

無電解ニッケルめっきに関する研究 (第3報)

—炭化物系粒子を用いた複合無電解めっき—

片山 直樹, 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 III)
— Composit Electroless Plating with Carbide Particles —

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

抄 録

本研究は、炭化ホウ素粒子を用いた複合無電解ニッケルめっき皮膜を作製し、複合めっきにおける界面活性剤の作用と影響について検討したものである。めっき液中にカチオン界面活性剤を添加することで粒子表面が正に帯電され、めっき液中での粒子の懸濁性が改善されることやめっき皮膜への粒子の共析が増大することが確認された。また、活性剤の過剰な添加はめっき速度の低下や、皮膜の密着不良を引き起こすことが明らかとなった。

1. はじめに

無電解めっきは、欠陥が少なく複雑な形状の部品に対して均一な厚さにめっきができるため、寸法精度が厳しく要求されるような場合に適した表面処理法である。特に、無電解ニッケルめっきは、高硬度で耐摩耗性や耐食性に優れた皮膜として、金型などの精密機械部品をはじめとして自動車、機械金属、電気・電子などの幅広い分野で利用されている^{1),2)}。

無電解ニッケルめっきを高機能化する方法として、めっき皮膜中に微細粒子を均一に分散共析させる複合めっき法が提案されている。複合めっきは、分散粒子の選択によって耐摩耗性、自己潤滑性（離型性）、耐食性などの機能の向上を図ることができるため各種の用途で開発が進められている。例えば、ニッケル皮膜中に酸化アルミニウムや炭化ケイ素を分散共析させることによって耐摩耗性を、PTFE や窒化ホウ素によって潤滑性を向上させることができる。この複合めっき皮膜を作製する場合、界面活性剤をめっき液中に添加して粒子の分散性を改善することが行われている³⁾。

本研究では、炭化ホウ素粒子を用いた複合無電解ニッケル

*メルテックス㈱

めっき皮膜を作製する中で、界面活性剤が及ぼすめっき皮膜への影響や粒子の共析への作用についてめっき皮膜の析出速度や粒子表面の帯電状態などから検討した。

2. 実験方法

2.1 めっき方法

試験片は、ハルセル試験用の電気亜鉛めっき鉄板（50×35×0.3mm）を使用し、10%塩酸溶液に浸漬して亜鉛を溶解除去し水洗後めっき液に投入した。

めっき液は、厚付け無電解ニッケルめっき液であるメルテックス㈱製のエンプレート NI-411 を使用し、分散粒子には市販の平均粒径 1.7 μm の炭化ホウ素 (B₄C) を用いた。図 1 に本実験に使用した粒子の写真を示す。

界面活性剤は、一般的に水中における活性物質のイオン性の違いからカチオン界面活性剤（プラスイオン）、アニオン界面活性剤（マイナスイオン）、ノニオン界面活性剤（イオン性を示さない）および両性界面活性剤（プラス、マイナスの両方）の 4 種類に分類することができる⁴⁾。本研究では、この 4 種類の界面活性剤を使用して複合無電解ニッケルめっき皮

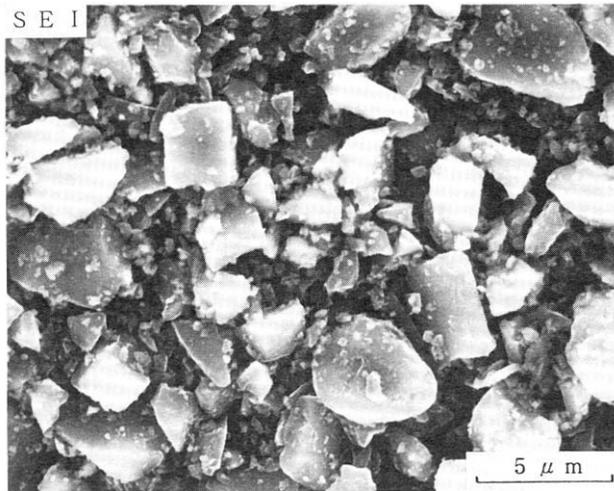


図1 B₄C粒子

膜を作製した。以下それぞれの界面活性剤をカチオン、アニオン、ノニオン、両性と記す。

複合無電解ニッケルめっきの手順を簡単に示す。まず無電解ニッケルめっき液を2L建浴し、このめっき液から200mL取り出し、その中に界面活性剤とB₄Cを添加して30分間超音波攪拌した。この液をめっき液に戻し、マグネットスターラーで攪拌しながら、試験片を投入してめっきを開始した。

