研 究

クエン酸塩浴からのコバルトメッキを用いた 装飾メッキの耐食性[†]

永井淑晴*・杉山卓之輔*・柳原 護*・斉藤昭三*・矢作充由*

Corrosion Resistance of Decorative Platings Deposited from Cobalt Citrates

Studies on Improvement in Corrosion Resistance of Decorative Platings from Cobalt Baths with Insoluble Anode (Part 6)

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

CASS and corrodokote tests on a decorative plating containing an intermediate cobalt layer from citrates were conducted to examine its high corrosion resistance processes.

Following conclusions were drawn :

- (1) Corrosion surroundings had effects on the formation of small blisters.
- (2) The electrode potential between each two plating layers had effects on the formation of small blisters under definite surroundings.
- (3) The undercoating of cobalt layer should be electrochemically nobler than the bright nickel.
- (4) The preferred processes for high corrosion resistance of decorative platings were as follows :
Cu……Co……bright Ni……regular Cr
Cu……semi-bright Ni……Co……bright Ni……regular Cr and their modifications.

1. 結 言

コバルトメッキを中間犠牲層とする装飾メッキの耐食性向上をはかる場合の重要な要因は、コバルトメッキと銅メッキ、コバルトメッキと光沢ニッケルメッキの間の電位構成にあることを第2報¹⁾、第5報²⁾で検討した。

すなわち、コバルトに中間犠牲層としての効果を発揮させるためには、コバルトメッキの電位が少なくともニッケルメッキおよび銅メッキのそれよりも卑であることが必要条件となり、さらには、か酷な腐食条件において、腐食の進行過程において発生する微小フクレを防止して外観を保持するためには、コバルトの空気飽和の CASS 溶液中での自然電極電位が -300mV よりも貴であり、光沢ニッケルメッキの電位 -200mV よりも卑であることが必要で、このための添加剤としてスルファミン酸ア

ンモニウムおよび2・ブチン1・4 ジオールの使用が効果的であること、またコバルトメッキの電位が光沢ニッケルメッキの電位に接近しすぎるとコバルトによる防食効果はほとんど期待できないことが前報の結果において推定された。

本報では、第4報³⁾におけるクエン酸塩浴の組成、電着条件および第2報¹⁾、第5報²⁾の電池構成の実験結果をもとに、クエン酸塩浴からの電着コバルトを利用した場合の装飾メッキの耐食性について、加速腐食試験によ

第1表 コバルトメッキ液組成

浴	I	II
成 分		
硫酸コバルト	0.6M/l	0.6M/l
クエン酸ナトリウム	0.7 ㄱ	0.7 ㄱ
スルファミン酸アンモニウム	10 g/l	4 g/l
2・ブチン 1・4ジオール	0.1 ㄱ	0.1 ㄱ
pH	5.5	6.0
陽 極	SUS 27 ステンレス鋼	

[†] 不溶性陽極を用いたコバルトメッキによる装飾メッキの耐食性向上に関する研究(第6報); 前報(第5報): 金属表面技術, 23, 257 (1972)

* 静岡県工業試験場(静岡県静岡市駒形通り5-9-3)
The Industrial Research Institute, Shizuoka Pref.

注) pH は水酸化ナトリウムにて調整

り検討した。

2. 実験方法

2-1 浴組成と試験片の作成方法

クエン酸塩浴コバルトメッキ液は前報までの結果により、微小フクレを抑制できるとされる第1表のような浴組成を用いた。表中I浴はCASS試験の試験片の作

成に、II浴はコロドコート試験の試験片の作成にそれぞれ用いた、コバルト以外のメッキ液組成は第3報⁴⁾に用いたものと同じである。

素材はSPC1鋼板0.5×50×100mmを片面最終#320パフ仕上げしたものを用いた。

電着操作は均一な膜厚分布が得られるよう考案した特殊治具⁵⁾を使用した。

第2表 多層メッキの組み合わせおよび電着条件 (CASS試験用試料)

