

# 亜鉛系めっき鋼板における低濃度 CrO<sub>3</sub>- 重金属イオン-ハロゲン系浴による電解 クロメート皮膜の特性

© 1992 ISIJ  
技術報告

小田島 壽 男\*

## Characteristics of Electrolytic Chromate Films Formed on Zinc or Zinc Alloy Plated Steel Sheet in Low Concentration CrO<sub>3</sub>-Heavy Metal Ions-Halogen Bath

Hisao ODASHIMA

### Synopsis :

Chromate technique in CrO<sub>3</sub>-halogen bath has been investigated on zinc and zinc alloy plated steel sheet. The colorless chromate film is formed stably by electrolysis in the bath that CrO<sub>3</sub>, Cl<sup>-</sup> and Co<sup>2+</sup> content are controlled. Deposition efficiency of chromate film in CrO<sub>3</sub>-Co<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> bath is six times as much as in CrO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bath. The amount of chromate film increases almost linearly in response to quantity of electricity on Zn or Zn-Ni plated steel sheet, and thus can be controlled by quantity of electricity. The chromate film formed on zinc plated steel sheet in CrO<sub>3</sub>-Co<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> bath dissolves in 5% NaOH aqueous solution a little more easily than that formed in CrO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bath, and the film formed on Zn-Ni plated steel sheet in CrO<sub>3</sub>-Co<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> bath dissolves more easily in 5% NaOH. However, chromate materials formed in CrO<sub>3</sub>-Co<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> bath show very excellent corrosion resistance and fairly low extension velocity of rust. Furthermore, adhesion property of painted film on the chromate materials is excellent. Meanwhile, improvement effect on corrosion resistance of Ni plated EG by chromate film is more excellent than that of EG, and that of Zn-Ni plated steel sheet is the most excellent among them.

**Key words :** chromate film; electrolysis chromate; heavy metal ion; halogen; corrosion resistance; paint adhesion.

## 1. 緒 言

従来、クロメート処理は各種素材に裸耐蝕性の向上を目的として、あるいは塗料密着性を確保するために塗装鋼板の下地処理として古くから行われてきた。一方、最近の傾向として Zn-Ni 系合金めっきにクロメート処理し、その上に 1 μm 前後のエポキシ系やアクリル系の有機皮膜をのせた有機複合被覆鋼板が車体防錆鋼板として使用されている。また、各種めっき鋼板にクロメート処理しその上に耐蝕性、耐指数性、耐熱性あるいは潤滑性などの各種性能を付与した有機皮膜を被覆した鋼板が家電あるいは建材分野で使用されている。これら有機複合被覆鋼板ではクロメート皮膜がめっき層の耐蝕性を向上するとともに、めっき層と有機皮膜を結合する媒体とも

なり極めて重要な役割をはたしている。

クロメート処理は一般に電解型、塗布型及び反応型に分けることができるが、これらが目的に応じて使い分けられている。電解型クロメートでは CrO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 系浴が最も古くから研究され析出形態や皮膜構造などが報告され<sup>1)2)</sup>、実用化もされている。これに対し、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> のかわりにハロゲンを用いた CrO<sub>3</sub>-ハロゲン系浴は一部検討された形跡はあるが<sup>3)~6)</sup>ほとんど未検討の状態に等しく、実用化もされなかった。

筆者らは CrO<sub>3</sub> 浴にハロゲン及び各種重金属イオンを添加して電解処理し、形成されたクロメート皮膜の析出状態及び皮膜の特性について検討した結果、CrO<sub>3</sub>-Cl<sup>-</sup> 系浴に Co<sup>2+</sup> を添加すると無色系で表面外観に優れ、かつ、耐蝕性に優れたクロメート皮膜を安定して形成で

平成 3 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 3 年 2 月 26 日受付 (Received Feb. 26, 1991)

\* 新日本製鉄(株)広畑技術研究部 工博 (Hirohata R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Fuji-cho Hirohata-ku Himeji 671-11)

することがわかった。また、電解クロメートは被処理面すなわちめっき層によって形成される皮膜の特性が大きく左右されることを見出したので、この点についても報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材の作成

