研究論文

タングステン酸塩を用いたクロメート代替化成皮膜の膜形成に及ぼす浴添加剤の効果と膜の組成分析

川 舟 功 朗*, 吉 川 修 一**

*大阪市立工業研究所(〒 536-8553 大阪府大阪市城東区森之宮 1-6-50)

**奥野製薬工業(株)(〒 538-0044 大阪府大阪市鶴見区放出東 1-10-25)

Effects of Additives in the Bath on the Formation of Chemical Conversion Coatings Using Tungstate As a Substitute for Chromate and Composition Analyses of the Coatings

Isao KAWAFUNE* and Shuichi YOSHIKAWA**

*Osaka Municipal Technical Research Institute(1-6-50, Morinomiya, Joto-ku, Osaka-shi, Osaka 536-8553)

**Okuno Chemical Industries Co., Ltd.(1-10-25, Hanaten-higashi, Tsurumi-ku, Osaka-shi, Osaka 538-0044)

The chromate alternative conversion coatings were formed on zinc plated steel by immersing it into a chemical conversion bath containing sodium tungstate and phosphoric acid at room temperature. The effects of additives in the bath, such as inorganic and organic acids, on the properties of the coatings were investigated. As a result, it was found that the addition of sulfuric acid made the corrosion resistance of the coatings remarkably improve and that the further addition of borate made the surface of the coatings smooth, fine, and glossy. The bath compositions determined as optimum for both corrosion resistance and the surface appearance of the coatings were 15.0 g of $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 44 mL of 85% H_3PO_4 , 2.1 mL of H_2SO_4 , and 8.51-26.7 g of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ dissolved in 400 mL of water. Also, the optimum pH range of the bath turned out to be 0.9-1.1. The corrosion resistance of the coating was evaluated by the neutral salt spray test, on which the first appearance time of white corrosion products on the surface of the coating was improved to 160-170 h, indicating comparatively higher corrosion resistance, suitable as an alternative to chromate conversion coatings formed on zinc plating. The coatings were also examined by glow discharge optical emission spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. Their thicknesses were found to be around $0.5\text{ }\mu\text{m}$. It was suggested that the coatings were composed of zinc ions eluted from the zinc plating, tungstate ions consisting of W^{6+} , W^{5+} , and W^{4+} , and phosphate ions.

Keywords: Chromate Alternative Coating, Tungstates, Zinc Plating, Corrosion Resistance, GD-OES

1. 緒 言

クロメート皮膜は、亜鉛めっきをはじめ種々の合金めっきや金属材料に耐食性・変色防止性・装飾性を付与し、また、塗装下地に用いて密着性を向上させるものとして、さまざまな産業界で用いられている。クロメート処理は利便性・性能・コストの面で優れているが、皮膜中に含まれる6価クロムの溶出による健康被害や環境汚染が地球規模で問題となっており、6価クロムを用いない代替処理技術の開発が広範に取り組まれている^{1)~5)}。その中で3価クロム化成処理技術はすでに実用化され、多くの処理剤が市販されている⁶⁾。しかし、処理液や化成皮膜中にクロム成分を含むことから6価クロムの発生が懸念されており、将来的には完全なクロムフリーの代替処理技術が要望されている^{1),6)}。

クロム成分を用いない種々の代替技術の中で、クロメートに類似した金属酸素酸塩を代替物質に用いる方法は、クロム酸イオンと同様の酸化還元機能の発現が期待できることや、

また、代替プロセスの類似性から従来のクロメート処理工程に対する代替導入が容易であることから、多様な金属元素が検討されているが¹⁾、クロメート皮膜に匹敵する高い耐食性は得られていない^{7),8)}。その中でクロムと同族の遷移金属であるモリブデンは、数多くの化合物を用いた代替技術が研究されている^{9),10)}。しかし近年では、モリブデン化合物は有害性が懸念されており^{11),12)}、化学物質としての管理¹²⁾や水域における監視などの規制が定められている。他方、これらと同族元素であるタングステンにはこのような規制がなく、より安全性の高い代替物質であると考えられるが、タングステン化合物を用いたクロメート代替処理技術はほとんど報告されていない^{13),14)}。

