

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5161761号
(P5161761)

(45) 発行日 平成25年3月13日(2013.3.13)

(24) 登録日 平成24年12月21日(2012.12.21)

(51) Int.Cl. F I
C 2 3 C 22/07 (2006.01) C 2 3 C 22/07
C 2 3 C 28/00 (2006.01) C 2 3 C 28/00 C

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2008-500587 (P2008-500587)	(73) 特許権者	000109657
(86) (22) 出願日	平成19年2月19日 (2007.2.19)		ディップソール株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/052980		東京都中央区八重洲2-7-12
(87) 国際公開番号	W02007/094496	(74) 代理人	100082005
(87) 国際公開日	平成19年8月23日 (2007.8.23)		弁理士 熊倉 禎男
審査請求日	平成22年2月16日 (2010.2.16)	(74) 代理人	100084009
(31) 優先権主張番号	特願2006-41178 (P2006-41178)		弁理士 小川 信夫
(32) 優先日	平成18年2月17日 (2006.2.17)	(74) 代理人	100084663
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100114007
			弁理士 平山 孝二
		(74) 代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜鉛又は亜鉛合金上に黒色の3価クロム化成皮膜を形成するための処理溶液及び亜鉛又は亜鉛合金上に黒色の3価クロム化成皮膜を形成する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

3価クロムイオンと、3価クロムと水溶性錯体を形成することができるキレート剤と、亜鉛イオンと、硫黄化合物と、亜リン酸イオンとを含有する、亜鉛又は亜鉛合金上に黒色の3価クロム化成皮膜を形成するための処理溶液であって、処理溶液中の亜鉛イオン濃度C (モル/L) と、3価クロムイオン濃度A (モル/L) と、硫黄化合物濃度D (モル/L) とが下記式(1)で表される範囲である、請求項1記載の処理溶液。

$$0.0431C + A/4 \leq D \leq 0.0431C + A/50$$

【請求項2】

処理溶液中の亜鉛イオン濃度Cが0.002~0.45モル/Lの範囲である、請求項1記載の処理溶液。

10

【請求項3】

処理溶液中の亜リン酸イオン濃度が0.01~0.6モル/Lの範囲である、請求項1記載の処理溶液。

【請求項4】

請求項1~請求項3記載の処理溶液を用いて亜鉛又は亜鉛合金上に黒色の3価クロム化成皮膜を形成する方法において、処理溶液中の初期(建浴時)亜鉛イオン濃度を0.002~0.15モル/Lの範囲とし、亜鉛イオン濃度が0.002~0.45モル/Lの範囲外とならないように亜鉛イオン濃度を調整することを含む前記方法。

【請求項5】

20

請求項 1 ~ 請求項 3 記載の処理溶液を用いて、亜鉛又は亜鉛合金を溶液温度 10 ~ 60 で化成処理することを含み、亜鉛又は亜鉛合金上に黒色の 3 価クロム化成皮膜を形成する方法。

【請求項 6】

亜鉛又は亜鉛合金上に請求項 1 ~ 請求項 3 記載の処理溶液で化成処理して形成された黒色の 3 価クロム化成皮膜を有する亜鉛又は亜鉛合金被覆金属。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、亜鉛又は亜鉛合金表面上に、均一な黒味・光沢外観と良好な耐食性を有する 6 価クロムフリー黒色 3 価クロム化成皮膜を形成するための処理溶液及び黒色の 3 価クロム化成皮膜の形成方法に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

