亜鉛-鉄，亜鉛-ニッケル合金めっきの 性能比較とその現状

鈴木 勇*

Industrial Use of Zn-Fe and Zn-Ni Alloys
—Characteristics and Comparison—

Isamu SUZUKI*

近年，自動車関連業界において，「塩害」に対応するための高耐食性亜鉛系合金めっきが開発され，普及しはじめた。この中でも，アルカリ浴からめっきされる「亜鉛-鉄合金めっき」と「亜鉛-ニッケル合金めっき」の性能を亜鉛めっきと比較し，これらのめっきのもつ性能と現況を概説する。

1. はじめに

最近，カナダ・北米・ヨーロッパなどの寒冷地における融雪塩の散布はもとより，中近東諸国の塩砂といった腐食環境，いわゆる塩害が問題になり，自動車使用期間の延長に対する要請が一段と強くなってきている。また，1983年に北欧5ヶ国が提示してきたノルディックコード，そして1984年に米国自動車メーカービック3が打ち出してきた，いわゆる「10-5-2-1」の目標レベルには，車体のみならず自動車部品の防錆保証も含まれている¹⁾。

その自動車部品の防錆処理の主力は，これまで亜鉛めっきであり，亜鉛めっきもこれに対応するため，厚膜化，クロメート皮膜の耐食性向上（緑色クロメート），有機コーティング剤の塗布などが試みられてきたが，これらの改善により一方では亜鉛めっきのすぐれた特性の一部（生産性，コストなど）が失われるため，亜鉛めっきでは十分

な対応がむずかしいのが現状である。

このような情勢に合わせ，より亜鉛めっきに近い特性をもちながら，より薄いめっき皮膜で高耐食性がえられる亜鉛系合金めっき（合金中，亜鉛90%以上を含む）が開発されている。その中で，最近，多くの自動車メーカーで実際に採用され実用化に入ったアルカリ・ジケートタイプのZn-Fe，Zn-Ni合金めっきの性能と特性を比較し，その現状について説明する。

2. 概 要

アルカリ・ジケートタイプのZn-Fe合金めっきは，ジケート浴に鉄分 0.3~0.5 g/Lを含む浴から，亜鉛と鉄（0.3~0.6%）を共析させた合金めっきで，一方，Zn-Ni合金めっきは同じくジケート浴に，ニッケル分1~2 g/Lを含む浴から，亜鉛とニッケル（6~10%）を共析させた合金めっきであり，その耐食性は亜鉛めっきの3~5倍というすぐれた耐塩水噴霧性をもっている。次にその概要について述べる。

2. 1 合金比率と耐食性

Zn-Fe，Zn-Ni合金めっきの皮膜中の鉄，またはニッケル共析率と耐食性の関係を図1に示す。

まず，Zn-Fe合金めっきが良好な耐食性を示す鉄共析率は，0.3~0.6%の範囲にある。0.3%以下になると，鉄が共析率不足となり，亜鉛めっきの耐食性に近ずき，また，共析率が0.8%以上では，鉄の共析率が多いため，クロメート皮膜が化成不良となり，耐食性をクロメート皮膜の耐食性に依存しているZn-Fe合金めっきは，極端に耐食

* 日本表面化学協会研究所（〒253 神奈川県茅ヶ崎市萩園1136，☎0467-83-2232）

Jasco Chemical Co., Ltd. (1136, Hagizono, Chigasaki-shi, Kanagawa 253)

図1 合金比率と耐食性

性が低下する。

一方、Zn-Ni合金めっきが良好な耐食性を示すニッケル共析率は、6～12%の範囲にある。ニッケル共析率が6%以下では、Zn-Fe合金めっき同様、亜鉛めっきの耐食性に近くなり、14%以上になるとクロメートの皮膜化成が悪化して、耐食性が低下する。なお、めっき皮膜の二次加工性、処理コストを考慮すると、ニッケル共析率6～10%

