3 価クロム系化成皮膜の現状と課題

小林 靖之^a

^a(地独)大阪市立工業研究所(〒536-8553 大阪市城東区森之宮 1-6-50)

Current State and Future Agenda for Trivalent Chromium Conversion Coatings

Yasuyuki KOBAYASHI^a

^aOsaka Municipal Technical Research Institute(1-6-50, Morinomiya, Joto-ku, Osaka-shi, Osaka 536-8553)

Keywords : Chemical Conversion Coating, Trivalent Chromium, Cobalt, SVHC

1. はじめに

化成処理(Chemical Conversion Coating)とは、処理溶液と金属材料を浸漬などの方法により接触させることによって、金属表面での(電気)化学反応によりその表面に固着性のある不溶性の生成物(皮膜)を作製する処理のことである。得られた皮膜の物理的あるいは化学的特性を利用することで、金属の防食、密着性に優れた塗装下地、あるいは塑性加工用潤滑下地として使用されている。化成処理の歴史は古く、リン酸塩処理の基礎技術が開発されたのは100年以上前のことである。低コスト、省エネルギー、高品質で、かつ生産性が高いことから、幅広く利用されている。特に鉄鋼へのリン酸亜鉛処理、亜鉛めっきやアルミニウム合金材へのクロメート処理などが代表的な例である。

世界的な環境規制の流れにより、化成処理も新たな技術開発を求められている。リン酸亜鉛処理においては、鉄や亜鉛などの重金属、リンなどを含んだ環境負荷の高い大量のスラッジが産業廃棄物となる。このため、ジルコニウム系を中心とした、重金属・リンフリーの化成処理プロセスへの転換が進められている。クロメートについては、各種規制に対応すべく6価クロムを使用しない3価クロム系の化成処理に移行しつつある。

本解説では、3価クロム系化成処理について、欧州規制の動向、3価クロム化成処理の現状と問題点、ならびに最近の開発動向について解説する。

2. クロム系化成処理にかかわる欧州規制

クロメート処理では、処理液に6価クロムを使用していることではなく、クロメート皮膜に含まれるクロムがCr(VI)の状態で存在することが問題であった。Cr(VI)は水に非常に溶けやすく強力な酸化作用を持つ化合物である。発がん性があり、皮膚などに付着すると皮膚炎や腫瘍を起こし、長期間にわたって取り込んでいると呼吸器系や消化器系疾患を引き起こすといわれている。Cr(VI)を含んだ廃棄製品中からの溶出により土壌・水系が汚染され、最終的には人体へ取り込ま

れることが懸念される。

欧州連合(EU)では1990年代から規制の動きが加速し、ELV指令(2000年10月施行)やRoHS指令(2006年7月施行)などの環境に対する規制が次々と制定されてきた。自動車業界や電気・電子機器業界では早くから製品へのCr(VI)などの有害物質含有が制限されており、現在では3価クロム化成処理に切り替えが完了している^{2)~7)}。しかし、それ以外の業界では3価クロム系化成処理への切り替えが完全に完了していないところもあり、めっき専門家は3価クロム化成処理ラインとクロメートラインを併用し、製品によってプロセスを使い分けている。また、最近でも我々の公設試験機関にも明らかにクロメート製品と思われる試験体を持ち込まれることがある。いずれにしろ、将来的には6価クロム全廃の方向性は変わらない。

6価クロムの規制に続いて、近年コバルト化合物の規制の動きが活発化している。欧州のREACH(Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals)規制では、欧州化学物質庁(ECHA)から2008年より高懸念物質(SVHC)が順次公表されており¹⁾、最終的には約1500種に達するとみられている。2010年12月に公表されたSVHCのリストに、硫酸コバルト(II)、硝酸コバルト(II)、炭酸コバルト(II)、酢酸コバルト(II)など各種コバルト塩が掲載された。また、日本国内においては、2012年に労働安全衛生法および特定化学物質障害予防規則が改正され、「コバルトおよびその無機化合物」が特定化学物質(特化物)の第2類に追加された。これにより、コバルト化合物を取扱い作業が特化物としての規制を受けることになった。当研究所においても、コバルトを含む特化物を使用した実験は、特化物対応設備のある実験室での使用が義務付けられている。これらの規制は、ただちにコバルトの使用を制限するものではないが、作業従事者への発がん性や疾患のリスクが今後問題となるとと思われる。

2015年1月に東京ビッグサイトで開催されたSURTECH2015-表面技術要素展-において、化成処理薬品サプライヤー数社と情報交換させていただく機会があった。各社のブースには従来のコバルト含有化成皮膜に加えて、環境対応型のコバ

ルトフリー化成皮膜製品が展示されていた。皮膜の外観・色調はほぼ同等で、耐食性に関してもコバルト含有品に匹敵するものも開発されており、今後もコバルトフリー化の流れは加速するものと思われる。

