ニッケル-クロムメッキの耐食性に関する電気化学的研究*

古川 直治** 林 忠 夫** 石田 武男**

Electrochemical Studies on Corrosion Resistance of Nickel-Chromium Electroplates

Naoji Furukawa, Tadao Hayashi and Takeo Ishida

The electrochemical studies have been made in order to know the corrosion resistance of nickel-chromium (Ni-Cr) electroplates. It was found that chromium plate tends to become passive at less noble potentials than the nickel in acid sulfate solution, and the rate of dissolution of the former is very small compared with the nickel electroplate.

The nickel corrodes somewhat more rapidly than it would in the absence of chromium, because of the galvanic cell created by chromium covering to nickel. In the initial stage of the corrosion reaction, the rate of attack of the nickel was found to be affected by the numbers of the defects of chromium

coatings and also by the nature of nickel coating.

The microscopic examination of the cross section of Ni-Cr electroplate which have been subjected to the electrochemical measurement showed that corrosion pits in the nickel layer were distributed rather uniformly in the case of microcracked chromium, but randomly in the conventional chromium plate.

The corrosion resistance of the double-layer nickel can be explained by the fact that the sulfur-containing nickel plated on the sulfur-free nickel will undergo preferential attack and is effective in the retardation of the rate of penetration into the double-layer nickel coatings.

1. 緒 言

現在、鉄鋼および亜鉛ダイカストに対する防食および装飾を目的としてニッケル-クロムあるいは銅-ニッケル-クロムメッキが広く用いられている。

このような複層メッキ系として、最近、二層ニッケルメッキが実用化されているが、これは硫黄を含まない半光沢ニッケルメッキ上に硫黄を含む反応性の高い光沢ニッケルメッキを行ない、下地のニッケルの腐食を抑制することにより耐食性をよくすることを目的としている¹⁾。一方、クロムメッキ法においてもいろいろな改良がなされ、たとえばマイクロクラッククロムメッキではクラックを微細化することによりニッケルメッキの局所的な腐食を防ぎ、耐食性を向上させるのを目的としている²⁾。

一般に、ニッケル-クロムメッキの耐食性の評価は大気暴露試験ならびにいわゆる加速腐食試験によって行なわれているが、最近、電気化学的測定による分極曲線からその耐食性を予測できることが報告されている^{3,4)}。このような耐食試験に用いられる溶液には種々のイオンが存在するので、測定した電流-電位曲線に基づいてニッケル-クロムメッキの腐食機構あるいは耐食性を正しく評価することは困難である。一方、T. P. Hoar⁵⁾ およ

び W. A. Wesley⁶⁾ によると、腐食環境においてニッケル-クロムメッキに認められる孔食現象は電気化学的なものであることが早くから指摘されているが、腐食孔の発生および成長機構については現在なお不明な点が多い。腐食孔の形態ならびに分布状態については、従来加速腐食試験あるいは大気暴露試験による複層メッキ試料についての多くの報告があるが^{1,7)}、孔食現象の電気化学的測定については研究が少ない。

本研究は、ニッケル-クロムメッキ系の腐食機構を明らかにし、さらに耐食性の評価方法を検討することによって耐食性のよい複層メッキ法を確立する目的で、ニッケルメッキ、クロムメッキおよびニッケル-クロムメッキ試料について硫酸中における分極測定を行なうとともに、電気化学的孔食現象について検討した。

2. 実験方法

2.1 分極測定

(a) 試 料

分極測定に用いたニッケルメッキ、クロムメッキおよびニッケル-クロムメッキは表 1 に示したようなメッキ浴を用いて作成した。

ニッケルメッキの素地には電解ニッケル板（志村化工製品）を用い、エメリー研磨（0/5）、バフ研磨、電解脱脂および水洗ののち 30 μ の厚さのニッケルメッキを行なった。

