

黒色三価クロム化成処理膜の特性に及ぼす 亜鉛めっき条件の検討

中 村 知 彦*¹

中 西 貞 博*²

[要 旨]

欧州の環境規制に対応して上市されている黒色六価クロメート処理の代替処理である黒色三価クロム化成処理では、めっき条件等により外観や耐食性が大きく異なることが現場で経験的に知られているため、黒色三価クロム化成処理膜の耐食性、外観と下地の亜鉛めっき浴種と電流密度との関係について検討した。化成処理膜の外観は、ジンケート浴では電流密度によらず均一な黒色外観が得られたのに対し、中濃度シアン浴、酸性浴ではめっき上に形成された化成処理膜の外観呈色の電流密度依存性があり、高電流密度でのめっきにより後続する化成処理で干渉色の少ない黒色膜が得られ、低電流密度では干渉色を呈する傾向を示した。耐食性はめっき浴による差異が顕著であり、ジンケート浴>酸性浴>中濃度シアン浴の順で耐食性が低下した。また各浴で電流密度による耐食性の差異は少なかった。

1 はじめに

RoHS指令¹⁾等欧州での環境規制強化に伴い、亜鉛めっきの後処理として行われている六価クロメート処理の三価クロム化成処理への転換が進んでおり、この1、2年で六価クロメートと三価クロム化成処理の処理量が逆転しためっき事業所も多い。この中で、三価クロム化成処理後の外観、耐食性が下地の亜鉛めっきの浴種、めっき条件により異なり、めっき品質に大きな影響を及ぼすことが指摘されている²⁾。特に有色クロメート代替として開発された耐食型三価クロム化成処理に次いで上市されている黒色クロメート処理の代替処理である黒色三価クロム化成処理では、耐食性に加え黒色外観が化成処理品質の大きな要素となるが、めっき条件等により外観が大きく異なること

が現場で経験的に知られている。

黒色三価クロム化成処理については系統的な研究は少なく³⁾、特に亜鉛めっきと化成処理膜物性との関連性の研究は行われていない。本報では黒色三価クロム化成処理膜の耐食性、外観と下地の亜鉛めっき浴種と電流密度条件との関係について検討した結果を報告する。

2 実験方法

2.1 めっき条件

めっき浴はジンケート浴、酸性浴、中濃度シアン浴（以下シアン浴と称す）を実験に用いた。表1に示した浴成分の特級試薬を電気伝導度 $0.8\mu\text{S}$ 以下のイオン交換水に溶解し、それぞれ市販の光沢剤を規定量添加して作製した。90mm×90mm×130mmのポリエチレン製矩形槽に容量800mLのめっき液を入れ、浴温を $21\pm 1^\circ\text{C}$ とし、電流密度 $1,3,6\text{A}/\text{dm}^2$ でゆるやかな攪拌下、平均膜厚 $8\mu\text{m}$ の

* 1 応用技術室 専門員

* 2 応用技術室 主任研究員

表 1 めっき浴組成

ジンケート浴	
ZnO	10g/L
NaOH	115g/L

中濃度シアン浴	
ZnO	20g/L,
NaCN	35g/L
NaOH	56g/L

酸性浴	
ZnCl ₂	40g/L
NH ₄ Cl	75g/L
KCl	75g/L

亜鉛めっきを両面に行った。

めっき基板は33.5mm×67mmのSPCC板を用い、前処理として酸洗、アルカリ脱脂した後めっきを行った。さらに5 vol%硝酸に10秒浸漬しためっき試料を40℃で40秒間150mm/秒で試料を揺動しながら市販の黒色三価クロム化成処理液500mL中に浸漬して化成処理を行った。試料は水洗せず垂直に保持、風乾した後80℃で10分間熱処理した。なお実験条件ごとに新たなめっき液、化成処理液を用いて実験を行った。

2. 2 評価

化成処理後の着色状態は目視により観察した。

耐食性評価は、めっき後48時間以上静置した試料を各条件2枚用意し、試料端面を樹脂コーティングした後JIS H8502に準拠した塩水噴霧試験を行い、72時間試験後の外観観察により行なった。化成処理膜の表面および深さ方向の組成分析をX線光電子分析により行った。この際、アルゴンスパッタリングの速度は2 nm/minであった。

