

技術ノート

クエン酸ニッケルめっきのバレルめっき法への適用

吉本圭子*¹⁾ 上原さとみ*¹⁾ 土井 正*¹⁾

Appliance of nickel citrate electroplating for barrel plating

Keiko YOSHIMOTO, Satomi UEHARA and Tadashi DOI

1. はじめに

ホウ素の排水規制に対応して、ホウ酸を使用する従来浴（以下ワット浴）の代替として土井らは、ホウ酸を使用しないクエン酸ニッケルめっき浴（以下クエン酸浴）を開発した^{1), 2)}。クエン酸浴は、従来と同様の設備、条件でワット浴に比べて微細で硬い皮膜が得られ、また、金属不純物の影響が出にくいなどの特徴が確認されている。生産現場において、小物品のめっきはバレルめっき法で行われる。本研究では、バレルめっき法のめっき条件である低電流密度条件でのめっき特性をワット浴と比較し検討した。

2. 実験方法

実験に供しためっき浴の組成とめっき条件を表1に示す。光沢剤には、一次光沢剤としてサッカリンナトリウム(SS)、二次光沢剤として2-ブチン1, 4-ジオール(BD)を用いた。

表1 めっき浴組成とめっき条件

成分	クエン酸浴	ワット浴
硫酸ニッケル	280g/l	280g/l
塩化ニッケル	45g/l	45g/l
クエン酸三ナトリウム	30g/l	—
ホウ酸	—	40g/l
光沢剤	サッカリン+ブチンジオール	
pH	4.0~5.0	
温度	50℃	

引っ掛け法での実験は、(株)山本鍍金試験器製2Lめっき実験セットに、めっき液量2L、陰極として小型角形黄銅陰極板(0.2dm²)を用いて、0.5A/dm²、40分の条件でめっきを行った。めっき外観は、キ型模様を印刷した紙の上に試料片を立て、試料表面への模様の映り具合で評価した。浴のpH緩衝性は、めっき前後のpHを測定し評価した。

バレル法での実験は、(株)山本鍍金試験器製バレルめっき装置を用いて、めっき液量2L、めっき試料には、冷間圧造用炭素鋼線材(SWCH19K)を素材としたST4.2×19のフランジ付き六角タッピンねじを用い、0.5 A/dm²、60分でめっきを行った。めっき速度、およびめっき厚さのば

らつきは、蛍光X線膜厚計によりめっき厚さを測定し、計算により求めた。めっき皮膜の表面形態は、SEMにより観察した。

3. 結果

3.1 めっき外観

引っ掛け法を用いて低電流密度条件で得られためっき試料外観の写真を図1に示す。無光沢クエン酸浴から得られた皮膜は、ワット浴に比べてめっき面に模様が僅かに投射し、光沢剤を使用しなくても平滑で半光沢状のめっきが得られることが分かる。光沢剤の添加により、両浴ともめっき面に模様が明瞭に投射し、引っ掛け法での標準電流密度条件(3A/dm²)での光沢剤標準添加量の1/2量(SS; 1g/L+BD; 0.1g/L)で光沢めっき面を呈した。一般に、低電流密度条件では微細な皮膜が得られるため、光沢剤濃度を低減できることが分かった。

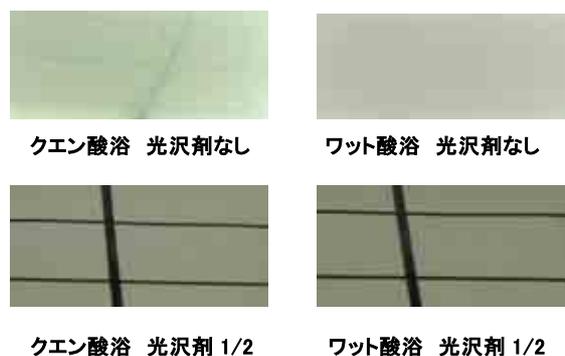


図1 めっき外観写真

3.2 浴のpH緩衝性

めっき前後における浴のpH変動を調べた結果を図2に示す。両浴とも無光沢めっきでは浴のpH変動が小さい。光沢剤を添加したクエン酸浴でのpH変動は、浴pHが僅かに上昇し、一方、ワット浴では、僅かに低下した。

浴pHの上昇は、陰極表面での水素発生反応が生じたことによる。標準電流密度条件での浴pHの変動は、ワット浴に比べてクエン酸浴で小さい³⁾。このことから、クエン酸浴は、低電流密度条件においてもクエン酸ニッケル錯体

*¹⁾ 資源環境科学グループ

が水素発生反応そのものを抑制するが、ワット浴では、ホウ酸の作用が電流密度で異なり、低電流密度条件においては pH 緩衝剤として浴の pH 上昇を抑制することが推測され³⁾、このことが、低電流密度条件での特性の差異に関与すると考えられる。

