

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-240084

(P2005-240084A)

(43) 公開日 平成17年9月8日(2005.9.8)

(51) Int.C1.⁷**C23C 22/30****C23C 28/00**

F 1

C 23 C 22/30

C 23 C 28/00

テーマコード(参考)

4 K 0 2 6

C 4 K 0 4 4

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願2004-50024 (P2004-50024)

(22) 出願日

平成16年2月25日 (2004. 2. 25)

(71) 出願人 000227467

日東精工株式会社

京都府綾部市井倉町梅ヶ畠20番地

(72) 発明者 大槻 豊

京都府綾部市井倉町梅ヶ畠20番地 日東
精工株式会社内

(72) 発明者 中野 朝広

京都府綾部市井倉町梅ヶ畠20番地 日東
精工株式会社内

F ターム(参考) 4K026 AA07 AA11 BA06 BB08 CA19

DA03 EA07 EA08 EA12 EB03

EB05

4K044 AA01 AB05 BA10 BA14 BA15

BB03 BB04 BC02 CA11 CA16

CA18 CA64

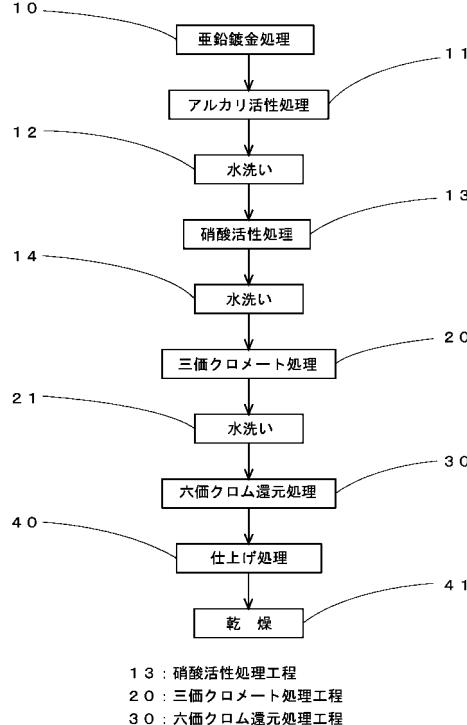
(54) 【発明の名称】三価クロメート鍍金システム

(57) 【要約】

【課題】耐食性が良好で且つ六価クロムの溶出を極力低減することことで人体及び環境に対して悪影響の少ない三価クロメート鍍金システムを得る。

【解決手段】亜鉛鍍金を施した金属部品の表面をアルカリ活性させ、次に、この亜鉛鍍金被膜の表面を硝酸活性処理工程12の処理溶液中で活性化させ、この後、水洗いして硝酸成分を除去し、続いて、三価クロメート処理工程20の溶液中で被膜を生成させ、再度水洗いした後、六価クロム還元処理工程30における所定濃度の還元処理溶液中に前記被膜を形成した金属部品を浸漬し、六価クロムの溶出量を低減する三価クロメート鍍金システムであるから、還元処理されていないものに比べて六価クロムの溶出量がほぼ1/3以下に低減され、三価クロメート被膜処理としての実用化が促進される。また、金属部品の表面に三価クロメート被膜処理を施した際に、六価クロムの溶出が極力低減できる。

【選択図】図1



13 : 硝酸活性処理工程

20 : 三価クロメート処理工程

30 : 六価クロム還元処理工程

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

素材となる金属部品の表面に亜鉛鍍金を施してからこれをアルカリ活性処理工程(11)で反応性を向上させ、次に、この亜鉛鍍金被膜の表面を硝酸活性処理工程(13)の処理溶液中で活性化させ、この後、この金属部品を水洗いして硝酸成分を除去し、続いて、この金属部品を三価クロメート処理工程(20)の三価クロムを主成分とする溶液中で被膜を生成させ、再度水洗いした後、六価クロム還元処理工程(30)において所定濃度の還元処理溶液中に前記被膜を形成した金属部品を所定設定時間浸漬し、これを乾燥させて六価クロムの溶出量を低減するようにしたことを特徴とする三価クロメート鍍金システム。

