

ニッケルメッキ金属の腐食メカニズムに関する研究

(株)四国総合研究所 化学バイオ技術部 山本 松平
(株)四国総合研究所 化学バイオ技術部 奥田 昌三
(株)四国総合研究所 化学バイオ技術部 濱口 俊明

キーワード： ニッケルメッキ
大気腐食
硫酸イオン
亜硫酸ガス
海塩粒子

Key Words : Nickel plating
Atmospheric corrosion
Sulfate ion
SO₂ gases
Seasalt particles

Study on corrosion mechanism of Nickel plating

Shikoku Research Institute, Inc., Chemical Technology and Biotechnology Department
Shohei Yamamoto, Shozo Okuda, Toshiaki Hamaguchi

Abstract

Nickel-phosphorus plating (Ni-P plating) is anti-corrosive under atmospheric surroundings where are contaminated with such as seasalt particles. But, in an indoor environment, Ni-P plating corrosion was found where the base metal (iron) under the plating was disclosed until a short period (ca. 3 years).

In this study, we investigated the cause of Ni-P plating corrosion in the case. As the results, nickel sulfate hydrates was detected in corrosion products deposited on the plating surface. It suggests that Ni in the plating reacts with sulfate to expose the base iron. In addition, test pieces of Ni-P plating material were adhered with sulfate ions and seasalt particles in the same amount of actual environment. It was confirmed that the test materials with sulfate ions were more quickly corroded than that with seasalt particles.

Therefore, it was estimated that the present-Ni-P plating corrosion was accelerated by sulfate ions adhered on the surface, which was originated from SO₂ gases in the atmosphere.

1. はじめに

ニッケル(Ni)メッキは、大気中の酸素や水分(湿気)などに対し比較的安定なNiを用いて環境遮断することによって、素地の金属を保護する表面処理方法である¹⁾。Niメッキのうち、外部電流の代わりに還元剤として次亜リン酸塩を用いてメッキ被膜を析出させたものを無電解Ni-リン(P)メッキ(以下Ni-Pメッキ)と呼び、P含有率を増加させることで大気中の海塩等に対する耐食性をさらに向上させることができる²⁾³⁾。しかし、海塩等の比較的少ない屋内大気環境下において、短期間の内にこのようなNi-Pメッキが損傷し、素地の金属が腐食するケースがある。

本研究では、その原因と対策の検討のため、実際に腐食が生じたNi-Pメッキ材料の腐食状況観察、化学分析および腐食再現試験を行い、メッキ層の腐食から発錆に至るメカニズムについて実験的に確認した結果を報告する。

2. Ni-Pメッキの発錆原因調査

2.1 供試材料

図-1に、調査に供したNi-Pメッキ部材を示す。外径および長さ約15cmの円筒型の炭素鋼にNi-Pメッキが施されたもので、約3年間の屋内使用により赤錆部を除いた表面全体に赤褐色の錆が生じている。一方、赤錆部は銘板が取り付けられていた箇所ので、大気環境から遮断されていたため錆が生じず、メッキ施工当初の状態が保たれた状態であった。当該部材のうち錆が生じている箇所を発錆部、生じていない箇所を正常部として試験に用いた。

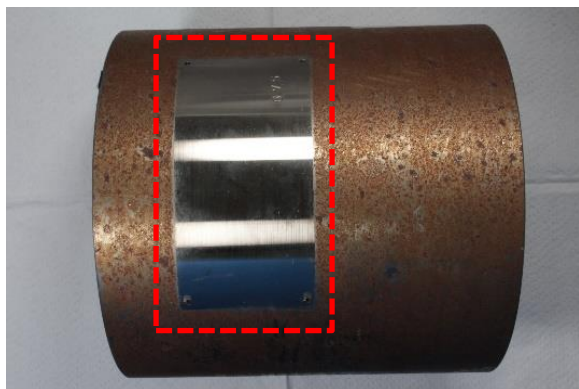


図-1 錆が生じたNi-Pメッキ部材の外観
(赤枠内：錆が生じなかった正常部)

