

# コバルトフリー三価クロム化成皮膜処理剤

日本表面化学株式会社 R&amp;D センター

## はじめに

1992年、スウェーデンVOLVO社の社内規制制定に端を発する六価クロム規制は2000年に施行されたELV指令、2006年に施行されたRoHS指令により世界的な拡がりとなった。

従来、亜鉛および亜鉛系合金めっきには安価に耐食性を大幅に向上させる手段として六価クロムを含有したクロメート処理（以下六価クロメート）を施すのが一般的であったが、これら規制への対応を機に六価クロムを含有せず、三価クロムを使用した三価クロム化成処理へと移行していった。

六価クロメートは皮膜中に六価クロムを含有しており、皮膜損傷時にこれが染み出し損傷部分の皮膜が再生される自己修復機能を有しているが三価クロムには同様の機能はなく、類似機能を持たせる為に多くの三価クロム化成処理にはコバルトを使用している。

2007年7月に施行されたREACH規則では当初SVHC（高懸念物質）としてコバルト化合物は塩化コバルトが含まれていたのみであったが、近年ほとんどのコバルト化合物が含まれるようになった。また、紛争金属としての懸念等コバルトを取り巻く環境は年々厳しくなっており、使用を嫌う動きが加速してきている。

本稿では現行の代表的な三価クロム化成皮膜の機能的特徴と各成分の働きを解説すると共にコバルトフリー三価クロム化成処理剤の現状と今後の展望について述べる。

## 三価クロム化成皮膜

### 分類

亜鉛めっき用三価クロム化成皮膜は白色系と黒色

系に大別される。

白色系には主に無機シリカ系<sup>※1</sup>と有機系<sup>※1</sup>があり、従来の有色クロメートや光沢クロメートの代替えとして使用されている。

黒色系にはリン酸含有系<sup>※1</sup>、硫黄化合物含有系<sup>※1</sup>、更には両者を含有するハイブリット系<sup>※1</sup>があり、従来の黒色クロメートの代替えとして使用されている。

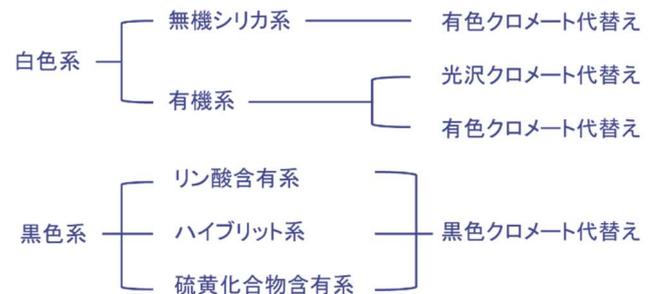


図1. 三価クロム化成皮膜の分類<sup>1)</sup>

※1: 分類名は俗称であり、業界、メーカー等により呼称が異なる。

## 皮膜構造

### 1) 有機系三価クロム化成皮膜

有機系三価クロム化成皮膜はクロム、コバルト、亜鉛等の酸化物、水酸化物が均一に存在する単層構造となる。

有機系三価クロム化成皮膜のXPSデプスプロファイルを記す。(図2)

### 2) 無機シリカ系三価クロム化成皮膜

無機シリカ系三価クロム化成皮膜は上層にケイ素、酸素(シリカとして存在)、下層にクロム、コバルト、亜鉛等の酸化物、水酸化物が存在する2層構造となる。尚、無機シリカ系三価クロム化成処理は1回の浸漬処

理でこのような2層構造を構築できるのが大きな特徴である。

無機シリカ系三価クロム化成皮膜のXPSデプスプロファイルを記す。(図3)