CrO<sub>3</sub> 10~200 g/l に Cl<sup>-</sup> を 0.05~1.0 g/l 添加し、さらに Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> あるいは Fe<sup>2+</sup> を 1~10 g/l 添加して浴を調整した。試薬はいずれも市販の特級を用い、蒸留水をイオン交換により精製した水に溶解した。また、硫酸イオンの影響を避けるため Cl<sup>-</sup> は HCl で、重金属イオンはそれぞれ炭酸塩の形で添加した。浴温 50°C, 電流密度 1~20 A/dm<sup>2</sup> の範囲で電解処理した。素材は目付量が 20 g/m<sup>2</sup> の電気亜鉛めっき鋼板(以後 EG と略記する), Ni を 50 mg/m<sup>2</sup> 電気めっきした EG 及び Ni 濃度が 11.5% の同じく目付量が 20 g/m<sup>2</sup> の Zn-Ni 合金めっき鋼板を用いた。また, CrO<sub>3</sub> 50 g/l, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 0.50 g/l 溶液を用い, 浴温 40°C, 電流密度 5~15 A/dm<sup>2</sup> の範囲で上記同じ素材に電解処理した。また, めっきセルの形状は縦型であり, 極間距離は 25 mm, 対極との寸法比は 1:1 で電極の材質は Sn4%-Pb96% の合金を用い, 液の流速は 0.3 m/s で行った。サンプルの形状は 300×300 である。

### 2.2 特性調査

#### (1) Cr 付着量の測定

あらかじめ検量線を作成し蛍光 X 線で求めた。

#### (2) クロメート皮膜の表面外観評価法

肉眼観察により◎: ほぼ無色で模様が認められない, ○: ほぼ無色で一部模様が認められる, △: やや着色し, 一部模様が認められる, ×: 薄く干渉色を示し, 模様も認められる, ××: 濃い干渉色を示し, かなり模様も認められる, の五段階で評価した。

#### (3) クロメート皮膜の成分

100°C の 5%NaOH 水溶液に浸漬し, クロメート皮膜を溶解して Cr 及び Cl<sup>-</sup> を分析して求めた。

#### (4) クロメート皮膜の溶解性

浴温 50°C の 5%NaOH 水溶液に浸漬し, クロメート皮膜の溶解減量を測定した。

#### (5) 裸耐蝕性

JIS-Z-2371 規格に準拠した食塩水濃度 5%, 槽内温度 35°C, 噴霧圧力 1 kgf/cm<sup>2</sup> の塩水噴霧試験により白錆及び赤錆の発生割合を求めて裸耐蝕性を調査した。

#### (6) 塗料密着性

メラミンアルキド系塗料をスプレーで焼き付け乾燥後

膜厚が 30 μm となるように塗布した。130°C で 30 min 焼き付けて 24 h 放置後塗膜の 1 次密着性を, また, さらに 30 min 蒸留水中で沸騰後 2 次密着性を評価した。評価法は JIS-5400 規格に準拠し, 塗膜に 2 mm 間隔にケガキをいれ, テープ剥離して塗膜の剥離面積を求め, 10 点法で評価した。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 CrO<sub>3</sub>-ハロゲン系浴における Cr 付着量及び皮膜の表面外観

CrO<sub>3</sub>-Cl<sup>-</sup> 系浴について CrO<sub>3</sub> 及び Cl<sup>-</sup> の濃度と Cr 付着量の関係を Fig. 1 に示す。電解条件は電流密度 5 A/dm<sup>2</sup>, 電気量 5 C/dm<sup>2</sup> の一定条件で行った。図から明らかなように CrO<sub>3</sub> の濃度のいかにかわらず Cl<sup>-</sup> が増えると Cr 付着量はしだいに増加し, 0.2~0.4 g/l で極大となり, その後減少する。また, CrO<sub>3</sub> の濃

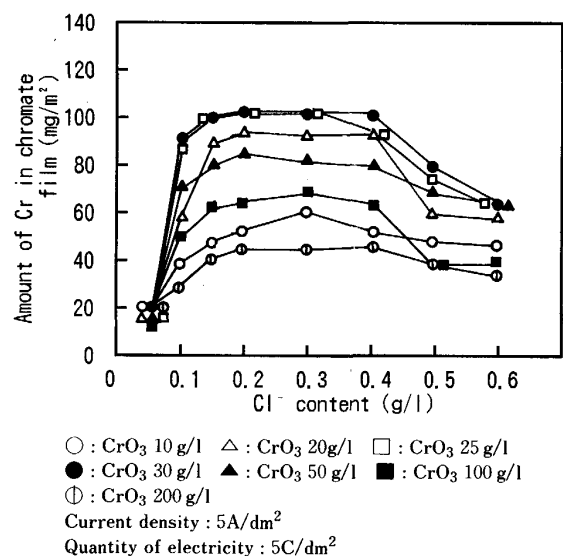


Fig. 1. Effect of CrO<sub>3</sub> and Cl<sup>-</sup> content in CrO<sub>3</sub>-Cl<sup>-</sup> bath on amount of Cr in chromate film.

