

## 無電解ニッケルめっきに関する研究（第6報）

—アルミニウム合金における下地処理の影響—

阿部 芳彦、片山 直樹

## Study on Electroless Nickel Plating (PartVI)

— Effect of Pre-Treatments on Surface of Aluminium Alloys —

Yoshihiko ABE, Naoki KATAYAMA

## 抄 録

無電解ニッケルめっきは良好な耐食性と耐摩耗性を有する皮膜を形成できる有力な表面処理法の1つとして、金型等の精密機械部品や装置部材等を中心に利用分野を拡大しつつある。しかも無電解ニッケルめっき皮膜は、後加工として熱処理することにより硬質クロムめっきと同程度の硬さが得られるという特異な性質を有している。これまで鉄鋼材料を対象に無電解ニッケルめっき／複合表面処理による高機能化を検討し、皮膜特性（硬さ分布の導入や傾斜機能性の付加等）の人為的な調節がレーザー光照射の利用によって可能なことを示した。

本研究では、これら無電解ニッケルめっき皮膜がアルミニウム材料上でも同様の特性を示すかどうかを明らかにするため、(1) アルミニウム上への無電解ニッケルめっきを可能にする実用的な前処理液を選定し、前処理による密着性への影響、および(2) 作製した厚い無電解ニッケルめっき中間層に与えるYAGレーザー光照射の影響について検討した。その結果、アルミニウム上へのめっきが亜鉛置換膜(3種類)とコロイド処理(2種類)のいずれでも可能であり、素材との密着性も良好であることが確認された。また、レーザー光照射処理でめっき皮膜の剥離やフクレは発生しなかったが、照射部分にマイクロヘアクラックが認められた。

## 1. はじめに

表面処理、特にめっき法は多種多様な皮膜を形成できる技術としてよく知られており、なかでも無電解ニッケルめっき皮膜は耐食耐摩耗性を有する表面改質法として注目され、金型等の精密機械分野への応用を含め道内でも次第にその利用分野を拡げつつある。当场においても有力な表面硬化技術の一つとして無電解ニッケルめっきを取り上げ、厚膜化、熱処理、複合化(分散)、複層化、表面加熱、複合表面処理<sup>1)</sup>等の一連の処理技術についてめっき皮膜の高機能化の検討を進めてきた。現在開発中の複合表面処理は2種類以上の表面処理法を組み合わせる方法で、その組み合わせによってめっき皮膜の表面特性にある程度任意に影響を与えようとするものである。

本研究は無電解ニッケルめっき皮膜の硬さが熱処理<sup>2)</sup>によって変化することを利用して、レーザー光照射による複合表面

処理(YAGレーザー照射光の吸収による昇温)について検討したもので、めっき対象をこれまでの鉄鋼材料<sup>3)</sup>から難めっき材の一つであるアルミニウム合金材料に移し、めっき前処理の影響やレーザー光照射処理によるめっき皮膜の熱ダメージの有無について調べた。アルミニウム合金材料の高機能化は、鉄鋼材料の複合表面処理で得られたと同様のめっき皮膜特性を発現させることで達成可能と考えている。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料調整及び前処理

本研究では無電解ニッケルめっき用素材を市販のA5056相当材(表1に化学分析値を示す)とし、直径26mmの丸棒より厚さ5mmに切り出し、半割とした後釣り下げ用に1.5mmの穴を明けた。前処理としてはエメリー紙1500番まで研磨し、エチルアルコール中で超音波洗浄兼予備脱脂を30分間行った。その後めっき前のアルミニウム表面調整と

して次の5種類の前処理を行った。その後、連続型無電解ニッケルめっき液と全自動めっきシステムにより、600～800 μmのめっき皮膜を作製し、それらを中間層もしくは高機能化層として、複合表面処理（YAGレーザー光照射）を行った。また、密着性を調べるために熱衝撃試験用試験片は1.8ks

表1 A5056の化学成分値（%、256S-H34）

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	その他	Al
0.20	0.30	0.10	0.20	5.6	0.10	0.10	0.15	0.15	残り

（約5 μm）無電解ニッケルめっきを行って作製した。

前処理条件としては、アルミニウム合金の脱脂と酸化皮膜除去工程を共通とし、無電解ニッケルめっき析出に直接関係する置換金属処理とコロイド処理をパラメータとした。

○共通処理条件：予備脱脂

- 本脱脂
- マイクロエッチング（ソフトエッチング）
- スマット除去（脱脂後）
- 硝酸浸漬（スマット除去の調整）
- ジンケート工程内の剥離処理（硝酸浸漬）
- 無電解ニッケルめっき

○パラメータ：ジンケート処理 3種類  
コロイド処理 2種類

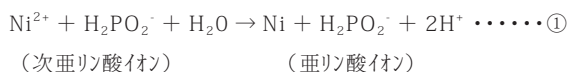
使用した薬品類は全て市販品をベースにしており、添加されている微量成分の詳細は不明である。

（処理工程）	（使用濃度、使用条件）
(a) 予備脱脂 エチルアルコール	超音波脱脂洗浄、室温、30分
本脱脂	アルミニウムクリーナー NE-6、60g/L、65℃、180秒
(b) 粗面化（マイクロエッチング）	アルサテン PRE600mL/L+硝酸 400mL/L、40℃、90秒
スマット除去	硝酸 2部 + 硫酸 1部 + 水 1部 + アクタン 70 120g/L、室温、3分
酸浸漬	硝酸 500mL/L、室温、20秒
(c-1) ジンケート処理	
ジンケート処理（ZN1）	サブスター ZN-222 500mL/L、室温、30秒
ジンケート処理（ZN2）	サブスター ZN-8 400mL/L、室温、30秒
ジンケート処理（ZN3）	アルモン EN 200mL/L、室温、60秒
剥離処理	硝酸 600mL/L、室温、10秒
二重ジンケート処理（ZN1）	サブスター ZN-222 500mL/L、室温、30秒
二重ジンケート処理（ZN2）	サブスター ZN-8 400mL/L、室温、30秒
二重ジンケート処理（ZN3）	アルモン EN 200mL/L、室温、60秒
(c-2) コロイド処理	
コロイド処理（C1）	エンプレートアクチベータ 440C 30mL/L（pH4.26）、室温、60～240秒
コロイド処理（C2）	エンプレートアクチベータ 444C 30mL/L+塩酸 30mL/L、室温、300秒
(d) 無電解ニッケルめっき	エンプレート 411、70℃、1.8ks～8days

