平成２１年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「亜鉛めっき上のクロムフリー化成処理において量産プロセスを確立する技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成２２年　５月

委託者　中部経済産業局
委託先　財団法人名古屋市工業技術振興協会

目　次　　ページ

第１章　研究開発の概要　３
　１－１　研究開発の背景・研究目的および目標　３
　１－２　研究体制　３
　１－３　成果概要　６
　１－４　当該研究開発の連絡窓口　７
第２章　ノンクロム皮膜の耐食性　８
　２－１　実験方法　８
　２－２　実験結果　８
　　２－２－１　白色化成処理皮膜　８
　　２－２－２　黒色化成処理皮膜　１５
　２－３　まとめ　１８
第３章　ノンクロム設備ラインの構築　１９
　３－１　基本ライン設計までの経過　１９
　３－２　ノンクロム設備基本ライン　１９
　３－３　ノンクロム設備工程概要　２０
　３－４　ノンクロム設備の処理能力　２１
　３－５　まとめ　２１
第４章　化成処理条件の因子解析　２２
　４－１　化成皮膜処理に関する電気化学的検討　２２
　　４－１－１　はじめに　２２
　　４－１－２　試験方法　２３
　　４－１－３　試験結果および考察　２３
　　１）化成皮膜処理外観　２３
　　２）分極曲線による耐食性評価　２３
　　３）ｐＨの影響　２４
　　４）濃度の影響　２６
　　５）温度の影響　２６
　　６）攪拌（近傍の液の流動）の影響　２６
　　７）処理時間の影響　２６
　　４－１－４　まとめ　２７
　４－２　ノンクロム設備における因子解析　２７
　　４－２－１　化成処理前の試料条件　２７
　　４－２－２　評価の項目および基準値　２８
　　４－２－３　まとめ　２９
　　４－２－４　量産システムにおける総括と今後の課題　３４

第５章　プロジェクトの管理・運営　３５
第６章　全体総括　３６
　６－１　研究開発成果　３６
　６－２　研究開発後の課題　３７

第１章　研究開発の概要

１－１　研究開発の背景・研究目的および目標

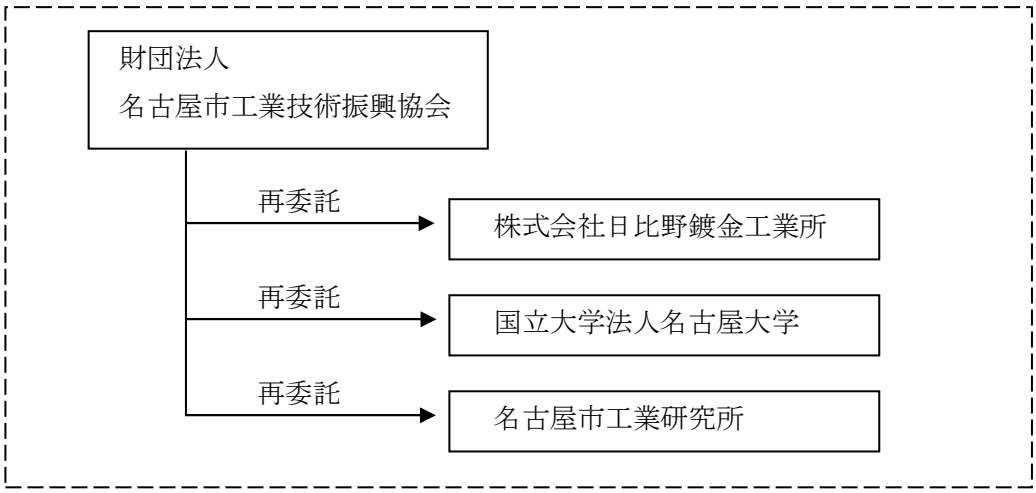
近年、世界的に“地球の環境に優しく”というフレーズのもと様々な規制が実施されてきた。ＥＵ諸国における RoHS 指令、ELV 指令などがよく知られている。今回さらに化学物質の登録、評価、許可、制限に関する規則（REACH）というさらに厳しい規制が掛かる事となった。そこで川下事業者から早急にクロムフリーで安価な代替品を開発する事が求められている。

亜鉛めっき化成皮膜は、以前の六価クロムに代わり、三価クロムによるクロメート処理が主流である。しかし、使用環境と経時変化によって一部が六価クロムに変化する可能性があることがわかった。そこで、これまでラボテストで得られた研究結果をもとに、各種の環境規制 ELV、RoHS、WEEE、REACh などに対応した、亜鉛めっきの完全クロムフリー化成処理技術を、ノンクロム設備を用いて開発する。性能として、SST の白錆に対して耐食性 120 時間以上（トヨタ規格 : 72 時間以上）、赤錆に対して耐食性 216 時間以上（トヨタ規格：168 時間以上）を達成する。また、工程省略、排水処理の簡略化、薬液の更新頻度低減などによるランニングコストの削減で、現行の三価クロメート化成処理によるコストの 10%減を目指す。

１－２　研究体制

（1）　研究組織及び管理体制

１）研究組織（全体）



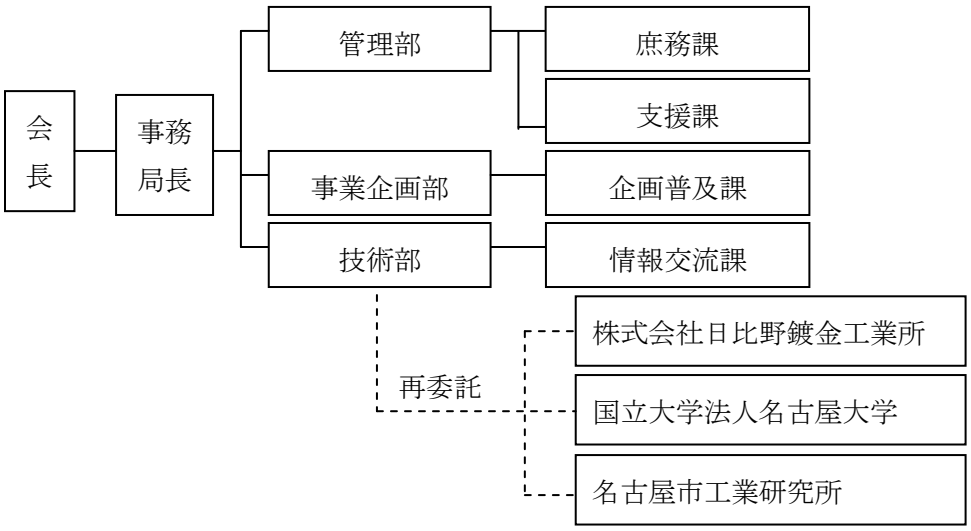
総括研究代表者（ＰＬ）
株式会社日比野鍍金工業所
代表取締役　日比野　進

副総括研究代表者（ＳＬ）
国立大学法人名古屋大学
エコトピア科学研究所
教授　市野　良一

２）管理体制

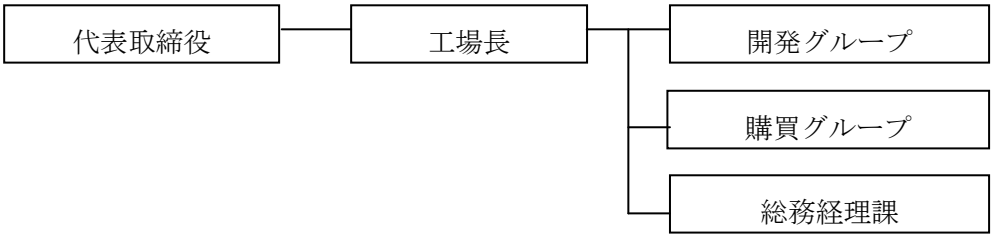
①事業管理者

財団法人名古屋市工業技術振興協会

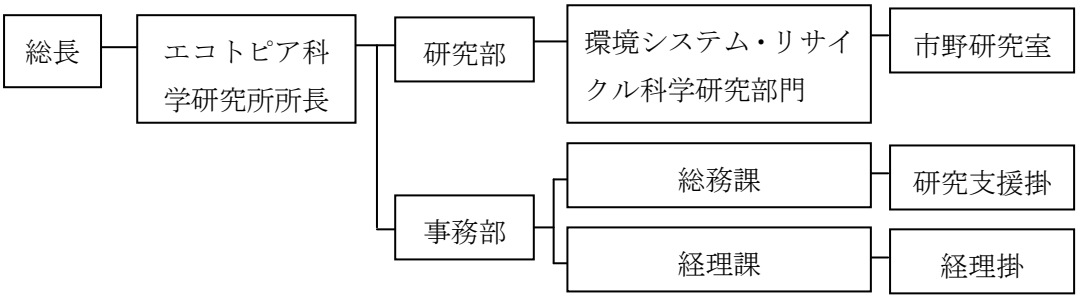


②再委託先

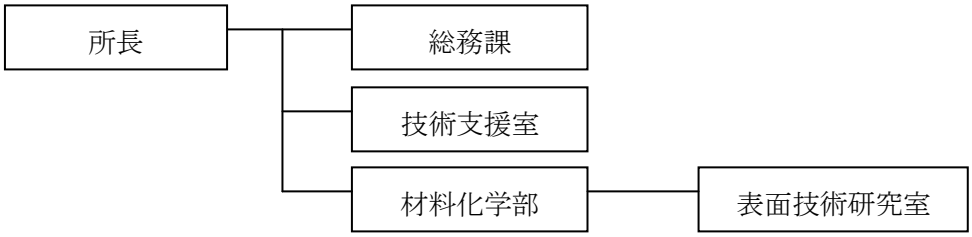
株式会社日比野鍍金工業所



国立大学法人名古屋大学



名古屋市工業研究所



（2） 管理員及び研究員

【事業管理者】 財団法人名古屋市工業技術振興協会

管理員

氏　名	所属・役職
西　保夫	技術部長
渡邉　昌人	技術部主事
鷲見　敏雄	管理部庶務課長
蔵　敬子	管理部庶務課主事

【再委託先】

研究員

株式会社日比野鍍金工業所

氏　名	所属・役職
日比野　進	代表取締役・主任研究員
小石峯　卓馬	工場長・副主任研究員
岩崎　学	開発グループ・研究員
石橋　賢志	開発グループ・研究員
日比野　紀子	購買グループ・研究員
日比野　愛	総務経理課・研究員

国立大学法人名古屋大学

氏　名	所属・役職
市野　良一	エコトピア科学研究所研究部環境システム・リサイクル科学研究部門・教授

名古屋市工業研究所

氏　名	所属・役職
加藤　雅章	材料化学部表面技術研究室・研究員

（3） 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

（事業管理者）

財団法人名古屋市工業技術振興協会

（経理担当者）　管理部庶務課長　鷲見　敏雄

（業務管理者）　技術部長　西　保夫

（再委託先）

株式会社日比野鍍金工業所

（経理担当者）　総務経理課　日比野　愛

（業務管理者）　代表取締役　日比野　進

国立大学法人 名古屋大学

（経理担当者）　研究所事務部経理課長　武田　実

（業務管理者）　エコトピア科学研究所長　松井　恒雄

名古屋市工業研究所

（経理担当者）　総務課事務係長　鈴木　宏始

（業務管理者）　技術支援室主幹　林　幸裕

１－３　成果概要

量産技術を確立するにあたり開発した化成処理皮膜の耐食性を評価するとともに腐食挙動を詳細に調べることが重要である。化成皮膜に関する電気化学的解析より、浴 pH，浴温度は，Zn 近傍の pH 変化に対して単独に関係するのではなく、お互いに影響を及ぼしあっているため、最適処理時間も連動して変化する。実操業においては、試験片形状の複雑さ、一度の処理量の多さから、最適条件にずれが生じることも予想される。

ラボテストにおいて、白クロムフリー皮膜、黒クロムフリー皮膜、白三価クロメート皮膜、黒三価クロメート皮膜、六価クロメート皮膜の 5 種類の化成処理皮膜を準備し、塩水噴霧試験により耐食性を評価するとともに走査電子顕微鏡による断面観察および表面観察により腐食の進行状況について調査した。

ジンケート浴による亜鉛めっきは層状結晶組織を形成しており、腐食の進行もめっき膜に平行に進行していた。六価クロメートでは塩水噴霧時間とともに皮膜が薄くなり噴霧

240 時間で白錆が発生した。一方、クロムフリー皮膜および三価クロメート皮膜では噴霧時間に依らず皮膜の厚さは一定に保たれており噴霧 360 時間で白錆が発生した。このことからクロムフリー皮膜および 3 価クロメート皮膜はバリヤ層として耐食性を発現していると考えられる。黒色クロムフリー皮膜の耐食性は化成処理皮膜がないものとあまり変わらなかった。

クロムフリー化成処理の量産プロセスの基本となる部分を確立するために、まずラインの構築については、基本となるノンクロムラインの有効性を確立することができた。このラインを応用し、さらに最適なラインを検討していくことは今後の課題の１つである。

