素材加工上のニッケル電着層と耐食性[†]

永井淑晴*・杉山卓之輔*・柳原 護*

斉藤昭三*・矢作充由*

Corrosion Resistance of Substrate Plated with Bright Nickel Deposit

Studies on Essential Factors on Properties of Bright Nickel Plating (Part 5)

Yoshiharu NAGAI, Takunosuke SUGIYAMA, Mamoru YANAGIHARA,
Shozo SAITO and Mitsuyuki YAHAGI

Microscopic observation, measurement of hardness, CASS and EC tests, and measurement of corrosion potential were conducted to examine the effects of polishing, tension, bending, and welding of substrates for the specimens plated with bright nickel deposit.

The results obtained were as follows :

- 1) Corrosion resistance was lower with the increase in surface roughness of the substrate and the effect was greater with the decrease in thickness of plated layer.
- 2) The electrodeposited surface was rougher in the initial stage of deposition when the original substrate surface was rougher and the effect was greater with the increase in current density.
- 3) The tension of the substrate had little effects on electrodeposited layer and corrosion resistance.
- 4) On bending of the substrate, a few rough points were observed in the initial stage of deposition. Non-uniform distribution of hardness was revealed on account of the bending deformation in parts, by which corrosion resistance was lowered.
- 5) The defects in welding of the substrates had effects on corrosion pattern.

As mentioned above, the treatments of substrate in plating works had little effects on corrosion resistance. Whereas, combination of unsatisfactorily controlled factors such as defects in current density, purity of solution, and brighteners seemed to have greater effects on corrosion resistance.

1. 緒 言

メッキにおいて、電解条件および素材は電着された金属の析出状態あるいは耐食性の優劣に影響をおよぼすと言われている。電解条件については今まで数多くの報告がなされている。また前報までにおいては、最適電解条件の選定、光沢剤の種類、不純物および分解生成物などの耐食性に影響をおよぼすと考えられる諸要因について検討してきた。素材については、今まで電着層の初期の段階では素地金属の影響を受けることが述べられている^{1),2)}。また R. Doty³⁾ は素材加工が光沢ニッケル電着層の析出状態および耐食性に影響をおよぼしているこ

とを報告している。しかしながら、素材加工が一般にメッキされた品物の耐食性におよぼす影響力については、あまり明らかでない。

本報では各種の素材研摩加工の表面状態の相違、引張り、曲げおよび溶接加工による表面状態や形状変化が、光沢ニッケルクロムメッキの性状および耐食性にどのように影響するかについて検討した。

2. 実験方法

2-1 試験片作成および電着条件

A 素材研摩加工；厚サ 1.5mm の冷間圧延鋼板 5 cm × 10 cm を以下の方法で研摩し、加工表面のアラサは小坂研究所製触針式仕上面検査機によって測定した。

○バフ研摩…#150, #180, #250, #320のエメリーで研摩したもの、および油性研摩剤を用いて鏡面仕上げしたもの5種類。

○電解研摩…#180のバフ研摩試片について、リン酸、無

[†] 光沢ニッケルメッキの性状におよぼす主要因の研究 (第5報)

前報(第4報)：金属表面技術, 21, 171 (1970)

* 静岡県工業試験場(静岡市駒形通), The Industrial Research Institute, Shizuoka Prefecture.

第1図 メッキ槽中での試片配置

水酢酸液を用いた谷口氏の方法⁴⁾により約10min間研摩した。

○化学研摩…#180のパフ研摩試片について、市販の化学研摩剤⁵⁾で処理を行なった。

B. 引張り加工; パフにより鏡面仕上げした厚サ2.5mmのSPN1材を万能試験機で引張った後、マイクロカッターで両端を切り電着表面が5cm×10cmとした。この試片の残留応力はクロムのK_α線を使ってFe(211)面について測定したところ、ヒズミ線の部分は-0.9kg/mm²、無ヒズミ線の部分は-8~-11kg/mm²であった。

