

化学工場におけるめっきの耐候性

石川 強*

Tsuyoshi Ishikawa

Atmospheric Exposure of Plating in Chemical Plants

Synopsis

The exposure of plated specimens of many types in 7 different atmospheres, indoor in chemical plants, has provided a measure of corrosion resistance of the atmospheres. The plated specimens were 45 different types. The beneficial data for design of anticorrosion treatment of electrical machine parts and apparatus has obtained for 2 years exposure tests since Dec. 1961.

The exposure results were described in relation to corrosion resistance and decoration of plated panels and corrosiveness of the atmospheres, etc..

I. ま え が き

めっきすることの目的は、さび止めと金属的美観の保持にあることはよく知られている。しかし金属は自然に放置された場合、その遅速はともかく、一般にさびる傾向があり、ふんい気にあつためっきを適用することが大切である。われわれはふんい気に適しためっきの選定に日夜努力を続けているが、ただ単にふんい気といっても千差万別であつて、湿度や温度などの変化の度合や高低、ガスの種類と濃度、ほこりやごみの種類と性状など一義的に決めにくい要素を含んでいる。したがつてめっきの耐候性をより良くするために、またより良き選択を行なうために実験室規模の試験、すなわち加速試験の他に各ふんい気における実地試験、すなわち暴露試験が必要となる。暴露試験は各地で行なわれており、われわれも先に一般屋内、屋外の暴露試験結果を報告した⁽¹⁾。

近来、化学工業における電気機器部品のめっきの耐候性が重要視されつつあるが、化学工場ふんい気は、特に腐食条件を規定し難く、めっきの耐候性の推定は困難で、従来は経験的な知識のみにたよっていたかんがあつた。当社めっき委員会はこれらの不備を解消するために、化学工場の協力を得て暴露試験を計画し、昭和36年12月から2年間にわたる試験を行ない、二、三の知見を得たので報告する。

II. 暴露試験

1. 試料

試験に用いた試料の種類と内容の概要を第1表に示

* 中央研究所

す。試料の選定に当たつては、化学工場ふんい気であることを考慮の上、鋼素地については一般的な防食を、銅素地は導電部の防食を考へて、めっきの種類を限定した。すなわち鋼素地42種類、銅素地3種類である。試料枚数は鋼素地は同一種類各3枚、銅素地は各8枚ずつである。

第1表 試料の種類

Table 1. Kinds of specimen

めっき	素地	めっき厚 (μ)	種類数	備 考
亜鉛	鋼	3~8	4	クロメート処理 ラッカ処理
カドミウム	鋼	3~8	4	クロメート処理 ラッカ処理
ニッケル	鋼	10~30	6	鋼下、直接ニッケル ラッカ処理
クロム	鋼	10.25 ~30.25	6	鋼下、直接ニッケルクロム ラッカ処理
銀	銅	10	1	—
鉛	銅	10	1	—
すず	銅	10	1	—

試料のめっき厚さは、規定位置（平均厚さを示すと推定される位置で実験的に確認されている）での測定結果が第2表の範囲内に入ることを条件とした。測定方法は電解法を採用した。試験片の形状、塗装方法および架台への取り付け方法は前報と同様である。

なお腐食環境の腐食度を比較するために、鋼および銅板を同時に暴露し、腐食減量を測定した。試料の大きさは50×100×1mmで、40×70mmの中央部を除き他は塗装により保護した。

2. 暴露場所

暴露場所の選定に当たつては、電気機器の使用される

第2表 試料のめっき厚
Table 2. Allowance of plating thickness

めっき厚 (μ)	許容範囲 (μ)
3	2.5~3.75
5	4.0~6.0
8	7.0~9.0
10	8.5~11.5
13	11.5~14.5
15	13.0~17.0
20	17.5~22.5

ふんい気の中で、もっとも設置されるひん度が多い所とし、めっきの防食能力から考えて特にきびしい環境は避けた。第3表に示すように主として工場付属の変電室の屋内である。なお環境の定量的な定義は困難なので、主要な条件について定性的な解析結果を同時に示しておく。

