

技術論文

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 Research and Development of Technology for Use of Trivalent Chromating as Substitution Aimed at Abolition of Hexavalent Chromium

花田 洋一郎
Yoichiro Hanada
肥後 信司
Shinji Higo
大久保 英明
Hideaki Ohkubo
奥村 卓司
Takuji Okumura
鍋岡 和之
Kazuyuki Nabeoka

6価クロムは、防錆用表面処理として広く使用されているが、環境負荷物質削減が社会的なニーズとして顕在化し、EUのRoHS規制（2006年）やELV指令（自動車廃車指令；2007年）⁽¹⁾⁽²⁾で6価クロムの使用が家電製品や自動車部品を対象に既に使用が禁止されている。また、建設機械を含む一般産業機械を対象としたEUのREACH規制では6価クロムが高懸念物質（SVHC）指定されたことをうけ、早期の6価クロム使用の削減が望まれている。

本稿では、6価クロムの使用廃止をねらいとし、高い防錆性能と安定した締結性能が要求される建設機械部品に適用可能な3価クロメート処理技術を確立した。その3価クロメート代替皮膜の耐食性、締結特性について、従来の6価クロメート皮膜と比較評価した結果を報告する。

Hexavalent chromium is widely used in rust preventive surface treatment. However, a reduction of substances hazardous to environment has been demanded socially and the use of hexavalent chromium in electric home appliances and automotive parts is already prohibited by the RoHS Directive (Restriction of the Use of Certain Hazardous Substance in Electrical and Electronic Equipment, 2006) and ELV (End-of-Life Vehicles Directive, 2007) of the EU.^{(1),(2)} Following the designation of hexavalent chromium as an SVHC (substances of very high concern) by the REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemical substances) Regulation of the EU covering general industrial machines including construction machines, an early reduction in the usage of hexavalent chromium is desired.

With the aim of abolishing the use of hexavalent chromium, Komatsu has established trivalent chromating technology applicable to construction machinery parts that require high rust preventive performance and stable fastening performance. This paper reports an evaluation of the corrosion resistance and fastening characteristics of the trivalent chromate substitution film as compared with the conventional hexavalent chromate film.

Key Words: 建設機械, 材料, 環境, 腐食, 6価クロム, 表面処理, ボルト, ナット, ファスナ

1. はじめに

6価クロムは、防錆用表面処理として広く使用されているが、6価クロムの強力な酸化作用から発がん性・変異原性・生殖毒性により有害物質として取り扱われている⁽³⁾。近年の地球環境問題への意識の高まりの中、環境負荷物質削減が社会的なニーズとして顕在化し、表1のように、2006年にはEUのRoHS規制で電気電子部品への使用が禁止され、2007年7月以降は、EUのELV指令（自動車廃車指令）にて自動車部品への使用が禁止された。また、

建設機械を含む一般産業機械を対象とするEUのREACH規制で、6価クロムが高懸念物質（SVHC）指定されたことをうけ、2011年以降は、EUで新規に販売・生産する建設機械部品に6価クロムが0.1%以上含有する場合は、その使用総量の届け出が必要となる恐れがあり、さらに使用制限物質に追加される可能性もあるため、早期の6価クロム使用の削減が必要である。

表 1 自動車・電気電子部品の 6 価クロムの環境規制等

6 価クロムの環境規制等		2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012~
欧州廃自動車 (ELV) 指令	規制有害物質		7月	定員9名以下の乗用車/バス、総重量3.5t以下のトラック、3輪自動車				
電気電子製品 (RoHS指令)		7月	家電、通信機器 他					
日本自工会 目標		(達成済み)	1月	乗用車、商用車、二輪				
REACH規制の 要求・義務	<成形品> 有害物質 (SVHC)		○ 7月施行	SVHC リスト公表○ 10月	リスト追加○ 12月	ユーザ問合わせへの回答・風下ユーザへの含有情報開示 (認可/制限指定の可能性) 6月 届出 (当初分) 届出期限 届出 (追加登録分)		

建設機械に使用される 6 価クロムの使用されている防錆処理として、下記の 3 つの表面処理がある。

- (1) 塗装 (下塗りなど、但し社内規制で廃止済み)
- (2) 亜鉛めっきの上層の 6 価クロメート処理
- (3) 亜鉛末クロム酸化成皮膜 (商標名 ダクロ処理⁽⁴⁾)

本稿では、6 価クロメート処理の代替処理として、高い防食性能と安定した締結性能が要求される建機部品に適用可能な 3 価クロメート処理を選別適用し、その 3 価クロメート皮膜について、耐食性、締結特性を評価し、従来の 6 価クロメート皮膜と比較評価した結果を報告する。

表 2 に当社での 6 価クロム廃止対象となる防錆処理と適用部品例をまとめるが、上記 (1) に示す塗装の下地処理は既に廃止していること、(3) に示す亜鉛末クロム酸化成皮膜処理は当社では使用量が少なく、代替技術が既に確立しているので、上記の (2) の亜鉛めっきの表面処理として使用される 6 価クロメート処理の代替技術について検討した。

表 2 建設機械部品用 6 価クロムフリー防錆処理

分類	6 価クロム含有材料	6 価クロム防錆処理	6 価クロムフリー防錆処理	適用部品例
亜鉛系めっき	電気亜鉛めっき	6 価クロメート	3 価クロメート	ファスナ、油圧ホース口金、油圧配管コネクタ
	電気亜鉛-鉄合金めっき			
亜鉛末粉末処理	亜鉛末クロム酸化成皮膜	ダクロ処理	ジオメット処理 デルタプロテクト処理	ファスナ、油圧配管コネクタ、ピン廻り止めピン
チューブ	一重巻き鋼管	6 価クロメート+ (フッ素樹脂コート)	3 価クロメート+フッ素樹脂コート	グリース配管
	二重巻き鋼管			ブレーキ配管
鋼板	電気亜鉛めっき鋼板	塗布型クロメート	クロムフリー鋼板およびカチオン塗装	燃料タンク、作動油タンク
	溶融亜鉛めっき鋼板			ブラケット類

