

防錆・防食のための

めっきの基礎知識

大阪府立産業技術総合研究所

森河 務

めっきの基礎知識

ヒストリー、機能性、適用例

めっき皮膜の耐食性

耐食性向上法、環境に応じためっき皮膜の選定、耐食性評価

分析技術の応用

腐食要因の解析

Tsutomu Morikawa

めっきの基礎知識

めっき技術とは

表面機能性


応用例

これからのめっき技術の課題

Tsutomu Morikawa

「めっき...鍍金」の起源

めっきの起源

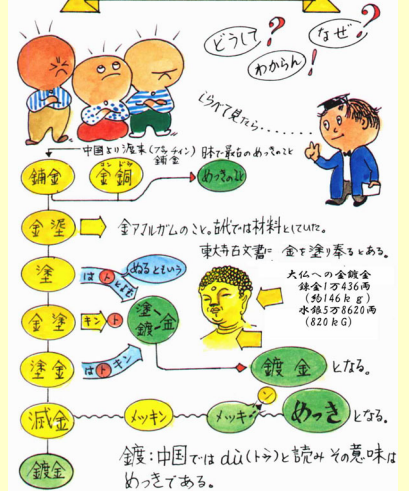


紀元前100年モリスヤイ地方から伝われて来たといわれている。又メソポタミア地方の文化文明を水銀法というめっき方法を伝えてくれたといわれている。

古代エジプトの遺品にめっき品が見つかっている

シルクロードから見た歴史

どうしてめっき・鍍金というの？



中国の漢(206年) 漆を裏面の金に金箔を貼る

鍍金 → 金箔

金箔 → 金アルカムのニ。古代では材料として使った。

塗 → 漆 (めっきの起源)

金塗 → 金箔 → 鍍金

塗金 → 漆 → 鍍金

派金 → 派金 → 派金

鍍金

鍍金: 中国では du(トウ)と読みその意味はめっきである。

マンガめっき基礎技術入門「楽しいめっき」(全国鍍金工業組合連合会)より

Tsutomu Morikawa

めっき技術とは？

材料、素材の表面に修飾を施し新しい表面機能性を導入する

表面処理

| | | | |
|-------|------------|--------|------|
| 溶融めっき | 湿式めっき | 乾式めっき | 溶射 |
| 化成処理 | 表面処理 | | 表面硬化 |
| 陽極酸化 | 塗装 電着塗装 | コーティング | 印刷 |

Tsutomu Morikawa

表面処理の種類は？

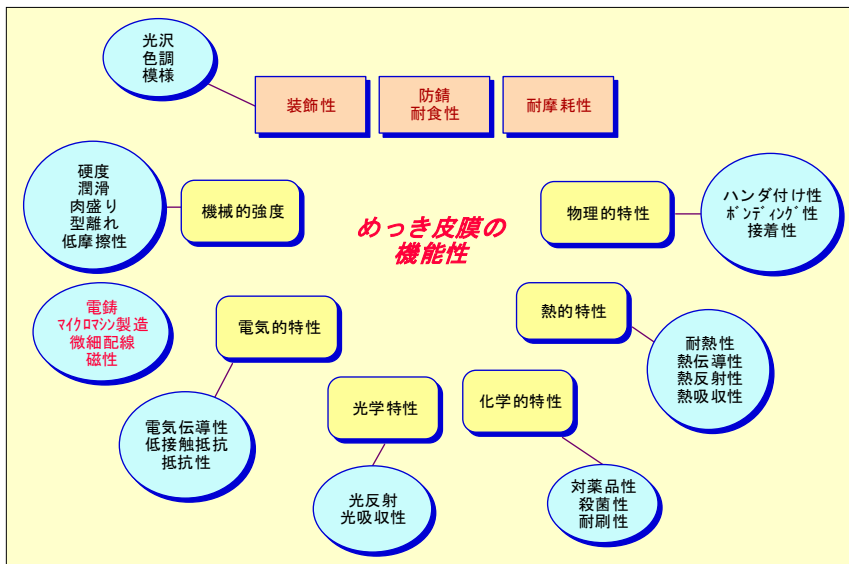
素材に機能を付加するには様々な方法がある

各種めっき方法の比較

| | 溶融めっき | 気相めっき | 電気めっき | 化学めっき |
|-------|--|---|--|--|
| めっき方法 | 溶融した高温の金属浴中に被めっき物を浸漬して、溶融した金属を被めっき物表面に付着(合金化)させる。 | 蒸発させた金属蒸気や、高電圧をかけてイオン化した金属イオン、または金属のハロゲン化物蒸気を、密閉容器内で被めっき物に接触させて表面に金属を積層する。 | 水溶液や溶融塩などの電解液中に被めっき物を浸漬し、直流の電気を通電して、液中の金属イオンを被めっき物の表面に析出。 | めっき液の還元物質と金属イオンを反応させ、化学反応のみを利用する。 めっき液中の金属塩が還元剤により還元されて被めっき物の表面に析出。 |
| 特徴 | 低融点の金属のみに適用が可能ため、金属、合金の種類が少ない。 被めっき物が熱履歴を受ける。 めっき厚さが厚くなりやすい。 | 種々の金属、化合物の膜が作製できる 被めっき物が熱履歴を受ける場合がある。 つき回りがあまり良くない。 設備が複雑であり、コストが高い。 | 数nm~mm以上の膜厚でめっきできる。 金属、合金めっきが多彩である。 作業温度は比較的低温で、被めっき材に対して熱的影響などが少ない。 電極配置によってつき回りが影響される 非導物に対して処理ができない。 排水処理設備が必要 | 析出速度が遅いため、めっき厚みが比較的薄くなる。 めっきの種類が少ない 比較的に均一な膜ができる 電導性がなくともめっきできる 廃液・排水処理設備が必要 |

Tsutomu Morikawa

めっき皮膜が担う表面機能性



Tsutomu Morikawa

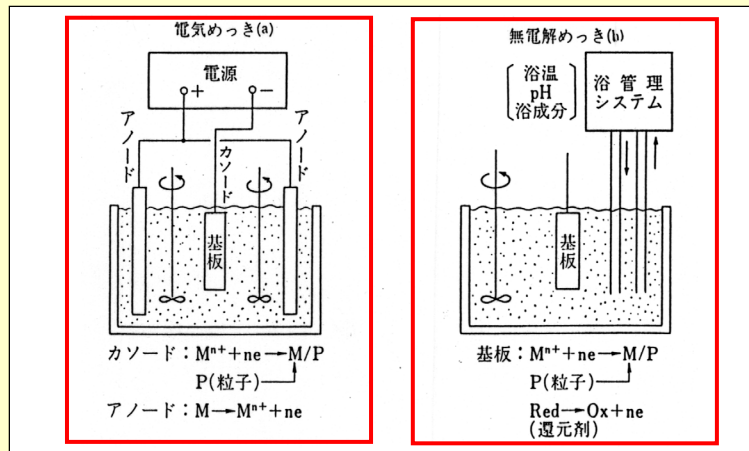
「めっき」の特長とは？

- ・**金属の種類が多い**
⇒銅、ニッケル、金、銀など多くの金属めっき、合金めっき、複合めっきなど多彩である
- ・**素材を選ばない**
⇒鉄、銅などの金属はもとより、プラスチック、セラミックなどにめっきできる
- ・**省資源、省エネルギー**
⇒材料の表面機能性を容易に負荷できる
- ・**仕上外観が多彩**
⇒めっき浴、添加剤を選択することによって、様々な外観が得られる
- ・**膜厚制御が容易**
⇒電流と時間で膜厚が制御できる
- ・**パイプ内面もめっきできる**
⇒無電解めっきは厚さの均一性が高い
- ・**品物大きさの制限が少ない**
⇒マイクロパターンから大型部品まで様々な大きさが処理できる
- ・**処理温度が低い**
⇒処理温度が比較的低く、素材を歪ませない
- ・**量産化できる**
⇒バレルめっき法などの量産化技術がある
- ・**装置コストが安い**
⇒めっきの装置は比較的安価である。

Tsutomu Morikawa

めっき方法の種類？

溶液中に溶け込んでいる金属イオンを還元する方法には、(a)直流電源を使う電気めっき法、(b)溶液中に存在する還元剤(次亜リン酸やホルマリンなど)と金属イオンの電気化学反応を利用した無電解めっき法(化学めっき法)の2種類がある。



Tsutomu Morikawa

めっきの種類

・単一金属めっき

銅めっき、ニッケルめっき、クロムめっき、スズめっき、亜鉛めっき、金など貴金属めっきなど

・合金めっき

黄銅めっき、ブロンズめっき（装飾性、接着性...）、
はんだめっき（はんだ付）、
Zn-Ni合金、Zn-Fe合金（耐食性...）、
Ni-P合金、Ni-B合金、Ni-W合金、Ni-Fe合金（装飾、耐食、
耐摩耗性、磁性、熱膨張、電鍍...）など

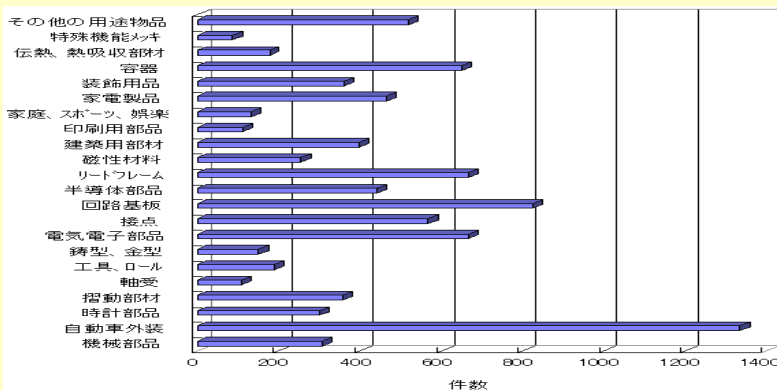
・複合めっき

SiC、cBN、PTFEなどの微粒子をめっき金属に共析させる
（耐摩耗性、濡れ性、潤滑性...）。

Tsutomu Morikawa

めっきの利用分野

めっきは、めっき液中の金属イオンを、電気化学的な作用を用いて品物の表面に金属を析出させるものである。めっきの目的としては、素材が有していない、装飾性、防錆性、耐摩耗性など様々な表面機能性を付加するものである。めっきを利用している分野としては自動車、機械部品、電気製品、コンピュータ、装飾品を始めとして様々な分野で利用されている。



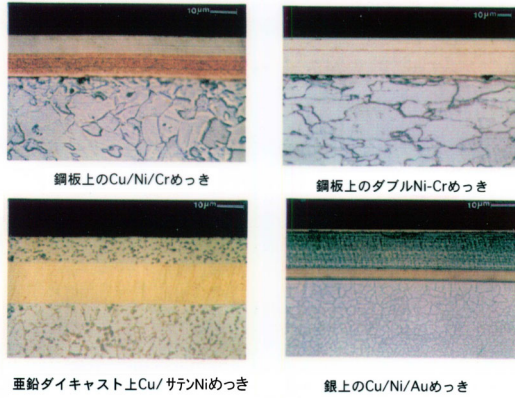
めっきの利用分野(めっき関係の特許出願調査より)

Tsutomu Morikawa

めっきの構造(断面)

単層のめっきだけではなく、幾つかのめっき金属を組み合わせを行うことも多い。物理的性質・化学的な性質の異なった金属を多層化することによって、外観、装飾、耐食性、ハンダ付け性、金属同士の拡散抑制などの機能が得られる。

多層めっきの例



鋼板上のCu/Ni/Crめっき

鋼板上のダブルNi-Crめっき

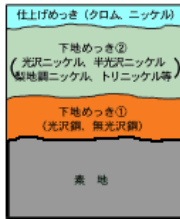
亜鉛ダイキャスト上Cu/サテンNiめっき

銀上のCu/Ni/Auめっき

鈴木(愛知県工業技術センター)による

Tsutomu Morikawa

装飾性



仕上げめっき⇒ 色調、硬度、耐摩耗性
下地めっき②⇒ 光沢、半光沢、サテン、ペロア、シルキー、パール(中間研磨)
下地めっき①⇒ 光沢、梨地付与
素地加工 ⇒ 仕上研磨(光沢)、梨地(ホーニング、サンドブラスト)、ヘアライン、スピンド、ダイヤカット、各種模様



銀めっきパール仕上品

表 装飾めっきにおける素材の加工、下地めっき、仕上げめっき例

| 素材の加工性 | 下地めっき | 中間層のめっき | 仕上げめっき | 化成処理 | 外装仕上 |
|--------------------|----------|------------|---------------|-------------|--------|
| A.研磨 | I.Cuめっき | a.光沢Niめっき | 1.Crめっき | i.硫化処理 | ①カラー塗装 |
| B.ドラ体ホーニング | II.Niめっき | b.光沢銅めっき | 2.黒色Crめっき | ii.酸浸漬による着色 | ②着色塗装 |
| C.液体ホーニング | | c.梨地状Niめっき | 3.黒色Niめっき | | |
| D.成型加工 (プラスチック) | | | 4.Auめっき | | |
| | | | 5.Agめっき | | |
| | | | 6.Rhめっき | | |
| | | | 7.黄銅めっき | | |
| | | | 8.Sn-Co合金めっき | | |
| | | | 9.Sn-Ni合金めっき | | |
| | | | 10.Sn-Ni合金めっき | | |

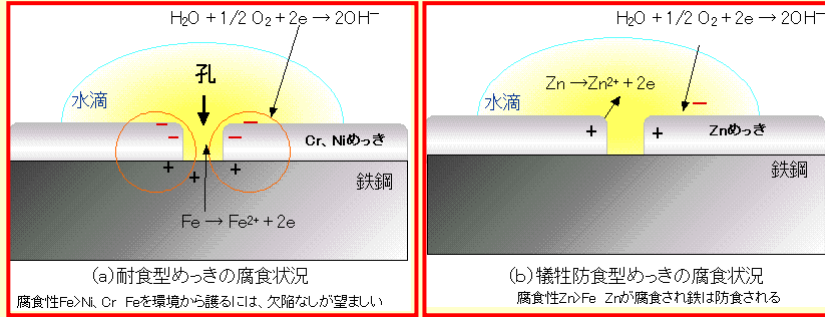
電気めっきガイド(全国鍍金工業組合連合会)より

Tsutomu Morikawa

めっき皮膜の耐食性

めっき金属の性質による2つの防錆効果

製品や部品は、実環境下で、様々な腐食環境(湿気、酸化雰囲気、硫化雰囲気、塩分など)にさらされ製品や部品の外観、機能は損なわれる。金属製品・部品を腐食環境から守ること、あるいは素材に生じるさびを発生しにくくする方法として、各種のめっき皮膜が使用されている。



Tsutomu Morikawa

耐食性(亜鉛めっきとクロメート品)

