

2019 年度
博 士 論 文

**Si 系表面処理皮膜による金属材料の
防食効果に関する研究**

芝浦工業大学大学院
地域環境システム専攻
学籍番号：NA17102
氏名：康 諭基泰

指導教授：野田 和彦

目次

1. 緒言	
1.1. 研究の背景と本研究の範囲について	・・・1
1.1.1. 腐食による経済損失	
1.1.2. 表面処理をとりまく環境	
1.1.3. 各種法規制	
1.1.4. 一般的な防食処理	
1.2. 金属の腐食	・・・6
1.2.1. 鉄の腐食	
1.2.2. アルミニウムの腐食	
1.2.3. マグネシウム合金の腐食	
1.2.4. 腐食因子	
1.3. 犠牲防食めっきについて	・・・8
1.3.1. 電気めっき	
1.3.2. 溶融めっき	
1.3.3. 合金めっき	
1.4. 環境配慮型の防食技術	・・・10
1.5. 腐食の評価方法について	・・・12
1.5.1. 腐食の促進試験について	
1.5.2. 連続塩水噴霧試験	
1.5.3. 複合サイクル試験	
1.5.4. CASS 試験	
1.5.5. 3電極式分極測定	
1.5.6. インピーダンス測定	
1.5.7. 屋外暴露試験	
1.6. 本研究の目的	・・・17
1.6.1. 亜鉛に対する防食	
1.6.2. アルミニウムに対する防食	
1.6.3. マグネシウムに対する防食	
2. 亜鉛に対するアルコール溶液をベースとするケイ素薄膜の研究	
2.1. アルコール溶液の特性と適用範囲	・・・19
2.2. アルコールをベースとする液の調整	・・・19
2.3. 液の改良	・・・19
2.4. 評価方法について	・・・20
2.5. 評価結果	・・・20

2.5.1.	連続塩水噴霧試験	
2.5.2.	複合サイクル試験	
2.5.3.	3電極式分極測定	
2.5.4.	インピーダンス測定	
2.5.5.	屋外暴露試験	
2.5.6.	X線回折	
2.6.	考察	・・・29
2.6.1.	連続塩水噴霧および複合サイクル試験について	
2.6.2.	電気化学分析について	
2.6.3.	屋外暴露試験について	
2.6.4.	X線回折について	
2.6.5.	評価方法とその結果について	
2.7.	まとめ	・・・41
3.	亜鉛に対する水溶液をベースとするケイ素薄膜の研究	
3.1.	水溶液の特性と適用範囲	・・・42
3.2.	液の調整と安定性の評価	・・・42
3.3.	液の改良	・・・42
3.4.	評価方法	・・・43
3.5.	評価結果	・・・43
3.5.1.	連続塩水噴霧試験	
3.5.2.	複合サイクル試験	
3.5.3.	3電極式分極測定	
3.5.4.	インピーダンス測定	
3.5.5.	X線回折	
3.6.	考察	・・・55
3.6.1.	連続塩水噴霧および複合サイクル試験について	
3.6.2.	電気化学分析について	
3.6.3.	X線回折について	
3.6.4.	評価方法とその結果について	
3.7.	まとめ	・・・57
4.	アルミニウム合金に対するケイ素薄膜の研究	
4.1.	評価サンプル	・・・58
4.2.	液の特性と適用範囲	・・・58
4.3.	サンプルの作製方法	・・・58

4.4.	評価方法	・・・58
4.5.	評価結果	・・・59
4.5.1.	連続塩水噴霧試験	
4.5.2.	複合サイクル試験	
4.5.3.	CASS 試験	
4.5.4.	屋外暴露試験	
4.5.5.	X線回折	
4.6.	考察	・・・63
4.6.1.	連続塩水噴霧試験、複合サイクル試験およびCASS試験について	
4.6.2.	屋外暴露試験について	
4.6.3.	X線回折について	
4.6.4.	評価方法とその結果について	
4.7.	まとめ	・・・65
5.	マグネシウム合金に対するケイ素薄膜の研究	
5.1.	評価サンプル	・・・66
5.2.	液の特性と適用範囲	・・・66
5.3.	サンプルの作製方法	・・・66
5.4.	評価方法	・・・66
5.5.	評価結果	・・・66
5.5.1.	複合サイクル試験	
5.5.2.	3電極式分極測定	
5.5.3.	屋外暴露試験	
5.5.4.	X線回折	
5.6.	考察	・・・75
5.6.1.	連続塩水噴霧試験および複合サイクル試験について	
5.6.2.	電気化学分析について	
5.6.3.	屋外暴露試験について	
5.6.4.	X線回折について	
5.6.5.	評価方法とその結果について	
5.7.	まとめ	・・・78
6.	結論	
6.1.	亜鉛系めっきについて	・・・79
6.2.	アルミニウム合金について	・・・79
6.3.	マグネシウム合金について	・・・79

謝辭

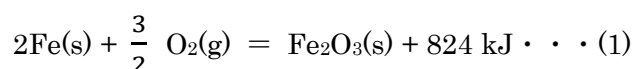
1. 緒言

1.1. 研究の背景と本研究の範囲について

1.1.1. 腐食による経済損失

金属は地殻中では酸化物として存在し、実用化金属にするために金属精錬を行う。金属精錬は安定化している金属酸化物にエネルギーを投入して還元する方法であり、金属は多くのエネルギーを投入され実用化できる形態となるとも言える。

多くのエネルギーを投入されて実用化できるようになった金属は、多量なエネルギーを保持していると言える。また、言い換えれば投入されたエネルギーを放出しもとの安定な酸化物に戻ろうとする性質を持つとも言える。現に鉄の酸化反応は



となり、鉄の常温における酸化反応は発熱反応であり、エントロピー変化は負となるが、それを上回る発熱によるエネルギー放出が起こるので、鉄は自発的に酸化し、安定な酸化物を形成する¹⁾。

このようにエネルギーを投入し実用化した金属は、そのエネルギーゆえに元の酸化物に戻ろうとしてしまう。意図しない金属の酸化を腐食とすると、日本はもちろん、世界中で実に多くの金属が腐食により、意図した機能を発揮できない状況へと変化してしまっている。このような腐食による経済的損失についての指標の一つに、腐食防食学会の腐食コスト調査委員会が実施されている腐食コストの算出がある。その腐食コストを表 1-1 に示した。

表 1-1 日本の腐食コストと GDP ^{2),3),4),5)}

金額 (対 GNI 比)	腐食コスト (Uhling 方式) 生産・製造面からの算出	腐食コスト (Hoar 方式) 使用分野からの算出
1974 年	22,961 億円 (1.60%)	10,387 億円 (0.75%)
1997 年	39,376 億円 (0.73%)	52,155 億円 (0.99%)
2015 年	43,224 億円 (0.78%)	65,179 億円 (1.25%)

1974 年の腐食コスト (Uhling 方式) は 2.30 兆円であり、1997 年、2015 年より少ないが、GNI に対する割合が大きい。オーステナイト系ステンレス鋼の場合、1975 年の受注量 49.7 万トンに対し、腐食コストは 1,937 億円、1997 年では受注量 150 万トンに対し、腐食コストは 3,000 億円となっている²⁾。1975 年では¥390/kg のコストとなっており、一方で 1997 年では¥200/kg となっている。防食技術の発達により、単位当たりの処理コストは低減しているがまだまだ多くのコストがかかっているのが実情である。

より効果的な防食技術の確立は、我が国の経済損失防止につながるとともに、防食に必要なエネルギーを小さくすることにもつながる。

また、2015年では Uhling 方式で 4.32 兆円、Hoar 方式で 6.52 兆円となっており、メンテナンス等にかかる費用が増大していることが推察される。

- 1) 多田栄司, 西方篤: 化学と教育, **65**, 612 (2017)
- 2) 腐食コスト調査委員会: *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, 490 (2001)
- 3) 内閣府: 長期経済統計 国民経済計算 1955-2008
- 4) 内閣府: 国民経済計算 統計データ 2018
- 5) 公益社団法人 腐食防食学会, 一般社団法人 日本防錆技術協会, わが国における腐食コスト(2020)

1.1.2. 表面処理をとりまく環境

表面処理は多くの環境で使用される。市街地のようにマイルドな環境から、海水飛沫帯のようなハードな環境まで実に多くの環境がある。さらに、求められる機能は年々高まり続け、且つ使用する化学物質は毒性の低いものが求められ、特に重要な点として低コストの処理が求められている。このような高品質、低環境負荷、低コストの表面処理は非常に少ないのが実情である。

一方で、近年の温暖化や都市部のヒートアイランド現象により自然災害は激甚化する様相を呈しており、従来の塩害地域よりもより広範囲に塩害の被害が及ぶようになっている。また、安全面の配慮から寒冷地での融雪剤の使用量も増加しており、様々な地域でより腐食しやすい環境が増加していると言える。このような腐食環境に対し、防食技術としてより高品質な表面処理が求められる。

1.1.3. 各種法規制

代表的な各種法規制を表 1-2 にまとめた。

表 1-2 各種法規制 ^{1),2),3),4),5)}

名称	内容
REACH	2007年6月1日に ECHA(欧州化学品庁)が発行した、化学品の登録、評価、認可および制限に関する化学品規則。 2019年9月現在、高懸念化学物質(SVHC)として 244 件の登録あり。
RoHS 指令	EU 官報に告示された電気・電子機器についての化学物質規制。 2003年2月13日に告示、2011年7月に大幅に改定、2013年1月3日から全面改定され RoHS(II)指令と通称。2015年6月にフタル酸類が追加され 10 種の化学品群が対象。

	(1) 鉛 (2) 水銀 (3) カドミウム (4) 6 価クロム (5) PBB(ポリ臭化ビフェニル) (6) PBDE(ポリ臭化ジフェニルエーテル) (7) DEHP(フタル酸ビス) (8) DBP(フタル酸ジブチル) (9) BBP(フタル酸ブチルベンジル) (10) DIBP(フタル酸ジイソブチル)
化審法	化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 人の健康を損なう恐れのある化学物質による環境の汚染を防止することを目的とし、新規化学物質の事前審査、上市後の化学物質の製造、輸入数量の届け出義務を定めた国内法。
化管法	特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律 事業者による化学物質の自主的な管理の改善を促進し、環境の保全上の支障を未然に防止することを目的とし、特定の化学物質について環境への排出量等の届け出(PRTR)、性情および取扱いに関する情報として SDS(化学物質等安全データシート)の提供を定めている国内法。

表 1-2 に記載した各種法規制は一部であり、このほかにも様々な規制があり、さらに国や地域ごとに制限のレベルが違ってきている。今後、化学物質の規制は強化される一方であり、有害な物質、反応活性の高い物質を使わない処理、よりクリーンな処理が必要になると言える。表面処理における環境配慮として、その防食処理を実施する施工段階、防食処理された材料を使用する段階の両面において環境に対し負荷を低減する必要がある。施工段階においては、有害物質を使用しないことはもちろん、防食処理にかかるエネルギーが少ないこと、作業者が安全であることが求められる。使用段階においては有害物質が拡散しないこと、土壌や水質を汚染しないこと、人体に対し有害でないこと、長寿命であることが求められる。

参考文献

- 1) NITE：化学物質総合情報提供システム
- 2) NEDO 海外レポート, **1006**, 13 (2007)
- 3) 吉川裕：塗料の研究, **149**, 21 (2008)
- 4) 瀧山森雄：改正 RoHS (2016)

5) 林譲：表面技術，68，2（2017）

1.1.4. 一般的な防食処理

一般的な防食技術の例を表 1-3 にまとめた。必要とする防食性やその他の機能から、表面処理が選定される。

表 1-3 防食処理の一例 1),2),3),4),5),6),7),8)

素材	防食処理	特徴
鉄	リン酸亜鉛処理	リン酸亜鉛による一時防止、上塗り塗料の密着性を向上する処理
鉄	防錆塗料	アクリルやウレタン塗料によるペイント。
鉄	溶融亜鉛めっき	表面に亜鉛層を形成し、母材である鉄を保護する
鉄	溶融合金めっき	表面に亜鉛よりも防食性の優れた合金めっき層を形成し、母材である鉄を保護する
鉄	電気亜鉛めっき+六価 Cr 処理	表面に電気めっき法により亜鉛を析出させ、六価 Cr 処理により防食性を向上する
鉄	電気亜鉛めっき+三価 Cr 処理	表面に電気めっき法により亜鉛を析出させ、六価 Cr 処理よりの毒性の低い三価 Cr 処理により防食性を向上する
鉄	電気合金めっき+三価 Cr 処理	表面に電気めっき法により亜鉛系の合金を析出させ、三価 Cr 処理により防食性を向上する
鉄	ジンクリッチペイント	亜鉛アルミの複合皮膜を形成し、母材である鉄を保護する
鉄	乾式亜鉛めっき+六価 Cr 処理	亜鉛を被覆したショットピーニングにより表面に亜鉛層を形成し、六価 Cr 処理により防食性を向上する
鉄	電気亜鉛めっき+シーリング処理	表面に電気めっき法により亜鉛を析出させ、Cr を使用しない方法で防食性を向上する

素材	防食処理	特徴
鉄	AlMg 溶射皮膜+フッ素コート	Al、Mg を含む溶射皮膜を形成し、封孔処理にエポキシ塗料、トップコートにフッ素コートを用いる重防食処理
アルミ 押出材 板材	陽極酸化処理	人工的にアルミニウム表面に緻密な酸化皮膜を形成し、防食性を向上する
アルミダイ カスト	三価 Cr 処理	表面に三価 Cr 処理皮膜を形成し防食性を向上する
アルミダイ カスト	陽極酸化処理	人工的にアルミニウム表面に緻密な酸化皮膜を形成し、防食性を向上する
マグネシウム	陽極酸化処理	人工的にマグネシウム表面に緻密な酸化皮膜を形成し、防食性を向上する
マグネシウム	化成皮膜処理	フッ酸を含む溶液に浸漬することで、表面に不溶性のフッ化マグネシウムを形成し防食性を向上する

- 1) 藤原裕, 小林靖之: 表面技術, **57**, 855 (2006)
- 2) 津留豊, 小林佳弘, 伊藤信吾, 大和秀一郎, 矢野正明: 表面技術, **61**, 602 (2010)
- 3) 新日鉄住金: 溶融亜鉛めっき鋼板の耐食性について(2012)
- 4) 奥村美明: *TECHNO-COSMOS*, **21**, 39 (2008)
- 5) 亜鉛めっき鋼構造物研究会: 溶融亜鉛めっきの耐食性
- 6) 小原久: 鉄道車両工業, **468**, 7 (2013)
- 7) 宇野清文: *Electrochemistry*, **80**, 1001 (2012)
- 8) 喜多勇人, 木本雅也, 工藤赳夫: *Zairyo-to-Kankyo*, **56**, 414 (2007)

1.2. 金属の腐食

1.2.1. 鉄の腐食

金属の腐食には水分が存在する場合の湿食、乾燥状態での乾食、流体によって材料が侵させるエロージョンなどがある。また、全面で腐食が進行する均一腐食と部分的に腐食が進行する局部腐食がある。

先にも述べた通り、鉄は錆びる。なぜ鉄は錆びてしまうのだろうか。鉄は遷移金属中でも比較的早く腐食し、酸素と水の両方が存在する場合、容易に腐食し酸化鉄を形成する。腐食した鉄の事例を図 1-1、1-2 に示した。



図 1-1 鉄の腐食事例(酸化鉄の生成)



図 1-2 コーティング膜を持った鉄の腐食事例

鉄の酸化反応の一部は式(1)に表すように自発的に進行し、安定な酸化物を形成する。図 1-2 の左写真は関東にある鉄道駅舎のコーティングされた鋼材である。長期間の経過により、防食用の皮膜が完全に破壊され、下地の鋼材の腐食が進行している。図 1-2 の中央部は東京沿岸部の歩道橋鋼材の腐食状況を観察したものであり、表面の防食皮膜の欠落、鋼

材の腐食進行に伴う脱落が見られる。図 1-2 の右には神奈川県で使用している柵部分を写している。こちらも表面の防食皮膜が欠落し、鋼材の腐食が進行し空洞化してしまっている。このように様々な環境で鋼材の腐食は進行し、比較的穏やかな腐食環境下でも長期間の使用により鋼材の欠落まで腐食が進行していく。

1.2.2. アルミの腐食

アルミニウムの標準電極電位は-1.68V(SHE)で、この値は実用金属中ではマグネシウムに次いで低い。このため、アルミニウムは耐食性が低いとされることがあるが、実際にはアルミニウム合金を 53 年の長期にわたって暴露した結果が日本アルミニウム協会から報告されており、アルミニウム合金は局部的な腐食孔が認められるものの暴露前の表面形状を保っていた。アルミニウムには 2 つの腐食モードに大別され、一つは均一腐食による不動態膜の形成があり、もう一つは不動態皮膜の破壊により引き起こされる局部腐食による孔食がある。局部腐食の発生因子は Cl⁻に代表されるハロゲン化物であり、酸化皮膜を局部的に破壊する作用を持つ¹⁾。

参考文献

- 1) 大谷良行, 小山高弘, 児島洋一 : *UACJ Technical Reports*, **3**, 52 (2016)

1.2.3. マグネシウム合金の腐食

金属材料としてのマグネシウムは、少量の Al や Zn を配合して合金化したものが使用されている。マグネシウムは実用金属中で最軽量であり、比重がアルミニウムの 2/3、鉄の 1/4 である。一方でマグネシウムの標準電極電位は-2.37V であり、アルカリ金属について電気化学的に卑な金属であり、実用金属中では最も低い電位を示す。大気中では表面に形成された酸化膜が保護膜として働き、深さ方向への腐食進行を抑えることができる。しかし、酸、酸性塩、重金属塩、水溶液、低分子量アルコールなどが存在すると表面の酸化膜が溶解し、腐食反応が進行してしまう^{1),2),3)}。

参考文献

- 1) 下平 三郎 : 腐食・防食の材料科学, アグネ技術センター, 2003, P.252-254
- 2) 小島 陽, 井藤 忠雄 : マグネシウム合金の製造と応用, シーエムシー出版, 2006, P.13-15
- 3) 綱川 美佳, 嶋田 雄太, 中村 嘉恵, 菊地 風斗, 村松 健樹, 石崎 貴裕 : 軽金属, **67**, 497-502 (2017)

1.2.4. 腐食因子

腐食を引き起こす原因、きっかけに腐食因子がある。腐食因子の程度によって腐食のし

やすさ、速度が変化する。腐食因子について表 1-4 にまとめた。

表 1-4 各種腐食因子 1),2),3),4)

腐食因子	内容
塩分	海水由来の塩分と、融雪剤としてサンプルされる塩分がある。
Sox	硫黄酸化物 火山性のガス、化石燃料の燃焼により発生
NOx	窒素酸化物 火山性のガス、化石燃料の燃焼により発生
水分	降雨、温度差による結露など
塩化物イオン	塩分由来のもの、その他無機物由来のもの
温度	高温環境のほうが反応促進される
太陽光	紫外線による防食皮膜の劣化促進
防食皮膜の傷	経年劣化や事故による防食皮膜の欠損
微生物	微生物の分解作用による防食皮膜の損傷

腐食反応は、様々な腐食因子が複合的に関連して進行していく。腐食には、環境に接している金属表面が局部電池を形成し比較的穏やかに全面的に腐食が進行する均一(全面)腐食と、電位の異なる金属との接触による異種金属腐食、金属に物理構造として隙間がある場合に局部電流が生じることで起こるすき間腐食、防食皮膜欠陥があった場合にその箇所から腐食が進行し孔状に腐食が進行する孔食、金属のバルク中にある結晶粒界に沿って腐食が進行する粒界腐食、金属が微生物により直接的または間接的に腐食を受ける微生物腐食などがある。腐食の進行は、その金属の防食処理と環境中の腐食因子に左右される。

- 1) 多田栄司, 西方篤: 化学と教育, **65**, 612 (2017)
- 2) 飯田真司, 高柳弘道, 矢部政実: 塗料の研究, **145**, 22 (2006)
- 3) 林直宏, 山下勝也, 小林弘明, 片岡泰弘: あいち産業化学技術総合センター研究宝庫国 2014, 14
- 4) 中野隆博: 化学と教育, **58**, 444 (2010)

1.3. 犠牲防食めっきについて

1.3.1. 電気めっき

鉄は素地の状態では腐食反応が進行しやすく、その腐食は表面から内部方面へと進行していく。腐食の進行にともない鋼材自体の減肉、強度低下などが引き起こされる。

めっき鉄や金属の表面をサビから守るだけでなく、表面の美観を保つ、表面の硬度を高める、耐摩耗性を高めるなどの効果がある。

その中で、電気亜鉛めっきは素地金属よりも卑な金属で被覆することで、犠牲防食効果を発揮する。鉄や鋼素材の防食技術として亜鉛が優れているのは、鉄素地に対して亜鉛は電気化学的に陽性になり、皮膜の傷、割れ目、孔など素地が露出している部分でも亜鉛が先に腐食して白錆となり、鉄の赤錆発生を抑制する効果がある。しかし亜鉛めっき表面は大気中では比較的早く腐食が進行し、白錆(水酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛)が生成する。この腐食生成物は防食の面からは有効だが、水により洗い流されてしまうことで徐々に亜鉛が損耗していく。一般的にはこの白錆発生を防止するためにクロメート処理が施されている¹⁾。

1.3.2. 熔融めっき

熔融めっきとは、亜鉛やスズ、アルミニウムなど比較的融点の低い金属を熱により溶解させ、その中に金属材料を浸漬させることでめっきする方法である。電気めっきと異なる点としては、金属とめっき層の間に合金層が形成されることで飛躍的に密着性が高まり、且つ親戚からの引き出し速度等でめっき膜厚を厚くすることが可能である。また、電気めっきは均一に通電する必要があり大きな面積に対しては均一膜を得られにくい。熔融めっきでは面積の大きいものや重量物にたいしても均一膜を形成しやすく、防食性にすぐれた膜を形成しやすい利点がある。

広く利用されているもの位に熔融亜鉛めっきがある。熔融亜鉛めっきは JIS にも規定されており、HDZ35、HDZ55 として使用されている。熔融亜鉛めっきは亜鉛の比較的低い融点、安価な金属である点、めっき品の耐用年数が長い点から多く使用されている。また亜鉛めっき表面は腐食の進行により ZnO 、 $Zn(OH)_2$ による緻密な錆膜が保護皮膜となってその後の錆の進行を遅らせる働きをもつ。一方で、使用環境下の降雨量、風向き、湿度、亜硫酸ガス、窒素性酸化物ガス、海塩粒子量などによって亜鉛の溶解速度が促進される。そのため腐食に対してマイルドな環境と厳しい環境では耐用年数に 2 倍以上の差が生じることがある²⁾。

1.3.3. 合金めっき

めっきニーズの多様化、高機能化に単一金属めっきでは対応が難しく、多くの合金めっきが開発されてきている。防食めっきの分野ではより高い耐食性、耐熱性を実現するために Zn-Ni 合金めっき、Zn-Fe 合金めっきが使用されている。

有色クロメート処理をした Zn-Ni 合金めっきの場合、Ni 含有量が 4~12%の時に、Zn-Fe 合金の場合、Fe 含有量が 0.2~0.7%のときに Zn めっきと比較すると 3~5 倍の耐食性を持つことが報告されている²⁾。

単一めっきに比べ高い機能をもつ合金めっきだが、単一金属のめっきに比較し浴中の金属イオン濃度、配位子濃度、添加剤濃度、電圧条件などを細かくコントロールする必要がある。そのため単一めっきに比べ、浴管理、作業条件などの難易度が高まる傾向にある¹⁾。

- 1) 中小企業総合事業団：電気めっき加工全般に係る技術テキスト(2000)
- 2) 亜鉛めっき鋼構造物研究会：溶融亜鉛めっきの耐食性
- 3) 平松 実, 日野 実, 小見 崇：Zairyo-to-Knkyo, 45, 33-41 (1996)

1.4. 環境配慮型の防食技術

亜鉛めっき系における六価 Cr 代替となる環境配慮型の処理として、三価 Cr 処理をはじめ、モリブデンなどを利用した不動態皮膜を形成する技術、タンニン酸や多価フェノール類を利用したキレート効果による防食技術、ケイ酸やポリリン酸を利用した無期系高分子膜による防食、有機複合シリケートを利用した有機複合皮膜による防食技術などが検討されている¹⁾。

当研究グループでは上記の防食技術のうち、皮膜の形成性、設計の柔軟性を考慮しケイ酸やシリケートを利用した皮膜の検討を行ってきた。その中で、ポリシロキサンを骨格とする系で、クロムをまったく含まず従来の六価 Cr 処理同等以上の防食性を有した皮膜が得られてきた。表 1-5 に防食性の比較結果を、図 1-10 に透過型電子顕微鏡による断面図を図 1-11 に傷に対する耐性を示した。²⁾

