

# 特集 耐熱耐食性の優れた亜鉛めっき用3価クロム化成皮膜の開発\*

## Development of Cr (III) Passivation for Zn Plating with High Corrosion Resistance after Heating

川口 漫 Hiroshi KAWAGUCHI	船津丸 修 Osamu FUNATUMARU	菅原博好 Hiroyoshi SUGAWARA	角谷 浩 Hiroshi SUMIYA
岩出孝信 Takanobu IWANE	山本富孝 Tomitaka YAMAMOTO	小池 卓 Takashi KOIKE	檜尾竜太 Ryuuta KASHIO

The Cr (III) passivation is used on the zinc plating for the corrosion resistance. In that process, the dissolved ions are increased by production, then the corrosion resistance after heating goes down. Top coating after the passivation is applied for this problem, but the cost increases by expansion of the plating process. We found that the dissolved ions' deposition in the Cr (III) passivation layer decreases the corrosion resistance after heating. Then we improves the corrosion resistance after heating by adding the organic carboxylic acid in the passivation solution to stabilize the dissolved ions.

**Key words** : surface treatment/plating, corrosion resistance, rust prevention, heat resistance, zinc plating, passivation

### 1. 緒言

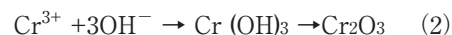
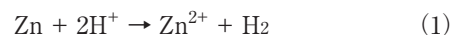
現在、自動車部品などの防錆に多用されている亜鉛めっきに対して、欧州など一部の顧客からはエンジンルーム内の環境を想定した120℃加熱後の耐食性評価を求められている。通常の亜鉛めっきには後処理として3価クロム化成皮膜が施されているが、処理浴中に部品から溶出する亜鉛や鉄などの溶出イオンが増加すると成膜した化成皮膜の耐熱耐食性が低下し、前述の顧客の耐食性要求を満たせない場合がある。この問題に対して、一般的には塗装に類似したトップコートの追加による対策がなされているが、処理槽の増設、薬剤費増加、液溜まりによる外観不良などでコスト増となるため、耐熱耐食性の優れた3価クロム化成皮膜の開発が望まれている。本研究では、溶出イオンが化成皮膜中に共析し、その共析層が熱収縮し化成皮膜にクラックが発生することが耐食性低下のメカニズムである事を明らかにすると共に、化成処理浴に有機カルボン酸を添加すると溶出イオンの共析およびクラックが

抑制され、耐熱耐食性が向上することを見出した。

### 2. 耐食性低下のメカニズム

#### 2.1 3価クロム化成皮膜の析出機構と耐熱性低下の影響因子

亜鉛めっき上の3価クロム化成処理の皮膜形成反応は、酸性の処理液中での(1)式に示す亜鉛の溶解に伴う素材表面近傍の処理液のpH上昇と、(2)式に示すクロム水酸化物の生成・沈着および酸化物への移行からなっている。



そのため、3価クロム化成処理を連続して処理し続けると、処理浴には表面の亜鉛めっきが浴中に溶解し、処理量に伴い増加していく。また、パイプ部品など亜鉛めっきの未着部が発生するような形状のものを生産している工程では、亜鉛と比べ微量ではあるが素材の鉄も浴中に溶解する。このような亜鉛や鉄などの溶出

\* (社)自動車技術会の了解を得て、「2014年春季大会学術講演会前刷集」20145134より一部加筆して転載

\* (社)表面技術会の了解を得て、「第131回講演大会講演要旨集」p378-380より一部加筆して転載

\* (公財)名古屋産業振興公社の了解を得て、「第18回資源循環型ものづくりシンポジウム IMS2013 予稿集」p163-170より一部加筆して転載

イオンが増加した浴を稼働浴と呼んでいるが、Fig. 1に建浴直後の新浴と稼働浴で処理した部品を120℃で24時間の加熱を行い、耐食性試験としてJIS Z 2371による中性塩水噴霧試験を72時間行った部品の外観写真を示す。このときの稼働浴の亜鉛濃度は8.9 g/L、鉄は26mg/Lである。新浴では腐食もなく耐食性は良好であるが、稼働浴では腐食が発生しており加熱耐食性が大きく低下していることがわかる。