C. 曲ゲ加工; パフにより鏡面仕上げした厚サ5mmのSS34材を万能試験機で曲ゲ角が120°になるようにした。この試片の残留応力はBと同様の方法で測定したところ、曲ゲ部についての曲ゲ方向では、-8kg/mm²、曲ゲに直角方向では+6kg/mm²であった。

引張りおよび曲ゲ加工の影響は熱処理をし、加工時の応力をなくした標準試片との比較によって調べた。

D. 溶接加工; 某社製オートバイマフラーの溶接部分を試片とした。

メッキの工程は、加熱脱脂—水洗—10wt% シアン化ナトリウム浸セキ—水洗—10wt% 硫酸浸セキ—水洗—光沢ニッケルメッキ—水洗—クロムメッキ—水洗で行なった。

光沢ニッケルの電着条件は、硫酸ニッケル240g/l、塩化ニッケル40g/l、ホウ酸40g/l、pH 4.2±0.2、液温50±1℃である。この液を低電流密度電解、活性炭処理したものを用い、光沢剤は1.5ナフタリン・ジスルホン酸ナトリウム5g/l、2ブチン1・4ジオール0.2g/l

第2図 素材研摩加工上の光沢ニッケルメッキのCASS試験および腐食電位

第3図 素材研摩加工によるEC試験

を用いた。

クロムの電着条件は、クロム酸250g/l、硫酸2.5g/l、三価クロム2~3g/l、液温50±1℃、電流密度15A/dm²、メッキ時間1min30sで行なった。

メッキ槽は5lの水槽を使用し、治具は既報⁶⁾に記載したものを使用した。ニッケルメッキ液は試片4枚ごとに取り変えた。第1図は各種加工試片のメッキ槽中での配置図である。

1) エメリー #150研摩, 電流密度6A/dm² 2) エメリー #320研摩, 電流密度2A/dm² 3) エメリー #150研摩, 電流密度2~3A/dm²

写真1 素材研摩加工上の電着層の断面(×500)

第4図 電着層の顕微鏡観察およびカタサ測定部分

2-2 耐食性試験

2-2-1 CASS試験

東洋化学工業製 CASS ER II型装置を使用し、JIS D 0201の条件のもとに耐食性試験を行なった。判定方法はレーティングナンバー（以下 R. N. と記す）で表わした。

2-2-2 EC試験

柳本製ポテンシオスタット V 8—0710 EC型を使用し、GM規格の条件のもとに耐食性試験を行なった。腐食の測定に使用した面積は3 cm×4 cmで残りをビニルコーティングした。電解条件は硝酸ナトリウム 10 g/l、塩化ナトリウム 1 g/l、濃硝酸 5 ml/l、オルト・フェナントロリン塩酸塩 1 g/l、飽和甘コウ電極電位 +0.3 V、最大電流密度 3.3 mA/dm² である。

2-2-3 腐食電位測定

腐食電位測定は CASS 試験と同一条件でメッキしたものについて、クロムメッキを塩酸でハク離した後、既報⁷⁾の方法で行なった。

3. 実験結果

第2図は素材研摩加工上の光沢ニッケルメッキの CASS 試験および腐食電位を測定した結果である。CASS 試験は各種加工した素材表面に電流密度 3 A/dm² で光沢ニッケル 20 μ つけた後、クロムメッキしたものである。このときの腐食時間は16 hであり、R. N. の評価は4枚の試料平均したものである。この結果、素材アラサが大きくなるにつれて耐食性は低下している。腐食電位については、素材アラサが大きくなるにつれて腐食電位は低くなっているが、化学および電解研摩はそれに比較しやや高くなっている。

第3図はエメリー #320, #150 で研摩した素材に光沢ニッケルメッキ 10 μ つけた後の EC 試験結果である。素材アラサが大きいと電流密度の相違により腐食に要する時間に影響が認められる。

