

無電解ニッケルと複合メッキ

母材はご支給品への施工から、こちら側での全加工まで承ります。

[メッキ]

Ni-P、Ni-B（ホウ素）、Ni-P-PTFE、Ni-P-SiC、硬質クローム

[特性]

硬度、耐磨耗性、密着性、耐食性

橋本理研工業株式会社

〒123-0841

東京都足立区西新井 4-1-8

TEL:03-3853-5151

FAX:03-3853-7878

はじめに

ニッケルは多くの金属の中でもその化学的耐蝕性といい機械的性質といい極めて優秀な特性を持っているが、その産出も少ない為価格も高く、一般的機械の材料として用いることは困難である。

そこでニッケルを鉄、銅その他の安価な金属製品の上に被覆して美観を与えるとともに錆びないようにする発想が生まれ、ニッケルめっきが行われるに至った。しかし溶融温度が高い金属ニッケルは当初電気めっき法しかなく、種々の問題や欠陥を含んでいた為、他の方法による完全なニッケルめっきが待ち望まれていた。

1946年、米国にて新しいめっき法が発明されて以来、我が国を始め世界各国で改良され、急速な発展を遂げて来た。現在では、なくてはならない表面処理の一分野として各方面で重要な位置を占めている。

今までの電気めっきや化学めっきとは全く異なる反応機構によるもので、ニッケル塩の水溶液に還元剤として次亜リン酸ソーダを加え、適当な緩衝剤を用いて pH を適当に保ち 90℃以上に温めためっき浴の中に鉄、ニッケル等の周期律表の第 8 金属を漬けるとその表面にニッケルめっきが出来るというものであった。

この方法は、液に接触する部分はどこでも様にめっきが着き、しかもその厚さは浸漬時間を長くすればいくらでも厚くなるという画期的な発明であったが、実際初期の液においては、①めっき速度が比較的遅い、②めっき面が層状で均一性を欠く、③液が不安定で寿命が短い、④非常にコストが高いなどの難点があり、実用には至らなかった。

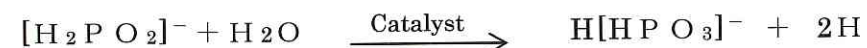
米国ゼネラル・アメリカン・トランスポーテーション社(GATC)は、無電解ニッケルめっきの方法を基礎としてその工業化の研究を進め、1953年に工業的設備を建設して営業を開始した。同社ではこの無電解ニッケルめっきの方法をカニゼン(Kanigen)を命名して登録した。C(K)atalytic Nickel Generation の頭文字 Kanigen を語源とし、触媒ニッケルめっき法を表現している。

この方法は、被鍍金物が触媒となって還元反応を起こし、液中のニッケル陽イオンを還元してその表面にニッケル合金をめっきするものであり、無電解ニッケルめっきの中で工業的に成功している為、総称して無電解ニッケルめっきと呼んでいる。

この方法は、①幅広い金属に対応できる、②被鍍金物の形状を問わない、③均一性が高い、④厚み指定が自由に出来る、⑤密着性がよい、⑥耐食性・耐磨耗性がよい等の利点を持ち、多方面に利用されている。

原理

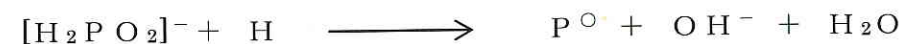
無電解ニッケルめっき反応は、めっき液中の次亜リン酸陰イオンが周期律表の第 8 金属に、ある特定条件で接触するとその金属が触媒となって、次式のように脱水素分解を起こさせる。



生成した水素原子は触媒金属表面上に吸着され、いわゆる Condensed Layer となって活性化する。これが液中のニッケル陽イオンに接触すると、次のようにニッケルを金属に還元して触媒金属表面に析出する。



また触媒金属表面の活性化した水素原子は液中の次亜リン酸陰イオンと反応して、その含有するリンを還元してニッケルと合金をつくる。



この析出したニッケルが触媒となり前と同様なニッケルの還元めっき反応が継続して進行する。即ち、ニッケルの自己触媒作用によりめっきが継続進行する事が無電解ニッケルめっきの根本的特色である。