そのため、耐熱性はこれらの溶出イオン（亜鉛、鉄）が皮膜へ何らかの影響を与えていることが原因で低下すると考えられる。そこで、これらの溶出イオンが3価クロム化成皮膜へ与える影響の調査を行った。

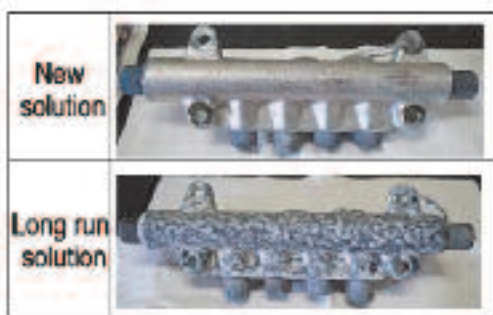


Fig. 1 Corrosion resistance after heating

Table 1 Test condition for analyzing the long-run effect

		New solution	Long run solution
Dissolved ion	Cr <sup>3+</sup>	4.2 g/L	4.2 g/L
	Zn <sup>2+</sup>	0 g/L	20 g/L
	Fe <sup>3+</sup>	0 mg/L	100 mg/L
Temperature		30℃	
pH		2.0	
Time		40 sec	

### 2.2 メカニズムの解析方法

供試材を次の仕様で作製した。100×50mmの鉄板とφ38×67mmの鋼管に亜鉛めっきを施した後、Table 1に示す2種類の3価クロム化成処理（新浴、稼働浴）を行った。なお、稼働浴の溶出イオンは金属からの溶解ではなく模擬的に試薬1級の硝酸亜鉛(Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)及び硝酸鉄(Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)を添加し、各溶出イオン濃度を所定の濃度に調整をした。

その後、各供試材に加熱(120℃、24時間)を施し、加熱なし品、有り品に対し、塩水噴霧試験72時間後の腐食状態と化成処理後の部品の表面SEM(Scanning

electron microscopy) 観察を行い加熱による皮膜の変化を調査する。その後、皮膜変化の原因調査として膜質の評価として断面TEM(Transmission electron microscopy) 観察とXPS(X-ray photoelectron spectroscopy) による深さ方向分析を行い、皮膜構成と組成を解析した。

### 2.3 評価結果と考察

まず、耐食性試験結果をFig. 2に示す。新浴品では加熱前後共に腐食は発生せず耐食性は良好であるが、稼働浴では加熱前では耐食性は良好であるものの、加熱品では腐食が発生しており、化成皮膜の耐熱性が低下していることがわかる。Fig. 3に加熱前後の表面SEM写真を示す。新浴品は加熱前後で変化もなく良好であるが、稼働浴品では加熱無し品にクラックが発生

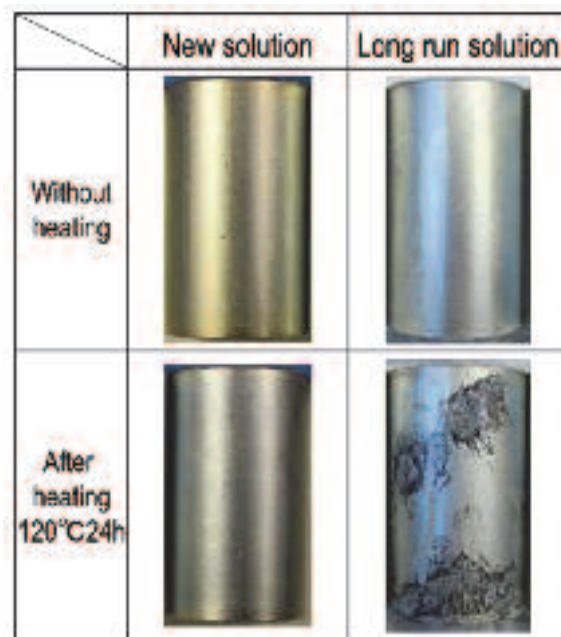


Fig. 2 Salt spray test result of the Cr<sup>3+</sup> passivation layer with/ without heating

