

## 黒色ジंकクロメート処理の欠陥と対策に関する研究

機械金属室 比嘉 敏勝、仲井真 栄勇\*)

### 1. 緒言

電気めっき技術は19世紀後半、電池の発明と歩調を合わすようにして発明された。当初は指輪やネックレスのような、装飾めっきを中心としたもので、その後防錆技術として、ブリキやトタン板等の日用品や建材等に応用され一般化した。この流れは近年も変わることはなかった。しかし'70年代ICの出現によって、軽薄短小で最大機能を付加できるめっき技術はこのニーズに不可欠な技術となった。オイルショック以降省資源の立場からは、最小質量最大機能の面からもめっきが注目されるようになった。

一方、亜鉛めっきは、防錆効果をあげるため、さらにクロム酸液に浸漬し化成処理することによって、防錆効果は更に向上し、一般的にはトタン板として利用されている。このようなクロメート処理法には種々の処理法があって<sup>1, 2, 3)</sup>、その中で有色クロメート処理は、車両用の塗装の下地として利用されている。また本報告のテーマになっている黒色クロメートは良好な吸放熱特性を有することから回路の電子関係部品と一緒に利用されている。

この表面処理は県内では機械部品関連の表面処理のニーズに対応するための課題として取り上げた。しかし、処理過程で色ムラが観測され、定量化を図り、その対策に当たった。

また本研究はジंकクロメート処理の高度化利用として色ムラの少ない黒色皮膜を形成させ着色の均一化を図る目的で、皮膜のL値と亜鉛めっき膜厚および画像処理による黒色面積比および色ムラとの関連性について検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 電気亜鉛めっき

試験片にはJIS G3141 冷間圧延鋼板(SPCC 50mm×50mm×1.2mm)を使用し、真鍮線(2mmφ)の手作りのホルダーで固定した。前処理は水酸化ナトリウム水溶液(10%)で脱脂、蒸留水で洗浄、塩酸水溶液(10%)でダスト除去、水酸化ナトリウム水溶液(10%)で中和し、蒸留水で洗浄後、市販の前処理液に30秒浸漬後、図1の亜鉛めっき装置で、浴槽5dm<sup>3</sup>、浴温度25℃、1.5A/dm<sup>2</sup>の定電流で所定の膜厚になるように時間5分~40分に設定して、表1示すような種々の亜鉛めっき膜厚の試験片を作製し、ジंकクロメート処理を行った。めっき浴組成は市販の液を使用し

\*) 株式会社 ジョーワ

た。めっき浴組成は、水酸化ナトリウム ( $100\text{ g/d m}^3$ )、酸化亜鉛 ( $11\text{ g/d m}^3$ )、市販の光沢剤 (メルジnk NR-52  $4\text{ cm}^3/\text{d m}^3$ 、メルジnk AS-60  $15\text{ cm}^3/\text{d m}^3$ 、メルジnk T-25  $75\text{ cm}^3/\text{d m}^3$ )を使用した。

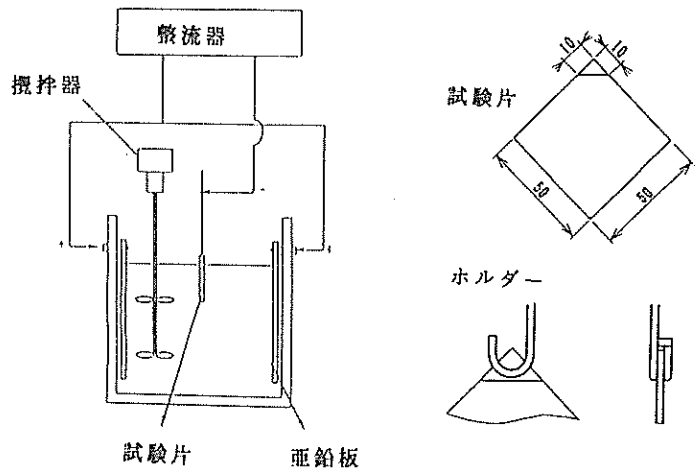


図1 亜鉛めっき装置、試験片及びホルダー

### 2.2 黒色クロメート処理

電気亜鉛めっきを行った試験片を市販の黒色クロメート処理液 {(スプレンダーブラック500(無水クロム酸32%,硫酸13%), 添加剤)} のクロメート処理液に50秒間試験片を上下に揺動攪拌して着色処理し、60秒室温で放置後、水洗60秒、 $60^\circ\text{C}$ 以下で温風乾燥し放冷後諸測定を行った。黒色ジंकクロメート処理後の諸測定について、膜厚はクロメート処理後、ケト科学(株)製LZ200型により測定を行った。明度L\*値はミノルタカメラ(株)製色差計(CR-300)により測定を行った。

表面の顕微鏡観察はライカ(株)製光学顕微鏡(LEITZ DMRM型)によって観察した。白黒の面積比は日本アビオニクス(株)製の画像処理装置(SPICCA-AC型)によって、計測した。

