

# めっき皮膜の耐食性

大阪府立産業技術総合研究所

森河 務

## 1. はじめに

めっき皮膜の主な用途は、1)装飾用、2)防食用、3)工業用、4)各種機能性である。これらの表面機能性を発揮するには、使用環境におけるめっき皮膜の耐食性が重要である。めっき皮膜の耐食性を向上させる方法としては、めっき皮膜の多層化、クロメート処理、塗装などが行われる。ここでは、めっき皮膜の耐食性の特徴や向上法について紹介する。

## 2. めっき皮膜による防食性

めっき皮膜の腐食は、皮膜自身の耐食性に依存するとともに、素地金属との電気化学的な性質の差によっても影響を受ける。めっき皮膜の防食性としては、①腐食を利用して犠牲アノードとして働く金属を被覆し、その溶解による電流による素地を防食しようとする犠牲溶解型、②素地よりも耐食性に優れためっき皮膜を行うこ

とにより腐食環境から素地を保護するバリアー型の2種類がある。前者としては、亜鉛、カドニウムめっきであり、後者としては、鉄鋼上の銅／ニッケル／Cr 多層めっき、貴金属めっきなどが挙げられる。図1に、これら2種のめっき皮膜でのめっき欠陥部分における腐食モデルを示す。

犠牲溶解型めっき皮膜においては、亜鉛は、鉄に対してアノードとして溶解し、鉄はカソードとなる。めっき皮膜の欠陥があつて鉄が露出したとしても亜鉛の腐食性は鉄より大きいので鉄を防食することができる。しかし、亜鉛が腐食されると電気化学的な防食作用が働かなくなり、この時点で赤さびが発生する。このため、犠牲溶解型めっき皮膜の防錆作用では、めっき厚さ(付着量)が重要な因子となる。

鉄素地よりも貴な金属の銅、ニッケル、クロム、鉛、スズ、金めっきするとめっき層に欠陥がない場合には、良

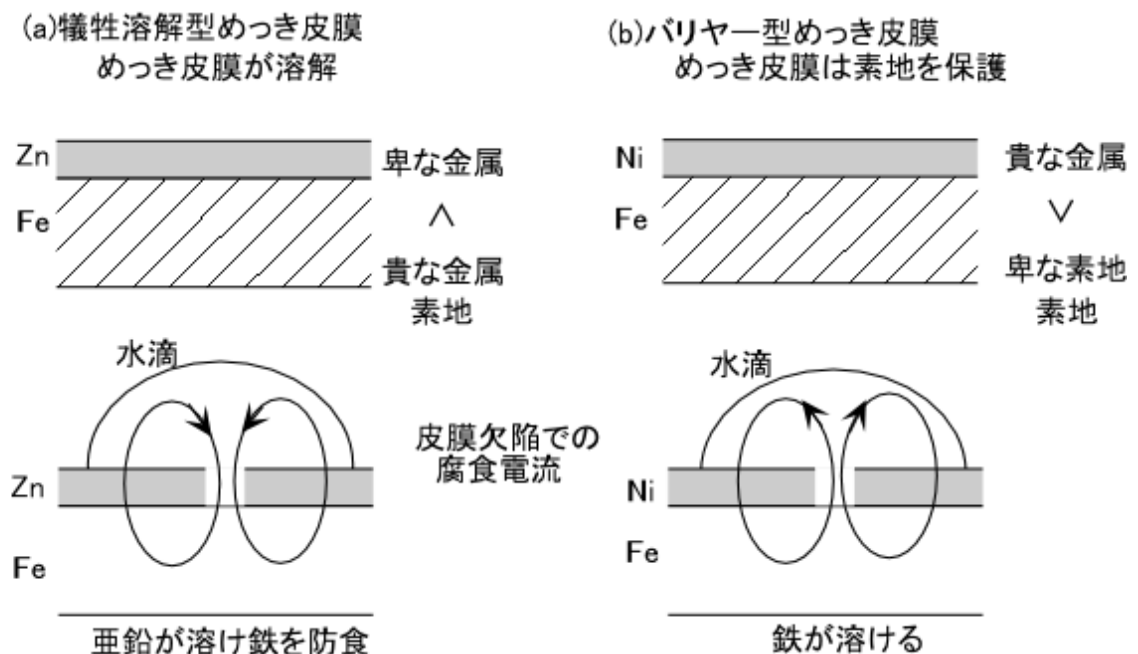


図1 めっき皮膜の防食性と腐食挙動

好な耐食性が発揮できる。しかし、ピンホールなどの欠陥が存在すると、露出した鉄素地がアノード、めっき皮膜がカソードとする腐食電池が形成される。このような場合には、表面のめっき面(カソード)に比べて欠陥(アノード)の面積が小さいため、そこでは大きな腐食電流となり局部腐食が進行する。もちろん腐食生成物による赤錆の体積膨張なども起こるため、めっき皮膜の剥離も生じるようになる。

