

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 綿野哲寛 吉岡正行

Study on Zinc Plating with Black Chromium-containing Conversion Coatings

Tetsuhiro Watano and Masayuki Yoshioka

The aim of this study is to clear the factors which affected corrosion resistance and hexavalent chromium extraction of zinc plating with black chromium-containing conversion coating. The corrosion resistance were investigated by means of salt splay testing(SST). The hexavalent chromium extraction was measured with Digital pack test for [VI] from Kyoritsu Chemical-Check.Lab.,Corp. In this paper, Conjoint Analysis was used to measure the factors. In conclusion, we found that the corrosion resistance of them decreased in wet and acidic atmosphere and the hexavalent chromium extraction was measured a lot in dry and acidic atmosphere. In addition, we found the better way of hexavalent chromium extraction to be suitable for Digital pack test.

1. 緒言

表面処理の分野では、従来よりZnめっきやAl材の防錆処理で規制対象物質である Cr^{6+} が使用されていたが、 Cr^{3+} を主成分とした表面処理やCrフリー薬液への代替が近年完了しつつある。しかしながら、耐食性や Cr^{6+} 溶出など十分に解決されていない問題が多い。

本研究では、黒色 Cr^{3+} 化成処理皮膜の耐食性及び Cr^{6+} の溶出に影響を与える要因について調査するためコンジョイント分析を利用して検証した。

コンジョイント分析とは、多要素・多因子系の実験において、それら全ての水準の組み合わせの実験数を行うことなく、因子の影響度や最適な水準を知ることができる実験手法であり、要因分析とも呼ばれている。

耐食性評価については、塩水噴霧試験（以下SSTと呼ぶ）及び自然電位測定を利用した。

Cr^{6+} の溶出についての評価は、簡易に測定可能なデジタルパックテスト(株)共立理化学研究所製DP M- Cr^{6+})を用いた。

2. 実験方法

2.1 供試体

供試体である圧延材、鍛造材、鋳造材にZnめっ

き及び黒色 Cr^{3+} 化成処理を施したものを試料とした。

Znめっきはジンケート浴を用い目標膜厚を5 μ m、8 μ m、12 μ mに設定した。化成処理液は市販の有機タイプの黒色 Cr^{3+} 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処理を行った。

2.2 コンジョイント分析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。

表1 制御因子と水準

制御因子	水準1	水準2	水準3
A:試験前弱酸処理	無し	弱酸浸漬	—
B:素材	圧延材	鍛造材	鋳造材
C:めっき時間	短い	通常	長い
D:保管湿度	多湿	放置	乾燥
E:保管時間	24時間以内	72時間	168時間
F:加熱負荷温度	無し	150°C	200°C

2.2.1 制御因子

制御因子の項目について、直交表L18に基づき試料に負荷を与えた。

(1) A 試験前弱酸処理

加工しためっき製品は、めっき槽と同じ建物内で一時保管されていることが多いため強い酸性雰囲気

【報告】

下にさらされている。それよりも過酷な条件を想定しpH3.6に調整した酢酸水溶液に1分間浸漬させた。

(2) B 素材

素材の種類が、黒色Cr³⁺化成処理皮膜及びZnめっきにどのような影響を与えるか検討した。

(3) C めっき時間

一般的な防食用Znめっき皮膜は8 μm程度であるが、それよりも薄い場合と厚い場合でどのように変わるか検討した。亜鉛めっきの皮膜厚さはめっき時間を変えることで調整した。

目標膜厚として5 μm、8 μm、12 μmに設定した。

(4) D、E 保管湿度、保管時間

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。処理直後を想定した24時間以内、長期休暇を想定した168時間を設定した。保管湿度は雨、曇り、晴れを想定し水準を設定した。(多湿湿度：90%、放置湿度：49%、乾燥湿度：20%)

(5) F 加熱負荷温度

Znめっきの水素脆性防止のための加熱温度として200℃を水準の一つに設定した。加熱による負荷がZnめっき、黒色Cr³⁺化成処理皮膜に与える影響を評価するため加熱なし、加熱温度150℃も水準に加えた。試験は電気炉(ヤマト科学(株)製FP31)を用いて2時間負荷を加えた。

