

6価クロムフリー表面処理技術の開発

Development of Hexavalent Chromium-free Surface Treatment

滝川 和 則*

Kazunori TAKIKAWA

白 川 敦 士*

Atsushi SHIRAKAWA

宮 寺 勉*

Tsutomu MIYADERA

高 島 光 男*

Mitsuo TAKASHIMA

大 塚 利 明*

Toshiaki OHTSUKA

松 岡 洋 二*

Youji MATSUOKA

要 旨

ABSTRACT

自動車部材の防せい処理として、めっき上に施される従来の6価クロム含有クロメート皮膜と同等の耐食性と摩擦特性を有する6価クロムフリー表面処理を開発した。めっき界面に皮膜損傷時に不動態皮膜を形成させる3価クロムと金属キレート塩を沈着させ、表層には外部の環境から遮蔽保護するシリカを均一分散させた2層構造の皮膜を形成させることで、従来の皮膜と同等の防せい性を得ることができた。またファスナでは、摩擦特性に影響するシリカ添加量の最適化によって、従来と同等の摩擦特性が得られた。これらの技術について、製造工程での生産性試験ならびに実車での耐久試験をおこなった結果、従来と同等の防せい性と摩擦特性であることが確認された。これらより、表面処理工程および製品から6価クロムを削減することができ、環境負荷物質の削減が図られた。

A hexavalent chromium-free surface treatment has been developed for automotive parts which provides a coating possessing equivalent anti-corrosion performance and friction characteristics to conventional chromate layers containing chromium(VI). The treatment forms a passivation layer of trivalent chromium and metallic chelates at the interface with the zinc, while uniformly covering the surface with a protective zinc layer. It is an unusual feature of this process that a single procedure is able to form a double layer. Optimization of the amount of silica added has enabled the achievement of friction characteristics equivalent to those of conventional chromium(VI) chromate layers. The new surface treatment has resulted in a reduction in the amount of hexavalent chromium used in the production process and present in finished parts.

1. はじめに

近年、地球環境保護保全の観点から、自動車においても環境負荷物質を削減する社会的ニーズが高まっている。欧州ではEU-ELV指令(使用済み自動車に関する指令)が発令され、Annex IIにおいて、2007年7月1日以降、自動車における防せい用途としての6価クロムの使用が禁止となり^{(1), (2)}、めっきに使用される6価クロム含有クロメート処理皮膜(以後6価クロメートと称す)についても、6価クロムを含まない代替表面処理の開発が急務となっている。

2. 開発のねらい

本開発は廃車リサイクル時の環境負荷を低減することを目的とし、6価クロムの代替技術確立することである。特に亜鉛めっき上の6価クロメートはファスナなどに多く適

用され、防せい性や締結性(摩擦特性)において、重要な機能を有していることから、6価クロメートの代替材料開発は重要課題となっている。

2.1. 従来技術の課題

近年検討されている6価クロム代替技術を以下に挙げる。

- (1) モリブデン酸塩-リン酸塩皮膜⁽³⁾、トリアジンチオール皮膜、タンニン酸皮膜。
- (2) 3価クロム化合物に金属塩を添加させた、3価クロム含有クロメート皮膜(以後3価クロメートと称す)。
- (3) 塗布焼付けによる有機または無機複合シリケート系コーティングなど。

しかしながら、これらについては課題として、

- (1) では、材料コストが高く、皮膜の厚さが薄いなどにより、6価クロメートに相当する防せい性が得られない。
- (2) では、皮膜形成反応性が低いことから、反応性を高める

ために、高温(50℃以上)、長時間(60秒以上)を要するなど、6価クロメート(常温で15・30秒で加工処理ができる)に対し、生産性が低い。また、皮膜中の水和物が少ないことなどの成分の差異により、皮膜の摩擦係数が高くなる傾向があり、ファスナへの使用において、摩擦係数の調整を目的としたコーティング処理のための加工工程の追加を必要とする。(3)ではコーティング皮膜がファスナのねじの谷部へ厚く付着する傾向があることから、ねじのかん合性低下が懸念される。また、皮膜を定着させるために高い焼付温度を必要とし、従来のめっき工程の設備では対応が困難などの問題が残されていた。

