

防錆めっきの基礎と ユケン工業の技術動向

2016年7月6日
ユケン工業(株)
技術部 丹羽 司



防錆めっきの基礎

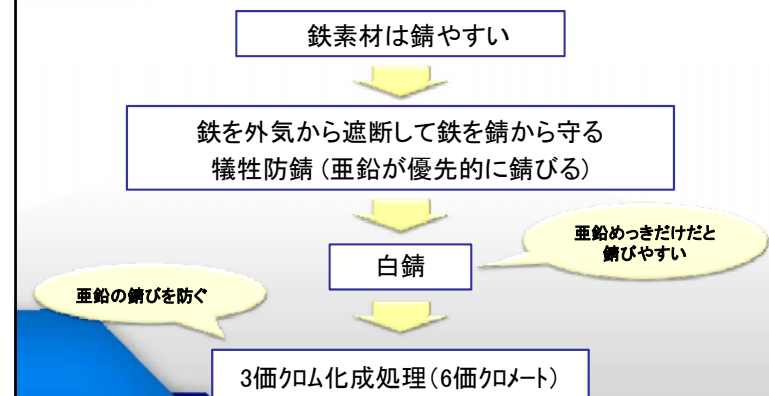


電気めっきの目的と用途

目的	用途	めっき種類
装飾 (高級感を持たせる)	アクセサリ・時計 家具 家電製品(外部)	光沢ニッケルめっき 装飾クロムめっき
防食 (耐食性の向上)	自動車部品 建材部品 家電製品(内部)	亜鉛めっき 亜鉛合金めっき
機能性付与 (硬度、潤滑性、 離型性の付与)	金型、工具 摺動部品 (ピストン、シリンダー等)	硬質クロムめっき
機能性付与 (半田付け性、導電性の付与)	電子基板	はんだめっき、 すずめっき



なぜ亜鉛めっきを行うのか？



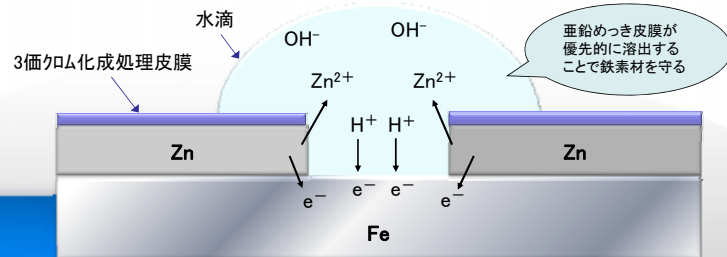
亜鉛めっきの犠牲防食

イオン化傾向

$K > Ca > Na > Mg > Al > Zn > Fe > Ni > Sn > Pb > H > Cu > Hg > Ag > Pt > Au$

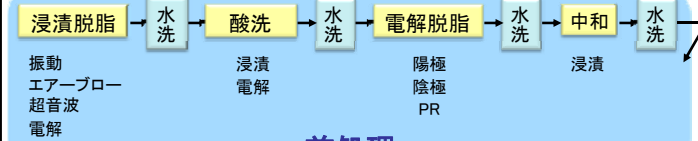
←卑な金属
(早く溶ける)

貴な金属→
(なかなか溶けない)

