

平成24年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「常温電解法による均一薄膜黒色めっきの研究開発」

研究開発成果等報告書概要版

平成25年 3月

委託者 中部経済産業局

委託先 公益財団法人三重県産業支援センター

## 目 次

### 第1章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標
- 1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

### 第2章 本論

- 2-1 パイロットプラント実験等による実用化の検討
- 2-2 めっき速度向上等のための電気化学的手法による実験研究
- 2-3 耐食性その他の要求性能評価試験・検討
- 2-4 非破壊方式膜厚測定方法の開発
- 2-5 六価クロム環境汚染防止技術の確立
- 2-6 めっき液成分濃度管理技術の確立
- 2-7 有機複合皮膜の研究

### 第3章 全体総括

- 3-1 事業期間における研究開発成果
- 3-2 研究開発後の課題と事業化展開

## 第1章 研究開発の概要





### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

#### 1-1-1 技術の背景

電気クロムめっきには、めっき液中の六価クロムイオンを0価にまで還元して、金属クロム皮膜を鋼や銅合金素材に被覆する装飾クロムめっき(ニッケル-クロムめっき)や工業用クロムめっき(硬質クロムめっき等)と、金属と三価のクロム化合物(酸化物や水和物)を共析させる、黒色クロムめっきがある。

本研究開発の対象とするのは黒色クロムめっきであり、それは皮膜の厚さによって、さらに通常タイプと薄膜タイプに分類(備考1)される。クロムめっきの適用分野例を、表1-1に示す。

表1-1 電気クロムめっき分類の1例

分類	装飾クロムめっき	硬質クロムめっき	黒色クロムめっき(備考1)	
皮膜組成	(金属クロム)	(金属クロム)	(金属クロム+酸化物、水和物)	
皮膜の色	銀白色	銀白色	黒色	
皮膜厚さ ( $\mu\text{m}$ )	3~30(Ni,Cu) +0.1(クロム)	2~100	通常タイプ	薄膜タイプ
			5~10	1~2
めっき例 (備考2)	 水栓金具	 クーリングロール	 ソーラーコレクタ カメラ部品	 SSコート サンプル

備考1：通常タイプ及び薄膜タイプの分類は、文献等に記載されるような一般的に通用する分類呼称ではない。業界では、前者を黒色クロムめっきと呼び、後者は一部のめっき業者の商標名(複数あり)で呼ばれていることから、便宜上、この名称で分けることとした。

備考2：黒色クロムめっき薄膜タイプ以外のめっき例の写真は、全国鍍金工業組合連合会発行「'06版電気めっきガイド」から引用した

一般的に通常タイプは5~10  $\mu\text{m}$  程度の被膜厚さで装飾、耐熱、集熱などの目的で自動車・自転車等の部品、オートバイのマフラー、太陽光温水器の集熱部等の表面処理として用いられている。薄膜タイプは2  $\mu\text{m}$  以下で精密機械部品、半導体製造設備等の部品、カメラ

等の光学機器部品、ロボット分野の減速機や軸受など精密さを要求される駆動部の部材に、寸法精度を確保しつつ防食性・装飾性等の機能を付与させる目的で使用されている

### 1-1-2 薄膜タイプの黒色クロムめっきに関して川下製造業者の抱える課題及びニーズ

複雑形状製品などに対しては均一性が不十分となりやすい。このため耐食性も不均一となり、品質に対しての信頼性が低く、改善が強く望まれている。

比較的長い処理時間を必要とすること、めっき及びめっき液の冷却に多大の電気エネルギーが必要であること、六価クロム化合物の排水処理に費用がかさむこと等から処理コストが高く、最終的に川下ユーザー製品に影響し、割高な製品価格となってしまうため、コスト低減の要望も強い。

処理製品に関しては、有害物質の六価クロム残留のリスクが完全には拭き切れない。

ロボット分野では、減速機部品のオイルシール部分、軸受内輪、外輪などの腐食や潤滑性に対する信頼性が必要である。また、ロボット或いはロボット部品の欧州等への輸出の関係から、六価クロム非含有が強く求められており、六価クロムフリーによる信頼性・安全性向上が望まれている。

### 1-1-3 研究目的及び目標

本研究の目的は、前項に記述した川下製造業者の抱える課題を解消し、かつニーズに答えるべく、品質向上、コスト低減、六価クロムフリーによる信頼性・安全性向上を目指すものである。具体的な技術的目標値を、サブテーマ別に表1-2に示す。

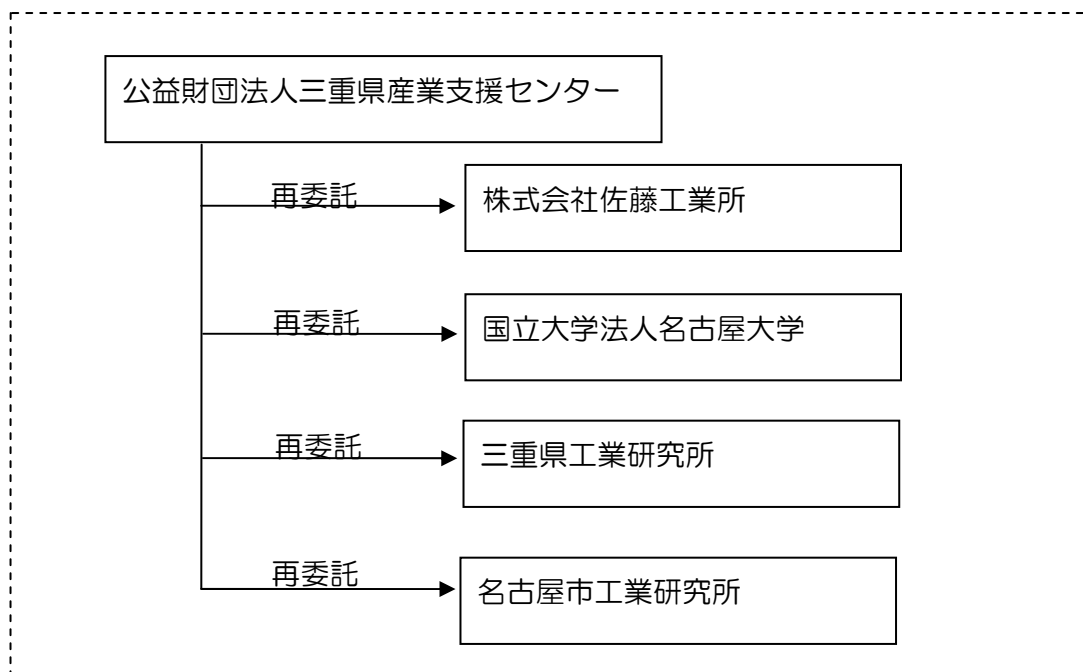
表1-2 サブテーマ別技術的目標値

サブテーマ名		高度化目標 〈技術的目標値〉
1 パイ ロ ッ ト プ ラ ン ト に よ る 実 用 化 の 研 究	1-1 つきまわり性 改善	目視比較で従来技術より優れること
	1-2 耐食性の向上	従来技術の1.5倍以上 〈複合サイクル試験：初錆サイクル数、非腐食面積比率〉
	1-3 めっき速度の 向上	従来技術の3倍以上 〈0.3 μm/min 以上〉
	1-4 処理コストの 低減	従来技術の30%以上低減
2	非破壊方式膜厚測定技術 の研究	2 μmの測定精度±20% 以内

3	六価クロム環境汚染防止技術の確立	生成六価クロム濃度0.05 mg/L以下
4	めっき液 薬品濃度分析 方法の確立	主成分 (クロム)
		添加成分
5	有機複合皮膜の研究	測定値の分析誤差2%以下 測定値の分析誤差10%以下 耐食性が従来技術と同等以上 (複合サイクル試験)

## 1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

### (1) 研究組織（全体）

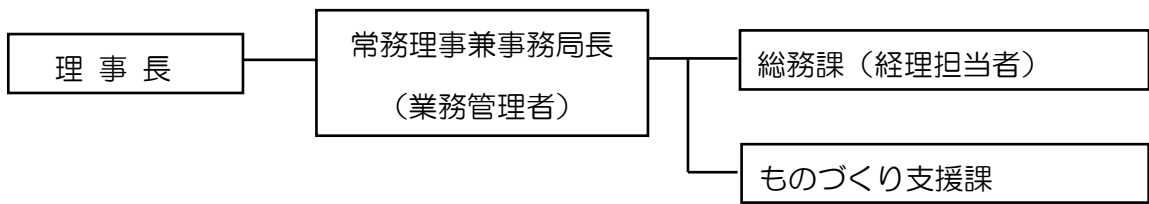


<p>総括研究代表者（PL） 株式会社佐藤工業所 技術開発室 室長 長井 卓夫</p>	<p>副総括研究代表者（SL） 国立大学法人 名古屋大学 エコトピア科学研究所・教授 興戸 正純</p>
---	--

