環境調和型ウエット表面処理技術の最近の展開 —クロムフリー亜鉛系ハイブリッドめっき技術を中心に—

平 松 実* 日 野 実**
村 上 浩 二*** 金 谷 輝 人****

1. は じ め に

1972年のローマクラブ報告「成長の限界」や国連人間環境会議(ストックホルム会議：環境破壊の未然防止原則)に端を発して、1992年の国連環境開発会議(地球環境サミット：行動計画アジェンダ21)、EU(欧州連合)のELV指令(使用済み廃車指令：End-of-Life Vehicle Directive)やRoHS(電気電子機器の特定有害物質使用規制：Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment)さらにはグリーン購入法など、最近の表面処理は、国内外の環境規制により、低コスト、高機能化、長寿命化ニーズに加えて、6価クロム等の環境負荷物質を使用しないという「環境調和」の保証が不可欠となっている。また、2005年には国連気候変動枠組み条約・京都議定書が発効し、二酸化炭素削減に向け自動車の燃費向上を目的とした車体の軽量化が重要な課題となっている⁽¹⁾⁽²⁾。この軽量化を進める上で、アルミニウム、マグネシウムなどの軽量化材料の利用や高張力鋼等の利用による鋼板の薄肉化に際しては腐食防食技術がキーテクノロジーとなっている⁽³⁾。表1に表面処理技術を取り巻く国内外の環境規制と表面処理技術の課題を示す。

本稿では、表1に示す表面処理技術の課題を中心に、主に鉄鋼材料に対する最近の6価クロムフリー亜鉛系めっき技術の展開について紹介する。

2. ウエット(湿式)表面処理技術の特徴

代表的なウエット表面処理プロセスとしては、水溶液中の金属イオンを金属などの導電性素材(陰極)上に金属や合金として析出させる電気めっき法と、還元剤を用いてセラミックなどの非導電性素材上に金属イオンを金属や合金として析出させる無電解めっき法がある。

めっき法は、CVDやPVDなどのドライ表面処理プロセスと比較して、排水処理やめっき可能な金属の種類が限定されるなどの制約があるが、その特徴は以下の4点にまとめることができる。

- ① プロセス装置が比較的簡単で安価である。
- ② 373 K以下の低温成膜法であることから、繊維や樹脂等の熱に弱い素材にも適用できる。
- ③ ミクロン単位の複雑形状微細孔や微粒子から比較的大面積の製品まで、必要に応じて原子層単位の厚さからミリ単位の厚さまで精密に制御できる。
- ④ めっき皮膜の組織・組成・構造が電気化学的パラメータにより容易に制御できるため、合金めっき皮膜、複合めっき皮膜、金属間化合物皮膜、傾斜組成皮膜、準安定非平衡相皮膜、アモルファス皮膜等の皮膜形成が可能であるなど、コスト面から工業的な対応力が強い⁽⁴⁾。

こうしたウエット表面処理プロセスは、素材の欠点を補うことを目的とした装飾や防食性、耐摩耗性等の機能付与だけでなく、半導体や電子部品用途のはんだ付け性、磁性、触媒

* 岡山県工業技術センター材料技術部部長兼特別研究員(〒701-1296 岡山市芳賀5301)

** 岡山県工業技術センター材料技術部金属材料研究室長兼研究員

*** 岡山県工業技術センター材料技術部金属材料研究室技師

**** 岡山理科大学教授；工学部機械システム工学科

Recent Advance in Environmental Friendly Wet Surface Finishing Technology—Focusing on Chromium-Free Zinc Hybrid Plating Technology—; Minoru Hiramatsu*, Makoto Hino**, Koji Murakami***, Teruto Kanadani**** (*~****Industrial Technology Research Institute of Okayama Prefecture, Okayama. ****Okayama University of Science, Okayama)

Keywords: environmental friendliness, zinc-silica composite plating, silane coupling treatment, chromate alternatives, chromium-free zinc hybrid plating

