

1. 緒言 クロメート処理は広く実施されてはいるが、反応や皮膜構成についての報告例は少ない。先に、クロメート処理反応のうち、沈澱反応などについて調査した結果を報告した<sup>1)~3)</sup>。引き続き、熱分析およびX線回折を実施し、その熱的挙動等から皮膜構造について考察した。

2. 実験方法  $Cr^{3+}$ (No1),  $Zn^{2+}$ (No2),  $Cr^{3+}-Zn^{2+}$ (No3),  $Cr^{6+}-Cr^{3+}-Zn^{2+}$ (No4),  $Cr^{6+}-Cr^{3+}-Zn^{2+}$ (No5) (No1.3.4:  $Cr^{3+}$ を $CrCl_3$ として含有, No5:  $Cr^{6+}$ の有機酸による還元で $Cr^{3+}$ を含有) からなる各溶液にアルカリ溶液を添加して調整した合成沈澱物、またこれらの混合物、さらにクロメート皮膜を採取したものについて熱分析(10mg, 10°C/min, 40~900°C)し、分析後、X線回折を実施した。

3. 実験結果と考察 1) クロメート皮膜や合成沈澱物は熱分析前はすべて、X線回折ピークは認められず、非晶質であった。2)  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ 沈澱後混合物(No1+No2)と $Cr^{3+}-Zn^{2+}$ (No3)共沈物の示差熱曲線は一致せず、後者においてはZnが数10%含有されているにもかかわらず、ZnO生成吸熱ピークは認められない(Fig.1)。既に、電気泳動法により、 $Cr^{3+}$ と $Zn^{2+}$ とは共沈作用があることを明らかにしたが、この共沈物は結晶学的配向としては $Cr(OH)_3$ が支配的であることがわかる。3) No4とNo5では示差熱曲線が異なり、No5では $Cr_2O_3$ 生成より高温側にピークが認められ、熱分析後 $Cr_2O_3$ と $ZnCr_2O_4$ が検出された(Fig.1,2)。両者ともZnOや $ZnCrO_4$ 生成は認められない。No4とNo5では溶液中での各イオンの配位状態が異なり、このため、沈澱物およびその結晶成長に差異を生じたものと考えられる。4) クロメート皮膜の示差熱曲線は $Cr_2O_3$ 生成のみが認められ、ZnO,  $ZnCrO_4$ 生成などは認められない。熱分析後も $Cr_2O_3$ のみが検出されている。合成沈澱物の結果と併せ考察すると、クロメート皮膜は界面近傍にある種々の物質がPH上昇に伴い沈澱皮膜として生成されるが、皮膜は $Cr(OH)_3$ や $Zn(OH)_2$ ,  $ZnCrO_4$ 等の単なる混合物ではなく、加熱時の結晶成長は $Cr(OH)_3$ が支配的となるところから、 $Cr(OH)_3$ 構造を基本とし、一部、 $Zn^{2+}$ が $Cr^{3+}$ と、また $Cr^{6+}$ はその沈澱挙動から $Cr_2O_7^{2-}$ として $OH^-$ と置き換った鎖状構造をとっているものと考えられた。

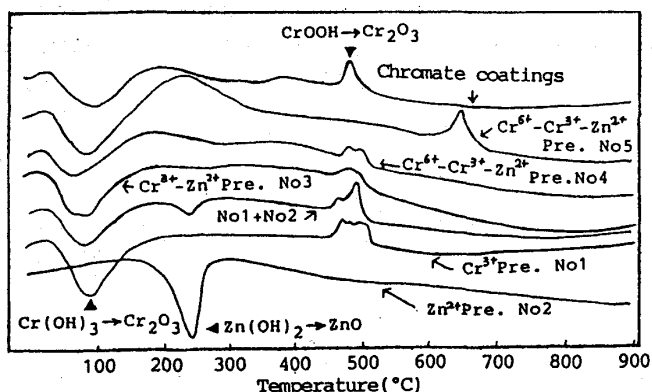


Fig.1 DTA curves of various synthetic precipitates and chromate coatings  
No4;  $Cr^{3+}$  contained as  $CrCl_3$   
No5;  $Cr^{3+}$  oxidized from  $Cr^{6+}$  by organic acid

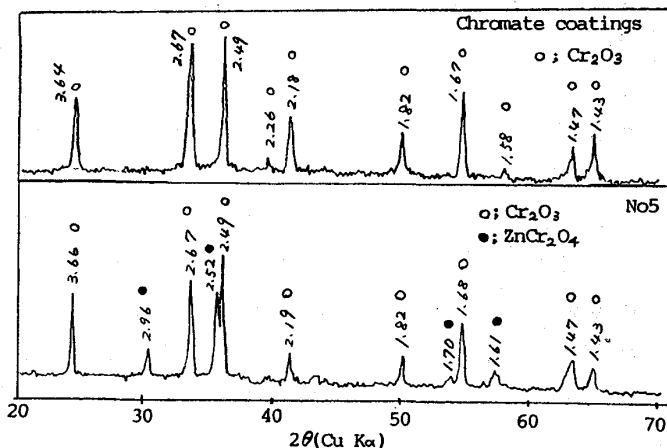


Fig.2 X ray diffraction pattern of chromate coatings and synthetic precipitates

参考文献 1) 内田, 出口, 片山 鉄と鋼70, S1072 (1984)  
2) 内田, 渡辺, 出口 鉄と鋼71, S1270 (1985)  
3) 内田, 出口 鉄と鋼72, S459 (1986)