### (2) 管理体制

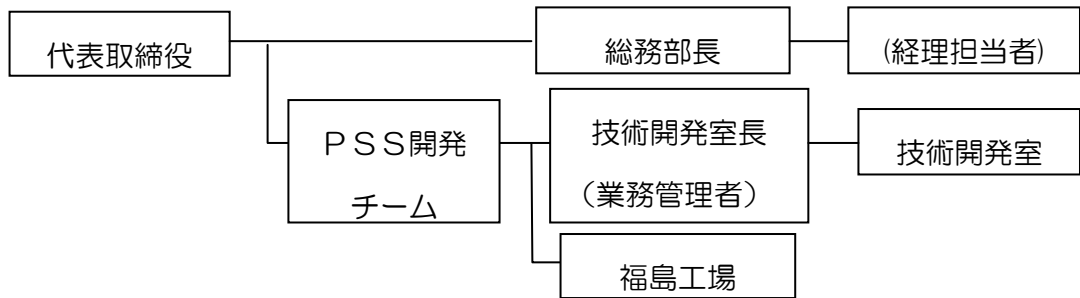
#### ①事業管理機関

公益財団法人三重県産業支援センター

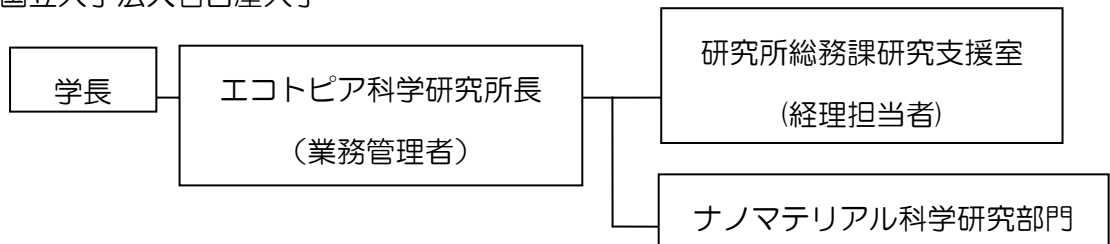


② 再委託先

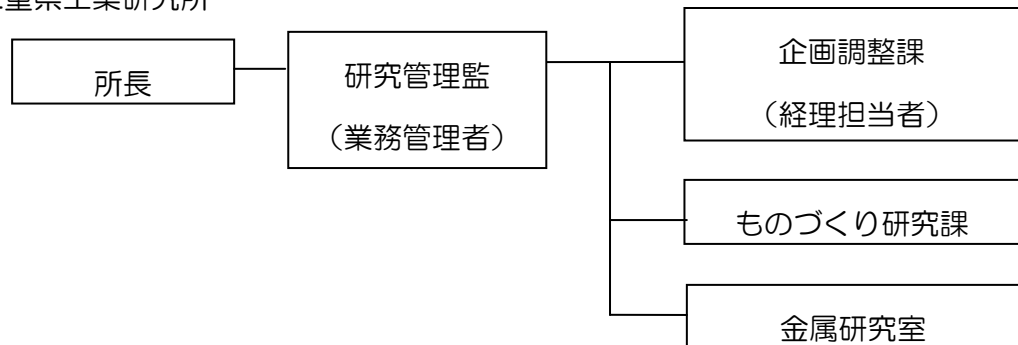
株式会社佐藤工業所



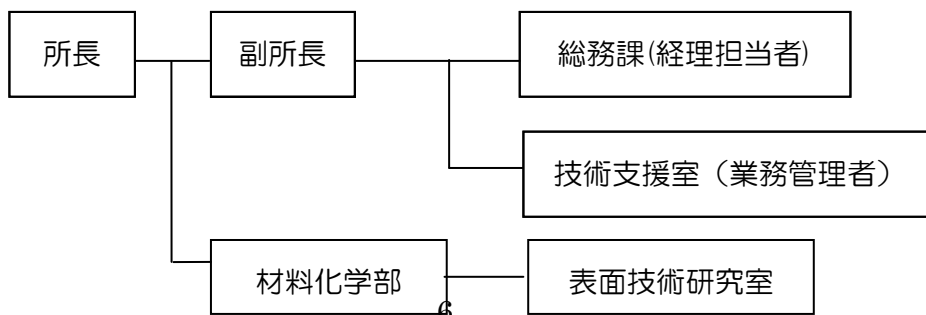
国立大学法人名古屋大学



三重県工業研究所



名古屋市工業研究所



### (3) 管理員及び研究員

【事業管理機関】 公益財団法人三重県産業支援センター

#### 管理員

氏名	所属・役職
片山 良夫	常務理事兼事務局長
岡本 美千代	総務課（財務担当）課長補佐心得
村上 和美	ものづくり支援課課長
中津 平一	ものづくり支援課課長補佐
藤原 基芳	ものづくり支援課
菊田 繁樹	ものづくり支援課
脇 貞彦	ものづくり支援課
山本 勇治	ものづくり支援課

#### 【再委託先】

##### 研究員

株式会社佐藤工業所

氏名	所属・役職
長井 卓夫	技術開発室・室長
野崎 日出男	技術開発室・室員
浅尾 孝行	技術開発室・室員
浅野 政義	福島工場・工場長

国立大学法人名古屋大学

氏名	所属・役職
興戸 正純	エコトピア科学研究所 ナノマテリアル 科学研究部門・教授
黒田 健介	エコトピア科学研究所 エネルギー科学 研究部門・准教授

三重県工業研究所

氏名	所属・役職
舟木 淳夫	ものづくり研究課・主幹研究員
森澤 諭	ものづくり研究課・研究員
樋尾 勝也	金属研究室・主幹研究員

名古屋市工業研究所

氏名	所属・役職
加藤 雅章	材料化学部 金属・表面技術研究室・研究員
浅野 成宏	材料化学部 環境技術研究室・研究員

(4) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

公益財団法人三重県産業支援センター

(経理担当者) 総務課(財務担当) 課長補佐心得 岡本 美千代

(業務管理者) 常務理事兼事務局長 片山 良夫

(再委託先)

株式会社佐藤工業所

(経理担当者) 総務部 課長 川北 哲郎

(業務管理者) 技術開発室・室長 長井 卓夫

国立大学法人 名古屋大学

(経理担当者) 研究所総務課研究支援室 研究支援掛長 曾田 薫

(業務管理者) エコトピア科学研究所長 田中信夫

三重県工業研究所

(経理担当者) 企画調整課 主査 浅生 高司

(業務管理者) 研究管理監 湯浅 幸久

名古屋市工業研究所

(経理担当者) 総務課 事務係長 鈴木宏始

(業務管理者) 技術支援室 主幹(ものづくり基盤技術支援) 大岡 千洋

(5) 研究者・協力者氏名

区分	氏名	所属・役職
研究者	長井 卓夫 (PL)	株式会社佐藤工業所技術開発室・室長
	浅尾 孝行	株式会社佐藤工業所技術開発室・室員
	野崎 日出男	株式会社佐藤工業所技術開発室・室員
	浅野 政義	株式会社佐藤工業所福島工場・工場長
	興戸 正純 (SL)	国立大学法人名古屋大学 エコトピア科学研究所 ナノ マテリアル科学研究部門・教授
	黒田 健介	国立大学法人名古屋大学 エコトピア科学研究所 エネ ルギー科学研究部門・准教授
	舟木 淳夫	三重県工業研究所 ものづくり研究課・主幹研究員
	森澤 諭	三重県工業研究所 ものづくり研究課・研究員
	樋尾 勝也	三重県工業研究所 金属研究室・主幹研究員



	加藤 雅章	名古屋市工業研究所 材料化学部 金属・表面技術研究室・研究員
	浅野 成宏	名古屋市工業研究所 材料技術部 環境技術研究室・研究員
協力者 (アドバイザー)	兼松 秀行	国立高等専門学校機構 鈴鹿工業高等専門学校 材料工学科・材料工学科長
	中川 豊喜	THK株式会社 三重工場 品質保証課・専任課長
	鎌形 州一	ナブテスコ株式会社 津工場 設計部 課員

### 1-3 成果概要

研究成果の概要をサブテーマ毎に、以下に報告する。

#### (1) パイロットプラントによる実用化の研究

**つきまわり性・黒色均一性の改善：** パイロットプラントおよびラボ実験による改善検討の結果、従来技術以上のつきまわり性を得ることが出来たが、黒色均一性が不十分な結果で更なる改善を要する。黒色均一性の向上を継続して検討する。

**耐食性の向上：** 目標である従来技術の 1.5 倍に対し、複合サイクル試験での発錆に至る耐久サイクル数は3倍に達し、目標値を大幅に越える成果が得られた。

**めっき速度の向上：** めっき液配合の検討により従来技術の約 10 倍の速度に向上、目標値の3倍を大幅に越える成果が得られた。

**処理コストの低減：** 研究実験でのデータを基に試算した結果、目標値 30%低減には達しないが、12%低減の見込みが得られた。更なる原価低減策の検討を続ける。

#### (2) 非破壊方式膜厚測定方法の開発

蛍光X線測定法を検討し、2  $\mu\text{m}$ 以下の膜厚において測定精度目標値を満足した正確な値であることが確認出来た。非破壊での膜厚測定技術を確立したと考える。

#### (3) 六価クロム環境汚染防止技術の確立

生産時の工場排水を想定して、パイロットプラントめっき実験後の洗浄排水と、開発めっき膜を熱水中に浸漬した溶出試験水について、ジフェニルカルバジド吸光光度法による六価クロムの定量分析を行った結果、ともに検出限界(0.05mg/L)以下で環境基準値を満足し、六価クロムフリーめっきによる環境負荷軽減の効果を確認した。

#### (4) めっき液薬品濃度分析方法の確立

ICP発光分析を検討し、主成分(Cr)及び添加成分(Co、Mn、Ba)の測定精度の検証を行った結果、分析精度目標値を満足した正確な値であることが確認出来た。

また、イオンクロマトグラフ分析を検討し、添加成分(K、Na)の測定精度の検証を行った結果、分析精度目標値を満足した正確な値であることが確認出来た。

#### (5) 有機複合皮膜の研究

開発技術めっき上に従来技術と同塗料で被覆した複合皮膜を検討した結果、目標である従来技術と同等の耐食性があることを確認できた。

以上のサブテーマ別技術的目標値と実施結果を表1-3に纏める。

表1-3 サブテーマ別技術的目標値と実施結果

サブテーマ名		高度化目標 〈技術的目標値〉	実施結果
1 パイロットプラント による実用化の研究	1-1 つきまわり性改善	目視比較で従来技術より優れること	ハルセルめっき試験の評価で、優れる結果を得た
	1-2 耐食性の向上	従来技術の1.5倍以上 〈複合サイクル試験：初錆サイクル数、非腐食面積比率〉	複合サイクル試験で、従来技術の3倍の耐食性を示す結果が得られた
	1-3 めっき速度の向上	従来技術の3倍以上 〈0.3 μm/min 以上〉	目標の約3倍(1 μm/min)の結果が得られた
	1-4 処理コストの低減	従来技術の30%以上低減	試算の結果約12%で、目標は達成出来ていない
2	非破壊方式膜厚測定技術の研究	2 μmの測定精度±20%以内	蛍光X線測定法で目標より高い精度である結果を得た
3	六価クロム環境汚染防止技術の確立	生成六価クロム濃度0.05 mg/L以下	生産時の工場排出水中、めっき膜中ともに0.05 mg/L以下を確認した
4	めっき液薬品濃度分析方法の確立	主成分(クロム)	測定値の分析誤差2%以下 ICP法で目標より高い精度である結果を得た 滴定法(現場分析法)は確立できず
		添加成分	測定値の分析誤差10%以下 ICP法で目標より高い精度である結果を得た
5	有機複合皮膜の研究	耐食性が従来技術と同等以上 〈複合サイクル試験〉	複合サイクル試験で、従来技術と同等の耐食性を示す

		結果が得られた
--	--	---------

#### 1-4 当該研究開発の連絡窓口

##### 総括研究代表者

株式会社佐藤工業所 技術開発室 室長 長井卓夫  
 TEL：0594 - 27 - 5047 FAX：0594 - 21 - 2773  
 E-mail：t-nagai@st-k.jp