2. 6価クロムフリー防錆処理皮膜の選定と技術課題

2.1 亜鉛めっきの上層のクロメート処理の現状

亜鉛めっき上の6価クロメート処理は、建設機械のボルト、ナット、ワッシャ（図1）、油圧ホース口金（図2）や油圧配管のコネクタ（図3）、配管の防錆処理として広く使用されている（図4）。現在では、3価クロメート処理への代替が進んでいるが、その技術課題について述べる。



図1 締結部品

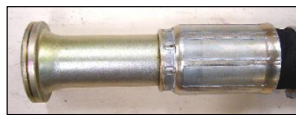


図2 油圧ホース口金



図3 油圧部品コネクタ

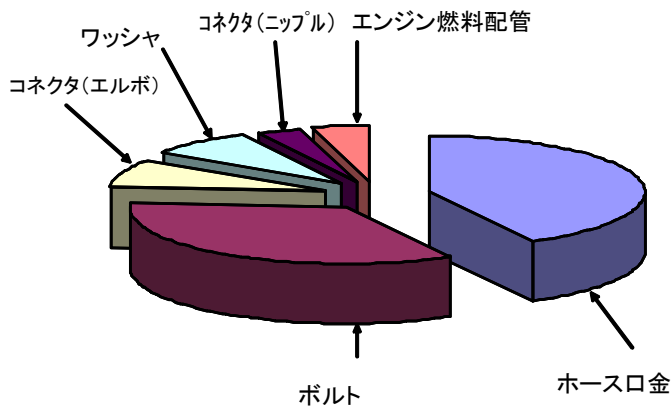


図4 当社の6価クロメート代替対象部品比率

当社の締結部品は大型建機にも使用され、自動車メーカーや家電メーカーでは一般的には使用されない大型ボルト（呼び径 M16 以上）などの締結部品の使用量が全体の半分以上を占める（図5）ことから、これらに適用可能な6価クロメート処理の代替が急務であるが、大型ボルト等の3価クロメート処理についての技術蓄積がほとんどなく、その技術開発や評価技術が不可欠である。

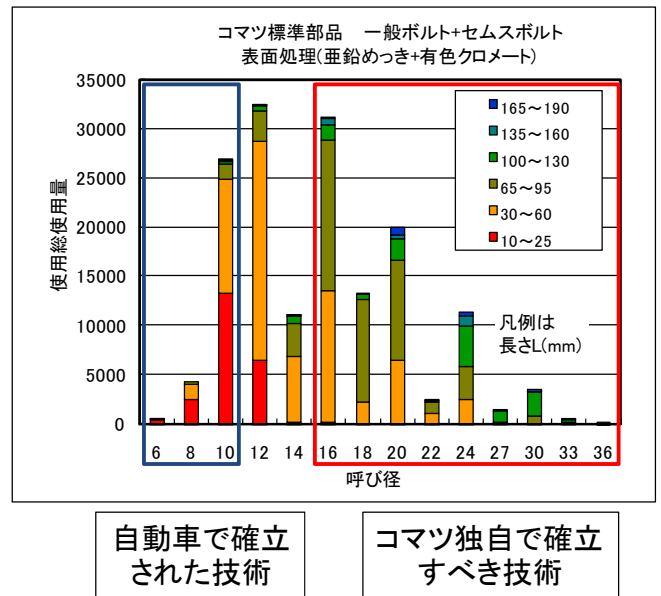


図5 当社での対象ボルトのサイズ別使用状況(重量比)

また、建機部品のボルトメーカーの表面処理が、外注処理に依存しているケースが多く、ねらいとする3価クロメート皮膜は、汎用性があり、切り替え状況が外観から容易に判別可能でコスト変動が少ないことなどの部品調達部門の課題を満足することが不可欠である。また、建設機械は過酷な環境で使用されることから、6価クロメートの代替技術の開発課題は下記のとおりである。

- 1) 6価クロメート皮膜と同等の防錆性能
- 2) 6価クロメート皮膜と同等の摩擦係数を有すること

2.2 6価クロメート処理の代替技術の選定

3価クロメート処理は、自動車や家電で6価クロメート処理の代替として幅広く使用されるようになっている。(5) 自動車や家電で、3価クロメート処理への代替のすすんだ理由は、3価クロメートの生産設備を6価クロメート処理の同じ生産ラインの中に増設することで対応できることや、6価有色クロメートから3価有色クロメートへの代替では、色あいが黄色系から白色系に変わるため、外観で容易に6価クロメートと3価クロメートとの識別が可能であるためと考えられる。

また、電気亜鉛めっき上の3価クロメートのさらなる防食性能を向上させるために、亜鉛—鉄めっきの3価クロメートや亜鉛—ニッケルめっきの3価クロメートのようにクロメート層の下地の亜鉛めっき層を合金化した処理がある(図6)。特に耐食性の要求される自動車部品等(ブレーキ配管)に使用されている例があるが、処理可能なメーカーが限られており、調達性の問題やコストが高い理由があるため、亜鉛めっき合金の3価クロメートへ全面的に切り替えるのが難しい問題がある。

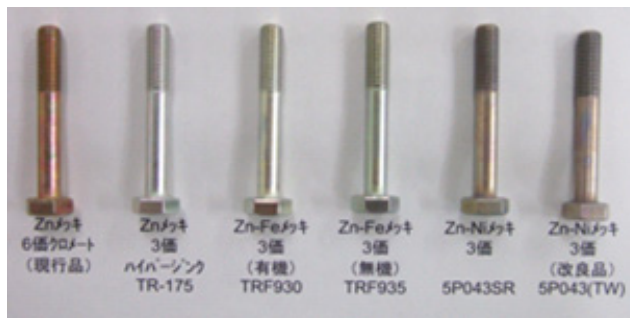


図6 各種亜鉛合金鍍金の3価クロメート処理

そこで、コマツの建設機械部品には亜鉛合金めっきの3価クロメート処理については代替技術対象から外し、生産性、調達性の良い家電製品や自動車部品で既に技術確立が進んでいる亜鉛めっきの3価クロメート処理を6価クロメート処理の代替候補として選定した。