本研究では、タングステン酸塩をクロメート代替物質とし、これとリン酸を主成分とした化成処理浴を用いて、亜鉛めっき鋼板に化成皮膜を安定に形成させる成膜条件を検討し、皮膜の耐食性や表面状態を向上させるために、浴への無機酸類の添加効果を明らかにした。さらに、形成させた化成皮膜の

表面分析を基に、皮膜の成分や組成について検討した。

2. 実験方法

2. 1 化成処理浴の建浴

トールビーカ (500 mL) 中でタングステン酸ナトリウム二水和物 ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 15.0 g, 0.0455 mol) を水 (400 mL) に溶解し、85%リン酸 (44 mL, 0.64 mol) を添加した後、硫酸やホウ酸塩などの添加剤を加え、水酸化ナトリウム溶液を用いて所定の pH (0.8~1.5) に調整して化成処理浴とした。

2. 2 化成皮膜の形成

100×33×0.3 mm の鋼板に、膜厚約 8 μm の電気亜鉛めっき (シアン化物浴) を施し、化成処理を行う試験片とした。

アルカリ脱脂水溶液に試験片を陰極として浸漬し、15 秒間電解脱脂を行った。試験片を水洗した後、硝酸溶液 (0.5 wt%) に 10 秒間浸漬して活性化を行い、再び水洗した。

化成処理浴を緩やかにかく拌しながら、直前に上記の前処理を施した試験片を室温で 90 秒間浸漬して化成処理を行った。化成処理後、試験片を自然乾燥し、水洗して、薄黒色から黒色の化成皮膜を形成させた。

2. 3 化成皮膜の耐食性評価

化成処理を施した試験片に対して、JIS Z 2731-2000 に基づく中性塩水噴霧試験をスガ試験機 (株) 製 STP-90 を用いて行った。ほぼ 12 時間毎に目視により試験片表面における白さびの発生の有無を確認し、白さびが発生するまでの時間から化成皮膜の耐食性を評価した。

2. 4 化成皮膜の表面分析

グロー放電発光分光法 (GD-OES) により、化成処理を施した試験片表面の深さ方向の元素分析を行った。GD-OES 測定は、(株) リガク製 GDA 750 を使い、高周波電源、4 mm ϕ の電極 (分析径)、30 W-3.5 hPa の放電条件で、Zn, Fe, W, P, O, S, B の各元素について定量分析を行った。また、GD-OES 測定後の試験片表面に対して、(株) 小坂研究所製高精度微細形状測定機 ET 3000 i を用いて、触針法により GD-OES 測定箇所のエッチング深さを計測し、GD-OES 測定における定量分析の深さの補正に用いた。

また、X 線光電子分光法 (XPS) により、化成処理を施した試験片表面、および、化成皮膜の GD-OES 測定後のエッチング面の定量分析を行った。XPS 測定は、ULVAC-PHI 製 ESCA 5700 を使い、Mg K α 線 (1253.6 eV, 400 W) を X 線源とし、スペクトルの帯電補正は O 1s シグナル (530.0 eV) を基準として行った¹⁵⁾。

3. 結果および考察

3. 1 化成処理浴への硫酸の添加

試験片を化成処理浴に浸漬すると、いずれの化成処理条件の場合も直ちに試験片表面から細かな気体が発生し、試験片表面近傍の溶液は濃青色に着色した。 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (15.0 g) と 85%リン酸 (44 mL) だけを含む化成処理浴 (pH 1.00) から形成させた化成皮膜は、薄黒色で光沢のある均質な表面を呈し、中性塩水噴霧試験では 24 時間で白さびが発生した。タングステン酸塩を 2 倍以上に増量した化成処理浴を用いた場合は、形成させた化成皮膜の表面に色むらを生じ、不均質

