ゾル-ゲル法によるアルミニウムへの耐化学性 および親水性被覆*

平井 伸治¹   嶋 影 和 宜¹   近 藤 幹 夫²   金 井 富 義²   和 田 健 二³

¹室蘭工業大学工学部材料物性工学科

²昭和アルミニウム株式会社小山製造所

³無機材質研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 3 (2000), pp. 195-201
© 2000 The Japan Institute of Metals

Chemical Corrosion Resistance Coating on Aluminum Substrates by the Sol-Gel Process

Shinji Hirai¹, Kazuyoshi Shimakage¹, Mikio Kondo², Tomiyoshi Kanai² and Kenji Wada³

¹Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Muroran Institute of Technology, Muroran 050-8585

²Showa Aluminum Co., Oyama Works, Oyama 323-0811

³National Institute for Research in Inorganic Materials, Tsukuba 305-0044

To improve the corrosion resistance to salt, acid and strongly alkaline attack, a sol-gel film using zirconium tetra-n-butoxide as a starting material has been coated directly on the surface of aluminum substrates via repeating one or twice dip-coating process. The heat treatment at 573 K or the UV-irradiation at ambient temperature was performed for forming dense coating films after the dipping-withdrawing of aluminum substrate into the sol. Zirconium oxide films were prepared on aluminum surface by these sol-gel processes. The coating films formed on the smooth aluminum substrates under UV-irradiation indicated excellent corrosion resistance for salt, acid and alkaline attack tests. For example, the surface area of the coating film corroded for 3600 ks in salt attack test decreased in the order of sol-gel coating film < chromate film < boehmite film and the sol-gel coating film had the best corrosion resistance. The coating films prepared on the coarse aluminum substrate by a boiling treatment after the heat treatment at 573 K also had greater corrosion resistance and appeared water-avid surface having contact angle of approximately 3°.

(Received August 30, 1999, In Final Form January 12, 2000)

Keywords: zirconium oxide, aluminum substrate, sol-gel process, ultraviolet irradiation, corrosion resistance, salt, acid and alkaline attack tests, water-avid surface

1. 緒 言

クロメート法は、アルミニウムに耐食性を付与する塗装下地処理として熱交換器用部品などに広く用いられている。しかし、米国では1988年6月にカリフォルニア州でクロムメッキおよびクロム酸アルマイト工場からの大気中への6価クロム放出の規制を目的とする法律である“South Coast Air Quality Management District Rule 1169”が成立¹⁾して以来、今日では全米規模でEPA(Environmental Protection Agency)やOSHA(Occupation Safety & Health Agency)により、ミストとして排出される6価クロムが厳しく規制され、ヨーロッパではクロメート処理品を排除する動きすらある²⁾。そこで、クロム以外の金属塩被覆や有機物被覆を始めとする、クロメート法の代替処理法の開発が急務となっている。

筆者らは、ジルコニウムアルコキシドを用いたゾル-ゲル法により、未封孔のアルミニウム陽極酸化皮膜にジルコニウム酸化物を被覆し、細孔中までゾル-ゲル皮膜が入り込んだ

陽極酸化皮膜の多孔質層と、その上のゾル-ゲル皮膜の被覆層から構成される複合皮膜の耐アルカリ性について報告してきた³⁻⁵⁾。被覆は、陽極酸化処理を施した基板のゾル中への浸漬・引き上げから被覆によって形成されたゲル膜の緻密化までの操作を繰り返すディップコーティング法により行った。ゲル膜の緻密化には、573 Kで加熱する方法と常温で紫外線を照射する方法⁶⁾を試み、いずれの複合皮膜もH₂SO₄溶液中で作製した厚さ20 μmの封孔後の陽極酸化皮膜と比べて、起電力測定試験(JIS H 8681)による耐アルカリ時間が25~66倍増加した。このような複合皮膜の耐アルカリ性の飛躍的な増加は、クロメート皮膜のように皮膜に欠陥が生じた場合、皮膜中に残存するクロメート溶液によって皮膜が再生されるとは別の機構⁷⁾で進行し、すなわちNaOH水溶液の複合皮膜中の侵入経路におけるZr(OH)₄やZrO(OH)₂のような化学的に安定な反応生成物の形成とその再溶解の重量による自己修復効果によるものと推定した³⁻⁵⁾。

