

無電解ニッケルめっきに関する研究 (第 1 報)

— 厚いニッケル皮膜の作製とその特性 —

阿部芳彦, 赤沼正信, 千葉国雄*, 中尾英弘*,
岩沢裕之*, 川島 敏*

Study on Electroless Nickel Plating (Part I) Preparation and Characterization of Thick Nickel Films

Yoshihiko ABE, Masanobu AKANUMA, Kunio CHIBA*
Hidehiro NAKAO*, Hiroyuki IWASAWA*, Satoshi KAWASHIMA*

抄 録

無電解ニッケルめっきを金型等の精密機械部品の耐食耐摩耗性皮膜として利用するには、これまで用いられてきたクロムめっき皮膜に匹敵する寿命や特性が必要とされる。そこで本研究は、無電解ニッケルめっき皮膜の厚膜化による寿命の延長と熱処理による皮膜のより一層の高機能化について検討したものである。厚膜化はめっき液自動管理装置を組み込んだめっきシステムを構築して行い、 $\sim 600 \mu\text{m}$ までの無電解ニッケルめっき皮膜の作製に成功した。高機能化は、熱処理により硬質クロムめっきと同程度の硬度に達すること、また適切なめっき液とめっき条件を選定することにより、 550°C まで硬度低下のない耐熱性に優れた皮膜を作製できることが確かめられた。これらのことから厚付け無電解ニッケルめっき皮膜を熱処理することにより、金型等の精密機械部品への利用に充分耐えうる耐食耐摩耗性皮膜が開発可能であることが判った。

1. はじめに

最近、北海道において要望されている技術の一つに表面硬化法がある。この動きは道内の精密機械加工分野が、質量ともに著しい成長を遂げつつあることに関係している。金型関連の誘致企業の増加や道内企業の技術集積に伴い、ますます高度な耐食性や耐摩耗性等の機能付与が求められ、高付加価値の表面処理を施した機械部品の製造が計画されるようになってきた。これらの多様化する

要求を満足させるには、従来の技術（例えば、硬質クロムめっき等）だけでは不十分であり、新たな表面改質技術が待たれているところである。特に、道内での金型等の精密機械部品の表面改質の取り組みは遅れており、高度な付加価値の高い金型であるほど道外に流出していると見られている。これらの現状を踏まえ本研究は、これら精密機械部品の道内製作を目指す上で不可欠な技術として表面改質法の一つである無電解ニッケルめっき法を取上げた。

この方法が耐摩耗性に加えて耐食性や複雑形状物への均一被覆性を付与できることを明らかにすると共に、無

* メルテックス (株)

電解ニッケルめっき皮膜の特性をさらに高機能化するための技術について検討するものです。

無電解めっき法は、電気めっき法と異なり外部電源を使用せずに、めっき液中に含まれる還元剤によって、金属イオンを還元析出させる純粋な化学反応に基づいた方法である。めっき皮膜の析出は、金属イオンと還元剤が存在する限り続き、反応が進むと析出した金属自身の自己触媒作用によっても析出が起こる。

無電解ニッケルめっきは、金属、プラスチック、セラミックス等の多種多様な素材に対して、硬度、耐食性、耐摩耗性の向上、導電性の付与や半田付け性の改善等を目的に、自動車、精密機械、電気・電子、食品等の分野で幅広く用いられつつある。特に、近年精密機械部品等の表面処理用として見直され、その需要は増加の一途をたどっている。

無電解ニッケルめっきの特徴として、一般に次のような点が挙げられる。

- ①めっき皮膜の厚さが均一で、素材の形状に影響されない。
- ②不導体へのめっきが可能である。
- ③電源を必要とせず、めっき装置が簡単である。
- ④めっき皮膜にピンホールが少ない。
- ⑤めっき皮膜中に微量の非金属元素を含むため、硬度が高い等の特異な性能が得られる。

これらのめっき皮膜の特性は、化学還元反応の進行に伴って消費されるニッケルイオンと次亜リン酸イオンを、めっき液中に継続的に追加補給することによって維持することができる。現在では、実用めっき液として、

金属イオンと還元剤の補給を前提とする連続型無電解ニッケルめっき液の使用が多くなっている。

本研究では、めっき液自動管理装置による厳密な液管理のもとで、数種のめっき液を用いてめっき条件（主にめっき温度）を変化させ、厚い無電解ニッケルめっき皮膜を作製し、さらに得られた皮膜について種々の温度と時間のもとで熱処理を行い、皮膜の結晶構造、皮膜硬度、比摩耗量等の物理的性質の変化や電気的性質を調べ、めっき皮膜に及ぼすめっき条件や熱処理の影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 試験片

めっき用試験片には市販の一般構造用圧延鋼材 SS41 を用いた。圧延帯鋼をマシンソーで所定寸法(50×50×3mm)に切断後一隅に1.5mmφの穴を開け、表面をエメリー紙(700番)で研磨し、アセトン中で10分間超音波脱脂後、めっきの付着防止のために側面および裏面に絶縁塗料(フロンマスク)を塗布した。めっき直前にメチルアルコール中で10分間超音波脱脂し、10%塩酸中に10分間酸洗後、水洗しめっき液に浸漬した。

2.2 無電解ニッケルめっき液

無電解めっき液は、一般に主成分(金属塩、還元剤)と補助成分(pH調整剤、緩衝剤、錯化剤、促進剤、安定剤、改良剤)から構成されているが、その詳細は不明である。本研究では、市販されている各社のめっき液や

表1 連続型無電解ニッケルめっき液のめっき条件(標準)

	NI-4128		NI-433		NI-411	
めっき温度℃	40~80	(60)	82~92	(88)	80~90	(85)
pH 値	5~7	(6)	4.2~5.2	(4.8)	5.0~5.4	(5.2)
ニッケル濃度g/l	5~6	(5.8)	5.5~6.0	(5.8)	5.4~6.2	(5.8)
攪拌方法	機械・弱いエア-攪拌		同 左		機械・ポンプ攪拌	
建浴方法	4128A	60ml/l	433M	200ml/l	411A	60ml/l
	4128B	200ml/l			411B	180ml/l
	純水・イオン水	740ml/l	純水・イオン水	800ml/l	純水・イオン水	760ml/l
補給方法	4128A	ニッケル	433S	ニッケル	411A	ニッケル
	4128C	還元剤	433R	還元剤	411C	還元剤
	アンモニア水	pH	調製剤	pH	アンモニア水	pH

文献に報告されているめっき液について予備試験を行い、めっき液の安定性やめっき皮膜の外観検査から、メルテックス(株)製の連続型無電解ニッケルめっき液を用いることとした。各めっき液は以下のように略記して表示する。

