

Keywords : [環境、六価クロム、三価クロメート、亜鉛めっき]

当社は、過去3報のSAWAテクニカルレポートにて六価クロムフリーである三価クロムクロメート(以下三価クロメート)についてその経緯及び当社の取り組みについて現状を都度報告してきた。欧州廃車指令(the European Parliament and of the Council on End-of Life Vehicles 以下 EU - ELV 指令)に加え有害物質使用制限指令(The Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment 以下 RoHS 指令)、廃電気電子機器指令(Waste Electrical and Electronic Equipment 以下 WEEE 指令)により自動車・家電への有害物質使用制限が加速しようとしている現状を述べるとともに、それらの表面処理を行っている当社での六価クロム規制対応の現状を報告する。

(1) 法規制及び各メーカ六価クロム全廃のタイムリミット

法規	タイムリミット
欧州廃車指令(ELV)	2007/07/01
廃電気電子機器指令(WEEE)	2006/07/01
有害物質使用制限指令(RoHS)	2006/07/01
日本自工会目標	2008/05

表1. 六価クロム規制のタイムリミット

表1の法規制タイムリミットを前に、自動車メーカー・大手部品メーカーや家電メーカーが協力会社に対し方針説明会を実施したり、表面処理業者に対し工程監査を実施している。大半のメーカーが2006年末までの全面切替えを目指している。

(2) 当社での三価クロメート処理対応設備(2006/1 現在)

めっき種類	設備	浴種	色調	保有台数
亜鉛	バレル	酸性	白	8
	バレル	青化	白	4
	ラック	青化	白	6
	ラック	酸性	白	2
	ラック	ジンケート	白	1
	バレル	酸性	染色(赤・青)	1
亜鉛ニッケル(Ni8%)	バレル	酸性	黒	2
	ラック	ジンケート	青紫	1
亜鉛ニッケル(Ni15%)	バレル	ジンケート	青紫	1
	バレル	ジンケート	黒	1
亜鉛鉄	バレル	ジンケート	黒	2月末稼働

表2. 当社保有の亜鉛系めっき三価クロムクロメート処理ライン(2006/1 現在)

当社では、2002年亜鉛ニッケルめっきラインの三価クロメート処理の量産開始より、設備変更を開始し現在三価クロメート処理槽保有ラインは表2のようになっている。具体的には、亜鉛めっきラックラインは10ライン中8ライン(内3ライン専用ライン)、亜鉛めっきバレルラインは全ライン、亜鉛ニッケルラインは全ライン三価クロメート槽を保有している。また亜鉛ラック(黒)・亜鉛鉄・錫亜鉛・アルミ等の三価クロメート処理を量産に向け試作を行っている。三価クロメート皮膜が、六価クロメート皮膜と同等以上の耐食性を維持するには、六価クロメート処理条件に比べ浴 pH 管理・不純物(Fe・Zn)管理を確実にすることが必要条件である。当社ではそ

れらの対策として、自動 pH 管理装置(社内作製)連動の定量ポンプでの補給剤自動補給によりリアルタイムでの pH 管理を行っている。また、図1に示すように実製品により耐食性試験を実施し、ユーザー要求の耐食性規格値を充分クリアする範囲を設定し当社独自の厳しい不純物管理範囲を設定している。

各ライン完成品の耐食性維持評価は、2回/年全ラインについて塩水噴霧試験を行い工程能力の維持・管理を行っている。

(3) 三価クロメート皮膜の特性とその問題点

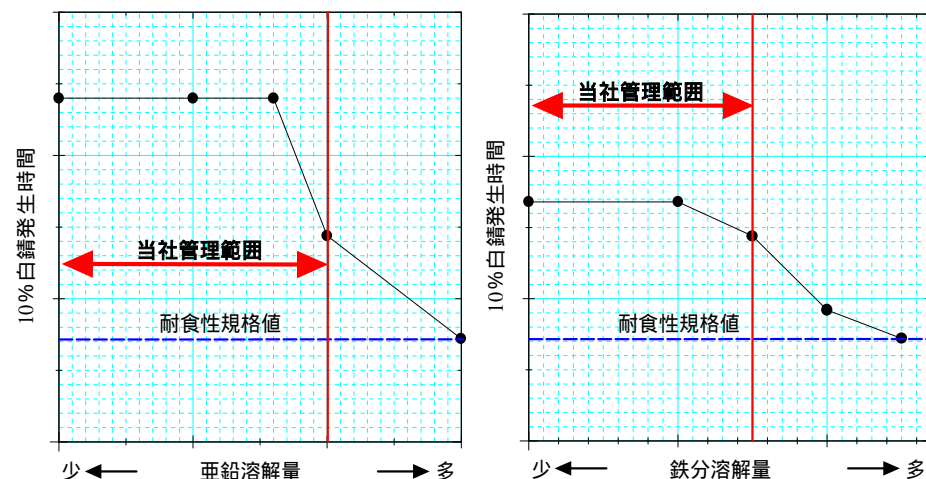


図1. 三価クロムクロメートの不純物管理設定データ(塩水噴霧試験結果)