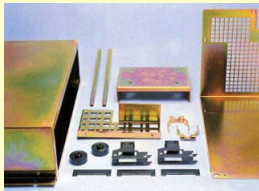
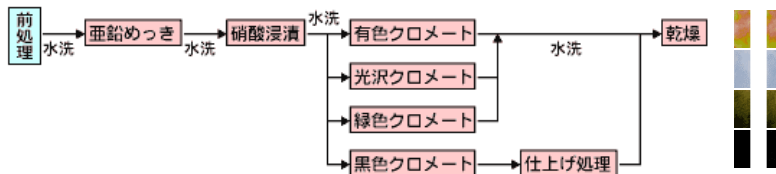


表 各種クロメート皮膜の耐食性比較の一例

| 皮膜種類 | 噴霧時間 | | | | | | | | | | |
|---------|------|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 24 | 48 | 72 | 96 | 120 | 144 | 168 | 192 | 216 | 240 | 500 |
| 有色クロメート | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 4 | 5 | | | | |
| 光沢クロメート | 0 | 2 | 4 | 5 | | | | | | | |
| 黒色クロメート | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 5 | | | | |
| 緑色クロメート | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 |

試験品各5個、JIS H 8610 塩水噴霧試験。数字は白さび発生個数。



電気めっきガイド(全国鍍金工業組合連合会)より

Tsutomu Morikawa

表面処理鋼板(合金めっき化による耐食性向上)

鋼板の表面に電気めっきや溶融めっきで亜鉛などの防食性めっきを行い、耐食性(防錆性のこと)ならびに外観性に優れたもので、自動車、家電製品に利用されている。

かつては、亜鉛めっき鋼板と錫めっき鋼板で「トタン」と「ブリキ」と呼ばれ市場を二分されていた。昭和50年半ばに、カナダコートと呼ばれる自動車の防錆保証などが義務づけられたことから様々な合金めっき鋼板なども開発されている。

表 各種表面処理鋼板

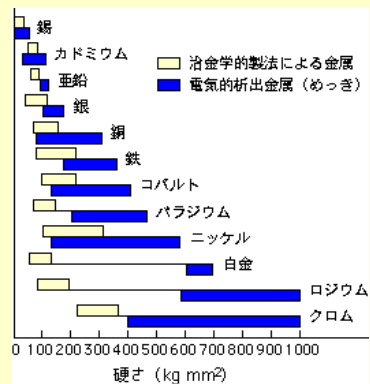
| | | | |
|------------|--|----------|---|
| 電気亜鉛めっき系鋼板 | 電気亜鉛めっき鋼板 電気亜鉛合金めっき鋼板(Zn-Ni,Zn-Fe合金等) 電気系二層合金めっき鋼板 Zn-Fe,Zn-Ni合金めっき等) 電気系有機被膜めっき鋼板 | 特殊表面処理鋼板 | 溶融アルミニウムめっき鋼板 ターンめっき鋼板 電気錫めっき鋼板 |
| | | 缶用表面処理鋼板 | ブリキ ティンフリースチール(Grめっき応用) |
| 溶融亜鉛めっき系鋼板 | 溶融亜鉛めっき鋼板 合金化溶融亜鉛めっき鋼板 溶融亜鉛アルミニウムめっき鋼板 溶融系二層めっき鋼板 | 塗装鋼板 | 塗装亜鉛めっき鋼板 塩ビ鋼板 ジンクリッチ系塗装鋼板 有機複合めっき鋼板 |

Tsutomu Morikawa

耐摩耗性

適用めっき: 硬質クロムめっき、無電解Niめっき、複合めっきなど

めっき金属の硬さは、冶金学的金属のものより、硬い



工業用クロムめっきの効果

(応用例) 熱間鍛造用金型

材質 SKT-4

素材カタサHRC(ロックウェル硬度) 58~60
めっき厚さ 30~40μm

| 品名 | めっきなし | めっきあり |
|---------|--------|--------|
| キックアーム | 30,000 | 60,000 |
| シフトフォーク | 15,000 | 30,000 |
| ジョイント | 10,000 | 30,000 |
| キャップ | 8,000 | 15,000 |
| フラケット | 10,000 | 20,000 |
| ロット | 8,000 | 15,000 |




(単位: 回)



クロムめっきロール

機械的性質

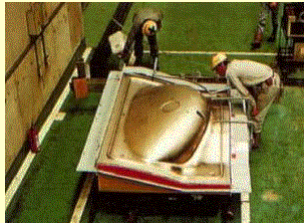
| 機 械 的 特 性 | 要求特性 | めっきの種類 | 適用例 |
|-----------------------|-------|---------------------------------------|-----------------------------|
| | 高硬度 | 工業用クロム、無電解ニッケル、ニッケルタンタム合金、分散ニッケル、ロジウム | シリンドラ、ロール、各種金型、ゲージ類、ベアリングなど |
| | 潤滑性 | 工業用クロム、銀、インジウム、鉛、分散ニッケル | シリンドラ、ピストンリング、軸受、シャフトなど |
| | 寸法精度 | 無電解ニッケル | 精密機械部品、精密金型、シャフト、ベアリングなど |
| | 肉盛性 | 工業用クロム、銅、ニッケル、鉄 | ロール、軸受、シリンドラ、クランクシャフト、金型など |
| | 型離れ性 | 工業用クロム、分散ニッケル | 各種金型 |
| | 低摩擦係数 | 工業用クロム、分散ニッケル | 製紙ロール、糸送りロール、Tガイド |

| | | |
|---|--|---|
|  クロムめっき(クランクシャフト) |  クロムめっき(油圧リング) |  無電解ニッケル-リン合金めっき(機械部品) |
|---|--|---|

電気めっきガイド(全国鍍金工業組合連合会)より

Tsutomu Morikawa

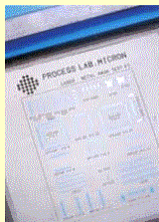
電鍍品



大型電鍍品¹⁾



浴槽用ニッケル電鍍金型(雄型)²⁾



基板用メタルスクリーン²⁾
(精密ニッケル電鍍。200 μ m \pm 5%)



金電鍍による中空の装身具製品²⁾

1) 三島光産 機工事業部ホームページより
2) 電気めっきガイド(全国鍍金工業組合連合会)より

Tsutomu Morikawa

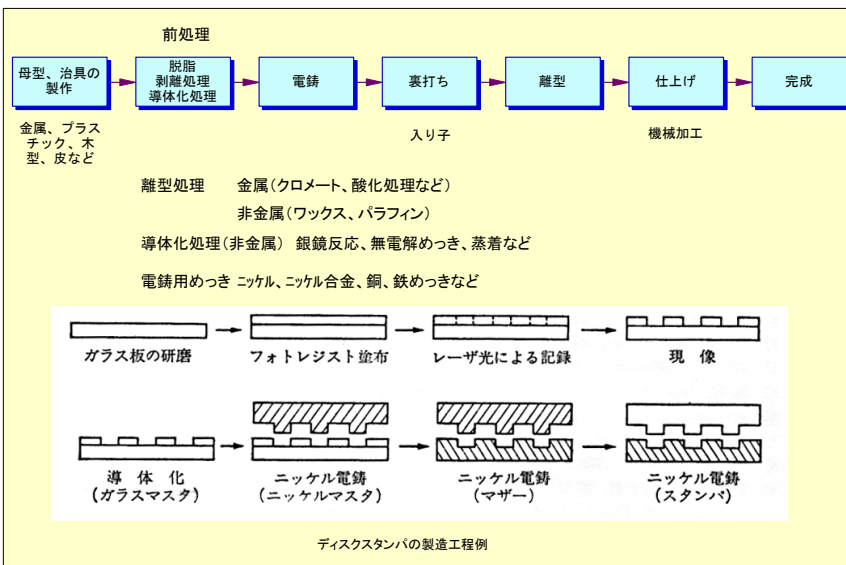
電鑄技術

電鑄はめっきを技術を品物(金型、製品など)づくりに応用する技術である。めっき皮膜を製品とするため、非常に厚いめっき皮膜を作製する。

- ・形状の**転写性**に優れている。
- ・**寸法精度**が高く、安定している。
- ・製品の**厚み**を自由に変化できる。
- ・周辺技術(マスター加工技術等)の組み合わせにより、**超精密加工**が可能である。
- ・マスター**材質**を自由に**選択**できる。
- ・マスターの**形状、大きさ**に左右されない。
- ・**継ぎ目なし部品、中空品のめっき**による製作が可能である。

Tsutomu Morikawa

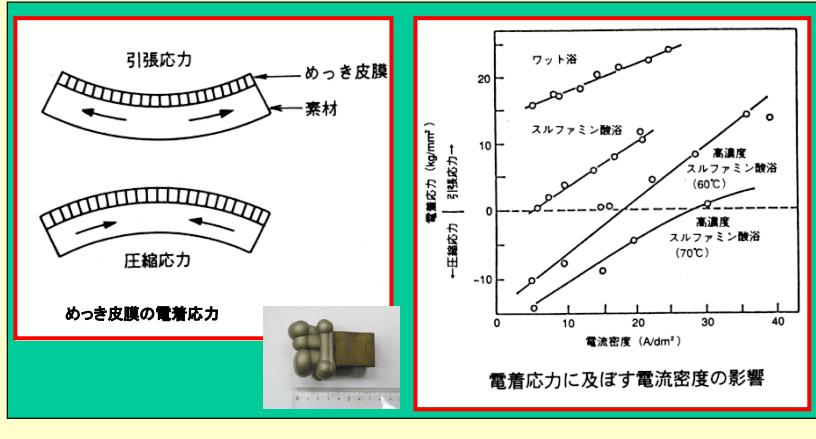
電鑄金型の作製法



Tsutomu Morikawa

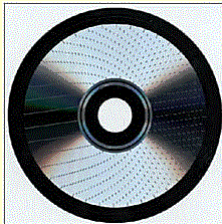
電鍍のポイント

電鍍は非常に厚いめっき皮膜を作製する必要がある。めっき時に発生する応力は、めっき作製条件(温度、電流密度、pH)、めっき液種類、添加剤などによって影響を受ける。



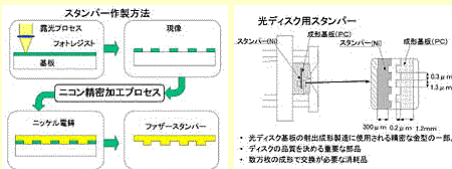
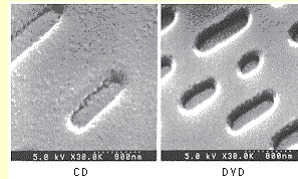
Tsutomu Morikawa

電鍍の応用「ディスク製造用スタンパー」

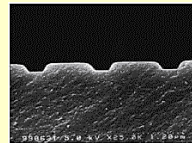


光ディスクの表面にはマイクロメートル単位の細い溝が刻まれている。光ディスクを射出成形機で製造する際に、溝を形成する精密な金型原盤が「スタンパー」が必要となる。

ディスクの品質を決める重要な原盤として、ナノメートルレベルの精度が要求される。



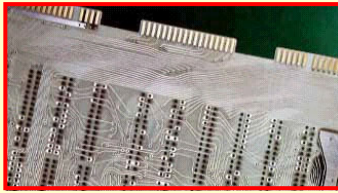
記録用ビット²⁾



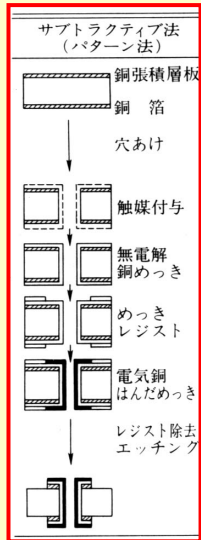
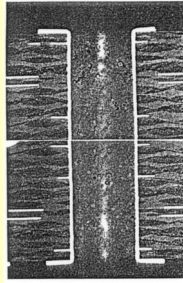
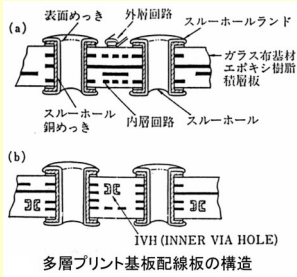
1) ニコンホームページ「光ディスク製造用スタンパー事業への参入」より
2) ハイオニアホームページ「DVD技術解説」より

Tsutomu Morikawa

めっき技術の応用(プリント基板)



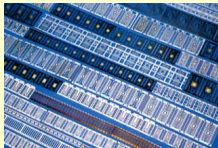
- Cuめっきで回路形成
- IC,LSIが産業の「米」なら配線板は、それを食するための「皿」



電気めっきガイド(全国鍍金工業組合連合会), めっき教本(日刊工業)より

Tsutomu Morikawa

めっき技術の応用(電子部品)



リードフレーム(銀めっき)

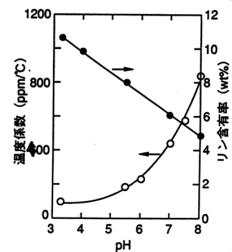


電子部品(金めっき、銀めっき)

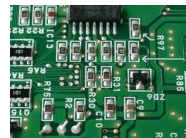


チップコンデンサー(スズめっき、はんだめっき)

めっき皮膜の抵抗を利用
セラミック上に無電解Ni-P合金めっき
カーボン抵抗体と比較して優れた温度特性
(抵抗値は膜厚で管理)



リン含有率および温度係数の pH 依存性



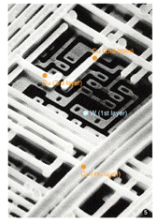
チップ抵抗(無電解Niめっきの抵抗性を利用)

電気めっきガイド(全国鍍金工業組合連合会)などより

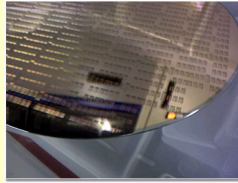
Tsutomu Morikawa

めっき技術の応用(ULSI 銅ダマシン配線)

・CPUの高速化、多機能化
 従来ドライプロセスAI配線技術から銅めっきウエットプロセスへの転換（抵抗、キャパスタンスの増加による材料転換の必要性）
 ULSI作製への銅めっき技術の応用（IBM、1996）
 約0.1 μmレベルの凹ラインをCuめっきで埋め込み⇒研磨することによって配線形成する（銅ダマシン配線）。

