

二輪車向け黒色ボルトに用いる化成処理と塗装を 組み合わせた表面処理の開発

Development of Surface Treatment Composed of Chemical Conversion Treatment
and Paint Coating for Black Bolts Used in Motorcycles

吉田 裕之*
Hiroyuki YOSHIDA
加藤 靖裕**
Yasuhiro KATO

平山 博史*
Hiroshi HIRAYAMA
加藤 丈晴***
Takeharu KATO

井上 学**
Manabu INOUE
高橋 孝治***
Kouji TAKAHASHI

要 旨

本研究は、二輪車に用いられるボルトの黒色表面処理手法の開発に関するものである。従来、黒色ボルトに用いられてきた表面処理は、多くの場合六価クロムを使用したものであった。しかし、六価クロムは有害物質に指定され、その使用が制限される状況にある。そのため、六価クロムを用いた表面処理を代替する技術の開発が進められている。そうした代替技術のうち、黒色外観を付与する技術については、外観や締結性能に課題が残されており、使用可能な箇所が限定されていた。こうした状況に対応するため、二輪車用に広く適用できる、ボルト用黒色表面処理を開発した。皮膜構成は、亜鉛めっき上に黒色三価クロム化成処理皮膜と浸漬塗装を組合せ、各々の皮膜について要件を満たす皮膜条件を設計した。また、製造条件についてもあわせて検討し設定した。その結果、二輪車用黒色ボルトとしての要求性能を広く満足できる表面処理手法を確立した。

ABSTRACT

This research relates to the development of black surface treatment bolts used for motorcycles. Conventionally, the surface treatments applied for black colored bolts have been, in many cases, the methods using hexavalent chromium. However, hexavalent chromium is designated as a hazardous substance, and its use is restricted. For this reason, the developments of technologies to replace the surface treatment using hexavalent chromium are under way. In the case of using such substitute technologies, the technology for realizing black-colored appearance did not fulfill the requirements, because of the obstacles to realize required appearance and fastening performances. As a result, those bolts were used only for limited applications. In order to cope with this situation, we developed black surface treatment for bolts which can be widely used for motorcycle applications. For the coating composition, a black trivalent chromium conversion coating film and a dip coating layer were formed on a zinc plating coating. The conditions that satisfy the requirements for individual films were also designed.

Moreover, the manufacturing conditions were examined and set as well. As a result, we established a surface treatment method that can satisfy the performance requirements as a black bolt for wider application to motorcycles.

1. まえがき

車両用機械部品の締結には、作業性や整備性、締結強度の観点からボルトが多用されている。また二輪車においては、ボルトが外観部品の一部として取り扱われることも多

い。この場合、ボルトには締結性能に加え、より優れた耐食性や外観意匠性等が要求される。そのため、二輪車用ボルトには表面処理が施される場合が多い。特に周辺部品との外観調和の観点で、金属色外観や黒色外観を与える表面処理は、車両デザインの魅力向上手法の一つとして活用さ

* 二輪 R&D センター

** ディップソール株式会社

*** 八熊鍍金工業株式会社

れている。

従来、ボルトに耐食性や外観意匠性を付与するためには、電気めっきと六価クロムを用いた化成処理を組み合わせることが多かった⁽¹⁾。たとえば、亜鉛または亜鉛合金めっき皮膜上に種々の六価クロム化成処理皮膜を施すことで、目的とする外観を得ることが可能であった。

しかし、環境負荷物質である六価クロム⁽²⁾は世界的に使用が制限される状況にある^{(3), (4)}。したがって、成分に六価クロム化成分が含まれる六価クロム化成処理皮膜は使用できなくなりつつある。六価クロム化成処理を代替する技術としては、三価クロムを用いた化成処理技術がある^{(5), (6)}。一般に三価クロム化成処理皮膜は六価クロム化成処理皮膜と比べ薄く、皮膜自体の色がつきにくい。そのため、素材の金属色外観を与えることを目的とした無色三価クロム化成処理皮膜では外観魅力が向上した。これに対して、黒色外観を付与する目的で用いられる黒色三価クロム化成処理皮膜では素材を黒色皮膜で隠蔽する必要がある。しかし、黒色三価クロム化成処理皮膜の膜厚では十分に隠蔽ができず、黒味が劣ることになる。その結果、二輪車への適用において、ボルトの使用部位によっては求められる十分な黒色外観を得られない。

一方、ボルトに黒色外観を付与する別手法として、浸漬塗装という手法がある⁽⁷⁾。しかしながら、一般に塗装膜厚が不均一になり、色むらが発生しやすいという欠点がある。そこで膜厚を厚くして対応することが多い。そのため、ボルトのねじ部にも厚い塗装皮膜が付与されるため、高いねじ精度が得にくい。

以上に述べてきたように、六価クロムを使用しないで黒色を付与し、外観意匠性とねじ精度を両立させるにはこれまでにない手法の確立が必要となる。そこで、本開発では黒色化成処理皮膜と浸漬塗装を組合せることを前提とした黒色表面処理手法を確立するための検討をおこなった。

本稿では新たに開発した黒色表面処理技術の考え方と設計手順、さらにその皮膜を得るために設定した製造条件について述べる。

2. 従来技術の課題と開発のねらい

2.1. ボルトに黒色外観を付与するための一般的な技術

ボルトに用いられる最も一般的な表面処理技術として、亜鉛めっきがあげられる。亜鉛はボルト素材である鉄よりも錆びやすいため、傷付きなどにより、鉄が表面に現れても鉄より先に亜鉛が腐食し、鉄は守られることから多く適用されている。製法としては、まず、亜鉛金属皮膜を得るために、亜鉛イオンが溶けためっき処理液中に製品素材を浸漬させ、一定の電荷を与えることで素材の表面に亜鉛金属皮膜を電気還元析出させる。しかしこのままでは、亜鉛

Table 1 Blackening surface treatments for bolts

Hazardous material	Surface treatment	Requirement					
		Fastening		Appearance quality			
		Friction control	Thread precision	Appearance	Scratching resistance	Corrosion resistance	Weather resistance
Contained	Black Zn plating using Cr (VI)	3	3	3	3	2	3
	Black Zn alloy plating using Cr (VI)	2	3	3	3	3	3
	Black Cr plating using Cr (VI)	3	2	4	4	4	3
Not contained	Black Zn plating using Cr (III)	3	3	1	1	2	3
	Black Zn alloy plating using Cr (III)	2	3	1	1	3	3
	Dip coating	2	1	3	3	3	2

4 = excellent, 3 = good, 2 = average, 1 = poor

Cr (III): Trivalent chromium, Cr (VI): Hexavalent chromium

金属皮膜が大気中で表面が酸化し、変色してしまう。そこで、次に化成処理皮膜成分が溶けた液中に浸漬させ、化成処理皮膜を析出させる。これにより、亜鉛金属皮膜の酸化による変色を防ぐとともに、素材の防錆も実現している。この化成処理皮膜は成分によって色彩を変えることが可能であり、黒色を要求される場合は黒色化成処理皮膜を付与する⁽⁸⁾。従来、この化成処理皮膜には六価クロムが含まれていたが、現在は六価クロムが含まれない三価クロム化成処理皮膜への置き換えが進められている。また、黒色を付与するために黒クロムめっきも一部使われてきたが、皮膜中に六価クロムを含んだ処理液が残存するため、現在では使用が避けられるようになっている⁽⁹⁾。

これらの手法は電気めっき技術や化成処理技術の組合せであり、膜厚のコントロールが比較的容易である。そのため、ねじ精度要求が高く、より確実な締結が求められるボルトに多用されている。

一方、浸漬塗装により黒色塗膜を付与する技術が用いられることもある。浸漬塗装とは部品を塗料に浸漬させた後、遠心分離機などで余剰な塗料を振り切り、最後に焼付けまたは乾燥をおこなう塗装方法のことである。しかしながら、塗装膜厚の管理が容易ではないため、ねじ精度を維持しづらい。したがって、その適用にはねじ形状において特殊な設計をおこなうか、塗装後のボルトに追加工するなどの特別な対応が必要とされる。

これらのボルトに黒色外観を付与する技術をまとめると Table 1 のようになる。この表が示すように、六価クロムを用いない黒色を付与する表面処理技術では二輪車に用いるボルトの要求を満足させることはできないことがわかる。

2.2. 現行黒色化技術の課題

2.2.1. 黒色三価クロム化成処理の課題

代表的な黒色化成処理である、六価クロム化成処理と三

価クロム化成処理の皮膜断面写真を Fig. 1 に示す。化成処理層の膜厚を比較しやすいように二つの写真を同じ倍率とした。最下層のボルトの素材の上に亜鉛めっき層が存在し、さらにその上に薄いクロム化成処理皮膜が形成されているのがわかる。六価クロム化成処理皮膜の膜厚は $2\text{ }\mu\text{m}$ 程度であるのに対し、三価クロム化成処理皮膜では $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 程度と薄い。このため、三価クロム化成処理皮膜は六価クロム化成処理皮膜よりも薄い皮膜によって着色を施さなければならないため、安定した黒色を実現することが課題である。

三価クロム化成処理皮膜を厚く形成できない理由を、その皮膜の生成メカニズムから、六価クロム化成処理皮膜と比較しながら説明する。六価クロム化成処理皮膜と三価クロム化成処理皮膜の反応メカニズムをモデル化したものを Fig. 2 に示す。

