

一般に鉛・六価クロムの人体への悪影響は良く知られている。近年、これらを装着する自動車部品、電子部品基板等が産業廃棄物として屋外放置され、酸性雨によってそれらが溶出し、土壌、地下水を汚染し人体に悪影響を及ぼす危険性がでてきた。1990年の鉛を0.1%以上含むはんだの使用禁止法案の議会提出(米国)から始まる鉛規制、1992年のVolvo社(欧州自動車企業)の六価クロム規制制定等これらの金属による環境汚染の立場から、その使用を規制する方向で検討が進められるようになった。

表面処理分野においても、鉛フリーのはんだめっき皮膜、六価クロムフリーのクロメート皮膜の研究が進められるようになってきている。本報では、鉛・六価クロムの毒性、最近の鉛フリー、六価クロムフリーの代替処理事情について解説する。

## 1 毒性

※クロム酸の多量経口摂取は、肝臓不全、血液不順の原因となる。また、クロム酸塩への長期接触は、吹き出物、水ぶくれを引き起こす。この毒性は、クロム酸の強い酸化力によるものである。

※鉛の体内蓄積は、脳神経症を引き起こすことがある。

## 2 鉛フリーはんだ

表1 各種鉛フリーはんだとSn-Pb共晶はんだとの特性比較

分類	合金例	融点	強度・クリープ	ぬれ性	耐熱疲労性	経済性
Sn-Ag系	Sn-3.5Ag Sn-3.5Ag-0.7Cu Sn-3.5Ag-4.8Bi	222°C(共晶) 216-221°C 216-221°C	◎	○	◎	×
Sn-Bi系	Sn-58Bi Sn-7.5Bi-2Ag-0.5Cu Sn-2Ag-22Bi	139°C(共晶) 139-200°C 温度幅広い	○	○	◎	×
Sn-Cu系	Sn-0.7Cu	227°C(共晶)	○	○	×	◎
Sn-Zn系	Sn-9Zn Sn-8Zn-3Bi	199°C(共晶) 共晶に近い	◎	×	◎	◎

(表面技術, Vol.50, No.12 菅沼克昭「鉛フリーはんだ開発の現状」)

表2 家電・コンピューターメーカーの鉛フリーはんだへの取り組み

会社名	時期	鉛削減の取り組み	対応鉛フリーはんだ
ソニー	~2002/3	全廃	Sn-Ag-Bi-Cu系
富士通	~2002/12	全廃	Sn-Ag-Cu系(Ball) Sn-Ag, Sn-Bi系(Plating)
松下電気産業	~2002/3	全廃	Sn-Ag-Bi-Cu系(Dip) Sn-Bi系(Plating)
日立製作所	~2002/3	全廃	Sn-Ag-X系 X: Cu, Bi, In
NEC	~2002/3	はんだ使用の鉛を97年度の半分に削減する	Sn-Bi系(Plating) Sn-Ag-Cu系(Ball)
三菱電機	2005年度	全廃	Sn-Ag-Bi-Cu系

(青江徹博, 大野寛二 METEC2000 表面技術総合展ガイド参考)

※各合金系によって融点、接合強度、ぬれ性、コスト等が異なっており、Sn-Pb共晶はんだと同等の性能を有するものはいまだ開発されていない。

※家電、コンピューターメーカーでは、鉛フリーはんだを使用部品、使用箇所によって各合金特性を生かした使い分けをおこない鉛フリー化に対応しようとしている。一方鉛フリーはんだめっきでは、上記皮膜特性に加え、接続に使用する鉛フリーはんだ・部品・めっき間の相性が非常に重要になってくる。(表2)

※弊社では、Sn-Bi系合金めっきやバレルめっきが可能なSn-Cu系合金めっきを中心に開発を進めています。試作対応は、Sn-Bi系、Sn-Ag系、Sn-Cu系等全ての鉛フリーはんだめっきに対応できる体制をとっています。

