

## 【防食めっきと化成処理】

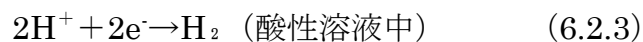
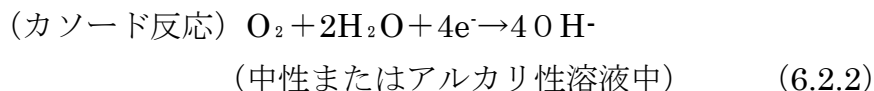
防食めっきは、装飾めっきと並んで、めっき技術の原点である。実用的な金属素材である鉄・アルミニウムなどは構造物や機械部品、あるいは身近にあるものまで幅広く利用されているが、素材を「錆」から守るため何らかの表面処理が施されている。その一つの方法として、古くから防食性、場合によっては装飾性を兼ね備えた方法として、電気めっきあるいは化成処理などの手法が利用されている。

### (1) 腐食と防食

鉄鋼材料をはじめアルミニウムやマグネシウムなどの実用金属材料は、構造物や生活に密接した用途に幅広く用いられている材料である。これらの金属は元来、酸化物や硫化物として鉱物中に存在し、莫大なエネルギーを用いて金属状態へと還元している、いわば準安定な状態にある。そのため、これらの材料を環境中へ放置すると、表面の変色あるいは材料の浸食が起こる。金属腐食による経済的損失は我が国だけでも年間数兆円と言われている、腐食対策は極めて重要な技術である。

腐食現象を理解するとともに腐食を考えるうえで、電気化学の知識は不可欠である。金属の腐食は、金属がそれを取り巻く環境（空气中、水中、土壌中など）によって、化学的あるいは電気化学的な反応を伴って浸食される現象のことである。腐食は構成される金属材料と環境で分類すると無限の組み合わせがあるように思えるが、我々の身の回りの腐食環境を考えると、基本的な 2 種類の電気化学反応式で記述することができる。

電子を放出しながら進行する金属の溶解反応（アノード反応）と酸化剤で電子を受け取る還元反応（カソード反応）が、表面の任意の場所で同時に起こることによって腐食反応は進行する。これらの反応式は以下ようになる。



さらに、金属は電子伝導体であるため、アノード部からカソード部に電子を移動する役割を果たす。腐食反応系はこれらの循環回路とみなすことができる。これを腐食電池（Corrosion Cell）あるいは局部電池（Local Cell）という。防食とは、アノードおよびカソード反応を抑制する。すなわちこれらの反応の一部あるいは全部の反応速度を低下させ、この循環回路を断ち切ることに他ならない。電気めっきや化成処理などの表面処理による防食は、古くから利用され

てきた防食技術の一つである。

## (2) 電気めっきによる防食

電極電位の異なる金属を接触させた場合、それらの電位差によって局部電池が構成され、より卑な金属が腐食される。(付表4参照)

