

論文

光沢クエン酸ニッケルめっき皮膜の耐食性

土井 正*¹⁾ 吉本圭子*¹⁾ 上原さとみ*¹⁾ 山本良雄*²⁾ 高橋延夫*²⁾

Corrosion resistance of bright deposits in nickel citrate electroplating

Tadashi DOI, Keiko YOSHIMOTO, Satomi UEHARA, Yoshio YAMAMOTO and Nobuo TAKAHASHI

Abstract For coping with the strict regulations on the drainage of boron established for environmental protection in Japan, the authors have developed a new nickel electroplating bath (a citrate bath) using citric acid instead of boric acid in a Watts bath. The citrate bath is a simple plating bath prepared by merely substituting boric acid in the Watts bath with citric acid and plating comparable with that of the Watts bath can be attained by using an existent facilities and under the same operation conditions. In order to clarify the corrosion resistance of bright deposits obtained from the citrate bath, a neutral salt spray test, a ferroxyl test, CASS test and measurements of electric potential of deposits were performed, and compared with those of the Watts bath. The difference between the both baths was observed in the corrosion resistance test, as a result of different mechanisms of electrodeposition and the different effects of brighteners in both baths. However, it was found that the corrosion resistance of the bright deposits obtained from the citrate bath was almost equivalent to that of the Watts bath. We concluded that the citrate bath offers an excellent, practical, and more environmentally friendly alternative to the use of boric acid in the Watts bath for bright nickel decorative and protective plating.

Keywords Nickel citrate electroplating, Bright deposits, Corrosion resistance, Watts bath

1. はじめに

電気ニッケルめっきは、主に各種めっきの下地めっきとして、装飾や防食を目的としたものから機械、電子部品などへの工業的用途まで、最も幅広く利用されている。電気ニッケルめっき浴のうち、現在広く使用されているワット浴は、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、およびホウ酸で構成されている^{1),2)}。特に、ホウ酸は、焦げの発生を防止して使用電流密度の範囲を広げ、浴の pH 変動を制御し、また、皮膜応力や延性などの物性を改善する上で必要不可欠な成分として古くから使用されてきた。しかし、平成 13 年 7 月、ホウ素の排水規制（ホウ素；10mg/L）が制定された。このために、著者らは、ホウ酸の代わりにクエン酸を用いた新しいクエン酸ニッケル電気めっき浴（以下、クエン酸浴と略記する）を開発した^{3)~9)}。クエン酸浴は、ワット浴中のホウ酸を単にクエン酸に置き換えるのみのめっき浴で、ワット浴と同様の設備、作業条件で同等の特性を有するめっきが行える他、従来法にない微細で硬い皮膜が得られる、金属不純物の影響が少ないなど多くの新しい機能を有し、実用化が可能なめっき浴である。

本研究では、クエン酸浴からの光沢めっき品の耐食性について、ワット浴と比較し評価した。

2. 実験方法

2.1 めっき浴組成とめっき条件

光沢ニッケルめっきの耐食性は、使用する光沢剤の影響も受ける。耐食性試験用試料の作製において、2L ビーカー実験では一次光沢剤としてサッカリンナトリウム（以下、略称サッカリンと略記する）、および二次光沢剤として 2-ブチン-1,4-ジオール（以下、略称ブチンジオールと略記する）を用い、標準添加濃度は、サッカリン 2.0g/L+ブチンジオール 0.2g/L とした。50L めっき実験においては、クエン酸浴、およびワット浴ともに（株）金属化工技術研究所製の市販光沢剤を用いた。それぞれのめっき浴組成と条件を表 1 に示す。

表 1 めっき浴組成とめっき条件

浴成分と条件	クエン酸浴	ワット浴
硫酸ニッケル	250g/L*	280g/L**
塩化ニッケル	45g/L	45g/L
クエン酸3ナトリウム	30g/L	—
ホウ酸	—	30*, 40g/L**
光沢剤* (光沢)	P-CTM + P-CTL	P-M + P-L
(半光沢)	UN-CT	UN-No. 1
光沢剤**	サッカリン2g/L+ブチンジオール0.2g/L	
浴pHと温度	4.0~5.0 / 55*, 50** °C	
陰極電流密度	Nis:2, Nib:3*, 3** A/dm ²	
(注) めっき実験液容量；*50L, **2L		

