

無電解めっき法により作製した Ni-W-P 合金めっき膜の耐食性

池山弘一 ， 宮本昌樹 ， 親川輝信 ， 足立洋史 ， 山口文雄

無電解めっき法により作製した Ni-W-P 合金めっき膜の耐食性

池山弘一^{a,*}, 宮本昌樹^a, 親川輝信^a, 足立洋史^a, 山口文雄^a

^a(株)旭プレジジョン(〒617-0004 京都府向日市鶏冠井町十相30-5)

Corrosion Resistance of Ni-W-P Ternary Alloy Plating Film Prepared by Electroless Plating Method

Kouichi IKEYAMA^{a,*}, Masaki MIYAMOTO^a, Terunobu OYAKAWA^a, Hiroshi ADACHI^a
and Fumio YAMAGUCHI^a

^aAsahi Precision Co., Ltd. (30-5, Juso, Kaide-cho, Mukou-shi, Kyoto 617-0004)

Keywords : Ni-W-P Plating, Electroless Plating, Corrosion Resistance

1. 緒言

クロムめっきに替わるめっきとして開発が進められている電気 Ni-W 合金めっき膜は、硬質クロムめっき膜よりも高温時の硬さおよび耐酸性に優れており、一部、ガラス成型用金型などに用いられている¹⁾。しかし、電気 Ni-W 合金めっきは、精密部品や形状の複雑な金型への応用には、陽極の位置や補助陰極、遮蔽板などの工夫を行っても均一電着性に課題が残る。

そこで、我々は電気めっきに比べ膜の均一析出性が優れた無電解 Ni-P 合金めっき液にタングステン酸塩を加えた無電解めっき液で金型表面に Ni-W-P 合金膜を形成して離型性、耐食性などの評価を行っている。本報では、形成した無電解 Ni-W-P 合金めっき膜の硬度、耐薬品性などの物性について報告する。

2. 実験方法

タングステン酸塩と錯化剤を溶かしたホスフィン酸を還元剤とするアルカリ性の無電解ニッケルめっき液に通常の脱脂、酸中和などの前処理を行った冷間圧延鋼板を一定時間浸漬し

て Ni-W-P 膜を形成した。その処理温度は 90℃ とした。

作製しためっき膜の表面形状は、電界放射型走査電子顕微鏡(日立 S-4800 Type II)で観察した。皮膜組成は、蛍光 X 線分析装置(SII ナノテクノロジー(株) SEA-1200VX)による薄膜 FP 法(管電圧 15, 50 kV)で測定した。また、硬度測定には、マイクロビッカース硬度計(明石製 MVK-G1)を用いて計測を行った。耐薬品性の評価は、各種試験液(常温) 0.1 L を入れた密閉容器内に試料(約 5 cm × 5 cm, 厚み 0.1 cm の Fe 製)を 24 時間浸漬した後、試料を取り出して目視による表面観察から行った。また、ポテンシオスタット装置(北斗電工(株)製 HAG3001)を用いて無電解 Ni-P、無電解 Ni-W-P および電気 Ni-W 合金めっき膜²⁾(W 含有率 40 wt%)について電気化学的方法で評価を行った。

3. 結果と考察

3.1 めっき膜の表面形状と皮膜組成

無電解 Ni-P 合金めっき膜および無電解 Ni-W-P 合金めっき膜表面の SEM 観察の結果を図 1 に示す。コブ状に析出した無電解 Ni-W-P 合金めっき表面は、一般的な無電解 Ni-P 合金

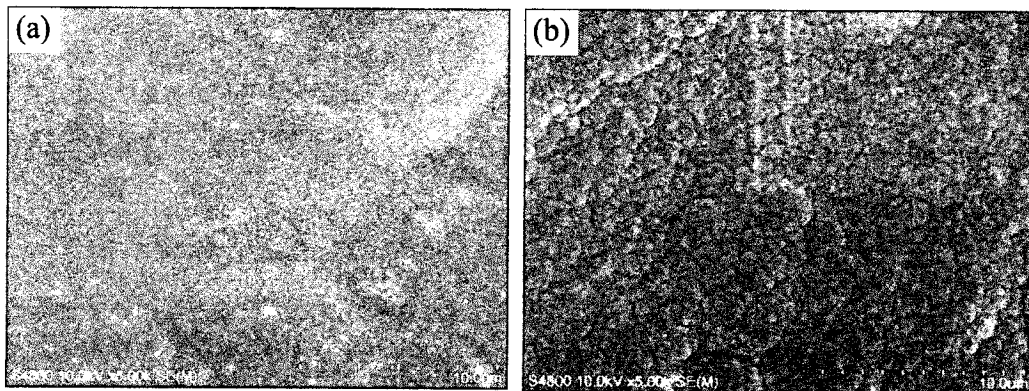


Fig.1 SEM images of electroless plating film surface.

