

亜鉛めっきのクロメート処理の現状と将来 （6価クロメート皮膜と代替クロメート皮膜）

大阪府立産業技術総合研究所

森河 務

1. はじめに

鉄鋼素材上に施された亜鉛めっきは、自らが腐食することによる犠牲防食作用により鉄を守る性質から鉄鋼の防食方法として広く利用されている。しかし、亜鉛は、そのままでは変色しやすく、指紋がつきやすい。特に、湿気がある環境では白色斑点などを生じ易い欠点がある。今日では、亜鉛めっきの耐食性も向上させるために、めっき後にクロメート処理が施されている。クロメート処理はめっき皮膜の化成処理であり、亜鉛めっきに光沢性と耐食性を付加させる方法であり、電気亜鉛めっきでは不可欠な技術となっている。

一方、21世紀に入りめっき業界を取り巻く環境規制は厳しさを増している。欧州では、酸性雨の影響で廃棄された自動車や家電製品から有害物が溶出し、土壌、地下水を汚染することが取り上げられ、これが生態系に影響し、ひいては人体に影響を与える懸念が打ち出され、6価クロム、鉛、カドミウム、水銀などの使用禁止が検討されている。上述したように亜鉛めっき上のクロメート皮膜は、亜鉛めっきに欠くことのできない技術であるが、その皮膜中には6価クロムが含有されることから、クロメート皮膜の6価クロムフリー化が、めっき業界でも緊急に対応すべき課題となっている。

本講義では、亜鉛めっきのクロメート処理を取り上げ、その性質、プロセスなどについて紹介するとともに、クロメート皮膜を取り巻く環境規制動向、6価クロムフリーの代替技術の現状などを取り上げる。

2. 亜鉛めっきのクロメート処理

1) クロメート皮膜の目的

クロメート処理は、**Chromate Conversion Coating** として、1935年頃にアメリカで開発された。当初は、光沢クロメート皮膜のみであったが、1946年頃に耐食性に優れた有色クロメート皮膜が開発され、電気亜鉛めっきにとっては不可欠な技術となっている。

亜鉛めっきのクロメート処理の目的と特徴をまとめると次のようになる。

亜鉛めっきの白錆の発生を防ぎ、また赤錆発生までの時間も延ばす

外観を美しくする

指紋など汚れをつきにくくする

塗装との密着性を改善する（塗装下地としての効用）

皮膜にはわずかな電導性があるため、部品間の電氣的接続に対応できる

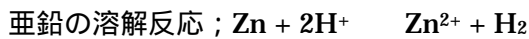
皮膜の染色によって異なる色合いのものが作製できる

黒色で耐食性ある皮膜が作製できる

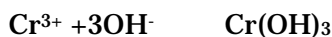
2) クロメート皮膜の形成反応

亜鉛めっきした品物をクロム酸溶液に浸漬することによって、容易にクロメート皮膜を形成できる。クロメート液中では、亜鉛めっきは溶解し、これによって液中のクロム酸イオンが還元され、生成した3価クロムの水酸化物を主体とした皮膜が亜鉛めっき表面に沈着し、クロメート皮膜を形成する。

クロメート皮膜の生成反応は、以下のものである。



これらの反応が起こるとめっき表面のpHが上昇し、水酸化クロムが沈着する。



実際には、クロメート皮膜は、単純なクロム水酸化物ではなく、クロム酸、硫酸、塩化物、フッ化物（クロメート液に含有された成分）のアニオンと亜鉛イオンを含有したゲル状の皮膜である。水酸化クロムへのクロム酸などのアニオンの取り込みは、次のような反応である。



この化合物構造は、水酸基あるいは酸素架橋を介した網目構造（**図1**）を有したものと推定されている。

生成直後のクロメート皮膜には、多量の水和水が含まれた状態のため、このままでは亜鉛表面から脱離しやすい。このため、処理後に温風乾燥を行い、亜鉛めっき表面に固着する。乾燥後も、クロメート皮膜では、ゆっくりとした脱水縮合反応が進み、耐食性を有した皮膜となる。安定化には時間がかかるため、クロメート皮膜の耐食性試験では、処理後24時間以上経過した試験片を対象としている。

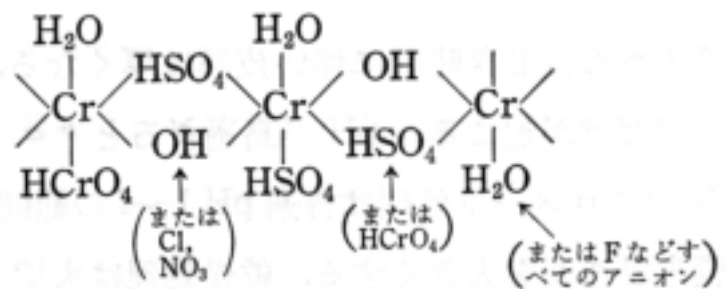


図1 クロメート皮膜の化学構造(推定)

3) クロメート皮膜の種類

クロメート皮膜は色合い、耐食性などの皮膜特性によって**表1**のように分類される。同じ外観であっても、外観を重視する型と耐食性を重視する型がある。

光沢クロメートは、ネジ、クギ、事務用品など耐食性よりも外観を重視する用途に使用される。外観を重視する型は、処理液にフッ化物を含有しており、青色外観と研磨性に優れた性質があり、その均一性も高い。青味が強い光沢クロメート皮膜が必要な場合には、皮膜が染色できるという性質を利用して、青色染料で青みを強調することもある。光沢クロメート皮膜は、薄く、皮膜中にはあまり6価クロムが含まれておらず、このため耐食性は他のクロメート皮膜より劣っている。一方、耐食性を重視する型は、研磨性が弱く、光沢性に劣り、色調としてはわずかな黄色味を有しているが耐食性がある。

表1 クロメート皮膜の種類と特徴

種類	タイプ	外観色調	耐食性 白錆発生時間(h)	全クロム量 (mg/m ²)	6価クロム量 (mg/m ²)	特徴
光沢クロメート	外観型	青銀白色	~ 24	30 ~ 40	-	美観を重点とし耐食性はさほど要求されない分野で利用される。F
	耐食型	青 ~ 淡黄	48 ~ 96	40 ~ 80	~ 10	光沢と耐食性が要求される分野で使用される。
有色クロメート	一般型	虹色	96 ~ 120	100 ~ 200	20 ~ 40	更に耐食性重視分野で使用される。
	密着型	虹色	72 ~ 96	80 ~ 150	10 ~ 30	密着性を重視している。
黒色クロメート	外観型	黒色	24 ~ 72	150 ~ 300	20 ~ 30	耐食性良好。装飾的にもよく利用される。
	耐食型	黒色	96 ~ 120	300 ~ 500	40 ~ 70	耐食性・耐候性重視分野で利用される。
緑色クロメート	耐食型	緑色	400 ~ 500	500 ~ 700	50 ~ 120	最も耐食性が優れている。

有色クロメートは、簡単な処理で耐食性に優れたクロメート皮膜が得られることから自動車、家電部品などに多く利用されている。色合いは玉虫色であり、均一な色調ではないため、人目に触れにくい家電製品の内部部品などに耐食性を付加させる目的で使用されている。皮膜の膜厚は、クロメート液への浸漬時間とともに増加し、これに応じて色調は青 淡黄 黄赤 緑 茶褐色へと変化する。色調や膜厚は、液組成、pH、処理温度、攪拌、乾燥温度によっても左右される。

黒色クロメートは、1960 年前後から使用され、黒色外観で美観と耐食性があることを特長として自動車部品、家電部品で普及した。この皮膜は、クロメート液に銀塩を添加することによって作製できる。その皮膜構造は、銀微粒子がクロメート皮膜中に分散されたものとなっている(図2c)。外観型は、酢酸のような有機酸が利用され、色合いが濃く優れた漆黒であるが、その耐食性は幾分劣っている。一方、耐食性型は、リン酸のような無機酸を使用したもので耐食性はよいが、干渉色があるため黒色性が劣っている。黒色クロメート処理は、外観を一様にするのが難しいため、液 pH や温度、処理時間などを厳密に管理することが必要である。また、黒クロメート皮膜は、膜厚が厚いため、傷が付きやすく、乾燥時のシミも出やすいなどの欠点もある。

