

—技術論文—

ゼル-ゲル法を用いたセラミックスコーティングによる アルミニウム合金の硬度と耐腐食性の改善

(2001年8月3日受理)

柘植 弘安*・西 保夫・久米 道之・小野さとみ

アルミニウム合金(ADC12)表面上に, 出発原料としてそれぞれに対応する金属アルコキシドとポリ(ビニルブチラール)を用いてシリカ, ジルコニアおよびシリカ-ジルコニア二層コーティング膜を作製し, その硬度と耐腐食性を検討した。まず, 適度な膜厚を有するシリカ膜を得るために前駆物質溶液の組成の最適化を行った。その結果, 1 wt%のポリ(ビニルブチラール)を含み, テトラエトキシシラン, 酢酸, 水を1:3:2のモル比で混合した後, 加熱濃縮することにより調製した0.5 mol dm⁻³ テトラエトキシシランのエタノール溶液がコーティングにおいて最も適していることを見いだした。この前駆物質溶液を用いてシリカ, ジルコニアおよびシリカ-ジルコニア二層膜を作製した。コーティングされた合金のピッカース硬度を測定したところ, シリカコーティングされたADC12ではコーティングされていないものより約3倍, ジルコニアおよびシリカ-ジルコニアコーティングされたものでは約10倍の硬度の向上が見られた。さらに, 硫酸銅水溶液を用いた耐腐食性試験において, ADC12の腐食はシリカ-ジルコニアコーティングにより効果的に抑制されることが示された。

1 緒 言

これまで金属の表面処理として, リン酸塩化成処理やクロメート処理が一般的に用いられてきた。しかし, 近年, この分野でも地球環境保護が強く求められており, 特にアルミニウムの表面処理において, 毒性の高いクロム化合物を用いないノンクロム型の表面処理技術の開発が必要不可欠な状況となってきた¹⁾²⁾。

ところで, 種々の金属アルコキシドを出発原料として用いるゼル-ゲル法³⁾は, 低温合成法であることや溶液レベルで無機質と有機質の混合が可能であるため, 近年では有機・無機複合材料の合成に応用されている。例えば多孔質シリカゲルの作製や^{4)~7)}, 分子レベルで複合化した有機・無機ハイブリッド材料の開発に利用されている^{8)~11)}。

ゼル-ゲル法を用いたセラミックス膜作製においては, 多孔質の厚膜や均一で欠陥(ピンホール, はく離, ひび割れ)のない厚膜作製方法の開発に興味注がれている。これらの目的を達成する手段の一つとしては, 無機質に有機ポリマーを混合させる方法が有効である。多孔質膜の作製では, 例えば中西らは¹²⁾チタニアに水溶性ポリマーのポリエチレングリコールを導入し^{13)~18)}, さらにここにポリビニルピロリドンを混合させることにより, 細孔を制御した多孔質厚膜の作製に成功している。一方, 平滑な厚膜作製では, シリカに対してポリビニルピロリド¹⁹⁾, ポリイミド²⁰⁾, ポリウレタン²¹⁾などのポリマーを添加した例や, ジルコ

ニアにポリ(メタクリル酸メチル)²²⁾を添加した例などが報告されている。

このような中で本論文において著者らは, アルミニウム合金(ADC12)表面の保護と機能の向上に役立つコーティング膜としてシリカおよびジルコニアに着目し, 有機ポリマーとしてポリ(ビニルブチラール)を添加したコーティング膜作製について検討した。

その方法として, まずガラス板へのシリカコーティングにおいて, テトラエトキシシランを出発原料として用い, 溶媒としてエタノールを利用した前駆物質溶液の最適組成を検討した。前駆物質溶液調製において, 有機ポリマーとしてポリ(ビニルブチラール)(PVB 2000: 平均重合度, 1900-2100)を添加し, その膜厚に対する効果および表面状態に与える影響について調べた。

続いてこの結果を基に, ADC12上へのシリカコーティングを行った。また, 耐熱性, 耐摩耗性が期待されるジルコニア膜のコーティングについても検討した。さらに, シリカを緩衝膜としてその上にジルコニア膜をコーティングし, シリカ, ジルコニアそれぞれの機能の相乗化を狙ったシリカ-ジルコニア二層膜の作製を行い, これらのコーティング膜の表面観察および膜厚測定を行った。

