

クロム含有黒色化成処理を施した亜鉛めっき皮膜の性質に関する研究

機械材料科 材料スタッフ 田光伸也* 吉岡正行 佐藤憲治**

Study on Zinc Plating with Black Chromium-containing Conversion Coatings

Shinya Tako, Masayuki Yoshioka and Kenji Sato

1. はじめに

表面処理の分野では3価クロム(Cr³⁺)を主成分とした表面処理やCrフリー薬液への代替が進められている。これまでの研究では、Cr(Cr⁶⁺、Cr³⁺)を含有する淡黄色～淡青色の化成処理皮膜について、熱処理(ベーキング)及び塩水噴霧試験(SST)による負荷をかけてもCr³⁺溶出量は劇的には変化しないが亜鉛めっきの浴種によって溶出量に差が生じることを確認した。また負荷の影響を電気化学測定を用いて検証し化成皮膜に関する知見を得ることができた¹⁾。

本研究では、Crを含有する黒色化成皮膜を施した亜鉛めっき皮膜が負荷によって受ける影響について、品質工学に基づくパラメータ設計を用いて検証した。

2. 実験方法

2.1 供試体

ハルセル陰極板・鉄(株)山本鍍金試験器製B-60-P01)に治具付け用の穴加工を施したものに、亜鉛めっき及び黒色化成処理を行い供試体を得た。亜鉛めっきは塩化浴で目標膜厚8μmとした。化成処理液は市販の有機タイプの黒色Cr⁶⁺フリー処理液を用いた。めっき及び化成処理は静岡県西部のめっき事業者により連続式ラインで加工した。

2.2 品質工学に基づくパラメータ設計

直交表L18を利用した。制御因子として表1に示す6条件を選定し、任意の水準を設定した²⁾。

L18に対し各4枚の供試体を用意し、SSTにより1枚ずつ3回、Cr⁶⁺溶出試験により各1枚の評価を行った。

(1) 制御因子

制御因子の項目について、任意の水準に従って化成皮膜に負荷を与えた。

表1 制御因子と水準

制御因子	水準		
A: 人工汗	無し	有り	—
B: 保管温度	5℃	20℃	35℃
C: 保管湿度	20%以下	60%	100%
D: 保管時間	24h以内	72h	168h
E: ベーキング	無し	200℃	350℃
F: UV	無し	6ヶ月分	12ヶ月分

(a) 人工汗

試料をJIS L0848に規定する人工汗(アルカリ性)に1回浸漬し表面を人工汗で濡らした後、室温で1時間放置した。

(b) 保管温度、保管時間、保管湿度

1年の気温変化をふまえ5℃、20℃、35℃を保管温度とした。保管時間は化成皮膜安定化の目安とされている72時間を水準の一つに設定した。処理直後として24時間以内、長期休暇を想定して168時間を設定した。保管湿度は晴れ、雨、曇りを想定し水準を設定した。

試験は乾燥容器(ナカバヤシ(株): capaty dry box)中でを行い、乾燥容器ごと恒温槽(エスペック(株): PL-1G)に入れて温度を制御した。湿度は乾燥剤(東京高分子(株): ドライ・ウェット#60)で調整した。

(c) ベーキング

亜鉛めっきの水素脆性除去のための熱処理温度として200℃を設定し、化成皮膜の劣化が顕著になる350℃を水準として加えた。試験はマッフル炉(ヤマト科学(株): FP31)で2時間行った。

(d) UV照射

化成皮膜中のコバルトの作用により、紫外線を照射することでCr³⁺→Cr⁶⁺の反応が起こる危険性が指摘されている³⁾ためサンシャインウェザーメータ(スガ試験機(株): WEL-SUN-HCH-B型)でUV照

