

VOC フリー常温硬化金属防錆下地処理の提案

要旨

金属表面処理において、クロム、リン酸などの規制は日々厳しくなっており、環境にやさしい表面処理法の必要性が増しています。代替手法の一例としては、水性化や重金属を使わないシラン処理等が挙げられます。ですがこれらの技術は 80-200°C の高温焼付温度が必要でした。

高毒性金属の使用をなるべく止めていこう、という方向性とは裏腹に、実際は技術力不足やコストの問題から、こうした高温焼付タイプの低環境負荷技術への切り替えが進んでいないのも事実です。

我々は最初に、撥水性ジアミノ有機シランオリゴマーと水系ゾルゲルシランによる常温硬化二液タイプの表面処理を試み、アルミ合金及び鋼板表面に対して優れた耐食性、耐アルカリ性、耐候性を付与できる結果を得ました。

撥水性ジアミノ有機シランオリゴマーと水系ゾルゲルシランを組み合わせることにより、焼付温度を上げることなく撥水性、金属表面不活性化、塗膜高架橋密度を達成することができました。

我々のこの発見は、シラン表面処理において最も障害となっていた高温焼付を不要とし、“環境にやさしい”塗装技術を成し遂げることができました。

はじめに

腐食とは、世界中において、最も産業にダメージを与えその防止に多大な費用がかかる自然現象の一つです。それは航空、自動車、建設、電気電子等あらゆる産業に毎年のように被害を与えます。防食にはいくつもの手法があります。クロム酸処理は最も良く知られた方法の一つですが、各国規制で減少傾向にあります。

2013 年より、6 価クロムは REACH で発がん性物質に分類され、EU 内で規制されました。

欧州化学庁 (ECHA) は飛行機等の特定用途に限って 6 価クロムの使用を認めていますが、依然として EU は使用を認めていません。

腐食に起因し起こるであろう今後の多くの問題を解決するため、また航空機等では長期の物性評価を要するため、環境にやさしい代替防食技術の早期確立は産業界における重要なテーマと位置付けられています。

その代替秘術の一つが有機シランです。有機シランによる防食メカニズムはケイ素をベースにした高架橋による金属表面のバリアです。有機シランは一方で架橋が進むことにより揮発性有機物 (VOC) を出し、このことは「環境にやさしい」代替品とは相反します。

我々はこの問題をも解決し、VOC フリーの塗装システムを確立しました。

有機アルコキシシランは加水分解可能なアルコキシ基を含んでおり、無機物表面の水酸基と共有結合します。また有機アルコキシシランは、有機官能基を持っており各種有機物と反応します。この二つの反応により「シランカップリング剤」と呼ばれます。カップリング反応を強固にするためには加水分解に必要な十分の水が必要で、この反応によりアルコールが副生します。メトキシシランからはメタノール、エトキシシランからはエタノールが副生します。

加水分解したシラノール基は無機物表面に移行し、無機物表面の水酸基及び自身のシラノール同士と水素結合をし、次いで脱水縮合しうる十分な条件下で（温度、pH 等）シロキサン結合 (Si-O) を無機物表面及びシランカップリング剤間で形成し、無機物表面にシロキサン架橋ネットワークを形成します。(図 1)

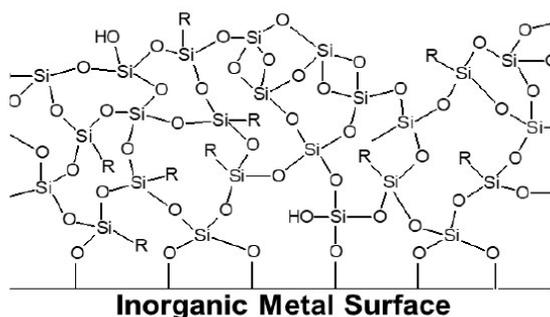


図 1 脱水縮合後の無機物表面でのシロキサン架橋ネットワークによる表面不活性化

このシロキサン架橋ネットワークは、水や塩類の浸透を妨害することにより、無機物（金属）表面の不活性化に寄与します。また有機官能基部分（R 基）は、撥水性やその上層にくる塗料等の有機物との反応に寄与し、更なる防食効果が表れます。

シラノールの脱水縮合を加速させる大きな要因の一つは、系からの水分の除去です。水系シランによる金属表面処理は 80-200°C 程度の加熱が有効ですが、このことがシランによる表面処理を使いづらくしていますが、シラノール脱水縮合させるには加熱以外にも方法はあり、撥水性のあるジアミノ基を有するメトキシシランオリゴマー(図 2) を添加することで、水系であってもシロキサン架橋密度を上げることが可能です

