

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3678096号
(P3678096)

(45) 発行日 平成17年8月3日(2005.8.3)

(24) 登録日 平成17年5月20日(2005.5.20)

(51) Int.Cl.⁷

C 2 5 D 11/36

F I

C 2 5 D 11/36

A

C 2 5 D 11/36

3 0 1

請求項の数 40 (全 52 頁)

(21) 出願番号	特願平11-359490	(73) 特許権者	000004260
(22) 出願日	平成11年12月17日(1999.12.17)		株式会社デンソー
(65) 公開番号	特開2000-234200(P2000-234200A)		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
(43) 公開日	平成12年8月29日(2000.8.29)	(74) 代理人	100096998
審査請求日	平成12年4月19日(2000.4.19)		弁理士 碓氷 裕彦
(31) 優先権主張番号	特願平10-359254	(72) 発明者	松田 茂樹
(32) 優先日	平成10年12月17日(1998.12.17)		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		社デンソー内
		(72) 発明者	西谷 伸
			愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会
			社デンソー内
		審査官	小柳 健悟

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解リン酸塩化成処理方法及び鉄鋼表面に形成される複合皮膜の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リン酸イオン及びリン酸と、硝酸イオンと、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンと、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は - 0 . 8 3 V (水素標準電極電位で表示) 以上である金属イオンとを少なくとも含むリン酸塩化成処理浴に、導電性を有する被処理物を接触させ、電解処理することにより、前記被処理物表面に前記リン酸塩と、前記リン酸塩を形成しない金属とを少なくとも含む皮膜を形成する方法であって、

前記リン酸塩化成処理浴は、前記皮膜の成分以外の金属イオンを 0 ~ 4 0 0 p p m 有し、かつ前記被処理物表面における電解処理皮膜形成を妨害する固形物を実質的に含有せず、

前記被処理物は、前記リン酸塩化成処理浴にて、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料と、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は - 0 . 8 3 V (水素標準電極電位で表示) 以上である金属材料との間で電解処理される、

事の特徴とする電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項2】

前記リン酸塩化成処理浴は、皮膜の成分以外の金属イオンを 0 ~ 1 0 0 p p m 含むことを特徴とする請求項1記載の電解リン酸塩化成処理方法。

10

20

【請求項 3】

前記リン酸塩化成処理浴は、前記硝酸イオン濃度が $6 \text{ g/l} \sim 140 \text{ g/l}$ 、前記リン酸イオン及びリン酸の濃度が $0.5 \text{ g/l} \sim 60 \text{ g/l}$ 、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンの濃度が $0.5 \text{ g/l} \sim 70 \text{ g/l}$ 、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は -0.83 V （水素標準電極電位で表示）以上である金属イオンの濃度が $0 \text{ g/l} \sim 40 \text{ g/l}$ よりなることを特徴とする請求項 1 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 4】

前記リン酸塩化成処理浴には、前記リン酸イオンの酸の解離度よりも大なる酸の解離度を有する酸を有しないことを特徴とする請求項 3 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

10

【請求項 5】

前記リン酸塩化成処理浴には、前記リン酸イオンの酸の解離度よりも大なる酸の解離度を有する酸は、硝酸よりなることを特徴とする請求項 4 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 6】

前記リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンは、亜鉛、鉄、マンガン及びカルシウムの少なくとも 1 種よりなることを特徴とする請求項 1 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 7】

20

リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は -0.83 V （水素標準電極電位で表示）以上である金属イオンは、ニッケル及び銅の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 8】

リン酸イオン及びリン酸と、硝酸イオンと、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンとを少なくとも含むリン酸塩化成処理浴に、導電性を有する被処理物を接触させ、電解処理することにより、前記被処理物表面にリン酸塩を少なくとも含む皮膜を形成する方法であって、

前記リン酸塩化成処理浴は、前記皮膜の成分以外の金属イオンを $0 \sim 400 \text{ ppm}$ 有し、かつ前記被処理物表面における電解処理皮膜形成を妨害する固形物を実質的に含有せず、

30

前記被処理物は、前記リン酸塩化成処理浴にて、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料との間で電解処理される、

事を特徴とする電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 9】

前記リン酸塩化成処理浴は、前記リン酸塩を少なくとも含む皮膜の成分以外の金属イオンを $0 \sim 100 \text{ ppm}$ 含むことを特徴とする請求項 8 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 10】

前記リン酸塩化成処理浴は、前記硝酸イオン濃度が $6 \text{ g/l} \sim 140 \text{ g/l}$ 、前記リン酸イオン及びリン酸の濃度が $0.5 \text{ g/l} \sim 60 \text{ g/l}$ 、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンの濃度が $0.5 \text{ g/l} \sim 70 \text{ g/l}$ 、よりなることを特徴とする請求項 8 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

40

【請求項 11】

前記リン酸塩化成処理浴には、前記リン酸イオンの酸の解離度よりも大なる酸の解離度を有する酸を有しないことを特徴とする請求項 8 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 12】

前記リン酸塩化成処理浴には、前記リン酸イオンの酸の解離度よりも大なる酸の解離度を有する酸は、硝酸よりなることを特徴とする請求項 11 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

50

【請求項 1 3】

前記リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンは、亜鉛、鉄、マンガン及びカルシウムの少なくとも 1 種よりなることを特徴とする請求項 8 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 1 4】

前記リン酸塩化成処理方法は、前記被処理物を陽極として電解処理をする事の特徴とする請求項 1 又は 8 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 1 5】

前記リン酸塩化成処理方法は、前記被処理物を陰極として電解処理をする事の特徴とする請求項 1 又は 8 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

10

【請求項 1 6】

前記リン酸塩化成処理方法は、前記被処理物を陽極として電解処理を行なった後、被処理物を陰極として電解処理を行なう事の特徴とする請求項 1 又は 8 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 1 7】

前記リン酸塩化成処理方法の前記被処理物を陰極として電解処理を行なう陰極電解処理は、前記リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され析出する金属と同一の金属材料、及び／又は、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の導電性材料を陽極とする電解処理と、リン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料を陽極とする電解処理の少なくとも一方から構成される事の特徴とする請求項 1 又は 8 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

20

【請求項 1 8】

前記リン酸塩化成処理方法の前記被処理物を陰極として電解処理を行なう陰極電解処理は、前記リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され析出する金属と同一の金属材料、及び／又は、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の導電性材料を陽極とする電解処理を行なった後に、リン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料を陽極とする電解処理を行なうことを 1 サイクルとし、このサイクルを少なくとも 1 回行なう事の特徴とする請求項 1 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 1 9】

前記リン酸塩化成処理方法の前記被処理物を陰極として電解処理を行なう陰極電解処理は、前記リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され析出する金属と同一の金属材料、及び／又は、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の導電性材料を陽極とする電解処理を行なう電解槽にて電解を行った後、次いで、この電解槽とは別に、リン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料を陽極とする電解処理を行なう電解槽にて、電解処理を単独に行なうことを特徴とする請求項 1 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

30

【請求項 2 0】

前記リン酸塩化成処理浴中に溶解している金属が還元され析出する金属と同一の金属材料は、ニッケル及び銅の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 7 乃至 1 9 のいずれか 1 項記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 2 1】

前記リン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料は、亜鉛、鉄、マンガン及びカルシウムの少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 7 乃至 1 9 のいずれか 1 項記載の電解リン酸塩化成処理方法。

40

【請求項 2 2】

前記被処理物が前記リン酸塩化成処理浴と接触していない場合には、前記被処理物を陰極とした電解処理時において、陽極として用いた金属材料を陰極とし、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の材料を陽極として、前記陽極及び陰極間に 5 V 以下の電圧を印加する事の特徴とする請求項 1 又は 8 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 2 3】

前記被処理物が前記リン酸塩化成処理浴と接触していない場合には、前記被処理物を陰

50

極とした電解処理時において、陽極として用いた金属材料を陰極とし、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の材料を陽極として、前記陽極及び陰極間に、前記陰極が実質的に溶解しない程度の電圧を印加する事を特徴とする請求項 1 又は 8 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 2 4】

前記リン酸塩化成処理浴を有する浴槽中より、前記リン酸塩化成処理浴の一部を取り出し、前記リン酸塩化成処理浴の液体としてのエネルギー状態を熱力学的に安定にするとともに、その後、再び前記浴槽内に戻すことを特徴とする請求項 1 又は 8 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 2 5】

前記リン酸塩化成処理浴を有する浴槽中より、前記リン酸塩化成処理浴の一部を取り出し、成膜反応過程にてリン酸塩化成処理浴中に析出した固形分を除去した後、再び前記浴槽内に戻すことを特徴とする請求項 2 4 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 2 6】

前記リン酸塩化成処理浴の成分を補給するに際しては、前記リン酸塩化成処理浴の一部を取り出し、該取り出した浴に対し、前記リン酸塩化成処理浴を構成する成分の内、少なくとも 1 成分における濃度よりも高い濃度の処理浴成分を含む補給液を投入することを特徴とする請求項 2 4 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 2 7】

被処理物を陰極として電解処理する電解リン酸塩化成皮膜方法であって、前記皮膜の成分以外の金属イオンを 0 ～ 4 0 0 p p m 有し、かつ前記被処理物表面における電解処理皮膜形成を妨害する固形物を実質的に含有しないリン酸塩化成処理浴中において、該リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は - 0 . 8 3 V (水素標準電極電位で表示) 以上である金属が、リン酸塩化成処理浴に対して溶解し、陽イオンとなった状態から、電解処理により還元され前記被処理物の表面に析出する反応と、リン酸塩化成処理浴中で、リン酸塩化成処理浴中でリン酸イオンと錯体化する金属イオンが、リン酸イオンの脱水素反応に対応して、リン酸塩結晶として析出する反応とから構成される事を特徴とする電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 2 8】

リン酸イオンと錯体化する金属イオンは、F e、Z n、M n、C a 及び M g の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 2 7 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 2 9】

リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は、- 0 . 8 3 V (水素標準電極電位) 以上である金属は、N i、C u、F e 及び Z n の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 2 7 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 3 0】

電解処理を行なっている時の処理浴組成が、リン酸イオンと錯体化する金属イオンの濃度 (g / l) / リン酸イオンとリン酸の濃度 (g / l) の比率が 0 . 1 以上である事を特徴とする請求項 1、8 及び 2 7 の少なくとも 1 項記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 3 1】

前記被処理物を陰極として電解処理する電解リン酸塩化成皮膜方法であって、前記電解処理開始時には、陽極と陰極を形成する前記金属材料間に印加する電圧を変動させることを特徴とする請求項 1、8、2 7 の少なくとも 1 項記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 3 2】

前記電解処理開始時における印加電圧の変動はパルス状であることを特徴とする請求項 3 1 記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項 3 3】

皮膜の成分以外の金属イオンを 0 ～ 4 0 0 p p m 有し、かつ被処理物表面における電解

10

20

30

40

50

処理皮膜形成を妨害する固形物を実質的に含有しないリン酸塩化成処理浴中に、導電性を有する前記被処理物を接触させ、電解処理することにより、鉄鋼表面に、リン酸塩を形成しない金属と、リン酸塩化合物から構成される皮膜であって、皮膜を構成する前記金属と前記リン酸塩化合物が、皮膜全体に分散している事の特徴とする複合皮膜の形成方法。

【請求項 3 4】

皮膜の成分以外の金属イオンを 0 ～ 4 0 0 p p m 有し、かつ被処理物表面における電解処理皮膜形成を妨害する固形物を実質的に含有しないリン酸塩化成処理浴中に、導電性を有する前記被処理物を接触させ、電解処理することにより、鉄鋼表面に、リン酸塩を形成しない金属と、リン酸塩化合物から構成される前記皮膜であって、皮膜の最表面には、少なくともリン酸塩を形成しない金属を存在させる事の特徴とする複合皮膜の形成方法。

10

【請求項 3 5】

皮膜の成分以外の金属イオンを 0 ～ 4 0 0 p p m 有し、かつ被処理物表面における電解処理皮膜形成を妨害する固形物を実質的に含有しないリン酸塩化成処理浴中に、導電性を有する前記被処理物を接触させ、電解処理することにより、鉄鋼表面に、リン酸塩を形成しない金属と、リン酸塩化合物から構成される前記皮膜であって、前記皮膜は、X 線回折分析で、リン酸塩の不可避免的なピーク以外のピークを示さない事の特徴とする複合皮膜の形成方法。

【請求項 3 6】

皮膜の成分以外の金属イオンを 0 ～ 4 0 0 p p m 有し、かつ被処理物表面における電解処理皮膜形成を妨害する固形物を実質的に含有しないリン酸塩化成処理浴中に、導電性を有する前記被処理物を接触させ、電解処理することにより、鉄鋼表面に、リン酸塩を形成しない金属と、リン酸塩化合物から構成される前記皮膜であって、リン酸塩を形成しない金属の原子数が、リン酸塩結晶を構成するリンの原子数の 0 . 2 5 以上有する事の特徴とする複合皮膜の形成方法。

20

【請求項 3 7】

前記リン酸塩を形成しない金属は、N i , C u、F e 及び Z n の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 3 3 乃至 3 6 の少なくとも 1 項記載の複合皮膜。

【請求項 3 8】

リン酸塩化合物を形成する金属は、F e、Z n、M n、C a 及び M g の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 3 3 乃至 3 6 の少なくとも 1 項記載の複合皮膜。

30

【請求項 3 9】

前記鉄鋼は、鉄鋼の全体を 1 0 0 重量%とした時に、鉄 (F e) が、9 5 重量%以上含有されていることを特徴とする請求項 3 3 乃至 3 6 の少なくとも 1 項記載の複合皮膜。

【請求項 4 0】

前記 X 線回折分析は、E S C A 又は E D X にて分析されていることを特徴とする請求項 3 5 記載の複合皮膜。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リン酸塩化成方法を電解にて行なう方法及び鉄鋼表面に形成される複合皮膜の形成方法に関するものである。

40

【0 0 0 2】

【従来技術】

特再平 5 - 8 2 2 4 8 1 号公報には、基本的にスラッジを含まない、リン酸イオン、窒素を含むオキソ酸イオン及び皮膜成分金属イオンよりなるリン酸塩化成処理浴を電解処理する事が記載されている。そして、この処理浴は、P H 2 ～ 4、温度 4 0 以下でスラッジ生成させないように維持することを特徴としている。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、しかし、特再平 5 - 8 2 2 4 8 1 号公報のリン酸塩化成処理浴は、P H を

50

調整したり、促進剤として、成膜成分とは関係のない水酸化ナトリウムや亜硝酸ナトリウムを使用している。

【0004】

そのため、電解リン酸塩化成方法として、効率よく皮膜を形成していたとはいえない。

【0005】

そこで、本発明は、上記問題点を鑑みたものであり、効率よく皮膜を形成することのできるリン酸塩化成処理方法および複合皮膜の形成方法を提供するものである。

【0006】

【手段】

はじめに、本発明の電解リン酸塩化成処理方法を説明する前に、水溶液を用いた表面処理技術の中で、「電解処理」と「無電解処理」との違いを、説明する。 10

【0007】

その違いは、現在広く利用されている湿式表面処理技術である「めっき」の内容を考察する事で明確にする事ができる。

【0008】

即ち、「めっき」は、「電解」と「無電解」の方法があり、ともに既に実用化されている。しかし、「電解」と「無電解」では、処理浴の構成等内容が異なっている。

【0009】

詳細には、「電気めっき」においては、溶液内成分は反応しない。また、反応のエネルギー源として、外部電源を利用した電気化学反応である。尚、「電気めっき」処理中では、化学的に電解反応を促進する為の薬品（還元剤）は用いない。 20

【0010】

それに対して、無電解めっきにおいては、溶液内成分が反応する。また、反応のエネルギー源として、外部電源を利用せず、電気化学反応は、溶液内の金属イオンの還元反応（カソード反応）と溶液に添加する還元剤（水溶液の解離度の小さい化学物質）の酸化反応（アノード反応）との間で形成される電気化学エネルギー（化学反応的に電位差を形成するエネルギー）を利用している。

【0011】

「めっき」は、金属イオン（陽イオン）の還元反応で金属皮膜を形成し、リン酸塩化成処理は、リン酸イオン（陰イオン）の酸化（脱水素）反応でリン酸塩皮膜を形成する。 30

【0012】

本発明者は、「めっき」にて、電解処理と無電解処理が可能ならば、同じ湿式表面処理であるリン酸塩化成処理でも、従来の無電解リン酸塩化成処理に加えて、電解処理の実用化が可能であると考え本発明に至った。

【0013】

本発明の考え方を以下の手順で説明する。

▲1▼既存の表面処理技術から、既存の湿式電解表面処理技術と電解リン酸塩化成処理技術の内容を比較検討し、電解リン酸塩化成処理技術の検討すべき項目を明確にした。

▲2▼その検討項目の中における好ましい電解リン酸塩化成処理反応状態を検討し好ましい処理条件を見出した。 40

【0014】

考案した電解リン酸塩化成処理方法から形成される皮膜について検討した。

【0015】

〔既存の表面処理技術〕

はじめに、本発明内容を説明する前に、従来の表面処理技術について説明し、この従来の表面処理技術と得ようとする電解リン酸塩化成処理技術とを対応させることにより、本発明の電解リン酸塩化成処理方法の技術を究明した。

【0016】

現在、実用的に確立されている表面処理技術は、本発明の技術を含めて、以下のように分類される。 50

【0017】

そもそも、表面処理技術は、はじめに、「乾式表面処理」と「湿式表面処理」とに分類される。この「湿式表面処理」の表面処理技術は、さらに、「無電解処理」と「電解処理」とに分類される。ここで、「無電解処理」による表面処理としては、具体的に、「無電解めっき」や「無電解リン酸塩化成処理」がある。また、「電解処理」による表面処理としては、具体的に、「電気めっき」、「陽極酸化」、「電着塗装」があり、本発明の「電解リン酸塩化成処理」は、「電気めっき等」の分類に属す。

【0018】

[湿式表面処理（反応エネルギーの考察）]

湿式表面処理は、上述のごとく、「無電解処理」と「電解処理」2つに分類される。

10

【0019】

「無電解処理」と「電解処理」の違いは、反応推進エネルギーの違いである。

【0020】

「無電解処理」は、還元剤（めっき）、酸化剤（リン酸塩化成処理）等の、処理浴に添加する薬品の化学エネルギーに依存している。それに対し、「電解処理」は外部電源の電気エネルギーに依存している。

【0021】

そのため、「めっき」では、「無電解めっき」と「電解めっき」の浴は基本的に違っており、「無電解めっき」浴を電解処理する事はない。

【0022】

その考えをリン酸塩化成処理方法に適用すれば、リン酸塩化成処理方法も「無電解処理浴」と「電解処理浴」との時の処理方法は、基本的に異なる内容とすべきである。

20

【0023】

[湿式表面処理における電解処理]

電解処理の概要図を図1に示す。電解処理は、外部電源を使用し、電解槽の中に、対極、溶液及び被処理物の大きく分けて3つの構成要件から構成される。

【0024】

この3つの構成要件は、湿式電解処理の種類により、電解処理反応に関与する状況が異なる。その概要を表1に示す。

【0025】

【表1】

30

湿式電解処理の分類

(○：反応する ×：反応しない)

