高速・ニッケル/リン合金電鍍技術の開発と
マイクロ研削用工具への応用*仙波 卓 弥^{*1}, 笠優^{*2}Development of High-Speed Ni/P Electroforming Technique
for Fabricating Microgrinding ToolTakuya SEMBA^{*3} and Yutaka KASA^{*3} Department of Intelligent Mechanical Engineering, Fukuoka Institute of Technology,
3-30-1 Wajirohigashi, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka, 811-0295 Japan

An attempt to develop a high-speed electroforming technique that can produce fine nickel/phosphorous alloy at high speed was made, in order to fabricate a microgrinding tool with superior bending strength. The amount of phosphorous acid dissolved in the plating solution was increased in order to decrease the deposited Ni/P grain size. The amount of nickel hydroxide that is commonly used for adjusting the pH of the plating solution to a fixed value was used to increase the current efficiency for high-speed electroforming. In addition, citric acid was employed as a pH buffer agent to prevent plating burn when the amount of nickel oxide increased. The current efficiency was successfully increased from 5 to 60% by using a citric bath where the pH of the plating solution was increased by the addition of nickel hydroxide. In addition, it was verified through the bending test that an electroformed coating with a deposited Ni/P grain size of 20 Å possessed the same bending strength as the cemented carbide that is commonly used for the cutting tool.

Key Words: Electroformed Tool, Microgrinding Tool, Nickel/Phosphorous Plating, High-Speed Electroforming

1. 緒 論

MEMS や LIGA プロセスでは造ることが難しい微細な三次元形状を創成する手段として、マイクロ切削やマイクロ研削といった、マイクロ機械加工技術の開発が行われている。なかでもマイクロ切削に関する研究は盛んであり⁽¹⁾、機械要素技術や工具技術に関する技術開発はほぼ完成されているように判断される。

マイクロ切削と異なり、マイクロ研削はガラスやセラミックスなどの硬脆材料に対して微細形状を創成できる特徴をもっている。しかし、耐欠損性に優れた極微粒の研削工具を製造できる工具技術の開発が遅れており、微小径の研削工具を回転させる方式でのマイクロ研削加工⁽²⁾はほとんど行われていない。

この極微粒の研削工具に関する耐欠損性を増すためには、砥粒を分散させた状態で固定化できる砥粒の分散技術や、耐欠損性に優れた工具素材を開発する必要がある。これら新技術のうち、砥粒の分散に関しては、砥粒表面の等電点を変えることにより砥粒の分散状態

が均一な電鍍皮膜を造ることに成功している⁽³⁾。

本論文ではニッケル/リン合金めっきを行い、電析するニッケルの結晶サイズを微細化することにより、工具素材として使用する電鍍皮膜⁽⁴⁾の耐欠損性を増すことを試みた。また、pH 緩衝剤としてクエン酸を使用し、めっき焼けを防止することにより⁽⁵⁾、耐欠損性に優れた工具素材を短時間で製造することを試みた。

2. 理論的背景

2・1 リンの誘起共析 電気ニッケル/リン合金めっきでは、式(1)～(3)の反応により、微細化剤として使用する亜リン酸 H_3PO_3 に含まれるリン P が皮膜に取り込まれる⁽⁵⁾。

式(1)の P_{ad} は結晶成長点に吸着し、電析するニッケルの結晶成長を抑えるために結晶粒が微細化する⁽⁶⁾。一方、リンは電気絶縁体であるため、式(3)の反応が活性化するに従って皮膜表面の電気抵抗が増加し、電流効率が低下する。

2・2 クエン酸の効果 pH 緩衝性が低いめっき

* 原稿受付 2002年9月18日。

^{*1} 正員、福岡工業大学工学部(☎ 811-0295 福岡市東区和白東 3-30-1)。^{*2} 福岡工業大学大学院工学研究科。

E-mail: senba@fit.ac.jp

Fig.1 Elastic limit vs deposited nickel grain size obtained by varying plating solutions

浴を用いた場合には、陰極近傍の急激な pH の上昇によって式(4)のように亜リン酸ニッケル $\text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2$ が生成され、めっき焼けが発生する。

一方、クエン酸は pH 緩衝性が強く、式(4)の反応を抑制する効果がある⁽⁶⁾。また、クエン酸濃度が増加するとクエン酸によって錯化されるニッケルイオンが増加し、式(2)の反応が抑制される⁽⁷⁾。その結果として、皮膜に取り込まれるリンの含有量が増すために電析するニッケルの結晶粒が微細化する。このように、クエン酸は pH 緩衝剤としてだけでなく、微細化剤としても作用する。

