特集／自動車の防食法

ダクロタイズド処理

西川 俊夫*

Dacrotizing

Toshio NISHIKAWA*

ダクロタイズド処理は、その無公害性、すぐれた塩害耐久性、水素ぜい性のないこと、つきまわり性、耐熱性その他の特長により、ボルト、ナット、スプリング、プレス金物等の自動車用小物部品の防錆処理法として急激に世界中に広まった。

1. 自動車用小物部品の防錆と必要条件

米国および北欧における自動車塩害対策として溶融亜鉛めっき鋼板やジंकロメタル等のボデー用防錆鋼板は長い歴史を持つが、いわゆる小物部品、ボルトナット、スプリング、ブラケット、パイプ等の防錆手段が従来の電気亜鉛めっきから新しい方法に急ピッチで変わり始めたのは比較的新しい。

その理由は、①塩害防錆対策の主力が各自動車メーカーともボデー鋼板構造材中心であったこと、②小物部品があまりにも種類が多く要求性能、流通経路が多種多様複雑多岐であること、③防錆処理価格が安かったことなどである。

自動車用小物部品の防錆法に要求される主な必要条件是次の通りである。

- (1) 塩害耐久性に優れ、実地で立証されている事
- (2) 防錆処理を施す事によってその部品本来の機能が損なわれない事。
- (3) 従来の電気亜鉛めっきに対抗できる価格。
- (4) 生産品の品質が安定している事。

(5) 無公害処理であること。

(6) アベイラビリティ、自動車会社が国内のみならず世界中にアセンブリーラインを持つ今日、表面処理として同一方法、同一品質のものが世界中で安定供給される事。

2. ダクロタイズド処理とは？

このような要求に答える耐食材料としてダクロタイズド処理（通称ダクロ処理）がある。ダクロ処理はクロム酸をバインダーとする水溶性ジंकロフレックプライマーにより防錆をする方法で、米国の総合化学・資源会社ダイヤモンドシャムロックによって開発され、日本油脂㈱とダイヤモンド社の米国における合弁会社メタルコーティングインターナショナル（略称MC）に引き継がれた。その優れた塩害耐食性により1972年にクライスラーのドアスプリングに採用されて以来ビックスリーだけでなく全世界に広まった。

3. ダクロ処理液、皮膜の形成と構造、耐食性

* ㈱日本ダクロシャムロック 技術部長
〒244 神奈川県横浜市区下倉田296
☎ 045-864-3551

* Nippon Dacro Shamrock Co.,
296, Shimokurata, Totsuka-ku, Kanagawa 244

ダクロ処理に使用する処理液「ダクロディップ」は無水クロム酸、金属亜鉛フレーク、還元剤、分散剤、pH調整剤、脱イオン水によりなる組成物で亜鉛、アルミフレークと還元剤であるグリコール、分散剤の混合物であるXスラリーと無水クロム酸水溶液を主とするY液および粘度調整のための増粘剤（セルロース系水溶性高分子）粉末のスリーパックの形で出荷され、ダクロ処理ラインにおいて使用前に一定条件下で混合されて一液となる。

混合液は一夜放置後液中の Cr^{+6} 量、粘度、pH、比重を測定し、規定の値範囲にあれば使用することができる。混合液は 20°C において3週間のポットライフを持つ。洗浄剤の鉄素地の上にこの液を塗布し 300°C 近くで所定の時間焼付けると、水分の揮発、グリコールによる無水クロム酸の還元、過剰グリコールの分解揮発、クロム酸還元物のアモルファス化が進行し、 $n\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot m\text{CrO}_3$ の形体の複合体皮膜が水不溶性となって形成され、これが鉄素地に密着し同時に積層された金属亜鉛フレーク間に介在して結合させる機能を発揮していると考えられる。 n と m の比は分析により約3:1程と推定されている。

鉄素地表面は無水クロム酸により酸化されて不働体皮膜を形成して、これへ上記の皮膜形成体が結合しているようであるが、必ずしもその詳細は解明されていない。めっきの場合と異なり、素地金属と合金は作っていない。皮膜厚みは通常付着重量で表現され $200\text{mg}/\text{dm}^2$ 以上が一般的であり、

