

論文提出者氏名 須田 新

自動車、家電製品、建築物などの金属部材には、その耐食性および塗装膜との密着性を向上させることを目的として、クロメート処理やリン酸塩処理などの表面処理が施されているが、現在ではその 50~70%は耐食性に優れた Cr 化合物皮膜を得るクロメート処理である。なかでも、「Cr(VI)-Cr(III)-酸」水溶液を金属表面に塗布-乾燥させる塗布型クロメート処理は、「Cr(VI)-酸」水溶液中で処理を行なう従来の反応型クロメート処理に対して、処理中に Cr が環境中に放出されないため、全クロメート処理の 80~90%を占めるに至っている。従来から、クロメート皮膜から溶出する Cr(VI)イオンが防食作用に重要な役割を果たしていると言われてきたが、この効果は必ずしも明らかにされてはいなかった。本論文は、塗布型クロメート処理法において最も重要であるにもかかわらずこれまで不明な点が多かったクロメート皮膜の構造とその防食機構について検討したものであり、8章よりなる。

第1章は緒言であり、表面処理に関する既往の研究を総括して本論文の目的を明らかにするとともに、その構成について述べている。

第2章では、基本組成クロメート皮膜の乾燥昇温時における構造変化について 85~300℃の温度範囲で検討している。その結果、乾燥温度によって3つの状態—低温側から第1状態、第2状態、および第3状態—を有することを見出し、以下、85, 200 および 300℃を代表的な乾燥温度として検討を行なっている。ここで、第1状態~第2状態のクロメート皮膜の変化は Cr(III)を中心とした縮合反応（高分子化）であり、第2状態~第3状態の変化は脱酸素還元による分解反応（低分子化）であることを明らかにした。また、クロメート皮膜の水難溶成分と可溶成分の組成分析を行い、各状態における皮膜の水可溶成分は主として Cr(VI)と非晶質 CrPO₄で構成され、水難溶成分は主として非晶質 CrPO₄で構成されている、と推定している。

第3章では、塗布型クロメートの最も主要な添加物であるシリカ微粒子の影響について、シリカとクロメート成分の結合状態を中心に検討している。その結果、クロメート成分については、シリカの添加に伴って希釈されるため、それら同士が多核錯体化することはないが、それが架橋基として働き、シリカ粒子同士を結合させている、ことを見出した。また、このようなシリカの効果により、シリカ無添加クロメートが第2状態になる温度範囲でクロメート成分の縮合した高分子化皮膜構造を取っていたのに対して、シリカ含有クロメートは低乾燥温度においてもシリカ粒子間がクロメート成分などで結合された高分子化皮膜構造を取りうるとしている。

第4章では、塗布型クロメートの耐食性に及ぼすシリカ添加の効果について検討している。その結果、シリカ添加により著しい耐食性の向上が認められるが、その耐食性は、液組成や処理条件といった1次的な条件より、成膜後に曝される腐食環境などの2次的な条件に強く影響されることを明らかにした。また、シリカ添加クロメートの防食効果は、シリカ添加により形成された強固な皮膜が腐食因子の透過抵抗として作用する物理的なもの（物理的防食効果）だけでなく、シリカ上でのクロメート成分の吸着・脱離にともなう化学的なもの（化学的防食効果）も発現するとしている。

第5章では、第4章で指摘されたクロメート皮膜中シリカの化学的防食作用について、Crイオンのシリカ粒子への吸着・脱離挙動を中心に検討している。その結果、化学的防食が金属腐食反応によるpH変化により起こるものであり、pH5.5以下である金属腐食に伴うアノードにおいてはCr(VI)イオンがシリカ上に吸着し、pH8.5以上のカソードでは既にシリカに吸着していたCr(VI)イオンが脱離することを明らかにした。すなわち、シリカを含有しないクロメート皮膜が大部分のCr(VI)イオンを単に系外に流出してしまうのに対して、シリカ添加クロメート皮膜中のシリカは、アノードではCr(VI)イオンを吸着固定し、カソードでは腐食インヒビターとなるCr(VI)イオンを放出することによって効率良く防食効果を発揮する、としている。

第6章では、クロメート皮膜の金属防食機構のうち、皮膜欠陥部などの露出金属部が防食される現象（自己補修作用）について検討している。その結果、走査型振動電極法により露出金属部近傍の腐食電流密度分布をその場測定し、アノード電流—すなわち金属の溶解—が時間とともに低下するという防食作用（自己補修作用）の可視化にはじめて成功した。また、この作用が、Cr(VI)イオンを含む水可溶成分が露出金属部に吸着し、この部分に新たなクロメート皮膜が形成されることによって発現することを明らかにした。すなわち、クロメート皮膜は、極薄膜であるにも関わらず、この自己補修作用を有することによって優れた防食性能を発揮するとしている。

第7章では、クロメート皮膜の自己補修作用について電気化学的にさらに詳しく検討し、この作用が腐食反応抵抗値の増加、および腐食面積と腐食電流の減少、として特徴付けられることを明らかにしている。また、こうした挙動は、クロメート皮膜の再形成だけでなくCr(VI)/Cr(III)の酸化還元反応に伴って生じる素地金属の不動態化にも起因する、としている。

以上要するに、本論文は、現在最も多く使われている金属部材の表面処理法である塗布型クロメート処理において重要であるクロメート皮膜の構造とその防食機構の関係を解明し、亜鉛系めっき鋼板のクロメート処理方法などの開発に寄与するとともに、Cr(VI)イオン流出量のさらに少ないクロメート処理開発のための指針を与えるものであり、金属表面工学への貢献が大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。