

# ブラシめっき用低温ニッケルめっき液の開発

齋藤 隆之, 坂村 喬史, 櫻庭 洋平

## Development of Low Temperature Nickel-plating Solution for Brush Plating

Takayuki SAITOU, Takashi SAKAMURA, Yohei SAKURABA

### 抄 録

加温による現場補修めっきと同等の電解析出速度を得ることが可能な、ブラシめっき用低温ニッケルめっき液の開発を試みた。一般的なスルファミン酸ニッケル浴に、酢酸ニッケルおよびニッケルの約1/10量のコバルトを添加すると、皮膜が金属状態で析出できる上限の電流密度が増大するとともに同じ電流密度でのめっき析出速度も向上した。このめっき液は、加温しなくともブラシめっき操作において現場で加温して施工するのと同程度の「効率値」が得られた。これから形成された皮膜は、複合サイクル試験21サイクル（168時間）により耐食性が確認され、硬さはビッカース硬度で440HV0.01であり実用上十分と考えられた。

**キーワード：**ブラシめっき, 低温, ニッケルめっき, 現場補修, コバルト

### Abstract

An attempt was made to develop a low temperature nickel-plating solution for brush plating, which is capable of obtaining electrodeposition rate equivalent to that of on-site repair plating by heating. Addition of nickel acetate and about 1/10 amount cobalt for nickel to the general nickel sulfamate bath increased the upper limit current density at which the film can be deposited in a metallic state, and also improved the plating deposition rate at the same current density. With this plating solution, even without heating, the same "efficiency value" was obtained in the brush plating operation as in on-site by heating. The corrosion resistance of the plating film formed by this solution was confirmed by a cycle corrosion test of 21 cycles (168 hours), and the hardness was 440 HV 0.01 in terms of Vickers hardness, which was considered sufficient for practical use.

**KEY-WORDS :** brash plating, low temperature, Ni-plating, on-site repair, cobalt

## 1. はじめに

ブラシめっき（別名：筆めっき）は、電気めっき技術を利用した部分めっきのことで、一般的な湿式めっきのようにめっき槽を用いることなく、専用治具、整流器そして処理液のみでめっきすることが可能である<sup>1)</sup>。アメリカで既に1925年には特許出願・登録されており<sup>2)</sup>、航空宇宙や軍事分野等で利用されてきた。日本では当初、美術工芸の金めっきなどに利用されていたが現在では大型機械などのロール部分の現場補修や電子回路の補修・試作などにも用いられている。

道内でも、大型機械の現場補修にこの技術を既に利用している企業がある。この用途においては、ニッケルめっきにより平坦な部分を現場補修している。しかし実用的なめっき

（析出）速度を得るためには50℃以上のめっき液温度が必要で、加温装置を要し作業が煩雑である。そのため、低温で可能なめっき液が要望されてきた。補修現場の気温すなわち施工物の温度は時に10℃を下回る。本開発では、めっき液を加温せず10℃程度に冷却された施工物に対しても、現行の加温と同等のめっき速度を得ることが可能な、ブラシめっき用低温めっき液の開発を目指した。

## 2. 槽めっきによる実験・結果及び考察

ブラシめっき操作は通常、めっき液を供給・保持しながら施工物をこするブラシ（陽極）、めっき液の搬送機構、直流電源、加温装置及びめっき液を用いて実施される。めっき液

事業名：経常研究

課題名：現場補修めっき技術の高度化に関する研究（令和2～3年度）

の組成・温度と電流密度のほかにも、ブラシの構造・めっき液の供給速度・施工物の温度など析出状態に影響する要因が槽めっきより多いことから、液組成や電解条件の基礎検討のため、ブラシめっきに先立って槽めっきによる実験を行った。

### 2.1 ハルセル試験について

めっき槽には、めっき液の状態把握などによく用いられるハルセル (Hull cell) を利用した。この器具を用いためっき試験を、ハルセル試験と呼ぶ (図1)。標準的なハルセルのめっき液量 (指標までのめっき液量) は267mLと定められている。図2の左端の電極が陽極板で、右側の斜めに配置されている電極が陰極板 (めっき析出する側) となる。この構造により陰極板の陽極板に近い側は高電流密度に、遠い側は低電流密度となり、一回の電解で連続的に電流密度が異なるめっき膜が形成できる。ハルセル試験での陰極電流密度の1次分布 (めっき液や電極の種類に無関係に、セルと電極の幾何学形状で決まる分布) の表式として、一般的に以下の式(1)が採用されている<sup>3)</sup>。

