

ノンクロム型亜鉛めっき用防食塗料

「コスマーNC」

“COSMER NC”

A New Non-Chromium Rust Preventive
For Zinc or Zinc Alloy Galvanized Steel



自動車塗料本部
技術開発部
柏田清治
Seiji
Kashiwada

1. はじめに

自動車部品、家電製品、汎用機器などの用途に用いられる電気めっき鋼材として、従来から亜鉛めっき鋼材が一般的であり、さらに防食性を向上させるために、例えばZn-Fe、Zn-Ni、Zn-Ni-Coなどの合金化亜鉛めっきも行われている。これらめっき鋼材は、最終工程としてクロム酸塩処理を施し、防食性、塗装下地性を付与させているが、従来からクロム酸塩処理といえば、6価クロメート処理が一般的である。

しかし、このような亜鉛めっき又は合金化亜鉛めっきでも長時間の耐久性能が要求される用途、或いは過酷な使用環境では、防食性はまだ十分なものではなく、そのための対策としてめっきの上にさらにオーバーコートとして、有機系の防食皮膜を形成させる方法が実用化されてきた。

関西ペイントでは、オーバーコート用の防食塗料としてクロム系の防錆剤を含有する「コスマー9001」を上市しており、亜鉛めっき用の防食材料として、市場から高い評価を頂いて、現在に至っている。

2. 脱6価クロムの流れ

6価クロムの人体への有害性は早くから指摘されてきており、欧州において6価クロム規制が近く実施されるのを機に、市場には“待った無し”の脱クロム(脱6価クロム)の流

れがますます大きくなってきている。このような市場ニーズに応じて、亜鉛および合金化亜鉛めっきの分野では、数年前から6価クロメートに替わる防錆処理の開発が盛んに行われてきた。その結果、代替処理として最近では3価クロメート処理に収束されつつあるが、将来的には完全な脱クロムの防錆処理が求められることになる。

このような状況下において、関西ペイントでも「コスマー9001」の脱クロム化に精力的に取り組んできた。その結果、基体樹脂として透湿性が小さく、バリアー性に富んだエチレン性不飽和カルボン酸で変性したポリオレフィン樹脂を用い、当社独自の防食技術を駆使することによって、「コスマー9001」と同等以上の防食性能を有する塗料を開発することができ、「コスマーNC」として市場展開を開始した。

本稿ではこの「コスマーNC」について、その概要を紹介する。

3. 「コスマーNC」の特長

「コスマーNC」は水性塗料であり、各種金属に適用可能である。特に亜鉛めっき、アルミニウム、銅、真鍮などの非鉄金属およびステンレスに対して良好な密着性、防食性を示す。図1にその特長を示す。

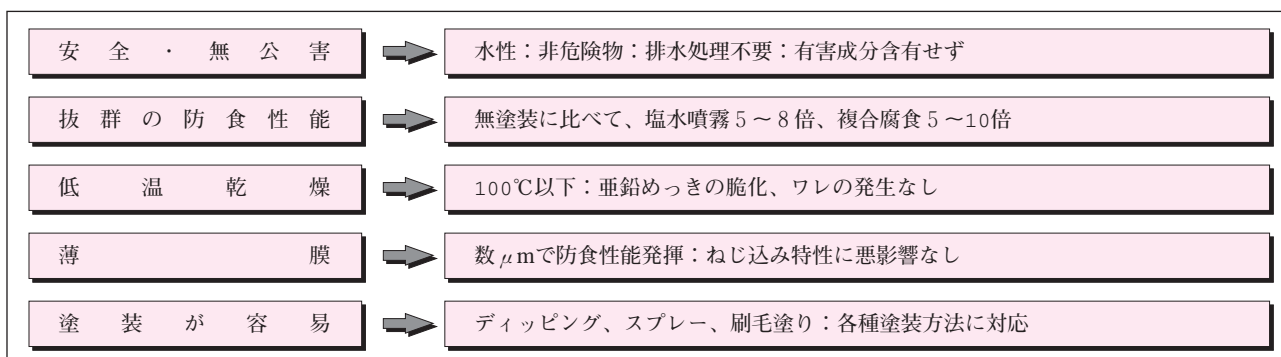


図1 「コスマーNC」の特長

4. 塗料成分と腐食抑制の仕組み

4.1 塗料成分

「コスマーNC」の主な塗料成分を表1に示す。

表1 塗料成分

樹脂	エチレン性不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂
防錆剤	*特殊リン酸塩系無機防錆剤 *硫黄含有有機防錆剤
充填剤	水分散性シリカ