複合無電解ニッケルめっき液の浴組成とめっき条件を表1に示す。

表1 複合無電解ニッケルめっき液組成とめっき条件

組成	エンプレートNI-411A (mL/L)	60
	エンプレートNI-411B (mL/L)	180
	蒸留水	残
成分	界面活性剤 (ppm/L)	0~400
	B ₄ C (g/L)	0~2
条件	めっき温度 (K)	358
	pH	5.2
	金属ニッケル濃度 (g/L)	5.8
	負荷量 (dm ² /L)	0.7
	攪拌	マグネットスターラー

2.2 めっき皮膜の析出速度の測定

複合めっき皮膜の析出速度を膜厚モニター（日本電子輸入販売㈱）によって測定した。この膜厚モニターの原理は、センサーヘッド内に装着された水晶振動子の共振周波数が、振動子上に設けた金電極上にめっき皮膜が析出するにつれて減衰することを利用しており、周波数の変動値をめっきの析出量に変換している。測定は、膜厚モニターをめっき液中に1分間浸漬して平均析出速度（μm/min）を求めた。

2.3 懸濁性の測定

めっき液中のB₄C粒子の懸濁性を、分光光度計を用いて

めっき液に照射した光の透過率の経時変化から評価した。粒子を添加しないめっき液の透過率を100%とし、低い透過率を維持するほど懸濁性が良好であり、粒子が沈降せずにめっき液中に保持されると判断した。

測定に使用した光の波長は、めっき原液への吸収率が小さい（透過率が大きい）510nmとした。

2.4 めっき皮膜中のB₄C粒子の共析率

めっき皮膜に含まれるB₄C粒子の共析率は次のように測定した。まず、めっき前後の試験片の重量変化からめっき皮膜の重量(A)を求める。次に、めっき皮膜を硝酸で溶解し、正確に秤量したガラスフィルターで粒子を濾過する。このガラスフィルターを353Kで1時間乾燥して重量を測定し、めっき皮膜中の粒子の重量(B)を求める。AとBの比から共析率(重量%, C)を算出した。また式(1)により重量%から体積%に変換した。以下共析率の表示は体積%で行う。

$$\text{共析率 (vol\%)} = \frac{\frac{C}{\rho_1}}{\frac{C}{\rho_1} + \frac{100-C}{\rho_2}} \times 100 \quad \dots(1)$$

C: B/A×100, ρ₁: B₄Cの比重(2.54), ρ₂: ニッケル-リンの比重(8.30)

2.5 ζ(ゼータ)電位

粒子を液体中に分散すると、イオンの吸着または電離などによって表面電荷が生じ、粒子表面と液相内部の間に電位差

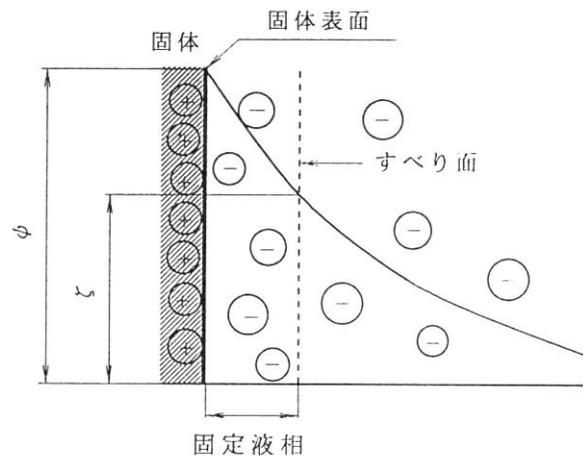


図2 界面電気二重層モデル

$$\zeta = \frac{36 \times 10^4 \pi \eta V \epsilon}{D} \quad \dots(2)$$

Vε: 電気泳動度

D: 液体の誘電率

η: 液体の粘性係数

ζ: ゼータ電位

が発生する。このときの界面電気二重層のモデルを図2に示す。 Ψ は表面電位であるが実際に求めることができないため、すべり面の界面電位である ζ 電位が測定され、表面電位の代用として利用されている。ここですべり面とは、粒子表面の液体がある厚みまで粒子の運動に束縛される境界面と定義される⁵⁾。

