

# 亜鉛めっきのクロムフリー黒色耐食性処理の開発

中 村 知 彦\*

中 西 貞 博\*

## [要 旨]

黒色塗装膜の下地処理などに用いられるジンケート浴亜鉛めっきのクロムフリー黒色処理として、陽極酸化処理を検討した。その結果、亜鉛めっきの電流密度を  $7 \text{ A/dm}^2 \sim 10 \text{ A/dm}^2$  に設定することにより均一な黒色酸化膜が得られた。また電流密度が大であるほど  $L^*$  値が小であり、より黒色となった。陽極酸化印加電圧は  $4.0 \text{ V} \sim 5.5 \text{ V}$ 、陽極酸化時間は 8 分～16 分で均一な黒色酸化膜が得られることが明らかとなった。また酸化膜に耐食性を発現させるためバリア型酸化膜が生成する  $0.3 \text{ M}$  シュウ酸浴での陽極酸化を行ったが、24 時間の塩水噴霧試験で全面が腐食し、耐食性は認められなかった。

## 1 緒言

亜鉛めっきの化成処理は、欧州をはじめ世界的な環境規制が進む中で、自動車、電気製品用途の部品については 3 価クロム化成処理へ転換している。さらに現在、将来的に向けてクロムフリー化の検討が進みつつある<sup>1)</sup>。一方、6 価黒色クロメート処理に対応して、3 価クロム化成処理についても黒色タイプが上市されている<sup>1)2)</sup>。電気製品等では黒色外観が望まれ、黒色塗装が行われているが、コスト削減への要求からより薄い塗装膜での黒色処理が必要とされている。このためには下地に黒色処理を行うことでより薄い塗膜で十分な黒色外観を得ることが可能となる。しかしこのような塗装下地となりえる黒色処理で、提案されているクロムフリープロセスはわずかである<sup>3)</sup>。

一方純亜鉛板の陽極酸化による黒色膜生成については Kusakari<sup>4)</sup>、小林ら<sup>5)</sup> により報告されている。我々はこれまで中濃度シアン化物浴によるめっき膜の陽極酸化で、水酸化ナトリウム  $0.5 \text{ M}$  を浴として  $20^\circ \text{C}$  で印加電圧  $5 \text{ V}$ 、5 分の陽極酸化により黒色酸化膜の生成を確認した<sup>6)</sup>。しかし、近年

シアン化物浴の強い毒性からジンケート浴への転換が進み、ジンケート浴が広く用いられるようになってきているが<sup>7)</sup>、同じ条件でジンケート浴からのめっき膜を陽極酸化しても、黒色膜は得られず、耐食性も乏しいなどの課題があった<sup>8)</sup>。

本稿では特に用途の高いジンケート浴亜鉛めっきで耐食性を有し、かつ黒色化が可能な処理方法について検討を行った結果を報告する。

## 2 実験方法

めっき基板は  $20 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$  の SPCC 板を用い、前処理として酸洗、アルカリ脱脂した後に供試した。めっき浴はジンケート浴 ( $\text{ZnO}:10 \text{ g/L}$ ,  $\text{NaOH}:115 \text{ g/L}$ ) に市販光沢剤を規定量添加して作製した。容量  $800 \text{ mL}$  のめっき液を浴温  $21 \pm 1^\circ \text{C}$  に設定し、電流密度  $3 \sim 10 \text{ A/dm}^2$  でゆるい攪拌下、平均膜厚  $8 \mu \text{ m}$  の亜鉛めっきを試験片両面に行った。  $0.5 \text{ vol}\%$  硝酸に 10 秒浸漬しためっき試料を  $20 \pm 1^\circ \text{C}$  に調整した容量  $1 \text{ L}$  の水酸化ナトリウム  $0.5 \text{ M}$  水溶液中で 2～16 分間陽極酸化を行った。この際印加電圧を  $2.5 \text{ V} \sim 6.0 \text{ V}$  と変化させた。JIS Z-2371 に準拠した塩水噴霧試験により皮膜の耐食性評価を行った。試料の中央部を  $L^*a^*b^*$  表色系<sup>8)</sup> を