2005年8月3日受理

表1 表面処理技術を取り巻く国内外の環境規制と表面処理技術の課題。

年代	1970	1980	1990	2000	2010	表面処理技術の課題
71/水質汚濁防止法						・シアンフリー、カドミウム代替めっきの開発
72/ローマクラブ「成長の限界」						
72/国連人間環境会議(ストックホルム会議)環境破壊の未然防止原則						
76/カナダ、ノルディックコード：自動車用鋼板の10年防錆						
92/国連環境開発会議(地球環境サミット：行動計画アジェンダ21)						・10年防錆用亜鉛系合金めっき・複合めっきの開発
(1) オゾン層破壊物質の廃止						・フロン等の塩素系有機溶剤の代替技術の開発
(2) 地球の温暖化防止(CO ₂ 削減)：自動車燃費向上・軽量化						・無電解めっき廃液の精製・再利用技術の開発
(3) 海洋汚染防止(海洋投棄と産業廃棄物の越境禁止)						・6価クロムフリー亜鉛めっきの開発
93/環境基本法：各種環境基準の改定強化						・鉛フリー & ウィスカーフリーはんだめっきの開発
01/グリーン購入法：グリーン調達の流れ加速						・自動車の軽量化： 高張力鋼、アルミニウム、マグネシウムの腐食防止技術の開発
03/EU(欧州)規制(WEEE)& RoHS, ELV 指令)						
Pb, Hg, Cd, Cr(VI)の使用禁止						
05/国連気候変動枠組条約 COP3 (京都議定書発効：CO ₂ 削減)						

(1) WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) Directive：廃電気電子機器指令

(2) RoHS (Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment) Directive：電気電子機器の特定有害物質使用規制指令2006年1月以降に販売する製品から Cd, Hg, Pb, Cr(VI), PDBE, PBB の使用禁止

(3) ELV (End-of-Life Vehicle) Directive：廃車指令2007年7月以降に販売する自動車から、Pb, Hg, Cd, Cr(VI)の使用禁止

(電極材料)、電磁波シールド性などの機能特性を付与する機能めっきとしても重要な役割を果たしている。さらに電子デバイス等のエレクトロニクス分野やシリコン超 ULSI 素子内の銅めっきによる微細配線形成技術としても活用されている。また、めっき皮膜そのものが製品となる電鍍(厚膜めっき)技術は、微小電子機械(マイクロマシン)システムの要素材料を微細加工する製造プロセスとして新しい展開がなされている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

3. 鉄鋼材料への亜鉛系ハイブリッドめっき

鉄鋼材料は強靱で加工性に富み、しかも金属の中で最も経済的な実用材料であるが、唯一の欠点はさび(以下、鉄のさびを赤さびと称す)やすいことである。この赤さび発生を防ぐために種々の表面処理が行われており、その中で鉄鋼系工業製品の防食めっきとしては、安価で良好な犠牲防食作用を有する亜鉛めっきが広く用いられてきた。さらに表1に示すように1970年代後半から自動車関連の法的な10年防錆基準が示されたことにより、亜鉛めっきは亜鉛系合金めっきや多層めっきへと進展した⁽⁷⁾。また、亜鉛は電気化学的に鉄よりも卑な電位を示すことから、腐食環境下において、亜鉛がアノードとなって溶解し、素材の鉄をカソードとして陰極防食する結果、亜鉛自身は白色腐食生成物(以下、白さびと称す)を発生する。このため、白さび発生を抑制を目的に、ほとんどが6価クロム(以下、Cr⁶⁺と称す)をベースとしたクロメート処理が施されている。Cr⁶⁺クロメート処理皮膜は、Cr⁶⁺を含む溶液中に亜鉛めっきを浸漬すると亜鉛の溶解反応とそれに続く水素による還元反応によって形成される。この皮膜は一種の不動態化皮膜で、亜鉛めっきに対するバリアー皮膜として、亜鉛の白さび発生を抑制するとともに、「クロメート不動態化皮膜が破壊されても、皮膜中に含