付表4 標準電極電位  $E^0$

電極反応	$E^0/V$	電極反応	$E^0/V$
$\text{Li}^+ + e^- = \text{Li}$	-3.045	$\text{Ge}^{2+} + 2e^- = \text{Ge}$	0.000
$\text{K}^+ + e^- = \text{K}$	-2.925	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.01
$\text{Na}^+ + e^- = \text{Na}$	-2.714	$\text{Cu}^{2+} + e^- = \text{Cu}^+$	0.153
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2.37	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	0.154
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1.662	$\text{Ru}^{3+} + e^- = \text{Ru}^{2+}$	0.249
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- = \text{Mn}$	-1.18	$\text{Re}^{3+} + 3e^- = \text{Re}$	0.300
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0.93	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	0.337
$\text{Cu}_2\text{S} + 2e^- = 2\text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0.89	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$	0.401
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = 2\text{OH}^- + \text{H}_2(\text{g})$	-0.828	$\text{Ru}^{2+} + 2e^- = \text{Ru}$	0.46
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0.763	$[\text{RhCl}_6]^{3-} + 3e^- = \text{Rh} + 6\text{Cl}^-$	0.5
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- = \text{Cr}$	-0.67	$\text{Cu}^+ + e^- = \text{Cu}$	0.521
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Au} + 2\text{CN}^-$	-0.611	$[\text{PdCl}_4]^{2-} + 2e^- = \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	0.59
$\text{Ga}^{3+} + 3e^- = \text{Ga}$	-0.53	$[\text{PtCl}_4]^{2-} + 2e^- = \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0.73
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0.440	$\text{Rh}^{3+} + 3e^- = \text{Rh}$	0.758
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	-0.43	$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- = \text{Cd}$	-0.402	$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0.799
$\text{In}^{3+} + 3e^- = \text{In}$	-0.338	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.835
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e^- = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0.31	$\text{SnO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 2e^- = \text{Sn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.844
$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0.287	$[\text{IrCl}_6]^{3-} + 3e^- = \text{Ir} + 6\text{Cl}^-$	0.86
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.276	$\text{Pd}^{2+} + 2e^- = \text{Pd}$	0.915
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0.228	$[\text{AuCl}_4]^- + 3e^- = \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1.002
$\text{Mo}^{3+} + 3e^- = \text{Mo}$	-0.200	$\text{Ir}^{3+} + 3e^- = \text{Ir}$	1.16
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0.138	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- = \text{Pt}$	1.19
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0.129	$\text{Au}^{3+} + 3e^- = \text{Au}$	1.15
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	0.000	$\text{Au}^+ + e^- = \text{Au}$	1.68

防食を目的としためっきには、腐食抑制の機構により大きく2種類に分類される。1つ目は素材よりもイオン化傾向の大きな(電極電位が卑は)金属をめっきするもので、他方は貴な金属をめっきするものである。

前者の例は、鉄上の亜鉛めっきやカドミウムめっきなどがある。亜鉛めっきの場合、めっき皮膜にピンホールなどの欠陥部が存在する場合、イオン化傾向の大きな亜鉛金属が電子を放出して溶解しアノード部位となる。一方、下地金属である鉄はカソード部位となり還元反応が起こる。そのため鉄素地の溶解反応すなわち腐食は起こらない(図6.2.1(a))。

後者の例は、鉄上のスズめっきやニッケル/クロムめっきなどがある。めっき皮膜は鉄よりもイオン化傾向が小さい(電極電位の貴な)金属であるために、表面めっき層の溶解反応は起こらない。しかし、素地まで達する傷やピンホー

ルなどの欠陥部があると、図 6.2.1(b)のような局部電池が形成され、鉄素地がアノード部位となって腐食が進行していく。そのため、十分な防食性能を確保するためには、ピンホールのないめっきを施すことが必要となり、その厚さは約 8  $\mu\text{m}$  以上であると言われている。

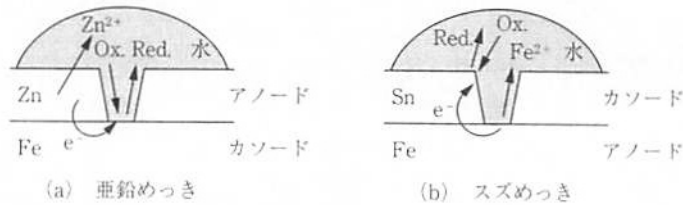


図 6.2.1 鉄素地上の亜鉛めっきとスズめっきの腐食挙動

### (3) 亜鉛めっき

亜鉛めっきは、自動車部品、家電製品、建築金物など多くの鉄鋼材料の表面処理として用いられている。亜鉛めっき法としては、電気めっきの溶融亜鉛めっきとがある。溶融亜鉛めっきは、溶融させた亜鉛めっき浴に鋼材を浸し、表面に亜鉛の皮膜を形成する方法で、電気めっきに比べて厚い皮膜を形成することができる。一方、電気めっきでは 20  $\mu\text{m}$  程度までの比較的薄いめっき皮膜を形成する方法である。いずれのめっき皮膜も犠牲防食作用により鉄の腐食を抑制する。