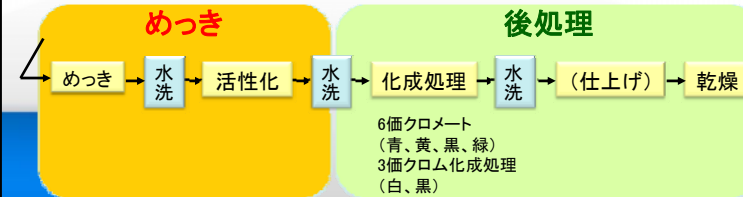


YUKEN

基本的な亜鉛めっき工程例



前処理



YUKEN

各工程の重要性について

◆前処理

- ・めっきが剥がれる原因のほとんどは前処理
- ・油に応じた薬品選定と工程、濃度管理が重要
- ・気付かないうちに油が変更されている事が多い

◆めっき

- ・光沢剤の濃度に気を取られがちだが、日常管理における組成のバランスが重要

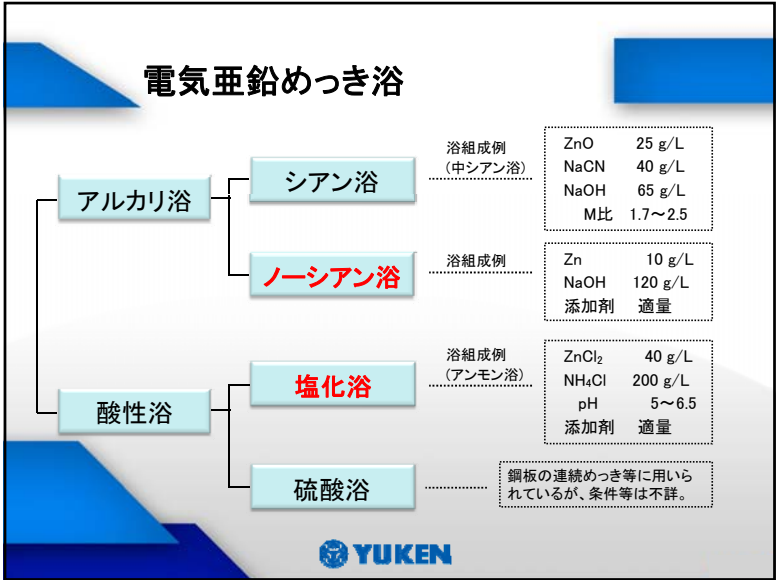
◆後処理

- ・耐食性(白錆発生)が得られない原因は後処理
- ・管理範囲内で処理する事が重要
- ・pH計のズレが原因となる事が多い

YUKEN

亜鉛めっきについて

YUKEN

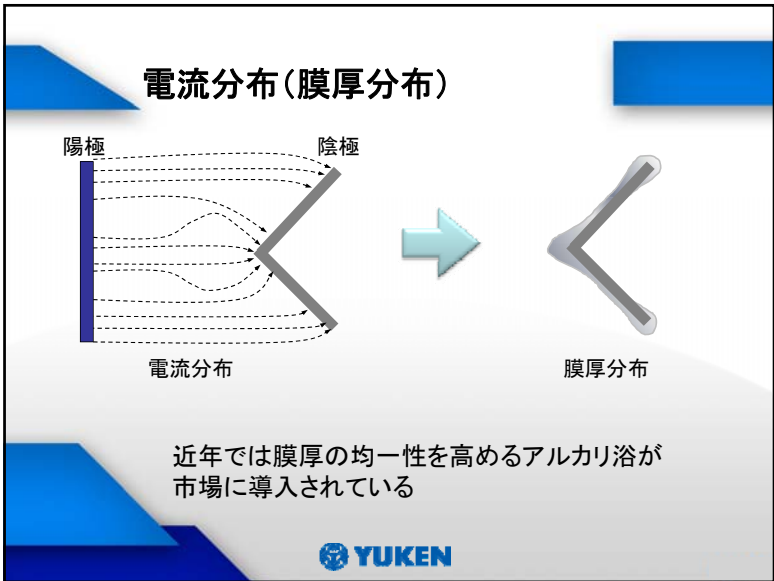
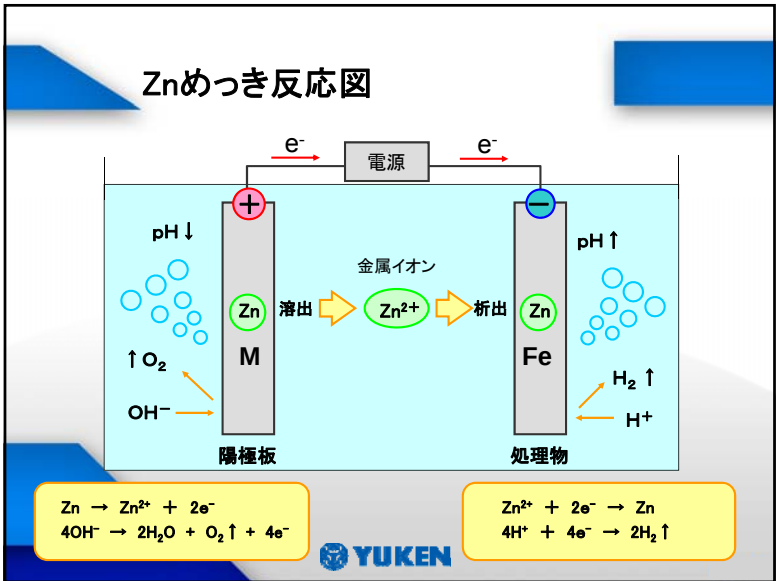


亜鉛めっきの浴種と特徴

	酸性浴	アルカリ浴	シアン浴
皮膜硬さ(Hv)	70~90	90~120	60~80
めっき光沢 つき回り性	◎	◎	○
均一電着性	○	◎	◎
電流効率	◎	○	○
低水素脆性	◎	×	×
作業環境	◎	○	×
排水処理性	○	◎	○

