

クエン酸ニッケルめっきの実証化実験

土井 正^{*1)}、水元和成^{*1)}、梶山哲人^{*1)}、吉本圭子^{*2)}、山本良雄^{*3)}、姫野正樹^{*4)}

1. はじめに

演者らは、ホウ素の排水規制に対応してホウ酸の代わりにクエン酸を用いるクエン酸ニッケルめっき浴（クエン酸浴）を開発した。クエン酸浴は、ホウ酸を用いる既存浴（ワット浴）と同様のコスト、設備・条件でめっきが可能である他、微細で柔軟性に富む硬い無光沢めっき皮膜が得られる。また、金属不純物の影響が少ない、硫黄共析量が少ないため耐食性に優れる等の既存浴に無い優れた特性が得られることから、様々な用途への適用が期待できる実用的なめっき法である。そこで、実用浴としての評価を行うため、京王電化工業（株）はじめ試作加工実施企業数社においてクエン酸浴の検証を行った。

2. 実験方法

光沢バレルめっき浴 100L の建浴は、（株）金属化工技術研究所製クエン酸浴用光沢剤を使用し、推奨する浴組成とした。稼働は、週 2～3 回程度で、使用しない場合は加温せずに放置した。めっき法の評価と経過観察は、めっき品の外観観察、めっき液の分析、ハルセル試験等により行った。

表 1 建浴時のめっき液組成と条件

成分、および条件	濃度と条件
硫酸ニッケル	15.0g/L
塩化ニッケル	7.0g/L
クエン酸3ナトリウム	3.0g/L
光沢剤(金属化工技術研究所製)	リホル・CMT; 10mL/L リホル・CBT103; 0.5mL/L
pH	4.2～4.5
温度	50

3. 結果・考察

光沢バレルめっきにおいて、クエン酸浴からはワット浴に比べてネジ谷部にまでつきまわり性良く、明るい光沢めっきが得られた。実験室でのバレルめっき実験から、クエン酸浴からは光沢剤の添加量を少なくしても、ネジの首下部まで光沢めっきが得られることを確認した。クエン酸浴は低電流密度領域においても水素発生抑制作用を有し、且つ皮膜の微細化が図れる。これらのことから、バレルめっきにおいてクエン酸浴はワット浴より有利である確証を得た。また、稼働浴において、ろ過器に沈殿物が付着する現象が生じた。再現実験を行った結果、浴 pH が 5.5 近傍と高い場合に生じる沈殿物は、浴 pH を下げるにより完全溶解した。一方、めっき液を長時間放置すると、アノードバックやめっき槽側面に乾燥した不溶性の結晶が生じる現象が確認され、発生要因を解析した。



図 1 光沢バレルめっき品



図 2 ネジへの適用

表 2 作用機構と得られる特性の比較

作用機構と特性	クエン酸浴	ワット浴
添加剤	クエン酸	ホウ酸
分類	有機酸	無機酸
存在状態	クエン酸ニッケル錯体	ホウ酸ニッケル錯体
Ni錯体の強さ	強い	弱い
濃度	0.1Mほど	0.5M以上
作用と役割	・水素発生抑制作用 ・皮膜の微細化作用	・水素発生抑制作用 ・pH緩衝剤的作用 ・加水分解防止作用
めっき外観	平滑	マット状
皮膜硬さ	硬い	柔らかい
皮膜の断面組織	無方向、微細	柱状組織、粗大
皮膜の配向性	無配向	(100)面優先配向
皮膜中の硫黄共析量	ワット浴に比べて少ない	
銅・亜鉛不純物の影響	ワット浴に比べて少ない	
排水処理への影響	有り	無し

4. まとめ

クエン酸浴からのめっきは、クエン酸ニッケル錯体からの電析となるため水素の発生が抑制され、その錯体の結合力和構造からワット浴にない特性が得られる。実証実験、およびクエン酸とホウ酸の作用と役割の解析から、クエン酸浴の優位性と実用浴としての確証を得た。

*1) 資源環境グループ、*2) 下水道局、*3) （株）金属化工技術研究所、*4) 京王電化工業（株）