亜鉛めっきのクロメート処理

——プロセスと特性——

Chromate Conversion Coating for Zinc Electrodeposits

— Processes and Their Characteristics —

興水 勲*

Isao KOSHIMIZU*

亜鉛めっきの浸せきクロメート処理には、光沢、有色、黒色、オリーブドラブ等があるが、これらのクロメートの特性を主として外観、耐食性、処理液の組成の見地から述べる。

1. はじめに

クロメート処理は化成処理の一種で、もう1つのリン酸塩処理とともに亜鉛、アルミニウム、マグネシウムなどの金属の防錆に広く利用されている。処理液が金属と化学的に反応して皮膜を生成し、金属に耐食性を付与するので、化成処理と呼ばれる。クロメート処理には、素地、外観、耐食性、処理方法などから多種多様な方法があるが、亜鉛めっきのクロメート処理は最もポピュラーであり、戦争直後のユニクロの導入以来、各種の方法が開発され、最近では自動車産業を中心に、より高耐食性クロメートへの要求が高まっている。

2. クロメート皮膜の性質

2-1 皮膜の生成と組成

スチールに亜鉛めっきしたものを、6価のクロムと酸根などを含有する溶液に浸せきすると、亜鉛が溶液中で溶解し、発生機の水素が発生する。この水素により6価のクロムが3価のクロムに還元され、クロム酸クロムの水和物($X Cr_2O_3 \cdot Y CrO_3 \cdot Z H_2O$)を主成分とし、少量の亜鉛などを含有するクロメート皮膜が亜鉛の表面に生成す

表1 クロメート皮膜の組成の一例

Cr ⁶⁺	8.68 %	Zn	2.12 %
Cr ³⁺	28.20 "	Na	0.32 "
SO ₄	3.27 "	H ₂ O	19.30 "

る(表1)。

2-2 皮膜の外観

処理液の組成により、種々の外観のクロメート皮膜が得られる。また温度、時間などの処理条件、シアン化浴、塩化浴などの亜鉛めっきの種類によって、同じ処理液でも皮膜の外観は微妙に変化する。この外観でクロメートが分類されており、光沢クロメート、有色クロメート、黒色クロメート、グリーンクロメート、オリーブドラブなどと呼ばれる。

2-3 耐食性

耐食性は、クロメート皮膜にとって外観とともに最も重要な特性の1つである。この耐食性はクロメート皮膜に含有される6価のクロムの防食効果と皮膜そのものが有する物理的バリアー効果によって得られ、皮膜の厚さに比例すると考えられている。

耐食性は塩水噴霧試験によって評価することがJIS H 8610により規定されている。

皮膜が最もうすい光沢クロメートは耐食性が最も悪く、JISはその耐食性を規定せず、当事者間

* 日本エムアンドティー(株) 開発部長
〒103 東京都中央区日本橋本町 2-2
☎03-663-9161

* M & T Japan, Ltd.
2, Nihonbashi-Honcho 2-chome, Chuo-ku, Tokyo
103

表2 各種クロメートの塩水噴霧耐食性の比較

クロメート処理	白錆発生までの時間	
	文献 1	文献 2
不 処 理	8以下	—
光沢クロメート	24～100	12 以上
有色クロメート	100～200	96 ”
黒色クロメート	—	48 ”
オリーブドラブ	100～500	150 ”

文献1：Metal Finishing Guide Book 1984.
P493

文献2：ASTM B 201-68

の協定によるとしている。

有色クロメートは中程度の耐食性を示す。塩水噴霧試験を行い、クロメート処理した表面に48時間以内に、目視により容易に判別しうるような白色腐食生成物が生じてはならないとJISは規定している。また塩水噴霧試験を行うと、白色腐食物の生成前に小さな黒点が発生する場合があるが、判定が複雑になるので終点とはみなさないとしている。

グリーンクロメートとオリーブドラブは皮膜が最も厚く、最も優れた耐食性を示す。黒色クロメートはグリーンクロメートに近い皮膜の厚さを有するが、黒色化するために銀などの重金属を共析させるため、耐食性は中程度である。

クロメート皮膜の耐食性は、処理液の管理、乾燥温度などの処理条件、ラック処理、かご処理などの処理方法などにより、同一プロセスでも著しい差異を生ずるが、その目安をプロセス別に示すと、表2のとおりである。

