

クロメート処理に代わる化成処理 — 電解還元法によるクエン酸浴からの モリブデート皮膜の形成 —

Alternatives for Chromate Conversion Coatings — Molybdate Film Deposition by Cathodic Reduction from Citrate Bath —

森河 務* 中出 卓男* 北村 浩司**
Tsutomu Morikawa Takuo Nakade Kouji Kitamura

(2005年6月1日 受理)

キーワード：クロメート皮膜、代替処理、化成処理、モリブデート皮膜、亜鉛めっき

1. はじめに

21世紀の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、酸性雨により廃棄された自動車や家電製品から有害物が溶出して、土壌、地下水を汚染し、これが生態系、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。

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。このため、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処理品では、脱クロメート化、代替え技術が求められている。EU指令¹⁾は2007年を期限として、6価クロムの使用を禁止するとしているが、切り替えに必要な時間を考慮し、各メーカーでは切替時期を前倒ししている。このような切り替えは、自動車、家電業界が先導して進められているが、いずれ全業界へと広がっていくと考えられる。

これまでに検討された亜鉛めっきのクロメート処理皮膜の代替皮膜としては、下記方法が挙げられる。

- ① 3価クロム単独化成皮膜
- ② 3価クロム化成皮膜+有機または無機コーティン

グ

- ③ 有機または無機コーティング単独皮膜
- ④ 有機または無機コーティングの複合皮膜
- ⑤ クロム酸類似金属塩による化成皮膜(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)
- ⑥ クロム酸類似金属塩による化成皮膜+有機または無機コーティング
- ⑦ 有機インヒビター系皮膜

クロメート皮膜代替技術に求められる要件として、①毒性がないこと、②耐食性が良いこと、③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)、④各種色調を有すること(光沢、有色、黒色)、⑤皮膜物性(塗装密着性、トルク特性、電導性など)、⑥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、が挙げられる。上記のクロメート皮膜代替技術のうち技術的、コスト的に実用の域に達したものは3価クロム化成皮膜をベースとしており、日本では10社あまりの薬品メーカーから3価クロム化成液として販売されている。各自動車メーカーでは、ELV指令²⁾に対して3価クロム化成皮膜で対応する予定になっている。

ここでは、これらの代替技術の内、クロメート皮膜と同様の防食作用を持ち得るモリブデン酸及びタング

* 機械金属部 金属表面処理系

** 元 評価技術部 客員研究員

ステン酸を用いる化成処理皮膜の形成原理と特徴及びモリブデン酸系化成皮膜開発の現状を述べる。さらに、当所で技術開発を行った電解法によるモリブデート皮膜について、その概要を報告する。

2. モリブデン酸系とタングステン酸系化成皮膜の形成原理と特徴

図1に、クロム、モリブデン、タングステンのPourbaix図を示す²⁾。Pourbaix図は各化合物の自由エネルギー変化、酸解離定数、溶解度などにに基づき、pH-電位図においての金属あるいは化合物の安定領域を示している。

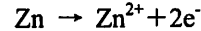
水溶液に金属を浸漬すると金属の溶解反応とそれに対応する水素発生や酸素の還元反応などが起こり、電極はある電位を示す。この電位は、平衡電位、自然電位あるいは腐食電位と呼ばれ、その電位を測定することによって、電極表面の状態を予想できる。図中の不活性領域は金属の安定領域を、腐食領域は金属が腐食される領域を、また、不動態領域は酸化物あるいは水酸化物で保護される領域をそれぞれ示している。クロムでは、pHが約6を超えると $\text{Cr}(\text{OH})_3$ や Cr_2O_3 が表面に形成され、これによって金属が保護されることがわかる。同様に金属Moでは、pHが約4~9の領域で MoO_2 が存在し、タングステンではpH約4以下の酸性領域で WO_2 が形成されて金属が保護されると予想される。詳細なPourbaix図では酸平衡なども含んで計算されているため、これらのpHに対する安定性も推定できる。ただし、Pourbaix図は、錯化剤を含む溶液の電気化学的平衡図ではないことに注意する必要がある。例えば、塩化物イオンを含む溶液中では、 Cr^{3+} が塩化物と錯イオン形成するため、クロムの $\text{Cr}(\text{OH})_3$ による不動態領域はpH8~12と狭くなる。

