

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	塗装55%Al-Zn合金めっき鋼板用クロメートフリー顔料の防錆機構に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	辻田隆広
Author(English)	Takahiro Tsujita
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12095号, 授与年月日:2021年9月24日, 学位の種別:課程博士, 審査員:多田 英司,小林 能直,林 幸,河村 憲一,上田 光敏
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12095号, Conferred date:2021/9/24, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース : Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
学生氏名 : Student's Name	辻田 隆広		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	多田 英司
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

塗装 55%A1-Zn めっき鋼板はプレコート鋼板とも呼ばれ、あらかじめ塗装された鋼板であり、屋根材や壁材に成形・加工して使用される。施工時等に生じた疵部、加工部及び鋼が露出した切断端部において大気環境中で長期にわたる耐食性が求められる。そのため塗装 55%A1-Zn めっき鋼板に使用されるプライマーには環境負荷物質である六価クロムを含む顔料が使用されている。

本研究では 55%A1-Zn めっき鋼板に対するクロメート顔料の腐食挙動、腐食抑制作用を明らかにし、新規クロメートフリー顔料を提案すること、クロメートフリー顔料含有塗装 55%A1-Zn めっき鋼板の腐食挙動及び端面防食機構を明らかにすることを目的とした。

クロメート顔料の腐食抑制作用を国内 3 地点での屋外曝露試験による腐食部の断面分析と顔料の懸濁液による 55%A1-Zn めっきの分極曲線から考察した。その結果、クロメート顔料は特に Zn-rich 相からの溶解開始電位を貴側へ移行させ亜鉛の溶出を著しく抑制していることが分かり、クロメート顔料の代替可能な顔料開発の指標を明らかにした。代替可能顔料としてバナジウムの価数変化に着目して開発した新規バナジン酸マグネシウム顔料(MgV)の 55%A1-Zn めっき鋼板への有効性を疵部の腐食抑制作用から検討した。疵部の電気化学インピーダンス(EIS)特性を測定した結果、MgV は促進腐食試験後においてクロメートに近い腐食抑制効果を示した。沖縄 2 年の曝露板の EIS 特性は促進試験の EIS 特性の傾向とよく一致した。めっきが露出した疵部に対する MgV の作用をバナジウムの価数変化と難溶性塩形成による効果と推定した。さらに、切断端部の腐食挙動と腐食抑制作用を検討した。国内外 5 地点の屋外曝露試験結果による端部腐食評価と腐食部断面の分析及び 55%A1-Zn めっきと炭素鋼の電気化学法により、顔料の抑制作用を明らかにし、初期段階と後期段階における防錆機構について異なるサイトで生じる内部分極曲線からモデルを提案した。

本論文は 5 章から構成されており、各章の概要は以下のとおりである。

第 1 章「緒論」では、塗装 55%A1-Zn 合金めっき鋼板について、建材用途で求められる性能やプライマーを必要とする塗膜構成を示した。プライマーには環境負荷物質である六価クロムが防錆顔料として使用されており、代替技術の確立が急務である現状を言及した。クロメート顔料の腐食抑制効果を明らかにし代替可能な顔料を提案すること、55%A1-Zn めっき鋼板に対する腐食挙動及び防錆機構を解明することの意義を示した。また、本論文の目的と構成を示した。

第 2 章「塗装 55%A1-Zn めっき鋼板に対するクロメート顔料の腐食抑制効果」では、塗装 55%A1-Zn めっき鋼板を、国内の気象条件の異なる 3 地点 (沖縄県、新潟県、秋田県) で 5 年間、屋外曝露を実施した。腐食部の断面分析と電気化学法による分極測定結果から、顔料による防錆作用を予測した。クロメート顔料は 55%A1-Zn めっき鋼板に対し、特にアノード反応では Zn-rich 相の溶解が開始する不

動態皮膜破壊電位  $E_b$  を貴側に移行させることで腐食を著しく抑制していることを明らかにした。クロメート顔料に匹敵する防食性が得られるクロメートフリー顔料を開発する上で電気化学的な視点から指針を得た。