$$C.D(A/dm^2) = I(A) \cdot (5.10 - 5.24 \cdot \log[L(cm)]) \quad (1)$$

C.D: 電流密度 I: 総電流

L: 高電流密度側から測った陰極板の距離

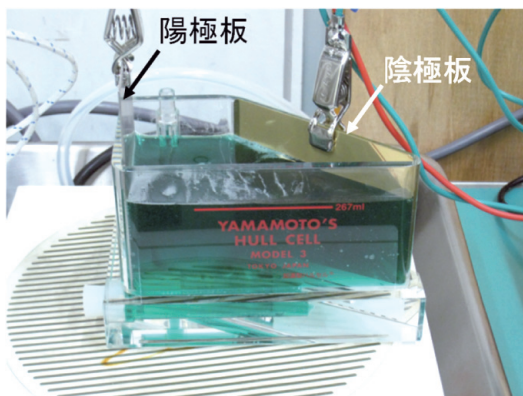


図1 ハルセル試験

なお、図1のハルセルは下部の空洞に電気ヒータを挿入することで、めっき液の温度を昇温できる構造となっている。

### 2.2 高濃度スルファミン酸Niめっき液によるハルセル試験

ニッケル (Ni) めっき浴は組成の異なる何種類かがあるが、本開発ではスルファミン酸 Ni 浴を用いた。この浴は高電流密度が使用でき、めっき膜の内部応力も少ない<sup>4)</sup>ことから、現場補修に適していると判断した。ブラシめっきを現場で既に利用している企業も同浴を用いている。通常の槽を用いるめっきで高濃度とされるスルファミン酸 Ni 浴の組成例を表

表1 スルファミン酸 Ni 浴の組成例 (g/L)

スルファミン酸 Ni	塩化 Ni	ほう酸
600*	15	30

\*スルファミン酸ニッケル4水塩 (Ni(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O) としての溶解濃度

1に示す。この組成での Ni 濃度は約112g/Lである。

このめっき浴で、一般的な50℃と室温での電解操作によるめっき皮膜の違いを把握するため、ハルセル試験を行った。めっき液は、スルファミン酸 Ni として日本化学産業(株)製のスルファミン酸 Ni (Ni(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O) 60%溶液を、塩化 Ni とほう酸は関東化学(株)製の試薬特級を用い調製した。実験条件は、陽極板に純 Ni、陰極板に黄銅 (67×100mm)、電流 5 A、電解時間 5 分、めっき液温度は50℃及び室温 (26℃) で、緩やかな攪拌も行った。ここでの室温とは、実験室での加温しないめっき液の初期温度を意味する。

電解後の陰極板の外観を図2に示す。金属光沢を判別するため、白黒の市松模様を反射させている。白線はめっき液面に対応し、黒線はハルセル試験でめっき膜厚の測定や膜の状態観察をすべき評価領域で、試験体の中央よりやや下で幅10mmである。50℃では高電流密度側で曇りはあるが陰極板のすべての領域に金属 Ni が析出し、室温では陰極板の高電流密度側約30mmでは金属ではなく水酸化 Ni と見られる黒色から緑色の物質が析出した。以後、この状態を黒化と表現し、金属と水酸化物の境界に対応するすなわち皮膜が金属状態で析出できる上限である電流密度を上限の電流密度と呼ぶことにする。この境界位置は式(1)より、電流密度 13 A/dm<sup>2</sup>に対応し、現場で用いられる最大値よりかなり低い。また室温では、初期の液温26℃が5分間で電解による熱のため44℃に上昇し、このままでは現場の温度条件を再現するような、低温条件の実験は困難であることもわかった。今後、室温は“加温なし”と表し、実験時のめっき液の前後の温度も示す。

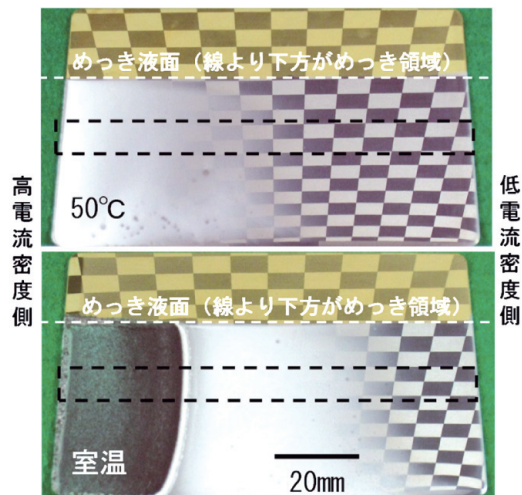


図2 ハルセル試験結果 (上段: 50℃, 下段: 室温)

### 2.3 ハルセル試験での陽極の選定

陽極による電解結果の違いを調べるため、純 Ni の他、S (硫黄) 含有 Ni とカーボンを用い、加温なしでのハルセル試験を行った。S 含有 Ni は純 Ni より溶解しやすいため、弱酸性のスルファミン酸 Ni 浴では推奨されている。カーボンは不溶性電極として様々な種類のめっきで用いられる。温度

