

装 飾 メ ッ キ 品 の 耐 食 性

Evaluation of Corrosion Tests for Decorative Chromium Plate on Zinc Die Casting

庄 司 吉 徳* 小 西 義 則*
Yoshinori Shozi Yoshinori Konishi

要 旨

本報では亜鉛ダイカスト素材のメッキについてその耐食性を向上させるためニッケルメッキ法を検討し、これらメッキ品の使用環境における欠陥進行状況を屋内暴露試験によって確認し、腐食促進試験方法としてキャス試験、コロドコート試験などの欠陥発生状況と比較分析を行ない、実用耐食性と促進試験による耐食性との関連性を検討した。

この検討により、実用上の耐食性がどの程度かを判定するためには、キャス試験が検査精度および不良現象からみて有効であることがわかり、腐食促進試験法の体系を確立することができた。

1. 緒 言

亜鉛ダイカストメッキ品はその鏡面を利用して家庭電気品の装飾または装飾をかねた機能部品として使用されることが多く、使用者は不特定多数にわたるため、設置地域、使用環境などさまざまである。

これらのメッキ品は一般には銅—光沢ニッケル—クロムメッキの三層の金属がメッキされるが、亜鉛ダイカストメッキ品の経年後にメッキ表面にあらわれるフクレ現象を調査してみると、手指の接触の多い部分や、腐食性物質の付着しやすい面にその発生が多くみられる。この経年後に発生するフクレの原因について調査、検討を行った結果、メッキ品のおかれた周囲環境によってメッキ層内に局部電池が構成されて、亜鉛素地を電食し、発生したガスおよび酸化生成物の体積膨張によってフクレが発生するものとの結論をえた。

亜鉛ダイカスト上のメッキについて素材およびメッキ層の標準電極電位をみると、貴な順に銅、ニッケル、クロム、亜鉛となる⁽¹⁾。このように電位の異なる金属の組合せによってメッキ層が構成されているため、その内部に局部電池ができると、電位の低い金属が陽極となり溶解する。メッキ層の間に他のメッキ層を電着させ、これによってメッキ層相互の電位バランスをとれば、この部分で腐食が進行し、結果的には素地までの腐食をおそくし、耐食性の向上が可能となる。最近ではこれらの原理を応用して次のメッキ法が行なわれるようになった⁽²⁾。

(1) 二層ニッケル法

0.05% 程度のイオウを含有する従来の光沢ニッケル層の下にイオウを含有しない半光沢ニッケル層を電着させ、ニッケル層を二層にし、腐食が進行してきた場合、光沢ニッケル層が陽極となり半光沢ニッケルを防食する。

(2) 三層ニッケル法

上記の光沢、半光沢ニッケル層の間にさらに 0.1~0.2% のイオウを含有するニッケルメッキ中間層を電着させニッケル層を三層にして電気化学的に最も卑な中間ニッケルが優先的に腐食を受け、これにより下地半光沢ニッケルを防食する。

(3) 四層ニッケル法

三層ニッケルの光沢ニッケルの上に不導体微粒子を共析させた複合ニッケルメッキを電着させ、このメッキ層の上にほどこすクロムメッキを微小多孔質にする。これによりクロムメッキ表面の腐食電流を分散させ、素地までの腐食を緩慢にする。

本報告ではこれらのメッキ法をほどこした試験片について家電品のおかれる屋内環境でのメッキ品の耐食性をしらべ、さらにこの腐

表 1 各種メッキ法のメッキ被膜の種類

メッキ種類	銅	半光沢ニッケル	中間ニッケル	光沢ニッケル	複合ニッケル	クロム	メッキ厚さ	
	2 A/dm ²	3 A/dm ²	2 A/dm ²	4 A/dm ²	2 A/dm ²	15 A/dm ²	Cu	Ni (合計)
一層ニッケルメッキ	16'50''			16'50''		2'10''	13μ	18μ
二層ニッケル	16'50''	7'52''		6'32''		2'10''	13μ	16μ
三層ニッケル	16'50''	7'52''	50''	6'32''		2'10''	13μ	16μ
四層ニッケル	16'50''	7'52''	50''	6'32''	50''	2'10''	13μ	16μ

食状況にあった促進試験法を検討するためキャス試験、コロドコート、中性塩水噴霧および亜硫酸ガス試験を行ない多層ニッケルメッキ法の耐食性の比較分析を行なった。

2. 試験片の作成

試験に使用した試料は同一ロットの亜鉛ダイカスト鋳造品 (長さ 500 mm, 幅 40 mm, 肉厚 1.5 mm) より長さ 150 mm, 幅 40 mm の試片 3 本を切り出し製作した。なお供試品のメッキ被膜の種類およびメッキ条件を表 1, 表 2 に示す。

3. 欠陥の評価

家庭電気品は設置地域、使用環境などさまざまであり、暴露条件に大きな差異が生じ、これらすべての外的条件に適応する耐食性試験方法を設定することは容易なことではない。わが国ではメッキ品の耐食性試験として中性塩水噴霧試験 JIS Z 2371 が採用されている。しかし、最近自動車部品ではこの試験方法と使用条件との対応性に一致しないものがあることを認め、昭和 39 年に自動車部品規格として JIS D 0201 が制定され、腐食促進試験としてキャス試験、コロドコート試験法を採用した。この規格によればメッキ面に発生する欠陥の程度を Rating Number (以下 R. N. という) により計量化し評価している。この R. N. の判定は有効面の欠陥数のもっとも多い部分と標準図表とを目視により比較して行なうものと規程されており R. N. の算出式として次の式が使用されている⁽³⁾。

$$R. N. = 3(2 - \log_{10} WA)$$

ただし、WA: (全腐食面積/有効面積) × 100 (%)

しかし、この規格をそのまま採用した場合には測定者による測定誤差が生じたり、腐食欠陥のもっとも多い部分をどこ部分と判定するかといった個人差が生じ、不都合な点がみられる。また、この規格では表 3 のように R. N. 7 を合否判定の基準としているが、家庭電気メッキ部品の不良状況をみると、R. N. 9, 10 でもメッキ面の一部にその欠陥が集中したものはクレームとなっているものもみられる。このため、JIS による R. N. 10 段階での欠陥発生状況を明確にし、その進行状況の推移により、耐食性の劣化を確実に把握で