これらを踏まえ、代替技術の開発では以下を目標とした。

- (1)環境適合性として、法規対象物質の6価クロム、鉛、カドミニウム、水銀を使用しないこと。
- (2)性能として、6価クロメートと同等の防せい性能、摩擦特性を有すること。
- (3)生産性として、6価クロメートと同じ加工設備を用い、同等の生産性を有すること。

2.2. 材料開発設計

2.2.1. 防せい性能の向上

6価クロメートは可溶性6価クロムと3価クロムの水和物の複合塩により構成される厚い(0.2・1.0 μm)無機皮膜である。6価クロムは外部環境からの遮蔽効果と、疵により皮膜に欠陥が生じた場合に、可溶性6価クロムが3価クロムへ還元する反応により、不動態化皮膜を形成する、いわゆる自己修復機能をかね備える特徴により、高い防せい性が得られる^{(4), (5)}。このため、6価クロムが存在しないと防せい性能は著しく低下する。従って、従来と同等の防せい性を得るためには、遮蔽効果と自己修復機能を持ちあわせることが重要である。特にファスナの取付けや、車両走行中のチッピング(飛石)によって皮膜損傷が必然的に起こりうることから、自己修復機能をもたせることは必要不可欠である。

代替材料開発においては、各種研究発表の例⁽⁶⁾があるが、高い遮蔽効果と自己修復機能を兼ね備えたものが開発された例は少ない。そこで、本開発においては遮蔽効果と自己修復機能のそれぞれの特徴を持つ二つの材料を一つの加工工

程で得られるように皮膜材料設計をおこなった。

開発材は、高い遮蔽効果と増膜効果が得られるように、コロイダルシリカを主成分としたシリカを上層とし、下層の亜鉛の界面には3価クロム塩と金属塩のキレート効果を有するインヒビタにより、自己修復効果が期待できるものとした。皮膜のイメージ図を Fig. 1 に示す。

2.2.2. 摩擦特性のコントロール

ファスナの締結に際して、ボルトに与える締付け軸力を設定値として適正に管理するには、表面処理による摩擦特性を十分見きわめることが重要である。ボルトに与える軸力を直接測定することは困難であるため、締付けトルクを利用したトルク法による締付け管理が一般的である。トルク法は締め付けにより与えたトルクと発生軸力が比例し、その傾きはトルク係数として算出される。この弾性域におけるトルクと軸力の関係式⁽⁷⁾を式(1)、(2)に示し、代表的なトルク - 軸力線図を Fig. 2 に示す。

$$T_f = T_s + T_w = K \cdot F_f \cdot d \quad (1)$$

$$K = \frac{1}{2d} \left(\frac{P}{\pi} + \mu_s d_2 \sec \alpha + \mu_w D_w \right) \quad (2)$$

T_f : 締付けトルク	T_s : ねじ部トルク	T_w : ねじ部トルク
K : トルク係数	F_f : 軸力	d : 呼び径
P : ねじピッチ	μ_s : ねじ面摩擦係数	d_2 : ねじの有効径
μ_w : 座面摩擦係数	$\sec \alpha$: ねじ山のフランク角	
D_w : 座面における摩擦トルクの等価直径		

摩擦係数は上記式により一般的にトルク係数に換算され、トルク係数は表面処理の特性によって変化する。このため、高いトルク係数の表面処理へ変更した場合、従来と同じトルクで締付けると軸力が低下し、結果としてゆるみに起因したファスナの脱落や、疲労破壊等の機能失陥に繋がる恐れがある。従って、代替材料は従来と同じレベルのトルク係数であることが求められる。

本開発では防せい材料として用いた皮膜の上層のシリカに着目し、クロメート処理液中のコロイダルシリカの添加濃度や性状を検討し^{(8), (9)}、6価クロメートと同等のトルク係数が得られるようにした。

