スルファミン酸浴とワット浴からの電析 Ni の組織・硬度に及ぼす電流密度と有機添加剤の影響^{*1}

楊 峰^{1,2,*2} 田 文 懷¹ 中野 博 昭²
辻 英 昭³ 大 上 悟² 福 島 久 哲²

¹北京科技大学材料物理化学系

²九州大学大学院工学研究院材料工学部門

³九州大学大学院工学府物質プロセス工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 74, No. 11 (2010), pp. 724-732

© 2010 The Japan Institute of Metals

Effect of Current Density and Organic Additives on the Texture and Hardness of Ni Electrodeposited from Sulfamate and Watt's Solutions

Feng Yang^{1,2,*2}, Wenhui Tian¹, Hiroaki Nakano²,
Hideaki Tsuji³, Satoshi Oue² and Hisaaki Fukushima²

¹Department of Materials Physics and Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing, P. R. China

²Department of Materials Science & Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

³Department of Materials Process Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

Nickel electrodeposition was galvanostatically conducted over the current density range 500–2000 A/m² in unagitated sulfamate and Watt's solutions at 323 and 313 K, respectively, to examine the effect of current density and organic additives on the texture, crystal orientation, and hardness of the deposited Ni. The overpotential for Ni deposition increased by the addition of polyethylene glycol (PEG) or saccharin in both sulfamate and Watt's solutions. The degree of increase in the overpotential in a PEG-containing solution was larger than that in a saccharin-containing solution. Nickel deposited from an additive-free solution showed a morphology of field oriented texture type with the preferred orientation of the {100} plane, while Ni obtained from a PEG- or saccharin-containing solution had the unoriented dispersed type without a preferred orientation in the region of some current densities. The region of the current density that resulted in the unoriented dispersed type in Watt's solution was larger than that in a sulfamate solution. The particle size of the deposited Ni decreased with the addition of PEG and saccharin. The hardness of the deposited Ni increased with PEG and saccharin, and was higher for the unoriented dispersed texture than for the field oriented texture. In additive-containing solutions, the hardness of Ni deposited from Watt's solution was higher than that from a sulfamate solution.

(Received May 26, 2010; Accepted July 7, 2010)

Keywords: nickel electrodeposition, texture, crystal orientation, hardness, saccharin

1. 緒 言

Ni 電析膜は靱性、耐食性、耐摩耗性に優れているため、電鍍膜として各種金型、モールド、捺染用スクリーンなどに幅広く使用されている¹⁻⁴⁾。電鍍膜は通常膜厚が厚いため、残留内部応力を小さくする必要がある。そのため、電着応力の低いスルファミン酸浴が主に使用されている。しかし、スルファミン酸イオンは、不溶性陽極を用いた場合あるいは可溶性陽極が不働態化した場合、陽極反応により分解することが知られている^{1,2,5-7)}。一方、ワット浴は最も広く普及しているめっき浴であり、電鍍浴としても使用されている⁸⁾。

Ni 電析膜の強度、靱性、硬度、耐摩耗性、柔軟性等の機

械的特性は、電析膜の組織、結晶粒径、結晶配向性、格子欠陥、不純物、介在物等の構造因子に依存することが報告されている^{9,10)}。電析膜の構造因子は、電解条件の影響を強く受ける。従って、電析膜の機械的特性は電解条件により異なることが予想される。しかし、Ni 電析膜の構造因子の中で、組織、結晶配向性に及ぼす電解条件の影響については不明な点が多い。

本研究では、スルファミン酸浴、ワット浴からの Ni 電析膜について、組織、結晶配向性に及ぼす電流密度、有機系添加剤の影響を電析過電圧という観点から考察した。また、Ni 電析膜の硬度に及ぼす電流密度、有機系添加剤の影響を電析膜の組織の観点から検討した。有機添加剤としては、直鎖状高分子で化学的に安定であるポリエチレングリコール（以下 PEG と称す）、電着応力減少剤として代表的なサッカリンを用いた。

^{*1} Mater. Trans. **51** (2010) 948–956 に掲載

^{*2} 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University)