* 日立製作所栃木工場

表2 供試品のメッキ条件

工 程	液 組 成	温度	その他条件
1	バフ研磨		
2	超音波洗浄	60℃	30 秒
3	電解脱脂	45℃	50 秒 3A/dm ²
4	酸浸漬	常温	50 秒
5	銅ストライク	45℃	50 秒 4A/dm ²
6	銅メッキ	60℃	16 分 50 秒 2A/dm ²
7	酸浸漬	常温	50 秒
8	半光沢 ニッケル	60℃	時間は表1 3A/dm ²
9	中間ニッケル	45℃	50 秒 2A/dm ²
10	光沢ニッケル	52℃	時間は表1 4A/dm ²
11	複合ニッケル	60℃	50 秒 2A/dm ²
12	クロムメッキ	50℃	2 分 10 秒 15A/dm ²

きるように R.N. 10 の範囲を拡大する必要性をみとめ、本報告では R.N. 図表との対比をやめてメッキ面に発生した欠陥をかぞえ、全腐食面積を計算し、この値を上式に代入して R.N. を求めた。表3 は本報に使用した R.N. 値と JIS による R.N. 値との関係を示したものである。

4. 屋内暴露試験場所および試験結果

4.1 暴露試験場所

従来メッキ品の耐食性については屋外暴露試験と促進試験との関係について報告がみられるが⁽⁴⁾⁽⁵⁾、筆者らの行なった暴露試験はメッキ品の本体が家庭電気品であり、特に台所、調理場付近での使用が多い部品であるため、暴露場所を4個所に分類し、もっともメッキ腐食欠陥が発生しやすいと考えられる工業地帯(都内亀戸地区)以下交通ひん繁な商業都市(栃木県宇都宮市)、海岸地方(茨城県日立市)、田園地方(栃木県南部)の食堂の調理室、一般家庭の台所に試験片を設置した。ただし手入れの状況、設置場所の条件などは実用

表3 R.N.と腐食面積との関係

JIS 判定 MZCr 25 MZCr 30	JIS 表 示 法		本 報 告 表 示 法		家電メッキ部品 不良状況
	R.N.	腐食面積 (%)	R.N.	腐食面積 (%)	
合格範囲	10	0.046 未 満	15	0.0001 未 満	合格範囲
			14	0.0001 以上 0.002 未 満	
			13	0.002 以上 0.005 未 満	
			12	0.005 以上 0.010 未 満	
			11	0.010 以上 0.016 未 満	
			10	0.016 以上 0.046 未 満	
			9	0.046 以上 0.10 未 満	危険範囲
			8	0.10 以上 0.25 未 満	
			7	0.25 以上 0.50 未 満	
			6	0.50 以上 1.0 未 満	
※	9	0.046 以上 0.1 未 満	5	1.0 以上 2.5 未 満	不良範囲
			4	2.5 以上 5.0 未 満	
			3	5.0 以上 10.0 未 満	
			2	10.0 以上 25.0 未 満	
			1	25.0 以上 50.0 未 満	
			0	50.0 以上	

(注) 表中*印の範囲は JIS では合格と判定されていても家電品ではクレームとなることがある。

使用条件よりもシビアになるようにした。試験期間は一個年間とし、この間4〜5回にわたり欠陥の発生、進行状況を調査した。また、試験片設置場所のふん囲気は1日のうちでも大きな変化があり、ふん囲気の計量はできなかった。

4.2 試験結果

各暴露試験場所での1個年間の欠陥発生状況を図1〜5に示す。

4.3 試験結果の考察

暴露試験が屋内であるにもかかわらず、試験の結果をみると大気の影響が大きく、メッキ品のおかれる環境によってその耐食性が著るしく異なることを示している。1個年経過後の腐食欠陥発生の多い暴露場所順位は工業地帯寮調理室>商業都市食堂調理室>海岸地方家庭台所>田園地方家庭台所≧同工場食堂調理室である。大気中のメッキ品の腐食はメッキ面に付着した水分に酸、アルカリなどの腐食物質が溶解し、局部電池を構成して腐食が進行するものである。したがってこれらの水分の付着量と大気中の腐食物質の含有量が暴露場所によって異なり、メッキ品の耐食性の差異となって現われるものと考えられる。工業地帯寮調理室のふん囲気は多人数の食

