

高力アルミニウム合金用化成皮膜の六価クロムフリー化

Process for Hexavalent Chromium-free Chemical Conversion Coating on High-strength Aluminum Alloy

堀内 政夫 Masao Horiuchi, 高杉 和宏 Kazuhiro Takasugi

[要 旨]	近年, 商品化されてきている六価クロムフリーの各種化成皮膜を評価し, 重量選別機のはかりの部品である高力アルミニウム合金 (Al-Zn-Mg 系) 製のロバーバルブロックとレバーに使用可能な三価クロム系の化成皮膜を選定した。選定した化成皮膜の耐食性は, 従来から使用しているクロム酸クロメート系 (六価クロム系) のアロジン#1200 相当の高レベルの耐食性を有する化成皮膜と同等以上であるが, 十分な耐食性を発揮させるための管理幅が狭いことから, 従来よりも厳しい工程管理が必要となる。
[Summary]	Hexavalent chromium-free chemical conversion coatings were evaluated and a trivalent chromium chemical conversion coating was selected for the high-strength Al-Zn-Mg alloy Roberval-block and lever used in checkweigher balances. The corrosion resistance of the trivalent chromium chemical conversion coating is equal to or better than that of hexavalent chromium corrosion-resistant coatings, such as Alodine #1200. However, the treatment has strict requirements to achieve sufficient corrosion resistance and the process control is more severe than conventional chromating.

1 まえがき

企業を取り巻く環境問題は多様化しているが, 2006 年 7 月から施行された欧州の RoHS 指令 (Restriction of the use of certain hazardous substances; 電気電子機器の有害物質の使用制限指令) に代表される製品に含有する有害物質削減対策が非常に大きな課題となっている。この RoHS 指令の中では, 製品中の鉛, 水銀, カドミウム, 六価クロム化合物, 特定の臭素系難燃剤 (PBB・PBDE) の含有が制限されている。

当社の主力製品である計測器やアンリツ産機システム(株)の主力製品である重量選別機は, RoHS 指令のカテゴリー9(監視および制御機器)に該当し, 現段階では適用除外となっている。しかしながら, 一般電気電子機器の RoHS 対応の浸透などにより, 逆に従来の処理ができなくなったり, RoHS 規制とは無関係で顧客から有害物質削減を要求された際などのビジネスリスクを勘案し, 上記製品に対する有害物質削減を重要課題と位置づけ, 表面処理の対策にいち早く取り組んできた。

計測器や重量選別機にはアルミニウム合金製の部品が多用されており, 従来は防食処理として六価クロムを含む化成皮膜処理が施されていた。したがって, 製品の有害物質削減を実現するためには, 化成皮膜処理の六価クロムフリー化が必須である。

一般的に, 計測器のように屋内の通常環境で使用される製品には耐食アルミニウム合金 (Al-Mg 系) が多用されている。この合金に対する化成皮膜処理の耐食性データは多くあり, これまでの活動で六価クロムフリーの化成皮膜処理技術は既に確立しており, 一部

の製品に導入してきた¹⁾。

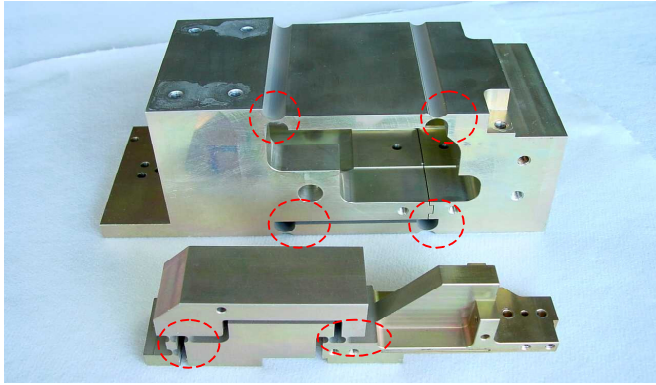
一方, 重量選別機に使用されている高力アルミニウム合金 (Al-Zn-Mg 系) は, アルミニウム合金の中でも腐食しやすく, 耐食性データにも乏しいため, 六価クロムフリーを実現するのは困難であった。

ここでは, 六価クロムフリーの三価クロム系化成皮膜で所望の高レベルの耐食性を付与できた事例として, 重量選別機のはかり部品として使用されているロバーバルブロックとレバーに対する代替処理検討結果について述べる。

