

## 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\* 安達 卓也\* 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。さらに欧州における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、本研究では、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。

## 2. 目的

耐食性は工業製品に求められる必要不可欠な性質であり、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と同等以上の耐食性能を持つ表面処理技術の開発を目的とする。

## 3. 研究内容

## 3.1 表面処理対象材料（基材）

本年度は一般的な鉄系材料として冷間圧延鋼板（SPCC）を用いた。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 SPCC に亜鉛めっきを施した鋼板を用いて成膜し、その耐食性の評価を行った。

## 3.2 ゾルゲル法による表面処理

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った特長がある。これまでの研究で、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<sup>1)</sup>。

本年度は基材を SPCC-Zn とし、酸化物として①酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）、②酸化ケイ素（SiO<sub>2</sub>）、③酸化アルミニウム（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）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塩水噴霧試験にて評価した。

## (1) 実験方法

## ①皮膜の作製

基材は亜鉛めっき冷間圧延鋼板（SPCC-Zn）とし、前処理としてアセトンで洗浄したものを使用した。ゾル溶液は表 1 の組成にて作製した。

表 1 ゾル溶液組成 (単位：g)

| 酸化物                            | 組成                     |              |     |    |
|--------------------------------|------------------------|--------------|-----|----|
| TiO <sub>2</sub>               | チタンイソ<br>プロポキシド        | イソプロパ<br>ノール | 水   | 硝酸 |
|                                | 15                     | 5            | 80  | 2  |
| SiO <sub>2</sub>               | オルトケイ酸<br>テトラエチル       | エタノール        | 水   | 硝酸 |
|                                | 25                     | 25           | 50  | 2  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | アルミニウム<br>イソプロポキ<br>シド | エタノール        | 水   | 硝酸 |
|                                | 15                     | 100          | 185 | 10 |

## 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既報<sup>1)</sup>を参照。)

## ③耐食性評価

耐食性評価は JIS Z 2371 中性塩水噴霧試験の条件とした。

塩濃度 : 50±5 g/l  
pH : 6.5~7.2  
槽温度 : 35±2 °C  
噴霧量 : 1.5±0.5 ml/80cm<sup>2</sup>hr  
時間 : 24 時間

## (2) 結果と考察

図 1 に塩水噴霧試験後の写真を示す。比較のため表面処理を行っていない SPCC-Zn 素地のみでの試験を行った。表面処理を行っていない素地のみサンプルでは塩水噴霧を 24 時間行うとほぼ全面に白錆が発生した。ゾルゲル法を用いた皮膜では酸化チタンと酸化ケイ素でコーティングしたものは素地のみほどではないが、白錆の発生が確認された。酸化アルミニウムでコーティングしたものは他の 2 つと比較して良好な結果であった。しかし、同時に試験を行ったクロメート処理品は約 150 時間程度まで白錆の発生が見られなかったためクロメート処理の耐食性には及ばない結果であ

った。ゾルゲル法を用いて作製した酸化アルミニウム皮膜の耐食性はマグネシウム合金を用いた時の結果と比較して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ゾル溶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ためだと考えられる。

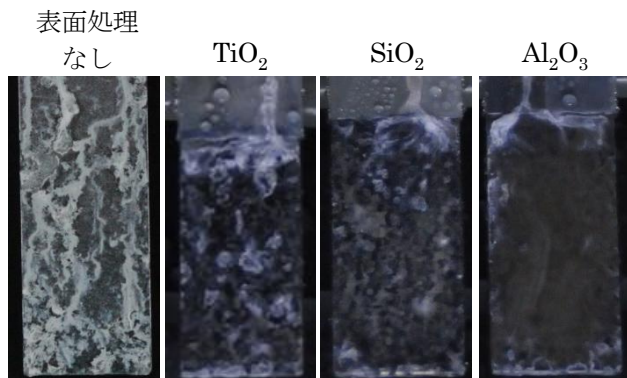


図 1 塩水噴霧試験後（24 時間）のサンプル

### 3.3 電気泳動電着による酸化アルミニウム表面処理

セラミックスの電気泳動電着は、セラミックスの粒子を帯電・分散させた液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、厚さの制御された堆積層の作製が容易であり、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。3.2 の結果より、ゾルゲル法を用いて酸化アルミニウムをコーティングした皮膜は、他の酸化物をコーティングした皮膜と比較して良好な耐食性を持つことが確認されたので、更なる耐食性の向上を目指し電気泳動電着法を用いて皮膜を作製し、耐食性を塩水噴霧試験にて評価した。

