

<<調査報告>>

アルミニウム合金地金製造工程における6価クロム含有皮膜の挙動

平成18年11月9日
(社)日本アルミニウム合金協会
技 術 委 員 会

1. 調査目的

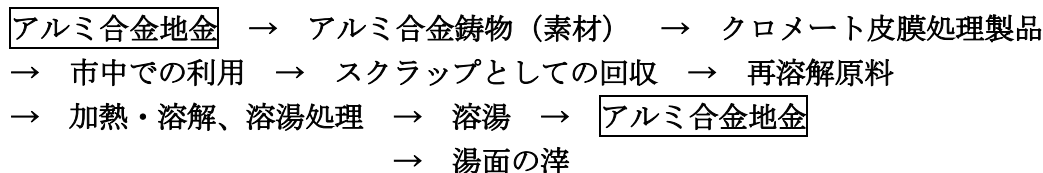
鋳物・ダイカストに用いられるアルミニウム合金地金の主原料はアルミニウム合金スクラップであり、防錆目的のクロメート処理皮膜付スクラップも含まれることがある。クロメート処理は、従来、6価クロム酸を主成分とする処理液で表面処理する方法が用いられ、6価クロム(Cr⁶⁺)を溶出する可能性があることが認められている。6価クロムは有害であり、EUのELV指令、RoHS指令で環境負荷物質として規制対象(最大許容濃度0.1wt%)になっている。

一方、アルミニウム合金地金製造では、原料としてアルミニウム地金のほかにアルミニウム合金鋳物・ダイカスト、展伸材のスクラップ等を用い、これらを加熱・溶解し、700~800℃の熔融状態にして保持し、化学成分等を調整する工程がある。このようなアルミニウム合金地金の製造工程においてクロメート処理皮膜付きのスクラップが使用された場合、6価クロムの溶出につながるものが地金に残存し問題となることが懸念される。しかし一方では、地金製造過程における高温での加熱により、6価クロムが溶出しにくい形に変化して6価クロムの影響がなくなることも期待できることから、6価クロムの挙動を明らかにする目的で調査・実験を行った。

2. 調査方法

2.1 アルミ合金地金の製造工程と作製試料

クロメート皮膜処理を施されるアルミニウム合金鋳物・ダイカスト(以下、アルミニウム合金はアルミ合金、鋳物・ダイカストは鋳物と略す)におけるアルミ合金の流れは一般的には次のようになる。



上記工程をもとに試料を作製・採取した。表1に試料記号、工程と調査試料内容を示す。

表1 採取試料の記号と工程、調査試料内容

試料記号	工程	調査試料
I	アルミ合金地金	合金地金(AC4CH及びADC12用)
S	アルミ合金鋳物	短冊形素材
C	アルミ合金鋳物をクロメート皮膜処理	クロメート皮膜処理品
H	クロメート皮膜処理したアルミ合金鋳物をスクラップとして加熱	クロメート皮膜処理品を高温保持した試料
M	再溶解した溶湯	クロメート皮膜処理品を再溶解した溶湯試料
D	再溶解した湯面の滓	M試料作製時に生じた湯面の滓試料

2. 1. 1 調査に用いたアルミ合金地金 (試料記号 I)

調査対象として用いた合金は、クロメート処理が行われる機会が多いと思われる主としてホイールなどの金型鑄造や低圧鑄造鑄物に用いられる AC 4 CH 合金と、ダイカスト用合金の大半をしめ幅広い用途のダイカスト品に用いられる ADC 1 2 合金とした。なお、前者は Al-Si-Mg 系合金で不純物が少なく、後者は Al-Si-Cu 系合金で不純物が多い。本調査に使用した両合金地金の化学成分分析結果を表 2 に示す。

表 2 調査に用いた合金地金の化学成分 (mass %)

合金種	Si	Fe	Cu	Zn	Mg	Mn	Ni	Ti	Cr
AC 4 CH	7.0	0.11	0.01	0.01	0.42	0.00	0.00	0.14	0.0024
ADC 1 2	11.3	0.83	2.0	0.81	0.27	0.19	0.07	0.03	0.0421