No.	メ ッ キ 工 程 ・ 条 件							
1	Cu St. B・Ni	5 A/dm ² , 3 A/dm ²	1 min → A・Cu 5 min → F.C・Ni ⁶⁾	4 A/dm ² , 3 A/dm ²	18min → Co 1 min → Cr	3 A/dm ² , 25A/dm ²	5 min → 1 min	
2	Cu St. B・Ni	5 A/dm ² , 3 A/dm ²	1 min → A・Cu 5 min → F.C・Ni	4 A/dm ² , 3 A/dm ²	18min → Co 1 min → Cr	3 A/dm ² , 25A/dm ²	5 min → 1 min	
3	Cu St. B・Ni	5 A/dm ² , 3 A/dm ²	1 min → A・Cu 10min → F.C・Ni	4 A/dm ² , 3 A/dm ²	18min → Co 1 min → Cr	3 A/dm ² , 25A/dm ²	5 min → 1 min	
4	Cu St. B・Ni	5 A/dm ² , 3 A/dm ²	1 min → A・Cu 5 min → F.C・Ni	4 A/dm ² , 3 A/dm ²	18min → Co 1 min → Cr	3 A/dm ² , 25A/dm ²	10min → 1 min	
5	Cu St. B・Ni	5 A/dm ² , 3 A/dm ²	1 min → A・Cu 5 min → Cr	4 A/dm ² , 25A/dm ²	18min → Co 1 min	3 A/dm ² , 25A/dm ²	5 min → 1 min	
6	Cu St. B・Ni	5 A/dm ² , 3 A/dm ²	1 min → A・Cu 5 min → Cr	4 A/dm ² , 25A/dm ²	18min → Co 1 min	3 A/dm ² , 25A/dm ²	10min → 1 min	
7	(a) Cu St. S・Ni (b) 上記工程中酸性銅メッキなし	5 A/dm ² , 3 A/dm ²	1 min → A・Cu 10min → B・Ni	4 A/dm ² , 3 A/dm ²	18min → Co 5 min → Cr	3 A/dm ² , 25A/dm ²	5 min → 1 min	
8	Cu St. Co	5 A/dm ² , 3 A/dm ²	1 min → A・Cu 5 min → B・Ni	4 A/dm ² , 3 A/dm ²	18min → S・Ni 5 min → Cr	3 A/dm ² , 25A/dm ²	10min → 1 min	
9	(a) Cu St. Co (b) 上記工程中コバルトメッキ	5 A/dm ² , 3 A/dm ²	1 min → A・Cu 5 min → Cr	4 A/dm ² , 25A/dm ²	18min → B・Ni 1 min	3 A/dm ² , 25A/dm ²	10min → 1 min	
10	(a) Cu St. Co (b) 上記工程中コバルトメッキ	5 A/dm ² , 3 A/dm ²	1 min → A・Cu 5 min → Cr	4 A/dm ² , 25A/dm ²	18min → S・Ni 1 min	3 A/dm ² , 25A/dm ²	10min → 1 min	
11	Cu St. B・Ni	5 A/dm ² , 3 A/dm ²	1 min → A・Cu 10min → Co	4 A/dm ² , 3 A/dm ²	18min → S・Ni 5 min → Cr	3 A/dm ² , 25A/dm ²	10min → 1 min	
12	S・Ni Cr	3 A/dm ² , 25A/dm ²	10min → B・Ni 1 min	3 A/dm ² , 25A/dm ²	10min → Co 1 min	3 A/dm ² , 25A/dm ²	5 min → 1 min	
Std. 1	S・Ni Cr	3 A/dm ² , 25A/dm ²	14μ → T・Ni 0.1μ	3 A/dm ² , 25A/dm ²	1 μ → B・Ni 1 μ	4 A/dm ² , 25A/dm ²	6 μ → 1 μ	

注) Cu St. ; 銅ストライクメッキ A・Cu ; 酸性銅メッキ S・Ni ; 半光沢ニッケルメッキ
T・Ni ; トリニッケルメッキ B・Ni ; 光沢ニッケルメッキ F.C・Ni ; 6)
Cr ; 慣用クロムメッキ

メッキ槽はクロムメッキの場合は容量5 l, その他は2 lのグリフィンビーカーを用いた。

前処理は前報までの場合と同じである。

2-2 各種メッキ手法と電着条件

CASS試験に供する試験片はつぎのような条件で作成した。コバルトメッキ層を銅—ニッケル—クロムメッキあるいは二重ニッケルメッキの種々の位置に中間層としてメッキを行なった。メッキ手法および電着条件は第2表に示す。

コロドコート試験に供する試験片はつぎの条件で作成した。銅—コバルト—ニッケル—クロムメッキにおいてクロムを除く各メッキ層の厚さを変化させた。その電着条件は第3表に示すとおりである。