これは膜厚としては大略6ミクロンに相当する。

図1にその物理的モデル構造を示す。

ダクロ処理皮膜と亜鉛めっきのクロメート品は両者共ZnとCrを使用している点では類似であるが、後者が素地金属の上に金属亜鉛が直接接触し、表面のみにクロメート層($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)が存在するのにに対し、前者は微細亜鉛フレークが一個一個還元クロメート皮膜 $n\text{CrO}_3 \cdot m\text{CrO}_3$ につつまれて均一に付着分布している点異なる。

ダクロ処理皮膜はわずか6ミクロンの皮膜で塩水噴霧試験において1,000時間～2,000時間もの卓越した耐食性を示すが、これは金属亜鉛フレークがやや電導性の悪い還元クロメート皮膜につつまれて不活性化されているため、NaClのような電解質が多量に存在しても、亜鉛めっきと異なり亜鉛の犠牲保護作用がいたずらに急激に消耗する事がなく、わずかな亜鉛量によって極めて長時間にわたる耐食を保つためである。

クロム酸による鉄素地の不働態化、亜鉛フレーク表面とクロム酸の反応による塩基性クロム酸亜鉛の生成も耐食性に寄与する。

4. プロセスとその無公害性

ダクロディップ自体はクロム酸を含むが、処理工程はクローズドシステムで水洗工程が無いためクロム酸廃液が出ない上、オープンからの排出熱風も有害物質を含まない。前処理にアルカリ洗浄を用いた場合のみアルカリ排水処理が必要であるが、一般的に日本のほとんどのダクロラインは塩素系溶剤脱脂を用いているのでドライプロセスとなり排水公害の恐れは無い(表1)。

ダクロ処理の基本プロセスは大別してバスケット方式(ディップスピン方式)とハンガー方式(ディップドレイン方式)に分けられる。前者はボルト、バネ、小プレス部品を塩素系蒸気洗浄で脱脂し、必要があればブラスターでスケールや付着物赤錆を除去した後、バスケットに入れてダクロディップ液に浸せきし、引きあげて200rpm以上で遠心振切をし、余分な液滴を除去してからコンベア炉又はバッチ式熱風循環炉中で約 300°C 20分の焼付を行うが、通常は2コート2ベークで処

図1 電気亜鉛めっきとダクロタイズド皮膜の構造比較

表1 ダクロタイズド処理工程表

工程	方式	(1) バスケット方式 (Dip-Spin)	(2) ハンガー方式 (Dip-Drain)	備 考
洗浄, さび落とし		塩素系溶剤洗浄 アルカリ洗浄 振動バレル研磨 ドライブラスト 液体ブラスト 超音波洗浄	塩素系溶剤洗浄 アルカリ洗浄など	
第1次塗装		ダクロディップに浸せき塗装したあと遠心振切りを行って余滴を除去する。*	浸せき塗装後エアブロー, 自然流下, ワイピング, 遠心振切などで余滴を除去する。	
第1次焼付処理		金属表面温度が, 260~330℃になるように加熱する。(**)	金属表面温度が, 260~330℃になるように加熱する。	熱風循環炉を使用する。
第2次塗装		第1次塗装工程と同じ。	* ダクロディップとは金属亜鉛とクロム酸を含むダクロタイズド用処理液である。	
第2次焼付処理		金属表面温度が, 260~330℃になるように加熱する。	** 第1次焼付処理は, より低温で焼付けることもできる。

図2 ダクロ処理の基本プロセス

理する(図2)。

ハンガー方式は主に大型の部品をオーバーヘッドコンベアにハンギングし、アルカリ洗浄か蒸気洗浄のあとダクロディップ液を入れたタンク中で浸せき塗装を行い、5~10分のたれ切れの後にトンネル炉中で焼く。オーバーヘッドコンベアへの代りに台車を用いる事もある。