2・3 皮膜の曲げ強さと結晶サイズ すでに開発している高速・電鍍工具製造装置⁽⁴⁾を使用し、断面が $\square 2 \text{ mm}$ 、長さが 15 mm のニッケル電鍍皮膜を試作した。ワット浴、反光沢ニッケルめっき浴、光沢ニッケルめっき浴、スルファミン酸めっき浴ならびに市販のニッケル/リン合金めっき浴⁽⁸⁾といった5種類のめっき浴を使用した。

メタルボンドホイール SD 600 Q 100 MW 6 を用いて皮膜を図1に併記した形状に成形した後、動力計(キスラ社製 9254)に設置したブロックに皮膜を押し当てることにより、片持支持された皮膜に対する曲げ試験を行った。式(5)より弾性限度⁽⁹⁾ σ_e 、X線回折法⁽¹⁰⁾を用いてニッケルの結晶サイズを求めると、弾性限度と結晶サイズとの関係は図1のようにまとめられる。

$$\sigma_e = 32 \cdot W_e \cdot l / (\pi \cdot d^3) \quad \cdots \cdots (5)$$

ここで、 W_e は弾性限度荷重、 l は皮膜の長さ、ならびに d は皮膜の直径である。

図1に示したように、皮膜の弾性限度は電析するニ

Table 1 Plating solution and conditions used for plating test

Solution	Sulfate hexahydrate $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 150 g/l
	Chloride hexahydrate $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 150 g/l
	Phosphorous acid H_3PO_3 : 0 ~ 105 g/l
	Boric acid H_3BO_3 : 30 g/l
	(Citric acid $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 0 ~ 200 g/l)
Conditions	Nickel hydroxide $\text{Ni}(\text{OH})_2$: 0 ~ 100 g/l
	Cathode: Stainless steel ($25 \times 35 \times 1 \text{ mm}$)
	Cathode current density: 5 A/dm ²
	Anode: Ni plate (99.999%)
	Bath temperature: 50 °C
	Deposited film thickness: 25 ~ 35 μm

ッケルの結晶サイズが微細化するに従って増加する性質をもっている。ただし、市販のニッケル/リン合金めっき浴⁽⁸⁾を用いた場合には結晶サイズが 100 Å 以下の皮膜を造れなかった。

3. 実験方法

3・1 めっき浴 めっき浴には、標準的な硫酸・塩化ニッケル形のニッケル/リン合金めっき浴⁽¹¹⁾を使用した。表1にめっき浴の組成とめっき条件を示している。微細化剤として亜リン酸 H_3PO_3 、pH 緩衝剤としてほう酸 H_3BO_3 とクエン酸 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、pH 調節剤として水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を使用した。

3・2 電流効率 ファラデーの第2法則より、電析するニッケルの重さ W_N は、

$$W_N = I_k \cdot S \cdot W_T \cdot T \cdot \alpha \quad \cdots \cdots (6)$$

と求められる⁽¹²⁾。ここで I_k は陰極電流密度、 S は陰極の面積、 W_T はニッケルの電気化学当量、 T はめっき時間、ならびに α は電流効率である。本論文では $\square 30 \times 1 \text{ mm}$ のステンレス板にニッケルをめっきし、めっきの前後でステンレス板の重さを測定することによって電流効率を測定した。

3・3 ニッケルの結晶サイズ 電析したニッケルの結晶サイズの測定には、X線回折法⁽¹⁰⁾を使用した。X線回折によって生じるピークの半値幅と回折角を Sherrer の式⁽¹⁰⁾に代入することにより、ニッケルの結晶サイズを測定した。なお、測定の分解能は 10 Å である。

4. ほう酸浴の問題点

4・1 結晶サイズと亜リン酸 pH 緩衝剤としてほう酸を使用し、ニッケル/リン合金めっきを行った。めっき浴に添加する亜リン酸濃度を $20 \sim 100 \text{ g/l}$ の範囲で変化させた場合に得られたニッケルの結晶サイズ、電流効率と亜リン酸濃度との関係を図2に示す。

Fig. 2 Deposited nickel grain size, current efficiency vs content of phosphorous acid obtained using boric bath

Fig. 3 Current efficiency vs pH of plating solution obtained using boric bath

亜リン酸を添加しない場合に 340 Å 程度であったニッケルの結晶サイズは、亜リン酸を 45 g/l 添加すると 20 Å 程度に微細化した。ただし、式(6)のように表される電流効率も 100% から 20% 以下に減少した。したがって、厚地の電鍍皮膜を短時間で造るためには、電流効率を増す必要があると判断された。

