

高耐食性ニッケルめっきの研究 [2]

大阪支所化学技術課 尾崎 治一, 吉村 昭三, 藤本 堯司, 槇野 俊文

まえがき

51年度では、主として耐食性の向上に及ぼす高応力ニッケルめっきの効果について、各種のめっきを施した試験片を用い、種々の迅速加速試験により検討を行った結果、めっき条件（膜厚、下地めっき系）によって多少異なるが、一般的には耐食性は著しく改善されることがわかった。本52年度においては、

- 1) 市販浴以外の高応力ニッケルめっき浴
- 2) 高応力ニッケルめっき浴に及ぼす不純物の影響
- 3) 自転車部品（ハンドル、クランク、ハブ、リム）への適用の可能性

について検討を行ったので報告する。

1 市販浴以外の高応力ニッケルめっき浴

市販浴以外に提唱されている高応力ニッケルめっき¹⁾について、めっき条件、浴組成などについて追試を行い、第1報²⁾に示したのと同様の方法で試験片を作成し、各種の迅速腐食試験により、耐食性に及ぼす効果について市販浴と比較検討した。検討を行った浴の組成およびめっき条件を表1に示す。クラックの密度や分布の観察は第1報²⁾に示したのと同様の方法で行った。

表1 高応力ニッケルめっき浴

浴 No.	組 成	電 解 条 件
1	NiCl ₂ 150g/ℓ	総電流 3A
	Ni(CH ₃ COO) ₂ 50g/ℓ	pH 4.0
	NH ₄ Cl 120g/ℓ	浴温 25℃ 時間 90秒
2	NiCl ₂ 200g/ℓ	総電流 3A
	CH ₂ (OH)(CHOH) ₄ COOH (グルコン酸) 100g/ℓ	pH 3.5
	NH ₄ Cl 150g/ℓ	浴温 25℃
	NH ₄ OH pH調整に必要量	時間 90秒
3	NiCl ₂ 150g/ℓ	総電流 3A
	CH ₃ COONa 50g/ℓ	pH 4.0
	NaCl 150g/ℓ	浴温 25℃ 時間 90秒

1.1 クラックの分布状態

浴No.1から得られたクラックの分布状態および密度は市販浴のそれと大差なく、ハルセルパネル上の電流密度2 A/dm²付近まではほぼ均一にクラックが発生していた。浴No.2については、写真1に示すようにかなり割れの大きいマイクロクラックが発生し、クロムめっきのつき回りは非常に悪い状態であった。浴No.3においては、ハルセルパネル上電流密度6~8 A/dm²の範囲ではクラックが発生せず、黒色の皮膜を呈するだけであった。クラックは電流密度2.5~5 A/dm²の範囲で多少認められた。

