

亜鉛めっき用3価クロメートの耐食性の向上に関する研究

高橋誠一郎*¹ 鈴木昌資*² 原口靖史*³ 千葉昌吾** 手塚紀親**

Study of Improvement of Corrosion Resistance of Trivalent Chromate for Zinc plating

TAKAHASHI Seichirou *¹, SUZUKI Masashi *², HARAGUCHI Yasushi *³

CHIBA Syogo **, TEZUKA Norichika **

抄録

3価黒色クロメートにおける耐食性の向上を図るため、クロメート処理した試料に3価クロム系仕上剤を使用し、処理条件と耐食性の関係について検討を行った。その結果、この仕上剤を使用した浴中における3価クロム濃度の増加に伴い、クロメート皮膜の改質が進み、耐食性(防食性)が向上した。これに対し、仕上処理の浴温度における表面状態及び耐食性への影響は、クロム濃度のそれと比べ、非常に少なかった。

キーワード: 3価黒色クロメート, クロメート処理, 仕上剤, 黒色

1 はじめに

亜鉛めっき後の化成処理であるクロメート処理は、安価で優れた耐食性能を有し、従来から亜鉛めっき以外でもアルミ合金・マグネシウム合金の防錆処理・塗装下地等として一般的に行われてきた。しかし、主成分の6価クロムは、RoHS等により、世界的に規制対象となっている。そこで、その代替として硝酸クロムなどの3価クロムを主成分とした3価クロメート処理剤による方法が行われている。すでに、自動車部品関連を中心に生産量も増加の傾向にあり、今後、この処理方法が主流になると予想される。

3価クロメート処理された製品の色調は、一般的に白色～青色～黄色など広範囲であり、それらを全体的に含めた色調品(以下「シルバー」とい

う)と黒色に分類することができる。

クロメート処理の重要な目的である防食性能を中性塩水噴霧試験(以下「SST」という)により白色腐食生成物(以下「白錆」という)の発生するまでの時間を比較すると、通常では耐食性に重点をおいたシルバーの方が優れている。そのため3価黒色クロメート処理では、シルバーと同等以上の耐食性を持たせることが一つの課題となっている。

そこで本研究では、黒色クロメート処理後、さらに後処理工程(仕上処理)を設けて、クロメート皮膜を改質する方法で耐食性の向上を図ることを検討した。なお、一般的に仕上処理に使われる仕上剤の種類としてはクロム系・ノークロム無機系、ポリマー・シリカ混合系などが開発されているが、本研究ではクロム系仕上剤を用いて、耐食性を高めるための最適な処理条件について検討を行った。あわせて、皮膜の特性について、X線回折装置(XRD)・光電子分光装置(XPS)・分光式色差計等で分析、測定を行った。

*¹ 材料技術部

*² 材料技術部(現 環境技術部)

*³ 材料技術部(現 東部環境管理事務所)

** (株)タイホー

2 実験方法

2.1 試験片の作製

試験片は鋼板を使い、ジンケート浴により膜厚を約 8 μ m で亜鉛めっきをした後水洗し、硝酸浸漬 10 秒、黒色クロメート処理 60 秒の順で処理を行った。

なお、処理剤は、市販の薬品である(株)タイホーの 3 価黒色クロメート処理剤を使用した。

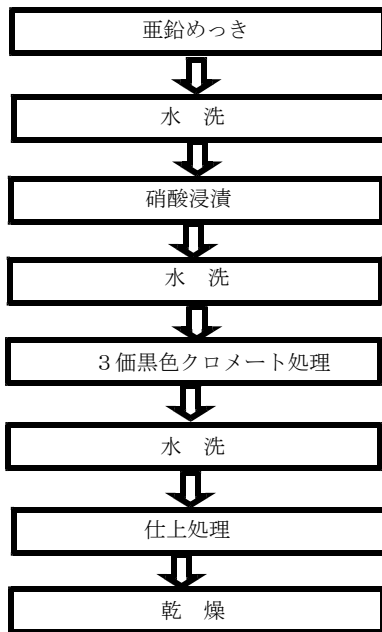


図1 作業工程フロー

2.2 仕上処理の方法

2.2.1 仕上剤の種類

3 価クロメート処理した後の仕上工程において、クロム系仕上剤、非クロム系無機仕上剤及びポリマー・シリカ混合系仕上剤をそれぞれ使用した。

2.2.2 クロム系仕上剤による処理方法

温度 30 °C 及び pH3.8 で一定として、3 価クロム濃度 (g/l) を 4 段階 (2.31,4.62,9.24,13.86) に変化させた浴中で試験片の仕上処理を行った。また、3 価クロムの濃度を 9.24g/l で一定として、浴温度を 20 °C、30 °C 及び 40 °C と変化させて仕上処理を行った。