◎: 良好、○: 普通、×: 悪い

YUKEN



めっき液用光沢剤の働き

・ベース、キャリアー（一次光沢剤）

亜鉛の電析を制御し、平滑面を作る
電解作用では消耗されにくく、主に液の汲み出しにより消費される

・ブライighter（二次光沢剤）

ベース剤の共存下で光沢作用を示す
電解作用で消費される

上記2薬剤と併せて光沢補助剤や
硬水軟化剤が使用される



管理項目（酸性浴）

	管理項目	管理方法
1	亜鉛濃度	分析：キレート滴定 補給：分析値による補給
2	塩素濃度	滴定による分析 補給：分析値による補給
3	光沢剤濃度 （ベース剤）	ハルセル試験による外観確認 補給：分析値による補給
4	光沢剤濃度 （ブライighter剤）	ハルセル試験による外観確認 補給：ハルセル試験により補給
5	pH	pH計による確認
6	浴温度	温調による管理・記録



管理項目（アルカリ浴）

	管理項目	管理方法
1	亜鉛濃度	分析：キレート滴定 補給：分析値による補給
2	苛性ソーダ濃度	滴定による分析 補給：分析値による補給
3	光沢剤濃度 （ベース剤）	ハルセル試験による外観確認 補給：分析値による補給
4	光沢剤濃度 （ブライighter剤）	ハルセル試験による外観確認 補給：ハルセル試験により補給
5	浴温度	温調による管理・記録



ハルセル試験による管理

高Dk～低Dkの広範囲の（陰極）電流密度における
電析状態を観察・確認できる

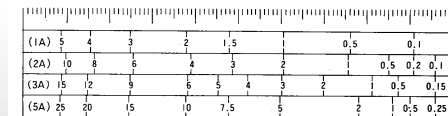
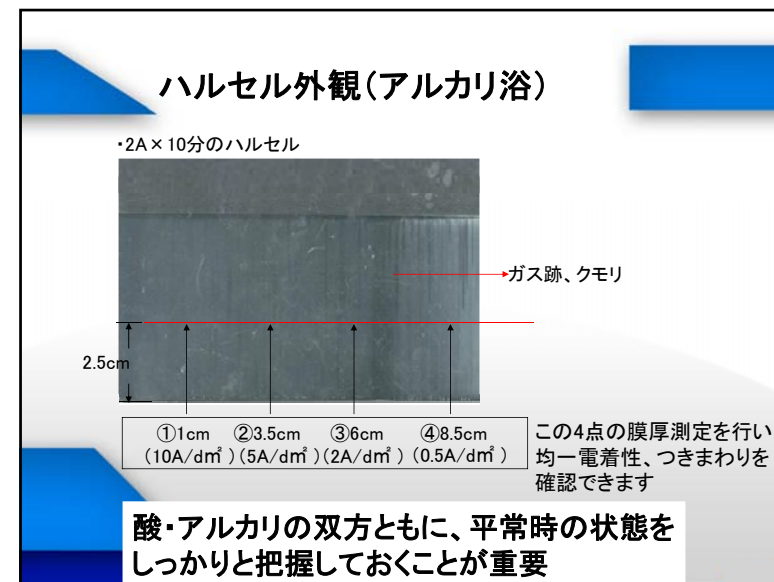
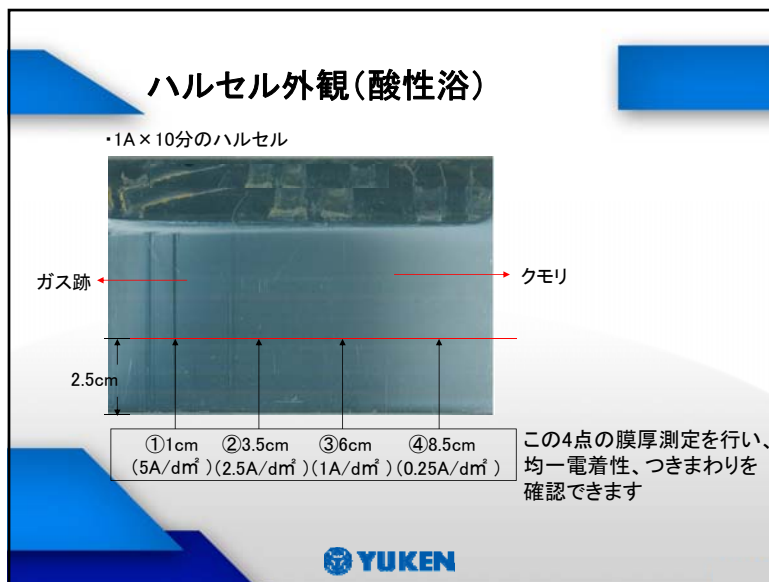


