亜鉛めっき鋼板表面のフェノール樹脂の耐食性に及ぼす 焼付け温度およびリン酸添加の影響*

迫 良輔**, 酒井潤一***

** 日本パーカライジング株式会社

*** 早稲田大学 理工学術院

Effect of Cure Temperature and Phosphoric Acid on Corrosion Resistance of Phenolic Resin on Galvanized Steel Surface*

Ryosuke Sako** and Jun'ichi Sakai***

** Nihon Parkerizing Co., Ltd

*** Faculty of Science and Engineering, Waseda University

The coating film formation and the corrosion resistance of phenolic resin were examined as an alternative for chromate on the galvanizing steel sheet. The effect of cure temperature and phosphoric acid on film formation and corrosion resistance was investigated by thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA), surface energy measurement, and the coating film characterization by XPS and FT-IR analysis. The mechanism of corrosion resistance was estimated by the polarization measurement of the coating plate. The resin, which was in an aggregate state at 80°C, gradually became loose by thermal energy as temperature rose, and it self-cured above 130-150°C to make the film that gives good corrosion resistance. Addition of phosphoric acid to the phenolic resin solution has improved the corrosion resistance even at 120°C that is below the original self-cure temperature. Though the mechanism of the effect of phosphoric acid is not always clear, it was found that phosphoric acid promotes the cure of the resin and enhances the insolubility to the salt water. Also, it was confirmed that phosphoric acid itself is incorporated into the coating film. It seems that these facts improve corrosion resistance.

Key words : galvanized steel, chromium free, surface treatment, phenolic resin, film formation, corrosion resistance, mechanism

1. 緒 言

亜鉛めっき鋼板は、家電、建材、自動車など幅広い分野で使用されている。亜鉛は鋼板に対する犠牲防食を担っているが、亜鉛の腐食により生成する白さびは意匠性を低下させる原因になっている。

亜鉛めっき鋼板の白さびを抑制するために6価クロムを含有するクロム酸を主成分とした化成処理(クロメート処理)が古くから適用されてきた¹⁻⁸⁾。クロメート処理はその処理方法によって、クロム酸(Cr^{6+})を主成分とする処理液と素材との酸化還元反応によって素材表面に Cr^{6+} と Cr^{3+} からなる皮膜を析出させた後に水洗工程を必要とする反応型クロメートと、あらかじめ Cr^{6+} と Cr^{3+} を共存させた処理液を塗布してそのまま乾燥する水洗を必要としない塗布型クロメートに分類される¹⁻⁵⁾。

これらクロメート皮膜の耐食性は、3価クロムを主体とする不働態皮膜による酸素還元反応の抑制効果^{6), 7)}、および皮膜中に取り込まれた6価クロムが溶出して欠陥部などに再析出する自己補修効果⁸⁾によるものと報告されている。

環境対応がグローバルなテーマとして様々な分野で取

り上げられている昨今において、6価クロムの人体への有害性が問いただされ、欧州連合はRoHS指令を制定し、電気・電子機器類に鉛、水銀、カドミウムと2種の臭素系有機難燃剤とともに、6価クロムの欧州連合域内での使用を2006年7月より禁止した。日本国内の大手電気・電子機器メーカーはこれに対応してグリーン調達を推進し、6価のみならず3価のクロムについても溶接などの酸化雰囲気中で6価に変わり得るとしてその使用を自主的に規制した。このような背景の下、様々なクロメート代替化合物が検討されその一部は工業化している。しかしながら、素材や用途の選択性が少なく比較的安価であるクロメートの特性をそのまま代替できる化合物はまだないのが現状である。

クロメート代替技術として、例えば渡辺ら^{9), 10)}は、亜鉛めっき鋼板上に形成した加水分解型タンニン酸皮膜は亜鉛溶出保護として働き耐食性に優れることを報告している。小林ら¹¹⁾はセリウム化合物を用いて検討し、その耐食性は水酸化セリウム皮膜の酸素還元反応の抑制効果であると報告している。吉見ら¹²⁾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について検討し、樹脂の高いバリアー性(酸素透過抑制)による酸素還元反応の抑制とシリカの塩基性塩化亜鉛の形成促進による自己補修効果による耐食性発現と報告している。