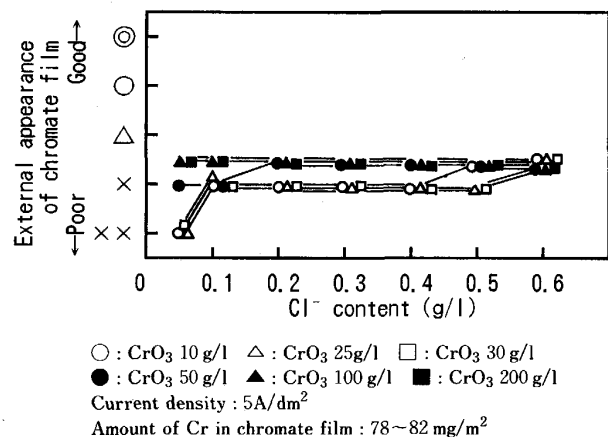


Fig. 2. Effect of CrO<sub>3</sub> and Cl<sup>-</sup> content in CrO<sub>3</sub>-Cl<sup>-</sup> bath on external appearance of chromate film.

度が増えると Cr 付着量は増加し、25~30 g/l で最大となり、それ以上増えると逆に減少する。以上示すように  $\text{CrO}_3$ - $\text{Cl}^-$  系浴では  $\text{CrO}_3$  が 25~30 g/l、 $\text{Cl}^-$  が 0.2~0.4 g/l で Cr の析出効率は最大となる。次に同じく  $\text{CrO}_3$ - $\text{Cl}^-$  系浴について  $\text{CrO}_3$  及び  $\text{Cl}^-$  濃度と形成されたクロメート皮膜の表面外観の関係を Fig. 2 に示す。電流密度を  $5 \text{ A/dm}^2$  に固定し、Cr 付着量が  $78\sim 82 \text{ mg/m}^2$  の範囲になるように電流量を調整した。  $\text{CrO}_3$  及び  $\text{Cl}^-$  の濃度のいかにかわらず形成されたクロメート皮膜の表面外観は極めて悪く一部干渉色を含んだ暗青色を示し、かつ、全体に模様認められる。また、条件によって表面外観は著しく変化する。これまで  $\text{CrO}_3$ - $\text{Cl}^-$  系浴によるクロメート処理が一部検討されてきたが、実用化されなかった最大の理由の一つはこの表面外観の不安定性によるものと思われる。

### 3.2 $\text{CrO}_3$ - $\text{Cl}^-$ 系浴に重金属イオンを添加した場合の皮膜の表面外観

$\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  及び  $\text{Fe}^{2+}$  のクロメート皮膜の表面外観に与える影響について検討した。Fig. 3 に  $\text{CrO}_3$ - $\text{Cl}^-$  系浴に  $\text{Co}^{2+}$  を添加し、 $\text{CrO}_3$  及び  $\text{Co}^{2+}$  の濃度をかえた場合の皮膜の表面外観を示す。  $\text{Cl}^-$  濃度は  $0.25 \text{ g/l}$  に、電流密度は  $5 \text{ A/dm}^2$  に固定し、Cr 付着量が  $78\sim 82 \text{ mg/m}^2$  の範囲にはいるように電流量を調整した。図から明らかなように  $\text{CrO}_3$  濃度のいかにかわらず  $\text{Co}^{2+}$  が増えると表面外観は向上し  $2\sim 4 \text{ g/m}^2$  で最も良好となり、それ以上増えるとやや低下する。特に  $\text{CrO}_3$  が  $10\sim 30 \text{ g/l}$  の低濃度域でこの傾向は顕著に現れ  $\text{Co}^{2+}$  の増加に伴い表面外観は著しく改善される。  $\text{Co}^{2+}$  が  $2\sim 4 \text{ g/l}$  で表面外観はほぼ無色となり模様も認められない。  $\text{CrO}_3$  の濃度がそれ以上増えると

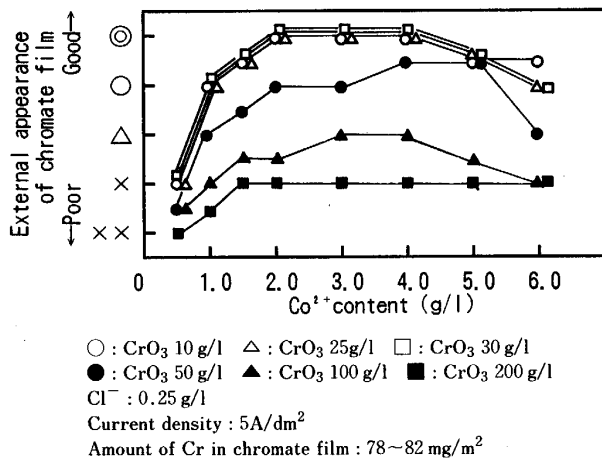


Fig. 3. Effect of  $\text{CrO}_3$  and  $\text{Co}^{2+}$  content in  $\text{CrO}_3$ - $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Cl}^-$  bath on external appearance of chromate film.

