

ノート

クロム代替金属を用いた亜鉛めっき上への化成皮膜の検討

梶山 哲人*¹⁾ 水元 和成*¹⁾ 土井 正*²⁾

Study on Chemical Conversion Coating to Replace Chromating on Zinc Plating Using Transition Elements

Tetsuto Kajiyama*¹⁾, Kazunari Mizumoto*¹⁾, Tadashi Doi*²⁾

キーワード：亜鉛めっき，化成皮膜，遷移元素

Keywords：Zinc plating, Chemical conversion coating, transition elements

1. 緒言

亜鉛めっきは鉄鋼材料の防錆力に優れ，コストも安いので広く用いられている。亜鉛は鉄よりもイオン化傾向が大きいので，めっき皮膜に欠陥があっても亜鉛の犠牲防食作用により鉄素地のさびを防止する。

鉄鋼材に防錆を目的として亜鉛めっきを施す場合，後処理として亜鉛めっき層の保護や防錆，装飾性の付与，および塗料・染料との密着性の向上を目的としてクロメート処理が行われる（図1）。このうち有色クロメート系の処理には，六価クロム（Cr⁶⁺）が使用されているが，現在RoHS指令やELV指令といった一連の有害物質規制の対象となっている。

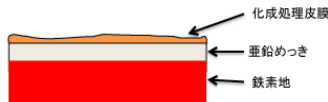


図1. 化成処理皮膜

代替技術として，三価クロム（Cr³⁺）を利用した処理法⁽¹⁾が実用化されてはいるが，三価クロムが皮膜内，または溶出時に有害な六価クロムへと酸化され，周囲を六価クロム汚染してしまう危険性が指摘されている⁽²⁾。また防錆能に関しても同等レベルとは言い難いのが現状である。よって，クロメート処理と同様の防錆能を有し，六価クロム・三価クロムも使用しない化成処理法の開発^{(3) (4)}が産業界から強く要請されている。

本研究では，数種類の遷移金属化合物をクロム代替元素として用いて作製した化成皮膜の，耐食性および被膜構造について体系的に検討を行ったので報告する。

2. 実験

2.1 試薬 クエン酸鉄（III），塩化ニッケル（II）六水和物，メタバナジン（V）酸ナトリウム，タングステン酸アンモニウム五水和物，モリブデン（VI）酸二ナトリウム二

水和物，塩化コバルト（特級），酸化亜鉛，1 mol/l 水酸化ナトリウム溶液，硝酸ナトリウム（一級），および水酸化ナトリウム（特級）は市販品を使用した。亜鉛めっきの光沢剤として用いたイミダゾール-エピクロルヒドリン反応生成物は土井らの開発品を使用した⁽⁵⁾。

2.2 亜鉛めっき ジンケート浴（3000 ml ビーカー）を用いて，冷間圧延鋼板（SPCC 100×25×1 mm）に化成処理実験用亜鉛めっき下地（膜厚 10 μm）を調製した。

2.3 化成処理 200 ml トールビーカーに各種遷移金属化合物を用いた化成処理液を調製し，皮膜形成の最適条件の検討（溶液中の遷移金属化合物濃度，pH，反応時間，各種イオン添加効果など）を行った。

また，浸漬に関しては，まず鋼板の下部 1/3 を 30 秒浸漬，次いで 2/3 まで浸漬して 30 秒（計 60 秒），最後に 3/3 浸漬して 60 秒（計 120 秒）反応させ処理時間の異なる化成処理を行った。また，一連の実験の流れを図2に示した。

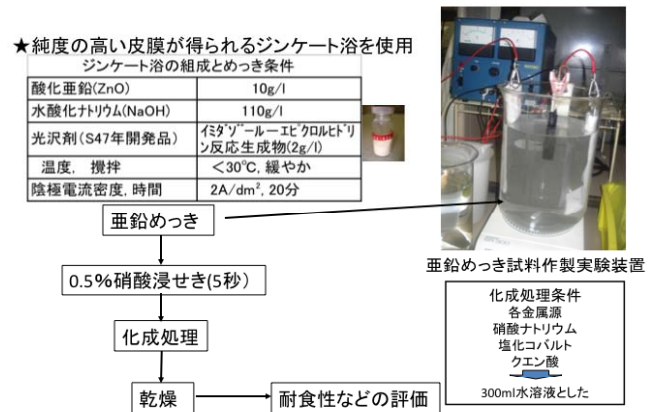


図2. 実験の流れ

2.4 塩水噴霧試験 スガ試験機製（型番 ISO-3-CYR）の塩乾湿複合サイクル試験機を用い，JIS H 8502-7.1 準拠の試験を行い，白さび発生面積を目視により評価した。

*¹⁾ 資源環境グループ

*²⁾ 城東支所

2.5 表面分析 堀場製作所製（型番 GD-Profiler2）のグロー放電発光分光分析装置（GD-OES）を用いて得られた皮膜の分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 各種遷移金属化成皮膜の作製 イオン化傾向を考慮して選定した各種遷移金属化合物 10~20 g, 硝酸ナトリウム 30 g, 塩化コバルト 0.9 g, クエン酸 7.5g を添加して 300 ml に調整した各種溶液を用いて化成皮膜を作製した。いずれの遷移金属からも皮膜が形成されていることを目視により確認した。

