めっき技術の高度化に関する研究

機械金属部 斎藤 均

1. 緒 言

めっきは素材の防食・装飾などの機能性付与を目的として素材表面に金属皮膜を生成するものであるが，めっき技術の応用技術として，電着金属を素材より剥離して電着物自体を製品などとして利用する方法に電鋳技術がある。電鋳技術そのものは，従来から工芸品の複製やレコードのスタンパーなどに利用されてきたが，転写性がよく，超精密加工ができることから精密部品金型や薄肉部品の電気カミソリ外刃，ベロー， ネットなどに利用され，注目されているものの一つである。 しかしながら，製作時間が長い，経験と熟練を要するなどの欠点がある。また，電気めっきにおいても，めっき時間の短縮(高速化)は生産性の向上や短納期への対応などのために，大きな課題となっている。

そこで，めっきの高速化のために，電気ニッケルめっきを中心として電着条件と析出皮膜の内部応力などについて検討したので報告する。

2. 実験方法

めっき浴として，塩化物を主体とする浴(3種類)とワット浴の4種類の浴について検討することとした。浴組成及びめっき条件を表1に示す。また，応力除去剤・光沢剤としてサッカリンおよび2ブチン-1.4ジオールをそれぞれ 2 g/l ，0.2 g/l 用いた。試験片の前処理は電解脱脂一水洗一酸浸せき一水洗の工程で行った。

表1　めっき浴組成及びめっき条件

めっき浴組成	全塩化物浴	塩化物－硫酸塩浴	塩化物－スルファミン酸塩浴	ワット浴
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (g/ℓ)		50		240
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (g/ℓ)	300	220	240	45
$Ni(NH_2SO_3)_2 \cdot 4H_2O$			80	
H_3BO_3 (g/ℓ)	30	45	30	30
添加剤	サッカリン 2.0g/ℓ　2ブチン1.4ジオール 0.2g/ℓ			
pH	4.0			
温度	50 ℃			

ハルセル試験および応力測定は(株)山本鍍金試験器製ハルセル試験器，スパイラル鍍金応力計を用い，電流密度と析出状態の観察，応力除去剤・光沢剤の有無および電流密度を変化させたときのめっき皮膜の内部応力を測定した。

また，M4ネジに厚めっきを行い断面の硬度を(株)明右製作所製マイクロビッカース硬度計で測定し，壁開面の発生状態を観察した。

3. 実験結果及び考察

3.1 ハルセル試験結果

ハルセル試験は温度 50℃，総電流 3Aおよび 5Aで行った。試験結果(図1)からもわかるように，塩化物を主体とする浴では，添加剤がない場合は黒っぽい外観の無光沢めっきが得られた。添加剤を加えることにより光沢は改善され，サッカリン2.0 g/l を添加すると半光沢となり，さらにブチンジオール 0.2g/l を加えることにより光沢めっきが得られるようになった。半光沢・光沢めっきともに高電流密度側に光沢の範囲が広く，ワット茂と比べるとワット浴よりも高電流密度に耐えられる傾向を示した。一方，低電流密度側ではワット浴に比べ光沢範囲が狭くなっていた。

塩化物を主体とする浴が高電流密度側に強いことを限界電流密度から考えてみる。限界電流密度に与える因子としてはいろいろ考えられるが， ここでは拡散定数が限界電流密度に比例すると仮定して，拡散定数だけで単純に比較してみる。20℃の濃厚溶液における塩化ニッケルおよび硫酸ニッケルの拡散定数とその温度係数は，塩化ニッケル：$0.89\times10^{-5}cm^2/s$， 0.029/℃で，硫酸ニッケル：$0.38\times10^{-5}cm^2/s$，0.035/℃といわれている。これから50℃における拡散定数を求めると，塩化ニッケル：$1.66\times10^{-5}cm^2/s$，硫酸ニッケル：$0.78\times10^{-5}cm^2/s$となる。この拡散定数から今回用いた浴の拡散定数を計算すると，