また、化成処理条件の因子解析について名古屋市工業研究所の成果報告書の結果を踏まえ、ディスカッション・検討し、ラボテストで得た重要度の観点から、浴濃度、処理時間、浴温度、ｐＨの順に条件を絞って因子解析を行い、量産技術を確立するための一番良い環境、すなわち４項目の最適条件を見つけ出した。その因子解析を進めるにあたり、その結果、ラボスケールで確立した処理条件が量産ラインにおいても有効であることを実証することができた。また浴濃度の維持管理とｐＨの緻密管理が重要であるという結果も得られた。

１－４　当該研究開発の連絡担当者

財団法人名古屋市工業技術振興協会（最寄り駅：地下鉄名港線六番町駅）
〒456-0058　　愛知県名古屋市熱田区六番三丁目４－４１
技術部長　西　保夫
Tel 052-654-1633
Fax 052-661-0158
E-mail:gijutu@meikosin.com

第２章　ノンクロム皮膜の耐食性

名古屋市工業研究所ではベンチラインによるテストに先立ち試作品の耐食性能を塩水噴霧試験により評価するとともに、クロムフリー化成処理皮膜の腐食挙動を詳細に調べる。これによりベンチラインでのテスト品における問題点が明らかにし、改良点を提示することを目的とする。

２－１　実験方法

㈱日比野鍍金工業所により鉄鋼材料に亜鉛めっきを施し、その上に白色クロムフリー皮膜、黒色クロムフリー皮膜、白色三価クロメート皮膜、黒色三価クロメート皮膜、有色六価クロメート皮膜を施したものおよび化成処理皮膜なしのものをサンプルとした。亜鉛めっき上の化成処理皮膜の違いによる耐食性の比較のために、JIS Z2371 規格による条件で塩水噴霧試験を行った。塩水噴霧試験はそれぞれ 0、48、120、168、240、288、360、480 時間で観察した。塩水噴霧試験後のサンプルを切断および樹脂包埋し、試料トリミング装置（EM-TXP : ライカマイクロシステムズ）で粗研磨した後に、断面試料作製装置（E3500 : 日立ハイテク）により最終研磨を行った。観察は走査電子顕微鏡（S-4800 : 日立ハイテク）で、元素分析はエネルギー分散型 X 線検出器（EX350X-act : 堀場製作所）により行った。観察は反射電子検出器により加速電圧 5 kV で、分析は 20 kV の条件で行った。また、目視により表面を観察するとともに、走査電子顕微鏡による表面観察（加速電圧 2 kV）も行った。

２－２　実験結果

２－２－１　白色化成処理皮膜

図 2-1、2-2、2-3、2-4 は白色クロムフリー皮膜、白色三価クロメート皮膜、有色六価クロメート皮膜および化成処理皮膜なし（亜鉛めっき）について塩水噴霧試験を行い、塩水噴霧試験 0～360 時間後の表面観察の結果である。白色クロムフリー皮膜では 240 時間で白錆が発生した。白色三価クロメート皮膜および有色六価クロメート皮膜では 360 時間で白錆が発生した。これらの三つのサンプルはいずれも高い耐食性を示したが、白色クロムフリー皮膜のほうが白色三価クロメート皮膜と有色六価クロメート皮膜より耐食性がわずかに劣っていた。化成処理皮膜なしのものでは 48 時間以前に白錆が発生した。また、有色六価クロメート皮膜は、塩水噴霧試験前では表面が虹黄色であったが、塩水噴霧試験 48 時間以前に色が落ちた。

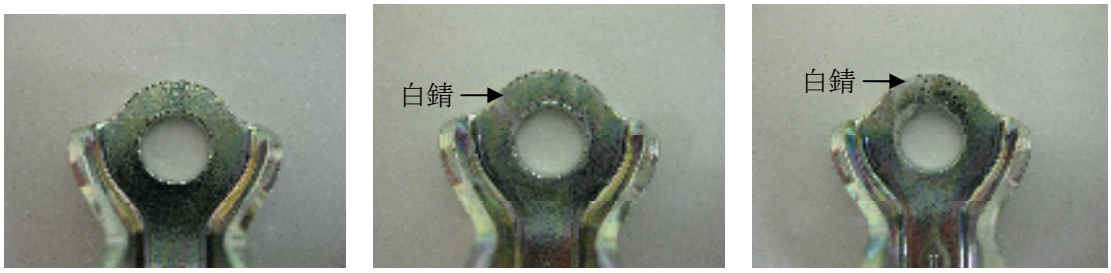


図 2-1　白色クロムフリー皮膜　左から塩水噴霧試験時間 0 h、240 h、360 h

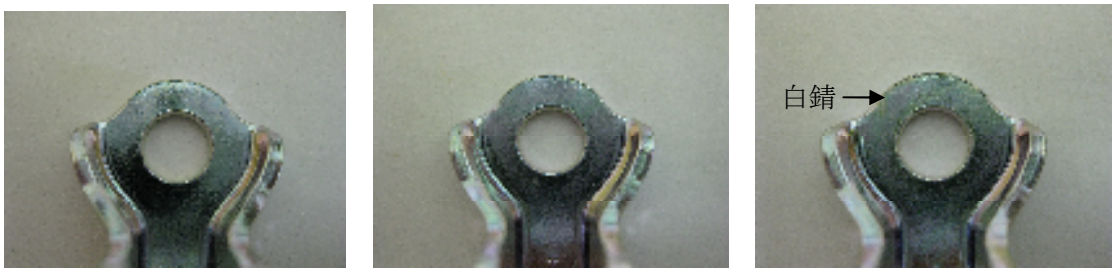


図 2-2 白色三価クロメート皮膜　左から塩水噴霧試験時間 0 h、240 h、360 h

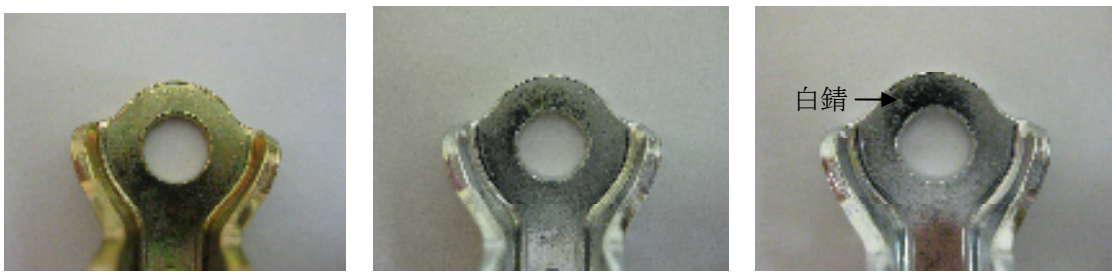


図 2-3　有色六価クロメート皮膜　左から塩水噴霧試験時間 0 h、48 h、360 h

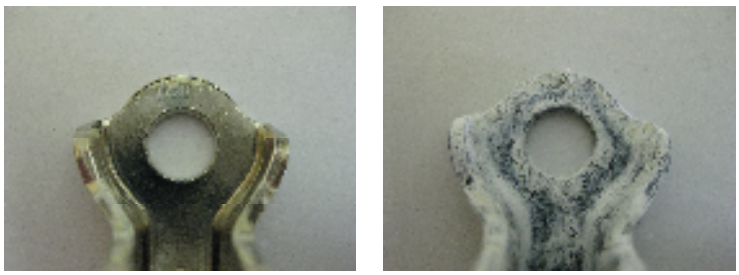


図 2-4 化成処理皮膜なし（亜鉛めっき）　左から塩水噴霧試験時間 0 h、48 h

図 2-5 は白色クロムフリー皮膜について塩水噴霧試験 0 および 360 時間後の断面を走査電子顕微鏡で観察した結果である。亜鉛めっきの膜厚はおおよそ 10μm であり、化成処理皮膜はおおよそ 0.3 μm であった。塩水噴霧 360 時間経過時、クロムフリー皮膜では白錆が発生しており、亜鉛めっきが深いところ 5 μm 位置まで塩化物を生成していた。亜鉛め

っきの腐食はめっき膜に平行に進行しており、めっきの層状構造に沿って腐食されているのが確認された。層状構造にすることで腐食速度が減少すると推測される。

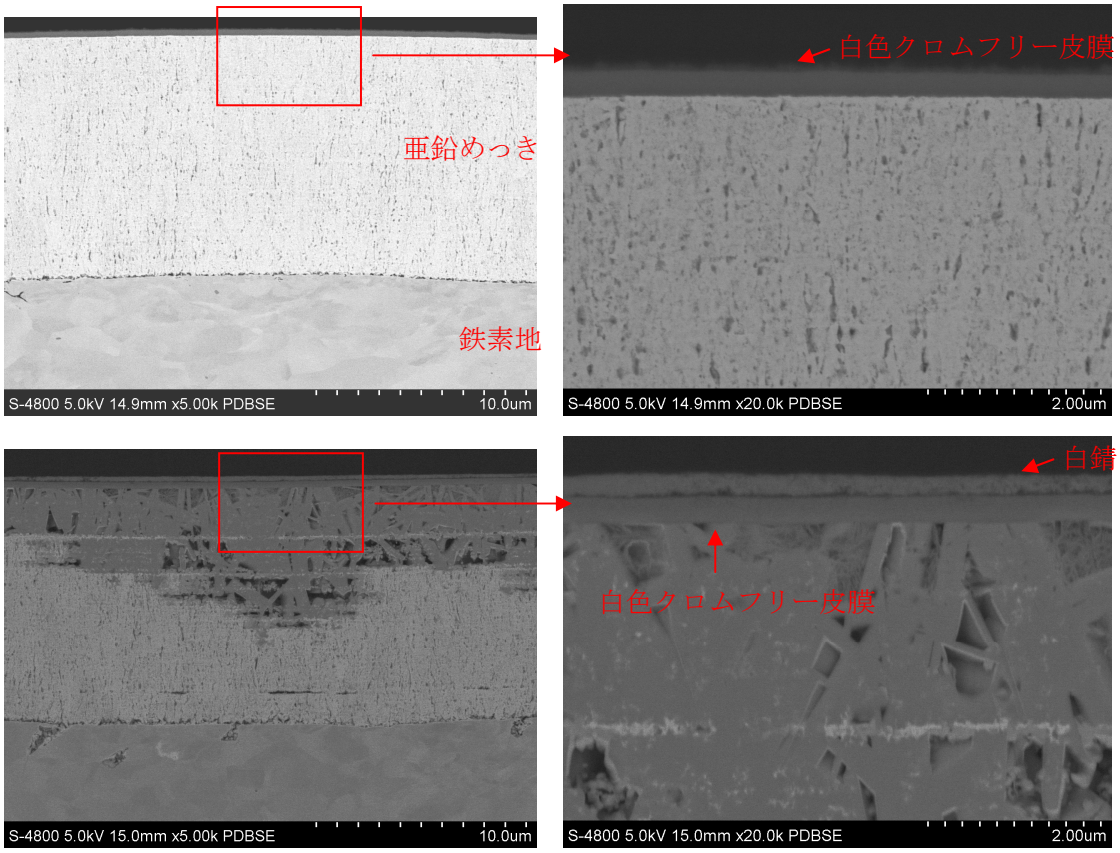


図 2-5　白色クロムフリー皮膜を施したサンプル断面の反射電子像
（塩水噴霧試験時間 上 0 h 下 360 h ・ 倍率 左×5,000 右×20,000）

また、白色クロムフリー皮膜が残ったまま、亜鉛が腐食しているのがわかる。確認のため、図 2-6 に元素マッピング分析の結果を示す。白色クロムフリー皮膜の主成分である Ti、Si の存在が確認できる。皮膜が残ったままの状態で亜鉛の腐食が進行しており、いることから白色クロムフリー皮膜は遮断防錆皮膜（バリヤー層）であると考えられる。遮断防錆皮膜とは、素地よりも腐食し難い皮膜で素地を覆うことで防食する皮膜である。このような遮断防錆皮膜は、腐食の進行とともに亀裂や剥がれが生じ、その箇所から素地（ここでは亜鉛めっき）の腐食につながる。

