■特集／無電解めっき

無電解ニッケルめっきの現状と応用例

——次亜リン酸ソーダ液——

Present Status and Applications of Electroless Nickel-Prosphorous Plating

次亜リン酸ソーダを還元剤とする無電解ニッケルめっき方法が工業化され20数年になり、電解めっきには遠くおよばないながらも需要も増し、応用分野も広められつつある。ここでは、その特性、処理法、最近の応用例等について解説する。

津 行 俊 宏*

Toshihiro Tsuyuki

1. 無電解Ni—Pめっきの性質

次亜リン酸ソーダ還元によるNi—P無電解めっき皮膜には数々の特徴がある。その中で電解ニッケルでは得がたい性質について説明する。

(1) 電気抵抗

皮膜中のリンの影響により、純ニッケルにくらべ数倍の高い電気抵抗をもった皮膜が得られる。めっき液の条件により差があるが、 $60\mu\Omega/\text{cm}/\text{cm}^2$ の値を示す。これはニクロムに近い数値で、セラミック等にめっきできる性質と合わせ抵抗体に利用されている。なお、加熱処理を行えば抵抗値は低下する。

(2) 磁性

めっき条件によって非磁性体皮膜となる。しかし、加熱処理を行なうと200℃近くから磁性体となる。

(3) 硬さ

リンの共析により硬さが高く、析出状態で

Hv500の値を示す。電解ニッケルめっきにおいても光沢めっき等では高硬度となるが、電流密度の差などにより硬さに差ができる。

無電解の場合、均一な硬さを示し、さらに熱処理を施すことにより、さらに高い硬さとなる(図1)。加熱温度が200℃を越すと徐々に硬さが上昇し、300~400℃の加熱温度で最高硬さとなりHv800~900になる。さらに温度を高めると硬さは低下してくる。昇温、冷却等の条件によって硬度差はなく、急冷等

図1 熱処理温度と硬さ

* 日本カニゼン(株), 研究室, 室長代理
〒135 東京都江東区枝川3-11-10
☎ 03 (647) 3401

* Japan Kanizen Ltd.
11-10, Edagawa 3-chome, Koto-ku, Tokyo 135

の処理を必要としない。

(4) 均一鍍着性

電気めっきの場合、めっき速度は電流量にほぼ比例し、めっき品の形状によってはめっき厚みが不均一となる。無電解めっきの場合は、めっき速度に関係するものとして、液温度、pH、およびバランス、かくはん等があり、不均一になる要因が少なく、均一な厚みの皮膜を得ることが容易である(図2)。しかしながら、ガスだまりがあれば当然その部分にはめっきの析出はない。また、めっき槽内に温度差がある場合、部分めっき等で一部空冷され、品物の温度が不均一な場合、かくはんのあたりに大きな差の出る場合などは、わずかであるが厚みの差を生ずる。

(5) 非金属へのめっき

次亜リン酸ソーダの還元反応は触媒金属との接触により進行する。第8族の金属がもっとも触媒として有効とされている。従って、パラジウム、白金等の8族金属の微粒子を吸着させておけば、ガラス、陶磁器、樹脂等はもちろん、粉体等へのめっきが可能であり、種々の目的のために実用化されている。またセラミック等に焼付け、蒸着等の方法により

金属の細かいパターンが描かれた品物に対しても有効なめっき方法である。

2. めっき処理

めっき処理は、準備作業、前処理、めっき後処理、検査の工程で行なわれる。

2-1 準備作業

めっき治具への取付けまでを一区切の作業とみなし、準備作業としている。良いめっき仕上げを行なうためには重要な作業である。まず、吊り作業に入るまでに、必要に応じ次項の処理を行なしておく。

(1) 研摩

無電解めっきにはレベリング作用がなく、光沢性も電解めっきにくらべて低いために細かいところまで素材の面状態がそのままめっき後も残る。従って、平滑面、光沢面を要求される品物については、バフ研摩等の処理が必要である。

(2) ホーニング、プラスト

無電解 Ni-P めっきの場合、長時間の酸浸せきは、つきまわり、密着性、耐食性などがおとる原因となる。従って、前処理における酸浸せきはごく短時間ですまされるよう、スケール、厚い錆、その他落ちにくい汚れなどは、これらの物理的な手段により準備の段階で完全に取り除いておく必要がある。もちろんナン地、適度の表面粗さ等を要求される場合はこれらの処理が必要である。

(3) 吊り作業

吊り作業は電解めっきと異なり、接点、電流量、均一性などへの注意を必要とせず、重量に対し強度の充分な吊り具を使用すればよいが、次のことは注意して行なう。

無電解 Ni-P めっきの析出反応は、析出しためっき皮膜の触媒作用により進行する、いわゆる自己触媒反応である。従って、めっき液量に対し触媒となっているめっき品の表面