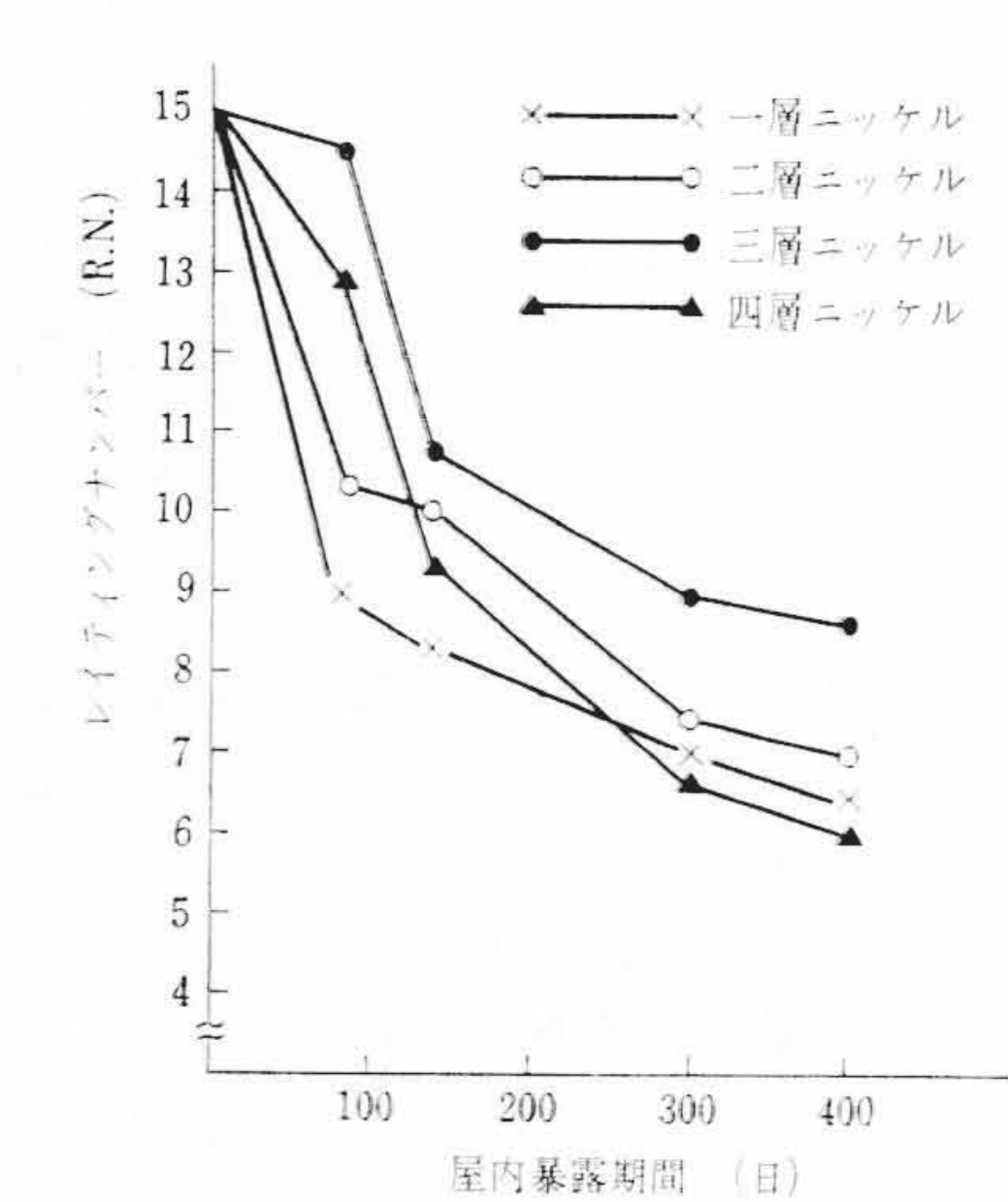


図1 工業地帯寮調理室

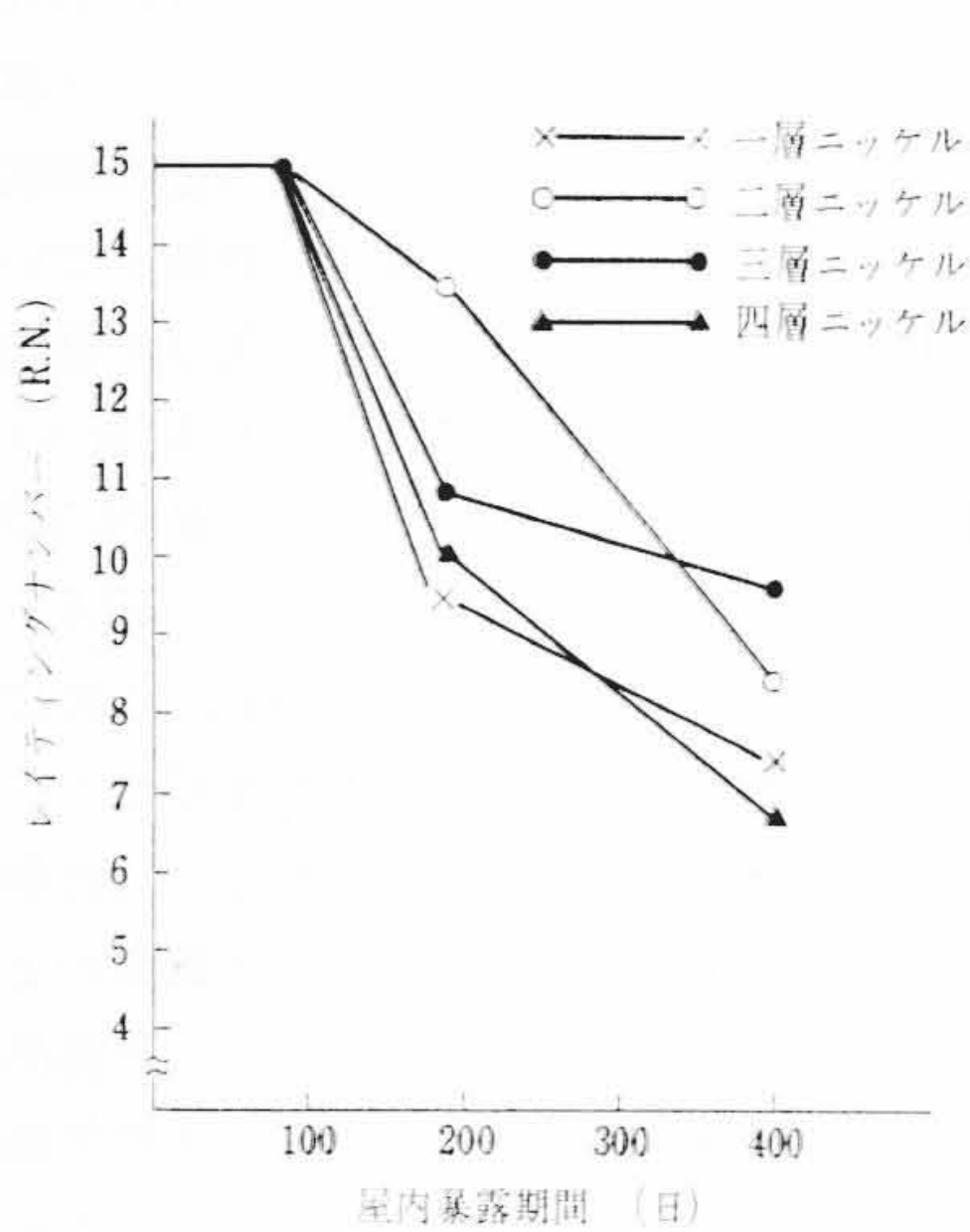


図2 商業都市食堂調理室

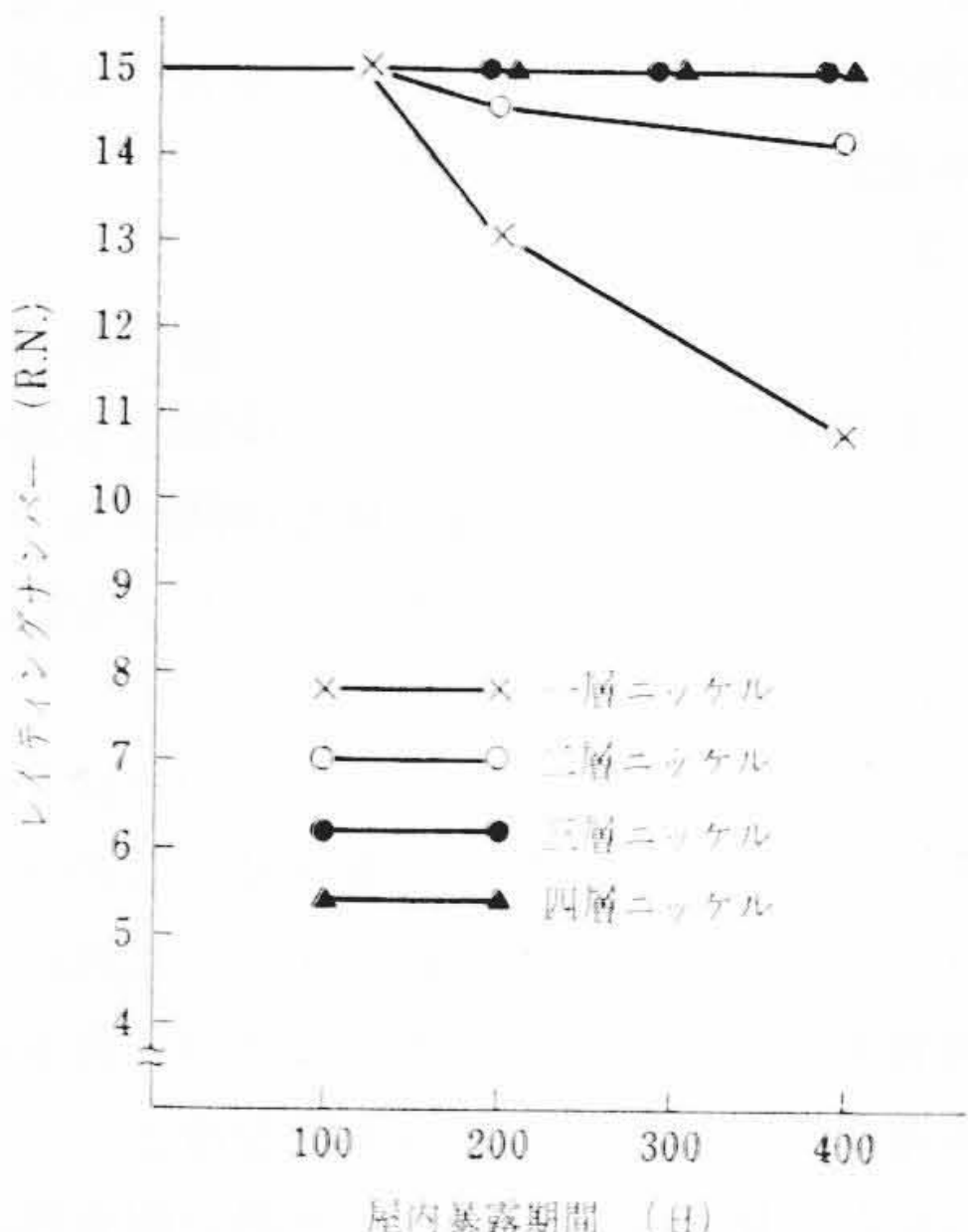


図3 田園地方工場食堂調理室

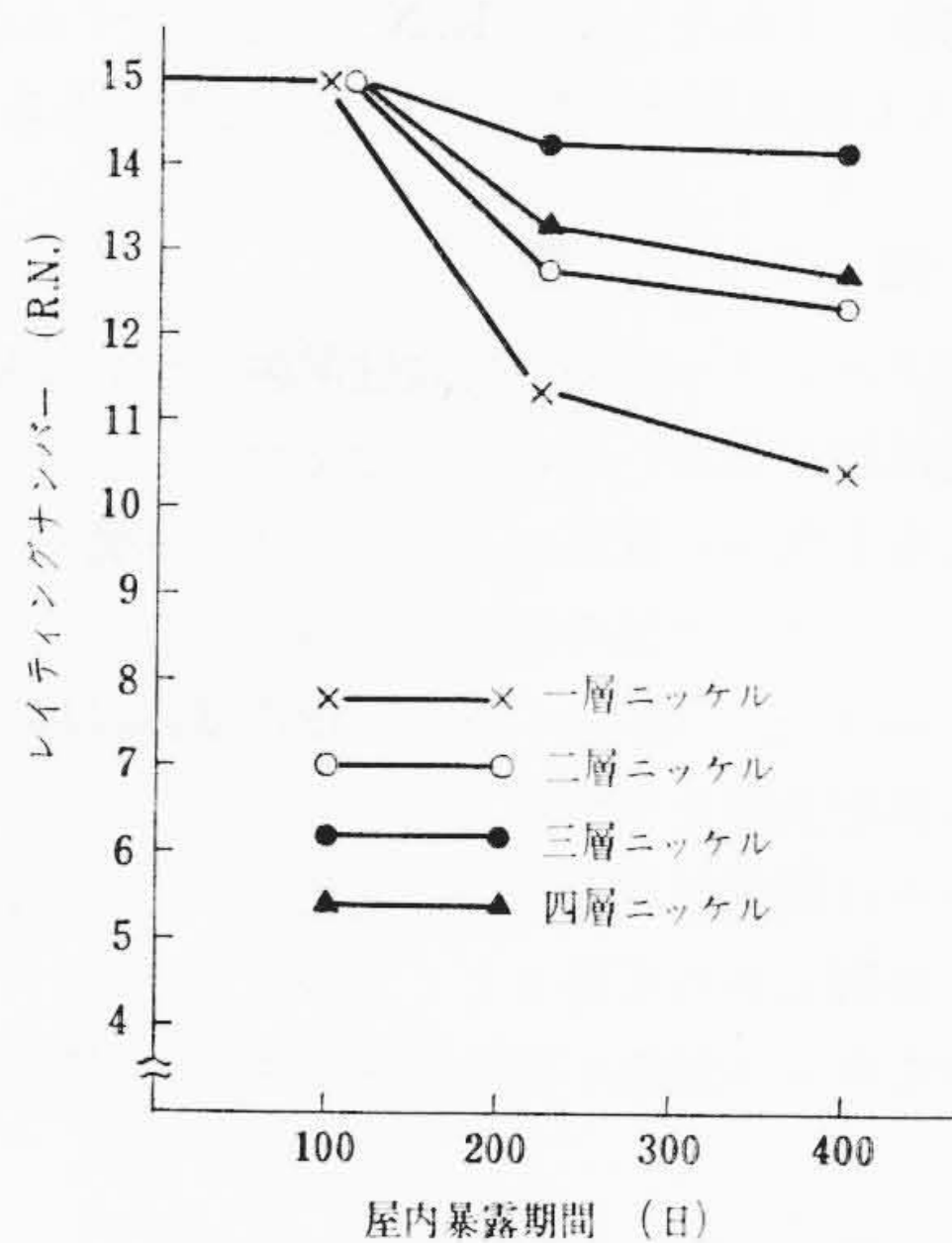


図4 海岸地方家庭台所

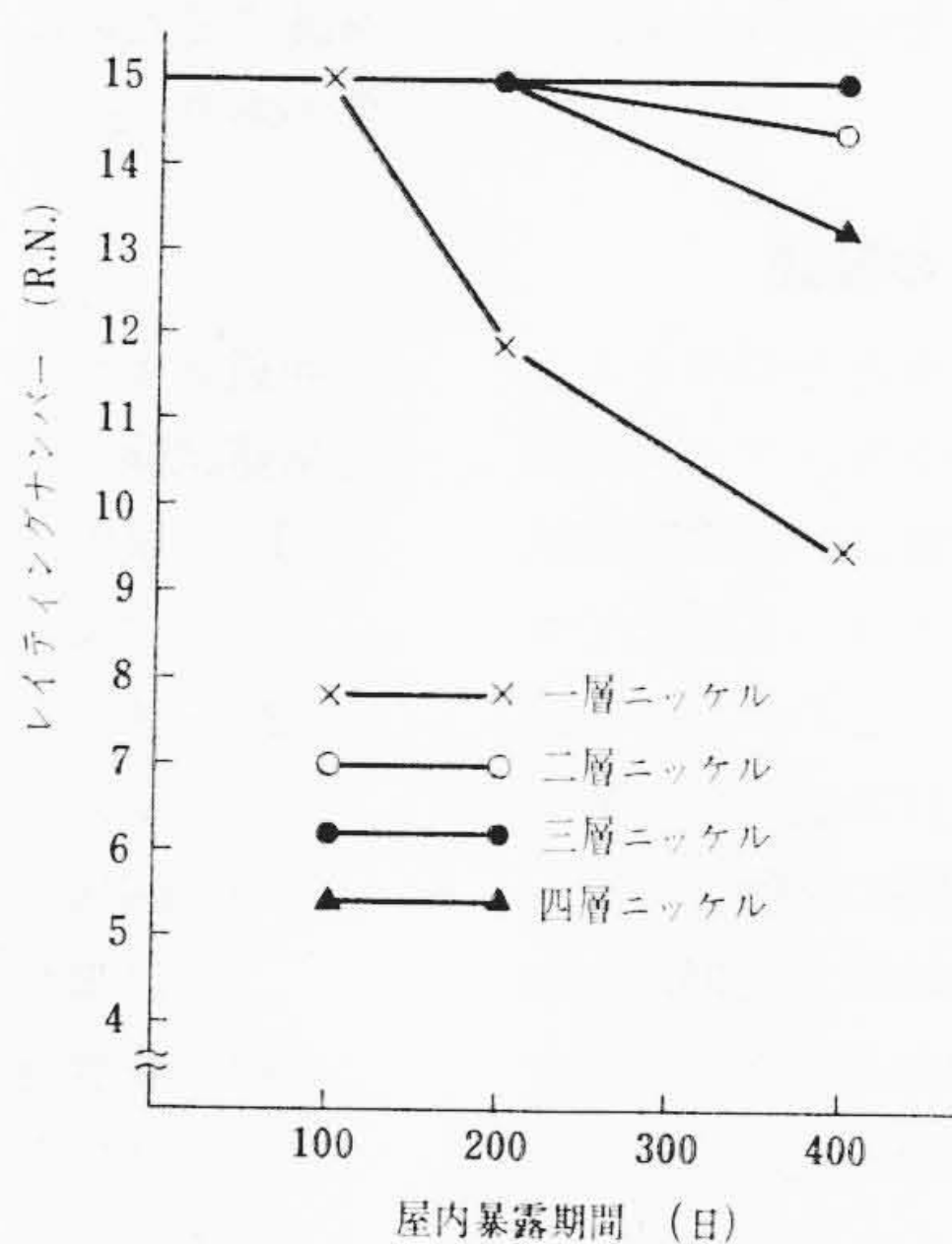


図5 田園地方家庭台所

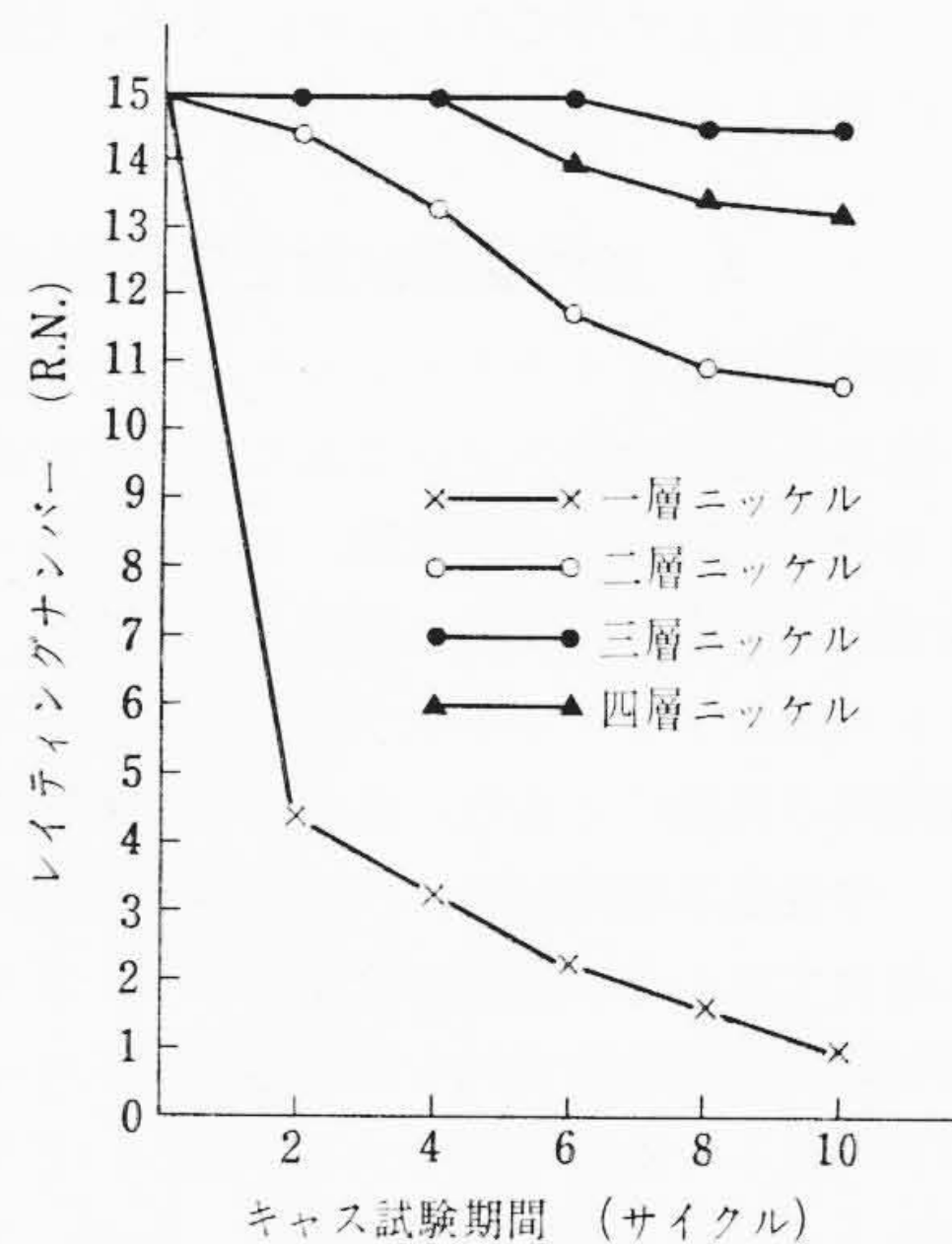