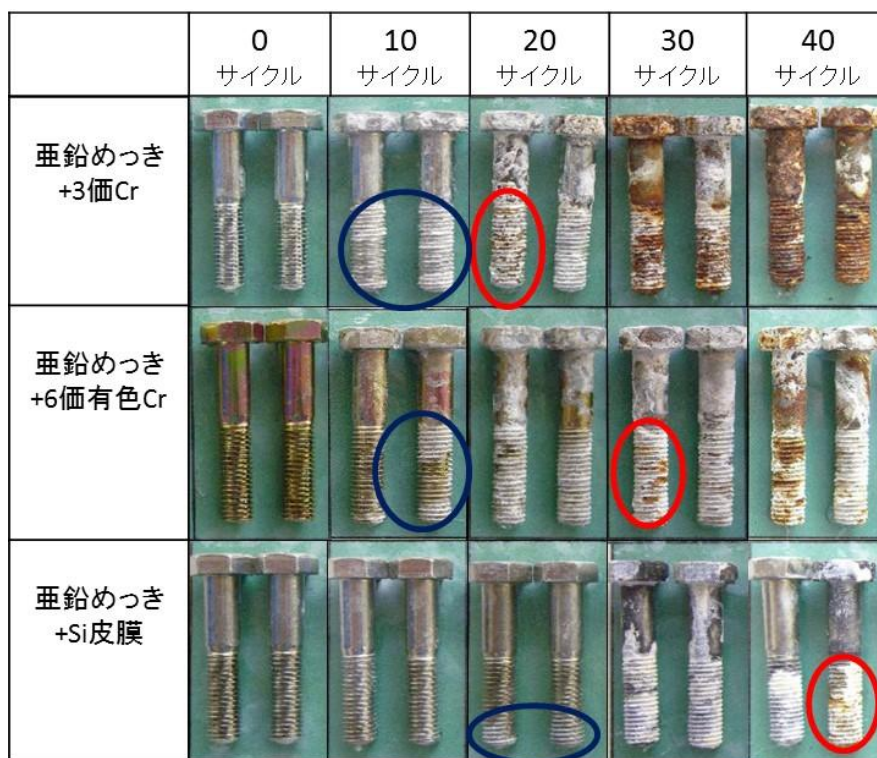


表 1-5 クロムフリー処理と六価 Cr 処理の複合サイクル試験による耐食性比較

表 1-5 の亜鉛めっき+三価 Cr、亜鉛めっき+六価有色 Cr は自動車、建築、電気など多くの分野で使用されている。代替となる Si 皮膜は三価 Cr 処理はもちろん、六価 Cr 処理同等以

上の耐食性を実現している。

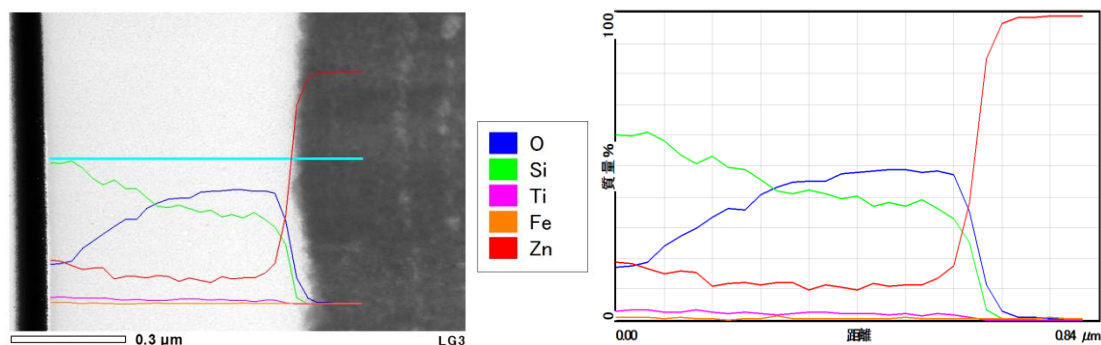
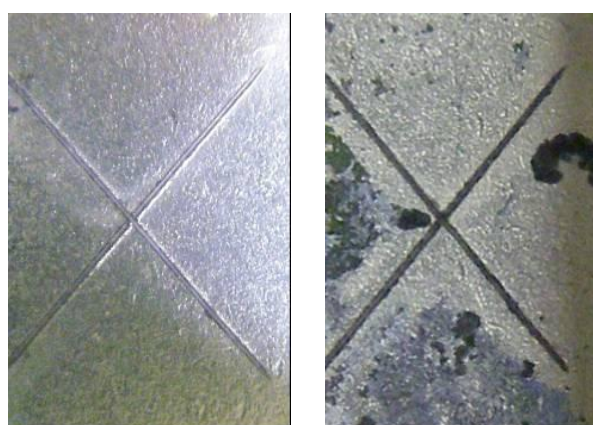


図 1-10 ポリシロキサンを利用したクロムフリー皮膜の透過型電子顕微鏡観察結果

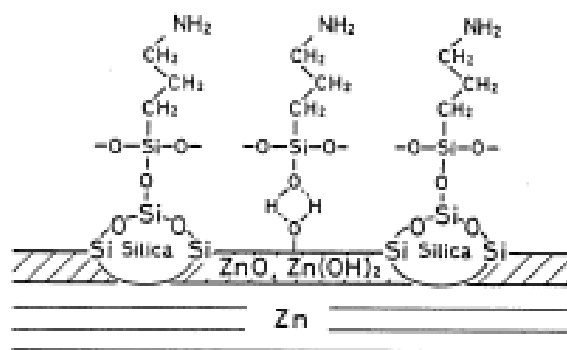
図 1-10 の左図は Si 皮膜とめっき部分の断面に対し、O、Si、Ti、Fe、Zn の存在比率をグラフで示している。左図の白い部分が Si 皮膜になっており、黒い部分が Zn めっき部分となる。Si 皮膜は Zn めっき表面に強固に密着しており、表面は平滑な膜となっていることがわかる。また、図 1-11 はめっき後に Si 皮膜を形成し、傷をつけた状態で連続塩水噴霧試験(SST)にて 240 時間、1,008 時間腐食促進した際の腐食状況を観察している。傷部と正常部で腐食スピードに違いはなく、傷に対しても良好な防食性を有していることが確認できる。



SST240 時間

SST1,008 時間

図 1-12 にアミン系のシランカップリング剤を利用した皮膜の模式図を示した。このように Zn の表面に対し、Si はシラノール反応で密着することが考えられており、シランカップリング材を利用した無機有機複合皮膜の検討も多くされている。



アルミに対しての防食処理でも同様に 図 1-12 亜鉛めっき表面の-OH 基を介して 六価 Cr 処理から三価 Cr クロム処理への 固定されたアミン系シランカップリング剤の模式図³⁾ 代替が進んでいる。一方で従来の陽極酸化皮膜に代わる技術はほとんどなく、アルミの防食処理のほとんどは陽極酸化皮膜が担っているのが事情である。

従来のマグネシウム合金の防食処理には 6 価クロムイオンを含む処理液が使用されてきた。クロムフリー化成処理としてリン酸系、シュウ酸系、スズ酸系、フッ化物系、マンガン系などがあり、その中でリン酸塩系、過マンガン酸系が主流となっている⁴⁾。

- 1) 前田 重義：腐食センターニュース, **27**, 1-8 (2003)
- 2) 細江 廣太郎：工業材料, **55**, 54-57 (2007)
- 3) 平松 実, 日野 実, 小見 崇：*Zairyo-to-Knkyo*, **45**, 33-41 (1996)
- 4) 網川 美佳, 嶋田 雄太, 中村 嘉恵, 菊地 風斗, 村松 健樹, 石崎 貴裕：軽金属, **67**, 497-502 (2017)

1.5. 腐食の評価方法について

1.5.1. 腐食の促進試験について

腐食促進試験には様々な試験方法があり、そのどれもが実際の腐食により近い腐食を再現することを目的としている。防食の評価実際に腐食させてみないとわからない点が多く、それが防食の研究を困難にしているとも言える。腐食促進試験と屋外暴露試験の相関については関西ネジ協会組合表面処理研究開発グループの「新加速腐食試験方法(FCK)と国際規格の比較並びに暴露試験片の分析」に詳しい。腐食試験の代表的な例を表 1-5 にまとめた。

表 1-5 代表的な腐食促進試験

名称	関連規格	試験内容
中性塩水噴霧試験	JIS Z 2371 JIS H 8502 ISO 9227	温度：35℃ 噴霧溶液：5%NaCl、pH7
酢酸酸性塩水噴霧試験	JIS Z 2371 JIS H 8502	温度：35℃ 噴霧溶液：5%NaCl、酢酸酸性 pH3
キャス試験	JIS Z 2371 JIS H 8502	温度：50℃ 噴霧溶液：5%NaCl+酢酸+CuCl ₂ 、pH3
複合サイクル試験	JASO M 610 JIS H 8502 ISO 14993	温度：35℃～60℃ 噴霧溶液：5%NaCl 塩水噴霧 2 時間→乾燥 4 時間→湿潤 2 時間

表 1-5 からわかる通り、多くの腐食促進試験は、実際の使用環境とは異なる条件で腐食

が促進されている。しかし、一定の条件下での比較は、工程の管理、比較評価には有効であると言える。腐食促進試験と実際の腐食環境の相関をとることは大きな課題となっている。

1.5.2. 連続塩水噴霧試験

本研究では連続塩水噴霧試験にスガ試験機株式会社製のキャス試験機(CAP-90)を用いた。試験条件は JIS Z 2371、JIS H 8502 に準拠し、試験溶液は $\text{NaCl } 50 \pm 5 \text{ g/dm}^3$ 、噴霧内温度は $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 、噴霧量は $1.5 \pm 0.5 \text{ ml/h}(80 \text{ cm}^2)$ とした。図 1-1 に装置外観を示した。



図 1-1 キャス試験機(CAP-90)

1.5.3. 複合サイクル試験

複合サイクル試験機にはスガ試験機製の小型複合サイクル試験機(CYP-90)を用いた。試験条件は JASO M 610、JIS H 8502 に準拠し、JIS Z 2371 の連続塩水噴霧を 2 時間、乾燥 $60^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ を 4 時間、湿潤 $50^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ を 2 時間の合計 8 時間を 1 サイクルとして行った。図 1-2 に試験装置外観を示した。



図 1-2 小型複合サイクル試験機(CYP-90)

1.5.4. CASS 試験

CASS 試験にはスガ試験機株式会社製のキャス試験機(CAP-90)を用いた。試験条件は JIS Z 2371 に準拠し、試験溶液は $\text{NaCl } 50 \pm 5 \text{ g/dm}^3$ 、 $\text{CuCl}_2 \text{ } 0.205 \pm 0.015 \text{ g/dm}^3$ 、酢酸酸性 pH3.1~3.3、噴霧内温度は $50 \pm 2^\circ\text{C}$ 、噴霧量は $1.5 \pm 0.5 \text{ ml/h}$ (80 cm^2)とした。

1.5.5. 3 電極式分極測定

3 電極式分極測定には図 1-3 の北斗電工株式会社製の HZ-7000 を用い、図 1-4 のように測定を実施した。

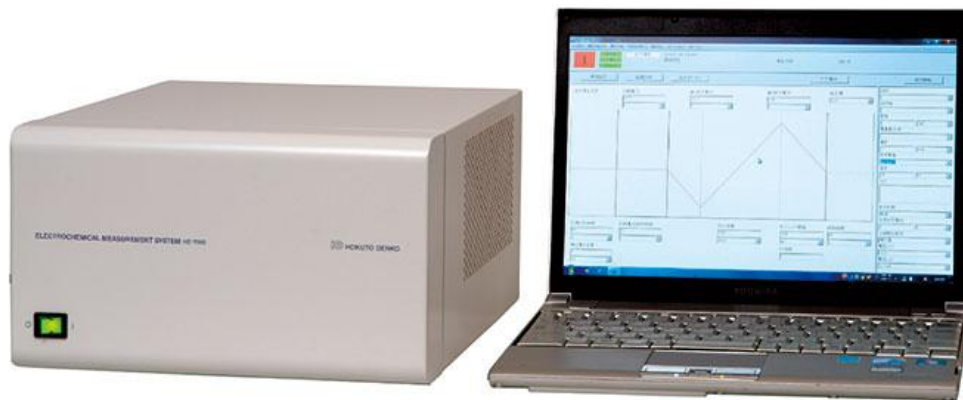


図 1-3 電気化学計測システム HZ-7000 (北斗電工ホームページより引用)

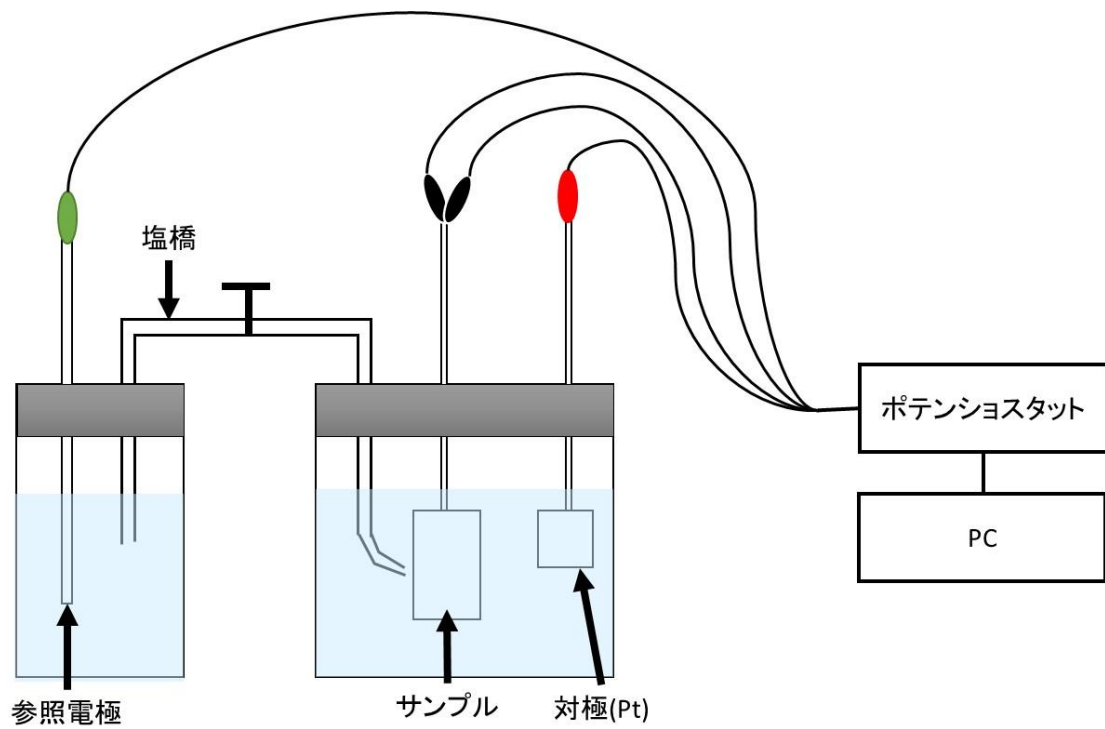


図 1-4 3 電極式電気化学セルモデル

1.5.6. インピーダンス測定

インピーダンス測定には図 3 の北斗電工株式会社製の HZ-7000 を用い、図 1-4 と同じ方法で測定を実施した。

1.5.7. 屋外暴露試験

屋外暴露試験は JIS Z 2381 に準拠し、一般社団法人日本ウェザリングテストセンターの銚子暴露試験場と宮古島暴露試験場、株式会社放電精密加工研究所飯山事業所内で実施した。試験場の位置関係を図 1-5 に、腐食環境としての特徴を表 1-6 に、2019 年の気候を表 1-7 に示した。



図 1-5 屋外曝露試験位置関係(Google Earth より)

表 1-6 暴露環境の比較

	気候	風	飛来塩分	腐食環境
宮古島	高温多湿	強い	多い	厳しい
千葉	多湿	強い	多い	やや厳しい
神奈川	中温	弱い	少ない	やさしい

表 1-7 千葉県銚子市、神奈川県厚木市、沖縄県宮古島市の 2019 年気候データ 1)

千葉県銚子市 2019 年 1 月~12 月																				
月	気圧(hPa)		降水量(mm)				気温(°C)				湿度(%)		風向・風速(m/s)				日照	全日総量 (MJ/m ²) 平均		
	現地 平均	海面 平均	合計	最大			平均			最高	最低	平均	最小	最大瞬間風速			時間 (h)			
				日	1時間	10分間	日平均	日最高	日最低					平均 風速	最大風速 風速	風向 風速			最大瞬間風速 風速	風向 風速
1	1012.6	1016.1	34.5	19.5	5	2	6.7	10.5	2.6	15.6	-0.3	57	24	5.6	19	北北西	23.1	西北西	199.7	9.9
2	1014.3	1017.7	119.5	43.5	12.5	3.5	8.7	12	5.1	19.3	0.7	69	28	6	17.2	北	23.7	南西	109.5	9.2
3	1009.4	1012.8	154.5	52.5	15	7	11.3	14.4	7.7	19.1	2.3	67	21	6.4	24.4	北北西	29.3	北北西	175.6	13.6
4	1010	1013.4	150	41.5	12	4.5	13.1	16.4	9.7	21.6	3.2	72	28	5.9	20.5	北北西	24.3	北北西	204.8	18.7
5	1010.3	1013.6	71.5	25.5	6	2.5	18.6	22	15.5	28.2	8.8	79	26	5	13.4	南南東	20.6	南南東	253.2	22.4
6	1004.6	1007.8	243	88.5	23.5	12	20.8	23.6	18.4	28.5	15.2	86	42	5.5	18.3	北北東	25.2	北東	160.3	17.1
7	1006.5	1009.8	283	94.5	20.5	8.5	23.2	25.7	21.5	31.5	18.7	92	65	5.8	16.9	北北東	22.3	北北東	119.7	15
8	1006	1009.2	87.5	33	32	15	26.6	29.9	24.3	32.3	22.3	88	50	5	14.7	南南西	20.8	南南西	238.4	20.1
9	1010.6	1013.8	284.5	119.0	38.5	12.0	24.9	27.5	22.9	31.5	18.8	84	52	5.5	25.9	南	40.4	南	147.3	16.2
10																				
11																				
12																				

神奈川県海老名市 2019 年 1 月~12 月 ※厚木市最寄りの海老名市																	
月	降水量(mm)				気温(°C)				風向・風速(m/s)				日照				
	合計	日最大	最大		平均			最高	最低	平均 風速	最大風速 風速	最大瞬間風速 風速	風向 風速	時間 (h)			
			1時間	10分間	日平均	日最高	日最低										
1	11	9.5	3	0.5	4.9	11.2	-1	15.5	-4.1	1.7	6.3	北北西	12.8	南	208.3		
2	48.5	26.5	5	1.5	7.1	11.9	2.1	20.5	-3.6	2.1	7.5	南南西	14.2	南西	119.9		
3	123	37.5	11	2.5	10.3	15.4	5.1	22.5	-1.6	2.4	8.1	南南西	15.1	南南西	174.1		
4	134	51	6.5	2	13.3	18.6	8	25.6	0.2	2.3	7.7	南南西	14.9	南	191.5		
5	219.5	124	29.5	11	19.2	24.9	13.8	31	5.7	2.2	8.9	南南東	16.9	南南東	216		
6	221	61.5	15.5	7.5	21.6	26	18	31.9	13.7	2.1	6.7	南南西	12.6	南南西	141.2		
7	132	24.5	7.5	2.5	24.3	27.9	21.6	34.3	17.8	2	6.6	南	13.8	南	87.8		
8	84.5	26	14	9.5	28.1	32.8	24.8	35.9	21.7	2.3	8.5	南南西	15.7	南南西	191		
9	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///		
10	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///		
11	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///		
12	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///	///		

沖縄県宮古島市鏡原 2019 年 1 月~12 月																				
月	気圧(hPa)		降水量(mm)				気温(°C)				湿度(%)		風向・風速(m/s)				日照	全日総量 (MJ/m ²) 平均		
	現地 平均	海面 平均	合計	最大			平均			最高	最低	平均	最小	最大瞬間風速			時間 (h)			
				日	1時間	10分間	日平均	日最高	日最低					平均 風速	最大風速 風速	風向 風速			最大瞬間風速 風速	風向 風速
1	1016.9	1021.8	240	79.5	33.5	9.5	19.3	21.7	17.4	26.1	13.9	47	4.6	10.8	北	17.9	北	88.4	8.6	
2	1014.2	1019.1	159	39.5	34.5	16	21.3	23.8	19.3	27.1	16.4	84	56	4.2	9.5	北	18.6	北北西	92.5	11.5
3	1011.7	1016.5	230.5	100	33.5	18	21	23.5	18.9	28.1	14.6	74	39	4.7	10.6	南	18	南西	122.4	13
4	1008.7	1013.5	205.5	76.5	29.5	10	23.7	26.2	21.6	30.2	16.1	82	51	4.4	11.6	南	18	南	131.1	15.5
5	1006	1010.7	137.5	37	26.5	10.5	25	27.7	23	30.9	17.3	79	47	3.7	11.5	西	20.4	西南西	141.3	17.3
6	1002.7	1007.4	115.5	37.5	20.5	10.5	27.6	30.1	25.9	32	22.5	88	56	4.3	10.4	南	16	南南西	137.8	17.9
7	1002.3	1007	354.5	145	51	15.5	29.1	31.7	27	32.8	24.8	85	59	4.8	16.4	南南西	28.9	南	220.7	21.4
8	999.1	1003.7	371	137.5	33.5	12	28.7	31.2	26.8	32.9	25	86	63	4.7	26.2	南	46.6	南	206.2	19.6
9	1001.0	1005.7	361.5	169.5	72.5	20.0	27.4	29.8	25.7	32.1	23.3	85	55	6.2	37.2	北東	59.6	北東	98.5	15.1
10																				
11																				
12																				

参考データ

- 1) 気象庁ホームページ・各種データ資料より

1.6. 本研究の目的

1.6.1. 亜鉛に対する防食

亜鉛に対する環境を配慮した防食技術はまだまだ少ないのが実情である。当グループの先行検討でも防食の効果は認められたが、そのメカニズム、更なる性能改良、ユーザビリティの向上には至っていない。

本研究では前述の課題を解消するために、これまでに検討してきた Si 皮膜を用い、RoHS はもちろん、REACH の高懸念化学物質、その他の有害物質を含まず、高い耐食性と施工性を兼ね備え、エネルギーの面からも従来技術を上回る Si 皮膜の開発を目的とした。耐食性においては連続塩水噴霧試験で 1,000 時間以上、複合サイクル試験で 60 サイクル(480 時間)以上の赤錆性能を実現し、既存の三価 Cr 処理に比較しライフサイクルコストおよび生産エネルギーを 80%にする、また腐食過程のメカニズム、防食のメカニズムを連続塩水噴霧試験、複合サイクル試験、電気化学分析と屋外暴露試験から明らかにすることを目的とした。

1.6.2. アルミニウムに対する防食

モビリティの省エネ化に伴い、より多くの部品の軽量化が世界的に求められアルミニウムの需要は年々増加している。一方でアルミニウムに対する表面処理は三価 Cr 処理、陽極酸化処理、ペイントによる防食が一般的である。この中で陽極酸化皮膜に対する研究は多くされているが、陽極酸化皮膜はその処理に大型の設備と水、大量の電気を必要とする。日本国内であれば水、電気に対する不安はないが、海外では水、電気ともに課題を有する地域が多い。水に関しては硬水による化成処理時の不安定さのため、処理に使用する水をイオン交換する必要がある地域があり、そもそも清浄な水を大量に使用することが難しい地域も多い。また、電力事情も国により異なり、特に今後多くの工業製品を生産することになると見込まれている途上国では大電力を使用することが難しい背景もある。

本研究では前述の課題を解消するため、コーティングにより陽極酸化皮膜代替を目的とした。ペイントのように外部との遮断による防食ではなく、薄い膜による防食で陽極酸化皮膜同等以上の防食性を実現するとともに、大きな電力を使用しない、大きな設備を必要としない簡便な処理方法を確立することを目的とした。

1.6.3. マグネシウムに対する防食

マグネシウム合金はその軽量さから多くの用途に適用されることが期待されている。しかし一方では耐熱性、発火性に対する不安視、切削やプレス加工の難しさがあかなか用途が広がらないのが現状である。国内の研究を見ても、マグネシウム材料の金属特性、耐熱性に関する研究は多くみられるが、それに比べると加工方法、表面処理に関する研究は少ない。マグネシウムのもつ課題には耐発火性、加工性、耐食性がある。それぞれがトレードオフの関係となっており、一つの機能に特化しようとするとそのほかの機能を大幅に低下してしまうことがある。

本研究ではマグネシウム合金に対しコーティングにより従来の陽極酸化皮膜処理やフッ素を使用した化成皮膜代替となる処理を開発することを目的とした。AZ31、AZ61、AZ91、AZX612 において複合サイクル試験 1,000 時間以上を実現することを目的とした。

2. 亜鉛に対するアルコール溶液をベースとするケイ素薄膜の研究

2.1. アルコール溶液の特性と適用範囲

ケイ素薄膜を形成するにあたり、ケイ素成分をアルコール溶液または水溶液に溶解、分散させる必要がある。アルコール溶液をベースとした系では、アルコキシシラン、シランカップリング剤、オルガノシリカゾルなどをシリカ源として用いることができる。また、アルコールに可溶性樹脂であれば、アルコール溶液に溶解後に系中へ配合することができる。

一方で、より溶解量の高いケトン類や芳香族系の溶媒を用いることも可能だが、作業中の安全性や PRTR を考慮すると使用しないほうが好ましい。作業面、環境面の制約からアルコール溶液だけを選定し、アルコール溶液に可溶性材料を選定し使用した。

アルコールをベースとするケイ素薄膜は表 2-1 に示した材料を下地に用いた。

表 2-1 下地として用いた材料

	下地処理	特徴
1	電気亜鉛めっき	一般的な電気亜鉛めっき 酸性浴、アルカリ浴の 2 種を使用 三価 Cr 化成処理品も含む
2	電気亜鉛合金めっき	亜鉛めっきに Ni を 12~14% 配合した耐食性、耐熱性を向上しためっき品を使用。三価 Cr 化成処理品も含む
3	熔融亜鉛めっき	HDZ35、HDZ55 に代表される一般的熔融亜鉛めっきを使用
4	熔融合金亜鉛めっき	合金化層を有するめっきを使用。とくに 0.3%Fe-Zn めっき、6%Al-3%Mg-Zn めっき、55%Al-Zn めっきを使用。参考に Al100%品も使用した。