2. 1. 2 短冊形素材 (試料記号 S) の作製

2 種類のアルミ合金地金 (I) を、 TiO_2 を塗布した #15 黒鉛るつぼで約 5 kg ずつ溶解した。フラックス処理等は行わず、溶湯温度約 750°C で湯面の滓を除去した後攪拌し、底面に 0.9 cm 厚の鉄板を使い、側面は鑄鉄ブロックで約 6 cm × 24 cm に囲んだ上面開放の簡易金型に、上方から適量の溶湯を一気に落下させて、薄肉平板状の合金片を作製した。これから約 6 cm × 12 cm × 約 0.1 ~ 0.2 cm 厚の平板状短冊形試料を切出して、クロメート皮膜処理用の短冊形素材 (S) とした。

溶湯の化学成分分析用試料としては、発光分光分析用のきのこ型分析試料を採取した。

2. 1. 3 クロメート皮膜処理試料 (試料記号 C) の作製

アルミ合金材 AC 4 CH 及び ADC 1 2 の短冊形素材 (S) に、日本パーカライジング(株)総合技術研究所殿でクロメート皮膜処理をしていただいた。処理工程は次のとおりであった。

脱脂 → 水洗 → クロメート処理 → 水洗 → 乾燥
(リドリン 53) (アルクロム 713)
60°C × 1 分浸漬 50°C × 30 秒浸漬

また、得られたクロメート皮膜処理試料 (C) について、同研究所殿でクロメート皮膜中の全クロム付着量及び 80°C 温水 × 30 分間浸漬時の 6 価クロム (Cr^{6+}) 溶出量を測定した。

2. 1. 4 クロメート処理皮膜高温保持試料 (試料記号 H) の作製

クロメート皮膜処理試料 (C) を、電気加熱炉内で空気中約 500°C × 1.0 時間保持した後、室温で冷却し、高温保持試料 (H) とした。

2. 1. 5 クロメート皮膜付素材再溶解試料 (M) の作製及び湯面滓試料 (D) の採取

上記の短冊形素材にクロメート皮膜処理を施した試料 (C) を再溶解して、クロメート皮膜付素材再溶解試料 (M) 及び湯面滓試料 (D) を採取した。この際の溶解は次のように行った。

電気加熱炉内に入れた TiO_2 を塗布した #5 黒鉛るつぼでアルミ合金地金 (I) 約 1 kg を溶解し、フラックス処理等は行わず、溶湯温度約 750°C で湯面の滓を除去し、溶湯を攪拌して種湯 (M 種湯) とした。この後、これと同一材種のクロメート皮膜処理試料 (C) を重量比で 10 ~ 20% 分を 3 ~ 4 回に分けて溶湯に押し込んだ。試料 (C) が溶解し、溶湯温度が 750°C に回復後、0.5 ~ 1.0

時間保持し、保持終了後、湯面にある滓を湯面滓試料 (D) として慎重に取出した。この後、溶湯を攪拌し、前記 2. 1. 2 項と同様に上面開放の簡易鋳型を使って薄肉平板状の合金片を作り、これから平板状短冊形試料を切出し、クロメート皮膜付素材再溶解試料 (M) とした。別に、溶湯の化学成分分析用試料も採取した (M種湯、M)。この再溶解試料の採取は、材種 AC4CH で 2 回、ADC12 で 1 回行った。

2. 2 試料の分析, 測定

2. 2. 1 全クロム、クロム化合物付着量及び 6 価クロム溶出量の測定

得られたクロメート皮膜処理用短冊形素材 (S)、クロメート皮膜処理試料 (C)、クロメート皮膜高温保持試料 (H)、クロメート皮膜付素材再溶解試料 (M) 及び湯面滓試料 (D) について 80°C 温水×30 分間浸漬時の 6 価クロム (Cr^{6+}) 及び全クロム溶出量を測定した。また固体試料中の全クロム濃度を発光分光分析した。