また, これら3種類のコーティング膜に対し, 機械的強度の指標としてマイクロピッカース硬度計を用いた硬度測定を行った。さらにシリカ-ジルコニア二層膜に関しては硫酸銅を用いた耐腐食性試験を試みた。

2 実 験

2.1 ガラス板上へのシリカコーティング膜の作製

2.1.1 前駆物質溶液の調製: Table 1 に示す 9 種類の前駆物質溶液をそれぞれ約 50 cm³ 調製した. Table 1 では酢酸 (AcOH), 水の量をテトラエトキシシラン (Si(OEt)₄) に対するモル比として記し, ポリ (ビニルブチラール) の含量を重量分率 (wt %) として記した.

必要量のテトラエトキシシランをエタノールで希釈してテトラエトキシシラン濃度が適当な値 (約 0.15 mol dm⁻³) になるようにした後, テトラエトキシシランに対するモル比 3 の酢酸を加え, さらに必要に応じて水および 1 wt% ポリ (ビニルブチラール) のエタノール溶液を加えた. テトラエトキシシランに対する酢酸のモル比についてはこれまでに報告した SUS 上へのコーティングの結果²³⁾ を基に 3 にした. この混合溶液を 60–70 °C に加熱攪拌し, テトラエトキシシランが所定の濃度になるよう濃縮した. なお, テトラエトキシシランは蒸発がないことを前提に濃度を算出した.

2.1.2 ガラス板上へのシリカコーティング: コーティング膜は, 2.1.1 で調製した前駆物質溶液を用いてソーダ石灰ガラス板 (約 10 mm × 10 mm × 1 mm) 上に 2.1 mm s⁻¹ の引き上げ速度でディップコーティングすることにより作製した. 引き上げ直後, 5 分間室温大気中に静置して, その後さらに 1 時間, 大気中で乾燥させた. このコーティングおよび大気中での乾燥をもう一度行った後, 乾燥器で 200 °C, 1 時間の加熱処理を行った. ここまでの操作を 1 サイクルとし, 9 種類の前駆物質溶液の各々について 2 サイクルのコーティング操作を行った.

2.2 ADC12 上へのコーティング膜の作製

2.2.1 シリカコーティング膜の作製: 前駆物質溶液として 2.1.1 で調製した, 1 wt% ポリ (ビニルブチラール) を含み, テトラエトキシシラン: 酢酸: 水を 1 : 3 : 2 のモル比で混合した後, 加熱濃縮することにより調製した 0.5 mol dm⁻³ テトラエトキシシランのエタノール溶液 (Table 1, sample 8) を用いた. コーティング膜は ADC12 (約 15 mm × 10 mm × 2 mm) 上に 2.1.2 に示したガラス板上の場合と同様な方法で, 所定サイクル数のコーティングにより作製した.

2.2.2 ジルコニアコーティング膜の作製:

(1) 前駆物質溶液の調製

ジルコニアコーティングに使用する前駆物質溶液の組成につい

ては, これまでに報告した SUS 上へのジルコニアコーティングの結果²³⁾ を基に, 1 wt% ポリ (ビニルブチラール) を含み, テトラプロピルジルコネート: 酢酸: アセチルアセトン = 1 : 2 : 1 のモル比で混合した後, 加熱濃縮することにより調製した 0.3 mol dm⁻³ テトラプロピルジルコネートのエタノール溶液を調製した.

必要量のテトラプロピルジルコネートをエタノールで希釈してテトラプロピルジルコネートの濃度が適当な値 (約 0.15 mol dm⁻³) になるようにした後, テトラプロピルジルコネートに対するモル比 1 のアセチルアセトン, モル比 2 の酢酸, 最後に必要量の 1 wt% ポリ (ビニルブチラール) のエタノール溶液を順次加えた. この混合溶液を 60–70 °C に加熱攪拌し, テトラプロピルジルコネートの濃度が 0.3 mol dm⁻³ になるよう濃縮した. なお, テトラプロピルジルコネートは蒸発がないことを前提に濃度を算出した.

(2) ジルコニアコーティング

コーティングは, (1) に従い調製した前駆物質溶液を用いて, 以下の二通りの方法で行った.

