

6価クロムフリー軸受用シールドの開発

Development of "Hexavalent Chromium Free" Bearing Shields

小田 徹也 T. ODA 山本 健 T. YAMAMOTO

The European Commission announced ELV (End-of-Life Vehicle) Directive in September 2000. The automotive makers all over the world require parts manufacturers like Koyo to make "hexavalent chromium free, lead free and other hazardous substances free" products. Hexavalent chromium plating has been applied for rolling bearing shields and rotary lip seals in Koyo. In order to meet the requirement, alternative technology pursuing "Chromium Free" has been developed and succeeded in practical application. This report presents technical approach to "Chromium Free" rolling bearing shields.

Key Words: surface treatment, hexavalent chromium, plating, bearing shield

1. はじめに

6価クロムの有害性が認識されたのは1970年代のことである。めっきや電解研磨工場の廃水中に6価クロムが混入し、その有害性が指摘され社会問題となった¹⁾。現在では法的規制も整備され、廃水処理技術の向上により無害化されている。

しかし、1990年代に再び問題視されるようになった。すなわち自動車部品にはクロメート皮膜処理されたものが多数あり、廃棄された自動車部品から雨水により6価クロムが溶出し地下水や土壌を汚染するという環境問題に進展した。

1992年に欧州の自動車メーカーで自主規制が始まり、2000年9月には欧州委員会によるELV (End-of-Life Vehicle) 指令が採択され、欧州向け輸出車には鉛、水銀、カドミウム、6価クロムの4種有害物質の原則使用禁止が確定した。6価クロムについては、2003年7月までに自動車1台あたり2g以下に含有量削減、その後2007年7月より全面使用禁止の方針が示された。

当社においても、環境負荷物質低減活動を全社的に推進しており、本報では汎用的に使用している軸受用シールドの6価クロムフリー化に取り組んだ内容を紹介する。

2. 軸受要素での6価クロム含有部品

2.1 軸受のシールド、シール金属環

密封形転がり軸受には外部からの異物侵入防止、潤滑剤漏洩防止の目的でシールド、シールが使用される。とくに耐食シールドおよびシール金属環には、クロメート皮膜を有する電気亜鉛めっき鋼板が使用されている。クロメート皮膜はクロ

ム酸または重クロム酸塩を主成分とした処理液により生成される²⁾。このため、クロメート皮膜の中には処理液中のクロム酸や重クロム酸塩に起因する6価クロムが含まれている。

2.2 軸受以外の部品

テンションに使用されるプーリやハブユニットに使用されるボルト、ドライブシャフトなどが耐食性付与を目的として、特にボルトでは締結力確保のために摩擦特性、ときには導電性も要求されるクロメート処理が施されているものがある。

3. 従来シールドの表面処理

従来の耐食シールド(以下従来品と称す)の表面処理皮膜は、図1のように電気亜鉛めっき層、クロメート皮膜、無機系皮膜の3層から構成されている。

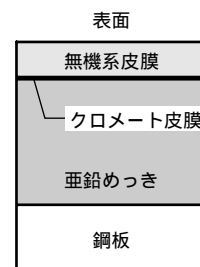


図1 従来シールドの皮膜構造

Layer structure of ordinary treatment

鋼板上の亜鉛めっきは、鉄の素地を防食するためのめっきである。その作用は犠牲防食、つまり鉄より卑な金属である亜鉛を鉄に接触させ、亜鉛を腐食させることによって鉄を保護するものであ

る。このため、亜鉛めっき鋼板は腐食環境にさらされると、亜鉛の白色腐食生成物(以下白さびと称す)を初期に生じる。

クロメート皮膜は一般に亜鉛めっきの防食や、色調付与、また後処理皮膜の密着性向上のため、亜鉛めっきの上に施される²⁾。

クロメート皮膜上に施される無機系皮膜は、亜鉛めっきの防食、外観の装飾性向上(耐指紋性)が目的である。

4. クロムフリー化へのアプローチ

シールドの素材は電気亜鉛めっき鋼板表面に無機系皮膜を施して、耐食性、外観装飾性を向上させた鋼板であるが、亜鉛めっきと無機系皮膜との密着性向上のため中間にクロメート皮膜を介在させている。クロメート皮膜の組成は以下に示すように6価と3価のクロムイオンを含むゲル状の水和酸化物と推定^{3), 4)}されている。

組成式： $x\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CrO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O}$

クロメート皮膜厚さは1 μm以下であり、可視光線の波長と同程度のため虹色干渉色の外観を示す。

市場では、6価クロムフリークロメート処理薬剤として3価クロムのみを含有したクロメート処理薬剤が開発されつつあるが、当社では3価クロムも排除した完全なクロムフリー化を試みた。

