

# 鉄鋼材料のクロメ - ト処理に替わる自己修復機能を持つフッ素系化成処理膜の開発

研究代表者 広島大学大学院工学研究科 助手 矢吹彰広

## 1. 緒言

クロメ - ト処理は、優れた耐食性が得られるだけでなく、安価で液の管理も容易なことから、自動車部品や家電製品などの表面処理法として広く用いられてきた。ところが近年、欧州における廃電気電子機器に関連する EU 指令案の中で、製品に含まれる有害化学物質 (Pb, Cr(VI), Cd, Hg) が規定され、クロメ - ト処理についてもその利用、排出の削減が必要とされている。クロメ - ト処理代替技術としてはモリブデン酸、リン酸による処理、さらにそれらにコロイダルシリカを添加したものが有効であると報告されている<sup>1)~7)</sup>。これまでの研究でフッ素樹脂塗膜のバリア性 (欠陥が発生しない)、自己修復性 (欠陥が発生しても進展拡大しない) についてスクラッチ試験を行い、溶液中に溶け出すフッ素樹脂成分および金属イオンの有効性について報告した<sup>8), 9)</sup>。

本研究では、クロメ - ト処理代替技術として亜鉛めっき鋼板に対するフッ素系化成処理について検討を行った。基材として亜鉛を用い、それに各種のフッ素化合物を化成処理し、バリア性、自己修復性について評価した。

## 2. 実験方法

化成処理の基材には、亜鉛 (99.99%, 12×12×1 mm) を用いた。化成処理には末端基 (CH<sub>3</sub>, COCl, COOH, OH, COF,) および炭素数の異なるフッ素化合物を用いた。炭素数については数の少ないものから C1, C2, C3 と表記する。亜鉛基材をエメリ - 紙で #2000 まで湿式研磨を行った後に、アセトン中で超音波洗浄を行い、イオン交換水で水洗し化成処理を行った。化成処理後に水洗し、ドラ

イヤ - で乾燥させた。化成処理液中のフッ素化合物の濃度を 100 ~ 5000 ppm まで変化させ、液の温度を室温から 80 まで変化させた。比較のため、クロメ - ト処理、りん酸処理、粒子径 4 ~ 6 nm

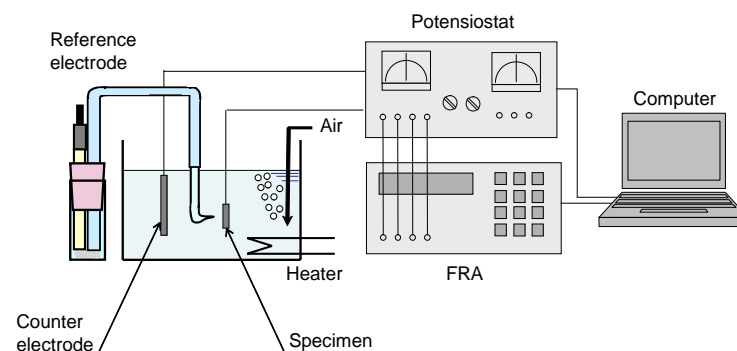


図 1 電気化学的インピーダンス測定装置

のコロイダルシリカを添加したもの、フッ化ナトリウムで処理したもの、前処理のみのものを用いた。クロメ - ト処理およびリン酸処理には 20000 ppm のクロム酸、1000 ppm のリン酸を用いた。

化成処理された材料の耐食性（バリア性、自己修復性）については腐食溶液中における電気化学測定で評価した。バリア性については腐食試験液中の材料の電気化学的インピーダンスの測定より評価した。試験液には 0.5 % NaCl 水溶液を用い、液温を 40 に保持した。溶液の溶存酸素濃度を一定に保つためエアポンプで空気飽和を行った。電気化学インピーダンスの測定では図 1 に示すポテンショスタットおよび FRA（周波数応答解析装置）を用いた。試験片に ±10 mV の交流を 0.05 ~ 20 kHz の範囲で変化させて、そのインピーダンスおよび位相差を測定し、低周波数域および高周波数域で測定されたインピーダンスの差を腐食抵抗とした。対極には白金、参照電極には銀 / 塩化銀電極を使用した。試験片の露出面積は直径 5 mm とした。

