

# 耐食性および耐水素脆化特性に優れる Zn-Ni-SiO<sub>2</sub>複合めっき皮膜

奥野製薬工業(株) 総合技術研究部 第六研究室 野崎 匡文、長尾 敏光、片山 順一

## 1. はじめに

鉄鋼材料への防錆処理は、長期信頼性の観点から犠牲防食性能を有する亜鉛めっきあるいは亜鉛系合金めっきに三価クロム化成処理が施されたものが広く適用されている<sup>1)</sup>。安価で技術にも成熟している亜鉛めっきは、様々なめっきの中でも使用量が多く、極めて重要な技術である。亜鉛めっきの防食性能は膜厚の増加に比例し向上するため、薄膜化による耐食性向上は困難である。そのため防食性能の向上を目的とした Zn-Ni、Zn-Mn 等の合金めっきが実用化されている<sup>2),3)</sup>。特に Ni 含有率が 15mass% 程度のアルカリ性ジケート浴からの Zn-Ni 合金めっきは、付きまわり性や均一電着性に優れ、亜鉛めっきよりも高耐食性が得られる。しかしながら、ジケート浴は電解時の錯化剤分解による性能低下、錯化剤含有による排水処理の負担増加、めっき液中からのシアン生成の懸念、めっき皮膜が水素脆化しやすいなどの課題がある<sup>4),5)</sup>。

現在、航空機用高強度鋼の表面処理には耐食性と耐水素脆化特性に優れる六価クロム処理されたシアン浴からの Ti-Cd めっきが適用されている。近年の環境規制 (RoHS 指令、REACH 規則) によりカドミウム、シアンの使用が禁止されており、Ti-Cd めっきの代替技術が求められている<sup>6)</sup>。これまでに材料面では鉄鋼材からの高強度ステンレス鋼への代替、防錆処理としては真空蒸着法による Al 薄膜の形成や Zn-Ni 合金めっきが検討されている<sup>7)</sup>。Ni 含有率の高い Zn-Ni 合金めっき皮膜は、それ自体が高い耐食性を持ち、表面保護層として

三価クロム化成処理を用いても航空機で求められる耐食性を確保することが可能である<sup>8)</sup>。しかしながら、これらの知見のほとんどはジケート浴であり、酸性浴では高い Ni 含有率を示す Zn-Ni 合金めっき浴の開発は困難なため耐食性に関する報告は少ない。

酸性浴はアルカリ性浴よりも析出速度・電流効率・耐水素脆化特性に優れている。我々は酸性塩化浴の Zn-Ni 合金めっき浴に SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を添加することにより、高い Ni 含有率 (12 ~ 15mass%) の Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっき皮膜が得られ、電流効率 80 % でジケート浴よりも成膜速度が 2 ~ 3 倍高いめっき浴を開発することに成功した<sup>9)</sup>。本稿では、Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっきの耐食性や耐水素脆化特性を評価することで、従来の Zn-Ni 合金めっきや Ti-Cd めっきの代替技術としての可能性について報告する。

## 2. 皮膜構造および析出メカニズム

Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっき皮膜の表面および断面 SEM 像を図 1 に示す。Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっき皮膜の表層には数十 nm の凝集した SiO<sub>2</sub> 粒子が存在していることが確認できる。皮膜断面からはクラックの存在が観察され、これが後述する耐水素脆化特性に有効に働くと考えられる。Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっき皮膜の EDS 元素マッピング像を図 2 に示す。Zn および Ni はめっき皮膜中に均一に検出され、SiO<sub>2</sub> ナノ粒子は表層に多く存在し、皮膜内部にも小さな粒子として散在していることが確認された。

図 3 に Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっきの析出機構について模式図を示す。SiO<sub>2</sub> ナノ粒子はめっき浴中で負の表面電荷を示

