

© 1992 ISIJ

論 文

亜鉛系めっき鋼板における $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴による電解型クロメート皮膜の構造と特性

小田島 壽男*・柴田 敬大郎*²

The Structure and Properties of Electrolytic Chromate Film Formed in $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ Bath on Zn and Zn-Ni Alloy Plated Steel Sheet

Hisao ODASHIMA and Keitaro SHIBATA

Synopsis:

Relation between the structures of chromate films, formed by electrolytic reduction in $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ and $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ bath on Zn and Zn-Ni alloy plated steel, and characteristics has been investigated. The structure of chromate film formed in $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ bath is amorphous and a little Cl is uniformly distributed in the film.

The film is mainly composed of $\text{Cr}(\text{OH})_2$, Cr_2O_3 , a lot of Cr^{6+} , and only a little Zn^{2+} , not containing Cr. When the film is formed, Zn^{2+} dissolution rate in chromate bath is affected by Zn and Zn-Ni alloy plated steel sheet, and then dissolved Zn^{2+} reacts with Cr^{6+} in the film to reduce Cr^{6+} and simultaneously produce Cr^{3+} in the film. Co^{2+} in $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ bath suppresses the dissolution of Zn^{2+} , and so component of the film formed in the bath is stabilized. Furthermore, materials chromated in the bath show excellent corrosion resistance, because much Cr^{6+} in the film repairs defects of surface. $\text{Cr}(\text{OH})_3$ in outer layer of film affects paint adhesion. The more $\text{Cr}(\text{OH})_3$ is, the better paint adhesion becomes.

It is necessary that chromated materials secure stabilized properties as the results of controlling Zn^{2+} dissolved from materials. In the case of chromating in $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ bath, Zn^{2+} hardly dissolves in chromate film.

Key words: chromate film; electrolysis chromate; corrosion resistance; paint adhesion; surface analysis; electrogalvanizing steel,

1. 緒 言

前報¹⁾において $\text{CrO}_3\text{-Cl}^-$ 系浴に Co^{2+} を共存させ、 CrO_3 、 Cl^- 及び Co^{2+} の濃度を限定した浴中で亜鉛系めっき鋼板に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できることを報告した。 $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴によるクロメート皮膜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、素材の被処理面の制約も受けにくく、いずれの亜鉛系めっき鋼板においても電流密度が $2.5\sim 15\text{ A/dm}^2$ では電気量に応じて Cr 付着量はほぼ直線的に増加し、電気量制御が可能である。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。しかし、本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、塗料密着性にも優れている。一方、形成されたクロメート皮膜の特性は素材の影響を受け 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 めっき鋼板でその効果がより顕著である。このように $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴から電解により形成されたクロメート皮膜は $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系浴のそれに比べかなり優れた特性を有するが本報では両浴より形成されたクロメート皮膜を解析し、両皮膜の構造の差異を明確にするとともに特性との関係を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 供試材

CrO_3 27 g/l, Co^{2+} 2.5 g/l, Cl^- 0.25 g/l の溶液 (以後 $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴と略記する) 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

平成3年4月本会講演大会にて発表 平成3年5月14日受付 (Received May 14, 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)

*² 新日本製鉄(株)広畑技術研究部 (Hirohata R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

り精製した水に溶解した。また、 SO_4^{2-} イオンの影響を避けるため Cl^- は HCl で、 Co^{2+} は炭酸塩の形で添加した。浴温 50°C 、電流密度 5 A/dm^2 の範囲で陰極電解処理した。素材は目付量が 20 g/m^2 の電気亜鉛めっき鋼板 (以後 EG と略記する)、Ni を 50 mg/m^2 電気めっきした EG 及び Ni 濃度が 11.8% の同じく目付量が 20 g/m^2 の Zn-Ni 合金めっき鋼板を用いた。Cr 付着量が $70\sim 75 \text{ mg/m}^2$ になるように電流量を調整した。また、 CrO_3 50 g/l 、 SO_4^{2-} 0.5 g/l 溶液 (以後 $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系浴と略記する) を用い、浴温 40°C 、電流密度 10 A/dm^2 の範囲で上記同じ素材に Cr 付着量が $50\sim 55 \text{ mg/m}^2$ となるように電解処理した。

2.2 加熱による相変化の解析

加熱前後の供試材にアセチルセルロースのフィルム (応研商事製) を用いてレプリカを抽出し電子線回折 (日本電子製、200CX 型) を行い、加熱による相変化を調査した。

2.3 示差熱天秤による熱分析

上記クロメート材について示差熱天秤を用いて熱分析を行った。測定条件としての基準物質は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、加熱速度は 20°C/min で、加熱は大気雰囲気で行った。

2.4 AES による表面分析

上記クロメート材について AES (日本電子製、JAMP-10S 型) を用い表面分析を行った。測定条件は加速電圧 10 kV 、試料電流 $1.0 \times 10^{-7} \text{ A}$ 、印加電圧 2.5 kV 、感度 1.0 mV 、データ取り込み時間 100 ms である。

2.5 GDS による深さ方向の元素分析

GDS (RSV 社、2504 型) を用いクロメート皮膜の深さ方向の元素分析を行った。測定条件は定電圧モード 600 V 、アルゴン圧約 6 torr で各元素の測定に用いた波長は $\text{Zn} = 334.502$ 、 $\text{Ni} = 225.386$ 、 $\text{Cl} = 133.572$ 、 $\text{S} = 180.731$ 及び $\text{Fe} = 371.994 \text{ nm}$ である。

