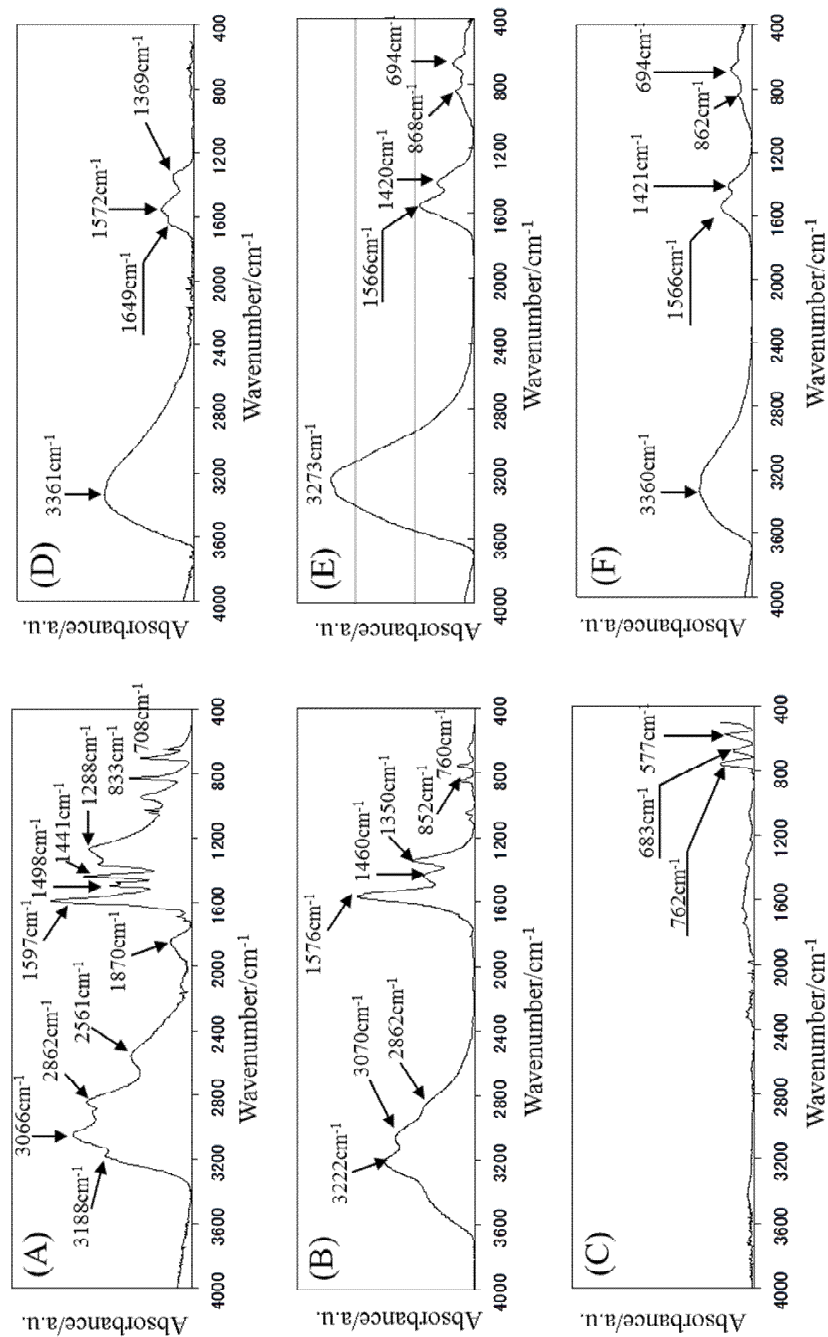
Fig. 6-7 において、 $80\sim 200^\circ\text{C}$ で焼き付けた AZC 処理皮膜の IR スペクトルを重ねて示し、 $3600\sim 2600\text{cm}^{-1}$ の幅広い水酸基のピーク (O-H 伸縮振動) を比較した。 $400\sim 100\text{cm}^{-1}$ のピークは酸化ジルコニウムにはみられたが水酸化ジルコニウムにはみられないピーク (Fig. 6-6)、すなわち水酸基起因ではないピークであるため各スペクトルの $400\sim 100\text{cm}^{-1}$ のピークの高さを揃えて示した。ピークの波形と強度は、 80°C と 100°C 、 120°C と 140°C 、

160°C と 200°C ではほぼ同じであるが、100°C と 120°C、140°C と 160°C の間、すなわち TG-DTA の 2 つの吸熱ピーク (115°C と 155°C) を境として水酸基強度が大きく減少している。また 140°C と 160°C との間 (すなわち 155°C の DTA 吸熱ピーク) を境に、吸収帯が 3230 cm^{-1} (b)から 3380 cm^{-1} (a)にシフトしている。一般に水素結合などによって拘束された水酸基の振動エネルギーは会合していない水酸基に比べて低下して、その波数は低波数側にシフトする⁴⁾。このピークシフトは、140°C 以下で何らかの束縛を受けていた水酸基が 160°C 以上で減少していることを示している。

6. 3. 5 XPS による皮膜解析

Fig. 6-8 は AZC 処理皮膜の XPS のデプスプロファイルで、(a)、(b)、(c)、(d)はそれぞれ 80°C、120°C、160°C および 200°C 焼付けのものである。素材成分の亜鉛と皮膜成分のジルコニウムの原子百分率の交点を皮膜と素材の界面とした場合、膜厚は SiO_2 換算で 238nm (80°C)、250nm (120°C)、250nm (160°C)、および 238nm (200°C) である。

皮膜表面から 178nm (Sputtering Time:200s) の深さまでの O/Zr (原子%の比率) を Fig. 6-9 に示した。表面から約 20nm (Sputtering Time:25s) までの領域においては、焼付け温度の差があまりなく最表面の O/Zr は 3.5~3.6 である。皮膜内部に向かって O/Zr は低下し、焼付け温度が 80°C、120°C、160°C、200°C と上昇するに従って O/Zr は小さくなる傾向を示した。



(A) NH_4HCO_3 (B) AZC dried under vacuum at 30°C (C) ZrO_2 (D) Zr(OH)_4 (or $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (E) AZC coating curing at 80°C (F) AZC coating curing at 200°C

Fig. 6-6 Comparison of infrared spectra of standard compounds and AZC coatings on electrogalvanized steel sheet.

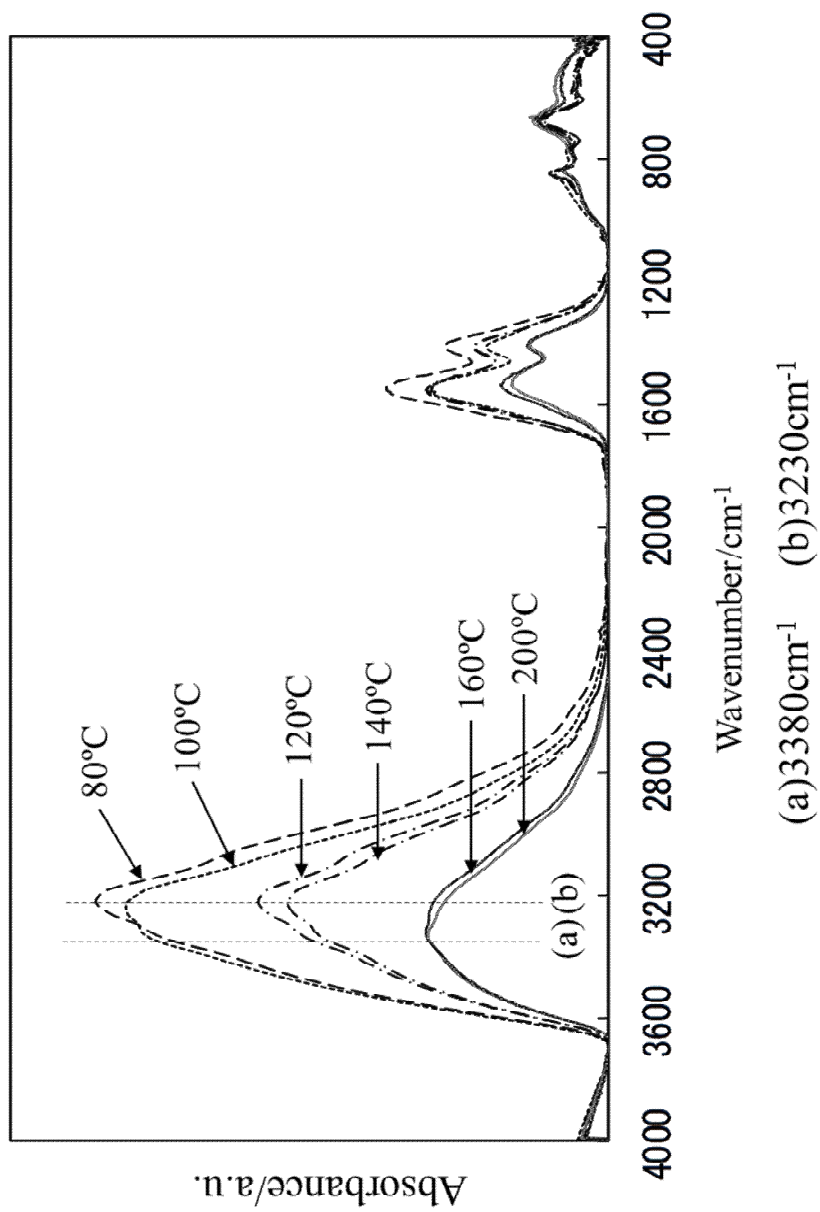
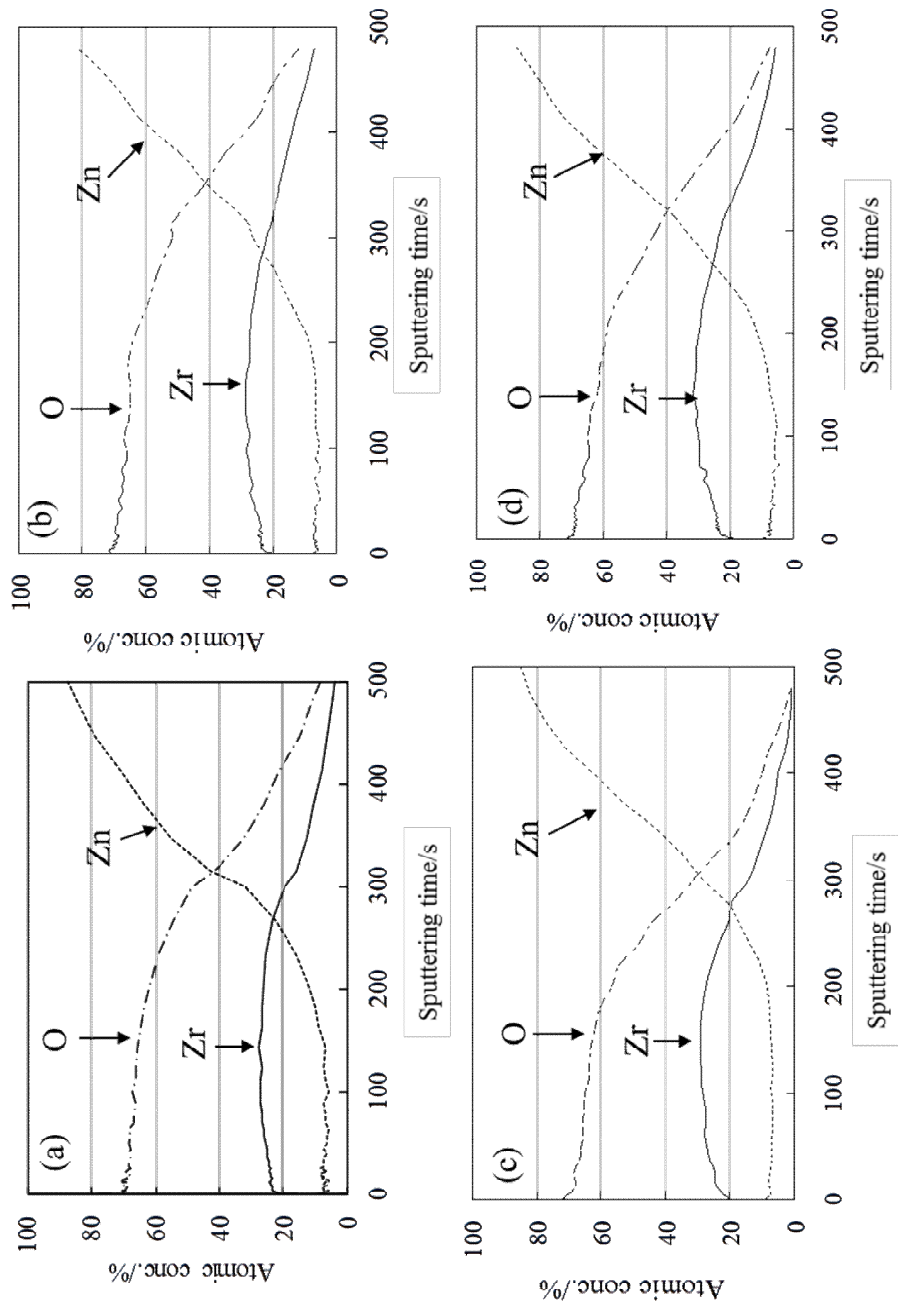


Fig. 6-7 Intensity change and wavenumber shift of the absorbance band due to hydroxyl group of infrared spectra of AZC coatings on the galvanized steel sheet as a function of curing temperature.



(a) curing at 80°C (b) curing at 120°C (c) curing at 160°C (d) curing at 200°C
 Fig. 6-8 Comparison of XPS depth profile of AZC coating cured at various temperatures (80°C, 120°C, 160°C and 200°C).

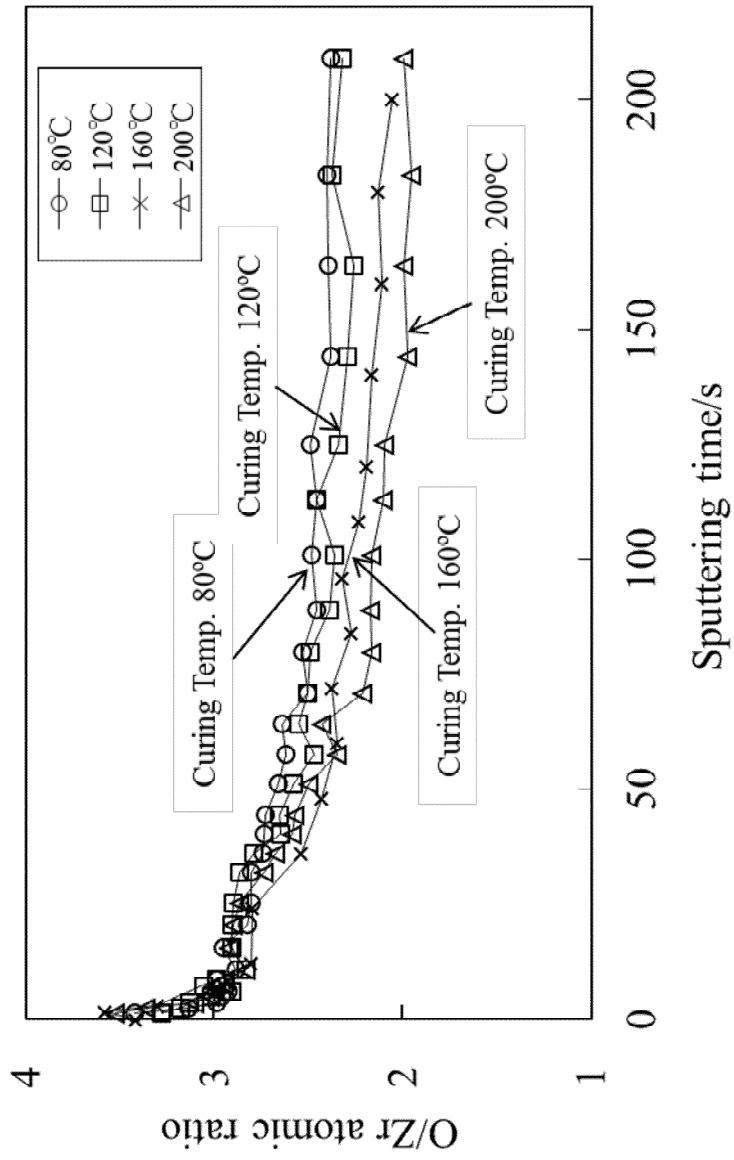


Fig. 6-9 Effect of curing temperature on O/Zr atomic ratio depth profiles calculated by XPS analysis results of the AZC coatings.

6. 4 考察

6. 4. 1 AZC 処理皮膜の化学構造と熱による状態変化

比較的大きなサイズの高電荷イオンであるジルコニウムイオンは、配位子を受容しやすく、水溶液中で多様な錯化合物を形成する。水溶液中において、多くの場合、ジルコニウムイオンは、 Zr^{4+} 単量体ではなく重合体として存在すると報告されている^{2),5)}。

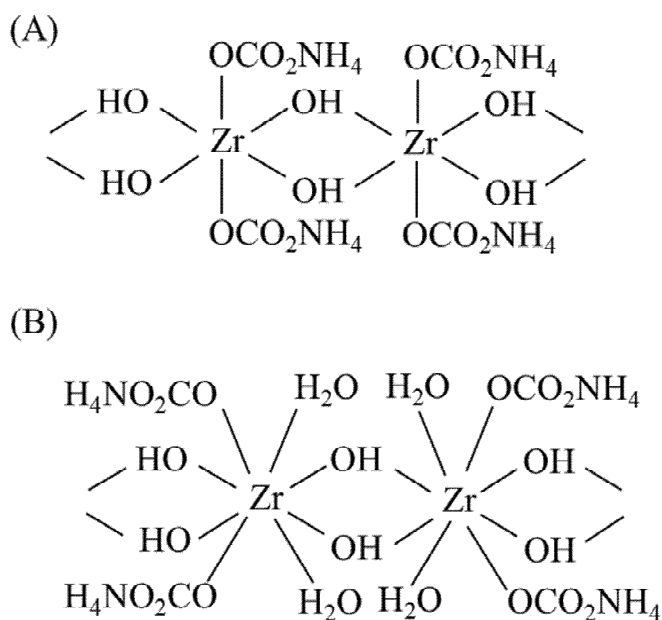
I. McAlpine¹⁾ は、AZC は水酸基の架橋によって高分子化した水酸化ジルコニウムに炭酸塩が配位した構造であると述べている。これに従って本検討で使用した AZC の構造は、Fig. 6-10(A)のように表せる。さらに、ジルコニウムイオンの配位数は 6~8 が可能であることが知られており、A. L. Hock⁶⁾ は、水酸化ジルコニウムはジルコニウム間を 2 つのオール橋で結んだ四量体で、それぞれのジルコニウム原子に 2 つの水分子が結合した八配位構造であると報告している。

また A. Clearfield ら⁷⁾ は、 $(NH_4)_6[Zr(OH)(CO_3)_3]_2 \cdot 4H_2O$ の構造について水酸基でブリッジした 2 つのジルコニウムに炭酸イオンが挟み込んで結合した構造で、これに水分子が水素結合した八配位であると報告している。従って本検討の AZC は、水溶液中において Fig. 6-10(B)に示すような水分子が配位した八配位錯体であると考えられる。

水溶液中でジルコニウムに配位している炭酸アンモニウムは、水を蒸発させる際にアンモニアと二酸化炭素に分解し揮発することが、I. McAlpine¹⁾ や A. Clearfield ら⁷⁾ によって報告されている。本検討の IR 測定において、80°C で焼き付けた皮膜からは炭酸塩の存在は認められなかった。80°C で焼付けた時にアンモニアと二酸化炭素に分解し揮発したことを示している。

水酸化ジルコニウムの熱的挙動に関して、A. A. M. Ali ら⁸⁾ は高純度の水酸化ジルコニウムの示差熱重量分析を行い 82°C と 158°C の二つの重量減

少を伴う吸熱ピークと 443°C に重量減少を伴わない発熱ピークの観測を報告している。



(A) Structure of the six coordinated zirconium hydroxide polymer by the bridging of the hydroxyl group.