メルプレート NI-4128 → NI-4128

エンプレート NI-433 → NI-433

エンプレート NI-411 → NI-411

めっきは後述する全自動めっきシステムを構築して行った。使用した連続型無電解ニッケルめっき液の標準めっき条件と実験条件を表1と2に示す。

表2 無電解ニッケルめっきの試験めっき条件

	NI-4128	NI-433	NI-411
浴 温 ℃	40~75	70~90	70~90
めっき厚 μm	3~20.130	3~20	400~600
めっき時間 分	~400	~130	1500-4320-6960
攪 拌 方 式	プロペラ	プロペラ	プロペラ

一般に無電解めっきのめっき条件として、次のようなパラメーターが挙げられている。

- (1) 浴組成 (主にニッケル濃度)
- (2) pH 値
- (3) めっき温度
- (4) 攪拌の有無
- (5) めっき時間
- (6) めっき速度

通常(1)~(4)のパラメーターの変動は、(6)のめっき速度の変化となって現われる。市販のめっき液では、ほぼ一定のめっき速度が得られるように(1)~(4)の適正範囲が設定されている。個々のめっき条件がめっき速度に与える影響を簡単に述べると、ニッケル濃度が高いほど、pHが高いほど、温度が高いほどめっき速度が早くなる傾向が認められている。

本研究では、めっき液自動管理装置の導入によってpH、ニッケル濃度を一定範囲に保った状態で実験を行うことができるので、(1)~(4)のパラメーターはめっき中ほぼ同一状態に置かれているとみなせる。無電解ニッケルめっき皮膜の厚膜化に対しては、(5)と(6)のパラメーターが問題となる。特に、めっき温度は無電解ニッケルめっき皮膜の物性にも影響を与えることが予想されるので、詳細に検討することにした。NI-4128では60℃を

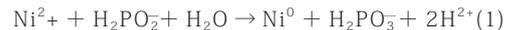
標準とし、40~75℃まで5℃間隔で、NI-433については88℃を標準とし、70~90℃まで5℃間隔で実験を行った。無電解ニッケルめっき皮膜の厚さについては、通常20μmを標準とし、最大150μmまで作製した。NI-411は厚膜専用とし、70~90℃の範囲400~600μmの厚膜の作製を検討した。その作製にはめっき液自動管理装置を組み込んだシステムを用い、数日間めっきを行った。

また、めっき中のめっき液の変動を調べるために、めっき速度を測定するとともに、同時にめっき液を一定時間毎に採取し、金属ニッケル濃度、次亜リン酸濃度および亜リン酸濃度の分析を行った。金属ニッケル濃度は化学分析で、次亜リン酸と亜リン酸濃度はイオンクロマトグラフィー(以下IC法と略記する)で測定した。

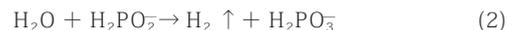
2.3 全自動めっきシステム

無電解めっき浴は、金属の析出反応が進行するにつれて、主成分である金属塩が消耗し、それに伴いpHも大きく変動する。同時に還元剤も消耗するため、これらの成分を連続的に補ってやる必要がある。無電解ニッケルめっきの有力な基礎反応式として、これまで次のような主反応と副反応が提案されてきている。

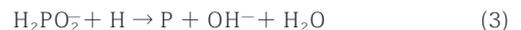
(主反応)



(副反応・水素の発生)



(副反応・リンの共析)



これらの反応が進行するメカニズムとして、さらに幾つかの提案がなされているが未だ明らかにされておらず定説はない。有望視されている提案の一つに、局部電池形成による電気化学的還元機構があり現時点での主流となっている。この機構によっても、めっきの進行につれて浴のpHが低下し、浴中に亜リン酸イオンが蓄積して行く。

このように反応の進行に伴いめっき液成分やpH値は急激に変化するので、従来の人手による断続的な浴分析に基づく金属塩と還元剤の補給では、管理精度に限界があり長時間高品質なめっき皮膜を追求することは不可能である。そのため本研究では、厚い無電解ニッケルめ

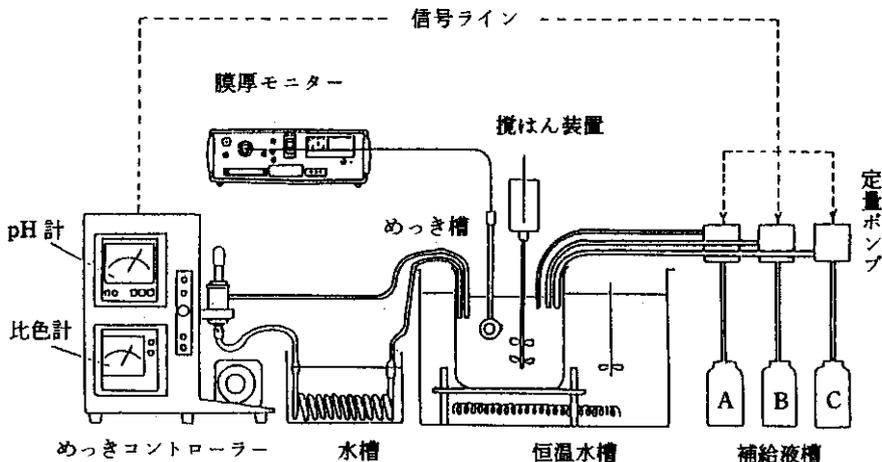


図1 無電解ニッケルめっき液自動管理システム

き皮膜の作製のために、長時間安定しためっきが可能な方法としてめっき液の自動管理装置を中心とするシステムを構築した。

使用した無電解ニッケルめっき液自動管理システムは図1に示すとおりである。システムは(1)検知部と(2)補給部に大別されており、その概略を述べると検知部は金属ニッケル濃度を比色計で、pH値をpH計で連続測定し、設定値を外れると補給部に信号を送る。補給部は定量ポンプを作動させ金属ニッケルと還元剤を一定量ずつ補給したり、pH値の調整(通常アルカリで補正)を行う。各数値が設定値に戻ると、検知部より補給部に停止信号が送られ、自動的に補給が停止される仕組みである。

また、本研究ではさらに膜厚モニターを組み込み、めっき速度をリアルタイムで測定し、めっき液の状態把握の一つとした。膜厚モニターは、めっき液中に浸漬した測定センサーにより、膜厚およびめっき速度をリアルタイムに測定する装置である。その原理はセンサーヘッドに装着された水晶振動子の発信周波数が、振動子上に無電解ニッケル皮膜が析出するにつれて減衰してゆくことを利用したもので、測定は水晶振動子に設けられた金電極回路にめっきさせて求める。この発信周波数の減衰速度からめっき速度を換算して表示するようになっている。前述したようにめっき速度の変化は、めっき液の変動を総合的に反映していると考えられるので、めっき速度の数値的な管理を行うことができれば、皮膜厚さと浴変動を厳密にコントロールした精度の高いめっき皮膜の作製が可能となると考えている。

2.4 無電解ニッケルめっき皮膜の評価

めっき液 NI-4128, NI-433, NI-411より作製した皮膜及び熱処理を加えた皮膜の特性を調べた。熱処理としては温度:150~700℃、時間:30~120分の範囲で、炉内に不活性ガス(アルゴンガス)を導入し、ガス置換雰囲気下で行った。また終了後も不活性ガス雰囲気下で炉内冷却させ、300℃以下になってから炉内より取り出した。

