

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* 川上 知弘* 大城 靖彦*

1. はじめに

金属の表面処理において、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。

茨城県では、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、環境中で6価に変化する可能性があると言われており、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。また、本年度は一般的な鉄系材料として冷間圧延鋼板（SPCC）を用いて表面処理方法による耐食性の評価を行った。

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素であり、現在も活発に研究が行われている。本研究の目的は、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 マグネシウム合金への表面処理

3.1.1 陽極酸化による表面処理

マグネシウム合金への陽極酸化処理としては、主にMX11（HAE法）、MX12（Dow17法）、MX5等が適用されているが、処理液には6価クロムやフッ化物などの有害物が使用されている。本実験ではそれらの有害物質を使用しない溶液により表面処理を行いその耐食性を評価した。

(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）を用いた。

皮膜の前処理としてアセトンで洗浄後、#4000番の研磨紙により表面を研磨した。処理溶液はJIS H 8651（マグネシウム合金防食処理方法）MX5（表1）を基本とした。

表1 MX5 溶液組成

	濃度 (g/l)
硫酸アンモニウム	30
アンモニア水	2.5
重クロム酸ナトリウム	30

本研究では表1の組成において、重クロム酸ナトリウムを①リン酸二水素ナトリウム、②クエン酸三ナトリウム、③モリブデン酸アンモニウムに変更した溶液を作製した。

溶液温度はウォーターバスを使用し50℃とした。電流密度を0.2, 0.5, 1.0 A/dm²にて10分間処理をした後、熱風ドライヤーで乾燥した。

②耐食性評価

実験概略図を図1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10mm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）と周波数応答解析器（Solartron 1260型）を組み合わせて、周波数範囲1MHz～10mHz、交流振幅10mV-rmsとし、開回路電位にて測定を行った。試験溶液には0.01M硫酸ナトリウム溶液を用いた。

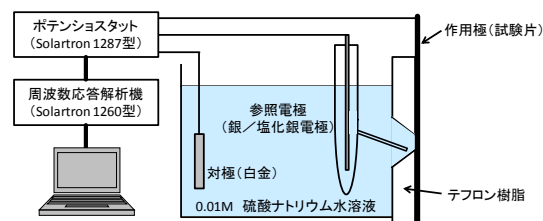


図1 耐食性評価実験概略図

(2) 結果と考察

皮膜の外観はリン酸は白、クエン酸は茶色、モリブデン酸は黒い皮膜であった。

図 2 に各種添加物質の電流密度による腐食反応抵抗を示す。腐食反応は電気化学反応であるため、腐食反応抵抗の値は大きいほど腐食が起こりにくいことを示す。

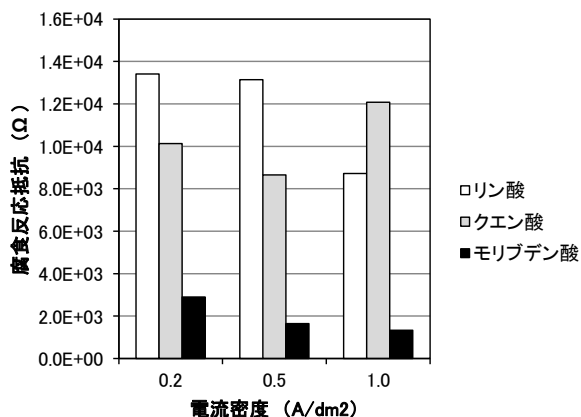


図 2 電流密度ごとの腐食反応抵抗

リン酸とモリブデン酸においては電流密度が高くなると耐食性が下がる傾向がみられた。これは電流密度が高くなると成膜の速度が上がるため緻密な膜が出来にくくなるためだと考えられる。クエン酸においては電流密度 1.0 A/dm² においてもっとも高い耐食性を示した。この原因としてクエン酸においては早い成膜速度においても緻密な皮膜が出来やすいためだと考えられる。モリブデン酸溶液では見た目はクロム酸溶液の皮膜と同じ黒い皮膜であったが腐食反応抵抗は非常に低い値であった。

図 3 に 0.5 A/dm² にて作製したリン酸溶液皮膜と溶液組成の元とした重クロム酸を用いた皮膜の腐食反応抵抗を示す。リン酸を用いた皮膜では他の物質と比べると高い腐食反応抵抗値を示したがクロム酸溶液と比較するとまだ低い値であった。さらに耐食性を高めるためには溶液濃度や電流密度の最適化が必要になると考えられる。