近年、金属表面の防食方法として、亜鉛又は亜鉛合金めっきを行う方法が広く用いられているが、めっき単独では耐食性が十分ではなく、めっき後クロム酸処理、いわゆるクロメート処理が産業界で広範囲に採用されている。しかしながら、近年、6 価クロムが人体や環境に悪影響を与えることが指摘され、6 価クロムの使用を規制する動きが活発になってきている。その代替技術の一つとして、3 価クロムを使用した防錆皮膜がある。例えば、特許文献 1 では、3 価クロムとフッ化物、有機酸、無機酸、硫酸コバルトのような金属塩を混合して処理する方法が開示されている。しかし、この浴はフッ化物を使用しているため環境的に問題がある。また、特許文献 2 では、リン酸と Mo、Cr³⁺、Ti 等々の金属塩と、酸化剤を含む 6 価クロムフリーの防錆処理が提案されている。この方法も酸化剤を多量に使用しているため、3 価クロムが酸化され 6 価クロムになる可能性がある。

20

【0003】

特許文献 3 では、リンと Mo 等の金属と 3 価クロムを含有し、フッ化物を含まない化成処理を提案している。しかし、当社で確認試験をした結果、満足できる耐食性を再現することができなかった。更に、特許文献 4 では、3 価クロム 5 ~ 100 g/L と硝酸根、有機酸、コバルト等の金属塩を使用して処理する方法が開示されている。この方法ではクロム濃度等が高く高温処理を行うため厚い皮膜ができ、良好な耐食性が得られるという利点はあるが、安定して緻密な皮膜を作成することが困難なため、安定した耐食性が得られない欠点がある。また処理浴中のクロムが高く、有機酸も多量に使用しているため排水性が悪い欠点もある。更に、皮膜の外観は、無色もしくは干渉色外観しか得ることはできなかった。尚、亜鉛ニッケル（皮膜中の Ni % が 8 % 以上）、亜鉛鉄上の 3 価クロムの黒色化成皮膜に関しては、特許文献 5 においてリン酸系化合物と 3 価クロムの酸性水溶液にて処理する方法が提案されている。また、亜鉛ニッケル（皮膜中の Ni % が 8 % 以上）3 価クロムの干渉色化成皮膜に関しては、特許文献 6 おいて、同じくリン化合物と 3 価クロムそしてハロゲン酸イオンを含む酸性水溶液にて処理する方法が示されている。しかし、実際、生産されている亜鉛ニッケル合金めっきの Ni 共析率は、8 % を下回るものも多く、黒色外観を得るには、実用上問題がある。また、亜鉛鉄合金めっきについては、十分な耐食性が得られていない。この他に特許文献 7 には、低濃度の 3 価クロムと有機酸とニッケル等の金属塩で処理する方法が、特許文献 8 には、低濃度の 3 価クロムと有機酸で処理する方法が提案されている。しかし、これらの方法では、従来クロメートに比較して耐食性が充分ではない。

30

40

【0004】

本発明者らが開発した特許文献 9 の処理液では、良好な黒色外観と 6 価クロムを使用するクロメートと同等以上の耐食性が得られ、また、特許文献 10、或いは特許文献 11 の処理液では本願発明者らが評価したところ、従来の黒色クロメートに比較し耐食性は劣るが、良好な黒色外観が得られる。しかし、これらいずれの化成処理液も、亜鉛又は亜鉛合金の化成処理により、処理液中に処理基板表面の亜鉛又は亜鉛合金より溶出した亜鉛イオ

50

ンが蓄積すると黒味が低下し、処理浴寿命が短いという欠点がある。

【0005】

- 【特許文献1】特公昭63-015991号公報
- 【特許文献2】特開平10-183364号公報
- 【特許文献3】特開2000-54157号公報
- 【特許文献4】特開2000-509434号公報
- 【特許文献5】米国特許第5415702号
- 【特許文献6】米国特許第5407749号
- 【特許文献7】米国特許第4578122号
- 【特許文献8】米国特許第5368655号
- 【特許文献9】特開2003-268562号公報
- 【特許文献10】特開2005-187925号公報
- 【特許文献11】特開2005-206872号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、亜鉛又は亜鉛合金表面上に、均一な黒色外観と良好な耐食性を有する6価クロムフリー3価クロム化成皮膜を形成するための処理浴寿命の長い処理溶液及び黒色3価クロム化成皮膜の形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【0007】