まれる可溶性のCr⁶⁺化合物が破壊された部分を再び不動態化する」といういわゆる自己修復作用を有することで、亜鉛めっきの耐白さび性を著しく改善している⁽⁷⁾。しかしながら、表1に示すように、国内外の環境規制により、Cr⁶⁺排除の動きは加速している。

これまでに、亜鉛めっきの耐白さび性の改善を目的としたCr⁶⁺クロメート代替処理法として、3価クロメート皮膜⁽⁸⁾やモリブデン酸系化成皮膜⁽⁹⁾、セリウム系化成皮膜⁽¹⁰⁾、トリアジンチオール皮膜⁽¹¹⁾やタンニン酸皮膜⁽¹²⁾等が開発されているが、Cr⁶⁺クロメート皮膜に匹敵する代替プロセスは確立されていない。現状、3価クロメート処理がCr⁶⁺クロメートの代替処理として実用化されているが、外的環境因子によるCr³⁺からCr⁶⁺への再酸化も懸念されており、クロムを含まないクロメート代替処理の開発は急務となっている⁽¹³⁾。

こうした背景から、筆者らはこれまでに環境調和型のシランカップリング処理(以下、S.C処理と称す)に着目し、亜鉛系めっき皮膜中にnmオーダの超微粒子シリカ(SiO₂)を分散共析(埋め込む)させる複合めっき技術と、この超微粒子表面にシランカップリング剤(以下、S.C剤と称す)の有機官能基を固定化する有機-無機-金属ハイブリッドめっき技術の研究を進めてきた⁽¹⁴⁾。

(1) 亜鉛めっきへのシリカ微粒子複合めっきとシランカップリング処理

めっき皮膜中にシリカやアルミナなどの無機質粒子あるいはテフロン等の有機質の微粒子を分散共析させる複合めっきは、耐摩耗性、自己潤滑性、非粘着性などの特性を改善する機能めっきとして注目されている⁽⁴⁾。これらの複合めっきは、マトリックス金属と分散微粒子の組み合わせによりめっき皮膜の高機能化が図られている。本プロセスでは、まず、

式(1)の化学構造式で表される S.C 剤が図 1 に示すように無機質シリカ微粒子と化学結合することに着目して、亜鉛系めっき皮膜中に分散共析させる微粒子としてシリカを選択した。

Y : ビニル基, アミノ基, メルカプト基などの反応性有機官能基で, 有機高分子材料と結合する。

(OR) : 加水分解性のアルコキシ基で, 加水分解によってシラノール基(SiOH)を生成し, これがシリカ系無機質材料と結合すると考えられている。

このシリカ粒子を介してシロキサン結合によって, 亜鉛めっき表面に S.C 剤の有機官能基を固定化する有機-無機-亜鉛系金属ハイブリッドめっき技術を考案した⁽¹⁵⁾。この亜鉛めっきの最表面の S.C 剤の有機官能基が, 腐食の原因となる水分を寄せ付けず, 亜鉛からの白さび発生を抑制できると考えている。

S.C 剤にはアミノ基やビニル基など各種の有機官能基を有

しているものがあり, S.C 処理は腐食環境や接着相手材に応じて, 表 2 に示すような各種有機官能基を適当に選択できるところが大きな特徴である⁽¹⁶⁾。

表 3 には, 代表的な亜鉛めっきおよび亜鉛-シリカ複合めっき皮膜の作製条件を示す。図 2 は, めっき浴中のシリカ濃度とめっき皮膜中へのシリカ共析量の関係を示す。界面活性剤を含まない基本めっき浴では, 浴中のシリカ濃度が増加してもめっき皮膜へのシリカ共析量の増加率は小さく, 浴中のシリカ濃度が 75 kg/m³ の時, シリカ共析量は約 0.27 mass% 程度であった。