し、本来であれば陰極に対して反発する力が作用する。しかしながらこれまでの報告で、Zn-Ni 合金めっき浴中において Ni イオンと SiO<sub>2</sub> ナノ粒子が優先的に吸着することが明らかになっており<sup>9)</sup>、そのため Ni イオンを吸着した SiO<sub>2</sub> ナノ粒子はカチオン性を示し、電解を開始するとともに陰極側に泳動する (i)。また Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっき浴の pH は 2.0 であるため、本研究で用いた SiO<sub>2</sub> ナノ粒子は酸性溶液中では良好な分散性を示すが、中性付近まで pH が上昇すると凝集・ゲル化することが確認されている。この電極界面での pH 上昇により Ni イオンが吸着した SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を凝集・ゲル化させ、最表層に SiO<sub>2</sub> リッチ層を形成させていると考えられる (ii)。さらに、断面 SEM 像および XPS による深さ方向分析の結果より、最表層には多くの SiO<sub>2</sub> 由来の Si が検出されるが、皮膜内部にはわずかししか検出されない。このことは、凝集した SiO<sub>2</sub> は皮膜中に取り込まれるのではなく、電解時に陰極界面における pH 上昇により形成される SiO<sub>2</sub> 凝集層の直下において金属イオンが還元・析出され、SiO<sub>2</sub> 凝集層を押し上げるように皮膜の成長が行われていると推察される (iii)。その結果、表層に SiO<sub>2</sub> リッチ層、皮膜内部に Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合層が形成される (iv)。

## 3. 耐食性

先に述べたように航空機部品で Ti-Cd めっきが必要とされてきた理由は、その高い耐食性にある。航空機ユーザーが求める耐食性には塩水噴霧試験で 500 時間赤錆なしという規格が存在し、現状の Ti-Cd めっき皮膜では六価クロ

メート処理が施されている。

図4に Zn-Ni 合金めっき（膜厚 4.0 μm）、Ti-Cd めっき（12～16 μm、クロメート処理なし）および Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっき（4.0 μm）の塩水噴霧試験（JIS Z 2371）により耐食性を評価した結果を示す。Zn-Ni 合金めっきおよび Ti-Cd めっき皮膜は 1250 時間で赤錆が発生したのに対し、Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっき皮膜は 2250 時間まで赤錆の発生は認められなかった。Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっき皮膜はクロメート処理などの化成処理を行う必要がなく、通常の 1/3 以下の膜厚 4.0 μm でも Ti-Cd めっき皮膜以上の耐食性を示した。この要因の一つとして、亜鉛系合金めっき皮膜に SiO<sub>2</sub> ナノ粒子が存在することで絶縁性および保護性の高い腐食生成物を形成し、それらの腐食

生成物を皮膜中に保持する作用があることが報告されている<sup>10)</sup>。このことにより、化成処理を行うことなく電気化学的な反応を抑制していると推察される。また、皮膜中の Ni 含有率が高いため通常の Zn めっきと比較して鉄鋼材との電位差が小さくなり、腐食溶解速度を抑制することで耐食性が向上したと考えられる。

#### 4. 水素脆化度

めっき皮膜の水素脆化度を調べるため、皮膜の破断応力に与えるベーキング時間の影響について検討した。冷間圧延鋼板にめっきを施し、三点曲げ試験機（マイクロオートグラフ MST-I types HS/HR、島津製作所製）を用いて、試験条件：荷重 2.0kN、押込み速度 0.05mm/min で破断に至るまでの荷重と変位を測定

した。破断荷重を基に曲げ応力  $\sigma = M/Z$ （M：曲げモーメント、Z：断面係数）を求め、曲げ応力を破断応力として次式より水素脆化度を求めた。

$$\text{水素脆化度 (\%)} = 100 - (\text{めっき後の破断応力} / \text{基材の破断応力}) \times 100$$

アルカリ性ジケート浴から得られた Zn-Ni 合金めっき皮膜（膜厚 8 μm）、Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっき皮膜（8 μm）および Ti-Cd めっき皮膜（15 μm）を 200℃ベーキングした時の水素脆化度を図5に示す。めっき直後の水素脆化度はアルカリ性 Zn-Ni 合金めっき皮膜および Ti-Cd めっき皮膜は約 57% であり、Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっき皮膜の 42% よりも高い値を示した。市販の Zn-Ni 合金めっきや Ti-Cd めっき浴はアルカリ性であり、電流効率が低いことで高電流密度域では激しく水素が発生するため水素吸蔵が起りやすい。一方、Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっきは酸性浴であり電流効率が高いことで水素が吸蔵され難いと考えられる。