自己修復性については引っ掻き試験機を用いて化成処理膜にガラス棒でスクラッチを入れ、欠陥部分の挙動を調べた。まず、腐食試験液（0.5 % NaCl 水溶液）中で試験片にスクラッチ（荷重 200 g）を入れ、その後の腐食電位の経時変化を測定することによりスクラッチ直後の表面挙動を調べた<sup>9)</sup>。また、スクラッチ試験片（荷重 30 g）を 0.0005 M NaCl 水溶液中に 7 日間浸漬させ、表面観察を行った<sup>10), 11)</sup>。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 各種化成皮膜のバリア性

各種のフッ素化合物を用いた化成皮膜の腐食抵抗を図 2 に示す。化成処理液中のフッ素化合物の処理液濃度は 1000 ppm、化成処理時間は 120 s、液温は室温である。但し、末端基 OH(C3)のフッ素化合物については、室温で水溶液中に溶解しなかったため液温を 50 にして化成処理した。比較のため、化成処理の際に複合剤として添加される粒子径 4 ~ 6 nm のコロイダルシリカ、フッ化ナトリウム、およびクロメ

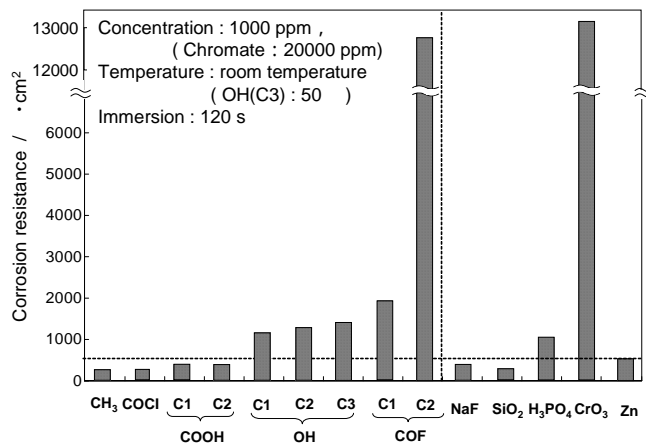


図 2 各種化成皮膜の腐食抵抗

- ト,リン酸で処理した皮膜と前処理のみの亜鉛基材の腐食抵抗を同図に示した。末端基  $\text{CH}_3$ ,  $\text{COCl}$ ,  $\text{COOH}$  のフッ素化合物で処理された化成皮膜は亜鉛基材に比べて腐食抵抗が小さく,バリア性に劣った。末端基  $\text{OH}$  のフッ素化合物で処理された化成皮膜は亜鉛基材に比べて腐食抵抗が大きくなった。これらはクロメ-ト処理皮膜には及ばなかったものの,リン酸処理皮膜よりも優れていた。また,炭素数が多くなるにつれて,腐食抵抗がわずかに増加した。末端基  $\text{COF}$  のフッ素化合物で処理された化成皮膜はこれらのフッ素化合物の中で腐食抵抗が最も大きくなった。特に末端基  $\text{COF}(\text{C}2)$  のフッ素化合物で処理された皮膜はリン酸処理皮膜の腐食抵抗よりもはるかに大きく,クロメ-ト処理皮膜とほぼ同等の値を示した。末端基  $\text{COF}(\text{C}2)$  のフッ素化合物の化成皮膜はリン酸処理皮膜の性能をはるかに超え,クロメ-ト処理皮膜とほぼ同等の性能を示した。

### 3.2 バリア性向上のための製膜条件の検討

クロメ-ト処理皮膜と同等のバリア性を示した末端基  $\text{COF}(\text{C}2)$  のフッ素化合物の製膜条件を検討した。製膜条件として処理液濃度,化成処理時間,処理液温度について調べた。

