

黒色 3 価クロム化成処理膜の特性に関する研究

三井 由香里・望月 威夫

Study on the Property of Black Trivalent Chromium Chemical Conversion Coating Film

Yukari MITSUI and Takeo MOCHIZUKI

要 約

亜鉛めっき工程は最後に化成処理が施されるが、現在は環境への配慮から 3 価クロム系の処理液が主流となっている。この 3 価クロム化成処理のうち、その処理後に黒色を呈するものは外観の装飾性からも非常に需要が高いものの、耐食性や色味の品質について、従来の 6 価クロム化成処理に比べて劣ると言われている。しかしながら、その品質の不安定さなどの実態は明らかになっていなかった。そこで、県内外の複数のめっき業者により、異なる条件で黒色 3 価クロム化成処理して得られた試験片について耐食性などを評価し、現状把握を実施した。その結果、黒色 3 価クロム化成処理では黒色 6 価クロム化成処理や白色 3 価クロム化成処理に比べて耐食性が明確に劣ることが確認された。また、色味については黒色 3 価と黒色 6 価で有意な差異は見られなかった。さらに、表面構造や皮膜の深さ方向の分析等から、表面のぬれ性や微細クラックの有無、硫黄の含有量等が耐食性に影響をもたらすことが示唆された。

1. 緒 言

亜鉛めっき製品は、自動車、電気機器、機械、建築資材などの部品として、様々な分野で使用されている。そのめっき工程は、めっき後に化成皮膜処理を行うのが一般的で、現在は環境への配慮と性能の両面から、3 価クロム系の処理剤を用いることが主流となっている。

3 価クロム化成処理には主に干渉色、白銀色および黒色などの色味の種類があり、特に黒色は外観の装飾性からも非常に需要が高いものの、耐食性および色味の品質について、従来の 6 価クロム化成処理に比べて劣ると言われており、さらなる向上が要望されている¹⁾。しかしながら、県内のめっき業界では、黒色 3 価クロム化成処理の耐食性や色味について系統的なデータを保持していないため、品質の不安定さに関して実態が曖昧である。

そこで本研究では、黒色 3 価クロム化成処理の処理条件に対する耐食性および色味の関係性についての知見を得ることを目的として検討を行うこととした。

2. 実験方法

2-1 めっき基板

試験用のめっき基板は SPCC を用いてレーザー加工（委託）により作製した。この試験片は、60×80×3.2mm、4 角に 5mm の R をつけ、1 角にめっき工程の引っ掛け用に $\phi 5\text{mm}$ の穴を開けた形状（図 1）とした。

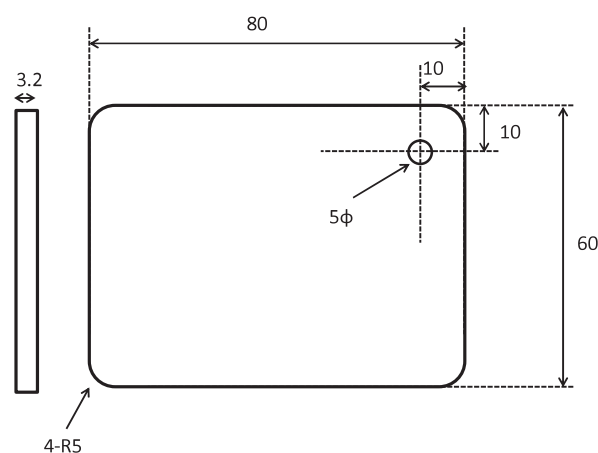


図 1 使用しためっき基板の寸法

2-2 表面処理

めっき基板に亜鉛めっきおよび黒色系 3 価クロム化成処理を施して試験片を作製した。この表面処理加工は県内外のめっき業者 6 社（A 社、B 社、C 社、D 社、E 社および F 社）に委託した。表面処理工程の諸条件については委託先の業者において任意とした。また、比較のため白色系 3 価クロム化成処理および黒色系 6 価クロム化成処理を施した試験片も作製した（A 社、B 社および C 社のみ）。一般的な亜鉛めっき処理工程の概要は図 2 のとおりである。亜鉛めっきの前処理および各工程間の

