

© 1991 ISIJ

論 文
//////////塗布型クロメート皮膜の状態と物性に及ぼす
乾燥温度の影響

須田 新*・荻野 陸雄*・田中 成夫*

Influences of Drying Temperature on States and Physical Properties of
Dry-in-place Type Chromate Coating Film

Arata SUDA, Takao OGINO and Shigeo TANAKA

Synopsis:

Influence of drying temperature on states and physical properties of a dry-in-place type chromate coating which contains Cr(III), Cr(VI), and PO_4^{3-} were investigated by thermal analysis method. And also the relationship between thermal states and corrosion resistance was studied.

The result of the differential thermal analysis method with the chromate coating at wide range of temperature shows characteristics reactions of inorganic materials.

Endothermic reaction at a range from 85°C till 200°C and exothermic reaction from 200°C till 300°C were found. The chromate coating can be divided into three states from the result of this thermal behavior.

The result of corrosion test of this chromate coated galvanized steel between visual and electrochemical method exhibits the best performance with drying at the end temperature of the endothermic reaction.

It was also proved by values of chromium fixed ratio in coating that chromate coating had several thermal states and exhibited different physical properties as adhesion strength etc.

Key words: dry-in-place type chromate coating; thermal analysis; chromium fixed ratio; corrosion resistance; solubility; physical property; drying temperature.

1. 緒 言

金属表面のクロメート皮膜はその処理方法により反応型クロメート、電解クロメート、塗布型クロメートの3種類に大別することができる。

反応型クロメート処理はアルミニウム合金、亜鉛系めっき鋼板などの防食性等の機能を高めるために古くから広く使用されており、久松ら¹⁾、内田ら²⁾の研究が知られ、また多くの研究^{3)~6)}などにより皮膜構造、皮膜形成機構、処理浴組成、耐食性、などについての解析が進んでいる。

また、電解クロメートは現在すずめっき鋼板(ぶりき)あるいは亜鉛めっき鋼板などに対して行われるのが一般的であり、前田ら⁷⁾⁸⁾によって Tin free steel 上の電解クロメート皮膜層についての研究がなされている。

一方、塗布型クロメートは上述の従来法と比較し使用薬剤の排水処理を必要としないという大きなメリットがあり、近年、公害問題がクローズアップされるように

なっている方法が注目されている。また、処理や薬液(浴)の管理が簡単であることから近年亜鉛系めっき鋼板に適用され、塗膜密着性、高耐食性、耐指紋性、潤滑性などの機能を付与するために使用されている。

しかし、塗布型クロメート処理法は従来法より比較的历史が浅いこともあり、シリカ⁹⁾やアニオンの添加効果¹⁰⁾については調べられているが、皮膜構造や防食メカニズムについての研究はあまりなされていない。今後ますます多様化する要求性能を満たしていくためにも塗布型クロメート皮膜形成に直接関係し、またクロメート皮膜すべてに共通する問題でもある。乾燥温度によりクロメート皮膜構造がどのように変化し、耐食性や皮膜物性にどのような影響が、あるいはどの程度の影響が出るかということは重要な問題である。しかし、これまであまり明解な答えは出されていない。

本報では、一般的な組成を持つ塗布型クロメートについて、クロメート皮膜の乾燥温度による変化をこれらの観点からいくつかの解析を試みた。

平成3年4月本会講演大会にて一部発表 平成2年11月14日受付 (Received Nov. 14, 1990)

* 日本パーライジング(株)総合技術研究所 (Central Research Laboratories, Nihon Parkerizing Co., Ltd., 2784 Ohgami Hiratsuka 254)

Table 1. Component of chromate solution.

Reagents	Weight (g)
CrO ₃	200
75% H ₃ PO ₄	60
Methanol	18
Water	222
Total	500

2. 実験方法

2.1 試料溶液

使用したクロメート液の組成を Table 1 に示す。無水クロム酸水溶液にメチルアルコールを添加することにより、Cr(VI) の約 50% を Cr(III) に還元 (Cr(VI)/Cr(III) = 1/1) した。また、同時にアニオンとしてオルトリン酸を添加した。添加量はりん酸イオン (PO₄³⁻) と全 Cr の重量比で (PO₄³⁻/Total Cr) 4/10 とした。これらのクロメート試料溶液を室温で 7 日間密閉容器で保存した後に試験に使用した。

還元率の測定方法は Cr(VI) を酸化還元滴定法で測定した。測定は Cr(VI) を還元滴定法で測定し、その後に Cr(III) を過硫酸アンモニウムで Cr(VI) に酸化し、同じく還元滴定法で測定した後、最初に求めた Cr(VI) 量を全 Cr 量から差し引き計算で Cr(III) を出すことにより、おのおのの重量を求めた。また使用直前に還元率を測定したところ 49.5% であった。