化成皮膜は酸化物と水酸化物の複合皮膜である。クロメート処理では、亜鉛などの金属をクロム酸溶液に浸漬することによって、金属の一部が溶解すると同時に6価クロムから Cr^{3+} への還元反応が起こり、その結果、水酸化クロムを主成分とする皮膜が金属表面上に沈着する。実際にはこの皮膜には微量のクロム酸、硫酸などのアニオン、溶解した金属イオンが含有される。沈着した皮膜は加温により脱水縮合反応を起してオール結合(Cr-OH-Cr)あるいはオキシ結合(Cr-O-Cr)を有する複合水和酸化物皮膜となり、これが腐食環境から金属素地を保護する。この皮膜の特筆すべき特徴は、皮膜が部分的に傷つき破壊されても皮膜中に含有される Cr^{6+} の酸化作用によって皮膜が自己修復することにある。このような自己修復作用は、3価クロム単独からなる類似化成皮膜では期待できない。

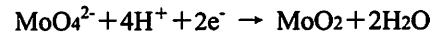
モリブデンやタングステンにおいては、クロムの場合と同様に6価から4価へ還元され、その複合酸化物からなる化成皮膜を生成することができる。これらの化成皮膜では、クロメート皮膜の3価クロムが、それぞれ4価の MoO_2 や WO_2 などに相当する。

亜鉛をモリブデン酸の水溶液に浸漬する場合には、

①亜鉛の溶出反応



②モリブデン酸の還元反応



が起こり、 MoO_2 を主成分とする皮膜が亜鉛上に沈着する。形成された皮膜はクロメート皮膜と類似し、モリブデン酸などのアニオンと金属カチオンを微量含んでいる。皮膜中にモリブデン酸が含有されるため、クロメート皮膜と同様に下地金属と反応することが可能となり、この膜の自己修復作用を期待できる。実際に、モリブデン酸は、腐食抑制剤として冷却塔の冷却水等に微量添加されおり³⁻⁵⁾、その優れた防食効果は、素地