4・2 電流効率と水酸化ニッケル 図2と同様、めっき浴に添加する亜リン酸濃度を 20~100 g/l の範囲で変化した場合に得られた、めっき浴の pH と電流効率との関係を図3に示す。めっき浴の pH と電流効率との間には正の相関があり、電流効率を増すためにはめっき浴の pH を上げる必要があると考えられた。そこで、通常は pH 調節剤として使用する水酸化ニッケルを、めっき浴の pH を上げる手段として使用した。

図4にめっき浴の pH と亜リン酸濃度との関係を示している。パラメータには水酸化ニッケルの添加量を

Fig. 4 pH of plating solution vs phosphorous density obtained by adding nickel hydroxide to boric bath

Fig. 5 Deposited nickel grain size vs phosphorous density obtained by adding nickel hydroxide to boric bath

使用した。亜リン酸濃度を変化させた各場合とも、めっき浴の pH が 1.3 付近で式(4)の反応によって緑色の亜リン酸ニッケルが陰極の表面に生成され、めっき焼けが発生した。

図5にニッケルの結晶サイズと亜リン酸濃度との関係、図6に電流効率と亜リン酸濃度との関係を示している。亜リン酸濃度が 45 g/l 以下の場合には、めっき浴の pH を上げるにより、電析するニッケルの結晶サイズはほとんど変えないで、電流効率を最高で 60% 程度まで上げることができた。

ただし、亜リン酸濃度が 70 g/l 以上の場合には、めっき焼けが原因で電流効率を大幅に増加させることができなかった。そこで、ほう酸に比べると pH 緩衝性が強いクエン酸を pH 緩衝剤として使用し、めっき焼を抑えることを試みた。

Fig. 6 Current efficiency vs phosphorous density obtained by adding nickel hydroxide to boric bath

Fig. 8 Deposited nickel grain size vs nickel hydroxide density obtained by varying density of citric acid in plating solution

Fig. 7 pH of plating solution vs content of nickel hydroxide obtained by varying density of citric acid in plating solution

Fig. 9 Current efficiency vs nickel hydroxide density obtained by varying density of citric acid in plating solution (black symbols: plating burn)

5. クエン酸の濃度

5・1 クエン酸のpH緩衝性 めっき浴へ添加する亜リン酸濃度を70 g/lに固定したうえで、水酸化ニッケルの濃度を変化させた場合に得られた、めっき浴のpHと水酸化ニッケル濃度との関係を図7に示す。パラメータにはクエン酸の添加量を用いている。

図4に示したように、亜リン酸濃度が70 g/lのほう酸浴を用いた場合には、水酸化ニッケルを10 g/l添加すればめっき浴のpHを1.0に上げることができた。これに対して、例えばクエン酸濃度が200 g/lの場合、めっき浴のpHを1.0に上げるためには水酸化ニッケルを60 g/l添加する必要がある。このようにクエン酸のpH緩衝性は極めて強いことが確かめられた。

5・2 クエン酸の添加量 図7の結果と対応する、

ニッケルの結晶サイズと水酸化ニッケル濃度との関係を図8、電流効率と水酸化ニッケル濃度との関係を図9に示している。クエン酸濃度を増すと式(2)の反応が抑制されるため、結晶サイズや電流効率は減少することが確かめられた。

ただし、電流効率が最も低いクエン酸濃度が200 g/lの場合でも、電流効率を最高で50%に上げることができた。図6に示したように、亜リン酸濃度が70 g/lのほう酸浴に関する電流効率が最高でも20%であったことに比べると、電流効率は2.5倍増加したことになる。

図7の結果から、クエン酸濃度が増すに従ってめっき浴のpH緩衝性は増加するが、クエン酸濃度が150 g/l以上の場合にはpH緩衝性に差はないと判断された。また図8や図9の結果から、ニッケルの結晶サイ

Fig. 10 pH of plating solution vs density of phosphorous acid obtained using citric bath

Fig. 12 Current efficiency vs density of phosphorous acid obtained using citric bath (black symbols: plating burn)

Fig. 11 Deposited nickel grain size vs density of phosphorous acid obtained using citric bath

Fig. 13 Deposited nickel grain size vs current efficiency using citric bath

ズが同じ場合には、クエン酸濃度が増すに従って電流効率が減少することが確かめられた。そこで、めっき浴にはクエン酸を 150 g/l 添加することにした。

6. クエン酸浴の特性

6・1 ほう酸浴との比較 クエン酸浴を用いた場合に得られた、めっき浴の pH と亜リン酸濃度との関係を図 10 に示す。ほう酸浴を用いた場合に図 4 のように得られていた実験の結果に比べ、めっき浴の pH を約 2 倍程度上げることができた。

