

## ジンククロメート処理に関する研究

機械金属室 比嘉 敏勝・長山 純朗  
金城 善一\*・糸村 昌祐\*\*

### 1. 緒言

金属の表面処理技術は、塗装、めっき、溶射、物理蒸着（PVD）、化学蒸着（CVD）など広範囲にわたっている。その中でめっきは少量の物質を材料にコーティングすることによって、高機能化を達成する重要な技術となっている。特に、亜鉛めっきは鉄の防錆皮膜として主に自動車部品、家庭電気部品、自転車、雑貨などに広く使用されている、その第一の理由は、亜鉛が鉄の表面を物理的に被覆して鉄の腐食の原因となる水と酸素を鉄の表面から遮断するだけでなく、亜鉛が鉄より卑な金属であるため鉄に対して陽極的に働き、電気化学的に鉄を防錆する、いわゆる犠牲的防錆力を有する。そのため亜鉛めっきにピンホールや少々の欠陥があっても、素地鉄を錆から守ることができる。また、光沢亜鉛めっき法の発達によって、めっき光沢の向上とクロメート仕上げ効果が相乗して、美観を高めることである。第二に他のめっきにくらべ比較的簡単な技術でめっきができるだけでなく、その時代に適応した新しいめっき浴が開発された。例えば、公害対策として低シアン化亜鉛めっき、ジンケート浴や従来めっきが難しいとされた鉄鋳物、熱処理物、焼結金属などへのめっきを可能にしたジンケート亜鉛めっき浴の開発が、今日の亜鉛めっきの発展をもたらした。そして、亜鉛めっき上のクロメート皮膜の優れた耐食性とその美観も、亜鉛めっきの普及を促進させる要因となった。今日では、亜鉛めっきしただけで使用されることはほとんどなく、クロメート処理を施してはじめて完成品となる。亜鉛めっきは4種類のクロメート処理すなわち、光沢クロメート、有色クロメート、黒色クロメート、緑色クロメートが企業化されている。近年は電子および電気部品の中に耐食性と吸熱の機能が要求され、これらの機能を保有する黒色クロメートが電子部品に広く利用されるようになってきている。県内でも、近年電子機器の生産組立ラインのOEM生産がみられるようになり電気亜鉛めっきからクロメート処理まで技術蓄積を急ぐ必要が生じた。

本研究はこのような背景のもとに電気亜鉛めっきの最適条件の検討とクロメート処理条件の要因分析さらに、黒色ジンククロメート処理皮膜の耐食性の評価を行った。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 電気亜鉛めっき

試験片はJIS G3141 冷間圧延鋼板（SPCC 30mm×30mm×1.5mm）を使用し、図1に示す手作りのホルダーで固定した。前処理は水洗→10%NaOH水溶液で脱脂→水洗→10%塩酸で3minほど浸漬してダストを除去→10%NaOH水溶液で中和→蒸留水で洗浄の手順で行った。

---

\* 琉球大学工学部エネルギー機械工学科（現：(株)ヘリオス酒造）

\*\* 琉球大学機械システム工学科

めっき浴はシアン化亜鉛めっき浴を用いた。浴組成は2% KCN、10% NaOH、1.85% ZnO、光沢剤3% トリエチレンテトラミンを蒸留水に溶かし、全量を500cm<sup>3</sup>とした。図1の装置により電気亜鉛めっき処理を行った。電源には北斗電工製HA-510G型、コントローラーには日本電気(株)製パソコンPC-9801BAを使用した。また供試片の亜鉛付着量の測定は以下の三つの方法により測定し比較検討した。

ICP法：試験片を100cm<sup>3</sup>のビーカーにとり1N塩酸で溶解して100cm<sup>3</sup>のメスフラスコで秤量後、高周波発光分析装置(島津製作所製 ICPS-1000Ⅲ型)により亜鉛の定量を行った。

膜厚法：膜厚を膜厚計(ケット科学(株)製LZ-200型)により測定し、式(1)より亜鉛量としての膜厚から換算した。

$$\text{膜厚からの亜鉛換算量 (g/dm}^2\text{)} = 0.0714 \times t \text{ (}\mu\text{m)} \quad (1)$$