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 中性塩水噴霧試験で

行った。試験時間は 168 時間として、24 時間毎に試験片の表面状態を観察して、白錆の発生の有無を確認した。なお、試験終了後は、速やかに試験片を水洗し、乾燥した後、表面状態を観察した。

2.4 クロメート皮膜のXRD及びXPSの分析

めっき面から黒色クロメート皮膜だけを分離して、スライドガラスの上のせ、それを XRD (株)理学電機工業 RINT2200) 及び XPS (クレイトスアナリティカルリミテッド AXIS ULTRA) で分析を行った。

2.5 6 価クロムの定性試験

溶出試験は、JIS H 8625 附属書 2 の「クロメート皮膜の定性・定量試験方法」に準拠して、ビーカーに試験片入れ、これに純水を加えて約 60 分煮沸し、含有する六価クロムを溶出させた。その検液に、硫酸を加えて酸性にした後、ジフェニルカルバジド溶液を添加して、6 価クロムの有無を確認した。

2.6 色調の測定方法

試料の色調については、分光式色差計 (日本電色工業(株) SQ-300) を使用し、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) に準拠して測定を行った。また、測定箇所は試験片の中心とした。

3 結果及び考察

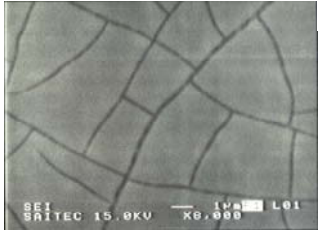
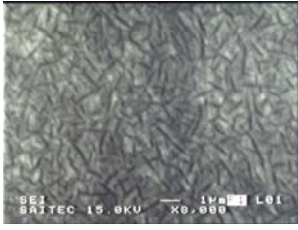
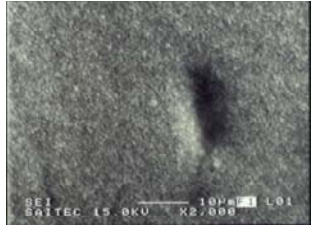
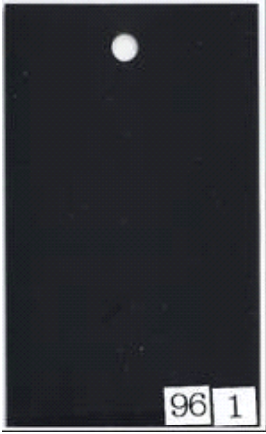


3.1 仕上剤の種類と表面状態

使用した仕上げ剤毎における皮膜表面の SEM 写真及び SST の試験結果を表 1 に、また、XPS による皮膜中の元素分析結果を図 2 に示す。

クロメートの表面状態は、既報¹⁾ のとおりシルバーでは平滑であるが、3 価黒色クロメートでは多数の亀裂が見られた。

使用した 3 種類の仕上剤の中で白錆の発生が一番早かったのは、ノークロム無機系仕上剤で 120 時間程度で発生した。また、クロム系仕上剤とポリマー・シリカ混合系は、168 時間で白錆が発生した。

表1 仕上剤の種類と表面状態

	No. 1 クロム系仕上剤	No. 2 ノークロム無機系仕上剤	No. 3 ポリマー・シリカ混合系仕上剤
表面状態	 × 8000 亀裂 (ブロック) が大きい	 × 8000 亀裂 (ブロック) が小さい	 × 2000 表面が平滑
塩水噴霧試験結果	 96 1	 2	 3
白錆発生時間	168時間	120時間	168時間