な表面状態になった。逆に、タングステン酸塩を半分に減量した場合は、化成皮膜の耐食性が低下した。また、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の添加量を 15.0 g とし、85%リン酸を 44 mL 以上に増量しても形成させた化成皮膜の耐食性はほとんど変わらず、逆に、85%リン酸の添加量を 44 mL から減量した場合は化成皮膜の耐食性は低下した。そこで、本研究では $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (15.0 g) と 85%リン酸 (44 mL) を水 (400 mL) に溶解した化成処理浴を基に、浴添加剤や化成処理条件を検討し、形成させた化成皮膜の耐食性の向上を図った。

浴添加剤として、いくつかの無機酸 (硫酸、塩酸、硝酸、ホウ酸) や有機酸 (酢酸、クエン酸) を検討した結果、硫酸の添加が顕著な効果を示すことが分かった。 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (15.0 g) および 85%リン酸 (44 mL) を水 (400 mL) に溶解し、種々の量の硫酸 (0~6.5 mL, 0~0.12 mol) を添加した後、pH を 1.0~1.1 に調整して建浴した。これらの化成処理浴を用いて化成皮膜を形成させた。化成処理浴に硫酸を添加することにより、形成させた化成皮膜は黒味を増し灰黒色を呈したが、皮膜表面に光沢や平滑性がなくなり、ざらつき感のある粗い表面状態になった。図 1 に、化成処理浴への硫酸の添加量に対する、化成皮膜の中性塩水噴霧試験における白さび発生までの時間のプロットを示す。化成処理浴に硫酸を添加することにより化成皮膜の耐食性は急激に高くなり、添加量が 2.1 mL (0.039 mol) で同時間は 148 時間にまで長くなる。一方、添加量が 3 mL を超えると化成皮膜の耐食性は徐々に低下する傾向が見られる。これらの結果から、耐食性の高い化成皮膜の形成には化成処理浴への硫酸の添加が効果

Fig. 1 The effect of the amounts of H_2SO_4 added to the chemical conversion bath on the corrosion resistance of the chemical conversion coating.

Compositions of the bath :

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 15.0 g, 0.0455 mol

85% H_3PO_4 , 44 mL, 0.64 mol

H_2SO_4 , 0~6.5 mL, 0~0.12 mol

water, 400 mL

Conditions of the chemical conversion treatment :

pH 1.0-1.1

immersion time of the test piece in the bath, 90 s

的であるが、タングステン酸塩およびリン酸の量に対して最適な硫酸の添加量に調製しなければならないことが分かった。

次に、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (15.0 g) および 85%リン酸 (44 mL) を水 (400 mL) に溶解し、上記の適量の硫酸 (2.1 mL) を添加した後、pH を 0.8~1.5 の範囲で調整して建浴した。これらの化成処理浴を用いて化成皮膜を形成させた。図 2 に、化成処理浴の pH に対する、化成皮膜の中性塩水噴霧試験における白さび発生までの時間のプロットを示す。pH が 0.9~1.1 の領域で形成させた化成皮膜は、白さび発生までの時間が 120 時間以上になっている。一方、pH がこの領域より高くても低くても、形成させた化成皮膜の耐食性は低下している。これらの結果から、タングステン酸塩、リン酸、および、硫酸の系からなる化成処理浴の場合、pH が 0.9~1.1 の条件で化成処理を行うことが最適であることが分かった。クロメート皮膜の耐食性を規定する JIS H 8625-1993 では、中性塩水噴霧試験において白さびが発生するまでの最低時間が、亜鉛めっき上のクロメート皮膜の種類により 6~96 時間と定められている。また、実製品の耐食性は、同試験における白さび発生までの時間が、クロメート皮膜の種類により 24~240 時間程度であることが知られている¹⁶⁾。したがって、本研究において硫酸を添加した化成処理浴を用いて亜鉛めっき上に形成させた化成皮膜は、クロメート皮膜に代替し得る高い耐食性を有すると考えられる。

上記の浴組成では pH が 1.06 の化成処理浴を用いて形成させた化成皮膜が最も高い耐食性を示し、中性塩水噴霧試験における白さび発生までの時間は 148 時間であった。この化成皮膜の GD-OES 測定によるデプスプロファイルを図 3 に

