

## 希土類元素による鋳鉄の化成処理

伊藤恭祐\*, 樋尾勝也\*

### Chemical Conversion Coating of Cast Iron by Rare Earth Element

Kyosuke ITO and Katsuya HIO

In this report, the chemical conversion coating of cast iron by rare earth element were investigated. In addition, wear-resistant and corrosion-resistant was evaluated. From the various experimental results, it was concluded that the chemical conversion coating by Cerium can achieve the best performance when bath temperature is 40 °C and immersion time is 10 minutes. The chemical conversion coating by cerium could generate well to be added lanthanum and sulfate ion. The chemical conversion coating of cast iron by rare earth element improved wear-resistant and corrosion-resistant.

Key words: Cerium, Rare Earth, Chemical Conversion Coating, Wear-Resistant, Corrosion-Resistant

#### 1. はじめに

一般に、鋼板等の下地処理としてリン酸亜鉛処理が利用され、自動車や産業機械などに適用されている。しかしながら、その処理液の成分とリン酸鉄のスラッジにより環境負荷を与えるため、リン酸亜鉛処理に代わる新しい塗装下地の処理技術の開発が望まれている。その中で希土類元素による化成処理は、アルミニウムおよびマグネシウム合金や亜鉛めっき材などを中心として数多く検討されている<sup>1,2)</sup>。また、鉄鋼分野においても希土類化合物を鋼材表面に析出させ、その耐食性を向上させる試みがなされている<sup>3,4)</sup>。

そこで、本研究においては、リン酸亜鉛処理におけるリン酸イオン、亜鉛イオンと同様に水溶液中で安定な沈殿物を形成しやすい物質として、無害であり比較的安価なセリウムに注目した。鋳鉄表面に化学的に希土類化合物を析出させ、安定した希土類保護層を生成させることによって、耐摩耗性、耐食性について検討したので報告する。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 化成処理

化成処理を施す鋳鉄には球状黒鉛鋳鉄 (FCD450) を使用した。φ24 mm, 厚さ2~3 mm のサイズの試験片をエメリー紙にて#400 まで研磨し、化成処理用の供試材とした。

化成処理を行う希土類元素には、比較的安価であり、毒性のないセリウム (Ce) を選択した。水溶液の種類は、硝酸セリウム ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) を使用した。また、皮膜生成速度を促進させるために過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) を添加し、緩衝剤としてホウ酸 ( $\text{H}_3\text{BO}_4$ ) を添加した。浴温度は 30 °C, 40 °C, 50 °C の場合を用意し、浸漬時間を 10 分, 20 分として比較した。次にセリウム塩以外の希土類元素との耐摩耗性、耐食性向上に対する相乗効果を見るため、硝酸ランタン ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) を添加したもの、およびセリウム化成皮膜の耐食性は皮膜の析出形態ではなく、化成皮膜中に取り込まれる硫酸成分が大きく関与しているとの報告<sup>7)</sup>があるため硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) を添加したものを用意した。また、浸漬前に 1%硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) で供試材表面を 10 秒間前処理したものとしていないものと

\* 金属研究室

を比較した。水溶液の濃度はアルミニウム合金へのセリウムの化成処理例<sup>5,6)</sup>を参考にした。表1に各処理溶液の濃度を示す。

表1 処理溶液の濃度

処理溶液	濃度
Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O	3 g/l
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3 ml/l
H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub>	0.5 g/l
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ・6H <sub>2</sub> O	5 g/l
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1 ml/l

## 2. 2 摩擦摩耗試験

耐摩耗性の評価を行うためにボールオンディスク型摩擦摩耗試験機(レスカ製 FPR-2100)により摩擦摩耗試験を実施した。試験条件は摩擦相手材として直径約5 mmのSUJ2軸受鋼球を用い、回転半径2 mm、回転速度50 mm/s、試験時間600秒、荷重は1000 g(浴温度、浸漬時間を比較する実験では500 g)で試験を行った。耐摩耗性が悪いほど摩耗痕の幅が広がるため、工具顕微鏡で摩耗痕幅を測定することにより評価した。