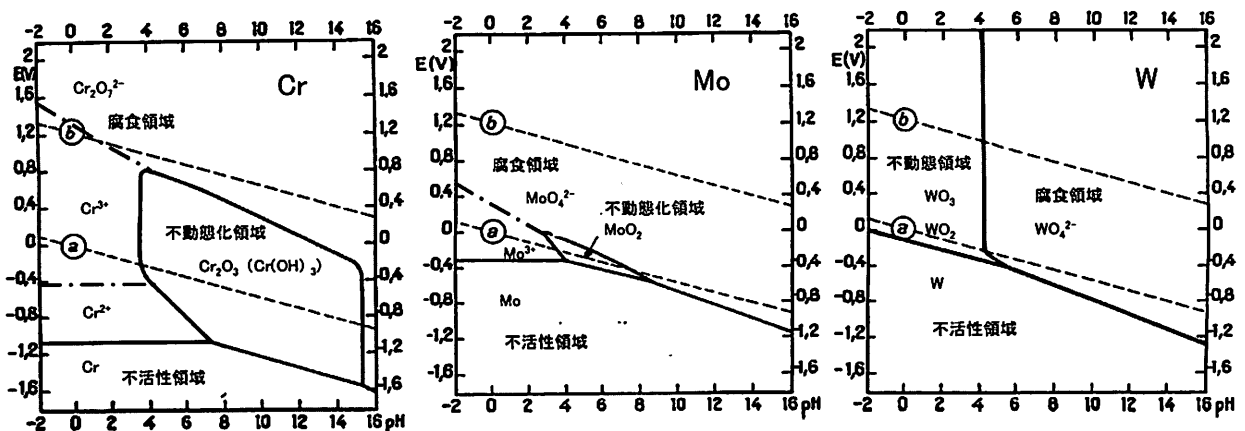


図1 Cr-H₂O系、Mo-H₂O系、W-H₂O系のPourbaix図²⁾

表面上に形成されるモリブデート皮膜に起因すると考えられている。

3. モリブデン酸系化成皮膜開発の現状

モリブデン酸系やタングステン酸系の化成皮膜形成に関する文献はクロメートのそれに比べ少ない。

モリブデン酸を用いる方法(モリブデート処理)としては、クロメート処理の場合と同様に塗布法、浸漬法、電解法がある。塗布法は、モリブデン酸ナトリウムやアンモニウム塩の溶液を塗布し、約 130℃で乾燥して表面にモリブデート膜を形成する方法である。塗布法は素材を選ばないが、乾燥工程が高温であるため化成皮膜の密着性の問題が発生しやすい。このためモリブデン酸を部分還元した溶液を利用する方法が提案されている⁶⁾。この方法は、モリブデン酸溶液に塩化スズ、亜鉛、過酸化水素などの還元剤を添加してモリブデン酸の一部を4価に還元したもので、6価モリブデン/全モリブデンの比率は0.2~0.8である。この溶液を亜鉛めっき鋼板に塗布し、約 130℃で2分程度乾燥する。部分還元した溶液を用いることによってモリブデート膜の密着性が改善されるとともに、耐食性、塗装密着性、塗装後耐食性も改善できる。

浸漬法は、金属との電気化学反応によってモリブデート膜を金属素材上に形成する方法であり、亜鉛⁷⁻¹⁰⁾、スズ⁷⁾、アルミニウム¹⁰⁾、マグネシウム¹¹⁾、鉄¹²⁻¹⁴⁾など卑な金属を対象としている。浸漬法は、亜鉛めっき工程のクロメート処理と類似しているので連続処理としても有利である。

表1に、処理液とその処理条件の例を示す。亜鉛をモリブデン酸溶液に浸漬すると亜鉛表面にモリブデート膜が形成し、その成長に伴って、黄色、褐色、黒褐色、黒色へと変化する。図2に、浸漬時間による皮膜の重量変化を示す⁹⁾。モリブデート皮膜の形成は、モリブデン酸塩濃度よりも浴温による影響を大きく受ける。その形成速度を速めるため60℃前後の浴温が採用されており、これはクロメート処理温度(室温)に比べると高い。浸漬によって形成されたモリブデート皮膜の化学状態については、XPS測定によって4価と5価の混合物あるいは5価の状態と考えられている⁸⁾。塩水噴霧試験(SST)では、白さびが、24~48時間発生し、その耐食性はクロメート皮膜に比べると劣る。

モリブデート皮膜では SST で耐食性が充分でなかったことから、リン酸を共析させる方法が開発されている¹⁵⁻¹⁷⁾。この処理法は Molyphos 処理^{15,16)}と呼ばれ、表1に示した Mo/P の比率の異なる2種類の溶液など

表1 モリブデート処理液と処理条件(浸漬法)

	例1 ⁷⁾	例2 ¹¹⁾	Mo/P比0.33 ¹⁶⁾	Mo/P比0.66 ¹⁶⁾
モリブデン酸塩	30g/L	0.5~1M	0.05	0.1
NaF		(0.5M)		
リン酸塩			0.15	0.15
pH	3~5	3	2.1	4.6
温度	60	60	60±5	60±5
処理時間	1~2min	3min	80~130s	100~180s

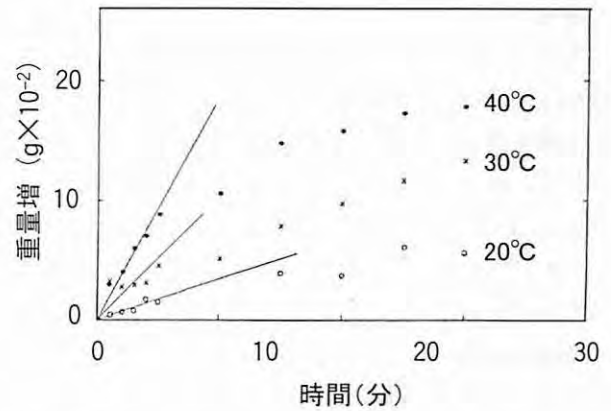


図2 浸漬時間によるモリブデート皮膜の重量変化⁹⁾(モリブデン酸ナトリウム 10g/L, pH5.0)

