

# Zn-Al 合金への無電解ニッケルめっき

金子 富士男\*, 柴田 孝夫\*\*, 長坂 秀雄\*

(昭和54年9月1日受理)

## The Electroless Plating on Zn-Al Alloys with Nickel

FUJIO KANEKO, TAKAO SHIBATA and HIDEO NAGASAKA

Processes of electroless nickel plating on Zn-Al alloys and the performance of the films were investigated. A number of bath and activating solution were tested. Good plated films can be obtained by Cu-conversion plating treatment on Zn-Al alloys. The results obtained are as follows.

- (1) The optimum bath composition was found to be:  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.1 M/l,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  0.2 M/l,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  0.4 M/l,  $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$  0.03 M/l, pH=8.0 (adjusted with  $\text{NH}_4\text{OH}$ ).
- (2) The decomposition instability of bath during plating process were improved by the addition of 10 mg/l of  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  or 1 mg/l of  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ . The results of bath added with  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  were superior than those of bath added with  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  with respect to appearance of plated films.
- (3) The results of  $\text{NiSO}_4$  bath were superior than those of  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  for the constituent of electroless nickel plating bath with respect to appearance of plated films.
- (4) The silver activating solution ( $\text{AgNO}_3$  solution, pH=10.2 adjusted with  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) was superior to palladium activating solution. ( $\text{PdCl}_2$  solution, pH=5.1 or 8.4 adjusted with  $\text{KOH}$  or  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) with respect to bath stability.
- (5) The contents of phosphor in plated films and phase changes in the films during heat treatment were examined by X-ray diffraction. The phosphorus content in the films was considered to be small.

Samples prepared by these processes were tested by outdoor exposure during about 4 months. The result of this test shows, all samples were found to change their color from gray to black brown and thin plated nickel films (20  $\mu\text{m}$ ) were found pinholes, blistering, and peeling.

### 1. 緒 言

亜鉛，アルミニウムを主成分とする共析合金は超塑性合金としてその利用が注目されている。しかし，この合金の表面硬度は低く，また大気中に放置すると黒化しやすく外見はあまり良くない。一方，大気中での耐食性は優れているが，酸，アルカリに対しては弱い。我々は耐

摩性，耐薬品性，外観の向上を目的としてその表面被覆を試みた。一部にはクロメート処理や電気めっき法が発表されている。しかし，まだ無電解ニッケルめっきについては見られない。一般に無電解ニッケルめっきは亜鉛<sup>1)</sup>金属に対してはその触媒毒によりめっきは不可能である。したがって亜鉛-アルミニウム共析合金に対してめっきの困難性が考えられる。次亜リン酸ナトリウムを還元剤とする種々の無電解ニッケルめっきを亜鉛-アルミニウ

\* 茨城大学工学部電気工学科（日立市中成沢町）  
\*\* 茨城大学工学部機械工学科（日立市中成沢町）

ム共析合金に試み、めっきの可能性を調べたものである。

## 2. 実験

### 2.1 実験の進め方

実験を進めるにあたり、3段階に分けて検討を行った。第1段階はめっき工程全体の検討、およびめっき浴の選定を行い主として亜鉛-アルミニウム共析合金へのニッケルめっきの可能性を検討した。第2段階はめっき浴の成分決定、銅置換液、活性化液、およびめっき浴への安定化剤の添加など各工程について検討を行った。第3段階は大型試験片を用いて屋外暴露試験を行い経時変化を求めた。

### 2.2 亜鉛-アルミニウム共析合金の種類

素地として用いた超塑性合金の主成分は亜鉛とアルミニウムであるが、これに少量の銅、マグネシウムを加えたものがあり、その成分をTable 1に示した。実験には各合金とも厚さ1.0~1.5 mmの板を用いた。

Table 1 Components of Zn-Al alloys for test.

Alloying component Samples	Zn	Al	Cu	Mg
Binary alloy	78.00	22.00	—	—
Ternary alloy	77.85	22.00	0.15	—
Quaternary alloy	77.49	22.00	0.50	0.01

(wt %)

## 3. 実験 (I)

### 3.1 亜鉛-アルミニウム共析合金の研摩

Table 1に示した合金の内、4元合金はアルミニウムに近い表面で白色の金属光沢を持っている。しかし、2元、3元合金は灰色からやや黒くなり、金属光沢がとぼしい。エメリ-紙で研摩を行うと金属光沢面が得られるが、めっきの前処理としては好ましくない。簡単に光沢面を得るために2元合金を用いて表面の研摩を各種の電解研摩、化学研摩について試みた。しかし、その結果、さらに黒化の進む場合、あるいは灰白色の粉末が表面に残留するなどして、いずれも光沢の得られる方法は見い出せなかった。ただ化学研摩法において、80~90℃のリン酸(試薬そのまま)に1分程度浸した後、水洗いを行うと灰白色の表面となり、これをバフ研摩布などで水洗いを行うことにより比較的簡単に光沢面が得られるこ