		対極	溶液	ワーク (被処理物)	印加電圧レベル
既存 技術	電気めっき	○	×	×	10V以上
	陽極酸化 (アルミ材)	×	○	○	数10V以上
	電着塗装	×	○	×	100V以上
電解リン酸塩化成処理		○	○	○	1～50V

40

【0026】

表1の内容を説明する。

【0027】

「電気めっき」は、陽極（対極）としためっき皮膜成分（例えば、亜鉛めっきの場合には

50

亜鉛電極)が電圧・電流印加により溶解し、溶液内を錯体状態で通過し、陰極で析出する。故に、反応するのは対極成分が溶解するだけである。被処理物は、陰極であり、電解槽内で溶解等の反応をすることはない。

【0028】

「陽極酸化」は、処理浴中で陽極としたアルミ材が溶解し、その際電圧上昇に伴って溶媒(水)及び溶質イオン(陰イオン)が分解し、それに伴って生成する酸素イオン(O^{2-})と溶解したアルミニウムが化合しアルミニウム酸化物(Al_2O_3)の皮膜がアルミ材表面に形成されるものである。そして、対極(陰極)は、電解にて溶解(反応)しない材質のものを採用する。

【0029】

10

「電着塗装」は、水に分散したコロイド状の有機物及び無機物に電圧を印加し、コロイド状物質を電気泳動・析出等の電解作用させて、電極(被処理物)表面に析出させ、固形化(塗装膜)するものである。すなわち、「電着塗装」は、溶液内成分を電解反応させるものであり、電圧印加により反応するのは、溶媒の水と、水に分散しているコロイド状の含有物のみである。そして、電極(対極と被処理物)が溶解する等、反応する事はない。

【0030】

また、「電着塗装」は、溶液状態を一定の状態(範囲)に維持している事が重要である。

【0031】

溶液内成分が、凝集、分解等により変化(反応)し、溶液状態を制御できなくなれば、有効な電着塗装膜を形成する事は、不可である。その為、電着塗装浴は、常時、所定温度に維持され、精密ろ過(ウルトラフィルトレーション)されている。且つ、前工程からの不要イオン(Na イオン等)の混入を防止するため、電解される前の被処理物は、純水で洗浄された後、電解槽に投入される様に、処置されている

20

それに対して、本発明の「電解リン酸塩化成処理」は、上記の3つと全く異なり、「対極」「溶液」「被処理物」の3つの構成要素が全て溶解及び反応する。そして、従来この「電解リン酸塩化成処理」の実用化を困難にしていたのは、この違いを認識し、その違いに対応する技術を開発できなかった為である。

【0032】

[電解リン酸塩化成処理の検討項目]

表2において、既存の、各種電解処理浴及びリン酸塩化成処理浴の内容を検討し、そこから本発明における「電解リン酸塩化成処理」の検討すべき項目を明確化する。

30

【0033】

【表2】

電解処理浴の性質の比較

	電解処理	検討項目					
		皮膜となる 溶液成分の 反応有・無	浴の電解質 的傾向	浴の PH制御	不要イ オンの 存在 可・否	反応促 進剤の 有・無	無機・有機 の区別
既存 電解 処理	電解めっき	無	中 (錯体)	無	可 (Na ⁺)	無	無機イオン の反応
	陽極酸化 (アルミ材)	有 (但し溶媒)	大 (強電解質浴)	有り	否	無	無機イオン の反応
	電着塗装	有り	小 (非電解質浴)	有り	否	無	有機物の 反応
リン 酸塩 化成 処理	従来の電解リン酸 塩化成処理 (従来)	有り	小 (促進剤添加)	有り	可 (Na ⁺)	有り	無機イオン の反応
	無電解リン酸塩化 成処理(参考)	有り	小 (弱電解質浴)	有り	可 (Na ⁺)	有り	無機イオン の反応
	電解リン酸塩化成 処理(本発明)	有り	中 (錯体)	有り	否	無	無機イオン の反応

10

20

【0034】

既存の電解処理である、「電解めっき」「陽極酸化」「電着塗装」に共通する電解処理反応制御に関する検討項目は、皮膜形成反応を電解槽内の被電解物表面でのみ行い、それ以外の電解槽内で行わないような処置をしている事である。すなわち、皮膜形成反応と同様の反応を、被電解物表面以外の電解槽内で100%防止する事は不可であるが、被電解物表面での皮膜形成が、実用的に可能となるような処置が取られている事である。

30

【0035】

その視点から、個々の電解処理における各検討項目に対して説明する。

【0036】

▲1▼「電気めっき」は、めっきする金属を陽極で溶解させ、陰極で析出させるものであるが、電解槽内で溶解した金属イオン同士が結合するのを防止している。その結合防止の手段として、錯体を利用している。

【0037】

「電気めっき」の処理浴は、金属塩の錯体浴である。その理由は、めっき金属を電極(陽極)から溶解し、陰極に析出する過程で、溶液内で金属イオンが結合し析出(溶質成分の溶液内反応)するのを防ぐためである。錯体としては、シアン(CN)錯体が有名である。電気めっき浴は、通常透明でなく、そして、Naイオン等の皮膜形成に関与しないイオンを含む事もあるが、処理浴内で錯体が分解することのないように処置をしている。その処置により、金属イオンのみを陰極表面に析出させ、めっき皮膜とする事が、可能となる。(Naイオン等は析出電位が、めっき金属イオンと異なる事から、陰極に析出しない。その事は、電気化学的に原理に合致する。)

40

▲2▼「陽極酸化」は、被処理物を陽極とし、不溶性電極を陰極として、電解処理する。その際、皮膜形成反応に不要なイオンが関与すると、素材(例えばアルミニウム)の溶解反応、酸化(皮膜形成)反応ともに、影響される事になる。これは、溶解したアルミニウ

50

ムイオンは、処理浴中で非常に活性なためである。陽極酸化膜は、溶解したアルミニウムイオンを、溶媒である水の分解で生じる酸素イオン (O^{2-}) と反応させて形成する。溶解したアルミニウムイオンを、他のイオンと反応させないために、処理浴内への不純物イオンの混入は厳しく制限されている。

【0038】

▲3▼「電着塗装」は、溶液内成分を電極表面で、電解反応させ塗膜を形成する。電圧印加により反応するのは、溶媒の水と、水に分散しているコロイド状の有機物のみである。そして、電極（対極と被処理物）が、溶解する等反応する事はない。

【0039】

電着塗装浴は、溶液状態を良好な塗装膜を形成できる所定の状態（範囲）に維持している事が重要である。溶液内成分が、凝集、分解等により変化（反応）し、溶液状態を制御できなくなれば、有効な電着塗装膜を形成する事は、不可である。故に、電着塗装浴は、浴に分散するコロイド成分の自己凝集を防止し、分散状態を維持する為、常時、一定温度に維持され、且つ、精密ろ過（ウルトラフィルトレーション）されている。

10

【0040】

又、電着塗装浴は、妨害イオン（例えば、Naイオン等）の混入は厳しく制限されており、純水に近い状態に維持されている。これは、妨害イオンが存在すると、妨害イオンが、電極表面での析出反応を妨害するからである。

【0041】

以上の、従来の電解処理から得られる技術的知見は下記にまとめる事ができる。

20

【0042】

電解処理では、皮膜形成に關与する溶液内成分を、電極表面（界面）以外では反応させない事が必要であり、そのために、下記の処置が必要であることを見出した。

【0043】

i：不純物の混入防止（陽極酸化、電着塗装）

ii：常時ろ過、循環及び温度の維持等による溶液内成分の自己凝集の防止（電着塗装）

iii：錯体の利用（電気めっき）

本発明における「電解リン酸塩化成処理方法」の実用化は、上記の技術的知見を反映させて行うことができると考える。上記の結論である「電解処理では、皮膜形成に關与する溶液内成分を、電極表面以外では反応させない事」は、全ての電解表面処理に共通する概念である。しかし、その為の具体的な手段は、個々の処理により異なる。

30

【0044】

従来において、本発明の課題としている、効率的な電解リン酸塩化成処理方法の実用化ができなかったのは、皮膜形成に關与する溶液内成分を、電極表面以外では反応させない為の具体的手段を見出せなかった為である。

【0045】

[本発明の電解リン酸塩化成処理方法]

本発明の「電解リン酸塩化成処理」は、電解を行っても、皮膜形成に關与する溶液内成分を、電極表面以外では実質的に反応させない事を具体化する事で可能となる。

【0046】

40

そのために本発明では、請求項1としては、リン酸イオン及びリン酸と、硝酸イオンと、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンと、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は $-0.83V$ （水素標準電極電位で表示）以上である金属イオンとを少なくとも含むリン酸塩化成処理浴に、導電性を有する被処理物を接触させ、電解処理することにより、前記被処理物表面に前記リン酸塩と、前記リン酸塩を形成しない金属とを少なくとも含む皮膜を形成する方法であって、前記リン酸塩化成処理浴は、前記皮膜の成分以外の金属イオンを $0 \sim 400ppm$ 有し、かつ前記被処理物表面における電解処理皮膜形成を妨害する固形物を実質的に含有せず、前記被処理物は、前記リン酸塩化成処理浴にて、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料と、

50

リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は -0.83 V （水素標準電極電位で表示）以上である金属材料との間で電解処理される電解リン酸塩化成処理方法を提供することを特徴とする。

【0047】

特に、本件発明においては、リン酸塩化成処理浴中に、前記リン酸塩化成処理浴は、前記皮膜の成分以外の金属イオンを $0 \sim 400\text{ ppm}$ にし、かつ前記被処理物表面における電解処理皮膜形成を妨害する固形物を実質的に含有しないようにすることにより、浴中における皮膜形成以外の反応を極力おさえ、さらに、促進剤等が添加されないことにより、被処理物表面での成膜反応をスムーズに効率よく行なわせることができるのである。

10

【0048】

特に、本発明においては、前記リン酸塩化成処理浴は、前記皮膜の成分以外の金属イオンを $0 \sim 400\text{ ppm}$ とし、かつ前記被処理物表面における電解処理皮膜形成を妨害する固形物を実質的に含有しないようにしたので、浴中からのリン酸塩の析出を主とすることなしで、成膜反応を行なうことができ、そのため、前記被処理物表面に前記リン酸塩と、前記リン酸塩を形成しない金属とを少なくとも含む皮膜を初めて得ることができる。

【0049】

また、請求項2においては、前記リン酸塩化成処理浴は、皮膜の成分以外の金属イオンを $0 \sim 100\text{ ppm}$ 含むことが、効率よく皮膜形成を行なわせることに好ましい。

【0050】

20

請求項3においては、具体的な前記リン酸塩化成処理浴の組成として、前記硝酸イオン濃度が $6\text{ g/l} \sim 140\text{ g/l}$ 、前記リン酸イオン濃度及びリン酸が $0.5\text{ g/l} \sim 60\text{ g/l}$ 、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンの濃度が $0.5\text{ g/l} \sim 70\text{ g/l}$ 、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は -0.83 V （水素標準電極電位で表示）以上である金属イオンの濃度が $0\text{ g/l} \sim 40\text{ g/l}$ よりなることが好ましい。

【0051】

請求項4においては、前記リン酸塩化成処理浴には、前記リン酸イオンの酸の解離度よりも大なる酸の解離度を有する酸を有しないことが好ましい。

30

【0052】

ここで、前記リン酸イオンの酸の解離度よりも大なる酸の解離度を有する酸とは、例えば、硝酸である。

【0053】

もし、処理浴中に、前記リン酸イオンの酸の解離度よりも大なる酸が添加された場合には、処理浴中において、リン酸塩の被処理物表面における皮膜形成反応を阻害してしまい、効率的な反応を行なうことができない。

【0054】

請求項6において、前記リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンは、亜鉛、鉄、マンガン及びカルシウムの少なくとも1種よりなることが好ましい。

40

【0055】

請求項7において、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は -0.83 V （水素標準電極電位で表示）以上である金属イオンは、ニッケル及び銅の少なくとも1種であることが好ましい。

【0056】

請求項8において、リン酸イオン及びリン酸と、硝酸イオンと、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンとを少なくとも含むリン酸塩化成処理浴に、導電性を有する被処理物を接触させ、電解処理することにより、前記被処理物表面にリン酸塩を少なくとも含む皮膜を形成する方法であって、前記リン酸塩化成処理浴は、前記皮

50

膜の成分以外の金属イオンを0～400ppm有し、かつ前記被処理物表面における電解処理皮膜形成を妨害する固形物を実質的に含有せず、前記被処理物は、前記リン酸塩化成処理浴にて、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料との間で電解処理される電解リン酸塩化成処理方法を提供する。

【0057】

この方法を採用した場合には、得られる皮膜は、リン酸塩を主とする化成皮膜ではあるが、前記リン酸塩化成処理浴中には、前記皮膜の成分以外の金属イオンを0～400ppm程度とし、かつ前記被処理物表面における電解処理皮膜形成を妨害する固形物を実質的に含有しないようにしているので、リン酸塩化成処理における成膜反応を、効率よく行なわしめることができる。

10

【0058】

請求項9において、前記リン酸塩化成処理浴は、前記リン酸塩を少なくとも含む皮膜の成分以外の金属イオンを0～100ppm程度とすることがさらに好ましい。

【0059】

請求項10において、前記リン酸塩化成処理浴は、前記硝酸イオン濃度が6g/l～140g/l、前記リン酸イオン及びリン酸の濃度が0.5g/l～60g/l、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンの濃度が0.5g/l～70g/l、よりなることが好ましい。

【0060】

請求項11においては、前記リン酸塩化成処理浴には、前記リン酸イオンの酸の解離度よりも大なる酸の解離度を有する酸を有しないことが好ましい。

20

【0061】

この時、前記リン酸イオンの酸の解離度よりも大なる酸の解離度を有する酸は、例えば、硝酸である。

【0062】

前記リン酸塩化成処理浴に、前記リン酸イオンの酸の解離度よりも大なる酸の解離度を有する酸を有しないようにすることにより、上述と同等の理由により、効率よく皮膜形成を行なうことができる。

【0063】

尚、前記リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンは、亜鉛、鉄、マンガン及びカルシウムの少なくとも1種よりなることが好ましい。

30

【0064】

請求項14において、前記リン酸塩化成処理方法は、前記被処理物を陽極として電解処理をしてもよい。

【0065】

請求項15において、前記リン酸塩化成処理方法は、前記被処理物を陰極として電解処理をしてもよい。

【0066】

請求項16において、前記リン酸塩化成処理方法は、前記被処理物を陽極として電解処理を行なった後、被処理物を陰極として電解処理を行なう事が好ましい。

40

【0067】

このような電解処理を行なうことによって、被処理物の表面をエッチングにより、新規表面を露出させた後に、被処理物表面における皮膜形成反応を行なうことができる。そのため、被処理物表面に対して、密着性の向上された皮膜とすることができる。

【0068】

請求項17において、前記リン酸塩化成処理方法の前記被処理物を陰極として電解処理を行なう陰極電解処理は、前記リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され析出する金属と同一の金属材料、及び/又は、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の導電性材料を陽極とする電解処理と、リン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料を陽極とする電解処理の少なくとも一方から構成される電解リン酸塩化成処理方法が好ましい。

50

【 0 0 6 9 】

このような処理方法を採用することにより、皮膜を形成する前記リン酸塩と前記リン酸塩を形成しない金属の成分割合を適宜調整することができ、しいては、所望の特性を有した成膜を被処理物表面に形成することができる。

【 0 0 7 0 】

請求項 18 において、前記リン酸塩化成処理方法の前記被処理物を陰極として電解処理を行なう陰極電解処理は、前記リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され析出する金属と同一の金属材料、及び／又は、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の導電性材料を陽極とする電解処理を行なった後に、リン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料を陽極とする電解処理を行なうことを1サイクルとし、このサイクルを少なくとも1回行なう電解リン酸塩化成処理方法が好ましい。

10

【 0 0 7 1 】

このような処理方法を採用することによって、上述のような所望の特性を有した成膜を厚く形成することができる。

【 0 0 7 2 】

請求項 19 において、前記リン酸塩化成処理方法の前記被処理物を陰極として電解処理を行なう陰極電解処理は、前記リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され析出する金属と同一の金属材料、及び／又は、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の導電性材料を陽極とする電解処理を行なう電解槽にて電解を行った後、次いで、リン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料を陽極とする電解処理を行なう電解槽にて、電解処理を行なうこと電解リン酸塩化成処理方法が好ましい。

20

【 0 0 7 3 】

このような処理方法を採用することによって、電解槽を別々に設けることにより、それぞれの成分析出の反応を単独にて制御することができ、所望の特性を有した皮膜をさらに容易に形成することができる。

【 0 0 7 4 】

尚、前記リン酸塩化成処理浴中に溶解している金属が還元され析出する金属と同一の金属材料は、ニッケル及び銅の少なくとも1種であることが好ましい。

【 0 0 7 5 】

前記リン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料は、亜鉛、鉄、マンガン及びカルシウムの少なくとも1種であることが好ましい。

30

【 0 0 7 6 】

請求項 22 において、前記被処理物が前記リン酸塩化成処理浴と接触していない場合には、前記被処理物を陰極とした電解処理時において、陽極として用いた金属材料を陰極とし、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の材料を陽極として、前記陽極及び陰極間に 5 V 以下の電圧を印加する事が好ましい。

【 0 0 7 7 】

又、請求項 23 において、前記被処理物が前記リン酸塩化成処理浴と接触していない場合には、前記被処理物を陰極とした電解処理時において、陽極として用いた金属材料を陰極とし、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の材料を陽極として、前記陽極及び陰極間に、前記陰極が実質的に溶解しない程度の電圧を印加する事が好ましい。

40

【 0 0 7 8 】

このように、前記被処理物が前記リン酸塩化成処理浴と接触していない場合の処置を施すことによって、被処理物の処理をしていない時における、金属材料の溶解を抑制することができる。

【 0 0 7 9 】

請求項 24 によれば、前記リン酸塩化成処理浴を有する浴槽中より、前記リン酸塩化成処理浴の一部を取り出し、前記リン酸塩化成処理浴の液体としてのエネルギー状態を熱力学的に安定にするとともに、その後、再び前記浴槽内に戻すことが好ましい。

【 0 0 8 0 】

50

また、請求項 25 によれば、前記リン酸塩化成処理浴を有する浴槽中より、前記リン酸塩化成処理浴の一部を取り出し、成膜反応過程にてリン酸塩化成処理中に析出した固形分を除去した後、再び前記浴槽内に戻すことが好ましい。

【0081】

このような方法を採用することにより、例えば、電解反応により、被処理物表面以外で、不可避免的に生成した反応物（スラッジ）及び硝酸イオンの還元により生成する窒素酸化物（ NO_2 等）を処理浴中から除去することができる。そのため、処理浴内において、成膜のための反応以外の余分な反応を抑制することができる。