電気量法：通電電気量(電流×時間)から亜鉛換算量として求める方法。式(2)から理論量として求める。

$$\text{電気量からの亜鉛換算量 (g/dm}^2\text{)} = 0.0003387 \times \text{電流 (A/dm}^2\text{)} \times \text{時間 (s)} \quad (2)$$

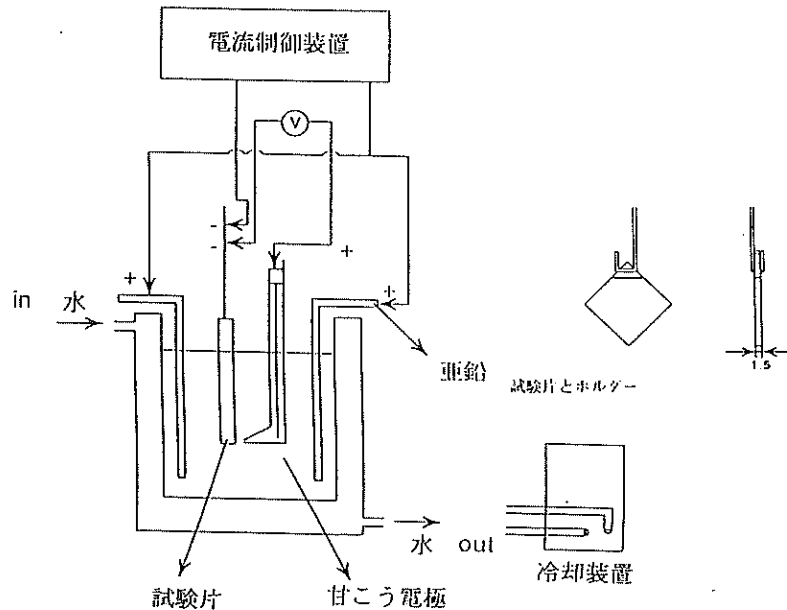


図1 亜鉛めっき処理装置

## 2. 2 黒色ジंकクロメート処理

目標の亜鉛めっき付着量を1g/dm<sup>2</sup>とし、節(3.1)の実験結果から浴温度20℃、電析時間1800sおよび電流密度1.67A/dm<sup>2</sup>で16個の試験片を作製し、黒色ジंकクロメート処理試験を行った。処理液の組成はクロム酸、酢酸、硝酸銀、硫酸の混合水溶液とし、要因分析のためそれらの標準値<sup>1, 2)</sup>から増減の方向にずらした。そのほかの因子として、処理時間、液温度及び攪拌の有無を加えてジंकクロメート処理の実験を行った。

実験計画は7因子2水準を図2の線点図を用いて、表1のように、L<sub>16</sub>(2<sup>15</sup>)の直交配列に要因割り付けを行った。因子の水準は、適正範囲と言われる条件の中央値を参考にして決定した。特性値にはジंकクロメート皮膜の視覚的な値としてL値と光沢度を選定し、それぞれ色差計(ミノルタカメラ(株)CR-300)、光沢度計(村上(株)GMX-101)により測定した。また、耐食性は塩酸曝

表1 クロメート処理 $L_{16}(2^{15})$

項目 列番 因子 試片No.	因子						
	1	2	4	5	8	10	12
	温度 A °C	時間 B s	CrO <sub>3</sub> C g/L	AgNO <sub>3</sub> D g/L	攪拌 G	酢酸 H g/L	硫酸 S g/L
1	20	60	50	25	無有	55	50
2	20	60	50	25	無有	75	70
3	20	60	70	40	無有	55	70
4	20	60	70	40	無有	75	50
5	20	90	50	25	無有	75	50
6	20	90	50	25	無有	55	70
7	20	90	70	40	無有	75	70
8	20	90	70	40	無有	55	50
9	30	60	50	40	無有	55	50
10	30	60	50	40	無有	75	70
11	30	60	70	25	無有	55	70
12	30	60	70	25	無有	75	50
13	30	90	50	40	無有	75	50
14	30	90	50	40	無有	55	70
15	30	90	70	25	無有	75	70
16	30	90	70	25	無有	55	50