亜鉛めっきは主に鉄鋼材料を対象とし、装飾目的ではない部分、すなわち製品の外観に露出している部分ではなく内部部品や構造部品などとして利用されている。亜鉛めっき自身は腐食されやすい金属であるため、腐食環境下では白色の腐食生成物を生じ外観不良が生じる。そのため、亜鉛めっきしたままで使用されることはなく、後述の化成処理を施し、亜鉛めっき表面に保護皮膜を形成するのが一般的である。電気亜鉛めっきにはシアン浴、ジネケート浴および酸性浴のいずれかが用いられるが、めっきが正常に施されていれば浴の種類による亜鉛めっき自身の耐食性の差異は見られない。しかし、化成処理に対してはめっき浴種による違いがあるため、めっき浴種を選択は重要である。

### (4) 亜鉛系合金めっき

自動車・航空機産業をはじめとして腐食環境が過酷になってきたことに伴い、亜鉛めっきよりも更に高い防食性能が求められており、各種亜鉛系合金めっきが開発されてきた。実用的な防食用途の亜鉛系合金めっきの合金元素としては、ニッケル、鉄、コバルト、スズなどがある。これらは、亜鉛よりも電極電位の貴な元素と合金化し、めっき皮膜の電極電位を鉄のそれに近づけることによって、図 6.2.1 (a) の腐食反応の局部電池の電位の低下、すなわち腐食反応の駆

動力を低下させようというものである。これにより、めっき皮膜の溶解速度が減少し耐食性の向上を図ることが出来る。

亜鉛および亜鉛系合金のイオン化傾向は、 $Zn > ZnFe (0.4\text{mass}\%Fe) > ZnNi (8\sim 12\text{mass}\%Ni) > Zn-Sn (70\sim 90\text{mass}\%Sn) > Fe$  順であり、合金によって電極電位が鉄のそれに近くなっている。合金系めっきについてもクロメート処理が施されるが一般的である。

亜鉛-ニッケル合金めっきでは、ニッケルの含有量  $15\text{mass}\%$  までは耐食性が向上するが、これ以上の含有量では鉄の電位との逆転が起これ、電位が貴となるため耐食性は低下する。 $\gamma$  層の出現するニッケル含有量  $4\sim 12\text{mass}\%$  の範囲で耐食性が高く、亜鉛めっきに比べて 3 倍以上の耐食性が得られる。また、ニッケル合金含有量が大きくなるほど化成処理不良が起これやすくなるので注意が必要である。

亜鉛-鉄合金めっきでは鉄含有量が  $0.2\sim 0.9\text{mass}\%$  で耐食性が高く、亜鉛-ニッケル合金めっきと同様に亜鉛めっきに比べて 3 倍以上の耐食性を有する。黒色クロメート処理では銀塩を用いることなく黒色皮膜が得られるのが特徴である。

亜鉛-コバルト合金めっきは酸性雨などの環境問題が深刻なヨーロッパで多く使用されている。皮膜中のコバルト含有量は  $0.4\sim 1\text{mass}\%$  程度である。また、亜鉛-ニッケル-コバルト 3 元系合金めっきなども開発されている。

スズ-亜鉛合金めっきは、スズ含有量が  $70\sim 75\text{mass}\%$  程度と高く、亜硫酸ガス耐性、摩擦特性、延性に優れた特性を示す。しかし、皮膜自身が軟らかいため機械的ダメージを受けやすいの欠点である。また、皮膜接触抵抗が小さいため異種金属接触腐食が起これにくく、アルミニウム素材との組み合わせで使用されることもある。

#### (4) カドミウムめっき

中性食塩水中での自然電位は、亜鉛が  $-1.07V(\text{vs.SCE})$  であるのに対し、カドミウムは  $-0.78V$  であるため、素材の銅 ( $-0.65V$ ) との電位差が約  $0.2V$  と小さく、より緩やかに酸化されることが予想出来る。海水に対しては優れた耐食性を持つほか、皮膜の柔軟性による優れた加工性や締付け性、はんだ付け性、低接触抵抗など優れた性質を持っている。しかしながら、1950 年代のイタイイタイ病などカドミウムの毒性が社会問題化したのをきっかけに使用が激減した。現在では航空機部品などの重要保安部品に対して特定の工場でのみめっきが行われている。代替めっきとして上述の亜鉛系合金めっきが検討されている。