(B) Structure of eight coordinated complex with additional water molecules

Fig. 6-10 Structures of six coordinated complex¹⁾ and eight coordinated complex^{6),7)} of Ammonium Zirconium Carbonate (AZC) based on previous references.

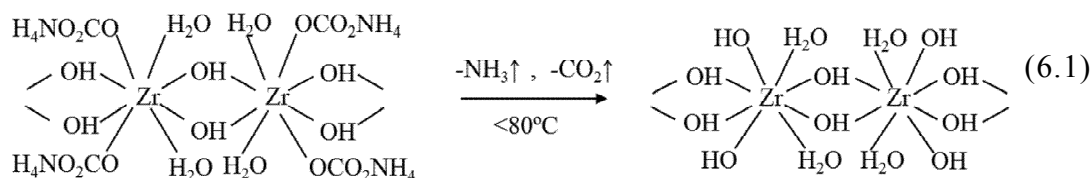
この中で A. A. M. Ali らは、吸熱反応は何れも脱水反応によるもので、82°C の吸熱ピークは $Zr(OH)_4$ の $ZrO_2 \cdot H_2O$ への転移、158°C の吸熱ピークは ZrO_2 への転移と述べており、443°C の発熱ピークは ZrO_2 の正方晶への結晶化で、りん酸や硫酸などのアニオンの存在によって結晶化温度は変化すると述べている。

G. Y. Guo ら⁹⁾は、含水ジルコニアの示差熱重量分析において重量減少を伴う 145°C の吸熱ピークと重量減少を伴う 460°C の発熱ピークを観測し、145°C の吸熱はジルコニウムに配位した水分子の脱離で、460°C の発熱はアモルファスジルコニアの結晶化（ほぼ正方晶）によるもので重量減少は残存水酸基の遊離によるものと報告している。

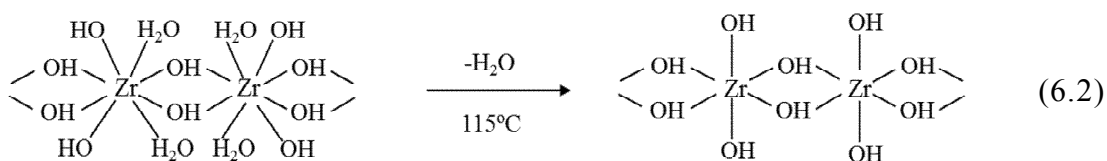
本検討でみられた 115°C と 155°C の吸熱ピークは、IR スペクトルの水酸基の減少 (Fig. 6-7) と XPS の O/Zr の減少 (Fig. 6-9) から、これらの報告にあるような脱水反応を示すものと考えられる。また、349°C の発熱ピークは水酸基含有のアモルファスジルコニアの正方晶への結晶化で、622°C の発熱ピークは、正方晶から斜方晶への転換に起因すると考えられる^{9),10)}。

本検討で得られた知見を基に推定した昇温過程での反応と AZC 処理皮膜構造の変化を以下の反応式に示す。

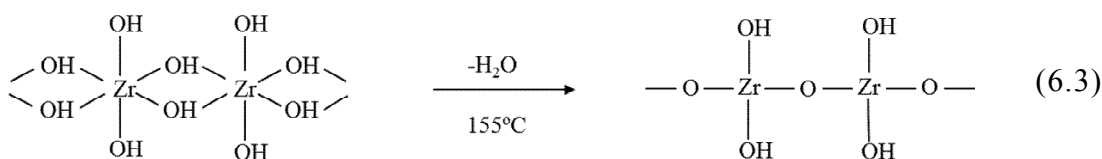
<炭酸アンモニウムの脱離>



< 脱水反応 (I) >



< 脱水反応 (II) >



(6.1)は、AZC からの炭酸アンモニウムの脱離反応で、アンモニアと二酸化炭素に分解して揮発する。(6.2)の脱水反応 (I) は、1 個のジルコニウムから 2 分子の水が脱離する反応でその重量減少量を化学式から計算すると 18.4%となり、(6.3)の脱水反応 (II) は、ジルコニウム 1 個から 1 分子の水が脱離して縮合する反応で重量減少量を計算すると 11.3%となる。

一方、TG-DTA で実測された 115°C の吸熱反応による重量減少は 18.4%で、155°C の吸熱反応による重量減少は 11.1%であった。TG-DTA の測定値と構造式から計算した値との比較を Table 6-2 に示した。これらの数値は良く一致しており、これらの数値の一致は、2 つの脱水反応が Fig. 6-11 に示した反応であることを支持している。

赤外吸収スペクトル (Fig. 6-7) における、焼付け温度の上昇に伴う 3600~2600cm⁻¹ の幅広い水酸基の吸収の低下は脱水反応を示しており、100°C と 120°C の間、および 140°C と 160°C の間の著しい強度低下は、それぞれ 115°C の脱水反応 (I) と 155°C の脱水反応 (II) を示唆している。また、そのピークには二つの吸収、すなわち 3380cm⁻¹ (a) と 3230cm⁻¹ (b) が観察された。80~140°C の焼付けでは拘束された水酸基(b)と拘束されて

いない水酸基(a)が混合されたピークであるが、160～200°Cの焼付けでは(b)の吸収はほぼ消失している。

Table 6-2 Comparison of weight loss at the endothermic events in TG measurement with the calculated value from the structural formula.

Temperature/°C		115	155
Weight loss/%	Measured value by TG	18.4	11.1
	Calculated value with the structural formula	18.4	11.3

AZCはその分子構造中に、ジルコニウム間の結合（オール結合）に関与した結合水酸基と、単にジルコニウムに配位した非結合水酸基の2種を有している。(6.2)に示した115°Cの脱水反応（I）は、ジルコニウムに配位した水分子の脱離であり結合水酸基は関与しない。一方、155°Cの脱水反応（II）では、ジルコニウム間の結合に関与した結合水酸基が消失する反応である。したがって、Fig. 6-7の拘束された水酸基(b)は、ジルコニウム間のオール結合を担う結合水酸基に起因するもので、拘束されていない水酸基(a)は、ジルコニウム間の結合に関与していない非結合水酸基に起因するものと考えられる。吸収(b)の消失は、脱水反応（II）、すなわち155°Cの脱水縮合反応によってオール結合（ $\text{Zr} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{Zr}$ ）がオキシ結合（ Zr-O-Zr ）に変化したことを示している

反応式(6.2)と(6.3)の反応による構造変化を確認するため、XPS分析を実施した。Fig. 6-9に示すように、XPS測定で求めたO/Zrは最表面を除いてはIRの結果と同様に、焼き付け温度が高い方が小さくなる傾向であったものの、全般的に反応式(6.2)と(6.3)から計算されるO/Zrを下回る数値であった。すなわち、反応式の構造から計算されるO/Zrは、115°Cの脱水反応（I）前でO/Zr=6、反応後でO/Zr=4、155°Cの脱水反応（II）後でO/Zr=3に

なる。これに対して XPS 測定による O/Zr は最表面で焼付け温度に無関係に 3.5-3.6 で、皮膜表面から皮膜内部に向かって O/Zr は小さくなる傾向で、80°C 焼付けは 2.5 に収束し、200°C 焼付けは 2 に収束しており、120°C 焼付けと 160°C 焼き付けはその間に位置している。

このように、XPS の結果は、TG-DTA と IR の結果から導かれた反応（反応式(6.1)～(6.3)）を支持していない。

XPS の定量性を確認するために、標準試料として水酸化ジルコニウム $\text{Zr}(\text{OH})_4$ （または、 $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）と酸化ジルコニウム ZrO_2 の粉末試薬を AZC 処理皮膜と同条件で測定した。その結果を Fig. 6-11 に示す。水酸化ジルコニウムの O/Zr は 4 であるが、最表面で 2.6、深さ方向にスパッタリングを繰り返すと 2.07 に低下した。これに対して酸化ジルコニウムは、スパッタリングに関係なく表面も内部も O/Zr = 1.9～2.1 で理論値 2 に近い値を示した。すなわち、XPS 分析において水酸基起因の酸素原子は定量的に測定されていないことを示している。XPS を用いた表面分析において、酸化ジルコニウムなどの重金属の酸化物は選択スパッタリングの影響を受けやすく、酸素の定量性は低いことが D. Briggs ら¹⁰⁾によって報告されている。また、E. McCafferty ら¹¹⁾は、XPS を用いた金属酸化物中の水酸基の定量において、スパッタリング時間により水酸基が減少することを報告している。本検討における XPS 測定において、ジルコニウムに配位した水分子および水酸基は不安定で、その一部が試料室内の減圧環境とアルゴンスパッタリングの際の還元によって、揮発または変化したと考えられる。したがって、本分析の結果から絶対的定量性を論じることにはできない。すなわち、今回の XPS 分析の測定値によって(6.2)と(6.3)の反応が否定されることはなく、相対的な比較においては、XPS の結果は IR の結果と同様に焼付け温度の上昇に伴い水酸基が減少することを示している。

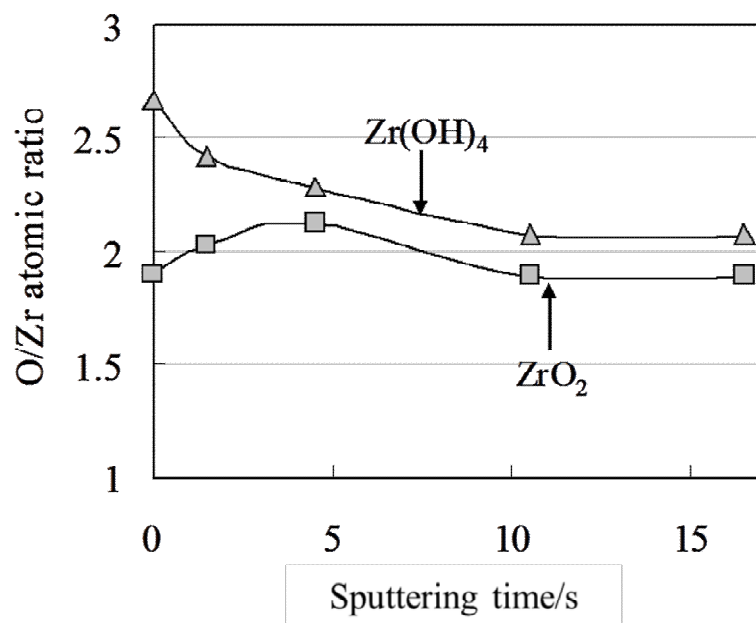


Fig. 6-11 O/Zr atomic ratio depth profiles of ZrO₂ and Zr(OH)₄ measured by XPS analysis. (reagent powders are used as analytical samples)

6. 4. 2 AZC 処理皮膜の構造と腐食抑制性

AZC 処理皮膜の SEM 観察において、特に 160°C 焼付けと 200°C 焼付けの皮膜の表面には微細なクラックの発生が見られた。また、皮膜断面の TEM 観察において、200°C 焼付け皮膜にはクラックの他、皮膜/素材間に空隙が存在した。115°C の脱水反応 (I) は、ジルコニウムに配位した水分子の脱離であり分子間の距離への影響は小さい。これに対し 155°C の脱水反応 (II) は、ジルコニウム間を結ぶ水酸基を介したオール結合 ($\text{Zr} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \text{Zr}$) が酸素を介したオキシ結合 (Zr-O-Zr) に変化する反応で、ジルコニウム間の結合距離は短くなる。このことによる体積の収縮がクラックや空隙の発生を促進したと考えられる。塩水噴霧試験において 160°C 以上の焼付けで腐食抑制性が著しく低下したのは分子の結合状態の変化に伴うクラックと空隙の発生によるものである。

高橋¹²⁾は、反応型クロメート皮膜の乾燥温度と腐食抑制性について調査し、150°C 以上の焼付け乾燥では素地まで達する深いクラックが発生し、著しく腐食抑制性が低下することを報告している。また、クラック発生は、皮膜の脱水によるものと述べている。クロメート皮膜は、AZC 処理皮膜と同様に、クロムとクロムが水酸基を介したオール結合 ($\text{Cr} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \text{Cr}$) による高分子構造であることが知られている^{13),14)}。160°C 以上の高温焼付けによる AZC 処理皮膜の腐食抑制性低下は、クロメート皮膜と類似した現象によるものである。一方、80°C で焼付けた AZC 処理皮膜は、素材の形状に追従して密着したクラックや空隙のない皮膜であり、優れた腐食抑制性を示した。

6. 5. 小括

電気亜鉛めっき鋼板上に形成させた AZC 処理皮膜の構造と腐食抑制性に及ぼす焼付け温度の影響について、腐食促進試験、熱分析、皮膜構造解析、および処理皮膜の表面観察と断面観察を実施した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) 120°C 以下の低温焼付けにおいて、AZC 処理皮膜は水酸基を介したオール結合 ($\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Zr}$) によって高分子連続膜を形成し、亜鉛めっき鋼板表面に優れた腐食抑制性を付与する。160°C 以上の焼付けにおいては、皮膜に発生するクラックと皮膜/素材間の空隙が皮膜の腐食抑制性を低下させる。
- (2) AZC には 115°C と 155°C に 2 つの脱水反応があり、前者はジルコニウムに配位した水分子の脱離で、後者はジルコニウム間の結合に関与した水酸基の脱水縮合 (オール結合 ($\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Zr}$) からオキシ結合 (Zr-O-Zr) への転換) である。
- (3) 160°C 以上の焼付けで生じる皮膜のクラックと皮膜/素材間の空隙は、155°C で起きる脱水反応 (オール結合 $\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Zr}$ からオキシ結合 Zr-O-Zr への転換) に伴う体積収縮によって生じたと考えられる。

参考文献

- 1) I. McAlpine, Coating Conference, TAPPI Proceedings, 165 (1982).
- 2) A. Clearfield, Rev. Pure and Appl. Chem., 14, 91 (1964).
- 3) K. Hatanaka, M. Fukui, Y. Mukai and K. Toyose, J. Jpn. Inst. Light Met., 40, 298 (1990).
- 4) H. Sakaguchi, "Sekigai Kyukou Zusetu Soukan", Sankyo Publishing Co., Ltd., p.112 (1973).
- 5) D. H. Devia and A. G. Sykes, Inorg. Chem., 20, 910 (1981).
- 6) A. L. Hock, Chemistry and Industry, 2, 864 (1974).

- 7) A. Clearfield, *Inorganica Chemica Acta*, 4, 166 (1970).
- 8) A. A. M. Ali and M. I. Zaki, *Thermochimica Acta*, 336, 17 (1999).
- 9) G. Y. Guo and Y. L. Chen, *Journal of Materials Science*, 39, 4039 (2004).
- 10) D. Briggs and J. T. Grant, "Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", p.632, IM Publications and Surface Spectra Limited (2003).
- 11) E. McCafferty and J. P. Wightman, *Surf. Interface Anal.*, 26, 549 (1998).
- 12) H. Takahashi, *Jitsumu Hyomen Gijutsu*, 24, 489 (1977).
- 13) Y. Hisamatsu and Y. Takamura, *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, 18, 394 (1967).
- 14) H. Okada and K. Yamamoto, *Electrochem. Tech.*, 6, 389 (1968).

第7章 炭酸ジルコニウムアンモニウム（AZC）処理皮膜の電気化学特性

7. 1 緒言

AZC 水溶液を電気亜鉛めっき鋼板上に塗布して焼付け乾燥することで得られる AZC 処理皮膜の腐食抑制性は、焼付温度が比較的低い 120°C 以下では優るが、160°C 以上で比較的高いときには劣る。この高温焼付けによる腐食抑制性の低下は、155°C 以上でオール結合 ($\text{Zr} \langle \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \rangle \text{Zr}$) がオキソ結合 (Zr-O-Zr) に変化することにより生じる皮膜表面のクラック発生¹⁾と皮膜/素材界面の空隙形成によるものである。本章では、AZC 処理皮膜の電気化学的分極法と電気化学インピーダンス法を用いた電気化学測定を実施し、皮膜の電気化学特性と腐食抑制性の関係を明らかにした。

7. 2 実験

7. 2. 1 供試板作製

6. 2. 1 と同様の供試板を用いた。すなわち、アルカリ脱脂によって表面を清浄化した電気亜鉛めっき鋼板に、ジルコニウムとして 5mass% の AZC 水溶液をバーコートし、80°C、120°C、160°C、200°C で焼付けた。

7. 2. 2 電気化学的分極

供試材のアノード分極測定とカソード分極測定を、Cell- I（電解液量 100ml、極間距離 10mm）を用いて実施した。さらに、溶存酸素の影響を確認するため、Cell- II（電解液量 600ml、極間距離 150mm）を用いてカソード分極測定を実施した。測定は北斗電工(株)製ポテンショスタット HZ-3000 を用い、電解液：5mass% NaCl 水溶液、温度：25°C、参照電極：Ag/AgCl 電極（飽和 KCl 水溶液）、対極：Pt、測定面積：1cm²、自然浸漬電位測定時間：10min（Cell- I）、30min（Cell- II）、電位掃引速度：1mV s⁻¹ の条件で実施した。

7. 2. 3 電気化学インピーダンス測定

インピーダンス測定は、周波数応答解析装置 (FRA: Frequency Response Analyzer) Solartron 社製 SI 1260 と、ポテンショ/ガルバノスタット Solartron 社製 SI 1287 を用いた 3 電極法 (参照電極: Ag/AgCl、対極: Pt) で、大気開放下、測定周波数: $10^{-2} \sim 10^5$ Hz、印加電圧: 5mV、試料面積: 1cm^2 、電解液: 0.05mass% NaCl 溶液、試験温度: 25°C の条件で実施した。

浸漬電位がより安定な状態で試験を実施するため、電解液に 30min 浸漬した後に測定を開始した。

7. 3 結果

7. 3. 1 電気化学的分極

大気開放系で行った AZC 処理板の分極測定 (Cell- I 使用) の結果を Fig. 7-1 に示す。測定電位 ($-1.2 \sim -0.9\text{V}$) において、焼付け温度の違いによるアノード分極曲線の差はみられないが、カソード分極におけるカソード電流は、焼付け温度が高くなると増大する傾向で、 120°C と 160°C の間で大きな差がみられた。これらの結果は、AZC 処理板の腐食反応はカソード反応支配であることを示している。