また塩水噴霧試験は、試験機間及び同一試験機内でも試料をセットする場所などにより試験結果がバラつき易く、かならずしも再現性に優れた試験方法とは言えないことに留意すべきである。

2-4 耐熱性

耐熱性がよくないのがクロメートの最大の欠点である。約65℃以上に長時間加熱すると、耐食性が低下する。これは皮膜中の6価のクロムが不溶性となり、防食剤としての働きがなくなることと、皮膜が収縮してクラックを生ずることによる。

2-5 接触抵抗

クロメート処理すると、無処理のものより接触抵抗が高くなる。また光沢クロメートより有色クロメート、さらにグリーンクロメートと皮膜が厚いほど接触抵抗は高くなる。しかしながら亜鉛めっきは腐食され易く、腐食された亜鉛めっきの表面よりクロメート皮膜の表面の方がはるかに接触抵抗が低い。

3. クロメート処理

3-1 クロメート処理液

クロメート処理液は無水クロム酸、重クロム酸ソーダのような6価のクロム、硝酸、硫酸、リン酸、塩酸、フッ化水素酸のような無機酸とその塩、酢酸、ギ酸のような有機酸とその塩、銀、銅、ニッケルのような重金属塩の何種かを含有する水溶液である。これらの成分の2種またはそれ以上を組み合すことにより種々の外観と耐食性のクロメートが得られる。

光沢クロメートの場合、6価のクロムを全く含有せず、3価のクロムからなるプロセスも開発されているが、普及するに至っていない。

以前は6価クロムとして50g/l以上の高濃度の処理液が用いられたが、排水処理などの問題から次第に低濃度化され、最近ではクロメート処理の種類にもよるが、0.5g/l以下のものも開発されている。

6価クロムの濃度が高い方が素地の亜鉛めっきを研磨する力が強く、光沢のよいクロメートが得られるが、近年亜鉛めっき用の光沢剤が進歩し、低濃度浴からでも光沢のよいクロメートが得られるようになった。

硫酸、リン酸、塩酸などはクロメート皮膜生成のための触媒であり、硝酸、フッ化水素酸などは化学研磨剤として働く。銀は黒色クロメートの黒色化剤であり、銅、ニッケル等の重金属は特定の性能付与に寄与する。

各種クロメート液の組成を表3に示す。

3-2 クロメート処理の方法

亜鉛めっき後、水洗、酸浸せき、水洗してから、クロメート液に浸せきし、水洗、(湯洗)、乾燥するとクロメート皮膜が得られる。

表 3 各種クロメート液の液組成

主 要 成 分	光沢クロメート	有色クロメート	黒色クロメート	グリーンクロメート
無水クロム酸	0.1 ～ 2 g/l	4 ～ 10 g/l	10 ～ 40 g/l	10 ～ 30 g/l
硫 酸	0.3 ～ 5	0.5 ～ 5	2 ～ 30	1 ～ 10
硝 酸	0.5 ～ 10	1 ～ 5		0 ～ 10
リ ン 酸	0 ～ 2		0 ～ 20	0 ～ 30
フッ化水素酸	0 ～ 2			
酢 酸			0 ～ 100	0 ～ 70
銀			0.2 ～ 0.4	

亜鉛めっき浴には、シアン化浴、非シアンアルカリ浴、塩化浴などがあり、浴により生成する亜鉛めっきの表面活性に差があるので、液濃度、浸せき時間などの処理条件を変える必要がある。

酸浸せきには、通常希硝酸水溶液を用いるが、希硫酸を用いることもある。塩化浴は酸性であり、クリヤーなめっきが生成するので、酸浸せきを省略することもある。

クロメート処理は通常室温で、プロセスにより10～120秒程度浸せきする。光沢と有色クロメートは浸せき時間が短かく10～30秒であるが、黒色とグリーンクロメートは30～120秒と長い浸せき時間を要する。浸せき時間が短かい場合、液濃度または液温を上げ、逆の場合下げることによりコントロールする。かく拌は通常必要で、かご処理の場合かごを動かすことにより、ラック処理の場