【0082】

請求項 26 によれば、前記リン酸塩化成処理浴の成分を補給するに際しては、前記リン酸塩化成処理浴の一部を取り出し、該取り出した浴に対し、前記リン酸塩化成処理浴を構成する成分の内、少なくとも 1 成分における濃度よりも高い濃度の処理浴成分を含む補給液を投入することが好ましい。

10

【0083】

この方法によれば、容易に、処理浴の補給を行なうことができる。

【0084】

請求項 27 によれば、被処理物を陰極として電解処理する電解リン酸塩化成皮膜方法であって、前記皮膜の成分以外の金属イオンを 0 ~ 400 ppm 有し、かつ前記被処理物表面における電解処理皮膜形成を妨害する固形物を実質的に含有しないリン酸塩化成処理浴中において、該リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は - 0.83 V（水素標準電極電位で表示）以上である金属が、リン酸塩化成処理浴に溶解しており、陽イオンとなった状態から、電解処理により還元され前記被処理物の表面に析出する反応と、リン酸塩化成処理浴中で、リン酸塩化成処理浴中でリン酸イオンと錯体化する金属イオンが、リン酸イオンの脱水素反応に対応して、リン酸塩結晶として析出する反応とから構成される電解リン酸塩化成処理方法を提供する。

20

【0085】

この処理方法によれば、処理浴内において、2つの異なる反応を同時に行なわせしめているので、被処理物表面に所望の複合皮膜を形成することができる。

【0086】

30

尚、リン酸イオンと錯体化する金属イオンは、Fe、Zn、Mn、Ca 及び Mg の少なくとも 1 種であることが好ましい。

【0087】

また、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は、- 0.83 V（水素標準電極電位）以上である金属は、Ni、Cu、Fe 及び Zn の少なくとも 1 種であることが好ましい。

【0088】

請求項 30 によれば、電解処理を行なっている時の処理浴組成が、リン酸イオンと錯体化する金属イオン（g/l）/（リン酸イオン及びリン酸の濃度（g/l））の比率が 0.1 以上である事が好ましい。

40

【0089】

リン酸イオンと錯体化する金属イオンの濃度（g/l）/（リン酸イオン及びリン酸の濃度（g/l））の比率を 0.1 以上、より好ましくは、0.25 以上とすることにより、処理浴中において、リン酸（ H_2PO_4 ）をリン酸イオン（ H_2PO_4^- ）として、存在させることができ、陰極表面でのリン酸イオンの酸化反応を制御することができる。また、それは、処理浴中に存在するリン酸を制御することである。

【0090】

請求項 31 によれば、前記被処理物を陰極として電解処理する電解リン酸塩化成皮膜方法の時、前記電解処理開始時には、陽極と陰極を形成する前記金属材料間に印加する電圧を

50

変動させることが好ましい。

【0091】

さらに、前記電解処理開始時における印加電圧の変動はパルス状であることが好ましい。

【0092】

この方法を採用することにより、被処理物表面に皮膜が形成される初期段階において、被処理物のある特定の個所のみに皮膜が形成され始めたとしても、電解処理電圧が変化するたびに、皮膜形成個所を強制的に変えることができる。そのため、被処理物表面に均一に皮膜を形成することができる。

【0093】

請求項33によれば、皮膜の成分以外の金属イオンを0～400ppm有し、かつ被処理物表面における電解処理皮膜形成を妨害する固形物を実質的に含有しないリン酸塩化成処理浴中に、導電性を有する前記被処理物を接触させ、電解処理することにより、鉄鋼表面に、リン酸塩を形成しない金属と、リン酸塩化合物から構成される皮膜であって、皮膜を構成する前記金属とリン酸塩化合物が、皮膜全体に分散している複合皮膜の形成方法を提供する。

10

【0094】

また、請求項34によれば、皮膜の成分以外の金属イオンを0～400ppm有し、かつ被処理物表面における電解処理皮膜形成を妨害する固形物を実質的に含有しないリン酸塩化成処理浴中に、導電性を有する前記被処理物を接触させ、電解処理することにより、鉄鋼表面に、リン酸塩を形成しない金属と、リン酸塩化合物から構成される皮膜であって、皮膜の最表面には、少なくともリン酸塩を形成しない金属が存在する複合皮膜の形成方法を提供する。

20

【0095】

さらに、請求項35によれば、皮膜の成分以外の金属イオンを0～400ppm有し、かつ被処理物表面における電解処理皮膜形成を妨害する固形物を実質的に含有しないリン酸塩化成処理浴中に、導電性を有する前記被処理物を接触させ、電解処理することにより、鉄鋼表面に、リン酸塩を形成しない金属と、リン酸塩化合物から構成される皮膜であって、前記皮膜は、X線回折分析で、リン酸塩の不可避免的なピーク以外のピークを示さない複合皮膜の形成方法を提供する。

【0096】

請求項36によれば、皮膜の成分以外の金属イオンを0～400ppm有し、かつ被処理物表面における電解処理皮膜形成を妨害する固形物を実質的に含有しないリン酸塩化成処理浴中に、導電性を有する前記被処理物を接触させ、電解処理することにより、鉄鋼表面に、リン酸塩を形成しない金属と、リン酸塩化合物から構成される皮膜であって、リン酸塩を形成しない金属の原子数が、リン酸塩結晶を構成するリンの原子数の0.25以上有する複合皮膜の形成方法を提供する。

30

【0097】

尚、前記リン酸塩を形成しない金属は、Ni、Cu、Fe及びZnの少なくとも1種であることが好ましい。

【0098】

また、リン酸塩化合物を形成する金属は、Fe、Zn、Mn、Ca及びMgの少なくとも1種であることが好ましい。

40

【0099】

請求項40によれば、前記鉄鋼は、鉄鋼の全体を100重量%とした時に、鉄(Fe)が、95重量%以上含有されていることが好ましい。

【0100】

請求項41によれば、前記X線回折分析は、ESCA又はEDXにて分析することが好ましい。

【0101】

次に、上述した、作用効果を従来技術を比較検討しながらさらに詳細に説明する。

50

【 0 1 0 2 】

はじめに、従来の電解リン酸塩化成処理方法である特再平 5 - 8 2 2 4 8 1 号公報によれば、無電解リン酸塩化成処理と同じ構成のリン酸塩化成処理浴の成分を使用していた。

【 0 1 0 3 】

即ち、従来の無電解リン酸塩化成処理では、処理浴内成分を反応させて皮膜を形成するために、処理浴は極めて活性であり、分解容易な浴組成となっている。それは、処理浴を活性にしなければ、溶液内反応ができないからである。そして、処理浴を活性にするため、すなわち、リン酸を化学的に分解（酸化：脱水素）させるために、従来の無電解リン酸塩化成処理浴は水酸化ナトリウム等により、P H（水素イオン濃度）を所定の範囲に添加する処置が取られたり、反応促進のため酸化促進剤として、亜硝酸イオンを添加していた。これらの薬品が補給される結果、リン酸塩化成処理は、N a イオンを多く含む事になり、この結果、無電解リン酸塩化成処理浴は、リン酸塩皮膜とならない不純物（不要物）を多く含む浴となっている。

10

【 0 1 0 4 】

従来の電解リン酸塩化成処理方法は、このような、皮膜成分以外の成分を含むリン酸塩化成処理浴を使用していた。

【 0 1 0 5 】

そのため、この皮膜成分以外の成分が、被処理物表面に形成すべきリン酸塩化成処理皮膜の形成を阻害させ、効率的な皮膜を被処理分表面に形成させることができなかった。

【 0 1 0 6 】

それに対して、本発明のリン酸塩化成処理浴は、皮膜成分以外の金属イオンである、例えば、N a 等の皮膜形成反応に関与しないイオンをリン酸塩化成処理浴中に 4 0 0 p p m 以下、好ましくは 1 0 0 p p m 以下とする構成とした。その結果、処理浴の溶液としての安定性は大幅に向上し、スラッジを生成しない構成となっている。さらに、電解処理により、溶液内成分を電極表面でのみ反応させる構成とすることができ、処理浴は、電解処理時に電極表面でのみ反応し、それ以外の時、及び場所では、実質的に反応させないようにすることができた。

20

【 0 1 0 7 】

さらに、処理浴中において、電解処理時に電極表面でのみ反応し、それ以外の時、及び場所では、実質的に反応させないようにする手段として、以下の手段を採用することが好ましい。

30

【 0 1 0 8 】

即ち、その手段として、

前記リン酸塩化成処理浴を有する浴槽中より、前記リン酸塩化成処理浴の一部を取り出し、前記リン酸塩化成処理浴の液体としてのエネルギー状態を熱力学的に安定にするとともに、その後、再び前記浴槽内に戻すこと、及び、前記リン酸塩化成処理浴を有する浴槽中より、前記リン酸塩化成処理浴の一部を取り出し、成膜反応過程にて、リン酸塩化成処理中に析出した固形分を除去するためのフィルタを介して、再び前記浴槽内に戻すことが好ましい。

【 0 1 0 9 】

また、前記被処理物が前記リン酸塩化成処理浴と接触していない場合には、前記被処理物を陰極とした電解処理時において、陽極として用いた金属材料を陰極とし、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の材料を陽極として、前記陽極及び陰極間に 5 V 以下の電圧を印加する点や、前記被処理物が前記リン酸塩化成処理浴と接触していない場合には、前記被処理物を陰極とした電解処理時において、陽極として用いた金属材料を陰極とし、リン酸塩化成処理浴に対して不溶性の材料を陽極として、前記陽極及び陰極間に、前記陰極が実質的に溶解しないように、電圧を印加する事を行なうことが好ましい。

40

【 0 1 1 0 】

さらに、前記リン酸塩化成処理浴の成分を補給するに際しては、前記リン酸塩化成処理浴の一部を取り出し、該取り出した浴に対し、前記リン酸塩化成処理浴を構成する成分の内

50

、少なくとも1成分の濃度よりも高い濃度の処理浴成分を含む補給液を電解槽以外の部分に投入することが好ましい。

【0111】

さらにまた、電解処理を行なっている時の処理浴組成が、リン酸イオンと錯体化する金属イオンの濃度 (g / l) / (リン酸イオン及びリン酸の濃度 (g / l)) の比率が0.1以上である事が好ましい。

【0112】

上記処置を行なうことによって、リン酸塩化成処理浴中においては、成膜反応に影響を及ぼす固形分を実質的に含有させることがなく、電解処理時に電極表面でのみ反応し、それ以外の時、及び場所では、実質的に反応させないようにすることができる。

10

【0113】

尚、本発明の「電解リン酸塩化成処理方法」と同様に、溶液内成分反応させ塗膜を形成する「電着塗装」は、溶液内成分の凝集、分解を防ぐ事に細心の注意をしているが、溶液が有機物である為、不純物の混入防止と、処理浴を所定の温度に維持し、常時濾過する事で対応することができる。

【0114】

本発明の「電解リン酸塩化成処理方法」は、無機酸溶液での電解であるため、電着塗装の処置に追加して、さらに、上記のような対応を行なうことが好ましい。

【0115】

さらに、請求項1及び7の如く、本発明においては、従来のような反応促進剤としてのNa等のような成膜の成分となる金属イオン以外の金属イオンを実質的に含有しないようにしたので、リン酸塩化成処理浴中にて、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンを錯体として存在させることができる。そのため、処理浴中において、金属イオンを溶液中に溶解させているにもかかわらず、安定に存在させることができ、処理浴中におけるスラッジ等の発生のような現象を抑制させ、被処理物表面のみににおいて、皮膜析出反応を生じせしめることができた。

20

【0116】

このことは、従来の電気めっきにシアン錯体が多く用いられ、このシアン錯体が、溶液中では分解せず、電荷が集中する陰極表面でのみ分解し、金属皮膜として析出することに対応している。

30

【0117】

また、従来の無電解リン酸塩化成処理浴でも、従来から錯体を利用している。すなわち、金属表面にリン酸塩化合物として析出する金属イオン (Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 等) イオンは、溶液内でリン酸イオンと錯体を形成し溶解している。しかし、従来の無電解リン酸塩化成処理浴で使用した、リン酸イオン錯体は、Naイオン等を含み、活性な(不安定な)状態であるので、電解めっきで使用するシアン錯体等と比較して、錯体としての安定性は小さい。従って、無電解でも、容易に分解し、皮膜及びスラッジとなるのであり本発明を何ら用いているわけではない。

【0118】

尚、錯体の安定性に関して言えば、シアン錯体は、安定性大であり、無電解処理(無電解めっき)では、錯体を解離(分解)する事はできない。故に、シアン錯体は電解めっきでのみ使用されている。

40

【0119】

リン酸イオン錯体の安定性を大きくすれば、その錯体は容易に分解しないようになる。従来の無電解リン酸塩化成処理浴で使用した、リン酸イオン錯体の安定性が小さいのは、浴のPH調整を行い、(その為Naイオン等を添加して)リン酸イオンが解離(酸化分解)し易いようにしているからである。電解リン酸塩化成処理浴では、 Na^+ を添加する浴のPH調整は行わない。故に、リン酸イオン錯体の安定性を大きくする事ができる。そして、そのようなリン酸イオン錯体の安定性大の処理浴は、電解無しの際は分解せず皮膜も形成しない。又、電解処理時も、電気めっきのように溶液中では分解せず、電荷が集中する

50

陰極表面でのみ分解し皮膜を形成するため、基本的にスラッジを形成する事はなく、処理浴は、透明な状態を維持する。

【 0 1 2 0 】

リン酸イオン錯体が安定であり過ぎると、陰極電解での皮膜形成には不適である。故に、リン酸イオン錯体の安定度は適切な範囲に維持する必要がある。

【 0 1 2 1 】

そのため、本発明においては、電解処理を行なっている時の処理浴組成が、リン酸イオンと錯体化する金属イオン (g / l) / (リン酸イオン及びリン酸の濃度 (g / l)) の比率が 0 . 1 以上である事が好ましい。これにより、錯体の安定度の確保をおこなうことができる。

10

【 0 1 2 2 】

[電解リン酸塩化成処理固有の検討]

電解リン酸塩化成処理実用化には、不純物の混入防止、浴のろ過等の浄化方法及び錯体に対する言及の外に、電解リン酸塩化成処理固有の特徴に対応する処置が必要である。

【 0 1 2 3 】

以下説明する。

【 0 1 2 4 】

本発明の電解リン酸塩化成処理では、前記リン酸塩化成処理方法は、前記被処理物を陽極として電解処理を行なった後、被処理物を陰極として電解処理を行なう事が好ましい。

【 0 1 2 5 】

この場合、陽極として、皮膜形成金属等 (F e 、 N i 、 Z n 等) が使用され、陰極として、被処理物を用いることが好ましい。

20

【 0 1 2 6 】

尚、陽極として電解槽に設置される電極材料は、下記の 2 つの場合がある。

【 0 1 2 7 】

▲ 1 ▼ 電極材料が溶解し、皮膜形成成分となる金属

▲ 2 ▼ 電極材料が溶解しない、又は、ほとんど溶解しない不溶性材料

陰極電解処理は、上記電極材料の両方とも用いる場合もあるし、また 1 つの電極材料のみを用いる場合もある。その区分の概要を表 3 にまとめる。

【 0 1 2 8 】

30

【 表 3 】

陰極電解処理の分類

陽極材料の種類	陰極電解 電圧	内 容	
①溶解、析出が容易で、 皮膜成分となる金属材料	小	リン酸塩化合物を形成する 金属	F e 、 Z n
		溶液中に溶解した金属イオンが還元され金属元素として析出する金属の中で、容易に溶解、析出可能な金属	Cu
②ほとんど溶解しない か、又は不溶性の材料	大	リン酸塩を形成せず、溶解電圧の高い材料	N i 、その他 不溶性材料

40

【 0 1 2 9 】

▲ 1 ▼ の溶解し、皮膜形成成分となる金属を陽極とする場合は、外部電源からの作用で陽極材料は、電気化学的に溶解し、溶液中に可溶したイオン状態で存在した後、陰極に析出

50

(固体化)し、皮膜となる。

【0130】

▲2▼の溶解しない、又は、ほとんど溶解しない不溶性材料を陽極とする場合は、溶液中に溶解している陽イオンを、外部電源を作用させ陰極に析出させる。▲1▼と▲2▼の使い方は、形成するリン酸塩化成皮膜の性質により使い分ける。

【0131】

表3に記載したように、「リン酸塩化合物を形成する金属(例えば、Fe、Zn)」は無電解処理での実績があるように、従来のリン酸塩化成処理浴の条件の中でも、比較的容易に(低い電圧で)溶解、析出する。しかし、「リン酸塩化成処理浴中に溶解した金属イオンが還元され金属元素として析出し固体」となる金属は、従来の無電解リン酸塩化成処理浴の条件の中で、容易に溶解、析出することが可能である金属(例えばCu)もあれば、溶解、析出するのに大きい電圧、電流を必要とする金属(例えばNi)もある。

10

【0132】

そして、溶解、析出に大きい電圧、電流を必要とする金属(例えばNi)を、陽極として、電極からの溶解のみで処理浴に供給し、析出しようとするれば、大きな電圧、電流を必要とする事になる。そのような電解処理は、処理浴全体に相対的に大きな電圧、電流を加える事になる。しかし、そのような(大きな電圧、電流を必要とする事になる)電解処理は、小さい電圧印加で電解処理可能な、リン酸塩化合物を形成する金属(Fe、Zn)の電解に対しては、適切とは言えない。

【0133】

本発明者は、この様に、電解リン酸塩化成処理の特徴として、「陰極電解処理」は、基本的に2つの方式があると認識する。そして、必要とする皮膜の性質に対応して、この2つの陰極電解処理方式の違いを認識して、適宜用いるべきであると考ええる。すなわち、必要とする皮膜に応じて、処理浴の構成、及び陽極に用いる金属材料を決め、その処理浴・電極材料に対応した電解処理(電圧、電流)を使い分ける事である。

20

【0134】

陰極電解処理が、基本的に2つに区分できるとの認識は、電解リン酸塩化成処理の実用化に対し、異なる2つの対応が必要な事を示唆している。すなわち、「溶解、析出が容易で、皮膜成分となる金属材料」と「ほとんど溶解しないか、又は不溶性の材料」を用いる場合では、異なった対応が必要である。

30

【0135】

表3の「溶解、析出が容易で、皮膜成分となる金属材料(例えばFe、Zn、Cu)」を、陽極として使用する場合、それらの金属は、電圧を印加しなくても(無電解でも)リン酸塩化成処理浴に容易に、処理浴に溶解する。この現象(作用)を放置すれば、これらの金属イオンは、処理を実施しない時でも処理浴に溶解する事になる。その結果、処理浴の状態は、処理不可能な状態に変化してしまう事になる。そのため、その溶解を抑制する手段(工夫)が必要となる。これが第一の対応である。

【0136】

その具体的な手段としては、

▲1▼電解処理時、金属電極(陽極)の表面積を制御する。

40

【0137】

▲2▼電解処理時、金属電極(陽極)の電解電流を制御する。

【0138】

▲3▼電解休止時、不溶性の電極を陽極とし、容易に溶解する金属(Fe、Zn、Cu)電極を陰極として、陰極とした金属が溶解しない程度の(溶液成分が分解しない程度の)、微電解(休止電解)を行う。この電解を以後、「休止電解」と呼ぶ。