### 3. めっき皮膜の耐食性の向上

めっき皮膜の耐食性を向上させる方法としては、1)皮膜欠陥を減少させる、2)めっき皮膜の均一性を増加させる、3)めっき皮膜厚さを増加させる、4)めっき皮膜の構造を改良する、5)塗装、防錆有、防錆剤、クロメート処理などがあげられる。もちろん、めっき表面に汚染物質がないように、めっき後の洗浄を完全に行なうことや品物の保管環境にも注意する必要がある。また、製品の使用環境に応じためっき皮膜の選定、異種金属接触による腐食が起らない皮膜の組合せなどにも注意を払う必要がある。

#### 3. 1. 装飾めっき

装飾めっきは、外観の色調、光沢が重要であり、これを失うことは商品の価値を失うことに等しい。

装飾用めっきでは、光沢銅、光沢ニッケルめっきなど

の中間めっきがなされ、その上に最終的な仕上げめっきが行われる。現在、主に用いられている装飾用仕上げめっきを図2に示す。クロムめっきのように、めっき後において後処理無しで優れた光沢を長期間保ちつづけるタイプのめっき皮膜は極めて少ない。このため多くの装飾めっきでは変色防止として、クリアー塗装、クロメート処理、あるいは防錆油の塗布などの後処理が行われている。

#### 3. 2. クロメート処理による耐食性向上

亜鉛めっきは、代表的な防錆めっき皮膜で多くの部品の防食法として使われている。鉄の防食に加えて、光沢めっき性が向上したことから、防錆効果に加えて装飾目的も求められている。亜鉛は活性な金属であり、亜鉛が露出したままでは腐食が起こり、曇りや白色の腐食生成物が生成する。このため、ほとんどの亜鉛めっき品は、クロメート処理されている。

クロメート処理工程は、亜鉛めっき後に希硝酸に浸漬し表面を活性化し、その後6価クロムを主体とするクロメート液に浸漬(あるいは電解)、乾燥である。クロメート液中では、亜鉛めっきの一部は溶解と6価クロムが3価クロムへの還元が起こって、その結果、亜鉛めっき表面にクロメート皮膜が形成され、これが亜鉛めっきを保護している。また、クロメート皮膜の優れた特徴としては、傷などで皮膜が破壊された場合においても皮膜中