合空気かく拌を行う。

4. 各種クロメートプロセス

4-1 光沢クロメート

光沢クロメートは、ネジ、クギ、事務用品など耐食性よりもむしろ外観を重視する用途で使用され、クロメート全体の約30%が光沢クロメートだと言われる。

青味があり、クロムめっきに似た外観のものが一般に好まれるが、用途により白味の強いもの、半光沢クロメートとも呼ばれ、耐食性のよい黄味のあるものもある。

光沢クロメートは使用されるクロメート液の組成、処理方法などから研磨タイプ、耐食タイプ、中和タイプに分類される。各々の液組成、耐食性

表 4 光沢クロメートの種類と特性

	研 磨 タ イ プ	耐 食 タ イ プ	中 和 タ イ プ
液 組 成	g/l	g/l	g/l
無 水 ク ロ ム 酸	0.1 ～ 1	0.2 ～ 2	4 ～ 10
硫 酸	0.3 ～ 3	0.5 ～ 5	0.5 ～ 5
硝 酸	1 ～ 10	0.5 ～ 5	1 ～ 5
フ ッ 化 水 素 酸	1 ～ 2		
中 和	—	—	カ性ソーダあるいは炭酸ソーダ
素 地 研 磨 力	強 い	弱 い	弱 い
青 味	強 い	弱 い	弱 い
外 観 の 均 一 性	良 い	悪 い	悪 い
耐 食 性 (塩 水 噴 霧)	12 ～ 48 Hr	24 ～ 72 Hr	24 ～ 72 Hr

などを表 4 に示す。

研磨タイプはフッ化物を含有していることが特徴で、他のタイプに比して素地の研磨力に優れ、光沢のよい外観が得られ、しかもその皮膜は青味を帯び、比較的均一である。耐食性に劣るのが欠点であるが、光沢クロメートの多くはこのタイプである。

耐食タイプは研磨力が弱く、光沢が劣り、皮膜は黄色味を帯び、外観の均一性にも欠けるが、比較的耐食性がよいので耐食性を重視する用途に適用される。

中和タイプは有色クロメートを行った後、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムのようなアルカリ性水溶液で処理し、6 価のクロムを溶出して光沢クロメートとするものである。外観は白っぽく、魅力に欠けるが、耐食性はかなりよい。ユニクロと称し、かつてはおおいに普及したが、最近では使われることが少ない。

研磨タイプよりさらに青味の強い光沢クロメートを得るために、青色染料を使用することもある。これにより青味が向上し、一貫して青味の強い光沢クロメートが得られるという利点があるが、耐食性が低下する。

光沢クロメートの後、種々の染料で着色する方法もある。これにより種々の色調の光沢クロメートが得られ、同一部品の色による区分などに利用しようと考えられているが、処理工程がふえる等の理由により普及するに至っていない。

4-2 有色クロメート

有色クロメートは比較的簡単な処理で耐食性のかなり優れたクロメート皮膜が得られるので、自動車部品、家電部品など多くの用途で使用されており、クロメート全体の60%近くが有色クロメートであると言われる。

有色クロメートは玉虫色で、その外観は魅力に欠けるので、人目にふれることの少ない家庭電器などの内部に耐食性を向上する目的で使用される。

液組成、処理条件などにより玉虫色中の基本となる色が異なり、赤味の強いもの、黄味の強いものなどが得られるが、光沢クロメート、黒色クロメートなどに比して一貫した外観と耐食性の皮膜が得られやすく、液管理ははるかに容易である。

4-3 黒色クロメート

グリーンクロメートのような厚いクロメート皮膜の得られる液組成に銀塩を添加すると、黒色クロメート液が得られる。比較的耐食性がよく、黒色という特長のある外観を有するので、自動車部品、家電部品などにかかなり普及しており、クロメート全体の10%程度がこのクロメートであると言われる。

銀を使用するためコストが高くつくのが欠点であり、銅塩などの添加により銀を使用しない黒色クロメートが研究されてきたが、外観が劣るなどの理由により普及するに至っていない。

グリーンクロメートのような皮膜の厚いクロメートを行った後、黒色染料で黒色化する方法もあるが、処理工程がふえるなどの欠点があり、普及していない。

液組成及び皮膜の特性より、黒色クロメートはリン酸タイプと酢酸タイプあるいは外観タイプと耐食タイプとに分類される。各々のタイプの液組成と特性を表 5 に示す。

耐食タイプはリン酸のような無機酸を使用し、外観タイプに比して耐食性に優れているが、干渉膜を伴うなど黒色皮膜としての外観に劣り、乾燥時液の溜る部分の黒色度に劣るという欠点もある。