表面外観はしだいに低下する。このように  $\text{CrO}_3$ 、 $\text{Cl}^-$  及び  $\text{Co}^{2+}$  の三者をそれぞれ特定の濃度に調整して電解処理することにより表面外観の優れたクロメート皮膜を安定して形成することができる。同じく  $\text{CrO}_3$ - $\text{Cl}^-$  系浴に  $\text{Ni}^{2+}$  を添加した場合の皮膜の表面外観を Fig. 4 に示す。いずれの  $\text{CrO}_3$  濃度の場合も  $\text{Ni}^{2+}$  が増えると表面外観は向上し  $1.5\sim 3 \text{ g/l}$  で最も良好となり、さらに増えるとしだいに低下する。表面外観が最も改善されるのは  $\text{CrO}_3$  が  $10\sim 30 \text{ g/l}$  で、かつ、 $\text{Ni}^{2+}$  が  $1.5\sim 3.0 \text{ g/l}$  の場合である。このように全体の傾向は  $\text{Co}^{2+}$  の場合と類似しているが  $\text{Co}^{2+}$  と比べ表面外観の改善効果は劣る。  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  及び  $\text{Zn}^{2+}$  を添加した場合の結果を Fig. 5 に示す。  $\text{CrO}_3$   $25 \text{ g/l}$  の場合  $\text{Cu}^{2+}$  は  $1.5\sim 3.0 \text{ g/l}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  は  $1.5\sim 4.0 \text{ g/l}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  は  $1.5\sim 2.0 \text{ g/l}$

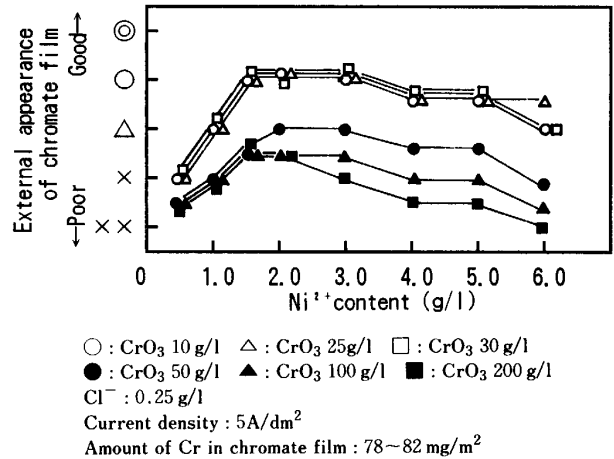


Fig. 4. Effect of  $\text{CrO}_3$  and  $\text{Ni}^{2+}$  content in  $\text{CrO}_3$ - $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Cl}^-$  bath on external appearance of chromate film.

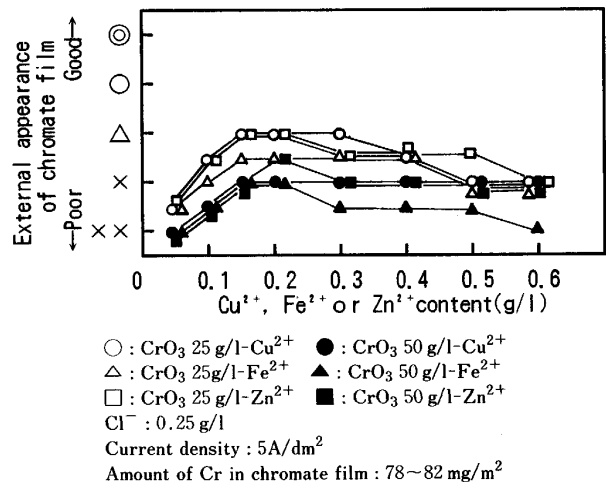
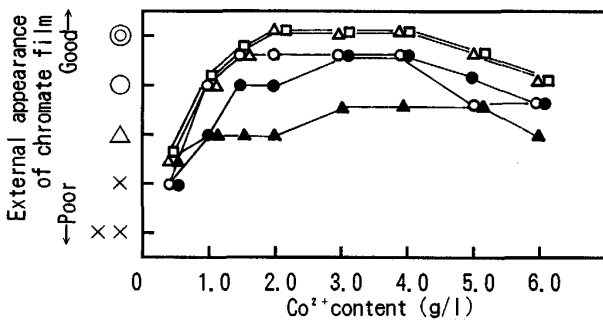


Fig. 5. Effect of  $\text{CrO}_3$  and  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  or  $\text{Zn}^{2+}$  content in  $\text{CrO}_3$ - $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CrO}_3$ - $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Cl}^-$  and  $\text{CrO}_3$ - $\text{Zn}^{2+}$ - $\text{Cl}^-$  bath on external appearance of chromate film.