六価クロム含有の有無を問わず、化成処理皮膜の生成は Zn の溶出がきっかけとなって始まる。皮膜を生成させるための化成処理液に、亜鉛めっきを施した素材を浸漬させると、Zn の溶出が始まる。六価クロム化成処理の場合は、その反応と共に皮膜の基材（マトリックス）となる $\text{Cr}(\text{OH})_3$ と $\text{ZnCrO}_4(\text{H}_2\text{O})_x$ が生成される⁽¹⁰⁾。この $\text{Cr}(\text{OH})_3$ は固形成分であるが、 $\text{ZnCrO}_4(\text{H}_2\text{O})_x$ は可溶成分であり、処理液中では半溶解状態となっている。そのため $\text{ZnCrO}_4(\text{H}_2\text{O})_x$ を介して化成処理液が Zn 表面に触れることができ、反応が継続的に進行する。その結果、皮膜を $2\text{ }\mu\text{m}$ 程度まで成長させることができる。それに対して、三価クロム化成処理皮膜生成の化成処理液中で起こる反応では、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ は生成されるが、 $\text{ZnCrO}_4(\text{H}_2\text{O})_x$ は生成されない⁽¹¹⁾。先に述べたとおり、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ は固形成分であるため、化成処理液が透過することはない。そのため、一旦 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ が亜鉛めっきの表面を覆ってしまうと、化成処理液は亜鉛めっきの表面に触れることができず、Zn は溶出しなくなる。このようにして、化成処理皮膜の膜厚が $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 程度という薄い状態で反応が停止してしまう。

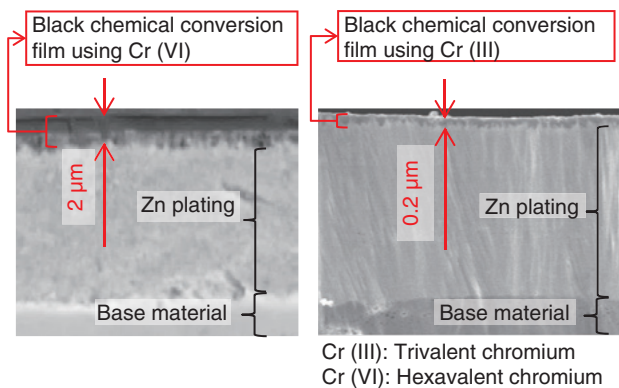
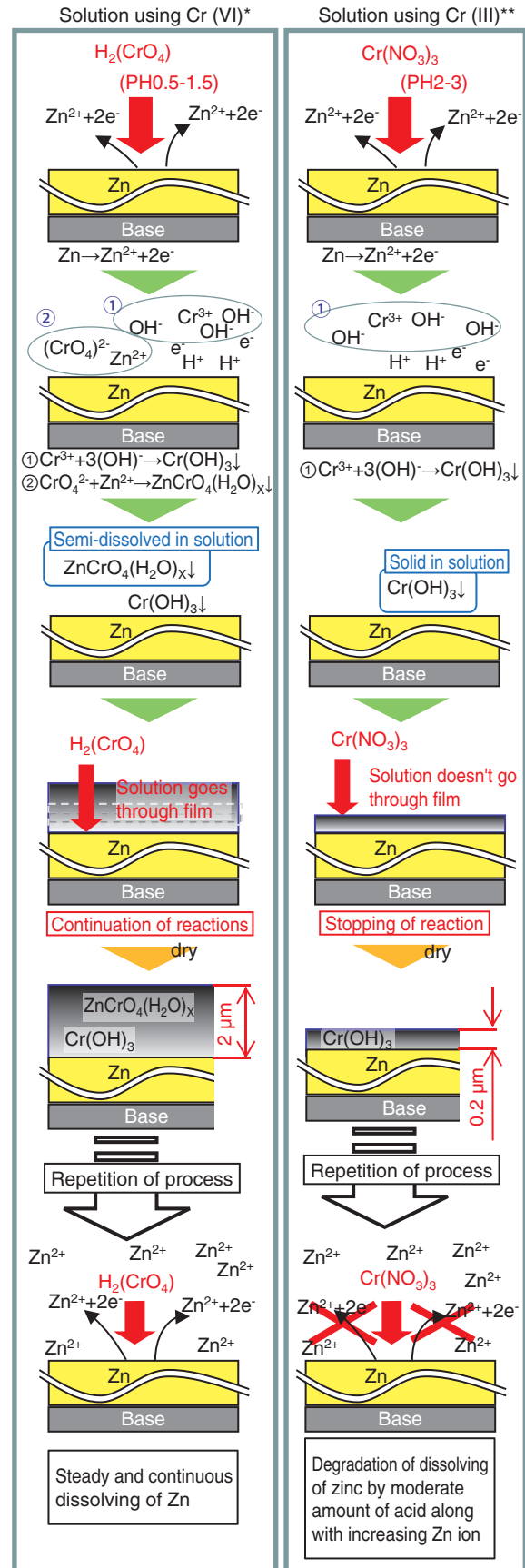


Fig. 1 Chemical conversion film using Cr (VI) and Cr (III)



*: Cr (VI): Hexavalent Chromium **: Cr (III): Trivalent Chromium

Fig. 2 Models of reaction of chemical conversion film using Cr (VI) or Cr (III)

また、六価クロム化成処理皮膜の化成処理液は、PHが0.5-1.5程度と強い酸性を示し、安定してZnの溶出が継続できる。一方、三価クロム化成処理液はPHが2-3と弱い酸性であり、処理液中のZnイオン濃度が増加するとZnが溶出しにくくなり、皮膜生成反応が不安定になる。このことも黒色が安定しない一因となっている。

以上に述べた理由から、現行、二輪車向けボルトに用いる三価クロム化成処理液では、反応が不安定にならないようにするために、処理液の交換を頻繁におこなっている。二輪車適用に最低限要求される外観を満足させるには、最も交換頻度の高い処理液条件の場合、処理液中のZnイオン濃度が5 g/Lに達するごとに交換がおこなわれる。これにより生産性が阻害され管理コストが増加する。

さらに、皮膜が薄いため耐食性が不十分であることや、締結時に工具による傷が入りやすいことも課題となる。また、黒色三価クロム化成処理皮膜は耐食性を付与するための仕上げ処理を施すことが多く、これもまたコスト増につながる要因となっている。

2.2.2. 黒色浸漬塗装の課題

黒色を付与する別の手法として黒色塗料を用いた浸漬塗装をおこなう場合がある。その工程の一例をFig. 3に示す。

この浸漬塗装の工程は、ボルトを塗料に浸漬する工程、余剰な塗料を振り切る工程、塗料を焼き付ける工程の三つの工程に分けられる。浸漬塗料では塗料の粘度を調整し、適正な遠心力で余剰な塗料を振り切ることで、着色に必要な膜厚を塗布することを可能としている。しかし、実際には、浸漬塗装によって均一な塗装膜厚が得られるように調整することは容易ではない。ボルトの部位によっては塗装

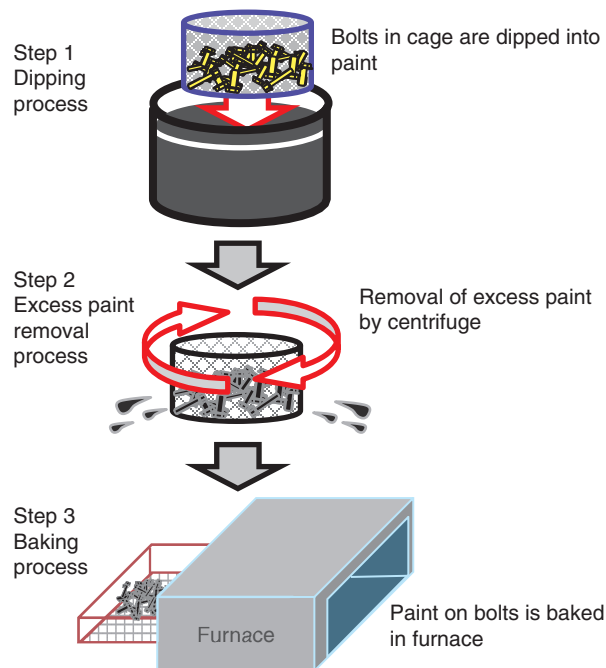


Fig. 3 Model of dip coating process

膜厚が薄くなり、素材の色が透けてしまう。すなわちボルト全体を均一に黒色にすることができない場合がある。また、塗料への浸漬時や振切り時に、ボルト同士が重なって配置された部分に塗料が付与されず、タッチマークと呼ばれる痕が残ることもある。つまり、製品表面上の位置により、十分に着色されている部位と素材の色が透けている部位が発生する。それら色の違う部位が隣り合う場合には、特に色むらが目立ってしまう。

したがって、色むらが発生しないよう、一般的にはボルト全体を厚く塗装する必要がある。場合によってはFig. 4のように、二回以上塗装する必要がある。そのため、本来は外観要求の対象とならない、ねじの谷部にも必要以上の塗膜が形成され、ねじ部は規格公差⁽¹²⁾を満足しないこともある。その結果、締結時にめねじとのかん合が阻害されるなど締結機能に支障をきたすことがある。これにより、塗装後におねじ部分に付着された余分な塗膜をそぎ落としたり、かん合するめねじの形状を見直したり、素材そのものの形状を変更したりすることが必要となる。

また、浸漬塗装に用いる塗料は、二輪車用ボルト向けに開発されたものではない塗料を流用することが多い。そのため、太陽光や腐食環境に対する耐性の要件が満たされないことがある。さらに従来から用いられているボルト用表面処理とは摩擦係数が異なる場合が多く、締結作業に関する特別な管理条件を設定する必要がある⁽¹³⁾。

