最近の合金めっきの特性とその応用

榎 本 英 彦*

Recent Technology and Application of Alloy Plating

Hidehiko Enomoto*

クロムめっきの外観が好まれなくなり、新しい色調のめっきが要望されるようになって、合金めっきが多く用いられるようになってきた。そこで最近用いられている合金めっきの特徴や問題点について述べる。

1. はじめに

めっき工場の巡回技術指導を通じて、最近特に感じることは、装飾めっきいわゆる銅－ニッケル－クロムめっき及びニッケル－クロムめっきが極端に低調なことである。

これは景気の沈滞による加工量の減少もさることながら、自動車バンパーにみられるようにクロムめっき離れ現象が著しいためと考えられる。すなわち、最終仕上げのクロムめっきの光沢が青味を帯び、冷たい感じがするため、自動車部品、弱電部品、室内装飾品などで敬遠されはじめたため

である。

最近の傾向としてギラギラの光沢より、スモーク調、サテン調の渋い感じの光沢が好まれるようになってきたため、新しい色調を有する合金めっきが注目されるようになってきた。表1はT社の代表的な合金めっきプロセスである¹⁾。T社の主要製品は電気製品のツマミであるがこのように多くの合金めっきを採用することにより、10%以上の年間成長率を守り続けている。

ここでは、最近用いられている合金めっきの特徴、用途、問題点などについて述べたい。

2. 装飾用合金めっき

表1 T社の代表的な合金めっきプロセス

適 用 品	中 間 層 の め っ き	最 終 仕 上 げ め っ き
プラスチック 上 の め っ き	① ノーレベリング Ni	① Sn－Co 合金めっき
	② ペロア Ni	② Sn－Cu ”
	③ 光沢 Ni	③ Sn－Ni ”
	④ サチライト Ni	④ Sn－Ni－Cu ”
プリント基板の 端 子 め っ き	Niめっき＋Sn＋Ni 合金めっき	⑤ Au－Ni ”
		⑥ Ni－W ”
電 子 部 品	銅めっき、ニッケルめっき	Sn－Pb 合金めっき

* 大阪市立工業研究所 無機化学課 研究主任工博
〒536 大阪市城東区森之宮 1－6－50
☎ 06－969－1031

*Osaka Municipal Technical Research Institute
6-50, Morinomiya 1-chome, Joto-ku, Osaka 536

装飾用合金めっきとしては、古くからシアン化合物による黄銅めっきが多く用いられている。しかし最近めっきした製品の多様化の要望により、多くの合金めっきが採用されるようになってきた。表1のT社の合金めっきプロセスで、プラスチック上のめっきに適用されている合金めっきが、現在用いられている装飾用の合金めっきとして代表的なものである。

中間層のめっきと最終仕上げのめっきを種々組合せることにより、かなり外観の異なった表面が得られ、製品の多様化を図ることができる。なお表中の番号は同社の加工高の順序を示している。このように従来のクロムめっきと異なった色調を有し、耐食性、耐変色性の優れた合金めっきが装飾用として要望されている。

2-1 スズ-コバルト合金めっき

スズ-コバルト合金めっきはクロムめっきの色調に非常に似通っており、クロムめっきの代替として多く用いられている。表2に現在用いられている代表的な浴組成と電解条件を示した²⁾。また、

表3にキャス試験による耐食性について示した²⁾

ヨーロッパやアメリカでも硫酸浴にグルコン酸ナトリウムのようなキレート剤を添加したスズ-コバルト合金めっき浴³⁾が開発され、用いられている。クロムめっきはバレルめっきできないため、スズ-コバルト合金めっきは小物に多く適用されている。また、スズ-コバルト合金めっきは均一電着性、被覆力ともに優れているので複雑な形状の品物に適している。

表3のキャス試験結果からもわかるように、下地に二重ニッケルめっきを施せばクロムめっきと遜色ない耐食性を示す。なお表面の変色を防止するためにクロメート処理が不可欠である。クロメート処理は浸せきクロメート処理でもよいが、できれば電解クロメート処理すると耐食性が向上する。