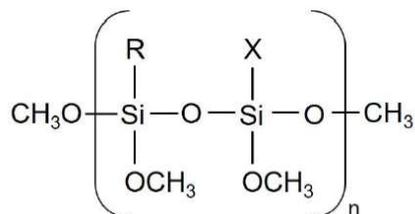


図2 撥水性ジアミノシランオリゴマーの構造
Rは撥水性付与基（アルキル基）、Xはジアミノ基

加えてジアミノ基は、酸性～中性状態のpHを上昇させアルカリ性にするによりシラノールの脱水縮合を加速させます。このことにより加熱せずともシロキサン架橋のネットワークが形成されるものと考えています。

通常、撥水性シランオリゴマーは無溶剤もしくは溶剤系で使用されるのですが、この撥水性ジアミノシランオリゴマーは、金属表面処理工程時間中は水中でも安定で、オリゴマー中のアミノ基がその水中安定性に寄与しているものと考えられます。

今回は、ごく微量の揮発性有機物（<1%）を含む官能性コロイダルシリカを併用した系での検討を行いました。この水系下地処理が十分な防食効果を発揮するかどうかは金属の種類や測定環境に依ります。また撥水性シランオリゴマーの添加による更なる防食性向上のメカニズム解析は、この新防食技術を理解する上で重要になってきます。

重金属を使わないゾルゲル金属下地処理の一つの代表的な商業実例としては航空機産業が挙げられ、10年以上にわたり、有機シラン + n-プロポキシジルコニウム 二液系が使われています。この系ではA液は98-99%の水と<1%のn-プロポキシジルコニウム、<0.5%の酢酸、<0.5%のIPA。一方B液は97-98%の3-(トリメトキシシリル)プロピルグリシジルエーテルと0-3%のメタノールが使われます。正確な濃度は企業秘密であり開示されておりません。B液をA液に加えると3-(トリメトキシシリル)プロピルグリシジルエーテルがA液の水及びn-プロポキシジルコニウムにより加水分解-縮合します。n-プロポキシジルコニウムのような金属アルコキシドはエポキシ開環反応にも寄与します。航空機メーカー数社はこの重金属フリーの防食コーティングを採択していますが、現行のクロムの代替として使用するにはまだ数年かかるといわれています。

実験

材料

官能性コロイダルシリカを含む水系有機シラノール Dynasylan®SIVO110

アルカリ性中和剤 Dynasylan®SIVO111

撥水性ジアミノシランオリゴマー Dynasylan®1146

重金属フリーゾルゲル下地処理剤 (3M™ 表面処理剤 AC-130-2)

NaOH (99.99%)

EtOH (99.5%)

Bulk Kleen 737G

イオン交換水

アルミニウム 6061T6 及び 2024T3

冷延鋼板

液の調製

150ml ビーカーに下記表 1 の比率で水系溶液 (WB 液) を調製

Component	Material	WB1	WB2	WB3	WB4	WB5
Solvent	DI water	86.11g	87.89g	58.00g	67.22g	-
Waterborne organofunctional silanol system with functionalized colloidal silica	Dynasylan® SIVO 110	13.89g	11.11g	41.67g	27.78g	-
Hydrophobic diamino-functional silane oligomer	Dynasylan® 1146	-	1.00g	-	5.00g	-
Alkaline neutralization agent	Dynasylan® SIVO 111	-	-	0.33g	-	-
Commercially available heavy metal-free sol-gel pretreatment (2K)	3M™ Surface Pre-treatment AC-130-2	-	-	-	-	100.00g
Total		100.00g	100.00g	100.00g	100.00g	100.00g
pH		~ 4.5	~ 8.0	~ 4.5	~ 8.0	~ 4.0
wt% Solids		5.0	5.0	15.0	15.0	~2.0

WB1 及び WB3 は混合後の誘導時間は不要

WB2 及び WB4 は誘導時間が必要。先ず Dynasylan®1146 を水に入れたのち、Dynasylan® SIVO110 と混ぜ 20 分攪拌する。これにより Dynasylan®1146 の加水分解及び縮合反応を進ませる。WB2 及び WB4 は調整後 8 時間以内で使用する。それ以降はゲル化が起こる。

WB5 は二液品で、2g の B 液を 98g の A 液と混ぜ 30 分程度拡販する。これにより B 液中の 3-(トリメトキシシリル)プロピルグリシジルエーテルの加水分解及び縮合反応を、A 液中の n-プロポキシジルコニウム存在下で進ませる。製造メーカーのカタログに従い調製液は 10 時間以内に使用する

Dynasylan®1146 は有効成分 100%で、Dynasylan® SIVO110 の有効成分は 36%。一方 3M™ 表面処理剤 AC-130-2 の有効成分は 2%。調製液の最終濃度は金属塗布後に透明な皮膜になるように最適化した。実際には最適濃度は金属表面の平滑性に依存するので、異なるシラン濃度の調製液を作成し AI 及び冷延鋼板に塗布した。

