

無電解ニッケルめっきの防食性能について

横井 昌幸* 城間 成信*

森河 務*

(1993年6月10日 受理)

1. はじめに

無電解Ni-P合金めっきは加熱処理により硬くなり耐摩耗性が良好で、P含有率が高い場合には非磁性で耐食性が良いなどの特徴がある。機械部品、電子部品、コンピュータ関連部品、化学プラントなどに広く使われており、その需要量はここ数年、毎年8%程度の伸びを示している。

無電解Ni-P合金めっき皮膜そのものは耐食性が良好であるが、素材の種類によっては皮膜欠陥を生じるため逆に素材を腐食させる場合が多々ある。現場的にはクロメート処理あるいは防錆油を塗布する等の後処理にも工夫をしているが、これら防食性能に関する報告は見あたらない。

ここでは、めっき厚さ、素材の種類と粗さにより、無電解ニッケルめっきの防食性能、皮膜欠陥がどのように変化するかを塩水噴霧試験、フェロキシル試験により調べた。また、めっき厚さによる無電解めっき表面の粗さの変化を検討するとともに塩水噴霧試験によるめっきの変色についても調べた。

2. 実験

(1) 実品物の防食性能評価

(A) めっき方法

めっき品の防食性能の評価には主にめっき工場2社の生産ラインで所定の条件で作製した試料を用いた。

素材はバレル研磨をした実品物(圧延鋼板としてSPH41A, SPH28C, SPCC-SB, 機械構造用炭素鋼としてS45C, S38Cおよび鋳鉄としてFCMW34)を用いた。

防食性能に対する後処理の影響および素材の粗さの影響を調べる場合にはSPCC-SB材の標準試験片(日本テストパネル)を用いた。

めっき液は2社とも酸性無電解ニッケルめっき液であり、A社では全自動の無電解ニッケルめっきラインで市販浴Kを使用し、pH調整、液補給などの液管理は自動分析補給装置により行なっている。B社では液管理分析、補給などを手動で行なっている。

めっき皮膜のP含有量は、A社のものでは10.06~10.61wt%, B社のものでは8.95~9.0wt%であった。めっき厚さは6種類の材料についてそれぞれ2, 4, 8, 15, 25 μ mとした。めっき後処理の影響については、クロメート処理、防錆油処理など各社で行なっている方法の効果を調べた。いずれもめっき直後、重クロム酸ナトリウム水溶液、水溶性防錆剤溶液、油性防錆剤に浸漬した。比較のためフロン乾燥、湯洗後そのまま乾燥したものを評価した。この場合、めっき厚さはA社のものは5 μ m, B社のものは4 μ mとした。

(B) 防食性能の評価方法

防食性能は塩水噴霧試験(JIS H 8502)に168時間供して評価した。

めっき皮膜の有孔度はフェロキシル試験法(JIS H 8617)により評価した。フェロキシル試験ではろ紙上に写し取られた斑点の大きさ別に重みをつけて評価を行なうが、ここでは、全めっき表面積に占める斑点の面積率を画像処理により求め、これを有孔度を示すパラメータとした。

(2) めっきの表面形状観察

めっき厚さによる表面形状変化は、実品物では明確でないので、これを定量化するため研磨した標準試験片のめっき厚さによる表面粗さ変化を調べた。

(A) めっき実験

素材として、亜鉛めっき鉄板(50×70×0.3)を塩酸(8N)に浸漬して亜鉛を除去し、1500#エメリーで研磨したものを用いた。

めっき液は亜リン酸を添加して約1ターン使用後に相当する液組成にし、pH調整、次亜リン酸、硫酸ニッケルの補給を析出量に応じて行なった。建浴時の組成を表1に示す。めっきは89℃で20分、60分、120分間行なった。

表1 実験浴組成

NiSO ₄	0.1M
リンゴ酸	0.2M
コハク酸	0.1M
亜リン酸	0.3M
NaOH	pH5.0
Pb(硝酸鉛)	1 ppm
チオ尿素	1 ppm
浴温	90℃