ζ 電位は、(株)島津製作所製のマイクロメリテックス粒子輸送式電気泳動解析装置 (EMTA) 1202 形によって電気泳動度を測定し、(2)式から求めた。また、めっき原液を使用するとニッケル析出にともなう水素ガスが発生し測定が難しくなるため、めっき原液の 20 倍希釈液を用いた。

3. 実験結果及び考察

3.1 めっき皮膜の析出速度と表面状態

無電解めっきは浴中に不純物等が混入するとめっき皮膜の析出速度の低下や浴分解を起こし、めっきの表面状態にも悪影響を及ぼすことがある。そこでカチオン、アニオン、ノニオンおよび両性の 4 種類の界面活性剤をめっき液中に添加したときの析出速度の変化とめっき皮膜の表面状態について調べた。

1. 析出速度

B₄C 粒子を添加しない、温度 358K のめっき液中に各種界面活性剤を 0~200ppm/L まで添加させたときの析出速度を膜厚モニターで測定した。このとき、試験片は投入せず、ニッケル濃度、pH は一定とした。この結果を図3に示す。界面活性剤を添加しない場合、析出速度は約 0.3 $\mu\text{m}/\text{min}$ であったが、カチオンを添加すると析出速度は添加量の増加とともに低下し、100ppm/L で半分以下になっていることがわかる。両性においても同じ様な傾向を示した。これよりカチオンと両性にはめっき液中でニッケルの還元反応を抑制する作用があると考えられる。一方、アニオンとノニオンでは析出速度に変化は認められなかった。

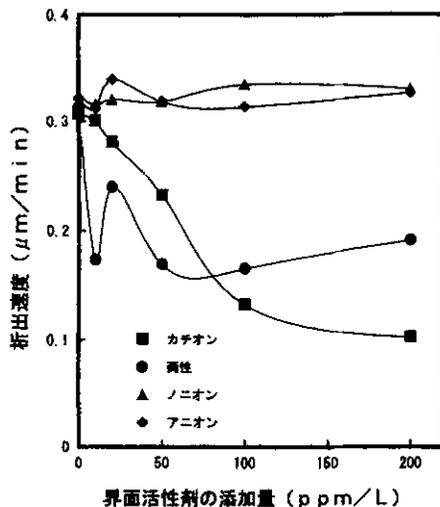


図3 界面活性剤と析出速度の関係

2. 表面状態

各界面活性剤 100ppm/L, B₄C 濃度 0.5g/L で複合めっきを行ったとき、それぞれの皮膜表面に異常は認められなかった。ここでカチオン界面活性剤の添加量と B₄C 濃度を変えてめっきを行い皮膜の表面状態を観察したところ、B₄C を添加しない場合では、カチオン添加量 40ppm/L 以上で皮膜が剥離する現象が現れた。B₄C を 0.5g/L にすると剥離はカチオン添加量 200ppm/L 以上で発生した。この剥離現象は B₄C 粒子表面に吸着しない過剰な界面活性剤がめっき表面に付着することによって起こるものと考えられる。

3.2 めっき皮膜中の B₄C 粒子の共析率

1. 各種界面活性剤の影響

カチオン、アニオン、ノニオンおよび両性界面活性剤の添加量をそれぞれ 100ppm/L, B₄C 濃度を 0.5g/L として複合めっきを行い、めっき皮膜中の B₄C 粒子の共析率を調べた。比較のために界面活性剤を添加しない場合についても測定した。図4の結果より、ノニオンでは添加しない場合とほぼ同等の共析率であったが、それ以外の界面活性剤では、添加しない場合と比べて共析率が大きくなり、特にカチオンの添加によって粒子が共析しやすくなる傾向を示した。ここで、カチオン界面活性剤に注目し以下の検討を進めた。