熱処理

めっき作業中、金属は相当量の水素を吸蔵し、脆性を招く。この吸蔵された水素を除去する為、めっき終了後、簡単な熱処理を行う必要がある。鉄、及び鋼は空気中で 200℃、1 時間加熱。アルミニウム合金は 150℃、1 時間加熱を行うと良い。銅及び銅合金はそれ程水素を吸蔵しないので、熱処理を省いても差し支えない場合が多い。高炭素鋼程水素脆性を受け易いので、注意が必要である。

これにより、素材の水素脆性が取り除かれるばかりでなくめっき被膜の密着力が増大し、且つ、耐食性も著しく改善される。

無電解Ni-P

特性

① 科学組成

物性		
ニッケル (Ni)	wt%	90～92
リン (P)	wt%	8～10
炭素 (C)	wt%	0.04
酸素 (O)	wt%	0.0023
水素 (H)	wt%	0.0016
窒素 (N)	wt%	0.0005

② 組織

素地金属にも影響されるが、析出状態では完全な非晶質である。300℃以上で熱処理すると結晶質となり、析出硬化現象を示す。

③ 硬度

ビッカース硬度

析出状態

450～550Hv

400℃・1H 熱処理

1000Hv

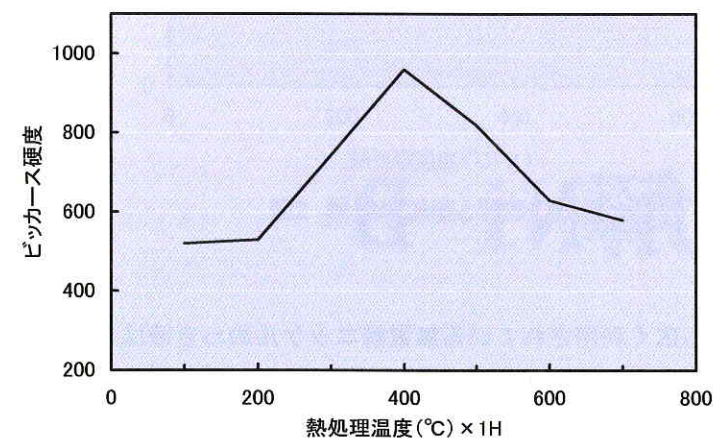


図1 硬度と熱処理温度

④ 密度

無電解ニッケル皮膜は、皮膜中のリン含有量が増加するにつれて密度は減少する。析出状態では7.9である。熱処理により密度はほとんど変化しないが、400℃以上で熱処理し再結晶させると7.8となる。

⑤ 融点

ニッケルの1452℃に比べ、無電解ニッケルはNi-P合金であるため890℃である。

⑥ 磁性

皮膜中に8%以上のリンを含有すると、析出状態で磁性はないが、熱処理により再結晶させると磁性を有するようになる。

⑦ 耐摩耗性

鍍着状態では電気めっきよりはるかに優れているが、硬質クロムには及ばない。しかし、650℃で熱処理したものは、硬質クロムより優秀な試験結果を示す。一般に400℃以上で熱処理を施すと良い。

⑧ 気孔性

素地金属が平滑で欠陥がなければピンホールが出来ない。

⑨ 密着性

密着性は極めて良く、剥離し難い。曲げても剥離することはない。高温に加熱しても電気めっきの様に剥離しないので、鉄の表面酸化によるスケールの発生を防止する。

⑩ 厚さの均一性

皮膜の厚さは目的に応じ自由に変える事が出来、厚さの均一性は、所要の厚さの5~10%以内におさえることが出来る。

⑪ 耐食性

化学的耐食性は純ニッケルより優秀である。これは合金であるためで、大抵の有機溶剤には全く侵されず、有機酸、塩類、苛性アルカリ、希薄鉱酸に対して耐食性が大きい。

無電解Ni-B

現在工業的に最も広く利用されている無電解ニッケルめっき液は、還元剤に次亜リン酸ナトリウムを用いた無電解Ni-Pめっきである。ジメチルアミンボラン(DMAM)を用いれば無電解ニッケル-ホウ素(Ni-B)めっきとなる。価格が高い事やめっき浴の安定性に問題があるが、皮膜特性が優れているため、近年利用範囲が広がっている。