とがわかった。またこの方法は3元、4元合金においても同様の結果が得られることがわかった。

### 3.2 めっき工程の検討

亜鉛金属への無電解ニッケルめっきは亜鉛の触媒毒のため不可能であり、亜鉛-アルミニウム共析合金において従来の工程で直接めっきを行うことは不可能と予想され、また実験からも確かめた。しかし、予備実験により亜鉛-アルミニウム共析合金に銅を置換析出することによりめっきの可能性のあることを見い出した。さらに実験の結果、Fig. 1に示す工程により一応めっきが出来ることを確かめ、各工程についてさらに検討を進めた。

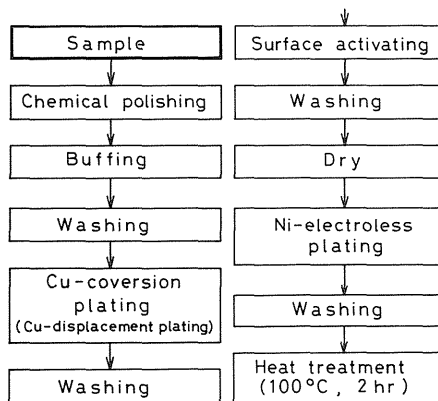


Fig. 1 Process of electroless nickel plating on Zn-Al alloys.

### 3.2.1 銅置換液

試料合金を80~90℃でリン酸処理を施した後、バフ研摩を行った光沢試料を硫酸銅、硝酸銅、酢酸銅の過剰アンモニア水溶液の種々の濃度の溶液に浸漬(20℃, 1分間)して銅の析出状態を観察した結果、ほとんどのものが灰黒色となり良好な銅の析出は得られなかった。ただTable 2に示すピロリン酸銅液を用いた処理において良好な結果が得られた。フッ化ナトリウムは銅の析出を

Table 2 Composition of Cu-conversion plating solution.

Copper pyrophosphate	30 g/l
Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 10 H <sub>2</sub> O	100 g/l
NaNO <sub>3</sub>	30 g/l
NaF	1 g/l
pH	7.0
Temperature	20 °C
Immersion time	5 min.

促進する作用があるが過剰の場合は青白色の沈殿を試料表面に生ずる。硝酸ナトリウムは銅の析出を抑制する作用があり、青白色の沈殿の生成を防止する。

### 3.2.2 活性化液

無電解めっきの活性化液にはパラジウム、金、銀の塩溶液が用いられており無電解ニッケルめっきでは塩化パラジウムが多く使用されている。Table 3 にその成分を示した。(A)液は無電解ニッケルめっきに用いられている組成であるが、亜鉛-アルミニウム共析合金にそのまま使用すると合金の表面が黒くなりめっきは出来なくなった。(B)液は塩化パラジウムを溶解する塩酸の量を最少限とし、さらに水酸化カリウムによりpH 5.1まで高くなったものである。(B)液では亜鉛-アルミニウム共析合金の表面に変化は見られず本実験に使用した。

Table 3 Composition of activating solutions.

	(A)	(B)
PdCl <sub>2</sub>	0.15-0.25 g	0.1 g
12N-HCl	2.5 ml	1.0 ml
H <sub>2</sub> O	1000 ml	1000 ml
pH	1.5	5.1
		(adjusted with KOH)

Temperature: 20°C Time: 1 min.

### 3.2.3 めっき浴の選定

#### a) 実験方法

使用した亜鉛-アルミニウム共析合金は2元合金で、厚さ1.0mmの板を大きさ10.0×15.0mmに調整した。

また、各種めっき浴は100ml作成し、pHメータ(東海電子工業製を使用)によりpHを調整した。前処理を行った試料片2枚を1組として針金につるしめっき浴中に浸漬した。めっき条件は70°C, 1時間とした。めっき終了後、目視によりめっき状態を観察してめっき浴の良否を決定した。

#### b) 結果と考察

各種めっき浴においてpH値を変化させたときに得られためっき状態の結果をTable 4に示した。めっき状態の良否の判定基準はフクレ、ピンホールの発生は除外して試料全面にニッケルが析出している場合をすべて良好とした。これをTable 4中で○印で示した。一方、まったくニッケルが析出しないか、また析出してもヒビ割れが発生し、そこから剥離をしている場合を不良とした。

(Table 4中の×印)

一般に無電解ニッケルめっきは酸性浴、中性浴、アルカリ浴に大別され、次亜リン酸ナトリウムを還元剤とする場合は酸性浴が多く用いられている。めっき浴(5)は本来硫酸酸性(pH 4.9~5.0)で用いられるものであるが、酸性において本合金に対してはまったくめっきはされなかった。水酸化ナトリウムでアルカリ性にした場合、pH 8.9位においてのみめっきが可能であった。しかし、それ以上のアルカリ性では水酸化ニッケルの沈殿を生成するため使用が不可能であった。めっき浴(1)、(2)は基本的には(5)と同じ浴であるがアンモニア・アルカリ性で使用を可能にしたもので、アルカリ性において水酸化ニッケ

Table 4 Plating performance of various electroless nickel baths.