図3に処理液温度を室温,化成処理時間を120 sとし,処理液濃度を变化させた時の腐食抵抗を示す。比較のため,同図にクロメ-ト処理皮膜の腐食抵抗(点線)を示した。処理液の濃度の上昇に伴い,腐食抵抗が増加し,濃度2000 ppmでクロメ-ト処理皮膜の腐食抵抗よりも大きくなった。さらに濃

度を増加させると,腐食抵抗は小さくなり,3000 ppm以上で一定となった。また,1000 ppmではばらつきが大きく,濃度が上昇するにつれて,ばらつきが小さくなった。この結果から処理液濃度が2000 ppmで最も良好な皮膜を形成することがわかった。

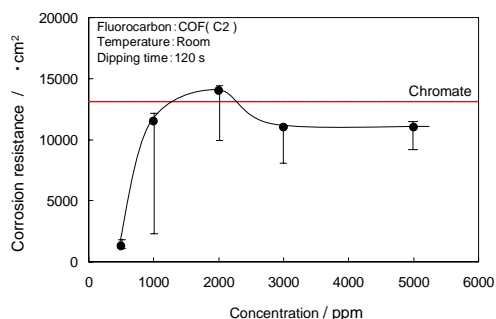


図3 フッ素化合物  $\text{COF}(\text{C}2)$  の処理液濃度と腐食抵抗の関係(処理液温度:室温,化成処理時間:120 s)

図4に処理液濃度を2000 ppm,処理液温度を室温とし,化成処

理時間を変化させた時の腐食抵抗を示す。処理時間が短い場合,腐食抵抗は小さかったが,処理時間が90 sを超えると腐食抵抗は増加し,処理時間が120 sでクロメ-ト処理皮膜の腐食抵抗よりも大きく最大値を示した。さらに処理時間を長くすると,腐食抵抗は小さくなった。これらの結果より,処理時間が120 sで最もバリア性に優れた皮膜が形成されること

がわかった。

図 5 に処理液濃度を 2000 ppm , 化成処理時間を 120 s とし , 処理液温度を変化させた時の腐食抵抗を示す . 処理液温度の上昇に伴い , 腐食抵抗が増加し , 25 以上でクロメ - ト処理皮膜の腐食抵抗よりも大きくなった . 60 以上ではさらに高い腐食抵抗を示した .

以上の試験結果より , 処理液濃度は 2000 ppm , 化成処理時間は 120 s , 処理液温度は室温あるいはそれ以上の温度でクロメート処理皮膜よりもバリア性に優れた皮膜が得られることがわかった .

### 3.3 自己修復性の評価

バリア性に優れていた末端基 COF(C2) のフッ素化合物と末端基 OH(C2) のフッ素化合物の自己修復性について検討した . 比較のためク

ロメ - ト処理および亜鉛基材についても同様の試験を行った . 化成処理条件として , 末端基 COF(C2) のフッ素化合物は処理液濃度を 2000 ppm , 処理液温度を室温 , 化成処理時間を 120 s とし , 末端基 OH(C3) のフッ素化合物は処理液濃度を 2000 ppm , 処理液温度は 50 , 化成処理時間を 120 s とした . 化成皮膜した試験片を腐食試験液に浸漬し , 試験液中でスクラッチを付与した場合の腐食電位の経時変化を図 6 に示す . 亜鉛基材はスクラッチ後 , およそ 4000 s 後まで腐食電位がわずかに下降したものの , その後 , 上昇し , - 0.97 V 付近で安定した . クロメ - ト処理皮膜はスクラッチ後 , 腐食電位はわずかに上昇した後下降したが , - 0.95 V 付近で安定した . ここで , 腐食電位の振動を比較すると亜鉛基材よりも大きくなっていることがわかる . 末端基 OH(C3) のフッ素化合物については , スクラッチ後 , 腐食電位が下降し - 0.96 V 付近で安定したが , 腐食電位の振動は亜鉛基材と同程度であった . 末端基 COF(C2) のフッ素化合物についてはスクラッチ後 , 腐食電位は階段状に下降し , - 0.94 V 付近で安定し