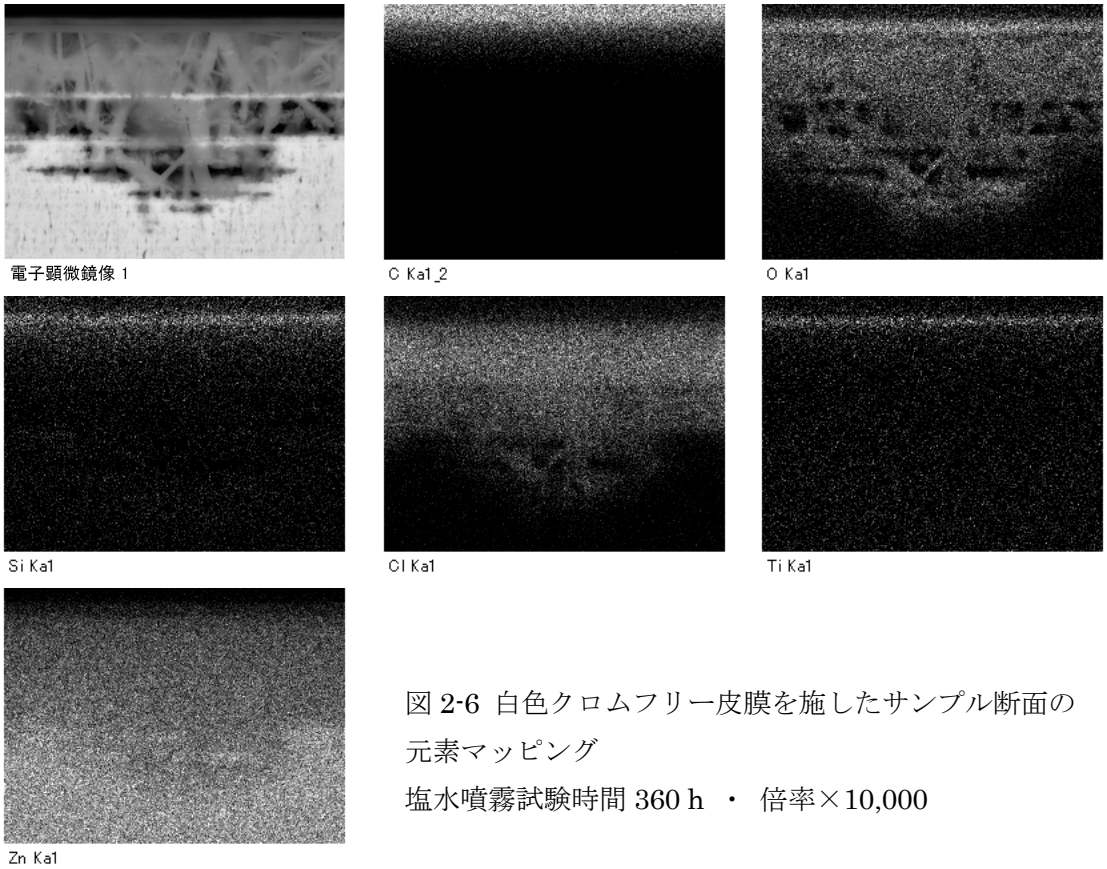


図 2-6 白色クロムフリー皮膜を施したサンプル断面の元素マッピング
塩水噴霧試験時間 360 h ・ 倍率×10,000

比較として、図 2-7、2-8 に白色三価クロメート皮膜、有色六価クロメート皮膜の塩水噴霧試験 0 および 360 時間後の断面写真を示す。白色三価クロメート皮膜も白色クロムフリー皮膜と同じように皮膜が残ったまま亜鉛の腐食が進行していることから、こちらも遮断防錆皮膜であると考えられる。前述したように、三価クロメート皮膜の亀裂箇所から亜鉛の腐食が進行していることが確認できる。有色六価クロメート皮膜についてはおおよそ 0.6 μm であり、腐食とともに皮膜が薄くなっていた。

図 2-9 は有色六価クロメート皮膜および白色クロムフリー皮膜の走査電子顕微鏡による表面観察の結果で、塩水噴霧試験前後（0 および 168 時間）と亜鉛めっき 0 時間の結果を示す。有色六価クロメート皮膜の塩水噴霧試験 168 時間の表面形態は、0 時間のものと大きく異なっており、亜鉛めっきの表面形態と類似していた。この結果は亜鉛めっきの表面が露出してきていることを示しており、このことからも塩水噴霧時間とともに皮膜が薄くなっていることがわかる。一方、白色クロムフリー皮膜ではこのような変化は見られなかった。塩水噴霧により有色六価クロメート皮膜が薄くなり、さらに時間がたつと亜鉛めっきまで腐食が進行する。亜鉛めっきが腐食された箇所の元素マッピング分析の結果（図 2-10）から、Cr も腐食亜鉛中に侵入していることが確認された。有色六価クロメート皮膜は薄くなりながら亜鉛めっきと反応しているものと推測される。一方、白色クロムフリー皮膜と三価クロメート皮膜では腐食により皮膜はほとんど変化していないことからこのような自己修復作用を有しておらず、このような防錆機能は期待できない。

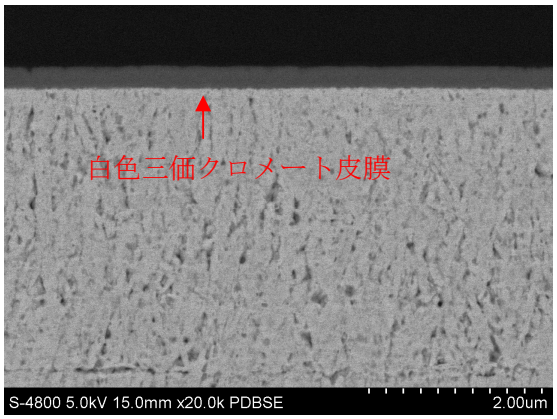
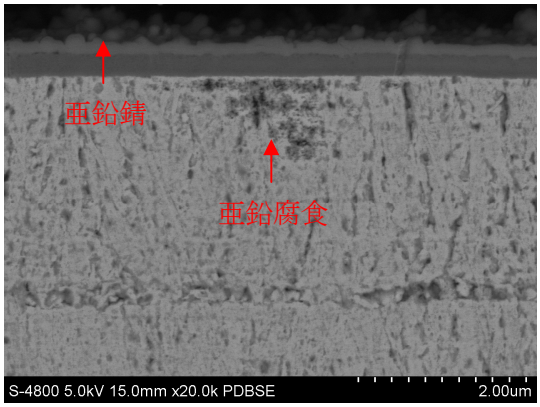
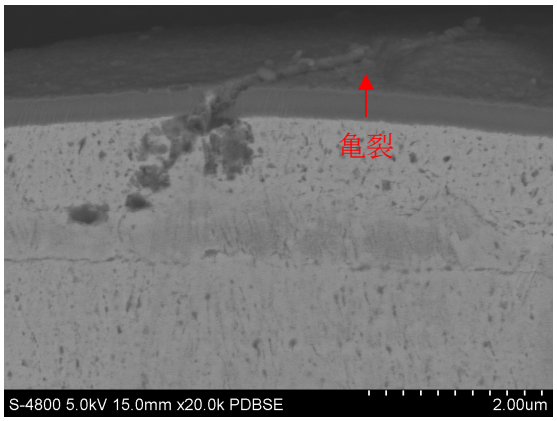


図 2-7　白色三価クロメート皮膜を施した
サンプル断面の反射電子像
（塩水噴霧試験時間 上 0 h 下 360 h
倍率×20,000）





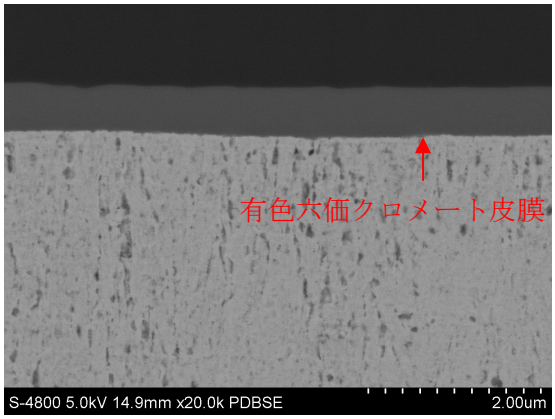
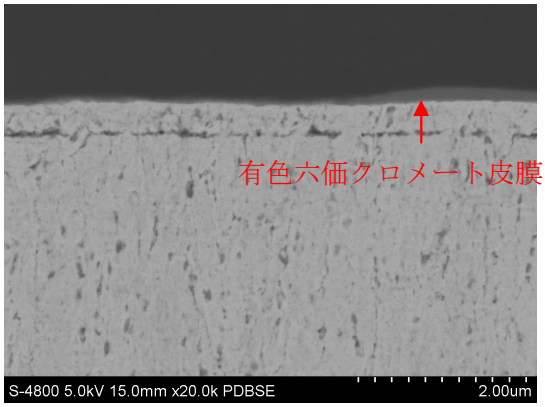
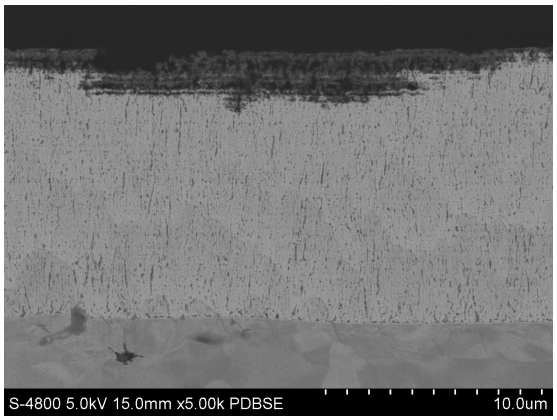


図 2-8　有色六価クロメート皮膜を施した
サンプル断面の反射電子像
（塩水噴霧試験時間 左上 0 h 左下 48 h 右下 360 h
倍率 左×20,000 右×5,000）