*) 現 静岡県工業技術研究所 材料科

***) 現 機械材料科長

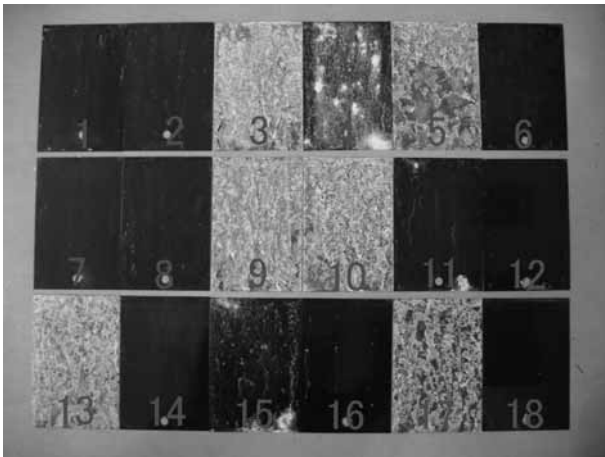


図1 SST1回目後の試料外観

射を行った。試験時間は150時間（紫外線照射量：6ヶ月分）及び300時間（同：12ヶ月分）とした。

(2) 評価

(a) SST

試験条件はJIS Z 2371に準じ、72時間試験を行った。72時間後試料をイオン交換水で流水洗浄し、風乾した。腐食発生量の少ない試料から順に5～1点の点数を付け、望大特性評価で解析を行った。

(b) Cr⁶⁺溶出試験

溶出試験方法及び測定方法は(株)共立理化学研究所の推奨する方法に概ね従った。試料1枚を100mlの沸騰水で10分間抽出した。抽出後の試料表面を少量のイオン交換水で洗浄し、洗浄液と抽出液を合わせ100mlメスフラスコに定容した。沈殿物がある場合はろ紙No.5Cを用いてろ過した。得られたろ液についてデジタルパックテスト(株)共立理化学研究所：DPM-Cr⁶⁺)によりCr⁶⁺の定量分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 SSTによる評価

SST(1回目)後の試料の外観写真を図1に示す。試料14の耐食性が最も優れており、これを基に判定基準を策定した。それぞれの試料に判定基準に従って点数を与えた結果を表2に示す。

3回の試験結果について回帰分析を行い、図2の要因効果図を得た。この図から各制御因子の影響度の絶対値を得ることはできないが、結果に対する各制御因子内の水準の影響度を知ることができる。

これによると、特に熱処理を350℃で行う場合お

表2 判定基準と結果(1回目)

点数	判定基準	判定結果
5点	腐食生成物がほとんど発生しない	7, 14
4点	腐食生成物1点の大きさがφ1mm以下	2, 12, 18
3点	腐食生成物1点の大きさがφ1mm以上	1, 6, 8, 16
2点	赤色生成物1点の大きさがφ1mm以下	4, 11, 15
1点	赤色生成物が全面に発生	3, 5, 9, 10, 13, 17

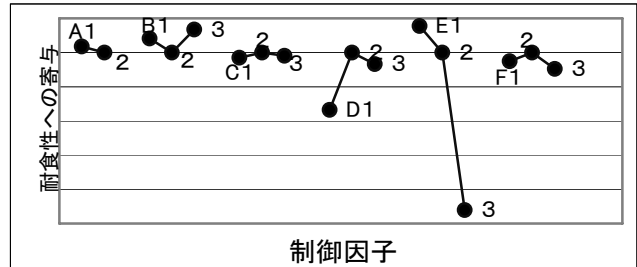


図2 要因効果図

よび化成処理直後にSSTを行う場合では耐食性が低下する傾向にある事が明らかになった。

3.2 Cr⁶⁺溶出試験による評価

今回の条件ではどの試料からもCr⁶⁺は検出されなかった。黒色でないCr⁶⁺フリー化成皮膜では皮膜に与える負荷によりCr⁶⁺検出量に増減が認められたが、黒色化成皮膜はこれに比べ皮膜中に多くの添加剤を含むため、この添加剤が何らかの働きをしてCr⁶⁺溶出が抑えられたのではないかと考えられる。

4. まとめ

品質工学に基づくパラメータ設計の手法を用い、Crを含有する黒色化成皮膜を施した垂鉛めっき皮膜の耐食性に影響を与える因子について知見を得ることができた。また同皮膜は前回検討した淡黄色～淡青色のCrを含有する化成処理皮膜に比べCr⁶⁺が溶出されにくい可能性があることがわかった。

参考文献

- 1) 田光伸也他:垂鉛めっきにおける化成皮膜中のクロム挙動に関する研究(第2報),静岡県浜松工業技術センター研究報告,17,54-55(2007)
- 2) 吉岡正行他:マグネシウム合金への新規クロムフリー化成処理皮膜技術の開発,静岡県浜松工業技術センター研究報告,16,69-70(2006)
- 3) 山田圭二:3価クロム化成皮膜の6価クロム溶出試験,愛産研ニュース増補版8月号, No. 23(2006)