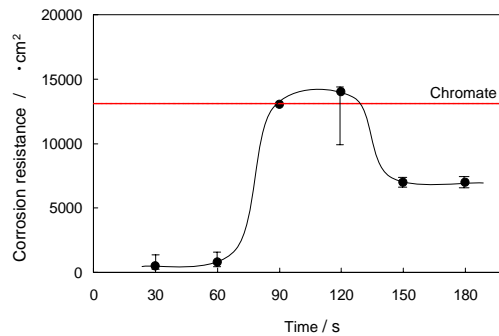


図 4 フッ素化合物 COF(C2) における化成処理時間と腐食抵抗の関係 ( 処理液濃度 : 2000 ppm , 処理液温度 : 室温 )

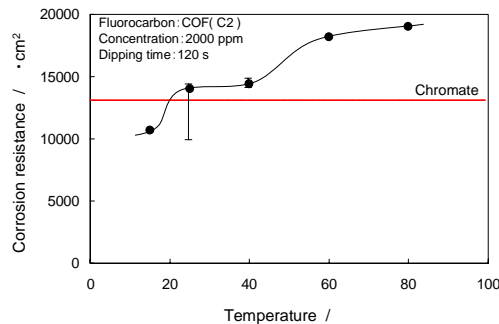


図 5 フッ素化合物 COF(C2) の処理液温度と腐食抵抗の関係 ( 処理液濃度 : 2000 ppm , 化成処理時間 : 120 s )

た．腐食電位の振動についてはクロメ - ト処理皮膜と同じような挙動を示した．このステップ状に下降したことで腐食電位振動がクロメ - ト処理皮膜と同程度であったことから末端基 COF(C2) のフッ素化合物は表面の反応性が高いことを示唆している．

0.0005 M NaCl 水溶液中に 7 日間浸漬させた後の試験片の表面観察を行い，自己修復性を評価した．用いたフッ素化合物は末端基 COF(C2) のものであり，製膜条件を処理液濃度は 2000 ppm，化成処理時間は 120 s，処理液温度は室温とした．化成処理した試験片は大気中で表面にスクラッチを付与した後，試験液に浸漬させた．比較のため，クロメ - ト処理皮膜および亜鉛基材についても同様の試験を行った．7 日間浸漬後の表面写真を図 7 に示す．末端基 COF(C2) のフッ素化合物の化成皮膜試験片は試験片全体に小さな腐食ピットが確認されたものの，スクラッチ部は大きくな

らなかった．クロメ - ト処理した試験片および亜鉛基材は全体に白い腐食生成物が生成されていた．この結果より，末端基 COF(C2) のフッ素化合物は優れた自己修復性を有していることがわかった．