化成処理膜の水ぬれ性は、接触角測定装置を用い、イオン交換水2 μLの水滴の接触角を計測し、評価した。

化成処理膜の表面形状観察を電界放射型走査電子顕微鏡により行った。

3 実験結果

3. 1 化成処理膜の外観変化

三種のめっき浴について、それぞれ電流密度を1 A/dm²、3 A/dm²、6 A/dm²と変えてめっきし、黒色三価化成処理を行い外観観察した。ジンケー

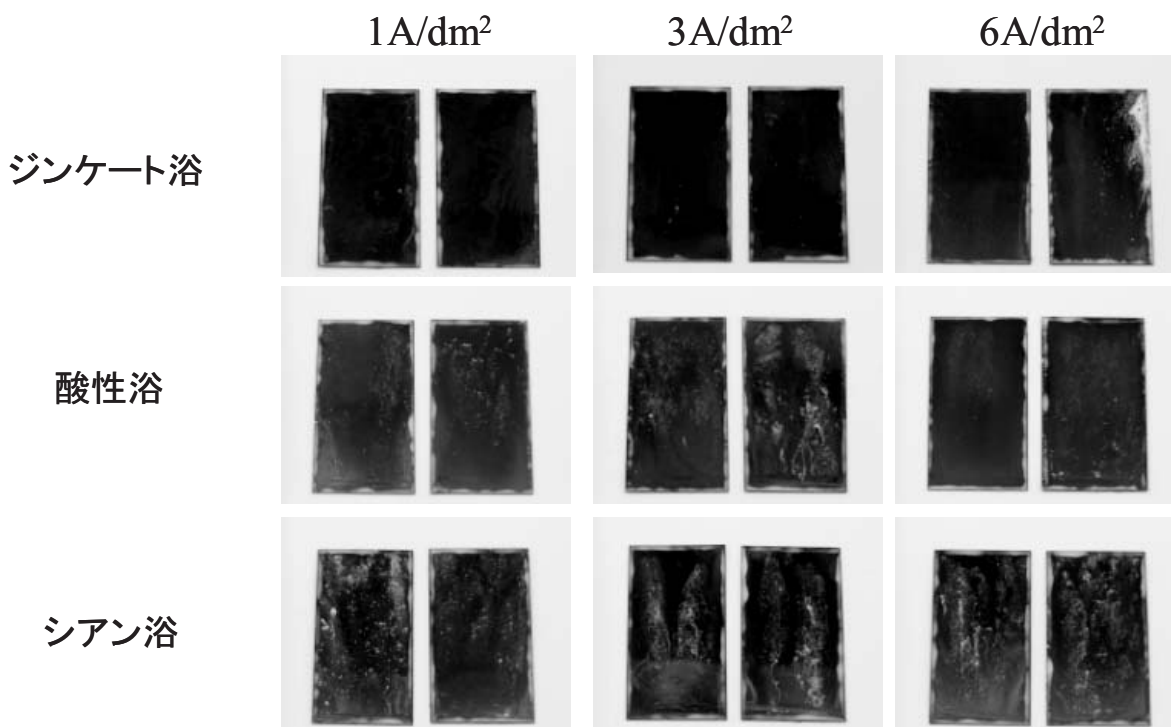


図 1 塩水噴霧試験72時間後の外観

ト浴亜鉛めっき上の化成処理膜では、めっき電流密度変化に対する化成処理膜外観変化が最も小さく、全電流密度においてほぼ均一な黒色膜が得られた。シアン浴亜鉛めっき上の化成処理膜では、1 A/dm²では干渉色呈色が顕著であったが、3 A/dm²、6 A/dm²では干渉色の少ない黒色外観膜が得られた。酸性浴亜鉛めっき上の化成処理膜では1 A/dm²、3 A/dm²で顕著な干渉色を呈したが、6 A/dm²では干渉色は見られたが比較的黒色に近い呈色であった。以上のようにジンケート浴亜鉛めっき上では電流密度によらず均一な黒色呈色した化成処理膜が得られたのに対し、ジンケート浴以外では、めっき上に形成された化成処理膜の外観呈色の電流密度依存性があり、高電流密度でのめっきにより後続する化成処理で干渉色の少ない黒色膜が得られ、低電流密度では干渉色を呈する傾向を示した。