5. 処理液ダクロディップの種類

現在DX-310と呼ばれる標準品が全世界的に使用されており、全需要量の92%以上を占める。他に実用されている品種として次のものがある。

DX-351 ……塗装下地用, 基本組成は同じだがアルミフレークの量がすくなく, クロム酸が多い。あとから塗料を塗る場合極めて密着性がよい。

DX-360 ……耐熱用, アルミフレークの含有量を大にして耐熱性を向上させたもの。

DX-404 ……黒色顔料を併用して黒に近い仕上げにしたもの。

開発中の品種としてDX-510, 551があるが, これは四フッ化ポリエチレン樹脂を含有させたもので, ネジに使用した場合トルク値が低く安定しており, 橋梁用ハイテンボルトナット, 自動車用ボルトナットに検討がすすめられている。

今後の研究開発テーマとして低温焼付型, 常温

乾燥型ダクロが予定されている。周辺技術としてシリケートコーティング剤、「ダクロメットプラス10」はダクロ処理の上に後処理として使用し封孔、耐食性耐薬品向上等の効果を持つ。

6. 皮膜性能とその特性

形成された皮膜は銀灰色で、亜鉛めっきよりやや軟かいが実用上はさしつかえない。比重3.4で亜鉛めっきより若干低いが導電性を持つ（表2）。

耐食性

塩害対策として開発された製品であるため、極めて優れた耐塩性を持っており、6μで塩水噴霧試験500時間以上赤錆を生じない。十分管理された生産品ならば2000時間以上の耐久性を示す。他

の表面処理でも膜厚を大にしたり、コストを十分かければ可能であるが、ダクロ処理は電気亜鉛めっきの黄色クロメートより若干高い程度の価格でこのレベルの耐久性を容易に達成できる。

各種のサイクルテスト、たとえば塩水噴霧試験4時間、60℃乾燥2時間、50℃95%湿潤2時間合計8時間を1サイクルとする耐食性試験を行うと、電気亜鉛めっきの黄色クロメート品が20サイクルで全面赤錆になるのに対し、ダクロ処理は60サイクルでも発錆しない（表3）。

米国オハイオ州での8万km30ヶ月の走行テストでフードロックに装着した電気亜鉛黄色クロメートが全面赤錆になったのに対し、ダクロ処理はほとんど発錆を見なかった。自動車会社のカナダ、北欧におけるモニターカーテストおよび実車のサーベイで同様の優れた結果が報告されている。

CASS試験、SO₂試験等の耐食試験では塩水中ほどでないがやはり秀れる。ダクロ処理の耐食性は塗着重量と焼付条件によって支配され、当然塗着重量と耐食性は比例関係にあり、200mg/dm²以上確保するのが好ましく、焼付はアンダーベークでは耐食性が低下し、オーバーベークもやや低下するため適正焼付温度時間範囲がある（表4）。

電気化学的腐食（ガルバニックコロージョン）はダクロ処理でもZnを使用しているので亜鉛クロメートと大差なく、電位の高い貴な金属との組み合わせは注意を要するが、亜鉛クロメートと異な

表2 皮膜性能の比較

		ダクロダイズド処理	電気亜鉛めっき
処理工程	前洗浄の難易	○	△
	無公害性	◎～○	△～×
製品性能	皮膜のつき廻り性	◎	△
	耐食性 (塩水噴霧テスト)	◎	○
	水素ぜい性	◎	×
	耐熱防錆性	◎	×
	上塗塗料密着性	○	△
耐候性		○	○

◎優 ○良 △可 ×不可

表3 塩水噴霧試験結果

*1 試料	表面処理	試験時間 (h)							
		96	240	360	480	600	720	1200	1700
C-チャンネル	ダクロダイズド膜厚10μm	変化なし	同左	同左	ほとんど変化なし	同左	白さび極微量	白さび微量	同左
"	熔融亜鉛めっき *2	白さび多量	同左	同左	同左	同左	赤さび極微量	赤さび微量裏面赤さび少量	赤さび少量裏面赤さび多量
パネル	電気亜鉛めっき *3	クロメート皮膜変色	白さび少量	白さび多量	赤さび少量	赤さび多量	赤さび極多量	全面赤さび	