\* 応用技術課 主任研究員

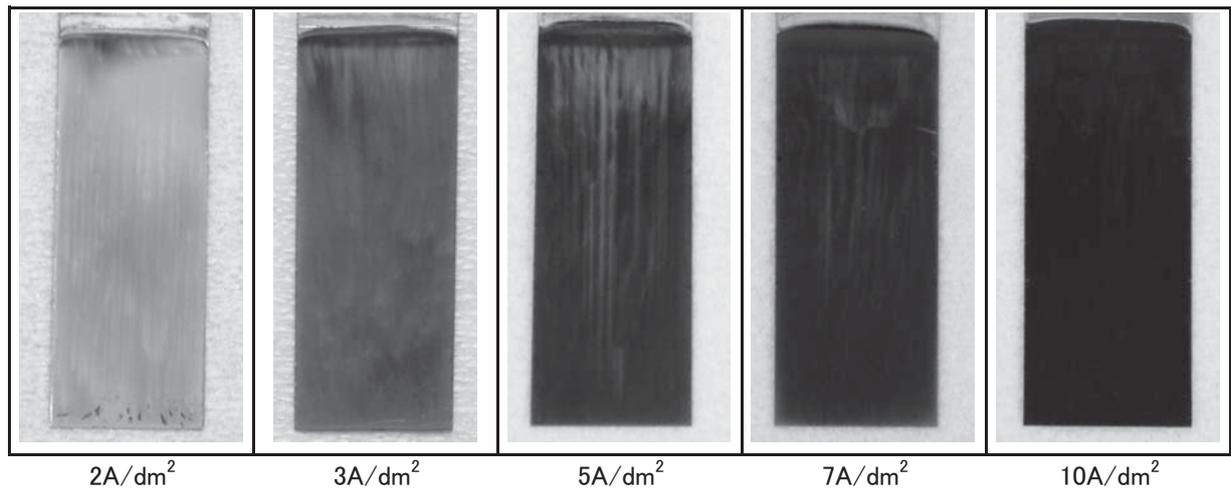


図1 各めっき電流密度による陽極酸化後の外観

用い、拡散反射成分による分光測色法により膜の黒色度の評価を行った。

酸化膜表面に保護膜としてアルミニウムを300nm蒸着後、クロスセクショナルポリッシャーで膜の断面を研磨し、SEMの組成像観察により膜厚を測定した。

X線光電子分析により加速電圧4kVでアルゴンスパッタリング150分間での深さ分析を行い、亜鉛、酸素組成が一定な領域での平均組成を求めた。

### 3 結果と考察

#### 3.1 めっき電流密度と酸化膜の色調

亜鉛めっきの電析での主要な条件として電流密度がある。ジンケート浴で電流密度を10A/dm<sup>2</sup>まで変化させた場合、電流密度によらず(110)面に優先配向していたが、高い電流密度ほど(100)面へも配向する傾向にあった。亜鉛めっきの結晶構造は電気化学的物性へ与える影響は少ないとされているが<sup>9)</sup>、めっき電流密度が陽極酸化により生成する酸化物の物性へ与える影響についての研究はこれまで行われていない。そこでめっき電流密度を2 A/dm<sup>2</sup>から10A/dm<sup>2</sup>に変え、シアン化物浴で黒色外観が得られたNaOH0.5M浴で印加電圧5Vの条件で陽極酸化し、酸化物の呈色について検討し

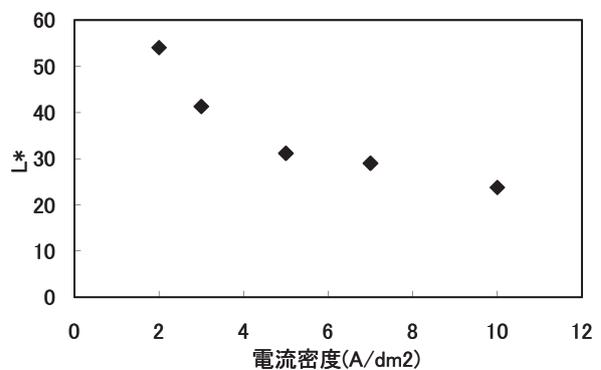


図2 めっき電流密度と酸化膜のL\*値との関係

た。

図1にめっき電流密度を変えた場合の陽極酸化後の外観写真を示す。電流密度が2 A/dm<sup>2</sup>、3 A/dm<sup>2</sup>では淡黄色から褐色であったが5 A/dm<sup>2</sup>から黒味を増した。しかし外観は不均一であった。7 A/dm<sup>2</sup>以上では均一な黒色外観となった。図2に測色測定でのL\*値の変化を示しているが、外観変化に対応して、めっき電流密度が5 A/dm<sup>2</sup>以上でL\*値は大きく減少し、その後も電流密度増加に伴いより低い値をとっている。以上から、ジンケート浴からのめっき膜についてもめっき電流密度を7 A/dm<sup>2</sup>以上にすることにより黒色外観が得られ、その色調は電流密度が高いほど黒味が増すことが明らかとなった。