緑色クロメートは、各種クロメート皮膜の中でクロメート皮膜の膜厚が最も厚く耐食性が優れているため、主に自動車関連部品などの高耐食性を要求される分野で利用されている。緑色クロメートは、6 価クロム含有量が最も高く、亜鉛素地側でリン酸根を多く含んで密着性の良い層が存在し、緻密で厚い皮膜構造となっている。また、クロメート皮膜のクラックも亜鉛素地まで達していないため耐食性もよい(図2d)。

一般に、クロメート皮膜の膜厚は、色調にも関係しており、光沢 < 有色 < 黒色 < 緑色クロメー

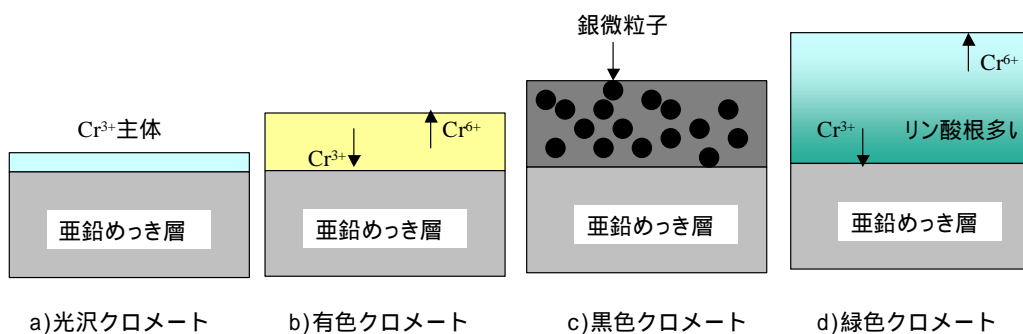


図2 各クロメート皮膜の構造(模式図)

トの順に厚く、皮膜中の6価クロム含有量もこの順に増加している。

4) クロメート液の組成と処理条件

初期のクロメート液は、クロム酸 200～300g/L + 硫酸 10～30mg/L + 硝酸 10～20mg/L となる比較的高濃度な処理液が使用されていた。しかし、廃水処理の困難さ、光沢亜鉛めっきの普及、仕上がり、全自動のめっき装置の普及などによって、現在では低濃度なクロメート液が中心となっている。

クロメート処理液の組成例を表2に示す。クロメート処理液は、通常無水クロム酸（またはその塩）と硫酸やリン酸などの触媒、硝酸、フッ化物などの化学研磨性剤、また、黒色クロメートの場合には銀塩などを含んでいる。クロメート処理液は、多くのめっき薬品メーカーから市販されているが、めっき企業での自社調合液を利用することも多い。

温度は、室温で処理されるが、皮膜の品質や用途に応じて30～40の範囲も採用されることがある。温度は、高いほうが光沢性、着色性とも高くなる。

浸漬時間は、数秒～数十秒である。低濃度処理液は、化学研磨力が小さく、浸漬時間に応じて皮膜が成長する。一方、クロム酸濃度が高い液は、研磨力が強いので、浸漬時間を短くするとともに、自動機などではクロメート処理後の空気中待機時にも反応が進行することに注意する必要がある。

亜鉛めっき浴の種類によっては、表面活性に差があるため、めっき浴の種類と条件によって液濃度、浸漬時間などを変える必要もある。

クロメート液が使用されると亜鉛イオンならびに3価クロムイオン濃度が蓄積する。3価クロム濃度が増加し、6価クロム濃度が低下するようになると、着色が悪くなり、耐食性は悪くなる。

クロメート液に銅、鉄などの重金属イオンが蓄積すると皮膜の耐食性が低下する。これ以外に、亜鉛めっきが汚染され、重金属が亜鉛めっき表面に存在すると、クロメート皮膜の外観と耐食性を低下させる。

表2 クロメート処理液の組成と処理条件¹⁾

	光沢クロメート	有色クロメート	黒色クロメート	グリーンクロメート
無水クロム酸	0.1～2	4～10	10～40	10～30
硫酸	0.3～5	0.5～5	2～30	1～10
硝酸	0.5～10	1～5		0～10
リン酸	0～2		0～20	0～30
フッ化水素酸	0～2			
酢酸			0～100	0～70
銀			0.2～0.4	
温度	室温	室温	室温	室温
浸漬時間	10～30秒	10～30秒	30～120秒	30～120秒

5) クロメート処理工程

クロメート処理の標準的な工程は、次のようである。

亜鉛めっき 水洗 活性化（希硝酸浸漬） 水洗 クロメート処理（空中放置） 水洗 加熱乾燥

希硝酸浸漬は、亜鉛表面の光沢剤除去、亜鉛の活性化の働きがある。その濃度は、約0.2～1%、浸漬時間5～10秒程度である。場合によっては、希硫酸が用いられることもある。

クロメート処理は、処理によって浴組成が変化するため、組成を一定に保つ必要がある。また、浴温度、浸漬時間、空气中放置時間、水洗方法、乾燥方法などによって、光沢性、色合い、皮膜の密着性も左右される。

酸浸漬ならびにクロメート形成過程で亜鉛めっきが溶出するので、クロメート処理後において亜鉛めっき厚さが所定値は残存することを注意しておく必要がある。特に、亜鉛めっきのつき回りが悪い影部では、クロメート処理後に亜鉛めっき層が残っていないと亜鉛の犠牲防食作用性が働かず、赤錆は発生しやすくなる。

クロメート皮膜は乾燥工程で、やわらかいゲル状態を脱水縮合し亜鉛素地上に固着するものであるが、なお、高温加熱されるとゲルは急激な脱水が起こるため、クロメート皮膜にはマクロクラックが発生し、耐食性が著しく低下する。このため乾燥温度は70℃を超えないように注意してやる必要がある。

洗浄しにくい部品に対しては湯洗が効果的ではあるが、クロメート皮膜の光沢性と耐食性を低下させるため、温度は50℃以下とし、なるべく短時間とする。

亜鉛めっきを直接染色することは困難である。しかし、クロメート処理を施すと、染料がクロメート皮膜に吸着しやすくなるため、染色が可能となる。染色を行う場合には、クロメート皮膜が乾燥すると染料を吸着する能力がなくなるため、染色はクロメート処理後にすみやかに行う。標準的な工程としては、亜鉛めっき 水洗 活性化（希硝酸浸漬） 水洗 クロメート処理 水洗 染色処理 水洗（湯洗） 乾燥 クリア塗装 加熱処理である。染料としては、アリザリン系染料およびジアゾ系染料などが使用される。染料の色調には、青、緑、赤、紫、黄、金色で、金属光沢から塗装に近いものまで得られる。しかし、染色では工程数が増え、めっきコストが上昇する。美観を重視する光沢クロメートでは、青色染料が使われる。用途としては、弱電部品のねじ（色分け）や装飾品への適用などである。

亜鉛めっきで水素脆性を起こしやすい素材の場合には、加熱処理（めっき処理後4時間以内、190～230℃、規定時間）が行われる。加熱処理した亜鉛めっき品物では、酸活性化を行った後にクロメート処理を施す。

6) クロメート皮膜の性質

耐食性

亜鉛めっきのクロメート皮膜は、濡れた状態ではゲル状態である。これを乾燥すると脱水縮合化することにより収縮し、撥水性がある防食皮膜が形成される。

クロメート皮膜の膜厚は、光沢<有色<黒色<緑色の順に厚くなる。クロメート皮膜の耐食性は、膜厚とクロメート皮膜中の6価クロム含有量に比例して良くなる。表3に、各クロメート皮

膜の塩水噴霧試験結果を示す。耐食性は、光沢<有色<黒色<緑色クロメートの順に増加していることがわかる。黒色クロメートが、緑色クロメートなみの膜厚と6価クロム含有量を有しているにもかかわらず、その耐食性があまり上がらないのは、皮膜中に入り込んだ銀が関係していると考えられる。