3. 評価方法

評価方法は、前報と全く同一方法を採用し、観察ひん度は、6か月単位で計4回である。銅素地上の各めっきについては素地のさびとめっきのさびの判定がし難いことを考慮の上、6か月ごとに試料を交換し重量減少による消耗量を測定した。ただし外観観察用試料とは別に準備した。

III. 耐 候 性

1. 装 飾 性

めっきの光沢とめっき膜のさびとは密接な関係にあるので、評価は便宜上区別して行なったが、結果をまとめ

るに当たっては、これらを総括して装飾性として示した。

また、用途の面から考えると、めっき膜のさびが生じて、その性状が緻密でめっき膜に密着している場合と、粗で粉末状または吸湿性である場合とでは、評価はおのずと異なるはずであり、これらの区別をできるだけ行なうようにした。

第4表に粗で粉末状または吸湿性のめっき膜のさびができるまでの寿命を示す。

以下に個々のめっきの特長を説明する。

1) 亜鉛, カドミウムめっき

これらのめっきは、本来装飾めっきの部類に入るものではないが、比較的環境のよい場所では2年後も変化の度合は少ない。たとえばアンモニア変電室の場合がそれ

第4表 めっきの装飾性
Table 4. Decoration of plating

めっき種類	装 飾 性							
	食電	塩食変電室	塩変電室	ふっ酸変電室	硫酸変電室	硝酸変電室	アンモニア変電室	硫酸安変電室
亜鉛	E	E	D	C	C?	A	D	
カドミウム	E	C	C?	C	C?	A	D	
ニッケル	E	E	E	C	E	A?	D	
クロム	E	D	E	C	E	C	C	
銀	D?	D?	C	D?	D?	C?	D?	
すず	E	D	A	A?	A?	C	D?	
鉛	A?	A?	A?	A?	A?	A?	A?	

注1) A:2.0年以上 B:1.5~2.0年
C:1.0~1.5年 D:0.5~1.0年
E:0.5年以下

注2) ?:やや生成物が存在する

第3表 暴露場所のふんい気
Table 3. Details of pollution and other conditions at the sites

暴露場所	湿度			温度			換気			ガス					その他
	高い	普通	低い	高い	普通	低い	良い	普通	悪い	硫酸系	硝酸系	塩酸系	ふっ酸系	アンモニア	
食塩電解工場	*			*				*					+		
食塩電解変電室	*			*				*					+		油霧
ふっ酸変電室		*		*				*				±	+		螢石, 粉末ほこり多
硫酸変電室		*		*				*		+	-				ほこり多
硝酸変電室		*		*				*			+			±	油, ほこり多
アンモニア変電室		*		*				*		-				±	ホルマリンガス(±) ほこり多
硫酸安変電室		*		*				*		-				+	硫酸粉末

で、2年後において、亜鉛めっきはクロメート色がややたい色した程度であり、カドミウムめっきは干渉色が消失し、全面カーキ色に変色した程度で、いずれもまだ光沢がある。クロメートの環境による変化の度合を分類すると第5表に示すように三つに別けられる。亜鉛とカドミウムめっきの異なることは、カドミウムめっきでは、クロメートの干渉色が消失して、一様なカーキ色になり、それから完全にクロメート色を消失するに対して、亜鉛めっきの場合はクロメート色が全体に暗くなる段階が一つ加わることである。この差は亜鉛とカドミウムのクロメート皮膜の性質が異なる一つの現われであるが、その機構は明らかではない。クロメート色の有無に関係なく白色生成物は発生するが、多くの環境で6~18か月程度で現われる。

また食塩電解関係およびふっ酸変電室においては、亜鉛めっきよりカドミウムめっきの方が装飾性がすぐれており、塩水噴霧試験の結果と一致する。

第5表 クロメートの变化状況
Table 5. Variation of chromate film on Zn and (d) plated steel

変化状況	環 境	
	亜鉛めっき	カドミウムめっき
クロメート色消失めっき面出現	食 塩 ふ っ 酸	食 塩
干渉色消失カーキ色または黄色となる	—	ふっ酸, 硫酸 硝酸, 硫酸
暗クロメート色となる	硫 酸 硝 酸	—