この焼付け温度によるカソード電流の違いについて、溶存酸素の影響を確認するため、窒素脱気下でカソード分極測定 (Cell- II 使用) を行った測定結果を Fig. 7-2 に示す。

大気開放系の分極曲線を実線で、窒素脱気系の分極曲線を破線で示した。大気開放系において、 80°C 焼付けのカソード電流は 200°C 焼付けに比べて低く、Fig. 7-1 と同様の結果であった。また、 80°C 焼付けにおいては、大気開放系と窒素脱気系のカソード電流の差はあまりみられないが、 200°C 焼付けにおいては、カソード電流が窒素脱気によって大きく低下した。

$-1.2 \sim -1.0\text{V}$ の電位範囲における大気開放系と窒素脱気系のカソード電流の差は、溶存酸素の還元反応を示している。すなわち、これらの結果は、

80°C 焼付け皮膜は 200°C 焼付け皮膜に比べて、酸素の還元反応の抑制効果が高いことを示している。

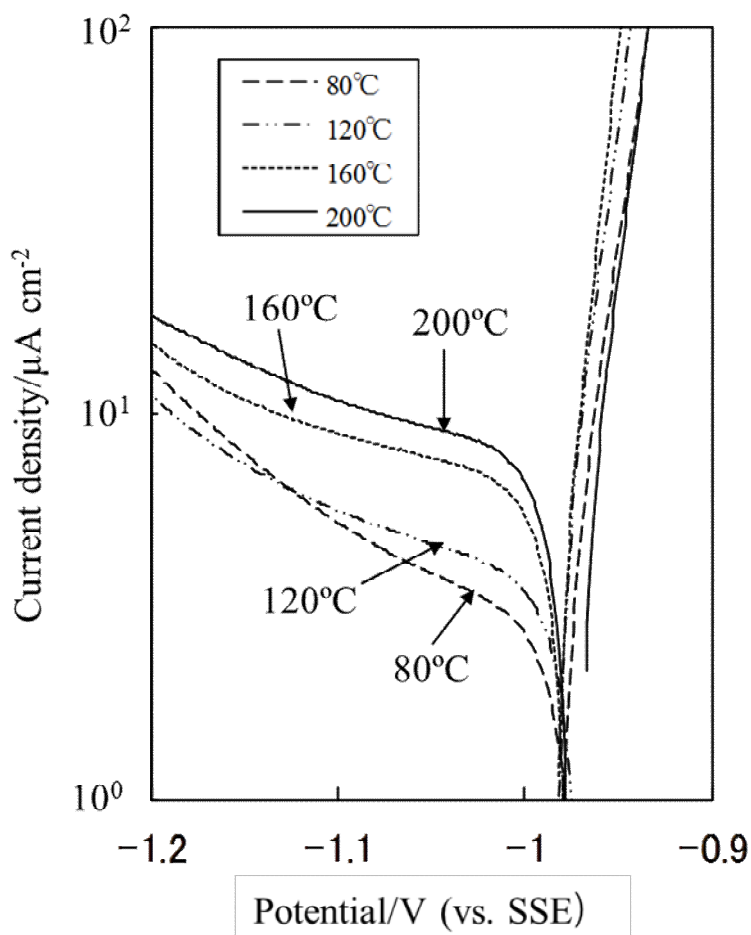


Fig. 7-1 Effect of curing temperature on the anodic and cathodic polarization curves of AZC coating in air saturated 5% NaCl solution using Cell- I .

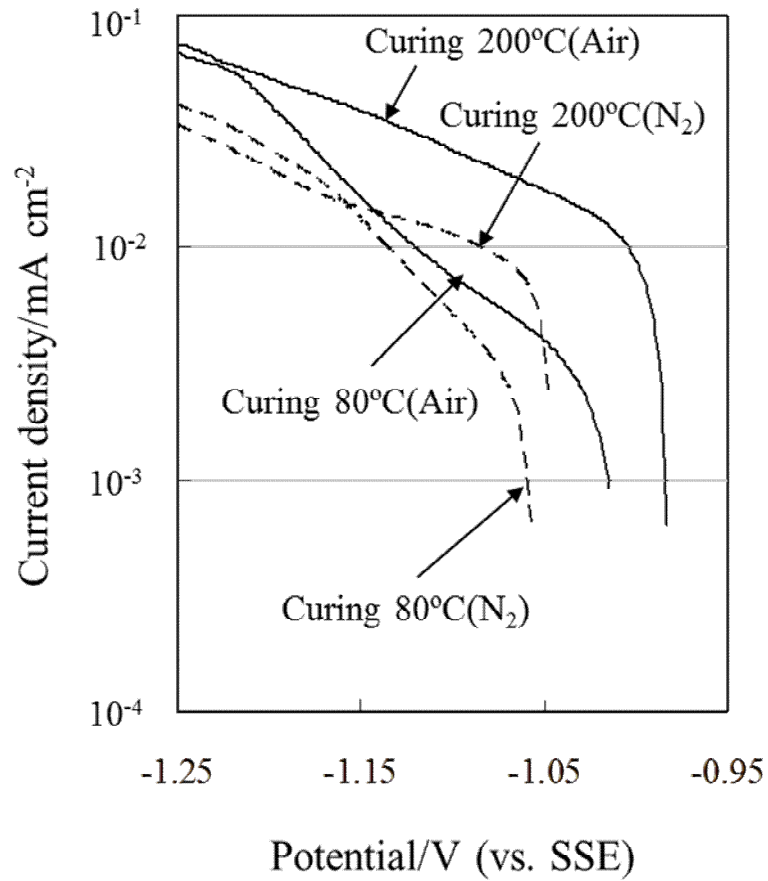


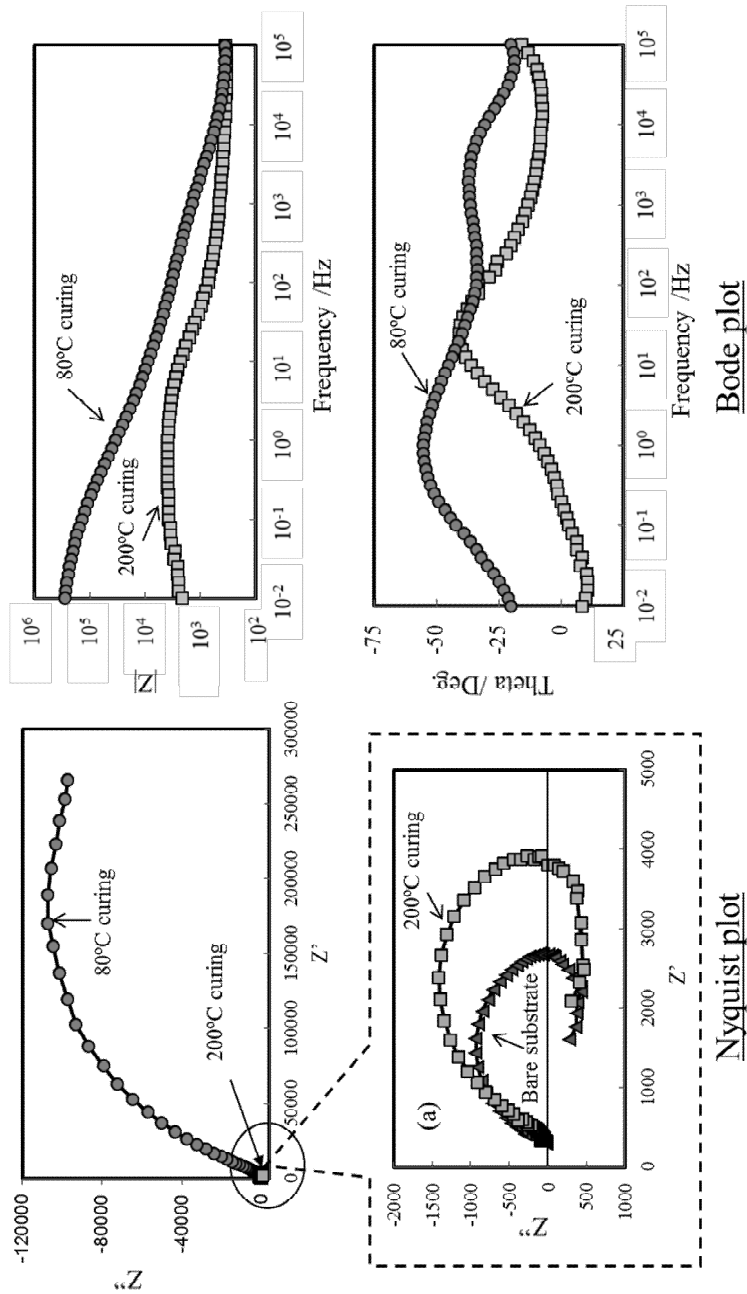
Fig. 7-2 Effects of curing temperature and deaeration on cathodic polarization curves of AZC coating using Cell- II .

7. 3. 2 電気化学インピーダンス

焼付け温度 80°C と 200°C のインピーダンス測定によって得られたナイキスト線図とボード線図を Fig. 7-3 に示す。ナイキスト線図において、200°C 焼付けのインピーダンスは 80°C に比べて著しく小さいことがわかる。両者のインピーダンスを同じスケール上で表すとわかりにくいため、200°C 焼付けの軌跡を拡大し、無処理の電気亜鉛めつき鋼板（無処理材）と比較して示した（Fig. 7-3(a)）。200°C 焼付けのインピーダンスは、無処理材に比べるとやや大きく、無処理材と同様に低周波数域に誘導性半円を含んでいる。一方、80°C 焼付けは、測定周波数範囲で X 軸に収束しない大きな容量性半円を描いた。ボード線図において、80°C 焼付けは、200°C 焼付けより 2 桁近く大きいインピーダンスを示している。また、80°C 焼付けは 2 つの時定数を含んでいることが確認できる。

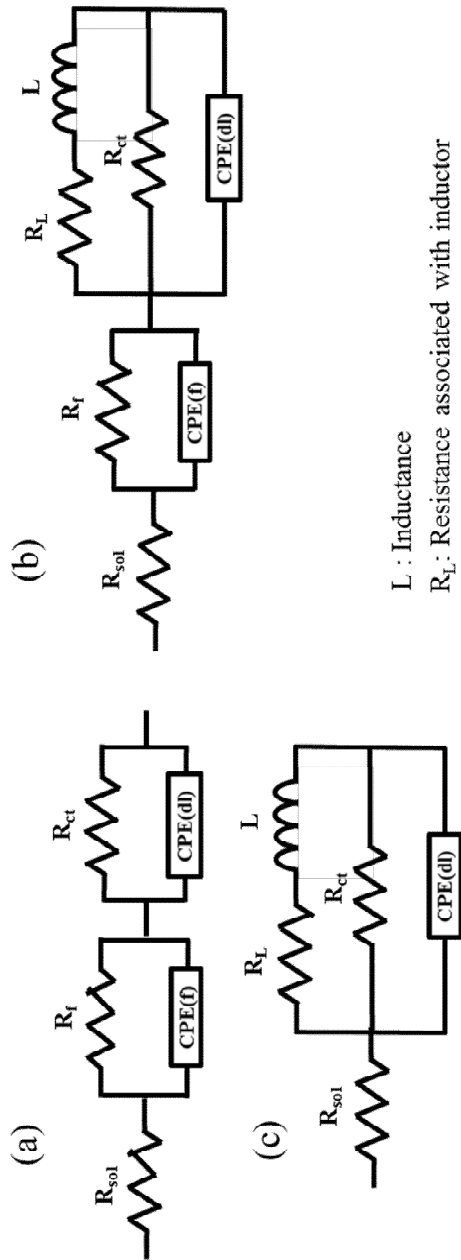
等価回路モデルを用いて、カーブフィッティングを行った。等価回路モデルを Fig. 7-4 に示した。容量性半円を描いた 80°C 焼付け処理皮膜については、電荷移動抵抗と皮膜抵抗が直列に接続された巨視的に欠陥のない皮膜を有する電極の等価回路 Fig. 7-4(a) を用い、200°C 焼付け処理皮膜については、低周波数域に誘導性半円を含む巨視的に欠陥のない皮膜を有する電極の等価回路 Fig. 7-4(b)²⁾ を用いた。無処理材については、皮膜のない低周波数域に誘導性半円を含む等価回路モデル Fig. 7-4(c)²⁾ を用いた。また、全ての等価回路において、表面の幾何学的不均一などの影響を考慮した素子 CPE を用いた（CPE については、第 4 章の 4. 2. 3. 2 を参照）。

カーブフィッティングにより求めた回路素子の値を Table 7-1 に示す。200°C 焼付け皮膜は、80°C 焼付け皮膜に比べて皮膜抵抗 (R_f) が約 1/5 で、電荷移動抵抗 (R_{ct}) は 2 桁ほど小さく、無処理材のものと殆ど変わらなかった。また、200°C 焼付け皮膜の電気容量 (C_f) は、80°C 焼付けに比べて 3 桁ほど大きい。電気二重層容量 (C_{dl}) には差は見られなかった。



(a) Magnified Nyquist plot of the 200 °C curing coating in comparison with the bare substrate (electro-galvanised steel sheet).

Fig. 7-3 Comparison of impedance spectra of the 80°C curing coating and the 200°C curing coating of AZC.



L : Inductance
 R_L : Resistance associated with inductor
 $CPE(dl)$: Constant phase element involving electrical double layer capacitance
 $CPE(f)$: Constant phase element involving film capacitance

R_{sol} : Resistance of solution
 R_f : Resistance of film
 R_{ct} : Resistance of charge transfer

- (a) Equivalent circuit of the electrode having a coating without macroscopic defects. (It was applied to 80 °C curing AZC coating)
- (b) Equivalent circuit of the electrode having a coating without macroscopic defects drawing the impedance Nyquist plot including an inductive semi-circle in the low frequency range. (It was applied to 200 °C curing AZC coating)
- (c) Equivalent circuit of the electrode drawing an impedance Nyquist plot including an inductive semi-circle in the low frequency range. (It was applied to the bare substrate)

Fig. 7-4 Equivalent circuit models for electrochemical impedance measurement of AZC coating.

Table 7-1 Comparison of circuit elements calculated by impedance curve fitting of the 80°C curing AZC coating and the 200°C curing AZC coating.

Circuit element	AZC coating		Bare substrate
	80°C curing	200°C curing	
R_{sol} / Ω	2.5×10^2	2.6×10^2	3.1×10^2
R_f / Ω	3.0×10^3	5.6×10^2	---
C_f / F	2.2×10^{-7}	2.7×10^{-4}	---
R_{ct} / Ω	3.5×10^5	3.3×10^3	2.4×10^3
C_{dl} / F	1.2×10^{-5}	1.2×10^{-5}	1.5×10^{-5}

7. 4 考察

7. 4. 1 電気化学的分極

第6章において、AZC 処理皮膜の腐食抑制性は 160°C 以上の焼付けで著しく低下し、この腐食抑制性の低下は、155°C の脱水反応による分子間結合の変化（オール結合 $Zr \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} Zr \rightarrow$ オキシ結合 $Zr-O-Zr$) に起因する皮膜表面のクラック発生によることを示した。

本章における分極測定の結果、この脱水反応温度(155°C)を起点として、160°C 以上の焼付けでカソード電流密度が著しく増大することがわかった。カソード電流は、溶存酸素の還元反応を示しており、80°C 焼付け皮膜は、皮膜/素材界面への溶存酸素を含む水の供給量を低下させて、優れた腐食抑制性を発現したと考えられる。

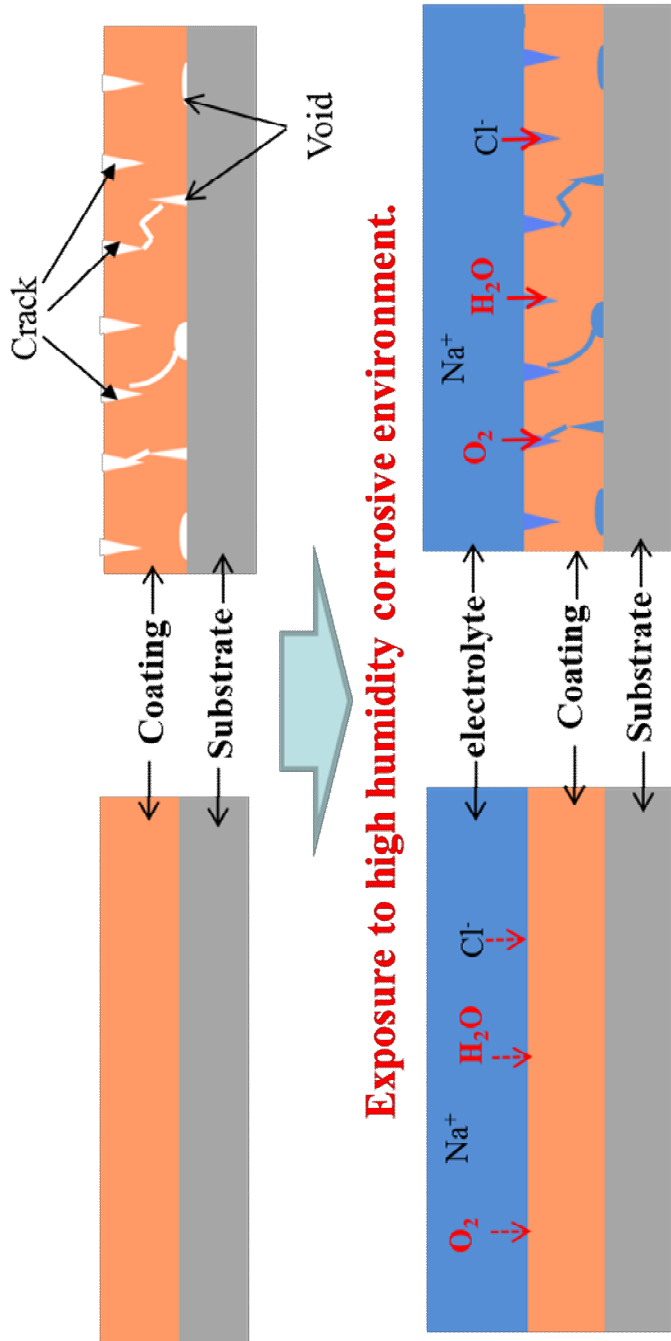
7. 4. 2 電気化学インピーダンス測定

電荷移動抵抗は電極表面における酸化還元反応の起こりにくさであり、同じ素材で電極電位が同じである場合は、電極表面の反応体の存在量の影響を受けると考えられる（第4章の4. 4. 2）。80°C 焼付け皮膜の高い電荷移動抵抗は、分極測定でみられた酸素還元反応の抑制効果を示すもので、皮膜/素材界面への溶存酸素を含む水の供給が抑制されたためと考えられる。

H. E. Mohammadloo ら³⁾ は、ヘキサフルオロジルコニウム酸 (H_2ZrF_6) ベースの化成処理液に冷延鋼板を浸漬して形成させた酸化ジルコニウム皮膜（皮膜厚：約 20nm）について、そのモルフォロジーと処理板の電気化学特性を報告している。この中で彼らは、40°C で処理された皮膜の分極抵抗は、30°C 処理の半分以下で腐食抑制性が劣ることを示し、この原因は、皮膜表面に観察されたクラックが腐食液浸透の経路となったためと述べている。

Fig. 7-5 に、高湿度腐食環境に曝された時の皮膜の断面推定モデルを示す。

本研究の 200°C 焼付け皮膜において、表面のクラックと皮膜/素材間の空隙が観察された（第6章）。Fig. 7-5 に示したようにこのクラックを侵入経路として、溶存酸素を含む水が皮膜/素材界面の空隙に到達し、この空隙を起点として腐食反応が進行したと考えられる。すなわち、160°C 以上の高温焼付け皮膜は、溶存酸素を含む水の供給の遮断が不十分なため、酸素の還元反応を抑制する効果が低かったと考えられる。インピーダンス測定において、200°C 焼付け皮膜が、80°C 焼付け皮膜に比べて小さな電荷移動抵抗を示したのは、皮膜/素材界面における溶存酸素の還元反応の進行によるもので、小さな皮膜抵抗および大きな皮膜静電容量を示したのは、クラックや空隙に電解液が侵入することによる皮膜の含水による影響と考えられる。



Exposure to high humidity corrosive environment.