3. 2 化成処理膜の耐食性

72時間の塩水噴霧試験後の表面外観を図1に示す。ジンケート浴によるめっき試料では、6 A/dm²の1枚の一部を除き、ほとんど発錆が認められず、電流密度による差異も見られず良好な耐食性を示した。酸性浴によるめっき試料では、3 A/dm²では発錆が顕著であるが、1 A/dm²、6 A/dm²では発錆は少なかった。シアン浴によるめっき試料では、1 A/dm²では比較的発錆面積が小であったが、3 A/dm²、6 A/dm²では全面で白錆発錆が認められた。以上のように、黒色化成処理膜の耐食性は下地のめっき浴種による差異が顕著であり、ジンケート浴>酸性浴>シアン浴の順で耐食性が低下した。また電流密度による耐食性の特徴的な傾向は認められなかった。

4 考察

以上のように化成処理膜の外観や耐食性はめっ

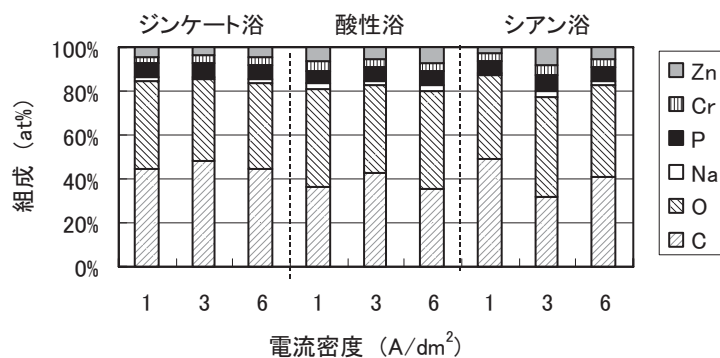


図2 化成処理膜の表面組成

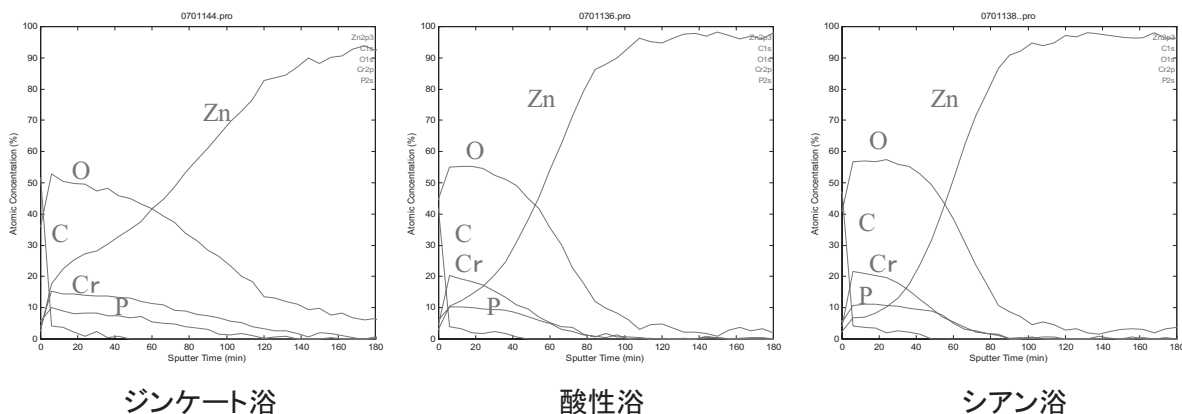


図3 化成処理膜のXPS深さ組成分析 (電流密度: 1A/dm²)

き浴種あるいは電流密度により異なっていたため、めっき浴種や電流密度を変化させた場合に形成された化成処理膜の構造を比較検討した。

図2にXPSによるめっき浴種・電流密度による化成処理膜の表面組成を示す。化成処理膜表面は酸素、炭素、亜鉛、クロム、リン、ナトリウムより構成されているが、組成の電流密度、浴種による特徴的な傾向は認められなかった。