2.6 クロメート皮膜の組成解析

上記クロメート材について ESCA (島津製作所製、ESCA750 型) を用い皮膜の組成解析を行った。測定条件は励起 X 線 $\text{Mg K}\alpha$ 線、X 線出力、 $8 \text{ kV} \cdot 30 \text{ mA}$ 、真空度 $1 \times 10^{-7} \text{ torr}$ 、X 線照射面積約 6 mm 径である。また、Ar によるエッチング条件は加速電圧 2 kV 、レンズ電圧 0 (目盛り)、Ar 圧 $5 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 、放電電流 $20\sim 24 \text{ mA}$ 、イオン電流 $5\sim 7 \mu\text{A}$ である。Fig. 1 に示すように波形を分離解析することによりクロメート皮膜の組成を求めた。

2.7 裸耐蝕性

JIS-Z-2371 規格に準拠した食塩水濃度 5%、槽内温

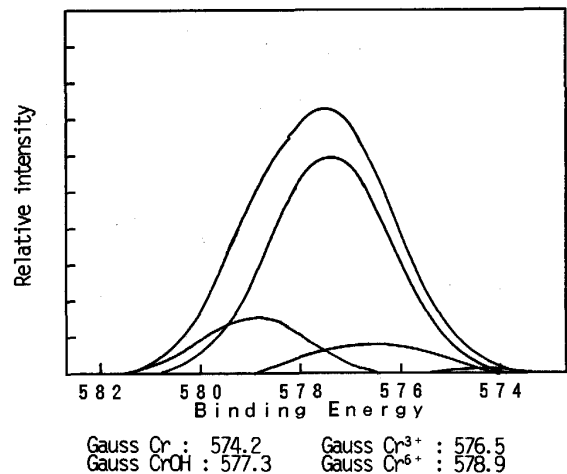


Fig. 1. Composition analysis of chromate film by ESCA with wave shape separation.

度 35°C 、噴霧圧力 0.1 MPa 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。

2.8 塗料密着性

メラミンアルキド系塗料をスプレーで焼付け後 $30 \mu\text{m}$ となるように塗布し、 130°C で 30 min 焼き付けて 24 h 放置後 30 min 蒸留水で沸騰し塗料密着性を評価した。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て 10 点法で評価した。

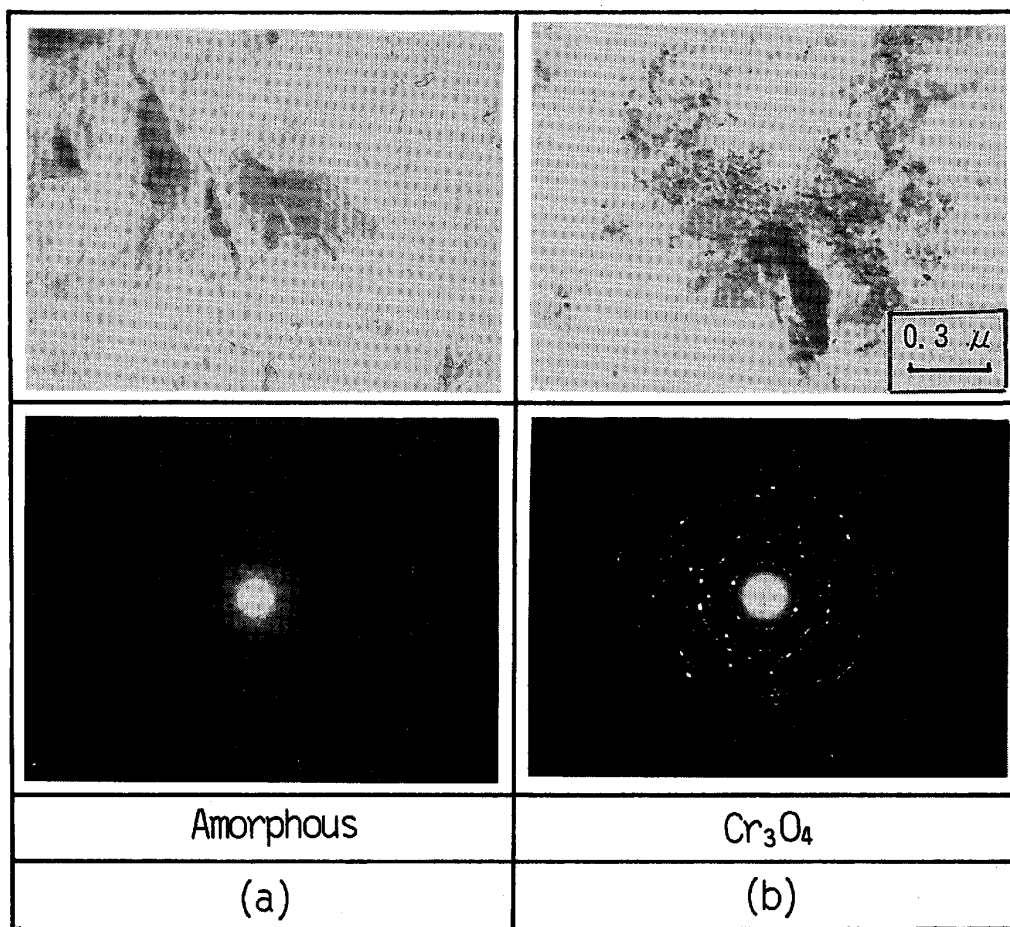
3. 実験結果及び考察

3.1 クロメート皮膜の構造

EG に $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴で電解処理し、形成されたクロメート皮膜にアセチルセルロースのフィルムを用いてレプリカを抽出し電子線回折を行った。Photo. 1 に示すように常温では回折像は検出されない。これは皮膜が非晶質の状態であることを示唆する。これに対し、酸素分圧が 10^{-4} torr の雰囲気中で 300°C で 1 h 加熱したクロメート皮膜は Cr_3O_4 の回折像が認められ、非晶質の皮膜が結晶化したことがうかがえる。