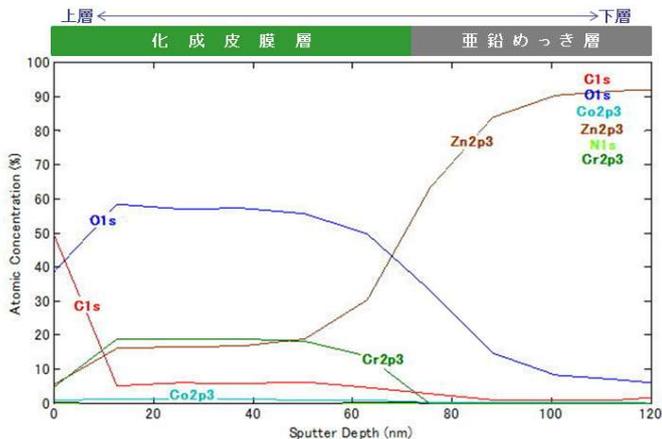


図2. 有機系三価クロム化成皮膜<sup>1)</sup>

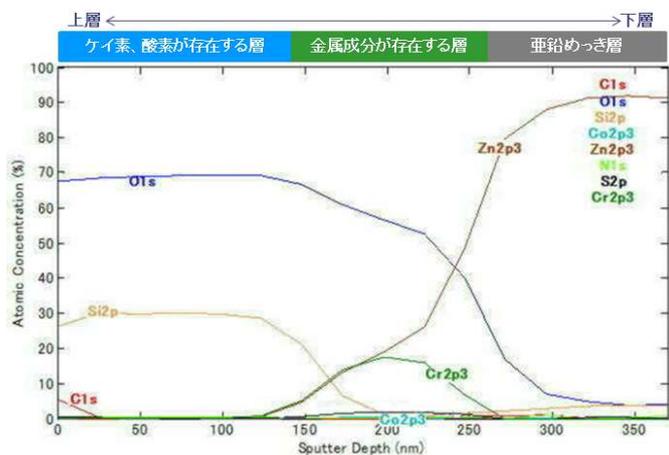


図3. 無機シリカ系三価クロム化成皮膜<sup>1)</sup>

### 皮膜生成メカニズム

三価クロム化成皮膜の生成はめっき表面のエッチングに伴う界面pH上昇により生じる金属水酸化物の沈着が基本メカニズムとなるが、有機系と無機シリカ系では皮膜の成長過程において異なる部分が多い。

#### 1) 有機系三価クロム化成皮膜生成反応(推定)<sup>1)2)</sup>

- ①浸漬により亜鉛表面のエッチングが発生。  
(電池作用、溶解)
- ②亜鉛と処理液の界面でのpH上昇。
- ③水酸化クロムなどのクロム化合物の生成・成膜やクロム、コバルト、亜鉛の複塩生成・成膜。
- ④厚膜化。(コバルトの存在による成膜反応の維持)  
未反応成分の皮膜中への取り込み。

⑤乾燥による定着。

#### 2) 無機シリカ系三価クロム化成皮膜生成反応(推定)<sup>1)2)</sup>

- ①浸漬により亜鉛表面のエッチングが発生。  
(溶解、電池作用)
- ②亜鉛と処理液の界面でのpH上昇。
- ③クロム化合物の生成・成膜とシリカ皮膜の形成。  
同時に水酸化クロムやクロム、コバルト、亜鉛の複塩生成と皮膜中への取り込み。
- ④厚膜化。pH上昇によるシリカの不安定化\*。  
(コバルトの存在による成膜反応の維持。)  
未反応成分の皮膜中への取り込み
- ⑤乾燥による定着。

#### ※シリカの不安定化

以下にpHによるコロイダルシリカの安定性変化を記す。

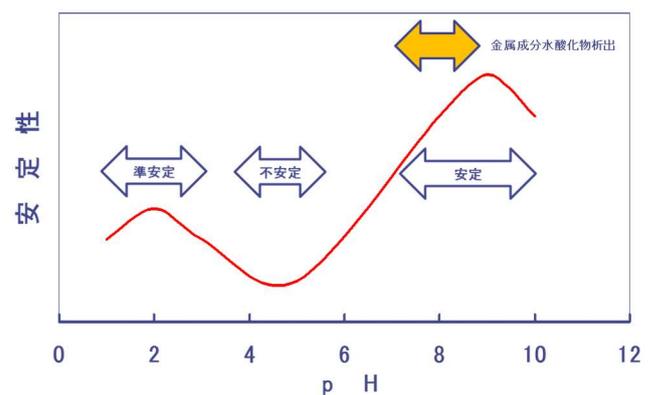


図4. コロイダルシリカの安定性<sup>1)</sup>

コロイダルシリカは処理液中で準安定領域にあるが、亜鉛表面のエッチングによるpH上昇で不安定になり、凝集・沈着する。コロイダルシリカは固体であるので先に沈着しているゲル層を通過できずに表層に沈着する。一方、コロイダルシリカ以外の成分はイオンである為ゲル内を通過し亜鉛と化成皮膜の界面に達し反応が維持される。

この機構により二層構造が形成されるものと考えられる。

### 防錆機構

#### 1) 基本的な防錆機構

有機系、無機シリカ系共に基本的な防錆力は腐食物質に対する皮膜のバリアー効果によるものである。但し、無機シリカ系においては表層のシリカリッチ層が腐食電流を分散し腐食速度を抑制する効果加わるものと考えられている。<sup>1)</sup>

