

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-52984
(P2017-52984A)

(43) 公開日 平成29年3月16日(2017.3.16)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
C25D	7/00	(2006.01)	C25D	7/00	Z	2B104		
A01K	61/00	(2017.01)	A01K	61/00	Z	4K022		
C23C	18/31	(2006.01)	C23C	18/31	A	4K024		
C23C	18/36	(2006.01)	C23C	18/36				

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2015-176398 (P2015-176398)
(22) 出願日 平成27年9月8日(2015.9.8)

(出願人による申告)平成25年度~平成27年度、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「地熱発電技術研究開発/低温域の地熱資源有効活用のための小型バイナリー発電システムの開発/炭酸カルシウムスケール付着を抑制する鋼の表面改質技術の開発」に係る共同研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 504196300
国立大学法人東京海洋大学
東京都港区港南4丁目5番7号
(71) 出願人 593213308
株式会社黒坂鍍金工業所
東京都大田区山王四丁目15番15号
(74) 代理人 110002000
特許業務法人栄光特許事務所
(72) 発明者 盛田 元彰
東京都江東区越中島二丁目1番6号 国立
大学法人東京海洋大学内
(72) 発明者 橋本 凌平
東京都江東区越中島二丁目1番6号 国立
大学法人東京海洋大学内

最終頁に続く

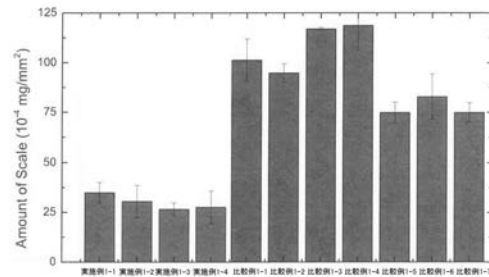
(54) 【発明の名称】 Ni-Pめっき皮膜及びスケール又は固着動物の付着を抑制する方法

(57) 【要約】

【課題】スケールや炭酸カルシウムを含む殻を持つ固着動物の付着抑制効果あるいは防除性に優れ、かつ環境への負荷が少なく、ヒトや動植物への安全性に優れためっき皮膜を提供する。

【解決手段】リンを含有するNi-Pめっき皮膜であって、前記Ni-Pめっき皮膜は非晶質であり、かつ欠陥による基材の露出がないことを特徴とするNi-Pめっき皮膜。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

リンを含有する Ni - P めっき皮膜であって、
前記 Ni - P めっき皮膜は非晶質であり、かつ欠陥による基材の露出がないことを特徴とする Ni - P めっき皮膜。

【請求項 2】

さらに W、又は Sn 及び Zn の少なくともいずれか一方を含む請求項 1 に記載の Ni - P めっき皮膜。

【請求項 3】

前記 W の含有量が 3 ~ 10 重量%、または前記 Sn 及び Zn の合計の含有量が 3 ~ 15 重量%である請求項 2 に記載の Ni - P めっき皮膜。 10

【請求項 4】

前記リンの含有量が 10 重量%以上 20 重量%以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の Ni - P めっき皮膜。

【請求項 5】

前記 Ni - P めっき皮膜が複数層である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の Ni - P めっき皮膜。

【請求項 6】

熱交換器、配管、殻、養殖用基盤、水中構造物、漁網又は船底の表面に施されたことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の Ni - P めっき皮膜。 20

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の Ni - P めっき皮膜を表面に形成することによりスケール又は炭酸カルシウムを含む殻を持つ固着動物の付着を抑制する方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、ピンホールや割れといった欠陥による基材の露出がない Ni - P めっき皮膜に関する。また、該 Ni - P めっき皮膜を用いたスケール又は炭酸カルシウムを含む殻を持つ固着動物の付着を抑制する方法にも関する。

【背景技術】

30

【0002】

従来、地熱発電や温泉等で使用される熱交換器や配管の表面には、スケールと呼ばれるカルシウム、マグネシウム、シリカ等を主成分とする物質が堆積することが知られている。また、河川、湖沼、海洋等に設置された取水・排水用の配管や水中に固定された構造物（水中構造物）の表面に、種々の固着生物が付着することが知られている。

【0003】

これらスケールや固着生物の付着は、熱交換器の効率低下や配管の目詰まり、水中構造物の劣化等の原因となる。

【0004】

そこで該スケールや固着生物を除去するために、酸などの薬品によって溶かす方法や高圧水で洗浄する方法が行われていた。 40

しかしながら、高圧水による洗浄では洗浄能力が十分ではないことから、種々の方法が検討されている。

例えば特許文献 1 には圧縮空気を吹き出し、バブルによる衝撃によりスケールを除去する方法が開示されている。また特許文献 2 には、薬液によりプレート式熱交換器を洗浄する装置が開示されている。特許文献 3 には、船底、水中構造物などに適用可能な防汚塗料としてオルガノポリシロキサン系防汚性複合塗膜を用いることが開示されている。

【0005】

一方、めっきは自動車や電気製品、それらの部品等の表面に施され、耐食性やハンダ付け性の向上、ウイスキー発生の抑制、装飾効果等、様々な目的で使用されている（特許文 50