上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討した結果、特定組成の化成処理溶液を用いること、また、前記処理溶液において、硫黄化合物の濃度を3価クロムイオン濃度と化成処理に伴い蓄積する亜鉛イオン濃度より決定される特定の濃度範囲に維持することにより処理浴の性能を長期に安定して維持できるという知見を見出し本発明を完成した。すなわち、本発明は、3価クロムイオンと、3価クロムと水溶性錯体を形成することができるキレート剤と、亜鉛イオンと、硫黄化合物と、亜磷酸イオンとを含有する、亜鉛又は亜鉛合金上に黒色の3価クロム化成皮膜を形成するための処理溶液を提供する。

また、本発明は、前記処理溶液を用いて亜鉛又は亜鉛合金上に黒色の3価クロム化成皮膜を形成する方法において、処理溶液中の初期（建浴時）亜鉛イオン濃度を0.002～0.15モル/Lの範囲とし、亜鉛イオン濃度が0.002～0.45モル/Lの範囲外とならないように亜鉛イオン濃度を調整することを含む前記方法を提供する。

30

また、本発明は、前記処理溶液を用いて、亜鉛又は亜鉛合金を溶液温度10～60で化成処理することを含む、亜鉛又は亜鉛合金上に黒色の3価クロム化成皮膜を形成する方法を提供する。

さらに、本発明は、亜鉛又は亜鉛合金上に前記処理溶液で化成処理して形成された黒色の3価クロム化成皮膜を有する亜鉛又は亜鉛合金被覆金属を提供する。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、亜鉛又は亜鉛合金表面上に、優れた黒色外観、耐食性を有し、黒味・光沢外観や耐食性が均一で安定した6価クロムフリー黒色3価クロム化成皮膜を形成することができる。また、本発明の化成処理溶液は3価クロムが低濃度であり、排水処理に有利で、経済性にすぐれ、黒味低下の少ない寿命の長い化成処理浴である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明で用いる基体としては、鉄、ニッケル、銅などの各種金属、及びこれらの合金、あるいは亜鉛置換処理を施したアルミニウムなどの金属や合金の板状物、直方体、円柱、円筒、球状物など種々の形状のものが挙げられる。

上記基体は、常法により亜鉛及び亜鉛合金めっきが施される。基体上に亜鉛めっきを析出させるには、硫酸浴、ホウフッ化浴、塩化カリウム浴、塩化ナトリウム浴、塩化アンモ

50

ニウム折衷浴等の酸性・中性浴、シアン浴、ジンケート浴、ピロリン酸浴等のアルカリ性浴のいずれでも良く、特に挙げるとすれば、ジンケート浴が好ましい。また、亜鉛合金めっきは、塩化アンモニウム浴、有機キレート浴等のアルカリ浴のいずれでもよい。

また、亜鉛合金めっきとしては、亜鉛 - 鉄合金めっき、亜鉛 - ニッケル合金めっき、亜鉛 - コバルト合金めっき、錫 - 亜鉛合金めっき等が挙げられる。好ましくは、亜鉛 - 鉄合金めっきである。基体上に析出する亜鉛又は亜鉛合金めっきの厚みは任意とすることができるが、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $5\sim 25\ \mu\text{m}$ 厚とするのがよい。

本発明では、このようにして基体上に亜鉛又は亜鉛合金めっきを析出させた後、必要に応じて適宜、前処理、例えば水洗、または水洗後、硝酸活性処理してから、本発明の黒色の3価クロム化成皮膜を形成するための処理溶液を用いて、例えば浸漬処理等の方法で化成処理を行う。

10

【0010】

本発明の亜鉛又は亜鉛合金上に黒色の3価クロム化成皮膜を形成するための処理溶液は、3価クロムイオンと、3価クロムと水溶性錯体を形成することができるキレート剤と、亜鉛イオンと、硫黄化合物と、亜リン酸イオンとを含有する。