めっき皮膜中への微粒子の共析機構としては, ①電気泳動-粒子陰極間の静電相互作用, ②機械的取り込み, ③ Van der Waals 力による陰極への粒子の吸着, ④ Guglielmi による 2 段階吸着モデルなどが提案されているが, 基本的には陰極表面への微粒子の共析は, 粒子表面の電荷が大きな決定要因であることはこれまでの知見でよく知られている⁽¹⁷⁾。

すなわち, めっき液中でのシリカ粒子は負に帯電している⁽¹⁸⁾ため, めっき皮膜中へのシリカ共析量が小さいと考え

図 1 シランカップリング剤のシリカ表面への作用機構。

表 3 亜鉛-シリカ複合めっき皮膜の作製条件。

基本めっき浴	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1 kmol/m ³
	NH ₄ Cl	0.5 kmol/m ³
	H ₃ BO ₃	0.5 kmol/m ³
界面活性剤	Dodecyltrimethylammonium Chloride (DTAC) C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₃ ·Cl	0.5 mol/m ³
	Polyoxyethylenelaurylamine (POELA) C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₂ CH ₂ O) _n H·(CH ₂ CH ₂ O) _n H	5 × 10 ⁻⁴ vol%
シリカ粒子	日本シリカ工業株式会社 ニップシール VN3 公称一次粒径 0.016 μm めっき浴中への添加量 0-50 kg/m ³	
めっき条件	電流密度 200 A/m ² , pH 4, 303 K めっき膜厚 9 μm めっき液の攪拌 循環ポンプ 8.3 mm ³ /s	

表 2 代表的なシランカップリング剤と適用樹脂。

化 学 名	構 造 式	主な適用樹脂
ビニル トリエトキシシラン	CH ₂ =CHSi(OC ₂ H ₅) ₃	不飽和ポリエステル, ポリエチレン, アクリル
γ-グリシドキシプロピル トリメトキシシラン	CH ₂ CHCH ₂ O(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	フェノール, エポキシ, メラミン, ウレタン
γ-メタクロキシ プロピル トリメトキシシラン	CH ₂ =CCOO(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	不飽和ポリエステル, アクリル, ポリスチレン, DAP, EPDM
γ-アミノプロピル トリメトキシシラン	H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	エポキシ, フェノール, メラミン, ナイロン, ウレタン, ポリアミド, ポリカーボネート
N-フェニル- γ-アミノプロピル トリメトキシシラン	-NH(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	エポキシ, ポリイミド, メラミン, フェノール
γ-メルカプトプロピル トリメトキシシラン	HS(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	エポキシ, ウレタン, 天然ゴム, SBR, 塩化ビニル, ネオプレン

図2 めっき浴中のシリカ濃度とめっき皮膜中のシリカ共析量の関係。

られた。そこで、シリカ表面を正に帯電させるため、亜鉛めっき浴に陽イオン界面活性剤 DTAC (Dodecyltrimethylammonium Chloride) を添加した。また、微粒子のめっき浴中の分散性を高めるため非イオン性界面活性剤 POELA (Polyoxyethylenelaurylamine) を添加した。その結果、この両者の界面活性剤を含むめっき浴の場合では、浴中のシリカ濃度の増加にともない、めっき皮膜中へのシリカ共析量もほぼ直線的に増加し、浴中のシリカ濃度が 50 kg/m³ の時、シリカ共析量は約 1.6 mass% まで増加した。

図3に代表的な亜鉛および亜鉛-シリカ複合めっきの表面状態を示す。めっき表面の形態は、界面活性剤を含まない亜鉛めっき浴では平滑状であるのに対して、今回使用した界面活性剤はシリカ共析量を増加させるだけでなく、亜鉛めっきの表面の形態を凹凸状にさせる効果を有することがわかった。この陽イオン界面活性剤が成長する特定の亜鉛めっき結晶面に強く吸着し、めっき表面の形態を平滑状から凹凸形状に変化させるメカニズムについてはすでに報告している⁽¹⁹⁾。めっき浴中への陽イオン界面活性剤の添加により、正に帯電したシリカが陰極側に引きつけられ、めっき皮膜中へのシリカ共析量が増加したものと考えられる。この界面活性剤は、その電荷や極性によって電極界面での金属イオンや電解中に発生する水素等の吸・脱着に多大な影響を及ぼし、亜鉛系合金めっきにおいては表面形態のみならず、合金組成にまで変化をもたらすことがわかっている⁽²⁰⁾⁻⁽²³⁾。