献 4 及び 5)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開平 10 - 267592 号公報

【特許文献 2】特開 2015 - 031458 号公報

【特許文献 3】特開 2010 - 270339 号公報

【特許文献 4】特開 2009 - 149958 号公報

【特許文献 5】特開 2005 - 146304 号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら特許文献 1 に記載の方法では、スケールに対する十分な洗浄効果を得ることは困難と考えられ、これまでに実用化された事例は報告されていない。特許文献 2 に記載の薬液を用いた方法の場合、水質を改質するために環境汚染が懸念され、また薬液による処理の後に再度配管等を洗浄する必要がある等、装置の運転を休止する必要がある。特許文献 3 に記載の塗膜は防汚剤を実質上含有せず環境に配慮されているものの、より環境負荷の小さい、スケール等の付着を抑制する方法が望まれていた。

【0008】

本発明は上記実情に鑑みてなされてものであり、スケールや炭酸カルシウムを含む殻を持つ固着動物の付着抑制効果に優れ、かつ環境への負荷が少なく、ヒトや動植物への安全性に優れためっき皮膜と、当該めっき皮膜を用いたスケール又は該固着動物の付着を抑制する方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、リンを含有した非晶質の Ni - P めっき処理を施すことにより、スケールや炭酸カルシウムを含む殻を持つ固着動物の付着が抑制できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、上記課題を解決するものであり、下記 [1] ~ [7] に関するものである。

30

[1] リンを含有する Ni - P めっき皮膜であって、

前記 Ni - P めっき皮膜は非晶質であり、かつ欠陥による基材の露出がないことを特徴とする Ni - P めっき皮膜。

[2] さらに W、又は Sn 及び Zn の少なくともいずれか一方を含む前記 [1] に記載の Ni - P めっき皮膜。

[3] 前記 W の含有量が 3 ~ 10 重量%、または前記 Sn 及び Zn の合計の含有量が 3 ~ 15 重量%である前記 [2] に記載の Ni - P めっき皮膜。

[4] 前記リンの含有量が 10 重量%以上 20 重量%以下である前記 [1] ~ [3] のいずれか 1 に記載の Ni - P めっき皮膜。

[5] 前記 Ni - P めっき皮膜が複数層である前記 [1] ~ [4] のいずれか 1 に記載の Ni - P めっき皮膜。

40

[6] 熱交換器、配管、殻、養殖用基盤、水中構造物、漁網又は船底の表面に施されたことを特徴とする前記 [1] ~ [5] のいずれか 1 に記載の Ni - P めっき皮膜。

[7] 前記 [1] ~ [6] のいずれか 1 に記載の Ni - P めっき皮膜を表面に形成することによりスケール又は炭酸カルシウムを含む殻を持つ固着動物の付着を抑制する方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、環境への負荷が少なく、熱交換器、配管、殻、養殖用基盤、水中構造物、漁網又は船底等といった、スケールや炭酸カルシウムを含む殻を持つ固着動物が付着する対象物に、該スケールや固着動物が付着することを効果的に抑制することができる。

50

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、実施例1における、非晶質のNi-Pめっき皮膜の有無によるスケール付着加速試験の結果を示すグラフである。

【図2】図2は、実施例2における、Ni-Pめっき皮膜の結晶性の違いによるスケール付着加速試験の結果を示すグラフである。

【図3】図3(A)は、実施例2-3における非晶質Ni-8%Pめっき皮膜のXRDパターンであり、図3(B)は、比較例2-3における結晶Ni-8%Pめっき皮膜のXRDパターンである。

【図4】図4は、実施例3における、基材とめっき皮膜の間に設けられた下地組成の違いによるスケール付着加速試験の結果を示すグラフである。

10

【発明を実施するための形態】

【0012】

<Ni-Pめっき皮膜>

本発明に係るNi-Pめっき皮膜はリンを含有し、非晶質で、かつ、欠陥による基材の露出がないことを特徴とする。

【0013】

Ni-Pめっき皮膜に含まれるリン(P)の含有量はスケール又は炭酸カルシウムを含む殻を持つ固着動物(以下、単に「固着動物」と称する。)の付着を抑制する点から1重量%以上が好ましく、5重量%以上がより好ましく、8重量%以上がさらに好ましく、10重量%以上が特に好ましい。また、上限は電着特性の点から20重量%以下が好ましく、18重量%以下がより好ましく、14重量%以下がさらに好ましい。

20

【0014】

めっき皮膜にPを含むことによりめっき材からPが溶出し、リン酸を形成する。形成されたリン酸は炭酸系・シリカ系の酸化物のインヒビターとして効果を発揮することから、スケール又は固着動物の付着が抑制できるものと考えられる。

【0015】

Ni-Pめっき皮膜には、Ni及びP以外に、W、又はSn及びZnの少なくともいずれか一方を含むことにより、めっき皮膜の耐食性をコントロールできることから好ましい。

30

すなわちWを含有することでめっき皮膜の耐食性を向上することができ、一方Sn及びZnの少なくともいずれか一方を含有することでめっき皮膜の耐食性を下げ、電着しやすくすることができる。