Fig. 2 The effect of pH of the chemical conversion bath on the corrosion resistance of the chemical conversion coating.
Compositions of the bath :
 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 15.0 g, 0.0455 mol
85% H_3PO_4 , 44 mL, 0.64 mol
 H_2SO_4 , 2.1 mL, 0.039 mol
water, 400 mL
Conditions of the chemical conversion treatment :
pH 0.8-1.5
immersion time of the test piece in the bath, 90 s

示す。皮膜表面から 0.5 μm 程度の深さまでは O が主成分で、Zn, W, P から成っており、これが化成皮膜層と考えられる。その下地に約 8 μm の厚さの亜鉛めっき層、および、鉄素地が検出される。化成皮膜は、含有元素の組成比を考慮すると、亜鉛めっきから溶出した亜鉛イオン、および、化成処理浴に含まれるタングステン酸イオンとリン酸イオンから形成されると考えられる。なお、詳細な組成比については、XPS 測定の結果 (3.3 項) を基に考察する。また、化成皮膜中に S はほとんど検出されず、同じ化成皮膜の XPS 測定においても S は検出されなかったことから、化成処理浴の硫酸イオンは化成皮膜中には取り込まれないことが分かった。

硫酸を添加しない化成処理浴を用いて形成させた化成皮膜の GD-OES 測定によるデプスプロファイルを図 4 に示す。硫酸以外は図 3 の場合と同じ浴組成で建浴し、pH 1.00 で化成処理を行った。形成させた化成皮膜の耐食性は低く、中性塩水噴霧試験における白さび発生までの時間は 24 時間であった。このデプスプロファイルには、図 3 の場合とよく似た組成の化成皮膜層が検出されるが、膜厚が 0.1 μm 程度と小さく、硫酸を含まない化成処理浴を用いると膜成長が不十分になることが分かった。また、図 1 に示すように、化成処理浴への硫酸の添加量が多い場合も形成させた化成皮膜の耐食性は低下する。硫酸を 6.5 mL 添加した化成処理浴を用いて形成させた、耐食性の低い化成皮膜は、図 4 とよく似たデプスプロファイルを示し、膜厚は 0.2 μm 程度と小さかった。また、図 2 に示すように、化成処理浴の pH が高い場合も形成させた化成皮膜の耐食性は低下する。pH が 1.44 の条件で形成させた、耐食性の低い化成皮膜も、膜厚が 0.2 μm

Fig. 3 GD-OES depth profile of the chemical conversion coating formed on the zinc plated steel piece.

Compositions of the bath :

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 15.0 g, 0.0455 mol
85% H_3PO_4 , 44 mL, 0.64 mol
 H_2SO_4 , 2.1 mL, 0.039 mol
water, 400 mL

Conditions of the chemical conversion treatment :
pH 1.06

immersion time of the test piece in the bath, 90 s
Corrosion resistance of the chemical conversion coating :

the first appearance time of white corrosion products by the neutral salt spray test, 148 h

程度で図4とよく似たデプスプロファイルを示した。すなわち、化成処理浴への硫酸の添加量やpHの条件が適切でない場合は、膜成長が阻害されると考えられる。

以上のように、タングステン酸塩をクロメート代替物質とした化成皮膜を亜鉛めっき上に形成させる場合、化成処理浴への硫酸の添加が形成させた化成皮膜の耐食性の向上に効果的であることが分かった。クロメート皮膜の場合も、各種のクロメート処理液には硫酸が添加されており、硫酸がクロメート皮膜生成のための触媒として作用すること、また、形成させたクロメート皮膜中に硫酸イオンが含まれていることが報告されている¹⁷⁾。本研究の場合、化成皮膜中に硫酸イオンは含まれていないが、化成処理浴中の硫酸イオンが化成皮膜の膜成長を大きく促進することが明らかになった。

3. 2 化成処理浴へのホウ酸塩の添加

タングステン酸塩、リン酸、および、硫酸を含む化成処理浴を用いて形成させた化成皮膜は、皮膜表面に光沢や平滑性がなく、ざらつき感のある粗い表面状態になった。これを改善するために、化成処理浴への更なる添加剤を検討したところ、ホウ酸塩が高い効果を示した。

