

3価クロメート処理品の表面状態と耐食性に関する研究

高橋誠一郎* 鈴木昌資* 井上裕之* 千葉昌吾** 手塚紀親**

Study of Surface Condition and Corrosion Resistance of Trivalent Chromate Treatments

TAKAHASHI Seiichirou*, SUZUKI Masashi*, INOUE Hiroyuki*
CHIBA Syogo**, TEZUKA Norichika**

抄録

3価ブラッククロメート品(以下「ブラック」)は塩水噴霧72時間では白色腐食生成物(以下「白錆」)の発生のない試験片が約4割あった。また「黒」の色調は黒色度が高く処理条件を変化させても明度・彩度・色相に大きな変化はなかった。

3価シルバークロメート品(以下「シルバー」)は、試験時間96時間では全ての試験片において白錆の発生はなかった。また、240時間でもほとんど変化のなかったもの(僅かに白錆が発生したものを含む。)は、全体の約半数に達した。これより最適条件のクロメート浴と的確な作業工程による処理で高耐食性のクロメートが得られることが判明した。

キーワード：3価クロメート，クロメート処理，R o H S 指令

1 はじめに

クロメート処理は、亜鉛めっき後の防錆を目的とした化成処理として広く一般的に行われている方法である。クロメート液の組成は6価のクロムを主成分とする酸性液であり、亜鉛めっき後に液中に品物を浸漬することで、表面に化成皮膜を生成させる。これにより、高い防錆力及び自己修復性等数々の優れた特長を有する。しかし、最近では、世界的な有害物質の規制により6価クロムの使用が難しい状況にある。

そこで6価クロメートの代替である市販の3価クロメート剤でめっきした試験片を作製し、めっき浴中及び皮膜中の各成分量と塩水噴霧試験による結果との関係を調査し、高い耐食性が得られ

る条件を検討した。

2 実験方法

2.1 試験片の作製

60mm × 150mm の大きさに切断した磨き鋼板を使い、それをジンケート亜鉛めっき浴でめっきをした後、液組成を調整したクロメート浴でブラック及びシルバーのクロメート処理をしたものを試験片とした。この膜厚を表1及び表2に示す。また、図1に作業工程のフローを示す。

なお、6価クロムの溶出試験には、埼玉県めっき技術競技会の6価クロムフリークロメートの部(参考種目)に出品された試験片を使用した。

表1 ブラックの膜厚

B1試験片	膜厚(μm)	B2試験片	膜厚(μm)	B3試験片	膜厚(μm)	B4試験片	膜厚(μm)
B1-1-A	8.3	B2-1-A	5.8	B3-1-A	6.4	B4-1-A	6.3
B1-1-B	14.3	B2-1-B	7.9	B3-1-B	6.9	B4-1-B	3.4
B1-2-A	11.3	B2-2-A	12.7	B3-2-A	11.6	B4-2-A	12.4
B1-2-B	12.5	B2-2-B	12.4	B3-2-B	8.2	B4-2-B	13.4
B1-3-A	13.9	B2-3-A	10.0	B3-3-A	8.1	B4-3-A	5.6
B1-3-B	14.4	B2-3-B	10.7	B3-3-B	7.7	B4-3-B	6.0

* 材料技術部

** (株)タイホー

また、ブラックについては、今回作製した試験片を使用した。

表2 シルバーの膜厚

C1試験片	膜厚(μm)	C2試験片	膜厚(μm)	C3試験片	膜厚(μm)	C4試験片	膜厚(μm)
C1-1-A	6.5	C2-1-A	5.5	C3-1-A	5.6	C4-1-A	5.7
C1-1-B	6.0	C2-1-B	6.2	C3-1-B	6.0	C4-1-B	5.9
C1-2-A	11.2	C2-2-A	13.3	C3-2-A	12.3	C4-2-A	13.0
C1-2-B	11.9	C2-2-B	13.0	C3-2-B	12.6	C4-2-B	12.4
C1-3-A	12.9	C2-3-A	6.1	C3-3-A	6.7	C4-3-A	5.9
C1-3-B	12.9	C2-3-B	6.2	C3-3-B	5.9	C4-3-B	5.7