○: Cl<sup>-</sup> = 0.1 g/l △: Cl<sup>-</sup> = 0.2 g/l □: Cl<sup>-</sup> = 0.3 g/l  
●: Cl<sup>-</sup> = 0.4 g/l ▲: Cl<sup>-</sup> = 0.5 g/l  
CrO<sub>3</sub>: 27 g/l  
Current density: 5 A/dm<sup>2</sup>  
Amount of Cr in chromate film: 78~82 mg/m<sup>2</sup>

Fig. 6. Effect of Co<sup>2+</sup> and Cl<sup>-</sup> content in CrO<sub>3</sub>-Co<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> bath on external appearance of chromate film.

で効果が認められるが全体的に表面外観に対する改善効果はかなり小さい。CrO<sub>3</sub> 50 g/l では Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> いずれの場合もさらに小さくなる。

次に CrO<sub>3</sub> 27 g/l の浴で Co<sup>2+</sup> 及び Cl<sup>-</sup> の濃度をかえた場合の皮膜の表面外観の結果を Fig. 6 に示す。電流密度は 5 A/dm<sup>2</sup> に固定し、Cr 付着量が 78~82 mg/m<sup>2</sup> にはいるように電気量を調整した。図から明らかかなように Co<sup>2+</sup> が 2~4 g/l で、かつ、Cl<sup>-</sup> が 0.2~0.3 g/l で表面外観は最も改善される。

以上の結果から明らかかなように CrO<sub>3</sub>-Cl<sup>-</sup> 系浴に重金属イオンを添加することにより、クロメート皮膜の表面外観を改善することができる。なかでも Co<sup>2+</sup> の改善効果が優れ、CrO<sub>3</sub>, Cl<sup>-</sup> 及び Co<sup>2+</sup> の三者の濃度を特定の範囲に限定することにより最も顕著に現れる。

3.3 CrO<sub>3</sub>-Co<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> 系浴における Co<sup>2+</sup> 濃度と Cr 付着量

CrO<sub>3</sub>-Co<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> 系浴における Co<sup>2+</sup> 濃度と Cr 付着量の関係を Fig. 7 に示す。CrO<sub>3</sub> は 27 g/l, Cl<sup>-</sup> は 0.25 g/l で、また、電流密度は 5 A/dm<sup>2</sup>, 電気量は 5 C/dm<sup>2</sup> で行った。図から明らかかなように Co<sup>2+</sup> が 3 g/l 以上で Cr の析出効率はやや低下するものの、大きな変化は認められない。

3.4 CrO<sub>3</sub>-Co<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> 系浴から形成されたクロメート皮膜の成分

CrO<sub>3</sub> 27 g/l, Co<sup>2+</sup> 2.5 g/l, Cl<sup>-</sup> 0.25 g/l の浴で電流密度 5 A/dm<sup>2</sup> で電解処理し、Cr 付着量が 78~82 mg/m<sup>2</sup> に調整したクロメート皮膜の成分を分析した結果、Cr は 81 mg/m<sup>2</sup>, Cl は 0.45 mg/m<sup>2</sup> で、Co は検出されなかった。これは電解時 Co<sup>2+</sup> は皮膜中に共析せず、素材表面に吸着して形成される皮膜の組成をかえる

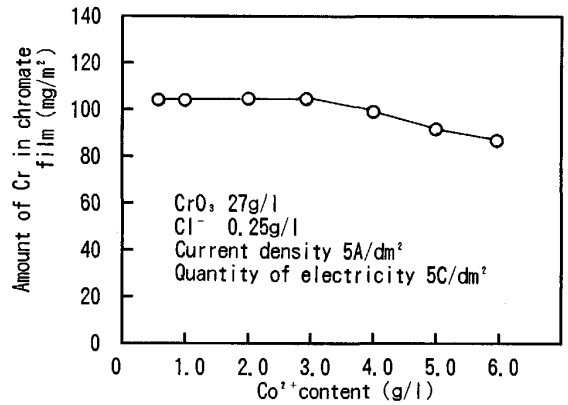


Fig. 7. Effect of Co<sup>2+</sup> content in CrO<sub>3</sub>-Co<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> bath on amount of Cr in chromate film.

