

皮膜中の六価クロムの環境変化による溶出挙動

金行 良隆、植木 邦夫

A Study on Relationship between Environment and Amount of Leached Hexavalent Chromium from Chromate Conversion Coatings

Yoshitaka KANEYUKI and Kunio UEKI

Amount of leached hexavalent chromium, which is contained in chromate conversion coatings, was measured by following tests: keeping at the room temperature, heating and accelerated weathering. As a result, amount of leached hexavalent chromium could be diminished according to the heat history.

Keywords: Chromating, Hexavalent Chromium, Leach Test

クロメート皮膜に含まれる六価クロムについて、使用環境における溶出量を把握するため、クロメート皮膜の保管経時変化、耐熱試験および促進耐候性試験による経時的な溶出量について調べた。その結果、熱履歴により六価クロム溶出量が減少することが明らかとなった。

キーワード：クロメート処理、六価クロム、溶出試験

1. 緒言

六価クロムを使用するクロメート皮膜は優れた腐食抑制皮膜として、めっきの後処理、塗装の前処理等、変色防止・防錆皮膜として多用されている。特に電気亜鉛めっきの耐食性向上の点では欠くことの出来ない防錆処理法であり、現在、自動車部品、電機部品等に多く施されている⁽¹⁾。

しかしながら、六価クロムは人体に悪影響を及ぼすため、特にヨーロッパからこの使用を規制する動きが起こっている⁽¹⁾。国内の自動車メーカーにおいても、六価クロムに対する規制を打ち出し、それに代わる六価クロムの代替処理法に向けて検討を急いでいる。

当面は六価クロムフリーに全面的に切り替わる可能性は低いと見られる。このことから、六価クロムを含有する表面処理皮膜が、使用される環境の変化

に伴って溶出する挙動を把握する必要がある⁽²⁾。

そこで本研究では、皮膜中の六価クロム溶出量の挙動を把握することを目的として、市域企業で多用されているクロメート皮膜について六価クロム溶出量の経時変化を調べた。

2. 実験方法

2.1 試験試料

試験片の材質は厚さ0.8mmの冷間圧延鋼板(SPCC)とし、試験片寸法は直径3mmの穴を空けた50mm×100mmとする。クロメート処理については、市域企業で多用されている薬品の中で、有色、黒色、および緑色の各クロメート処理薬品から、合わせて6種類を選定する。

表1に今回の試験に供した試験片の作成条件を示す。

表1 クロメート処理試験片作成条件

| 薬品名 | 皮膜色 | 処理温度 / | 薬品濃度 | 処理時間 / 秒 | 乾燥温度 / |
|----------|-----|--------|---------------------------|----------|--------|
| MC-358 | 黄色 | 25 | 0.6vol% | 25 | 60 |
| ローマット210 | 黄色 | 28 | 1vol% | 20 | 常温 |
| Z-492 | 黄色 | 24 | 1vol% | 12 | 60 |
| ZB-544 | 黒色 | 28 | 15g/L | 230 | 60 |
| MB-340 | 黒色 | 22 | CrO ₃ で46.1g/L | 25 | 70 |
| SG-338 | 緑色 | 26 | 4vol% | 70 | 65 |

2.2 環境試験条件

環境試験として保管経時変化並びに耐熱試験、促進耐候性試験を行い、それぞれの試験片について、次項で述べる六価クロム溶出量試験を行った。

2.2.1 保管経時変化

通常保管時での六価クロム溶出量の経時変化を調べるため、室温23、相対湿度60RH%の部屋に試験片を保管する。

2.2.2 耐熱試験

熱履歴と六価クロム溶出量との相関関係を調べるため、乾燥炉を用いて50 および100 の耐熱試験を行う。

2.2.3 促進耐候性試験

屋外使用時を想定して、JIS B 7753に規定する促進耐候性試験機(サンシャインウェザーメーター)により、ブラックパネル温度63、降雨サイクル18分 / 120分の試験条件で促進耐候性試験を行う。

2.3 六価クロム溶出量試験

溶出試験はJIS H 8625 付属書2 4.1に準拠して行った。試験片を沸騰水に5分間浸漬し、溶出した六価クロムをジフェニルカルバジドを用いた比色法により発色させ、紫外可視分光光度計を使用して定量を行う。