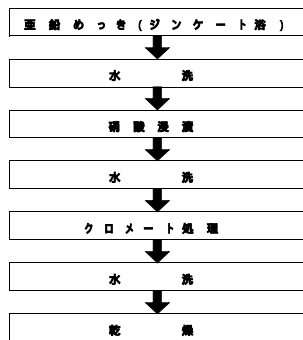


図1 作業工程フロー

2.2 クロメート処理方法

試験片は、めっき後、シルバー及びブラックの2種類について、同じ条件の浴で3枚ずつクロメート処理を行った。

なお、処理時間は、すべて30秒で行い、その時の液温は20の一定条件とした。処理後は、ただちに60の温風で試験片の乾燥を行った。

2.2.1 ブラックの処理方法

建浴には市販の薬品である(株)タイホーの3価ブラッククロメート液の主要3成分を変化させて

使用した。

処理条件は、クロム成分及びコバルト成分を変えずに、pHを3条件で変化をさせたB1ロット。pH及びコバルト成分を変えずに、クロム成分だけを3条件で変化させたB2ロット。pH及びクロム成分を変えずに、コバルト成分だけを3条件で変化させたB3ロット。pH、クロム成分及びコバルト成分を変えずに、添加剤の成分Zを3条件で変化させたB4ロットを作製した。これらB1・B2・B3・B4の4種類で試験条件を変えて12種の試験片を処理した。

なお、そのときの処理液の成分組成と試験条件を表3に示す。

2.2.2 シルバーの処理方法

建浴には市販の薬品である(株)タイホーの3価シルバークロメート液の主要3成分を変化させて使用した。

処理条件は、クロム成分及びコバルト成分を変えずにpHを3条件で変化をさせたC1ロット。pH及びコバルト成分を変えずに、クロム成分だけを3条件で変化させたC2ロット。pH及びクロム成分を変えずに、コバルト成分だけを3条件で変化させたC3ロット。pH、クロム成分及びコバルト成分を変えずに添加剤の成分Zを3条件で変化させたC4ロットを作製した。これらC1・C2・C3・C4の4種類で試験条件を変えて12種の試験片を処理した。

なお、その時の処理液の成分組成と試験条件を表4に示す。

表3 ブラックの処理液の成分組成と試験条件

試験片番号	pH	クロム成分(g)			コバルト成分(g)			成分A
		40%硝酸Cr	硝酸Cr無水物	Crイオン	硝酸Co六水和物	硝酸Co無水物	Coイオン	
B1-1	1.6	50	20	4.37	8	5.03	1.62	13
B1-2	2.0	50	20	4.37	8	5.03	1.62	13
B1-3	2.4	50	20	4.37	8	5.03	1.62	13
B2-1	2.0	30	12	2.62	8	5.03	1.62	13
B2-2	2.0	50	20	4.37	8	5.03	1.62	13
B2-3	2.0	70	28	6.12	8	5.03	1.62	13
B3-1	2.0	50	20	4.37	5	3.14	1.01	13
B3-2	2.0	50	20	4.37	8	5.03	1.62	13
B3-3	2.0	50	20	4.37	11	6.92	2.23	13
B4-1	2.0	50	20	4.37	8	5.03	1.62	8
B4-2	2.0	50	20	4.37	8	5.03	1.62	13
B4-3	2.0	50	20	4.37	8	5.03	1.62	18

表4 シルバーの処理液の成分組成と試験条件

試験片番号	pH	クロム成分(g)			コバルト成分(g)			成分Z
		40%硝酸Cr	硝酸Cr無水物	Crイオン	硝酸Co六水和物	硝酸Co無水物	Coイオン	
C1-1	1.6	50	20	4.37	8	5.03	1.62	0.309
C1-2	2.0	50	20	4.37	8	5.03	1.62	0.309
C1-3	2.4	50	20	4.37	8	5.03	1.62	0.309
C2-1	2.0	30	12	2.62	8	5.03	1.62	0.309
C2-2	2.0	50	20	4.37	8	5.03	1.62	0.309
C2-3	2.0	70	28	6.12	8	5.03	1.62	0.309
C3-1	2.0	50	20	4.37	5	3.14	1.01	0.309
C3-2	2.0	50	20	4.37	8	5.08	1.62	0.309
C3-3	2.0	50	20	4.37	11	6.92	2.29	0.309
C4-1	2.0	50	20	4.37	8	5.03	1.62	0.103
C4-2	2.0	50	20	4.37	8	5.03	1.62	0.309
C4-3	2.0	50	20	4.37	8	5.03	1.62	0.515