2.2. アルコールをベースとする液の調整

アルコキシシランを一定条件下で加水分解し、分子量 1,500~3,000 のオリゴマー溶液を得た。この溶液に金属アルコキシド、有機樹脂を添加し、イソプロピルアルコール(IPA)で固形分量を 15~20%となるように調整し、REACH や RoHS の対象物質を含まないコーティング液を得た(以下 SiO₂ 膜)。

2.3. 液の改良

2.2 で得た液に、元のケイ素量とのモル比が 100:1 となるようにフェニルトリエトキシシラン(R1)、イソシアノプロピルトリエトキシシラン(R2)、ビニルトリエトキシシラン(R3)、

γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン(R4)を配合し、改良液を得た。それぞれの改良液により得られた皮膜を、フェニルトリエトキシシランを配合したものは $\text{SiO}_2+\text{R1}$ 、イソシアノプロピルトリエトキシシランを配合したものは $\text{SiO}_2+\text{R2}$ 、ビニルトリエトキシシランを配合したものは $\text{SiO}_2+\text{R3}$ 、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランを配合したものは $\text{SiO}_2+\text{R4}$ と称した。

2.4. 評価方法について

評価用試験片には厚さ 1 mm、70 mm×150 mmと厚さ 1 mm、50 mm×70 mmの鋼板を用いた。めっき下地には

- ① 熔融 Zn めっき鋼板(HDZ55)
- ② 0.3%Fe-Zn めっき鋼板
- ③ 6%Al-3%Mg-Zn めっき鋼板
- ④ 55%Al-Zn めっき鋼板
- ⑤ 熔融 Al めっき鋼板

を用いた。各種めっき鋼板に塗装後の膜厚が $1\mu\text{m}$ となるように、各種溶液に 10 秒浸漬後、 $\phi 120\text{ mm}$ の遠心分離器を用い 700rpm×1 秒で液の振切りを行い、 120°C 15 分の乾燥で Si 薄膜成形した。

得られたサンプルを連続塩水噴霧試験(JIS Z 2371)、複合サイクル試験(JASO M 610)、3 電極式分極測定、インピーダンス測定、屋外暴露試験にてその耐食性を評価した。

2.5. 評価結果




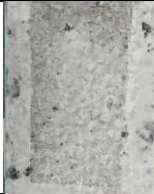





















2.5.1. 連続塩水噴霧試験

表 2-2 に連続塩水噴霧試験 504 時間後の状態を、表 2-3 に 1,008 時間後の状態を示した。

表 2-2 連続塩水噴霧試験 504 時間経過時点

	熔融 Zn めっき	0.3%Fe-Zn めっき	6%Al-3%Mg-Z nめっき	55%Al-Zn めっき	熔融 Al めっき
SiO ₂					
SiO ₂ +R1					
SiO ₂ +R2					
SiO ₂ +R3					
SiO ₂ +R4					

表 2-3 連続塩水噴霧試験 1,008 時間経過時点

	溶融 Zn めっき	0.3%Fe-Zn めっき	6%Al-3%Mg-Z nめっき	55%Al-Zn めっき	溶融 Al めっき
SiO ₂					
SiO ₂ +R1					
SiO ₂ +R2					
SiO ₂ +R3					
SiO ₂ +R4					

2.5.2. 複合サイクル試験

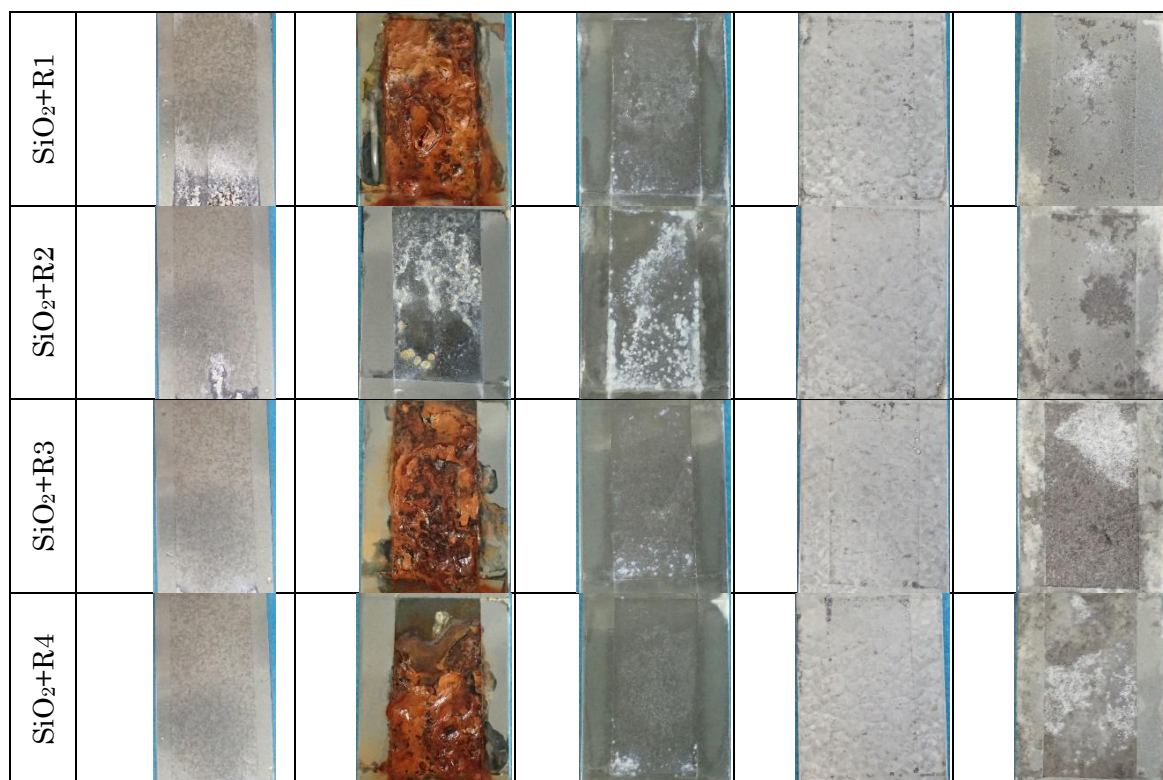
表 2-4 に複合サイクル試験 504 時間後の状態を、表 2-5 に 1,008 時間後の状態を示した。

表 2-4 複合サイクル試験 504 時間経過時点

	熔融 Zn めっき	0.3%Fe-Zn めっき	6%Al-3%Mg-Z nめっき	55%Al-Zn めっき	熔融 Al めっき
SiO ₂					
SiO ₂ +R1					
SiO ₂ +R2					
SiO ₂ +R3					
SiO ₂ +R4					

表 2-5 複合サイクル試験 1,008 時間経過時点

	熔融 Zn めっき	0.3%Fe-Zn めっき	6%Al-3%Mg-Z nめっき	55%Al-Zn めっき	熔融 Al めっき
SiO ₂					



2.5.3. 3 電極式分極測定

電気亜鉛めっき、三価 Cr 処理された亜鉛めっき品に Si 皮膜を形成した部材を、3 電極式分極法により評価した。結果を図 2-1 に示した。グラフ中の Zn は電気めっきを、Zn-Cr(III) は三価 Cr 処理された亜鉛めっきを、Zn-W は電気亜鉛めっきに 3 章の水系 Si 皮膜 2 を形成したものを、Zn-888 は電気亜鉛めっきにアルコール系の Si 皮膜(SiO₂ 膜)を形成したものを、Zn-Cr(III)-W は三価 Cr 処理された電気亜鉛めっきに水系 Si 皮膜 2 を形成したものを、Zn-Cr(III)-888 は電気亜鉛めっきにアルコール系の Si 皮膜(SiO₂ 膜)を形成したサンプルを表す。

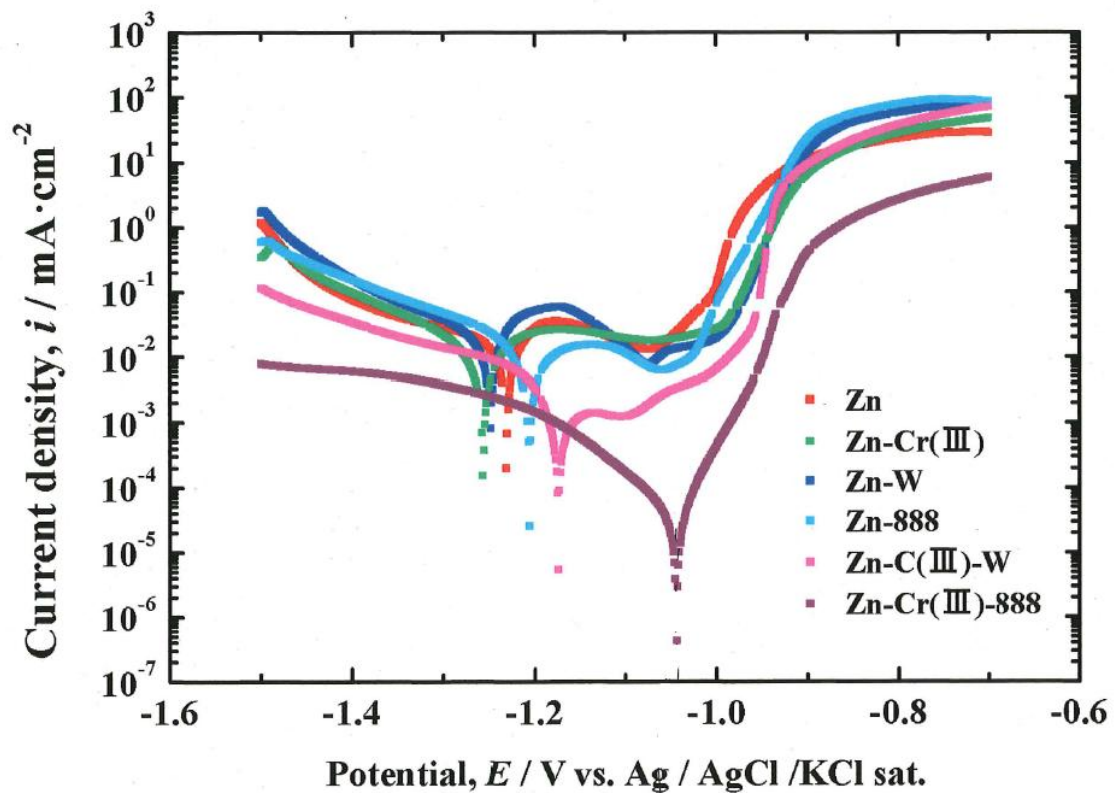


図 2-1 各処理の分極測定結果

2.5.4. 各処理のインピーダンス測定結果

電気亜鉛めっき、三価 Cr 処理された亜鉛めっき品に Si 皮膜を形成した部材を、インピーダンス法により評価した。結果を図 2-2 に示した。図 2-1 と同様にグラフ中の Zn は電気めっきを、Zn-Cr(III)は三価 Cr 処理された亜鉛めっきを、Zn-W は電気亜鉛めっきに 3 章の水系 Si 皮膜 2 を形成したものを、Zn-888 は電気亜鉛めっきにアルコール系の Si 皮膜(SiO₂膜)を形成したものを、Zn-Cr(III)-W は三価 Cr 処理された電気亜鉛めっきに水系 Si 皮膜 2 を形成したものを、Zn-Cr(III)-888 は電気亜鉛めっきにアルコール系の Si 皮膜(SiO₂膜)を形成したサンプルを表す。

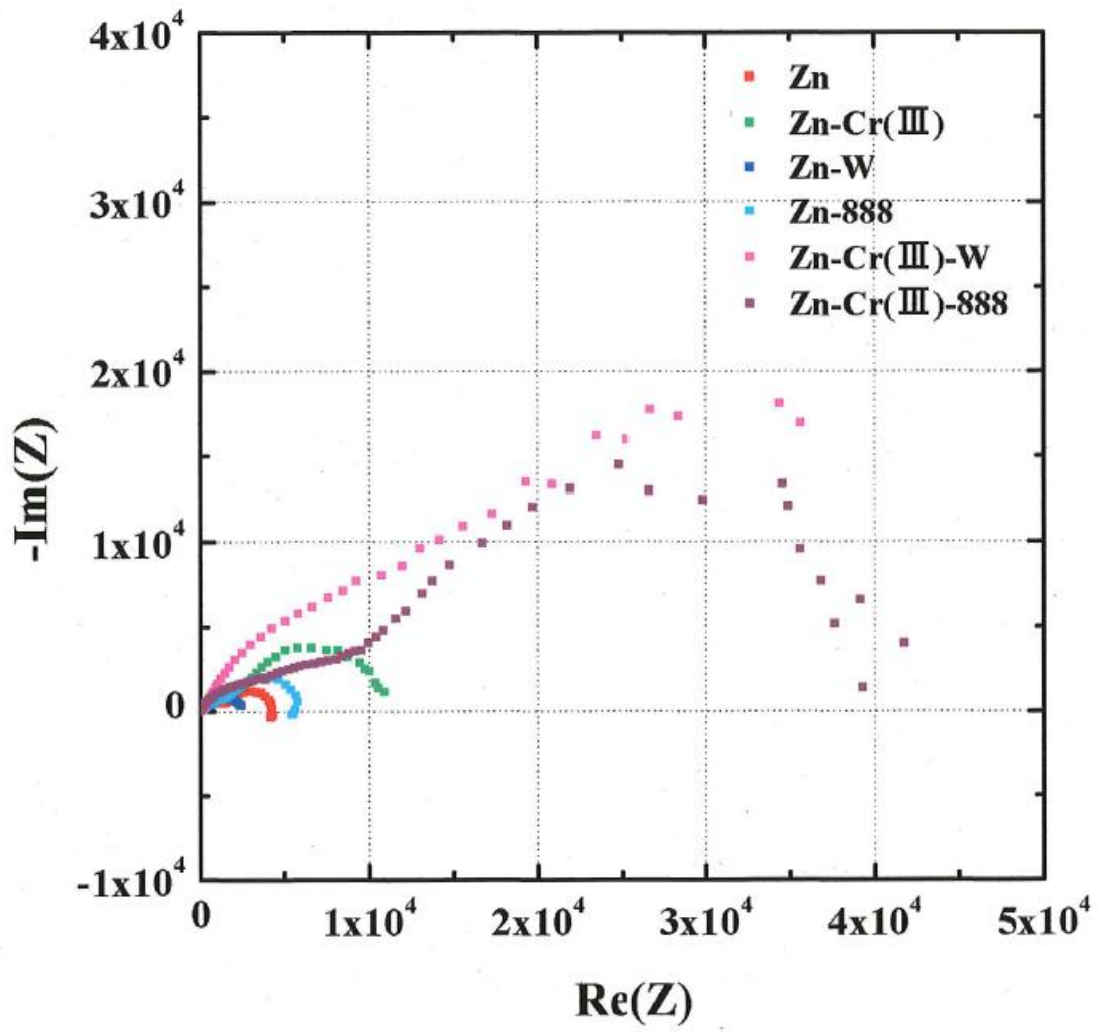


図 2-2 各処理のインピーダンススペクトル

2.5.5. 屋外暴露試験

表 2-6 に神奈川県厚木にて 1.5 年屋外暴露試験した結果を示した。


























	溶融 Zn めっき	0.3%Fe-Zn めっき	6%Al-3%Mg-Zn めっき	55%Al-Zn めっき	溶融 Al めっき
SiO ₂					
SiO ₂ +R1					
SiO ₂ +R2					
SiO ₂ +R3					
SiO ₂ +R4					

表 2-6 神奈川県厚木市での 1.5 年屋外暴露試験結果

2.5.6. X線回折

図 2-8 に示すクロスカットを入れたサンプルを連続塩水噴霧試験 (SST)にて 240 時間腐食促進し、その腐食生成物の XRD 測定を実施した。各サンプルは腐食促進後、SST チャンバーから取出し表面に付着した塩水を洗い流し、40°C 雰囲気下で 24 時間以上乾燥させたのちに測定を実施した。

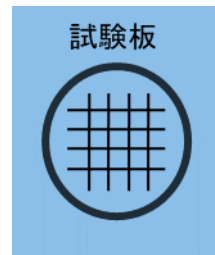


図 2-9 に溶融亜鉛めっきを連続塩水噴霧試験にて 240 時間腐食促進した後の XRD 結果を、図 2-10 に溶融亜鉛めっきに Si 皮膜を形成し、その後、連続塩水噴霧試験にて 240 時間腐食した後の XRD 結果を示した。

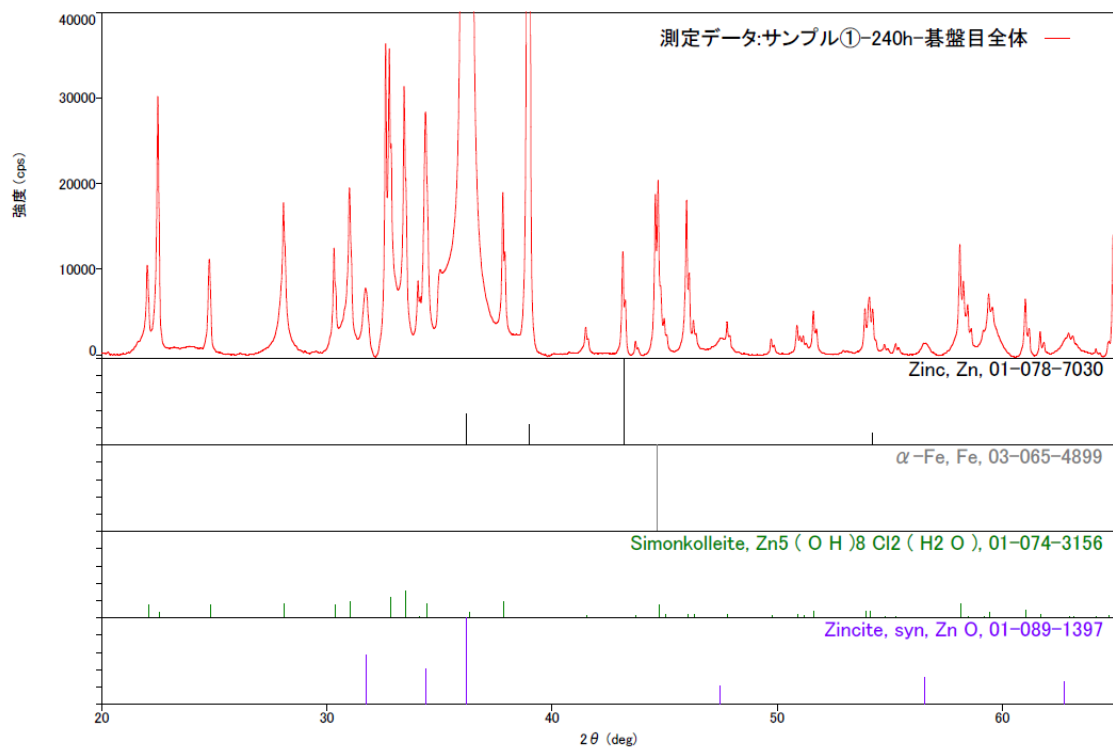


図 2-9 SST240 時間後の溶融亜鉛めっきの XRD スペクトル

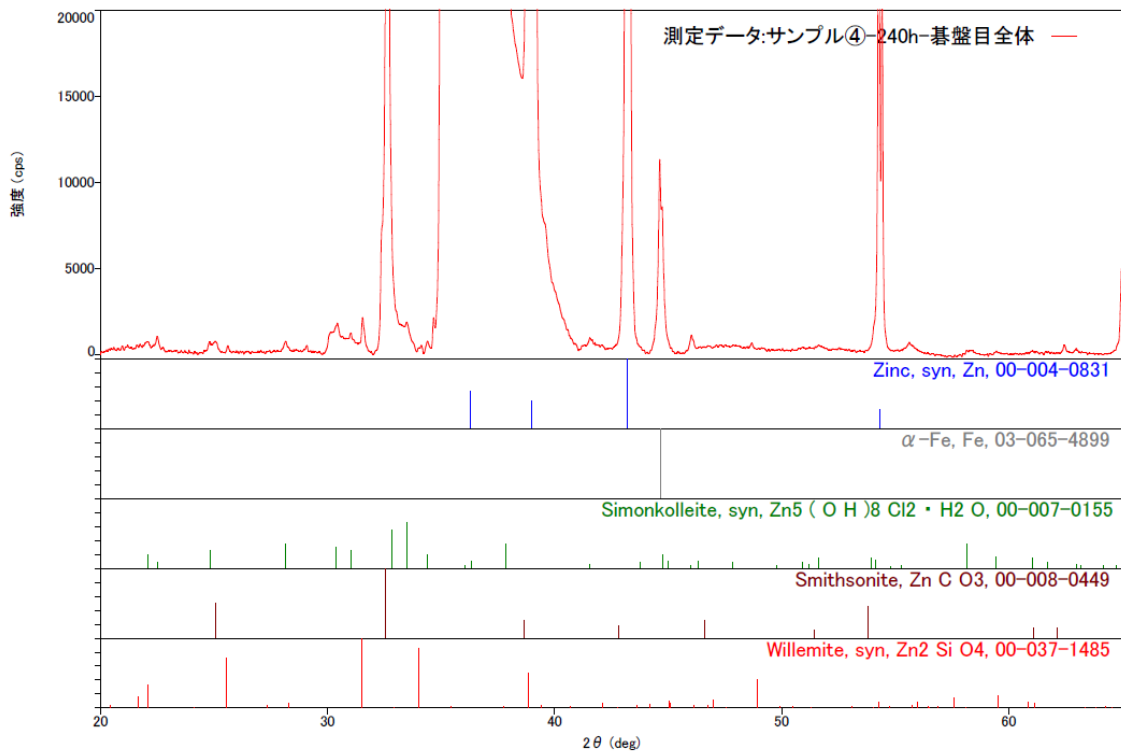


図 2-10 SST240 時間後の溶融亜鉛めっき+Si 皮膜の XRD スペクトル

それぞれめっきや母材由来の Zn、Fe が検出されている。溶融亜鉛めっき単体では腐食生成物である $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 、ZnO が検出された。一方で Si 皮膜を形成した系では $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 、ZnCO₃、Zn₂SiO₄ が検出された。

2.6. 考察

2.6.1. 連続塩水噴霧および複合サイクル試験について

連続塩水噴霧試験と複合サイクル試験での腐食の進行度を図 2-11 に示す方法によりその腐食面積で比較を行った。その結果を図 2-12~2-31 に示した。図の縦軸は腐食進行度(%)を示している。また全体の比較を表 2-8 に示した。