水洗処理については図には省略する。また各試験片の表面処理条件の概要を表1に示した。

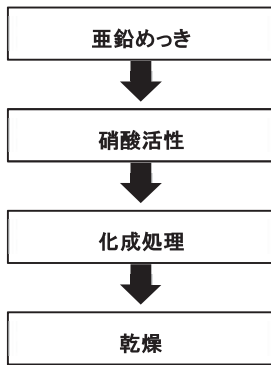


図2 亜鉛めっき処理工程

表1 表面処理条件

条件		A社	B社	C社	D社	E社	F社
化成処理	温度 (°C)	30	30	37	30	30	40
	時間 (s)	40	40	40	40	48	50
	pH	2.0~2.2	2.0	1.7	1.9	2.0	2.3
	攪拌	有	有	有	有	有	無
	乾燥温度 (°C)	常温	80	60	100	80	60
	乾燥時間 (min)	10	6	10	12	5	15
	トップコート	有	有	有	有	有	無
亜鉛めっき	浴種	ジケート	ジケート	ジケート	シアン	ジケート	塩化亜鉛
	めっき膜厚 (μm)	5.7	10.4	6.1	4.2	7.3	9.4

2-3 評価

試験片の耐食性評価は塩水噴霧試験 (JIS Z 2371 に準拠) により行った。また色味の測定には分光測色計 (コニカミノルタ (株) 製 CM-2600d) を用いた。さらに光学顕微鏡 (株) キーエンス製) および電子顕微鏡 (日本電子 (株) 製 JSM-5310LV) による表面観察、接触角計 (株) マツボー製 PG-X) による試験片表面のぬれ性の測定、GD-OES (株) 堀場製作所製 JY-5000RF) による皮膜深さ方向の成分分析等を行った。

3. 結果

3-1 耐食性試験

まず、A社、B社およびC社において作製した黒色3価クロム化成処理、白色3価クロム化成処理および黒色3価クロム化成処理の各試験片について、塩水噴霧試験 (200時間) を行った結果を図3に示す。この結果から、各社の試験片ともに、黒色3価クロム化成処理は白色3価クロム化成処理および黒色6価クロム化成処理と比較すると、腐食が多く発生しており明らかに耐食性が劣る

ことが確認できた。

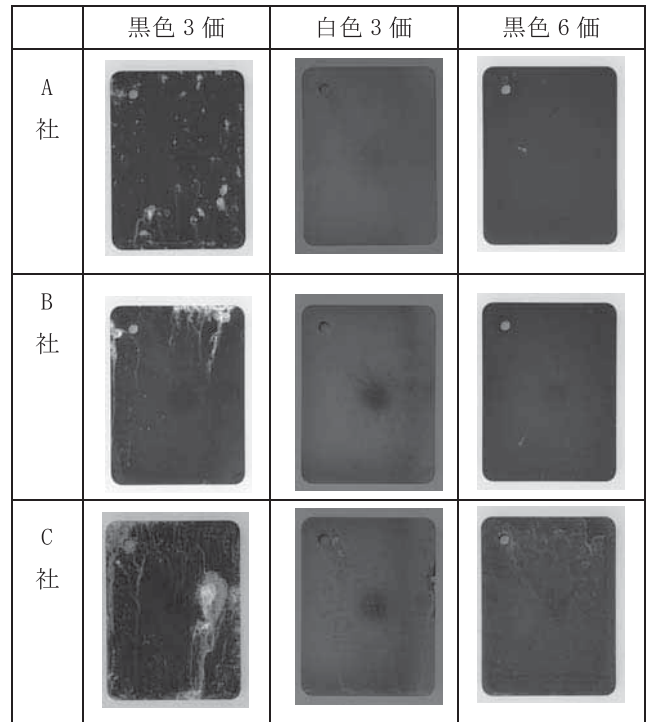


図3 耐食性試験結果 (1)

次に、A~F社において作製した黒色3価クロム化成処理の各試験片の耐食性試験結果を図4に示す。これらの結果から、委託業者毎に腐食状況に差異が見られた。24時間では各試験片ともほとんど腐食は見られないが、F社の試験片のみに全面腐食が生じているのは、化成処理後のトップコートを行っていないためであると考えられる。A~C社の試験片については、48時間後あたりから腐食が生じ始めたものもあり、その後進行していく様子が観察された。D社およびE社の試験片では、96時間後にも腐食はほとんど見られず、200時間後に腐食が生じ始めていることが観察されたが、相対的には良好な耐食性だった。