*¹⁾ 資源環境科学グループ *²⁾ (株) 金属化工技術研究所

2.2 めっき試料の作製

耐食性試験用試料の作製に使用した2L, および50Lめっき実験装置写真を図1に示す。2Lめっき槽では, (株)山本鍍金試験器製2Lビーカー実験セットを使用し, フェロキシル試験試料, および皮膜電位測定試料(素材; 円形鉄陰極板)を作製した。50Lめっき槽では, 中性塩水噴霧試験試料(素材; 磨き鋼板), キャス試験, および皮膜電位差測定試料(素材; パフ研磨した鉄パイプ)を作製した。めっき試料の組み合わせ, およびめっき厚さは, JIS H 0404 に準じて図中に表記した。



2Lめっき実験装置

50Lめっき実験装置

図1 めっき実験装置

2.3 フェロキシル試験

フェロキシル試験は, JIS H 8617 付属書3に準じて試験を行った。

2.4 耐食性試験

中性塩水噴霧試験, およびキャス試験は, JIS H 8502 に準じて試験を行い, レイティングナンバ(RN)で評価した。

2.5 皮膜の電位測定

皮膜の電位は, 市販光沢剤を使用した半光沢ニッケルめっき皮膜を基準電位として測定を行った。また, 二層ニッケル皮膜間の電位差は, 半光沢-光沢めっき膜を試料として, 電解式膜厚計(クーロテクノスター)により銀比較電極を使用して測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 フェロキシル試験によるピンホールの評価

鉄素地上のニッケルめっき品の耐食性は, 主にニッケルめっき皮膜に存在するピンホール欠陥により, 素材の赤さびが発生することにより低下する。フェロキシル試験は, 鉄素材上に施したニッケルめっき皮膜のピンホールを調べるために使用される。フェロキシル液を染み込ませたる紙をめっき面に置くと, ピンホールを介して鉄とフェロキシル液が反応し, フェロシアンブルーの青色斑点がろ紙に沈着し

表2 フェロキシル試験結果

浴種	1cm ² 当たりのはん点数
クエン酸浴	0.5~1.0
ワット浴	0.6~1.0

ピンホールの存在を調べる方法である。2Lめっき槽を使用して円形鉄陰極板上に3A/dm²で30分めっきした光沢ニッケルめっき皮膜のフェロキシル試験結果を表2に示す。

クエン酸浴からの皮膜のピンホールは, ワット浴からの皮膜に比べてほぼ同等となった。皮膜のピンホールは, 陰極電流効率の低下に相当する水素発生反応によって生じる。クエン酸浴の陰極電流効率は, ワット浴とほぼ同等である⁷⁾。したがって, 水素発生反応によって生じるピンホールに支配されるクエン酸浴からのめっきの耐食性は, ワット浴とほぼ同等と評価した。

3.2 中性塩水噴霧試験による耐食性の評価

鉄素材上のニッケルめっき品の中性塩水噴霧試験では, 主にニッケルめっき皮膜のピンホール欠陥により素地の赤さびが発生し, その腐食面積率から腐食の程度を示す評点, レイティングナンバ(RN)で評価する。50Lめっき浴を用いて作製した磨き鋼板上の光沢ニッケル(10μm)-クロム(0.3μm)めっき試料(Ni10b, Cr0.3r)の中性塩水噴霧試験結果を図2に示す。