2.3 代替材料(3価クロメート)の組成

6価クロメート層と3価クロメート層の比較を図7に示すが、6価クロメート層は、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無機皮膜である。

【代替材料組成】

めっき金属	クロメート	従来材(6価クロム)	変更材(6価クロムフリー)
Zn (STEP1切替済み)	黄色	<p>0.1~0.3 μm 6価クロメート皮膜 $Cr_2O_3 \cdot CrO_3 \cdot xH_2O$ 3価クロム 6価クロム</p>	<p>0.3~0.5 μm 3価クロメート皮膜 $Cr_2O_3 \cdot M_aO_b \cdot yH_2O$ (M: Si, Co)</p>
Zn-Fe	銀白色		
Sn-Zn	淡黄色		
Zn-Ni			
Zn	黒色 (緑色) ↓ 黒色	<p>仕上6価皮膜 $Cr_2O_3 \cdot CrO_3 \cdot xH_2O$ 0.5~1.5 μm 黒色6価クロメート皮膜 $Cr_2O_3 \cdot CrO_3 \cdot M_aO_b \cdot xH_2O$ 着色成分 (M: P, Ag, Fe, Ni)</p>	<p>仕上皮膜 $Cr_2O_3 \cdot M_aO_b \cdot yH_2O$ (M: P, Co) 0.5~1.5 μm 黒色3価クロメート皮膜 $Cr_2O_3 \cdot M_aO_b \cdot yH_2O$ (M: P, Co, Fe, Ni)</p>
Zn-Fe			
Zn-Ni			

図7 クロメート処理皮膜構造(6)

3 価クロメート層は、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 価のクロム塩の皮膜コバルトなどの金属塩を含む構造となっている。滝川らは、各種亜鉛めっき上の 3 価クロメート層の GDS（グロー放電発光分光法）による深さ方向の元素分析を行い、**図 8** のように、表層から深さ 100~150 μm 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 50nm 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 層構造となっていると報告している。⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾

3 価クロメートは、この緻密なシリカ層を有することで耐食性を確保されていると考えられている。以下、3 価の耐食性、締結性を 6 価クロメート層と比較し、代替技術として妥当であることを確認したので報告する。

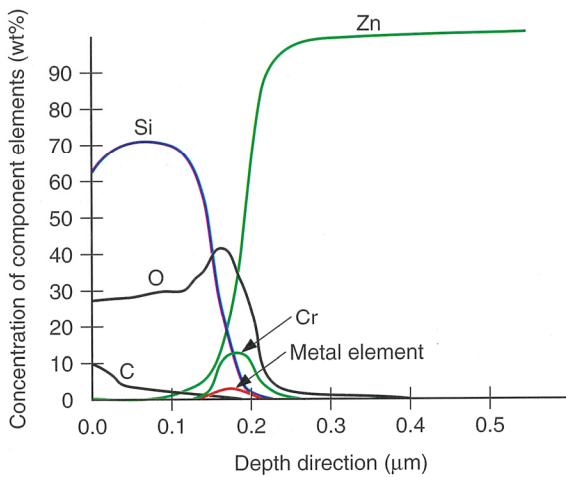


図 8 亜鉛めっき層上の 3 価クロメート層の各種元素の濃度分布⁽⁸⁾

3. 3 価クロメートの防錆性能

3.1 3 価クロメートのサンプル製作

耐食性評価および摩擦係数の評価のための部品試作については量産と同じロットサイズで、実際の電気亜鉛めっきおよび 3 価クロメートの処理ラインで処理して評価した。また、薬液メーカーの研究室での試験処理装置で処理したものも比較対照試験も実施し、工程内での打痕、疵も含めた耐食性試験評価比較を 6 価クロメート品と 3 価クロメート品で比較調査を実施した。

3.2 耐食性試験方法

建設機械のクロメート処理部品については家電や自動車と大きく異なる点は、外装部品で多用されていることである。ボルトを塗装処理しない状態の 6 価クロメート層が外面に露出したまま使用されることが多々あるのに対して、自動車部品ではエンジンフード内などで使用されることが多く、建設機械部品の防食性能の要求レベルは、自動車部品や家電製品と比較して著しく高い。そのような背景から、当社の耐食性評価基準は自動車部品や家電部品の要求レベルより格段に厳しいものとなっている。

一般的に、耐食性試験は、塩水噴霧試験は JIS Z2371 に基づいて、塩水を連続的に噴霧する方法で実施されることが多いが、当社の耐食性評価の社内規格、塩水を断続噴霧し、塩水噴霧停止時間を設けることで、塩水が濃化することにより、白錆が発生しやすい環境試験となっている。社内試験結果から、本試験は通常の JIS 試験より白さび発生を加速させるため、早期の試験判定ができる利点があることと通常の塩水噴霧試験装置を使用できる利点がある。本稿の耐食性試験はすべて下記の**表 3**のコマツ耐食性試験方法で実施した。

表 3 代替処理 (3 価クロメート) の耐食性評価方法 (当社) と JIS 試験との相違

	コマツ試験標準 (コマツ固有試験)	JIS 試験標準 (JIS Z2371)
噴霧室温度	35±2℃	
塩水濃度	5±1% NaCl 溶液	
噴霧溶液の pH	中性(pH 6.5~7.2)	
塩水噴霧方法	断続噴霧 (8 時間塩水噴霧後, 16H 塩水噴霧停止で休止) 上記のサイクルを指定時間繰り返す。	連続噴霧