洗浄及び塗布

金属表面洗浄は下記手順

- 1) エタノールを染み込ませたペーパータオルで 2 度拭き取り
- 2) エアガンで乾燥
- 3) アルカリ水溶液で約 3 分 x 60-65°C で洗浄。

※アルカリ液は 150g の Bulk Kleen を 10L の水に入れ数時間拡販して作成

- 4) 水洗
- 5) エアガンで乾燥

塗布は下記手順

- 1) 塗装はディップ（どぶ漬け）23°Cx60 秒
- 2) 垂直に引上げ、10 分放置し余剰液を落とす

キュアは下記手順

- 1) 23°Cx10 分空気乾燥
 - 2) 常温 23°Cx24 時間、もしくはオーブンで 180°Cx30 分乾燥
- 3M™ 表面処理剤 AC-130-2 の手順書は常温で最低 60 分の乾燥を勧めているが、よりキュアを完璧に進めるために常温で 24 時間乾燥した

試験

・接触角

キュア後の Al 2024T3 板は Rame-Hart 社製ゴニオメーターにより、滴下水の接触角を 10 回測定しその標準偏差値を報告

・中性塩水噴霧

塩水噴霧試験前に試験材の角面にはワックスを塗布

試験は Q-Panel 社製 Q-Fog Cycle Corrosion Tester により ASTM B117 準拠で行った

・耐アルカリ性試験

1) 10wt%の NaOH 水溶液を作成（完全溶解の為 23°Cx60 分攪拌）

途中発熱を起こすが 60 分後には室温に戻る

2) 試験材は試験前に 3 つの異なる計量器で重量測定し平均値及び標準偏差値を出す

3) 試験材を 23°Cx10 分浸漬

4) 水洗

5) エアガン乾燥

6) 3 つの異なる計量器で重量測定し試験中に重量減が無いかどうか確認

・水浸漬試験

塗布/未塗布試験材を 50°Cのオープン中で 7 日間水浸漬

冷延鋼板は浸漬液から取り出し腐食の有無を確認

・電気化学インピーダンス測定 (EIS)

Matergenics Inc 社製 EIS 測定器を使用

試験結果と考察

接触角

Dynasylan®1146 + Dynasylan® SIVO110 は全体を疎水化させました。Dynasylan®1146 中のアルキル基は非極性であり、水などの極性溶媒は寄せ付けず系全体をより疎水性にします。加えて親水性のジアミノ基は水への溶解性を高めます。この極性基無しでは水溶液である Dynasylan® SIVO110 への分散溶解と相応の液安定性は保てません。

金属の表面撥水度合いを調べるにはいくつかの方法があり、金属表面の水の濡れ性を調べるにより重要な知見が得られます。未処理 Al 表面には水に濡れる傾向があり、それは Al 表面が親水であることを意味しています。表面撥水化後の Al は濡れ性が落ちて水玉になります。このような目視での撥水度をより定性化させたものが水の接触角測定です。

未処理 Al2024 T3 への接触角は $13 \pm 1.5^\circ$ です。これを WB1 液で 23°C で処理したものは $17 \pm 1.4^\circ$ 、 180°C で処理した場合は $34 \pm 1.5^\circ$ になります。

同様に WB2 液の場合は、 23°C キュアで $62 \pm 1.8^\circ$ 、 180°C キュアで $62 \pm 1.6^\circ$ です。

WB5 液処理品では 23°C キュアで $27 \pm 1.6^\circ$ です。(図 3)

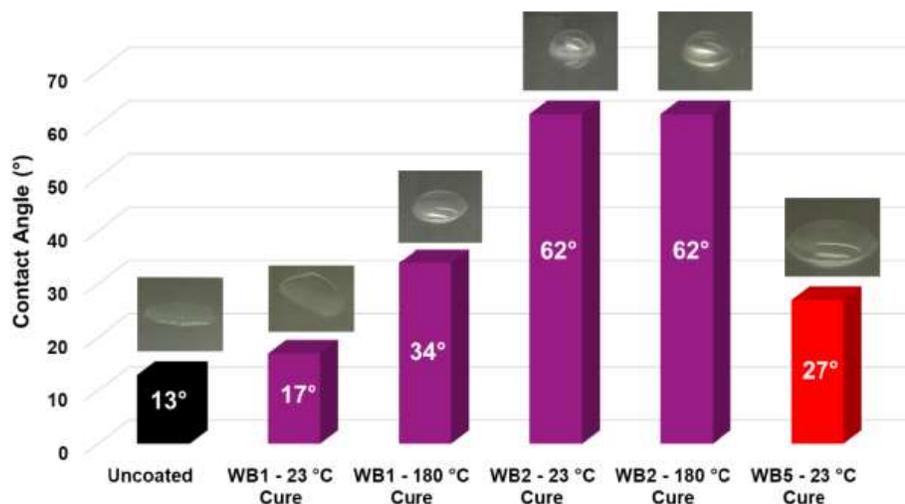


図 3 接触角と水滴状態写真

Al 2024 T3 材において、通常の温度雰囲気下 ($23^\circ\text{C} \times 24$ 時間) 及び加熱雰囲気下 ($180^\circ\text{C} \times 30$ 分) では Dynasylan®1146 + Dynasylan®SIVO110 が最も接触角を上げました。