6 価クロム、全クロムイオンの溶出量は、静岡県浜松工業技術センター殿の設備を借用して次のように行った。

溶出液： 1ℓ 又は 500ml ビーカーに約 200 g の純水を入れ、ウォーターバスでこれを 80°C に加熱した後、溶出テスト用試料を入れ、液温が 80°C に回復後 30 分間保持し、この時得られた溶液と試料を溶液から取出す際に純水で洗った洗浄液とを合わせて溶出液とした。

イオン濃度測定： 溶出液のイオン濃度の測定は、簡便法として一般的に用いられている(株)共立理化学研究所のバックテストを使用した。測定可能範囲は 6 価クロムイオン (Cr^{6+}) は 0~2 ppm、全クロムイオン は 0~20ppm となっている。なお、日本パーカライジング(株)殿にも別途、ISO 3613 に準拠したジフェニルカルバジド吸光光度法によるイオン濃度及びクロメート皮膜処理試料 (C) のクロメート皮膜中の全クロム付着量を測定していただいた。

2. 2. 2 アルミ合金材の化学成分分析

実験に使用した地金 (I)、クロメート皮膜処理用短冊形素材 (S)、クロメート皮膜付素材再溶解時の試料 (M 及び M種湯) について、発光分光分析による化学成分分析を行った。分析における日間差を排除するため、材種毎に関係試料を取りまとめ、同一分析条件で分析した。

3. 調査結果

3. 1 クロメート処理皮膜中のクロム付着量と 6 価クロムの溶出量

3. 1. 1 クロメート処理皮膜における全クロム付着量

日本パーカライジング(株)総合技術研究所殿でクロメート皮膜処理をした試料 (C) の皮膜について、同所で調査した波長分散型蛍光 X 線分析 (島津製作所製 XRF-1800 使用) によるクロメート処理皮膜中の全クロム量測定結果を表 3 に示す。

合金、処理面により若干の差はあるが、今回の処理条件による全クロム付着量は 100 mg/m² 前後であることが認められた。

表3 クロメート処理皮膜中の全クロム付着量

合金種	全クロム付着量(mg/m ²)		
	鋳型接触面	自由凝固面	平均値
AC4CH	91.1	106.5	99
ADC12	153.0	88.0	121

3. 1. 2 クロメート処理皮膜からの6価クロム溶出量

1) 日本パーカライジング(株)殿での測定結果:

クロメート皮膜処理を施した試料(C)からの前記条件(80℃温水×30分間浸漬)での6価クロム溶出量について、日本パーカライジング(株)殿で行われた、ISO 3613に準拠したジフェニルカルバジド吸光光度法を用いた測定結果を表4に示す。

表4 クロメート処理皮膜からの6価クロム(Cr⁶⁺)溶出量
(ジフェニルカルバジド吸光光度法での測定結果)

合金種	試料表面積 cm ²	溶出液量 ml	6価クロム濃度 ppm	6価クロム溶出量 mg/m ²
AC4CH	50	250	0.135	6.74
ADC12	50	250	0.322	16.1

6価クロムの溶出量は、大まかには10 mg/m²前後であり、全クロム付着量が100 mg/m²前後であったことから、おおよそ10%程度が溶出していることになる。

2) パックテストによる分析結果:

クロムイオン濃度の簡便測定法として一般に用いられているパックテストを用いて、2. 2項の溶出液を測定し、日本パーカライジング(株)殿での分析値と比較した結果を表5に示す。なお、AC4CHは1回、ADC12は2回の測定を行った。試料表面積は300 cm²として数値を調整している。

表5 クロメート皮膜からの6価クロム(Cr⁶⁺)溶出量
(パックテストによる測定結果)

合金種	パックテストによるCr ⁶⁺ 濃度 ppm	(参考) 吸光光度法によるCr ⁶⁺ 濃度 ppm (表4結果の300/50倍)
AC4CH	約0.4	0.8
ADC12	約1.0及び2.0	1.9

クロメート皮膜処理試料(C)を用いた溶出液の、上記パックテストでの測定結果とジフェニルカルバジド吸光光度法での測定結果の比較から、両測定結果が比較的近い値を示すことが認められた。この結果から、簡便法であるパックテストも十分有効に活用できるものと判断された。