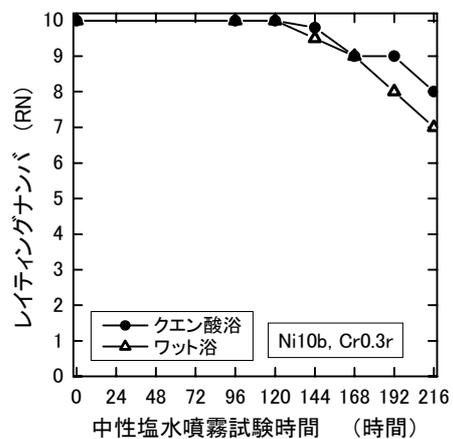


図2 光沢ニッケルクロムめっきの中性塩水噴霧試験

両浴からのめっき試料は, 試験開始後120時間までRN10を示し, 赤さびの発生は認められない。試験時間120時間を超えて赤さびが発生し, ワット浴よりクエン酸浴から得られためっき試料のRNが168時間を超えた時点で高くなった。中性塩水噴霧試験において, 両浴からのめっき試料が良好な耐食性を示したことは, クロムめっきの効果により, 光沢ニッケルめっき皮膜のピンホールが封孔されことによると考えられる。噴霧時間が長くなると, ピンホールの封孔が破壊され, また, 皮膜自体の耐食性に起因する腐食が発生し

始めと考えられる。したがって、中性塩水噴霧試験におけるクエン酸浴からの皮膜の耐食性は、ワット浴からの皮膜に比べてほぼ同等か、わずかに優れると評価した。

3.3 キヤス試験による耐食性の評価

キヤス試験は、主に腐食環境の厳しい状況下で使用されるニッケルめっき品の耐食性の評価に用いられ、主にめっき皮膜自体の耐食性が評価される。50Lめっき浴を用いて作製したパフ研磨した鉄パイプ上の光沢ニッケルクロムめっき試料のキヤス試験結果を図3に示す。

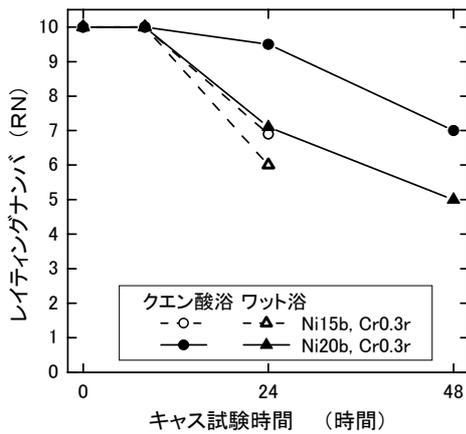


図3 単層ニッケルクロムめっきのキヤス試験結果

光沢ニッケルめっき厚さ15μm試料(Ni15b, Cr0.3r)では、クエン酸浴からの皮膜の耐食性は、ワット浴からの皮膜に比べて僅かに高い。20μm試料(Ni20b, Cr0.3r)では、明らかにワット浴に比べてクエン酸浴で高くなった。

光沢ニッケルクロムめっきの耐食性を向上させる方法として二層(半光沢-光沢)ニッケルクロムめっき法がある。このめっき法は、二層間の皮膜の電位差を利用して素地まで達する腐食を防ぐ利点があり、腐食環境の厳しい条件下で使用される自動車部品のめっきに適用されている。パフ研磨した鉄パイプ上の二層(半光沢-光沢)ニッケルクロムめっき試料のキヤス試験結果を図4に示す。

半光沢(10μm)-光沢(10μm)ニッケルクロム(0.2μm)めっき試料(Ni10s, Ni10b, Cr0.2r)のキヤス試験結果は、ほぼ同等となった。一方、半光沢めっき厚さを15μmとした光沢(10μm)ニッケルクロム(0.2μm)めっき試料(Ni15s, Ni10b, Cr0.2r)のキヤス試験結果は、クエン酸浴からの皮膜の耐食性は、ワット浴からの皮膜に比べて僅かに劣ることが分かった。