Bath No.	Composition	M/l	Modifier of pH	pH of bath									
				4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	
1	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	0.10 0.20 0.40 0.03	NH <sub>4</sub> OH CH <sub>3</sub> COOH	×	×	×	×	○	○	○	○	○	—
2	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	0.10 0.20 0.40 0.03	NaOH CH <sub>3</sub> COOH	—	—	×	○	○	○	○	○	○	—
3	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	0.10 0.20 0.15	NH <sub>4</sub> OH H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	×	×	○	○	○	—	—	—
4	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0.10 0.20 0.10	NH <sub>4</sub> OH H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—	—	○	○	○	○	○	○
5	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O CH <sub>3</sub> COONa·3H <sub>2</sub> O (Na) <sub>2</sub> HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	0.10 0.20 0.20 0.03	NaOH	—	—	—	—	×	○	—	—	—	—
6	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O	0.10 0.20 0.02 0.20	NaOH H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—	×	○	×	×	×	×	—
7	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	0.10 0.20 0.20 0.30	NH <sub>4</sub> OH H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	×	×	×	×	×	×	—	—

(Δ): deposition

ルの沈殿の生成を防ぐため各ナトリウム塩をアンモニア塩に変換したものである。しかし、(5)浴と同成分ではアンモニアの量が不足してニッケル塩が完全に溶解しないため、酢酸アンモニウムを2倍 mol 量に増加してニッケル塩を溶解した。さらに pH の調整に酢酸、アンモニア、水酸化ナトリウムを用いた。(1)、(2)浴ではアルカリ性においていずれもめっきが可能であった。めっき浴(3)も本来 pH4~7 の酸性において使用される浴である<sup>3)</sup>。しかし、酸性ではまったくめっきはされずアンモニア・アルカリ性においてのみ光沢の良いめっきが得られた。しかし、得られためっきはピンホールの多い皮膜であった。また、水酸化ナトリウムでアルカリ性とした場合はめっき浴に沈殿を生じ使用が不可能であった。めっき浴(4)は pH10~11 のアンモニア・アルカリ性で使用される浴<sup>4)</sup>で本合金に対してもめっきは可能であった。しかし、めっき膜が厚くなるとクラックが入ること、および短時間のめっきで沈殿物を生ずること、さらにめっき浴の作成が難しいことなどからめっきの可能な浴であったが、以後の実験から除外した。めっき浴(6)は pH8~9 の水酸化ナトリウム・アルカリ性で使用される浴<sup>2)</sup>である。しかし、本合金に対しては pH8 においてのみめっきは可能であった。めっき浴(7)は基本浴は(5)浴であるが、錯化剤としてクエン酸アンモニウムを10倍量加え、めっき浴の安定化をはかったが、アルカリ性にした場合水酸化ニッケルの沈殿は生じないがめっきも不可能であった。本実験により、ニッケル塩を過剰のアンモニアで溶解し、アンモニア・アルカリ性あるいは水酸化ナトリウム・アルカリ性にしためっき浴においてめっきが可能であることがわかった。この他に予備実験として酒石酸塩、ホルマリンを還元剤とする無電解銅めっきを行ったが、いずれも本合金と激しく反応を起しめっきは不可能であった。

## 4. 実験 (II)

### 4.1 目的

実験(I)の結果より一応本合金に対して無電解ニッケルめっきが可能であることが判明した。また、一般にめっきの進行に伴い、めっき浴中に白いゲル状の沈殿物 ( $\text{NiHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )を生ずる程度のものから、さらに粉末状ニッケル金属を生成しながら激しく分解を起すもの等比較的短時間でめっき浴の再生が不可能になることが問題点として残された。めっき浴の自己分解を防ぎ、安定化をはかるため、使用する活性化液のめっき浴の分解に

対する影響およびめっき浴への安定化剤の添加とその効果について検討を行った。

### 4.2 実験方法

使用した亜鉛-アルミニウム共析合金は3元合金である。試料は厚さ1.0mmの板を大きさ10.0×15.0mmに調整した。めっき浴はTable 4 (I)浴を使用した。めっき条件はアンモニアにて pH8.0、浴温度70℃とした。めっき浴は500ml作成し、前処理、活性化を施した試料を5枚同時に浸漬してめっきを開始し、0.5、1.0、2.0、4.0、8.0時間毎に1枚ずつ取り出し、めっき状態を観察した。同時にめっき浴の安定性も観察した。