【0139】

等の処置を行なうことが好ましい。

【0140】

第二の対応は、「ほとんど溶解しないか、又は不溶性の材料」を用いる場合についてであ

50

る。

【0141】

例えば、皮膜成分としては必要であるが、金属を陽極として電解しても、十分な溶解が得られない金属（例えば、Ni）の場合には、皮膜成分に必要な金属イオンを、全て電極からの溶解で得る事は不可である。その場合には、処理浴への金属イオンの供給は、溶解した金属イオンを処理浴に添加し行う事が好ましい。そして、陰極電解処理は、陰極での電解反応（還元・析出）のみを対象とする。この様にすれば、例えばNiを皮膜成分に取り入れる為の電解電圧は、Niを陽極から溶解させて、皮膜とする事を想定した場合に比較し、小さくできる。この様な工夫が電解リン酸塩化成処理の実用化には好ましい。

【0142】

〔電解リン酸塩化成処理を構成する反応〕

本発明は、電解リン酸塩化成処理反応を行う環境を整備した事で、新たな電気化学的リン酸塩化成処理反応を形成する。以下その概要を説明する。

【0143】

〔電気化学反応の一般的認識〕

本発明の電解リン酸塩化成処理反応は、基本的にスラッジを含まない事とする。

【0144】

電気化学反応系はアノード反応とカソード反応から構成される。アノード反応は陽極反応であり、酸化反応である。また、カソード反応は陰極反応であり、還元反応である。電気化学反応系では、その電極電位は、カソード反応が、アノード反応よりも上位であると定義されている。

【0145】

また、陽極がアノード反応すれば、それに対応する溶媒及び陰イオンはカソード反応をする。そして、陽イオンがカソード反応すればそれに対応する溶媒及び陰イオンは、アノード反応することが認識されている。

【0146】

電解処理において形成される、電気化学反応系形成の概要を図2に示す。

【0147】

電気化学反応系は図2に示す様に、▲1▼「溶液内で分離している電極間の反応系」と▲2▼「溶液内で分離していない同一電極表面での反応系」の2つに分離される。

【0148】

▲1▼の「溶液内で分離している電極間の反応系」は、分離している間でアノード・カソード反応系が形成される。その内訳は下記である。

【0149】

▲1▼ - 1 電極間の陽イオンに関わる電気化学反応系（陽極でのアノード反応と陰極でのカソード反応）

▲1▼ - 2 電極間の陰イオン・溶媒に関わる電気化学反応系（陽極でのカソード反応と陰極でのアノード反応）

▲2▼の「溶液内で分離していない同一電極表面での反応系」は、同一電極表面での陽イオンと陰イオン・溶媒間でアノード・カソード反応系が形成される。その内訳は下記である。

【0150】

▲2▼ - 1 陽極表面での陽イオンのアノード反応と陰イオン・溶媒のカソード反応
▲2▼ - 2 陰極表面での陽イオンのカソード反応と陰イオン・溶媒のアノード反応
カソード反応・アノード反応から構成される電気化学反応系は、「無電解処理」「電解処理」を問わず電気化学反応系が形成される場合には形成される。但し、「無電解処理」の電気化学反応系は、同一表面上のカソード反応・アノード反応からのみ構成される。図2では、▲2▼ - 1 及び ▲2▼ - 2 の反応系であり、金属（固体）と溶液（液体）との間で、構成される。

【0151】

10

20

30

40

50

電気化学反応系は、一対のカソード反応・アノード反応からのみ構成される場合と、複数対のカソード反応・アノード反応から構成される場合がある。リン酸塩化成処理の電気化学反応系は、図 2 に示すように、複数対のカソード反応・アノード反応から構成される、複雑なものである。そして、複雑である事が、反応系の制御を困難にしている。

【 0 1 5 2 】

[電解リン酸塩化成処理における電気化学反応系の構成]

電解リン酸塩化成処理の「陰極電解処理」の場合で、皮膜形成金属電極（陽極）として Fe、Zn、Ni、Cu を用いた時、その反応は表 4 のように層別される。尚、以下の例は、亜鉛イオン、ニッケルイオン、リン酸イオン、及び、硝酸イオン、を含むリン酸塩化成処理浴（リン酸塩化成処理浴）で、鉄（鉄鋼材料）を処理した場合である。

10

【 0 1 5 3 】

【表 4】

電解リン酸塩化成処理反応の分類（陰極処理）

	アノード反応	カソード反応
陽極表面	1. 金属電極の溶解(酸化)反応 (Fe、Zn、Ni、Cu等) $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- (-0.44\text{V}) \quad (1)$ $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- (-0.23\text{V}) \quad (2)$ $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- (-0.23\text{V}) \quad (3)$ $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^- \quad (0.52\text{V}) \quad (4)$ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \quad (0.77\text{V}) \quad (5)$	1. 硝酸イオン系の還元反応 ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}$) $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (0.94\text{V}) \quad (6)$ $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \quad (0.96\text{V}) \quad (7)$ $\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \quad (0.84\text{V}) \quad (8)$ 2. 水(溶媒)の還元反応 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \quad (1.23\text{V}) \quad (18)$
陰極表面 (被処理物表面)	1. 磷酸イオン系の酸化反応 ($\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$) $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \quad (9)$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \quad (10)$ 2. 金属イオンが磷酸イオンと結合しリン酸塩化する電荷の変化しない結晶化反応 (Zn、Fe、Mn、Ca、イオン等) $2\text{PO}_4^{3-} + 2\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \quad (11)$ $\text{M}^{X+}(\text{金属イオン}) + n(\text{PO}_4^{3-}) \rightarrow \text{M}(\text{PO}_4)_n \quad (12)$ 3. 水(溶媒)の酸化反応 $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \quad (-0.83\text{V}) \quad (19)$	1. 電荷の変化を伴う金属イオンの還元反応 (Ni、Cu、(Fe、Zn)等イオンの還元) $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} \quad (-0.23\text{V}) \quad (13)$ $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu} \quad (0.52\text{V}) \quad (14)$ $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe} \quad (-0.44\text{V}) \quad (15)$ $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} \quad (-0.77\text{V}) \quad (16)$ $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} \quad (0.77\text{V}) \quad (17)$ 注) _____ 部は皮膜構成成分を示す。

20

30

40

【 0 1 5 4 】

外部電源を介した電極間の電気化学反応は、前述したように基本的に 2 つの系統がある。1 つは電極間の反応系であり、陽極での皮膜形成金属（電極）の溶解反応（カソード反応）と、陰極（被処理物）表面での溶解した金属イオンの析出反応（カソード反応）である

50

。もう1つの反応系は、同一電極表面での電気化学反応系である。陽極での金属の溶解（酸化）反応と溶液成分（硝酸イオン、及び水）の還元反応と、陰極での溶液成分（リン酸イオン、及び水）の酸化反応と金属イオンの還元反応である。なを、陰極表面でのリン酸イオンの酸化（脱水素）に伴い、リン酸塩錯体を形成する金属（Zn、Fe、Mn等）イオンはリン酸塩として陰極表面に析出する。

【0155】

〔リン酸塩化成処理反応の電気化学反応 - 1（無電解処理反応）〕

無電解リン酸塩化成処理反応は、上表のアノード反応、カソード反応が、陽極・陰極と分極されていなく、同一表面で行われている状況である。

【0156】

無電解リン酸塩化成処理が、主に鉄鋼材料をのみ対象としているのは、リン酸塩化成処理浴と処理浴の間で、電気化学反応系が無電解でも自発的に形成されるように、環境整備されているからである。

【0157】

尚、被処理物が銅（Cu）の時には、塩素イオン（Cl⁻）を添加する。また、被処理物がアルミ材（Al）である場合には、フッ素イオン（F⁻）を添加する。フッ素イオン（F⁻）を添加すると、Alの溶解（酸化）が容易となり、処理浴の中で（無電解でも）リン酸塩化成処理に関する電気化学反応系が形成される。そのため、鉄鋼と同じようにリン酸塩化成皮膜が形成されるようになる。しかし、フッ素イオン（F⁻）は、皮膜に取り込まれるものでなく、また硝酸イオンの様に還元され（NO³⁻ → NO）、気化（ガス化）して、溶液から除外される事はない。従って、フッ素イオンが所定濃度を越えた時には、処理浴を新規に作成する事が必要になる。

【0158】

無電解リン酸塩化成処理反応は、同一表面で電気化学反応系が形成されるため、皮膜の形成により、素材（被処理物）の溶解は制限される。故に、皮膜を破壊することなく厚くする事はできない。厚い皮膜を得る為に、無理をして反応を続ければ、その反応は素材（被処理物）の溶解を伴う事になるため、粗雑な皮膜となる。無電解処理（加熱浴）から形成され、冷鍛プレス加工潤滑下地処理に用いられている厚い皮膜が、粗雑であるのは、そのためである。

【0159】

また、無電解リン酸塩化成処理反応は、外部電源を用いない同一表面で電気化学反応系である事から、電荷の変化を伴う金属イオンの還元析出反応は極めて制限される。そのため、Niイオンを含む処理浴であっても、Niの還元析出は極めて僅かしか行えない。（Niの析出はFeが溶解する皮膜形成の初期の段階のみ可能である。）その為、形成する皮膜は、リン酸塩を主成分とする。この事が、従来の無電解処理をリン酸塩化成処理と呼ぶ根拠になっている。

【0160】

〔リン酸塩化成処理反応の電気化学反応 - 2（陽極電解処理）〕

電解リン酸塩化成処理で、陽極電解処理のみで皮膜を形成する場合は、その反応方式は、基本的には無電解処理と同じである。陽極処理の機能は、表4の「金属電極の溶解(酸化)反応」の促進である。「金属電極の溶解(酸化)反応」は、リン酸塩化成処理（皮膜形成）反応系を、開始する最初の反応である。陽極電解処理により、その反応（被処理物の溶解）は容易に、且つ、確実に行われる。その結果、生成するリン酸塩皮膜は、被処理物（素材）との密着性に優れたものになる。しかし、皮膜を厚くする事は、不可である。

【0161】

陽極電解処理に続いて陰極電解処理を行い皮膜を形成する場合は、陽極の役割は、金属電極の溶解(酸化)反応及び水の還元反応に限定される。陽極電解処理で、被処理物の溶解を確実にを行い、その後陰極電解処理で、皮膜の形成をする。

【0162】

故に、陽極電解処理のみで、皮膜を形成する場合と、陽極電解処理 + 陰極電解処理で皮膜

10

20

30

40

50

を形成する場合では、処理浴組成は異なる。

【 0 1 6 3 】

尚、陽極電解処理のみを行う場合は、対局となる陰極は、リン酸塩化成処理浴に溶解しない材料を選定する。故に、陰極はチタン材等化成処理浴に溶解しない材質を用いる。

【 0 1 6 4 】

[リン酸塩化成処理反応の電気化学反応 - 3 (陰極処理)]

電解リン酸塩化成処理は、「陽極処理 + 陰極処理」の方法が採用される。この場合、陽極処理の機能は、被処理物表面を溶解し、皮膜の密着性を確保する事である。陰極処理は皮膜の形成を行なう。

【 0 1 6 5 】

尚、陽極処理は、場合により省略することができる。これは、皮膜の密着性を要しない場合、及び電解リン酸塩化成処理浴が、従来の無電解処理浴より P H が低く、無電解でも素材を溶解する傾向にある場合、素材の溶解反応が無電解でも行われる時である。

【 0 1 6 6 】

従来の無電解リン酸塩化成処理は、「被処理物の溶解反応」と「皮膜形成に関連する反応」が、同一表面で行われている。しかし、本発明の陰極電解処理は、表 3 に示した様に陰極となる被処理物の表面では「被処理物の溶解反応」を行わない。そして、被処理物表面 (陰極) では、「皮膜形成に関連する反応」だけがおこなわれる。

【 0 1 6 7 】

陰極電解処理に関与する電気化学反応系は、図 2 で述べた分類に従えば、3 つの反応系がある。

【 0 1 6 8 】

- i 電極 (陽極 - 陰極) 間の金属イオンの酸化 - 還元 (溶解 - 析出) 反応系 (図 2 の ▲ 1 ▼ - 1)
- ii 電極 (陽極 - 陰極) 間の陰イオン、溶媒 (水) の酸化 - 還元反応系 (図 2 の ▲ 1 ▼ - 2 ,)
- iii 陰極表面での陰イオン・溶媒 (水) のアノード反応と金属イオンのカソード反応 (図 2 の ▲ 2 ▼ - 2 及び ▲ 1 ▼ - 3)

以下順に説明する。

【 0 1 6 9 】

- i 電極 (陽極 - 陰極) 間の金属イオンの酸化 - 還元 (溶解 - 析出) 反応系 (図 2 の ▲ 1 ▼ - 1)

この電極間反応は、陰極表面カソード反応 (金属イオンの還元、析出) と、陽極表面のアノード反応 (金属の溶解) から形成される。外部電源を用いた電解反応であり、陰極表面は、カソード反応的に大きな電気化学エネルギーを受けるため、電荷の変化 (還元) を伴う析出反応を行なう事ができる。カソード析出反応は、ニッケル、銅、鉄、亜鉛等の金属イオンの、電荷の変化 (還元) を伴う析出反応であり、下地金属に対し、電気めっきと同等の作用で結合する。尚、鉄、亜鉛等のリン酸塩を形成皮膜となる金属は、電荷の変化を伴わないリン酸塩として優先的に析出するが、電荷の変化を伴う溶解析出電位が、水のアノード反応電位 (- 0 . 8 3 V) 以上であり、電荷を変化させ金属として析出することも可能である。

【 0 1 7 0 】

- ii 電極 (陽極 - 陰極) 間の陰イオン、溶媒 (水) の酸化 - 還元反応系 (図 2 の ▲ 1 ▼ - 2 及び ▲ 1 ▼ - 3)

この電極間反応は、陰極表面アノード反応 (リン酸イオンの解離、酸化とリン酸塩の生成、及び溶媒 (水) の酸化) と、陽極表面のカソード反応 (硝酸イオンの還元、及び溶媒 (水) の還元) から形成される。この電気化学反応系が形成される事で、生成するリン酸塩結晶は皮膜として電気化学的に陰極表面にしっかりと結合される。

【 0 1 7 1 】

- iii 陰極表面での陰イオン・溶媒 (水) のアノード反応と金属イオンのカソード反応 (図

10

20

30

40

50

2 の ▲ 2 ▼ - 2)

この反応系は、陰極表面での水の酸化反応（（１９）式、アノード反応）と、金属イオンの、電荷の変化（還元）を伴うカソード析出反応（（１３）、（１４）、（１５）、（１６）式）との間に形成される。この反応系が形成される事で、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位（溶解 - 析出平衡電位）が、水のアノード反応電位である - 0.83 V（水素標準電極電位）程度以上の金属の直接析出が可能となる。先に述べたように、電気化学反応系では、その電極電位は、カソード反応が、アノード反応よりも上位である事が定義されている。したがって、この反応系が形成される事により、亜鉛（溶解 - 析出平衡電位（水素標準電極電位） = - 0.77 V）以上の溶解 - 析出平衡電位を有する金属イオンの析出が可能である事を保証する。すなわち、■

10

ナトリウムの溶解 - 析出平衡電位（（水素標準電極電位） = - 2.7 V）、カリウムの溶解 - 析出平衡電位（（水素標準電極電位） = - 2.9 V）等、溶解 - 析出平衡電位の低い金属は電解析出不可であり、皮膜成分とならない金属である。故に、それらの金属イオンは、電解処理皮膜形成を妨害することになる。

【 0 1 7 2 】

尚、Zn、Fe等は理論的には金属として電荷を変化させ析出することは可能である。しかし、Zn、Fe等は、処理浴中でリン酸イオンと錯体を形成して存在するのが一般的である。そして、リン酸塩として析出する方がエネルギー的に容易である。故に、Zn、Fe等は、皮膜にはリン酸塩として優先的に存在する事になる。

20

【 0 1 7 3 】

本発明の陰極電解処理では、前記皮膜の成分以外の金属イオンを 0 ~ 400 ppm程度好ましくは 0 ~ 100 ppm以下とするとともに、前記被処理物表面における電解処理皮膜形成を妨害する固形物を実質的に含有しないようにしたので、リン酸塩を形成しない金属を複合皮膜中に取り込むことができたため、複合皮膜自体が従来の「めっき」の特性に近づけることができた。そのため、形成するリン酸塩化成皮膜が電気化学的に高いエネルギーを授受され、陰極（被処理物）にしっかりと密着・固定することができた。

【 0 1 7 4 】

本発明では、電極（陽極 - 陰極）間の金属イオンの酸化 - 還元（溶解 - 析出）反応系は、外部電源の接続により継続して形成される。故に、Ni等金属を、全皮膜形成過程で還元 → 析出させ、分布させる事が可能となる。また、特定の金属のみ含ませる事も可能となり、ある金属を含ませない事も可能となる。すなわち、陰極処理皮膜形成反応の制御が可能となった。

30

【 0 1 7 5 】

〔電解リン酸塩化成処理皮膜の特徴〕

本発明において、特に、注目すべきは、電荷の変化を伴う金属の析出が、皮膜形成の全期間を通して可能となる事である。これは、「電気めっき」と同じ現象である。

【 0 1 7 6 】

すなわち、電解リン酸塩皮膜は、「リン酸塩含有複合電気めっき膜」と言う事ができる。すなわち、リン酸塩化成皮膜の最表面で、原子数濃度比が、リン酸塩を形成しない金属（例：Ni）がリン酸塩を形成する元素であるリン（P）の 1 / 4 よりも、多く含む皮膜を形成することができた。（表 10、実施例 1 の EDX 皮膜分析結果参照、表 16、実施例 4、実施例 5 の EDX 皮膜分析結果参照）このような皮膜は、リン酸塩の結晶化作用を利用し皮膜を形成した、従来の無電解処理では実現不可能な皮膜である。

40

【 0 1 7 7 】

（原子数濃度比 $Ni / P = 1 / 4$ は、 $Ni / Zn_3 (PO_4)_2$ が 1 / 2 の存在比である事に対応する。）

尚、電荷の変化を伴う金属の陰極電解処理をしない事で、無電解処理と同様に、電荷の変化を伴う金属の析出を全く無くすることも可能である。（表 12、実施例 2 の EDX 皮膜分析結果参照）

50

さらに、本発明の電解リン酸塩化成処理皮膜のもう1つの特徴は、皮膜をX線回折した時、リン酸塩結晶のピークを持たない皮膜を形成することである。(表16、図16、図17の実施例3参照)これも、皮膜形成が電解処理のため、電荷の変化を伴う金属(例、Ni)の析出が、皮膜形成の全期間を通して可能となる為である。すなわち、リン酸塩結晶の析出を、電荷の変化を伴う金属(例、Ni)の析出に従属させ、リン酸塩結晶を金属成分の中に微細に分散させた結果であると考ええる。実施例3の皮膜はリン(P)、Znを含んでおりリン酸塩を含んだ皮膜であるが、リン酸塩結晶はNi金属と分散し皮膜となっている。それは、皮膜断面方向のEPMA元素分析写真(表17、図20~29)に示されている。この皮膜は、「リン酸塩含有複合電気めっき膜」と言う事ができる。