3.3 耐食性試験結果

2006年当初のプロジェクト開始時期での3価クロメート品のボルトの傷の有無による耐食性試験結果を図9に示すが、当社の耐食性試験での白さび発生を抑止するには、クロメート層の疵や打痕を低減することが必要であることが判明した。当社規格の耐食性試験は前述のように、断続噴霧の影響で、塩水が濃化して疵に濃化した塩水がクロメート層下の亜鉛めっきの腐食（白さび）を加速するものと考えられる。

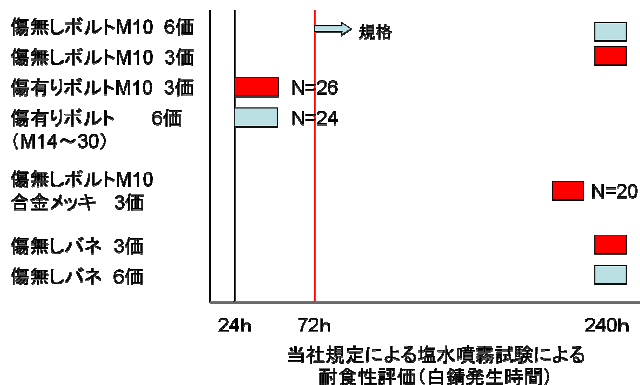
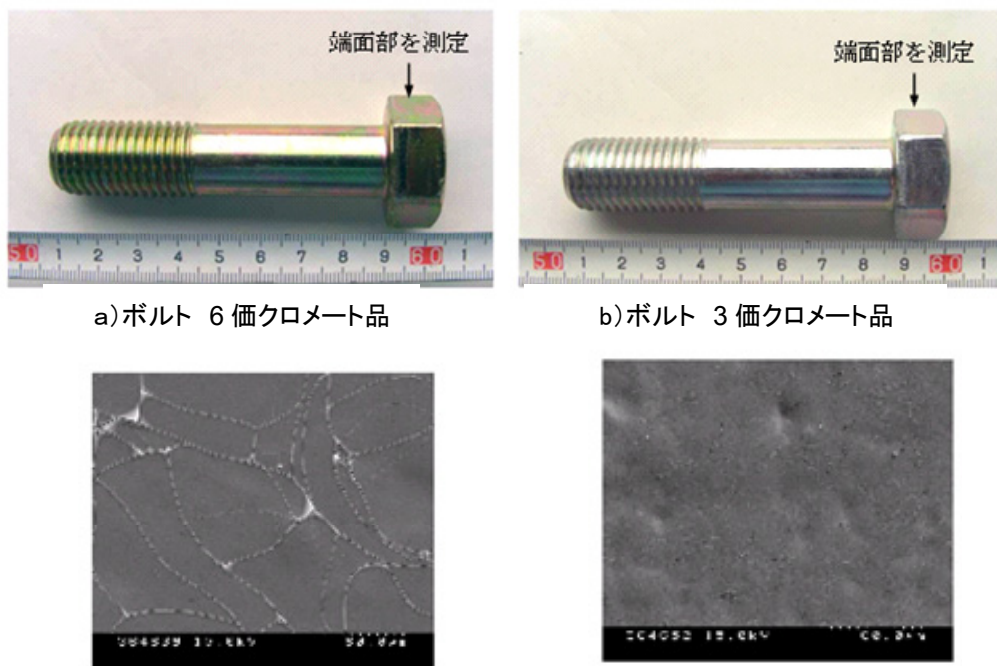


図9 耐食性試験結果

3.4 高耐食性3価クロメート処理の表面組織

3.3の結果から、耐食性改善には6価、3価を問わず、クロメート層の表面状態が重要であることがわかった。前項2で述べたように、6価クロメート処理では、疵による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、高い防錆性が得られるのに対して、3価クロメートでは表面層のコロイダルシリカ層と下層部に3価クロムの皮膜にコバルトなどの金属塩を含む構造になっている。耐食性の向上には、表層のコロイダルシリカ層の欠陥をなくし、かつ靱性の高い膜にする必要があるため、組織の最適化を実施した。

改善した3価クロメート皮膜処理を観察するため、処理品のボルトの表面をSEMで観察した結果を図10に示す。6価クロメート皮膜では多数のひび割れが観察されるのに対して、改善品の3価クロメート皮膜は緻密な表面でひび割れがほとんど観察されない。

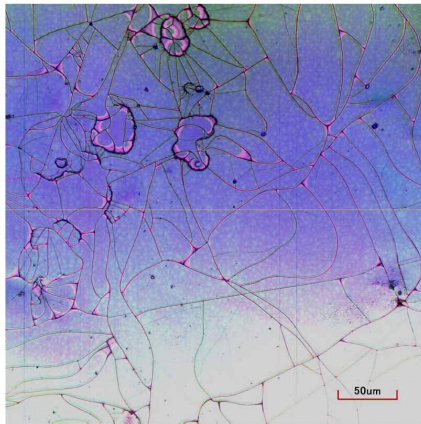


a)ボルト 6価クロメート品の SEM 観察結果 a)ボルト 3価クロメート品の SEM 観察結果

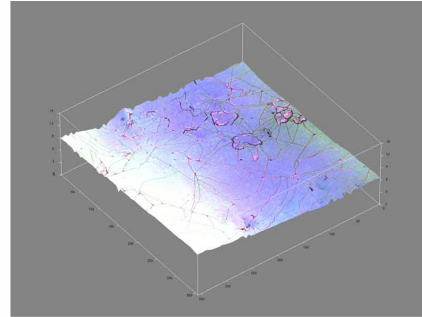
図10 高耐食性3価クロメート皮膜の表面観察結果

さらに共焦点画像での観察結果を図 11 に示すが、6 価クロメートでは多数のひび割れが観察されるが、表面粗さは $0.34 \mu\text{m}$ 程度であり、3 価クロメート層は緻密なシリ

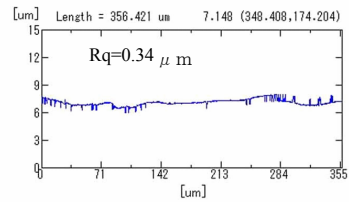
カ層で形成されるが、表面粗さは $0.54 \mu\text{m}$ と若干面粗さの違いが見られた。



