表面処理 Surface Treatment

講座の開始にあたって

耐食性金属材料としてステンレス鋼をはじめ多様な金属材料が使用されており、腐食防食部門委員会では各種金属材料の腐食挙動や耐環境性について、例会や出版物をつうじて様々な活動を行っている。最近では、ステンレス鋼活用の基礎知識に関して5回にわたる詳細な講座を2011年7月号～10月号に「材料」に掲載するとともに、銅、アルミニウム、チタンなどの非鉄金属材料についての連載講座を2014年10月号～2015年1月号に掲載した。これらの講座では、各種耐食性金属材料の基本特性と耐食性の観点からの選択指針をわかりやすく解説している。しかし、炭素鋼など工業材料として多量に使われている鉄鋼材料の多くは耐食性に乏しく、そのままの使用は限られた用途にとどまり、多くの場合に塗装などの各種表面処理が施される。そこで本講座では鉄鋼材料などの各種金属材料の表面を被覆することによって耐食性のみならず、耐摩耗性などの各種機能性をもたらす各種表面処理を紹介することにした。

本講座では工業的に広く使われている表面処理であるめっきと塗装とともに塗装下地やめっきの後処理などにも使用される化成処理、さらに金属・セラミックスの厚膜を形成する溶射とともに化学プラントでの特殊な化学環境からの保護を目的とする樹脂ライニングの計5つの表面処理法を取り上げ、これらの基本的特性と工業的な適用法について解説する以下の5回からなる連載講座を企画した。

1. 湿式めっき	中出卓男 (地方独立行政法人 大阪産業技術研究所)
2. 重防食塗装の現状と最新動向	高橋定明 (中国塗料(株))
3. 溶射	高谷泰之 (トーカロ(株))
4. 樹脂ライニング	源水秀彦 (富士レジン工業(株))
5. 金属材料向け化成処理について	小崎 匠 (日本パーカライジング(株))

本講座が工業材料の選択にかかわる多くの設計者・技術者に活用されるとともに、腐食防食分野の技術者・研究者にも各種表面処理法の広範な理解に役立つことを期待している。

(腐食防食部門委員会委員長 藤本慎司 (大阪大学 大学院工学研究科))

1. 湿式めっき[†]

中出 卓男*

I : Wet Plating

by

Takuo NAKADE*

Key words:

Electro-plating, Electroless-plating, Ni-P alloy plating, Brightener

1 緒 言

めっきといえば安っぽい、すぐに剥げる、錆びやすいなどとマイナスイメージを浮かべる人が少なくない。しかし近年、めっき技術は劇的に進化し、はく離や腐食等による不具合は激減している。従来、光沢外観、耐食性あるいは耐摩耗性の付与を目的として行われてきためっき技術も今やスマートホンやコンピュータをはじめ高い信頼性が要求される機器においても不可欠となり、その機能や用途は多様化している(表1)¹⁾。まためっきから

派生した電鍍技術においても種々の casting を作製する技術から、ミクロな構造部品や構造物を作製する技術へと展開され、マイクロファブリケーションや LIGA プロセスとも呼ばれる技術として広く応用されている^{2)~4)}。

わが国における古代のめっき技術の1つとして奈良東大寺の大仏に施されている金めっきを挙げることができる。ここではアマルガムめっき法と呼ばれる特殊なめっき方法によって金めっきが施されている。水銀と金を混ぜ合わせて金アマルガムを作製し、これを大仏に塗布し

[†] 原稿受理 平成30年4月9日 Received Apr. 9, 2018 ©2018 The Society of Materials Science, Japan

* (地独)大阪産業技術研究所 和泉センター 〒594-1157 和泉市あゆみ野

Izumi Center, Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, Ayumino, Izumi, 594-1157