【0178】

10

以上のように、本発明は、電気化学反応の原則に適した、電解リン酸塩化成処理を開発したのである。

【0179】

即ち、リン酸塩化成皮膜を、従来のリン酸塩結晶を主とする皮膜から、リン酸塩と、金属から構成される皮膜をも形成することができるリン酸塩化成処理方法を提供することができたことである。

【0180】

さらに、本発明にて得られた複合皮膜は、リン酸塩でない金属材料を含有する物とすることができた。

【0181】

20

従って、この新しいリン酸塩化成処理は、電気めっきが金属の種類を問わず適用されると同様に、多くの金属材料に適用できる複合皮膜を得ることができるものである。

【0182】

【発明の実施の態様】

[電解リン酸塩化成処理の構成]

電解リン酸塩化成処理は、▲1▼装置▲2▼処理浴組成▲3▼処理浴電気化学的条件▲4▼電解方式から構成される。

【0183】

はじめに、本件電解リン酸塩化成処理方法に使用する装置について図3を用いて説明する。

30

【0184】

図3は、陰極電解処理時の構成である。

【0185】

ここで、1は、本発明のリン酸塩化成処理浴、2は、被処理物、3及び4は、作用電極であり、3は、前記リン酸塩化成処理浴にて、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属材料よりなる作用電極、4は、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電解分解反応電位以上又は-0.83V(水素標準電極電位で表示)以上である金属材料よりなる作用電極である。

【0186】

40

また、5は、被処理物2と作用電極3、4との間に電圧を印加する電源、6は、リン酸塩化成処理浴1を有する浴槽中より、リン酸塩化成処理浴1の一部を取り出し、リン酸塩化成処理浴1の液体としてのエネルギー状態を熱力学的に安定にするためのろ過・循環ポンプであり、7は、成膜反応過程にてリン酸塩化成処理浴1中に析出した固形分を除去するろ過機である。

【0187】

8は、前記被処理物が前記リン酸塩化成処理浴と接触していない場合において、使用するリン酸塩化成処理浴1に対して不溶性の材料よりなる休止電解陽電極、9は、リン酸塩化成処理浴1の成分の濃度よりも高い濃度よりなる補給薬品、10は、この補給薬品を処理浴中に投入させるための薬品補給ポンプである。

50

【0188】

11は、処理浴のPHやORP等を測定するセンサ12からの情報に基づいて、補給薬品の投入量や印加電圧等を制御する制御コンピュータである。

【0189】

図3において、以下本発明を説明する。

【0190】

本発明においては、直流電源を介して、被処理物（被処理物）は、陰極に接続され、リン酸塩皮膜を形成する金属又は浴に不溶である導電性材料から構成される電極（以後、作用電極と称する）は陽極に接続される。尚、陽極電解処理時には、被処理物は陽極に接続され、浴に不溶である導電性材料が、陰極に接続される。

10

【0191】

陽極電解処理の場合は、作用電極（対極）は1種類である。

【0192】

陰極電解処理の場合は、作用電極は1種類だけの場合もあるが、複数種類（材料）を電極として使用する事もある。又、電解に使用する直流電源は、作用電極毎に設置するのが望ましい。それは、1つの直流電源から複数の同種類の電極接続した場合、電流の流れやすい場所に配置した電極に多くの電流が流れ、そうでない電極に電流が流れないという現象が起きるのを防ぐためである。

【0193】

処理槽には、休止電解用電極が設置される。休止電解用電極（陽極）は、浴に不溶な導電性材料を用いる。この電極の役割は、被処理物（被処理物）が処理されない時（電解休止時）、作用電極の溶解を防止する事である。電解休止時には、この不溶な導電性材料を陽極とし、作用電極を陰極として、直流電源に接続される。そして、作用電極が溶解しない程度の微電解をする。この電解を休止電解と言う。この休止電解により、電解休止時に作用電極が浴に溶解するのを防止し、処理浴の分解を防止する。

20

【0194】

循環ポンプは、処理浴をろ過・循環するために使用する。また、生成してしまったスラッジを除去するため濾過機を使用する。電解処理を終了して、被処理物への電流を止めた時、被処理物に蓄積された電荷が処理浴に放出される現象が起きる。その際、皮膜の1部分が、浴に放出される。それらが蓄積されると、スラッジが生成する事になる。それらの現象が継続すると、スラッジが継続して生成される事になる。処理浴のろ過・循環はそれらの現象を抑制する。

30

【0195】

センサー電極槽は、PH電極、ORT電極、EC（電気伝導度）電極、温度計電極等を設置する。処理槽では、電解電流が流れるため、これらの電極を設置する事はできない。故に、別途、設置する。

【0196】

補給薬品タンク、及び補給ポンプは、薬品を補給するため設置する。尚、薬品は、処理浴のろ過・循環経路で、電解槽と分離した後の部分（槽）に補給するのが望ましい。これは、電解槽は休止中も常時微電解されており、電気化学的に非常に活性であり、その活性な槽に処理浴よりも濃度大であり、活性な薬品を補給すると、薬品成分イオンが浴に溶解する前に反応し、スラッジを形成し易くなるからである。

40

【0197】

制御用コンピュータは電解処理（反応）を適切に行なうため、設置する。

【0198】

ここでリン酸の解離度について述べる。本発明の電解リン酸塩化成処理浴は、PHが0.5～5のリン酸塩化成処理浴である。そのリン酸塩化成処理浴が変化する主要因は、処理浴（リン酸塩化成処理浴）の成分であるリン酸（ H_3PO_4 ）が解離する事である。すなわち、リン酸（ H_3PO_4 ）が分解しリン酸の酸解離指数（ pK_a ）を大きくする事である。酸解離指数（ pK_a ）は、解離定数の逆数の対数値であり、その値が大きいほど酸の解離

50

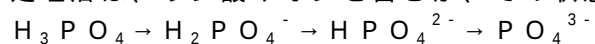
度が低い事を示す。すなわち、酸としての強さが低い事を示す。

【0199】

正リン酸 (H_3PO_4) の解離度は、 $\text{pK a} = 2.15$ であるが、 H_3PO_4 が H^+ を解離した状態である H_2PO_4^- の解離度は、 $\text{pK a} = 7.2$ である。この事は、酸としては H_2PO_4^- は、 H_3PO_4 より弱い事を示している。

【0200】

処理浴は、リン酸イオンを含むが、その状態は、電解により、



と変化 (還元) し、最終的にリン酸塩 ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ 等) となり、皮膜となる。

【0201】

故に、処理浴の H_3PO_4 は、常に解離し H_2PO_4^- になるような影響下にある。この事は、処理浴のリン酸の状態が、 H_3PO_4 主体であるか、 H_2PO_4^- 主体であるかによって、処理浴の酸活性度が、大きく異なる事を示している。

【0202】

そして、 H_3PO_4 を主体する場合には、処理浴の酸活性度は相対的に大きくなり、 H_3PO_4 は処理浴中で酸 (H^+) を消費する方向 (リン酸が解離する方向) で、安定化する。すなわち、 H_3PO_4 を主体に含む溶液は、酸 (H^+) を消費するが、その対象は、処理浴に浸漬した Fe 電極を溶解し、酸 (H^+) を消費する事になる。そのような作用は、処理浴が分解し、スラッジを生成する事である。

【0203】

そのような事から、 H_3PO_4 を主体する処理浴は、酸 (H^+) を多く含む事になり、酸 (H^+) を含む比率が大きいだけ、処理浴中に溶解する金属イオンの比率が小さくなる。その結果、処理浴中の「リン酸塩となり皮膜に入る金属 (Zn、Fe、Mn 等) 成分イオン / リン酸イオン及びリン酸」の比率は、相対的に小さくなる。

【0204】

一方、処理浴が H_2PO_4^- 主体である場合には、酸 (H^+) を多く含む代わりに金属イオンを含む事になり、処理浴中に溶解する金属イオンの比率が大きくなる。その結果、処理浴中の「リン酸塩となり皮膜に入る金属 (Zn、Fe、Mn 等) 成分イオン / リン酸イオン及びリン酸」の比率は、相対的に大きくなる。

【0205】

このような事は、処理浴のリン酸の解離度は、「リン酸塩となり皮膜に入る金属 (Zn、Fe、Mn 等) 成分イオン / リン酸イオン及びリン酸」の比率を制御する事で可能である事を示している。すなわち、電解処理での処理浴の安定度は、「リン酸塩となり皮膜に入る金属 (Zn、Fe、Mn 等) 成分イオン / リン酸イオン及びリン酸」の比率を制御する事で可能である。

【0206】

リン酸塩となり皮膜に入る金属 (Zn、Fe、Mn 等) 成分イオンに着目するのは、それらの金属イオンは、溶液中でリン酸イオン (H_2PO_4^-) と錯体を形成し、それによってリン酸イオン (H_2PO_4^-) が安定化する為である。故に、リン酸塩とならない金属 (Ni, Cu 等) イオンを溶解させても、リン酸イオン (H_2PO_4^-) の錯体化にはならず、処理浴の安定化には寄与しない。

【0207】

尚、「リン酸塩となり皮膜に入る金属 (Zn、Fe、Mn 等) 成分イオン / リン酸イオン及びリン酸」の比率は、イオンの濃度 (g / l) 比率で、表示できる。

【0208】

実用化を考慮し、量産での流動を想定した場合、処理浴の安定化は極めて重要である。

【0209】

リン酸イオン、硝酸イオン、リン酸塩となり皮膜に入る金属 (Zn、Fe、Mn 等) 成分イオン、リン酸塩とならない金属 (Ni, Cu 等) イオンを含む電解リン酸塩化成処理浴の場合、「リン酸塩となり皮膜に入る金属 (Zn、Fe、Mn 等) 成分イオン濃度 (g /

10

20

30

40

50

1) / (リン酸イオン及びリン酸の濃度 (g / l))」比率は、1 / 10 (= 0.1) 以上の範囲にあるのが適切である。望ましくは、1 / 4 (= 0.25) ~ 3 の範囲である。

【0210】

上記の比率が 0.1 以下の場合には、処理浴は正リン酸 (H_3PO_4) の比率が大きくなり、処理浴の安定性は小さくなる。(実施例 1 は Zn イオン = 0.4 g / l、リン酸イオン = 7.6 g / l であるが、Fe 電極表面積 = 380 cm² / 個、電解量 = 51 A / 8 個と他の実施例に比較し、Fe の電解量大である。故に、上記の「リン酸塩となり皮膜に入る金属 (Zn、Fe、Mn 等) 成分イオン濃度 (g / l) / (リン酸イオン及びリン酸の濃度 (g / l))」比率は 0.1 以上になると推定する。)

又、上記の比率の上限は、「リン酸塩となり皮膜に入る金属 (Zn、Mn 等) 成分イオンの処理浴での溶解度」と「実用的な視点」で決められる。

10

【0211】

本発明では、上記のリン酸塩となり皮膜に入る金属イオンは、硝酸塩を溶解し溶液 (処理浴) とする。硝酸 Zn、硝酸 Mn は、溶解度の大きい化合物である。硝酸 Zn 溶液、又は硝酸 Zn + 硝酸 Ni 溶液にリン酸を 1 ~ 10 g / l 程度添加し電解処理をする事は可能である。そのような場合、処理浴を濁らせて皮膜形成を阻害する大きな要因は、溶液の溶解度である。電解リン酸塩化成処理では、Zn、Ni 等が溶解している事が前提であるが、硝酸亜鉛として溶解した場合には、亜鉛を 100 g / l 溶解する事は可能である。従って、溶解度で限定すれば、「リン酸塩となり皮膜に入る金属 (Zn、Fe、Mn 等) 成分イオン濃度 (g / l) / (リン酸イオン及びリン酸の濃度 (g / l))」の上限は 10 ~ 100 程度となる。

20

【0212】

もう 1 つの上限を決める要素は、「実用的な視点」である。それは、一般的に薬品濃度を低くする事を要求する。その視点から判断すれば、「リン酸塩となり皮膜に入る金属 (Zn、Fe 等) 成分イオン濃度 (g / l) / (リン酸イオン及びリン酸の濃度 (g / l))」の上限は 4 程度が、妥当と考える。(但し、Fe イオンは、溶液中では第 1 Fe イオン (Fe^{2+}) としては存在できず第 2 Fe イオン (Fe^{3+}) となるため、凝集性が強く、処理浴に補給した段階で、スラッジを生成することが認められたため補給液には使用できない。)

〔処理浴組成〕

30

電解リン酸塩化成処理浴は、基本的に以下の成分に分類される。

【0213】

即ち、陰イオンとしては、▲1▼硝酸イオン (窒素を含むオキソ酸 (酸素酸) イオン、但し、硝酸イオンは、硝酸 Ni、硝酸 Zn 等を溶解し得られたものであり、硝酸 (HNO_3) から供給されたものでない事) ▲2▼リン酸イオンを有する。また、陽イオンとしては、▲1▼亜鉛、マンガ、カルシウム、鉄等皮膜中にリン酸塩として結晶化する金属イオンであり、リン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオン、▲2▼・ニッケル、銅、等金属イオンの電荷が変化 (還元) し析出 (皮膜化) する金属イオン及び、溶解している金属として、析出平衡電位が水のアノード電気分解電位である - 0.83 V (水素標準電極電位) 以上である金属イオンがある。

40

【0214】

この処理浴組成分類の特徴は、処理浴成分を皮膜形成反応での役割 (機能) に応じて、4 つに分類した事である。このような見方 (認識) は、従来のリン酸塩化成処理の中にはない。

【0215】

尚、上記以外の成分も、必要に応じて加える事ができる。例えば、アルミ材を対象にした場合のフッ素イオン、銅材を対象にした場合の塩素イオンの例等が挙げられる。

【0216】

無電解処理では、金属イオンの電荷が変化 (還元) し析出 (皮膜化) する金属イオンは、鉄鋼を処理する場合の、ニッケルのみであった。しかもニッケルは鉄の界面に析出するの

50

みで、皮膜の最表面には存在する事が出来ない。これは、ニッケルの電荷の変化を伴う析出が、鉄の溶解に対応してのみ行なわれる事に対応している事を示している。鉄鋼の界面以外では、鉄の溶解がないためニッケルは析出しないのである。この事は、従来の無電解処理皮膜の特徴を示している。すなわち、無電解処理から得られる皮膜は、リン酸塩主体の皮膜となるのである。

【0217】

しかし、本実施態様では、ニッケル等の金属イオンの電荷が変化（還元）し析出（皮膜化）する金属イオンは、電解質溶液の中で、外部電源を用いて還元できる環境の中では、範囲を広げる事ができる。原理的には、電解処理において、陰極表面での水のアノード電気分解反応電位（ -0.83V ）以上の、溶解 - 析出平衡電位（カソード析出反応電位）である金属イオンは、析出可能である。それに該当する金属は、銅、ニッケル、鉄、亜鉛、錫、鉛、クロム、等がある。

10

【0218】

また、処理浴は、金属イオンの電荷が変化（還元）し析出（皮膜化）する金属イオンを微量に（ 0.1g/l 以下）含むか、全く含まない事が望まれる場合もある。これは、皮膜の素材への密着性を低下させる場合である。鉄鋼の冷鍛加工潤滑処理に用いる皮膜は、素材と密着性が低下している均一なリン酸亜鉛結晶を皮膜として形成するのが望ましい。密着性が良いと潤滑性が低下するからである。このような皮膜形成には、Ni等電荷が変化（還元）し析出する金属イオンを含まない浴が必要である。

【0219】

なお、処理浴の組成に関しては、皮膜形成に関与しない物質はできるだけ含まない様にすべきである。故に、陽イオン（金属イオン）では、脱脂剤に使用されるナトリウムイオン等の混入を制限すべきである。そして、リン酸塩化成処理に補給する薬品にNaイオン、Kイオン、Clイオン、硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）等を含むべきではない。

20

【0220】

Naイオン等不要なイオンは、可能な限り少ない方が望ましい。現実の対応としては、軟水化処理した水を前工程の洗浄に用いることは避けるべきである。そして、処理浴のNaイオン等不要なイオンの濃度を、 400ppm 以下、好ましくは、 100ppm 以下を目安とするのが望ましいと考える。

【0221】

次に、各項目における好ましい組成については、以下のように規定する。

30

【0222】

硝酸イオン濃度は、 $6\text{g/l} \sim 140\text{g/l}$ 、リン酸イオン及びリン酸の濃度は、 $0.5\text{g/l} \sim 60\text{g/l}$ 、例えば、亜鉛、マンガン、鉄及びカルシウムの少なくとも1種よりなるリン酸イオンとリン酸塩化成処理浴中で錯体を形成する金属イオンの濃度は、 $1\text{g/l} \sim 70\text{g/l}$ 及び例えばニッケル、銅、鉄、亜鉛及びクロムの少なくとも1種よりなるリン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のアノード電気分解反応電位以上又は -0.83V （水素標準電極電位で表示）以上である金属イオンの濃度は、 $0\text{g/l} \sim 40\text{g/l}$ であることが好ましい。

【0223】

〔処理浴電気化学的条件〕

処理浴電気化学的条件規定する項目として、PH、ORP（酸化還元電位）、EC（電気伝導度）、温度がある。無電解処理では、電気化学反応の推進エネルギーを化成処理浴の有する化学エネルギーに依存していた。故に、電気化学反応の状況を規定する電気化学的条件については、厳密に規定する必要が有る。しかし、電解処理では、電気化学反応の推進エネルギーを外部電源に依存している。すなわち、電気化学的条件が反応の推進に寄与する程度は、無電解処理に比較し小さい。故に、処理浴の電気化学的条件を厳密に規定する必要はない。

40

【0224】

これは、「電気めっき」など実用化されている電解処理で、電気化学的条件の積極的な管

50

理を行なっていない事に対応している。

【 0 2 2 5 】

以下に各項目の好ましい範囲を示す。

【 0 2 2 6 】

はじめに、P H の好ましい範囲としては、0 . 5 ~ 5 の範囲がよい。P H の幅が大きいのは、処理浴の組成に対応するからである。本実施態様の処理浴は、皮膜形成に關与しない物質を含まない、電解質処理浴である事を原則としている。故に、P H 4 以上の領域でも処理浴はスラッジを生成する事なく、存在する事が可能である。

【 0 2 2 7 】

処理浴の O R P (酸化還元電位) は、処理浴の組成を反映するものである。表 3 に、電解リン酸塩化成処理反応關与する反応式を示している。その中で最も高い反応電位を有するのは、水のカソード分解反応 (1 . 2 3 V) である。また、最も低い反応電位を示すものは、同じく水のアノード電気分解反応 (- 0 . 8 3 V) である。故に、本発明の処理浴の O R P は、原理的には - 0 . 8 3 V から 1 . 2 3 V の間が好ましい。

10

【 0 2 2 8 】

さらには、0 ~ 1 V (水素標準電極電位) の範囲が好ましい。

【 0 2 2 9 】

E C (電気伝導度) 処理浴の組成を反映する。また、伝導度の測定方法は厳密に標準化されているのではない。一般的な測定では、4 ~ 6 0 m S の範囲が好ましい。