10

【請求項 2】

六価クロム還元処理工程は次工程として三価クロム及びシリカを主成分とする無機塩及び有機酸溶液中で化成処理被膜を生成させて仕上げ処理を行う仕上げ処理工程(40)を有していることを特徴とする請求項1記載の三価クロメート鍍金システム。

【請求項 3】

還元処理溶液は還元剤を所定量の水と混合して得られ、この溶液が所定濃度を維持するように、繰り返し行われる鍍金作業において適宜、還元剤を補充するようにしたことを特徴とする請求項1又は2記載の三価クロメート鍍金システム。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

20

【0001】

本発明は、金属部品の表面に三価クロメート処理を施し、耐食性を維持し且つ環境汚染を極力排除するようにした三価クロメート被膜処理において、処理後の六価クロムの溶出量を極力低減するようにした三価クロメート鍍金システムに関する。

【背景技術】**【0002】**

金属表面の防食方法として一般には、金属部品の素材表面に亜鉛及び亜鉛合金鍍金を施して耐食性を維持することが行われているが、この鍍金単独では耐食性が不十分で、この鍍金処理後に六価クロムを含むクロム酸処理、所謂、クロメート処理が通常行われている。しかしながら、最近ではこの六価クロムを含むクロム酸塩で処理した金属部品に長期間、人間の皮膚が触れたりすると、これが人間の体内に吸収されて蓄積され、クロム腫瘍やクロムアレルギ等が発生する危険性があることがわかった。また、これらの処理を施した部品及び製品が大気中に放置されていると、この六価クロムは気化しやすいので、消化管や肺、皮膚等から体内へ吸収され、癌の原因になることも知られている。しかも、廃棄物として地中に埋設されていたり、長年使用されていると、この成分が地中に溶け出したり、有害物質が地中に染み込んだりして、土壤汚染が生じ、更には、水源の汚染、植物への浸透等の環境汚染に繋がっている。このため、この六価クロムの使用を規制する動きが世界的に活発になっており、各産業界においても、このような処理を施した部品の使用を制限し、代替品への移行が高まっている。

30

【0003】

40

このような要求に鑑み、最近ではこの六価クロムを使用したクロメート処理に代わり、三価クロム溶液を使用したクロメート処理が増えつつある。このような鍍金処理としては特許第3332374号公報に示すようなものがある。これは、亜鉛及び亜鉛合金鍍金を施した金属素材表面上に、六価クロムを含有せず、極めて薄い処理濃度の液から従来の六価クロム含有被膜と同等な耐食性を有する処理溶液を得ることと、これを使用した被膜形成方法を得ることを目的とするものであり、亜鉛鍍金を析出させた金属素材表面上に三価クロメート処理溶液を用いて難溶性シュウ酸コバルト塩とSiとを含有させた三価クロメート被膜を形成させることにより、耐熱耐食性に優れた六価クロムフリー防錆三価クロメート被膜を提供するものである(例えば、特許文献1参照)。

【特許文献1】特許第3332374号公報

50

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

このような処理溶液及びこれを使用した鍍金処理方法においては、確かに六価クロムを用いた鍍金処理と同等の耐食性が得られるが、最近になってこのような三価クロメート被膜処理が施された金属部品においても、微量の六価クロムが溶出されていることが明らかになっている。この原因としては、三価クロメート処理を行う溶液中に亜鉛鍍金被膜を施した金属部品を浸漬すると、亜鉛鍍金の臨界面では亜鉛が溶解してアルカリになり、コバルトイオン(CO^{2+})がアルカリ領域へ移行するのに伴い、酸化反応を生じ、この時、一部の三価クロムイオンから電子を奪い、六価クロムイオンが生成されるからと考えられている。これを解消するために最近様々な研究がなされているが、未だにこのことが解決されていないのが現状である。

【0005】

本発明の目的は、このような現状を打破するとともに耐食性が良好で且つ六価クロムの溶出を極力低減することで人体及び環境に対して悪影響の少ない三価クロメート鍍金システムを得ることである。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明の目的は素材となる金属部品の表面に亜鉛鍍金を施してからこの表面をアルカリ活性処理工程11で反応性を向上させ、次に、この亜鉛鍍金被膜の表面を硝酸活性処理工程13の処理溶液中で活性化させ、この後、この金属部品を水洗いして硝酸成分を除去し、続いて、この金属部品を三価クロメート処理工程20の三価クロムを主成分とする溶液中で被膜を生成させ、再度水洗いした後、六価クロム還元処理工程30において所定濃度の還元処理溶液中に前記被膜を形成した金属部品を所定設定時間浸漬し、これを乾燥させて六価クロムの溶出量を低減するようにした三価クロメート鍍金システムを提供することで達成される。