が実用範囲といえる。

2. 2 処理工程と亜鉛供給法

Zn-Fe, Zn-Ni合金めっきの実際の処理工程を従来のジンケート亜鉛めっきと比較して、表1に示す。

合金めっきの前処理は、従来のジンケート亜鉛めっきと同じ処理工程、すなわち、脱脂→酸洗→電解洗浄で、十分対応が可能であり、合金めっきとしての特別な処理は必要としない。

表1 亜鉛-鉄合金めっきの概要
亜鉛-ニッケル合金めっき

工程・他		めっき	亜鉛(ジ ンケート浴)	亜鉛- 鉄合金	亜鉛-ニ ッケル合金
前処理	脱脂				
	酸洗		○	○	○
	電解洗浄				
めっき	浴成分	Zn	○	○	○
		NaOH	○	○	○
		金属	—	●(Fe)	●(Ni)
		安定剤	—	●	●
	金属共析 (%)		—	0.3~0.6	6~10
	Me補給	Zn	Zn板	Zn溶解システム	Zn溶解システム
		金属	—	Fe：塩で補給	Ni：塩で補給
	陽極		Zn板	Fe板	ステンレス板 SUS (304)
	酸活性化		○	○	—
	後処理	クロメートの種類	光沢		
有色			○	○	○
黒色					
緑色			○	—	○
乾燥 (℃)		60	60~80	60~80	

また、ジンケート亜鉛めっきが陽極として亜鉛板を使用し、浴中の亜鉛分を供給するのに対し、現在、アルカリ・ジンケートタイプのZn-Fe, Zn-Ni合金めっきでは、亜鉛供給法として亜鉛陽極板、または、亜鉛陽極板と薬品補給の組み合わせなど、多様な方法が採用されている。この内、陽極に鉄またはステンレスといった不溶性陽極を使用し、比較的容易に浴中の亜鉛分が供給管理できる亜鉛溶解システムについて説明する。(図2参照)

すなわち、Zn-Fe, Zn-Ni合金めっきは、浴中にイオン化した鉄またはニッケルを含むため、めっき槽内に極板として亜鉛板をつると、亜鉛陽極に鉄またはニッケルが置換し、電気化学的に亜鉛

図2 亜鉛溶解システム

図3 陰極電流密度と合金比率

がめっき液中に急速に溶解する。この時、鉄またはニッケルがスライムとなって沈殿するため、めっき液が汚れ、さらに、作業終了時に亜鉛が溶け出さないよう、毎日、亜鉛極板を浴中から引き上げるか、めって液を別槽へ移すといった作業が必要になる。そこで、このような問題を解決するため、電気化学的に亜鉛が溶解する現象を利用して、めっき槽とは別に、めっき槽の1/5程度の亜鉛の溶解槽を設け、亜鉛板を浸せし、電気化学的に亜鉛を溶解させ、この液をめっき液に循環するという亜鉛供給システムをとることにより、作業性が大きく向上している。

合金めっきの後処理としては、ジネート亜鉛めっきと、Zn-Fe合金めっきが従来通り、クロメート処理前に硝酸、硫酸により活性化を行うのに対し、Zn-Ni合金めっきは皮膜内のニッケルが酸により不活性化し、クロメート皮膜が化成しなく

なるため活性化は行わない。

合金めっきで処理できるクロメートの種類としては、ジネート亜鉛めっき同様、光沢、有色、緑色（Zn-Fe合金めっきは除く）、黒色クロメートが処理可能である。Zn-Fe合金めっきの黒色クロメート処理においては、めっき皮膜中に共析している鉄が、従来の銀塩（市販黒色クロメートB剤）と同じ働きをし、厚膜型クロメート処理をすると黒色外観となる。このため、Zn-Fe合金めっきには厚膜型の緑色クロメート処理はできない。逆にいえば、Zn-Fe合金めっきは、銀塩なしで黒色クロメート処理ができる大きな特長があるといえる。

