

(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2017-197836

(P2017-197836A)

(43) 公開日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C25D 5/10 (2006.01)	C25D 5/10	4E004
C25D 7/00 (2006.01)	C25D 7/00 F	4K024
C25D 21/10 (2006.01)	C25D 21/10 301	
B22D 11/059 (2006.01)	B22D 11/059 110B	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2016-92191 (P2016-92191)  
 (22) 出願日 平成28年4月30日 (2016. 4. 30)

(71) 出願人 000006655  
 新日鐵住金株式会社  
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号  
 (71) 出願人 000155470  
 株式会社野村鍍金  
 大阪府大阪市西淀川区姫島5丁目12番2  
 0号  
 (74) 代理人 100085615  
 弁理士 倉田 政彦  
 (72) 発明者 岩崎 正樹  
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新  
 日鐵住金株式会社内  
 (72) 発明者 山口 純  
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新  
 日鐵住金株式会社内

最終頁に続く

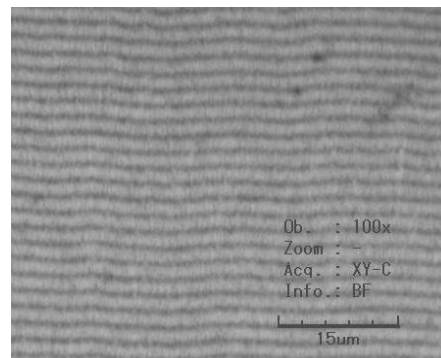
(54) 【発明の名称】 銅-ニッケル合金材料とこれを被覆した機械部品

(57) 【要約】

【課題】連続鋳造鋳型や金型などに用いられる析出硬化型銅合金材料と同等の導電性、熱伝導性、耐熱性を持ち、製造簡便な厚膜化が可能なめっき材料を提供する。

【解決手段】銅を主成分とする銅 - ニッケル合金の電気めっきでは、組成の均質化と厚膜化が困難であることから、ニッケル含有量の異なる2層の銅 - ニッケル合金の薄層を交互に積層し、めっき層として厚膜化を達成した。また、合金の平均組成を適正化し、所望の導電性、熱伝導性、耐熱性を得ることを可能とした。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

銅、ニッケル及び不可避免的不純物からなり、かつ銅の含有率が50wt%以上である銅 - ニッケル合金が0.3mm以上の厚さに電気めっきされており、得られるめっき層がめっき層全体の平均ニッケル含有率よりも高いニッケル含有率を有する高ニッケル含有層と、前記平均ニッケル含有率よりも低いニッケル含有率を有する低ニッケル含有層とが2層以上に交互に積層されていることを特徴とする銅 - ニッケル合金材料。

**【請求項 2】**

銅 - ニッケル合金の平均ニッケル含有率が0.5~20wt%であることを特徴とする請求項1記載の銅 - ニッケル合金材料。

10

**【請求項 3】**

めっき層中の高ニッケル含有層の層厚が0.1~5.0μmで、低ニッケル含有層の層厚が0.1~25μmであって、高ニッケル含有層と低ニッケル含有層の層厚比が1:1~1:5の範囲にあることを特徴とする請求項1または2に記載の銅 - ニッケル合金材料。

**【請求項 4】**

請求項1~3のいずれかに記載の銅 - ニッケル合金材料を、その表面の一部または全面に被覆した機械部品。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

20

本発明は、電気導電性と耐食性に優れる銅 - ニッケル合金材料に関するものであり、導電性、熱伝導性、耐食性などの特性が要求される機械部品の表面に被覆して使用される。

**【背景技術】****【0002】**

銅とニッケルの合金は、ニッケルを10~30wt%含有する白銅(キュプロニッケル)やニッケルを45wt%含有するコンスタンとして知られており、冶金法で製造されている。銅とニッケルとの合金は、冶金法で容易に製造できるが、これを電気めっきで製造する場合には、銅の析出電位がニッケルに比べて非常に貴であり、銅の優先的な析出が起きる。このことにより、安定して銅とニッケルの合金の電気めっき皮膜を得ることは困難であった。しかし、特許文献1~3に示すように、銅の優先析出を克服し、電気めっき法による銅とニッケルの合金被覆層の開発がなされてきた。

30

**【0003】**

特許文献1は、工業的に成功した銅 - ニッケル合金を得る電気めっき浴がないことに着目して、安定した銅 - ニッケル合金を得るためにピロリン酸浴をベースとして、グルコースと硝酸アンモニウムなどの添加剤を試み、銅イオンの優先析出を抑制し、外観がニッケル色から淡銅色の銅 - ニッケル合金めっきを得たとしている。