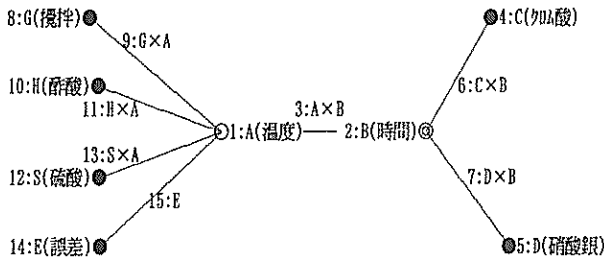


図2  $L_{16}(2^{15})$  線点図に割り付けたジクロメート処理因子

気法で評価した。

塩酸曝気法は、内径300mmの大型デジケーターの底に濃塩酸を入れ、中盤に濾紙を敷き、試験片をその上に45度になるように置く方法で行った。塩酸に15分曝気後、取り出し各試験片をそれぞれ別のビーカーに入れて蒸留水で洗浄し、洗浄液をそれぞれ100cm<sup>3</sup>のメスフラスコで秤量して、高周波発光分析装置により亜鉛の定量を行った。その量を亜鉛の減量とした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 電気亜鉛めっきの最適条件

電析時間を30~3000sの間で変化させ、電流密度を1A/dm<sup>2</sup>、浴温度20°Cとした時の電析時間

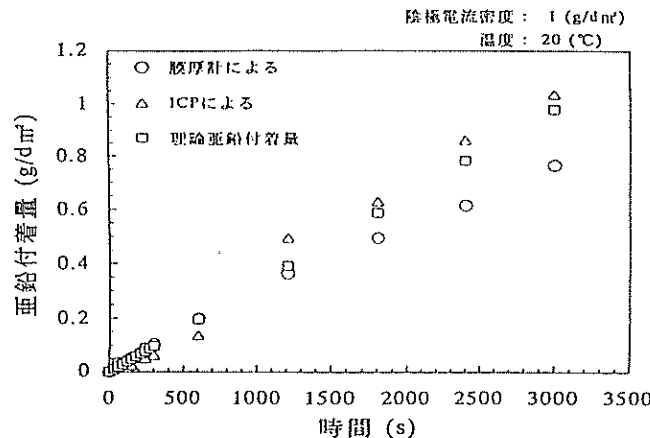


図3 電析時間と亜鉛付着量の関係

と亜鉛付着量の関係を図3に示す。

高周波発光分析装置による計測結果が、膜厚計から算出した結果よりも理論亜鉛付着量に近いことを示している。処理後の試験片の目視観察の結果、析出のムラ、焼け等の欠陥も観察されていない。また図から、亜鉛付着量は電析時間に正比例していることが分かる。目標の1g/dm<sup>2</sup>は

電析時間3000 s で得られるが3000 s という時間は実用的ではないため、1800 s をめどに電流密度を変化させて目標値  $1 \text{ g/dm}^2$  を得ることとする。

図4 は電析時間1800 s、浴温度 $20^\circ\text{C}$ を一定にして電流密度と亜鉛附着量との関係を示したものである。図から $3 \text{ A/dm}^2$ までは、両者は直線関係にあることが分かるが、それ以上は直線関係が得られず、試験片にもめっき面の粗さ、焼け等の欠陥が観測された。従って $3 \text{ A/dm}^2$ 以上の電流は不適