写真1は素材アラサと電流密度の相違による光沢ニッケルメッキの断面写真である。観察方法は第4図に示し

第5図 引張りおよび曲ゲ加工上の光沢ニッケル電着層のカタサ (荷重: 50g)

第6図 素材加工による CASS 試験

ような斜め断面部分である。腐食液は硝酸(1):酢酸(1)を使用した。写真1の1)はエメリー #150研摩の素材に 6 A/dm² の電流密度でメッキした断面である。これより電着層の析出状態は層状になっており、初期の電着層は粗雑になっているが、電着層が厚くなるにつれてその粗雑さが少なくなり、光沢ニッケルのレベリング作用が認められる。写真1の2)はエメリー #320研摩の素材に 2 A/dm² の電流密度でメッキした断面である。これより電着層には層状析出が認められず、初期の電着層には粗雑さがほとんど認められない。写真1の3)はエメリー #150研摩の素材に最初 2 A/dm²、後に 3 A/dm² の電流密度でメッキした断面である。これより初期の電着層には粗雑さがほとんど認められない。3 A/dm² の電流密度で層状析出が認められる。

各種加工部における電着層の性状を調べる方法として

1) ヒズミ線部

2) 無ヒズミ線部

写真2 引張り加工の電着層の断面 (×500)

1) 平面部

1) 平面部

2) 曲ゲ部(標準試片)

2) 曲ゲ部

写真3 曲ゲ加工の電着層の断面 (×500)

写真4 溶着金属の腐食断面 (×120)

カタサ分布を測定した。

第4図、第5図は引張りおよび曲ゲ加工した試片に、電流密度 3 A/dm^2 で約 50μ の光沢ニッケルメッキを行なった試片の電着層の断面における顕微鏡観察、カタサ測定部分およびその測定値を示したものである。引張り加工した試片では①のヒズミ線部と②の無ヒズミ線部にほとんど相違が認められない。曲ゲ加工した試片では熱処理の有無にかかわらず曲ゲ部が平面部よりかなり硬い値を示している。

第6図は引張りおよび曲ゲ加工した試片に 10μ の光沢ニッケルメッキをつけた後、クロムメッキをし、CASS試験をした結果である。引張りおよび曲ゲ加工した

試片はともにそれぞれの標準試片と比較するとわずかに耐食性が低下している。

写真2は引張り加工した試片に光沢ニッケルメッキをつけた後の電着層の断面である。1)のヒズミ線部と2)の無ヒズミ線部にほとんど相違が認められない。写真3は曲ゲ加工した試片に光沢ニッケルメッキをつけた後の電着層の断面である。1)の平面部と2)の曲ゲ部の電着層についてみると、2)のほうの初期の電着層にわずかの粗雑さが認められるけれども、標準試片の2)のほうにはその粗雑さが認められない。

写真4は溶接加工部のCASS試験結果の断面における腐食状態を示す。これよりメッキ層に沿って溶着金属

第7図 素材研摩加工によるアラサの形状

の腐食が広がっている。

4. 考 察

素材研摩加工の相違による耐食性については、CASS試験の結果からみると、光沢ニッケルメッキ 20 μ までは素材アラサが大きくなるにつればほぼ比例して劣っていることを示している。そこで光沢ニッケルメッキ上の腐食電位についてみると、素材アラサが大きくなるにつれて卑な値を示している。高沢、大谷ら⁸⁾は各種素材加工上の電極電位は素材アラサが大きくなるにつれて卑な値を示すことを報告している。腐食電位はクロムメッキハク離後の測定のために既報⁷⁾と比較し、全般により貴な値となったと考えられる。第2図より電解および化学研摩の腐食電位はバフ研摩の素材アラサに相当する電位よりやや貴な値となっている。その一因には素材アラサの形状の相違が考えられる。第7図のようにエメリー #320 研摩ではアラサの凹凸が鋭角であるのに比較し、電解および化学研摩ではアラサの凹凸はまるくなっており、微視的な一部分についてはほとんどアラサのあまりない表面と同じ状態に相当するからだと考えられる。