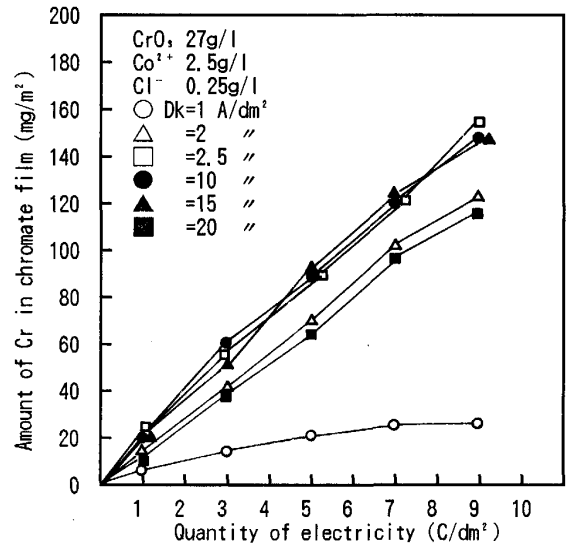


Fig. 8. Effect of current density and quantity of electricity on amount of Cr in chromate film in CrO<sub>3</sub>-Co<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> bath.

ことによって表面外観を改善する機能を果たすものと思われる。

3.5 CrO<sub>3</sub>-Co<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> 系浴における電解条件と Cr 付着量

CrO<sub>3</sub> 27 g/l, Co<sup>2+</sup> 2.5 g/l, Cl<sup>-</sup> 0.25 g/l の浴で電流密度及び電気量をかえて処理し、電解条件と Cr 付着量との関係を検討した。Fig. 8 から明らかかなように電流密度が 1 A/dm<sup>2</sup> では電気量を増やしてもクロメート皮膜はほとんど形成されない。2 A/dm<sup>2</sup> になると Cr の析出効率は大幅に向上し電気量に応じてほぼ直線的に増加する。2.5~15 A/dm<sup>2</sup> では Cr の析出効率はさらに向上し、しかもこの範囲では電流密度のいかんにかかわらず Cr の析出効率は変わらない。また、電気量に応じて Cr 付着量はほぼ直線的に増加する。電流密度がさらに高く 20 A/dm<sup>2</sup> では Cr の析出効率はやや低下する。以

上の結果から明らかなように電流密度が 2.5~15 A/dm<sup>2</sup> の範囲ではクロメート皮膜の形成は電気量制御が可能である。

### 3.6 各種素材にクロメート処理した場合の電気量と Cr 付着量

EG, Ni を 50 mg/m<sup>2</sup> めっきした EG 及び 11.5% の Ni を含む Zn-Ni めっき鋼板に CrO<sub>3</sub> 27 g/l, Co<sup>2+</sup> 2.5 g/l, Cl<sup>-</sup> 0.25 g/l 及び CrO<sub>3</sub> 50 g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 g/l の浴で電解処理した場合の電気量と Cr 付着量の関係を Fig. 9 に示す。電流密度はいずれも 5 A/dm<sup>2</sup> で行った。CrO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 系浴に比べいずれの素材においても CrO<sub>3</sub>-Co<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> 系浴のほうが Cr の析出効率は極めて高くほぼ 6 倍である。また、CrO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 系浴に Zn-Ni めっき鋼板に処理した場合は電気量を増やしても Cr の付着量は 50~60 mg/m<sup>2</sup> で限界となる。これに対し、CrO<sub>3</sub>-Co<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> 系浴ではいずれの素材においても電気量に応じて Cr 付着量を確保することができる。一方、CrO<sub>3</sub>-Co<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> 系浴及び CrO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 系浴いずれも素材によって Cr の析出効率は影響を受け EG に比べ Ni を 50 mg/m<sup>2</sup> めっきした EG は Cr の析出効率がやや低下し、Zn-Ni めっき鋼板ではさらに低下する。

### 3.7 クロメート皮膜の特性

#### (1) クロメート皮膜の溶解性

CrO<sub>3</sub> 27 g/l, Co<sup>2+</sup> 2.5 g/l, Cl<sup>-</sup> 0.25 g/l 浴及び CrO<sub>3</sub> 50 g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 g/l 浴で EG, Ni を 50 mg/m<sup>2</sup> めっきした EG 及び 11.5% の Ni を含む Zn-Ni めっき鋼板に Cr 付着量が 55 mg/m<sup>2</sup> となるように電解処理

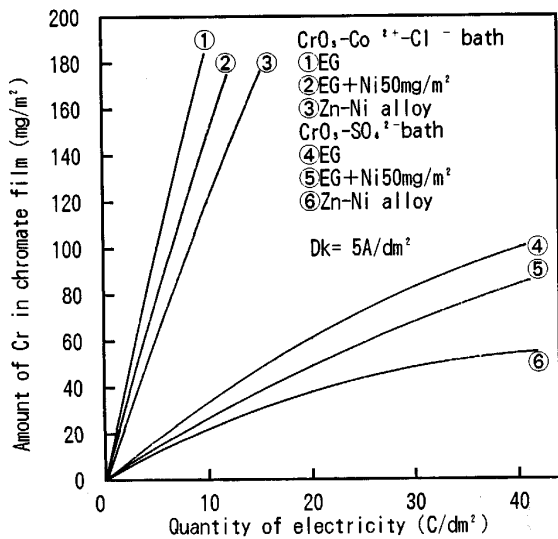


Fig. 9. Effect of quantity of electricity on amount of Cr in chromate film on EG, EG + Ni50 mg/m<sup>2</sup> and Zn-Ni alloy in CrO<sub>3</sub>-Co<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> and CrO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bath.

