

(425) 塩水噴霧試験によるクロメート皮膜の構造変化

新日本製鉄㈱ 表面処理研究センター ○仲澤真人・米野 実・羽田隆司
分析研究センター 水野 薫

1. 緒言 亜鉛めっき鋼板を、クロム酸にシリカコロイドまたはリン酸を加えた浴で処理すると、純クロム酸浴の場合に比べ耐白錆性が向上する。また亜鉛めっきと亜鉛-ニッケルめっきとは、同じ純クロム酸浴で処理しても生成する皮膜の構造が異なる。本研究では、このような浴中添加物や下地鋼板の種類が、生成するクロメート皮膜の構造と性能によおよ効果について検討した。

2. 実験方法 供試材として以下を用いた。

(1) 下地鋼板 電気亜鉛めっき鋼板 (Z)、電気亜鉛-ニッケルめっき鋼板 (ZN)、電気ニッケルめっき鋼板 (N)

(2) クロメート浴 A浴: CrO_3 15 g/l
B浴: CrO_3 15 g/l + SiO_2 30 g/l
C浴: CrO_3 15 g/l + H_3PO_4 22.5 g/l

上記(1)、(2)を組み合わせた9通りのクロメート処理鋼板(クロム付着量 $5-15 \text{ mg/m}^2$)についてSSTを行い、皮膜の構造変化をGDSとXPSで調べた。

3. 実験結果と考察 Z、ZNの耐白錆性はクロメートの種類により異なり、 $Z-A < Z-B$, $Z-C < ZN-A$, $ZN-B < ZN-C$ の順で、またNの耐赤錆性は、 $N-A < N-B < N-C$ の順だった。皮膜健全部の構造変化をGDSで調べると、Nの場合B浴ではSiとともにCrが溶出するのに対しC浴ではCrの溶出が抑制されていた(Fig.1)。一方ZNの場合、どの浴でもCrの溶出は見られなかった。

皮膜中のCrの化学状態をXPSで調べると、A浴の場合、下地がCR, N, Z, ZNの順に $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ の比が大きく、下地亜鉛とクロメートとの反応性の違いを示唆している(Fig.2)。次に下地亜鉛とクロメートとの反応によおよ浴中添加物の効果を Zn^{LMM} スペクトルで調べると、Z-A, Z-Bには亜鉛とクロムの反応生成物由来と思われるピークが存在するのに対し、Z-Cでは無処理のZとほぼ同じスペクトルが得られた。(Fig.3) 以上よりクロメート皮膜のSSTによる構造変化、特に Cr^{6+} の溶出には下地およよ浴中添加物と Cr^{6+} との反応が重要な役割を果しており、Z、ZNはNに比べて下地の反応性が高くクロムを還元固定化するが、浴中により活性なリン酸が存在すると下地との反応を妨げ、浴中反応によりクロムを不溶解化して固定していると考えられる。

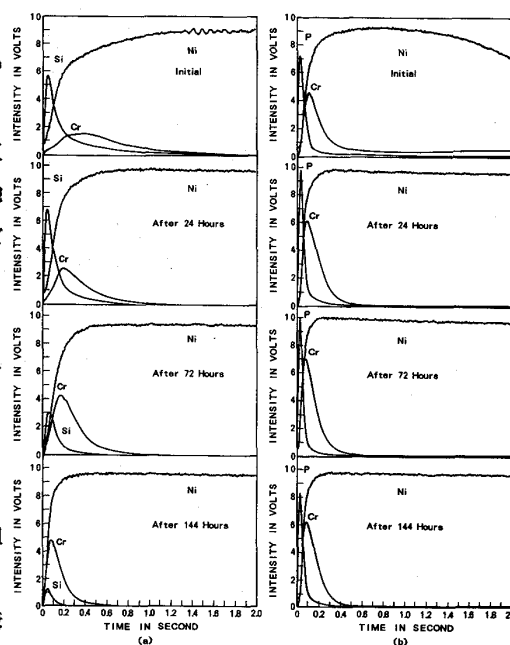


Fig. 1 Variation of GDS Depth Profiles of Chromated Nickel Electroplate on Steel during Salt Spray Test. Chromating Solutions Contain (a) $\text{CrO}_3 + \text{SiO}_2$ (b) $\text{CrO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$.

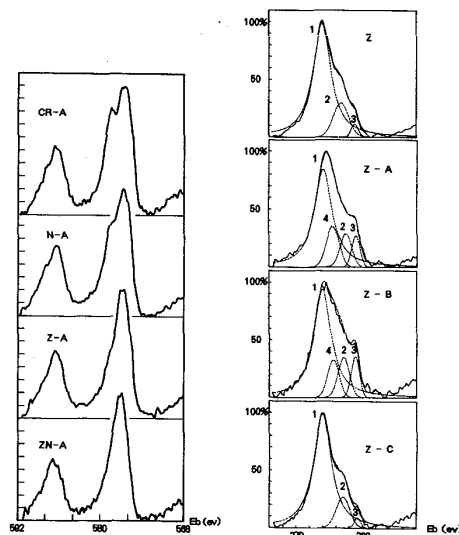


Fig. 2 Effect of Plating Metals on the XPS Peaks of Cr^{2p} of the Chromate Film Surface.

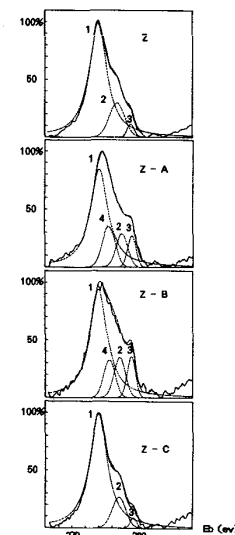


Fig. 3 Effect of Additives of Chromating Solutions on the XPS Peaks of Zn^{LMM} of Chromated Electroplated Steel Sheets.