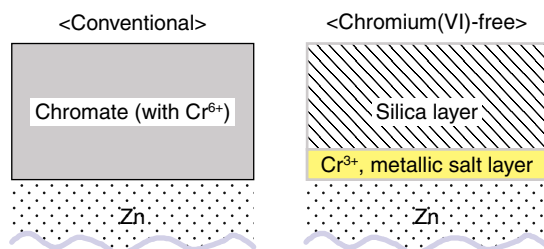


Fig. 1 Chromate layer

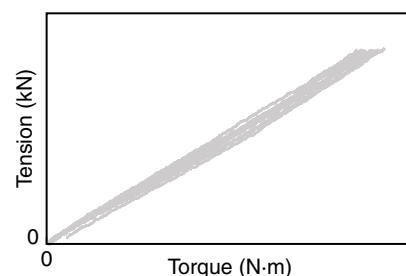


Fig. 2 Example of torque-tension line

3. 開発材料の構成

加工処理液として、硝酸クロム、添加金属塩のキレート酸の配合液と、コロイダルシリカの分散液を均一に混合した状態で、温度 30 - 40 °C、時間 15 - 40 秒で亜鉛めっき上に浸漬処理することで、開発材(以後、3価クロメートと称す)の皮膜が形成された。この皮膜をGDS(グロー放電発光分光法)による深さ方向の元素分析をおこない皮膜の解析をおこなった。その結果を Fig. 3 に示す。

表層から深さ 100 - 150 nm においてシリカ成分の珪素が存在し、めっき界面には厚さが 50 nm のクロムとキレート添加金属塩に由来する金属元素が認められ、2層構成となっていることが確認できた。

また、皮膜の断面を、SEM(走査型電子顕微鏡)にて観察した。その SEM 像を Fig. 4 に示す。皮膜中に微粒子のシリカが表層全体に充填されていることが推測される。

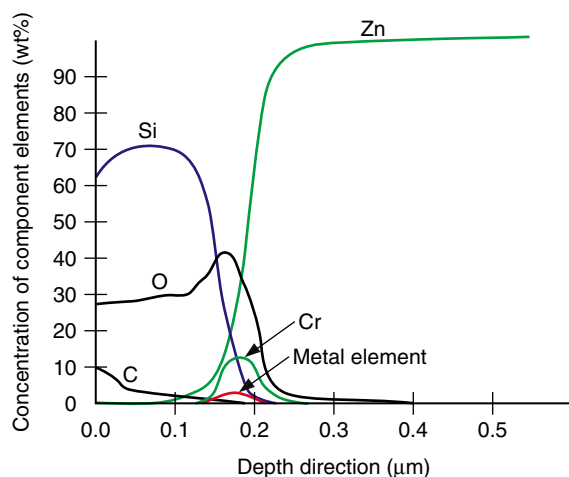


Fig. 3 Depth profile of element concentration in chromium(VI)-free chromate on zinc

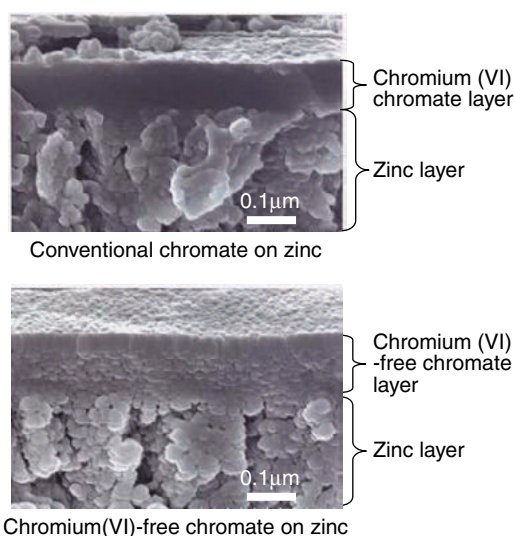


Fig. 4 Surface cross-sectional structure of chromium(VI)-free chromate on zinc

これらの結果から、3価クロメート皮膜はめっき界面に3価クロムと添加金属キレート塩が沈着し、表層全体にはシリカが均一分散した2層構造を有するものと推察される。その皮膜構造の模式図を Fig. 5 に示す。

また、3価クロメート皮膜は以下のように形成するものと考えられる。

- (1) 酸成分により、亜鉛表面が溶解、活性化
- (2) 亜鉛と処理液の界面で pH 上昇
- (3) めっき界面に水酸化クロム化合物、添加金属塩や亜鉛の複合塩が生成するとともにコロイダルシリカが沈析し、増膜化
- (4) 乾燥による皮膜の定着