本研究では基板に陽極酸化処理を施していないアルミニウム素材を用い、ゾル-ゲル法によりジルコニウム酸化物を被覆し、その皮膜の耐アルカリ性、耐塩性、耐酸性について調査するとともに、皮膜が塗装下地処理として水性塗料が使用

* 1998年9月日本金属学会秋期大会において発表

できる親水性皮膜であることを確かめるために、水に対する濡れ性についても調査し、そのクロメート代替処理法としての可能性について調べた。

ゾル-ゲル法により直接素材に被覆したアルミニウムの防食についての既往の研究では、牧島ら⁸⁾がテトライソプロポキシシランと塩化セリウムをゾルの出発原料に用いたゾル-ゲル法により $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ をアルミニウム箔に被覆し、303 K の 1N HCl 水溶液中で 5.4 ks の浸漬試験から、未被覆の基板に対する皮膜の腐食減量が 26~75% 減少することを明らかにした。また、Schmidt と Wolter⁹⁾ はジクロロジフェニルシランとジクロロ(メチル)ビニルシランとトリエトキシシランを出発原料に用いて有機-SiO₂ 複合材料を被覆し、323 K の 5% NaOH 水溶液や 40% KOH 水溶液および 5% H₂SO₄ 水溶液に対しても優れた耐食性を有することを報告している。また、Sugama ら¹⁰⁾ は、N-[(トリエトキシシル)プロピル]-4,5-ジヒドロイミダゾールとテトライソプロポキシジルコニウムを出発原料に用いて有機-ZrO₂-SiO₂ 複合材料を被覆し、常温の 0.5 M 食塩水中におけるアノード分極測定から被覆の優れた防食効果を確認している。Kato¹¹⁾ はトリエトキシシランを出発原料に用いて SiO₂ を被覆し、323 K にて 122.4 ks に及ぶ CASS 試験(JIS H 8681)から、未被覆のアルミニウム基板の腐食面積が 30% であるのに対し、皮膜の腐食面積は 0.02~0.05% まで減少することを確認した。さらに、皮膜の厚膜化を目的とした研究としては、トリセカンダリーブトキシアルミニウムを用いて作製したゾル中に浸基板と対極とを浸漬し、その間に電圧を印加させ、強制的にアルミニウム基板にゾルを泳動・電着させる電気泳動電着法により、厚さが 110~300 μm に達する緻密な Al₂O₃ 皮膜の形成¹²⁾に関する報告がある。この他、Zheng ら¹³⁾ はゾル-ゲル法による有機-Al₂O₃ 複合材料を被覆し、その耐塩性、塗料密着性、耐摩耗性の評価からクロム酸電解法を用いた陽極酸化処理法の代替法として可能性を示唆している。

本研究では、これまでに主にステンレス鋼の耐酸性¹⁴⁻¹⁶⁾ や耐高温酸化性¹⁶⁻¹⁸⁾ の改善を目的として被覆されてきたジルコニウム酸化物をアルミニウムの防食に応用するため、出発原料にテトラノルマルブトキシジルコニウムを出発原料に用い、これまでにアルミニウム陽極酸化皮膜の耐アルカリ性の飛躍的な向上が確認されたゾルを用いてアルミニウム基板に直接被覆し、防食効果に及ぼす基板表面粗さ、ゲル膜の緻密化処理および被覆後の沸騰水処理の効果などについて検討を行った。

2. 実験方法

化学組成が 99.13 mass% Al, 0.13 mass% Si, 0.57 mass% Fe, 0.12 mass% Cu の厚さ 0.5 mm のアルミニウム板(A1100)から 100×50(mm)に切り出したものを基板として用いた。基板の表面は、#80, #600, #1000, #1500の耐水研磨紙を用い、平均粗さ 2.68, 0.56, 0.29, 0.25 μm のものを用意し、また、未研磨で圧延傷が残る 0.20 μm のものを用いた。