2.3 耐食性試験

JIS Z 2371 に準じSST 72時間を行った。その後、試料をイオン交換水で洗浄し風乾した。

2.4 電気化学測定

水道水中に銀・塩化銀参照電極と試料を対面させ自然電位を測定した。参照電極と試料との距離は1 mm程度になるように調整した。

2.5 Cr⁶⁺溶出試験

デジタルパックテストの性能、Cr⁶⁺、Cr³⁺の安定性、溶出方法について始めに検討した。

2.5.1 デジタルパックテストの性能評価

デジタルパックテストによる分析値とCr⁶⁺濃度の理論値がどの程度一致しているか検証するためCrO₃調整溶液(0.15mg/l、0.2mg/l、0.5mg/l、

0.75mg/l、1.0mg/l、1.6mg/l、2.0mg/l)を用意した。図1に各調整溶液のCr⁶⁺濃度をデジタルパックテストで分析した結果を示す。

Cr⁶⁺の理論値と分析値の相関係数は、0.9997であり本試験への使用が有効であることが分かった。

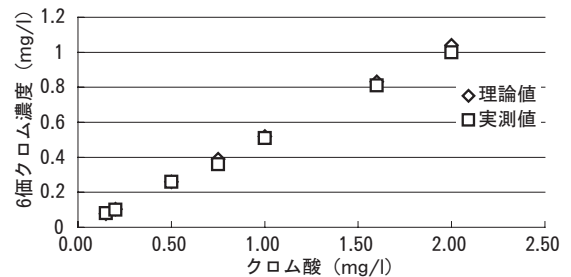


図1 デジタルパックテストの性能調査

2.5.2 Cr³⁺、Cr⁶⁺の光、熱に対する安定性

一般的によく使われているCr⁶⁺の溶出法には、熱水抽出、Volvo法、EPA3060A法、超音波抽出などがある。大半が、数分間試料を加熱してCr⁶⁺を抽出させるという方法である。そのため抽出の際にCr⁶⁺とCr³⁺が光、熱に対して安定である必要がある。

そこで、①から③を用意し以下の試験を行った。

- ① Cr³⁺濃度0.55 [mg/l] に調整した水溶液
- ② Cr⁶⁺濃度0.55 [mg/l] に調整した水溶液
- ③ Cr³⁺濃度0.55 [mg/l]、Cr⁶⁺濃度0.55 [mg/l] を混合し調整した水溶液

(1) 光に対する安定性の評価

①から③の溶液を1ヶ月、2ヶ月間日光のよく当たる窓際に放置させ、Cr⁶⁺濃度の推移についてデジタルパックテストにより調査した。結果を図2に示す。

Cr⁶⁺とCr³⁺は、光により酸化、還元されて変化する様子はなく、両者を混合させても同様であった。

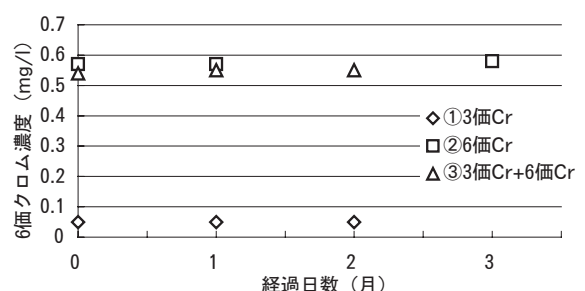


図2 可視光におけるクロムの安定性

(2) 熱に対する安定性の評価

①から③の溶液を30分、120分、240分、480分間それぞれ加熱煮沸させて、 Cr^{6+} 濃度の推移についてデジタルパックテストにより調査した。結果を図3に示す。480min加熱させても Cr^{3+} 、 Cr^{6+} は、熱の影響により酸化、還元されたりする様子もなく Cr^{3+} と Cr^{6+} を混合させた場合においても同様であった。

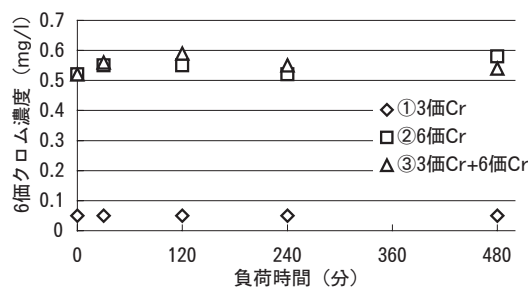


図3 沸騰水中でのクロムの熱的安定性

以上から、 Cr^{3+} 、 Cr^{6+} は、光や熱に対して安定で、 Cr^{6+} の抽出条件では Cr^{3+} 、 Cr^{6+} が酸化、還元されたりする可能性はほとんどないことが証明された。