3. 2 各工程別試料の6価クロム溶出量測定結果。

パックテストを用いて測定した、各工程における試料からの溶出クロムイオン濃度の測定結果を表6に示す。

表6 各工程から採取した試料の6価クロム (Cr⁶⁺) 溶出量
(パックテストによる測定結果)

単位：ppm

工程 試料記号	AC4CH		ADC12	
	全クロム イオン	6価クロム イオン	全クロム イオン	6価クロム イオン
クロメート用素材 S	0.0	0.00	0.0	0.00
クロメート処理品 C *1	約0.7	約0.4	約4 約3	約2.0 約1.0
皮膜試料加熱後 H	0.0	0.00	0.0	0.00
皮膜品再溶解溶湯 M *2	0.0 0.0	0.00 0.00	0.0	0.00
湯面の滓 D *2、*3	0.0 0.0	0.00 0.00	0.0	0.00

- *1 : ADC12のクロメート処理品(C)の測定は2回繰り返した。
- *2 : AC4CHのクロメート皮膜品再溶解テストは、2回繰り返した。
- *3 : 滓は不定形の小さな塊状のもの。表面積は概略、他と同様の300 cm²として数値を調整。

この結果で明らかなように、再溶解前のクロメート皮膜処理(C)においてクロムイオンの溶出が認められた以外は、いずれの試料についてもクロムイオンの溶出は検出されなかった。したがって、クロメート皮膜処理により形成された6価クロムイオン(Cr⁶⁺)を溶出するクロメート皮膜は、再溶解過程の加熱で高温(例えば試料Hにおける500℃×1時間程度及び試料MやDに於ける750℃×0.5時間保持)にさらされることにより、6価クロムイオン等のクロムイオンを溶出しない状態の物質に変化したものと考えられる。

3. 3 再溶解実験試料における成分分析結果から見たクロム量の変化

上記の結果から、クロメート処理皮膜からのクロムイオンの溶出が、再溶解時の高温加熱・保持工程により認められなくなった。この場合のクロムの挙動を確認するために、2. 1. 5項で採取した化学成分分析用試料の発光分析による成分分析を行った。分析結果を表7に示す。

この結果によると、クロメート処理品を添加することにより、地金中のCr含有量はAC4CHでは0.0006又は0.0011%、ADC12では0.0017%増加していたが、その他の元素には酸化ロスしたと考えられるMgを除いてあまり大きな変化は見られなかった。この結果は、別途行ったクロムに関するマスバランス計算において、皮膜中のクロムはほとんど溶湯中に移行していることが認められた(詳細は付表1参照)。このことは6価クロムは強い酸化力を持ち、アルミは強い還元力をもつことから、加熱・再溶解過程で容易に酸化還元反応がおり、金属クロムに還元されたものと考えられる。

表7 クロメート皮膜処理した短冊型試験片（C）を添加した
再溶解地金の組成変化

(mass %)

合金種		Si	Fe	Cu	Zn	Mg	Mn	Ti	Pb	Cr
AC4CH	一回目種湯(M1種湯)	7.1	0.11	0.01	0.01	0.38	0.00	0.12	0.00	0.0024
	一回目挿入実験(M1)	7.1	0.11	0.01	0.01	0.37	0.00	0.12	0.00	0.0030
	二回目種湯(M2種湯)	7.0	0.11	0.01	0.01	0.36	0.00	0.12	0.00	0.0024
	二回目挿入実験(M2)	7.1	0.11	0.01	0.01	0.36	0.00	0.12	0.00	0.0035
ADC12	再溶解種湯(M種湯)	11.4	0.83	1.9	0.81	0.25	0.19	0.03	0.03	0.0415
	挿入実験(M)	11.3	0.83	2.0	0.80	0.25	0.19	0.03	0.03	0.0432