【0016】

Wは耐食性を向上することから3重量%以上含有することが好ましく、4重量%以上がより好ましい。一方、W含有量が多すぎると耐食性が高くなりすぎて電着しにくくなることから、上限の含有量は10重量%以下が好ましく、6重量%以下がより好ましい。

【0017】

Sn及びZnはめっき皮膜を電着しやすくすることから、合計で3重量%以上含有することが好ましく、6重量%以上がより好ましい。一方、Sn及び/又はZnの含有量が多すぎると耐食性が低くなり過ぎることから、上限の含有量は合計で15重量%以下が好ましく、10重量%以下がより好ましい。

40

【0018】

本発明に係るNi-Pめっき皮膜は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記以外の元素を含んでいてもよい。上記以外の元素としては、例えばPb、Bi、S等が挙げられる。

上記以外の元素の含有量は合計で50~500重量ppmが好ましく、100~200重量ppmがより好ましい。なお、残部はNi及び不可避不純物である。

【0019】

Ni-Pめっき皮膜を構成する組成(元素の種類及び含有量)は、後述するめっき液(

50

電解液)の金属イオン M^+ を変化させることによって調整することができる。また、めっき皮膜の組成はエネルギー分散型X線(EDS)分析、電子線マイクロアナライザ(EPMA)分析等によって測定することができる。

【0020】

Ni-Pめっき皮膜はスケール又は固着動物の付着を抑制する点から非晶質である必要がある。これは結晶性が高いと耐食性が向上し、めっき成分の溶出によるスケール付着抑制が促進されるためと考えられる。

皮膜の結晶性はX線回折測定(XRD)でNiのピークがブロードであることにより確認することができる。Niのピークが基材の構成元素(例えば鉄)のピークと重なる場合には、ピークの裾部分がブロードであることで確認することができる。

10

【0021】

本発明において、Ni-Pめっき皮膜における欠陥とは、ピンホールや割れのうち、基材まで達して基材が露出するものを意味する。

ピンホールとは、めっき皮膜表面からめっきを施している基材まで達する微細孔のことを言い、直径1mm以上の細孔を意味する。本発明においてピンホールがないとは、該ピンホールが面積 1cm^2 当たり1個未満であることを言う。該ピンホールは面積 1cm^2 当たり0.5個未満がより好ましく、まったく存在しないことがさらに好ましい。

【0022】

欠陥の有無は、基材の種類に関わらず原子間力顕微鏡(AFM)や走査型電子顕微鏡(SEM)により直接観察することができる。

20

【0023】

また、基材に鉄や銅が含まれる場合には、前記直接観察と共に、または直接観察に代えて、めっきを施した基材に対して、基材のFeやCuに反応して着色する染色剤を染みこませた紙を貼り付け、該紙が呈色したか否かで欠陥の有無や、欠陥の面積割合、単位面積当たりのピンホールの個数等を確認することができる。

【0024】

基材にFeが含まれる場合には、染色剤として例えばフェリシアン化カリウム、フェロシアン化カリウム、塩化ナトリウムの混合溶液等を用いることができる。基材にCuが含まれる場合にも同様の染色剤を用いることができる。色の変化としては例えば、Feは青色、Cuは褐色を呈する。

30

【0025】

Ni-Pめっき皮膜に基材が露出する欠陥があると、めっき処理を行っても、元の基材の影響を受けやすくなる。その結果、鉄や銅といった腐食性成分が基材に含まれる場合、欠陥部分からの腐食の影響が大きくなる等し、本発明に係るNi-Pめっき皮膜による効果が小さくなる。

【0026】

また、ガラスやプラスチックといった非腐食性の基材を用いた場合であっても、めっき皮膜に欠陥があると酸化物同士の縮合反応、重合反応、および/またはファンデルワールス力による付着が促進されるおそれがある。

【0027】

Ni-Pめっき皮膜の好ましい膜厚は、該めっき皮膜を形成する基材の用途によって異なる。例えば熱交換器や配管にめっき処理を施す場合には、基材としてFeやCuが用いられることが多く、その場合、基材の影響がなくなる点及び欠陥の形成をより抑制する点から、Ni-Pめっき皮膜の膜厚は $2\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。また、上限は寸法精度の点から $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

40

Ni-Pめっきの膜厚は蛍光エックス線膜厚測定器により測定することができる。また、めっき断面をSEM等により観察することにより測定できる。

【0028】

Ni-Pめっき皮膜は複数層形成されていてもよい。すなわち、めっきを施す基材に対

50

して複数回に渡って本発明におけるめっき処理を行ってもよい。組成の異なるめっき皮膜を複数層形成することにより、欠陥の形成をより防ぐことができる。また、各めっき皮膜の特性を備えた相乗効果が期待される。

例えば、Ni-Pめっき皮膜の上にWを含むNi-W-Pめっき皮膜を形成すると、Ni-Pめっき皮膜によるスケールや固着動物の付着抑制という効果に加えて、Wによる耐食性向上の効果といった相乗効果が期待される。

なお、Ni-Pめっき皮膜が複数層である場合、該複数層の合計の膜厚が上記範囲であることが好ましいが、最表層のめっき皮膜の厚みが2 μm以上であることがより好ましい。

