黒色無電解ニッケルめっき皮膜の物性

武田 光史*, 中村 弘之**

Properties of Black Electroless Nickel Surface

Mitsunobu TAKEDA*, Hiroyuki NAKAMURA**

新しいめっきによる黒色化法として、無電解ニッケルめっき皮膜を黒色化する方法がある。その色調は、褐色～黒褐色～真黒色を呈する。本稿では、真黒色皮膜について、その物性を測定した結果を中心に解説する。

1. はじめに

めっきによる黒色皮膜を得る方法のうち、現在までに実用化されているプロセスには、黒色クロム、黒ニッケル、亜鉛めっき（黒クロメート）、着色アルマイトなどがあげられる。

これらのプロセスに共通していることは、すべて電解による皮膜形成の過程を経ることである。そのため、皮膜の均一性、寸法精度、素材の材質や形状の制約などの問題が避けられない。

一方、無電解ニッケルめっきによる黒色皮膜の形成には電解過程が不要のため、形状の制約なしに、均一、かつ均質な皮膜の形成が可能である。

無電解ニッケルめっきによる黒色皮膜の形成方法は、主として太陽熱選択吸収皮膜を目的として研究されてきたが^{1), 2)}、いずれも、Ni-Pめっき皮膜を酸化処理することにより、黒色化するもの

である。

2. 黒色無電解ニッケルめっき皮膜の生成法と留意点

黒色無電解ニッケルめっき皮膜を得るには、無電解ニッケルめっき後に硝酸などの酸化剤に浸せきすることにより皮膜の酸化をともなって黒色化する。

しかし、その色調は、無電解ニッケルめっき液の組成、pH、浴温などのめっき条件及び酸化剤の種類、温度、時間などの浸せき条件及び下地または素材の材質などにより大きく変化し、褐色～黒褐色～真黒色の色調を呈する。はじめに、加工上の留意点について簡潔に述べる。

2. 1 無電解ニッケルめっき浴

無電解ニッケルめっき皮膜中のPの含有量によって黒色化のしやすさが変化する。一般に、Pの含有量が低い皮膜ほど黒色化しやすく、7%以下が望ましいとされている³⁾。

このことから、無電解ニッケルめっき浴では、皮膜中のPの共析量に影響を及ぼす因子を管理する必要がある。その因子としては、下記のことがあげられる。

- 1) pH ……pHが低いほど黒化しにくい。
- 2) 浴比 ……浴比が高過ぎると濃度及びpH低下も大きくなる。
- 3) 浴温 ……低いほど黒味がうすれる傾向となる。

2. 2 黒色化浴

黒色化は、無電解ニッケルめっき皮膜を酸化処

* 荏原ユーザライト㈱中央研究所
(〒251 神奈川県藤沢市藤沢4725-1, ☎0466-81-3855)
EBARA-UDYLINE Co., Ltd.

(4725-1, Fujisawa, Fujisawa-shi, Kanagawa 251)

** ㈱東海理化電機製作所 生産技術部
(〒480-01 愛知県丹羽郡大口町大字豊田字野田1,
☎0587-95-5211)

Tokai Rika Co., Ltd.

(1, Noda Aza Toyoda, Oguchi-cho, Niwa-gun,
Aichi 480-01)

写真1 黒色化条件と色調及び密着性

理することにより行われる。この時、皮膜の一部は溶解作用を受ける。その程度により黒色化の程度と黒色皮膜の密着性に影響をおよぼす。その因子として、下記のことがあげられる。

1) 酸化剤の種類及び濃度

……濃度が高いほど黒色化する。

2) 温度……温度が高いほど黒色化する。

3) 浸せき時間……時間が長いほど黒色化する。

一般に、過剰の酸化は、真黒色味の安定度は増加するものの、黒色皮膜層自体の密着性は低下するので、上記、各条件の検討が必要となる。

写真1に、温度と浸漬時間の違いによる黒色色調と皮膜の密着性への影響の一例を示す。

第1図の中で、各試料の下にセロテープによる引きはがしテストを行ったテープが添付しており、黒い部分は密着性が劣ることを表わしている。(試料の中の変色部はテープのノリが残っている。)

2. 3 素材の影響

素材の材質によっても、黒色化のしやすさに違いがある。一般に、導電性のない素材(樹脂や繊維)は、鉄素地に比較して、短時間の酸化処理で黒色化しやすい。そのため、素材の材質によって酸化処理の条件をあらかじめ検討しておく必要がある。

