

【化成処理・・・クロメート処理とその他】

(1) クロメート処理の概要

クロメート処理 (Chromate Treatment) は、リン酸塩処理とならぶ化成処理 (Chemical Conversion Coating) の最も代表的な処理方法である。歴史的には、亜鉛めっきの白錆を防ぐために開発されたクロナック処理が最初である。

その後クロムめっきの代用品として電気亜鉛めっき後に有色のクロメート処理を行い、アルカリ処理によって無色化し、さらにクリアー樹脂を被覆したゆくロムめっきとして定着した (ユニクロ処理)。

クロメート処理には次の特徴がある。

- ① 非常に薄い皮膜で優れた耐食性が得られる。
- ② 処理方法が簡単でコストが安い。

多くの技術開発が勢力的に行われた結果、最近では塗装に匹敵する高度の耐食性クロメート、着色クロメート、塗装下地クロメート等の新しい技術が開発され従来のポスト塗装製品の代替えや、リン酸塩処理に替わる塗装鋼板の下地処理として幅広く使用されている。

(2) クロメート処理の種類と方法

現在クロメート処理が工業的に適用されている金属は、鉄、亜鉛、マグネシウムおよびアルミニウムである。特に亜鉛めっきされた鉄鋼製品の表面改質として最も広く使用される。基本的な原理および手法とも各金属に共通するのでここでは、亜鉛めっき鋼材について記載する。

クロメート処理は次の3種類に分類出来る。

- ① 被処理金属をクロメート処理液に浸漬または、スプレーしたのち水洗し、乾燥するエッチングクロメート処理方法。
- ② 被処理金属にクロメート処理液中で陰極として電解したのち水洗する電解クロメート処理方法
- ③ 被処理金属表面にクロメート処理液を塗布し加熱乾燥する塗布クロメート処理。

(3) クロメート皮膜の構造

クロメート皮膜の基本成分は水に溶解性の六価クロムと水に不溶性の三価のクロムが複合した非晶質の水和酸化物である。クロメート処理方法によってその含有量は異なる。

クロム付着量をほぼ揃えた代表的なエッチングクロメート、電解クロメートおよび塗布クロメート処理した電気亜鉛めっき鋼板を SEM による表面観察、AES による深さ方向分析、XPS による最表面のクロム組成比を確認すると、いずれのクロメート皮膜も三価クロムを主成分としするが、深さ方向に成分濃度が傾斜した構造を有する。

電解クロメートは最も薄く、主に三価クロムの水和酸化物皮膜で構成される。エッチングクロメートは、三価/六価クロム比率が高い中間厚みの水和酸化物皮膜そして塗布クロメートは六価クロムを最も多く含む厚い皮膜で構成されている。特に塗布クロメートの場合、液組成によって深さ方向に液の各成分が顕著に濃度傾斜した構造を示し、多機能の性能が得られやすい特徴がある。

