

討14 亜鉛上のタンニン酸処理皮膜の腐食抑制作用と皮膜構造について

新日本製鐵(株)製品技術研究所

門

智, ○渡辺

孝

1. 緒 言

亜鉛は防錆めっき用, ダイキャスト用などに多用されている金属であるが, 利用上の問題点としては通常的环境でも白錆を発生しやすいこと, 塗膜との密着性が劣ることなどが挙げられる。このため, これらの問題点を解決する方法として, 従来から, リン酸塩処理, クロメート処理などの化成処理法が開発され, 広く適用されていることは周知のとおりである。しかしながら, 防錆性, 塗膜との付着性, 廃液処理性, 処理浴の管理などにおいて一長一短があり, 必ずしも満足すべき状態にはない。そこで, 防錆能力を有し, かつ塗膜の密着性も阻害しない新しい化成処理法を広角度から再検討した結果, 単純な浸漬処理でこれらの目的を達成することができるタンニン酸処理法を開発した。^{1)~2)}

本報では, 亜鉛をタンニン酸水溶液で処理した場合の腐食抑制作用と亜鉛との反応によって形成される保護皮膜の構造に関する検討結果を報告する。

2. 実験方法および結果

2-1 供試材

0.28mm板厚の高純度亜鉛板(国産化学製, 99.9%純度)をバフ研磨仕上げ後, さらに, アセトンで脱脂してタンニン酸処理用基板とした。タンニン酸は加水分解型タンニン酸(富士化学製, 局方)を使用した。処理液は蒸留水に溶解したものをを用い, 亜鉛を浸漬処理した。処理後は蒸留水に浸漬し, かるく洗浄した後, 温風乾燥したものを性能調査試料とした。また, タンニン酸と亜鉛の反応の検討には高純亜鉛粉末(高純度化学研究所製, 純度99.9%)および酸化亜鉛粉末(試薬特級)も使用した。また, 縮合型タンニンもタンニン酸と比較のために随時使用した。

2-2 タンニン酸処理による亜鉛の腐食抑制効果

タンニン酸処理した亜鉛の耐食性を調べた結果を表-1に示す。この結果から, タンニン酸処理の効果が明らかであるが, さらに, 皮膜量と耐食性の関係を塩水噴霧試験により調べた結果を示すと図-1のようになる。皮膜量が多くなれば耐食性は増大するが, 1g/cm²以上になると皮膜の安定性, 外観上の問題が生ずるのでこれ以下の

(Table 1)
Corrosion
test results

Sample : 30 sec treatment at room temperature

Corrosion test Sample	Weight loss (mdd)	
	a) Salt spray test	b) 3% NaCl immersion
Pure Zn (no treatment)	185	46
1% tannic acid	60	17

a) Salt spray test : 15 days

b) 3% NaCl immersion: 30 days at room temperature

皮膜量であることが望ましい。²⁾

2-3 タンニン酸処理皮膜の電気化学的挙動

タンニン酸処理した亜鉛(1%溶液, 10秒処理, 液温50℃)を3%食塩水中で自然電位の経時変化を測定したが, 無処理の亜鉛に比し顕著な変化は認められなかった。そこで, 同じ試料について分極抵抗を測定した。分極抵抗の測定は北斗電工製の腐食計HK-101により行なった。測定は3%食塩水中で, 試片の1cm²を残して他をパラフィンシールしたものに定電流交番パルス(0.1~30 μ A)の電流値で印加し, 1分後に電位変化 ΔE を読みとった。 ΔE の値は10 mV以内で, ΔI と ΔE の間には良い直線関係が得られたので, ΔI と ΔE の測定値からStern-Gearyの式³⁾により R_p を求めた。パルス周波数は1Hzとした。測定結果を図-2に示す。この結果から, タンニン酸処理した亜鉛の分極抵抗は単純な減衰を示さず, 浸漬直後から一度分極抵抗は著しく増大し, それから順次減衰傾向をとることが明らかである。

2-4 タンニン酸および反応生成物の分子量測定

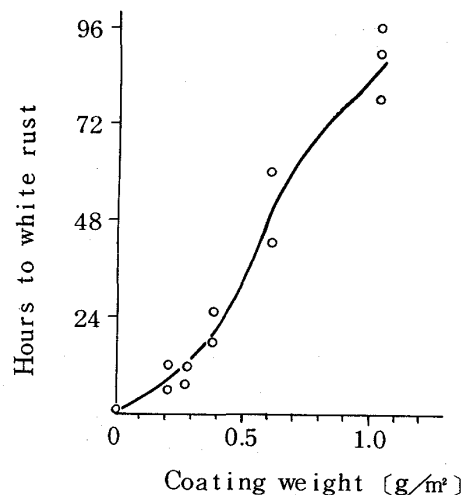
タンニン酸および亜鉛とタンニン酸の反応生成物について分子量測定を行なった。分子量測定は沸点上昇法とGPC(Gel Permeation Chromatography)により行なった。

沸点上昇法ではPH1の希塩酸に試料を溶解して分子量測定を行なったところ, タンニン酸, および亜鉛とタンニン酸の反応生成物(皮膜)ともに約1,500という値が得られた。すなわち, 反応の前後での分子量変化は認められなかった。