外観タイプは酢酸のような有機酸を使用し、漆黒な皮膜が得られ、外観に優れているが、耐食性に劣り、酢酸に起因するBOD が問題である。また処理時間が長いのも欠点である。

黒色クロメートは他のクロメートに比して均一

表 5 黒色クロメートの種類と特性

	耐食（リン酸） タイプ	外観（酢酸） タイプ
主 要 成 分	g/l	g/l
無水クロム酸	10～40	10～40
硫 酸	2～20	5～30
リ ン 酸	0.5～20	
酢 酸		10～100
銀	0.2～0.4	0.2～0.4
外 観	干渉膜 液たまり変色	漆 黒
耐食性（塩水噴霧）	100～150 Hr	50～100 Hr

表6 グリーンクロメートおよびオリブドラブの特性

	主 要 成 分	外 観	耐 食 性
グリーンクロメート	無 水 ク ロ ム 酸 リ ン 酸	暗 緑 色	極めて良好
オリブドラブ	無 水 ク ロ ム 酸 有 機 酸	暗 褐 色	かなり良好

な外観を得るのが難しく、十分な工程管理を必要とする。液温は20～25℃が最適で、30℃またはそれ以上になると、光沢のよい皮膜を得にくくなる。液のpHが高いと、干渉膜を生じ易くなる。銀濃度の管理も重要で、濃度が低いと十分な黒色を得られない。また高すぎると、処理コストが上がるばかりでなく、耐食性も低下する。

乾燥時液が溜る所は黒色が得にくく、エアーガンなどで溜った液の除去が必要なこともある。ラックばかりでなく、かごあるいはバレルで処理することもあるが、外観が低下し、傷がつきやすいため耐食性も低下する。

4-4 グリーンクロメート（オリブドラブ）

グリーンクロメートあるいはオリブドラブと呼ばれる厚膜タイプのクロメートは古くから知られていたが、各種のクロメート中、最も耐食性がよく、自動車産業など高耐食性を要する分野で次第に普及しつつある。

グリーンクロメートとオリブドラブの区別はかならずしも明確ではないが、外観よりみて暗緑色またはこれに近いものがグリーンクロメートで、暗褐色またはこれに近いものがオリブドラブとみるべきであろう。

この2つのクロメートの特性を表6に示す。グリーンクロメート液は表6の成分のほかに、硫酸、硝酸などを含有しており、有機酸、銅塩などを含有するものもある。これらの成分の配合割合によって微妙に色調の差を生ずる。

グリーンクロメートとオリブドラブはクロメート液ばかりでなく処理条件なども微妙に外観に影響する。この影響はこの種のクロメート特有のものであり、少しくわしく述べてみたい。

1) 下地の亜鉛めっき

シアン化浴と塩化浴で明るい色調、非シアンアルカリ浴では暗い色調の皮膜が得られる。また同

じ浴種でも、光沢剤により微細な差を生ずることもある。非シアンアルカリ浴は比較的処理が難しく、またラックで亜鉛めっきしたものよりバレルで亜鉛めっきしたものの方が処理が難しいことが多い。

2) 処理条件

クロメート液の濃度、老化の程度、液温、時間、かく拌の強さにより色調に微妙な差を生ずる。

3) 水 洗

クロメート処理後、水洗時間が長いと皮膜中の6価のクロムが溶出し、耐食性が低下する。この低下の防止と外観の均一性を向上するために、0.5 g/l程度の無水クロム酸水溶液で仕上げ水洗することもある。

4) 湯 洗

クロメート処理後、湯洗すると、光沢が低下し、耐食性が損なわれる。

5) 乾 燥

他のクロメートと同様乾燥温度は著しく耐食性に影響する。乾燥時液が溜る部分は他の部分と外観が異なるので、エアーなどで溜った液を除去する必要のあることもある。

6) 処理方法

ラックばかりでなくかごあるいはバレルでも処理されるが、後2者の場合、皮膜が傷つき、外観ばかりでなく耐食性も低下する。

5. おわりに

以上、各種のクロメート処理の特性について述べたが、近年耐食性への要求が著しくきびしくなり、クロメートと塗装を組み合わせた方法とか下地亜鉛めっきを合金化するなどの方法が試みられている。