

A1 含有めっき鋼板の耐食性向上を目指した電気化学的表面処理法の開発

研究代表者 北海道大学大学院工学研究科 助教授 坂入正敏

1. 緒言

その高い耐食性のため、亜鉛系めっき鋼板は古くより建材から運搬機器に至る幅広い分野で使用されている。そのため、腐食に関する多くの研究がある¹⁻³⁾。近年は、耐食性の観点から高アルミニウム含有亜鉛系めっき鋼板が、多く使用されている。そのため、防食機構についても様々な研究が行われてきた⁴⁻⁷⁾。

めっき鋼板は、めっきのまま使用されることも多いが、さらに耐食性、意匠性をあげるため塗装し、使用される。塗装して使用する場合は、下地との密着性を向上させるため等の目的で、クロメート処理が行われる。Figure 1 に表面処理鋼板の断面およびクロメート皮膜を形成した塗装鋼板の断面の模式図を示す。クロメート皮膜は密着性のみならず耐食性、装飾性を上げる事ができる優れた下地処理技術であり、数ある表面処理技術の中でも、安価で利便性も良いため、めっき鋼板のみならず様々な金属材料の表面処理として利用されている。

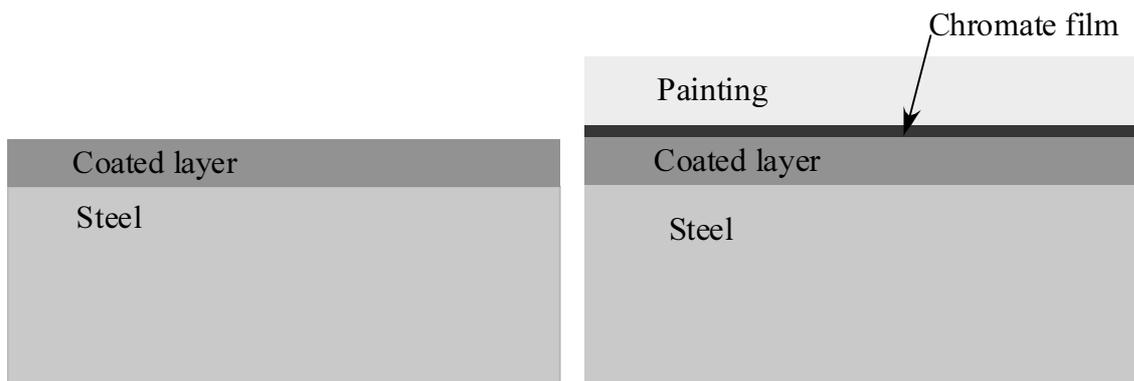


Figure 1 Schematic drawing of cross section of coated steel and coated steel with chromate film and painting.

最近になり、皮膜中に含まれる 6 価クロムの溶出による環境汚染や人体に対する有害性⁸⁾が問題となってきた。そのため、クロメート処理に代わる新たな下地処理技術が求められている。様々な処理方法が提案されており、その 1 つに、導電性高分子膜をクロメート被膜の変わりに使用する研究が行われている^{9, 10)}。この方法において、使用中にもし不動態皮膜が破壊されても、導電性高分子表面上におけるカソード反応で、下地金属が再不動態化することを利用するものである。しかし、塗装との密着性やその寿命など解決すべき課題が残っている。

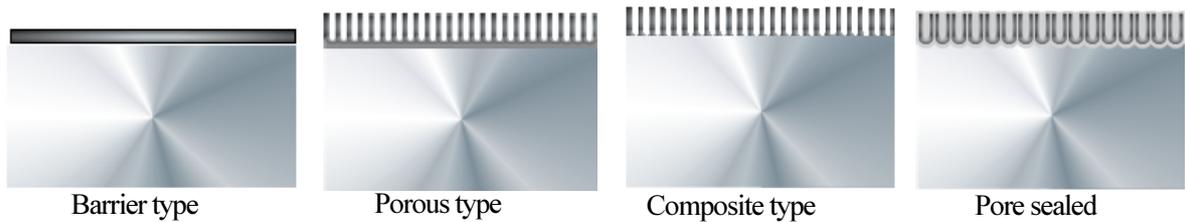


Figure 2 Schematic drawing of cross section of aluminum anodic oxide film structure

