超塑性亜鉛-アルミニウム共析合金への 無電解ニッケルめっき

金子 富士男*・柴田 孝夫*・長坂 秀雄*

The Electroless Plating on Superplastic Zn-Al Eutectoid Alloys with Nickel

Fujio KANEKO*, Takao SHIBATA*, Hideo NAGASAKA*

1. 緒 言

Zn, Al を主成分とする共析合金 (Zn 78%, Al 22%) は超塑性合金として利用されている。しかし本合金の表面硬度は低く、また耐薬品性は劣るが耐候性に優れている。我々は耐摩性、耐薬品性の向上を目的としてこれへの無電解ニッケルめっきを試みた。一般に無電解ニッケルめっきは亜鉛に対してはその触媒毒によりめっきは不可能であり、本合金の場合もめっきの困難性が考えられた。事実、 NaH_2PO_2 を還元剤とする無電解ニッケルめっきを酸性浴、アルカリ浴について一般に行われている方法で行った結果、本合金の表面が侵食され黒化し、まったくめっきはされなかった。更にホルマリンを用いた銅めっきも試みたが本合金が激しく侵食されめっきは不可能であった。本報は数種類の無電解ニッケルめっきを試み、更にめっき浴の改良、めっき浴の自己分解に対する活性化液の影響、およびめっき浴の安定化剤の添加効果について検討したものである。

2. 実験方法

2-1 試料合金の種類とめっき方法

超塑性合金として使用される Zn-Al 合金の成分は Zn 78.00%, Al 22.00% の 2 元合金, Zn 77.85%, Al 22.00%, Cu 0.15% の 3 元合金, Zn 77.49%, Al 22.00%, Cu 0.50%, Mg 0.01% の 4 元合金であるが、実験結果から各合金とも同一工程でめっきが行えることが判明し、成分による差異は認められなかった。実験は 1.0~1.5mm 厚の市販圧延板を 10×15mm の大きさで使用した。めっき工程は活性化処理の前にピロリン酸銅液による銅変換めっき (銅置換めっき) を行うことによりめっきが可能となり、これが本法の大きな特徴であった。めっき浴

の温度は 70°C とし、静止浴またはマグネチックスターラーでわずかにかくはんを行った。

3. 実験結果

3-1 試料の研摩

本合金の研摩として化学研摩、電解研摩を多種類試みたが良好な結果は得られなかった。よって 80~90°C のりん酸に 1 分間浸した後、バフ研摩布を用い水洗を行うことにより簡単に光沢面が得られることが判明し、本合金の研摩法とした。

3-2 銅変換液 (銅置換液)

研摩した試料をピロリン酸銅 30g/l, $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 100g/l, NaNO_3 30g/l, NaF 1g/l, pH 7.0, 20°C の溶液に 5 分間浸せきして表面に銅を析出させた。 NaF は銅の析出を促進するが過剰の場合は青白色の沈殿物を試料面に生じ、 NaNO_3 はこの沈殿物の生成を防止するが銅の析出も抑制した。

3-3 活性化液

表 1 は実験で用いた活性化液を示した。(A)液は一般に無電解ニッケルめっきの活性化に用いられる液であるが、本合金に対しては表面を侵食、黒化しめっきは不可能であった。(B)液は(A)液を KOH で中和し、(C)液はさらに過剰に加え、アルカリ性として本合金の侵食を抑制しようとしたものである。(D)液は NH_4OH を過剰に加え、アルカリ性としたものである。(B)、(C)、(D)液とも本合金は侵食されることも無く、めっきも一応可能であった

(めっき浴は表 2 (2) 浴を使用)。しかし(B)液は短時間のめっきで、めっき浴が自己分解を起すこと、(C)液は 1 回の使用でパラジウムの沈殿を生成することから良好な活性化液ではなかった。パラジウム活性では(D)液が最も良い結果を示した。さらに(D)液は銀活性を試みたもので良好な結果が得られ、めっき浴の自己分解がパラジウム活性を使用した場合より起りにくいことから最も優れた活性化液であった。

* 茨城大学工学部 (〒316 日上市中成沢町 4-12-1)
Fac. of Eng., Ibaragi Univ. (12-1, Nakanarusawa-machi 4-chome, Hitachi 316)