方法 1: 2.2 に示したシリカコーティングと同様な方法に従い, 所定サイクル数のコーティングを行った.

方法 2: 方法 1 と比較して, 浸漬および大気中での乾燥を 1 回行った後, 乾燥器で 200 °C, 1 時間の加熱処理を行った. これらの操作を 1 サイクルとして, 所定サイクル数のコーティングを行った.

上記方法に従い, ADC12 上にコーティング膜を作製した.

シリカ膜は 2.2.1 に従い 5 サイクル行い作製した. ジルコニア膜は 2.2.2(2) の方法 1 に従い 4 サイクル行ったものと方法 2 に従い 5 サイクル行ったものを作製した. シリカ-ジルコニア二層膜はまずシリカコーティングを 2.2.1 に従い 2 サイクル行った後, その上にジルコニアコーティングを 2.2.2(2) の方法 1 に従い 2 サイクル行なったものと方法 2 に従い 1 サイクルおよび 4 サイクル行ったものを作製した.

2.3 ADC12 上のコーティング膜の硬度

2.3.1 コーティング膜の作製: シリカ膜は 2.2.1 に従い 5 サイクルのコーティングを行い, ジルコニア膜は 2.2.2(2) の方法 1 に従い, 4 サイクル行い作製した. シリカ-ジルコニア二層膜はまず 2.2.1 に従いシリカコーティングを 2 サイクル行った後, その上に 2.2.2(2) の方法 1 に従いジルコニアコーティングを 2 サイクル行い作製した.

2.3.2 コーティング膜の硬度測定: 2.3.1 に従い ADC12 上に作製した 3 種類のコーティング膜の硬度をマイクロビッカースにより測定した. 測定条件としては押し込み深さ, 0.1 μm, 負荷速度 9.81 × 10⁻³ N s⁻¹ で行った. ビッカース硬度は以下の式により算出した.

$$\text{ビッカース硬度} / \text{N } \mu\text{m}^{-2} = 3.86 \times 10^3 Fh^{-2}$$

ここで F は試験荷重 / N, h は最大押し込み深さ / μm を示す. また, ジルコニア膜およびシリカ-ジルコニア二層膜では, ひび割れのない部分での測定を検討した.

2.4 硫酸銅を用いた耐腐食性試験

2.4.1 ADC12 上へのコーティング膜の作製: 2.2.1 に従いまず, シリカコーティングを 1 サイクル行った後, 2.2.2(2) の方法 2 に従いジルコニアコーティングを 1 サイクル行い, シリカ-ジルコニア二層膜を作製した.

Table 1 Precursor solutions for silica coating

Sample	Mole ratio			PVB content / wt%	Si(OEt) ₄ concentration / mol dm ⁻³
	Si(OEt) ₄	AcOH	H ₂ O		
1	1	3	4	0	0.7
2	1	3	0	1	0.3
3	1	3	0	1	0.5
4	1	3	1	1	0.3
5	1	3	2	1	0.3
6	1	3	3	1	0.3
7	1	3	4	1	0.3
8	1	3	2	1	0.5
9	1	3	2	1	0.7

2.4.2 耐腐食性試験: JIS S2010(1986)のアルミニウムおよび製品器物の規格にある, 耐食性の参考試験である硫酸銅塩試験を行った. すなわち, JIS 規格に従い 0.1% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 水溶液と 1% NaCl 水溶液の混合液を調製し, この混合液を 35 °C に加熱した. ここに 2.4.1 に従い二層膜コーティングした ADC12 を 10 分間浸し, その際の腐食の程度を観察した.

3 結果と考察

3.1 コーティング膜の SEM 観察

3.1.1 ガラス板上に作製したシリカコーティング膜の SEM 観察: 2.1.2 に従い作製したシリカコーティング膜の断面および表面を SEM により観察した. 得られた断面の SEM 像から膜厚を測定し, Table 2 の a)–d) に項目別にその結果をまとめた.