3.2 示差熱天秤による熱分析

EG に $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴で処理したクロメート皮膜を示差熱天秤で熱分析した結果を Fig. 2 に示す。 $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴及び $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系浴より形成されたクロメート皮膜は 80°C 前後から重量はなだらかに減少する。これは内田ら²⁾及び近藤ら³⁾の報告から推察されるように $2 \text{ Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O}$ 及び $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ の脱水反応に基づくものと思われる。また、 $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系浴による皮膜は 200°C 以上で再び重量が増加し、かつ、発熱反応は認められるがこ



(a) Room temperature (b) After heating Heating condition : $\text{O}_2 : 10^{-4}$ torr, $300^\circ\text{C} \times 1$ h

Photo. 1. TEM image and electron diffraction pattern from a film prepared by chromate film before and after heating.

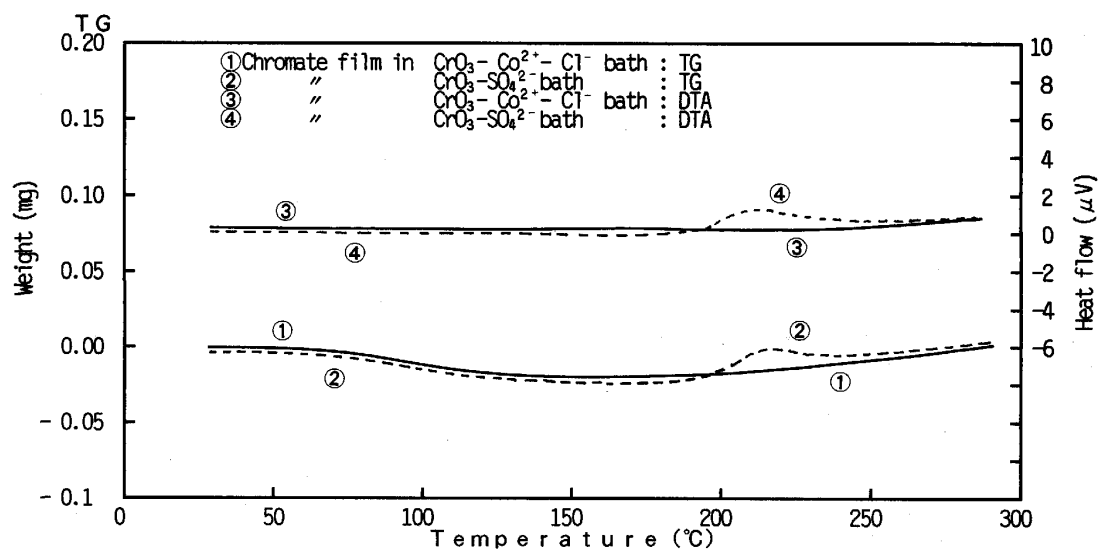


Fig. 2. TG and DTA curves of chromate film.

これは $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系浴により形成されたクロメート皮膜は後述するように金属 Cr が検出されることから $4\text{Cr} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ によるものと思われる。これに対し、 $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴による皮膜には金属 Cr が検出されず、したがってこの温度域では重量の増加及び発熱反応は認められない。これら現象は Ni フラッシュめっき付きの EG 及び Zn-Ni 合金めっきについてもほぼ同様の傾向を示す。

3.3 クロメート皮膜の最表面の元素分析

EG に $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴及び $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系浴より形成されたクロメート皮膜の最表面の元素分布を AES で測定した結果を Fig. 3 及び 4 に示す。 $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴によるクロメート皮膜は Cr, O 及び微量の Cl, Zn が検出される。これに対し、 $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系浴による皮膜では Cr, O 及び微量の S と多量の Zn

が認められ、 $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴の場合とかなり異なる。ここで S は SO_4^{2-} によるものと思われる。Ni フラッシュめっき付きの EG 及び Zn-Ni 合金めっきも全体の傾向はほぼ同様であるが、EG の場合と比べ Zn がやや少ない。

3.4 クロメート皮膜の深さ方向の元素分布

EG に $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴及び $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系浴より形成されたクロメート皮膜の深さ方向の元素分布の結果を Fig. 5 及び 6 に示す。 $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴によるクロメート皮膜は Cr と Cl のピーク位置がよく一致している。これは Cl が皮膜中に均一に分布していることを示唆する。これに対し、 $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系浴によるクロメート皮膜では Cr と S のピーク位置が一致せず S は表層に濃縮している。これは SO_4^{2-} が皮膜中に均一に分布せず、主に表面近傍に存在することを意味する。これら現象は Ni フラッシュめっき付きの EG 及び