4.2 腐食抑制の仕組み

4.2.1 樹脂の特性

エチレン性不飽和カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂中のカルボキシル基は図2に示すように、金属イオンとイオン性結合を形成する性質があり、金属/塗膜間の強固な密着性を発現する要因の一つになっているものと推測される。

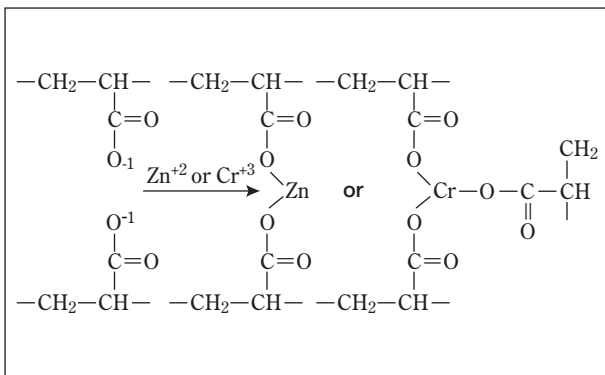


図2 樹脂中のカルボキシル基と金属イオンとの結合

4.2.2 塗膜の内部応力

初期および耐水試験(40℃温水浸漬)20日後に測定した塗膜の内部応力を表2に示す。工業用焼付型アルキド/メラミン系塗膜のものを比較に示す。

表2 塗膜の内部応力

塗膜	「コスマーNC」	アルキド/メラミン
初期	0.02 MPa	2.6 MPa
耐水試験20日後	0.08 MPa	6.2 MPa

初期および耐水試験後の「コスマーNC」の内部応力は極めて小さく、金属への接着を阻害するほどの歪みが塗膜内部に殆ど生じないことも、特徴として挙げることができる。

4.2.3 塗膜の接着力

図3に、亜鉛・ニッケルめっき/黄色クロメート鋼板に塗装し、初期および40℃温水浸漬試験10日後の接着力をアドヒージョンテスターで測定した値を示す。比較はカチオン電着塗膜、高分子エポキシ塗膜および焼付型アルキド/メラミン系塗膜である。