最近ではクロム色が嫌われだしたため、クロム色でないスズ-コバルト合金めっき特有の白色光沢を生かした外観が好まれるようになってきた。

市販されているスズ-コバルト合金めっき浴は、ピロリン酸浴の場合、銅などの金属不純物に弱く、

表2 スズ-コバルト合金めっき浴組成と電解条件

	スタネート浴	ピロリン酸浴	フ ッ 化 浴
浴 組 成	塩化コバルト 5~15g/l スズ酸ソーダ 30~60g/l アミノカルボン酸 15~40g/l 光沢剤	塩化コバルト 15~50g/l 塩化第一スズ 15~50g/l ピロリン酸カリ 200~300g/l 光沢剤	塩化コバルト 400g/l フッ化第一スズ 50g/l 酸性フッ化アンモン 25g/l 光沢剤
pH	13以上	8.5 ~ 10.0	2.0 ~ 2.5
浴 温	50 ~ 60℃	50 ~ 60℃	65 ~ 75℃
電流密度	0.5~3A/dm ²	0.3~1A/dm ²	0.5~2A/dm ²
析出組成	Co 15~40%	Co 20~30%	Co 20~25%

表3 キャス試験による耐食性

めっきの組合せ (μm)				キ ャ ス 試 験 時 間 (レイティングナンバー)			
半光沢ニッケル	光沢ニッケル	Sn-Co	Cr	16 hr	32 hr	48 hr	64 hr
	10	0.2		9	7	3	
	10		0.2	9.5	8	5	
	20	0.2		9.5	8	4	
	20		0.2	10	8	5	
6	4	0.2		10	9	9	9
6	4		0.2	10	10	9	9
12	8	0.2		10	10	10	10
12	8		0.2	10	10	10	9.5

またスタネート浴の場合は有機不純物に弱いので、浴管理を十分行わなければならない。

2-2 スズ-ニッケル合金めっき

スズ-ニッケル合金めっきの外観は感じのよい、わずかにローズ・ピンクがかかった色調をしており、クロムめっきやニッケルめっきに比べてステンレス色によく似ている。耐食性が優れ、多くの薬品に対して不活性である。素材に光沢がある場合、又光沢ニッケルめっき上にスズ-ニッケル合金めっきを施すと良好な光沢面が得られる。また梨地面にめっきした場合は忠実にその面を再現する。すなわち均一電着性が非常に優れており、レベリング作用はほとんどない。したがってヘアラインやスピニング加工した製品には適している。スズ-ニッケル合金めっきは、ピストンなどの摺動部、かさ骨、楽器、文房具などに用いられている。

表4にピロリン酸浴およびフッ化物浴の浴組成と電解条件を示した^{4,5)}。フッ化物浴⁴⁾は高濃度のフッ素イオンが含有されていることと、70℃という高い浴温のため作業環境が悪くなるのであまり用いられず、著者らの開発した⁵⁾ピロリン酸浴が多く用いられるようになってきた。

なお金めっき下地として、スズ-ニッケル合金めっきを使用すると、優れた耐食性を示すことが報告されている。

この合金めっき皮膜の問題点は、厚いめっきを施すとめっき皮膜がもろく、特に光沢剤を添加するとその傾向が著しい。また非常に耐食性が優れているため、めっき皮膜を容易にはく離することができないことなどである。

2-3 銅-スズ合金めっき

銅-スズ合金めっきは、青銅またはブロンズめっきといわれ、スズ7~20%を含む、赤または黄色の青銅とスズ40~45%を含むスペキュラムと呼ばれる白色青銅の2種があり、古くから合金めっきされている。ステレオなどに使用されるツマミは、アルミ製品のパネルと同様の色調が好まれるため、白色系の銅-スズ合金めっきが最近多く用いられるようになってきた。現在市販されている銅-スズ合金めっきは、シアン化物浴とピロリン酸浴とがある。ピロリン酸浴の方が白っぽい色調が得られる。