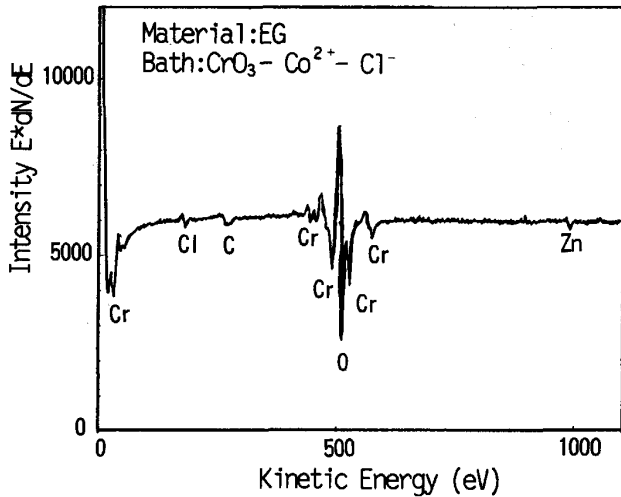


Fig. 3. Composition of surface layer of chromate film on EG by AES.

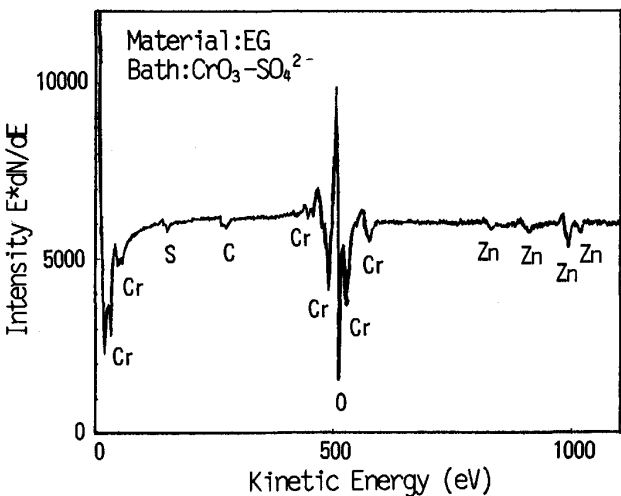


Fig. 4. Composition of surface layer of chromate film on EG by AES.

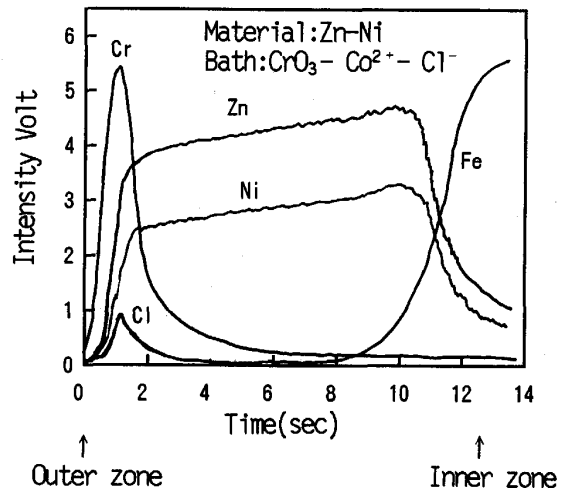


Fig. 5. Depth profiles of chromate film by GDS.

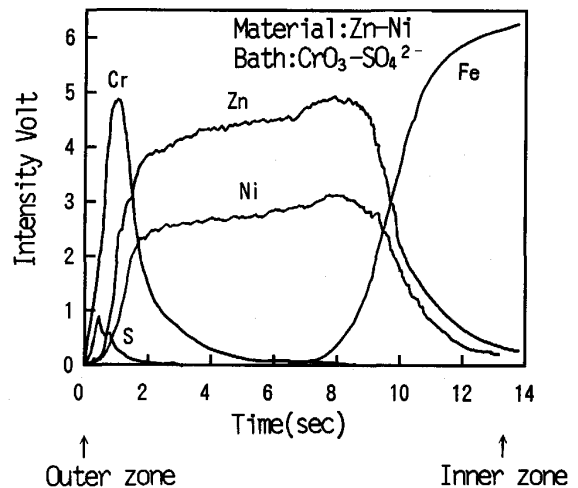


Fig. 6. Depth profiles of chromate film by GDS.

Zn-Ni 合金めっきの場合もほぼ同様である。

3.5 クロメート皮膜の組成解析

EG に $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴より形成されたクロメート皮膜の組成を Fig. 7 に示す。表面近傍及び Ar で皮膜をエッチングし皮膜の深さ方向のほぼ中間部にあたる内層での組成をそれぞれ示した。表層及び内層いずれも主成分は $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 及び Cr_2O_3 である。内層では Cr^{6+} はあまり検出されないが電解処理にもかかわらず表層ではかなりの Cr^{6+} が認められる。金属 Cr は表層及び内層とも検出されない。また、Cr/Zn の比は表層で 2.4 内層で 3.0 である。ここで Cr/Zn の比は皮膜中の Zn 量をあらわし、値が大きくなると Zn 量が少ないことを意味する。同じく EG に $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系浴で処理したクロメート皮膜の組成を Fig. 8 に示す。表層での主成分は $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 及び Cr_2O_3 であり金属 Cr は検出されない。また、内層では主成分は Cr_2O_3 で、次いで $\text{Cr}(\text{OH})_3$ と金属 Cr が認められる。 Cr^{6+} は表層及び内層ともわずかに認められるにすぎない。Cr/Zn 比は表層で 1.5、内層で 0.5 とかなり小さく $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴の場合と比べ皮膜中にかなりの Zn^{2+} が溶出し、内層ほどこの傾向は顕著である。

次に Zn-Ni 合金めっきに $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴で処理したクロメート皮膜の組成を Fig. 9 に示す。EG の