図18-4 ハルセルテストベース電流分布（A/dm²）（左端数字は全電流）

「めっき技術ガイド」より



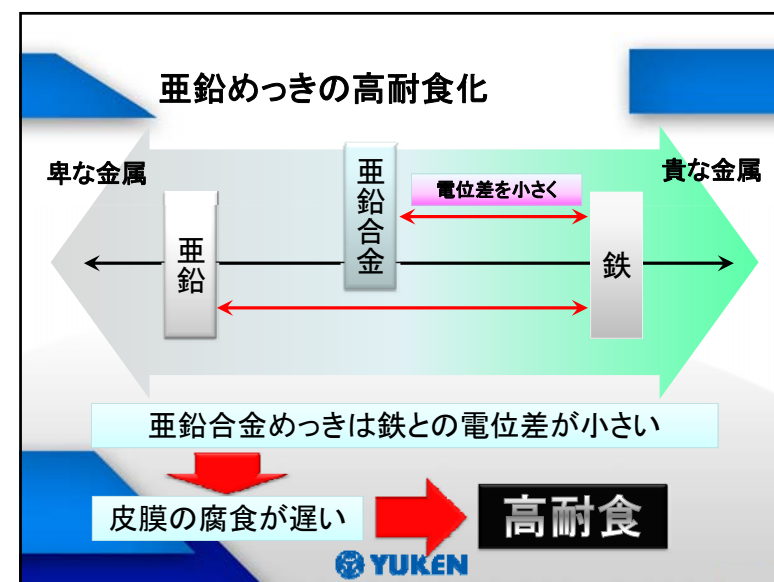


亜鉛合金めっきの種類

合金種類	浴種類	合金比率 (wt%)	主な性能
亜鉛	酸性浴 アルカリ浴	0	鉄の防錆。装飾性向上。
亜鉛-鉄	アルカリ浴	Fe 0.2~0.7	亜鉛-ニッケルより耐食性は劣るが、ランニングコストが安い。
亜鉛-高ニッケル	酸性浴 アルカリ浴	Ni 12~18	高コストだが、高耐食性が得られる皮膜は硬いので2次加工品には不向き。

市場では『亜鉛-高ニッケル合金』が多い

YUKEN



亜鉛合金めっきの赤錆耐食性

合金種類	浴種類	合金比率 (wt%)	SST試験 赤錆発生まで(h)
亜鉛	酸性浴 アルカリ浴	0	480以上
亜鉛-鉄	アルカリ浴	Fe 0.2~0.7	800以上
亜鉛-低ニッケル	酸性浴 アルカリ浴	Ni 5~12	1,500以上
亜鉛-高ニッケル	酸性浴 アルカリ浴	Ni 12~18	2,000以上

合金化して鉄の電位に近付ける事で、
赤錆発生時間を大幅に延長できる



亜鉛-高ニッケル耐食性

	72hr	192hr	240hr	>1200hr 赤錆なし
酸性浴				
アルカリ浴				

酸性浴、アルカリ浴共に耐食性◎

めっき膜厚 : 8 ~ 10 μm
Ni共析率 : 15 ~ 16%

めっきのまとめ

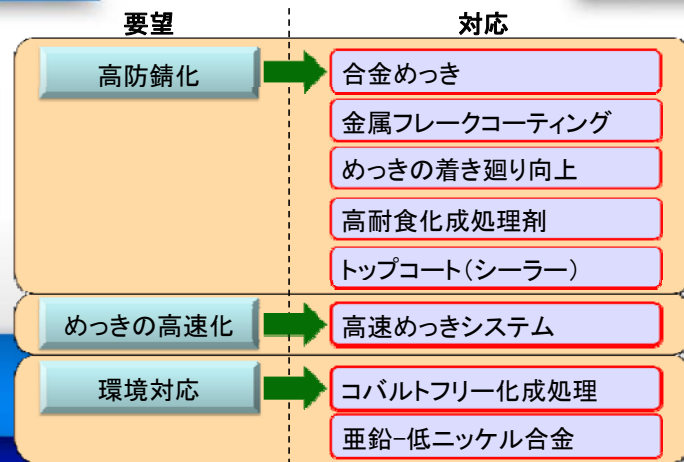
- ・高品質の亜鉛めっきを維持する為には、
前処理～めっき工程～後処理までの、設備的、
薬品的知識と合わせ、分析やハルセル試験など
実施し定期的に管理する必要があります。
- ・特にハルセル試験でベストな状態を把握し、
 - ①組成塩濃度を適正にする
 - ②光沢剤を添加する
 で調整するのが望ましい手順です。