2.2 熱分析

試料溶液を 65°C 以下の低温で水分を乾燥させた後、試料を 200 目メッシュ以下の粉末（以下試料粉末）にして熱分析にかけた。昇温速度は 10°C/min とした。なお粉末の付着水を蒸発させるために 65°C で 20 min 保持した後に昇温を開始した。熱分析装置はセイコー電子製 SSC5040 TG/DTA300、測定に際しては試料重量は 40 mg、参照試料として同重量のアルミナ (α-Al₂O₃) を使用した。また測定雰囲気は空气中とした。

2.3 耐食性

耐食性に関しては、Zn-Ni めっき鋼板（めっき付着量 20 g/m²）を試料クロメート溶液で処理し、塩水噴霧試験 (SST, JIS Z 2371) において観察した。クロメート処理方法は、バーコーターで試料溶液を塗布し、クロム付着量を蛍光エックス線法で測定して 600 mg/m² となるようにした。なお、SST における Cr 溶解挙動などを調べるために、以上のような多量のクロム付着量に設定した。乾燥温度については後述するように到達板温度 (Peak metal temperature) で 85, 127, 200, 300°C とした。なお到達板温度は東上熱学製の自動排出型オーブン ATO101 を使用し正確にコントロールした。なお処

理鋼板のクロム付着量を測定する際はすべて蛍光エックス線法によった。

耐食性の評価に関しては外観観察と、被測定物中のクロム酸化還元を受けやすいと考えられるので直流分極法より外部分極を小さく設定できる交流インピーダンス測定法を用いた。交流インピーダンス測定法の測定条件は、測定面積 1.7 cm²、電解液は空気開放の 3% NaCl 水溶液、印加電圧は自然電位に対し ±5 mV、スキャン周波数 100 kHz ~ 0.001 Hz (100 kHz ~ 5 Hz を Lock-in アンプ、5 ~ 0.001 Hz は FFT 法により測定)、参照電極は SCE (Saturated Calomel Electrode)、対極は白金板として測定は電解液浸漬 300 s 後に開始した。測定装置は EG & G 社製 Potentiostat/Galvanostat Model 273, Lock-in Amp. Model 5208 を用いた。

2.4 クロム固定率

試料溶液をロールコート法により Zn-Ni めっき鋼板に塗布したのについて、酸性、中性、アルカリ性水溶液に浸漬し、その前後のクロム付着量を測定してクロムの固定率を求めた。塗布量は乾燥後のクロム量で約 600 mg/m² とした。乾燥温度は到達板温度で 80 ~ 320°C の範囲とした。酸性は NaH₂PO₄ (10 g/l, pH 4.4) 水溶液、中性は純水、アルカリ性は Na₃PO₄ (10 g/l, pH 12.4) 水溶液の各 50°C の溶液を使用し、これに 2 min 浸漬した。

2.5 皮膜物性

クロメート皮膜の物理的な性状を見るために、4.5 mm φ の試料板打抜き機で 2.3 で使用したのと同じ処理板を打ち抜き、そのエッジ部を光学顕微鏡で観察し皮膜の感受性を検討した。

さらに金属との皮膜密着性を見るためにブライトステンレス鋼板を素材として、これにクロメート液を塗布し、各乾燥温度で処理したものに対して、30 × 30 mm の面積を持つ鋼製の治具をエポキシ樹脂接着剤で張り合わせ、5 mm/min の引張速度で素材と治具間の剝離形態を観察した。乾燥処理後のクロム付着量は 600 mg/m² とした。なお、ブライトステンレス鋼板の使用は、素材表面の粗さによるアンカー効果での皮膜密着性の影響を避けるためである。

2.6 組成分析

試料粉末についてエックス線回折法により分析した。測定装置は理学電機製 RAD II C を使用し、測定条件は CuKα, 30 kV, 40 mA, Ni filter 法とした。

また、試料粉末を 60°C, 20 g/l の割合で純水に溶解し、そのまま 48 h 保持した後、0.1 μm のマイクロフィルターを通して水難溶成分と溶解成分に分離した。水溶解

成分については、さらに 60°C 以下のオープン中で濃縮乾燥し粉末とした。

これらの成分を赤外分光法 (FT-IR) により分析を行った。測定法は KBr 錠剤法で行い、測定装置は、Nicolet FT-IR 5SXC を使用した。

粉末試料の溶解度は 60°C の純水 250 ml と 1.0 g の試料を混合し、48 h 保持したものについて、その前後の重量を測定した。また、クロムイオン濃度については、溶解度を測定した溶液を 0.1 μm マイクロフィルタにより濾過した濾液について原子吸光光度法により測定した。

3. 結果と考察

3.1 クロメート皮膜の熱的な状態変化

クロメート処理における乾燥温度は、耐食性や塗膜密着性などの物性に大きな影響を与える¹¹⁾ ということは、広く認識されている。しかし、具体的に乾燥温度が何度において、皮膜にどのような変化があるかについてはほとんど調べられていない。ここでは乾燥温度を想定し、熱的な皮膜の変化を調べるために熱分析法を用いた。