表2 塩水噴霧試験の結果(白さび及び赤さび発生時間で評価)¹⁶⁾

処理法	白さび発生時間	赤さび発生時間
亜鉛めっきのみ	約2h	360h
有色クロメート	240h	744h以上
Mo/P比0.66処理	24h	696h

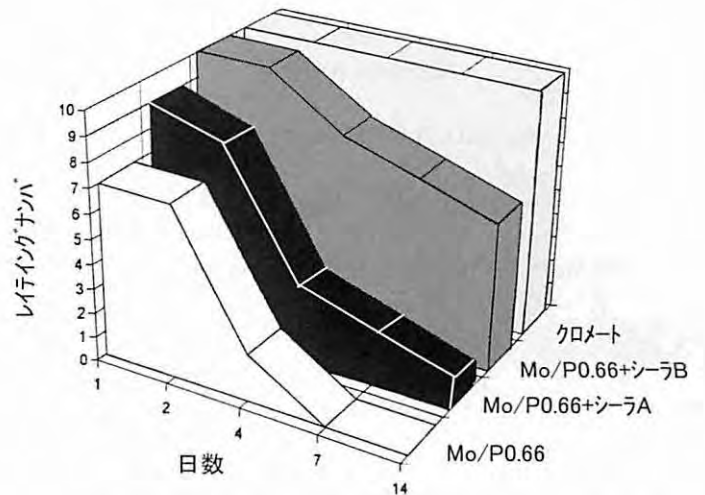


図3 各種処理皮膜の湿潤試験による白さび発生状況¹⁶⁾(シアン浴からの亜鉛めっき上に皮膜形成)

が利用されている。表2に亜鉛めっき鋼板の SST の結果を示すが、リン酸による効果は認められるものの、クロメート処理に比べると劣っている。このため耐食性を向上させるために、皮膜上に水希釈型アクリル系シーラーによる耐食性の改善も検討された。図3には、Molyphos 処理後にアクリル系樹脂をコーティングした場合における湿潤試験結果を示すが、その耐食性はクロメート皮膜には及ばない。

モリブデート皮膜が、SST などの耐食性試験で効果を発揮できない理由としては、皮膜の脱水縮合によってクラックが発生しやすいこと、モリブデート皮膜が酸化され生成した MoO_4^{2-} が溶解し、SST のような連続した噴霧試験では洗い流されてしまうことなどが挙げられる。金属の腐食反応で起こる酸素の還元反応は、反応式 $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 2\text{OH}^-$ で示され、カソード反応で生じた OH^- によって表面がアルカリ性となることによってもモリブデート皮膜の溶解は促進される。

Pourbaix 図から予想されるように、モリブデートやタングステート皮膜は、中性よりもむしろ酸性環境側で耐食性を発揮できる可能性が高い。亜硫酸ガス腐食試験 (SO_2 25ppm, 40°C , 相対湿度 90%) では、72 時間後の白さび発生のレイティングナンバ評価は、無色クロメートで 2, 黄クロメートで 4~5, Mo/P 比 0.66 処理で 5~6 を示し、この雰囲気ではモリブデート皮膜が優れた耐食性を発揮することが報告されている^{15,16)}。また、乾湿サイクル環境試験では耐食性はクロメートに匹敵すると報告されている。このようなことから、モリブデート皮膜やタングステート皮膜を全ての環境下でのクロメート代替皮膜として利用するのではなく、使用環境に応じて選択する必要がある。

モリブデート皮膜の耐食性を改善するために、Mn, Zn, Mg などの塩やリン酸、硝酸、亜硝酸などの塩とモリブデン酸の混合溶液で処理する方法¹⁸⁾、3価クロム化成皮膜の耐食性改善としてモリブデン酸の活用¹⁹⁾などが検討されている。

4. 電解法によるモリブデート皮膜の形成

電解法は、モリブデン酸溶液中で品物を陰極とすることでモリブデン酸を還元させ、その表面にモリブデート膜を形成する方法である。この方法では、膜厚を電解時間で制御できる。皮膜の色調は、電解時間の経過とともに、次のように変化する。紺(3分間)→薄黄(6分間)→黄(8分間)→青緑(10分間)→黄緑(11分間)→赤紫(15分間)。成膜条件を選べば、クロメート皮膜に似た色調のものも作製できる。なお、電解法は、浸漬法と異なり、亜鉛などの卑な金属上だけでなく、ステンレス、無電解 Ni めっき、アルミニウム上などにも成膜できる。