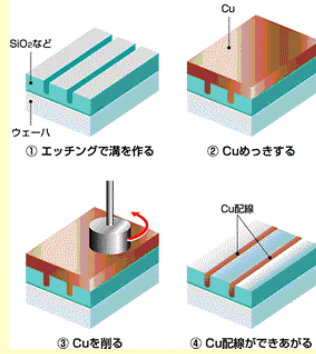


ー 高速論理LSI向けの銅(Cu)ダマシン多層配線技術例（IBMより）



（荏原ユーザイトホームページより）

●ダマシン工程



銅ダマシン配線用液の例

| | |
|--------------------------------------|--------|
| CuSO ₄ ·5H ₂ O | 0.4M |
| H ₂ SO ₄ | 0.5M |
| Polyethylene glycol 4000 (PEG) | 0.1g/L |
| Cl ⁻ | 50mg/L |
| Bis(3-sulfopropyl)disulfid (SPS) | 1mg/L |
| Janus green B (JGB) | 2mg/L |

Tsutomu Morikawa

プラスチックめっき



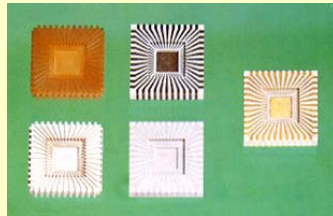
プラスチックめっきされた自動車部品 (ABS)



ABS上の装飾クロムめっき



電磁波シールド対策コネクタフード (ABS)



特殊エンブラ及びスーパーエンブラへのめっき (立体成形基盤)
 ポリエーテルイミド→液晶ポリマーとの組み合わせ→パターンめっき

電気めっきガイド(全国鍍金工業組合連合会)より

Tsutomu Morikawa

プラスチックめっき(電磁波シールドへの応用)

電波障害(EM)の防止対策

電子機器の筐体に電磁波を吸収、反射させ、高周波ノイズの外部への影響を低下させる。

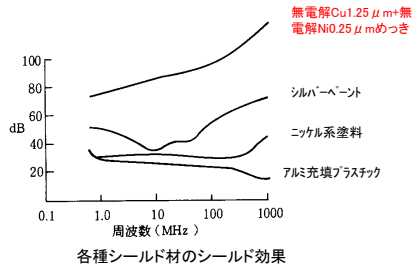


金属薄膜形成による
電磁波シールド法

無電解めっき法

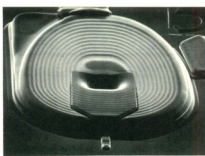
金属溶射法

真空蒸着、イオンプレーティング法

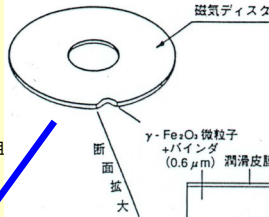


Tsutomu Morikawa

めっき技術の応用(磁気的特性)



磁気ヘッド(コア、コイル:パーマロイ組成のNi-Fe合金めっき)



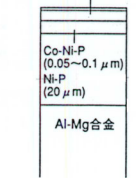
γ -Fe₂O₃微粒子
+バインダ
(0.6 μm)

潤滑皮膜
SiO₂ (0.05~0.08 μm)

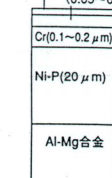
カーボン
(0.03~0.05 μm)
Co-Ni
(0.05~0.8 μm)



塗布型
磁気ディスク



めっき
磁気ディスク



スパッタ
磁気ディスク

磁気ディスクの構成

めっき磁気ディスク(Co-Ni-P、Co-Re-PなどCo合金めっきが使われている。)

Tsutomu Morikawa

光特性

| | 要求特性 | めっきの種類 | 適用例 |
|------------------|------------|-----------------------------------|---------------------------|
| 光 的 特 性 | 反射防止性(防眩性) | 黒色クロム、黒色ニッケル 黒色クロムメット(亜鉛)、各種銀地 | 精密光学機器内外装品 自動車・オートバイ部品 |
| | 光選択吸収性 | 黒色クロム、黒色ニッケル | ソーラシステム吸収パネル |
| | 光反射性 | 光沢ニッケルクロム、金 | ミラー、反射板、表面鏡 |
| | 耐候性 | 各種プラスチックめっき | ツマミ、スイッチ、ケース |

黒色Crめっき部品

黒色Crめっき(ソラーコレクター)

電気めっきガイド(全国鍍金工業組合連合会)より

Tsutomu Morikawa

複合めっき

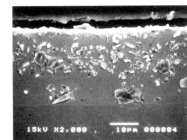
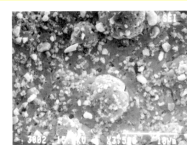
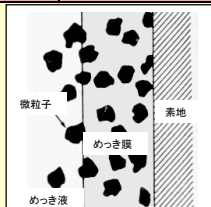
複合めっきは、通常の電気めっき液あるいは化学めっき液に不溶性の微粒子を入れてたサスペンションをもちて、金属と共に粒子を共析させるもので、分散めっきとも呼ばれている。

複合めっきの特性と分散粒子

| めっき浴の種類 | 表面の機能性 | 特性を得るための分散粒子 |
|---|--------|--|
| 電気めっき (Ni, Co, Cu, Fe など) 無電解めっき (Ni-P, Co-P, Ni-B など) | 耐摩耗性 | 炭化物(炭化ケイ素、炭化クロム、炭化タングステン、炭化ホウ素など) 酸化物(二酸化ケイ素、アルミナ、ジルコニア、酸化タングステン、二酸化チタンなど)。 |
| | 自己潤滑性 | 二酸化モリブデン、黒鉛、窒化ホウ素、弗化黒鉛、高分子弗素化合物など |
| | 非粘着性 | 弗化黒鉛、弗素樹脂 (PTFE) |



SIC複合Niめっき品¹⁾



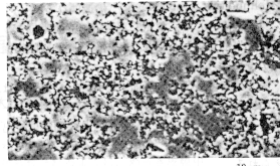
SIC複合Niめっきの表面と断面²⁾

1) 電気めっきガイド(全国鍍金工業組合連合会)より

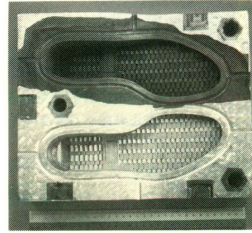
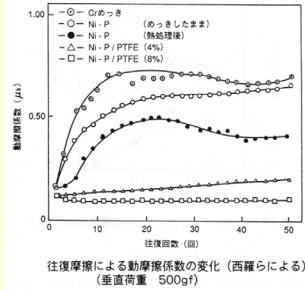
2) 星野重夫: 硬い表面(横書店)より

Tsutomu Morikawa

潤滑性のある複合めっき



10vol%PTFE含有Niめっき(松村ら)



PTFE複合Niめっき型

ウレタンゴムの離型効果(松村ら)

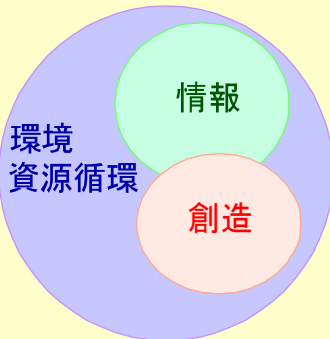
| ショット数 | 電鍍ニッケル面 | | 10vol%ふっ化黒鉛含有ニッケル複合めっき | |
|-------|--------------|------------------|------------------------|------------------|
| | 離型剤なし (g/cm) | 初回のみ離型剤使用 (g/cm) | 離型剤なし (g/cm) | 初回のみ離型剤使用 (g/cm) |
| 1 | 340 | 44 | 80 | 40 |
| 2 | 550 | 78 | 94 | 40 |
| 3 | 780 | 100 | 115 | 40 |
| 10 | はく離不能 | 180 | 220 | 44 |
| 20 | " | 292 | 340 | 100 |
| 30 | " | 540 | 480 | 100 |

複合めっき、根本英彦(日刊工業新聞社)、松村ら(上村工業技術論文集)より

Tsutomu Morikawa

21世紀のキーワード

・ものづくり・新しい用途への展開
表面機能性の追及
信頼性性の向上



- ・環境 ..毒性ある化学物質の利用を抑制
めっき従事者の作業環境の改善
環境負荷物質の使用の制限etc.
- ・資源 ..廃棄物の削減、有価物の回収

⇒ 代替めっき技術
めっきプロセスの高度化
めっき浴の長寿命化、クローズド化
工程内リサイクル・・・など

Tsutomu Morikawa

環境に対応するめっき技術の動向

厳しくなる環境規制

- ほう素、フッ素、窒素
- 鉛フリー
- 6価クロムフリー
- 有機塩素系化合物
- 海洋投棄の禁止

万物の霊長といわれる人間の責任
 全動植物の生存に責任を持つ
 子孫の生存への責任

めっき技術及び周辺技術の進歩

- はんだ代替めっき
- 代替クロメート処理
- 代替クロムめっき
- 脱脂・乾燥工程からの有機塩素系溶剤排除
- 廃液処理、工程内リサイクル
- スラッジ処理

山積する技術課題

Tsutomu Morikawa

表面処理関連物質の環境・人体への影響

| | 地球環境 | 人体への影響 |
|----------|-------------|----------------|
| 6価クロム | 酸性雨で溶出・土壌汚染 | 発がん性?・アレルギー |
| 鉛 | 酸性雨で溶出・土壌汚染 | 毒性 |
| ニッケル | | アレルギー |
| シアン化物 | | 猛毒 |
| カドミウム・水銀 | | 毒性(イタイタイ病・水俣病) |
| リン・窒素 | 富栄養化 | |
| ハロゲン系溶剤 | オゾン層破壊 | |
| ほう素 | | 毒性 |
| スラッジ | 処理場不足 | |
| 塩ビ焼却 | | ダイオキシン |

Tsutomu Morikawa

環境面から代替技術を求められているめっき技術

| めっき技術 | 対象物質 | 代替技術 |
|-----------|-----------------------------|--|
| カドミウムめっき | 皮膜成分カドミウム | 廃止 Sn-Zn(航空機部品) |
| 銅めっき* | めっき浴成分;シアン | ピロリン酸銅浴 |
| 亜鉛めっき* | めっき浴成分;シアン | ジンケート浴、塩化浴 |
| 金めっき* | めっき浴成分;シアン | 亜硫酸金浴、酸性金浴 |
| 銀めっき* | めっき浴成分;シアン | ヨウ化銀浴 |
| ニッケルめっき ○ | 製品からの溶出ニッケル | Cu-Sn合金めっき浴など |
| ニッケルめっき ○ | めっき浴成分;ホウ酸 | 酢酸浴など |
| はんだめっき ○ | 製品からの溶出Pb ²⁺ | Sn-Ag,Sn-Zn,Sn-Biめっき浴など |
| クロムめっき ○ | めっき浴からのCr ⁶⁺ ミスト | 三価クロム,Ni-W,Ni-P,Ni-B合金,Ni-SiC,Ni-Sn-Coなど |
| クロメート処理 ○ | 製品からの溶出 Cr ⁶⁺ | Mo-P酸塩処理、三価クロム複合皮膜など |
| 無電解銅めっき ○ | めっき浴成分ホルマリン | 直接電気めっきなど? |

*印:昭和40年代より新しいめっき浴の開発と用途に応じた利用が行われたが、シアン浴も健在で要求される機能とコストに応じた使われ方をしている。
○印:現在課題となっているもの。

Tsutomu Morikawa

6価クロムめっきの規制動向

The Chromium Elimination Program (USEPA 1988)

6価クロムの毒性: 皮膚アレルギー、腫瘍、発ガン性物質

当初規制予定: 0.001mg/m³ (スクラバー排気量100m³/min)

最終: 硬質クロム 0.030mg/m³ or 0.015mg/m³

装飾クロム 0.01mg/m³ or

めっき液の表面張力 45dynes/cm

(ミスト防止剤、スクラバー洗浄、フィルタで対応可能)

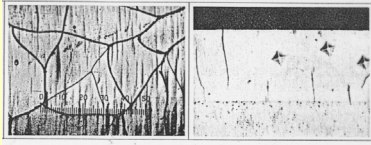
将来は、不透明 (代替技術が確立された時点で、規制か?)

Tsutomu Morikawa

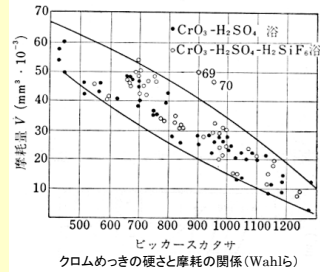
硬質クロムめっき

クロムめっきの特長

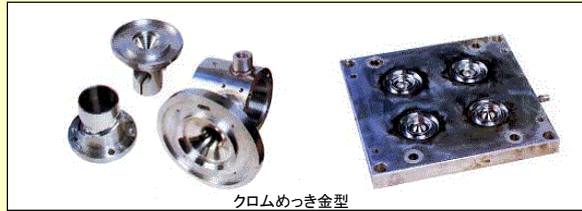
- ・処理温度45～50℃
- ・耐食性がよい。表面光沢性に優れる。
- ・硬さがHV800-1100と高く、耐摩耗性に優れる。
- ・安価



クロムめっきの表面と断面



クロムめっきの硬さと摩耗の関係 (Wahlら)



クロムめっき金型

電気めっきガイド(全国鍍金工業組合連合会)などより

Tsutomu Morikawa

技術開発動向(クロム代替めっき)

硬質クロムめっきの弱点

- ・高温で軟化する。
- ・塩化物があると耐食性が劣る
- ・つき回りに優れたもの
- ・世界的な環境課題(6価クロムの毒性)、グリーン調達に向けて

表 クロム代替めっき技術

| | | |
|-----|-------------------------------|--|
| 湿式法 | Ni, Co系合金めっき | P, B, W との合金めっき、スズ系との合金めっきなど 無電解めっきでは廃浴処理が、電気めっきではめっき液の長寿命化とクロージド化が課題 |
| | Cr(三価) | 浴の安定性が低く、色調が黒味がかっている。 厚付けが難しく、酸素などの混入による脆さが課題 |
| | 複合めっき | SiCなどの硬質粒子やテフロンなどの潤滑性粒子をめっき皮膜に共析させ耐摩耗性を向上させる めっき皮膜中に微粒子を均一に分散させることが課題 |
| 乾式法 | 真空めっき(PVD, CVD) | 金属、酸化物(Al ₂ O ₃)、窒化物(TiN, CrNなど) 真空装置を用いるためバッチ式、ワークサイズが限られる |
| | DLC膜 (Diamond like Carbon) | 絞り金型、機械摺動部に応用、低摩擦係数に優れる。 成膜速度2～3 μm/hrで遅いこと使用温度は200℃まで、付きまわりなどが課題 |
| | Cathode Arc Plasma PVD | 高いイオン化効率(～70%)、従来のPVD(真空蒸着、スパッタリング)より、密着性が改善され、多層化ができ、析出速度にも優れる(nm/min～数十 μm/min)。 装置が高価、バッチタイプ、つき回りなどが課題 |
| | 溶射 (Thermal Spray) | 金属、セラミックスなどの硬質で厚膜が得られる。低温型も開発され用途は拡大している。 表面粗さが大きく、皮膜の緻密性、作製時の騒音などが課題。 |