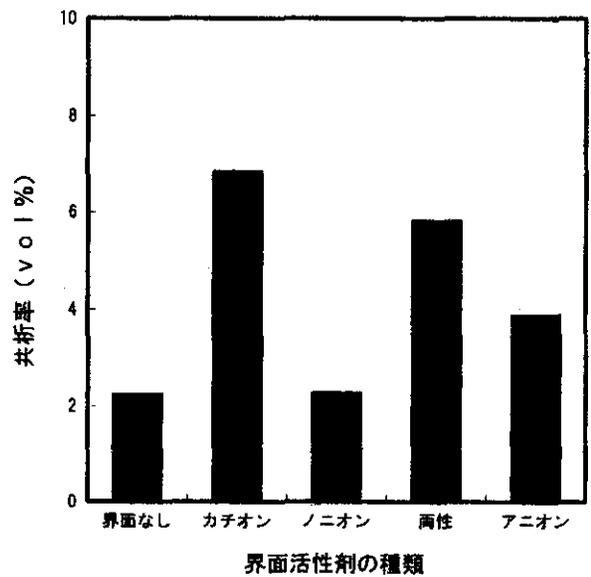


図4 界面活性剤の種類と共析率

2. 界面活性剤の添加量と共析率

カチオンの添加量と共析率の関係について調べた結果を図5に示す。カチオンの添加量を増やすことによって共析率が徐々に大きくなる傾向にあることがわかる。カチオン 100ppm/L の共析率は約 7vol% で添加しないときの約 3 倍になっており、カチオンの添加が粒子の共析に影響を及ぼしていることが明らかとなった。

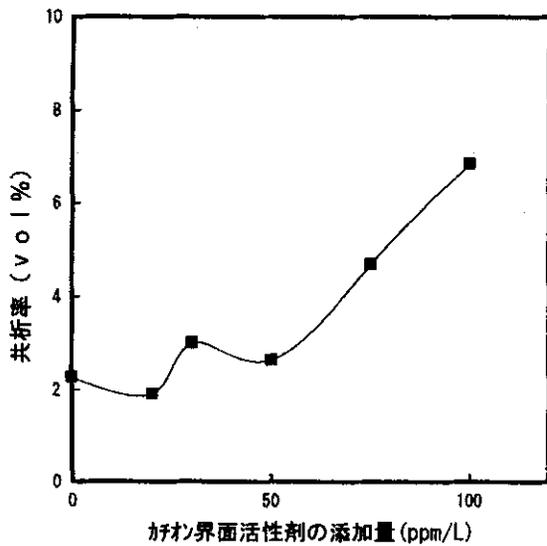


図5 界面活性剤の濃度と共析率の関係 (B₄C : 0.5 g/L)

3. 粒子濃度の影響

カチオンの添加量を100ppm/Lで一定としてB₄C濃度0.05～2.0g/Lで複合めっき皮膜を作製し共析率を調べた。B₄C濃度0.2g/L以下ではめっき皮膜に剥離が発生し共析率の測定が不可能であった。B₄C濃度と共析率の関係を図6に示す。B₄C濃度を増やすと共析率がわずかであるが減少する傾向を示している。これは、B₄C濃度が増えることによって粒子に吸着する界面活性剤が減少するためであり、共析率

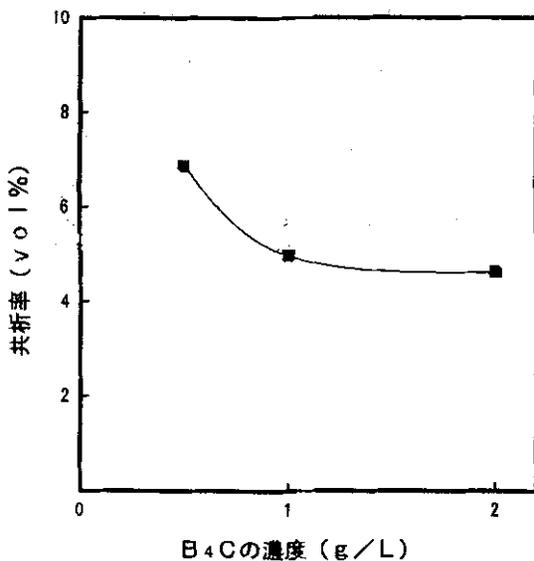


図6 B₄Cの濃度と共析率の関係 (カチオン界面活性剤 : 100ppm)

を大きくするには、粒子表面の単位面積に対し一定量の界面活性剤の吸着が必要であると考えられる。

ここで、B₄C濃度とカチオン添加量を一定比率で変えたときの共析率を調べた。この結果、図7のようにカチオンとB₄Cを増やしていくと共析率も大きくなる傾向を示しており、400ppm/Lにおいても皮膜に剥離などの異常は認められなかった。このようなことから、カチオンと粒子を一定比率でめっき液中に添加することによって、粒子量を傾斜化させためっき皮膜の作製が可能であると思われる。