一方、アルミニウムは、電気化学的に厚さおよび構造を制御して酸化皮膜を形成できる。Figure 2 に示すように、アルミニウム上に形成出来る酸化皮膜は、緻密な構造を持つ緻密型、皮膜内部に微小な孔とその底部に緻密な皮膜を持つ多孔質型、それらを併せた複合型がある。多孔質型の孔を封孔する処理（封孔処理）を行うと、さらに、耐食性が向上する。多孔質型皮膜の孔の直径は、使用する溶液によって約 20 nm～100 nm の範囲で変化する。Figure 3 に皮膜形成時の電流（電位）変化と皮膜厚さ変化を模式的に示す。緻密型皮膜は皮膜形成時の電位を高くすると厚くなり、その変化率は約 1.5 nm/V である。多孔質型皮膜は、建築用などのアルミニウム材料の表面処理として広く利用されており、多孔質層の厚さが陽極酸化時間に比例して厚くなる。皮膜の厚さは用途によって異なるが、数 μm から数十 μm である。

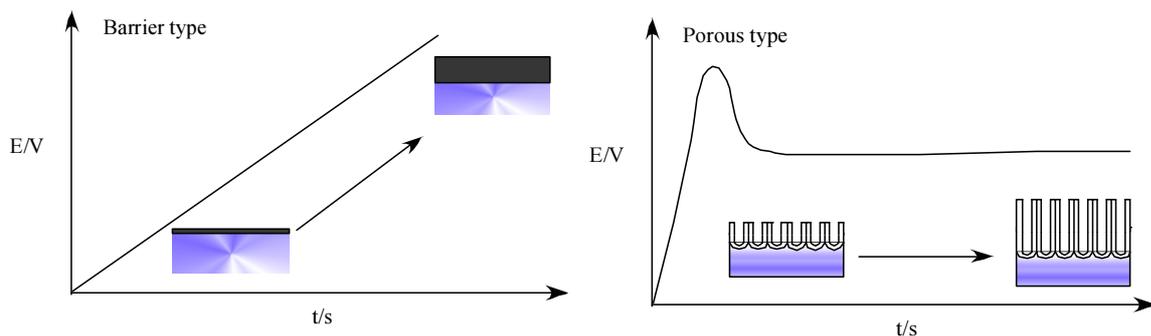


Figure 3 Schematic drawing potential vs. time curve and film thickness of barrier and porous type

高アルミニウム含有 (Zn- 55 mass% Al) めっき鋼板のクロメート処理に変わる陽極酸化処理の開発を旨とし、研究を進めている¹²⁻¹³⁾。ここでは、各種陽極酸化条件により形成した酸化皮膜の耐食性を電気化学的に調査した結果を報告する。

2. 方法

試料：

Zn-55mass%Al めっき鋼板（めっき厚：約 15 μm ）を 15×20 mm に切り出し、エタノール中で超音波洗浄した。

陽極酸化：

i) 緻密型皮膜：298 K の 0.5 kmol m^{-3} H_3BO_3 /0.05 kmol m^{-3} $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 中において、定電流 10 A m^{-2} を印加し、所定の電位に到達してから、定電位で一定時間保持した。

ii) 多孔質型皮膜：263 K の 3.72 kmol m^{-3} H_2SO_4 もしくは 298 K の 0.22 kmol m^{-3} $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 中、定電流 100 Am^{-2} で、時間を変えて陽極酸化し、多孔質型皮膜を形成した。

iii) 複合型皮膜：ii)の方法でポーラス型皮膜を形成した後、ボレート溶液中において 10 Am^{-2} の定電流を印可して皮膜を形成した。

iv) 封孔処理：ii)及びiii)により皮膜を形成した一部の試料を沸騰2回蒸留水中に浸漬した。

電気化学測定：

i) 動電位分極： $0.05 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$ を加えた $0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3/0.05 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液中に試料を浸漬し、浸漬電位から走査速度 0.83 mV s^{-1} で電位走査し、その際の電流を測定した。電流が 10 Am^{-2} 流れたときの電位を局部腐食電位とした。

ii) 浸漬電位変化： $0.05 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$ を加えた $0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3/0.05 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液中に試料を浸漬し、浸漬電位の時間変化を測定した。