### (5) 化成処理による防食

化成処理 (Conversion coating) とは、特定の条件で調整した化成処理液に金属を浸漬することによって、金属表面での化学反応により、金属表面に固着性のある不溶性の生成物を作製する処理のことである。その生成物の物理的あるいは化学的性質を利用することで、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利用されている。鉄鋼上へのリン酸亜鉛処理、亜鉛めっきやアルミニウム合金へのクロメート処理などが代表的な例である。化成処理法は非常に古くから知られている技術であり、低コスト、省エネルギー、高品質、高生産性などの点から今日でも幅広く利用されている。

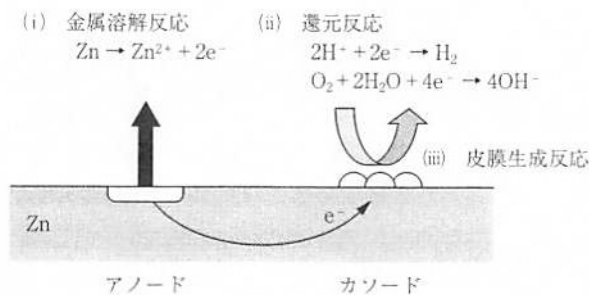


図 6.2.2 化成皮膜形成反応

化成皮膜の形成反応は、図 6.2.2 のように進行する。金属表面を微視的に見ると、アノード部とカソード部が存在する。アノード部で下地金属の溶解反応 (i アノード反応) が起こるとともに電子が発生する。カソード部ではアノード部で発生した電子により、酸化剤の還元反応 (ii カソード反応) が起こる。化成処理液は酸性溶液であることが多いため、水素イオンが還元され、表面近傍の pH が上昇する。これに伴って表面に不溶性の化合物が析出する。(iii 皮膜形成反応)、あるいは還元反応で直接析出反応が起こる場合もある。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陰イオンが取り込まれた水和酸化皮膜が生成することが多い。また、十分な耐食性を持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。さらに、化成処理は金属表面での反応を使用しており金属表面状態が反応性にも影響を与えるため、処理前の表面調整も平衡反応の微妙なバランスで成り立っていることが分かる。そのため、薬剤の種類や濃度、浴液の pH、処理温度などの管理が極めて重要な因子となるのはいうまでもない。

近年、クロメート化成処理品を使用した自動車、家電製品、OA 機器などのリサイクルや廃棄物処理において、皮膜中に含まれている六価クロムの溶出による土壌や河川への汚染、そして人体に対する有害性が問題となっている。また、

リン酸亜鉛処理では重金属スラッジ削減など環境負荷物質低減の動きが加速しており、新たな化成処理法は開発が盛んに行われている。

① クロメート処理およびその代替処理

クロメート処理は、六価クロム酸イオン ( $\text{CrO}_4^{2-}$  : Chromate) を主成分とする処理液を用いた化成処理の総称で、主に亜鉛やアルミニウム表面に対して耐食性および塗装密着性向上を目的として利用されている。亜鉛めっきでは自らが腐食することにより犠牲防食作用により鉄素材を守る役割を果たすため。そのままでは変色しやすく、クロメート処理により光沢性と耐食性を付加させることが必須である。

表 6.2.1 に亜鉛めっきのクロメート処理液の組成および処理条件を示す。

表 6.2.1 クロメート処理液の組成と処理条件

	光沢クロメート (g/L)	有色クロメート (g/L)	黒色クロメート (g/L)	グリーンクロメート (g/L)
無水クロム酸	0.1~2	4~10	10~40	10~40
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	0~30
銀			0.2~0.4	
浴温	室温	室温	室温	室温
処理時間	10~30 s	10~30 s	30~120 s	30~120 s