本発明の処理溶液において、3価クロムイオンの供給源としては、3価クロムイオンを含むいずれのクロム化合物も使用することができるが、好ましくは、塩化クロム、硫酸クロム、硝酸クロム、リン酸クロム、酢酸クロム等の3価クロム塩を使用し、又はクロム酸や重クロム酸塩等の6価クロムイオンを、還元剤にて3価クロムイオンに還元することもできる。特に好ましい3価クロムイオンの供給源は硝酸クロムである。上記3価クロムの供給源は、1種あるいは2種以上を使用することができる。処理溶液中の3価クロムの濃度に性能的な制限はないが、排水処理の観点からは可能な限り低濃度化するのが好ましい。よって、耐食性能等も考慮に入れると、処理溶液中の3価クロムイオンの濃度として $0.01\sim 0.3$ (モル/L) [$0.5\sim 15$ (g/L)] が好ましく、より好ましくは $0.02\sim 0.2$ (モル/L) [$1\sim 10$ (g/L)] である。本発明においては、このような低濃度範囲で3価クロムを用いると、排水処理、経済的にも有利である。

20

【0011】

本発明の処理溶液において、3価クロムイオンと水溶性錯体を形成することができるキレート剤としては、酒石酸、リンゴ酸等のヒドロキシカルボン酸、ギ酸、酢酸以外のモノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、クエン酸、アジピン酸等のジカルボン酸又はトリカルボン酸等のポリカルボン酸及びグリシン等のアミノカルボン酸等が挙げられる。なお、モノカルボン酸のうちギ酸、酢酸はキレート剤としては不適當であるが、緩衝剤として黒色化を促進させる効果があり、本発明の処理液に適宜添加してもよい。キレート剤としては、これらの酸あるいはその塩（例えば、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等の塩）の1種又は2種以上を使用することができる。処理溶液中の濃度は任意とすることができるが、合計で $1\sim 40\ \text{g/L}$ 含有させるのが好ましく、より好ましくは $5\sim 35\ \text{g/L}$ である。また、本発明の処理溶液中の3価クロムイオンに対するキレート剤のモル比 [$(\text{キレート剤濃度 (モル/L)}) / (3\text{価クロムイオン濃度 (モル/L)})$] は、好ましくは $0.2\sim 4$ 、より好ましくは $1\sim 2$ である。また、3価クロム化合物とキレート剤の混合方法については特に制限はないが、予め例えば温度 60 以上で加熱混合して錯体形成を促進した後、使用してもよい。

30

40

【0012】

本発明の処理溶液において、硫黄化合物としては、無機硫黄化合物、有機硫黄化合物が挙げられ、これらのうち有機硫黄化合物が好ましい。無機硫黄化合物としては、例えば硫化ナトリウムや硫化カリウム、硫化アンモニウム、硫化カルシウム、チオ硫酸ナトリウム、水酸化ソーダ等の化合物が挙げられる。有機硫黄化合物としては、具体的には、例えばチオ尿素、アリルチオ尿素、エチレンチオ尿素、ジエチルチオ尿素、ジフェニルチオ尿素、トリルチオ尿素、グアニルチオ尿素及びアセチルチオ尿素等のチオ尿素類、メルカプトエタノール、メルカプトヒポキサチン、メルカプトベンズイミダゾール及びメルカプトベンズチアゾール等のメルカプト類、チオシアン酸及びその塩、アミノチアゾール等のアミ

50

ノ化合物、また、チオ蟻酸、チオ酢酸、チオリンゴ酸、チオグリコール酸、チオジグリコール酸、チオカルバミン酸、チオサリチル酸等のチオカルボン酸及びその塩、ジチオ蟻酸、ジチオ酢酸、ジチオグリコール酸、ジチオジグリコール酸、ジチオカルバミン酸等のジチオカルボン酸及びその塩などが挙げられる。これらのうちでは、チオ尿素類、チオカルボン酸類、ジチオカルボン酸類及びこれらの塩類が好ましく、特にチオ尿素、チオ酢酸、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、チオマレイン酸、ジチオグリコール酸、及びそれらのナトリウム塩、アンモニウム塩が好ましい。本発明の処理溶液においては、処理溶液中の亜鉛イオン濃度 C (モル/L) と、3価クロムイオン濃度 A (モル/L) と、硫黄化合物濃度 D (モル/L) とが下記式(1)で表される範囲、好ましくは下記式(2)で表される範囲、より好ましくは下記式(3)で表される範囲である。