2.2 試験方法

(1) メッキ施工状況調査

当該部材のメッキ施工状況を確認するため、メッキ正常部を切り出し、光学顕微鏡により断面を観察するとともに、蛍光X線(XRF)分析によりメッキ層の膜厚およびP含有率を測定した。また、発錆部と正常部の両方を含む箇所を試験片として切り出し、希硝酸(0.05N)を塗布した綿棒で試験片全体を軽くこすり錆を除去した後、鉄分と反応する試薬を塗布してメッキ欠陥(ピンホール)の有無を検出するフェロキシル試験(JIS H8617)を行った。

(2) 腐食状態の観察

メッキ層の腐食状態を観察するため、メッキ正常部と発錆部それぞれの表面および断面について、光学顕微鏡観察、電子線マイクロアナライザ(EPMA)を用いた電子顕微鏡(SEM)観察およびエネルギー分散型X線分光法(EDX)による元素マッピング(MAP)分析を行った。なお、表面観察時は2.2(1)と同様の手法で錆を除去したものをを用いた。

(3) 腐食生成物の性状分析

メッキ部材表面の腐食生成物(錆)の性状を把握するため、薬さじを用いて部材表面をこすり、回収した腐食生成物について、EDXにより元素組成、X線回折(XRD)法により化学形態の分析を行った。

2.3 試験結果と考察

(1) メッキの施工状況

当該部材に施工されていたNi-Pメッキ層の分析結果を図-2に示す。当該部材では、素地の表面に厚さ約13 μm でほぼ均一にメッキ層が形成され、通常の屋内向け仕様の目安である8 μm 以上⁴⁾が十分に確保されていることから、施工時の膜厚管理は適正に実施されていたと言える。また、メッキ層のP含有率は約10%で、海塩等に対する耐食性が良好とされる9~11%の範囲内にあった²⁾。

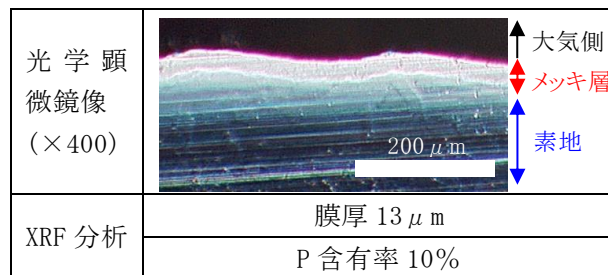


図-2 メッキ性状の分析結果

図-3 にフェロキシル試験によりメッキ欠陥の有無を観察した結果を示す。発錆部では、素地である炭素鋼に含まれる鉄(Fe)と試薬が反応して青色の発色が認められ、メッキ層を貫通した欠陥が生じていた。Ni-P メッキにおいては、素地の状態(表面粗さ等)によって施工時から欠陥が生じる可能性があるが⁵⁾、正常部ではこのような欠陥を示す発色は認められなかった。

以上の結果から、当該部材に対するメッキ処理は適切に施工されており、発錆は設置後の環境に起因したメッキ層の腐食によるものと推定した。

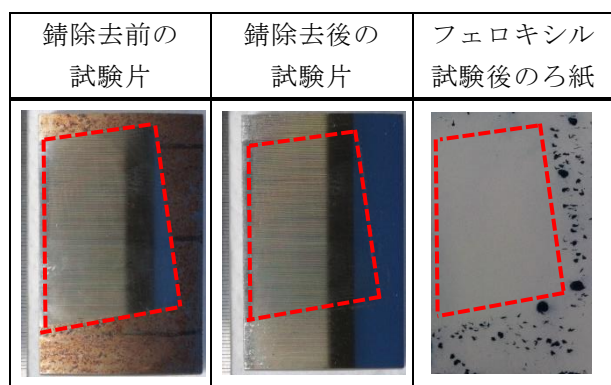


図-3 フェロキシル試験の結果(赤枠内：正常部)