* 評価技術部 表面化学研究室



比較のため市販浴3種類K, L, Mおよび約4.5ターン使用後のK浴を用いて約1時間, 15 μ mめっきした。

(B) めっきの表面形状測定

電子顕微鏡により表面形状観察を行なうとともにEDXによりめっき皮膜中のP含有量を測定した。めっきの表面粗さは、表面形態解析装置(ERAX3000)によりRa値, Rz値, Rmax値を求めて評価した。

(3) 塩水噴霧試験によるめっきの変色

鉄板(50×70×0.3)に無電解ニッケルめっきをしたのち、浸漬クロメート処理、大気中加熱処理、Na₂CO₃水処理などを行い、塩水噴霧試験(24時間)に供し、めっき表面の変色を観察した。またESCAにより表面成分の化学的狀態を調べた。

3. 結果と考察

(1) 実品物の防食性能

(A) めっき厚さによる変化

表2に各種鉄鋼材料上の無電解Ni-Pめっきの防食性を評価した結果を示す。めっきの後処理として、SPCC材を除いてクロム酸浸漬処理を行なっている。図1は表の一部、塩水噴霧試験168時間のデータをグラフ化したものである。

表2 各種鉄鋼材上の無電解Ni-Pめっきの塩水噴霧試験結果(レイティングナンバ)

鋼材名	記号	厚さ(μ m)	24時間	48時間	72時間	168時間
圧延鋼板	SHP41A*	2	7	5	4	2
		4	9	8	7	4
		8	9	8	8	5
		15	9.5	9.5	9	8
		25	10	10	10	10
	SHP28C*	2	8	6	4	2
		4	9.3	8	8	5
		15	10	10	10	10
		25	10	10	9.8	9
	SPCC-SB**	2	6	4	4	2
		4	7	5	5	3
		8	9.5	8	7	7
		15	9.8	9	9	8
		25	10	9	9.5	9
	機械構造用炭素鋼	S45*	2	6	5	4
4			9.3	9	8	4
8			9.5	9.5	9	7
15			10	10	10	9
25			10	10	10	10
S38*		2	4	4	2	0
		4	6	4	4	2
		8	9	9	8	4
		15	10	10	10	9
		25	10	10	10	10
鋳鉄品	FCMW34*	2	3	0	0	0
		4	4	2	1	1
		8	5	4	2	2
		15	8	6	5	4

*A社製(P量約10.5wt%) **B社製(P量約9wt%)

これらのデータから、特に鋳物材にめっきしたものの防食性能が悪く、他の材料については大きな差は認められないことがわかる。いずれの材種でもめっき厚さによる差は著しい。すなわち、めっき厚さ2 μ mでは24時間塩水噴霧でレイティングナンバ8以下となり、めっき厚さ4~8 μ mをこえると急激に良くなっている。15 μ m以上では鋳物材を除いて特に防食性が良好で、塩水噴霧試験168時間でもレイティングナンバ9以上がほぼ保証されている。

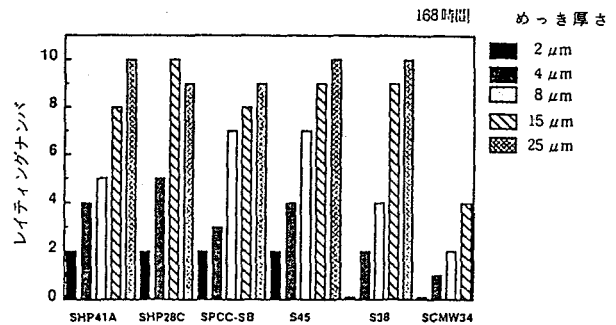


図1 各種素材の塩水噴霧試験結果 (SPCC-SB: B社 他素材: A社)

(B) 防食性能と有孔度との関係

塩水噴霧試験の結果から、短時間の塩水噴霧試験で良好な結果を示すものは長期の塩水噴霧試験にも耐えることがわかる。

このことは塩水噴霧試験では、めっき皮膜に当初から存在する欠陥(ピンホールなど)が腐食発生の原因になることを示している。そこで、めっきの防食性能とフェロキシル試験による有孔度(斑点面積率)との関係を調べてみた。

