

濃黒色無電解ニッケルめっき

- フォスブラック II -

新田 昌弘*, 足立 洋史*

Deep Black Electroless Nickel Plating

- Phos Black II -

Masahiro NITTA* and Hiroshi ADACHI*

Key Words: Electroless Plating, Deep Black, Hard Coating, Uniformity Cover

無電解めっき法による黒色ニッケルめっきの開発の背景とその概略および使用方法・特性について紹介する。

1. はじめに

黒色皮膜を得るための表面処理は、従来から電気めっき・電着塗装・陽極酸化・化成皮膜処理などによって行われてきた。

しかしながら、電気めっきは、黒色クロム・亜鉛の黒色クロメート・黒ニッケルなどで皮膜の均一性に欠け、色ムラが生じやすく、耐食性が劣る。電着塗装は耐摩耗性に問題があり、陽極酸化はアルミニウムおよびアルミニウム合金にしか処理できない、また化成処理は耐食性に劣るなど、それぞれ欠点があった。

装飾を目的とした場合は、重量感にあふれる黒深みのある黒という見た目を重視する。機能的用途を求める場合には、光・熱の吸収が大きく反射がない黒とともに高精度(皮膜)の仕上りということである。もちろん、耐食性については前者、後者とも必須条件となる。これらを満足させる皮膜ということで無電解めっきでの黒色化を目指した。

2. フォスブラック II の開発経過

1986年、無電解めっきによる黒色化に成功した当社では、フォスブラックという商品名で売り出した。当初の予想通り複雑形状の部品にも均一性に優れた、高精度の厚さの皮膜が得られ、色ムラもなく全面黒色の表面が得られた。しかしながら黒色の深みに今一つ欠けていた。当時、黒色を表現するのに、電電公社時代の家庭用の電話機の黒が目安のひとつであった。もっと深みのある黒ということで、1988年にこれを改良した濃黒色無電解ニッケルめっきを開発し商品名を「フォスブラック II」として商品化した。

3. フォスブラック II の概要

フォスブラック II は、濃黒色の無電解ニッケルリン合金皮膜で、数種類の特殊添加剤を配合した無電解ニッケルめっき浴と、二次化成処理により均一性・耐久性に優れた濃黒色皮膜を通常の無電解ニッケルと同様に、連続的かつ安定的に作製することができる。

適用素材としては、鉄鋼・ステンレス鋼・銅・

*旭テクノプロデュース (〒602 京都府京都市上京区下立売通智恵光院西入)

Asahi Techno Produce inc. (Chiekoinnishiiru, Shimodairidori, Kamigyō-ku, Kyoto-shi, Kyoto 602)

アルミニウムとその合金に、均一な濃黒色の皮膜を生成する。

3.1 めっき液

無電解ニッケルのめっき浴としては、酸性浴・アルカリ性浴に大別され、アルカリ性浴には、アンモニアアルカリとカ性アルカリに分けられる¹⁾。

このフォスブラックⅡは、カ性アルカリ性浴である。主成分は、金属塩としては従来からのニッケルの塩化物または硫酸塩を、還元剤には次亜リン酸ソーダを、錯化剤には有機酸の混合錯体を、pH調整剤には無機酸またはカ性アルカリを、pH緩衝剤には有機酸を使用し、この緩衝剤の有機酸は許容範囲が大きい。安定剤には、鉛化合物をはじめ2、3の金属化合物を添加している。補充濃度の検討にはアルカリタイプの連続浴に関する報告が少なく酸性浴を参考にした。しかしながら安定剤としての鉛化合物は酸性サイドよりアルカリサイドにおいて効果が乏しく第2、第3の安定剤を必要とした。

3.2 皮膜

皮膜の組成はNi:P=90~95:10~5でPが幾分低い。Ni+Pが黒色化されているのは2次処理により皮膜が酸化されたためと思われる²⁾。皮膜の密度は酸性浴から得られる皮膜の7.9g/cm³より高く、約8.5g/cm³である。そしてエージングすることにより皮膜は硬化されHv 400~550と他の黒色皮膜に比べて硬度が高く、傷が付きにくく、耐摩耗性に優れている。また皮膜そのものにはレベリング作用はなく、素地の表面粗さにならって析出する。光沢を必要とする場合は素地にてバフ研磨をしておくか光沢めっきの上に、また無光沢や反射を防ぐ場合は梨地処理後に施す。

4. 使用方法

処理液は、めっき液と補充液4種類と2次処理液から構成している。

ニッケル濃度：4.8~5.0g/L

pH：7.4~7.6

処理温度：83~87℃

通常の電気めっきや無電解ニッケルめっきと同様の工程をそのまま適用できる。しかし酸性浴と

異なりアルカリ浴のため活性力が低いため、素材の活性化は十分行うことが必要である。

特に耐食性が要求される場合または、素材が銅合金・アルミニウム合金などの場合は、下地に酸性浴の無電解ニッケルを行ってから施す。

フォスブラックⅡでは、素材の全面で均一にめっき反応が開始することが必要である。浴負荷は0.05~0.3dm³/Lで使用する。めっき速度は、10~15μm/hと酸性浴に比べて遅い。めっき処理能力は1ターンにつき65μm・dm³/L。