上昇の緩和のためハルセルは水槽に沈め、さらに電流値は1Aとした。その他の条件は、2.2節と同様である。

各種陽極によるハルセル試験結果を表2に示す。また純Ni陽極での電解後の試験体の外観を図3に示す。試験体のすべての領域には金属膜が析出している。他の試験体も外観的にほとんど区別が付かない同様な状態であった。長さ100mmの試験体を評価領域で2cmごとに5分割し、その中央部をA、B、C、D、Eとし、各点めっき膜厚を蛍光X線分析装置で測定した。その結果3種類の陽極に対しA～Eいずれの位置でもめっき膜厚にほとんど差が見られなかった。しかしめっき液のpH変化については純Ni及びカーボンの陽極では低下し、S含有Niでは変化が見られなかった。これは陽極がS含有Niの場合のみ、陽極での反応がNiの溶解のみ生じていると考えたと説明できる。

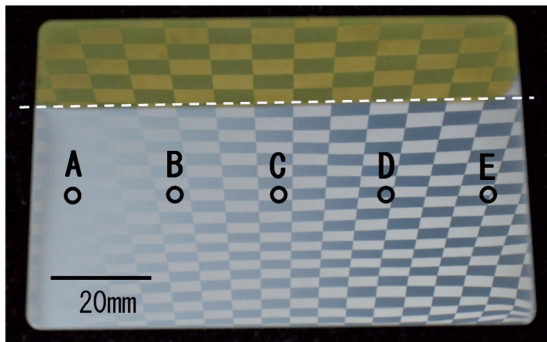
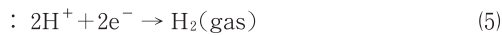


図3 純Ni陽極での電解後の試験体



式(2)～(5)に、このハルセル試験で起こりうる陽極反応と陰極反応を示した。陽極が純Ni及びカーボンの場合、陽極から気体が発生していることから、陽極では式(3)の反応も起こっていると考えられ、水素イオン濃度が上昇しpHが低下する要因となる。一方、S含有Niでは陽極からの気体の発生は認められず、Niの溶解である式(2)が単独で進行していると考えられ、水素イオン濃度を上昇させずpHを低下させる要因はない。さらにいずれの場合の陰極（基材）でもNiが析出しており、式(5)のような気体(H<sub>2</sub>)の発生もないことから式(4)がほぼ単独で進行しており、水素イオン濃度は変化せずpH変化の要因にならない。全体として、陽極がS含有Niの場合のみpHは変化せず、他の2種類の陽極ではpHは低

下する。

NiめっきではpHが2より低くなると、陰極での式(5)水素発生がNiの析出より著しく優勢になり、電流効率（電解に要した全電気量のうち、めっき析出に使用された電気量の割合）が格段に低下するため、陽極としてpHの低下が認められなかったS含有Niを利用することとした。

## 2.4 ハルセル試験法の改良と低温めっき液組成の探索

電流効率が100%であれば上限の電流密度は高い方が、皮膜の析出速度が高められる。実際の電解反応では2.3節でも示したよう必ずしも100%にならない。本開発の具体的な目標は、現状の現場補修で用いている最大値とほぼ同じ25A/dm<sup>2</sup>程度で、低温でも現行と同等な施工時間（すなわち電流効率）を実現することとした。以降の実験において高電流でのハルセル試験でも温度上昇を防ぐため、試験方法の改良を行った。改良したハルセル試験の状況を図4に示す。

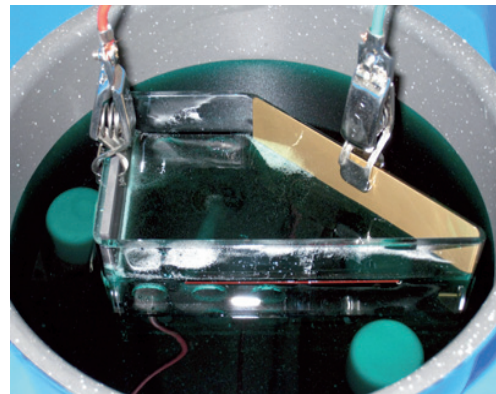


図4 改良したハルセル試験

大容量のめっき液が入る金属製容器に、ハルセルに穴開けをして沈めることで熱が発生しても温度上昇が緩和されるようにした。なお、穴あきハルセルは市販品も存在する。本来のハルセルの指標までのめっき液を入れると容量は1.11Lだった。めっき液の液面下となる手前の面に6個、奥の面に4個の穴開けを行っている。電極とセルの形状から電流が蛇行することはなく1次電流分布は変化しないと考えられる。さらに金属容器ごと冷水を入れた10L水槽に沈めることで、高電流(5A)でも初期からの温度上昇を5minで7℃以内に抑えることができた。電流値が5Aの条件では、S含有Niでも5分1回の電解でわずかにpHが低下することが明らかになった。詳細については2.5節に示す。

