

環境負荷の少ない表面処理技術に関する試験研究

岩澤 健太* 石川 洋明* 川上 知弘* 磯 智昭*

1. はじめに

金属の表面処理においてこれまで6価クロムを用いたクロメート処理は耐食性・防食性に優れる性質を持つため、多くの工業製品に幅広く使用されていた。しかし、6価クロムは人体に影響を与える有害物質であるため、排水規制も古くから行われ、法規制により環境基準値が定められている。さらに欧州においては、各種指令（RoHS指令等）により使用が制限されつつある。

茨城県においては、めっき企業のうち約7割がクロメート処理を用いた製品を製造しており、その比率は他県に比べても高く、6価クロムが規制され使用が出来なくなった場合、県内業界への損害は非常に大きなものとなる。

さらに、排水規制において、現在6価クロムは0.5mg/l以下とされているが、今後さらに厳しくなる見通しである。茨城県のめっき企業は少量多品種の小規模工場が多く、排水規制が厳しくなると処理コストが大幅に増え、そのコストが吸収しきれず経営を圧迫するという声も上がっている。

6価クロムの代替品として3価クロムへの移行が行われているが、環境中において6価に変化する可能性があるとされており、クロムフリー表面処理への移行が強く望まれている。

こうした背景を踏まえクロムフリーに移行するため、本試験研究事業では、先行研究で得られた知見を活用し、表面処理技術の検討を行った。

本研究を行うに当たり平成22～24年度において実施した「マグネシウムの腐食特性に関する試験研究(特電事業)」により、表面処理による腐食特性の違いに関する情報を得ることができた。その知見を活かすため本研究では表面処理を行う基材としてマグネシウム合金を使用した。

マグネシウム合金は、軽量で比強度が高いという長足を有する。しかしながら、マグネシウム合金は、実用金属中で最も卑な標準電極電位を有しており、活性が高く腐食しやすいという欠点があるため、マグネシウム合金を実際に使用する際は、化成処理や陽極酸化処理等の何らかの表面処理を施し、耐食性を向上させなければならない。現在のマグネシウム合金の表面処理は、六価クロムやフッ酸を含む溶液を用いるものが主流であるが、これらは極めて強い毒性を持っているため、環境規制対象物質となっている。したがって、環境負荷の大きい物質を使用しない表面処理の開発が強く望まれている。

2. 目的

工業製品において耐食性は製品に求められる必要不可欠な要因であり、現在も活発に研究が行われている。本研究の目的としては、環境負荷物質を用いることなく、クロメート表面処理方法による耐食性能の同等品

以上の性能を持つ表面処理技術の開発である。

3. 研究内容

3.1 酸化アルミニウム表面処理の検討

マグネシウム合金に耐食性を付与するためには、緻密で密着性が高い皮膜の形成が必要である。有害物質を殆ど使用せずに緻密な皮膜を得ることが可能な手法として、ゾルゲル法が期待されている。ゾルゲル法は金属アルコキシドを原料とし、比較的簡便・安価にセラミックスを合成することができるという特長がある。しかし、ゾルゲル法によるセラミックス皮膜の形成を行う際には、コーティング溶液を塗布した後、約500℃で焼結処理を施す必要があるため、マグネシウム合金の変形や酸化による表面性状の変化等の悪影響を与える可能性がある。

以上を踏まえ、ゾルゲル法によるコーティング後の焼結方法として、基材の温度上昇による劣化を抑え、皮膜のみの焼結が可能な赤外線フラッシュ加熱法(後述)の適用を試みた。本実験では、「ゾルゲル法」と「赤外線フラッシュ加熱法」を組み合わせ、耐食性の高いマグネシウム合金表面処理皮膜の形成を目指した。