2.4.1 X線回折

X線が結晶構造に照射されると、その一部が回折現象を起こすことが知られている。この現象によって得られる回折角は物質の結晶構造によって異なるため、X線回折を行うことにより、結晶質のものであればその結晶構造を知ることができる。

無電解ニッケルめっきのように熱処理温度によって結晶構造に変化を生じる場合には、皮膜がどのような結晶構造であるかを同定するのに非常に有効な解析法の一つである。

2.4.2 硬度試験

無電解ニッケルめっき皮膜の硬度は、マイクロビッカース硬度計を用いて測定した。その原理は、ピラミッド型の圧子を測定面に一定荷重で一定時間押しつけ、得られた圧痕の対角線の長さから硬度を求める。測定条件は負荷荷重100g、保持時間15秒とし、測定は各試験片について9点測定し、最大、最小値をカットし、7点

を平均して測定値とした。

2.4.3 摩耗試験

大越式迅速すべり摩耗試験機を用いて、無電解ニッケルめっき皮膜のすべり摩耗特性を検討した。その基本原理は、回転円板 (SKD11 製) を平板試験片に押し付けて摩耗させ、その時の摩擦痕の大きさを測定することにより摩耗量を調べるものである。試験には少なくとも皮膜厚さとして 100 μm 以上めっきした試験片を使用した。

摩耗条件は、最終荷重 (12.6kgf) と摩擦距離 (400 m) を一定とし、すべり速度を 0.054 ~ 3.62m/s を変え、大気中室温で乾燥状態で行った。なお、比摩耗量 W_s は次式により算出した。

$$W_s = B \times b_0^3 / 4D \times P_0 \times L_0 \quad (\text{mm}^2/\text{kgf})$$

B : 摩耗痕の高さ (mm)

b_0 : 摩耗痕の幅 (mm)

D : 回転円盤の直径 (mm)

P_0 : 最終荷重 (kgf)

L_0 : 摩擦距離 (mm)

2.4.4 電気抵抗

無電解ニッケルめっき皮膜の電気抵抗の測定には、ロレスタ AP 抵抗率計 (三菱油化製) を使用した。測定原理は、四探針法により 4 本の針を等間隔にサンプル上に並べ、その両端の針に一定の電流 I を流したときの中央部の 2 本の針間の電圧 V を測定し、表面抵抗率 ρ_s 、体積抵抗率 ρ_v を求めるものである。この測定器は四探針法による抵抗率補正回路を有し、通常表面抵抗を測る機能に加えて、試料サイズ (縦幅、横幅、厚み) 及び測定位置の座標などのパラメーターを入力することにより、物質固有の物性値である体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) や、その値を厚みで割った値である表面抵抗率 (Ω / \square) をダイレクトに測定できる。

3. 結果及び考察

3.1 膜厚モニターの測定精度

めっき液自動管理システムの構築により長時間安定した無電解ニッケルめっき皮膜が作製できることが確かめられた。さらに膜厚モニターの採用でこれまで不可能と

されてきためっき速度をリアルタイムに測定でき、厚さを精密に制御できることが分かった。このことは無電解ニッケルめっきの利用分野を拡大する上で、膜厚モニターが不可欠な設備である可能性を示唆している。そのため、膜厚モニターの有効性について試験を行い検討した。試験は試験片を浸漬する前にめっき速度を測定し、その数値に基づいてめっき時間を設定し、めっき終了後顕微鏡を用いて膜厚を実測し、膜厚モニターから積算した設定値の比較した。試験は 2 種類のめっき液を用いめっき温度の影響を考慮しながら行った。表 3 に実測値と膜厚モニターの設定値の相関性を示す。

表 3 無電解ニッケルめっき皮膜厚の膜厚モニターによる設定値 (めっき速度の積算) と実測値との比較

設 定 値	膜厚モニターから求めためっき時間 (分)	実測値 (μm)	(%)
(NI-4128)			
60℃・3 μm	20	3.0	101
10	87	10.0	100
20	174	19.8	99
40℃・10 μm	400	10.0	100
75℃・10 μm	37	9.7	97
(NI-433)			
90℃・3 μm	7	3.0	101
10	24	10.1	101
75℃・10 μm	67	9.6	96

表より膜厚モニターの設定値と実測値が比較的良く一致していることが分かった。この試験は最大 400 分まで行ったが、その範囲内で一定のめっき速度が維持され、このシステムのもとで順調にめっきが行われていることが確認された。2 種類のめっき液とも、特に標準めっき温度で良い一致が得られ、標準温度を外れるとその相関性が悪くなる傾向が認められたが、そのズレは $\pm 4\%$ 止まりで充分満足のゆく値であった。この結果から、膜厚モニターが膜厚管理やめっき液の異常な変動等を検知するのに有効であること、まためっき浴自動管理システムと膜厚モニターを組み合わせることによって、精密に制御された無電解ニッケルめっき皮膜の製作が可能であることが示された。

3.2 めっき速度に及ぼすめっき温度の影響

NI-4128とNI-433で得られためっき速度に及ぼす液温の影響を図2に示す。図よりNI-4128では、そのめっき速度は温度の上昇につれて指数関数的に上昇し、温度が10℃上昇する毎に速度はほぼ2倍になり、70℃での

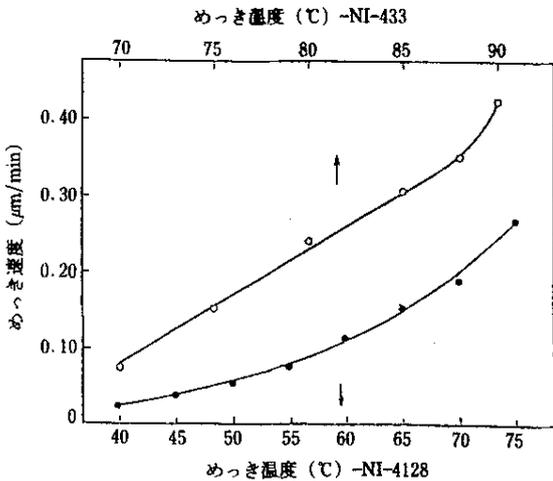


図2 めっき速度の及ぼすめっき温度の影響 (めっき液: NI-4128、N-433)

めっき速度は40℃のほぼ10倍に達することが分かった。NI-433では、めっき速度は温度の上昇につれて、70～85℃の範囲では直線的に上昇し、それ以上になると急激に上昇し、90℃でのめっき速度は70℃の4倍程度になることが分かった。両方のめっき液に見られる高温領域でのめっき速度の急激な増加は、各温度に応じて起こる化学還元反応に基づく析出に、金属ニッケル表面で起こる自己触媒作用による析出が付加されたために生じたものである。その特徴はある温度以上になると、化学還元反応により発生する水素ガスが急増し、めっき液が白濁してくることによって示される。