##### 事業管理者

公益財団法人三重県産業支援センター ものづくり支援課 主事 菊田繁樹  
 TEL：059 - 228 - 3171 FAX：059 - 228 - 3800  
 E-mail：[sh-kikuta@miesc.or.jp](mailto:sh-kikuta@miesc.or.jp)

## 第2章 本論

### 2-1 パイロットプラント実験等による実用化の検討

#### 2-1-1 緒言

本事業初年度にパイロットプラントを導入し、以後の2年間に、脱脂槽の超音波洗浄導入、電源装置の高電圧化、電解槽めっき液攪拌装置増設、最終水洗槽の強力水噴射洗浄方式への改造を行い、これらの効果確認を含めて、実用化への検討実験を行った。

パイロットプラント実験と併行して、めっき液濃度とめっき性の変化や配合変更検討等のラボ実験を行い、結果をフィードバックしてパイロットプラント実験を繰返した。

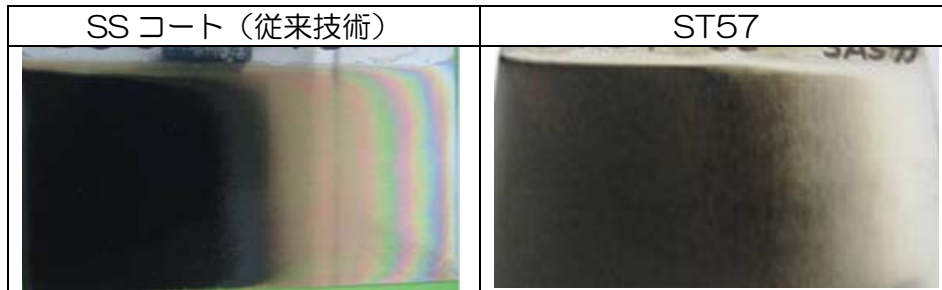
一方で、試作しためっき皮膜の組成や化学構造等について分析・調査を行った。

#### 2-1-2 6価クロムフリーのめっき処理技術開発

株式会社佐藤工業所では、6価クロム非含有のめっき液配合と、鉛合金を使用しない陽極材料による黒色めっき処理方法について研究を行ってきた。基礎研究の結果、コバルトを含む3価クロム浴にて、20~40°Cの常温電解で耐食性に優れた黒色皮膜を形成させる技術を確立した。表2-1aには、従来技術の6価クロム浴（SSコート）と開発めっきのST57配合（3価クロム使用）の浴によるハルセル試験結果を示す。新配合の浴で得られた

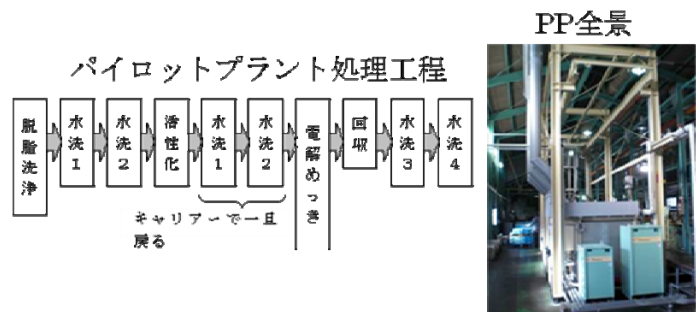
試料は、黒色皮膜が形成されている電流密度域が従来技術の試料よりも広く、つきまわり性が良いことが期待できる。

表2-1a 従来技術（6価クロム浴）と新配合液によるハルセル試験結果(5A×5分)



### 2-1-3 パイロットプラントめっき実験

ラボスケールで行った板状試験片へのめっき実験では、黒色度が深い均一なめっき皮膜が得られたが、めっきつきまわり性は処理品の形状寸法、処理個数、めっき液組成を含む処理条件に影響されることが予想される。そこで、パイロットプラントを設計製作し、めっき液配合処方、通電方法、電流密度、陽極陰極面積比、陽極形状・被めっき品の配列等、種々の条件の検討を行った。従来技術に比べ、優れたつきまわり性を確立することがねらいである。右図にパイロットプラントの処理工程と全景写真を示す。



めっき実験には、主に以下の試験片を使用した。

- ① ディスク形状試験片TSD-70S(鋼製)…材質S45C、寸法φ70×15mm厚
- ② ディスク形状試験片TSD-70C(鋳鉄製)…材質FCD450、寸法は②と同
- ③ 製品模擬試験片(鋳鉄製)…材質FCD450、3部品5パーツの組立品

(各試験片の外観は、実験結果の表を参照。)

表2-1bにST57配合の浴でめっきしたディスク形状試験片(S45C)の外観写真を示す。比較のため従来技術によりめっき処理した試験片の写真も載せた。従来技術品と同等レベルの黒色度の良い外観の皮膜が得られている。ただし、表2-1bのSSコート処理試験片のめっき皮膜膜厚が1~2μm程度(インローを除く)であるのに対し、ST57でめっき処

理を施した試験片については 3~4  $\mu\text{m}$  の膜厚が観測されている。インロー（小）では素地の光沢が見られることから、複雑形状を有するワークへの均一電着性は、従来技術よりも劣る結果となっている。表 2-1c 中段に、1~2  $\mu\text{m}$  の膜厚に製膜した球状黒鉛鑄鉄母材の試験片の外観写真を載せたが、インロー（大）においても黒色化していない箇所が見られる。

表2-1b ST57 配合の浴でめっきしたディスク形状試験片（S45C）の外観写真





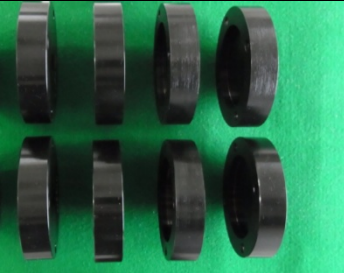
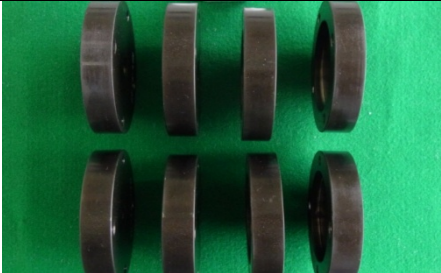






試験片材質	S45C	S45C
めっき液配合	SS（従来技術）	ST57
電解条件	25~15A/dm <sup>2</sup> ×20分	30~7.5A/dm <sup>2</sup> ×10分
平坦面 （インロー小）		
平坦面 （インロー大）		
側面		

表2-1c パイロットプラント実験めっき試験片の外観（ディスク形状試験片：FCD）

めっき液配合	電解条件	試験片外観		
		平坦面 （インロー小）	平坦面 （インロー大）	側面
ST57	15A/dm <sup>2</sup> ×10分			

ST144	10A/dm <sup>2</sup> ×1分			
-------	-------------------------	---	--	---

上述のめっき実験結果より、ワークへのつきまわり性改善のため、パイロットプラント電解槽にめっき液攪拌装置を増設し、まためっき液濃度の配合検討を行った。配合検討の結果、現在パイロットプラントの電解槽のめっき液を

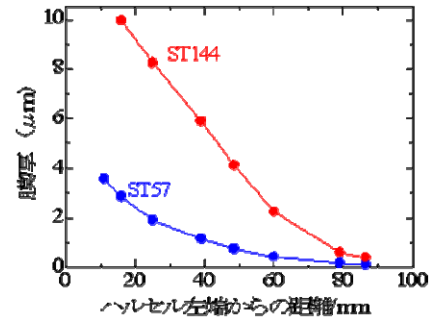


図2-1a ST144配合浴でのハルセル試験 (5A×5分) とその膜厚測定結果

ST144 に配合を変更しているが、この配合のハルセル試験結果を図 2-1a に示す。黑色皮膜形成領域が、ST57 配合浴よりもさらに低電流密度帯へ広がっており、めっき皮膜成長速度は、3~4 倍に上昇しているのが観測されている。

めっき液配合変更の効果を調べるため、ST144 配合においても、ディスク形状試験片に対し、厚さ 1~2 μm のめっき皮膜を製膜した。表 2-1c 下段にその外観を示す。インローのすみ部も黒色化しており、従来技術と同等レベルのつきまわりのめっき処理を施すことができた。また、ST144 配合の浴では、めっき皮膜成長速度が速いため、電解時間を大幅に短縮させることができた。

表 2-1d に製品形状に近い模擬試験片へのめっき実験結果を示す。側面外周部やインローを除く平坦部の膜厚は 1~2 μm であり、製品模擬試験片においても均一な薄膜めっき処理を施すことができた。

表2-1 d パイロットプラント実験でめっきした製品模擬試験片の外観

実験 No.	材質	試験片外観	
		正面	背面
H24-120	FCD		

#### 2-1-4 めっき皮膜の組成・構造調査

めっき皮膜の表面および断面構造を走査電子顕微鏡（SEM-EDX）等で観察し、新規薄膜黒色めっきの皮膜構造および組成を明らかにするとともに、光電子分光（ESCA）や電子線マイクロアナライザー（EPMA）といった表面分析装置を用いて、より詳細な皮膜構造の解析を行った。黒色皮膜の微細組織を知ることにより、皮膜外観（黒色度）の改善、耐食性、めっき速度の向上のためのめっき条件の検討に活かすことを目的としている。

図 2-1 b の(a)はラボ実験で作製した ST57 のめっき皮膜の断面を走査電子顕微鏡で観察した結果である。断面試料はイオンミリング装置で調整した。針状の結晶が全面に散らばり、粒子状の結晶が針状結晶の隙間を埋めるように存在しているのがわかる。素地とは密着した緻密な構造を有しており、層状の皮膜を形成している。このような層状構造は耐摩耗性や耐食性に対して効果が期待できる。また、図 2-1 b の(b)には、パイロットプラント実験で得られためっき試料の断面を示すが、ラボ実験のものとは比べて、ほぼ同等の断面皮膜構造を有しているが分かった。