補充は、間欠分析を行い不足分を補給する。ニッケル濃度による比例補充で、必ず管理範囲内で行い液の補充とともにpHの調整をする。特にニッケル濃度は黒色化処理に大きな影響を及ぼす。

めっきが終了し、十分に水洗した後に黒色化処理液に浸せきする。浸せき中は軽く揺動させることによって均一性が向上する。

浸せき時間は処理液の濃度・温度・処理物の形状により異なるため最適値の処理により均一な濃黒色の皮膜が得られる。

5. 特性

5.1 寸法精度

あらゆる形状に対して均一な厚さの皮膜処理ができ(標準皮膜10~20μm)、また局所的な処理も可能で寸法精度の重要な部品には±1μmで管理ができる。パイプの内面や箱の内側にも均一に処理できる。

5.2 硬度

通常の条件におけるマイクロビッカース硬さは、荷重100gでHv 400(HRC. 41)以上である。

5.3 耐摩耗性

耐摩耗性試験としてフォスブラックⅡ、亜鉛黒クロメート、黒クロム、黒ニッケル、鉄の黒染、それぞれの試験片を、スガ式摩耗試験によって、荷重400gにおいて400回左右に動かしした後の素地露出面積の割合を調べて評価した。なお試験片は、それぞれ、軟鋼板上に直接処理したものである。その結果を表1に示す。

表に示すように、黒クロムと同等で亜鉛黒クロメートよりも良好であった。

表1 耐摩耗性の比較

処 理 名	摩耗回数
	400回
フォスブラックⅡ	25%
亜鉛黒クロメート	40%
黒クロム	25%
黒ニッケル	100%
鉄の黒染	30%

表2 耐食性 (数字はレイティングナンバー)

	試験時間 (h)				備 考
	4	50	100	150	
フォスブラックⅡ	10	10	10	10	サビなし
亜鉛黒クロメート	10	10	10	9.5	白サビ
黒クロム	10	10	9.8	—	赤サビ
黒ニッケル	9.5	—	—	—	赤サビ
鉄の黒染	—	—	—	—	赤サビ

5.4 耐食性

耐食性試験として ASTM-B-117 の方法により 5%塩水を連続噴霧して評価した。その結果を表2に示す。

表に示すように、150時間でも腐食がない。従来からの黒ニッケルの耐食性は他のめっき系に比べてかなり劣っているが、これは黒ニッケルの皮膜中に多量の硫黄を含むためと思われる³⁾。

5.5 耐熱性

耐熱性試験として、100℃、200℃の各温度で24時間の加熱処理を行った。なお、熱処理には強制熱風循環式恒温器を使用した。その結果を表3に示す。

表に示すように、200℃で連続24時間熱処理しても、変退色がない。また耐光性についても紫外線ウェザーメーターで、連続200時間処理を行っても変退色がなく濃黒色の表面である。

5.6 光吸収率

分光反射率測定器で調べた光吸収率を表4に示す。フォスブラックⅡの光吸収率は、95~98%である。黒クロムの特性は良好であるが、皮膜厚さ

表3 耐熱性

処 理 名	熱処理温度 (℃)	
	100	200
フォスブラックⅡ	変退色なし	変退色なし
亜鉛黒クロメート	かなり変色 (茶色)	
黒クロム	変退色なし	変退色なし
黒ニッケル	変退色なし	変退色なし
鉄の黒染	変退色なし	変退色なし

表4 光吸収率

処 理 名	光吸収率
フォスブラックⅡ	95~98%
黒クロム	90~96%
酸化銅黒	90~96%
黒ニッケル	90~95%

のパラッキやキズが付きやすい。

6. おわりに

当初のフォスブラックの商品化により市場に供給してきたが、もっと濃い黒を深みのある黒をとというニーズがあり、バージョンアップをした濃黒色のフォスブラックⅡの開発となった。しかしながら今後の課題として、

- ① 自動分析による連続補充
- ② 皮膜厚さを薄くしても濃黒色が得られるように (コスト・ダウンのためにも) 等の改良を考えている。また前記の特性を生かした用途の開発が望まれる。

(1997-1-27 受理)

文 献

- 1) 沼沢 潔, 武居義政, 渡辺賢治; 表面技術, 42, 298 (1991)
- 2) 奥村 元, 川岸重光; 特公平7-42588 (1995)
- 3) 吉村昭三, 尾崎治一, 榎本英彦; 研究報告 (めっきの機能向上・2), p. 72 (電気鍍金研究会, 1991)