また、厚膜用のNI-411の開始時のめっき速度は、70℃で0.08 μm/min, 80℃で0.17 μm/min, 90℃で0.30 μm/minであったが、表2に示した時間めっきした後のめっき速度は何れも0.02 μm/minまで低下していた。これは前述したように化学還元反応が進むにつれて、めっき液中に亜リン酸や硫酸ナトリウムが蓄積され、高濃度化するに伴う析出抑制効果であると思われる。

3.3 無電解ニッケルめっき皮膜の構造解析

無電解ニッケルめっきの厚さを3, 10, 20 μmに設定

し作製した皮膜について、構造解析のためにX線回折を行った。無電解ニッケルめっき皮膜中のリン含有量は、めっき液によって大きく異なり、めっき温度やめっき液のpH値の変動によって影響を受ける。本研究で用いた3種類のめっき液の標準めっき温度で作製したときの皮膜中のリン含有量は、NI-4128で4～5%, NI-433で7～8%, NI-411で9～10%の範囲にあることが確認されている。また、何れもめっき温度が低下するとさらに高くなる傾向が認められた。そのためめっき直後の皮膜構造は、リン含有量に応じて微結晶質～非晶質(無定形)を呈することが知られている。

一例として、NI-433を用いて88℃で作製した試験片のX線回折図形を図3に示す。

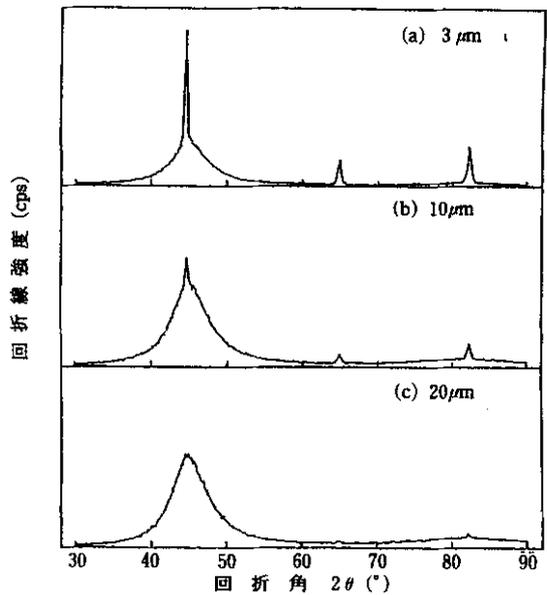


図3 無電解ニッケルめっき皮膜のX線回折図形 (めっき液: NI-433, めっき温度: 88℃)

図中(a)の試験片の皮膜厚さは3 μm, (b)は10 μm, (c)は20 μmである。一番薄い(a)では下地からの回折ピークが明瞭に認められ、ニッケルと下地の鉄の回折線のピーク(約回折角45°)が重なっており、上部では鋭い鉄の回折線が、下部ではニッケルのブロードな線が認められている。(b)では3 μmに比べ下地からの影響は減少しているが明瞭に分離されている。一番厚い(c)では高回折角の65°と82°付近にごく弱い下地からの回折ピークが認められる。めっき皮膜が薄いほど欠陥が多く、めっきされていない部分が存在することは容易

に理解されるところであるが、膜厚が $20\mu\text{m}$ に達しても検出されることは、これらの欠陥（多分、非常に微細な孔）の中には皮膜表面から下地まで貫通しているものがあることを示唆しており、今後利用に当たって何らかの対策が必要であることを意味している。

一般に、熱処理によって無電解ニッケルめっき皮膜は、その構造を変化させることが知られている。低リンタイプの NI-4128 を用いてめっき温度 60°C で作製した試験片を、 $200, 300, 400, 500^\circ\text{C}$ で熱処理し構造解析を行い、その変化（特に、熱処理温度の影響）について調べた。図4 は得られたX線回折図形の中の最高回折強度を1として、各回折ピークとの比率を、相対強度-回折角として示したものである。

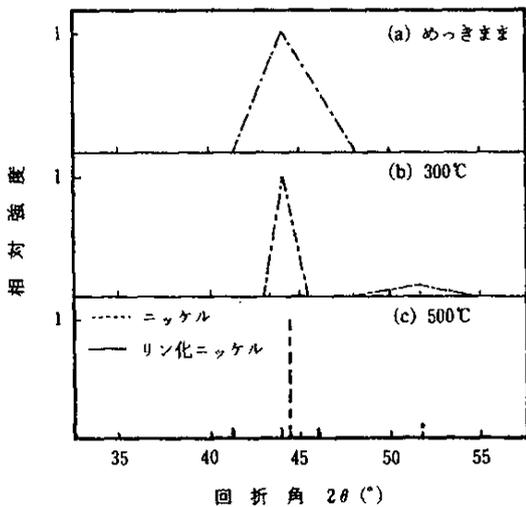


図4 無電解ニッケルめっき皮膜の熱処理温度による構造変化 (めっき液: NI-4128, めっき温度: 60°C)

何れも皮膜厚さ $20\mu\text{m}$ の試験片を用い、(a) はめっきままで、(b) と (c) はそれぞれ 300 と 500°C で熱処理したものである。(a) の回折図形は基本的には NI-433 に類似していたが、図形そのものは非常にシャープでその広がりも半分程度であった。熱処理の影響は、 300°C で皮膜の結晶化が始まり、 500°C ではほとんどがニッケル結晶からの回折ピークとなった。また、図中のリン化ニッケル結晶からの回折ピークが非常に小さいことから、まずニッケルの結晶化が進行し、その後リン化ニッケルの形成が行われたことが示される。これが熱処理された低～中リンタイプの無電解ニッケルめっき皮膜の特徴である。

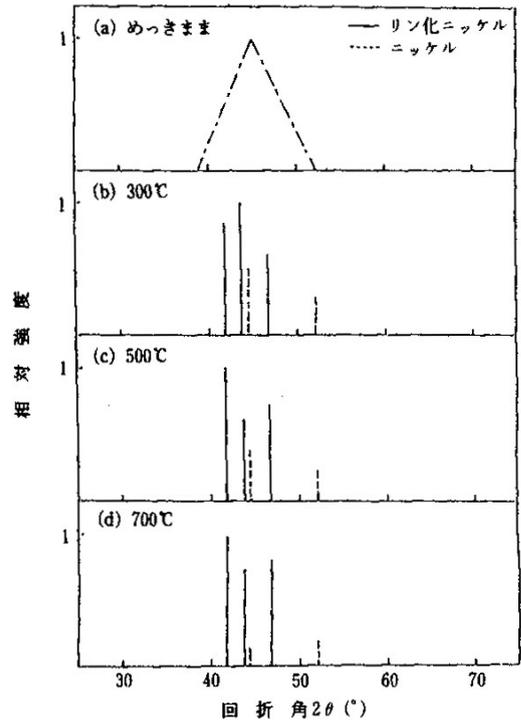


図5 熱処理を施した無電解ニッケルめっき皮膜のX線回折図形 (めっき液: NI-411, めっき温度: 70°C)