・赤外線フラッシュ加熱法

赤外線フラッシュ加熱法は、出力の高い赤外線を図1に示すようなフラッシュまたはパルスで照射し、基材表面のみの焼成を行う加熱方法である。

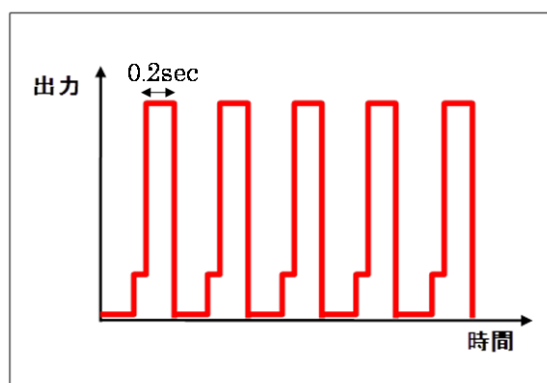


図1 赤外線フラッシュ加熱時における時間と出力の関係

赤外線照射時において、赤外線が浸透する最表面層が直接赤外線エネルギーを吸収して、瞬時に加熱される。また、温度が上昇した最表面層からの熱伝導により、内部の温度が徐々に上昇する。なお、この時の最高到達温度は赤外線照射時の最表面層の温度となる。

次に、赤外線の照射を止めると、赤外線によるエネルギーの供給が止まるため、最表面層の温度上昇は止まる。そして、内部への熱伝導及び外気への熱散逸により最表面層の温度が低下し始める。その後、内部へ

の熱伝導により温度勾配が小さくなり、最終的に外部への熱放出により、試料全体の温度が下がる。つまり、赤外線照射により最表面層に溜まった熱は、非照射時の熱伝導により、試料全体に分散される。このように、赤外線フラッシュ加熱法は、赤外線照射の ON と OFF を制御することにより、試料の温度分布を適度に調整することができる手法である。

また、赤外線をフラッシュまたはパルスで照射することで、基材部分の温度上昇を抑えて皮膜部分のみを効率よく加熱することができるため、一般的な焼成法（電気炉焼成等）で必要とされる基材温度の上昇に伴う冷却時間を短縮することが可能となる。更に、電気炉焼成等では、炉内の温度を設定値にするまでの時間等を考慮しなければならないが、赤外線フラッシュ加熱法を用いることにより瞬時に対象物を加熱することができるため、省エネルギーの観点からも有効であると考えられる。

・マグネシウム合金上への皮膜の作製

①実験方法

(1) 皮膜の作製

基材としては AZ31 マグネシウム合金（板厚：2mm、表面研磨済み）を用いた。表 1 にその化学組成を示す。

表 1 使用したマグネシウム合金の化学成分組成

	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Mg
AZ31	2.85	0.99	0.2	0.02	0.002	Bal

(mass%)

皮膜の作製前に基材をエタノールで 10 分間、アセトンで 10 分間それぞれ超音波洗浄を行った。

コーティング溶液はアルミニウムイソプロポキシド（AIP）を主成分とし表 2 に示す組成の酸化アルミニウムゾル溶液を用いた。

表 2 ゾル溶液組成

試料名	AIP	エタノール	水	硝酸
Al 低	5	100	195	6
Al 高	15	100	185	9

(g)

酸化アルミニウムの濃度による影響を検討するため、二水準の濃度の溶液を調製した。以下、酸化アルミニウム濃度が低いものを Al 低、高いものを Al 高と表す。これらのゾル溶液に 10 秒間基材であるマグネシウム合金を浸漬した後、熱風ドライヤーで乾燥することで、皮膜を作製した。

(2) 皮膜の焼結

赤外線フラッシュ加熱は赤外線ゴールドイメージ炉（アルバック理工製、RHL-Ps310VP）を用いた。また、比較のために電気炉による焼成も行った。電気炉による焼成は、500℃まで 200℃/hr で昇温し、500℃で 1 時間保持した。

(3) 耐食性評価

実験概略図を図 2 に示す。試験片を作用極としてガラスセル内に設置して 30 分間試験溶液に浸した後、電気化学インピーダンス測定を行った。参照電極には銀/塩化銀（飽和塩化カリウム溶液）電極、対極には白金を用いた。なお、測定で使用したガラスセル内のテフロン樹脂には加工が施されており、樹脂に試験片を押しつけて設置することで、試験片の直径 10 mm の部分のみを試験溶液に接触させて電気化学測定を行うことができる。

電気化学インピーダンス測定は、ポテンシostat (Solartron 1287 型) と周波数応答解析機 (Solartron 1260 型) を組み合わせて、周波数範囲 1 MHz~10 mHz、交流振幅 10 mV-rms とし、開回路電位にて測定を行った。試験溶液には 0.01 M 硫酸ナトリウム溶液を用いた。