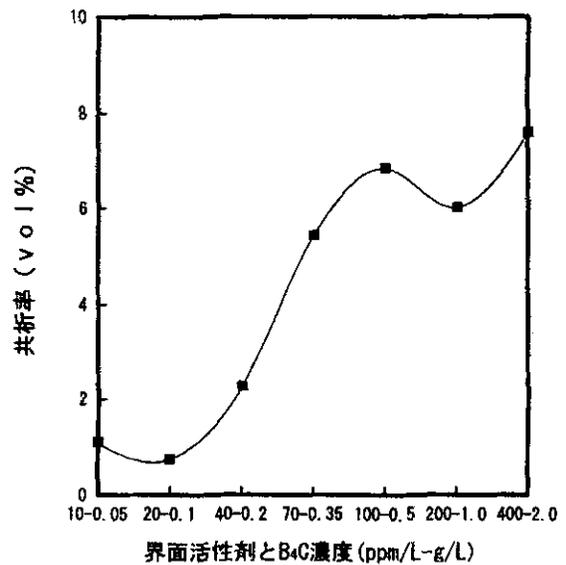


図7 カチオン界面活性剤及びB₄C濃度と共析率の関係

3.3 めっき液中での粒子の懸濁性

めっき液中におけるB₄C粒子の懸濁性をめっき液に照射した光の透過率から評価した。図8はB₄C濃度を0.5g/Lとしてカチオンの添加量を変えたときの透過率の経時変化を示している。測定開始より1時間経過した時点での透過率を比較するとカチオン添加量20, 50ppm/Lでは透過率が高くなっており、粒子の沈殿が多くなったことがわかる。100ppm/Lでは低い透過率を維持しており懸濁性は良好であると判断できる。懸濁性が良いということは、めっき表面近傍の粒子量が安定して保たれることから共析率を大きくする一つの要因であると考えられる。

3.4 B₄C粒子のめっき液中での帯電状態

カチオン界面活性剤の添加量によって共析率と懸濁性が変化した。これは粒子表面の帯電状態の違いによるものと考えられる。そこで、B₄C粒子の表面の帯電状態を調べるために、めっき液に対する粒子のζ電位を電気泳動法によって求めた。カチオンの添加量とζ電位の関係を図9に示す。この結果からカチオンの添加量とともにζ電位は大きくなる傾

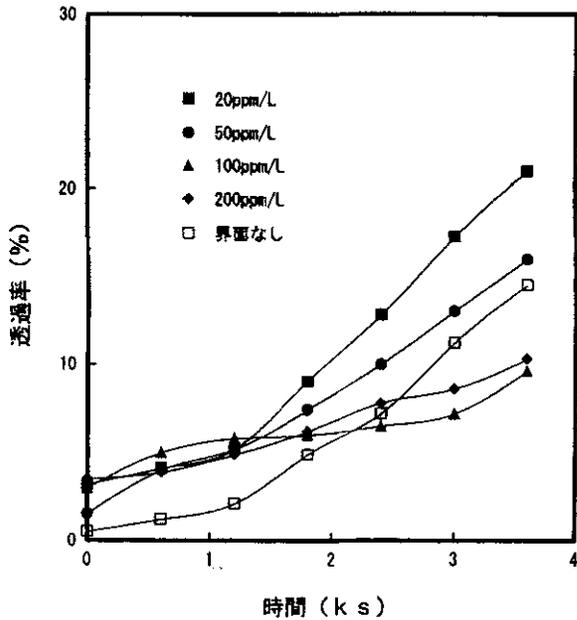


図8 界面活性剤添加による懸濁性の変化 (B,C: 0.5 g/L)

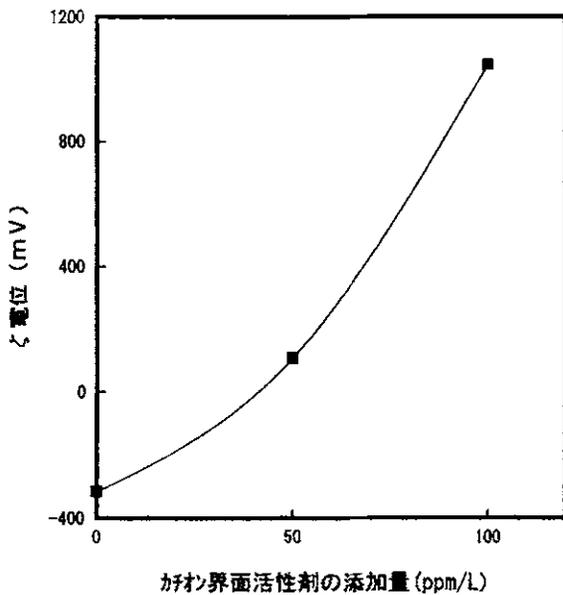


図9 界面活性剤添加によるζ電位の変化 (B,C: 0.5 g/L)