【0007】

また、前記目的の達成において、前記構成における六価クロム還元処理工程は次工程として三価クロム及びシリカを主成分とする無機塩及び有機酸溶液中で化成処理被膜を生成させて仕上げ処理を行う仕上げ処理工程40を有していることで、安定した三価クロメート被膜が得られる。更に、これらの構成における還元処理溶液は還元剤を所定量の水と混合して得られ、この溶液が所定濃度を維持するように、繰り返し行われる鍍金作業において適宜、還元剤を補充するようにすることで、大量生産される金属部品の鍍金処理に十分に対応することができ、安価な製品の提供が可能となる。

【発明の効果】**【0008】**

本発明によれば、還元処理が施されていないものに比べて1日経過後の六価クロムの溶出量がほぼ1/3以下に低減されており、三価クロメート被膜処理としての実用化が促進される。また、金属部品の表面に三価クロメート被膜処理を施した場合において、従来のように六価クロムが時間が経過するに連れて溶出するといったことが極力低減でき、最近問題となっている環境問題に対する悪影響が最小限に止めることができになる。特に、六価クロムの地中への浸透も少なくなるから、有害物質が地中に染み込んだりして、土壤汚染が生じることが減少し、水源の汚染、植物への浸透等の環境汚染への影響も少なくなる。更に、このようにすることで従来の六価クロメート鍍金処理に代え、その需要が高まりつつある三価クロメート鍍金処理において、現在実施が開始されている処理に一部変更を加えるだけで迅速に対応できる。しかも、仕上げ処理にシリカ及びコバルト等を主成分とするオーバコート溶液あるいは水溶性防錆溶液のいずれかを使用しているので、前工程で発生した僅かの引っ掻き傷に対してもこれを修復することができ、製品の品質向上に繋がる等の特有の効果がある。

【発明を実施するための最良の形態】

10

20

30

40

50

【0009】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づき説明する。図2において、1は本発明を使用する金属部品としての一例を示すねじ部品である。このねじ部品1は鉄系の材料を素材として、頭部2に締め付け面を有する十字溝3、脚部4に所定ピッチのねじ山5が夫々圧造及び転造加工により形成されており、その素材表面には亜鉛鍍金が施されている。この亜鉛鍍金された素材表面にはクロメート被膜が形成されており、この被膜は耐塩水性、耐暴露性等の耐食性とともに光沢のある三価クロメート処理により形成されている。この三価クロメート被膜6は六価クロメート被膜に比べてその成分が常温において気化したり、地中に溶け込む等の環境に影響を及ぼすことが少ないものである。

【0010】

この三価クロメート処理の鍍金処理工程を説明すると、図1には本発明の実施例が示されている。この図1において、10は前記金属部品としてのねじ部品1の素材表面に亜鉛鍍金を施す亜鉛鍍金処理工程であり、この工程に続いて、亜鉛鍍金表面の反応を向上させるとともに表面に付着している油脂類を除去するためのアルカリ活性処理工程11が設けられている。この工程の後には、水洗い工程12を介して硝酸活性処理工程13が配置されている。この硝酸活性処理工程13においては、素材表面を覆っている亜鉛鍍金被膜の表面を次工程での化学反応が生じ易いようにするために活性化させ、亜鉛鍍金被膜表面の酸化被膜を除去するようになっている。この工程に続いて、水洗い工程14が設けてあり、ここで、前記工程において付着した硝酸成分が洗い流されて除去されるようになっている。この工程の後に三価クロメート処理工程20が配置しており、前記水洗い工程14において硝酸成分が洗浄除去されたねじ部品1には三価クロムを主成分とする無機及び有機塩溶液中に浸漬処理されて、亜鉛鍍金被膜上に三価クロメート被膜6が生成されるようになっている。