表3 各種クロメート皮膜の耐食性比較の一例

皮膜種類	噴霧時間 (h)										
	24	48	72	96	120	144	168	192	216	240	500
有色クロメート	0	0	0	0	2	4	5				
光沢クロメート	0	2	4	5							
黒色クロメート	0	0	0	0	0	2	5				
緑色クロメート	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2

試験品各5個、JIS H 8610 塩水噴霧試験。数字は白さび発生個数。

クロメート皮膜の耐食性には、乾燥温度が影響を与える。図3に、乾燥温度とクロメート皮膜の耐食性の関係を示す。白錆・赤錆発生が最長となる乾燥温度は40～50で最大となり、70を超えると急激に低下する。これは、70以上ではクロメート皮膜の急激な脱水作用により、クロメート皮膜にマクロクラックが生じるためである（図4）。このため、乾燥温度は60以下が望ましい。

一方、湯洗や長時間の水洗を行うと6価クロムが溶出するので耐食性は低下する。

自己修復作用

クロメート皮膜中には、微量の6価クロムが含まれている。このためクロメート皮膜が物理的に破壊された場合には、6価クロムが染み出し露出した亜鉛表面でクロメート皮膜が再生される（図5）。この作用はクロメート皮膜の自己修復性と呼ばれている。図6にクロスカットした試料片における塩水噴霧試験結果を示すが、クロスカット試料でもある程度の耐食性が働いていることがわかる。一般の塗装品では、自己修復作用がないため、傷部から鉄鋼の

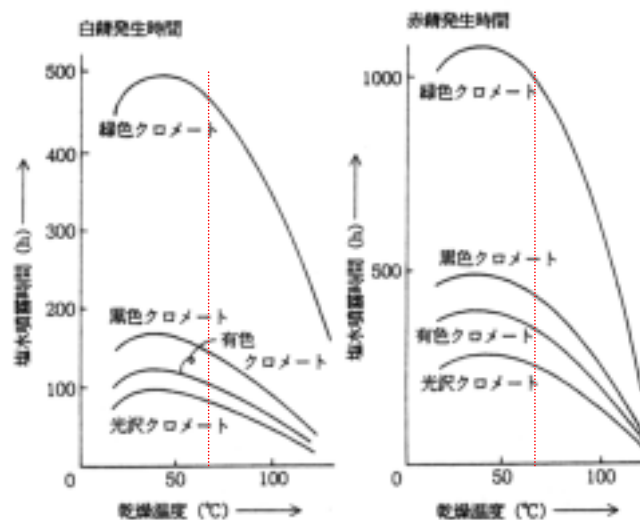
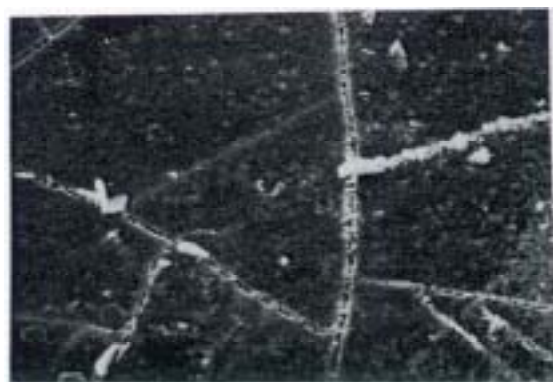


図3 乾燥温度による耐食性の変化⁷⁾



SST 24h

図4 クロメート皮膜のクラック¹⁰⁾

緑色クロメート、乾燥150、10分間

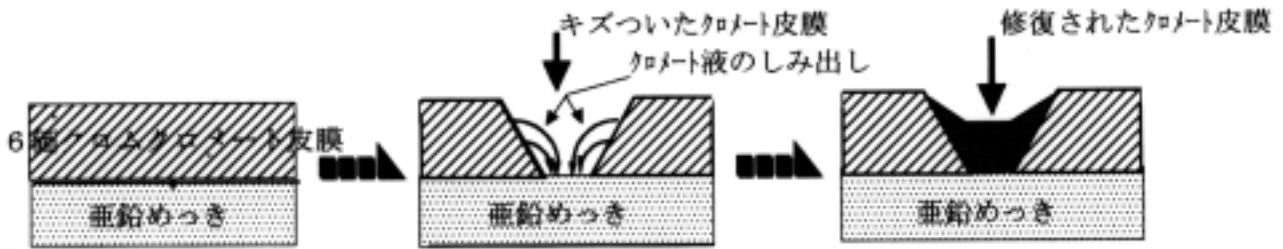


図5 6価クロムクロメート皮膜の自己修復性(模式図)²⁴⁾

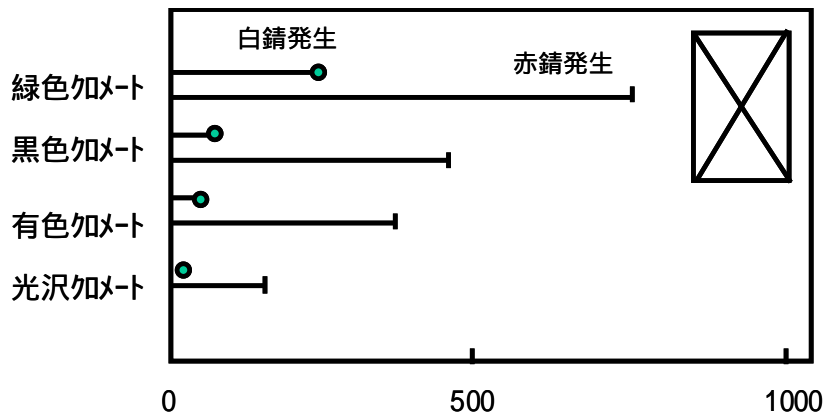


図6 クロスカットによるキズ試料の耐食性⁷⁾

腐食が起こる。自己修復作用は、クロメート皮膜の独特の特性である。

なお、乾燥温度が高い場合には自己修復作用は低下する。これは、脱水反応によりクロメート皮膜中の水分が失われことによって6価クロムの可動性が失われ不溶性になるためと考えられている。

7) クロメート処理の不良と対策

亜鉛めっきのクロメート処理のトラブルとしては、外観不良、密着不良、耐食性不良があげられる。クロメート処理における不良例とその対策例を表4に示す。クロメート処理の不良は、クロメート処理の不良によってのみ発生するだけでなく、亜鉛めっき皮膜の種類、仕上り状態、希硝酸の劣化、空中放置時間、乾燥温度、水洗水の純度などによっても発生する。

例1 亜鉛めっきの種類とクロメート処理の感受性

めっき浴種によりクロメート処理の感受性が異なる。アルカリ浴からのめっきはクロメート処理に対して比較的鈍感であるが、酸性浴からのものは敏感である。このため酸性浴のめっきでは、クロメート皮膜の生成が過剰になり脱落を起こしやすくなる。

例2 亜鉛めっき浴の汚染

亜鉛めっき浴中の不純金属がクロメート処理の仕上りに影響を与えることがある。特に、Cu, Fe, Niなどはいずれも硝酸浸漬時に亜鉛めっきを黒化させる性質があり、その色調を暗くする。

例3 硝酸の鉄汚染

希硝酸の鉄濃度が高くなると酸浸漬時に亜鉛めっき上に置換析出し、クロメート皮膜の色調を暗くする。また、硝酸が老化した状態でクロメート処理を続けるとクロメート皮膜の外観が悪くなる。

例4 クロメート処理後の空中放置時間

クロメート処理後に、空中に引き上げられ水洗に移るまでの待機時間が長いと色調ムラが発生することがある。これは夏場に発生しやすく、待機時間が長くなるほど光沢が劣る。

表4 有色クロメートの不良例と対策¹⁶⁾

不良現象	原因	対策
ボケ	・処理温度が低い ・硝酸浸せき液の硝酸濃度が高い ・処理液の老化	・15 以上にする ・希釈する ・補給または更新
皮膜はく離 (密着不良)	・処理液濃度が高すぎる ・乾燥温度が高すぎる ・湯洗温度が高過ぎる ・硝酸浸せき液の老化	・希釈又は処理時間短縮 ・70 以下に下げる ・45 以下に下げる ・液の更新
有色クロメートの赤味不足	・処理液の老化 ・処理温度が低い ・硝酸浸漬液のクロメートへの待込み	・補給または更新 ・加温する ・硝酸浸漬後の水洗をよくする
耐食性低下	・乾燥温度が高過ぎる ・回転によるクロメート処理時の傷 ・水洗、湯洗時間が長い	・55～70 に下げる ・クロメート処理後の回転中止 ・水量、湯洗温度調整
ラック上下の色調差が大	・処理液濃度が高い ・攪拌不良	・希釈し処理時間を延長 ・中段強かく拌、下段弱かく拌
ラック処理の流れ跡ボケ	・硝酸浸せきの濃度が高過ぎ ・めっき光沢過剰	・希釈して硝酸1mL/Lとする ・めっき光沢をおとす

