

-論文-

ダイキャスト (ADC12) 材上へのNi-P無電解めっきの作製

近畿大学 理工学部 藤野 隆 由*

1. 緒言

ADC12材はAl-Si-Cu系の合金でCuが1.5～3.5%、Siが9.6～12.0%で残部がAlである。この合金は、砂型・金型用のAC4Bに相当する合金で多量のSi添加で铸造性を改善し、Cuの添加で強度を高めた合金であり、ダイキャスト用合金の中で特性を総合して見た場合、铸造性に優れた高力合金として位置づけられており、その用途は広く、使用量も多い。特に自動車エンジン部品や電気機器部品におけるシェアが高い。

ADC12材は、添加元素の影響で耐食性が著しく悪いことから一般的には、化成処理や陽極酸化、めっきなどによる耐食性の改善が行われている。さらに、めっきは2種類に分けることができ、電気めっきと無電解めっきがある。しかし、電着塗装は耐摩耗性に劣り、陽極酸化は均一な膜厚が得られないなどの課題がある。また、化成処理は耐食性に劣るなど、それぞれ欠点がある。しかし、Siに代表される元素の影響により、十分な耐食性を付与できる技術が少なく塗装に依るところが現状である。そこで、密着性とアルミニウム合金の添加元素に起因する皮膜欠陥の解消を行い、高い耐食性を有する表面処理プロセスを確立すれば、自動車部品や家電製品、放熱部品等の製品寿命を向上させることが期待できる。

2. 実験

2.1. 試薬

塩酸 (和光純薬工業(株)製、特級 質量分率 37%)
メタノール (関東化学(株)製 特級)
硫酸 (和光純薬工業(株)製 特級 質量分率 98%)
硝酸 (和光純薬工業(株)製 特級 質量分率 60%)
塩化カリウム (和光純薬工業(株)製 特級)
硝酸銀 (和光純薬工業(株)製 特級)
フッ化ナトリウム (関東化学(株)製 特級)
フッ化水素酸 (和光純薬工業(株)製 特級 質量分率 48%)

2.2. 装置

ウォーターバス (アズワン(株)製、TOB-1)
温度調整器 (アズワン(株)製、temperature controller DP-3)
超音波洗浄器 (BLANSON製、B1200)
マークス型高周波グロー放電発光表面分析装置 ((株)堀場製作所製、GD-Profler 2)
表面粗さ測定機 ((株)小坂研究所製、SE300)

*大阪府東大阪市小若江3-4-1

—論文—

表面形状測定器 (日本真空技術(株)製、Dektak³)

薄膜 X 線回折装置 (理学電機(株)製、RINT2000 型)

Pt、C 蒸着装置 ((株)日立ハイテク製、E1010, CARBON COATING UNIT)

2.3 実験方法

2.3.1 前処理

試験片には、ADC12 材(2 × 1.5cm)を用いた。表面活性化処理として、常温でメタノールに3分浸漬し、超音波洗浄器で洗浄した。次に、323K の 1M 水酸化ナトリウムに1分浸漬させ、表面脱脂を行った後、イオン交換水でよく基板を洗浄した。続いて 293K の 1M 硝酸溶液に1分浸漬させ ADC12 に含まれる Cu の除去および自然酸化膜などのスマット除去を行ったのちイオン交換水でよく基板を洗浄した。

2.3.2 Si エッチング処理

ADC12 材を 0.1M フッ化ナトリウムと 0.01M 硝酸銀を混合した溶液または 0.1M フッ化水素酸と 0.01M 硝酸銀に浸漬しシリコンのエッジングおよび銀粒子の析出を行った後、よく洗浄した。

2.3.3 ジンケート処理(亜鉛置換めっき)

難めっき材の前処理として、常用される ADC12 材上へジンケート処理を行った。ジンケート処理浴は 1M 酸化亜鉛、10M 水酸化ナトリウム、0.03M ロッシュェル塩(酒石酸カリウムナトリウム)、0.01M 塩化鉄(Ⅲ)、pH12.0 とし、この浴に常温下で 30 秒間浸漬した後、よく洗浄した。