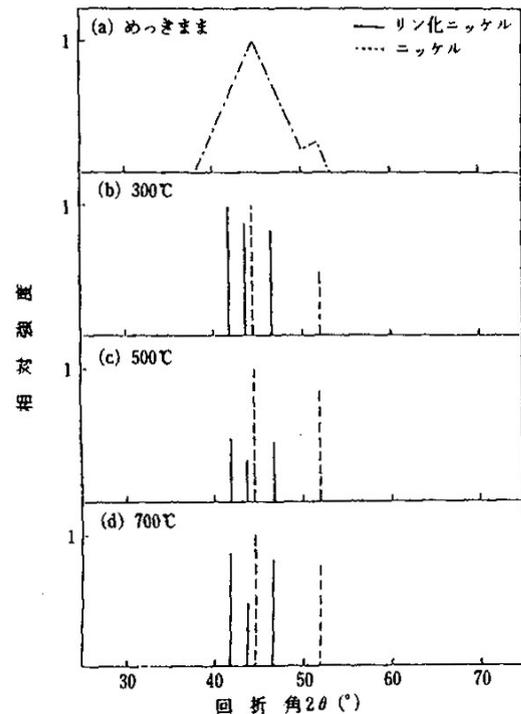


図6 熱処理を施した無電解ニッケルめっき皮膜のX線回折図形 (めっき液: NI-411, めっき温度: 90°C)

高リンタイプのNI-411では、めっき皮膜中のリン含有量(9~10%)がめっき温度を下げることによって増加し、熱処理後に検出された回折ピークがリン含有量の違いによって、大きな影響をもたらされることが認められた。図5と6にめっき温度70℃と90℃で作製しためっき皮膜のX線回折図形を示す。

各図とも(a)はめっきしたままのもので、(b)は300℃、(c)は500℃、(d)は700℃で熱処理した時の回折ピークを示している。図の表示は相対強度一回折角の形で示しているが、(a)の回折図形はニッケルの(111)面に相当する回折ピーク位置を極大として、15°に及ぶ幅広いものであった。めっきままの状態では、回折図形に多少の違いはあるが、基本的にはめっき温度による影響は認められず、その構造は微結晶質~非晶質と見なされる。

熱処理温度によるX線回折図形の変化は、図5と6の(b)以降に示すとおりで、熱処理温度が300℃までは(a)のめっきままの皮膜と全く同じ図形を示している。両図とも300℃以上で皮膜構造の変化がはっきり認められるようになり、ニッケルおよびリン化ニッケル結晶からの回折ピークが出現してくる。しかし詳細に見ると、リン含有量が10%以上になる低温(70℃)で作製しためっき皮膜では、図5(b)~(c)の熱処理温度での回折ピークは非常に類似しており比較的にブロードであった。さらに高温の(d)に示すように、600℃以上になると初めて強いリン化ニッケル結晶と弱いニッケル結晶からの回折ピークが分離して出現している。これらのことから10%以上リンを含有している場合は、熱処理によって単相の準安定結晶が生成され、その後ニッケル相とリン化ニッケル相に変化したために、図5のような回折ピークの変化を生じたと考えている。一方、リン含有量が10%前後となる90℃で作製しためっき皮膜では、図6(b)~(d)で明らかのように熱処理温度にあまり影響されず、ニッケル相からの強い回折ピークが低温から高温まで認められる。リン化ニッケルからの回折ピークは(b)では比較的にブロードであり、(c)から出現し始め、(d)になると成長し結晶性もよくなりほぼ同程度の相対強度に達していた。10%以下のリン含有量の場合には、熱処理によってニッケル相と非晶質相に相分離が起こり、その後非晶質相がリン化ニッケルに結晶化したためと思われる。図5及び6の回折ピークの強度変化から、めっき皮膜中のリン含有量による結晶化の違いを説明してきたが、まだ未解明の部分も多く今後更

に検討してゆくつもりである。

3.4 無電解ニッケルめっき皮膜の硬度

3.4.1 めっき温度の影響

NI-4128とNI-433について、めっき温度を変えながら膜厚20μmのめっき皮膜を作製し、その皮膜表面の硬度を測定した。NI-4128で得られた皮膜の硬度に及ぼすめっき温度の影響は図7に示すとおりである。

図よりめっき皮膜の硬度は、めっき温度によって大きく影響を受けることが分かった。標準めっき温度の60℃で大きな変動が認められ、55℃での550Hv前後から急激に増加し、60℃以上ではほぼ一定となり最大830Hvとなった。

また、NI-433で得られためっき皮膜の硬度に及ぼすめっき温度の影響は図8に示すが、NI-4128で得られた傾向とは全く異なる挙動を示すことが分かった。

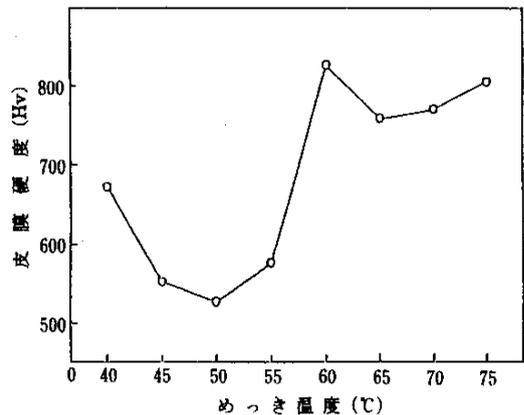


図7 無電解ニッケルめっき皮膜の硬度に及ぼすめっき温度の影響 (めっき液: NI-4128, 皮膜厚さ: 20μm)

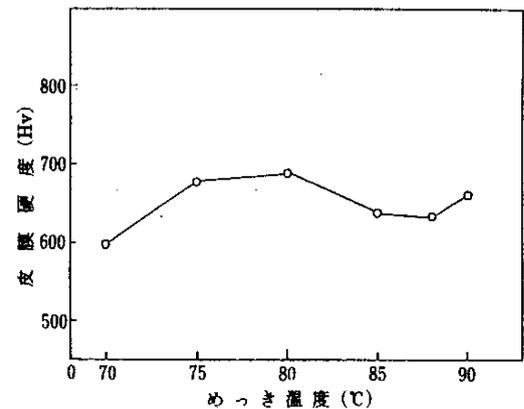


図8 無電解ニッケルめっき皮膜の硬度に及ぼすめっき温度の影響 (めっき液: NI-433, 皮膜厚さ: 20μm)