8) クロメート皮膜の JIS 規格

電気亜鉛めっき上のクロメート皮膜については、JIS H8625 に規定されている。クロメート皮膜の JIS 等級・種類及び記号を表5に示す。なお、亜鉛めっき上のクロメート皮膜の JIS 記号は、以下のものである。

例；鉄鋼素材上の電気亜鉛めっき 25 μm、黄色クロメート

Ep - Fe / Zn 25 / CM2 C

クロメート皮膜の品質項目は、クロメート皮膜の質量、耐食性、定性・定量などがある。耐食性試験評価としては、中性塩水噴霧試験法が採用され、等級の試験時間は表6に示されている。実際には、各企業で耐食性試験時間が決められていることも多い。

表5 クロメート皮膜の等級・種類及び記号(JIS)

等級	種類	等級・種類の記号	単位面積当たり皮膜重量 g・m ²	代表的色合(参考)
1級	光沢	CM1 A	0.5以下	透明, 時として青色
	淡黄色	CM1 B	1.0以下	わずかに干涉模様
2級	黄色	CM2 C	0.5を超え1.5以下	黄色干涉模様
	緑色	CM3 D	1.5を超えるもの	オリーブ, グリーン, ブロンズ, 褐色

亜鉛めっき上のクロメートの有無（JIS H8625 附属書 2）

試験液：純水 1L に酢酸鉛 50g を溶解させ、酢酸によって pH を 5.5～6.8 に調整した液

方法：試験片表面に試験液を 1 滴たらす。滴下後、1 分間以内に黒色化が起こらない場合には、光沢クロメートが存在する。クロメート処理されていないものでは、2～5 秒で黒色化が起こる。脱水のため耐食性が低下したクロメート皮膜では、60 秒以内に黒色点が形成する。

6 価クロムの定性試験

試験液：ジフェルカルバジッド 0.4g をアセトン 20mL とエタノール 20mL の混合液に溶解し、その後 75% オルソリン酸 20mL と純粋 20mL を加えて作製する。この溶液は、作製後 8 時間以内に使用する。

方法：試験液を 1～5 滴試験片に滴下する。6 価クロムが存在すれば、数秒以内に赤または紫色が現れる。比較のため、クロメート処理されていない表面についても同様に行う。

（クロメート皮膜の質量測定法については、附属書 1，クロメート皮膜の 6 価クロムの定量法については、附属書 2 を参照のこと。製品に付着している 6 価クロム量の目安値としては、クロメートに含まれる 6 価クロム単位面積あたりの文献値と製品面積から計算で推定する。）

表6 クロメート皮膜の耐食性

等級・種類の記号	白色腐食性生物が発生してはならない最低時間 h
CM1 A	6
CM1 B	24
CM2 C	72
CM3 D	96

3．亜鉛めっきの 6 価クロメート皮膜に対する環境課題

3.1 6 価クロムを取り巻く規制状況

6 価クロムは、細胞膜を透過しやすい物質であり、その塩が人体に接触すると、刺激性皮膚炎、アレルギー性皮膚炎、腎障害、肝障害、肺の充血と浮腫を起こすことが知られ、IARC（International Agency for Research on Cancer）から人への発がん性物質に認定されている。6 価クロムは、作業環境濃度で 0.05mg/m³ 以下にすべきと日本産業衛生学会から勧告されており、従来から環境基本法・水質汚濁防止法などでも排出量を厳しく規制されてきた。1996 年 5 月に「大気汚染防止法の一部を改正する法律」が公布されて、優先的に取り組むべき 22 物質のリストの中に 6 価クロムが含まれており、指定物質の排出抑制対策、環境基準の設定、モニタリングの推進などの取り組みが各自治体などでなされた。また、「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（PRTR 法）」で、6 価クロムは特定第 1 種指定化学物質として指定されている。

スウェーデンの自動車会社 Volvo 社では、6 価クロムの人体への毒性の問題にいち早く注目して、クロメート皮膜からの 6 価クロム溶出量を制限する人工汗浸漬試験の規格を定め 1992 年 1 月に実施した。この規制は 6 価クロムの使用を禁止するものではないものの、その後の欧州での 6 価クロム規制に影響を及ぼしている。

その後、欧州で、使用済み自動車や電子機器が廃棄されて屋外放置された場合に、酸性雨によって有害物質（鉛や 6 価クロムなど）が溶出し、土壌や地下水を汚染し、これが人体に影響を与えることが問題になった。これを踏まえて、欧州連合（EU）では、人の健康に与える環境物質を

前面に取り上げた規制の検討がなされ、2000年9月欧州議会（EP）でELV指令（使用済み車両欧州議会指令）が採択された。この指令は、メーカー側に廃車の回収を義務付け、目標年度を示しながらリサイクル率の向上を指示するとともに、一方では2003年以降に製造される自動車の材料・部品における有害物として鉛、水銀、カドミウム、6価クロムなどの使用を原則的に禁止する厳しいものであった。その後、ELV指令のAnexIIでは適用例外として材料と部品が示され、6価クロムについては、車1台につき使用量最大2gが示されている。当初の実施時期は、2003年を期限としたものであったが、技術的な対応と代替方法への移行期間などを加味され、2007年7月から6価クロムは全面使用禁止となっている。これと同様に廃家電製品についてもWEEE指令（廃電気電子機器指令）が出され、RoHS（有害物質使用制限指令）で、鉛、水銀、カドミウム、6価クロム、PBB、PBDEの使用禁止が盛り込まれた。その実施時期は2006年1月とされており、家電業界も早急な対応が求められている。

3.2 各業界における6価クロムフリーへの対応状況

ものづくりのグローバル化によって、世界の何処かの地域で厳しい規制が出されると、これが標準化となり、これに対応していくのが必然の道となっている。特に、欧州では人に及ぼす環境変化を重要視しており、上述の規制は、これを受け、有害物質の全面禁止の達成期限を明確に示したものである。このため対象となった自動車、家電業界は、世界規模で早急な対応が求められている。

亜鉛めっきのクロメート皮膜中には6価クロムが含まれるため、これを利用している自動車部品・家電部品のボルト、ナット、ネジ、シャーシなどの亜鉛めっきクロメート品も例外ではなく、6価クロムフリー化が求められる。

EU指令は2007年を使用禁止としたものであるが、切り替え時期を考えると、各メーカーでは、かなり前倒した時期を設定して進められる。このような切り替えは、自動車、家電業界で先導して進められるが、いずれ全業界へと広がっていくことになる。

< 鉄鋼業界 >

欧州での自動車・家電に対する6価クロム・鉛・カドミウムなどの有害物質の使用を一切禁止する規制、日本国内でのグリーン調達意識の進展、家電リサイクル法やPRTRの施行などを受けて、自動車・家電に表面処理鋼板を提供している鉄鋼業界でも表面処理鋼板の6価クロムフリー化が推し進められている。

亜鉛めっき鋼板では、耐食性、耐指紋性、塗装性などの諸特性をもたらすことからクロメート処理鋼板が利用されてきた。6価クロムフリーな処理については、70～90年代から検討され、不動態化皮膜利用（モリブデン酸などを利用）、キレート効果利用（タンニン酸、多価フェノールなどを利用）、無機系高分子膜利用（ポリリン酸、ケイ酸、ジルコニウムなどを利用）、有機複合皮膜利用（有機複合シリケートなどを利用）などの研究例があったが機能性／コストの面で6価クロムクロメート処理を代替できるレベルには至っていなかった。環境規制への対応を背景として、1998年以降に鉄鋼各社からは種々のクロメートフリー化成処理鋼板が開発され、商品化されている（表7）。これらは、亜鉛めっき後半を下地として、新規に開発された有機樹脂薄膜（または無機系皮膜）に防錆剤が配合されたものを主体として（塩水噴霧試験による白錆発生時間 72～150