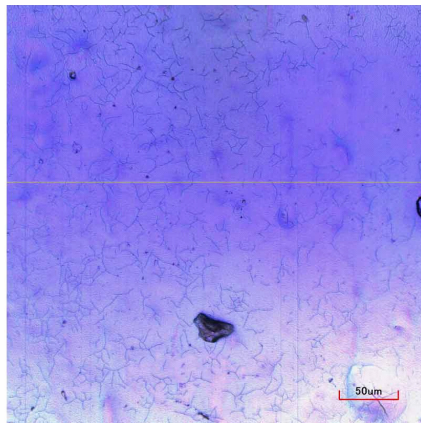
a) ボルト 6 価クロメート品の共焦点画像



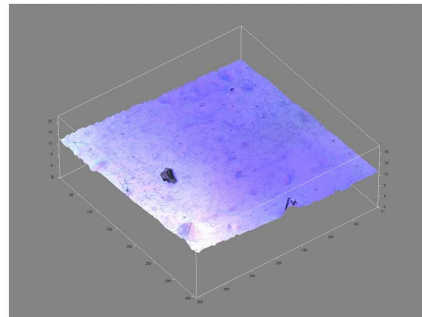
b) 3 次元画像



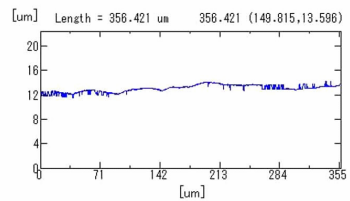
c) 粗さデータ



d) ボルト 3 価クロメート品の共焦点画像



e) 3 次元画像



f) 粗さデータ

図 11 共焦点顕微鏡によるボルト（6 価クロメート品、3 価クロメート品）表面の観察結果

3.5 高耐食性3価クロメート処理の断面組織

図12に6価クロメート層と3価クロメート層の断面組織のSEMでの観察結果を示すが、6価クロメート層は一層で形成されるのに対して、高耐食性3価クロメート層は2層構造になっている。図13のEPMA分析の結果から、3価クロメート層の表面層はコロイダルシリカ層と考えられる。