2 ロバーバルブロックおよびレバー

重量選別機は, 主として食品加工ラインで使用されることから, 食品中に含まれる塩分や装置の殺菌洗浄に用いられる次亜塩素酸ナトリウムのような殺菌剤等の化学物質にさらされる。図1に示すロバーバルブロックとレバーは, ばねとしての機能を必要とするため機械的特性に優れた高力アルミニウム合金を素材に用いる必要がある。また, 装置の内蔵部品であることから, 直接外部環境にさらされることはないが, 耐食性を付与するために防食目的で表面処理を必要とする。しかし, ばね部分となる薄肉 (100 μm 以下) の可動部分も含めて放電精密加工技術によりワンプロック構造としており, 処理皮膜の厚さが厚いとばね特性に悪影響を与えたり, 可動による歪みで割れたりする。

このため, 表1に示すように, 陽極酸化皮膜 (アルマイト) のような厚い (3~25 μm) 硬い防食処理が使用できず, 皮膜厚さが 0.1 μm



印は薄肉可動部分

図1 ロバーバルブロックとレバーの外観
Roberval-block and lever

以下と薄い化成皮膜を用いる必要がある。アルミニウム合金の化成皮膜としては、アロジン#1000 に代表される六価クロム系のクロム酸クロメート系化成皮膜が一般的には使われおり、これは屋内の通常環境で使用される製品に対しては十分に使用できる。しかしながら、今回の用途に対してはこれでは耐食性が不足しているため、六価クロム含有の高レベルの耐食性を有するアロジン#1200 相当のクロム酸クロメート系化成皮膜処理を行う必要があった。

3 代替処理皮膜の選定

3.1 選択の方針

代表的な代替化成皮膜として、完全クロムフリーのジルコニウム系や六価クロムフリーの三価クロム系の化成皮膜処理剤が近年数多く市販されてきている。しかし、これまでの耐食アルミニウム合金を評価してきた経験では、アロジン#1000 相当の耐食性を有する代替化成皮膜の存在は確認できているが、アロジン#1200 相当の

高レベルの耐食性を有するものは確認できていない。また、処理剤によっては、素材の材質が変わると耐食性の効果が異なる場合が多いことから、耐食アルミニウム合金のデータがそのまま適用できるわけではない。

そこで、代替化成皮膜の選定に当たっては、次のような方針で臨んだ。

- (1) 完全クロムフリー化をベストとするが、最低限六価クロムフリー化を目指す。
- (2) 高力アルミニウム合金に対する耐食性を評価する。
- (3) 耐食性の要求レベルは、現用のアロジン#1200 相当品と同等以上とする。

3.2 試験方法および耐食性レベル

重量選別機の使用環境が塩分や化学物質にさらされる可能性があること、および耐湿性試験では試験時間が長時間必要であることから、化成皮膜の耐食性評価には JIS Z 2371 塩水噴霧試験方法(塩化ナトリウム溶液濃度 50 ± 5 g/l, 試験温度 $35 \pm 2^\circ\text{C}$)を用いた。化成皮膜の外観観察は塩水噴霧試験 24 時間ごとに行った。アルミニウム合金は、腐食していく過程で一旦黒っぽく変色(黒錆)する場合があります、その後白色の粉を吹いて腐食(白錆)に至る。試験では、72 時間を越えて異常が認められないことを耐食性の判断基準とした。

試験片には、高力アルミニウム合金については $80 \times 30 \times 20$ mm にフライス加工したものを、耐食アルミニウム合金については $150 \times 70 \times 1$ mm の圧延板を用いた。基本的には当該化成皮膜処理剤を用いている処理メーカーが通常条件で処理したものを用いた。一部の可能なものについては処理剤を入手し、ビーカースケールで処理して試験片を作製した。

表1 ロバーバルブロックとレバーの要求特性に対する各種防食処理の適否
Appropriateness of various surface treatments for requirement

		有害性	耐食性		皮膜厚さ	処理条件の安定性	処理方式*2
			耐食アルミ	高力アルミ			
化成皮膜	ジルコニウム系	○	△	?*1	○	△	浸漬
	三価クロム系	△	?*1	?*1	○	?*1	浸漬
	クロム酸クロメート系						
	アロジン#1000 相当品	×	△	×	○	○	浸漬
	アロジン#1200 相当品	×	○	○	○	○	浸漬
陽極酸化(アルマイト)		○	○	○	×	○	浸漬