**【0004】**

特許文献2は、色ムラの無いニッケル光沢のニッケル - 銅合金を得ることを目的に、めっき液の安定化のために、錯化剤としてクエン酸ナトリウムとpH緩衝剤としてホウ酸を添加しためっき液を用いた。

40

**【0005】**

特許文献3は、添加剤として四ほう酸ナトリウムに、りんご酸、グルコン酸及びサリチル酸とサッカリンを加えためっき液から、Cu量が20~65%の範囲にある白銅色の銅 - ニッケル合金めっきを得ている。

**【0006】**

特許文献1~3の例は、めっきの色、特に光沢のある色を出すことを目的としており、良い光沢を得るためにめっき厚は薄い方が好ましく、さらに短時間のめっきであればめっき液組成の変化と銅イオンの優先析出を抑制できたと容易に想像できる。因みに、めっき厚みに関する記述は、特許文献3の8~10μm以外見いだせなかった。また、合金組成は、特許文献3のCu量が20~65%の範囲以外に記述はなかった。

50

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献1】特公昭62-14233号公報

【特許文献2】特開平2-285091号公報

【特許文献3】特開平5-98488号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

近年の鉄鋼連続鑄造機は、鑄造する鑄片の品質を良くする為に電磁攪拌機能を備えたものがあり、その鉄鋼連続鑄造用鑄型材として銅合金が使われる。銅にクロム、ジルコニウムを添加した合金やさらにアルミニウムを添加した析出硬化型銅合金が使用されており、高温強度、熱伝導度、機械加工性に優れ、同時に電気伝導度をコントロールした合金が使用されている。

10

## 【0009】

鉄鋼連続鑄造用の鑄型は、使用に伴いヒートクラックによる亀裂や溶鋼の流れによって部分的な摩耗が進行し易い。損耗した表面部分を研削により除去し、その部分に厚いめっき層を被覆することで、鑄型を再生することができる。しかし、現在、鑄型内電磁攪拌装置に使用される鑄型用材料は導電率が銅の30~80%に相当する材料であり、鑄型再生用に優れた導電性と熱伝導性を発揮する銅合金めっき層がなかった。

20

## 【0010】

また、損傷を受けた鑄型は母材へ少なくとも深さ数百 $\mu\text{m}$ から深くは数 $\text{mm}$ に達するクラックが入ることもあり、それらを研削除去する量に対応するためにも0.3 $\text{mm}$ 以上の厚膜のめっき皮膜が必要であり、安定して厚膜を被覆する必要があった。

## 【0011】

本発明は、これらの課題を解決しようとするものであり、析出硬化型銅合金と同等の導電性と熱伝導性を有し、同時に耐熱性に優れる銅-ニッケル合金めっき材料を電気めっき法で得ることを目的としている。また、安定して厚膜を被覆することも目的としている。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

請求項1の発明は、銅、ニッケル及び不可避免的不純物からなり、かつ銅の含有率が50wt%以上である銅-ニッケル合金が0.3 $\text{mm}$ 以上の厚さに電気めっきされており、得られるめっき層がめっき層全体の平均ニッケル含有率よりも高いニッケル含有率を有する高ニッケル含有層と、前記平均ニッケル含有率よりも低いニッケル含有率を有する低ニッケル含有層とが2層以上に交互に積層されていることを特徴とする銅-ニッケル合金材料である。

30

請求項2の発明は、請求項1記載の銅-ニッケル合金材料において、銅-ニッケル合金の平均ニッケル含有率が0.5~20wt%であることを特徴とする。

請求項3の発明は、請求項1または2に記載の銅-ニッケル合金材料において、めっき層中の高ニッケル含有層の層厚が0.1~5.0 $\mu\text{m}$ で、低ニッケル含有層の層厚が0.1~25 $\mu\text{m}$ であって、高ニッケル含有層と低ニッケル含有層の層厚比が1:1~1:5の範囲にあることを特徴とする。

40

請求項4の発明は、請求項1~3のいずれかに記載の銅-ニッケル合金材料を、その表面の一部または全面に被覆した機械部品である。

## 【発明の効果】

## 【0013】

本発明の銅-ニッケル合金材料は、めっき層全体の平均ニッケル含有率よりも高いニッケル含有率を有する高ニッケル含有層と、前記平均ニッケル含有率よりも低いニッケル含有率を有する低ニッケル含有層とが2層以上に交互に積層されているので、0.3 $\text{mm}$ 以上の厚さに安定して電気めっきすることができ、また、銅の含有率が50wt%以上であ

