

Keywords : [六価クロム溶出・耐食性]

SAWA テクニカルレポート第 12 報「三価クロムクロメート処理への当社取り組みと今後の展開」で三価クロムクロメートについて報告したが、現状について Q&A 形式でまとめたことを報告する。

以下三価クロムクロメート・六価クロメートを各々三価・六価と略す。

規制の対象

1. 一般ユーザーが製品の六価クロムに触れるか放置して溶出するかが対象となり、表面処理工程で使用するクロム酸等の薬品類、金属クロムであるクロムめっき皮膜は対象外である。
2. 意図的添加、つまり製造者が製品・部材の機能や品質を継続的に維持する為の目的が対象であり、不純物としての混入は規制物質や部品材料ごとに許容濃度が設けられている。

三価の皮膜と耐食性

1. 当社採用の株ディップソール製三価薬剤の含有成分及び皮膜性状

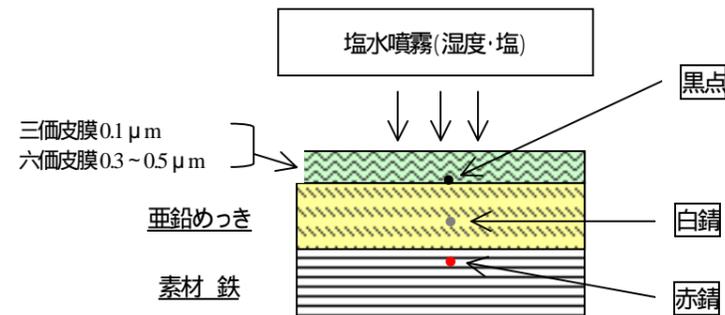
含有成分 硝酸クロム・カルボン酸類・オキシカルボン酸類・無機塩類・硝酸コバルト
皮膜性状

めっき方法	薬剤名	液種	含有金属	皮膜厚	塩水噴霧(白錆)
ラック	ZT-444SH	有機系	Cr(Ⅲ)+Co	<0.1 μm	96Hr
パレル	ZT-444ABCY	有機系	Cr(Ⅲ)+Co+Si	>0.1 μm	96Hr

2. 含有金属の働き

- ・ Cr(Ⅲ)-----従来の光沢クロメートに相当し水分に対するバリアー効果
- ・ Co -----[Co(H₂O)₆]³⁺をつくり水分の浸透を防ぐ
- ・ Si -----皮膜の表面層に SiO₂ の膜を張り水分の浸透を防ぐ

3. 亜鉛及びクロム皮膜と塩水噴霧の模式図



三価皮膜からの六価クロムの溶出

三価皮膜からは処理液に六価クロムが含有されていないにも拘らず、経時で許容濃度以下の六価クロムが検出される。その検出量は、処理後6ヶ月で0.1 μg/cm²(ジフェニルカルバジド比色法)と最高値を示すことが報告されている。これは三価薬剤に添加されているCoの挙動によるものであり、以下の から の反応と考えられる。2価のCoが皮膜反応中に3価のCoに酸化される。3価のCoは不安定で紫外線、熱等で徐々に分解して還元される。この時の還元エネルギーで周りのCr(Ⅲ)から電子を奪いCr(Ⅵ)に酸化される事によると言われている。

三価についてのQ&A

Q: 色調はどういう色調がありますか?、又なぜ色調が異なるのですか?

A: 一般的に含有Cr(Ⅲ)、Co量の増加により六価のユニクロと似た青色、白色、薄干渉色となります。これは処理液のpH、処理時間が大きな要因となります。但し、所期の耐食性を確保するためには厳密な処理液及びめっき液の不純物管理が求められます。又、めっき液種の中ではジンケート浴が反応性から最も薄干渉色が強い傾向です。

Q: 三価の種類と表示方法等はどうなりますか?

A: 六価の有色・ユニクロ・黒色・オリーブ(緑色)は、有色・ユニクロが統一されて三価、黒色は三価黒色となり、オリーブも黒色に統合される。尚、当社では三価の色調(青色、薄干渉色)をめっきライン毎に設定し、ユーザーと取り決め後、登録を行い管理しております。

Q: 三価黒色の進捗、動向はどうですか?

A: 亜鉛黒色のパレルは量産中、ラックは量産計画中です。又亜鉛・ニッケル合金、亜鉛鉄合金のパレルは近日中に稼働予定、ラックはユーザーと調整中です。

Q: 三価はどんなもので構成されていますか?

A: 詳細は -1.の三価薬剤の含有成分及び皮膜性状を参照して下さい。

Q: 三価は六価に比較してなぜ単価が上がるのでしょうか?