ゾルは、試薬のテトラノルマルブトキシジルコニウム(Zr

純度: 99.99 mass%), ジェチレングリコール(水分: 0.1 mass%以下), 脱水エタノール(水分: 0.005 mass%以下)を用い、既報³⁻⁵⁾と同様の方法により調整した。また、ゾルの組成は、既報において調整直後の粘度が 1.3 mPa·s で、345.6 ks の熟成後においても 2 mPa·s を超えない長期安定性を有することが確認されたモル比でテトラノルマルブトキシジルコニウム: ジェチレングリコール: 水: 脱水エタノール=1:2:2:50のものをを用いた。

被覆は基板をゾルに浸漬し、一定速度で引上げ、大気中 0.3 ks 放置する乾燥、酸素雰囲気中 573 K にて 1.2 ks 加熱、または同じ酸素雰囲気中常温にて 1.2 ks 紫外線を照射する操作を 1~2 回繰り返すディップコーティング法により行った。なお、ディップコーティング法の場合、1 回のコーティング当たり形成される皮膜の厚さ(h)は、重力加速度に g を用いた(1)の経験式^{19,20)}にしたがう。この式によれば皮膜厚さは、ゾルの粘度(η)と基板の引き上げ速度(U_0)の増加とともに厚くなり、一方、ゾルの表面張力(γ_{LV})と密度(ρ)の増加とともに薄くなる。

$$h = 0.94 (\eta U_0)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2} \quad (1)$$

本研究では基板の引き上げ速度を、加熱処理の場合は 3 mm·s⁻¹, 紫外線照射の場合は 1 mm·s⁻¹ とし、紫外線照射の場合は 1 回のコーティング当たり膜厚を薄くした。加熱処理の場合、基板上に被覆された乾燥ゲル膜中から残留有機物を酸化によって CO₂ や H₂O として除去することにより皮膜の緻密化が行われるが、紫外線照射の場合は、 π - π^* 遷移に起因したアルキル基-O 結合の切断と Zr-O 結合の形成により緻密化が進行していると推定される⁶⁾。低圧水銀ランプから発生した紫外線(波長: 254 nm と 185 nm)のうち、本研究で使用したゾルや基板上に被覆した湿潤ゲル膜が 185 nm の紫外線を吸収することがこれまでに確認されているが⁶⁾, 1 回のコーティング当たり膜厚を薄くすることにより、皮膜の内部までへの緻密化を試みた。なお、一部の試料については、被覆終了後に基板を沸騰水に 2.7 ks 浸漬する沸騰水処理を行った。

皮膜の耐食性は、pH 6.5 の 4% 食塩水を 308 K に保持した試験室で 3600 ks 噴霧する塩水噴霧試験(JIS Z 2371), 酢酸を用いて pH 3 に調整した塩化銅(II)二水和物を含む 5% 食塩水を 323 K の試験室で 172.8 ks 噴霧する CASS 試験(JIS H 8681)のほか、10 mass% NaOH 溶液を 308±0.5 K に保たれた皮膜に接触させ、基板と溶液側の電極との間で 1 mV の電位が検出されるまでの時間を測定する起電力測定試験(JIS H 8681)により評価した。なお、塩水噴霧試験では耐塩性を白錆の発錆面積から求めた次のレイティングナンバー(以下、R.N.)を用いて評価した。発錆が全く見られないものを 5, 発錆面積が 10% 未満を 4, 25% 未満を 3, 50% 未満を 2, 50% 以上を 1 とした。

3. 結果および考察

3.1 基板の表面粗さが皮膜の耐塩性に及ぼす影響

Fig. 1 には各表面粗さを有する基板にディップコーティングを 2 回繰り返して被覆した皮膜の塩水噴霧試験結果を示

Fig. 1 Relationship between the surface roughness and the corrosion resistance to salt attack for coating films prepared by repeating twice dip-coatings.

Fig. 3 Relationship between the surface roughness and the corrosion resistance to salt attack for coating films prepared by repeating twice dip-coatings and a boiling treatment.

(a) $R_a=0.20 \mu\text{m}$

(b) $R_a=2.68 \mu\text{m}$

Fig. 2 SEM photographs of the surfaces of coating films. The coating films were prepared by repeating twice dip-coatings and heat treatment at 573 K.

