

氏 名	野 口 裕 臣
学位の種類	博士 (工 学)
学位記番号	論工博第 3797 号
学位授与の日付	平成 16 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	環境調和型の塩化亜鉛－塩化カリウム系防錆亜鉛めっき浴に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 栗 倉 泰 弘 教授 小久見善八 教授 牧 正 志

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は産業分野を支える重要な基盤技術である鋼板および鋼二次製品の防錆亜鉛めっきに関し廃水処理の容易さおよび生態系への安全性と環境調和を目指し、窒素化合物やホウ素化合物を含まないめっき浴の開発とクロム (VI) 化合物を使用しない化成処理技術の確立を目的に行われた研究をまとめたもので、実用性の高い結果を得ている。論文内容の要旨は以下の通りである。

第 1 章は序論で研究の背景を鋼の腐食による経済的損失と環境対策の観点から述べるとともに、防錆亜鉛めっき技術の現状と課題を論じ、本研究で取り上げた塩化亜鉛－塩化カリウム系亜鉛めっき浴の開発とクロム (VI) 化合物を使用しないめっき表面の化成処理技術の開発を研究課題として取り上げた経緯を述べている。

第 2 章では弱酸性塩化亜鉛－塩化カリウム系亜鉛めっき浴の組成と光沢外観を得るための有機添加剤の作用を検討した結果を述べている。すなわち、カソード分極測定、ハルセル試験および亜鉛析出状態の SEM 観察を行い、限界電流密度以下の条件では電析亜鉛は緻密で比較的大きな結晶状態であること、非イオン界面活性剤ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (POENPE) とベンザルアセトン (BA) を主体とする有機添加剤が比較的大きな電流密度範囲で光沢めっきに有効であること、またニコチン酸は限界電流密度附近の光沢改善に効果のあることを見いだした。これらの知見は、とくに光沢めっきを重要視する二次製品のめっきにおいて重要である。

第 3 章では塩化亜鉛－塩化カリウム系亜鉛めっき浴を用いた電析中のカソード近傍の pH 変化を微小アンチモン電極により *in-situ* 測定し、pH 変化に及ぼすめっき浴成分、緩衝剤、有機添加物の影響について検討した結果を述べている。亜鉛めっき時のカソード分極挙動とカソード近傍の pH の間に密接な関係があり、塩化亜鉛－塩化カリウム系亜鉛めっき浴から光沢めっきを得るには適当な pH 緩衝剤の選択が極めて重要であることを示した。

第 4 章では第 3 章の結果に基づき、酸解離定数 pK_a が 5 附近の幾つかの有機酸を選び、pH 緩衝剤としての有効性を検討した結果を述べている。その結果、従来使用されていたホウ酸に換わる緩衝剤として酢酸を含む pH4 のめっき浴においては限界電流を越える高電流密度においてもカソード近傍の pH は 6 未満に保たれることを見だし、酢酸の有効性を確認した。

第 5 章では酢酸を pH 緩衝剤とする塩化亜鉛－塩化カリウム系亜鉛めっき浴において、めっき処理上問題となる鋼板からの溶解鉄不純物の影響について検討した結果を述べている。めっき浴中の鉄イオン濃度の増大は光沢めっきに悪影響を及ぼし光沢電流密度範囲を約 3 分の 1 に減少させるが、10mM 程度のクアドロールあるいはグルコン酸を金属封鎖剤として用いることにより、ある程度の光沢電流密度範囲の回復が可能であった。

第 6 章では塩化亜鉛－塩化カリウム系亜鉛めっき浴からの光沢めっきにかかせない有機添加剤の使用量を最小限に管理することを目的にパルス電解法の可能性を検討した。その結果、パルス条件を選ぶことにより POENPE のみで比較的大きな電流密度範囲で光沢めっき外観が得られ、有機添加剤削減の可能性を実験的に示している。一方、瞬間的な高電流密度が電極間電圧を上昇させ、電力消費量の増大、ジュール熱の発生等の問題も指摘している。

第7章では塩化亜鉛-塩化カリウム系亜鉛めっき浴からの電析亜鉛の結晶構造に及ぼす有機添加剤の影響を検討すると共に、めっき後のカシメ等の加工に関連する炭素含有量とめっき被膜硬度の測定を行った結果について述べている。めっき被膜は複数の結晶面への配向を示すこと、有機添加剤に由来するめっき被膜中の炭素含有量は最大1 wt%に達し、c軸方向の格子定数が若干減少するが、a軸方向の格子定数は変化しないことを確認した。また、有機添加剤が存在しないとめっき被膜の硬度は約40HVであるが、POENPEや有機物BAの添加により硬度は約100HVまで上昇することを示した。

第8章では亜鉛めっきの防錆力向上に不可欠な化成処理技術について検討した結果を述べている。ケイ酸塩単独で処理した化成被膜の耐食性は劣るが、有害性の低いクロム(Ⅲ)塩-ケイ酸塩で処理した化成被膜の耐食性は大幅に向上し、リン酸塩の添加あるいはコロイダルシリカ溶液への浸漬によって耐食性はさらに向上する。また、マンガン(Ⅱ)塩-ケイ酸塩からなる新しい化成処理被膜を見だし、その形成法と耐食性および被膜組成を明らかにした。これらの新しい化成処理被膜は塩水噴霧試験でクロメート被膜に若干劣るが、JISに定める耐食性基準を満たす性能を示した。

第9章では第1章から第8章までの内容を総括している。

論文審査の結果の要旨

本論文は産業分野を支える重要な基盤技術である鋼板および鋼二次製品の防錆亜鉛めっきに関し廃水処理の容易さおよび生態系への安全性と環境調和を目指し、窒素化合物やホウ素化合物を含まないめっき浴の開発とクロム(VI)化合物を使用しない化成処理技術の確立を目的に行った研究をまとめたもので、得られた主な成果は次の通りである。

- 1) 弱酸性塩化亜鉛-塩化カリウム系亜鉛めっき浴においては非イオン界面活性剤ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(POENPE)とベンザルアセトン(BA)を主体とする有機添加剤が比較的広い電流密度範囲で光沢めっきに有効であること、またニコチン酸は限界電流密度附近の光沢改善に効果のあることを見いだした。これらの知見は、とくに光沢めっきを重要視する二次製品のめっきにおいて重要である。
- 2) 塩化亜鉛-塩化カリウム系亜鉛めっき浴を用いた電析中のカソード近傍のpH変化を微小アンチモン電極により*in-situ*測定し、光沢めっきを得るには適当なpH緩衝剤の選択が極めて重要であることを示した。この知見に基づき、従来使用されていたホウ酸に換わる緩衝剤として酢酸が有効であることを実験的に示した。
- 3) 酢酸をpH緩衝剤とする塩化亜鉛-塩化カリウム系亜鉛めっき浴において、めっき処理上問題となる鋼板からの溶解鉄不純物の影響は10mM程度のクアドロールあるいはグルコン酸を金属封鎖剤として用いることにより、ある程度取り除くことができる。
- 4) 光沢めっきにかかせない有機添加剤の使用量を最小限に管理することを目的にパルス電解法の可能性を検討し、パルス条件を選ぶことによりPOENPEのみで比較的広い電流密度範囲で光沢めっき外観が得られ、有機添加剤削減の可能性を実験的に示した。

以上要するに、本論文は環境調和を目指した新しい亜鉛めっき浴の開発に関する研究結果を纏めたもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。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。また、平成16年2月24日に実施した論文内容とそれに関連した試問の結果、合格と認めた。