

六価クロム代替化成処理皮膜の腐食挙動

阿部 芳彦, 片山 直樹

Corrosion Behaviors of Chromium-free Chemical Conversion Coatings

Yoshihiko ABE, Naoki KATAYAMA

抄 録

有害な六価クロムを含有するクロメート皮膜の代替化成処理皮膜が求められている。代替候補である三価クロメート皮膜, リン酸塩皮膜, タンニン酸塩皮膜を電気亜鉛めっき鉄板と溶融亜鉛めっき鋼板上に作製し, 塩水噴霧試験および大気ばく露試験によって耐食性を評価した。その結果, それぞれの皮膜の腐食挙動が明らかとなった。

キーワード：化成処理, クロメート皮膜, リン酸塩皮膜, タンニン酸塩皮膜, 腐食試験,

1. はじめに

近年, 地球環境問題への関心や生活環境の保護に対する意識が高まるとともに, 環境に対する化学物質の関与が注目され, 環境汚染の可能性のある有害物質の排除もしくは使用量の削減が強く要望されている。特に, 有毒金属としては鉛, 水銀, カドミウム, 六価クロムなどの使用禁止の動きが活発化している。

六価クロムを用いた有色クロメート皮膜は, 亜鉛めっきなどの耐食性皮膜として, 自動車部品, 機械部品, 電機部品など様々な分野に利用されてきている。この六価クロムの毒性は, 以前から認識されており, 作業環境や排水規制などでは, その取扱は大いに注意が払われてきたが, 一般環境負荷としては取り上げられることは少なかった。

しかし, 1996年7月の欧州議会から「車両の廃棄回収に関する指令」草案が出され, その中に2002年1月以降販売する車に前述の有毒金属を使用しないという一項が含まれていたことに端を発し, 2000年9月欧州議会で採択されたELVs指令(対自動車), 2003年2月正式発効されたRoHS指令(対電気電子機器)と「予防原理」の立場から環境問題に対

する規制を次第に強めてきていることがうかがえる。

これまでの欧米における環境問題の推移を詳細に紹介・解説した報告^{1)~4)}が公表されており, 六価クロムに関連する項目については, 次のように記載されている。ELVs指令では2007年7月以降の新車について使用禁止とし, RoHS指令では2006年7月までに電気機器の新製品については非含有としている。これらの指令に対し, 国内メーカーでは若干業界によって対応が異なるが, 独自の規制を打ち出す方向で対応を図っている²⁾。

六価クロムを含有するクロメート皮膜の代替として, 三価クロメートやリン酸塩皮膜, タンニン酸塩皮膜等の化成処理皮膜の検討が進められている。

本研究では, 電気亜鉛めっき, 溶融亜鉛めっき上に, これら六価クロム代替化成処理皮膜を施し, 大気ばく露試験および塩水噴霧試験を行うことにより, 代替皮膜の腐食挙動について比較検討した。

2. 試験方法

試料には市販の電気亜鉛めっき鉄板(75×150 mm, めっき厚: 3~5 μm)と溶融亜鉛めっき鋼板(50×50 mm, めっき厚: 70~75 μm)の2種類を用いた。化成処理液は, 六価クロム系, 三価クロム系, リン酸亜鉛系及びタンニン酸塩系の4種類とした。リン酸亜鉛系処理液は, 筆者らが以前に開

発した液⁵⁾を改良したものをを用いた。その他の処理液は市販品とした。各試料は溶剤脱脂を行った後、表1に示す浸漬時間で化成処理を行った。その後、大気ばく露試験（1期目：5～12月，4,632時間，2期目：1～3月，1,008時間）及び塩水噴霧試験（JIS Z 2371）を行い、各皮膜の耐食性を比較検討した。

表1 化成処理液の種類と浸漬条件

化成処理液	浸 漬 時 間 (s)	
	電気亜鉛めっき鉄板	溶融亜鉛めっき鋼板
六価クロム系	20	40
三価クロム系	25	50
リン酸亜鉛系	10	90
タンニン酸塩系	60	120