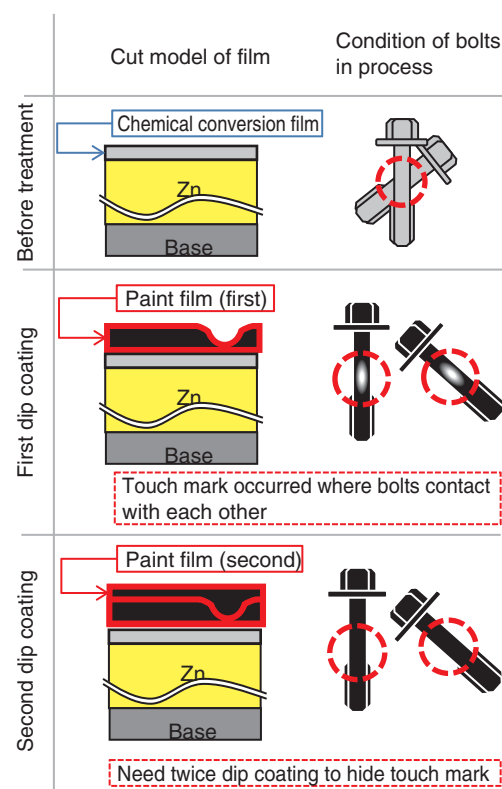


Fig. 4 Cross-sectional view of touch mark in conventional dip coating

2.3. 開発のねらい

前述した現行の黒色化技術の課題を整理し、二輪車用ボルトに要求される性能を考慮した結果、開発されるボルト着色手法が満たすべき要件として、以下を設定した。

- ・十分な黒色を安定して付与でき、外観の色むらがなく
- ・ボルト締結後に工具による傷が目立たないこと
- ・ねじ部のかん合性を阻害しないこと
- ・ボルト締付トルクに対して適正な軸力が得られること
- ・耐候性を有し太陽光によって変色しないこと
- ・十分な耐食性を有すること
- ・二輪車で使用している油脂等で劣化を起こさないこと

これらの要求を六価クロムを用いずに達成するとともに、廉価な製造法とするために従来設備で量産可能な技術を用いて処理をおこなうこととした。

3. 表面処理の構成と実現手法

3.1. 表面処理によって形成する膜の構成検討

亜鉛めっき上の黒色化成処理皮膜単独、または浸漬塗装単独では上記の目標を達成できないと考え、両方を組合せる手法を検討した。薄い皮膜のままで十分な黒色外観を得るために、まず、黒色化成処理皮膜を塗装の下地として亜鉛めっき上に付与する。その上に、薄い黒色塗膜を付与して3層構造とする。従来、黒色化成処理皮膜を付与する目的は、亜鉛めっき表面の酸化防止であった。しかし、本処理における目的は、塗装皮膜の下地として付与し塗装の色むらを抑える程度の着色をおこなうこと、および、塗装皮膜の密着性の確保することである。一方、塗装皮膜の目的は十分な黒色外観を付与し維持できること、および、ボルトの締結機能を確保できることである。こうした膜構成を採用することにより、下地の黒色化成処理皮膜とその上の塗装皮膜の黒色が重ね合わされるため、塗膜が薄くても十分に均一な黒味を付与でき、求められる外観要件を満たすことができる。また、締結に対して従来のボルトと同様の取扱いができるようになる。

3.2. 塗装皮膜の下地としての黒色化成処理皮膜の実現手法

3.2.1. 皮膜設計の考え方

先に述べたとおり、黒色三価クロム化成処理皮膜は六価クロム化成処理皮膜よりも薄く、十分な黒色を付与しにくい。そのため、外観意匠性と耐食性を付与するために、通常、二回処理をおこなう。すなわち、一回目の化成皮膜処理では、粗い表面の皮膜を生成させる。これによって、皮膜上の光の乱反射などを利用して黒色外観の発現を増強させている。しかし、粗い表面の皮膜は、表面に水がたまりやすく、腐食が発生しやすい。そこで、二回目の化成処理

として表面の目どめ仕上げ処理を施す⁽¹⁴⁾。これにより化成処理皮膜が持つ腐食の開始点となる箇所を覆い、滑らかな表面が形成される。Fig. 5に示すように、化成処理のみ施した場合、表面は粗い状態であるが、目どめ仕上げ処理までおこなった場合は表面が平滑になっていることがわかる。しかし、先に述べたように、本開発における化成処理皮膜に要求される特性は、下地としての着色と塗装皮膜に対する密着性である。そのため、耐食性を付与するための二回目の処理は削減できると考えた。

また、一回目の化成処理皮膜が持っている表面の粗さは、この上に施される塗装皮膜の密着性を上げるためのアンカ効果として働くため、二回目の処理を施した後に塗装する場合より耐食性は高くなると考えた。Fig. 6に、このアンカ効果についての原理モデルを示す。

Fig. 6に示したモデルを立証するために、塗装皮膜の密着力と耐食性をテストピースを用いた実験にて確認した。密着力の測定はSurface And Interface Cutting Analysis System (SAICAS)⁽¹⁵⁾を用いて測定する。Fig. 7にSAICASの測定原理を示す。

この装置を用いた測定では、微小な刃で塗装皮膜を斜め深さ方向に切削していき、刃が化成処理皮膜に到達したと同時に皮膜表面に沿って刃を移動させる。その後、剥離荷重で塗膜は剥離を開始する。さらに刃の移動を継続すると、塗膜のせん断を繰り返すごとに荷重の増減が発生する。Fig. 8にそのときの荷重変動のイメージ図を示す。ここでは、刃の移動が継続しているときの荷重の最低値を刃幅で除した値を密着力と定義した。また、耐食性の試験は塩水噴霧試験 (SST) において白錆が発生するまでの時間を測定した。

試験片の作製のために、まず軟鋼板に亜鉛めっきを施した。さらにその試験片に化成処理のみをおこなったものと

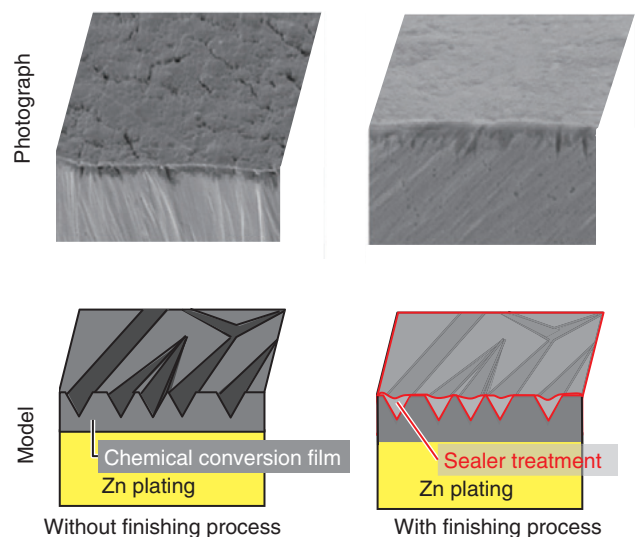


Fig. 5 Surface of chemical conversion films

目止め仕上げ処理をおこなったものを作製した。その後、試験片の表面にポリシロキサン系の塗料（後述）にて塗装を施した。この試験片で塗装皮膜の密着力の違いを確認した。また、ボルト素材に同様の表面処理を施したものを用いて耐食性を測定した。それらの結果を Fig. 9 に示す。この試験により、目止め仕上げ処理後に塗装したものより、

Table 2 Storage condition until coating process after conversion process

	Finishing	Storage condition	
		Temperature	Humidity
Storage condition A	Dry	21°C	under 40%
Storage condition B	Dry	40°C	95%
Storage condition C	Not dry	40°C	95%

化成処理のみおこなった皮膜上に塗装したものの方が密着力が高く、また、耐食性も高いことが検証された。

これらの結果を踏まえ、目止め仕上げ処理を廃止することとした。しかしながら、化成処理工程をおこなった後、塗装処理工程に移るまでの環境については、配慮が必要となる。なぜならば、化成処理のみとしたために、黒色三価クロム化成処理皮膜としては耐食性が低下し、腐食が始まる前に塗装工程をおこなう必要があるためである。したがって、化成処理皮膜を付与した後に、Table 2 に示すような条件下で放置し、その後塗装を施した皮膜の耐食性およ

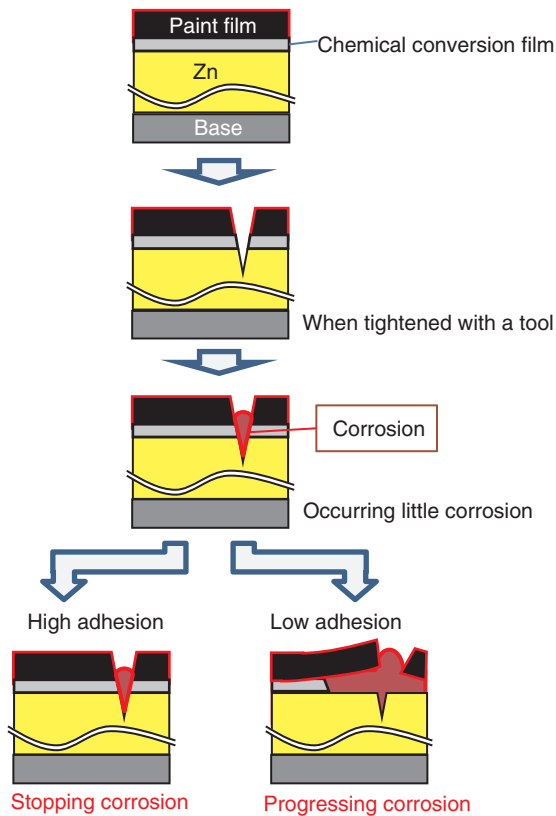
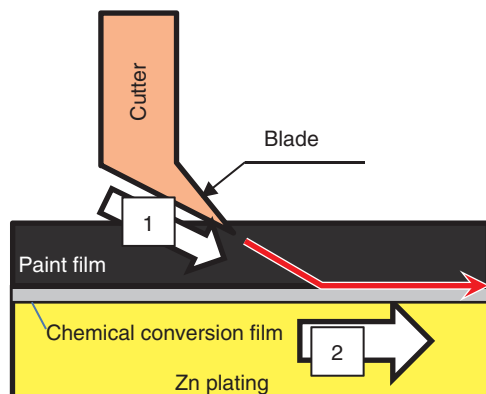


Fig. 6 Models of paint adhesion and corrosion resistance



1. The cutter advances along the direction of the blade.
2. Just after the blade touches the Zn plating layer, the cutter changes the direction to advance horizontally parallel to the paint surface.
3. The adhesion strength is measured by detecting the stress applied on the cutter.

