

クロメート皮膜の特徴と今後の課題 No.99007

キーワード：クロメート処理、自己補修作用、塩水噴霧、防食性、亜鉛めっき、6価クロム

はじめに

クロメート処理は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方法として広く用いられている。化成処理の一種で Cr^{6+} を主成分とする処理液中に金属製品を浸せきすると、6価クロム (Cr^{6+}) と3価クロム (Cr^{3+}) を主成分とするゲル状の複合水和酸化物皮膜 ($\text{XCr}_2\text{O}_3 \cdot \text{YCrO}_3 \cdot \text{ZH}_2\text{O}$) を金属表面上に形成し、優れた防食性能を発揮する。塗装下地処理としても汎用され、塗膜の密着性を改善する。

亜鉛めっきに適用すると少量の亜鉛などを含有するいわゆるクロメート皮膜が得られ、亜鉛の白錆発生を防止する。このため自動車部品、建築金物、機械部品、螺子、釘類などに幅広く用いられる。皮膜の組成の一例を表1に示す。皮膜は処理液の組成、処理温度・時間などにより外観、厚さ、皮膜組成が微妙に変化し、光沢クロメート、有色クロメート、黒色クロメート、緑色クロメート(オリーブドラブ)に分類されている。

クロメート皮膜の特徴

表2に各種クロメート皮膜の厚さ、皮膜中 Cr^{6+} 含有量および塩水噴霧耐食性を示す。皮膜厚さはいずれも $1 \mu\text{m}$ 以下であり、特に有色クロメート皮膜は、可視光の波長と同程度の厚

表1 クロメート皮膜組成の一例¹⁾

成分	割合(%)
Cr^{6+}	8.68
Cr^{3+}	28.2
SO_4^{2-}	3.27
Zn^{2+}	2.12
Na^+	0.32
H_2O	19.3
O	残り

さであるため、赤から青まで虹色の干渉色を示す。

また、厚さの増加とともに皮膜中の Cr^{6+} 含有量は増加し、耐食性も向上する。例えば有色クロメート皮膜は96時間以上の塩水噴霧試験に耐え、亜鉛の白錆発生を防ぐ。JIS H 8610(1956)「電気亜鉛めっき」では厚さ $13 \mu\text{m}$ の亜鉛めっきを施した鉄製品を塩水噴霧試験に供した場合、約96時間で赤錆を発生することが示されており、有色クロメート皮膜は厚さ13ミクロン以上の亜鉛めっきに相当する。黒色クロメートは皮膜中に銀イオンを含むため、 Cr^{6+} 含有量、皮膜厚さが有色クロメートよりも大きいにもかかわらず、防食性能はそれより劣る。

表2 亜鉛めっき上各種クロメート皮膜の厚さ、皮膜中 Cr^{6+} 含有量および塩水噴霧耐食性

クロメート皮膜の種類	皮膜厚さ (μm)	皮膜中 Cr^{6+} ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	塩水噴霧耐食性 (白錆発生までの時間(hr))
クロメート皮膜なし			~ 8
光沢クロメート	0.1	~ 3.4	12 ~ 24
有色クロメート	0.5	4.1 ~ 9.9	96 ~ 240
黒色クロメート	0.9	25 ~	48 ~ 140
緑色クロメート	0.9	25 ~	150 ~ 500

クロメート皮膜の厚さ(推定値)、皮膜中 Cr^{6+} 含有量は青江²⁾による。

クロメート皮膜の優れた耐食性、防食性は皮膜中の Cr^{6+} に起因する。皮膜が物理的にスクラッチ傷などで破壊された場合、皮膜中の Cr^{6+} が滲みだして亜鉛表面にクロメート皮膜を再生する。これは自己補修作用と呼ばれ、他の外的な腐食要因を遮断するだけのめっき膜や塗装膜などにはない特徴である。図1にその模式図を示す。