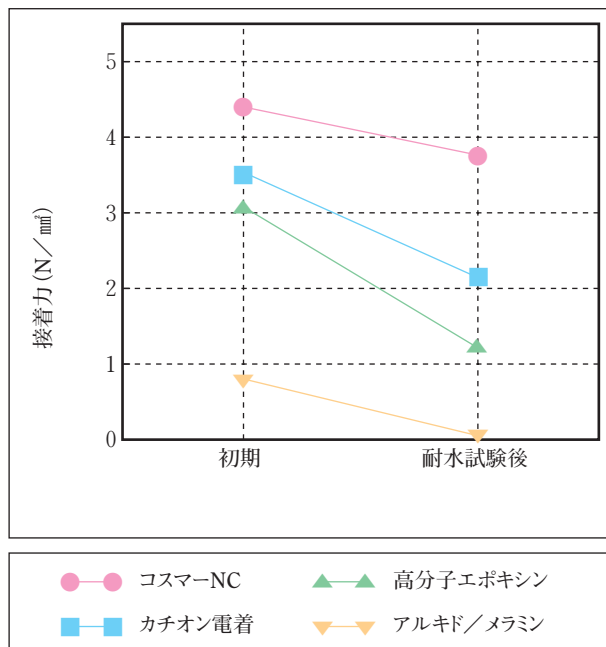


図3 塗膜の接着力

図3から、「コスマーNC」の亜鉛めっき素材に対する接着力は大きく、特に水負荷後の接着力が他種防食塗膜に比べて大きな値を示すことがわかる。

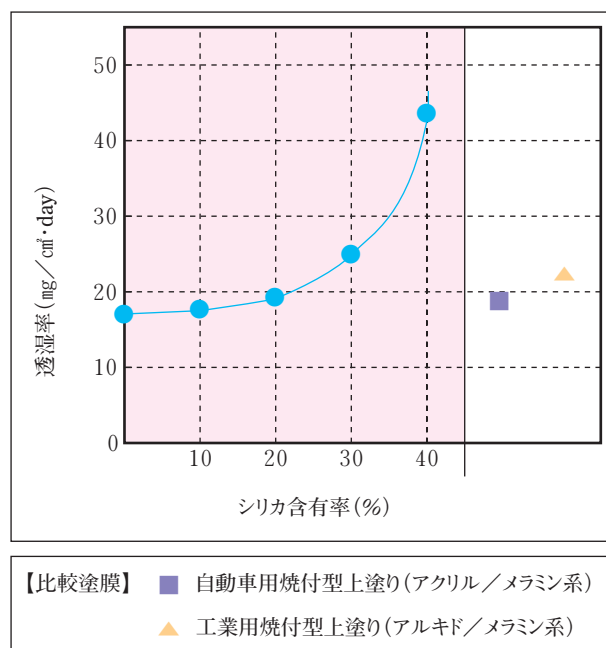


図4 「コスマーNC」のシリカ含有率と塗膜の透湿率

4.2.4 塗膜の透湿性

「コスマーNC」の塗膜の透湿率と塗膜中のシリカ含有率との関係を図4に示す。測定は、温度40℃/湿度100%の条件下で3日間放置した後の塗膜を透過した水分量を測定した。透湿率は単位面積当たり、1日に透過した水分量(mg)で表している。尚、測定に用いた「コスマーNC」及び比較に用いた他種塗膜の膜厚はいずれも10μmである。

図4から、塗膜中のシリカ量を制御することによって焼付型のアクリル/メラミン、アルキド/メラミン系の塗膜と同等レベルの小さな透湿率が得られる。即ち、塗膜中のシリカ含有量を20%以下にすることで、腐食要因物質である水に対するバリアー効果の高い塗膜を得ることができる。

4.2.5 特殊リン酸塩系無機防錆剤の働き

鉄や亜鉛よりもイオン化傾向の大きい金属塩である特殊リン酸塩系無機防錆剤が亜鉛の腐食を抑制するのは、次の三つ相乗効果によるものと考えられる。

- ①亜鉛のイオン化を抑制して、犠牲陽極として働く“カチオン効果”、
- ②防錆剤自体が塩基性物質であることから、アノード域を中和して酸化反応を抑制する“中和効果”、
- ③陰イオンのキレート作用により、亜鉛イオンと不働態皮膜を形成して、アノード反応を抑制する“アニオン効果”

以上の腐食抑制効果の他に、無機防錆剤を構成しているイオン化傾向の大きな金属の働きとして、次のようなことが考えられる。腐食環境中に金属元素イオンが溶出することにより、半導体性のZnOの生成を抑制し、絶縁体であるZn(OH)₂または塩基性塩化亜鉛を安定化し、脱水反応を抑制する^{1), 2)}。この結果、亜鉛の不活性化と同時に、下層の鋼の腐食を抑制するものである³⁾。このことは、実際の防食試験で傷付き部から赤錆が発生しにくい結果と符号するものである。

4.2.6 硫黄含有有機防錆剤

一方、硫黄含有有機防錆剤はチオカルボニル基の形で硫黄元素を含有するものであり、金属に対する吸着能が極めて高い。分子内に有する疎水基により吸着層は亜鉛の溶出を抑制すると同時に、バリアー効果も高く、前記の特殊リン酸塩系無機防錆剤の補完的な働きでもって、鉄や亜鉛の腐食を抑制する効果を発揮するものである。

以上のことから、「コスマーNC」が数μmの薄膜で高度の防食性能を発揮することができるのは、以下の2点に因るのである。

- ①金属イオンと結合することで大きな接着力を発現し、水に対する大きなバリアー効果を有するところの樹脂特性。
- ②不働態化作用に優れた無機、有機防錆剤の働き。

5. 塗料性状

「コスマーNC」には、現在4種類の品数が揃っている。大きく分けて、浸漬塗装用の低粘度型NC-100とネジ部品などの小物を対象としたディップ・スピン方式用の高粘度型NC-200の2種類で、それぞれに黒塗色を揃えている。NC-100とNC-200は任意に混合することができ、そうすることによって塗装方法に合った適正な粘度に調整することができる。表3にそれぞれの塗料性状を示す。

6. 塗膜物性

「コスマーNC」の塗膜物性を表4に示す。

「コスマーNC」の塗膜は、伸び率が大きく、破断強度も比較的大きいため、柔軟性に富み、耐衝撃性に優れることが、塗膜物性からもうかがえる。

表3 「コスマーNC」の塗料性状

項目	コスマーNC				試験方法
	NC-100	NC-100黒	NC-200	NC-200黒	
外観	白色液体	黒色液体	白色液体	黒色液体	目視
加熱残分	20.5±1%	22.5±1%	20.5±1%	22.5±1%	105℃×3時間
比重	1.05±0.05	1.05±0.05	1.05±0.05	1.05±0.05	浮き秤/20℃
粘度	14±3秒	14±3秒	35±5秒	35±5秒	イワタカップ/20℃
PH	9.5±0.5	9.5±0.5	9.5±0.5	9.5±0.5	PHメーター/20℃