50

り、析出硬化型銅合金と比べて遜色の無い導電性、熱伝導性、耐食性などの特性を実現できる効果がある。

請求項2の発明によれば、導電率が純銅比の25～80%の範囲にあり、全体膜厚が0.3mm以上の厚膜電気めっき材料を、例えば鋼用連続鑄造鑄型や射出成型用金型に提供することが可能となった。

請求項3の発明によれば、高ニッケル含有層の層厚が0.1～5.0μmで、低ニッケル含有層の層厚が0.1～25μmであって、高ニッケル含有層と低ニッケル含有層の層厚比が1:1～1:5の範囲にあることにより、効率よく表面荒れの無い良質なめっき層を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の銅-ニッケル合金材料の断面ミクロ組織を示す写真である。

【図2】本発明の銅-ニッケル合金材料のニッケル含有率と導電率の関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

導電率が純銅の25～80%に相当する材料を、膜厚0.3mm以上、好ましくは1mm以上の良質な厚膜めっき皮膜として形成するという課題を克服するため、材料選定を行った。目標とする鑄型や金型用途では、銅に比肩する高い抜熱性を持つだけでなく、電磁攪拌を妨げない導電率すなわち純銅の25～80%に相当する導電率が要求されることから、銅の含有量が50wt%以上である銅とニッケルの合金を選定した。

【0016】

特許文献1～3のように、銅とニッケルのめっきでは、銅の析出電位がニッケルに比べて非常に貴であり、銅の優先的な析出が起きてしまい、それが原因でめっき浴の不均衡が生じ、均一な組成の合金を厚くめっきすることは困難であった。

【0017】

そのような状況であっても、最もめっき組成が変化しにくいめっき液組成の探索を行った結果、ピロリン酸浴が最も好ましく、ほう砂とキレート剤の添加により浴が一層安定化出来ることが判明した。そこで、本発明においてはめっき浴としてピロリン酸銅-ニッケル浴を選定した。

【0018】

次に、比較的安定なめっき浴を選定しても合金めっきを長時間一定にすることが困難であるために、均一組成の合金めっき皮膜を図る目的で、めっき浴の攪拌に着目し攪拌条件の最適化も行った。

【0019】

また、めっき厚みが増してくると、銅とニッケルとの析出バランスが崩れることに起因すると考えられるが、めっき表面に荒れが生じ始め、色調的にもめっき皮膜の不均質さが生じてくる。なお、この不均質さが生じ始める膜厚は、ニッケルの含有量が少ないめっき液組成で、より早期に生じることが判明したために、めっき浴と攪拌条件の最適化により、一定厚みの組成が均質なめっき皮膜を得ることは可能となったが、膜厚0.3mm以上の良質な厚膜めっき皮膜を安定的に得ることは出来なかった。

【0020】

そこで、一定厚み以上の銅-ニッケル合金めっき層を安定的に得られる方法について検討した結果、同じ組成の合金を厚くしていくことは困難であったが、異なる組成の皮膜の上であれば比較的安定してめっきできることが判ったことから、所望の厚膜の銅-ニッケル合金めっき層を、一層の均一めっきで得ることを断念し、ニッケルの含有量が異なる合金層を交互に積み重ねることにより、交互積層全体で所望の導電性、熱伝導性、耐熱性を持つめっき層を得ることができた。

【0021】

すなわち、導電率が純銅比の25～80%、全体膜厚が0.3mm以上の厚膜を得るた

10

20

30

40

50

めに、めっき層は銅を主成分とする銅 - ニッケル合金から成り、ニッケル含有率の異なる 2 種類の銅 - ニッケル合金薄層を交互に積層することで、めっき層として厚膜化を達成した。従来、銅 - ニッケル合金の厚膜めっきは困難であったが、適正なめっき浴の選定とめっき液攪拌条件の最適化により、所望の合金めっき材料を実現させた。

【 0 0 2 2 】

上記により作製した交互積層した銅 - ニッケル合金めっき層において、導電率が純銅比の 25 ~ 80 % の範囲、比抵抗では  $2.0 \times 10^{-8} \sim 6.8 \times 10^{-8} \cdot \text{m}$  に相当する範囲が好ましい。

【 0 0 2 3 】

また、耐熱性・耐摩耗性との関係も考慮し、ニッケルの平均含有率は、0.5 ~ 20 wt %、好ましくは 1 ~ 15 wt % が良い。また、交互積層しためっき層において、ニッケルの含有率が高い高含有層の層厚が 0.1 ~ 5.0  $\mu\text{m}$ 、ニッケルの含有率が低い低含有層の層厚が 0.1 ~ 2.5  $\mu\text{m}$  の場合に、効率よく表面荒れの無い良質なめっき層を得ることができた。