また, GPC(Waters社, GPC-100)による結果ではタンニン酸の重量平均分子量は1,760と求まった。(溶媒テトラヒドロフラン, 分子量校正: 単分散ポリスチレン基準)

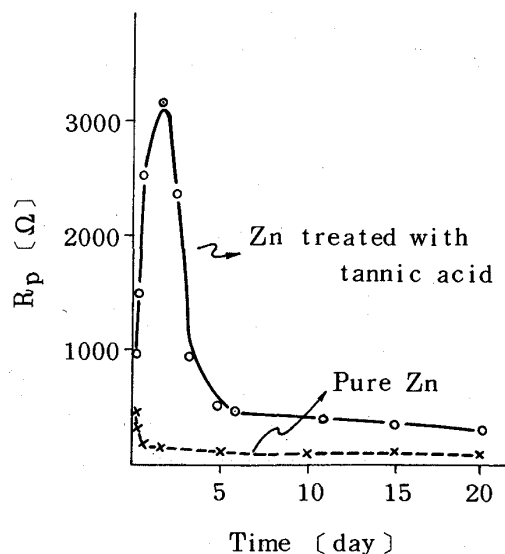
2-5 ESCA測定

タンニン酸と亜鉛の反応生成物の構造に関する検討をESCA(X線光電子分光法)により行なった。装置は国際電気社製ES-200形を用いた。得られたESCAスペクトルを図-3に示す。この結果から, 亜鉛表面におけるZn 2p_{3/2}の運動エネルギーはZnOと同じ値を示していることが明らかであり, 表面は酸化しているといえる。また, Znをタンニン酸で処理することによって, この運動エネルギー値は変化しないことから, 皮膜中の亜鉛はZn²⁺の状態で存在していることが明らかとなった。



[Fig. - 1]

Relation between coating weight and corrosion resistivity



[Fig. - 2]

Polarization resistance-time curves

タンニン酸と亜鉛の反応により、カルボン酸塩を形成する可能性があるが、 $\text{Zn } 2p \frac{3}{2}$ の運動エネルギーは ZnO とほとんど差がないため、その存在の確認は困難である。(カルボン酸塩の標準スペクトルとして、イオン橋かけ高分子、サーリン1076-デュポン社⁴⁾を参考にした。)

2-6 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 測定

タンニン酸水溶液中における亜鉛上の皮膜形成反応および形成皮膜の構造に関する検討を FT-IR (Digilab 社製 FTS-20B 型) により行なった。

タンニン酸は水溶液中ではかなり低い pH 値を示すことから、加水分解を起こしていることが考えられるが、このことは、一度タンニン酸を水に溶解後、水を乾燥除去したタンニン酸の IR スペクトルを測定して確かめた。この IR スペクトルの解釈から、タンニン酸は加水分解によって、没食子酸、ガロイル没食子酸を生じ、この没食子酸のために pH 値が低くなっていることが推定された。

また、タンニン酸水溶液中における亜鉛との反応による変化を調べるために、亜鉛粉末と酸化亜鉛粉末を使用して反応生成物の検討を行なったところ、スペクトルに差が認められなかったことから、両者の反応性は同一と考えられる。このことは、ESCA の結果とも良く対応している。

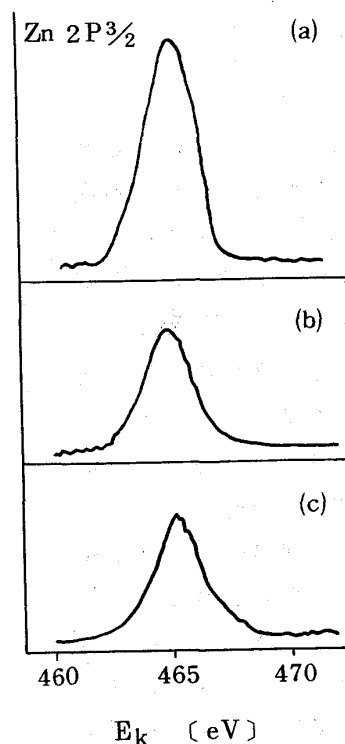
図-4 には、Zn 粉末をタンニン酸処理した場合のタンニン酸との差スペクトルを示す。この結果から、反応による主たる変化は $\phi\text{-OH}$ における種々の振動に起因するものであり、亜鉛との結合によって生じたと考えることができる。しかし、タンニン酸の加水分解によって生ずるカルボン酸との反応により生成する可能性のあるカルボン酸塩については、カルボン酸塩の吸収がベンゼン環骨格振動および $\phi\text{-OH}$ における OH 面内変角振動と重なるためこの結果からだけでは確認できないが、カルボン酸に起因する吸収ピークは消滅することから反応に関与していることは確かである。

2-7 紫外吸収スペクトルの測定

水溶液の状態で加水分解しないタンニンにより処理したものの紫外吸収スペクトルはタンニン粉末よりも、B-吸収帯の吸収が長波長側にシフトした。このことはベンゼン環の置換基の変化を示唆しているといえる。(日立目記分光光度計 323 型使用)

