クロムめっき皮膜の酸化皮膜状態と耐食性

杉浦 啓規^a, 前田 亮^a, 木曾 雅之^a

^a 上村工業(株) (〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町 3-2-6)

The Oxide Film on Chrome Plating Film and The Corrosion Resistance

Hironori SUGIURA^a, Ryo MAEDA^a and Masayuki KISO^a

^a C. Uyemura & Co., Ltd (3-2-6, Dosho-machi, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0045)

Keywords : Chrome Plating, Chromate, XPS

1. はじめに

ニッケル/クロムめっきは外観と耐食性、耐摩耗性にすぐれ、自動車部品をはじめとした装飾分野の最終仕上げめっきとして利用されている。そして耐食性向上のために、クロムめっきの下層にダブルニッケルやトリニッケルを施す多層ニッケルめっき法やクロムめっき表面に欠陥を作り腐食を分散させるマイクロポーラスやマイクロクラック法が用いられている。これらの多層ニッケル法やマイクロポーラス、マイクロクラック法は、光沢ニッケル皮膜を犠牲皮膜と(腐食環境で溶解)することで、素地(皮膜の深さ方向)への腐食を抑える手法として考案された。一方、Cu/Ni/Crめっき処理品の耐食テストとして用いられているキャス試験などの不良を観察するとクロムめっき皮膜が白色に変色する不良が一般的である。この白色変色はニッケルの水酸化物であり、クロムの下地であるニッケルが溶解してクロム表面に不溶性の水酸化物を形成する現象である。つまり、(半光沢Ni+光沢Ni+マ

イクロポーラスNi+Cr)めっき皮膜はその下地であるCuへの腐食拡散の防止対策である光沢Ni皮膜を溶解するメカニズムが原因となり、キャス試験などで発生する白色変色の不良を誘発している。この白色変色を防止するメカニズムとしてクロムめっき皮膜上に形成されるクロメート皮膜に注目してクロメート皮膜組成と白色変色の関係を調査した結果を紹介する。また、クロムめっき浴種とクロムめっき後の処理条件によりクロメート皮膜組成¹⁾が変化することも紹介する。

2. 評価サンプルの作製方法

比較評価に用いたクロムめっき液はサージェント浴、フッ化浴、ケイフッ化浴の3種を用い、その組成と処理条件を表1に示した。試験片は5×10 cmの銅板を電解脱脂(上村工業市販浴)後に、光沢ニッケル(上村工業の市販添加剤を使用したワット浴)を使用して5 μmの皮膜を形成後に表1に示す3種のクロムめっき浴を用いてクロムめっきを行い作製した(めっき工程を表2に示した)。さらに、クロムめっき後に後処理を行い、処理条件がクロメート皮膜組成に与える影響について調べた。この後処理条件は、クロムめっき液中で電流密度1 A/dm²にて30秒と無通電による1分間の浸漬、めっき後すぐに水洗を行う(後処理なし)の3条件を比較した。これらの検討した因子と水準の関係を表3に示した。

3. キャス試験と結果

24時間のキャス試験(JIS H 8502)を行い、結果をレーティ

表1 クロムめっきの組成と処理条件

	サージェント浴	フッ化浴	ケイフッ化浴
CrO ₃	250 g/dm ³	300 g/dm ³	300 g/dm ²
H ₂ SO ₄	2.5 g/dm ³	1.0 g/dm ³	1.0 g/dm ²
F元素濃度	—	0.06 mol/dm ³	0.06 mol/dm ²
浴温度	45℃	40℃	40℃
電流密度	10 A/dm ²	10 A/dm ²	10 A/dm ²
めっき時間	5分	5分	5分

表2 評価めっき工程

工程	薬品	温度	処理時間	電流密度
陰極電解脱脂	アサヒクリーナー	50℃	3分	5 A/dm ²
酸洗	5 wt% 硫酸	R.T.	1分	
光沢ニッケルめっき	ワット浴+光沢剤	50℃	10分	3 A/dm ²
活性化	クロム酸 5 g/dm ³	R.T.	30秒	
クロムめっき	表3参照			
後処理				

表3 後処理条件の評価の水準と因子

因子	水準
めっき浴 (触媒の種類)	サージェント
	サージェント+KF(フッ化浴)
	サージェント+K ₂ SiF ₆ (ケイフッ化浴)
クロムめっき後の後処理 (めっき液中での処理)	なし
	1 A/dm ² - 30秒処理(弱電処理)
	60秒浸漬(浸漬処理)

* 活性化-クロムめっき、クロムめっき-後処理間以外の工程間には水洗あり。

ングナンバー(RN)で表し表 4 に示した。サージェント浴とフッ化浴では逆の後処理効果を示し、サージェント浴では浸漬処理を行うと耐食性が悪くなり、フッ化物浴では浸漬処理