表面観察：陽極酸化後、腐食試験後の試料表面を共焦点走査型レーザ顕微鏡(CSLM)を用いて観察した。

3. 結果

3.1 陽極酸化挙動

緻密型(Figure 4)及び H_2SO_4 溶液中において多孔質型皮膜(Figure 5)を形成したさいに得られる、電位及び電流の時間変化の例を示す。高純度アルミニウムと同様に、緻密型皮膜において定電流印可時は、電位はほぼ直線的に増加し、定電位に切り替えると指数関数的に減少する。しかし、同じ電流密度を印可したさいの電位の増加速度及び定電位における電流の減少速度は、高純度アルミニウムに比べると小さい。このことから、 200 V (皮膜厚さ約 300 nm) までは、 55 mass\% Al-Zn めっき層上に、高純度アルミニウムとほぼ同様の酸化物皮膜を形成出来るが、その内部にはかなり欠陥が多いことが予想される。一方、硫酸溶液中の曲線は、初期に急激に電位が上昇した後、その増加速度は緩やかになり、約 400 s 経過後はほぼ一定の値を示す。この挙動は、高純度アルミニウムの曲線とは多少異なっているが、 2000 系アルミニウム合金とほぼ同じ挙動であるため、 55 mass\% Al-Zn めっき層上に形成した皮膜は、欠陥の多いポーラス構造を持つと予想される。 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 溶液中においても、 H_2SO_4 溶液中と同様に高純度アルミニウムの時とは、異なった電位変化が得

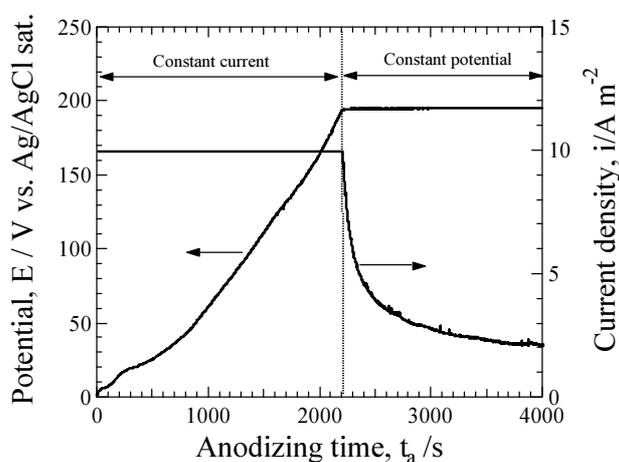


Figure 4 Changes in potential and current density with time during anodizing of Barrier type oxide film in $0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3/0.05 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

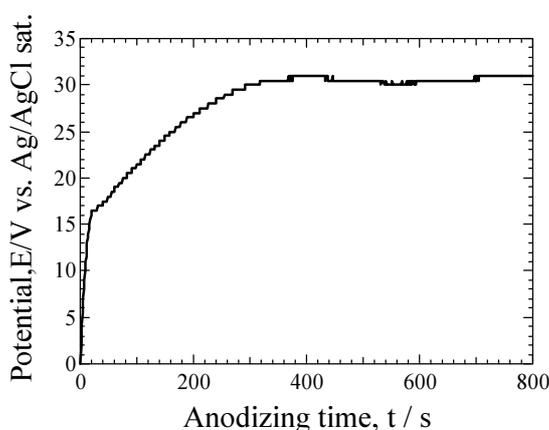


Figure 5 Change in potential with time during anodizing of Barrier type oxide film in $3.72 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ at 263 K .