### 4.3 活性化液の検討

当初、活性化液はTable 3 (B)液を用いたが、めっき浴500mlに試料5枚(17.5cm<sup>2</sup>)を同時に浸漬してめっきを開始した場合、浸漬後10分位でめっき浴が激しく自己分解を起し、粉末状のニッケルを沈殿した。また、試料表面にも粉末状のニッケルが付着して良好なめっきにはならなかった。そこで活性化液をアルカリ性にて使用することを考え、Table 3 (B)液をさらに水酸化カリウムを加え一度生成する水酸化パラジウムの沈殿を再溶解 (pH10~12)した溶液を使用した結果、一応めっきは可能であることがわかった。しかし、活性化液は一回の使用で沈殿を生じ、くり返し使用することはできなかった。Table 5 に示した活性化液は実験の結果、充分に使用できるものでその組成を示した。Table 5 (A)液は、Table 3 (B)液をアルカリ性にて使用するため、水酸化カリウムに換えアンモニアを用いたもので一度生成する水酸化パラジウムの沈殿を再溶解するまでアンモニアを加えた溶液である。(pH8.4) また、この活性化液ではくり返しの使用が可能であった。

Table 5 (B)液はプラスチックの無電解銅めっきの活性化液に使用されるものである。この活性化液に本合金を浸すと銀が析出して黒くなる。また、めっきもTable 4 (I)浴のアンモニア・アルカリ性の場合、可能であった。

Table 5 Activating solutions.

(A)		(B)	
PdCl <sub>2</sub>	0.1 g/l	AgNO <sub>3</sub>	30 g/l
pH	8.4	pH	10.2
(adjusted with NH <sub>4</sub> OH)		(adjusted with NH <sub>4</sub> OH)	
Temp.	20 °C	Temp.	20 °C
Time	1 min.	Time	1 min.

しかし、(2)浴の水酸化ナトリウム・アルカリ性では不可能であった。活性化液のめっき浴への分解におよぼす影響を Table 4 (1)浴のめっき浴を用い、活性化液を Table 3 (B)液および Table 5 の3種類について比較した結果、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{KOH}$  pH 5.1 が最も悪く、次いで  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{OH}$  pH 8.4,  $\text{AgNO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{OH}$  pH 10.2 が最も安定性が良かった。

#### 4.4 めっき浴への安定化剤の添加

活性化液の種類、pH値によりめっき浴の分解に大きく影響を与えることが判明した。しかし、活性化液の改良だけでは不十分であり、根本的な解決にはなっていない。チオ尿素や硫化物のような還元反応に対し触媒毒となる界面活性物質を添加すると自己分解が防止されること、さらに酢酸鉛、チオ尿素、硝酸タリウムを加えてめっき浴の安定化をはかっている報告<sup>(6)</sup>もあり本実験でもその効果について検討を行った。

##### 4.4.1 安定化剤の添加量とその効果

###### a) 実験方法

Table 4 (1)浴のめっき浴に安定化剤を各濃度に加え、100mlのめっき浴を用意する。これに3元合金(15.0 mm × 10.0 mm × 1.0 mm t) 1枚を浸漬する。めっき条件は70°C, 1時間である。また、アルミニウムに無電解ニッケルめっきを行う場合、試料の吊り下げとめっきの開始のため純鉄線が必要であるが、本実験で鉄線の必要はなく、化学繊維の糸で充分反応が開始されることが判明した。

###### b) 結果と考察

Fig. 2 は Table 5 (A)液で活性化を行った場合の安定化剤の添加量とめっきの析出量の関係を示した。チオ尿素を添加した場合、添加量の増加に伴い著しく析出量が

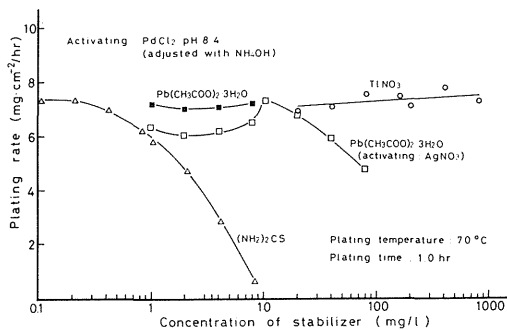


Fig. 2 Plating rates as a function of the concentration of stabilizer.

減少した。酢酸鉛を添加した場合は10mg/lにおいてピークのある特性となったが、それ以上の添加では添加量の増加に伴って析出量は減少した。硝酸タリウムの場合は添加量の増加に伴い析出量もわずかに増加する程度であった。また、めっき浴の安定性では酢酸鉛、チオ尿素の効果は認められたが硝酸タリウムにはその効果は認められなかった。めっき膜から安定化剤の効果を見ると、酢酸鉛を添加した場合は光沢の非常に良いものが得られ、その効果も著しい。チオ尿素を添加した場合はめっき膜の光沢はあまりないが梨地に近いめっきとなり、また外見上、緻密な皮膜となり、その効果は認められた。硝酸タリウムを添加した場合はその効果は認められなかった。また、酢酸鉛、チオ尿素とも添加量が過剰となった場合、その添加量に伴ってめっきのされない部分が増加し、素地が黒くなって残るようになった。全面を均一にめっきできる最大添加量は酢酸鉛( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )では10mg/l, チオ尿素では1mg/lであった。