また、有機シリケート¹³⁾やモリブデン化合物¹⁴⁾なども報告されており、これらの化合物を含めたクロムフリー化成処理の技術動向やそれらの機能が前田¹⁵⁾、藤田¹⁶⁾、盛屋¹⁷⁾によって解説されている。クロムフリー皮膜の耐食性メカニズムは用いられる化合物によって様々ではあ

* 第58回材料と環境討論会(名古屋, 2011年)で発表

** 〒254-0012 平塚市大神 2784 (2784, Ohkami, Hiratsuka, 254-0012 Japan)

*** 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1 (3-4-1, Okubo, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-8555 Japan)

るが、腐食因子の透過障壁となるバリアー効果¹²⁾、シリカ^{12), 18)}などの無機フィラーや金属化合物^{19), 20)}による自己補修性などが報告されている。

著者ら²¹⁾⁻²³⁾は亜鉛めっき鋼板のクロムフリー化成処理を検討し、フェノール樹脂皮膜が耐食性に優れることを見だし報告した。

フェノール樹脂は、主にエポキシ塗料の添加剤として適用され、その耐食性向上効果が野田ら²⁴⁾、佐藤ら²⁵⁾によって報告されている。例えば野田らは、エポキシ樹脂にp-置換フェノール樹脂を5%添加した塗料を用いてスズめっき鋼板上に形成されたエポキシ樹脂塗膜(5~6 μm)の耐食性について検討し、フェノール樹脂の素材への密着が耐食性向上の要因であり、素材に対する配向性が重要な因子と報告している²⁴⁾。

このように、フェノール樹脂は塗料の添加剤、または架橋剤として古くから検討されているが、亜鉛めっき鋼板の化成処理に適用した報告はない。

本報は、亜鉛めっき鋼板上のフェノール樹脂の皮膜形成と耐食性に及ぼす焼付け乾燥温度およびリン酸添加の影響に関する新たな知見を報告する。

2. 実験方法

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 20 g・m⁻², 板厚: 0.6 mm)をアルカリ脱脂によって表面を清浄化した後、化成処理液を乾燥重量が0.7 g・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 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℃、風速2 m・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。焼付け温度は処理板が到達する温度で、到達時間は80℃で8秒, 120℃で14秒, 160℃で30秒, 200℃で50秒であった。

処理液は、Fig. 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(pH 7.5)、およびこれにさらにリン酸を添加したフェノール樹脂水溶液(pH 2.0)を用いた。

2.2 耐食性評価

化成処理されている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を用いて塩水噴霧試験(JIS Z 2371)を48時間まで実施した。塩水噴霧

Fig. 1 Structure of phenolic resin.

試験後の外観写真を撮影した。また発錆面積を目視で見積り百分率で表示した。

2.3 耐塩水溶解性評価

化成処理した電気亜鉛めっき鋼板を35℃の5 wt% NaClに12時間浸漬し、浸漬後、試験板を脱イオン水で水洗して冷風でブロー乾燥した。浸漬前後の試験板の炭素付着重量およびリン付着重量を測定した。炭素付着量は表面炭素分析装置((株)島津製作所 Total Organic Carbon Analyzer TOC-5000 A)を用いて測定した。リン付着量は蛍光X線分析装置((株)リガク製 3270E)を用いて測定した。

2.4 フェノール樹脂の熱重量示差熱分析

60 wt%のフェノール樹脂水溶液を25℃で24時間減圧乾燥して水分を除去したフェノール樹脂について、下記の条件で熱重量示差熱分析を行った。

装置: セイコーインスツルメンツ製 TG-DTA320, サンプル量: 20 mg, 測定温度: 25~300℃, 昇温速度: 5℃/min, 測定雰囲気: N₂ (100 ml/min) と Air (100 ml/min) を1:1で混合, リファレンス: α-Al₂O₃。

2.5 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Fowkes²⁶⁾とOwens²⁷⁾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})は次の式で表せる。

$$\gamma_{SV} = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (1)$$

$$\gamma_{LV} = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (2)$$

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エネルギーである。

また、固体の表面エネルギー(γ_{SV})、液体の表面エネルギー(γ_{LV})、及び固体と液体間の界面エネルギー(γ_{SL})の関係はYoungの式(3)によって表せる。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (3)$$

ここで、γ_{SL}は式(4)^{26), 27)}で定義される。

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{-2} - 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{-2} \quad (4)$$

(3), (4)より

$$\cos \theta = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{-2} / \gamma_{LV} + 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{-2} / \gamma_{LV} - 1 \quad (5)$$

Table 1 Treatment process and its condition.