4. 開発材の材料特性

4.1. シリカによる防せい性への寄与

遮蔽効果の検証として、シリカによる防せい性を評価した。Fig. 6に塩水噴霧試験(SST)による3価クロメート処理液中のシリカ濃度と防せい性、皮膜厚さの関係を示す。

シリカにより、厚膜化するとともに、防せい性能が高くなった。シリカにより、遮蔽効果が得られたと推定される。

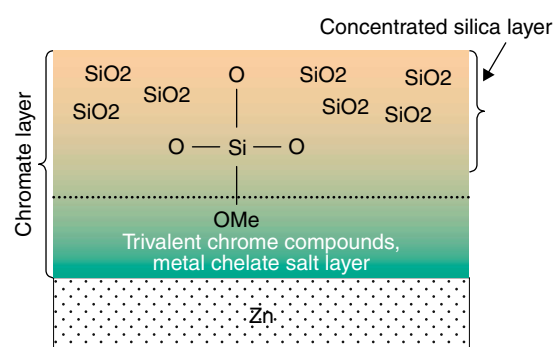


Fig. 5 Diagram of structure of chromium(VI)-free layer on zinc

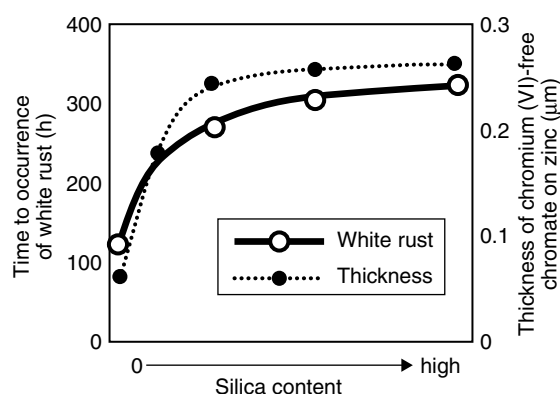


Fig. 6 Relation between amount of silica added and time to occurrence of white rust

4.2. 金属キレート塩による防せい性への寄与

添加金属塩による自己修復機能の効果検証として、3価クロメート中の添加金属塩の有無の試験片に対し、素地に達するスクラッチを入れた後、複合腐食サイクル試験(CCT)を用いて、防せい性を評価した。試験サイクルの経過後の腐食状態の外観を Fig. 7 に示す。

金属キレート塩の添加により、スクラッチ部の防せい性が高まり、6価クロメートに対し、同等以上となった。これらより、金属キレート塩の添加により、自己修復機能が発現し、不動態化効果が得られているものと推測される。

また、不動態効果の検証として、以下の試験をおこなった。

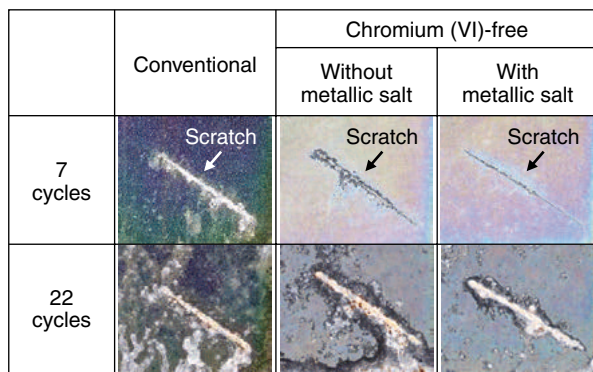


Fig. 7 Corrosion resistance of chromate on zinc with metallic salt around scratch (CCT)