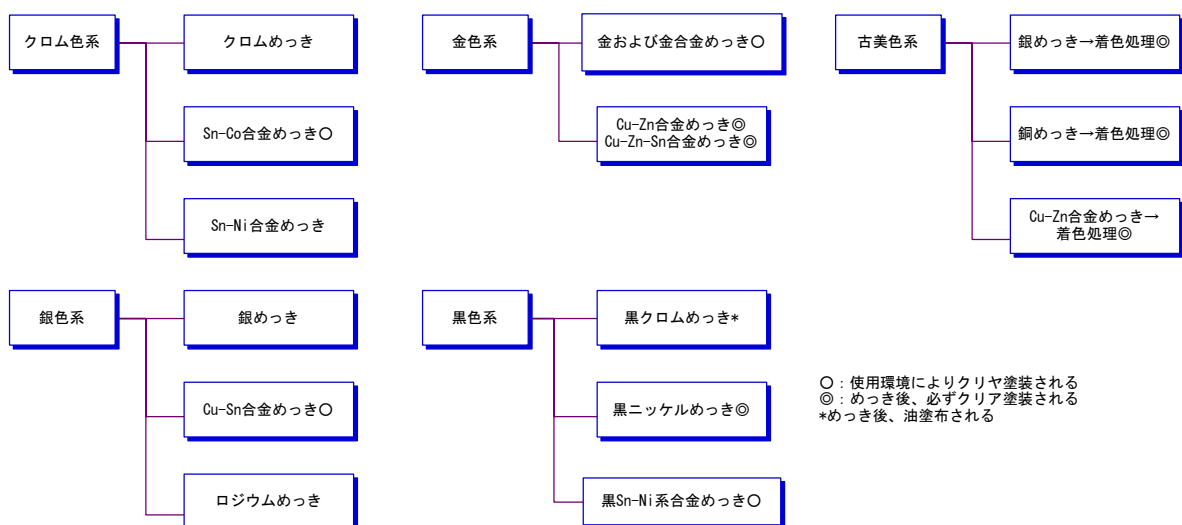


図2 装飾用めっき皮膜の種類

に微量存在する6価クロムと亜鉛めっきが反応し膜が自己修復されることであり、このような作用は塗装には見あたらない。

クロメート皮膜の種類としては、美観を重視した青銀白色の光沢クロメート、耐食性を重視した黄金色の有色クロメート、耐食性・耐候性をより重視したオリーブ色の緑色クロメートなどがある。これらは、特に皮膜の厚さが異なっており、後者ほど厚く、その耐食性も優れる。

クロメート皮膜の耐食性が期待されるよりも悪い場合には、亜鉛めっき厚さやクロメート処理後の乾燥温度などをチェックする必要がある。クロメート処理後の乾燥が 65℃を越えると皮膜の急激な脱水が起こり、皮膜が収縮し多数の割れが発生する。このような状態ではクロメート皮膜の耐食性は十分発揮できない。

### 3. 3. 合金化による耐食性の向上

亜鉛めっきは優れた耐食性を示す。これは亜鉛の犠牲溶解作用によって生じ、亜鉛めっき層になると防錆作用は消失する。亜鉛の腐食電位は、-0.76V で、鉄の電位-0.44V より、かなり卑で、この電位差 0.3V は大きい。そこで、鉄との電位差を小さくすることによって、長期防錆効果を持続する亜鉛系合金めっきも用いられている。

この例としては、自動車用などの表面処理鋼板があり、Zn-Ni13%合金めっき、Zn-Fe(5~35%)合金めっき Sn-Zn30%合金めっきなどがある。

### 3. 4. めっきの多層化による耐食性向上

装飾クロムめっきの耐食性を発揮させるには、中間めっきの働きが重要である。ニッケルめっきの腐食は、めっき中のイオン含有量の影響を受け、イオン量の増加の順、無光沢ニッケル<半光沢ニッケル<光沢ニッケルの順に溶けやすくなる。図3に、多層ニッケルめっきの腐食状況を模式的に示した。二層ニッケルめっきは、

素地に半光沢めっきを施し、次いで光沢めっき、最終層としてクロムめっきを施したものである。光沢ニッケル層の腐食が半光沢ニッケルめっき層に到達すると、光沢ニッケルをアノード、半光沢ニッケルをカソードとした電池が形成されるため上層の光沢ニッケル層が溶解しやすくなる。

三層ニッケルめっきは、3層からなるニッケル中間めっきであり、光沢ニッケルめっきと半光沢ニッケルめっきの間に1~2μmのイオン含有量 0.1~0.2%と高いトリニッケルめっきが行われている。腐食が、この層に達すると腐食は横方向へ広がるため、素地側への腐食速度は低下し、赤錆発生までの時間が長くなる。

### 3. 5. 腐食電流を分散させることによる耐食性向上

通常、クロムめっきは不動態化しているのですが、装飾クロムめっきでは、クロムめっき表面がカソード、中間のニッケルめっき層をアノードとする腐食電池が形成される。アノードにおける腐食電流密度は、アノードとカソードの面積比によって影響を受けるので、その面積比が小さいほど、腐食局所の腐食速度は大きくなる。