3. 試験結果

耐食性皮膜として使用されている六価クロム系化成処理皮膜について、大気ばく露試験及び塩水噴霧試験を実施した後

の試料の表面状態を図1, 2に示す。図1は電気亜鉛めっきに、図2は溶融亜鉛めっきに処理を施したものである。図1の大気ばく露試験の結果から、クロメート皮膜の色は、ばく露時間とともに次第に脱色しているが、亜鉛めっき層は残存しており、十分な耐食性を維持していることが分かる。この脱色は雨水によってクロメート皮膜中の六価クロムイオンが溶出したためと考えられる。塩水噴霧試験の結果、六価クロムイオンの溶出が明瞭に認められたが、めっき面には白さびの発生が認められていない。図2の大気ばく露試験では、皮膜の脱色が時間とともに若干進む傾向を示す程度で、白さびの発生はほとんど認められない。塩水噴霧試験では、わずかに白さびが発生しているが、時間経過によるさびの成長が認められないことから、六価クロム系化成処理皮膜が亜鉛めっきの耐食性に有効であることが確認された。

六価クロム系化成処理皮膜の代替として有力候補である三価クロム系化成処理皮膜の耐食性試験の結果を図3（電気亜鉛めっき）、図4（溶融亜鉛めっき）に示す。図3の大気ばく露試験の結果から、亜鉛めっき層が残存しており、十分な耐食性を維持していることが分かる。

周辺部に認められる赤さびは端部で鉄が露出してしているためである。図4の大気ばく露試験の結果、化成処理後の表面状態が維持されており、安定な薄い白さび層が形成され

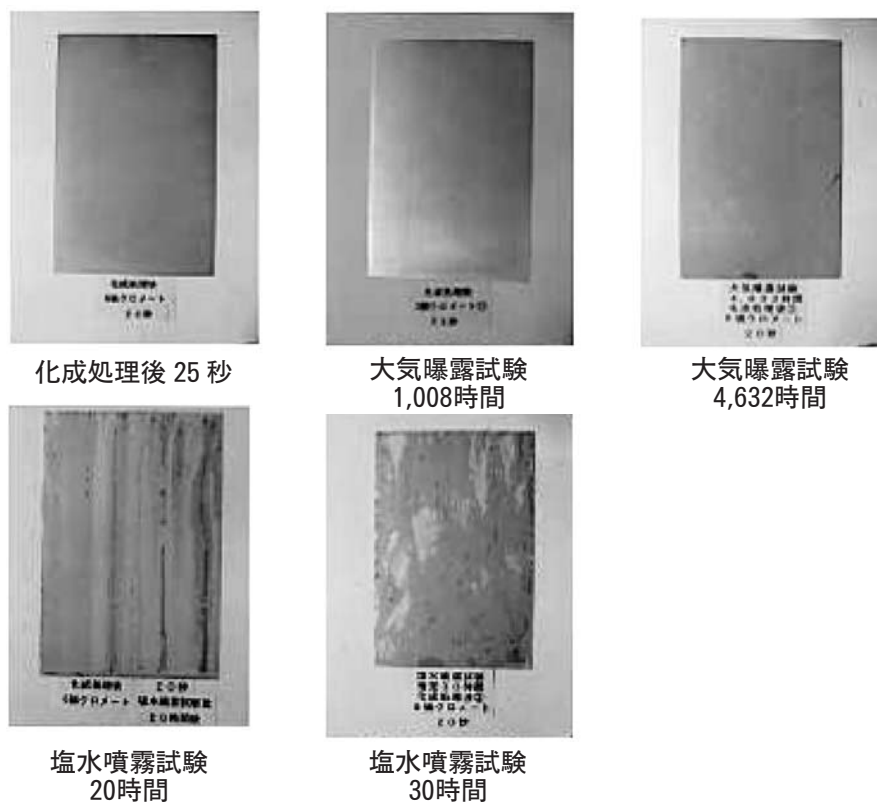


図1 六価クロメート皮膜の腐食試験の結果
(電気亜鉛めっき鉄板)

