平成２５年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「皮膜特性と環境性能を両立する塗装下地用化成処理技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成２６年３月

委託者：　近畿経済産業局

委託先：　地方独立行政法人大阪市立工業研究所

第１章　　研究開発の概要

１－１　研究開発の背景・研究目的及び目標

自動車の塗装部材には、化成処理の一種であるリン酸亜鉛処理が下地として施されている。リン酸亜鉛処理は、低いコストで、塗装部材に耐食性、塗膜密着性、後加工性を付与することができる唯一の技術として完成したものである。

しかし、リン酸亜鉛処理液はリン酸を主成分として亜鉛塩・ニッケル塩・マンガン塩などの重金属成分を加えることによって製膜速度および皮膜形態の制御を可能にしたものである。したがって、廃棄される処理液のリンおよび重金属類が環境に負荷を与えることになる。また、リン酸亜鉛処理は本質的に鉄素材をエッチングすることによって製膜する処理であるため、溶出した鉄は処理液中で沈殿しリン酸鉄を主成分とするスラッジを生成する。現在、日本では約 5,000 t/年に達する大量のスラッジがリン酸亜鉛処理から発生し、産業廃棄物として廃棄されている。このように、リン酸亜鉛処理は処理液成分とスラッジ発生の両面で環境負荷の大きいプロセスであると言わざるを得ない。

自動車業界では、環境対応技術が競争力を大きく左右する状況となっている。したがって、塗装部材の製造に必須の工程であるリン酸亜鉛処理に代わる新しい塗装下地処理技術の開発が切望されている。

また，環境性能の向上と同時に、顧客ニーズの多様化・高級化に対応した塗装部材の高耐久化という課題も具体化している。したがって、新たに開発する塗装下地処理技術は現状のリン酸亜鉛処理を上回る耐久性、特に耐酸性雨性および耐熱性を有するだけでなく、上層の塗膜の装飾性を低下させるものであってはならない。

リン酸亜鉛処理に代わる塗装下地用の化成処理技術は数多く研究されている。そのほとんどは、1970 年代から飲用アルミニウム缶に広く適用されているジルコニウム塩処理を基本としたジルコニウム系化成処理である。ジルコニウム塩処理では、ヘキサフルオロジルコン酸(IV)塩を主成分とする処理液が使われ、酸化ジルコニウム（ZrO_2）の組成の皮膜が得られる。

ジルコニウム系化成処理を自動車の塗装部材に適用することを意図した研究例として、文献[1]では処理液の組成が開示されている。そこでは、ジルコニウム化合物を主成分とし、微量の遊離フッ素イオン、アルカリ土類金属塩、硝酸塩、および $HBrO_3$、H_2O_2 のような無機酸化剤を添加した処理液が提案されている。文献[2] には、(i)ジルコニウム系化成処理は環境負荷の大きい重金属塩を用いず、スラッジの発生量がきわめて小さいプロセスであること、(ii)得られる皮膜は広い pH 環境で安定であり、塗膜の密着性に優れていることが、明らかにされている。

しかし、現状のジルコニウム系化成処理皮膜は非晶質構造で、膜厚は数十 nm のオーダー

にすぎない。膜厚が非常に薄いにもかかわらず、皮膜が均質で素地金属の完全な被覆が可能であるため、ある程度の耐食性（耐酸性雨性）は期待できる。しかし、平均厚さが数μmに達するリン酸亜鉛処理に匹敵する耐食性を付与することはできない。また膜厚が極端に薄いため皮膜の表面が非常に平滑であることから、リン酸亜鉛処理皮膜に見られるようなアンカー効果に起因した強固な塗膜密着性は期待できない。

ジルコニウム系化成処理は、

(i)　リン酸塩を含まず重金属塩を添加する必要がない

(ii)　スラッジ発生量がきわめて小さいという点で、処理工程面での環境負荷が小さい

技術である。

しかし、リン酸亜鉛処理に匹敵する耐食性と塗膜密着性を付与するためには、

(1)　５分以内の処理時間で膜厚２μm以上の皮膜が得られるような高速処理

(2)　アンカー効果による塗膜密着性を確保するための皮膜結晶粗大化

を可能にする処理液・処理工程を開発することが緊急の課題となっている。しかしこの 2 点を目標とする技術開発の事例はまったく見られない。すなわち、塗装部材の下地処理技術として、環境負荷が小さいジルコニウム系化成処理による高耐食・高密着皮膜の開発が今後のトレンドになるものと考えられる。

そこで本研究開発は、今後の技術開発トレンドに合致した、きわめて新規性・革新性の高いジルコニウム系化成処理技術を開発しようとするものである。

研究開発の高度化目標としては，以下の項目が挙げられる。

・耐酸性雨性、耐擦り傷性、耐チッピング性、意匠性の向上（主に塗装部材を対象とする）

・耐熱性、耐光性、耐酸性雨性、耐擦り傷性、接着性、装飾性の向上（主にランプ部分及び精密接合部を対象とする）

本研究開発においては、上記高度化目標を達成するために、革新的な塗装下地処理の開発に焦点を絞る。現在多用されているリン酸亜鉛処理を代替する環境負荷の小さい技術として最も有力視されているジルコニウム系化成処理を基本として、厚膜化すなわち製膜速度の著しい高速化と結晶形態の精密な制御を可能にすることにより、リン酸亜鉛処理を凌駕する耐久性・塗膜密着性と工程からの環境負荷の大幅な低減を達成する。その成果として、環境負荷の小さい工程によって自動車の塗装部材の耐久性を大幅に向上させることを目指す。

○　研究開発に関する技術的目標

【サブテーマ１】高速製膜、皮膜結晶形態制御を可能とするジルコニウム系化成処理液の開発、

【サブテーマ２】適切な評価手法に基づいた処理皮膜の特性向上、
【サブテーマ３】連続操業時の課題の抽出と解決、
の３つの研究開発項目（サブテーマ)によって構成される。＜サブテーマ 1＞ の処理液の開発の進捗に応じて ＜サブテーマ 2＞ の皮膜特性評価を行い、その成果を ＜サブテーマ 1＞ にフィードバックする形で研究開発を加速させる。また ＜サブテーマ 1＞ と並行して ＜サブテーマ 3＞ に係わる連続操業実験も行い、明らかになった課題を ＜サブテーマ 1＞ にフィードバックすることにより、早期の事業化を目指す。

各サブテーマの具体的な目標は次のとおりである。
①高速製膜、皮膜結晶形態制御を可能とするジルコニウム系化成処理液の開発
①－１　無機酸化剤成分の開発　－高速製膜－
無機成分は素地金属の溶解速度を制御し皮膜成長を適切に加速する役割を持つ。
目標：　処理液中の無機成分の開発の成果として製膜速度 0.4μm／分 以上の高速製膜を実現する。
環境負荷物質、すなわち水質汚濁防止法に排水基準が定められたクロム、亜鉛、マンガン、リンなどを含有しない処理液を開発する。
①　２　有機添加剤成分の開発　－皮膜の結晶形態の制御－
有機添加剤は皮膜の成長点に吸着して皮膜の結晶形態を制御する役割を持つ。有機添加剤およびケイ素化合物の添加を検討する。
目標：　処理液中の有機添加剤成分の開発の成果として平均膜厚 2μm の皮膜において 0.4μm 以上の表面粗さを実現する。

②適切な評価手法に基づいた処理皮膜の特性向上
②－１　皮膜特性の評価手法の開発
走査型電子顕微鏡（SEM)を用いた皮膜結晶形態の観察に基づき、結晶形態と皮膜の耐食性・塗膜密着性との関連づけを行う。
目標：　長期間の耐食性試験を行うことなしに皮膜性能を評価する手法を確立する。
②－２　耐食性および塗膜密着性の向上
－皮膜析出量・結晶形態と耐食性との関係の解明に基づいて－
優れた耐食性・塗膜密着性を示す皮膜結晶形態を明らかにする。その結果をサブテーマ①の処理液組成の開発にフィードバックし、耐食性の高い皮膜を得る。
目標：塩水噴霧試験 120 時間後の塗膜クロスカット部ふくれ幅 2㎜ 以内を実現する。
優れた塗膜密着性を示す皮膜結晶形態を明らかにする。
塗膜の一次密着性、碁盤目試験で 100/100（塗膜のはく離なし)を実現する。
塗膜の二次密着性、沸騰水試験 1 時間後の碁盤目試験で 100/100(塗膜のはく離なし)を実現する。

③連続操業時の課題の抽出と解決

③－１　スラッジ量の低減

ジルコニウム系化成処理はスラッジの発生量が小さいとされているが、連続操業によるスラッジ発生量変化の検討例はない。

目標：　　スラッジ発生量をリン酸亜鉛処理を基準として 80%低減する。

③－２　連続操業時の皮膜特性の安定化

連続操業による皮膜の結晶形態の変化、耐食性･塗膜密着性の低下の有無についての検討例はない。

目標：　処理液の長寿命化のための操業条件についての指針を得る。あわせて、処理液の成分補給方法についての指針を得る。

【参考文献】

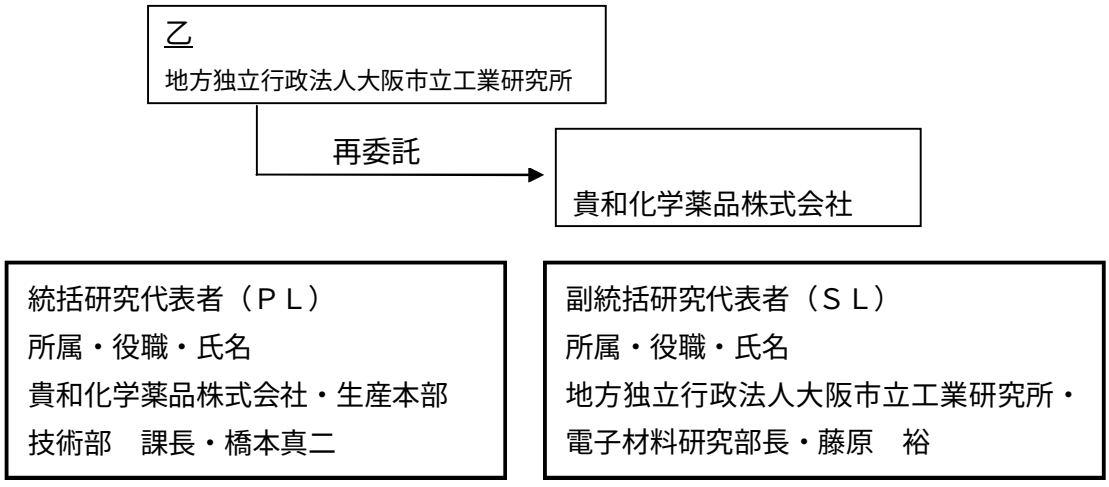
1.　　特開 2008-202149　　[補足資料]