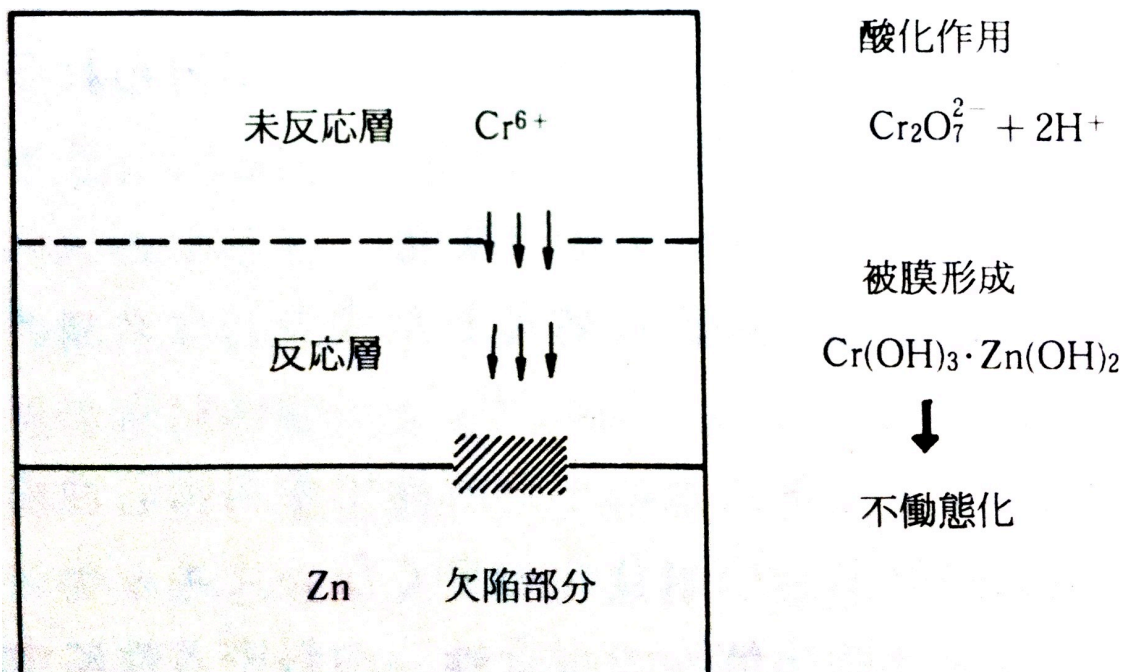
(4) クロメート皮膜の防食作用

クロメート皮膜は防錆皮膜中で最も薄く優れた耐食性能を有する皮膜である。特に腐食が厳しい塩水環境での耐食性に優れた性能が得られる。

クロメート皮膜の防錆作用は次の4項目で説明できる。

- ① 六価クロムの酸素酸イオンによる金属表面の不働態化および自己修復作用。
- ② 腐食液中の溶存酸素の還元反応の抑制。
- ③ 傾斜濃度構造による無欠陥皮膜。
- ④ 中性の水に難溶性の皮膜。

下記の図にクロメート皮膜の構成図と防錆機構の例を示した。



クロメート皮膜の特徴の一つは「自己修復作用」である。クロメート皮膜は非常に薄く物理的もしくは化学的に不働態化皮膜が破壊されやすいが、皮膜中の六価クロムイオンが修復し、不働態化する。中性環境における金属の腐食は酸素の還元により律速される場合が多く、クロメート皮膜はその抑制効果が大きい。

クロメート皮膜の種類では六価クロムの多い塗布型クロメートが良好である。クロメート液にリン酸、フッ素イオンが添加されると安定な不働態化皮膜の形成が促進されて耐食性が著しく向上することが知られている。特に金属表面が不活性なガルバニールド鋼板が大きいことが知られている。

シリカゾル、水性樹脂を添加したクロメート皮膜は添加剤により補強され優れた耐食性が得られ多くの処理法が開発されている。

(5) クロメート皮膜の性能

電気亜鉛めっき鋼板に処理した代表的なクロメートの特性を以下に示した。

処 理 条 件	電解クロメート	エッチングクロメート	塗布クロメート
液組成 (g/l)	CrO ₃ 50 H ₂ SO ₄ 0.5	CrO ₃ 0.2~2 H ₂ SO ₄ 0.5~5 HNO ₃ 0.5~5	CrO ₃ 20 SiO ₂ 40
Cr 付着量 mg/m ²	50	100	50
塩水噴霧試験72時間 耐指紋性	白錆 全面発生 目立つ	白錆 若干発生 目立つ	白錆なし 良好

電解クロメートは水に不溶解性で塗料密着性に優れているが無塗料の耐食性がよくない。エッチングクロメートは難溶解性で耐食性、塗料密着性に中程度の特性がある。シリカゾル含有塗布クロメートは耐食性、耐指紋性、塗料密着性に優れている。

(6) クロメート処理の将来技術

クロメート処理は水に不溶解性で耐食性に優れた皮膜が望まれる。近年、クロメート処理後に1 μm の薄い樹脂を被覆した有機複合めっき鋼板が開発されその利用が活発に行われている。しかし、コストの面でクロメート単独の被覆が望まれている。また、端面のクリープ腐食や端面防錆に優れたクロメート開発が待たれている。

(7) クロメート処理以外の化成処理

クロメート以外の化成処理としては、ステンレスの冷間加工用潤滑皮膜として、シュウ酸塩処理、銅の腐食防錆としてキレート処理、厳しい加工性が要求

されるプレコート塗装鋼板の下地として、鉄、コバルト、亜鉛の複合酸化膜処理が行われている。

(引用文献 実用表面処理改質技術総覧 材料技術研究協会)