2. 実験方法

Table 1 にスルファミン酸浴およびワット浴の電解浴組成および電解条件を示す。電解浴は市販の特級試薬を用い、スルファミン酸浴では $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 1.24 mol/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.04 mol/L, H_3BO_3 0.49 mol/L を、またワット浴では、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.91 mol/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.19 mol/L, H_3BO_3 0.49 mol/L をそれぞれ純水に溶解させて作製した。pH はスルファミン酸浴で 4.0, ワット浴では 4.2 にそれぞれ NaOH 水溶液により調整した。この両浴に添加剤として PEG[HO(C₂H₄O)_nH, 平均分子量 3×10^3] またはサッカリンをそれぞれ 0.1, 3 g/L 添加した。電析は、定電流電解法により電流密度 1~5000 A/m², 浴温 323 K, 313 K において無攪拌で行なった。陰極には Cu 板(1 cm×2 cm), 陽極には Ni 板(4 cm×4 cm)を用いた。得られた電析膜は硝酸で溶解し、ICP 発光分光分析法により Ni を定量し、Ni 電析の電流効率および部分電流密度を求めた。分極曲線を測定する際、参照電極として Ag/AgCl 電極(飽和 KCl, 0.199 V vs. NHE, 298 K)を使用した。電位は標準水素電極基準に換算して表示した。

電析 Ni の表面形態を SEM により観察した。また、電析 Ni の結晶配向性を X 線回折装置(Co-K α , 管電圧 40 kV, 管電流 20 mA)により測定した。Ni の結晶配向性は 111 から 311 反射の X 線回折強度を測定した後、Willson と Rogers の方法¹¹⁾で求めた配向指数により表示した。電析 Ni の結晶子のサイズは、X 線の回折強度が最大となるプロファイルの半値幅から Scherrer の式¹²⁾を用いて算出した。電析 Ni の断面組織は EBSD により調べた。EBSD の前処理として Ni 上に電気 Cu めっきを行ない、樹脂埋め後、断面をエメリー紙およびバフにより研磨した。その後、硫酸 10 vol%, メタノール 10 vol%, エタノール 80 vol% の溶液を用い、電圧 10 V で 1 min, 電解研磨を行ない、Ni の断面を EBSD により観察した。また長時間の連続電解により析出した Ni を樹脂に埋込んで研磨した後に、めっき皮膜断面からビッカース硬度計を用いて、荷重 0.2 kg, 保持時間 15 s の条件にて硬度を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 スルファミン酸浴から得られた電析 Ni の組織

Fig. 1 にスルファミン酸浴における Ni 電析の部分分極曲線を示す。PEG を添加した場合は、いずれの電流密度においても、Ni 電析は分極した。特に 10~100 A/m² の低電流密度領域においてその分極は大きくなった。一方、サッカリンを添加した場合、電流密度 10~500 A/m² の領域では、Ni の部分分極曲線に及ぼすその影響はほとんど認められなかったが、電流密度が 1000 A/m² 以上になると添加した方が Ni 電析の分極がやや大きくなった。

Fig. 2 にスルファミン酸浴から得られた電析 Ni の表面 SEM 像を示す。添加剤無しの浴では、100, 500 A/m² の低電流密度で比較的平滑な電析膜が得られたが、電流密度が 1000, 2000 A/m² と高くなるとサイズの大きい塊状の結晶が見られた。PEG を添加した浴では、いずれの電流密度においても塊状、粒状の結晶となった。それに対して、サッカリンを添加した浴では、500 A/m² 以上において平滑な電析膜が得られた。

Fig. 3 にスルファミン酸浴から得られた電析 Ni の結晶配向性を示す。添加剤無しの浴では、電析 Ni はいずれの電流密度においても{100}面に優先配向した。{100}面の配向指数は、電流密度を変化させてもほぼ一定であった。PEG を添加すると、電析 Ni は 100 A/m² でほぼ無配向の状態にな

Fig. 1 Partial polarization curves for Ni deposition in sulfamate solutions.

Table 1 Solution compositions and electrolysis conditions.