表 1 代表的なめっきの種類¹⁾

めっきの種類	適用される素材	下地めっき	利用目的
銅	鉄鋼、亜鉛、アルミニウム合金等の各種素材	下地なしが多い	下地めっき、導電性付与、熱拡散、電鍍、防食、浸炭防止、ろう付け、抗菌など
ニッケル	鉄鋼、亜鉛、アルミニウム合金等の各種素材	銅、またはなし	装飾、防食、下地めっき(拡散防止含む)、耐摩耗、耐熱、ろう付け、肉盛、電鍍など
クロム	鉄鋼、亜鉛、アルミニウム合金等の各種素材	銅、ニッケル、またはなし	装飾、耐摩耗、防食、肉盛など
亜鉛	鉄鋼、鋳鉄	なし	防食、潤滑など
カドミウム	鉄鋼、鋳鉄、銅の合金	なし	防食、潤滑、防振、圧着、はんだ付け、導電性付与、かじり防止、水素脆性低減など
スズ	鉄鋼、鋳鉄、銅合金	銅、またはなし	防食、装飾、潤滑、はんだ付け、導電性付与、食品衛生、接触抵抗の低減など
スズ-鉛	鉄鋼、銅、亜鉛合金	銅、またはなし	防食、はんだ付け、潤滑、熱圧着など
銀	鉄鋼、銅、亜鉛合金、ステンレス鋼等	銅、ニッケル、またはなし	装飾、防食、導電性付与、潤滑、熱拡散、抗菌、熱圧着、ろう付け、食品衛生など
金	各種素材、ステンレス鋼	銅、ニッケル	装飾、防食、導電性付与、熱圧着、食品衛生、接触抵抗の低減など
鉛	鉄鋼、鋳鉄、銅合金	銅、またはなし	防食、潤滑、防振、耐放射能、封止など
鉄	鉄鋼、銅合金、アルミニウム	銅、またはなし	耐摩耗、肉盛、はんだこて用など
黄銅	鉄鋼、銅合金	銅、ニッケル、またはなし	装飾、防食(下地めっき用)、ゴムとの接着性向上など
無電解ニッケル	非導電性材料を含む各種素材	銅、ニッケル	装飾、防食、耐摩耗、磁気特性、導電性付与、ろう付け、はんだ付けなど
複合めっき	鉄鋼、亜鉛、アルミニウム合金等の各種素材	銅、ニッケル、またはなし	耐摩耗、すべり性、接着性、潤滑性、抗菌性、撥水性など

た後、高温で加熱することによって水銀のみを蒸発させるといった方法である。現在では、このような危険なめっき法は行われておらず、主に湿式めっき法、すなわち電気めっき法および無電解めっき法が主流となっている。

本稿では、湿式めっきの概要を紹介するとともに比較的好く用いられるめっきについてめっき浴とその特徴を中心に概説する。

2 湿式めっき法の種類

上述の通り、湿式めっき法の種類として、外部電源を利用する電気めっき法と外部電源を用いない無電解めっき法に分けることができる。

2・1 電気めっき法

電気めっき法は、外部電源から供給される電子によって電極界面に存在する金属イオンが還元されて、金属皮膜を析出する方法である。図1にニッケルめっきを例として模式図を示す。ニッケル塩を主成分とする水溶液中に、陰極に繋いだ被めっき素材と陽極に繋いだニッケル板を入れ、直流を印加するとそれぞれの電極上で以下の反応が進む。

陰極

陽極

陰極では、ニッケルの析出反応とともに副反応として水素イオンの還元反応が起こり、水素が発生する。一方、陽極では、ニッケル板の溶解反応とともに水の分解反応により酸素が発生する。陰極における水素および陽極における酸素の発生量は、めっきの析出効率および陽極溶解効率に依存する。

2・2 無電解めっき法

無電解めっき法は、置換型と自己触媒型に分けることができるが、工業的に広く行われているのは、自己触媒型の無電解めっき法である。

2・2・1 置換型無電解めっき 置換型無電解めっきは、金、銀等の貴金属めっきの一部に適用されている方法である⁵⁾。原理としては、貴な電極電位を持つ(イオン化傾向の小さい)金属イオンを含むめっき液に卑な電極電位を持つ(イオン化傾向の大きい)金属を浸漬する際に起きる酸化還元反応を利用するものである。すなわち浸漬した金属が溶解し、その際に放出される電子によって溶液中の金属イオンが還元されて金属(めっき皮膜)として析出する。この際の析出速度は、イオン化傾向の差が大きいほど速くなる。ただし、素地金属が溶液中の金属イオンから析出した金属によって完全に覆われてしまうと置換反応が停止するため、厚いめっき皮膜を得ることはできない。また、一般に置換型で析出しためっき皮膜は、素地金属との密着性が低い傾向にある^{6)~7)}。