##### 4.4.2 安定化剤を添加した場合のめっき時間と析出量

###### a) 実験方法

4.2と同様の方法で行った。

###### b) 結果と考察

Fig. 3 は Table 5 (B)液に示す硝酸銀溶液で活性化を行った場合の結果を示す。めっき時間8時間において、チオ尿素、酢酸鉛を添加した場合の析出量は無添加の場合より多くなっている。これは無添加の場合、めっき浴が分解を始めると析出したニッケルは試料に析出しないで、粉末状となって沈殿するためにめっき浴の濃度が減少するが安定化剤を添加すると分解が防止され、めっき

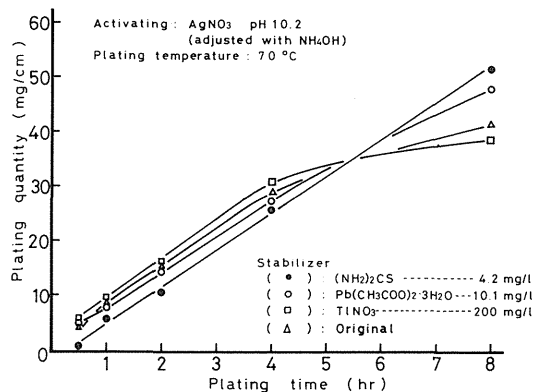


Fig. 3 The relationship between plating quantity and plating time of baths include various stabilizer.

が無駄なく継続されるためと考えられる。安定化剤の効果と比較すると酢酸鉛が最も優れている。即ち銀活性とした場合、安定化剤を加えないめっき浴でわずかに分解を生ずるが、チオ尿素、酢酸鉛を添加しためっき浴では白濁する程度で分解はない。また、 $\text{PdCl}_2$  pH 8.4 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )、 $\text{PdCl}_2$  pH 5.1 ( $\text{KOH}$ )の活性化液を使用した場合、安定化剤の無添加浴、およびチオ尿素を添加しためっき浴では自己分解を生じた。しかし、酢酸鉛を添加した浴では白濁を生ずる程度で分解をすることは無かった。また、 $\text{PdCl}_2$  pH 5.1 ( $\text{KOH}$ )を活性化液に用いた場合、めっき浴の安定化剤の有無、種類に関係なく4時間のめっきで皮膜に割れが生じ、さらに6時間のめっきで剥離が見られた。Table 5(A), (B)の活性化液ではめっき膜に何ら問題はなかった。このように活性化液、安定化剤がめっきに大きく影響を与えることが判明した。

#### 4.5 ニッケル塩の種類によるめっきへの影響

これまでの実験はすべてニッケル塩に硫酸ニッケルを使用した。他のニッケル塩の使用も考えられるので塩化ニッケル、酢酸ニッケル、スルファミン酸ニッケルについて検討を行った。硝酸ニッケルについては硝酸イオンの酸化力が強いので、めっきは不可能と予想され実験は行わなかった。

##### 4.5.1 実験方法

使用した亜鉛-アルミニウム共析合金は3元、または4元合金で試料は厚さ1.0~1.5mmの板を大きさ75.0×75.0mmに調整した。めっき浴はTable 4(1)浴であるが硫酸ニッケルに換え各ニッケル塩を同mol数加え、アンモニアにてpH 8.0とした。めっき浴は1000ml作成し、70℃とした後、各前処理を施し銀活性を行った試料を3枚同時に浸漬してめっきを開始し、1, 3, 7時間毎に各1枚を取り出した。

##### 4.5.2 結果と考察

- a) 酢酸ニッケルの場合はチオ尿素、酢酸鉛の安定化剤を加えた浴とも硫酸ニッケル浴と同様、何ら問題なくめっきができた。
- b) スルファミン酸ニッケルの場合は酢酸鉛を添加した浴において1時間のめっきで一応全面に均一にめっきはされた。しかし、3時間のめっきで全面にヒビ割れが発生し、一部に剥離も現われた。さらに7時間のめっきでは全面に渡り皮膜の剥離が見られた。このように一応めっきの可能な浴と考えられるが、さらに改良が必要と思われた。チオ尿素を添加する

浴については良好なめっきが期待できず実験は行わなかった。

- c) 塩化ニッケルの場合は、チオ尿素、酢酸鉛を添加した浴とも亜鉛-アルミニウム共析合金の表面が黒く侵食され、まったくめっきはされなかった。めっき浴の安定性は硫酸ニッケル浴より優れていた。これらの実験からめっき浴のpH値の他に陰イオンがめっきに大きく影響を与えることが判明した。

#### 4.6 めっき膜の性質

無電解ニッケルめっきの皮膜はX線的には無定型で熱処理を施すことにより結晶化が進み、さらに次亜リン酸ナトリウムを還元剤とした場合はリンが必ず含まれる。その量は酸性めっきで6~12%、カセリアルカリ性で、10~15%、アンモニア・アルカリ性で3~5%であるといわれている<sup>7)</sup>。また、めっき膜の熱処理に伴いニッケルとリンが合金化して一般に耐久性が向上する。本法によるめっき皮膜の結晶化度およびリン含量を定性的に求めるためX線回折法で測定を行った。