2.　　H. Hosono *et al.*, Proc. SURCAR 2005

１－２　研究体制

（１）研究組織及び管理体制

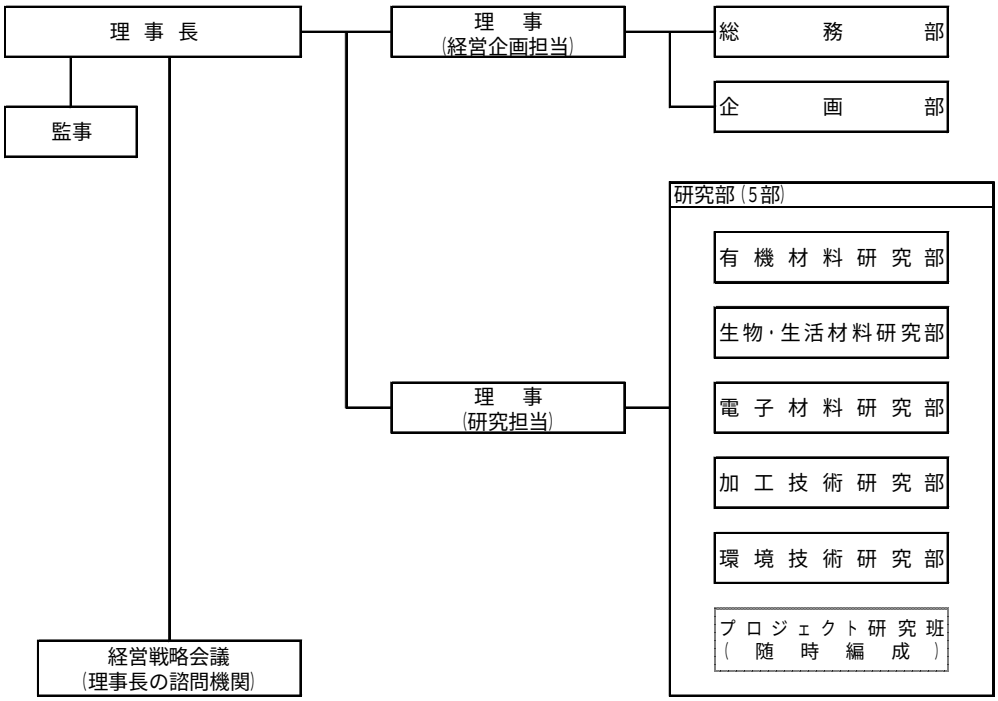
１）研究組織（全体）



2）管理体制

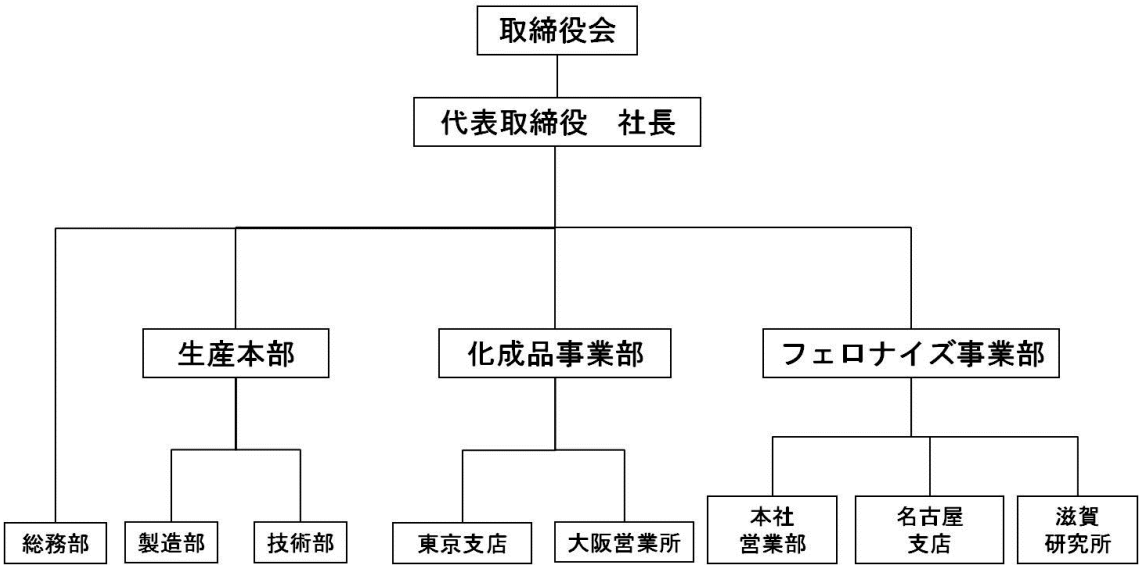
①事業管理者

［地方独立行政法人大阪市立工業研究所］



②（再委託先）

［貴和化学薬品株式会社］



（２）管理員及び研究員

【事業管理者】　地方独立行政法人大阪市立工業研究所

①　管理員

田中　成和	理事（経営企画担当）
川舟　功朗	企画部長
梁田　瑞穂	企画部員

②　研究員

藤原 裕	電子材料研究部長
小林　靖之	電子材料研究部　研究主任
池田　慎吾	電子材料研究部　研究員

【再委託先】貴和化学薬品株式会社

荻野　進	部長
橋本　真二	課長
老崎　貴裕	係長
佐伯　昌紀	技術部員
田雑　博秀	技術部員
薛　蕾	技術部員
松岡　秀樹	技術部員

（３）　経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

【事業管理者】　地方独立行政法人大阪市立工業研究所

（経理担当者）	企画部員	梁田　瑞穂
（業務管理者）	企画部長	川舟　功朗

【再委託先】　貴和化学薬品株式会社

（経理担当者）	総務部　次長	織田　彰
（業務管理者）	技術部　課長	橋本　真二

（４）その他

【アドバイザー】

株式会社牛田電装　代表取締役社長　　塩見伸一

川下ユーザーとしてのニーズ、要求仕様等のフィードバック

財団法人大阪市都市型産業振興センター
　おおさかナレッジ・フロンティア推進機構　長谷川 新
川下企業のニーズ・技術トレンドに係わる情報収集，事業化ステージでの助言等

１－３　成果概要

①高速製膜、皮膜結晶形態制御を可能とするジルコニウム系化成処理液の開発

①－１　無機酸化剤成分の開発　－高速製膜－

無機添加剤成分として金属ａ，金属ｂ，金属ｃなどの重金属を含まない化合物を選択し，成膜速度向上効果，ならびに塗膜試験性能について検討した。これらの化合物のうち，金属ａおよび金属ｃ硝酸塩の添加により，皮膜の製膜速度を向上させることができた。あわせて，塗膜性能（密着性と耐食性）についても検討をおこない，優れた性能を有する皮膜を得るための最適条件を見出すことができた。しかしながら，当初目標としていた成膜速度 0.4μm/分の実現には及ばなかった。塗膜性能の向上には成膜速度を上昇させることが第一ではなく，析出粒子の結晶形態も重要な要素であることが確認できた。

①－２　有機添加剤成分の開発　－皮膜の結晶形態の制御－

有機添加剤として末端にカルボン酸，水酸基を有する有機酸系，更に高分子量を持つ有機酸系について検討をおこなった。その結果，有機酸の微量添加により析出結晶が微細化することがわかった。それにともなって，塗膜性能も大幅に向上することがわかった。しかしながら，過剰な有機酸添加は成膜速度の低下を引き起こすため，有機酸添加量の最適濃度範囲を選択しなければならないことがわかった。

以上の結果から化成処理液の主成分であるフッ化ジルコン酸アンモニウム，金属塩・有機酸などの添加剤，処理温度，時間，浴 pH などの処理条件の最適化を実験室レベルでおこなった。

得られた化成皮膜については，蛍光 X 線分析やグロー放電発光分光分析を用いた皮膜組成分析や走査電子顕微鏡による皮膜形態の観察により基礎物性についても評価をおこなった。

なお，製膜速度の高速化と厚膜化に関して事業開始時の目標

1)　製膜速度 0.4μm／分 以上の高速製膜

2)　平均膜厚 2μm の皮膜において 0.4μm 以上の表面粗さ

を達成するに至っていないが，耐食性と塗膜密着性という最終目標を達成しつつあるので，高速化に拘らず，皮膜特性のさらなる向上と連続操業条件の確立をターゲットとして，化成処理液組成の探索を継続し，以下の成果が得られた。

・皮膜特性向上に寄与する微量添加剤成分，特にケイ素化合物の最適処理条件　について検討を行った。特定のケイ素化合物の添加が耐食性と塗膜密着性の向上に有効であることがわかった。

・アルミニウム製部材に対しても本ジルコニウム化成処理は有効であることがわかった。

また，これらの成果を反映し，実製品に近い形状を持ったプレス加工鋼材およびアルミニウム基材などの試験片への耐食性と塗膜密着性の良い皮膜の形成を可能とする液組成を確立した。

②適切な評価手法に基づいた処理皮膜の特性向上
②－１　皮膜特性の評価手法の開発

ジルコニウム化成皮膜の析出形態について SEM，TEM 観察をおこない，従来のリン酸亜鉛皮膜のそれと比較した。形成する化成皮膜は 50㎚ 以下の超薄膜で，基板表面全体にわたって均一に析出した。また，析出する結晶はリン酸亜鉛と比較して微細かつ緻密であった。

結晶形態と皮膜の耐食性・塗膜密着性との関連づけを行い，皮膜性能を短時間で評価する新手法を確立することを目的とした。そのために多様な条件で得られた化成皮膜の表面 SEM 写真，耐食性･塗膜密着性のデータを収集したが，これらのデータの関連づけには至らなかった。

一方，前項に示したとおり，製膜速度の目標は達成に至らず，また有機添加剤成分は製膜速度を低下させることを明らかにした。しかし次項に示す様に耐食性・塗膜密着性の目標は達成にされたため，低速で成膜した超薄膜においても良好な性能を示す可能性を有することが明らかになった。そこで引き続き，結晶形態に拘らず，皮膜性能の簡易評価手法の開発を行った。

ジルコニウム化成皮膜の性能，すなわち最終製品の形態である塗膜密着性・耐食性を評価する方法について検討をおこなった。実際の現場ラインで操業をおこなう場合，ジルコニウム化成皮膜の品質管理，すなわち皮膜の付着量や耐食性評価を現場で行うことができる手法を確立することが必要となる。そこで，簡便な化成皮膜付着量分析法の確立，電気化学手法を用いた塗膜密着性・耐食性の簡易評価法の確立をおこなった。

・塩酸を用いた皮膜溶解による付着量測定法により皮膜重量を求めることが可能であった。また，SPCC 鋼板についてはアリザリン法を用いた簡便な付着量測定技術を確立することができた。
・電気化学的手法を用いた塗膜密着性評価法について検討した結果，アノード電解処理により塗膜の密着性を評価することができることがわかった。また，塩水噴霧法による評価結果とも良い相関性を示した。これまで塩水噴霧試験法では 120 時間の試験時間を要していたが，この手法により試験時間を 1 時間に短縮することができた。

②－２　耐食性および塗膜密着性の向上

金属硝酸塩および有機酸について，それぞれの添加剤が皮膜析出および皮膜性能におよぼす影響についての基礎的なデータの収集をおこなった。単独添加および複合添加，有機物添加について検討をおこなったところ，耐食性能評価試験において，従来のリン酸亜鉛皮膜に匹敵する塗膜性能を有する皮膜の作製条件を見出すことができた。

具体的には，計画書に記載された目標値

1)　耐食性：塩水噴霧試験 120 時間後のクロスカット部ふくれ幅 2㎜ 以内

2)　塗膜の密着性：一次密着性および沸騰水試験 1 時間後の二次密着性がいずれも，碁盤目試験で 100/100(塗膜のはく離なし)

が達成された。

③　連続操業時の課題の抽出と解決

３－①　スラッジ量の低減

ジルコニウム化成処理，およびリン酸亜鉛化成処理についてモデル実験をおこない，スラッジ発生量の比較をおこなった。リン酸亜鉛化成処理のスラッジ発生量と比較して，ジルコニウム化成処理のスラッジ量は体積比で 99.5%減少し，目標値の 80%削減よりも大幅なスラッジ量削減を達成することができた。

３－②　連続操業時の皮膜安定性

ユーザー企業の生産ラインを借りる形で量産テストをおこない，浴管理方法，薬剤補給方法，皮膜物性変化についてデータを取得した。

主成分であるジルコニウム源，浴 pH については 200 日以上にわたって安定した状態を維持することができた。微量添加剤で，塗膜性能に影響をおよぼすケイ素化合物については，長期安定性に課題が残る。

なお，現在 4 つの実ラインを使って長期操業の安定化に向けた実機テストをおこなっている。

１－４　新聞掲載・発表関連

○新聞掲載　３件

「スラッジ発生を 80%減らす塗装下地処理」，日刊工業新聞，平成 24 年 10 月 26 日（図１－１）。

「貴和化学薬品，環境対応製品を投入」，日刊工業新聞，平成 25 年 6 月 18 日（図１－２）

「リンフリー製品で攻勢」，化学工業日報社，平成 25 年 11 月 8 日（図１－３）

○技術論文　1 報

「金属表面処理剤の環境対応とリンフリー薬剤の開発」，塗装技術，p.65～69，平成 25 年 6 月別冊号

○講演会　３件

「環境負荷を低減する塗装下地用化成処理剤の開発」，第 7 回グリーンナノフォーラム，平成 25 年 10 月 30 日

「金属表面処理剤の環境対応とコストダウン」，電気鍍金研究会例会，電気鍍金研究会主催，平成 25 年 11 月 8 日

「環境負荷物質を用いない化成処理技術の取り組み～ Zr，Ce 系を中心に～」，電気鍍金研究会例会，電気鍍金研究会主催，平成 25 年 11 月 8 日

○展示会　４件

日中ものづくり商談会 2013，上海，平成 25 年 9 月 11～12 日

新しい素材加工技術展，大阪，平成 25 年 11 月 1 日

SFCHINA2013，上海，平成 25 年 11 月 20～22 日

機能性コーティングフェア 2013，大阪，平成 25 年 12 月 10 日

１－５　当該研究開発の連絡窓口

〒５３６－８５５３　　大阪府大阪市城東区森之宮１丁目６番５０号
地方独立行政法人大阪市立工業研究所
企画部　　梁田　瑞穂
電話：　　０６－６９６３－８０１２
FAX：　　０６－６９６３－８０１５
E-mail:　yanada@omtri.or.jp

日刊工業新聞

2012年(平成24年)10月26日 金曜日

スラッジ発生 80%減

貴和化学薬品

塗装下地処理液を投入

リン酸亜鉛含まず

貴和化学薬品（大阪府豊中市、田中健治社長、06・6334・4541）は、大阪市立工業研究所（大阪市城東区）と共同で開発したリン酸亜鉛を含まない環境負荷を抑えた塗装下地処理液を投入した。従来品に比べスラッジ発生量を80%低減できる。価格は従来品と比べ割高だが、下地処理や産業廃棄物処理のコストを含むトータル費用は下がるという。自動車部品や電子部品、スチール家具のメーカーなどに売り込む。初年度に売上高3億6000万円、将来は年5億−10億円の売り上げを目指す。

主流のリン酸亜鉛製下地処理液はリン、亜鉛などの環境負荷物質が含まれる。処理時にスラッジが多く発生し、産業廃棄物処理の負担が大きいため、代替品の開発が求められていた。

新製品はジルコニウムに添加剤を数種加えた。従来品並みの耐食性や塗膜密着性といった機能を確保しつつ、環境負荷を抑えた。

リン酸亜鉛製の従来品は鉄のみが対象だったが、投入品のジルコニウム系の新製品ではアルミニウムといった非鉄金属にも対応が可能。また、複数の素材を組み合わせた部品も一度に下地処理できる。

処理温度は従来品は50度C程度。一方、新製品は40度C程度で処理できるため、省エネルギー化につながる。

ジルコニウム系処理液の開発に際しては、経済産業省中小企業庁の「戦略的基盤技術高度化支援事業」に採択された。

図1−1　日刊工業新聞記事（平成24年10月26日）

塗装下地処理剤

リン酸フリー　中国で製販

貴和化学薬、環境対応品を投入

現地競合他社と差別化

貴和化学薬品（大阪府豊中市、田中健治社長、06・6334・4541）は、今夏中に中国でリン酸フリーの塗装下地処理剤の製造販売を始める。リンは河川や湖を富栄養化して赤潮などにつながることから、政府や自治体による規制強化が厳しくなっている。これらに対応する企業のニーズを取り込むとともに、付加価値の高い環境対応製品を中国に投入することで、現地の競合他社との差別化を図る。

生産子会社の貴和新材料科技湖州（浙江省）で、既に原料調達先の確保と試作を完了。今夏中に月100トンの量産体制を整える。

中国では90年代に政府が富栄養化防止に着手。しかし急速な経済発展による工場増加で規制は追いつかず、リンが排水処理装置で完全除去することが困難なこともあって、水質の抜本的改善は進んでいなかった。

貴和化学薬品のリン酸フリーの塗装下地処理剤は、経済産業省の「戦略的基盤技術高度化支援事業（サポイン）」で、大阪市立工業研究所（大阪市城東区）と共同開発した製品。ジルコニウム系でリン酸亜鉛処理と同等の、塗膜密着性や防錆性、耐食性を確保。2012年10月に国内で発売した。

中国では処理剤原料のリンやリン酸が調達しやすいことから「通常の処理剤などは模倣品も多く、その価格に引きずられかねない」（田中社長）。このため「国内で市場投入した最新型を適宜、中国市場にも投入する」とし、製造技術が必要で現地ニーズが見込まれる高付加価値製品へと舵を切る。

図1−2　日刊工業新聞記事
（平成25年6月18日）

貴和化学薬品

リンフリー製品で攻勢

来春に金属表面被膜剤

貴和化学薬品（大阪府豊中市）は、リンフリー製品で攻勢をかける。来春市場投入予定のリンフリー金属表面被膜剤は排水やスラッジの削減だけでなく、生産性向上やリン酸亜鉛被膜と同等以上の耐食性能を有している。多様な金属の種類でできるため、ユーザー側で金属の種類ごとに設備投資する負担も軽減できる。新たに投入したリンフリーで低温処理タイプの脱脂剤などと合わせ、リンフリー関連製品を自動車や家電業界などに提案、3年後に売上高1億円を目指す。