(a) Curing temperature : 80°C

(b) Curing temperature : 200°C

- (a) Continuous coating film prevents the penetration of the electrolyte.
- (b) The electrolyte reaches the void at the coating / substrate interface through the cracks.

Fig. 7-5 Cross-sectional AZC coating structure models of the 80°C curing coating and the 200°C curing coating before and after exposure to high humidity corrosive environment.

200°C 焼付け皮膜のナイキスト線図において、低周波数域に誘導性半円がみられた。また、皮膜のない無処理の亜鉛めっき鋼板にも同様に誘導性半円が確認された。電気化学インピーダンス測定において、ナイキスト線図に見られる低周波域の誘導性半円は、電極界面への吸着⁴⁾や金属のアノード溶解^{5),6)}によって出現することが報告されている。また、板垣ら²⁾は、その理論的解析や解釈について報告している。これらの報告を考慮して、本研究で確認された誘導性半円は、素材の亜鉛の溶解によるものと解釈した。

80°C 焼付け皮膜が優れた腐食抑制性を発揮するのは、水酸基を介したオール結合によって高分子化した連続皮膜が、素材の表面形状に追従して密着することによって、皮膜/素材界面への溶存酸素を含む水の供給を抑制したためと考えられる。

7. 5. 小括

AZC 処理皮膜の電気化学的分極法と電気化学インピーダンス法を用いた電気化学測定を実施し、皮膜の電気化学特性と腐食抑制性の関係について、以下のことを明らかにした。

- (1) AZC 処理電気亜鉛めっき鋼板の腐食反応は、カソード反応支配である。
- (2) 溶存酸素の還元反応を示すカソード電流密度は、分子間の結合が変化（オール結合 $\text{Zr} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} \text{Zr} \rightarrow$ オキシ結合 Zr-O-Zr ）する 160°C 以上の焼付けで著しく増大する。これは、皮膜に発生したクラックと皮膜/素材間の空隙形成によるものである。
- (3) 水酸基を介したオール結合によって、高分子連続膜を形成する 80°C 焼付け皮膜は、皮膜/素材界面への溶存酸素を含む水の供給量を減少させ、酸素の還元反応を抑制する。このことによって、80°C 焼付け皮膜は、優れた腐食抑制性を発揮する。

- (4) クラックと空隙を有する 200°C 焼付け皮膜は、クラックを介して溶解酸素を含む水を皮膜/素材界面の空隙に到達させて、酸素の還元反応を促すため、腐食抑制性は劣る。
- (5) インピーダンス測定によって求められる電荷移動抵抗 (R_{ct}) は、皮膜/素材界面の酸素の還元反応抑制を示しており、皮膜の腐食抑制性を良く反映する。

参考文献

- 1) R. Sako and J. Sakai, *Surface & Coating Technology*, 219, 42 (2013).
- 2) M. Itagaki, M. Imamura, A. Taya and K. Watanabe, *Zairyo-to-Kankyo*, 50, 400 (2001).
- 3) H. E. Mohammadloo, A. A. Sarabi, A. A. S. Alvani, R. Salimi and H. Sameie, *Materials and Corrosion*, 64, 535 (2013).
- 4) T. Yamashita and H. Yamaguchi, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 59, 851 (2008).
- 5) M. Itagaki and K. Watanabe, *Electrochemistry*, 65, 758 (1997).
- 6) N. Benzekri, M. Keddou and H. Takenouchi, *Electrochimica Acta*, 34, 1159 (1989).

第8章 炭酸ジルコニウムアンモニウム (AZC) と

亜鉛めっき鋼板表面との化学的相互作用

8.1 緒言

第6章において、80°C 焼付けの AZC 処理皮膜は、ジルコニウム間の水酸基を介したオール結合 ($\text{Zr} \langle \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \rangle \text{Zr}$) によって高分子化した皮膜で、素材の表面形状に追従して密着していることを明らかにした。第7章においては、このようにして形成した AZC 処理皮膜は、溶存酸素を含む水の素材/皮膜界面への到達を妨げることで溶存酸素の還元反応を抑制し、優れた腐食抑制効果を示すことを明らかにした。

皮膜が素材表面の複雑な形状に追従して密着することは、腐食抑制性の向上のために重要で、このような皮膜を形成するためには物理的吸着だけではなく、素材表面と何らかの化学的相互作用が必要と考えられる。

本章は、AZC 処理皮膜の形成において、AZC 処理液を塗布して水分が蒸発するまで（焼付けする前まで）の処理液と素材間の化学的相互作用、および焼付け工程における皮膜と素材間の化学的相互作用を明らかにすることを目的とした。

8.2 実験

8.2.1 皮膜析出試験

素材は、アルカリ脱脂によって表面を清浄化した電気亜鉛めっき鋼板 (JIS SECC E16、片面当たりのめっき付着量: Zn 重量 20g m^{-2} 、板厚: 0.6mm) を用いた。以下に示した条件で、化学浸漬処理、および電解処理を実施し、蛍光 X 線分析装置 (XRF: 株式会社 ZSX Primus II) を用いて処理板に析出したジルコニウムの付着量 (mg m^{-2}) を測定した。

8. 2. 1. 1 化学浸漬処理

50°C の AZC 水溶液（ジルコニウムとして 5mass%、pH9.3）に電気亜鉛めっき鋼板を所定時間（10～300s）浸漬し、処理後、脱イオン水でよく洗浄した後に、室温でエアブロー乾燥した。

8. 2. 1. 2 電解処理

ジルコニウム 2mass% の AZC 水溶液（pH9.3）を処理液に用いた。

高砂製作所製の直流電源装置 ZX-1600HA を用いて、2V および 5V の定電圧下、アノード電解処理とカソード電解処理を浸漬時間 10～200s で実施した。処理温度は 28°C および 50°C で、対極はステンレス鋼板（SUS316）を用いた（極間距離 15cm）。所定時間電解処理した後、処理板を脱イオン水でよく洗浄して室温でエアブロー乾燥した。

8. 2. 2 析出皮膜の分析

8. 2. 2. 1 アノード電解処理皮膜の分析

電気亜鉛めっき板上に析出したアノード電解析出皮膜（50°C、5V、45s）を脱イオン水で水洗した後、エアブローして室温で乾燥した。この処理皮膜の赤外分光分析（FT-IR）と、X 線光電子分光分析（XPS）を実施した。

FT-IR 測定は、フーリエ変換赤外分光光度計（日本分光製 FT-IR610 型）を用いて全反射 ATR 法で行った。

XPS 測定は、クレイトス社製 X 線光電子分光分析装置 ESCA-3400 を用いて、測定元素：O(1s)、加速電圧：8kV、スパッタ速度：0.9nm s⁻¹

（SiO₂ 換算）、測定領域：6mmφ の条件で実施し、皮膜/素材界面の酸素の結合状態に関する情報を得た。

8. 2. 2. 2 単離析出皮膜の分析

アノード電解（50°C、5V、45s）によって、亜鉛めっき鋼板上に析出した皮膜を脱イオン水で十分に水洗した後、ヘラで掻き取り、常温で約 8 時間真空乾燥して単離析出皮膜を得た。XPS を用いてこの単離析出皮膜の皮膜状態分析を実施した。また、単離析出皮膜を 1M の塩酸で溶解したのち、脱イオン水で希釈して 0.2M の塩酸水溶液とし、高周波誘導結合プラズマ（ICP : Inductively Coupled Plasma）発光分光分析を用いて、ジルコニウムと亜鉛の濃度を定量した。XPS 分析は、8. 2. 2. 1 と同様の測定装置を用い同様の測定条件で行った。ICP 分析は、(株)島津製作所製のシーケンシャル形プラズマ発光分析装置 ICPS-8100 を用い、高周波出力 : 1.2kW、ターラントガス : 14L min⁻¹、プラズマガス : 1.2L min⁻¹、キャリアガス : 0.7L min⁻¹、波長 : Zr (213.656nm)、Zn (343.823nm) の測定条件で実施した。

8. 2. 3 塗布焼付け皮膜の分析

8. 2. 3. 1 XPS による皮膜/素材界面の状態分析

皮膜/素材の界面の情報をより正確に得るために、SiC 耐水研磨紙#2000 を用いて研磨した後に、さらにバフ研磨仕上げした純亜鉛板（JIS H4321、板厚 0.6mm）を素材に用いて、ジルコニウムとして 2mass% に調整した AZC 水溶液を塗布し、80°C および 200°C で焼付けて皮膜を形成させた（塗布焼付け皮膜）。この塗布焼付け皮膜について、XPS 分析を実施して皮膜/界面の酸素の結合状態を解析した。ジルコニウムのピークが明確に確認できる最も深い層を皮膜/界面として、80°C 焼付け皮膜については、表面から 37.8nm の層（スパッタ時間 : 42s、原子% : Zr 7.38%, Zn 68.7%, O 24.0%）、200°C 焼付け皮膜については、表面から 32.4nm の層（スパッタ時間 36s、原子% : Zr 8.12%, Zn 68.2%, O 23.6%）の酸素のピークを波形分離して酸素

の結合状態を解析した。XPS 分析は、8. 2. 2. 1 と同様の測定装置を用い、同様の測定条件で行った。

8. 2. 3. 2 処理皮膜の断面分析

脱脂洗浄した 8. 2. 1 と同様の電気亜鉛めっき鋼板に、ジルコニウムとして 5mass% の AZC 水溶液を塗布して、80°C および 200°C で焼付けた処理皮膜を試料に用いた。

処理皮膜を断面方向に収束イオンビーム (FIB : Focused Ion Beam) を用いて約 100nm に薄片化し、透過型電子顕微鏡 (TEM : Transmission Electron Microscope) および走査透過電子顕微鏡 (STEM : Scanning Transmission Electron Microscope) による断面観察と、エネルギー分散型 X 分析 (EDS : Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) による定性分析を行った。

FIB は、日本電子(株)製 JIB-4000 (保護膜 : カーボンデポジション) を用いた。TEM および STEM は、日本電子(株)製 JEM-2100F を用い、加速電圧 : 200kV、収差補正なし、支持膜 : Cu マイクログリッドの条件で実施した。EDS は、日本電子(株)製 JED-2300T を用い、加速電圧 : 200kV、プローブサイズ : 1nm、有効検出面積 : 50mm² の条件で実施した。

8. 3 結果

8. 3. 1 皮膜析出性

処理液に化学浸漬した時の浸漬時間とジルコニウム析出量の関係を Fig. 8-1 に示す。ジルコニウム析出量は、浸漬 60s までは浸漬時間とともに増加したが、浸漬 120s では大きくばらつき、浸漬 300s では低下した。

印加電圧 5V で電解処理をした時のジルコニウム析出量を Fig. 8-2 に示す。ジルコニウムの析出は、カソード電解においてはみられなかったが、アノード電解において確認された。アノード電解において、ジルコニウム析出量は、処理時間とともに増加する傾向であるが、45s 処理では大きく

ばらつき、さらに 60s 処理では低下した。アノード電解処理の処理時間に対するジルコニウムの析出は、一旦増加した後に減少する化学浸漬処理と類似した傾向であった。Fig. 8-3 に印加電圧 2V における、アノード電解処理の結果を示す。化学浸漬処理、あるいは印加電圧 5V の時と同様に、ジルコニウム析出量は電解処理時間とともに増加する傾向であったが、電解処理時間を 200s まで長くしても析出量が低下することはなく、析出量のばらつきは少なかった。また、処理温度 50°C において、電解処理時間 120s 以上で析出速度は大きくなった。印加電圧 5V では電極表面から酸素ガスの発生がみられたが、2V ではみられなかった。

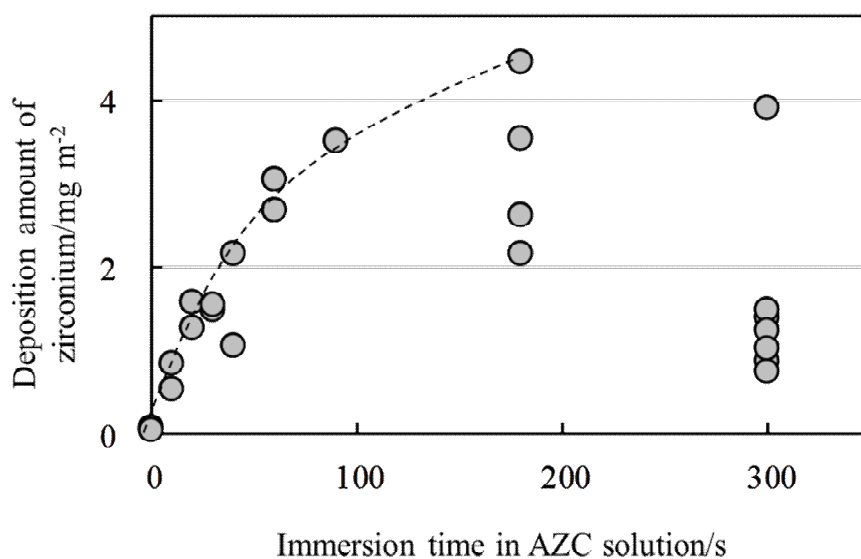


Fig. 8-1 Chemical deposition amount of zirconium on electrogalvanized steel sheet by immersion in AZC solution at 50 °C.

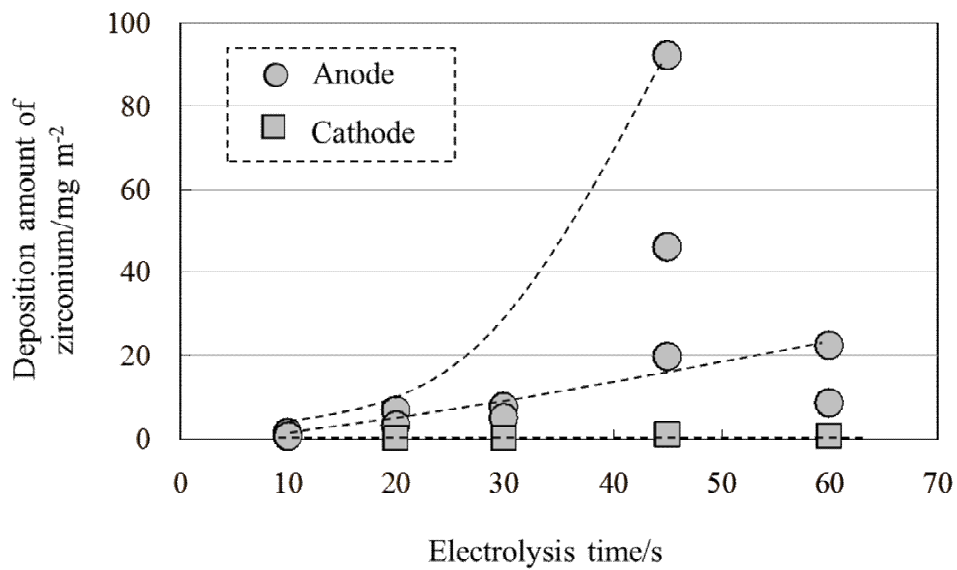


Fig. 8-2 Electrolytic deposition amount of zirconium on electro galvanized steel sheet by anodic or cathodic electrolysis (applied voltage : 5V) in AZC solution at 28°C.

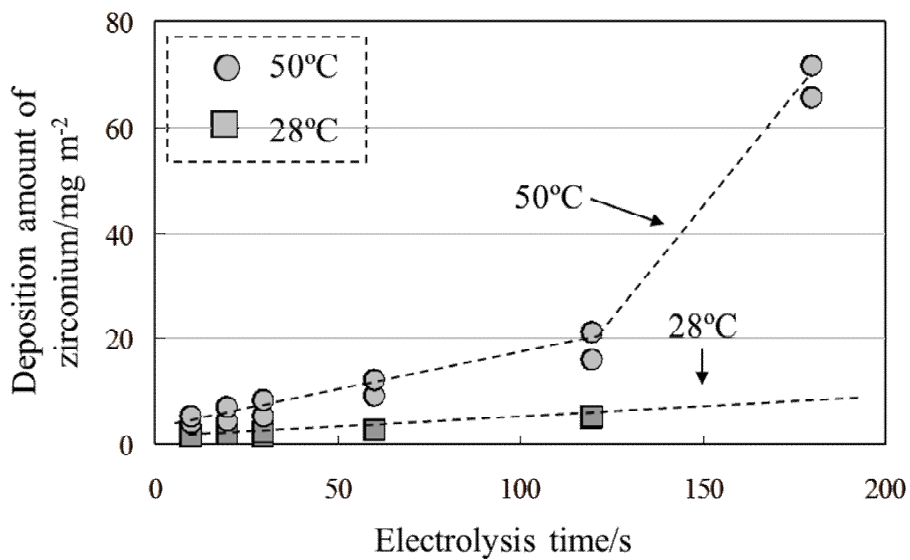


Fig. 8-3 Electrolytic deposition amount of zirconium on electrogalvanized steel sheet by anodic electrolysis (applied voltage : 2V) in AZC solution.