【 0 2 3 0 】

20

皮膜形成するだけならば、処理浴温度は、1 0 ~ 9 0 の範囲が好ましい。それは、処理浴が皮膜形成に關与しないイオンを含まない為、熱に対し安定である事、及び反応推進に外部電源を用いるため、低温領域でもエネルギーを補給できるからである。

【 0 2 3 1 】

実用的な温度は、処理浴の組成により異なる。

【 0 2 3 2 】

[電解方式 (陰極電解リン酸塩化成処理反応の制御)]

陰極電解処理反応の実際的な制御は、形成する皮膜の性質に対応して、作用 (陽極) 電極材料、処理浴組成及び電解方法、条件の 3 つの構成要素を組み合わせで行う。

【 0 2 3 3 】

30

以下、個々の内要を説明する。

【 0 2 3 4 】

作用 (陽極) 電極材料において、陽極電極材料は皮膜を形成する、金属材料が選ばれる。例えば、鉄、亜鉛、ニッケル及び銅等が一般的である。これらの金属以外には、リン酸塩化合物を形成する、マンガン含有合金材、カルシウム含有合金材及びマグネシウム合金材を使用する事も可能である。また、錫、鉛等の - 0 . 8 3 V 以上の標準電極電位を有する金属材料を用いる事の可能性もある。それらの金属は陽極として、単独でも、また、複数の材料を組み合わせても使用する事ができる。

【 0 2 3 5 】

処理浴組成 (陰イオン、陽イオン) については、前述した。ただし、本実施態様においては、処理浴は、硝酸イオン、リン酸イオン以外の陰イオンは、原則として含まないが、被処理材の種類によっては、他のイオンを含む事ができる場合もある。例えば、銅材にリン酸塩化成処理を形成する場合、C l イオンを含む事を考慮する事もできる。これは、陽極処理時の作用であるが、C l イオンは銅材に対し下記のアノード反応をする。

40

【 0 2 3 6 】

$Cu + Cl^- \rightarrow CuCl + e^-$ (0 . 1 3 7 V) (2 0)

C u C l は皮膜に組み込まれる為、適切に添加すれば、処理浴に C l イオンとして、残留し増加する事はない。

【 0 2 3 7 】

又、アルミ材に皮膜処理する場合には、アルミ材の溶解反応を促進する意図から、フッ素

50

イオンを少量含ませる事もできる。この場合、フッ素イオンは、皮膜成分とならないが、アルミ材の溶解反応を促進するには、有効である。故に、フッ素イオンは、処理浴からの持ち出し分を補給する程度の、少量の添加は許容される。

【0238】

電解方法・条件は、選択した作用電極（陽極）と被処理物（陰極）との間に、どのような電圧・電流を印加するかである。電解方法・条件は、選択した作用電極の種類、及び、形成する皮膜の種類によって異なる。作用電極は、一般的には、「リン酸塩として結晶化する金属（亜鉛、鉄、）」と「金属イオンが還元され析出する金属（ニッケル、銅、）」の2種類を用いる。

【0239】

金属との密着性を確保するためには、最初に「金属イオンが還元され析出する金属（ニッケル、銅、）」を作用電極に用いた電解を行った後、次いで「リン酸塩として結晶化する金属（亜鉛、鉄、）」を作用電極に用いた電解を単独するか、2種類の電解を併用して行うのが望ましい。

【0240】

金属との密着性を確保しないためには、「リン酸塩として結晶化する金属（亜鉛、鉄、）」を作用電極に用いた電解のみを行うのが望ましい。

【0241】

電解電圧は1～50V，電解電流は0.01～10A/dm²が通常の範囲である。又、電解時間は特に規定しない。

【0242】

陰極電解処理を工夫する事で、各種の皮膜を形成できる。例えば、亜鉛を多く含む浴を使用し、亜鉛電極を用いる事で、亜鉛を多く含む皮膜を形成する事は可能である。そのような皮膜は、冷鍛加工下地に適用される。

【0243】

また、ニッケルを多く含む浴を使用し、最初にNi電極を用い電解し、次いで、Ni電極と鉄電極を用いそれぞれの電解を行う事で、鉄鋼材料表面にニッケルを多く含む皮膜を形成する事ができる。ニッケルを多く含む皮膜は、鉄素地（下地）との密着性に優れており、塗装下地に適している。

【0244】

[従来の電解処理との違い]

本実施態様の特徴を明らかにするため、従来の電解リン酸塩化成処理方法との相違点を表5に示す。

【0245】

基本的な違いは、処理浴の組成である。本実施態様の処理浴が、「電解反応で溶液内成分を反応させるために適した不純物を含まない浴」であるのに対し、従来の電解処理浴は、「無電解処理浴の内容を引き継いでいる、不純物を含んだ浴」である点が大きく異なる。

【0246】

【表5】

10

20

30

電解処理反応の違い（従来技術と今回の発明）

	従 来	本実施態様
処理浴組成	①りん酸イオン、硝酸イオン ②皮膜形成金属イオン ③皮膜に関与しない陽イオン (Na ⁺ 、等) ④促進剤(亜硝酸イオン、解離度の小さいイオン)	①りん酸イオン、硝酸イオン ②皮膜形成金属イオン
処理浴の電気化学的条件	PH = 2 ~ 4 ORP = 460 ~ 860 mV 温度 = 20 ~ 40 °C	PH = 0.5 ~ 5 ORP = 200 ~ 1000 mV 温度 = 10 ~ 90 °C
電解条件	電圧 = 0 ~ 10 V 電流 = 0.01 ~ 4 A/dm ²	電圧 = 0 ~ 50 V 電流 = 0.01 ~ 10 A/dm ²

10

【 0 2 4 7 】

[電解リン酸塩化成皮膜の考察]

20

次に、本実施例において、得ることのできる皮膜について説明する。

【 0 2 4 8 】

前述したように、本実施態様の皮膜形成反応は、従来方式と電気化学反応の内容が異なっている。本実施態様の電気化学反応の内容は、陰極電解処理反応の分類（表 4）で示したように、「電極間電解反応」が主体である。

【 0 2 4 9 】

しかし、特再平 5 - 8 2 2 4 8 1 号公報を含めて、従来技術は、そのような「電極間電解反応」を想定していない。特再平 5 - 8 2 2 4 8 1 号公報は、従来の無電解リン酸塩化成処理での電気化学反応を補強するための、電解処理を意図している。

【 0 2 5 0 】

30

無電解処理浴は、電解反応は「同一金属表面での被処理物（固体）と処理浴（液体）との間の、電解反応」が主体である。本発明と無電解処理との違い（内容）をまとめると表 6 になる。

【 0 2 5 1 】

【 表 6 】

電解反応の相違

		無電解処理	電解処理（本発明）
反応 内 要	電解反応方式	同一表面での被処理物(固体)と溶液との間の電気化学反応	処理浴内での電極間の電気化学反応が主体
	溶媒(水)の電気分解反応	無し	有り
皮 膜 へ の 影 響	リン酸塩結晶の生成機構	促進剤 (NO_2^-) の還元反応(カソード反応)に対応し、リン酸塩が析出(酸化、アノード反応)	電極間の電気化学反応により析出
	電荷の変化を伴う金属の析出	原則的に無し 但し、鉄に皮膜形成の場合、鉄の溶解(アノード反応)に伴い溶解したニッケルの還元、析出(カソード反応)が鉄素地界面にて、僅かに認められる。	・有り 電極間の電気化学反応により全皮膜形成期間を通じて析出可能。 ・無しも可能

10

20

【 0 2 5 2 】

本発明の皮膜の特徴は、電極間の電気化学反応が主体の皮膜と言うことである。すなわち、無電解処理から得られる皮膜よりも、大きな電気化学エネルギーを得て形成される皮膜である。

【 0 2 5 3 】

【 実施例 】

実施例、比較例の工程は、表 7 に示す。

30

【 0 2 5 4 】

脱脂工程は、所定濃度・温度の、アルカリ脱脂材を使用し、4～5分浸漬する。酸洗工程は、10%塩酸溶液に5～10分浸漬する。表面調整は、日本パーカライジング社製 PL-ZT0.2%に浸漬する。水洗工程は、脱脂材等の薬品が被処理物から確実に除去されるまで行なう。電着塗装は、日本ペイント社製パワートップ U-56 を用い、焼き付け後の塗装膜厚を 20～25 μm としている。

【 0 2 5 5 】

【 表 7 】

実施例、比較例の工程
(○印は行なった工程、－印は行なっていない工程)

工程	脱脂→	水洗→	酸洗→	水洗→	表面調整→	リン酸塩化成処理→	水洗→	化成処理以降の工程
実施例 1	○	○	－	－	－	○	○	純水水洗→電着塗装→純水水洗→焼付(190℃、25分)
比較例 1	○	○	－	－	○	○	○	
実施例 2	○	○	－	－	○	○	○	5%ステアリン酸ソーダ溶液浸漬(85℃、5分)→冷鍛プレス
比較例 2	○	○	○	○	○	○	○	
実施例 3	○	○	－	－	－	○	○	純水水洗→電着塗装→純水水洗→焼付(190℃、25分)
比較例 3	○	○	－	－	－	○	○	
実施例 4	○	○	－	－	－	○	○	純水水洗→電着塗装→純水水洗→焼付(190℃、25分)
実施例 5	○	○	－	－	－	○	○	

10

20

【0256】

表8に、実施例、比較例のリン酸塩化成処理浴の組成、電気化学的条件を示す。

【0257】

【表8】

30

リン酸塩化成処理の組成、電気化学的条件

	処理浴の組成 (g/l)					処理浴の 化学分析値		処理浴の 電気化学的条件			
	リン酸 イオン	硝酸 イオン	ニッケル イオン	亜鉛 イオン	ナトリ ウム イオン	全酸度 (Pt)	促進剤濃度 (Pt)	PH	ORP (mV) Ag/AgCl 電極電位	E C (mS)	温度 (°C)
実施例 1	7.6	12	5.5	0.4	0	20	0	0.5	270	15.3	27.6
比較例 1	7	20	0.5	3	6.4	12	5	3.05	520	—	28
実施例 2	21.2	20.2	0.25	17.1	0	44	0	2.17	399	21	32.4
比較例 2	日本パナカ(株) パルボント3500浴 無電解処理浴 (80°C) 15分浸漬					50	2.5	—	—	—	80
実施例 3	4.3	17.1	6	0.8	0	28	0	1.2	275	20.9	30.4
比較例 3	7	19	4.5	2.5	0.6	21	0	2.77	356	24.5	36.4
実施例 4	2.8	10.1	3.8	0.4	0	18	0	2.09	338	9.1	28.7
実施例 5	2.9	11	3.9	0.4	0	18	0	2.18	318	8.7	27.7

10

20

【0258】

表9に、実施例、比較例の電解処理条件を示す。比較例2を除いて、リン酸塩化成処理浴は、ろ過・循環され、処理浴が分解し、スラッジが生成し濁る事のない様にしている。比較例2は、冷鍛潤滑処理に使用する厚膜タイプの皮膜である。無電解処理で厚膜とする為には、浴を加熱する必要がある、浴は80℃に維持されている。

【0259】

【表9】

実施例、比較例の電解処理条件

	処理数 (ヶ/ロット)	処理槽 の容量 (L)	電解条件			
			陽極処理	陰極処理		
				Ni 電極	Fe 電極	Zn 電極
実施例 1	8	200	9.6V×28A× 4秒立上げ、6秒保持 (電極面積= 380cm ² /ヶ)	——	17.7V×51A×4秒 立上げ、105秒保持 (電極面積= 380cm ² /ヶ)	——
比較例 1	——	25	電解無し(無電解処理:3分)			
実施例 2	5	25	2.9V×0.01A×30秒 立上げ (電極面積=20cm ² /ヶ)	——	2.9V×0.01A ×2分立上げ 11分休止 (電極面積= 20cm ² /ヶ)	5.5V×2.5A ×3分立上げ、 10分保持 (電極面積= 20cm ² /ヶ)
比較例 2	——	1000	電解無し(無電解処理:15分)			
実施例 3	8	200	20V×20A×4秒立上げ、 6秒保持 (電極面積=75cm ² /ヶ)	——	17.7V×51A× 4秒立上げ、 105秒保持 (電極面積= 75cm ² /ヶ)	——
比較例 3	1	25	2.5V×1.2A×10秒立上 げ、2秒休み (電極面積= 100cm ² /ヶ)	——	3V×1.3A× 10秒立ち上げ、 10秒保持×8回 (電極面積= 100cm ² /ヶ)	——
			上記の陽極処理→陰極処理を3回繰り返す			
実施例 4	8	200	18V×19A×1秒立上げ、 6秒保持	①(18V×31A×(1 秒休止→2秒立上 げ)×13回 ②9V×8A×15秒 立上げ58秒保持 (電極面積= 90cm ² /ヶ)	①42秒休止 ②11V×8A×20秒 立上げ、50秒 保持 (電極面積= 40cm ² /ヶ)	——
実施例 5	8	200	18V×19A×1秒立上げ、 6秒保持	①(18V×30A×(1 秒休止→2秒立上 げ)×13回 ②7V×0.4A×15 秒立上げ58秒保持 (電極面積= 90cm ² /ヶ)	①2秒休止 ②15V×16A×20 秒立上げ、50秒 保持 (電極面積= 40cm ² /ヶ)	——

【0260】

実施例 1

被処理物として、図の自動車用エアコン部品(クラッチ、ステータハウジング)を用いた。図4のステータハウジングは、塗装評価試験で平面部となる板(プレス打ち抜き部品)と外周部となるハウジング(プレス加工部品)を溶接し、接合したものである。外周部となるハウジングは、平板をプレス加工にて凹凸のある構造に変形したものである。それゆえ、ハウジング外周部は、プレス加工で大きく変形した面である。大きく変形した表面は、プレス加工時に、大きく変形すると同時に、潤滑油分が強く付着する。そのことから、表面処理時には、大きく変形した事、その際潤滑油分が、表面に固着する等の現象が生じる。そのため、その部分は、金属表面の化学作用に抵抗する(妨害する)傾向を有する様になり、その為、表面処理の性能が低下する方向になる。図4の例では、塗装耐食性が低下する。

【0261】

10

20

30

40

50

被処理物は、表 7 の工程、及び表 8、表 9、の条件でリン酸塩化成処理を実施した。なお、表 8 の O R P 表示値は、A g / A g C l 電極を基準として表示した電位 (m V) である。A g / A g C l 電極を基準として表示した値に + 2 1 0 m V すると、水素標準電極電位に換算される。

【 0 2 6 2 】

被処理物は、表 7 の化成処理以降の工程で、電着塗装を行なった。電着塗装を行なった被処理物は、塗装耐食性評価試験を行なった。塗装耐食性評価試験は、被処理物の平面部、及び外周部にナイフで素地に達するまで、塗膜に傷をつけ、5 5 、5 % 塩化ナトリウム溶液に 2 4 0 時間浸漬した。2 4 0 時間浸漬経過した被処理物は、水洗され、約 2 時間以上放置し、乾かした後、粘着テープを、ナイフで傷つけた塗膜面に貼り、強く剥がした。テープ剥離にて、剥がれた塗膜の幅を測定し、塗装耐食性の評価とする。剥離幅が小さいほうが、耐食性は良好である。塗装耐食性評価結果は、比較例 1 と比較し、表 1 0 に示す。

【 0 2 6 3 】

比較例 1

被処理物は、実施例 1 と同じものを用いる。工程は、表面調整工程を追加した事と、リン酸塩化成処理を無電解で行う事を除いては、実施例 1 と同じである。リン酸塩化成処理は、表 8、表 9、に示す方法で、無電解処理で実施した。塗装耐食性の評価も実施例 1 と同じ方法で実施した。塗装耐食性評価結果は、実施例 1 と比較し、表 1 0 に示す。

【 0 2 6 4 】

[塗装耐食性評価結果]

塗装耐食性評価結果を表 1 0 に示す。実施例 1 と比較例 1 の比較では明らかに、実施例の方が耐食性良好である。また、平面部と外周部では、平面部の方が良好であるが、実施例 1 の場合は、差はほとんど見られない。しかし、比較例 1 では、平面部と外周部には、耐食性の大きな違いが生じている。これは、先に述べたように、無電解処理では、プレス加工により、金属表面の化成処理反応が低下した影響が出ているのである。実施例 1 は、電解処理である為、電解反応に大きな電気化学エネルギーを用いることができる。その為、プレス加工の影響なく、リン酸塩化成皮膜を形成するため良好な耐食性を有する。

【 0 2 6 5 】

【表 1 0】

塗装耐食性評価結果 (最大剥離幅)

	塩水浸漬試験後剥離幅 (mm)	
	平面部	外周部
実施例 1 (電解処理)	0	1 以下
比較例 1 (無電解処理)	5	全面剥離

【 0 2 6 6 】

[形成したリン酸塩化成処理皮膜の解析]

電解処理と無電解処理による、皮膜の差を確認する。

【 0 2 6 7 】

実施例 1 と比較例 1 のリン酸塩化成皮膜を、エネルギー分散型 X 線分析装置 (E D X) とグロー放電分析装置 (G D S) で分析する。分析は、平面部と外周部に分けて行なった。その結果を表 1 1 に示す。

【 0 2 6 8 】

【表 1 1】

皮膜の分析結果（チャート）一覧表

	皮膜の解析（EDX）		皮膜の解析（GDS）	
	平面部	外周部	平面部	外周部
実施例－1	図5	図6	図9	図10
比較例－1	図7	図8	図11	図12

10

【0269】

まず、EDXの結果を解析する。EDXは、皮膜の構成元素に関する情報を与えてくれる。皮膜分析は、図5から図8まで同一条件で行っている。

【0270】

EDXのチャートを、被処理物の同一部分で、実施例1（図5と図6）と比較例1（図7と図8）で比較する。平面部を比較する。図5（電解処理）はニッケルのピークが亜鉛のピークよりも高いが、図7（無電解処理）は亜鉛のピークの方がニッケルよりも高い。そして、この傾向は、外周部の比較（図6と図8）でも見られる。

20

【0271】

図5から図8まで同一条件で行ったEDX分析結果から得られた、皮膜の原子数濃度分析結果を表12に示す。EDX分析結果から得られた、原子数濃度は炭素（C）、金（Au）を含むものであるが、炭素、金は皮膜成分でないので除外し、考察する。

【0272】

（炭素は、分析前に皮膜を有機溶剤で洗浄する事から混入したものであり、金はテストピースを分析機器に固定する際用いる。）皮膜構成元素の比率は、リン酸塩皮膜として必ず含むリン（P）に対する、各元素の原子数濃度比を算出し、行う。