処理後の色調により、無色光沢、有色（黄色）、黒色、緑色に分類され、それぞれ耐食性が異なる。処理液は六価クロム酸イオン（通常は無水クロム酸）を主成分として、硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、フッ化物イオン、酢酸イオンなど種々のアニオンが組み合わされている。これらのアニオンは反応触媒や化学研磨剤として働くとともに、皮膜中に取り込まれ耐食性向上に寄与する。銀化合物を含む浴では黒色の皮膜が形成される。

皮膜形成反応において、クロム酸イオンは三価クロムイオンに還元され皮膜形成するが、一部のクロムは六価の状態では皮膜中に取り込まれる。光沢クロメートを除いて最終的には三価と六価のクロムを含むゲル状の水和水酸化物皮膜が形成される。クロメートの最大特徴は、皮膜の自己修復性であり、傷などで亜鉛素地が露出した場合でも、周囲から皮膜中の六価クロムイオンが浸出することで保護皮膜が修復される。そのため、六価クロムの存在はクロメート化成皮膜の耐食性に大きく寄与している。有色、黒色、緑色クロメートでは全クロム量の約 10%が六価クロムの状態で皮膜中に存在している。

JIS H 8625 (1993) にはクロメートの種類と塩水噴霧による耐食性が規され（表 6.2.2）、クロメート皮膜の質量測定方法と定性・定量試験方法が示されている。

表 6.2.2 クロメート皮膜の等級・種類・記号と耐食性

等級	種類	記号	皮膜重量 (g/m <sup>2</sup> )	塩水噴霧試験による 耐食性* (h)	色調
1級	光沢	CM1 A	0.5 以下	6	透明、青色
	淡黄色	CM1 B	1.0 以下	24	わずかに干渉模様
2級	黄色	CM2 C	0.5~1.5	72	黄色干渉模様
	緑色	CM2 D	1.5 以上	96	オリーブ、グリーン、ブロンズ、褐色

\*：白色腐食生成物が発生してはならない最低時間。

クロメート処理は極めて有効な処理法であるが、上述のように皮膜中に六価クロムを含有するため、環境負荷物質低減の観点から今後、市場は縮小するであろう。クロメート代替処理としては、アルミニウムのジルコニウム系化成処理や亜鉛めっきの三価クロム化成処理が開発、実用化されている。

三価クロム化成処理（クロメートはクロム酸イオン（IV）を意味するため、「三価クロメート」の表現は正しくなり）は古くから知られていたが、耐食性や外観の点でクロメート処理より劣っていたため普及しなかった。現在では、多くのメーカーから湯寿のタイプの三価クロム化成浴が販売されている。三価クロム化成処理液は  $\text{CrCl}_3$  や  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  などの  $\text{Cr}^{3+}$  塩を主成分とし、硝酸塩などの触媒成分、シュウ酸・マロン酸・クエン酸などの有機多塩基酸などで構成されている。コロイダルシルカなどのケイ酸化合物やフッ化物なども添加されている。さらに、耐食性向上に効果のあるコバルト塩を添加するのが一般的である。

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℃程度）、などの違いは見られるが、基本的なプロセスは従来のクロメート処理と同様である。三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 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 10~20g/L、鉄は 100~200mg/L、銅 5~10mg/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見られ、ジ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言われている。

図 6.2.3 に有色タイプの三価クロム化成皮膜の SEM 破断面写真を示す。亜鉛めっき皮膜上に膜厚 300nm 程度の緻密な薄膜が形成されている。開発当初は耐食性が十分でなかったためトップコートが行われていたが、その後の耐食性は改善されクロメート皮膜と比較して遜色のないものが得られている。しかし、クロメート処理よりも耐食性のばらつきが起りやすいため、浴管理には注意を払う必要がある。色調はクロメートと同様に、光沢・有色・

