

めっき表面におけるピンホール発生原因の電気化学的解析

資源・生活技術部 川口明廣

亜鉛めっきのピンホール発生原因を知るため、表面電位測定用検出素子を用いて、ピンホール内部の電位を測定した。脱脂、酸洗、電解脱脂、亜鉛めっき、クロメート、乾燥の各工程について発生の可能性を検討し、酸洗時の気体発生やスマットの残存による密着不良などの可能性について、観察・測定結果と対比することで原因解明できた。

キーワード：ピンホール、表面電位、絞り加工、溶接、スマット、気体発生、磁性、鉄、微粒子

1 はじめに

めっきのピンホール発生原因には、酸洗時に吸蔵された水素の膨張などによる気泡発生や鉄粉などのスマットの残存による密着不良など種々の原因がある。ことに、亜鉛めっき工程では脱脂、酸洗、電解脱脂、亜鉛めっき、クロメート、乾燥など複数の工程が原因になることも多い。ところで、品質管理の厳しい自動車ブレーキ部品を亜鉛めっきする際、製品の5%程度ピンホールが発生し、応急対応として不良品を剥離後、再めっきすることで対処しながら、原因解明のためピンホール部をEPMA観測したところ、鉄、亜鉛は確認されたが、炭素は認められず、原因が不明であるため解明したいという相談を受けた。そこで、電気化学的に解析したところ原因が判別できたので紹介する。

2 実験方法

ピンホール内に酸化物や非導電性物質が存在するか、導電性があるか、めっきの剥離部裏面にスマットが付着していないか検討するため、図1に示す表面電位測定用検出素子を用意した。直径0.1mmの白金線先端部を厚さの薄い紙で覆い、その外周をプラスチックで絶縁し、先端部の導電性を利用して表面電位を測ることができる。0.05 M NaCl 溶液を先端部の紙に浸み込ませた検出部の先端を測定しようとするピンホール内に押しつけ、直接白金が金属表面に接することなく、直径0.1mm程度の局部箇所における白金を基準とした表面電位を知ることができる。電位差計は携帯型ポケットテスター(CDM-03D：カスタム社製)で、直流電圧レンジ(入力インピーダンス100 MΩ以上)を利用した。測定は室温で行った。

3 結果および考察

一般的に、亜鉛めっきのピンホールや膨れの発生原因としては、表1に示すように、酸、電解脱脂、めっき時の水素吸蔵、溶接による酸化膜、酸洗時に発生するスマット、加工油や水など異物のめっき膜混入、乾燥加熱による気体

発生などの原因が考えられる。

表2に示す表面電位の測定結果によれば、めっき前の鉄表面電位 -70 ~ -600 mV に比べて、ピンホール内部は -700 ~ -800 mV で低く、亜鉛めっき正常部の表面電位 -1000 mV に近い。EPMAで確認されたピンホール内部の亜鉛はめっきされた金属状態であると考えられる。

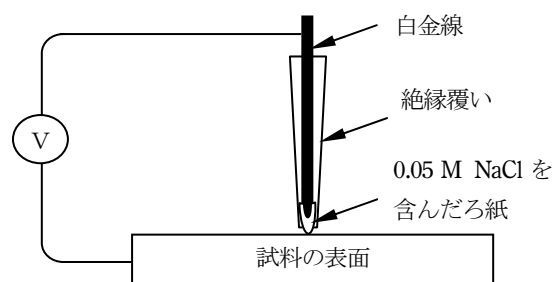


図1 表面の局部箇所の電位測定

表1 気泡や膨れの発生原因

気体発生原因 酸洗時に吸蔵された水素の膨張 電解脱脂時に吸蔵された水素の膨張 亜鉛めっき時に吸蔵された水素の膨張 凹部に残存した水または加工油の膨張 スマットに付着した水の膨張 腐食生成物に付着した水の膨張
密着不良原因 鉄酸化膜の残存 加工油の残存 スマットの残存

表2 表面電位の測定結果

亜鉛めっき 正常部 -1000 mV	絞り加工部	絞り加工後 の溶接部
めっき前	-350 ~ -600 mV	-70 ~ -200 mV
ピンホール内部	-700 mV	-800 mV

3. 1 酸化膜と加工油

ピンホール内部では、電流が流れて亜鉛を還元できるだけの導電性があったことが分かる。もし、非導電性物質が存在しているとすると導電性は低下し、亜鉛は還元しにくくなるため、鉄酸化膜、加工油などの非導電性物質が残存していた可能性は低い。

3. 2 炭化物

めっき処理前の絞り加工後の溶接部は、加熱によるテンパーカラーが青色となっていることから、溶接時または溶接後300℃程度の熱が加わっていると考えられる。一般的に、油分の炭化には500℃を越える必要があることから炭化には至っていないと考えられる。