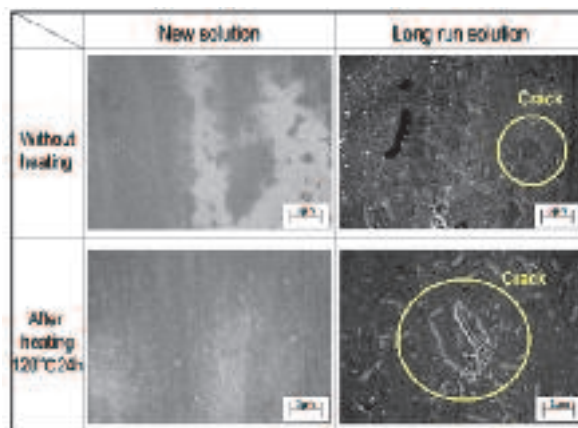


Fig. 3 SEM observation result of the Cr<sup>3+</sup> passivation layer with/ without heating

しており、加熱後にクラックが成長していることがわかる。クラック部分の防錆能力が低いだけでなく、収縮によりクラックが成長しているため、亜鉛めっきとの密着性低下や剥離の懸念があることから、耐熱耐食性の低下は、処理によって浴中に溶出する亜鉛イオンや鉄イオンが化成皮膜のクラック発生・成長を引き起こすことが原因であることが考えられる。

次に、クラックの発生原因について考察する。3価クロム化成皮膜は亜鉛の溶出によるpH上昇に伴い、浴中の金属イオン（クロム、亜鉛、鉄）が沈着することで生成する。そのため稼働浴では皮膜中に取り込まれる亜鉛や鉄の量が増加することが考えられる。そこで、断面TEM観察とXPS分析から溶出イオンの挙動を解析した。Fig. 4に断面TEM観察結果を示す。新浴品では化成皮膜の一部にビーム照射による水分の発泡跡が見られるが健全な化成処理皮膜が観察される。これに対して稼働浴品では化成皮膜とめっき層の間に発泡品ではあまり観察されなかった発泡が多い層があることがわかる。そこで、XPS分析でその層の同定を行った結果をFig. 5に示す。これより、この層（中間層）はクロムと亜鉛を主成分とする傾斜層になっていることがわかる。実際には新浴品でも薄くではあるが中間層が確認されることから、稼働浴では中間層の厚膜化が起こっていると言することができる。また、化成皮膜中に鉄が析出していることがわかる。

そこで、亜鉛と鉄がそれぞれ単独の場合に耐熱耐食性に影響するかどうかをTable 2の条件にて確認することとした。Fig. 6に加熱後の塩水噴霧試験による耐食性評価結果を示すが、どちらの金属であっても浴中の溶出イオン多い場合、腐食が発生し耐熱耐食性が低下することがわかる。その原因調査として表面SEM観察を行った結果をFig. 7に示す。これより、どの水準でもクラックが発生していることがわかる。ただし、鉄を添加したものは全面に均等にクラックが入っているのに対し、亜鉛を添加したものはある部分を中心に収縮して円上にクラックが入っているように見える。また、クラックだけでなく皮膜の脱落も発生しており、耐食性の低下を引き起こすことが容易に推測できる。また、Fig. 8にXPSによる皮膜解析結果を示すが、亜鉛と鉄の皮膜への析出形態は亜鉛は中間層の厚膜化、鉄はクロム層中への析出となり相互の影響は小さいと考えられる。