(2) シランカップリング処理した亜鉛-シリカハイブリッドめっき皮膜の構造と表面性状

S.C 処理した亜鉛-シリカ複合めっき表面の構造と表面性状について調べるため、一例として、シリカを 0.15 mass% 含有する亜鉛シリカ複合めっき表面を、メルカプト (-HS) 基を有する S.C 剤 3-MPS [HSCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃]、以下 3-MPS と称す] で処理した。その S.C 条件を表4に示す。未処理および 3-MPS で処理した亜鉛-0.15 mass% シリカ複合めっき表面の広域走査 XPS スペクトルを図4に示す。3-MPS で処理した試料からは、Zn, O, Si, C の他に 3-MPS の

図3 亜鉛および亜鉛-シリカ複合めっき表面の SEM 写真 ((a) 亜鉛基本めっき浴, (b) 亜鉛基本めっき浴+シリカ 10 kg/m³, (c) 亜鉛基本めっき浴+界面活性剤, (d) 亜鉛基本めっき浴+界面活性剤+シリカ 50 kg/m³)。

表4 シランカップリング処理条件。

試料の乾燥	373 K-3.6 ks	
シランカップリング処理	3-MPS†	3 vol%
	メタノール	96 vol%
	水	1 vol%
	室温-3.6 ks 浸漬	
試料の乾燥	373 K-3.6 ks	

† HSCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃

メルカプト基 (-SH) に由来する S_{2s} および S_{2p} が検出された。

次に、それぞれの元素の状態分析を行うために、狭領域走査 ESCA スペクトルを求めた。図5は 3-MPS で処理したものおよび未処理の亜鉛-0.15 mass% シリカ複合めっき表面の Si_{2p}, C_{1s} および O_{1s} の各スペクトルを示す。詳細な解析結果はすでに報告⁽²⁴⁾しているが、その概要は次の通りである。

① 図5(a)に示す Si_{2p} スペクトルの結合エネルギー 103.90 eV に現れるピークは、めっき皮膜に分散共析した SiO₂ に由来するピークの他に、101.90 eV に現れる三官能シリコーン R-Si≡O₃ に由来するピークが認められる。

② 図5(b)に示す C_{1s} スペクトルは、未処理試料では、CH₂ (284.60 eV), C-O (286.10 eV), C=O (287.60 eV), CO₃²⁻ (289.20 eV) の四つの成分に分離することができるのに対して、3-MPS 処理試料では、3-MPS [HSCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃ の下線部] の有機官能基にもとづく -CH₂-, C-S, C-Si 成分が認められる。また、C-O 成分の増加は、S.C 剤の一部が重合せずに、R-Si-O-CH₃ として付着していることによるものと考えられる。

③ 図5(c)に示す O_{1s} スペクトルから、S.C 処理を施した

図4 Zn-0.15 mass%シリカ複合めっき表面の広域走査 ESCA スペクトル((a) 未処理, (b) 3-MPS 処理).

図5 Zn-0.15 mass%シリカ複合めっき表面の ESCA スペクトル((a) Si2p, (b) C1s, (c) O1s).

