

テクニカルレポート

シリカ含有三価クロム化成皮膜におけるシリカ層の電気化学的評価

井口雄介*, 香取光臣*, 諏佐秀郎*

Electrochemical Evaluation of Silica layer
in Trivalent Chromium Conversion Coatings

by

Yusuke IGUCHI*, † Mitsuomi KATORI* and Hideo SUSA*

(Received Jun. 29, 2021)

要 約

亜鉛めっき上の防錆に用いられる化成処理には、三価クロム剤にシリカ剤を加えたタイプがあり、その構造は上からシリカリッチ層、クロムリッチ層、めっき層となっていることが確認された。シリカリッチ層があることにより、塩水への浸漬による経時の腐食電流密度増加が低減されることが明らかになった。

キーワード: 三価クロム化成皮膜, シリカ, 電気化学測定, 腐食電流密度, 電気亜鉛めっき

1. 緒言

電気亜鉛めっき部材はめっき上に化成皮膜を形成することで耐食性を強化するのが一般的であり、この化成皮膜は六価クロムを用いたクロメート皮膜が主流であった。しかし欧州の ELV 指令(2003 年 7 月以降の自動車部品には六価クロムをはじめとする 4 種の有害物質の含有が禁止された)を機に、自動車業界では三価クロム化成皮膜へと移行し現在に至っている。開発段階当初の三価クロム化成皮膜は六価クロメート皮膜よりも耐食性が劣っており、薬剤メーカーは性能向上に向け何種類かの三価クロム化成皮膜処理液を開発した。その中の一つとしてコロイダルシリカ含有の三価クロム化成皮膜処理剤も開発された。自動車業界では当時これら三価クロム化成皮膜の評価が行われたが、塩水噴霧試験による耐食性や締結部品のトルク特性のような工業的性能評価に主眼が置かれた。その後現在の自動車業界ではこの三価クロム化成皮膜が一般的となったが、この

皮膜は工業的性能評価が先行し、科学的解析はほとんど行われていない。そこで今回は前述のコロイダルシリカ含有三価クロム化成皮膜を例として、電気化学的アプローチから三価クロム化成皮膜中でシリカの存在が耐食性にどう寄与するか、皮膜構造を交え要因を探った。

2. 実験方法

2.1 三価クロム化成皮膜処理試験片(作用極板)作製

試験片は 6 mm×15 mm 厚さ 0.5 mm の SPCC 板をジンケート浴亜鉛めっき回転浴(ハイパージंक 300:日本表面化学(株)製)で 25 °C, 1 A/dm² で膜厚 8 μm になるまでめっきを行い、コロイダルシリカ含有三価クロム化成処理剤(TR-175:日本表面化学(株)製)で化成処理を行い、乾燥し化成皮膜を形成させた。電気化学測定では化成処理品を作用極板として測定した。

2.2 XPS 測定

化成皮膜の層構造を確認するため、アルバック・ファイ社製 PHI X-tool を用いて XPS 測定を行った。X 線源は単色化 Al Kα 線(1486.6 eV)を使用した。

2.3 電気化学測定

電気化学測定にはポテンショガルバナスタット EC-stat301((株)イーシーフロンティア製)を用い、標準的な 3

令和 3 年 6 月 29 日受付

* 日本表面化学株式会社 R&D センター: 神奈川県茅ヶ崎市萩園 1136

TEL 0467-83-4625 FAX 0467-83-4627

y-iguchi@jasco-kk.co.jp

R & D Center, Nippon Hyomen Kagaku Kabushiki Kaisha : 1136, Hagazono, Chigasaki-shi, Kanagawa 253-0071, Japan

†:連絡先/Corresponding author

電極セルを使用した。参照電極には Ag/AgCl/KCl(飽和溶液)を使用し、対極には白金のらせん電極を使用した。作用極には 2.1 で作製した化成皮膜極板を使用し、カプトンテープでマスキングを行い電極面積 0.72 cm^2 とした。電解液は液温 30°C の 5%塩化ナトリウム水溶液を 30 mL 使用した。腐食電位測定は開回路電位 (OCP) を任意の時間保持し、 2 mV/sec で掃引したカソード分極曲線及びアノード分極曲線を測定し、2つの分極曲線の接線の交点から腐食電流密度を算出した。