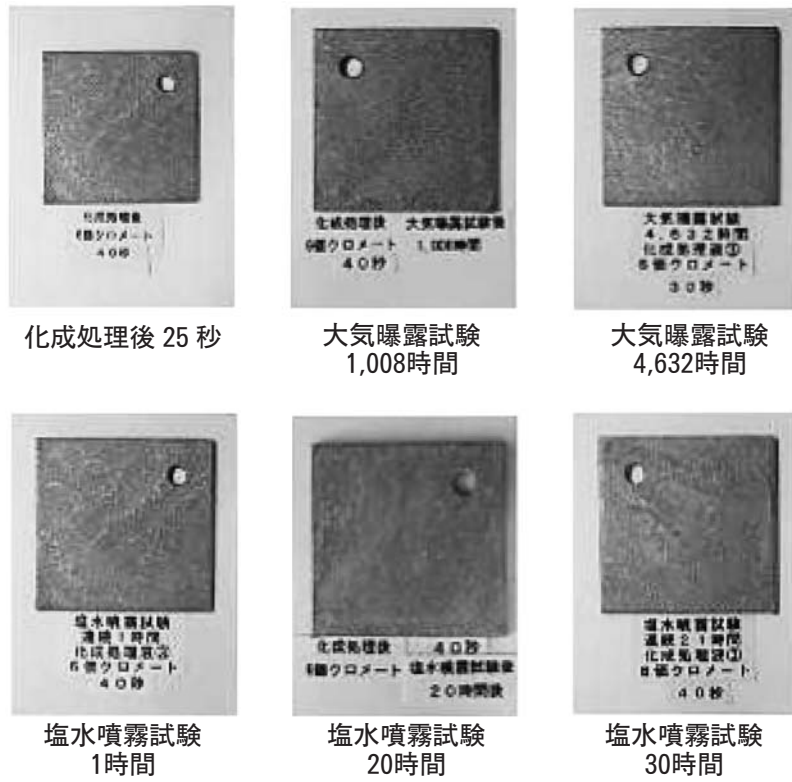


図 2 六価クロムコート皮膜の腐食試験の結果
(溶融亜鉛めっき鋼板)