特性

① 化学組成

物性			
ニッケル (Ni)		wt%	99～
ホウ素 (B)		wt%	～1
密度		g/cm ³	8.6
硬度	めっき後	HV	780
	熱処理後 (400℃)	HV	1000
融点		℃	1380

② 耐熱性

無電解Ni-Pよりも優れており、高温における使用にも十分適応出来る。

③ ハンダ付け性

被膜が不動態化しにくい為、良好である。

④ 耐摩耗性

無電解Ni-Pよりも優れており、被膜硬度が高いほど良く、磨耗量は少なくなる。

⑤ 硬度

硬度と熱処理温度の関係(図2)より、400℃周辺で最高硬度になることが分かる。熱処理なしでも高い硬度が得られる。

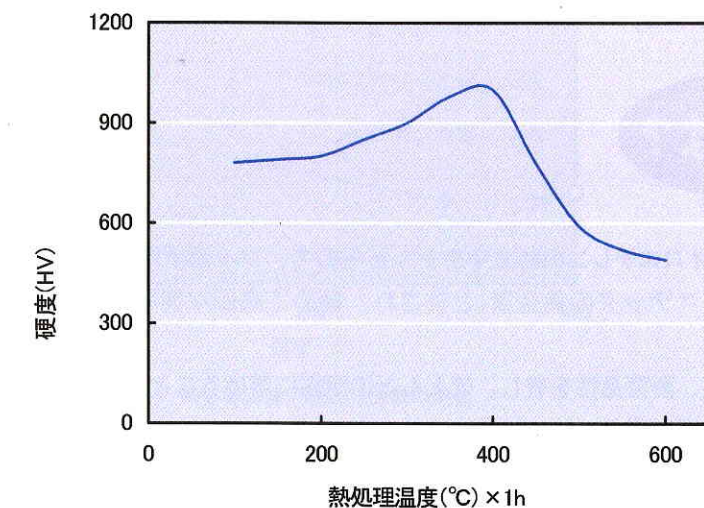


図2 熱処理温度と硬度の関係

用途

コンプレッサー摺動部品、セラミックス圧電素子電極、リードフレーム、コネクター、ギア、弁、ピストンシリンダー、ポンプ、ノズル等

複合めっき

最近の著しい技術革新とともに、金属材料に対する機能要求が多様化し、単一の材料では対応出来ない場合が多くなってきた。そこで、複数の材料が持つ特性を組み合わせた「複合材料」の開発が行われ、表面処理分野でも「複合めっき」の開発が進んでいる。

複合めっきは、液中に微粒子を分散させ、析出する金属表面にその微粒子が吸着し、金属マトリックス中に共析させるめっき法で、「無電解 Ni-P-PTFE めっき」は、無電解 Ni-P 皮膜中にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)微粒子を均一に共析させる複合めっきである。その被膜は潤滑性、撥水、撥油性、耐摩耗性、非粘着性等に優れた特性を持つ。また、無電解めっきの特性により、複雑な形状の品物でも均一なめっき皮膜を得る事が出来る。

「無電解 Ni-P-SiC めっき」は、無電解 Ni-P 皮膜中に炭化ケイ素 (SiC) 微粒子を均一に共析させる複合めっきである。その皮膜は潤滑性、耐摩耗性等に優れた特性を持つ。また、無電解めっきの特性により、複雑な形状の品物でも均一なめっき皮膜を得る事が出来る。

当社では、無電解ニッケル-リンめっきを基盤に、この PTFE 複合めっき(テフロン)・SiC 複合めっきにも力を入れている。

無電解Ni-P-PTFE

PTFEとは？

ポリテトラフルオロエチレンの頭文字をとったもので、フッ素樹脂の代表とも言える高分子である。フッ素樹脂はかつて「プラスチックの貴金属」と称され、極めて高価な樹脂だったが、今日では様々な分野で活用されている。

