

Keywords : [三価クロメート・六価クロム溶出・三価コバルト・抑制剤]

(1) 経緯

2002年2月発令のEU-ELV指令(欧州廃車指令)に加えRoHS指令(有害物質使用禁止指令)、WEEE指令(廃電気電子機器指令)により自動車・家電製品・電子部品等への有害物質である六価クロムの使用禁止指令に対する対策がほぼ完了(当社では、2008年3月で三価クロメート処理への転換率98%)しようとしている中で、六価クロムフリークロメート皮膜である三価クロメート皮膜から六価クロムが溶出する事例が発生した。しかも三価クロメート皮膜からの六価クロム溶出は経時変化で顕著になる傾向がある。この事例が発生した当初、六価クロム溶出原因も明確でなく、六価クロム溶出試験方法・規制値評価方法等がメーカー・製品で異なり統一していなかった。しかし、ここに至り三価クロメート皮膜からの六価クロム溶出原因がほぼ明らかになり、六価クロム溶出試験方法・溶出対策も確立してきた。本報はそれらの概要を報告する。

(2) 六価クロム規制値と分析の変遷

規制値



図1. 六価クロム規制値変遷

図1のように、日本の各メーカーは欧州指令の規制値より極端に少ない設定をしてきた。また、独自規制値を設定しグリーン調達しているメーカーも多くある。したがって納入先・部材により規制値が異なってくる。しかし、現在日本では、T社規制値「0.1 μg/cm<sup>2</sup>以下」として統一化傾向にある。(図1)

分析方法

<溶出方法>

- A: NaOH溶出(D社)
- B: Volvo社人工汗溶出
- C: JISH8625(沸騰純水溶出)
- D: 塩水溶出(ダクロ方式)

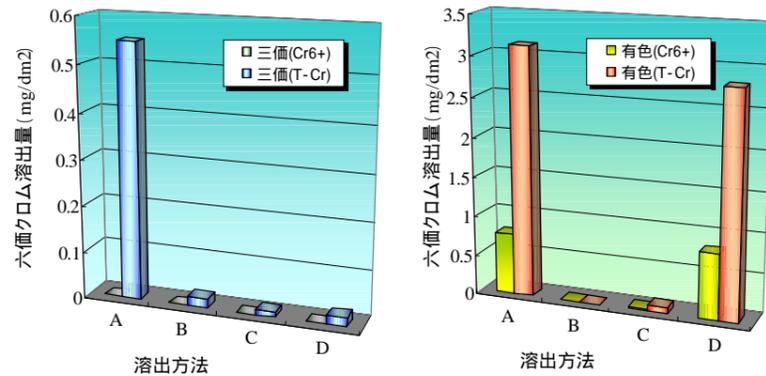


図2. 溶出方法の違いによる六価溶出量

六価クロム溶出分析法は、当初Volvo社人工汗法による溶出試験にはじまり種々の分析方法を行ってきた。三価クロメート皮膜からの六価クロム溶出手段として苛性ソーダ・沸騰水・塩水等を分析で使用してきたがその手法によりまた溶出液の測定機器によりその結果が大きく異なった。現在その溶出試験方法はEN-15205に準拠したジフェニルカルバジット発色法で統一している。(図2)

溶出量単位(ppm or μg/cm<sup>2</sup>)の違い

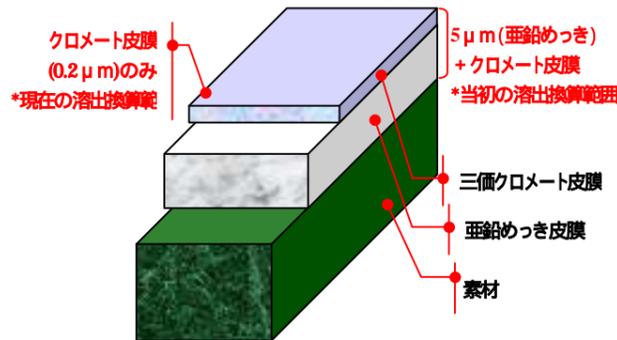


図3. クロメート皮膜

表1. 溶出量単位の違い

	現在	過去
単位	μg/cm <sup>2</sup> (1) (単位面積当りの六価クロム溶出量)	ppm (2) (単位体積当りの六価クロム溶出量)
溶出対象	クロメート皮膜のみ	クロメート皮膜+めっき層
溶出層厚さ	0.2 μm(3)	0.2 μm+5 μm

- (1) 1 μg/cm<sup>2</sup> は、1cm<sup>2</sup> 当たり 0.000001g
- (2) 1ppm は、1L 当たり 0.001g
- (3) JIS-H8625(又はTSH6525・TSH6501H)による。

当初、亜鉛めっき皮膜と三価クロメート皮膜を含め単位体積当たりの溶出量換算であったが、現在はクロメート皮膜のみの単位面積当たりの溶出量換算となっている。(図3, 表1)

(3) 三価クロメート皮膜中の六価クロム生成メカニズム

三価クロメート皮膜中で六価クロムの生成を促進する要因としては、  
処理液成分であるCo濃度が高い。  
処理条件としては、処理時間が長い・処理温度が高い・乾燥温度、  
その他長時間放置・高温多湿環境下。  
がある。