3. 特性評価

Zn-Fe, Zn-Ni合金めっきの特性比較を以下に

図4 電着速度

図5 均一電着性

述べる。

3. 1 浴特性と皮膜特性

(1) 陰極電流密度と合金比率

初期の亜鉛系合金めっきにおいて、電流密度変化により合金比率が一定でないといった根本的な問題があった。最近実用化をみたアルカリ・ジンケートタイプのZn-Fe、Zn-Ni合金めっきの陰極電流密度と合金比率の関係を図3に示す。

ここで述べるZn-Fe、Zn-Ni合金めっきは、アルカリタイプであり、酸性タイプの浴とは異なり、電流密度が変化しても高耐食性がえられる共析率、すなわち、Zn-Fe合金めっきでは0.3～0.6%の鉄

共析率、Zn-Ni合金めっきでは6～10%のニッケル共析率がえられやすい。そのため、電流密度のバラツキを生じるような複雑な形状の品物をめっきする場合にも均一な合金となり、クロメート処理性もよく、安定した耐食性がえられる²⁾。

(2) 電着速度

実際の作業で最も重要な作業効率について、めっき時間と膜厚の関係を図4に示す。(なお、Zn-Fe合金めっきでは、ジンケート亜鉛めっきの陰極平均電流密度 3 A/dm²のめっき時間と膜厚の関係とを比較した。)

Zn-Fe合金めっきはジンケート亜鉛めっきと比較すると、各めっき時間と膜厚の関係がほぼ同一曲線を示し、電着速度としてはジンケート亜鉛めっきとほぼ同等といえる。

これに対して、Zn-Ni合金めっきは 5 A/dm²という高い電流密度でも高電流密度部のヤケを生じることもなく、10分-5ミクロンの膜厚がえられる。すなわち、Zn-Fe、Zn-Ni合金めっきの電着速度は、ジンケート亜鉛めっきと同等、またはそれ以上である。

(3) 均一電着性

亜鉛めっきにおけるアルカリ浴と酸性浴の均一電着性の差が、このアルカリタイプのZn-Fe、Zn-Ni合金めっきにも浴特性として現れている。(図5参照)

最も早く市場にでた酸性浴タイプの亜鉛系合金めっきは、高、低電流密度部の膜厚の差が大きく、さらには、超低電流部がめっきになりやすいといった問題があり、めっきできる処理物に限度が

図6 皮膜硬度と二次加工性

図7 クロメートの種類と耐食性

あった。この点、アルカリタイプのめっきでは、アルカリ浴特有の均一電着性のよさがみられる。また、浴中の鉄またはニッケルを安定化させる目的で使用されている錯化剤などの影響で、高電流密度部の膜厚がおさえられ、逆に均一電着性がジンケート亜鉛めっきよりいくぶんよくなっている。

(4) 皮膜硬度と二次加工性

硬度の測定はピッカース硬度計を使用し、めっき皮膜の二次加工性としては、エリクセン試験にて5 mm/min 押し出し試験を行い、その部分を

顕微鏡により 200倍に拡大した時の皮膜状態を図6に示す。

Zn-Fe合金めっきは、亜鉛めっきにごく微量の鉄(0.3~0.6%)を共析させた合金めっきであるため、ピッカース硬度値も100~130Hvと、ほとんどジンケート亜鉛めっきに近い値を示し、皮膜の後加工性はほぼ同等といえる。

一方、Zn-Ni合金めっきはピッカース硬度値が200~240Hvであり、亜鉛系合金めっきの中でも(青化亜鉛めっき、70~80Hv)、かなり高い値

表 2 後処理の適用性

合金めっき 後 処 理	亜鉛-鉄合金	亜鉛-ニッケル合金
クロメートなしの 裸耐食性	△	◎
有色クロメート	◎	◎
緑色クロメート	—	○
黒色クロメート	◎	○

評 価
◎……非常に適する
○……適する
△……亜鉛めっき並

を示す。そのため、皮膜自体キズがつきにくいというすぐれた特長もあるが、後加工性はジンケート亜鉛のめっきより劣る傾向にある。

3. 2 耐食性

(1) 一般耐食性

図 7 に、Zn-Fe、Zn-Ni合金めっきのクロメートの種類と耐食性の関係、表 2 に、耐食性を考慮した場合の後処理の適用性を示す。

両合金めっきは、ほぼすべてのクロメート処理で亜鉛めっきの約 3 倍以上の耐食性を示している。次に、クロメートの種類別耐食性では、Zn-Fe合金めっきは有色と黒色クロメート、Zn-Ni合金めっきはクロメートなしでの、いわゆる裸耐食性と有色クロメートの耐食性がすぐれている。