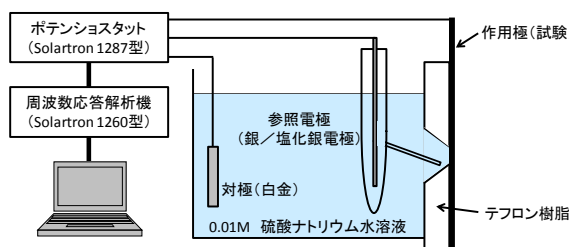


図 2 耐食性評価実験概略図

②結果と考察

(1) 耐食性評価結果

図 3 に電気化学インピーダンス測定結果から導出した腐食反応抵抗値について示す。腐食反応抵抗の値は大きいほど腐食が起こりにくくなるため、大きいほうが耐食性が高くなる。図 3 より、酸化アルミニウムの濃度が高い方が腐食反応抵抗値が大きく、耐食性が向上していることが分かった。また、赤外線フラッシュ加熱を行うことで、さらに耐食性が向上することが確認された。

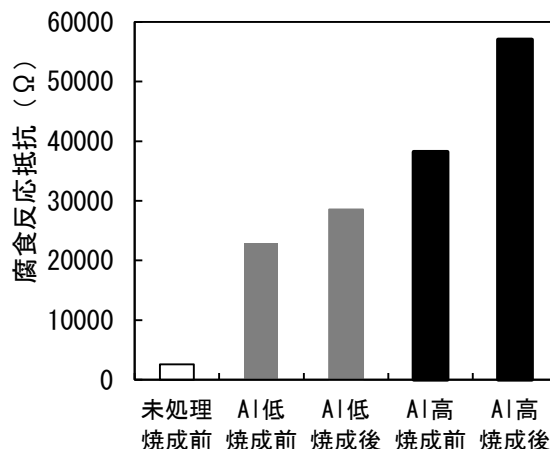


図 3 濃度による腐食反応抵抗への影響

電気炉焼成との比較を行ったものを図 4 に示す。図 4 より、電気炉焼成に比べて赤外線フラッシュ焼成のほうが耐食性が高いことが確認された。これは、電気

炉焼成により、基材そのものが劣化してしまったためと考えられる。

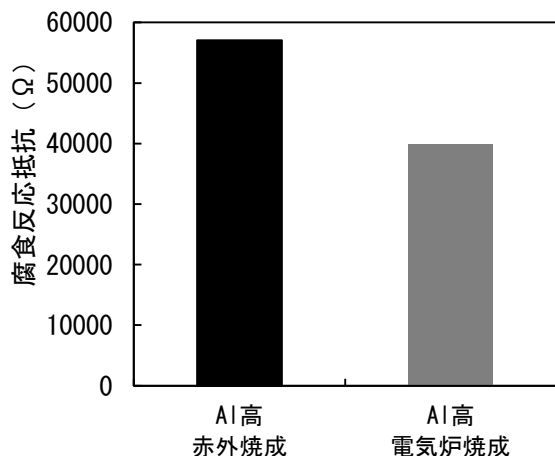


図4 焼成方法による腐食反応抵抗への影響

(2) 焼成処理後の基材形状

焼成処理後の基材形状の写真を図5に示す。図5より、電気炉焼成を行ったものは変形しており、劣化しているのが分かる。それに対して、赤外線フラッシュ加熱を施したものは、反り等の変形は確認されなかった。このことから、赤外線フラッシュ加熱は基材に大きな影響を与えずに皮膜の焼結を行うことが可能であることが示唆された。

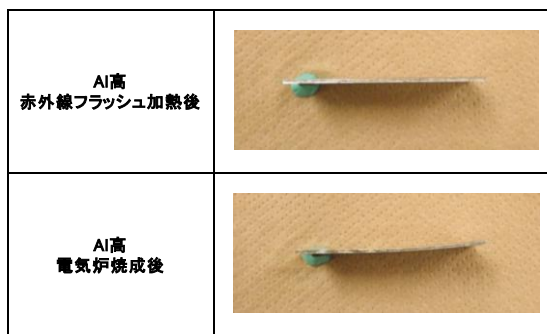


図5 焼成後の写真(赤外線フラッシュ加熱と電気炉焼成の比較)