まず, 膜厚に対する水の濃度の効果として, Table 2, a) に示したように前駆物質溶液のテトラエトキシシランの濃度が 0.3 mol dm^{-3} と低い場合には水の濃度をテトラエトキシシランに対してモル比を 0–4 と変化させても膜厚は 50–60 nm となり, あまり大きな変動が認められなかった. ただ, この際, ポリ(ビニルブチラール)存在下, 特にモル比 1 の水を入れた場合, 膜に橙色の強い着色が見られ, モル比 3 あるいはモル比 4 の水を加えた場合にも若干の着色が見られた. 水を加えない場合あるいはモル比 2 の水を加えた場合には目立った着色は認められなかった. そこで参照実験として 1 wt% ポリ(ビニルブチラール)のエタノール溶液のみをガラス板にコーティングし, これを 200 °C

で 1 時間の加熱処理を行ったところ, ポリ(ビニルブチラール)が分解したために膜が茶色に変色した. このことから先のシリカ膜の着色は混在させたポリ(ビニルブチラール)が 200 °C の加熱処理の際に分解し, タール化したためと考えられる. ただ, 水を加えなかった場合, あるいはモル比 2 の水を加えた場合に顕著な着色が認められなかった理由については, この条件においてポリ(ビニルブチラール)が安定化されたためと考えられるが, その詳細な機構解析は現在, 検討中である.

次に, 水の濃度の膜厚への効果として Table 2, b) に示したように, 前駆物質溶液のテトラエトキシシランの濃度を加熱濃縮することにより 0.5 mol dm^{-3} と高くしたところ, 水がない場合には膜厚が 50 nm, モル比 2 の水を加えたものでは 100 nm と約 2 倍の大きな向上が見られた.

一方, Table 2, c) に示すように, 前駆物質溶液のテトラエトキシシランの濃度に関しては, モル比 2 の水とポリ(ビニルブチラール)を 1 wt% 加えた溶液において, テトラエトキシシランの濃度を加熱濃縮することにより 0.3 mol dm^{-3} , 0.5 mol dm^{-3} , 0.7 mol dm^{-3} と高くしていった場合, それにつれて膜厚も大きくなる傾向が見られた. ただ, 0.5 mol dm^{-3} と 0.7 mol dm^{-3} の場合を比較すると, SEM による膜表面の観察から 0.5 mol dm^{-3} の場合の方が膜表面に欠陥が無く, 均一であることを確認した.

最後に膜厚に対するポリ(ビニルブチラール)の効果に関しては Table 2, d) に示したように, 前駆物質溶液中の水の量が異なるが, ポリ(ビニルブチラール)を 1 wt% 加えた場合は膜厚が 140 nm, 加えていない場合は 80 nm を示し, ポリ(ビニルブチラール)存在下の方が約 2 倍の膜厚を示した.

以上, Table 2, a)–d) に示した結果から, 均一なシリカ膜をコーティングする際の前駆物質溶液としては, 1 回の浸漬コーティングで 100 nm の膜厚を得ることができる, 1 wt% ポリ(ビニルブチラール)を含み, テトラエトキシシラン: 酢酸: 水 = 1 : 3 : 2 のモル比で混合した後, 加熱濃縮することにより調製した 0.5 mol dm^{-3} テトラエトキシシランのエタノール溶液 (sample 8) が最適であることがわかった.

3.1.2 ガラス板上に作製したコーティング膜の SEM 観察: 2.2 に示した ADC12 上へのコーティング条件をガラス板上に適

Table 2 Thickness of silica films prepared on glass

a) Effect of $[\text{H}_2\text{O}]$ on thickness ($[\text{Si}(\text{OEt})_4] = 0.3 \text{ mol dm}^{-3}$)

Sample	Mole ratio			PVB content /wt%	$\text{Si}(\text{OEt})_4$ concentration / mol dm^{-3}	Thickness per coating /nm
	$\text{Si}(\text{OEt})_4$	AcOH	H_2O			
2	1	3	0	1	0.3	50
4	1	3	1	1	0.3	50
5	1	3	2	1	0.3	60
6	1	3	3	1	0.3	60
7	1	3	4	1	0.3	60

b) Effect of $[\text{H}_2\text{O}]$ on thickness ($[\text{Si}(\text{OEt})_4] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$)