図6 キヤス試験結果

事を朝夕用意するため調理時に発生する蒸気、燃焼ガス、塩類の発生が多く、さらに工業地帯による大気汚染も影響していることが考えられる。商業都市食堂調理場においては常時水蒸気、または料理時のラード、シラシメ油、しょう油、ソースなどの蒸気、燃料ガスなどの発生があり、これらがメッキ品の耐食性劣化を促進していると考えられる。田園地帯工場食堂調理室においては約600人/日の昼食を作っているが、室内におかれた試験片の劣化は非常に小さい。一般家庭の台所におかれた供試品をみると、海岸地方のものは大気(塩分など)の影響のためか田園地方の一般家庭のものにくらべて耐食性劣化が早い。以上の結果よりメッキ層別にみると暴露場所によって順位は異なるが、共通して三層ニッケルが高耐食性を有している。注目されることは四層ニッケルメッキの耐食性が特に暴露環境の過酷な所(たとえば工業、商業都市調理場)では劣化が激しい。このメッキ法は前述のようにクロムメッキ層を微小多孔質にして耐食性を向上させるものであるが暴露試験の結果ではこの微小孔によって無数の小さな腐食、変色あるいはフクレなどの欠陥が発生している。また、この腐食、変色のためにクロムメッキ面の光沢の低下が著しく外観上からも非常にみにくい。

5. 腐食促進試験

5.1 腐食促進試験結果

メッキ品の腐食促進試験方法として JIS D0201「自動車部品の電気メッキ通則」に定められたキヤス試験、コロドコート試験と亜硫酸ガス試験の3種類および中性塩水噴霧試験(JIS Z 2371)の四つの方法を取り上げこの中で屋内暴露試験ともっとも近似した腐食欠陥の発生する試験法と試験期間を見いだすため促進試験を試みた。

(i) キヤス試験結果

キヤス試験10サイクル(1サイクル16時間噴霧, 8時間休止)までの耐食性の劣化状況を示すと図6のようになる。

(ii) コロドコート試験結果

供試品表面にコロドコート泥を薄く塗布して湿気槽で暴露試験を行なった。試験時間は4, 8, 12, 16, 20, 24時間、各試験の休止時間は4時間である。図7はその試験結果である。