リンフリー金属表面被膜剤は電着や粉体、焼き付け塗装の下地処理剤で、ジルコニウム系成分に加え無機系酸化剤成分と有機系添加剤を配合しており、重金属は非含有。電着塗装の場合、リン酸亜鉛被膜の付着量が1平方㍍当たり約2㌘なのに比べ、10分の1の量で同等の耐食性を発揮する。エッチングが少ないためスラッジ量を2割以下に軽減でき廃棄コストも削減可能。浸漬とシャワーの両方に対応できる。

リン酸亜鉛被膜は結晶が数㍃㍍で均一な膜形成のために処理前に表面調整が必要になるが、同製品は化成する結晶が50ナノ㍍程度で塗膜密着性が高いため表面調整が不要となり、脱脂後に成膜工程へ移行できる。また、リン酸亜鉛被膜は金属ごとにカスタマイズするが、同製品は鉄材やアルミ材、亜鉛メッキ鋼板まで幅広い金属に対して安定した品質を発揮する。

近畿経済産業局支援の下、大阪市立工業研究所と共同開発中で、基礎研究が終了している。来年3月末までに量産技術の確立を目指し、来春をめどに「フェロナイズ PFシリーズ」として販売を開始する予定。

また、リンフリーで低温処理が可能な脱脂剤も開発した。スプレータイプの「アルキレンSPF01」と浸漬タイプの「アルキレンDPF01N」をラインアップしている。排水処理や省エネによる製造コストが下げられるとして、開発中の表面被膜剤と併せて拡販する。

図1−3　化学工業日報記事
（平成25年11月8日）

第２章　　無機イオン添加による高速製膜

リン酸亜鉛やクロメートなどに代表される化成処理では，浸漬する基材と化成処理溶液の化学的，あるいは電気化学的な反応により基材表面に無機系の化合物を形成する。一般には，化成浴中への基材の溶解反応（酸化反応），溶液中のイオン種の還元反応，および皮膜形成反応が基板表面において同時に起こる複雑な反応である。そのため，処理溶液を構成する成分やそれらの濃度，処理浴 pH，温度，時間，基材の選定とその前処理法など検討する要素は多岐にわたる。ここでは，溶解性ジルコニウム塩の一つであるフッ化ジルコン酸を基本とし，金属カチオン系添加剤が皮膜析出速度，耐食性，塗装密着性におよぼす効果について検討をおこなった。

２－１　実験方法

２－１－１　試験試料の作製

基材には SPCC 鋼板を用いた。脱脂後，十分に水洗，ジルコニウム化成処理浴に浸漬し，表２－１に示す条件で処理をおこなった。

表2－1　ジルコニウム化成皮膜の基本作製条件

$(NH_4)_2ZrF_6$	10 mM
金属塩	0～3 mM
pH	4 (NH_3, HNO_3)
浴温度	45°C
処理時間	120秒

ジルコニウム皮膜作製後，塗膜形成をおこなった。メラミン系塗料について浸漬法で塗装をおこない，膜厚 25±5 μm となるように作製した。

２－１－２　ジルコニウム付着量の測定

皮膜の付着量は，グロー放電発光分光分析（以下 GD-OES，GDA750,リガク）および蛍光 X 線膜厚計（以下 ED-XRF，微小部対応エネルギー分散型蛍光 X 線装置，リガク）により測定した。

GD-OES の放電条件：高周波パルスモード，印加電圧 800V，Ar ガス圧力 3.5hPa，周波数 2500Hz，Duty 比 10%

２－１－３　耐食性および塗膜密着性の評価

塗膜形成を施した試料について，自動車業界において一般的な評価法である以下の方法を用いて耐食性および塗膜密着性の評価をおこなった。

① 密着性試験（碁盤目試験）

カッターナイフを用いて 1㎜ 間隔に素材に達する切れ込みをいれ，テープ剥離試験をおこなった。評価は JIS K 5600-5-6 を参考にして，表２－２に示す評価基準に基づいて評価した。

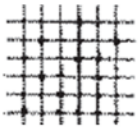
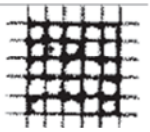
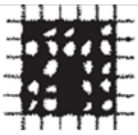
② 塩水噴霧試験

JIS Z 2371 塩水噴霧試験法を参考にした塩水噴霧試験を，連続噴霧 120 時間おこなった。試験前に，試験片表面に素材に達するクロスカットを施し，試験試料とした。試験終了後，試験片を常温の水で洗浄し，1 時間以上乾燥させた後，目視外観観察によりクロスカット部からの基材由来の赤色腐食物の広がり幅を求めた。

③ 沸騰水試験

試験片を，脱イオン水を用いた沸騰水に浸漬し，４時間保持した。その後，碁盤目試験をおこなった。

表2－2 碁盤目試験結果の分類

分類	説明	試験後の表面状態
0	カットの縁が完全に滑らかで，どの格子の目にもはがれがない	
1	カット部の交差点における塗膜の小さなはがれ はがれ面積： 5％未満	
2	塗膜がカットの縁に沿って，及び／または交差点においてはがれ はがれ面積： 5～15％	
3	塗膜がカットの縁に沿って部分的または全面的に大はがれ はがれ面積： 15～35％	
4	塗膜がカットの縁に沿って部分的または全面的に大はがれ はがれ面積： 35～65％	
5	はがれの程度が4を超えるもの	

２－２　結果と考察

２－２－１　ジルコニウム付着量の測定

化成皮膜形成反応は，基材表面と処理溶液の固体／液体界面での酸化還元反応・加水分解による沈殿反応など複数の反応が同時に起こる複雑な反応系であり，特に処理溶液のイオン種・添加剤，それらの濃度，pH，温度，および攪拌など種々の因子の影響を受ける。ここでは，ジルコニウム源としてフッ化ジルコン酸アンモニウムを用い，溶液の pH と金属カチオン添加効果について実験をおこなった。

10mM フッ化ジルコン酸アンモニウムのみを含有する処理液の pH を 2.5～5.0 まで変化させてジルコニウム化成皮膜の作製をおこない，XRF によりジルコニウム付着量を測定した。しかし， pH によらずジルコニウム付着量は一定であった。そのため，以降の実験では pH4 に固定して実験をおこなった。

図２－１に金属ａ，ｂ，ｃを添加した時の GD-OES によるジルコニウム付着量測定結果を示す。GD-OES 測定では，直接的に付着量を算出することができないため，深さ方向分析による Zr シグナル強度を積分することによって相対付着量を算出した。金属ａおよび金属ｃ添加系については，わずかな添加によって Zr 付着量が大きく増加していることがわかる。特に金属ｃでは増加効果が大きいことがわかる。一方，金属ｂ系では付着量に関する添加効果はほとんど認められなかった。このように，カチオンの種類によりジルコニウム付着量，すなわち化成皮膜の析出反応速度に大きな影響を及ぼすことがわかった。しかしながら，これ以上の金属カチオンの添加（金属ａ系で 4mM，金属ｂ系で 2mM，金属ｃ系で 1mM）では，溶液は白濁し，浴分解を起こすことがわかった。これは，これらの金属カチオンのフッ化物の溶解度が小さいことによるものである。

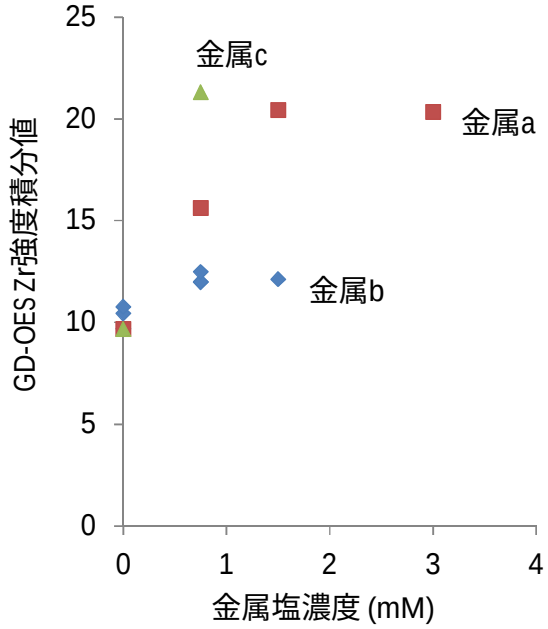


図２－１　GD-OESによるZr付着量分析

図２－２(a)および(b)に XRF により算出した皮膜中の Zr および金属ａ，ｂ，ｃ量の酸化物換算値の金属硝酸塩濃度依存性を示す。Zr 付着量については GD-OES の結果と同様，金属ａおよび金属ｃ系については Zr 量の増加がみられ，皮膜形成反応速度を増大させる効果があることがわかる。特に，金属ａ系で 3㎜ 添加すると析出速度が約 2.5 倍になることがわかった。また，同時に添加した金属カチオンも皮膜中に取り込まれていた（図２－２(b)）。いずれのカチオンも添加量に比例して皮膜中への析出量が多くなっていた。特に，金属ｂ系ではより多くの金属ｂが皮膜中に取り込まれるが，これは金属ｂフッ化物の溶解度積が他のフッ化物と比べて小さいことによると考えられる。

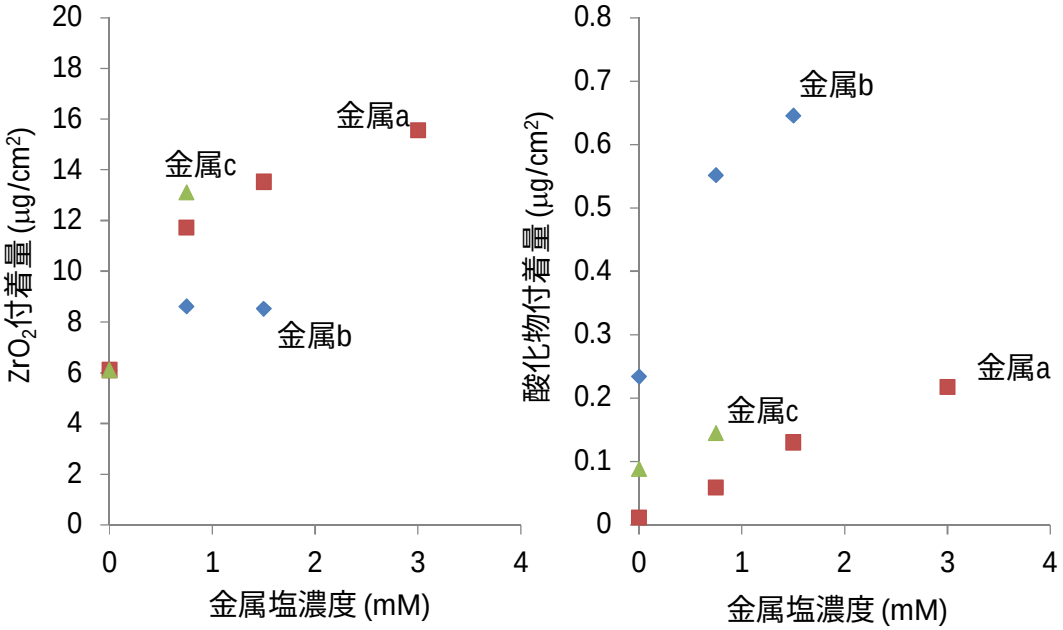


図2－2　XRFによる付着量分析

図２－３に２種類の金属カチオン添加した場合のジルコニウム皮膜の Zr 付着量を示す。単独系から予想される通り，金属ａ，ｃの混合添加の場合において，Zr 付着量が多くなっていることがわかる。ただし，金属ｃ添加の場合には 0.75㎜ 以上添加することができないことから，これ以上の析出速度向上は難しいと思われる。

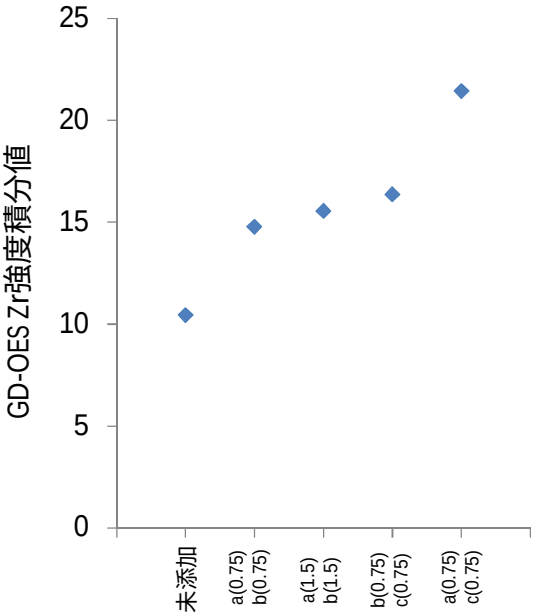


図2－3　GD-OESによるZr付着量分析

２－２－２　塗膜性能評価

塗装直後の密着性（１次密着性）に関してはいずれの試験片に関してもはがれることはなく，良好な密着性を示した。化成処理をおこなっていない SPCC 鋼板に直接塗膜形成をおこなっても良好な１次密着性は得られないことから，本処理の有効性がうかがえる。次に沸騰水中で４時間保持した後の密着性試験（２次密着性）をおこなった。図２－４に試験結果の金属硝酸塩添加量依存性を，図２－５に代表的な試料試験後の外観写真を示す。表２－２（JIS K 5600-5-6）の分類により評価をおこなった。いずれの場合も金属カチオン添加により２次密着性は大きく変化した。0.75㎜ の微量添加によって２次密着性は大きく向上し，まったくはがれのない状態（分類０）となることがわかった。さらに，金属カチオンの添加量を増加すると，逆に密着性は低下し，金属ａ系では分類５となり，大きく密着性が低下することがわかった。

試料片の腐食促進試験は塩水噴霧試験によりおこなった。図２－６に塩水噴霧試験に 120 時間経過した後のクロスカット部からの錆びの幅およびふくれ幅をそれぞれ示す。図２－７に代表的な試験片の塩水噴霧試験後の外観写真を示す。未添加の場合，錆幅は 2.0㎜ であったが，金属カチオン添加により 1.0㎜ にまで低下し，添加による効果が認められた。ふくれ幅に関しては，未添加の場合，3.0㎜ であるのに対し，添加によって大きく減少していることから，金属カチオン添加の有効性が認められた。特に，金属ａ系に関してふくれ幅が 0㎜ となっており，添加が有効であることがわかった。

以上の結果から，金属カチオンを単独で添加した場合，いずれの金属カチオン添加でも塗膜性能向上に効果があることがわかった。しかし，過剰の添加では逆に塗膜性能を低下させるため，最適な添加条件を見出す必要がある。