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (15.0 g) および 85%リン酸 (44 mL) を水 (400 mL) に溶解し、硫酸 (2.1 mL) を添加した後、四ホウ酸ナトリウム十水和物 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) を 0~30.5 g (0~0.0800 mol) 添加し、pH を 1.0~1.1 に調整して建浴した。これらの化成処理浴を用いて化成皮膜を形成させた。化成処理浴にホウ酸塩を添加することにより、形成させた化成

皮膜はさらに黒味を増すとともに、皮膜表面はち密で平滑になり、非常に均質な表面状態が得られた。図5に、化成処理浴へのホウ酸塩の添加量に対する、化成皮膜の中性塩水噴霧試験における白さび発生までの時間のプロットを示す。ホウ酸塩の添加量が少ない場合 (Δ) は皮膜表面に光沢は認められないが、8.51 g (0.0223 mol) 以上 ($\bullet$) になると皮膜表面に光沢やつやが現れ、表面状態が良好に改善されることが分かった。また、耐食性についてもホウ酸塩の添加により向上が認められ、最も耐食性が高い化成皮膜は白さび発生までの時間が170時間である。一方、ホウ酸塩の添加量が26.7 g (0.0700 mol) を超えると表面状態は良好ではあるが、耐食性は低下する傾向が見られる。良好な表面状態と高い耐食性を有する化成皮膜を形成させる条件として、化成処理浴へのホウ酸塩の最適な添加量 (0.0223~0.0700 mol) は硫酸の最適な添加量 (0.039 mol) とほぼ同程度であることが分かった。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ に替えてホウ酸 (H_3BO_3) を化成処理浴に添加して同様の条件で化成処理を行った場合も、形成させた化成皮膜は良好な表面状態となり、ホウ酸の添加量が多い場合に皮膜表面に光沢が現れた。他方、タングステン酸塩とリン酸を主成分とした化成処理浴に、硫酸は添加せず、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ あるいは H_3BO_3 を添加した場合、形成させた化成皮膜の表面状態は良好であるが、耐食性の向上は認められなかった。以上の結果、ホウ酸イオンを含む化成処理浴を用いることにより、表面が均質で光沢のある化成皮膜を形成できることが分かった。

Fig. 4 GD-OES depth profile of the chemical conversion coating formed on the zinc plated steel piece.

Compositions of the bath :

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 15.0 g, 0.0455 mol
85% H_3PO_4 , 44 mL, 0.64 mol
water, 400 mL

Conditions of the chemical conversion treatment :
pH 1.00

immersion time of the test piece in the bath, 90 s

Corrosion resistance of the chemical conversion coating :

the first appearance time of white corrosion products
by the neutral salt spray test, 24 h

Fig. 5 The effect of the amounts of $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ added to the chemical conversion bath on the corrosion resistance of the chemical conversion coating with glossy ($\bullet$) or non-glossy surface (Δ).

Compositions of the bath :

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 15.0 g, 0.0455 mol
85% H_3PO_4 , 44 mL, 0.64 mol
 H_2SO_4 , 2.1 mL, 0.039 mol
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 0~30.5 g, 0~0.0800 mol
water, 400 mL

Conditions of the chemical conversion treatment :
pH 1.0~1.1

immersion time of the test piece in the bath, 90 s

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (15.0 g), 85%リン酸 (44 mL), 硫酸 (2.1 mL), および, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (26.7 g) を水 (400 mL) に溶解し, pH を 1.10 に調整した化成処理浴を用いて形成させた化成皮膜の GD-OES 測定結果を図 6 に示す。この化成皮膜は表面が均質で光沢があり, また, 中性塩水噴霧試験における白さび発生までの時間は 155 時間であった。このデプスプロファイルから, 化成皮膜には 0.5% 程度であるが B が含まれることが分かる。B 以外の O, Zn, W, P, S については, ホウ酸塩を含まない化成処理浴を用いて形成させた化成皮膜のデプスプロファイル (図 3) とよく似たプロファイルを示している。したがって, 化成処理浴にホウ酸塩を添加しても, 形成される化成皮膜の成分は, ホウ酸塩を添加しない場合と本質的に同じものであることが示唆される。化成処理浴にホウ酸塩を添加した場合, 浸漬した試験片を浴から取り出した時点で皮膜表面がち密で均質な状態になっていることを考え合わせると, 亜鉛めっき表面に化成皮膜が形成され成長する過程で, 界面の急激な pH 変化がホウ酸イオンの緩衝作用により抑制され, その結果, ち密で均質な化成皮膜が形成されることが考えられる。