2-3 耐食性試験

腐食試験機は東洋理化工業製 CASSER—II型を2台用い、それぞれ CASS 試験用、コロドコート試験用に用いた。JIS—D—0201 にしたがって試験を行ない、CASS試験およびコロドコート試験とも、腐食状態の判定は赤サビについてのみレイティングナンバー（以

下、R. N. と略記）で評価し、微小フクレあるいは外観の変化については別途判定した。なお腐食試験結果は試験の3枚の平均値をとった。

第2表の多層メッキの組み合わせ試料については、合計の平均膜厚21 μ の三重ニッケルメッキを比較対照試料として1サイクルを腐食時間16hとする5サイクルのCASS試験を行ない各サイクルごとに判定した。

第3表の多層メッキの組み合わせ試料については、銅—二重ニッケルメッキを比較対照試料とした。

3. 実験結果および考察

3-1 CASS試験による場合

電着コバルトを中間層とする多層メッキの組み合わせの異なる場合の CASS 試験の結果は第4表に示すとおりである。コバルトが防食効果を持っていると考えられる組み合わせは、No. 1 から No. 4 までの銅—コバルト—ニッケルメッキに F. C. ニッケル⁶⁾ による微小多孔性クロムメッキを併用した場合、No. 5 および No. 6 の銅メッキ上にコバルト—ニッケル—クロムメッキを施した場合、および No. 8 の半光沢ニッケルメッキ上にコバルト—ニッケル—クロムメッキを施した場合である。半光沢ニッケル、光沢ニッケルにかかわらずクロムメッキとニッケルメッキの間にコバルトメッキを電着した場合には、ニッケル—クロムメッキの場合よりもコバルト腐食速度が速く、腐食孔が大きくなりやすい、ニッケル層まで腐食が達した場合にはニッケル面の露出が生じるのでコバルトの防食効果はないものと判定した。

No. 7 (b) のコバルトを最下層に用いた場合には、コバルトが銅よりも貴でニッケルよりも卑であるからまったく効果が得られなかったものと考えられる。No. 7 (a) は半光沢ニッケルとの電位の差が大きすぎるものと推定される。

腐食にともなう微小フクレの発生はコバルトメッキ浴に添加剤を含まない No. 1 の場合に認められ、これは前報の結果によると添加剤を含むものに比べて、コバルトメッキが卑であり、光沢ニッケルおよび銅との電位差が大きくなったためと考えられる。

つぎに No. 1 から No. 12 までについて比較試料とした。標準三重ニッケルメッキ Std. 1 のプロセス（以下、すべての実験No. についてプロセスと略称する）とプロセス面において比較すると、No. 1 のプロセスでコバルトメッキ液に添加剤を含まない場合は、標準の三重ニッケルメッキと同等の R. N. を示すにもかかわらず目視では認めにくい微小フクレが発生した。しかし添加剤を加えた No. 2 以下のプロセスでは、コバルトを銅と光沢ニッケルの間にサンドウィッチする手法において、特徴的に発生する微小フクレを認めなかった。No. 2 プロセ

第3表 多層メッキの組み合わせおよび電着条件
(コロドコート試験用試料)

工程 D _K No.	A・Cu	S・Ni	Co	B・Ni	Cr
	4A/dm ²	2A/dm ²	2A/dm ²	3A/dm ²	20A/dm ²
Std. 2	18min (15 μ)	15min (5 μ)	—	5min (3 μ)	
13	18 $\times$	15 $\times$	7min 30s (2 μ)	5 $\times$	
14	18 $\times$	10 $\times$	7min 30s	5 $\times$	
15	18 $\times$	5 $\times$	7min 30s	5 $\times$	
16	18 $\times$	2 $\times$	7min 30s	5 $\times$	
17	18 $\times$	—	15min	15 $\times$	1min 30s
18	18 $\times$	—	15 $\times$	10 $\times$	(0.1 μ)
19	18 $\times$	—	15 $\times$	5 $\times$	
20	18 $\times$	—	12 $\times$	10 $\times$	
21	18 $\times$	—	3 $\times$	10 $\times$	
22	5 $\times$	—	15 $\times$	10 $\times$	
23	10 $\times$	—	15 $\times$	10 $\times$	
24	13 $\times$	—	15 $\times$	10 $\times$	