次に、皮膜の耐食性を検討するために塩水噴霧試験を行ったところ、バナジウム系皮膜に耐食性が確認された（図 3）。

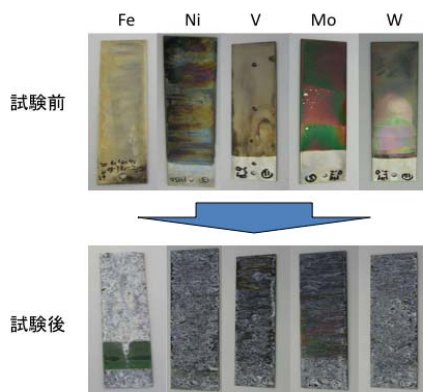


図 3. 塩水噴霧試験 1

Fe の試験時間は 24 時間、それ以外は 8 時間

3.2 バナジウム系の検討 バナジウム系皮膜に耐食性が確認されたので、更に詳細に検討を行った。まず、pH を検討（3.0, 5.0, 7.0, 9.0）したところ、9.0 の時に最も外観が良好であった。次に反応時間を検討したところ、反応時間と共に皮膜の耐食性が向上することがわかった（図 4）。この結果より、バナジウム系の場合は時間をかけて均一な皮膜を形成させ、耐食性が発現されたと推測される。

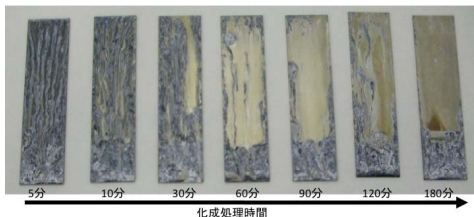


図 4. 塩水噴霧試験 2

3.3 化成皮膜の分析 GD-OES を用いて各種化成皮膜の分析を行った結果を図 5~7 に示す。

比較のために分析した六価および三価クロメート皮膜ではクロム主体の耐食性皮膜を確認することができた（図 4）。しかしながら、今回検討した遷移金属系皮膜を分析したところ、いずれの皮膜でも亜鉛を含んでいることが確認された（図 5, 6）。また、得られたチャートの不均一さから、ク

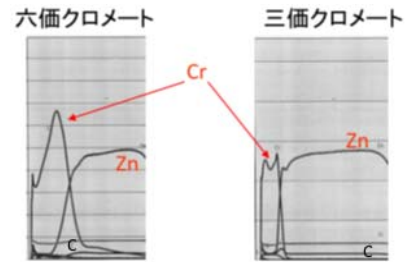


図 5. GD-OES チャート 1

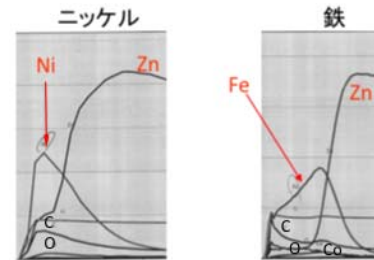


図 6. GD-OES チャート 2

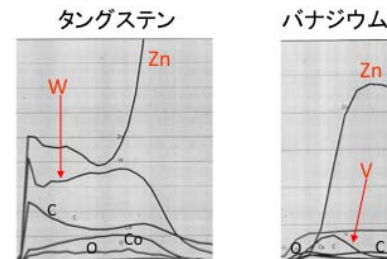


図 7. GD-OES チャート 3

ロメート皮膜と比較すると、皮膜形成反応が不均一に起こっていることが推測された。

これらの結果は、クロメートレベルまでに耐食性を向上させるには形成される皮膜中の亜鉛含有量制御が重要であることを示しており、今後は錯化剤などの検討を行い、解明していきたい。

4. まとめ

本研究により、統一条件での各種遷移金属化合物系化成皮膜を作製し、耐食性評価を行い、バナジウム系に耐食性皮膜の可能性を見出した。今後は、バナジウム系の化成処理時間の短縮化、更に詳細な皮膜構造解析を行う。

（平成 21 年 7 月 6 日受付, 平成 21 年 8 月 25 日再受付）

文 献

- (1) 藤原裕, 小林靖之:「亜鉛めっき用 3 価クロム化成処理」, 表面技術, Vol.57, No.12 pp.855-859 (2006)
- (2) 青江徹博:「クロメート代替処理法の動向」, 表面技術, Vol.49, No.3 pp.221-229 (1998)
- (3) 植松崇, 渡部修:「亜鉛めっき皮膜上への架橋タンニン酸化処理皮膜の作製と耐食性評価」, 表面技術, Vol.58, No.12 pp.858-859 (2007)
- (4) 川舟功朗, 吉川修一:「タングステン塩を用いたクロメート代替化成皮膜の膜形成に及ぼす浴添加剤の効果と膜の組成分析」, 表面技術, Vol.59, No.2 pp.126-132 (2008)
- (5) 土井正ら:「ジンケート浴からの亜鉛の電着-イミダゾール-エピクロロヒドリン合成物質の添加剤的性能と構造の推定-」, 社団法人金属表面技術協会第 50 回学術講演大会講演要旨集, pp.12-13 (1974)