場合と比べ表層での Cr^{6+} はさらに増え、表層での成分の中で最も多い。内層での主成分は Cr_2O_3 で、次いで $\text{Cr}(\text{OH})_3$ であり Cr^{6+} は一部認められるにすぎない。金属 Cr は表層及び内層とも認められない。また、Cr/Zn の比は EG の場合と比べさらに大きく表層で 3.9、内層で 4.5 であり皮膜中への Zn^{2+} の溶出は大幅に抑制されている。 $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系浴によるクロメート皮膜の組成を Fig. 10 に示す。 $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴の場合と比べ絶対量はかなり小さいが、表層での Cr^{6+} は EG の場合と比べかなり増えている。表層及び内層とも主成分は Cr_2O_3 及び $\text{Cr}(\text{OH})_3$ であり、金属 Cr は表層では認められず内層で一部検出される。また、Cr/Zn の比は EG の場合と比べ大きく表層で 2.5、内層で 1.5 であり皮膜中への Zn^{2+} の溶出は抑制されている。

次に Ni を 50 mg/m^2 フラッシュめっきした EG に $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴で処理したクロメート皮膜の組成を Fig. 11 に示す。EG に微量の Ni をめっきすることにより表層の Cr^{6+} の割合が増える傾向にある。表層及び内層の主成分は Cr_2O_3 及び $\text{Cr}(\text{OH})_3$ であり、この場合も金属 Cr はいずれの層にも検出されない。また、Cr/Zn 比は表層で 3.0 内層で 3.8 でかなり大きい。同じく Ni を 50 mg/m^2 フラッシュめっきした EG に

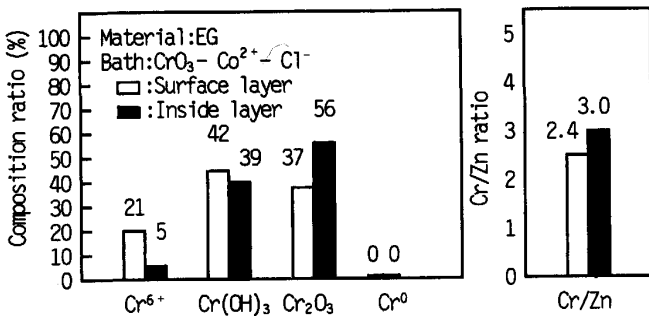


Fig. 7. Composition of surface and layer of chromate film on EG by ESCA.

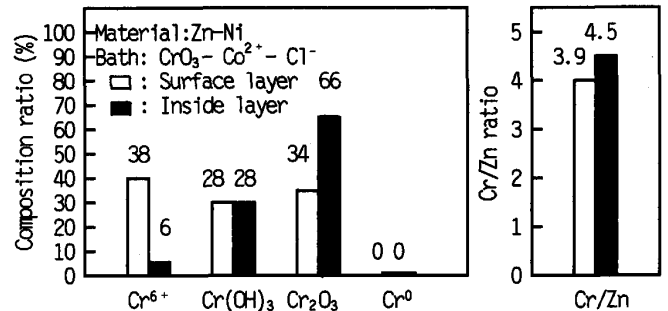


Fig. 9. Composition of surface and inside layer of chromate film on Zn-Ni alloy by ESCA.

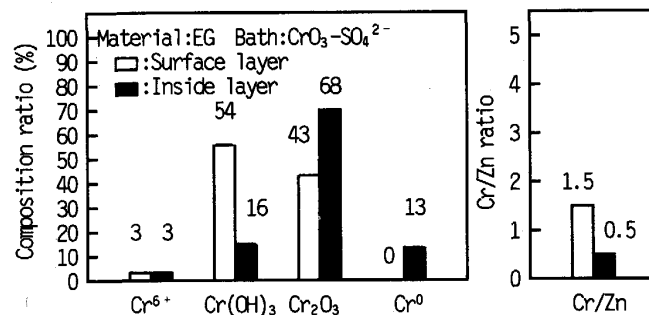


Fig. 8. Composition of surface and inside layer of chromate film on EG by ESCA.

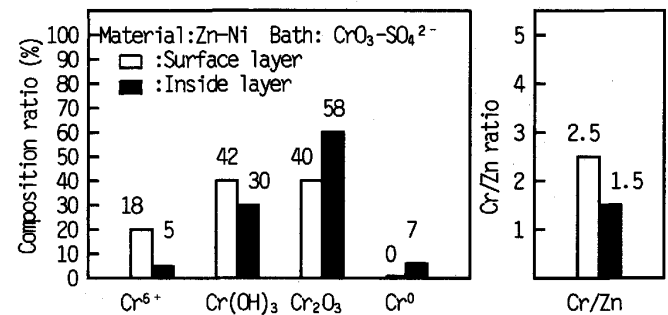


Fig. 10. Composition of surface and inside layer of chromate film on Zn-Ni alloy by ESCA.

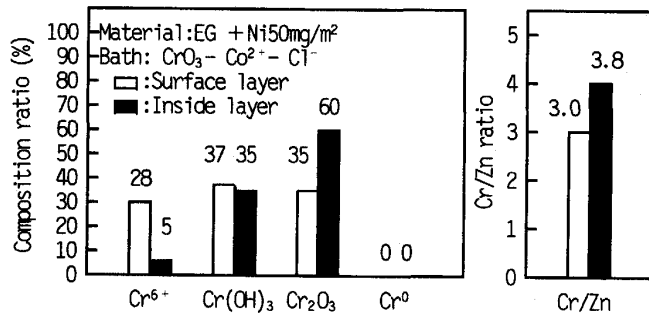


Fig. 11. Composition of surface and inside layer of chromate film on EG+Ni 50 mg/m² by ESCA.