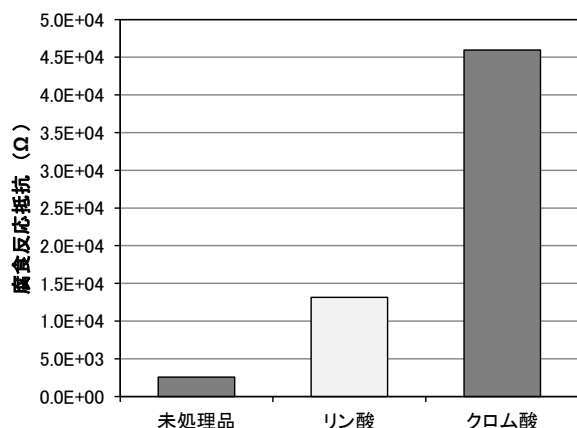


図 3 クロム酸溶液との比較

3.1.2 電気泳動電着による表面処理

セラミックスの電気泳動法は、溶媒中にセラミックスの粒子を帯電・分散させたものや酸化物等のゾル溶

液に電極を浸漬させ電場を印加することにより、セラミックス粒子を電極基板上に直接堆積させる手法である。この手法は、緻密な薄膜からバルクまで厚さの制御された堆積層の作製が容易であることがあげられ、様々な機能または構造セラミックスのプロセッシングに応用できる手法として期待されている。

本研究では酸化物として①酸化チタン (TiO₂)、②酸化ケイ素 (SiO₂)、③酸化アルミニウム (Al₂O₃) を用いたゾル溶液を作製し、それらの溶液を用いて成膜した皮膜の耐食性を評価した。

(1) 実験方法

①皮膜の作製

使用した基材及び前処理方法は 3.1.1 と同様とした。各種ゾル溶液は表 2 の組成にて作製した。

表 2 ゾル溶液組成

(単位：g)

試料名	チタンイソプロポキシド	イソプロパノール	水	硝酸
TiO ₂	15	5	80	2
	オルトケイ酸 テトラエチル	エタノール	水	硝酸
SiO ₂	25	25	50	2
	アルミニウム イソプロポキシド	エタノール	水	硝酸
Al ₂ O ₃	15	100	185	10

電解条件は、対極に SUS 板を用い作用極に基材を使用して定電流電解した。作製したゾル溶液に基材を浸漬し、電流密度 1.0 A/dm²、電解時間を 30 秒、60 秒、180 秒とした。電解後熱風ドライヤーで乾燥させて皮膜を作製した。

②皮膜の焼結

皮膜の焼成は赤外線フラッシュ加熱を用いて焼成をした。(赤外線フラッシュ加熱の詳細は昨年度の報告(「茨城県工業技術センター研究報告 第 42 号」)を参照。)

③耐食性評価

3.1.1 の方法と同様とした。

(2) 結果と考察

皮膜の外観はそれぞれ白い皮膜であった。図 4 にそれぞれのサンプルの電解時間ごとの腐食反応抵抗の結果を示す。

酸化チタンと酸化アルミニウムにおいては電解時間を長くすると腐食反応抵抗が下がる傾向が見られた。これは析出初期において酸化物のゾル溶液が陰極近傍に集積し還元反応を介して皮膜化するが、時間を延ばすことにより電極表面において抵抗値が上がり一部に大きな電圧がかかり、大きな粒径の酸化物が析出し、密度の低い皮膜が形成されてしまうためだと考えられる。酸化ケイ素はそれらと異なり、電解時間を延ばしても腐食反応抵抗に差は見られなかった。今回の実験では電流密度を 1.0 A/dm² としたが、さらに低い電流

密度で行うことにより緻密な皮膜を作製できる可能性があると考えられる。

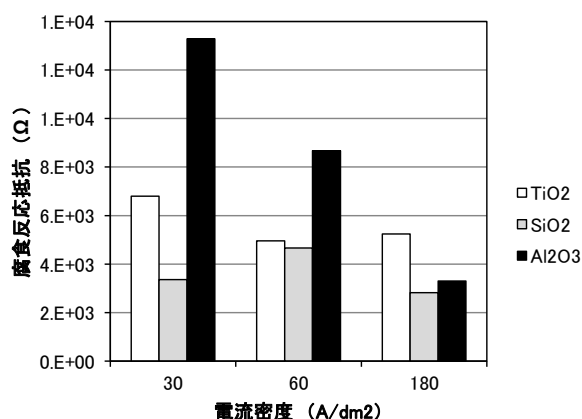


図 4 電解時間ごとの腐食反応抵抗

3.2 冷間圧延鋼板 (SPCC) への表面処理

SPCC はやわらかく成形性、加工性のよい鋼板のため一般用の冷間圧延鋼板として幅広い分野で使用されている。一般的に耐食性を高めるために犠牲防食作用を持つ亜鉛めっきを施しその上にクロメート処理をすることによって耐食性を向上させている。本研究では亜鉛めっきは行わず直接 SPCC 上に各種表面処理方法を用いて成膜しその耐食性を評価した。