## 2.2 全自動無電解ニッケルめっきシステム

600～800 μm の極厚の無電解ニッケルめっき皮膜を中間層もしくは高機能化層として作製するためには、長時間安定しためっきが可能な連続型無電解ニッケルめっき液（エンプレート Ni-411）の使用と、全自動めっきシステムによるめっき液管理が必要である。無電解ニッケルめっき液はめっき溶液中の金属塩を、添加されている還元剤を使って還元析出させるもので、めっきの進行に伴って老廃物がめっき液中に蓄積される。このため無電解ニッケルめっき液は一般に電気めっきに比べ比較的短時間で寿命をむかえることになる。

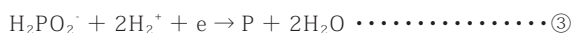
無電解ニッケルめっきの基礎反応を示すと、



①式よりニッケルが析出する。①式の主反応と並行して②式の水素ガス生成の副反応が起こる。



また③式の反応によってニッケルめっき皮膜中にリンが析出し、このことがめっき皮膜



を硬くする原因となっている。

前述したように、長時間一定状態で無電解ニッケルめっきを行うためには、めっきの進行に伴って減少する金属塩（ニッケルイオン）と、還元剤（次亜リン酸イオン）を補給する必要がある。またニッケルの析出に伴って pH が低下するため、pH 調整剤（アンモニア水）の補給が必要である。これらの補給を人手による断続的な浴分析で行うことは、管理幅に限界があり厚く均一なめっき皮膜の製作は不可能である。本研究では、めっき液自動管理装置を組み込んだ全自動めっきシステムにより管理幅を長時間維持し、均一な厚い無電解ニッケルめっきを作製することができた。

全自動めっきシステムは、工業試験場報告<sup>1)</sup>に詳細に説明してあるので参照されたい。注意点として述べると、無電解ニッケルめっき皮膜の厚膜化のためには、めっき温度（373K）をできるだけ低く、めっき速度を遅くして長時間ゆっくりめっきさせることが必要で、剥離やフクレも生じ難いことがわかった。

## 2.3 YAG レーザ光照射処理

本研究では、(株)東芝製のパルス発振型 YAG レーザ加工機を使用し、無電解ニッケルめっき皮膜表面にレーザ光照射を行い、めっき皮膜の硬さ挙動について調べた。

レーザ照射条件はパルス条件（パルス幅、パルス繰り返し数）、移動速度及びデフォーカス値を一定として、平均出力と照射回数を変化させた。平均出力は単位時間当たりのエネルギー値であり、(株)日本レーザ製のパワーメータによって測定した。この平均出力から算出された 1 パルスのエネルギー、

ピーク出力、パワー密度及びエネルギー密度は以下のとおりである。

- ・ 1 パルスのエネルギー (J)  
: 平均出力 (W) / パルス繰り返し数 (1/s)
- ・ ピーク出力 (W)  
: 1 パルスのエネルギー (J) / パルス幅 (s)
- ・ パワー密度 (Wmm<sup>-2</sup>)  
: 平均出力 (W) / ビーム面積 (mm<sup>2</sup>)
- ・ エネルギー密度 (Jmm<sup>-2</sup>)  
: 平均出力 (W) / 移動速度 (mm/s) ・ ビーム径 (mm)

## 2.4 無電解ニッケルめっき皮膜の密着性試験

JIS H 8504（めっきの密着性試験方法）に従い、熱衝撃試験によって無電解ニッケルめっき皮膜の密着性を調べた。規定によれば、電気炉の炉内温度を 250℃ に上げ、試料を挿入し試料の温度が 250℃ に達したら、できるだけ速やかに取り出し常温の水中に投入し急冷して判定する。判定方法は目視若しくは顕微鏡によって観察し、めっきの剥離またはフクレの有無を調べ、それらが明瞭に認められるときは密着不良とする。

## 2.5 アルミニウム合金表面の顕微鏡観察

前述の処理工程の各段階（表面調整、中間処理、めっき）のアルミニウム合金表面を原子間力顕微鏡（島津製作所、SPM-9500J）を用いて観察した。また、レーザ顕微鏡（レーザーテック、1LM21）を用いて、YAG レーザ光照射処理後の無電解ニッケルめっき皮膜表面の観察を行った。

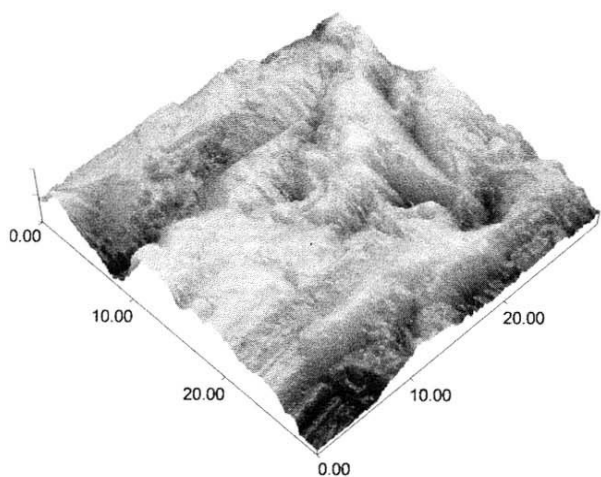
### 3. 結果及び考察

#### 3.1 アルミニウム合金表面のAFM観察

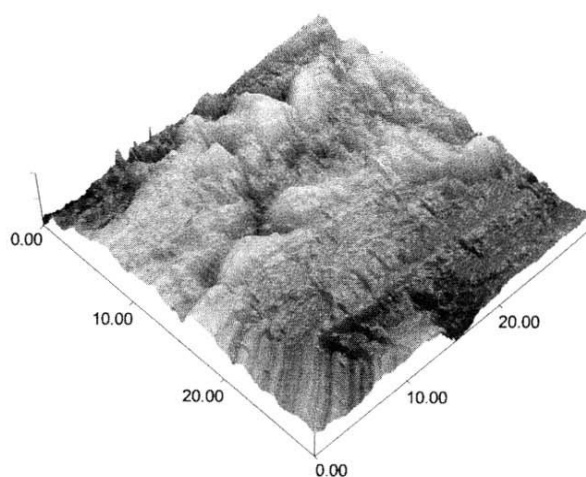
前述した前処理（表面調整と中間工程）後のAFM像を写真1～4に示す。何れも走査範囲は30×30、10×10、3×3 μmの3種類で、それぞれ印刷面上の倍率は×1,750、×5,250、×17,500である。写真1は予備調整後のアルミニウム合金表面を、写真2～3はジンケート処理後の亜鉛置換