	Process	Treatment	Condition
1	Degrease	CL-N364S*(20g/l)	Spray(60℃,10sec)
2	Water rinse	Tap water	Spray(R.T.,10sec)
3	Roll squeeze	-----	-----
4	Drying	Blower	-----
5	Coating	Phenolic resin solution(10g/l)	Bar coat
6	Cure	Oven	80-200℃**

*Alkali type degrease (NIHON PARKERIZING CO.,LTD)

**Peak temperature of the metal surface

水の $\gamma_L^d = 21.8 \text{ mNm}$, $\gamma_L^p = 51.0 \text{ mNm}$, $\gamma_{LV} = 72.8 \text{ mNm}$, ヨウ化メチレンの $\gamma_L^d = 49.5 \text{ mNm}$, $\gamma_L^p = 1.3 \text{ mNm}$, $\gamma_{LV} = 50.8 \text{ mNm}$ である^{(19), (20)} ことから, それぞれの液体の皮膜に対する接触角を測定し, (5)式から γ_S^d と γ_S^p を求め, さらに(1)式から γ_{SV} を求めた。

2.6 皮膜解析

2.6.1 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) を用いて皮膜構造を解析した。

2.6.2 XPS

XPS ((株)島津製作所製 ESCA-850) を用いて炭素の結合エネルギーを下記の条件で測定し, その結合状態を解析した。炭素 (C1s) ピークの波形を 284.6 eV (C-C 結合) と 286 eV (C-O 結合) に分離し, その面積比を求めて結合状態の比率を比較した。

励起加速電圧 8 kV, Ar エッチング (加速電圧 0.6 kV), スパッタリング速度 80 nm/min (SiO_2 換算), X 線源: Mg K α , 試料径: 8 mm ϕ 。

2.7 電気化学測定

ポテンシostat (北斗電工(株)製 HZ-3000) を用いて, 供試材のカソードとアノードそれぞれの分極測定を下記の条件で実施した。

電解液: 5 wt% NaCl 水溶液, 温度: 室温, 参照電極: Ag/AgCl 電極 (飽和 KCl 水溶液), 対極: Pt, 測定面積: 1 cm^2 , 自然浸漬電位測定時間: 10 分, 電位掃引速度: 1 mV/sec, 脱気: なし。

3. 実験結果

3.1 皮膜形成と耐食性に及ぼす焼付け温度の影響

フェノール樹脂皮膜の塩水噴霧試験後の外観写真を Fig. 2 に示した。また塩水噴霧試験の時間と白さび発生面積の関係を Fig. 3 に示した。焼付け温度が 80℃ と 120℃ のものは塩水噴霧 12 時間で全面に白さびが発生し, 24 時間では赤さびの発生が見られた。これに対して 160℃ と 200℃ 焼付けのものは, 塩水噴霧 48 時間でも白さび発生面積 20~30% で, 耐食性が高いことが分かる。すなわち, 焼付温度が高いと耐食性は優れる傾向で, 120℃ 以下と 160℃ 以上に大きな耐食性の差が認められる。

Fig. 4 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 130~150℃ に重量減少を伴う吸熱反応と 220~230℃ に重量減少を伴う発熱反応が確認できる。

Fig. 5 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℃ 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。

焼付け温度 80℃ と 200℃ の皮膜の赤外分光分析 (FT-

Fig. 2 Appearance of phenolic resin coating plate in Salt Spray Test (SST).

Fig. 3 White rust area of phenolic resin coating plate in Salt Spray Test (SST).

Fig. 4 Thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) of phenolic resin.

Fig. 5 Effect of cure temperature on the surface free energy on phenolic resin coating film.

IR) 結果を Fig. 6 に示す。1610 cm^{-1} と 1640 cm^{-1} のベンゼン環の二重結合 ($\text{C}=\text{C}$) 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 焼付け皮膜は 80°C 焼付け皮膜に比べて 1000 cm^{-1} 付近の $\text{C}-\text{O}$ の伸縮振動に起因するピークと 3300 cm^{-1} 付近の OH 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 OH 伸縮振動のピークについては、2920 cm^{-1} の CH 伸縮振動ピークを基準にそのピーク高さの比 (OH/CH) を求めて Table 2 に示した。焼付け 80°C の皮膜 ($\text{OH}/\text{CH}=2.55$) に比べて 200°C の皮膜 ($\text{OH}/\text{CH}=1.47$) は OH/CH 比が小さく、焼付け温度の上昇に伴って OH 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 ($\text{C}-\text{OH}$) の減少を示唆している。

Fig. 6 Effect of cure temperature on FT-IR spectra of phenolic resin coating film.

