

クロメート代替 3価クロム化成処理皮膜の特徴と課題

キーワード：クロメート処理, 3価クロム化成処理, 防食性, トルク特性, 6価クロム

はじめに

クロメート皮膜は亜鉛めっきの優れた防食皮膜として広く用いられてきました。しかし、近年クロメート皮膜中に含有される6価クロムの毒性が問題視され、ヨーロッパにおいてその使用が制限されています。特に2006年7月のRoHSおよびWEEE指令の施行以来、クロメート皮膜代替として3価クロム化成処理皮膜が広く用いられるようになってきました。

3価クロム化成処理皮膜は、耐熱性に優れる、原料に6価クロムを含有しないなどの長所を持つ反面、自己修復作用がない、成膜条件の管理幅が狭いため防食性能が不安定である、皮膜から6価クロム(Cr^{6+})が溶出する場合があります、処理コストが高いなどの短所があります。また国内において3価クロム化成処理液を扱うメーカーは、およそ10社あり、それぞれ液組成、成膜条件あるいは皮膜の色合が若干異なります。

ここでは、最近の塩水噴霧試験(2005~2008年、当所依頼試験実績約600件)の結果をふまえて、3価クロム化成処理皮膜の防食性能とこれに影響を与える要因について述べるとともに3価クロム化成処理皮膜のトルク特性および6価クロムの生成機構について紹介します。

防食性

クロメート皮膜は、 60°C 以上に加熱すると脱水・収縮が過剰に進み、皮膜全面にクラックが発生し、防食性が著しく低下するため乾燥工程では注意が必要です。一方、3価クロム化成処理皮膜の場合、 200°C 以上の高温においてもクラックの発生が起こりにくく、防食性の低下は少ない。これは、クロメート皮膜と比べて含水量が少ない上、皮膜厚さも薄いためと考えられます(表1)。しかし、3価

表1 化成処理皮膜の含水量および膜厚

	有色クロメート	3価Cr化成処理皮膜
水分量 ¹⁾ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	1.8	0.3
膜厚 (μm)	0.2~0.5	0.1~0.4

クロム化成処理皮膜は、クロメート皮膜に比べて成膜処理液、処理条件の管理幅が狭く、そこから外れた場合は、防食性能が大きく低下します。皮膜の防食性能に影響を及ぼす因子として、処理液中の不純物濃度(亜鉛イオン、鉄イオン)、処理温度、処理時間およびpHがあげられます。あるメーカーの処理液の例を挙げると、処理液pHは、1.8~2.2に管理する必要があり、処理液中の亜鉛あるいは鉄不純物濃度は、それぞれ15ppm、100ppmを越えると大幅に防食性能が低下します。各種要因の防食性能への影響を図1に模式的に示します。縦軸は、塩水噴霧試験において白色腐食生成物が発生するまでの時間を表します。実際のめっき処理ラインにおいては、これらが複合的に作用するため防食性に及ぼす影響はさらに大きくなると考えられます。実際、当所で行った塩水噴霧試験により、多くの製品が72時間以内で白色腐食生成物を発生し、大半が処理条件の不具合によるものと考えられました。

トルク特性

3価クロム化成処理皮膜は、ボルト、ナットあるいは螺子等に施される場合が多く、締め付け時のトルク特性は、部品組み立ての作業性に影響をおよぼすため従来のクロメート皮膜と同等のものが求められます。

一般にクロメート皮膜は、3価クロム化成処理皮膜に比べて水分量が多く、また膜厚が厚い分だけクッション性を有し、摩擦係数は低い傾向にあります。亜鉛めっき浴種による

クロメート皮膜，3価化成処理皮膜の摩擦係数の違いを図2に示します。同浴種における摩擦係数は，クロメート皮膜の方がわずかに低い傾向を示しますが，亜鉛めっきの浴種間の差の方が大きいことがわかります。このため，摩擦係数を低くするため，添加剤を加えた3価化成処理液も開発・商品化されています。