(2) 腐食状態の観察

メッキ正常部と発錆部それぞれの表面のSEM像およびMAP像を図-4に示す。正常部の表面はヘアライン加工による縞模様の他は特に異状は認められないが、発錆部では矢印で示すように局所的にえぐれたような箇所が観察された。当該箇所ではMAP分析においてFeが検出されており、2.3(1)の結果と同様に腐食によりメッキ層に貫通欠陥が生じ、素地の炭素鋼が露出している状態が観察された。

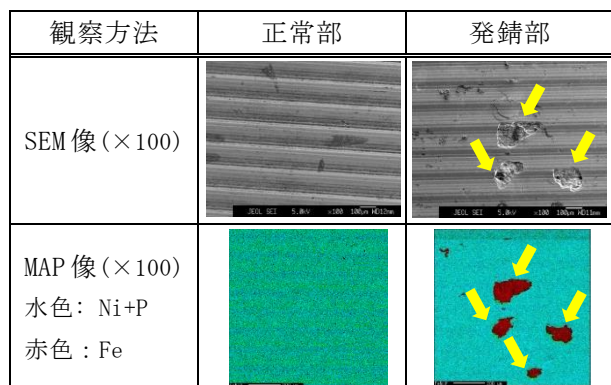


図-4 正常部および発錆部表面のSEM像とMAP像(黄色矢印：メッキ欠陥箇所)

発錆箇所の断面の光学顕微鏡観察結果およびMAP像を図-5に示す。発錆箇所ではメッキ層に亀裂状の欠陥が生じており、その下部の炭素鋼に腐食が認められた。また、メッキ層上には欠陥箇所から漏出したと思われる錆(腐食生成物)が上載している。当該箇所の鉄の分布密度を表すMAP像から、欠陥下部やメッキ層に上載した錆の主成分はFeであることが判った。

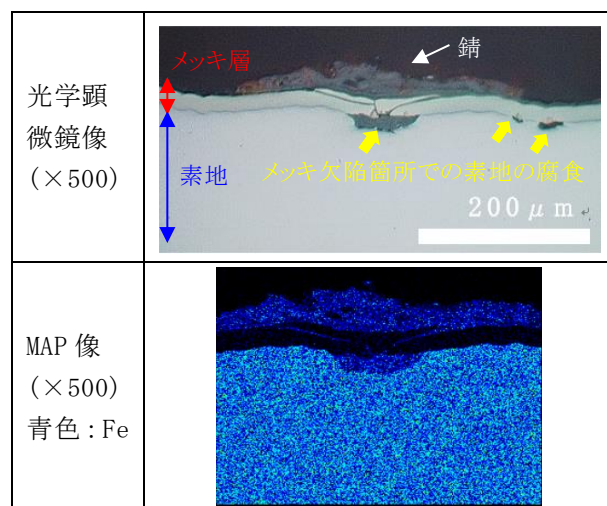


図-5 発錆部断面の光学顕微鏡観察像とMAP像

(3) 腐食生成物の性状分析

EDXによる腐食生成物の元素組成分析結果を表-1に、XRDによる化学形態の定性結果を図-6に示す。腐食生成物中の結晶性成分の大半は塩素イオン(Cl⁻)の存在下で生成され易いオキシ水酸化鉄(β -FeOOH)や、マグヘマイト(γ -Fe₂O₃)等であった。また、Niは硫酸ニッケル水和物(NiSO₄(H₂O)₇)の形態で検出された。SO₄²⁻はNiの腐食促進因子として知られており⁶⁾、その腐食生成物であるNiSO₄(H₂O)₇が検出されたことから、当該Ni-Pメッキの腐食原因として亜硫酸ガス(SO₂)等に由来する付着SO₄²⁻の影響が疑われた。

表-1 腐食生成物の元素組成分析結果(EDX)