表7 鉄鋼各社のクロメートフリー化成処理鋼板³⁰⁾

会社	商品名(ベースめっき)	皮膜模式図
新日鐵	・ジンコート21(電気亜鉛めっき) ・シルバージンク21(溶融亜鉛めっき)	
JFEスチール	・エコフロンティアコート(電気,溶融亜鉛めっき)	
住友金属	・スミジンクネオコート(電気亜鉛めっき) ・タフジンクネオコート(溶融亜鉛めっき)	
神戸製鋼	・コーベジンクグリーンコートGX(電気,溶融亜鉛めっき)	
日新製鋼	・月星ジンクZC(電気亜鉛めっき)	
東洋鋼銀	・シルバートップエコ(複合電気亜鉛めっき)	

時間), AV・OA機器への利用が拡大している。また, 6価クロムフリープレコート鋼板も, 家電製品や内装用建材向けとして利用が拡大している。

<自動車業界>

欧州指令, P R T R 導入など環境・リサイクル問題を背景として自動車メーカー各社で, 6価クロムクロメート代替技術の検討が進められてきた。表8に, 自動車メーカーや表面処理薬品業界の取り組みのこれまでの流れを示す。

表8 国内外における6価クロム規制への対応の流れ²⁴⁾

年月	主な対応内容
1992.1	Volvo; 6価クロム規制制定 (溶出量 $0.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下 Volvo Leach Test)
1996.2	OECD; PRTR(有害汚染物質登録制度)ガイドライン..., 加盟各国に実施勧告
1996.7	欧州委員会草案「2002年以降の販売車から, Pb, Hg, Cd, Cr ⁶⁺ PVC, 使用禁止」
1996.9	上記草案について国内自動車メーカーより問い合わせ相継ぎ, 調査開始 *E-OMI調査内容(欧州指令案, Volvo規格, GM / Opel...)
1997.5	通産省:産業構造審議会「使用済み自動車リサイクル・イニシアティブ」
1997.9	いすゞ自動車「6価Cr規制対応代替処理試作サンプル提出要請・評価開始」
1997.10	めっき部会「平成10年12月例会:6価Crクロメート規制代替処理技術発表」
1997.11	ホンダ「6価Cr規制対応代替処理試作サンプル提出要請・評価開始」
1998.5	トヨタ自動車「表面処理部会6価Crクロメート規制代替処理評価開始」
1998.6	(社)日本自動車部品工業会 (社)日本自動車工業会へ要請状
1998.9	日産自動車:評価部会発足「6価Cr規制対応処理試作サンプル提出・評価開始」 ... (情報交換・試作品提出・その他) ...
1998.12	表面技術環境部会「平成11年12月例会:期待される代替技術発表」
1999.11	いすゞ自動車「亜鉛および亜鉛合金めっき用6価クロムフリー皮膜製品仕様書 (5.SEPS-1254-0)」発表
2000.7	表面技術協会めっき部会7月例会発表「使用済み自動車の現状と有害物質規制」
2002.3	電気鍍金研究会(大阪)「各社6価クロム代替処理剤製品紹介」
2002.7	表面技術協会めっき部会7月例会発表「6価クロム代替処理剤の実施例」
2002.6.25	デンソー; 代替処理剤に対する説明会開催
2002.6.27	EU委員会最終発表(2007年7月1日以降の新車, 6価クロム全廃)

		2003	2004	2005	2006	2007	2008	
法規	欧州廃車指令	定員9名以下の乗用車/バス、総重量3.5t以下のトラック、3輪自動車						
	欧州廃電子電気指令	家電、通信機器 他						
業界	日本自工会目標	乗用車、商用車、二輪					◆'08MY~	
納入先	日本	トヨタ		◇'05MYより全廃努力 '05年末全廃努力目標				
		ホンダ		材料毎に段階的廃止 '04年3月末 光沢/黄色(本ジなし)	'04年12月末 光沢/黄色(本ジあり) ダクロ、アルミ			
		富士重工		材料毎に段階的廃止				
		日産、マツダ 三菱 etc.				'05年12月末 光沢/黄色 ダクロ		
	北米	GM			◆'06MY以降全廃			
	Ford							
	DC							
欧州	VW/AUDI, BMW VOLVO etc.							

図7 デンソーの対応計画(法規・納入先動向)²⁴⁾

欧州での規制への対応に向けて、自動車ならびに関連部品メーカー各社では、グリーン調達ガイドラインを設定し、6価クロメートの使用量削減、6価クロムフリー化への移行時期を設定している(図7)。自動車に部品を提供している(株)デンソーでは、光沢クロメート・有色クロメートの3価クロメート皮膜について2004年度末を切り替え目途としており、また黒色・緑色クロメートについて2005年末を廃止目標として、6価クロムフリー化を推し進めている。

<家電業界>

家電メーカー各社は、有害物質を使用しないとする自主規制をまず制定し、部品納入業者に対する働きかけを進めている。(株)キャノンでは、2004年末に事務機器や光学機器に年間約20億本使用してきたねじの表面処理剤から6価クロムを全廃する予定である。日立グループは、電気・電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限指令「RoHS指令」対象の約70製品に含まれる六つの化学物質について、2004年度末までに全廃することを決定したなどがあり、各家電メーカーで6価クロムフリー化の期限を決め対応している。

4. 6価クロメート皮膜の代替処理法

4.1 6価クロメート代替処理法の開発

現在までに検討されている亜鉛めっきの6価クロムクロメートの代替法としては、下記の方法が検討されている。

3価クロムクロメート単独皮膜

3価クロムクロメート+有機または無機コーティング

有機または無機コーティング単独皮膜

有機または無機コーティングの複合皮膜

クロム酸類似金属塩による皮膜(例；タングステン酸塩，ジルコニウム酸塩，モリブデン酸塩など)

クロム酸類似金属塩による皮膜+有機または無機コーティング

有機インヒビター系皮膜

6価クロムクロメート代替技術に求められるのは，毒性がないこと，耐食性が良いこと，低コスト（6価クロムクロメート皮膜と同等あるいはそれ以下），各種色調を有すること（光沢，有色，黒色），皮膜物性（塗装密着性，トルク特性，電導性など），現行のめっきプロセスラインを大幅に変えることなく導入しうることなどが挙げられる。上記の6価クロムクロメート代替技術のうち技術的，コスト的に実現達成段階に達したものは3価クロムクロメート皮膜をベースとしたものであり，現在10社あまりの薬品メーカーから3価クロム化成液が販売されている。各自動車メーカーでは，ELV指令に対して3価クロムクロメート皮膜で対応する予定となっている。

4.2 3価クロムクロメート皮膜の概要とその特性

1) 皮膜生成機構

3価クロム化成液の組成例を，表9に示す。クロム成分としては， $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ， CrCl_3 などの Cr^{3+} 成分に，硝酸塩などの触媒成分を加えたものを主成分として，これにシュウ酸，マロン酸，クエン酸などの有機キレート剤を加えた液が使用されている。これらの成分以外に，研磨作用をもたらすフッ化物，耐食性を向上させるため膜改質剤としてコロイダルシリカ，ケイ酸塩コバルト塩，チタン酸，モリブデン酸，タングステン酸などが添加されている。初期の3価クロムクロメート処理は，クロム濃度が高く，処理温度も60～100と高く，処理時間も60秒と長いものであった。環境対応型として2000年頃からめっき薬品メーカーからは，温度が30～60以下（室温レベルも可能なものがある），処理時間30秒程度のものも市販されている。

3価クロメート皮膜の析出は，従来クロメートと同様に亜鉛が溶出し，これに伴って界面のpH上昇が起こり，水酸化クロムが沈着して生成する。3価クロム化成液のpHは，水酸化クロムが沈着しやすい1.8～2.2程度が採用