Sulfamate soln.	$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (mol·dm ⁻³)	1.24	Current density (A·m ⁻²)	0.5~5000
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol·dm ⁻³)	0.04		323 (Sulfamate)
	H_3BO_3 (mol·dm ⁻³)	0.49		313 (Watt's solution)
	Polyethylene glycol (g·dm ⁻³)	0.1		50 (Sulfamate)
	Saccharin (g·dm ⁻³)	3.0		10 (Watt's solution)
Watt's soln.	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol·dm ⁻³)	0.91	Cathode	Cu (1×2 cm ²)
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (mol·dm ⁻³)	0.19		Ni (4×4 cm ²)
	H_3BO_3 (mol·dm ⁻³)	0.49		
	Polyethylene glycol (g·dm ⁻³)	0.1		
	Saccharin (g·dm ⁻³)	3.0		
	pH	4.2	Quiescent bath

Fig. 2 Surface SEM images of Ni deposited from sulfamate solution. (Thickness of Ni: 50 μm)

Fig. 3 Crystal orientation of Ni obtained from sulfamate solution. (◆111, ■100, ▲110, ●311, Thickness of Ni: 50 μm)

ったが、電流密度が増加すると{110}面への配向が強くなった。一方、サッカリンを添加すると、電析 Ni は 100 A/m^2 では添加剤無しの場合と同様に、{100}面に優先配向したが、電流密度が高くなると無配向の状態になった。このように PEG またはサッカリンを添加すると電析 Ni の配向性は変化した、配向性の電流密度依存性は、添加剤の種類により異なった。電析金属の結晶配向性に及ぼす電析過電圧の影響について、Pangarov は、種々の金属についてその 2 次元核形成仕事の相対値の計算を行い、与えられた結晶化過電圧

では、核形成仕事の最も小さい 2 次元核が生成するとみなして、優先配向の過電圧依存性を示している^{13,14)}。それによれば、Ni 面心立方晶の優先配向面は、低過電圧では{111}、中過電圧では{100}、高過電圧では{110}となる。すなわち過電圧の増加に伴い、{111} → {100} → {110}面へと変化する。本研究の添加剤を含まない浴から電析させた Ni は、{100}面に優先配向しており、これは Pangarov の過電圧理論によると、中過電圧における結果と対応している。一方、PEG を添加した場合、1000 A/m^2 以上の高電流密度で

Fig. 4 EBSD images of cross section of Ni deposited from sulfamate solution without organic additive.

Fig. 5 EBSD images of cross section of Ni deposited from sulfamate solution containing PEG.

Fig. 6 EBSD images of cross section of Ni deposited from sulfamate solution containing saccharin.

{110}面に優先配向したのは、高過電圧での結果と対応している。Fig. 1 に示すように PEG を添加すると過電圧は高くなっており、PEG を添加した場合の 1000 A/m^2 以上の高電流密度領域における結晶配向性は Pangarov の過電圧理論により説明することができる。しかし、サッカリン添加の高電流密度領域、PEG 添加の低電流密度では、無配向の状態に近くなっており、これは Pangarov の過電圧理論では説明できない。ある種の添加剤が陰極に吸着すると、各結晶面の 2 次元核形成仕事は過電圧に関わらず変化することが Pangarov により示唆されている^{13,14}。本研究における PEG、サッカリンも、電析 Ni の特定結晶面の核形成、成長に影響を及ぼし、無配向の状態に近づけている可能性もある。

Fig. 4 に添加剤を含まないスルファミン酸浴から得られた電析 Ni の断面 EBSP 像を示す。電析 Ni は、いずれの電流密度においても、初期は結晶粒が小さいが途中から電場方向に特定な面が配向する電場配向繊維組織型¹⁵となり、大きな柱状結晶を形成した。柱状結晶の大きさは、電流密度の高い 1000 A/m^2 で大きくなった。柱状結晶断面の配向性に着目すると、{100}、{110}に近い面が多く見られた。このように断面の EBSP 像より、添加剤を含まないスルファミン酸浴から得られた電析 Ni は、電場配向繊維組織型となることが確認され、これは、Fig. 3 に示した表面の結晶配向性から予想される結果と一致した。