す。基板の表面粗さが皮膜の耐塩性に大きく影響することが明らかで、573 Kにおける加熱処理および常温における加熱処理のいずれの場合も粗さの増加に伴い R.N. は減少した。573 K で加熱処理した平均粗さが $0.2 \mu\text{m}$ と $2.68 \mu\text{m}$ の基板上の皮膜表面について FE-SEM により観察すると、Fig. 2(a) および (b) に示すように、 $0.2 \mu\text{m}$ の平滑な基板の場合、

亀裂がほとんど見られないのに対し、 $2.68 \mu\text{m}$ の粗い基板では多数の亀裂が観察された。この亀裂の原因は、湿潤ゲルの皮膜中に存在する細孔からアルコールや水の溶媒が蒸発する際、毛細管力に起因した皮膜表面に平行に働く引張応力が生成することが知られているが²¹⁾、この引張応力が基板表面の研磨傷の凸部に集中するために発生したものと推定される。平均粗さが $0.2 \mu\text{m}$ の平滑な基板を用いて、573 K で加熱処理した場合には、コーティング回数が 1 回で、3600 ks の塩水噴霧試験においても全く発錆が見られない R.N.5 の皮膜の形成が確認されている。

一方、常温で紫外線を照射した場合は、表面粗さが $0.2 \mu\text{m}$ の場合のみ、加熱処理と変わらない良好な耐塩性を示したが、それを超えると R.N. は 2 まで減少した。例えば、平均粗さが $2.68 \mu\text{m}$ の基板上の皮膜を観察すると、Fig. 2(b) の加熱処理した皮膜よりも多数の亀裂が基板全面にわたって観察された。この多数の亀裂が発生する原因について、詳細は不明であるが、加熱処理の場合は酸化反応、紫外線照射の場合は光励起反応による皮膜中からの残留有機物の分解・除去機構の相違はもちろんのこと、紫外線照射の場合に皮膜の内部まで緻密化するために引上げ速度を加熱処理の場合よりも遅くして皮膜を薄くしていることなどが重畳し、紫外線照射による急激な緻密化時に、表面応力が基板のわずかな凸部においても集中したためと推察される。

3.2 皮膜の耐塩性に及ぼす沸騰水処理の影響

Fig. 3 には各々の表面粗さの基板にディップコーティングを 2 回繰り返して被覆した皮膜を、さらに沸騰水中に 1.2 ks 浸漬した皮膜の塩水噴霧試験結果を示す。Fig. 1 の沸騰水処理前の皮膜と比較すると、加熱処理、紫外線照射いずれの場合も皮膜の耐塩性が基板の表面粗さにほとんど依存なくなり、平均粗さが $2.68 \mu\text{m}$ の最も粗い基板においても R.N.4 の比較的良好な耐塩性を示した。すなわち、アルミニウム陽極酸化皮膜に同じ被覆と沸騰水処理を施すと、沸騰水処理を行っていないものと比べて耐アルカリ時間が 1.1~3.7 倍向上した場合⁴⁾と同様に、耐塩性も増加することが判明した。この表面粗さが $2.68 \mu\text{m}$ の基板上に被覆した沸騰水処理前後

の皮膜について FE-SEM により観察すると、Fig. 4 に示すように沸騰水処理後は、微細な析出物が亀裂の内部まで析出していることが観察された。この析出物の形態と大きさは、陽極酸化皮膜に同じ被覆と沸騰水処理を施したものと同等であった。析出物の同定を行うため皮膜表面の X 線回折を行ったところ、皮膜が非晶質であることを表わすブロードな回折ピーク³⁾以外の、電解研磨したアルミニウム板に浸漬した場合に生成する結晶性が低く、しかも過剰の水を含む疑似ペーマイト^{22,23)}や、その溶解と再結晶により形成されることが報告されているパイヤライト²⁴⁾のピークは検出されなかった。この他、FT-IR 吸収スペクトルにおいても 3280, 3090 と 1090 cm^{-1} の疑似ペーマイトやパイヤライトの吸収²²⁾が検出されていないばかりか、沸騰水処理後における新たな析出物による吸収も検出されていない。このことから析出物が、皮膜の亀裂部における沸騰水浸漬によるアルミニウムの溶解に起因したものではなく、広い pH 域の水溶液中で安定な $\text{Zr}(\text{OH})_4$ または $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ ²⁵⁾ のようなもので、高透過率を有するものであると推定される。なお、ゾル-ゲル皮膜の沸騰水浸漬による析出物の生成については、アルミナ皮膜では数十 nm の凹凸を持つ花卉状組織²⁶⁾となることが報告されている。