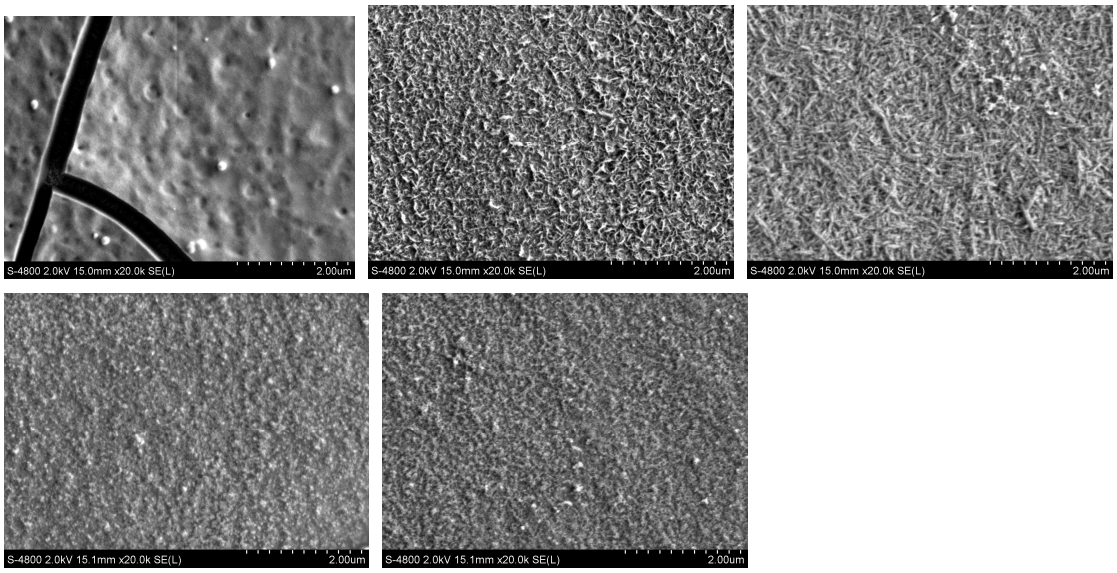


図 2-9　表面の二次電子像　倍率×20,000

有色六価クロメート皮膜　0 h（上段左）　168 h（上段中央）

亜鉛めっき 0 h（上段右）

白色クロムフリー皮膜　0 h（下段左）　168 h（下段右）

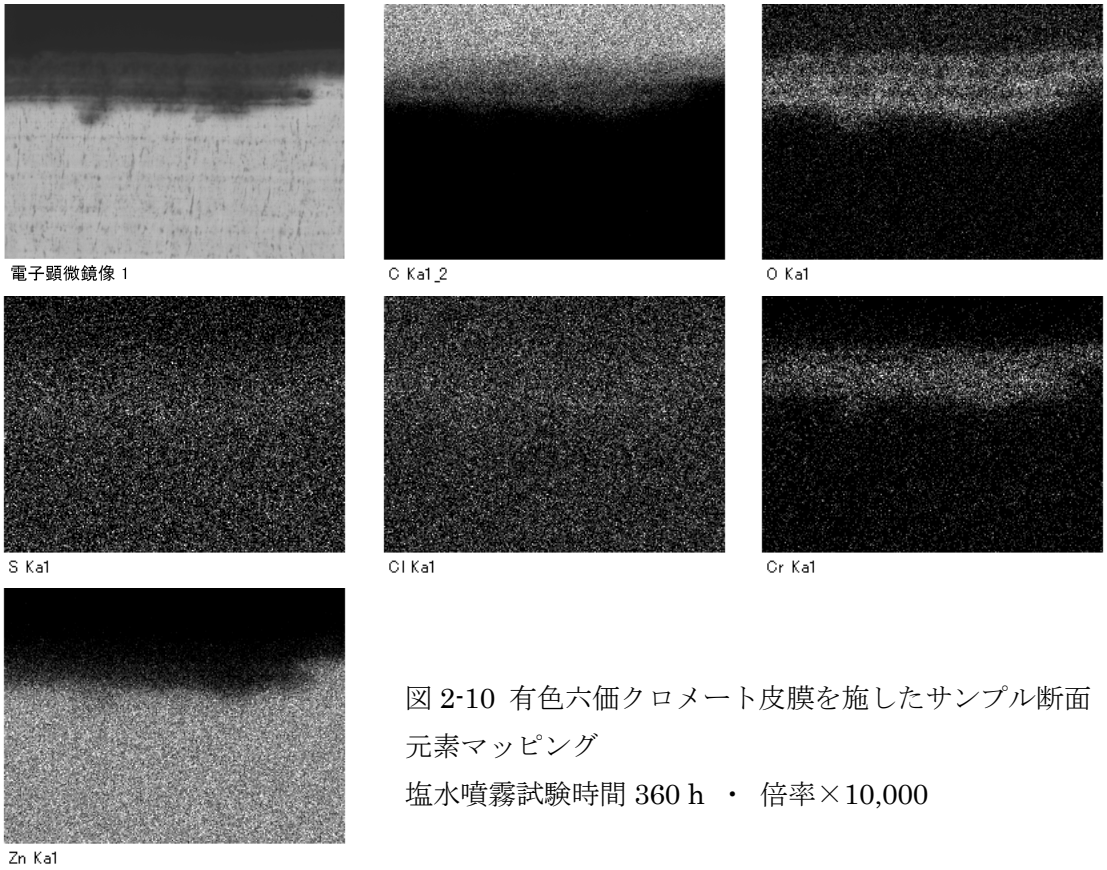


図 2-10 有色六価クロメート皮膜を施したサンプル断面元素マッピング

塩水噴霧試験時間 360 h ・ 倍率×10,000

参考として、図 2-11 に亜鉛めっき（化成処理なし）の塩水噴霧試験 48 および 240 時間後の断面写真を示す。塩水噴霧試験 48 時間では、まだ腐食していない亜鉛が存在し、また鉄素地まで腐食が進行していない。240 時間では亜鉛がすべて腐食し、鉄素地の腐食に進行していた。亜鉛めっきの犠牲防食作用により、亜鉛が全体的に腐食されるまでは鉄素地が腐食されない。亜鉛が優先的に腐食され、鉄素地を防食していることが確認された。

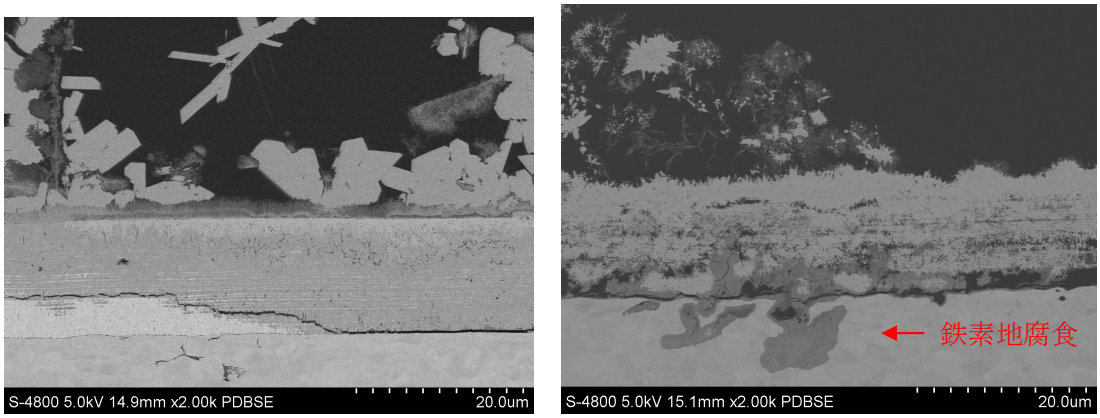


図 2-11　化成処理皮膜なし（亜鉛めっき）のサンプル断面の反射電子像
（塩水噴霧試験時間 左 48 h 右 240 h ・ 倍率×2,000）

２－２－２　黒色化成処理皮膜

次に、黒色クロムフリー皮膜、黒色三価クロメート皮膜について比較および検討をした。図 2-12 は黒色クロムフリー皮膜のサンプルの塩水噴霧試験 0 および 48 時間後の表面観察の結果である。図 2-13 は黒色三価クロメート皮膜のサンプルの塩水噴霧試験 0 および 120、360 時間後の表面観察の結果である。黒色クロムフリー皮膜では 48 時間以前に白錆が発生した。これは図 2-4 の化成処理皮膜なしのサンプルとそれほど変わりはなく、黒色クロムフリー皮膜による耐食性の向上効果は期待できない。黒色三価クロメート皮膜ではおおよそ 120 時間から全体的にうっすら白みがかってきたように見え、360 時間で白錆が発生した。

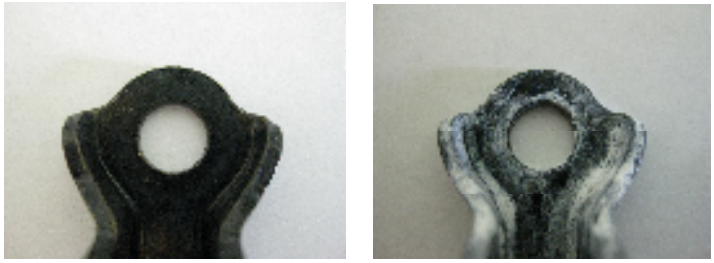


図 2-12　黒色クロムフリー皮膜　左から塩水噴霧試験時間 0 h、48 h

図 2-13　黒色三価クロメート皮膜　左から塩水噴霧試験時間 0 h、120 h、360 h

図 2-14 は黒色クロムフリー皮膜の塩水噴霧試験 0 および 48 時間後の断面写真である。埋め込み樹脂と黒色クロムフリー皮膜の境界をはっきりさせるために埋め込む前に金蒸着をした。黒色クロムフリー皮膜の膜厚は場所により大きく差があり、0.3～1.2μm であった。断面解析の結果、この皮膜はアンチモンを含有する樹枝状結晶の皮膜上に、タンニン酸皮膜を形成させたものであると考えられる。皮膜がはっきりと残存しているにもかかわらず腐食は大きく進行しており、黒色クロムフリー皮膜はバリヤ効果がないことがわかった。

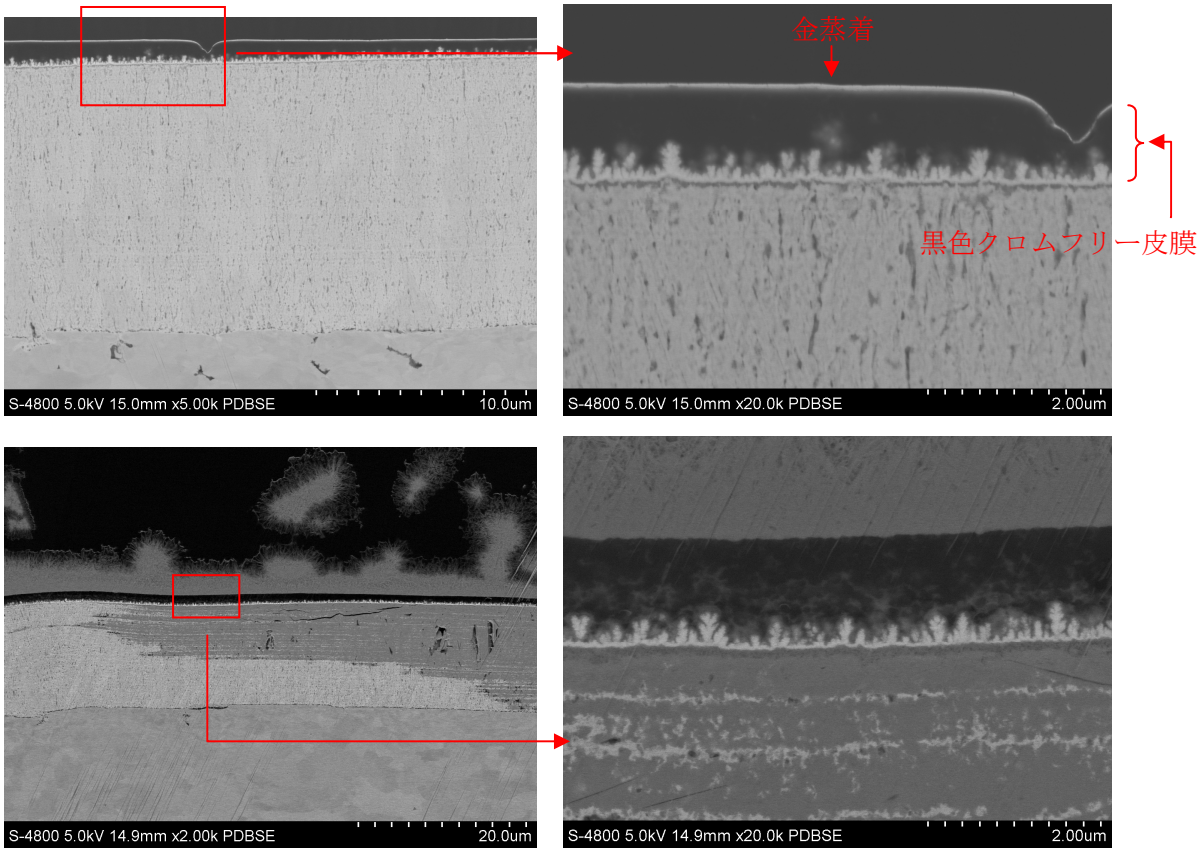


図 2-14　黒色クロムフリー皮膜（金蒸着）を施した断面の反射電子像
（ 塩水噴霧試験時間 上 0 h 下 48 h ・ 倍率 左上×5,000 左下×2,000 右×20,000）

図 2-15 は黒色三価クロメート皮膜の塩水噴霧試験 0 および 120、360 時間後の断面写真である。黒色クロムフリー皮膜、黒色三価クロメート皮膜ともに化成処理皮膜が残ったまま亜鉛が腐食していることから、これらも遮断防錆皮膜であると考えられる。塩水噴霧試験 0 時間の断面および表面写真より亀裂が多数確認された。一般に亀裂が存在するとその箇所から腐食が進行するが、亀裂が多く均一に分布していると腐食電流が分散されることにより高い耐食性を示ことがある。黒色三価クロメート皮膜の耐食性は起因している可能性が考えられる。また、図 2-13 の塩水噴霧試験 120 時間後の表面写真ではサンプルが白みがかっている。これを断面から観察すると、新たな最表層が形成され、亀裂が埋まったような状態であった。この最表層の成分は X 線分析では確認することはできなかった。

塩水噴霧試験前後の黒色三価クロメート皮膜の表面写真も図 2-16 に示す。走査電子顕微鏡による表面写真からも亀裂が減り、表面がガサガサしているように変化していることが確認された。

