

ハイブリッド型クロムめっきの耐食性

(オテック) ○森河 務, 北田知己, 森本泰行

キーワード [クロムめっき, ハイブリッド, ケイ素化合物, クラック制御, 耐食性]

1. 緒言

クロムめっきは化学的に活性なため、空気中では表面が酸化し緻密な不動態膜で覆われ、それ自身は優れた耐食性を有している。しかし、皮膜内には、クラックが存在するため、腐食環境下では腐食液がクラックに侵入し、下地金属の腐食が起こりやすいという欠点がある。このため、硬質クロムめっき製品を長期間にわたって使うには、使用環境下に応じた腐食抑制策が必要であり、めっき表面のバフ研磨、下地ニッケルめっきの活用、クロムめっきの多層化やクラックフリー化などがとられている。我々はクロムめっきのクラックに注目し、それを制御し、その中に各種化合物を含浸させたハイブリッド型クロムめっき皮膜の開発を進めている。ここでは、ケイ素化合物を用いたハイブリッド型クロムめっき皮膜のキヤス耐食性試験結果について報告する。

2. 実験方法

めっき素地には、圧延鋼板 (50×100×2mm) を用いた。クロムめっきには、有機スルホン酸を含有するクロムめっき浴を用い、浴温 50 °C、電流密度 20~25 A/dm² でクロムめっきを行った。めっきした後、皮膜表面のクラックを拡大させ、その表面にコーティング剤を塗布することでクラック内にケイ素化合物を含浸させた。塗布後、表面に残留した過剰コーティング剤を除去した後、加熱して加水分解反応を促進し硬化させ、クロムめっきをハイブリッド化した。コーティング剤には、アルコキシシランを主成分とした液を用いた。

クロムめっき皮膜のクラックの観察および元素分析には、EDX 付帯走査型電子顕微鏡等を用いた。深さ方向の元素分布解析には、グロー放電発光分析装置 (GDS) を用いた。めっき皮膜の耐食性評価には、キヤス耐食性試験機を用いた。耐食性試料には、クロムめっき、ニッケルめっき、ニッケル下地上クロムめっき、ハイブリッド型クロムめっきを用いた。

3. 結果および考察

図 1 に、ハイブリッド型クロムめっきの断面模式図を示す。本研究のハイブリッド型クロムめっき膜は、拡張したクラック内にケイ素化合物を含浸、硬化させた複合膜である。

ハイブリッド化させたクロムめっき表面におけるケイ素の分布例を図 2 に示す。ケイ素はクラックに分布しており、ケイ素化合物でそれが埋め込まれている。ハイブリッド化させたクロムめっき皮膜の深さ方向の各元素の GDS スペクトル強度変化を図 3 に示す。ハイブリッド型クロムめっき皮膜は、ケイ素化合物が表面側で高く、素地側に向かって徐々に低下する傾斜膜となっている。

クロムめっきのクラック幅を制御したハイブリッ

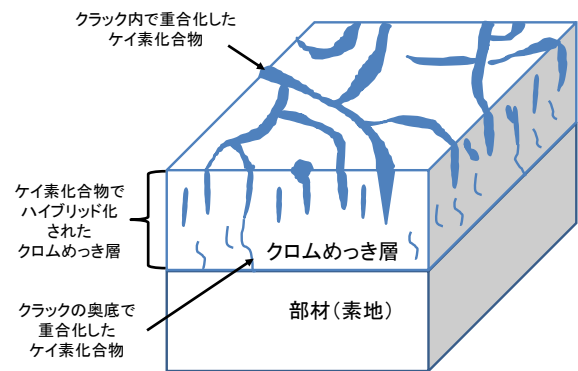


図 1 ハイブリッド型クロムめっきの断面模式図

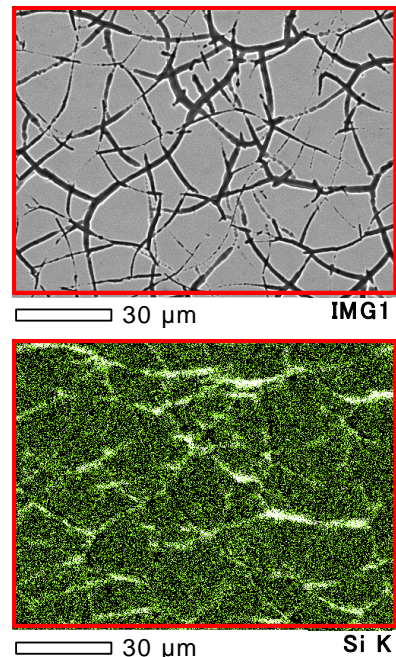


図 2 ハイブリッド化させたクロムめっき表面のケイ素の分布

ド膜の深さ方向におけるケイ素化合物の分布状況を図4に示す。クラック幅0.1~3 μm, 深さ1~30 μmでハイブリッド型クロムめっきを形成することができた。クラック幅は広くなるにつれて、ケイ素化合物が含浸する深さも深くなる。クラック幅が0.1 μm以下ではコーティング剤の含浸は困難でありハイブリッド膜と呼べる状態には至らない。一方、クラック幅が3 μmを超えるほどに拡大すると、めっき表面の平坦領域が減るほか、コーティング剤によるクラック埋め込みが不十分になる。ケイ素化合物の深さは、クラック幅が約1 μmまでは直線的に増加したが、それ以上になると飽和するようになり、複合膜の厚みは最大約30 μmと推定される。