8. 3. 2 析出皮膜の構造解析

8. 3. 2. 1 アノード電解処理皮膜の構造解析

アノード電解で析出した皮膜の赤外吸収スペクトルを、いくつかの比較試料と並べて Fig. 8-4 に示す。(a)はアノード析出皮膜で、室温で風乾した皮膜である。(b)は 80°C で焼付け乾燥した塗布焼付け皮膜で、(c)は、水酸化ジルコニウム $Zr(OH)_4$ の粉末（試薬特級）である。(d)は AZC 水溶液を 30°C で減圧乾燥した AZC 粉末 $(NH_4)_2[Zr(CO_3)_2(OH)_2]$ である。(e)は炭酸水素アンモニウム NH_4HCO_3 の粉末（試薬特級）である。

(e) の炭酸水素アンモニウムは、ジルコニウムを含まず金属水酸化物に起因する水酸基はない。従って、吸収ピークは、アンモニアに起因する N-H 結合と炭酸に起因する C=O 結合と C-O 結合によるもので、 3190cm^{-1} 、 3040cm^{-1} 、 2870cm^{-1} は、N-H の伸縮振動で、 1600cm^{-1} は N-H の変角振動、 1440cm^{-1} の吸収は、C=O の伸縮振動 1310cm^{-1} は C-O の伸縮振動に帰属される。一方(c)の水酸化ジルコニウムは炭酸とアンモニウムを含んでいないため、金属水酸化物に起因する吸収のみで、ジルコニウムに結合した水酸基 O-H に起因した吸収である 3370 cm^{-1} の O-H の伸縮振動と 1554 cm^{-1} の O-H の変角振動¹⁾⁻³⁾が確認できる。(d) の AZC 粉末は Fig. 8-5 に示す構造で、炭酸水素アンモニウム(e)に起因する C=O、C-O、N-H と、水酸化ジルコニウム(c) に起因する O-H が存在する。30°C 乾燥では試料中に AZC 中のジルコニウムに配位した炭酸アンモニウムが残存していることを示している。

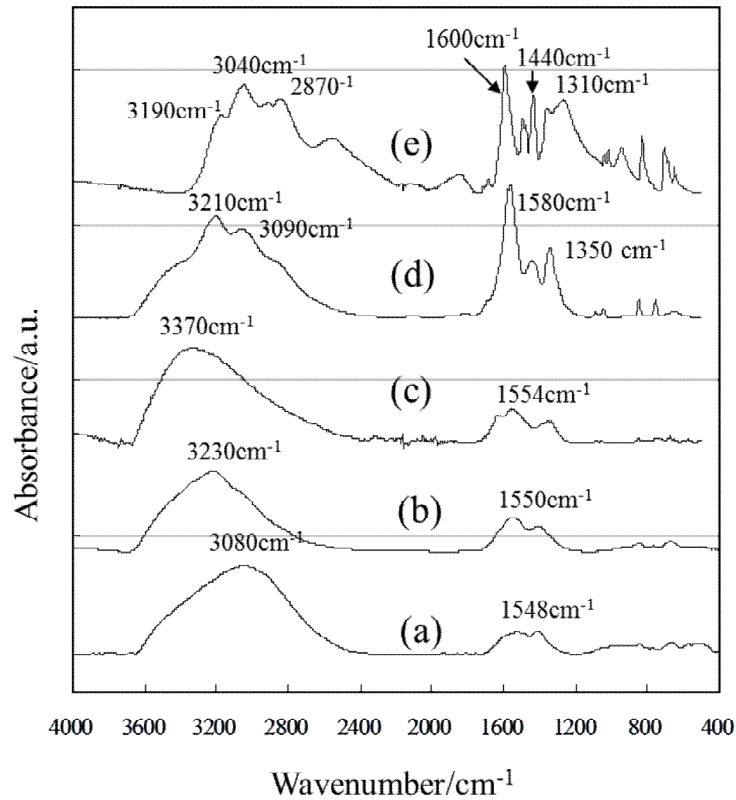
アノード析出皮膜(a)は、80°C 焼付けの塗布焼付け皮膜(b)と同様に、水酸化ジルコニウム(c)に近いスペクトルであり、常温（30°C 以下）で乾燥されたにもかかわらず、炭酸とアンモニウムに起因する吸収は確認できない。すなわち、アノードに析出した皮膜は、AZC から炭酸とアンモニアが脱離した組成であることを示している。 $3600\sim 2600\text{cm}^{-1}$ の幅広い吸収は水酸基 O-H の伸縮振動で、 1550 cm^{-1} 付近の吸収は O-H の変角振動であり、

ジルコニウムと結合した水酸基によるものである。一般に水素結合などにより拘束された水酸基の振動エネルギーは、結合に関与していない水酸基に比べて低下して、その波数は低波数側にシフトする⁴⁾。第6章で述べたように、80°C 焼付け皮膜(b)は、水酸基を介したオール結合 ($\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Zr}$) によって、高分子化した皮膜であるため、O-H の伸縮振動の吸収ピーク (3230cm^{-1}) は、(c)の水酸化ジルコニウム粉末の吸収 (3370cm^{-1}) より低波数側にシフトしている。アノード電解析出皮膜の O-H 伸縮振動の吸収ピークは、 3080cm^{-1} で、これよりさらに低波数側にシフトしている。このシフトは 80°C 焼付けの塗布焼付け皮膜(b)のジルコニウム間のオール結合より強く拘束された水酸基の存在を示唆している。

アノード電解析出した処理皮膜の XPS の O1s のナローズペクトルを Fig. 8-6 に示す。波形分離によって、530.7eV、531.7eV、および 532.9eV の3つのピークが確認された。

8. 3. 2. 2 単離析出皮膜の分析

アノード電解によって亜鉛めっき鋼板上に析出した皮膜は、水を含んだゲル状の皮膜 (ハイドロゲル) で、ヘラで容易に剥がすことが可能であった。析出皮膜を脱イオン水で十分に洗浄した後に、ヘラで剥離した単離析出皮膜を減圧乾燥した。乾燥前後の重量差から求めたハイドロゲル皮膜の含水量は全体の約 87%であった。すなわち、ハイドロゲル皮膜は、皮膜の約 6.7 倍の重量の水を含んでいる。乾燥した単離析出皮膜の 0.2M の塩酸水溶液の ICP 分析結果を Table 8-1 に示す。全量 110mg l^{-1} に対してジルコニウムは 36.6mg l^{-1} (0.401mol l^{-1}) で、亜鉛は 19.1mg l^{-1} (0.291mol l^{-1}) であった。亜鉛/ジルコニウムのモル比は約 3/4 である。ジルコニウムと亜鉛以外の 55.7mg l^{-1} は、ジルコニウムと亜鉛に配位した水酸基と水に起因するものである。



- (a) AZC film deposited on the anode (b) AZC coating film cured at 80°C
 (c) $Zr(OH)_4$ (or $ZrO_2 \cdot 2H_2O$) (d) AZC dried under vacuum at 30°C
 (e) NH_4HCO_3 powder

Fig. 8-4 Comparison of infrared spectra of AZC anodic deposition film on electrogalvanized steel sheet with comparative coatings or standard compounds.

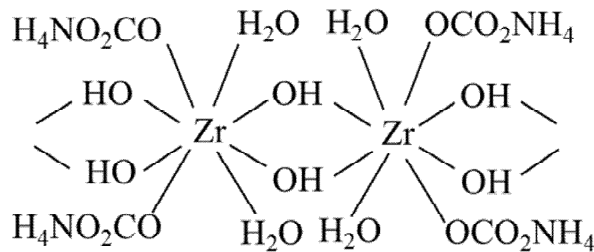


Fig. 8-5 Structure of ammonium zirconium carbonate (AZC).

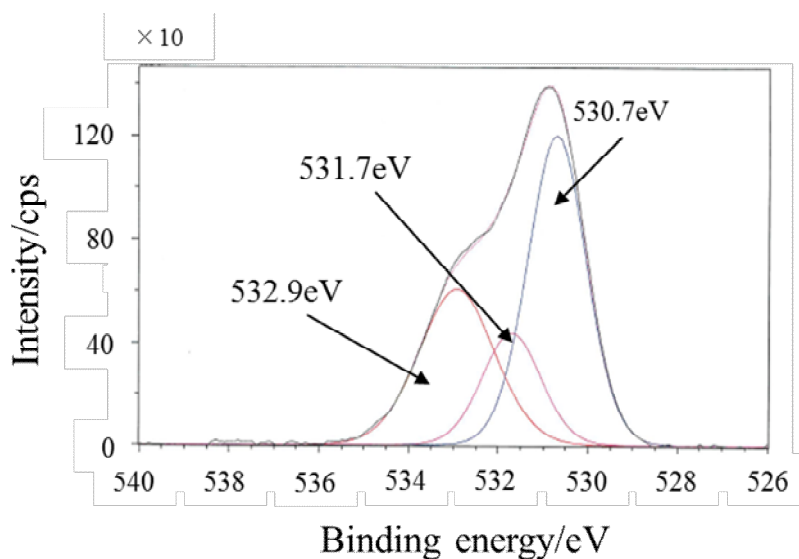


Fig. 8-6 XPS O1s narrow spectrum of AZC electrodeposition film.

Table 8-1 Content of Zr and Zn in 0.2N HCl solution containing the dissolved anodic electrodeposition film analyzed by ICP.

Total amount	Zr content		Zn content	
	Mass Conc. /mg l ⁻¹	Molarity /mol l ⁻¹	Mass Conc. /mg l ⁻¹	Molarity /mol l ⁻¹
110	36.6	0.401	19.1	0.291

乾燥後の単離析出皮膜の XPS 分析における O(1S) のナロースペクトルを、他の標準試料と比較して Fig. 8-7 に示した。Fig. 8-7(d) が単離析出皮膜で、(a) は水酸化ジルコニウムの粉末（試薬特級）、(b) は水酸化亜鉛の粉末（試薬特級）で、(c) は AZC 水溶液を 30°C で減圧乾燥した粉末（Fig. 8-5）である。波形分離によって、(a) は 530.6eV と 532.5eV、(b) は 529.8eV と 531.4eV、(c) は 530.5eV と 532.5eV に大きく 2 つのピークに分離された。これらに対して、単離析出皮膜(d) は、529.3eV、530.9eV、532.2eV および 533.6eV の 4 つのピークに分離された。

8. 3. 3 塗布焼付け皮膜の構造解析

8. 3. 3. 1 XPS 分析

Fig. 8-8 は、塗布焼付け皮膜における皮膜/素材界面近傍の XPS (O1s) ナロースペクトルである。80°C 焼付け皮膜(a)のスペクトルは、Fig. 8-6 のアノード析出皮膜とほぼ同様であり、531.0eV、532.0eV および 533.0eV の 3つのピークに分離された。一方、200°C 焼付け皮膜(b)においては、531.0eV と 532.2eV の 2つのピークに分離され、80°C 焼付け皮膜(a)にみられた 533.0eV のピークは消失している。

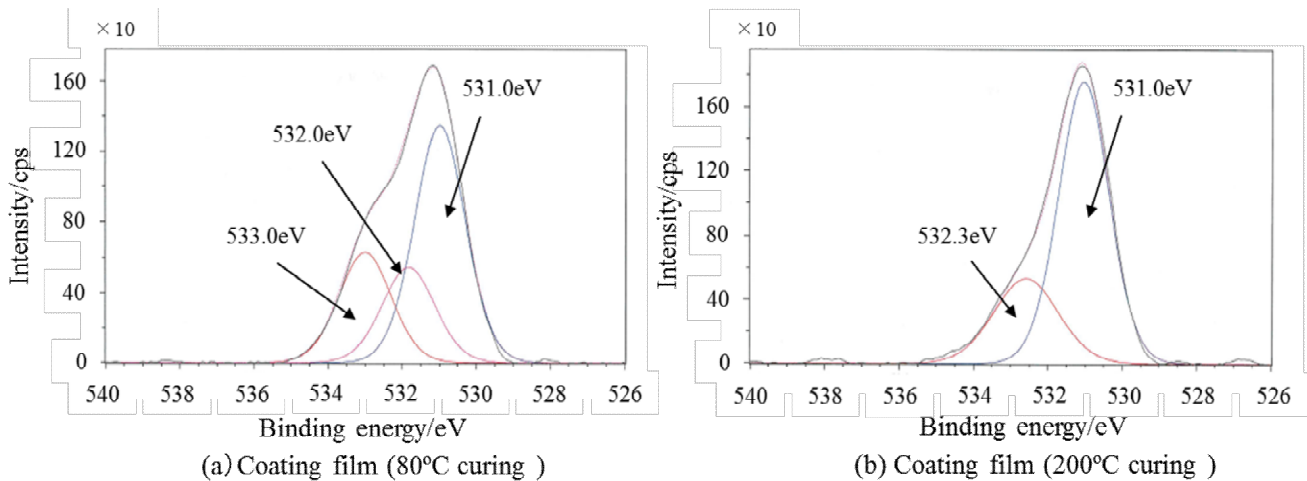


Fig. 8-8 Effect of curing temperature on binding state measured by XPS analysis of the interfacial area of the AZC coating and the substrate.

8. 3. 3. 2 断面分析

Fig. 8-9 と Fig. 8-10 は、AZC 処理皮膜の断面分析の結果である。Fig. 8-9 は 80°C 焼付け処理皮膜、Fig. 8-10 は 200°C 焼付け処理皮膜のもので、図中の (A) は TEM 像、(B) は STEM 像、(C) は EDS スペクトルである。第 6 章で示したように、Fig. 8-9 の TEM 像(A)から 80°C 焼付け皮膜は素材の亜鉛めっき鋼板の表面形状に隙間なく追従して形成しており、皮膜/素材の界面付近に数十 nm の薄い層が確認できる。STEM 像(B)においても、TEM 像と同様に皮膜が素材の表面に密着していることがわかる。STEM 像の 3 箇所 (a:皮膜部、b:素材部、c:皮膜/素材界面部) の EDS スペクトル(C)において、a からは皮膜成分のジルコニウムと酸素が、b からは素材起因の亜鉛が強く検出され、界面部 c からは、皮膜成分のジルコニウムおよび酸素と、素材成分の亜鉛の両方が検出された。すなわち、皮膜/素材界面の薄い層は、ジルコニウムと亜鉛と酸素から形成された層である。

一方、Fig. 8-10 の(A)の 200°C 焼付け皮膜の TEM 像においては、第 6 章で示したように、皮膜と素材との間の空隙および皮膜に生じた亀裂が確認できる。STEM 像(B)からは、皮膜と素材に生じた空隙がはっきりと確認できる。EDS の分析において、80°C 焼付け皮膜と同様に、皮膜部 a と素材部 b からは、それぞれ皮膜成分のジルコニウムと素材成分の亜鉛が検出されている。また、皮膜と素材が密着している界面部 c からは、80°C 焼付け皮膜と同様に、皮膜と素材の両方に起因するジルコニウムと亜鉛が検出された。

なお、全ての EDS チャートに見られる銅は、使用した支持体（マイクログリッド）によるものである。

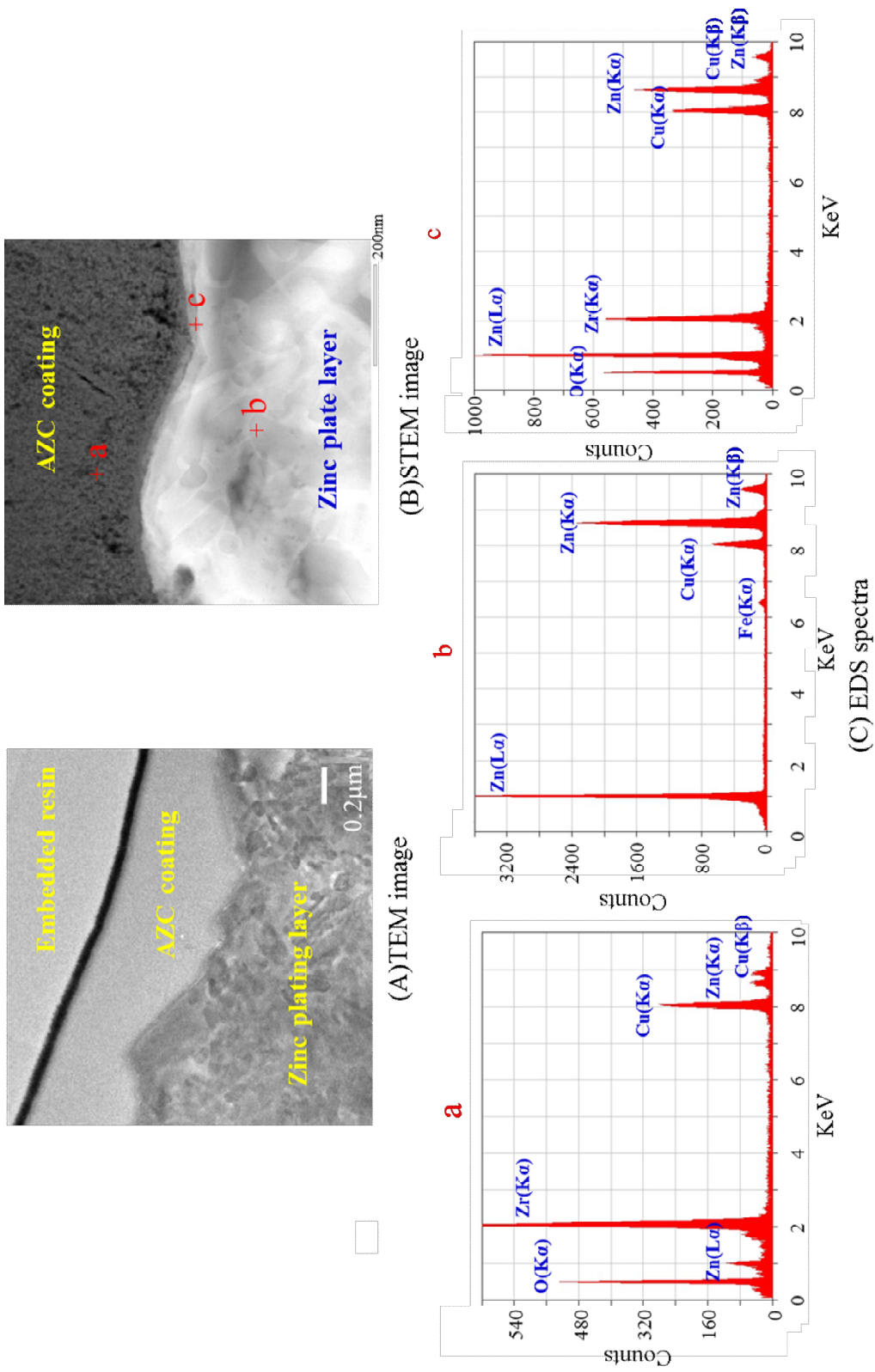


Fig. 8-9 Cross-sectional TEM and STEM images and EDS analysis results of the AZC coating cured at 80°C.