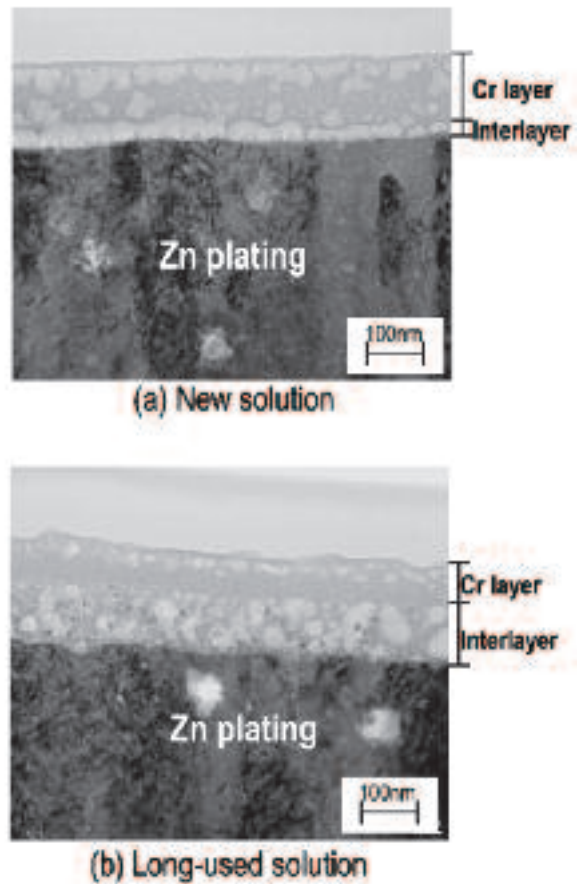


Fig. 4 TEM observation of the Cr<sup>3+</sup> passivation layer

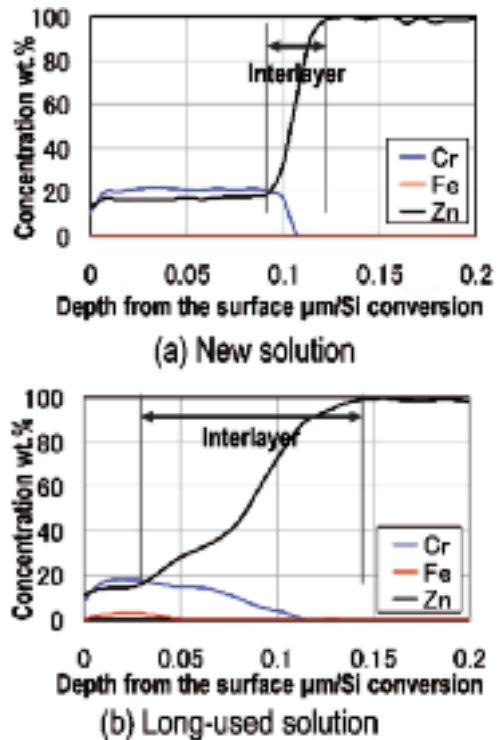


Fig. 5 XPS analysis of the Cr<sup>3+</sup> passivation layer

材料技術

Table 2 Test condition for analyzing the dissolving ions' effect

	New solution	Long run solution			
		Zn only	Fe only	Mixed	
Cr <sup>3+</sup>	4.2 g/L	4.2 g/L	4.2 g/L	4.2 g/L	
Dissolved ion	Zn <sup>2+</sup>	0 g/L	20 g/L	0 g/L	20 g/L
	Fe <sup>2+</sup>	0 mg/L	0 mg/L	100 mg/L	100 mg/L
Temperature	30°C				
pH	2.0				
Time	40 sec				

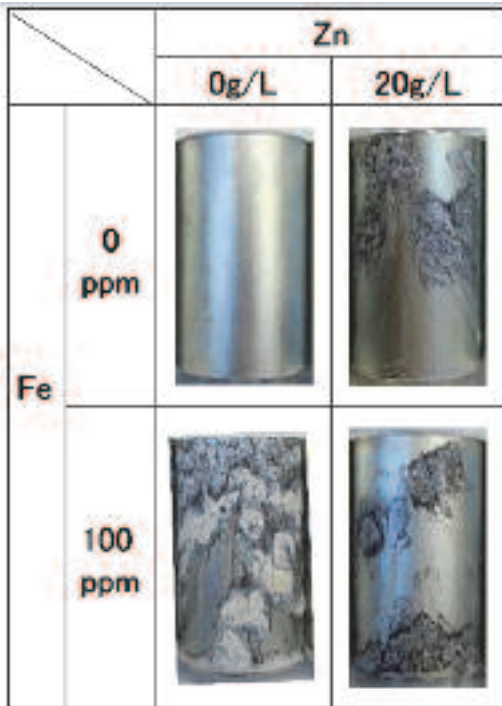


Fig. 6 Salt spray test result of the Cr<sup>3+</sup> passivation layer with/ without dissolved ion after heating.