#### ①皮膜の作製

基材は亜鉛めっき冷間圧延鋼板（SPCC-Zn）とし、前処理としてアセトンで洗浄したものを使用した。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)

| 組成                             |                         |       |     |    |
|--------------------------------|-------------------------|-------|-----|----|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | アルミニウム<br>イソプロポキシ<br>シド | エタノール | 水   | 硝酸 |
|                                | 15                      | 100   | 185 | 10 |

電解実験は、対極に SUS 板を作用極に基材を使用し、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 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 A/dm<sup>2</sup>、電解時間を 30 秒とした。また、比較のため浸漬のみのサンプルを作製した。電解後熱風ドライヤーで乾燥させて皮膜を作製した。

#### ②皮膜の焼成

皮膜の焼成は赤外線フラッシュ加熱を用いて行った。

### ③耐食性評価

耐食性評価は JIS Z 2371 中性塩水噴霧試験の条件とした。

塩濃度 : 50±5 g/l  
pH : 6.5~7.2  
槽温度 : 35±2 °C  
噴霧量 : 1.5±0.5 ml/80cm<sup>2</sup>hr  
時間 : 24 時間

### (2) 結果と考察

図 2 に①浸漬のみ、②0.1 A/dm<sup>2</sup>、③0.3 A/dm<sup>2</sup>、④0.5 A/dm<sup>2</sup>、⑤1.0 A/dm<sup>2</sup> の電流密度で作製したサンプルの写真を示す。電流密度 0.1 A/dm<sup>2</sup> で作製したサンプルは浸漬のみで作製したサンプルとあまり違いは見られなかった。電流密度 0.5 A/dm<sup>2</sup> 以上で作製したサンプルは電流密度が上がるにつれて表面が黒くなり反応が加速していることが確認された。

図 3 に塩水噴霧試験後の各サンプルの写真を示す。電流密度 0.1 A/dm<sup>2</sup> で作製したサンプルは浸漬のみのサンプルと同程度の腐食状態であった。電流密度 0.5 A/dm<sup>2</sup> 以上で作製したサンプルは電流密度が上がるにつれて白錆の発生が多くなる傾向が見られた。

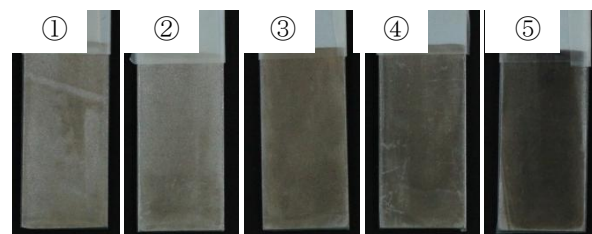


図 2 電気泳動電着処理サンプル

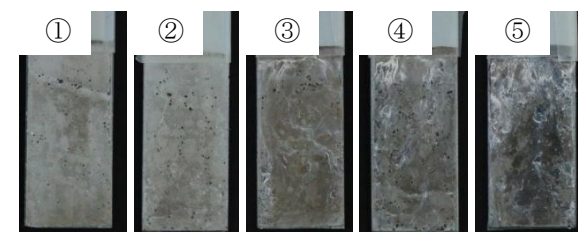
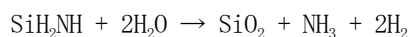


図 3 塩水噴霧試験後（24 時間）のサンプル

### 3.4 ポリシラザンによるコーティング

ポリシラザン (PHPS:Perhydropolysilazane) は、水酸化ケイ素の一種で、ケイ素 (Si) ・窒素 (N) ・活性水素基と化学結合する反応基を持つ化合物であり、パーヒドロポリシラザンまたはペルヒドロポリシラザンなどと呼ばれる物質である。低温焼成 (乾燥) により無機膜 ( $\text{SiO}_2$ ) の形成が可能であり、基板材質や表面材質を選ばない成膜が可能である。



上記の反応により大気中の水と反応してシリカガラスに転化し図4の様に、基材上に皮膜を作製できる。

ポリシラザンコーティング処理は過去の研究において耐食性や防汚性を持つことが報告されている。本研究においても有用な皮膜となることが考えられるため皮膜の耐食性を評価した。

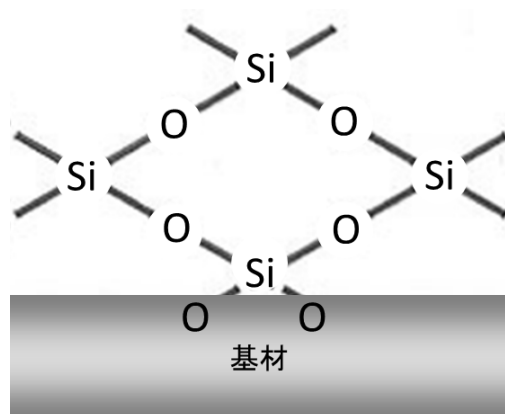


図4 ポリシラザンコーティング皮膜

#### (1) 実験方法

##### ①皮膜の作製

基材は亜鉛めっき冷間圧延鋼板 (SPCC-Zn) とし、前処理としてアセトンで洗浄したものを使用した。

処理溶液は 20wt%ポリシラザン溶液 (AZ エレクトロニックマテリアルズ(株): NAX120-20) を使用した。

処理方法はディッピング法にて処理を行った。処理溶液に前処理をしたサンプルをディップ後、液だまりを紙製のウェスを用いて除去し、150℃、5分大気中雰囲気にて乾燥させた。