を行うと良くなる結果を示した。また、ケイフッ化浴においては後処理による耐食性への影響は確認できなかった。

表 4 キャス試験結果

		後処理条件		
		なし	弱電処理 (1 A/dm ² 30 秒)	浸漬処理 (60 秒)
めっき浴種	サージェント浴	RN 9.3	RN 9.3	RN 4
	フッ化物浴	RN 4	RN 4	RN 9.1
	ケイフッ化物浴	RN 8.8	RN 9.1	RN 9.2

図 1 各種条件の XPS デプスプロファイル

図 2 サージェント浴の各種条件の XPS スペクトル結果

4. XPS 分析によるクロメート皮膜組成の比較結果

XPS 測定は、アルバック・ファイ社製 PHI Quantera II を用い測定した。図 1 に試験片の深さ方向に対する元素の分布を比較した結果を示した。サージェント浴の後処理無と弱電解処理品において O1s が深くまで検出されたことより他のサンプルより厚いクロメート皮膜を有していると推測された。また、フッ化浴とケイフッ化浴は最表面にのみ F を検出した。

図 2 にサージェント浴における後処理条件とクロメート組成の関係を XPS 分析結果にて示し、めっき後に浸漬処理(60 秒)を行うと Cr_2O_3 層が Cr-OH 層に変化することを示した。

図 3 にフッ化物浴における後処理条件とクロメート皮膜組成の関係を示した。浸漬処理(60 秒)を行うと $\text{Cr}(\text{OH})_3$ から CrOOH に変化することが分かる。

図 4 にケイフッ化物浴における後処理条件とクロメート皮膜組成の関係を示し、浸漬処理(60 秒)を行うと若干 Cr_2O_3 が低下する傾向にあるが、後処理によるクロメート皮膜組成は大きく変化しない。

図 5 に各クロムめっき浴のクロメート皮膜組成の概略図を示す。表 4 のキャス試験の結果と照らし合わせると、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ が検出された皮膜は耐食性が劣り、明確な Cr_2O_3 層が検出され、最表層に CrOOH が検出された皮膜は耐食性が優れている。

図 3 フッ化物浴の各種条件の XPS スペクトル結果

図 4 ケイフッ化物浴の各種条件の XPS スペクトル結果

	なし	弱電処理 (1 A/dm ² , 30秒)	浸漬処理 (60秒)
サージェント浴	<div>CrOOH</div> <div>Cr₂O₃</div> <div>Cr⁰ (Metal)</div>	<div>CrOOH</div> <div>Cr₂O₃</div> <div>Cr⁰ (Metal)</div>	<div>Cr(OH)₃</div> <div>Cr₂O₃</div> <div>Cr⁰ (Metal)</div>
フッ化浴	<div>Cr(OH)₃</div> <div>Cr₂O₃</div> <div>Cr⁰ (Metal)</div>	<div>Cr(OH)₃</div> <div>Cr₂O₃</div> <div>Cr⁰ (Metal)</div>	<div>CrOOH</div> <div>Cr₂O₃</div> <div>Cr⁰ (Metal)</div>
ケイフッ化浴	<div>CrOOH</div> <div>Cr₂O₃</div> <div>Cr⁰ (Metal)</div>	<div>CrOOH</div> <div>Cr₂O₃</div> <div>Cr⁰ (Metal)</div>	<div>CrOOH</div> <div>Cr₂O₃</div> <div>Cr⁰ (Metal)</div>

図 5 各種条件の XPS 結果から推定されるクロメート皮膜の模式図

ることが分かった。

Cr₂O₃ 化合物は、耐熱性、耐薬品性が良好なことが知られている。一方、表面に Cr(OH)₃ が多く存在すると水洗基の影響で撥水性が劣ると推定される。このようなクロム化合物の特性差がニッケル–クロムめっき皮膜の耐食性に影響を与えていると推測される。

一方、クロムめっきの析出効率向上のために添加されているフッ化物イオンやケイフッ化イオンは、めっき時に形成される Cr₂O₃ 皮膜を除去することで析出効率を改善するとされている。サージェント浴とフッ化浴、ケイフッ化浴を比較するとサージェント浴の皮膜表面に Cr₂O₃ 層は厚く、上記の説を支持している。

5. おわりに

ニッケル–クロムめっきの耐食性を議論する時にクロメート皮膜組成が重要であることを示した。そして、クロムめっき浴種とめっき後の後処理方法においてクロメート皮膜組成が変化することを示し、最表層に Cr(OH)₃ を形成したクロメート皮膜は耐食性が劣化することも示した。

(Received March 30, 2018)

文 献

1) 前田重義; 金属表面技術, 31, 404 (1980).