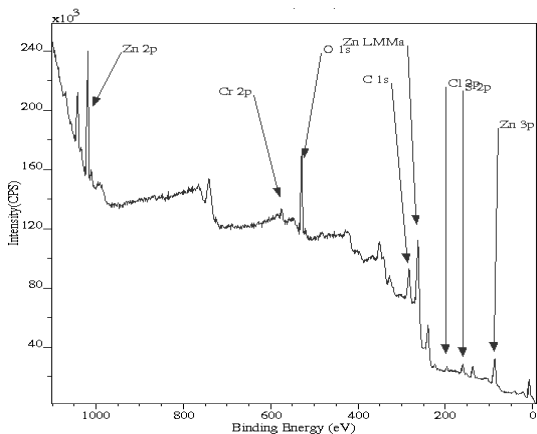


図2 皮膜中の元素分析結果

3.2 3価クロムの濃度変化と表面状態

表2に3価クロムの濃度変化と皮膜表面のSEM写真及びSSTの試験結果を示す。表面状態の写真より、クロム濃度が高くなるにつれ、従来からある亀裂を埋める改質作用と、クロメート皮膜をさらに厚くする効果があると考えられる。

SSTの試験結果は、クロムの量が少ないNo4が他と比べて早めに白錆が発生しており、試験終了の168時間後も白錆が多かった。クロム量の多いNo7では、白錆発生までの時間はNo5やNo6と変わらないが、168時間では白錆の発生量が多かった。この試験条件の中で一番耐食性が良好であったのはNo6であった。よって3価黒色クロメートしただけの表面を仕上処理することにより、微細な亀裂が改善され、耐食性が向上したと考えられる。

3.3 浴温度と表面状態

表3に浴温度と皮膜表面のSEM写真及びSSTの試験結果を示す。

浴温度が高くなるにつれて、ブロックが大きくなり、亀裂自体は少なくなった。しかし、耐食性は、ほとんど変わらなかった。

表2 3価クロムの濃度変化と表面状態

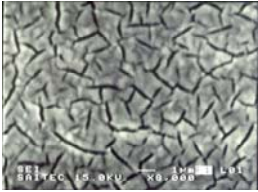
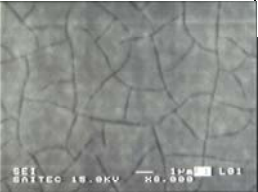
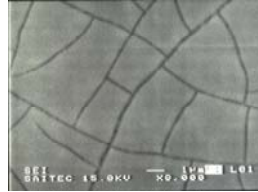
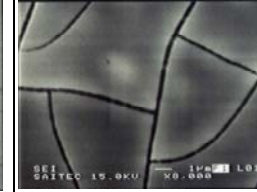
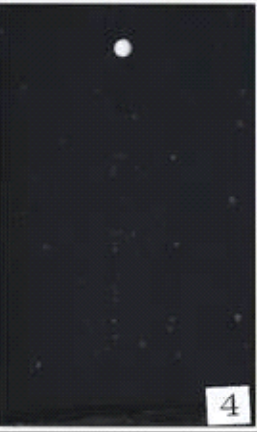
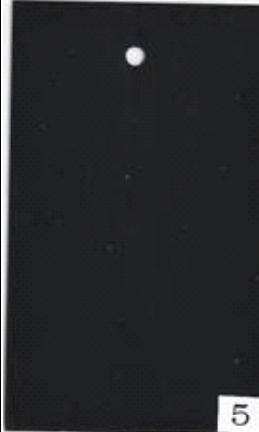
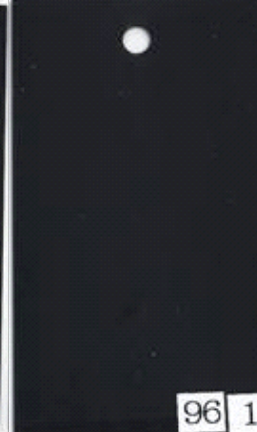

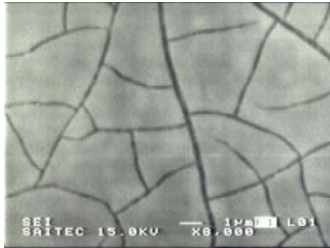

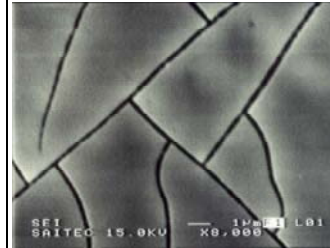
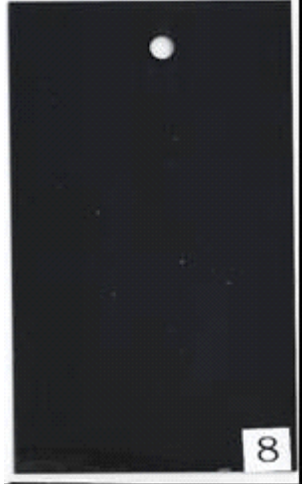
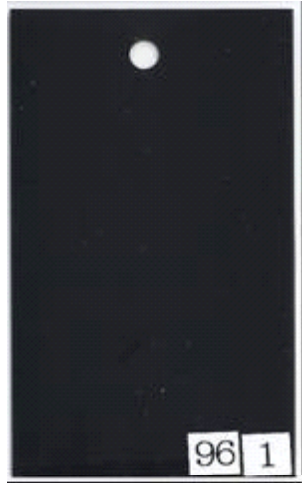