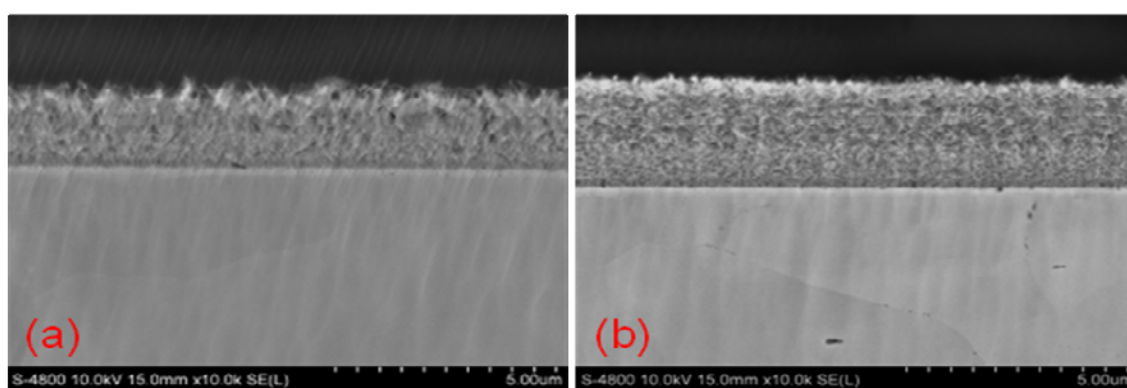


図 2-1 b ST57 浴で作製しためっき皮膜の断面二次電子像

(a)ラボ実験試料 (b)パイロットプラント実験試料

図 2-1 c に、めっき皮膜の断面写真と EPMA による元素マッピングの結果を示す。クロム、コバルト X 線が皮膜全体から発生しており、また酸素も検出されていることから、皮膜が主としてこれらの酸化物で構成されていると考えられる。クロムとコバルトの元素マッピングに着目すると、コバルトは全体的に素地側で明るく、表面側で暗くなっている。逆にクロム、酸素は素地側が暗く、表層が明るい。このように本黒色めっきは素地に垂直な方向にクロムコバルト比が変化するのが特徴である。

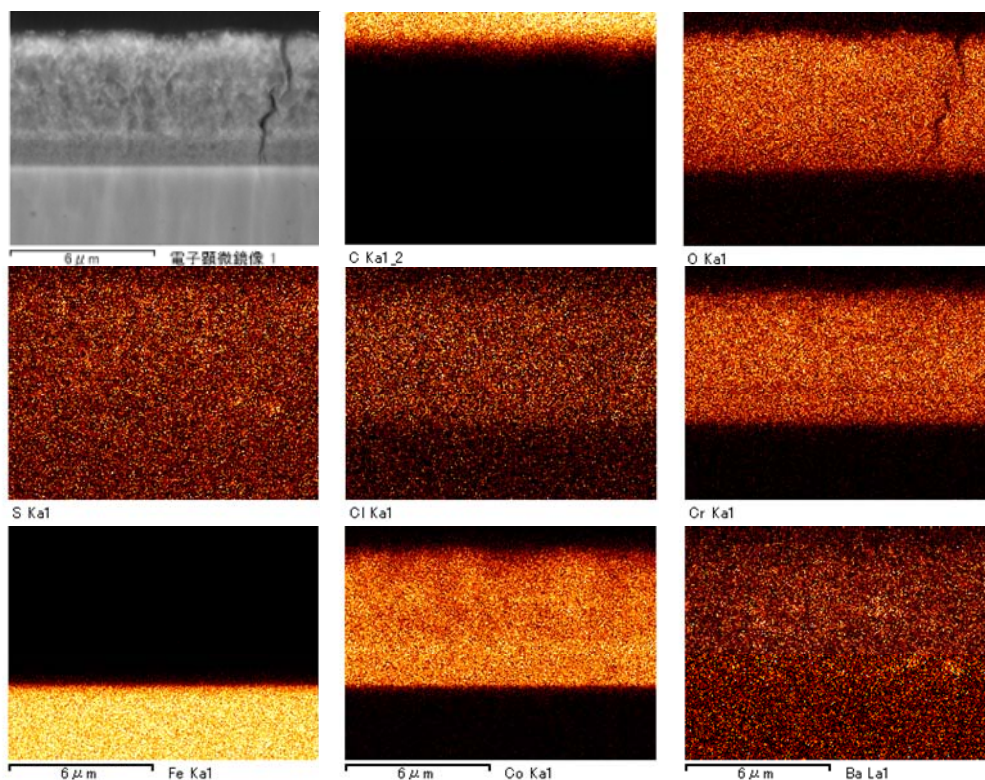


図2-1c ST57 浴で作製しためっき皮膜の断面 2 次電子像と元素マッピング

めっき皮膜中のクロム、コバルトの結合状態を調べるため、光電子分光法による解析を行った。クロム 2p 軌道による光電子スペクトル（結合エネルギー580eV 付近）を詳細に測定した結果を図2-1dに示す。577eVと587eV 近傍の2つのピークは、それぞれ 2p<sub>3/2</sub> 軌道、2p<sub>1/2</sub> 軌道に対応している。2p<sub>3/2</sub> については、データベースより金属クロム：Cr(O)は574eV、3価クロム：Cr(III)は576.5eV、6価クロム：Cr(VI)は578.9. 9eVにピークが現れる。ST57 配合のめっき皮膜の577eVにピークには、波形分離から Cr(O)、Cr(VI)の存在は確認されておらず、クロム（III）を主成分としていることがわかった。EPMA 測定において酸素が強く検出されていることから大部分が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として存在していると考えられる。ピークが幅広で、かつ576eVに屈曲が見られることから、一部は Cr(OH)<sub>3</sub> および CrCl<sub>3</sub> として存在していると推測される。

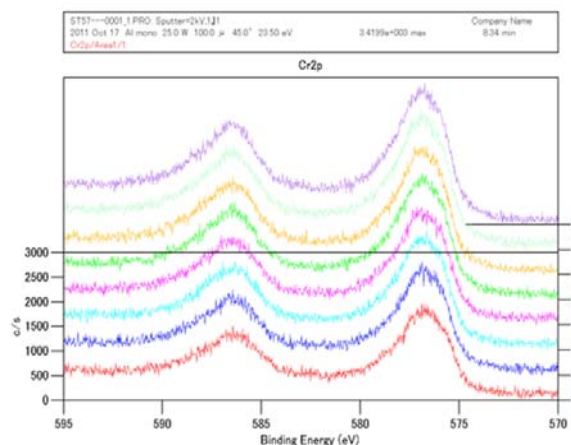


図2-1d ST57めっき皮膜の光電子スペクトル



図2-1 eに Co2p 軌道の光電子スペクトルを示す。コバルトは、780eVに 2p<sub>3/2</sub>、795eVに 2p<sub>1/2</sub> ピークが検出される。2p<sub>3/2</sub> ピークに着目すると 781 eV と 778 eV にピークが確認できる。データベースより金属コバルト : Co(0)は 778 eV、2価コバルト : Co(II)は 780.1 eV、3価コバルト : Cr(III)は 780.5 eV に現れる。2p<sub>3/2</sub> では2価と3価の分離は困難である。比較的分離のよい 2p<sub>1/2</sub> の波形分離を参考にすると、2価コバルトが主たる酸化状態であることがわかった。ST57において金属コバルト Co(0)と2価コバルト Co(II)が混在していると考えられる。深い位置(素地に近いほど)金属コバルトの割合は増加する傾向が見られた。コバルトは2価イオンとしてめっき液中に存在している。めっき処理によって一部が還元されて、残りは酸化されてコバルト酸化物 (CoO) として皮膜を形成していると推測される。

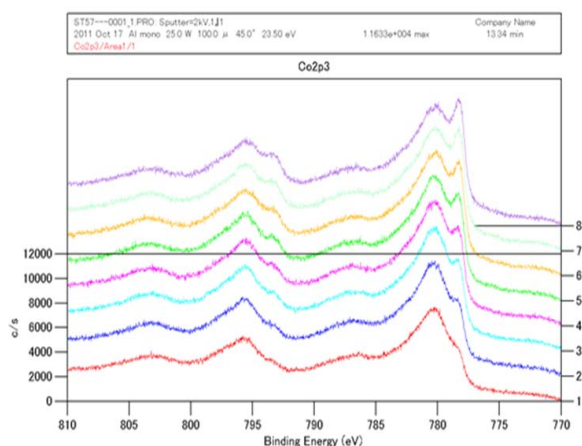


図2-1 e ST57めっき皮膜の光電子スペクトル

## 2-1-5 結言

つきまわり性改善、耐食性向上、めっき速度の向上を狙い、パイロットプラント実験およびラボ実験により、めっき液配合およびめっき条件の検討、めっき治具・陽極形状の改善設計検討を行った結果、何れの狙いも目標を達成した。

その一方で、予測していなかった黒色均一性が従来技術に対しやや劣ることが判り、現在この課題を解決し早期に実用化につなげるべく、検討を継続している。

また、めっき皮膜の組成・構造調査した結果、皮膜構成元素はCr、Co、Oが主体で、化学形態は酸化物或いは水酸化物及び金属からなると推察される。

## 2-2 めっき速度向上等のための電気化学的手法による実験研究

### 2-2-1 緒言

パイロットプラント実験等の検討と併行して、これらの実験で得られためっき液配合等の成果について、そのメカニズムを理論的に解明する目的から、電気化学的手法を用いた理論的な計測を伴う実験を行った。具体的には、浴組成がカソード電流に及ぼす効果を調べ、電気化学QCM装置を併用した皮膜析出量の測定を実施し、めっき液の配合成分の皮膜成長速度に対する影響などを調べた。

### 2-2-2 QCM 装置による定電位電解でのめっき皮膜析出量測定

シュウ酸のめっき電解への効果を調べるため、塩化クロム+塩化コバルトを基本とした浴に、シュウ酸を追加し、定電位電解への影響を調査した。また、キノン、ギ酸を追加した浴についても同様の実験を行った。

黒色クロムめっきにおいて、クロムは主に水酸化物として析出する。めっき電解では、カソード電流による水素発生で、カソード（ワーク）表面の pH が上昇して水酸化物の沈着が生じる。これらの添加剤は、下記のようなカソード反応により、陰極表面の pH を上昇させる可能性がある。

無添加	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	$E^0 = 0 \text{ V}$
しゅう酸	$(\text{COOH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2(\text{HCOOH})$	$E^0 = 0.074 \text{ V}$
キノン	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	$E^0 = 0.699$
ギ酸	$\text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 0.056 \text{ V}$

定電位電解の実験については、図 2-2a に示した装置の作用極に QCM を取り付け、 $-1.0\text{V}$ 、 $-1.5\text{V}$ 、 $-2.0\text{V}$  でめっき皮膜の析出量を観測した。

表 2-2a に、 $20 \cdot \text{g}$  の析出物を得るための電解時間、電気量と表面色調を示す。基本浴に対してしゅう酸、ギ酸を添加することにより、電析速度が上昇することが分かったが、ギ酸を添加したものは表面が黒色化していなかった。ギ酸を添加した場合、光沢のある金属が析出した。しゅう酸浴では、 $-1.0 \text{ V}$  ( $30\text{mA}/\text{cm}^2$ )、 $-1.5\text{V}$  ( $100\text{mA}/\text{cm}^2$ )、 $-2.0\text{V}$  ( $150\text{mA}/\text{cm}^2$ ) と電位がマイナスになり、電流が大きいほど黒色