Sample	Mole ratio			PVB content /wt%	$\text{Si}(\text{OEt})_4$ concentration / mol dm^{-3}	Thickness per coating /nm
	$\text{Si}(\text{OEt})_4$	AcOH	H_2O			
3	1	3	0	1	0.5	50
8	1	3	2	1	0.5	100

c) Effect of $[\text{Si}(\text{OEt})_4]$ on thickness

Sample	Mole ratio			PVB content /wt%	$\text{Si}(\text{OEt})_4$ concentration / mol dm^{-3}	Thickness per coating /nm
	$\text{Si}(\text{OEt})_4$	AcOH	H_2O			
5	1	3	2	1	0.3	50
8	1	3	2	1	0.5	100
9	1	3	2	1	0.7	140

d) Effect of the PVB content on thickness

Sample	Mole ratio			PVB content /wt%	$\text{Si}(\text{OEt})_4$ concentration / mol dm^{-3}	Thickness per coating /nm
	$\text{Si}(\text{OEt})_4$	AcOH	H_2O			
1	1	3	4	0	0.7	80
9	1	3	2	1	0.7	140

Table 3 Thickness of the coating films prepared on glass

Sample	Precursor solution ^{a)}	The number of dip-coating	Thickness per coating
K	A	10	90 nm
L	B ^{b)}	8	(200 nm) ^{d)}
J	A + B ^{b)}	8 (4 (A) + 4 (B))	(1.1 μm) ^{e)}
M	A + B ^{c)}	5 (4 (A) + 1 (B))	(520 nm) ^{e)}
N	A + B ^{c)}	8 (4 (A) + 4 (B))	(1.0 μm) ^{e)}
O	B ^{c)}	1	220 nm
P	B ^{c)}	5	190 nm

a) A: $\text{Si}(\text{OEt})_4$: AcOH : H_2O = 1 : 3 : 2 in mole ratio, PVB content = 1 wt%, $[\text{Si}(\text{OEt})_4] = 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ in EtOH.

B: $\text{Zr}(\text{OPr})_4$: AcOH : acetylacetone = 1 : 2 : 1 in mole ratio, PVB content = 1 wt%, $[\text{Zr}(\text{OPr})_4] = 0.3 \text{ mol dm}^{-3}$ in EtOH.

b) Coated by method 1 in 2.2.2.

c) Coated by method 2 in 2.2.2.

d) Calculated value.

e) Total thickness ($\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$).

用し、シリカ、ジルコニアおよびシリカ-ジルコニア二層膜を作製し、これらコーティング膜の断面および表面を SEM により観察した。膜厚に関して Table 3 にその結果をまとめた。

シリカ膜 (sample K) は 1 回の浸漬による厚さが 90 nm であり、これは先に示した Table 2 における 100 nm と大きな差はなかった。この際、膜表面に目立った欠陥は観察されなかった。

ジルコニア膜 (sample L) ははく離が生じたために膜厚の測定ができなかった。また、膜表面には多数のひび割れやはく離が見られた。さらに、ポリ(ビニルブチラール)を加えない場合には、加熱処理後、膜表面全体に多くのひび割れが生じ、均一な膜を得ることができなかった。

シリカ-ジルコニア二層膜 (sample J) では全体の膜厚が 1.1 μm となった。この結果とさきに述べたシリカ膜の 1 回の浸漬による厚さが 90 nm であったことを基に、ジルコニア膜の 1 回の浸漬による厚さを計算したところ 200 nm となった。また、この膜表面に目立った欠陥は観察されなかった。

sample L および J において、ジルコニア膜は 2.2.2(2)の方法 1 に従い作製したが、sample L では多くのひび割れが生成した。その理由として、方法 1 によるジルコニアコーティングでは 1 回の浸漬で 200 nm の膜厚を示すため、膜厚が厚すぎた可能性が考えられる。そこで、均一なジルコニアコーティング膜を得るために 2.2.2(2)の方法 2 に示す改善方法を試みた。この方法 2 に従いガラス板上に作製したコーティング膜から求めた膜厚を Table 3 の sample M-P に示した。

シリカ-ジルコニア二層膜においてジルコニアを 1 回および 4

回コーティングしたもの (sample M および N) の全体の膜厚はそれぞれ 520 nm, 1.0 μm となった。これと sample K で観測されたシリカ膜の 1 回のコーティングによる膜厚が 90 nm であったことを基にジルコニアコーティングの一回当たりの膜厚を計算すると 160 nm となった。