*1 JIS G 3350 (一般構造用軽量形鋼) 4143 寸法 300 mm

*2 片面 150 g/m²

*3 JIS H 8610 ZMC 3.8 μm

表 4 防食材料と耐食性試験結果

防 食 材 料	アクリルクリヤー 塗 装	塩水噴霧 960 時間	サイクルテスト 8 サイクル	促進耐候 600 時	備 考
亜鉛めっき鋼板	—	赤さび大	全面白さび わずかに 赤さび	異状なし	
”	あ り	”	” ”	”	
ジンクリッチペイ ント	—	赤さび極小	全面わずかに白さび カット部白さび大	カット部はく 離傾向	70 μ
”	あ り	”	カット部白さび	異状なし	
有色クロメートめ っき	—	赤さび大	全面白さび	異状なし	やゝ厚め
”	あ り	”	全面白さび カット部赤さび	”	
ダクロ処理 1 回	—	わずかに白さび	全面わずかに白さび	異状なし	100mg/cm ²
” 2 回	—	”	”	”	200mg/cm ²
ダクロ処理 1 回	ダクロプラス10 処理	わずかに白さび	全面わずかに白さび	異状なし	
” ”	アクリルクリヤー	”	”	”	
ダクロ処理 1 回	アニオン電着	異状なし	カット部にせいふく れ小	異状なし	
ジンクリッチペイ ント	アニオン電着	カット部赤さび	カット部赤さび	異状なし	
”	”	”	”	”	

※ サイクルテスト＝塩水噴霧24時間＋耐湿テスト96時間を 1 サイクルとする。

表 5 実験例：ホースクランプ(コルビン型)のぜい性折損

材 質：1065炭素鋼
線 径：2.32mm
呼び内径：1/2 インチ（12.7ミリ）
熱 処 理：転移点 893℃ 油焼入れ温度 315～427℃
硬 度：Rc 53
試験条件：処理条件が異なる下記 3 種類のクランプを径15
mm の鋼に差し込んで折損の有無を調べた。差し
込み後 100 時間以内に折損したものと 100 時間を
超えて折損したものの数を確認した。

■ホースクランプのぜい性折損比較

	保持時間	良品	折損品	備 考
ダクロタイズド 処 理	100Hr 未満	90	0	ダクロタイズド 標準処理
	100Hr 以上	90	0	
電気亜鉛めっき (水素ぜい性 未処理)	100Hr 未満	0	90	めっき厚 4 ミク ロン以上有色ク ロメート処理
	100Hr 以上	0	90	
電気亜鉛めっき (水素ぜい性処理)	100Hr 未満	30	0	めっき条件は上 に同じ。熱処理 条件は 200℃－ 4 時間
	100Hr 以上	12	18	

水素ぜい性の除去は加熱処理する
事により可能とされているが、必
ずしも100パーセント有効ではな
く、一度水素ぜい性を起こしたも
のは、加熱時間を長くしても完全
に除去することは極めてむずかし
いといわれている。

りアルミニウムとの組み合わせはトラブルを生じない。

水素ぜい性

調質ボルト、タッピングスクリュー、各種バネ等は酸洗や電気めっき工程で陰極の水素発生により金属素地への水素のくいこみを生じ、いわゆる水素ぜい性、おくれ破壊を生じる事が、よく知られている(表5)。

これを防止するため、亜鉛めっき後にベーキング処理を行って不具合の発生を除去する事が一般的であるが、この工程は時間がかかるため応々にして簡略化される場合が多い。

おくれ破壊による調質ボルトの折損現象は、自動車の場合大事故につながるので極めて慎重に取り扱わなければならない。亜鉛めっきの場合と異なり、ダクロ処理では前処理として酸洗を使用せず酸化皮膜はブラストで除去し、皮膜形成工程で電流を流さないため、水素発生の可能性が原理的に全く生じないため水素ぜい性は発生する事がない。

現在水素ぜい性をきらう自動車の足まわりのボルト、ハブボルト、ブレーキ部品等の重要保安部品、バネ類等には優先的にダクロ処理が採用されている。

つきまわり性

電気亜鉛めっきと異なり、ダクロ処理は一種の浸せき塗装であるため液が浸透し、焼付炉中に熱風が入りこむならば、どのような複雑な形状の部品でも内部に健全な保護膜が形成されて、耐食性を確保する事ができる。