表2 各種陽極によるハルセル試験結果

陽極	めっき液の温度変化(°C)	めっき液のpH変化	電極からの気体の発生	陰極の各位置のめっき膜厚(μm)				
				A	B	C	D	E
純Ni	21.5→25.0	4.0→3.4	陽極から	5.3	2.8	1.7	0.85	0.29
S含有Ni	26.5→27.0	4.0→4.0	発生なし	5.0	2.7	1.7	0.85	0.30
カーボン	23.5→25.0	4.0→3.4	陽極から	5.3	2.8	1.7	0.89	0.28

※共通条件：めっき液量：267mL、陰極（基材）：黄銅、電流：1A、電解時間：5min、200rpmで攪拌

めっき組成について表1から3成分とも変更を行った。めっき析出速度向上のため、Ni濃度を112g/Lから136g/Lに高め、塩化Niは電極溶解を促進するとされているが形成皮膜の応力を高めるため添加を止め、ほう酸濃度を10g/Lとした。この組成をめっき液STDと表記する。

また新たな組成の改良として、酢酸Niを添加した。これはNiめっきのpH緩衝材として知られており、高電流で顕在化したpH低下を緩和する目的である。酢酸Niは関東化学製の特級試薬を14g/L溶解し、増えたNi相当量のスルファミン酸Niを減じ、Ni量は136g/Lで変化しないように調整した。これをめっき液ACTと表記する。

さらに溶液組成の析出速度向上のための重要な改良としてコバルト(Co)の添加も行った。これは別の目的であった硬さと耐食性の改善を図るため、NiとCoの合金化を意図して実施した他の実験の知見である。結果的に硬さと耐食性の改善は認められなかったが、少量のCo添加でめっき膜の析出速度が著しく向上することが判明した。

Co添加には昭和化学(株)製のスルファミン酸  $\text{Co}(\text{Co}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  60%溶液を用いた。スルファミン酸Ni 60%と同比率(1.20倍)に希釈し容量にして1/10加えた。こうすることで、正味の金属濃度<sup>\*</sup>を変化させずにめっき液中にNiの1/10の絶対量のCoを添加することができる。STDおよびACTめっき液にCo添加しためっき液を、もとのめっき液それぞれの記号に“+Co(1/10)”を続けて表記する。

<sup>\*</sup>原子量がNi(58.69)とCo(58.93)はほとんど同じであるため、質量濃度またモル濃度のいずれにおいても変化しない。

### 2.5 改良ハルセル試験と新規めっき液での結果と考察

これら4種類のめっき液での改良したハルセル試験結果を表3に示す。また試験片の外観を図5に示す。めっき膜の応力で試験片が歪んだため、反射した市松模様も歪んでいる。領域に差があるがすべての試験片で高電流密度(左)側に黒化が生じた。表3のめっき膜厚についてはSTDにおいては黒化した領域を避け、金属が析出したAとBの中点のABを含め右側5点で測定を行った(図3参照)。他の試験体も、AB点を測定に加えた。表3には、試験体左側の黒化した領域と金属析出領域の境界から式(1)で算出した上限の電流密度(A/dm<sup>2</sup>)も示している。これらの結果から以下のことがわかる。

- 1) めっき液STDに対し、ACTでは上限の電流密度が28(A/dm<sup>2</sup>)まで増大するとともにpHの低下も緩和される。ただし、いずれのめっき液でも上限の電流密度に至る前にめっき膜厚はBからAにかけてほとんど増加しなくなる。すなわち、いずれの液も金属が析出する条件でも電流効率は高電流密度では低下してくる。
- 2) 2液にそれぞれCoを1/10添加すると、上限の電流密度は大きく増大するとともに上限付近までめっき膜厚は単調に増化する。また高電流密度の領域で、Co添加により同じ電流密度でもめっき析出速度( $\mu\text{m}/\text{min}$ )が向上する。
- 3) めっき液STD+Co(1/10)とACT+Co(1/10)を比較すると、電解によるpHの低下の数値に差は認められない。

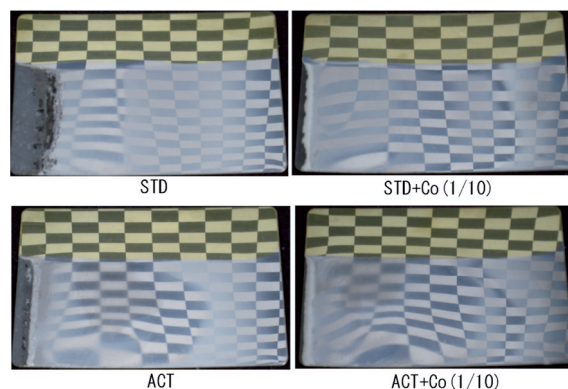


図5 4種類のめっき液によるハルセル試験結果

3) についてはめっき液に含まれる総金属量に対し、試験体に析出した金属量が少ないため差が生じにくかったと考えられた。そこでめっき液量を少量に戻した図1のセルを用い、他の条件は変えずに電解を実施した結果、pHの低下はめっき液STD+Co(1/10)の2.7に対してACT+Co(1/10)は1.5となり明らかに後者が小さくなった。