次に，2 種類の金属カチオンを添加した場合の塗膜性能について検討した。図２－８に塩水噴霧試験 120 時間後の錆幅とふくれ幅を，図２－９に試料外観写真をそれぞれ示す。単独系での結果から微量添加が有効であることから，ここでは，添加量を 0.75～1.5㎜ として実験をおこなっている。図２－８のふくれ幅を見ると，それぞれの金属カチオンを 0.75㎜ ずつ添加した場合に最も小さくなっていることがわかる。また，図２－３の Zr 付着量の結果から，金属ａ-ｃ系について皮膜析出速度の増加効果が大きいことから，以降の実験では 0.75㎜ 金属ａ塩-0.75㎜ 金属ｃ塩添加系を基本組成として実験をおこなった。

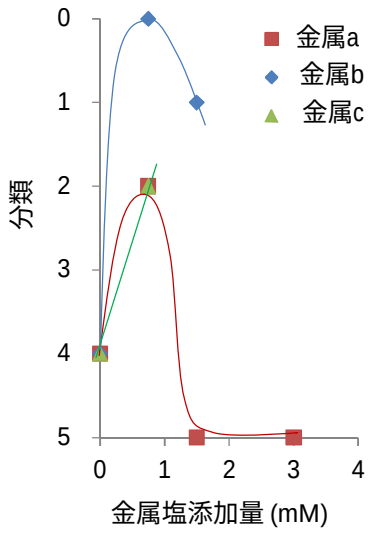


図2－4　沸騰水試験4時間後の碁盤目試験結果

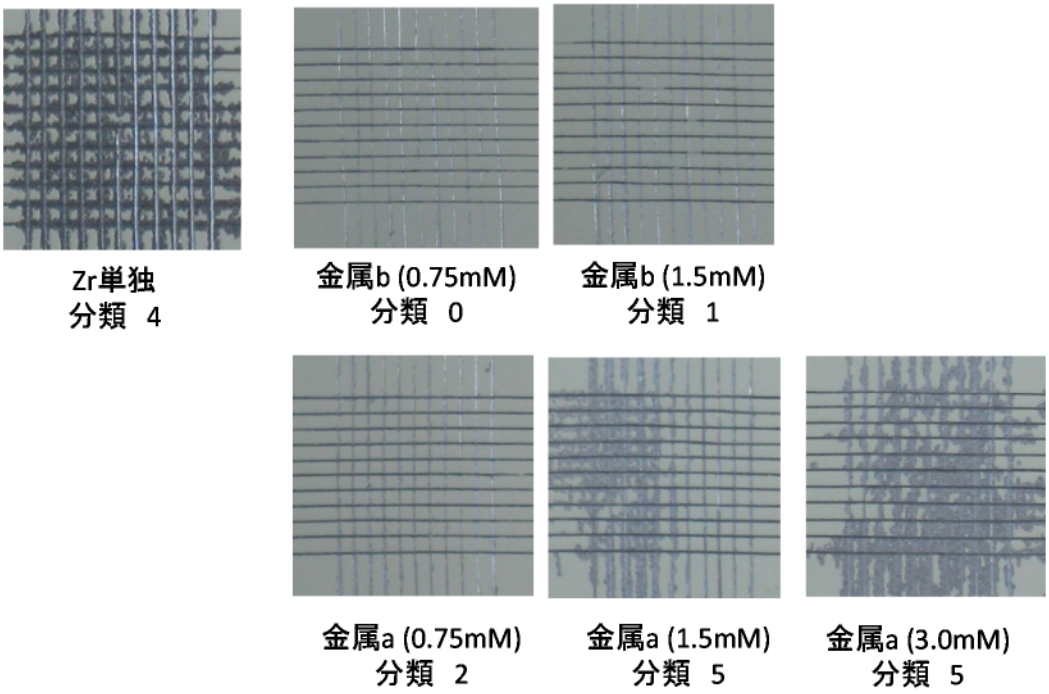


図2－5 沸騰水試験4時間後の碁盤目試験外観写真

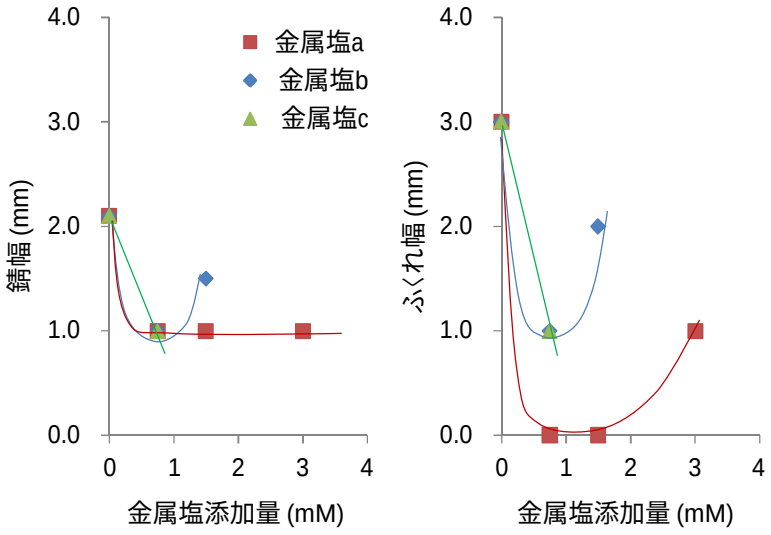


図2－6 塩水噴霧試験120時間後の錆幅とふくれ幅

図2－7　塩水噴霧試験120時間後の試料外観写真

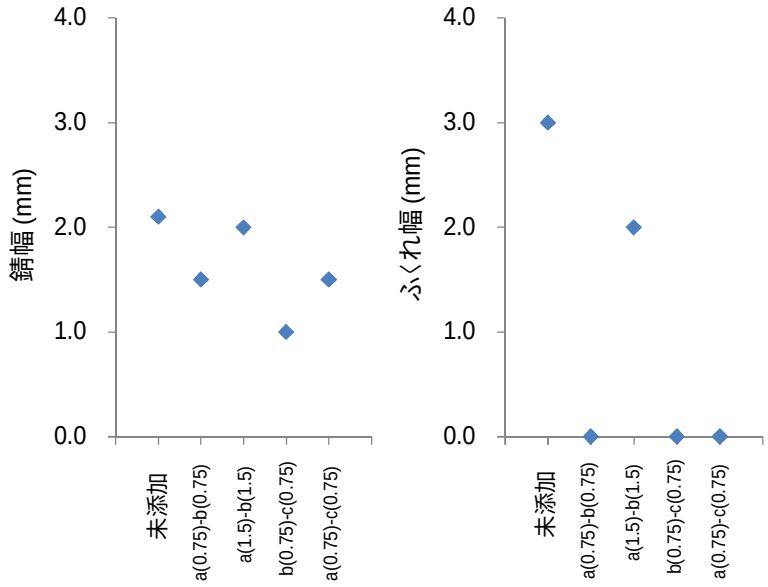


図2－8　塩水噴霧試験120時間後の錆幅とふくれ幅

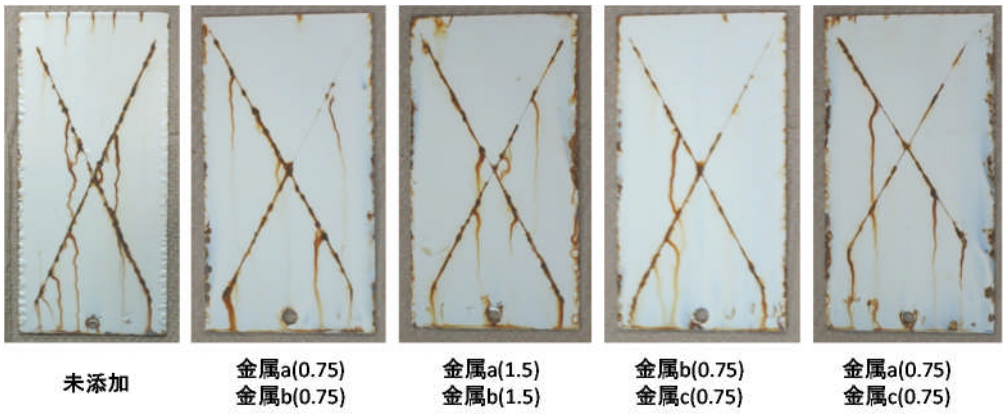


図2－9　塩水噴霧試験120時間後の試料外観写真

第３章　有機添加剤による皮膜の結晶形態の制御

有機添加剤を添加した場合の塗膜性能との関連について検討をおこなった。有機添加剤の候補には，有機酸，水溶性多価アルコールなどがある。これらを添加した場合の，塗膜性能の評価，および有機酸添加の有効性について検討をおこなった。

３－１　実験方法

３－１－１　試験試料の作製

基材には SPCC 鋼板を用いた。２－１－１と同様に下処理を行い，表３－１に示す条件で処理をおこなった。

表3－1　ジルコニウム化成皮膜の基本作製条件

$(NH_4)_2ZrF_6$	10 mM
金属塩a, c	0～3 mM
有機酸d, e	0～2 mM
pH	4～4.5 (NH_3, HNO_3)
浴温度	45°C
処理時間	120秒

ジルコニウム皮膜作製後，塗膜形成をおこなった。メラミン系塗料について浸漬法で塗装をおこない，膜厚 25±5 μm となるように作製した。

３－１－２　ジルコニウム付着量の測定

皮膜の付着量は，２－１－２と同様に，GD-OES および WD-XRF により測定した。

３－２　結果と考察

３－２－１　ジルコニウム付着量の測定

図３－１に有機酸ｄ，およびｅを単独添加した時の Zr 付着量の有機酸濃度依存性を示す。いずれの有機酸の場合にも添加により Zr 付着量が減少していることから，

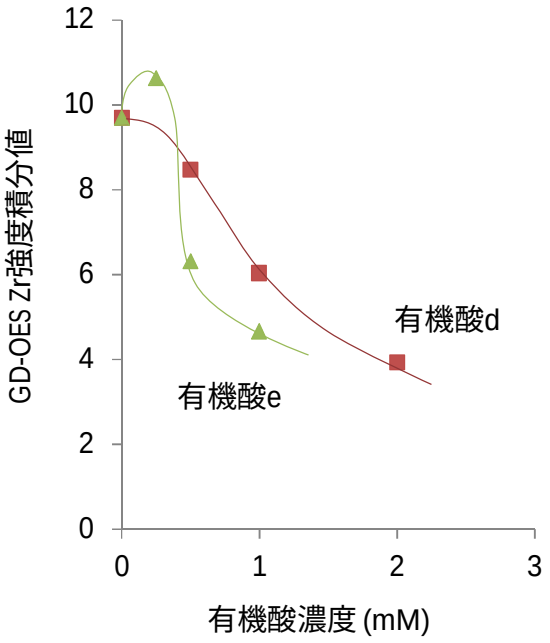


図3－1　GD-OESによるZr付着量分析

有機酸は皮膜形成反応を抑制する効果があることがわかった。

３－２－２　塗膜性能評価

図３－２に塩水噴霧試験 120 時間経過後のクロスカット部からの錆幅とふくれ幅の有機酸濃度依存性を示す。図３－３に代表的な試料片の試験後の外観写真を示す。いずれの有機酸の場合にも，錆幅は減少することがわかった。ふくれ幅については，少量の添加で幅が 0㎜ となるが，濃度が高くなると逆にふくれ幅が増大する結果が得られた。そのため，有機酸の添加量は最適な濃度領域があることがわかった。これは，３－２－１の付着量の結果から考えると，濃度の増加によって皮膜析出が抑えられた結果，塗膜を密着できるだけの十分な量の皮膜が析出していないか，均一な析出物の形成がなされていなかったためであると考えられる。

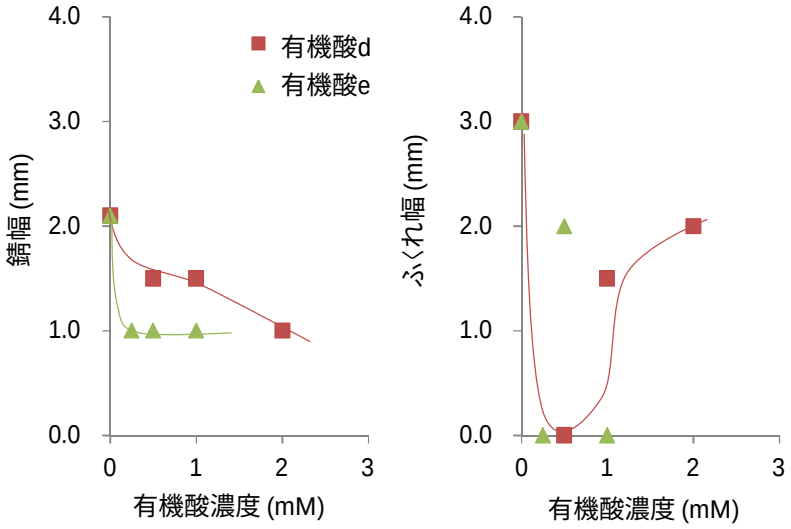


図３－２　塩水噴霧試験120時間後の錆幅とふくれ幅

図３－３　塩水噴霧試験120時間後の試料外観写真

図３－４に沸騰水試験４時間後の密着性試験（２次密着性）結果を，図３－５にそれらの外観写真を示す。いずれの有機酸を添加した場合にも，微量添加により分類０となり，密着性が大きく向上していることがわかった。

以上の塗膜性能試験結果から，有機酸添加は塗膜性能向上に大きく寄与し，その最適濃度領域が存在することがわかった。

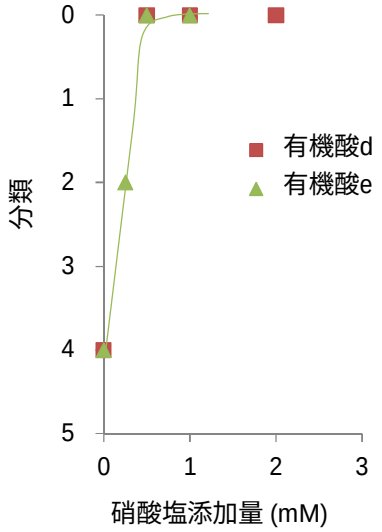
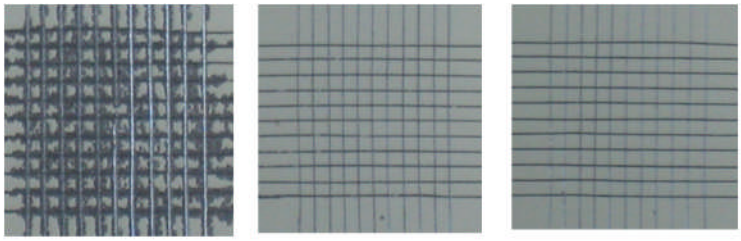