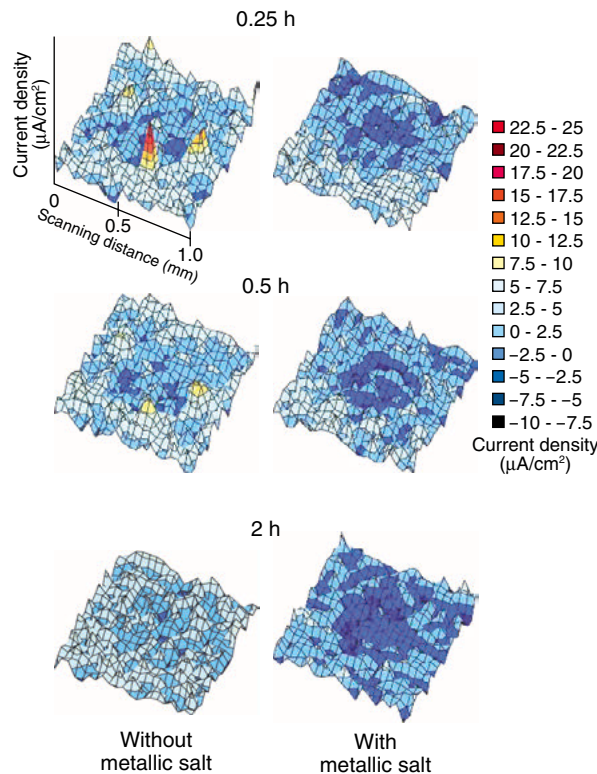


Fig. 8 Time variation of corrosion current density around micro-hole on zinc chromate

(1) SVET(走査型振動電極法⁽¹⁰⁾)

1 mm 径の人口欠陥部を施した試験片を 10 ppm NaCl 水溶液に浸漬し、人工欠陥部の腐食電流密度を観察した。Fig. 8 に浸漬開始から 0.25 h, 0.5 h, 2 h 後の腐食電流密度を示す。

金属塩添加をおこなわないものでは浸漬直後に欠陥部中央がカソード、その周囲がアノードとなる局部電池が形成されることによる電流の発生が最大 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ にも達する。その後は溶出した亜鉛と 3 価クロムやシリカによる反応生成物の保護作用により、腐食電流は浸漬時間とともに減少し、2 h 後にはほとんど消滅する。

その一方で、金属塩を添加したものは、欠陥部中央にカソード部が発生するものの、その後も明確なアノード領域は検出されず、その腐食電流密度も最大 $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であることから、皮膜損傷部に対する不動態効果が確認できた。

(2) 分極測定

同様の試験片を用いて分極測定をおこなってみると、金属塩を添加したものは、アノード側に明らかな不動態電位領域(-1.1 から -1.0 V)が観察された(Fig. 9)。以上の結果から、金属塩の添加によって 6 価クロメートに見られるような不動態化、自己修復作用が発現されるものと考えられる⁽¹¹⁾。

以上から、3 価クロメートの防錆機構について、以下のように推察する。

(1) 遮蔽効果による防食

表層のシリカにより、腐食因子となる H_2O , O_2 , Cl^- からめっき層との接触を抑制し、めっき界面の 3 価クロムが不動態皮膜として作用する。湿潤雰囲気においては、外層からの腐食因子アニオン(Cl^-)の侵入を抑制するとともに、めっき層からのカチオン(Zn^{2+})の流出も阻止することで防食する。

(2) 自己修復機能による防食

損傷によってめっき層が露出した部位では、初期に腐食による亜鉛の溶解反応が生じる。

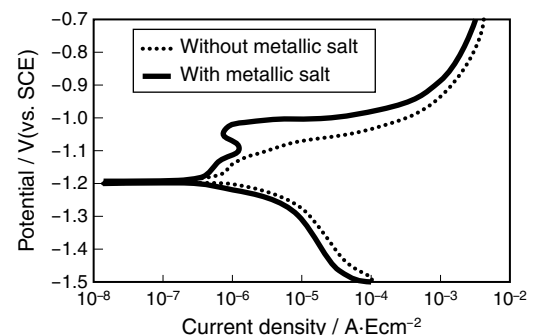
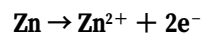
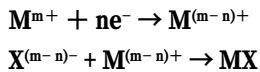
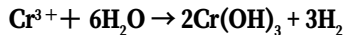


Fig. 9 Polarization curves of chromate on zinc with metallic salt

亜鉛の溶解反応によって生じた e^- が、溶出した金属イオン(M^{m+})を還元すると同時に、添加金属塩の未反応キレート(X)と反応して不溶性金属塩を形成する。



亜鉛の溶解反応により、亜鉛の界面において pH が上昇し、皮膜中の未反応 3 価クロムによって 3 価クロム錯イオンが沈着し、皮膜を形成する自己修復機能により不動態化反応が得られる。