【0029】

10

またNi-Pめっき皮膜が単層である場合には、基材の上に本発明に係るめっき皮膜以外のめっき処理を施して下地とし、その上に本発明に係るNi-Pめっき皮膜を形成してもよい。そのような下地用のめっきとしては、Cuめっき、Niめっき、Znめっき、表面活性化処理、浸硫処理などが挙げられる。

下地を設けることにより基材の腐食が抑制され、スケールや固着動物の付着の抑制といった本発明に係るNi-Pめっき皮膜による効果をより顕著なものとすることができる。

【0030】

Ni-Pめっき処理を施す基材の成分は特に限定されないが、例えば鉄合金（鋼材）が一般的に用いられる。鋼材として、例えば、Cu鋼、Cr鋼、Ni鋼、ステンレス鋼などが挙げられる。めっき剥離時の安全性が求められる部位においては、耐食性やエロージョン・コロージョンに優れる基材を用いる。なお、エロージョンとは機械的な浸食作用を意味し、コロージョンとは電気化学的な腐食を意味する。

20

また、基材は金属に限られず、例えばプラスチックやガラス等の基材を用いてもよく、シリカ系スケールやカルシウム系スケール、固着動物等が付着しやすい基材であれば特に限定されない。

【0031】

具体的な基材としては、熱交換器、配管、殻、養殖用基盤、水中構造物、漁網、船底等が挙げられる。水中構造物としては、浮子やフェンス等の養殖基材、発電所の取水・排水パイプ、係留索、水中に設置された櫓や橋の脚部等が挙げられる。

これら基材の表面に本発明に係るNi-Pめっき皮膜を形成する。

30

【0032】

本明細書においてスケールとは表面に析出する薄層上の固体沈殿物のうち、カルシウム及び/またはケイ素を含むカルシウム（Ca）系スケール及びシリカ（Si）系スケールのことを言う。Ca系スケール、Si系スケールには、それらの酸化物や硫化物等の化合物、それらの混合物等が含まれる。

具体的には炭酸カルシウム、ケイ酸、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム等が挙げられる。中でも本発明に係るNi-Pめっき皮膜は炭酸カルシウムを主成分とするスケールに対してより効果的である。ここで主成分とは、付着したスケールの中で最も体積率あるいは重量率が高いことを意味する。

【0033】

40

例えば地熱発電用や温泉等に用いられる熱交換器や配管には主に水由来のスケールが付着する。これは主成分を炭酸カルシウムとするスケールである。該スケールが付着すると、配管の目詰まりや、流量低下による伝熱効率の低下が生じる。また、スケールは硬質な物質のため、運転を休止して削り取る、たたき割るといった除去作業は非常に重労働となる。それに対し、本発明に係るNi-Pめっき被膜を熱交換器や配管表面に施すことにより、スケール付着そのものを抑制することができる。

【0034】

炭酸カルシウムを含む殻を持つ固着動物としては、フジツボ類、カキ、イガイ、ムラサキガイ、ゴカイ、コケムシ類、カイメン類、ホヤ等が挙げられる。

【0035】

50

例えばフジツボ等の固着動物が船底に付着すると船全体の表面粗度が増加し、船速の低下、燃費の拡大などを招くことがある。また、固着動物が殻や養殖用基盤表面に付着すると潮通しが悪くなり、成長を鈍らせたり斃死させてしまう場合がある。さらには、水中構造物である発電所の取水・排水パイプに付着して取水・排水の妨げとなる場合もある。

それに対し、本発明に係るNi-Pめっき皮膜を表面に形成することにより、環境汚染を引き起こすことなく、固着動物の付着を抑制することができる。

【0036】

<Ni-Pめっき皮膜の形成方法>

本発明に係るNi-Pめっき皮膜は、基材が鉄合金（鋼材）等の金属、ガラス、プラスチックに関わらず、無電解めっきにて形成することが好ましい。無電解めっきとは、溶液（めっき液）中に存在する還元剤と金属イオンとの電気化学反応を利用した化学めっき法である。

めっき液には還元剤、金属塩、錯化剤等が含まれる。

【0037】

めっき液に含まれる還元剤として、リンを含有する水溶液であればよく、次亜リン酸水溶液、亜リン酸水溶液等が好ましく用いられる。具体的には次亜リン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム等が用いられる。

【0038】

めっき液に含まれる金属塩は、Niが含まれる金属塩であればよく、硫酸ニッケル、塩化ニッケル、酢酸ニッケル等が挙げられる。中でも硫酸ニッケルが好ましい。

【0039】

めっき液に含まれる錯化剤は、一般的に用いられるものを使用することができ、例えば、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）や酒石酸等が挙げられる。

【0040】

上記金属塩と錯化剤の濃度比は重量比で1：1～1：3が、皮膜に欠陥が形成されにくいことから好ましく、1：2がより好ましい。

【0041】

めっき処理を行う際のめっき液の温度は被膜の合金組成の点から40～70℃が好ましく、55～65℃がより好ましい。

めっき時間はめっき液の濃度やめっき皮膜の所望する膜厚にもよるが、一般的には10分～1時間程度である。

【0042】

めっき液のpHは被膜の合金組成の点から3～6が好ましく、4～5がより好ましい。pHはpH調整剤により調整することができる。pH調整剤としては水酸化ナトリウム、アンモニア、硫酸等が挙げられ、中でもアンモニアが好ましい。