3. 結果及び考察

3.1 化成皮膜の層構造

Fig.1 は、シリカ含有三価クロム化成皮膜層の XPS 測定結果である。皮膜の最表面にシリカリッチ層が存在し、 $90 \sim 130 \text{ nm}$ 付近からシリカ、クロム混在層が存在し、 150 nm 付近からクロムリッチ層の存在が確認できる。

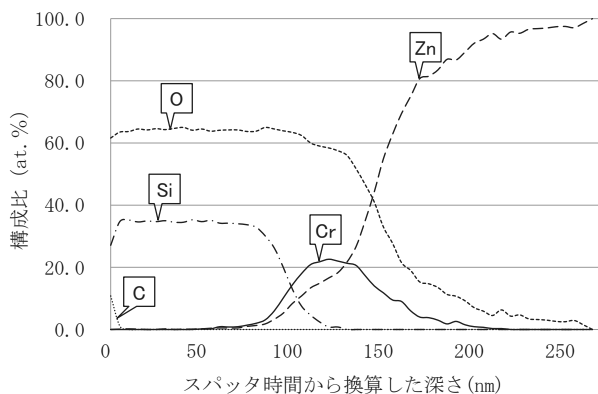


Fig.1: シリカ含有三価クロム化成皮膜のデプスプロファイル¹⁾

クロムリッチ層形成反応は下式のような反応が起きていると推測されている²⁾。



pH 2 ほどの酸性の三価クロム化成皮膜処理液にめっき品を浸漬することで亜鉛めっきが溶解し(式 1 と同時に式 2 も起こる)、めっき界面での pH 上昇により処理液中の三価クロムなどが水酸化物として析出し、クロムリッチ層が形成される(式 3)。実際に化成処理前後の化成処理液の pH が上昇していることが確認されている。また、コロイダルシリカは一般的に pH 5~6 付近で不安定でゲル化しやすい³⁾。クロムリッチ層形成反応が起きているめっき界面付近の外側はコロイダルシリカが不安定な pH 領域であることに加え下層の三価クロム水酸化物層形成反応に伴う電荷バランスの変化によりコロイダルシリカが凝集することでシ

リカリッチ層が形成される。これらによりクロムリッチ層は亜鉛めっき皮膜と処理液界面から皮膜が成長し、シリカリッチ層は表面に堆積する形で 2 層構造を形成したと考えられる。

腐食環境に接する表層がクロムリッチ層からシリカリッチ層になっていることで、電気化学測定にも何らかの差が生じていることが考えられる。

3.2 シリカ層が腐食電流密度に及ぼす影響

Fig.2 においてシリカ剤添加によりクロムリッチ層上にシリカリッチ層を形成した化成皮膜と、シリカ剤を除きクロムリッチ層のみを形成させた化成皮膜の腐食電流密度を一定時間 5%塩化ナトリウム水溶液に浸漬後の分極測定により比較した。その結果、シリカリッチ層が存在する皮膜の方が腐食電流密度が低い傾向が見られた。

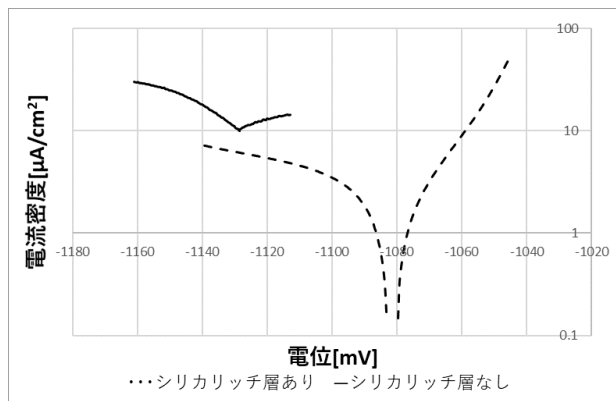


Fig.2: 腐食電流密度測定

続いて、5%塩化ナトリウム水溶液(以後塩水と記載)への浸漬時間と腐食電流密度の関係をシリカ剤の有無で比較した。(Fig.3 参照)