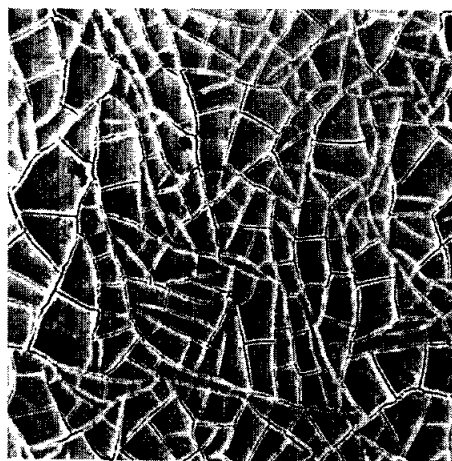


写真1 浴 No.2による高応力ニッケルめっきの表面状態

各浴とも光沢剤は使用していないので外観は全体的に白っぽい状態であった。光沢剤については多種多様の成分が提唱されているので、今回は検討を加えなかった。

以上マイクロクラックの観察結果より、提唱されている浴のうち、浴 No.1のみがマイクロクラックとして適正な分布および密度が得られる浴であることがわかった。

1.2 耐食性

1.1項に示した理由により、高応力ニッケルめっき浴として浴 No.1を選択した。CASS 試験の結果を図1に

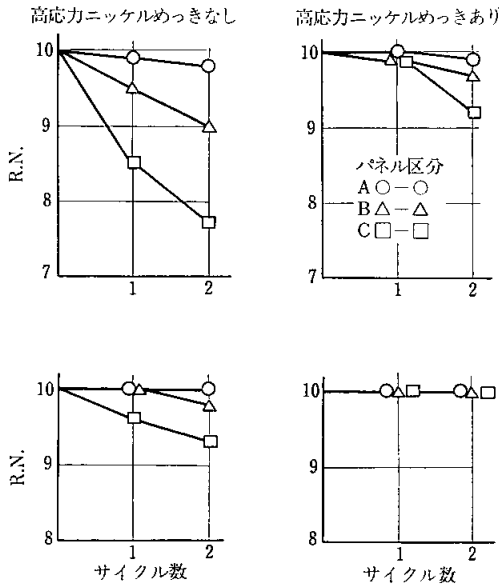


図1 浴 No.1による高応力ニッケルめっきのCASS試験結果

示す。

なお下地めっきは半光沢、光沢ニッケルで、図1の上の二つはパネル位置①—①²⁾で下地めっきの全厚さを5μm目標としたもの、下の二つは全厚さを10μm目標としてめっきを行った試験片に対する結果を示している。

図1からわかるように、市販浴について行った迅速腐食試験の結果とよく似た傾向を示し、特に顕著な変化はなかった。したがって、以下2項および3項の不純物の影響、自転車部品への適用については、市販浴のみを使用して実験を行った。

2 不純物の影響

浴管理の一環として、高応力ニッケルめっきに及ぼす不純物の影響についてハルセル試験により検討した。

ハルセルパネルは黄銅板(60mm×100mm×0.5mm)を使用し、光沢ニッケルめっきを電流密度3A/dm²、浴温50℃、時間10分でめっきを施したパネル上に、めっき条件として総電流3A、時間90秒、浴温30℃で高応力ニッケルめっきを行い、不純物を含まない浴から得られたハルセルパネルを外観については目視で、クラック分布やクラック密度については顕微鏡観察で比較を行った。

検討を行った不純物は銅、亜鉛、鉛、六価クロム、鉄、硫酸根である。硫酸根を不純物の対象としたのは、既設のめっきラインに高応力ニッケルめっきの工程を組み込む場合、設備上、十分な回収あるいは水洗工程が設置できない場合もあり、光沢ニッケルめっき浴から持ち込まれる可能性が多分に考えられるからである。

表2 高応力ニッケルめっき中の不純物の影響と許容限度

不純物	影 響	許容限度 (mg/l)
鉛	低電流密度部 光沢低下	40
銅	" "	30
亜鉛	" "	4.0
六価クロム	" 一部無めっき	250
鉄	" 光沢低下 およびクラック密度減少	200
硫酸根	特に影響なし	—

なお、金属不純物はすべて塩化物として、硫酸根は硫酸ニッケルとして添加した。結果を表2に示す。

表2からわかるように、金属不純物による影響は、一般に光沢ニッケルめっきに及ぼす不純物の影響とほぼ同じような傾向を示した³⁾。

銅、亜鉛、鉛については、許容限度は多少異なるが、いずれの場合も低電流密度部の光沢が低下した。六価クロムの場合は、低電流密度部の光沢の低下とともに一部無めっきとなった。鉄についても銅、亜鉛などと同様、電流密度の低い領域で光沢の低下をきたした。

一般にほとんどの金属不純物は外観の低下を招いたが、鉄を除けば、マイクロクラックの分布や密度に及ぼす影響は認められなかった。鉄の場合は、表2に示したように200mg/l以上の濃度になるとマイクロクラックに影響を及ぼし、ハルセルパネル上電流密度4A/dm²に相当する個所のクラック密度は、不純物を含まない浴の対応する個所のクラック密度の約1/2程度に減少した。

硫酸根については、外観およびマイクロクラックの分布や密度に及ぼす影響は認められなかったが、極端に多い場合(硫酸ニッケルとして100g/l以上)には沈でん生成物が生じた。これは硫酸根が高応力ニッケルめっきの添加剤の一成分と反応し、比較的溶解度積(30℃における)の小さい硫酸アンモニウムが生成沈でんした結果によるものと思われる。