Fig. 7 Model of SAICAS and test method

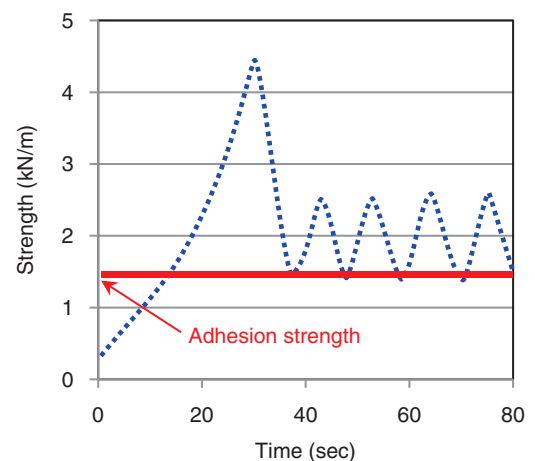


Fig. 8 Model data of SAICAS

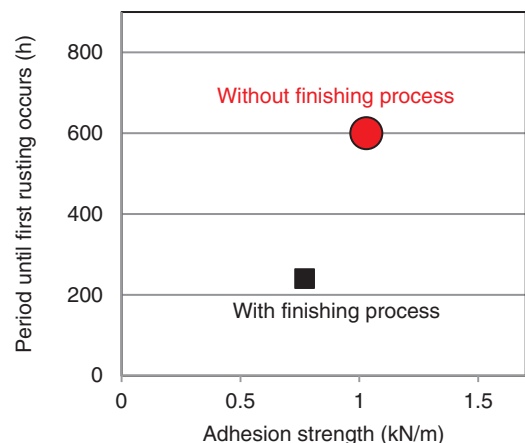


Fig. 9 Relationship between adhesion and corrosion resistance with and without finishing process after chemical treatment

び塗膜の密着性を確認した (Fig. 10, 11). その結果, 下地である化成処理後に乾燥しなかったもの, および高温高湿環境に曝露したものについては劣化を起こしていた. よって化成処理後, 乾燥させること, 高温高湿環境に放置してはならないことが明確となった.

3.2.2. 下地としての黒色化成処理皮膜の黒味設定

先に述べたように, 今回採用する手法においては, 最終的に得られる表面の黒さの度合い (黒味) は, 下地である黒色三価クロム化成皮膜の黒さと, その上の塗装膜の持つ黒さが合わさることによって発現される. したがって, 塗装する塗料を開発するためには, まず, 黒色三価クロム化成処理皮膜層で付与できる黒さ, とりわけ, 製造工程上発生しうる最も低い黒さのレベルを把握しておく必要がある.

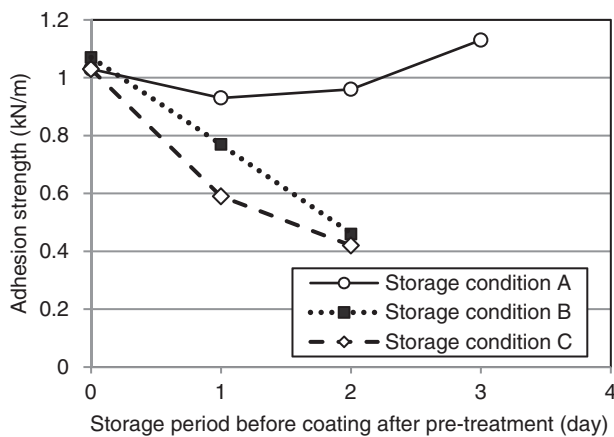


Fig. 10 Relationship between adhesion and storage period with various conditions

	Storage period			
	0 day	1 day	2 days	3 days
Storage condition A	 No rust	 No rust	 No rust	 No rust
Storage condition B	 No rust	 Whitening	 Whitening	—
Storage condition C	 No rust	 Whitening and peeling	 Whitening and peeling	—

Fig. 11 Relationship between corrosion toughness and storage period with various conditions

一方, 黒色化成処理皮膜の膜厚は化成処理液中の Zn イオン濃度に影響されるため, 発色する黒味も Zn イオンによって決定される. そこで, 最も劣化した状態における化成処理液の Zn イオン濃度を明確にし, その処理液で得られた黒色皮膜表面の黒味を定量的に評価することとした.

通常, 化成処理時に処理液の補充がなければ Zn イオンの濃度は飽和するまで上昇し続ける. しかし, Fig. 12 に示すように, 実際の化成処理工程では, 一回の処理が終わるごとにある程度の処理液が製品に付着した状態で処理槽から持ち出される. そのため, 処理液がわずかに減少する. その減少量と同じ量の処理液を補充することで, Zn イオンの飽和に向かいつつある皮膜生成反応のための処理液成分が一部除去, 交換される.

Fig. 12 に示すように, 反応, 持ち出し, 補充を繰り返した場合, n 回目の補給が終わった段階の Zn イオン量は式 (1) で表される.

$$A_n = A_{(n-1)} + x - y((A_{(n-1)} + x)/B) \quad (1)$$

A_n : n 回処理した後の化成処理液中の Zn イオン量 [g]

B : 化成処理液量 [L]

x : 一回の処理での Zn イオンの溶け出し量 [g]

y : 一回の処理で持ち出される処理液量 (= 補充量) [L]

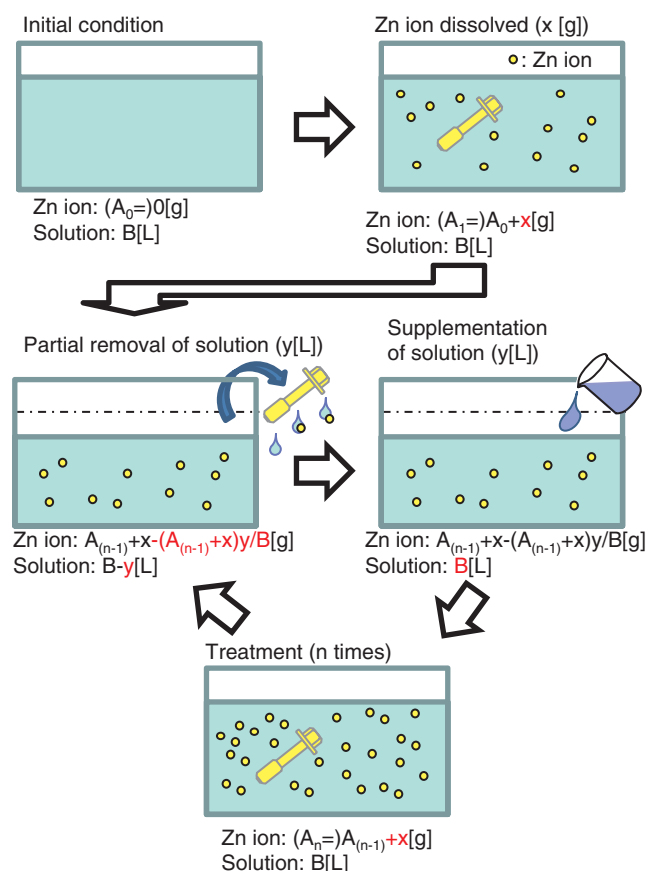


Fig. 12 Increase of zinc ion in solution and loss of solution in chemical treatment using trivalent Cr

式(1)は n が大きくなるとZnイオン濃度がある一定量に漸近することを表している。この漸近値となるZnイオン量を計算するために、式(1)の n を無限大としたときの極限式を採ると式(2)で表される。

$$\lim_{n \rightarrow \infty} A_n = x((B-y)/y) \quad (2)$$

よって、 n が十分に大きいときのZnイオン濃度 C_{Zn-ion} [g/L]は式(3)で表される。

$$C_{Zn-ion} = x((B-y)/y)/B \quad (3)$$

式(3)中の x と y の値は処理液の状態と被処理物の表面積に依存する。Znイオン濃度が最大となるのは x が最大で y が最小になるときである。量産工程にて想定されるこれらの値で試算した結果、Znイオン濃度の最大値は14.7 g/Lとなった。

この結果より、通常の量産工程では、大目に見積もっても、Znイオン濃度が20 g/Lを超えることはないと考え、この濃度を生成される皮膜膜厚の下限を考える上での条件とした。この条件を設定することで、これまで頻繁に交換していた処理液をほぼ交換なく使い続けることが可能となり、生産性の向上を図ることが可能となる。

黒色化成処理皮膜の黒味を定量的に評価するために、ハンター式色標のうち明度の指標である L^* 値を用いることとした。なお、 L^* 値が小さいほど黒味が強い。

Znイオン濃度が、上限設定値として定めた20 g/Lに達した化成処理薬剤で生成した黒色皮膜の明度を測定すると、 L^* 値は約33であった。この結果より、本明度を最も膜厚が小さくなった場合の黒味として前提に置き、浸漬塗装用の黒色塗料の設計をおこなうこととした。