2.3 耐食性試験方法

耐食性試験方法は JIS H 8502 の「めっき耐食性試験方法」で規定する 7.1 中性塩水噴霧試験方法に準拠して行った。試験機はスガ試験機㈱製の STP-120 を使用した。

クロメート処理後 48 時間以上を経過した各試験片を 2 枚 1 組で試験を行った。ブラックについては、耐食性を考慮して試験時間を 72 時間とした。またシルバーについては 240 時間まで試験を行い、試験の途中では試験片の表面状態を観察した。

なお、試験終了後はすみやかに試験片を水洗いした後、乾燥して表面状態を観察した。

2.4 皮膜中のクロム・コバルトの測定方法

各試験片は洗浄・乾燥した後で、重量を測定した。測定後は塩酸(1+20)で皮膜部分を溶解し、100ml にメスアップして、これを検液とした。

なお、総クロム及びコバルトは ICP で測定を行った。

2.5 6 価クロムの溶出試験

溶出試験は JIS H 8625 の「電気めっき及び電気カドミウムめっき上のクロメート皮膜」に準拠して試験片を約 60 分程度、純水中で煮沸して後でジフェニルカルバジドを添加して 6 価クロムの有無を測定した。

2.6 色調の測定方法

試料の色調については、日本電色工業㈱製の分光色色差計 SQ-300 で測定を行った。測定の方法

としては、JIS Z 8722 の物体色の測定方法における照明及び受光の幾何学的条件 (d-n) に準拠した。測定箇所は試験片の中心とした。

2.7 表面状態の観察

試験片は日本電子(株)製の X 線マイクロアナライザ JXA-8900M で 1000 倍及び 5000 倍で表面状態の SEM 像を撮影した。

3 結果及び考察

3.1 ブラックの塩水噴霧試験結果

塩水噴霧試験 72 時間では図 2 の試験結果より約 4 割の試験片で白錆の発生がなかった。

pH を変化させた B1 ロットでは、どれも耐食性に大きな差は生じなかったが、B1-1 では 2 枚とも腐食の発生はなかった。クロム成分を変化させた B2 ロットでは、B1-2 の条件のときが耐食性が一番良かった。しかし B2-3 のクロム量が一番多い条件では 2 枚とも白錆が発生した。

コバルト成分を変化させた B3 ロットでは、コバルト量の一番少ない条件の B3-1 の試料で白錆が発生した。しかし、他の条件では錆の発生がなかった。

添加剤の成分 Z を変化させた B4 ロットでは、添加剤量が一番少ない B4-1 がこの中では最も耐食性が低く、次に B4-2 であった。

ブラックとシルバーで皮膜中のクロム・コバルトの含有量を比較すると極端な差は認められないことから、ブラックは皮膜中に含まれている成分のため耐食性が劣ると考えられる。また図 7 より