元素	重量%
Fe	55
O	22
Ni	20
S	2
Cl	1

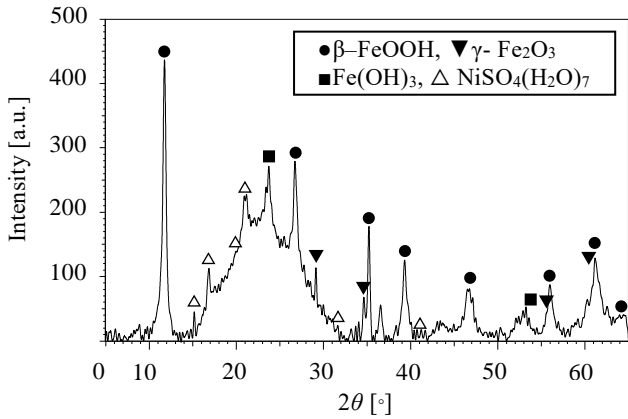


図-6 腐食生成物の XRD 分析結果

(4) 腐食メカニズムの推定

当該部材で生じた腐食について、腐食生成物の性状等と、すでに報告されている Ni メッキの腐食機構⁷⁾を考慮し、図-7 のような腐食メカニズムを推定した。まず、正常な Ni-P メッキ表面には酸化ニッケル (NiO) の被膜が形成されており、微視的な水膜に取り込まれた海塩からの Cl⁻等に対して防食の役割を果たしている (a)。この水膜中に SO₂ 等が取り込まれて酸化し、メッキ表面に SO₄²⁻が生じると、NiO は徐々に保護性の低い塩基性の硫酸ニッケルからなる被膜に形態が変わり、メッキ層の浸食が始まることとなる (b)。さらにメッキ層の浸食が進行して素地まで貫通すると、Ni に対してイオン化傾向の大きい Fe が選択的に水膜中に溶出し、メッキ層上に β-FeOOH や NiSO₄(H₂O)₇ 等からなる腐食生成物を形成したと推定される (c)。

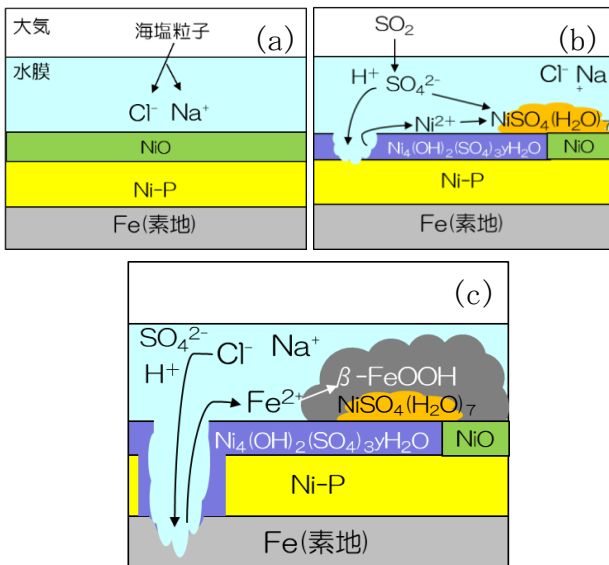


図-7 当該 Ni-P メッキの推定腐食メカニズム

3. 腐食再現試験

Ni 材料の腐食に及ぼす SO₂ 等の腐食性ガスの影響については種々報告⁶⁾⁸⁾されているが、Ni メッキの腐食に対する付着 SO₄²⁻量の影響を調査した報告はほとんどない。これは、先に述べたようにメッキ方法や膜厚により腐食に対する感度や程度が異なることから、汎用的な知見を得ることが難しいためと考えられる。本試験では、当該 Ni-P メッキの正常部を試験材料として、実際に付着していた SO₄²⁻量によって腐食が生じるか再現試験を行った。

3.1 試験方法

鋼材の腐食に対する付着塩等の影響を調査した手法⁹⁾を参考に試験を行った。即ち、図-1 の Ni-P メッキ正常部を試験片に用い、塩水のみを塗布したもの、硫酸 (H₂SO₄) を塩水に混和した液で実機相当およびその 2 倍の付着 SO₄²⁻量となるように塗布したものを乾燥させた後、相対湿度 75%程度に調湿したデシケーター内に室温 (20~25℃) で約 1 ヶ月間静置した。1 ヶ月後、試験片の外観から腐食の有無を比較した。