図3－4　沸騰水試験4時間後の碁盤目試験結果



Zr単独
分類　4

有機酸d(0.5mM)
分類　0

有機酸e(0.5mM)
分類　0

図3－5　沸騰水試験4時間後の碁盤目試験外観写真

第４章　　ジルコニウム化成処理溶液組成の最適化

無機及び有機添加成分の両添加成分存在下で改めてジルコニウム源及びジルコニウム塩濃度，ケイ素化合物の添加が皮膜析出速度，耐食性，塗装密着性におよぼす効果について検討をおこなった。

４－１　実験方法

４－１－１　試験試料の作製

基材には冷間圧延鋼板 SPCC-SD（100×25×t0.4㎜，太佑機材製）を用いた。２－１－１と同様に，試験試料を作製した。

表4－1　ジルコニウム化成皮膜の基本作製条件

$(NH_4)_2ZrF_6$	10 mM
金属塩a	0 ～3 mM
金属塩c	0 ～3 mM
有機酸d	0 ～2 mM
有機酸e	0～2 mM
pH	4 (NH_3, HNO_3)
浴温度	45℃
処理時間	120秒

４－１－２　耐食性および塗膜密着性の評価

塗膜を形成した試料について，２－１－３と同様に，密着性試験（碁盤目試験），塩水噴霧試験，沸騰水試験を用いて耐食性および塗膜密着性の評価をおこなった。

４－２　結果と考察

４－２－１　ケイ素化合物の影響

ジルコニウム化成溶液中への金属塩，および有機酸に加えて 4 種類のケイ素化合物について検討をおこなった。

4 種類のケイ素化合物をそれぞれ添加した化成処理液から皮膜を作製した。ケイ素化合物の種類により密着性、塗膜の剥離幅は変化し，ケイ素化合物ｆでは全く剥離が見られなかった。以上のことから，ケイ素化合物ｆの添加が，塗膜密着性の向上に効果が高いことが分かった。

４－２－２　ケイ素化合物の条件最適化

ケイ素化合物ｆの添加が耐食性・塗膜密着性に有効であることが確認出来た。更に，官能基数の異なるケイ素化合物ｇ，および置換基の異なるケイ素化合物ｈについて検討をおこなった。

塗装直後の密着性（１次密着性）はいずれの試験片に関してもはがれることはなく，良好な密着性を示した。化成処理をおこなっていない SPCC 鋼板に直接塗膜形成をおこなっても良好な１次密着性は得られないことから，ケイ素化合物添加が有効であることがわかる。次に沸騰水中で４時間保持した後の密着性試験（２次密着性）をおこなった。図４－１にテープ剥離試験後の試料の外観写真を示す。分類は表２－２（JIS K 5600-5-6）の方法により評価をおこなった。ケイ素化合物未添加の浴から得られた皮膜では，大きく剥離が見られていた。一方，ケイ素化合物ｆおよびｈを添加した場合には，塗膜の剥離は認められなかった。ケイ素化合物ｇについては，未添加の場合と比べて剥離は同程度であり，添加効果は認められなかった。

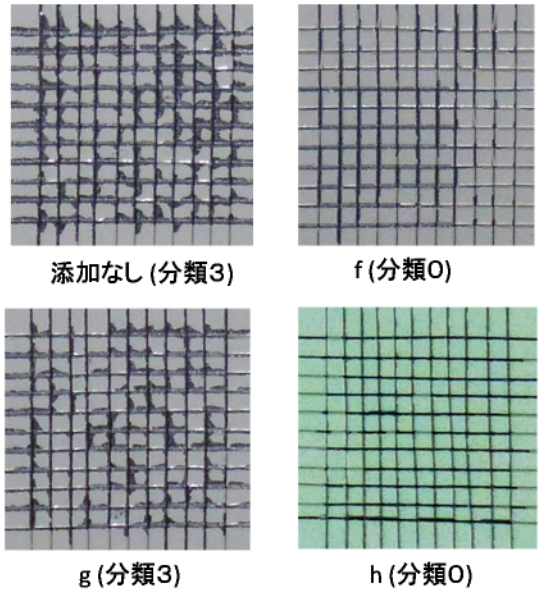


図４－１　沸騰水試験4時間後の碁盤目試験外観写真

試料片の腐食促進試験は塩水噴霧試験によりおこなった。図４－２に塩水噴霧試験 120 時間経過後のクロスカット部のテープ剥離試験後の外観写真および塗膜の剥離幅を示す。未添加の場合，剥離幅は 1.3 ㎜ 程度であるのに対し，ケイ素化合物ｆおよびｈを添加した場合には剥離は全く見られず，密着性は良好であった。一方，ケイ素化合物ｇでは，剥離幅は 2.4 ㎜ であり添加効果は認められなかった。この結果は，沸騰水試験の結果とも一致していた。

ケイ素化合物ｆとｈでは，官能基の種類は同じで加水分解部位の置換基が異なる化合物である。以上の結果から，耐食性・塗膜密着性を向上させるには特定の官能基を持つケイ素化合物の添加が有効であることがわかった。

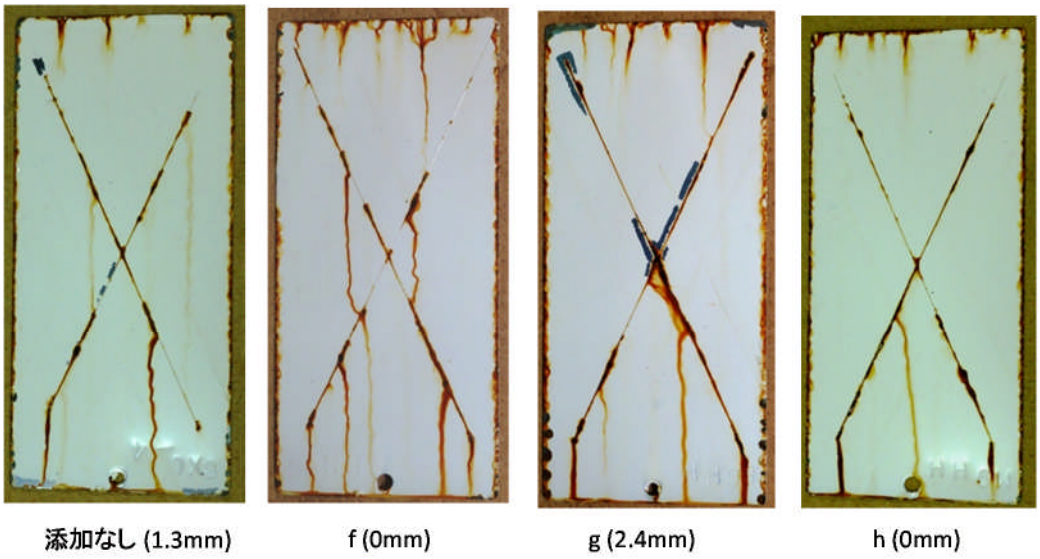


図４－２　塩水噴霧試験120時間･テープ剥離試験後の試料外観写真と剥離幅

ケイ素化合物について，塗膜性能におよぼす添加量の影響について詳細に検討した。図４－３に塩水噴霧試験に 120 時間経過した後のクロスカット部のテープ剥離試験後における塗膜剥離幅のケイ素化合物濃度依存性をそれぞれ示す。ケイ素化合物を添加していない場合と比較して，ケイ素化合物ｆとｈでは 1～4 倍量添加した化成処理液から得られた皮膜の塗膜剥離幅は大きく減少し，塗膜剥離は見られなかった。しかしながら，６倍量以上添加した場合には，添加しない場合よりも剥離幅が増加しており，塗膜性能が低下することが分かった。ケイ素化合物ｇでは，添加効果は全く認められなかった。このことから，ケイ素化合物ｆ，ｈの添加は塗膜の密着性向上に大きく寄与するとともに，最適な添加量範囲で使用することが必要であることが分かった。

最適なケイ素化合物の選定と添加量の最適化によって，化成皮膜の成長と塗膜性能の改善を同時に実現できることが分かった。

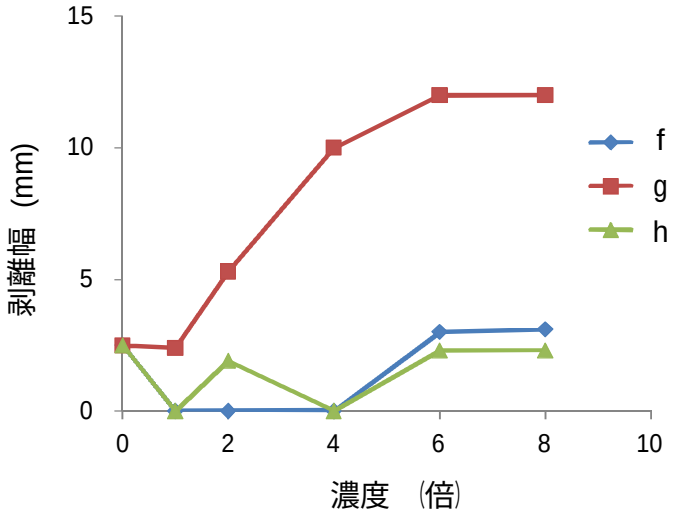


図４－３　塩水噴霧試験120時間･テープ剥離試験後の剥離幅

第５章　ジルコニウム皮膜のキャラクタリゼーション

ジルコニウム化成皮膜の性能，すなわち最終製品の形態である塗膜密着性・耐食性を，皮膜の表面形態観察をはじめとした皮膜特性を調べることで評価することが可能であるかについて検討した。

５－１実験方法

５－１－１　ジルコニウム化成皮膜の表面観察

ジルコニウム皮膜の表面形態は走査電子顕微鏡（以下 SEM，S-3400N，SU-1510，日立ハイテクノロジーズ）により観察した。表面観察については加速電圧 5kV，プローブ径 30，傾斜角度 45°，60°で観察をおこなった。試料に導電性を付与するため，タングステンコーティング（ESC-101，エリオニクス）を 150 秒おこなった。

５－１－２　ジルコニウム化成皮膜の断面観察

皮膜の断面観察は収束イオンビーム加工装置（FIB，JIB-4500，日本電子）で観察用薄片を作製後，透過型電子顕微鏡（TEM，JEM-2100，日本電子）によりおこなった。

試験片には，冷間圧延鋼板 SPCC-SB（鏡面仕上げ，100×25×t0.4㎜，太佑機材製）を用いた。皮膜表面を保護するため白金をコーティングした（オートファインコーター，JFC-1600，日本電子）。FIB を用いて厚さ 1μm の薄片を切り出した後，OmniProbe を用いてピックアップした。その薄片を，TEM 用メッシュ（銅製，5 ポストリフトアウトグリッド，OmniProbe）に固定し，再び厚さ 100nm 以下になるまで加工した。加工した超薄切片を TEM および STEM により観察した。

５－１－３　ジルコニウム化成皮膜の結晶形態の観察

析出する皮膜の結晶形態を観察するため，処理浴中で定電流電解して得られた析出物の観察をおこなった。ジルコニウム化成処理溶液を電解溶液とし，電気化学装置（HZ-7000，北斗電工）を用いて，1mA/cm^2 の一定電流で 0.1C/cm^2 の電気量を印加し，析出物を得た。基板には ITO ガラス基板を用いた。析出物の形態観察は，原子間力顕微鏡（AFM，D3000，Nanoscope IIIa，Digital Instruments）を用いておこなった。

５－２結果と考察

５－２－１　表面 SEM 観察

図５－１に，従来のリン酸亜鉛皮膜と最適化した処理浴から得られたジルコニウム化成皮膜とを比較した。いずれも，SPCC 鋼板上に形成した。(a)はジルコニウム化成皮膜で，(b)は電着塗装用，(c)は一般用のリン酸亜鉛皮膜（貴和化学薬品製）を示す。電着塗装用リン

酸亜鉛皮膜は数μm 程度の結晶粒子が緻密に析出している。一般用リン酸亜鉛皮膜では，大きさ数μm 程度，厚さ数十 nm 程度の鱗片状結晶が析出している。一方，ジルコニウム化成皮膜は 100 nm 以下の微細な結晶粒子が析出しており，SEM 観察では確認できない。表面に凹凸は認められるが，リン酸亜鉛皮膜に比べてその程度はかなり小さい。

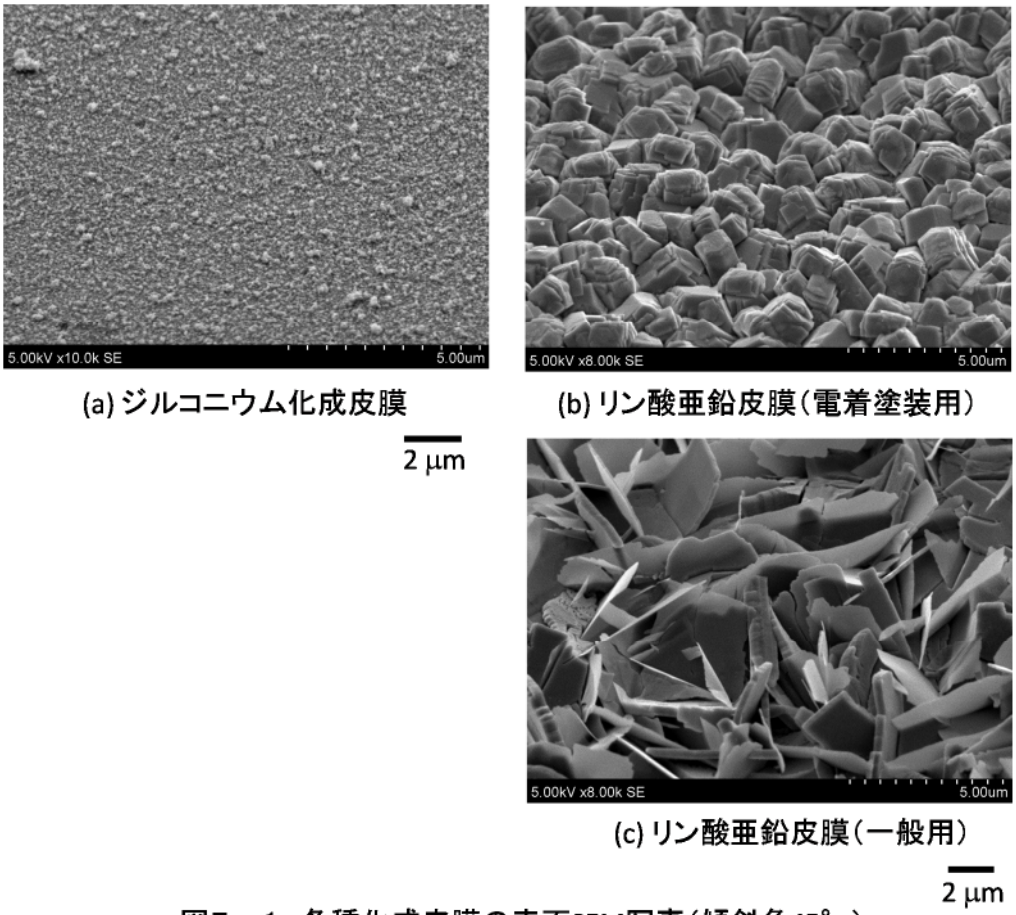


図5－1　各種化成皮膜の表面SEM写真（傾斜角45°）

５－２－２　断面観察

本事業で実施しているジルコニウム化成皮膜の膜厚は，50 nm 程度と非常に薄く，これまでの研究でも皮膜断面の観察はあまりおこなわれていない。そこで，FIB 加工により，膜厚100nm 程度の切片を作製し、TEM 観察をおこなった。