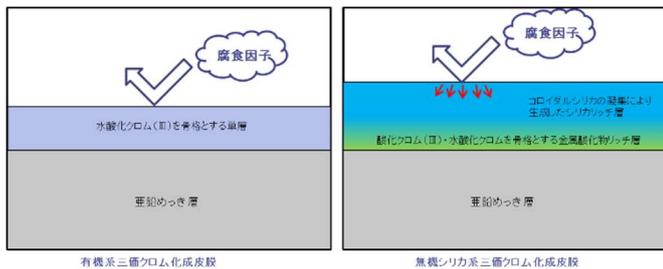


図5. 基本防錆機構

## 2) 皮膜損傷時の耐食性維持機構

有機系、無機シリカ系共に皮膜損傷時は皮膜中の無反応物質と露出した亜鉛との間での成膜反応がおきることによって皮膜が再生（自己修復）されるが、この能力はキレート剤の存在により未反応成分が比較的安定に取り込まれている有機系のほうが高いものと考えられる。一方、無機シリカ系の前記効果は有機系よりも弱いものの、シリカリッチ層の腐食電流分散効果により皮膜損傷部の腐食速度そのものを抑制する効果を有する。

## コバルトの効果

有機型三価クロム化成処理液にコバルトを添加すると化成皮膜としてのクロム付着量が増加する。

コバルトには化成皮膜の生成反応促進効果があり、この効果は皮膜損傷時の皮膜再生に対しても有効に働く。有機型三価クロム化成皮膜の耐キズ性はコバルトによる皮膜生成促進効果に依存する部分が大い為、コバルトは有機型三価クロム化成処理剤には必須な成分であった。

また、無機シリカ型三価クロム化成処理の耐キズ性は主としてシリカリッチ層の腐食電流分散効果によるものではあることから、コバルト除去による耐食性低下は有機系三価クロム化成処理ほど大きくはない。（但し、若干なりとも耐食性の低下は認められる為、現行同レベルの耐食性を得る為にはコバルトが必須であると言える。）

塩水噴霧	有機系皮膜	有機系皮膜からCo除去	無機シリカ系皮膜	無機シリカ系皮膜からCo除去
開始時				
24時間後				
72時間後				

図6. 現行処理剤からCo除去した際の耐食性（静止・クロスカット試験）

塩水噴霧	有機系皮膜	有機系皮膜からCo除去	無機シリカ系皮膜	無機シリカ系皮膜からCo除去
開始時				
72時間後				
240時間後				

図7. 現行処理剤からCo除去した際の耐食性(回転)

## コバルトフリー化

三価クロム化成皮膜をコバルトフリー化する為には耐キズ性能においてコバルトと同等の機能を有するシステムの構築が必要である。弊社の研究において特定の成分がコバルトに似た挙動を示すことが判っており、

これを取り入れた処理を開発した。以下に開発品の塩水噴霧試験結果を記す。

塩水噴霧	無機シリカ系(既存品含Co)	有機系Coフリー	無機シリカ系Coフリー①	無機シリカ系Coフリー②(変色対応)
開始時				
72時間後				
240時間後				

図8. 新規開発Coフリー化成皮膜の耐食性（静止・クロスカット試験）



図9. 新規開発 Co フリー化成皮膜の耐食性（回転）

有機系三価クロム化成皮膜においても単純に Co を除去したものと比較してクロスカット部やネジ部、フランジ部の耐食性が向上しているのがわかる。

(図6、7と図8、9の比較)

このように、コバルトフリー化に向けた開発は着実に進んでおり、自動車メーカーの要求スペックをクリア出来るレベルとなってきている。

## 製品概要

日本表面化学では三価クロム化成皮膜処理剤トライナーシリーズの中で亜鉛めっき用および亜鉛-ニッケル合金めっき用のコバルトフリー処理剤をラインナップしている。(表1、表2)

表1. 亜鉛めっき用

外観	めっき種	化成皮膜処理剤 (トライナー)	専用仕上げ剤
青色外観	静止・回転	TR-160A	—
有色外観	静止・回転	TR-173CF	—
	静止・回転	TR-175CF	—
黒色外観	静止	TR-187FG	FT-192G
	回転	TR-185CF	FT-190CF

表2. 亜鉛-ニッケル合金めっき用

外観	めっき種	化成皮膜処理剤 (トライナー)	専用仕上げ剤
有色外観	静止・回転	TRN-988CF	—
黒色外観	静止	5 W115MB	FT-192G
	回転	5 W115MB	FT-190W

## おわりに

従来の三価クロム化成皮膜処理剤においてコバルトは化成皮膜に自己修復性を付与するために必須の成分であったが、前述の通り諸般の事情によりコバルトフリー化への動きが活発化してきている。コバルトフリー三価クロム化成皮膜処理剤は新しい技術であり、現状ようやく実用化レベルに達したものである。今後更なる性能向上と低コスト化に向けて改良・熟成を進めていく必要があると考える。

## 文献

- 1) ナノプレーティング No.50 (通算 No.114) (2014)
- 2) 諏佐秀郎;表面技術,Vol.70,No8,P388-393(2019)