膜の表面を、写真4はコロイド処理後のパラジウムコロイド粒子の付着した表面を示す。

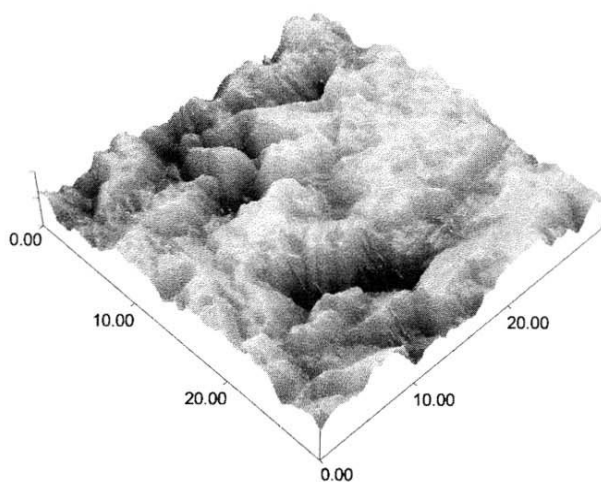
写真1は前処理の中でも初期の共通工程で得られる表面を示し、(a) エメリー研磨・超音波脱脂、(b) アルカリ脱脂、(c) マイクロエッチング後であり、倍率は×1,750である。どの表面にもエメリー研磨に基づく凹凸が観察され、その表面粗さはほぼ同程度で2.5～3.0 μmの範囲にある。このことから、脱脂やエッチングによってアルミニウム表面があまり大きな影響を受けていないことがわかる。



(a) エメリー研磨+超音波脱脂 (#1500、1.8ks)



(b) アルカリ脱脂 (65°C、90s)

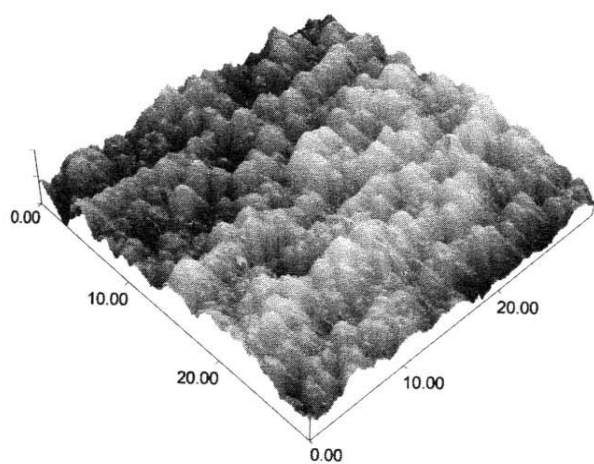


(c) マイクロエッチング (40°C、90s)

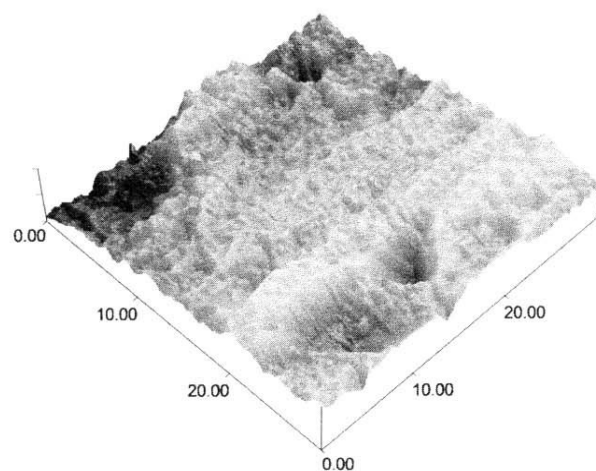
写真1 表面調整工程で得られたアルミニウム合金表面のAFM像 (×1,750、A5056材)

写真2はジケート処理液ZN1を用いてアルミニウム合金表面に形成した亜鉛置換膜の形態を示したもので、倍率は $\times 1,750$ である。(a)は1回置換処理、(b)は剥離処理、(c)は2回置換処理後の表面である。置換及び剥離処理によるアルミニウムの表面粗さへの影響は、写真1(c)と写真2(a)及び(b)の比較から明らかに認められ、置換処理により約 $0.2\mu\text{m}$ 、剥離処理では約 $0.5\mu\text{m}$ 大きくなること、また(a)と(c)の比較から、2回置換処理によって亜鉛膜粒子が微細化していることがわかる。これは1回目の置換処理で

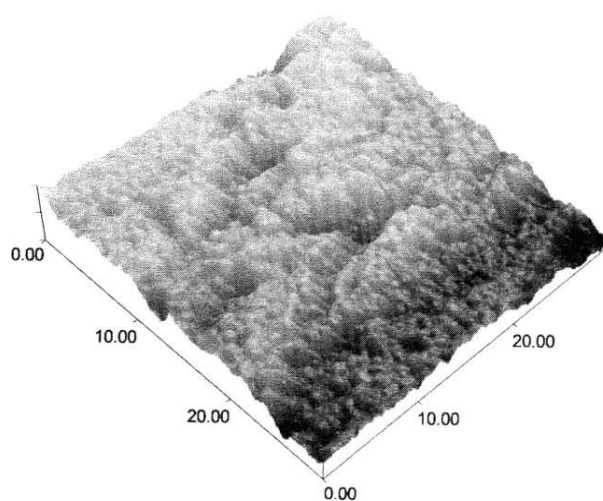
は亜鉛の析出が特定の条件を満足する部分でのみ開始され成長する、即ち析出数が限られ粗大化しやすいためである。剥離処理によって、アルミニウムと置換析出した亜鉛膜が溶解され新鮮なアルミニウム表面が露出される、2回目の置換処理によって、亜鉛の析出核は無数に発生し成長する。結果として局所的な粗大化が抑制されることになる。亜鉛膜粒子は微細であるほど表面積が大きくなるので、無電解めっきにとっても密着性等の点で有利である。