図2, 図3は、鋳物材(FCMW34)についてめっきの防食性能に及ぼすめっき厚さの影響および斑点面積率とめっき厚さの関係を示したものである。

斑点面積率はめっき厚さの増加とともに大きく減少し、図2のめっき厚さによる防食性能の変化にほぼ対応する。

図4はA社でめっきした材料について斑点面積率とレイティングナンバとの関係を塩水噴霧試験の処理時間168時間のものについてプロットしたものである。いずれの処理時間でも、斑点面

積率とレーティングナンバとの間には明瞭な相関があり、フェロキシル試験をすることにより防食性能を評価できることを示している。

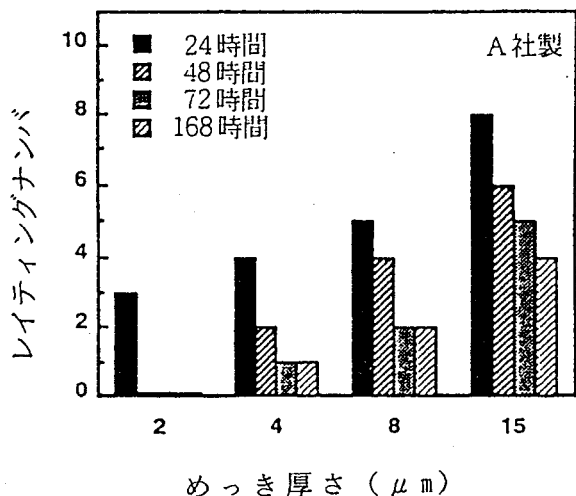


図2 鋳鉄上の無電解Ni-Pめっきの塩水噴霧試験結果

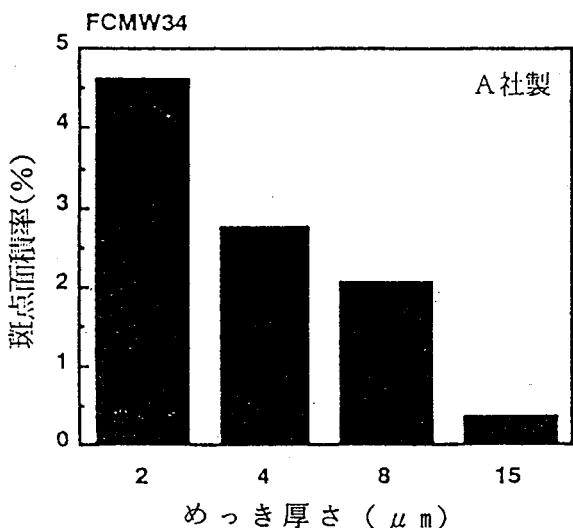


図3 鋳鉄上の無電解Ni-Pめっきのフェロキシル試験結果

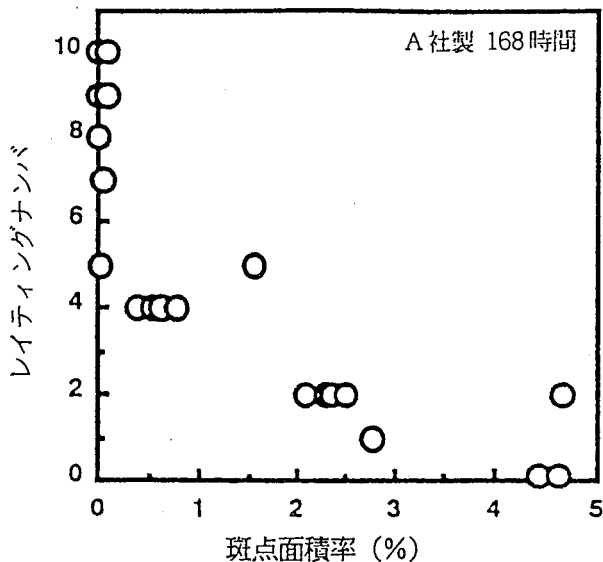


図4 レーティングナンバとフェロキシル試験の関係

図5はB社でめっきした材料についての結果であり、この場合も同様のことが言える。ただし、その相関はA社のものより良好であり、また斑点面積率が大きくても比較的防食性能は良好である。