Tsutomu Morikawa

技術開発動向(クロム代替めっき)

クロム代替めっきとしての硬質合金めっき例

| 合金系 | 例 | 硬さ(HV) | 特徴 |
|--------|----------------------------|---------------------------|--|
| P系 | Ni-P, Co-P, Fe-P | 500~550(400°C熱処理後800~900) | 無電解めっきならびに電気めっきが可能。耐塩化物性に優れる。 |
| B系 | Ni-B, Co-B | 600~700(400°C熱処理後1000) | 無電解めっきが主流。電気めっきは開発段階。 |
| W系、Mo系 | Ni-W, Co-W Ni-Mo, Co-Mo | 約600(600°C熱処理後1000~1100) | 500°Cのような高温下での硬さが約HV300と硬い。 |
| 鉄系 | Ni-Co | 450~500 | 厚めっきが可能で電鍍に用いられる。高温使用では、Co酸化物が形成され耐摩耗性が向上する。 |
| | Ni-Fe | 300~550 | 耐食性はNiより落ちるが、硬さ、展延性に優れる。 |

加熱によって硬化する合金めっき

| 合金めっき | めっき皮膜の硬さHV | 加熱温度℃ | 加熱後の硬さHV |
|------------|------------|-------|----------|
| ニッケルリン | 600 | 400 | 1000 |
| ニッケルタンゲステン | 700 | 600 | 1400 |
| コバルタンゲステン | 800 | 650 | 1300 |
| ニッケルホウ素 | 750 | 400 | 1250 |
| 鉄タンゲステン | 900 | 650 | 1400 |
| クロム-炭素 | 1000 | 700 | 2000 |

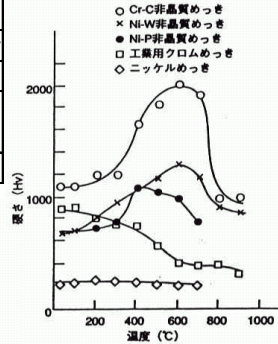
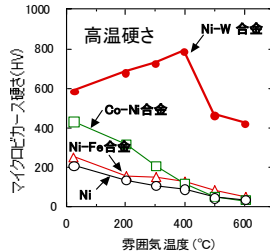
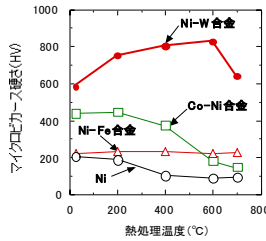


図13 非晶質合金めっきの加熱処理による硬さ変化

Tsutomu Morikawa

技術開発動向(クロム代替めっき)



Ni-W合金めっき
(耐熱めっき)

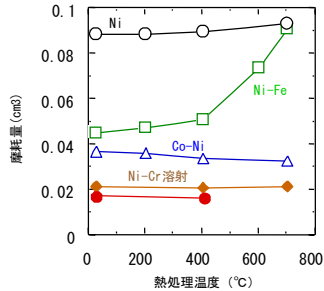
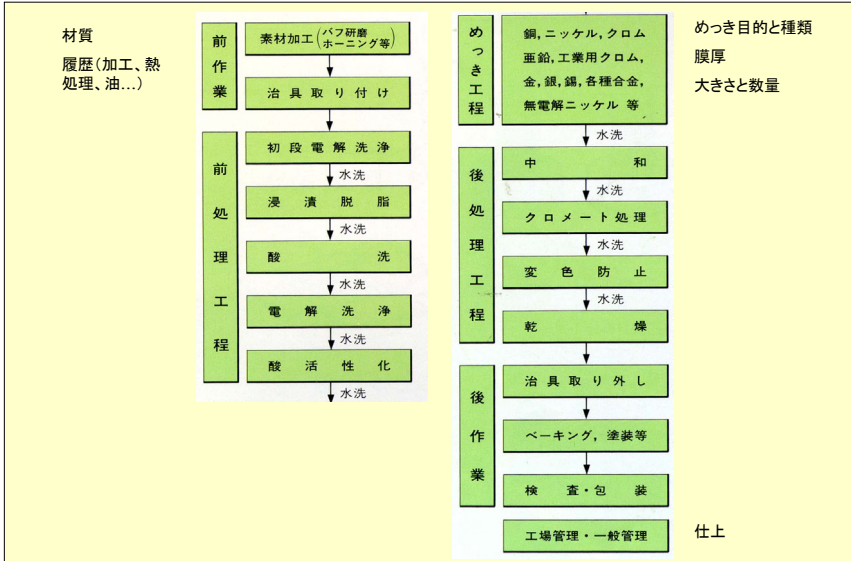


図2 熱処理による皮膜の耐摩耗性の変化

Tsutomu Morikawa

めっきプロセス



電気めっきガイド(全国鍍金工業組合連合会)より

Tsutomu Morikawa

めっき発注時の注意点

1. 目的
何のためにめっきを施すのか
(どのような特性を製品に付与
したいのか)

必要なのは
電解液の種類と
電流密度

2. めっきの種類
どのようなめっきを選ぶか。そ
のめっきで目的が果たせるか。
より適切な方法はないか。

余のめっきが
もったいない

3. 数量、納期
発注数は何個 (何kg) か。ロット
数は、納期は、

何mm指定か(製品の仕上がり寸法は
?)、バラツキの許容度は、測定箇
所は、

4. めっき膜厚

何mm指定か(製品の仕上がり寸法は
?)、バラツキの許容度は、測定箇
所は、

1mmは
何mmは

6. 材質
材質は何か。めっきに影響を及ぼす
特殊な成分を多量に含有していないか。
焼入れや焼もどしなどの熱加工は施さ
れているか。機械加工に使用した油の種
類は、加工欠陥はないか。

JIS
G4102
Ni-Cr鋼

加工済みの
部品は
事前に
洗浄して
乾燥し
ておく

7. 形状
治具取り付けを考慮した形状となっているか。
エアークラス、漏れなどの穴はあるか。角部や凹
部にRがついているか。液がしみ込む構造
になっていないか。

治具に
取り付け
られない
部品は

5. 仕上げ状態
表面状態は光沢か半光沢か、それともつや消
しめ特殊な仕上げか。

光沢
半光沢
つや消し

凸部部、角部にRをつけ、肉あき
もたせることが、均一な厚さの
めっきを得る最良の方法。不必要な
析出も防止でき、経済的でもある

電気めっきガイド(全国鍍金工業組合連合会)より

Tsutomu Morikawa

めっき皮膜の耐食性

耐食性向上法
環境に応じためっき皮膜の選定
耐食性評価

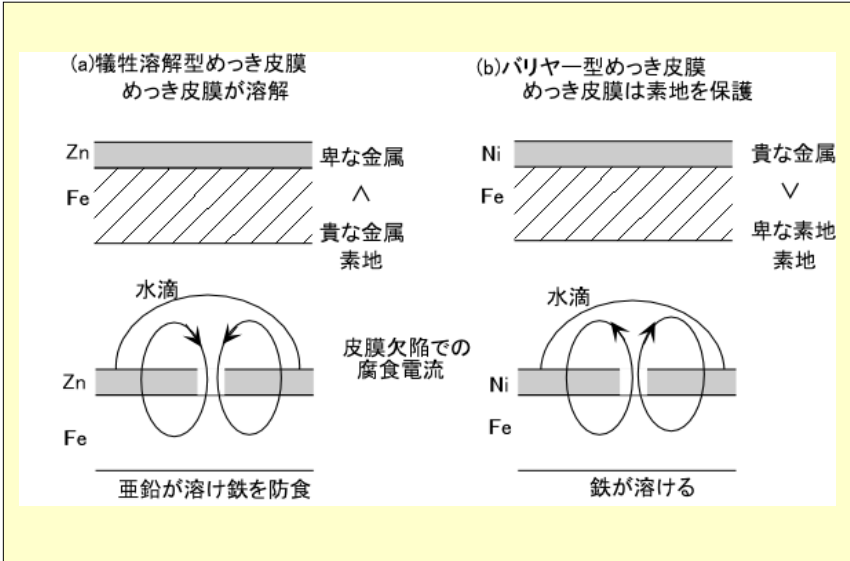
Tsutomu Morikawa

めっき皮膜の耐食性を向上させるには

- ① 皮膜欠陥を減少させる
- ② めっき皮膜の均一性を向上させる
- ③ めっき皮膜の厚みを増加する
- ④ めっき皮膜の構造を変える(多層化、合金化など)
- ⑤ 後処理(塗装、防錆剤、クロメート処理など)を行う
- ⑥ 使用環境に応じためっき皮膜を選定する

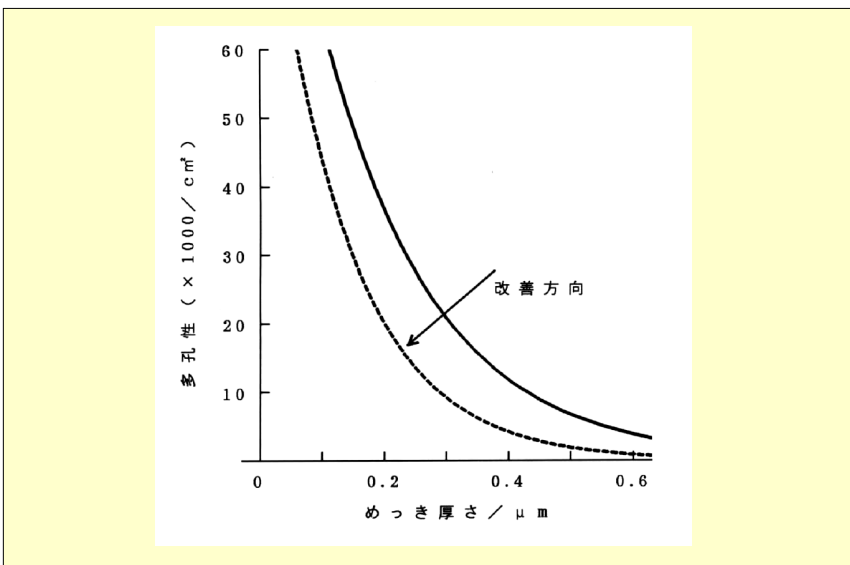
Tsutomu Morikawa

めっき皮膜の耐食性



Tsutomu Morikawa

めっき厚さと多孔性



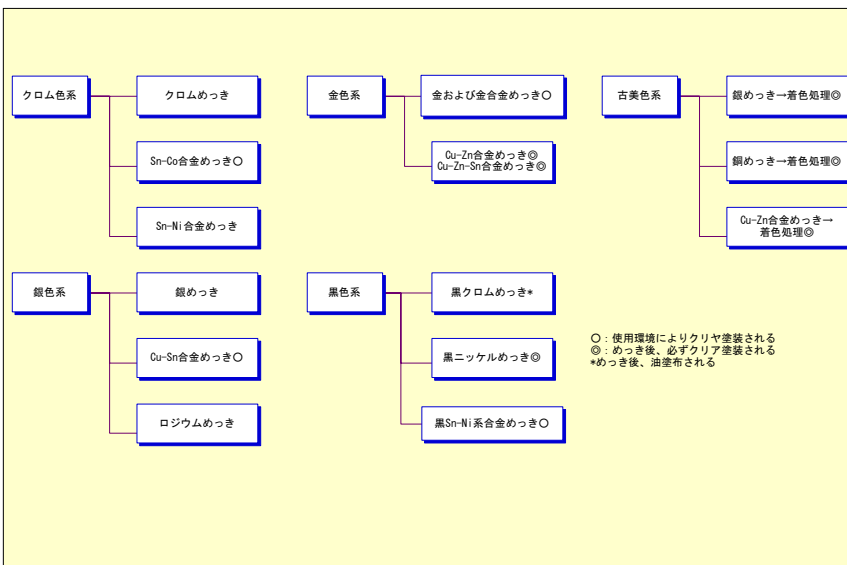
Tsutomu Morikawa

めっき皮膜の耐食性向上例

- ① 装飾めっき: クリヤー塗装など
- ② クロメート処理: 有色クロメートなど
- ③ 合金化: Zn-Ni、Zn-Feなど
- ④ めっき皮膜の多層化: 多層ニッケルめっきなど
- ⑤ 腐食電流の分散: マイクロラッククロムめっきなど

Tsutomu Morikawa

装飾用めっきの種類



Tsutomu Morikawa

めっき皮膜の耐食性向上の例 (亜鉛めっきのクロメート処理)

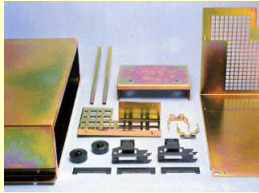
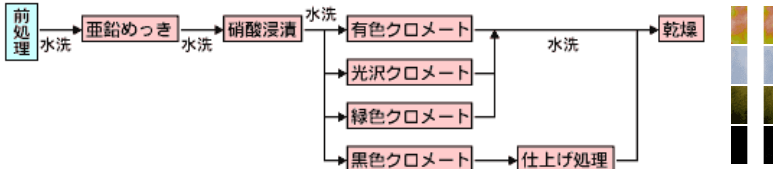


表 各種クロメート皮膜の耐食性比較の一例

| 皮膜種類 | 噴霧時間 | | | | | | | | | | | |
|---------|------|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 24 | 48 | 72 | 96 | 120 | 144 | 168 | 192 | 216 | 240 | ... | 500 |
| 有色クロメート | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 4 | 5 | | | | | |
| 光沢クロメート | 0 | 2 | 4 | 5 | | | | | | | | |
| 黒色クロメート | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 5 | | | | | |
| 緑色クロメート | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | ... | 2 |

試験品各5個、JIS H 8610 塩水噴霧試験。数字は白さび発生個数。

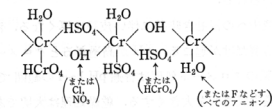


電気めっきガイド(全国鍍金工業組合連合会)より

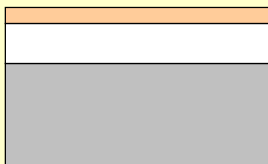
Tsutomu Morikawa

めっき皮膜の耐食性向上の例 亜鉛めっきのクロメート処理

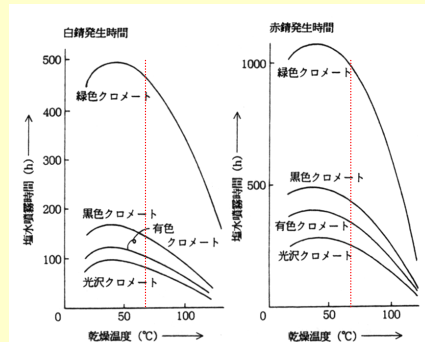
- (1) 亜鉛の溶解反応 $(Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2)$
- (2) 還元反応 $(Cr_2O_7^{2-} + 4H_2 \rightarrow 2Cr(OH)_3 + H_2O)$
- (3) 化成反応 $(2Cr(OH)_3 + CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr(OH)_3 \cdot Cr(OH) \cdot CrO_4 \cdot H_2O)$