3.2 化成処理法による表面処理の検討

現在使用されている6価クロムの表面処理は化成処理により行われている。化成処理法のメリットとしては溶液に浸漬させた後、乾燥させるだけで皮膜を形成させることが出来る。また、焼成のための加熱処理の必要がないことも挙げられる。

本実験では6価クロムに代わる化成処理溶液の検討としてバナジウム(V)とモリブデン(Mo)について検討を行った。

①実験方法

(1) 皮膜の作製

基材としてはAZ31マグネシウム合金(板厚:2mm, 表面研磨済み)を用いた。皮膜の作製前に基材をエタノールで10分間、アセトンで10分間それぞれ超音波洗浄を行った。

化成処理溶液は表3に示す組成の溶液を用いた。

これらの化成処理溶液に30秒間基材であるマグネシウム合金を浸漬した後、熱風ドライヤーで乾燥することで、皮膜を作製した。

浸漬後の水洗に関しては水洗有無により差が見られなかったため水洗は行わないこととした。

表3 化成処理溶液組成

試料名	VCl ₃	NaNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	水	マロン酸
V1	5	10	-	100	3.12
V2	5	-	10	100	3.12
	NH ₄ VO ₃				
V3	5	10	-	100	3.12
	MoCl ₅	NaNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	水	
Mo1	0.5	10	-	100	3.12
Mo2	0.5	-	10	100	3.12
	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O				
Mo3	0.5	10	-	100	3.12

(g)

(2) 耐食性評価

3.1の方法と同様とした。

②結果と考察

バナジウム源、モリブデン源としてアンモニウム塩に変更したサンプル(V3, Mo3)では作製された皮膜が目視確認で正常な皮膜が出来なかったためその後の評価は行わなかった。

図6に表3で示した組成により作製した皮膜のナイキストプロットを示す(ナイキストプロットの説明に関しては「茨城県工業技術センター研究報告 第41号」P.2参照)。

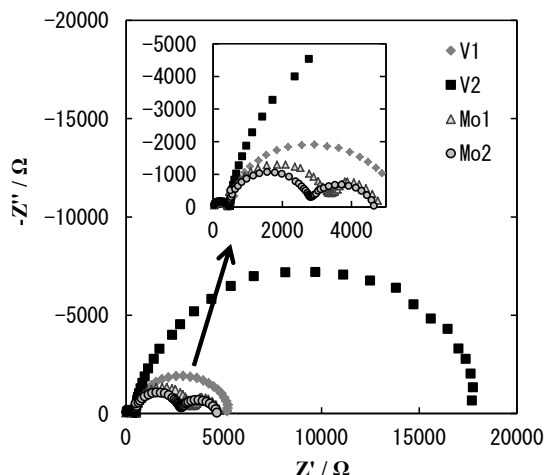


図6 電気化学インピーダンス測定結果

図6よりモリブデンに比べてバナジウムの方がより耐食性が高いことが確認された。さらに、バナジウムにおいては酸化剤として硝酸ナトリウムではなく硝酸カルシウムを加えることによりさらに大きく耐食性が向上することが確認された。

図7にそれぞれの皮膜の腐食反応抵抗値を示す。

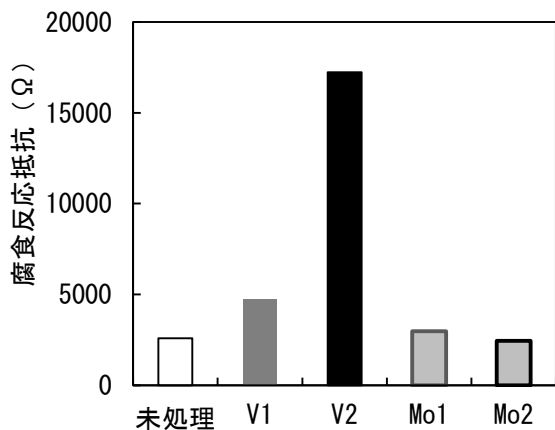


図7 腐食反応抵抗 (化成処理)