3. 3 化成皮膜の XPS 測定による組成分析

化成皮膜を構成する金属イオンの酸化状態を明らかにするために, 図 6 に示した化成皮膜の新たな GD-OES 測定を行い, スパッタリングによる試料表面からのエッチング深さが 0.2 または 0.5 μm に相当する時間で測定を停止し, それぞれのエッチング面の XPS 測定を行った。前者の深さのエッチング面からは化成皮膜中の, 後者の深さのエッチング面からは皮膜と亜鉛めっきの界面付近の情報が得られる。また, GD-OES 測定によるエッチングを行っていない皮膜表面の XPS 測定も行った。これら 3 種の測定面について, 図 7 に Zn の LMM オージェ電子スペクトル (左) および W の 4f 電子の X 線光電子スペクトル (右) を示す。Zn の LMM オー

Fig. 6 GD-OES depth profile of the chemical conversion coating formed on the zinc plated steel piece. The atomic percent of B is expressed with the right vertical axis and those of the others are with the left one.

Compositions of the bath :

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 15.0 g, 0.0455 mol

85% H_3PO_4 , 44 mL, 0.64 mol

H_2SO_4 , 2.1 mL, 0.039 mol

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 26.7 g, 0.0700 mol

water, 400 mL

Conditions of the chemical conversion treatment :

pH 1.10

immersion time of the test piece in the bath, 90 s

Corrosion resistance of the chemical conversion coating :

the first appearance time of white corrosion products by the neutral salt spray test, 155 h

Fig. 7 Zn LMM Auger electron spectra (left) and W 4f X-ray photoelectron spectra (right) of the same chemical conversion coating formed on the zinc plated steel piece that described in **Fig. 6** ; the surface of the coating (a) and the sputter-etched planes at the depth of 0.2 (b) and 0.5 μm (c) under the surface, which were obtained by the GD-OES measurements.

ジェ電子のピークは Zn^{2+} と Zn^0 の酸化数の違いによる化学シフトの差が大きく ($3.5\sim 4.8\text{ eV}$)、それぞれのピークを明瞭に区別して検出できる¹⁵⁾。(a)の皮膜表面では Zn^{2+} に基づくピーク (264.4 eV) だけが観測され、(b)の皮膜中では Zn^{2+} に基づくピーク以外に Zn^0 に基づく小さいピークも認められ、(c)の皮膜と亜鉛めっきの界面付近では Zn^{2+} に基づくピークはかなり小さくなり、主として Zn^0 に基づくピーク (259.1 eV) が観測される。(a)と(c)のピークの化学シフトの差 (5.3 eV) は前述の文献値にほぼ相当する値である。したがって、化成処理により亜鉛めっき表面が酸化されて亜鉛イオンとなって溶出し、これが化成皮膜を形成することが示唆される。

一方、W のスペクトルは、(a)～(c)のいずれの場合も、 $4f_{5/2}$ 電子および $4f_{7/2}$ 電子に由来する明確なダブレット¹⁸⁾ は現れず、いくつかのピークが重なったブロードなバンドとして観測され、異なった酸化状態の W イオンが存在することが示唆される。化成処理浴には、浴成分である $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に由来する W^{6+} イオンが含まれること、また、化成処理により試験片表面近傍の溶液が濃青色に着色することから、還元種である W^{5+} あるいは W^{4+} イオンが生成していることが考えられる。そこで、 W^{6+} 、 W^{5+} 、 W^{4+} のそれぞれの $4f_{5/2}$ 電子および $4f_{7/2}$ 電子のダブレットに相当する 6 個のバンドを用いて、図 7 (右) に示した W の各スペクトルの波形分離を行った。一例として、皮膜中の W のスペクトル (図 7 (右, b)) に対する波形解析の結果を図 8 に示す。3 組のダブレット (細実線) の合成曲線 (破線) は実測のスペクトル (太実線) とよく一致している。強度が最も大きいダブレットは化学シフトが 36.5 eV ($4f_{5/2}$ 電子) および 34.4 eV ($4f_{7/2}$ 電子) であり、これらが最も高エネルギー側のダブレットであ

