

亜鉛めっき用クロムフリー化成皮膜形成に関する検討

浦崎 香織里^{*1)} 土井 正^{*1)} 桑原 聡士^{*1)} 寺西 義一^{*1)} 竹村 昌太^{*1)}

Study regarding the formation of a chrome free conversion coating on zinc plating

Kaori Urasaki^{*1)}, Tadashi Doi^{*1)}, Satoshi Kuwahara^{*1)}, Yoshikazu Teranishi^{*1)}, Shota Takemura^{*1)}

キーワード: クロムフリー, 亜鉛めっき, 化成皮膜, 耐食性

Keywords: Chrome free, Zinc plating, Conversion coating, Corrosion resistance

1. はじめに

クロメート皮膜は亜鉛めっきに耐食性や装飾性を付与するものとして広く用いられていたが, 6 価クロムが RoHS 規制などの一連の有害物質規制の対象となったため, 代替技術の開発が求められている。現在は, 毒性の少ない 3 価クロム系化成皮膜が実用化されているものの, 共存物質によっては皮膜中や排水中の Cr^{3+} が酸化されて Cr^{6+} を生じることが懸念される。そのため, 産業界からはクロムフリー化成処理技術の開発が強く要望されている。

筆者らは, 先行研究により, クロム代替金属としてバナジウムを用いた耐食性化成皮膜の形成に成功している¹⁾。しかしながら, その耐食性は 6 価クロメート皮膜や 3 価クロム系化成皮膜には及んでいない。これまでに明らかになっていない点はバナジウム系化成皮膜の構造および形成メカニズムであり, これらが解明できれば耐食性を向上するための指針が得られると考えられる。本研究では, 先行研究で実施していないバナジウム系化成皮膜の構造および形成メカニズムを明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 亜鉛めっきおよび化成処理 25(W)×50(H)×0.1(D) mm の冷間圧延鋼板をジンケート浴による電気亜鉛めっきを 8 μm 施したものを試験片として用いた。実験に用いた化成処理液の組成を表 1 に示す。3 価クロム系化成処理液は文献²⁾を参考に市販の試薬を用いて作製し, pH2.0 になるよう調製した。また, バナジウム系化成処理液の組成は, 先行研究で耐食性が認められた組成¹⁾で作製し, pH は 3 価クロム系と同様に 2.0 に調製した。化成処理は, 60°C に加熱した各化成処理液中に亜鉛めっき鋼板を 1 分間浸漬および乾燥により行い, 各化成皮膜を形成した。

表 1. 化成処理液組成

| | 組成(mol/l) | |
|----------------------------|-----------|---------|
| | バナジウム系 | 3 価クロム系 |
| NaVO_3 | 0.016 | - |
| CrCl_3 | - | 0.316 |
| NaNO_3 | 1.117 | 1.117 |
| マロン酸 | 0.077 | 0.300 |
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ | - | 0.016 |

2.2 評価方法 集束イオンビーム加工観察装置 (FIB-SEM, 日立ハイテクノロジーズ(株)製, Xvision200TB) を用いて, 各化成皮膜の断面観察を行った。また, 走査型 X 線光電子分光分析装置 (XPS, アルバックファイ(株)製, PHI Quantera II) により, 各化成皮膜の深さ方向分析を行った。あらかじめ膜厚がわかっている SiO_2 により算出したスパッタレート (8.8 nm/min) を用いて, SiO_2 換算により各化成皮膜の膜厚を算出した。

3. 結果と考察

3.1 化成皮膜の断面観察 FIB-SEM で断面観察したバナジウム系化成皮膜および 3 価クロム系化成皮膜の SEM 画像を図 1 に示す。図の矢印で示した部分がそれぞれの化成皮膜であり, 亜鉛めっき上に化成皮膜の形成が確認できた。