4.3. 耐熱性

6 価クロメートは、皮膜中に水和物を多く含み、80℃以上の環境下ではクラックが発生し、防せい性が低下する傾向があった。3 価クロメートを各種温度で加熱後、表面性状を観察した結果を Fig. 10 に示す。

3 価クロメートは一般的に 6 価クロメートと比較して、水和物が少ないことから、水分の蒸発に伴うクラックがほとんど確認されなかった。

Fig. 11 に加熱後に SST をおこなった結果を示す。

6 価クロメートの防せい性は 80℃で急激に下降するが、3 価クロメートは緩やかな下降を示した。これらの結果から、3 価クロメート皮膜は高い耐熱性を有することが確認された。

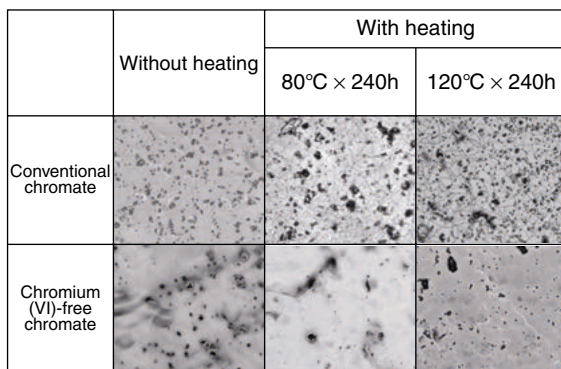


Fig. 10 Surface property of chromate after heating

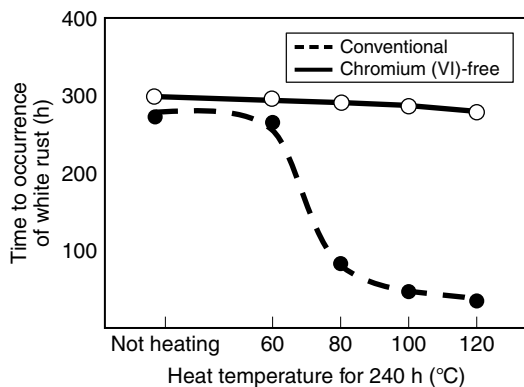


Fig. 11 Heat resistance of chromium(VI)-free on zinc (SST)

5. 開発材の加工処理条件による防せい性

3 価クロメートの最適処理条件を検討するために、加工処理における温度、時間による防せい性を SST にて評価した。

Fig. 12 に処理液温度との関係を示し、Fig. 13 に浸漬時間との関係を示す。

処理温度を高くする、あるいは、浸漬時間を延長することで 3 価クロメートの膜厚が増加するとともに、防せい性も向上した。これらより、3 価クロメートは低温、短時間で高い性能が得られる特性であることがわかった。

6. シリカによるトルク係数のコントロール

シリカ添加濃度を变化させた亜鉛めっき上の 3 価クロメートのボルト、ナットを用いて、トルク係数を確認した結果を Fig. 14 に示す。

添加量増加に伴いトルク係数は小さくなり、6 価クロメートと同等のトルク係数が得られる適正な範囲が得られることがわかった。しかし、過剰な濃度であると再び、トルク係数は上昇する傾向がみられた。これは過剰なシリカが 3 価クロメートの表層に凝集し、粗い状態になったものと推察される。

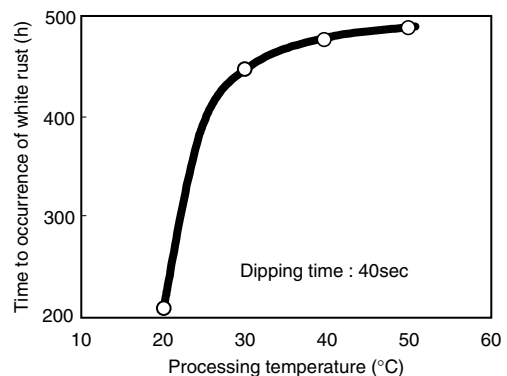


Fig. 12 Relation between processing temperature and time to occurrence of white rust (SST)