$$0.0431C + A/4 \leq D \leq 0.0431C + A/50 \quad \text{式(1)}$$

$$0.0431C + A/5 \leq D \leq 0.0431C + A/30 \quad \text{式(2)}$$

$$0.0431C + A/6 \leq D \leq 0.0431C + A/20 \quad \text{式(3)}$$

処理溶液中の硫黄化合物濃度 D が式(1)の範囲を超えると化成皮膜の耐食性が劣り、またこの範囲を下回ると黒味不足となり好ましくない。

【0013】

本発明の処理溶液は、亜鉛イオン濃度は $0.002 \sim 0.45$ (モル/L) の範囲であり、かつ、初期(建浴時)においては、亜鉛イオン濃度が $0.002 \sim 0.15$ (モル/L) の範囲である。本発明の処理溶液においては、初期(建浴時)において亜鉛イオンを存在させておくことで、耐食性が向上する。初期(建浴時)における亜鉛イオン濃度は $0.002 \sim 0.15$ (モル/L) の範囲、好ましくは $0.015 \sim 0.1$ (モル/L) の範囲、より好ましくは $0.05 \sim 0.1$ (モル/L) の範囲であり、化成処理に伴い亜鉛イオン濃度は増加するが、使用中の処理浴の亜鉛イオン濃度としては、 $0.002 \sim 0.45$ (モル/L) の範囲、好ましくは $0.015 \sim 0.3$ (モル/L) の範囲、より好ましくは $0.05 \sim 0.25$ (モル/L) の範囲である。処理浴中の亜鉛イオン濃度が高すぎると耐食性や黒味が低下し、好ましくない。また、化成処理中の亜鉛イオン濃度を管理するための亜鉛イオンの測定方法は、特に制限はなく、滴定分析、イオンプラズマ分光分析、原子吸光分析等の公知の方法により精度よく管理することが出来る。また、3価クロムイオン濃度も同様の方法で管理することが出来る。

【0014】

本発明による化成処理液において、均一な黒色外観と良好な耐食性を有する6価クロムフリー3価クロム化成皮膜が形成され、しかもそれが長く維持され、浴寿命が長くなる理由は明らかではないが、以下のように推測される。

まず、水素イオンの働きにより基体金属表面から亜鉛が溶解し、それに伴い金属表面の水素イオン濃度の上昇に伴いクロム水酸化物が生成し、3価クロムイオンと硫黄化合物の反応によって黒色金属硫化物が生成する。そして、これらの生成した金属化合物が皮膜を形成し、黒色化成皮膜が成長する。この反応において、処理浴中、亜鉛濃度が増加すると亜鉛の溶解が抑制され、化成皮膜の形成速度が遅くなり良好な黒色皮膜が得られなくなると考えられる。そこで、亜鉛イオン濃度と硫黄化合物のモル比を特定の低い範囲に維持することにより、亜鉛濃度が増加した場合でも、3価クロムイオンと硫黄化合物の黒色化反応が速やかに進行し良好な皮膜が得られるものと思われる。また、亜鉛イオン濃度と硫黄化合物のモル比を特定の低い範囲に維持する方法としては、具体的には、処理浴中の特定の3価クロム濃度と化成処理により増加する亜鉛イオン濃度に応じて、硫黄化合物を一定範囲内で添加することにより達成することができる。本発明において提示された式(1)はこのようにして得られた実験式であり、図1に処理溶液中の3価クロム濃度が 0.08 モル/Lの場合について亜鉛濃度に対する硫黄化合物濃度 D の範囲を示す。