(a) 1回置換処理 (25°C、30s)



(b) 剥離処理 (硝酸、25°C、15s)

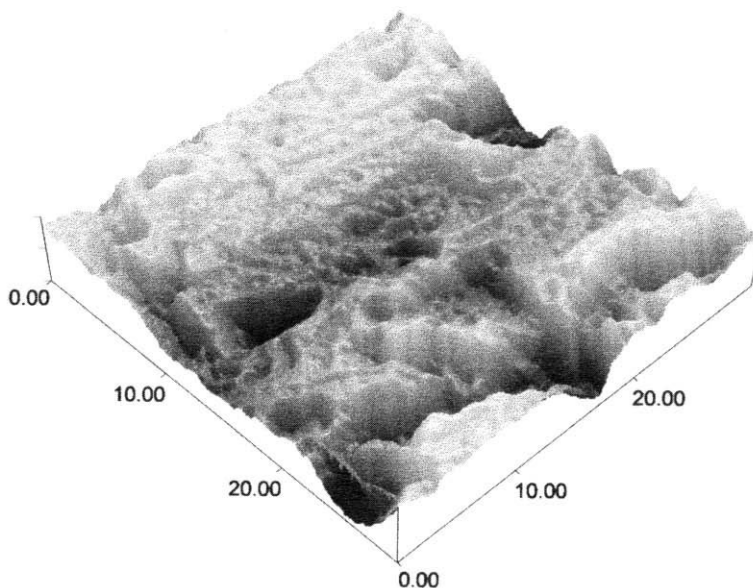


(c) 2回置換処理 (25°C、30s)

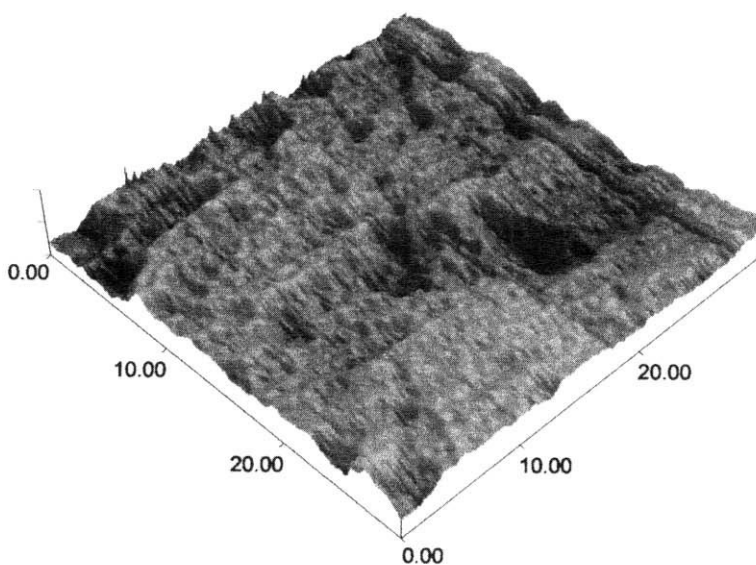
写真2 ジケート処理液ZN1でアルミニウム合金表面に形成された亜鉛置換膜のAFM像 ( $\times 1,750$ 、A5056材)

写真3はジンケート処理液 ZN2 と ZN3 を用いてアルミニウム合金表面に形成した2回置換処理後の亜鉛置換膜の形態を示したもので、倍率は×1,750である。(a)は ZN2、(b)は ZN3 の表面であり、その表面粗さは写真1(c)と比較すると、(a)では若干フラットになっているが(b)では約1.0 μm大きくなっていることがわかった。また、ZN2では写真2とは異なり、1回置換と2回置換処理で形成された亜鉛膜粒子の大きさがほぼ同程度であり、全体的な形態は大小の粒子の混在を含めて写真2(c)との類似が認められた。

一方 ZN3 では ZN2 程似ていないが、2回置換処理後の方が亜鉛膜粒子が微細化されていることがわかった。しかし写真2(c)に比べると粒子はかなり大きく、むしろ写真2(a)の1回置換処理後の亜鉛膜粒子の大きさに匹敵していた。



(a) ジンケート処理液ZN2 (25°C、30s)

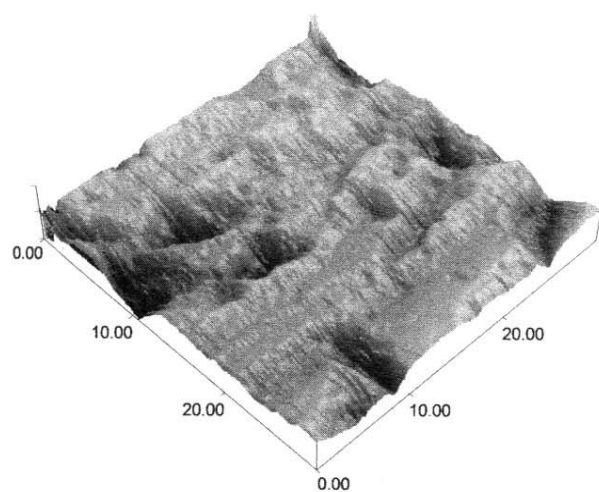


(b) ジンケート置換処理液ZN3 (25°C、60s)

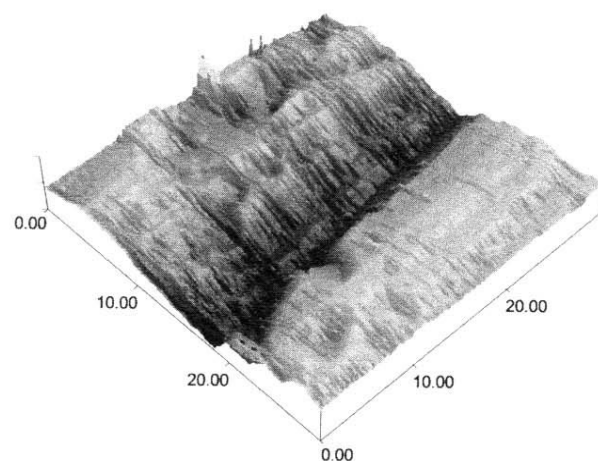
写真3 ジンケート処理によりアルミニウム合金表面に形成された亜鉛置換膜のAFM像 (2回置換処理、×1,750、A5056材)