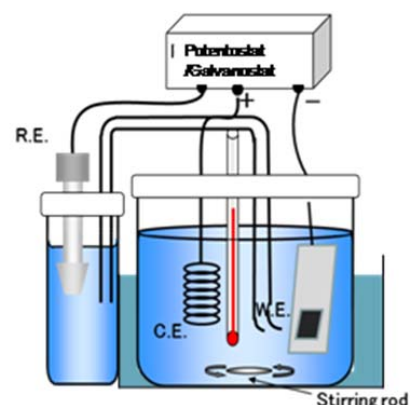














図 2-2a 実験装置

化が進んだ。以上の結果から、しゅう酸の追加は黒色化にも有効であることが確認された。

表 2-2 a 20 μg のめっきが析出するのに必要な時間と電気量およびめっき後の表面写真。

(赤字は 20 μg 以下で QCM 測定不能になったもの)

	-1 V	-1.5 V	-2 V		-1 V	-1.5 V	-2 V
Cr + Co	730 s(1.66 C)	6 μg 110 s(0.71 C)	14 μg 90 s(0.64 C)	Cr + Co			
Cr + Co + しゅう酸	18 μg 260 s(0.5 C)	220 s(1.33 C)	110 s(0.99 C)	Cr + Co + しゅう酸			
Cr + Co + キノン	18 μg 1300 s(2.64 C)	18 μg 300 s(2.1 C)	110 s(0.86 C)	Cr + Co + キノン			
Cr + Co + ぎ酸	350 s(0.74 C)	130 s(2.04 C)	100 s(0.56 C)	Cr + Co + ぎ酸			

### 2-2-3 結言

電気化学的手法を用い理論的な検討を行うことにより、Coが電流効率を上げめっき速度を向上させる成分であること、シュウ酸、ギ酸等の有機酸も+に關与すること等が判り、めっき液の配合改善にフィードバック、目標以上の速度のめっき液が開発出来た。

## 2-3 耐食性その他の要求性能評価試験・検討

### 2-3-1 緒言

めっき皮膜に要求される機能および性能は、被めっき材となる機械部品等の使用用途によって様々であり、実用化し販路拡大の過程で、川下ユーザーの要求に応じて試験及びその方法や条件等を具体的にして評価すべきであるが、取敢えずは現行技術川下ユーザーのスペックにある耐食性と、一般的に必要と考えられる耐候性、耐摩耗性について評価を行った。

### 2-3-2 耐食性試験

#### (1) 試料

- ① 軟鋼製試験板(材質 SPCC-PB、寸法 150×70×0.8)にめっきを施し、試料とした。
- ② 模擬試験片(材質 FCD450、減速機部品の形状・寸法)にめっきを施し、試料とした。

#### (2) 試験方法

中性塩水噴霧を含む複合サイクル試験を行った。試験の条件は、自動車規格 JASO M 609-91「自動車用材料腐食試験方法」に準拠した。サイクル条件は 8h/サイクル(塩水噴霧 2h—乾燥 4h—湿潤 2h)で 15 サイクル試験した。試験装置写真を図 2-3 a に示す。



図 2-3 a 複合サイクル試験装置

(3) 試練結果

開発配合 ST57 および ST144 と従来技術 SS コートの試験板試料の、試験後の外観を表 2-3 a に示す。

表 2-3 a 薄膜めっき試験板の複合サイクル試験後の試料外観

	開発配合 ST57			開発配合 ST144			従来技術 SS コート		
	No.1	No.2	No.3	No.1	No.2	No.3	No.1	No.2	No.3
試験前									
3 サイクル後									
6 サイクル後									
9 サイクル後									
15 サイクル後									

また、開発配合 ST144 および従来技術 SS コートの減速機部品模擬試験片のめっき試料の試験後の外観を表 2-3b に示す。

表 2-3b 模擬試験片薄膜めっき試料の複合サイクル試験後の試料外観

	※	開発配合 ST144 めっき品		従来技術 SS コートめっき品	
		No.1	No.2	No.1	No.2
試験前	撮影 A				
	撮影 B				
2 サイクル後	撮影 A				
	撮影 B				
6 サイクル後	撮影 A				
	撮影 B				
9 サイクル後	撮影 A				
	撮影 B				

(※2 写真の撮影位置でBは、Aに対して180° 反対方向から撮影したもの)

#### (4) まとめ

めっき試験板の発錆迄の耐久サイクルを比較すると、SSコート<ST57<ST144の順に耐食性が向上しており、錆発生サイクル数は、2→6→9であり、ST57が3倍、ST144が4.5倍と、両者とも目標の従来技術の1.5倍以上をクリアした。

鋳鉄製の模擬試験片めっき試料についても、ST144はSSコートに対して、明らかに優位な耐食性を示した。

## 2-3-3 耐候性試験

### (1) 試料

耐候性試験用鉄板(材質 SPCC-PB、寸法 110×65×0.8)にめっきを施し、試料とした。

### (2) 試験方法

キセノンアークウェザーメーターによる促進耐候性試験を行った。

試験方法は JIS K 5600:1999「塗料一般試験方法」の第7部—第7節：促進耐候性（キセノンランプ法）の A 法に準拠し、960 時間試験した。試験後に測色色差計で変色の度合いを測定した。



図 2-3 b 促進  
耐候試験装置

使用装置、主な条件を表 2-3 c に、装置写真を図 2-3b に示す。

表 2-3 c 使用装置及び主な条件

使用装置	キセノンウェザーメーター	スガ試験機製 X25
	測色色差計	日本電飾光工業製 SQ2000
試験条件	放射照度	60W/m <sup>2</sup>
	ブラックパネル温度	63℃
	水噴霧—停止時間	18分—102分
	相対湿度	50%RH

### (3) 試験結果

開発配合 ST57 および ST144 と従来技術 SS コートの、試験後の試料外観を表 2-3d に示す。

表 2-3d 薄膜めっき試験板の促進耐候性試験後の試料外観

	開発配合 ST57			開発配合 ST144			従来技術 SS コート		
	No.1	No.2	No.3	No.1	No.2	No.3	No.1	No.2	No.3
試験前									
480 時間後									
960 時間後									

また、試験前後の色差 L\* 値の変化を図 2-3 c に示す。

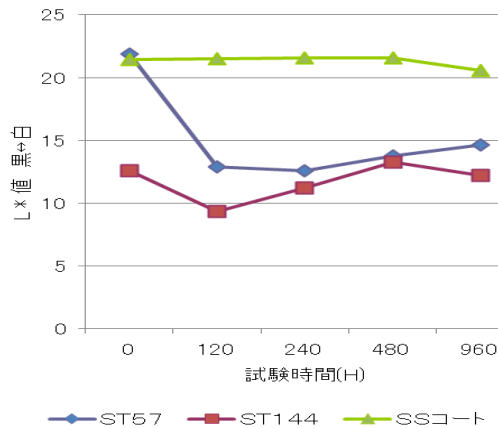


図 2-3 c 色差 L\* 値(明度 : 白⇄黒)の変化

#### (4) まとめ

従来技術 SS コートではほとんど色差の変化が無いのに対し、開発めっき膜は ST57、ST144 とともに、試験初期に より黒色側に変化した後、若干戻る変化を示した。

変化の原因は定かではないが、表 2-3d の試料外観写真からも明らかな様に、目視のレベルでは色褪せ等の状態は見られず、問題ない変化と考えられる。

### 2-3-4 耐摩耗性試験

(1) 試料 耐摩耗性試験用鉄板(材質 SPCC-PB、寸法φ100×0.8)にめっきを施し、試料とした。

(2) 試験方法 テーバー式摩耗試験機により試験を行った。試験方法は JIS K 5600:1999「塗料一般試験方法」の第5部-第9節：耐摩耗性（摩耗輪法）に準拠した。試験装置写真を図 2-3 e に示す。






主な条件 摩耗輪の種類：CS10 回転速度：35 rpm

図 2-3 e 試験装置写真

(3) 試験結果 開発配合 ST57 および ST144 と従来技術 SS コートの、試験後の試料外観を表 2-3e に、摩耗減量の測定結果を図 2-3 f～図 2-3 h に示す。

表 2-3e 試験後の試料外観

試料の種類	開発配合めっき試料		従来技術
	ST57	ST144	SS コート
試験後の試料外観			

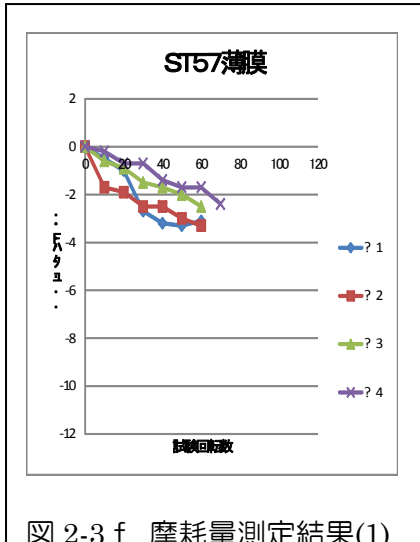


図 2-3 f 摩耗量測定結果(1)

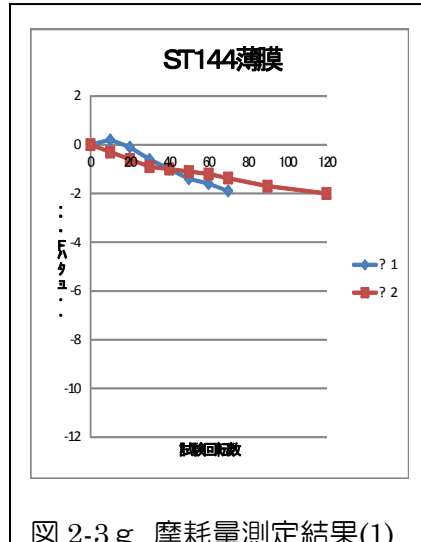


図 2-3 g 摩耗量測定結果(1)

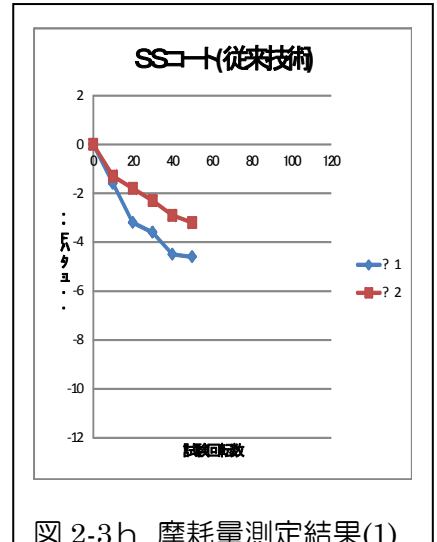


図 2-3 h 摩耗量測定結果(1)