3.6 高耐食性3価クロメートの耐食性試験結果

前項に示した3価クロメート層の耐食性試験結果は図14に示すが、240hの塩水噴霧試験で6価クロメート品とほぼ同一の耐食性を示すことがわかった。

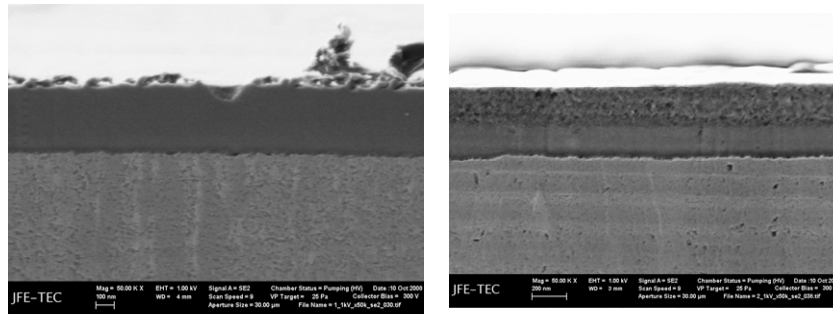


図12 6価クロメート品(左)、3価クロメート品(右)の断面の観察結果

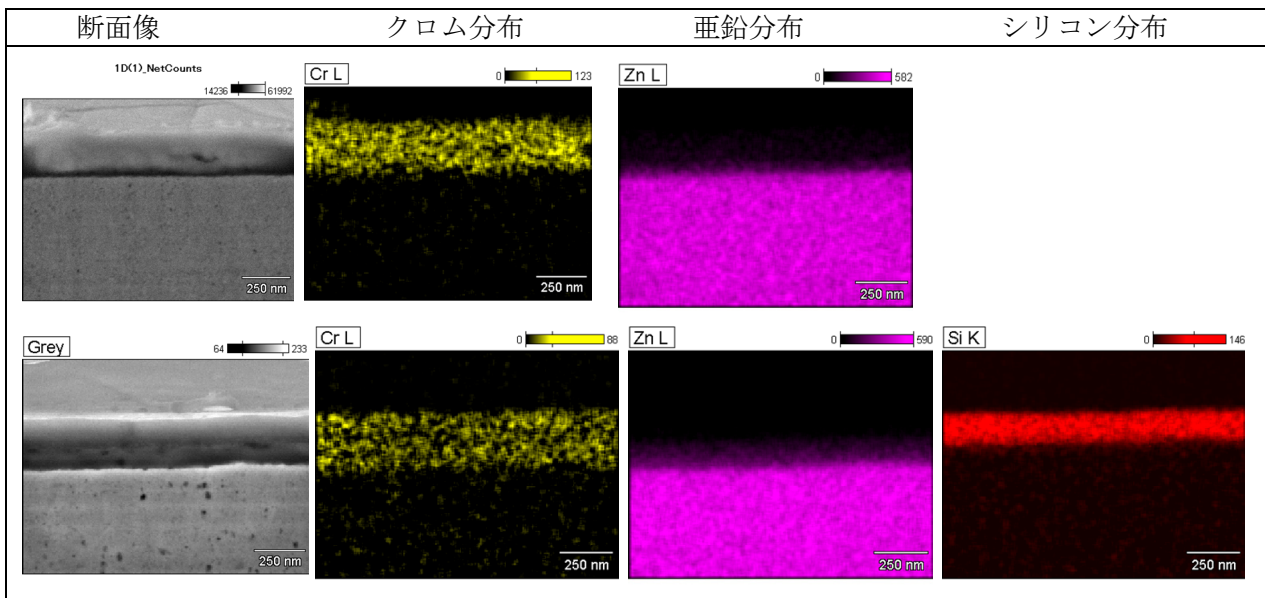


図13 6価クロメート品(上段)、3価クロメート品(下段)の断面組成像の観察結果

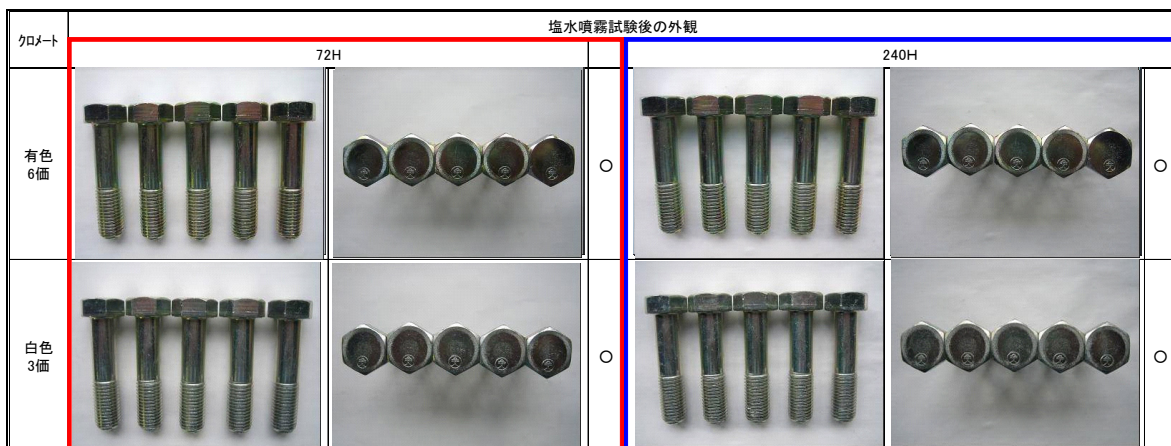


図14 当社規格による塩水噴霧試験による耐食性評価結果

4. 3価クロメートの締結性能

4.1 高耐食性3価クロメートの締結性能

6価クロメート層と3価クロメート層の摩擦係数を比較調査した。摩擦係数は自動車メーカ等で一般的に実施している総合摩擦係数で評価した。総合摩擦係数の算出は図15のとおりである。

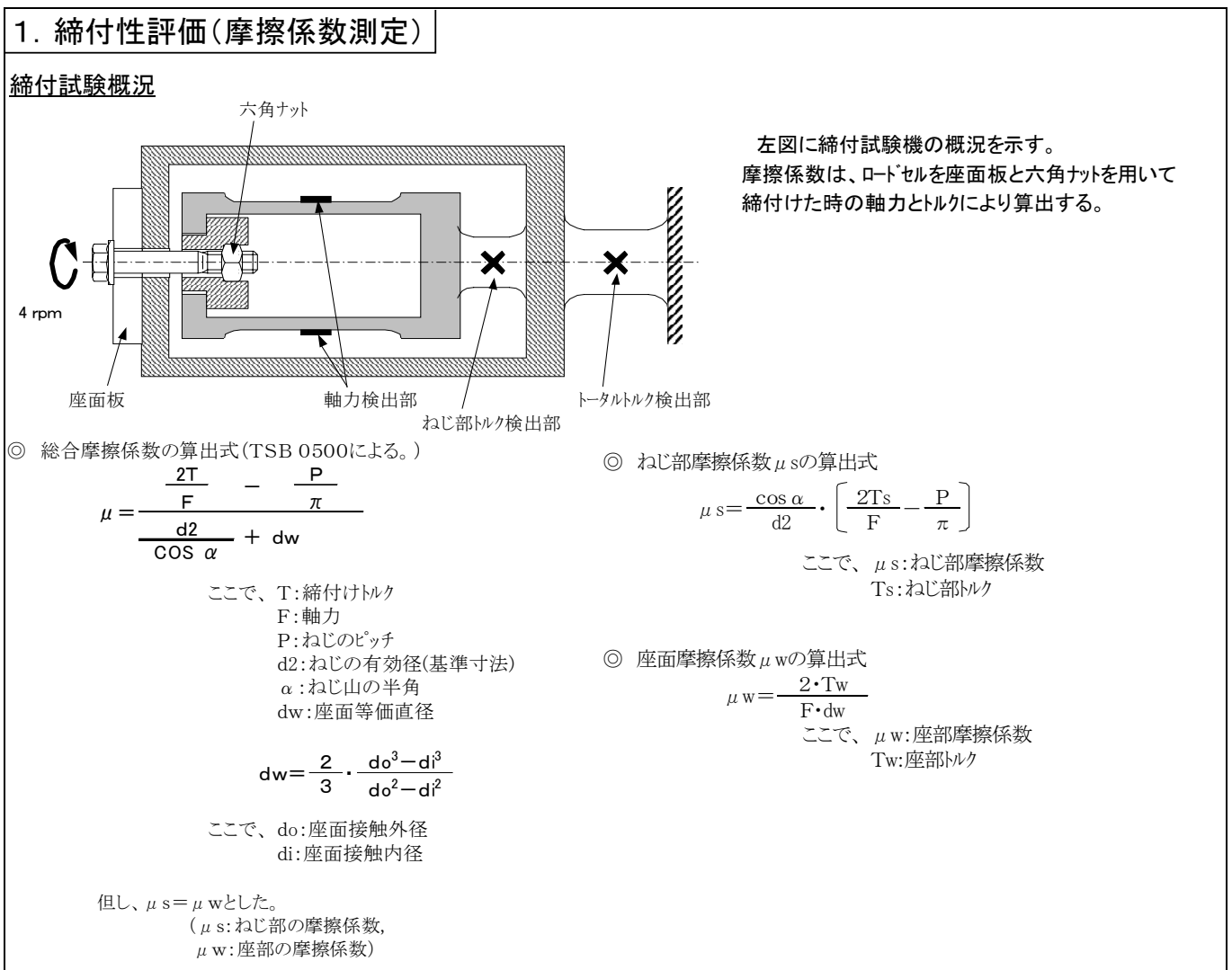


図15 ボルト締結試験概要と総合摩擦係数算出方法

試験条件は防錆油を塗布した状態で評価した。摩擦係数の測定は通常ではドライ（油添加なし）条件で測定することが一般的であるが、実際の使用は油成分が付着した状態で使用されることが多いため、ウェット条件での測定結果を示す。