(iii) 亜硫酸ガス試験結果

JIS D0201に規定された方法で試験を行なったが、5サイクル(1サイクル8時間)でいずれのメッキ品にも腐食欠陥は発生しなかった。原因は亜硫酸ガス試験そのものがメッキ品の腐食特性と異なっているためと推定される。

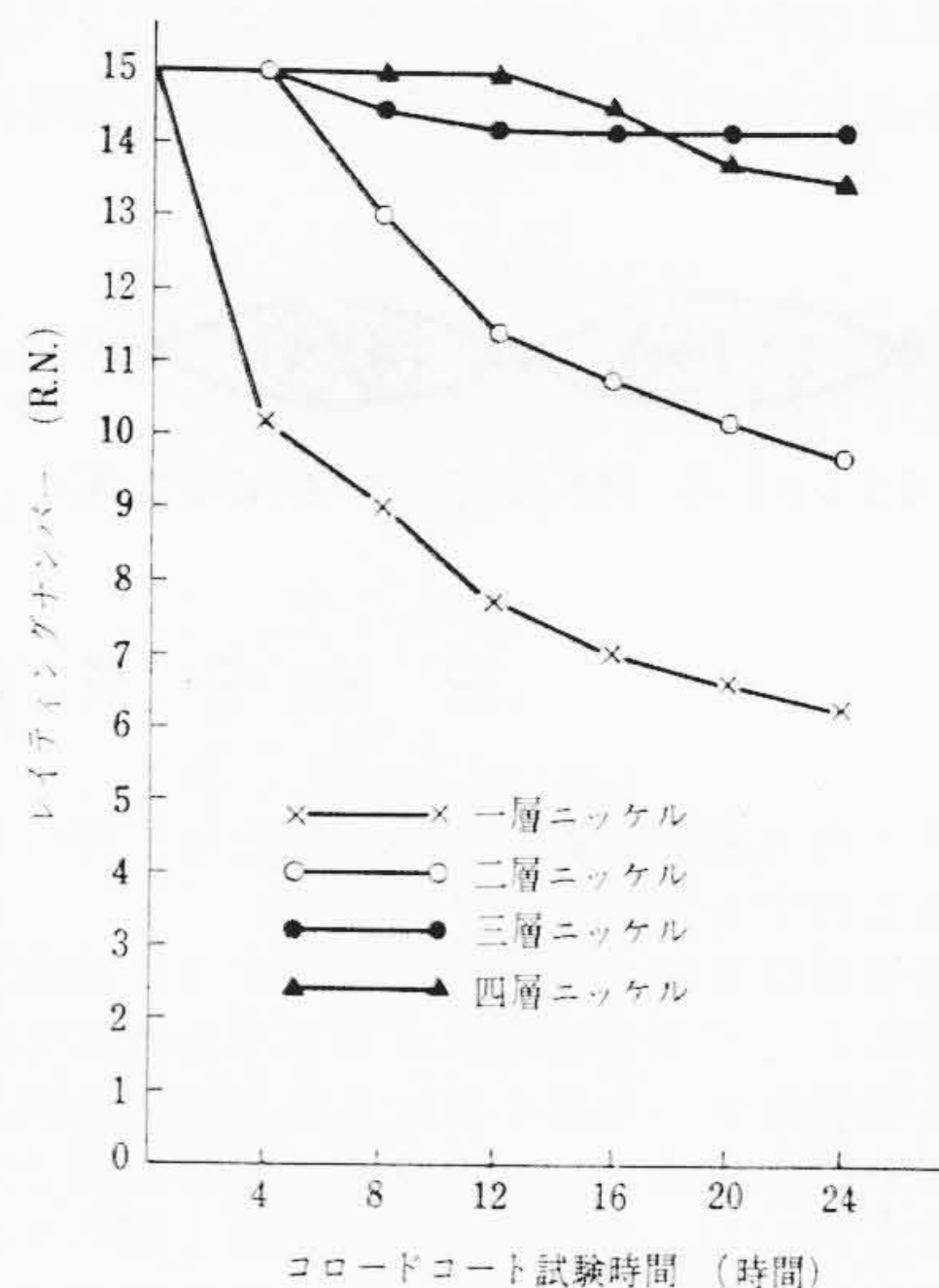


図7 コロドコート試験結果

(iv) 中性塩水噴霧試験結果

JIS Z 2371に規定されている方法で試験を行なった。この結果100日間の連続試験でもそれほど欠陥が発生しなかった。供試メッキ品の促進試験としての条件を具備していないものと考えられる。

5.2 腐食促進試験結果の考察

(1) キヤス試験

図6よりメッキの種類による耐食性の比較を行なうと一層ニッケル<二層ニッケル<四層ニッケル<三層ニッケルとなり、特に一層ニッケルメッキは他のメッキ品と比較して著しく耐食性が劣る。これは、一層ニッケルメッキに対してキヤス試験条件が過酷すぎるものと考えられる。四層ニッケルメッキはR.N.は比較的よい値となっているが、R.N.で評価できない微細な表面腐食または変色が1サイクル目から現われはじめ、4サイクル以降は全面に無数に発生しているので外観上見苦しく感じられる。したがって、これも一層ニッケルメッキと同様耐食性および外観上あまり期待はできない。

(2) コロドコート試験

図7よりメッキの種類による耐食性の比較を行なうと、一層ニッケル<二層ニッケル<四層ニッケル<三層ニッケルとなり、この場合もキヤス試験と同様一層ニッケルメッキの耐食性は他のメッキ品より劣る。また、コロドコート試験では一層ニッケルメ