低温で作製したクロメート試料粉末について、示差熱 (DTA) 及び熱重量 (TG) を測定した結果を Fig. 1 に示す。その結果、およそ 85~200°C までの間に 127°C をピークとした無機物特有のブロードな吸熱反応と、さらにそれに続く 200~400°C の間に 300°C をピークとしたブロードな発熱反応が認められた。ただし発熱終了温度は TG から明瞭ではない。

低温側に見られる吸熱ピークは、TG で 8.4% の重量減があり、これは皮膜内の水あるいは OH と H の脱離によってできる水の放出に伴うものや、オルトリン酸の

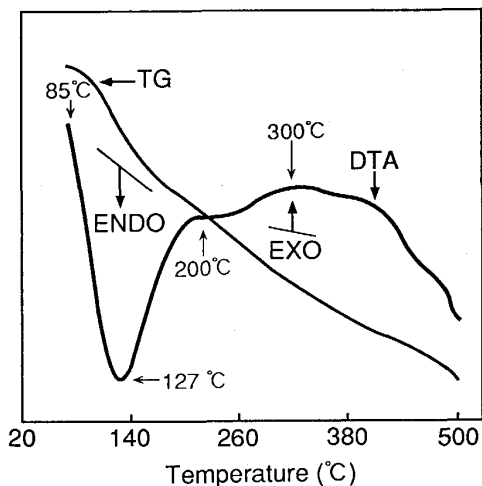


Fig. 1. Thermal analysis with powder sample of chromate.

脱水縮合やクロムの高分子化などによる吸熱を含んでいると考えられる。

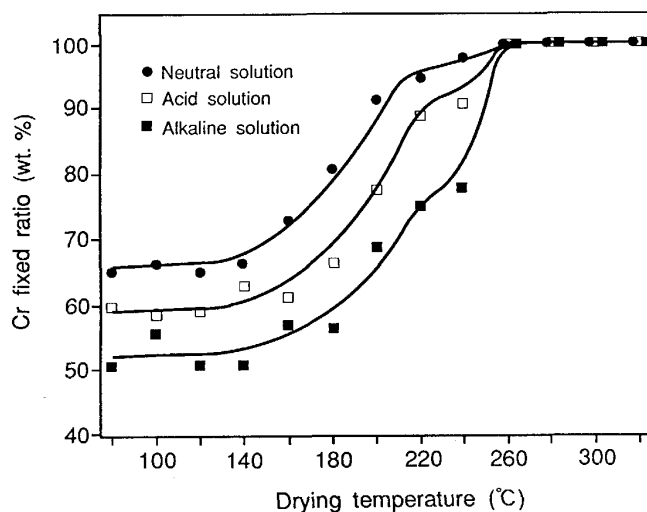
本報では現在工業的に行われているクロメートの乾燥処理温度を考慮し、主として 85~300°C までの熱挙動を検討した。熱分析上の吸熱と発熱反応前後の温度をとり、85°C で乾燥、またはクロメート処理時の乾燥温度を 85°C としたものを第 1 状態、同様に 200°C を第 2 状態、300°C を第 3 状態と便宜上呼ぶ。またこれらの状態に加えて場合により、吸熱のピーク (吸熱反応活性温度) である 127°C についても調べた。

3.2 クロム固定率の変化

熱分析により求めた試料粉末の熱挙動と、実際の塗布型クロメート処理鋼板の乾燥温度との相関性を、塗布型クロメートの代表的な物性値であるクロム固定率という観点から検討した。

Fig. 2 に乾燥温度とクロム固定率の関係を示す。酸性、中性、アルカリ性水溶液中で測定した結果は、アルカリ性水溶液中での固定率が最も低く、続いて酸性、中性溶液であった。またこれらのすべての結果で、乾燥温度が 100°C まではクロム固定率にほとんど変化はないが、120~240°C の間で皮膜内でのクロム固定化が起こり、その 240°C で 100% を示す。

ここで、クロム固定率の増加が認められる 120°C は、熱分析結果からは吸熱活性温度に近い。また固定率が 100% を示す 240°C は、ほぼ発熱の開始温度にあたる。さらに、200°C を境に高温側と低温側に、固定率の上昇カーブに二つのパターンが認められる。200°C は、吸熱の終了する温度と一致する。



Acid solution : NaH_2PO_4 10 g/l Neutral solution : Deionized water
Alkaline solution : Na_3PO_4 10 g/l

Fig. 2. Chromium fixed ratio in each solution at 50°C.