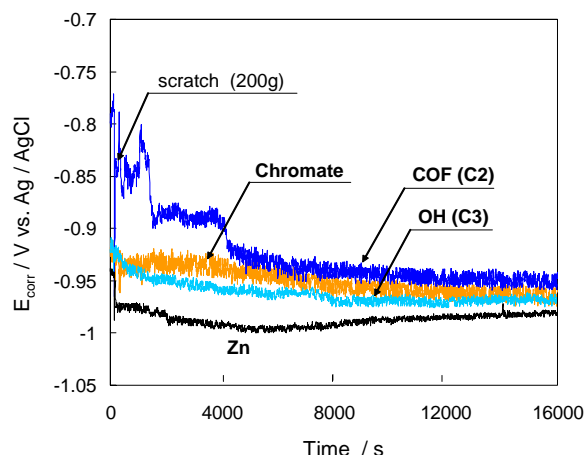


図 6 スクラッチ試験片における 0.5 % NaCl 水溶液中での腐食電位の経時変化

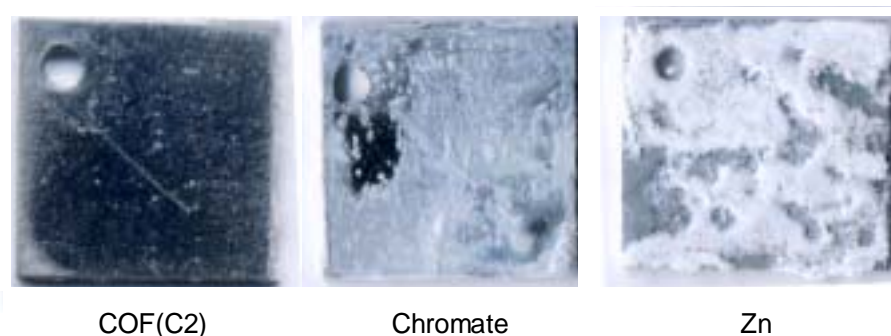


図 7 0.0005 M NaCl 水溶液中に 7 日間浸漬させた後のスクラッチ試験片の表面写真

#### 4. まとめ

末端基および炭素数の異なるフッ素化合物で化成処理された亜鉛の耐食性（バリア性，自己修復性）について評価し，以下のことがわかった．

1. 各種のフッ素化合物を用いて，処理液濃度 1000 ppm，化成処理時間 120 s で化成処理し，皮膜のバリア性を評価したところ，末端基 COF(C2)のフッ素化合物が最も大きい腐食抵抗を示した．さらに，末端基 COF(C2)のフッ素化合物の製膜条件を検討した結果，処理液濃度 2000 ppm，化成処理時間 120 s，処理液温度 60 で処理した化成皮膜はクロメ - ト処理皮膜の腐食抵抗よりも大きく，バリア性に非常に優れていることがわかった．
2. スクラッチを入れた化成皮膜の腐食電位の経時変化および 7 日間の浸漬試験後の表面観察を行ったところ，末端基 COF(C2)のフッ素化合物は優れた自己修復性を有していることがわかった．

#### 引用文献

- 1) 野口裕臣，吉野順子，松田喜樹；表面技術 51，(8)，856 (2000)
- 2) 渡辺孝，川崎博信，垂水英一，門智著；表面技術 29，(1)，42 (1978)
- 3) 青江徹博；表面技術 49，(3)，221 (1998)
- 4) Sandrine Dalbin，Georges Maurin，Ricardo P. Nogueira，Jacques Persello，Nicolas Pommier；Silica - based coating for corrosion protection of electrogalvanized steel，Surface & Coatings Technology.，194，363 - 371 (2005)
- 5) A.A.O. Magalhaes，I.C.P. Margarit，O.R. Mattos；Molybdate conversion coatings on zinc surfaces，Journal of Electroanalytical Chemistry，572，433 - 440 (2004)
- 6) Rudolph G. Buchheit，Hong Guan，Suhakar Mahajanam，Fariaty Wong；Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate - free organic coatings，Progress in Organic Coatings，47，174 - 182 (2003)
- 7) Y.K. Song，F. Mansfeld；Development of a Molybdate-Phosphate-Silane-Silicate (MPSS) coating process for electrogalvanized steel，Corrosion Science，48，154 - 164 (2006)
- 8) 矢吹彰広，山上広義，大脇武史，足立清美，野一色公二：第 48 回材料と環境討論会，講演集，D - 304，p. 415 (2004)．
- 9) 安田実加，赤尾昇，原信義，杉本克久：第 49 回材料と環境討論会，講演集，B - 112，p. 157 (2002)．
- 10) Vignesh Palanivel，Y. Huang，Wim J. van Ooij；Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024 - T3 in a 0.5 M NaCl solution，

Progress in Organic Coatings , 53 , 153 - 168 ( 2005 )

- 11) W. Trabelsi, P. Cecilio, M.G.S. Ferreira and M.F. Montemor ; Electrochemical assessment of the self - healing properties of Ce - doped silane solutions for the pre - treatment of galvanised steel substrates , Progress in Organic Coatings , 54 , 276 - 284 ( 2005 )