図3に電流密度 1 A/dm^2 でめっきし、生成した化成処理膜が黒色均一外観であったジンケート浴と、干渉色呈色が顕著であった酸性浴、シアン浴の化成処理膜の深さ分析結果をそれぞれ示す。

いずれも酸素、クロム、リンは一定深さで極大を持ち、その後ゆるやかに減少しており、これらの元素の存在領域が化成処理膜層であると考えられる。ジンケート浴亜鉛めっき上の化成処理膜では、他の浴と比較して膜の主成分である酸素、クロム、リンの存在領域が大であり、化成処理層の膜厚が相対的に厚いことがわかる。また、酸素に代表される膜成分の極大値がジンケート浴亜鉛めっき上の化成処理膜では、他の浴の場合に比べ相対的に小であるのと同時に、膜中での下地めっき成分である亜鉛組成が他の浴と比較して大きく、ジンケート浴亜鉛めっき層と化成処理膜との界面急峻性が相対的に小となっている。

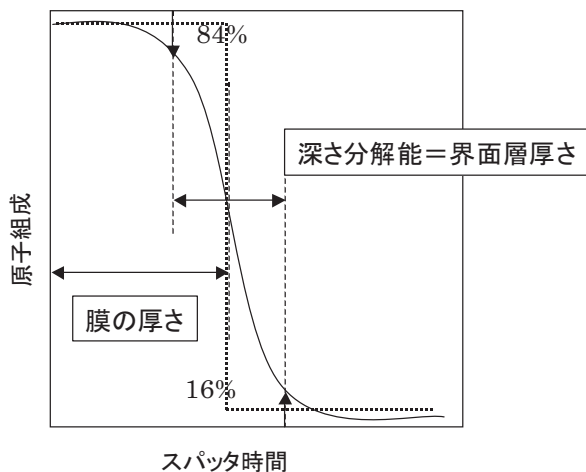


図4 XPS深さ分析での化成処理膜厚さ

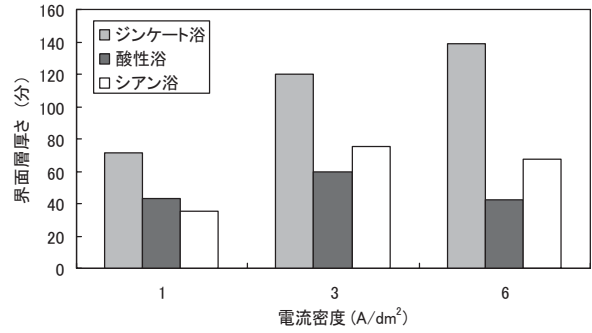


図5 XPSプロファイルから求めた相対的な化成処理膜の界面層厚さ

そこで図4に示すように膜中の最大組成元素である酸素に注目し、深さプロファイルから深さ分解能⁴⁾を求め、これを界面急峻性を表すパラメータとしてスパッタ時間で表した相対的な膜の界面層厚さとし、さらに界面層の midpoint を膜の界面として同様に相対的な膜厚を求めた。

図5にめっき浴種・電流密度と化成処理膜の相対的な界面層厚さとの関係を示す。界面層厚さは、いずれの電流密度においてもジンケート浴が他の浴より2~3倍の高い値を示している。また酸性浴、シアン浴では電流密度が 1 A/dm^2 から 3 A/dm^2 に増加すると界面層厚さも増加し、 6 A/dm^2 では若干減少しているが、 3 A/dm^2 、 6 A/dm^2 では干渉色を呈した酸性浴試料の界面層厚さが黒色を呈したシアン浴に比べ小となっており、干渉色呈色試料では界面急峻性が比較的大きい傾向を示している。