注) 銅ストライクはすべての試片について

5 A/dm² 1 min 行なった。

スは No. 1 プロセスに F. C. ニッケルメッキを入れたものであり、No. 3 プロセスは No. 2 プロセス中光沢ニッケルメッキの厚さを No. 2 の 2 倍 (約 7μ) の場合であるが、耐食性は三重ニッケルメッキに近いものであり、ニッケル膜厚の増大の影響はほとんど認められず、むしろ 3 サイクル以上では光沢ニッケルメッキ厚サの厚いほうが耐食性は低下する結果を示している。また F. C. ニッケルを併用したこのプロセスは加速腐食試験では、グルコン酸塩浴からのコバルトメッキを用いる場合と同様良好な耐食性を示した。さらに No. 4 プロセスでは、F. C. ニッケル併用プロセスにコバルト層の厚さを増大させているが、No. 2 および No. 3 プロセスのコバルトメッキ約 3μ を用いた手法に比べて、耐食性はそれほどよくならないことを示している。

No. 5 および No. 6 プロセスは銅—コバルト—光沢ニッケル—クロムメッキ手法で、No. 6 プロセスのコバルトメッキ厚サは、No. 5 のそれに比べて約 2 倍 (6μ) で F. C. ニッケル併用の場合と違いコバルト層の厚サの増大が耐食性向上に寄与することを示している。

第 4 表 CASS 試験結果

No.	腐 食 時 間 h					コバルトによる防食効果	腐食にともなう微小フクレの有無	プロセス比較
	16	32	48	64	80			
1	10	9.8	9.5	8.5	8.2	○	有	悪
2	9.8	9.8	8.8	8.0	8.0	○	無	普
3	10	9.6	8.8	6.8	6.8	○	無	普
4	10	9.8	8.5	8.2	8.0	○	無	普
5	10	10	9.2	7.8	7.5	○	無	普
6	10	10	10	10	10	○	無	良
7(a)	10	9.0	5.8	3.5	3.5	×	無	悪
7(b)	9.7	7.3	4.8	2.8	2.8	×	無	悪
8	10	10	10	9.3	9.2	○	無	良
9(a)	10	9.7	8.5	7.0*	7.0*	×	* ニッケル面の露出したもの	悪
9(b)	10	10	9.7	9.2*	9.0*	×		
10(a)	10	9.0	8.7	8.0*	8.0*	×		
10(b)	9.7	9.5	9.0	8.0*	8.0*	×		
11	10	9.5	8.5*	8.0*	7.5*	×		
12	10	10	9.3*	8.5*	8.3*	×		
Std. 1	10	10	9.8	9.5	8.8	—	—	—

注) コバルトによる防食効果；○印 効果あり ×印 効果なし

本実験プロセス中、もっともすぐれた耐食性を示しており、標準の三重ニッケルよりも耐食性は良好な結果を示した。

さらに良好な耐食性を示す手法として、No. 8 のプロセスがある。この手法は、コバルトメッキ層を三重ニッケルメッキのトリニッケル層の代用として使用した場合にあたり、ニッケルの節減効果は大きいが生産技術的にみると工程への組み込むさいに、とくにコバルトとニッケル間のバイポーラ現象をいかに防止するか、あるいはコバルトメッキ液の光沢ニッケル槽への汲み込みなどの点でやや難点を含んでいる。

No. 7 (a) プロセスは銅メッキ上にコバルトメッキを行なった後、二重ニッケルメッキを施した場合であり、No. 7 (b) プロセスはこれに対して銅メッキ工程を省いた場合である。両プロセスとも 1 ないし 2 サイクルでの耐食性はすぐれているが腐食時間の経過にともなう耐食性の劣下は激しい。

No. 9 (a) から No. 12 までのプロセスはニッケル—コバルト—クロムメッキの形態の多層メッキでいずれも腐食時間の経過にともなう赤サビの発生が少なくにもかかわらず、クロムの孔や割レの欠陥部を通してニッケルよりも卑な電位をもつコバルトの腐食が促進され、R. N. 9 付近にてすでにニッケル面が露出し始め、外観を著しく低下させる。これらのプロセスはともに初期の耐食性効果は良好であるが実用的ではない。