試料の ZnO が、未処理の試料と比較して相対的に減少するとともに、ZnCO₃ が認められなくなった。

上述の解析結果から、S.C 処理を施した亜鉛-シリカ複合めっき表面の状態は、一部、未反応の S.C 剤が残存しているものの、図 6 の模式図に示されているように、最表面にはシリカ粒子とシロキサン結合を形成した 3-MPS および亜鉛マトリックスの氧化物表面の OH 基と水素結合に近い形で結合した 3-MPS、その下層にはシリカ微粒子および亜鉛めっき層で構成されているハイブリッド構造のめっき皮膜になっていると推察した。最表層に有機官能基を有する亜鉛系ハイブリッドめっきの表面は、塗料やゴム等に対する高分子接着性に優れていることはすでに報告している⁽¹⁶⁾⁽²⁴⁾。

図6 3-MPS 処理した亜鉛-シリカ複合めっき表面の模式図。

(3) シランカップリング処理した亜鉛系-シリカハイブリッドめっき皮膜の耐食性

(a) 亜鉛-シリカ複合めっきの耐食性に及ぼす S.C 剤の有機官能基の影響

亜鉛めっき皮膜中への nm オーダ微粒子の共析は、耐白さび性を改善しなかったが、耐赤さび性は著しく改善されることを報告してきた⁽²⁵⁾。すなわち、シリカを含まない 9 μ m 厚みの亜鉛めっきが 346 ks で赤さび発生するのにに対して、シリカ共析量が 3.6 mass% の時、赤さび発生は 4320 ks まで認められず、純亜鉛めっきに比較して約 12 倍の耐食性が得られた。シリカ共析による耐赤さび性の改善は、シリカを含む亜鉛の緻密な腐食生成物からなる保護皮膜の形成に起因し、この保護皮膜が素材鉄に対して緩やかな犠牲防食作用を有すると推察した。ところで、シリカ微粒子を含む有機被覆亜鉛めっき鋼板におけるシリカの防食機構について、窪田ら⁽²⁶⁾は腐食環境下では、シリカがオルトケイ酸として微量溶解することにより、ケイ酸イオンとめっき層から溶出した Zn²⁺ イオンとの間に不溶性の塩が形成され、これがバリアーとなって腐食を抑制すると推定している。亜鉛-シリカ複合めっきにおいても、耐赤さび性に及ぼすシリカ粒子の役割はほぼ同様であると考えられるが、その防食メカニズムの詳細な検討は今後の課題としたい。

図 7 は、亜鉛-シリカ複合めっきの耐食性に及ぼす S.C 剤の有機基の影響を塩水噴霧試験により調べた結果を示す。めっき皮膜中へのシリカ共析量は 0.36 mass% 一定(めっき膜厚も 9 μ m 一定)とし、S.C 剤としては、有機基の異なる四種類の S.C 剤を用いた。未処理のめっきが 518 ks で赤さび発生するのにに対して、有機基を持たないテトラエトキシシラン(以下 TES と称す)で処理したものでは、691 ks と S.C 処理効果はあまり認められなかった。しかし、アルキル基を有するエチルトリエトキシシラン(以下 ETES と称す)で処理したものの赤さび発生までの時間は、TES に比較して約 3 倍向上した。これは、めっき表面に固定化された疎水性のアルキル基が外に向かって配向しているため、この有機基が塩水に対してバリアーとして作用しているためと考えられる。また、有機基の違いによりその耐食性は、かなり異なった挙動を示した。特にアミン系の γ -アミノプロピルトリエトキ

図7 耐食性に及ぼすシランカップリング剤の有機基の影響。

シシラン(以下γ-APSと称す)で処理したものは、未処理のものと比較して、約6倍と著しい耐食性の向上効果を示した。ところで、金属の腐食抑制剤(インヒビター)として、アミノ基(-NH₂)を有するインヒビターが-NH₃⁺として金属表面に強く吸着し、アルキル基でつくる疎水性の障壁により金属の腐食を抑制する⁽²⁷⁾ことはよく知られているが、アミン系のS.C剤においても、インヒビターと同様にγ-APSの末端アミノ基-NH₂が-NH₃⁺としてめっき表面に強く吸着し、疎水性の炭化水素基によるバリアーにより、耐食性が向上していると考えられる。