電解法によるモリブデート皮膜形成については報告^{7,20,21)}が見られるが、その成膜条件、化学状態、生成挙動などについては不明な点が多い。ここでは、著者らが検討しているクエン酸塩浴からの電解還元モリブデート皮膜の形成について紹介する²²⁾。

(1) 電解モリブデート皮膜の成膜条件

電解モリブデート浴は、0.1M モリブデン酸ナトリウム二水和物 ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) + 0.1M クエン酸三ナトリウム二水和物 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) + 0.2M 硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) を基本浴組成とした。錯化剤としては、クエン酸塩以外に酒石酸塩、グルコン酸なども

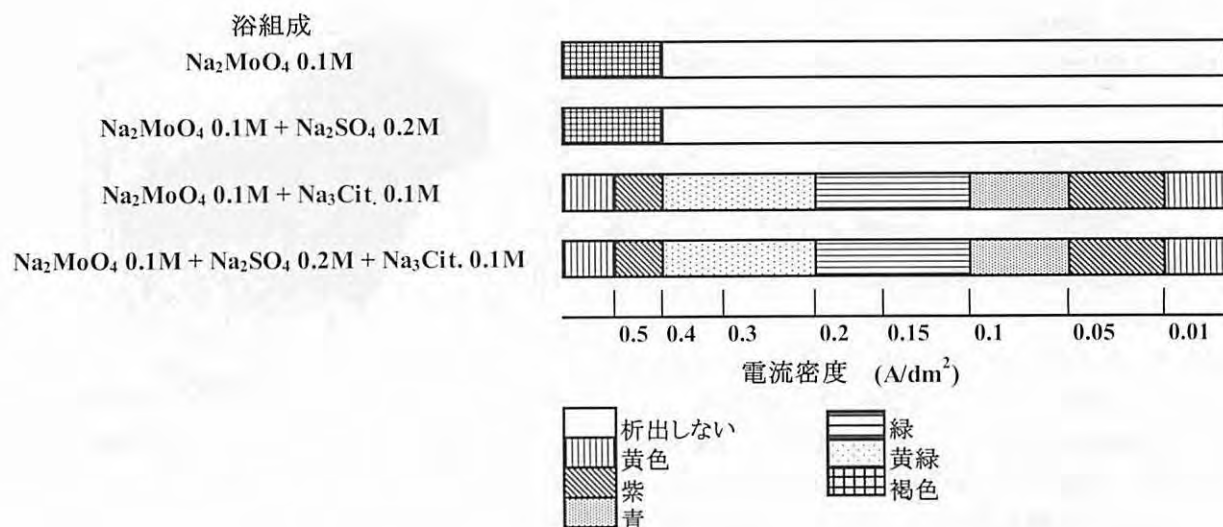


図4 電解モリブデート皮膜のハルセルパターン (pH7, 室温)

利用できる。

電解法で作製したモリブデート皮膜のハルセルパターンを図4に示す。モリブデン酸塩単独溶液からはモリブデート皮膜は形成しない。しかし、クエン酸塩を添加した溶液からは、低電流密度領域において干渉色のあるモリブデート皮膜を形成できた。

pH9以上の浴からは、皮膜の形成は認められない。浴pHが9以下になると干渉色を有する皮膜が現れ、pHが低くなるほど明瞭となる。しかし、pH2以下になると皮膜は不均一な紺色を呈し、液の色調も青色に変色した。

モリブデン酸とクエン酸のモル比による紫外吸収スペクトルの変化を図5に示す。クエン酸を添加することによって約240~300nmの波長領域で吸光度の増大が認められ、吸光度は両者のモル比が1で飽和値に達し、溶液中で1:1錯体(例えば、 $[(MoO_4)(Cit)(H)_x]^{x-5}$)が形成されることを示唆する。

浴温は高いほど皮膜の成長は速く、その色は明瞭なものとなるが、60℃以上になると皮膜は黒色化し、乾燥すると粉末状になって素地から脱離した。

以上の結果から、電解法によるモリブデート皮膜の形成においては、クエン酸などの錯化剤の添加が有効であり、浴pH4~7、浴温30℃、電流密度0.1~0.2A/dm²が最適条件であることがわかった。