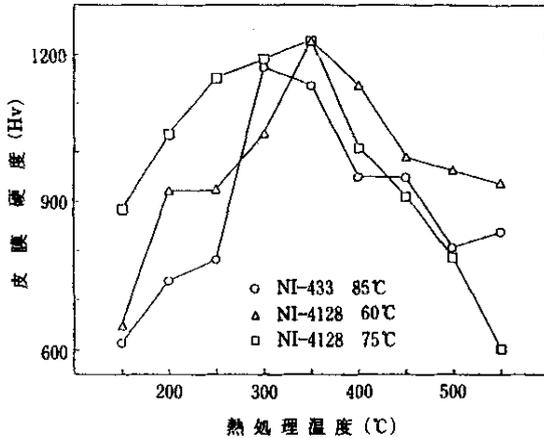


図9 無電解ニッケルめっき皮膜の硬度に及ぼす熱処理温度の影響
(めっき液: NI-4128, めっき温度: 60, 75°C
NI-433, めっき温度: 85°C)

NI-433の特徴は、皮膜硬度がめっき温度によってあまり変動せず、600～690Hvの範囲に入っていることである。一般に、無電解ニッケルめっき皮膜の硬度は、析出状態で500～550Hvとされているが、本研究で用いた無電解ニッケルめっき液から作製した皮膜は、何れもこの値を越え600～830Hvと比較的高い値となっていた。

3.4.2 熱処理温度の影響

無電解ニッケルめっき皮膜の構造は、皮膜中のリン含有量によって微結晶質から非晶質まで多様に変化するが、熱処理によって皮膜の結晶化が進み、同時に皮膜中にリン化ニッケルが結晶分散析出し、皮膜硬度が上昇すると報告されている。本研究においてもほぼ同様の熱処理による影響が認められ、NI-4128(75°C)とNI-433(85°C)について熱処理温度の影響を比較したものを図9に示す。図より300～350°Cまでは温度に比例して硬度が上昇するが、それ以上の温度では温度が高くなるほど硬度が低下しているのが示されている。

これがめっき皮膜中に10%以下のリン含有量の場合に見られる特徴で、熱処理温度350～400°Cで皮膜硬度は極大値を示す。構造解析の項で明らかのように、低～中リンタイプの無電解ニッケルめっき液の場合には、皮膜構造はニッケル相が主体となり、リン化ニッケル相が分散していると思われる。極大値を取る領域は、ニッケルマトリックスに対するリン化ニッケルの結晶粒のサイズ、量、分布状態等が、硬度測定に対して最強の塑性変

形抵抗と弾性変形抵抗を示す領域と対応していると思われる。400°C以上ではこの最強を示すバランスが崩れるので、硬度の低下を引き起こすことになる。

厚膜用NI-411の場合には、無電解ニッケルめっき皮膜の硬度はめっきしたままで550～600Hvであり、めっき温度の影響をあまり受けないことが分かった。熱処理温度の上昇に伴う硬度増加は、何れも一度は1000Hv前後の極大値を取り、その後温度の上昇につれて減少することが分かった。その全体の傾向をめっき温度別に図10に示す。

図10: A line graph showing the hardness (Hv) of electroless nickel plating films versus heat treatment temperature (°C) for three different plating temperatures. The y-axis ranges from 600 to 1200 Hv, and the x-axis ranges from 300 to 700°C, with a break between 0 and 300°C labeled '非熱処理'. The legend indicates: 70°C (circles), 80°C (triangles), and 90°C (squares). The 70°C curve shows the highest hardness, peaking at 600°C, while the 90°C curve shows the lowest hardness, peaking at 400°C.

熱処理温度 (°C)	70°C (Hv)	80°C (Hv)	90°C (Hv)
非熱処理	600	600	600
300	950	1000	850
400	1050	1050	1000
500	1050	1050	850
600	1250	950	750
700	850	850	550

図10 無電解ニッケルめっき皮膜の硬度に及ぼす熱処理の影響
(めっき液: NI-411, めっき温度: 70, 80, 90°C)

図中めっき温度70°Cで作製した皮膜は、高いめっき温度で作製した皮膜に比べて、150～200°C近くまで熱処理温度を高くしても硬度低下を生じにくいことが分かった。これはめっき温度の低い皮膜の方がより高温まで耐える—即ち耐熱性の良いことを示している。熱処理後の皮膜のX線回折図形からもめっき温度70°Cの皮膜の特異な挙動が目目され、その原因が皮膜組成の違いに関係していることが推測されてきた。即ち、NI-411で低いめっき温度で作製しためっき皮膜に含まれるリン量は10%以上で、原子%で示すと18パーセント以上に達している。ニッケル—リンの金属間化合物(Ni₃P, リン化ニッケル)の理論組成(25%)まではリンが含まれていないが、熱処理により準安定結晶相が生成され、高温まで相が維持される。その後金属間化合物が皮膜中に析出形成されると考えると、ニッケルを主体とする皮膜より高温まで硬度が維持されることは充分考えられ、耐熱性が向上してもおかしくない。つまり550°C前後の高温まで金属間化合物相と周囲のニッケル相との間の粒

界反応により、リン化ニッケル結晶が成長を続ける。その結果、成長したリン化ニッケル結晶とニッケル結晶より成る皮膜構造が形成・維持され、550℃前後でその比率が理想的になるために最大硬度を示したと考えられる。しかし、現時点では他に検討すべき点もあり、その原因を解明するにいたっていない。通常、市販や試験研究で使用される無電解ニッケルめっき液から作製されためっき皮膜の熱処理挙動は、図10の高温型(80~90℃)とほぼ同じであることが報告されている。

また、各熱処理温度で保持時間による硬度の変化は、何れのめっき皮膜についてもほぼ同様であり、熱処理開始30分後にはほぼ一定の値に達することが分かった。

3.5 無電解ニッケルめっき皮膜の摩擦特性

基準試料となる下地試験片(SS41)の比摩擦耗量の摩擦速度による変化は、図13に示すように比較的低速では摩擦速度の増加とともに増えるが、0.94m/s以上の高速側では速度の増加につれて急激に減少することが分かった。無電解ニッケルめっき皮膜のめっきしたままでの比摩擦耗量は、全ての摩擦速度で減少を示したが、最も高速な3.62m/sでは、めっき皮膜も下地も同程度の比摩擦耗量であることが分かった。図11にNI-4128とNI-433で作製しためっき皮膜の摩擦特性を示す。

図よりめっき液の種類に関係なくめっき皮膜の比摩擦耗量は、試験した摩擦速度範囲で $1 \sim 3 \times 10^{-7} \text{mm}^3/\text{mm} \cdot \text{kgf}$ の領域に入っており、しかも単純な増加や減少でなく何れも比摩擦耗量が極小となる摩擦速度値を持つことが分かった。めっき皮膜の比摩擦耗量としては、 $1.5 \times 10^{-7} \text{mm}^2/\text{kgf}$ 前後の値が得られており、この数値はSS41