図3に酸化物の薄膜X線回折パターンを示す。

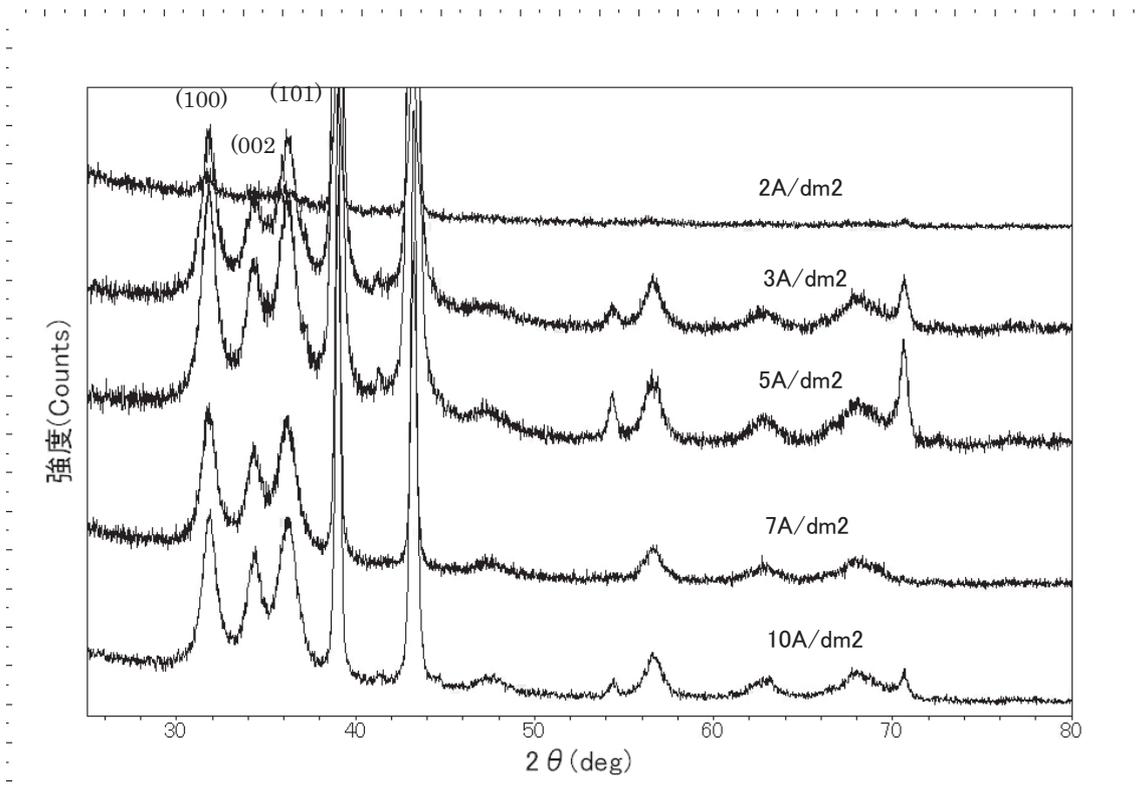


図3 各めっき電流密度での陽極酸化膜のX線回折パターン

めっき膜の電流密度によらず、得られた酸化物からはZnOの回折線が認められ、結晶構造を取っていた。また最も強度の高い(100)面の回折ピークの半値幅から求めた結晶子サイズは、11.2~12.2nmとめっきの電流密度によらずほぼ一定であり、酸化物の色調の差異によらず、その結晶構造に大きな違いは認められなかった。

陽極酸化により生成した亜鉛化合物黒色外観を示すのは酸素欠陥によると報告されている<sup>8)</sup>。X線光電子分析により酸化物内では亜鉛と酸素以外の不純物は確認できなかったため、亜鉛・酸素の2成分系として深さ分析し、平均亜鉛組成値とめっき電流密度との関係を図4に示す。図3から生成した酸化物はZnOの結晶構造を取っていることを示していたが、外観の差異によらず酸化物中の亜鉛組成は約55at%と一定であり、化学量論的にすべて酸素欠陥があることがわかった。従って酸素欠陥の存在のみが黒色外観を示す要因ではないこ