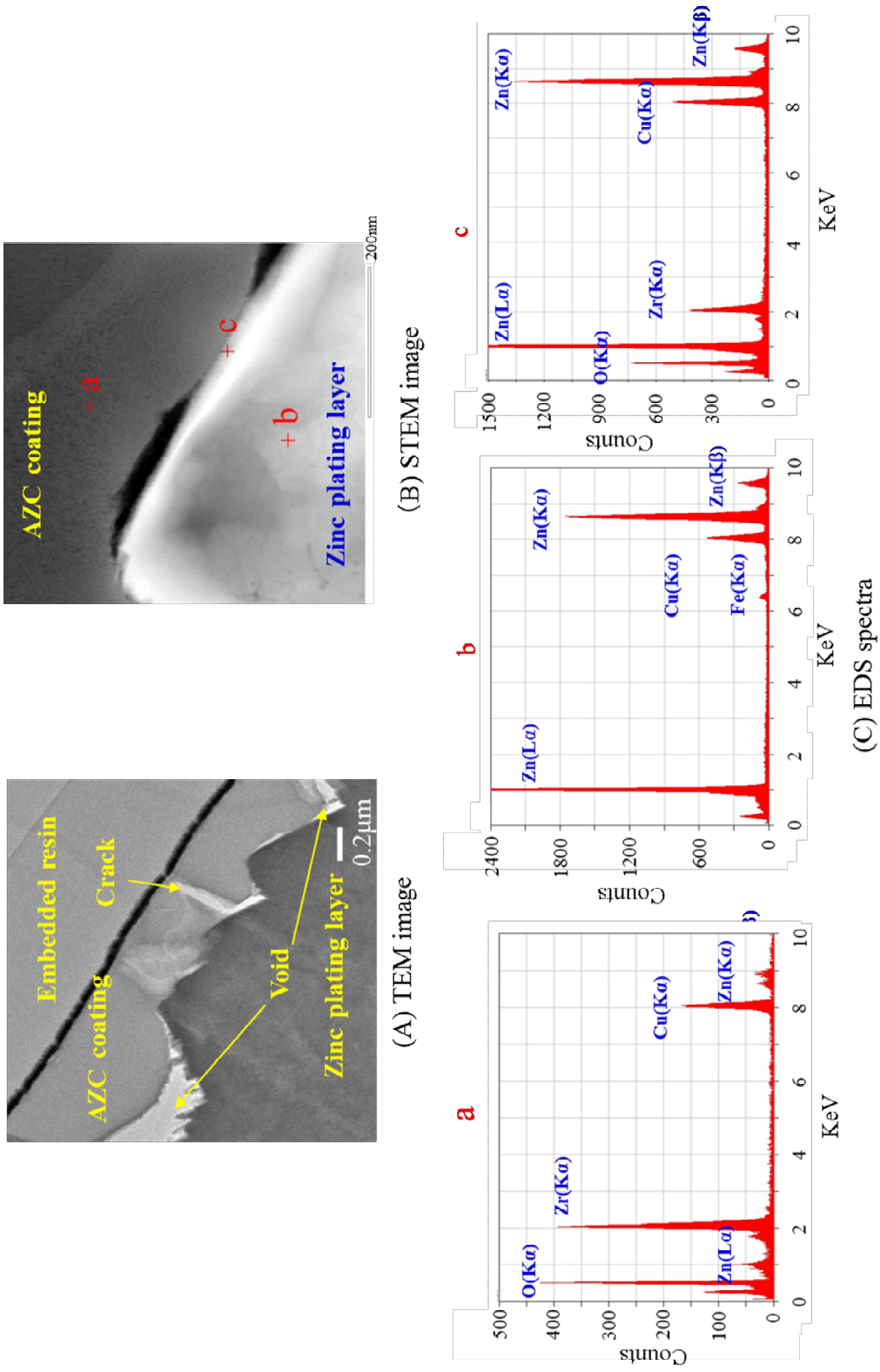


Fig. 8-10 Cross-sectional TEM and STEM images and EDS analysis results of the AZC coating cured at 200°C.

8. 4 考察

8. 4. 1 析出皮膜の構造解析

XPS 分析に関して、金属酸化物中の水酸基 (-OH) は、アルゴンスパッタリングや測定時の高真空 (10^{-6} Pa 以下) によって、変化し減少することが報告されている⁵⁾⁻⁷⁾。また、高真空下の測定中において、化合物に配位した水が脱離蒸発することが報告されている⁸⁾。したがって、XPS 分析結果から水酸基の定量的な議論はできない。しかしながら、結合状態の定性的な分析は可能であり、多くの研究が報告されている。

E. McCaerty ら⁵⁾は、チタン表面の酸素 (O1s) の XPS 解析において、結合エネルギー530.4~530.8eV を O^{2-} (TiO_2)、532.2~532.6eV を Ti-O-H、533.5~534.0eV を H-O-H(化学吸着水)に帰属している。また、J. T. Kloprogge ら⁹⁾は、アルミニウム表面の酸素(O1s)の XPS 解析において、530.5~530.8eV を O^{2-} (Al_2O_3)、531.8~532.2eV を Al-O-H、532.9~533.4eV を H-O-H に帰属している。すなわち、金属水酸化物の O1s の結合エネルギーは、酸化物よりも大きく、付着水の結合エネルギーのピークはさらに高エネルギー側に現れる。

水酸化ジルコニウムと水酸化亜鉛は、式(8.1)と(8.2)に示す2つの状態が存在する。XPS 測定条件の高真空下 (10^{-6} Pa 以下) において、(8.3)と(8.4)に示す水の脱離と揮発が進行すると、(8.1)と(8.2)の化学平衡は右に移行し、酸化物の存在量が増加する。また、(8.3)と(8.4)によって水分は減少する。したがって、XPS の O(1s)のピークは、酸化物と水酸化物、および水の3つの結合エネルギーピークを示すが、水のピークは極めて小さくなると考えられる。

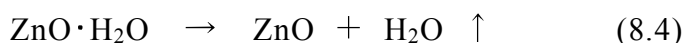
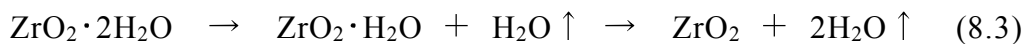
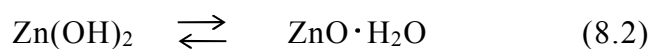
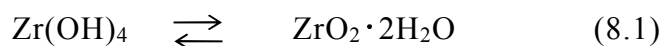


Fig. 8-7 において、水酸化ジルコニウム (a) の 530.6eV は酸化物 (ZrO₂) に起因するピークで、532.5eV は水酸化物 (Zr-O-H) に起因するピークと考えられる。同様に、水酸化亜鉛(b)の 529.8eV は酸化物 (ZnO) 起因で、531.4eV は水酸化物 (Zn-O-H) に起因すると考えられる。水酸化ジルコニウム(a)に比べて、AZC の 30°C 乾燥物(c)の酸化物ピークに対する水酸化物に起因するピークの強度が高く、水酸化物の状態の存在確率が高いことを示している。これは、水酸基 (-OH) のオール結合によって比較的安定な高分子皮膜を形成しているため、高真空下でも変化しにくいことを示している。

単離析出膜(d)の結合エネルギーは 4 つに分離され、529.3eV は、水酸化亜鉛、530.9eV と 532.2eV は AZC に起因するピークである。また、水酸化亜鉛に起因する 531.4eV のピークは存在せず、高エネルギーの 533.6eV に新たなピークが確認された。これは、水酸化亜鉛と水酸化ジルコニウムの水酸基を介した新たな結合 ($\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Zn}$) の存在を示すもので、この新たな 533.6eV のピークには、ジルコニウム、または亜鉛に配位した水分子のピークも含まれていると考えられる。

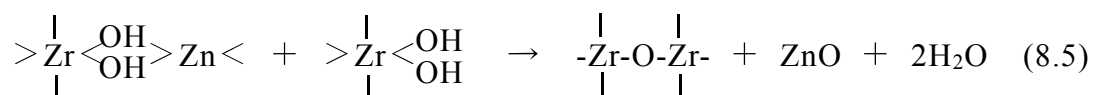
Fig. 8-6 のアノード析出皮膜の XPS スペクトルにおいて、532.9eV は水酸化亜鉛と水酸化ジルコニウムの水酸基を介した新たな結合 ($\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Zn}$) を示すピークで、531.7eV は水酸化ジルコニウム (Zr-OH) のピークと考えられる。530.7eV は Fig. 8-7(b)の ZnO に起因する 529.8eV よりやや高エネルギー側にシフトしているが、素材の亜鉛めっき起因の酸化亜鉛 (ZnO) と、530.7eV の酸化ジルコニウム (ZrO₂) のピークが重なっていると考えられる。

FT-IR 分析において、アノード析出皮膜の O-H 伸縮振動の吸収 (3080cm⁻¹) は、80°C 焼付けの塗布焼付け皮膜の吸収 (3230cm⁻¹) より低波数側にシフトした。このシフトは水酸化亜鉛と水酸化ジルコニウムの水酸基を介した新たな結合 ($\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Zn}$) の存在を示すと考えられる。

8. 4. 2 皮膜と素材の結合

80°C 焼付け処理皮膜の EDS 分析 (Fig. 8-9) において、皮膜/素材界面にジルコニウムと亜鉛と酸素からなる層が認められた。この層は、素材に AZC 処理液が塗布されて乾燥されるまでの間に、素材のアノードに析出した反応皮膜層である。200°C 焼付け処理皮膜の EDS 分析 (Fig. 8-10) において、空隙のない皮膜と素材が密着した部位には、80°C 焼付けと同様に素材と AZC の反応皮膜層が確認された。200°C 焼付けにおける空隙は、素材と皮膜の結合が切断されたために生じたと考えられる。

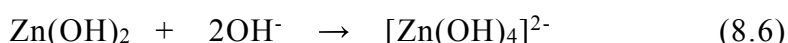
Fig. 8-8 に示した塗布焼付け皮膜の皮膜/素材界面近傍の XPS ナロースペクトルにおいて、80°C 焼付け皮膜 (a) にみられた 533.0eV のピークは、200°C 焼付け皮膜 (b) において消失していることが確認された。このピークは、アノード析出皮膜 (Fig. 8-6) と同様に水酸化亜鉛と水酸化ジルコニウムの水酸基を介した新たな結合 ($\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Zn}$) を示すピークであり、断面分析の結果と同様に、200°C で焼付けることでこの結合が切断されたことを示している。第 6 章において、155°C 以上の温度でジルコニウム間のオール結合 ($\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Zr}$) は、オキシ結合 (Zr-O-Zr) に変化することを示した¹⁰⁾。(8.5)式に示すように、高温焼付けによって、皮膜/素材界面のジルコニウムと亜鉛間での結合は切断され、ジルコニウムと亜鉛の間ではなく、ジルコニウム間に新たにオキシ結合が形成されると推定する。



8. 4. 3 皮膜析出メカニズム

ジルコニウム皮膜は、アノード反応によって析出し、素材の亜鉛を $\text{Zn/Zr}=3/4$ (モル比) の割合で含有しており炭酸やアンモニアは含んでいない。これらのことから、AZC 水溶液と亜鉛めっき鋼板との反応による皮膜析出メカニズムを推定した。

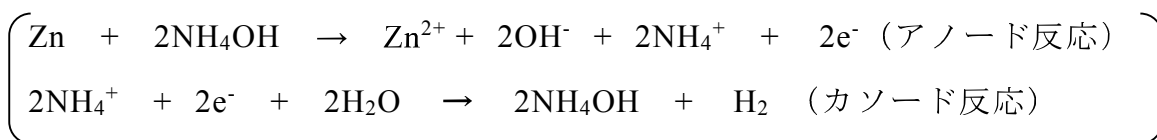
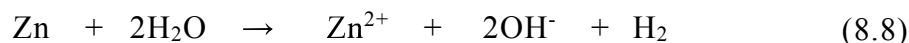
亜鉛めっき鋼板をアルカリ性（pH9.3）の AZC 水溶液に浸漬した時に起こるアノード反応は、亜鉛の溶解反応である。亜鉛は、強アルカリ下においては、(8.6)式のようにテトラヒドロキソ亜鉛酸イオン $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ を形成し、過剰のアンモニア中では、(8.7)式のようにテトラアンミン亜鉛イオン $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ を形成して水溶液中で安定に存在する。



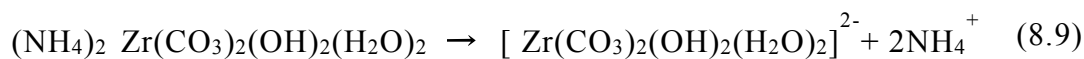
しかしながら、AZC 処理液は強アルカリ性ではなく、また、過剰のアンモニアも存在しないため、亜鉛は(8.6)式や(8.7)式のような安定なイオンは形成せず、(8.8)式に示したように不安定な状態であると考えられる。

一方、水溶液中において、AZC は塩基性炭酸ジルコニウム錯体のアニオンとして存在することが、I. McAlpine¹¹⁾によって報告されている。すなわち、AZC は、(8.9)式のように塩基性炭酸ジルコニウム錯イオンとアンモニウムイオンに電離しており、塩基性炭酸ジルコニウム錯イオンは、亜鉛めっき鋼板表面のアノードに吸着する。

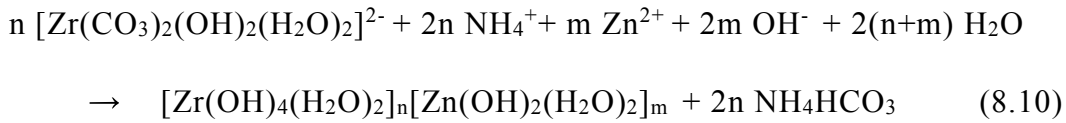
(亜鉛の溶解と水酸化物イオンの生成)



(水溶液中における AZC の電離)



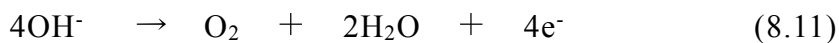
(炭酸ジルコニウム錯イオンと亜鉛イオンとの反応)



(8.10)の式に示すように、炭酸ジルコニウム錯イオンは、アノード反応によって溶解した亜鉛イオンおよびこれに伴い生成する水酸化物イオンと反応して、ジルコニウムと亜鉛が複合化した水和酸化物 ($[\text{Zr}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]_n [\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_m$) を形成し、この反応に伴い炭酸イオンはジルコニウム錯イオンから遊離すると考えられる。(8.10)式における n/m は 4/3 (Table 8-1) で、化学式で表すために、便宜上ジルコニウムの水和酸化物と亜鉛の水和酸化物を分けて示したが、実際には、ジルコニウムと亜鉛がモル比 4/3 で不規則に結合した高分子皮膜と考えられ、この高分子皮膜は、周囲の水 (重量で 6.7 倍) を巻き込んだネットワーク (ハイドロゲル) を形成する。

印加電圧 2V で行ったアノード電解処理 (Fig. 8-3) において、通電 120s 以上で析出量の増加の傾きが大きくなったのは、アノード反応の進行によって素材/処理液界面近傍において、亜鉛イオン濃度が次第に高まり、これによってハイドロゲルの形成が促進されたためと考えられる。

印加電圧 5V のアノード析出反応において、析出量は通電時間とともに一旦増加するが、45s 通電後には、ばらつきを生じながら析出量は低下した (Fig. 8-2)。印加電圧 5V では析出反応とともに、水酸化物イオンの酸化反応 (8.13) が起こるため、電極から酸素ガスが発生し、酸素ガスの発生は時間の経過とともに激しくなった。通電 45s 以上での析出量のばらつきと低下は、一旦析出したハイドロゲル皮膜が酸素ガス発生によって剥離したためと考えられる。



一方、化学浸漬処理の 180s 以上における浸漬析出量の低下は、(8.8)式のカソード反応である水素イオンの還元反応によって発生した水素ガスが、ハイドロゲル皮膜を剥離したためと考えられる。

8. 4. 4 AZC 処理皮膜の構造

AZC 処理皮膜の推定構造を Fig. 8-12 に示した。AZC 処理液は、亜鉛めっき鋼板上に塗布されると素材を溶解し、焼付け工程で水分が蒸発するまでの間に、(8.8)~(8.10)の反応が進行して、ジルコニウムと亜鉛がオール結合によって高分子化した析出皮膜 (Fig. 8-11) が、素材表面に水を含んだハイドロゲルとして析出する。皮膜/素材界面において、亜鉛とジルコニウムは、水酸基を介したオール結合 ($\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Zn}$) を形成する。このような素材表面との反応による皮膜析出によって、Fig. 8-9 の 80°C 焼付け皮膜の断面 TEM 像のような、複雑な電気亜鉛めっき鋼板表面の形状に追従して素材に隙間なく密着した皮膜が形成される。そして、この析出皮膜層上には、物理的に塗布された処理液が覆っており、焼付け工程における水分の蒸発とともに、ジルコニウム間が水酸基のオール結合 ($\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Zr}$) で繋がれた高分子皮膜が形成される。

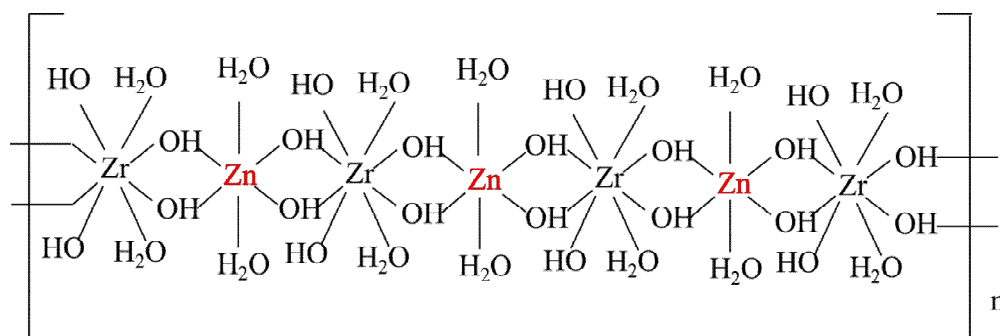


Fig. 8-11 Structure of the deposition film formed from zirconium hydrated oxide and zinc hydrated oxide (zirconium/zinc molar ratio is 4/3).