図7より V1, Mo1, Mo2は未処理品と比べあまり差がみられなかったが、V2はそれらと比べて腐食反応抵抗が高い値であった。

3.3 ポリカルボシラン (PCS) 表面処理の検討

ゾルゲル法のコーティング膜としてポリカルボシランコーティングの検討を行った。PCSは近年セラミック繊維である炭化ケイ素 (SiC) 繊維の前駆体として研究されている。SiCは耐熱性、耐摩耗性、耐食性が高く注目されている。当センターでも研究を行っており (「茨城県工業技術センター研究報告 第41号」P.21参照)、本実験では当センターで合成したPCSを使用した。

①実験方法

(1) 皮膜の作製

基材はAZ31 マグネシウム合金 (板厚: 2mm, 表面研磨済み) を用いた。皮膜の作製前に基材をエタノールで10分間、アセトンで10分間それぞれ超音波洗浄を行った。

コーティング溶液は表4に示す組成の溶液を用いた。

表4 溶液組成

試料名	PCS	ヘキサン
PCS	5	50

(g)

PCS溶液に30秒間基材であるマグネシウム合金を浸漬した後、熱風ドライヤーで乾燥した。

(2) 皮膜の焼結

3.1の方法と同様とした。

(3) 耐食性評価

3.1の方法と同様とした。

②結果と考察

図8にPCSでコーティングをした皮膜の腐食反応抵抗を示す。未処理品と比べてPCSコーティングを行うことにより腐食反応抵抗が上がった。さらに皮膜を赤外線フラッシュ加熱法を用いて焼成を行うことによ

り大きく向上した。これは、焼成により皮膜が緻密化したものと考えられる。

PCSを焼成する際に大気中にて焼成を行った場合SiO₂となる。本実験でも大気中にて焼成を行ったため生成した皮膜はSiO₂であると考えられる。PCSは不活性雰囲気下にて焼成を行うとSiCの皮膜を形成できるため今後不活性雰囲気下において焼成を行いSiC皮膜の検討を行う。

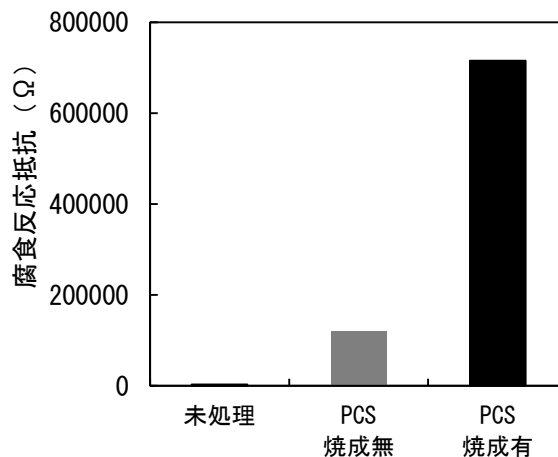


図8 腐食反応抵抗 (PCS)

4. まとめ

酸化アルミニウム表面処理

アルミニウムイソプロポキシドを用いたゾル溶液を用いて表面処理を行った結果、耐食性が向上した。さらに作製した皮膜を赤外線フラッシュ加熱法を用いて焼成したところさらに耐食性が向上することが確認された。

化成処理法による表面処理

化成処理法においてクロムと代替としてバナジウムとモリブデンの評価を行った結果、バナジウムがモリブデンと比べ耐食性が高いことが確認された。バナジウムにおいて添加する酸化剤として硝酸ナトリウムを加えるよりも硝酸カルシウムを加えることにより耐食性が向上した。

ポリカルボシラン (PCS) 表面処理

PCSをヘキサンに溶解し作製した溶液を用いて表面処理を行った結果、耐食性が向上することが確認された。さらに作製した皮膜を赤外線フラッシュ加熱法を用いて焼成したところさらに耐食性が向上することが確認された。

5. 今後の課題

ポリカルボシラン表面処理について、大気中ではなく不活性雰囲気中にて焼成を行うことによりSiCの皮膜を作製し評価を行う。また、別の処理方法として陽極酸化、電気泳動電着についても検討を行う。本実験において基材はすべてマグネシウム合金にて行ったが、マグネシウム合金以外の基材についても検討を行う。