素材アラサについては以下に述べる結果から初期の電着層の粗雑化に影響し、耐食性を低下させる一原因となっていると考えられる。すなわち、

イ) 光沢ニッケルメッキの電着層の断面は、素材アラサ大、電流密度大では初期の析出状態が粗雑である。またこのことは、各種素材研摩加工した試片に光沢ニッケルメッキを電流密度 3 A/dm² で 10 μ つけた後、クロムメッキしたもののフェロキシル試験では、素材アラサが大きくなるにつれてピンホールが多く発生している。光沢ニッケル 20 μ では素材アラサの相違によるピンホールの発生がほとんど認められないことからわかる。

ロ) EC試験では、素材アラサが大きいと腐食に要する時間に影響が認められる。

さらに素材アラサによって生ずる光沢ニッケルメッキの密着性およびクロムメッキにおよぼすクラック発生⁹⁾などの影響も耐食性を低下させると考えられる。

引張り、曲げ、圧縮および溶接加工などの素材加工による電着層の性状におよぼす影響は加工によって生じる残留応力、結晶構造の変形および変質層などの因子が考えられる。本実験では、引張りおよび曲げ加工によるそれらの影響についてニッケル電着層の断面観察やカタサ測定を行なって検討した結果、引張り加工

工についてはその影響がほとんど認められないが、曲げ加工については、標準試片と比較し2)の曲げ部の初期の電着層にわずかの粗雑さが認められた。しかし素材加工により生じた残留応力があり大きくなかったことや、数多くの文献¹⁰⁾などに述べているように、光沢ニッケルメッキでは光沢剤などの結晶構造に対する妨害作用が強く、素材の結晶の配向性をあまり強く受けつけないなどの報告¹¹⁾からも、それが素材加工により生じた表面状態の影響のみとは認めがたい。

また光沢ニッケル 10 μ におけるCASS試験については、標準試片と比較し多少耐食性が低下しているが、R. N. の判定方法から考えると有意差があるとは認めがたい。次に素材加工によって生じる、形状の変化および表面の粗雑化などが考えられる。メッキ槽内では部分的形状の変化に伴って、電流密度分布が不均一となる。そこで、第6図の曲げ加工試片のカタサについてみると、平面部と曲げ部に 100 Hv の相違があり、大きい値で 700 Hv になっている。なお標準平板試片でのカタサは 550 Hv 前後であった。またこのようなカタサについては¹²⁾、光沢剤の種類や量によりかなり影響するので、それらが同一条件であっても曲げ加工のような形状の変化のあるものは、その電着層のカタサはかなりのバラツキがあると考えられる。またこれらのバラツキは、光沢剤のイオウおよび窒素の析出量の相違によると考えられる。写真5は曲げ加工試片上の光沢ニッケル電着層にクラックが発生している。光沢ニッケルメッキのクラックについては、多くの報告^{13)~17)}がなされており、カタサまたは電着応力はクラックに直接関係がないと言われて

写真5 曲げ加工の電着層のクラック (×120)
(なかの写真は ×500)

第8図 各要因間の耐食性のおよぼす影響力の比較

いるが、このような形状の変化のあるものは、不均一なカタサ分布状態および光沢ニッケルの引張り応力の影響が伴ってクラックが発生しやすくなり、耐食性を低下させる原因となると考えられる。

溶接加工の耐食性におよぼす影響については、溶着金属と母材との材質の相違、加工部周辺のヒズミ、溶着金属の結晶ヒズミ、表面の粗雑さなどが考えられる。CASS試験の結果からみると、溶着金属表面の粗雑さが耐食性に大きく影響すると考えられる。また溶着金属は母材と比較し、かなり腐食されやすい状態となっている。