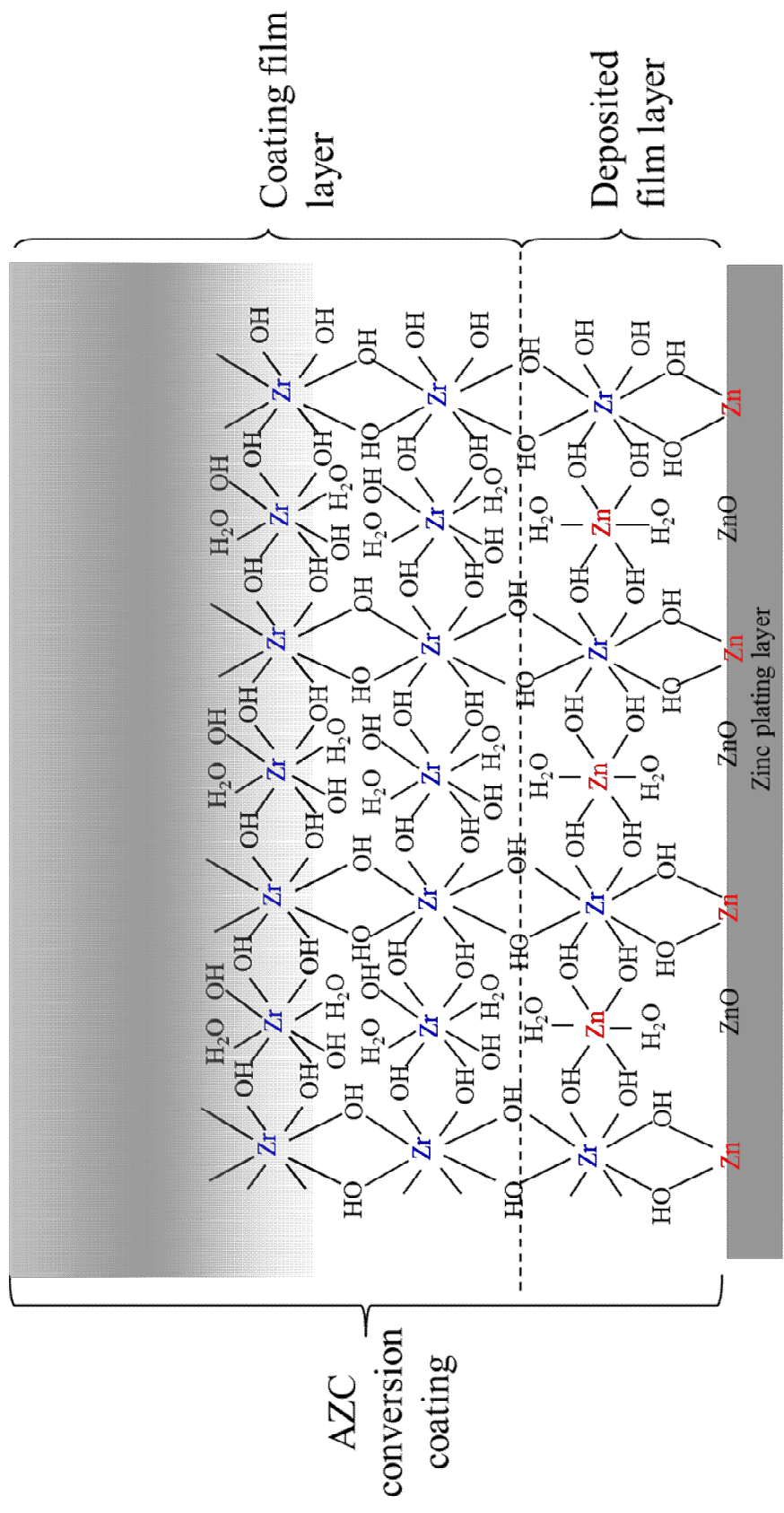


Fig. 8-12 Presumed model of AZC coating formed on the electrogalvanized steel sheet.

8. 5. 小括

AZC 処理における処理液と素材間の相互作用、および焼付工程における皮膜と素材間の相互作用について、XRF、IR などの皮膜分析および皮膜断面の TEM/STEM 観察と EDS 分析を実施し、以下のことを明らかにした。

- (1) AZC 処理液が亜鉛めっき鋼板に塗布されると、電気亜鉛めっき鋼板表面にジルコニウムが析出する。
- (2) 電気亜鉛めっき鋼板表面へのジルコニウムの析出は、水溶液中の AZC の電離によって生成する塩基性炭酸ジルコニウム錯イオンとアノード反応によって溶解した亜鉛イオンおよび水酸化物イオンの反応によるもので、亜鉛/ジルコニウムのモル比が 3/4 で、約 6.7 倍の水を含んだ高分子錯体の水ゲルとして析出する（炭酸は水溶液中に遊離して析出皮膜中には含まれない）。
- (3) 皮膜/素材界面において、析出皮膜中のジルコニウムは、素材の亜鉛と水酸基を介したオール結合 ($\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Zn}$) を形成する。
- (4) 焼付け工程において、80°C 焼付けでは、皮膜/素材界面のジルコニウムと亜鉛間のオール結合 ($\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Zn}$) は維持され、素材表面の複雑な形状に追従して密着した皮膜を形成するが、200°C 焼付けでは、皮膜/素材間のオール結合 ($\text{Zr} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \text{Zr}$) は切断され素材と皮膜の間に空隙が生じる。

参考文献

- 1) T. Fujita and H. Takahashi, Nippon Kagaku Zasshi, 90, 357 (1969).
- 2) O. Glemser, Nature, 183, 943 (1959).
- 3) M. Kaneko, J. Kanamori and F. Imoto, Nippon Kagaku Kaishi, 1976, 906 (1976).
- 4) H. Sakaguchi, “Sekigai Kyukou Zuzetsu Soukan”, p.112, Sankyo Publishing Co., Ltd. (1973).

- 5) E. McCaerty and J. P. Wightman, *Surf. Interface Anal.*, 26, 549 (1998).
- 6) T. Miura, *Journal of Surface Analysis*, 7, 49 (2000).
- 7) K. Asami and K. Hashimoto, *Corrosion Sci.*, 17, 559 (1977).
- 8) K. Hashimoto, K. Asami and K. Teramoto, *Corrosion Sci.*, 19, 3 (1979).
- 9) J. T. Kloprogge, Loc V. Duong, Barry J. Wood and Ray L. Frost, *Journal of Colloid and Interface Science*, 296b, 572 (2006).
- 10) R. Sako and J. Sakai, *Surface & Coating Technology*, 219, 42 (2013).
- 11) I. McAlpine, *Coating Conference, TAPPI Proceedings*, 165 (1982).

第9章 結論

9.1 諸言

化成処理の歴史は、140 余年前のりん酸塩処理の発明に始まり、塗装下地や一次防錆などの目的で様々な分野において、金属資源の有効利用に貢献してきた。クロメート処理は、アルミニウムや亜鉛めっき鋼板の化成処理として半世紀以上の間、その主役を務めてきたが、主成分である 6 価クロムの環境規制とともに使用が規制され、クロメート処理に取って代わるクロムフリー化成処理の開発が急務となった。1990 年代後半から 2000 年代前半にかけて、クロムフリー化成処理の開発が活発化した。2000 年代には数多くの特許が出願されており、家電分野においていくつかのクロムフリー化成処理が実用化している。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。

フェノール樹脂や炭酸ジルコニウムアンモニウムは、主に家電分野で実用化しているクロムフリー化成処理剤の原料の一つである。本研究は、有機化合物であるフェノール樹脂と、無機化合物である炭酸ジルコニウムアンモニウムの種が異なるクロムフリー化成皮膜について、それらの構造と腐食抑制性メカニズムを明らかにし、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。

9.2 各章のまとめ

第1章では、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の歴史と技術の変遷、および亜鉛めっき鋼板のクロメート処理技術について述べ、環境規制とクロムフリー化成処理について展望した。そして、本研究の目的と意義を明確にすると同時に論文の構成を示した。

第2章では、最も単純な構造で低分子量の水溶性レゾール型フェノール樹脂を用いた皮膜について、140°C 以上の温度で起こる樹脂の自己架橋反

応は、樹脂中のメチロール基から水酸基が脱離して生成するカルボカチオンと、ベンゼン環の電子密度の高い炭素（オルト位・パラ位）との間の親電子置換反応で、架橋反応によって高分子化した樹脂皮膜は、優れた腐食抑制性を示すことを明らかにした。

第3章においては、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、電気化学的測定（電気化学インピーダンス法、電気化学分極法）によって、マンニッヒ変性フェノール樹脂皮膜の腐食抑制性のメカニズムを明らかにした。200°C の高温焼付け、およびりん酸添加によって、電荷移動抵抗が増大する。皮膜の腐食抑制性は皮膜抵抗とはあまり相関せず、電荷移動抵抗と良く相関し、電荷移動抵抗の増大は、溶存酸素の還元反応の抑制によるものである。吸水性が低い 200°C 焼付け皮膜と皮膜/素材界面のりん酸亜鉛皮膜層は、皮膜/素材界面に空隙を作らず素材の表面形状に追従して密着しており、これらの皮膜が、皮膜/素材界面への溶存酸素を含む水の供給を低減させて溶存酸素の還元反応を抑制することを明らかにした。

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の両方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ことが可能になる。一方、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。皮膜は115°Cと155°Cの2つの脱水反応によって変化する。115°Cはジルコニウムに配位した水分子の脱離で、腐食抑制性への影響は小さいが、155°Cは体積収縮を伴う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）であるため、皮膜のクラックと皮膜/素材間の空隙を誘発し、160°C以上で焼付けた皮膜の腐食抑制性は著しく劣った。

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/素材界面における溶存酸素の還元反応を抑制したためである。一方、200°C焼付け皮膜は、皮膜のクラックが溶存酸素を含む水の皮膜/素材界面の空隙への供給経路となるため、溶存酸素の還元反応の抑制効果が小さく電荷移動抵抗は著しく低下した。

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 ($\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$) 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 倍の水を含んだ反応皮膜層がハイドロ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を有する反応皮膜層によって、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、素材と皮膜の間に空隙が形成された。

9. 3 結言

9. 3. 1 皮膜形成と腐食抑制のメカニズム

本論文の第 1 章の序論と第 9 章の総括を除いた第 2 章～第 8 章は、第 2 章～第 5 章のフェノール樹脂に関する章と、第 6 章～第 8 章の炭酸ジルコニウムアンモニウムに関する章の 2 つのテーマで構成され、これらの研究内容は 3 つのセクションに分類することができる。すなわち、第 2 章、第 3 章、第 6 章では、皮膜形成過程と皮膜構造について調査し、皮膜構造と腐食抑制性との関係を明らかにした。第 4 章と第 7 章では、皮膜の電気化学特性から腐食抑制性のメカニズムを解明した。第 5 章と第 8 章では、処理液が塗布されて焼付け乾燥されるまでの間に起こる亜鉛めっき鋼板表面への化成処理液成分の析出反応、および焼付け乾燥工程における亜鉛めっき鋼板表面と化成皮膜との反応のメカニズムを解明した。

本研究の結果は、以下のように整理される。

(1) 皮膜構造と腐食抑制性

腐食抑制性は皮膜の焼付温度の影響を受け、フェノール樹脂皮膜（レゾール型樹脂とマンニッヒ変性樹脂）は、160～200°C 焼付けで、炭酸ジルコニウムアンモニウム処理皮膜は、50～120°C 焼付けで優れた腐食抑制性を発現する。これらの温度範囲は、いずれも高分子状の連続膜を保つ

ている温度範囲である。フェノール樹脂の高分子化は、熱エネルギーによって生成するカルボカチオンとベンゼン環の親電子置換反応である自己架橋反応によるもので、炭酸ジルコニウムアンモニウムの高分子化は、ジルコニウムに配位した水酸基のオール結合によるものである。

有機化合物のフェノール樹脂と無機化合物の炭酸ジルコニウムアンモニウムでは、皮膜を構成する元素や分子構造が大きく異なり、皮膜形成のメカニズムも異なっているが、腐食抑制性を発現する皮膜構造は高分子状態で連続膜を形成しているという点で共通する。高分子連続膜を形成することが腐食抑制性発現の条件の一つで、これらの高分子連続膜は、素材との間に空隙を作らず素材の表面形状に追従して密着することが重要である。

(2) 電気化学特性

本研究において、マンニッヒ変性フェノール樹脂皮膜と炭酸ジルコニウムアンモニウム処理皮膜のいずれにおいても、皮膜の腐食抑制性はインピーダンス測定によって求めた電荷移動抵抗と良く相関した。電荷移動抵抗の増大は、カソード反応である酸素の還元反応の抑制を示しており、酸素の還元反応の抑制は、素材との間に空隙を形成せず、密着した高分子連続膜（架橋したマンニッヒ変性フェノール樹脂皮膜、またはオール結合によって高分子化した炭酸ジルコニウムアンモニウム処理皮膜）が障壁となり皮膜/素材界面への溶存酸素を含む水の供給を抑制したことによるものである。

また、鋼板上の亜鉛めっきは鋼板の犠牲防食を目的としているため、亜鉛はアノード溶解しやすい。本研究の結果は、亜鉛めっき鋼板の防食にはカソード反応を抑制する方が効果的であることを改めて示した。

(3) 皮膜/素材間の化学的相互作用

マンニッヒ変性フェノール樹脂は、皮膜/素材界面におけるカルボカチオンと亜鉛の反応による C-Zn 結合の形成、水溶液中のりん酸と亜鉛および樹脂の析出反応によるりん酸亜鉛樹脂皮膜層の形成、および焼付け時の架

橋反応で遊離したりん酸の析出反応によるりん酸亜鉛皮膜層の形成により、素材の表面形状に追従して素材に密着した皮膜を形成する。炭酸ジルコニウムアンモニウムは、ジルコニウムとアノード溶解した亜鉛の反応皮膜層の形成によって、素材の表面形状に追従した皮膜を形成する。

一方、皮膜/素材間に化学的相互作用がないりん酸無添加のマンニッヒ変性フェノール樹脂の 80°C 焼付け皮膜、および炭酸ジルコニウムアンモニウム処理皮膜のジルコニウムと亜鉛のオール結合が切断された 200°C 焼付け皮膜には皮膜/素材間に空隙（密着不良欠陥）が存在する。腐食は、このような欠陥部に溶存酸素を含む水が水膜を形成して進行すると考えられる。処理剤または皮膜が素材との化学反応によって結合する機能を持つことは、このような欠陥を形成させないために重要である。

9. 3. 2 クロムフリー化成処理皮膜の開発指針

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性付与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以下に示す。

亜鉛めっき鋼板の防食には、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り、カソード反応を抑制するためには、以下のことが必要である。

1. 低吸水性あるいは低水透過性の高分子連続皮膜を形成して、溶存酸素を含む水の皮膜/素材界面への供給を抑制する。
2. 化成成分が素材表面との化学的相互作用によって、反応皮膜層を形成して、素材表面形状に追従して皮膜を密着させる。

これらの機能を発現し得る皮膜を設計していくことが重要であり、特に 2. による腐食抑制効果は大きい。

また、本研究は、化成皮膜の腐食抑制性評価に電気化学インピーダンス、分極測定などの電気化学測定が有効で、金属界面の反応に関しては、分子

軌道法の適用が有効であることを示した。

9. 4 今後の展望

本研究においては取り上げなかったが、クロメート皮膜は疵部などの皮膜が欠落した部位にも腐食抑制性を発現させる機能（自己補修性）を有している。クロムフリー化成皮膜において、バナジウム化合物などを用いた自己補修性の付与^{1),2)}が検討されているが、クロメート皮膜ほどの優れた自己補修性は見出されていない。クロメート皮膜の自己補修性にはいくつかの疑問があり、必ずしもメカニズムが解明されているとは言えない。クロメート皮膜と同等以上のクロムフリー化成皮膜を開発するためには、クロメート皮膜の持つこの機能のメカニズムの解明が不可欠と考えられる。

2015年現在、家電分野における亜鉛めっき鋼板のクロムフリー化は、ほぼ終了しているが、屋内で使用される電化製品と比べ厳しい腐食環境で使用され、耐用年数も長い建材分野に関しては、6価クロムの使用に関して明確な規制はなく、未だにクロメートが使用されている。その理由の一つには、現在使用されているクロムフリー化成処理の実績と信頼が不十分であることが挙げられ、コストや使い易さだけでなく技術的にもクロメート処理を完全に代替できるとは言えない。また、近年のエレクトロニクス産業やIT産業の発展において、腐食抑制性は勿論のこと、絶縁性や導電性など新たな機能の付与が化成処理に求められており、クロムフリーを前提に皮膜の設計を考えねばならない。このように厳しい環境への適用や新規市場への展開を果たすためには、さらなる高性能化が必要であり、本研究のようにクロムフリー化成皮膜の腐食抑制性発現メカニズムを究明していくことが極めて重要である。本研究が、今後のクロムフリー化成皮膜の開発に少しでも役に立つことを期待する。

参考文献

1) Jpn. Patent 3860697 (2006).

2) Jpn. Patent 3851106 (2006).

付記1 腐食促進試験について

本研究は、電気・電子部品の6価クロムの使用を規制するEU指令のRoHSの施行を背景に進められたもので、本研究で用いたフェノール樹脂や炭酸ジルコニウムアンモニウムは、主に屋内で使用されるDVDプレーヤー、パソコン、電子レンジ、エアコン、洗濯機、コピー機などの家電製品・OA機器の筐体や構造部材に適用される。

これら家電製品の実環境における腐食に関して、洗濯機の外板やエアコンの室外機の腐食速度は付着塩分量と相関することが報告されている^{1),2)}。すなわち、家電用金属製品の腐食は、海岸からの飛来塩や人間の汗の付着に起因する塩化物イオンによって促進されていると考えられる。

試験板に塩水を噴霧して、高湿度環境で塩化物イオンを付着させる塩水噴霧試験（Salt Spray Test）は、家電用金属材料の腐食促進試験として古くから適用されている。塩水噴霧試験法は、1914年にJ.A.Cappによって初めて紹介され、1954年に現在の5%のNaCl水溶液を使用する方法が適用された³⁾。現在、JIS Z 2371に規定されている条件は以下のとおりである。試験槽温度：35±2°C、噴霧溶液塩濃度：50±5g/L、噴霧後採取溶液pH：6.5～7.2

家電製品とは異なり屋外に暴露される自動車などの腐食は、塩水噴霧試験と相関しないことが報告されている³⁾。自動車産業の発展に伴い海外輸出が盛んになった1970年代において、北米や北欧の道路に散布される融雪塩による腐食が大きな問題となった。このことをきっかけに、塩水噴霧、乾燥、湿潤、冷却を組み合わせた複合サイクル試験⁴⁾が検討され、材料選定評価方法として適用されるようになった。しかし、塩水噴霧試験も自動車鋼板の腐食促進方法の一つとして今も適用されている。

クロメート処理は、家電用亜鉛めっき鋼板の化成処理として長年の実績があり、実験室における評価として塩水噴霧試験が使用されてきた。また、クロメート処理皮膜の耐食性メカニズムに関する研究にも塩水噴霧試験が

用いられている。本研究は、新たに開発されたクロムフリー化成皮膜の基本的な特性を初めて明らかにするものである。このため、本研究における腐食促進方法は、単純で汎用性が高く従来検討されてきたクロメート皮膜と比較できる塩水噴霧試験を採用した。したがって、本研究で述べる耐食性メカニズムは、高湿度環境に限定されるものであるが、屋内仕様の家電製品の腐食を誘発する主要因子が、塩化物イオンと水と酸素であることを考慮すると、このような高湿度環境での腐食抑制メカニズムは、実際の環境の腐食抑制を反映していると考えている。

梶山ら⁵⁾は、実環境を模擬した家電用の腐食促進サイクル試験を提案している。また、人工汗を付着させた促進試験が検討されている。今後、これらの試験方法が確立され、実環境との相関性が高いことが証明されれば、より実環境に近くより複雑な腐食環境での耐食性メカニズムを解明していくことが重要と考えられる。

- 1) K.Fujii, K.Ohashi, M.Sakai,, K.Maeda, H.Kajiyama, S.Fujita, M.Washiyama, CAMP-ISIJ, 17, 1136 (2004).
- 2) H.Kajiyama, S.Fujita, K.Fujii, M.Sakai, Galvatech '04 Conf. Proc. p. 149 (2004).
- 3) S.Suga, Surf. Finish. Soc. Jpn., 16[10], 441(1965).
- 4) Y.Miyoshi, Jitsumu Hyomen Gijutsu, 32[6], 319 (1985).
- 5) H. Kajiyama,, S.Fujita, M.Sagiyama, JFE Giho, 12, 36(2006).