*1) 「?」は不明なため確認を要する点。

*2) 化成皮膜処理ではスプレーと浸漬方式があるが、ロバーバルブロックとレバーは形状が複雑なため浸漬方式を選択。

3.3 ジルコニウム系化成皮膜の評価

完全クロムフリー化の可能性を確認するために、2 種類のジルコニウム系化成皮膜 A・B とアロジン#1200 相当のクロム酸クロメート系化成皮膜Aについて塩水噴霧試験を行った。この結果を図 2 に示す。

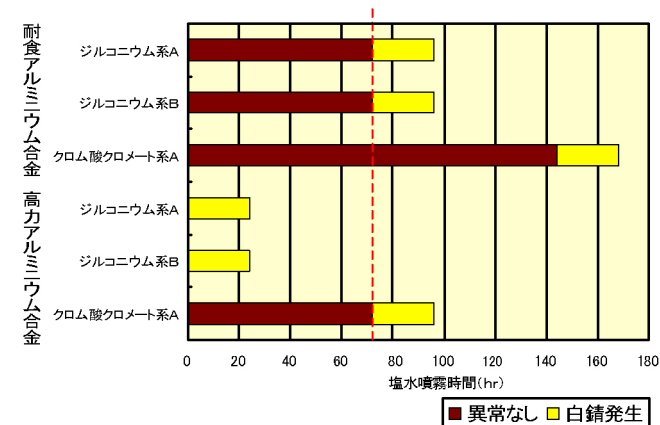


図 2 ジルコニウム系化成皮膜の耐食性
Corrosion resistance of zirconium compound chemical conversion coatings

高力アルミニウム合金に対して、ジルコニウム系化成皮膜A・Bは、各々図 3, 4 に示すように、塩水噴霧試験 24 時間の段階で既に白錆が認められ、極めて耐食性が劣ることが判明した。一方、クロム酸クロメート系化成皮膜Aは、72 時間までは異常がなく、図 5 に示すように 96 時間で白錆が認められている。このため、ジルコニウム系化成皮膜は所望の耐食性レベルにはほど遠い。

これに対して、素材が耐食アルミニウム合金の場合、ジルコニウム系化成皮膜 A・B は塩水噴霧試験各々 72 時間まで異常がなく、材質によって耐食性は大きく変わることも実証された。

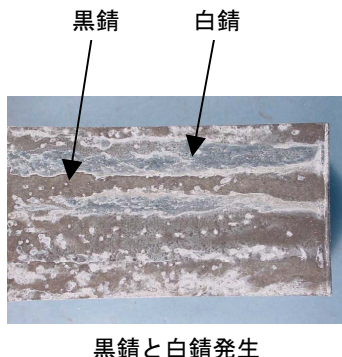
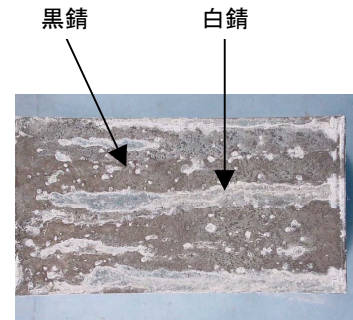
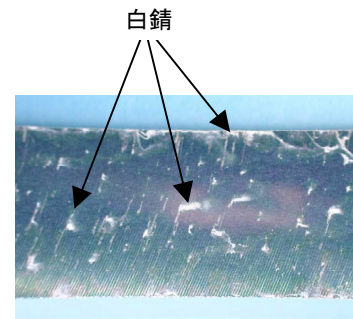


図 3 ジルコニウム系化成皮膜 A
塩水噴霧 24 時間後の外観
Zirconium compound chemical conversion coating A;
Appearance after 24-h salt-spray test



黒錆と白錆発生

図 4 ジルコニウム系化成皮膜 B
塩水噴霧 24 時間後の外観
Zirconium compound chemical conversion coating B;
Appearance after 24-h salt spray test



白錆発生

図 5 クロム酸クロメート化成皮膜 A
塩水噴霧 96 時間後の外観
Hexavalent chromium chemical conversion coating A;
Appearance after 96-h salt-spray test