【0015】

また、上記処理溶液において、3価クロムと水溶性錯体を形成することができるキレート剤を共存させることにより、水酸化クロムの沈着速度が抑制され皮膜が緊密化し、更に亜リン酸イオンを特定濃度共存させることにより、その緩衝作用により密着性の良い厚い皮

10

20

30

40

50

膜となり、更に均一性と耐食性が向上するものと思われる。本発明の処理溶液において、上記化成処理による亜鉛イオン濃度の増加に応じて、硫黄化合物を添加する方法としては、具体的には、補給液の添加による方法などが例示できる。このような補給液は、補給液に硫黄化合物を含んでいれば良く、その溶液組成に特別な制限はないが、例えば、

亜リン酸ナトリウム 5 水塩	5 g / L
硝酸クロム	40 g / L
硫黄化合物	8 g / L

を含有する水溶液が例示できる。また、このような補給液の添加時期、量についても、亜鉛濃度が所定の範囲に維持できるならば、特に制限はなく、適宜、間歇的に或いは連続的に添加すれば良い。

10

【0016】

本発明の処理溶液において、亜リン酸イオンの供給源としては、例えば、亜リン酸又は亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウムなどの亜リン酸塩が挙げられる。処理浴中の亜リン酸イオンの濃度は0.01~0.6(モル/L)の範囲、好ましくは0.02~0.4(モル/L)の範囲、より好ましくは0.03~0.2(モル/L)の範囲である。

【0017】

本発明の処理溶液は、3価クロムイオン以外の他の金属イオンを含有させることができる。このような金属イオンとしては、1~6価の金属イオンを挙げることができるが、好ましくは、コバルト、ニッケル、珪素、鉄、チタン、ジルコニウム、タングステン、モリブデン、ストロンチウム、ニオブ、タンタル、マンガン、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム等が挙げられる、より好ましい金属イオンはコバルトイオン、ニッケルイオン及び鉄イオンであり、このような金属イオンより選ばれる1種又は2種以上の金属イオンを含有することができる。処理溶液中の濃度は任意とすることができるが、カチオンとして合計で0.1~50g/Lが好ましく、より好ましくは0.5~20g/Lである。金属イオンの供給源としては、これらの金属イオンの塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩、酸素酸塩などが挙げられる。

20

【0018】

また、本発明の処理溶液に、亜リン酸以外のリンの酸素酸イオン、塩素イオン、硝酸イオン及び硫酸イオンからなる群より選ばれる1種以上の無機酸イオンを添加することにより、亜鉛又は亜鉛合金めっき上に良好な黒色外観を得ることができる。リンの酸素酸イオンの供給源としては、リン酸、次亜リン酸等のリンの酸素酸及びそれらの塩が挙げられる。塩素イオンの供給源としては、塩酸及び塩化ナトリウム、塩化カリウム等の塩酸塩が挙げられる。硫酸イオンの供給源としては、硫酸、亜硫酸等の硫黄の酸素酸及びそれらの塩が挙げられる。硝酸イオンの供給源としては、硝酸、亜硝酸等及びそれらの塩を使用することができる。更に、本発明の処理溶液では、これらの酸又はその塩を1種類以上の混合物として使用することができる。また、含有量は任意とすることができるが、処理溶液中に無機酸イオンとして合計で1~150g/Lが好ましく、より好ましくは5~80g/Lである。

30

【0019】

本発明の処理溶液のpHは、好ましくは0.5~4であり、より好ましくは1~3である。この範囲にpHを調整するために、前記の無機酸又は有機酸、水酸化アルカリ、アンモニア水等を用いてもよい。