図1 黒色無電解ニッケルめっき皮膜の断面

3. 黒色無電解ニッケルめっき皮膜の物性

皮膜の物性は、黒色の程度によって異なるが、以下、要求度の高い真黒色皮膜について、その物性を解説する。

3. 1 皮膜の構造

図1に示す如く、黒色皮膜は、無電解ニッケルめっき皮膜の最表面の1 μm前後の厚さに形成され、写真2に示す如く、その表面は5 μm以下の均質なポーラスな構造となっている。

また、その組成は、ニッケルのリン化合物⁴⁾、リンの酸化物²⁾が含まれていると推定される。図2に深さ方向のオージェ電子分光による分析結果を示す。

写真2 黒色無電解ニッケルめっき皮膜の表面

図2 深さ方向のオージェ分光分析結果

3. 2 黒さの程度

前述の如く、黒色無電解ニッケルめっき皮膜の黒さの程度は、処理条件などにより変化するが、目視判断での真黒色皮膜の拡散反射率を比較すると、黒クロムめっきや亜鉛-黒クロメート皮膜と同程度といえる。図3では、波長380～780nmにおける各種黒色皮膜の拡散反射率の測定結果を示す。図3では、反射率が低いほど黒い皮膜を表わしている。

3. 3 耐光性

黒色無電解ニッケルめっき皮膜は、紫外線に対する耐光性が優れている。紫外線フェードメーター（スガFAL-SH-C型）による促進耐光試験によれば、48時間の紫外線照射の前後において、色調の変化や褪色は認められなかった。

3. 4 加熱変色性

黒色無電解ニッケルめっき皮膜を加熱処理した場合、約350℃付近からわずかに黒味が薄れ始め、500℃になると灰黒色となる。一方、加熱により、黒色皮膜がはく離することはない。写真3に空気雰囲気中で1時間加熱した場合の変色性を示す。

3. 5 耐食性

黒色無電解ニッケルめっき皮膜は、酸化処理工程において、めっき皮膜の溶解をとめないながら皮膜がアタックされるため、素地不良によるピンホールが拡大されやすい。

そのため、金属素地上の黒色皮膜では耐食性が

図3 各種黒色皮膜の拡散反射率

写真3 黒色無電解ニッケル
めっきの加熱変色性

下地無電解ニッケルの膜厚

写真4 下地無電解ニッケル
めっきと耐食性
(塩水噴霧 24Hr)

期待できない。この対策として、下地に一般用の無電解ニッケルめっきを施すか、または、トップコートが必要となる。

写真4は、ブライト鉄板上の黒色無電解ニッケルめっき皮膜の塩水噴霧試験結果を示す。この結果から、金属素地上への加工では、下地に一般用の無電解ニッケルを施した方が安全である。

3. 6 耐摩耗性

黒色無電解ニッケルめっきによる黒色皮膜の耐摩耗性は、その密着性と同様に皮膜の色調により左右され、真黒色に近いほど耐摩耗性が低下する。

一方、熱処理することにより、耐摩耗性が向上する傾向がある。熱処理を施さない真黒色皮膜は、黒クロムめっきや亜鉛-黒クロメート皮膜より耐

写真5 各種黒色皮膜のテーバー摩耗試験結果

摩耗性が劣っている。

このため、これらの皮膜と同等の耐摩耗性を得るためには、ワックスがけなどのトップコートが必要とする。写真5は、トップコートなしの真黒色無電解ニッケル皮膜と黒クロムめっき及び亜鉛-黒クロメート皮膜とのテーバー摩耗による比較試験結果を示す。

4. まとめ

無電解ニッケルめっきによる黒色化の方法は、比較的新しいプロセスのため、現在、実用化されているものは、ビス類や光学部品の一部であり、未だ実施例は少ない。

このプロセスの最大の利点は、電解をとまなわ

ないことから、皮膜の均一性及び形状及び素材の材質に制約のある部品に対して有効な方法であるという点にある。特に、現在、黒クロムめっきされていて作業性に問題のある小物部品やプラスチック、繊維などの非電導性の素材への応用が可能である。しかし、耐食性や耐摩耗性に一部、問題があるため、採用に当たっては、要求外観と物性の検討が必要であろう。

参考文献

- 1) Christian E. Johnson; Metal Finishing, 78, No.7 21, (1980)
- 2) 田村敏隆他; 金表第66回講演大会, 16
- 3) 特開昭61-253383
- 4) 増井寛二他; 金属表面技術, 32, No.8, 410 (1981)