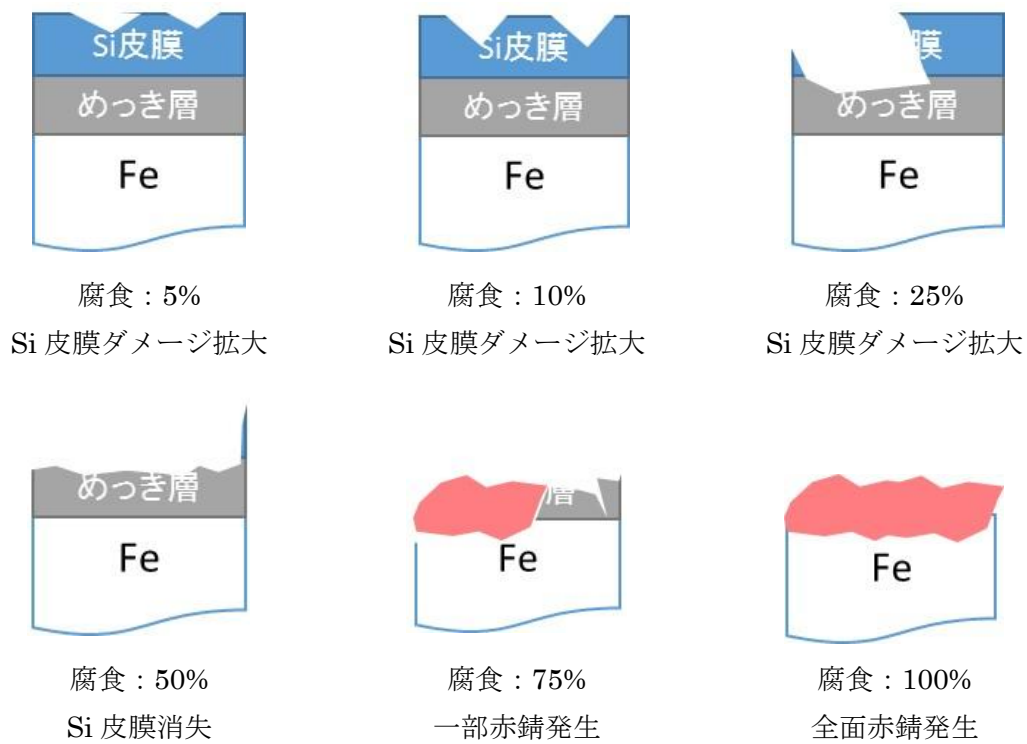


図 2-11 腐食面積の算出方法

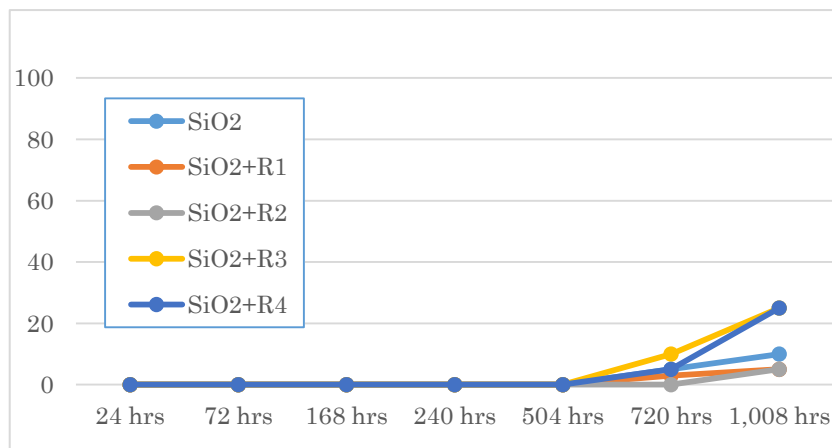


図 2-12 熔融亜鉛めっきの連続塩水噴霧試験比較

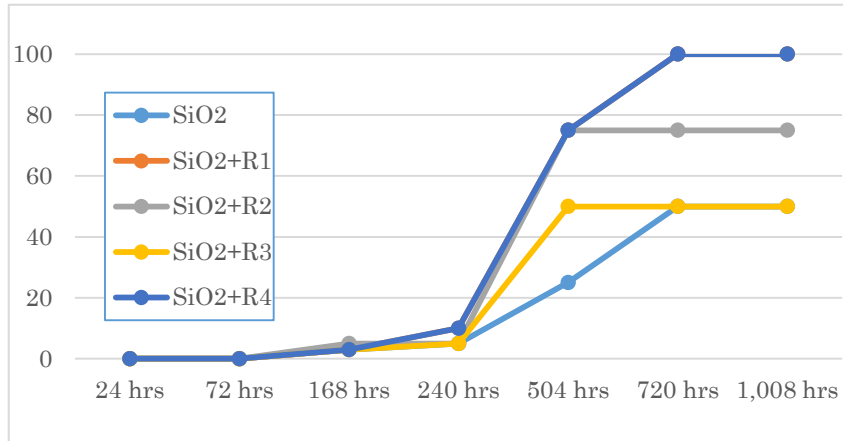


図 2-13 0.3%Fe-Zn めっきの塩水噴霧試験比較

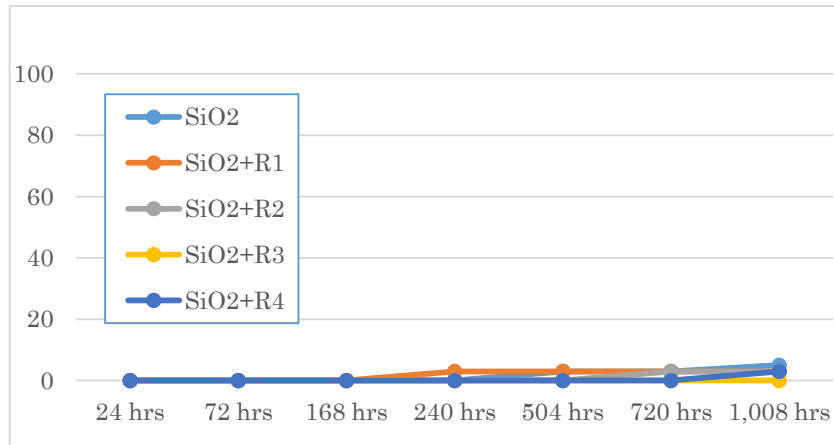


図 2-14 6%Al-3%Mg-Zn めっきの塩水噴霧試験比較

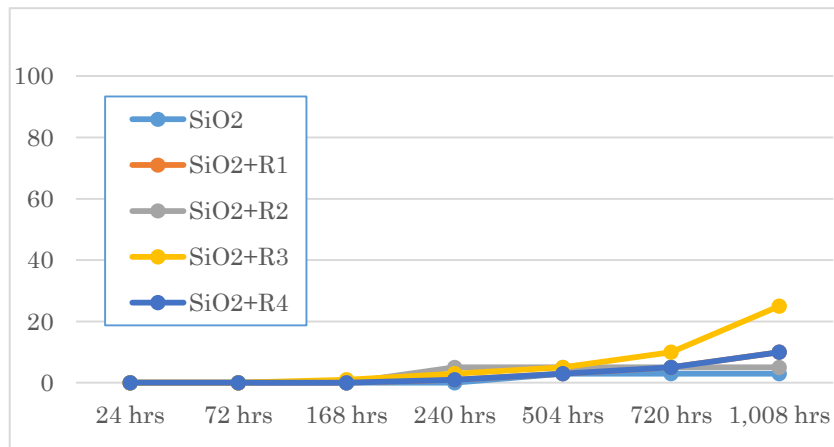


図 2-15 55%Al-Zn めっきの塩水噴霧試験比較

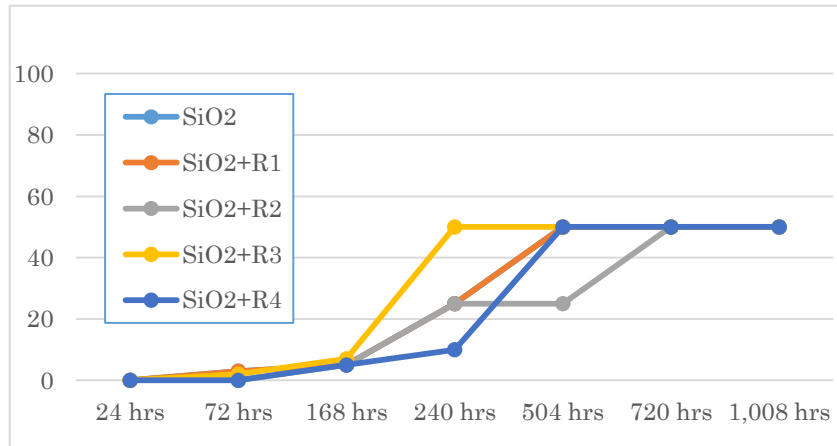


図 2-16 100%Al めっきの塩水噴霧試験比較

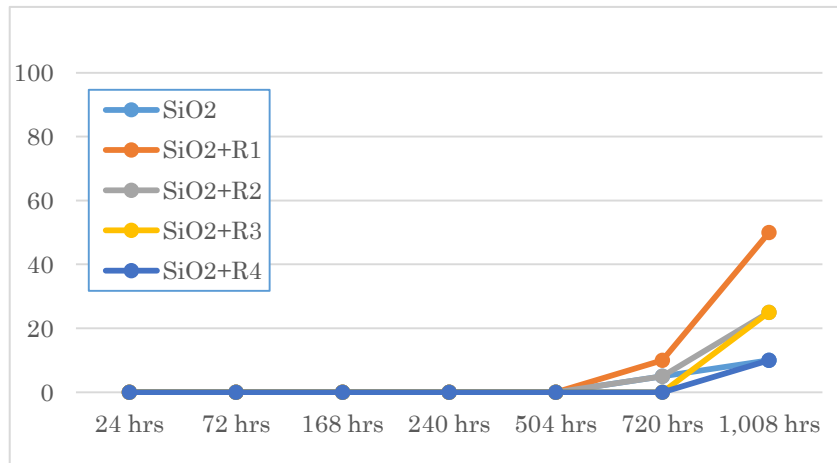


図 2-17 熔融亜鉛めっきの複合サイクル試験比較

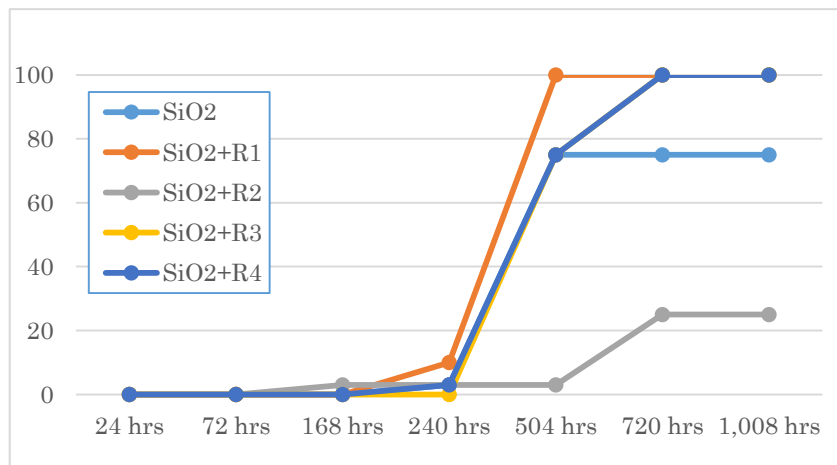


図 2-18 0.3%Fe-Zn めっきの複合サイクル試験比較

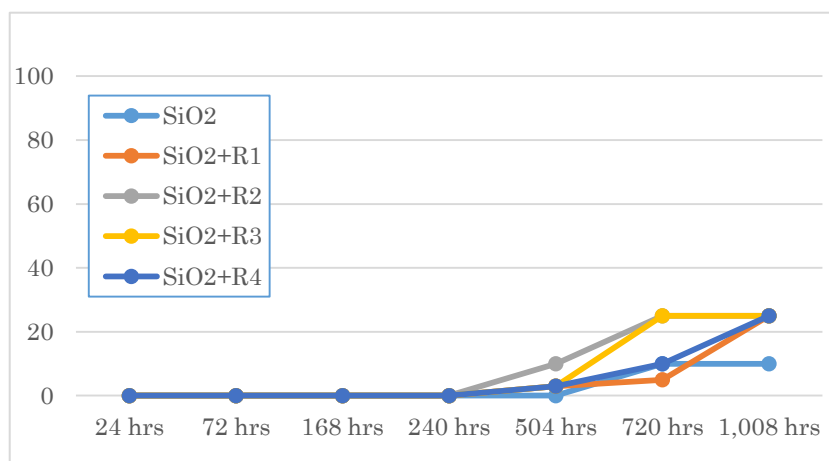


図 2-19 6%Al-3%Mg-Zn めっきの複合サイクル試験比較

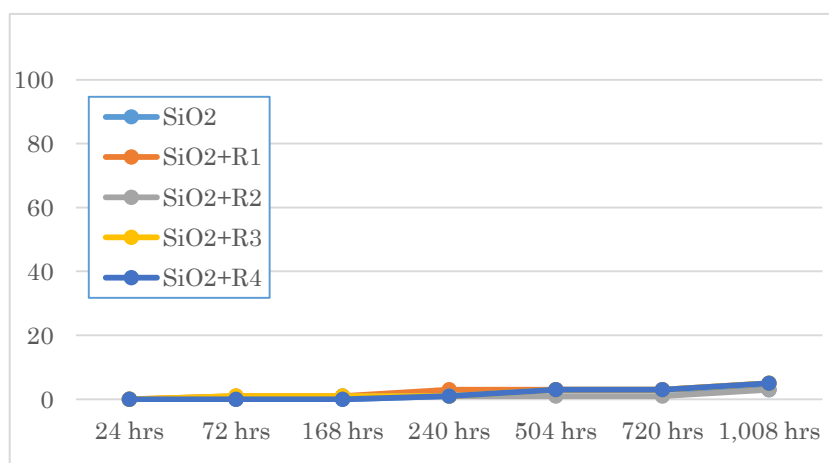


図 2-20 55%Al-Zn めっきの複合サイクル試験比較

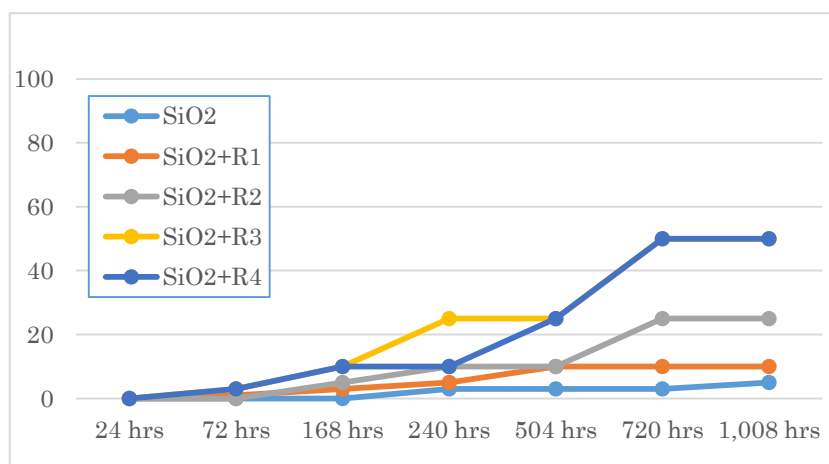


図 2-21 100%Al めっきの複合サイクル試験比較

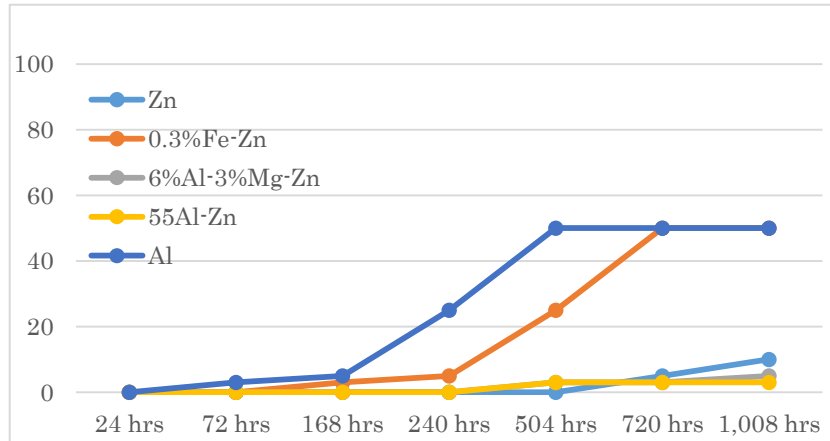


図 2-22 SiO₂皮膜の塩水噴霧試験比較

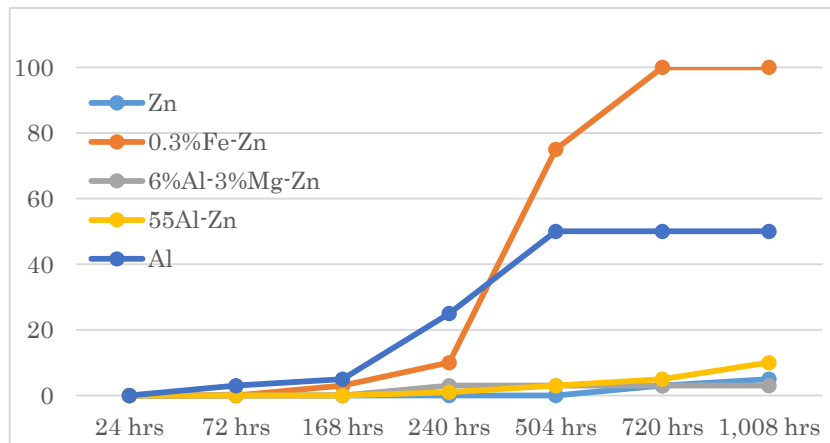


図 2-23 SiO₂+R1 皮膜の塩水噴霧試験比較

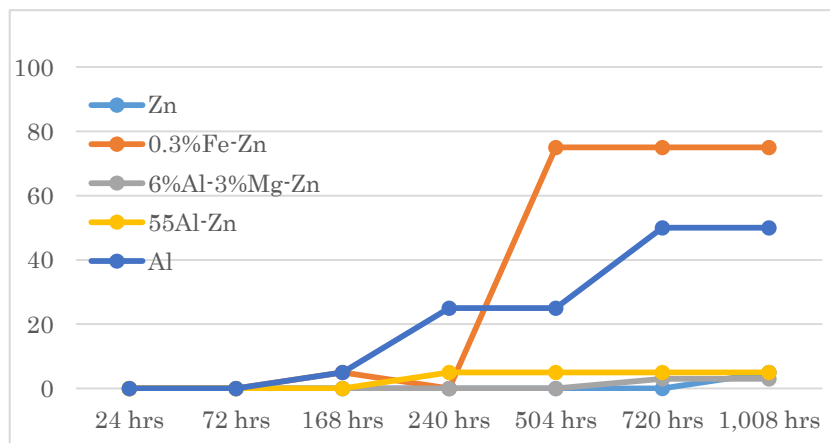


図 2-24 SiO₂+R2 皮膜の塩水噴霧試験比較

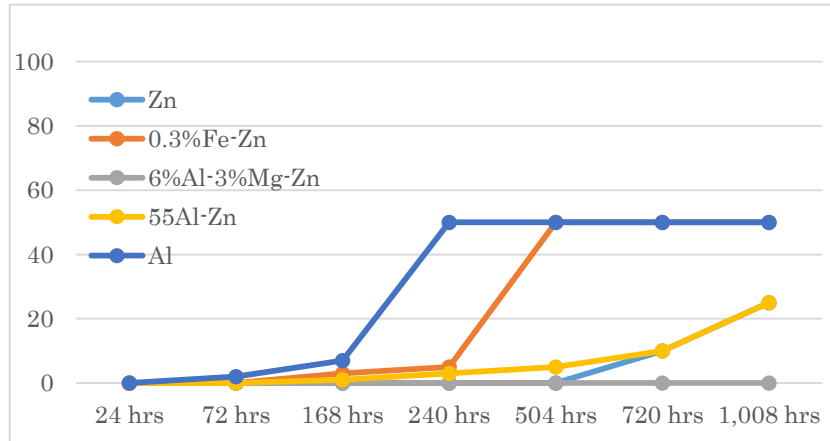


図 2-25 SiO₂+R3 皮膜の塩水噴霧試験比較

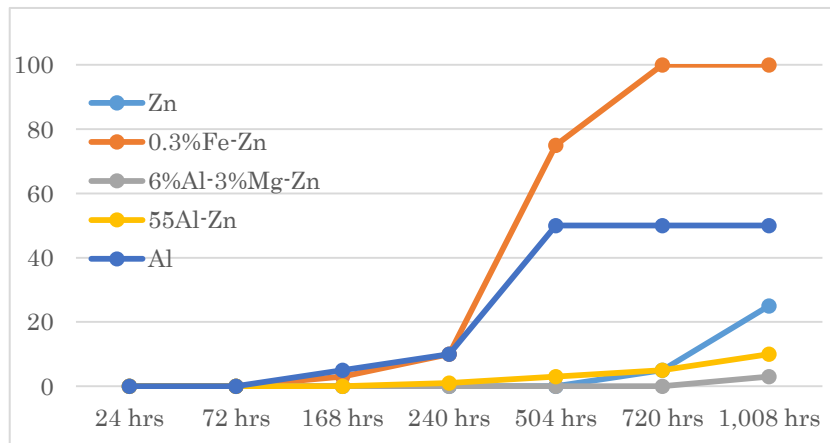


図 2-26 SiO₂+R4 皮膜の塩水噴霧試験比較

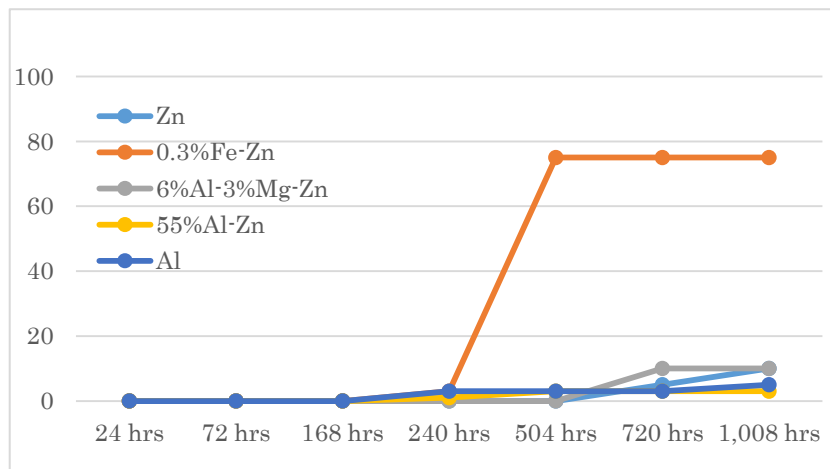


図 2-27 SiO₂ 皮膜の複合サイクル試験比較

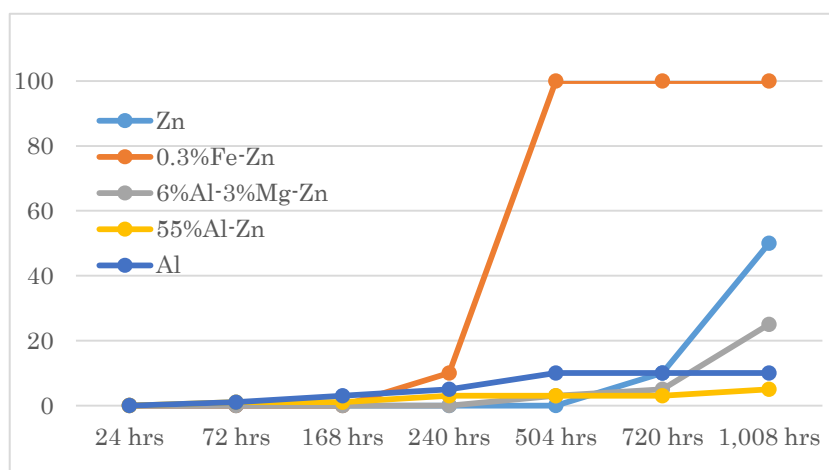


図 2-28 SiO₂+R1 皮膜の複合サイクル試験比較

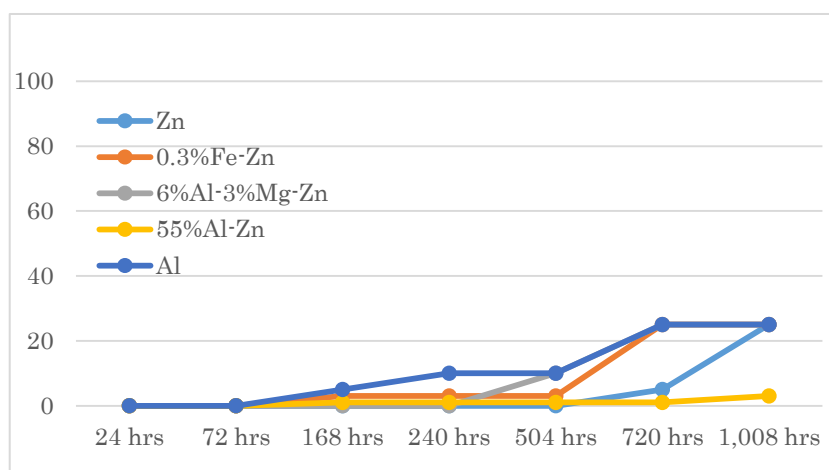


図 2-29 SiO₂+R2 皮膜の複合サイクル試験比較

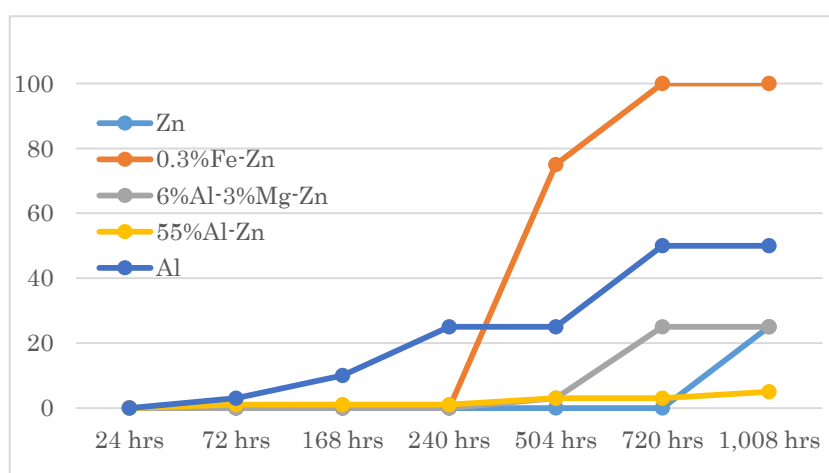


図 2-30 SiO₂+R3 皮膜の複合サイクル試験比較

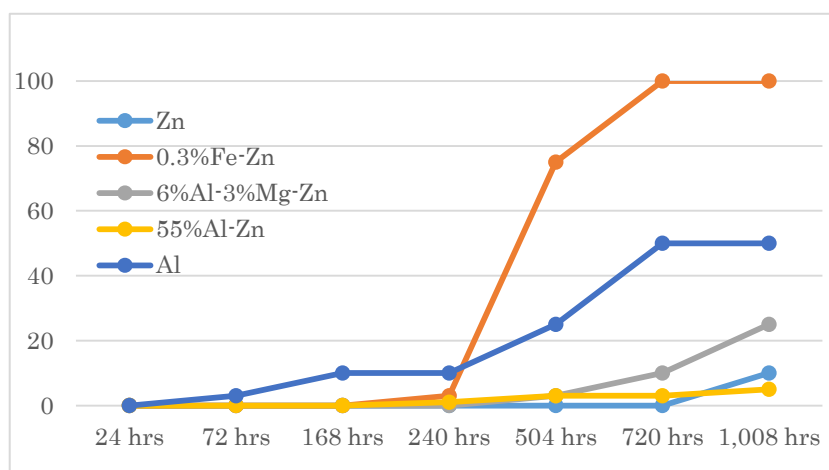


図 2-31 SiO₂+R4 皮膜の複合サイクル試験比較

表 2-8 連続塩水噴霧試験 1,008 時間での腐食面積

	Zn	0.3%Fe-Zn	6%Al-3%Mg-Zn	55%Al-Zn	Al
SiO ₂ 皮膜	10%	50%	5%	3%	50%
SiO ₂ +R1 皮膜	5%	100%	3%	10%	50%
SiO ₂ +R2 皮膜	5%	75%	3%	5%	50%
SiO ₂ +R3 皮膜	25%	50%	0%	25%	50%
SiO ₂ +R4 皮膜	25%	100%	3%	10%	50%

表 2-9 複合サイクル試験 1,008 時間での腐食面積

	Zn	0.3%Fe-Zn	6%Al-3%Mg-Zn	55%Al-Zn	Al
SiO ₂ 皮膜	10%	75%	10%	3%	5%
SiO ₂ +R1 皮膜	50%	100%	25%	5%	10%
SiO ₂ +R2 皮膜	25%	25%	25%	3%	25%
SiO ₂ +R3 皮膜	25%	100%	25%	5%	50%
SiO ₂ +R4 皮膜	10%	100%	25%	5%	50%