#### (4) まとめ

開発めっき皮膜は ST57 および ST144 とともに、従来技術 SS コートに比べ摩耗減量が少ない結果となった。皮膜の密度が定かではなく減少重量のみで判定はし難いが、試験後の摩耗面外観を比べても開発品の方が黒っぽく、残留皮膜が多いとみられることから、同等以上の性能と考えられる。

### 2-3-5 結言

耐食性は、目標値の従来技術比 1.5 倍を大きく上回る優れた結果が得られた。耐候性、耐摩耗性についても、同等以上の結果であった。

## 2-4 非破壊方式膜厚測定方法の開発

### 2-4-1 緒言

膜厚はめっき皮膜の性能上もっとも重要なパラメーターであり、測定試料の膜厚を非破壊で簡易に正確に測定することは最重要課題である。蛍光X線分析法による測定技術の確立を目指し、検討を行った。

### 2-4-2 検量線法の検討



開発技術のめっきを鋼板に施し、予め電子顕微鏡で断面観察し膜厚を実測したものを標準試料とした。膜厚の異なる複数の標準試料について、蛍光X線分析によって膜厚を算出した値を、断面観察により実測した値でプロットしたものを図 2-4 a に示す。図からも明らかのように計算値と実測値はほぼ一致している。これからめっき膜厚の測定方法として蛍光 X 線分析法が有用であると判断し、検量線法を採用した。

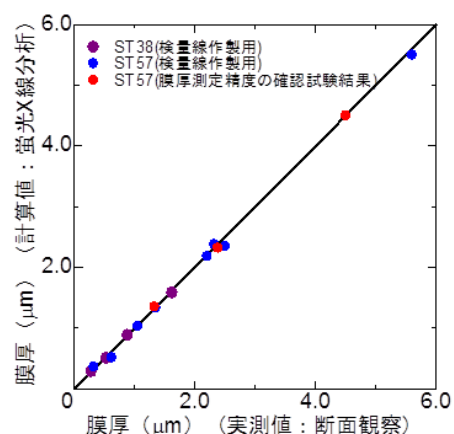


図 2-4 a 膜厚の蛍光 X 線による計算値と断面観察による実測値との関係

### 2-4-3 測定精度の検証

測定位置が判るように印をつけた膜厚未知のめっき試料を蛍光X線分析にてX線強度を測定し、検量線から膜厚を算出したものについて、測定位置が正確にわかるように切断した断面試料を作製し、同一箇所を電子顕微鏡の断面観察によって正確な膜厚を実測し、測定誤差から精度を計算し検証した。

結果を表 2-4 a に示す。

表 2-4 a 蛍光 X 線膜厚測定法の精度の検証結果

測定試料 No	蛍光 X 線分析による膜厚		断面観察による膜厚 (実測値)	
	膜厚 (μm)	Cr (wt%)	膜厚 (μm)	Cr (wt%)
ST57-No1	1.35	21.7	1.33	21.1
ST57-No2	2.32	21.3	2.38	22.1
ST57-No3	4.50	20.0	4.50	21.2

事前に蛍光 X 線分析により測定した結果が 1.35、2.32、4.50 μm であったサンプルについて、測定と同一箇所を断面観察し膜厚を実測したところ、それぞれ 1.33、2.38、4.50 μm であった (表 2-4 a)。もっとも異なっている膜厚 (2.32 μm 蛍光 X 線分析 → 2.38 μm 断面実測) であっても、その差は 0.06 μm であった。測定 3 点で平均誤差を算出すると、0.03 μm であった。膜厚 1 μm の場合、精度は 3.0%、膜厚 2 μm の場合、精度は 1.5% となる。目標とする 20% (2 μm 膜厚) を大きく下回る良好な結果であった。

### 2-4-3 結言

蛍光X線分析法による膜厚測定の検討を行った結果、目標を十分に満足する高精度の測定技術が確立出来た。

## 2-5 六価クロム環境汚染防止技術の確立

### 2-5-1 緒言

基礎研究において、めっき後に極僅かであるが浴中に 6 価クロムイオンが生成することが観測されている。電解時の陽極側の酸化反応が原因と考えられるが、めっき液成分には還元力を持つものも含まれており、電解時に生成した 6 価クロム濃度は経時的に低下していくことが分かっている。実生産においては浴中蓄積されて高濃度になることは考え難い。ただし、6 価クロムイオンが製品のめっき皮膜やラインからの排水に含まれる可能性がある。6 価クロム非生成めっき技術を確立するため、ダブルセル方式電解めっき槽の試作及び陽極材検討実験を行った。また、パイロットプラント実験において、めっき後水洗槽の 6 価クロムイオン濃度を調査するとともに、得られた試料について皮膜からの 6 価クロム溶出試験を行った。

### 2-5-2 ダブルセル方式めっきによる六価クロム生成防止の検討結果

電解槽の陰極側と陽極側を陰イオン交換膜で2分割し、陰イオンは交換膜を通過するが、陽イオンは膜との静電的反発により通過できないことを利用して、陽極側にはクロムイオンを含まない溶液を入れ、陽極近傍での六価クロム生成を防止するねらいで実験を行ったが、電解後のめっき液の分析を行なったところ、約 20mg/L の六価クロムイオンが検出され、検討を断念した。原因は、推察の域を出ないが、陽極近傍で起きる酸化反応で、酸化力の強い  $\text{ClO}^-$  等のイオンが生成され、これが溶存状態でイオン交換膜を通過し、陽極側のめっき液に侵入して  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$  の酸化反応が起きるのではないかと考えている。

### 2-5-3 陽極材料の調査・検討結果

陽極材として黒鉛、Ir-Ti（イリジウム被覆チタン）、フェライトを選定した。後者2つの材料については、アノード反応において酸素やその他陰イオンによるガス発生が低いこと、6 価クロムイオンの生成が起りにくくなることを期待できると考え、これらの陽極を用いて ST57 配合の浴でめっき実験を行い、その後浴の液を採取し 6 価クロム濃度を測

定した。測定方法は、前節の実験と同じである。条件及び結果を表2-5 aに示す。

表2-5 a 陽極材別のめっき条件とめっき後の六価クロム測定結果

陽極材	陽極面積	陰極材	陰極面積	浴体積	電解条件	電解後 Cr <sup>6+</sup> 濃度
黒鉛	0.22dm <sup>2</sup>	ハルセル	0.20dm <sup>2</sup>	120ml	3A×10分	16~66mg/l
Ir-Ti	0.22dm <sup>2</sup>	陰極板	0.20dm <sup>2</sup>	120ml		15~26mg/l
フェライト	0.27dm <sup>2</sup>	(鉄)	0.50dm <sup>2</sup>	300ml		5mg/l以下

電解条件と各陽極材による電解後の浴の6価クロム濃度を上表に示す。何れの陽極材の実験においても黒色皮膜が得られており、それらの外観に違いは見られなかった。黒鉛、Ir-Ti電極は、電解後の浴中に数10mg/lの6価クロムが検出された。一方、フェライト陽極については6価クロム濃度が検出下限値以下であったが、電解により陽極表面の溶解が認められており、実生産には採用できないことが分かった。

#### 2-5-4 パイロットプラント洗浄排水の六価クロム分析調査

パイロットプラントによるめっき実験で、電解めっき直後のめっき試験片及びめっき治具を水補給を停止した状態の水洗槽に移し、これらに付着および凹部に溜り汲出しためっき液を槽内の水洗水中に溶かし出す。直ちにこの水洗水の六価クロムイオン濃度を、ジフェニルカルバジド吸光光度法により測定した。日時を別にして試験を3回行った結果、六価クロムイオン濃度は3回とも検出限界以下(0.05mg/L以下)であった。

#### 2-5-5 皮膜の六価クロム溶出試験結果

開発めっきを全面に施した薄肉鉄板を、80℃に温めた精製水中に10分間浸漬(溶出水/めっき表面積比=1mL当り1cm<sup>2</sup>)し、浸漬後の精製水を試験水としてジフェニルカルバジド吸光光度法による六価クロムの定量分析を行った。2回溶出試験を行った結果、2回の溶出水とも検出されなかった。(検出限界:0.05mg/L)

#### 2-5-6 結言

6価クロム非生成めっきは実現できていないが、洗浄排水およびめっき膜の溶出試験水ともに六価クロムは検出されなかった。このことから、本開発技術は製造工場、処理製品ともに環境汚染に対しほとんど影響を及ぼさないレベルにあると考える。

#### 2-6 めっき液成分濃度管理技術の確立

## 2-6-1 緒言

開発黒色めっきの生産を実現するためには、連続して多量の処理を行うことにより消費されるめっき薬品について、適時・適量に補給を行い濃度を安定的に管理する必要があり、そのタイミングや補給量を把握する上で、主成分及び添加成分の濃度を正確に計測できる測定方法を確立する必要がある。

## 2-6-2 主成分(Cr)の滴定分析方法検討結果

Crについては、比較的高い頻度で、濃度を把握する必要が予想され、機器分析装置によらず、ガラス器具で簡便に行える、定量分析方法を確立するのが望ましい。クロムめっき液中に存在する六価及び三価クロムの濃度分析方法として「過マンガン酸カリウム滴定法」があるが、この方法を新技術めっき液に応用出来るか確認のため分析試験を行ったが、正確な分析値は得られなかった。また、塩化クロム試薬の分析法である「チオ硫酸ナトリウム溶液滴定法」による定量も試みたが、この方法も正確な値は得られなかった。新技術めっき液は上記の分析に対し、正確な分析を妨げる妨害成分が含まれていると推測される。Crの分析は、2-6-3項で後述するICP分析で目標精度を満足する分析が確立されている。

## 2-6-3 主・添加成分(Cr、Co、Mn、Ba)のICP分析検討結果

ICP分析装置を使用して、主および添加成分のCr、Co、Mn、Baの4金属元素について検量線法による定量分析を行った。ただ、一般的に行われている低い濃度の液に比べめっき液中の高濃度元素の定量分析を行うことから、採取液を希釈する必要があり、その倍率も高いので、希釈操作による誤差の程度、バラツキの大きさを検証した。また、妨害する元素の影響を考える必要もあり、標準添加法および内標準法にてめっき液の定量分析を行い、検量線法との分析値のばらつきについて検討を行った。分析装置を図2-6aに示す。