一方、ジルコニア膜のみ (sample O) では 1 回のコーティングで 220 nm を示した。また、5 回のコーティング (sample P) で全体の膜厚が 950 nm を示したことから、この場合のコーティング 1 回当たりの膜厚は 190 nm となった。この両者の平均からジルコニア膜のみではコーティング 1 回当たりの膜厚が 200 nm となった。

このように、シリカ-ジルコニア二層膜とジルコニア膜において若干ジルコニア 1 回当たりのコーティングによる膜厚が異なるが、平均 180 nm の膜厚を有するジルコニア膜を得ることができた。

さらに、sample N および P のコーティング膜表面を観察したところ、共に表面に若干の凹凸が見られたが、ひび割れは全く観察されなかった。

以上の結果から、ジルコニアコーティングでは 2.2.2(2)の方法 2 に従い、1 回浸漬した後 200 $^{\circ}\text{C}$, 1 時間の加熱処理をすることにより、目立った欠陥がなく、また浸漬 1 回当たり約 180 nm の膜厚を有するジルコニア膜を得ることができることがわかった。

3.1.3 ADC12 上に作製したコーティング膜の SEM 観察：
Fig. 1 に 2.2 に従い ADC12 上に作製したコーティング膜表面の SEM 写真を示した。シリカ膜 (a) では丸い粒子が膜一面に存在

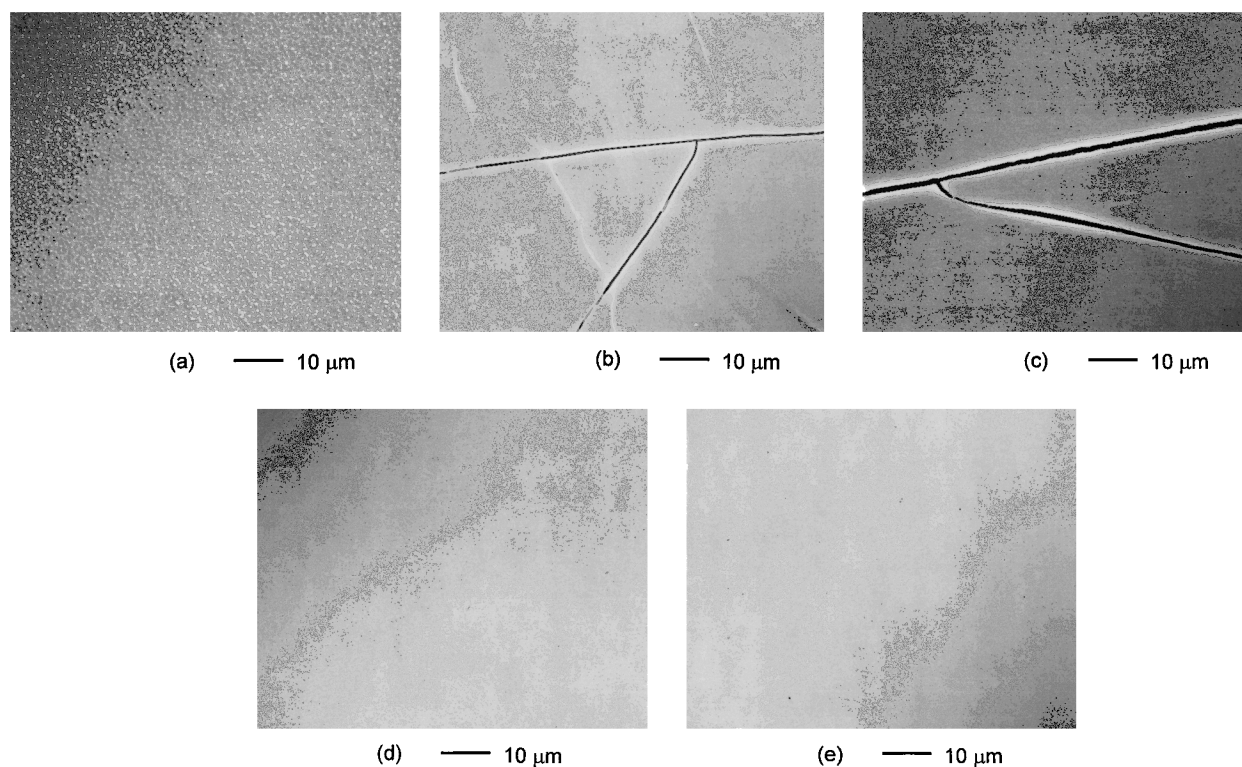


Fig. 1 SEM photographs of the coating films prepared on ADC12.