表4 塗膜物性

項目	測定値
破断強度	18~20 N/mm ²
伸び率	70~80%
ヤング率	10~12 N/mm ²
ガラス転移点	60℃
内部応力 初期	0.02 MPa
耐水試験 20日後	0.08 MPa
透湿率 (10 μm)	17mg/cm ² ·day

7. 防食性能

7.1 海浜暴露試験

千葉県千倉の海浜で行った1.5年の暴露試験結果を写真1に示す。ここで用いためっき素材は亜鉛めっき/ユニクロメートであるが、「コスマーNC」は比較のクロム系防錆剤を含有する「コスマー9001」と同等以上の防食性能を示しており、いずれも通常暴露、裏面暴露(塗面を裏側にして暴露)ともに、殆ど錆の発生は認められない。

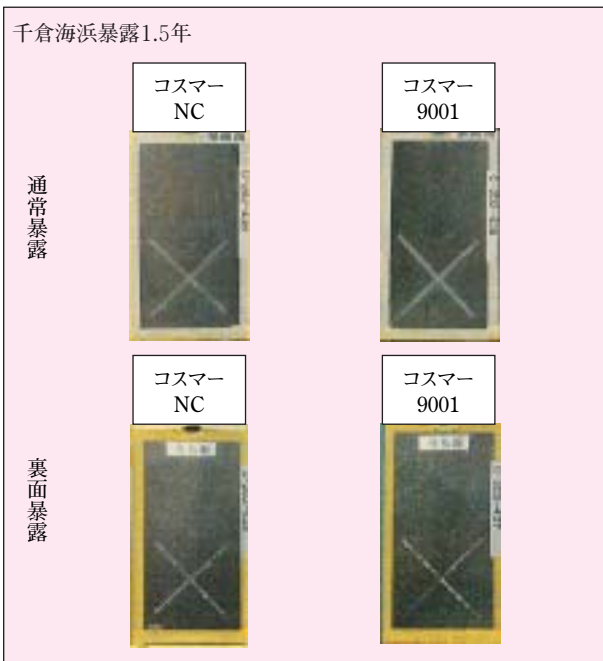


写真1 海浜暴露結果(1.5年)

7.2 塩水噴霧試験

写真2および写真3に塩水噴霧試験結果を示す。いずれも6価クロメートの中でも比較的防食性の低いユニクロメートを施したものを素材として用いたものであり、「コスマー9001」を比較として同時試験を行ったものである。写真2

の亜鉛めっき上では、素材だけでは400時間でカット部を中心に赤錆が発生するが、「コスマーNC」塗装品では2500時間で赤錆の発生は見られず、「コスマー9001」と同等以上の防食性を発現している。