写真4はコロイド処理液C1とC2を用いてアルミニウム合金表面に付着したパラジウム粒子の形態を示したもので、倍率は×1,750である。(a)はC1で浸漬時間60秒、(b)C1で浸漬時間240秒、(c)はC2で浸漬時間300秒である。この処理液は、通常プラスチックめっき等で用いられている活性化液中のパラジウムイオンをコロイド状にしたもので、難めっき材の前処理法として検討が進められている方法の一つである。この方法は亜鉛置換法と異なり、アルミニウム合金と化学反応を生じることがないため、コロイドの付着はあく

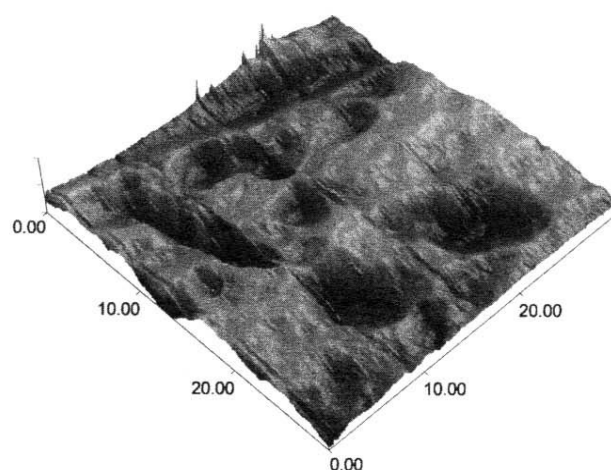
までも物理吸着によるものと考えられている。パラジウム粒子の大きさはほぼ同一であるが、表面粗さはC1では浸漬時間による影響がほとんど認められないが、C2の方が若干大きいことがわかった。



(a) コロイド処理液C1 (25°C、60s)



(b) コロイド処理液C1 (25°C、240s)



(c) コロイド処理液C2 (25°C、300s)

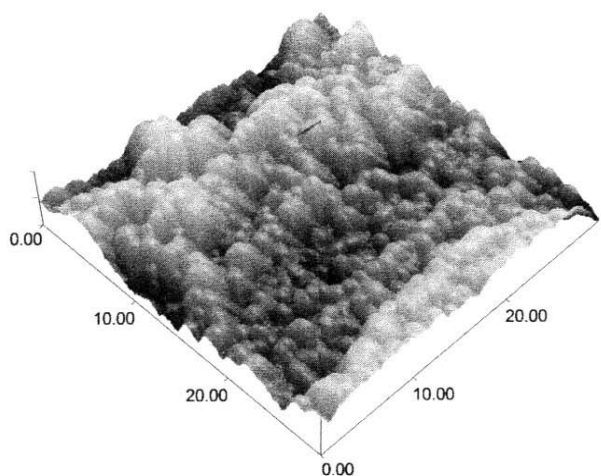
写真4 コロイド処理によりアルミニウム合金表面に付着したパラジウムコロイド膜のAFM像 (×1,750、A5056材)

### 3.2 無電解ニッケルめっき表面のAFM観察

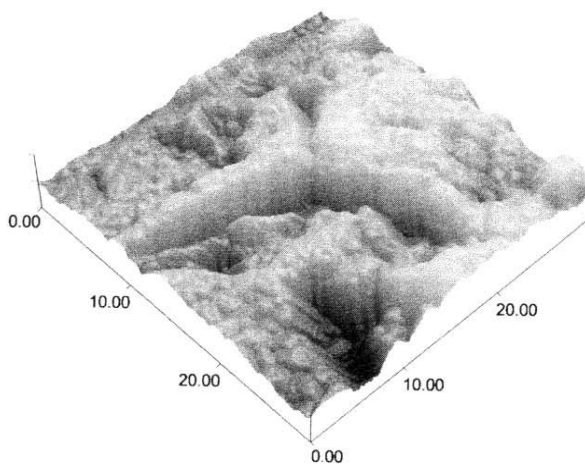
アルミニウム合金表面に写真2～4に示した前処理を施した後、無電解ニッケルめっきを行い、めっき時間と亜鉛置換及びコロイド処理がめっき皮膜表面のAFMに及ぼす影響を写真5～7に示す。

写真5はZNIを用いた無電解ニッケルめっき皮膜表面で、(a)は1回、(b)は2回亜鉛置換処理後300秒、(c)は2回置換後10,800秒めっきした表面形態を示し、倍率は×1,750である。めっき皮膜の表面は(a)と(b)でそれほど大

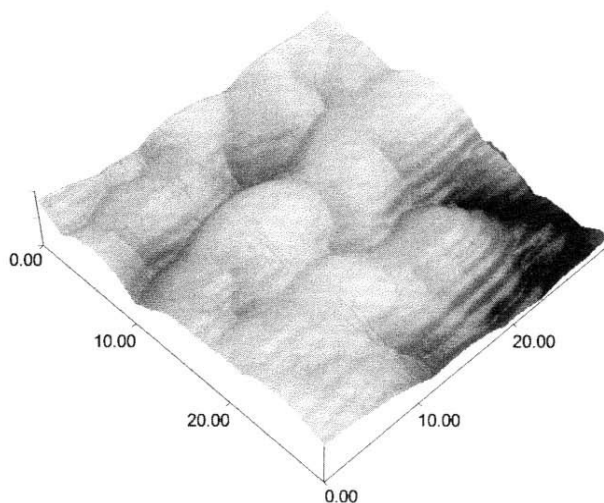
きな違いは認められないが、(a)の方が微細粒子と粗大粒子がはっきりと混在しているのがわかる。これは写真2に示した置換処理回数による亜鉛膜粒子の形態の違いに対応している。しかし、(c)に示すようにめっき時間が長くなり皮膜厚さが増すにつれて、表面形態は次第にフラットになり、表面粗さも $35 \rightarrow 1.2 \mu\text{m}$ と変化している。



(a) 1回亜鉛置換処理 (70°C、300s)