(a) Before boiling treatment

(b) After boiling treatment

Fig. 4 SEM photographs of the surfaces of coating films before and after a boiling treatment. The coating films were formed on coarse aluminum substrate ($R_a=2.68 \mu\text{m}$), and prepared by repeating twice dip-coatings and heat treatment at 573 K.

このように、ゾル-ゲル皮膜の耐塩性は、基板の表面粗さ、コーティング回数、加熱または紫外線照射のゲル膜の緻密化条件、さらには沸騰水処理に依存するが、3600 ks の塩水噴霧試験から、今回作製した皮膜は R.N.1 の無処理のアルミニウムはもちろんのこと、R.N.2 のペーマイト皮膜、R.N.3 のクロメート皮膜をも凌駕する耐塩性皮膜であることが確認された。

3.3 CASS 試験による皮膜の耐酸性

Fig. 5 には CASS 試験におけるコーティング回数と基板の腐食減量との関係を示す。基板には表面粗さが $0.20 \mu\text{m}$ の平滑なアルミニウム基板を用い、腐食減量は CASS 試験終了後、無水クロム酸-リン酸系洗浄液を用いて腐食生成物を除去し、さらに十分乾燥した基板の単位面積当たりの基板の質量減少から求めた。腐食減量はコーティング回数とともに減少し、2 回以上で腐食減量が従来のクロメート処理材よりも減少し、4 回における腐食減量を各種処理材と比較すると、無処理のアルミニウム、ペーマイト皮膜、クロメート皮膜、ゾル-ゲル皮膜(紫外線照射)、ゾル-ゲル皮膜(加熱)の順に後者ほど減少し、耐塩性と同様にゾル-ゲル皮膜の優れた耐酸性も確認された。Fig. 6(a)および(b)には、コーティング回数 4 回の皮膜の CASS 試験終了後、無水クロム酸-リン酸系洗浄液を用いて腐食生成物を除いた皮膜表面および孔食部の断面組織を示す。基板の圧延方向に平行に孔食が観察され、その孔食の深さは表面から約 $150 \mu\text{m}$ に達している。3.1 の耐塩性試験結果の考察と同様に、湿潤ゲルから溶媒が蒸発する際に発生する引張応力が基板表面の凸部に集中することにより皮膜に亀裂を生じ、そこから Cl^- イオンが侵入することから、孔食が始まるものと推定される。その後は、アルミニウムの孔食機構として報告されているように、アルミニウムのアノード溶解により溶出した Al^{3+} イオンが Cl^- イオンと結合して AlCl_3 を形成し、その加水分解により pH が低下し²⁷⁾、孔食が拡大したものと考えられる。

3.4 起電力測定試験による皮膜の耐アルカリ性

表面粗さが $0.20 \mu\text{m}$ の平滑な基板を用い、乾燥ゲル膜の

Fig. 5 Relationship between the repetition number of dip-coating and the mass loss of samples determined by the copper-accelerated acetic acid salt spray test.

Fig. 6 Photographs of (a) the surface of coating film and (b) the cross-section of pitting formed on aluminum substrate from which the corrosion products were removed by pickling after the copper-accelerated acetic acid salt spray test. The coating films were prepared by repeating four dip-coatings and heat treatment at 573 K.

Fig. 7 Relationship between the repetition number of dip-coatings and the alkaline duration time for coating film prepared by UV-irradiation or by heat treatment at 573 K.