られ、欠陥の多い多孔質構造の皮膜が得られたと考えられる。

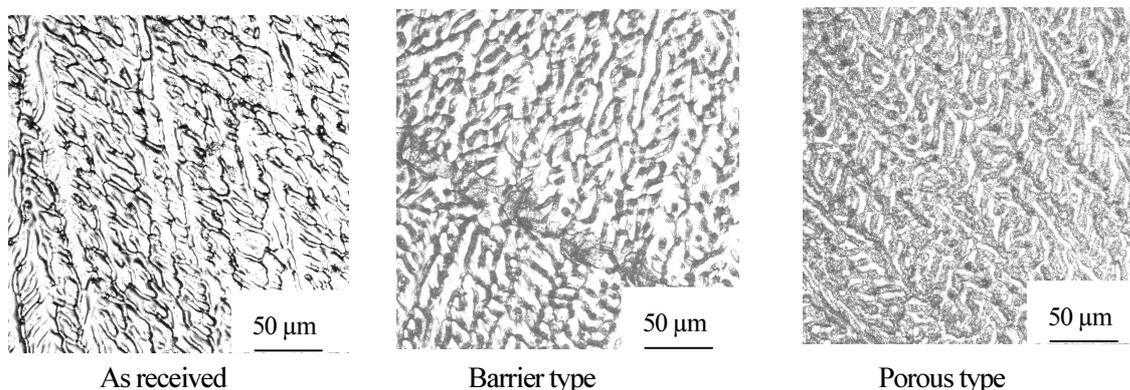


Figure 6 CSLM surface contrast images

アノード酸化前後の各試料表面のCSLM写真をFigure 6に示す。どちらの皮膜もほぼ透明であるため、酸化皮膜内部の不透明部及びめっき層が見えている。緻密型皮膜形成試料においては、陽極酸化前と表面形態に殆ど変化はない。しかし、多孔質型皮膜形成試料においては、表面の微細な凹凸が増えているように見える。封孔処理を行うと、表面の微細構造は見えなくなった。

3.2 動電位分極挙動

分極測定後試料表面を観察したところ、どの試料においても腐食生成物が観察できた。腐食生成物を除去すると局部溶解による食孔が観察できた。どの試料も同様の電流値まで分極したため、試料表面に前処理の顕著な違いは見られなかった。

$C_2H_2O_4$ 溶液中において緻密型皮膜を形成した試料およびそれを封孔した試料の動電位分極曲線をFigure 7に示す。参考のために陽極酸化していない試料の結果を点線で示す。浸漬電位に未処理材、緻密型皮膜形成試料、緻密型皮膜+封孔処理試料の順に貴側に変化するが、その差に大きな違いはない。全ての試料において、浸漬電位から分極を開始すると電流は急激に増加する。しかし、封孔処理試料においては、約-750 mVより貴な電位になると電流増加速度が他の2つの試料に比べて小さくなる。局部腐食電位を求めるために採用した、 10 Am^{-2} 以上の電流領域においては、反応種の溶液中の拡散の

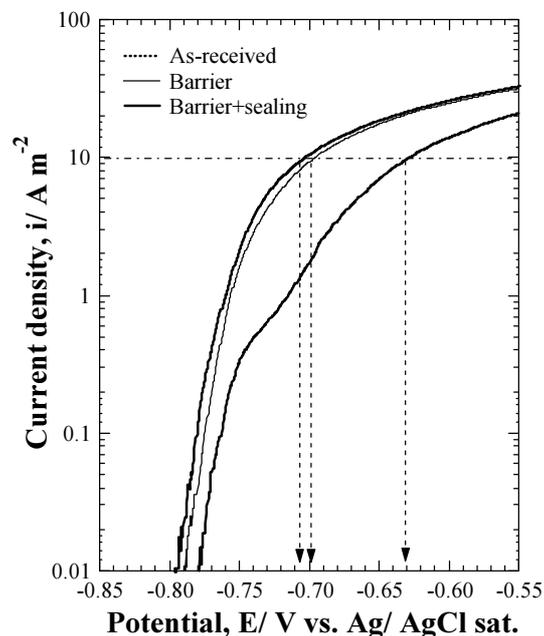


Figure 7 Polarization curves of barrier type anodic oxide film formed specimens with and with out sealing.