向を示し、粒子表面が正に帯電することがわかった。

ここで複合めっきの皮膜形成について考察すると、粒子の共析過程には次のような段階があると考えられる⁶⁾。共析過程の模式図を図10に示す。

- (1) めっき液の攪拌による試験片—めっき液界面への粒子の移動
- (2) めっき表面への粒子の吸着
- (3) 析出金属(ニッケル)による粒子のトラップ
- (4) トラップされた粒子の埋め込み

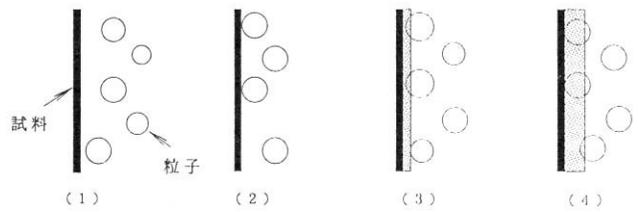


図10 共析過程の模式図

この共析過程におけるめっき皮膜表面近傍へ移動した粒子の吸着は、液の攪拌による機械的なものとめっき皮膜表面と粒子の静電的引力によるものがあると考えられる。攪拌が一定の場合には、表面電荷が大きい粒子、つまり粒子表面へのカチオンの吸着量が多いほどこの引力は大きくなり、めっき皮膜へ吸着する粒子の数が増えて、共析率が增大するものと推察できる。

また、50ppm/L 近辺で電位が0Vになるが、図8からみてもわかるように、電位の絶対値が小さいものは懸濁性が悪く、大きいものは懸濁性がよい傾向にある。これは、粒子の表面電荷の絶対値が大きいほど互いの粒子同士が反発し合い、一次粒子のまま存在し懸濁性を維持するが、表面電荷が小さくなることによって粒子が凝集して沈殿するものと考えられる。

4.まとめ

本研究では、炭化ホウ素粒子を用いた複合無電解ニッケルめっきを作製し、めっき液に添加する界面活性剤の影響や作用について、めっき皮膜の析出速度、粒子の共析量、皮膜の表面状態、粒子の懸濁性および表面電位などの測定を行うことから検討した。その結果、以下のような知見が得られた。

- 1) カチオン、両性界面活性剤の添加は、ニッケルの還元反応を抑制しめっき皮膜の析出速度を低下させるはたつきがある。
- 2) めっき液中の界面活性剤の添加量が一定量を超えると、めっき皮膜に剥離などの密着不良が生じる。これは粒子量が少ないほど起こりやすくなることから、粒子に吸着しない過剰な界面活性剤がめっき皮膜表面に付着することによるものと考えられる。
- 3) めっき皮膜中の粒子の共析率は、界面活性剤の添加によって変化する。特に、カチオン界面活性剤において共析率を増大させる効果が認められた。これは、カチオン界面活性剤を添加することによって、粒子の表面が正に帯電され、めっき皮膜表面への粒子の吸着量が増大することや懸濁性が改善されるためであると考えられる。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、ご協力をいただいた共成製薬株式会社 原 氏、北海道工業大学学生 枝沢秀克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, 槇書店
 - 2) 阿部芳彦ら;北海道立工業試験場報告 No.292
 - 3) 榎本英彦, 古川直治, 松村宗順 共著:複合めっき, 1989, 日刊工業新聞社
 - 4) 鈴木 洋 著:界面活性物質, 1990,P17~27 95~112, 産業図書株式会社
 - 5) 川北公夫, 小石真純, 種谷真一 共著;粉体工学, 1974, P154 ~ 170, 槇書店
 - 6) 川崎元雄, 榎本英彦 共著;めっき教本, 1986, P154 ~ 165, 日刊工業新聞社
- その他
- 西羅正芳, 鷹野 修ら;表面技術 vol 42, No8, 1991, P75
- 鷹野 修, 松田 均ら;表面技術協会 第88回講演大会 要旨集, 1994, P152