の比摩擦耗量が、摩擦速度の速い3.62m/sを除いて、約1/5になったことを示している。

通常、比摩擦耗量と摩擦速度の間には次のような摩擦特性が考えられている。摩擦速度が遅いと、試験片表面が摩擦輪に触れることにより摩擦面の温度が上昇し、表面に薄い酸化皮膜が形成され、その脱落除去により酸化摩擦が進行する。摩擦速度が速くなると、比摩擦耗量も次第に増加し、機械的摩擦(凝着摩擦と研削摩擦)の段階に入り、比摩擦耗量が極大値を示すようになる。さらに速度が速まると、摩擦面の温度が上昇し、摩擦面の間の密着がよくなり、部分的に溶着状態になった金属が分離し摩擦粉を発生したり、金属が半溶融状態になったりして比摩擦耗量が減少してくる。この段階までが一般的な摩擦挙動であり、さらに摩擦速度が速くなると、使用した摩擦輪に付着する金属粉が増えることから、高速度の摩擦により発生した振動や衝撃によって、めっき皮膜が粉化し剥離するため、比摩擦耗量の急激な増加が生じる。このような摩擦特性がどこまで当てはまるのか、疑問視されることも多いが材料の摩擦特性を相互比較する場合には、ある程度までの有用性を持っていると考えている。

厚膜用NI-411の場合には、めっき温度の影響がはっきり認められ、図12と13にめっき温度70℃と90℃で作製しためっき皮膜の摩擦特性を示す。

図12と13から、NI-411めっき皮膜の特徴として、比摩擦耗量を1/3以下に低減することができ、また摩擦特性は摩擦速度0.5~1.0m/sで比摩擦耗量が極小を取るV字形となることが示された。めっき温度による影響は、摩擦速度1.0m/s以上の高速領域で比摩擦耗量の挙動が全く異なることで示されている。即ち、低温で作製された皮膜ほど振動や衝撃による粉化剥離に耐えることが分かった。図12では、非熱処理(めっきまま)の比摩擦耗量が全体的に高く、摩擦し易いことを示している。熱処理によってその比摩擦耗量は約半分になることが明らかになった。熱処理温度350℃と500℃の摩擦特性がほぼ同じであることから、皮膜構造としては、この範囲で熱処理温度が多少高くなってもリン化ニッケルの析出分布状態にあまり変化が生じていないためと思われる。また、図13からめっき温度90℃の比摩擦耗量は、70℃に比べ約5割ほど大きく、しかも摩擦速度1.0m/s以上の高速領域で急激に増加するのが認められた。これは70℃で作製された皮膜の方が、振動や衝撃による粉化剥離に耐えることを示している。

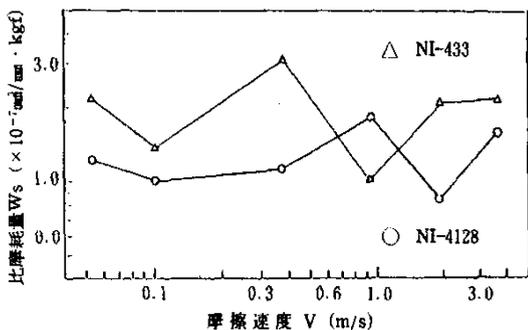


図11 無電解ニッケルめっき皮膜の摩擦特性
(めっき液: NI-4128, めっき温度: 60℃
NI-433, めっき温度: 80℃)

つき皮膜の場合には表面抵抗値が用いられている。

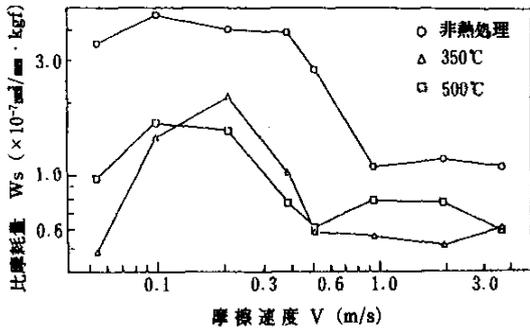


図12 無電解ニッケルめっき皮膜の摩擦特性
(めっき液: NI-411, めっき温度: 70℃
熱処理温度: RT, 350, 500℃)

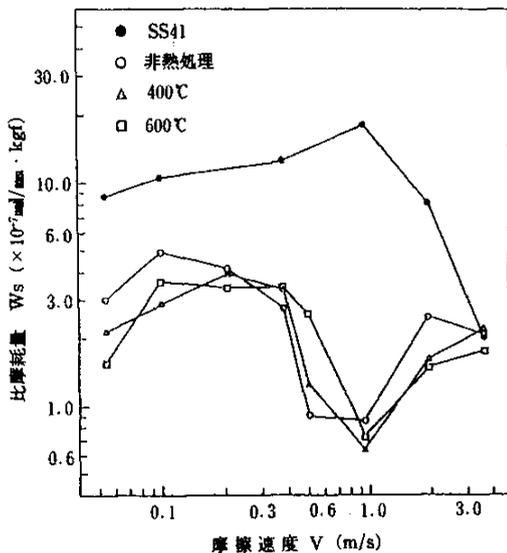


図13 無電解ニッケルめっき皮膜の摩擦特性
(めっき液: NI-411, めっき温度: 90℃
熱処理温度: RT, 400, 600℃)

3.6 無電解ニッケルめっき皮膜の電気抵抗

無電解ニッケルめっき皮膜の電気抵抗の測定を行ったが、皮膜を作製した全めっき条件下で下地試験片の電気抵抗値の測定誤差範囲に入りほぼ一定となった。そのためNI-433液を用いてめっき温度88℃でガラス板上にめっき皮膜を作製して皮膜の電気抵抗値の測定を行った。

表4に四端子四探針法を用いて測定した各種の電気抵抗値を示す。抵抗、表面抵抗、体積抵抗の形で電気抵抗を示したが、体積抵抗は物質固有の物性値(電気抵抗値)であり、表面抵抗(シート抵抗)は体積抵抗を皮膜等の場合のようにめっき膜厚で割った値を意味している。め

表4 無電解ニッケルめっき皮膜の各種の電気抵抗値
(NI-433, 88℃)

メッキ厚さ (μm)	抵抗 (Ω)	表面抵抗 (Ω/□)	体積抵抗 (Ω・cm)
1	0.899	3.262	3.262 × 10 ⁻⁴
1.5	0.348	1.262	1.893 × 10 ⁻⁴
3	1.062 × 10 ⁻¹	3.853 × 10 ⁻¹	1.115 × 10 ⁻⁴
6	0.664 × 10 ⁻¹	2.405 × 10 ⁻¹	7.227 × 10 ⁻⁵
10	0.332 × 10 ⁻¹	1.168 × 10 ⁻¹	1.168 × 10 ⁻⁴
50	0.641 × 10 ⁻²	2.685 × 10 ⁻²	8.055 × 10 ⁻³
SS 41	0.002 × 10 ⁻²	6.986 × 10 ⁻⁵	2.095 × 10 ⁻⁵