上記のめっき皮膜についてベーキング処理した場合、水素脆化度の低下速度

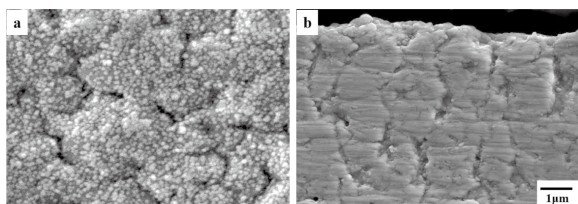


図1 Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっき皮膜の表面 (a) および断面 (b) SEM 像

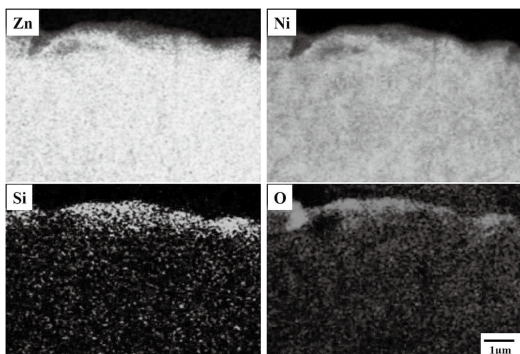


図2 Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっき皮膜の EDS 元素マッピング像

Zn-Ni合金めっき	Ti-Cdめっき	Zn-Ni-SiO <sub>2</sub> 複合めっき
赤錆発生	赤錆発生	赤錆発生なし

図4 塩水噴霧試験 1250 時間後のめっき皮膜外観

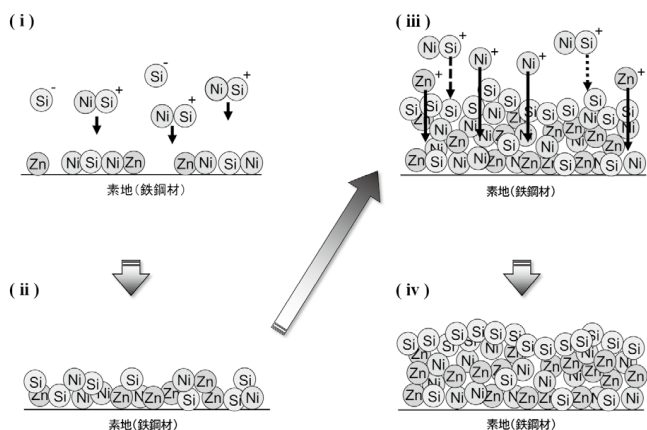


図3 Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっきの析出メカニズム模式図

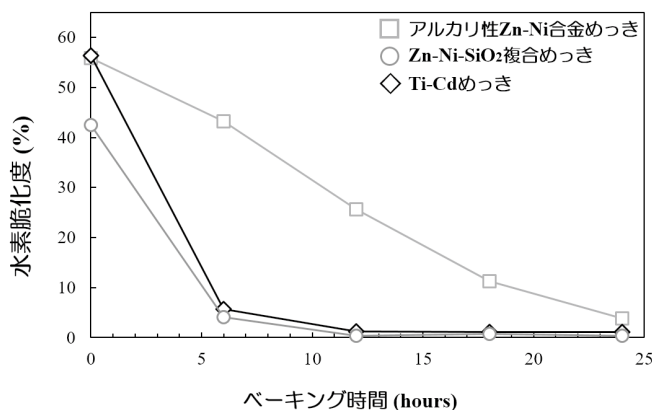


図5 水素脆化度にあぼすベーキング時間変化の影響

には差が認められる。Zn-Ni 合金めっき皮膜はベーキング時間に伴って緩やかにしか低下せず、200℃で24時間処理後においても4%の脆化度を示す。一方、Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっき皮膜やTi-Cdめっき皮膜は急激に水素脆化度が低下して12時間後では1%以下となり、ベーキング処理により短時間で皮膜中の水素が放出される結果となった。Ti-CdめっきはTiO<sub>2</sub>粒子がCdめっき皮膜表面および皮膜内部に共析したポーラス構造を有するため、めっき時に吸蔵された水素の放出は容易である。Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっき皮膜は断面観察からクラックの存在と、皮膜内部におけるSiO<sub>2</sub> ナノ粒子が確認されておりTi-Cdめっき皮膜と類似した皮膜構造を有する。この皮膜構造の類似性が優れた水素透過性を示した要因として考えられる。

### 5. おわりに

酸性塩化浴のZn-Ni合金めっき浴に

SiO<sub>2</sub> ナノ粒子を添加することで最表面にSiO<sub>2</sub> リッチ層が形成されたZn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっき皮膜を得ることに成功した。本めっき浴は電流密度に依存しない安定した皮膜組成と高い析出速度が得られる。Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっき皮膜の耐食性は、市販のZn-Ni合金めっきやTi-Cdめっき皮膜よりも優れており、耐水素脆化特性はTi-Cdめっき皮膜と同等であった。近年では自動車部品等でも高強度鋼部品の使用に伴い、亜鉛

系めっきへの水素脆性感受性の関心が高まっているため、耐水素脆化特性に優れたZn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっき皮膜の幅広い分野での利用も期待できる。