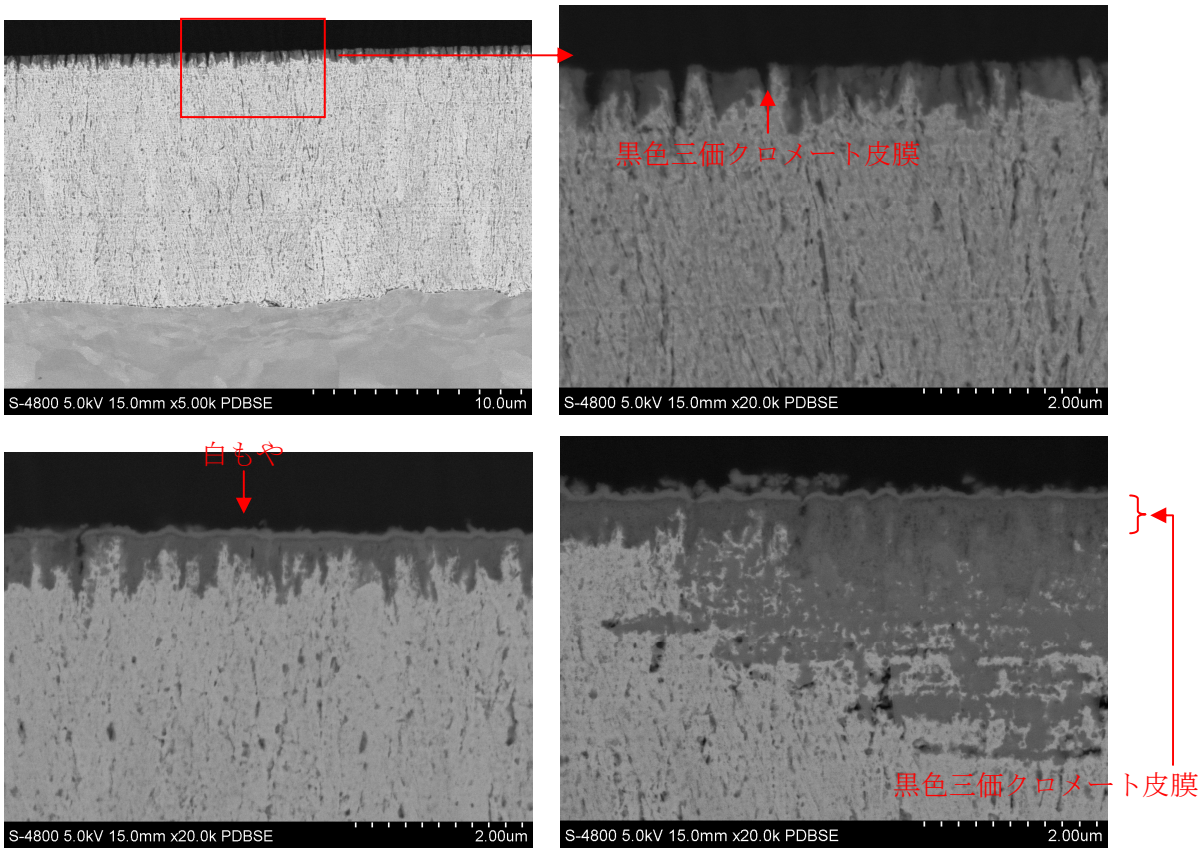


図 2-15　黒色三価クロメート皮膜を施したンプル断面の反射電子像

（塩水噴霧試験時間 上 0 h 左下 120 h 右下 360 h ・ 倍率 左上×5,000 他×20,000）

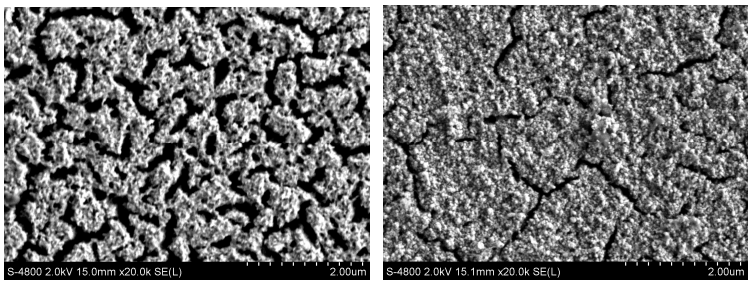


図 2-16　表面の二次電子像　倍率×20,000

黒色三価クロメート皮膜を施したサンプル　左から塩水噴霧試験時間 0h、120 h

２－３　まとめ

量産技術を確立するにあたり開発した化成処理皮膜の耐食性を評価するとともに腐食挙動を詳細に調べることが重要である。本研究では白クロムフリー皮膜、黒クロムフリー皮膜、白三価クロメート皮膜、黒三価クロメート皮膜、六価クロメート皮膜の 5 種類の化成処理皮膜を準備し、塩水噴霧試験により耐食性を評価するとともに走査電子顕微鏡による断面観察および表面観察により腐食の進行状況について調査した。

白クロムフリー皮膜の白錆発生時間は240時間で赤錆発生は500時間経過後でも確認されなかった。亜鉛の防錆皮膜として充分な機能を有していることが確認された。一方、黒クロムフリーでは 48 時間で白錆発生が 240 時間で赤錆が発生した。黒クロムフリー皮膜は抜本的な改良が必要であると考えられる。

断面観察による腐食挙動の調査では以下のような特徴が確認された。ジンケート浴による亜鉛めっきは層状結晶組織を形成しており、腐食の進行もめっき膜に平行に進行していた。六価クロメートでは塩水噴霧時間とともに皮膜が薄くなり噴霧 240 時間で白錆が発生した。一方、クロムフリー皮膜および三価クロメート皮膜では噴霧時間に依らず皮膜の厚さは一定に保たれており噴霧 360 時間で白錆が発生した。このことからクロムフリー皮膜および 3 価クロメート皮膜はバリヤ層として耐食性を発現していると考えられる。黒色クロムフリー皮膜の耐食性は化成処理皮膜がないものとあまり変わらなかった。

第３章　ノンクロム設備ラインの構築

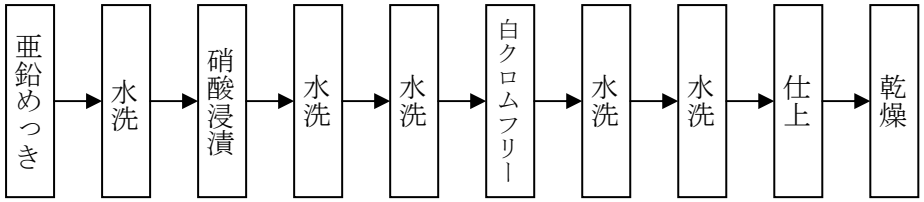
電気亜鉛めっきの化成皮膜は、現在、六価クロムに代わり三価クロムによるクロメート処理が主流である。しかし、環境規制により川下製造業者から完全クロムフリー化が求められている。そこで、各種の環境規制 ELV、RoHS、WEEE、REACh 等に対応した亜鉛めっきの完全クロムフリー化成処理技術の開発を目指した。

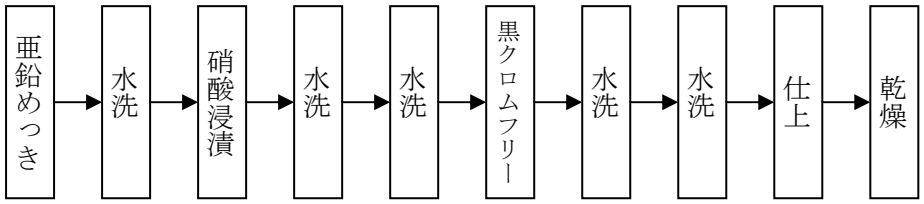
３－１　基本ライン設計までの経過

まずラインの構築にあたり、設備メーカー、薬品メーカー、名古屋市工業研究所、名古屋大学と何度も協議を重ね、ラインの完成にこぎつけた。

めっき条件や不純物の量の変動に正確に対応できる等の検討を行った。

３－２　ノンクロム設備基本ライン





以下の条件を備える。

①亜鉛めっきラインに導入できるように、プログラムの連動性を図る。
②量産プロセスの諸条件が検証できるラインとする。
③より正確なデータ取りができるよう、水洗は各々２槽、計５槽とする。
④処理時間は 10～60 秒の範囲で可変とする。
⑤井戸水は鉄分・塩分等の有機物が多く含まれている可能性があるため、給水は水道水も可能にし、より正確なデータ取りができるようにする。
⑥薬剤の成分（強酸性のため）を考慮し、ホース等はテフロン製を用いる。
⑦実験ラインのため、pH運転・タイマー運転の双方を可能とする。
⑧ｐＨ電極はフッ化物対応タイプとする。
⑨浴温度は外気の影響を考慮し、加温・冷却可能にする。

⑩薬液の反応促進
　薬液の沈殿防止　　のため、攪拌設備を設ける。
　薬液の分離防止

⑪沈殿物が生じるので、それを取り除く濾過器が必要である。

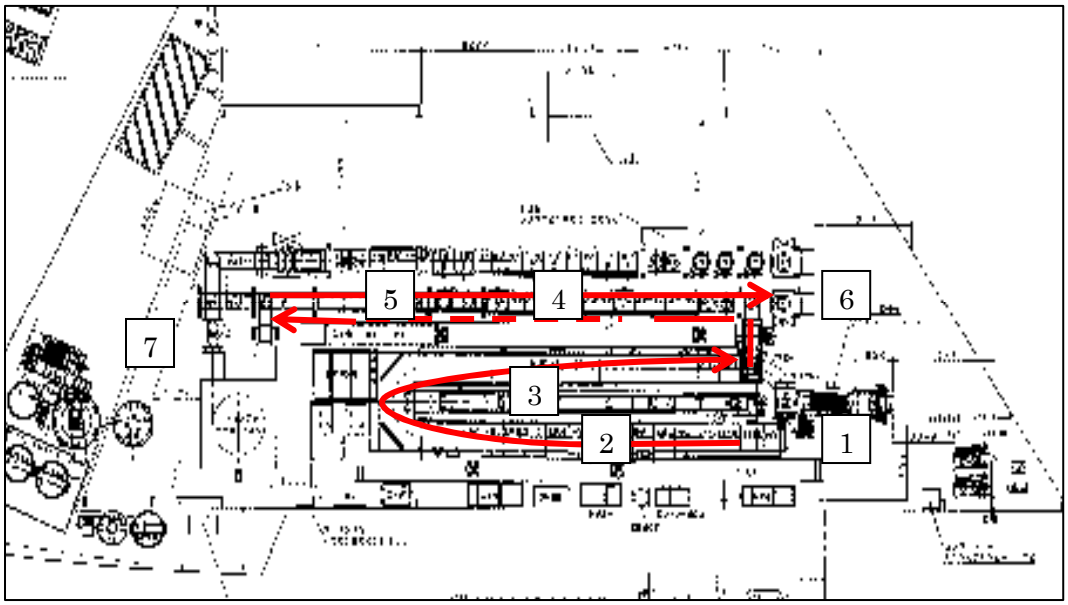
⑫乾燥温度をすばやく 120℃以上に上昇可能な乾燥装置とする。

⑬乾燥時の回転速度を自由に変えられる乾燥装置とする。

３－３　ノンクロム設備工程概要

工程概要

NO.	工程名	工程順序詳細
1	材料投入	生地投入
2	前処理	アルカリ脱脂
		水洗
		酸洗
		水洗
		電解
		水洗
3	亜鉛めっき	亜鉛めっき
		水洗
		硝酸
		水洗
4	後処理	水洗
		クロムフリー
		水洗
		水洗
		仕上
5	乾燥	乾燥
6	取出し	取出し・検査（外観）
7	塩水噴霧試験	塩水噴霧試験機



３－４　ノンクロム設備の処理能力

処理重量	:	MAX　50kg／バレル
ワーク表面積	:	1,000　d ㎡／バレル
タクトタイム	:	6 分　（有効めっき時間　96 分）
処理カゴの大きさ	:	直径 554mm　　高さ 300mm

３－５　まとめ

量産プロセスでの化成処理条件の因子解析を行うにあたり、十分なデータ取りが可能なラインとなった。因子解析を進めるとともに、適宜改良を行う。

第４章　化成処理条件の因子解析

４－１　化成皮膜処理に関する電気化学的検討

４－１－１　はじめに

一般的に、化成処理は，被処理物近傍において、処理液の安定性を壊すことによって被処理物表面に皮膜を形成させる。このとき皮膜形成の引き金となるのは、被処理物の溶解である。皮膜中に被処理物成分を含む場合①には、被処理物の溶解が直接関係する。一方、被処理物成分を含まない場合②には、被処理物の溶解と対に生じる水素発生などの還元反応が関係する。①では、処理液中のアニオンと金属イオンとの溶解度積が溶解度を上回ることによって皮膜が形成され、水素発生などによる pH の上昇も皮膜形成に優位に働く。②においては、水素発生などによる pH の上昇が、溶液中のアニオンと金属イオンの溶解度積が直接溶解度を上回ることにより成膜される。いずれにせよ、重要なのは、被処理物の界面近傍において、処理液の安定性を壊すことである。

次に､成膜プロセスについて考える。無限大の容量の化成処理液中に被処理物を入れる場合を考える。実操業での対象は Zn めっき試料であるが、反応界面は Zn なので，Zn として考える。平衡論という観点からみると、化成処理液中において Zn は安定ではないので、すべて溶解する。また，処理液中における化成皮膜自身の安定性はというと、これも、一般的に不安定で溶解する。それでは、なぜ化成皮膜が形成されるのか？化成処理には処理時間というパラメータ、すなわち速度論が関係しているからである。しかしながら、化成皮膜自身は処理用液中において不