表面に発生している微細なクラックが生じており、これも耐食性が劣る原因と考えられる。

この試験結果を図2に示す。また試験片の外観状態を観察した結果を表5にまとめた。

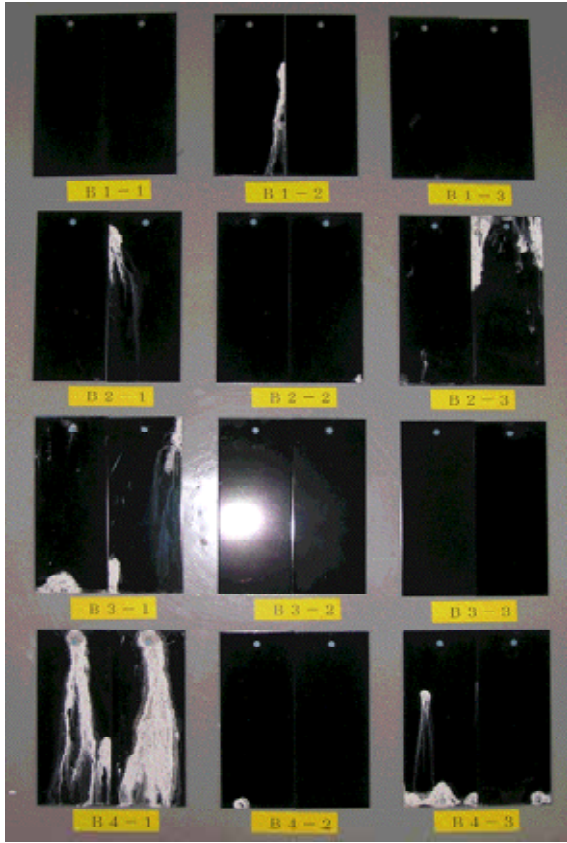


図2 ブラックの塩水噴霧試験結果

表5 ブラックの試験片の外観

試片の外観	2枚とも特に変化なし。	1枚にエッジ部分から白色腐食生成物が発生した。もう1枚は特に変化なし。	1枚に極微少な白色腐食生成物が発生した。もう1枚は特に変化なし。
記号	B1-1	B1-2	B1-3
試片の外観	1枚に極微少な白色腐食生成物が発生した。1枚にエッジ部分から白色腐食生成物が発生した。	1枚に微少な白色腐食生成物が発生した。もう1枚は特に変化なし。	2枚とも白色腐食生成物が発生した。
記号	B2-1	B2-2	B2-3
試片の外観	2枚とも白色腐食生成物が発生した。	2枚とも特に変化なし。	2枚とも特に変化なし。
記号	B3-1	B3-2	B3-3
試片の外観	2枚とも全体的に白色腐食生成物が発生した。	1枚に白色腐食生成物が発生した。もう1枚は特に変化なし。	2枚とも白色腐食生成物が発生した。

3.2 シルバーの塩水噴霧試験結果

塩水噴霧試験の96時間では、全数の試験片で特に変化はなかった。しかし試験時間が144時間を経過した時点で、pHを変化させた試験片のC1-2及びコバルト成分を変化させたC3-2の試験片に白錆が発生した。さらに192時間ではC1-1の内1枚に白錆が発生した。また、クロム成分を変化させたC2-2の試験片の内1枚には白錆が発生し、別の試料では微少な白錆が発生した。さらに216時間ではC1-3及びC2-1内の1枚に微少な白錆が発生した。

240時間までの試験結果で特に変化なしの試験片はC2-1・C3-1・C3-3の各1枚ずつあり、それに極微量及び微少な白錆が発生した試験片を含めると全体の半数以上になった。特に耐食性が良かったのはC4ロットで添加剤量に関係なく安定した耐食性があった。