3 自転車部品への適用

各種の条件下でハルセルによりめっきを行った試験片の迅速腐食試験(CASS試験)の結果から、耐食性に及ぼす高応力ニッケルめっきの効果は確認済みであるが²⁾高応力ニッケルめっきの自転車部品への適用をはかるため、さらに本52年度は、従来の生産ラインでめっきを施した部品と、ラインに高応力ニッケルめっきの工程を組み入れ、クロムめっき層をマイクロクラックにした部品について、CASS試験により耐食性を比較するとともに、走査型電子顕微鏡により表面状態を観察した。

3.1 供試部品

供試部品として左クランク、普通前ハブ、ハンドルバー、リム (WO, HE 形) を使用した。

3.2 めっき工程

各部品はK製作所およびA工業の全自動めっきラインでめっきを行った。めっき工程を次に示す。

・ラインA

電解(-)→電解(+)-電解(+)-電解(+)-水洗→水洗→中和→水洗→水洗→半光沢ニッケル→光沢ニッケル→回収→高応力ニッケル→回収→水洗→水洗→水洗→クロムめっき→回収→水洗→水洗→湯洗

・ラインB

電解(+)-水洗→電解(+)-水洗→電解(-)-水洗→酸洗→水洗→水洗→ストライク銅→回収→水洗→銅→回収→水洗→酸洗→半光沢ニッケル→光沢ニッケル→回収→高応力ニッケル→回収→水洗→水洗→クロムめっき→回収→水洗→水洗→湯洗

なお、供試部品のうちハブおよびリムのカット試料 (WO, HE 形) については、中間実験装置でめっきを行った。以下ラインAでめっきを施した部品は、例えばクランクであればクランクAのように、部品名の後にAと表示する。Bについても同様である。

3.3 膜厚分布

各部品の膜厚測定位置および膜厚の分布を図2および表3に示す。

3.4 表面観察

表面観察は膜厚測定的位置に対応した箇所について行ったが、ハブについては図3に示すように、膜厚測定位置以外の数箇所についても行った。

写真2に各部品のクラックの分布状態を示す。写真2からわかるように、クランクA、BおよびハンドルBについては、どの位置においてもクラックは適正な状態にあるが、ハンドルAについては、にぎり部(7)およびわん曲部の裏側(1, 5)のクラック密度がかなり低い

ことがわかる。またハブについても、写真2に示したようにハブ体(1)やつばのスポーク穴周辺部以外の位置(3)ではクラックは適正な状態にあるが、スポーク穴周辺部ではクラックは発生しているが、分布がやや不均一で密度も低いことがわかる。

表3 膜厚分布 (単位: μm)

クランク		①	②	③	④	⑤
A	Ni	17.1	15.0	16.6	13.6	18.2
	Cr	0.36	0.30	0.35	0.24	0.38
B	Cu	10.4	6.6	9.8	9.5	11.0
	Ni	16.6	15.2	15.3	12.6	16.6
	Cr	0.25	0.24	0.28	0.19	0.28

ハブ		①	②
めっき種類	Cu	9.2	11.5
	Ni	10.1	11.6
	Cr	0.60	0.70

ハンドル		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
A	Ni	9.7	37.0	13.4	12.7	9.8	27.5	9.6
	Cr	0.14	0.34	0.17	0.17	0.12	0.51	0.12
B	Cu	6.4	7.9	9.3	7.0	7.0	11.9	11.1
	Ni	7.8	15.2	14.7	11.6	9.8	24.5	19.3
	Cr	0.09	0.20	0.20	0.15	0.13	0.41	0.32