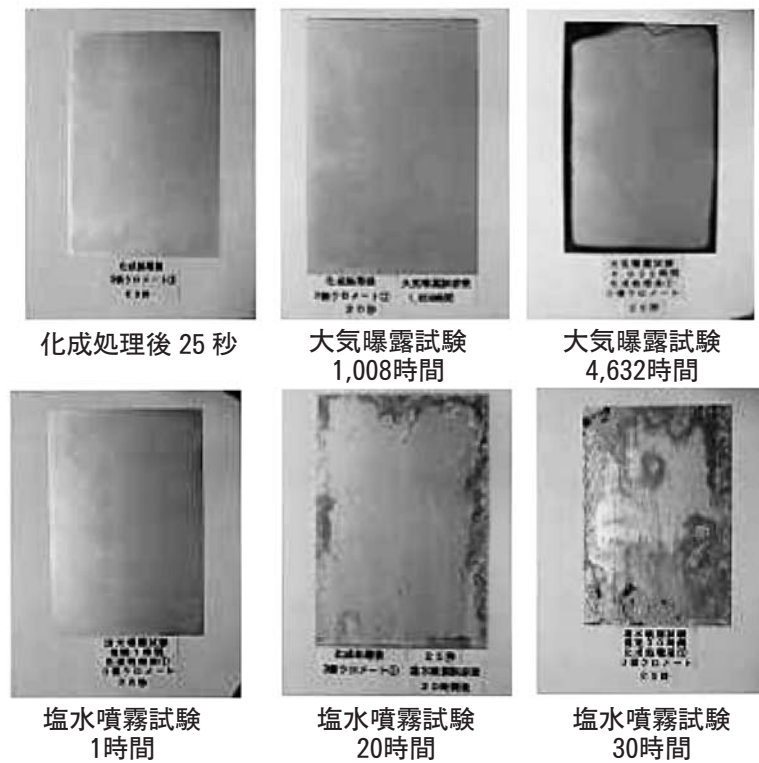


図 3 三価クロムコート皮膜の腐食試験の結果
(電気亜鉛めっき鉄板)

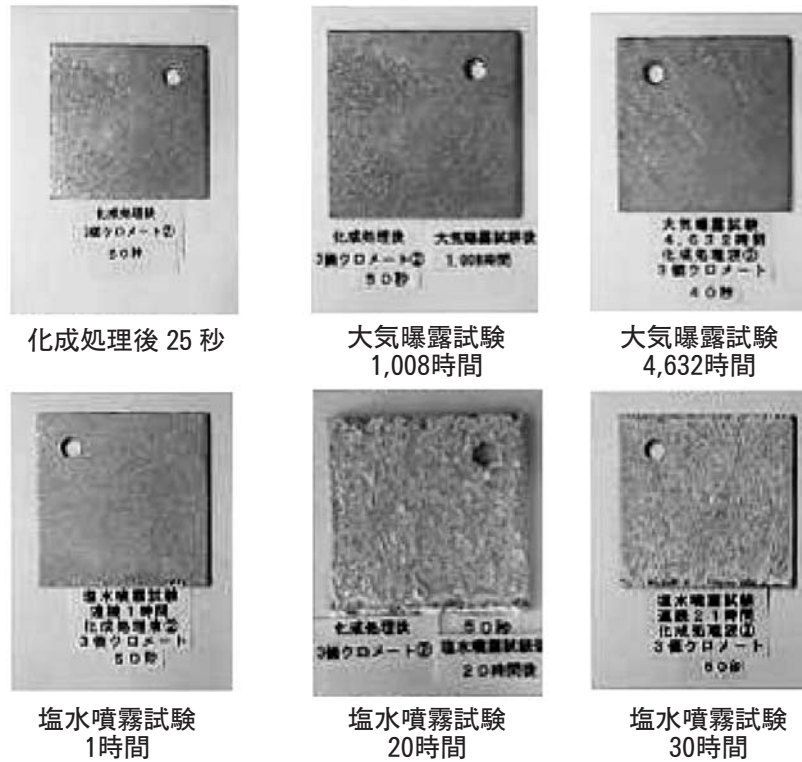


図4 三価クロメート皮膜の腐食試験の結果
(溶融亜鉛めっき鋼板)