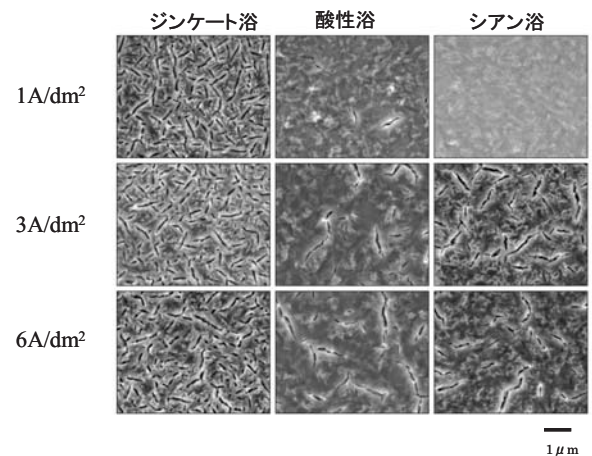


図6 化成処理膜の表面形状

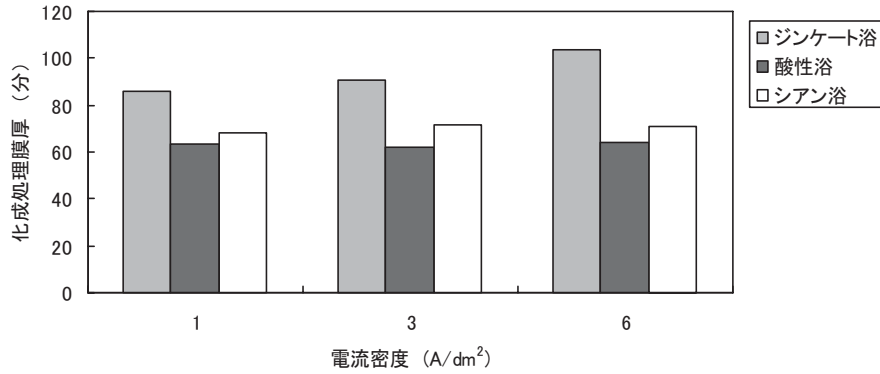


図7 XPS深さプロファイルから求めた相対的な化成処理膜厚

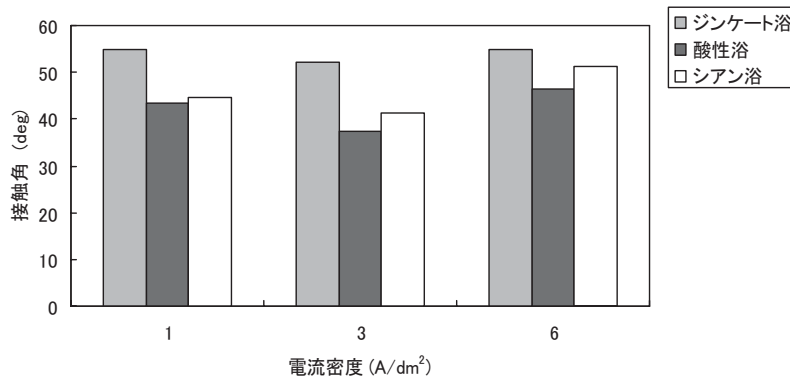


図8 化成処理膜の水に対する接触角

また、化成処理膜の表面形状を比較すると、図6に示すように、ジンケート浴亜鉛めっき上の化成処理膜表面にはめっきの電流密度によらず多数のクラック状の凹凸が存在するのに対して、シアン浴、酸性浴では1 A/dm²では比較的平滑な表面形状であるが、3 A/dm²以上ではジンケート浴よりは密度が小であるものの、同様な凹凸が表面に存在している。

干渉色は入射光の表面反射成分と界面反射成分との干渉により呈色するが、干渉する光の強度差が少ないほど鮮やかな呈色が得られる⁵⁾。従って化成処理膜の干渉色呈色は、表面形状が平滑であるため表面での反射光強度が大であると同時に、めっきと化成処理膜の界面急峻性が比較的大きいことにより界面の反射光強度も大であるためと推定される。また、酸性浴の6 A/dm²でのめっき上化成処理膜の界面層厚さが3 A/dm²の場合に比べ

て減少しているにもかかわらず黒色を呈色するのは、表面凹凸形状の存在により表面反射光強度が小であるためと考えられるが、凹凸密度は黒色を呈したシアン浴と比べ小さいため、反射光強度減少への影響は小と考えられ、この原因についてはさらに検討を要する。