##### ②皮膜の物性評価

作製した皮膜について、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて表面状態の観察を行った。また、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用いて皮膜の化学結合状態の評価を行った。

##### ③耐食性評価

耐食性評価は JIS Z 2371 中性塩水噴霧試験の条件とした。

塩濃度 : 50±5 g/l

pH : 6.5~7.2

槽温度 : 35±2 °C

噴霧量 : 1.5±0.5 ml/80cm<sup>2</sup>hr

時間 : 240 時間

#### (2) 結果と考察

図5に作製した皮膜の直後、24時間後、168時間 (7

日) 後の FT-IR による測定結果を示す。24 時間後、168 時間後のサンプルは大気中にて保管した。皮膜の作製直後では N-H, Si-N のバンドが観察され、未反応のポリシラザンの存在が確認された。24 時間後のサンプルでは反応が進み、それらのピーク強度の減少が見られた。168 時間後では 24 時間後の結果と比較して大きな差は見られなかった。よって作製した皮膜は 24 時間でほぼ反応が進んでいることが確認された。これらの結果より耐食性評価を行うサンプルは 24 時間以上経過したサンプルを用いた。

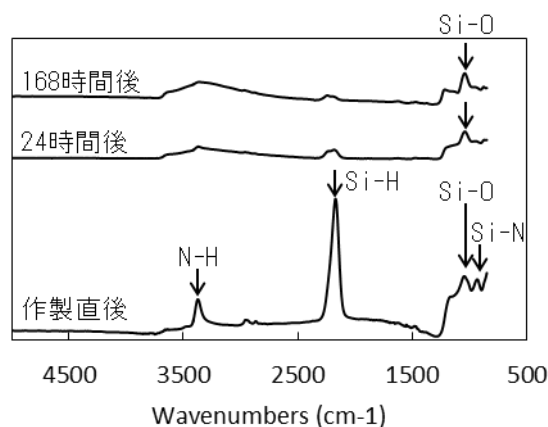


図5 FT-IRによる測定結果

図6にコーティング前の素地、図7にポリシラザンコーティングを行ったサンプルの SEM を用いた表面観察の結果を示す。素地のみ写真では細かな凹凸が確認された。ポリシラザンコーティングを行った皮膜においても素地で見られた凹凸が確認でき、非常に薄い皮膜であることが考えられる。また、割れ等の不具合は見られなかった。

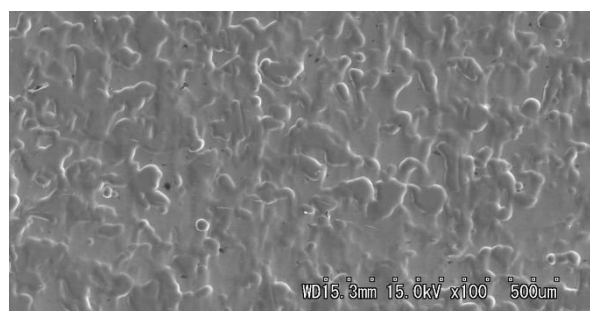


図6 SEM画像 (素地)

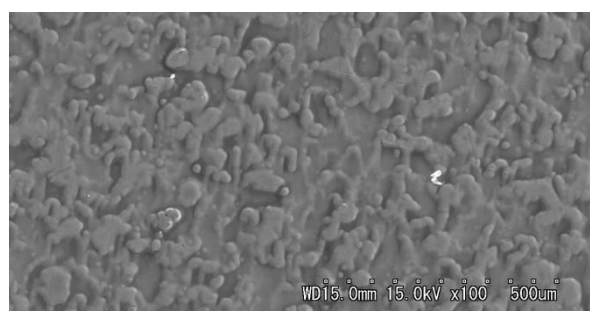


図7 SEM画像 (PHPS膜)