めっき浴	塩化ニッケル g/ℓ	mol	mol比	硫酸ニッケル g/ℓ	mol	mol比	拡散定数 $\times10^{-5}cm^2/s$	金属ニッケル g/ℓ
ワット浴	45	0.19	0.19	240	0.91	0.83	0.47	64.7
全塩化物浴	300	1.26	1.00	0			1.66	74.0
塩化物硫酸塩浴	220	0.92	0.83	50	0.19	0.17	1.51	65.4

となり，塩化物を主体とする浴の拡散定数はワット浴の３倍であり，このことからも高電流密度が得られやすいことがうかがえる。さらに，塩化ニッケルと硫酸ニッケルの溶解度は 20℃では 254 gと 131g，100℃ では 599g と 280g であることから，50℃では 383gと 187gである。したがって金属濃度としては 95g と 42g (50℃)の２倍とすることができる。

さらに，総電流 5Aにおける浴電圧を比較すると，塩化物を主体とする浴は 7.0～7.5V，ワット浴は 13.3Vであった。これはワット浴より45% 低く，電力費は 45% 少なくてすむ。

これらのことから，塩化ニッケルを主体とする浴は，ニッケルめっきの高速化に適した浴と考えられる。

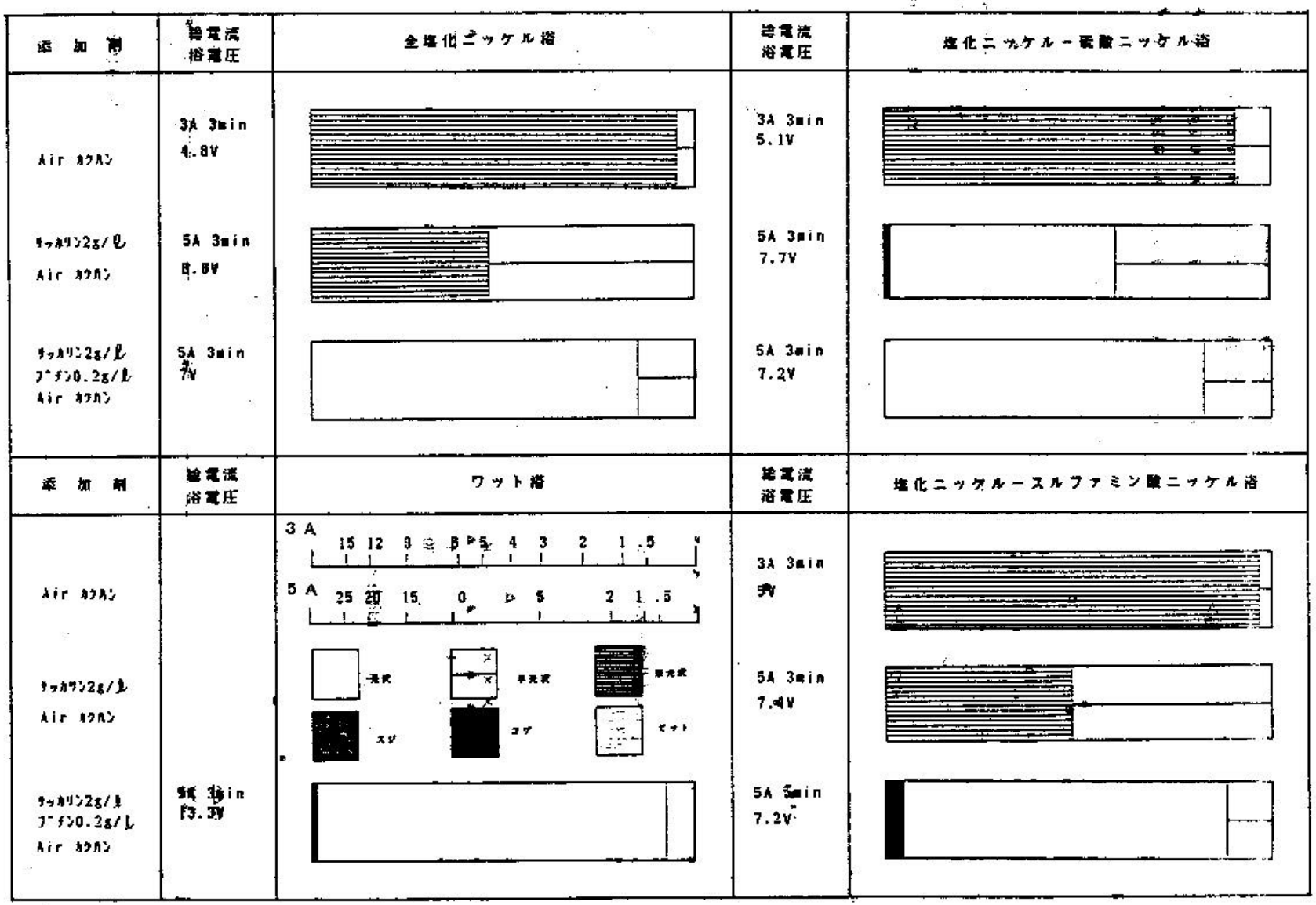
添加剤
陰電流
浴電圧
全塩化ニッケル浴
陰電流
浴電圧
塩化ニッケル－硫酸ニッケル浴
Air カクハン
3A 3min
4.8V
3A 3min
5.1V
サッカリン2g/ℓ
Air カクハン
5A 3min
8.8V
5A 3min
7.7V
サッカリン2g/ℓ
ブチン0.2g/ℓ
Air カクハン
5A 3min
7V
5A 3min
7.2V
添加剤
陰電流
浴電圧
ワット浴
陰電流
浴電圧
塩化ニッケル－スルファミン酸ニッケル浴
Air カクハン
3A
15 12 9 6 5 4 3 2 1.5
5A
25 20 15 0 5 2 1.5
3A 3min
5V
サッカリン2g/ℓ
Air カクハン
5A 3min
7.4V
サッカリン2g/ℓ
ブチン0.2g/ℓ
Air カクハン
5A 3min
7.2V