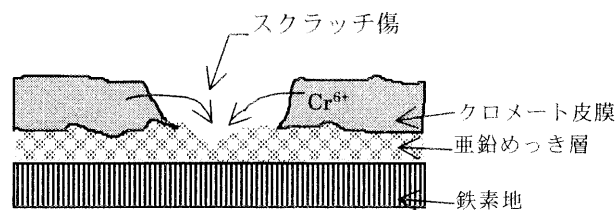


図1 クロメート皮膜の自己補修作用

最大の欠点は耐熱性が悪く、約 60 以上で加熱すると、皮膜中の Cr^{6+} が溶けにくくなるとともに皮膜が脱水収縮してクラックを生じ、防食性が低下する。図2にクラックの発生した有色クロメート皮膜表面を示す。皮膜の接触抵抗は皮膜の厚さに依存して大きくなるが、光沢クロメートでは裸の亜鉛めっきより小さい。これを表3に示す。

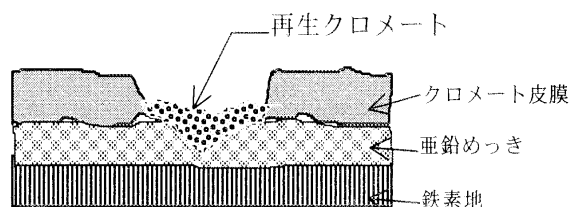


図2 有色クロメート皮膜のクラック

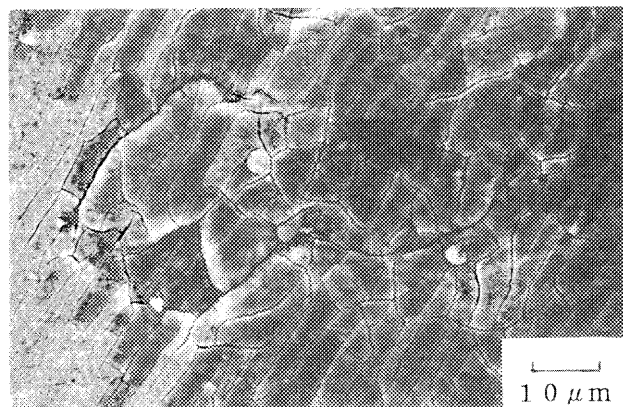
今後の課題

クロメート皮膜中に含まれる Cr^{6+} に発癌性の疑いがあるなど人体に有害であるとの理由から、欧米を中心にクロメート処理を排除する動きがある。たとえばスウェーデンの自動車メーカー、ボルボ社は 1991 年にすでにクロメート皮膜からの Cr^{6+} の溶出量が単位面積当たり $0.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下であることを求めている。これはボルボリーチテストと呼ばれる。フィアット社は 1999 年以降 6 価クロム全廃、オペル社は 2000 年中に全廃を予定などの動きがある。日本でも自動車メーカーを中心に対応策を立て始めており、主な表面処理薬剤メーカーでクロメート代替え処理法の検討が進んでいる。

表3 クロメート皮膜の電気抵抗¹⁾

クロメート皮膜の種類	抵抗値 (μ / cm^2)
皮膜なし (亜鉛めっき)	3 ~ 7.5
光沢クロメート (青色)	1 ~ 7.5
有色クロメート (黄色)	15 ~ 150
黒色クロメート	150 ~
緑色クロメート	150 ~

代替え処理皮膜として、3 価クロム化合物皮膜、3 価クロム化合物皮膜とコーティングの 2 層皮膜、モリブデン酸処理皮膜などが開発され用いられ始めている。しかし、防食性能が自己補修作用の有無も含めてクロメート皮膜より劣る、コストが高い、塗装下地性に劣る、暴露試験などの基礎データ不足などの課題を抱えている。また、金属塩系皮膜だけでなく、シランカップリング皮膜、タンニン酸皮膜なども開発候補として挙げられている。



当所では各種表面分析、腐食試験機器により評価と解析が可能であり、これら代替技術開発を支援していきたいと考えている。

文献

- 1) 興水 勲, 実務表面技術, **32**, 539(1985)
- 2) 青江徹博, 表面技術, **49**, 221(1998)
- 3) Metal Finishing Guide Book(1962)