表より何れの表示でも、めっき皮膜が厚くなるに従って各抵抗値は低下の傾向を示し、特に表面抵抗(シート抵抗)値では膜厚の影響が顕著に現われ、膜厚1.5 μmまでは急激に、その後はゆっくり低下しており、その傾向は膜厚50 μmになっても依然持続していた。また、下地試験片の抵抗に比べると、めっき皮膜の抵抗は極めて大きく約3オーダーの差が認められた。

4. 結論

本研究は、無電解ニッケルめっき液自動管理システムに膜厚モニターを組み込み、めっき速度をリアルタイムで測定し厚さを精密に制御しながら、厚付け無電解ニッケルめっき皮膜を一定条件下で長時間にわたって作製した。また、得られた厚付け無電解ニッケルめっき皮膜及び熱処理をすることによって高機能化された皮膜の特性について種々の検討を行い、次のような知見を得たので以下に要約する。

- 1 連続型無電解ニッケルめっき液メルプレート NI-4128, エンプレート NI-433とNI-411について、無電解ニッケルめっき液自動管理システムを用いて厚膜化に取り組み、任意の厚さの皮膜を作製できることが確かめられた。作製した最大膜厚は、NI-4128では~150 μm, NI-433では~100 μm, NI-411では~600 μmであった。
- 2 無電解ニッケルめっき液自動管理システムに膜厚モニターを組み込み、リアルタイムでめっき速度を測定

することにより、精密な膜厚制御とめっき液の総合的な状態把握ができることが分かった。

3 膜厚モニターによるめっき速度の測定から、無電解ニッケルめっきのめっき速度は、めっき温度の上昇とともに増える傾向が認められ、さらに標準めっき温度以上ではその速度が急激に増加することが分かった。

このような高温領域では、各めっき温度に応じて起こる化学還元反応に基づく析出に、金属ニッケル表面で起こる自己触媒作用による析出が付加されるために、このような現象が生じたものである。低リン中温型のNI-4128, 中リン高温型のNI-433及び高リン高温型のNI-411で、それぞれ標準めっき温度でのめっき速度は、6, 24, 18 $\mu\text{m/hr}$ であった。

4 無電解ニッケルめっき皮膜の表面硬度は、めっきしたままでは低リン型が最も硬く800Hv前後、中～高リン型は若干低く約600Hvであった。低リン型で測定した厚膜(約100 μm)の断面硬度は、平均して550Hvであり、通常報告されている硬さと同程度であった。

何れの無電解ニッケルめっき皮膜とも、熱処理することによって硬度が上昇し、1000Hvを越えることが確認された。熱処理温度と皮膜硬度の変化は、用いためっき液によって若干違い低～中リン型のNI-4128とNI-433はほとんど同じ挙動を示し、300～350℃で硬度は極大を示し、それ以上の温度で低下した。この傾向は高リン型のNI-411のめっき温度80℃以上の場合でも認められた(硬度の極大は400℃)。NI-411の70℃で作成した皮膜では、550℃まで硬度の上昇が認められ、通常より150℃高温側に極大値が移行することが分かった。このことはこの条件で作製した無電解ニッケルめっき皮膜が550℃の高温まで使用でき、耐熱性が向上したことを意味している。

5 X線回折の結果、無電解ニッケルめっき皮膜の結晶構造は、析出状態では微結晶質またはアモルファス質であることが確認された。低～中リンタイプでは熱処理によって、皮膜構造は結晶しニッケル相主体に変化し、わずかなリン化ニッケル相が認められる。一方高リンタイプでは全く異なり、リン化ニッケル相が主体でニッケル相が共存する形をとることが分かった。特に低いめっき温度で作製しためっき皮膜は10%以上のリンを含むために、熱処理によって単相の準安定結晶相が生成し、その後リン化ニッケル相を主体として

ニッケル相を分離し結晶化が進むと見なすことができる。準安定結晶相の安定結晶相への結晶化が、ニッケルの結晶化温度より高いこと、さらに金属間化合物であるリン化ニッケル結晶相が主体であること等によって、高リンタイプの皮膜が550℃前後という高温まで硬度低下しないわけである。

6 無電解ニッケルめっきの乾燥状態下での平均比摩耗量は、摩擦速度0.94～3.62m/sの範囲で試験したが、下地試験片に比べ低～中リン型のNI-4128とNI-433では、めっきまで約1/2, 高リン型のNI-411では約1/3となった。何れも摩耗特性は摩擦速度0.5～1.0m/sで比摩耗量が極小を取るV字形を取ることが認められた。熱処理することにより作製しためっき温度で異なるが、さらに1/3低減できることが分かった。

7 四端子法による電気抵抗の測定から無電解めっき皮膜の体積抵抗、さらに、表面抵抗(シート抵抗)は明瞭な膜厚依存性を示すことが分かった。めっき膜厚50 μm で得られた体積抵抗値は、 $8.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ で、表面抵抗値は $2.7 \times 10^{-2} \Omega / \square$ であった。

5. 謝 辞

本研究を進めるに当たり、種々の実験に協力して頂いた北海道工業大学学生土谷雄三(平成2年度)及川貴文(平成3年度)の両君に深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 神戸徳蔵;無電解めっき,(1984), 1～64, 槇書店
- 2) 浅原照三, 佐藤正雄, 長坂英夫, 向 正夫, 松永正久, 上田重朋;「無電解メッキ」, P.67～103(1968), 朝倉書店
- 3) 最新表面技術総覧, p.423～487 (1988), 美巧社
- 4) 昭和60年度無電解めっき技術研究会報告書, p.21～36, 68～76 (1986), 日本鍍金協会十日会・東京都鍍金工業組合連合青年部会
- 5) 理学電機株式会社分析センター編;X線回折の手引,(1981)
- 6) 赤沼正信;金属材料の摩擦・摩耗について, P.1～5 (1980), 北海道立工業試験場報告
- 7) 松岡政夫, 前川 論, 岩倉千秋;金属表面技術,

Vol.41, No.3, P.109 (1990)

- 8) 仲村太一；金属表面技術, Vol.40, No.9, P.25 (1989)
- 9) 神戸徳蔵, 矢島勝司, 篠原長政; 金属表面技術 Vol.24, No.2, p.28 (1973)
- 10) 渡辺 徹；金属表面技術, Vol.41, No.4, P.13 (1990)
- 11) 岡村寿郎, 川岸重光, 神戸徳蔵, 鷹野 修；「無電解めっきの応用」, p.227 ~ 234 (1991), 槇書店
- 12) 伊藤英弥；実務表面技術, Vol.31, No.9, p.413 (1984)
- 13) 逢坂哲弥, 小岩一郎; 金属表面技術, Vol.34, No.6, p.330 (1983)
- 14) 増井寛二, 丸野重雄, 山田敏夫；日本金属学会誌, Vol.41, No.11, p.1130 (1977)
- 15) 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)
- 16) 逢坂哲弥, 小岩一郎, 川口純；表面技術, Vol.40, No.7, P.807 (1989)