Table 2 Peak heights and their ratio of $\nu(\text{OH})$ and $\nu(\text{CH})$ on FT-IR chart.

	Peak	Wave number	Cure temperature	
			80 °C	200 °C
A	$\nu(\text{OH})$	3300 cm^{-1}	5.1	5.0
B	$\nu(\text{CH})$	2920 cm^{-1}	2.0	3.4
A/B	$\nu(\text{OH})/\nu(\text{CH})$	3300 $\text{cm}^{-1}/2920 \text{ cm}^{-1}$	2.55	1.47

XPS 分析における炭素 ($\text{C}1\text{s}$) のナロースペクトルと結合エネルギー 284.6 eV ($\text{C}-\text{C}$) と 286 eV ($\text{C}-\text{O}$) とのピーク面積比 (B/A) を Fig. 7 に示す。80°C 焼付けの 0.54 に比べて、200°C 焼付けの 0.3 と小さく $\text{C}-\text{O}$ 結合の比率が減少 ($\text{C}-\text{C}$ 結合が増加) している。

3.2 耐食性に及ぼすリン酸添加の影響

リン酸を添加したフェノール樹脂水溶液を用いた処理板の塩水噴霧試験後の外観写真を Fig. 8 に示す。リン酸添加によって耐食性が向上していることが分かる。リン酸添加皮膜は、比較的低温の 120°C 焼付けでもリン酸添加していない 200°C 焼付けとほぼ同等の優れた耐食性を示している。

Table 3 に 120°C で焼き付けた皮膜の耐塩水溶解性試験の結果を示す。リン酸無添加の皮膜はほとんど流去しているのに対し、リン酸を添加した皮膜の炭素は約 90% 残存しており、リン酸によって樹脂皮膜の耐塩水溶解性が著しく向上したことを示している。また、リン酸自体も塩水浸漬後に約 80% 残存しており、塩水に流去することなく皮膜中に取り込まれていることが分かる。

Fig. 9 は、120°C 焼付けのリン酸添加樹脂皮膜の XPS ナロースペクトル ($\text{C}1\text{s}$) である。 $\text{C}-\text{O}$ 結合 (B)/ $\text{C}-\text{C}$ 結 (A) 比は 0.43 で、Fig. 7 で示したリン酸無添加皮膜の 0.54 より小さい値を示した。200°C 焼付けと同様に、リン酸添加によって $\text{C}-\text{O}$ 結合が減少していることを示す。

3.3 電気化学的測定

焼付け乾燥温度 80°C, 120°C, および 200°C の皮膜のアノード分極曲線とカソード分極曲線を Fig. 10 に並べて示した。自然浸漬電位 (-0.97 V) 近傍の -1.1 から -0.9 V の電位の範囲におい

Fig. 7 Effect of cure temperature on XPS narrow spectra of carbon ($\text{C}1\text{s}$) at surface of phenolic resin coating film coated by resin solution (pH 7.5).

Cure temp. / °C	200	120	
Coating solution	Resin (pH7.5)		Resin + H ₃ PO ₄ (pH2)
Appearance after SST12hrs.
White rust area / %	5	100	3

70mm

Fig. 8 Effect of cure temperature and addition of H₃PO₄ on salt spray test results.

て、焼付け温度 80℃と 120℃ではほとんど差は見られないが、200℃焼付けの皮膜は他のものと比べてカソード反応、アノード反応共に抑制されていることが分かる。

Fig. 11 は、リン酸添加樹脂水溶液を用いて、120℃で焼き付けた皮膜の分極曲線である。耐食性の優れたリン酸添加皮膜は、添加していない皮膜に比べてカソード反応とアノード反応の抑制効果が高い。また、リン酸添加皮膜のカソード反応抑制効果は Fig. 10 に示した 200℃焼付け皮膜よりも高いことが分かる。