3.4 皮膜の電位および電位差

光沢ニッケルめっき皮膜の電位は、使用した光沢剤の成分が皮膜中に共析し、その含有量により決定される。一次光沢剤であるサッカリンに代表される硫黄化合物からは硫黄

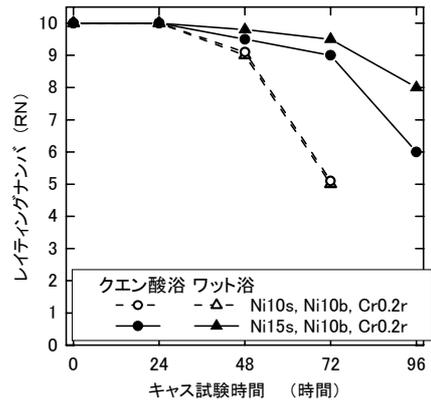


図4 二層ニッケルクロムめっきのキヤス試験結果

が共析し、二次光沢剤であるブチンジオールに代表される三重結合を持つ化合物からは炭素が共析し、硫黄は卑に、炭素は貴に皮膜の電位を移行することが知られている。光沢剤としてサッカリンとブチンジオールを標準添加した浴からの光沢めっき皮膜の電位を測定した結果を表3に示す。

表3 皮膜の電位

浴種	皮膜電位(mV)
クエン酸浴	-55
ワット浴	-80

クエン酸浴からの光沢めっき皮膜は、ワット浴からの皮膜に比べて硫黄共析量の少ない皮膜が得られる⁷⁾。クエン酸浴からの皮膜の電位は、ワット浴からの皮膜に比べて貴な電位を持つことが分かる。したがって、単層光沢ニッケルクロムめっき試料において、クエン酸浴からの皮膜の耐食性は、ワット浴からの皮膜に比べて優れることは、皮膜の電位が貴であることに起因すると考えられる。

二層ニッケルめっき皮膜間の電位差を測定した結果を表4に示す。二層(半光沢-光沢)ニッケルクロムめっき試料において、ク

表4 二層ニッケル皮膜間の電位差

浴種	電位差(mV)
クエン酸浴	151~154
ワット浴	164~168

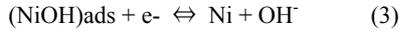
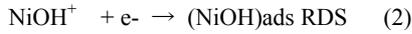
エン酸浴からの皮膜の耐食性は、ワット浴からの皮膜に比べて劣ることは、皮膜の電位差がワット浴に比べて僅かに小さいことに起因すると考えられる。

4. 考察

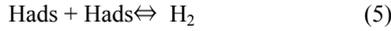
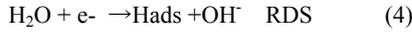
ニッケルめっきの耐食性は、主に皮膜のピンホール欠陥と皮膜自体の耐腐食性に依存する。クエン酸浴からの光沢めっき皮膜の耐食性は、水素発生反応によって生じるピンホールに依存するフェロキシル試験、および中性塩水噴霧試験では、ほぼ同等であった。主に皮膜自体の耐腐食性に依存するキヤス試験においては、皮膜への光沢剤成分の共析量に基づく電位、および電位差より耐食性に差異を生じた。このことは、両浴中のクエン酸とホウ酸の作用、およびそのニッ

ケル電析機構が関与すると考えられる。

ここで、弱酸性溶液からのニッケルめっきの反応機構は、Epelboinら¹⁰⁾による解析から以下の式のように示される。



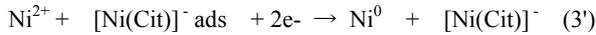
これとともに(4)(5)式の水素発生反応が並行して生じる。



ここで、RDSは反応律速過程を、(NiOH)_{ads}、Hadsは電極面に吸着した水酸化ニッケル、および水素を意味する。

Epelboinらによる反応機構は、ホウ酸やクエン酸などの添加剤を含まない弱酸性のニッケル塩溶液からは、水和ニッケルイオンから (NiOH)⁺ 中間体が陰極表面の近傍で形成され、陰極表面で吸着分子となり放電しニッケル電析が行われ、これとともに水素発生反応が生じるとされ、一般に、この理論が支持されている¹¹⁾。

一方、著者らは、クエン酸浴からのニッケル電析は、クエン酸ニッケル錯体を介してニッケル電析が行われることにより水素発生反応を排除すると考え、クエン酸浴からニッケル電析の電気化学平衡を以下のように示した¹²⁾。