黒色皮膜が開発されている。

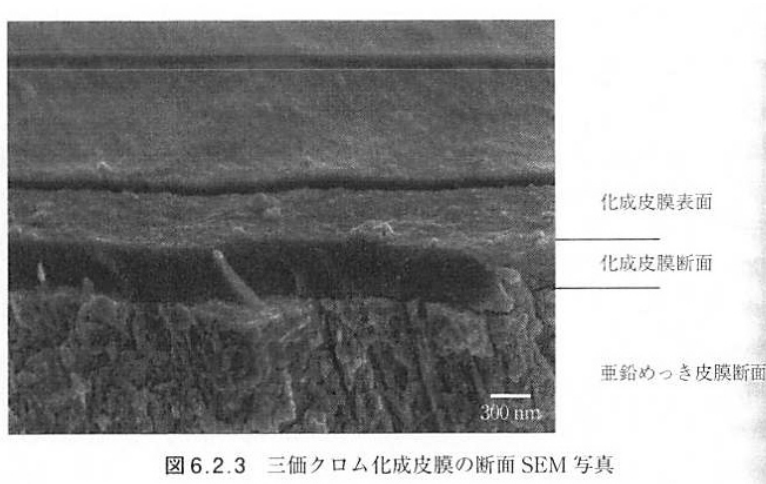
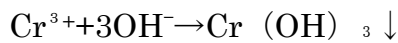


図 6.2.3 三価クロム化成皮膜の断面 SEM 写真

三価クロム化成皮膜形成は、カソード反応による亜鉛めっき表面での pH 上昇 (図 6.2.2 ii) し、浴中の  $\text{Cr}^{3+}$  が以下の加水分解反応により水酸化クロムが新着する (図 6.2.2 iii)



$\text{Cr}^{3+}$  は溶液中では水分子と配位したアコイオンとして存在しているが、徐々にプロトンを失ってヒドロキソ錯体へと変化する。これらはさらにオール化し、2量体、3量体へとポリマー化した状態で溶液中に存在する。そのため、皮膜析出反応は複雑となる。反応経路中には三価クロムから六価クロムへの三価反応を経由しないため、六価クロムの取り込みはないとされている。図 6.2.4 に X 線光電子分光 (XPS) により三価クロム化成皮膜中の元素の深さ方向分布を示す。亜鉛めっき表面に均一な組成の皮膜が形成されている。また、皮膜中にはクロムだけでなく下地金属である亜鉛も含有されている。

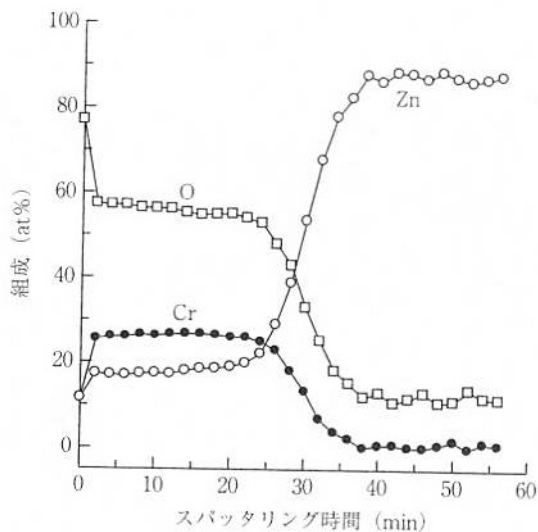


図 6.2.4 三価クロム化成皮膜の深さ方向組成分布



## ②リン酸亜鉛処理

主として鉄鋼材料に塗装下地、塑性加工潤滑および防錆を付与することを目的に、自動車、機械部品、建材など大型の部品を中心に適用されている。多くの場合は塗装下地として利用されており、リン酸亜鉛皮膜だけではクロメート皮膜ほどの耐食性は期待できない。処理液は、第一リン酸亜鉛、リン酸が主成分であり、ニッケルおよびマンガンなどのカチオンや硝酸イオン、亜硝酸イオン、フッ化物イオンなどのアニオン、クエン酸などの有機酸が添加されている。リン酸亜鉛処理では、化成処理前の表面調整が特に重要で、析出粒子の大きさや均一性など皮膜の析出状態に大きく影響を与える。チタンコロイドやリン酸塩の微粒子で表面調整を行うことで、それらを起点として結晶核成長が起こり微細で緻密な結晶が析出する。