## 2. 3 浸漬腐食試験

耐食性の評価を行うため、ランタンのみ、硫酸イオンのみ、両方添加したものについて3.5%の塩水(NaCl)に30℃、24時間の浸漬腐食試験を実施した。評価については腐食減量を用いた。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 化成処理と摩擦摩耗試験

図1に浴温度と摩耗痕幅の関係を示す。浴温度30℃で摩耗痕が最も大きく、浴温度40℃で摩耗痕が小さくなる傾向が得られた。浴温度40℃で耐摩耗性が高いと推察される。この結果から40℃

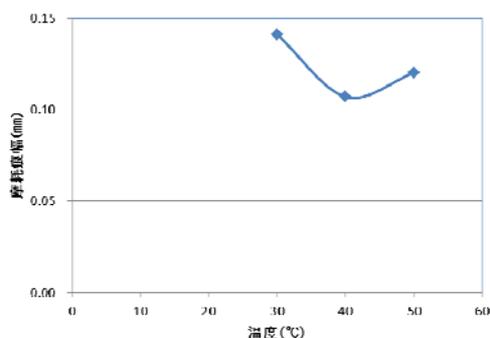


図1 浴温度と摩耗痕幅(浸漬時間10分)

で皮膜生成がピークになるものと考えられる。

図2, 3に浸漬時間と摩耗痕幅の関係を示す。浴温度40℃の場合、10分と20分を比較しても摩耗痕幅の大小は変わらない結果となった。浴温度50℃の場合でも10分と20分を比較しても同じ結果となった。10分でも20分でも耐摩耗性に違いがないと推察される。このことから、10分で化学的に皮膜生成は終了し、その後は物理的に堆積するものと考えられる。

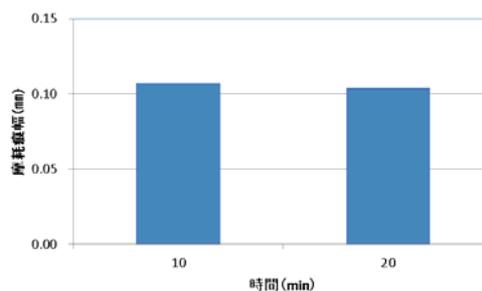


図2 浸漬時間と摩耗痕幅(浴温度40℃)

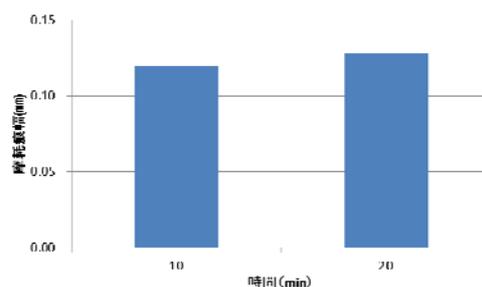


図3 浸漬時間と摩耗痕幅(浴温度50℃)

図4に前処理と摩耗痕幅との関係を示す。化成処理前に硝酸で供試材表面を前処理した方が前処理していないものと比べて摩耗痕幅が小さくなる結果となった。これは、硝酸が供試材表面の酸化層を除去することにより活性化された表面となり、化成処理反応を促進させる働きがあるもの

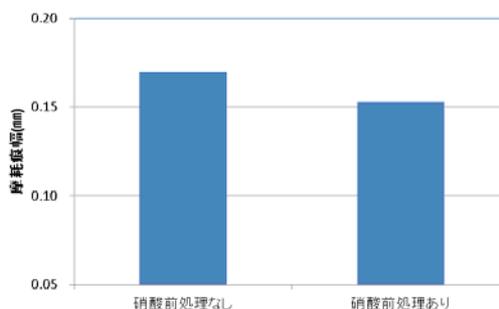


図4 前処理と摩耗痕幅(浴温度40℃, 浸漬時間10分)

と考えられる。

図 5 に処理条件と摩耗痕幅との関係を示す。化成処理をしていないものとしたものとを比較すると化成処理を施したものが摩耗痕幅は小さく、耐摩耗性が向上されると推察される。また、ランタンのみ、硫酸イオンのみ、両方添加の順で摩耗痕幅が小さくなる傾向であった。これは、ランタンによりセリウムとの相乗効果が得られ、硫酸イオンは皮膜中に取り込まれるとの報告<sup>7)</sup>と同様の反応が起こり、皮膜性能を良くしていると考えられる。