3.4 三価クロム系化成皮膜の評価

高力アルミニウム合金に処理した 5 種類の三価クロム系化成皮膜 A・B・C・D・E について塩水噴霧試験を行った結果を図 6 に示し、A～E に白錆が発生した時点の外観を各々図 7～11 に示す。

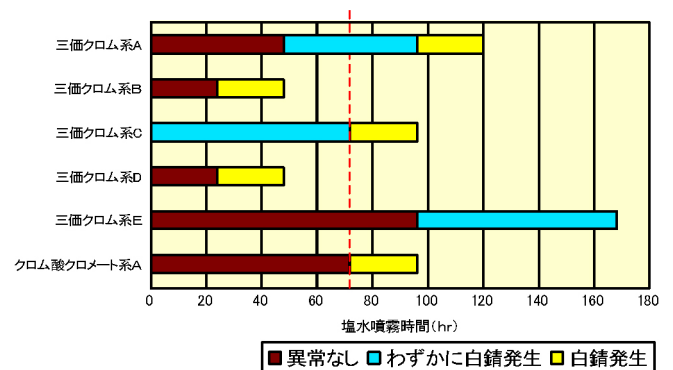


図 6 三価クロム系化成皮膜の耐食性
Corrosion resistance of trivalent chromium chemical conversion coatings

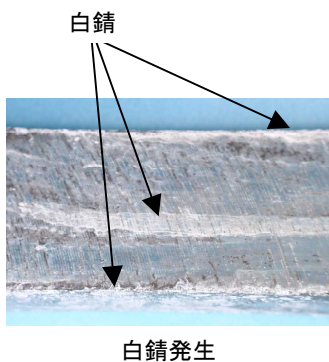


図 7 三価クロム系化成皮膜 A
塩水噴霧 120 時間後の外観
Trivalent chromium chemical conversion coating A;
Appearance after 120-h salt-spray test

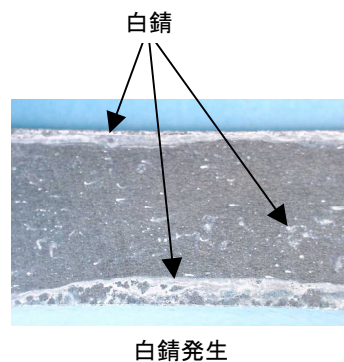


図 10 三価クロム系化成皮膜 D
塩水噴霧 48 時間後の外観
Trivalent chromium chemical conversion coating D;
Appearance after 48-h salt-spray test

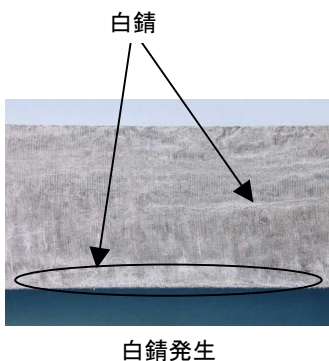


図 8 三価クロム系化成皮膜 B
塩水噴霧 48 時間後の外観
Trivalent chromium chemical conversion coating B;
Appearance after 48-h salt-spray test

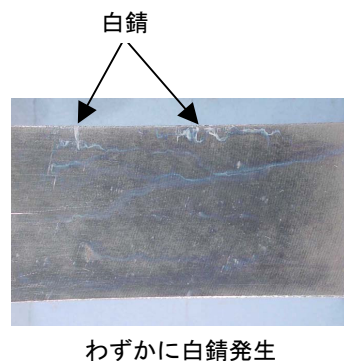


図 11 三価クロム系化成皮膜 E
塩水噴霧 168 時間後の外観
Trivalent chromium chemical conversion coating E;
Appearance after 168-h salt-spray test

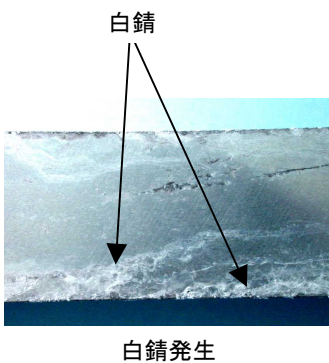


図 9 三価クロム系化成皮膜 C
塩水噴霧 96 時間後の外観
Trivalent chromium chemical conversion coating C;
Appearance after 96-h salt-spray test