3. 3 気体発生

図2のように、ピンホール付近には、細かい膨れが発生している。その中の比較的大きなものが破損してピンホールが生じていることから、めっき皮膜内部に閉じ込められた物質が気体となって膨張する乾燥加温時に起こったと思われる。表面凹部に残存した水または加工油の膨張、酸洗時、電解脱脂や亜鉛めっき時に吸蔵された水素の膨張、スマットや腐食生成物に付着してめっき皮膜中に残存した水の膨張のいずれかの原因ではないかと考えられる。

3. 4 凹部の水と加工油

表面凹部の水または加工油が残存していた可能性について、図2を詳しく調べると、絞り加工によるすじ状の凹部付近にピンホールは発生しているが、大きな凹部の上にはピンホールが発生していない。このことから、凹部に残存した水または加工油の膨張である可能性は低い。

3. 5 電解と酸洗の水素発生

電解脱脂やめっき時の高電流部分では他の部分に比べて水素発生が激しくなるため、水素が吸蔵されやすい。水素吸蔵が原因であれば高電流部分で膨れやピンホール発生が起こるはずである。しかし、膨れやピンホール発生箇所は、絞り加工後の溶接部、絞り加工部とも、いずれも円柱状に加工された側面の平坦な箇所であり、円柱側面と平坦面との間の角部のような高電流密度部分ではない。このことから、電解脱脂や亜鉛めっきの高電流密度箇所でも多量に発生する水素を吸蔵した可能性は低い。

酸洗時には水素が発生する。溶液の拡散が激しい角部箇所では酸の供給が十分に行われ、水素発生が盛んになり、溶液中の水素溶存濃度が高くなることから水素が吸蔵されやすくなると考えられる。また、溶液の拡散が悪い凹み箇所では表面から水素気泡の除去が十分に行われにくくなり、溶液中の水素溶存濃度の高い状態が続くことから、水素吸蔵が起こりやすくなると考えられる。ピンホール発生箇所は、いずれも円柱側面の平坦な箇所であり、円柱角部のように拡散速度の高い箇所ではなく、しかも、凹部のような拡

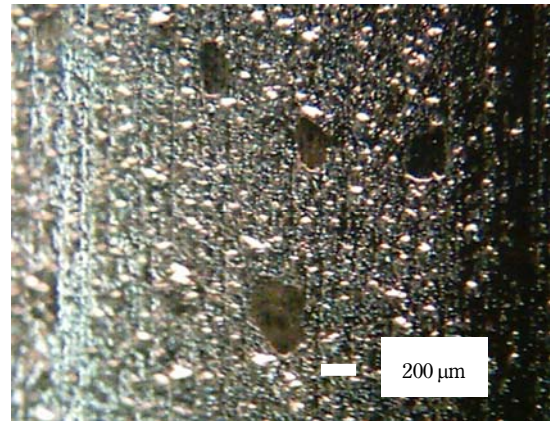


図2 絞り加工部ピンホール

散速度の低い箇所でもない。このことから、酸洗の水素吸蔵である可能性は低い。

3. 6 スマット付着水

表面に付着したスマットが除去できない場合、スマット周囲の水がめっき皮膜形成時に取り込まれ、めっき皮膜内部に残存すると、乾燥工程で加熱されて気体となって膨張し、素地の鉄と亜鉛めっきの間で密着の悪い箇所から膨れを形成する可能性がある。

3. 7 密着不良

一方、密着不良原因を知るため、ピンホール近傍の膨れ部を剥離した。剥離した亜鉛めっき皮膜の裏面には細かい凹凸があり、粒径の細かいスマットと思われる鉄が含まれていた。

酸洗浴では発生した気泡が消えず液面に停滞していた。その泡をろ紙にすくい取ったところ、鉄の微粒子が認められた。酸洗浴から品物を引き上げる際、泡に含まれたスマットが付着した可能性がある。スマット周囲の水がめっき皮膜内部に残存し、乾燥工程で加熱されて気体となって膨張し、素地の鉄と亜鉛めっきの間で密着の悪い箇所から膨れを形成した可能性がある。ピンホール箇所の方磁石を近づけたところ、磁性があり、鉄粉スマットを引き付けやすいことが確認できた。

4 まとめ

以上のことから、ピンホール原因は酸洗浴から引き上げる際、スマットと周辺の水が付着してめっき皮膜中に取込まれ、乾燥時に加熱されて気体となって膨張し、素地の鉄と亜鉛めっき皮膜の密着性の悪い箇所が膨れ、その一部が破損してピンホールを生じたものと考えられる。この結果は、ピンホールの発生した不良品を再めっきするため酸洗すると酸洗浴上の泡に含まれるスマット量が減り、再めっきすると改善されることに符合している。