(2) モリブデート皮膜の化学状態と構造

Niめっき素地上に形成したモリブデート皮膜のMo3dスペクトルを図6に示す。モリブデート皮膜表面では、MoO₃とMo(V)化合物が形成されている。短時間のAr⁺エッチングを行うと、MoO₂に起因する約229.5eVのピークが主体となり、電解法で形成された皮膜は、MoO₂を主成分としたものであることがわかる。さらにエッチングを行うと金属Moのピークが検出された。これらのことから、Niめっき素地に形成されたモリブデート皮膜は、MoO₂を主体とするものであり、その構造は、素地/薄い金属Mo層/MoO₂を主体とするモリブデート膜/MoO₃(吸着)と推定される。モリブデンは、水溶液から単独では電析せず、鉄族金属イオンと共存する場合にのみ析出する元素と考えられている²³⁾。しかし、Ni、Feなどの鉄族金属を素地電極にした場合には、化成膜と素地の界面で薄い金属Mo層が電析する²¹⁾。これは、電解開始時に鉄族金属の電極触媒性によってモリブデンが金属となって基板に電析し、その後、表面に金属Mo層が形成され鉄族金属の触媒性が失われると、Mo金属として電析できなくなり、中間還元体としてのモリブデート皮膜として成長すると考えられる。このような薄い金属層

の析出とその上の化成膜の形成は、タングステン酸溶液中での鉄族金属のカソード処理²⁴⁾で認められている。

電解還元法から得たモリブデート皮膜上の密着性は良好なものであった。このモリブデート皮膜上に電着塗装した場合にも基盤目テープ法での塗膜剥離は認められず、塗装の良好な密着性を示した。なお、塗装した試料の中性塩水噴霧試験72時間においては、塗膜膨れや赤錆の発生は認められず良好な耐食性を示し、モリブデート皮膜が塗装下地用皮膜として有効であることを確認できた。

モリブデンやタングステンを利用する方法は、最終仕上げの皮膜形成法としてクロメート処理を上回る性

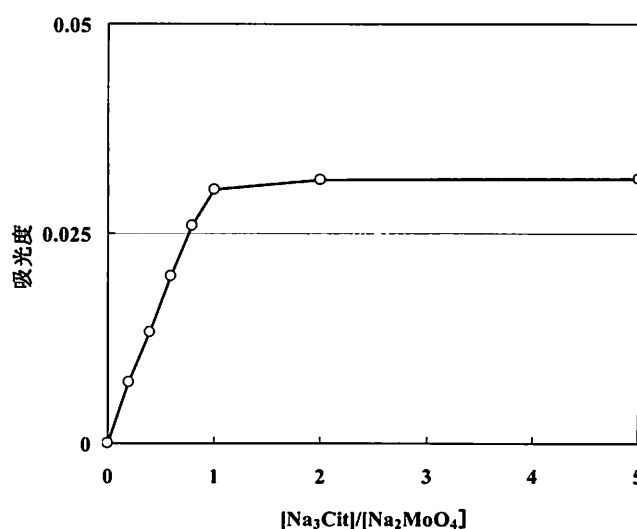


図5 浴中の濃度比 $[Na_3Cit]/[Na_2MoO_4]$ による吸光度変化

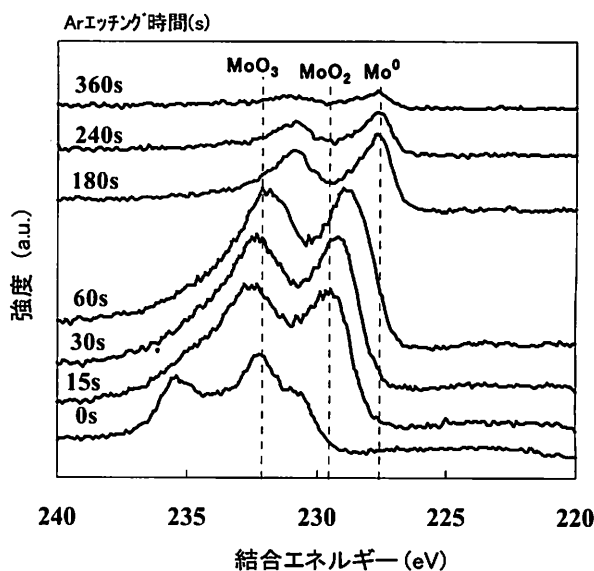


図6 モリブデート皮膜のMo3dスペクトル (下地Niめっき, 0.2A/dm², 30s)