クロム固定率と乾燥温度との関係（挙動）は、熱分析上の状態変化との相関性が認められる。

3.3 皮膜の状態と耐食性

熱分析の結果から、300°C までの間を、三つの状態に分類した。これらの各状態と SST における耐食性との関係について調べた。

SST では、48 h, 120 h, 216 h, 1128 h の各時間でテストピースを抜き取り、外観および交流インピーダンス測定法で比較評価した。また、同時に各時間におけるクロム溶出量を測定した。

Table 2 に白錆および赤錆発生状況、Fig. 3 に交流インピーダンス測定法での測定結果を示す。これまでに、クロメートに交流インピーダンス測定法を適用した研究¹²⁾¹³⁾では、いずれも被覆鋼板様のものを得ている。すなわち、皮膜成分の電気容量と電気抵抗、さらに素材金属の界面成分の電気二重層容量と腐食反応（分極）抵抗がおのおの検出される¹⁴⁾ものである。本測定結果でも、同様の結果を得た。しかし、両成分が明確に分離できない場合があるので、皮膜成分と鋼板界面成分の両者を含むと考えられるトータルインピーダンス値として測定結果を取り扱った。また、拡散インピーダンス（Warburg impedance）を酸素の関与と考え、これが検

出される時点を腐食の開始と判断した。その結果、外観から判断される耐食性の評価結果と一致を示したので、耐食性の指標としてトータルインピーダンス値を用いた。

第1状態と第3状態処理材および無処理材（クロメート処理をしていない、素材のみのもの）では SST, 48 h において腐食が始まり、127°C 処理材は、ほぼ 216 h から腐食が開始した。一方、第2状態処理材では 1128 h ではじめて腐食が認められ、他の処理材より高い耐食性を示した。ただし、特異的な現象として、初期のトータルインピーダンス値と比較して、SST 48 h 後において、第2状態および 127°C のものは、腐食が開始していないにもかかわらず、トータルインピーダンス値が高くなる現象が認められた。それ以降は、徐々に低くなったが、これはクロメート皮膜の水可溶成分が水（塩水）と接触することにより溶出し、ある程度時間を経て、おそらく鋼板との皮膜界面にクロムにより不動態皮膜が生成し、腐食反応抵抗が高くなったことが主因と考えられる。

ここで、各 SST 時間でクロム溶出量を測定した結果を Fig. 4 に示す。第1状態のものは、SST 48 h でほとんどのクロムが溶出してしまいが、乾燥温度が高くなるに従い溶出量が減少し、第3状態でほとんど溶出がなくなる。

SST における耐食性という観点からは、一定量のクロムイオンが継続的に溶出することが必要と考えられる。

3.4 皮膜の状態と物性

クロメート皮膜自体の物理的な衝撃に対する強さを測定する目的で、3.3 で使用したのと同じクロメート処

Table 2. Appearance of the specimen after salt spray test.

SST (h)	Drying temperature (°C)			
	85	127	200	300
0	○	○	○	○
48	W	○	○	○
120	W	W	○	W
216	W	W	○	W
1128	W	W	○	R

○: No corrosion W: White rust R: Red rust

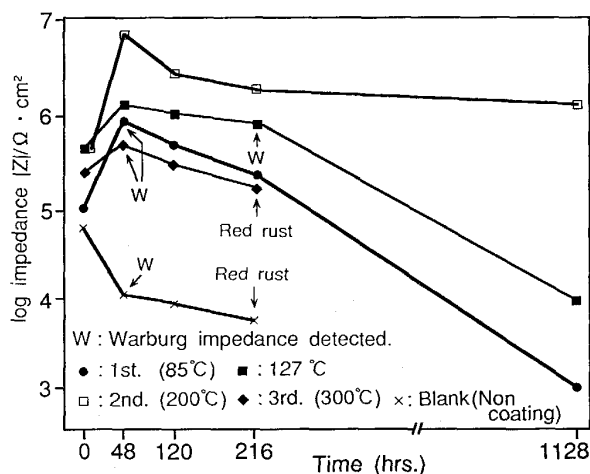


Fig. 3. Evaluation of corrosion resistance by A.C. impedance method.

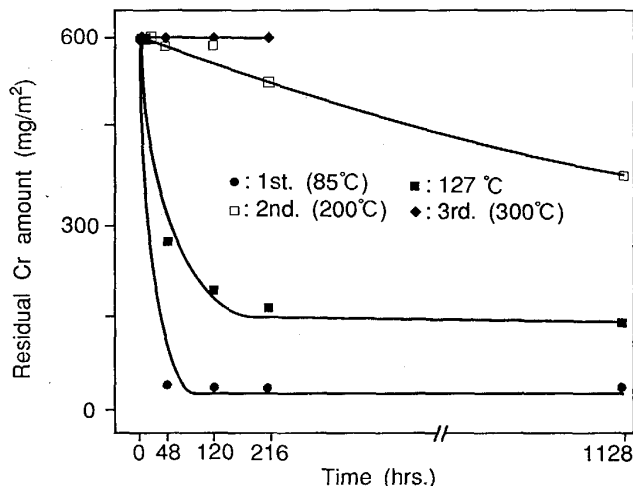


Fig. 4. Residual Cr amount by salt spray test at each state of chromate coating.