A: ご存知のように、めっき工程までは従来の六価での処理と変わらないが、クロメート処理薬剤そのものの単価が高い。ランニング性(処理の濃度・温度・時間・老化性)、管理面(対不純金属・pH 分析管理) 排水処理性等の要因で六価処理に比較して1.3~1.5倍が現在では必要となります。薬剤メーカー、表面処理メーカーともコスト低減への取り組みを行っています。

Q: 三価の表示はどうなりますか?

A: JISでの表示は今現在なく、クロメート種を表す記号のCR・CM2をC.T・CM2・三価等各ユーザー独自の記号で図面指示されています。

Q: 三価は耐食性にバラツキがあると聞いたのですが、どうですか?

A: 確かに三価導入初期の試作時には、薬品の未成熟さや不純物管理等の面でバラツキの発生を聞きましたが、現在では改善が加えられ六価に劣らない性能を発揮しています。そういう点からも液管理等のプロセス管理が、六価に比べ大変重要なものとなります。

Q: 六価は熱に弱いと聞きましたが、三価はどうですか?

A: 三価は耐熱耐食性が六価に比べて非常に優れています。これは六価クロメート皮膜の耐食性が、水分を含んだCr(Ⅲ)の自己修復作用が根元にあり、水分を維持しクロメート皮膜にクラックが入らない温度(60以下)での乾燥管理が重要であったが、三価は皮膜厚が0.1 μmと薄く皮膜にクラック(ヒビ、割れ)が入り難い事及び、耐食性がCr(Ⅲ)のバリアー、Co・Siの水分浸透防止作用によって確保されている事から、工程での乾燥温度も80~100と高く管理している。120までの耐食性の低下は無く100付近の使用雰囲気での製品に安心して使用していただけます。

Q: キズに対する耐食性は六価有色皮膜に比べてどうですか?

A: キズに対して三価は自己修復作用の無い皮膜であり、耐食性低下が懸念されますが、当社での定期耐食性確認サンプルレベルのキズについては全く問題なく、96Hr白錆無しが確認されている。一般的にもキズに対する三価の耐食性が劣るというデータは無く、これは解明されていないが三価にも、六価とは異なるが擬似的自己修復作用がある為ではとされている。

Q: 三価にCr(Ⅵ)は含まれていないのですか。又、含まれていればその含有量は?

A: 使用薬品にCr(Ⅵ)が含まれていないにも拘らず、皮膜には極微量であるが含まれます。これは溶出法によって確認され、処理直後よりも約6ヶ月経過後に最大となるデータが報告され、200とかの極端な温度による酸化以外は経時による安定期間までは微増するといえます。その量は六価が0.3mg/cm²に対し0.1 μg/cm²と1/3000のオーダーとなります。含有の原因は三価薬品に含まれるCoの反応作用によりCr(Ⅲ)がCr(Ⅵ)に一部酸化される為と考えられます。

Q: 三価完成品の保管等についての注意点はありますか?

A: 六価と同様の保管・運搬中の高温多湿を避ける。製品同士の擦れ傷防止の対応が必要ですが、湿度には尚一層の注意をお願いします。皮膜生成の条件によっては温度85・湿度85%に一週間晒すと赤色に色彩変化を起こす事もあり、十分な注意が必要です。

Q: 六価クロムと三価クロムの違いは何ですか?なぜ毒性に違いがあるのですか?

A: 金属原子は同じ原子でも異なる数の原子価を持ち、原子価の数により異なる性質を持ったイオンとなります。クロム原子は1~6の多数の原子価を持ち、六価クロムは気化しやすく消化器官、皮膚などからたやすく吸収され、体内で強烈な酸化力による毒性を発揮した後は、毒性の少ない安定した三価クロムに変わり人体に残留する。六価クロムの毒性は主にその強い酸化力によるもので、胃腸炎、皮膚炎、潰瘍などを引き起こす原因となる。一方、クロム元素自身は生物にとって必須物質で、不足すると健康障害を引き起こすといわれている。

Q: ノンクロムへの転換はいつ頃でしょうか?

A: 六価の代替処理として三価が、自動車、電子・電気メーカー唯一の公認処理剤として採用され急ピッチで転換されているが、最終目標であるノンクロムには至っていない。ノンクロムは、薬剤メーカー・研究機関・表面処理メーカー等で検討・検証されており、中でもタンニン酸塩によるノンクロム処理剤が実用化され、弱電メーカーの採用で、耐食性もSST72時間をクリアしていると言われていたが普及には至っていない。一部の採用はあっても、全面的な公認ノンクロム処理剤、処理法の2010年頃までの実現はないと考えられる。検討されているノンクロム法としては、亜鉛・ニッケル合金(高Ni含有-15%)、モリブデン酸塩皮膜、タンニン酸塩皮膜、バナジン酸塩、タングステン酸塩、セリウム系皮膜、ジルコニウム系皮膜、他に、マンガン系皮膜、珪酸塩皮膜、チタン酸塩皮膜が挙げられている。

¹内容に関する問い合わせは info@sawa-mekki.co.jp まで。

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