パイプ状部品に電気亜鉛めっきとダクロ処理を適用し、240時間の塩水噴霧試験を行ったのち、縦に2つに割って内面を調べてみると電気亜鉛めっきでは入口からわずかに5mm程しかめっきされておらず、内面赤錆発生となっているがダクロ処理では全く発錆がない。

この利点から、米国ではステアリングコラム、各種パイプ類、日本ではオイルフィルターパイプ、ブレーキチューブコネクタ、ラジエーターパイプ等内面防錆の必要な部分に使用され、またガソリン注入孔のパイプにも使用されている。

複雑なアセンブリ部品のダクロ処理、表面が粗

な鋳鉄部品、芯線が密着した引きバネ等亜鉛めっきがつきまわりにくい部品の場合、ダクロ処理はその耐食性を最大限に発揮することができる。

耐熱性

亜鉛クロメート皮膜はその含水皮膜構造のため、100℃以上に長時間保持すると容易に劣化して密着性耐食性を失なう。ダクロ処理は耐熱用途向けに開発されたものではないが、クロメートバインダーが含水構造でないため、比較的高い温度(200℃~250℃)までなら耐えることができ、自動車の中で中温程度の耐熱性耐食性が必要な部位によく使用される。

エクゾーストまわりの締結部品、ホルダー類、エンジンルームのエンジンまわりのボルトブラケット類は亜鉛めっきでは塩水噴霧では良くても塩害地実車走行で悪いのは、塩と熱の効果が重なるからである。

塗装密着性、耐薬品性他

標準品のDX-310は4μ以下の時はすぐれた塗装密着性を示すがそれを越えると低下する。DX-351は10μ以上でも低下しない。亜鉛クロメートは後処理をしないと塗装密着性はよくない(表6, 7, 図3)。

図3 油脂等の付着による摩擦係数の変化

表6 塗装密着性の比較

塗料の種類	素 材 時間		垂 鉛 め っ き	
	即	24時間後	即	24時間後
メラミンアルキッド塗料 30 μ	98/100	98/100	0/100	0/100
アクリルラッカー 20 μ	100/100	100/100	0/100	0/100
熱硬化型アクリル塗料 30 μ	100/100	100/100	100/100	100/100

表7 チッピングと防錆性

試料※1	表面 処理	24 時 間		240 時 間	
		ダクロタイズド処理 +塗装 ※2	化 成 処 理 +塗装 ※2	ダクロタイズド処理 +塗装 ※2	化 成 処 理 +塗装 ※2
サンプルA (丸 棒)		異 常 な し	キズ部 赤さび少量発生	キズ部 白さび微量発生	キズ部 赤さび大量発生
サンプルB (プレス品)		同 上	キズ部 赤さび微量発生	キズ部 白さび少量発生	キズ部、溶接部 赤さび大量発生
サンプルC プレス品 Assey 品		同 上	キズ部 赤さび少量発生	キズ部 白さび少量発生	全 体 的 に 赤さび大量発生
サンプルD (プレス品)		同 上	キズ部 赤さび少量発生	キズ部 白さび少量発生	全 体 的 に 赤さび大量発生
サンプルE (丸 棒)		同 上	キズ部 赤さび少量発生	キズ部 白さび微量発生	キズ部 赤さび多量発生

※1 自動車用下廻り部品

※3 リン酸亜鉛処理2 μ m+アニオン電着塗装 黒色20 μ m※2 ダクロタイズド膜厚8 μ m+アニオン電着塗装 黒色20 μ m

耐酸、耐アルカリ性は亜鉛クロメートと同程度である。自動車に使用される液体類（エンジンオイル、不凍液）等にはおかされない。

7. 日本国内普及状況

前記MC社と日本油脂㈱のジョイントベンチャーである日本ダクロシャムロックが日本極東オーストラリアの特許実施権を所有し、ダクロ夜の製造販売ライセンス業務、技術サービス、開発研究等を行っている。

1984年7月実績で国内で約6000t/月の部品がダクロ処理されており、この内70%が自動車用でこの処理量は世界一である。北米北歐向輸出車の塩害対策としてダクロ処理が極めて有効である事