4. 考 察

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していく²⁸⁾と考えられており、Kim ら²⁹⁾は、125℃以上の温度で高分子化に伴い硬化することを報告している。本熱重量示差熱分析 (TG-DTA) で見られた 130~150℃の吸熱ピークは Kim 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すと考えられる。また、220~230℃の発熱反応は樹脂の酸化分解と推定される。

フェノール樹脂の自己架橋の反応スキームを Fig. 12 に示した。この反応は、樹脂中のメチロール基とベンゼン環との間の親電子置換反応である。

焼付け温度 80℃と 200℃の皮膜の構造解析において、FT-IR 測定で見られた OH/CH 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 (C-O 結合 / C-C 結合) 比の減少は、メチロール基の水酸基 (-OH) が減少しベンゼン環との結合によって新たな炭素-炭素結合 (C-C) を形成する Fig. 12 に示した親電子置換反応

Fig. 9 XPS narrow spectrum of carbon (C1s) at the surface of the coating film formed by resin solution (pH 2) containing H₃PO₄ (Cure temperature : 120℃).

Fig. 10 Effect of cure temperature on polarization curve.

Fig. 11 Additive effect of H₃PO₄ on polarization curve (Cure temperature : 120℃).

Table 3 Dissolution behavior and residual ratio of C and P in the coating film cured at 120℃ in Salt Solution Soaking Test.

Coating solution	Element	Coating weight / mg·m ⁻²		Residual ratio / % [(b)/(a)×100]
		Initial (a)	After soaking (b)	
Resin only (pH7.5)	C	495	0	0
Resin + H ₃ PO ₄ (pH2)	C	481.6	422.3	87.7
	P	46.3	36.9	79.7

Fig. 12 Polymerization schema of phenolic resin.

の進行を示すものであり、この反応はTG-DTA分析が示した130～150℃の吸熱ピークを境としてそれより高い温度で進行すると理解できる。

表面自由エネルギー測定の結果において、極性成分に起因する γ_s^p が80℃から160℃までの温度で増大し、200℃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℃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ほぐれ、極性基が外側に向きやすくなる。このような熱による樹脂の拡散によって、極性基が皮膜表面に配向する確率が高くなり、 γ_s^p は増大したと考えられる。一方、前述のように樹脂は130℃以上の温度では樹脂分子

間で自己架橋反応が進行し始める。自己架橋反応の進行に伴って極性基(-OH)は減少していくため、 γ_s^p は低下していく。130℃以上の温度ではこれら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。

樹脂の拡散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と共に反応速度が上がると考えられる。すなわち、樹脂の拡散速度は架橋反応速度に影響を及ぼすと考えられる。

TG-DTA分析の結果から判断すると、焼付け温度160℃では架橋反応は終了しているはずであるが、 γ_s^p は表面の極性基の残存を示しており、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℃/min)に比べて120～200℃の焼付け昇温速度(約130℃/min)は速く、焼付け120～160℃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、焼付け昇温速度が比較的速かったため拡散が不十分になり、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。

フェノール樹脂皮膜の形成メカニズムはFig. 13のように示すことができる。

4.2 耐食性に及ぼす焼付け温度の影響

フェノール樹脂皮膜の耐食性は自己架橋反応温度(130～150℃)を境にそれより下回る80℃および120℃焼付けでは劣り、それより高い160℃および200℃焼付けで著

Fig. 13 Film formation process.

しく向上しており、架橋反応前後の皮膜特性の変化が耐食性に影響を及ぼしたと考えられる。

表面自由エネルギー測定結果から 160℃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℃に比べると若干劣るものの大きな差は見られず、80℃と 120℃に比べると飛躍的に向上していることから、160℃において架橋反応はおおむね進行していたと考えられる。

皮膜の電気化学特性の知見を得るために処理板の分極測定を実施した。巨視的に欠陥のない有機塗膜鋼板の分極は金属/塗膜界面に到達した溶液と金属との電気化学反応をモニタリングするものである。

有機塗膜鋼板の分極測定に関して、黒沢ら³⁰⁾はアルキド樹脂塗装鋼の分極測定を実施し、耐食性に及ぼす材料種、下地処理の影響を報告している。また、水流³¹⁾は 3 wt%NaCl 水溶液中に 27 時間自然浸漬させて吸水量を飽和させたエポキシ樹脂塗装鋼板をカソード分極させ、その結果から、カソード部の膨れは、塗膜/金属界面での溶存酸素の還元反応によるアルカリ成分濃縮が水を呼び込むことによって生じることを示している。