## 3 六価クロムフリーのクロメート代替剤

### 3.1 クロメート皮膜の六価クロム量と耐食性

表3 クロメート皮膜の六価クロム含有量と耐食性と溶出量

めっき種類	クロメート種類	塩水噴霧耐食性(hr)	皮膜Cr <sup>6+</sup> 量(mg/dm <sup>2</sup> )	溶出量(μg/cm <sup>2</sup> )
亜鉛	ユニクロ	12-24	0.05-0.10	未検出
	有色	120-240	0.50-1.00	0.065
	グリーン	300-500	1.00-3.00	0.215
	黒色	124-144	1.00-3.00	0.462
亜鉛-ニッケル	有色	192-360	0.50-1.00	0.078
	ブロンズ	360-600	1.00-3.00	0.418

(青江徹博, めっき部会, 2000/5, 「最近の六価クロムフリー代替処理の動向」参考)

※高耐食性厚膜タイプのクロメート皮膜は、皮膜中の六価クロム量が多くなっていく傾向にある。(表3)

※溶出量は、Volvo社規格の人工汗溶液を使用した六価クロム溶出試験の結果である。高耐食性グリーンクロメート皮膜の溶出量が0.215μg/cm<sup>2</sup>と高いのに対し、亜鉛ニッケル合金めっきの有色クロメート皮膜のそれは、0.078μg/cm<sup>2</sup>と低い値となる。したがって高耐食性皮膜であるグリーンクロメート皮膜の暫定的な代替えとして六価クロム溶出量の少ない亜鉛ニッケル合金めっきの有色クロメート皮膜は有効である。(表3)

注) 塩水噴霧耐食性: SST5%白錆発生時間(hr)

溶出量: Volvo社規格...0.3μg/cm<sup>2</sup>以下

### 3.2 六価クロムフリークロメート代替剤

表4 主な薬品メーカー開発の六価クロムフリークロメート代替剤

薬品メーカー	皮膜概要	塩水噴霧耐食性
規格(三菱自動車)		72~120 hr
N社	三価クロム皮膜+トップコート 三価クロム皮膜	480 120
U社	三価クロム皮膜+トップコート 三価クロム皮膜	480 168
UK社	モリブデン酸+リン酸系 三価クロム皮膜 三価クロム皮膜+トップコート	24 192 240
M社	三価クロム皮膜	> 300
AJ社	三価クロム皮膜 三価クロム皮膜+トップコート	24 658
T社	三価クロム皮膜+トップコート	144
D社	三価クロム皮膜+トップコート	120

(青江徹博, めっき部会, 2000/5, 「最近の六価クロムフリー代替処理の動向」参考)

※六価クロムクロメートに替わる皮膜の主力は、三価クロメート単独皮膜又は三価クロメート皮膜+トップコートである。また耐食性の評価は、各メーカーのチャンピオンデータであるため、相対的な評価は困難である。しかし、どの薬品メーカーにおいても、三価クロム単独皮膜では、十分な耐食性が得られていない。これは三価クロム皮膜の自己修復性が六価クロム皮膜のそれより非常に弱いと思われる。このため、有機又は無機系のトップコートを三価クロム皮膜上に施すことによって耐食性を維持している。しかしトップコートを工程内に組み込むことは、現状工程の改良・変更を余儀なくされるばかりでなくコスト的に高価になる。(表4)

※弊社では、三価クロメート皮膜を中心に六価クロメート代替処理法の開発を進めています。試作製品では、全ての薬品メーカーの六価クロムフリー及びクロムフリークロメート代替剤に対応できる体制をとっています。

※次報において、六価クロムフリー代替剤の塩水噴霧、恒温恒湿試験結果を報告致します。

この度、佐和鍍金工業(株)のホームページを開いたしました。「SAWAテクニカルレポート」バックナンバーの掲載、表面処理関連の文献検索サービス等を行っています。どうぞご利用ください。

URL: <http://www.sawa-mekki.co.jp/>