ること、また、 WO_3 における W^{6+} のダブレットの化学シフト (37.6 eV および 35.5 eV)¹⁸⁾ に近い値であることから、これらを W^{6+} イオンに帰属した。また、低エネルギー側の他の 4 個のバンドをそれぞれ W^{5+} および W^{4+} に基づくダブレットと考えると、 $4f_{7/2}$ 電子の $\text{W}^{6+}/\text{W}^{5+}$ および $\text{W}^{5+}/\text{W}^{4+}$ の化学シフトの差はそれぞれ 2.2 eV となり、 $\text{W}^{6+}/\text{W}^{4+}$ の差は 4.4 eV となる。この値は、タングステン酸化物 (WO_3 および WO_2) における $\text{W}^{6+}/\text{W}^{4+}$ の化学シフトの差 ($3\sim 4\text{ eV}$)^{15),18)} と同程度である。したがって、波形分離した 3 組のダブレットは高エネルギー側からそれぞれ W^{6+} 、 W^{5+} 、 W^{4+} に帰属される。この波形分離曲線の面積比を用いて、それぞれの XPS 測定面における W^{6+} 、 W^{5+} 、 W^{4+} の含有割合を算出した結果を表 1 に示す。皮膜表面 ($0\text{ }\mu\text{m}$) と皮膜中 ($0.2\text{ }\mu\text{m}$) はよく似た結果であるが、これらと比較して皮膜と亜鉛めっきの界面付近 ($0.5\text{ }\mu\text{m}$) では W^{5+} および W^{4+} の還元種の割合がそれぞれ大きくなっている。したがって、亜鉛めっき表面で化成処理による酸化還元反応が起こり、 Zn^0 が酸化されるとともに、浴成分である $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の W^{6+} イオンが還元されて W^{5+} および W^{4+} イオンが生成し、これら 3 種の酸化状態の W イオンが共存して化成皮膜を形成することが示唆される。また、3 種の XPS 測定面に対する Zn、W、P、O、Na の定量分析の結果を表 2 に示す。皮膜表面 ($0\text{ }\mu\text{m}$) や皮膜中 ($0.2\text{ }\mu\text{m}$) と比べて、皮膜と亜鉛めっきの界面付近 ($0.5\text{ }\mu\text{m}$) では亜鉛めっきの寄与が大きく、Zn の割合が特に大きくなっている。皮膜中 ($0.2\text{ }\mu\text{m}$) では、W は Zn とほぼ同程度の割合でこれらは P の約 2 倍量と求められる。また、O の含有割合が最も大きく、Zn、W、P は酸素酸イオンとして存在すると考えられるが、それぞれが離散した酸素酸イオンであるとして算出した O の含有割合と比べて、定量結果はかなり小さい値であることから、

Fig. 8 Deconvolution of the W 4f X-ray photoelectron spectrum demonstrated in Fig. 7 (right, b). A thick solid line represents the measured spectrum. Six thin solid lines represent deconvoluted curves due to spin-orbit splitting ($4f_{5/2}$ and $4f_{7/2}$) of W^{6+} , W^{5+} , and W^{4+} electrons, respectively. A dashed line represents the synthesized curve.