2-8 反応皮膜中の Zn の定量

タンニン酸処理皮膜中の Zn 量を原子吸光分析法およびキレート滴応法で求めたところ 9~10% であった。

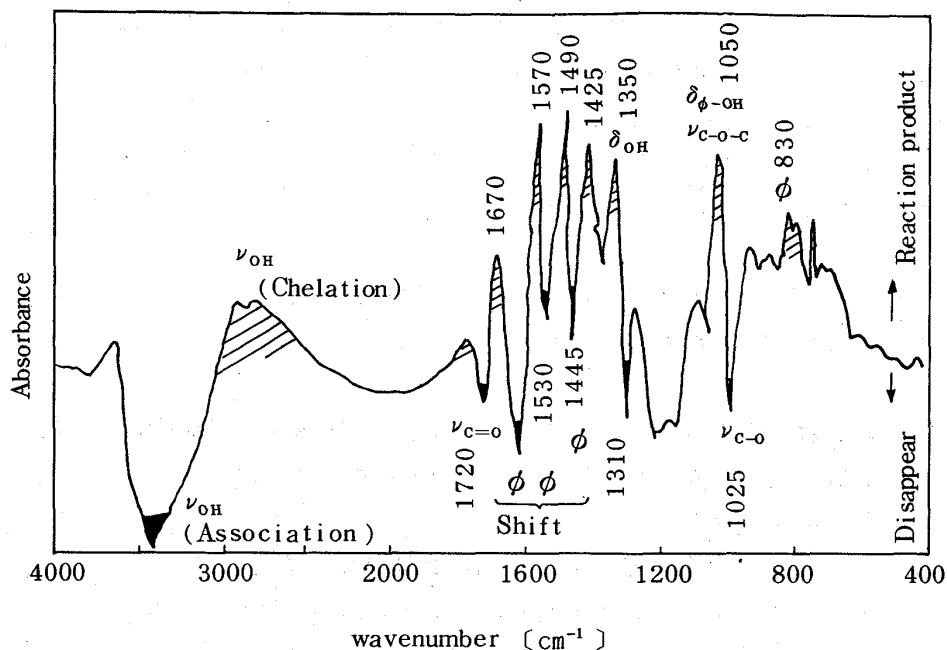


(Fig. 3) ESCA spectra of (a) pure Zn, (b) ZnO and (c) film formed by reaction between Zn and tannic acid

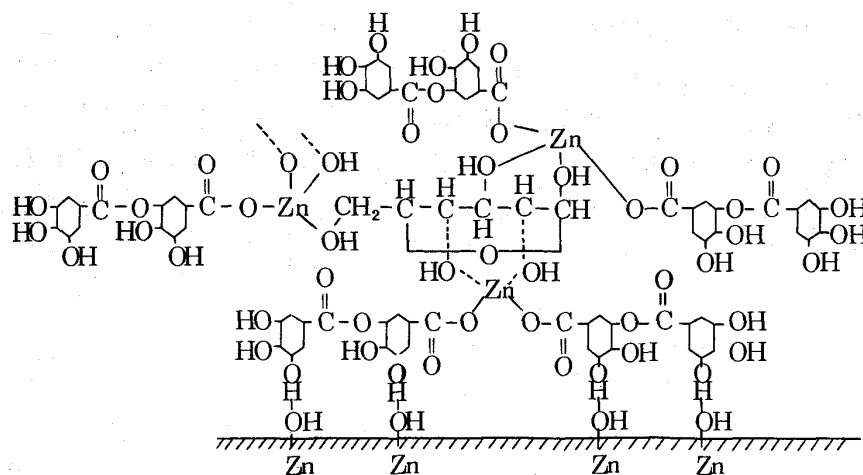
3. 考 察

亜鉛をタンニン酸で処理すると防錆能力を有する皮膜が Zn 上に形成される。この防錆皮膜は縮合型タンニンではほとんど形成されず、加水分解型のものが効果的である²⁾。このことは、Zn とタンニン酸との反応性が重要な意味をもつこと、そして、分極抵抗の測定結果からも明らかなように、かなり高分子量のものが有利なことが明らかである。事実、分子量測定の結果では、かなり高分子量のもの

である。しかし、反応の前後において、分子量変化は認められないから、Zn と反応して生成したタンニン酸亜鉛の高分子が相互に会合し、コロイドとなり、ゲル化することによって皮膜化しているものと考えられる。各種分光法、および、化学分析による検討結果から、形成皮膜の構造は図-5のように推定され、この皮膜が腐食物質の侵入に対して barrier として作用すると考えるとタンニン酸処理皮膜の防錆根拠をうまく説明できる。



[Fig. 4] Differential spectrum of Zn powder treated with tannic acid - tannic acid



[Fig. 5]
Chemical structure
of conversion film
formed on zinc

- [参考文献] 1) 山田光二, 渡辺 孝 : 特公昭51-2902
2) 渡辺 孝, 川崎博信, 垂水英一, 門 智 : 金属表面技術 29(1)38 (1978)
3) M. Stern, A.L. Geary : J. Electrochem. Soc., 104(1) 56 (1957)