酢酸Niを添加しためっき液については、電解により陽極から酢酸が発生することも判明した。実用上で施工現場での腐食要因になる可能性が考えられたが、この開発の中では課題とはしなかった。

めっき液の組成についてハルセル試験により基礎検討を行った結果、加温無しで①上限の電流密度が大きい、②めっき析出速度が早い、③pHの低下が少ないという観点で、めっき液ACT+Co(1/10)をブラシめっき用低温めっき液の候補と決定した。

表3 4種類のめっき液によるハルセル試験結果

めっき液	めっき液の温度変化(°C)	めっき液のpH変化(差)	陰極の各位置のめっき膜厚( $\mu\text{m}$ )					上限の電流密度(A/dm <sup>2</sup> )	
			A	AB	B	C	D		E
STD	17.3→24.2	4.8→4.4(0.4)	黒化	9.2	9.4	8.7	4.8	1.2	18
ACT	20.0→24.0	5.0→4.9(0.1)	12.9	13.4	11.8	7.8	4.6	1.2	28
STD+Co(1/10)	22.0→26.6	5.1→4.7(0.4)	35.0	17.1	15.3	9.1	4.8	1.3	39
ACT+Co(1/10)	21.5→25.2	5.2→4.8(0.4)	27.4	18.0	13.3	8.4	4.8	1.4	45

※共通条件:めっき液量:1.11L, 陽極:S含有Ni, 陰極(基材):黄銅, 電流:5A, 電解時間:5min, 200rpmで攪拌

### 3. ブラシめっきによる実験・結果及び考察

#### 3.1 現場でのブラシめっきとブラシめっき効率値

図6に現場でのブラシめっき操作を示した。約15×6 cm程度の直方体のブラシで大面積の補修品を擦りながらめっき操作を行う。なお画像は、企業のノウハウに関わるため修正を行っている。低温めっき液の開発にあたり、現場でめっきを施す効率と実験室での効率を定量的に比較する必要がある。そこで式(6)によりブラシめっき「効率値」**K**を定義する。

$$K = (\text{施工面積} / \text{ブラシ陽極面積}) \times \text{めっき速度} (\mu\text{m}/\text{min}) \quad (6)$$

現場での代表的な**K**の値はブラシ面積：90 cm<sup>2</sup>、施工面積：3200 cm<sup>2</sup>、施工すべき膜厚：10 μmと施工時間：60minから式(6)により5.93となる。電流密度を変更せず大きなブラシにスケールアップしたとき、実験での**K**の値が5.93より小さければ施工時間が現行より遅くなり、実験での**K**がこれ以上であれば比例して速い現場施工ができる、という指標となる。

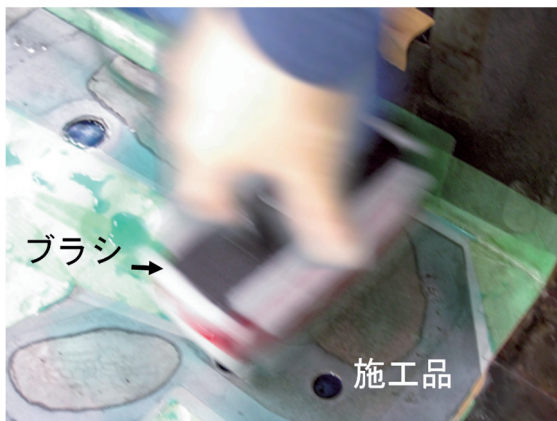


図6 現場でのブラシめっき操作

#### 3.2 ブラシめっき実験方法

実験室で小規模のブラシめっきを行うため何種類かのブラシを試作した。図6の現場で使われているブラシをそのまま小さくした直方体型のブラシも試作したが、ペン型ブラシの方が黒化しにくく安定的なめっき皮膜形成が容易であったことから、このブラシを評価用の試験体作製に用いた。電極部はS含有Niを長方形の小片（電極面積：3.92 cm<sup>2</sup>）に切断したうえで穴開けし、純Niの軸（φ10×105mm）に垂直に取り付けた。電極面積には軸（φ10mm）の面積も含んでいる。ブラシめっきを行った装置構成とブラシを図7に示す。

ビーカーの中のめっき液が、ポンプでブラシに供給され基材に注がれ、表面を流れた液は下のバットで受けられる。陰極（基材）はハルセル試験と同じ黄銅（67×100mm）を用い、露出面積が50×100mmになるよう一部をテープによりマスキングした。基材を現場と同じ低温に保つため、バットの下の水槽に氷を入れ、さらにアルミブロックをバット上に