3.2 試験結果

結果を図-8 に示す。塩水のみを塗布した試験片では、変色は生じるものの発錆には至らなかった。一方、実機相当およびその 2 倍の付着 SO₄²⁻量の試験片では素地の炭素鋼の腐食を示す赤褐色の発錆が認められ、当該 Ni-P メッキに実機相当の SO₄²⁻量が付着した場合、SO₄²⁻が Ni-P メッキの腐食促進因子として働き、1 ヶ月程度の短期間でメッキ欠陥が生じることを確認した。

試験片	塩水のみ	塩水+H ₂ SO ₄ 添加	
付着 Cl ⁻ 量	1mmol/m ² (実機相当)		
付着 SO ₄ ²⁻ 量	0mmol/m ²	1mmol/m ² (実機相当)	2mmol/m ²
試験開始 1 日目			
試験開始 28 日後			

図-8 腐食再現試験の結果

4. まとめ

発錆が確認された Ni-P メッキ材料について調査した結果、発錆部ではメッキに腐食が生じており、腐食は素地まで貫通していた。このようなメッキ層の欠陥は正常部には見られなかったことから、発錆部で見られたメッキ欠陥は、設置後の環境に起因して生じたものと推定した。

腐食生成物(錆)の化学形態は、その大半は Cl^- 存在下で生成される Fe の腐食生成物であった。また、Ni が SO_4^{2-} と反応して生成する $\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_7$ が検出されたことから、メッキ層の欠陥は空気中の SO_2 等から生じる SO_4^{2-} 付着による Ni 腐食が疑われた。

SO_4^{2-} の Ni 腐食への影響を検証する試験を行った結果、塩水のみを試験片では顕著な腐食は見られなかったが、 H_2SO_4 を添加した試験片では SO_4^{2-} が当該 Ni-P メッキ部材の腐食促進因子として働いており、屋内機器の拭き取り調査で測定されたレベルの付着 SO_4^{2-} 量で、素地に貫通するメッキ欠陥が生じることを確認した。

今後は、大気中の腐食性ガス成分の濃度や屋内機器表面への SO_4^{2-} 等の腐食因子の蓄積挙動について調査することにより、腐食因子の管理手法や腐食環境のモニタリング手法¹⁰⁾等について検討を加えたい。

【謝辞】

本研究は、四国電力(株)殿より委託を受け実施したもので、ご協力いただいた関係各位に深く感謝いたします。

【参考文献】

- 1) 電気鍍金研究会, “現代めっき教本”, 日刊工業新聞社, (2011)
- 2) 黒坂成吾, 佐藤誠, “無電解ニッケルめっき被膜の特性”, 表面技術, Vol. 65, No. 3 (2014)
- 3) 社団法人 腐食防食協会, “腐食・防食ハンドブック”, 丸善株式会社, (2000)
- 4) H. H. ユーリック, R. W. レヴィー, “腐食反応とその制御(第3版)”, 産業図書株式会社, (1989)
- 5) 横井昌幸, 城間成信, 森川務, “無電解ニッケルめっきの防食性能について”, 大阪府立産業総合研究所, 報告技術資料 No. 3 (1989)

- 6) S. Zakipour, J. Tidbled, C. Leygraf, “Atmospheric Corrosion Effects of SO_2 , NO_2 , and O_3 ” J. Electrochem. Soc., 144, 3513 (1997).
- 7) 中島但, “普及版・腐食診断事例解析と腐食診断法”, ㈱テクノシステム (2017)
- 8) 高沢壽佳, “金属材料の大気腐食に及ぼす NO_2 の影響”, 防食技術, 34, 612-617 (1985).
- 9) 押川渡, 糸村昌祐, 福島敏郎, “ステンレス鋼の大気中孔食に及ぼす相対湿度と付着塩の影響”, 琉球大学工学部紀要 第49号 (1985)
- 10) 布施則一, 朱牟田善治, 長沼敦, 谷純一, 堀康彦, “大気腐食モニタリングセンサを用いた送電鉄塔腐食環境解析法の確立”, 電力中央研究所報告, H18005 (2018)