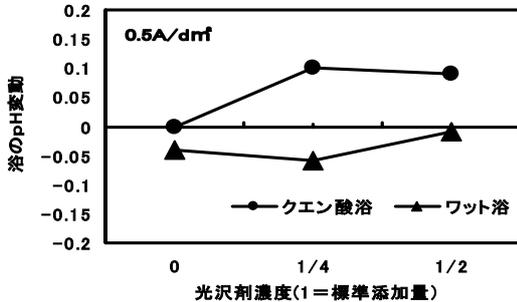


図2 めっき前後における浴の pH 変動

3.3 めっき速度

めっき試料部のめっき厚さを測定し、めっき速度を評価した結果を表2に示す。

表2 引掛けめっき特性比較表

めっき特性	光沢剤なし		光沢剤/4標準量		光沢剤/2標準量	
	クエン酸浴	ワット浴	クエン酸浴	ワット浴	クエン酸浴	ワット浴
めっき外観	半光沢	無光沢	光沢	光沢	光沢	光沢
浴のpH変動	0	-0.04	0.1	-0.06	0.09	-0.01
めっき速度(μ/min)中央	0.083	0.101	0.083	0.101	0.069	0.083
めっき速度(μ/min)端	0.125	0.123	0.127	0.135	0.098	0.117

試料中央部、および試料端部のめっき厚さは、いずれもクエン酸浴はワット浴に比べて薄く、めっき速度が低い傾向が認められる。めっき速度の低下は、二次光沢剤であるBDの陰極表面吸着作用の影響が大きい。低電流密度条件のワット浴では、ホウ酸の水素発生抑制効果が弱く、発生した水素によるBDの水素化還元が起これ、陰極表面へのBD吸着が抑制され、めっき速度がクエン酸浴に比べ高くなるものと考えられる。

3.4 バレルめっき特性

バレル法において、光沢剤無添加、および光沢剤標準量1/4濃度添加浴から得られた試料の外観写真を図3に、そのめっき特性の比較表を表3に示す。また、皮膜の表面形態を図4に示す。



図3 バレル法で得られためっき試料の外観写真

表3 バレルめっき特性比較表

めっき特性	光沢剤なし		光沢剤/4標準量		光沢剤/2標準量	
	クエン酸浴	ワット浴	クエン酸浴	ワット浴	クエン酸浴	ワット浴
めっき外観	半光沢	無光沢	光沢	光沢	光沢	光沢
浴のpH変動	0.08	0.00	0.20	0.18	0.18	0.14
めっき速度(μ/min)	0.076	0.083	0.076	0.079	0.064	0.065
ばらつき(変動係数)	5.54	6.56	5.45	8.00	5.09	6.75

光沢剤無添加のクエン酸浴から得られためっき外観は、平滑で、ワット浴からのマット状外観に比べて白味が少ない。めっき前後の浴の pH 変動は、引掛け法同様にクエン酸浴で僅かに上昇し、ワット浴では変化がない。めっき速度は、ワット浴に比べてクエン酸浴で低く、めっき厚さのばらつきは逆にクエン酸浴で小さい。

光沢剤標準量 1/4 濃度添加でのクエン酸浴から得られためっき外観は、ワット浴よりも光沢に優れる。めっき前後の浴の pH 変動は、クエン酸浴、ワット浴ともに上昇するが、クエン酸浴が僅かに高い。めっき速度は、光沢剤の添加に伴いクエン酸浴とワット浴の差は小さくなる。めっき厚さのばらつきはやはりクエン酸浴で小さい。

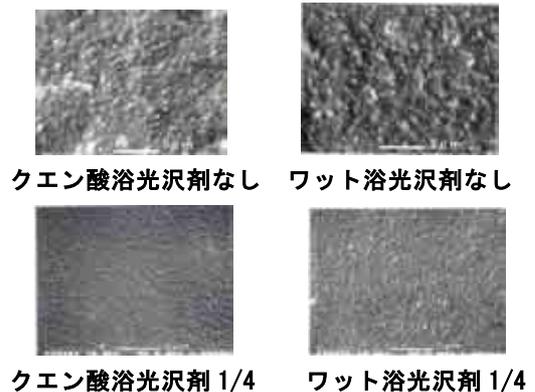


図4 表面形態SEM像

4. まとめ

バレルめっき法で適用される低電流密度条件において、クエン酸浴は光沢剤の添加無しで、ワット浴では見られない平滑な半光沢めっきが得られた。また、光沢剤を添加した場合は、ワット浴の標準量より低濃度の添加量で、クエン酸浴はワット浴に比べて光沢が良く、めっき厚さのばらつきが小さかった。従って、バレル法へのクエン酸浴の適用はワット浴に比べ有利であると考えられる。

参考文献

- 1) T.Do, K.Mizumoto, S.Tanaka, T.Yamashita; Metal Finishing., vol.102, No.4, 26 (2004).
- 2) T.Do, K.Mizumoto, S.Tanaka, T.Yamashita; Metal Finishing., vol.102, No.6, 104 (2004).
- 3) 土井 正; 関東学院大学工学部研究発表講演論文集, p.226 (2004).

(原稿受付 平成17年8月3日)