【0043】

また、めっき反応の進行と共にpHが変化していくことから、pH緩衝剤を添加することが好ましい。

pH緩衝剤としてはホウ酸、酢酸アンモニウム、ギ酸ナトリウム、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、乳酸等が挙げられ、中でもホウ酸、ギ酸ナトリウムが好ましい。

【0044】

その他にめっき液には安定剤や光沢剤等を添加してもよい。安定化剤としては塩化ビスマス、チオ尿素等が挙げられ、光沢剤としてはサッカリン、シュウ酸等が挙げられる。

【0045】

なお、めっき皮膜の膜厚は、めっき処理を施す時間やめっき液の濃度、電流密度等により調節することができる。

【0046】

また、めっき液中にタングステン酸ナトリウムを添加することにより、Ni-W-Pめっき皮膜を形成することができる。

同様に、めっき液中に塩化スズ、塩化亜鉛を加えることにより、Ni-(Sn, Zn)

10

20

30

40

50

- Pめっき皮膜を形成することができる。

めっき皮膜中のW、Sn、Znの含有量は金属塩の濃度を変えることにより調整することができる。

その他、めっき液中に硝酸鉛を添加することにより、めっき皮膜の組成にPbを加えることができる。

【0047】

Ni-Pめっき皮膜を複数層とする場合、複数種のめっき液を用意し、複数回上記処理を行うことにより、複数層のめっき皮膜を形成することができる。

【0048】

Ni-Pめっきを処理した後、本発明の効果を損なわない範囲で鏡面、ピーニング、およびレーザー等の表面処理を行ってもよい。該表面処理により、皮膜表面の表面粗さや硬度を変化させることができる。ただし熱処理（アニール）を行うとめっき皮膜が結晶化するおそれがある。そのため、熱処理を行う場合には結晶化温度以下で短時間の処理を行う。また、めっき材の効力を高めるため、白金などの貴な金属と電気的に接触させてもよい。

10

【実施例】

【0049】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

20

<評価方法>

(皮膜厚さ)

基材上に形成されためっき皮膜の厚さはフィッシャー社製の蛍光エックス線膜厚測定機により測定した。また、めっき皮膜の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）観察することにより確認した。SEMはHITACHI社製のS3500-Nを用いた。

【0050】

(ピンホール試験)

基材の主成分であるFeに反応する着色剤であるフェリシアン化カリウム、フェロシアン化カリウム、塩化ナトリウムの混合溶液を紙に染み込ませ、該紙をめっき皮膜表面に貼り付けた際の呈色の有無により、めっき皮膜表面におけるピンホールの有無を確認した。紙が呈色した場合には、360mm²あたりのピンホールの数をカウントした。

30

【0051】

(割れ)

得られためっき皮膜の表面をSEM観察することで、割れの有無を確認した。SEMはHITACHI社製のS3500-Nを用いた。

【0052】

(粉末X線回折測定(XRD))

得られた試験片の結晶性の評価をXRDにて行った。XRDの測定はRIGAKU社製のULTIMA IVを用いて行った。測定条件は以下のとおりとした。

得られたXRDパターンにおいて、Ni由来のピークが鋭ければ結晶とし、Ni由来のピークまたは該ピークの裾部分がブロードになれば非晶質とした。

40

(測定条件)

- ・ X線源 CuK
- ・ 電圧 - 電流 40kV - 40mA
- ・ 発散スリット 1 / 2 °
- ・ 発散縦制限スリット 10mm
- ・ 散乱スリット 5.00mm
- ・ 受光スリット 0.6mm
- ・ 測定範囲 10° 2 80°
- ・ ステップ 0.01°
- ・ 積算時間 0.6秒

50

【 0 0 5 3 】

(炭酸カルシウムスケール付着加速試験)

炭酸水素ナトリウム 0.6 g を純水 100 mL に溶解した炭酸水素ナトリウム水溶液と、二塩化カルシウム・二水和物 0.52 g を純水 100 mL に溶解した塩化カルシウム水溶液とを混合し、炭酸カルシウム付着試験液を調製した。

試験片を純水で洗浄後、アセトンで超音波洗浄し、室温で 1 分以上乾燥させた後、試験片の重量を計測した。

該試験片を調製した炭酸カルシウム付着試験液に入れて 27℃ で 10 分間保持し、50 分間かけて 90℃ まで昇温させた。そのまま 90℃ で 1 時間保持した。その後すぐに試験片を取り出し、室温で真空乾燥させて重量を測定した。

炭酸カルシウム付着試験前後における試験片の重量差を付着スケール量とし、 mg / m^2 の単位に規格化して評価を行った。

【 0 0 5 4 】

< 実施例 1 ; スケール付着加速試験 >

(実施例 1 - 1)