40

【0020】

亜鉛及び亜鉛合金めっきを本発明の前記処理溶液で浸漬などにより化成処理した場合、黒色3価クロム化成皮膜が亜鉛及び亜鉛合金めっき上に形成する。処理溶液の温度は、好ましくは10~60であり、より好ましくは20~50である。また、処理溶液への浸漬時間は、好ましくは5~600秒であり、より好ましくは20~120秒である。なお、亜鉛及び亜鉛合金めっき表面を活性化するために、3価クロム化成処理前に希硝酸溶液に浸漬させてもよい。上記以外の条件や処理操作は、従来の6価クロム処理方法に準じて行うことができる。さらに、本発明の3価クロム化成処理後に水洗し、さらにリン酸クロム含有溶液、あるいはリン酸クロムと亜鉛及び/又は樹脂を含む仕上げ液に浸漬し、水

50

洗せずに乾燥を行うことで、さらに耐食性良好な黒色皮膜を形成することができる。

【0021】

また、3価クロム化成皮膜上にオーバーコート処理を施すことにより、耐食性を向上させることが出来、より耐食性を持たせるには、大変有効な手段である。例えば、まず、亜鉛又は亜鉛合金めっき上に上記3価クロム処理を行い、水洗後オーバーコート処理液で浸漬処理又は電解処理した後、乾燥する。また、3価クロム処理乾燥後、新たにオーバーコート処理液で浸漬処理又は電解処理した後、乾燥することも出来る。ここで、オーバーコートとは、珪酸塩、燐酸塩等の無機皮膜は勿論の事、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、メタクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアセタール、フッ素樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂等の有機皮膜も有効である。このようなオーバーコートを施すためのオーバーコート処理液としては、例えばディップソール(株)製のディップコートW、CC445などを用いることができる。オーバーコート皮膜の厚みは任意とすることができるが、0.1~30 μ mとするのがよい。

10

【実施例】

【0022】

(実施例1~4及び比較例1~5)

3価クロムイオン濃度(A)0.08モル/L含有水溶液に下記の成分添加し試験を行った。(なお、3価クロムイオン源は硝酸クロムであり、亜鉛イオン源は硝酸亜鉛であり、硫黄化合物はジチオジグリコール酸であり、亜燐酸イオン源は亜燐酸ナトリウムであり、キレート剤はシュウ酸である。)処理液のpH1.9、処理条件は、温度25、時間60秒、エア-攪拌にて行った。乾燥は、80 20分を行った。めっきは、鋼板にジンケート亜鉛めっき(NZ-98)8 μ mを施したパネルを使用した。結果を表1に示す。

20

【0023】

【 表 1 】

試験 NO.	亜鉛イオン 濃度 (C) (モル/L) (g/L)	硫黄化合物 濃度 (D) (モル/L)	亜磷酸イオン 濃度 (モル/L)	キレート剤 濃度 (モル/L)	外観	耐食性 (Hr)	0.0431C+A/4	0.0431C+A/50
実施例 1	0.076 5	0.01	0.05	0.1	均一黒色	120	0.023	0.0049
実施例 2	0.15 10	0.015	0.1	0.1	均一黒色	120	0.026	0.0081
実施例 3	0.306 20	0.02	0.15	0.1	均一黒色	120	0.033	0.015
実施例 4	0.076 5	0.01	0.15	0.1	均一黒色	144	0.023	0.0049
比較例 1	0.076 5	0.01	0	0	淡黒色	24	0.023	0.0049
比較例 2	0.076 5	0.01	0.05	0	不均一 干渉色	24	0.023	0.0049
比較例 3	0	0.01	0.05	0.1	均一黒色	72	0.02	0.0016
比較例 4	0.076 5	0.01	0	0.1	均一黒色	24	0.023	0.0049
比較例 5	0.306 20	0.01	0.15	0.1	不均一 干渉色	120	0.033	0.015
比較例 6	0.306 20	0.035	0.15	0.1	黒色	24	0.033	0.015

表 1

【 0 0 2 4 】

(測 施 例 5 ~ 8)