第3章「55%Al-Zn合金めっき鋼板の耐食性に対する新規バナジン酸マグネシウム顔料の有効性」では、開発したバナジン酸マグネシウム (MgV) をプライマーに使用し、塗装平面部の疵部における腐食抑制作用について、第2章で評価したシリカ/リン酸亜鉛 (Si/ZnP) 顔料及びクロメート (Cr) 顔料と比較した。疵を入れた塗装鋼板の腐食促進試験を行い疵部の電気化学インピーダンス (EIS) 特性を測定した結果、腐食促進試験後、MgV 顔料は Si/ZnP よりも腐食速度が減少し、Cr と近い特性を示した。さらに沖縄で2年間曝露試験を行った後の疵部の EIS 測定の結果、MgV は Cr と近い EIS 特性を示した。これらにより、塗装 55%Al-Zn めっき鋼板に対する疵部での MgV の有効性を明らかにした。

第4章「クロメートフリー顔料を含有した塗装 55%Al-Zn めっき鋼板の実大気環境での端面腐食挙動」では、建材用クロメートフリープライマーの端面腐食挙動と防錆機構についてより詳細に考察するため、気象条件の異なる国内外5地点 (東京、鹿児島、沖縄フロリダ、アリゾナ) で2年間、曝露試験を行い耐食性の評価を行った。腐食環境が最も厳しい沖縄で腐食の進行が最も大きい傾向を示し、MgV/ZnP は Cr と匹敵する端面耐食性を示した。腐食部の分析と電気が学法による解析を行った。電気化学測定では曝露初期においては切断端部が 55%Al-Zn めっきと鋼が露出した状態であるため、55%Al-Zn めっき鋼板と炭素鋼 (CS) に分離して顔料の EIS 特性及び分極特性を測定した。CS 表面が露出した状態である初期段階では、CS 表面は酸素還元反応に対する活性は非常に高く、防錆顔料の有無に関わらず比較的高速で切断端部から 55%Al-Zn の腐食は進行する。後期段階では、切断端部の CS 表面は Al、Zn を含む腐食生成物の堆積により酸素還元反応に対する活性は大幅に低下し、ガルバニック対の酸素還元反応 (ORR) は 55%Al-Zn 表面でも進行が始まり、Al の腐食も生じる。MgV/ZnP、Cr の  $E_b$  値は ZnP や Si よりも高く、顔料による防食効果の違いを内部分極曲線から示した。

第5章「総括」では、本論文を総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース : Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学) Doctor of
学生氏名 : Student's Name	辻田 隆広		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	多田英司
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

This thesis summarized the study results on the corrosion behavior and protect mechanism of chromate-free pigments for the pre-painted 55%Al-Zn alloy steel sheet in order to contribute to the establishment of specifications with competitive corrosion resistance to the conventional chromate specifications.

In chapter 1, the outline of pre-painted 55%Al-Zn alloy steel sheet for building materials and role of primer were described. Hexavalent chromium, which is an environmentally hazardous substance, is used as anti-corrosive pigment in the primer, so it is urgent to establish the alternative technology. The purpose and outline of this study in the thesis were described.

In Chapter 2, pre-painted galvanized steel sheet and pre-painted 55% Al-Zn alloy steel sheet were exposed for 5 years at 3 sites in Japan. The analysis results of corroded parts and electrochemical method were discussed and the issues for approaching to find out pigments having competitive corrosion resistance with chromate pigment for 55%Al-Zn alloy steel sheet.

In Chapter 3, EIS behavior of the scratched part after the corrosion acceleration test were studied in order to evaluate the effectiveness of the newly developed magnesium vanadate (MgV) pigment. The order of pigments showed a good correlation with the EIS characteristics of outdoor exposure panel, and the effectiveness of MgV pigments on 55%Al-Zn alloy steel sheet was confirmed.

In Chapter 4, outdoor exposure tests were carried out at 3 sites in Japan and 2 sites in North America for 2 years by changing anti-corrosive pigments in the primer in order to study cut edge corrosion behavior and corrosion protect mechanism in detail. Based on the polarization characteristics and EIS characteristics of 55%Al-Zn alloy steel sheet and carbon steel (CS), the effect of anti-corrosive pigments on cut edge corrosion resistance was investigated. A model of corrosion protect mechanism was proposed separately for the early and late stages.

In Chapter 5, the summary of this thesis was described.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).