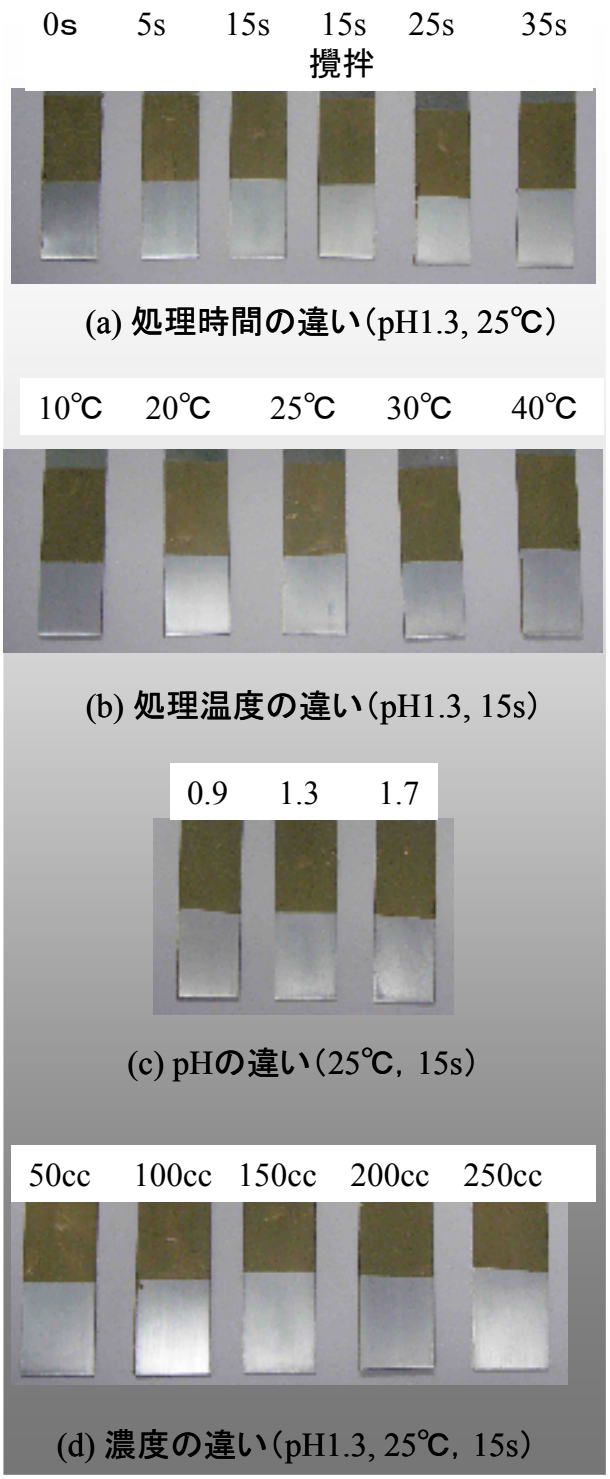


図 4-1　皮膜外観

安定であり、一般的に溶解する。したがって、化成皮膜処理の最適条件を把握することは、産業上、経済上、環境上重要である。そこで本件では、化成処理皮膜作製パラメータの最適化について調査することを目的とする。

４－１－２　試験方法

ノンクロメート化成処理液の pH、温度、濃度を調整した。基材には純 Zn 板を用い，エメリー紙で湿式研磨後、硝酸による活性処理、水洗を行い試験に供した。皮膜作製は、化成処理、水洗、仕上げ浴、乾燥の順に行った。標準化成処理条件は、pH1.3、25℃、15ｓ、濃度 150mL/1L とした。化成処理中の電位測定、pH 測定、化成皮膜の外観、Ar ガスにて脱気した 3%食塩水中での分極曲線測定により、化成処理プロセスについて考察した。

４－１－３　試験結果および考察

１）化成処理皮膜外観

化成処理皮膜の外観を図 4-1 に示す。処理時間が 25s を超えると若干黄色味がかって見えるが、処理時間、温度、pH、濃度によらず同じ外観を呈した。

２）分極曲線による耐食性評価

図 4-2 に分極曲線の結果を示す。分極曲線は、電流が流れ始める電位が高い（貴）であるほど、また、電流密度が低いほど耐食性が高い、という判断ができる。標準化成処理条件に対して処理時間のみを変化させると、化成処理を行うことにより耐食性が著しく向上することが図 4-2-(a)よりわかる。とくに、Zn 基材と Zn-仕上げ処理を行った試料は、どちらの耐食性も同じであることから、仕上げ処理に依存することは考えられない。また、処理時間に対して考えると、25s<35s<5s<15s の

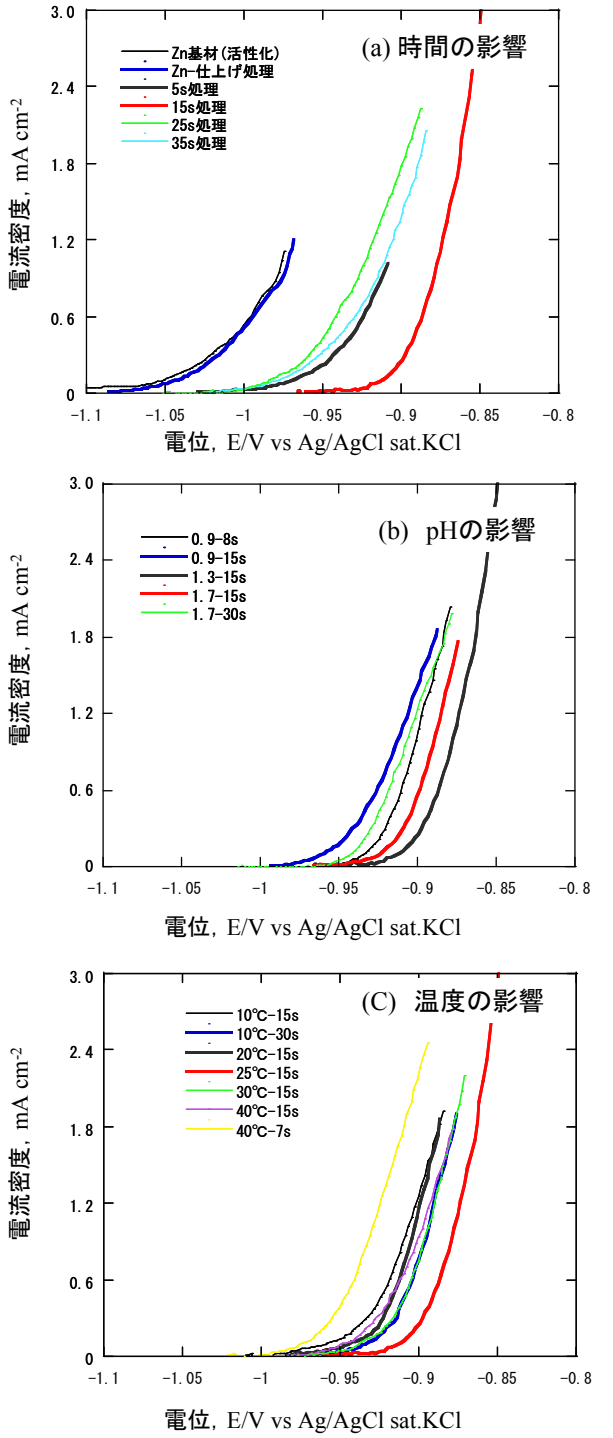


図 4-2　分極曲線

順に耐食性が高く、最適処理時間が存在する。一方、図 4-2-(b)にみられるように、pH に対する依存性について考えると、15s の同じ処理時間に対しては、pH が 0.9<1.7<1.3 の順に耐食性が高い。さらに、pH0.9 の場合には 15s 処理よりも処理時間の短い 8s の方が耐食性が高く、pH1.7 の場合には 15s よりも 30s と処理時間を長くした場合に耐食性が低下することがわかる。したがって、化成処理用液の pH と処理時間には密接な関係があることがわかる。また、図 4-2-(c)にみられるように処理温度の違いについては、25℃の処理温度において最も高い耐食性が得られ、それよりも温度が高くても低くても耐食性は低下する。さらに、10℃の低温においては処理時間が長い方が耐食性が向上したが、40℃においては、処理時間を短い場合には耐食性が低下した。短時間においては、基材温度の上昇に若干の時間を必要とし、時間が短すぎたためと考えられる。

３）pH の影響

本研究における化成皮膜は、上記に示した②の場合と考えられる。基板である Zn の溶解（酸化）は対となる還元反応が必要であり、多くの場合水素の発生反応が対となる。

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$　（酸化反応）　(1)

$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2$　（還元反応）　(2)

水素の発生は水素イオンを消費するため、Zn 近傍においては pH が上昇することがわかる。この pH の上昇が化成皮膜の形成させる。電子の消費速度は、上記２式が対となっているので、Zn の溶解に使用される電子の量も、水素の発生に使用される電子の量も同じでなければならない。したがって、全体的な反応速度は、2 式のうちの遅い方の制約を受ける。

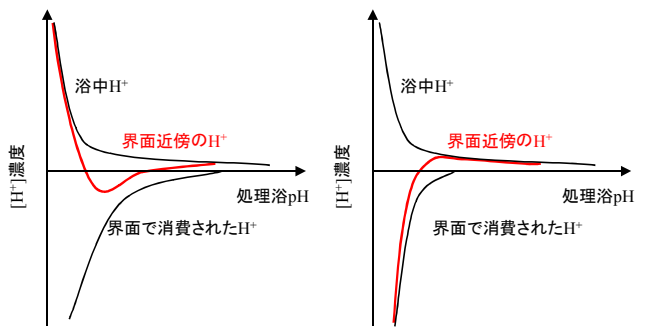


図 4-3　界面近傍 pH の模式図

Zn を酸の中に入れる場合、pH の低い場合と高い場合を比べると、pH の低い酸の中に入れた場合に大量の水素を発生しながら Zn は溶解することは周知の通りである。これは、低 pH の場合ほど、水素が発生しやすいからである。

大量に水素を発生する→H^{+}イオンを大量に消費する→Zn 近傍の pH が高くなる→化成皮膜ができやすくなる

と考えがちである。しかしながら，pH とは$-\log[H^{+}]$のことであり、水素イオン濃度の対

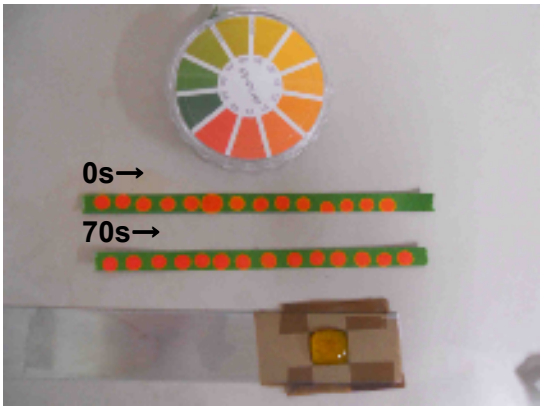


図 4-4　界面近傍の pH 測定

数表示であるので、pH が 1 小さくなるということは水素イオン濃度が 10 倍になっているということである。結局、低い pH（強い酸）の処理液中で大量に水素が発生した結果としての pH 値と、高い pH（弱い酸）の処理液中で少量の水素の発生による pH 値のうちの、どちらが最終的に Zn 近傍の pH 値が高いのかが化成皮膜形成に関係する（図 4-3）。Zn 近傍の pH は、図 4-4 に示すように、初期の値に対し 1～1.5 くらい高くなるところまではわかったが、正確な計測値は得られなかった。

また、化成皮膜が AB という化合物であるとし、A を陽イオン、B を陰イオンする。化合物 AB が飽和状態であるときの溶解度積 K_{SP}=[A][B]と Zn 表面でのイオン積 K_{IP}=[A][B]との大小関係において、$K_{SP} < K_{IP}$ の条件を満たす場合（溶解度を超える）に化合物 AB が析出する。また、酸が H_2B よりなるものとすると，pH が上昇することによって酸の解離 $H_2B \rightleftharpoons HB^- + H^+$，および $HB^- \rightleftharpoons B^{2-} + H^+$ の平衡は右にずれるため、結果として Zn 表面の B^{2-}イオンが指数関数的に増加し、AB が析出しやすくなる。

皮膜が形成しはじめて Zn 表面が覆われるとガスの発生が抑制される。その結果，Zn 近傍での pH の上昇は少なくなり、化成皮膜の形成も抑制・停止し、沖合いから Zn 表面に H^+が拡散して pH が低くなると化成皮膜は溶解し始める。化成処理中にはこのように, Zn 近傍での pH の変動と析出物の安定性が競合し、最終的な化成処理皮膜が形成される。模式的には図 4-5 のように表されるが、いったん皮膜が破壊するとそこからは水素の発生が生じ始めるため、表面は皮膜の溶解部と水素発生に伴う皮膜形成部が混在し均質な皮膜は得られない。

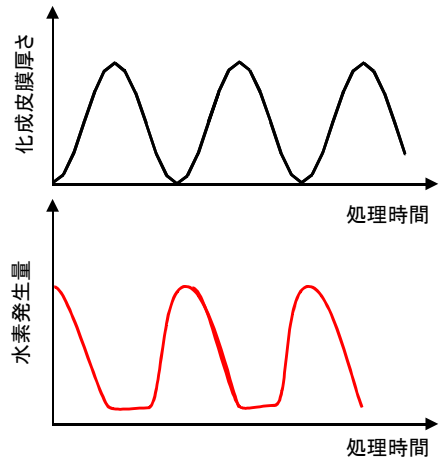


図 4-5　水素発生と皮膜の模式図

図 4-6 は Zn の溶解と水素の発生（主な還元反応）を同時に測定した混成電位である。処理液に浸して 2~3 秒の間に水素ガスの発生と Zn の溶解が生じ、pH の上昇とともに皮膜が形成し水素発生が抑制され始めると電位が高くなると考えられる。さらに時間が経過