3-4 めっき浴の選定

表 1 (B)液を活性化液として使用し、各種のめっき浴について検討した結果を表 2 に示した。めっきの良否の判定は均一にニッケルが析出している場合を良好とした。(表中○印で示す) めっき浴¹⁾ (1)は本来 H₂SO₄ 酸性 (pH 4.9~5.0) で使用される浴であるが、本合金の場合はまったくめっきはされなかったもので NaOH にてアルカリ性とした場合、pH 8.9 でめっきが可能となった。(3)浴²⁾ も pH 4~7 の H₂SO₄ 酸性で使用される浴であるが NH₄OH アルカリ性とした場合に光沢の優れためっきが得られた。しかし、ピンホールの多いめっきであった。(4)浴¹⁾ は pH 8~9 の NaOH アルカリ性で使用される浴であるが本合金では pH 8.0 においてのみ、めっきが可能であった。(2)浴は基本的には(1)浴と同じであるが、(1)浴を NH₄OH アルカリ性で使用できるようアンモニア塩を使用して改良したものである。表 2 の結果よりめっき浴としては(2)浴を使用することとした。

3-5 めっき浴への安定化剤の添加

パラジウム活性に換え銀活性を使用することによりめっき浴の自己分解の防止はわずかに改善された。しかし、めっき浴の長時間の使用により、やはり分解を起すことから Pb(CH₃COO)₂ (NH₂)₂CS, TINO₃ の添加によ

るめっき浴の安定化を試みた (めっき浴は表 2 (2)浴を使用)。 図 1 は安定化剤の添加量とめっき速度の関係を示した。めっき浴の自己分解を防止する点から Pb(CH₃COO)₂, (NH₂)₂CS とも著しい効果が認められ、また Pb(CH₃COO)₂ の添加浴では非常に光沢の優れたものが、(NH₂)₂CS では梨地のような表面のめっきが得られ効果が認められた。TINO₃ では何ら効果は認められなかった。Pb(CH₃COO)₂, (NH₂)₂CS とも添加量が過剰の場合、局部的にめっきのされない部分が現われることから、均一にめっきのできる添加量は Pb(CH₃COO)₂・3H₂O で 10mg/l, (NH₂)₂CS で 1mg/l であった。

3-6 めっき浴のニッケル塩による影響

めっき浴成分のニッケル塩は NiSO₄ の他に Ni(CH₃COO)₂, NiCl₂, Ni(NH₂SO₃)₂ について検討を行った。その結果、NiCl₂ では本合金が激しく侵食され、まったくめっきはされなかった。Ni(NH₂SO₃)₂ では一応、均一にめっきはされるがめっき時間が長くなるにしたがい皮膜のはく離が現われた。Ni(CH₃COO)₂ は NiSO₄ と同様にはば問題なくめっきをすることができた。しかし試料片を大きくしてめっきを行った場合、NiSO₄ 浴よりフクレ、ヒビ割れが発生しやすいことから NiSO₄ より劣っていた。

4. 考察および結言

本合金は共析合金であるためいろいろな大きさの結晶状態があり、それによるめっきへの影響が考えられた。実験では試料片に熱処理を施し、粗大結晶の試料を作成しめっきを行った結果、何ら問題なくめっき

Table 1 Composition of activating solution.

Activating solution	A	B	C	D	E
Composition	PdCl ₂	PdCl ₂	PdCl ₂	PdCl ₂	AgNO ₃
Concentration(g/l)	0.15~0.25	0.1	0.1	0.1	3.0
Modifier of pH	—	KOH	KOH	NH ₄ OH	NH ₄ OH
pH	1.5	5.1	10~12	8.4	10.2

Table 2 Plating performance of various electroless nickel baths.

Bath No.	Composition	M/l	Modifier of pH	pH of bath						
				6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0
1	NiSO ₄ ·6H ₂ O NaH ₂ PO ₃ ·H ₂ O CH ₃ COONa·3H ₂ O (Na ₂) ₂ HC ₆ H ₅ O ₇	0.10 0.20 0.20 0.03	NaOH	—	—	×	○ (8.9)	— (△)	—	—
2	NiSO ₄ ·6H ₂ O NaH ₂ PO ₃ ·H ₂ O CH ₃ COONH ₄ ·3H ₂ O (NH ₄) ₂ H ₂ C ₆ H ₅ O ₇	0.10 0.20 0.40 0.03	NH ₄ OH CH ₃ COOH	×	×	○	○	○	○ (10.3)	—
3	NiSO ₄ ·6H ₂ O NaH ₂ PO ₃ ·H ₂ O H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	0.10 0.20 0.15	NH ₄ OH H ₂ SO ₄	×	×	○	○	○	— (△)	—
4	NiSO ₄ ·6H ₂ O NaH ₂ PO ₃ ·H ₂ O H ₃ BO ₃ Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	0.10 0.20 0.02 0.20	NaOH H ₂ SO ₄	—	×	○	×	×	×	—