めっきの種類、表面処理の配合の違いにより腐食の進行に差が確認された。やはり Al の含有量により耐食性は向上する傾向^{1),2),3),4)}であり、基材の防食効果の影響が大きいことが分かる。D. J. Blickwerde らの報告¹⁾でも Zn めっきに対し、Al が含有されることで防食性や各種金属特性が向上し、屋外暴露における腐食減量も溶融アルミニウムめっきがもっとも小さく、55%Al-Zn、Zn の順で大きくなることが報告されている。Al の含有量が増加することで一般的には腐食速度は低下するが、Si 皮膜を形成した系では同じ傾向を示さなか

った。これは、本検討で用いた Si 皮膜が Zn に対する溶解抑制効果が大きく Al に対する溶解抑制効果が小さい可能性がある。Zn のような溶解性の腐食生成物を形成する系と、Al のように酸化膜を形成する系では腐食の進行に違いが出るのが観察できた。Zn の溶解を抑制する効果が高いため、Zn を含有する必要があると考えられる。腐食面積の広がりや下地のめっき別で比較した場合でも、熔融アルミめっきの腐食の進行は早く、今回の検討では 0.3%Fe-Zn めっきが最も腐食しやすく、その次に熔融アルミめっき、その次に通常の Zn めっき、55%Al-Zn めっきと続き、6%Al-3%Mg-Zn めっきが最も腐食しにくい結果となった。

Si 皮膜により Zn の溶解は抑制されるが、Al 単体の溶解抑制に対する効果は低い可能性が示唆された。

2.6.2. 電気化学分析について

分極測定の結果から、腐食電気 E_{corr} と腐食電流密度 i_{corr} を比較した。腐食電位の序列は卑なほうから三価 Cr 処理した亜鉛めっき、亜鉛めっき、SiO₂ 膜を形成した亜鉛めっき、三価 Cr 処理された亜鉛めっきに SiO₂ 膜を形成したものの順となった。三価 Cr 処理の腐食電位が低下した理由として、三価 Cr 皮膜は Cr(O)OH の結合を多く持ち、-OH 基が活性化ためと考えられる。通常的环境下では-OH 基は徐々に Cr との反応を進めていき Cr₂O₃ に向かうが、NaCl 溶液中のように Cl⁻ が存在しかつ、容易にイオン化しやすい環境下では腐食電位が低下してしまうものと考えられる。一方で SiO₂ 皮膜を形成した系では、亜鉛めっき、三価 Cr 処理された亜鉛めっきよりも貴な電位を示し、初期の腐食に対し有効であることが確認できた。SiO₂ 皮膜にも-OH 基は存在するが、Zn 表面との強固なシラノール反応によりその活性を低下しているものと思われる。

次に腐食電流密度に着目すると、腐食電流密度が大きいものから順に、亜鉛めっき、三価 Cr 処理された亜鉛めっき、SiO₂ 皮膜を形成した亜鉛めっき、三価 Cr 処理された亜鉛めっきに SiO₂ 皮膜を形成したものの順となった。特に三価 Cr 処理された亜鉛めっきに対し SiO₂ 皮膜を形成した系は群を抜いてその効果が高く非常に優れた結果を示した。このことから SiO₂ 皮膜自体は下地母材の防食性を相乗的に向上する効果があり、下地皮膜に防錆効果を有する場合、その相乗効果がより大きくなると考えられる。今回の検討では、溶解しやすい Zn めっきに対してもその腐食電位を貴な方へシフトすることができ、且つ腐食電流密度を低下することができる。また、三価 Cr 処理された亜鉛めっきに対しても同様に腐食電位を貴なほうへシフトし、腐食電流密度を低下する効果が確認できた。先行研究にも Si による防食効果が記載された例があり、Si 膜自体が下地金属の腐食電位をコントロールする特性を持つことが示唆された。

インピーダンス測定の結果から、各試料の R_1 、 R_2 を求め、それぞれの結果を表 2-10 にまとめた。本稿ではアルコール系の Si 膜をベースとしたため、SiO₂ 膜を中心に考察した。

表 2-10 インピーダンススペクトルにおける R1 および R2

	R1(Ω)	R2(Ω)
亜鉛めっき	1.7×10^3	3.2×10^3
三価 Cr 処理	1.7×10^3	9.0×10^3
亜鉛めっき+SiO ₂ 膜	1.7×10^3	4.6×10^3
三価 Cr 処理+SiO ₂ 膜	2.0×10^4	4.3×10^4

亜鉛めっきの系の R1 は $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ を代表とする反応が起きていると推定される。三価 Cr の系では $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{6+} + 3e^-$ を代表とする反応が起きていると推定される。R2 はその皮膜自体がもつ抵抗と考えられ、亜鉛めっきは初期の腐食による腐食生成物による抵抗の増大が考えられる。SiO₂ 膜は亜鉛よりも高い抵抗性を示し、この抵抗性が初期の腐食抑制効果につながると考えられる。また、分極測定の結果と同じく、SiO₂ 膜は三価 Cr 処理された亜鉛めっきに対して大きな効果を発揮し、皮膜による反応抵抗性を大きく向上させることが確認できた。

2.6.3. 屋外暴露試験について

神奈川県厚木市での屋外暴露試験では、1 年半経過しても大きな変化は見られなかった。表面にやや白く見えるものがあるが、経時による異物の堆積、SiO₂ 皮膜の余剰分がわずかに白く変色(表面の細かいヒビにより白く見える)による。観察結果から、神奈川県厚木市での 1.5 年による屋外暴露試験は塩水噴霧試験や複合サイクル試験における 72 時間から 144 時間に相当すると推定できる。屋外暴露試験についてはより長期のデータ収集が必要であり、今後も観察を継続する。

2.6.4. X 線回折について

塩化物イオンの存在下では防食作用を有する腐食生成物は塩基性塩化亜鉛 $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ であると言われている。塩水噴霧試験のようにふんだんに塩化物イオンが存在すると初期の反応では大きさの不均一な針状結晶である⁵⁾。一方で亜鉛めっき皮膜が激しく溶解すると、酸化亜鉛が生成しやすい環境となる。

今回の計測結果一覧を表 2-11 に示した。

	塩基性塩化亜鉛 Simonkolite $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$	炭酸亜鉛 Smithonite $ZnCO_3$	ケイ酸亜鉛 Willemite Zn_2SiO_4	酸化亜鉛 Zincite ZnO
熔融亜鉛めっき	○	×	×	○
SiO ₂ 膜	○	○	○	×

表 2-11 腐食生成物の比較

熔融亜鉛めっき単体では塩基性塩化亜鉛、酸化亜鉛のみが検出された。塩基性塩化亜鉛は塩化物イオン存在下では生成しやすく、通常は防食性を有した腐食生成物とみなされることが多い。しかし、熔融亜鉛めっき単体では腐食の進行が早く、酸化亜鉛まで生成していることが確認できた。実際に評価したサンプルを図 2-32 に示した。図からもわかる通り、熔融亜鉛めっき単体では非常に多くの腐食生成物が発生しており、また腐食生成物自体が流れるように発生している様子が分かる。一方で SiO₂ 皮膜を形成した系では、塩基性塩化亜鉛、炭酸亜鉛、ケイ酸亜鉛が検出され、酸化亜鉛は認められなかった。腐食生成物の量自体が非常に少なく、腐食の進行が遅いことが観察できる。また腐食生成物も防食効果の期待されるものが多く

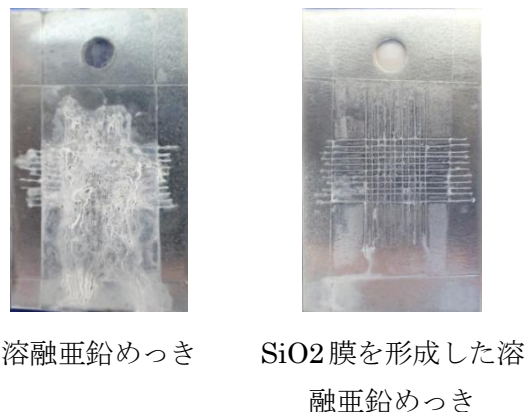


図 2-32 XRD 観察サンプル外観

生成しており、SiO₂ 皮膜により腐食抑制効果が高まったことが確認できる。SiO₂ 皮膜があることで、初期の腐食抑制効果が高まり緩やかに塩基性塩化亜鉛が形成されることが推定される。また、炭酸亜鉛が形成されることから、初期に発生した塩基性塩化亜鉛が緩やかに空気中の二酸化炭素と反応しながら炭酸亜鉛を形成することが考えられる。さらに、自己修復を有する SiO₂ 皮膜により、Si 成分が拡散しケイ酸亜鉛を形成し腐食生成物により腐食抑制効果を高めている。通常、腐食抑制効果を高めるために Si を利用する場合はめっき浴中に Si を含有させる方法がとられる。本検討に用いた Si 皮膜は後から処理するにも関わらず腐食生成物として Si を含有できることは大きな特徴と言える。

2.6.5. 評価方法とその結果について

腐食の評価については、屋外暴露や実際の環境での使用に勝る試験はないと言える。一方で今回の検討のように複合的な観察をすることで、様々な腐食モードを見ることができるようになる。塩水噴霧試験では連続的にウェットな環境下での腐食を見ることができ、複合サイクル試験ではより実環境に近い乾燥と湿潤による局所的なダメージを大きくする腐食を観察することができる。電気化学分析では、皮膜の反応性や反応抵抗性を直接的に評価することができる。塩水による腐食の促進試験と電気化学分析の組み合わせにより、より正確に皮膜の防食性能を評価することが可能になる。

参考文献

- 1) D. J. Blickwerde : 鉄と鋼, **7**, 821 (1980)
- 2) 大井利彦 : 表面技術, **62**, 8 (2011)
- 3) 清水剛, 吉崎布貴男, 三吉泰史, 安藤敦司 : 鉄と鋼, **89**, 166 (2003)

- 4) 真木純, 伊崎輝明, 田野和広 : 表面技術, **51**, 1229 (2000)
- 5) 迫田章人 : 表面技術, **40**, 164-165 (1989)

2.7. まとめ

種々の亜鉛めっきに対し、 SiO_2 皮膜を形成することでその防食性能を向上することが確認できた。また、本検討で用いた SiO_2 皮膜は先行検討の性能を完全クロムフリーにおいても大きく上回ることができ、良好な防食性能を有していると言える。さらには、種々のシランカップリング剤を配合することで皮膜の性能を変えることができ、必要なケースに合わせてその防食性能をカスタマイズできることが確認できた。

3. 亜鉛に対する水溶液をベースとするケイ素薄膜の研究

3.1. 水溶液の特性と適用範囲

ケイ素薄膜を形成するにあたり、ケイ素成分をアルコール溶液または水溶液に溶解、分散させる必要がある。水溶液をベースとした系では、水溶性のシランカップリング剤、コロイダルシリカなどをシリカ源として用いることができる。また、水に可溶な樹脂であれば、溶解後に系中へ配合することができる。しかし単純な添加だけでは溶解と凝固を繰り返すだけとなり皮膜強度をたかめることは難しい。

一方で、水に溶解させることが困難な有機樹脂成分はエマルジョン化した状態で用いることができる。エマルジョン化した溶液もすべて用いることができるわけではなく、系中の pH、反応性、熱による変化、ガラス転移温度などの制限を受ける。作業面、環境面の制約から水溶液だけを選定し、水で希釈できる材料を選定し使用した。

水溶液をベースとするケイ素薄膜は表 3-1 にまとめる材料を下地に用いた。

表 3-1 下地として用いた材料

	下地処理	特徴
1	電気亜鉛めっき	一般的な電気亜鉛めっき 酸性浴、アルカリ浴の 2 種を使用 三価 Cr 化成処理品も含む
2	電気亜鉛合金めっき	亜鉛めっきに Ni を 12~14%配合した耐食性、耐熱性を向上しためっき品を使用。三価 Cr 化成処理品も含む
3	熔融亜鉛めっき	HDZ35、HDZ55 に代表される一般的熔融亜鉛めっきを使用
4	熔融合金亜鉛めっき	合金化層を有するめっきを使用。とくに 0.3%Fe-Zn めっき、6%Al-3%Mg-Zn めっき、55%Al-Zn めっきを使用。参考に Al100%品も使用した。

3.2. 液の調整と安定性の評価

水溶性のアルコキシシランと加水分解した溶液と、コロイダルシリカを Si 源として、水で希釈可能な上面処理剤を得た。この溶液の pH は 4~6 であり、固形分は 12~16%となるように水で希釈している。調整した液は、40℃恒温槽で 1 か月間静置し、物性に変化のなかったものだけを選定して使用した。

3.3. 液の改良

3.2 で得られた液にポリエステル、ポリアクリル、ポリウレタンのエマルジョンを配合し、

液の改良を行った。エマルジョンを配合した液も 40℃恒温槽で 1 か月静置し、物性の変化がなかったものだけを使用した。

3.4. 評価方法

水溶性の Si 薄膜には 3.2 で得られた液を用い(SiO₂/W1)、改良処方として 3.3 ので得られた液のうち、ポリエステルを配合した液を用いた(SiO₂/W2)。比較としてアルコール溶液の SiO₂ と SiO₂+R1 を用いた。

評価用の下地には熔融亜鉛めっき、6%Al-3%Mg-Zn めっき、55%Al-Zn めっきおよび熔融 Al めっきを用いた。

各種めっき鋼板に塗装後の膜厚が 1 μm となるように、各種溶液に 10 秒浸漬後、φ 120 mm の遠心分離器を用い 500rpm×1 秒で液の振切りを行い、120℃15 分の乾燥で Si 薄膜成形した。

得られたサンプルを連続塩水噴霧試験(JIS Z 2371)、複合サイクル試験(JASO M 610)、3 電極式分極測定、インピーダンス測定、屋外暴露試験および腐食生成物の X 線回折にてその耐食性を評価した。

3.5. 評価結果

3.5.1. 連続塩水噴霧試験

連続塩水噴霧試験の結果を表 3-2～3-5 に示した。

表 3-2 連続塩水噴霧試験 504 時間経過時点











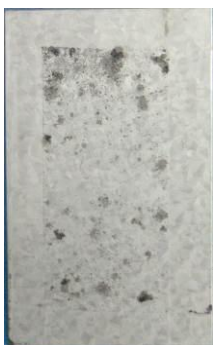





	熔融 Zn めっき	6%Al-3%Mg-Zn めっき	55%Al-Zn めっき	熔融 Al めっき
SiO ₂ /W1				
SiO ₂ /W2				
SiO ₂				
SiO ₂ +R1				

表 3-3 連続塩水噴霧試験 1,008 時間経過時点









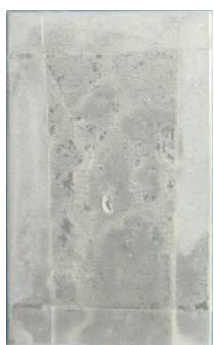







	熔融 Zn めっき	6%Al-3%Mg-Zn めっき	55%Al-Zn めっき	熔融 Al めっき
SiO ₂ /W1				
SiO ₂ /W2				
SiO ₂				
SiO ₂ +R1				

表 3-4 連続塩水噴霧試験 1,512 時間経過時点

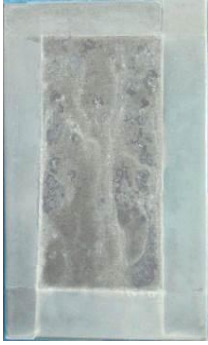








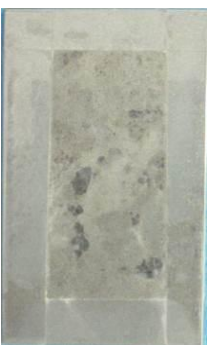






















	溶融 Zn めっき	6%Al-3%Mg-Zn めっき	55%Al-Zn めっき	溶融 Al めっき
SiO ₂ /W1				
SiO ₂ /W2				
SiO ₂				
SiO ₂ +R1				

表 3-5 連続塩水噴霧試験 2,016 時間経過時点

	溶融 Zn めっき	6%Al-3%Mg-Zn めっき	55%Al-Zn めっき	溶融 Al めっき
SiO ₂ /W1				
SiO ₂ /W2				
SiO ₂				
SiO ₂ +R1				

3.5.2. 複合サイクル試験

複合サイクル試験での結果を表 3-6～3-9 に示した。

表 3-6 複合サイクル試験 504 時間経過時点




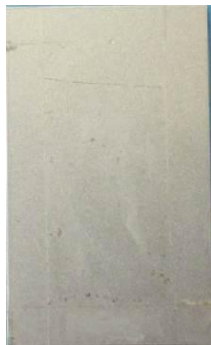





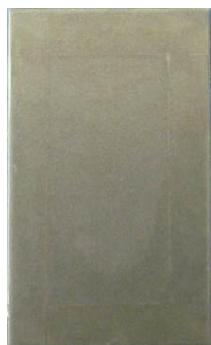

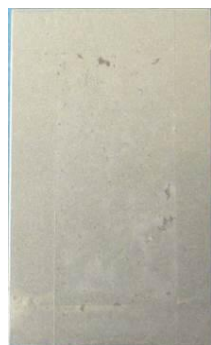


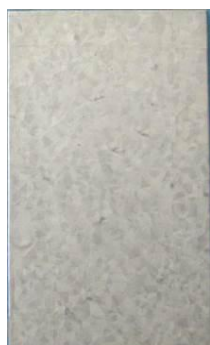

	熔融 Zn めっき	6%Al-3%Mg-Zn めっき	55%Al-Zn めっき	熔融 Al めっき
SiO ₂ /W1				
SiO ₂ /W2				
SiO ₂				
SiO ₂ +R1				

表 3-7 複合サイクル試験 1,008 時間経過時点




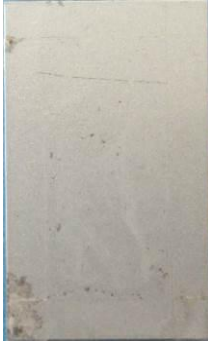





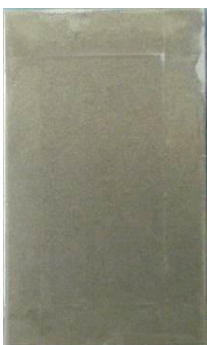



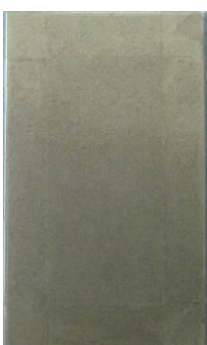


	熔融 Zn めっき	6%Al-3%Mg-Zn めっき	55%Al-Zn めっき	熔融 Al めっき
SiO ₂ /W1				
SiO ₂ /W2				
SiO ₂				
SiO ₂ +R1				

表 3-8 複合サイクル試験 1,512 時間経過時点






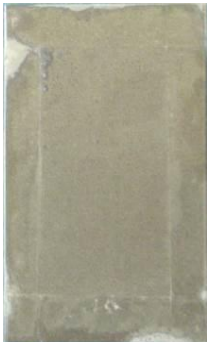



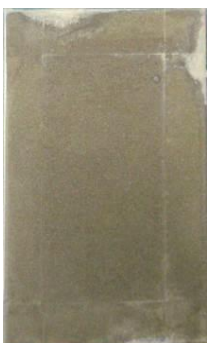



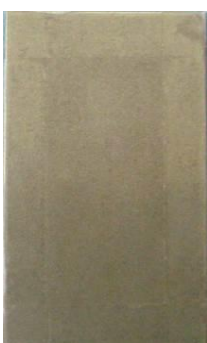
















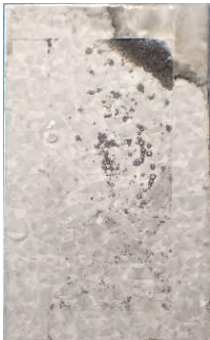

	熔融 Zn めっき	6%Al-3%Mg-Zn めっき	55%Al-Zn めっき	熔融 Al めっき
SiO ₂ /W1				
SiO ₂ /W2				
SiO ₂				
SiO ₂ +R1				

表 3-9 複合サイクル試験 2,016 時間経過時点

	溶融 Zn めっき	6%Al-3%Mg-Zn めっき	55%Al-Zn めっき	溶融 Al めっき
SiO ₂ /W1				
SiO ₂ /W2				
SiO ₂				
SiO ₂ +R1				

3.5.3. 3 電極式分極測定

図 3-1 に水性をベースとした Si 皮膜の分極曲線を示した。図中の 187-1 は $\text{SiO}_2/\text{W1}$ 、187-3 は $\text{SiO}_2/\text{W2}$ 、187-5 は $\text{SiO}_2/\text{W1}$ にタンニン酸を配合系、187-8 は $\text{SiO}_2/\text{W1}$ にタンニン酸の増量した系、187-9 は $\text{SiO}_2/\text{W1}$ にタンニン酸をさらに増量した系、187-11 は $\text{SiO}_2/\text{W1}$ にポリアクリル酸を配合した系を示している。

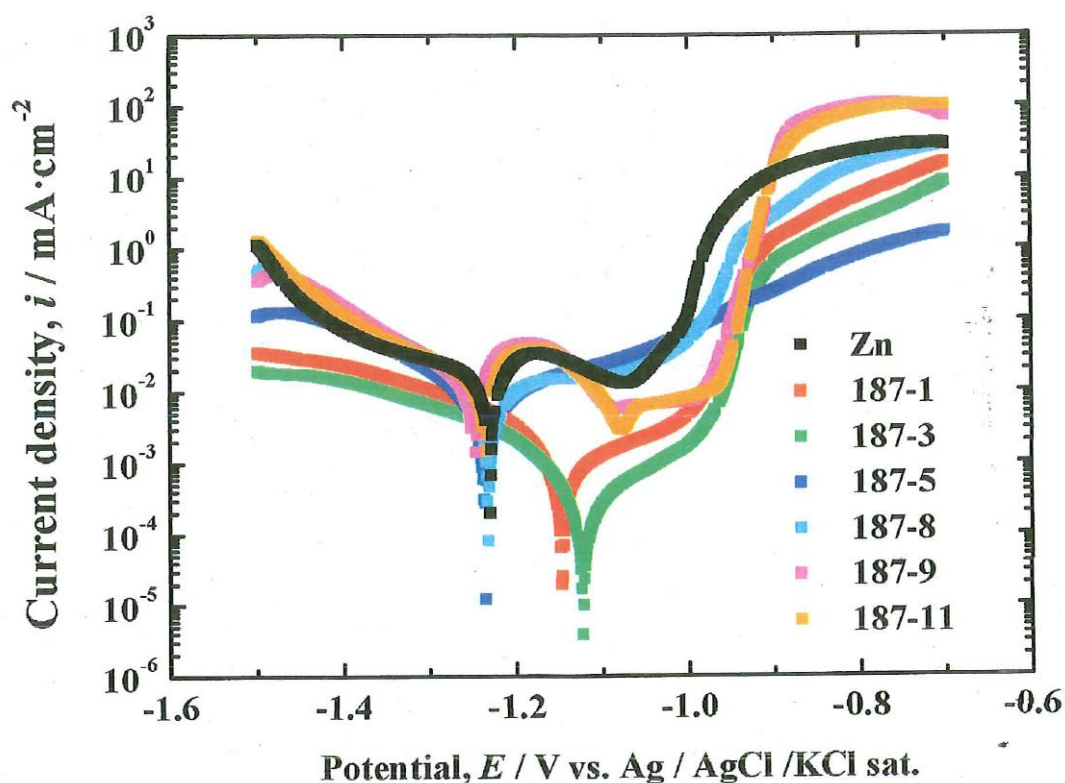


図 3-1 各種処方と比較した Si 皮膜の分極曲線

3.5.4. インピーダンス測定

図 3-2 に水性をベースとした Si 皮膜のインピーダンススペクトルを示した。図中の 187-1 は $\text{SiO}_2/\text{W1}$ 、187-3 は $\text{SiO}_2/\text{W2}$ 、187-5 は $\text{SiO}_2/\text{W1}$ にタンニン酸を配合系、187-8 は $\text{SiO}_2/\text{W1}$ にタンニン酸の増量した系、187-9 は $\text{SiO}_2/\text{W1}$ にタンニン酸をさらに増量した系、187-11 は $\text{SiO}_2/\text{W1}$ にポリアクリル酸を配合した系を示している。