以上の結果からみて、もっとも実用性が高く、コバルトの防食効果を期待できるプロセスとしては、銅—コバルト—光沢ニッケル—クロム、あるいは銅—半光沢ニッケル—コバルト—光沢ニッケル—クロムの 2 つの手法が適していると考えられる。

3-2 コロドコート試験による場合

前記、CASS 試験の結果から実用性の高い 2 つの手法を選択して第 3 表に示される銅メッキ上に二重ニッケルメッキを行なったもの (Std. 2) を比較対照試料として、三重ニッケルメッキのトリニッケルメッキ層の代

用としてコバルトメッキを使用する場合の耐食性について、半光沢ニッケルメッキ層の厚サの影響を検討した結果は第5表の No.13 から No.16のプロセスに示すとおりである。このプロセスの耐食性は非常に良好で、CASS試験の場合と同様、腐食時間の経過にともなう微小フクレの発生は認めず、また半光沢ニッケルメッキ層の厚サの影響を受けず薄くても耐食性は良好であり、コバルト層の下地に光沢ニッケルメッキよりも貴なメッキ層が存在させることが重要な因子であることがわかる。

第5表中 No.17以下の銅—コバルト—光沢ニッケル—クロムメッキのプロセスでは、コバルト層の防食効果は No.17 から No.21 のプロセスに見られるように、下地銅メッキの厚サが15μを有する場合には有効と思われ、それ以下の厚サの場合には No.22から No.24にみられるように耐食性は低下傾向にある。コロドコート試験の場合には CASS 試験の場合と異なり、このプロセスにおいては微小フクレの発生を2サイクル以上において認め、同一No.の実験における3枚の試験片中でも微小フクレの発生を認めるものと、認めないものなど、また試験片の局部に偏在する場合など一定した結果を示さなかった。このことは腐食環境の影響や電着コバルトとニッケルとの間の電位構成に若干の変化が生じたためと考えられる。

赤サビの発生のみを耐食性の評価基準とする場合に

は、No.17 および No.20のプロセスが良好と思われる。

4. 結 論

クエン酸塩浴からの電着コバルトを中間層とする種々の組み合わせによる多層メッキについて、加速腐食試験による耐食性を検討した結果つぎのことがわかった。

- 1) 腐食にともなう微小フクレの発生は、光沢ニッケル層の電位変化および腐食環境に左右されやすい。
- 2) 微小フクレの防止のためにはコバルト層の下地メッキとして光沢ニッケルよりも貴なメッキ層の存在が必要と思われる。
- 3) 電着コバルトを中間層とする耐食性向上のためのメッキ手法としては、銅—コバルト—光沢ニッケル—クロムメッキ、あるいは銅—半光沢ニッケル—コバルト—光沢ニッケル—クロムメッキの手法またはこれらの変形プロセスが望ましい。

終わりにあたり、本研究にご協力くださいました上村工業株式会社中央研究所の皆様に感謝いたします。

(1972—2—22 受理)

(昭和46年5月、本協会第43回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 筆者ら、本誌、22, 580 (1971)
- 2) 筆者ら、本誌、23, 257 (1972)
- 3) 筆者ら、本誌、23, 199 (1972)
- 4) 筆者ら、本誌、23, 136 (1972)
- 5) 筆者ら、本誌、21, 113 (1970)
- 6) 永井、樽本、松本、本協会第38回学術講演大会要旨集、P.14 (1968)

第5表 コロドコート試験結果

No.	腐 食 時 間 h					コバルトによる防食効果	腐食にともなう微小フクレの有無	プロセス比較
	16	32	48	64	80			
Std. 2	9.5	7.5	5.0	3.0	—	—	—	悪
13	10	10	9.8	9.8	9.5	○	無	良
14	10	10	9.9	9.5	9.0	○	無	良
15	10	9.8	9.6	9.6	9.0	○	無	良
16	10	10	9.8	9.8	9.5	○	無	良
17	10	10	10	9.8	9.5	○	有	普
18	10	9.5	9.0	8.5	7.5	○	有	普
19	10	9.5	9.0	8.0	6.0	○	有	普
20	10	9.8	9.5	9.5	9.0	○	有	普
21	9.8	9.5	9.0	9.0	8.5	○	有	普
22	9.8	9.0	5.0	5.0	—	×	無	悪
23	9.5	5.0	3.0	—	—	×	有	悪
24	9.5	9.5	9.0	5.0	—	×	無	悪