Fig. 5 に PEG を添加したスルファミン酸浴から得られた電析 Ni の断面 EBSP 像を示す。電流密度 100 A/m^2 では結晶粒が微細で特定な面への配向が認められない無配向分散型¹⁵の組織となるのに対して、 $500, 1000 \text{ A/m}^2$ では、各種の面に配向した電場配向繊維型の組織となった。その柱状結晶の幅は、 1000 A/m^2 の方が 500 A/m^2 の場合より小さく、また Fig. 4 に示した添加剤を含まない浴からの場合に比べ小さくなった。

Fig. 6 にサッカリンを添加したスルファミン酸浴から得られた電析 Ni の断面 EBSP 像を示す。電流密度 100 A/m^2 では、添加剤を含まない浴からの場合と同様に電場配向繊維型の組織となった。柱状結晶の断面は、{100}、{110}面に配向していた。その柱状結晶の長さは、添加剤を含まない浴あるいは PEG を添加した浴に比べ比較的短かった。一方、電流密度 $500, 1000 \text{ A/m}^2$ では、PEG 添加の 100 A/m^2 の場合と同様に、特定な面への配向が認められない無配向分散型の組織となった。

Fig. 7 にスルファミン酸浴から得られた電析 Ni の結晶粒子径を示す。電析 Ni の結晶粒子径は、添加剤を含まない浴および PEG 添加浴では、電流密度が高くなると増加したが、サッカリン添加浴では電流密度が高くなると減少した。PEG またはサッカリンを添加するといずれの電流密度においても Ni の結晶粒子径は無添加の場合より小さくなった。これは、PEG またはサッカリンを添加による電析過電圧の増加および Ni 成長サイトへの添加剤の吸着による正常な成長の抑制に起因するものと考えられる。一般に電析の過電圧が高くなると析出金属の核形成速度がその成長速度より相対的に速くなり結晶粒子径は小さくなることが報告されている¹⁵。また、PEG、サッカリン添加浴において、Ni の結晶

粒子径と結晶組織の関係をみると、無配向分散型の組織となる方が電場配向繊維型となるより Ni の結晶粒子径は小さくなった。なおここで測定した粒子径は、 $20 \sim 40 \text{ nm}$ の領域であるのに対して、Ni 結晶のサイズは Fig. 2, Fig. 4 に示すように数 μm であり、両者は明らかに一致しない。電析金属の結晶は多数の数十 nm の粒状結晶から形成されていることが報告されており¹⁶⁻²⁰、本研究の X 線回折ピークの半値幅から測定した結晶粒子径は、金属の結晶を形成している粒状結晶のサイズに相当するためと考えられる。また、Fig. 2 に示すようにサッカリンを添加した浴からの電析 Ni は、PEG 添加の場合より平滑となっている。これは、電析の過電圧では説明できない。PEG のような高分子添加剤は可視光の波長 ($400 \sim 600 \text{ nm}$) よりも大きな領域の凹凸に対して平滑化作用があるが、サッカリンのような光沢剤は、原子レベルの平滑化作用があることが報告されている²¹。これは、Ni 成長サイトへのサッカリンの吸着による成長の抑制に起因するものと考えられる。

3.2 ワット浴から得られた電析 Ni の組織

Fig. 8 にワット浴における Ni 電析の部分分極曲線を示す。PEG を添加した場合は、いずれの電流密度においても、Ni 電析は分極した。サッカリンを添加した場合も、全ての電流密度において Ni 電析は分極したが、分極の程度は、PEG 添加の場合より小さかった。ワット浴における Ni 電析の部分分極曲線に及ぼす添加剤の影響は、Fig. 1 に示したスルファ

Fig. 7 Particle size of Ni obtained from sulfamate solution. (Thickness of Ni: $50 \mu\text{m}$)

Fig. 8 Partial polarization curves for Ni deposition in Watt's solutions.