3 価クロムイオン濃度 (A) 0 . 0 8 モル/L 含有水溶液に下記の成分添加し試験を行

10

20

30

40

50

った。(なお、3価クロムイオン源は硝酸クロムであり、亜鉛イオン源は硝酸亜鉛であり、硫黄化合物はジチオグリコール酸であり、亜リン酸イオン源は亜リン酸ナトリウムであり、キレート剤はシュウ酸である。)処理液のpH1.9、処理条件は、温度25℃、時間60秒、エア-攪拌にて行った。さらに、化成処理後に、リン酸クロム、亜鉛含有の仕上げ液ディップソールZTB-118(20mL/L水溶液)に50℃で10秒浸漬し、水洗せずに乾燥した。乾燥は、80℃で20分行った。めっきは、鋼板にジンケート亜鉛めっき(NZ-98)8μmを施したパネルを使用した。結果を表2に示す。

【0025】

【表 2】

表 2

試験 NO.	亜鉛イオン 濃度 (C) (モル/L) (g/L)	硫黄化合物 濃度 (D) (モル/L)	亜磷酸イオン 濃度 (モル/L)	キレート剤 濃度 (モル/L)	外観	耐食性 (Hr)	0.0431C+A/4	0.0431C+A/50
実施例 5	0.076 5	0.01	0.05	0.1	均一黒色	240	0.023	0.0049
実施例 6	0.15 10	0.015	0.1	0.1	均一黒色	240	0.026	0.0081
実施例 7	0.306 20	0.02	0.15	0.1	均一黒色	168	0.033	0.015
実施例 8	0.076 5	0.01	0.15	0.1	均一黒色	240	0.023	0.0049

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図 1】処理溶液中の 3 価クロム濃度が 0.08 モル/L の場合について亜鉛濃度に対す

10

20

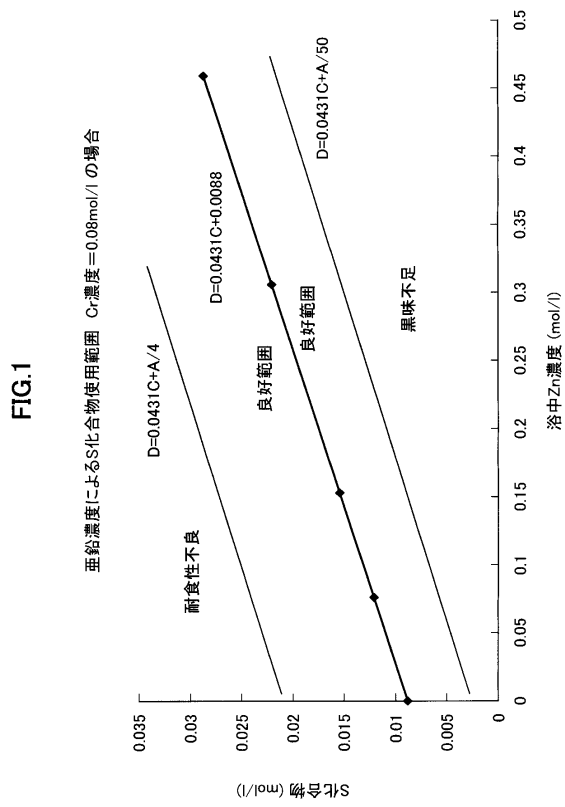
30

40

50

る硫黄化合物濃度Dの範囲を示す。

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 井上 学

東京都葛飾区西新小岩 3 - 8 - 10 ディップソール株式会社 テクニカルセンター内

(72)発明者 湯浅 智志

東京都葛飾区西新小岩 3 - 8 - 10 ディップソール株式会社 テクニカルセンター内

審査官 市枝 信之

(56)参考文献 特開平 03 - 211289 (JP, A)

特開 2005 - 126797 (JP, A)

特開 2005 - 206872 (JP, A)

特開 2003 - 268562 (JP, A)

特開 2004 - 346360 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 24/00 ~ 30/00

C23C 22/00 ~ 22/86

B29D 9/00

B32B 1/00 ~ 35/00

B05D 1/00 ~ 7/26