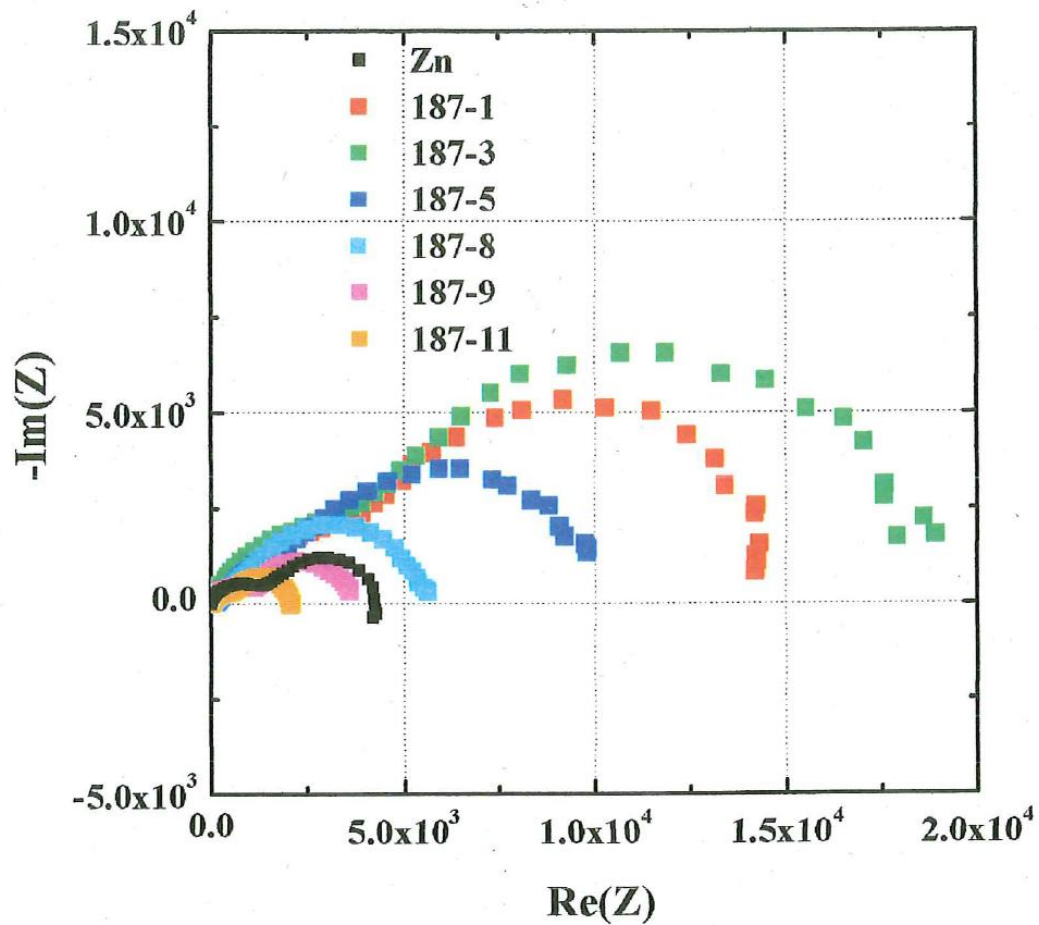


図 3-2 各種処方を比較した Si 皮膜のインピーダンス

3.5.5. X線回折

図 2-8 に示すクロスカットを入れたサンプルを連続塩水噴霧試験(SST)にて 240 時間腐食促進し、その腐食生成物の XRD 測定を実施した。各サンプルは腐食促進後、SST チャンバーから取出し表面に付着した塩水を洗い流し、40°C 雰囲気下で 24 時間以上乾燥させたのちに測定を実施した。

図 3-3 に熔融亜鉛めっきに SiO_2/W_2 を形成し、その後、連続塩水噴霧試験にて 240 時間腐食した後の XRD 結果を示した。

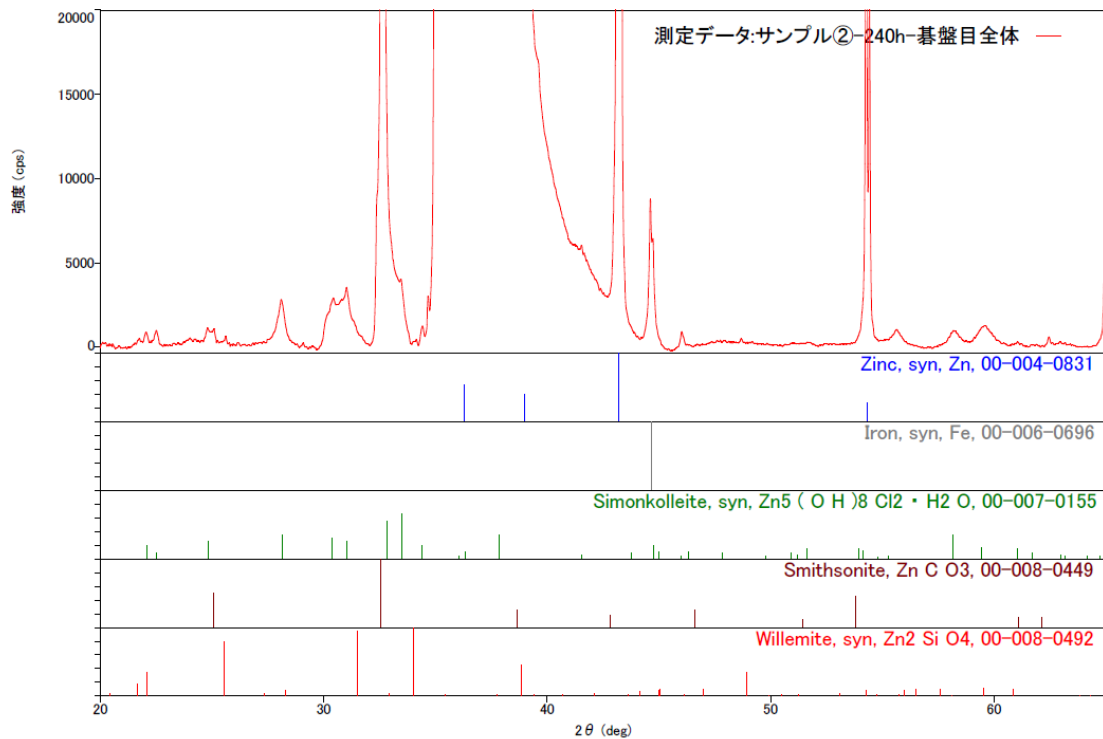


図 3-3 SST240 時間後の溶融亜鉛めっき+Si 皮膜 2 の XRD スペクトル

母材由来の Zn、Fe が検出されている一方で、 $\text{SiO}_2/\text{W2}$ を形成した系では $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCO_3 、 Zn_2SiO_4 が検出された。図 2-10 に示したアルコール由来の Si 皮膜と同じ成分が検出された。

3.6. 考察

3.6.1. 連続塩水噴霧および複合サイクル試験について

アルコール溶液と比較すると、水溶液から形成した Si 皮膜のほうが耐食性はやや劣る傾向にある。皮膜の Si 量、シラノール反応による表面への密着^{1),2)}、皮膜の密度が影響していると考えられる。溶液中のケイ素濃度が低いため、Si-OH の総量が少ないことが原因の一つと推定される。また、水系の皮膜は乾燥により不溶化するが、どうしても水に溶解する成分を系の中に残してしまうため、その部分が溶解し腐食の起点となることが推定される。

3.6.2. 電気化学分析について

分極曲線、インピーダンスともに配合する樹脂材料により大きな変化が見られた。タンニン酸系を配合した系では亜鉛めっきと変わらない腐食電位、腐食電流密度となるが、ポリエステルを配合した系では腐食電位、腐食電流密度、インピーダンスでの反応抵抗値が向上することが確認できた。タンニン酸のように皮膜形成した後も溶解性の高い官能基を多く残す系では溶液中で溶解反応が進みやすいことが示唆される。一方でポリエステル系

のように耐水性を向上した系ではその効果が発揮され、皮膜の中でケイ素のネットワークとポリエステルネットワークの両方が相乗的に形成されていることが考えられる。

図 2-1、2-2 にある水系の結果について、水系の Si 皮膜は、腐食電位では三価 Cr 処理された亜鉛めっきよりもわずかに貴な値をしめすが腐食電流密度は三価 Cr 処理された亜鉛めっきよりも大きな値を示した。腐食電位、腐食電流密度ともに水系皮膜の欠陥部の反応が大きく反映されていると考えられる。先にも述べた通り水系の皮膜はアルコール系の皮膜と比較すると完全に不溶化しない成分を内包している。そのために、溶液中での反応は進行しやすいことが考えられ、その結果、腐食電位と腐食電流密度はさほど良い結果を示さないと考えられる。インピーダンススペクトルの結果を表 3-10 にまとめた。

表 3-10 インピーダンススペクトルにおける $R1$ および $R2$

	$R1(\Omega)$	$R2(\Omega)$
亜鉛めっき	1.7×10^3	3.2×10^3
三価 Cr 処理	1.7×10^3	9.0×10^3
亜鉛めっき+SiO ₂ /W2 膜	1.7×10^3	2.2×10^3
三価 Cr 処理+SiO ₂ /W2 膜	2.0×10^4	4.0×10^4

インピーダンススペクトルにおいても分極測定と同様の結果を示し、亜鉛めっきに水系の Si 皮膜を形成した系ではさほど大きな抵抗は得られなかった。しかし、下地に三価 Cr がある場合ではアルコール皮膜に匹敵する反応抵抗を示し、下地の防食性が一定以上になると溶解部分の問題を解消できることが示唆された。水系の Si 皮膜の利用方法既存の三価 Cr 処理を置き換えるのも大きな目的だが、安価かつ簡便な方法で大幅に耐食性を向上することもライフサイクルコストの面からは有用であると言える。

3.6.3. X線回折について

水系の Si 皮膜でもアルコール系と類似した結果が得られた。2.6.4. でも記載した通り、塩化物イオンの存在下では防食作用を有する腐食生成物は塩基性塩化亜鉛 $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ であると言われている³⁾。XRD により検出された物質を表 3-11 にまとめた。

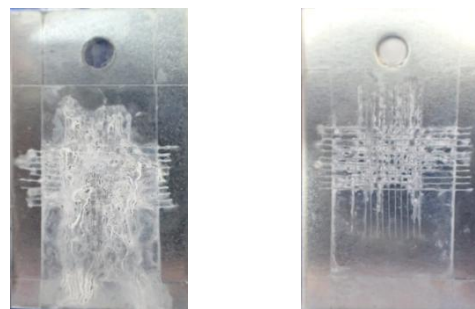
	塩基性塩化亜鉛 Simonkolite $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$	炭酸亜鉛 Smithonite $ZnCO_3$	ケイ酸亜鉛 Willemite Zn_2SiO_4	酸化亜鉛 Zincite ZnO
溶融亜鉛めっき	○	×	×	○
SiO ₂ /W2 膜	○	○	○	×

表 3-11 腐食生成物の比較

水系をベースとした Si 膜でも塩基性塩化亜鉛、炭酸亜鉛、ケイ酸亜鉛が検出され、アルコ

ール系の Si 膜と同じ働きをしていることが確認できた。連続塩水噴霧試験や複合サイクル試験ではアルコールよりも劣る結果となり、図 2-32 と図 3-4 を比較してもその腐食生成物の量は水系のほうが圧倒的に多いが、腐食生成物とはともに防食効果を有するものであった。

また、水系の皮膜においてもケイ酸亜鉛が検出されたことは、水系の皮膜でもケイ素の拡散が十分に起きることを示しており、アルコールの系と同じく後からの Si 皮膜形成で良好な耐食性を付与できる膜であることが確認できた。



熔融亜鉛めっき

SiO₂/W₂ 膜を形成した熔融亜鉛めっき

図 3-4 XRD 観察サンプル外観

3.6.4. 評価方法とその結果について

水系の皮膜はアルコール系の皮膜に比べると、弱い部分が多く、連続塩水噴霧試験、複合サイクル試験では劣った性能となる。

しかし、電気化学分析では Zn との差は歴然としており、皮膜の効果は高いことが確認できる。また、XRD においても水系、アルコール系ともに同じ腐食生成物が得られることから、両者は非常に似た皮膜であることが判断できる。複数の評価により皮膜の特性を明らかにし、改良の方向性、皮膜の効果を検証することができる。

参考文献

- 1) 平松実, 日野実, 金谷輝人: までりあ, **42**, 61 (2003)
- 2) 矢吹彰広: 表面技術, **65**, 470 (2014)
- 3) 迫田章人: 表面技術, **40**, 164-165 (1989)

3.7. まとめ

水系の Si 皮膜においてもアルコール系の Si 皮膜に近い性能が得られることが分かった。水系の Si 皮膜単独では十分な性能を発揮するとは言い切れない面もあるが、その処理の簡便さ、環境に与える影響の少なさといった面からすると十分に有用な処理方法であると言える。既存の処理の置き換え、既存処理のライフサイクルコスト低減の両方に寄与できる皮膜であると言える。とくに電気亜鉛めっきの工程では、従来の工程と比較するとライン構成の短縮化、排水処理の簡易化などが可能になる。設備の短縮化や簡易化による効果は、従来の処理よりも 20~30%のコスト低減効果が見込まれる。

4. アルミニウム合金へのケイ素薄膜の研究

4.1. 評価サンプル

評価サンプルにはアルミ合金とマグネシウム合金を用いた。使用した材料を表 4-1 にまとめた。

表 4-1 使用サンプル一覧

No.	材質	型番	サイズ(mm)	特徴
1	Al	A5052P	t=1.0, 70×150	一般的アルミ板材
2	Al	ADC12	t=2.0, 50×70	一般流通品のアルミダイカスト

4.2. 液の特性と適用範囲

アルミニウムに用いる Si 皮膜は 2 章、3 章で用いた $1\mu\text{m}$ と薄膜の Si 皮膜とは異なり、 $5\sim 10\mu\text{m}$ の SiO_2 皮膜を形成することを特徴とする。薄い Si ネットワークではなく、反応活性を高め皮膜の Si ネットワークが 3 次元的に進行し、より緻密かつ強度の高い Si 皮膜を形成できる。この皮膜をアルミニウム合金の防錆に用いた。

4.3. サンプルの作製方法

表面を清浄にした A6061P 材と、ADC12 材の表面を清浄にしたサンプルと、ADC12 材にクロムフリー化成処理を施し表面の物性を变化させたサンプルと ADC12 材に陽極酸化処理を施したサンプルを供試材に用いた。この供試材にポリオキシシリコンアルコキシドを主成分とする結合剤と、表面張力調整剤を配合し加熱固形分が 12%となるように調整した溶液を、 0.1MPa の圧力でスプレー塗布し、 150°C 30 分の乾燥により約 $5\mu\text{m}$ の皮膜を形成した。

4.4. 評価方法

4.2.1、4.2.2 で得られたサンプルをそれぞれ表 4-2 に示した条件で防食評価を実施した。

表 4-2 防食評価試験






No.	材質	型番	SST	CCT	キャス	分極
1	Al	A5052P	○	—	—	—
2	Al	ADC12	○	○	○	—
3	Al	ADC12+化成	○	○	○	—
4	Al	ADC12+陽極酸化	○	○	○	—

4.5. 評価結果

4.5.1. 連続塩水噴霧試験

A5052P の母材そのままと、陽極酸化処理品、ケイ素膜をつけたサンプルの連続塩水噴霧試験の結果を表 4-3 に示した。





表 4-3 A5052P 材の連続塩水噴霧試験結果

	A5052P	A5052+陽極酸化	A5052P+SiO ₂
塩水噴霧 240 時間			
塩水噴霧 720 時間	—		

母材単体では 240 時間経過時点で、多くの箇所から腐食が進行している。中央部にクロスカットを入れているが、カット部以外からも多く錆びの進行が見られる。陽極酸化処理品では 240 時間では目立った変化は見られないが、720 時間経過すると傷部からの腐食進行が見られる。ケイ素膜を処理した系では 720 時間経過しても錆の発生は見られず、傷部からの腐食進行も見られなかった。

ADC12 材の連続塩水噴霧試験結果を表 4-4 に示した。





表 4-4 ADC12 材の塩水噴霧試験 240 時間の結果

ADC12	ADC12+SiO ₂	ADC12+陽極酸化	ADC12+陽極酸化 + SiO ₂
			

4.5.2. 複合サイクル試験

ADC12 材の複合サイクル試験結果を表 4-4 に示した。


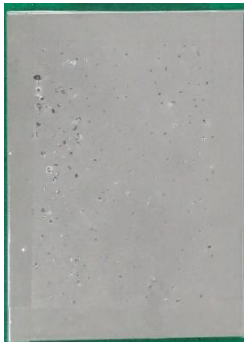


表 4-4 ADC12 材の複合サイクル試験 240 時間の結果

ADC12	ADC12+SiO ₂	ADC12+陽極酸化	ADC12+陽極酸化 + SiO ₂
			

4.5.3. CASS 試験結果



ADC12 材の CASS 試験結果を表 4-4 に示した。

表 4-4 ADC12 材の CASS 試験 96 時間の結果

ADC12	ADC12+SiO ₂	ADC12+陽極酸化	ADC12+陽極酸化 +SiO ₂
			

4.5.4. 屋外暴露試験

表 4-5 神奈川県厚木市での屋外暴露試験結果

A5052P 暴露 1.5 年経過時点		
Si 皮膜	なし	あり

Si 皮膜なしのものは表面に細かい腐食による白色生成物が見られる。一方、Si 皮膜有のものは当初とほとんど変わらない外観を示しており、密着性、皮膜の耐久性ともに問題ないことが観察できる。

4.5.5. X 線回折

X線回折では、オルガノポリシロキサンをベースとした皮膜では腐食生成物が認められないため、シランカップリング材をベースとした水性 Si 皮膜(3章)をベースに測定を実施した。ブラスト処理された ADC12 材(2.0 mm×30 mm×50 mm)にクロムフリーの化成処理をしたものと、クロムフリーの化成処理後に SiO₂/W2 を皮膜厚さが 1 μm となるように形成したサンプルに図 4-4 のように傷を付け、連続塩水噴霧試験にて 240 時間腐食促進を行った。その後、サンプル塩水噴霧のチャンパーから取出し水洗し 40℃雰囲気 で 24 時間乾燥させたのち、クロスカット部を含む範囲を X線回折により分析した。化成処理品の測定結果を図 4-5 に、化成処理+SiO₂/W2 の測定結果を図 4-6 に示した。



図 4-4 XRD 測定サンプル

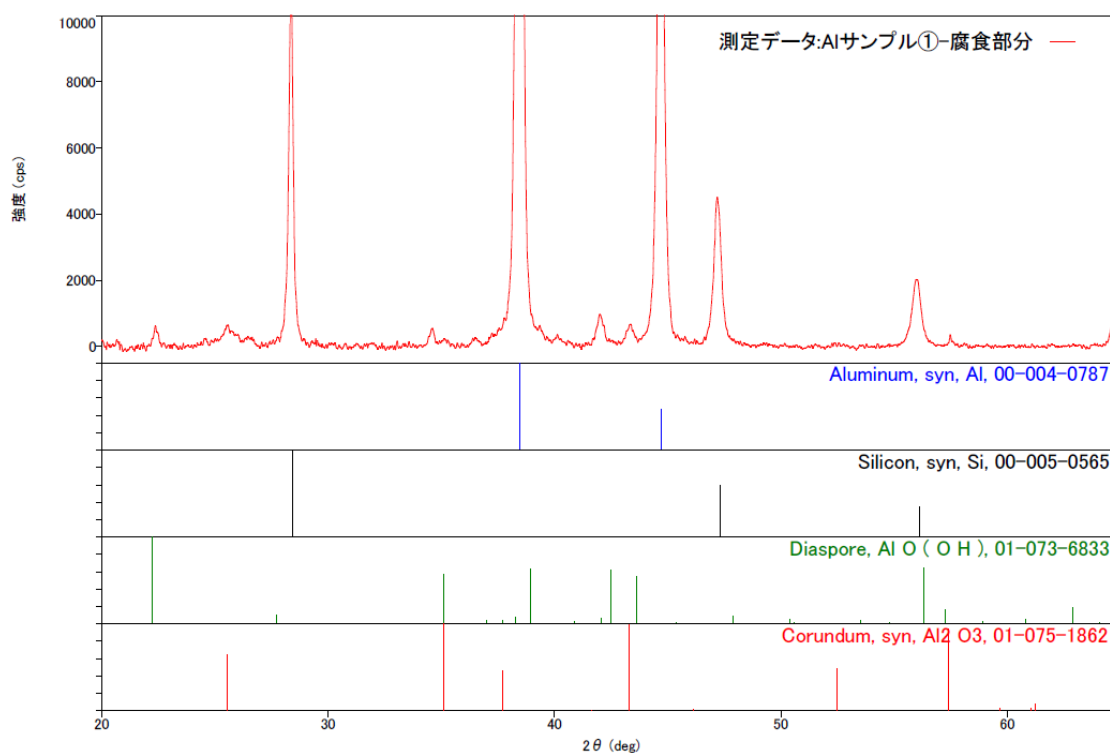


図 4-5 SST240 時間後の ADC12+化成処理皮膜の XRD スペクトル

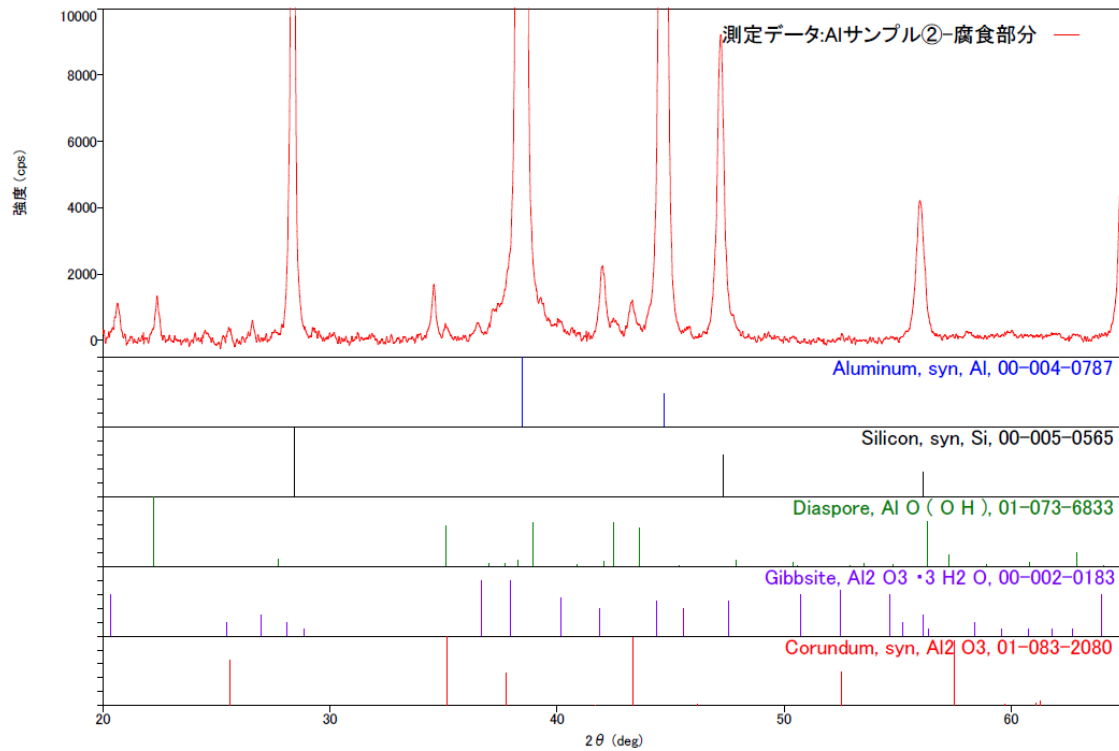


図 4-6 SST240 時間後の ADC12+化成処理皮膜+SiO₂/W2 の XRD スペクトル

4.6. 考察

4.6.1. 連続塩水噴霧試験、複合サイクル試験および CASS 試験について
腐食の進行モデルを図 4-7、4-8 に示した。

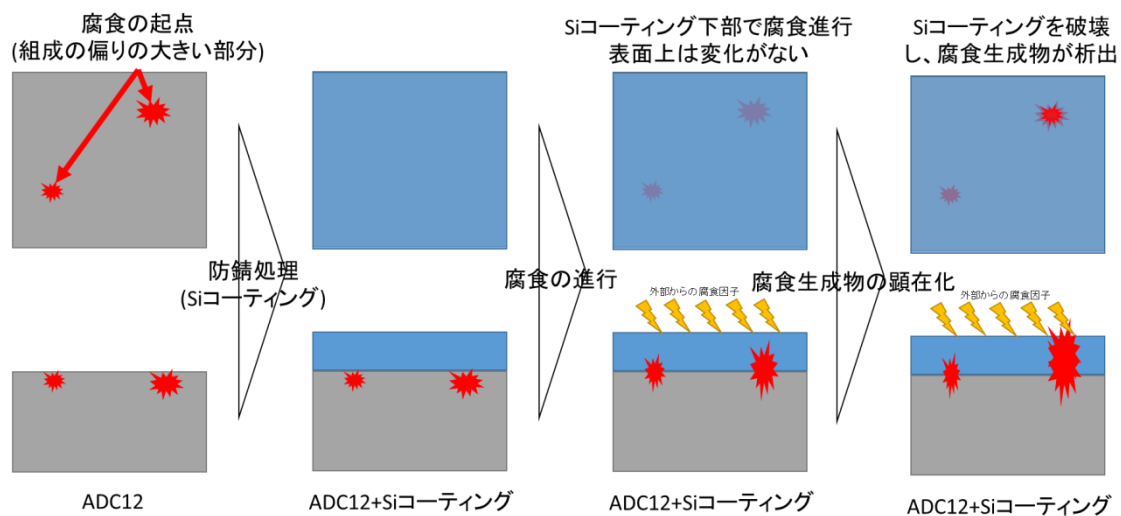


図 4-7 ADC12 材+SiO₂ の腐食進行モデル

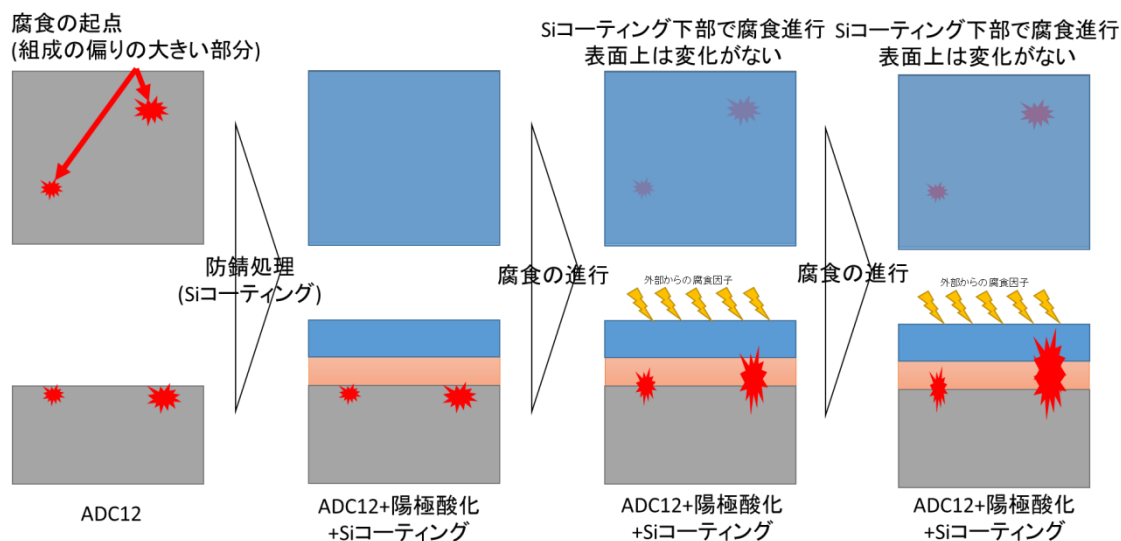


図 4-8 ADC12 材+陽極酸化皮膜+SiO₂ の腐食進行モデル

ケイ素膜により外部の腐食因子をブロックするのみならず、亜鉛の時と同じように皮膜自体が防食効果を有している可能性が示唆された。また陽極酸化皮膜とは違った機構での防食効果を発揮することが腐食の進行から観察できる。ともにアルミ部品の材質の偏りや表面電位の偏りの大きい個所から腐食が進行していく。陽極酸化皮膜では皮膜に欠陥がない場合非常に高い防食性を示す。ケイ素皮膜の場合、皮膜にダメージを受け腐食反応が開始しても、その進行が急激に進むことを抑制する働きがある。Si 皮膜の場合、変色部分の腐食進行が遅く、また陽極酸化皮膜上に Si 皮膜を形成した場合、単独よりもはるかに高い防食性を有することから、陽極酸化皮膜とは異なる防食機構を持つことが推定される。