耐熱性、耐油性、耐薬品性を有し、ほとんどの溶媒に溶けることがない。融点は 350℃で、化学的にも極めて不活性な物質である。

フッ素原子が炭素鎖の周囲をくまなく埋めつくした構造をしており、その断面からの分かるように表面は非常に緻密で滑らかである。そのため PTFE の表面は滑りやすく、摩擦係数が他の高分子に比べて著しく低い値を示す。従って、潤滑油を使用しなくても本質的に低い摩擦係数を示す。(自己潤滑性)

特性

① 化学組成

物性		
ニッケル (Ni)	wt%	83～86
リン (P)	wt%	7.5～9
フッ素樹脂 (PTFE)	wt%	6～8.5
	vol%	20～25
密度	g/cm ³	6.4～6.8
硬度	めっき後	HV 300～450
	熱処理後 (300℃)	HV 500～600
融点 (PTFE の熱分解)	℃	350
電気抵抗	$\mu \Omega \cdot \text{cm}$	90

② 摩擦係数

無電解ニッケル皮膜中に PTFE 微粒子を共析させることで、めっき皮膜の動摩擦係数が減少する。

また、PTFE 含有率が多いほど動摩擦係数は小さく(図 3)、更に熱処理をすると、PTFE 粒子が溶融(350℃付近)して扇状に変形し、一層小さくなる為、自己潤滑性に優れる。

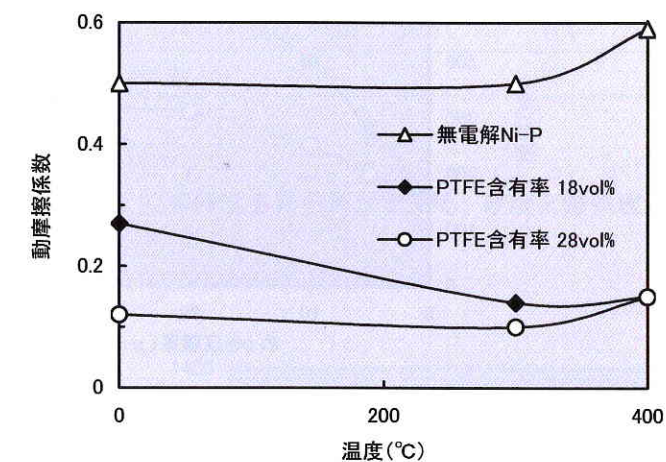


図3 熱処理温度と動摩擦係数の関係

③ 撥水・撥油性

水に対する接触角がテフロンコーティングとほぼ同様に大きい為、ぬれにくく、非粘着性。その為、離型性、剥離性に優れている。

④ 密着性

PTFE の微粒子一個一個をマトリックスが固く保持している。そのマトリックスが金属である為、素地との密着性は強固である。

⑤ 耐摩耗性・耐損傷性

PTFE 皮膜表面は、傷がつきにくく、剥がれたりしない。

⑥ 硬度

硬度と熱処理温度の関係(図4)より、350~400℃で最高硬度になることが分かる。また、PTFE含有率が少ないと、より硬いめっき皮膜が得られる。その為、目的によって最適な含有率が異なる。

図5より、めっき皮膜厚みを約20μm以上にする事によりPTFEめっき固有の硬度に達する事が分かる。これは、PTFE粒子自体が約0.7μmある為、最低でも5μm付けないと特質を生かせないからである。