3. 実験結果と考察

3.1 保管経時変化

図1は保管時間による六価クロム溶出量の変化を示す。

試験片によるバラツキを考えると、保管による六価クロム溶出量の経時変化はないものと思われる。

また、温度・湿度を調整した部屋に約半年間(4500

時間)保管した場合の溶出量に変化はなく、試験片を更に長時間保管してもほぼ同様の結果が得られるものと推察される。

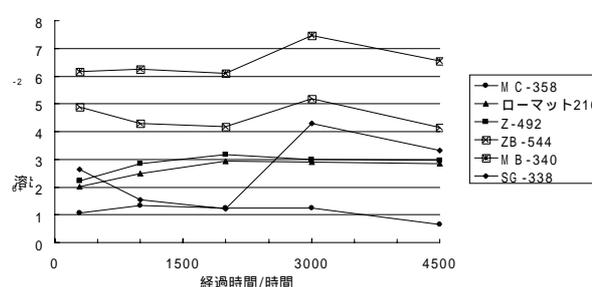


図1 保管経時変化

3.2 耐熱試験

図2および図3に、それぞれ50 および100 の温度下における耐熱試験を行ったときの六価クロム溶出量の変化を示す。

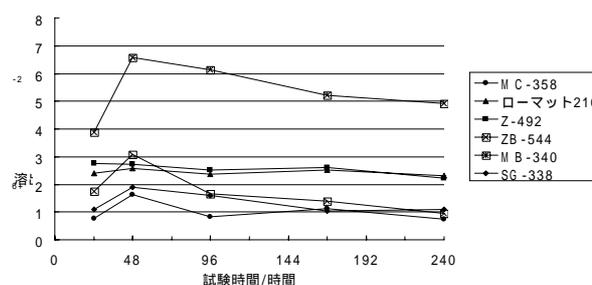


図2 50 における六価クロム溶出量の経時変化

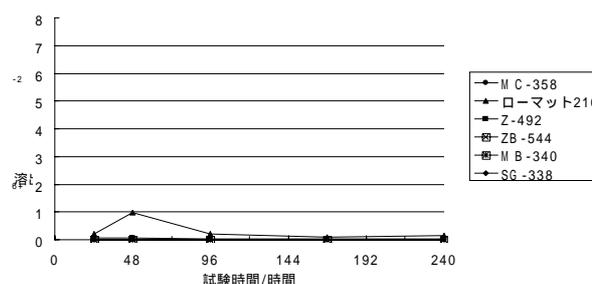


図3 100 における六価クロム溶出量の経時変化

50 で行った試験では、保管時と比較してやや六価クロムの溶出量が減少している。図2の傾向から、更に長期間この環境に置くと溶出量は減少していくものと考えられる。また、100 で行った試験では、試験開始後24時間で六価クロムの溶出は殆ど見られない。これらの結果から、加温によりクロメート皮膜中の結晶水が揮散した結果、六価クロムが溶出しにくくなったものと考えられる。

3.3 促進耐候性試験

当初1000時間の試験を予定していたが、試験250時間の時点で六価クロム溶出量が殆ど見られなくなったため、途中で試験をうち切り、短い時間での試験を再度行った。

図4は、促進耐候性試験による六価クロム溶出量の変化を示す。保管時と比較して、最初の24時間で溶出量はほぼ半減し、試験時間が長くなるにしたがって減少していく傾向を示した。これも耐熱試験と同様に熱の影響によるものと考えられる。

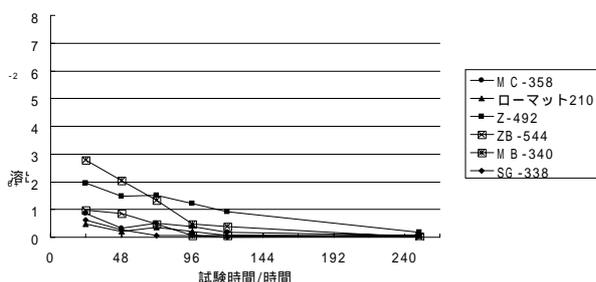


図4 促進耐候性試験結果

4. 結言

本研究により、現状のクロメート皮膜が環境変化によりどの程度の六価クロムを溶出するのかが明らかとなった。

保管時の溶出量は $1 \sim 8 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ だったが、50 では殆どの仕様で24時間後に $3 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下に、また、100 では全ての仕様で24時間後に $1 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下となった。

促進耐候性試験では、試験時間の経過と共に溶出量は減少していき、試験120時間後には全ての仕様で $1 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下となった。

今後、六価クロムの使用が厳しく規制されていくのは時代の趨勢でもあるため、この規制の動向を注

視するとともに、ノンクロム、もしくは三価クロメート等による代替処理皮膜の開発に更に力を注ぐ必要がある。

謝 辞

本研究を実施するに当たり、試験片を提供していただいた企業の皆様に謝意を表します。

参考文献

- (1) 青江徹博, クロメート代替処理法の動向, 表面処理, Vol. 49, No. 3, pp. 221-229 (1998).
- (2) 植木邦夫他, クロムフリーへの対応, 広島市工業技術センター年報, Vol. 14, pp. 53-56 (2001).