膜厚 光沢<有色<黒色<緑色
(約10~20%程度の6価クロムを含む)



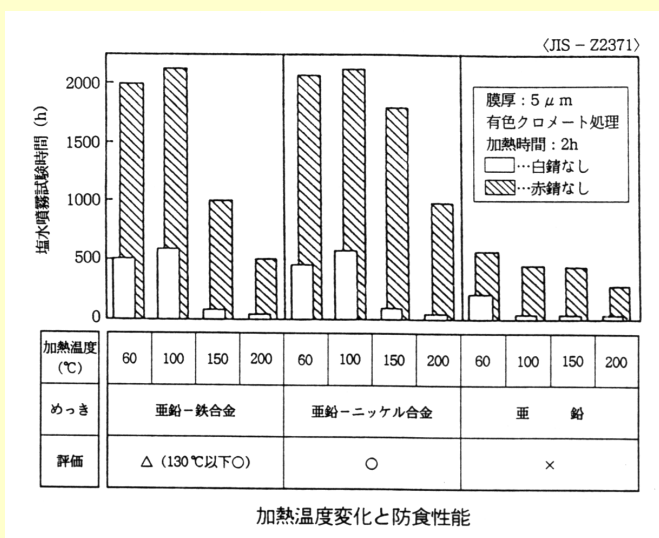
クロメート皮膜
Znめっき
鉄鋼



Tsutomu Morikawa

めっき皮膜の耐食性向上の例

亜鉛系合金めっきの利用



Tsutomu Morikawa

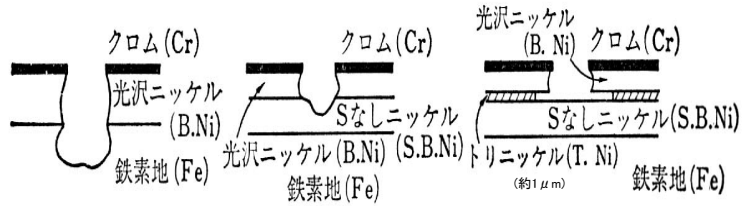
めっき皮膜の耐食性向上の例

自動車用表面処理鋼板(Zn系合金めっき)

| 記号 | 名称 | めっき層の構造 | 内容 | 特徴 |
|-----|----------------------------------|---|---------------------------------|-----------|
| UZ | ユニジンク UNI ZINC | ~6 μm 鉄 ← 亜鉛 | 電気亜鉛めっき鋼板 両面・片面 | |
| UZA | ユニジンクアロイ UNI ZINC ALLOY | ~6 μm 鉄 ← 亜鉛-鉄 (7~15%) | 電気亜鉛めっきの合金化処理鋼板 片面 | 優れた塗装後防食性 |
| EZA | エクセルジンクタイプA EXCEL ZINC TYPE A | ~6 μm 鉄 ← 亜鉛-鉄 (15~35%) | 亜鉛-鉄合金電気めっき鋼板一層 両面・片面 | 優れた塗装後防食性 |
| EZB | エクセルジンクタイプB EXCEL ZINC TYPE B | ~2 μm 鉄 ← 亜鉛-鉄 (15~35%) ~4 μm 鉄 ← 亜鉛-鉄 (~60%) | 亜鉛-鉄合金電気めっき鋼板二層 両面・片面 | 優れた耐水密着性 |
| EZN | エクセルジンクタイプN EXCEL ZINC TYPE N | ~6 μm 鉄 ← 亜鉛-ニッケル (11~15%) | 亜鉛-ニッケル合金電気めっき鋼板 両面・片面 | 優れた無塗装防食性 |
| EZL | エクセルジンクタイプL EXCEL ZINC TYPE L | ~2 μm 鉄 ← 亜鉛-ニッケル (11~15%) ~6 μm 鉄 ← 亜鉛-鉄 (~60%) | 亜鉛-ニッケル合金+亜鉛鉄合金電気めっき鋼板 両面・片面 | 優れた耐水密着性 |

めっき皮膜の耐食性向上の例

めっきの多層化(ニッケル/クロムめっき)



単層ニッケルクロム

二層ニッケルクロム

三層ニッケルクロム

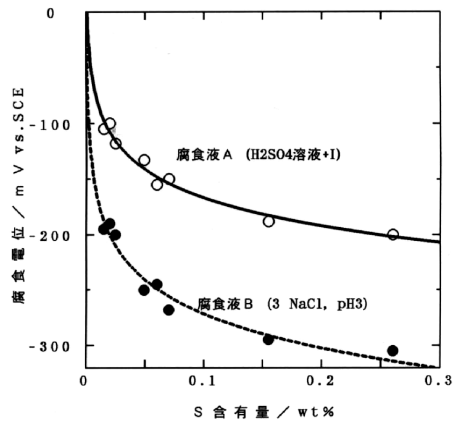
ニッケルめっきの腐食状況

腐食電位がNiめっき皮膜のS含有量に依存することを利用し、鉄素地に至る時間を延ばす。
 Sなしニッケル(S.B.Ni)、S約0.05% 光沢ニッケル(B.Ni)、S 0.1~0.2% トリニッケル(T.Ni)

Tsutomu Morikawa

Niめっき皮膜中のイオウ含有量と腐食電位

Sなしニッケル(S.B.Ni) > S約0.05% 光沢ニッケル(B.Ni) > S 0.1~0.2% トリニッケル(T.Ni)

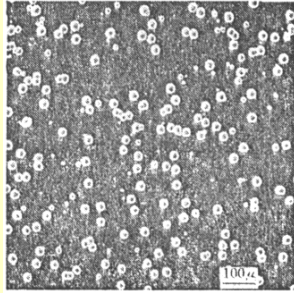


硫黄含有量による腐食電位の変化

Tsutomu Morikawa

めっき皮膜の耐食性向上の例

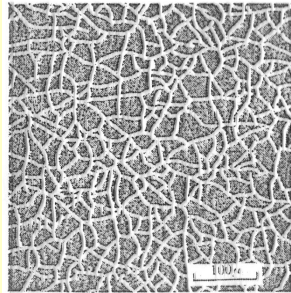
腐食電流の分散化を利用



マイクロポーラスクロムめっき

非金属粒子(0.02 μm程度)を含んだニッケルめっきにクロムめっきを行う

孔数 約 2万~40万個/cm²



マイクロクラッククロムめっき

特殊なクロムめっき溶や応力の高いニッケルめっきを下地として多数のクラックを発生させる

クラック数 約400~600本/cm

Tsutomu Morikawa

めっき皮膜の耐食性向上の例

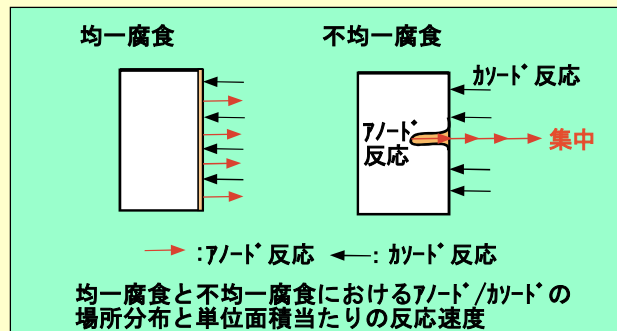
均一腐食と不均一腐食

均一腐食(全面腐食)

腐食の進行に伴い アノード、カソード位置が表面全体に均一に移動しながら全面が腐食する。

不均一腐食

腐食される場所(アノード位置)が固定される。このため腐食速度は、全面腐食にくらべ著しく増大する。



Tsutomu Morikawa

環境に応じた金属の選択 金属の腐食性は環境で変化する

| 金属の電気化学系列 | | | | | 実環境中 耐食性 | |
|-----------|--------|---------------------|--------|----|-------------|---|
| 貴/卑 | イオン化反応 | E^* (V vs. SHE) | イオン化反応 | | 高 | 低 |
| ↑ | 金 | Au/Au ³⁺ | 1.5 | | Au | 高 |
| | パラジウム | Pd/Pd ²⁺ | 0.99 | | Ti | |
| | 銀 | Ag/Ag ⁺ | 0.80 | | Pd | |
| | 銅 | Cu/Cu ²⁺ | 0.34 | | Zr | |
| | 鉛 | Pb/Pb ²⁺ | -0.13 | | Ag | |
| | ニッケル | Ni/Ni ²⁺ | -0.25 | | Cu | |
| | コバルト | Co/Co ²⁺ | -0.28 | | Al | |
| | 鉄 | Fe/Fe ²⁺ | -0.44 | | Cr | |
| | 亜鉛 | Zn/Zn ²⁺ | -0.76 | | Fe | |
| | クロム | Cr/Cr ³⁺ | -0.74 | | Ni | |
| | マンガン | Mn/Mn ²⁺ | -1.19 | | Co | |
| | ジルコニウム | Zr/Zr ²⁺ | -1.54 | | Pb | |
| | アルミニウム | Al/Al ³⁺ | -1.66 | | Zn | |
| | チタン | Ti/Ti ²⁺ | -1.63 | | Mg | |
| ↓ | マグネシウム | Mg/Mg ²⁺ | -2.37 | Mn | 低 | |

Tutomu Morikawa

環境に応じためっき皮膜の選定 (各種溶液中での金属の腐食)

溶液中の各種金属の耐食性

| 金属 | 濃硝酸 | 塩酸 希硫酸 (脱気) | 酸性溶液 | 中性溶液 | 海水 | アルカリ 性溶液 |
|-----|-----|-------------------|------|------|------|-------------|
| Al | ◎ | × | × | ◎ | (孔食) | × |
| Ti | ◎ | × | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| Zn | × | × | × | ○ | ○ | × |
| Fe | ◎ | × | × | × | × | ◎ |
| Cr | ◎ | × | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| Ni | × | △ | △ | ◎ | (孔食) | ◎ |
| Pb | × | × | ○ | ○ | ○ | × |
| SUS | ◎ | × | ◎ | ◎ | (孔食) | ◎ |
| Cu | × | OK | ○ | ○ | ○ | ○ |
| Au | OK | OK | OK | OK | OK | OK |

OK: 熱力学的に安定、◎: 不動態、○: 保護膜、×: 腐食

Tutomu Morikawa

環境に応じためっき皮膜の選定 (雰囲気面)

腐食性ガスにおけるめっき皮膜の耐食性

| 発生源例 | 腐食性ガス | 優れている | やや劣る | 劣る |
|-----------------------|------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------|
| 重油の燃焼など | SO ₂ | Sn、Zn、(Al)、 (Sn-Pb) | Ag、Ni-Cr、Au、 (Cu)、(SUS) | Ni |
| 重油の燃焼、アーク放電など | NO ₂ | Au、(Al)、(SUS) | Ag、Ni、Sn、Zn | (Cu) |
| 下水処理、レーヨン製紙工場、ダンボールなど | H ₂ S | Au、Sn、Rh、Zn、 (Al)、(Sn-Pb) | Ni、Ag-Sn Ni/Cr | (Cu)、(Ag) |
| 食塩電解、半導体工場、滅菌 | Cl ₂ | | Ag、Ni、(Sn-Pb) | Sn、Zn、(Cu)、 (SUS) |
| 印刷、肥料工場、し尿処理、フェノール樹脂 | NH ₃ | Ag、Ni、Sn、Zn、 (SUS) | (Cu)、(Sn-Pb) | (Cu)、(Al) |

()は金属

Tsutomu Morikawa

環境に応じためっき皮膜の選定 (海水中)

各種めっきの耐海水性

| めっきの種類 | 素地 | | | 耐海水性 |
|--------|----|-----|-----|------|
| | 鉄鋼 | 銅合金 | 軽金属 | |
| Zn | * | | | △ |
| Cd | * | | | ◎ |
| Ni | * | | | ○ |
| Ni-P | * | | | ◎ |
| Cr | * | | | ○ |
| Ag | | * | | ○ |
| Ag | | | * | × |
| Sn | * | * | | △ |
| Sn | | | * | × |
| Au | | * | | ◎ |
| 溶融Zn | * | | | ◎ |
| 溶融Sn | * | | | △ |
| 陽極酸化 | | | * | ○ |

(◎:優、○良、△よくない、×:不可)

Tsutomu Morikawa

環境に応じためっき皮膜の選定 (異種金属の接触では?)

| グループ番号 | 金 属 の 種 類 | 電極電位 (V) | 基準0.25ボルト |
|--------|---|----------|-----------|
| 1 | 金又は金のめっき、金-白金合金、白金 | +0.15 | |
| 2 | 銀めっき、銅集地銀ロジウムめっき | +0.05 | |
| 3 | 銀又は銀めっき、高級合金 | 0 | |
| 4 | ニッケル又はニッケルめっき、モネル合金、高ニッケル-銅合金、チタン | -0.15 | |
| 5 | 銅又は銅めっき、低合金黄銅又は青銅、銀ろう、洋白、高銅ニッケル-合金、ニッケルクロム合金、オーステナイト系ステンレス鋼 | -0.20 | |
| 6 | 商用黄銅及び青銅 | -0.25 | |
| 7 | 高合金黄銅及び青銅、ネーバル黄銅、四六黄銅 | -0.30 | |
| 8 | 18%Crステンレス鋼 | -0.35 | |
| 9 | クロムめっき、すずめっき、12%Crステンレス鋼 | -0.45 | |
| 10 | すずめっき、ターンプレート、すず-鉛はんだ | -0.50 | |
| 11 | 鉛又は鉛めっき、高鉛合金 | -0.55 | |
| 12 | ジュラルミン系アルミニウム銅鍍合金 | -0.60 | |
| 13 | 錳鉄、おずみ錳鉄、可鍛錳鉄、炭素鋼及び低合金鋼、アームコ鉄 | -0.70 | |
| 14 | ジュラルミン系以外のアルミニウム、銅鍍合金、けい素系アルミニウム鍍合金 | -0.75 | |
| 15 | けい素以外のアルミニウム鍍合金、カドミウムめっき(クロメート処理) | -0.80 | |
| 16 | 熱浸亜鉛めっき板、熱浸亜鉛めっき鋼 | -1.05 | |
| 17 | 鍍鍍亜鉛、亜鉛基ダイカスト合金、亜鉛めっき | -1.10 | |
| 18 | マグネシウム及びマグネシウム合金(鍍鍍及び鍍鍍用) | -1.60 | |

注 (1) 横でながれているグループの金属同士は許容される組合せを形成する。
 (2) ○は系列の最も陽極的に作用する金属。●は陽極的に作用する金属。矢印は陽極への方向。

許容しうる異種金属の組合せ(米軍規格)