Table 3. Appearance of chromate coating film after punching test.

State (°C)	Punching test	
	Before	After
1st (85) 2nd (200) 3rd (300)	Non crack Non crack Cracked	Cracked Non crack Cracked

Table 4. Fracture mode of chromate coating film on adhesion test.

State (°C)	Results
1st (85) 2nd (200) 3rd (300)	Good Poor Good

Good : Coheisive failure in adhesives

Poor : Peeling off between chromate coating film and substrate

理鋼板を 45 mm ϕ で打ち抜き、打ち抜かれた試料のエッジ部を光学顕微鏡で観察し、皮膜の衝撃感受性としてクラック生成の有無を観察した。

Table 3 に観察結果を示す。第 1 状態の処理皮膜は物理的な力（衝撃）に弱く、打抜き後にクラックが発生するが、第 2 状態の処理皮膜は物理的に強い。第 3 状態では打抜き以前からクラックが認められた。

さらに Table 4 に剝離強度試験の結果を示す。この試験では、クロメート皮膜と素材の界面で剝離するものと、クロメート皮膜と引張用治具の界面、つまりエポキシ樹脂接着剤層で剝離（凝集破壊）するものと、二通りのみで認められた。ここでは、素材とクロメート皮膜との密着力が弱く、素材界面から剝離したものは第 2 状態にあたるものだけで、第 1 状態と第 3 状態のものは、治具とのエポキシ樹脂接着剤層で剝離し、素材とクロメート皮膜層の密着力は接着剤の持つ密着力より大きかった。ただし、この結果を Zn-Ni めっき鋼板との密着力に置き換えることはできないが、金属との一般的な物性として考えた。

このことを耐食性の結果と考え合わせると、皮膜として強いものが耐食性が良い。しかし、その皮膜は素地界面との付着力が弱いことになる。

この現象は電解クロメートにおいて、皮膜のオキシ化度という観点から研究されており、オキシ化度が高すぎると素地との付着性に関与する水素結合 ($\text{Cr}-\text{OH}\cdots$) が減少し付着力（密着力）が低下すること⁸⁾に似ている。一方、脱水和（脱オール）によるオキシ橋の形成は密度の相違により体積収縮を伴うので、クロメート皮膜の連続性が失われる⁸⁾が、この点は、第 2 状態の試験片を打抜き試験の際に観察した結果、または SEM で観察しても皮膜の連続性は失われないので異なる点である。以上

の結果によると、塗布型クロメート皮膜の高分子化はオキシ化によるものが主体と考えられ、そのオキシ化はオール橋の脱水和によるものは少ないと推定される。

塗布型クロメート皮膜は、試料溶液が低 OH 濃度（約 pH 2）であり、反応型や電解型クロメートのように、主に素地界面における pH 上昇によりオール橋（1 部オキシ橋）を形成し、その高分子化で成膜を期待するものではなく、さらに試料溶液の pH ではオール橋が生成しにくい¹⁵⁾¹⁶⁾ので、高分子化成分はオキシ橋が主体と考えられる。

第 1 状態での付着性は皮膜内の極性基 ($\text{Cr}-\text{O}-$, $\text{Cr}-\text{OH}\cdots$) によるもので、第 2 状態では極性基（主に $\text{Cr}-\text{O}-$ ）が皮膜内の結合に使われ、さらに、第 3 状態で極性基が皮膜内の結合から界面との付着に再び使われる。熱分析の結果からは、吸熱反応により皮膜内の結合が強まり、発熱反応により付着力に作用する極性基が出現するものと推定される。

3.5 皮膜状態と組成

3.5.1 溶解度

第 1～第 3 状態および 500°C で乾燥させた四つの試料粉末について、エックス線回折を測定した。いずれの試料もエックス線回折的には無定型（非晶質）であった。

そこで本報では IR 法により組成の分析を行った。また組成については、各状態の試料粉末を、水可溶成分と難溶成分に分離し、おのおの分析した。

ここで、塗布型クロメートにおける水難溶成分は皮膜の骨格を成すもので、腐食因子の素材界面への拡散に対する抵抗、あるいは他のクロメートと同様に、その皮膜自体の性質である高酸素過電圧であることなどによる耐食機構⁸⁾を持つ。一方、水可溶成分はクロメート層と素材界面あるいは皮膜欠陥部への吸着による不動態化に関与¹⁷⁾するものと考えた。その概念図を Fig. 5 に示す。

ここで、両成分を分析するにあたり、各状態の試料粉

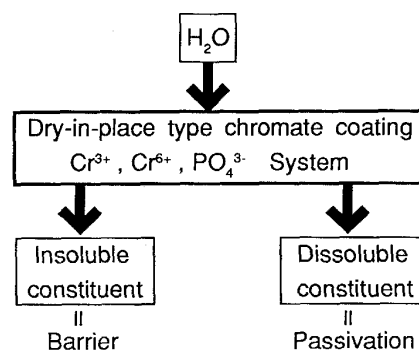


Fig. 5. Mechanism of corrosion resistance of dry-in-place type chromate coating.