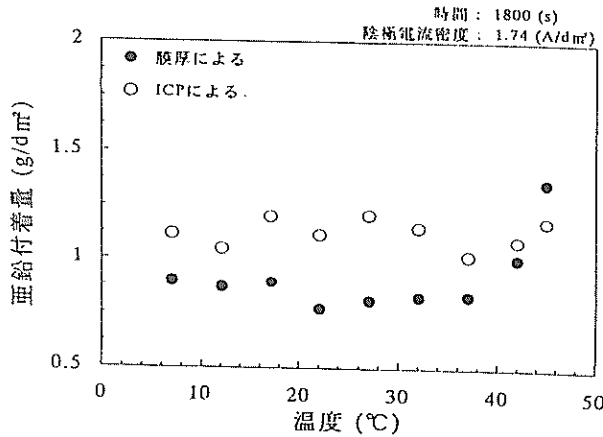


図4 浴温度と亜鉛附着量の関係

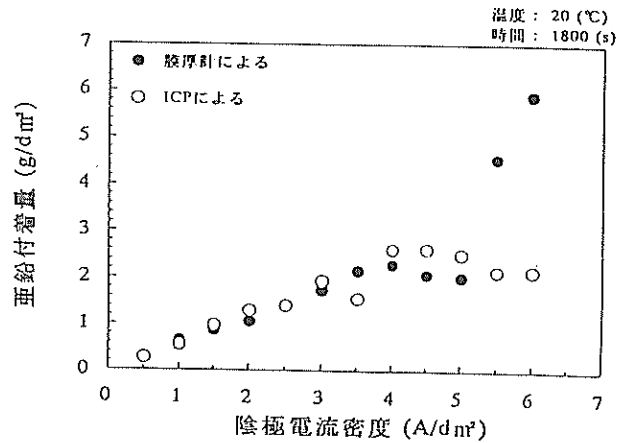


図5 電析時間と亜鉛附着量の関係

当と考えられる。

図5 は、亜鉛附着に及ぼす温度の影響を示したものであるが、図から亜鉛附着量に及ぼす浴温度の影響は小さいことが分かる。また、全体的に膜厚法による亜鉛附着量がICP法によるそれよりも小さくなっている。 $45^\circ\text{C}$ で膜厚法により算出した亜鉛附着量がICP法によるものよりも多くなっているのは、亜鉛めっき面が粗くなっているためと考えられる。そこで、浴温度の設定としては那覇における年平均気温が $22.4^\circ\text{C}$ であること、浴温度制御の容易さ、 $30^\circ\text{C}$ 以上の試験片には焼けが現れたことを考慮して、以下の実験では浴温度を $20^\circ\text{C}$ とした。

これまで述べた実験結果から、電析時間を1800 s、浴温度 $20^\circ\text{C}$ とした時の、電流密度と亜鉛附着量との関係を図5 および6 に示す。図5 は陰極電流密度を $0.5 \sim 6 \text{ A/dm}^2$ に変化させたときの結果、図6 は $1.55 \sim 1.67 \text{ A/dm}^2$ と電流密度と亜鉛量とは比例していることが分かるが、それ以上では比例せず、試験片にもめっき面の粗さ、焼け等の欠陥が観測された。従って $3 \text{ A/dm}^2$ 以上の電流密度は不適当と考えられる。さらに、電流密度を詳細に変化させた図6の結果から、電析時間1800 s、