置き、その上に基材を置いて下から冷却されるようにした。20℃程度の室温でこのような構成にすると基材表面は常に約10℃となった。またブラシの操作方法は図8のような軌跡での素早い往復運動とした。図では右方向の動きのみを示しているが、端から端までを3秒程度で擦り、電解中はブラシを止めず、左右の往復を繰り返した。ブラシめっき実験は、表3のめっき液ACT+Co(1/10)で加温なしにより0.75, 1.00, 1.25, 1.50Aの4段階の電流で実施した。それとともに比較のため、STDでめっき液温度を加温なし及びめっき液の入ったビーカーを恒温槽に入れ52℃に加温してブラシめっきを行った。すべてのブラシめっき操作で電解時間は5minで、めっき液の供給速度は29mL/minとした。

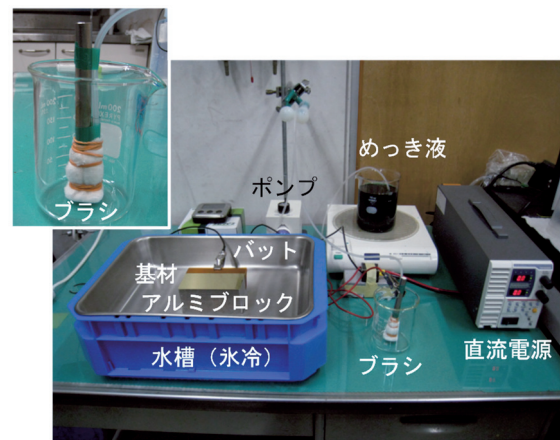


図7 ブラシめっきの装置構成とブラシ

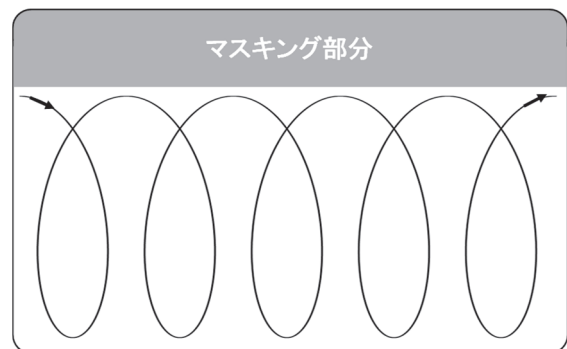


図8 試験体へのめっき時のブラシ操作方法

#### 3.3 ブラシめっき実験結果

STDめっき液の加温なしでのブラシめっきの結果を図9に示す。上は、電流値1.00A（電流密度：25.5 A/dm<sup>2</sup>）で下は0.75A（電流密度：19.1 A/dm<sup>2</sup>）のめっき後の状態である。電流値1.00Aではかなり黒化が生じたが、0.75Aではこの現象は生じなかった。前者はこのめっき液の室温付近の上限の電流密度を超えていたため黒化が生じたと考えられる。ただ上限を超えないような電流条件でも、ブラシを操作中に傾けるか止めると黒化しやすかった。これはブラシの接触面積が低下し一部に電流が集中することで、短時間だが上限を

超えるためと考えられる。この現象は直方体型のブラシでは、ペン型より生じやすかった。めっき液STDでの52℃への加温及びACT+Co(1/10)でのいずれの結果も、図9の0.75Aでの結果と外観的にはほとんど同様な状態であった。ただしACT+Co(1/10)での最大電流値1.50Aの条件は電流密度では38.3A/dm<sup>2</sup>となり表3からこのめっき液の上限の電流密度に近く、ごく一部に黒化が生じた。各条件でのめっき膜厚、

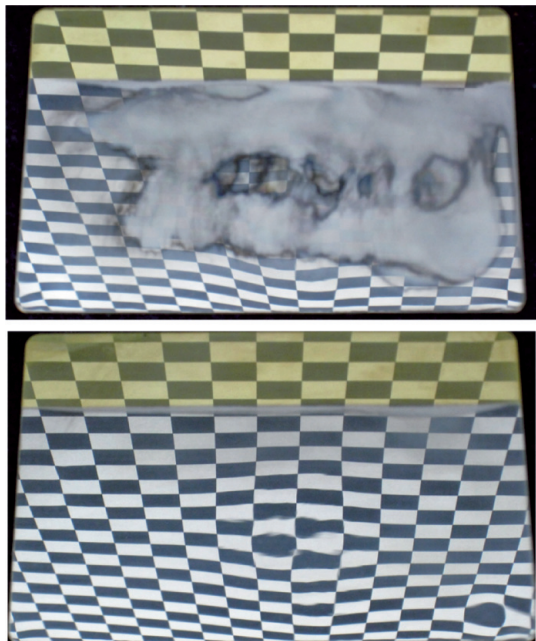


図9 STDめっき液の加温なしでのブラシめっき結果  
 上段：電流 1.00A (25.5A/dm<sup>2</sup>)  
 下段：電流 0.75A (19.1A/dm<sup>2</sup>)