銅90%、スズ10%の銅-スズ合金めっきはベアリング特性が優れ、応力が小さいため電鍍に用いた例がMissel⁶⁾によって発表されている。電鍍に合金めっきを利用するのは、今後ますます検討されるものと思われる。

なお、白色系の銅-スズ合金めっきをツマミなどに適用すると、耐指紋性が良好でなく、指紋に沿って変色し、腐食しやすい。

2-4 スズ-ニッケル-銅合金めっき

ピロリン酸浴からのスズ-ニッケル合金めっきを低温で析出させると、少し黒っぽい感じの金属光沢をもつめっきが得られる。しかし、電流密度範囲が狭く、また得られた皮膜は通常のスズ-ニッケル合金めっきに比べて耐食性に劣る。そこで銅を添加して、三元合金めっきにすると、この欠点を解消することができ、しかも耐食性に優れた黒色系の重厚な色調の合金めっきが得られる。

三元系合金めっきも数多く発表されているが、工業的に用いられているのは数少ない。この合金

表4 スズ-ニッケル合金めっきの浴組成と電解条件

成分および電解条件	ピロリン酸浴	フッ化物浴
塩 化 ス ズ ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	28 g/l	50
塩 化 ニ ッ ケ ル ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	30 "	300
ピロリン酸カリウム ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)	200 "	
酸性フッ化アンモニウム (NH_4HF_2)		40
グ リ シ ン	20 "	
アンモニア水 (NH_4OH)	5 ml/l	35
光 沢 剤	1 "	
pH	8	
浴 温	50 °C	70 °C
陰極電流密度	0.1~1 A/dm ²	2.5 A/dm ²

図1 1972年から1978年の間に水溶液から電気めっきされた三元合金⁸⁾

1. Fe-Co	9. Mn-Ni	17. Au-Cu
2. Sn-Ni	10. Ni-Cr	18. Ni-W
3. Zn-Ni	11. Co-Pb	19. Co-W
4. Cu-Zn	12. Cd-Ni	20. Pb-Na
5. Cu-Ni	13. Au-Ni	21. Pb-Na,
6. Fe-Si	14. Ni-Co	21. Al-Zn
7. Ni-Fe	15. Co-Mn	22. Pb-Ag
8. Fe-Cr	16. Sn-Co	23. Zn-Cd

めっきは三元系に予想される浴管理の困難さはなく、ツマミ、めがねのフレーム、洋傘、ハンドバックの口金など幅広い分野で実用されている⁷⁾

このスズ-ニッケル-銅合金めっきは応力が高くて、厚めっきができない。耐食性が非常に優れているので、厚めっきできれば用途も広がるものと思われる。

図1に、1972年から1978年の間に水溶液から電気めっきされた三元合金めっきの研究例を示している⁸⁾。合金めっきにより高い性能が要求されるようになると、二元合金めっきを改良するためや、新しい特性を得るために、三元以上の合金めっきの研究もより多くなるものと予測される。

2-5 黄銅めっき

黄銅めっきは金めっきの代用として、古くから装飾用に用いられていた。現在実用されているのはほとんどシアン化物浴である。装飾用以外に、自動車タイヤのスチールに黄銅めっきされている。これはゴムとスチールの接着性を良くするためである。また、金めっきの厚さを節約するために、黄銅めっきを金めっき下地に用いている場合がある。しかしながら、金のピンホールを通じての接触腐食のため、あまり推奨できる方法ではない。

なお、黄銅めっきをシアン化物を用いなくて、めっきしたいという要望がかなりある。ノーシアン浴が検討されているが、実用されていない。著者らもピロリン酸浴からのノーシアン黄銅めっきの開発研究を行っている。

2-6 ニッケル-鉄合金めっき

ニッケル-鉄合金めっきは、光沢ニッケルめっき

の代りに開発されたものである。光沢ニッケルめっきのザラツキの最も大きな原因であるコロイド状の鉄を錯化して、電着させるので良好な外観を得ることができる。そのほかニッケル-鉄合金めっきは次の特長がある⁹⁾