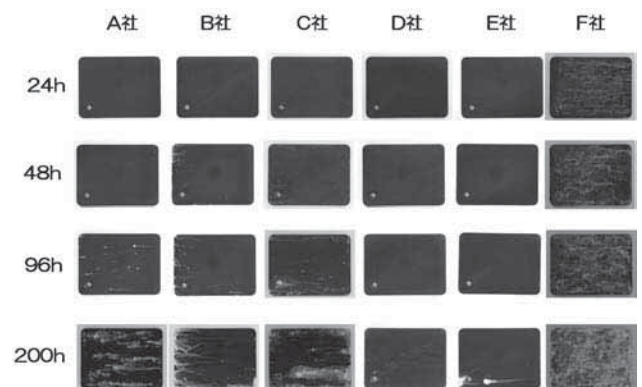


図4 耐食性試験結果 (2)

3-2 測色

黒色3価クロム化成処理試験片の色味を確認するため、測色を行った。A～C社については黒色6価クロム化成処理との比較も行った。その明度L*を測定した結果を図5に示す。明度L*の値が小さいほど“黒い”ことを表す。その結果、F社の試験片はやや明度L*の値が大きいものの、その他の試験片では、黒色3価と黒色6価の差異、また業者毎の差異について明確な有意性は見られなかった。

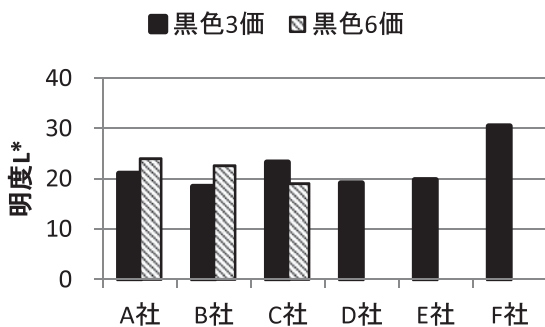


図5 測色結果

3-3 接触角

黒色3価クロム化成処理膜の水に対するぬれ性を確認するため、各試験片の接触角の測定を行った。A～C社については比較のため、白色3価クロム化成処理膜および黒色6価クロム化成処理膜についても測定した。その結果を図6および図7に示すが、各社とも白色3価クロム化成処理膜と黒色6価クロム化成処理膜は同等の接触角を示した。これらに比べて、黒色3価クロム化成処理膜では、やや小さい値を示し、ぬれ性が高い傾向が見られた。この結果から、黒色3価クロム化成処理膜は親水的であることが、耐食性の相対的な低下につながる可能性も考えられる。

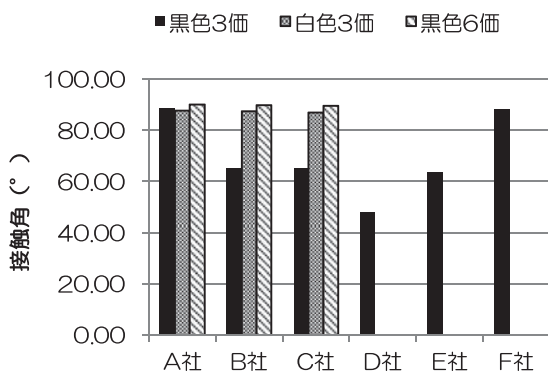


図6 接触角測定結果



(左) 黒色3価 (中) 白色3価 (右) 黒色6価

図7 接触角の一例 (A社)

3-4 皮膜の表面構造

化成処理皮膜の表面状態の観察を行った。まずA社およびB社の試験片について電子顕微鏡により観察した結果を図8示す。500倍での観察において、従来の黒色6価クロム化成処理皮膜では、表面に多くのクラックが見られた。6価クロム化成処理では、高温で乾燥させると脱水によりクラックが発生し、耐食性が低下するため60℃以下での乾燥が好ましいと言われており²⁾、A社およびB社ともに40℃で乾燥を行っている。次に、A社からF社までの黒色3価クロム化成処理皮膜について、電子顕微鏡による観察結果を図9示す。各社の試験片の表面構造を見ると、皮膜の緻密さや、クラックの発生の有無など、それぞれ異なる性状をしており、耐食性に影響をもたらしていると考えられる。また3価クロム化成処理皮膜については、500倍の観察では黒色、および白色ともに比較的平滑であるが、5000倍の高倍率では黒色皮膜には微細なクラックが見られるものもあり、耐食性の優劣の一要因とも推測される。