A社のめっきがB社のめっきより良好な防食性能を示すのは、B社のめっきでは後処理として水洗・乾燥のみを行っており容易に変色するが、A社のめっきはクロム酸処理を行い殆ど変色しないこと、また皮膜中のリン含有率がB社のものはA社のものより低いことなどがその原因と考えられる。

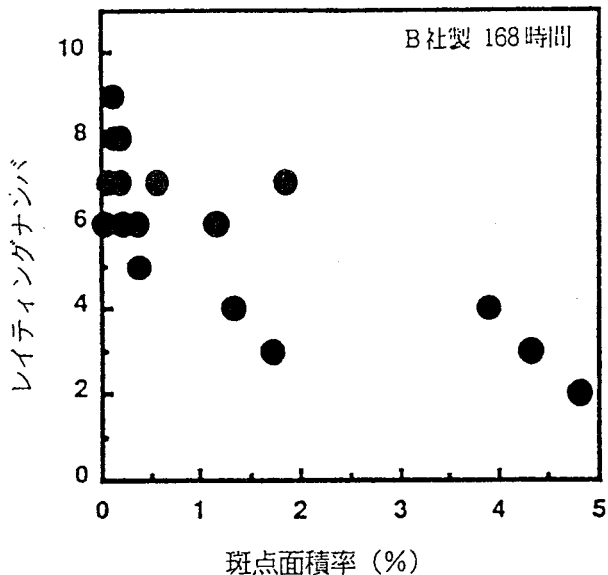


図5 レーティングナンバとフェロキシル試験の関係

(C) 防食性能への素材粗さの影響

一般に電気めっきでは素材の粗さによりその防食性が大きく変化することが知られている。無電解めっきではそのめっき反応の特性上、素材の粗さの影響を受けにくいと考えられるが、それを示すデータは報告されていない。ここでは冷間圧延鋼材 (SPCC-SB) についての結果を示す。