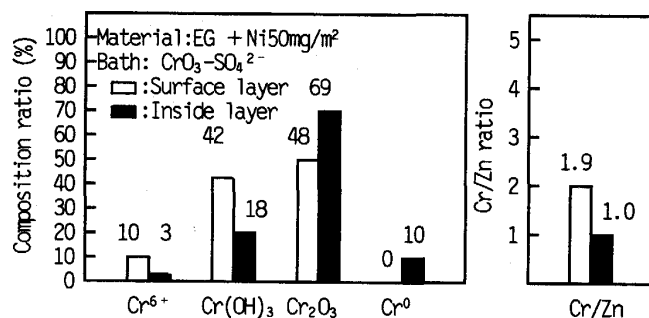


Fig. 12. Composition of surface and inside layer of chromate film on EG+Ni 50 mg/m² by ESCA.

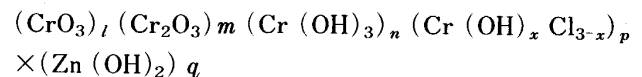
CrO₃-SO₄²⁻系浴で処理したクロメート皮膜の組成を Fig. 12 に示す。この場合も微量の Ni の存在によって表層での Cr⁶⁺ の割合がやや増える傾向にある。表層の主成分は Cr₂O₃ 及び Cr(OH)₃ であり、金属 Cr は認められない。内層では Cr₂O₃ がかなり多く、次いで Cr(OH)₃ 及び金属 Cr が認められる。また、Cr/Zn の比は表層で 1.9、内層で 1.0 である。これら値はいずれも EG と Zn-Ni 合金めっき鋼板の中間の値である。ここで EG に比べ Ni を 50 mg/m² フラッシュめっきした EG に形成されたクロメート皮膜の Cr/Zn の値は大きく、かつ、Zn-Ni 合金めっき鋼板ではさらに大きいことから EG に Ni をフラッシュめっきすることにより、また、Zn と Ni を合金化することにより素地からの Zn²⁺ の溶出は抑制されるものと思われる。ここでクロメート皮膜への Zn²⁺ の溶出量と表層での Cr⁶⁺ の割合がよく対応することから皮膜に溶出した Zn²⁺ が皮膜中の Cr⁶⁺ を一部 Cr³⁺ に還元していることが推察される。溶出した Zn²⁺ は同時に Zn(OH)₂ に変化し、皮膜中に混在するものと思われる。また、Cl⁻ は Cr(OH)₃ の OH⁻ と一部置換し Cr(OH)_xCl_{3-x} で存在することが推定される。

以上の結果をもとに CrO₃-Co²⁺-Cl⁻系浴から電解によって形成されたクロメート皮膜の組成式を推定する

Table 1. Change of Cr⁶⁺ and Cr³⁺ concentration after adding Zn powder in CrO₃-Co²⁺-Cl⁻ and CrO₃-SO₄²⁻ bath (Temperature : 50°C).

Measurement time (min)	CrO ₃ -Co ²⁺ -Cl ⁻ bath			CrO ₃ -SO ₄ ²⁻ bath		
	Cr ⁶⁺ (g/l)	Cr ³⁺ (g/l)	Zn ²⁺ (g/l)	Cr ⁶⁺ (g/l)	Cr ³⁺ (g/l)	Zn ²⁺ (g/l)
0	15.04	0.00	0.00	14.42	0.00	0.00
15	14.58	0.57	1.45	14.32	0.10	0.63
30	13.64	1.56	2.52	14.22	0.22	0.72

と次のとおりとなる。



ここで処理条件あるいは皮膜の表層及び内層によって l, m, n, p, q は異なり、また、 p 及び q は l, m, n に比べかなり小さな値である。

3.6 Zn²⁺ と Cr⁶⁺ の還元性

CrO₃-Co²⁺-Cl⁻系浴及び CrO₃-SO₄²⁻系浴に微粒の Zn 粉末を添加した場合の Cr⁶⁺ 及び Cr³⁺ の濃度の変化を Table 1 に示す。表から明らかのように Zn→Zn²⁺ の溶出に応じて Cr⁶⁺→Cr³⁺ の還元反応が容易におきる。これはクロメート皮膜に Zn²⁺ が溶出して皮膜内でも Cr⁶⁺→Cr³⁺ の還元反応がおきることを示唆する。一方、CrO₃-Co²⁺-Cl⁻系浴のほうが CrO₃-SO₄²⁻系浴より Zn は溶解しやすく Cr⁶⁺→Cr³⁺ の還元反応はおきやすい。しかし、クロメート皮膜内では逆に CrO₃-Co²⁺-Cl⁻系浴の方が Zn²⁺ は溶出しにくく Cr⁶⁺ は多い。このような浴中と電析の皮膜形成時における Zn²⁺ 溶出の差異は次のように考えられる。すでに前報¹⁾で報告したように形成されたクロメート皮膜には Co は認められない。このことから電解時 Co²⁺ は電析せず素材表面に吸着して Zn²⁺ の溶出を抑制し、同時にクロメート皮膜が形成される時点で素材表面から離脱することを繰り返し、Zn²⁺ の溶出の抑制に寄与しているものと思われる。CrO₃-SO₄²⁻系浴から形成されたクロメート皮膜に金属 Cr が認められるのは小西ら⁴⁾の報告にあるように SO₄²⁻ の還元に対する強力な触媒作用によるもので Cr⁶⁺→Cr³⁺ 及び Cr³⁺→Cr⁰ の反応がおきる。これに対し、CrO₃-Co²⁺-Cl⁻系浴では金属 Cr は認められない。一般にクロムめっきにおけるアニオンの触媒作用は陰極表面に生成するヒドロキシアコムの多核錯体のカソード皮膜へのアニオンの貫入と、その適当な溶解作用によって説明されている⁵⁾⁻¹⁰⁾。ここで Cr³⁺ ヒドロゾルへのアニオンの貫入は ClO₄⁻ < NO₃⁻ < Cl⁻ < SO₄²⁻ < CH₃COO⁻¹¹⁾、また Cr³⁺ への配位は NO₃⁻ < Cl⁻ < SO₄²⁻ < CH₃COO⁻¹²⁾ の順に強いといわれていることから、金属 Cr の析出に対す

