

## 浸漬電位モニタリングによる工業用クロムめっきの不動態膜の耐食性評価

(オテック株) ○森河 務, 北田知己, 森本泰行

キーワード [工業用クロムめっき, 浸漬電位測定, 不動態膜, 耐食性]

## 1. 緒言

クロムめっきは、耐食性に優れ、金属光沢を長期間維持することができる。それは、金属クロムが活性な金属であり、表面に薄く、緻密な不動態膜が形成されることによる。しかし、鉄素地への工業用クロムめっき製品の耐食性は、それほどよくない。その理由は、クロムめっき膜内にはクラックが内在し、表面の不動態膜が破壊されると腐食促進物質がクラック内へ浸透して、めっき表面と鉄素地間で腐食電池が形成されて腐食が加速されることによる。このため、耐食性を十分に発揮させるには、研磨等によるめっき表面のクラック閉塞が行なわれている。一方、超鏡面研磨されためっき製品では、表面そのものの維持が不可欠であり、そのためにはめっき表面の不動態膜を安定化させることが必要である。我々は、クロムめっきの不動態膜の耐食性評価として、塩酸溶液中で浸漬電位をモニタリングすることで不動態膜の破壊状況を把握し、その安定性を評価できることを報告した<sup>1)</sup>。ここでは、クロムめっきに研磨や熱処理を施した場合の不動態膜安定性を浸漬電位モニタリング法で評価した結果などについて報告する。

## 2. 実験方法

計測装置の概略を図1に示す。めっき標準試料としては、鉄素地上にクロムめっき約100 $\mu\text{m}$ を施したものをを用いた。腐食液には、濃塩酸(35%)の5~50 vol%溶液を用いた。測定面は、ゴムパッキンで9 mm $\phi$ あるいは4 mm $\phi$ とした。参照電極には、塩化カリウム塩橋を介したAg/AgCl/飽和KCl電極を用いた。計測時の温度を一定にするため装置を恒温槽内に設置した。

本法の適用には、めっき後の研磨仕上げ、熱処理、ならびにアモルファスクロムめっき<sup>2)</sup>製品クロアモール>、クラックフリークロムめっき<製品クロストン<sup>3)</sup>>、ハイブリッド型クロムめっき<sup>4)</sup>を用いた。なお、研磨には試料研磨機で耐水研磨紙(P80~2000)を用いた。熱処理には大気雰囲気のマッフル炉を用い、100~400 $^{\circ}\text{C}$ 、1~3時間施した。

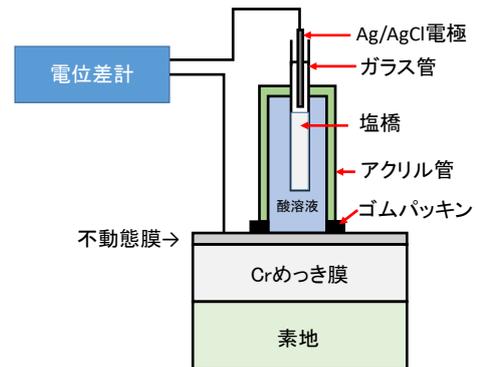


図1 電位測定装置の概略図

## 3. 結果および考察

<研磨の影響> 研磨の影響を調べるにあたって研磨後の放置時間の影響を調べた。その結果、研磨後の放置時間が短いと不動態膜の安定性は不十分であったため、評価では、研磨後6時間以上経過したものをを用いた。図2に研磨紙の砥粒番手Pを変化させた試料の10 vol%塩酸溶液中での浸漬電位の変化を示す。浸漬電位は、-0.3~-0.4 Vで停滞した後、約-0.75 Vへと急激に変化する。この電位は、クロムの不動態膜が破壊され、活性となるFlade電位(以下、 $E_F$ 電位と略す)に相当する。図3に、砥粒番手Pと $E_F$ 電位に至るまでの時間との関係を示す。番手Pがあがるにつれて、 $E_F$ 電位に至るまでの時間は長くなった。これは、研磨で表面のクラックが閉塞されるとともに、表面の平滑性があがり、不動態膜の安定性が高まるためと考えられる。

<熱処理の影響> 図4に熱処理温度を変えた場合のクロムめっきの浸漬電位を示す。熱処理温度を高温にすると浸漬電位は貴側にシフトし、活性溶解に至るまでの電位の停滞は2段階となった。それらの停滞は、熱処理によって形成された熱酸化膜の破壊と不動態膜の溶解にそれぞれ相当する。両者の停滞時間を図5にまとめる。熱処理200 $^{\circ}\text{C}$ では、塩酸溶液に対して溶解しやすくなった。これは熱処理により皮膜が収縮し内在クラックの幅が拡大したためと思われる。