能は見いだせていない。しかし、これらの皮膜は、クロメート皮膜と同様に自己修復作用を期待できること、得られた皮膜がクロメート皮膜と同程度の電気伝導性を有すること、酸性雰囲気的环境下ではクロメート皮膜の代替として利用できること、塗装の密着性改善のための下地処理として利用できることなどの特長がある。これらの皮膜を実用化するには、皮膜の緻密化、厚膜化、他の酸化物との複合化などによる耐食性改善が必要である。

5. まとめ

6価クロムを用いる処理は、半世紀にわたる実績があり、また広く普及しており、性能の面では安心感がある。一方、環境問題を追い風とした3価クロム化成皮膜などの代替技術は、その性能が市場レベルに到達してからの日が浅く、規格すらない状態のまま商品化が進められている。また、実使用条件下での長期耐久性などについては未知な面も抱えている。しかし、代替技術の開発・改良には日進月歩の勢いがあり、将来的に十分対応できる技術に成熟すると思われる。

謝 辞

本内容は、平成 13～15 年度大阪府中核的研究「めっき技術の高度化に関する研究」の一部であり、研究にご協力頂いた関係企業の各位に心より感謝します。

参考文献

- 1) 廃自動車(ELV)指令(2000/53/EC), 廃電気電子機器(WEEE)指令(2002/96/EC), 有害物質使用制限(RoHS)指令(2002/95/EC)
- 2) M. Pourbaix: *Atras of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press (1974) p.262, p.275, p.282
- 3) E. A. Lizlovs: *Corrosion*, **32** (1976) p. 263
- 4) G. D. Wilcox, D. R. Gabe and M. E. Warwick: *Corrosion Science*, **28** (1988) p.577
- 5) B. R. W. Hinton: *Metal Finishing*, **89**, 9 (1991) p.55
- 6) 吉川幸宏: 特開平 06-146003
- 7) D. R. Gabe, S. E. Gould: *Surface and Coatings Technology*, **35** (1988) p.79
- 8) E. Almeida, T. C. Diamantino, M. O. Figueiredo and C. Sá: *Surface and Coatings Technology*, **106** (1998) p.8
- 9) G. D. Wilcox and D. R. Gabe: *Metal Finishing*, **89**, 9 (1988) p.71
- 10) B. R. W.Hinton: *Metal Finishing*, **89**, 9 (1991) p. 55
- 11) 加藤智也, 尾花 健, 大橋健也: 第 45 回材料と環境討論会要旨集 (1998) p.95
- 12) 黒沢勝登志, 福島敏郎: 日本化学会誌, No.10 (1987) p.1824
- 13) 飯島 弘, 寺坂正二, 鴨田 修: 特公昭 51-002419
- 14) 長沢勝登志, 福島敏郎, 鈴木正敏: 特公昭 57-036348
- 15) P. T. Tang G. B-Nielsen and P. Moller: *Plating and Surface Finish.*, **81**, 11 (1994) p.20
- 16) 鈴木征夫, P. T. Tang, G. B-Nielsen and A. D. Juhl: *防錆管理*, **40** (1996) p.222
- 17) K. Kurosawa and T. Fukushima; *Corrosion Science*, **29**, 9 (1989) p.1103
- 18) 上田耕一郎, 森川茂保, 松野雅典, 中野 忠, 有吉康実, 武津博文: 特開 2002-105659
- 19) 片桐元洋, 伊藤光広, 林 康弘: 特開 2000-054157
- 20) G. D. Wilcox, D. R. Garbe and M. E. Warwick: *Corrosion Science*, **26**, 6 (1987) p.577
- 21) 馬場宣良; 電解法による酸化皮膜, 槇書店 (1996) p.9
- 22) 北村浩司, 森河 務, 横井昌幸, 盛山 浩: **55** (2004) p.42
- 23) A. Brenne: *Electrodeposition of Alloys Vol. 2*, Academic Press (1963) p.413
- 24) 森河 務, 北村浩司, 中出卓男, 横井昌幸, 石田幸平: 第 106 回表面技術協会講演大会要旨集, (2002) p.69