(b) 2回亜鉛置換処理 (70°C、300s)



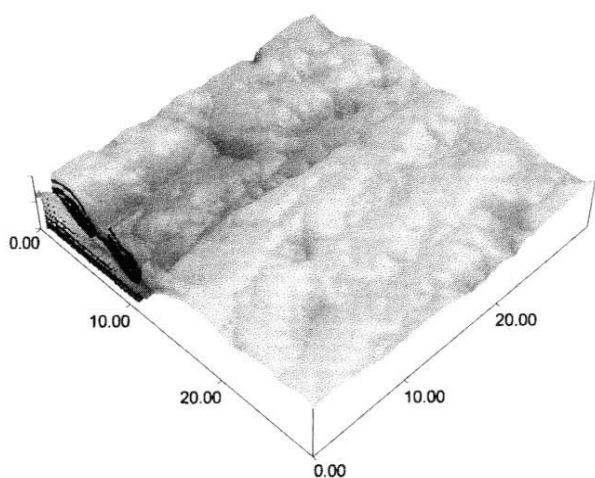
(c) 2回亜鉛置換処理 (70°C、10.8ks)

写真5 無電解ニッケルめっき皮膜表面のAFM像 (ZNI、×1,750、A5056材)

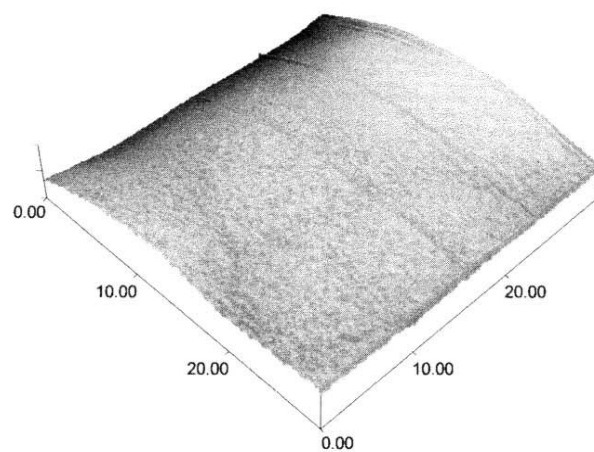


写真6はZN2とZN3を用いた無電解ニッケルめっき皮膜表面で、何れも2回亜鉛置換処理後、(a)と(b)はZN2でそれぞれ300と60,180秒めっき、(c)と(d)はZN3でそれぞれ600と52,620秒めっき後の表面形態で、倍率は×1,750である。(a)と(c)は基本的には写真5(b)とほぼ同様であり、どちらもめっき前より滑らかな表面を示している。この傾向は長時間のめっき表面でよりはっきりと表われ、ZN2で $4.5 \rightarrow 0.7 \mu\text{m}$ 、ZN3で $3.3 \rightarrow 1.7 \mu\text{m}$ となり、無電解ニッケルめっき皮膜の成長が初期の析出核を中心と形

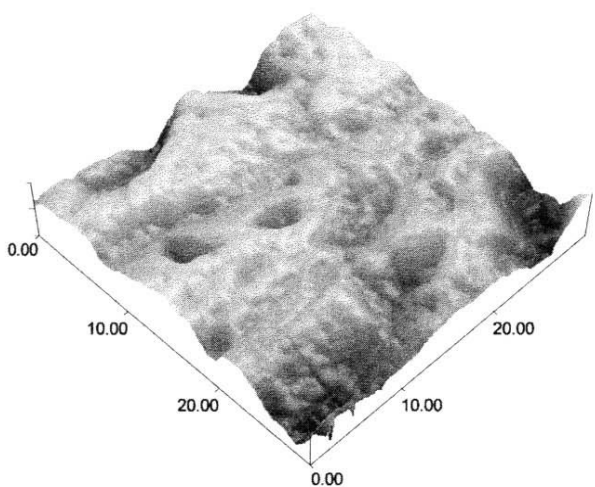
態から2次元的な板状の形態となっていることがわかる。



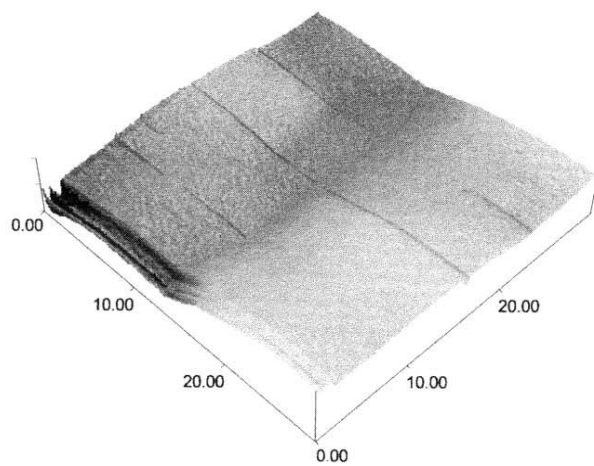
(a) ジンケート処理液ZN2 (70°C、300s)



(b) ジンケート処理液ZN2 (70°C、60.18ks)



(c) ジンケート処理液ZN3 (70°C、600s)

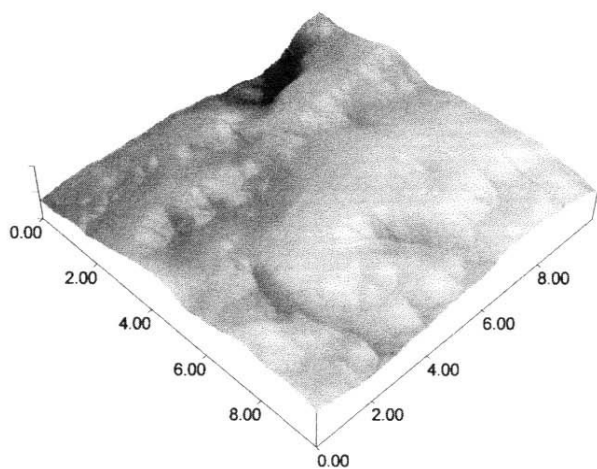


(d) ジンケート処理液ZN3 (70°C、52.62ks)