Tsutomu Morikawa

めっき皮膜の耐食性試験法(JISH8502)

| 試験方法 | 連続噴霧試験 | | | サイクル試験 | | コロドコート試験 | ガス腐食試験 |
|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---|--|---|---|---|
| | 中性塩水噴霧試験 | 酢酸酸性塩水噴霧試験 | キヤス試験 | 中性塩水噴霧サイクル試験 | 人工酸性雨サイクル試験 | | |
| 腐食成分液組成 ペーパ組成 ガス濃度 条件 | NaCl 50±5g/l | NaCl 50±5g/l + 酢酸約1mL | NaCl 50±5g/l + CuCl2 0.205g/L + 酢酸約1mL | ①塩水噴霧(35±1°C, 噴霧液 NaCl 50±5g/l)⇒②乾燥(60±1°C, 20~30%RH)⇒③湿潤(50±1°C, 95%RH以上)。 サイクル時間8h (①2h, ②4h, ③2h) | ①噴霧(35±2°C, 噴霧液 5%NaCl+硝酸1mL+硫酸1.2mL, pH3.5)⇒②乾燥(60±1°C, 20~30%RH)⇒③湿潤(50±1°C, 95%RH以上)。 サイクル時間8h (①2h, ②4h, ③2h) | ペーパ組成: 白陶土 30g/L+硝酸銅7mL (2.5g/500mL)+塩化第二鉄33mL(2.5g/L/500mL)+塩化アンモニウム10mL (50g/500mL) | SO ₂ , H ₂ S, Cl ₂ , 混合ガス SO ₂ 濃度 0.5ppm, 10ppm, 25ppm H ₂ S濃度 0.1ppm, 10ppm, 3ppm, 10ppm Cl ₂ 濃度 0.02ppm, 0.1ppm 混合ガス (H ₂ S+SO ₂ +SO ₂ +NO ₂ +H ₂ S+SO ₂ +Cl ₂) |
| 噴霧液pH | 6.5(6.5~7.2) | 3.0(3.1~3.3) | 3.0(3.1~3.2) | | | | |
| 試験室温度 | 35±2°C | 35±2°C | 50±2°C | | | 38±2°C, ~90%RH | 80 40±1°C, 90±5%RH |
| 噴霧圧 | 70~167kPa | 70~167kPa | 70~167kPa | | | | |
| 試験時間 | 連続(推奨 8,16,24,48,96,240.480,720h) | 連続(推奨 8,16,24,48,96,240.480,720h) | 連続(推奨 2,4,8,16,24,48,96h) | 連続(推奨 3,6,10,30,60,120サイクル) | 連続(推奨 3,6,10,30,60,120サイクル) | 16h(洗浄後2h湿気槽内に保持) | 連続(推奨 4,8,16,24,48,96,240h) |

Tsutomu Morikawa

めっき皮膜の耐食性試験 (JIS)

| めっきの種類 | JIS | 耐食性試験 | 等級規定 |
|------------------------------|----------------------|-------|---|
| 電気亜鉛めっき | Zn | H8610 | 中性塩水噴霧試験 |
| 電気カドニウムめっき | Cd | H8611 | |
| 電気亜鉛めっき及び電気カドニウムめっき上のクロメート皮膜 | Fe/Zn/CM | H8625 | 中性塩水噴霧試験 |
| 工業用クロムめっき | Cr | H8615 | 中性塩水噴霧試験 |
| ニッケルめっきおよびニッケル-クロムめっき | Cu/Ni | H8617 | 中性塩水噴霧試験 |
| ロムめっき | Ni (Cu)/Ni/Cr | | キヤス試験 フェロキシル試験 |
| 電気すずめっき | Sn | H8619 | 中性塩水噴霧試験 |
| 電気すず-鉛合金めっき | Sn-Pb | H8624 | 中性塩水噴霧試験 |
| 工業用金及び合金めっき | Au | H8620 | 中性塩水噴霧試験 キヤス試験 亜硫酸ガス試験 硫化水素試験 |
| 装飾用金及び合金めっき | Au | H8622 | 中性塩水噴霧試験 キヤス試験 有孔度試験(硝酸ばっき試) |
| 工業用銀めっき | Ag | H8621 | 中性塩水噴霧試験 キヤス試験 亜硫酸ガス試験 有孔度試験(硝酸ばっき試) |
| 装飾用銀めっき | Ag | H8623 | 中性塩水噴霧試験 キヤス試験 有孔度試験(取り込み) |
| 工業用電気ニッケルめっき及び電鍍ニッケル | Ni | H8626 | 中性塩水噴霧試験 キヤス試験 コロキシル試験(多孔性) |
| プラスチック上の装飾用電気めっき | PL/Ni/合金 PL/Ni/Cr | H8630 | 中性塩水噴霧試験 キヤス試験 ロードコート試験 |
| 無電解ニッケル-りんめっき | Ni-P | H8645 | 中性塩水噴霧試験 高温多湿試験 |
| 無電解銅めっき | Elp-PL/Cu | H8646 | なし |

Tsutomu Morikawa

腐食対策への分析技術の利用

- 腐食現象
- 腐食要因の解析法

Tsutomu Morikawa

金属の腐食



Active Library on Corrosion (CD-ROM)より

Tsutomu Morikawa

腐食対策コスト

日本の腐食コストの1997/1975の比較

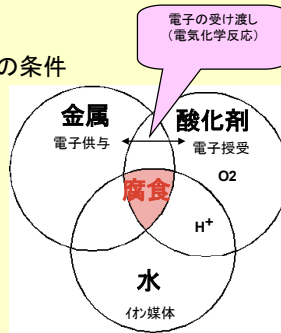
| | 1975 | 1997 | 比 (= 1997/1975) |
|------------------------------|---------|---------|-----------------|
| Uhlig 方式腐食コスト (億円) | 25509.3 | 39376.9 | 1.54 |
| %GNP (名目) | 1.72 | 0.77 | |
| %GNP (実質) | 1.09 | 0.79 | |
| GNP (名目) (10 億円) * | 148170 | 514343 | 3.47 |
| GNP (実質 1990 暦年価格) (10 億円) * | 234203 | 498435 | 2.13 |

* 経済要覧, p. 4, 経済企画庁調査局編 (1999)

腐食対策費: 塗装 60%, 表面処理 25%, 耐食性材料: 10%
 その他(防錆油, インヒター, 電気防食etc.)

腐食反応が進行する条件？

腐食(湿食)の条件

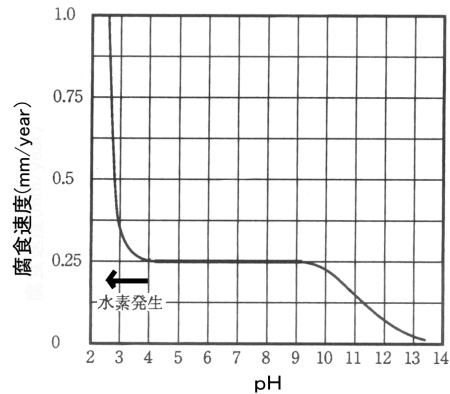


腐食反応における水の役割

1. 水は金属の腐食させる酸化剤が存在できる。
2. 金属が酸化された金属イオンを安定化できる。
3. 中性の水では、水酸化物、酸化物が安定に存在できる。

Tsutomu Morikawa

水溶液中の鉄腐食速度のpH依存性



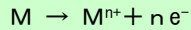
水溶液に浸漬した鉄板の腐食速度

Tsutomu Morikawa

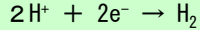
腐食反応を電気化学反応であらわすと.

腐食反応

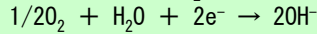
金属の溶解反応(アノード反応)



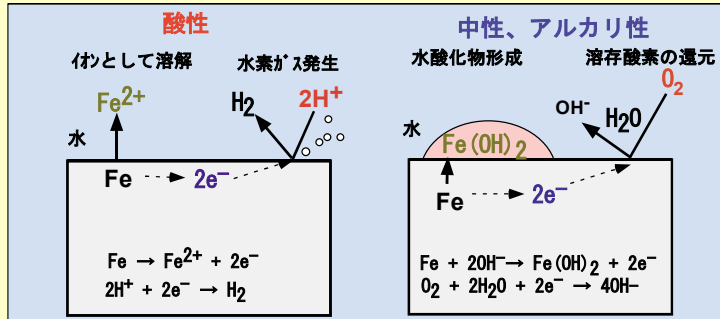
カソード反応



酸性溶液

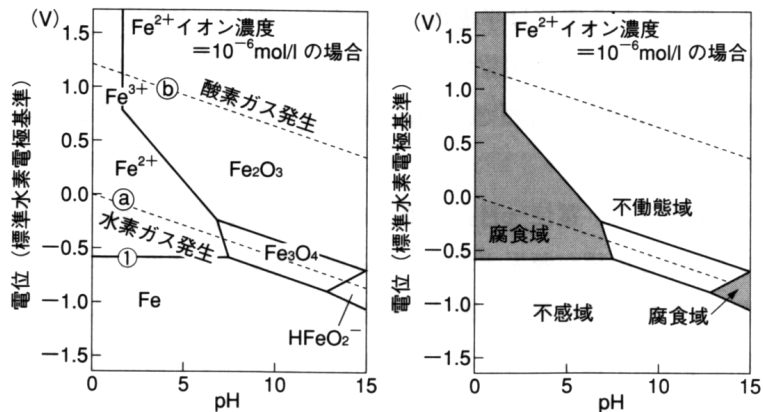


中性溶液



Tsutomu Morikawa

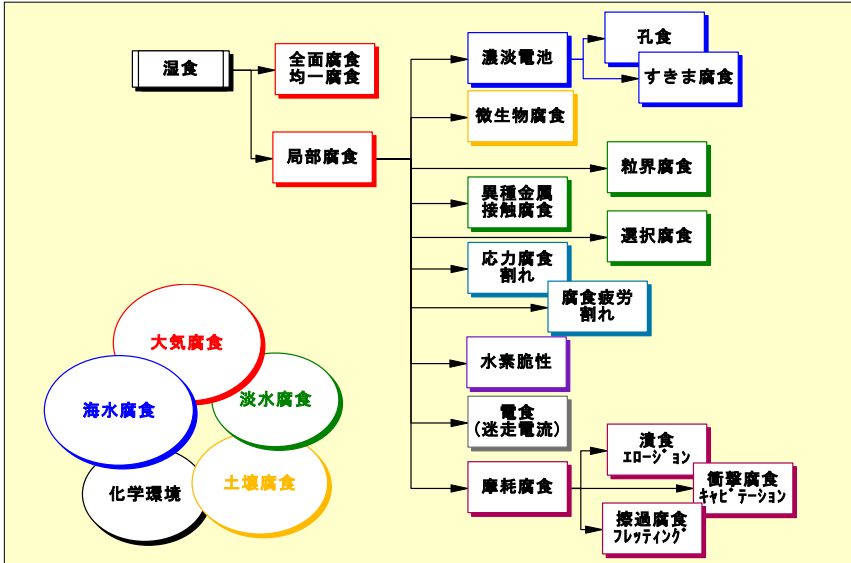
鉄の電位-pH図(プールベイ図)



Tsutomu Morikawa

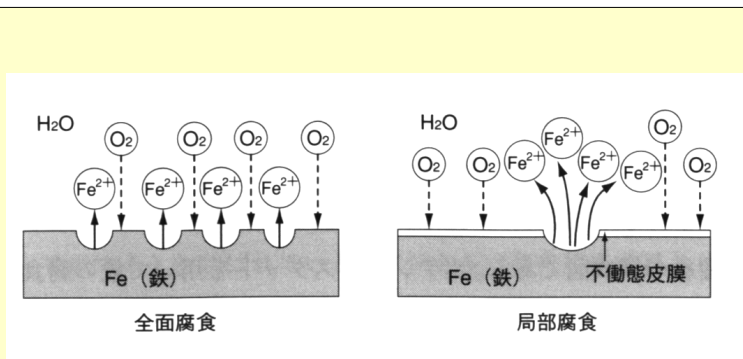
腐食の形態

腐食形態には、要因、形態、環境などが関係する



Tsutomu Morikawa

鉄の全面腐食と局部腐食の概念図



全面腐食(均一腐食)

腐食の進行に伴い アノード、カソード位置が表面全体に均一に移動しながら全面が腐食する。

局部腐食(不均一腐食)

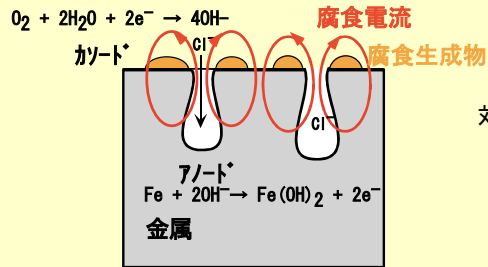
腐食される場所(アノード位置)が固定される。このため腐食速度は、全面腐食に比べ著しく増大する。

Tsutomu Morikawa

孔食 (pitting)

金属表面から孔状に侵食される腐食現象

不動態化皮膜を形成した金属に発生しやすく、皮膜が塩化物イオンによって局部的に破壊され、そこがアノードとなり腐食が進行し、孔が形成される。



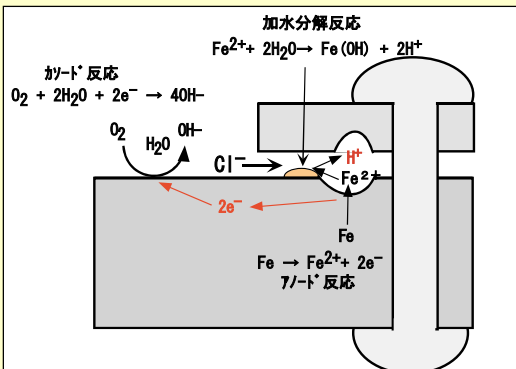
対策
 適正材料の選択
 塩化物イオンの除去
 酸化剤添加

Tsutomu Morikawa

すきま腐食

接触部のすきまが腐食される現象

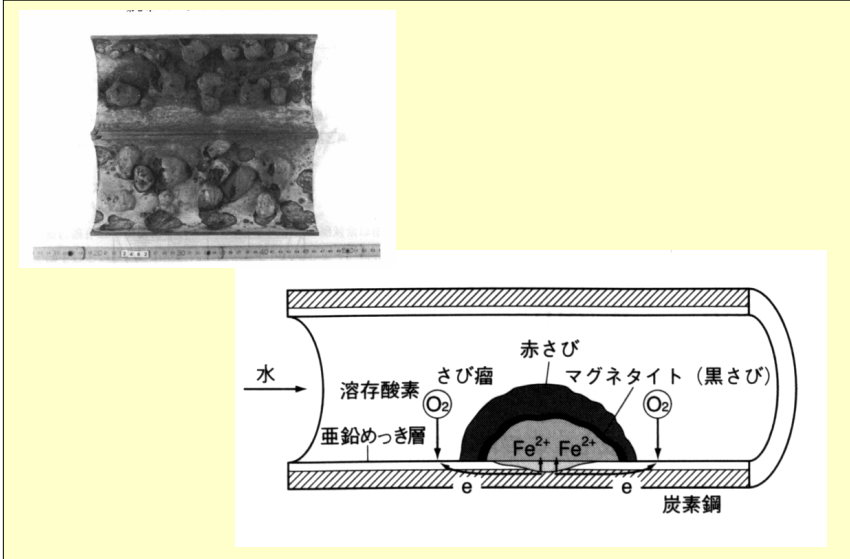
すきま内部においては酸素濃度が減少により、すきま内外での通気差電池が形成される。外部がカソード、内部がアノードとなりすきまの金属面の腐食が進行する。