4. まとめ

今回の調査で得られた結果を以下にまとめる。

1) クロメート皮膜処理品（C）からは、6価クロムが溶出し検出された。しかし、クロメート処理品を高温保持した試料（H）、クロメート皮膜処理品を再溶解した溶湯試料（M）、M試料作製時に生じた湯面の滓試料（D）からは6価クロムは溶出せず、検出されなかった。

このことから、6価クロムが溶出するクロメート皮膜処理品を原料としても、アルミ合金地金製造の工程において、高温にさらされる加熱・再溶解工程で、皮膜中の6価クロムは状態が変化し、6価クロムを溶出する地金あるいは溶滓とはならないことが確認された。

2) ADC12は不純物として金属クロムがやや多く含まれるが、溶出試験でも6価クロム及び全クロムイオンが検出されなかったことから、アルミ合金地金及びアルミ合金鋳物に金属クロムが含まれていても、これが6価クロムとして溶出することはないと言える。

3) クロムについての化学成分分析結果から、クロメート処理皮膜中のクロムは、アルミ合金溶湯中に溶けて金属クロムとなることが分かった。6価クロムは強い酸化力を持ち、アルミは強い還元力をもつことから容易に酸化還元反応がおこり、金属クロムに還元されたものと考えられる。

4) これらの調査結果から、当業界が合金地金製造時に使用するスクラップ中にクロメート皮膜処理された原料が混入していても、製造工程での高温加熱溶解により皮膜中の6価クロムが金属クロムに変化するため、EUのELV指令、RoHS指令の環境負荷物質の規制（6価クロムの最大許容濃度0.1wt%）で問題を起こすことを懸念する必要がないことが明らかになった。

謝辞

今回の調査では、当業界にとっては日頃縁のないテーマであることから、その検討段階でのご教示にはじまり、調査の主要段階でのアルミ合金試料へのクロメート皮膜処理や溶出試験等で、静岡県工業技術センター殿及び日本パーカライジング(株)総合技術研究所殿の関係各位から多大なご指導とご支援をいただきました。ここに深謝申し上げます。

以上

付表1 クロメート処理品、再溶解時のクロメート皮膜中の全Crの挙動調査

再溶解調査 項目	AC4CH		ADC12	備考
	-M1(1回目)	-M2(2回目)	-M	
○クロメート皮膜中の全クロム量等の試算				
A. 種湯重量(g)	1, 125	1, 107	1, 080	合金地金(I)を再溶解 クロメート用の素材は、 種湯と同一ロットの合金地 金を再溶解して作った。 寸法は、 約6×12 [□] ×0.15 ^t cm 表面積149.4cm ² /枚 日本パーカライジング社 殿で、測定願った。 クロメート品の内、その皮 膜面が湯面に残った割 合を5%とした。(95% は溶湯内に入った)
再溶解したクロメート品				
B. 短冊数と重量	7枚-150g (全体の21%)	12枚-265g (全体の19%)	12枚-323g (全体の23%)	
(C. 全溶解量=A+Bg)	(1, 275)	(1, 372)	(1, 403)	
D. 再溶解材表面積(cm ²)	約1, 046	約1, 793	約1, 793	
E. クロメート皮膜中の全Cr量 (mg/cm ²)	約100×10 ⁻⁴	約100×10 ⁻⁴	約120×10 ⁻⁴	
F. 再溶解したクロメート皮膜中 の全Cr量(=D×E、mgCr)	約10.46	約17.93	約21.52	
G. クロメート皮膜からのCrが 全溶解量に占める割合 (=F/C×100×0.95、%)	約0.00078	約0.0012	約0.0015	
○クロメート品再溶解前後の溶湯 中のCr分析値の変化の調査				
クロメート品再溶解前(%)	0.0024	0.0024	0.0415	溶湯から採取した試料 を蛍光分光分析した。 (表7参照)
クロメート品再溶解後(%)	0.0030	0.0035	0.0432	
H. クロメート品再溶解による Cr増加量(%) (参 考)	0.0006	0.0011	0.0017	Gの結果とほぼ一致
I. クロメート品再溶解による Cr増加重量 (=C×H/0.95、mgCr)	8.05	15.89	25.11	Fの結果とほぼ一致