緻密化を加熱処理により行った皮膜の耐アルカリ性のコーティング回数依存性を調査した。その結果を Fig. 7 に示す。ゾル-ゲル皮膜の耐アルカリ時間は、コーティング回数が2回において H_2SO_4 溶液中で作製した厚さ $20\ \mu m$ の封孔後の陽極酸化皮膜と比べて約2.7倍程度増加したが、陽極酸化皮膜に同じ被覆を繰り返した皮膜の25~66倍の増加³⁻⁵⁾には及ばなかった。また、コーティングをさらに繰り返すと耐アルカリ時間は減少した。膜厚はコーティング回数に比例して増加するが、式(2)で与えられる臨界厚さ(h_c)²⁰⁻²⁸⁾を超える

Fig. 8 SEM photographs of (a) the surface and (b) the fracture section of a coating film after an electromotive force measurement test. The coating films were prepared by repeating twice dip-coatings and heat treatment at 573 K.

と、皮膜中から溶媒の蒸発に伴って発生する引張応力(σ)により、皮膜に亀裂が発生する。

$$h_c = (K_{IC}/\sigma\Omega)^2 \quad (2)$$

ここで、 K_{IC} は皮膜の破壊強靱値、 Ω は皮膜と基板の弾性率の相対比に依存する関数(ゲル膜では $\Omega=1$)である。基板に陽極酸化皮膜を用いた場合も、コーティング回数に対する耐アルカリ時間に最大値が存在することは確認されている³⁻⁶⁾。皮膜の破断面の SEM 観察によって測定した皮膜の平均膜厚は、コーティング回数が1, 2, 3, 4回と増加するにつれて、膜厚も0.17, 0.20, 0.46, 0.66 μm と増加した。これらの膜厚測定と Fig. 7 の結果から、平滑な基板に被覆する場合、 h_c が0.20 μm 付近であるものと推定される。Fig. 8 に、耐アルカリ時間が最も増大したコーティング回数が2回の皮膜の起電力測定試験後の表面および断面の FE-SEM 像を示す。塩水噴霧試験および CASS 試験の場合と同様に、表面応力に起因した基板凸部における皮膜の亀裂から、アルミニウムの溶解が進行していることが明らかである。また、腐食部以外の正常な皮膜断面を観察すると、皮膜が溶解により若干薄くなっているが、NaOH 水溶液が基板に到達しアルミニウムを溶解した様子は観察されなかった。

Fig. 9 Relationship between the surface roughness and the contact angle of water for coating substrates prepared by repeating twice dip-coatings.

3.5 皮膜の水に対する濡れ性

ゾル-ゲル被覆がクロメート法の代替法となるためには、水性塗料が使用できる親水性皮膜であることも必要である。Fig. 1 および Fig. 3 の皮膜の水に対する接触角の測定結果を Fig. 9 に示す。未被覆の表面粗さが $0.20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム基板の接触角が約 80° 、ペーマイト皮膜が約 13° 、クロメート皮膜が約 29° であることから、同じ表面粗さが $0.20\ \mu\text{m}$ の基板上的 102° を最高とするゾル-ゲル皮膜の接触角は、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 皮膜に近い疎水性を示した。このようなゾル-ゲル皮膜の疎水性は、ゾルの調整時に出発原料であるアルコキシドを加水分解したり、さらにはコーティングの繰り返し回数毎に湿潤ゲルから不要な溶媒を除去するために十分な条件で緻密化処理を行っているにもかかわらず、皮膜中に疎水基となる未分解アルコキシ基がわずかに残存するためと推察される。二つの緻密化処理を比較すると、平滑な基板の場合、同程度の疎水性を示したが、表面粗さの増加とともに紫外線照射より加熱処理の方が接触角が増加する傾向が認められた。

一方、沸騰水に浸漬した後は、 $573\ \text{K}$ の加熱処理の場合のみ接触角は大きく減少し、特に、粗さが $0.56\sim 2.68\ \mu\text{m}$ の粗い基板では、接触角が $3\sim 4^\circ$ まで低下し、高い親水性を示した。表面粗さが $2.68\ \mu\text{m}$ の粗い基板を用い、 $573\ \text{K}$ にて加熱した場合と常温で紫外線を照射した場合の沸騰水処理後の皮膜表面の析出物を FE-SEM により詳細に観察すると、Fig. 10 から明らかなように紫外線を照射した皮膜上の析出物は、その端面がノコギリ状であり、また全体の表面積が大きくなる傾向が観察された。また、加熱処理した場合は、析出物が比較的基板に平行に析出している様子が観察され、このような析出物の形態は、わずかに残存する未分解アルコキシ基が加水分解反応にも関与しているものと推定される。いずれの場合も、析出物がヒドロキシ基のような親水性を有していることには間違いがないが、ゲルの緻密化に常温で紫外線を照射した場合は、析出物の面積が増加していることと、析出物と空気層との複合面の形成により、表面の濡れ性が表面の形状に大きく支配²⁹⁾されたため、親水性が発現されな