図1 電気めっき法

2・2・2 自己触媒型無電解めっき 無電解めっきといえば自己触媒型を指す場合が多い。原理としては、めっき液中の還元剤が触媒活性のある電極上で酸化される際に放出される電子を受け取った金属イオンが還元され、金属(めっき皮膜)として析出することを利用する。置換型とは異なり、析出する金属が還元剤の酸化反応に対して触媒活性があれば析出反応は継続するため、めっき時間に応じた厚いめっき皮膜を得ることができる。自己触媒型無電解めっきの析出反応について、無電解ニッケル

ルめっきを例として図2に示す。電極上における反応は、以下の反応式の通り、還元剤である次亜リン酸塩の触媒表面での酸化およびその際に放出する電子によって Ni-P 合金めっきの析出および水素発生が同時に起きる。すなわち、次亜リン酸塩を還元剤とする無電解ニッケルめっきは、電気ニッケルめっきとは異なり、リンを共析した Ni-P 合金めっきとなる。

還元剤（次亜リン酸塩）の酸化反応

電極上における析出反応

電極上における副反応

図2 無電解めっき法

式(7)に示したとおり、水素イオン濃度が上昇（pHが低下）すると Ni_2P の析出反応が進み、Ni-P 合金めっきにおけるリン含有率は、増加する。無電解ニッケルめっき液は、使用と共にめっき液中に亜リン酸塩等が蓄積し、析出速度や皮膜特性の低下が起こるため、3～10 MTO（Metal Turn Over；建浴時のニッケル濃度分がすべて消費された時点あるいはそれに見合う補給がされた時点）を1 MTOあるいは1ターンと呼ぶ）で液を更新する必要がある。また、無電解ニッケルめっき液は、被めっき物以外（めっき槽やヒーター等）での析出反応を抑制し、めっき液の自己分解反応を防止するため、安定剤として触媒毒の効果を持つ鉛あるいはビスマス化合物等の重金属化合物が添加される。無電解めっきを行う際の温度は、およそ 95℃と電気めっきに比べて高く、めっき槽の材質はこれに耐える必要があることから、一般にはステンレス鋼製槽かポリプロピレンでライニングした鉄鋼製槽が用いられる。ステンレス槽の場合は、使用時間とともに槽壁にニッケルが析出してこるため、定期的めっき液を予備槽に移し替え、めっき槽に 50～100vol%の硝酸水溶液を入れ、析出ニッケルを溶解しなければならない。

2・3 電気めっき法と無電解めっき法の特徴比較

電気めっきと無電解めっきでは、原理の違いにより、析出挙動は異なる（表2）。電気めっきの場合、電流分布があるため、製品の各点における電流密度差に起因する膜厚分布が生じることから均一電着性が悪い。一方、無

電解めっきにおいては、化学反応によってめっきが成長するため、めっき液に触れる部分は均一な厚さのめっき皮膜が得られる。コストについては、一般的に無電解めっきに比べて電気めっきの方が低い。その大きな理由としては、無電解めっきの場合、前述のとおりめっき液の寿命が 3～10MTO 程度と短いのにに対して、電気めっきの場合は、連続ろ過の実施や液バランスの調整を行うことにより、液寿命は半永久的であるためである。

表2 電気めっきと無電解めっき法の特徴比較

	電気めっき	無電解めっき
めっき下地	金属のみ	非金属も可能
析出速度	速い	遅い
めっき浴温度	低い	高い
均一電着性	悪い	良い
コスト	安い	高い

3 樹脂上へのめっき

樹脂上へのめっきは、製品の外観向上、耐摩耗性・耐熱性・耐汚染性の改善、あるいは金属部品からの軽量化等を目的として昭和40年代から盛んに行われるようになった。樹脂めっき用素材といえば ABS（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合合成樹脂）といわれるくらい ABS 樹脂上へのめっきが一般的となっている。樹脂めっきの密着機構は、エッチング工程における ABS 樹脂表面のブタジエン成分の選択的溶解によって発生する凹凸によるアンカー効果によるものである^{8)・9)}。エッチング工程、触媒化工程を経て、0.2～1 μm の無電解ニッケルめっきあるいは無電解銅めっきを行う。その後外観や物性を向上させるため、銅、ニッケル、クロムなどの電気めっきが行われる。無電解銅めっきの場合、還元剤にホルマリンを使用しなければならないため、環境対応として、最近、触媒化工程で吸着した金属イオンを金属化させる事により、無電解めっきを行わず、直接銅めっきを行う技術も開発されている¹⁰⁾。