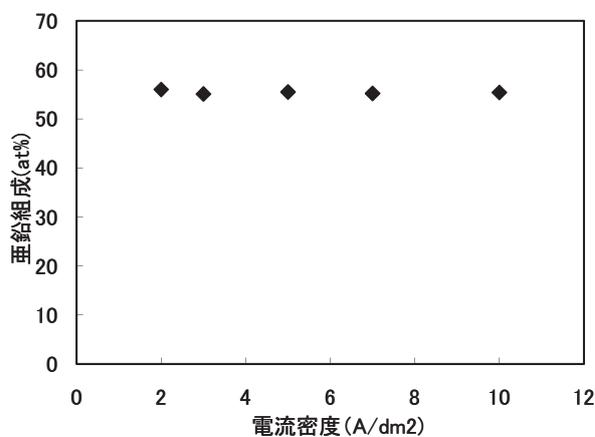


図4 酸化物膜の亜鉛組成とめっき電流密度との関係

とが示唆される。

図5に酸化物断面の走査電子顕微鏡COMPO像を示す。酸化物層内には数十nm以下のボイドが多数存在している。また、酸化物と亜鉛めっき層界面は、めっき電流密度が大きいほど界面が乱れており、界面で入射光が散乱しやすいと考えられる。図6にめっき電流密度と断面観察から求めた酸化