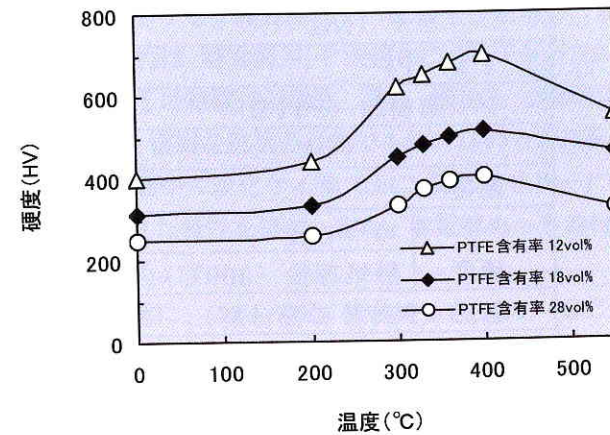


図4 熱処理温度と硬度の関係

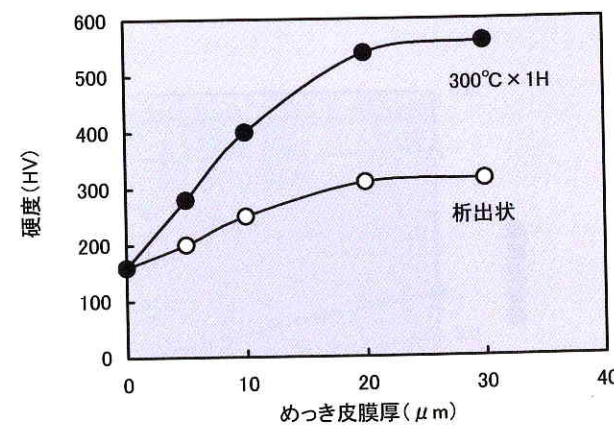


図5 めっき皮膜厚と硬度

用途

自動車	エアコンプレッサー、シリンダー、駆動系部品、ワイパー部品
機械	複写機のローラー、ディスクドライブのギア、輸送機、ロボット部品 紡績用ガイド部品、カメラ部品
電機・電子	リレー、漏電ブレーカー、モーターシャフト
金型	プラスチック・ゴム用金型
その他	バルブ、ファスナー、工具、軸受け、錠前部品

無電解Ni-P-SiC

SiCとは？

1891年、粘土と炭素とにより作られた。どの原子も互いに四面体状の結合で、ダイヤモンドと同様の三次元的な網目構造を作っている。非常に硬く、融点が高く(2700℃以上)、化学的に安定である。耐火性もあるので、研磨材、耐火材、発熱体として用いられる。

特性

① 化学組成

物性		
ニッケル (Ni)	wt%	84~88
リン (P)	wt%	7~9
炭化ケイ素 (SiC)	wt%	5~7
密度	g/cm ³	7.5
硬度	めっき後	HV 700
	熱処理後 (300℃)	HV 1100
融点	℃	2700

② 硬度

熱処理により硬質クロム以上の高硬度を得る事が出来る。硬度と熱処理温度の関係(図6)より、400℃周辺で最高硬度になることが分かる。

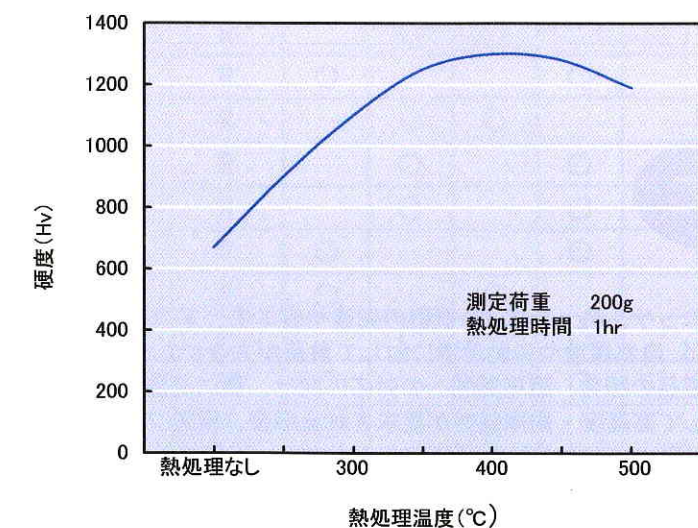


図6 熱処理温度と硬度の関係

③ 耐摩耗性

無電解ニッケル皮膜中に SiC 粒子を共析させた皮膜は、共析量の多いものは硬質クロムめっきより耐摩耗性に優れている。図 7 より、400℃で 1 時間熱処理した時に一層優れた特性を示している事が分かる。