* 昭和 40 年 11 月 9 日 第 12 回腐食防食討論会（名古屋）において発表

** 大阪府立大学工学部応用化学教室（堺市百舌鳥梅町 4 丁）

表 1 試料の作成条件

試料	記号	メッキ浴および添加剤	電流密度 (A/cm ²)	温度 (°C)	メッキの特徴
ニッケルメッキ	A	ワット浴*	0.03	45	無光沢, 高純度
	B	ワット浴+1,5-ナフタリンジスルホン酸ナトリウム (5g/l)	0.03	45	半光沢, 硫黄含有量 0.023%
	C	ワット浴+チオ尿素 (5×10 ⁻⁴ M/l)	0.03	45	光沢, 硫黄含有量 0.35%
クロムメッキ	D ₁	サージェント浴**	0.20	D ₁ , 35	メッキ温度が高くなるにつれてクラックの数が少なくなる ¹²⁾
	D ₂			D ₂ , 45	
	D ₃			D ₃ , 55	
	E	サージェント浴+セレン酸ナトリウム (0.018g/l)	0.20	45	マイクロクラッククロムメッキ
	F	クロム酸 270g/l 硫酸 1.7g/l	0.20	55	クラックフリークロムメッキ
ニッケルクロムメッキ	G	ニッケルメッキA (厚さ10μ) の上に, ニッケルメッキA, BあるいはC (厚さ10μ) を行ない, さらにその上へクロムメッキD, EあるいはF (厚さ0.5μ) をメッキし, ニッケル-クロムメッキ試料とする			

* $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 240g/l, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 45g/l, H_3BO_3 ; 30g/l
pH=4.0

** CrO_3 ; 250g/l, H_2SO_4 ; 2.5g/l

クロムメッキは, 電解研磨した圧延銅板の上に約 60μ の厚さのクロムメッキを行なったのち, 素地銅板をクロム酸 250 g/l, 硫酸 30 g/l を含む溶液中で溶解し, 測定試料とした。

ニッケル-クロムメッキの素地にはエメリー研磨した低炭素鋼板 (0.2 mm) を用いた。最初, ワットニッケル浴を用いて 10 μ の厚さのニッケルメッキを行ない, さらにその上へ各種のニッケルメッキ (A~C) を 10 μ, 次いでクロムメッキ (D~F) を 0.5 μ の厚さにメッキし測定試料を作成した。

なお, これらのメッキ試料は, 測定面積が一定になるように絶縁塗料を用いて不要部分をおおった。

(b) 測定方法ならびに測定条件

メッキ試料の分極測定は定電位法⁸⁾ によって行なった。電位は直流増幅型定電位電解装置 (日亜計器製, HP-E型) を用いて設定した。測定回路ならびに電解槽の模式図を図1に示した。

分極電位の測定には照合電極として飽和甘汞電極 (SCE) を用い, 分極測定の場合には対極として白金板を用いた。

電解液は, 硫酸ナトリウム溶液と硫酸を用い, 硫酸イオン濃度 0.05 M/l, pH=1.1 となるように作成した。測定はすべて, 窒素飽和, 静止状態, 温度 25°C の一定条件のもとで行なった。

2.2 腐食形態の観察

分極測定に用いたニッケル-クロムメッキ試料を樹脂の中に埋めこみ, 試料の断面をエメリーで研磨し, 硝酸

A: 試料極, B: 白金対極, C: 窒素導入管
D: Luggin 毛管, E: 硫酸カリウム塩橋,
F: 飽和甘汞電極, G: 自動加電圧装置,
H: ポテンシオスタット, I: 自働記録計,
J: ガラスフィルター

図 1 電解槽および定電位電解回路の模式図

図 2 ニッケルメッキの分極曲線

100 g, 酢酸 30 g を含む溶液中で数秒間エッチングしたのち, 金属顕微鏡を用いて腐食形態および腐食孔の発生状態を観察した。

3. 実験結果ならびに考察

図2に 0.05 M/l Na_2SO_4 - H_2SO_4 溶液における各種のニッケルメッキの定電位アノード分極曲線を示した。ワット浴から得られた試料Aでは, よく知られたニッケルの活性態 (a_1), 不動態 (a_2), 過不動態 (a_3) および酸素発生 (a_4) の反応に相当する電流-電位曲線が認められた⁹⁾。これに対し, 試料BおよびCでは, 試料Aに比べて自然電極電位ならびに活性態における分極曲線が卑な電位方向に移行しており, 試料の溶解電流の値が著しく大きいことがわかった。このように試料BおよびCは試料Aと比べて腐食速度が大きく, 不動態化が抑制されるも

のと考えられる。このような現象は Raub¹⁰⁾ が各種のニッケルメッキ試料について得た結果と類似しており、メッキ浴中の添加剤から共析した硫黄あるいは炭素化合物がニッケルの腐食反応に著しい影響を与えているものと考えられる。とくに、試料BおよびCの分極曲線がAと比べて卑な電位側に移行するのは、メッキ中の硫黄の影響により、局部アノード反応の電流-電位曲線が卑に移行するためと考えられる。