2) ニッケルめっき

環境に関係なしに、ニッケルめっきの変色ははなはだしい。変色の度合は環境により異なり、大別して次の二つに分類される。

(1) 灰色に変色し、比較的緻密な生成物の発生

アンモニアおよび硫酸変電室

(2) 黒緑色の生成物発生

硝酸、硫酸およびふっ酸変電室と食塩電解関係

(1)group は6か月後も、2年後もほぼ同じ傾向を示す。ただし(2) group は(1) group から移行し、生成物は湿っており、時間とともに黒味を帯び、時には緑青の発生すら見られるようになる。たとえば硝酸および硫酸の各変電室の場合には(1) group から(2) group に移行し、1年後には緑青が発生している。

3) クロムめっき

クロムめっきは、端部からの割れと素地のさび発生によ

って装飾性を消失する場合が多く、中でも割れ部分からの緑青の発生で劣化する場合が多く、クロム自身のさびは非常にまれである。試験した範囲でもっとも装飾性を長く保ったのは、アンモニア変電室における1~1.5年で、他は大体1年以下の寿命である。食塩電解変電室では、たまたま油霧が存在し試料上に付着したために、6か月後も非常によい装飾性を示した。次の機会に同じような環境で油霧の影響を除いたら、6か月間で装飾性は消失してしまった。クロムめっきの場合、防錆油の効果が期待できることを示す一例として注目すべきであろう。

4) 銀、すず、鉛めっき

これらのめっきは、一般には装飾性を期待しないが、腐食生成物がどのような性状のものかについてふれる。

銀めっきは、すべての環境で6か月後には色の濃淡はあるが黒、茶またはすみれ色に一樣に変色する。今回試験した環境では腐食生成物が粗になるのは0.5~1.5年程度で、食塩電解関係が特に早く変化する。

すずめっきの変色は、銀ほどではないが、灰色または黄色に変色する。硝酸、アンモニアおよび硫酸の各変電室ではしま状に変色しているが、恐らく付着物の影響によるものであろう。

鉛めっきは前二者に比較すると変色は少ない。(ただし、変色が同系色であるためにもよる)。腐食生成物も緻密である。

2. 耐 食 性

化学工場内において、比較的よい耐食性を示すものは亜鉛、カドミウム、すず、鉛、銀めっきであり、ニッケルとクロムめっきは劣り、特にクロムめっきは耐食性を期待することはほとんど不可能である。次におのおのめっきについてその特長を説明する。

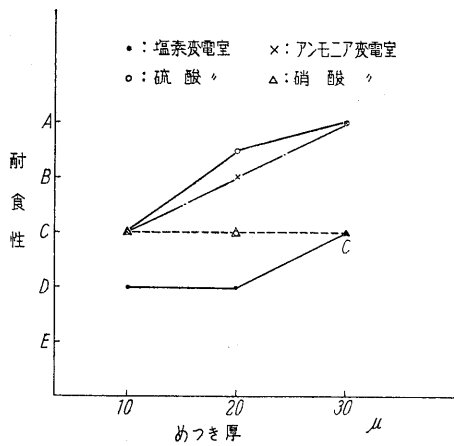
1) 亜鉛、カドミウムめっき

これらのめっきは比較的よい耐食性を示し、2年後にさびが著しくなったものは、食塩電解関係に二、三みられる程度である。他の環境ではさびは発生していない。

亜鉛とカドミウムめっきを比較した場合、多くの環境は2年間ではほとんど差はない。しかし食塩電解関係ではカドミウムめっきの方がすぐれた耐食性を示し、食塩電解工場変電室でめっき厚3μの場合を比較すると、亜鉛めっきは1~1.5年、カドミウムめっきは1.5~2年と約6か月の耐食性の差がある。

