

合金めっき浴の改善

—ニッケル—りん合金めっきの耐食性に関する研究—

機械金属部 鈴木 宗明

1. 緒言

無電解ニッケル—りん合金めっきは、溶液中のニッケルイオンを次亜りん酸ナトリウム、水素化ホウ素、ヒドラジン等の還元剤を用いて、被めっき物上にニッケルとして析出させる方法であり、電気めっきに比較すると、均一析出性、耐摩耗性、耐食性等に優れているが、めっき液の寿命が短い、めっき析出速度が遅いという点が問題となっている。¹⁾²⁾³⁾

一方、電解ニッケル—りん合金めっきは、亜りん酸を用いる方法で、浴の寿命が長く、低温でも析出速度が大きい。また、亜りん酸がニッケルイオンの還元に寄与しないため、りん塩の消耗が少なく、耐食性に優れた高りん含有合金めっきができる特徴をもっている。

本研究では、ニッケル—りん合金めっき皮膜のりん含有量が12(%程度)が、耐食性に優れていると一般に言われているので、安定な無電解および電解ニッケル—りん合金めっきについて、複合サイクル試験により耐食性の検討を技術研修として製品科学研究所で行った結果である。

2. 実験方法

2.1 無電解めっき浴

(1) グリシン浴

硫酸ニッケル	30 g/l
次亜りん酸ナトリウム	30 g/l
クエン酸ナトリウム	20 g/l
グリシン	20 g/l
硝酸鉛	1mg/lPH

めっき条件 PH4.5 5.0'

温度 90±2

(2) りんご酸浴

硫酸ニッケル	25 g/l
次亜りん酸ナトリウム	30 g/l
りんご酸	24 g/l
こはく酸	6 g/l
硝酸鉛	1 mg/l

2.2 電解めっき浴

硫酸ニッケル	240 g/l	めっき条件	電流密度	5A/d m ²
塩化ニッケル	45 g/l		浴温	55
ホウ酸	30 g/l		PH	2

この浴に亜りん酸を5g/l, 12g/l, 16g/l, 20g/lを添加した。

PHの調整は、硫酸と水酸化ナトリウム溶液で行い、250mlとした。陽極には、電解ニッケル板を

用いた。

2.3 試料

{1} 析出曲線作成試料片は、ハルセル試験用磨鉄板(山本鍍金試験器製)を 33mm×50mm の大きさに切断して用いた。

(2) 電流効率測定用試料片等は、銅板(10mm×50mm)の一部をシラシール(ダウン・コーティング製)を用いて絶縁を行った。(めっき部分の全表面積 5cm²)

(3) 耐食試験用試料片は、ハルセル試験用磨鉄板(66mm×100mm)を用いた。

2.4 前処理

(1) ハルセル試験片の亜鉛めっきを 5%塩酸で、水素が発生しなくなるまで浸漬し、水洗、乾燥を行った。

(2) 銅板を硝酸溶液で脱脂、水洗、乾燥を行った。

2.5 めっき

(1) 無電解めっき

前処理後、試料片を直示てんびん(研精工業 EU-138 型)で 0.1mg まで秤量し、10%温塩酸に 2~3 分浸漬し、アルカリ脱脂、水洗後、同一浴に試料片を 9 個同時に入れて、3 個ずつ 30 分、60 分、90 分間めっきし、水洗、乾燥後、秤量し前後の重量差を析出量とした。

めっき浴は、前記の(1)、(2)の組成で 3l をビーカーに建浴し、PH メータ(東亜電波製 HM-20E)を用い、水酸化ナトリウムまたは硫酸溶液を用いて、PH を調整し、恒温水槽中で 90±2 に保った。

(2) 電解めっき

前処理を行った後、秤量し、ただちにめっきを行い、水洗、乾燥後秤量した。

電流効率測定は、クーロンメータ(北斗電工製 HF-105 型)を用いて行い、前処理後の重量とめっき後の重量差を算出し、次式により求めた。

$$\text{電流効率} = \frac{\text{実際の析出量}}{\text{理論析出量}} \times 100 = \frac{\Delta W}{Q \times \frac{M}{96500}} \times 100$$

ΔW : (めっき後の重量) - (前処理後の重量)

Q : 電気量 (クーロン)

M : 電気化学当量

耐食試験用は、電解めっき浴の亜りん酸添加量 20g/l を用いた。また、めっき条件は、電流密度だけ 10mA/cm² に変えた。(無電解めっきのりん含有量と同じにするため)

2.6 りんの定量分析

X 線マイクロアナライザ(島津製作所 ASM-ST, EDAX-9100)により定量分析を行った。定量補正計算は EDA×9100 のプログラムにより算出し、1 試料片につき 3 点測定し、その平均値をりん量とした。

2.7 耐食性試験

複合サイクル試験は、単一試験槽の中で、温度サイクル、湿潤・乾燥サイクル、腐肉性ガス雰囲気等の各条件をサイクルで設定する方法である。(製品科学研究所で開発・提案している方法)¹⁾

サイクル条件	温度	35
	亜硫酸ガス濃度	20～25PPm
	食塩水濃度	1W%
	6サイクル(1サイクル 4時間)	