三価クロメート処理と亜鉛めっき浴の相性

三価クロメート液の液組成は次の三種に大別される。

- ◆ Cr()
- ◆ Cr() + Co
- ◆ Cr() + Co + Si

この液組成による耐食性を表3に示す。Co含有の三価クロメート液は、有色六価クロメートと同等以上の耐食性を示す。しかし、亜鉛めっきの浴種によって外観色調・耐食性に变化があることが確認されている。

クロメート浴種	24	48	72	96	120	144	168	192hr
Cr()	白錆		赤錆					
Cr() + Co (当社使用)	白錆							
Cr() + Co + Si (当社使用)	白錆							
六価有色クロメート (現行)	白錆							

表3. 各種クロムクロメートの塩水噴霧試験結果

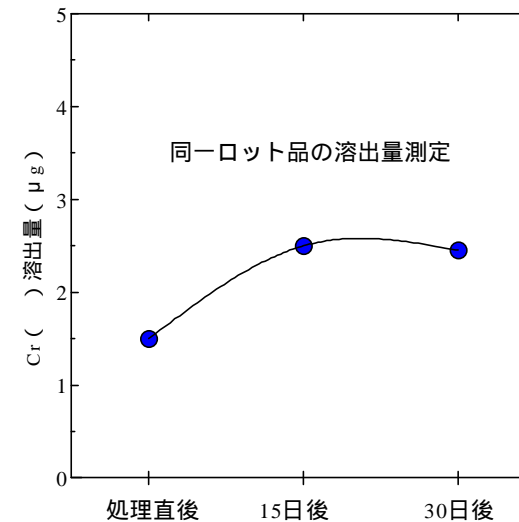


図2. 同一ロット品の時系列によるCr(VI)溶出量測定結果

三価クロメート皮膜の微量六価溶出

Cr() + Co系の三価クロメート皮膜中には、処理液中に六価クロムが含まれていないにもかかわらず、微量の六価クロムが検出される。これは、図2より明らかなように微量ではあるが経時により増加し、その後一定となる。この原因としては、皮膜中のCo()が安定なCo()に還元されるときその還元エネルギーによりCr()がCr()に酸化されているといわれている。

当社使用の三価クロメート皮膜については、定期的な六価クロム溶出試験を行っている。その実施結果例を表4に示す。

当社の三価クロメート皮膜中の六価溶出量基準は、**160日経過後に100 ppm以下(松下電器グループ基準)**

クロメート浴種	処理直後	160日経過後
三価クロメート(白)	20 ppm	40 ppm
三価クロメート(黒)	1.6 ppm	6.3 ppm

表4. 六価クロム溶出試験結果(当社測定例)

ネジ部品の摩擦係数

自動車部品で六価クロメート処理部品の半数はネジ部品である。そのため、ネジ部品が六価クロムクロメート処理から三価クロメート処理に変更になったときの摩擦係数が現在問題になっている。摩擦係数が低い場合ネジのゆるみが大きな問題となる。摩擦係数は、クロメート種類にのみ依存するのではなく亜鉛めっきの浴種によっても大きく変化する。

図3は当社使用の三価クロメート剤でM10ボルトを標準処理した時の総合摩擦係数である。六価クロメートに比べ三価クロメートの総合摩擦係数は上がる傾向にある。しかし黒色クロメートの場合、六価黒クロメートより三価黒クロメートの方が総合摩擦係数は下がる傾向にある。

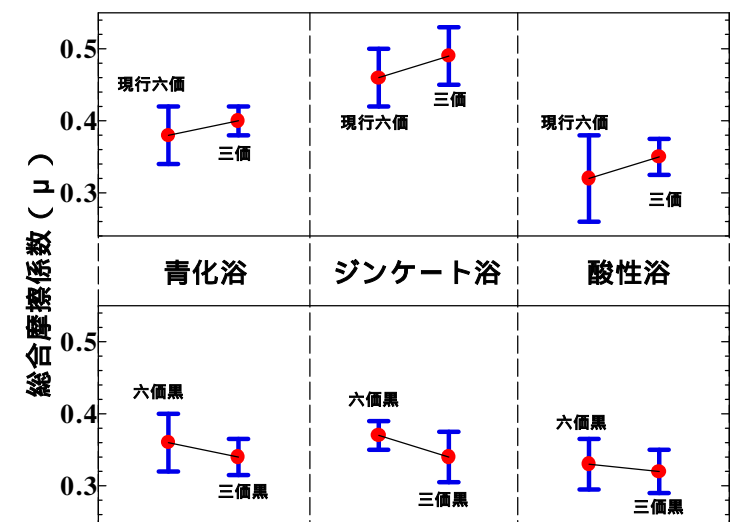


図3. 六価クロメート・三価クロメート皮膜の総合摩擦係数比較
上図: 六価クロメートと三価クロメート 下図: 六価黒と三価黒

<六価クロムフリー関連SAWAテクニカルレポート参考>

- ◆ No.7「最近の鉛フリー、六価クロムフリーの代替処理事項」
- ◆ No.8「六価クロムフリー代替処理皮膜の耐食性試験」
- ◆ No.10「六価クロム対策と当社の環境への取り組み」