また、図7より化成処理膜の膜厚はシアン浴、酸性浴亜鉛めっき上では同程度であるが、ジンケート浴亜鉛めっき上では電流密度によらず三浴中で最も厚く、シアン浴と比較して1.3~1.5倍となっている。

併せて化成処理膜の水に対する接触角のめっき浴種、電流密度による変化を図8に示す。接触角の変化は膜厚とほぼ同様の挙動を示し、シアン浴、酸性浴亜鉛めっき上では同程度であるが、ジンケート浴亜鉛めっき上の化成処理膜では電流密度によらず三浴中で最も大であり、シアン浴と比較して

1.1~1.3倍となっており、ジンケート亜鉛めっき上の化成処理膜は比較的水にぬれにくいことを示している。

以上の結果から、ジンケート浴亜鉛めっき上に形成された化成処理膜の良好な耐食性は、他の二浴と比較して化成処理膜の膜厚が厚く水等が界面まで浸透しにくいこと、及び水ぬれ性が悪く水の接触面積・時間が小であることが要因として考えられる。また、化成処理膜の表面組成が浴種、電流密度依存性が少なかったことから、ジンケート浴亜鉛めっき上化成処理膜の比較的大な接触角は、特徴的な凹凸表面形状が関連していると推定される⁶⁾。

また、六価クロム化成処理では、亜鉛が溶解する際の水素発生に伴う界面pHの上昇によりクロムの水酸化物が析出すると考えられており⁷⁾、三価クロム化成処理についても同様の析出機構が推定される。膜中に存在した亜鉛は、ここで生成した亜鉛イオンが化成処理膜中に取り込まれたと考えられるが、亜鉛めっきの浴種、電流密度により化成処理膜中での亜鉛組成や膜厚が異なっていた。このことは下地亜鉛めっきの表面構造が浴種・電流密度に依存していることを意味し、表面制御により良好な化成処理層形成の可能性を示唆するが、これについては今後の課題としたい。

5 まとめ

黒色三価クロム化成処理膜の耐食性、外観と下地の亜鉛めっき浴種と電流密度条件との関係について検討した結果、以下の知見が得られた。

1) 化成処理膜の外観は、ジンケート浴では電流密度によらず均一な黒色外観が得られたのに対し、シアン浴、酸性浴ではめっき上に形成され

た化成処理膜の外観呈色の電流密度依存性があり、高電流密度でのめっきにより後続する化成処理で干渉色の少ない黒色膜が得られ、低電流密度では干渉色を呈する傾向を示した。

- 2) 黒色化成処理膜の耐食性はめっき浴による差異が顕著であり、ジンケート浴>酸性浴>シアン浴の順で耐食性が低下した。また、各浴で電流密度による耐食性の差異は少なかった。
- 3) 黒色呈色膜では化成処理膜/めっき界面の界面急峻性が小である一方、干渉色呈色膜では大であった。黒色呈色膜では凹凸表面形状であったのに対して、干渉色呈色膜では平滑な形状であったことから、化成処理膜の干渉色呈色は界面及び表面からの反射光強度が大であることによるものと推定された。
- 4) ジンケート浴の良好な耐食性は、化成膜表面の水濡れ性が低く、液滴が付着しにくいこと、また、膜厚が比較的大であることから水等が亜鉛めっき層に浸透しにくいことが要因として考えられた。

(参考文献)

- 1) http://europa.eu.int/eur-lex/en/search/search_oj.html
- 2) 伊藤貞則：表面技術、57巻、850頁 (2006)
- 3) 高橋誠一郎 他：埼玉県産業技術総合センター研究報告、3巻、140頁(2005)
- 4) JIS K 0146 表面化学分析—スパッター深さ方向分析—層構造系標準物質を用いた最適化法
- 5) 塚本由美子 他：表面技術、47巻、1034頁 (1996)
- 6) 井上泰史 他：表面技術、56巻、379頁 (2005)
- 7) 藤原 裕 他：表面技術、57巻、855頁 (2006)