○Tutomu MORIKAWA, Tomomi KITADA, Yasuyuki MORIMOTO

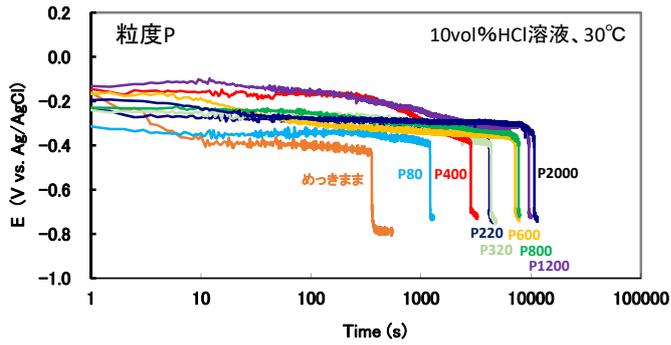


図2 研磨した試料の浸せき電位変化

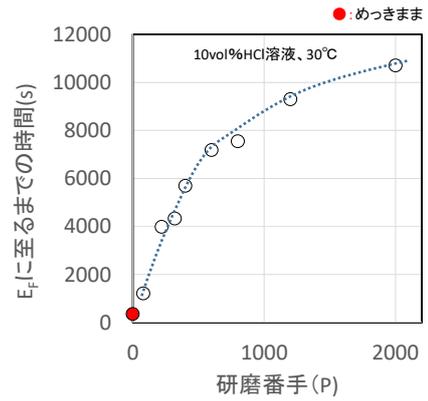


図3 砥粒 P と  $E_F$  電位に至るまでの時間の関係

一方、300℃で熱処理したものは塩酸溶液に対する保護性は向上した。これは、熱酸化膜が成長し、その保護性が高まったことによる。さらに高温の400℃で熱処理すると、耐塩酸性は逆に低下した。表面はわずかな変色したことから、熱酸化膜が厚く成長し、酸化物形成による体積膨張などで、その安定性が低下したためと思われる。

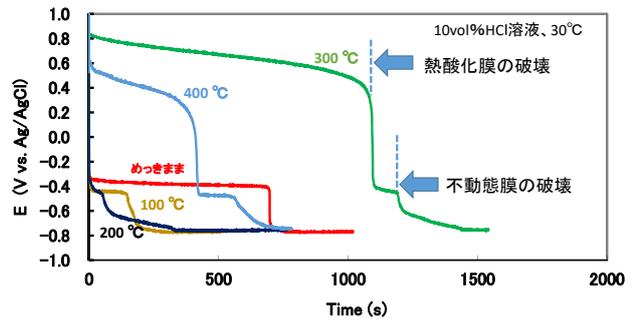


図4 熱処理した試料の浸せき電位変化

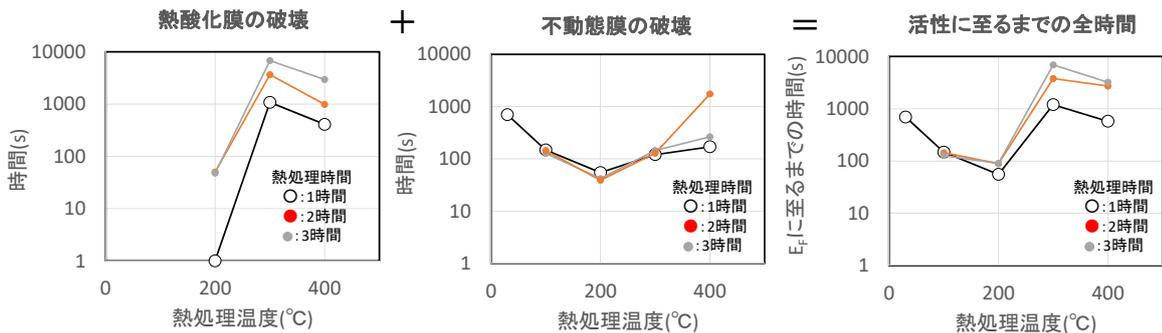


図5 電位停滞の第一段と第二段および合計時間

＜クロムめっき製品への適用＞ 浸漬電位モニタリング法を高耐食性めっき製品へ適用した結果を図6に示す。アモルファスクロムめっきは、Cr-C合金めっきでクラックフリーな膜で、優れた耐塩酸性が認められた。クラックフリー皮膜も優れた耐塩酸性を示した。クラックを拡張しSiO<sub>2</sub>化合物を含浸させたハイブリッド型クロムめっきは、その封孔効果によって耐塩酸性が大きく改善できることがわかった。

#### 4. 結言

浸漬電位モニタリング法による不動態膜の評価は、研磨や熱処理の影響の把握、耐食性向上の膜質改善などにおいて有益な情報を提供する。

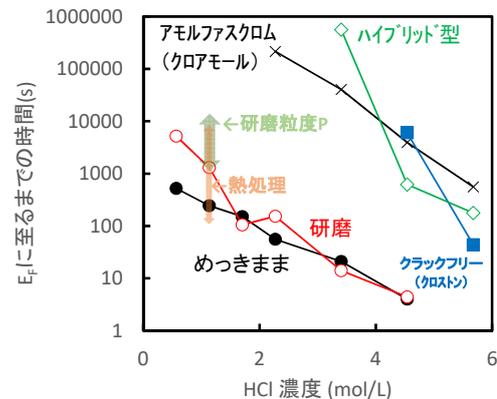


図6 各クロムめっきの  $E_F$  電位に至るまでの時間

- 1) 森河 務, 原野知己, 森本泰行; 表面技術協会第137回講演大会講演要旨集, 12A-29(2018),
- 2) 野中康裕, 森本泰行; 表面技術, 56, 329 (2005),
- 3) クロストン製品カタログ (オテック(株)),
- 4) 森河 務, 北田知己, 森本泰行; 表面技術協会第143回講演大会講演要旨集, p.83(2021).