2.5.3 Cr^{6+} 溶出方法

黒色 Cr^{3+} 化成処理皮膜を施した亜鉛めっきに最適な溶出方法について検討した。

Cr^{6+} 溶出方法については、試料の種類に応じていくつかの方法がある。クロメート部品については、熱水抽出、Volvo法、塗料製品については、EPA 3060A法、樹脂製品に関しては超音波抽出があり、今回はこれら全ての抽出法について検討した。試料は、黒色化成処理を施した鉄板を利用した。また、デジタルパックテストの Cr^{6+} 濃度検出範囲は0.05mg/lから1 mg/lであるため溶出させた抽出液を25mlまで濃縮させた後に Cr^{6+} 濃度を測定した。

(1) 熱水抽出(JIS規格)

JIS H8625に準拠し試験を行った。抽出液は蒸留水で試料を煮沸した。抽出時間は、5分、10分、20分、30分、120分、240分、480分に設定した。結果を図4に示す。5分、10分の煮沸では、 Cr^{6+} が溶出せず、20分より Cr^{6+} が溶出し始めた。30分以降は Cr^{6+} の溶出にばらつきがあった。以上の結果から30分での Cr^{6+} の溶出が最も効率的であることが分

かった。

(2) Volvo法

抽出液はNaCl 5 g/l、尿素 1 g/l、乳酸 1 g/lの緩衝液をアンモニア水でpH6.5に調整して、40°Cで試料を煮沸した。抽出時間は、30分、120分、240分、480分に設定した。結果を図5に示す。30分煮沸で、微量に Cr^{6+} が溶出した。その後は、長時間煮沸させても Cr^{6+} 濃度は0.05mg/l未満で検出出来なかった。

(3) EPA3060A法

抽出液は50mlアルカリ消化液 (NaOH 20g/l、 Na_2CO_3 30g/l)、 MgCl_2 400mg、0.5ml 0.1Mリン酸緩衝液 (KH_2PO_4 68.04g/l、 K_2HPO_4 87.09g/l) に調整して、90°Cで試料を煮沸した。抽出後、硝酸でpH 7に調整した。抽出時間は、10分、30分、60分、120分に設定した。結果を図6に示す。30分煮沸で、微量に Cr^{6+} が溶出した。その後は、長時間煮沸させても Cr^{6+} 濃度は0.05mg/l未満で測定出来なかった。

(4) 超音波抽出

抽出液は蒸留水を用い、常温で試料に超音波をかけた。抽出時間は、10分、30分、60分、120分に設定した。結果を図7に示す。

30分、120分抽出では、微量に Cr^{6+} が溶出した。

以上 Cr^{6+} 溶出量及び効率を考慮して黒色 Cr^{3+} 化成処理皮膜に最適な溶出法は熱水抽出(JIS規格)であることが分かった。抽出時間は、効率を考えて30分が適当であった。

2.5.4 Cr^{6+} 抽出試験方法

抽出液を25mlまで濃縮した後、2 cm^3 をパックテストチューブに吸引してジフェニルカルバジドで発色させてから、この発色液を専用セルに移してデジタルパックテストで Cr^{6+} 濃度を測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 黒色 Cr^{3+} 化成処理皮膜の耐食性評価

(1) SST

白さびの広がり少ないものを10点、その逆を1点とし、腐食の程度により1~10点の点数を目視により判定し、望大特性評価で解析を行った。図8の

【報告】

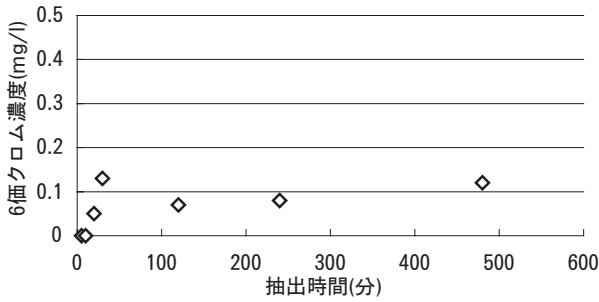


図4 熱水抽出 (JIS規格)

