

# 博士論文審査報告書

## 論 文 題 目

亜鉛めっき鋼板のクロムフリー化成皮膜の  
構造と腐食抑制メカニズム

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

申 請 者

迫	良輔
Ryosuke	SAKO

機械科学専攻 環境材料学研究

2015 年 7 月

化成処理は、化成処理剤（化成成分を含む溶液）と金属表面の化学反応によって、金属表面にサブミクロンオーダーの厚さの皮膜を形成させて金属表面を改質する表面処理方法であり、りん酸塩処理やクロメート処理に代表される。家電、自動車、建材などの分野で使用される亜鉛めっき鋼板のほとんどは、その表面に化成処理が施されている。

1990年のバブル崩壊を境に、消費者の意識は高級志向から機能重視の低コスト志向へと変化し、防食や耐摩擦磨耗のみならず、親水性、導電性、防汚性、抗菌性などを兼備した多機能性化成処理が求められるようになった。その一方では、環境改善への取り組みが活発化し、CO<sub>2</sub>削減のみならず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。欧州連合は、2006年7月以降、発がん性のある6価クロム化合物の使用を禁止する法令（RoHS）を制定した。この対応として、日本国内の大手家電メーカーは、価数を問わずクロム化合物の使用を自主規制した。さらに、欧州化学品規制（REACH）は、2013年の改正において分野を問わず2017年9月以降のクロム酸および2クロム酸またはこれらの塩のEUへの輸入を禁止すると発表しており、地球環境保護を背景に環境規制は今後も進むことが予測される。このような状況下、クロムフリー化成皮膜、特に塗布して焼付ける塗布型化成皮膜の構造や腐食抑制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。

クロメート処理は、家電用電気亜鉛めっき鋼板の防錆を目的に使用されてきた。本研究は、この代替皮膜となるフェノール樹脂皮膜と炭酸ジルコニウムアンモニウム(以下、AZCと略す)処理皮膜について、皮膜形成および腐食抑制発現のメカニズムを解明し、さらにこれらの結果から今後のクロムフリー化成技術の開発に有効な指針を得ることを目的とした。

本論文は、全9章から構成され、第1章は序論で第9章は結論である。これらの2章を除く7章は、大きく二つに分けられる。第2章から第5章はフェノール樹脂に関する各論で、第6章から第8章はAZCに関する各論である。

第1章の序論では、化成処理の歴史と変遷について概説し、クロメート処理の環境課題と環境対応技術の必要性を示し、本研究の目的を明らかにした。

第2章では、低分子量の水溶性レゾール型フェノール樹脂を用い、皮膜形成機構と腐食抑制に及ぼす焼付け温度の影響を明らかにした。樹脂は140°C以上の温度で起こる自己架橋によって高分子化し、高分子皮膜は優れた腐食抑制効果を示した。また自己架橋反応は、樹脂から生成するカルボカチオンとベンゼン環との間の親電子置換反応であることを明らかにした。亜鉛めっき上の樹脂の硬化メカニズムを明らかにした点は学術的に評価でき、高分子化した皮膜の腐食抑制効果が高いことを示した点は工学的に評価できる。

第3章では、マンニッヒ反応によってアミノ化し、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効果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/素材界面において、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、皮膜の腐食抑制効果を大きく向上させた。マンニツヒ変性フェノール樹脂の皮膜形成メカニズムが明らかにされており、この中で、特にりん酸が樹脂/素材界面にりん酸亜鉛皮膜層を形成し、2 層構造の皮膜を形成することは、これまでに確認されたことのない注目すべき事象であり、学術的にも工学的にも高く評価できる。

第 4 章では、電気化学的分極法、および電気化学インピーダンス法を用いてマンニツヒ変性フェノール樹脂皮膜の腐食抑制効果のメカニズムを明らかにした。マンニツヒ変性フェノール樹脂皮膜の腐食抑制効果は、架橋反応によって吸水性が低下した樹脂皮膜とりん酸亜鉛皮膜層が、皮膜/素材界面への溶存酸素を含む水の供給を遮ることで発現される溶存酸素の還元反応抑制であることを明らかにした。また、腐食抑制効果は、インピーダンス測定で求められる電荷移動抵抗と良く相関することを示した。これらは、今後の化成処理の開発にとって非常に有効な知見と言える。