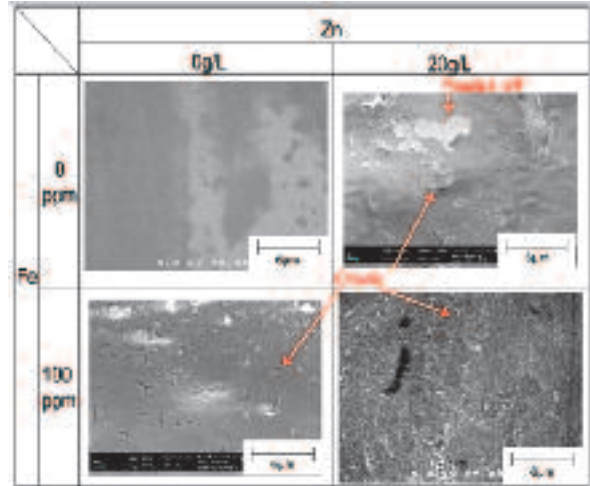


Fig. 7 SEM observation of the Cr<sup>3+</sup> passivation layer with/ without dissolved ion after heating

以上のことから、稼働浴の耐熱耐食性の低下のメカニズムを推定すると、Fig. 9に示すように溶出イオンが水酸化物として、化成皮膜中に共析し、加熱によって水分の放出、皮膜の収縮が起これ、最終的にクラックが発生したことによるものと考えられる。なお、亜鉛については反応初期に溶解反応があることから、溶解分と浴中の亜鉛が共に沈殿するために稼働浴では中間層という形態で高濃度の層が現れると推定される。また、亜鉛については攪拌の状態などによっても溶解の状態や反応界面の亜鉛濃度が変化するため、局所的に水酸化物が多く生成（中間層の厚膜化）を引き起こしやすいことが推測される。

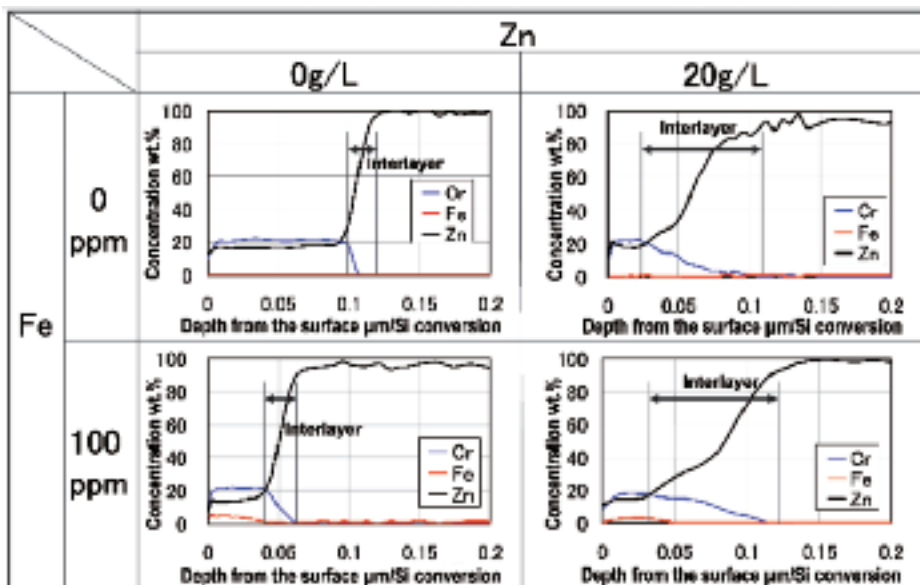


Fig. 8 XPS analysis of the Cr<sup>3+</sup> passivation layer with/ without dissolved ion.

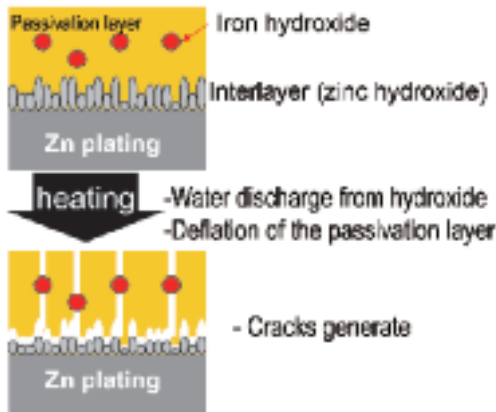


Fig. 9 The image of the passivation layer's damage by heating

### 3. 耐熱耐食性の向上

#### 3.1 対策の考え方

耐熱耐食性を向上する対策案としてはTable 3のようにトップコート追加や、皮膜中へ溶出イオンが析出しない方法が考えられるが、一般的に日本ではトップコート追加のためには処理槽の追加が必要になる場合が多く、処理液も含むと大きなコストアップになることから、今回は溶出イオンの析出抑制を検討することとした。その方法のうち、キレート樹脂による除去については亜鉛や鉄を完全に除去する場合、クロム等の必要な成分まで同時に除去されてしまうことから、キレート剤の添加による浴中での安定化を検討することとした。キレート剤としては皮膜生成への影響を考慮し、従来より3価クロム化成処理液のクロムの生成速度調整等の目的で使用されている有機カルボン酸を用いることとした。