2.3.4 無電解 Ni-P めっき処理

無電解 Ni-P めっき溶液の温度が 363K ~ 365K になるように調整し、試験片を治具に装着し、30 分間めっきを行った。この時、めっき液を入れるビーカーの壁面や底面にはニッケルの析出を防ぐため、試験片を触れさせないように設置した。

2.3.5 SEM によるめっき表面観察および EDX による元素マッピング

ADC12 材およびめっき膜の表面状態を調べるため走査型電子顕微鏡(株)日立製作所製、S-3000 型)により、観察を行った。さらに EDX により、それぞれの表面の元素マッピングを行った。また、チャージアップにより表面または断面の観察が困難な場合は、10nm 程度の白金-パラジウムを蒸着して観察した。

2.3.6 GD-OES による深さ方向分析

作製しためっき膜をマーカス型高周波グロー放電発光表面分析装置((株)堀場製作所製、GD-Profiler 2)によって深さ方向を行った。尚、スパッタ痕の深さは表面粗さ測定機を用いて測定した。

2.3.7 薄膜 X 線回折(XRD)

作製しためっき皮膜を X 線回折装置(理学電機(株)製、RINT2000 型)にて、管球 CuK α 線、40 k V、100 mA、アングル範囲 5° ~ 85° の測定条件で測定した。

—論文—

2.3.8 密着性試験 (JIS8504 に準拠)

作製しためっき膜およびそれぞれの条件で加熱処理しためっき膜にカッターナイフの刃を用いて、約2mm 間隔で縦横に素地まで達するように傷を入れ、この上に12mm のテープ気泡が入らないようにめっき面に貼りつけ、その後1分押しつけてから真上の方向に強く引き剥がした。この時めっき膜少しでも剥がれた場合はめっき膜密着不良とみなし、剥がれない場合は密着良好とした。

2.3.9 耐食性試験

めっき膜の耐食性を評価するために50℃の人工海水に5日間浸漬させた。

2.3.10 腐食電位測定

作製しためっき板の分極特性を調べるために腐食電位を測定した。また比較対象としてNi基板を用いた。

3. 結果および考察

3.1 SEM と EDX によるめっき表面観察結果

母材であるADC12のSEM写真をFig.1、前処理を行った試験片のSEM写真をFig.2、EDXによる元素マッピング(赤はAl、緑はSi)をFig.3に示した。本誌はカラー写真ではなく、グレー写真のため明瞭には評価できなかった。

前処理の水酸化ナトリウムによってADC12のSiの部分が残らずに残留しAlだけが溶解していた。同様に、エッチング浸漬時間1分および2分間の処理を行った後のSEM観察とEDXによる元素マッピング(赤はAl、緑はSi)、さらに、Ag分布のEDX写真を取得することで評価した。