影響のために、電流は電位に依存しなくなる。初期においては、電流増加傾きは、処理による影響は殆ど見られず、約 20 mV/dec. である。封孔処理試料における -750 mV ~ -650 mV の傾きは約 70 mV/dec. であり、初期の 3 倍になる。局部腐食電位（電流が 10 A m^{-2} 流れた箇中に矢印で示した電位）は、緻密型皮膜化成試料と未処理試料で優位な差は見られない。しかし、緻密型皮膜形成後に、封孔処理することで 50 mV 以上貴側に变化している。

$0.22 \text{ kmol m}^{-3} \text{ C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 中で多孔質型皮膜を形成及びそれを封孔した試料の動電位分極曲線を Figure 8 に示す。緻密型皮膜と同様に、未処理材と多孔質型皮膜形成試料の浸漬電位はほぼ同じ値であるが、緻密型皮膜+封孔処理試料においては約 50 mV 貴方向にする。全ての試料において、浸漬電位から分極を開始すると電流は急激に増加する。陽極酸化および陽極酸化+封孔処理試料において、浸漬電位から局部腐食電位の電流変化の傾きは、約 30 mV/桁であり、未処理試料に比べ大きい。腐食電位も、皮膜形成試料と未処理試料において差はみられない。しかし、封孔処理することで、緻密型皮膜と同様に貴側に变化する。このような傾向は、 H_2SO_4 溶液中において多孔質型皮膜を形成した試料および複合型皮膜を形成した試料においても同様であった。

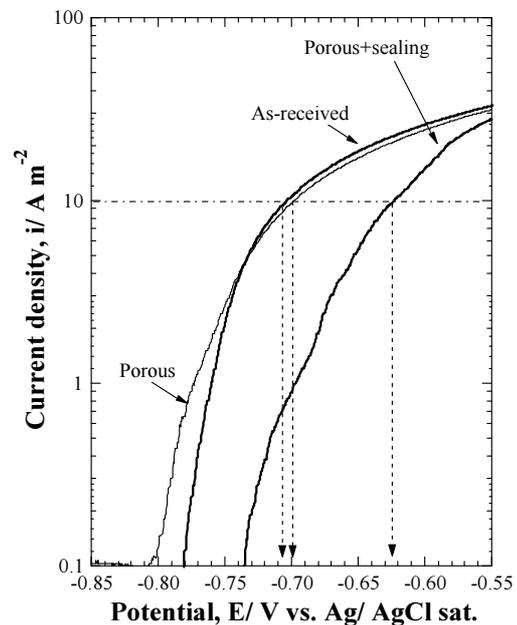


Figure 8 Polarization curves of porous type ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) anodic oxide film formed specimens with and with out sealing.

3.2 浸漬電位の時間変化

$0.05 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$ を加えた $0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3/0.05 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液中に多孔質型皮膜を形成およびそれを封孔処理した試料を浸漬した時の時間変化を示す。分極曲線からも明らかのように封孔処理によって浸漬初期の電位に大きな差はない。陽極酸化のみの試料においては、時間の経過とともに電位が卑側に変化し、約数 100 S 経過後に一定値、約 -1 V を示す。この値は、低アルミニウム含有亜鉛めっき鋼板をこの溶液中に浸漬した際の電位とほぼ等しい。封孔処理した試料においては、初期に電位は卑側に変化した後、貴側に変化し再度、卑側に変化した後、約

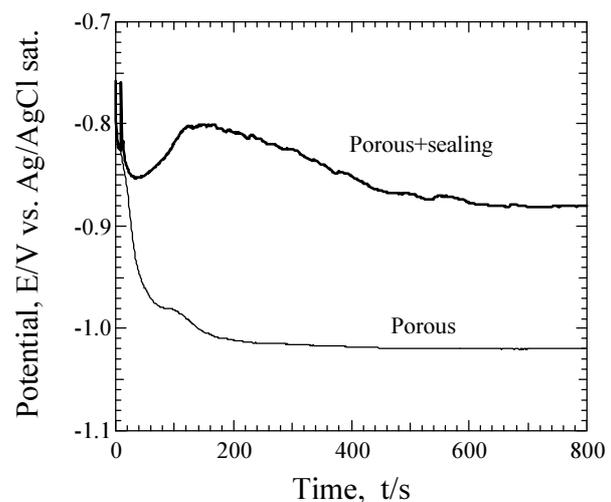


Figure 9 Changes in rest potential of porous and porous + sealing specimens.

