

Ni-P 電気めっき皮膜の硬さに対する サッカリンナトリウム添加の影響

佐伯 功^{a,*}, 木村 豪志^a, 春木 佳奈^a, 佐藤 忠夫^a

^a 室蘭工業大学 工学部 (〒 050-8585 北海道室蘭市水元町 27-1)

Effect of the Addition of Saccharin Sodium Salt on the Hardness of Electroplated Ni-P Film

Isao SAEKI^{a,*}, Takeshi KIMURA^a, Kana HARUKI^a and Tadao SATO^a

^a Faculty of Engineering, Muroran Institute of Technology(27-1, Mizumoto-cho, Muroran-shi, Hokkaido 050-8585)

This study examined Ni-P electroplating with saccharin sodium salt. Hardness of the deposited films increased concomitantly with increasing concentration of the saccharin sodium salt in the plating bath. It reached $H_{mv} = 822$ at the concentration of 8.3 mol m^{-3} . Crystallites in the films were too small to account for film hardening by the Hall-Petch mechanism.

Keywords : Ni-P Electroplating, Hardness, Saccharin Sodium Salt

1. 目 的

電気めっきによって硬い Ni-P 膜を作製する研究が広く行われており、用いる浴の成分やリン源の種類に依存するが、一般的に膜中の P 含有量が 2 ~ 8 mass% で最も硬い膜が得られることが知られている^{1)~6)}。一方、サッカリンナトリウムは Ni めっきの応力緩和剤としてしばしばめっき浴に微量添加されるが、サッカリンナトリウムもまためっき膜を硬くすることが報告されている^{10),11)}。そこで本研究は Ni-P めっき浴にサッカリンナトリウムを加えた浴から得られるめっき膜の硬さを調査し、めっき膜の硬さに対するサッカリンナトリウムの影響を考察することを目的として行った。

2. 方 法

本実験で用いためっき浴の組成およびめっき条件を表 1 に示す。Ni イオン源として硫酸ニッケル、P 源として亜リン酸、錯化剤には乳酸、グリシン、酢酸を用い、さらにサッカリン

Table 1 Bath composition and plating conditions.

Component and pH	Concentration
nickel sulfate ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	1.2 k mol m^{-3}
phosphorous acid (H_3PO_3)	0.5 k mol m^{-3}
lactic acid ($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$)	0.1 k mol m^{-3}
glycine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$)	$0.28 \text{ k mol m}^{-3}$
acetic acid (CH_3COOH)	$0.15 \text{ k mol m}^{-3}$
saccharin ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2\text{S}$)	$0 \sim 25 \text{ mol m}^{-3}$
pH	2.5
anode material	Ni wire ($\phi 2 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$)
cathode material	Al plate (A1100, $25 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$)
cathodic current density	$100 \sim 1000 \text{ A m}^{-2}$
bath temperature	358 K
target plating film thickness	$26 \mu\text{m}$

ナトリウムを添加した。陽極には Ni 線 ($\phi 2 \text{ mm} \times 200 \text{ mm}$) を、陰極には特別な前処理をせずにバフ研磨処理のみを施した Al 板 (A1100, $25 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$) を使用した。浴温は 358 K、陰極電流密度、 $i_c = 100 \sim 1000 \text{ A m}^{-2}$ で目標皮膜厚さを $26 \mu\text{m}$ とした。皮膜の評価として、マイクロビッカース硬度試験機による硬さ測定 (荷重 100 g, 15 s) および X 線回折による結晶構造解析を行った。

3. 結 果

図 1 にめっき浴中のサッカリンナトリウム濃度とめっき皮膜の硬さの関係を示す。皮膜の硬さ、 H_{mv} はサッカリンナトリウム濃度、 C_{SSS} の増加とともに増加し、 $C_{SSS} = 8.3 \text{ mol m}^{-3}$ において $H_{mv} = 822$ の最大値を示した後に減少し、 $C_{SSS} > 12.5 \text{ mol m}^{-3}$ でほぼ一定になった。