なぜなら3価クロムも特定の条件下では、酸化反応により6価クロムに変化する可能性があり、将来的には完全なクロムフリーが望ましいからである。

また低コストな錫めっき鋼板(いわゆる、ぶりき)への変更も選択肢として考えられた。

具体的なシールドのクロムフリー手法として、従来の亜鉛めっき、クロメート皮膜、無機系皮膜の3層構造であったものを、図5(後述)に示すようなクロメート皮膜を排除した2層構造とすることで経済性、実用性を両立させる手法を選択した。

技術課題として、次の3点を考慮した。

- 耐食性の維持
- 皮膜密着性の維持
- グリースに対する耐性維持

以下では技術課題の対策内容を簡単に述べ、その後第5章で、開発したクロムフリー軸受用シールドの性能について紹介する。

4.1 耐食性の維持について

クロメート皮膜を排除することにより、当然クロメート皮膜自体の亜鉛めっきに対する防食効果

は消失する。対策として、最表面の無機系皮膜の膜厚適正化を図ることで耐食性の維持に努めた。耐食性と皮膜膜厚の関係を図3(後述)に示す。

図3によれば、無機系皮膜膜厚が増加するに従い耐食性の向上が確認されたが、膜厚が過剰になると後加工(プレス成形など)時に皮膜はく離現象が発生する。このはく離微細片は転がり軸受の清浄度を損ない、回転音響特性悪化の要因となる。

無機系皮膜のはく離防止を目的とした密着性向上対策を次の内容で取り組んだ。

4.2 密着性の維持について

クロムフリー工程では「亜鉛めっき」、「水洗」、「無機系皮膜」の順序で処理するが、クロメート皮膜が元来有していた密着性向上効果は期待できない。密着性低下の要因は、亜鉛めっき最表面が酸化し酸化皮膜が形成され、活性が損なわれていることがEPMA元素分析等により判明した。そこで、無機系皮膜処理の直前に亜鉛めっき最表面を清浄化(活性化)することで、亜鉛めっきと無機系皮膜との密着性維持を図った。

清浄化処理の有無による密着性確認方法は、プレス成形品である転がり軸受用シールド表面(屈曲部)における無機系皮膜はく離状態を観察して定性的に評価した。密着性確認結果代表例を図2に示す。また無機系皮膜膜厚が皮膜はく離に及ぼす影響も確認したが、実用での膜厚上下限範囲において問題ない結果が得られている。

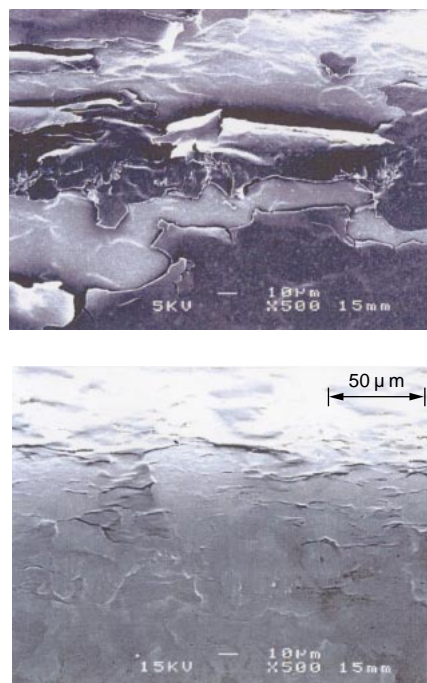


図2 シールド表面のSEM写真
(上:対策前 下:対策後)
SEM image of shield surface

4.3 グリースに対する耐性維持について

密封形転がり軸受内にはグリースが封入されることから、グリース中の添加成分と無機系皮膜との相性確認が重要である。最もよく使用される汎用、高温用などのグリース7種に対して、無機系皮膜の損傷(はく離)状態で評価した。

5. クロムフリー軸受用シールドの性能

5.1 クロムフリー表面処理の選定

無機系皮膜の膜厚を厚くすることで十分な耐食性が得られるのであれば、クロメート皮膜をなくし、新たな皮膜を追加することなしに同等以上の耐食性を得られる可能性がある。

クロメート皮膜を除いた表面処理皮膜で、従来品と同等の耐食性が得られる無機系皮膜の厚さを確認するため、耐食性について比較評価を実施した。試料はクロメート皮膜を除き、無機系皮膜の厚さを従来の0.7~1.6倍とした試験片、試料A~Dである。これらを従来品の表面処理皮膜を有する試験片(従来皮膜試料X)と比較した。試料の表面処理を表1に示す。試験片の寸法は70×150×0.4mmであり、形状は長手方向に中央を90°に折り曲げたものである。試験条件は、JIS Z 2371に準拠した中性塩水噴霧試験である。

表1 試料の表面処理膜
Surface-treated film thickness of test samples

試料名	クロメート皮膜	無機系皮膜厚さ (従来品比)
A	なし	0.7
B		1.0
C		1.3
D		1.6
X(従来皮膜)	あり	1.0(従来品)