3-5 深さ方向の分析

各社の化成処理試験片について、GD-OESを用いて深さ方向の元素分析を行った。その結果を図10に示す。GD-OESはArプラズマにより試料をスパッタリングさせ、スパッタされた原子の発光強度を検出し、深さ方向の元素分布や皮膜構成等を知ることができる。各試験片は表層から順にクロム、亜鉛および鉄が主に検出されている。3価クロム化成処理では耐食性向上のためにコバルトが添加されているため各試験片から検出されている。また黒色6価の場合は皮膜への酸化銀の粒子の分散により黒色化しているため、表層にクロムに加えて銀も検出されており、一方、黒色3価の場合は、硫黄化合物を使用して黒色化している場合が多く、それぞれの黒色3価クロム化成処理皮膜から硫黄が検出されている。一般的に硫黄は腐食の原因となり得る元素であるが、硫黄が多く検出されたA社、C社の試験片では塩水噴霧試験48時間後に腐食が生じ始めており、硫黄量と耐食性の間の相関が示唆される。また、元素が検出されている間のスパッタリング時間(横軸)は膜厚の目安となるが、黒色

3価クロム化成処理皮膜は黒色6価クロム化成処理膜と比較して膜厚が非常に薄いことがわかる。黒色6価では電子顕微鏡写真から表面にクラックが観察されたが、厚膜であることも良好な耐食性を維持する要因であると思われる。またD社の試験片では皮膜の乾燥温度が他社よりも高温であるためと推測される大きなクラックの発生が観察されるが、一方で耐食性は非常に良好であったのはGD-OESの結果から読み取れるクロム量の多さが影響するものと推測される。

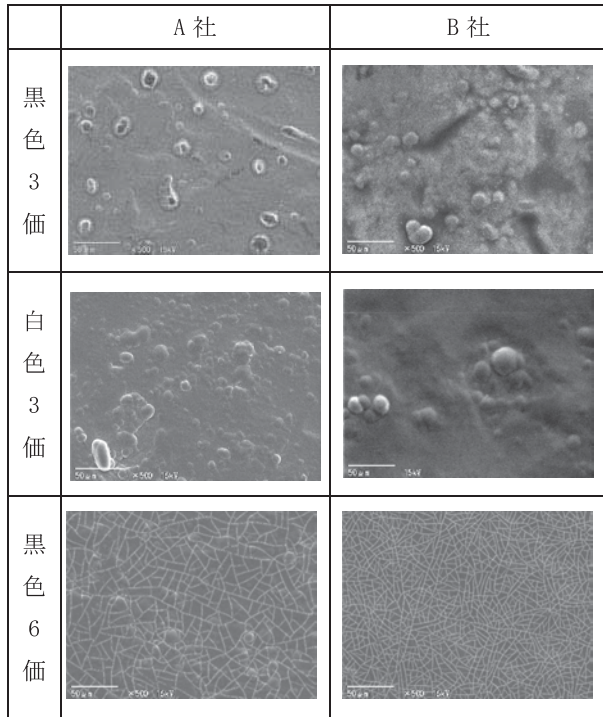


図8 表面観察 (500倍)

4. 結言

県内外の複数のめっき業者により、異なる処理条件で作製された試験片について種々の評価を行い、黒色3価クロム化成処理の耐食性および色味について現状把握と検討を行い、次の結果を得た。