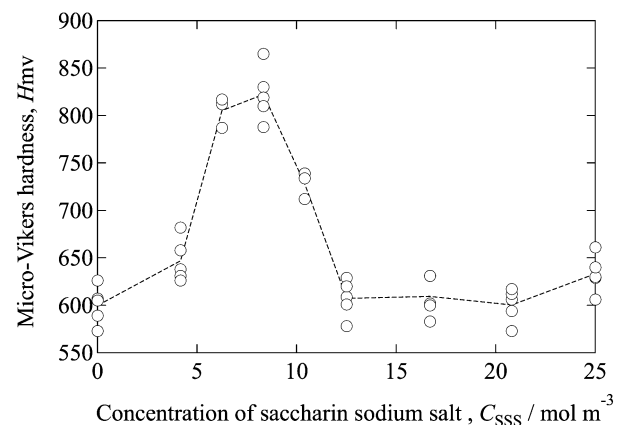


Fig. 1 Relation between the concentration of saccharin sodium salt in the bath and micro-Vickers hardness of electroplated Ni-P films on Al. Cathodic current density was 200 A m^{-2} .

* E-mail : isao.saeki@me.com

$C_{SSS} = 8 \text{ mol m}^{-3}$ 程度で最も硬い皮膜となった理由が皮膜中の不純物に起因するかどうかを検討するため皮膜の元素分析を行った結果を図2に示す。SおよびC含有量はサッカリンナトリウム濃度の増加とともにわずかに増加した。岸本ら¹⁰⁾は硫酸ニッケル、塩化ニッケル、ホウ酸からなる浴に $C_{SSS} = 19.5 \text{ mol m}^{-3}$ まで添加してめっきを行ったところ、Cは0.08 mass%まで、Sは0.04 mass%まで増加し、同時に膜の硬さが増大することを見出した。また、Liら¹¹⁾は同様の浴を用い、 $C_{SSS} = 24.4 \text{ mol m}^{-3}$ の添加でCは0.045 mass%、Sは0.13 mass%まで増加し、同時に膜の硬さが増加することを報告した。本研究の結果、C、Sの増加傾向は報告と同様であるが、図1に示したように、サッカリンナトリウム濃度が増加しても硬さは一様には増加しておらず、膜中のCおよびS含有量と硬さが直接関連するとは結論できない。

皮膜中のP含有量は浴中のサッカリンナトリウム無添加浴からのめっきでは9.3 mass%であるが、サッカリンナトリウム濃度の増加とともに減少し、特に $C_{SSS} = 4.2 \text{ mol m}^{-3}$ から急激に低下して $C_{SSS} > 8.3 \text{ mol m}^{-3}$ では徐々に減少した。図3に皮膜中のP含有量と皮膜硬さの関係を示す。報告によりバラつきがあるが、一般的にPを含まない場合には硬さは低く、P含有量の増加とともに硬さが増加した。高濃度のスルファミン酸ニッケル浴を用いた長谷川ら⁵⁾の研究では

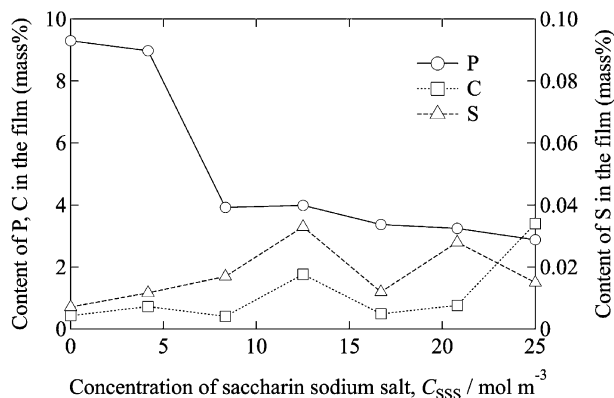


Fig. 2 Relation between the concentration of saccharin sodium salt in the bath and the contents of sulfur, carbon and phosphorus in electroplated Ni-P films.