表4 各めっき液と条件での膜厚とブラシめっき効率値

めっき液	電流密度・液温 (A/dm <sup>2</sup> )・(°C)	膜厚 (μm)	ブラシめっき 効率値	Ni (%)
STD	25.5・18	0.22	0.56	100
STD	19.1・18	0.35	0.90	100
STD	25.5・52	1.08	2.76	100
ACT+Co(1/10)	19.1・21	1.54	3.93	34.0
ACT+Co(1/10)	25.5・21	1.96	4.99	37.6
ACT+Co(1/10)	31.9・21	2.14	5.46	44.7
ACT+Co(1/10)	38.3・21	2.55	6.52	43.5

※共通条件：電解時間：5min、めっき液供給速度：29mL/min

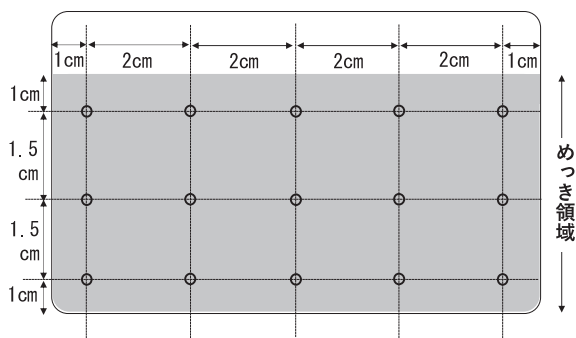


図10 ブラシめっき試験体の膜厚測定位置

式(6)から算出されるブラシめっき効率値及び蛍光X線分析で得られる皮膜中のNi含有率などを表4に示す。電流値はブラシの面積を用いて電流密度に換算している。なお、めっき膜厚は各所でばらつきがあるため、図10のような格子で区切った15点で測定し平均値とした。

### 3.4 ブラシめっき実験結果の考察

現場でのめっき液とほぼ同様な組成であるSTDでのブラシめっきでは、現場と同程度の電流密度25.5 A/dm<sup>2</sup>、めっき液温度52℃での加温条件でもブラシめっき効率値は2.76で、現場5.93の半分程度だった。これはめっき液組成の若干の違い、ブラシの構造とともに基材側が実験では黄銅であるが、実際の施工品はクロムモリブデン鋼であることなどが影響していると考えられる。さらに加温なしでは同じ電流密度でもこの効率値は大幅に低下し0.56であった。このめっき液を加温なしで10℃程度の施工品に利用すると、現場の10倍程度の時間を要すると推定され、実用的ではない。加温なしでは電流密度を少し低下させると、黒化しないためむしろ膜厚はやや増大した。

ACT+Co(1/10)めっき液では、加温しなくともSTDより大幅にブラシめっき効率値は向上した。電流密度が31.9 A/dm<sup>2</sup>で現場の効率値とほぼ同程度の5.46となり、38.3 A/dm<sup>2</sup>では6.52で現場を上回った。しかし直前の実験方法と結果で示したように、上限に近い高電流密度ではブラシの操作を少しでも傾ける、又は止めると黒化が生じやすくなるため、32 A/dm<sup>2</sup>程度にとどめるべきだろう。この電流密度でも加温せずに現場と同等のブラシめっき効率値が得られるため、皮膜の性能が確認できれば十分実用可能と考えられる。本開発では、このめっき液をブラシめっき用低温めっきの有力な候補として、次に述べる耐食性と硬さの評価を行った。

ACT+Co(1/10)めっき液では、電流密度の上昇とともに皮膜中のNiの含有率が高くなったが、32 A/dm<sup>2</sup>を超えるとNiは44%程度で飽和するとみられる。めっき液中のCoの量はNiの約1/10であるにもかかわらず、皮膜の組成はCoが50%以上であるため、使用時間とともにめっき液からはほぼ一方的にCo濃度が減少していくことになる。そのため、めっき操作時間による金属補給はCoのみの追加で済む可能性がある。これは実用上で有利な点と思われ、今後さらに検証したい。

## 4. ブラシめっきによるめっき皮膜の耐食性と硬さ

### 4.1 耐食性評価と結果

耐食性評価の試験体は、ACTめっき液1Lあたりにスルファミン酸Co溶液原液を100mL加えためっき液によりブラシめっき操作を行った。これは3.2節で示したACT+Co(1/10)よりも少しCoの添加率が大きい。ブラシとブラシの

操作方法は3.2節と同様である。電流は1.2A(31.9 A/dm<sup>2</sup>)とし10分間のブラシめっき操作を行った。このときのめっき膜厚は3.7 $\mu$ mでNi含有率は41%だった。この試験体を何も施していない黄銅基材とともに、複合サイクル試験の21サイクル(168時間)に供した。めっき試験体についてはめっき皮膜以外の箇所をテープでマスキングした。試験の1サイクルの詳細条件は以下のとおりである。