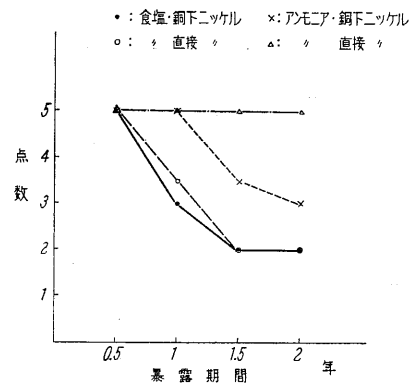
2) ニッケルめっき

ニッケルめっきの耐食性は劣る。第1図にめっき厚と耐食性との関係の一例を示したが、めっき厚の増加によりやや耐食性はよくなるが、全めっき厚30μでも、硫



第1図 めっき厚と耐食性

Fig. 1 Relation of thickness and corrosion resistance of Cu-Ni plated steel



第2図 暴露時間とさび

Fig. 2. Rust vs. time for Cu-Ni and Ni plated steel

酸、ふっ酸、および硝酸変電室のみが2年間耐食性を維持するだけである。他のめっきの場合から比較的環境が良いと思われるアンモニア変電室での耐食性が劣ることは、他の環境に比べめっき膜の腐食生成物が少なく、生成物による抑制作用が期待できないためと推定される。

銅下および直接ニッケルとめっきの耐食性を比較すると第6表のようになり、直接ニッケルめっきの方がやや良い結果を示している。特に顕著に差の現われた食塩電解工場変電室とアンモニア変電室についてさびの進行状況を比較すると第2図に示すように、一般屋外で経験するように初期のさびが直接ニッケルめっきで著しいとい

第6表 銅下および直接ニッケル、クロムの耐食性

Table 6. Corrosion resistance of Cu-Ni, Ni, Cu-Ni-Cr and Ni-Cr plated steel

暴露場所	めっき種類 めっき厚 (μ)	ニッケル		クロム	
		銅下	直接	銅下	直接
		Cu-15, Ni-17	Ni-30	Cu-15, Ni-15, Cr-2.5	Ni-30, Cr-0.25
食塩電解	工場	D	D	E	—
	変電室	C	B	D	D
ふっ酸変電室		A	A	E	—
硫酸変電室		A	A	D	D
硝酸変電室		A	A	E	C
アンモニア変電室		C	A	C	A
硫安変電室		A	A?	D	—

注 1) A: 2.0年以上 B: 1.5~2.0年
C: 1.0~1.5年 D: 0.5~1.0年
E: 0.5年以下

注 2) ? : やや生成物が存在する

う傾向はない。めっき厚が 30μ のためにピンホールが非常に少ないことも一つの原因と考えられる。

3) クロムめっき

クロムめっきの耐食性は試験した種類の中でもっとも劣る。全環境中2年間耐食性を維持したものは、直接ニッケルクロムめっきのアンモニア変電室におけるのみである。他はほとんどが1年以内でさびが著しくなっている。さびの進行はふくれ、割れなどを伴う場合がほとんどで、特に割れの著しいことが耐食性の劣る原因となっている。なお銅下と直接ニッケルクロムめっきの差は第6表に示すようにほとんど差がない。装飾性同様油霧の存在によって耐食性が改善される傾向が見られることは興味あることである。

4) 銀、すず、鉛めっき

これらのめっきの耐食性は比較的良好である。外観による評価では第7表に示すように食塩電解工場関係と硝酸および硫安変電室のふんい気以外では三者とも良い耐食性を示している。三者おのおの環境によって耐食性の順位が異なることはこれらのめっきが cathodic type の代表的な性質を備えていることを示すものである。

別に行なった6か月ごとの腐食減量からめっき厚の平均減少を求めた結果を第3図に示す。第7表と比較した場合やや異なる傾向を示し、特に鉛めっきにおいてその傾向が著しい。この原因は第3図では腐食生成物を除去した後の減量を求めているのに、外観評価の場合は腐食生成物の抑制効果を含めたものであるという、評価方法の差にある。すずめっきのようにほぼ一致するものは、ほとんど抑制効果がないためと解釈される。