リム		①	②	③
めっき種類	Ni	14.3	20.3	20.4
	Cr	0.19	0.29	0.30

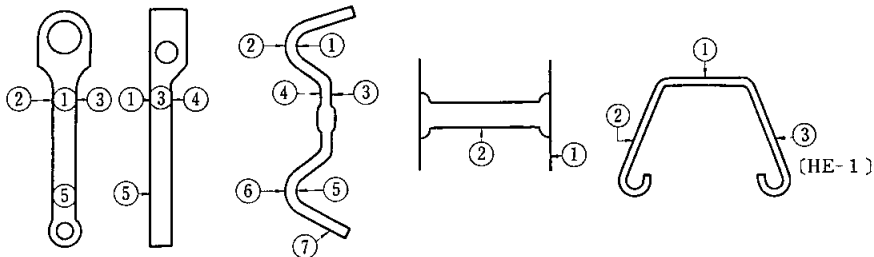


図2 膜厚測定位置

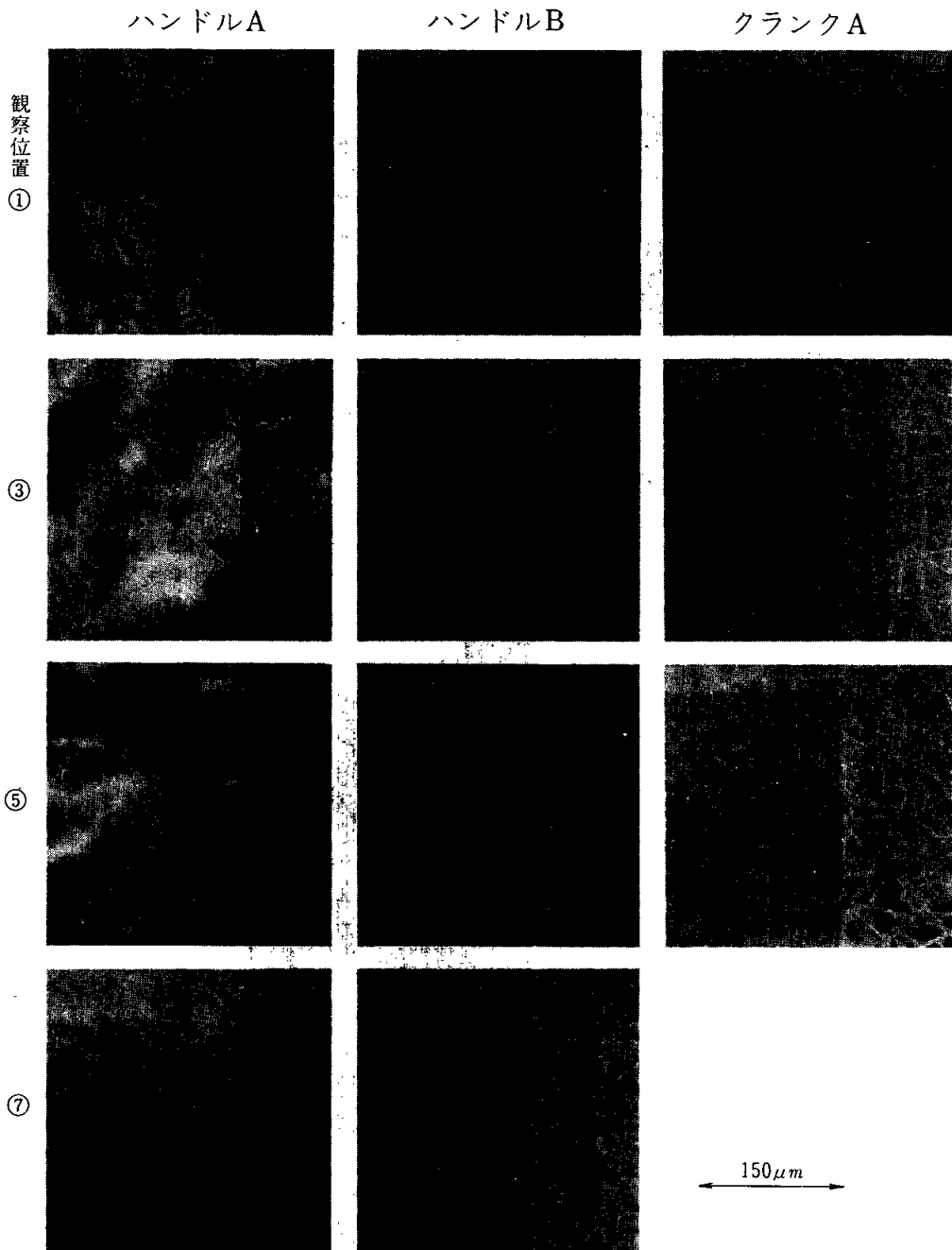


写真 2 (1) 自転車部品のマイクロクラック分布状態