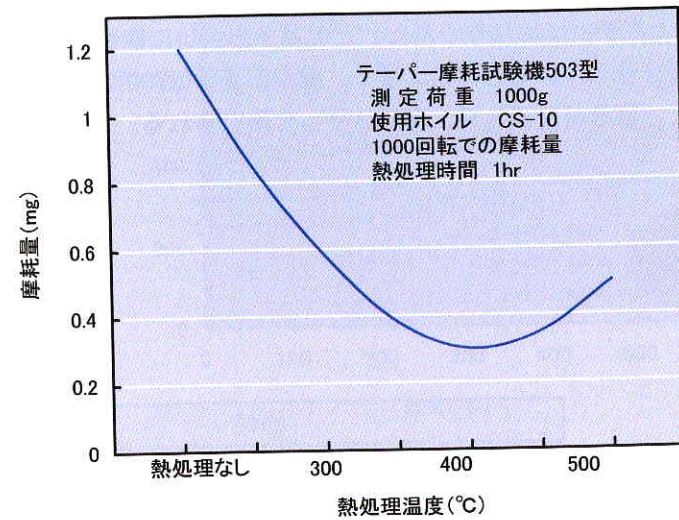


図7 熱処理温度と耐摩耗性の関係

用途

合成樹脂	各種金型、スクリュー、ダイカー、ノズルプレート
繊維機械	熱板、糸道、ドラム、各種ロール、フライヤー
産業機械	ピストンロッド、シャフト、印刷ロール、機械工具、各種ノズル、バルブ弁、エンジンライナー
その他	歯科用ドリルの刃、ヤスリ

おわりに

近年、無電解ニッケルめっきは IT 機器の発達や省エネ、エコロジー対策に深く関わり、研究開発が進んでいくと思われるが、自然環境や労働環境に対して負荷が大きいと、これらの対策も軽視することは出来ない。新規用途及び新製品の開発、環境問題への対応に向け、更に発展していくと思われる。

皮膜の特性として高高度・耐摩耗性が要求される場合、硬質クロムが現在最も多く使用されている。しかし、均一性が悪いことや公害問題等の欠点もあり、近年では無電解ニッケルめっきや複合めっきに置き換えられている。特に耐摩耗性は、複合めっき皮膜の適用分野として最も期待されており、今後多くの分野で実用化が期待される。

付表

耐食性

— 無電解ニッケルめっき —

R: 室温 20~30℃ 熱処理 750℃1 時間

腐蝕液	温度 (°C)	空気攪拌		熱処理		腐蝕率 μ/yr (年)
		有	無	有	無	
アセトン	R		○		○	0.0735
メチルアルコール	R		○		○	変化なし
エチルアルコール	R		○		○	0.1593
アミルアルコール	R		○		○	変化なし
ホルムアルデヒド 37%	R		○		○	3.675
" "	R		○	○		0.1715
ベンゾール	R		○		○	変化なし
二硫化炭素	R		○		○	変化なし
四塩化炭素	R		○		○	0.1225
水酸化アンモニウム 30%	R		○		○	56.35
" "	R		○	○		1.519
塩化アンモン(飽和)	R		○		○	5.635
硝酸アンモニウム	R		○	○		0.252
硫酸アンモニウム(飽和)	R		○		○	0.0499
" "	R	○		○		0.016
リン酸アンモニウム	R		○		○	0.71
酢酸 5%	R	○			○	145.8
" "	R	○		○		20.7
" 50%	R		○	○		4.04
" "	R	○			○	58.8
氷酢酸	R		○	○		0.4655
ホウ酸	R		○		○	12.9115
塩酸 pH 2.0	R		○		○	22.8095
" "	R	○			○	91.25
" "	R	○		○		15.435
" 4.0	R		○		○	1.323
" "	R	○			○	3.0625
" "	R	○		○		0.3675