#### 3.2 試験要領

供試材の作成方法は2.2節に準ずるが、化成処理はTable 4に示す有機カルボン酸添加浴で処理を行い、断面TEM観察とXPS分析による皮膜解析より耐熱耐食性の良好な新浴同等の皮膜が得られているかを確認した上で加熱時のクラックの発生や耐食性についての評価を新浴品や稼働浴品と比較しながら行う。

Table 4 Test condition for analyzing the organic carboxylic acids' effect

		Long run solution added organic carboxylic acid	
		4.2 g/L	
Dissolved ion	Zn <sup>2+</sup>	20 g/L	
	Fe <sup>3+</sup>	100 mg/L	
organic carboxylic acid (for dissolved ion)		Proper quantity	
Temperature		30°C	
pH		2.0	
Time		40 sec	

#### 3.3 評価結果と考察

まず、有機カルボン酸の添加による中間層の低減（亜鉛の析出抑制）や鉄の析出抑制の効果を確認するために行った、TEMによる断面観察をFig. 10に、XPSによる分析結果をFig. 11に示す。亜鉛についてはXPS、TEM両方の結果より、有機カルボン酸添加浴では稼働浴と比べ、中間層が薄くなり新浴同等になっていることが確認された。また、鉄については、XPS分析より有機カルボン酸添加浴では化成皮膜中への析出が抑制されておりこちらも新浴同等になっていることがわかる。以上より、有機カルボン酸の添加により溶出イ

Table 3 Comparison with the improving items

Measures	Add the top coating	Remove the dissolved ion	Delocalize the dissolved ion
Method			
Passivation structure			
Quality	△ Appearance defect increase	× Interlayer remain	○ Interlayer thinning
Process	× Process increase	○ No process change	○ No process change
Cost	△ Tank and solution increase	× Addition of the facility, rise in maintenance cost	○ Solution cost increase
Judgment	×	×	○

○: good / △: average / ×: bad

オンの皮膜への影響を抑制できることが確認できた。次に耐熱性の確認として行った表面SEM観察結果を Fig. 12に示すが、有機カルボン酸添加浴では溶出イオンの析出抑制により加熱によるクラックの発生がなくなっており、その結果、Fig. 13に示す塩水噴霧試験72時間後の写真より、加熱後も腐食は観察されておらず、耐熱耐食性が向上し良好な品質が確保できていることが確認できる。

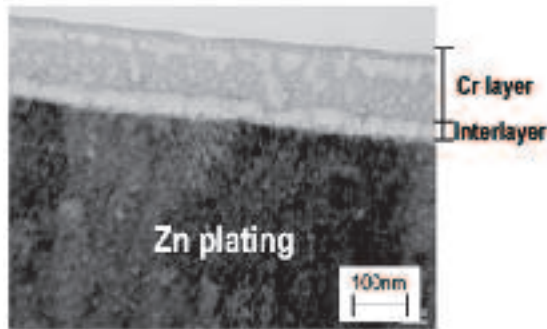


Fig. 10 TEM observation of the Cr<sup>3+</sup> passivation layer treated in the long run solution added organic carboxylic acid

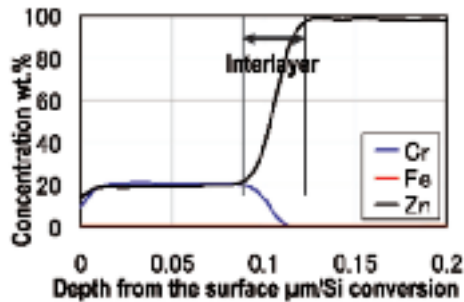


Fig. 11 XPS analysis of the Cr<sup>3+</sup> passivation layer treated in the long run solution added organic carboxylic acid