### 3. 結果と考察

表1各試験片のめっき及びクロメート処理条件と諸特性値を示した。

表1 亜鉛めっき条件及び特性値の結果

番号 No.	試験片及びめっき条件				亜鉛 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	クロメート後の特性値	
	表面積 $\text{d m}^2$	電流密度 $\text{A/d m}^2$	浴温度 $^\circ\text{C}$	電析時間 (分)		明度 L 値	画像処理 黒色面積比
1	0.5	1.50	25	5	1.1	28.3	0.58
2				10	4.8	27.7	0.68
3				10	4.9	28.7	0.48
4				15	5.1	28.7	0.48
5				15	5.6	27.8	0.61
6				20	6.4	28.0	0.61
7				20	8.7	27.5	0.58
8				25	9.4	25.5	0.85
9				25	9.9	25.2	0.85
10				30	11.7	28.3	0.49
11				40	15.7	29.2	0.56

### 3.1 L\* 値と膜厚について

L\* 値は膜厚の影響を受け図1に示すような変化を示す。亜鉛めっきの膜厚を1  $\mu\text{m}$ ～約15  $\mu\text{m}$ までの測定の結果だがL\* 値は1  $\mu\text{m}$ ～9  $\mu\text{m}$ 付近までやや減少勾配を取りながら、9  $\mu\text{m}$ から急に減少し9～10  $\mu\text{m}$ の間でL\* は極小値(L\* 値約25)を示す。その後10  $\mu\text{m}$ 前後から15  $\mu\text{m}$ にかけて、増加してL\* 値は約29まで上昇した。

### 3.2 顕微鏡観察と膜厚について

図2には顕微鏡観察の結果を示した。ここではL\* 値29で、高い方の試料とL\* 値25の値で、着色が進んでいる試料を比較すると数値が高い方の試料は白い斑点が目立っている。一方L\* 値が低い方の試料は白い斑点のしめる割合が小さくなっている。

### 3.3 黒色面積比について

画像処理によって、黒色部と色の薄い斑点部分との面積比を測定した。

図4には黒い部分の面積比と亜鉛めっき膜厚との関係を示した。亜鉛めっきの膜厚が1  $\mu\text{m}$ ～9  $\mu\text{m}$ 付近までは、黒色の面積比0.6で、その後膜厚9～10  $\mu\text{m}$ では極大を示し、0.85と高い値を示した。10  $\mu\text{m}$ 以上になると急減した。その原因についてはよくわからないが素地の亜鉛めっきの表面状態がこの領域で変化しているのか、素地金属の表面粗さの影響なのか検討を要する。

### 3.4 L\* 値と黒色面積比の関係について

図5にはL\* 値と黒色面積比の関係の関係を示した。L\* 値が高くなると

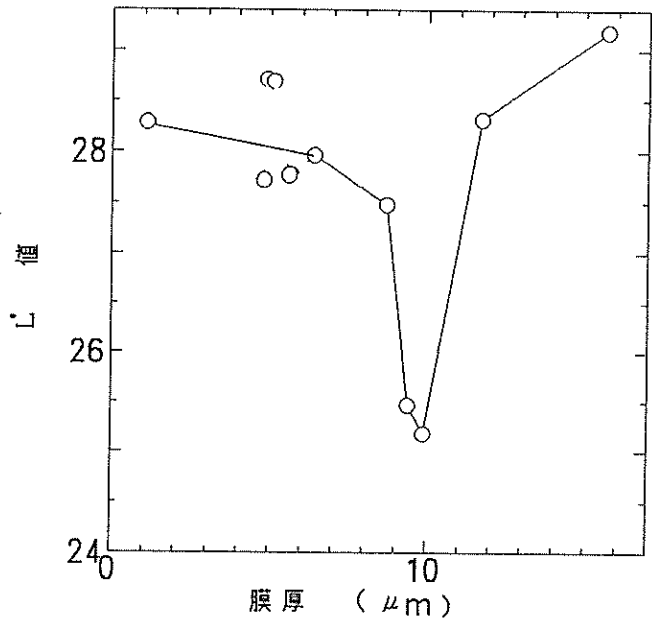
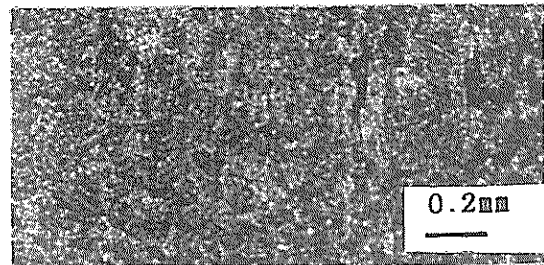
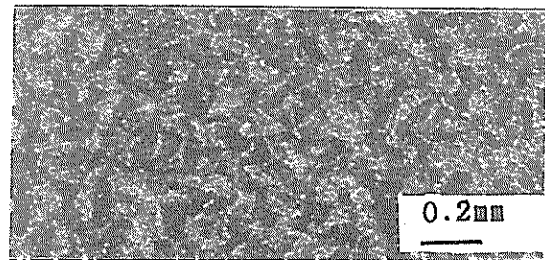


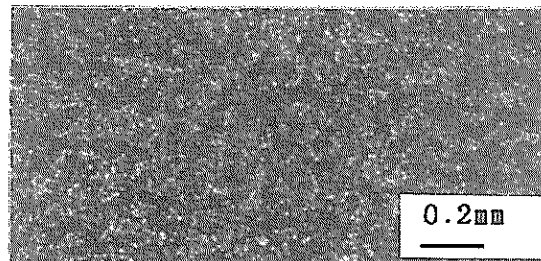
図2 膜厚とL\* 値の関係



(a) 試験片No. 11, 膜厚: 15.7  $\mu\text{m}$ , L\* 値29, 黒色面積比: 0.55.