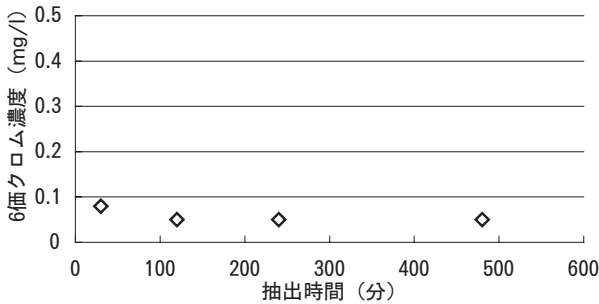


図5 Volvo法

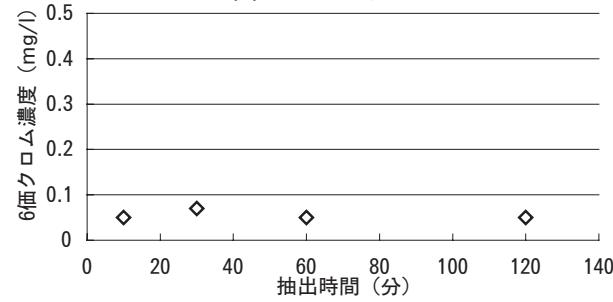


図6 EPA3060A法

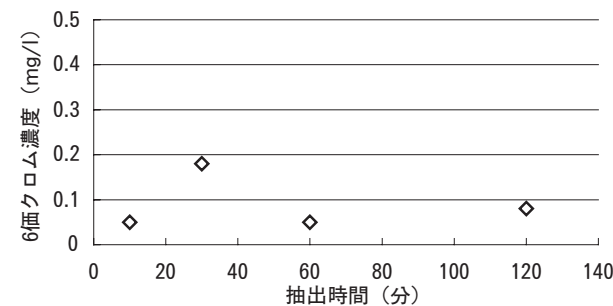


図7 超音波抽出

SSTの影響度グラフから耐食性低下の要因を考察すると多湿、試験前弱酸処理がめっき製品の耐食性に強く影響を与えていることが分かった。

(2) 電気化学測定 (自然電位)

自然電位とは、正に大きいほど耐食性があり、負に大きいほど耐食性がないと判断することが出来る。得られた自然電位を望大特性評価で解析を行った。図9の影響度グラフから乾燥、酸性雰囲気下でめっき皮膜が厚いほど耐食性が低下する傾向となった。

(3) 影響度グラフ (SST、自然電位) の相違について

図8、9の影響度グラフを見比べると制御因子A、Bについては、似たような傾向を示しているが、残りの制御因子については全く逆の結果となった。

自然電位は、試料の浸漬面積、参照電極との距離の相違に大きな影響を受ける。今回の実験で用いた圧延材、鍛造材、鋳造材は、それぞれ形状が異なり浸漬面積を統一することが出来なかったためL18のデータ相互の比較に問題が生じ、SSTの影響度グラフとの相違が生まれたと考えられる。

(4) L18のSST及び自然電位による耐食性順位

SST、自然電位それぞれのL18耐食性順位について比較した。SSTの耐食性順位は、目視により判定した。自然電位は、正の値の大きい試料から順に並べた。図10に結果を示す。

No 3、4、6、7の耐食性評価に差が見られるが、その他については、相関が見られる。

自然電位の測定方法について試料の浸漬面積、参照電極との距離を統一することが出来れば、客観的な耐食性評価として使うことが出来ると考えられる。

3.2 L18のCr⁶⁺溶出

デジタルパケットによりCr⁶⁺溶出の定量分

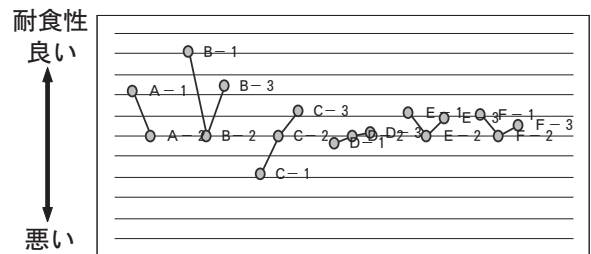


図8 影響度グラフ (SST)

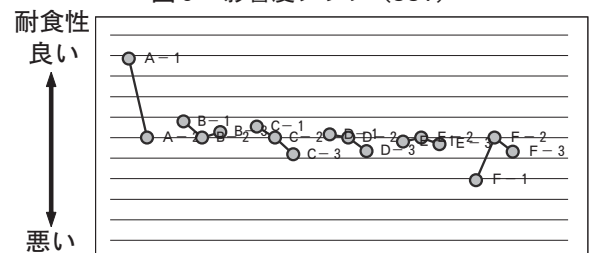


図9 影響度グラフ (電気化学測定)