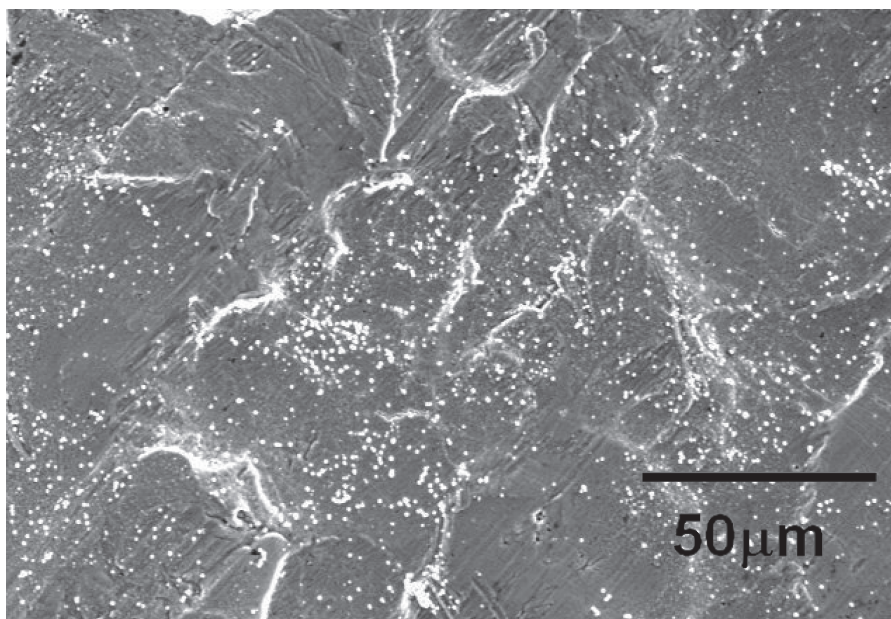


Fig.1 SEM image of ADC12

—論文—

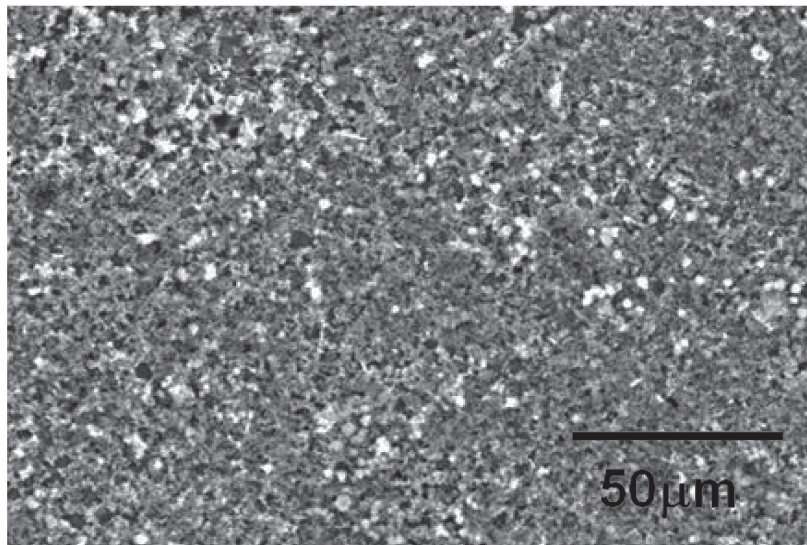


Fig.2 SEM image of ADC12 after pretreatment

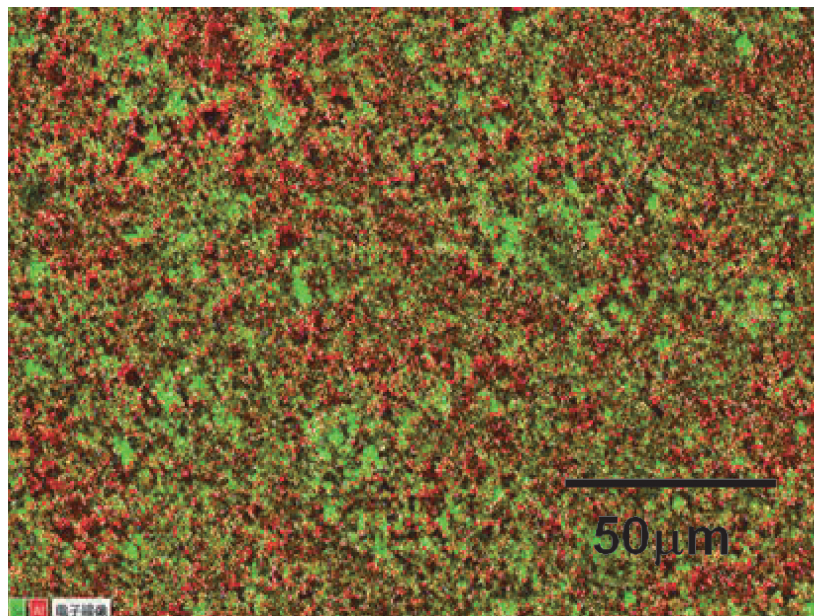


Fig.3 Mapping of elements on ADC12 by EDX

その結果、ジケート後のSEM写真とEDXによる元素分布を見比べると、Siエッチングを行った場合、Znがよく付いているのに比べて、Siエッチングをしていない場合はZnが付きにくい事が分かった。また、AgがSi上に分布していることも明確になった。しかもAgが付着している箇所には、Znが付くのを阻害している事もわかった。