(a) Electroless Ni-P plating, (b) Electroless Ni-W-P plating

* E-mail : kikeyama@akg.jp

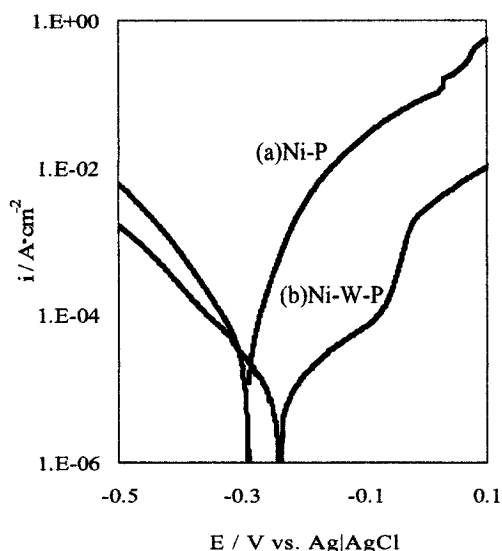


Fig.2 Polarization curves of electroless plating film in 1.2M HCl solution. (a) Ni-P, (b) Ni-W-P

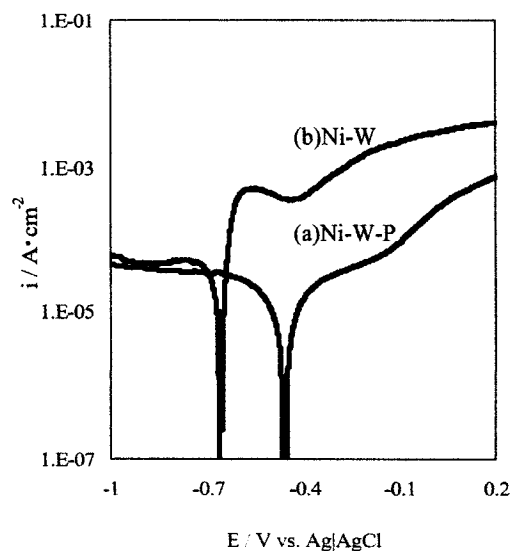


Fig.3 Polarization curves of plating film in 1.5M NH₄OH solution. (a) electroless Ni-W-P plating, (b) electro Ni-W plating

Table 1 Influence of the corrosion resistance for various reagent.

27 M HF	○	12 M HCl	○
13.5 M HF	○	6 M HCl	○
2.7 M HF	△	1.2 M HCl	○
16 M HNO ₃	△	18 M H ₂ SO ₄	○
8 M HNO ₃	×	9 M H ₂ SO ₄	○
1.6 M HNO ₃	×	1.8 M H ₂ SO ₄	○
15 M NH ₄ OH	○	2.5 M NaOH	○
7.5 M NH ₄ OH	○		

○ : No discoloration by corrosion
 △ : Discoloration by corrosion
 × : To substrate corrosion

めっきに比べてピンホールの少ないことが分かる。また、蛍光 X 線分析から無電解 Ni-W-P 合金めっき膜の組成は、目標とした W : 15, P : 10 wt% 付近にあり、W および P の含有率がこれまでの無電解 Ni-W-P 合金めっき³⁾に比べて高いことを確認した。

3.2 硬度の測定

無電解 Ni-W-P 合金めっき膜の析出状態での硬度は、約 580 HV で、400 °C、1 時間の熱処理により約 900 HV、600 °C、1 時間で硬質クロムと同等の約 1050 HV にまで上昇させることができた。

3.3 耐薬品性の評価

無電解 Ni-W-P 合金めっき膜の耐薬品性結果を表 1 に示す。無電解 Ni-W-P 合金めっき膜は、硫酸や塩酸、フッ酸に対して強い耐食性を有していることが分かった。しかし、硝酸のような酸化性の酸に対しては通常の無電解 Ni-P 合金めっきと同様に素地に達する腐食が生じた。また、電気 Ni-W 合金めっき膜の弱点であったアンモニアに対しては強い耐食性を有することが確認できた。これは、無電解 Ni-W-P 合金めっき膜中の P が耐食性に優位に働いたものと推察できる。

つぎに上記結果についての電気化学的な検討を行った。1.2 M 塩酸水溶液および 1.5 M アンモニア水溶液中溶液中での各種試料の分極曲線を図 2、図 3 に示す。塩酸水溶液中での無電解 Ni-W-P 合金めっき膜は、無電解 Ni-P 合金めっき膜

よりも腐食電位は貴で、腐食電流も一桁ほど小さく耐食性に優れていることが分かる。これは Ni-P に含有させた W がピンホールの生成を抑制したものと推察される⁴⁾。アンモニア水溶液中でのアノード反応をみると、無電解 Ni-W-P 合金めっき膜は電気 Ni-W 合金めっき膜より活性溶解ピーク電流、不働態化維持電流ともに小さく耐食性を有していることが分かる。このアノード現象の違いは P の含有の有無に起因するものと考えられる。

4. 結 言

本報の無電解 Ni-W-P 合金めっき膜は、これまでの無電解 Ni-W-P 合金めっき膜に比べて W, P の含有率が 15, 10 wt% とともに高く、硝酸以外の塩酸、硫酸の酸性環境およびアンモニア、水酸化ナトリウムなどのアルカリ性環境でも腐食や変色の生じにくいめっき膜となった。また、熱処理を施すことで硬質クロムめっきと同等の硬さを付与することができた。無電解 Ni-W-P めっきのつきまわり性は、従来の硬質クロムとは比較にならないほど優れていて、硬質クロムの代替処理目的だけでなく新規な表面処理として有用と考える。

謝 辞

めっき膜の SEM 観察にあたり、何かとご配慮いただいた近畿大学の藤野隆由先生に感謝申し上げます。

(Received October 23, 2009; Accepted March 9, 2010)

文 献

- 1) 中出卓男, 森河 務, 横井昌幸, 太田清久; 表面技術, 56, 215 (2005).
- 2) 小見 崇, 高木博之; 表面技術, 40, 1432 (1989).
- 3) 林 忠夫, 松岡政夫, 縄舟秀美; 無電解めっき, p.76 (日刊工業新聞社, 2005).
- 4) 林 忠夫, 松岡政夫, 縄舟秀美; 無電解めっき, p.80 (日刊工業新聞社, 2005).