Table 5. Solubility and dissolved Cr concentration of chromate powder.

State (°C)	Solubility (wt%)	Cr conc. (ppm)
1st (85)	79.8	202.9
2nd (200)	36.4	168.8
3rd (300)	9.7	3.5

Chromate powder 1 g in 250 ml water at 60°C for 48 h

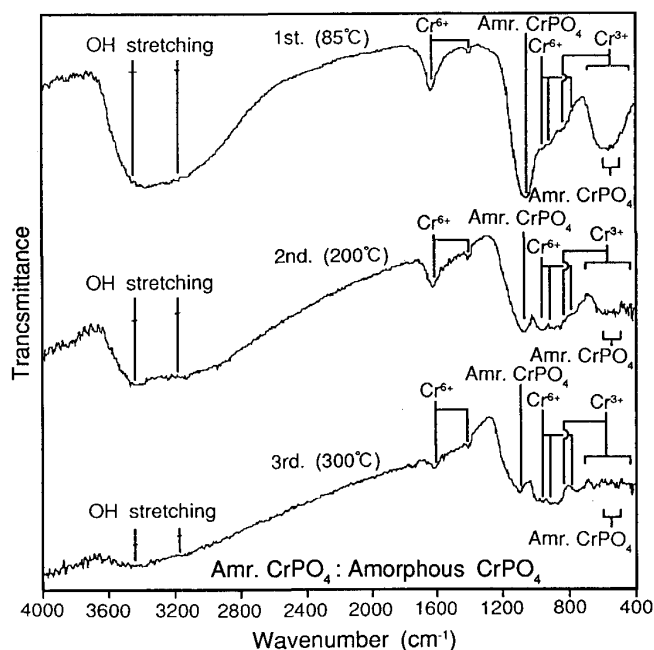


Fig. 6. IR spectra of insoluble constituent.

末について溶解度と溶解させた液中のクロムイオン濃度を求めた結果を Table 5 に示す。これらの結果によっても各状態間に顕著な差が認められた。溶解度について見れば、第1状態で約 80%，第2状態で約 37%，第3状態で約 10% の重量減少があり、この値は水可溶成分と水難溶成分の重量比率と考えることができる。クロムイオン濃度については、第1状態と第2状態の濃度差は 17% 程度の減少であるのと比較して第3状態では第1状態を基準とすると 98% の減少を示し、ごくわずかな量のクロムイオンしか溶出しないことが、ここでも確認された。

3.5.2 水難溶成分の組成

Fig. 6 に IR 測定結果を示す。水難溶成分はいずれの状態においても、非晶質りん酸クロム、Cr(VI)、Cr(III)^{18)~20)}、OH、が検出された。

試料溶液中のりん酸と Cr(III) は大部分が(含水)非晶質りん酸クロムを形成するものと考えられる。また、Cr(III) のうち、非晶質りん酸クロムの形成に関与しないものが $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と高分子 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ を形成するものと考えられる。また、高波数側に現れる OH の吸

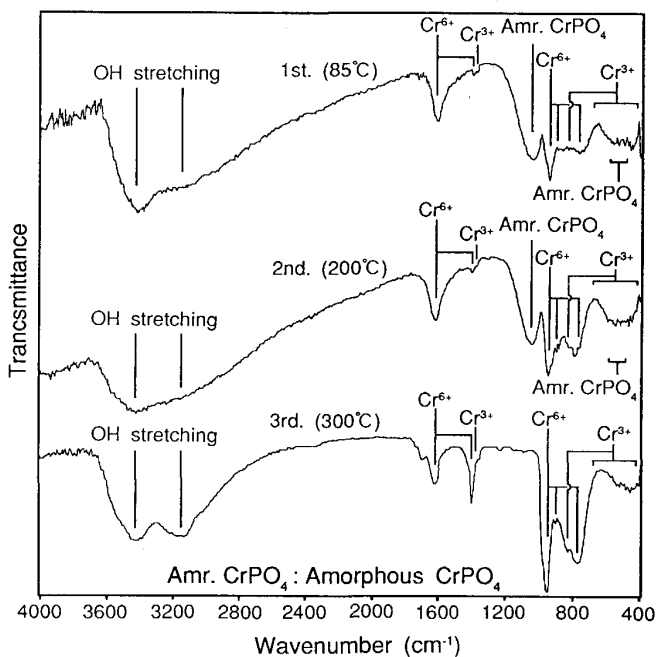


Fig. 7. IR spectra of dissoluble constituent.