今回の試験結果の判定方法を表2に示す。また白さび、赤さび発生時間と腐食面積率の関係を「さびランク」で整理した結果を図3、試験後の試験片外観を図4に示す。

図3より、クロメート皮膜を除いても、無機系皮膜量が従来の表面処理の1~1.6倍程度あれば、従来の表面処理皮膜と同等以上の耐食性を確保できることがわかった。今後、試料Cの仕様を開発品として評価することとした。

表2 塩水噴霧試験結果の判定基準
Evaluation criteria of salt spray test

さびランク	外観さび状況
0	さびなし
1	白さび20%未満
2	白さび20%~100%
3	赤さび20%未満
4	赤さび20%~50%
5	赤さび50%~100%
6	層状の赤さび
7	孔あき、折損

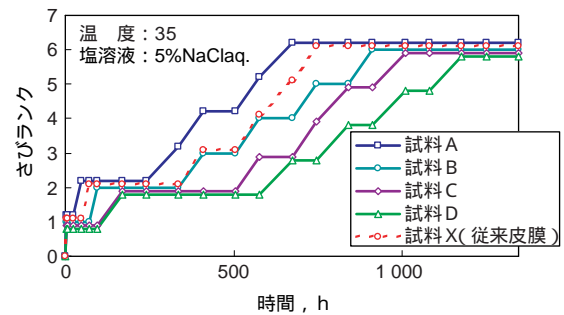


図3 塩水噴霧試験結果
Results of salt spray test

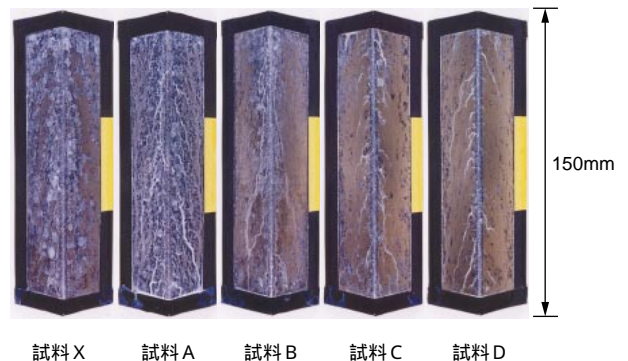


図4 塩水噴霧試験後(168時間後)の写真
Photographs of salt spray test (after 168 hrs.)

5.2 開発シールドの評価試験

開発シールド(以下開発品と称す)の特性を従来品と比較評価した。開発品の皮膜構造を図5に示す。同時に、ぶりき(錫付着量: 2.8g/m²)製シールド(以下ぶりき品と称す)についても評価した。評価試験に用いた試料内容を表3に示す。

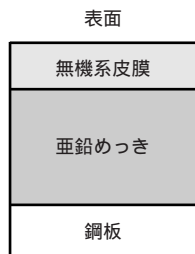


図5 開発品の皮膜構造

Layer structure of developed chrome-free treatment

表3 シールド評価試験に用いた試料

Specimens of evaluation test

試料名	めっき	クロメート皮膜	無機系皮膜厚さ
開発品	亜鉛	なし	従来品比1.3
従来品	亜鉛	あり	従来品比1.0
ぶりき品	すず	-	-

耐食性は、JIS K 2246 5.34に記載の湿潤試験、およびJIS Z 2371に記載の中性塩水噴霧試験にて評価した。図3と同様に「さびランク」で整理した結果を図6～7に、発錆状況を図8に示す。

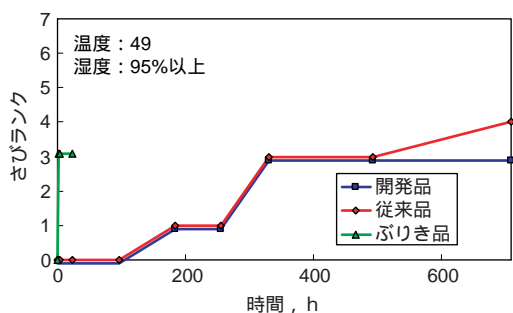


図6 湿潤試験結果

Humidity cabinet test results

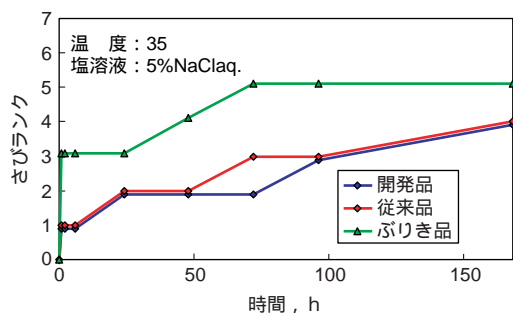


図7 塩水噴霧試験結果

Salt spray test results



図8 塩水噴霧試験(72時間後)後の発錆状況

Corrosion after salt spray test (after 72 hrs.)