なお、Zn-Fe合金めっきと亜鉛めっきの有色クロメート処理、有り、無しの耐食性を比較すると、有色クロメート処理を行っても亜鉛めっきは約 4 倍しか耐食性が向上しないのに対し、Zn-Fe合金めっきでは約20倍の耐食性向上がみられた。これはZn-Fe合金めっきの高耐食性が、クロメート皮膜に大きく依存していることを示している。

一方、Zn-Ni合金めっきではクロメート処理なしでの裸耐食性がすぐれており、めっき皮膜自体ですでに高耐食性がえられているといえる。

(2) 耐熱耐食性

めっき・クロメート処理後の加熱温度変化により、耐食性がどのように変化するかを図 8 に示す。

亜鉛めっきが 100℃以下の加熱温度で耐食性が低下するのに対し、両合金めっきとも加熱温度が高くなっても著しい耐食性の低下はみられない。この理由は、めっき皮膜中に共析している鉄またはニッケルの一部がクロメート処理中にクロメート層に浸入し、クロメート皮膜の乾燥収縮が小さくなり、クロメート皮膜のクラックがめっき層までたっしにくく、腐食の進行をおくらせているものと推察される。特に、Zn-Ni合金めっきはめっき皮膜自体も高温酸化を受けにくいため、200℃の加熱後も1000時間近い耐食性を示し、特に耐熱耐食性にすぐれている。また、Zn-Fe合金めっきも130℃以下の加熱温度であれば、十分に高耐食

図 8 加熱温度変化と耐食性

図9 特性評価のまとめ

性を維持する。

4. 評価まとめ

前述した特性評価のまとめを図9に示す。両グラフとも比較として、ジンケート亜鉛めっきを提示し、斜線部分は両合金めっきがジンケート亜鉛めっきより劣る特性を示す。

図9のように、Zn-Fe合金めっきは一般耐食性がすぐれており、Zn-Ni合金めっきは一般耐食性、加熱耐食性、裸耐食性が均等にすぐれていることがわかる。一方、合金めっきがジンケート亜鉛めっきより劣る特性である斜線部分は、両合金めっきとも浴管理性（排水処理性を含む）、処理コストがあげられる。この差は、前述したようにZn-Fe、Zn-Ni合金めっき浴が、ジンケート亜鉛めっきの浴成分以外に、鉄、ニッケルとこれらの金属の錯化剤を含むために、浴成分としての管理項目がふえ、コスト、排水処理性なども考慮しなければならないためである。特に、Zn-Ni合金めっきは、すぐれた特性を多くもつ反面、アルカリめっき浴中に共析を目的としてニッケルを1～2 g/L、さらに浴中にニッケルを安定化させるための強力な錯化剤を比較的多く含むため、Zn-Fe合金めっきよりも排水処理性、処理コストで劣っている。

すなわち、総合評価から、かりに亜鉛めっきの代替として合金めっきを考える場合、Zn-Fe合金めっきは「高い熱を受けず（130℃以下）、比較的 low コストで高耐食性を望む一般部品（特に黒色外

観）」に適し、そしてZn-Ni合金めっきは「高温雰囲気中で高耐食性を望む、特殊部品」の対応に適しているといえる。

5. 採用例

これまで、亜鉛めっきにかわる高耐食性合金めっきとして、Zn-Fe、Zn-Ni合金めっきの特性を述べてきたが、実際には表3に示すように、亜鉛めっき以外の防錆処理の代替としての合金めっきの採用も行われている。