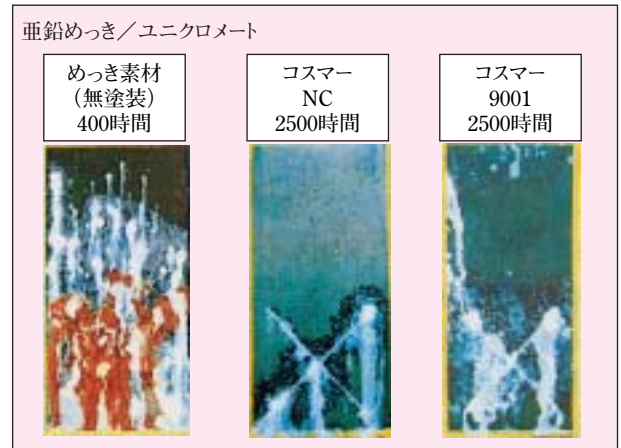


写真2 亜鉛めっき上での塩水噴霧試験結果

写真3は素材を亜鉛・ニッケル合金めっきに替えて、同様に試験を行ったものであるが、亜鉛めっきの場合と同じくめっき素材の耐久性を大幅に向上させることが可能である。

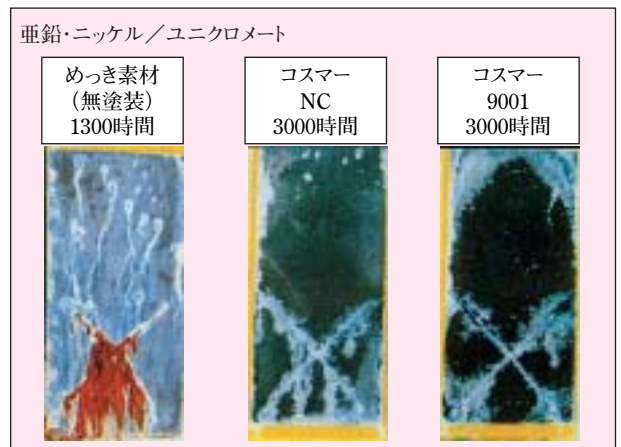


写真3 亜鉛・ニッケル合金めっき上での塩水噴霧試験結果

7.3 3価クロメート上での防食性能

近い将来、亜鉛めっきの6価クロメート処理から環境負荷のより少ない処理への切り替えが避けられない状況にある。そのため、代替処理として3価クロメート処理への転換が大勢を占めている現状を踏まえ、亜鉛めっき/3価クロメート上で塩水噴霧試験を行った結果を写真4に示す。尚、めっき素材は日本表面化学(株)製の亜鉛めっき/トライナーTR173(3価クロメート)を用いた。

塩水噴霧試験2000時間を経ても白錆の発生も少なく、赤錆の発生はみられない。適切なめっき素材を選ぶことによって、6価クロメート処理(ユニクロメート)と同等以上の防食性能を示す。

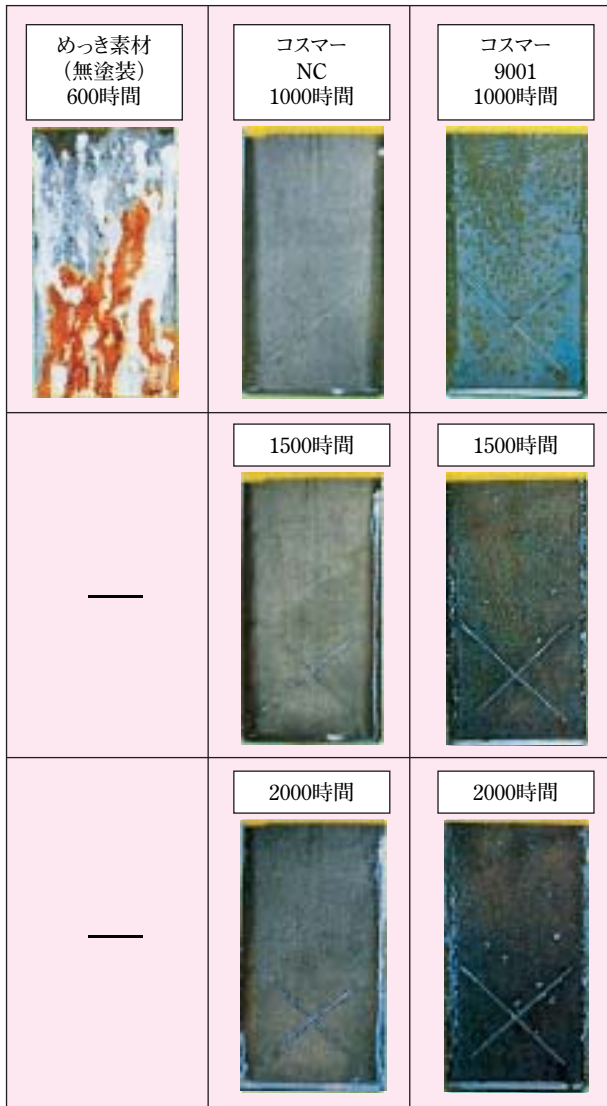


写真4 亜鉛めっき／3価クロメート上での塩水噴霧試験結果

参考文献

- 1) Y.Miyoshi, J.Oka, and S.Maeda:Trans.ISIJ, 23, 959 (1983)
- 2) 松本雅充:塗装工学, VOL34, 10, 378 (1999)
- 3) 藤田 栄, 梶山浩志:腐食防食討論会, 43, 331 (1996)

8. おわりに

当社では環境保護の観点から、VOC削減、鉛フリー、クロムフリー、CO₂削減、水質保全などを目的に従来から各種の分野で環境対応型塗料の開発に取り組んできた。今回の「コスマーNC」の開発もその一環である。その防食性に関しては、これまで塩水噴霧試験の結果から、クロム含有型と同等以上の防食性能が得られたが、その他の各種複合腐食サイクル試験でも、同じ結果が得られている。また、既に市場で大きな課題になっている亜鉛めっきの6価クロムフリーの防食処理に対しても、適切な3価クロメート処理のめっき素材を選ぶことによりコストパフォーマンスも含めて、高防食の6価クロムフリーの処理方法を提供することが可能である。

「コスマーNC」の生産体制も既に整い、塗色としてはクリヤーと黒の2色を準備済みであり、更にシルバー色の上市を計画中である。防食性能に加えて、意匠面においても市場のニーズに応えていきたい。