3.3. 黒色化成処理皮膜を下地とする前提での塗料の設計

3.3.1. 塗装膜厚の設定

まず、浸漬塗装をおこなう際の目標膜厚を設定することとした。ここに、膜厚上限値の決定には外観ボルトとして二輪車に多用される最小のボルトであるM6ボルトのねじ精度の規格(JIS B0209)から、表面処理の目標膜厚を採用した。おねじとめねじの間の隙間が最も小さくなる状態を考え、めねじ内径が下限値で、おねじ素材外径が上限値となった場合を採った。このとき、隙間は13 μm となる。この条件下において、おねじの表面処理の膜厚は13 μm 以下である必要がある。亜鉛めっき層と化成皮膜層の膜厚を合計すると8-10 μm であることから、塗膜の厚さは3 μm 以下である必要がある。

これより、本開発における塗膜厚さの目標を2 μm に設定し、その公差として $\pm 1 \mu\text{m}$ を許容することとした。なお、ボルトの表面処理として長年実績のある六価クロム化成処理皮膜において、膜厚の厚いものが2-3 μm であることから、今回設定した膜厚の目標値は妥当なものであると判断した。

Table 3 Assessment of base paint material for bolts

	General organic paint			Organically-modified inorganic paint	
	Acrylic paint	Epoxy paint	Urethane paint	Silicon paint	Polysiloxane paint
Thin film	1	1	1	1	3
Corrosion resistance	2	3	1	2	3
Pot life	3	3	1	3	3
Hardness	1	1	1	2	3
Coloring	3	3	3	3	2
Weather resistance	3	1	3	3	3

3 = good, 2 = fair, 1 = poor

3.3.2. 塗料基材の選定

続いて塗料の基材を検討した。選択に当たっては、一般に二輪車に適用可能であるとの観点から、一般的な有機塗料と有機変性無機塗料から選択することとし評価をおこなった。Table 3にボルトの浸漬塗装に要求される塗膜の性能に対する各塗料基材の評価結果を示す。

それらの塗料基材の中で、塗料粘度が低く $2 \pm 1 \mu\text{m}$ という薄い膜厚の領域で厚さのコントロールが容易にできるポリシロキサン系塗料を基材として選定した。また、この塗料の塗膜は架橋密度が高くなるため、素材を空気中の酸素から遮断する効果が高い。そのため耐食性に対しても有利なことも選択上の利点として考慮された。

3.3.3. 塗膜中の顔料量の決定

続いて塗膜を黒色にするための着色剤の選定をおこなった。二輪車の外観部品の締結に使用されるボルトは、太陽光下にさらされる機会が多いことから、退色しにくい顔料としてカーボンブラックを主とした黒色顔料を選定した。黒色顔料の添加量は以下の順序で決定した。

外観品質の目標は黒クロムめっきと同等のレベルとした。黒クロムめっきは皮膜に六価クロムが混入するため現在は使用できないが、過去においてボルトに最も高品位な外観を付与できた技術である。その黒味をハンター式色標で測色したところ、 L^* 値は28程度であった。よって、黒味の目標を L^* 値28以下と定めた。

この目標を達成するために、塗料中の黒色顔料の添加量を決定することとした。まず黒色化成処理工程にて、Znイオン濃度が20 g/Lとなるよう調整した化成処理液を用いて、黒色化成処理皮膜を付与した試験片を製作した。続いて黒色顔料の添加量を変えた塗料を用意し、塗装膜厚が設定した膜厚の下限である1 μm となるように、各5個ずつの試験片に塗装した。得られた試料の L^* 値を測色した結果の平均値、および最大値と最小値をFig. 13に示す。

黒色顔料の量が塗料中に2.3%以上あれば L^* 値が28を下回ることがわかる。この結果から、化成処理皮膜と開発した塗膜を組み合わせることで、黒クロムめっきと同等以

上の外観性能を得ることが可能となった。

しかし顔料は塗料基材中に分散しているが、基材成分と結合してはいない。つまり、基材と顔料の間には構造が不連続になっている部分があり、その部分は水や腐食を促進成分が通過しやすいといえる。つまり顔料を増やすことで、基材の不連続な部分が増えると耐食性が低下することが考えられる。よって先に設定した顔料量が耐食性の観点から適当であるかの確認をおこなった。

黒色化成処理工程にて、Zn イオン濃度が 20 g/L の処理液を用いて、黒色化成皮膜を付与した試験片を製作した。そこで黒色顔料の添加量を変えた塗料を用意し、塗膜が設定した膜厚の下限である 1 μm となるように、各 5 個ずつの試験片に塗装した。黒色顔料の添加量違いの試験片に対し、480 時間の SST をおこない、表面に発生した錆の面積率を測定した。Fig. 14 にその平均値、および最大値と最小値を示す。

この結果、黒色顔料の量が塗料中に 3.0% 以下であれば耐食性を著しく低下させることはないと考えた。よって先に決定した黒色顔料の最低量と合せ、黒色顔料の量は 2.3%

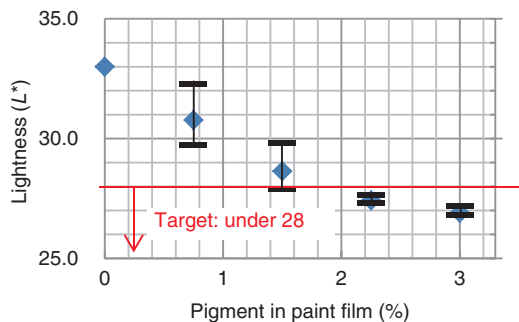


Fig. 13 Relationship between pigment content and L^* (Film thickness: 1 μm)

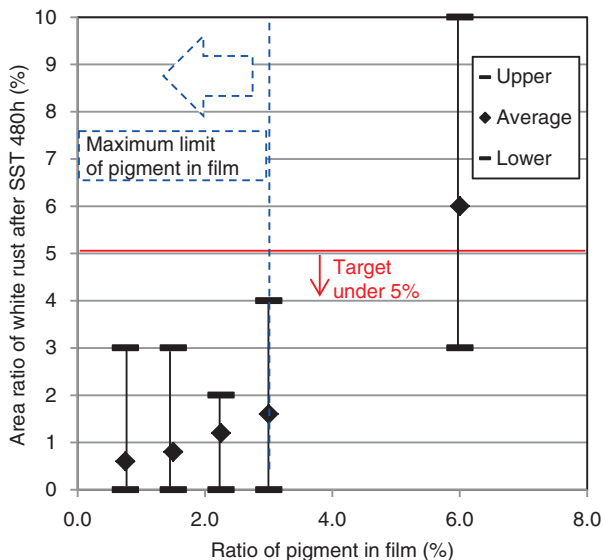


Fig. 14 Relationship between pigment content and corrosion toughness

から 3.0% の範囲とした。

3.3.4. 塗膜中の摩擦調整剤量の決定

続いて摩擦係数を調整するために、塗料中の分散性を考え摩擦調整剤を選定した。塗料中の摩擦調整剤の量と摩擦率の関係を測定し、サンプル数 5 個における平均値と最大値、最小値を Fig. 15 に示す。

その結果、従来の表面処理と同等となることをねらい、塗料中に 6-18% 添加することとした。また、摩擦調整剤も基材中に分散しており、量が増えると耐食性が低下することが考えられる。よって耐食性の観点から適当であるか確認することとした。摩擦調整剤の添加量を変えた塗料を用意し、塗膜が設定した膜厚の下限である 1 μm となるように、各 5 個ずつの試験片に塗装した。これらの試験片に対し、480 時間の SST をおこない、表面に発生した錆の面積率を測定した。Fig. 16 にその平均値、および最大値と最小値を示す。

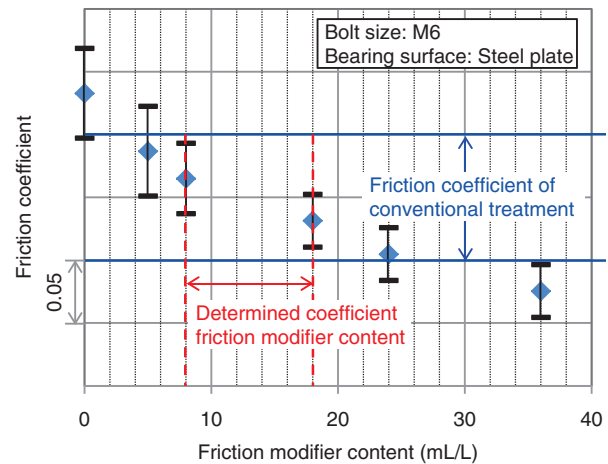


Fig. 15 Friction coefficients to friction modifier content

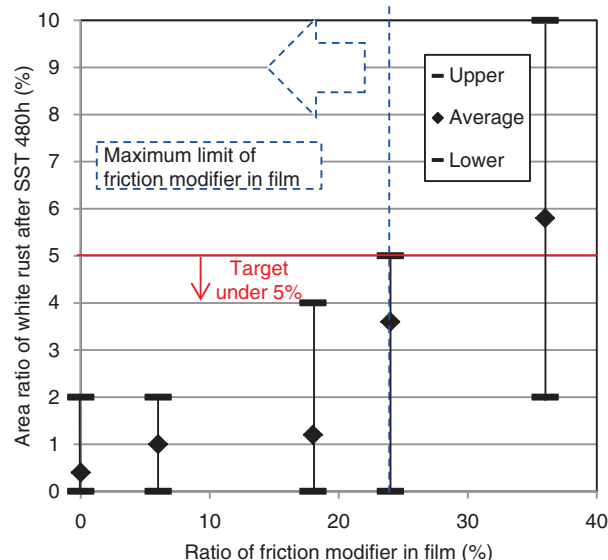


Fig. 16 Relationship between friction modifier content and corrosion toughness

この結果、22%の添加量までは著しく耐食性が低下することはなく、先に示した量6-18%の添加量では耐食性能に影響しないことが確認できた。

3.4. 浸漬塗装条件の決定

3.4.1. 浸漬塗装の浸漬振り切り条件設定

本開発では、塗装膜厚が1 μm以上かつ3 μm以下で外観や性能が維持できるように設定されている。よって浸漬塗装の工程のうち、塗装膜厚を決定するのに重要な、ボルトを塗料へ浸漬する工程と余剰な塗料を振り切る工程の条件を設定する。