図 1　ハルセル試験結果

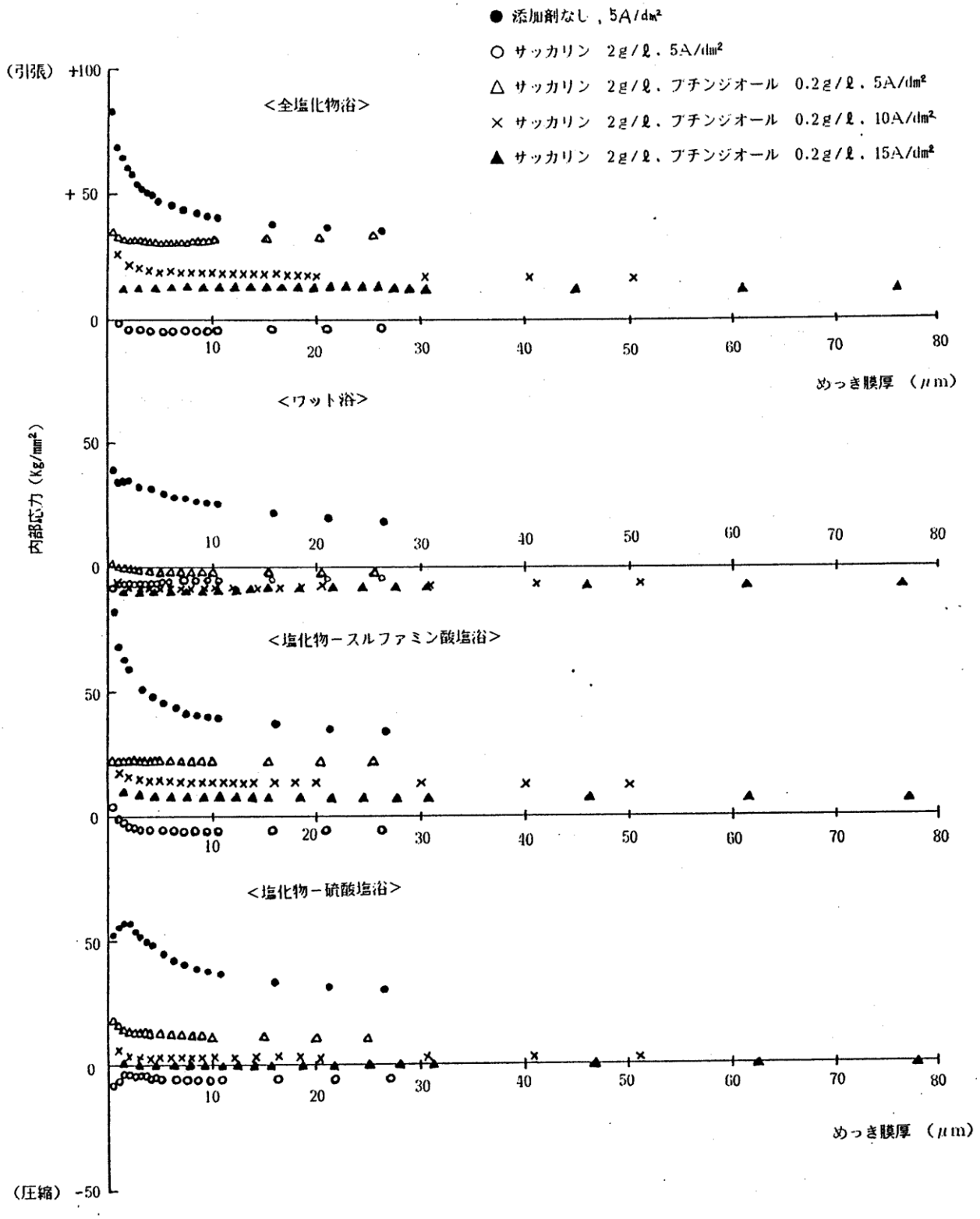
● 添加剤なし，5A/dm²
○ サッカリン 2g/ℓ，5A/dm²
△ サッカリン 2g/ℓ，ブチンジオール 0.2g/ℓ，5A/dm²
× サッカリン 2g/ℓ，ブチンジオール 0.2g/ℓ，10A/dm²
▲ サッカリン 2g/ℓ，ブチンジオール 0.2g/ℓ，15A/dm²
(引張) +100
+50
0
(圧縮) -50
内部応力 (kg/mm²)
<全塩化物浴>
<ワット浴>
<塩化物－スルファミン酸塩浴>
<塩化物－硫酸塩浴>
10
20
30
40
50
60
70
80
めっき膜厚 (μm)

図2 内 部 応 力

3.2 内部応力について

スパイラルめっき応力計を用いた応力測定結果を図2に示す。ワット浴では，添加剤を加えないときは 20kg/mm^{2}引張り応力であるが添加剤を加えることによって 10kg/ mm^{2}程度の圧縮応力となる。全塩化物浴では，添加剤なしの場合 35kg/ mm^{2}の引張り応力，サッカリンを加えたとき 3kg/ mm^{2}程度の圧縮応力，さらにブチンジオールを加えると 15kg/ mm^{2}の引張り応力を示した。塩化物一硫酸塩浴では，添加剤なしの場合 30kg/mm^{2}の引張り応力であるが，添加剤を加えるとほぼゼロを示した。この硫酸塩をスルファミン酸で置き換えた場合の応力は全塩化物浴よりは少ないがほぼ同じ様な傾向を示した。サッカリンはどの浴においても応力減少剤として働き，ブチンジオールの場合光沢は増すが同時に応力も増加しており，特に塩化物が多い場合に著しい。