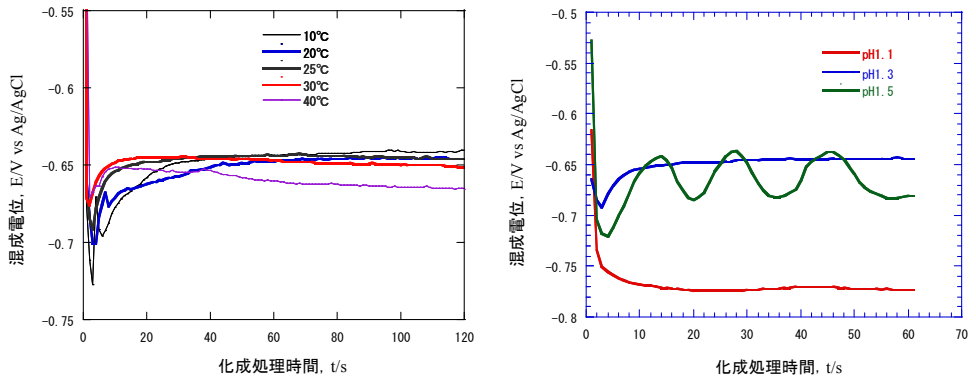


図 4-6　化成処理中の混成電位測定

すると皮膜の溶解が始まり電位が低下するものと考えられる。温度の影響を見ると、温度が高いほど短時間側にシフトしている傾向がある。このような挙動から、電位が一番高くなった時点で被処理物を処理液から取り出すことが、最適処理時間と推察される。しかしながら、pH が低い場合明確な変化はみられず、また、高い場合には振動現象がみられた。

４）濃度の影響

先にも述べたように、Zn 近傍のイオン積 K_{IP} が、化成皮膜の溶解度積 K_{SP} を超える（過飽和）ことによって皮膜が形成（沈殿）するので、溶液濃度は高いほうが良い。しかしながら、酸化剤などの濃度も高くなる場合には、Zn の溶解は加速するが、界面近傍の H^+の消費量も変化するため、化成皮膜が形成されやすくなったり、逆にされにくくなったりすることが予想される。

５）温度の影響

同じ溶液である場合、温度が高いほど H_2 ガスの発生は生じやすく、Zn の溶解も生じやすい。したがって、Zn 近傍の pH の上昇が生じやすく、化成皮膜ができやすい。一方、水素の発生が激しくなると pH の上昇も単時間で生じ、最適処理時間は短くなる。

６）攪拌（近傍の液の流動）の影響

強攪拌と攪拌なしを比べると、強攪拌の場合は Zn 近傍の高 pH 域の厚さが薄く、乱れるため、均一な皮膜がつきにくい。また、沖合いからの低 pH 溶液の供給が強いため、水素の発生が停止した場合に化成皮膜の溶解が生じやすくなると予想される。攪拌がない場合、高 pH 域は安定に形成されるが、小物が密集した閉鎖領域においては液の循環・供給がなく、化成皮膜形成が停止するが、接触部においては皮膜が形成されにくくなる。これらのことから、攪拌においては、最適値（揺動程度）があるといえる。実際に、化成処理中に撹拌を行ったり止めたりすると、撹拌を止めることによって、電位が上昇し水素ガスの発生が生じにくい状態に変化した。

７）処理時間の影響

これまでのことを踏まえ、皮膜状態一番強く影響及ぼすものが時間と考えられる。横軸に時間、縦軸に皮膜量、あるいは pH 値（水素発生量）をとると、pH が高くなって成膜し、低くなると皮膜は溶解することから、相反する波のような関係となる。皮膜量の多いタイミングに化成処理を完了することにより耐食性の高い皮膜が得られる。このタイミングを逸してしまうと、皮膜の溶解が始まり、Zn が露出すると水素の発生が始まる。しかしながら、水素発生の始まった部分や、まだ皮膜の溶解中の部分などが混在し、皮膜厚さが不均一となり均質な皮膜が形成されにくくなる。

では、皮膜量が多いタイミングは、温度、処理用液 pH にどのように影響を及ぼすかを考える。水素の発生速度が速い場合、界面近傍の pH は短時間に上昇し、それに伴って化成皮膜は短時間に形成される。逆に水素の発生速度が遅い場合には pH の上昇に時間がかかり成膜に時間がかかる。また、化成皮膜形成に必要な pH 値に保持される時間も短くなるため､厚い皮膜は形成されにくいと考えられる｡化成処理皮膜自体の緻密性については、

短時間で pH が上昇した場合と、pH の上昇に時間がかかる場合において差がみられるかどうかは判断できない。

４－１－４　まとめ

水素の発生により Zn 電極表面近傍での pH の変化としてまとめると次のようになる。

早い	←	pH の変化	→	遅い
早い	←	皮膜形成	→	遅い
早い	←	電位の最大値	→	遅い
短い	←	最適処理時間	→	長い
早い	←	化成皮膜の再溶解開始	→	遅い

浴管理条件と関係付けるならば、浴 pH、浴温度は、Zn 近傍の pH 変化に対して単独に関係するのではなく、お互いに影響を及ぼしあっているため、最適処理時間も連動して変化する。上記の傾向にあることがわかったが、実操業においては、試験片形状の複雑さ、一度の処理量の多さから、最適条件にずれが生じることも予想される。以上のような理論的解析結果とラボスケールによる最適因子条件を考慮して、ノンクロム設備における最適条件を検討した。

４－２　ノンクロム設備における因子解析

４－２－１　化成処理前の試料条件

化成処理を行う前の試料について

- 鉄鋼材料上の電気亜鉛めっきであること。
- 亜鉛めっきの膜厚は 5μ 以上とすること。
- 亜鉛めっき後の外観に、膨れ・ピンホール・ざらつきが無いこと。
- 表面が活性化されていること。
- 有効面は JIS の H8502 めっきの耐食性試験方法に準じること。

以上を満足した試料にて評価を行うこととする。

合格品、除外品の写真を示す。

試料としての合格品

試料としての除外品

４－２－２　評価の項目ならびに基準値

その日に行った設定値で表を作成する。試料にはあえて評価に対して悪い結果の出やすいボルトを選び、色調評価ならびに塩水噴霧試験による白錆発生までの時間を判定評価する。

色調評価は目視にて行い、結果を＜薄い・やや薄い・良・やや黄色い・黄色い＞の中から１つ選択する。また、塩水噴霧試験の評価は達成値が 120 時間以上であるため、144 時間を合格目標時間とする。スタートから 24 時間刻みで白錆が発生した時間を終点とする。その後テーピングテスト（剥がれ）を行う。

設定値は次の順番で行っていく。４項目のうち、耐食性試験結果への影響が大きいと考えられる①浴濃度②化成処理時間③浴温度④pHの順に条件をふってみた。

①浴濃度を 100ml/l から 200ml/l まで 50ml/l 単位で変化させ（他の項目である化成処理時間・浴温度・pHは固定）、試料を作成する。

②化成処理時間を 10 秒から 30 秒まで 5 秒単位で変化させ（他の項目である浴濃度・浴温度・pHは固定）、試料を作成する。

③浴温度を 15℃から 35℃まで 5℃単位で変化させ（他の項目である浴濃度・化成処理時間・pHは固定）、試料を作成する。

④pHを 1.9 から 0.9 まで 0.2 単位で変化させ（他の項目である浴濃度・化成処理時間・浴温度は固定）、試料を作成する。

ｐＨは、使用頻度にて上がる傾向があるため他の項目とは違い高い方から実施する。

以上を行うことにより、最適な条件を確立する。

４－２－３　まとめ

今までの結果をもとにグラフを作成し、めっき条件の 4 因子、浴濃度、化成処理時間、浴温度、ｐＨのうち、3 因子を固定し、一つのめっき条件と塩水噴霧試験の白錆発生時間の関係を図 4-7～図 4-10 に示した。すべての評価は新建浴の新しい液にて行っており、不純物の存在は皆無である。

これらから到達した最適な処理条件は以下の通りである。

浴濃度	:	150ml/l
化成処理時間	:	15 秒
浴温度	:	25℃
ｐＨ	:	1.3

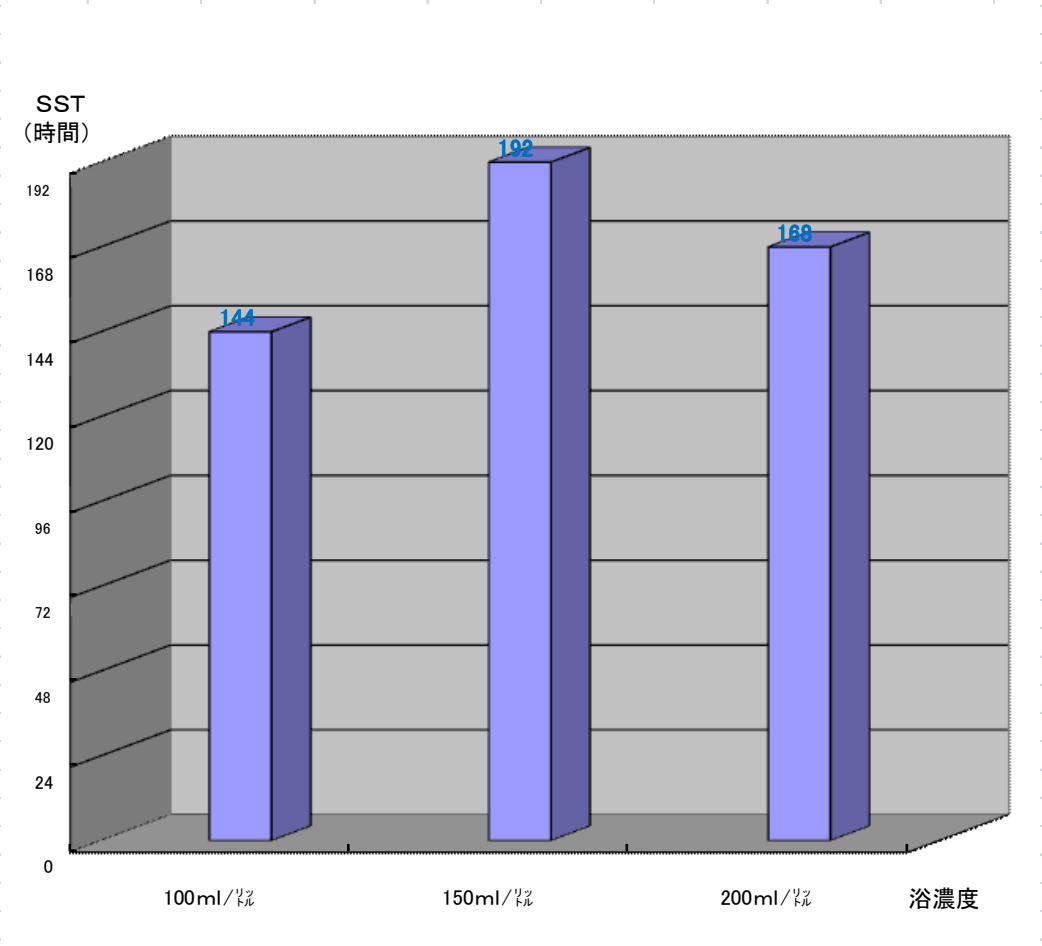
よって、白クロムフリー化成処理については、ラボスケールにおいて確立している処理条件が量産プロセスにおいても有効であった。また重要視すべきは、浴濃度の補給維持管理とｐＨ管理の２点に注目していかなければならないということである。浴濃度では 150ml/l 周辺が最も安全で安定した値であるといえる。ｐＨについてはピンポイントで管理しなければならない。低い値になると亜鉛が処理液中に溶け込んで不純物の大量発生につながるし、過剰品質になる恐れもある。逆にｐＨを上げると、すぐに塩水噴霧試験で耐食性が落ちてしまう。今回行った検証の中でも、この２点を見つけ出したことが一番の評価点である。仕上げ剤の処理条件については今後同様に因子解析を行い確立していく。

また黒クロムフリー化成処理については、薬品メーカーの設定値である処理条件（浴濃度 35ml/l、処理時間 20 秒、浴温度 25℃、ｐH2.8）で行ったが、色調・テーピングテストの評価では問題ないものの、下写真に示すように塩水噴霧試験において 24 時間で白錆が発生してしまい、耐食性面で十分な結果を得ることができなかった。今後クロムフリー化成処理を実用化するにあたっては重大な課題となるが、亜鉛めっきの主である白色については基本的な条件を確立することができた。さらに今後は、本開発で得られた結果を基にランニングコストの削減、そして試料を提示することで川下製造業者からの評価についても検討していく。