ユケン工業の技術動向



防錆めっきの動向



技術動向のトピックス

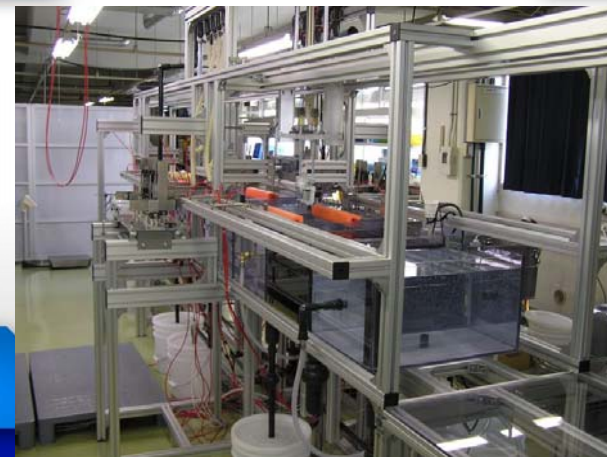
- ・高速酸性めっきシステム
(STAND BY SYSTEM)
- ・高速アルカリ亜鉛めっきシステム
- ・コバルトフリー化成処理



高速酸性めっきシステム ～ STAND BY SYSTEM ～

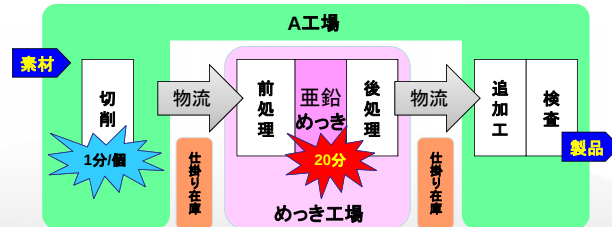


設備全景



開発の背景

一般的な部品製造工程

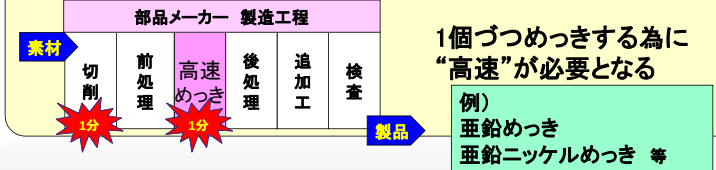


- ・工程時間が大きく異なる
- ・別々の工場で処理



開発の背景

“切削加工と同じタクト”でめっき処理⇒部品を1個ずつめっき



工程一元化のメリット

- ・物流工程の無駄排除
- ・めっき設備の小型化
- ・めっき設備導入コストの削減
- ・生産拠点立ち上げの簡易化
- ・工程管理人員の削減
- ・品質安定性と安全性向上



高速めっき = 大電流で短時間処理

を実現するための
技術開発

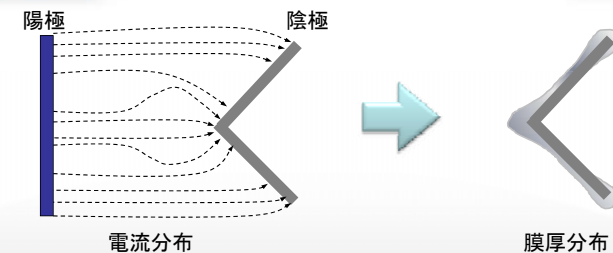
システム開発

装置の開発

薬品の開発



電流分布(膜厚分布)