また，どの浴においても電流密度の高い方が応力は少なくなっている。これは高電流密度では添加剤がより多く共析するため添加剤の効果がより強く現れるか，または結晶の成長に起因すると考えられる。

3.3 析出皮膜のマイクロビッカース硬度

M4ねじに平均電流密度5A/dm^{2}および15A/dm^{2}で30分光沢めっきを行い，樹脂に埋め込み研磨した後，荷重50g，保持時間30秒で測定した。その結果，電流密度が高くなったときワット浴では

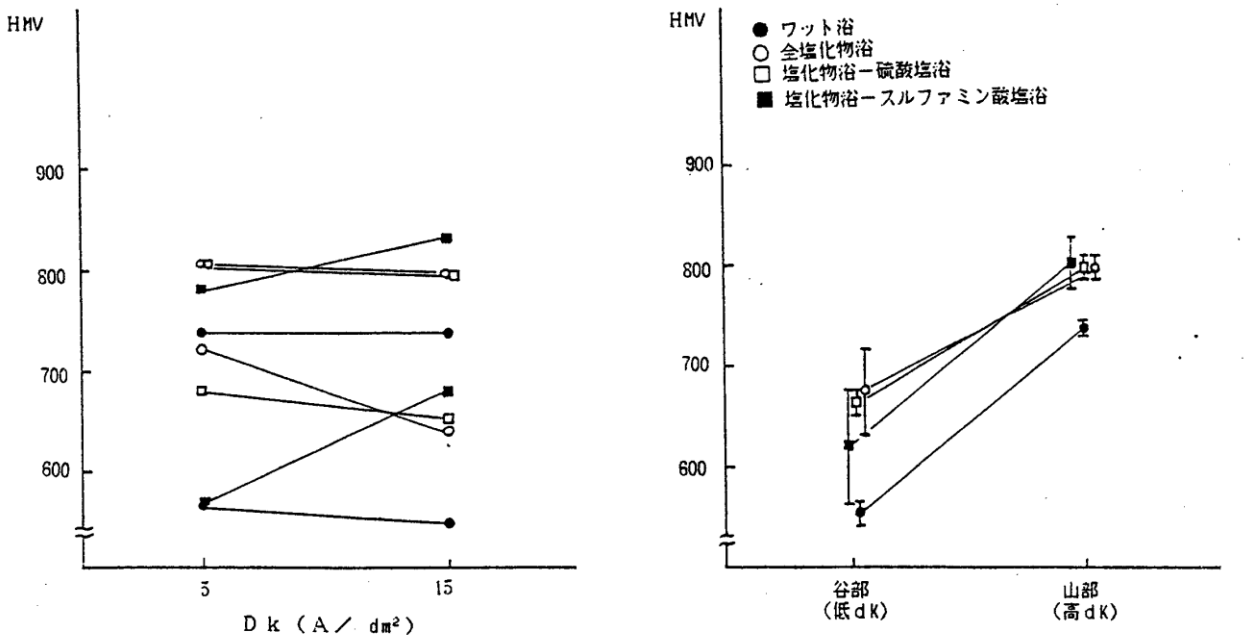

図３　析出皮膜のマイクロビッカース硬度（加重50ｇ，保持時間30sec）

ほとんど変化せず，全塩化物浴および塩化物一硫酸塩浴では硬度はほとんど変化しないか若干低下す傾向にあるが，塩化物-スルファミン酸塩浴は硬度が高くなる傾向にある。

さらに，平均電流密度5A/dm^{2}および15A/dm^{2}の試料を電流密度の高い山部，電流密度の低い谷部どうしで比較すると両者の硬度には顕著な差がみられないが，山部，谷部の硬度をそれぞれ比較すると平均電流密度5A/dm^2，15A/dm^{2}に関係なく山部では Hmu 730～820，谷部では Hmu 550～710と大きく異なった(図3)。このことから，平均電流密度が異なることよりも，むしろ試験の電流密度分布がめっき皮膜の硬度に影響すると考えられる。