	No. 4 2.31g/l	No. 5 4.62g/l	No. 6 9.24g/l	No. 7 13.86g/l
表面状態	 <p>× 8000 細かい亀裂が発生</p>	 <p>× 8000 大きな亀裂と細かい亀裂が透き通ってダブって見える。</p>	 <p>× 8000 大きな亀裂が主だが、細かい亀裂が透き通って、ほんの少し見える。</p>	 <p>× 8000 大きな亀裂のみ、表面が平滑化している。下の皮膜は見えない。</p>
塩水噴霧試験結果	 <p>4</p>	 <p>5</p>	 <p>96 1</p>	 <p>7</p>
白錆発生時間	1 4 4 時間	1 6 8 時間	1 6 8 時間	1 6 8 時間

表3 浴温度と表面状態

	No. 8 20℃	No. 9 30℃	No. 10 40℃
表面状態	 <p>× 8000 亀裂は細かい、下の皮膜の亀裂がうっすらと見える。</p>	 <p>× 8000 亀裂は中くらい</p>	 <p>× 8000 亀裂は大きく、少ない、下の皮膜の亀裂は見えない。</p>

塩水噴霧 試験結果			
	白錆発生時間	1 6 8 時間	1 6 8 時間

3.4 エックス線回折結果

3 価黒色クロメート皮膜における XRD の結果は、図3のとおりであり、特にピークは見られなかった。このことから、3 価黒色クロメート皮膜は、6 価のクロメート皮膜同様アモルファス構造であると考えられる。

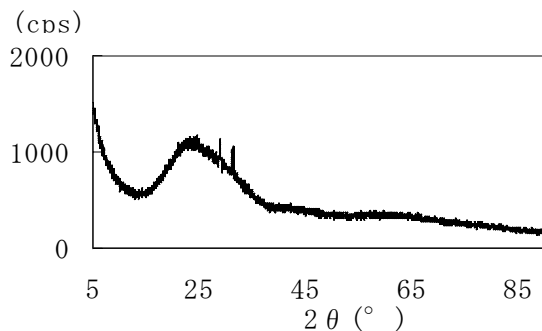


図3 エックス線回折結果

3.5 6価クロム溶出試験結果

No3 のポリマー・シリカ混合系を除いて全ての試料から6 価クロムが確認された。

仕上剤の原料には6 価クロムは使用していないが、極微量な6 価クロムが検出されるメカニズムは不明であり、さらに検討が必要である。

3.6 色調の測定結果

従来の6 価クロムを使用した黒色クロメートでは、黒化剤として酸化銀を利用することで黒色の皮膜を得ている。しかし、3 価黒色クロメートには銀は含まれず、代わりに硫黄が使われている。XPS の皮膜中の元素分析で硫化亜鉛が検出され

たが、硫化亜鉛は白色であることから、黒色の要因とは考えにくい。よって、黒色皮膜の要因は、別の金属硫化物によると考えられる。

なお、浴中のクロム濃度及び浴温度の処理条件が変わっても、No1 (No6・No9) を基準とすると、全ての試験片の色差 ΔE 及び明度 ΔL は1以下であった。

4 まとめ

- (1) 3 価クロム系仕上剤中の3 価クロム濃度の増加に伴って、仕上剤の作用により皮膜が厚くなり、その結果耐食性が向上した。
- (2) 従来の6 価クロメートと同様に3 価黒色クロメートもアモルファス構造であった。
- (3) ポリマー・シリカ混合系を除いて、6 価クロムが検出された。
- (4) 色差は、浴中のクロム濃度及び浴温度の処理条件が変わっても、 ΔE 及び ΔL は1以下であった。

参考文献

- 1) 高橋誠一郎, 鈴木昌資, 井上裕之, 千葉昌吾, 手塚紀親: 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, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **3**, (2005) 140