—論文—

Fig.4にSi エッチング処理なしで30分めっきしたもの、Fig.5にSi エッチングを1分した後に、30分間めっきしたもの、Fig.6にSi エッチングを2分した後に、30分間めっきしたものを示した。

その結果、いずれもピンホールやクラックが少なく、金属光沢を有するめっきが作製できたが、Si エッチングを1分行ったものが最もピンホールが少なかった。その理由としてはエッチング時間が長すぎるとAgの析出量が多くなり、Zn付着量が減少するためと考えられる。

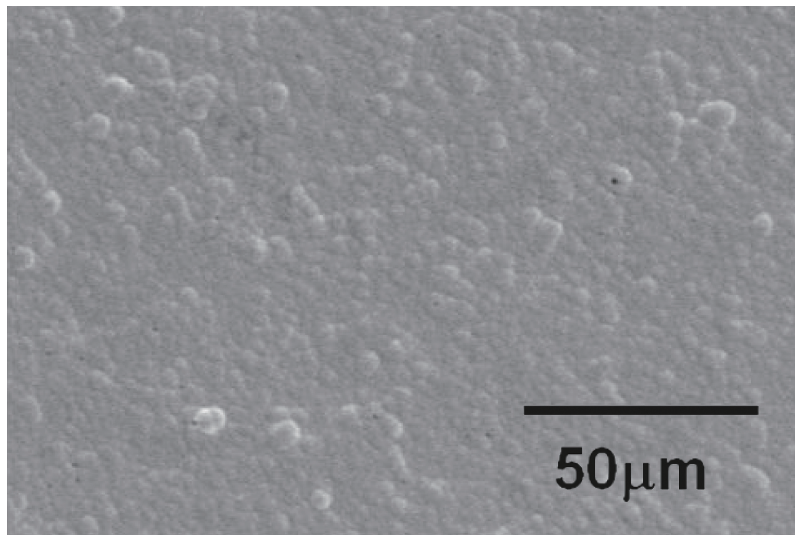


Fig.4 SEM image of Ni-P plating without etching

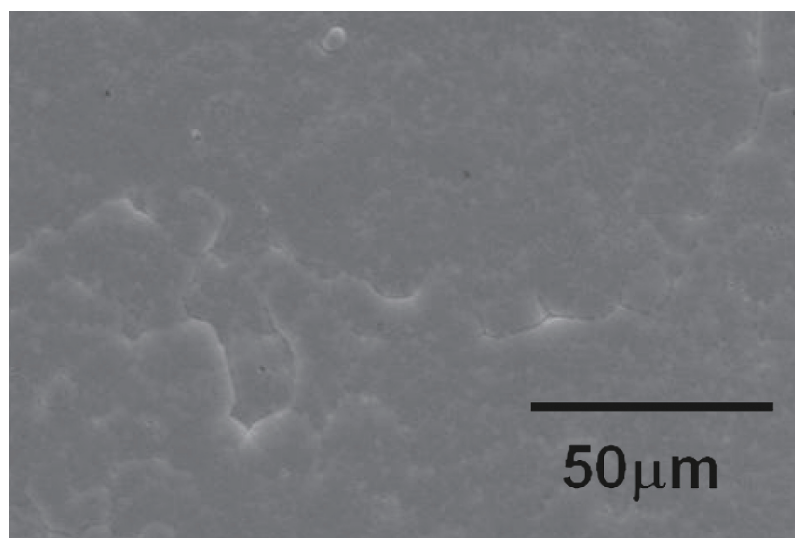


Fig.5 SEM image of Ni-P plating with etching at 1 min.