その結果、塩水への浸漬時間が長いほど腐食電流密度が上昇する傾向にあったが、シリカリッチ層が存在する皮膜は腐食電流密度増加が軽減されることが分かった。

伊藤は、クロム系化成皮膜中の Si の働きとして化成皮膜の上に SiO_2 の膜を張って水の浸透を防ぐと考えられると述べている⁴⁾。

このことから、シリカリッチ層が存在しないとクロムリッチ層に塩水が浸透していき、浸漬時間が長いほどより腐食電流密度が増加するが、シリカリッチ層の存在がクロムリッチ層への塩水の浸透を防ぐことで、経時での腐食電流密度の増加が軽減されたと考えられる。

岡井らは、亜鉛めっき上に厚さ 300 nm の皮膜を形成させた試験片を塩水に浸漬した時のインピーダンス測定において皮膜に NaCl が浸透し始めれば電気容量(C_e)の増加や皮膜の抵抗(R_e)の低下が起きるような等価回路を設計し、そ

の等価回路の妥当性を確認したうえでカーブフィッティングから得られる等価回路のパラメータ (C_e , R_c 等) を解析した。その結果、塩水浸漬時間が長いほど皮膜の抵抗値 (R_c) が低下することを確認した。また耐白錆性が高い Si, V, P の複合皮膜は塩水浸漬時間が長くなっても電気容量 (C_e) がほとんど変化しないことを確認し、時間が変化しても皮膜中への溶液侵入を防ぐ効果を維持すると推定している⁵⁾。本研究においても岡井らの報告のようにシリカリッチ層の有無による電気容量の経時変化を調べることでシリカ層の効果について新たな知見が得られる可能性があると考えられる。

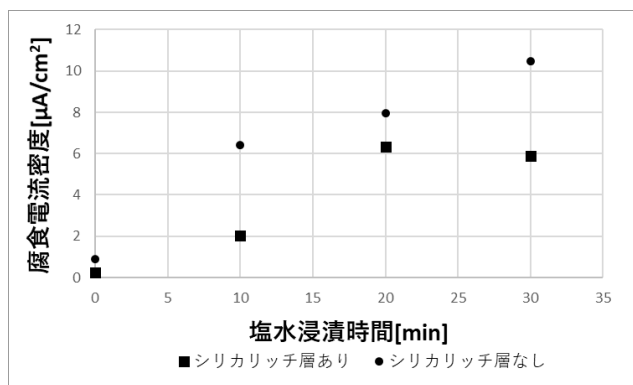


Fig.3: 塩水浸漬時間と腐食電流密度

4. 結言

三価クロム化成処理液にシリカ剤を加えることで、クロムリッチ層の上にシリカリッチ層が形成される。表層がシリカリッチ層の皮膜は、クロムリッチ層単層の皮膜と比較して塩水に浸漬することによる経時の腐食電流密度増加を低減することが明らかになった。この結果から、三価クロム化成皮膜においてシリカリッチ層の存在によりバリア効果を強化していることが電気化学的アプローチでも示唆された。

今後は、継続して三価クロム化成皮膜中のシリカの挙動を電気化学的に研究するとともに、他の三価クロム化成皮膜の皮膜についても科学的アプローチを行いたい。

参考文献

- 1) 諏佐秀郎：表面技術，**70**，390 (2019)
- 2) 小林靖之：表面技術，**66**，188 (2015)
- 3) 触媒化成工業株式会社：カタロイド S カタログ
- 4) 伊藤貞則：表面技術，**57**，852 (2006)
- 5) 岡井和久，中野博昭：表面技術，**72**，297-299 (2021)