し、形成されたクロメート皮膜の安定性について検討した。50°C の 5%NaOH 水溶液に 10 min 浸漬し、浸漬前後の Cr の減量を測定して皮膜の溶解量を求めた。Fig. 10 から明らかなように CrO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 系浴に比べ CrO<sub>3</sub>-Co<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> 系浴から形成されたクロメート皮膜のほうがやや溶解しやすく、特にその差は Zn-Ni めっき鋼板で顕著である。また、素材の影響も認められ CrO<sub>3</sub>-Co<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> 系浴及び CrO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 系浴いずれの場合も EG に比べ Ni を 50 mg/m<sup>2</sup> めっきした EG に形成された皮膜のほうがやや溶解しやすく、Zn-Ni めっき鋼板に形成された皮膜はさらに大きい。これは処理浴及び素材によって形成されたクロメート皮膜の組成が異なることを示唆する。

#### (2) 裸耐蝕性

Fig. 10 と同じ条件でクロメート処理した供試材の裸耐蝕性の結果を Fig. 11 に示す。35°C の雰囲気中で 5% NaCl 液を連続スプレーし白錆及び赤錆の発生割合を

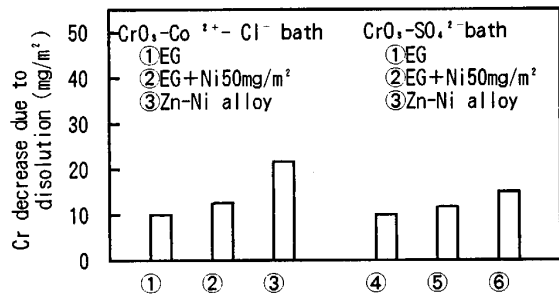


Fig. 10. Dissolution of chromate film due to dipping during 10 min in 5%NaOH at 50°C.

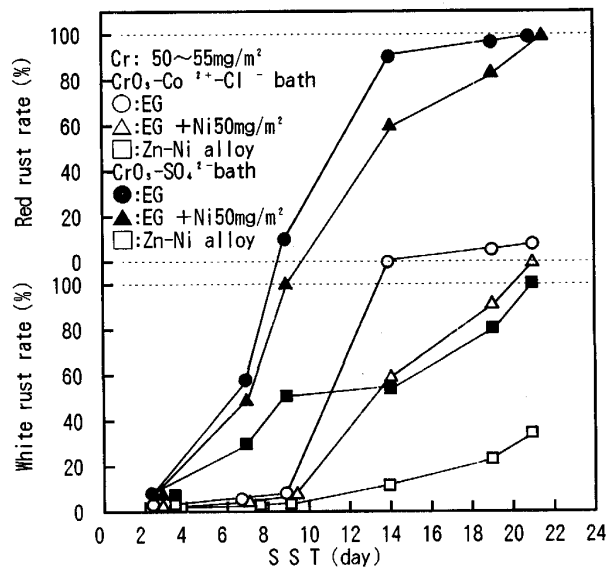


Fig. 11. Corrosion resistance of chromated samples due to electrolysis in CrO<sub>3</sub>-Co<sup>2+</sup>-Cl<sup>-</sup> and CrO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bath.

測定して裸耐蝕性を評価した。図から明らかなようにいずれの素材においても  $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$  系浴に比べ  $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$  系浴で処理したクロメート材の裸耐蝕性は極めて優れている。また、EG 材で認められるように赤錆が発生した後の錆の広がり速度がかなり遅い。一方、Ni を  $50\text{ mg/m}^2$  めっきした EG のクロメート材の裸耐蝕性は EG のそれより優れ、この傾向は  $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$  系浴及び  $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$  系浴いずれにおいても同様である。また、同じ発錆面積に到達するまでの時間で耐蝕性を比較すると  $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$  系浴に比べ  $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$  系浴の効果は EG より Ni を  $50\text{ mg/m}^2$  めっきした EG の方がより大きく、しかも Zn-Ni めっき鋼板でより顕著に現れる。これら結果も処理浴及び素材によって形成されるクロメート皮膜の組成が異なることを示唆する。