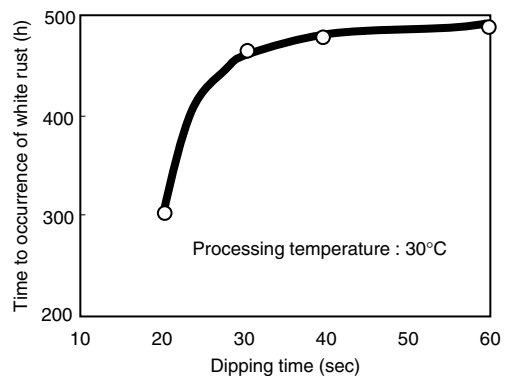


Fig. 13 Relation between dipping time and time to occurrence of white rust (SST)

このほか、処理液中のシリカの性状についても、均一な分散状態であることが必要である。凝集状態であると、クロメート表面が粗くなり、トルク係数のばらつきが大きくなることがわかった。

7. 生産性

めっき量産設備で加工されたボルトについて、3価クロメートの防せい性、ならびにトルク係数の安定性を確認した。連続したバレル処理をおこない、ランダムに抜き取りサンプリングしたファスナについて、防せい性のSST結果をFig. 15、トルク係数の結果をFig. 16に示す。

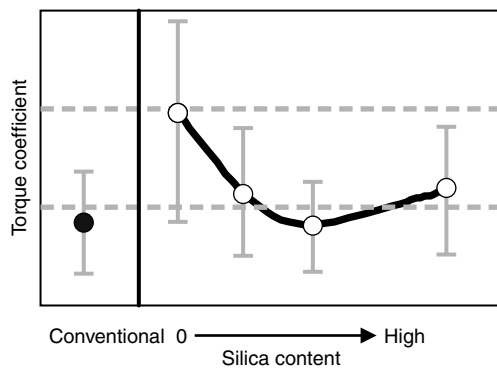


Fig.14 Relation between amount of silica added and torque coefficient

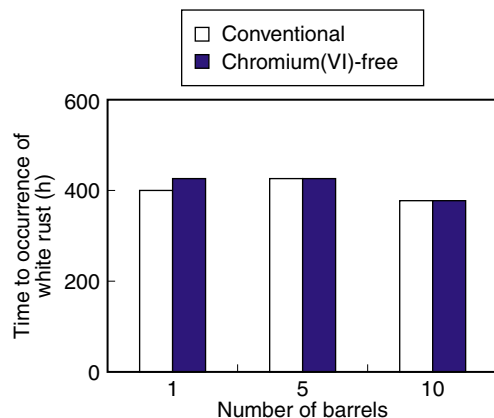


Fig. 15 Corrosion resistance of 10 consecutive barrels in facility

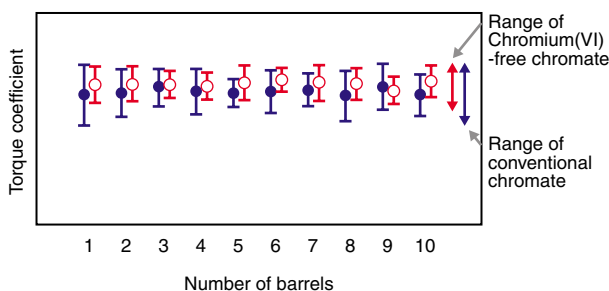


Fig.16 Torque coefficient of 10 consecutive barrels in facility

3価クロメートは6価クロメートと同等のトルク係数であることが確認された。

これらの結果から、防せい性、トルク係数ともに6価クロメートと同等であることが確認された。

8. 実車耐久走行評価

実車での耐久性を評価するために、3価クロメート処理のめっき部品を装着したテスト車両を用いて、腐食環境を想定した総合的な走行耐久試験をおこなった。比較として車両右側の部品には従来の6価クロメートとし、対称の左側には開発材の部品を装着した。試験経過の外観をFig. 17-19に示す。

防せい性は従来と同等以上であり、走行テスト完了に至るまでファスナの機能として問題ないことが確認された。

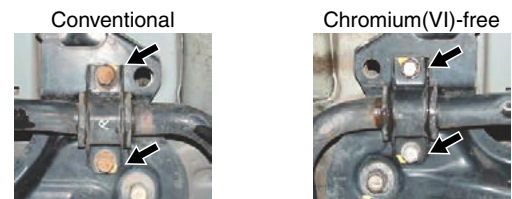


Fig. 17 Attachment bolt for stabilizer (front)