されている。3価クロムクロメート皮膜は，pHが高いため，その膜厚は50～60nmと薄いものが多い。

3価クロムの耐食性を向上させる方法としては，3価クロメート化成液にケイ酸化合物や他の膜改質剤を添加することによって3価クロムクロメート皮膜の厚膜化（数倍～10倍程度）が行われている。また，ダブルクロメート処理やトップコートが行われることがある。

表9 3価クロムクロメート化成液の組成例(特許より)

	(g/L)			
	浴1	浴2	浴3	浴4
塩化クロム	100	50	50	
硝酸クロム				15
硝酸ナトリウム	100	100	100	10
硝酸コバルト			3	
フッ化ナトリウム	15.75			
クエン酸	26.5			
マロン酸		31.2	31.2	
シュウ酸				10
pH	2.5	2.0	2.0	2.0
処理温度	沸騰	60	60	30
処理時間	30s	60s	40s	40s

2) プロセス

基本的なプロセスは、従来のクロメート処理と変わらない。

亜鉛めっき 水洗 活性化（希硝酸浸漬） 水洗 クロメート処理（空中放置） 水洗 加熱乾燥

光沢クロメート皮膜を得るには、薬品濃度が低く、処理時間が30秒程度、温度も30~40が採用されている。光沢性を上げる場合には、フッ化物なども添加されている。有色クロメート皮膜を得る液では、 Cr^{3+} 薬品濃度が高く、処理時間が長く、浴温も40~60とするものが多い。黒色クロメート皮膜は、染色タイプが利用されていたが、色調、耐食性があまり高くはない評価を受けていたが、最近の黒色クロメート皮膜は、1液プロセスのものも開発され、その耐食性も改善され、量産化の評価段階に達しているものもある。

3価クロメート処理の管理項目としては、処理液のpH、薬液濃度、不純物濃度などがある。このうち、pHは、色調、膜厚などに大きな影響を及ぼすため、厳密に管理することが求められる。pHが耐食性に及ぼす影響を、**図8**に示す。pHは低すぎても高すぎてもクロメート皮膜の形成は不充分となり、耐食性は低下する。なお、クロメート処理を行うと、液のpHは上昇するため、これをモニタして一定範囲内に管理する必要がある。pH調整には、硝酸と水酸化ナトリウムが使われる。

液の濃度管理項目は、3価クロム濃度で行っている。処理量に応じた補給（例えば、1m²処理当たり2~10mLなどと決める）なども行われる。現場での液中の3価クロム濃度測定としては、酸化還元滴定法によるクロム定量法が利用される。

クロメート処理を行うと Zn^{2+} が溶出するので、その濃度は増加する。亜鉛濃度が20g/Lを越え

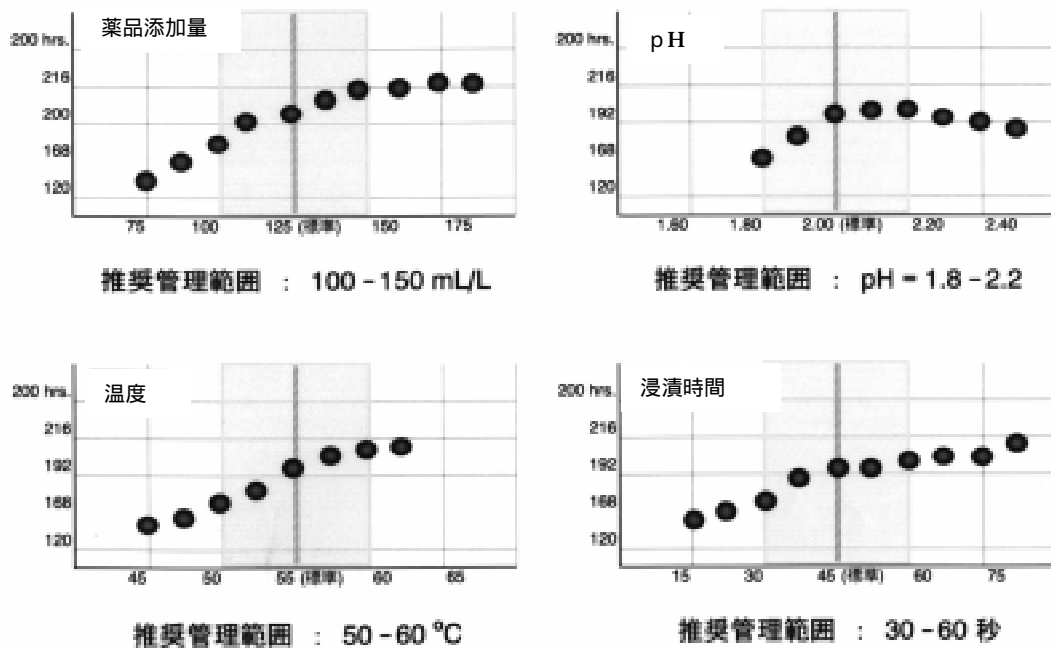


図8 処理条件による耐食性への影響例

白錆発生までの時間(アテックジャパン エコライ技術資料³⁹)より)

るようになると耐食性が低下する。バレルめっきのように液の汲み出し量が多い場合には、連続作業時に10～15g/L一定となる。Zn²⁺濃度が高くなり耐食性が低下した場合には、液を更新する（半量あるいは全量）。

不純物の許容量は、従来クロメートほど高くない。鉄イオンは、品物で亜鉛めっきが付着していない露出部分があると処理中に鉄イオンとして溶出して浴を汚染する。もちろん、この露出した部分には3価クロムクロメート皮膜が生成しないため、短時間で赤錆が発生する。処理液の鉄濃度が増加するにしたがって耐食性は低下する（許容量；100～200ppm）。なお、銅イオンが存在すると耐食性が低下する（許容量：5～10ppm）。

3) 3価クロメート皮膜の特性

当初の3価クロムクロメート皮膜の耐食性は、6価クロムクロメート皮膜ほど高いものではなく、トップコートなどが行われていた。しかし、膜質改良剤を併用するなどのめっき薬品メーカーの努力によって、現在では6価クロムクロメート品と遜色がないレベルに到達している。

3価クロムクロメートの塩水噴霧試験結果を表10に示す。メーカーによるばらつきは大きいですが、6価クロムクロメート皮膜と同等性能に達していることがわかる。

耐食性には、液組成（触媒、膜質改良剤の種類など）、薬品濃度、pH、処理温度、浸漬時間、攪拌状況、不純物濃度、亜鉛めっきの種類などに関係する。3価クロムクロメート皮膜の塩水噴霧試験においては、6価クロムクロメート品よりも品物によるばらつきなども起こりやすくなるので、管理には注意を払う必要がある。

3価クロムの耐食性特性としては、乾燥温度に強いことが上げられる。乾燥温度による耐食性の変化を図9に示す。従来のクロメート皮膜は、70以上の高温で乾燥されると急激な脱水を起こしクロメート皮膜上にマクロクラックが発生し、耐食性が著しく低下する。これに対して、3

表10 代替処理剤の塩水噴霧試験結果（静岡県浜松工業技術センターめっき技術講習会2002.4.26）

処理液	24h	48h	72h	96h	120h	240h	360h	
A	異常なし	異常なし ～1%	異常なし ～1%	異常なし ～1%	異常なし ～30%	～3% ～20%	～1% ～10% ～30%	70～80% 70～80%
B	異常なし	異常なし 異常なし	異常なし ～1%	異常なし ～1%	異常なし ～1%	～1% ～1%	～1% 0～1% ～1%	～10% 50～60%
C	異常なし ～1%	異常なし ～1%	異常なし ～1%	～1% ～1%	～1% ～1%以上	～50% ～50%	80～90% 80～90%	～100% 赤錆
D	50%以上 50%以上	70%以上 70%以上	90%以上 90%以上	70%以上 90%以上	～100% ～100%	～90% ～100%	90%以上 ～100%	～100% 赤錆
E	～1% ～1%	～1% ～1%	1%以上 5%以上	1%以上 1%以上	～1% 1%以上	～30% ～50%	～70% ～80% ～80%	～100% 赤錆
F	～1% ～1%	～1% 異常なし	～1% 1%以上	1%以上 1%以上	1～3% 1～3%	～80% ～90%	～100% ～100% ～100%	～100% 赤錆
ユニクロ (6価Cr)	異常なし	異常なし	異常なし 異常なし	異常なし ～1%	異常なし ～1%	30～40% ～60%	～90% ～100%	～100% 赤錆
イエロー (6価Cr)	異常なし	異常なし	異常なし 異常なし	異常なし ～1%	異常なし ～1%	～1% ～1%	～3% ～10%	