##### 4.6.1 実験方法

試料の作成は酢酸鉛を添加したTable 4(1)浴で2時間めっきを行った。試料板は熱処理を行う必要から銅板を用いた。また、活性化は銀ではめっきが開始されないためパラジウム活性で行った。作成した試料の熱処理は、200℃、300℃、500℃、600℃、それぞれ1時間行った。

##### 4.6.2 結果と考察

熱処理に伴うX線回折の変化をFig. 4に示した。300℃まで無定型であるが500℃以上の熱処理により大きく結晶化が進み、ニッケルのピークが大きく現われる。しかし、リン含量は少ないものと思われる。一般に無電解ニッケルめっきは熱処理を施すことによりニッケル-リンの合金を作成し、耐久性および密着性を良くすることができるが、その効果が現われるのは500℃以上の熱処理が必要である。しかし、亜鉛-アルミニウム共析合金にめっきを施した場合を考えると、本合金は比較的低い温度で塑性を示すため熱処理温度として150℃程度が限界である。この温度ではニッケルめっき膜に対しては何ら作用はしないため、熱処理によるめっき膜の性能の向上は期待できない。

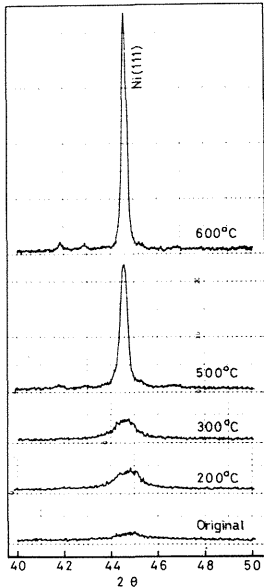


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of heat-treated nickel films.

### 5. 実験 (Ⅲ)

#### 5.1 目的

実験(I), (II)の結果より, 2元, 3元, 4元の各合金とも均一にめっきのできる事が判明した。めっきを施した本試料がどの程度大気暴露に耐えるものかを調べようとするものである。めっき膜の耐食試験としては塩水噴霧を初め, 各種腐食液に浸漬する方法が一般的である。しかし, 本試料に対し予備実験を行った結果, 塩水噴霧を初め腐食液に対して十分な耐久性が期待できないことが判明した。したがって本試料を屋外にて大気暴露試験を行い, めっき条件差による比較を行った。

#### 5.2 実験方法

##### 5.2.1 亜鉛-アルミニウム共析合金の熱処理

使用した亜鉛-アルミニウム共析合金は3元, 4元合金であるが, この合金は共析合金であるため熱処理を行うことにより, その表面の性質が変化すると予想され, 350°C, 1時間加熱した後炉中で徐冷した場合と熱処理を行わない場合について実験を行った。

##### 5.2.2 めっき条件

試料片(厚さ1.0~1.5mm, 大きさ7.50×7.50mm) 3枚をTable 6に示す前処理, およびめっき条件で実験

Table 6 Pretreatment condition and plating condition.

● Pretreatment	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 80~90°C, 1min
● Cu-conversion plating	Copper pyrophosphate bath (Table 2)
● Activating	AgNO <sub>3</sub> (Table 5-B)
● Stabilizing agent	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O or (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS

(A)	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.10 M/l
	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.20
	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0.40
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	0.03
(B)	Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0.10 M/l
	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	0.20
	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0.40
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	0.03

pH: 8.0 (adjusted with NH<sub>4</sub>OH)  
Temperature: 70 °C

を行った。また, 各時間(Table 7, 8)毎に1枚づつ試料を取り出し, 3枚のめっき膜厚の異なる試料を作成した。めっき終了後, 100°C, 2時間の熱処理を施して暴露用試料とした。

なお, 本実験法により得られためっき皮膜の厚さをニッケル析出量および純ニッケルの比重を用いて計算により求めた結果(めっき浴は硫酸ニッケル浴, 酢酸鉛を添加), 1時間のめっきで約6μm, 3時間で約14μm, 7時間で約20μmであった。

#### 5.2.3 めっきの結果

Table 7に安定化剤に酢酸鉛を, Table 8にチオ尿素を加えた場合の各めっき条件によるめっき状態の結果を示した。めっき状態は目視によりフクレ, 割れ, 剥離の発生を観察していずれの欠陥も見られないものを良好とした。

安定化剤別に比較すると酢酸鉛を添加した浴では各めっき条件において光沢の良い試料が得られた。また硫酸

Table 7 Performance of plated film from plating bath including Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O stabilizing agent.

Bath	Zn-Al alloy Plating time	Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O: 10.2mg/l					
		Ternary alloy			Quaternary alloy		
		1.0	3.0	7.0	1.0	3.0	7.0
(A)	350°C annealing	○	○	○	○	○	○
	non heat treated	○	○	○	○	○	○
(B)	350°C annealing	○	○	○	○	○	× (S)
	non heat treated	○	○	○	○	○	○

(A): NiSO<sub>4</sub> bath (B): Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> bath  
Performance of plated film  
○: good  
×: peeling (s): small

Table 8 Performance of plated film from plating bath including  $(NH_2)_2CS$  stabilizing agent.