5. 結 論

素材加工上に光沢ニッケルクロムメッキを行なった場合の電着層の性状および耐食性について検討した結果は次のとおりである。

1. 素材アラサが大きくなるにつれてほぼ比例して耐食性は低下し、またその影響はメッキが薄いほど大である。
2. 素材アラサが大きいと初期の電着層の析出状態が粗雑になり、またその影響は電流密度が大きいほど大である。
3. 素材の引張り加工は電着層の析出状態および耐食性にあまり影響がない。
4. 素材の曲げ加工はわずかに初期の電着層の析出状態に粗雑さを認める。また曲げ加工による形状の変化は電着層に不均一なカタサ分布状態を示し、そのためクラックが発生しやすく、耐食性を低下させる原因となる。
5. 溶接加工は溶着金属の表面の粗雑さが耐食性に影響する。

(1970—3—30 受理)

(昭和42年11月, 第36回および昭和43年11月, 第38回, 本協会学術講演大会にて一部発表)

文 献

- 1) R. Subramanian, C. Balasingh & B. A. Sheno, Metal Finishing, 65, [3], 67, [4], 54, [5], 58, [6], 101 (1967)

- 2) 内田, 現場パンフレット, [6], 38 (1969)
- 3) R. Doty, Plating, 53, 1105 (1966)
- 4) 田島, 電解研磨と化学研磨, 50 (1963, 産業図書)
- 5) 三菱江戸川化学(株), C. P. P.
- 6) 筆者ら, 本誌, 21, 113 (1970)
- 7) ク, ク, 20, 558 (1969)
- 8) 松永, 表面測定, 158 (1962, 誠文堂)
- 9) J. K. Dennis, Trans. Inst. Metal Finishing, 43, 84 (1965)
- 10) 川合, 本誌, 17, 52 (1969)
- 11) 木下ら, ク, 18, 11 (1967)
- 12) 小西, ク, 12, 47 (1961)
- 13) 加瀬, ク, 11, 259 (1960)
- 14) ク, ク, 12, 53 (1961)
- 15) 小西, ク, 11, 273 (1960)
- 16) ク, ク, 11, 677 (1960)
- 17) ク, 現場パンフレット, [2], 2 (1968)

総 括

- 1) 高電流密度部分と低電流密度部分には腐食減量に差がある。実際には同一品物表面上での電流密度のバラツキが耐食性に影響をおよぼす (第1報参照)。
- 2) 電流密度と総ニッケル濃度とは交互作用があり耐食性に影響をおよぼす。光沢剤の種類は耐食性のバラツキを大きくし、この添加量の増加は耐食性を低下させる (第2報参照)。
- 3) 有機不純物および金属不純物は耐食性のバラツキを大きくする。しかし、それらは耐食性に直接影響をおよぼさない。したがってピンホール、クロムのつきまわりおよび外観などに影響をおよぼさない範囲内で管理すればよい (第3～4報参照)。
- 4) 素材研磨アラサは電着層の性状および耐食性に影響をおよぼす。曲げ加工は電着層の性状を不均一にし、クラックを発生させやすい。溶接加工は溶着金属の表面の粗雑さが耐食性を低下させる (第5報参照)。

以上に述べた事項が実際のメッキ作業においてどの程度の因子として耐食性に影響するか、前報までの結果と比較検討してみると第8図のようになる。この図のように耐食性の評価は各要因間の耐食性におよぼす影響力の相違の総合的比較によって表わされる。そこで素材加工と耐食性については、メッキ膜厚および手法、または光沢剤の量および種類などの方が耐食性におよぼす影響力は大きく本実験よりおのおのの要因の条件を一定にした場合素材加工そのものによるその影響力はかなり小さいものになると考えられる。ところが実際のメッキ作業においては、素材加工表面の粗雑なもの、形状の複雑なものは電流密度、液の清浄度および光沢剤の量などの管理の不徹底から、これら1つまたは複数の要因が組合わせ要因となって、耐食性におよぼす影響力がかなり増大するものとする。