ここで、3つのカルボキシル基から水素が全て乖離したクエン酸をCitと表記する。クエン酸ニッケル錯体からニッケル電析が行われるとすると、Epelboinらの式において、ニッケルイオンが水分子からOH⁻引き離す反応によって生成するH⁺は、陰極表面から排除される。これにより、クエン酸浴では、水素発生反応が起きにくくなるものと考えられる。

このことから、ワット浴のホウ酸の作用機構を推測すると、ホウ酸も同様にホウ酸ニッケル錯体を介してニッケル電析が行われると考えられ、錯体からの電析により水素発生反応が抑制される。したがって、水素発生反応に起因するピンホールはほぼ同等になるとの結果を支持できる。

クエン酸浴は、クエン酸ニッケル錯体を介してニッケル電析が行われ、皮膜の結晶を微細化する。一方、ホウ酸のその作用は弱く皮膜の構造には関与しない。したがって、一次光沢剤の陰極表面への吸着とニッケル錯体の吸着が競合し、皮膜中への硫黄共析量が少なくなる⁷⁾。皮膜中の硫黄は、皮膜自体の耐腐食性を低下させる。その結果、クエン酸浴からの皮膜自体の耐食性は、ワット浴からの皮膜に比べて高くなると考えられる。

5. まとめ

クエン酸ニッケルめっき皮膜の耐食性をワット浴と比較

して評価した結果、以下のことを明らかにした。

- 1) 水素発生反応が関与する皮膜のピンホール欠陥は、両浴ともクエン酸、およびホウ酸ニッケル錯体からのニッケル電析により水素発生反応が抑制されるため、中性塩水噴霧試験、およびフェロキシル試験による耐食性は、ほぼ同等と評価した。
- 2) キャス試験において、単層光沢ニッケルクロムめっきの耐食性は、クエン酸浴から得られた皮膜の硫黄共析量が少ないことから、ワット浴からの皮膜に比べて優れることを確認した。
- 3) 一方、二層(半光沢-光沢)ニッケルクロムめっきの耐食性は、クエン酸浴から得られた半光沢-光沢ニッケルめっき皮膜の電位差がワット浴からの皮膜に比べてわずかに小さいため、ワット浴に比べて僅かに劣ると考えられた。

以上のことから、クエン酸浴からのめっきの耐食性は、ワット浴とほぼ同等と評価し、装飾や防食的用途にワット浴と同様の使い方が期待できる。

参考文献

- 1) 化学大辞典編集委員会編；化学大辞典9，p.1019，共立出版(1977).
- 2) O.P.Watts；Trans. Amer. Electrochem. Soc., 29, 395 (1916).
- 3) 土井 正，水元和成，茅島正資，田中慎一；表面技術，51，718 (2000).
- 4) 土井 正，水元和成，茅島正資，田中慎一；表面技術，52，462 (2001).
- 5) 土井 正，水元和成，青沼昌幸，田中慎一；表面技術，53，335 (2002).
- 6) T.Doï, K.Mizumoto, S.Tanaka, T.Tanaki, T.Yamashita; Journal of The Surface Finishing Society of Japan., 55, 153 (2004).
- 7) T.Doï, K.Mizumoto, S.Tanaka, T.Yamashita; Metal Finishing., vol.102, No.4, 26 (2004).
- 8) T.Doï, K.Mizumoto, S.Tanaka, T.Yamashita; Metal Finishing., vol.102, No.6, 104 (2004).
- 9) 日本国特許第3261676号 電気ニッケルめっき浴 (2001.12.21).
- 10) I.Epelboin, R.Wiart; J. Electrochem. Soc., 118, 1577 (1971).
- 11) 津留 豊, 井元宏幸, 高松亮太, 細川邦典；表面技術，45, 82 (1994).
- 12) 土井 正；ホウ素の排水規制に対応したクエン酸ニッケルめっき浴の開発，関東学院大学博士学位論文，p.100 (2005).

(原稿受付 平成17年8月5日)