図3 クロムメッキの分極曲線

図3には、3種のクロムメッキの定電位アノード分極曲線を示した。試料D₂, E および F にはクロムの活性態 (b₁), 不動態 (b₂) および過不動態 (b₃) の反応に対応する電流-電位曲線が認められた¹¹⁾。これらの反応が起こる電位は、クロムメッキの種類によってかわらない。活性態における試料の溶解電流の値がE, D₂, Fの順序で小さくなるが、これはクロムメッキ表面のクラックの数がメッキ条件(表1)によって少なくなる順序(E > D₂ > F)¹²⁾と一致しており、試料の表面構造の影響があらわれているものと考えられる。

図4には、いろいろなニッケル-クロムメッキ試料について測定した定電位アノード分極曲線を示した。ここで

試料 G: ●: A-F, ×: A-D₂, ○: A-E, ▲: B-F, △: B-E

図4 ニッケル-クロムメッキの分極曲線

試料(A-D₂)の分極曲線における電位P₁(約-0.69 V), P₂(約-0.15 V) および P₃(約+0.80 V) は、それぞれクロムメッキの活性態のピーク電位約-0.68 V, ニッケルメッキの活性態のピーク電位約-0.14 V およびクロムメッキの過不動態電位約+0.83 Vに近い。

試料 G: ○: A-E あるいは B-E におけるクロムの腐食量
△: A-E におけるニッケルの腐食量
●: B-E におけるニッケルの腐食量

図5 ニッケル-クロムメッキにおけるニッケルならびにクロムの腐食量

いま、図5に約-1.0 V から +0.5 V (vs. SCE) の電位領域におけるニッケル-クロムメッキ試料の腐食量をそれぞれニッケルおよびクロムについて示したが、クロムメッキの溶解は自然電極電位(約-0.82 V)より卑な電位から約-0.4 Vの電位領域で起こることがわかる。また、ニッケルメッキAは約-0.34 V ~ -0.14 Vにおいて比較的溶解量が大きく、さらにニッケルメッキBでは約-0.4 Vから溶解速度が大きくなり、電位が貴になるとともに溶解量が著しく増大した。このことから、クロムメッキの自然電極電位の近傍においては局部カソード反応が比較的大きいが、約-0.4 Vより貴な電位では表面皮膜が生じクロムメッキが不動態化状態となるものと考えられる。

図2および図3に示したように、ニッケルメッキの活性態電位はクロムメッキの不動態電位領域に対応していることがわかる。このことから図4のP₂付近の電位におけるニッケルメッキの腐食速度は、クロムメッキと比べて著しく大きくなり、ニッケルメッキの腐食は、クロムメッキのクラックあるいはピンホールなどの欠陥を通じて起こるものと考えられる。

図6, 図7および図8は、いろいろなニッケル-クロムメッキ試料を-0.2 V (vs. SCE) において電解した場合のニッケルメッキの腐食量の時間的变化を示した。

図6において、ニッケルメッキAは電解開始後約5分以上では腐食量が時間に対して直線的に増大しており、腐食速度は(A-E), (A-D₁), (A-D₂), (A-F)の順

図 6 ニッケル-クロムメッキにおけるニッケルの腐食速度

$E = -0.2 \text{ V}$

図 7 ニッケル-クロムメッキにおけるニッケルの腐食速度

$E = -0.2 \text{ V}$

図 8 ニッケル-クロムメッキにおけるニッケルの腐食速度

$E = -0.2 \text{ V}$

(a) 試料 A-D₂

(b) 試料 A-E

(c) 試料 B-D₂

(d) 試料 B-E

(e) 試料 B-F

写真 1 ニッケル-クロムメッキ試料の腐食断面写真

電解液: $0.05 \text{ M/l-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ (pH=1, 温度 25°C)中において電位 -0.2 V (vs. SCE) で15分間電解したニッケル+クロムメッキ

試料 G (A-D₂, A-E, B-D₂, B-E, B-F)

序で小さくなっていることがわかる。クロムメッキのクラックあるいはピンホールはE, D₁, D₂, Fの順序で減少しているが、このような欠陥を通して起こるニッケルメッキの腐食量は、欠陥の数に比例するものと考えられる。

図7および図8は、それぞれニッケルメッキBおよびCの場合の腐食速度を示した。図7および8からわかるように、電解時間が長くなるとニッケルメッキの腐食量と時間とのあいだに直線関係が成立しないが、クロムメッキの種類によってニッケルメッキの腐食量が変化する様子は、図6の場合と同様である。また、クロムメッキの種類が同じであればニッケルメッキの腐食速度はニッケルメッキの種類によって異なり、たとえば(A—D₂), (B—D₂), (C—D₂)の順序で増大し、これは図1で示したニッケルメッキの活性態における腐食速度の順序と一致している。このように、ニッケル—クロムメッキ試料におけるニッケルの腐食速度は、ニッケルメッキの性質ならびにクロムメッキの欠陥の分布状態によって左右されることがわかった。