(a): Silica, (b): zirconia (deposited by method 1), (c): silica-zirconia (deposited by method 1), (d): zirconia (deposited by method 2), (e): silica-zirconia (deposited by method 2). Methods 1 and 2 were defined in 2.2.2.

Table 4 Hardness of the coating films prepared on ADC12

Sample	Film	Vickers hardness/ $\text{N } \mu\text{m}^{-2}$
Q	SiO_2	140
R	ZrO_2	440
S	$\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$	440
ADC12	—	50

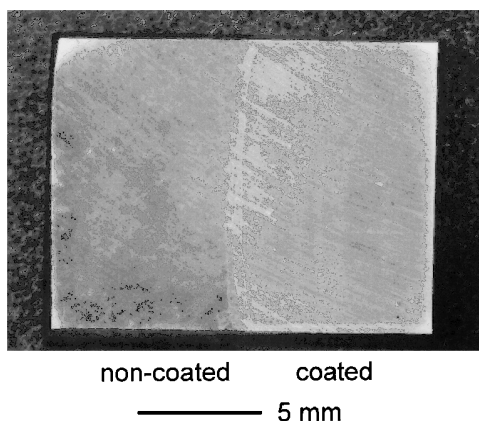


Fig. 2 Photograph of silica-zirconia film deposited on ADC12 after corrosion resistance test.

したが、目立った欠陥は見られなかった。一方、2.2.2(2)の方法1によるジルコニア膜(b)およびシリカ-ジルコニア二層膜(c)では多少のひび割れが見られたが、2.2.2(2)の方法2に従い作製したコーティング膜(d), (e)では凹凸やひび割れがほとんどない均一な表面状態が観察された。

3.2 ADC12 上に作製したコーティング膜の硬度

Table 4 に示したように、得られたビッカース硬度はそれぞれシリカ膜で $140 \text{ N } \mu\text{m}^{-2}$ ジルコニア膜で $440 \text{ N } \mu\text{m}^{-2}$ 、シリカ-ジルコニア二層膜で $440 \text{ N } \mu\text{m}^{-2}$ となった。ADC12 そのものは $50 \text{ N } \mu\text{m}^{-2}$ であることからシリカ膜で約3倍、ジルコニア膜およびシリカ-ジルコニア二層膜では約10倍という大幅な硬度の向上が見られた。

3.3 シリカ-ジルコニア二層膜をコーティングした ADC12 の耐腐食性

Fig. 2 に示したように、二層膜で覆われた部分では全く変化が見られなかったが、コーティングしていない ADC12 の表面には孔食等の腐食の痕跡が多数見られた。この結果からシリカ-ジルコニア二層膜コーティングにより ADC12 表面の耐腐食性が大幅に向上することが判明した。

4 結 論

以上述べてきたように、アルミニウム合金(ADC12)表面保護、さらに機能の向上に役立つコーティング膜としてシリカおよびジルコニアに着目した。これらの金属表面への環境に優しいコーティング膜作製方法として、出発原料である金属アルコキシドを用いたゾル-ゲル法を利用した。

まず、シリカコーティングのための最適な前駆物質溶液の組成

を検討した結果、1 wt%ポリ(ビニルブチラール)を添加し、テトラエトキシシラン:酢酸:水を1:3:2のモル比で混合した後、加熱濃縮して調製した 0.5 mol dm^{-3} テトラエトキシシランのエタノール溶液を用いると、均一で欠陥がなく、1回の浸漬で100 nmの膜厚を有するシリカ膜を得ることができることが明らかになった。これを基に、ADC12 上へシリカ、ジルコニアおよびシリカ-ジルコニア二層膜の3種類のコーティングを試み、これらの均一なコーティング膜を作製することができた。