る Cl^- の触媒作用は SO_4^{2-} に比べ弱いことが予想される。したがって $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴では還元反応は $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ にとどまり $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^0$ の反応にまで進まず、金属 Cr は生じないものと思われる。また、前報¹⁾において $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系浴に比べ $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴での Cr の析出効率が6倍ほど大きいことをすでに報告したが、これは Cl^- による $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ の反応速度が SO_4^{2-} に比べかなり速いことを示唆する。また、 $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系浴から形成されたクロメート皮膜に Cr^{6+} の割合が少ないのは SO_4^{2-} の還元に対する強力な触媒作用と皮膜中に多量の Zn^{2+} の溶出による還元作用によるもので、 $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴で Cr^{6+} が多いのは Cl^- の触媒作用が弱いこと及び皮膜への Zn^{2+} の溶出が少ないことによるものと推察される。

3.7 クロメート皮膜の Cr^{6+} と裸耐蝕性

Zn-Ni 合金めっき鋼板に $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴で電流密度をかえ付着量が Cr 換算で $73\sim 75 \text{ mg/m}^2$ となるように陰極電解処理した。これらクロメート材について ESCA で皮膜表層の Cr^{6+} 濃度を求め、かつ、同一試料で裸耐蝕性を調査した。クロメート皮膜の表層における Cr^{6+} 濃度と裸耐蝕性の関係を Fig. 13 に示す。 Cr^{6+} 濃度が高くなるほど発錆率は低下し耐蝕性は向上する。これは Cr^{6+} の補修効果によるものと思われる。従来、 Cr^{6+} があるとその補修効果によって耐蝕性が向上することが言われてきた。しかし、それを裏づける定量的なデータの報告例はほとんど認められない。本データはそれを立証する一例と思われる。すでに前報で報告したように $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴で処理したクロメート材は $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系浴による処理材によるものに比べ優れた耐蝕性を示す。これは $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系浴では皮膜中に多量の Zn が混入していること及び表層での SO_4^{2-} の濃縮によって緻密な皮膜が形成されていないの対

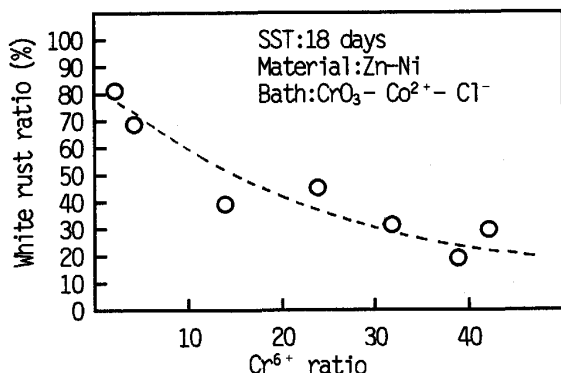


Fig. 13. Relation between Cr^{6+} ratio of surface layer of chromate film and corrosion resistance.

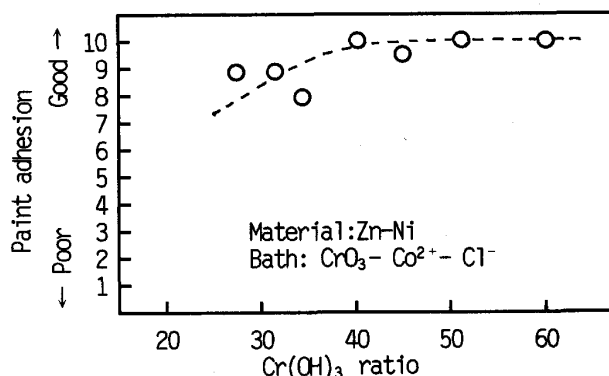


Fig. 14. Relation between $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ratio on surface layer of chromate film and paint adhesion.