図５－２に断面 TEM 写真を示す。SPCC 鋼板上にコントラストが白く観察される層が形成されていることがわかる。EDS 分析の結果，この層からジルコニウムおよび酸素が検出されることから，この層が化成皮膜であると考えられる。化成皮膜は SPCC 鋼板上に，約 50～70 nm の緻密な皮膜として析出していることがわかる。また，基材と皮膜間にはボイドは見られず，基板上に均一に皮膜が成長していた。化成皮膜の表面は，数十 nm 程度の凹凸が形成されていることがわかる。

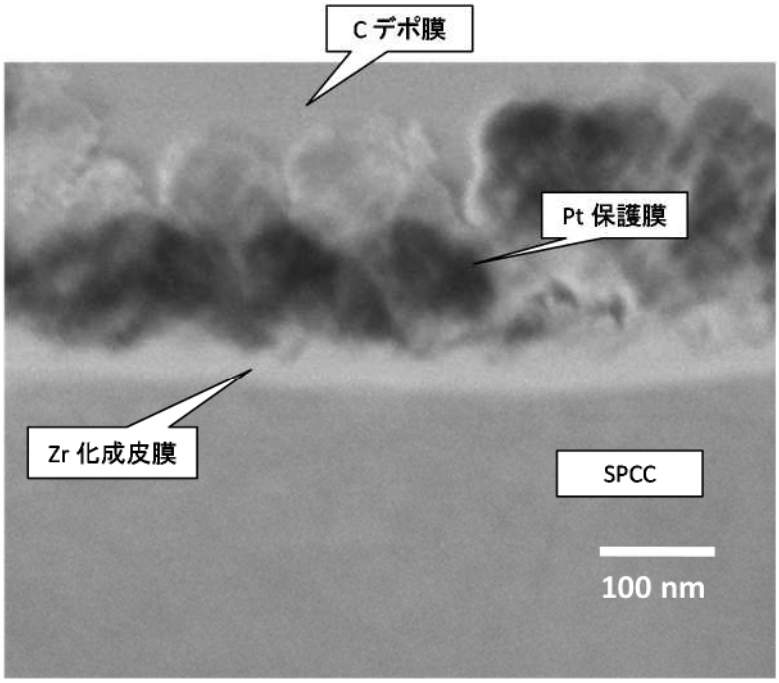


図5－2 ジルコニウム化成皮膜の断面STEM像

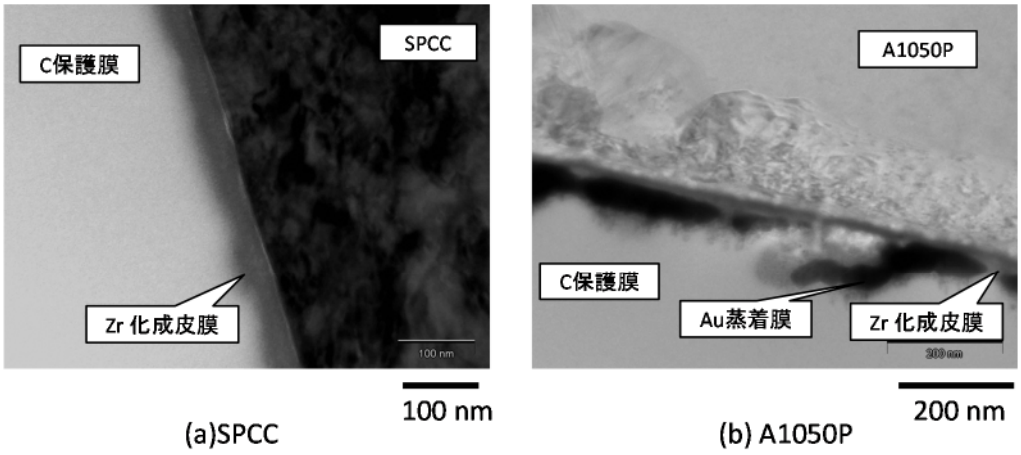


図5－3 ジルコニウム化成皮膜の断面TEM写真

また，図５－３に SPCC 鋼板およびアルミニウム材 A1050P 上に形成したジルコニウム化成皮膜の断面 TEM 写真を示す。アルミニウム材でも基板表面に均一に皮膜が形成していることを確認した。皮膜の厚さは約 20～30 nm であり，SPCC 鋼板のそれと比較して薄いことがわかる。

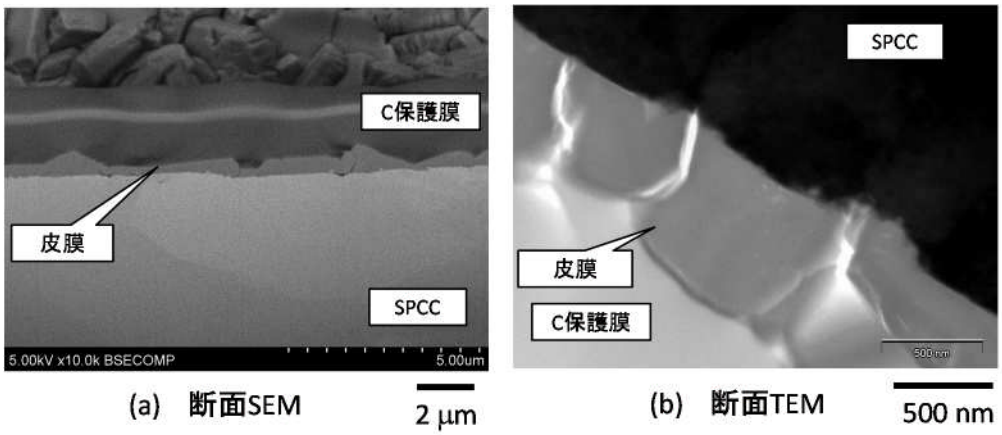


図5－4 リン酸亜鉛皮膜(電着塗装用)の断面写真

図５－４に比較試料であるリン酸亜鉛皮膜（電着塗装用）の断面 SEM(a)，および TEM 写真を示す。断面 SEM から，SPCC 基板上に形成する皮膜は，約 500 nm の厚さであるが，膜厚は均一ではない。また，基板と皮膜との界面にはボイドが発生している個所もあった。さらに，断面 TEM 観察から析出物は数百 nm 程度の大きな結晶から構成されており，緻密な皮膜ではないことがわかった。

５－２－３　原子間力顕微鏡 AFM による形態観察

ジルコニウム皮膜の形成は，表面におけるカソード反応とそれに伴う加水分解反応で進行すると考えられる。そこで，化成処理浴中で基板をカソードとして定電流電解をおこない，基板表面で生成する結晶の観察をおこない，添加剤による結晶析出変化について検討をおこなった。なお，基板には低表面あらさの導電性ガラス（ITO）基板を使用した。図５－５に Zr 単独浴，金属ａ-金属ｃ添加浴，有機酸ｄ－有機酸ｅ添加浴の２次元および３次元 AFM 像をそれぞれ示す。Zr 単独浴では，結晶粒子が大きく，かつ基板表面全体を被覆しておらず，均一な析出ではないことがわかる。カチオン添加系では，Zr 単独浴と比較して結晶粒子の大きさはほぼ変化していないが，基板表面に緻密に析出する様子が観察された。また，有機酸添加浴では，析出粒子が微細化していることがわかる。また，基板表面に均一に析出し，表面あらさも最も小さくなっていた。

カチオン添加は，２－２－１で皮膜析出速度を向上させる効果があることがわかったが，AFM の結果をみると，これは基板表面への均一な析出が起こるためであると考えられる。そのため，金属カチオンの添加は必須であると考えられる。また，有機酸添加は結晶の微細化を促進させ，カチオン効果と合わせて微細かつ均一な皮膜形成に寄与する。これまで，市工研でおこなってきた化成皮膜に関する研究でも，結晶粒子の微細化と均一化が耐食性向上に大きな影響を及ぼすことを明らかにしているが，ここでも同様の効果が期待できる。

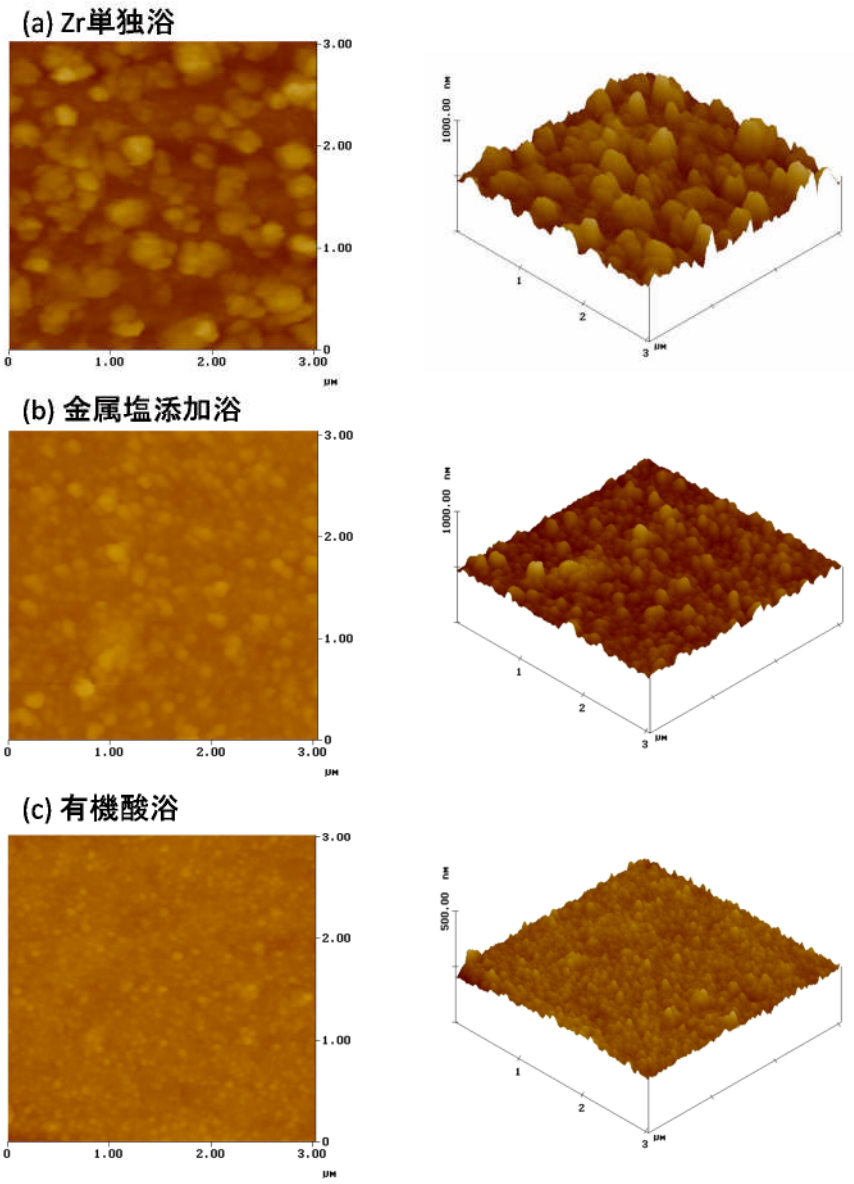


図5－5　析出皮膜のAFM像

第６章　適切な評価手法に基づいた処理皮膜の特性向上

実際の現場ラインで操業をおこなう場合，ジルコニウム化成皮膜の品質管理，すなわち皮膜の付着量や耐食性評価を現場で行うことができる手法を確立することが必要となる。ジルコニウム化成皮膜は，数十 nm 程度の超薄膜であるため，これまでの研究では高感度な波長分散型蛍光 X 線分析によりおこなってきた。この分析法では，試料形状が平板に限られ，また装置が高価であることから，複雑形状な試料を取り扱う現場での評価にはなじまない。また，耐食性能は塩水噴霧試験で行ってきたが，評価までに一週間程度要するため効率が悪い。そこで，簡便な化成皮膜付着量分析法と塗膜密着性・耐食性試験法を検討した。

６－１実験方法

６－１－１　ジルコニウム化成皮膜の付着量測定

以下の３種類の化成皮膜の付着量測定法について検討した。

① 重量変化法

従来のリン酸亜鉛系化成皮膜では，クロム酸溶液で皮膜を溶解し，試験前後の重量変化から皮膜重量を測定する方法（クロム酸法）が用いられている。ジルコニウム化成皮膜についても適用可能かどうか検討した。

75℃の無水クロム酸溶液(CrO_3 50 g/L)に 15 分試験片を浸漬し，試験前後の重量変化を測定した。ジルコニウム化成皮膜の膜厚は数十 nm 程度と非常に薄いため，テストピース（150×70×0.8 ㎜）を３枚同時に浸漬し測定を行った。基材は SPCC-SD とし，処理時間を 3，6，9 分と変化させた 3 条件の試料を試験体とした。

② ＩＣＰ法

ジルコニウム系酸化皮膜を酸で溶解し，その液中のジルコニウム量を ICP 発光分析装置で測定した。基材は SPCC-SD(150×70×t0.8 ㎜）とし，３条件の処理条件で作製した試験体について実験をおこなった。皮膜溶解液は 35%塩酸を用いた。スポイトを用いて 10mL の塩酸を試料片にかけ流し，同じ液をスポイトにとり，２回かけ流す操作を繰り返し，皮膜を溶解させた。100mL にメスアップした後，ICP 発光分析装置によりジルコニウム濃度の定量をおこなった。