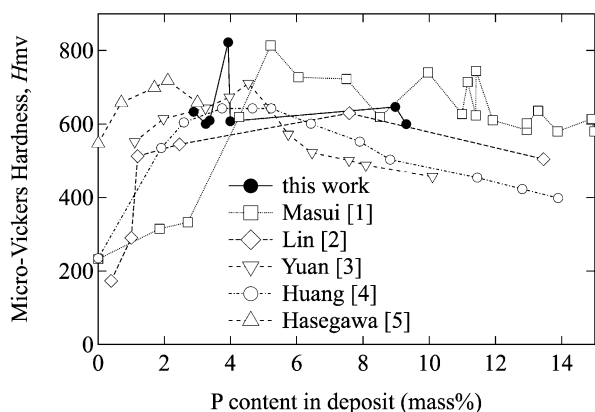


Fig. 3 Relation between the P content and the micro-Vickers hardness for electroplated Ni-P films.

全般的にめっき膜は硬く、P含有量が2.1 mass%で最大硬さを示した。一方、他の報告によるとP含有量が4~6 mass%で硬さが最大となり、それ以上P含有量が増加すると硬さが減少する傾向がみられた^{1)~4)}。本研究の結果もP含有量が約4 mass%で硬さは最大値を示しており、多くの報告と同様の傾向がみられたが、硬さに対するP含有量依存性が大きい点が従来の報告と異なる。なお、図1に示したように、硬さ測定を複数回行ったところ再現性はあり、得られた値は信頼できると考えられる。

図4にサッカリンナトリウム添加浴から得られたNiめっき皮膜のX線回折結果を示す。図中Alの回折線は基板に起因する。サッカリンナトリウムを含有しない浴からめっきした場合にはNi(111)回折線のみが観測され、回折強度は低く半値幅は大きかった。 $C_{SSS} > 8.3 \text{ mol m}^{-3}$ では面指数が(111)以外の回折線も観測され、サッカリンナトリウム濃度が増加すると回折強度は増加した。ただし、めっき皮膜の厚さが20 μm 以上であることを考えると、いずれの試料でも強度は弱く回折ピークの半値幅が大きいことから、結晶性は低いと判断される。 $C_{SSS} > 8.3 \text{ mol m}^{-3}$ では、Ni単独の回折ピークが3つ検出されたので、これらの回折ピーク角度およびピークの半値幅からHallの方法⁷⁾により結晶子径ならびに不均一歪みを算出した。その結果、不均一歪みはどの試料でも認められず、結晶子径はサッカリンナトリウム濃度によって変化することがわかった。

図5にX線回折の結果から得られた結晶子サイズの平方根の逆数と皮膜硬さの関係、いわゆるHall-Petchのプロットを示す。Ni-P電気めっきに関する従来の研究によると、Pを含まない浴を用いて得られためっき膜は結晶粒子が大きい、膜中のP含有量の増加とともに結晶粒子が小さくなって転位運動が制限され、めっきが硬くなる傾向がある(Hall-Petch則)。しかし結晶粒子がある大きさ以下になると、粒界の運動によりめっき膜が変形しやすくなり、硬さが減少、いわゆる逆Hall-Petch則が作用すると提案されている⁴⁾。Yuanら³⁾、Jeongら⁴⁾の研究では、硬さが最大になる結晶粒子サイズは