各めっき試料のキヤス耐食性試験結果を表1に示す。クロムめっき(膜厚:約35 μm)は、1時間で赤さびが発生し、16時間後には全面が赤さびで覆われた。ニッケルめっき(膜厚:約40 μm)は、24時間後に赤さびが発生した。ニッケル下地めっき(膜厚:約40 μm)上へクロムめっき(膜厚:約50 μm)を施したものは、4時間で変色が認められ、時間経過とともに色が濃くなり72時間後には全面が変色し、336時間後には灰色で粗雑な外観となった。変色は、クロムめっきのクラックに腐食液が侵入し、下地ニッケルめっきが腐食され始め、腐食生成物の表面へのシミだしとクラック部でのCASS液中の銅の置換析出が起こることによる。336時間後の粗雑な表面では、クロムめっき皮膜に孔食および剥がれが生じ、クロムおよびニッケルの腐食生成物も認められた。一方、ハイブリッド型クロムめっき(膜厚:約30~35 μm)を施したものは、クラック幅を拡大するにつれて赤さび発生までの時間は長くなった。幅1.6 μmのものは366時間でも赤さびの発生はなく、その表面には孔食や腐食痕は認められず、外観にも変化はなかった。更にクラック幅を広げると赤さび発生までの時間は逆に短くなった。

4. 結言

ケイ素化合物を含浸、硬化させたハイブリッド型クロムめっきは、クラック幅を制御することによって、優れた耐食性を発揮させることができる。

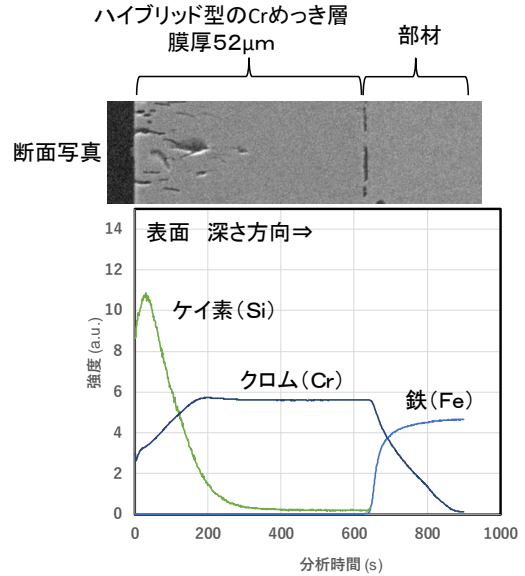


図3 ハイブリッド化させたクロムめっき皮膜の深さ方向での元素分布

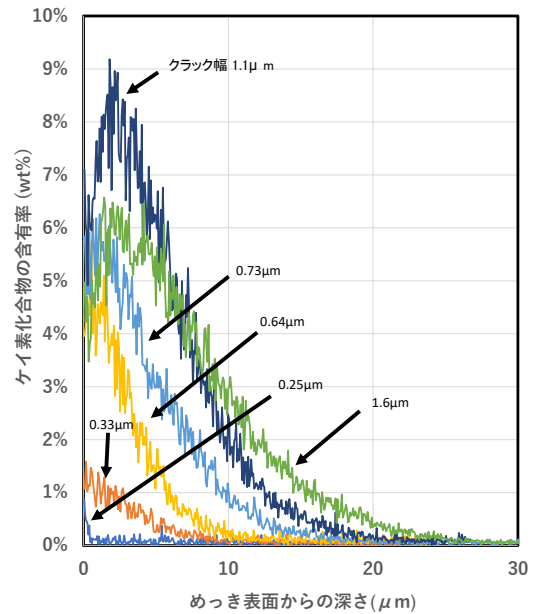


図4 ケイ素化合物の深さ方向の分布状況

表1 キヤス耐食性試験の結果

噴霧時間→	1	2	4	8	24	48	72	96	168	172	216	336
Crめっき 35 μm	赤さび											
Niめっき 40 μm	○	○	○	○	赤さび							
Ni 40 μm / Crめっき 50 μm	○	○	変色				全面変色					灰色粗面
ハイブリッド型めっき	クラック幅 0.3 μm	○	○	赤さび								
	クラック幅 0.5 μm	○	○	○	○	赤さび						
	クラック幅 0.6 μm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	赤さび
	クラック幅 1.0 μm	○	○	○	○	○	○	○	○	赤さび		
	クラック幅 1.6 μm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	クラック幅 2.4 μm	○	○	○	○	×赤さび						