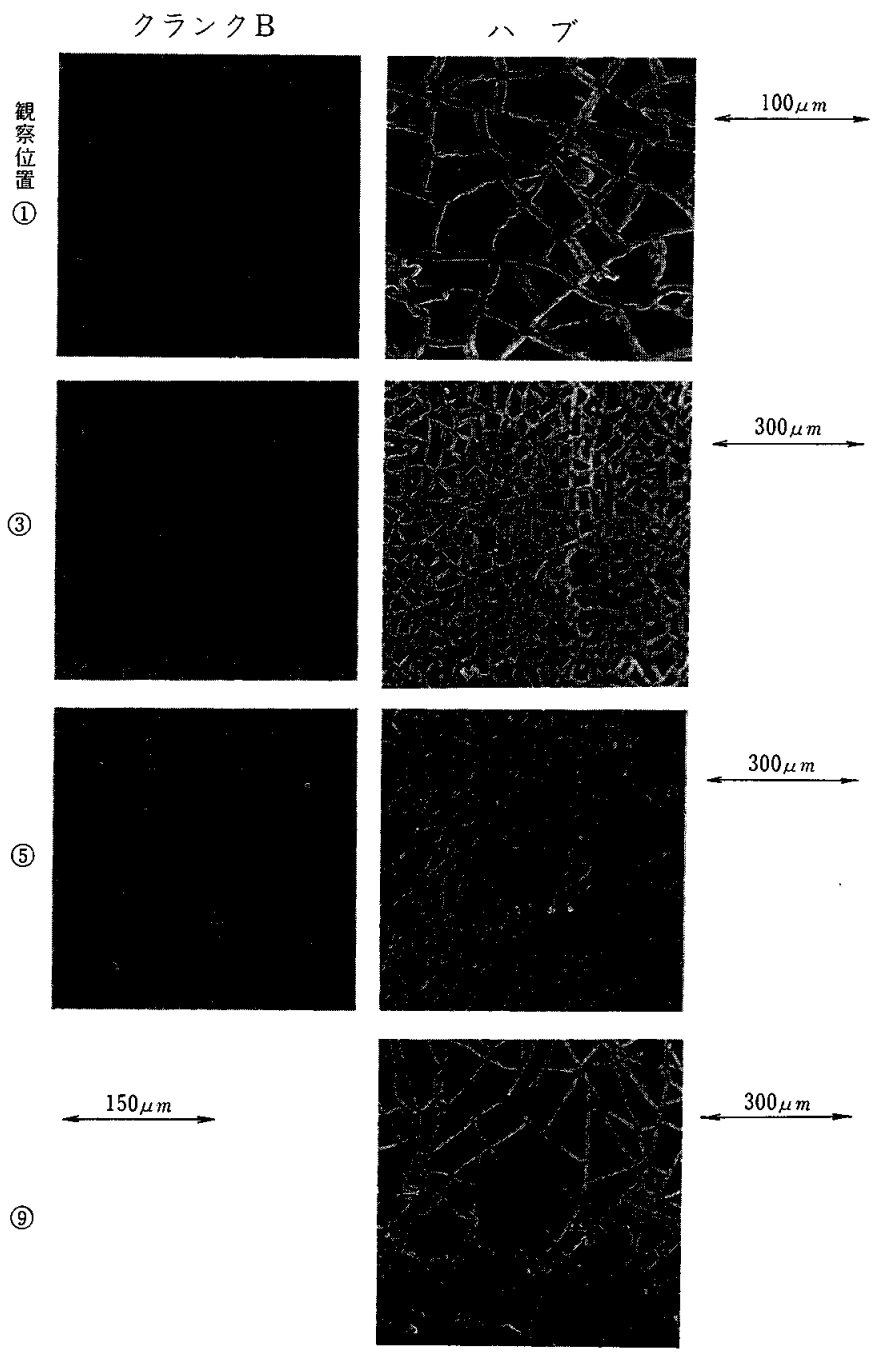


写真 2(2) 自転車部品のマイクロクラック分布状態

3.5 耐食試験

試験条件, 判定方法は第1報とまったく同様である²⁾。

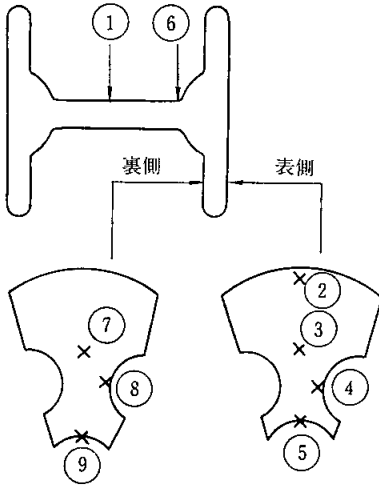


図3 クラック分布観察位置 (ハブ)