このとき、三価クロム系化成皮膜 A～D の 4 種類は、当該処理液を扱っている処理メーカーの実用処理ラインで処理した試験片を評価しており、E はピーカースケールで処理 (処理浸漬時間: 2 分) して試験片を作製したものを評価した。

三価クロム系化成皮膜 C は、塩水噴霧試験 24 時間の段階からわずかに白錆が認められ、その後 72 時間の段階まで大きな変化はなかったが、図 9 に示すように 96 時間の段階で本格的な白錆が認められた。B と D は、両者とも塩水噴霧試験 24 時間までは異常がなく、各々図 8、図 10 に示すように 48 時間の段階で白錆が認められた。A は、塩水噴霧試験 48 時間までは異常がなく、72 時間の段階でわずかに白錆が認められて、図 7 に示すように 120 時間の段階で白錆が認められた。E は、塩水噴霧試験 96 時間までは異常がなく、120 時間の段階でわずかに白錆の発生が認められ、図 11 に示すように 168 時間の段階でも大きな変化はなかった。

以上のことから、三価クロム系化成皮膜Eが最も耐食性に優れ、必要な耐食性レベルを満足できたので、これを代替化成皮膜として選定した。

3.5 三価クロム系化成皮膜 E の処理浸漬時間の影響

三価クロム系化成皮膜 E に対して処理条件のばらつきの影響をみる目的で、処理剤メーカーが推奨する処理条件の内、処理液濃度、pH、処理液温度は一定にし、処理浸漬時間のみを処理剤メーカーの推奨範囲内(2分～5分)で2分、3分、5分と変化させて高力アルミニウム合金に処理した試験片を作成し、塩水噴霧試験を72時間行なった。

この結果を図12に示し、72時間時点での外観を各々図13～15に示す。処理浸漬時間2分が最も耐食性に優れ、処理剤メーカーの推奨範囲内であっても時間が長くなるほど耐食性は悪い結果となっている。これは、処理剤に含まれているふっ化水素酸のような素材表面の酸化皮膜を除去して均一な三価クロム化合物皮膜を形成させるための成分の影響であると考えられる。すなわち、高力アルミニウム合金のように、エッチングされやすい亜鉛のような成分を含んだ素材は、処理浸漬時間が長くなるほど選択的にエッチングされて表面が荒れ、均一な皮膜が形成されにくいことが原因であると推察する。これに対して、亜鉛を含まない耐食アルミニウム合金のような素材は、選択的にエッチングされにくいことから、処理浸漬時間の影響も少ない。また、処理剤メーカーも耐食アルミニウム合金のように広く一般に多用されている素材に対する処理については多くのデータを取って推奨範囲を示しているものと思われる。したがって、高力アルミニウム合金にとっては、処理剤メーカーの推奨条件が必ずしも適しているわけではなく、最適条件の範囲も非常に狭くなることを理解しておく必要がある。実製品を処理する段階では、実際に処理剤メーカーの工程に最も適した処理条件を事前に再検討し、管理幅を狭めた厳しい工程管理を行うことが重要である。

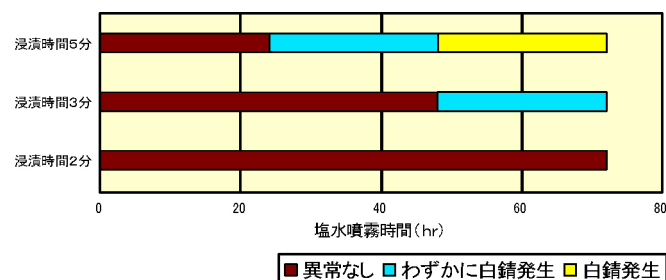
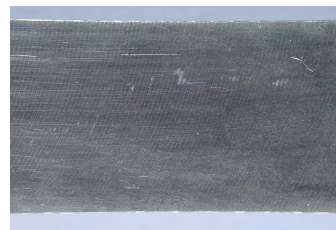
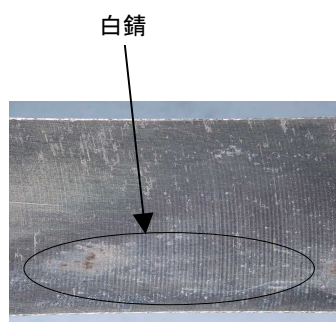


