

# 塗布型クロメートの乾燥温度による皮膜構造変化

## Structural Changes in Dry-in-place Chromate Films at Various Drying Temperatures

須田 新<sup>\* (1)</sup> 荻野 陸雄<sup>\* (2)</sup> 宮脇 憲<sup>\* (3)</sup> 前田 重義<sup>\* (4)</sup>  
Arata SUDA Takao OGINO Toshi MIYAWAKI Shigeyoshi MAEDA

### 抄 録

DTA, SIMS, XRD, XPS を用いて乾燥温度400°Cまでの塗布型クロメートの皮膜構造の変化を調べた。Cr(VI)–Cr(III)–PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>系溶液から得た粉末のDTAの結果からは85~200°Cに吸熱、200~400°Cに発熱ピークが得られた。SIMSの結果からは、吸熱が終わる200°Cで高分子量のフラグメントが認められることから、この吸熱では高分子化反応が起こっていると考えられた。高分子量化した皮膜は、続く発熱で部分的に分解した。XPS解析ではCrO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub>, CrPO<sub>4</sub>の析出組成を明かにし、吸熱では組成に明かな変化がなかったが、発熱では僅かにCrPO<sub>4</sub>が増加した。しかし吸熱反応では、水難溶成分の主成分であるCr(III)が減少しCr(VI)が増加し、続く発熱反応ではCr(VI)が減少した。このことは発熱反応では脱酸素還元反応が起こっているものと考えられた。

### Abstract

Structural changes in dry-in-place chromate films at drying temperatures up to 400°C have been investigated using DTA, SIMS, XRD and XPS. DTA of the deposits from a solution containing Cr(VI), Cr(III) and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> species showed two distinct peaks due to endothermic (85~200°C) and exothermic (200~400°C) reactions. SIMS analysis indicated the presence of high molecular fragments at the final endothermic stage (~200°C), suggesting that polymerization occurs, but the polymerized films partially decomposed at the subsequent exothermic stage (around 300°C). XPS analysis disclosed that the deposits consist of CrO<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>3</sub> and CrPO<sub>4</sub> at the exothermic stage. In respect to the ratio of water-insoluble components of the deposits, however, the endothermic reaction caused a decrease in the Cr(III) species (major part) and an increase in the Cr(VI) (minor part), while in the subsequent exothermic reaction, the Cr(VI) decreased, suggesting that a deoxygenation reaction occurs.

---

表面技術 第44巻 第10号にて発表

- \* (1) 総合技術研究所 鋼板表面処理研究センター 研究員
- \* (2) 総合技術研究所 鋼板表面処理研究センター センター所長
- \* (3) 総合技術研究所 中京技術センター センター所長
- \* (4) 総合技術研究所 所長