3.5.1 クランク

腐食欠陥の判定は, 図2に示した膜厚測定位置①, ⑤を含む面 (図4にはペダル側と表示) と測定位置③を含む面 (側面と表示) の二つの試験面について行った。

図4からわかるように, 高応力ニッケルめっきを施した試料は, A, BともCASS試験3サイクル後 (1サイクル16時間噴霧) においても, 赤さびは発生せず光沢が若干低下しただけであった。一方, 従来の下地めっきのみを行った試料でも, 2サイクル後でしみがわずかに発生するとともに, ビット状の腐食が多少認められた程度で, 両者に大きな相違はなかった。

3.5.2 ハンドル

ハンドルの試験結果を図5に示す。図5から明らかのように, 高応力ニッケルめっきを施した試料と従来の下地めっきだけの試料とでは, 1サイクル後ですでに耐食性に相違が表われ (試料B), 3サイクル後では試料A, Bともその差はさらに明りょうとなった。すなわち, 高応力ニッケルめっきを施した試料Bでは素地に達する腐食は認められなかったが, 下地めっきが従来のめっきだ

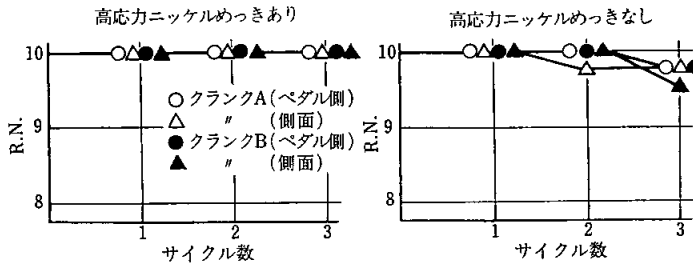


図4 クランクのCASS試験

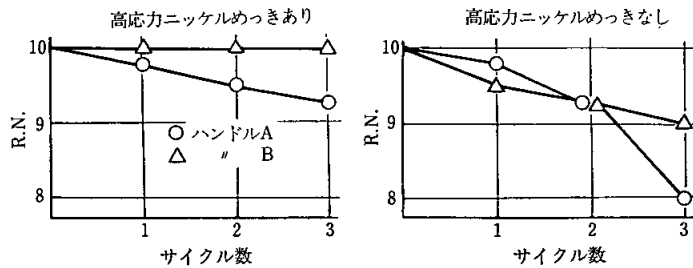


図5 ハンドルのCASS試験

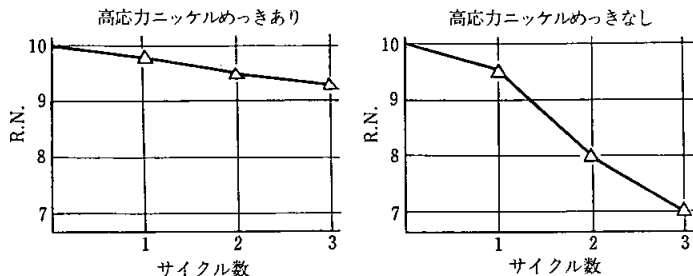


図6 ハブのCASS試験

けの試料の場合、2サイクル後に発生した表面のピットの一部分が素地に達する腐食欠陥となり、赤さびが若干発生した。また同じ高応力ニッケルめっきを施した試料でもハンドルの場合はクランクの場合と異なり試験結果に多少の相違が認められるが、これは下地めっき系の違いあるいは下地めっきの膜厚の違いに基づくよりも、むしろ高応力ニッケルめっきのめっき条件の相違によるものと思われる。すなわち、浴組成、pH、浴温は適正な条件であったが、電流密度が低く(2 A/dm²程度)クラックが十分に発生していなかったためである(3.4項参照)。