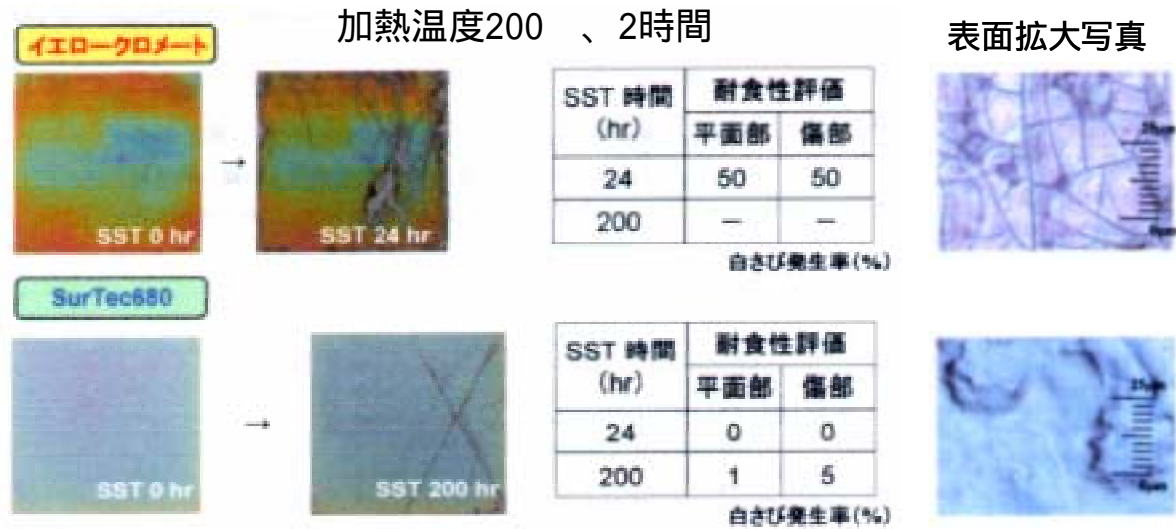


図9 加熱による耐食性への影響
(ムラタ SurTec680 (技術資料³⁶)より)

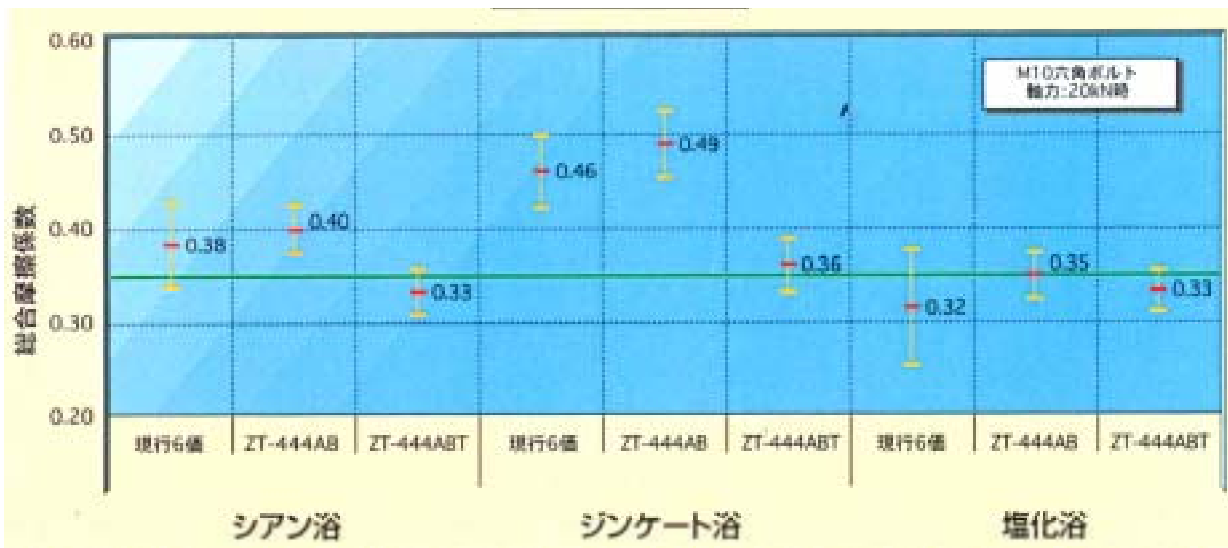


図10 各メット皮膜のトルク性能の比較
(ディップソール ZT-444T (技術資料⁴¹)より)

価クロムクロメートは、高温乾燥してもそれほど耐食性は低下しない。これは、クロメート皮膜中の水和水が少なく、クラック発生が起こらないことと関係すると考えられている。

6価クロムクロメート皮膜の特長であった自己修復作用は3価クロムクロメート皮膜は持っていない。しかし、膜質改良剤を含有させたものでは自己修復作用のあるとの報告もみられる。膜質改良剤を用いることによって折り曲げ時の耐食性が改善できる例なども報告されており、今後の展開が期待される。

クロメートの用途としては、ボルト、ナット、ネジなどの利用が多い。締め付け時のトルク特性は、部品組み立ての作業性に影響を及ぼすため従来のクロメートと同等のものが求められる。3価クロムクロメート皮膜のトルク特性ならびに摩擦係数を図10に示す。トルク係数は、従来クロメートと同等である。なお、トルク値についてはトルク改良剤なども利用して改良することが

できる。

3価と6価クロムのクロメート処理の比較表を、表11に示す。

表11 3価クロム化成処理と6価クロムクロメート処理の比較²⁴⁾

	3価クロム化成処理	6価クロムクロメート処理
処理濃度	60～150(m/L)	10～20(g/L)
処理温度()	30～80	室温～30
処理時間(秒)	20～90	15～25
老化性	比較的良好	-
排水処理性	比較的容易 (有機酸系を除く)	6価クロムの還元処理
管理性	1.6～2.4 pH管理必要	pH管理不要
薬品単価 (6価クロメートを1とする)	1.5～2.5	1

3価クロム化成処理剤の処理条件は各メーカー処理剤の範囲

4.3 市販のクロメート代替処理薬品

各薬品メーカーが市販しているクロメート代替処理剤を表12に示す。薬品の選定においては、使用されている亜鉛めっきの種類、めっき工程、排水処理施設などが関係するので、採用にあたってはメーカーと詳細な打ち合わせが必要である。

5.まとめ

講義資料をまとめるにあたって、これほど急速に進歩しためっき技術はあまりないように思われた。6価クロメートは、半世紀にわたる実績があり、広く普及している。一方、環境問題を追い風とした3価クロムクロメート処理については、市場レベルに到達してから日が浅く、規格すらない状態にある。また、実使用条件下での長期耐久性などについては未知数な面もある。皮膜の品質・ロット間についてもばらつきもみられるが、その皮膜特性・プロセスの改善は日進月歩の勢いがあり、十分対応できる技術に成熟すると思われる。すでに、欧州では3価クロムクロメート採用する企業がかなり増加していると聞きおよび、我が国でも、今後ますます展開されるものと感じさせられた。

表面処理を取り巻く環境はこれからも厳しい方向がでてくるが、これを乗り越える技術を開発し、提供することは、企業のみならず技術者にとってやりがいのある仕事であり、社会への責務でもある。

謝辞

本資料を作成するにあたって、多く論文・解説などを参考にさせていただきました。また、各薬品メーカーの方々からも貴重な資料・カタログ・見本などを頂き、参考とさせていただきました。関係各位に深く感謝します。