(b) 試験片No. 2, 膜厚: 4.8  $\mu\text{m}$ , L\* 値28, 黒色面積比: 0.68.



(c) 試験片No. 9, 膜厚: 9.9  $\mu\text{m}$ , L\* 値25, 黒色面積比: 0.84.

図3 顕微鏡観察の結果

黒色の面積比は小さくなる傾向を示す。  
これから白い斑点によって、 $L^*$  値が  
上昇していることがわかる。

#### 4. 結言

(1) 鉄を素地とする亜鉛めっきのジ  
ンクロメート処理  $L^*$  値は膜厚  
の影響を受ける傾向がみられ、本  
実験では膜厚  $10\mu\text{m}$  に最も低い  $L^*$   
値の黒色ジンクロメート皮膜を  
得ることができた。

しかし、表面粗さあるいは亜鉛  
めっきの構造的変化によるものか  
検討を要する。

(2) 黒色皮膜の顕微鏡の観察により  
黒色部と白色部の色ムラが観測さ  
れた。

(3) 黒色面積比と  $L^*$  値の間には相  
関関係があることがわかった。

#### 文献

- (1) 最新表面処理技術  
総覧編集委員会編  
最新表面処理技術総覧  
発行 (株) 産業技術サービ  
センター 1988年版
- (2) 日本表面科学会編  
表面科学の基礎と応用  
発行 (株) NTS  
1991年版
- (3) 永田一雄 実務表面技術  
p500 Vol.34, No12, 1987

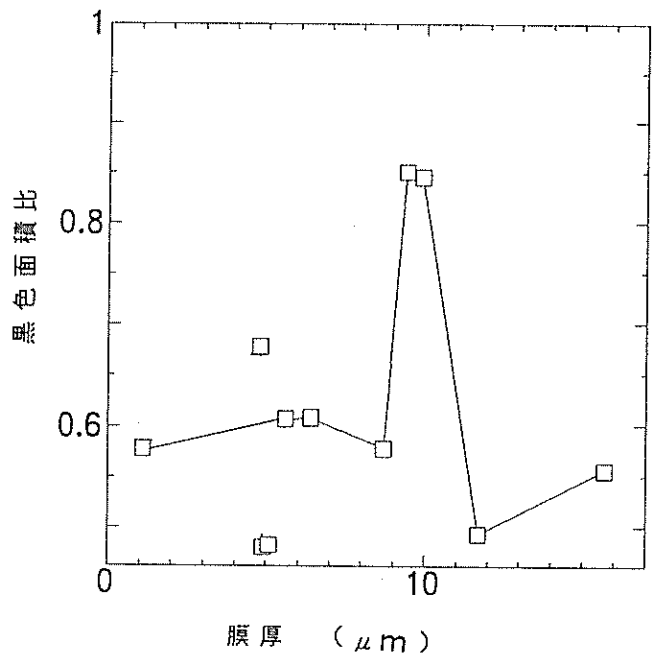


図4 膜厚と黒色面積比の関係

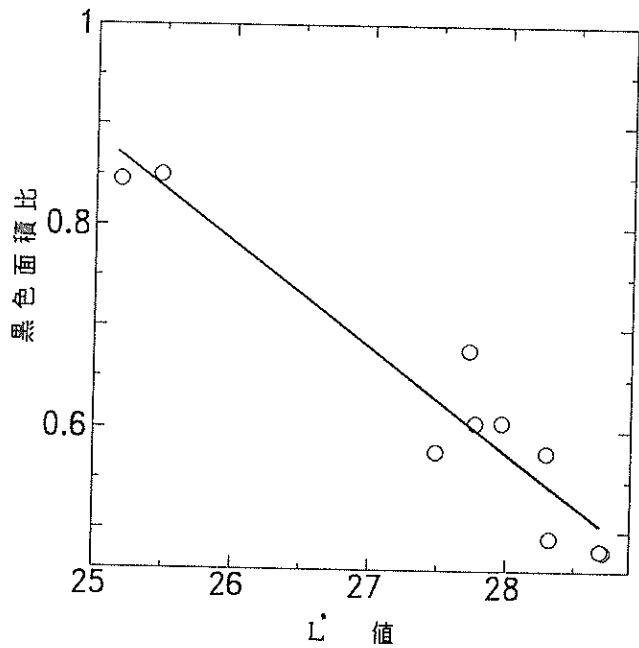


図5  $L^*$  値と黒色面積比の関係

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。