腐蝕液	温度 (℃)	空気攪拌		熱処理		腐蝕率 μ / yr (年)
		有	無	有	無	
硫酸 1%	R		○		○	27.44
" "	R	○		○		37.975
" 5%	R		○		○	29.155
" "	R		○	○		10.829
水酸化ナトリウム 10%	R		○		○	変化なし
" 72%	120		○		○	1.6905
" 72%	120		○	○		8.869
尿素(飽和)	R	○		○		0.196
オレイン酸	R		○		○	0.294
ステアリン酸	70		○		○	0.49
クエン酸 5%	R		○		○	0.8085
" "	R	○			○	1.8228
乳酸 45%	R		○		○	2.352
" "	R	○			○	38.367
" "	R		○	○		0.2205
" "	R	○		○		20.139
塩化カルシウム 48.5%	R		○		○	0.196
" "	R		○	○		0.0245
" "	R	○		○		0.2695
炭酸ナトリウム 10%	R		○		○	変化なし
硫酸アンモニウム(飽和)	R		○		○	6.248
シアン化ナトリウム	R		○		○	12.74
レモンジュース	R		○		○	5.635
オレンジジュース	R		○		○	0.3185
ワイン	R		○	○		0.098
ビール	R		○	○		0.1887
白灯油	R		○		○	変化なし
ガソリン	R		○		○	0.539
塩素水 5ppm	R		○		○	0.441
海水	R		○		○	変化なし
脱イオン水	R	○			○	0.49
" "	50		○		○	0.294
" "	80		○		○	次第に重量増加
蒸留水	R		○		○	0.7105

タンク容量及びサイズ一覧表

2008.11.1

ライン名		コード	容量(ℓ)	幅(mm)	長さ(mm)	深さ(mm)	
Ni-Cr	手 動 (半光沢)	1-2	1200	800	2000	750	
	作業可能最大寸法 700×1800×700						
	手 動 (光沢)		1100	850	1800	750	
	作業可能最大寸法 700×1600×650						
	手 動 (クローム)		800	600	1000	700	
作業可能最大寸法 500×800×600							
Ni-P	手 動	1-3	650	1300	450	550	
作業可能最大寸法 1400×400×500							
Ni-P黒	手 動 (LB24)	1-5	650	600	800	600	
作業可能最大寸法 500×500×500							
Ni-P	手 動	2-1	670	600	1600	700	
	作業可能最大寸法 500×1400×400						
	自 動 機	2-2	2100	1350	1500	1200	
	作業可能最大寸法 1200×1400×1100						
	自 動 機 (アルミ)	2-3	650	400	1300	1200	
	作業可能最大寸法 400×1300×1200						
	N A B I (小物専用)	2-5	600	10kg (1カゴ)			
	作業可能最大寸法 20×100×100						
	手 動 (アルミ小物部品)	2-9	530	750	1050	750	
	作業可能最大寸法 500×1000×500						
PTFE (高含有 20～25vol%)		2-4	250	600	700	650	
作業可能最大寸法 500×600×500							
SiC			250	600	700	650	
作業可能最大寸法 500×600×500							
Ni-Cr	自 動 機	2-6	1500	600	1800	1400	
作業可能最大寸法 400×1600×1300							
硬質クローム	ヒーフ浴 小物部品	2-7	800	650	1200	1000	
	作業可能最大寸法 500×1000×800						
	ヒーフ(高速)浴 シャフト用		1000	500	1300	2000	
	作業可能最大寸法 長さ1800迄						
	サージエント浴 クレーン1.5t使用	2-8	3000	750	4000	1100	
	作業可能最大寸法 600×3800×1000						
Ni-P	サージエント(大型)浴 クレーン3t使用	2-8	6000	2300	2200	1500	
	作業可能最大寸法 2100×2100×1300						
	半自動機 クレーン1t使用	3-1	1600	1200	1200	1200	
	作業可能最大寸法 1100×1100×1200						
	自 動 機 (アルミ)	3-2	1500	500	2000	1500	
	作業可能最大寸法 450×1900×1400						
	大型 クレーン5t使用	3-3	4500	2000	1800	1500	
	作業可能最大寸法 1700×1700×1400						
	超大型 クレーン20t使用	3-3	30000	2000	4500	3300	
	作業可能最大寸法 1900×4300×3100						
	超大型 (アルミ)	3-5	10000	1000	3500	3000	
作業可能最大寸法 900×3400×2800							
PTFE (大型 クレーン1t使用) (低含有 5～10vol%)		3-4	1130	900	900	1400	
作業可能最大寸法 900×900×1200							