図6、図7には、防食性能およびフェロキシル試験の斑点面積率に与える表面仕上げ粗さの影響を示す。

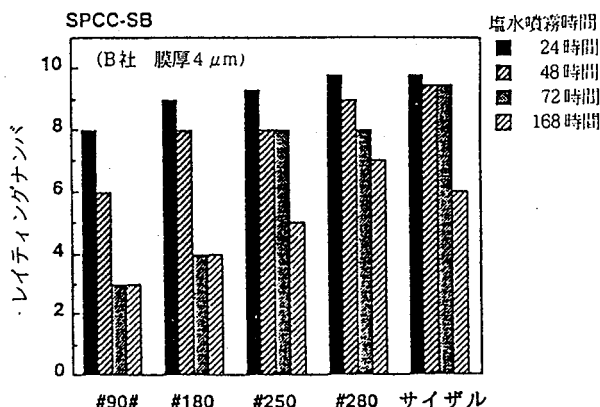


図6 各種バフ仕上げ面上の無電解Ni-Pめっきの塩水噴霧試験結果

粗さが小さくなるに従って防食性能は徐々に向上し、防食性能と斑点面積率との間にはやはり明瞭な相関がある。

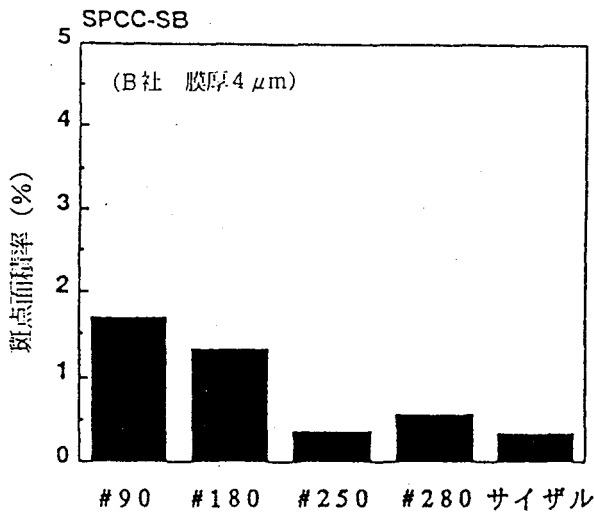


図7 各種バフ仕上げ面上の無電解Ni-Pめっきのフェロキシル試験結果

(D) 後処理による防食性能の変化

図8には水溶性防錆剤、油性防錆剤、重クロム酸溶液浸漬処理によるめっきの防食性能の違いを示し、図9にはフェロキシル試験の斑点面積率の違いを示す。クロム酸処理、防錆剤処理により著しく防食性能が向上している。

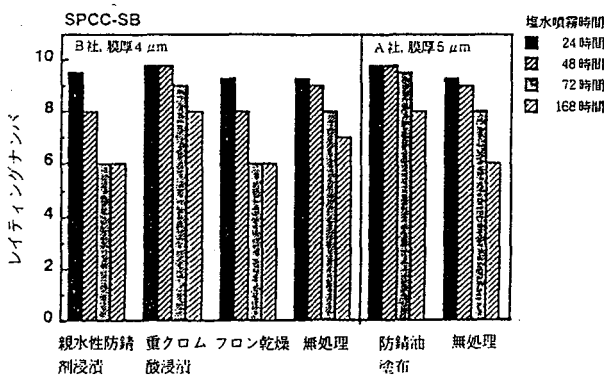


図8 無電解Ni-Pめっきの後処理後の塩水噴霧試験結果

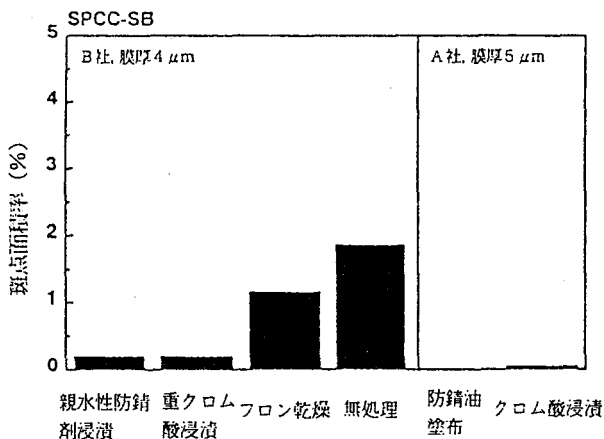


図9 無電解Ni-Pめっきの後処理後のフェロキシル試験結果

(2) めっき厚さによる表面形状変化

めっき厚さが増加するとともに1500#の研磨面の表面形状(凹凸像)が変化していく。めっき厚さの増加とともに無電解ニッケルめっき特有の半球状析出物が多数発生するが、研磨材による条痕は消失し徐々にそのめっき浴に特有の形状を示すようになる。

図10には表面粗さRa値がめっき厚さとともに変化する様子を示した。1500#の研磨面では初期にはRa値は増加するがめっき厚さが増加すると低下し始める。図には示さなかったがバフ研磨面(0.3μmアルミナ粒子)ではRa値は徐々に増加する。素材の表面粗さが違っていてもめっきが厚くなるとある一定の粗さに集束するようである。これは、めっき表面がその浴に特有の表面粗さをもつこと、および凹凸部のどこでも均一厚さのめっきが析出することによる幾何学的レベリングが作用するためであろう。