写真1は、電位-0.2 V (vs. SCE) において電解したニッケル—クロムメッキ試料の断面におけるニッケルメッキ層の腐食孔の分布状態を示した。

これらの写真において、マイクロクラッククロムメッキEを行なった試料(A—E)および(B—E)と、サージェント型のクロムメッキDを行なった試料(A—D₂)および(B—D₂)とを比べると、前者では同じ大きさの孔がほぼ均一に分布しており、単位長さあたりの腐食孔の数が多いことがわかる。図6～8に示したように、硫黄を含むニッケルメッキBは試料Aと比べると腐食速度がかなり大きく、このことはこれらの断面写真において試料Bの腐食孔がAの場合より大きいことと対応している。一方、クラックフリークロムメッキFを行なった試料の場合には腐食孔は著しく小さいことが認められる。

表2は、一定時間電解を行なった後のニッケルメッキの腐食量(Q)とニッケル—クロムメッキにおけるニッケル

表2 ニッケルメッキにおけるニッケルの溶解量Q

と、ニッケル+クロムメッキにおけるニッケルの溶解量Q'の比の時間的变化

試料 A, B, G (A—D₂, A—E, B—D₂, B—E)

E = -0.2 V

時間 (min)	1	5	10	15	60
$\frac{Q}{Q'}$					
$\frac{Q_A(\text{mg/cm}^2)}{Q'_{A-D_2}(\text{mg/cm}^2)}$	12.8	13.9	14.2	13.8	13.6
$\frac{Q_A}{Q'_{A-E}}$	1.3	1.2	1.4	1.2	1.3
$\frac{Q_B}{Q'_{B-D_2}}$	17.5	17.5	14.5	13.6	12.9
$\frac{Q_B}{Q'_{B-E}}$	9.5	8.2	7.1	6.0	4.3

ルの腐食量(Q')との比を示したものである。

ニッケルメッキがAでは、 Q_A/Q_{A-D_2} あるいは Q_A/Q'_{A-E} の値はほとんど一定と見なされる。これに対し、図2および図5に示したようにニッケルメッキの腐食速度が比較的大きいBの場合には、 Q_B/Q'_{B-D_2} あるいは Q_B/Q'_{B-E} の値が時間とともに減少している。このことは、図5に示したように、腐食量と時間との間に直線関係が成立しないことと対応しており、腐食孔内の面積が時間とともに著しく増大するものと考えられる^{1,13)}。ニッケルメッキの腐食量が時間とともに著しく増大することは、図6の結果からはっきり認められる。

このような電気化学的方法によるニッケルメッキの腐食孔の発生ならびに腐食形態は、従来の加速腐食試験あるいは大気暴露試験における結果とよく対応しており、腐食孔の発生機構についても同一の反応によって説明できるものと考えられる^{1,7,14)}。

以上のことから、ニッケル—クロムメッキのニッケルメッキ層における腐食孔は、腐食環境において新たに生じうるものであり、メッキ直後にニッケルメッキ層に欠陥が存在しなくても、クロムメッキ層の欠陥においてニッケルメッキの腐食が起こり、腐食孔として内部に拡がり、それが素地金属まで達するものと考えられる。

写真2に、クロムメッキD₂およびEの表面におけるクラックの分布状態を示した。これは0.05 M/l Na₂SO₄

(a) 試料 D₂

(b) 試料 E

写真2 クロムメッキ表面におけるクラックの分布状況

0.05 M/l—Na₂SO₄—H₂SO₄ 中においてクロムメッキを+0.9 V (vs. SCE) で30秒間電解したのち、CuSO₄·5H₂O 200 g/l + H₂SO₄ 150 g/l 中で銅を電着した。

電流密度 6 mA/cm², 温度 30°C

-H₂SO₄ 中において、クロムメッキを過不動態電位+0.9 V(vs. SCE) で30秒間電解したのち、硫酸銅 200 g/l、硫酸 150 g/l を含む溶液中で、クラックの部分に銅を電着したものである。試料 D₂ では比較的大きなクラックが不均一に分布しているが、試料 E では細かなクラックが多数存在することがわかる。これらの表面写真からクラックの数を求めると、D₂ では100~120 個/cm²、E では600~700 個/cm² となる。これは現在一般に行なわれているクロムメッキのクラック数に相当する¹⁴⁾。