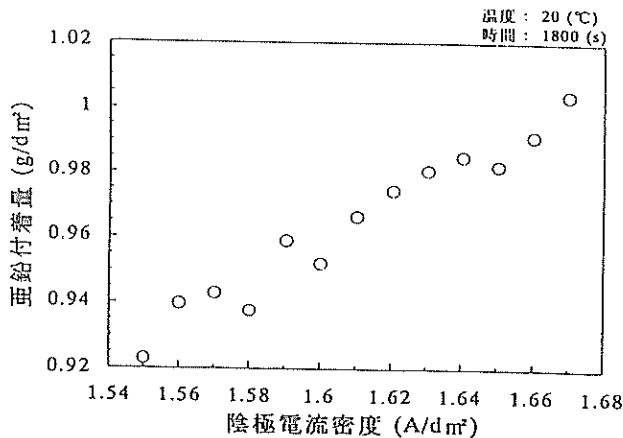


図6 電析時間と亜鉛附着量の関係

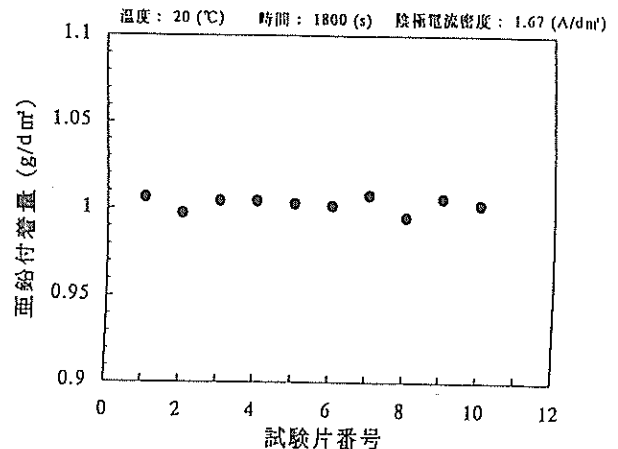


図7 亜鉛附着量の再現性試験

めっき浴温度20℃とした場合に目標の亜鉛付着量  $1 \text{ g/dm}^2$  を得るためには陰極電流密度が  $1.67 \text{ A/dm}^2$  であることが読みとれる。

図7は浴温度20℃、時間1800 s および電流密度  $1.67 \text{ A/dm}^2$  に設定し、その再現性試験を行った結果である。図から分かるとおり、10枚の試験片の亜鉛付着量は  $1.00 \pm 0.01 \text{ g/dm}^2$  と安定しており、膜厚に換算して  $14.00 \pm 0.14 \mu\text{m}$  の膜厚を得ることができた。

### 3. 2 黒色ジंकクロメート処理の要因

黒色ジंकクロメート処理条件の主要7因子を線点図と  $L_{16} (2^{15})$  の直交配列の表に割り付けて実験を行い、L値、光沢度、耐食性として塩酸曝気法による亜鉛減量を特性値として表2に整理した。

表2 クロメート処理  $L_{16} (2^{15})$

特性値 試片No.	L*値	光沢	Zn減量 mg/dm <sup>2</sup>
1	49.56	3.13	1.604
2	40.55	2.50	1.556
3	63.31	9.90	2.053
4	72.88	15.63	3.291
5	39.43	2.48	3.097
6	39.45	1.98	2.749
7	41.93	3.18	2.241
8	78.50	26.78	1.649
9	54.80	5.25	2.257
10	32.74	1.03	2.334
11	53.63	6.95	1.615
12	68.71	16.43	1.441
13	35.60	3.33	1.909
14	33.17	2.78	2.708
15	47.47	6.13	2.353
16	61.67	8.90	2.639

#### 3. 2. 1 L値におよぼす因子の影響

L値の分散分析の結果を表3に示す。処理時間および酢酸が危険率5%で有意、クロム酸および硫酸が危険率1%で高度に有意である。処理時間、クロム酸、硫酸および酢酸とL値の関係を、図8～図11に示す。

図8より処理時間が長いとL値が低下し、黒色化が進んでいることを示している。

図9よりクロム酸量が増加すると、L値が増加する傾向を示す。これは銀が皮膜へ沈積するのを阻害するためと推測される。すなわち、黒色化の観点からはクロム酸は少ない方が望ましい。

図10、および図11より硫酸と酢酸は銀の沈着を促進する。すなわち、黒色化が進むことが分かる。

表3 L値の分散分析

列	要因名	S	$\phi$	V	F	F <sup>°</sup> - $\mu$	F'	寄与率
1	A	89.3	1	89.3	1.9	①		
2	B	217.5	1	217.5	4.7		★6.1	5.7
3	A×B	1.5	1	1.5	0	③		
4	C	1656.4	1	1656.4	35.8		★★46.4	50.8
5	D	9.6	1	9.6	0.2	⑤		
6	C×B	0.04	1	0.04	0	⑥		
7	D×B	6.2	1	6.2	0.1	⑦		
8	G	109.2	1	109.2	2.3	⑧		
9	G×A	64.8	1	64.8	1.4	⑨		
10	H	186.3	1	186.3	4		★5.2	4.7
11	H×A	18.9	1	18.9	0.4	⑪		
12	S	739.8	1	739.8	15.9		★★20.7	22.1
13	S×A	0.09	1	0.09	0	⑬		
14	E	0	1	0	0	⑭		
15	E	92.5	2	46.2		F <sup>°</sup> - $\mu$		16.8