収は、主に非晶質りん酸クロムを示すもので、非晶質りん酸クロムが多く含水状態 ($\text{CrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) をとること¹⁶⁾や、その吸光度から判断して、第1状態>第2状態>第3状態の順で含水量が多い。つまり熱分析上の状態変化は、少なからず脱水反応を含む。

ここで Cr(VI) について考えると、Cr(VI) は濃度と pH により、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ と CrO_4^{2-} の形を取り²¹⁾特に不溶化するものではないが、以上の結果のように水難溶成分中に Cr(VI) が存在することについては、その不溶化機構が明らかではないが、Cr(III) の高分子化の際に、そのチェーン中に $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ または CrO_4^{2-} の形で入り²²⁾、不溶化または難溶化するものと考えられる。

3.5.3 水可溶成分の組成

Fig. 7 に IR 測定結果を示す。水可溶成分はそのプロファイルからもわかるように、第1状態と第2状態はほとんど同一のものであり、乾燥状態において、含水非晶質りん酸クロム、 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (両者とも酸あるいは水微溶性¹⁸⁾²³⁾) で構成されている。第3状態の主成分は、 CrO_3 とであり、これに少量の $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が混在したものと考えられる。

以上の難溶成分、可溶成分の IR 分析結果については、成分間における特定波数のピークの有無や、状態間のピークシフトが認められ、化学組成の変化と同時に構造上の変化も考えられるが、今後の検討によらなければならない。

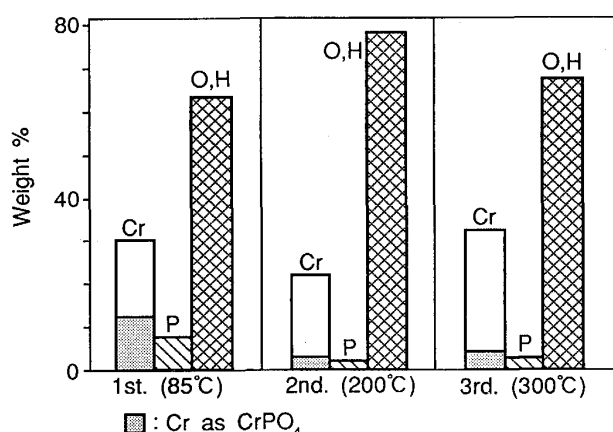


Fig. 8. Composition ratio of insoluble constituents in chromate powder.

3・6 組成の元素比

試料粉末は元素として Cr, P, O, H, のみで構成されている単純な系である。ここでは、水可溶成分および難溶成分について IR の結果と考え合わせ、蛍光エックス線法で Cr と P の定量を行い、O と H をその他として組成を検討した。

3・6・1 水難溶成分の元素比

Fig. 8 に水難溶成分についての測定結果を示す。同図では全量(重量)を 100 とした時の、P, Cr (塗りつぶした部分は P がすべて非晶質りん酸クロムになるものと仮定したときの Cr 中に占める割合)、その他(O と H のみ)の占める割合である。

これまでの結果と考え合わせて、第 1 状態の構成は、非晶質含水りん酸クロムが主体と考えられる。また、低温状態であることから、これは相当の含水量を持っている。O と H の割合の大部分は水で占められる。他の残りは、 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と高分子化した Cr である。

第 2 状態では、一定量に占める非晶質含水りん酸クロム量が減り(含水率も減少している)、O と H が増える。これは、その主体がオキシ橋などで高分子化した Cr で構成されているためと推定される。

第 3 状態の構成は、非晶質りん酸クロムと少量の高分子化した Cr と $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の低含水化合物と考えられる。

3・6・2 水可溶成分の元素比

Fig. 9 に水可溶成分についての測定結果を示す。第 1 状態と第 2 状態はほぼ同じ元素構成と見なされ、乾燥状態において、含水非晶質りん酸クロム、 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と CrO_3 である。

第 3 状態の構成は、ほぼ CrO_3 であり、これに少量の $\text{CrO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が混在したものと考えられる。

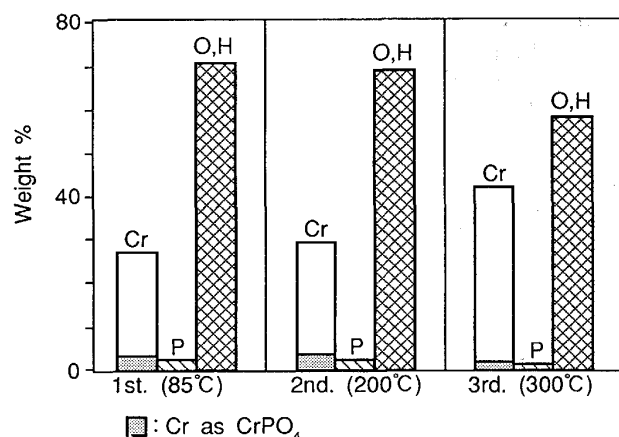


Fig. 9. Composition ratio of dissoluble constituents in chromate powder.