ミン酸浴の場合とほぼ同様であったが、添加剤の分極効果は、ワット浴の方がより明瞭であった。

Fig. 9 にワット浴から得られた電析 Ni の表面 SEM 像を示す。添加剤無しの浴では、いずれの電流密度においても $1\ \mu\text{m}$ 程度の塊状の結晶が見られた。PEG を添加した浴では、板状の結晶が直立したような形態となり、表面から見ると線状であった。それに対して、サッカリンを添加した浴では、いずれの電流密度においても平滑な電析膜が得られた。サッカリン添加による平滑化効果は、スルファミン酸浴の場合と同様であった。PEG を添加した浴においては、電析 Zn

においても板状の結晶が直立することが報告されている²²⁾。このように板状の結晶が直立するのは、PEG 添加による過電圧の増加が起因していると考えられる。

Fig. 10 にワット浴から得られた電析 Ni の結晶配向性を示す。添加剤無しの浴では、電析 Ni は $500, 1000\ \text{A}/\text{m}^2$ では $\{100\}$ 面に優先配向したが電流密度が高くなると $\{110\}$ 面への配向が強くなった。Pangarov の過電圧理論では、過電圧の増加に伴い、電析 Ni の優先配向面は $\{100\} \rightarrow \{110\}$ 面へと変化する。添加剤無しの浴から電析させた Ni の結晶配向性は、Pangarov の過電圧理論で説明できる。PEG を添加

Fig. 9 Surface SEM images of Ni deposited from Watt's solution. (Thickness of Ni: $10\ \mu\text{m}$)

Fig. 10 Crystal orientation of Ni obtained from Watt's solution. (◆111, ■100, ▲110, ●311, Thickness of Ni: $10\ \mu\text{m}$)

Fig. 11 EBSD images of cross section of Ni deposited from Watt's solution without organic additive.

すると、電析 Ni は 100, 500 A/m² ではほぼ無配向の状態になったが、電流密度が増加して 1000 A/m² 以上になると{110}面への配向が強くなった。{110}面への優先配向は 1000 A/m² 以上において電析の過電圧が大きくなったためと考えられる。一方、サッカリンを添加すると、電析 Ni はいずれの電流密度においても無配向の状態になった。このように電析 Ni の結晶配向性に及ぼす電流密度、添加剤の影響は先に述べたスルファミン酸浴の場合とほぼ同様であった。

Fig. 11 に添加剤を含まないワット浴から得られた電析 Ni の断面 EBSD 像を示す。電析 Ni は、いずれの電流密度においても、初期は結晶粒が小さいが途中から電場配向繊維組織型となり、大きな柱状結晶を形成した。柱状結晶の大きさは、電流密度の低い 100 A/m² で大きくなった。

Fig. 12 に PEG を添加したワット浴から得られた電析 Ni の断面 EBSD 像を示す。電流密度 100, 500 A/m² では結晶粒が微細で特定な面への配向が認められない無配向分散型の組織となるのに対して、1000 A/m² では、各種の面に配向した電場配向繊維型の組織となった。

Fig. 13 にサッカリンを添加したワット浴から得られた電析 Ni の断面 EBSD 像を示す。電析 Ni は、いずれの電流密度においても、無配向分散型の組織となった。以上のようにワット浴においても PEG またはサッカリンを添加すると無配向分散型の組織が得られた。Fig. 5, 6 と Fig. 12, 13 の比較から分かるように、スルファミン酸浴の場合に比べ、ワット浴の方がより広い電流密度領域において、無配向分散型の組織が得られた。

Fig. 14 にワット浴から得られた電析 Ni の結晶粒子径を示す。添加剤を含まない浴から電析させた Ni の結晶粒子径は、電流密度が高くなるほど小さくなった。これは電流密度が高くなるほど Ni 析出の核形成速度がその成長速度より相

Fig. 12 EBSD images of cross section of Ni deposited from Watt's solution containing PEG.

Fig. 13 EBSD images of cross section of Ni deposited from Watt's solution containing saccharin.

対的に速くなるためと考えられる。一方、PEG またはサッカリンを添加した場合、電析 Ni の結晶粒子径は、電流密度を変化させてもほとんど変化せず、またいずれの電流密度においても無添加の場合より小さかった。

3.3 電析 Ni の硬度に及ぼすめっき因子の影響

Fig. 15 にスルファミン酸浴から得られた電析 Ni の硬度を示す。添加剤の有無にかかわらず電析 Ni の硬度は、深さ方向ではほぼ一定の値を示した。添加剤を含まない浴からのビッカース硬度は、約 200 であるのに対して、PEG を添加した場合は 350~400 程度、サッカリンを添加した場合は約 500 となり、硬度は添加剤により増加した。PEG またはサ

Fig. 14 Particle size of Ni obtained from Watt's solution. (Thickness of Ni: 10 μm)

Fig. 15 Vickers hardness in thickness direction of Ni obtained from sulfamate solution.