(b) Zn-Ni-シリカハイブリッドめっき

S.C処理した亜鉛-シリカ複合めっきの耐赤さび性は、同じめっき厚のクロメート処理亜鉛めっきと比較して優れているが、耐白さび性については改善されなかった。そこで、この耐白さび性を改善するため、シリカ微粒子を分散共析させるマトリックスめっき金属として、亜鉛めっきの代りに耐食性の優れたZn-11 mass%Ni合金めっき皮膜⁽²⁸⁾を選択した。

図8には、Zn-11 mass%Ni-シリカ複合めっき表面のSEM観察結果を示す。(a)はZn-Ni合金めっき表面、(b)はZn-11 mass%Ni-シリカ複合めっき(シリカ共析量: 2.1 mass%)表面で、めっき皮膜表面は20 nmの超微粒子シリカが分散共析している様子が認められる。また、図9はX線回折の結果を示す。シリカ微粒子を保持するめっき皮膜の結晶構造は、耐食性に優れている金属間化合物のγ相(Ni₅Zn₂₁)⁽²⁸⁾のみで構成されていることがわかる。このγ相の高耐食性は、電気的絶縁性が高いZnCl₂·4Zn(OH)₂がZn合金めっき表面を被覆すると、酸素の還元反応が抑制されて腐食速度が低下すること、および亜鉛が合金化することによりZnOよりもZnCl₂·4Zn(OH)₂が安定に生成されることによると考えられている⁽²⁹⁾。

図10には、塩水噴霧試験におけるZn-Ni-シリカ複合めっき皮膜の赤さび発生による裸耐食性と皮膜中のシリカ共析量の関係を示す。皮膜中のシリカ共析量の増加にともない、耐食性が向上し、2 mass%のシリカ共析により、赤さび発生は28800 ksと未共析のものと比較して耐食性が2倍以上向上し、同じ膜厚の亜鉛めっきと比較した場合、60~100倍程度の耐食性を示す。Zn-Ni合金めっき-シリカ複合めっき皮膜の優れた耐食性は、腐食初期に形成される絶縁性の高い塩基性塩化亜鉛(ZnCl₂·4Zn(OH)₂)とシリカを含む腐食生成物から成る保護皮膜の形成によると推察した。このようにZn-Ni-シリカ複合めっきは、亜鉛めっきに比べ、優れた裸耐食性を有することから、亜鉛めっきの1/10以下の膜厚でも亜鉛めっき以上の耐食性を得ることが可能となった。「薄い皮膜で高耐食性」は、電解時間短縮による省エネルギーや皮膜の省資源化の観点からも地球環境問題に貢献できる。

図8 FE-SEMによる観察結果((a) Zn-Ni合金めっき, (b) Zn-11 mass%Ni-2.1 mass%SiO₂複合めっき)。

図9 X線回折結果。

図10 皮膜中のシリカ共析量と赤さび発生時間の関係。

ここで、Zn-Ni-シリカ複合めっきにおける耐食性向上に及ぼすシリカの役割を明らかにするため、皮膜中でのシリカ共析の状態を調べた。図11には、皮膜断面のTEM観察および元素マッピング結果を示す。皮膜表層には約50 nmの緻密なシリカリッチ層の生成が確認できる。また、GD-OES

図11 皮膜表面側での断面 TEM 観察および元素マッピング結果((a) 明視野像, (b) Zn-K α , (c) Ni-K α , (d) Si-K α , (e) O-K α).

による皮膜の深さ方向分析においても TEM 観察結果と一致するプロファイルが得られた。このシリカリッチ層が塩水に対する腐食のバリアーとして作用し、耐食性の向上に寄与していることを明らかにした⁽³⁰⁾⁽³¹⁾。

このようなシリカ粒子の表面偏析の形成には、複合化するシリカ粒子のサイズと電気化学的に貴な Ni よりも卑な Zn が優先的に析出する異常共析⁽³²⁾が起因していると推察されている。なお、ミクロンサイズの大きなシリカ粒子を使用した場合、ナノ粒子で得られる緻密なシリカリッチ層は形成されず、腐食に対するバリアー効果が劣ることはすでに報告している⁽³³⁾。