3.2.1 酸性溶液による表面処理

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。

本研究では 6 価クロムに代わる表面処理溶液の検討として皮膜の構成金属をバナジウム (V) とモリブデン (Mo)、また、酸化剤として硝酸ナトリウム及び硝酸カルシウムを用いて成膜した皮膜の耐食性を評価した。

(1) 実験方法

①皮膜の作製

基材は冷間圧延鋼板 (SPCC (板厚: 2mm)) とし、前処理方法は 3.1.1 による表面処理と同様とした。各種表面処理溶液は表 3 の組成にて作製した。

表 3 表面処理溶液組成

(単位: g)

試料名	VCl ₃	NaNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	水	マロン酸
VNa	5	10	—	100	3.12
VCa	5	—	10	100	3.12
	MoCl ₅	NaNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	水	
MoNa	0.5	10	—	100	3.12
MoCa	0.5	—	10	100	3.12

これらの表面処理溶液に 30 秒間基材を浸漬した後、水洗を行い熱風ドライヤーで乾燥することで、皮膜を作製した。

②耐食性評価

3.1.1 の方法と同様とした。

(2) 結果と考察

図 5 にそれぞれのサンプルの腐食反応抵抗の結果を示す。バナジウムはモリブデンと比較して腐食反応抵抗が高いことが分かった。また、酸化剤に関してはバナジウム、モリブデン共に硝酸ナトリウムを用いるよりも硝酸カルシウムを用いた方が腐食反応抵抗が高いことが示唆された。

今回の表面処理の実験では SPCC 上に直接成膜を行ったが、SPCC に亜鉛めっきを施しその上に成膜を行うことによってさらに耐食性を高めることが出来る可能性がある。

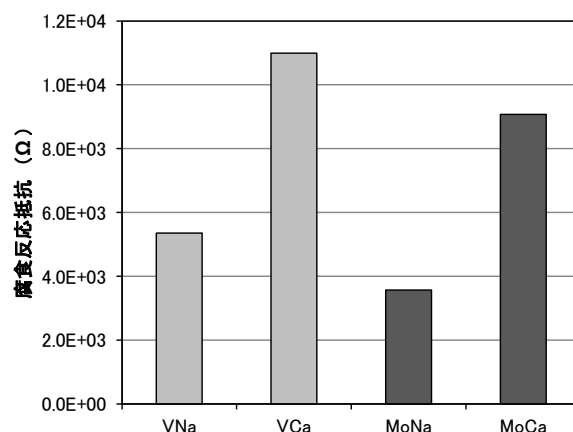


図 5 各種皮膜の腐食反応抵抗

3.2.2 ゼルゲル法による表面処理

昨年度の報告 (「茨城県工業技術センター研究報告 第 42 号」) においてマグネシウム合金に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、耐食性の向上が確認された。本年度は基材を SPCC とし、酸化剤として①酸化チタン (TiO₂)、②酸化ケイ素 (SiO₂)、③酸化アルミニウム (Al₂O₃) を用いたゾル溶液を作製し、それらの溶液を用いて成膜した皮膜の耐食性を評価した。