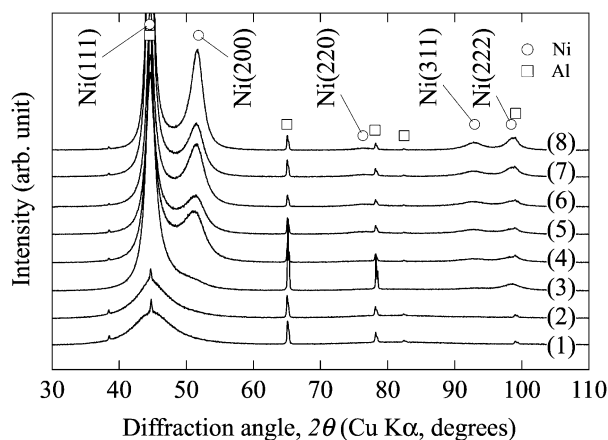


Fig. 4 XRD patterns of electroplated Ni-P films from the bath containing various concentration of saccharin sodium salt. Cathodic current density was 200 Am^{-2} . Curves(1)-(8) were of the films obtained by using the bath with 0, 4.2, 6.3, 8.3, 12.5, 16.7, 20.8, and 25.0 mol m^{-3} of saccharin sodium salt.

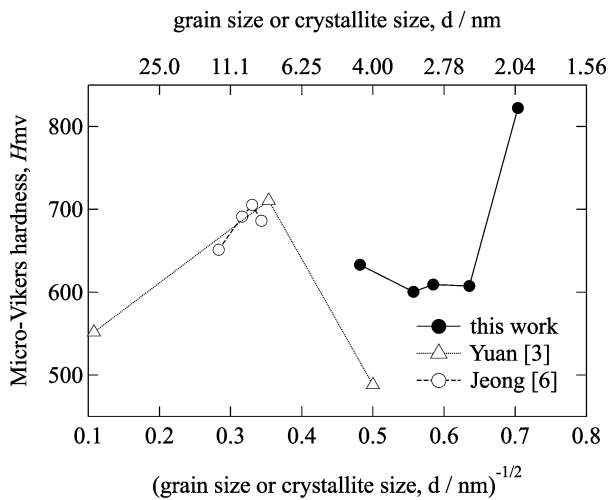


Fig. 5 Hall-Petch plot for electroplated Ni-P films.

いずれも 10 nm 程度と見積もられている。また, Lu ら⁸⁾は Ni および Ni-P 合金の場合, 結晶粒子サイズが 12 nm および 7 nm で強度が最大となり, Zhao ら⁹⁾も Ni および Ni₈₀P₂₀ 合金に関して結晶粒子サイズが 8.2 および 7.1 nm で Hall-Petch 則から逆 Hall-Petch 則に移行すると報告している。いま, 結晶子径と結晶粒子サイズは同等に扱えると仮定する。本研究の結果, めっき膜の結晶子径が 4.3 nm から 2.5 nm まで減少すると膜の硬さは減少しており, この範囲では逆 Hall-Petch 則が作用すると考えられる。しかし, 結晶子径がさらに小さくなると硬さは急激に増加しており, 逆 Hall-Petch 則に従っていない。ここでは結晶子径が 2 nm のめっき膜のデータしか示されていないが, これは図 4 の回折曲線から結晶子径が推定できなかったためである。すなわち, 図 1, 図 3 および 図 5 を比較すると, 結晶子径が 2 nm より小さい領域でもめっき膜の硬さが大きいことは間違いないことがわかる。ただし, このような領域において, 結晶サイズと結晶子径に関して Yuan ら³⁾, Jeong ら⁴⁾の研究では明確に述べられていない。一方, Bredael ら¹²⁾は 1.5 nm 程度の微結晶が存在し, 結晶サイズと結晶子径が同等であることを報告している。また, Lewis ら¹³⁾は結晶成長には面方位依存性があり, 結晶サイズあるいは結晶子径を決定することの困難さを示唆している。本研究で示したように小さな結晶子径で膜が硬いことは新たな知見と考えられるが, 大きさを含めた結晶の微細構造と硬さの関係を詳細に検討することにより膜硬化のメカニズムを明らかにすることが今後必要と考えられる。