(1) 耐食性試験を行ったところ、黒色3価は、白色3価および黒色6価と比較して耐食性が劣ることが確認された。

(2) 測色試験を行ったが、黒色3価と黒色6価の差異、また業者毎の差異について明確な有意性は見られなかった。

(3) 接触角の測定から、黒色3価は、白色3価および黒色6価と比較してややぬれ性が高い傾向が見られた。

(4) 皮膜の表面構造は低倍率の観察では黒色6価はクラックが観察された。高倍率の観察では黒色3価でも微細なクラックが観察されるものもあり、耐食性の優劣の

一要因と推測される。

(5) 深さ方向の分析により、黒色3価は黒色化のために添加されている硫黄が検出され、含有量が多い試験片では耐食性が良くない傾向が見られた。

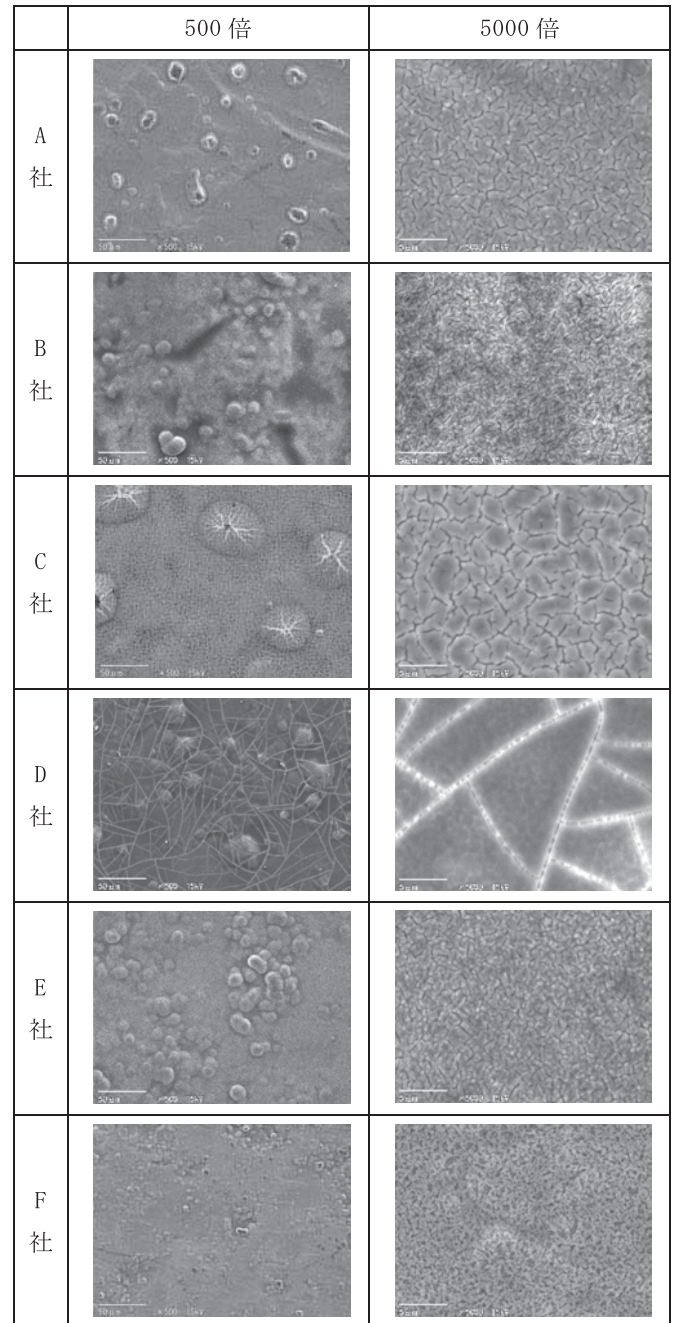
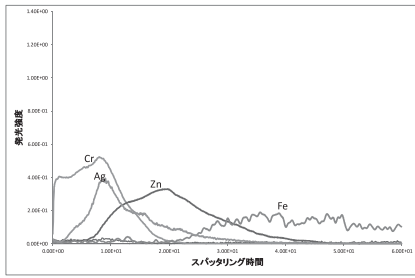
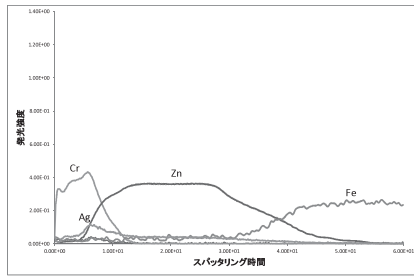


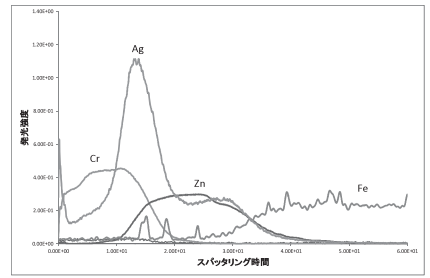
図9 表面観察 (黒色3価クロム化成処理)