本研究において、樹脂水溶液で処理した亜鉛めっき板の分極測定の結果、焼付け温度 200℃の皮膜は、80℃または 120℃のものに比べてアノード電流とカソード電流が低下した。開放系で行った本実験におけるカソード反応は皮膜/金属界面に到達した電解液中の溶存酸素の還元反応で、アノード反応は素材である Zn の電解液中への溶解反応で、200℃焼付けの架橋皮膜はこれらの反応を抑制したと考えられる。

窪田ら¹⁸⁾は、シリカ含有樹脂で被覆した亜鉛めっき鋼板の分極測定でみられたカソード電流の低下は、皮膜や腐食生成物の酸素透過抑制効果による酸素還元反応の抑制としており、また吉見ら¹²⁾は、電気亜鉛めっき鋼板上に形成した種々の樹脂膜の耐食性は樹脂膜の酸素透過係数が小さいほど優れ、皮膜の酸素拡散抑制効果がカソード反応を抑制したためと報告している。

本検討で見られたカソード反応とアノード反応の抑制は、架橋反応によって緻密な 3 次元網目構造を形成したフェノール樹脂皮膜が腐食液の透過を抑制することによって皮膜/金属界面への溶存酸素と Zn 溶解促進因子である塩化物イオンの供給を抑制したためと考えられる。

4.3 耐食性に及ぼすリン酸添加の影響

リン酸を添加した樹脂水溶液を用いた皮膜では、樹脂の本来の自己架橋温度より低い 120℃焼付けでも優れた耐食性を示した。リン酸添加により耐塩水溶解性も著しく向上しており、XPS の結果から架橋反応の進行が示唆された。フェノール樹脂の自己架橋反応は酸が触媒となって進行することが知られている²⁸⁾。リン酸の触媒作用が樹脂の架橋反応を促進し、その結果、比較的低温でも優れた耐食性を発揮したと考えられる。

しかしながら、リン酸を添加した皮膜のカソード反応の抑制性は焼付け温度 200℃の皮膜に比べても高く、架橋反応の促進のみならず皮膜中に取り込まれて不溶化したリン酸そのものが耐食性向上に寄与していると考えられる。リン酸の挙動については、今後の検討でより明確にしたい。

5. 結 言

電気亜鉛めっき鋼板上に形成させたフェノール樹脂皮膜の腐食促進試験、皮膜分析、電気化学測定などを実施し、それらの結果から以下の結論を得た。

(1) 80℃では凝集状態の樹脂が加熱による熱エネルギーで徐々にほぐれ、130～150℃を境にそれより高い温度でメチロール基とベンゼン環との親電子置換反応による自己架橋が進行し高分子化する。

(2) 樹脂の架橋反応温度 (130～150℃) を境に、それより低い 80℃および 120℃で焼き付けた皮膜の耐食性は低く、それより高い 160℃および 200℃で焼き付けた皮膜は耐食性が優れる。架橋反応によって形成した耐塩水溶解性に優れた緻密な皮膜がカソード反応とアノード反応の両方を抑制したためと考えられる。

(3) リン酸を添加した皮膜は、架橋温度より低い 120℃焼付けでも良好な耐食性を示した。リン酸が樹脂の架橋反応を促進して耐食性を向上させた。また、皮膜に取り込まれて不溶化したリン酸がカソード反応の抑制を高め、さらなる耐食性の向上に寄与したと推定した。