が、実地調査で確認されてここ数年特に急増した。

受入規格は全自動車メーカーに設定されており、実際の使用も各社にまたがっているが特にトヨタ、ホンダ、日産が多い。部品としては床まわり、エンジンルーム内のボルトナットスプリング、ブラケット、パイプ、ホースバンド類が多いがホイールを止めているハブボルトも多い。

EGRバルブ、ブレーキ部品、フードステー、フードロック、ドアストライカー、ドアチェッカー、配線をとめるクリップ、コイルブラケット、バッテリーフックボルト、オルタネーターファン等多彩である。

黒色仕上げのDX-404はホーン部品やシールドビームまわりのアジャストネジに使用されている。以上は単体使用であるが、塗装下地用ダクロ

DX-351で処置して後で塗装するケース、たとえばワイパーブレード（黒色粉体塗装）も検討されている。ガソリン注入孔パイプも2社ですでに採用されている。

かわった例ではディスクブレーキのローターがある。輸出車を欧米まで船舶輸送する間にローターが錆びると陸上げしてからブレーキ異状を生じるため、従来コストのかかる防錆紙梱包をしていたのが、ダクロ処理をする事により低コストでブレーキ特性への悪影響もなく防錆効果を発揮できる事がわかったため3社が使用し、1社が量産テスト中である。焼結金属への適用も開発中である。

日本ダクロシャムロックの下に5代理店があり、関東から九州まで各地区で液設備の販売と委託処理を行っており、委託処理専門工場としては約25社が受注加工をしている。ボルトバネメーカー等の部品製造会社がダクロ処理ラインを持っているケースは15社程あり、トヨタ自動車はディップスピンラインを2本操業している。各地区の需要に応じられるネットワークシステムが大略完成した。

ダクロタイズド処理は米国生まれの基本技術であるが、11年前に日本に導入されてから工法設備の確立、品質管理法の確立、原液の改良によって大きく成長し、日本の自動車メーカーの厳しい要求にきたえられて世界一の規模になった。

8. 海外普及状況

MC社が活動の拠点となり、部品メーカー5社、委託処理会社9社が約2000t/月の処理を行っている。米国自動車業界の不振によりここ数年のびなやんでいる。

対象部品は軟鋼ボルト、調質ボルト、タッピンググスクリュー、各種コイル板バネ、ブラケット、パイプ、ロッド、シム各種ジョイント等がある。GMのバンパー取付金具は全量ダクロ処理である。アライドコーポレーション（テネシー州ノックスヴィル）はシートベルト巻込みユニットを8万个/日のペースでダクロ処理している。ビッグスリー、GE、ベンディッツ、MIL等の専用受入規格がある。

ヨーロッパ圏ではフランスの塗料会社アストラルとMCIIの間に合弁会社ダクラールがあり、日本ダクロと同様の活動を行っている。現在メーカー3社委託処理9社で、2000t/月のダクロ処理を行っており、特にルノーは自社内に600t/月の全自動処理ラインを操業中で、自社使用の小ネジクリップを処理している。

韓国には韓国ダクロの下に6社7ライン、台湾にはタイダクロの1ラインを政府国防省の2ラインがあり、シンガポール、アセアン諸国でも1985年度から稼働が予定されている。

9. その他

自動車以内の用途ではパレットコンテナが国内生産のほとんどがダクロ化し、船用部品、釘、住宅用締結部品、橋梁用ハイテンボルト、テレビブラウン管のバンド、ガスパイプ、ソーラー部品台所用品、安全ベルト金具、秤等多岐にわたり、青函トンネルのレールクリップその他の部品への使用が検討され結論が出る段階となった。今後多方面で様々な用途開発がすすむと考えられる。

金属表面技術・実務表面技術

合本用ファイルをご利用ください

このたび「金属表面技術」と「実務表面技術」が1年間分綴じ込めるファイルを作成しました。紐も糊も使わずピンで簡単に綴じ込める便利なものです。

ご注文はメーカーで直接取扱っております。下記宛お問合せください。

体 裁 紙クロス製

金文字入、12冊綴じ込み

定 価 B 5 金属表面技術 ￥ 450
B 5 実務表面技術 ￥ 450
A 5 “ ￥ 350 送料実費

申込先 ミネルパ(株)

〒130 東京都墨田区太平 4-13-7

☎03-624-2895（振替・東京90117番）