図2-6a ICP分析装置

### 希釈による測定値バラツキの検証結果

日間変動を調べ検証した結果を表2-6aに示す。

表2-6a 日間変動の検証結果(単位：仕込濃度比)

分析回数	Cr	Mn	Co	Ba
分析日 1	1.008	0.961	0.920	0.699
分析日 2	1.046	0.973	0.943	0.698
分析日 3	1.008	0.956	0.916	0.698
平均	1.021	0.963	0.926	0.698
標準偏差	0.022	0.009	0.014	0.001
CV (%)	2.173	0.904	1.556	0.136

#### 標準添加法および内標準法による測定

標準添加法、内標準法とも各元素について、線形性の良い検量線を得ることができた。測定結果の一例を表2-6bに示す。検量線法と比較した結果、CV 値が 3%以下とばらつきの小さい分析値が得られた。簡易な検量線法による定量分析に特に問題ないと考えられる。

表2-6b 試料 No.ST57-P13 の分析結果 (単位: 仕込濃度比)

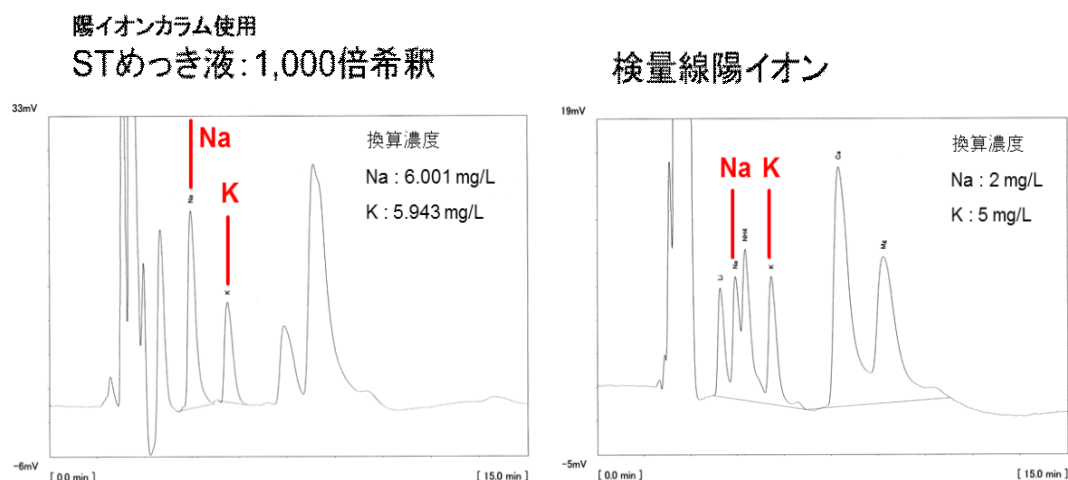
	Cr	Mn	Co	Ba
標準添加法	0.993	0.538	1.041	0.710
検量線法	0.988	0.536	1.071	0.681
平均	0.990	0.537	1.056	0.695
標準偏差	0.004	0.004	0.021	0.020
CV (%)	0.368	0.349	1.978	2.877

#### 2-6-4 添加成分(K, Na)のイオンクロマトグラフ分析検討結果

ICP 発光分光分析では定量が難しい Na、K についても、濃度を把握することが望ましいと考え、これらの測定をイオンクロマトグラフ法により試みた。

##### 分析結果

図2-6b (左) は陽イオンカラムを使用して ST めっき液の陽イオンを検出した結果で、検量線の測定結果を図2-6b (右) に示す。ナトリウムイオンとカリウムイオンは 1 価イオンとして安定に存在しており、再現性よく検出できた。



29  
図2-6b めっき液と標準液のイオンクロマトグラフ(陽イオン)

## 2-6-5 結言

主成分(Cr)の滴定分析：過マンガン酸カリウム滴定法では、めっき液の仕込み濃度から大きく外れた結果が得られており、開発配合組成のめっき液には応用出来ないことが明らかになった。また、チオ硫酸ナトリウム溶液滴定分析についても、正確な測定は出来なかった。今後ICP分析により測定を行いつつ、現場分析法の検討を継続する。

主・添加成分のICP分析：4元素(Cr、Co、Mn、Ba)の検量線法による測定は、精度検証の結果、目標値(主成分 2%以下、添加成分 10%以下)を満足し、めっき液の濃度管理方法として使用出来ることを確認した。

添加成分のイオンクロマトグラフ分析：めっき液中の Na、K などのアルカリ金属は、再現性良く検出することが可能で、仕込み濃度に近い値を観測した。陰イオン成分については、錯化などの反応により、標準液とは形状の異なるピークが観測され、定量することができなかった。標準液作製方法を見直す必要がある。

## 2-7 有機複合皮膜の研究

### 2-7-1 緒言

従来技術のめっきには、そのめっき上に塗装を施した特殊仕様があり、上塗り塗料には、焼付乾燥形樹脂塗料、フッ素系樹脂塗料などがあり、顧客の要求機能によって対応している。代替を目指す開発技術も特殊仕様は必要であり、本研究でスプレー塗装装置、熱風循環式乾燥炉を導入して、開発めっき上有機複合皮膜を検討した。まず塗料を調査選定して複合膜を作製し、めっき皮膜単体と同様に耐食性、耐候性、耐摩耗性および密着性の評価を行った。

### 2-7-2 有機被覆材(塗料)の選定

被覆材(塗料)の選定にあたり、従来技術の複合膜で実績のある、焼付乾燥形樹脂塗料及び焼付乾燥形フッ素系耐熱樹脂塗料を、従来技術複合膜と同様に性能が発揮出来るか確認する目的で選定した。これら以外に新たな候補として調査した中で、常温乾燥形エポキシ系樹脂塗料、主として電気亜鉛めっき上の薄膜被覆用として開発された、特殊ポリオレフィン系樹脂塗料を選定し、計4種類について開発めっき上に塗装して複合膜を試作し、評価を行った。

被覆材(塗料)の主な仕様および塗装方法・条件を表2-7 aに示す。

表2-7 a 被覆材の主な仕様および塗装方法・条件

分類略称	常温乾燥塗装	焼付乾燥塗装	フッ素塗装	特殊薄膜塗装
油・水性区分	油性塗料	油性塗料	油性塗料	水性塗料
塗装方法	エアースプレー	エアースプレー	エアースプレー	エアースプレー
条件	希釈率(%)	シンナー(33%)	シンナー(50%)	無希釈
	乾燥温度	80℃	160℃	80℃
	乾燥時間	20分	20分	30分
特記事項	焼付乾燥形代替で乾燥硬化処理の低温化を狙う	従来技術複合膜の高耐食仕様用	従来技術複合膜の高耐食・耐薬品・耐熱仕様用	環境に優しい水性で乾燥硬化処理の低温化・薄膜化を狙う

### 2-7-3 有機複合膜の耐食性試験

- (1) 試料 軟鋼製試験板(材質 SPCC-PB、寸法 150×70×0.8)にめっきを施し、その上に塗装を施し複合膜としたものを試料とした。
- (2) 試験方法 めっき皮膜のみと同じ方法、条件で試験した。(2-3-2(2)参照)
- (3) 試験結果 90 サイクル試験後の試料外観を表 2-7 b に示す。

表2-7 b 複合サイクル試験 90 サイクル後の試料外観

	常温乾燥塗装		焼付乾燥塗装		フッ素塗装		特殊薄膜塗装	
ST 57 複合膜								
ST 144 複合膜								
SS コート複合膜							検討外	

- (4) まとめ 90 サイクル実施した時点で常温乾燥塗装と特殊薄膜塗装に発錆が見られた。また、この試験においても開発品めっき(ST57,ST144)と従来品(SS コート)の比較評価をおこなった。30 サイクル後の腐食状況をみると錆の発生が ST144、ST57、SS

コート順に多くなっており、この試験においても、SSコート<ST57<ST144の順に耐食性が向上していることが確認された。(試験は継続中)

### 2-7-4 有機複合膜の耐候性試験

- (1) **試料** 耐候性試験用鉄板(材質 SPCC-PB、寸法 110×65×0.8)にめっきを施し、その上に塗装を施し複合膜としたものを試料とした。
- (2) **試験方法** めっき皮膜のみと同じ方法、条件で試験した。(2-3-3(2)参照)
- (3) **試験結果** 試験前と960時間試験後の試料外観を表2-7cに、また試験前後の色差L\*値の変化を図2-7aおよび図2-7bに示す。

表2-7c 促進耐候性試験の試験前と960時間後の試料外観

試料	常温乾燥塗装		焼付乾燥塗装		フッ素塗装		特殊薄膜塗装	
	0h	960h	0h	960h	0h	960h	0h	960h
ST57 複合膜								
ST144 複合膜								
SS コート 複合膜							検討外	

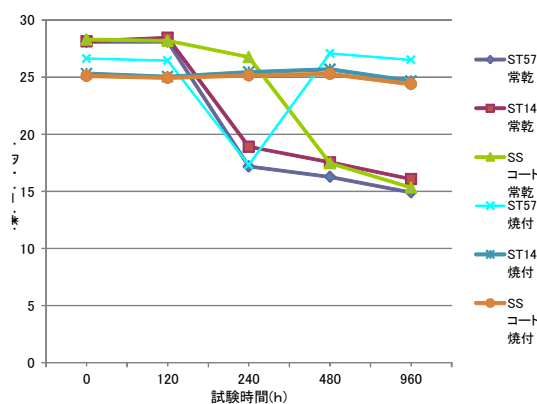


図 2-7 a 色差 L\* 値の変化(1)

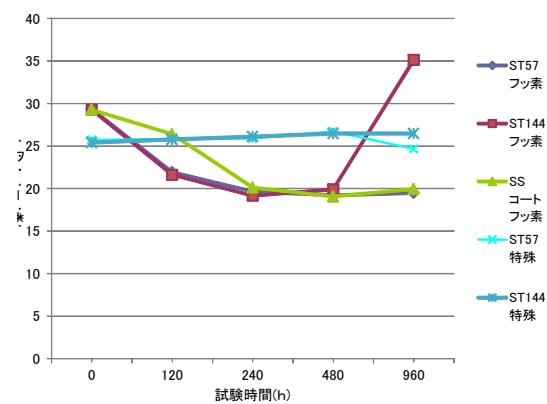


図 2-7 b 色差 L\* 値の変化(2)



(4) まとめ 外観観察では常温乾燥塗装、フッ素塗装、特殊薄膜塗装の三種の塗装膜が120 時間後には明確に白色側への変化が認められた。焼付乾燥塗装については、960 時間後であっても目視で変化は認められなかった。また、L\*値の測定では塗装膜の白色化は塗装膜の劣化による乱反射の影響が考えられる。L\*値を見ると、外観上変化の見られない焼付乾燥塗装では L\*値もほぼ変化しておらず、他の三種の塗装では L\*値は増加(白色側)傾向にあり、外観観察と一致している。有機複合膜の耐候性としては、焼付乾燥塗装が良いことがわかった。