<六価クロム生成メカニズム>

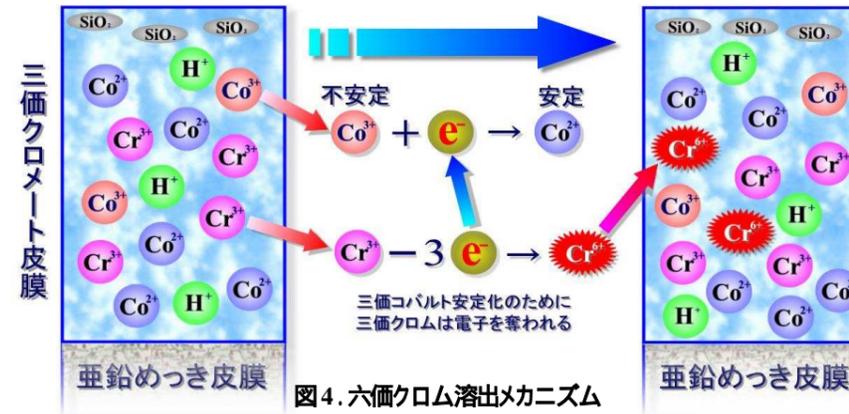


図4. 六価クロム溶出メカニズム

弱酸性雰囲気の中三価クロメート皮膜中では、不安定である三価コバルト(Co<sup>3+</sup>)が三価クロム(Cr<sup>3+</sup>)から電子(e<sup>-</sup>)を奪い二価コバルト(Co<sup>2+</sup>)に変化し安定する。三価クロム(Cr<sup>3+</sup>)は電子(e<sup>-</sup>)を奪われたため六価クロム(Cr<sup>6+</sup>)となる。  
つまり、不安定な三価コバルト(Co<sup>3+</sup>)が安定な二価コバルト(Co<sup>2+</sup>)に変わるときその駆動力となり反応を促進させるのが上述の六価クロム発生要因( )である。(図4)

(4) 三価クロメート皮膜からの六価溶出対策

各薬剤メーカーは、三価クロメート皮膜中での六価クロム溶出対策として薬剤の改良を含めた対策を提案している。(表2)

表2. 六価クロム溶出対策

対策	対策根拠
処理時間・処理温度を短くする	三価クロメート皮膜中のコバルト濃度を下げる
乾燥温度の過剰高温(100以上)を抑える	三価コバルトの酸化反応速度抑制・クラック防止
高温多湿環境下での保管禁止指導	水分の三価クロメート皮膜への浸透を抑え酸化反応を抑制する
建浴濃度の低濃度化	三価クロメート皮膜中のコバルト濃度の低減
抑制剤工程の追加	三価コバルトの酸化反応速度抑制

当社では、2007/3月より表2の六価クロム溶出対策を行っている。同時に対策後の三価クロメート皮膜諸特性(塩水噴霧試験・経時変化による六価クロム溶出試験・摩擦係数測定)確認を行った。この対策により六価クロム溶出は抑えることができていた。(図5) また、耐食性・摩擦係数等も従来の三価クロメート皮膜と同等であった。(表3・図6)

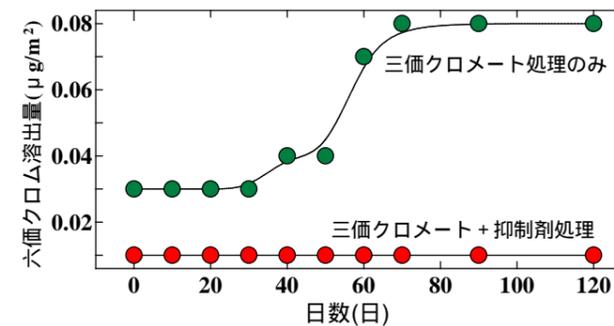


図5. 経時変化による六価クロム溶出量測定結果

(5) 今後の展開

当社は現行三価クロメート皮膜の六価溶出対策として、現在三価クロメート処理後の抑制剤使用で対応しているが、今後薬剤メーカーとの共同研究開発により「クロムフリー化」を早急に進めていく。

問い合わせ:t-kitadani@sawa-mekki.co.jp

表3. 対策後塩水噴霧試験結果

塩水時間	抑制剤無し	抑制剤あり
試験前		
96hrs	白錆発生無し	白錆発生無し
168hrs	白錆発生無し	白錆発生無し

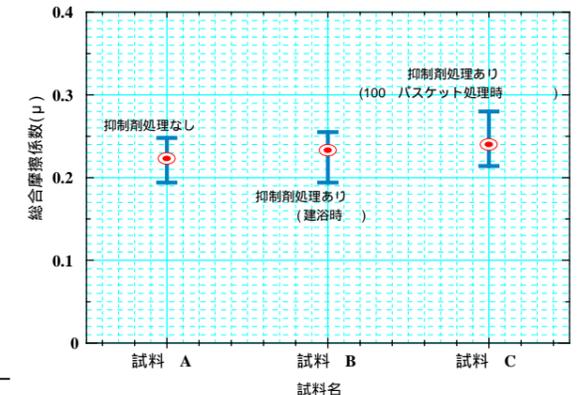


図6. 総合摩擦係数測定結果