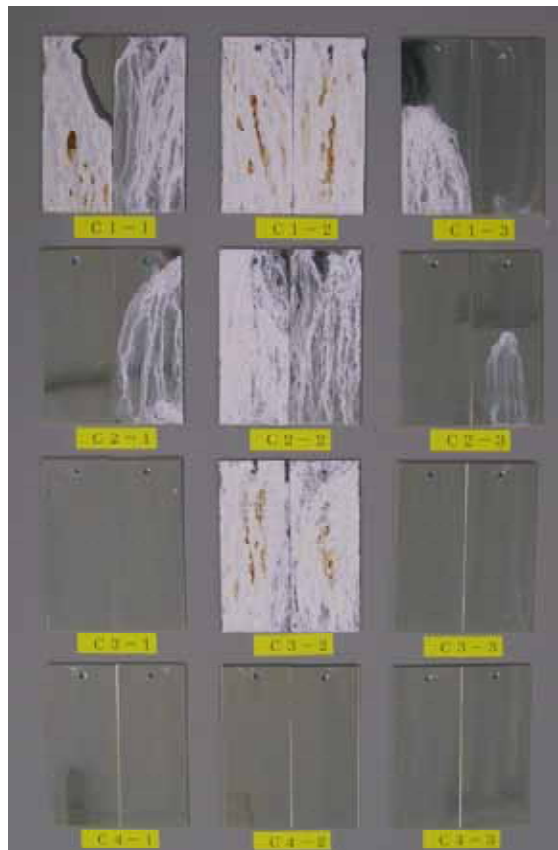


図4 シルバーの塩水噴霧試験結果

240時間での試験結果を図3示す。試験片の外観状態を観察した結果を表6にまとめた。

表6 シルバーの試験片の外観

試験片の外観	1枚は全体的に白色腐食生成物と赤錆が発生した。もう1枚は白色腐食生成物が発生した。	2枚とも全体的に白色腐食生成物と赤錆が発生した。	1枚は白色腐食生成物が発生した。微少な白色腐食生成物が発生した。
記号	C1-1	C1-2	C1-3
試験片の外観	1枚は特に変化なし。もう1枚は白色腐食生成物が発生した。	2枚とも白色腐食生成物が発生した。	1枚に極微少な白色腐食生成物が発生した。もう1枚は白色腐食生成物が発生した。
記号	C2-1	C2-2	C2-3
試験片の外観	1枚は特に変化なし。もう1枚は微少な白色腐食生成物が発生した。	2枚とも全体的に白色腐食生成物と赤錆が発生した。	1枚は特に変化なし。もう1枚は極微少な白色腐食生成物が発生した。
記号	C3-1	C3-2	C3-3
試験片の外観	2枚とも極微少な白色腐食生成物が発生した。	2枚とも極微少な白色腐食生成物が発生した。	2枚とも極微少な白色腐食生成物が発生した。

3.3 皮膜中のクロム・コバルトの含有量

クロムの含有量は、ブラックでは B1 のロットは pH の増加に比例して低下の傾向にあった。シルバーの C1 でも、ややこの傾向にあった。B2 のロットでは薬品のクロム濃度の増加により皮膜中のクロムも増加した。C2 でも B2 よりは少ないがこの傾向は見られた。図4に総クロム量を示す。

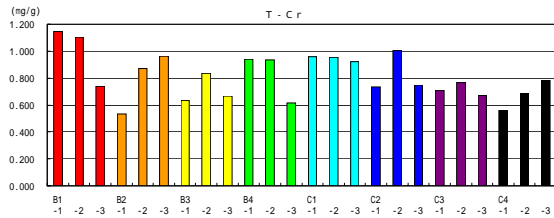


図4 総クロムの含有量 (mg/g)

コバルトの含有量は、クロムと同じようにブラックでは B1 のロットでは pH の増加に比例して低下の傾向にあった。コバルトの含有量はブラックの B3 のロット及びシルバーの C3 のロットとも液中のコバルト濃度に比例して増加した。図5にコバルトの含有量を示す。

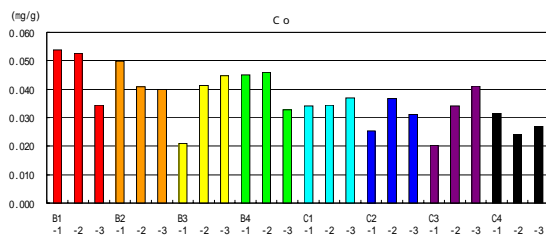


図5 コバルトの含有量 (mg/g)

3.4 6価クロムの溶出試験結果

ブラックでは6価クロムが検出されなかったのは皮膜中の硫化物により6価クロムが還元されたと考えられる。しかしシルバーでは、2検体で6価クロムを検出した。表7に検出結果を示す。

表7 6価クロムの検出結果

	検体数	検出数	備考
ブラック	12	0	
シルバー	6	2	痕跡あり3

3.5 色調の測定結果

ブラックの各試験片とも色調には大きな差はなく、色差 E で最大で1を超える程度であった。

シルバーは図6の分光カーブグラフで見ると従来の有色クロメートでは反射率 R (%) で2つの山を描くが、今回の試験片ではピークがなく平坦なグラフを描いた。また明度 L* は従来の有色クロメートに較べて3割程度低かった。

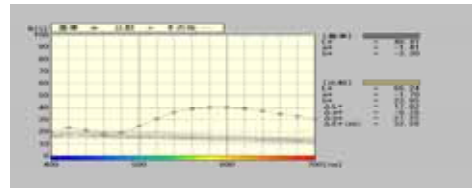


図6 シルバーと有色クロメートの分光カーブ

3.6 表面状態

図7, 図8にブラックとシルバーのSEM像を示す。



図7 ブラック

図8 シルバー

4 まとめ

ブラックでは塩水噴霧試験 72 時間で約4割の試験片で白錆の発生がなかった。また「黒」の色調は試験条件を変化させても色差に大きな変動がなかった。シルバーでは240時間の試験結果から約半数が高耐食性を示した。このことから最適条件のクロメート浴で処理することで耐食性の高いクロメートができることを確認した。