★5%有意★★1%有意

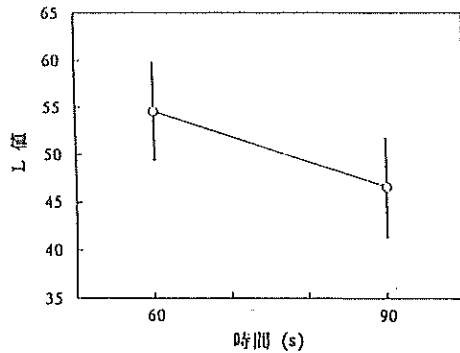


図8 時間とL値

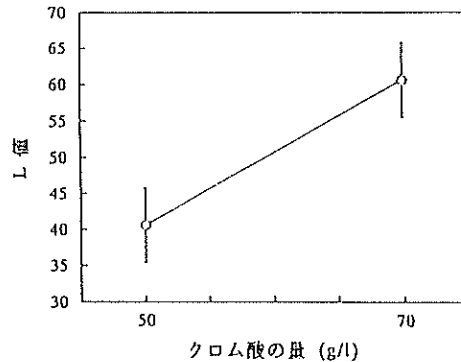


図9 クロム酸の量とL値

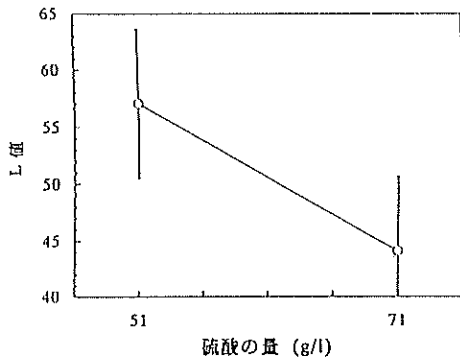


図10 硫酸の量とL値

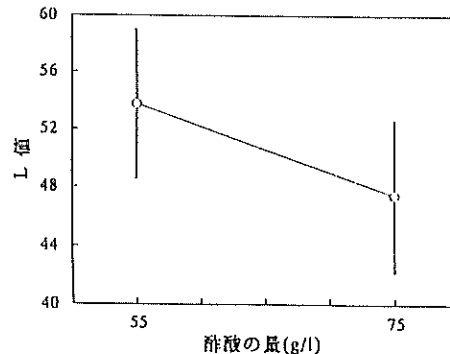


図11 酢酸の量とL値

### 3. 2. 2 光沢度におよぼす因子の影響

光沢度の分散分析の結果を表4に示す。

攪拌および硫酸が危険率5%で有意、クロム酸が危険率1%高度に有意となった。光沢度とこれらの有意の因子の関係を、図12～図14に示す。

図12にクロム酸と光沢度の関係を示す。図からクロム酸を増加させると光沢度は増加する傾向を示す。図13から攪拌があると光沢度は増加することが分かる。

図14に光沢度と硫酸の関係を示した。図から、硫酸は光沢を減少させる傾向があることが分かる。

表4 光沢度の分散分析

列	要因名	S	$\phi$	V	F	F <sup>*</sup>	F'	寄与率
1	A	13.5	1	13.5	0.5	①		
2	B	1.8	1	1.8	0.07	②		
3	A×B	8.2	1	8.2	0.31	③		
4	C	319.5	1	319.5	12	④	★★20.0	40.0
5	D	23.2	1	23.2	0.8	⑤		
6	C×B	0.4	1	0.4	0.01	⑥		
7	D×B	11.7	1	11.7	0.4	⑦		
8	G	79.6	1	79.6	3	⑧	★4.9	8.7
9	G×A	26.7	1	26.7	1	⑨		
10	H	13.8	1	13.8	0.5	⑩		
11	H×A	27.8	1	27.8	1	⑪		
12	S	141	1	141	5.3	⑫	★8.8	17.1
13	S×A	11	1	11	0.4	⑬		
14	E		1			⑭		
15	E	52.8	2	26.4		F <sup>*</sup>		32.7