4. 結 言

Cr(Ⅲ), Cr(Ⅵ) と、オルトリン酸からなる塗布型クロメートについて、乾燥温度の影響について検討した。

塗布型クロメート皮膜の熱的な状態変化と、その状態(乾燥温度)で生成した皮膜のクロム固定率の変化、耐食性、物性、水難溶成分と水可溶成分の組成的な変化が明らかになった。

吸熱と発熱反応そのものには言及できなかったが、第 1 状態から第 2 状態に至る吸熱反応は物性変化と考え合わせると、皮膜内での結合を示すものと推定される。

第 2 状態から第 3 状態に至る発熱反応は不明な点が多いが、完成された結合状態の変化によるものと、一部、Cr(Ⅵ)化合物の脱酸素による還元で生成する Cr(Ⅲ)と、既存の Cr(Ⅲ)による、本質的に難溶性の Cr(Ⅲ)化合物の形成による、水難溶性や素地界面との付着性に関する現象を考えた。つまり皮膜の状態変化はクロムの分子量変化との関連性が考えられる。これらは、さらに今後の検討を要す。

また、各状態間に共通した皮膜組成として、皮膜中にりん酸根の影響による非晶質りん酸クロムが存在したことである。

耐食性の機構については、第 1 状態においては水難溶成分が不足しており、腐食因子に対する抵抗が十分ではなく、第 3 状態における皮膜は連続性が損なわれるとともに、難溶化が進みすぎたために Cr(Ⅵ)の持つ自己補修作用が発揮しにくくなり耐食性が劣化する、第 2 状態における皮膜は連続性に優れ、かつ Cr(Ⅵ)の持つ自己補修作用が持続するので耐食性が優れている。また、クロム溶出の持続性も大きな要因である。しかし、素地との密着性を考慮すると、第 1 状態と第 2 状態の間に耐食

性と密着性を満足する乾燥温度があるものと考えられる。

以上のように、塗布型クロメートの皮膜形成には、乾燥温度が深くかかわっており、皮膜の性質はそれにより大きく変化することが明らかとなった。

本研究ではクロメート処理液と素材（被処理材表面）との関わりを検討していないので、今後の課題として素材表面のクロムによる不動態化やクロメート処理液によるエッチングなどの反応、さらにエッチングされた金属の皮膜に与える影響などについて調べる必要がある。また乾燥温度については、試料の到達温度のみで論じたので、DSC (Differential Scanning Calorimetry) などによりエネルギー量との関わりを検討する必要がある。

文 献

- 1) 久松敬弘, 高村山美子: 金属表面技術, **18** (1969), p. 394
- 2) 内田和子, 片山喜一郎: 日新製鋼技報 (1987) 57, p. 29
- 3) A. GALLACCIO, F. PEARLSTEIN and M. R. DAMBROSIO: Metal Finishing, **64** (1966) 8, p. 50
- 4) 奥村和生, 山口英俊, 泊里治夫, 佐藤廣士, 三木賢二: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 658
- 5) W. D. SCHULZ, C. VOIGT, W. KASSNER and D. GEISLER: Metalloberfläche, **34** (1980), p. 204
- 6) L. F. G. WILLIAMS: Surface Technology, **7** (1979), p. 113
- 7) S. MAEDA, T. ASAI and M. YAMAMOTO: Proc. USA-Japan Corr. Seminar (1985), p. 369
- 8) 前田重義: 金属表面技術, **37** (1986), p. 430
- 9) 三代沢良明, 小沢一彦: 金属表面技術協会第 73 回講演大会要旨集, **73RD** (1986), p. 160
- 10) 宮内優二郎, 齊藤勝士: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 659
- 11) 例えば N. J. NEWHARD, Jr.: Meet Corros. Control Coat (USA) (1978), p. 225
- 12) R. L. ZELLER III and R. F. SAVINELLI: Corros. Sci., **26** (1986), p. 389
- 13) B. LENGYEI, ZS. BAROTI-LABAR and R. KAHAN: Materials Chemistry, **7** (1982), p. 183
- 14) 浅利満頼, 水流 徹, 春山志郎: 防食技術, **36** (1987), p. 134
- 15) L. SPICCIA and W. MARTY: Inorg. Chem., **25** (1986), p. 266
- 16) P. SHU: Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem., **33** (1988), p. 43
- 17) 金野英隆, 小林史朗, 高橋英明, 永山政一: 北海道大学工学部研究報告, **102** (1981), p. 103
- 18) D. D. VASOVIC and D. R. STOJAKOVIC: J. Non-Crystallin Solids, **109** (1989), p. 129
- 19) 神森大彦, 山口直治, 佐藤公隆: 分析化学, **16** (1967), p. 1050
- 20) R. A. NYQUIST and R. O. KAGEL: Infrared Spectra of Inorganic Compounds (1971) [Academic Press]
- 21) M. G. MACNAUGHTON: Hanford Life Sci. Symp., **15** (1977), p. 240
- 22) J. S. HADLEY: Product Finishing, **36** (1983), p. 18
- 23) 理化学辞典 [岩波書店]