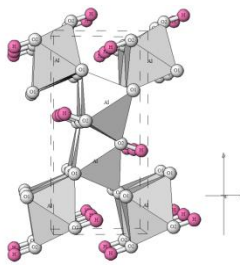
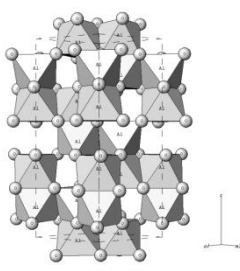
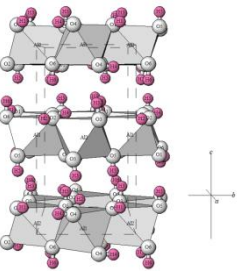
4.6.2. 屋外暴露試験について

神奈川県厚木市での屋外暴露試験は非常にマイルドな環境のため、著しい腐食の進行は認められない。Si 皮膜がない系では表面が汚れ、一部腐食が進行している箇所がある。部分的に白色生成物が見られ表面の光沢も失われている。表面の酸化反応が不均一に進行している。Si 皮膜を形成した系では変化はほとんど見られず、良好な状態を維持している。アルミニウムの場合においても神奈川県での 1.5 年の屋外暴露は連続塩水噴霧試験および複合サイクル試験 72~144 時間に相当すると考えられる。

4.6.3. X 線回折について

X 線回折の結果から、Si 皮膜があることで、ギブサイトが形成されることが確認できた。腐食生成物とその結晶構造を表 4-10 にまとめた。ギブサイトはコランダムを形成する前段階の腐食生成物でギブサイトが形成され、その後コランダムへと変質していく。今回、Si 皮膜があることでギブサイトが生成したことは、Si 皮膜により腐食の進行が遅くなる可能性が示唆された。

表 4-10 腐食生成物の有無と結晶構造¹⁾

	ダイアスポア AlO(OH)	コランダム Al ₂ O ₃	ギブサイト Al ₂ O ₃ ・3H ₂ O
化成処理	○	○	×
化成処理+Si 皮膜 ²	○	○	○
結晶構造	直方晶 	三方晶 	単斜晶 

1) 結晶構造ギャラリー : <https://staff.aist.go.jp/nomura-k/japanese/itscgallery.htm>

4.7. まとめ

アルミニウムに対しても、Si 皮膜を形成することで防食性を向上することができることが確認できた。Si 皮膜は陽極酸化皮膜の代替としても利用可能であり、且つ陽極酸化皮膜と組み合わせることで非常に高い耐食性を実現できる処理であることが分かった。

5. マグネシウム合金に対するケイ素薄膜の研究

5.1. 評価サンプル

No.	材質	型番	サイズ(mm)	特徴
1	Mg	AZ31	t=2.0, 20×20	アルミ 3%、亜鉛 1%含有合金
2	Mg	AZ61	t=2.0, 20×20	アルミ 6%、亜鉛 1%含有合金
3	Mg	AZ91	t=2.0, 20×20	アルミ 9%、亜鉛 1%含有合金
4	Mg	AZX612	t=2.0, 20×20	アルミ 6%、亜鉛 1%、Ca2%含有合金

5.2. 液の特性と適用範囲

マグネシウム合金に用いる Si 皮膜は 2 章、3 章で用いた $1\mu\text{m}$ と薄膜の Si 皮膜とは異なり、4 章で用いた Si 皮膜と同様に $5\sim 10\mu\text{m}$ の SiO_2 皮膜を形成することを特徴とする。薄い Si ネットワークではなく、反応活性を高め皮膜の Si ネットワークが 3 次元的に進行し、より緻密かつ強度の高い Si 皮膜を形成できる。この皮膜をマグネシウム合金の防錆に用いた。

5.3. サンプルの作製方法

表面を清浄にした AZ31 材、AZ61 材、AZ91 材および AZ612 材を供試材に用いた。この供試材に所定の条件($130\sim 170^\circ\text{C}$ 、 $3\sim 7$ 時間)で蒸気コーティング処理した後に、ポリオキシシリコンアルコキッドを主成分とする結合剤と、表面張力調整剤を配合し加熱固形分が 12%となるように調整した溶液を、 0.1MPa の圧力でスプレー塗布し、 150°C 30 分の乾燥により約 $5\mu\text{m}$ の皮膜を形成した。

5.4. 評価方法

表 5-2 に評価試験の一覧をまとめた。

表 5-2 防食評価試験

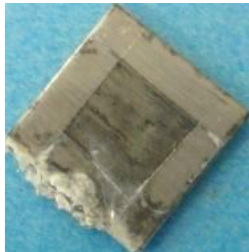
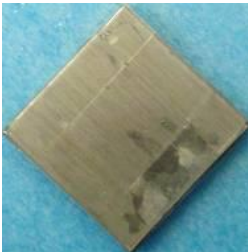
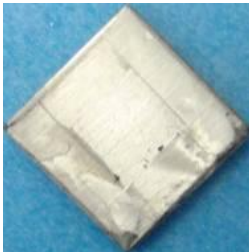
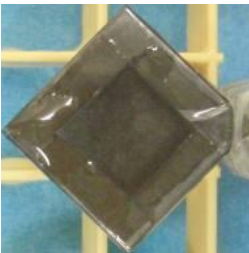
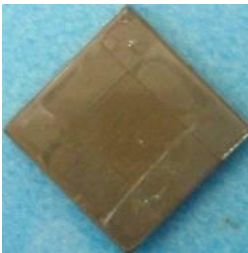
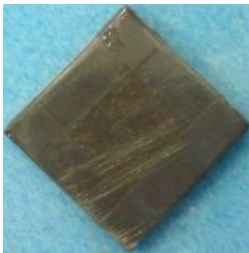
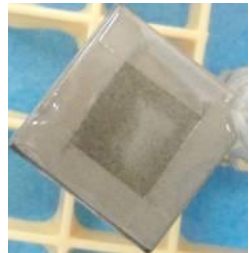
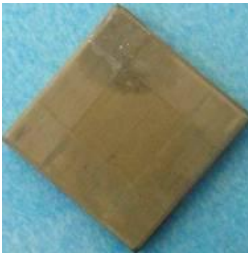
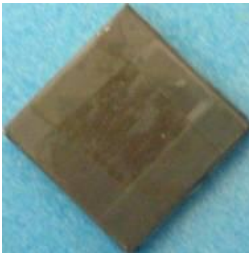
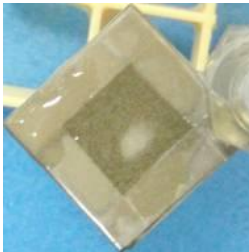
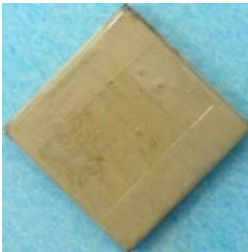
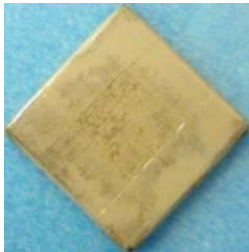
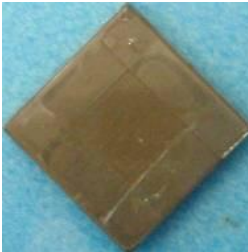
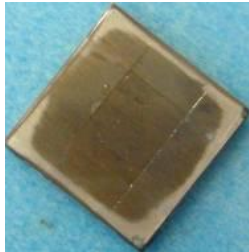
No.	材質	型番	SST	CCT	キャス	分極
1	Mg	AZ31	○	○	—	○
2	Mg	AZ61	○	○	—	○
3	Mg	AZ91	○	○	—	○
4	Mg	AZX612	○	○	—	○

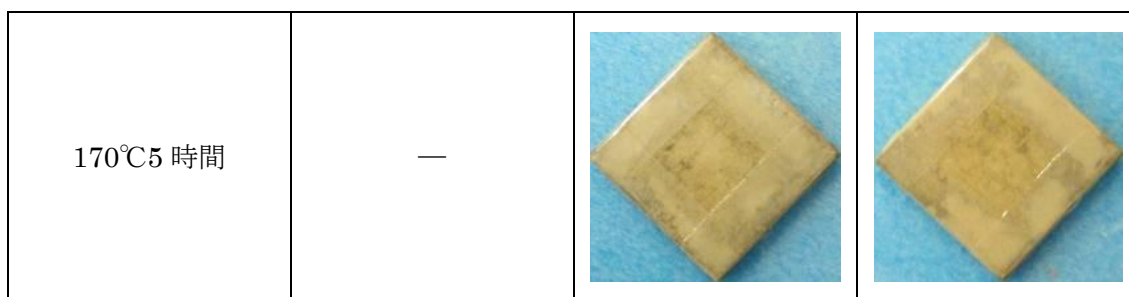
5.5. 評価結果

5.5.1. 複合サイクル試験

表 5-3 に AZ31 材の複合サイクル試験での評価結果を示した。表の中の温度と時間はマグネシウム合金の蒸気コーティング処理条件を示している。

表 5-3 AZ31 材各種蒸気コーティングでの複合サイクル試験 1,008 時間経過時点

	Si 皮膜なし	Si 皮膜	面粗度向上+Si 皮膜
AZ31 生地			
160°C3 時間			
160°C5 時間			
160°C7 時間			
170°C3 時間	—		



5.5.2. 3 電極式分極測定

蒸気コーティングを施した Mg 合金に Si 皮膜を形成し、3 電極式分極測定によりそれぞれの腐食電位と腐食電流密度を求めた。図 5-1 に AZ31 材の 140°C 条件での結果を、図 5-2 に AZ31 材の 170°C 条件での結果を、図 5-3 に AZ61 材の 160°C 条件での結果を、図 5-4 に AZ61 材の 170°C 条件での結果をそれぞれ示した。

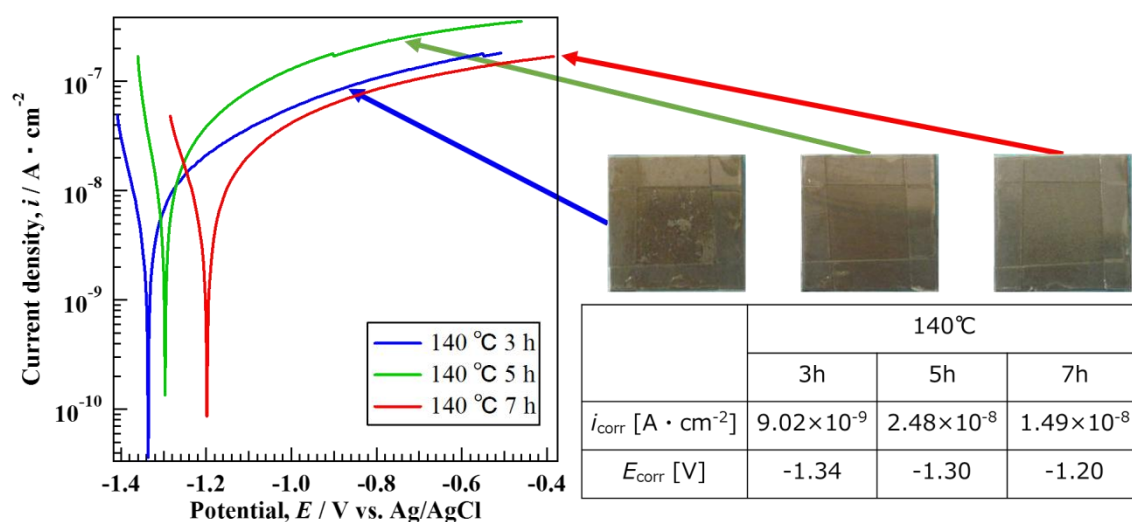


図 5-1 AZ31+蒸気コーティング+SiO₂ の分極曲線と、CCT1,008 時間後の外観 1

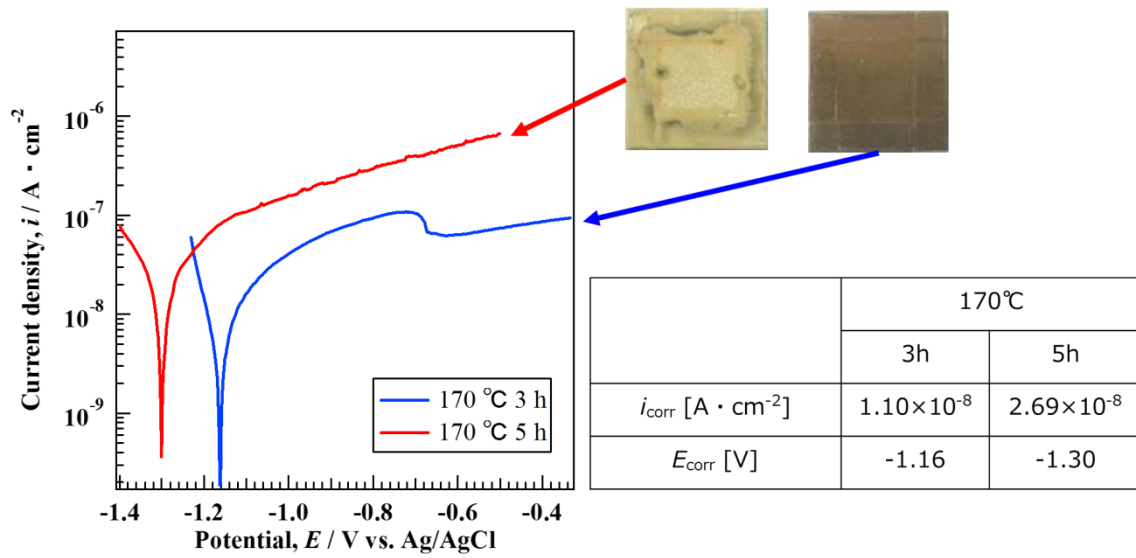


図 5-2 AZ31+蒸気コーティング+SiO₂の分極曲線と、CCT1,008 時間後の外観 2

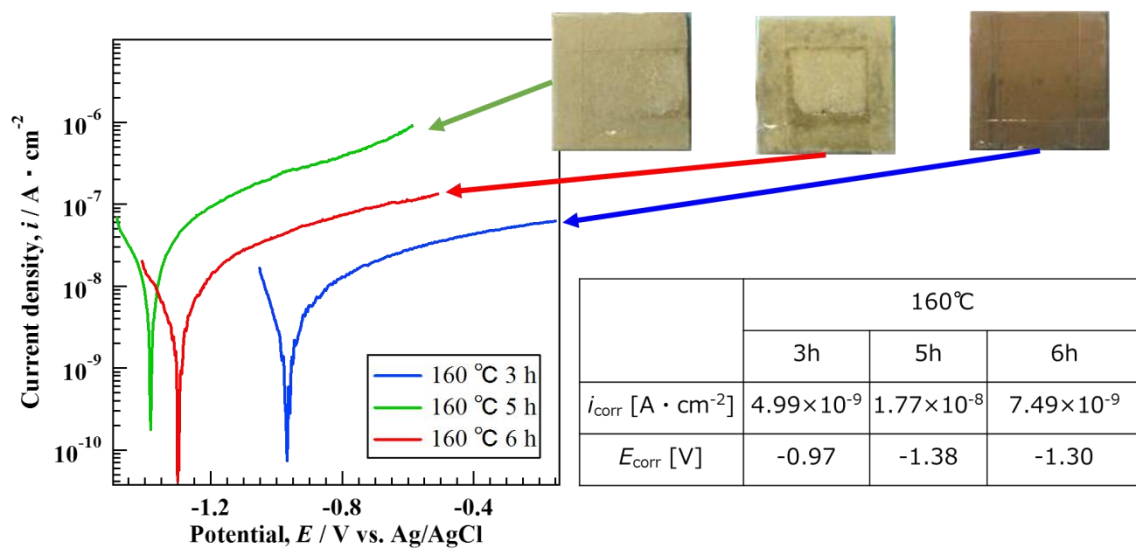


図 5-3 AZ61+蒸気コーティング+SiO₂の分極曲線と、CCT1,008 時間後の外観 1

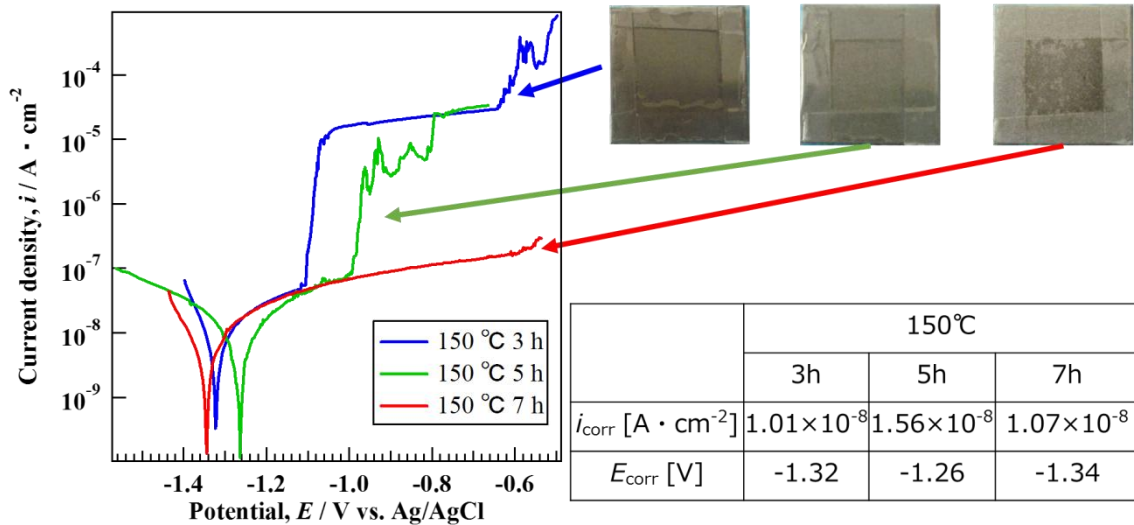

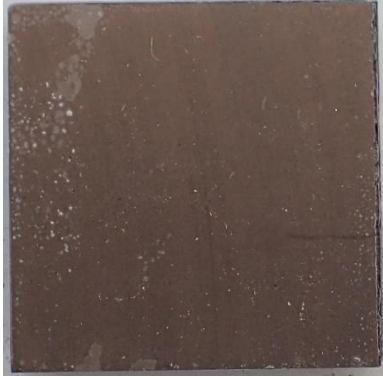


図 5-4 AZ61+蒸気コーティング+SiO₂の分極曲線と、CCT1,008 時間後の外観 2

5.5.3. 屋外暴露試験

表 5-5 に神奈川県厚木市で 1.5 年屋外暴露試験した結果を表 5-5 に示した。

表 5-5 神奈川県厚木市での屋外暴露試験結果

AZ31 材 暴露 1.5 年経過時点		
蒸気コーティング	150°C3 時間	150°C3 時間
Si 皮膜	なし	有り

蒸気コーティング単体には全体的な変色が見られ、複合サイクル試験と似た外観となっている。Si 皮膜有りのものは、端部から一部皮膜の浮きが見られるが、それ以外の部分は良好な状態を維持している。

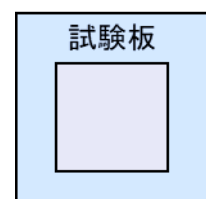


図 4-4 XRD 測定
サンプル

5.5.4. X線回折

AZ31材(2.0 mm×20 mm×20 mm)を140°C3時間、140°C7時間でAZ61材にクロムフリーの化成処理をしたものと、クロムフリーの化成処理後にSi皮膜2を皮膜厚さが1μmとなるように形成したサンプルを図4-4のようにマスキングし、複合サイクル試験にて2,016時間腐食促進を行った。その後、サンプル複合サイクル試験のチャンバーから取出し水洗し40°C雰囲気中で24時間乾燥させたのち、クロスカット部を含む範囲をX線回折により分析した。それぞれの結果を図5-5から5-13に示した。