図2 温度、pH、かくはんとめっき速度

積の比を適度を選ぶことが、良好なめっきを行なうのに必要となる。めっき液量に対してめっき品の表面積比が大きくなりすぎると反応の進行が急激となり、ザラの発生が多くなり、場合によっては、液の分解まで起こすことがある。また、めっき液中の有効性分の消耗が早く、補充が追いつかず濃度が適正値を下まわり、光沢等も悪くなる。逆に、めっき液量にくらべめっき品の面積が少なすぎると還元反応が緩慢となり、場合によってはつきむらを起こす。従って、適度の面積比となるよう吊り作業を行なう。一般に、液量対面積比は10近くに選ぶのが最適とされている。すなわち、1lの液量に対して、1dm²の表面積である。なお、見かけの面積に対し実面積はかなり大きなものである。

次に、めっき反応は、はげしいガスの発生を伴って行なわれる。従って、ガスだまりがあると無電解といえどもめっきがつかない。液だまり、ガスだまりのないよう吊ることが大事である。吊り具は、鉄、銅合金を鉄線、アルミ合金をアルミ線で長期間使用する治具はステンレスを用いて、硝酸で不動態化して使用する。

2-2 前処理

無電解 Ni-P めっきの、主として施行される素材である鉄合金、銅合金、アルミ合金の標準的な前処理方法を表1にかかげる。もちろん、品物個々について前処理法を検討することが良い品質を得るために大事である。この他にも無電解 Ni-P めっき処理のなされる素材には多くのものがあり、それぞれ独特の前処理方法がとられている。

2-3 めっき

次亜リン酸ソーダ還元による Ni-P めっき皮膜は、めっき液の組成や使用条件により、その特性、例えば耐食性、強度、応力、磁性等の性質に差が生じる。最近では、種々のめっき液が販売されているので、目的に合わせ使

用するのがよい。

めっき液の作業温度は、高い方がめっき速度、密着性、皮膜の強度などにすぐれている。従って、素材が金属の場合、900°C以上で行なわれるがザラピット等は逆に液温が高いほど拡大される。これを防ぐためには、品

表1 前 処 理 方 法

	工 程	条 件	備 考
鉄	1. 蒸 気 脱 脂	沸点温度にて数分、2～3度繰返す	トリクロロールエチレン等
	2. アルカリ脱脂	60°C, 10分	市販品
	3. 湯 洗	60°C, 1～2分	
	4. 水 洗	室温30秒～1分	
	5. 酸 洗 い	室温30秒～5分	塩酸：水=1：1、インヒビター
	6. 水 洗	室温30秒～1分	
	7. 電 解 洗 浄	30～40°C, PR 2～5分	市販品
	8. 水 洗	室温1～2分	
	9. 活 性 化	①室温15～30秒 ②40～50°C, 30秒～5分	5%硫酸、炭素鋼、鋳物 硫酸・塩酸15%の混酸特殊鋼、ステンレス等
銅	1. 蒸 気 脱 脂		トリクロロールエチレン等
	2. アルカリ脱脂	60°C, 5分	アルカリ脱脂、市販品低アルカリ
	3. 湯 洗	60°C, 1～2分	
	4. 水 洗	室温30秒～1分	
	5. 酸 洗 い	室温1～10分	塩酸：水=2：1
	6. 水 洗	室温30秒～1分	
アルミ系	1. 蒸 気 脱 脂		トリクロロールエチレン等
	2. アルカリ脱脂	60°C, 5分	市販品(軽金属用)
	3. 湯 洗	60°C, 1～2分	
	4. 水 洗	室温30秒～1分	
	5. 酸 洗 い	室温30秒～1分	フッ酸(55%)：硝酸(67%)=1：3
	6. 水 洗	室温30秒～1分	
	7. 亜 鉛 置 換	30°C, 1分	市販品
	8. 水 洗	室温1～2分	
	9. 酸 洗 い	室温5～10秒	5%硝酸
	10. 水 洗	室温15～30秒	
	11. 亜 鉛 置 換	30°C, 30秒	
	12. 水 洗	室温1～2分	

物の振動、回転、めっき液のかくはん等の対策が必要である。また、これらの欠陥の発生は、主として上面に見られる。そこで、大事な面を垂直から下面になるよう吊すようにする。ロール等、止むを得ず横吊りとする場合はめっき槽の底に吊す方が液圧が高く、ピットが小さくなる傾向にある。

かくはんは空気で行なうのがよい。適度なかくはんにより、めっき速度、安定性が増すが、過度になるとめっき速度が低下し、反応の止まることもあるので、注意しないと流れの強く当る角にめっきの析出しないことがある。

2-4 後処理

めっき後は水洗し、素材が金属の場合 200℃、1 時間程度の熱処理を行なうが、最近ではめっき厚みの薄いものが多く、クロム酸処理、防錆剤塗付等を必要としている。クロム酸処理は、無水クロム酸 0.5～5 g/l、液温 40～50℃にて数分間の浸せきを行なう。

2-5 検査

製品検査は電解めっきとなんら変わることはないが、特に精度を要求されるものが多く、厚みの管理を十分に注意する。厚みの測定には、マイクロメーター等の測定器、ゲージ類の使用できる形状についてはそれらを利用する。直接、厚み測定のできないものは、めっき速度を測定する試験片を添付するのがよい。