目的とする塗装膜厚を安定して得るために、膜厚への寄与率が高いパラメータを抽出することを検討した。そのために、浸漬塗装工程を単純な形式にモデル化して考えることとした。

浸漬塗装工程では、被塗物を籠に入れ、塗料中に浸漬させた後、遠心振り切り機で余剰な塗料を振り切ることで塗料の膜厚を管理する。被塗物上の塗料は表面張力により連続性を保っており、被塗物の表面上を、ほぼ自由に流動することができると考えられる。したがって、被塗物上の塗料はFig. 17に示すよう遠心力により、籠の外周部まで移動する。

最外周部では、籠の外側に向かって塗料が飛散する。外周部付近のボルト上にある塗料が飛散しても、表面張力により、内側にあるボルトの塗料が、被塗物の上を伝って外周部に再び補充される。このようにして、被塗物各部における塗料の厚みは減少していくが、塗料の粘性により、厚みが一定値に至ると流動しなくなり、被塗物上に留まる。到達する厚みは籠内の位置によって異なるが、先に述べた表面張力の効果により、やがて、籠の最外周部における、遠心力 F_c と粘性力 F_v のつりあいによって、籠内全体の被塗物の膜厚がほぼ決定されると仮定した。この様子を、Fig. 18に示す模式図で表した。

これらの仮定に基づき、膜厚決定に関与する要素間の関係を式で表すことを試みた。

まず、遠心力 F_c は式(4)で示される。

$$F_c = \rho \times S \times h \times r \times (2\pi N)^2 \quad (4)$$

ρ : 塗料の密度

S : 塗料の付着している単位面積

h : 塗料の厚さ

r : 籠の中心からの位置

N : 遠心振り切り機の回転数

r は、膜厚決定に関与する籠の最外半径 r_{max} で代表した。

ニュートンの流体摩擦法則を用いると粘性力 F_v は(5)で表されることになる。

$$F_v = \frac{(\eta \times v \times S)}{h} \quad (5)$$

η : 液体粘度

v : 液体の流速

S : 塗料の付着している単位面積

h : 塗料の厚さ

v は塗料の流動速度であり、遠心力によって生ずるため、遠心力が最大となる最外周部で最大となる。最外周部の近傍においても、厚みが減少していき、一定値に至ると流動しなくなる。式(4)、式(5)より、厚みの減少に伴い、単位面積上にある塗料にかかる遠心力は減少し、粘性力は増加する。塗料の流動が止まるのは、これらがつりあいに至った状態と考えられる。すなわち、ここで $F_c = F_v$ とすると、塗料の厚さを示す下式(6)が得られる。

$$h = \sqrt{\frac{\eta \times v}{\rho \times r_{max} \times (2\pi N)^2}} \quad (6)$$

この状態に到達したときに遠心振り切り機の回転を止めると、塗料が再度被塗物の上を流動し、塗料の厚さが均一になる。その後、焼付け工程にて硬化し塗膜となる。つまり最外周部における、遠心振り切り処理終了時の到達塗料膜厚 h が一定となるよう調整すれば、被塗物全体について一定の塗膜厚さが得られることになる。関与するパラメータのうち、調整可能なのは塗料の粘度 η と遠心振り切り機の回転数 N である。もちろん、実際には、他の要因の関与も考えられるが、本開発ではこの二つのパラメータが膜厚を決定される主要因であると仮定して、検証を推進した。

この仮説のもとに、ねらいの膜厚が得られる条件を設

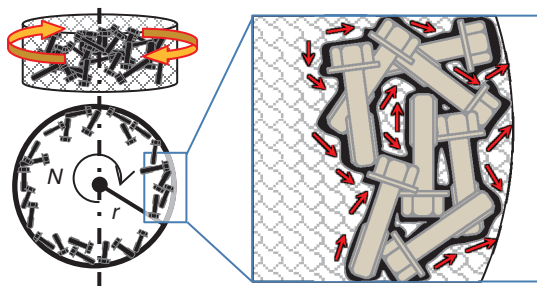


Fig. 17 Image of movement of paint in excess paint removal process by centrifugal force

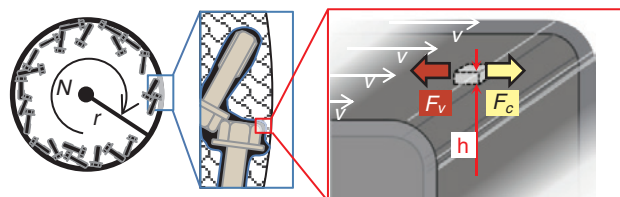


Fig. 18 Image of excess paint flinging off by centrifugal force

定するために、塗料の粘度と遠心振り機（アネスト岩田株式会社製、イワタカップ）の回転数の関係を調べるための実験をおこなった。実験結果を Fig. 19 に示す。

粘度は生産工程で広く用いられている簡易粘度計（アネスト岩田株式会社製、イワタカップ）で計測した。測定時の外気温は 35°C、塗料の温度は 25°C であった。

得られた結果によると、おおむね式 (6) のように回転数に反比例することがわかった。また、本開発で用いている遠心振り機の常用回転数 500 rpm を前提にすると、目標の塗膜厚さ 2 μm を得るためには塗料の粘度が 9.3 s であればよいことが確認された。

続いて外気温変化などの季節的要因が塗膜厚さに与える影響を確認するために、先の実験条件に対して外気温を 10°C に変更して実験をおこなった。その結果、塗料の粘度が 9.3 s の場合の塗膜厚さは 1.5 μm となった。ねらいの膜厚に対して 0.5 μm 程度の差が発生した。よって設定した目標により近づけるために、更なる処理条件を検討することとした。

外気温 10°C で塗装をおこなうと塗膜厚さが薄くなる理由は、振り切り工程において塗料が振り切られていくと同時に希釈剤も蒸発するが、外気温が低いと蒸発しにくくなり、塗料の粘度上昇が遅くなるためであると考えた。

それを確認するために、外気温違いで 20 mL の塗料を直径 65 mm のピーカ内で攪拌したときの粘度上昇の違いを確認した。その結果を Fig. 20 に示す。

この結果から外気温が低いと粘度上昇が遅く、外気温が高いと粘度上昇が早くなることがわかった。つまり、粘度上昇を季節に影響せず一定にする必要がある。もう一つの要因として外気温が異なると同じ粘度の塗料であっても希釈剤の量が異なることも考えられる。本塗料は有機物であるため、温度によって塗料自体の粘度が変わる。そのため、一定の粘度とするために加える希釈剤の量が異なることに

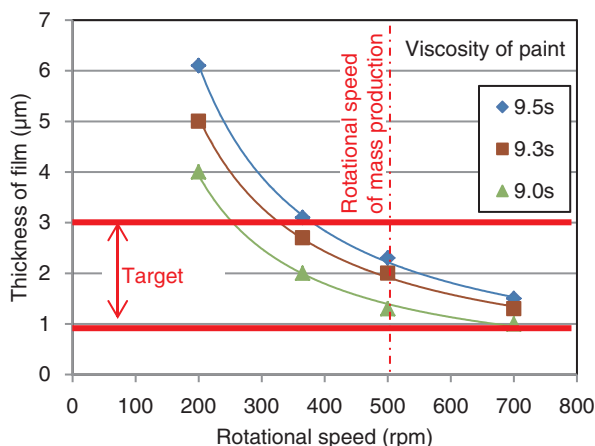


Fig. 19 Relationship between rotational speed of centrifuge and thickness of film for different paint viscosities

なる。その結果、振り切り直後の塗料の膜厚が同じであっても、希釈剤が蒸発し、硬化した後の塗膜の厚さは同じ値とならない。そこで実際の塗膜になる塗料成分の量の違いを確認するために、異なる外気温下で粘度が同一となるように調整した後、塗料の加熱残分を測定した。測定は JIS K5601-1-2 に基づいておこなった。その結果を Fig. 21 に示す。

粘度調整時の外気温 15°C の場合と 25°C の場合で加熱残分に 3% の差が確認された。これらの結果から、外気温が変化する場合は遠心振り機の回転数と塗料の粘度を決めただけでは求める膜厚を得られないことがわかった。

しかし外気温ごと管理条件を設定するのは現実的ではなく、また通常の霧化塗装のように外気温を一定にすることも容易ではない。また加熱残分管理は時間がかかり生産性が低下する。そこで、外気温の違いを除外するために、塗料の温度と被塗物の温度を一定にすることを考えた。温度影響を抑えるために塗料と被塗物の温度を同一にすることで、希釈剤の蒸発速度が一定となることをねらった。また塗料の温度が一定であれば、塗料の粘度管理のみで加熱残分を一定にすることができ、処理条件の管理も簡便にできる。そこで外気温を 10°C とし、塗料温度と被塗物温度を 28°C まで加温した上で処理したときの塗膜厚さを Fig. 22 に示す。