(a)

(b)

$0.2\ \mu\text{m}$

Fig. 10 SEM photographs of the surfaces of coating films formed on coarse aluminum substrates ($R_a=2.68\ \mu\text{m}$) by a boiling treatment after (a) heat treatment and (b) UV irradiation. The coating films were prepared by repeating twice dip-coating.

かったものと推定される。

3.6 ゾル-ゲル被覆のクロメート代替法としての可能性

皮膜の密着性や耐摩耗性など未解決の部分も残るが、テトラノールマルプトキシジルコニウムを出発原料に用いたゾル-ゲル皮膜は、耐食性および親水性において、クロメート皮膜を凌駕する皮膜であることが判明した。表面粗さが $0.56\ \mu\text{m}$ までの平滑な基板を用い、常温の紫外線照射により緻密化を行い、さらに沸騰水処理を施した皮膜は、耐食性に優れ、また $0.56\sim 2.68\ \mu\text{m}$ の粗い基板を用い、 $573\ \text{K}$ の加熱処理により緻密化を行い、沸騰水処理を施した皮膜は、耐食性のみならず水性塗料に対する親水性にも優れていた。

しかし、これらの被覆をクロメートの代替とするためには、加熱処理の場合には、さらに加熱温度を下げる必要がある、紫外線照射の場合には、親水性を発現させるために照射条件の詳細な検討や、複雑形状の基板にも照射を可能にするため基板を回転させるなどの照射方法の検討も必要である。この他、ゾルに有機溶媒を使用するため作業環境の問題や、ゾルのアルコキシドが高価であるという問題も残るが、耐食性や親水性はクロメート皮膜を凌ぐことは確固たる事実であり、今度、装飾性、耐摩耗性など新たな特性が確認され

ば、ゾルーゲル被覆が代替処理法の一つになりうる可能性があると考えられる。

4. 結 言

本研究ではテトラノルマルブトキシジルコニウムを用いたゾルーゲル法により、直接アルミニウム素材へのジルコニウム酸化物被覆を試み、その皮膜の耐食性と水に対する濡れ性について検討した。得られた結果は以下のように要約される。

(1) 塩水噴霧試験の結果、加熱処理、紫外線照射いずれの場合も、基板の表面粗さの増加とともに発錆が進行したのに対し、沸騰水処理を施した場合、発錆は表面粗さに依存しなくなり、最も粗い $2.68\ \mu\text{m}$ の基板においても発錆面積が 10% に満たない良好な耐塩性を示した。

(2) CASS 試験では、加熱処理、紫外線照射いずれの場合もコーティング回数が 2 回以上で、皮膜の腐食減量が従来のクロメート処理材よりも減少し、優れた耐酸性を示すことがわかった。

(3) 起電力測定試験による皮膜の耐アルカリ時間は、コーティング回数が 2 回において、 H_2SO_4 電解浴中で作製した厚さ $20\ \mu\text{m}$ の封孔後の陽極酸化皮膜と比べて約 2.7 倍まで増加した。

(4) 基板の水に対する接触角を測定したところ、沸騰水処理前は、加熱処理、紫外線照射いずれの場合も表面粗さに依存することなく $70\sim 90^\circ$ 付近のはっ水性を示し、紫外線照射の場合は、沸騰水処理後においてもはっ水性を示した。一方、加熱処理の場合の接触角は大きく減少し、特に粗さが $0.56\sim 2.68\ \mu\text{m}$ の粗い基板では接触角が約 3° まで低下し、超親水性の発現が認められた。