めっき速度の測定には、面積一定の試験片を一定時間めっきし、増加重量を測定して厚みに換算する方法が精度が高い。また、厚み一定の試験片を同じようにめっきし、マイクロメーターや、ダイヤルゲージにて直接測定する方法も短時間でできるので採用されている。

2-6 はく離

無電解 Ni-P 皮膜は、硝酸に早く溶解するので、アルミ合金、鉄合金など硝酸に不溶性の素材は硝酸を使用する。ただし、鉄の場

合、硝酸液中で不動体皮膜が破れるとはげしく反応するので、次の注意をよく守って作業する。

(イ) 硝酸濃度は、67%の市販品をそのまま使用し、水等で絶体にうすまらぬようにすること。使用限度は、ニッケル濃度で 20g/l である。

(ロ) 作業温度は 20～25℃ で、作業中に温度の上昇があれば冷却が必要である。

(ハ) はく離する品物は、完全に乾燥してから浸せきする。表面がアルカリ性のときはかならず酸で中和し、乾燥する。

(ニ) 吊り具に鉄を使用しないこと。液面の近くで溶断することがあるので、ステンレス線、又はアルミ線を使用する。

(ホ) はく離途中で、動かしたり、引上げたりすると不動体が破れることがある。はく離の状況などを見るためにやむなく動かす場合、静かに短時間に行なうこと。また、すぐ作業場を離れず、数分間、安全を確認する。

(ヘ) 完全にはく離が終了したならば、手早く水洗を行ない、アルカリ中和し、よく乾燥しておく。万一未はく離箇所があったならばよく乾燥し（アルカリ中和後であれば塩酸で酸処理を行なう）注意してふたたびはく離を行なう。この場合は危険度が高いので、わずかの残りであれば機械的に落とした方がよい。品物の重なり等で、接触した状態でめっきされた部分のはく離は困難な場合がある。銅系の素材や鉄系でも、面精度を要求される品物のはく離は、市販のはく離剤を使用する。

3. 応 用

無電解 Ni-P めっきは、均一性がよく、皮膜の性質に種々の特性をそなえているため、その応用範囲はきわめて広く、従来からの耐食性、耐摩耗性を目的とするものに加えて抵抗体等の機能面への応用も増加してきている。

(1) 産業機械への応用

化学装置から海洋関係まで広義に解釈して、耐食性、耐摩耗性、均一性がよく、大型のものにも簡単にできるため、化学装置関係を主に、もっとも古くから採り入れられ、安定した需要のある分野である。今後も、油、ガス、或いは海洋関係等に伸びが期待できる。ヨーロッパをはじめ国外では、海水と接触する装置に多く採用されている。

(2) 自動車産業

コスト等の問題から、もっとも応用の遅い分野であるが、最近になり注目されてきている。高性能を要求されるブレーキ部品には、古くから採用されている。

(3) 精密機械産業

均一性、非磁性など、無電解めっきの特性がもっとも活かされる分野であり、カメラ、時計、オルゴール、その他の精密機械部品には多く採用されている。

(4) 事務機、電算機

電子工業と共に、近年、もっとも発展の著しい分野であるだけに、無電解めっきを採用することに積極的で、軽量高性能のためのアルミニウム、マグネシウム部品を始め、ディスク等の磁性体めっきの地下処理、ローラー等の可動部品など、種々の部品に応用されている。

(5) 電子工業

電子工業界には比較的古くから利用されているが、この分野では、半田付け、ボンディング、ロウ付け、金や半田の抗散防止、気密性等の特性の応用、抵抗体の皮膜、セラミック素子の電極形成など色々な面に利用されており、性能に直接関係するものがほとんどであり、品質上の要求もそれだけにきびしく、これに対処していくには多くの努力が必要である。

以上、ごく簡単に応用分野を述べたが、新しい分野への開発、電解めっきとの併用など今後の発展の余地は充分にあると思われる。

「読者投稿」の原稿募集

会員の皆さんからの要望により、実務表面技術誌では「読者投稿」欄のページを設けております。このページは、読者の皆さま方のものとして発展させていきたいと思っておりますので、金属表面処理技術に関連ある原稿をどしどしお寄せ下さい。

なお、ご投稿に当たっては、下記の各項にしたがっていただくようお願いいたします。

1. 投稿内容

現場における創意工夫、生産技術的な体験、研究、またはそれに類するもの。

2. 原稿の書き方

- (1) 原稿用紙は、協会指定のものもありますが、市販の原稿用紙(20字×20行=400字、横書き、15枚以内)を使用されてもかまいません。

- (2) 図、表、写真は、理解を助けるためできるだけ活用して下さい。ただし、10点以内にしてください。

3. 原稿の取扱い

- (1) 原則として本協会会員にかぎります。
 (2) あまりに広告、宣伝にわたるものは採用しかねます。
 (3) 原稿の採否は編集委員会にご一任ください。
 (4) 採用の場合には、原稿料を差上げます。
 (5) 原稿は書留、または簡易書留便にて送付してください。

4. 送付先

(〒101) 東京都千代田区神田岩本町2番地 共同ビル
 社団法人 金属表面技術協会・実技編集委員会「読者投稿」係宛