60 mm × 60 mm、厚み 1 mm の S P C C - D L (神戸製鋼社製、組成 0.05 重量% C、0.01 重量% Si、0.15 重量% Mo、0.015 重量% P、0.012 重量% S) を基材とし、下記条件によりめっき皮膜を形成させた。得られためっき皮膜はリンの含有量が 12 重量% である非晶質の Ni - P めっき (Ni - 12% P めっき) 皮膜であった。ピンホールや割れといった欠陥による基材の露出は確認されず、皮膜の厚さは 5 μm であった。

【 0 0 5 5 】

(めっき条件)

- ・ 錯化剤：クエン酸水素二アンモニウム (濃度 50 ~ 200 g / l)
- ・ 金属塩：硫酸ニッケル、塩化ニッケル、亜リン酸、リン酸 (それぞれ濃度 10 ~ 150 g / l)
- ・ pH 緩衝剤：ギ酸ナトリウム (濃度 10 ~ 50 g / l)
- ・ 処理温度：55 ~ 70
- ・ 処理時間：1 時間
- ・ pH：4.5
- ・ 電流密度：1 ~ 15 A / dm^2

【 0 0 5 6 】

(実施例 1 - 2 ~ 実施例 1 - 4)

実施例 1 - 1 において、めっきをリンの含有量が 14 重量% である非晶質の Ni - P めっき (Ni - 14% P めっき、実施例 1 - 2)、リンの含有量が 12 重量% かつ W の含有量が 6 重量% である非晶質の Ni - W - P めっき (Ni - W - 12% P めっき、実施例 1 - 3)、リンの含有量が 14 重量% かつ W の含有量が 6 重量% である非晶質の Ni - W - P めっき (Ni - W - 14% P めっき、実施例 1 - 4) とした以外は同様にして、それぞれめっき皮膜を形成した。得られた皮膜にピンホールや割れといった欠陥による基材の露出は確認されず、膜厚はいずれも 5 μm であった。

なお、Ni - W - P めっき皮膜を形成する場合のめっき条件を以下に示す。

【 0 0 5 7 】

(めっき条件)

- ・ 錯化剤：クエン酸水素二アンモニウム (濃度 50 ~ 200 g / l)
- ・ 金属塩：硫酸ニッケル、タングステン酸ナトリウム、亜リン酸 (それぞれ濃度 10 ~ 150 g / l)
- ・ pH 緩衝剤：ギ酸ナトリウム (濃度 10 ~ 50 g / l)
- ・ 処理温度：65
- ・ 処理時間：1 時間
- ・ pH：4.5

10

20

30

40

50

・電流密度：5 A / d m ²

【0058】

(比較例1-1)

60 mm × 60 mm、厚み1 mmのSPCC基材(神戸製鋼社製、組成0.05重量% C、0.01重量% Si、0.15重量% Mo、0.015重量% P、0.012重量% S)にめっき処理を施すことなく試験片とし、スケール付着加速試験を行った。

(比較例1-2)

60 mm × 60 mm、厚み2 mmのSUS316基材(日本冶金工業株式会社製、組成0.08重量% C、1.00重量% Si、2.00重量% Mn、0.045重量% P、0.030重量%、10.00~14.00重量% Ni、16.00~18.00重量%、2.00~3.00重量% Mo、0.2重量% Co)にめっき処理を施すことなく試験片とし、スケール付着加速試験を行った。

10

(比較例1-3)

60 mm × 60 mm、厚み1 mmの純Cu基材を試験片とし、めっき処理を施すことなくスケール付着加速試験を行った。

【0059】

(比較例1-4)

比較例1-1のSPCC基材上に青化第一銅を濃度40~60 g / l、青化ソーダを濃度5~13 g / lで用いた青化浴により、Cuめっき皮膜を形成した。皮膜の厚さは5 μ mであった。

20

【0060】

(比較例1-5)

めっきをZnめっきとした以外は比較例1-4と同様にして、めっき皮膜を形成した。得られた皮膜の厚さは5 μ mであった。

(比較例1-6)

比較例1-1のSPCC基材を電解反応により浸硫処理をおこない、基材表面を硫化鉄とした基材を得た。

(比較例1-7)

比較例1-4で得られたCuめっき皮膜を下地としてさらにNiめっき皮膜を形成した以外は比較例1-4と同様にしてCu / Niめっき皮膜を形成した。Cu / Niめっき皮膜の合計の膜厚は10 μ mであった。

30

【0061】

実施例1-1~実施例1-4及び比較例1-1~比較例1-7における試験片のスケール付着加速試験結果を表1及び図1に示す。

【0062】

【表 1】

試験例；基材／めっき皮膜		CaCO ₃ スケール付着量 (10 ⁻⁴ mg/mm ²)
実施例 1-1	SPCC/Cu/Ni-12%P	35.0
実施例 1-2	SPCC/Cu/Ni-14%P	30.5
実施例 1-3	SPCC/Cu/Ni-W-12%P	26.6
実施例 1-4	SPCC/Cu/Ni-W-14%P	27.6
比較例 1-1	SPCC	101.3
比較例 1-2	SUS316	94.8
比較例 1-3	Cu	117.0
比較例 1-4	SPCC/Cu	118.6
比較例 1-5	SPCC/Zn	74.9
比較例 1-6	SPCC/FeS	64.3
比較例 1-7	SPCC/Cu/Ni	74.9