(5) 表面粗さが $0.56\ \mu\text{m}$ までの平滑な基板を用い、常温の紫外線照射により緻密化を行い、さらに沸騰水処理を施した皮膜は耐食性に優れ、また $0.56\sim 2.68\ \mu\text{m}$ の粗い基板を用い、 $573\ \text{K}$ の加熱処理により緻密化を行い、その後、沸騰水処理を施した皮膜は、耐食性のみならず水性塗料に対する親水性にも優れていることが判明した。

文 献

- 1) K. Takada: ALUMINIUMU-KENKYUKAISHI, **4**(1992), 1-4.
- 2) D. Matsuura: J. Surface Finishing Soc. Japan, **49**(1998), 215-220.
- 3) S. Hirai, S. Aizawa, K. Shimakage and K. Wada: J. Japan Inst. Metals, **59**(1995), 547-553.
- 4) S. Hirai, K. Shimakage, S. Aizawa and K. Wada: J. Am. Ceram. Soc., **81**(1998), 3087-3092.
- 5) S. Hirai, K. Shimakage and K. Wada: Materia Japan, **34**(1995), 1185-1187.
- 6) S. Hirai, K. Shimakage, M. Sekiguchi, K. Wada and A. Nukui: J. Am. Ceram. Soc., **82**(1999), 2011-2016.
- 7) T. Aoe: J. Surface Finishing Soc. Japan, **49**(1998), 221-229.
- 8) A. Makishima, M. Asami and K. Wada: J. Non-Cryst. Solid, **100**(1988), 321-324.
- 9) H. Schmidt and H. Wolter: J. Non-Cryst. Solid, **121**(1990), 428-435.
- 10) T. Sugama, N. Carciello and M. Miura: Thin Solid Films, **216**(1992), 249-258.
- 11) K. Kato: J. Mater. Sci., **28**(1993), 4033-4036.
- 12) D. Clark, W. Dalzell and D. Folz: Ceram. Eng. Sci. Proc., **9**(1988), 1111-1118.
- 13) H. Zheng, Y. Du, M. Damron, J. Wright and M. Tang: Metal Finishing, (1998), 35-38.
- 14) M. Shane and M. Mecartney: J. Mater. Sci., **25**(1990), 1537-1544.
- 15) M. Atik, C. 'Kha, P. Neto, L. Avaca, M. Aegerter and J. Zarzycki: J. Mater. Sci. Lett., **14**(1995), 178-181.
- 16) M. Atik and M. Aegerter: J. Non-Cryst. Solid, **147&148**(1992), 813-819.
- 17) K. Izumi, M. Murakami, T. Deguchi, A. Morita, N. Tohge and T. Minami: J. Am. Ceram. Soc., **72**(1989), 1465-1468.
- 18) K. Miyazawa, K. Suzuki and M. Wey: J. Am. Ceram. Soc., **78**(1995), 347-355.
- 19) L. Landau and B. Levich: Acta Physicochimica U.R.S.S., **17**(1942), 42-54.
- 20) C. Brinker, A. Hurd, P. Schunk, G. Frye and C. Ashley: J. Non-Cryst. Solids, **147&148**(1992), 424-436.
- 21) S. Sakka: ZOLU-GERUHO-NO-KAGAKU, AGUNE-SYOOFUUSYA, (1988), 35-45.
- 22) W. Vedder and D. Vermilyea: Trans Faraday Soc., **65**(1969), 561-584.
- 23) A. Pierre and D. Uhlmann: J. Am. Ceram. Soc., **70**(1987), 23-28.
- 24) P. Bowen, J. Highfield, A. Mocellin and T. Ring: J. Am. Ceram. Soc., **73**(1990), 724-728.
- 25) A. Paul: J. Mater. Sci., **12**(1977), 2246-2268.
- 26) A. Yuasa, H. Inaba, K. Tadanaga, M. Tatsumisago and T. Minami: Proc. XVII International Congress on Glass, **4**(1995), 445-449.
- 27) A. Evans, M. Drory and M. Hu: J. Mater. Res., **3**(1988), 1043-1049.
- 28) G. Itoh: J. Japan Inst. Light Metals, **31**(1981), 683-696.
- 29) H. Saito and H. Takazawa: J. Surface Finishing Soc. Japan., **47**(1996), 558-561.