4 主な電気めっき各論

4・1 銅めっき

銅は、電気伝導性、熱伝導性、延性および耐食性に優れた金属である。銅めっきは、これらの特徴を利用して、装飾めっきの下地めっき、プリント配線板のスルーホールめっき、グラビア印刷ロール用めっき、浸炭防止用めっき、電解銅箔、電鍍等、広く用いられている。主な銅めっき浴としては、表3に示す硫酸銅浴、シアン浴およびピロリン酸浴が挙げられるが、現在の主流は、硫酸銅浴である。硫酸銅浴は、優れたレベリング作用（平滑化作用）を持ち、得られるめっき皮膜は、光沢外観、延性を示し、また浴の管理についても比較的容易である。優れた延性を利用して、樹脂めっきにおけるクラック防止用下地めっきとしての用途も多い。欠点としては、鉄鋼や亜鉛ダイカストに直接めっきができないことである。これらの材料に銅めっきを施そうとめっき浴に浸漬した

表 3 主な銅めっき浴の組成および条件

	硫酸銅浴	シアン浴	ピロリン酸浴
硫酸銅・5水和物 (g/L)	50~200	-	-
硫酸 (g/L)	200~50	-	-
塩化物イオン (mg/L)	50	-	-
有機系添加剤	適量	-	-
シアン化銅 (g/L)	-	70	-
シアン化ナトリウム (g/L)	-	80	-
水酸化ナトリウム (g/L)	-	25	-
ピロリン酸銅・3水和物 (g/L)	-	-	94
ピロリン酸カリウム (g/L)	-	-	340
アンモニア水 (mL/L)	-	-	1~3
pH	強酸性	12~12.6	8.2~8.8
浴温度(°C)	25~30	40~70	50~60

途端、通電前に置換反応により密着性の悪い銅めっきが析出してしまったためである。この場合は、シアン化銅浴を用いて薄い銅めっきが施される。シアン化銅浴に含まれる銅イオンは、1 価銅イオン(Cu^+)として安定な錯イオン状態で存在しており、遊離の銅イオン濃度は低く、2 価銅イオン(Cu^{2+})から析出する硫酸銅めっき浴と比較して析出電位が大きく卑側にシフトしている。このため、シアン化銅浴中に鉄鋼や亜鉛ダイカストを浸漬しても置換析出は起こらず直接めっきが可能となる。また、シアン化銅浴の pH はおよそ 12 であるため、硫酸銅浴 (pH1) と比べて金属に対する腐食ダメージが少ないことも特徴である。ピロリン酸銅浴は、シアン化銅浴と同様にアルカリ性錯塩浴で鉄鋼や亜鉛ダイカストへの腐食によるダメージが少なく、均一電着性に優れる。また、スルーホールめっきも得意であることから広く普及した時代があった。しかし、めっき浴の長期間使用による経時劣化が発生するため¹¹⁾、めっき浴の管理が煩雑である上、廃液処理も複雑であることから、現在では工業的にあまり使われていない。

4・2 ニッケルめっき

ニッケルめっきは、装飾用めっき、機能性めっき、さらには電鍍等その用途は多岐にわたっている。装飾用としては、クロムめっきや貴金属めっきを行う場合の下地めっきとして光沢ニッケルめっきが広く用いられている。主なニッケルめっき浴としては、表 4 に示すワット浴、スルファミン酸浴およびウッド浴が挙げられる。

表 4 主なニッケルめっき浴の組成および条件

	ワット浴	スルファミン酸浴	ウッド浴
硫酸ニッケル (g/L)	240~300	-	-
スルファミン酸ニッケル (g/L)	-	300~450	-
塩化ニッケル (g/L)	45~50	0~30	240
ホウ酸 (g/L)	30~40	30~40	-
塩酸 (mL/L)	-	-	125
pH	4.0~4.5	3.5~4.5	1.5以下
浴温度(°C)	45~60	40~60	常温