Table 1 Ratios (%) of W^{6+} , W^{5+} , and W^{4+} contents of the chemical conversion coating.¹⁾

the depth under the surface of the coating ²⁾	W^{6+}	W^{5+}	W^{4+}
$0\text{ }\mu\text{m}$ (surface)	67	18	15
$0.2\text{ }\mu\text{m}$	62	18	20
$0.5\text{ }\mu\text{m}$	40	28	32

1) evaluated from the peak areas of the deconvoluted curves, as representatively demonstrated in Fig. 8

2) referenced to the caption of Fig. 7

Table 2 Atomic percent (%) of the constituent elements of the chemical conversion coating.¹⁾

the depth under the surface of the coating ²⁾	Zn	W	P	O	Na
$0\text{ }\mu\text{m}$ (surface)	12.6	11.2	9.4	64.2	2.7
$0.2\text{ }\mu\text{m}$	14.4	13.1	7.3	59.4	5.8
$0.5\text{ }\mu\text{m}$	46.9	6.7	2.3	38.2	6.0

1) determined from their X-ray photoelectron spectra

2) referenced to the caption of Fig. 7

Zn, W, P の酸素酸イオンは酸素を介して縮合した状態で化成皮膜を形成していると考えられる。

4. ま と め

タングステン酸塩をクロメート代替物質とし、これとリン酸を主成分とした化成処理浴を用いて、亜鉛めっき鋼板に耐食性の高い化成皮膜を安定に形成させる成膜方法を検討した。化成処理浴に硫酸を添加することにより形成させた化成皮膜の耐食性は飛躍的に向上し、さらにホウ酸塩を添加することにより化成皮膜の表面状態が緻密で均質になることが分かった。GD-OES 測定から、耐食性が高い化成皮膜の膜厚は $0.5\ \mu\text{m}$ 程度であり、耐食性の低いものは $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$ 程度と小さく、膜成長が阻害されていることが分かった。さらに、XPS 測定から、化成皮膜は、酸化されて溶出した亜鉛イオン、部分的に還元されて W^{6+} , W^{5+} , W^{4+} の酸化状態が共存したタングステン酸イオン、および、リン酸イオンを骨格とする成分から構成されていると考えられる。

(Received August 8, 2007 ; Accepted November 26, 2007)

文 献

- 1) T. Aoe ; *Hyomen Gijutsu*, **49**, 221 (1998) (in Japanese).
- 2) H. Noguchi ; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **53**, 364 (2002) (in Japanese).
- 3) K. Karube and R. Sako ; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **53**, 368 (2002) (in Japanese).
- 4) O. Takenaka ; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **54**, 507 (2003) (in Japanese).
- 5) N. Kunieda ; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **54**, 512 (2003) (in Japanese).
- 6) T. Aoe ; *Mekki Gijutsu*, **16**, (2), 1 (2003) (in Japanese).
- 7) P. C. Wynn and C. V. Bishop ; *Trans. IMF*, **79**, B 27 (2001).
- 8) G. D. Wilcox ; *Trans. IMF*, **81**, B 13 (2003).
- 9) G. D. Wilcox, D. R. Gabe and M. E. Warwick ; *Corrosion Science*, **28**, 577 (1988).
- 10) P. T. Tang, G. Bech-Nielsen and P. Møller ; *Plating and Surface Finishing*, **81**, 20 (1994).
- 11) 化学物質評価研究機構 ; 既存化学物質安全性(ハザード)評価シート.
- 12) 環境省 ; 化学物質ファクトシート.
- 13) G. D. Wilcox and J. A. Wharton ; *Trans. IMF*, **75**, B 140 (1997).
- 14) C. G. da Silva, A. N. Correia, P. de Lima-Neto, I. C. P. Margarit and O. R. Mattos ; *Corrosion Science*, **47**, 709 (2005).
- 15) H. Konno ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **29**, 425 (1978) (in Japanese).
- 16) 榎本英彦, 篠原長政, 縄舟秀美 ; めっき技術講座, p. 2-22 (日刊工業新聞社, 1992).
- 17) I. Koshimizu ; *Jitsumu Hyomen Gijutsu*, **32**, (10), 539 (1985) (in Japanese).
- 18) R. J. Colton, A. M. Guzman, and J. W. Rabalais ; *J. Appl. Phys.*, **49**, 409 (1978).