- 1) レベリング作用が優れている。
- 2) 光沢ニッケルめっきに比べて柔軟性がよい。
- 3) 安価な鉄で、いくぶんニッケルの節約ができる。
- 4) クロムめっきのつきまわりがよい。

反面、次のような欠点がある。

- 1) 製品を水中に放置しておくと赤サビがでる。
- 2) フェロキシル試験では、はん点が出る。

など光沢ニッケルめっきに比べて耐食性が劣る。

図2にニッケル-鉄合金めっきの鉄含量と電極電位の変化を示している¹⁰⁾。図からわかるように鉄含量が増加すると電位は卑な方向に移行していく。この合金めっきの適用例としては、ストーブの反射板のような、めっき後に機械加工するような製品

図2 ニッケル-鉄合金の自然電極電位¹⁰⁾

に対しては、柔軟性が優れているので適している。表5に代表的な浴組成を示した¹⁾。この浴のポインは、 Fe^{2+} が酸化されて Fe^{3+} になるのを防止する安定剤(錯化剤)を用いていることである。なお、この安定剤が高価なため、安価な鉄でニッケルの節約をとのことであるが、コストは安くならない。また電解式の膜厚計でめっき厚さをニッケルめっきと同様の方法で測定すると、鉄-ニッケル合金めっきは溶解しやすいため、6~15%薄くなる¹²⁾ので注意する必要がある。

3 機能用合金めっき

ハンダ付け性の必要なところへのスズ-鉛合金めっき、磁気テープ、磁気ディスクなどへの磁性合金めっきとしてのニッケル-コバルト-リン、ニッケル-鉄-リン合金めっきなど、合金めっきを機能的な用途に使用される例はまだ限られている。

それは均質な合金めっきを厚めっきで得ることが困難であること、新しく開発された合金めっき皮膜の性質が十分知られていないことなどのためである。しかしながら単一金属のめっきで対応できない特性を得るために、機能的用途への合金めっきが増加するものと予測される。

銅-スズ合金めっきを電鍍により得て、ベアリング特性を改良した例や⁶⁾、連続鑄造用鋳型へ鉄-ニッケル合金めっきを適用し、従来に比べ飛躍的に性能が向上した例¹³⁾もある。図3には金めっき

下地として、スズ-ニッケル合金めっきと光沢ニッケルめっきを使用した場合の接触抵抗の変化を示している¹⁴⁾。通常プリント基板の接点端子は、光沢ニッケルめっき上に金めっきを1.5~3 μm 施している。しかしながら金めっきのピンホールを通じての腐食のため、短時間に大きな接触抵抗値を有するようになる。そこでスズ-ニッケル合金めっきを金めっき下地に使用すると、光沢ニッケルの場合に比べ、金めっき厚さを1/6以下にしても安定した接触抵抗値を維持することがわかる。

4 防食用合金めっき

防食用めっきとしては電気亜鉛めっきが多く普

図3 接触抵抗の塩水噴霧試験による経時変化

表5 ユージライト社のナイロンプロセスとM&T社のニッケル-アイアンプロセスによる光沢ニッケル-鉄合金めっき浴の組成とめっき条件

	ナ イ ロ ン			ニッケル-アイアン		
	範	囲	(標準)	範	囲	(標準)
硫酸ニッケル	g/l	80 ~ 150	(105)	75 ~ 370	(85)	
塩化ニッケル	g/l	40 ~ 80	(60)	90 ~ 220	(135)	
ホウ酸	g/l	40 ~ 50	(45)	45 ~ 55	(50)	
硫酸第一鉄	g/l	5 ~ 20	(10)	35 ~ 75*		
錯化剤	g/l	F N	15 ~ 50 (25)	スタビライザ	2 ~ 6 (4)	
光沢剤 (I)	ml/l	F N - 1	20 (20)	N I - 3	30 ~ 50	(40)
光沢剤 (II)	ml/l	No. 84	20 (20)	N I - 2	10 ~ 20	(15)
光沢剤 (III)	ml/l	F N - 2 S	2.5 (2.5)	N I - 5 A	1 ~ 2	(1.5)
pH		2.8 ~ 3.5	(3.2)	3.5 ~ 4	(3.8)	
浴 温 °C		55 ~ 70	(63)	55 ~ 60	(57)	
電流密度 A / dm ²		2 ~ 10		2 ~ 10		