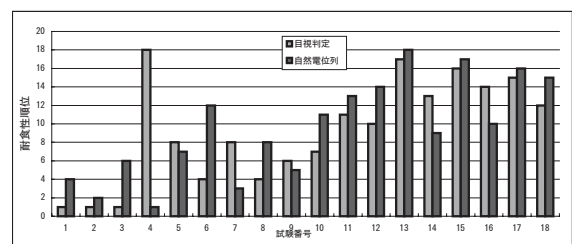


図10 耐食性順位 (目視・自然電位)

【報告】

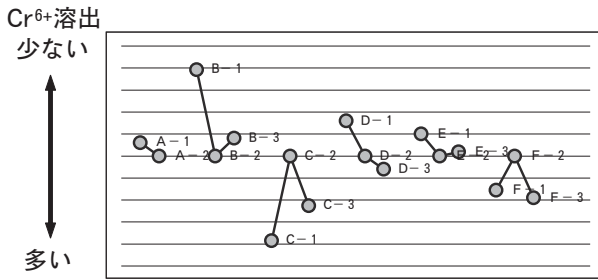


図11 影響度グラフ (Cr⁶⁺溶出)

析を行った。得られたCr⁶⁺溶出濃度により、望小特性評価で解析を行った。結果を図11に示す。

黒色Cr³⁺化成処理皮膜は、試料を乾燥させた酸性雰囲気下で保管するとCr⁶⁺が多く溶出することがわかった。

4. その他

4.1 負荷によるCr⁶⁺溶出

黒色Cr³⁺化成処理を施したZnめっき皮膜の負荷によるCr⁶⁺溶出については、未だ不明な点が多い。そのため黒色化成処理を施したZnめっき鍛造品に以下の負荷を加えCr⁶⁺溶出について検討した。

4.1.1 クロスカット

試料に長さ25mmのカッター傷をつけた後、Cr⁶⁺の溶出試験を行った。図12にカッター傷の数とCr⁶⁺の溶出濃度の関係について記す。カッター傷をつけない状態でのCr⁶⁺の溶出濃度は0.31mg/lであったが、カッター傷を24本つけたことでCr⁶⁺の溶出量が2倍以上に増加した。

4.1.2 加熱負荷

試料に150℃、200℃、300℃、400℃の温度でそれぞれ2時間熱を負荷した。図13に負荷温度とCr⁶⁺の溶出濃度の関係について記す。温度が高くなるに

つれてCr⁶⁺溶出量が減少していることが分かる。

図14は各負荷温度での黒色化成処理皮膜の表面SEM像である。150℃から200℃にかけて黒色化成処理皮膜中の水分が蒸発したことによる皮膜の割れが徐々に拡大していることがわかる。300℃、400℃では、皮膜がかなりのダメージを受けていることが分かる。

4.1.3 SST

腐食後もCr⁶⁺がどの程度溶出するか調査するためSSTを144時間、240時間、312時間、504時間行った後Cr⁶⁺溶出濃度について調査した。図15から赤さびがかなり発生した状態にいてもCr⁶⁺が微量に溶出していることが観察された。