● Additive-free 500 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, ■ Additive-free 1000 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$,
 ▲ Additive-free 2000 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, ◆ PEG 500 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$,
 ○ PEG 1000 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, □ PEG 2000 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$,
 △ Saccharin 500 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, ◇ Saccharin 1000 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$,
 × Saccharin 2000 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$

ッカリンのような有機添加剤は、めっき膜に共析し、硬度を増加させることが知られている⁸⁻¹⁰⁾。また、Fig. 7 に示すように電析 Ni の結晶粒子径は、添加剤による小さくなる。添加剤による硬度の増加は、添加剤の共析および結晶粒子径の減少によるものと考えられる。有機系の添加剤がめっき膜に取り込まれることはこれまでに多数報告されている。例えば、Cu 電析における添加剤の共析挙動が EQCM 法を用いて解析されている²³⁾。

Fig. 16 にスルファミン酸浴から得られた電析 Ni の硬度に及ぼす電流密度、添加剤の影響を示す。電流密度の影響は、無添加浴ではほとんど認められないのに対して、PEG 添加浴では電流密度の低い 100 A/m^2 で硬度が高くなり、サッカリン添加浴では 100 A/m^2 で硬度が低下した。PEG 添加浴では、100 A/m^2 では無配向分散型の組織となり、500 A/m^2 以上では電場配向繊維型となるのに対してサッカリン添加浴では、100 A/m^2 では電場配向繊維型の組織となり、500 A/m^2 以上では無配向分散型となっている。(Fig. 5, Fig. 6) PEG, サッカリン添加浴において、電析 Ni の硬度と組織の関係をみると、無配向分散型となる方が硬度は高くなった。

Fig. 17 にワット浴から得られた電析 Ni の硬度を示す。スルファミン酸浴の場合と同様に、電析 Ni の硬度は PEG, サッカリンの添加により大きく増加した。無添加浴, サッカ

Fig. 16 Effect of current density and additive on the hardness of Ni deposited from sulfamate solution. (Thickness of Ni: 50 μm)

Fig. 17 Vickers hardness in thickness direction of Ni obtained from Watt's solution.

● Additive-free 500 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, ■ Additive-free 1000 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$,
 ▲ Additive-free 2000 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, ◆ PEG 500 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$,
 ○ PEG 1000 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, □ PEG 2000 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$,
 △ Saccharin 500 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, ◇ Saccharin 1000 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$,
 × Saccharin 2000 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$

リン添加浴では、硬度に及ぼす電流密度の影響は比較的小さいが、PEG 添加浴では、電流密度が 500 A/m^2 と低くなると硬度が高くなった。PEG 添加浴の 500 A/m^2 では、電析 Ni は無配向分散型となるのに対して、電流密度が高くなると電場配向繊維型となる。(Fig. 12) すなわち、無配向分散型となる方が硬度は高くなることを表している。また、無添加浴の場合、Fig. 10 に示すように 1000 A/m^2 では {100} 面に優先配向したが 2000 A/m^2 では {110} 面への配向が強い。しかし、硬度は、1000 A/m^2 と 2000 A/m^2 ではほとんど差がなかった。よって、電析 Ni の硬度に及ぼす優先配向面の影響は特にないと言える。ビッカース硬度の数値をスルファミン酸浴の場合と比較すると、添加剤無しの場合は、両浴での差は特にないが、添加剤を含んだ浴では、ワット浴からの方が硬度は高かった。スルファミン酸浴からの電析では電析膜中の残留内部応力が小さいことが報告されており¹⁾、これが硬度に影響を及ぼしている可能性がある。