参 考 文 献

- 1) Kinzoku-hyomenshori Binran (金属表面処理便覧), p.329, Surface Finishing Society of Japan (1976).
- 2) S. Maeda, Hyomen-Shyori-Gijutsu Handbook (表面処理技術ハンドブック), p.497, N. T. S (2000).
- 3) T. Hisamatsu and Y. Takamura, *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **18**, 20 (1967).
- 4) Y. Miyosawa, *Hyomen (Surface)*, **43**, 311 (1992).
- 5) A. Suda, T. Ogino and S. Tanaka, *Tetsu-to-Hagane*, **77**, 1042 (1991).
- 6) L. F. G. Williams, *Plating*, **59**, 931 (1972).
- 7) A. Gallaccio, F. Pearlstein and M. R. Dambrosio, *Metal Finishing*, **64**, 50 (1966).
- 8) L. F. Spencer, *Metal Finishing*, **58**, 58 (1960).
- 9) T. Watanabe, H. Kawasaki and E. Tarumizu, S. Kado, *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **29**, 38 (1978).
- 10) T. Watanabe, H. Kawasaki, E. Tarumizu and S. Kado, *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **29**, 523 (1978).
- 11) Y. Kobayashi, N. Yamashita, Y. Fujiwara and M. Yamashita, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **55**, 276 (2005).
- 12) N. Yoshimi, A. Matsuzaki, A. Ando, T. Kubota and M. Yamashita, *Tetsu-to-Hagane*, **89**, 80 (2003).
- 13) W. J. von Ooij, D. Q. Zhu, G. Prasad, S. Jayaseelan, Y. Fu, and N. Teredesai, *Surface Engineering*, **16** [5] 386 (2000).
- 14) P. T. Tnag, G. Bech-Nielsen and P. Moller, *Trans IMF*, **75** [4] 144 (1997).
- 15) S. Maeda, *Tosokogaku*, **42**, 187 (2007).
- 16) S. Fujita, *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **14**, 820 (2009).
- 17) Y. Moriya, *Nihon Parkerizing Rep.*, **21**, 35 (2009).
- 18) T. Kubota and Yamashita, *Tetsu-to-Hagane*, **81**, 76 (1995).
- 19) K. Aramaki, *Corrosion*, **56** [1] 22 (2000).
- 20) S. Hayes, T. J. O'Keefe and J. O. Stoffer, *Poly. Mater. Sci. Eng.*, **85**, 140 (2001).
- 21) K. Karube, R. Sako, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **53**, 368 (2002).
- 22) R. Sako and J. Sakai, Proc. 58th Jpn. Conf. Materials and Environments, p.247, JSCE (2011).
- 23) R. Sako, K. Ueno and T. Honda, Patent P3860697 (2006).
- 24) S. Noda and K. Morita, *Toryo-no-Kenkyu*, **121**, 2 (1992).
- 25) F. Satoh, T. Iwata, H. Tomari and H. Satoh, *Zairyo-to-Kankyo*, **43**, 505 (1994).
- 26) R. M. Fowkes, *Industrial and Engineering Chemistry*, **56**, 40 (1964).
- 27) D. K. Owens and R. C. Wendt, *Journal of Applied Polymer Science*, **13**, 1741 (1969).
- 28) A. Knop and L. A. Pilot, "Phenol-jushi" (フェノール樹脂), p.46, Plastic Age (1987).
- 29) M. G. Kim, W. L. -S. Nieh and M. Meacham, *Ind. Eng.*

- Chem. Res.*, **30**, 798 (1991).
30) K. Kurosawa and T. Hukushima, *Boshoku-Gijyutsu*
(presently *Zairyo-to-Kankyou*), **35**, 263 (1986).
31) T. Tsuru, M. Asari and S. Haruyama, *J. Met. Finish. Soc.*

Jpn., **39**, 2 (1988).

(Manuscript received February 27, 2012;
in final form May 13, 2012)

要 旨

クロメート代替原料としてフェノール樹脂の皮膜形成と耐食性について検討した。樹脂の示差熱分析、皮膜の表面エネルギー測定、XPS, FT-IR を用いた皮膜特性解析を実施して亜鉛めっき鋼板上での皮膜形成のメカニズムと耐食性に及ぼす焼付け温度とリン酸添加の影響を明確にした。また、皮膜の分極測定結果から耐食性のメカニズムを推定した。

80℃では凝集状態の樹脂が、熱エネルギーによってほぐれながら130℃以上の温度で自己架橋して緻密な皮膜を形成し、形成された皮膜は良好な耐食性を示すことがわかった。また、樹脂水溶液にリン酸を添加すると自己架橋温度以下の120℃焼付けでも良好な耐食性を示した。リン酸は樹脂の架橋を促進しており、また皮膜中に不溶化して取り込まれていることが確認された。

架橋反応によって形成された緻密な皮膜がアノード反応とカソード反応を抑制し、さらに皮膜に取り込まれたリン酸がさらなる腐食抑制に働いたと考えられる。

キーワード 亜鉛めっき鋼板, クロムフリー, 化成処理, フェノール樹脂, 皮膜形成, 耐食性, メカニズム