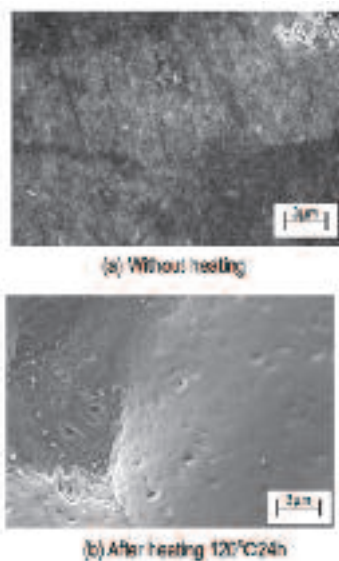


Fig. 12 SEM observation of the Cr<sup>3+</sup> passivation layer treated in the long run solution added organic carboxylic acid

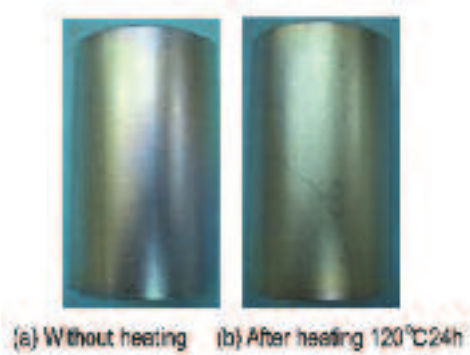


Fig. 13 Salt spray test result of the Cr<sup>3+</sup> passivation layer treated in the long run solution added organic carboxylic acid

### 3.4 実用化における懸念点

これまでの検討により、溶出イオンの量に合わせて有機カルボン酸を添加することで加熱耐食性が良好な化成皮膜を処理できることがわかったが、生産に際しては有機カルボン酸濃度の適正量の把握は非常に重要である。詳細濃度については明示できないが、有機カルボン酸を過剰添加の場合について、品質に大きく影響することからその結果について述べる。Table 5に示す様に有機カルボン酸を過剰に添加した浴で処理を行った皮膜の場合、Fig. 14上段に示す外観写真のように、その他の部品では発生していない曇りが発生し、下段に示す塩水噴霧試験結果のように加熱後の耐食性が若

Table 5 Test condition for analyzing the organic carboxylic acids' effect ( for excess quantity)

	Long run solution	Long run solution added organic carboxylic acid		
Cr <sup>3+</sup>	4.2 g/L	4.2 g/L	4.2 g/L	
Dissolved ion	Zn <sup>2+</sup>	20 g/L	20 g/L	20 g/L
	Fe <sup>2+</sup>	100 mg/L	100 mg/L	100 mg/L
organic carboxylic acid (excess quantity)	none	Proper quantity	excess quantity	
Temperature	30°C			
pH	2.0			
Time	40 sec			

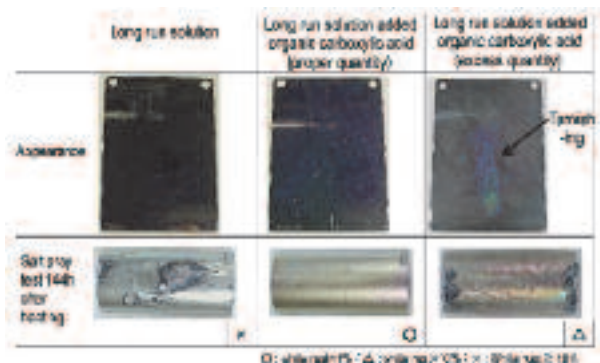


Fig. 14 The effect of the organic carboxylic acid to the appearance and corrosion resistance