—論文—

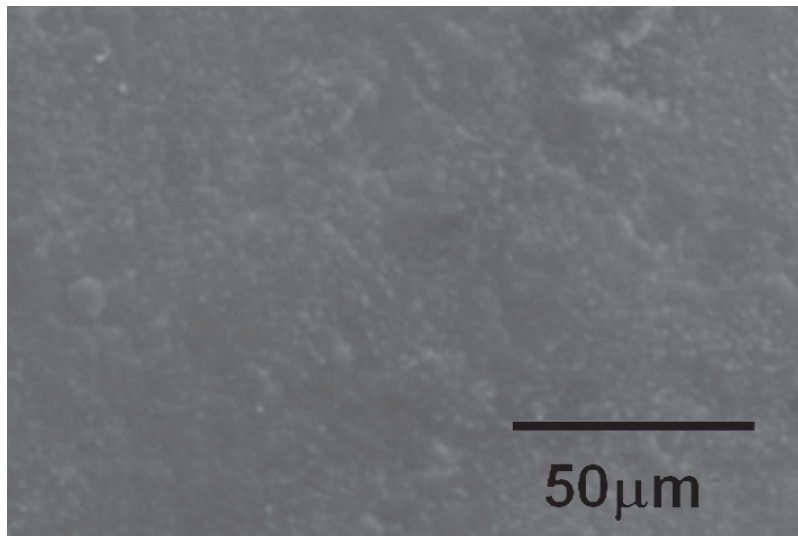


Fig.6 SEM image of Ni-P plating with etching at 2 min.

3.2 GD-OES によるめっき膜の深さ方向分析

マークス型高周波グロー放電発光表面分析装置(GD-OES)を用いて Si エッチングなしのめっき膜、Si エッチング 1 分したものの深さ方向分析を行った結果を Fig.7 と Fig.8 に示した。

Si エッチングなしのめっき膜の膜厚約 10 μm で Si エッチング 1 分のめっき膜の膜厚は約 8 μm で、Si エッチングをしない方が、めっき膜の成長反応が速い事が分かった。さらに Si エッチングをしているものは、界面に Ag が分布析出している事も Fig.8 から分かった。また、Si エッチングをすると表面が粗くなったので、光沢が失われたと考えられる。

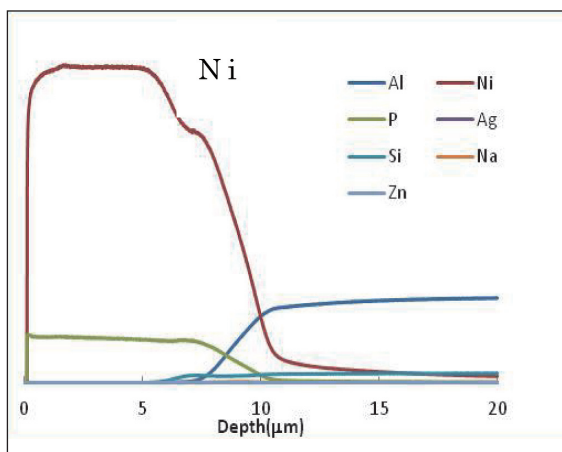


Fig.7 Depth profiles without etching

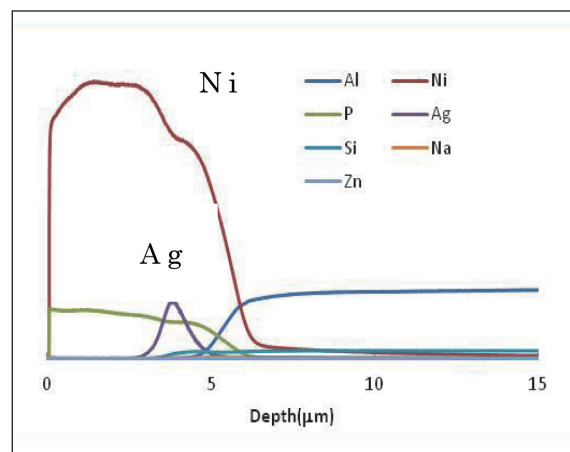


Fig.8 Depth profiles with etching at 1 min.