スタート時

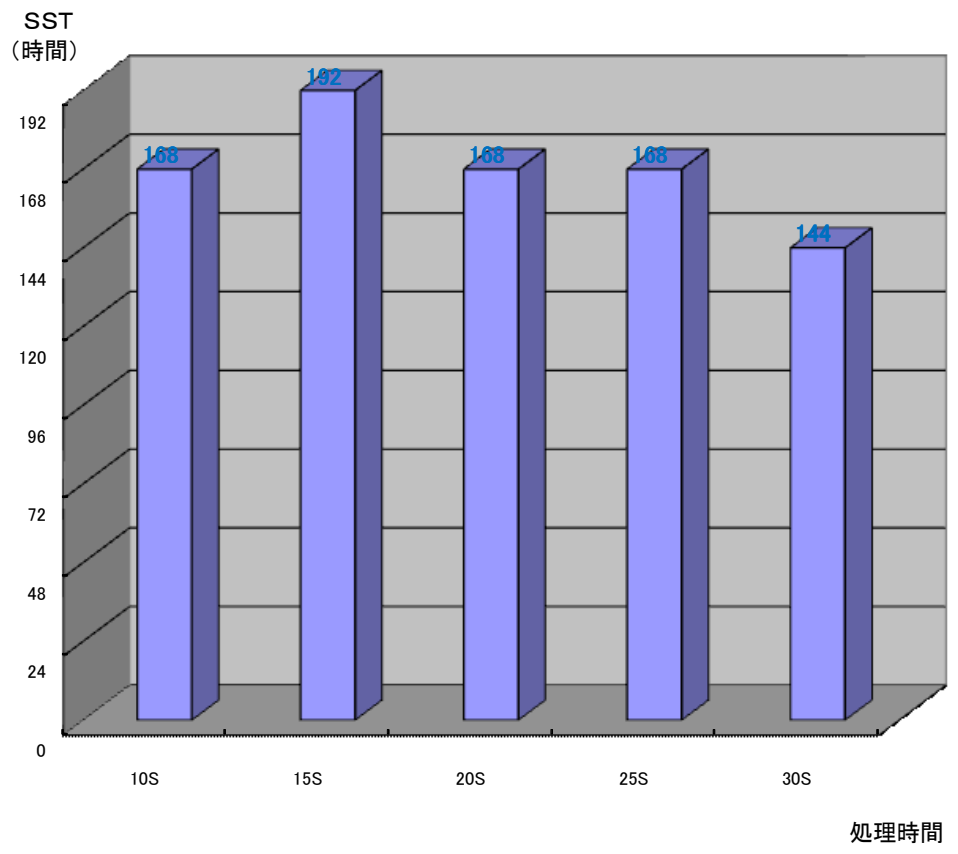
黒クロムフリー化成処理の塩水噴霧試験結果

24 時間経過時



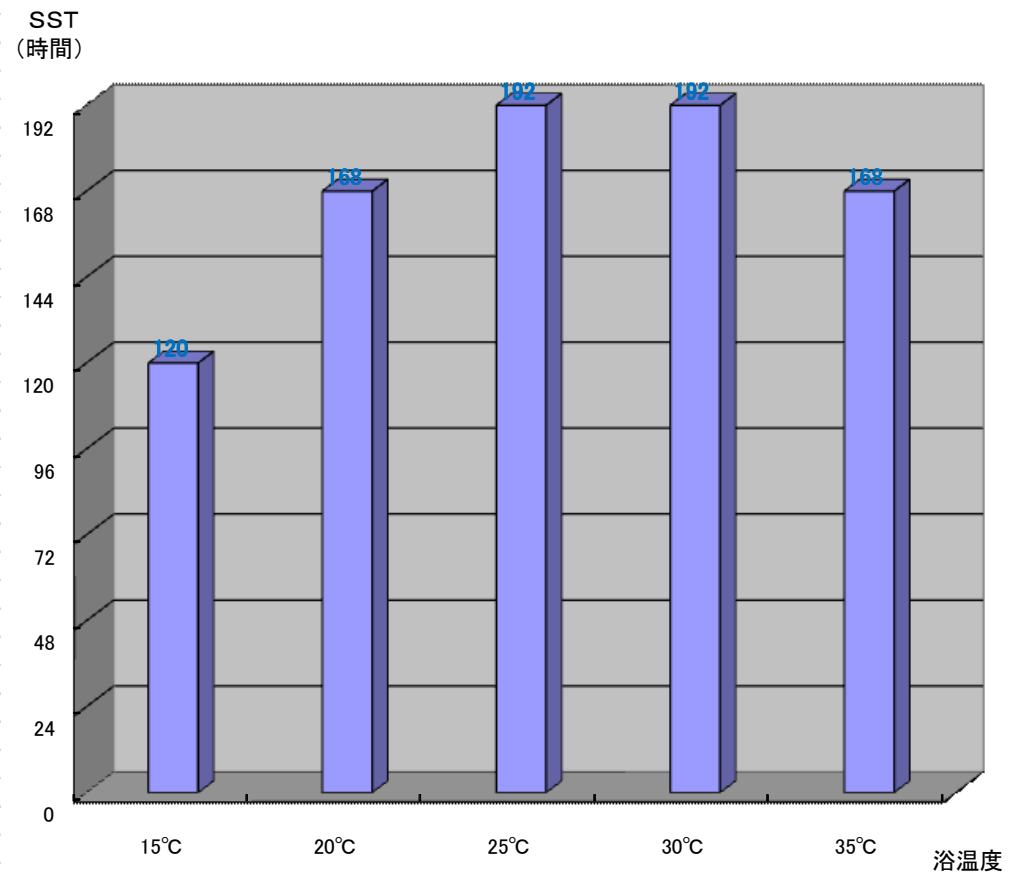
処理時間	15 秒
浴温度	25℃
pH	1.3

図 4-7　白クロムフリー皮膜の浴濃度と白錆発生時間



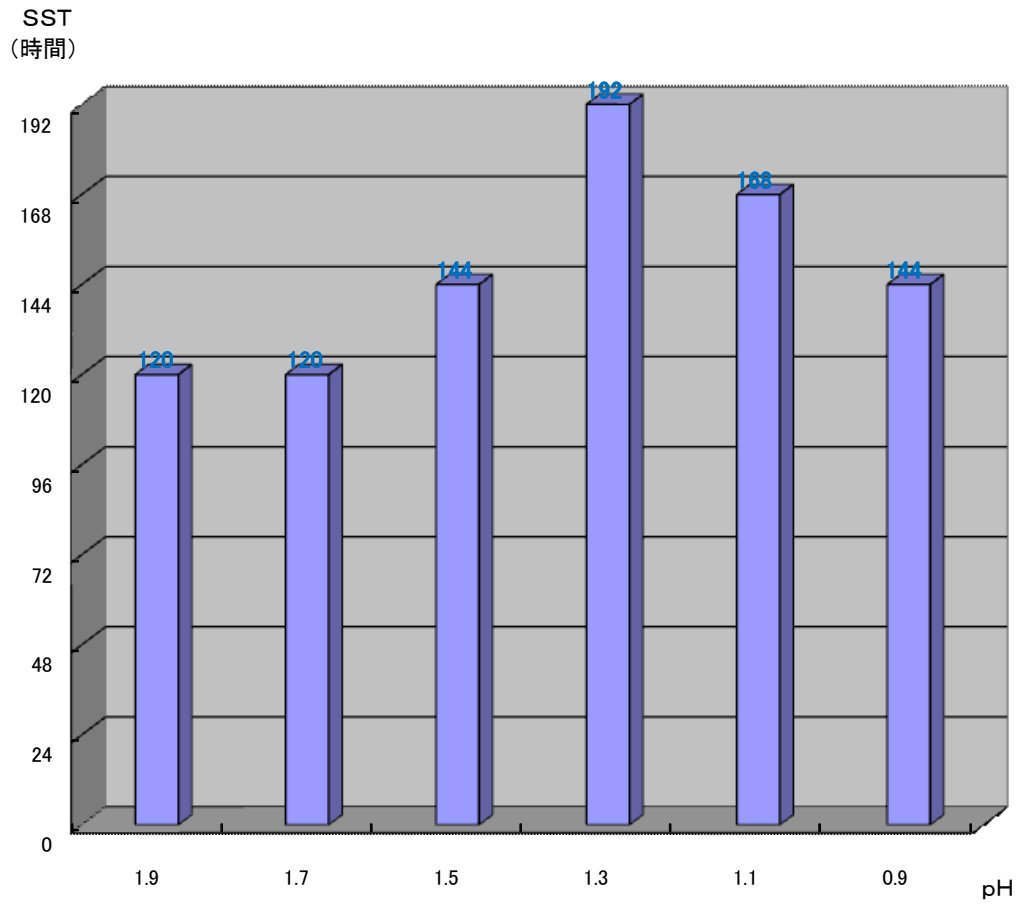
浴濃度	150ml/ﾘｯﾄﾙ
浴温度	25℃
pH	1.3

図 4-8　白クロムフリー皮膜の処理時間と白錆発生時間



浴濃度	150ml/ﾘｯﾄﾙ
処理時間	15 秒
pH	1.3

図 4-9　白クロムフリー皮膜の浴温度と白錆発生時間



浴濃度	150ml/ﾘｯﾄﾙ
処理時間	15 秒
浴温度	25℃

図 4-10　白クロムフリー皮膜のｐＨと白錆発生時間

４－２－４　量産システムにおける総括と今後の課題

今回の白クロムフリー皮膜の特徴として

- クロムを使用しない化成皮膜である。
- バリヤ層（遮断防錆皮膜）として機能する。
- 鉄の上でも（亜鉛皮膜がのっていなくても）化成処理皮膜が覆う。
- 塩水噴霧試験も三価クロメート皮膜と同等のスペックがある。
- 排水処理に対して、中和処理のみで十分行える。

等の特徴があげられ、既存の皮膜処理に比べてもメリットがあると思われる。

今後の課題としては、

- 鉄・亜鉛・その他有機物に付随する不純物。
- ランニングにおける補給量、添加物量の管理。
- 仕上げ工程の管理、添加物の選択

等々が考えられる。

第5章　プロジェクトの管理･運営

総括研究代表者らとの連絡調整の下、プロジェクトの進行管理と担当業務の執行を行った。

- 機械設備の購入
  塩水・キャス噴霧試験機、ノンクロム設備
- 研究開発委員会の開催
  １月２７日　　第１回委員会
  ３月２９日　　第２回委員会
  ５月１４日　　第３回委員会

第６章　全体総括

６－１　研究開発成果

本事業はチタン系化成処理皮膜を用いたクロムフリー化成処理の量産技術の開発である。3 つのサブテーマからなり、ノンクロムラインの構築、クロムフリー化成処理皮膜の外観および耐食性に及ぼす因子解析、不純物の許容値や処理液の更新条件などを決定する総合的システム設計となっている。

ラボテストで確立したクロムフリー化成処理皮膜の成膜条件の妥当性が電気化学測定により検証された。また化成処理皮膜の物性評価および腐食挙動の解析により、本事業のクロムフリー皮膜はチタンとシリコンの非晶質酸化物（ガラス）であり、3 価クロメート皮膜と同様にバリヤ性の防錆皮膜であることがわかった。

化成処理皮膜の成膜条件の 4 因子、浴濃度、化成処理時間、浴温度、ｐＨ のうち、3 因子を固定し、条件と塩水噴霧試験の白錆発生時間の関係を調べた。不純物の影響などを排除するためにすべて条件について新しい処理液を用いて化成処理を行った。最も外観・耐食性に優れた処理条件は以下の通りであった。

浴濃度	:	150ml/l
化成処理時間	:	15 秒
浴温度	:	25℃
ｐＨ	:	1.3

従って、白クロムフリー化成処理では、ラボスケールで確立した処理条件が量産プロセスにおいても有効であることが明らかとなった。因子解析の結果、浴濃度の補給・維持管理と pH 管理の２点が特に重要な管理項目であることがわかった。処理液の濃度としては 150ml/l 周辺が最も安全で安定した値であり、pH は 1.3±0.1 で管理しなければならない。特に pH を上昇させた場合に耐食性が急激に低下することがわかった。仕上げ剤の処理条件については今後同様に因子解析を行い確立していきたい。

また黒クロムフリー化成処理については、薬品メーカーの設定値である処理条件（浴濃度 35ml/l、処理時間 20 秒、浴温度 25℃、ｐH2.8）で行ったが、色調・テーピングテストの評価では問題ないものの、塩水噴霧試験において 24 時間で白錆が発生してしまい、耐食性面で十分な結果を得られず、黒色を含めたクロムフリー化成処理を実用化するにあたっては重大な課題である。しかしながら亜鉛めっきの主である白色クロムフリー化成皮膜については基本的な処理条件を確立することができた。さらに今後は、本開発で得られた結果を基にランニングコストの削減、そして試料を提示することで川下製造業者からの評価についても検討していきたい。

６－２　研究開発後の課題

クロムフリーの亜鉛めっき化成皮膜技術を量産レベルで確立するためには、皮膜の品質を高めると同時に、連続使用時における薬剤の更新条件を把握し、そのランニングコストを抑えることが不可欠であり、そのため、ノンクロム設備を使用し、最適な皮膜品質及びランニングコストについて検討し、クロムフリーの亜鉛めっき化成皮膜技術の総合的生産システムの確立を目指した。化成処理の最適条件は、確定したが、ノンクロム設備においての実操業において試験片形状の複雑さ、一度の処理量の多さから、最適条件にずれが生じることも予想されるため、システム管理の検討が必要である。また、亜鉛、鉄、その他不純物の含有量を調べ、処理量に対する不純物の増加傾向を把握する必要があり、今後の補完研究の課題となる。これらをもとに、今後、薬剤の更新時期とそれに伴うランニングコストについて勘案しつつ､顧客のニーズを満足する最適な化成皮膜処理条件を決定する。

この冊子は、印刷用の紙へリサイクルできる