Zn-Al alloy Bath \ Plating time		$(NH_2)_2CS: 4.2 mg/l$					
		Ternary alloy			Quaternary alloy		
		1.5	4.0	7.0	1.5	4.0	7.0
(A)	350°C annealing	○	○	× (S)	○	○	○
	non heat treated	○	○	○	○	○	× (S)
(B)	350°C annealing	× (SS)	× (SS)	△ (SS)	△ (M)	△ X (M)	× (M)
	non heat treated	△ (M)	× (M)	× (M)	△ (S)	× (S)	× (S)

(A) :  $NiSO_4$  bath (B) :  $Ni(CH_3COO)_2$  bath  
 Performance of plated film  
 ○ : good △ : blistering × : peeling  
 (ss) : smaller (s) : small (M) : middle

ニッケル浴では、ほぼ問題なくめっきができるが酢酸ニッケル浴では一部に小さい剥離が見られた。

チオ尿素を添加した浴では梨地に近い試料が得られた。また硫酸ニッケル浴では、ほぼ問題なくめっきされるがめっき時間が長い場合にわずかだがヒビ割れや剥離を生じた。これに対し酢酸ニッケル浴では試料の全面にフクレを発生し、そこからヒビ割れを発生し、剥離へと進展するため良好な試料は得られなかった。本実験の結果、硫酸ニッケル浴が酢酸ニッケル浴より優れていることが判明した。また、各めっき浴とフクレの発生程度では自己分解はなく、めっき終了時に浴の底にわずかにニッケル粉末が沈殿する程度であった。しかし、ヒビ割れや剥離を生じた場合は自己分解が起った。

5.3 暴露試験

5.3.1 実験方法

作成した試料はTable 7 および 8 に示したが、この内目視によりフクレ、割れないもの、さらにわずかにフクレのあるものを選んで暴露用試料とした。試料は端部の4ヶ所の穴をプラスチック(フェノール樹脂)の座金を通してネジで試料台に固定した。また試料台は南面、45度の傾斜で茨城大学工学部・表面処理研究室屋上に設置した。設置期間は昭和54年1月26日から6月5日までとした。

5.3.2 暴露結果

約4ヶ月間の暴露により、各試料ともニッケルの金属光沢のあっためっき膜は薄い茶色から黒い茶色に変色した。めっきの表面状態を観ると変色のみものからピンホールから腐食が起り全面に白い斑点の見られるもの、さらにフクレ、剥離を生じめっき膜が脱落して素地の出ているもの等が見られた。しかし、亜鉛-アルミニウム

合金は大気暴露に対して非常に良好な耐久性を示すことが知られており、本実験においてもめっき剥離後の素地はまったく腐食されなかった。Table 9 および 10 は各試料を相対的に比較した結果を示したもので、その腐食度合の基準を次に示した。

- (A)は最も良好なもの。
- (B)はわずかに腐食の見られるもの。
- (C)は全面にピンホールがあり、斑点状の腐食が見られるもの。
- (D)は直線のキズが入り、そこから腐食が見られるもの。
- (E)はめっき膜が剥離して素地の見えるもの。

Table 9 Results of atmospheric corrosion tests of Zn-Al alloys with electroless plated nickel film.

Zn-Al alloy Bath \ Plating time		$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O: 10.2 mg/l$					
		Ternary alloy			Quaternary alloy		
		1.0	3.0	7.0	1.0	3.0	7.0
(A)	350°C annealing	D-2	B-5	B-5	D-4	D-5	A-5
	non heat treated	E-2	B-5	A-5	D-2	D-4	A-5
(B)	350°C annealing	D-2	B-5	B-5	C-3	C-3	/
	non heat treated	E-2	B-5	A-5	D-1	D-2	A-5

(A) :  $NiSO_4$  bath (B) :  $Ni(CH_3COO)_2$  bath  
 Performance of plated film  
 1 - 5 : extent of change color  
 A - E : extent of corrosion

Table 10 Results of atmospheric corrosion tests of Zn-Al alloys with electroless plated nickel film.

Zn-Al alloy Bath \ Plating time		$(NH_2)_2CS: 4.2 mg/l$					
		Ternary alloy			Quaternary alloy		
		1.5	4.0	7.0	1.5	4.0	7.0
(A)	350°C annealing	/	D-2	/	C-1	C-3	C-3
	non heat treated	/	C-5	C-5	/	C-2	/
(B)	350°C annealing	C-3	B-5	B-5	/	/	/
	non heat treated	/	/	/	C-1	/	/

(A) :  $NiSO_4$  bath (B) :  $Ni(CH_3COO)_2$  bath  
 Performance of plated film  
 1 - 5 : extent of change color  
 A - E : extent of corrosion