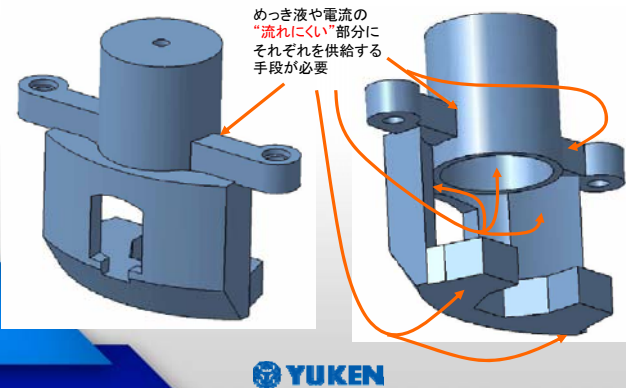


電流分布 = 陽極との距離 = めっき物の形状
が膜厚分布を作っている



キャリパーへの適応

形状にあわせて“陽極”と“液の噴流ノズル”を動かせば良い！！



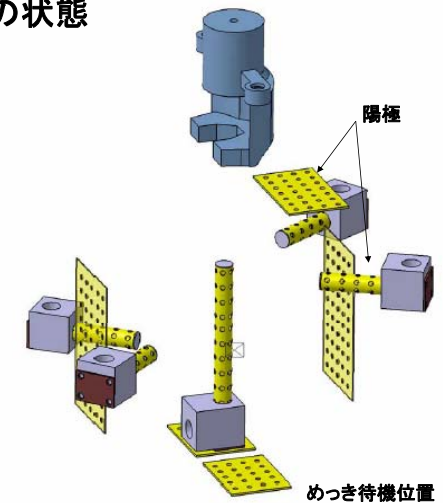
めっき待機の状態

陽極と処理物が待機

- ・陽極は液中
- ・処理物は空中

対象物が変わったら・・・

- ⇒ 陽極を変更
- ・移動プログラムを変更



めっき待機位置⇒めっき位置

キャリパーを所定位置に設置



陽極がめっき位置に移動



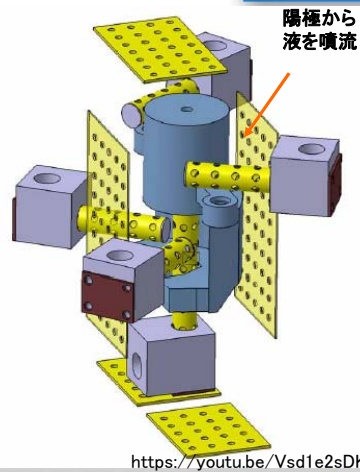
めっき開始



めっき完了



めっき待機位置に戻る



<https://youtu.be/Vsd1e2sDKi4>

高速酸性めっきシステムまとめ

- ・省スペースで、8 μ m/分の垂鉛めっきが可能
- ・低電部でも膜厚が得られやすい
- ・段替えロスが発生するが少量多品種に対応可能
- ・前処理が短時間となるため処理物が限定的