10

20

【0063】

スケール付着加速試験の結果、SPCC基材に対して非晶質のNi-Pめっきを施すことにより、SPCC鋼基材単独の時に比べて、スケール付着量を1/3～1/4程度に抑制することができた。また、SPCC基材にZnめっき処理、浸硫処理またはNiめっき処理をすることによってもスケール付着量は若干抑制されるが、非晶質のNi-Pめっき処理だとさらにそれらの半分程度までスケールの付着を抑制することができた。

【0064】

< 実施例 2；スケール付着加速試験 >

30

(実施例 2 - 1)

60mm×60mm、厚み1mmのSPCC鋼基材（神戸製鋼社製、組成0.05重量% C、0.01重量% Si、0.15重量% Mo、0.015重量% P、0.012重量% S）上に、実施例1-1と同じ条件でめっき処理を行い、リンを5重量%かつPbを0.08重量%含む非晶質のNi-Pめっき（Ni-Pb-5%Pめっき）皮膜を同条件にて形成した。ピンホールや割れといった欠陥による基材の露出は確認されず、皮膜の膜厚は5μmであった。

【0065】

(実施例 2 - 2 ~ 実施例 2 - 4)

実施例2-1において、形成するめっき皮膜を、リンを8重量%かつPbを0.08重量%含む非晶質のNi-Pめっき（Ni-Pb-8%Pめっき）皮膜（実施例2-2）、リンを8重量%かつPbを含まない非晶質のNi-Pめっき（Ni-8%Pめっき）皮膜（実施例2-3）、リンを12重量%かつPbを含まない非晶質のNi-Pめっき（Ni-12%Pめっき）皮膜（実施例2-4）とした以外は同様にして、それぞれめっき皮膜を形成した試験片を得た。めっき皮膜にピンホールや割れといった欠陥による基材の露出は確認されず、膜厚はいずれも5μmであった。

40

【0066】

(比較例 2 - 1 ~ 比較例 2 - 4)

実施例2-1～実施例2-4で得られた試験片をそれぞれ320℃で30分間、大気雰囲気下でアニール処理を行い、それぞれ比較例2-1～比較例2-4の試験片を得た。ア

50

ニール処理後のめっき皮膜の結晶状態はいずれも結晶であった。

【0067】

実施例2-1～実施例2-4及び比較例2-1～比較例2-4における試験片のスケール付着加速試験結果を表2及び図2に示す。また、実施例2-3及び比較例2-3のXRDパターンをそれぞれ図3(A)及び図3(B)に示す。

【0068】

【表2】

試験例；基材／めっき皮膜；結晶状態			CaCO ₃ スケール付着量 (10 ⁻⁴ mg/mm ²)
実施例2-1	SPCC/Ni-Pb-5%P	非晶質	47.1
実施例2-2	SPCC/Ni-Pb-8%P	非晶質	18.9
実施例2-3	SPCC/Ni-8%P	非晶質	13.5
実施例2-4	SPCC/Ni-12%P	非晶質	21.5
比較例2-1	SPCC/Ni-Pb-5%P	結晶	56.6
比較例2-2	SPCC/Ni-Pb-8%P	結晶	72.7
比較例2-3	SPCC/Ni-8%P	結晶	76.7
比較例2-4	SPCC/Ni-12%P	結晶	68.7

10

20

【0069】

その結果、めっき皮膜におけるPbの有無によらず、リンを含有し、結晶状態が非晶質であることにより、本発明の効果が得られることが確認された。また、リン含有量は8重量%以上であるとスケール付着抑制効果がより顕著であることから、より好ましいと言える。

【0070】

なお、図3(A)及び図3(B)のXRDパターンに示すように、Cu鋼基材成分であるFeとめっき皮膜におけるNiを示すピーク角度 2θ は共に45°前後であることから、ピークは重なって検出される。しかしながら、実施例2-3のXRDパターン(図3(A))では基材のFeの鋭いピークが観測されるものの、ピークの裾部分がなだらかな曲線(ブロード)となっており、Ni-Pめっき皮膜は非晶質であることが示唆される。

30

一方、比較例2-3のXRDパターン(図3(B))では、鋭いピークのみが観測され、なだらかな裾部分は見られないことから、結晶性のNi-Pめっき皮膜が形成されていることが分かる。

【0071】

<実施例3；スケール付着加速試験>

(実施例3-1)

実施例1-1と同じ条件で、リンの含有量が12重量%である非晶質のNi-Pめっき(Ni-12%Pめっき)皮膜が厚さ5 μ mで形成された試験片を得た。試験片にピンホールや割れといった欠陥による基材の露出は確認されなかった。

40

(実施例3-2)

比較例1-4と同じ条件で、Cu鋼基材に対してCuめっき処理を行い、Cuめっき下地を形成した。次いで、該下地上に実施例1-2と同じ条件でリンの含有量が14重量%である非晶質のNi-Pめっき(Ni-14%Pめっき)皮膜が厚さ5 μ mで形成された試験片を得た。試験片にピンホールや割れといった欠陥による基材の露出は確認されなかった。