4. 結 言

スルファミン酸浴, ワット浴からの Ni 電析膜について、組織、結晶配向性、硬度に及ぼす電流密度、有機系添加剤の

影響を調査した。スルファミン酸浴、ワット浴ともに Ni 電析の過電圧は、PEG、サッカリン添加により増加した。増加の程度は、PEG 添加の方がより大きかった。添加剤無しの場合では、電析 Ni は {100} 面に優先配向する電場配向繊維型の組織となったが、PEG、サッカリンを添加すると、ある電流密度領域では特定な面への配向が認められない無配向分散型の組織となった。スルファミン酸浴の場合に比べ、ワット浴の方がより広い電流密度領域において、無配向分散型の組織が得られた。電析 Ni の結晶粒子径は、PEG、サッカリン添加により小さくなった。電析 Ni の硬度は、PEG、サッカリン添加により増加し、また無配向分散型の組織となる方が電場配向繊維型となるより高くなった。スルファミン酸浴とワット浴から得られた電析 Ni の硬度を比較すると、特に添加剤を含んだ浴では、ワット浴からの方が高かった。

文 献

- 1) H. Ise: *Denchu Gizyutsu to Ouyo*, (Maki Shoten, Tokyo, 1996) p. 88.
- 2) D. A. Dibari: *Nickel Electroforming*, (INCO Ltd. New York, 1991) p. 26.
- 3) A. Kubota, M. Takada, T. Nakao, H. Nakano, S. Oue, T. Akiyama, H. Fukushima and R. Onodera: *Tetsu to Hagane* **86** (2000) 38–44.
- 4) N. Fujiwara, Y. Sugitani and T. Harada: *Sumitomo Met.* **30** (1978) 137–141.
- 5) H. Nakano, S. Oue, S. Kobayashi, T. Akiyama, H. Kobayashi and T. Inoue: *J. Sur. Finish. Soc. Jpn.* **54** (2003) 533–538.
- 6) A. F. Greene: *Plating* **55** (1968) 594–600.
- 7) L. Jiazhu, Z. Haiyan and Z. Liangyu: *Plating and Surface Finishing*, July (1990) 54–58.
- 8) M. Kawasaki and H. Enomoto: *Mekki Kyohon*, (Nikkan Kogyo Shinbunsha, Tokyo, 1988) pp. 79–89.
- 9) T. Hayashi: *Kino Mekki Himaku no Bussei*, (Nikkan Kogyo Shinbunsha, Tokyo, 1986) pp. 6–11.
- 10) T. Hayashi: *Kino Mekki Himaku no Bussei*, (Nikkan Kogyo Shinbunsha, Tokyo, 1986) pp. 71–81.
- 11) K. S. Willson and J. A. Rogers: *Tech. Proc. Amer. Electroplaters Soc.* **51** (1964) 92–95.
- 12) T. Watanabe: *J. Sur. Finish. Soc. Jpn.* **40** (1989) 280–286.
- 13) N. A. Pangarov: *J. Electroanal. Chem.* **9** (1965) 70–83.
- 14) N. A. Pangarov: *Electrochim. Acta.* **7** (1962) 139–146.
- 15) R. Winand: *J. Appl. Electrochem.* **21** (1991) 377–385.
- 16) K. Kondo, T. Murakami, F. Cerwinski and K. Shinohara: *ISIJ Int.* **37** (1997) 140–145.
- 17) H. Nakano, S. Oue, T. Miki, S. Kobayashi and H. Fukushima: *ISIJ Int.* **46** (2006) 106–110.
- 18) M. R. Zamanzad-Ghavidel, K. Raeissi and A. Saatchi: *Mater. Lett.* **63** (2009) 1807–1809.
- 19) M. Srivastava, V. E. Selvi, V. K. W. Grips and K. S. Rajam: *Surface & Coatings Technology* **201** (2006) 3051–3060.
- 20) R. Mishra and R. Balasubramaniam: *Corros. Sci.* **46** (2004) 3019–3029.
- 21) H. Nawafune: *Zisedai Mekki Gijyutsu*, (Nikkan Kogyo Shinbunsha, Tokyo, 2004) pp. 10–11.
- 22) M. Dobashi, S. Yoshihara, T. Shirakashi, N. Takahashi and T. Yokota: *J. Sur. Finish. Soc. Jpn.* **47** (1996) 513–517.
- 23) T. Takahashi, M. Matsuda, S. Yoshihara and M. Dobashi: *J. Sur. Finish. Soc. Jpn.* **61** (2010) 334–336.