アルミニウムおよびマグネシウムダイカストのめっき

Electroplating of Aluminum or Magnesium Base Die Castings

アルミニウムおよびマグネシウムダイカストへのめっきの現状、新しい技術の応用と、その耐食性などについて述べる。

坂 田 勇 治*

Yuji Sakata

1. アルミニウムダイカストへのめっき

省エネルギー時代に突入し、部品の軽量化指向の高まりと共に、アルミニウム上へのめっきが注目され、研究発表も多く出ている。

また米国ではフォード、クライスラー社で昨年来アルミニウムバンパーへのめっきが量産されるに至っている。

アルミニウムへのめっきの困難さは、同金属が活性が高く空气中で酸化され強固な膜をつくるため、機械的、化学的に活性化しても次工程に移行する間に酸化膜が出来て、めっきの密着が阻害されることによる。

1-1 ジンケート法

亜鉛をアルミニウム表面へ化学的に置換析出させ、その上に銅、ニッケル、クロム等をめっきするジンケート法は、1927年に特許が出され、その後、改良されたダブルジンケート法として一般に行なわれている。しかし本

法の欠陥は、腐食性環境下に信頼性が乏しく、外気がめっき欠陥を通じて素地に達すると置換亜鉛層が侵されて、めっき層はく離（リフティング）する。この腐食のメカニズムを図1に、素地に達する切傷を入れて腐食試験を行なったものの写真1に示す。

亜鉛層が侵される原因は、亜鉛とアルミニウムは、電気化学序列では亜鉛の方が貴であるが、外気中または海水に相当する3%食塩溶液における腐食電位では、序列が逆転して亜鉛の方が卑となり、腐食を受けるためと思

図1 ジンケート法でめっきされたアルミニウムの腐食のメカニズム

* 大成工業（株）専務取締役
〒330 埼玉県大宮市大成町2-162
☎0486 (64) 0197

* Onary Industry Co. Ltd.
2-162 Onari-cho Omiya-city Saitama 330

われる。表1に標準電極電位と、腐食電位の比較を示す。

1-2 改良ジンケート法

以上の欠陥を改善するため、亜鉛に鉄、銅、ニッケル等の塩類を加えて合金化させる方法（ボンダル法）がある。

また合金化させる事により、亜鉛層の厚みを薄くして、亜鉛層の腐食を少くしようという発表もある。この場合、亜鉛層がシアン化銅ストライクでは侵されるので、低シアンの銅、亜鉛合金めっきを行なう。

1-3 スズ酸処理法

亜鉛にかえてスズを使用する方法が、1967年M&Tからアルスタン法として発表された。これは、アルミニウム上へスズ酸溶液中でスズを置換または電着した後、水洗せずにブロンズめっきを行なう方法である。

押出し強化されたアルミ合金上へ、アルスタン処理後、種々のめっきプロセスを行なった物の屋外暴露、腐食促進テストを行なった報告¹⁾は貴重なものである。その実験のうち耐食性の一番よいものはアルスタン処理後硫酸銅めっき、二重ニッケル、マイクロクラッククロムをした方法であった。

1-4 その他の方法

- (1) りん酸溶液中で高電流密度で陽極処理した後、直接ニッケルめっきする方法
- (2) Vogt法；アルミニウム表面を特殊なエッチングを行なった後、塩化物を含んだシアン化亜鉛溶液中で亜鉛めっきを行ない、うすい銅亜鉛合金めっき後、ニッケルめっきをするもので、密着性をよくす

写真1 めっきされたアルミニウムパネルに機械的に溝をつけたものの断面。上図はアルミ合金素地に達するカキキズの状態であり、下図は塩水噴霧試験後のめっき層のリフティングの状態である。