この中でも最も広く用いられているのは、硫酸ニッケル、塩化ニッケルおよびホウ酸からなるワット浴であり、添加する光沢剤の種類により、光沢浴、半光沢浴および無光沢浴に分けられる。光沢浴には、一次光沢剤と呼ば

れる $\text{C}-\text{SO}_2-$ の構造を持つスルホンイミドやスルホン酸などの有機化合物と二次光沢剤と呼ばれる $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ などを含む有機化合物が添加される。一次光沢剤は、光沢作用とともに応力減少作用も示し、添加することにより電着応力は引張りから圧縮へと変化する。一方、二次光沢剤は、光沢作用とともにレベリング作用を示すが電着（引張）応力を増大させる作用も有する。光沢ニッケルめっきは、一次光沢剤と二次光沢剤が揃ってはじめて鏡面光沢を発揮する。これらの光沢剤は、ニッケル電析時における陰極界面で作用するため、ニッケルめっき皮膜中には、炭素や硫黄が共析する。特に硫黄が共析する場合、その共析量と共に電極電位は、卑側にシフトし耐食性は低下する。一方、半光沢浴では、二次光沢剤のみの添加となるため、耐食性の低下は見られない。装飾用ニッケル/クロムめっきにおいてより優れた耐食性が要求される場合、光沢ニッケルめっきと半光沢ニッケルめっきを組み合わせた二重（ダブル）ニッケルめっきが用いられる。スルファミン酸浴は、高電流密度が使用でき、電着応力が低く、得られるめっき皮膜は柔軟性を有することから、肉盛や電鍍など厚みが必要な場合に用いられる^{12)~13)}。ウッド浴は、塩酸および塩化ニッケルといった塩化物のみから構成された浴でステンレス鋼のように表面が不動態皮膜で覆われ、活性化が困難な素材にめっきする場合に用いられる⁹⁾。

4・3 クロムめっき

クロムめっきは、鏡面光沢を示し、高い硬度、優れた耐食性、耐磨耗性、離型性等多くの特徴を有することから装飾用途はもちろん、各種ロール、シャフト、エンジン部品などの工業用途にも広く用いられている。特に工業用に用いられるクロムめっきは硬質クロムめっきと呼ばれる。装飾用クロムめっきと硬質クロムめっきの違いは、めっき厚さのみで、めっき条件やめっき皮膜自体は基本的に同じである。装飾用クロムめっきの厚さは 0.1~0.5 μm 、硬質クロムめっきでは、1 μm 以上で厚いものでは mm オーダーに達する。代表的なクロムめっき浴としては、無水クロム酸と硫酸からなるサージェント浴および硫酸の一部をフッ化物で置き換えたフッ化浴がある（表 4）。サージェント浴は、無水クロム酸に触媒として微量の硫酸（無水クロム酸に対して 1/100）が加えられたシンプルな組成であり、最も広く使用されているクロムめっき浴である。フッ化浴は、混合触媒浴とも呼ばれ、サージェント浴に比べて析出電流効率がよく、また光沢範囲が広く高電流密度でめっきが可能といった長所を持つ反面、めっき浴管理が難しく、めっきが析出しない低電流密度部分の素地が腐食される等の短所がある。クロムめっき自身は優れた耐食性を示すが、多数のクラックが存在するため、腐食環境下では、クラックが下地腐食の起点となる。この対策として、高い耐食性が要求される製品においては、クラック数を一般的なクロムめっき（50 本/cm 以下）よりも増やし（250 本/cm 以上）、さらにクラック幅をより小さくした“マイクロクラック

ロム”が用いられる。マイクロクラッククロムめっきでは、一般的なクロムめっきに比べて、下地めっきの腐食がより多くの箇所で見られる。このため腐食電流が分散され、1箇所あたりの腐食量は小さくなり、結果的に腐食が素地に達するまでにより多くの時間を要することになる。このような方法で、装飾用ニッケルクロムめっきの耐食性を改善するためのクロムめっきは“腐食電流分散型クロムめっき”と呼ばれている。マイクロクラッククロムめっき以外にも、多数の微細孔（15000 個/cm² 以上）を有するマイクロポーラスクロムめっきが用いられる場合もある。このように腐食電流分散型のクロムめっきは、過酷な腐食環境で使用されるにもかかわらず高い耐食性が要求される自動車部品などで、既述のダブルニッケルめっきと組合せて適用されている。

