

高耐食性無電解 Ni めっき液の開発

研究開発部 小野 由加利

要約

本研究では、同一のめっき膜組成が連続して得られ、中リンと同程度の析出速度をもつ高耐食性の無電解 Ni めっき液の開発を行った。無電解 Ni めっき液に第 4 級アンモニウム塩と Mo を添加することで析出性が良く、耐食性の高い被膜が得られることがわかった。作製した高耐食性無電解 Ni めっき被膜の CASS 試験 96 時間実施した結果、赤錆の発生は見られず、表面光沢を維持することが確認できた。また、30%の硝酸溶液中における自然溶解量を測定した結果、硝酸への溶解量も一般的な無電解 Ni めっき(市販高リン)の 1/3 以下であることがわかった。

1. 緒言

無電解 Ni-P 合金めっき皮膜は耐摩耗性、耐食性に優れていることから、自動車、電子機器、航空機産業をはじめとして、広く利用されている¹⁾。電解ニッケルに比較して優れた耐食性を示し、皮膜の腐食速度は皮膜中の P 含有率に依存するとされている。しかしながら、皮膜中の P 含有率を増加させると Ni めっきの析出速度が低下する傾向が見られる。また、Ni に他の金属元素を添加して合金化することにより、さらに耐食性が優れた無電解めっき皮膜が作製できるが、多元合金めっきは液管理が難しい、めっき膜組成が不安定などの弱点がある。

そこで、今回、高含リンの無電解 Ni めっき浴に微量金属と第 4 級アンモニウム塩を添加することで析出性及び耐食性の良好な皮膜が得られたので報告する。

2. 実験方法

本研究の高耐食性無電解 Ni めっき液の組成を表 1 に示す。評価用サンプルは、鉄のハルセル板を用いて所定の前処理を行った後、高耐食性無電解 Ni めっきを 10 μm 施した。Ni-P めっき皮膜の膜厚測定は断面観察、組成は断面の EDS 元素分析により測定した。皮膜組成の分析には ICP 発光分析及び炭素・

表 1 高耐食性無電解 Ni めっき液組成

組成	濃度[g/L]
NiSO ₄	22
NaH ₂ PO ₂	30
錯化剤	20
第 4 級アンモニウム塩	25 mg/L
Mo	20 ppm

pH:4.8(Ammonia)
bath temp:90°C

硫黄分析装置を用いた。結晶構造の分析には XRD を用い入射角 1° の 2 θ 走査法で測定した。耐食性試験は、硝酸溶液浸漬法として 30%の硝酸溶液中における自然溶解量の経時変化を測定した。また、CASS 試験は JIS 規格:H8502 に従って試験時間は 96 時間実施した。比較のため市販の高リンのめっき皮膜についても同様の試験を行った。

3. 結果および考察

3-1. めっき温度変化による Ni めっき皮膜特性

図 1 に表 1 の組成の高耐食性無電解 Ni めっき液を用い、めっき温度を 80~95°C の範囲で変化させた場合の無電解 Ni-P めっき皮膜特性を示す。図 1 より、めっき温度 90°C 以上では 10 $\mu\text{m/hr}$ 以上の速い析出速度をもつことがわかった。

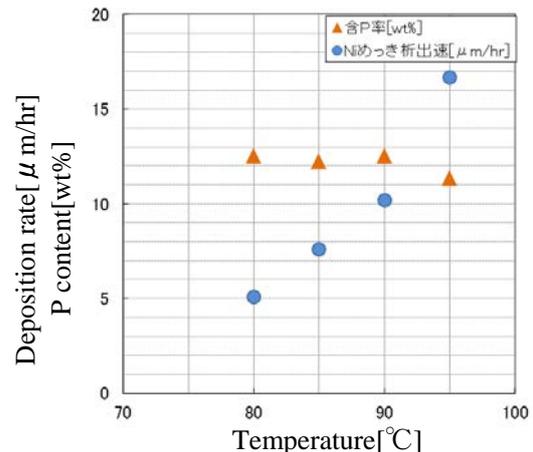


図 1 無電解 Ni-P めっき皮膜特性

3-2. めっき皮膜組成と結晶構造

表 2 に ICP 発光分析及び炭素・硫黄分析装置による Ni めっき皮膜組成の分析結果を示す。高耐食性無電解 Ni めっき皮膜は 3000 ppm

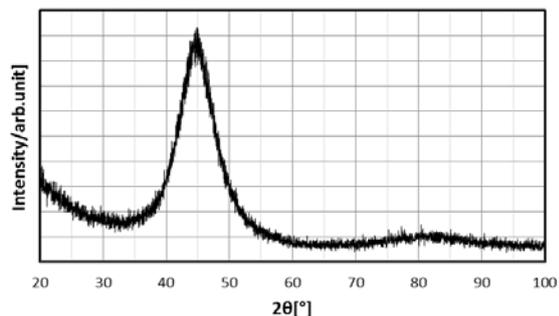
程度の Mo を含有することがわかった。また、高耐食性無電解 Ni めっき皮膜は一般的無電解 Ni めっき皮膜と比較して C が多いことがわかった。S は高耐食性無電解 Ni めっきと一般的無電解 Ni めっき皮膜に差異は見られなかった。C 含有量の増加は第 4 級アンモニウム塩の添加によるものであると考えられる。