同じめっき条件で電流密度を5~6 A/dm²に修正し、高応力ニッケルめっきを施した試料についてCASS試験を実施した結果、表4に示すように3サイクル後においても赤さびの発生は見られず、高応力ニッケルめっきの効果が顕著に認められた。

表4 ハンドルAのCASS再試験結果

サイタルNo.	サイタル数	1	2	3
1		10	10	10
2		10	10	10

(表中の数字はR.N.を示す)

3.5.3 ハブ

ハブの場合もクランクと同様、腐食欠陥の判定をハブ体およびハブつばの2個所の試験面について行った。

試験面ハブ体についての結果を図6に示す。高応力ニッケルめっきを行っていない試料は、1サイクル後で多数のピットが表面に生成し、わずかではあるがピットのまわりにしみが認められた。2サイクル後ではピット状の腐食が素地に達し、さらに3サイクル後ではその数が増加した。高応力ニッケルめっきを行った試料では、3サイクル後においても赤さびがわずかに認められるだけであったが、ハブ体とハブつばの接合部は高応力ニッケルめっきを施した試料の方がはげしく腐食されていた。

一方、図には示していないがハブつばについてはハブ体の結果とは若干異なり、スポーク穴やその他のプレス打抜穴の周辺部以外では、高応力ニッケルめっきの効果が認められたが、スポーク穴やその他のプレス打抜穴のエッジ部分では逆に、高応力ニッケルめっきを施した試料の方に赤さびの発生や流れが多く観察された。

3.5.4 リム

試験用の試料をめっきラインB(3.2項参照)の銅めっき工程を省略した二重ニッケルめっき工程で作成しようとしたが、量産中の自転車部品の流れの中でめっきを施したため、膜厚のコントロールができず、表3に示したように目標値10~12μmに対して平均厚さ18μmとなり、めっきの仕上がりは大変良好なものが得られ、試験結果も1サイクル後でR.N.9.3、2サイクル後でR.N.

表5 リムカット試料の膜厚分布とCASS試験結果

(単位: μm)

試料	膜厚測定位置				CASS試験	
	①		②		1サイクル	2サイクル
	Ni	Cr	Ni	Cr		
HE-1	6.7	0.18	10.2	0.30	10	10
"	12.0	0.15	14.5	0.22	9.8	9.8
WO-3	8.8	0.28	9.9	0.39	9.5	9.3
"	12.5	0.26	15.7	0.25	10	10

9.0と良好であった。

したがって、ニッケルめっきの厚さを10~12μmとした場合の耐食性に及ぼす高応力ニッケルめっきの効果について、3.2項で述べたようにリムのカット試料を使用し、再試験を行った結果を表5に示す。

表5からわかるように、いずれの場合も2サイクル後R.N.9.0以上で、高応力ニッケルめっきの効果が顕著に認められた。

4 ま と め

(1) 市販浴以外の高応力ニッケルめっきの浴組成、めっき条件について検討を行ったが、マイクロクラックの分布および密度に関して市販浴と大差はなかった。

(2) 高応力ニッケルめっきに及ぼす不純物の影響は、光沢ニッケルの場合に見られるのとはほぼよく似た傾向を示した。

(3) 高応力ニッケルめっきを自転車部品のめっき工程に導入することにより、ハンドル(バー)、クランク、リムについてはその効果が顕著に認められるが、やや形状の複雑なハブについては効果は薄いように思われる。

おわりに

自転車部品へ的高応力ニッケルめっきの適用として検討を行った部品は、ハンドルなど二、三の限られたものだけであるが、適宜、小物部品や他の部品についても検討を加えたいと思う。

最後に、本研究を遂行するにあたり、終始指導を賜った大阪府立大学工学部林忠夫教授、大阪府立工業技術研究所東大阪分所主任研究員小西三郎氏、同所江口晴一郎氏、実験に協力を願った新家工業(株)、アルプス工業(株)、(株)楠木製作所、(株)鈴江鉄工所、(株)高木鉄工所(五十音順)、その他部品メーカー各社に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 特許公報 特公昭48-27183号
- 2) 自振協技術研究所報告 No. 9, 1978, 尾崎, 吉村ほか
- 3) 例えば電気めっき技術, p. 66, 大阪鍍金工業協同組合