付記2 分極抵抗 (R_p) と電荷移動抵抗 (R_{ct})

単一電極における平衡電位 E_{eq} 付近での電流 I と電位 E との関係はバトラーボルマーの式で表せる。

$$I = I_0 [\exp\{\alpha nF(E - E_{eq})/RT\} - \exp\{-(1-\alpha)nF(E - E_{eq})/RT\}] \quad (1)$$

(I_0 : 交換電流、 α : 対称因子、 n : 反応電子数、 F : ファラデー定数、 R : 気体定数、 T : 絶対温度)

x が小さい時は(2)の関係が成り立つ。

$$\exp(x) = 1 + x, \quad \exp(-x) = 1 - x \quad (2)$$

平衡電位近傍での電位 $E - E_{eq}$ が十分に小さい時、 $\alpha nF(E - E_{eq})/RT$ と $(1-\alpha)nF(E - E_{eq})/RT$ も十分に小さい。

$x = \alpha nF(E - E_{eq})/RT$ 、または $x = (1-\alpha)nF(E - E_{eq})/RT$ として、(2)式を用いると (1)式は(3)式になる。

$$\begin{aligned} I &= I_0 [1 + \alpha nF(E - E_{eq})/RT] - \{1 - (1-\alpha)nF(E - E_{eq})/RT\} \\ &= (I_0 nF/RT) (E - E_{eq}) \end{aligned} \quad (3)$$

すなわち、分極が十分に小さい平衡電位近傍 (通常 $E = E_{eq} \pm 5\text{mV}$) においては、電流密度と電位の間に直線関係が成立する。

電極系を一種の抵抗に見立てて、分極抵抗 (R_p) は、式(4)で表せられる。

$$R_p = (E - E_{eq}) / I \quad (4)$$

(3)より、

$$R_p = (E - E_{eq}) / I = RT / I_0 nF \quad (5)$$

すなわち、分極抵抗 (R_p) は、交換電流密度 (I_0) の大きさによって決まる。

通常、この分極抵抗は直流法に分極測定で求められ、直流法によって求められる分極抵抗 (R_p) を電荷移動抵抗 (R_{ct}) という場合もあるが、厳密に言えば、この分極抵抗 (R_p) は、電荷移動反応だけでなく、反応中間体や反応生成物の吸着反応、金属の溶解反応、皮膜中のイオン拡散（皮膜のイオン電導性）などの素過程の影響を受けている。

これに対して、交流法のインピーダンス測定は、微小電位振幅（本研究では $E = E_{eq} \pm 5\text{mV}$ ）で周波数を変動 ($10^6 \sim 10^{-3}\text{Hz}$) させて行う測定方法で、周波数を極限的に小さくしてほぼゼロ ($\omega \rightarrow 0$) にしたときのインピーダンスは、直流法で求めた分極抵抗とほぼ同じになる。一方、前述した吸着反応、溶解反応、拡散などの素過程の進行にはある程度の時間が必要で、高周波数域における電位変動には追従しにくく、周波数が極限的に大きい ($\omega \rightarrow \infty$) とき、吸着反応などの素過程の影響を受けず、電荷移動反応そのものの抵抗、すなわち、電荷移動抵抗 (R_{ct}) を得ることができる。

分極抵抗 (R_p) は、入力信号による電極状態変化を含めた電気化学インピーダンスで、これに対して、電荷移動抵抗 (R_{ct}) は、電極表面状態そのものが保持された状態の電気化学インピーダンスとすることができる。

用語集

- **りん酸亜鉛 (Hopeite) とりん酸亜鉛鉄 (Phosphophyllite)**

りん酸亜鉛皮膜を構成する皮膜結晶で、Phosphophyllite は Hopeite より、耐酸性と耐アルカリ性に優れるため、皮膜中の Phosphophyllite の存在比を表す P 比 (Phosphophyllite/ Hopeite) を高めることでより優れた耐食性を維持できる。

- **表面調整工程**

りん酸亜鉛結晶のサイズ調整や緻密さを向上するために行われる工程で、金属素材をりん酸亜鉛処理する前に、表面調整剤の水希釈液に浸漬塗布あるいはスプレー処理して表面調整剤を金属素材表面に付着させる。1943 年、G.W.Jernstedt により提案されたチタンコロイドが長い間使用されてきたが、現在は 2000 年ころに開発された微細化したりん酸亜鉛の分散液が主に用いられている。

- **裸耐食性**

塗装されていない状態の金属素材もしくはめっき材の耐食性のことを指す。

- **冷延鋼板(SPCC)**

熱間圧延した鋼板を酸洗した後、冷間圧延して板厚を薄く (0.4~3.2mm) した JIS G 3141 に規定された鋼板。

- **ボンデ鋼板**

1953 年に八幡製鐵で製造を開始された家電向けりん酸亜鉛処理電気亜鉛めっき鋼板の商品名。現在では慣用名として使用されている。

- **熔融亜鉛めっき(GI)**

鋼板を熔融した亜鉛の中に浸漬してめっき層を形成させるめっき法 (GI:Galvanized Iron)。

- **連続熔融亜鉛めっきライン(Continuous Galvanizing Line)**

切板ではなく鋼板コイルを連続して熔融亜鉛めっきするめっきラインのこと。焼鈍、めっき、調質圧延、化成処理が連続して行える。

- **電気亜鉛めっき(EG)**

亜鉛イオンを含むめっき液中で鋼板をカソードとして通電して金属亜鉛を析出させるめっき法。熔融亜鉛めっきに比べて薄膜に制御できる。

- **連続電気亜鉛めっきライン(Electro-Galvanizing Line)**

切板ではなく鋼板コイルを連続して電気亜鉛めっきするめっきラインのこと。脱脂、酸洗、めっき、化成処理が連続して行える。

- **片側熔融亜鉛めっき**

北米や北欧で融雪塩による自動車の塩害腐食が問題化した 1970 年代後半に開発された片面だけが熔融亜鉛めっきされた材料で、腐食の厳しい袋部などの内側にめっき面を使用した。外から見える外面に亜鉛めっきを適用しなかったのは、亜鉛めっきの成形性や塗装性への悪影響やコストが理由。

- **2層合金化熔融亜鉛めっき**

北米北欧の自動車塩害腐食の防食対策として、成形性と塗装性の両立を考慮して開発された 2 層めっきで、1980 年代後半から 1990 年代前半まで使用された。下層は熔融めっき法で製造しためっき付着量 60g/m^2 の約

10%Fe-Zn 合金層であり、上層は電気めっき法で電着させた約 3 g/m² の 80%Fe-Zn 合金層である。

- **厚目付け合金化溶融亜鉛めっき**

溶融亜鉛メッキ後に熱処理することで、表面の亜鉛鉄合金層を形成させるめっき法。1990 年後半に採用され、現在も使用されている (GA:Galvannealing)。

- **シーリング**

化成処理後に補助的な防錆などを目的として行う後処理のことで、化成処理種や目的に応じて処理剤は様々である。ボンデ鋼板のシーリングには防錆油、またはクロム酸の希薄溶液が適用されていたが、2006 年以降、水溶性樹脂と金属化合物を主成分とするクロムフリー処理剤に置き換わっている。

- **ユニクローム**

1950 年に宮田製作所が、アメリカの United Chromium Co から導入したクロメート処理技術。処理皮膜は銀色で光沢クロメートとも言う。

- **クロムリンス**

化成処理後、補助的な防錆を目的に行うシーリング処理の一つで、クロム酸の希薄水溶液を塗布する後処理。

- **Pre-Coated Metal (PCM)**

金属を成形した後に塗装するのではなく、シート状の鋼板を塗装ラインで予め塗装する塗装方法。

- **ガルバリウム**

1972年に米国のベスレーム・スチール社が開発した55%Al-Znめっき鋼板。現在は、一般名として使用されている。

- **ティンフリースティール**

ぶりきに代わる缶材料として日本で開発された電解クロメート処理鋼板。

- **電解クロメート処理**

クロム酸水溶液中で陰極電解してクロメートを析出させる方法。皮膜は、6価クロムを含まず、金属クロムと3価クロムからなる。

- **耐指紋鋼板**

パソコンの筐体、コピー機などのOA機器、電子機器のプリント配線板などの組み立て加工時に付く指紋を目立なくするために、クロメート処理後にポリオレフィン系樹脂をコーティングした亜鉛めっき鋼板。

- **潤滑鋼板**

無塗油で深絞り加工やしごき加工ができるようにクロメート処理後にウレタン樹脂とワックスを配合した処理液でコーティングした亜鉛めっき鋼板。

- **反応型クロメート**

クロム酸をベースにした酸性浴中に基材を浸漬（又はスプレー）して反応によって基材表面に化成皮膜を析出させる方法。皮膜形成後に水洗して酸性成分を除去するための水洗工程が必要。

- **塗布型クロメート**

反応皮膜成分に近い組成の処理液を、基材に塗布し加熱乾燥して皮膜を形成させる方法。水洗工程が不要になる。

- **樹脂クロメート**

クロメート成分とアクリルエマルジョンなどの樹脂成分を混合した処理液を、基材に塗布して焼付け乾燥するクロメート処理方法。クロメートと樹脂の両方の機能を1工程で付与させることを狙ったもの。ガルバリウムの化成処理として使用された。

- **ジクロメタル**

米国のダイヤモンドシャムロック社が自動車の下回りと内板の防錆を目的に開発した2コートシステムで塗装した鋼板。クロム酸と金属亜鉛を配合した塗料(ダクロメット)を塗布して焼付けた塗膜(約 $3\mu\text{m}$)上に、エポキシ樹脂と金属亜鉛を配合した塗料(ジクロメット)を約 $10\mu\text{m}$ 塗装して焼き付ける。

- **デュラスティール**

自動車鋼板の内板の防錆を目的に開発されたクロメートと樹脂の2コート処理されたZn-Niめっき鋼板。 $1\text{-}2\mu\text{m}$ の薄膜で、ジクロメタルより密着性や電着塗装性が優れる。

- **りん酸クロメート処理**

アルミニウム用の反応型クロメート処理方法。クロム酸とりん酸を主成分とし、りん酸クロムとして皮膜析出するため、皮膜中に6価クロムを含まない3価クロムベースのクロメート皮膜になる。

- **りん酸ジルコニウム処理**

りん酸とヘキサフルオロジルコニウム酸を主成分とするアルミニウム用化成処理法。アルミニウム缶などの塗装下地処理として使用される。

- **マンニツヒ変性**

ホルマリんとアミンを用いるマンニツヒ反応によって、フェノール樹脂にアミノ基を導入する変性方法。

- **ノボラック樹脂**

酸触媒下でフェノールにホルマリンを作用させた付加縮合反応によって高分子化した熱可塑性フェノール樹脂。

- **レゾール樹脂**

アルカリ触媒下でフェノールにホルマリンを作用させて得られる官能基（メチロール基）を残した熱硬化性フェノール樹脂。

- **REACH**

欧州議会と欧州連合理事会によって2007年6月に発効された化学物質の登録・評価・認可・制限に関する規制。

- **皮膜抵抗(R_f)**

皮膜の電気の通しにくさ（絶縁性）のことで、皮膜のイオン電導性の影響を受ける。吸水による皮膜中に固定化したイオン性官能基（カルボキシル基やアミノ基など）の電離、および皮膜が吸収した電解液中の電解質イオンによって皮膜抵抗は低下する。皮膜抵抗が高ければ、イオンの移動が抑制され腐食電流を低減できる。

● 電荷移動抵抗(R_{ct})

電極界面における電子移動反応の起こりにくさ（酸化還元反応のおこりにくさ）を意味している。電荷移動反応は、電極電位、電極表面の反応体濃度および電極の表面抵抗の影響を受ける。

単一電極における平衡電位 E_{eq} 付近での電流 I と電位 E との関係は式(1)で表せる（バトラーボルマーの式）

$$I=i_0[\exp\{\alpha nF(E-E_{eq})/RT\}-\exp\{-(1-\alpha)nF(E-E_{eq})/RT\}] \quad (1)$$

$1/R_{ct}=dI/dE$ であるので、式(1)を E で微分して式(2)が得られる。

$$1/R_{ct}=i_0nF/RT[\alpha\exp\{\alpha nF(E-E_{eq})/RT\} - (1-\alpha)\exp\{-(1-\alpha)nF(E-E_{eq})/RT\}] \quad (2)$$

(2)式において、 $E=E_{eq}$ として

$$1/R_{ct}=i_0nF/RT \quad (3)$$

電極が同じ金属であれば電極電位は同じで、平衡電位付近での電流値は交換電流に依存する。

$$\text{交換電流は、} \quad i_0=nFk_{eq}C \quad (4)$$

(C =反応体の濃度・・・平衡電位の還元体と酸化体の濃度は等しい $C_R=C_O$)

(3)と(4)より電荷移動抵抗は、反応体濃度と反比例の関係にある。

● 自己架橋反応

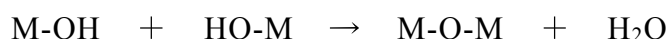
一般的に、ポリマーやオリゴマーなどを架橋しようとするとき、これらと反応し得る架橋剤を併用する。ポリマーやオリゴマーが分子内に架橋反応し得る官能基を有している場合、架橋剤を併用しなくても架橋反応が進行する。このような架橋剤の併用が要らない架橋反応のことを指す。

● 会合性水酸基

水酸基どうしがオール結合や水素結合によって会合している状態において、その会合に与っている水酸基のことを指す。

- **脱水縮合**

2つの化合物から水分子が脱離して新たな結合を形成すること。本研究においては、オール結合の水酸基から脱水して新たなオキシ結合を形成することを指す。



- **酸素の還元反応抑制**

カソードで起こる酸素の還元反応を抑制すること。反応は、活性化エネルギーを高くするか、界面の酸素濃度を低くするかによって抑制される。

- **カルボカチオン**

炭素原子上に静電荷をもつカチオン化した炭素イオンのこと。本研究においては、3配位構造のカルボカチオン ($-\text{CR}_2^+$: R はアルキル基、もしくは水素) を指す。かつては、3配位構造のカルボカチオンに対して、カルボニウムまたは、カルボニウムイオンという言葉が使われてきたが、George A. Olah*の5配位構造のカルボカチオン ($-\text{CR}_5^+$: R はアルキル基、もしくは水素) の発見により、5配位構造をカルボニウムイオン、3配位構造はカルベニウムイオンと区別されることもある。

*G.A. Olah, J. Amer. Chem. Soc., 94, 808 (1972)

- **ベンゼン環の電子密度が高い部位**

有機化学反応は、電子の偏りによって起こる。ベンゼンの各炭素上の電子密度はその共鳴構造から比較的均一であるが、置換基が導入されると炭素上の電子密度が不均一になる。例えばフェノールの場合は、オルト位とパラ位の炭素上の電子密度が高くなる。

研究業績

■ 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. 迫 良輔：塗装前処理，防錆管理，59, 224-235, 2015
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
3. 迫 良輔：自動車用鋼板の化成処理技術，塗装工学，48, 479, 2013
4. 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.
5. 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.
6. 山本真由美、迫 良輔：自己析出塗装法，表面技術，52, 104 , 2001
7. 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.
8. 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.
9. H. Mizuno, K. Uchiyama, R. Sako, S. Sato, K. Sakakibara,:Multifunctional Surface Treatment for Car Air Conditioners, SAE Technical Paper, 980284 , 1998.
10. 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.
11. 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.
12. 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.

13. 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.

■ 登録特許（本研究関連）

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
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
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
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
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
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
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
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
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
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

11. 特許第 3803819 号：金属表面处理剤並びにこれで処理した表面处理金属材料
12. 特許第 3860697 号：金属表面处理剤、金属材料の表面处理方法及び表面处理金属材料
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处理剤

■ 登録特許（その他）

1. 特許第 4671609 号：潤滑性水系ポリウレタン樹脂組成物、それを用いる亜鉛系メッキ鋼板の表面潤滑処理方法及びその表面处理鋼板、
2. 特許第 4248562 号：アルミニウム含有金属材料の親水・防臭・耐食性化用水系処理剤、及び親水・防臭・耐食性化処理方法
3. 特許第 3860693 号：自己析出型被覆組成物、金属表面の被覆方法及び被覆処理金属材料
4. 特許第 3717205 号：アルミニウム含有金属製熱交換器および製造方法
5. 特許第 3490487 号：成形加工性に優れた下地皮膜を有する熱交換器用アルミニウムフィン材
6. 特許第 3319831 号：金属材料の自己析出型表面处理剤及び表面处理方法
7. 特許第 3102838 号：アルミニウム含有金属複合材料およびその製造方法
8. 特許第 2564479 号：アルミニウム含有金属材料の親水性化処理方法
9. 特許第 2564478 号：アルミニウム含有金属材料の親水性化処理方法
10. 特許第 2523114 号：アルミニウムの親水性処理方法
11. 許第 2512452 号：アルミニウムの親水性処理方法
12. 特許第 2507070 号：アルミニウムフィンコイル材の親水化処理方法
13. 特許第 2507060 号：アルミニウム製熱交換器及びその製造方法
14. 特許第 2506924 号：アルミニウム製熱交換器
15. 特公平 08-018005：アルミニウム表面の親水性処理方法

16. 特公平 08-018004 : アルミニウム表面の親水性処理方法
17. 特公平 07-109355 : アルミニウム製熱交換器及びその製造方法
18. 特公平 07-015148 : アルミニウムの親水性処理方法
19. 特公平 06-057872 : ステンレス鋼の表面処理方法
20. 特公平 06-012217 : アルミニウム製熱交換器およびその製法」

謝辞

本論文の作成にあたり、終始懇切なるご指導とご鞭撻を賜りました早稲田大学理工学術院の酒井潤一教授に謹んで深甚なる感謝の意を表します。また、本論文を完成させるにあたり、多大なるご指導とご助言を賜りました早稲田大学理工学術院の増田千利教授、早稲田大学理工学術院材料技術研究所招聘研究員（元横浜国立大学教授）の石川雄一博士に心より御礼申し上げます。

本研究において、分子軌道計算のご指導を頂いた早稲田大学理工学術院の山本知之教授、電気化学インピーダンス測定に関してご指導を頂いた東京理科大学理工学部板垣昌幸教授ならびに物質・材料研究機構材料研究所の片山英樹博士に深く御礼申し上げます。

学位取得を推進し日頃より激励頂いた日本パーカライジング株式会社の里見多一 代表取締役社長ならびに日本パーカライジング株式会社元顧問の安谷屋武志博士（現：株式会社ベンチャー・アカデミア）に深く感謝いたします。また、本研究を遂行するにあたり、ご支援を頂いた日本パーカライジング株式会社の里見菊雄 代表取締役名誉会長、小野駿 代表取締役会長、宮脇憲 常務取締役、里見康夫 常務取締役、総合技術研究所の荻野陸雄 取締役所長ならびに川口純 元取締役所長（現：日本カニゼン株式会社取締役）、そして本研究にご協力頂いた総合技術研究所所員に深く御礼申し上げます。

早稲田大学在学中におきましては、早稲田大学元助教の青木聡博士（現：日本原子力開発機構）をはじめとする大学院修士ならびに学部生の方々には多くのご配慮を賜りました。2009年から2015年に酒井研究室に在籍された皆様方に深く感謝の意を表します。