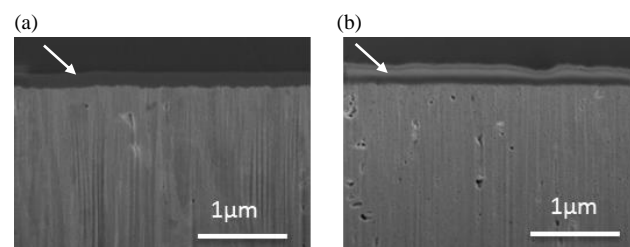


図 1. FIB-SEM による断面観察

(a) バナジウム系化成皮膜 (b) 3 価クロム系化成皮膜

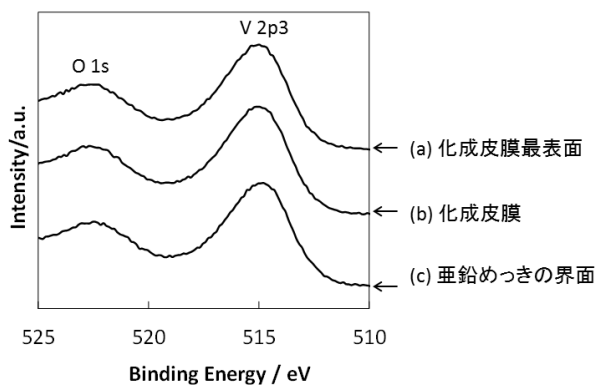


図2. バナジウムのXPS スペクトル

3.2 バナジウム系化成皮膜の形成メカニズム XPSによる深さ方向分析により得られたバナジウムのスペクトルを図2に示す。(a) 化成皮膜最表面, (b) 化成皮膜, (c) 亜鉛めっきとの界面の各点におけるスペクトルを, スパッタリングに用いたアルゴンに帰属されるピークを基準としてそれぞれシフトした。ここで, 結合エネルギー515 eV 付近のV2p3に帰属されるピークはバナジウムの価数によってシフトすることが知られており, 五酸化バナジウム: V₂O₅では517.6 eV, 四酸化バナジウム: V₂O₄では516.3 eV, 三酸化バナジウム: V₂O₃では515.7 eVである³⁾。バナジウム系化成皮膜のスペクトルのうち, バナジウムに帰属されるピークは(a), (b), (c)のいずれも515.7 eV 付近に存在しており, ピークの波形分離を行ったところ, 三酸化バナジウム: V₂O₃を主体とするバナジウムの酸化物であることが確認された。この結果から推察したバナジウム系化成皮膜の形成メカニズムを下記に示す。

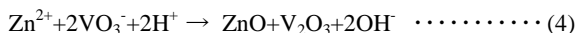
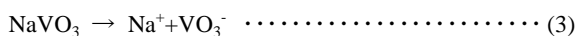
金属溶解反応 (アノード反応)



還元反応 (カソード反応)



皮膜生成反応



まず, (1) に示すように酸性溶液に浸漬された亜鉛が処理液中に溶出し, めっき表面近傍のpH値が上昇する。ここで, (3) に示すように, NaVO₃は化成処理液中でNa⁺とVO₃⁻として存在しており, このVO₃⁻が亜鉛めっき表面から溶出したZn²⁺と反応して, (4) のようにV₂O₃が析出すると推察した。

3.3 化成皮膜構造

各化成皮膜のXPSによる深さ方向分析結果を図3および図4に示す。亜鉛とバナジウムまたはクロムとの交点を亜鉛めっきとの界面とし, SiO₂換算で算出した各化成皮膜の膜厚は, バナジウム系: 200 nm, 3価クロム系: 140 nmであり, 同程度の膜厚で形成されていることがわかった。ここで, バナジウム系(図3)はバナジウムと亜鉛の共存領域が界面近傍に限定されているのに対

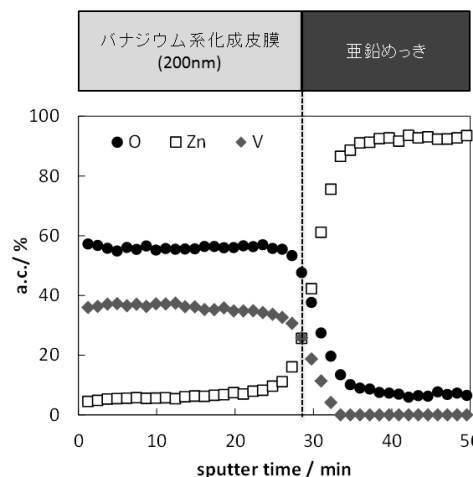


図3. バナジウム系化成皮膜のXPSによる深さ方向元素分析

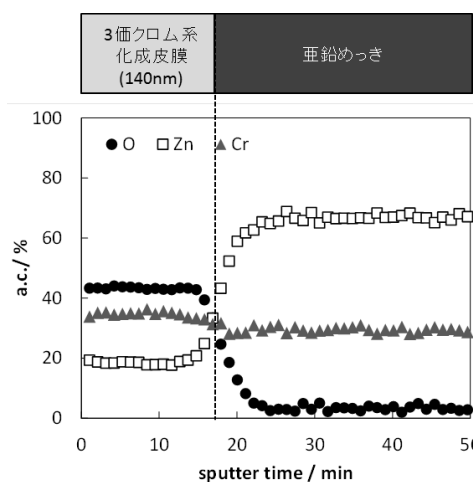


図4. 3価クロム系化成皮膜のXPSによる深さ方向元素分析

し, 3価クロム系(図4)はクロムと亜鉛がめっきおよび化成皮膜の両領域に幅広く共存することから, 構造の違いを認めた。今後は亜鉛めっきとの界面に着目し, 化成処理液成分と亜鉛の溶解反応の関係を明らかにすることで, バナジウム系化成皮膜の耐食性向上について検討する。

4. まとめ

耐食性を有するバナジウム系化成皮膜の構造解析を行った結果, V₂O₃を主体とする皮膜であることを確認し, 皮膜形成メカニズムを推察した。また, バナジウム系と3価クロム系の界面構造が大きく異なることがわかった。

(平成28年7月4日受付, 平成28年7月25日再受付)

文 献

(1) 浦崎香織里, 土井正, 山崎章弘:「クロムフリー化成処理液及び化成処理方法」, 特開2015-48513 (2015)
 (2) 電気鍍金研究会編:「環境調和型めっき技術」, pp.136-140 (2006)
 (3) John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol, Kenneth D. Bomben, Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data, Physical Electronics (1995)