対策
 すきまをなくす(シール)
 異物、スケールの除去

Tsutomu Morikawa

さびこぶの成長構造



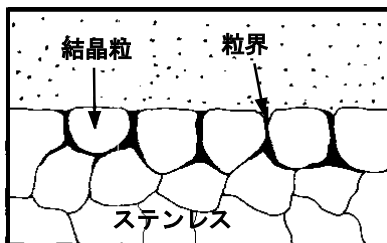
Tsutomu Morikawa

粒界腐食

金属の結晶粒界が優先的に腐食される現象

結晶粒界でクロム炭化物などの析出が起こると、腐食環境にさらされたときに粒界がアノード、結晶粒がカソードとなりとなり、結晶粒界に沿って腐食が進行する。

例：ステンレス、ジュラルミンなどの腐食



炭化クロムなどの析出

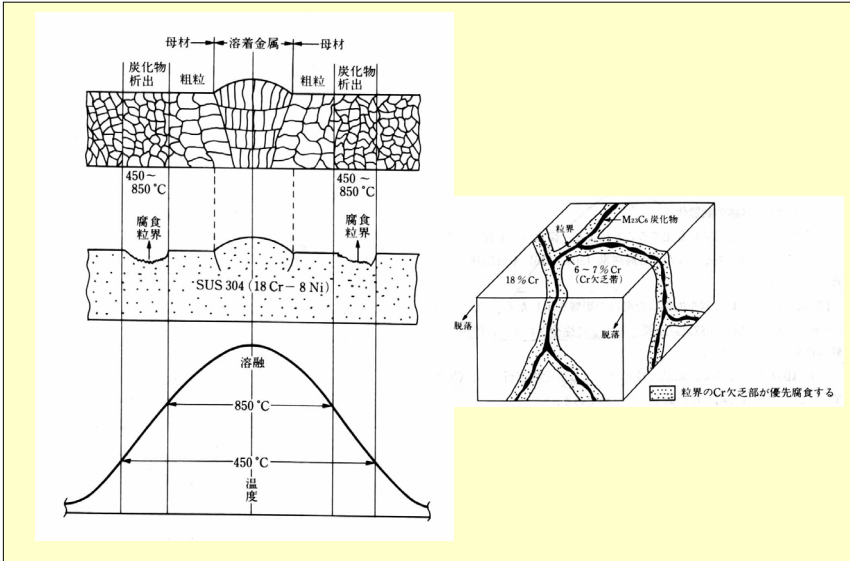
対策

溶体化処理を行う

低炭素鋼のステンレス鋼

Tsutomu Morikawa

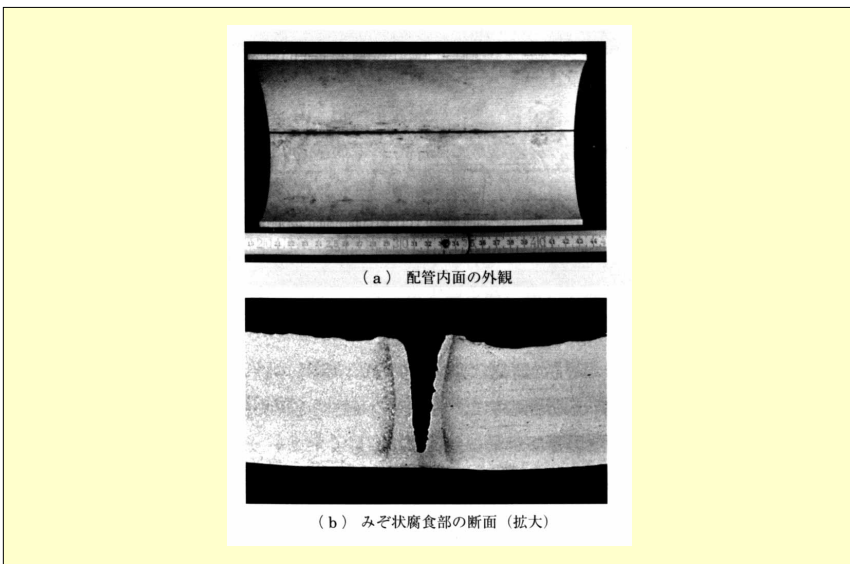
溶接部の組織変化



実践保全技術シリーズ⑤ 防錆・防食技術(日本プラントメンテナンス協会)より

Tsutomu Morikawa

電縫溶接缶のみぞ状腐食



Tsutomu Morikawa

応力腐食割れ (stress corrosion cracking)

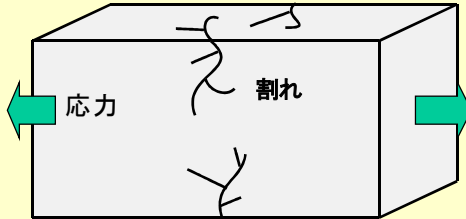
材料への引張応力(外部応力や残留応力)と腐食の相互作用により金属に割れが発生する現象。おこの腐食が起こる場合、材料と環境が関係している。腐食は潜伏期間があり、ゆっくりと進行する。

対策

引張応力、残留応力の低減

応力集中構造の改良

カソード電流による防食

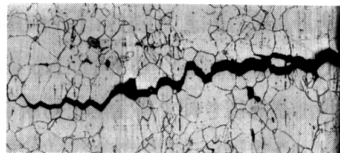
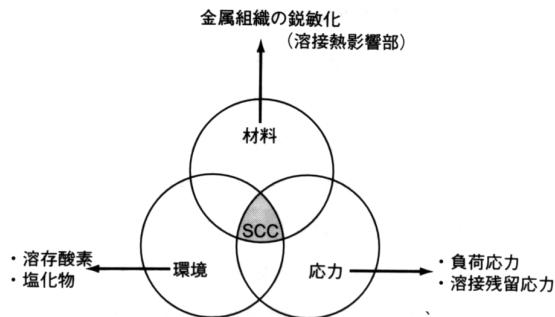


応力腐食割れの例

| 材料 | 環境 |
|----------|------------------------------|
| 炭素鋼 | カ性アルカリ、硝酸塩水溶液、液体アンモニアなど |
| ステンレス鋼 | 海水(高温)、カ性アルカリ、高温水など |
| アルミニウム合金 | 海水、塩水、湿分(高力合金)など |
| 銅合金 | アンモニア、アミンなど |
| マグネシウム合金 | 海水、塩水(高温高濃度)など |
| チタン合金 | 海水、塩水、塩酸など |
| ニッケル合金 | NaOH溶液(高温高濃度)、水(高温)、イウ(高温)など |

Tsutomu Morikawa

オーステナイトステンレス鋼の応力腐食割れ



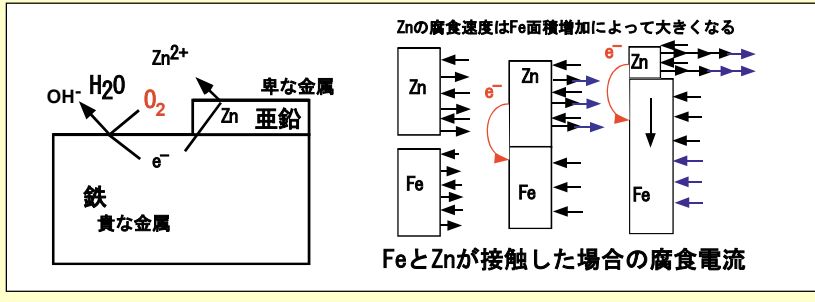
Tsutomu Morikawa

異種金属接触腐食

異種の金属が接続されている時に発生する電位差によって、卑な金属が腐食が腐食する現象。貴な金属面積に対して卑な金属面積が小さいくなると腐食速度は倍増する。一方、貴な金属は防食される。

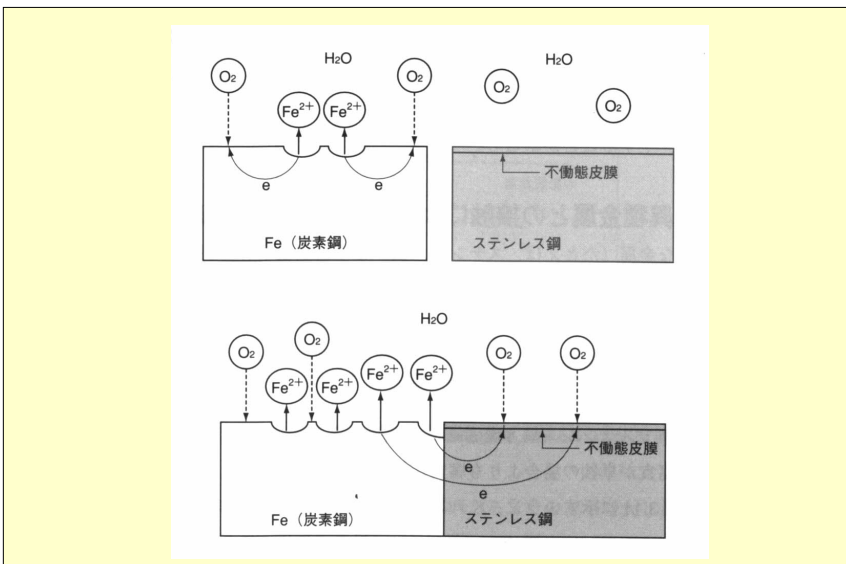
対策

異種金属の接触をさける、電位差が小さい金属の組み合わせ
電氣的絶縁、貴な金属(カソード)の面積を小さくする



Tsutomu Morikawa

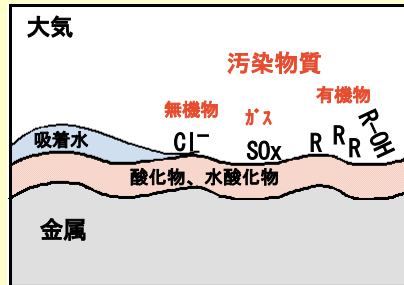
鉄鋼とステンレス鋼の異種金属接触腐食



Tsutomu Morikawa

金属表面の汚染

金属表面には、様々な汚染物質が吸着している。



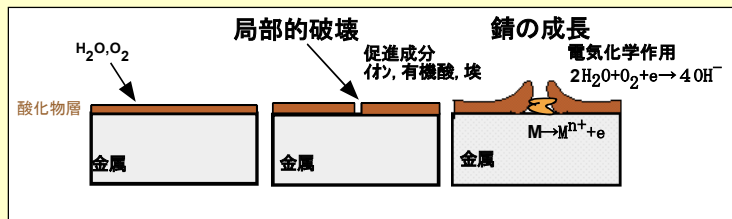
- 様々な汚染物質
- ・洗剤
 - ・めっき液
 - ・フラックス
 - ・前処理剤
 - ・人間の汗
 - ・腐食性ガス
 - ・油
 - ・ホルマリン
 - ・カルボン酸
 - ・フッ化物、シリコン

どんなに、クリーンな環境であっても微量な汚染は生じている。

Tsutomu Morikawa

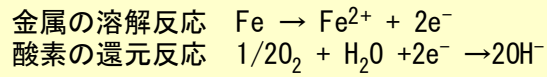
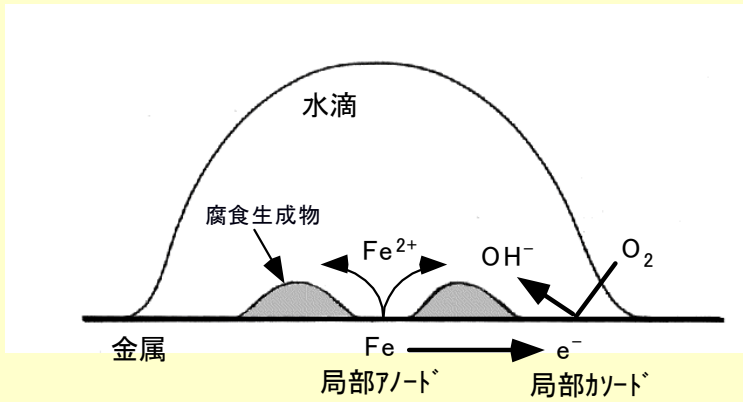
腐食とは？

我々の環境では酸素、水が存在している。金属と酸素の親和性は高いため、我々の環境下では表面に酸化物が形成している。この状態では、まだ腐食が問題になることは少ない。一般に、腐食が問題になるのは、生成した酸化物層の一部が破壊され、目視や電気的性質、化学的性質等で問題が発生するレベルに成長した場合である。腐食を促進する因子としては、水、ハロゲンを含む無機アニオン、有機酸、ほこりなど多くのものがある。



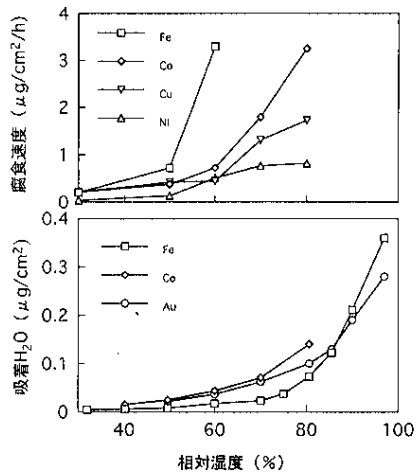
Tsutomu Morikawa

大気中での腐食



Tsutomu Morikawa

大気中での腐食 (相対湿度における水膜の腐食速度への影響)



(表面に汚染物質が存在すると、汚染がない場合に比べ腐食速度は、10~100倍以上加速される。)

Tsutomu Morikawa

毛細管現象, 塩付着による蒸気圧の低下

飽和水蒸気圧

(a) 平面 (b) 毛細管

水面の形状と飽和水蒸気圧

飽和水蒸気圧

(a) (b)