★5%有意★★1%有意

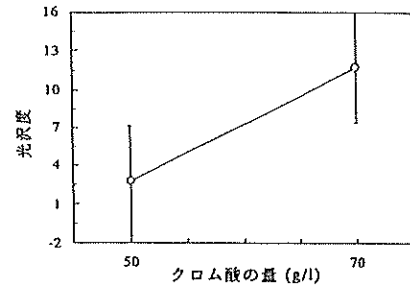


図12 クロム酸と光沢度

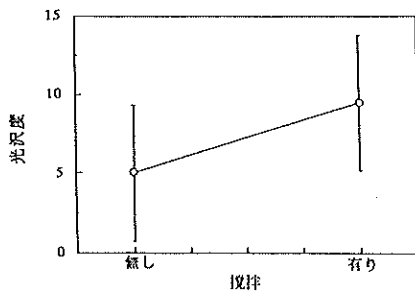


図13 攪拌と光沢度

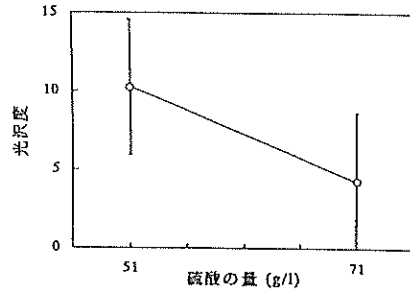


図14 硫酸の量と光沢度

### 3.2.3 耐食性におよぼす因子の影響

表5に塩酸曝気試験における亜鉛減量の分散分析の結果を示した。

処理時間および温度と酢酸の交互作用が危険率5%で有意で、処理時間と硝酸銀の交互作用が危険率1%で高度に有意となった。塩酸曝気とこれら因子との関係を図15～図17に示す。

表5 塩酸曝気の分散分析

列	要因名	S	$\phi$	V	F	F <sup>*</sup>	F'	寄与率
1	A	0.06	1	0.06	0.9	①		
2	B	0.63	1	0.63	9.8	②	★6.0	10.9
3	A×B	0.03	1	0.03	0.51	③		
4	C	0.05	1	0.05	0.83	④		
5	D	0.12	1	0.12	1.8	⑤		
6	C×B	0.31	1	0.31	4.7	⑥		
7	D×B	2.28	1	2.28	35.2	⑦	★★21.5	44.6
8	G	0	1	0	0	⑧		
9	G×A	0	1	0	0	⑨		
10	H	0.05	1	0.05	0.86	⑩		
11	H×A	0.68	1	0.68	10.5	⑪	★6.5	11.9
12	S	0.005	1	0.005	0.07	⑫		
13	S×A	0.2	1	0.2	3.1	⑬		
14	G	0	1	0	3	⑭		
15	E	0.13	2	0.06		F <sup>*</sup>		32.6