液によってはキュア方法により接触角が大きく変わるということは特記すべき事象であり、高温キュアにより接触角が上がるということは加熱によって金属表面での水酸基、シラノール基の減少とそれに伴うシロキサン結合の増加、結果としてシロキサン架橋密度が上昇していることを示しています。

WB1 液処理 Al2024 T3 では加熱により表面撥水性が上がっているのに比べ、WB2 液では加熱による表面撥水性の変化はあまり見受けられませんでした。これは WB2 液の加水分解及び縮合とシロキサン結合の形成が加熱無しでも急速に進んでいるものと思われ、また Dynasylan®1146 中の撥水アルキル基が故に高温にしなくとも被膜が撥水性となり Al 表面の水濡れ性を妨げていることも要因と思われます。

一方市販品 WB5 液処理品は、金属表面では高密度シロキサン結合は形成されていると思われるものの、エポキシの開環で生じるジオールの影響で構造自体の親水性が高く、接触角はそれほど高くなかったものと推察されます。

Dynasylan®1146 + Dynasylan®SIVO110 系は金属表面を撥水化させることにより、周りに存在する水分子を金属に寄せ付けず、ひいては高い防食効果を発現するものと思われま

す。これについては今後様々な別の手法で検証していく予定です。

中性塩水噴霧

腐食を測定する方法はいくつもありますが、中性塩水噴霧法は長年にわたって広く用いられてきた手法です。ですが塩水噴霧器中で起こる腐食のメカニズムは実際の環境中で起こる腐食のそれとは必ずしも同じではありません。このことにより塩水噴霧の結果は、防食技術を開発していく上での一指標と考えています。

試験材は WB1-5 液を使い、23°Cx24 時間～180°Cx30 分という異なるキュア条件で作成しました。前述のように有機シラン防食下地材は加水分解に必要な水分を必要とします。Dynasylan®1146 を使わない系では、シロキサン架橋度が低く防食性も不足し、金属との密着や金属表面不活性も低下させます。

逆に Dynasylan®1146 を入れると、メトキシ基が系全体のシロキサン架橋度を上げ金属表面不活性化に大きく寄与すると同時に、金属表面水酸基との縮合反応により金属と処理剤との反応も加速させると考えられます。この仮説は実験により、Dynasylan®1146 + Dynasylan®SIVO110 の組み合わせが優れた耐食性を示すことで裏付けられました。(図 4, 6, 7)

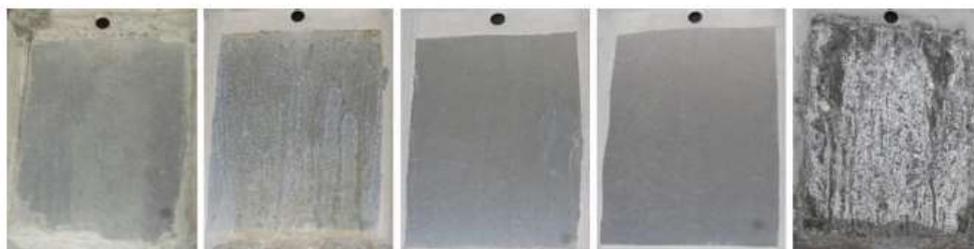


図 4 Al2024 T3 試験材

左から順に、WB1 (23°Cキュア) 、WB1 (180°Cキュア) 、WB2 (23°Cキュア) 、WB2 (180°Cキュア) 、WB5 (23°Cキュア) 1000 時間塩水噴霧

市販品の下地処理剤は酸性で、WB5 液の冷延鋼板への試験ではところどころに錆が発生するので、今回の実験では Al 2523 T3 試験材のみに使用を限定しています。



図5 冷延鋼板へWB5液を浸漬した直後の錆の状態



図6 冷延鋼板試験材

左から順に

WB3(23°Cキュア)、WB3(180°Cキュア)、WB4(23°Cキュア)、WB4(180°Cキュア)

1時間塩水噴霧後



図7

冷延鋼板試験材

左から順に

WB3(23°Cキュア)、WB3(180°Cキュア)、WB4(23°Cキュア)、WB4(180°Cキュア)