6価クロムの生成

3価クロム化成処理液中に， Cr^{6+} を含有しないにもかかわらず，ジフェニルカルバジド吸光光度法で Cr^{6+} の存在が認められる場合があります。これは，皮膜中に含有されるCoイオンが， Cr^{3+} に影響を及ぼすためと考えられ，たとえば次のように説明されています²⁾。

①3価クロム化成処理皮膜中の錯化剤を伴った Co^{2+} が Co^{3+} に空気酸化される。

② Co^{3+} は，活性であるため Cr^{3+} が Cr^{6+} に酸化される。

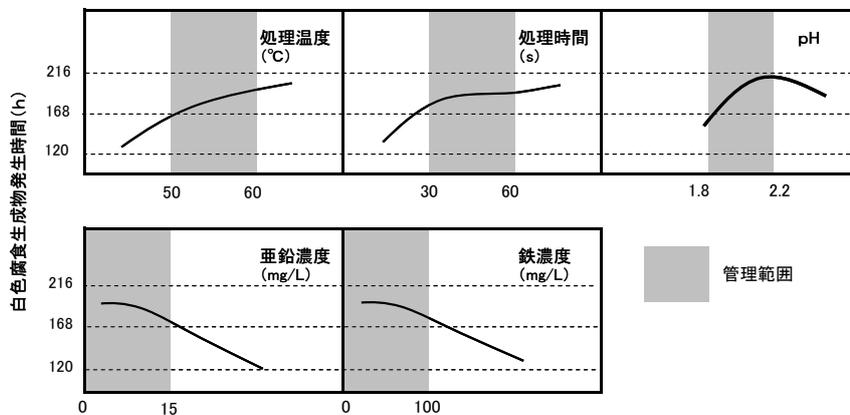
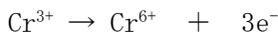
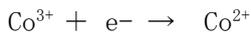


図1 各種要因の防食性能への影響（某メーカー処理液の例）

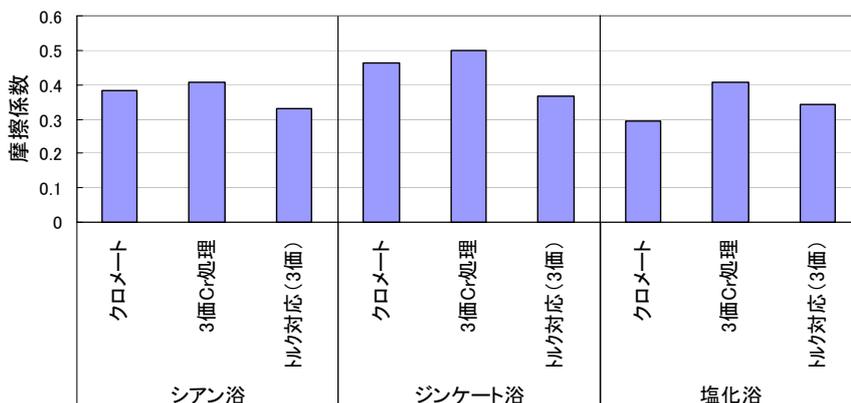


図2 亜鉛めっき浴種によるクロメート，3価化成処理皮膜の摩擦係数の違い

おわりに

従来のクロメート皮膜は，自動車部品については全面的に三価クロム化成処理皮膜に代わっています。電気・電子部品や建築金物についても，徐々に3価クロム化成処理皮膜へとシフトしています。しかし，その品質は処理条件に大きく依存し，ロットによるばらつきも大きいため，従来のクロメート皮膜よりもさらに厳しい工程管理が必要です。3価クロム化成処理皮膜の改質・改良に加えて，クロムを使用しないノンクロムタイプの化成処理皮膜の開発も進められており，実用化が期待されます。

参考文献

- 1) 井上 学；防錆管理，100（2007）
- 2) 伊藤貞則；表面技術，57，850（2006）