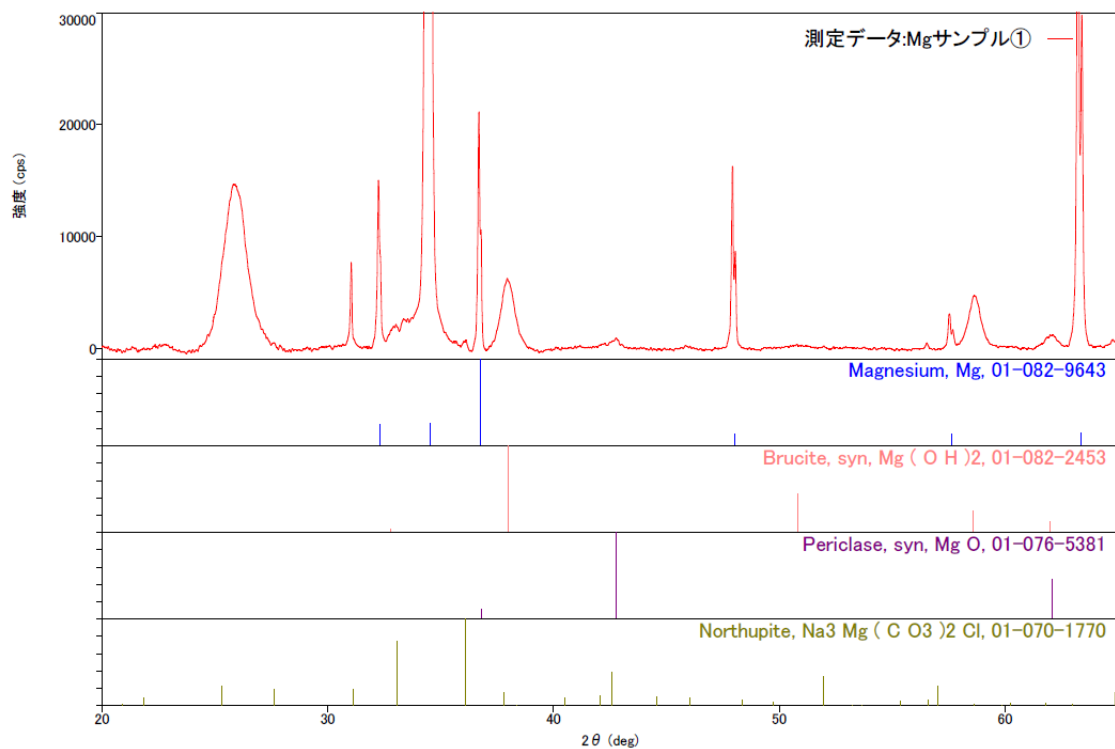


図 5-5 CCT2,016時間後のAZ31(140°C3時間)のXRDスペクトル

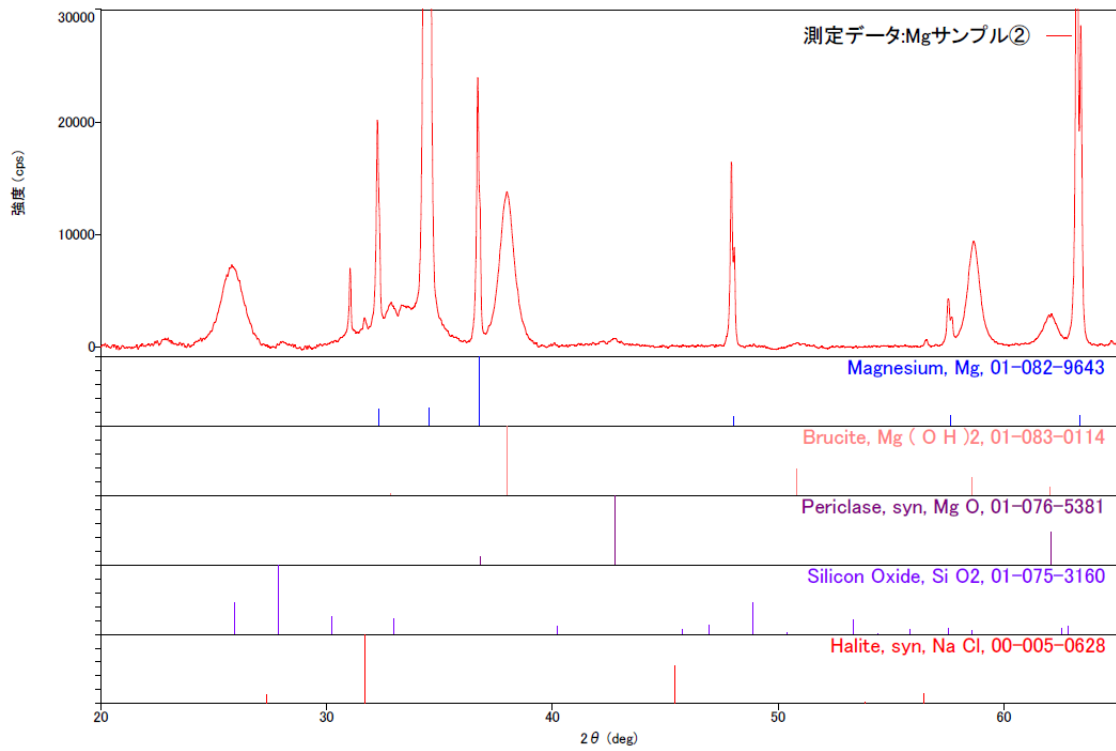


図 5-6 CCT2,016 時間後の AZ31(140°C3 時間)+Si 皮膜の XRD スペクトル

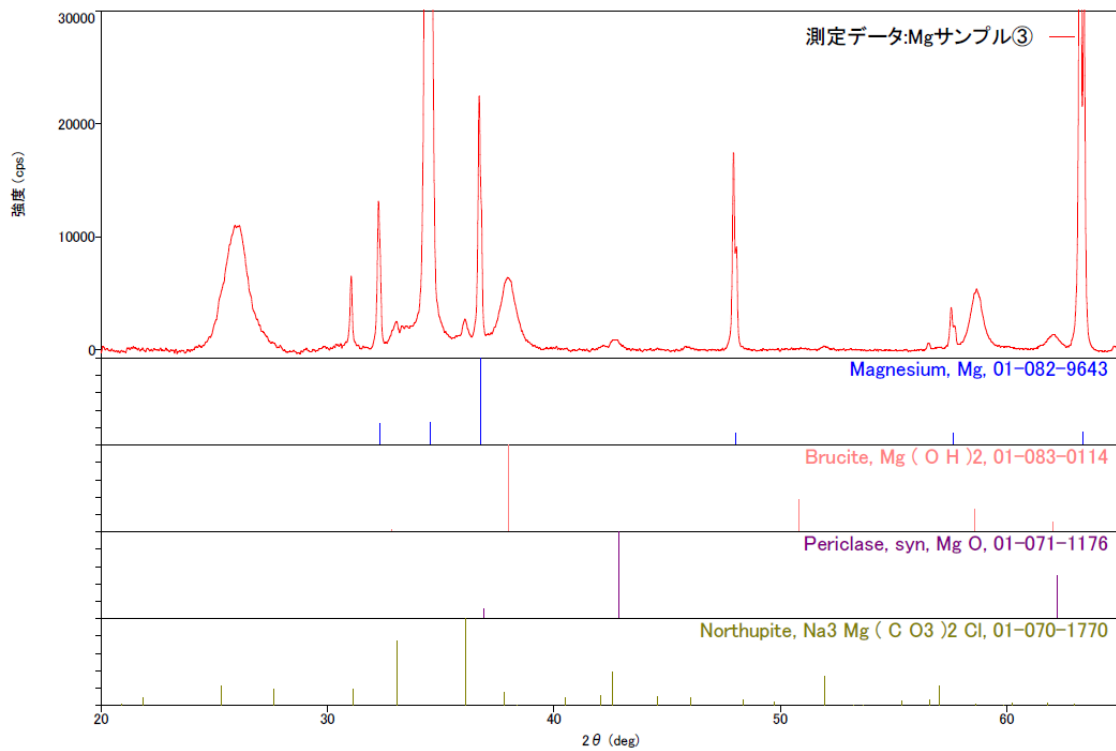


図 5-7 CCT2,016 時間後の AZ31(170°C3 時間)の XRD スペクトル

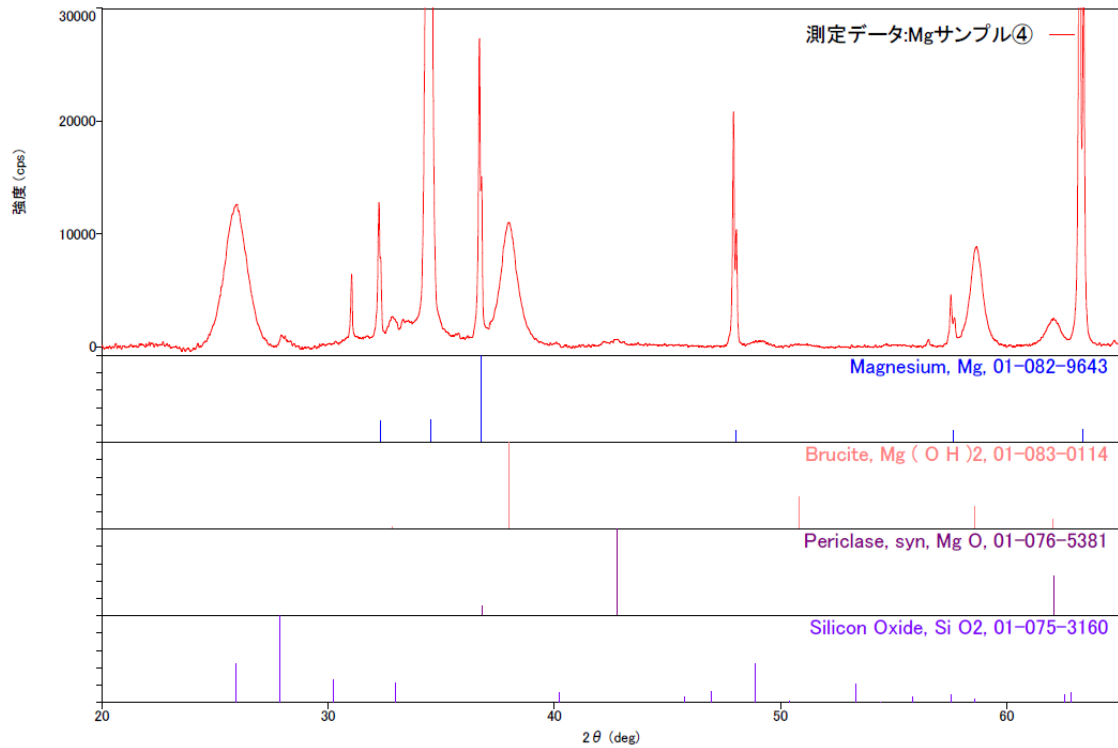


図 5-8 CCT2,016 時間後の AZ31(170°C3 時間)+Si 皮膜の XRD スペクトル

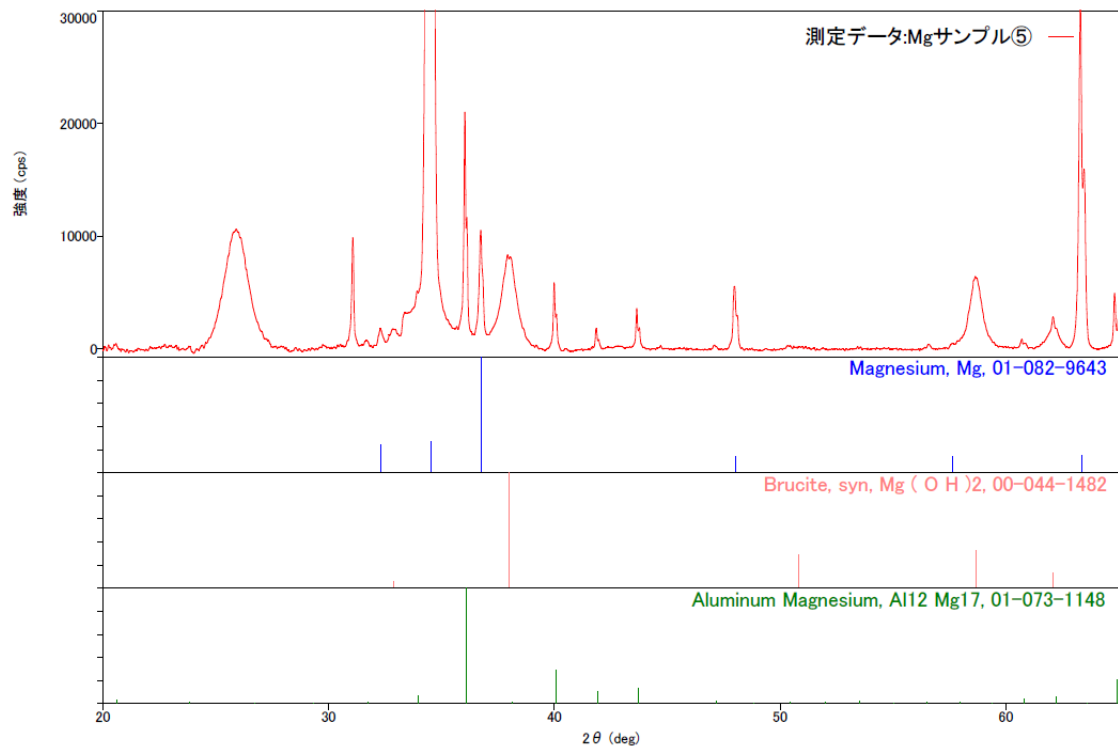


図 5-9 CCT2,016 時間後の AZ61(140°C3 時間)の XRD スペクトル

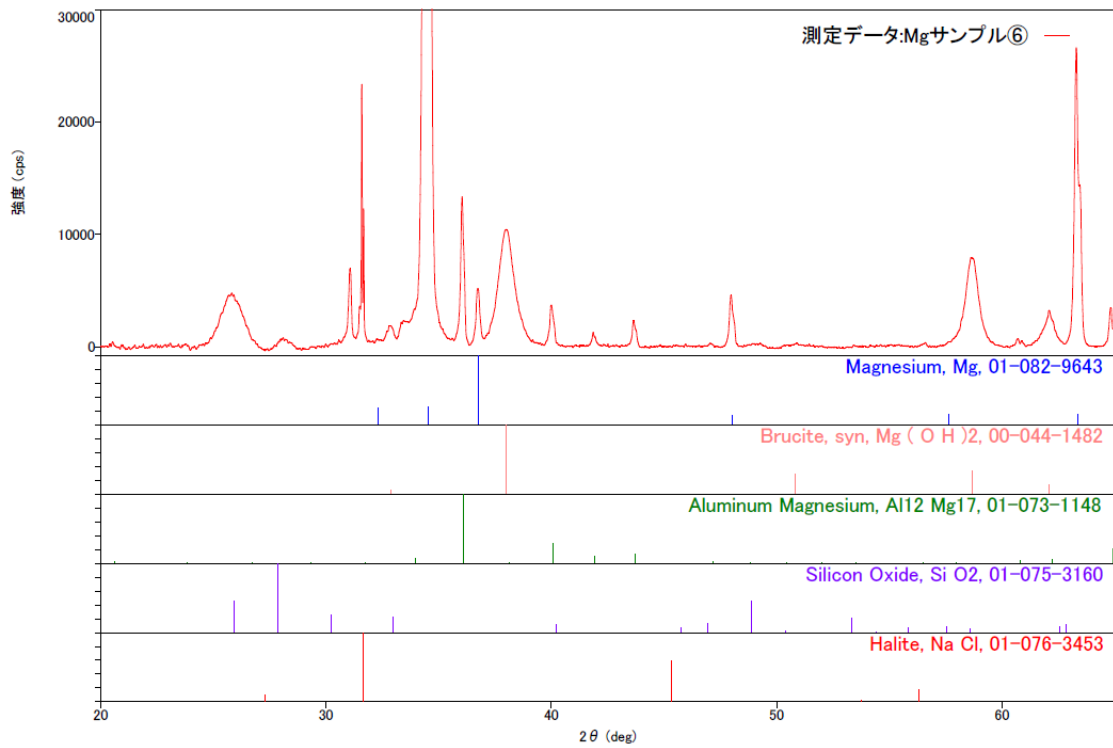


図 5-11 CCT2,016 時間後の AZ61(140°C3 時間)+Si 皮膜の XRD スペクトル

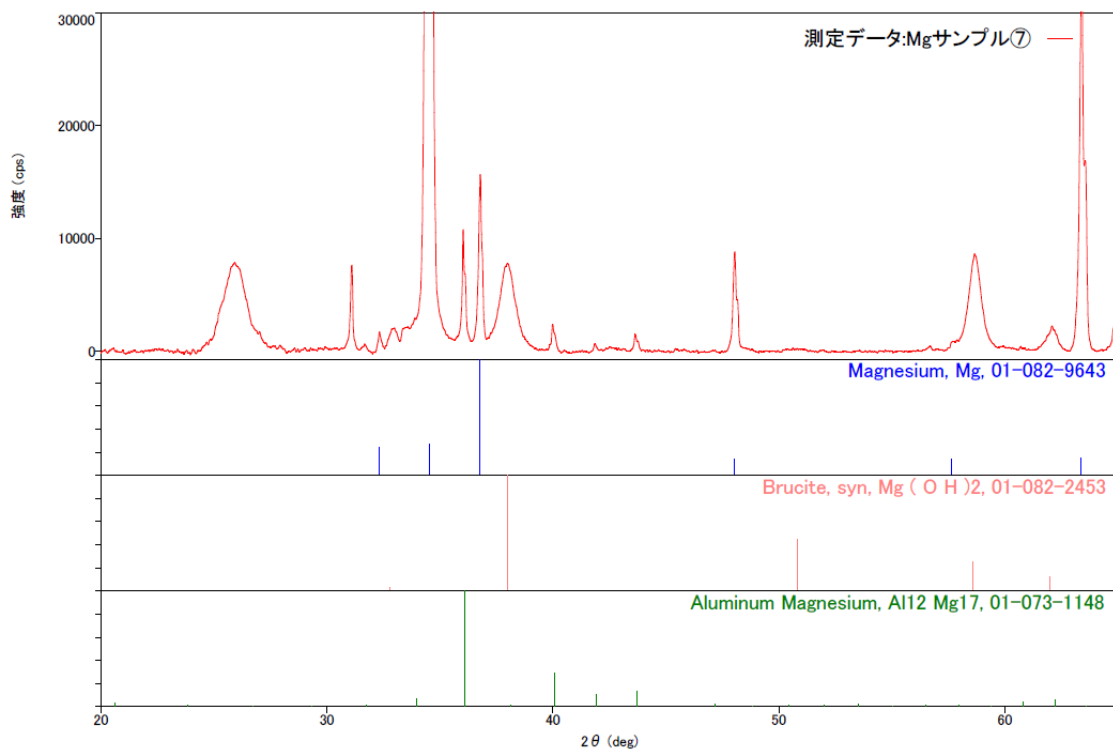


図 5-12 CCT2,016 時間後の AZ61(170°C3 時間)の XRD スペクトル

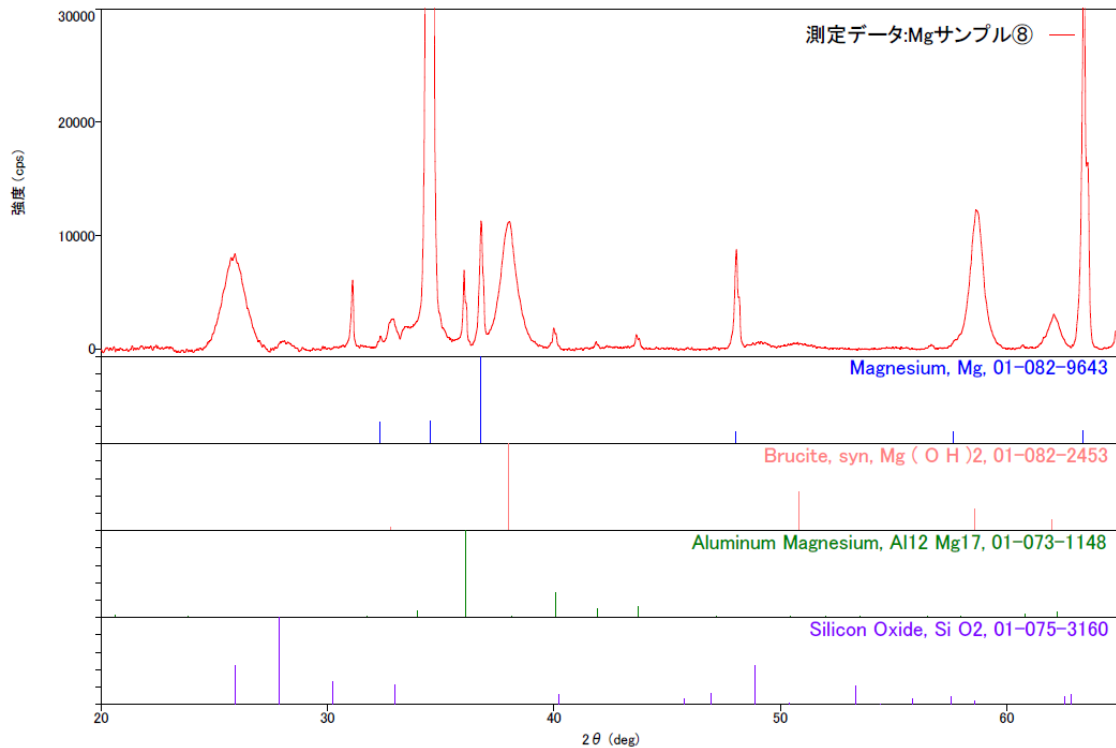


図 5-13 CCT2,016 時間後の AZ61(170°C3 時間)+Si 皮膜の XRD スペクトル

5.6. 考察

5.6.1. 複合サイクル試験について

Si 皮膜単体では 500~1,000 時間と下地により大きく防食性能が変動する。一方で特定の条件で処理した蒸気コーティングを下地にもつ Mg 合金は非常に高い防食性を示すことが確認できた。図 6-4 に各種合金における複合サイクル試験 1,008 時間以上を実現する処理条件を示した。

		処理時間			
		3 時間	5 時間	7 時間	9 時間
処理温度	130°C		AZ91	AZ91	AZ91
				AZX612	AZX612
	140°C			AZ31	
			AZ61	AZ61	
		AZ91	AZ91		
	150°C		AZX612	AZX612	
		AZ31	AZ31		
		AZ61	AZ61		
	160°C		AZ91		
		AZ31			
		AZ61			
	170°C				
		AZX612			
		AZ31			
			AZ31		
			AZ61		

図 6-4 各種 Mg 合金の複合サイクル試験 1,008 時間を達成する処理条件一覧

AZ31 系では比較的高い処理温度と長短い処理時間が好ましい。AZ61 系では AZ31 よりも広い範囲で高い防食性能を発揮することができ、低温から高温、短時間から長時間まで処理条件を設定できる。AZ91 材では比較的低温の条件が好ましいことが分かる。AZX612 では低温且つ長時間または高温且つ短時間の処理が好ましい。このように合金の種類によりコンフォートゾーンは大きくことなる。これは、合金表面の反応性の違いに起因すると考えられる。

5.6.2. 電気化学分析について

複合サイクル試験の目視による腐食の進行具合と、分極極性から得られる腐食電位、腐食電流密度にある程度の相関が見られた。表面の変色が早く、皮膜の破壊が早いものについては、腐食電位は卑な方へシフトし、腐食電流密度も高い傾向が見える。一方で、複合

サイクル試験で変化の少ないものは皮膜にダメージを負いにくいため腐食電位、腐食電流密度ともに好ましいほうへシフトする傾向が見られた。

5.6.3. 屋外暴露試験について

神奈川県厚木市での屋外暴露試験は非常にマイルドな環境のため、著しい腐食の進行は認められない。Si 皮膜がない系では表面が汚れ、一部腐食が進行している箇所がある。部分的に白色生成物が見られ表面の光沢も失われている。表面の酸化反応が不均一に進行している。Si 皮膜を形成した系では変化はほとんど見られず、良好な状態を維持している。アルミニウムの場合においても神奈川県での 1.5 年の屋外暴露は連続塩水噴霧試験および複合サイクル試験 72~144 時間に相当すると考えられる。

5.6.4. X 線回折について

すべてのサンプルに蒸気コーティング由来の $Mg(OH)_2$ が観察され、AZ31 のみ MgO が観察された。また、AZ31 の Si 皮膜なしのもののみ $Na_3Mg(CO_3)_2$ が見られ、AZ61 のみ $Al_{12}Mg_{17}$ が検出された。XRD の観察サンプルの外観を表 5-9 に示した。腐食生成物の一覧を表 5-10 に示した。

表 5-9 X 線回折サンプルの外観





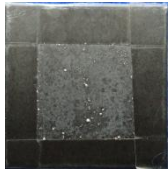
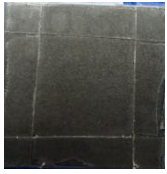
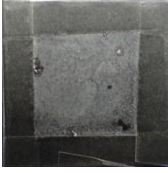
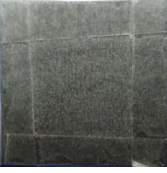
母材	蒸気コーティング	Si 皮膜なし	Si 皮膜あり
AZ31	140°C3 時間		
	170°C3 時間		
AZ61	140°C3 時間		
	170°C3 時間		

表 5-10 X線回折での腐食生成物一覧

母材	S.C.	Si 膜	Mg(OH) ₂	MgO	Na ₃ Mg(CO ₃) ₂	Al ₁₂ Mg ₁₇	SiO ₂
AZ31	140℃	なし	○	○	○	×	×
	3 時間	あり	○	○	×	×	○
	170℃	なし	○	○	○	×	×
	3 時間	あり	○	○	×	×	○
AZ61	140℃	なし	○	×	×	○	×
	3 時間	あり	○	×	×	○	○
	170℃	なし	○	×	×	○	×
	3 時間	あり	○	×	×	○	○

5.6.5. 評価方法とそのまとめについて

複合サイクル試験と分極測定に相間が見られ、マグネシウム合金の系においては複合サイクル試験での評価が適していることが確認できた。一方で屋外暴露試験では端部からの皮膜の浮きが見られ、暴露試験時の端部の処理、皮膜の端部での密着性に課題があることが分かった。

5.7. まとめ

各種マグネシウム合金において複合サイクル試験 1,008 時間を超える処理が可能であることが分かった。蒸気コーティングと Si 皮膜を組み合わせることで非常に高い防食性を実現することが可能になる。

6. 結論

6.1. 亜鉛系めっきについて

連続塩水噴霧試験、複合サイクル試験、電気化学分析単体では結論は出ず、総合的な評価と屋外暴露試験に相間があることが確認できた。連続塩水噴霧試験で 1,000 時間以上、複合サイクル試験で 60 サイクル以上を実現した。三価 Cr 処理に対するエネルギー比 80%、耐食性 150%を実現した。本研究の Si 系新開発皮膜では後から皮膜を形成した場合でも、同様の効果が得られることが確認できた。これらの結果は、実用レベルでの発展に加え、コスト、寿命予測、社会保全への貴重な成果であるといえる。

6.2. アルミニウム合金について

アルミニウム合金およびアルミダイカスト部品で陽極酸化同等以上の耐食性を実現した。Si 系新開発皮膜を形成することで、従来の陽極酸化皮膜同等以上の防食性能を実現するとともに、より高い耐薬品性および耐熱性を実現した。また、陽極酸化皮膜と併用することでより高い防食性能を実現することが可能となった。これらの結果は、実用レベルへの適用に加え、従来の処理の性能を高める、または置き換えることが可能になる成果であるといえる。

6.3. マグネシウム合金について

各種マグネシウム合金（AZ31、AZ61、AZ91、AZX612）に対し、複合サイクル試験で 1,000 時間を超える耐食性を実現するとともに、本系では複合サイクル試験と電気化学的手法による評価の相関性が高いことを見出した。本研究の成果により、従来は適用が困難であった部品のマグネシウム合金の適用が期待できる。

謝辞

本研究は芝浦工業大学大学院 理学研究科博士(後期)過程 地域環境システム専攻において行われた研究成果をまとめたものである。本研究を実施するにあたり、終始親身にご指導ご鞭撻いただいた芝浦工業大学 工学部 材料工学科 野田和彦教授に深く感謝いたします。

本研究を行う機会をいただいた株式会社放電精密加工研究所の二村昭二氏、二村勝彦氏、工藤紀雄氏、細江廣太郎氏、矢部純氏に感謝申し上げます。また、研究を進めるにあたり多大なご協力いただいた事業開発部の方々に感謝いたします。

また、本論文をご審査いただき、内容、形式などご助言いただきました芝浦工業大学 学長 村上雅人教授、芝浦工業大学 工学部 建築工学科 秋元孝之教授、芝浦工業大学 工学部 材料工学科 弓野健太郎教授、国立研究開発法人 物質・材料研究機構 篠原正先生に心より感謝いたします。

さらに芝浦工業大学 工学部 材料工学科 石崎貴裕教授、芹澤愛准教授、材料化学研究室の方々には多くのご助言、ご協力をいただき深く感謝いたします。また、本研究のマグネシウム分野においては科学技術振興機構の A-STEP、アルミニウムの分野においては OPERA のご援助のもと実施したこと謝意を表します。

最後に、本研究を行うにあたり、常に筆者を支えてくれた妻と息子、家族に感謝申し上げます。

最後に、本研究は多数の方々のご指導およびにご支援により行うことができました。ここにあらためて感謝の意を表し謝辞といたします。

康 諭基泰