【0011】

前記工程に続いて、水洗い工程21が設けてあり、この工程の次には、六価クロム還元処理工程30が配置されている。この工程においては、前記三価クロメート処理工程20の溶液中に亜鉛鍍金被膜を施したねじ部品1を浸漬した際に亜鉛鍍金の臨界面で亜鉛が溶解して六価クロムイオンが生成されるが、この六価クロム還元処理工程30により六価クロムイオンの生成が低減されることになる。即ち、この工程における還元処理溶液は還元剤としての一例であるL-アスコルビン酸塩類粉末を水で混合希釈し、その濃度を水に対してL-アスコルビン酸塩類粉末を0.2~2.0g/Lの割合で溶かした溶液であり、浸漬時間は10~100秒とすることで六価クロムの溶出が押さえられる。そして、この範囲の中から要求される品質に最も適した値を採用することで最適な三価クロメート被膜6が得られるようになっている。

【0012】

更に、この工程の次には、これまでの工程で生成された三価クロメート被膜6の耐食性を向上させるために、三価クロム、シリカ及びコバルト等を主成分として含有する無機塩及び有機酸溶液からなるオーバコート溶液あるいは水溶性防錆溶液のいずれかを用いた仕上げ処理工程40が配置されている。この工程は必ずしも必要な工程ではなく、これを省くこともできるが、この工程を採用することで、三価クロメート被膜上には化成処理被膜が形成されることになり、ねじ部品1は次の乾燥工程41で乾かされて耐食性のより向上した金属部品が製品化されるようになっている。

【0013】

このような処理工程により、ねじ部品1に対して最初に亜鉛鍍金を施す。次に、この表面をアルカリ処理工程11で反応性を向上させ、表面に付着している油脂類を除去する。この後、これを水洗い工程12で水洗いした後、硝酸活性処理工程13に移し、この溶液中に常温で僅かの時間だけねじ部品1を浸す。これにより、亜鉛鍍金された表面上の酸化被膜が活性除去され、亜鉛鍍金被膜の活性化が行われる。続いて、この処理されたねじ部品1を水洗いして硝酸成分を除去し、三価クロムを主成分とした三価クロメート処理工程20での処理溶液中に所定時間浸漬されることで、三価クロメート被膜6が形成される

10

20

30

40

50

。そして、再びねじ部品1に付着している前記処理溶液を洗浄するために水洗いされて、クロメート処理溶液の成分は除かれ、続いて、六価クロム還元処理工程30の還元処理槽(図示せず)に移される。ここにおいて、常温における最適設定濃度の還元処理溶液中に設定時間だけ浸漬されることで、六価クロム溶出量は従来より低減されることになる。この後、ねじ部品1は次の工程である耐食性を向上させるための仕上げ処理工程40に供給され、仕上げ処理が施され、更に、ねじ部品1は乾燥工程41で乾燥されて製品となる。

【0014】

この実施例における三価クロメート処理において、1日経過後に溶出された六価クロムの溶出量を示すと、図3のようになる。これは、金属部品としてのねじ部品1を1バスケット(図示せず)当たり例えば、15,000本宛投入し、還元処理槽にこのバスケットを順次浸漬させて処理した結果を一定間隔をおいた処理バスケット数毎に六価クロム溶出量を測定したものである。これから明らかなように、六価クロムの溶出量は還元処理が施されていない従来の三価クロメート被膜からは $0.03 \sim 0.04 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であったが、この還元処理後から1日経過後においては $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以内となった。尚、この実施例においては、還元処理槽内の還元処理溶液を常時一定の濃度に保つ必要があるため、定期的に還元剤を所定量補給することは当然である。

【0015】

また、図4は還元処理に要する浸漬時間を最適設定還元処理時間とその半分の時間と還元処理無しとの間での六価クロムの溶出量を比較したもので、夫々において、乾燥後から1日経過後(印)と10日経過後(印)とを表したものである。これからも明らかなように、還元処理が施されていない三価クロメート被膜6からは、1日経過後では $0.01 \sim 0.02 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、10日経過後では $0.05 \sim 0.06 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の六価クロムが溶出され、設定還元処理時間で六価クロム還元処理したものが $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下となっており、これにより、本工程により製品化されたものは長時間経過しても六価クロムの溶出量が低減されていることが理解される。