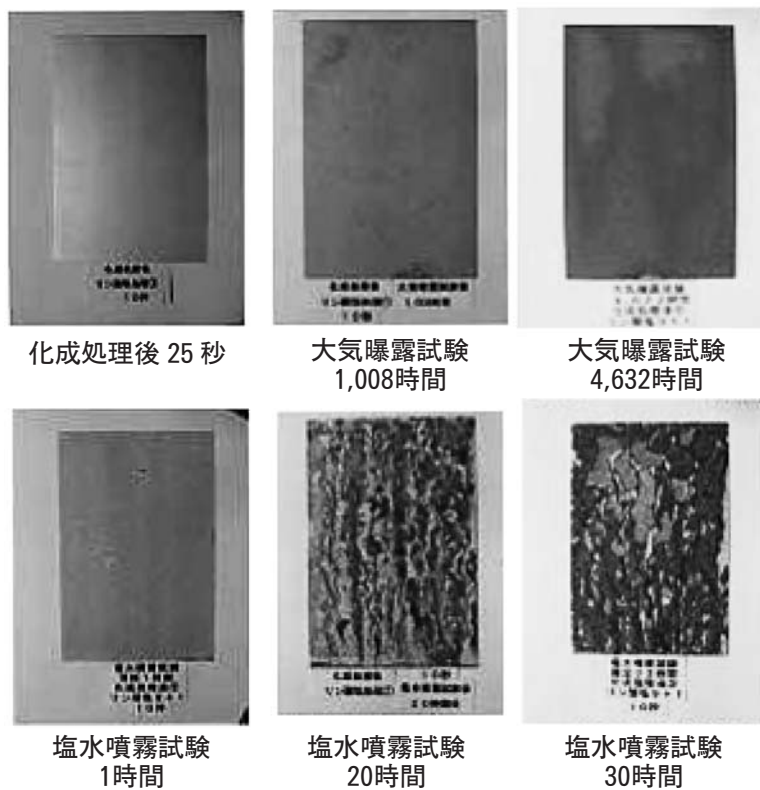


図5 リン酸亜鉛系皮膜の腐食試験の結果
(電気亜鉛めっき鉄板)

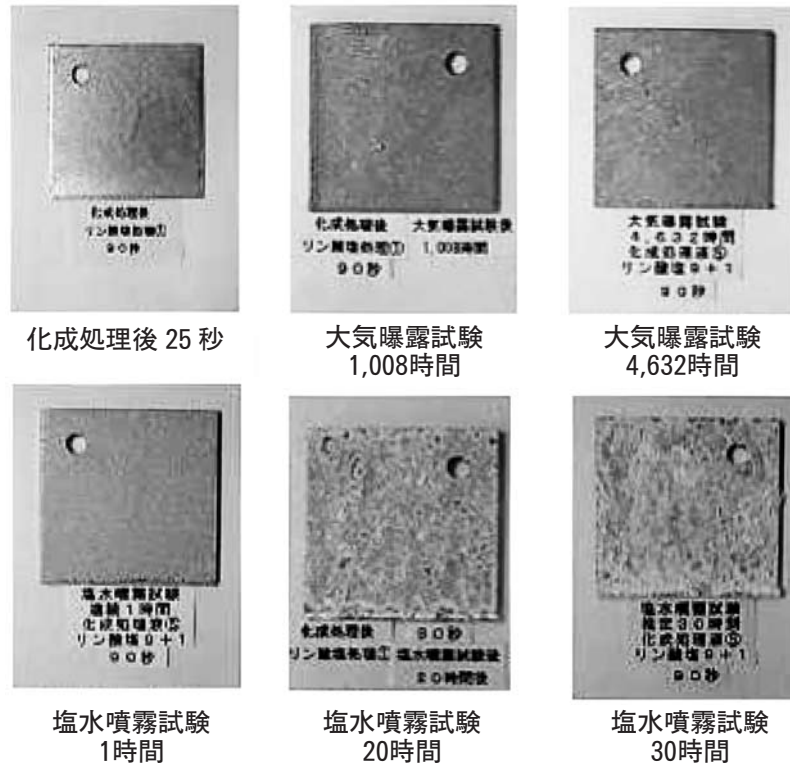


図6 リン酸亜鉛系皮膜の腐食試験の結果
(溶融亜鉛めっき鋼板)

ていることが分かる。塩水噴霧試験の結果、試験開始1時間後で白さびの発生が認められる。これは、溶融亜鉛めっき層表面の酸化皮膜によって、化成処理皮膜の形成を妨げているためと考えられる。