3.3 薄膜 X 線回折結果 (XRD)

作製しためっき膜の X 線回折結果を Fig.9 に示した。

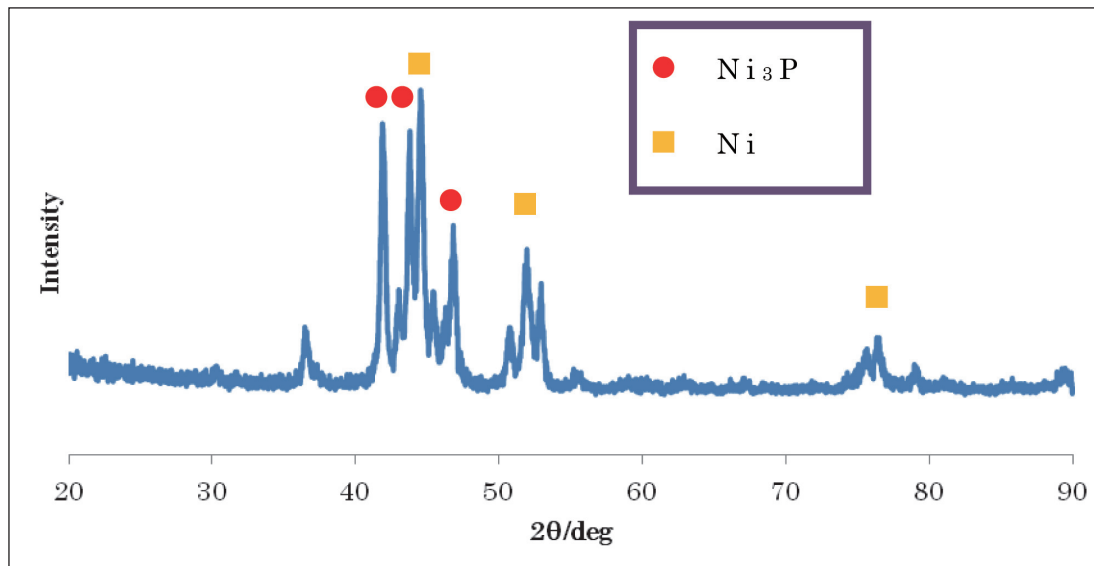


Fig.9 X-ray diffraction patterns of Ni-P plating

本法による無電解 Ni-P めっき膜は、Ni と Ni₃P の回折ピークが確認でき、コンポジット結晶が形成されることがわかった。

3.4 密着性試験 (JIS8504 に準拠)

100℃の熱水に1時間浸漬した Si エッチングなしのめっき膜と Si エッチング1分間のめっき膜の密着試験を行った。

その結果、Si エッチングの有無に係らず、めっき膜と母材は高い密着性を示した。

3.5 耐腐食性試験

めっき膜の耐食性を測定するために 50℃の人工海水に5日間浸漬し観察した。Si エッチングなしの場合に比べてエッチングを1分間行っためっき膜が高い耐食性を示した。耐食性の劣る理由としては、エッチングを行わないと Si の部分にめっき成長核 (Ag) がないので微細なピンホールが形成されている事に起因すると考えられる。

3.6 腐食電位測定

作製しためっき片の分極特性を調べるために腐食電位を測定した。比較対象として Ni 基板を用いた。腐食電位を調べる溶液としては酸性側として硫酸 0.1M、塩基性側としては水酸化ナトリウム 0.1M とした。0.1M 硫酸中での ADC12 上にめっきを施したものと Ni 基板の腐食電位を測定し、Fig.10 に示した。