Zn-Fe合金めっきの主要な採用目的の一つには、黒色クロメート処理での高耐食化があり、特に、亜鉛-クロム系焼付け処理（ダクロ）からの切替が半数以上をしめている。また、少数ながら低コストという理由で、溶融亜鉛めっき、無電解ニッケル、電気ニッケルめっき、からの切替も含まれている。

一方、Zn-Ni合金めっきにおいても、亜鉛めっきの切替より、Sn-Zn合金めっきからの切替が9割をしめている。この切替理由としては、屋外暴露での耐食性向上と低コスト化にある。また変わった採用例としては、Zn-Ni合金めっきのめっき光沢がニッケルめっきの金属色に似ているところから、ニッケルめっきの代替の採用もすすんでいる。

このように、亜鉛めっきの高耐食性化を目的として開発されたZn-Fe、Zn-Ni合金めっきも、前述のように、亜鉛めっき以外の表面処理からの切替が目立っている。このことは、アルカリ・ジン

表3 亜鉛-鉄合金めっき
亜鉛-ニッケル合金めっきの採用例

め っ き	採用前の 処 理	採 用 目 的				採 用 割 合 (%)
		高耐 食 化	耐 熱 耐 食 化	黒色化	低コスト 化	
亜鉛	亜鉛-クロム※ 系焼付処理	○	—	○	—	65
	亜鉛めっき	○	—	○	—	20
鉄合金	溶融 亜鉛めっき	○	—	—	○	5
	無電解 ニッケル	○	—	○	○	5
	電気 ニッケルめっき	○	—	○	○	5
	スズ-亜鉛 合金めっき	○	—	—	○	90
亜鉛- ニッケル合金	亜鉛めっき	—	○	—	—	5
	ニッケルめ っ き	○	—	—	○	5

※ダクロ処理

ケートタイプのZn-Fe, Zn-Ni合金めっきが、今
後も多くの分野で利用されるものと推測できる。

6. まとめ

高耐食表面処理として、アルカリ・ジンケート
タイプのZn-Fe, Zn-Ni合金めっきを含めた亜鉛
系合金めっきは、すでに、国内の自動車メーカ
で採用され、実績をあげている。また、今後、自
動車関連業界だけでなく、その他の分野への普及
が期待される。さらに、Zn-Fe, Zn-Ni合金め
っきのみならず、亜鉛系合金めっきのシェアを拡
大していくためには、これまでの亜鉛めっきのす
ぐれた特性を再度、認識し、その性能をさらに改
良、向上させていく必要があると考える。

引用・参考文献

- 1)山本司,6. 4. 20, 愛知県工業技術センター, 自動車
の防錆技術講演会「自動車の塩害の状況とその対策」
要旨集
- 2)日本表面化学㈱, 技術ニュース145

アルミニウム材

脱脂

エッチング

脱スマット

第一ジンケート

ジンケート剥離

第二ジンケート

電気めっき
または
無電解めっき

トップADD-100

トップアルソフト108

トップデスマットN-20
またはトップADD-320

サブスターZN-1
またはサブスターZN-3

硝酸(62%)

サブスターZN-1
またはサブスターZN-3

サブスターZNでコストダウンを!

アルミニウム用ジンケート処理剤

サブスターZNシリーズは、様々なアルミニウム合金上に均一な亜鉛皮膜を生成させるジンケート処理剤です。

サブスターZN-1 処理後の表面

サブスターZN-3 処理後の表面

先端産業の表面処理を担う 技術のオクノ

※カタログ・技術資料は最寄の営業所へお問合せ下さい。

TOP

奥野製薬工業株式会社

OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO.,LTD.

本社 541 大阪市東区横堀2丁目5番地 ☎(06) 203-0721(代)

東京 ☎(03) 912-9241・名古屋 ☎(052)871-1601・大阪 ☎(06) 368-6831

高松 ☎(027)3145-1833・京浜 ☎(044)555-6511・浜松 ☎(0534)83-2443

香州 ☎(0263)36-1318・広島 ☎(082)294-2370・九州 ☎(092)431-2478

東北 ☎(0245)31-2056・技術部 ☎(06) 981-7781・外国部 ☎(06) 203-6667

- 9 -