表12 市販されている6価クロム代替処理²⁴⁾

表面処理剤メーカー	製品名	皮膜概要
荏原コージライト(株)	トライバレントプロセス 100(外観型・光沢皮膜) 200(耐食性型・光沢皮膜) 300(耐食性型・有色皮膜) 400(無機タイプ・有色皮膜) 600(有機酸タイプ・有色皮膜。)	3価クロム化成皮膜
ドイツソーラ(株)	ZT-444SR(静止用・有色) ZT-444A,B,C(回転用・有色) ZT-444Y(静止・回転用・黄色) ZT-441SR(静止・回転用・無色) ZTB-447AKC(黒色ハットル用) ZTB-447SKR(黒色ラ妙用) IZ-264ABc(亜鉛合金Zn/7%Ni有色) IZ-264T(亜鉛合金Zn/15%Ni有色) SN-247SR(亜鉛合金Sn/80%Zn有色)	3価クロム化成皮膜 " " " " " " " " "
日本表面化学(株)	トライナープロセス 4K049(光沢・外観型) 4L052(光沢・耐食型) TR-173(有色・有機酸含) TR-174(無機皮膜) TR-175(有色・有機酸不含・無機) TR-170(無機仕上げ) TR-401(WAX仕上げ) TR-105(有機仕上げ,低トルク) 5P038(外観型) TR-183(黒色有機酸型) TR-184(黒色下地用) TR-185(黒色無機酸型)	3価クロム化成皮膜 " " " " " トップコート " " " 基本薬剤TR-173 " TR-174 " TR-175
ユケン工業	メタスプロセス YFE(完全無機タイプ・青～薄黄色) YFA(低有機酸タイプ・薄黄色～薄桃色)	3価クロム化成皮膜 " "
(株)ムラタ (SurTec社OEM国産)	クロマイティング法 SurTec680(青色・有色1処理1,2) " 695(黒色・有機酸系) " 555, 555S(樹脂系トップ, コート)	3価クロム化成皮膜 処理条件の相違により 青色と有色がえられる
カニングジャパン (輸入品)	トライパスELVブルー(耐食性青色) トライパスウルトラブルー(耐食性青色) トライパスブルー(外観青色) トライパスXL(外観青色) クロマックELV(有色) トライパスELV3000(Zn-Ni合金黄色) トライパスELV4000(Zn-Fe合金黒色) JS600,JS500(トルク調整剤) CJイエロー・ディップ(黄色強化剤)	3価クロム化成皮膜 " " " " " " " "
奥野製薬工業(株)	ESコート606(ジケート浴,酸性浴用,無機タイプ) ESコート701(シアン浴用,無機タイプ) ESコート(シリカ含有,有機酸タイプ) ESコート30(シリカ含有,有機酸タイプ) ESコート30(シリカ含有,有機酸タイプ,有色) ESコートブラック(銀塩含まず有機酸タイプ黒色)	3価クロム化成皮膜 " " " " " "
アトテック・ジャパン(株)	エコトライ(有色皮膜) エコトリブルー・ウルトラ(無機皮膜含有) コロシールCFS(シリカ系仕上げ) コロシール412(トルク調整剤)	3価クロム化成皮膜 " トップコ外 トルク調整
メルテックス(株)	スプレントナー・プリルー TC-1580M,R,BR	3価クロム化成皮膜
(株)タイホー	ユニクロ920(光沢) パワーコート903(シルバー色) パワーコート903Y(黄色着色) パワーコート910(黒色)	3価クロム化成皮膜 " " "
(株)三原産業	ラスターM-200(淡干渉色) ラスターM-100(淡青色) ラスターMY-200(着色) ラスターM-300(淡黄色干渉色) ラスターM-400(黒系干渉色) ラスターM-300(淡黄色干渉色,パキング用)	3価クロム化成皮膜 " " " " " "
日本ダクロシャムロック社	ジオメットシルバーメタリック	3価クロム系処理剤

参考文献

	タイトル	著者	雑誌名	Vol	No	ページ	年
各種便覧・単行本							
1)	めっき教本	電気鍍金研究会編	日刊工業				
2)	環境調和型めっき技術	電気鍍金研究会編	日刊工業				
3)	実用めっき	日本プレーティング協会編	横書店				
4)	金属表面技術便覧		日刊工業				
5)	金属表面技術総覧						
6価クロメート関係							
6)	クロメート皮膜	伊崎輝明	表面技術	50	6	545	1999
7)	亜鉛めっきのクロメート処理	興水勲	実務表面技術	32	10	539	1985
8)	亜鉛のクロメート処理皮膜生成についての実験的検討	久松敬弘 他	金属表面技術	18	10	394	1967
9)	pH一定条件における亜鉛によるクロメート還元反応	久松敬弘 他	金属表面技術	19	11	468	1968
10)	有色クロメートの腐食進行状態	花形晴雄 他	実務表面技術	29	2	112	1982
11)	亜鉛めっきの高耐食性緑色クロメート処理	高橋 亘	実務表面技術	32	6	264	1985
12)	自動車の防食について	後藤健一	実務表面技術	32	6	258	1985
13)	亜鉛めっき・亜鉛系合金めっきの黒色クロメート	青江徹博	電気鍍金研究会講演資料	2	3	8	1989
14)	Stabilization of Black Chromate Conversion Coating on Zinc	R.E.Van et.al.	Plating & Sur. Finish.	67	5	86	1980
15)	Internal stress in black chromate coatings	N.M.martyak	Plating & Sur. Finish.	87	2	77	2000
16)	めっき現場のトラブルと対策 亜鉛めっきと亜鉛合金めっき	日本表面処理機材工業会	実務表面技術	94	33	3	1986
17)	Trouble shooting of chromates	D.H.Kinder	Plating & Sur. Finish.	64	7	20	1977
18)	めっき皮膜の大気暴露試験 - 亜鉛めっきの大気腐食 -	外川靖人 他	金属表面技術	32	7	336	1981
19)	複合サイクル試験による表面処理材の耐食性評価	三吉康彦	実務表面技術	32	6	319	1985
20)	クロムおよびミスト	滝沢顕彦	実務表面技術	33	11	466	1986
21)	めっき技術便覧		日刊工業				

参考文献

	タイトル	著者	雑誌名	Vol	No	ページ	年
代替クロメート関係							
22)	クロメート代替処理法の動向	青江徹博	表面技術	49	3	223	1998
23)	六価クロムフリー処理剤の現状と対応	青江徹博	めっき技術	15	2	1	2002
24)	OEA技術レポート No.2613, No.2621, No.2713	青江徹博					
25)	6価クロムフリー対応の表面処理技術	野口裕臣	表面技術	53	6	364	2002
26)	6価クロムフリー表面処理技術	軽部健志 他	表面技術	53	6	368	2002
27)	Replacing hexavalent chromium	RP.C.Wynn et.al.	Trans.Inst. Metal Finish.	79	2	B27	2001
28)	自動車における6価クロム代替処理技術の動向	國枝直宏	表面技術	54	8	512	2004
29)	自動車用表面処理鋼板の開発	入江広司 他	金属	74	6	536	2004
30)	家電用クロメートフリー化成処理鋼板の現状と動向	吉見直人 他	金属	74	6	543	204
31)	3価クロム(III)による亜鉛めっきの化成処理とその耐食性	野口裕臣 他	表面技術	51	8	865	2000
32)	3価クロム型無機防錆皮膜形成剤	福岡貴之	表面技術	53	6	372	2002
33)	Clear Chromates:Theory and Practice	K.P.Klos	Products Finish.	52	9	71	1988
34)	Znめっき用3価クロムクロメート	長谷川 史	表面技術	53	6	376	2002
35)	Cr(VI)フリークロメート処理について	各社クロメート資料	めっき技術	15	4	35	2002
36)	クロマイティング法SurTec680資料	株ムラタ					
37)	メッキYFAプロセスについて 他	ユケン工業(株)					
38)	アイテックC-8000資料 他	アイコケミカル(株)					
39)	エコトライ資料 他	アテックジャパン(株)					
40)	トイバブル-資料 他	カニングジャパン(株)					
41)	ZTシリーズ資料 他	テックソール(株)					
42)	マスターM-200資料 他	株三原産業					
43)	パワーコート903 他	株タイホー					
44)	トライナー-TR-713 他	日本表面化学(株)					
45)	イコガードZEC-888 他	株放電精密加工研究所					