【0273】

皮膜の考察は、金属元素の原子数濃度比で下記の2つの項目で行う。

30

【0274】

▲1▼リン酸塩とならない金属（Ni）／リン酸塩のリン（P）の比率

▲2▼リン酸塩とならない金属（Ni）／素地及びリン酸塩となる金属（Fe）の比率

【0275】

【表12】

エネルギー分散型X線分析装置（EDX）皮膜分析結果

元素の種類		原子数濃度（％）							Pに対する原子数濃度比					原子数濃度比		
		C	O	P	Fe	Ni	Zn	Au	P	O	Fe	Ni	Zn	Ni / Zn	Ni / Fe	Zn / Fe
実施例 1	平面部	69.4	15.3	2.9	3.3	6.1	1.9	1.2	1	5.3	1.2	2.1	0.64	3.28	1.81	0.56
	外周部	65.6	16.7	3.2	5.3	6.1	1.8	1.4	1	5.3	1.7	1.9	0.56	3.39	1.15	0.34
比較例 1	平面部	61.6	17.9	3.8	10.4	0.04	4.7	1.5	1	4.7	2.7	0.01	1.24	0.00 8	0.00 4	0.46
	外周部	72.4	.9	1.6	13.3	0.2	3.2	1.3	1	5.5	8.2	0.12	1.38	0.09	0.15	0.17
実施例 2		76.6	11.7	3.1	0.96	—	5.5	2.1	1	3.8	0.3	—	1.76	0	—	5.68
比較例 2		70.1	16.5	3.8	5.2	—	3.3	1.1	1	4.4	1.4	—	0.88	0	—	0.63

10

20

【0276】

▲1▼リン酸塩とならない金属（Ni）／リン酸塩のリン（P）の比率

Ni／Pの原子数濃度比を見てみると、実施例1は、平面部、外周部とも2．1、1．9とNiが多いが、比較例1は平面部0．01、外周部0．12とPが極端に多くなっている。この事は、電解処理で作成した皮膜は、リン酸塩とならない金属（Ni）を多く含むことを示している。一方、無電解処理では、リン酸塩主体の皮膜が形成されるが、比較例-1の結果は、その事実を証明している。これらの結果は、リン酸塩とならない金属（Ni）を多く含む皮膜が、塗装下地処理に適し、耐食性を向上させる事を示している。

30

【0277】

なお、比較例1は、平面部の方が外周部よりリンが多くなっている。その理由は、外周部は皮膜形成が困難で、リン酸塩化成皮膜は確実に形成されない為に、皮膜の主成分であるリンが少なくなっている事に対応している。

【0278】

▲2▼リン酸塩とならない金属（Ni）／素地及びリン酸塩となる金属（Fe）の比率

Feは、素地であると同時にリン酸塩結晶で皮膜を構成する元素である。Ni／Feの比は、皮膜が確実に形成している場合は、皮膜中のFeに対するNiの比率を示し、皮膜が確実に形成していない場合は、素地表面に対するNiの比率を示す。

【0279】

実施例1のNi／Feは平面部、外周部とも1以上であるが、比較例1のNi／Feは平面部、外周部とも1以下である。これらの結果も、Niの含有量が、塗装耐食性に影響している事を示している。

40

【0280】

GDSは、皮膜に対しグロー放電し、それにより皮膜から出てくる元素を分析し、皮膜の構成元素、皮膜の強度等の情報を得るものである。故に、GDSは、▲1▼皮膜中の元素の分布状況と、▲2▼皮膜の結合の強さ、を知らせてくれる。「皮膜中の元素の分布状況」はGDSチャートから直接読み取る事が出来る。又「皮膜の強さ」は同一条件で分析を行なったとき、鉄素地に達するまでの時間で比較する事が出来る。すなわち、鉄素地に達する時間が長いほど、皮膜は強い。

50

【 0 2 8 1 】

なお、G D S 分析は、元素の種類により印加電圧を変えている。故に、各皮膜の分析結果は、「皮膜中の元素間の存在比」について情報を与えるのではない。しかし、図 9 ～ 図 1 2 の分析は、同一条件で行われている。従って、各サンプル（皮膜）間で、皮膜中の元素の存在状況を比較する事はできる。

【 0 2 8 2 】

G D S も被処理物の同一部分で、実施例（図 9 と図 1 0 ）と比較例（図 1 1 と図 1 2 ）で比較する。

【 0 2 8 3 】

最初に、▲ 1 ▼ 皮膜中の元素の分布状況を比較する。

10

【 0 2 8 4 】

平面部は、図 9（電解処理）と図 1 1（無電解処理）のチャートを見る事で、皮膜へのニッケル等の含まれ方を分析出来る。図 9（電解処理）は、ニッケルが皮膜を透過する方向で全体に分布している事を示している。一方、図 1 1（無電解処理）は、ニッケルがほとんど含まれていない事を示している。又、図 9（電解処理）は、鉄原子が皮膜の中で、緩やかに増加している事を示しており、電解処理に用いた鉄電極（陽極）が、溶解し皮膜となっている事を示唆している。鉄は燐（P）の挙動とは異なることから、ニッケルと同様に鉄原子（金属）として、皮膜に組み入れられている事もあり得る現象と推定される。なお、この現象は、外周部でも同様である。

【 0 2 8 5 】

20

続いて、▲ 2 ▼ 皮膜の結合の強さを考察する。皮膜の結合の強さは、G D S で皮膜が透過され、鉄素地に達するまでの時間（A）を比較し、得られる。その結果を表 1 3 に示す。

【 0 2 8 6 】

【 表 1 3 】

G D S 分析での皮膜深さ（皮膜の強さ）

	A：鉄素地に達するまでのG D S 分析時間（秒）	
	平面部	外周部
実施例－1	1 0 0（図 9）	9 5（図 1 0）
比較例－1	2 5（図 1 1）	3 0（図 1 2）

30

【 0 2 8 7 】

この評価は、被処理物の化成処理時間は、ほぼ同じであるが、実施例 1 は比較例 1 の 3 倍の強度を有する事を示している。

40

【 0 2 8 8 】

上記の結果は、本発明の特徴である、電解処理による電荷の変化を伴った金属（Ni）の析出を含むリン酸塩化成皮膜が、その機能である塗装耐食性に有効である事を裏付けている。

【 0 2 8 9 】

又、実施例 1 の処理浴は、表 8 に示す様に、硝酸イオン濃度は、比較例 1 処理浴の約 1 / 2 である。これは、電解処理をナトリウムイオンの含有していない浴で行なうことにより、初めて可能なことである。硝酸濃度を低くすることから、本発明は環境に配慮した技術である。

【 0 2 9 0 】

50

実施例 2

被処理物として図 1 3 の自動車用始動機（スタータ）に使用する部品を用いた。この部品（直径 23 mm，長さ 80 mm のパイプ形状）はパイプ状の形状内側に、ギアの噛み合わせを行なう為、螺旋状（スプライン形状）の溝を冷鍛プレス加工にて形成する。材質はクロムを 1 % 程度含んだ合金材である。リン酸塩化成処理は、冷鍛プレス潤滑下地として行なう。従って、リン酸塩化成皮膜の目的は、冷鍛加工時の荷重を低下させることである。したがって、皮膜の評価も冷鍛加工時の荷重とする。

【0291】

被処理物は、表 7 の工程、及び表 8、表 9 の条件で電解リン酸塩化成処理を実施した。被処理物は、表 6 の化成処理以降の工程で、リン酸塩化成皮膜にステアリン酸ソーダを反応させ、金属石鹸膜（ステアリン酸亜鉛）を形成する。その後、冷鍛プレス加工を行なう。

【0292】

比較例 2

被処理物は、実施例 2 と同じものを用いる。工程は、酸洗を行ない、表面調整工程を除いた事と、リン酸塩化成処理が異なる事を除いては、実施例 2 と同じである。リン酸塩化成処理は、表 8、表 9 に示す方法で、無電解処理（80 ）で実施した。比較例 2 は、現在流動中の量産設備の処理加工方法である。

【0293】

[冷鍛プレス加工荷重の評価等]

冷鍛プレス加工荷重の評価、及び皮膜の解析を表 1 4 にまとめる。

【0294】

表 1 4 の「冷鍛プレス、加工荷重」は、冷鍛プレス加工時プレス機が受ける荷重である。冷鍛プレス加工荷重値が、低いほうが潤滑性能が良い。また、皮膜重量の分析は、以下の方法で行なったものである。「湯溶分」は、被処理物を 100 の水に 10 分浸漬し、その前後の重量を測定し、得られた重量を被処理物の表面積で割ったものである。「金属石鹸分」は、被処理物を 75 のイソプロピルアルコール（IPA）に 20 分浸漬し、その前後の重量を測定し、得られた重量を被処理物の表面積で割ったものである。「リン酸塩皮膜分」は、被処理物を 50 ~ 70 の 5 % クロム酸（ CrO_3 ）に 20 分浸漬し、その前後の重量を測定し、得られた重量を被処理物の表面積で割ったものである。

【0295】

また、EDX の原子数濃度（%）分析結果は、表 1 4 に示す。

【0296】

【表 1 4】

冷鍛プレス加工荷重の評価、及び皮膜の解析

	性能の評価 (冷鍛プレス、加工荷重)	皮膜の解析 (EDXチャート)	皮膜の層別と重量分析 (g/m^2)		
			湯溶分	金属石鹸分	リン酸塩皮膜
実施例 2	67Kg/cm ² (平均値)	図 1 4	10.2	11.8	14.4
比較例 2	82Kg/cm ² (平均値)	図 1 5	2.4	1.8	6.7

【0297】

冷鍛プレス加工荷重の評価で、実施例 2 は、比較例 2 よりも優れていることを示している。その理由は、表 1 4 の「皮膜の層別と重量分析の結果」から明確にする事ができる。表

14の「皮膜の層別と重量分析の結果」から、実施例2の皮膜は、比較例2の皮膜の約5倍の金属石鹸分を含んでいる。金属石鹸分は、冷鍛プレス加工潤滑に大きく寄与する。したがって、その成分が多ければ、冷鍛プレス加工荷重が低下することは明らかである。

【0298】

金属石鹸分は、ステアリン酸亜鉛であることから、皮膜中の亜鉛を多く含むことが必要である。皮膜中の亜鉛は、EDXの分析結果から知ることができる。図14及び図15のチャートを比較してみれば、電解処理皮膜である、実施例2（図14）の方が、鉄を少なく含むとともに、亜鉛を多く含んでいることが確認できる。また、それは、表12のEDXの原子数濃度（％）分析結果で、定量的に比較し確認される。リン酸塩化成皮膜の化学的構造を $Zn_3(PO_4)_2$ とすると、Pに対するZnの原子数濃度比（ Zn/P ）は1.5になる。表12で、 Zn/P の原子数濃度比を算出すると、実施例2は1.76となり、 $Zn_3(PO_4)_2$ よりも過剰のZnを含むことになるが、比較例2は、0.88であり $Zn_3(PO_4)_2$ に対応するより少ない。

【0299】

これらのことは、電解処理により、皮膜の構成を変えることが出来ることを示している。すなわち、 $Zn_3(PO_4)_2$ の化学的構造に対し過剰のZnは、電荷の変化を伴って、亜鉛金属として皮膜となっていることを示唆している。これは本発明の電解処理により初めて可能となったことである。そして、それが、冷鍛プレス加工荷重の低下に大きく寄与するのである。

【0300】

また、表12の分析結果は、実施例2の皮膜がリン酸塩とならない金属であるNiを全く含まない皮膜であることを示している。電解リン酸塩化成処理は、このようにリン酸塩とならない金属を含ませない事も可能である。

【0301】

実施例3と比較例3

実施例3と比較例3は、電解処理により形成する皮膜の違いを確認するものである。

【0302】

実施例3と比較例3は、被処理物として、実施例1と比較例1で用いた自動車用エアコンディショナー部品を用いて、表7の工程でリン酸塩化成処理及び電着塗装が行われる。電解リン酸塩化成処理は表8、表9の条件で行われた。実施例3と比較例3の主たる違いは、リン酸塩化成処理浴の違いである。実施例3の浴はNaイオンを含まないが、比較例3の浴は、Naイオンを含んでいる。実施例3と比較例3の塗装耐食性の評価は、実施例1と比較例1と同じ方法で行った。その結果を表15に示す。

【0303】

【表15】

塗装耐食性の評価結果（最大剥離幅）

	処理浴の違い	塩水浸漬試験後剥離幅（mm）	
		平面部	外周部
実施例3	Naイオン無し	0	5
比較例3	Naイオン有り	1	10

【0304】

表15の結果は、実施例3の方が比較例3よりも塗装耐食性良好な事を示している。

【 0 3 0 5 】

その差は、形成するリン酸塩化成皮膜の差に起因していると考えられる。表 1 6 に実施例 3 と比較例 3 のリン酸塩化成皮膜の X 線回折図の結果を示す。

【 0 3 0 6 】

【 表 1 6 】

皮膜の X 線回折結果

	平面部	外周部
実施例-3	リン酸塩結晶のピーク無し (図 1 6 参照)	リン酸塩結晶のピーク無し Ni のピーク有り (小さい) (図 1 7 参照)
比較例-3	リン酸塩結晶のピーク有り (図 1 8 参照)	リン酸塩結晶のピーク有り (図 1 9 参照)

10

【 0 3 0 7 】

実施例 3 と比較例 3 のリン酸塩化成皮膜に関する違いは、リン酸塩結晶ピークの有り無し、▲ 2 ▼ Ni のピーク有り無しである。

【 0 3 0 8 】

表 1 6 の結果は、実施例 3 の皮膜がリン酸塩結晶を含まない事を示しているのではない。

【 0 3 0 9 】

リン酸塩結晶が非常に微細である事を示しているのである。そして、その結果 Ni 金属とリン酸塩結晶との複合化が進んでいることを示している。

【 0 3 1 0 】

表 1 7 は、実施例 3 の皮膜が、Ni 金属とリン酸塩結晶との複合化が進んでいることを示した事をまとめたものである。

【 0 3 1 1 】

【 表 1 7 】

皮膜断面方向の EPMA (Electro Probe Micro Analysis) 元素分析写真

	SEM 写真 (4000倍)	元素分析写真			
		リン (P)	亜鉛 (Zn)	ニッケル (Ni)	鉄 (Fe)
平面部	図 2 0	図 2 1	図 2 2	図 2 3	図 2 4
外周部	図 2 5	図 2 6	図 2 7	図 2 8	図 2 9

40

【 0 3 1 2 】

図 2 0 及び図 2 5 の 4 0 0 0 倍に拡大した SEM 写真における、皮膜断面のそれぞれの元素の分布状況を示したのが、各元素の分析写真 (図 2 1 ~ 図 2 4、図 2 6 ~ 図 2 9) であ

50

る。この写真の結果は、皮膜中に各元素が均一に分布している事を示している。そして、この写真は、皮膜がリン酸塩を含んでいるが、その結晶は微細化している事（表 16 の結果）を、見える形で示している。

【0313】

また、間接的であるが、実施例 1 で示した GDS 分析結果（表 12 及び図 9、図 10）にも対応している。

【0314】

そして、表 15 の結果は、実施例 3 の Na を含まない浴から得られた、リン酸塩結晶を Ni に微細化し分散させた皮膜が、塗装耐食性で有効である事を示している。

【0315】

なを、電解リン酸塩化成処理の従来技術である、特再平 5 - 822481 号公報で示した X 線回折図は、全てリン酸塩のピークを表示している。

【0316】

実施例 4、実施例 5

実施例 4、実施例 5 は、塗装下地用に Ni を確実にリン酸塩の下に形成し、Fe の電解量を少なくして、処理浴の分解傾向を出来るだけ少なくした例である。従って、陰極電解処理では、第 1 段階では Ni のみの電解を行い、ついで Ni と Fe の電解を同時に行う。その際、Fe の電解量は実施例 3 の $1/3 \sim 1/8$ と少なくしている。

【0317】

実施例 4、実施例 5 は、被処理物として、実施例 3 で用いた自動車用エアコンディショナー部品を用いて、表 6 の工程でリン酸塩化成処理及び電着塗装が行う。電解リン酸塩化成処理は表 8、表 9 の条件で行われた。

【0318】

実施例 4、実施例 5 の塗装耐食性の評価は、実施例 1 と同じ方法で行った。その結果を表 18 に示す。

【0319】

【表 18】

塗装耐食性の評価結果（最大剥離幅）

	塩水浸漬試験後剥離幅（mm）	
	平面部	外周部
実施例 4	0	2
実施例 5	2	4

【0320】

実施例 4、実施例 5 とも比較例 3 と比較すれば、良好である。外周部は、実施例 1 の所で述べたように、無電解処理では皮膜形成が困難な場所である。実施例 4、実施例 5 は、本発明の電解処理をすれば、そのような面でも皮膜形成可能であり、耐食性が確保できる事を示している。

【0321】

次いで、実施例 4、実施例 5 で得たリン酸塩化成皮膜の EDX 分析結果を示す。

【0322】

【表 19】

エネルギー分散型X線分析装置（EDX）皮膜分析結果

元素の種類		原子数濃度 (%)				Pに対する原子数濃度比				原子数濃度比		
		P	Fe	Ni	Zn	P	Fe	Ni	Zn	Ni / Zn	Ni / Fe	Zn / Fe
実施例 4	平面部	19.	62.8	9.6	8.61	1	3.31	0.51	0.45	1.13	0.15	0.13
	外周部	9.7	77.7	7.3	5.3	1	8.01	0.75	0.55	1.36	0.09	0.07
実施例 5	平面部	19.9	51.9	15.4	12.9	1	2.61	0.77	0.64	1.20	0.30	0.24
	外周部	26.8	40	25.1	8.6	1	1.49	0.94	0.32	2.94	0.63	0.21

10

20

【0323】

表19の結果は、表12と比較し、素地（Fe）ではない元素の構成比率の傾向は、変化していない。Ni、Pはともに皮膜中にのみ含まれる元素であるが、その存在比率（Ni/P）は、表12、表18の結果とも0.5以上であり、皮膜中にNiはPの1/4よりも多く存在することを示している。そして、Ni/P比率が0.25を大きく下回る無電解処理で得られた皮膜（表12参照）とは大きく異なる事を示している。

【0324】

実施例4、実施例5の例は、Fe、Niの2つの電極を用いて陰極電解処理する例を示したものである。そして、その方法が有効である事を示している。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、電解処理の概要を示す模式図である。