(1) 実験方法

①皮膜の作製

使用した基材及び前処理方法は 3.2.1 による表面処理と同様とした。各種ゾル溶液は表 2 の組成にて作製した。

②皮膜の焼結

皮膜の焼成は 3.1.2 と同条件で行った。

③耐食性評価

3.1.1 の方法と同様とした。

(2) 結果と考察

図 6 にそれぞれのサンプルの腐食反応抵抗の結果を示す。

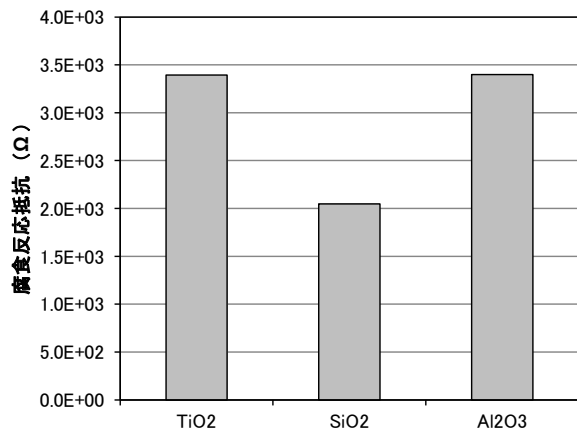


図 6 ゼルゲル法による皮膜の腐食反応抵抗

マグネシウム合金を用いた時の結果と比較して腐食反応抵抗は低いことが確認された。この原因として、マグネシウム合金は金属の中でも最も卑な金属であり、反応性が高く基材を液に浸漬するだけで反応するのに対し、SPCC は主成分が鉄であり浸漬だけでは表面で反応が進みにくいと考えられる。

今後ゾルゲル法にて耐食性を向上させるために 3.1.2 の様な電解を行うことによって加速的に反応させ、耐食性が向上すると考えられる。

3.2.3 ポリカルボシラン (PCS) による表面処理

昨年度の報告においてマグネシウム合金へポリカルボシランを用いた溶液による表面処理を行うことにより耐食性向上が見られた。本年度は SPCC においてもコーティング膜としてポリカルボシランコーティングを行い皮膜の耐食性を評価した。使用した PCS は当センターで合成したものである。

(1) 実験方法

①皮膜の作製

使用した基材及び前処理方法は 3.2.1 における表面処理と同様とした。ポリカルボシラン溶液は表 4 の組成にて作製した。

表 4 ポリカルボシラン溶液組成
(単位：g)

試料名	PCS	ヘキサン
PCS	10	50

②皮膜の焼結

皮膜の焼結は赤外線フラッシュ加熱を用いて焼成し、焼成時間はパルス焼成(0.2 秒照射・1 秒休止×10 回)、10 秒焼成、30 秒焼成で行った。

③耐食性評価

3.1.1 の方法と同様とした。

(2) 結果と考察

図 7 にそれぞれのサンプルの腐食反応抵抗の結果を示す。

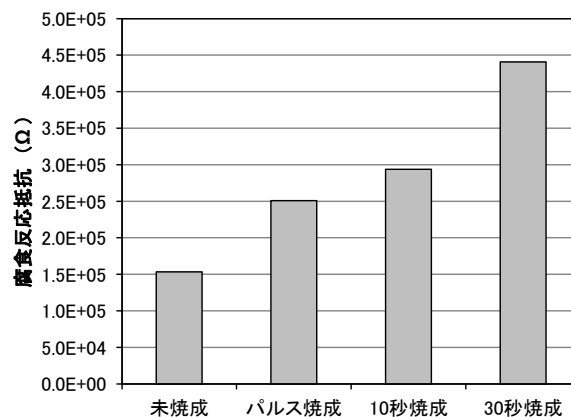


図 7 焼成時間による腐食反応抵抗

未焼成のサンプルでも非常に高い腐食反応抵抗が見られ焼成時間を延ばすとさらに耐食性が上がることが確認された。これは、焼成により皮膜が緻密化したものと考えられる。

図 8 に各サンプルの FT-IR による測定結果を示す。

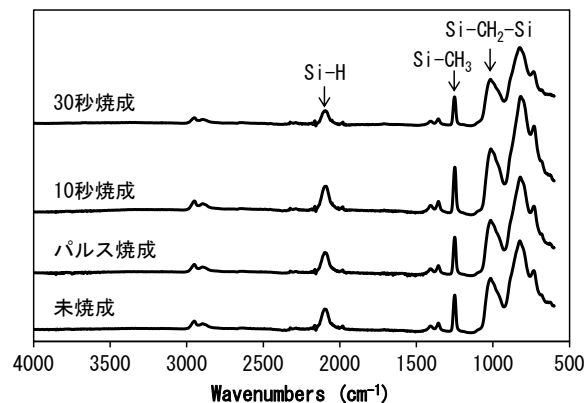


図 8 FT-IR による測定結果

図 8 より、焼成条件を変えることにより化学結合種の変化は見られなかった。また各サンプルにおいて Si-H、Si-CH₃、Si-CH₂-Si 結合が形成され、良好な PCS 皮膜が出来ていることが分かる。この皮膜により表面が撥水状態になっているため耐食性が高くなったと推察される。

溶液の濃度や焼成条件を最適化することによりさらに耐食性が向上すると考えられる。

4. 今後の課題

今後は各種表面処理サンプルについて塩水噴霧試験を実施し、耐食性の評価を行う。また、SPCC において溶液組成や電気泳動条件を検討し耐食性の向上を目指す。