高耐食性クロメートの M20, M22 のボルトでの 6 価クロメート品と 3 価クロメート品の摩擦係数を図 16 に示すが、3 価クロメートの摩擦係数は 6 価クロメートの摩擦係数とほぼ同等であることがわかった。

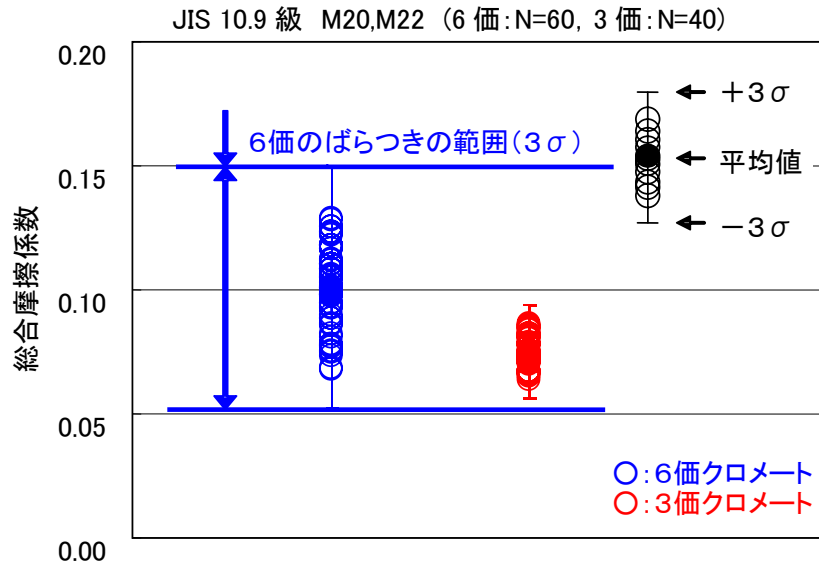


図 16 締結試験での 6 価クロメートと 3 価クロメート品の総合摩擦係数比較

4.2 締結試験後のボルトの表面観察

締結試験での 6 価クロメート品と 3 価クロメート品のばらつきの差異を調査するため、締結試験後の表面状態の EPMA 分析を実施した。図 17 に締結試験後の 6 価クロメート品表面の元素分析結果を示すが、摺動面に、鉄や亜鉛が検出されている。また、クロム元素が検出されない部分が存在することから、締結試験によって、亜鉛めっき層が剥離したことにより、その上層のクロメート層

まで剥離したことが認められる。亜鉛めっき層が剥離していることによって摩擦係数がばらついていることが考えられる。

同一トルク試験条件にもかかわらず、3 価クロメート品については締結試験後の表面状態の EPMA 分析の結果を図 18 に示すが、摺動面に鉄が検出されないことやクロム、亜鉛が前面に検出されることから、亜鉛層やクロメート層の剥離が少なかったことがわかった。

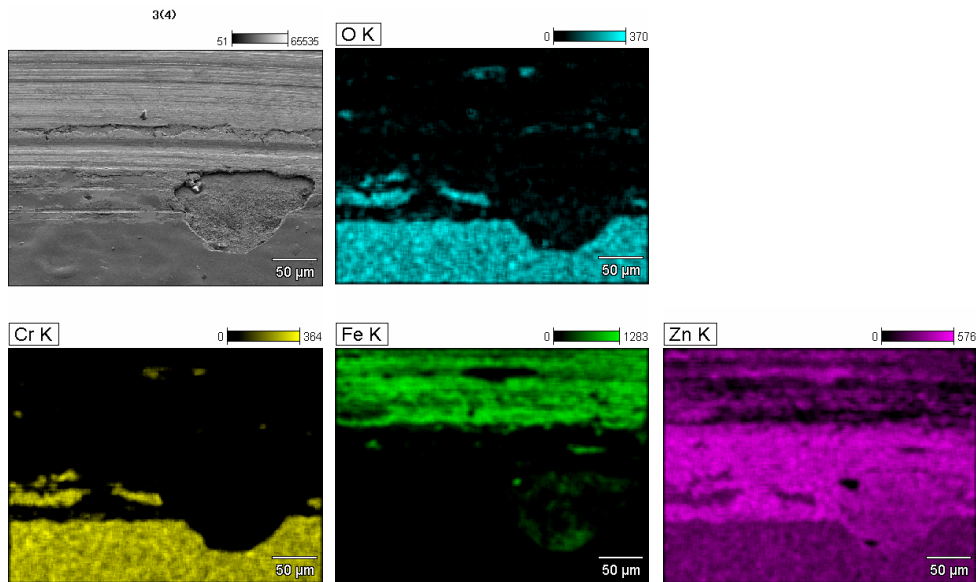


図 17 ボルト (M20, 6 価クロメート, 締結試験の実施後) の SEM-EDX マッピング
データタイプ: ネットカウント 倍率: 200 加速電圧: 15.0 kV