(△) : deposition

ができ本法は結晶の大きさによらずめっきができることと判明した。また本法で得られためっき膜はX線的には非晶質であり、500°C以上の熱処理で結晶化することもX線回折により確かめた。NaH₂PO₂を用いた無電解ニッケルめっきはめっき膜にりんを含み、熱処理によりNi-P合金および結晶化を行うことにより性能の向上が行われる。しかし本合金では500°C以下の温度で軟化を始めるため、熱処理による性能の向上は期待できなかった。また75×75mmの試料片について本法によるめっきを施したものを約4カ月間、屋外暴露試験を行った結果(茨城県日立市)暴露前ニッケル金属色であっためっき膜の表面は薄い茶色から黒い茶色へのいろいろな変色が見られた。また暴露前はピンホールの無いと思われた試料も暴露により白いハン点となって現われるもの、その他、フクレやはく離を発生し、さらにめっき膜の脱落した試料も見られた。一般にめっき膜厚が20μmをこすとピンホールも無くなり、フクレ、はく離の発生も無く変色のみであった。これらの変色については詳細な検討は行っていないため不明である。(1980—6—7 受理)

(A): (NH₂)₂CS (B): TiNO₃ (C): Pb(CH₃COO)₂·3H₂O
(D): Pb(CH₃COO)₂·3H₂O(activating: AgNO₃)

Fig. 1 Plating rates as a function of the concentration of stabilizer.

文 献

- 1) 石橋知, 鷹野修, 清水泰; 無電解ニッケルメッキ皮膜の耐食性について, 本誌, 16, 236 (1965)
- 2) 青木公二, 石橋知; エチレンジアミンを添加した無電解ニッケルメッキ液から得られるニッケルメッキについて, 本誌, 20, 115 (1969)

本協会刊行物案内

- 第54回学術講演大会要旨集(昭和51年)
1冊 1,500円(発送手数料 300円)
- 第55回学術講演大会要旨集(昭和52年)
1冊 1,500円(発送手数料 300円)
- 第56回学術講演大会要旨集(昭和52年)
1冊 2,000円(送料込み)
- 第58回学術講演大会要旨集(昭和53年)
1冊 2,000円(送料込み)(会員外3,000円)
- 第59回学術講演大会要旨集(昭和54年)
1冊 2,000円(送料込み)
(会員外3,000円)
- 第61回学術講演大会要旨集(昭和55年)
1冊 2,000円(送料込み)
(会員外3,000円)
- メッキ技術資料集(3)「合金メッキおよび複合メッキ」
1冊 6,500円(発送手数料 200円)
- メッキ技術資料集(4)「工業用めっき」
1冊 7,500円(発送手数料 500円)
- メッキ技術資料集(5)「無公害めっきおよび排水処理」
1冊 7,000円(発送手数料 500円)

- 第10回金属表面技術入門講座テキストNo. 1~No. 7
(昭和52年10月)
各1冊 1,000円(発送手数料1冊に付 200円)
- 第5回サマーセミナーテキスト「これからのアルマイト業界のあり方」
1冊 2,000円(送料含む)
- 第6回サマーセミナーテキスト「アルマイトの話題を追う」
1冊 2,000円(送料含む)
- アルマイト電解着色への電気めっき技術の応用シンポジウム・テキスト(昭和53年9月)
1冊 1,000円(発送手数料 200円)
- 硬い表面を作るセミナー・テキスト(昭和54年10月)
1冊 2,000円(発送手数料 300円)
- 電気めっき工場におけるリサイクル化ハンドブック
1冊2,000円(発送手数料300円)(会員外3,000円)
- <申込方法> 氏名, 送付先及び図書名を明記のうえ, 現金書留にて本協会あて, お申し込み下さい。
- <申込先> (社)金属表面技術協会
〒101 東京都千代田区神田岩本町2番地 同共ビル