★5%有意★★1%有意

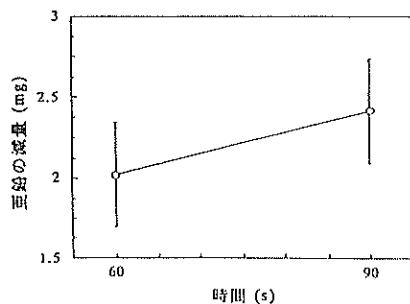


図15 亜鉛と減量の時間

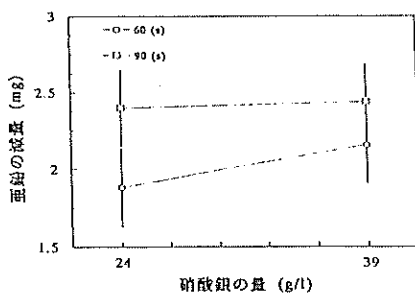


図16 亜鉛の減量と硝酸銀の量と時間の交互作用

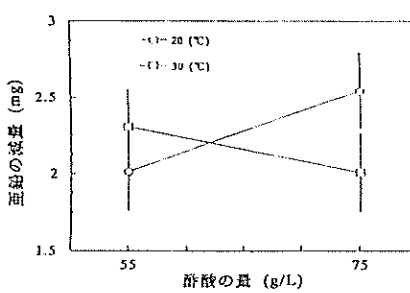


図17 亜鉛の減量と硝酸銀の量と温度の交互作用

図15は処理時間と亜鉛減量の関係を示したもので、処理時間が短いと耐食性は向上することが分かる。これは処理時間が長すぎると生成皮膜は厚くなるがクロメート処理液から取り出した後の乾燥で、膜が脱落しやすくなり、また乾燥後も亀裂が拡大されやすく、耐食性は低下するためと考えられる。

図16に亜鉛減量に対する処理時間と、硝酸銀の交互作用との関係を示す。処理時間が90 s の場合は硝酸銀の量で耐食性は変わらないが、処理時間が60 s と短い場合は硝酸銀の量が増えると耐食性は低下する傾向を示している。

図17は亜鉛減量に対する温度と酢酸の交互作用の関係を示したもので、浴温度20℃では酢酸量が多いと耐食性は低下し、浴温度30℃では逆に耐食性が向上する傾向があることが分かる。

### 3. 2. 4 特性におよぼす各因子の影響

以上、分散分析の結果および各特性値と因子との関係を見ると、L値、光沢度および耐食性（亜鉛減量）に対して、各因子はすべて望み通りの影響を示すのでなく、長所と短所が相反する場合があることが分かる。すなわち、各因子と特性値の関係を表6のように整理できる。表中の矢印は、因子の水準に対して特性値がどのようになるかを示したもので、矢印が右上がりであれば、高い水準になると特性値の値が増加するという示し方をしている。例えば、処理時間が長くなるとL値は低下する（黒色化が進む）が、亜鉛減量は増加する（耐食性が悪くなる）ことを示している。このように、黒色ジंकクロメート処理の目的に何を特性値として選択するかによって、制御する因子が変わることになる。

表6 特性値と因子の関係

特性値 \ 因子	温度	時間	CrO <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub>	攪拌	酢酸	硫酸	酢酸×温度	硝酸銀×温度
L 値		↘	↗			↘	↘		
光 沢 度			↗		↗		↘		
亜鉛減量		↗						↘ 20℃ ↗ 30℃	→ 60℃ ↗ 90℃

## 4. 結 論

- (1) 低シアン浴の電気亜鉛めっきにおいては、亜鉛付着量に対して浴温度の影響はほとんど見られない。浴温度20℃、電析時間30minとしたときに亜鉛付着量 1 g/dm<sup>2</sup>を得るのに最適な陰極電流密度は1.67A/dm<sup>2</sup>であった。
- (2) 黒色ジंकクロメート処理を行う場合、処理液の硫酸濃度は皮膜の黒色化を進行させる働きがあるが、クロム酸は逆に黒色化を抑制する作用を持ち、処理時間が長いほど黒色化が進行する。
- (3) 黒色ジंकクロメート処理後の皮膜の光沢度は、クロム酸濃度が高いほど高く、浴の攪拌



をした方が光沢度は高くなった。また、硫酸は光沢度を減少させる傾向であった。

- (4) 塩酸曝気による耐食試験の結果では、黒色ジंकクロメート処理液中の硝酸銀の量は耐食性を減ずる方に作用し、処理時間は短いほど耐食性は向上する傾向を示した。

#### あとがき

本報告は、県内での黒色ジंकクロメート処理に関する技術蓄積を図るための第1報である。特性値に及ぼす各因子の影響が、必ずしも同じではないという結果から、特性値との要因を絞って、詳細な検討を引き続き行う予定である。

#### 参考文献

- (1) 最新表面処理技術便覧, 出版 産業サービスセンター, p313-329.
- (2) 表面科学と基礎と応用, 出版 (株) NTS, p672.

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。