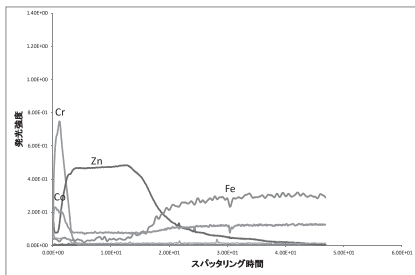
A社 黒色6価



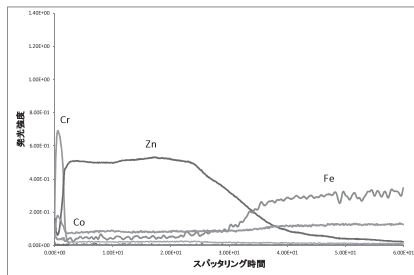
B社 黒色6価



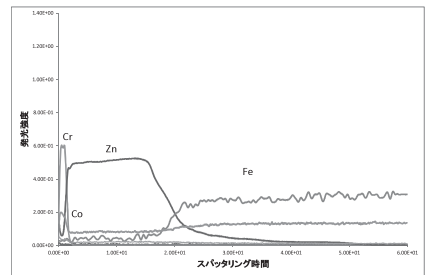
C社 黒色6価



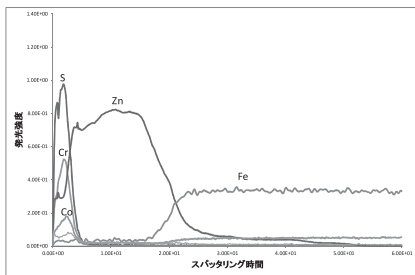
A社 白色3価



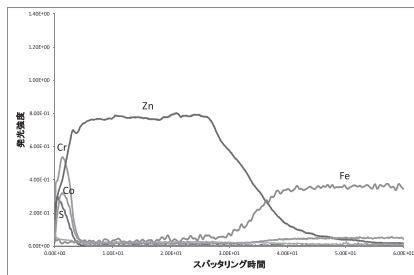
B社 白色3価



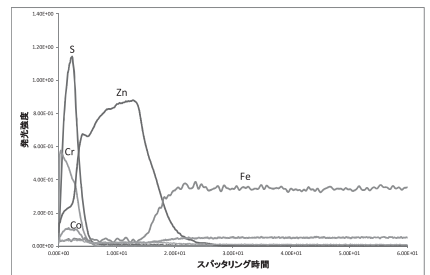
C社 白色3価



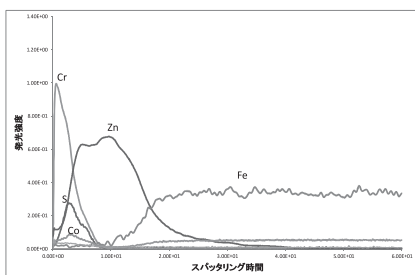
A社 黒色3価



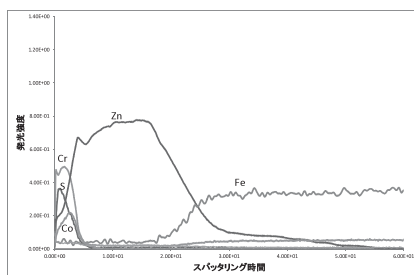
B社 黒色3価



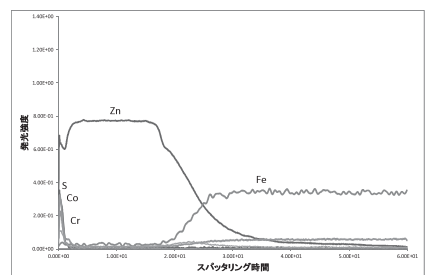
C社 黒色3価



D社 黒色3価



E社 黒色3価



F社 黒色3価

参考文献

図 10 GD-OES による深さ方向の分析結果

- 1) 高橋誠一郎他：埼玉県産業技術総合センター研究報告，第4巻，P.151 (2006)
- 2) 高崎晴之：実務表面技術，Vol. 24, No. 10, P. 489 (1977)