クロムめっき浴における主成分の無水クロム酸は、発がん性がある 6 価クロム化合物であることから、毒性の低い 3 価クロム塩からなる 3 価クロムめっき浴の開発が期待されている。装飾用については、実用化されているものの工業用については、まだ研究段階である。

4・4 亜鉛めっき

亜鉛めっきは、自動車部品、建材、家庭用品をはじめとするさまざまな鉄鋼材料に対して防食用めっきとして広く用いられている。亜鉛めっきの種類として、電気亜鉛めっきの他に溶融亜鉛めっきもあるが、ここでは電気亜鉛めっきのみを取り上げる。亜鉛めっき浴は、アルカリ浴と酸性浴に大別する事ができるが、工業的には、アルカリ浴が半数以上を占める。アルカリ浴としては、シアン化物浴およびジンケート浴が挙げられる（表 6）。シアン化物浴は、めっき液自体に洗浄効果があるため前処理が多少雑であっても密着性の良いめっきができる、シアン濃度が 100g/L 程度の浴では光沢剤を使用しなくても光沢外観を示す、得られるめっき皮膜が緻密で 2 次加工性に優れる、等の特徴を持つ。しかし、めっき浴には毒性の強いシアン化ナトリウムを使用するため、1960 年代に始まった排水規制により、低濃度化やシアン化合物フ

リーのめっき浴が求められるようになった。シアン化合物フリーの亜鉛めっき浴として開発されたのがジンケート浴である。ジンケート浴は、めっき浴組成が単純で管理しやすい、めっき速度が早い、均一電着性に優れる、排水処理が容易である、等の長所を有する。しかしその反面、不純物に対して敏感、得られるめっき皮膜はウイスキーが発生しやすい等の短所があるためシアン化合物浴と完全に置き換えることはできない。酸性浴としては塩化物浴（塩化カリウム浴、塩化アンモニウム・カリウム折衷浴）（表 7）および硫酸浴が挙げられる。塩化物浴は、鋳物や焼結合金などに直接めっきができる、陰極電流効率が低いこと水素脆性の影響は比較的少なくめっき速度も速い、優れた光沢の外観が得られるといった長所がある反面、めっき液の腐食性が高い、アルカリ性浴に比べて均一電着性が劣る、めっき皮膜の柔軟性が乏しいため後加工性が悪い、大量の光沢剤を添加されているため廃液処理が大変といった短所がある。硫酸浴は、鉄鋼メーカーにおける電気めっき鋼板用のめっき浴として用いられる。陰極電流効率はほぼ 100%を示し、陽極に不溶性陽極を用い、フープ材や線材など高電流密度で高速、連続めっきを行うのに適している。しかし、均一電着性が悪く、得られる皮膜は半光沢外観であることから一般めっき工場ではあまり使用されていない。

表 7 主な酸性亜鉛めっき浴の組成および条件

	塩化カリウム浴	塩化アンモニウム浴	塩化アンモニウム・カリウム折衷浴
塩化亜鉛(g/L)	30～104	30～104	30～104
塩化アンモニウム(g/L)	－	150～200	45
塩化カリウム(g/L)	210～280	－	180
ホウ酸(g/L)	25～35	－	－
硫酸アンモニウム(g/L)	－	－	30
添加剤	適量	適量	適量
pH	4.5～5.5	4.5～6.0	4.5～6.0
浴温(℃)	20～50	20～30	20～50