【 0 0 2 4 】

上記交互積層した銅 - ニッケル合金めっき層は、安定しためっき組織構造を持ち、厚膜めっきが可能となり、耐熱性・電気伝導率にも優れることから、電磁誘導を利用する金型以外にも、高い導電性や、熱伝導性を活用する機械部品に応用することができる。

【 0 0 2 5 】

交互積層した銅 - ニッケル合金めっき層を構成する単層の電気めっき条件を以下に示す。

【 0 0 2 6 】

クエン酸浴、硫酸浴、スルファミン酸浴、ピロリン酸浴等について調査した結果、ピロリン酸浴が最も良好であり、ピロリン酸浴において銅イオンとニッケルイオンの適正比率、補助成分としてキレート剤の添加量、pH 緩衝剤としてホウ砂あるいはホウ酸の添加適正量を検討し、同時に攪拌条件についても検討した。表 1 に適正な電気めっき条件の範囲を示す。

【 0 0 2 7 】

【表 1】

項目	濃度範囲・適用条件範囲
銅イオン	0.05~0.50mol/L
ニッケルイオン	0.05~0.20mol/L
ホウ砂	0.03~0.20mol/L
キレート剤	0.01~0.5mol/L
pH	7.0~10.0
温度	40~60°C
電流密度	0.1~8A/dm <sup>2</sup>
エア攪拌作動時の通気量	0.4~0.6 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ・min

【 0 0 2 8 】

表 1 の条件で攪拌を入れない場合には、銅 - ニッケル合金中のニッケル含有率は、0.1 ~ 1.0 % と著しく低いものしか得られず、膜厚が 100 ~ 130  $\mu\text{m}$  を超えた辺りから異常な粗雑めっきとなることを知見した。また、先行技術文献である特許第 3833892 号は、図 8 に記載されているように、ニッケル含有量が 50 % を超えるニッケル - 銅

10

20

30

40

50

合金の電気めっき皮膜の作成時にパルス電流を適用している。このことから、銅 - ニッケル合金皮膜においても、パルス電流を印加し、ニッケル含有率を高めることとめっき皮膜の厚膜化を試みた。銅とニッケルの合金比率は、パルス電流の低い時間帯と高い電流域の時間帯とで多少のニッケル含有率の差が見られるものの、その差は僅か 0.5 ~ 0.7 wt % 程度の差しかなく、層全体の平均ニッケル含有率が、約 1.5 wt % 程度と低かった。また、膜厚が約 100  $\mu\text{m}$  を超えると粗雑な皮膜表面が形成された。

【0029】

以上の試験を経て、銅 - ニッケル合金系皮膜の合金比率のコントロールと厚膜化のいずれをも両立出来る条件を模索した結果、めっき浴中でめっき液の適切な攪拌を実施すると、合金比率を所望の割合に選択でき、良質な皮膜が形成できることを見い出した。

10

【0030】

(実施例)

ピロリン酸銅 - ニッケル合金浴において、Cuイオン濃度 0.15 mol/L、Niイオン濃度 0.15 mol/L、ホウ砂 0.1 mol/L、キレート剤 0.2 mol/L、浴のpH 7.2、温度 52、電流密度(Dk) 3 A/dm<sup>2</sup>、液量 30 Lを固定条件として、浴の攪拌はエア攪拌作動とエア攪拌停止の条件を交互に行い、銅 - ニッケル合金めっきを厚付け性の確認のため 1 mm 厚目標に被覆した。表 2 に実施条件を示した。

【0031】

【表 2】

No	エア搅拌		合金の Ni 含有率と厚さ				外観	
	①作動 min	②停止 min	①Ni wt %	① $\mu\text{m}$	②Ni wt %	② $\mu\text{m}$		平均Ni wt%
1	10	2	0.15	2.5	3.40	0.5	1.0	平坦
2	10	4	0.16	2.4	7.40	1.2	3.4	平坦
3	10	8	0.12	2.3	17.20	1.9	5.1	平坦
4	10	10	0.12	2.3	19.20	2.1	8.2	平坦
5	8	10	0.10	1.9	23.10	1.9	11.2	平坦
6	4	10	0.11	1.1	25.30	1.9	13.5	やや粗雑
7	2	10	0.10	0.5	25.40	1.8	19.8	やや粗雑
8	1	10	0.20	0.2	28.60	2.2	25.7	やや粗雑
9	20	10	0.10	5.0	29.30	2.4	15.3	平坦