第7表 銀, すずおよび鉛めっきの耐食性

Table 7. Corrosion resistance of Ag, Zn and Pb plated copper

暴露場所		銀	すず	鉛
食塩電解	工場	D	D	A?
	変電室	D	A	A
ふっ酸変電室		A	A	A
硫酸変電室		A	A	A
硝酸変電室		C	A?	A?
アンモニア変電室		A	A	A
硫安変電室		A	B	B

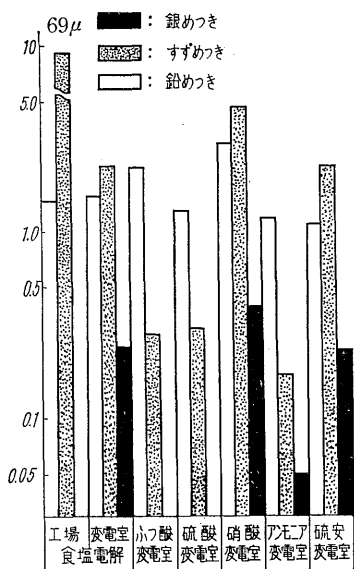
注 1) A: 2.0 年以上 B: 1.5~2.0 年
 C: 1.0~1.5 年 D: 0.5~1.0 年
 E: 0.5 年以下
 注 2) ?: 2 年後にややさびがみとめられる

第8表 装飾性に対する塗装の効果

Table 8. Comparison of decoration of plated steel and its varnishing

暴露場所	めっき種類 塗装有無	亜鉛		カドミウム		ニッケル		クロム	
		無	有	無	有	無	有	無	有
食塩電解	工場	E	E	E	E	E	E	E	E
	変電室	E	C	C	B	E	E	D	C
ふっ酸変電室		D	D	C?	C?	E	E	E	E
硫酸変電室		C	B	C	A	C	C	C	C
硝酸変電室		C?	B	C?	B	E	E	E	E
アンモニア変電室		A	A	A	A	A?	A?	C	C
硫安変電室		D	C	D	C	D	D	C	C

注 1) A: 2 年以上 B: 1.5~2.0 年
 C: 1.0~1.5 年 D: 0.5~1.0 年
 E: 0.5 年以下
 注 2) ?: やや生成物が存在する。



第3図 めっきの腐食度
 Fig. 3. Corrosiveness of Ag, Sn and Pb plated copper

IV. 考 察

1. 保護塗装の効果

一般にめっきの装飾性や耐食性を増大するためにめっき後クリヤー塗装が行なわれている。(1) 前報においては、一般屋内、屋外での効果を求めたが、今回は化学工場ふんい気での効果を測定した。

1) 装 飾 性

第8表に示すように、一般的には装飾性は0.5~1年増大する。特に効果の著しかったものは食塩電解関係の

亜鉛、カドミウムめっきである。しかしきびしい環境ではほとんど効果は現われない。今回は塗膜が10μ以下で薄かったが、たまたま刷毛塗りした部分ではすぐれた効果を示しており、塗膜厚さが重要な因子であることを痛感した。

2) 耐 食 性

第9表に示すように亜鉛、カドミウムめっきとニッケル、クロムめっきとの二つの group で効果は相反している。亜鉛、カドミウムめっきでは塗装したものの方がやや耐食性が劣る。原因は、塗膜のピンホール部分がより anodic となり、anodic type の亜鉛、カドミウムは腐食を促進されるためであろう。したがって装飾性同様、塗膜のピンホールには充分注意しなければならない。直接ニッケル、直接ニッケルクロムめっきでも同様な傾向があるが、その原因は明らかでない。

2. 環 境

各腐食環境を比較するために、6か月ごとに求めた鋼板および銅板の腐食量を第10表に示す。表からもわかるように化学工場ふんい気は必ずしも一定ではない。すなわち食塩電解工場変電室のように、周期的に変化する場合(変電室と工場との位置の関係で季節風の影響を受ける)。硝酸および硫安変電室のように急激に変化する場合および常に同じような場合と種々である。いま、代表的なものについて、銀、鉛、すずめっきの腐食減量の変化と比較すると第4図に示すように、ほぼ似た変化を示し、環境の変化を鋼板および銅板の腐食量である程度推定できることを示している。