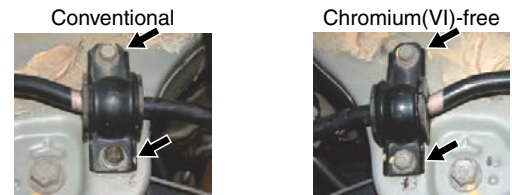


Fig. 18 Attachment bolt for stabilizer (rear)

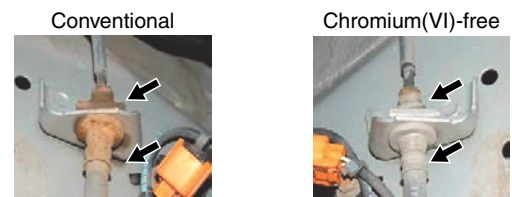


Fig. 19 Brake hose attachment nut (front)

9. まとめ

従来の6価クロメート皮膜と同等の防せい性と摩擦特性を有する6価クロムフリー表面処理として、3価クロメートを開発した。その技術内容を以下にまとめる。

(1) 開発材は腐食因子などの外的要因から遮蔽するシリカと、不動態皮膜を形成させる金属キレート塩を用いることで、従来と同等の耐食性が得られた。

参考文献

- (2) 皮膜構造はめっき界面に3価クロムと金属キレート塩で形成され、表層はシリカで構成される2層構造の皮膜であり、これらを一工程で形成させたものである。
- (3) トルク係数(摩擦係数)はシリカ添加濃度の最適化を図ることで、6価クロメートと同等にコントロールできることが確認できた。
- (4) 量産適合性確認として、ラインでの流動試験をおこなった結果、防せい性、摩擦特性ともに現行の6価クロメートと同等であることが確認できた。
- (5) 腐食環境を想定した耐久走行試験に開発品を装着して、確認をおこなった結果、防せい性は6価クロメートと同等以上であり、また、締結性や機能に関連する問題がないことが確認できた。

10. あとがき

本開発技術は2005年モデルLEGENDへ適用された。
また、参考までにその他のLEGENDに適用された技術や主なる適用部品の例をTable 1に示す。

Table 1 Application of chromium(VI)-free materials and relevant parts

Base materials	Conventional chromium(VI)	Chromium(VI)-free development	Application
Zn plating	Yellow chromate	Chromium(III) white chromate	Fastener
	Black chromate	Chromium(III) black chromate	Pipe Caliper
Zn-Ni plating	Yellow chromate	Chromium(III) white chromate	Brake pipe Fuel pipe
Sn-Zn plating	Yellow chromate	Chromium(III) white chromate	Hose metal parts
Zinc Aluminum composite coating	Chromate binder	Silicate binder	Fastener Stay
anti-corrosion primer	SrCrO ₄ pigments	Epoxy resin Mg pigments	Brake pipe Fuel pipe
Aluminum	Chromate	Zirconium salt Titanium salt	Al wheel
		Anode oxidation	Wiper arm
Magnesium	Chromate	Zirconium salt	Engine head cover Oil pan

- (1) Community legislation in force : (Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of Council of 18 September 2000 on end-of-life vehicles). Official Journal L269, p.34, 21/10/2000
- (2) Commission decision of 27 June 2002, amending Annex II of Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council on end-of-life vehicles, Official Journal of the European Communities, L170, p.81-84(2002)
- (3) 鈴木征夫ら：防錆管理, 40, p.1(1996)
- (4) 須田新, 萩野睦雄, 田中成夫：鉄と鋼, 77, p.1042(1991)
- (5) 須田新, 浅利満瀬：材料と環境, 46, p.95-102(1997)
- (6) 青江徹博：表面技術, 49, p.221(1998)
- (7) 吉本勇：ねじの締結体設計のポイント, 日本規格協会, p.167-168(2002)
- (8) 西田廣泰：材料と科学の工学, 41, p.9(2004)
- (9) 興戸正純ら：表面技術, 54, p.806(2003)
- (10) 石川雄一：表面技術, 44, p.660(1993)
- (11) 軽部健志, 迫良輔：表面技術, 53, p.66(2002)

■著 者■



滝川 和 則



宮 寺 勉



大 塚 利 明



白 川 敦 士



高 島 光 男



松 岡 洋 二