例 NaCl:78, CaCl₂:32%

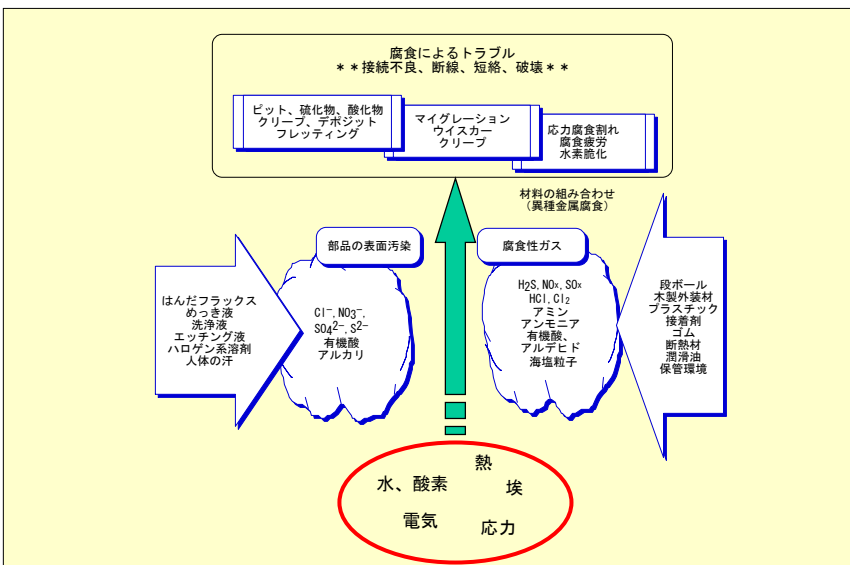
| 凹水面の曲率半径 (10 ⁻⁶ mm (nm)) | (p_v/p_s) × 100 (%) |
|-------------------------------------|-------------------------|
| 50 | 97.9 |
| 20 | 94.7 |
| 10 | 89.8 |
| 5 | 80.6 |
| 3 | 69.8 |
| 2 | 58.3 |
| 1 | 34.0 |

ガスとさび
凝縮水 さび粒子
拡大
凝縮水
ガスとさびによる毛細管凝縮

| 表面状況 | 臨界湿度 [%] |
|-----------------------------|----------|
| 清浄な空気中の清浄な表面 | 100 |
| 食塩付着表面 | 78 |
| 清浄な大気中でさびた表面 | 70 |
| SO ₂ 汚染空気中の清浄な表面 | 65 |
| 食塩水中でさびた表面 | 55 |
| 塩化カルシウム付着表面 | 35 |

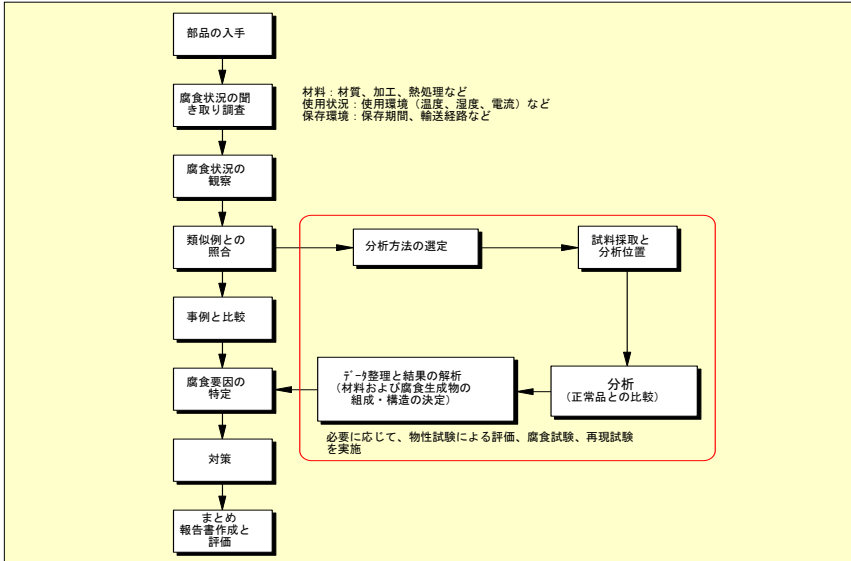
Tsutomu Morikawa

電子部品の腐食促進要因



Tsutomu Morikawa

腐食要因の解析のフロー



Tsutomu Morikawa

腐食状況の把握

- **発生状況の把握**
 - 発生日時
 - 発生場所
 - 相手先、連絡担当部、担当者
 - 使用環境(温度、湿度、有害ガスの有無、埃の状態など)
 - 使用状況(使用時間、使用頻度、誤操作の可能性、負荷状況など)
 - 発生装置、部品名、製造No
 - 発生頻度(発生数、初回か否か、)
 - 対処(緊急性)
- **故障部品、製品の取り扱いと保管**
 - 人為的な汚染は解析を困難にする
 - ピンセットなどの工具を使用し、直接に手では原因個所に触れない。
 - 採取した試料は、サンプル容器、薬包紙、ポリエチレンに入れ、
 - デシケータ内で保管することが望ましい

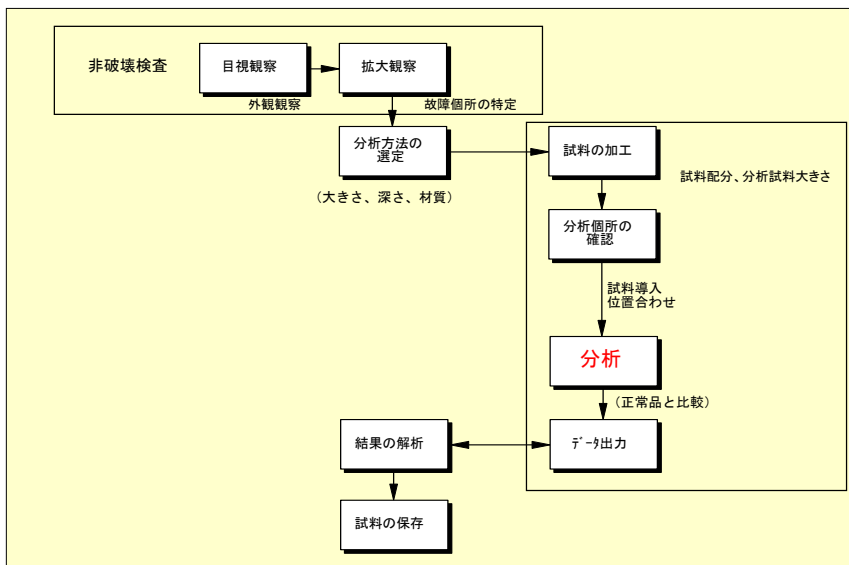
Tsutomu Morikawa

部品に関する情報の整理

- 製造年月日、出荷年月日
- ロットNo.
- 部品配置
 - 部品配置図
 - 動作状況
- 生産工程の履歴の調査
 - 製造プロセス
 - 輸送、保管状況
- 材料・材質の調査
 - 構成材
 - 基材
 - 封止材料
 - めっき材料
 - 梱包材
 - 製造プロセスの使用薬品
 - エッチング剤、洗浄剤、前処理薬品、加工油など
 - 最終洗浄液の純度
- 出荷状況の調査
 - 保管雰囲気
 - 梱包状況
 - 輸送状況
 - 納品先保管状況

Tsutomu Morikawa

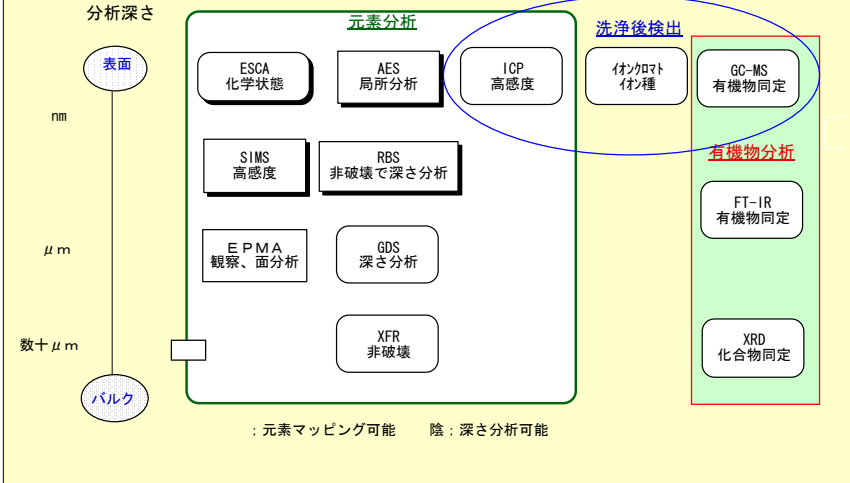
分析のフロー



Tsutomu Morikawa

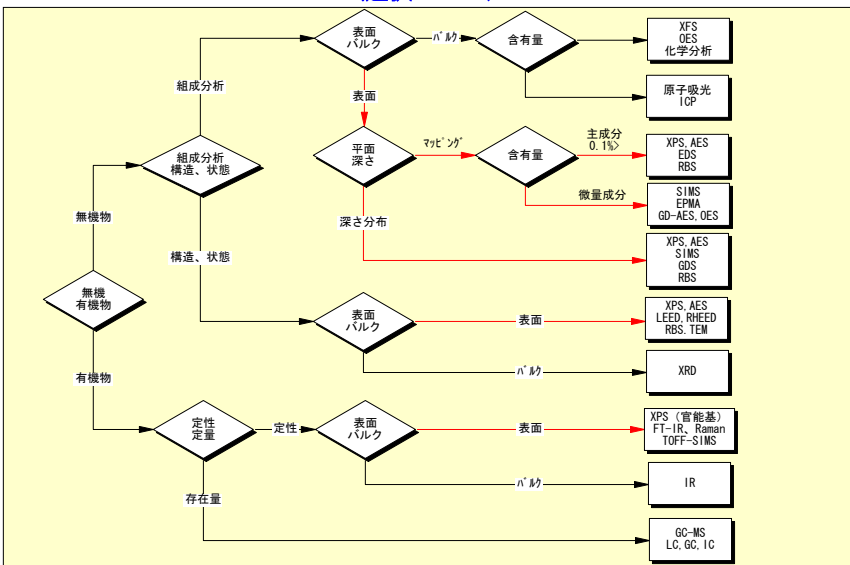
分析機器分析の選定ポイント

面積、深さ、汚染物質の種類と量に応じた適切な分析法の選定



Tsutomu Morikawa

機器分析の選定ポイント (選択フロー)



Tsutomu Morikawa

分析の適用事例

| | 偏折 介入物 | 結晶 粒界 | 破断 面 | ふくれ | バルク 分析 | 微量 不純物 | 薄膜 表面処理 | 塗装 | 拡散 | 腐食 | 汚れ 変色 | 酸化 不動態膜 | 潤滑 磨耗 | 接着 ぬれ | 触媒 |
|-------------|-----------|----------|---------|-----|-----------|-----------|------------|----|----|----|----------|------------|----------|----------|----|
| X線分析 | | | | | | | | | | | | | | | |
| X線マイクロアナリシス | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ | | ◎ | △ | ○ | ◎ | △ | ○ | ○ | | |
| 蛍光X線分析 | △ | △ | | | ◎ | | ◎ | ○ | | ◎ | △ | ○ | ○ | | |
| X線回折 | | | | | | | △ | | | ○ | △ | ○ | | | △ |
| 電子分光 | | | | | | | | | | | | | | | |
| X線光電子分光分析 | | ○ | ○ | | ○ | | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| オーグ電子分光分析 | ○ | ◎ | ◎ | ○ | | | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 質量分析 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2次イオン質量分析 | ○ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | | △ | | ◎ | △ | △ | ○ | ○ | △ | △ |
| 発光分光分析 | | | | | | | | | | | | | | | |
| γ線放射分光分析 | | | | | ◎ | △ | ◎ | ○ | | | ○ | | | | |
| 赤外分光分析 | | | | | | | ◎ | ◎ | △ | △ | △ | | | | ○ |

◎:特に優れている、○優れている、△:可能である(評価は厳密なものではない)

Tsutomu Morikawa

分析法の選定

分析はどこまで
するか？

分析の費用、装
置、人手は？

分析に要求す
ることは？

試料の性質
は？

分析対象はなにか？
 分析対象の濃度範囲は？
 分析の精度は？
 分析に許される時間は？
 分析の頻度は？
 費用と人は？
 機器の対応は？



Tsutomu Morikawa



Tsutomu Morikawa

謝辞と参考資料など

本資料は「防錆・防食のためのめっき皮膜の基礎知識」の講演資料を再編集したものです。本OHP作成にあたりましては、下記の文献、書籍からの貴重なデータをはじめとして、その他の多くの調査資料、知見を活用させていただきました。ここに、関係各位に深く感謝いたします。

- 1 防蝕技術：地人書館 北村義治 1997
- 2 金属の腐食損傷と防食技術：アグネ承風社 小若正倫 1995
- 3 腐食防食データブック：丸善 腐食防食協会 1995
- 4 腐食・防食の材料科学：アグネ技術センター 下平三郎 1995
- 5 錆と防食のはなし：日刊工業新聞社 松島巖 1993
- 7 防錆・防食技術：日本プラントメンテナンス協会 日本プラントメンテナンス協会 1992
- 8 防食塗膜の最新評価法：横書店 関根功 1991
- 9 電子部品の腐食損傷と解析：さんえい出版 日本材料学会 1990
- 10 金属腐食の現地試験と評価：さんえい出版 日本材料学会 1990
- 11 腐食反応とその制御：産業図書 ハーバート・H. ユーリック 1989
- 12 腐食抑制剤ガイドブック：幸書房 間宮富士雄 1989
- 13 金属の腐食・防食Q & A：丸善 腐食防食協会 1988
- 15 腐食・損傷事例と解析技術：日本材料学会 日本材料学会腐食防食委員会 1987
- 16 表面処理防錆防食ガイド：産業調査会 産業調査会 1986
- 17 防食技術便覧：日刊工業新聞社 腐食防食協会 1986
- 18 腐食と対策事例集：海文堂出版 腐食防食協会 1985
- 20 防錆防食技術マニュアル：日本規格協会 増子昇 1984
- 21 装置材料の寿命予測入門：丸善 腐食防食協会 1984
- 22 金属の腐食損傷と防食技術：アグネ 小若正倫 1983
- 23 金属材料の高温酸化と高温腐食：丸善 腐食防食協会 1982
- 24 腐食工学の概要：化学同人 日根文男
25. 防錆技術学校教科書基礎過程：日本紡績技術協会（通信講座） など多数

Tsutomu Morikawa

掲載内容は、大阪府立産業技術総合研究所表面化学グループホームページ用に作成したものです。ご利用にあたりましては、ホームページの利用のためのガイドライン(<http://www.tri.pref.osaka.jp/group/surface/g.html>)をご理解いただきますようお願い致します。

当グループの許可なく、本掲載内容、資料の転載、複製、複写使用はできません。なお、内容を参考とされた場合には、ホームページ名(<http://www.tri.pref.osaka.jp/group/surface>)を明記くださいようお願いいたします。