### 2-7-5 有機複合膜の耐摩耗性試験

- (1) 試料 耐摩耗性試験用鉄板(材質 SPCC-PB、寸法φ100×0.8)にめっきを施し、その上に塗装を施し複合膜としたものを試料とした。
- (2) 試験方法 めっき皮膜のみと同じ方法、条件で試験した。(2-3-4(2)参照)
- (3) 試験結果 摩耗試験後の試験片の外観を表 2-7 d に、摩耗減量測定結果を図 2-7 c に示す。

図 2-7 d 磨耗試験後の外観 (有機複合被膜)

			60回	120回
複合膜の 塗装膜	常温乾燥塗装	RC-A1		
	焼付乾燥塗装	BC-A1		
	フッ素塗装	FC-A1		
	特殊薄膜塗装	SC-A1		

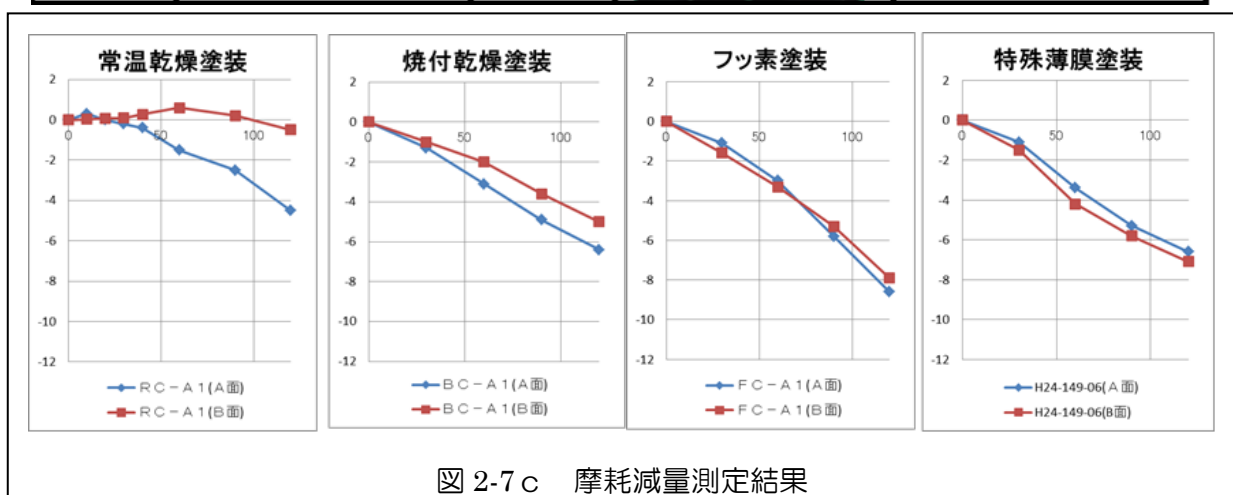


図 2-7 c 摩耗減量測定結果

#### (4) まとめ

有機複合被膜については、めっき膜と比べて摩耗減量が多い傾向にあり、耐摩耗性はめっき膜の方が若干優位と思われる。また、常温乾燥塗装の測定で、逆に増量した結果の部分があり、摩耗の際発生する削りとられた塗膜の粉が磨耗輪に再付着している可能性も考えられる。摩耗輪表面の再生研削を含め、引き続き検討を継続する。

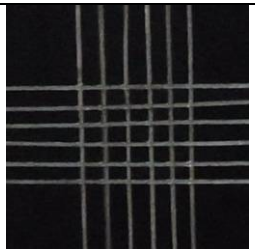
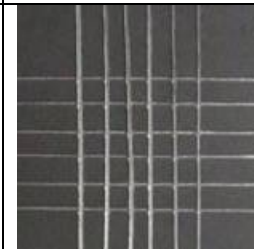
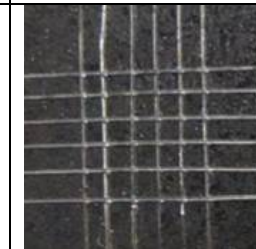
#### 2-7-6 密着性試験結果

めっき後に塗装処理した試験板について、クロスカット法および曲げ試験法により、塗膜の密着性の評価を行った。

##### クロスカット法による試験

JIS K 5600-5-6 に従い、塗膜の上から鋭利な刃物で、1mm 間隔で25格子目の素地まで達する状痕を作り、その上にテープを貼って引きはがしを行った。試験の結果を表 2-7e にまとめた。何れの塗装を施した試験板についても、25/25 で剥離無しであった。また、カットの交差点付近においても剥離は全く起こっていない。

表 2-7e 1mm サイズ 25 格子目テープひきはがし試験結果

塗料	特殊薄膜塗装	フッ素樹脂塗装	焼付硬化塗装	常温硬化塗装
実験 No.	H24-148	H24-148	H24-148	H24-148
試験後の外観				

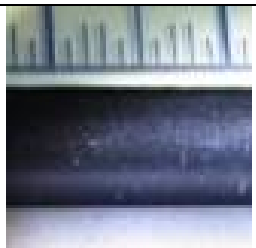



##### 曲げ試験

JIS H 8504:1999 の 18 曲げ試験方法に準拠した。治具のRは最も厳しい側の R4 で繰返し曲げを行い、一回曲げ毎に目視観察で異常を確認した。

表 2-7 f に複合皮膜試験板を曲げた状態の写真を示す。曲げにより白くて細かい亀裂が観測された。何れの塗装を施した試験板についても、20 回前後の曲げで亀裂の発生が目視で認められており、亀裂の外観もよく似ている。30 回曲げ後、亀裂がどの層から発生しているか調べるため、試験片を 6M の塩酸に浸漬し皮膜を溶解させたところ、鉄素地に亀裂が

確認されており、曲げ試験により発生した亀裂は鉄素地で発生したものであることが分かった。この試験では、めっき膜からの塗膜の剥離は認められなかった。

表 2-7 f ST144 複合膜の曲げ試験試料の外観

塗料	特殊薄膜塗装	フッ素樹脂焼付塗装	焼付硬化塗装	常温硬化塗装
20 回曲 げ後の外 観(※)				

(※) 外観写真に写しているスケールは、1 目盛が 1mm

### 2-7-7 結言

耐食性： 複合サイクル試験(90サイクル)を行った結果、従来技術と同仕様塗装を施した焼付乾燥塗装複合膜とフッ素塗装複合膜は、ST57及びST144の何れの開発めっき上の複合膜も、同等以上の目標を満足する結果であった。

有機被覆材別に比較すると、焼付乾燥塗装及びフッ素塗装に比べ常温乾燥塗装及び特殊薄膜塗装がやや初錆点が多く(エッジ部を除いて評価)、新たに有機被覆材候補として選定した2種類は、従来技術複合膜より若干劣る結果であった。

耐候性： 4種類の塗装について、開発めっき複合膜と従来技術複合膜とを比較して試験した結果、下地めっき膜には関係なく、焼付乾燥塗装が優れた耐候性を示す結果であった。常温乾燥塗装、フッ素塗装、特殊薄膜塗装の3種は白色側への変化が認められた。開発めっき複合膜、従来技術複合膜の何れも、めっき膜との密着性低下による層間剥離等の異常は認められなかった。

耐摩耗性： 摩耗輪法により、複合膜の上層である有機被覆膜を試験した結果、めっき膜に比べて摩耗減量が若干多い結果であった。一方、一部の試験で逆に増量する結果があり、おそらく削れた膜の粉末の一部が摩耗輪へ付着し、さらに試料に移ったと考えられる。

密着性： 25 格子目テープ引き剥がし試験の結果、開発めっき上複合膜 4 種類とも素地からの剥離・層間剥離は無かった。繰返し曲げ試験も、4 種類とも鉄素地に亀裂が生じるまで素地からの剥離・層間剥離・塗膜亀裂などの異常は見られず、良好な結果であった。

## 第3章 全体総括

### 3-1 事業期間における研究開発成果

平成22年度から24年度に至る3年間の研究開発において、以下の成果が得られた。

- ① パイロットプラントを導入して実験研究を進めた結果、従来技術より優れたつきまわり性のめっき技術が開発出来た。
- ② ラボ実験によるめっき液配合処方の研究を進めた結果、従来技術の3倍以上耐食性に優れためっき技術が開発出来た。
- ③ 前項のラボ実験と電気化学測定による理論的根拠解明の研究により、従来技術の概ね10倍に達するめっき速度のめっき技術が開発出来た。
- ④ パイロットプラント実験等のデータを参考に、処理コストの試算を行った結果、目標の従来技術比30%低減には満たないが、12%程度の低減の見込みが得られた。
- ⑤ 電子顕微鏡法を基準にして蛍光X線膜厚測定法の研究を行い、開発技術の薄膜(2 $\mu$ m以下)を、非破壊で正確に測定出来る技術を開発した。
- ⑥ 実生産で発生する排水、製品に被覆されて市場に出るめっき皮膜の双方について、六価クロムの含有の是非を分析調査した結果、不検出(検出限界：0.05mg/L)であり、環境負荷に対しても問題ないレベルであることが、確認出来た。
- ⑦ 製造工程管理に重要である、めっき液の薬品濃度測定法の研究を行い、ICP 発光分光分析でCr、Co、Ba、Mnの4元素、イオンクロマトグラフ分析でNa、Kの2元素の測定法を確立した。
- ⑧ スプレー塗装装置および熱風循環式乾燥炉を導入して、開発めっき上に塗装を施した有機複合皮膜の研究を行った結果、従来技術複合膜に対して同等以上の耐食性を有する複合膜を開発した。

### 3-2 研究開発後の課題と事業化展開

#### 3-2-1 研究開発後の課題

実用化に向けた今後の検討課題として、継続して研究・調査検討を行うものは以下の通り。

- ① 黒色度色むらの改善
- ② サンプル出荷アイテムの最適めっき条件の検討
- ③ 精度高いコスト試算と、その計算のためのデータ取り
- ④ めっき薬品の原価低減とパイロットプラントによる再利用確認実験

⑤ 実生産用めっきラインの設計

3-2-2 事業化展開

25年度期初めより、本研究アドバイザーの川下企業へのサンプル出荷をスタートさせる予定であり、以後、以下の図に示すシナリオで事業化および拡大の展開を図る予定である。

サポイン研究開発事業終了後の事業化のシナリオ