図12 三価クロム系化成皮膜Eの処理浸漬時間による耐食性
Corrosion resistance of trivalent chromium chemical conversion coating E vs change in treatment time



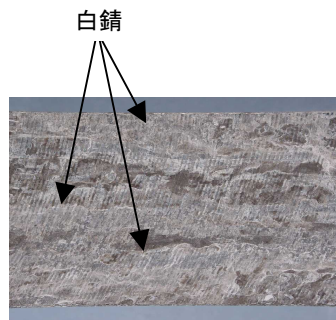
特に異常なし

図13 三価クロム系化成皮膜 E
塩水噴霧 72 時間後の外観
浸漬処理時間: 2 分
Trivalent chromium chemical conversion coating E (2-minute treatment); Appearance after 72-h salt-spray test



わずかに白錆発生

図14 三価クロム系化成皮膜 E
塩水噴霧 72 時間後の外観
処理浸漬時間: 3 分
Trivalent chromium chemical conversion coating E (3-minute treatment); Appearance after 72-h salt-spray test



白錆発生

図15 三価クロム系化成皮膜 E
塩水噴霧 72 時間後の外観
処理浸漬時間: 5 分
Trivalent chromium chemical conversion coating E (5-minute treatment); Appearance after 72-h salt-spray test

3.6 耐食アルミニウム合金に対する耐食性

三価クロム系化成皮膜Eについて、耐食アルミニウム合金素材においても塩水噴霧試験で評価してみたが、図 16 に示すように 168 時間の段階でも異常がなく、極めて優れた耐食性を発揮した。このため、六価クロムフリーの化成皮膜として耐食アルミニウム合金に対しても重防食用途に使用可能であることがわかった。



特に異常なし

図 16 耐食アルミニウム合金上の三価クロム系化成皮膜 E
塩水噴霧168時間後の外観
Trivalent chromium chemical conversion coating E on corrosion-resistant Al alloy; Appearance after 168-h salt-spray test

4 まとめ

製品に含有する有害物質削減対策のひとつとして、アンリツ産機システム(株)の重量選別機のはかり部品であるロバーバルブロックおよびレバーの素材として使用している高力アルミニウム合金に対し、完全クロムフリーおよび六価クロムフリー化成皮膜の耐食性評価を行って代替化成皮膜の選定を行った結果、以下のことが判明した。

- (1) 素材が高力アルミニウム合金の場合、完全クロムフリーの 2 種類のジルコニウム系化成皮膜 A・B は塩水噴霧試験 24 時間の段階で既に白錆が発生し、極めて耐食性が悪いことから、現段階では完全クロムフリー化は難しいと判断した。

- (2) 5 種類の三価クロム系化成皮膜を高力アルミニウム合金に処理した場合の耐食性を評価した結果、三価クロム系化成皮膜Eは、塩水噴霧試験 96 時間まで異常がなく、従来のアロジン#1200 相当のクロム酸クロメート系化成皮膜(72 時間)と同等以上の耐食性を有し、これを代替化成皮膜として選定した。
- (3) 選定した三価クロム系化成皮膜Eについて、処理剤メーカーの推奨範囲内で処理浸漬時間を変化させた試験片で耐食性を評価したところ、処理浸漬時間が耐食性に大きく影響することがわかった。推奨処理浸漬時間下限の 2 分が最も耐食性に優れ、処理浸漬時間が長くなるほど耐食性は悪くなる。高力アルミニウム合金にとっては、メーカー推奨条件が必ずしも適しているわけではなく、最適条件の範囲も非常に狭くなるため、実製品を処理する段階では、事前に処理メーカーの工程に最も適した処理条件を再検討し、管理幅を狭めた厳しい工程管理が必要となる。
- (4) 選定した三価クロム系化成皮膜Eは、耐食アルミニウム合金素材に対しても極めて優れた耐食性を発揮することがわかった。

参考文献

- 1) 高杉, 堀内, 川又, 児玉, 吉倉, 相馬: 塗装の有害物質フリー化, アンリツテクニカル No. 81 Mar. 2003

執筆者



堀内 政夫
ものづくり推進部
材料技術グループ



高杉 和宏
ものづくり推進部
材料技術グループ