図 8 に (a) 塩水噴霧試験前, (b) 48 時間, (c) 96 時間, (d) 240 時間のポリシラザンコーティングサンプルを用いた塩水噴霧試験後の写真を示す。48 時間噴霧後, 96 時間噴霧後のサンプルでは目視では白錆は確認されなかった。240 時間噴霧後のサンプルにおいて白錆の発生が確認された。これらの塩水噴霧試験の結果を定量化するため質量法にて評価した結果を図 9 に示す。質量法を用いることで目視では確認が難しかった (b), (c) のサンプルにおいても腐食による減量が見られた。3.2, 3.3 で示したゾルゲル法を用いた皮膜と比較すると耐食性が非常に高いことが確認された。

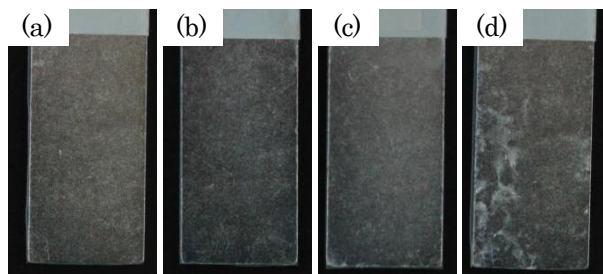


図 8 塩水噴霧試験結果 (PHPS 膜)

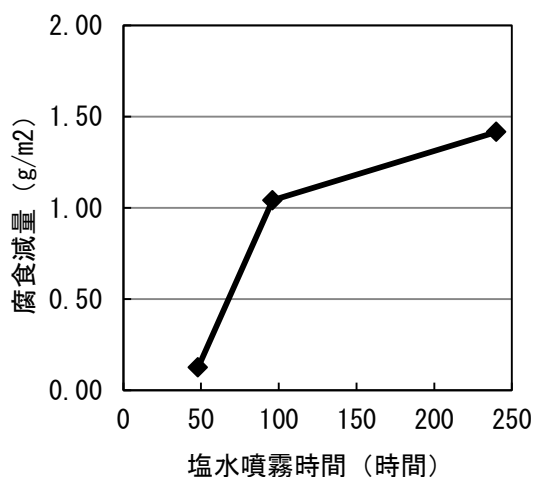


図 9 PHPS 膜の腐食減量

図 10 にクロメート処理とポリシラザンコーティングを行ったサンプルを用いて 240 時間塩水噴霧試験を行った結果を示す。2つのサンプルを比較するとポリシラザンコーティングしたサンプルは, クロメートよりも白錆の発生が少なく良好な耐食性を示した。図 11 にクロメート処理と比較した腐食減量の結果を示す。腐食減量はクロメートと比較して約 1/2 程度と耐食性が向上していることが確認された。

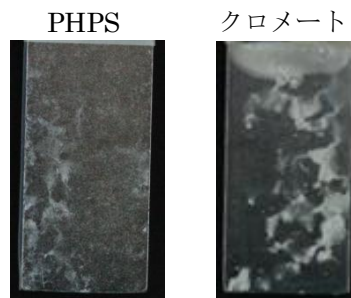


図 10 塩水噴霧試験後 (240 時間) のサンプル

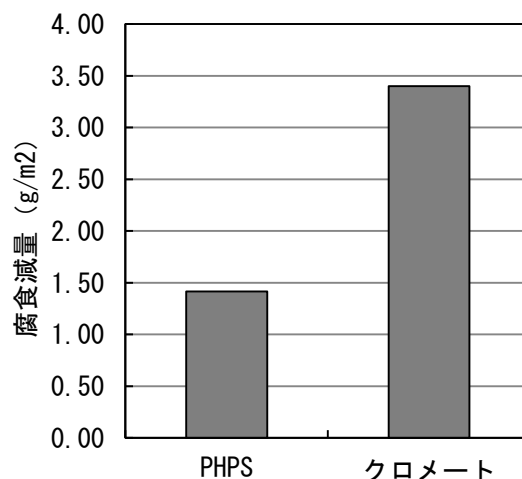


図 11 クロメートとの腐食減量比較

#### 4. まとめ

SPCC-Zn基材を用いて①ゾルゲル法を用いたコーティング, ②電気泳動電着法にて酸化アルミニウムをコーティング, ③ポリシラザンを用いたコーティング処理を行い塩水噴霧試験にて耐食性を評価した。結果はポリシラザン溶液でコーティングを行う事により現行クロメート処理品と比較しておよそ2倍程度の耐食性を持つことが確認された。

#### 5. 今後の課題

今回高い耐食性が見られたポリシラザンは現在高価な試薬であり, また乾燥の条件によって成膜の進行状況が変わり物性に影響を与える。そのためコストダウンのため亜鉛めっきを施していない SPCC のみでの評価や乾燥時の温度湿度による影響の評価を行う。

#### 6. 参考文献

- 1) 茨城県工業技術センター研究報告第 42 号