外気温が 10°C であっても塗料と被塗物を加温することで、外気温が 35°C のときとほぼ同等の膜厚が得られた。

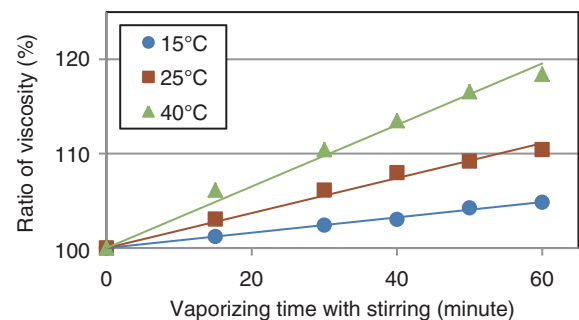


Fig. 20 Change viscosity of each temperature

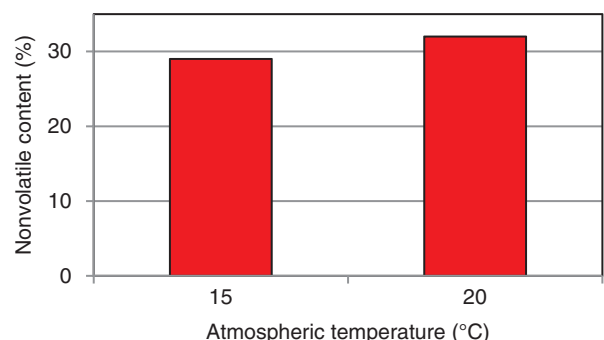


Fig. 21 Nonvolatile content of same viscosity paint under each room temperature

この結果が示すように、外気温差により生じる膜厚の差に対しては、塗料と被塗物の温度の調整により一定の膜厚を得られることが確認された。

3.4.2. 浸漬塗装の焼付け条件設定

続いて、塗料の基材として選定したポリシロキサン系塗料を硬化させるのに必要な温度条件を検討した。先に述べたように、本基材は架橋密度が高く、耐食性も期待できる。本塗料の架橋メカニズムは二つのシロキサンに熱を加えることにより OH 基から H_2O が脱離する脱水縮合であり、熱のみで反応が進む。よって塗料を硬化させるには、脱水縮合に適正な熱を加えねばならない。そこで、まず、選定したポリシロキサン系塗料で推奨されている加熱条件で焼付けをおこない、適正であるかを確認した。まず、ボルトに最も反応に時間がかかるようにするため、塗装膜厚が $3\mu m$ となるように塗料を塗布し、推奨されている $140^\circ C \times 20\text{ min}$ で焼付けたところ、良好な耐食性を有することが確認できた。

但し、二輪車用の黒色ボルトは、油圧式ブレーキシステムに使われることも多い。よってブレーキフルードがかかることも考えられる。しかしブレーキフルードは塗膜を溶解させやすいため、黒色ボルト用の塗膜はブレーキフルードに対する耐性が必要となる。そこで、塗装したボルトを $200^\circ C$ で加熱したブレーキフルードに浸漬した。 $200^\circ C$ はブレーキフルードが使用できる限界温度である。その結果、塗装皮膜が溶解する事象が発生した。そこで $140^\circ C \times 20\text{ min}$ で焼付けた塗膜は、ブレーキシステムには適用できないと判断した。その原因としては、未反応部分が一部残っているためと考えた。一般の塗装では空気中の塵などが硬化前の塗装面に付着することによる外観不良が発生しやすい⁽¹⁶⁾。その場合、その不良部位だけを研磨し、再度塗装するリコートという外観補修がおこなわれる。リコートを施すときには、一回目の塗装と二回目の塗装の密着が課題になることがある。一般に、一回目に塗布された塗膜

表面に未架橋部分が残っていると二回目に塗装された塗膜との密着性が確保しやすい。よって少し未架橋部分を残す焼付け条件がしばしば推奨されている。今回の推奨値もリコートが前提の温度条件であると考えられる。しかし、本開発における浸漬塗装はねじ精度を満足させるために、塗膜は1層で設計している。そのため、リコートにより塗膜を2層とすると膜厚目標値の上限を超えることが容易に予想される。よってリコートによる外観補修は許容できない。したがって、1層目と2層目との密着性を確保することを目的とした未架橋部分を残す必要はないと考え、焼付け条件を変更することとした。

まず、本開発塗料を塗布したボルトを用意し、焼付け温度を変えて各 20 min 焼付けたテストピースを作製した。これらのテストピースをブレーキフルードで浸漬したのちに外観が変化するか確認した。その結果、Fig. 23 に示すとおり、塗膜を $180^\circ C \times 20\text{ min}$ ですれば、加熱したブレーキフルードへ浸漬されても溶解等の塗膜劣化が起こらないことが確認できた。以上より、焼付け温度は $180^\circ C \times 20\text{ min}$ 以上とした。

これに対して、焼付け温度の高過ぎや時間の長過ぎは、めっきの酸化を招き、想定した耐食性が得られないことも考えられる。そこで高温で長時間の焼付けをおこなっても劣化を起こさない条件を設定することとした。本開発で用いている焼付け炉は投入から、取出しまでの時間が 60 min であるため、それ以上焼付けられることはない。その範囲内で条件を設定するとともに、あわせて、工程イレギュラによるライン停止を想定して 120 min まで確認しておくこととした。

$180^\circ C$ から $20^\circ C$ ずつ温度を上昇させ、各温度で焼付け時間を変えて焼付けをおこなったサンプルについて、SST、480 時間の耐食性試験をおこなった結果を Fig. 24 に示す。

この結果、 $240^\circ C$ で 60 min 焼付けた場合、耐食性が著しく低下することがわかった。そこで、焼付け条件範囲は $180^\circ C$ から $220^\circ C$ 、時間は 20 min から 60 min とした。なお、その温度範囲ではライン停止があったとしても、直ちに不具合につながることはないこともあわせて確認できた。

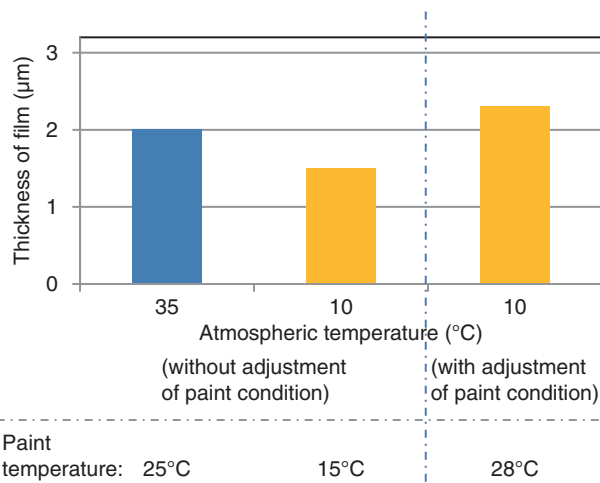


Fig. 22 Thickness of film under various seasons



Appearance of coating bolts immersed in brake fluid after baking at $140^\circ C$



Appearance of coating bolts immersed in brake fluid after baking at $180^\circ C$

Fig. 23 Appearance of coating bolts immersed in brake fluid after baking at different temperatures

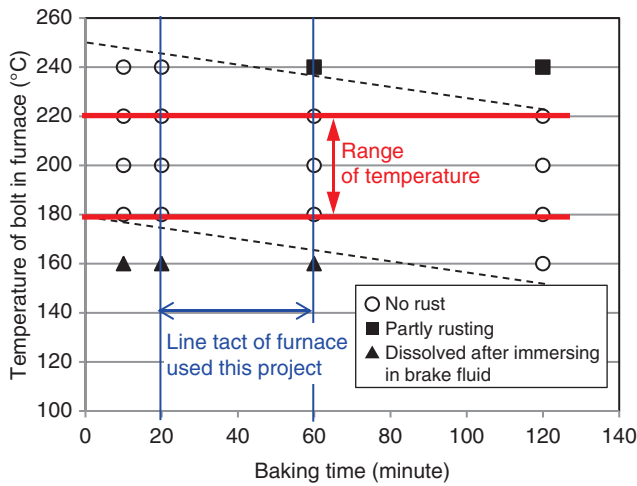


Fig. 24 Corrosion resistant confirmation result of baking temperature distinctiveness

4. 二輪用ボルトへの適用とその効果

4.1. 外観確認

実際にボルトに本開発手法を適用し、外観確認をおこなった結果を Fig. 25 に示す。下地に黒色化成処理皮膜があることで、色むらは発生していない。また、初期外観の L^* 値は 28 を下回り、黒クロムめっきと同等以上の外観を付与することができた。

続いて、締め付けをおこなった後の外観を確認する。M6 のボルトを用いて規定のトルクで締め付けた後の外観を Fig. 26 に示す。

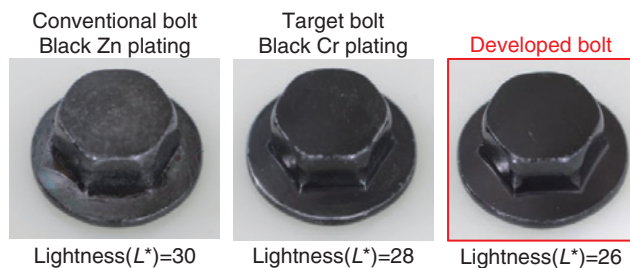


Fig. 25 Appearance of bolts

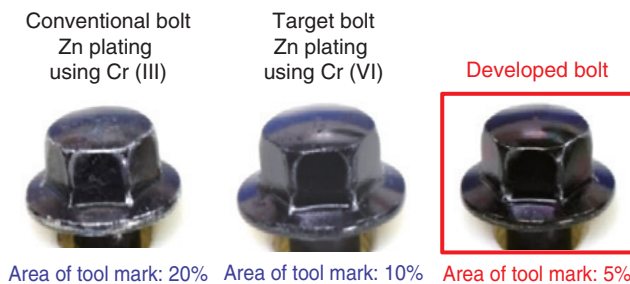


Fig. 26 Appearance of bolts after tightening

4.2. 耐食性確認

従来品と開発品のボルトをテスト車に取付け、実際の使用環境を想定したテストモードで腐食促進テストをおこなった結果を Fig. 27 に示す。この結果より十分な耐食性を有していることが確認できた。