第9表 耐食性に対する塗装の効果
Table 9. Comparison of corrosion resistance of plated steel and its varnishing

暴露場所	めっき種類 めっき厚(μ) 装塗有無	亜鉛		カドミウム		ニッケル				クロム			
		8		8		Cu-15, Ni-15		Ni-30		Cu-15, Ni-15, Cr-0.25		Ni-30, Cr-0.25	
		無	有	無	有	無	有	無	有	無	有	無	有
食塩電解	工場	D	C	A?	B	D	D	D	E	E	E	—	—
	変電室	A	A	A	A	C	A?	B	D	D	C	D	C
ふっ酸変電室		A	A	A	A	A	A	A	A	E	E	—	—
硫酸変電室		A	A	A	A	A	A	A	A	D	D	D	D
硝酸変電室		A	A?	A	A?	A	A	A	A	E	D	C	B
アンモニア変電室		A	A	A	A	C	A	A	A	C	B	A	A
硫酸変電室		A	A	A	A	A	A	A?	A?	D	D	—	—

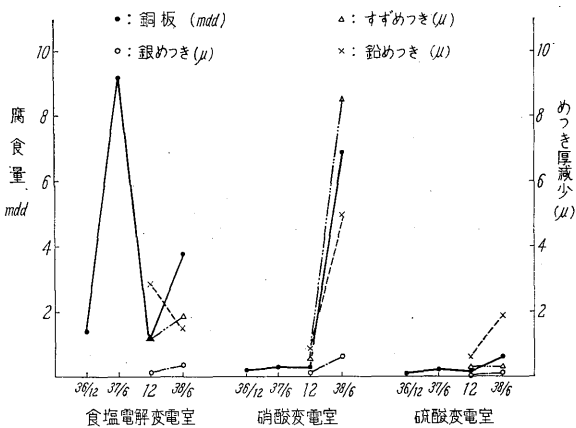
注 1) 耐食性の記号は第7表と同じである。

第10表 環境における腐食性

Table 10. Corrosiveness of atmospheres

(mg/dm². day)

暴露場所	試料 暴露時期	銅				銅			
		36/12~37/6	37/6~37/12	37/12~38/6	38/6~38/12	36/12~37/6	37/6~37/12	37/12~38/6	38/6~38/12
食塩電解	工場	9.8	31.9	17.6	27.6	37.2	54.5	58.5	55.3
	変電室	1.4	9.2	1.2	3.8	0.2	14.2	8.7	12.4
ふっ酸変電室		0.2	0.3	0.1	0.4	0.8	2.4	2.5	2.7
硫酸変電室		0.1	0.2	0.1	0.6	0.3	1.2	3.9	1.7
硝酸変電室		0.2	0.3	0.3	6.9	0.2	1.1	0.8	7.7
アンモニア変電室		0.3	0.4	0.1	0.5	0.1	2.0	1.2	1.2
硫酸変電室		0.3	0.2	0.1	2.1	0.4	5.0	2.0	23.4



第4図 銅とめっきの腐食度の比較
Fig. 4. Comparison of corrosiveness of copper plate and plated copper Ag, Sn and Pb

果を述べたが、化学工場ふんい気は定量的に規定することは難しく、工場ごとに多少なりとも異なる性質をもっている。したがって、これらの結果ですべての化学工場を代表させ得るとは考えていないが、化学工場のめっきの耐候性の概略はつかめたと思う。しかし、めっき技術の進歩やめっき品質の改善とともに、さらに第二、第三の試験を重ね、資料の充実を図り、電気設備の防食のためのめっき選定基準に誤りなきを期して最善をつくしたいと考えている。その意味で、本報告が現時点での資料として役立つことを期待するものである。

終りに、本研究の実施に当たり試験場所の提供など種々便宜を図っていただいた化学工場関係者各位に感謝する次第である。

参考文献

- (1) 石川 強：めっきの耐候性 富士時報 35 No.4 p. 361 (昭 37)

化学工場におけるめっきの耐候性について以上試験結



*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。