* 硫酸第一鉄を添加しないで鉄陽極を溶解する。

及しており、有色クロメート処理した亜鉛めっきは高い耐食性を持つことがよく知られている。しかしながら、有色クロメート処理した亜鉛めっきの耐食性のバラツキが大きいこと、寒冷地の道路に散布される凍結防止用岩塩類による腐食環境が苛酷になってきたことなどの理由により、亜鉛めっきに代る防食用合金めっきが検討されるようになってきた。

表6に表面処理鋼板に適用されている各種の合金めっきや複合めっきについて示した。¹⁵⁾表面処理鋼板がこのような傾向になってくると、それを締めつけるビス・ナット類もこのような傾向になることが予測できる。

4-1 スズ-亜鉛合金めっき

スズ、亜鉛はブリキとトタンに代表されるように鉄鋼の防食皮膜として広く用いられているが、両者の防食機構は異なっている。両金属の長所を兼ね合わせ、亜鉛含有率の高い方が耐食性に優れているという報告¹⁶⁾や、スズ分が約80%の組成の合金が最も耐食性に優れているという報告¹⁷⁾もある。めっき浴としてはスズ酸塩-シアン化物浴が古く

から知られている。最近、有機カルボン酸浴やピロリン酸浴が実用化されている。

スズ-亜鉛合金めっきは塩水噴霧試験、亜硫酸ガスによる腐食試験では優れた耐食性を示すので、海洋機械、機器、自動車の塩害対策に有効である。¹⁶⁾また、亜鉛めっきの均一電着性を改善するために、スズ-亜鉛合金めっきをストライクめっきして、そのあと亜鉛めっきする試みもなされており、優れた耐食性が得られることも報告されている。なお、屋外暴露では塩水噴霧試験ほど優れた耐食性を示さない。また、皮膜の析出組成によりクロメート処理が困難な場合がある。

4-2 ニッケル-亜鉛合金めっき

薄いめっきでも亜鉛めっきに比べ3倍以上の耐食性が得られるという、中性の塩化浴からのニッケル-亜鉛合金めっきが発表された。¹⁸⁾この合金めっきは平均7~8%のニッケルを含んでおり、クロメート処理すると有色クロメート処理した亜鉛めっきとほぼ同等の外観を示す。

5 耐食性システムの検討

表6 亜鉛系合金めっき鋼板¹⁵⁾

合金系	組成例
Zn-Co-Mo	Co : 1~3%, Mo : 0.1~0.5% (東洋鋼板)
Zn-Co-Cr	Co : 0.3%, Cr : 0.05% (日本鋼管)
Zn-Ni	Ni : 13% (住友金属)
Zn-Ni-Co	Ni : 17%, Co : 0.3% (新日鉄)
Zn-Fe	Fe : 5~35% (日本鋼管), (神戸製鋼), (新日鉄)
Zn-Al	Zn 30g/㎡中, Al粉末3~5g/㎡の共析 (川崎製鉄)
Zn-Mn	Zn 10g/㎡下層, Mn 10g/㎡上層の2層 (新日鉄)

図4 めっきの組み合わせによる耐食性の変化 (キャス試験)

自動車をはじめとする高耐食性を要求される製品に対して、マイクロクラッククロムめっきが多く適用されている。特に最近では、ポストニックルストライク¹⁹⁾と称する応力の高いニッケルめっきを用いることにより、マイクロクラッククロムめっきを得る方法が多く採用されている。