第 5 章では、処理液および皮膜と素材との化学的相互作用について検討した。皮膜/素材界面のりん酸亜鉛皮膜層は、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、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 つの反応によって形成されることを明らかにした。また、架橋反応時に生成するカルボカチオンは、素材の亜鉛と反応して C-Zn 結合を形成し得ることを、分子軌道法を用いて示した。りん酸亜鉛皮膜層の形成と C-Zn 共有結合の形成は、学術的に非常に興味深い事象である。

第 6 章では、AZC 処理皮膜の構造と腐食抑制効果におよぼす焼付け温度の影響を明らかにした。80°C の低温で形成された AZC 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あり、腐食抑制効果に優れる。115°C ではジルコニウムに配位した水分子が脱離し、さらに 155°C では分子間の脱水縮合反応（オール結合からオキシ結合への変化）が起こる。160°C 以上の焼付けでは、結合変化がもたらす体積収縮によって生じたクラックや皮膜/素材間の空隙が、皮膜の腐食抑制効果を著しく低下した。これらの新たな知見は学術的にも工学的にも高く評価でき、また今後の化成処理の開発に大いに有益なものである。

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、AZC 処理皮膜の腐食抑制のメカニズムを明らかにした。オール結合によって高分子化した 80°C 焼付け皮膜は、溶存酸素を含む水の皮膜/素材界面への供給の障壁となり、皮膜/素材界面における酸素の還元反応を抑制し、大きな電荷移動抵抗を示した。一方、200°C 焼付け皮膜において、溶存酸素を含む水はクラックを供給経路として、皮膜/素材界面の空隙に到達する。このため、200°C 焼付け皮膜の皮膜/素材界面における酸素の還元反応を抑制する効果が小さ

かった。高分子化した AZC 処理皮膜の腐食抑制は、マンニツヒ変性フェノール樹脂と同様に溶存酸素の還元反応抑制であり、これらの共通点は、今後の化成処理開発の有効な指針に繋がる工学的価値の高いものである。

第 8 章では、処理液と素材の化学的相互作用を明らかにした。水溶液中で解離している塩基性炭酸ジルコニウム錯イオン ( $Zr(OH)_2(CO_3)_2^{2-}$ ) は、素材から溶出した亜鉛イオンと高分子錯体のハイドロゲルを形成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形成して、素材表面の複雑な形状に密着するが、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生じる。AZC 中のジルコニウムがアノード反応により析出して、素材表面に反応層を形成することを初めて明らかにした。このことは、学術的にも工学的にも高く評価できる。

第 9 章では、本論文の結論として、本研究で用いた 2 つのクロムフリー化成皮膜の構造と腐食抑制メカニズムの共通点から、亜鉛めっき鋼板のクロムフリー化成皮膜の開発指針を示した。すなわち、亜鉛めっき鋼板の防食には、アノード反応よりもカソード反応を抑制することが有効であり、皮膜は、低吸水性の高分子連続膜で、皮膜形成過程での化成成分と素材との化学的相互作用によって素材表面形状に追従して密着していることが重要である。

以上要約すると、本論文は、フェノール樹脂と炭酸ジルコニウムアンモニウムの 2 種の塗布型クロムフリー化成処理について、皮膜構造と皮膜/素材間の化学的相互作用、さらに、これらの皮膜形成と腐食抑制との関係を初めて明らかにしたもので、今後のクロムフリー化成処理の開発に有益な知見を提供する工学的意義の高いものである。

よって、本論文は、博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。

2015 年 7 月

審査員 (主査) 早稲田大学教授 博士 (工学) (東京大学) 酒井 潤一

---

早稲田大学教授 工学博士 (早稲田大学) 増田 千利

---

早稲田大学材料技術研究所招聘研究員  
PhD (ペンシルバニア州立大学) 石川 雄一

---