3.4 勢開面について

光沢めっきをしたM4ネジの切断面をナイタール液でエッチングし，壁開面の発生状況を観察した。ワット浴で壁開面の発生が見られたが，塩化物を主体とする浴では確認できなかった。

3.5 めっきの高速化

めっきの高速化については，激しい撹伴を行うもの，噴流を用いるもの，回転陰極を用いるものなど各種の方法について報告されている。ここでは，平板への厚付けを考え，図4に示す治具を用いた。めっき液は，ポンプにより陽極一陰極間(5mm)をなるべく均一に流れるよう工夫した。めっき液には硫酸銅めっき液（硫酸銅 240g/l，硫酸 60g/l）を，陽極及び陰極(50mm×50mm)には銅板及び銅箔を用いた。

ポンプの能力の関係でめっき液の流速を大きくすることができなかったが，陰極面上での平均流速が 16cm/sec (流量2.4 l/min)で電流密度 10A/dm^2，20A/dm^{2}で良好なめっきが得られ，30A/dm^2，40A/dm^{2}では粒子状の析出がみられた。また，成膜速度は 10A/dm^2 で平均 2.2μm/minであった。

通常の作業が 2～5A/dm^{2}で行われていることを考えると，今回の方法でも4～8倍程度の高速化が可能である。しかしながら，平板とか円筒とかの単純な形状のものであれば，陰極面上の流速をある程度均一化できるが，複雑形状物では困難である。

また，陽極一陰極間の距離を狭くしているため陰極の電流密度分布及びめっき液の流れの均一化に相当の注意が必要である。さらに，陽極の溶解速度が上がることや， 陽極の面積によってめっき液中の鋼イオン濃度がめっき中に変動する恐れがあるため，めっき液の濃度管理が重要となってくると思われる。後者については，不溶性陽極の使用や，別槽で陽極を別途溶解するほか，水酸化銅を用いることなどが考えられる。

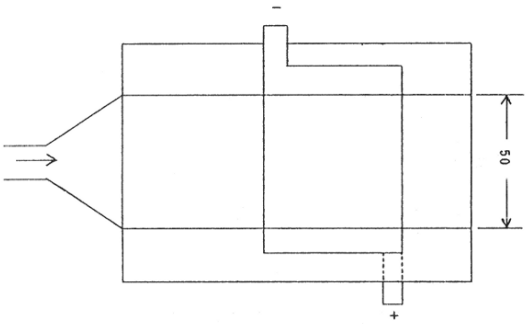

図4　めっき液を流すための治具

4 結 言

1）塩化物を主体とするニッケルめっき浴は，添加剤を用いることにより良好なめっきが得られ，ワット浴に比べて光沢範囲が高電流密度側に広い。

2）めっき皮膜の内部応力はサッカリンを添加することにより低くすることができ，光沢めっきの場合は電流密度が高いほど応力は低くなる。

3）光沢めっきにおける皮膜の硬度は，陰極の平均電流密度よりも電流密度分布の差異が影響する。

4）塩化物を主体とする浴での厚めっきによる勢開面の発生は，少ないと思われる。

5）硫酸銅めっきにおいて，平均流速 16cm/secでめっき液を陰極面上に流すことにより，通常の数倍の電流を流せる。

参考文献

1）青谷ら：金属めっき技術,槙書店

2）神戸ら：無電解めっき・電鋳,槙書店

3）小西ら：低濃度ニッケルめっき浴からの光沢および半光沢めっき(I),(n),実務表面技術,1981. 4. 5