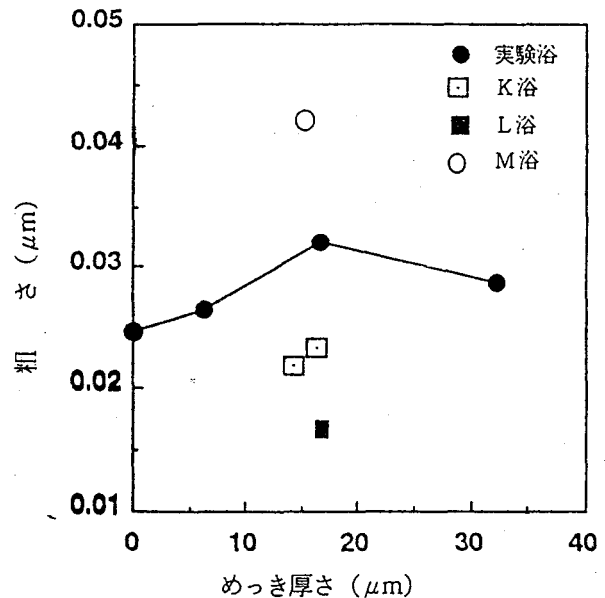


図10 無電解ニッケルめっきの表面粗さ (素地#1500エメリー研磨面)

図10には比較のため市販浴のデータも示したが、実験浴よりも著しい平滑化効果をもつもの、逆に容易に一定粗さに集束しないものもあるようである。

(3) めっきの変色

無電解ニッケルめっきは塩水噴霧試験に供すると著しい変色を示す。クロム酸浸漬処理した場合に変色が防止される。

図11に無処理のもの、塩水噴霧試験に供したもの、クロメート処理したもの、およびクロメート処理後塩水噴霧試験に供したもののESCAスペクトルを示す。無処理のものでは酸化されたNiとPは観察されないが、塩水噴霧試験を行なうと酸化されたNiと炭酸イオンに起因する炭素と僅かな酸化されたPが観察される。クロメート処理

したものではCrと酸素が主に検出され、NiとPも僅かに酸化されている。クロメート処理後塩水噴霧試験に供したものは酸化されたNiとPが増加するが、金属性NiおよびPも検出されている。クロメート処理により、Ni-P合金皮膜の酸化が抑制されていることがわかる。

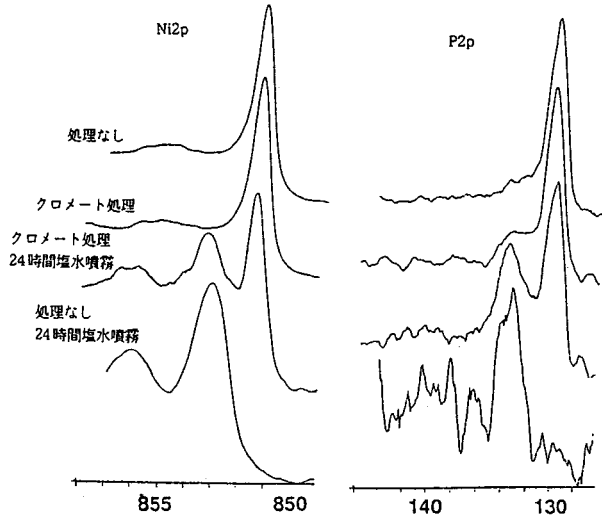


図11 塩水噴霧試験によるNi-Pめっき皮膜のESCAスペクトル変化

4. 結論

無電解Ni-Pめっきの防食性について、生産ラインの実品物を用いて検討するとともにめっきの表面粗さ変化などを調べることにより次のことが分かった。

(1) 無電解ニッケルめっきの防食性能はめっきの皮膜欠陥に依存し、防食性能の評価にはフェロキシル試験などの有孔度試験を用いることができる。

(2) めっきの表面粗さは、めっき厚さの増加とともに素材の表面粗さに依存して変化するが、徐々にそのめっき浴特有の粗さになる。

(3) クロメート処理などの防錆処理をすることにより変色を防止することができ、また防食性能も著しく向上する。

本資料は大阪府中小企業事業転換対策費補助金事業として大阪府鍍金工業組合が行なった研究の一部を含んでいる。忙しい日々の業務の傍ら試料作製にご協力頂いた大阪府鍍金工業組合員企業、およびめっき薬品を提供して頂いた薬品メーカーに対し厚くお礼申し上げます。