(実施例3-3及び実施例3-4)

50

実施例 3 - 2 において、リンの含有量が 12 重量%かつ W の含有量が 5 重量%である非晶質の Ni - W - P めっき (Ni - W - 12%P めっき) 皮膜 (膜厚 5 μ m、実施例 3 - 3)、リンの含有量が 14 重量%かつ W の含有量が 5 重量%である非晶質の Ni - W - P めっき (Ni - W - 14%P めっき) 皮膜 (膜厚 5 μ m、実施例 3 - 4) とした以外は同様に、それぞれ試験片を得た。試験片にピンホールや割れといった欠陥による基材の露出は確認されなかった。

(実施例 3 - 5)

実施例 3 - 4 において、下地を膜厚 5 μ m かつリンの含有量が 8 重量%の Ni - P めっき (Ni - 8%P) とした以外は同様に、Ni - W - 14%P めっき皮膜 (膜厚 5 μ m) の試験片を得た。試験片にピンホールや割れといった欠陥による基材の露出は確認されなかった。

10

【0072】

実施例 3 - 1 ~ 実施例 3 - 5 における試験片のスケール付着加速試験結果を表 3 及び図 4 に示す。

【0073】

【表 3】

試験例 ; 基材 / 下地 / めっき皮膜		CaCO ₃ スケール付着量 (10 ⁻⁴ mg/mm ²)
実施例 3-1	SPCC/-/Ni-12%P	35.0
実施例 3-2	SPCC/Cu/Ni-14%P	30.5
実施例 3-3	SPCC/Cu/Ni-W-12%P	26.6
実施例 3-4	SPCC/Cu/Ni-W-14%P	27.6
実施例 3-5	SPCC/Ni-8%P/Ni-W-14%P	14.0

20

【0074】

その結果、基材とめっき皮膜の間に下地層を設けることにより、スケール付着抑制効果がより得られることが確認された。さらに、下地として本発明に係るめっき皮膜を用いることにより、該効果はより顕著なものとなった。すなわち、本発明に係るめっき皮膜を複数層にすることにより、よりスケールの付着を抑制することができる。

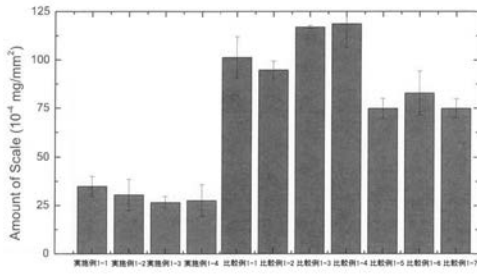
30

【産業上の利用可能性】

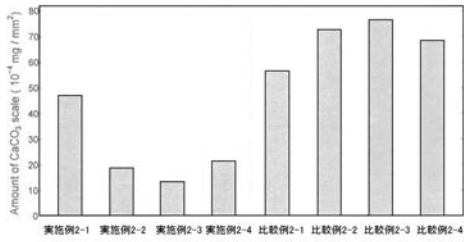
【0075】

本発明に係る Ni - P めっきは、スケール又は水生生物の付着を抑制する。そのため、該 Ni - P めっきを熱交換器、配管、養殖用基盤、水中構造物、漁網、船底等の表面に処理することにより、運転効率の向上やメンテナンスの簡易化、養殖技術の向上等の可能性があることから、その技術的意義は極めて大きなものである。

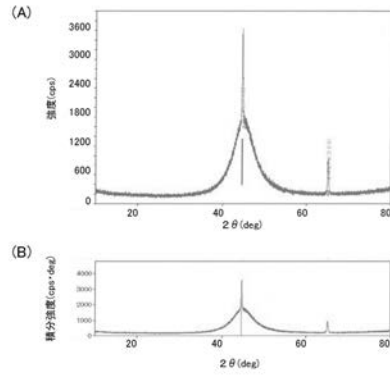
【 図 1 】



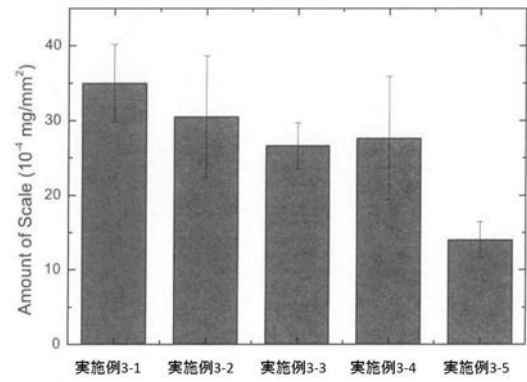
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 和昭

東京都大田区山王四丁目15番15号 株式会社黒坂鍍金工業所内

(72)発明者 白井 正治

東京都大田区山王四丁目15番15号 株式会社黒坂鍍金工業所内

Fターム(参考) 2B104 CC35 FA24

4K022 AA02 BA14 BA16 BA17 BA21 BA24 BA25 BA31 BA32 DA01
DB02 EA04

4K024 AA03 AA05 AA09 AA15 AB01 AB02 BA03 BB27 BB28 BC05
BC10 CA02 CA03 CA04 CA06 DB01 GA16