ッキを除くすべてのメッキに R.N. で評価できない腐食が全面的に発生している。

6. 屋内暴露試験と腐食促進試験との関連

家電品亜鉛ダイカストメッキ品の不良現象をみるとそのほとんどが経年後発生するフクレであり、腐食促進試験のうち、フクレを発生させる試験はキャス試験、コロドコート試験および塩水噴霧試験である。今回の試験の結果よりみると、コロドコート試験でフクレの発生するメッキは一層ニッケルのみであり、このフクレも試験時間の経過にともない孔食となり暴露試験および不良現象と異なる。中性塩水噴霧試験についてみると連続100日間の試験でフクレは発生するがその程度は軽微であり、また、試験時間が長期にわたるため促進試験の目的を果たさない。キャス試験をみると、四層ニッケルメッキを除く他のメッキについてフクレを発生し、時間の経過とともにフクレ数も多くなり、かつ、フクレそのものも大きくなることよりフクレという現象をとらえるのにはもっとも妥当性のある試験法であり、屋内暴露試験の腐食欠陥の現象とも一致している。メッキ品は使用者の手入れ、あるいは使用環境により耐食性の劣化は極度に影響されるので、環境のわるい地域の1個年間の耐食性を

保証するためにはキャス試験でもかなり高い R.N. にて判定する必要があり、さらにメッキ厚みも増加させるなどの対策が必要である。

7. 結 言

亜鉛ダイカスト上の装飾クロムメッキ品の耐食性試験について屋内暴露試験および腐食促進試験を行ない次の結論をえた。

- (1) 屋内暴露であっても大気ふん囲気によって大きな影響をうけ環境により著しくメッキ品の耐食性が異なる。
- (2) メッキの種類別にみると三層ニッケルが屋内暴露試験でも、促進試験でも高耐食性を有する。
- (3) 四層ニッケルメッキは微細な腐食または変色がメッキ表面に無数に発生し、外観上からも好ましくない。
- (4) 腐食促進試験のうちキャス試験が最も実用にあった試験方法である。

参 考 文 献

- (1) 実験化学便覧編集委員会編 実験化学便覧 共立出版
- (2) 小暮：表面 13 '63
- (3) JIS D0201-64 自動車部品の電気メッキ通則
- (4) 須賀：金属表面技術 16 10 '65
- (5) 須賀：金属表面技術 16 11 '65



特許第492541号(特公昭39-29662号)

特 許 の 紹 介



竹内久祐・大沢真人
保田和雄

分 光 分 析 器 中 空 陰 極 ラ ン プ 用 陰 極

この発明は原子吸光分析装置などの光源として用いられる中空陰極ランプの陰極に関するものである。

原子吸光分析装置は実際に分析しようとする目的物質を含む試料にその目的物質によって共鳴吸収されるような光束を投射してその共鳴吸収量から目的物質の分析を行なう装置である関係上、これに用いられる従来の中空陰極ランプの陰極は目的物質と同じ単一物質によって構成されていた。したがって従来は1個のランプを用いる限りにおいてはただ1種の物質を分析できるにすぎず、また複数種の物質を分析するためにはその都度ランプを交換しなければならなかった。この問題を解決するために本発明者は2種以上の物質からなる溶融合金(Cu-Zn)を作ったが、その配合割合を切削可能なように定めると光強度が弱く、またじゅうぶんな光強度を得るように定めると所定の陰極形状に加工することが困難であるという問題があることを知った。

この発明は目的物質の分析に必要な光(共鳴線)を放出させるのに必要なCu, Fe, Ni, Cr, Au, Ag, Pd, Rh, Pb, Sn, Zn, Ptなどの純金属を粉末にし、これらのうちの任意の2種以上の金属を混和成形後焼結して合金にするといういわゆる粉末冶金法によって陰極を作るところに特長がある。これによれば、1個のランプで複数の物質を分析することを可能にするとともに長寿命、切削加工の容易性、じゅうぶんな光強度など、すぐれた効果が得られ、Zn, Cd, Pb, Sn などのように融点が高いものも電極として実用可能になることがわかった。

本発明者はいろいろな金属の焼結合金陰極を作ったが、そのうちの一例である「Sn30, 40 および 50% 残部 Cu の配合で両者の粉末を混和成形し、これを200°C~300°Cで焼結後に切削により成形した陰極」によれば、Sn, Cu の両方の光強度はじゅうぶんなものであり、かつ切削も容易であった。(高田)

特許第515162号(特公昭42-22868号)

小林忠明・今井勝之

銅 合 金 用 溶 接 棒

銅合金を溶接する場合には、一般にエバジュールと称される2~4 wt% Si, 0.5~1.5 wt% Mn, 残部 Cu 合金溶接棒が使用される。

この溶接棒は溶着金属の耐酸化性および流動性が良好であるところから広い分野にわたって使用されているが、残念なことに溶着金属に柱状晶が形成されるため、溶接割れを生じやすいという欠点があった。この溶接割れを防止するには溶接層間温度を低下させたり、ピーニング処理を行なえばよいが、このような操作は著しい作業能率の低下を招くことになる。

この発明は以上の事実にかんがみ、溶接棒の組成上から溶接割れを改善したもので、従来のエバジュールに Zr を 0.05~1 wt% 含有させた銅合金用溶接棒を提案するものである。

溶着金属に形成される柱状晶の発達を抑制して、溶接割れを改善するには結晶粒を微細化する元素を含有させればよいが、この元素が溶着金属の流動性を阻害させるものであると溶接性が損なわれてしまう。この要求に対して Zr 0.05~1 wt% の含有はすぐれた特性

を発揮するのである。

たとえば、約 3 wt% の Si, 約 1 wt% の Mn, および残部 Cu よりなる従来の溶接棒と、これに 0.05 wt% および 0.32 wt% の Zr を含有させたこの発明の溶接棒を使用し、厚さ 16 mm の黄銅母材を突き合わせて、電流 250 A, 溶接速度 15 cm/min の条件で TIG 溶接したところ、Zr を含有しない溶接棒を用いた場合の割れ率は 16.2% であったのに対し、Zr 0.05 wt% 含有したものは割れ率 2.1%, Zr 0.32 wt% 含有したものは割れ率 0% であった。

また上記特性のほかに Zr は溶接に際してきわめて活性な脱酸作用と強力な脱ガス作用を行なうので、溶接部におけるブローホールおよびピンホールなどの巣の発生も著しく減少させることができる。

したがって、この溶接棒を電動機のエンドリングや溶鋼炉羽口の溶接に使用した場合には、溶接部品質の信頼性を著しく高めることができる。(鈴木充)