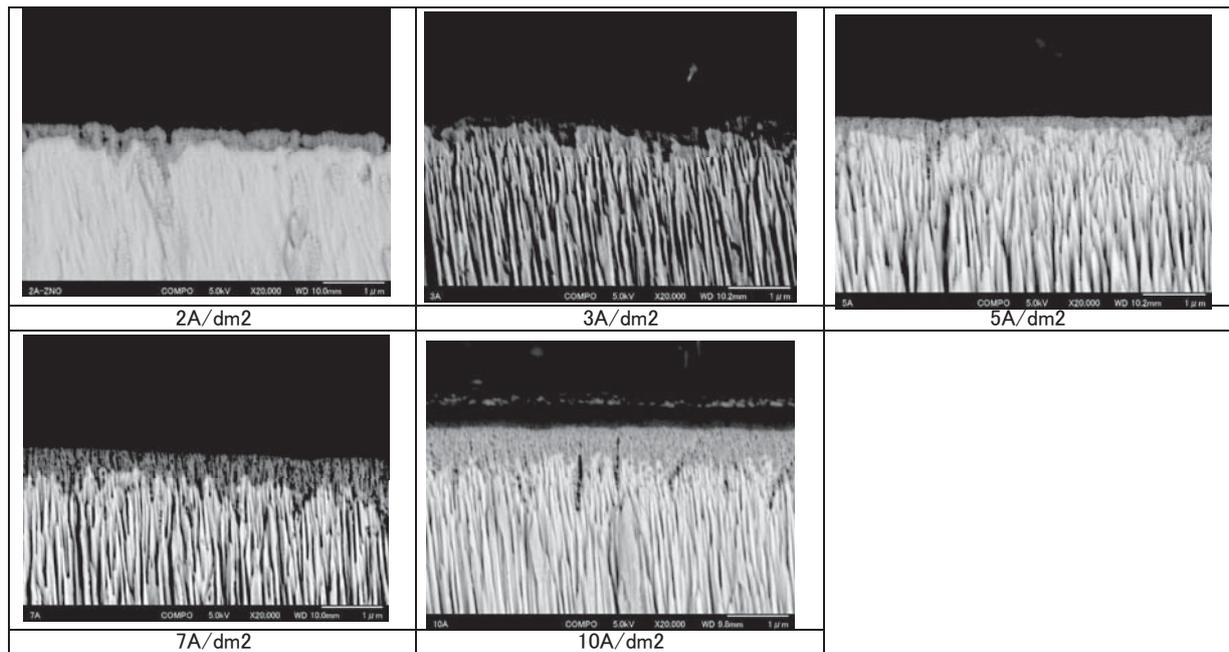


図5 各めっき電流密度による陽極酸化膜断面の走査電子顕微鏡COMPO像

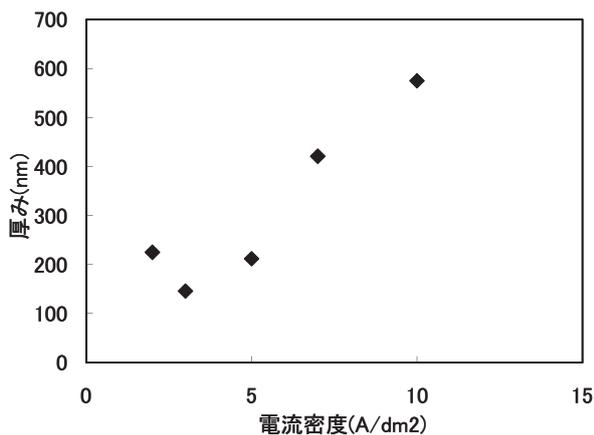


図6 めっき電流密度と酸化物層の厚みとの関係

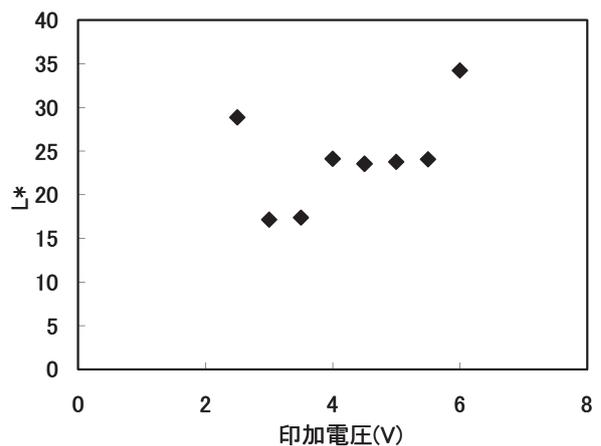


図7 陽極酸化の印加電圧と酸化物のL\*値との関係

物層の厚みとの関係を示す。電流密度が  $5 \text{ A/d}^2\text{m}$  以上で電流密度増加とともに酸化物層厚みも増大しており、L\*値と良く似た挙動を示した。

以上のように亜鉛めっきの電流密度を  $7 \text{ A/dm}^2 \sim 10 \text{ A/dm}^2$  に設定することにより、その後の陽極酸化により均一な黒色酸化膜が生成した。酸化物とめっきの界面構造および酸化物膜厚により酸化物が黒色に呈色すると考えられるが、その発色機構は現時点では不明である。

### 3.2 印加電圧

これまでの検討では、ジンケート浴では17.5Vまでの印加電圧で黒色膜は生成しなかったが、シアン浴からの亜鉛めっきの陽極酸化でも7.5V以上の印加電圧では黒色膜が得られておらず、5V近傍が黒色膜の生成可能な印加電圧であることがわかっている。ジンケート浴での黒色膜生成に最適な印加電圧を検討するため、めっきの電流密度を  $10 \text{ A/dm}^2$  とし、印加電圧を2.5Vから6.0Vまで0.5Vごとに変えて生成する酸化膜の色差測定を行った。