得られたコーティング膜の機械的強度の指標としてマイクロビッカースを用いた硬度測定を行ったところ、いずれのコーティング膜においても ADC12 のみと比較して大幅な硬度の向上が見られた。

さらにシリカ-ジルコニア二層膜について硫酸銅を用いた耐腐食性試験を行ったところ、二層膜は ADC12 表面の腐食を効果的に抑制することがわかった。

今回検討した金属アルコキシドを用いたゾル-ゲル法によるコーティング技術により ADC12 表面の保護ができ、さらに硬度と耐腐食性の両方の性質を兼ね備えた、欠陥のない均一なコーティング膜を作製することができた。今後のさらなる検討、発展が望まれる。

- 湯浅 真, 表面科学, **22**, 122(2001).
- 蓬原正伸, 杉村博之, 高井 治, 表面技術, **52**, 145(2001).
- 作花済夫, “ゾル-ゲル法の科学”, アグネ承風社(1988).
- K. Nakanishi, N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2518(1991).
- K. Nakanishi, H. Komura, R. Takahashi, N. Soga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 1327(1994).
- K. Nakanishi, N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, **139**, 1(1992).
- K. Nakanishi, *J. Porous Mater.*, **4**, 67(1997).
- G. Philip, H. Schmidt, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 283(1984).
- C. Sanchez, M. In, *J. Non-Cryst. Solids*, **147 & 148**, 1(1992).
- J. D. Mackenzie, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 1(1993).
- J. D. Mackenzie, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2**, 81(1994).
- K. Kajihara, K. Nakanishi, *J. Mater. Res.*, **16**, 58(2001).
- K. Kato, A. Tsuzuki, Y. Torii, H. Taoda, T. Kato, Y. Butsugan, *J. Mater. Sci.*, **30**, 837(1995).
- K. Kajihara, K. Nakanishi, K. Tanaka, K. Hirao, N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 2670(1998).
- K. Kajihara, T. Yao, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **12**, 185(1998).
- K. Kajihara, T. Yao, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **12**, 193(1998).
- K. Kajihara, T. Yao, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **16**, 257(1999).
- K. Kajihara, T. Yao, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **17**, 173(2000).
- 土岐元幸, 工業材料, **46**, 26(1998).
- 柿本雅明, 工業材料, **46**, 32(1998).
- 山崎信助, 塗装工学, **29**, 364(1994).
- S. H. Messaddeq, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, A. C. Guastaldi, Y. Messaddeq, *J. Non-Cryst. Solids*, **247**, 164(1999).
- S. Ono, T. Yamada, N. Matsui, Y. Nishi, M. Kume, S. Hirano, *Abstr. Am. Ceram. Soc. 103rd Annual Meeting Exposition*, **2001**, 219.

Improvement of Hardness and Corrosion Resistance of Aluminum Alloy by Ceramic Coating Using Sol-Gel Method

Hiroyasu TSUGE*, Yasuo NISHI, Michiyuki KUME and Satomi ONO

*Nagoya Municipal Industrial Research Institute; 3-4-41, Rokuban, Atsuta-ku,
Nagoya-shi 456-0058 Japan*

Silica, zirconia and silica-zirconia double coating films were prepared on aluminum alloy (ADC12) using the corresponding metal alkoxides and poly (vinyl butyral) as starting materials, and the hardness and corrosion resistance of these films were examined. First, in order to prepare silica films having appropriate thickness, the composition of the precursor solution was optimized. As a result, it was found out that 0.5 mol dm^{-3} tetraethoxysilane in ethanol solution, which was prepared by mixing of tetraethoxysilane, acetic acid and water in the molar ratio of 1 : 3 : 2 including 1 wt% poly (vinyl butyral), and concentrating by heating, was the most suitable for coating. Using this precursor solution, silica, zirconia and silica-zirconia double coating films were prepared. Vickers hardness of the coated alloy was measured, finding that the hardness of silica-coated ADC12 was about three times larger than that of bare ADC12, and the hardness of the zirconia or silica-zirconia coated ADC12 was about ten times larger than that of bare one. Furthermore, the corrosion resistance test using an aqueous solution of copper sulfate indicated that silica-zirconia coating inhibited the corrosion of the ADC12 effectively.

~~~~~