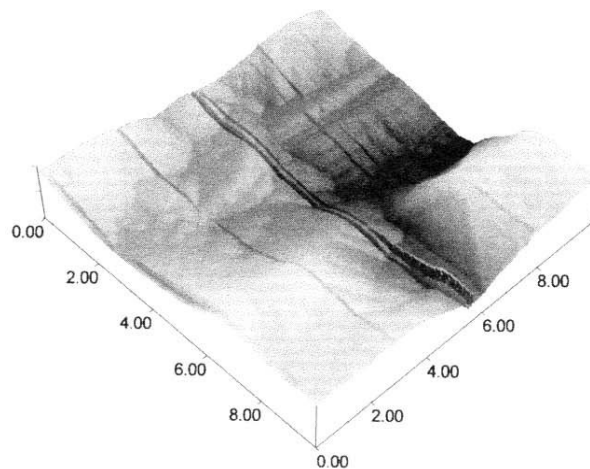
写真6 無電解ニッケルめっき皮膜表面のAFM像 (ZN2、ZN3、2回亜鉛置換処理、×1,750、A5056材)

写真7はC1とC2を用いた無電解ニッケルめっき皮膜表面で、(a)と(b)はC1処理60と240秒後300秒、(c)はC2処理300秒後300秒、(d)はC1処理60秒後48,600秒めっき後の表面形態で、倍率は×5,250である。C1での処理時間の影響は(b)の方が大きな表面粗さを示しており、時間が長くなるにつれて付着する粒子数も増加するが粗大化する傾向を持っていることがわかった。また(c)ではめっき皮膜の析出状態がランダムな成長であることを示しているように思われるが、表面粗さは(a)とほとんど同じであることから、

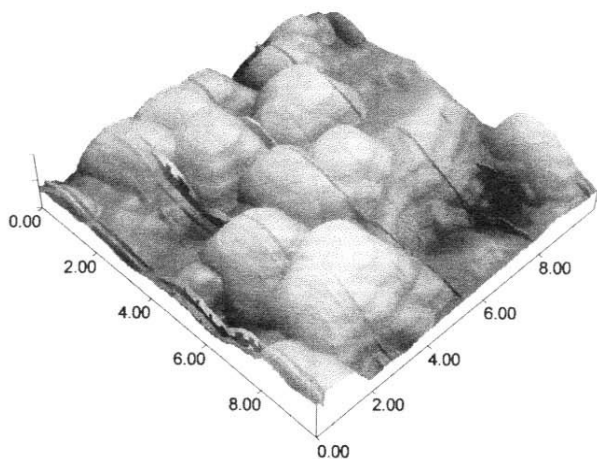
これらの粒子間を埋めるような微細なめっき粒子の析出が引き続いて生じることが想定される。めっき時間の影響は写真6と同じく長くなるにつれて、非常に滑らかな皮膜表面に変化してゆくことを示している。しかし、C2は処理液の安定性が不十分であり処理液調整直後はめっき可能であるが、時間経過と共に処理液の分離が生じるので継続した使用は難しいと思われる。



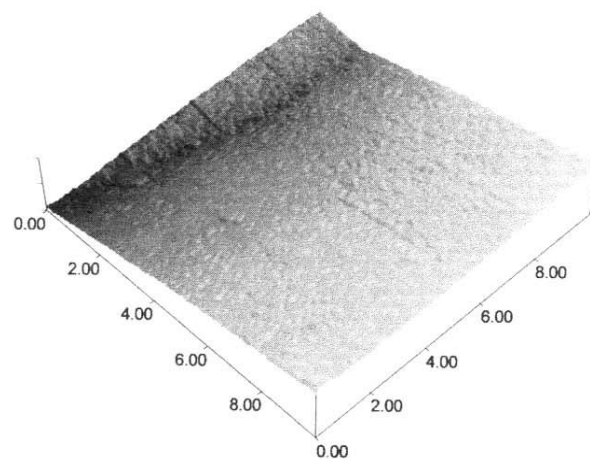
(a) コロイド処理液C1 (60s浸漬、70°C、300s)



(b) コロイド処理液C1 (240s浸漬、70°C、300s)



(c) コロイド処理液C2 (300s浸漬、70°C、300s)



(d) コロイド処理液C1 (60s浸漬、70°C、48.6ks)

写真7 無電解ニッケルめっき皮膜表面のAFM像 (C1、C2、×5,250、A5056材)

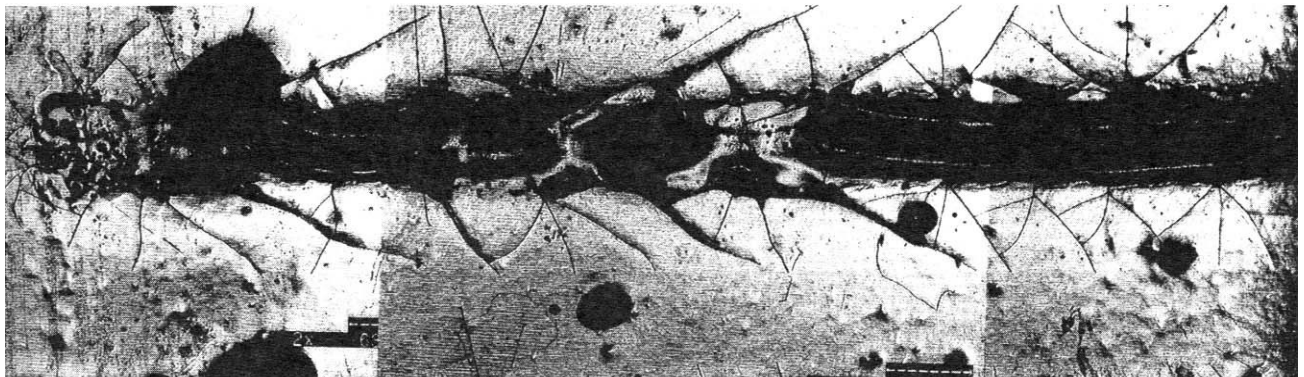
### 3.3 無電解ニッケルめっき皮膜の密着性

JIS 試験に従って、各前処理を行った試料を用いて、無電解ニッケルめっきを 30 分間（推定めっき厚さ  $5\mu\text{m}$ ）を行い、20 時間経過後熱衝撃試験を行ったが、全試料とも剥離及びフクレは全く認められなかった。現在、塩水噴霧試験などを用いて多面的に評価中である。再度、より過激な熱衝撃試験を行って評価したが、全試料で剥離やフクレ等の欠陥は認められなかった。