めっき厚さを薄くして、高い耐食性を得るためには合金めっきを従来のめっきプロセスと組合せることも有用な方法である。図4は合計めっき厚さを25 μ mと一定にし、スズ-ニッケル合金めっきと従来のめっきとを組合せたときの耐食性をキャス試験により評価したものである²⁰⁾。スズ-ニッケル合金めっきの厚さを薄くして高い耐食性を得られる組合せもある。

また、ニッケル-リン合金めっきを銅と光沢ニッケルめっきの間に挟んだり、半光沢ニッケルと光沢ニッケルとの間に入れた場合、優れた耐食性を得られている。

このように新しい合金めっきを従来のめっきプロセスの代りに用いたり、組合せることにより非常に高い耐食性が得られるので、合金めっきを耐食性システムに組込む方式が検討されるものと考えられる。

6 おわりに

合金めっきは扱いにくく、管理し難いと思われ敬遠されがちであるが、現在最も一般的である鉄素材上に、銅-ニッケル-クロムめっきを行っているめっき業者は過当競争のため、かなり低額のめっき加工費で作業しているのが現状である。

しかしながら合金めっきを採用している専門業者は、前者に比して3~5割高のめっき加工費で作業している。このことはどこでも、誰でもできるめっきでは高い加工費が得られず、大量生産するところとは価格的に対抗できないことを示している。したがって、合金めっきのように管理方法が困難ではあるが、付加価値を高めることができるようなめっき方法を取り入れてゆくべきであると思う。

また、単一金属めっきは完璧な性能を有するものではない。そこで、現在のめっき法は種々のめっきの組合せによって良好な性能を得ている。こ

のことは合金めっきについてもあてはまり、たとえばステンレスめっきが可能となったとしても、おそらく小西の指摘²¹⁾のとおり種々の欠陥があり、全面的にステンレスめっきに変ることはあり得ないと思う。

しかしながら在来のめっき法と種々組合せることにより、現在のめっき法より優れためっきを得ることができる可能性を秘めている。新しい合金めっきが開発されたら、どのような組合せで装飾および防食機能をもたせるか、さらに開発された合金めっきの機械的・物理的・電気的性質を測定し、いかに機能的な用途に適用するかが今後の課題である。

参 考 文 献

- 1) 榎本英彦：新しいめっき技術講習会テキスト p.22 大阪工研協会 (1982)
- 2) 丸田正敏：金属臨時増刊号 p.19 (1982)
- 3) J.D.C. Hemsley et al; Trans. Inst. Metal Finishing **57** 77 (1980)
- 4) S.C. Britton et al; J. Electrodep. Tech. Soc. **27**, 293 (1951)
- 5) H. Enomoto et al; 10th World Congress on Metal Finishing, 113 (1980)
- 6) L. Missel; Plating, **65** (10) 36 (1978)
- 7) 清水商事㈱：ノーブロイ技術資料
- 8) S.C. Srivastave; Surface Technology, **10** 237 (1980)
- 9) R.J. Clauss, et al; Plating, **60** 803 (1973)
- 10) H. Chessin, et al; Plating & Surface Finishing **63** (12), 32 (1976)
- 11) 小西三郎：実用めっき, p.85 (日刊工業新聞社)
- 12) 尾崎治一：未発表データ
- 13) 川崎製鉄㈱, ㈱野村鍍金技術資料
- 14) 榎本英彦：金属表面技術, **33**, 340 (1982)
- 15) 堀川一男：金属表面技術, **33**, 360 (1982)
- 16) デイップソール㈱：スズ-亜鉛合金めっき技術資料
- 17) 青谷 薫：合金めっき, p.26 (槇書店)
- 18) ユーゼライト㈱：ジンロイ技術資料
- 19) ハーショウ村田㈱：P N S技術資料
- 20) 榎本英彦ら：金属表面技術, **30**, 284 (1979)
- 21) 小西三郎：金属表面技術, **28**, 299 (1977)