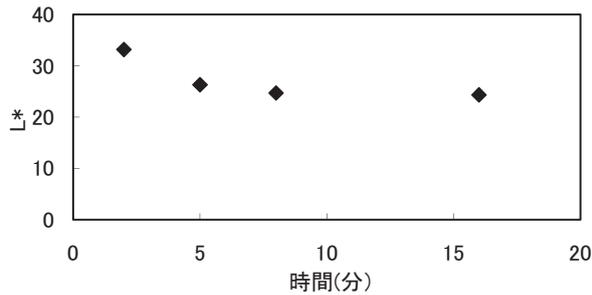


図8 陽極酸化時間と酸化物のL\*値との関係

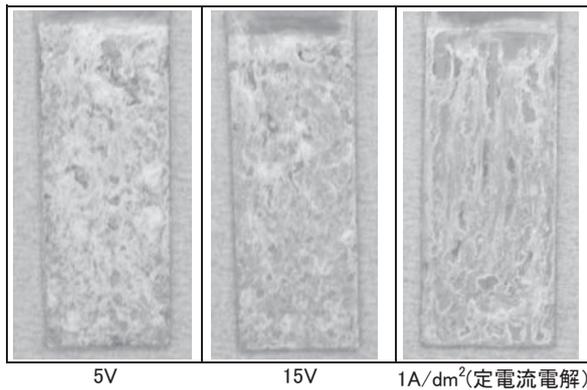


図9 シュウ酸ナトリウム電解浴での陽極酸化膜の塩水噴霧試験結果

図7に印加電圧とL\*値との関係を示す。印加電圧が2.5VではL\*値は相対的に高く、灰黄色外観を呈した。また3.0V、3.5Vでは外観にムラが顕著であった。4.0Vから5.5VまではL\*値はほぼ一定であったが、6.0Vで値は5ポイントほど上昇し、外観上も茶褐色を呈した。従って黒色膜生成に適した印加電圧は4.0Vから5.5Vであることがわかった。

### 3.3 陽極酸化時間

ジンケート浴からの亜鉛めっきの陽極酸化で黒色膜生成に最適な陽極酸化時間を検討するため、めっきの電流密度を10A/dm<sup>2</sup>、印加電圧を5.0Vとし、陽極酸化時間を2分から16分まで変えて生成する酸化膜の色差測定を行った。図8に陽極酸化時間とL\*値との関係を示す。L\*値は2分から8分までは単調に減少したが、8分と16分ではほぼ一定となり、均一な黒色膜が得られた。従って、黒

色膜生成に適した陽極酸化時間は8分以上であることがわかった。

### 3.4 バリア型陽極酸化膜と耐食性

これまでの検討により、亜鉛めっきをNaOH電解浴中で陽極酸化した試料を塩水噴霧試験すると、24時間で表面が白錆で点状に覆われ、酸化物相中に存在するピンホールを通じて下地の亜鉛めっきが腐食していることが推定された<sup>6)</sup>。そこで、ポアのない緻密な層の生成により酸化膜の耐食性を向上させることを目的として、バリア型酸化膜の生成が小林ら<sup>5)</sup>により報告されている0.3Mシュウ酸で純亜鉛板に対して陽極酸化を行い、塩水噴霧試験による耐食性を検討した。図9に5V、15Vの定電圧で5分電解、また1A/dm<sup>2</sup>の定電流で5分間電解したものを24時間塩水噴霧試験した結果を示す。いずれもNaOHでの陽極酸化と同様に全面に亜鉛層からの腐食生成物が表面全体を覆っており、生成したバリア層に耐食性は認められなかった。

## 4 結論

ジンケート浴亜鉛めっきの陽極酸化により耐食性を有し、かつ黒色化が可能な処理方法について検討した結果、以下の知見が得られた。

- 1) 亜鉛めっきの電流密度を7A/dm<sup>2</sup>～10A/dm<sup>2</sup>とすることにより、陽極酸化により均一な黒色酸化膜の生成した。また電流密度が大であるほどL\*値が小であり、より黒色となった。黒色呈色膜は酸化膜と亜鉛めっき界面が乱れ、入射光が散乱しやすい構造であり、膜厚も相対的に大であることが黒色呈色の要因であると推定された。
- 2) 陽極酸化の印加電圧が4.0V～5.5Vで均一な黒色酸化膜が得られた。
- 3) 陽極酸化時間が8分～16分で生成する酸化膜

のL\*が相対的に低値となり均一な黒色膜が得られた。

- 4) バリア型酸化膜が生成する0.3Mシュウ酸浴での陽極酸化を行ったが、24時間の塩水噴霧試験で全面が腐食し、耐食性は認められなかった。

#### (参考文献)

- 1) [http://www.jasco-kk.co.jp/japan/product/pro\\_03.html](http://www.jasco-kk.co.jp/japan/product/pro_03.html)  
など
- 2) <http://www.dipsol-jp.com/product/youto/ztb447.html>  
など

- 3) <http://gtonoe.com/kuromu2.html>

- 4) S. Kusakari et. al., DENKI KAGAKU, 66, 595 (1998)

- 5) 小林勇太他：表面技術, 60, 202 (2009)

- 6) 投稿準備中

- 7) 青江徹博：実用電気亜鉛めっき技術、日刊工業新聞社 (2010)

- 8) JIS Z 8729 色の表示方法—L\*a\*b\*表色系及びL\*u\*v\*表色系

- 9) 電気鍍金研究会編：めっき教本、日刊工業新聞社 (1986)