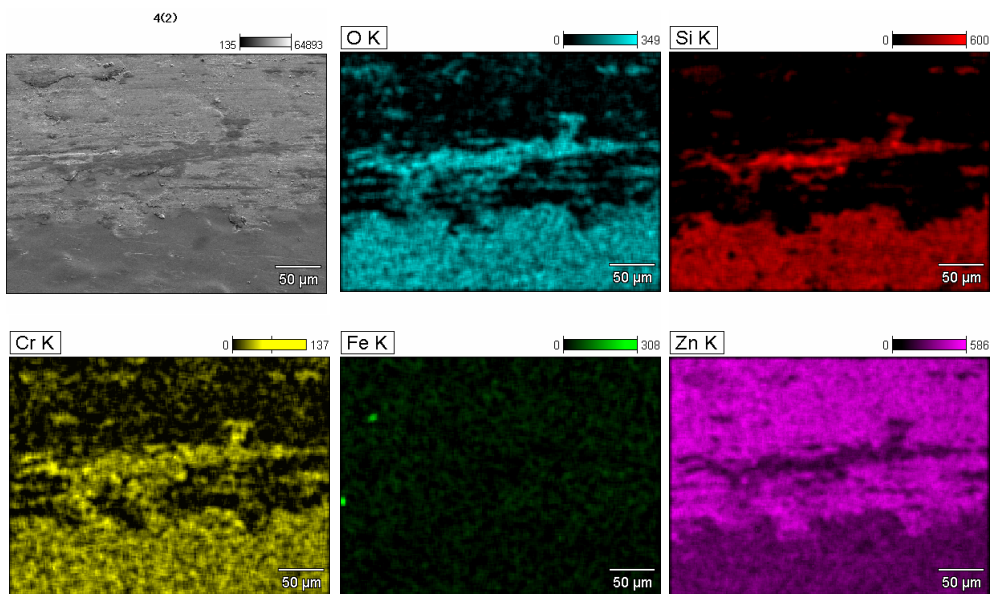


図 18 ボルト (M20, 3 価クロメート, 締結試験の実施後) の SEM-EDX マッピング
データタイプ: ネットカウント 倍率: 200 加速電圧: 15.0 kV

4.3 締結試験に供した調査品の表面硬さの結果

締結試験に供したボルト、ナット、ワッシャの表面硬度を微小硬度計を用いて測定した結果を図 19 に示す。

わずかに 3 価クロメート層の硬さが 6 価クロメート層と比較して低いことがわかった。

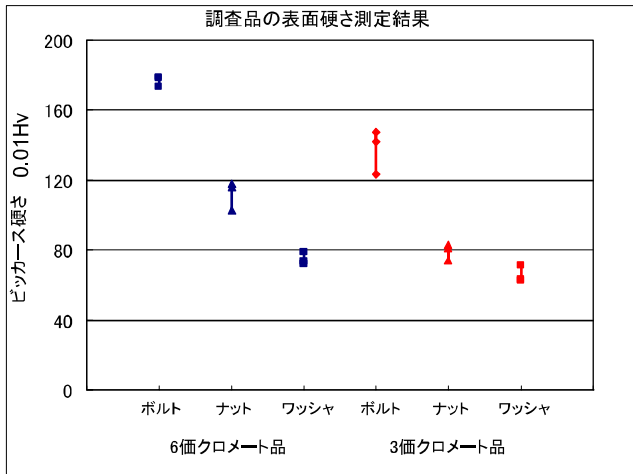


図 19 締結試験に供した調査品の表面硬度の硬さ測定結果

参考文献

- 1) 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, p81-84
- 2) Council Decision of 20 September 2005 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, p69-72
- 3) 化学物質評価機構「既存化学物質安全性 (ハザード) 評価シート」(酸化クロム(VI))
- 4) 日本ダクロシヤムロック社資料
- 5) 牧野ら, 環境負荷物質削減に向けた取組み, TOYOTA TECHNICAL REVIEW VOL. 53, No 219, p60-63 (2004-8)
- 6) デンソー環境報告書 2005 年版
- 7) 滝川ら, 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, p119 (2005-4)
- 8) 加辺ら, 6 価クロムフリー表面処理技術開発, 日産技報 No 58, p24-28 (2006-3)
- 9) 若江ら, ねじ部品用 6 価クロムフリー表面処理皮膜の評価法と現状, いすゞ技報 No 115, p94-99 (2006-6)

5. まとめ

6 価クロメート処理皮膜と 3 価クロメート処理皮膜の構造の比較を実施した結果, 下記のことがわかった。

1) 高耐食性 3 価クロメート層は 2 層構造となっている。表面層は緻密なコロイダルシリカ層で形成されており, 6 価クロメート層とほぼ同等の耐食性を示す。

2) 6 価クロメート品と 3 価クロメート品の締結性能はほぼ同等である。ただし, 3 価クロメート品の摩擦係数のばらつきは 6 価クロメートと比較して小さい。これは締結時に 6 価クロメート層が亜鉛めっき層ごと剥離することがあるのに対して, 3 価クロメート層はほとんど剥離がなかったことが原因と考えられる。

筆者紹介



Yoichiro Hanada
はなだ よういちろう
花田 洋一郎 1983年、コマツ入社。
 現在、開発本部 材料技術センタ 技術
 Gr 所属。



Shinji Higo
ひご しんじ
肥後 信司 1985年、コマツ入社。
 現在、開発本部 材料技術センタ 企画管
 理 Gr 所属。



Hideaki Ohkubo
おおくぼ ひであき
大久保 英明 1982年、コマツ入社。
 現在、開発本部 材料技術センタ 企画管
 理 Gr 所属。



Takuji Okumura
おくむら たくじ
奥村 卓司 1983年、コマツ入社。
 現在、開発本部 材料技術センタ 技術
 Gr 所属。



Kazuyuki Nabeoka
なべおか かずゆき
鍋岡 和之 1982年、コマツ入社。
 現在、開発本部 業務部 規制・標準 Gr
 所属。

【筆者からのひと言】

6価クロム含有材料はその使用範囲が多岐、多様に亘っており、性能を維持しながら、材料変更をしていくことは容易ではなかったが、開発本部がイニシアティブをとり、関連会社を含むコマツ全社の購買本部、生産本部、品質保証部門が一丸となって取り組み、さらに部品サプライヤーの全面協力によって、今回の活動が遂行できました。

本プロジェクトに参画し、関係する各位に深くお礼申し上げますとともに、今後も、環境負荷物質低減に取り組んでいく所存です。