ADC12 に Ni めっきを施したものを水酸化ナトリウム 0.1M の腐食電位を測定したのと Ni 基板を水酸化ナトリウム 0.1M の腐食電位を測定したものを Fig.26 に示した。

—論文—

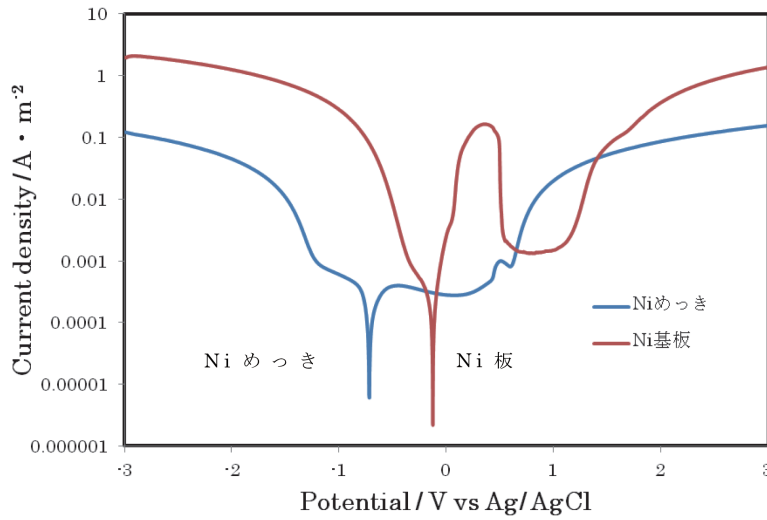


Fig.10 Results of corrosion potential (0.1M H₂SO₄)

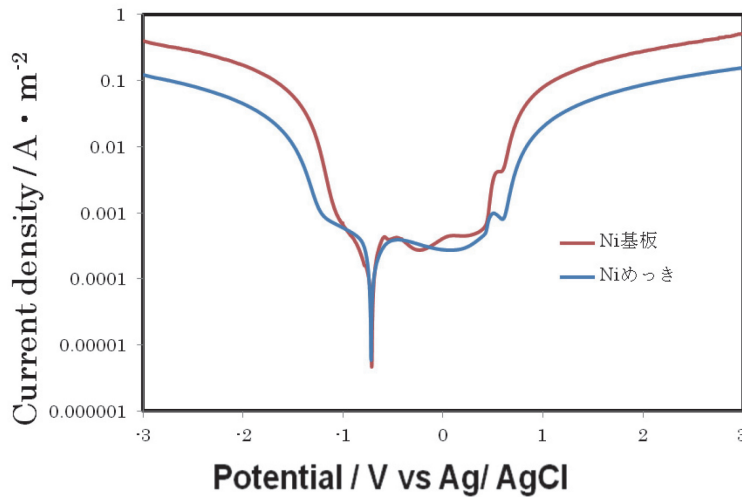


Fig.11 Results of corrosion potential (0.1M NaOH)

Fig.10 から Ni 基板の方が 0V に近いのに対して、Ni めっき片は -0.7V と、Ni めっき片の方が、硫酸に対する耐食性に劣っている事が判明した。一方、Fig.11 から水酸化ナトリウムに対する耐食性は、いずれも -0.8V と同程度であることがわかった。

4. 結 言

ADC12 材上への Ni-P 無電解めっきの作製に関する研究を行った結果、以下のような結論が得られた。

- ① ADC12 は Si エッチングなしでも光沢性および密着性は得られるが、耐食性が Si エッチングをしないものに比べて劣ることが分かり、Si エッチングを 1 分間することで密着性、耐食性に優れためっきが得られた。
- ② EDX の結果から Si エッチングを 1 分間行うことで Si 部位に Ag が析出し、SEM 像から微細なピンホールが見られなくなった。

以 上