干低下する。この曇りは一般的に稼働浴で発生しやすいもので、攪拌が悪い場合にも発生する。そのため、この曇りの原因は溶出イオン（主に亜鉛）の取り込みによる中間層の厚膜化の可能性が高いため、皮膜解析を実施した。Fig. 15に表面SEM観察とXPS分析結果を示す。表面SEM観察結果より、有機カルボン酸の過剰添加では加熱後にクラックが若干発生している。また、XPS分析結果より中間層が厚膜化しているが、鉄は析出しておらず、曇りの原因は亜鉛の溶出であると考えられる。このメカニズムについて考察すると、有機カルボン酸は反応中にpH変動の緩衝材となり、反応初期における反応界面での亜鉛溶解によるpH上昇を抑制することが考えられる。そのため、有機カルボン酸の添加は化成処理浴中での溶出イオンの安定性を向上するが、化成皮膜のクロム層が析出するまでの亜鉛の溶解量を増加してしまうため、過剰に添加することでキレートできないほどの亜鉛が溶解し中間層が厚膜化されることが考えられる。亜鉛の溶解量の増加は、曇りの発生と耐熱耐食性低下だけでなく、浴交換までの処理量が低下し処理コストの増加を招く。そのため、有機カルボン酸の量については適正量で管理する必要があるが、検討の結果、現状では添加する有機カルボン酸は補給剤に組み込まれており、通常の3価クロム化成処理液と同様にクロム濃度に合わせて補給することで有機カルボン酸の濃度も良好範囲内で管理が可能となっている。

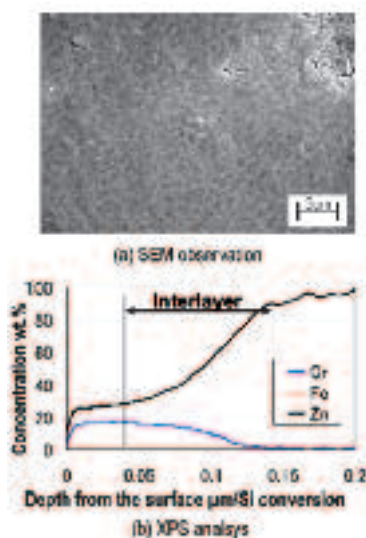


Fig. 15 SEM observation and XPS analysis of the Cr<sup>3+</sup> passivation layer treated in the long run solution with the plethoric organic carboxylic acid

#### 4. 結言

3価クロム化成処理浴に溶出イオンが蓄積すると、中間層の厚膜化と鉄イオンの共析が起こり、耐熱耐食性が低下する。これを防止するには、適量の有機カルボン酸の添加が有効である。なお、本技術を用いたコストダウン案としては、下記の2点が挙げられる、

(1) トップコートの廃止

耐熱耐食性の要求のある部品に対するトップコートの適用に比べ、処理槽の追加や新規の薬品管理等が不要になる。

(2) 水素脆性を防止するためのベーキング工程（加熱処理）を化成処理後に実施

一般的に水素脆性除去処理は化成処理の前に実施されるが、この化成処理を適用することで、化成処理までめっきラインで行えるため、後処理用の別ラインが不要になることや部品のラインへの再投入が不要となり、コストダウンが期待できる。

本技術に基づき開発した化成処理プロセスを、2012年11月より内製亜鉛めっきラインにて量産稼働中である。

#### <参考文献>

- 1) 森河 務：大阪府立産業技術総合研究所技術セミナー 2004/11/17 亜鉛めっきのクロメート処理の現状と将来（クロメート皮膜と代替クロメート皮膜）

<著 者>



川口 漫  
(かわぐち ひろし)  
材料技術部 表面技術室  
表面技術 (めっき, アルマイト  
等) 関連の研究に従事



船津丸 修  
(ふなつまる おさむ)  
部品エンジニアリング部  
部品4課  
表面技術 (めっき, アルマイト等)  
関連の生産技術業務に従事



菅原 博好  
(すがわら ひろよし)  
材料技術部 表面技術室  
表面技術 (めっき, 塗装, コー  
ティング等) 関連の研究に従事



角谷 浩  
(すみや ひろし)  
材料技術部 表面技術室  
表面技術 (めっき, アルマイト等)  
関連の研究に従事



岩出 孝信  
(いわで たかのぶ)  
部品エンジニアリング部  
製造技術2室  
表面技術 (めっき, アルマイト  
等) 関連の生産技術業務に従事



山本 富孝  
(やまもと とみたか)  
ディップソール株式会社 研究  
技術開発本部 研究開発2部  
金属表面処理薬剤の研究開発に  
従事



小池 卓  
(こいけ たかし)  
ディップソール株式会社  
研究技術開発本部  
研究開発2部  
金属表面処理薬剤の研究開発  
に従事



檜尾 竜太  
(かしお りゅうた)  
ディップソール株式会社  
研究技術開発本部  
研究開発2部  
金属表面処理薬剤の研究開発  
に従事