No1~9について、銅-ニッケル合金めっき厚 $\div$ 1 mm厚目標に被覆

No1~9について、合金めっき中の銅の含有率 $\div$ 100% - 平均Ni wt%

10

20

30

40

【0032】

表 2 - No. 3 で得られた皮膜断面を図 1 に示した。図 1 でも明らかかなようにめっき浴の搅拌とその時間の調整により、単純な液搅拌方法では得られない組織の異なった層が積

50

層された銅 - ニッケル合金が得られた。

【 0 0 3 3 】

表 2 にエア攪拌の作動 / 停止に対応する膜厚と E P M A による膜の合金組成評価結果を示す。

【 0 0 3 4 】

図 1 における、明部は攪拌作動時に成長した低ニッケル含有層であり、暗部は攪拌停止時に成長した高ニッケル含有層であり、ニッケル含有率の異なる層が交互に積層した銅 - ニッケル合金層の得られることが判った。

【 0 0 3 5 】

また、攪拌条件の組み合わせにより、平均ニッケル含有率を 2 5 w t % 程度まで高められると同時に攪拌操作を繰り返すことにより極めて厚い銅 - ニッケル合金材を得ることができる。

10

【 0 0 3 6 】

また、厚くめっきする過程で同一組成の銅 - ニッケル合金浴を利用して、攪拌時間を任意に調整することで平均ニッケル含有率を素材近傍から上層に向かって変化させた傾斜銅 - ニッケル合金めっき材とすることも可能である。

【 0 0 3 7 】

得られた皮膜のみを採取し、4 端子法で各平均合金組成の電気抵抗を調査し、純銅に対する導電率の変化を図 2 に示した。導電率は N i 含有率が増えるに従い徐々に低下しており、N i 含有率が 2 0 % を超えたところで銅に対する導電率が 2 5 % を下回った。

20

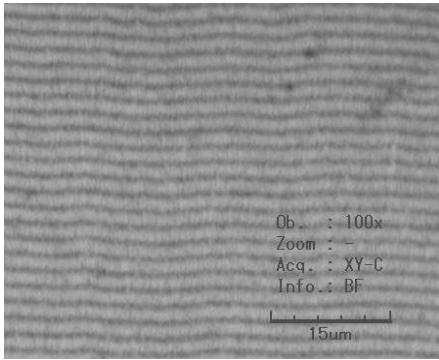
【 0 0 3 8 】

( 機械部品の実施例 )

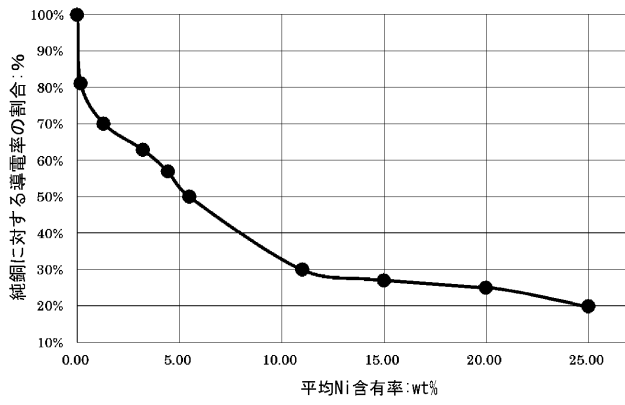
本発明の銅 - ニッケル合金材料は、例えば、製鋼時の連続鋳造用鋳型に適用出来る。すなわち溶鋼を、冷却しながら既定形状に連続的に固化させる連続鋳造工程の鋳型表面にめっきして使用する。連続鋳造工程では、製品の品質向上の目的で、溶鋼流動を制御するため鋳型内電磁誘導攪拌法が採用されている。その場合、鋳型材料には、適正な値の導電率および熱伝導が要求され、同時に、耐熱性も要求される。また、樹脂の射出成形金型表面のめっき材料にも適用できる。製品の品質を維持しながら、成形時間を短くする方法として、金型の電磁誘導加熱と冷媒による高速冷却を連続して行うことができ、金型の寿命も長くできる。

30

【 図 1 】



【 図 2 】



平均Ni含有率と導電率の関係

---

フロントページの続き

(72)発明者 中嶋 利幸

大阪府大阪市西淀川区姫島5丁目12番20号 株式会社野村鍍金内

(72)発明者 仲井 啓治

大阪府大阪市西淀川区姫島5丁目12番20号 株式会社野村鍍金内

Fターム(参考) 4E004 AB02

4K024 AA14 AB04 BA01 BB07 BC10 CA01 CA03 CA04 CA06 CA16  
GA16