3. 3 価クロム化成皮膜

3 価クロム化成処理については、販売されてから既に 10 数年が経過し、皮膜の耐食性能をはじめ優れた特性をもつ皮膜の形成技術が確立されている。詳細については文献や解説を参照されたい^{2)~8)}。

3 価クロム化成処理液は、塩化クロム(Ⅲ)や硝酸クロム(Ⅲ)を主成分とし、硝酸塩、シュウ酸・マロン酸・クエン酸などの有機多塩基酸で構成されている。さらに、耐食性向上に効果のあるコバルト塩(Ⅱ)を添加するのが一般的である。コロイダルシリカなどのケイ素化合物やフッ化物なども添加されている。クロメート処理液に比べて、クロム濃度が高い、pH が高い(1.8 ~ 2.2)、処理時間が長い(60 秒程度)、処理温度が高い(30 ~ 60 °C 程度)、などの違いは見られるが、基本的な処理プロセスは従来のクロメート処理と同様である。3 価クロム化成処理はクロメート処理に比べて浴管理が重要である。特に、薬剤濃度、処理液の pH、不純物濃度、処理後の乾燥条件については適切に管理することが必須である。不純物許容量はクロメートより少なく、亜鉛は 10 ~ 20 mg/L、鉄は 100 ~ 200 mg/L、銅は 5 ~ 10 mg/L 程度である。また、めっき浴種によっても化成皮膜の耐食性に差がみられ、ジンケート浴から得られる亜鉛めっきの化成皮膜がより優れているといわれている。

化成皮膜の形成は電気化学的な金属の腐食反応を基本にしている。金属表面を微視的にみると、アノード部とカソード部が存在する。アノード部で素地金属の溶出反応が起るとともに電子が発生する(式 1)。カソード部ではアノード部で発生した電子により、水素イオン、あるいは酸化剤が還元される(式 2 ~ 4)。カソード反応による水素イオンの消費、あるいは水酸化物イオンの発生によって素地金属近傍の pH が上昇し、Cr(Ⅲ)イオンの加水分解によって不溶性の Cr(OH)₃ が生成する(式 5)。

このように金属の溶解反応が駆動力となって化成反応は進行する。実際の皮膜形成反応はこれほど単純ではなく、添加した種々の金属イオンおよびアニオン、有機酸などが取り込まれた水和酸化物であることが多い。Cr(VI)を含み自己修復性があるとされるクロメート皮膜とは異なり、3 価クロム化成皮膜の場合はバリア型の保護皮膜であるため、十分な耐食性をもつ皮膜を形成するためには、析出状態の制御、すなわち析出結晶制御や均一性などが重要となる。化成処理の反応は電気化学反応と化学平衡反応の微妙なバランスで成り立っている。そのため、薬剤の種類や濃度、溶液の pH、処理温度などの管理が極めて重要な因子となる。

図 1 亜鉛めっき上に形成した 3 価クロム化成皮膜の破断面 SEM 写真

図 2 XPS による 3 価クロム化成皮膜の深さ方向分析

図 1 に市販 3 価クロム化成皮膜浴から作製した厚付けタイプの化成皮膜の破断面 SEM 写真を示す。皮膜の厚さは 300 nm 程度である。皮膜は粒径が数 10 nm 程度の微細な粒状析出物で構成されており、全面にわたって緻密な皮膜が形成されていることがわかる。

化成皮膜内部の構造は、図 2 の XPS 深さ方向分析結果に見られるように膜厚方向に対して一定組成の Cr, Zn, Co を含有する皮膜である。皮膜中の亜鉛は化成反応中に素地から溶出した亜鉛イオンが Cr(Ⅲ)イオンの加水分解反応の過程で共沈したものである。また、数%程度のコバルトが皮膜全体にわたって均一に取り込まれていることがわかる。

4. コバルト塩添加効果

3 価クロム化成処理浴に Co(Ⅱ)塩を添加することで、耐食性が著しく向上することは早くから見出され、現在使用されている高耐食性の化成処理液にはコバルト塩が添加されている^{6)~13)}。しかしながら、Cr(VI)イオンが存在しないはずの 3 価クロム化成皮膜から、溶出試験によって Cr(VI)が検出されることが問題となっている^{8),13)}。Cr(VI)の生成は、有機酸の種類・濃度、硝酸イオン濃度、浴 pH、処理温度、および乾燥温度など種々の因子に大きく影響し、製造メーカーによっても生成量が異なる¹³⁾。また、処理後の時間経過によって Cr(VI)生成量が増加し、その後は一定となる。伊藤らは、皮膜中に取り込まれたコバルトが空気中の酸素によっ