評価の結果、開発品は従来品と同等の耐食性を有することが分かった。また、ぶりき品は従来品より著しく劣り初期数時間で赤さびを発生したため24時間で湿潤試験を中断した。

一般に鉄素地上の錫めっき(ぶりき)は、密閉雰囲気中では鉄に対して錫が陽極的に作用し、鉄の電位が貴となって鉄を防食する^{5), 6)}が、シールドとしては耐食性が不十分であることが分かった。

シールドの形状に加工した場合、開発品の耐食性は従来品と同等であり、ぶりき品は耐食性が劣ることが分かった。

次に、耐グリース性について評価した。シールドをそれぞれ汎用グリース2種類、高温用グリース5種類に完全に浸漬加熱し、表面のはく離を目視で確認し、はく離発生する時間により評価した。グリース浸漬試験結果を表4に示す。

表4 グリース浸漬試験によるはく離発生時間

Time to generate peeling of coating at grease immersion test

	はく離発生時間(下記時間の間にはく離が発生)						
	125		150			180	
	汎用		準高温用			高温用	
グリース	A	B	C	D	E	F	G
開発品	504h	336h	984h	336h	984h	984h	0h
	ゝ	ゝ	以上	ゝ	以上	以上	ゝ
従来品	984h	504h		504h			96h
	336h	168h	504h	168h	984h	984h	96h
ぶりき品	ゝ	ゝ	ゝ	ゝ	ゝ	ゝ	ゝ
	96h	168h	96h	96h	96h	96h	96h

グリース浸漬による皮膜のはく離発生時間は、開発品と従来品に顕著な差はなかった。

高温用グリースGへの浸漬では、開発品に早期はく離が観察されたが、はく離の進展は図9で分かるように大差はない。ぶりき品はいずれのグリースでもはく離が早期に発生する。

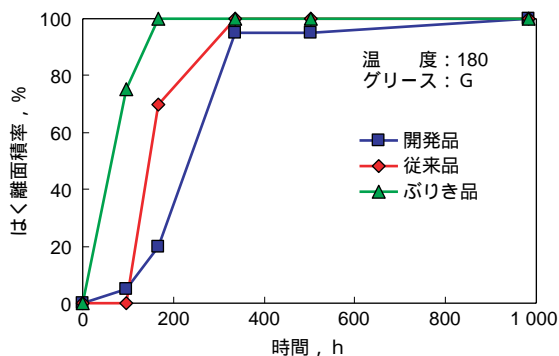


図9 グリースG浸漬試験におけるはく離発生面積

Area of peeling at immersion test for grease G

さらに、シールドを屋外暴露装置内に160日間静置した。開発品、従来品には外観変化がなかったが、ぶりき品は赤さびが発生した。

また、下記に記述する方法で熱劣化後の表面処理皮膜の密着性を比較した。シールド素材で作製した試験片を200℃で2000時間加熱後、JIS H 8504 15.1のテープ引き剥がし法により、密着性を評価した。その結果、開発品、従来品、ぶりき品いずれもはく離は生じなかった。

以上のとおり、無機系皮膜膜厚を厚くした開発品はクロメート皮膜を有する従来品と比較して、耐食性、耐グリース性、耐熱性において同等の性能を有することが確認できた。なお、ぶりき品は耐食性、耐グリース性において従来品より劣ることも確認された。

6. おわりに

転がり軸受用シールドのクロムフリー化は、本報に記述した手法で2002年1月に技術的に完成し、軸受品種ごとに順次切替中である。

現在は、軸受要素以外の部品であるボルト等のクロムフリー化(亜鉛めっき黒色クロメートやダクロタイズド皮膜)、さらにカチオン電着塗膜の鉛フリー化に取り組み中であり、今回得た知見を十二分に活かして推進していく。

参考文献

- 1) 化学物質安全性規制ガイド企画委員会：Guide to Chemical Substance Safety Regulations, 日本能率協会マネジメントセンター(1998)4。
- 2) 防錆・防食技術総覧編集委員会：防錆・防食技術総覧, (株)産業技術サービスセンター(2000)195。
- 3) めっき技術便覧編集委員会：めっき技術便覧, 日刊工業新聞社(1988)243。
- 4) 水町 浩, 鳥羽山満：表面処理技術ハンドブック, (株)エヌ・ティー・エス(2000)240。
- 5) 電気鍍金研究会：めっき教本, 日刊工業新聞社(1990)123。
- 6) 金属表面技術協会：金属表面技術便覧, 日刊工業新聞社(1991)34。

筆者



小田 徹也*
T. ODA



山本 健*
T. YAMAMOTO

* 総合技術研究所 基礎技術研究部