4時間塩水噴霧後

市販の非重金属タイプゾルゲル下地処理剤(WB5)は酸性ですので、冷延鋼板のところに錆が発生します(図5)。よって使用する基材は例えばAl2024 T3などに限られてしまいます。一方WB3やWB4は中性ないしアルカリ性ですので処理直後には錆は発生しません。液を中性ないしアルカリ性しているのは、WB3では中和剤、WB4ではDynasylan 1146がそ

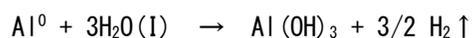
れぞれその役割を担っています。

これらの実験結果から、他の処方に比べ Dynasylan®1146 の添加によって下地処理剤の防錆効果が向上していることは明らかです。この後さらに、耐アルカリ性試験、水浸漬試験、暴露試験、電気化学インピーダンス分光法(EIS) を通じて解析を進めていきます。

耐アルカリ性試験

防錆効果に加え、本試験は自動車産業において重要です。自動車はアルカリ性洗浄剤やその他の洗剤で幾度となく洗われるからです。Al2024 T3 はその高強度、耐疲労性の観点から、ローター、タイヤホイール軸、その他車の構造部材等に多く用いられます。以前に仮説を立てたように、撥水性ジアミノシランオリゴマー (Dynasylan®1146) は親族表面でのシロキサン架橋密度及び撥水性を上げると思われますが、また同時にアルカリ水中での耐久性も向上させるものと思われます。

耐アルカリ性試験は pH 約 14 下で行いました。Dynasylan®1146 未添加液 (WB1 及び WB5) では浸漬数分後にアルカリ浸食を示す泡が発生しました(図 8) この泡は下記化学式で示されるように水素ガスです。



一方、Dynasylan®1146 + Dynasylan®SIVO110 系処理剤や Al 金属の上に形成された酸化アルミニウム表層もアルカリ中の高濃度水酸基により取り除かれるとしたら、同様の反応が起こっていることとなります。

ですが Dynasylan®1146 + Dynasylan®SIVO110 系処理剤により、アルミ表面の泡形成は劇的に抑えられており、活性の高い Al や、その上に形成される酸化アルミニウム保護層と、Dynasylan®1146 + Dynasylan®SIVO110 系処理剤との反応がアルカリ雰囲気下に晒されることを防いでいます。



図 8 Al2024 T3 板 10%NaOH 水溶液に 6 分間浸漬
左から順に WB1, WB2, WB5

10%NaOH 水溶液に 10 分間浸漬した後の外観も比べました。キュア方法にかかわらず未処理品及び WB1 処理液は明らかに黒ずんでいます。一方 WB2 処理品は表面には多少の損傷傷が見られる程度です。WB5 処理液は多数の損傷が見られます。(図 9)

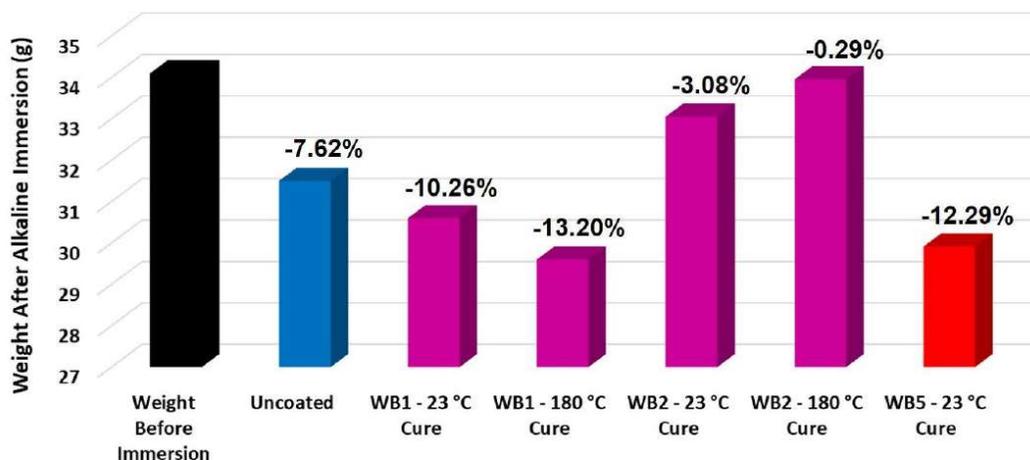
図 9 Al2024 T3 材を 23°Cx10 分 10%NaOH 水溶液浸漬後の写真



未処理 WB1 (23°C) WB1 (180°C) WB2 (23°C) WB2 (180°C) WB5 (23°C)

外観の変化に加え、試験材の重量変化も調べました。処理品全ての試験材の平均重量は 34.1±0.06g、未処理品は 31.5±0.05g でしたが浸漬後に 7.62%の重量減となりました。WB1 (23°C)は浸漬前 30.6±0.11g が 10.26%の重量減、WB1 (180°C)は浸漬前 30.6±0.13g が 13.20%の重量減、WB2 (23°C)は浸漬前 33.5±0.08g が 3.08%の重量減、WB2 (180°C)は浸漬前 39.95±0.05g が 0.29%の重量減、WB5 (23°C)は浸漬前 29.91±0.11g が 12.29%の重量減、となりました(図 10)