表1 常用金属の標準電極電位と腐食電位(3%NaCl溶液中)の比較

標準電極電位序列 NHE 基準			ガルバニ電位序列(3%NaCl 溶液中) NHE 基準
	M/M ⁺	M/M ₂ Z _y , pH 7	Pt +0.47 V
Pt/Pt ²⁺	+1.20V	+0.57V (Pt/PtO)	Ti +0.37
Ag/Ag ⁺	+0.80	+0.22 (Ag/AgCl)	Ag +0.30
Cu/Cu ²⁺	+0.34	+0.05 (Cu/Cu ₂ O)	Cu +0.04
H ₂ /H ⁺	±0.00	-0.414 (H ₂ /H ₂ O)	Ni -0.03
Pb/Pb ²⁺	-0.13	-0.27 (Pb/PbCl ₂)	Pb -0.27
Ni/Ni ²⁺	-0.25	-0.30 (Ni/NiO)	Fe -0.40
Fe/Fe ²⁺	-0.44	-0.46 (Fe/FeO)	Al -0.53
Zn/Zn ²⁺	-0.76	-0.83 (Zn/ZnO)	Zn -0.76
Ti/Ti ²⁺	-1.63	-0.50 (Ti ₂ O ₃ /TiO ₂)	
Al/Al ³⁺	-1.67	-1.90 (Al/Al ₂ O ₃)	

表2 アルミダイカスト上へのめっきの実験工程

	前処理法	シアン化銅	硫酸銅	半光沢Ni	光沢Ni	ジュールNi	クロム
1	アルスタン法	3分	19分	13分	8分	1分	3分
2	アルスタン法	3分	—	13分	8分	1分	3分
3	ダブルジンケート法	3分	19分	13分	8分	1分	3分

脱脂 弱アルカリ脱脂

アルカリエッチング

NaOH 200g/l

Na₂CO₃ 100g/l

50°C

活性化 HNO₃ 3容

HF 1容

までは同一工程で行なった。

実験工程は表2に、耐食試験

表3 表2のめっき品のコロドコート試験結果(3サイクル後のレイティングナンバー)

	1サイクル	2サイクル	3サイクル	備考
1	10	10	9.5	試料4ヶ の平均値
2	9.5	9	8.5	
3	9	8	7	

るため、めっき後200~250°Cで加熱処理を必要とする。

- (3) 偏倚された交流で、銅亜鉛合金めっきを行なう方法で²⁾、アルミダイカスト等合金上の処理として注目されている。

合金の表面の各部位が組成が異なり電位が異なる点に着目し、交流の一電位により電着し、+電位により活性化することを繰返し、密着性のよい電着を得としている。

1-5 アルミダイカストへのめっき実施例

アルミダイカストはADC-12のように、高ケイ素、含銅合金で、さらにダイカスト特有の表面欠陥もあり、板材のプレス品、押し出し材等に比較して、耐食性のよいめっきを得にくい。

筆者は亜鉛ダイカストへのめっきの項で述べた高レベリング性硫酸銅が、アルミダイカストへのめっきに効果を及ぼすかをしらべる目的で以下の実験を行なった。

素材はADC-12のアルミダイカスト製品

は表3に示す。

以上の実験の結果、耐食性はダブルジンケートよりアルスタン法の方が良く、アルスタン法でも硫酸銅をつけた方が良好であった。

写真2、3は、上記実験のコロドコート試験3サイクル後の写真を示す。製品上の×状のあとは、素材に達する切痕である。

写真2 アルミダイカストめっき試験品のコロドコートテスト結果

左よりアルスタン法硫酸銅あり、アルスタン法硫酸銅なし、ダブルジンケート法硫酸銅あり

写真3 写真2と同様の試験結果

2. マグネシウムダイカスト へのめっき

マグネシウムの比重は1.75でアルミニウムの2/3でさらにかるい。海水中に豊富に含まれ、資源的にも軽量化のためにも今後注目される金属材料である。最近日本にも、ホットチャンパー鑄造機が輸入され、アルミニウム地金代の高騰により対アルミニウムダイカストとのコスト差がなくなりつつある。

マグネシウムおよびその合金上のめっき法は、1965年に、ダウケミカル社が精力的に開発を行なった後は、研究発表が少い。

脱脂後 活性化は

$H_3P.O_4$ (85%) 125ml/l

NH_4HF_2 100g/l

常温, 0.5分～2分

置換液は

硫酸亜鉛 $ZnSO_4 \cdot H_2O$ 30g/l

ピロリン酸ソーダ $Na_4P_2O_7$ 120g/l

フッ化ソーダ NaF 5g/l

炭酸ソーダ Na_2CO_3 5g/l

液に 85°C で 3～10 分浸せきしてマグネシウム上に亜鉛を置換し、さらにロッシェル塩を含むシアン化銅ストライクを行なう方法である。これは、ASTM-B480-68 (1975 再確認) にも、規定されている。