表 2 皮膜組成分析結果

	Pb	Mo	C	S
高耐食性無電解 Ni めっき	17.4 ppm	3173 ppm	0.02 %	0.04 %
一般的無電解 Ni めっき	248 ppm	検出下限値以下	0.003 %	0.04 %

図 2 に XRD 測定の結果を示す。高耐食性無電解 Ni めっき、一般的な無電解 Ni めっきともに明らかな結晶ピークは認められず、ブロードな回折ピークを示したことから非晶質であると考えられる。

高耐食性無電解 Ni めっき



一般的無電解 Ni めっき

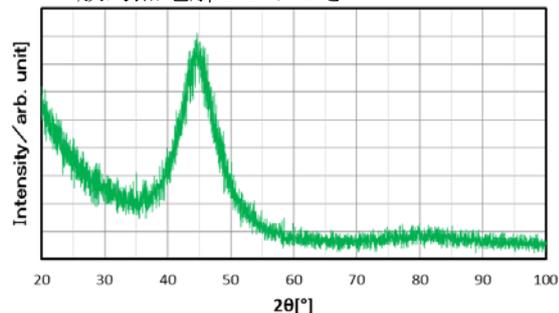


図 2 XRD 回折パターン

3-3. 耐食性試験結果

図 3 に 10 分間硝酸に浸漬した時の無電解 Ni めっき皮膜の溶解量を示す。高耐食性無電解 Ni めっきの溶解量は一般的な無電解 Ni めっきの 1/3 以下であり、良好な耐食性を示すことが確認できた。また、その耐食性は 3 ターン経過後も低下しないことがわかった。

図 4 に CASS 試験後の皮膜写真を示す。一

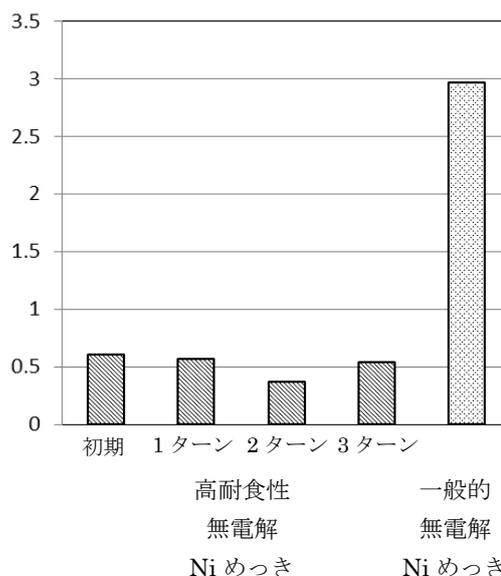


図 3 硝酸浸漬試験結果

	高耐食性無電解 Ni めっき		一般的無電解 Ni めっき
	初期	1 ターン	
含 P 率 (wt%)	12.5	12.7	12.0
CASS 試験 JIS 規格: H8502 96 hr	 赤錆発生なし 表面光沢あり	 赤錆発生なし 表面光沢あり	 赤錆が発生

図 4 CASS 試験結果

般的無電解 Ni めっきは顕著な赤錆の発生が見られた。これに対して高耐食性無電解 Ni めっきは赤錆の発生は見られず、表面光沢があることから高い耐食性をもつ皮膜であることがわかった。また、その耐食性は 1 ターン経過後も維持することが確認できた。高耐食性無電解 Ni めっきと一般的な無電解 Ni めっきで結晶構造に大きな差異が見られないことから、無電解 Ni めっき浴に Mo と第 4 級アンモニウム塩を添加により、皮膜中の C 及び Mo の含有量が増加し耐食性が向上した可能性が考えられる。

4. 結言

無電解 Ni めっき液に第 4 級アンモニウム塩と Mo を添加することで速い析出速度で、耐食性が高い無電解 Ni めっき皮膜を安定して形成することがわかった。

文献

- 1) 著者名；電気鍍金研究会編；無電解めっき，p.59(日刊工業新聞社，1994)