図 10



先の化学式で示したように、水と Al の反応で水酸化アルミニウムと水素が遊離します。この水溶性水酸化アルミニウムが重量減の主な要因です。更に水を加えることによりこの反

応は進行し大きな重量減をもたらします。

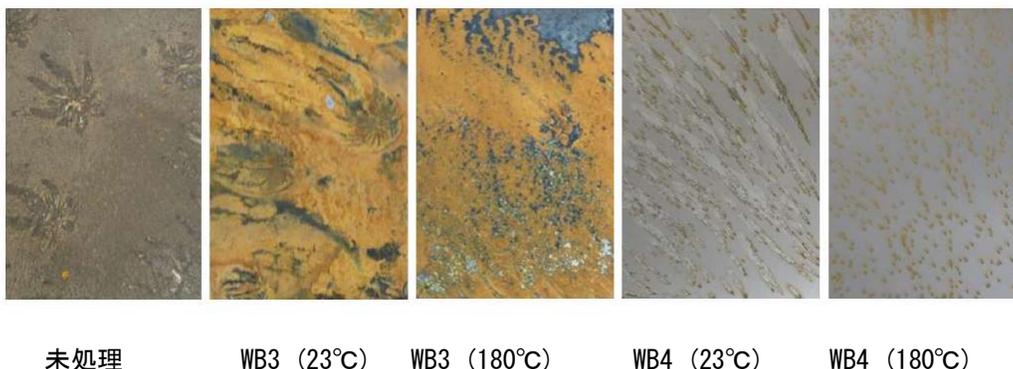
一方 Dynasylan®1146 添加系 (WB2) では、それを加えていない系 (WB1) と比べて試験材表面上のシロキサン架橋密度が高いが故にアルカリ液が試験材表面に到達しにくくなり、また Dynasylan®1146 の水酸基は Al 金属及び酸化アルミニウムと反応することにより更に表面を保護します。加えて本試験は 90% の水の存在下で行っていますが Dynasylan®1146 に存在する撥水部分も水の侵入を防ぐ手助けをしていると考えられます。WB2 はシロキサン高い架橋密度を有していますが、これは更にキュア温度を上げることにより表面保護能力を高めることができます。このことは WB2 液のキュア温度を上げることにより重量減が改善されていることから分かります。WB5 液の重量減は大きく、これは架橋密度が少なくまた表面撥水性も少ないことがその原因と思われる。

水浸漬試験

塩水噴霧試験は、例えば海岸付近での暴露条件に類似した電解液ミスト雰囲気中の金属表面処理の防食効果を見るのに適した方法ですが、全ての環境中での防食効果を表しているとは言えません。イオン交換水水溶液中の水素イオン、水酸基イオン濃度は塩水ミストのそれより低く、ナトリウム、塩化物イオンの濃度も大きく異なります。

イオン強度の少ないイオン交換水水溶液中での浸漬試験では有機系金属処理剤による高い水蒸気浸透抑制効果が現れます。このことは塩水噴霧試験では優れた結果となった表面処理剤が、一方でイオン交換水水溶液中での防食試験で性能を発揮しない場合があることも示しています。船の外装塗料では、海水か非海水、どちらに晒されるかで開発する表面処理剤が変わってくることもその一例です。各種冷延鋼板をイオン交換水中に 50°C で一週間浸漬した後の写真です (図 11)

図 11



このように腐食の様子は異なっています。未処理及び WB3 液は面状腐食がありまたその面積も広範囲に及んでいます。一方で、WB4 液は軽微な点状の腐食のみにとどまっています。

点状腐食は試験材全てにおいてみられ、これが腐食の始まりを意味しています。試験材が絶えず水にさらされる場合は点状腐食と並行して全体腐食が起こります。図 12 は未処理及び WB3 液処理試験材でも点状腐食が起こっている証拠写真です。

図 12 点状腐食の様子



未処理

WB3 液処理

一方で Dynasylan®1146 添加系(WB4)では面状腐食及びその面積は縮小しています。WB4 液処理材ではところどころは見た目では腐食が発生していない個所もあります。現在、この水浸漬試験の更なる調査解析を行っています。

屋外暴露

未処理の冷延鋼板を屋外の空気や湿気に晒すと腐食は速やかに起こります。腐食速度は冷延鋼板表面がどれだけ酸素、湿気、その他要因に晒されているかに依存します。腐食が起こると同様に表面に酸化保護膜も形成され腐食の進行を遅らせる働きをします。ですが、保護膜はところどころに空孔があるために更なる水分の侵入は防ぐことができません。この侵入水は時間と共に酸化保護膜を剥がし、再びむき出しになった鉄表面の腐食するという金属腐食破壊への連鎖が起こります。