5 主な無電解めっき各論

5・1 無電解ニッケルめっき

無電解ニッケルめっきは、電気ニッケルめっきと比較して、硬度が高く、耐食性に優れ、電気的特性や磁気特性に優れることから自動車工業や電子工業などの分野で急速に需要が増大し重要な要素技術となっている。無電解ニッケルめっきは、使用する還元剤の種類によって共析する軽元素（P、B）が異なり、また析出条件によってこれらの含有量も変化する。還元剤として次亜リン酸ナトリウムを用いる場合は Ni-P 合金めっきが得られ、ジメチルアミンボランあるいはテトラヒドロ酸ナトリウムを用いた場合は、Ni-B 合金めっきが得られる。いずれも実用的なめっきとして用いられているが、単に“無電解ニッケルめっき”といえ、より広く用いられている Ni-P 合金めっきのことを指す場合が多い。

表 5 主なクロムめっき浴の組成および条件

	サージエント浴	フツ化浴
無水クロム酸(g/L)	200～300	250～350
硫酸(g/L)	2～3	0～1.0
ケイフッ酸(g/L)	－	5～10
浴温(℃)	45～55	35～55

表 6 主なアルカリ亜鉛めっき浴の組成および条件

	シアン化物浴	ジンケート浴
金属亜鉛(g/L)	30～37.5	7.5～15
シアン化ナトリウム(g/L)	75～105	－
水酸化ナトリウム(g/L)	75～90	75～150
光沢剤	適量	－
pH	13以上	13以上
浴温(℃)	20～30	20～30

表 8 無電解ニッケルめっきのリン含有率による皮膜および浴の特性

めっきのタイプ			低Pタイプ	中Pタイプ	高Pタイプ
リン含有率(wt%)			1～4	5～10	11～13
め っ き 皮 膜 の 特 性	結晶構造	析出状態	結晶質	結晶質～非晶質	非晶質
		熱処理300℃×2h	結晶質	結晶質	非晶質
	硬度	析出状態	700	550	500
		熱処理300℃×2h	1000	950	950
	磁気特性	析出状態	磁性	磁性～非磁性	非磁性
		熱処理300℃×2h	磁性	磁性	非磁性
	密度(g/cm ³)		8.5	7.9	7.6
	比抵抗(μΩ・cm)		30～60	60～75	150～200
	耐酸性		劣る	普通	良好
	耐アルカリ性		良好	普通	普通
め っ き 浴 の 特 性	浴pH		5～8	4～5	4～5
	析出速度(μm/h)		10～20	13～25	5～15
	浴温(℃)		70～90	80～95	60～70
	浴安定性		やや劣る	普通	良好
	浴寿命(MTO)		3～5	5～10	3～4

Ni-P 合金めっきは、皮膜中の P 含有率によって低リン型、中リン型および高リン型に分類され、この P 含有率は、皮膜構造や皮膜物性に大きな影響を及ぼす。P 含有率による各 Ni-P 合金めっきの特徴を表 8 に示す。P 含有率によって、結晶構造は変化すると共に、硬度、摩擦摩耗特性といった機械的特性も変化する。めっきまま(析出状態)に比べて熱処理することにより硬度は著しく増加し硬質クロムめっき並みとなることから、クロムめっき代替めっきとしても用いられる。また、P 含有率 11wt% 以上の高リン型では、非晶質構造を示し、結晶粒界が無いことから優れた耐食性を示すことも大きな特徴として挙げることができる¹⁴⁾。

5・2 無電解銅めっき

無電解銅めっきは、銅の高い電気伝導性を活かし、プリント配線板におけるスルーホール用あるいは厚付け用めっきとして広く用いられている。無電解銅めっき浴において還元剤としてはホルムアルデヒドが、金属塩には硫酸銅が用いられている。ホルムアルデヒドは、酸性領域では還元作用をほとんど示さないことから、無電解銅めっき浴の pH は、およそ 12 程度に調整される。このようなアルカリ性領域において銅イオンを安定して存在させるために、錯化剤の添加が必要であり、主にロッシェル塩あるいは EDTA が用いられている(表 9)。ロッシェル塩浴は、排水処理性に優れるが、高温での安定性に欠けるため浴温は、25～30℃である。一方、EDTA 浴は、排水処理性は悪いものの、60℃でも安定でありまた、析出する銅めっきの機械的性質もロッシェル塩浴と比べて優れるため、厚付けが必要なプリント基板の作製に用いられている。無電解 Cu めっきの析出反応は、以下の式のとおり、溶液中のホルムアルデヒドがギ酸に酸化される際に放出する電子によって銅が還元される。