中性塩水噴霧(35°C, 2 H)－乾燥(60°C, 4 H)－湿潤(50°C, 100%RH, 2 H)

試験前後の各試験体の状態を図11に示す。試験後に黄銅基材は激しく腐食し、触知出来る程度の凹凸が表面に確認された。ブラシめっき試験体は表面に褐色や白色の変色が発生しているが、触知できる程度の凹凸は発生せず基材自体は保護されていた。

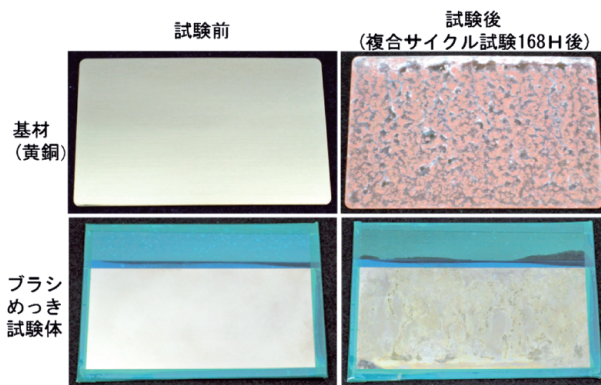


図 11 複合サイクル試験前後の基材とブラシめっき試験体

#### 4.2 硬さの評価と結果

硬さはピッカース硬度計により荷重10gfで測定した。試験体は、皮膜が薄いと真の硬さが得られないので、ブラシめっき操作を20分間行った。他の電解条件は、耐食性試験の試験体と同様である。このとき皮膜の厚さは6.8 $\mu$ mとなった。試験体の30箇所を測定した値の平均値は440HV0.01であった。

#### 4.3 めっき皮膜の耐食性と硬さの考察

開発で目指すめっき液による皮膜は装飾用途ではないため、腐食から基材が保護できれば表面の変色はそれほど問題とはならず、耐食性試験の結果から実用化に支障は無いと思われる。さらに高温耐食性も確認できれば現場でのブラシめっきに利用可能と考えられた。

硬さについて考察する。現場での実際の施工品はクロムモリブデン鋼で熱処理されていないため、一般的な硬さは約250HVとされており、めっき速度が速いCo含有皮膜でそれを上回る硬さを得ることができた。Ni単体の皮膜についても、ACTめっき液によりブラシめっきで5 $\mu$ 以上形成し硬さを測定した結果、約500HV0.01でCo合金皮膜よりむしろ

ろや高い値を示した。しかしCo含有皮膜の硬さ440HV0.01でも、実用上十分と考えられた。

## 5. 結論と展望

本開発では、加温による現場補修めっきと同等の電解析出速度を得ることが可能な、ブラシめっき用ニッケル低温めっき液の開発を目指し、以下の結果を得た。

- 1) 一般的なスルファミン酸Ni浴に酢酸ニッケルを添加した浴は、皮膜が金属状態で析出できる上限の電流密度が28 A/dm<sup>2</sup>まで増大するとともにpHの低下も緩和された。
- 2) それぞれ液にNiに対し絶対量で約1/10のCoをスルファミン酸Coとして添加すると、さらに上限の電流密度が増大するとともに、無添加と比較し同じ電流密度でもめっき析出速度( $\mu$ m/min)も向上した。
- 3) 現場でブラシめっきを施す効率と実験室での効率を定量的に比較するため、ブラシめっき「効率値」Kを定義し、この現場での代表的な値に対し、酢酸NiとCoを添加しためっき液では、加温しなくともブラシめっき操作において同程度の値が得られた。
- 4) このめっき液中のCoの量はNiの1/10であるにもかかわらず、形成される皮膜の組成はCoが50%以上であるため、使用時間とともにめっき液からはほぼ一方的にCo濃度が減少することから、めっき操作時間による金属補給はCoのみの追加で済む可能性がある。
- 5) このめっき液で形成された皮膜は、複合サイクル試験21サイクル(168時間)により耐食性が確認され、硬さはピッカース硬度で440HV0.01であり実用上十分と考えられた。

通常のスルファミン酸Ni浴を改良したいずれの浴も、槽めっきも含めて低温での工業的利用の可能性はある。酢酸NiとCoの添加浴を中心にブラシめっきへの実用化のため、高温での耐食性などを含め課題と利点についてさらに検証する予定である。

## 参考文献

- 1) 小岩仁子；表面技術，Vol.67，No.4，p.206(2016)
- 2) F. Conlin；US Patent No.1545942(1925)
- 3) 小岩仁子，山本 渡；表面技術，Vol.63，No.8，p.490(2012)
- 4) 関東学院大学 材料表面工学研究所；めっき大全，日刊工業新聞社，p.195(2017)