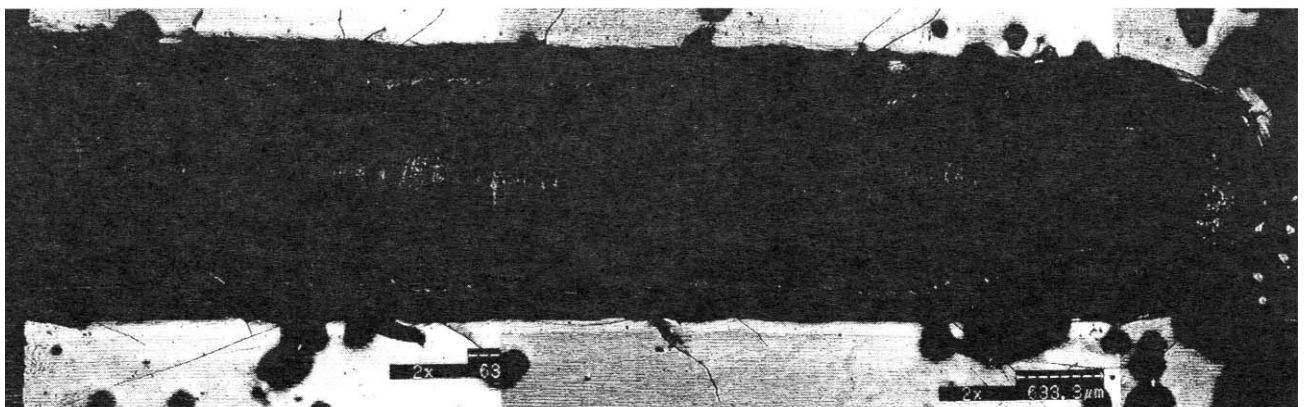
### 3.4 無電解ニッケルめっき皮膜への YAG レーザ照射処理の影響

平均出力 36、63、101W を用いて、アルミニウム合金表面の無電解ニッケルめっき厚膜（推定膜厚  $900\sim 1,000\mu\text{m}$ ）をレーザ照射したところ、レーザ照射のスタート点（ほぼ円形でレーザ光直径に相当）で静かな溶解が、試料の移動に伴いレーザ照射痕跡が明瞭に認められ、平均出力が大きくなるに従い照射痕跡は部分的なものから全体に広が

り、レーザ光による局所的な溶融と凝固（連続した熱源の移動に対応して縞状の模様を呈する）を明瞭に示していた。これは鉄鋼素材を研究対象にしていたときに認められた無電解ニッケルめっき皮膜の表面形態（特異な凝固組織とクラックの存在）とレーザ光照射出力との関係に極めて似ており、本研究のような厚膜に対しては下地素材の影響は非常に小さいことがわかった。なお、コロイド処理を行い厚い無電解ニッケルめっきを施しレーザ光照射を行った例を写真 8 に示す。写真の倍率は  $\times 35$  で、(a) は出力 42.6W、(b) は出力 131.4W で照射した時の皮膜の表面形態である。(a) では照射位置を中心として約  $300\mu\text{m}$  の狭い領域で溶融し、その両側の皮膜に大小のクラックが走っているのが確認された。また (b) では照射位置を中心として約 1mm 幅で溶融領域が認められており、これはレーザ光のスポット径の約  $1/2$  に相当し、その両側のクラックは極めて少ないことがわかった。このことはレーザ照射の急熱急冷により発生したクラックの大部分が、照射部での溶融により消失（溶解→再凝固）したためと考えられる。



(a) 照射出力 42.6W



(b) 照射出力 131.4W

コ写真8 無電解ニッケルめっき皮膜表面に及ぼすYAGレーザー光照射処理の影響（ $\times 35$ 、A5056材）

#### 4. まとめ

本研究は平成8年度で得られた無電解ニッケルめっき皮膜の高機能化技術が、アルミニウム合金へ適用可能かどうかについて検討を行ったものである。そのため、最初にアルミニウム合金上へ約1mmの超厚膜の無電解ニッケルめっき形成の可能性を調べるために、前処理としてジンケート処理3種類とコロイド処理2種類について検討した。また、アルミニウム合金と無電解ニッケルめっき皮膜との密着性についても調べた。

- 1) 密着性試験のために各前処理を終えた試料を直ちに無電解ニッケルめっき(約 $5\mu\text{m}$ )し、24時間放置後熱衝撃法によって密着性を調べたが、何れも剥離及びフクレが全く認められず、今回用いた前処理液は何れも有効であることがわかった。しかし、前処理液の安定性とか寿命、処理能力等については明らかに差が認められており、実用化に当たってのデータを得ることができた。現段階では(コロイド処理無電解ニッケルめっき)の組み合わせがAFMによる表面観察から、良いように思われる。
- 2) AFMによる観察結果から、ジンケート処理では1回置換処理では比較的荒い亜鉛膜が、2回置換処理によってより微細で緻密な置換膜が得られることがわかった。またコロイド処理からは非常に微細な粒子が合金表面に付着し、浸漬時間が長くなるに従い、粒子の成長が確認された。
- 3) YAGレーザー光照射によって下地素材に関係なく、無電解ニッケルめっき皮膜表面には平均出力に従って広がる溶解領域、より明瞭で特異な凝固形態とクラックの存在が確かめられた。

#### 参考文献

- 1) 例えば、阿部芳彦, 片山直樹, 浅野信夫, 中尾英弘;北海道立工業試験場報告 No.294 (1995)、No.296 (1997)
- 2) 逢坂哲弥, 小岩一郎;金属表面技術 Vol.34, No.6, P.330 (1983)  
増井寛二, 丸山重雄, 山田敏夫;日本金属学会誌, Vol.11, No.2, P.1130 (1977)  
増井寛二, 立原三樹, 山田敏夫, 辻本得蔵;日本金属学会誌 Vol.44, No.2, P.124 (1980)
- 3) 高橋英明ら;共同研究報告書「表面処理によるアルミニウム材料の高機能化に関する研究」、平成8年度