図 6 に $C_{SSS} = 8.3 \text{ mol m}^{-3}$ 添加浴から厚さ 24 μm まで Ni-P めっきした試料の硬さに対する陰極電流密度の影響を示す。電流密度の増加とともにめっき皮膜の硬さは増大し, $i_c = 200 \sim 1000 \text{ A m}^{-2}$ の範囲で硬さ約 $Hmv = 800$ のめっき膜が得られた。 $i_c > 1000 \text{ A m}^{-2}$ ではめっき膜に剥離が生じたので,

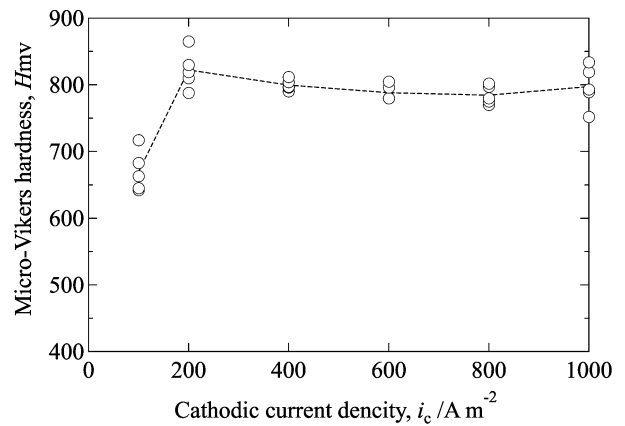


Fig. 6 Relation between the cathodic current density and micro-Vickers hardness of electroplated Ni-P films. Concentration of saccharin sodium salt was 8.3 mol m^{-3} .

最大電流密度を $i_c = 1000 \text{ A m}^{-2}$ と考えた場合, 無電解 Ni-P めっき (1 時間あたりの析出速度を $15 \sim 17 \mu\text{m}$ と仮定する) の 7 ~ 8 倍の速度でめっきできると試算される。したがって本研究で明らかになった電気めっき浴は硬いめっき膜を高速で得る方法として無電解めっきと比較して有利であると考えられる。

(Received August 27, 2011 ; Accepted October 20, 2011)

文 献

- 1) K. Masui, T. Yamada, Y. Hisamatsu ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **31**, 611 (1980).
- 2) C. S. Lin, C. Y. Lee, F. J. Chen, W. C. Li ; *J. Electrochem. Soc.*, **152**, C370 (2005).
- 3) X. Yuan, D. Sun, H. Yu, H. Meng ; *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 3613 (2009).
- 4) H. Huang, S. Chung, S. Pan, W. Tsai, C. Lin ; *Surf. Coating. Tech.*, **205**, 2097 (2010).
- 5) K. Hasegawa, H. Takada, S. Yamaoka, T. Ito, K. Yoshida ; *Hyomen Gijutsu*, **40**, 419 (1989).
- 6) D. H. Jeong, U. Erb, K. T. Aust, G. Palumbo ; *Scr. Mater.*, **48**, 1067 (2003).
- 7) 早稲田嘉夫, 松原英一郎 ; X線構造解析, p.119 (内田老鶴圃, 1998).
- 8) K. Lu, M. L. Sui ; *Scr. Metall.*, **28**, 1465 (1993).
- 9) M. Zhao, J. C. Li, Q. Jiang ; *J. Alloys Compounds.*, **361**, 160 (2003).
- 10) K. Kishimoto, S. Yoshioka, K. Kobayakawa, Y. Sato ; *Hyomen Gijutsu*, **54**, 710 (2003).
- 11) Y. Li, H. Jiang, D. Wang, H. Ge ; *Surf. Coating. Tech.*, **202**, 4952 (2008).
- 12) E. Bredael, B. Blanpain, J. P. Celis, J. R. Roos ; *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 294 (1994).
- 13) D. B. Lewis, G. W. Marshall ; *Surf. Coating. Tech.*, **78**, 150 (1996).