し、 $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴では Zn の混入が抑制され、かつ、 Cl^- が皮膜内に均一に分布していることにより緻密な皮膜が形成され、さらに皮膜中に多量に存在する Cr^{6+} の補修効果とによって確保されるものと思われる。

3.8 クロメート皮膜の $\text{Cr}(\text{OH})_3$ と塗料密着性

Zn-Ni 合金めっき鋼板に $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴でクロメート処理した場合の皮膜の表層における $\text{Cr}(\text{OH})_3$ と塗料密着性の関係を Fig. 14 に示す。 $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴の Co^{2+} 及び Cl^- 濃度を一定にし、浴温及び電流密度を変えて表層の Zn/Cr を $3.8\sim 4.2$ に、 Cr^{6+} 比を $33\sim 38$ の範囲に限定し、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ を変えたクロメート皮膜を形成し、塗料密着性を評価した。図から明らかに表層の $\text{Cr}(\text{OH})_3$ と塗料密着性のあいだに相関関係が認められ $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の割合が多くなると塗料密着性は向上する。

このように Zn あるいは Zn 系合金めっき鋼板にクロメート処理すると、素地から溶出する Zn^{2+} は皮膜の構造及び特性に大きな影響をおよぼすため、安定した特性を確保するには従来行われているように浴組成、浴温、電流密度及び電気量により Cr 付着量を制御するのみに止まらず素材からの Zn^{2+} の溶出量をも制御し皮膜の構造を安定化する必要がある。これに対し、 $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴では Zn^{2+} の溶出を極力抑制することから、Zn 系めっき鋼板のクロメート処理方法として適していると言えよう。

4. 結 言

$\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴及び $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系浴から電解処理により形成されたクロメート皮膜の構造を解析し、特性との関係について調査した結果次の結論を得た。

1) $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴から電解処理により形成されたクロメート皮膜は非晶質である。

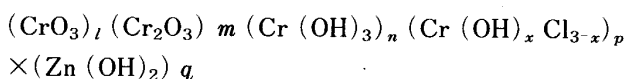
2) $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴によるクロメート皮膜は Cl^- が皮膜中に均一に分布しているが、 $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系浴による皮膜では SO_4^{2-} が表層に濃縮して存在する。

3) $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系浴によるクロメート皮膜の主成分は $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 及び Cr_2O_3 で、皮膜の内層に金属 Cr が存在する。 Cr^{6+} はわずかに検出されるにすぎない。皮膜中に多量の Zn が認められる。これに対し、 $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴による皮膜の主成分は同じく $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 及び Cr_2O_3 であるが、金属 Cr は認められず、かつ、表層に多量の Cr^{6+} が存在する。また、皮膜中の Zn は極めて少ない。

4) EG に Ni を 50 mg/m^2 めっきした EG 及び Zn-Ni 合金めっき鋼板にクロメート処理すると、皮膜中の Zn はこの素材の順に少なく、また、表層の Cr^{6+} はこの順に多くなる。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。

5) $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴によるクロメート皮膜に Zn が少ないのは皮膜形成時、 Co^{2+} が素材からの Zn^{2+} の溶出を抑制するためである。また、 Cr^{6+} が多いのは Cl^- の還元に対する触媒作用が弱いこと及び Zn^{2+} の溶出が抑制されているためであり、金属 Cr が認められないのは Cl^- の還元に対する触媒作用が弱いため $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ にとどまり $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^0$ までにいたらないためである。

6) $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴から電解によって形成されるクロメート皮膜の組成式を推定すると次のとおりとなる。



ここで処理条件あるいは皮膜の表層及び内層によって l, m, n, p, q は異なり、また、 p 及び q は l, m, n に比べかなり小さな値である。

7) $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 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が極めて優れた耐蝕性を示すのは、 $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系浴では皮膜中に多量の Zn が混入していること及び表層での SO_4^{2-} の濃縮によって緻密な皮膜が形成されていないのに対し、 $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴では Zn の混入が抑制され、かつ、 Cl^- が皮膜内に均一に分布していることにより緻密な皮膜が形成され、さらに皮膜中に多量に存在する Cr^{6+} の補修効果とによって確保されるものと思われる。

8) クロメート皮膜の表層の $\text{Cr}(\text{OH})_3$ は塗料密着性に影響を与え、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ が多くなるほど塗料密着性は向上する。

Zn あるいは Zn 系合金めっき鋼板にクロメート処理すると、めっき層から溶出する Zn^{2+} は皮膜の構造及び特性に大きな影響をおよぼすため、安定した特性を確保するには素材からの Zn^{2+} を抑制し皮膜の構造を安定化する必要がある。その点 $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴は素材からの Zn^{2+} の溶出を抑制することから Zn 系めっき鋼板のクロメート処理として適していると言えよう。

文 献

- 1) 小田島壽男: 鉄と鋼, **78** (1992), p. 121
- 2) 内田和子, 今村 勉, 片山喜一郎: 鉄と鋼, **72** (1986), S1314
- 3) 近藤義一, 松林 宏: 金属表面技術, **28** (1977), p. 223
- 4) 小西三郎, 加藤 進, 由里隆英: 金属表面技術, **28** (1977), p. 151
- 5) 乾 恒夫, 藤本輝則, 岡 雄彦, 筒井信行: 金属表面技術, **23** (1972), p. 276
- 6) 乾 恒夫, 藤本輝則: 金属表面技術, **23** (1972), p. 525
- 7) 乾 恒夫, 藤本輝則: 金属表面技術, **23** (1972), p. 709
- 8) N. E. RYAN: Metal Finishing, **63** (1965), p. 73
- 9) 氷山政一, 泉谷雅清: 金属表面技術, **21** (1970), p. 505
- 10) 泉谷雅清, 田村哲平, 氷山政一: 日本化学会誌, **94** (1973), p. 2275
- 11) A. W. THOMAS and F. C. WICKLEN: J. Am. Chem. Soc., **56** (1974), p. 794
- 12) 川村 亮: 電気化学, **32** (1974), p. 574