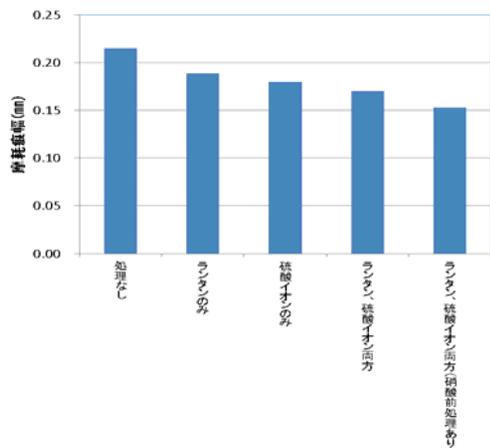


図 5 処理条件と摩耗痕幅 (浴温度 40 °C, 浸漬時間 10 分 (処理なし除く))

### 3. 2 化成処理と浸漬腐食試験

図 6 に添加物と腐食減量の関係を示す。浸漬腐食試験の結果、ランタンのみ、硫酸イオンのみ、両方添加での腐食減量の差は見られなかったが、化成処理をしていないものと比較すると化成処理することで腐食量が減量することが確認された。

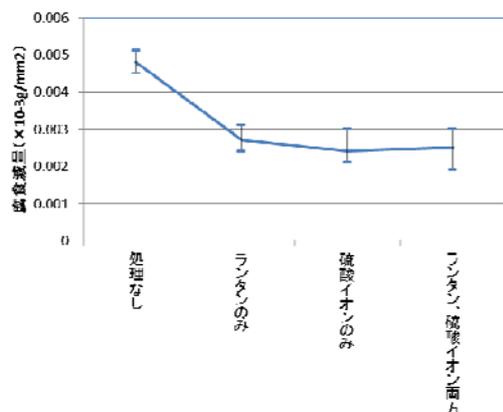


図 6 添加物と腐食減量 (浴温度 40 °C, 浸漬時間 10 分, 硝酸前処理あり (処理なし除く))

## 4. まとめ

- (1) 浴温度 40 °C, 浸漬時間 10 分が皮膜生成には最適であった。これは、40 °C で皮膜生成がピークになること、また 10 分で化学的に皮膜生成は終了し、その後は堆積するものと考えられる。
- (2) 最適な皮膜生成にはランタン、硫酸イオン両方添加することが適切であった。つまりは、ランタンによりセリウムとの相乗効果が得られ、硫酸イオンは皮膜中に取り込まれるとの報告<sup>7)</sup>と同様の反応が起こり、皮膜性能を良くするものと考えられる。
- (3) 浸漬前に硝酸で表面を活性化した方が、皮膜生成には効果があった。これは、硝酸が表面を活性化させ、化成処理反応を促進させる働きがあると考えられる。
- (4) 化成処理により、希土類元素であるセリウムの化合物を生成させ、その耐摩耗性、耐食性の評価を摩擦摩耗試験および浸漬腐食試験により検討した結果、耐摩耗性、耐食性が向上することが明らかとなった。

## 参考文献

- 1) 島倉俊明：“アルミニウムの化成処理技術の変遷と動向”。表面技術, 61, p223-231 (2010)
- 2) 小林靖之ほか：“無電解ニッケル-リンめっきへのセリウム化成処理とその高温耐酸化性”。表面技術, 55, p677-681 (2004)
- 3) 樋尾勝也ほか：“希土類元素による鋳鉄の表面処理”。三重県工業研究所研究報告, 34, p153-155 (2010)
- 4) S. Virtanen et al.：“A surface analytical and electrochemical study on the role of cerium in the chemical surface treatment of stainless steels”. Corrosion Science, 39(10-11), p1897-1913 (1997)
- 5) 電気鍍金研究会編：“環境調和型めっき技術”。日刊工業新聞社, p158-161 (2004)
- 6) 金子秀昭：“アルミニウムの化成処理”。カロス出版, p82-85 (2003)
- 7) 小林靖之ほか：“亜鉛めっき皮膜上へのセリウム含有化成処理皮膜の作製と耐食性評価”。表面技術, 55, p276-280(2004)

(本研究は、法人県民税の超過課税を財源として  
います.)