それにもかかわらず、マグネシウムダイカストへのめっきが普及しなかったのは、先行したアルミニウムへのジケート法がリフティングを起こす等、耐食性で信頼性が乏しく、マグネシウムは更に活性が強くめっきが困難であろうと思われるものと思う。更にマグネシウムの鑄造法が未発達で高価についた点もあろう。

しかし再度におよぶオイルショックから軽量化の要求もいちじるしくなり、マグネシウムダイカストの価格競争力が出来つつあるので今後の重要な開発テーマになると信じる。

筆者は前節のアルミニウムダイカストへのめっきの実験に併行して、マグネシウムダイカストへ、ダウケミカル法により亜鉛置換を行ない、さらにシアン化銅ストライク、硫酸銅、ニッケル、マイクロポーラスクロムの工程で、20 μ m のめっきを行なった。

研摩は振動バレルであったが外観は良好で密着性もよかった。耐食性はコロドコート 3 サイクルにレイティング No.10 と耐え、素地に達する X 状の切込部もリフティングを起こさなかった。同品を自社内で屋外暴露してテスト中であるが、6 ヶ月たった今も腐食が進行していない。

マグネシウムは亜鉛、アルミニウムと異なりアルカリに侵されない性質があり、前処理がその分容易である。硫酸銅の導入によりめっきのピンホールが減少すると、むしろアルミニウムダイカストよりは信頼性が高いように感じられる。ベルニック・ピンナー著のアルミニウム表面処理法にある亜鉛、アルミニウム、マグネシウムの耐食性を示した図 2 でもこの傾向が示されている。

図 2 各種軽合金ダイカスト上のニッケルめっき厚と耐食性の関係 (工場地帯の屋外暴露)。

Zn: 亜鉛合金 (Zamak 3)

Mg: マグネシウム合金 (Dowmetal R)

AL380: アルミニウム合金

(AL9%, Si3½%, Cu)

AL 85: アルミニウム合金

(AL5%, Si4%, Cu)

AL218: アルミニウム合金 (AL8%, Mg)

3 結 言

アルミニウム。マグネシウムダイカストへのめっきは今後の技術的發展が望まれるが、高レベリング性の硫酸銅めっき工程を加えれば、現存のアルスタン法ダウケミカル法で十分実用性のあるめっきが出来、軽量化の要求にのり、次第に發展するものと思う。

文 献

- 1) Bright Cu-Ni-Cr Plating on Aluminum Bumper Bar Stock J.C. Jongking. Plating and Surface Finishing December 1975.
- 2) Plating on Aluminum; A New Method for Improving Adhesion, B. C. Schwartz and B. Newkirk, May, 1972 Plating.

製品 紹介

金色めっき

⑧
「キンブロンズ」

キザイ株式会社

キザイ(株)では新しいブロンズ系の金色めっき「キンブロンズ」⑧開発に成功した。

色調は非常に優雅で24K色から黄色に近い色までを容易に得ることができます。

真鍮系の金色めっきと異なり、めっき後のシミが出にくいことも大きな特長です。

金めっきの代用として、または金めっきの下地として利用できます。

特 長

- 1) 色調が非常に優雅で美麗です。
- 2) 液の管理は容易で成分の管理幅も広く、広い電流密度にわたって安定した均一な色調を得られます。
- 3) 水酸化カリウムの添加で色調を、赤味から黄味へ容易に変化させることができます。
- 4) めっき後クリア塗装までの間にシミが

でたり、変色したりすることはほとんどありません。

- 5) ニッケルめっき上に直接めっきできます。
- 6) 厚めっきができます。(3分で0.6 μ 位)
- 7) 銅陽極を使用することができますので、液管理が簡単でかつ経済的です。

建浴組成

スタナソルト	10g/l
キンブロンズ(A)剤	25g/l
〃 (B)液	100ml/l
シア化第一銅	18g/l
シア化ナトリウム	40g/l

※黄色めっきの場合は水酸化カリウム 10~25g/l を色の好みに応じて添加して下さい。多いと黄色味が増します。

後 処 理

クリア塗装を原則とします。

(問合先)

キザイ株式会社

本 社 東京都中央区日本橋小舟町3番12

TEL (03)662-8871 (代) 〒103