### (6) クロメート代替処理開発の重要性

クロメート処理については三価クロム化成処理への移行が進んでいるが、次のステップとして、クロム全く含有しない環境にやさしい化成処理技術の開発が緊急が課題になっている。クロメート代替皮膜の開発に当たっては、耐食性の点から以下のようなクロメート化成処理皮膜と同様の機能を持つことが必要である。

- ① 腐食因子に対するバリア効果
- ② 皮膜の欠陥部を修復する自己修復性
- ③ 金属表面および塗膜との密着性

この他にも、製品として使用するためには、処理コストや工程適応性、表面摩擦係数や導電性などの皮膜の表面特性についても考慮する必要がある。

表 6.2.3 に、クロム代替材料として検討されている元素の諸特性を示す。

表 6.2.3 クロム代替化成皮膜候補元素の諸特性

元素	周期表の族	価数*	溶液中のイオン種	地殻中の元素存在度 (μg/g)	
クロム	Cr	6	2、③、⑥	Cr <sup>3+</sup> 、CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	100
チタン	Ti	4	3、④	TiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	4.40×10 <sup>3</sup>
バナジウム	V	5	2、3、4、⑤	VO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	135
マンガン	Mn	7	②、3、4、6、⑦	Mn <sup>2+</sup> 、MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	950
ジルコニウム	Zr	4	4	ZrF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	165
モリブデン	Mo	6	2、3、4、5、⑥	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.5
タングステン	W	6	2、3、4、5、⑥	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.5
セリウム	Ce	3	③、4	Ce <sup>3+</sup>	60

\*：○は水溶液中で安定な価数を示す

クロムフリー材料の候補としては、人体や環境に対する悪影響がないことはもちろん、資源的に豊富なこと、安価であることも要求される。元素の毒性に関するデータについては未確認なところも多く、今後更なる研究が必要であると思われる。これらの元素は、溶液中の存在状態によって大きく、アニオンタイ

プとカチオンタイプに分類できる。

クロムと同様に酸素と結びついてオキソアニオンを形成する元素については古くから代替材料の候補として検討がなされてきた。これまでにバナジン酸塩 ( $\text{VO}_3^-$ )、モリブデン酸塩 ( $\text{MoO}_4^{2-}$ )、過マンガン酸塩 ( $\text{MnO}_4^-$ ) などについて検討が行われている。これらは、クロム酸塩と同様、金属に対してアノードインヒビターとして作用することが知られており、金属表面に不動態皮膜の形成による防錆効果が期待できる。特にこれまでの研究で亜鉛系めっきにはモリブデン酸塩を用いた化成処理が有効であるとされており、これを主成分とする化成皮膜に関して多くの研究がなされてきた。

モリブデン酸塩を用いた化成処理では、生成する酸化モリブデン皮膜の組成、膜厚およびモリブデンの価数により、青、黄、緑、黒色など様々な色調を有する皮膜が得られる。モリブデン酸塩単独系ではそれほど耐食性向上は期待できないが、リン酸塩を添加することにより著しく耐食性が向上する。処理液中の Mo/P 比率が耐食性に大きく影響し、その比が 0.33 および 0.66 の場合に耐食性に優れた化成皮膜が得られる、フッ化ジルコニウム酸塩 ( $\text{ZrF}_6^{2-}$ ) やフッ化チタン酸塩 ( $\text{TiF}_6^{2-}$ ) はアルミニウム系の化成処理として実用化されている。

カチオン系は三価のクロム ( $\text{Cr}^{3+}$ ) と希土類元素の一つであるセリウム ( $\text{Ce}^{3+}$ ) がある。セリウムはカソードインヒビターとして知られ、古くから金属の防食に利用されている元素の一つである。単純なセリウムイオンの浴からは得られる皮膜の耐食性は乏しいが、硫酸イオンを添加することにより大幅に耐食性が向上する。

現時点では、耐食性・コストなどクロメート皮膜に匹敵するものは開発されていない。環境負荷の少ない化合物を用いたクロムフリー化成処理の開発は今後の展開が着たいされる分野である。

参考文献：現代めっき教本 電気鍍金研究会