【図2】図2は、電解反応系の概要図である。

【図3】図3は、電解リン酸塩化成処理装置の構成を示す構成図である。

【図4】図4は、実施例1及び比較例1の被処理物の斜視図である。

【図5】図5は、実施例1における被処理物の平面部のEDX解析チャート図である。

【図6】図6は、実施例1における被処理物の外周部のEDX解析チャート図である。

【図7】図7は、比較例1における被処理物の平面部のEDX解析チャート図である。

【図8】図8は、比較例1における被処理物の外周部のEDX解析チャート図である。

【図9】図9は、実施例1における被処理物の平面部のGDS解析チャート図である。

40

【図10】図10は、実施例1における被処理物の外周部のGDS解析チャート図である。

。

【図11】図11は、比較例1における被処理物の平面部のGDS解析チャート図である。

。

【図12】図12は、比較例1における被処理物の外周部のGDS解析チャート図である。

。

【図13】図13は、実施例2及び比較例2の被処理物の斜視図である。

【図14】図14は、実施例2における被処理物の平面部のEDX解析チャート図である。

。

【図15】図15は、比較例2における被処理物の平面部のEDX解析チャート図である。

50

。【図 1 6】図 1 6 は、実施例 3 における被処理物の平面部の E D X 解析チャート図である。

。【図 1 7】図 1 7 は、実施例 3 における被処理物の外周部の E D X 解析チャート図である。

。【図 1 8】図 1 8 は、比較例 1 における被処理物の平面部の E D X 解析チャート図である。

。【図 1 9】図 1 9 は、比較例 1 における被処理物の外周部の E D X 解析チャート図である。

。【図 2 0】図 2 0 は、実施例 3 における被処理物の平面部の S E M 写真である。 10

【図 2 1】図 2 1 は、実施例 3 における被処理物の平面部のリンの分析写真である。

【図 2 2】図 2 2 は、実施例 3 における被処理物の平面部の亜鉛の分析写真である。

【図 2 3】図 2 3 は、実施例 3 における被処理物の平面部のニッケルの分析写真である。

【図 2 4】図 2 4 は、実施例 3 における被処理物の平面部の鉄の分析写真である。

【図 2 5】図 2 5 は、実施例 3 における被処理物の外周部の S E M 写真である。

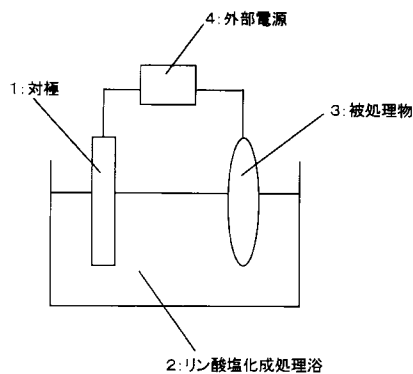
【図 2 6】図 2 6 は、実施例 3 における被処理物の外周部のリンの分析写真である。

【図 2 7】図 2 7 は、実施例 3 における被処理物の外周部の亜鉛の分析写真である。

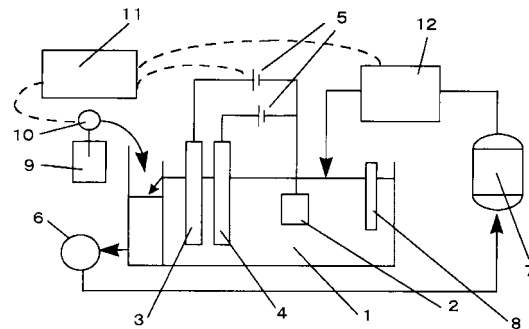
【図 2 8】図 2 8 は、実施例 3 における被処理物の外周部のニッケルの分析写真である。

【図 2 9】図 2 9 は、実施例 3 における被処理物の外周部の鉄の分析写真である。

【図 1】

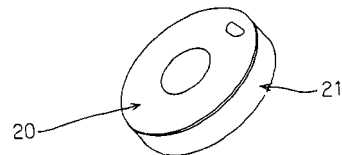
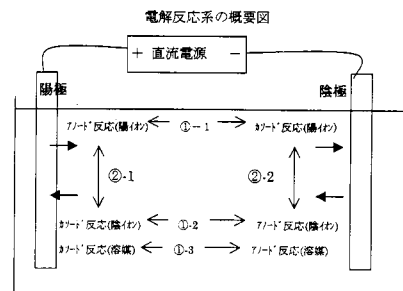


【図 3】

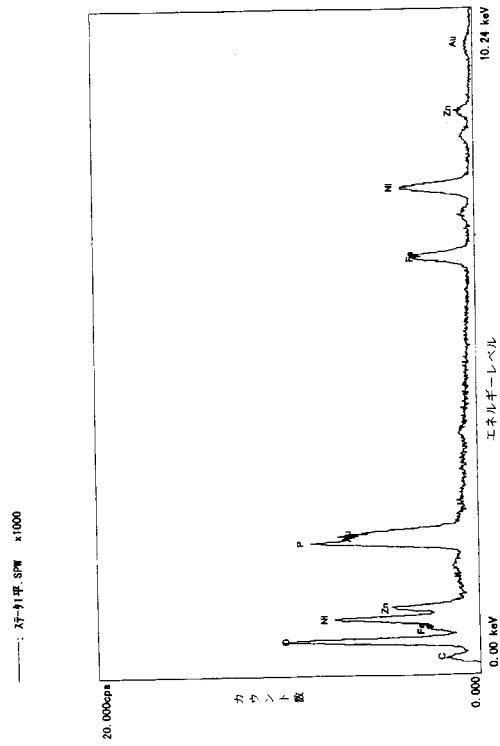


【図 4】

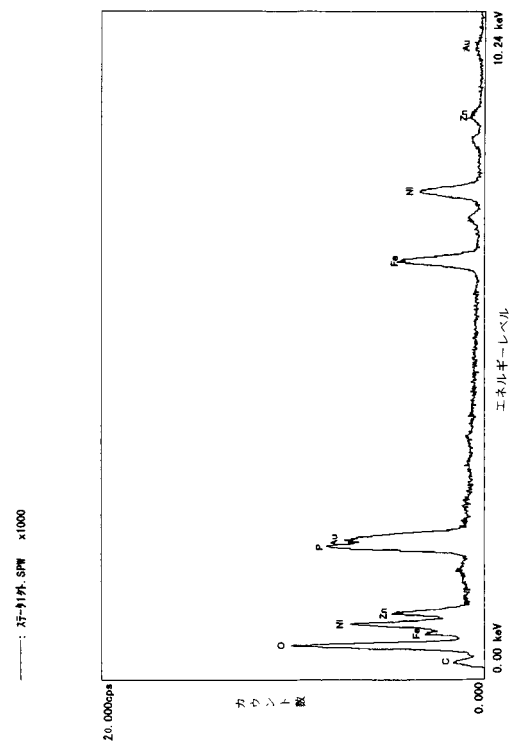
【図 2】



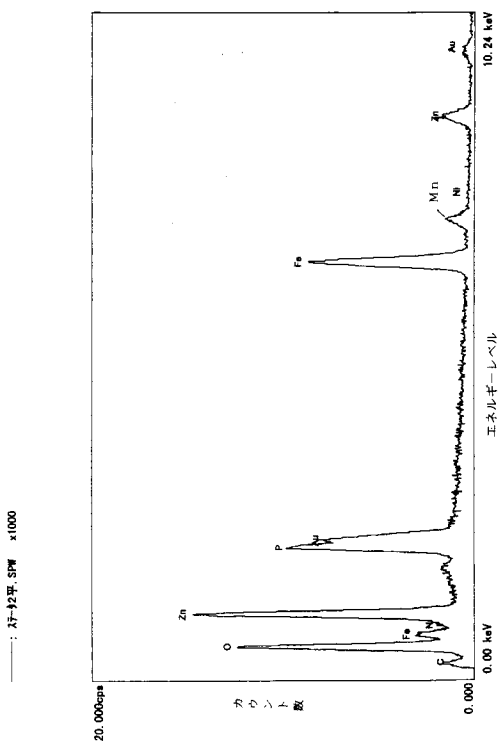
【図 5】



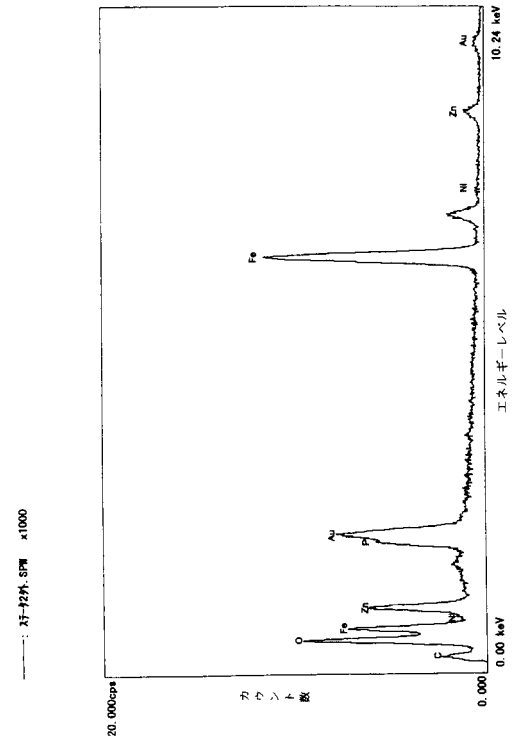
【図 6】



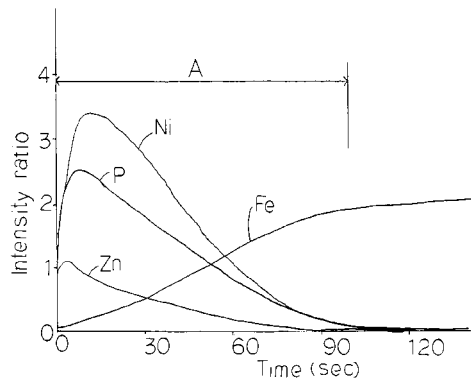
【図 7】



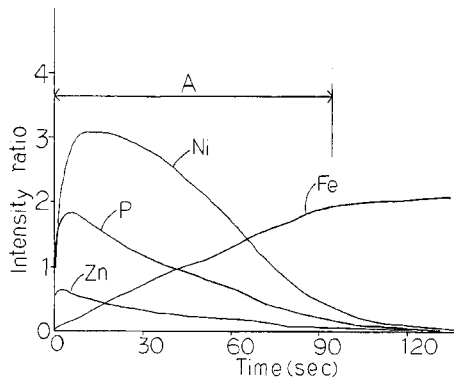
【図 8】



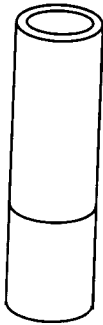
【図 9】



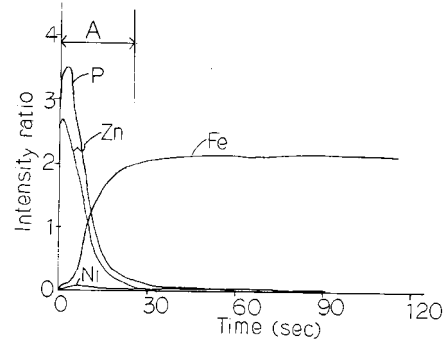
【図 10】



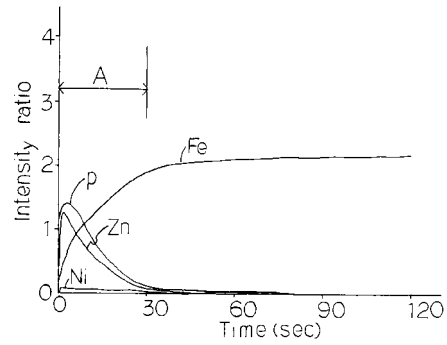
【図 13】



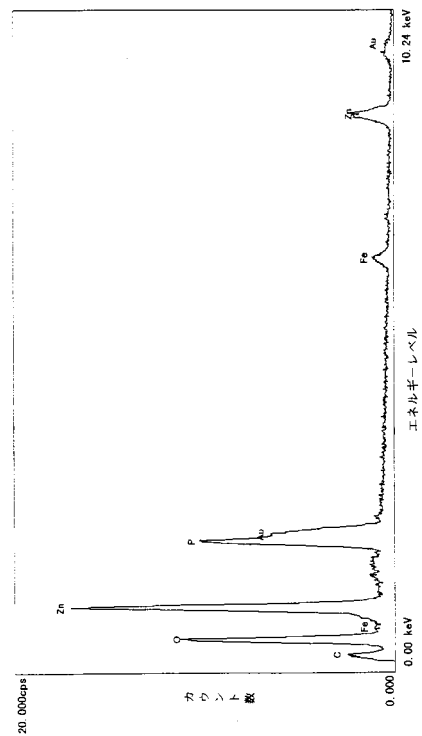
【図 11】



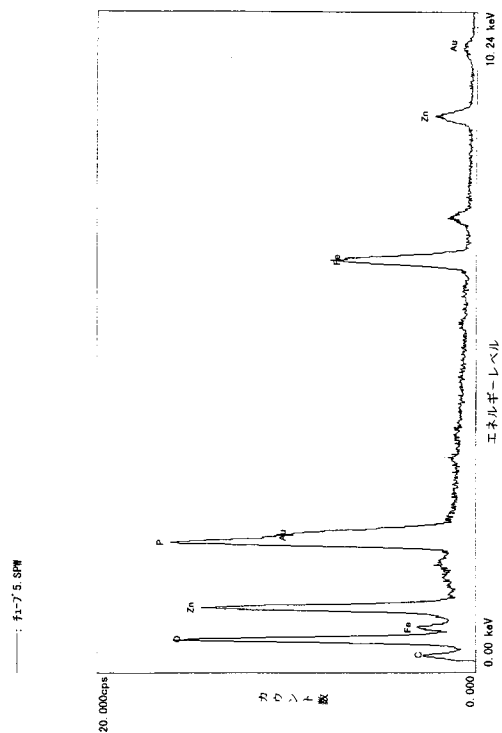
【図 12】



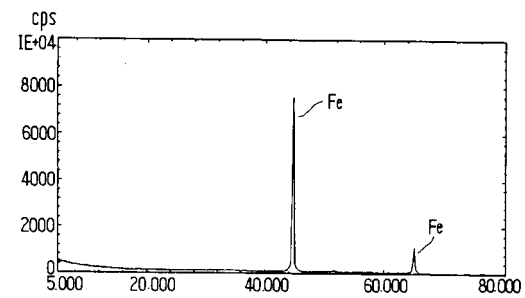
【図 14】



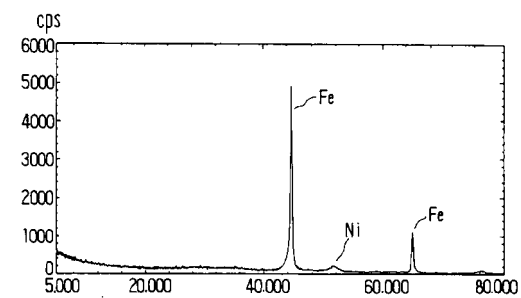
【図 15】



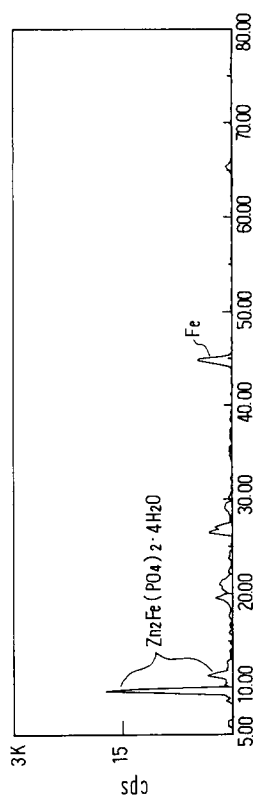
【図 16】



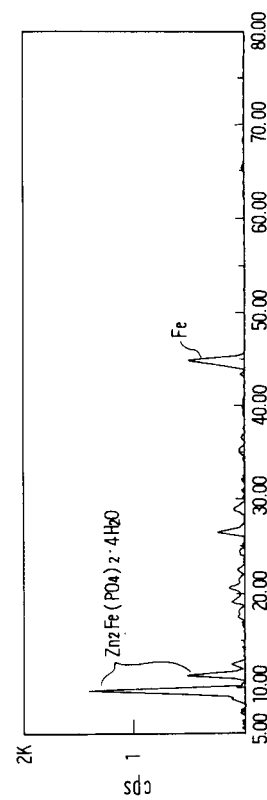
【図 17】



【図 18】

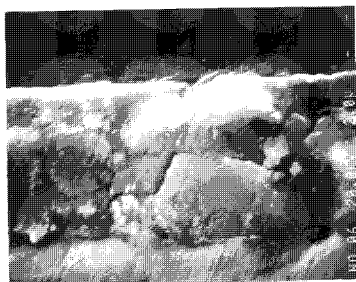


【図 19】



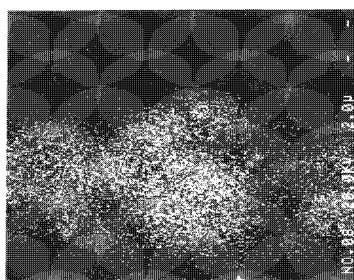
【図 2 0】

図面代用写真



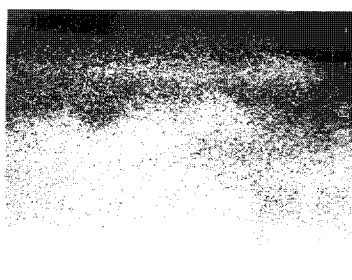
【図 2 1】

図面代用写真



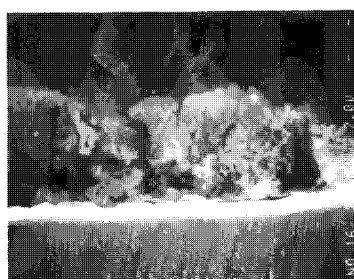
【図 2 4】

図面代用写真



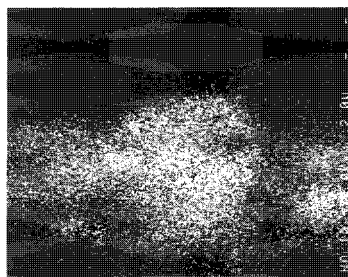
【図 2 5】

図面代用写真



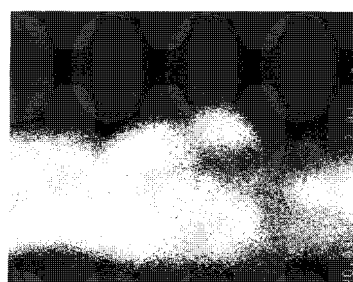
【図 2 2】

図面代用写真



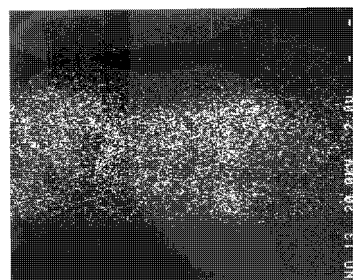
【図 2 3】

図面代用写真



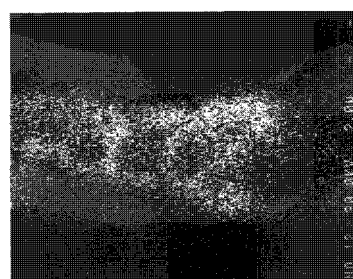
【図 2 6】

図面代用写真



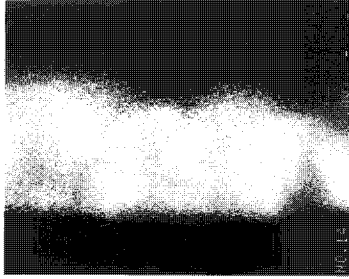
【図 2 7】

図面代用写真



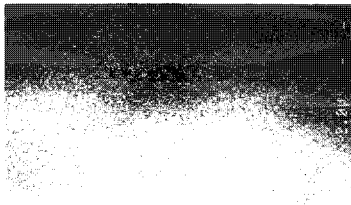
【図 28】

図面代用写真



【図 29】

図面代用写真



フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第93/022481(WO,A1)
特開平03-036296(JP,A)
特開平02-153098(JP,A)
特開平05-306497(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷,DB名)
C25D 11/36