ホルムアルデヒドの酸化反応

銅の析出反応

6 結 言

湿式めっき法を用いて形成することが可能な金属として、鉄、コバルト、ニッケル、銅をはじめ金、銀、パラジウム等の貴金属など約 20 種類あり、さらに合金めっきも含めると約 60 種類となる。さらに、めっき皮膜中に TiN、Al₂O₃、SiO₂ あるいは PTFE などの粒子を分散した複合めっき(分散めっき)^{15)~16)}や、ZnO、Cu₂O などの金属酸化物薄膜も湿式めっき法によって得ることができる¹⁷⁾。本講座では、紙面の都合上、これらの内、工業的に広く用いられている 6 種類に絞って、特徴および使用するめっき浴を中心に述べた。21 世紀におけるめっき技術のキーワードは微細化、精密化、高機能化といわれている。湿式めっき技術は、種々の材料表面に各種機能特性を付与することの可能な生産性に優れた“古くて新しい技術”として産業を支えてきた。今後もエレクトロニクス産業や自動車産業における要素技術の一つとして、さらなる進歩を続けてゆく技術である。本講座をきっかけとして、湿式めっき技術についてさらに知識を深め、大いに活用していただけたら幸いである。

表 9 主な無電解銅めっき浴の組成および条件

	ロッシェル塩浴	EDTA浴
硫酸銅	7.5	10
ロッシェル塩(g/L)	85	—
EDTA 2ナトリウム	—	30
ホルムアルデヒド(mL/L)	22	3
安定剤	適量	適量
pH	12.5	12.2
浴温(℃)	20～30	70

参 考 文 献

- 1) S. Hoshino, M. Saitou, S. Morisaki, T. Matsushita and M. Yabe, “ Mekki gijutsu no kiso ” , pp.19(2017) Natsumesha.
- 2) M. Yasui, Y. Hirabayashi and H. Fujita, “Application of nickel electro-forming for micromachining”, Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol.52, No.11, pp.734-737 (2001).
- 3) Y. Mizutani and T. Nagayama, “Electroplating and electroforming for MEMS”, Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol.55, No.4, pp.237-241 (2004).
- 4) T. Hattori, “Prospects of electroforming for precise microfabrication technology”, Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol.62, No.12, pp.619-624 (2011).
- 5) K. Nishiyama and H. Watanabe, “The type and application of electroless gold plating”, Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol.48, No.4, pp.393-399 (1997).
- 6) T. Morikawa, T. Nakade and M. Yokoi, “Adhesion of plating films and techniques for obtaining good adhesion”, Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol.58, No.5, pp.267-274 (2007).
- 7) Y. Okamura, “Environmental load reducing technologies in electroless plating process”, Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol.68, No.1, pp.26-31 (2017).
- 8) K. Hidaka, “Plating technology on plastics for automobile parts”, Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol.53, No.7, pp.426-429 (2002).
- 9) J. Okada, J. Katayama, “The new pre-treatment process for decorative plastic plating”, Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol.52, No.1, pp.48-49 (2001).
- 10) T. Bessho, “The trend of plastics for automobile parts”, Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol.59, No.5, pp.305-309 (2008).
- 11) F. Asa, “Control of bath and effect of contaminants in copper pyrophosphate circuit board plating baths”, Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol.40, No.5, pp.625-630 (1989).
- 12) T. Yamahara, “High speed electroforming of optical disk stamper”, Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol.52, No.11, pp.730-733 (2001).
- 13) M. Kawasaki, “The foundation and applied products electroforming technology”, Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol.52, No.11, pp.726-729 (2001).
- 14) H. Oka, “Electroless nickel plating – assortment of properties and industrial uses”, Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol.53, No.1, pp.7-14 (2002).
- 15) H. Nakao, “Wear resistance of electroless nickel-PTFE composite coatings”, Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol.51, No.11, pp.1085-1087 (2000).
- 16) S. Matsumura, “The present state and future of electroless composite plating”, Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol.42, No.11, pp.1104-1109 (1991).
- 17) M. Izaki, “Electrochemical preparation of zinc oxide film”, Journal of the Surface Finishing Society of Japan, Vol.47, No.12, pp.1031-1033 (1996).