-850 mV の一定値を示めず。陽極酸化のみの試料に比べ、封孔処理をすることで耐食性を向上できることを意味している。

Table 1 Rest potential and pitting potential of each treated specimens. (mV vs. Ag/AgCl)

	E_{rest}	E_{pit}
As-received	- 809	- 672
Barrier type	-757	-797
Porous type ($C_2H_2O_4$)	- 758	- 677
Composite type	- 711	- 661
Porous type (H_2SO_4)	- 997	- 375
Porous type (H_2SO_4) with Pore Sealing	- 956	397

3.3 最適な陽極酸化条件

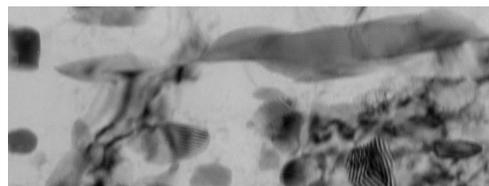
Table 1 に、本実験から得られた浸漬電位および局部腐食電位（孔食電位）をまとめて示す。浸漬電位は、同じ多孔質型皮膜でも溶液によって大きく異なっている。また、浸漬電位と孔食電位には相関が見られない。耐食性は、孔食電位に依存すると考えるならば、硫酸溶液中において陽極酸化することで、耐食性の改善が期待できる。硫酸中で形成した皮膜を封孔処理すると孔食電位が他の試料に比べ、約 1V ほど変化していることから、この皮膜は高い保護性を有していると言える。塗装の下地処理とした場合、封孔処理すると密着性に問題が生じる可能性が高い。陽極酸化皮膜上に塗装をおこなって実験はしていないので正確ではないが、これまでの実験結果からは、塗装の前処理としては、密着性（アンカー効果による）を考慮すると硫酸溶液中で形成した陽極酸化皮膜が最適であると考えられる。

3.4 耐食性向上の機構

酸化皮膜が電位もしくは時間に依存して厚くなる時は、同じ構造の皮膜で考えると、厚いほど耐食性は良くなる。緻密型と多孔質型では、皮膜構造および厚さ（多孔質層を含めた）が大きく異なるため、耐食性に違いが表れ、全皮膜厚さが厚い多孔質型の耐食性は緻密型より耐食性より高い。どちらの皮膜も封孔処理を行うと耐食性は向上する。

今回の結果も、緻密型と多孔質型の比較においては同様の傾向を示している。しかし、多孔質型に着目すると、 H_2SO_4 溶液中で形成した多孔質型皮膜の耐食性は、 $C_2H_2O_4$ に比べ向上し、さらに、封孔処理をすると格段に向上した。多孔質層の孔の直径および緻密層の厚さは $C_2H_2O_4$ 溶液中で形成した皮膜に比べ、 H_2SO_4 溶液中で形成した皮膜のそれらは小さい。孔が細いため、多孔質層を拡散する Cl^- の速度が遅くなりその結果、耐食性が向上したと考えることも出来る。しかし、陽極酸化の速度を考えると、耐食性に多孔質層内部の物質拡散がそれほど大きく寄与するとは、考えにくい。緻密層の厚さが耐食性に影響していると考え、 $C_2H_2O_4$ 溶液で形成した皮膜が H_2SO_4 溶液中で形成した皮膜より良いことになり、実験事実と矛盾する。

今回の皮膜は、高純度アルミニウムに形成する理想的な形態ではなく、内部に欠陥を多く含む例えば 2000 系アルミニウム合金に形成する皮膜に近いと考えられる。Figure 10 に超薄切片法により調整した試料の表面に近い部分の断面 TEM 写真を示す。めっき層内部に濃度の異なる相が混在していることが分かる。



100 nm

Figure 10 Cross sectional TEM photographs of outer edge of coated layer .