3. 実験結果および考察

3.1 PHの変化による析出曲線

グリシン浴とりんご酸浴の途中のPH調整を行わずに析出させた析出曲線を図1、図2に示す。

3.2 亜りん酸の添加量による影響

亜りん酸添加量と電流効率との関係を図3に示す。電流効率は、亜りん酸の添加量が増加するにつれて、徐々に減少する傾向があった。

図4は亜りん酸添加量に対するりん含有量の関係を調べたものである。亜りん酸添加量が多くなるほどりん含有量は増加した。

図5は亜りん酸20g/lに対する電流密度とりん含有量との関係を調べたものである。りん含有量は電流密度の増加に伴って減少した。

図6は電流密度と電流効率の関係を調べたものであり、電流密度の増加に伴い、電流効率は上昇した。

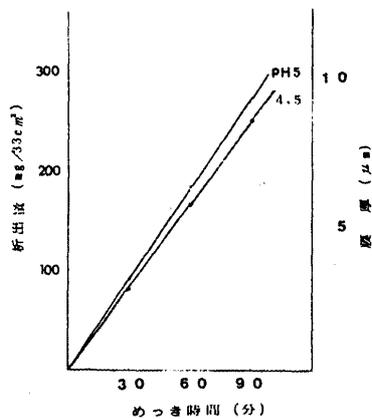


図1 グリシン浴による析出曲線

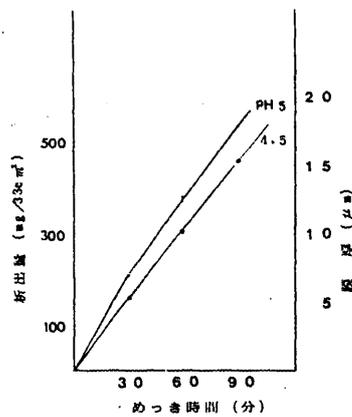


図2 りんご酸浴による析出曲線

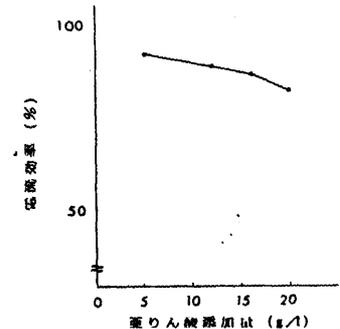


図3 亜りん酸添加物と電流効率

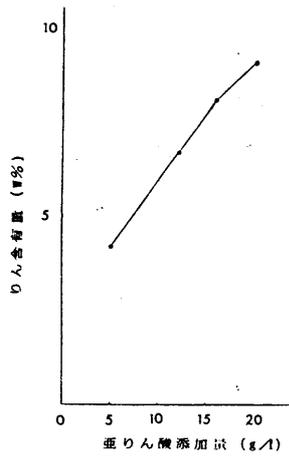


図4 亜りん酸添加量とりん含有量

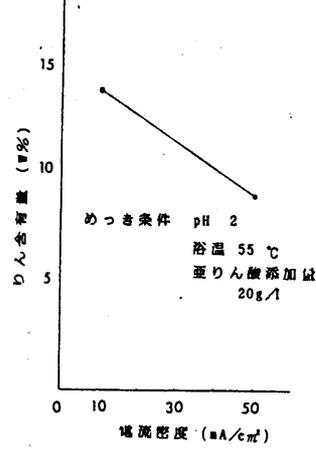


図5 電流密度とりん含有量の関係

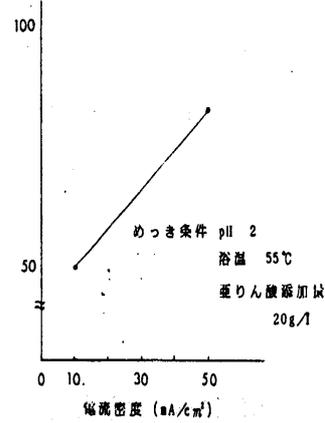


図6 電流密度と電流効率

3.3 りん定量分析の結果

X線マイクロアナライザ(EMA)によるりん含有量を表1に示す。

表1 ニッケル-りん合金めっき含有量 (単位 W%)

めっきの種類 めっき浴	無電解ニッケル-りん合金めっき	電解ニッケル-りん合金めっき
グリシン浴	13.8	13.8* *めっき条件 電流密度 1A/dm ² 浴温
りんご酸浴	13.6	
ワット浴 (亜りん酸 添加量 20g/l)		

表2 腐食促進試験による腐食減量

	腐食減量 (mg/dm ²)
無電解ニッケル-りんめっき	
グリシン浴	33.3, 19.7, 21.8
りんご酸浴	9.1, 18.2, 7.7
電解ニッケル-りんめっき	
ワット浴 (亜りん酸 20g/l 添加)	72.7, 97.0, 60.0
電気めっき*	
ワット浴	92.4 *参考のため
ワット浴 + 添加剤	100, 97.0

3.4 腐食促進試験の結果

複合サイクル試験による腐食減量の結果を表 2, および写真に示す。腐食後のさび落しは, 10%りん酸溶液にチオシアンを添加し, 温度 50 で 15 分間浸漬した。

4. 結 言

- (1) 析出速度は PH が高いほど大きく, りん含有量は PH が高い方が少ない。
- (2) 電流密度の増加は, 電流効率をよくするが, りん含有量を低下させる。
- (3) 亜りん酸の添加量を増すとりん含有量は増加したが, 電流効率には少ししか影響しなかった。
- (4) 無電解ニッケル - りんめっきでグリシン浴とりんご酸浴を比較するとグリシン浴の方が耐食性が劣ることがわかった。
- (5) 電気めっきと無電解めっきとの耐食性を比較すると, 電気ニッケルめっき, 電解ニッケル-りんめっき, 無電解ニッケル - りんめっきの順で耐食性がよいことがわかった。

おわりに, 本研究をすすめるに当り御指導をいただいた製品科学研究所, 応用性能部長, 神戸徳蔵氏, 尾形幹夫主任研究官並びに表面技術課諸氏に御教示, 御協力を賜ったことを記し, あらためて深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 神戸徳蔵著 「無電解めっき」 13 (1984, 槇書店)
- 2) 昭和 57 年度茨城県工業試験所年報 9
- 3) 昭和 57 年度茨城県工業試験所年報 40