Zn-Ni-SiO<sub>2</sub> 複合めっきは薄膜で高耐食性および耐水素脆化特性を付与することができるだけでなく、めっき処理時間およびベーキング時間の短縮による生産効率の向上、さらにクロムフリー化による環境対応技術としても期待できる。

#### 参考文献

- 1) M. Hiramatsu, M. Hino and T. Omi : Corrosion Engineering, 45, 47 (1996).
- 2) A. Shibuya : Recent Advances in Coated steels Used for Automobile, ed. By K. Yamakawa and H. Fujikawa : (Elsevier Press, The Soc, of Materials Sci. Japan, 1996) pp. 1-9.
- 3) 平松実、日野実、村上浩二、金谷輝人：まてりあ, 44, 917 (2005).
- 4) 井上学：表面技術, 70, 8, 394 (2019).
- 5) 野々村誠：第131回表面技術協会講演大会, 353 (2015).
- 6) 徳永俊二：実務表面技術, 22, 128 (1975).
- 7) 斎藤英文：表面技術, 63, 24 (2012).
- 8) 斎藤英文：めっき技術, 25(4), 17 (2012).
- 9) 野崎匡文、長尾敏光、片山順一、日野実：第139回表面技術協会講演大会, 164 (2019).
- 10) S. Hashimoto and M. Abe : Corrosion Science, 36, 2125 (1994).



## 表面処理薬品の総合メーカー

スマホ・タブレットの多くは  
アルミニウムが使われています



アルミニウムの表面処理薬品は  
オクノにお任せください

IT、自動車、家電などさまざまな産業分野においてモノづくりに不可欠な役割を担う表面処理技術。オクノはあらゆる素材への表面処理に対応するとともに日々生み出される新しい素材へのめっきにチャレンジし続けています。いつでも、どこにでも一身の回りの多くでオクノの技術が生かされています。

自動車には軽量化を目的に  
プラスチックが多く使われています



オクノはプラスチックめっき薬品の  
バイオンニアです

### to the next innovation

無電解めっき処理薬品	車両用ガラスカラー
プリント配線板用処理薬品	装飾用ガラスカラー
プラスチックめっき用処理薬品	電子材料用ガラス
アルミニウム合金用処理薬品	機能性薄膜

## 奥野製薬工業株式会社

### OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.

本社 〒541-0045 大阪市中央区道修町4丁目7番10号  
 大阪表面処理営業部 TEL(06) 6968-6931 東京支店 TEL(03) 3912-9244  
 国際部 TEL(06) 6961-7802 名古屋支店 TEL(052) 871-1601  
 URL: <https://www.okuno.co.jp/>