YUKEN

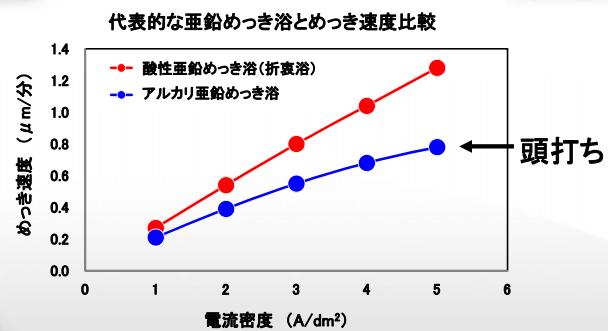
高速アルカリ亜鉛めっきシステム

アルカリ亜鉛めっき浴の特徴

メリット	デメリット
・設備の腐食が少ない ・排水処理性が良い ・均一電着性が良い	・めっき速度が遅い ・めっき本槽の1/5程度の亜鉛溶解槽が必要

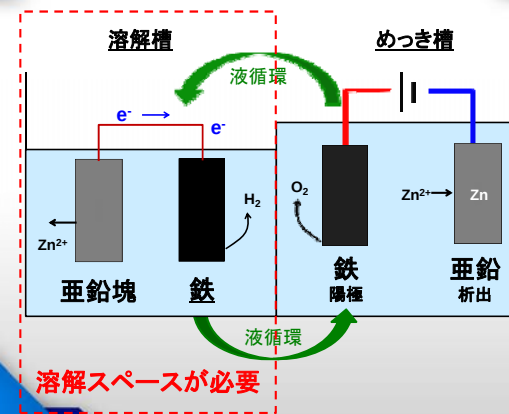
YUKEN

デメリット①



YUKEN

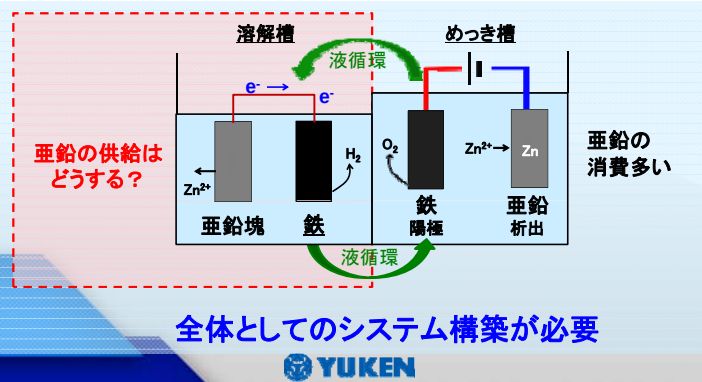
デメリット②



YUKEN

アルカリ亜鉛めっき 高速化の為に

高電流 × 高亜鉛濃度 = 亜鉛の消費が多い



実現の為に

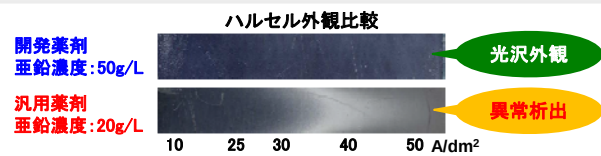
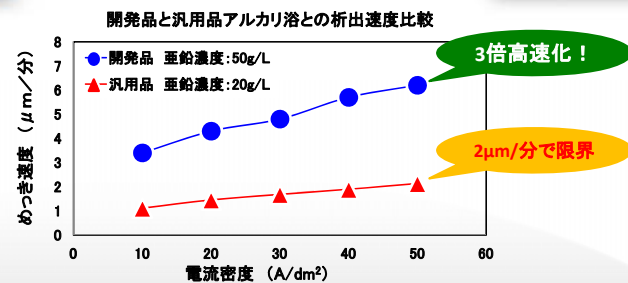
高速アルカリ亜鉛めっきシステム

高速めっき用光沢剤

高速亜鉛溶解システム

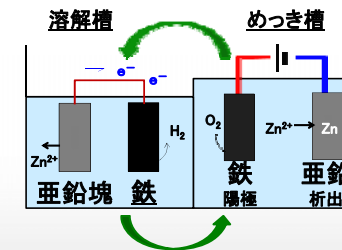
- ・生産性向上
- ・設備のコンパクト化

高速めっき用光沢剤の性能



高速亜鉛溶解システム

・浴中の亜鉛濃度を維持できない



高速亜鉛溶解触媒を開発

YUKEN

亜鉛溶解性能比較

短絡相手材	亜鉛溶解速度
鉄	0.2 g/dm ² ・hr
触媒	3.0 g/dm ² ・hr

亜鉛: 1dm²
触媒: 1dm²

15倍！

優れた亜鉛溶解促進性能を発揮



高速アルカリ亜鉛めっきまとめ

- ・省スペースで約1 μm/分の亜鉛めっきが可能
- ・亜鉛溶解用の触媒開発により、亜鉛供給の問題もクリア
- ・低効率のアルカリ浴を高電流でめっきするためミストが多量に発生（溶解も同様）
- ・化成処理は高速浴用の開発が必要
- ・触媒のライフ、管理についての確認が必要

コバルトフリー化成処理

背景

コバルト塩のSVHC(高懸念物質)への追加

- ・2008年6月 塩化コバルト
- ・2010年8月 硫酸コバルト 炭酸コバルト
硝酸コバルト 酢酸コバルト

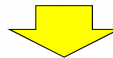
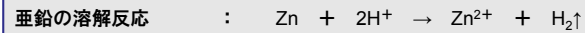
薬剤に使用し得るコバルトが全て追加 → 薬品NG
化成皮膜中に上記コバルトを含有 → 処理品NG



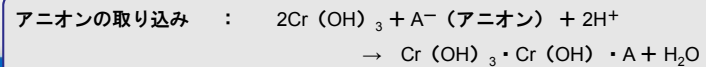
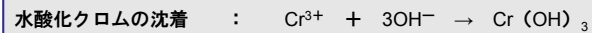
現段階で化成皮膜中に存在する
コバルトの形態を断定できない