表面保護冷延鋼板は広く一般に知られており、冷延鋼板が製造時から使用者に届くまでの間の防食効果を保ちます。水系シランによる防食技術はそれまでの防食技術(クロム)と比べ環境にやさしい技術です。シラン防食の基本は、表面での高シロキサン架橋ネットワークと撥水アルキル基によるものです。

米国ニュージャージー州ピスカタウェイでの冷延鋼板暴露では、わずか 30 日でその違いが鮮明に表れました。(図 13)

図 13 NJ 州ピスカタウェイにおける 30 日暴露 (26 日晴, ないし曇り、4 日雨)

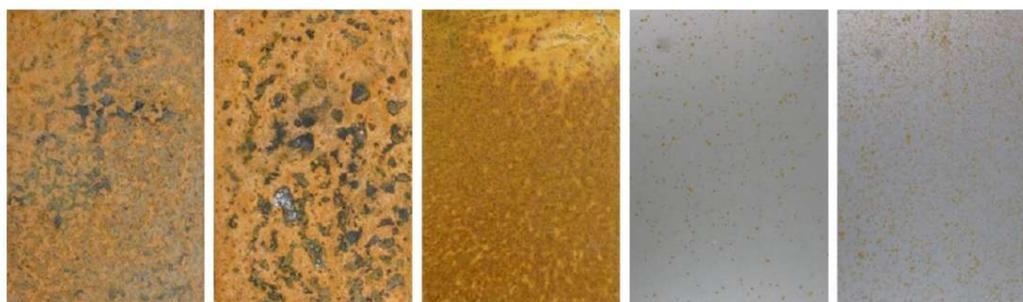


未処理 WB3 (23°C) WB3 (180°C) WB4 (23°C) WB4 (180°C)

暴露後 30 日で WB4 液試験材は他試験材と比べて腐食が抑えられています。これまでの考察では Dynasylan®1146 + Dynasylan®SIVO110 系はより高温キュアすることによりシロキサン架橋密度が上がって防食効果も高まるのですが、この試験では防食効果は上がっていません。一つの可能性としては、カギとなる Dynasylan®1146 がその効果を発揮しない方向に配向しているのではないかと考えられます。過去の実験ではアミノ官能基シラン配向性はキュア温度により大きく影響されることが分かっています。常温キュアでは、分子中のアルキル基濃度が冷延鋼板表面で異常に高くなる可能性があり、このことが冷延鋼板表面を雨や湿気から護っているものと考えられます。

暴露試験は更に続行し 60 日経過したものが図 14 です。

図 14 NJ 州ピスカタウェイにおける 60 日暴露 (53 日晴, ないし曇り、7 日雨)



未処理 WB3 (23°C) WB3 (180°C) WB4 (23°C) WB4 (180°C)

60 日後暴露では引き続き WB4 液試験材が良好です。以前に述べたように未処理品や WB3 液処理品は酸化保護膜に存在する空孔からの水侵入で腐食が進行していることが分かります。このレポートでは 60 日後の結果を報告しましたが、暴露は更に数か月継続し、また他地域での異なる環境下でより長時間暴露も実施しております。

電気化学インピーダンス分光法 (EIS 分析)

EIS は防錆処理金属を電解液に浸漬した際の、材料の劣化挙動をリアルタイムに分析する方法として広く使われています。金属表面の電気抵抗及び静電容量を同時に測定することによりインピーダンス（電流と印加電圧の比）を測定します。通常、非伝導体である有機化合物で処理した試験材は電解液中で高いインピーダンスを示します。有機下地処理による表面金属へのバリア効果の増加により金属表面が電解液に晒される割合が減少し、結果として高いインピーダンス値になります。有機下地処理が電解液に溶け出すと、電解液は有機下地層に浸透し、ついには金属表面に到達し、結果としてインピーダンス値は連続的に減少していきます。EIS の大きな利点の一つは、目視試験その他の方法では分からない微細な腐食の発生を見つけ出せることです。今回の実験では、0.1Hz-100,000Hz 間の周波数における EIS 結果をボード線図に表しました。(図 15)