図 11 にニッケルの結晶サイズと亜リン酸濃度との関係、図 12 に電流効率と亜リン酸濃度との関係を示している。亜リン酸濃度が 70 g/l 以上の領域では、水酸化ニッケルの添加量を変化させたとしても結晶サイズはほとんど変化していない。また、ほう酸浴に比べると、とくに亜リン酸濃度が 70 g/l 以上の領域において、電流効率を増加させることができた。

6・2 結果のまとめ 図 11 と図 12 の結果をもとにして、ニッケルの結晶サイズと電流効率との関係を求めると図 13 の結果を得る。図 2 に示したように、ほう酸浴を用いた場合にも結晶サイズが 20 Å 以下の皮膜を造ることができた。ただし、この場合の電流効率は 20% 以下に低下した。これに対してクエン酸浴を用いた場合には、電流効率を 50% 程度にまで上げることができた。

7. ニッケル/リン合金めっき皮膜の特性

図 13 の結果をもとに、電流効率が 40% になるようにめっき浴の pH を調節し、亜リン酸濃度を 20~105 g/l の範囲で変化させた 4 種類の電鍍皮膜を試作した。また、試作した皮膜に対する曲げ試験を行った。比較のため、P 20 種の超微粒子超硬合金を同じ形状に成形した試験片についても同様の曲げ試験を行った。

式(1)のように求められる弾性限度と結晶サイズと

Fig.14 Elastic limit vs deposited nickel grain size obtained by varying plating solutions

の関係を図14に示している。図14に併記した破線は、P20種の超微粒子超硬合金に関する欠損応力を示している。結晶サイズが20 Å以下のニッケル/リン合金皮膜に関する弾性限度は約2800 MPaであり、超微粒子超硬合金とほぼ同じ曲げ強さをもつことが確かめられた。

8. 結 論

ニッケル/リン合金めっきを行い、電析するニッケルの結晶サイズを微細化することにより工具素材として使用する電鍍皮膜の耐久損性を増すことを試みた。本論文で得られた研究の成果は、以下のようにまとめられる。

(1) クエン酸浴を使用し電析するニッケルの結晶サイズが20 Å以下になるようにめっき浴のpHを調節した場合には、P20種の超微粒子超硬合金とほぼ同じ耐久損性をもつ電鍍皮膜を造ることができた。

(2) ほう酸浴に比べpH緩衝性が高いクエン酸浴を用いた場合には、めっき浴のpHを2.0付近まで上げることができた。その結果、結晶サイズが20 Å以下の電鍍皮膜を最高で50%程度の電流効率で造ることができた。

(3) 通常のほう酸浴を用いたとしても、めっき浴のpHを上げることにより電流効率を上げることができる。ただし、亜リン酸濃度が70 g/l以上の場合には、めっき焼けが原因で電流効率を20%以上に上げることができなかった。

文 献

- (1) 竹内芳美, マイクロ切削加工, 精密学会誌, 68-2 (2002), 167-170.
- (2) Gäbler, J., Schäfer, L., Wenda, A. and Hoffmeister, H. W., Development and Application of CVD Diamond Micro Tools for Milling and Grinding, *Proc. 1st EUSPEN Conf.*, Bremen, 1 (1999), 434-437.
- (3) 仙波卓弥・田中秀司・竹内恵三, 極微粒ダイヤモンド砥粒を用いた多層電着工具の開発, 機論, 66-643, C (2000), 361-367.
- (4) 仙波卓弥・富田直樹・藤井晋一, 高速・電鍍工具製造技術の開発, 機論, 69-679, C (2003), 217-223.
- (5) 森河努, 非金属誘起共析型合金めっきに関する研究, (1995), <http://www.tri.pref.osaka.jp/group/surface/Morikawa/Doc/main.html>
- (6) 増本健・渡辺徹, アモルファスメッキ法とその応用, (1990), 3, 日刊工業.
- (7) 石川正巳・榎本英彦, ニッケル-クエン酸めっき浴におけるニッケル-クエンの錯平衡, 表面技術, 40-11 (1989), 116-121.
- (8) キザイ(株), ナイロイブプロセス (新しい硬質ニッケルめっき法), 技術資料, (1971).
- (9) 清水篤麿, 改訂材料力学, (1963), 83, 共立出版.
- (10) 理学電機(株)分析センタ, X線回折の手引き (改訂第4版), (1992), 75.
- (11) 伊勢秀夫, 電鍍技術と応用, (1996), 138, 横書店.
- (12) 川崎元雄・榎本英彦, めっき教本, (1997), 609, 日刊工業.