三価クロム化成処理剤の反応



めっき皮膜表面のpHが上昇



反応上はCoが関与していない？



単にコバルトを無くすと ①白銀

		コバルト無し	コバルト有り
外観			
	元素量※		
	Cr	0.63mg/dm2	0.74mg/dm2
	Co	0mg/dm2	0.14mg/dm2

※皮膜を全て塩酸にて溶解し、ICPにより元素濃度を分析

- ・外観が僅かに変化(弱い方向)
- ・Cr量は減少



単にコバルトを無くすと・・・②黒

		コバルト無し	コバルト有り
外観			
	元素量※		
	Cr	3.0mg/dm2	3.3mg/dm2
	Co	0mg/dm2	0.1mg/dm2

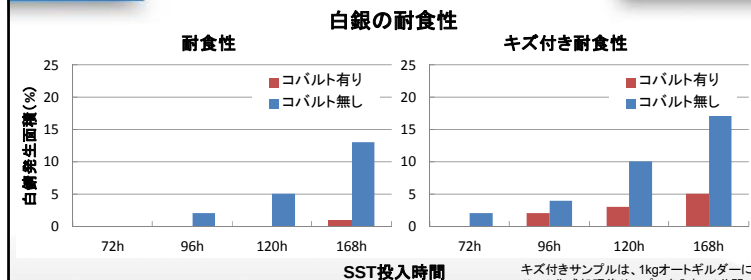
※皮膜を全て塩酸にて溶解し、ICPにより各元素の濃度を分析

- ・外観が僅かに悪化
- ・Cr量も僅かに減少

但し、仕上げの効果もあり、耐食性の低下幅は少ない



単にコバルトを無くすと・・・③



- ・外観の変化
- ・耐食性(Cr量)の低下
- ・自己修復力の低下

「元に戻す」、「補う」為の薬品配合へと変更



推奨設備仕様

項目	推奨仕様
処理槽	PVC、FRP製 またはPVC、FRPライニング槽
管理方法	pH：各種薬剤 + 硝酸 薬剤濃度：ポンプによる自動補給
攪拌方法	カゴ処理：揺動（+ バブリング） ラック処理：ポンプ循環 + バブリング
乾燥方法	カゴ処理：遠心熱風乾燥 ラック処理：乾燥炉（双方とも、物温で80℃以上）

従来の推奨仕様と同じ



標準条件(カゴ処理)

名称	YFA-COF/-30HR	YFB-COF-A/-COF-B + (CR-U-COF/-I2)
外観色	淡青～白銀色	黒色
推奨濃度 (ml/L)	120/20	50/80 + (150/10)
推奨温度 (℃)	40	40 + (40)
推奨pH	2.2	1.9 + (6.0)
推奨時間 (秒)	30	40 + (5)

※()は仕上げ条件を表す

白銀色は2液、黒色は化成処理2液+仕上げ2液

コバルトフリー外観(カゴ処理)

YFA-COF/-30HR	YFB-COF-A/-COF-B + CR-U-COF/-I2

従来と同等の外観が得られる

白銀の耐食性(標準条件)

	0h	72h	120h
通常耐食			
腐食本数・面積率	-	0/4 0%	1/4 0.5%
キズつき耐食			
腐食本数・面積率	-	0/4 0%	1/4 2%

良好な耐食性が得られる

黒色の耐食性(標準条件)

	0h	72h	120h
通常耐食			
腐食本数・面積率	-	0/3 0%	0/3 0%
キズつき耐食			
腐食本数・面積率	-	0/3 0%	3/3 2%

良好な耐食性が得られる

標準条件(ラック処理)

名称	YFA-COF2/-30HR	YFB-COF-A/-COF-B + (CR-U-COF/-R)
外観色	淡青～白銀色	黒色
推奨濃度 (ml/L)	120/20	50/80 + (30/100)
推奨温度 (°C)	40	40 + (40)
推奨pH	2.2	1.9 + (6.0)
推奨時間 (秒)	40	60 + (5)

※()は仕上げ条件を表す

白銀色のみカゴ仕様とは成分が僅かに異なる

コバルトフリー外観(ラック処理)

YFA-COF2/-30HR	YFB-COF-A/-COF-B + CR-U-COF/-R
	

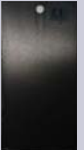
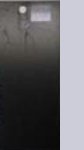
従来と同等の外観が得られる

白銀の耐食性(標準条件)

	0h	72h	120h
通常耐食			
腐食面積率	-	0%	0%
キズつき耐食			
腐食面積率	-	1%	2%

良好な耐食性が得られる

黒色の耐食性(標準条件)

	0h	72h	120h
通常耐食			
腐食面積率	-	0%	0.5%
キズつき耐食			
腐食面積率	-	0%	4%

良好な耐食性が得られる

コバルトフリー化成皮膜のまとめ

- ・薬品性能は現状に近付いている
- ・合金系の薬剤開発や全体的な耐食性の底上げが必要なため、継続して改良を実施
- ・一方で、コバルトフリー化に向けた業界の動向は依然として不透明



最後に

本日はユケン工業としての技術動向を
ご紹介させていただきました

シーズ段階のため販売はしていませんが、
我々の発想にない使用方法やご紹介の技術に
興味をお持ちの方は、お声掛け下さい

ご清聴ありがとうございました

YUKEN
INDUSTRY CO., LTD.