③ アリザリン法

アリザリンホスホン酸イオンとジルコニウムイオンを塩酸酸性下（ｐＨ１以下）で反応させると紫色のアリザリンホスホン酸ジルコニウム塩を生成することを利用し、

簡便なジルコニウム化成皮膜の膜厚評価法を検討した。

0.7 %塩酸 100 mL 中にアリザリンレッドS（構造式：図６－１）を溶解させた液を試験液とした。試験片表面に油性マジックでφ11 mm の円を描き，試験液を円内に 3～4 滴（0.15～0.20 mL）滴下した。5 分間目視観察をおこない，溶液の色変化を確認した。10 分間以上経っても呈色しない場合は不検出とした。

基材には鋼板（SPCC-SD），アルミニウム系(A1050P，A5052P．A6063)，およびアルミ鋳物(ADC12)を用いた。化成処理時間は 1～10 分の間で変化させた。

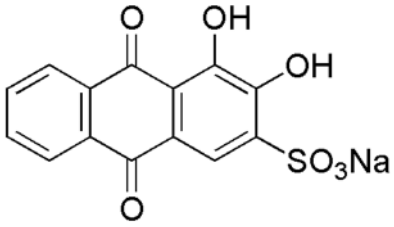


図6－1　アリザリンレッドS（アリザリンスルホン酸ナトリウム）の構造式

６－１－２　電気化学手法を用いた密着性評価

試験片の作製

基材には冷間圧延鋼板 SPCC-SD（150×70×t0.8mm，太佑機材製）を用いた。ジルコニウム化成処理は２－１－１と同様の操作により行った。基材を塗料に浸漬したのち，乾燥炉で 140°C，20 分間加熱し，焼き付け塗装をおこなった。試験片には組成比を様々に変化させて化成処理を施したものを 21 種類用意した。試験片にはクロスカットを施し，塩水中において定電流電解処理を行った後に塗膜密着性を評価した。

定電流電解処理

3.5 wt% 塩化ナトリウム水溶液（室温）中で，クロスカットを施した塗膜試料を作用極，白金めっきチタン板を対極とし，－10 mA

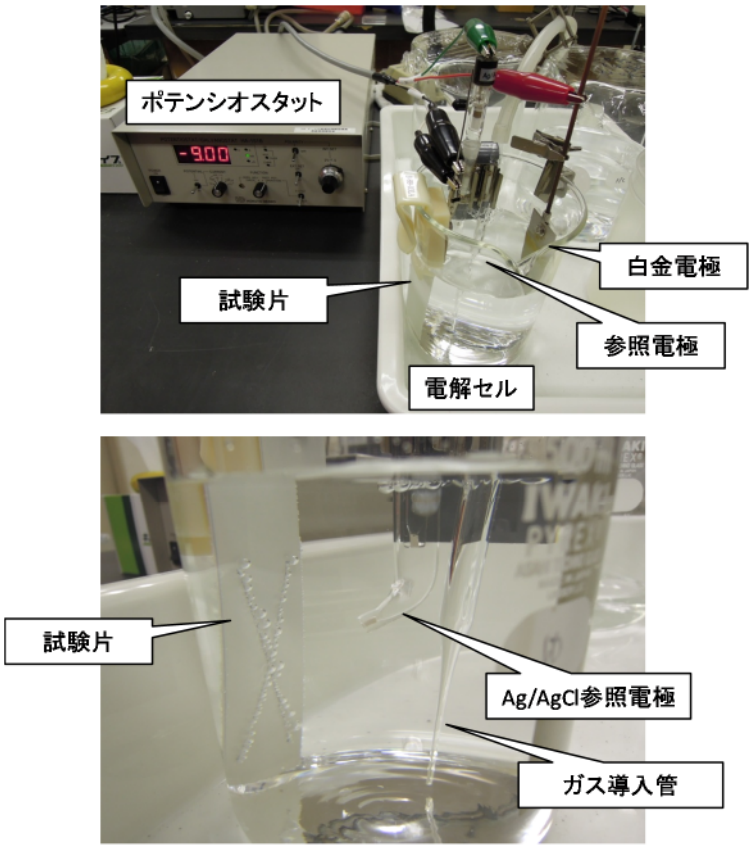


図6－2　定電流電解実験の外観写真
（上）　セル･装置全体
（下）　試験片拡大写真（試験時）

で 60 分間の定電流電解を行った（図６－２）。クロスカット部の線幅を 0.1 ㎜，線の長さを 100 ㎜ とすると，面積は 10 ㎟ となり，電流密度は－10 A dm^{-2} に相当する。定電流電解処理後，試験片を乾燥させた後，テープ剥離試験により密着性を評価した。

６－２　結果と考察

６－２－１　ジルコニウム化成皮膜の付着量測定

①　重量変化法

クロム酸法で測定する従来のリン酸亜鉛化成皮膜の付着量は g/㎡ オーダーであり，ジルコニウム化成皮膜は，その 1/100 程度の付着量である。そのため，試料片３枚（処理面積 0.063㎡）を用いて実験をおこなった。試験片３枚でのクロム酸剥離前後の重量減少は多く見ても 5 ㎎ 程度しかなかった。これは，テストピース全体の重量の 0.0025 ％程度しかなく，正確な重量を測るのは非常に困難と思われる。

化成皮膜の処理時間を 3，6，9 分と変化させた試料作製をおこなったが，処理時間と皮膜重量の相関が全く見られなかった。そのため，正確な付着量が求められていないと考えられる。このことから，クロム酸法でジルコニウム皮膜の付着量を求める事は実用的ではないと判断した。

②　ＩＣＰ法

図６－３にＩＣＰ法，および蛍光Ｘ線分析(XRF)により求めたジルコニウム付着量の相関を示す。図中の破線は理論直線を示す。試料数は３点と少ないが，本法により得られた付着量は XRF から求めたそれとほぼ一致していた。このことから，ジルコニウム化成皮膜は塩酸でほぼすべてを溶解することが可能であり，溶液中のジルコニウム量を測定することで付着量が測定可能であることがわかった。XRF では平板試料しか測定することはできなかったが，本手法は形状の制約がなく，種々の試験体に有効な手法と言える。

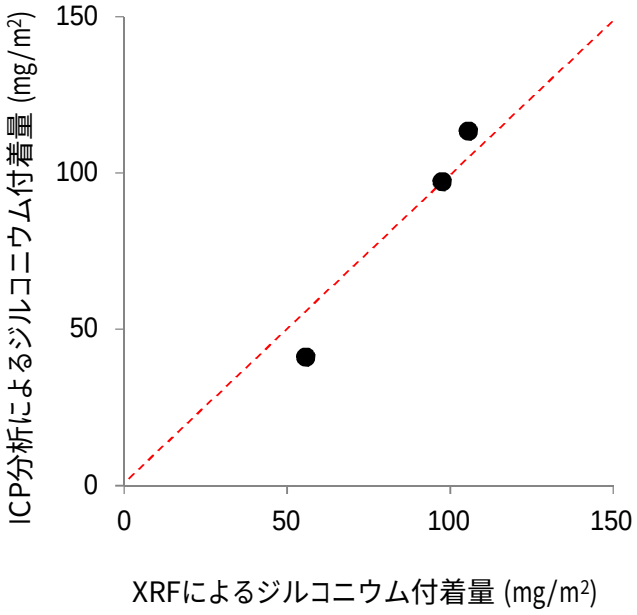


図６－３　ICPとXRFにより求めたジルコニウム付着量の相関

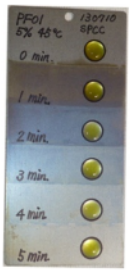
③ アリザリン法

表６－１に SPCC-SD 材の試験結果および外観変化を示す。試験液は黄色を呈している。試料表面に適下後，5 分間までは試験液の変色は認められなかった。　10 分経過後，処理時間 3 分以降の皮膜部分については試験液が紫色に変化した。適下後 20 分経過すると，処理時間の増加によって色調が濃くなっていった。このことから，アリザリン法による試験液の色変化からジルコニウム付着量を見積もることが可能であることがわかる。

アルミニウム系材料にジルコニウム化成処理した試験体では試験液の色調変化が見られず，ジルコニウムの検出は不可能であった。

本法は鉄鋼系のジルコニウム化成皮膜に対してのみ有効であったが，短時間での評価が可能であることから現場での簡易検査に適した方法であると考えられる。

表6－1　アリザリン法でのジルコニウム皮膜検出結果(SPCC-SD)

処理時間（分）	処理外観	Zr検出	0分後	1分後	5分後	10分後	15分後	20分後
1	紫	±						
2	青紫	＋^{W}						
3	青	＋						
4	青白	＋＋						
5	淡青白	＋＋＋						

６－２－２　電気化学手法を用いた密着性評価

定電流電解を行った全ての試験片に対し，クロスカット部にテープ剥離試験を行った。図６－４にリン酸鉄、リン酸亜鉛、Zr-A、Zr-B、Zr-C のテープ剥離試験後の試料外観写真を示す。リン酸鉄系の化成処理を施した試験片では，塩水噴霧試験後の密着性評価結果と同様に塗膜の剥離幅が大きかった。リン酸亜鉛系の化成処理を施した試験片では，塗膜の剥離幅はわずかであった。その他のケイ素化合物を添加したジルコニウム化成処理液で作製した試験片においては塗膜の剥離幅に差異が認められるが，いずれも比較的小さかった。塗膜の剥離幅が１㎜以下の試験片に対しても剥離幅を正確に計測するため，光学顕微鏡（図６－５）および付属の測長用ソフトウェアを使用した。剥離幅の値は，試験片のクロスカット部分の４箇所の平均を採用した。図６－６にリン酸鉄、リン酸亜鉛、Zr-A、Zr-B、Zr-C の塩水噴霧試験と定電流電解試験後におけるテープ剥離試験の剥離幅の相関を示す。概ね，電解試験後の塗膜の剥離幅が増大すると塩水噴霧試験後の塗膜の剥離幅も増大している傾向が認められる。図６－７には，系統的に組成比を変化させたジルコニウム系化成処理液

から作製した試験体をはじめとする 21 種の試験片を基に作成した塩水噴霧試験と定電流電解試験後における塗膜剥離幅の相関を示す。電解試験後の剥離幅が 0.7 ㎜ 程度になると塩水噴霧試験後のテープ剥離幅が 12 ㎜ で飽和しているように見えるが，これは塩水噴霧試験後の剥離試験ではテープの幅が最大で 12 ㎜ であるためである（電解試験後の塗膜の剥離幅が 1 ㎜ 以下の点を用いて近似曲線を求めると，Y=14.4X-1.53 であった)。一方，電解試験後の塗膜剥離幅が 0.3 ㎜ 以下に抑えられていれば，塩水噴霧試験後の塗膜の剥離幅が，ほとんどの試験片において 4 ㎜ 以下に抑えられており，比較的良好な塗膜密着性を示すことがわかった。これらの結果から，ばらつきはあるものの，定電流電解による塗膜密着性評価の結果は，塩水噴霧試験によって評価した結果と類似した傾向を示すことが明らかとなった。したがって，本手法を用いることにより，試料の塗膜性能をより簡便に，より短時間で判定することが可能であると考えられる。これまで，120 時間の試験時間を必要としていたが，1 時間の試験時間で塗膜性能を定量的に見積もることに成功した。