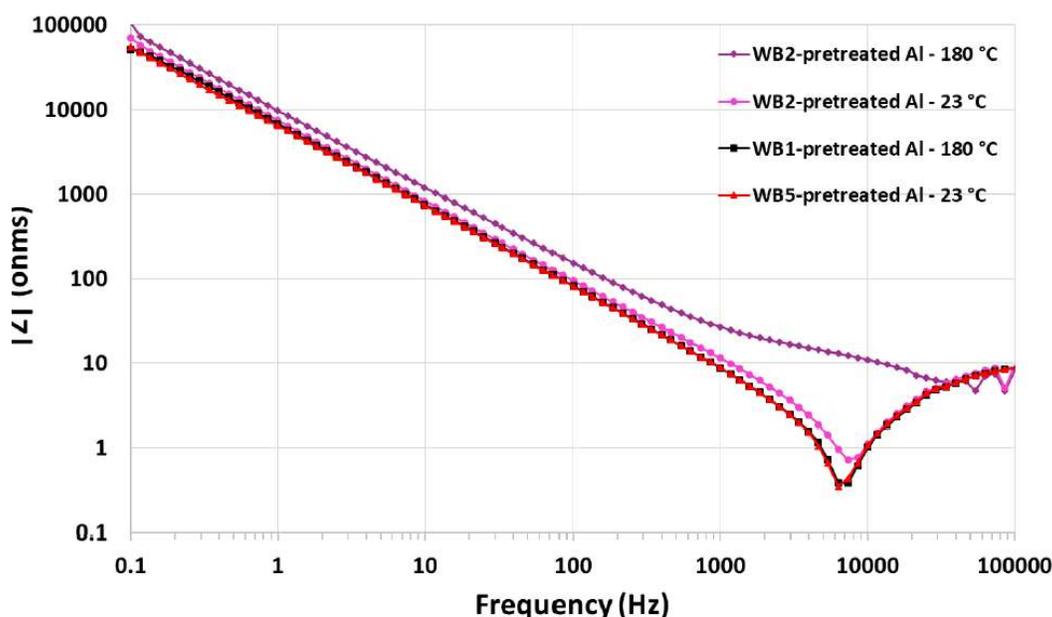


図 15

各種処理試験材のインピーダンス絶対値(Z)と周波数のボード線図

個々の処理におけるインピーダンス強度の比較は、EIS 分析において最もよくわかる指標の一つです。なぜならそれはインピーダンス強度が、下地処理がどの程度周囲の水分・塩分から基材を護っているかを表す特性とかなりの相関があるからです。

この周波数間での EIS 測定は常に有用で、例えば Al 2024 T3 材の 0.1Hz におけるインピーダンス強度(オーム: Ω)は、下地処理がどの程度効果を発揮しているかを見る標準的な方法として確立しています。(図 16)

図 16

Al 2024 T3 材を各種表面処理した際の 0.1Hz におけるインピーダンス強度 $Z(\Omega)$



0.1Hz においては、WB1 液処理(180°Cキュア)のインピーダンス強度は 54.66k Ω それに Dynasytan®1146 を加えた WB2 液処理(23°Cキュア)のインピーダンス強度は 69.34k Ω 、キュア温度を 180°Cに上げるによりインピーダンス強度は 103.37k Ω に増加しています。つまり Dynasytan®1146 の添加により、キュア温度を上げずともインピーダンスは 27%増加し、加熱により 89%増加しています。一方市販品(WB5)液処理品のそれは 51.48 k Ω にとどまっています。

Dynasytan®1146 を加えることによりキュア温度に関係なくインピーダンス値が上昇しており、金属表面でのシロキサン架橋濃度が増加したことにより、周りの水分・塩分の遮断に寄与したことは明らかです。これまで行ってきた、接触角、中性塩水噴霧、耐アルカリ性試験、水浸漬試験及び屋外暴露を通じて、弊社の提案する水系金属防食下地処理は特筆すべき結果をもたらしました。加えて今回の EIS によりそのことをより確証するに至りました。単に撥水性ジアミノ有機シランオリゴマーDynasytan®1146 を加えるだけで、高温加熱をせずとも、撥水性、耐アルカリ性試験、耐塩水性は向上し、それは加熱することでより一層高いバリア性を付与します。

結論

水系シランは環境にやさしい代替防食技術として引き続き注目を集めるものと思われます。更なる成長のためには、コストと性能のバランスを追求する研究開発が求められます。撥水性ジアミノ有機シランオリゴマーを既存の系に組み込むことにより、それまでは必要とされていた高温キュアの必要がなくなり、このことはこの水系シランが新たな防食技術

として参入する扉を開くきっかけとなります。二液タイプの室温キュア水系シラン下地処理品は最初に世に現れた重金属フリーの代替防食技術ではありません。しかしながら各種金属の表面保護及び作業性という観点から水系シラン下地処理品は著しい改良を遂げ市場に定着しています。接触角、中性塩水噴霧、耐アルカリ性試験、水浸し漬試験、屋外暴露及び EIS を通じて、我々の開発した二液タイプ水系シラン下地処理品の効果を実証することができました。今後更に研究を続け、この系の化学メカニズムを追求するとともに、最適プライマ、トップコートとの相性を見つけていきたいと考えています。

エボニックジャパン株式会社

シラン部

TEL:03-5323-7446