4.1.4 考察

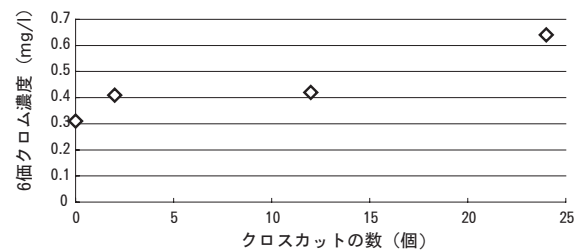


図12 クロスカット

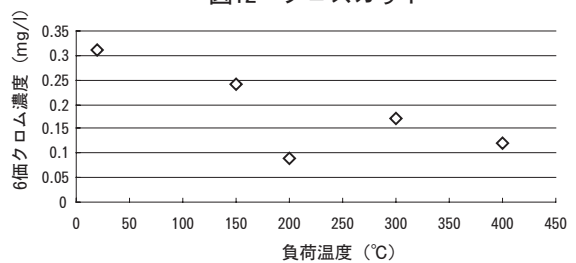


図13 熱負荷

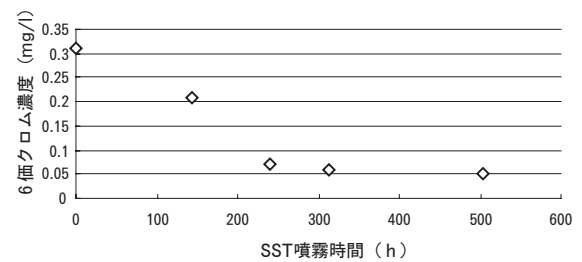


図15 SST

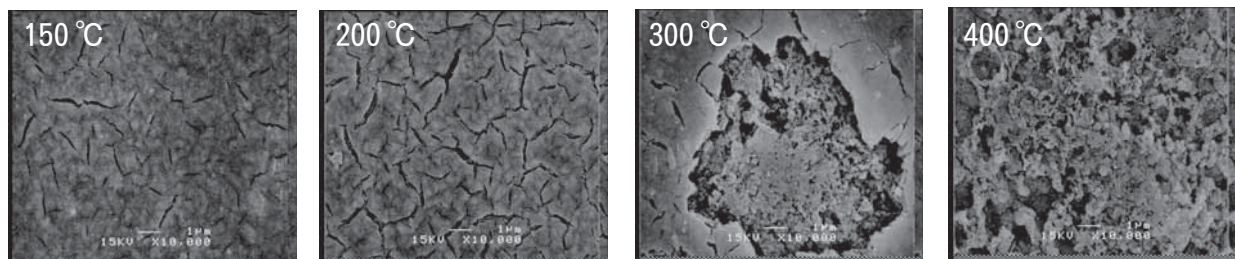


図14 熱負荷後の黒色Cr³⁺化成処理皮膜の外観



図16 クロスカット面付近のマッピング

黒色Cr³⁺化成処理を施した亜鉛めっき皮膜は、傷によりCr⁶⁺が多く溶出することが分かった。また、赤さびが発生し皮膜の外観がかなり変化した状態においても微量にCr⁶⁺溶出が確認され、化成処理皮膜の性質についての知見を得ることが出来た。

4.2 腐食におけるCr、Znの挙動

黒色Cr³⁺化成処理皮膜の自己修復作用について検討した。

Cr³⁺化成処理皮膜は、Cr⁶⁺化成処理皮膜とは違い一般的に自己修復作用の無い皮膜と言われているが現在Cr³⁺化成処理皮膜の耐食性はCr⁶⁺化成処理皮膜と同等程度の耐食性を有している。そこで、黒色Cr³⁺化成処理皮膜の腐食におけるCr、Znの挙動について主に調査した。まず、黒色Cr³⁺化成処理を施した鍛造品から1cm角の供試体を切り出し、素地がむき出しになった部分はフロンマスクで保護をした。そして、表面にカッター傷をつけSSTを行った。SST噴霧時間は、0時間、8時間、24時間、72時間、144時間に設定した。

SST後、スクラッチ周辺についてEPMAマッピングによりFe、Cr、O、Znを調査した。図16にCr元素のマッピング画像を示す。カッター傷をつけた時には、素地の鉄がむき出しになっていたのに対し、8時間、24時間塩水噴霧後には傷の部分に、周辺のZnやCrが流れこみ母材の鉄の腐食を抑える効果を示していた。72時間後は、周辺のZn、Crの減少により素地の鉄がややむき出しになり、144時間後には、完全に鉄がむき出しになっていた。Cr³⁺化成処理皮膜にもCr⁶⁺化成処理皮膜と同様な自己修復作用があることが確認された。

5. 結言

1. コンジョイント分析を用いて黒色Cr³⁺化成皮膜

の耐食性及びCr⁶⁺溶出に影響を与える因子について知見を得ることができた。

- 耐食性低下の要因：多湿および試験前弱酸処理

- Cr⁶⁺溶出：乾燥および試験前弱酸処理

2. 黒色Cr³⁺化成処理皮膜に最適なCr⁶⁺溶出方法について選定することが出来た。

- 溶出方法：JIS H8625に準拠

- 抽出時間：30分

3. 黒色Cr³⁺化成皮膜の擬似的自己修復作用について確認した。

参考文献

- 1) 田光伸也他；静岡県浜松工業技術センター研究報告,17,54-55(2008)
- 2) 田光伸也他；静岡県浜松工業技術センター研究報告,17,54-55(2007)
- 3) 吉岡正行他；静岡県浜松工業技術センター研究報告,16,69-70(2006)