て Co(Ⅲ) に酸化され、これが酸化剤となって Cr(Ⅲ) が Cr(Ⅵ) へと酸化されるメカニズムを提案している⁹⁾。しかし、Co(Ⅱ) から Co(Ⅲ) への酸化反応がどのようにして起こるのかについては明確に説明されていない。

コバルトは 2 価と 3 価の状態で存在することがほとんどである。Co(Ⅱ) は広く多様な単塩が知られており、水溶液中でも安定である。一方、Co(Ⅲ) は単純な化合物では比較的不安定で、錯体化することで安定な状態で存在できる^{14),15)}。コバルト(Ⅲ) 錯体は遷移金属の中でも多様な錯体を形成する。Co(Ⅲ) イオンは次式からもわかるように強い酸化性を示す¹⁶⁾。

Co(Ⅲ) イオンは強力な酸化剤であるため、単純な Co(Ⅲ) イオンを作るのは難しい。一般に Co(Ⅲ) 錯体の合成は Co(Ⅱ) 水溶液にアンモニアなどの配位子の存在下で酸素を吹き込むことによって合成をおこなう。錯形成剤を含まない水溶液中では Co(Ⅱ) の酸化は電位的に不利である(式 6)が、アンモニアなどのある種の配位子の存在により酸化還元電位が卑にシフトし酸化が容易に進行するようになる(式 7)。

この現象は結晶場理論¹⁴⁾により説明することができる。結晶場理論では、遷移金属元素と配位子とが結合して錯体を形成したときの電子状態を考慮する。Co(Ⅱ) は d 軌道に 7 個の電子をもっている。配位子のない孤立したイオンの状態では、5 つの d 軌道は縮重して同じエネルギー状態にある。錯体形成を形成すると、5 つの d 軌道は縮重が解けて 2 種類のエネルギー順位に分裂する(図 3)。中心の金属イオンに対し 6 つの頂点に配位した八面体型錯体の場合、エネルギーの低い t_{2g} 軌道とエネルギーの高い e_g 軌道に分裂し、2 種の d 軌道間にエネルギー差 Δ_0 が生じる。 Δ_0 の大きさは金属イオンの種類、電荷、配位子の性質によって決まる。引き起こされる順位の分裂が小さい配位子は弱配位子、分裂が大きな配位子は強配位子と呼ばれ、一般的な配位子については順列が

図 3 八面体錯体の Co²⁺ の電子状態

I⁻ < Br⁻ < Cl⁻ < NO₃⁻ < OH⁻ < H₂O, シュウ酸 < -NCS⁻ <

ピリジン, NH₃ < エチレンジアミン < ピピリジル < NO₂⁻ < CN⁻

図 4 配位子の分光化学系列

知られている(図 4)¹⁵⁾。これは、分光化学系列と呼ばれる。Co(Ⅱ) の場合、水分子やハロゲン化物イオンなどの弱配位子では、 Δ_0 が小さいため 7 個の電子は図 3 (a) のような電子配置(高スピン配列)となる。一方、アンモニアのような強配位子では Δ_0 が大きいので、図 3 (b) のような電子配置(低スピン配列)となる方がエネルギー的に有利となる。

水和イオンを酸化するには図 3 (a) の t_{2g} 軌道の電子が引き抜かれることになるが、この場合には結晶場の安定化エネルギーが大きくなる反応であるため、極めて起こりにくい反応であることがわかる。一方、アンミン錯体の場合には、 e_g 軌道の電子が引き抜かれ、それにより結晶場の安定化エネルギーが小さくなるため、容易に Co(Ⅲ) へと酸化が進行する。このように、コバルトの酸化還元反応には配位子の種類が大きな役割をもつ。

3 価クロム化成浴中には主成分としてシュウ酸・マロン酸などの有機酸が存在する。図 4 の分光化学系列でみると、有機酸は水分子と同じ順列にあり弱配位子である可能性が高い。そのため、有機酸の配位が Co(Ⅲ) への反応を促進しているとは考えにくい。浴中に多量に存在する硝酸イオンは酸性溶液中で還元され亜硝酸イオンを形成する(式 3)。亜硝酸イオンは分光化学系列から強配位子に分類されることから、コバルトに配位した場合には容易に Co(Ⅲ) に酸化することが予想される。これは、浴中に硝酸イオン濃度が増加すると Cr(Ⅵ) 生成量が増加する結果とも一致する¹³⁾。皮膜中のコバルトの状態については明らかになっていないが、コバルト周囲の配位状態がコバルト錯体の価数変化に大きく影響するのは間違いない。