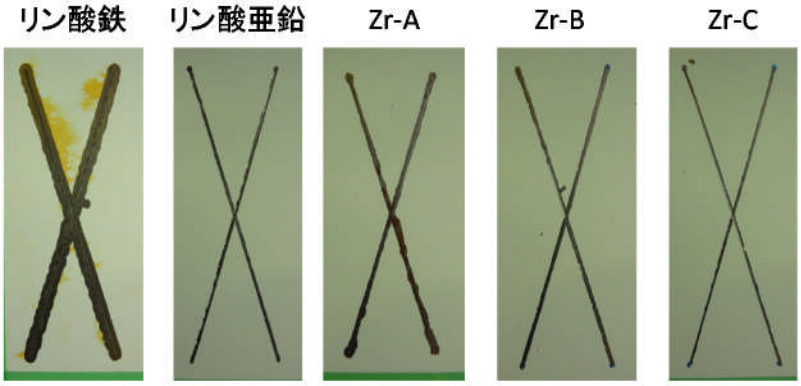


図6－4　定電流電解腐食試験を行った試験体のテープ剥離試験後の外観

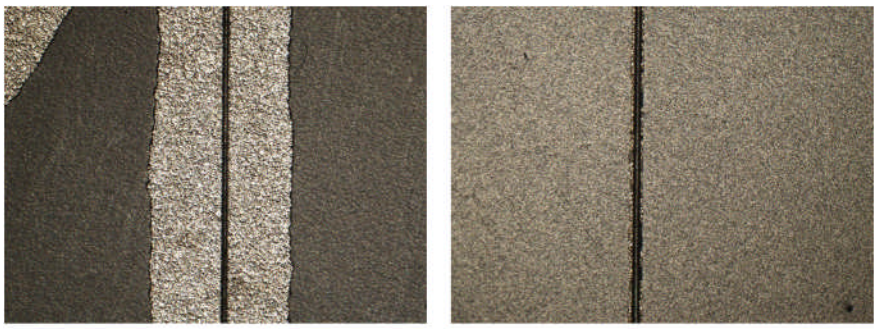


図6－5　テープ剥離試験後のクロスカット部分の光学顕微鏡写真

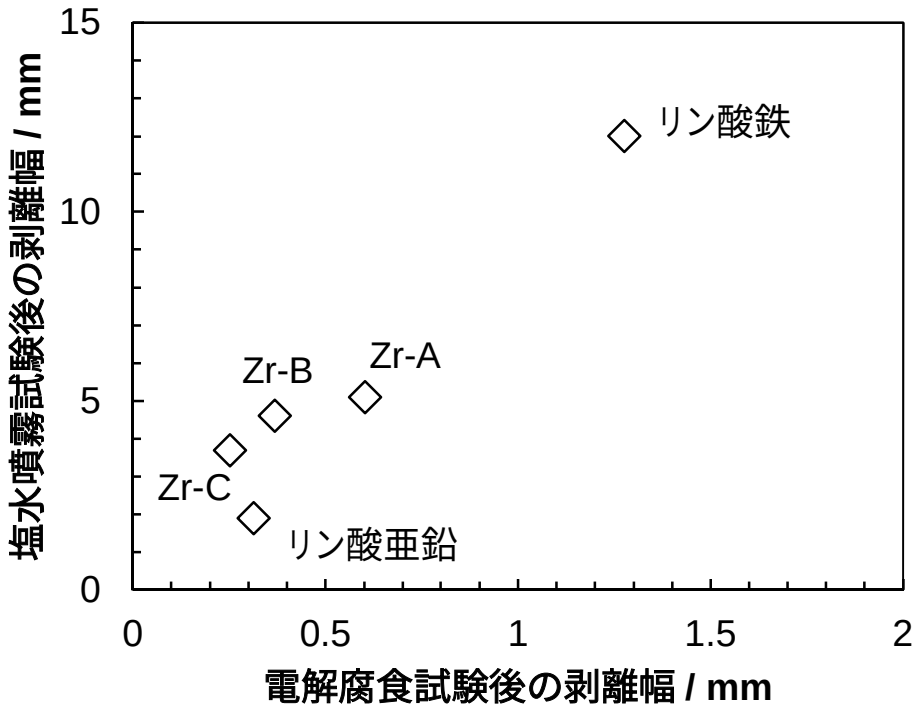


図６－６　電解腐食試験後の塗膜剥離幅と塩水噴霧試験後の塗膜剥離幅の相関

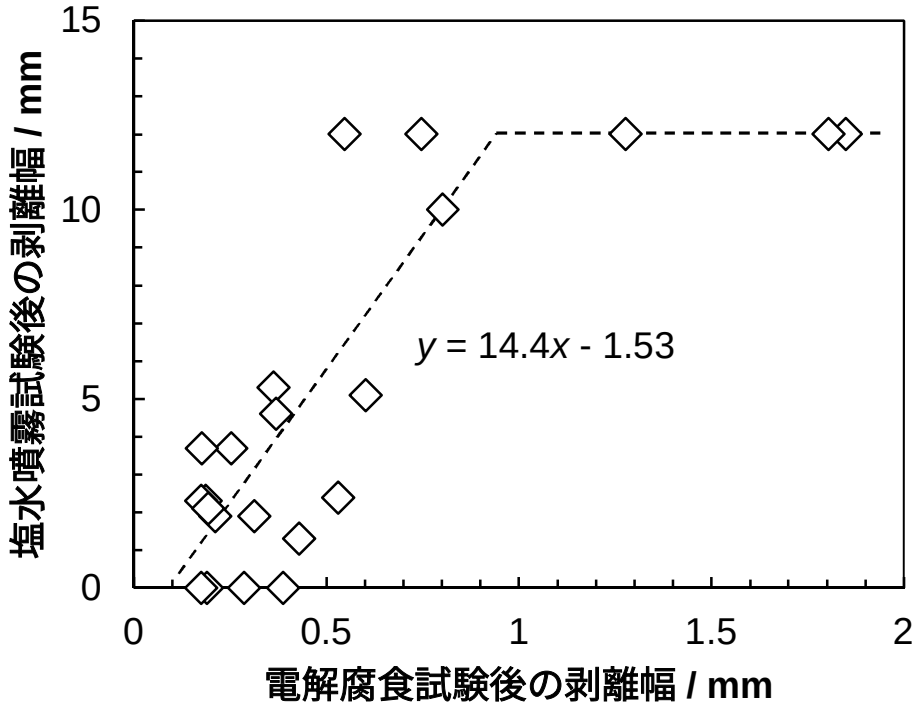


図６－７　電解腐食試験後の塗膜剥離幅と塩水噴霧試験後の塗膜剥離幅の相関

第７章　連続操業における課題抽出

実際の製造ラインにおいては，化成処理液は長期間にわたり連続操業をする。そのため，本ジルコニウム化成処理液を製品化するためには，長期連続操業時の，処理液の安定性，処理皮膜の安定性，スラッジ発生量の低減などのデータを取得することが必要である。また，処理液の管理方法・補給方法，皮膜の品質評価法などを新たに開発する必要がある。

本事業で導入した前処理ディップ装置，あるいはユーザーにおける実ラインを使用して長期連続操業をおこない，製品化にむけた課題抽出を行った。

７－１　実験方法

７－１－１　連続操業実験

最適処理条件の処理溶液を用いて，連続操業実験（200 日以上）を実施した。処理溶液中のジルコニウムを ICP で測定し，経時変化をモニタリングした。

処理部材：　アルミニウム材（一部鉄材）
工程：　脱脂→水洗→水洗→水洗→化成処理→水洗→水洗→乾燥→塗装
処理条件：　pH　3.5～4.5 の範囲で管理
処理温度　30℃，処理時間　５分

７－１－２　ケイ素化合物の安定性

４－２－２の検討で，処理液へのケイ素化合物の添加が塗膜性能の向上に有効であることが明らかになった。しかし，使用したケイ素化合物は一般的に水中で加水分解をおこすことが知られている（カタログでは，水溶液の安定性は３０日以内と記載)。そのため，長期間操業した場合に，塗膜密着性への影響が懸念される。そこで、長期放置後の処理液が塗膜密着性におよぼす影響について検討した。

建浴直後，11 日および 31 日経過後に化成処理をおこなった。基板には SPCC-SD（150×70×t0.8 ㎜）を用いた。処理液は 40℃に保持して保存した。塗膜性能は塩水噴霧試験 120 時間後の外観評価，テープ剥離試験によりおこなった。

７－１－３　連続操業時のスラッジ量

従来のリン酸亜鉛皮膜処理の際に発生するスラッジ量とジルコニウム皮膜処理で発生するスラッジ量との比較をおこなった。処理液は，ジルコニウム化成処理液（ディップ処理用，45℃，2 分)およびリン酸亜鉛化成処理液（貴和化学薬品製フェロナイズ ED1100，50℃，

10 分，ディップ処理用）を用いた。２L の化成処理浴中に，SPCC-SD 製試験片をトータル表面積１ ㎡ 分処理をおこなった。

７－２　結果と考察

７－２－１　連続操業における浴管理

図７－１および図７－２に連続操業時における処理溶液のジルコニウム濃度，および pH・全酸度をそれぞれ示す。ジルコニウム濃度は、建浴時の 800 ㎎/L から徐々に減少しているが，稼働後 100 日程度から 500 ㎎/L 前後でほぼ一定している。溶液中のジルコニウム濃度の変動による皮膜特性への影響は小さいことがわかっており，この程度のジルコニウム濃度の変動は問題ないと考えられる。処理液の pH は，処理に従い上昇するため，pH 調整とジルコニウムの補給を兼ねた新規な補給剤を開発した。この補給液を使用するだけで，pH を 4～4.5 に保つことができており，大きな pH 変動は見られなかった。

処理液中のジルコニウム量を測定する簡便な方法がないため，建浴時から現在まで定期的に処理液サンプルを ICP により測定している。現場で測定可能な滴定法などの簡便な測定手法の開発が今後必要になると思われる。

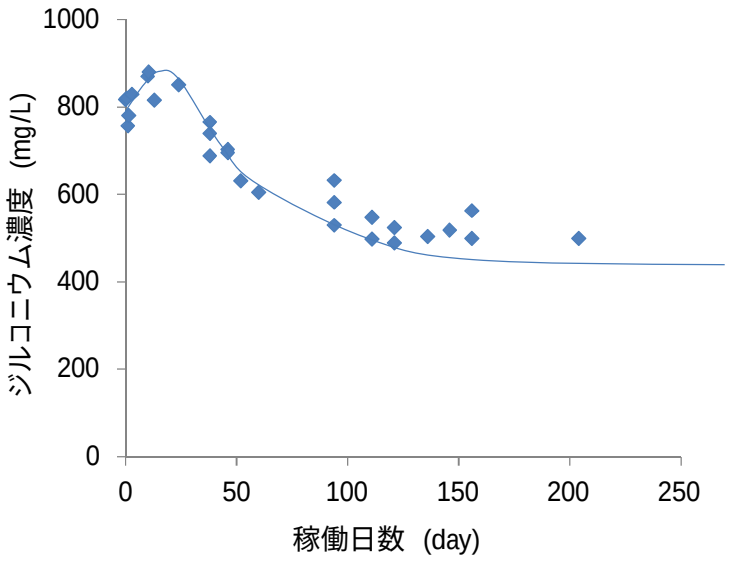


図７－１　連続操業時におけるジルコニウム濃度の経時変化

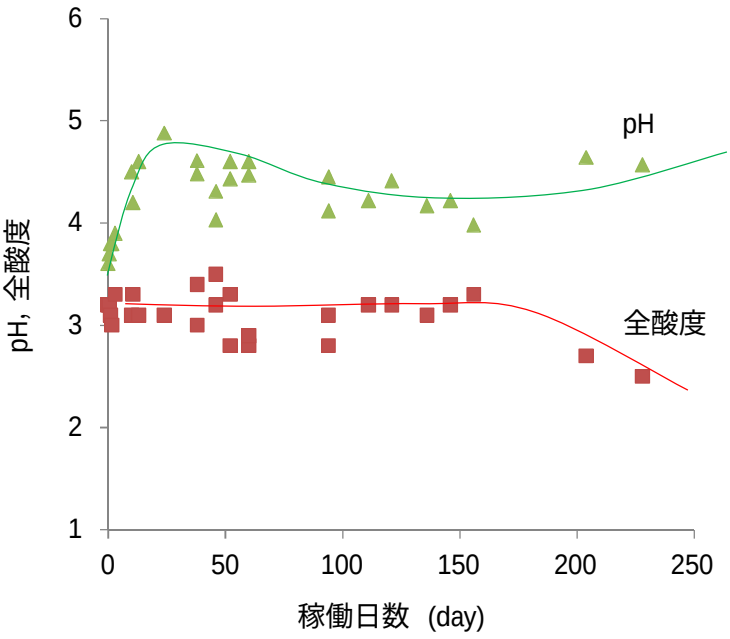


図７－２　連続操業時におけるpH，全酸度の経時変化

７－２－２　ケイ素化合物の安定性

塩水噴霧試験 120 時間後・テープ剥離試験後の評価では、11 日保存ですでに塗膜性能の低下が見られることから，もっと短期間で塗膜性能に影響のある程度のケイ素化合物の加水分解があると思われる。今後，何日まで塗膜性能を維持出来るか，更に検討が必要である。

７－２－３　スラッジ量比較

トータル表面積 1 ㎡分処理ではリン酸亜鉛化成処理液ではスラッジが多量に発生したが，ジルコニウム化成処理液ではスラッジは目視で確認出来なかった。このため，ジルコニウム化成処理については試験片の表面積 2 ㎡分を追加して，計 3 ㎡分を処理した。

図７－３に，スラッジを含む液を攪拌した上で，試験管に注いだときの写真を示す。沈降前では，リン酸亜鉛化成処理液は黄色がかった乳白色であるが，ジルコニウム化成処理液はわずかな濁りしか見られなかった。４時間静置後，リン酸亜鉛化成処理液ではスラッジが発生している様子が観察できた。

発生した全スラッジ量を定量するため，メスシリンダー内で静置し，スラッジを沈降させ，見かけの体積を測定した。図７－４に写真を示す。

それぞれのスラッジ見掛け体積は、ジルコニウム皮膜化成処理液で 0.2 mL，リン酸亜鉛皮膜化成処理液で 13.2 mL であった。SPCC 処理表面積を同じとしたとき，リン酸亜鉛皮膜化成処理液では 3 倍の 39.6 mL になると考えられる。これらから計算すると，ジルコニウム化成処理液の見掛けのスラッジ量は，リン酸亜鉛化成処理浴のそれの約 0.5 %となり，99.5 %のスラッジ量削減効果があると見られる。

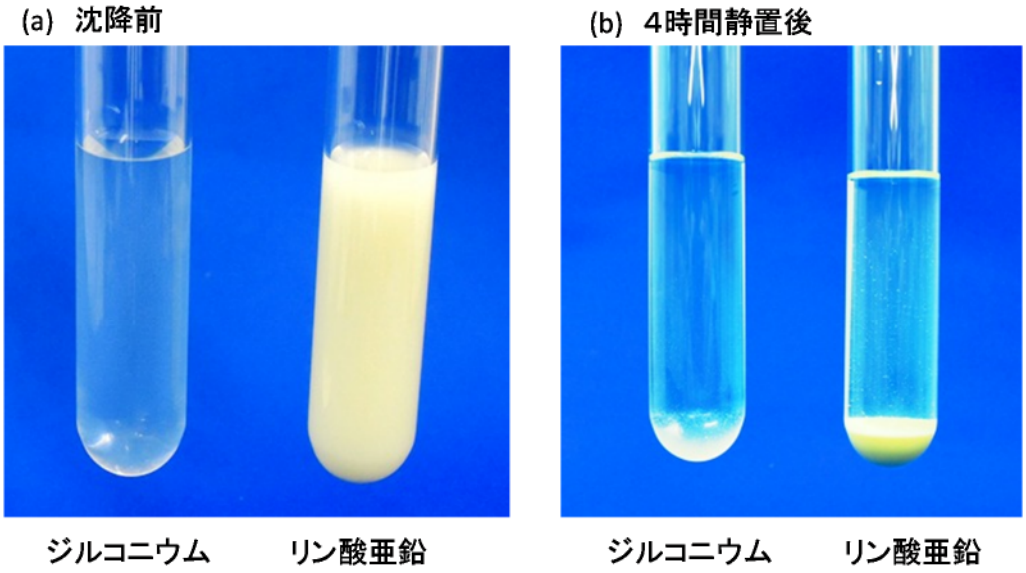
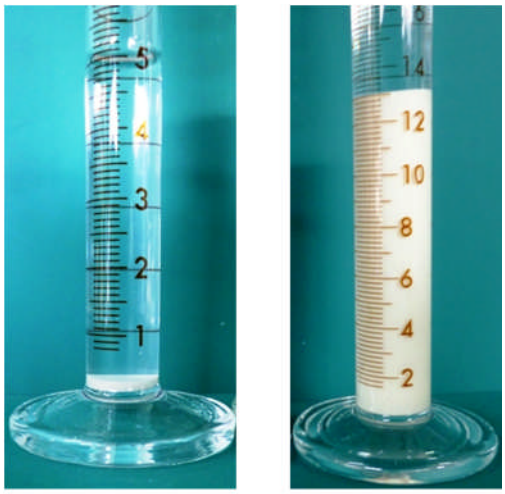


図7－３　発生したスラッジの写真



ジルコニウム　　リン酸亜鉛

図7－4　発生した全スラッジ量

７－２－４　連続操業時の課題

ユーザーラインの立ち上げ時に設備的な不備はあったが，現在まで処理薬剤に関しては大きなトラブルは発生しておらず，アルミ，鉄材を処理することができている。問題点となるのは，脱脂工程や化成処理工程から洗浄工程への薬剤の持ち出しによる排水の pH 上昇とフッ素成分の含有量増加がある。これらは予見されていたので，排水処理の対策をとっていたが，運転条件によっては排水基準を超える場合があるので，対策が必要である。

今後，長期の運転に伴いスラッジも皆無ではなくなると思われるので，その処理時期の検討が必要である。