4.3. 耐候性確認

JIS K5600-7-6 に準じた屋外暴露試験場にて 1.5 年暴露し退色度合いを測定した。JIS Z8729 に基づき色差 ΔE^*ab を確認した結果を Fig. 28 に示す。

Count of test cycles		4	12
Bolt of handle holder	Appearance		
	Developed (Upper)	No rust	No rust
	Conventional (Lower)	WR: 3%	WR: 50%
Screw of master cylinder	Appearance		
	Developed (Right)	No rust	No rust
	Conventional (Left)	WR: 3%	WR: 100% RR: 5%
Oil bolt of caliper	Appearance		
	Developed (Upper)	No rust	WR: 1%
	Conventional (Lower)	WR: 1%	WR: 100%

WR: Area ratio of white rust
RR: Area ratio of red rust

Fig. 27 Appearance of bolt after corrosion test

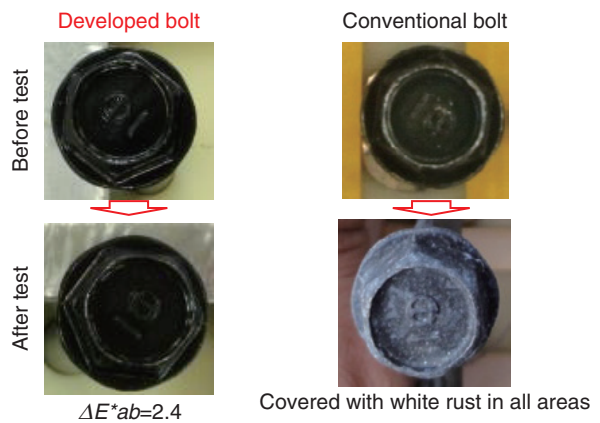


Fig. 28 Appearance before and after outdoor exposure test

着色に顔料を選択したため著しい変色は認められない。なお、従来品は白錆に覆われていたため変色の確認はできなかった。この結果により、腐食を含めた変色は現行表面処理よりも小さいため、現行品からの切り替えは可能と考えた。

4.4. 締付テスト確認

座面を SP, A6061, 塗装の3種で従来材との摩擦係数を比較した結果を Fig. 29 に示す。尚、サンプル数は10個で $\pm 3\sigma$ (標準偏差)の幅を表している。この結果より、座面がどのような材質であっても、本開発仕様の摩擦係数はばらつきは小さく、また従来材の範囲内であることが確認できた。これは従来の表面処理が積極的に摩擦係数を調整したものではないため、ばらつきが多いと考えられるが、本開発材は摩擦調整剤により積極的に摩擦率の調整をおこなった結果と考える。

4.5. 膜厚確認

設定した条件の中で膜厚が最も厚くなる条件は遠心振切り機の回転数が最も小さく、粘度が最も大きいときである。一方で膜厚が最小となるのは、回転数最大、粘度最小のときである。これら二つの条件で処理したボルトのうちそれぞれ10本の塗膜の厚さを確認した。それらの平均値および最大値と最小値を Fig. 30 に示す。いずれの条件でも膜厚は目標とする1-3 μm の範囲に入った。黒色外観が不十分となることなく、締結時のかん合性を阻害しないことを確認した。

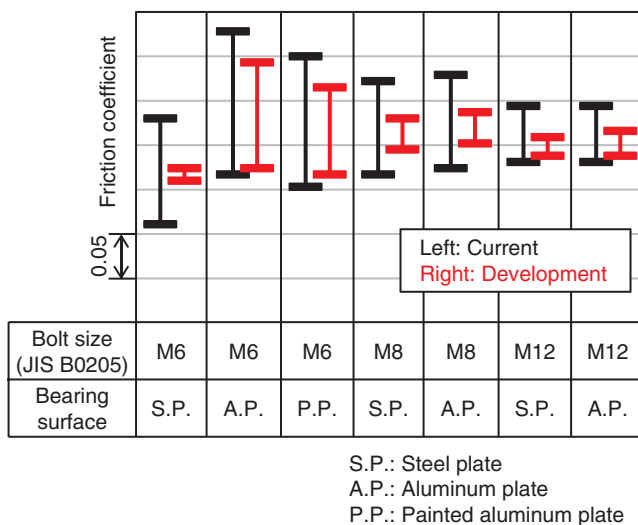


Fig. 29 Comparison of friction coefficient on various seating surfaces

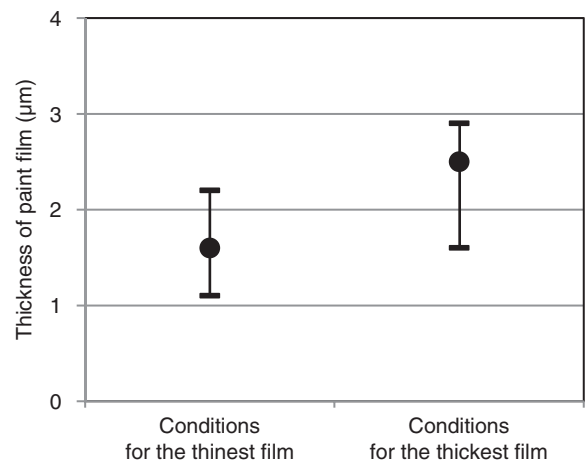


Fig. 30 Verification of film thickness deviations

5. 結論

黒色化成処理皮膜と浸漬塗装を組み合わせることで、二輪車の外観と機能要求に合致した黒色ボルト用の表面処理を開発することができた。以下に本開発で得られた知見をまとめる。

- (1) 黒色三価クロム化成処理皮膜を下地とし、その上に黒色浸漬塗装を施すという二段階で着色することで、ねじ精度を維持した上で均一な黒色外観をボルトに付与することができた。
- (2) 黒色三価クロム化成処理液の劣化メカニズムおよびその限界を明確にしたことで、塗装の下地となる黒色化成処理皮膜の色を定義することができた。同時に、設備停止が必要な処理液交換が不要になり、生産性が向上した。
- (3) 黒色三価クロム化成処理皮膜の目止め仕上げ処理を廃止することで、密着性が上がり、耐食性が向上した。また、塗装までの放置環境を規定することで、塗装下地としての黒色三価クロム化成処理皮膜の早期腐食を防ぐことができた。
- (4) 黒色塗料中に分散可能な摩擦調整剤を添加することで、求める摩擦率を有する塗膜を得ることができた。
- (5) 浸漬塗装で膜厚の厚さに寄与する因子を明確にすることで、季節変動にかかわらず、一定の膜厚を得ることができた。
- (6) リコート为前提としないことにより、プレーキフルードを使用する部位にも適用できる塗膜焼付け条件を設定できた。

本技術を用いることで、環境負荷物質を用いずとも二輪車の要求を満足することができる黒色を有した高品質なボルトが適用できることとなった。

なお、この新しく開発した皮膜は HyD-Coat (BLK) と命名されている。これは 2 種の材料を用いるという意味で Hybrid と 2 層で外観を与えるという意味で Dual、表面処理を表す Coat と黒色を示す BLK を組み合わせた造語である。

参考文献

- (1) 大阪府立産業技術総合研究所：亜鉛および亜鉛系合金めっきの防食性能, Technical Sheet, No.99040, (1999)
- (2) International Agency for Research on Cancer (IARC): IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, CHROMIUM, NICKEL AND WELDING, Chromium and chromium compounds, Volume.49, p.49-256, (1990)
- (3) 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, (2000)
- (4) Commission decision of 27 June 2002, amending Annex II of Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of Council on end-of-life vehicles. Official Journal of the European Communities. L170, p.81-84, (2002)
- (5) 滝川和則, 宮寺勉, 大塚利明, 白川敦士, 高島光男, 松岡洋二: 6 価クロムフリー表面処理技術の開発, Honda R&D Technical Review, Vol.17 No.1, p.117-123
- (6) 花田洋一郎, 肥後信司, 大久保英明, 奥村卓司, 鍋岡和之: 6 価クロム廃止をねらいとした 3 価クロメートへの代替技術研究・開発, KOMATSU TECHNICAL REPORT, Vol.55, No.162, p.2-14, (2009)
- (7) 柏田清治: 「コスマーNC」ノンクロム型亜鉛めっき用防食塗料, 塗料の研究, No.139 p.40-44, (2002)
- (8) 榎本英彦: 表面処理による黒色化技術, 表面技術, Vol.49 No.11, p.1140-1146 (1998)
- (9) 山本良雄: 黒色クロムめっきの原理と応用, 表面技術, Vol.49 No.11, p.1147-1152 (1998)
- (10) 高崎晴之: クロメート皮膜の乾燥方法と耐食性について, 実務表面技術, Vol.24, No.10, p.489-496, (1977)
- (11) 長谷川史: Zn めっき用 3 価クロムクロメート, 表面技術, Vol.53, No.6, p.376-379, (2002)
- (12) 吉本勇: ねじの締結体設計のポイント, 日本規格協会, p.49-53, (1992)
- (13) 吉本勇: ねじの締結体設計のポイント, 日本規格協会, p.166-168, (1992)
- (14) 井上学: 6 価クロムフリー黒色化成皮膜処理技術, MATERIAL STAGE, Vol.4, No.11, p.72-76, (2005)
- (15) 水町浩, 鳥羽山満: 表面処理技術ハンドブック, 株式

会社エヌ・ティー・エス, p.71-76, (2000)

- (16) 鎌苅剛敏, 岩村達也, 井村健吾: 塗装ラインの直行率向上における塗装環境について, 塗料の研究, No.154, p.38-41, (2012)

■著 者■



吉田 裕之



平山 博史



井上 学



加藤 靖裕



加藤 丈晴



高橋 孝治