以上の実験から、ニッケル-クロムメッキにおいては、クロムメッキ層に欠陥が比較的少ない場合にはニッケルの総腐食量は小さく、一方、腐食孔の分布状態はクロムメッキ層のクラックの分布状態に相応することが認められた。このことは、クロムメッキ層に欠陥が存在しなければ下地のニッケルメッキ層および素地金属はほぼ完全に保護されることを示す。クロムメッキ層で、ニッケルメッキ層に通ずる欠陥が存在する場合には、ニッケル上で起こる局部カソード反応にさらにクロムメッキ層で起こるカソード反応が加わるので、ニッケルの腐食反応は促進されるものと考えられる¹³⁾。

現在行なわれている二層ニッケルメッキにおいては、クロムメッキ層に存在するクラックの分布状態ならびにニッケルメッキの性質を考慮して、硫黄を含まないレベリングのよい半光沢ニッケル上に硫黄を含む光沢ニッケルを行なっているので、クロムメッキがカソードとして作用しうる腐食環境において、反応性の高い硫黄を含有するニッケルメッキ層が優先的に溶解し、下地のニッケルメッキの腐食が抑制されるものと説明できる。この場合、クロムメッキ層にマイクロクラッククロムメッキを用いれば局所的に大きな腐食孔は発生しなく、比較的小さな孔を均一に分布させることができるが、ニッケルの総腐食量は、普通のクロムメッキを用いた場合より、大きくなる傾向がある。

4. 総 括

(1) 有機添加剤を含まないワット浴から得られるニッケルメッキは不動態化しやすいが、有機添加剤を加えて得られる光沢あるいは半光沢ニッケルメッキは活性態における腐食反応が促進され、不動態化が抑制される。これはメッキ中に共析した硫黄あるいは炭素化合物の影響によるものと考えられる。

(2) クロムメッキはニッケルメッキより卑な電位で不動態化するの、ニッケルメッキの活性態の電位はクロムメッキの不動態の電位に含まれることになる。したがって、ニッケルメッキの活性態電位において、クロムメッキの腐食速度は著しく小さくなりクロムメッキのクラックやピンホールの部分におけるニッケルメッキの腐食速度を定電位電解法によって測定できる。

(3) ニッケル-クロムメッキにおけるニッケルメッキの腐食速度は、ニッケルメッキの性質ならびにクロムメッキの欠陥の分布状態に依存し、クロムメッキ層の欠陥の数が多くなるほどニッケルメッキ層の腐食速度が増大し、このような傾向は硫黄を含むニッケルの場合さらに促進されることがわかった。

(4) 定電位電解を行なったニッケル-クロムメッキにおけるニッケル層の腐食孔はほぼ半球状であり、時間とともにその径が増大することがわかった。このことからニッケルメッキ層に欠陥が存在しなくても、クロムメッキの欠陥の部分において腐食孔は新たに生じうるものであり、腐食孔が時間とともに内部へ拡がり素地に達するものと考えられる。

(5) 二層ニッケルメッキ系において用いられる上層の硫黄を含む光沢ニッケルメッキは、硫黄を含まない下層より腐食速度が大きいので優先的に腐食され、素地への腐食の進行が抑制されるものと考えられる。

(昭和41年3月15日受理)

文 献

- 1) G. N. Flint & S. H. Melbourne: *Trans. Inst. Metal Finishing*, **38**, 35 (1961); **39**, 85 (1962)
- 2) W. A. Safranek, et al.: *Plating*, **47**, 514 (1960)
- 3) J. V. Petrocelli, et al.: *ibid.*, **49**, 50 (1962)
- 4) A. H. du Rose: *Proc. Amer. Electroplaters' Soc.*, **47**, 82 (1960)
- 5) T. P. Hoar: *Discussion Faraday Soc.*, No. 1, 229 (1947)
- 6) W. A. Wesley: "Corrosion Handbook", Ed. by H. H. Uhlig, John Wiley & Sons, N. Y. p. 481 (1948)
- 7) W. A. Wesley: *Proc. Am. Electroplaters' Soc.*, **50**, 9 (1963)
- 8) 前田正雄: "電極の化学", p.332, 技報堂 (1962)
- 9) 岡本剛, 佐藤教男: "防食技術の進歩", p. 18, 日本学術振興会編 丸善 (1963)
- 10) E. Raub & A. Disam: *Metallüberfläche*, **15**, 193 (1961)
- 11) H. G. Weidinger & E. Lange: *Z. Elektrochem.*, **64**, 468 (1960)
- 12) 岸松平: 応用物理, **12**, 479 (1943)
- 13) K. Müller: *Werks. Korros.*, **14**, 88 (1963)
- 14) F. L. LaQue: *Trans. Inst. Metal Finishing*, **41**, 127 (1964)