次に、Zn-Ni-シリカ複合めっき (Ni 共析量：11 mass%，シリカ共析量：2.1 mass%) に対して、インヒビター効果の優れている γ -APS [$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$] を用いて S.C 処理 (3% γ -APS-エタノール溶液、浸漬 1.8 ks, 373 K $\times$ 3.6 ks 乾燥) を施した。図12には、同量の純水を滴下した S.C 処理前後の表面の水滴の様子を示したが、最表層に固定化された S.C 剤によって、水に対する接触角が著しく増加し、撥水作用が付与されている⁽³⁴⁾。

表 5 には、耐食性に及ぼす Zn-Ni 合金めっきへのシリカ粒子の共析と S.C 処理の影響を調べた結果を示す。シリカ共析によって耐赤さび性は向上し、さらに S.C 処理により著しい耐赤さび性向上が認められた。一方、耐白さび性については、亜鉛めっき皮膜中へのシリカ共析および S.C 剤の有機官能基の固定化も大きな改善効果を示さなかったが、シリカ微粒子を共析させるめっき金属を亜鉛から耐食性の良好な γ 相構造 ($\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$) の Zn-Ni 合金めっきに代えることにより、クロメート処理亜鉛めっきとほぼ同程度までに改善することができた。この nm オーダのシリカ微粒子の分散共析およびアミン系シランカップリングの有機官能基による耐食性向上効果については、腐食促進因子である水分の透過抑制とアミノ基のインヒビター作用との相乗効果によると考えている。しかしながら、耐白さび性をさらに飛躍的に改善するためには、nm オーダのシリカ微粒子の均一分散共析とその表

図12 シランカップリング処理による濡れ性の状況((a) めっきのまま, (b) シランカップリング処理)。

表 5 塩水噴霧試験における各種皮膜の耐食性。

皮 膜	白さび 発生時間 ks	赤さび 発生時間 ks
亜鉛めっき	<29	605
亜鉛めっき +クロメート処理	170-260	1300
亜鉛-ニッケル- シリカ複合めっき	<86	>29000
亜鉛-ニッケル- シリカ複合めっき +シランカップリング処理	170	>36000

注：めっき厚はいずれも 9 μm

面へのシランカップリング剤の有機官能基を、分子レベルでさらに密に配列、固定化 (いわゆる自己組織化：Self-Assembled) することが重要であろう。

最近、志田ら⁽³⁵⁾は、クロムフリー防食薄膜として、自己組織化りん酸ジルコニウムについて報告しているが、nm オーダの分子を制御する自己組織化単分子膜 SAM (Self-Assembled Monolayer) は、S.C 処理と同様に、クロムフリー化の有力な手法と考えられる。

(c) 耐環境脆化特性

素材の軽量化の流れの中で、鉄鋼材料では高張力鋼材が多される傾向にあるが、引張り強さが 1 GPa を大きく超えるばね材や炭素鋼の焼入れ材、高張力鋼ボルトなどに防食のため亜鉛めっきを施すと、母材がある時間経過後に突然に破壊を引き起こす (水素脆化あるいは遅れ破壊とも呼ばれている) ことが経験されている。この亜鉛めっきが高張力鋼材に対して水素脆化を起こしやすいのは、六方稠密構造を有する亜鉛めっき層が水素をほとんど透過させない性質を有するため、亜鉛めっき層によって鋼中に閉じ込められた吸蔵水素原子が、引張応力環境下で母材の応力集中箇所集まり、そこで水素が母材の転位の運動を促進するために、塑性変形が局所的に生ずる結果と考えられている⁽³⁶⁾。これに対して、Zn-Ni 合金めっきは亜鉛めっきに比較して水素脆化度は非常に小さく低水素脆性めっきであることはすでに報告⁽³⁷⁾されており、高強度鋼材への防食めっきとして適している。さらに亜鉛めっき皮膜中へのシリカ共析は水素脆化度を低減するという知見⁽³⁶⁾も得られており、この Zn-Ni-シリカ複合め