研究室で保管していた市販浴から作製した 3 価クロム化成皮膜およびクロメート皮膜表面の XPS Cr3d スペクトルを図 5 に示す。これらのサンプルは 10 年以上前に作製したものである。クロメート皮膜には Cr(Ⅵ) に由来するピークが認められるが、3 価クロム化成皮膜には Cr(Ⅵ) に由来する明瞭なピークは認められず、XPS で検出できる程度の Cr(Ⅵ) は認められていない。このことから、コバルトの酸化還元反応が繰り返され、皮膜中の Cr(Ⅵ) 生成量が多くなるわけで

図 5 亜鉛めっき上に形成した化成皮膜の XPS Cr2p スペクトル
(a) 3 価クロム化成皮膜(10 年前に作製)
(b) クロメート化成皮膜

はなく、一度安定な Co(Ⅱ)が生成するとそれ以上の反応は起こらないものと考えられる。

5. 最近の開発動向

今後の3価クロム化成皮膜の開発は、大きく二つの方向に進むと考えられる。一つはコバルトを含有するが皮膜中でCr(VI)が生成しないような皮膜の開発、もう一つはコバルトを含有しない皮膜の開発である。残念ながらこれらに関する技術情報はほとんどないのが実情であるが、特許などからの情報について以下にまとめる。

前者の化成皮膜については、化成処理液中にCr(VI)溶出抑制剤を添加して、皮膜中でのCr(VI)生成反応が起こらないようにしている。ピロガロール¹⁷⁾、タンニン酸¹⁸⁾、没食子酸¹⁸⁾などの多数のフェノール性ヒドロキシ基を持つ複雑な芳香族化合物やD-グルコン酸¹³⁾を添加すると、Cr(VI)の溶出を抑えることができる。これは、Co(Ⅲ)によるCr(Ⅲ)の酸化反応よりも、これらの有機化合物が酸化されやすいため、Cr(VI)の生成を抑えることができると思われる。

後者については、現在、複数の表面処理薬品サプライヤーから環境対応のコバルトフリー化成処理液が上市されている。技術発表¹⁹⁾や特許^{20),21)}がいくつかある以外にはほとんど情報が開示されていないため、詳細についてはわからない。光沢(白色)・黒色タイプ、有機酸浴・無機酸浴(ケイ素含有)タイプ、静止浴用・パレル浴用、など様々な種類の化成処理液が開発されている。耐食性については課題が残るものもあるが、コバルト含有化成皮膜に匹敵するものも得られている。

6. おわりに

クロム系化成処理に関しては、ELV指令、RoHS指令による6価クロムの規制に始まり、近年のREACH規則によるコバルト化合物の制約が加わり、第2の変革期に入っている。

2000年以降の3価クロム化成処理の開発速度は速く、技術課題の大部分を数年で解決することができた。今回のREACH規制対応に関しても新たな技術開発で克服されるものと期待している。

(Received April 13, 2015)

文 献

- 1) 欧州化学物質庁(ECHA) ホームページ ; <http://echa.europa.eu/candidate-list-table>
- 2) 野口裕臣 ; 表面技術, **53**, 364 (2002).
- 3) 軽部健志, 迫 良輔 ; 表面技術, **53**, 368 (2002).
- 4) 福岡貴之 ; 表面技術, **53**, 372 (2002).
- 5) 長谷川 史 ; 表面技術, **53**, 376 (2002).
- 6) 藤原 裕, 小林靖之 ; 表面技術, **57**, 855 (2006).
- 7) 電気鍍金研究会編 ; 環境調和型めっき技術, p.136 (日刊工業新聞社, 2004).
- 8) 伊藤貞則 ; 表面技術, **57**, 850 (2006).
- 9) T. Rochester, Z. W. Kennedy ; *Plat. Surf. Finish.*, **94**, 14 (2007).
- 10) Z. W. Kennedy ; *Electroplat. Finish.*, **27**, 23 (2008).
- 11) J. Xiong ; *Electroplat. Finish.*, **27**, 23 (2008).
- 12) B. Ramezanzadeh, M. M. Attar, M. Farzam ; *Surf. Coat. Technol.*, **205**, 874 (2010).
- 12) L. Jinhua, Y. Chenlan, L. Yanbiao, L. Di, Z. Baoxue, C. Weimin ; *J. Hazard Mater.*, **221**, 56 (2012).
- 14) J. D. Lee著, 浜口 博, 菅野 等訳 ; 無機化学, p.372, 445 (東京化学同人, 1982).
- 15) F. A. Cotton, G. Wiklincon著, 中原勝儀訳 ; p.658, 764 (培風館, 1973).
- 16) 電気化学協会編 ; 電気化学便覧第4版, p.71 (丸善, 1985).
- 17) 特開2010-196174 (2010).
- 18) 特開2015-7294 (2015).
- 19) 香取光臣, 前田光秀, 諏佐秀郎 ; 第131回講演大会要旨集, p.175 (表面技術協会, 2015).
- 20) 特開2014-159627 (2014).
- 21) 特開2013-249528 (2013).