リン酸亜鉛系化成処理液の結果を図5（電気亜鉛めっき）、図6（溶融亜鉛めっき）に示す。図5の大気ばく露試験の結果、4,632時間経過した試験片全面に赤さびが発生していた。これは、化成処理液が強酸であることから、浸漬によって大部分の亜鉛めっき層が溶解除去された状態にあり、薄い化成処理皮膜が雨水などで溶解除去されることにより、ほぼ全面均一に赤さびが発生し成長したものと考えられる。図6の大気ばく露試験では、表面状態に大きな変化は認められないことから、安定な薄い白さび層が形成されていると考えられる。塩水噴霧試験では、1時間で白さびの発生が認められ、時間とともに白さびの成長が確認された。

大気ばく露試験と塩水噴霧試験後の試料面の腐食状況に違いが認められていたが、これは試験法によって亜鉛めっき層の腐食速度が異なることによるものである。前者では白さびの発生・成長が遅く、乾湿繰返しにより緻密で安定な白さび層が形成され易いことになり、白さびによる防食効果が発揮されやすい状況といえる。一方、後者では塩分によって白さび（水酸化亜鉛）の発生・成長が圧倒的に速く、同時に噴霧した水滴によって表面の白さびが取除かれる。そのため、本

来ち密で安定な白さび層として固定されがたく、常に表面上に不定形な白さびが存在していることになる。

タンニン酸系化成処理液について、処理液単独または他の化成処理液の後処理として複層化を検討したが、耐食性の向上は認められなかった。4種類のタンニン酸処理液を連続的に用いることで、有効な化成処理皮膜の形成が可能としている報告⁶⁾もあることから、今後さらなる検討が必要である。

4. まとめ

三価クロメート、リン酸塩⁶⁾等の代替化成処理液を用いて電気亜鉛めっき鉄板と溶融亜鉛めっき鋼板上に皮膜を作製し、その耐食性を大気ばく露試験と塩水噴霧試験により評価し六価クロム系化成処理皮膜と比較した結果、以下の結論を得た。

- ①電気亜鉛めっき鉄板上に各種の皮膜を作製した場合、大気ばく露試験の結果から、三価クロム系化成処理は六価クロム系化成処理とはほぼ同等の耐食性を示した。一方、塩水噴霧試験の結果から、六価クロム系化成処理の優位性が認められた。リン酸系化成処理についてはさらなる改良が必要と考えられる。
- ②溶融亜鉛めっき鋼板上に各種の皮膜を作製した場合、大気ばく露試験の結果から、三価クロム系化成処理及びリン酸

系化成処理は安定した白さび層を形成した。一方、塩水噴霧試験の結果から、六価クロム系化成処理の優位性が認められた。

- ③各種代替化成処理皮膜の耐食性を大気曝露試験及び塩水噴霧試験の2つの腐食試験法を用いて評価したが、試料として亜鉛めっき層を化成処理の下地対象としたため、耐食性評価に大きな差を生じた。これは下地の亜鉛層に対して塩水噴霧試験がより大きな腐食性を発揮したためと考えられる。

引用文献

- 1) 山崎龍一：表面処理におけるクロムフリーについて，防錆管理，Vol. 43 No. 10, pp. 389-393, (1999)
- 2) 野口裕臣：6 価クロムフリー対応の表面処理技術—背景と対応の状況—，表面技術，Vol. 53 No. 6, pp. 364-367, (2002)
- 3) DIRECTIVE 2000/53/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 18 September 2000 on End of life vehicles, Official Journal of the European Union, L 269, Vol 43, 34-43, (2000)
- 4) DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment Official Journal of the European Union, L 37, Vol. 46, pp. 19-23, (2003)
- 5) 阿部芳彦・八十島幸雄・種市 淳・浅井規夫：特許，「溶融亜鉛めっき物のリン酸塩被膜形成方法」，登録番号第 1494139 号，(1988)
- 6) 宇津木隆宏・大堀俊一・鈴木雅千・渡部 修・大河原薫・室井良一・齋藤敏雄：亜鉛めっきのクロムフリー化成処理技術—黒色・クロムフリー化成処理皮膜の開発—，福島県ハイテクプラザ試験研究報告，pp. 16-18, (2002)