また、Table 中の1~5の数字は変色の度合を相対的に示したもので(1)は白色から(5)は黒色に変化の度合を示した。Table 9 から酢酸鉛を添加した浴からのめっきは硫酸ニッケル、酢酸ニッケル浴ともめっき膜を厚くした場合にはのみ良好な結果が得られた。しかし、チオ尿素を添加した浴からでは硫酸ニッケル、酢酸ニッケル浴とも良好な結果は得られなかった(Table 10)。また、本合金素地の熱処理の影響はほとんどないことが判明した。



## 6. 考 察

亜鉛-アルミニウム共析合金への無電解ニッケルめっきについて、各工程、めっき浴を検討した結果、一応めっきは可能であると結論された。しかし、本合金では各工程の処理液中の陰イオンの影響を受ける。一般に銅や鉄などの純金属に対し無電解ニッケルめっきを行う場合、陰イオンの影響はほとんど受けなくめつきされ、この点本合金の場合と大きな相違である。これら陰イオンの影響を要約して示すと次のようになる。

- (1) 銅置換液は銅塩にピロリン酸銅を用い、硫酸根等を含む場合は好ましくない。
- (2) めっき浴の錯化剤にはアンモニアを用い、pHの調整は水酸化ナトリウムよりアンモニアを使用する方が良い。
- (3) めっき浴のニッケル塩は硫酸ニッケルが最も良く、ついで酢酸ニッケルであった。スルファミン酸ニッケルもめっきの可能性はあるが、あまり良好ではない。塩化ニッケルではまったくめつきはできなかった。
- (4) めっき浴の安定性から活性化液はパラジウム塩より銀塩を使用する方が良い。

一般に次亜リン酸ナトリウムを用いた無電解ニッケルめっきはめっき膜にリンを含んでおり、熱処理を施すことによりニッケル-リンの合金を作成して電気めっきのめっき膜より性能の優れたものを得ることができる。しかし、本合金に無電解ニッケルめっきを行った場合、高温度での熱処理は不可能であり、熱処理による性能の向上は期待できない。大気暴露に用いた試料は100℃の熱処理(脱水素処理)を施したものでめっき膜はほとんど非晶質の状態である。また、暴露試験の結果は期待したほど良好なものにはならなかった。一般にめっき膜が14 μm以下ではピンホールが多いものであった。20 μmのめっき膜でピンホール、フクレのない試料も得られたがその表面は黒い茶色となり外観の良いものとはいえなかった。亜鉛-アルミニウム合金はそれ自体は大気中での耐久性は優れており、めっき等による処理により耐久性の向上を考える必要はないが、本合金をそのまま使用した場合、表面が黒くなり易く、汚れた感じになり好ましいものではない。これを防ぐ意味からめつきを考えたが、今回の研究から無電解ニッケルめっきは可能であることは判明した。しかし、得られためっき膜は大気暴露によ

り大きく変色することがわかり、その理由についてはまだ検討を行っておらず不明である。しかし、石橋<sup>2)</sup>は無電解ニッケルめっきの屋外暴露試験を行った結果(軟鋼板にめっき)、めっき表面が青灰色に変色することを認めた。さらに清水<sup>8)</sup>らは無電解ニッケルめっき膜のリン含量と耐食性を1N硫酸水溶液で測定した結果、腐食によりめっき表面が黒化することを認め、リン含量により腐食状態が大きく異なることを示した。一般にリン含量14.0%のめっき膜では極くわずかし腐食による黒化部分は生成しないが、5.0%のめっき膜では、ほとんど全面に黒化が広がることを示した。本法によるめっき皮膜のリン含量は少量であり変色と耐食性についての検討が必要と思われる。また、高湿度の環境下にめっき試料を置いた場合、数ヶ月の結果でも大きく変色することはないが全体的に光沢がなくなることがわかった。

## 7. 結 言

超塑性合金として使用される2元、3元、4元の亜鉛-アルミニウム共析合金への無電解ニッケルめっきを試みた結果、一応の成功は得た。そのめっき状態は銅置換液、活性化液、めっき浴の主成分の他に陰イオンの影響を著しく受け、非常に難しいめっきであると結論された。また得られためっき試料は大気暴露試験の結果、めっき膜の変色が見られ、さらに改良が必要であると結論された。

最後に本研究のまとめにあたり助言を頂きました本学、竹内 学助教に深く感謝いたします。

## 参 考 文 献

- 1) 金属表面技術協会編, 金属表面技術講座9, 初版, 朝倉書店, 1968, P57
- 2) 石橋, 鷹野, 清水, 金表誌, VoL16, No.6, 1965, P236
- 3) 青木, 石橋, 金表誌, VoL20, No.3, 1969, P115
- 4) 金属表面技術協会編, 金属表面技術講座9, 初版, 朝倉書店, 1968, P89
- 5) 同 上, P20
- 6) 二瓶, 逢坂, 浅, 電気化学協会誌, VoL43, No.12, 1975, P721
- 7) 田辺, 渡辺, 金表誌, VoL21, No.10, 1970, P540
- 8) 清水, 石橋, 金表誌, VoL19, No.10, 1968, P418