図4は、マイクロクラッククロムめっきの表面状態であ

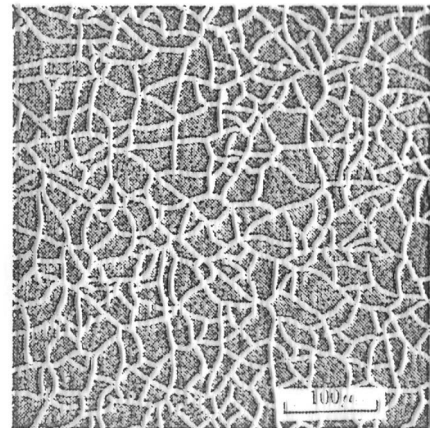


図4 マイクロクラッククロムめっきの外観

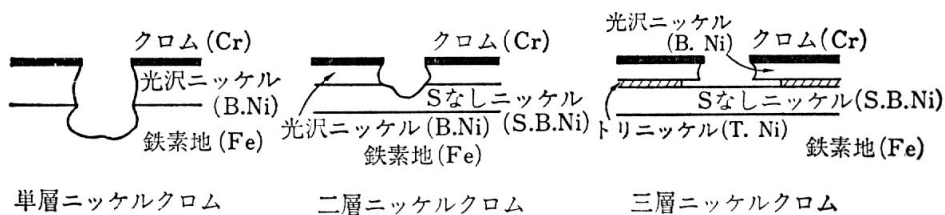


図3 各種ニッケルめっきの腐食状況

る。クロムめっき表面にクラックやポアなどの欠陥を多数存在させることによってニッケル露出面積が増加し、その結果アノードの腐食電流は分散されて耐食性は向上する。

#### 4. 環境に応じためっき皮膜の選択

めっき皮膜の耐食性においては、使用環境に応じて皮膜を選択することが大切である。表1に、腐食性ガスに対するめっき皮膜の耐食性を示す。

また、めっき皮膜は、様々な金属と組合せて使用されることが少なくない。MIL規格では、図5に示す許容しうる異種金属の組合せが規定されており、電位差が大き

表1 腐食性ガスにおけるめっき皮膜の耐食性

腐食性ガス	優れている	やや劣る	劣る
SO <sub>2</sub>	Sn, Zn, (Al)、 (Sn-Pb)	Ag, Ni-Cr, Au、 (Cu), (SUS)	Ni
NO <sub>2</sub>	Au, (Al), (SUS)	Ag, Ni, Sn, Zn	(Cu)
H <sub>2</sub> S	Au, Sn, Rh, Zn、 (Al), (Sn-Pb)	Ni, Ag-Sn、 Ni/Cr	(Cu), (Ag)
Cl <sub>2</sub>		Ag, Ni, (Sn-Pb)	Sn, Zn, (Cu)、 (SUS)
NH <sub>3</sub>	Ag, Ni, Sn, Zn、 (SUS)	(Cu), (Sn-Pb)	(Cu), (Al)

( )は金属

く異なる金属間の接触をさけることが推奨されている。

#### 5. めっき皮膜の耐食性評価法

めっき製品に対する耐食性試験には、1)使用環境における腐食試験(屋外暴露試験など)と加速促進試験がある。前者は、屋外での腐食状況を調べるものであるが、結果が出るまで長い期間(最低1ヶ月、長期20年)がかかる欠点がある。これに対して、加速試験は、自然環境より厳しい条件で腐食試験を行うため短時間で評価できる利点がある。しかし、加速腐食試験では実環境とに相関がみられないケースもあるので注意が必要である。

めっき皮膜の耐食性とその評価を行う方法としては、表2のめっき耐食性試験方法が採用されている。

めっきの等級で耐食性の規定があるものとしては、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(H8625)、ニッケルおよびニッケルクロムめっき(JISH8617)などがある。表3に、各めっき皮膜における耐食性試験方法(JIS)をまとめた。



注(1) 線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) ○は系列の最も陰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。

図5 許容しうる異種金属の組合せ(米軍規格)

表2 JISH8502めっき耐食性試験方法

試験方法	連続噴霧試験			サイクル試験		コロートコート試験	ガス腐食試験 SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, Cl <sub>2</sub> , 混合ガス
	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 ペースト組成 ガス濃度 条件	NaCl 50±5g/l	NaCl 50±5g/l + 酢酸約1mL	NaCl 50±5g/l + CuCl <sub>2</sub> 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)	ペースト組成: 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 <sub>2</sub> 濃度 0.5ppm, 10ppm, 25ppm H <sub>2</sub> S濃度 0.1ppm, 3ppm, 10ppm Cl <sub>2</sub> 濃度 0.02ppm, 0.1ppm 混合ガス (H <sub>2</sub> S+SO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S+SO <sub>2</sub> +Cl <sub>2</sub> )
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)

表3 JISにおけるめっき皮膜の耐食性試験

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 Fe/Cd/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ロムめっき	Cu/Ni Ni (Cu)/Ni/Cr Ni	H8617 中性塩水噴霧試験 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	
工業用金及び金合金めっき	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 有孔度試験(硝酸ばつき試)	
装飾用金及び金合金めっき	Au	H8622 中性塩水噴霧試験 キヤス試験 有孔度試験(硝酸ばつき試)	
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(硝酸ばつき試)	
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(取り決め)	
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 フェロキシル試験(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 コロートコート試験 硝酸ばつ気試験 高温多湿試験	RN8 以上 ○
無電解ニッケル-りんめっき	Ni-P	H8645 中性塩水噴霧試験	RN9 以上
無電解銅めっき	Elp-PL/Cu	H8646 なし	

## 腐食防食の参考書籍

## メモ

- 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: 槇書店 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)