Figure 10 を基に、陽極酸化後の試料断面を Figure 11 に模式的に示す。試料中には、亜鉛濃度の高い部分とアルミニウム濃度の高い部分が存在すると考える。どちらの溶液を用いる陽極酸化条件においては、亜鉛の皮膜は形成できず、皮膜はアルミニウムで構成されている。しかし、今回使用した溶液間において pH に大きな差があるため、亜鉛の溶解速度に差が生じる。C₂H₂O₄ 溶液においては陽極酸化時に亜鉛を完全に溶解できないが、H₂SO₄ 溶液中では陽極酸化中に亜鉛を完全に溶解できると考えられる。その結果、残った亜鉛が皮膜内部の欠陥となる。更に、C₂H₂O₄ 溶液において形成した皮膜は、緻密層の厚さが厚いことから、図に示すような亜鉛濃度の高い部分に、陽極酸化時に緻密層が接する確率が高くなり、そのため緻密層内部の欠陥が多くなることも予想される。このように、溶液の溶解度および緻密層の厚さが共に影響することで、今回のような耐食性に差が見られたものと考えられる。

4. 今後の課題

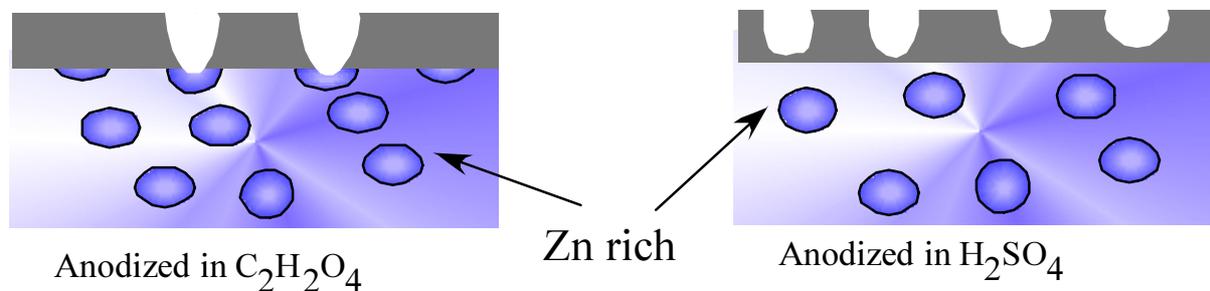


Figure 11 Schematic outline of cross section of anodized specimen.

クロメート処理に代わるめっき鋼板の表面処理法、特にアルミニウムを多く含むめっき鋼板に着目し、陽極酸化を基礎にした方法の開発を目指し研究を行ってきた。今回の研究からは、めっき層の構造や塗装の密着性などを考慮すると、低温の硫酸溶液中で形成した多孔質型皮膜が最適であると考えられる。しかし、溶液組成や温度等をかえることにより、より優れた方法が出てくる可能性はある。また、塗装との密着性、端面腐食についてはここでは考慮していないため、今後、これらを含めた総合的な腐食試験を行う必要がある。

参考文献

1) G. X. Zhang: " Corrosion and Electrochemistory of Zinc ", Plenum Publication Co., New York (1996).

- 2) Y. Hisamatsu, Bull. Jpn. Instl. Mtals, 20 (1981) 3.
- 3) Y. Miyoshi, J. Oka and S. Maeda: Trans ISIJ, 23 (1983) 974.
- 4) 材料の組織と特性部会、「表面処理鋼板の防錆機構解明および寿命設計研究会報告書」、(社) 日本鉄鋼協会 (2005).
- 5) 防せい特別委員会、「表面処理鋼板の端面 (切断面) の腐食対策一原理と実際」(社) 鋼材倶楽部 (1992).
- 6) 坂入正敏、板橋一馬、内田義孝、高橋英明, 鉄と鋼, 92 (2006) 16.
- 7) M.Sakairi, Y. Uchida and H. Takahashi, ISIJ Int., 46 (2006) 1218.
- 8) J.T. Kretchik, J. Chem., Health Safety, 13 (2006) 39.
- 9) B. Wessling, Adv. Mater., 6 (1994) 226.
- 10) W.K. Lu, R.L. Elsenbaumer and B. Wessling, Synth. Met., 71 (1995) 2163.
- 11) D. Kowalski, M. Ueda and T. Ohtsuka, Corros. Sci., 49, (2007) 1635.
- 12) M. Sakairi, Y Uchida, CMP-ISIJ, 19 (2006) 1124.
- 13) 内田義孝、坂入正敏、高橋英明、第 52 回材料と環境討論会要旨集, (2006) 389.
- 14) S. -M. Moon, M. Sakairi and H. Takahashi, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) B473.