【0016】

この実施例においては、還元剤としてL-アスコルビン酸塩類を用いているが、何もこれに限定されるものではなく、六価クロムの還元剤としてこの他に、シュウ酸、硫化水素、過酸化水素、二硫化硫黄、硫酸鉄(II)、リン酸二水素カリウム、二酸化硫黄、塩化ズズ(II)、亜ジチオノン酸塩、亜硫酸水素ナトリウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛、銅、チオ硫酸ナトリウム、ヒドロキシン等があり、これら夫々と水とを混合希釈した還元処理溶液における夫々の最適温度、最適濃度、最適浸漬時間等を夫々設定することにより、前記実施例と同様な作用が得られるものである。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の実施の形態を示す処理工程図である。

【図2】本発明により得られるねじ部品の外観図である。

【図3】本発明による六価クロム溶出量を示すグラフである。

【図4】還元処理時間に対する六価クロム溶出量との関係を示す比較図である。

【符号の説明】

【0018】

- 1 ねじ部品
- 2 頭部
- 3 十字溝
- 4 脚部
- 5 ねじ山
- 6 三価クロメート被膜
- 10 亜鉛鍍金処理工程
- 11 アルカリ活性処理工程
- 12 水洗い工程

10

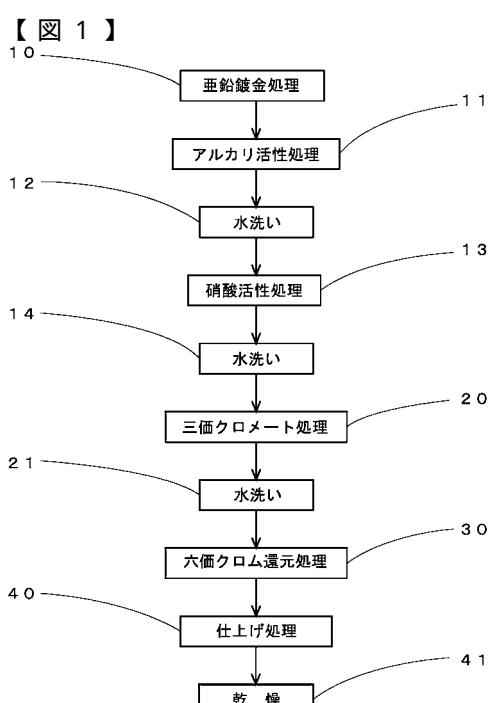
20

30

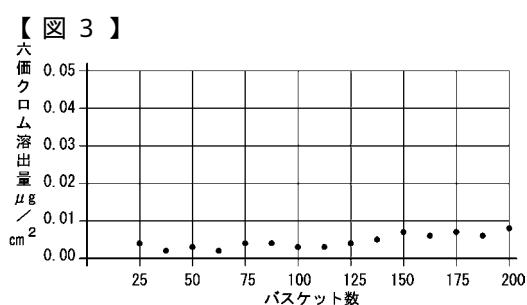
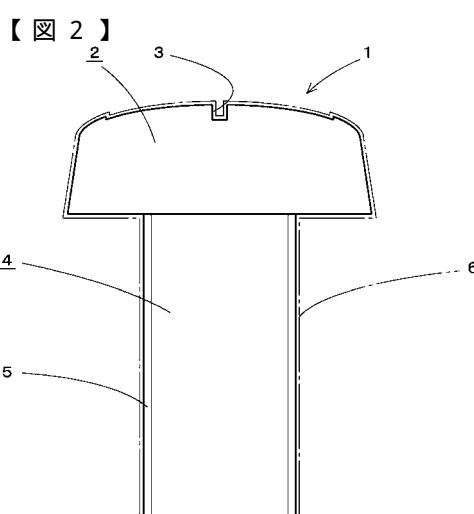
40

50

- 1 3 硝酸活性処理工程
- 1 4 水洗い工程
- 2 0 三価クロメート処理工程
- 2 1 水洗い工程
- 3 0 六価クロム還元処理工程
- 4 0 仕上げ処理工程
- 4 1 乾燥工程



1 3 : 硝酸活性処理工程
2 0 : 三価クロメート処理工程
3 0 : 六価クロム還元処理工程



【図4】