### (3) 塗料密着性

Fig. 10 と同じ条件で処理した供試材の塗料密着性の結果を Fig. 12 に示す。EG, Ni を  $50\text{ mg/m}^2$  めっきした EG 及び Zn-Ni めっき鋼板いずれにおいても  $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$  系浴と  $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$  系浴では塗料1次密着性はほとんど差は認められない。これに対し、2次密着性はいずれの素材も  $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$  系浴がやや劣る。

従来電解クロメートは  $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$  系浴が実用化され、皮膜構造や特性について多くの報告があるが、 $\text{CrO}_3$ -ハロゲン系浴はほとんど報告例が無く、実用化もされなかった。その最大の理由の一つは製造時の皮膜の不安定性にあるものと思われる。これに対し、 $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cl}^-$  及び  $\text{Co}^{2+}$  を特定の温度に限定して電解処理すると無色系でしかも模様のでにくいクロメート皮膜を安定して形成できることがわかった。形成された皮膜の Cr の析出効率は従来の  $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$  系浴に比べほぼ6倍で、また、耐蝕性は3~4倍であり極めて優れたクロメート皮膜が形成される。また、皮膜中に  $\text{Co}^{2+}$  が共析し

ていないことから、 $\text{Co}^{2+}$  の役割は電解時表面に吸着し、素材からの  $\text{Zn}^{2+}$  の溶出を抑制し、皮膜の組成をかえて表面外観及び耐蝕性を改善する機能を果たしているものと推察される。

## 4. 結 言

$\text{CrO}_3$ -ハロゲン系浴のクロメート法について検討した結果次の結論を得た。

1)  $\text{CrO}_3\text{-Cl}^-$  系浴に  $\text{Co}^{2+}$  を共存させ、 $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cl}^-$  及び  $\text{Co}^{2+}$  の濃度を限定し、電解処理すると無色系のクロメート皮膜を安定して形成することができる。最適条件は次のとおりである。

$\text{CrO}_3$  25~30 g/l

$\text{Co}^{2+}$  2~4 g/l

$\text{Cl}^-$  0.2~0.4 g/l

電流密度 2.5~15 A/dm<sup>2</sup>

2) 本系浴によるクロメート皮膜の Cr の析出効率は極めて高く、従来の  $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$  系浴に比べほぼ6倍である。また、Zn, Ni を  $50\text{ mg/m}^2$  めっきした Zn あるいは Zn-Ni 合金めっきいずれにおいても電氣量に応じてクロメート皮膜はほぼ直線的に増加し、電氣量制御が可能である。

3) 本系浴から形成されたクロメート皮膜は  $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$  系浴による皮膜より 5%NaOH 浴にやや溶解しやすく、Zn-Ni めっき鋼板に形成された皮膜でその差がより顕著である。

4)  $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$  系浴に比べ  $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$  系浴で処理したクロメート材の裸耐蝕性は極めて優れ、錆発生後の錆の広がり速度もかなり遅い。また、いずれの系浴も素材の影響を受け、Ni めっきした EG のクロメート材の裸耐蝕性は EG のそれより優れ、しかも Zn-Ni めっき鋼板ではより顕著である。

5)  $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$  系浴に比べ  $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$  系浴で処理したクロメート材の塗料密着性はやや優れている。

## 文 献

- 1) 朝野秀次郎, 広前義孝: 金属表面技術, 21 (1970), p. 130
- 2) 乾 恒夫, 清水信雄, 藤本輝則: 金属表面技術, 32 (1981), p. 562
- 3) 小西三郎, 加藤 進, 由利隆英: 金属表面技術, 28 (1977), p. 151
- 4) 津田壽昭, 小林繁夫, 能勢俊勝, 乾 忠孝: 金属表面技術, 5 (1980), p. 249
- 5) 津田壽昭, 小林繁夫, 藤山純一, 乾 忠孝: 金属表面技術, 33 (1982), p. 140
- 6) 津田壽昭, 小林繁夫, 楠原公規, 乾 忠孝: 金属表面技術, 34 (1983), p. 12

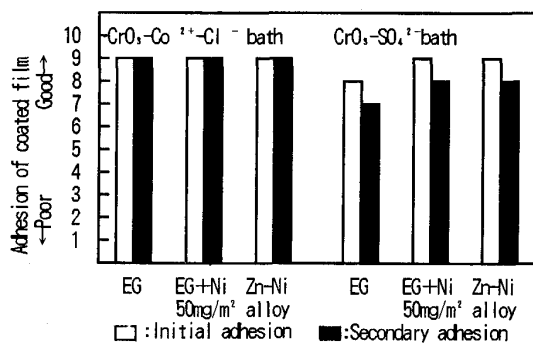


Fig. 12. Adhesion of coated film on chromated samples due to 2 mm squares peel test.