添加剤フリーワット浴から得られたニッケルめっきの硬度と組織に及ぼすパルス電解の影響

三宅 猛司^{a,*}, 加藤 雅章^a, 高松 輝^b, 市野 良一^c

^a名古屋市工業研究所(〒456-0058 愛知県名古屋市熱田区六番3-4-41)

^b㈱中央製作所(〒467-8563 愛知県名古屋市瑞穂区内浜町24-1)

^c名古屋大学エコトピア科学研究所(〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)

Effect of Pulse Electrolysis on the Hardness and Texture of Nickel Deposit Obtained from Additive Free Watt Bath

Takeshi MIYAKE^{a,*}, Masaaki KATO^a, Akira TAKAMATSU^b and Ryoichi ICHINO^c

^aNagoya Municipal Industrial Research Institute(3-4-41, Rokuban, Atsuta-ku, Nagoya-shi, Aichi 456-0058)

^bChuo Seisakusho, LTD.(24-1, Uchiyama-cho, Mizuho-ku, Nagoya-shi, Aichi 467-8563)

^cEcotopia Science Institute, Nagoya University(Furou-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-8603)

Pulse plating was used to prepare nickel films from a Watts bath with no additives. The influences of the current pulse electrolysis parameters of duty ratio = 0.03-0.33, $T_{on} = 0.1 - 5$ ms, and $I_{av} = 2 - 10 \text{Adm}^{-2}$, on the hardness, texture, and crystal orientation were investigated. Those characteristics were studied respectively using a nano-indenter hardness tester, scanning electron microscopy, and XRD. Results showed the importance of I_{av} for obtaining high-hardness films. The highest value of hardness was 4.5 GPa at $T_{on} = 1$ ms, duty ratio = 0.1, and $I_{av} = 10 \text{Adm}^{-2}$. Hardness is related closely to the texture. A Hall-Petch relation was observed between the hardness and grain size. The preferred orientation changed to the (311) → (220) → (200) plane with increase of the duty ratio when the pulse parameters were $T_{on} = 1$ ms and $I_{av} = 5 \text{Adm}^{-2}$.

Keywords : Pulse Plating, Watts Bath, Additive Free, Hardness, Grain Size, Crystal Orientation

1. 緒 言

通常、めっき膜の微細化や均一電着性向上およびピット防止を目的として無機および有機化合物がめっき浴への添加剤として用いられている。これら添加剤を含んだめっき浴から直流電解法によりめっき膜が作製される。添加剤は電析中にめっき浴中で分解することで分解生成物を生成し、不純物としてめっき浴中に蓄積するとめっき膜に悪影響を及ぼすことが知られている¹⁾。分解生成物の除去には、活性炭ろ過が安価で容易であることから通常用いられるが、完全に除去することが困難な分解生成物も生成されることがある。

めっき浴の長寿命化や再利用の点から添加剤を含まない(添加剤フリー)めっき浴の利用が有効である。また、排水処理の負担低減や排水処理に伴って生ずるスラッジを減量できる点で有用な技術である。このような添加剤フリーめっき浴から微細構造を有するめっき膜を得る手法の1つとしてパルス電解法が挙げられる。パルス電解法の特徴は、瞬間的に非常に高い電流密度で電析が行われることと、電極表面に形成される拡散層がきわめて薄いことである。その結果、パルス電解法は電析物の粒径、結晶組織、配向性などが変化し、電

析物の物性に影響を及ぼすことが知られている²⁾。亜鉛³⁾、スズ⁴⁾、銅⁵⁾、コバルト⁶⁾、クロム⁷⁾、金⁸⁾めっきに関してパルス電解によるめっき膜への影響について報告がある。しかし、パルス電解法には多くのパルス電解条件があり、どの条件が結晶微細化に有効であるかについては不明な点が多く、めっき膜の微細化とその特性に及ぼすパルス電解条件の影響について検討された報告は少ない。

一方、ニッケルめっきは、高強度、高耐食性、耐摩耗性を必要とする部材や装飾めっきなどの下地めっきとして多く用いられている。ニッケルめっきの特性は、めっき膜の結晶組織、結晶粒径、配向性などに大きく依存することが知られている⁹⁾。このようなめっき膜の構造因子は、析出電流値や攪拌、浴温などの電解条件に大きく影響を受ける。したがって、めっき膜の特性は電解条件により異なることが推定される。

そこで本研究では、添加剤フリーのニッケルワット浴を用いてパルス電解法によるめっき膜の作製を行い、各種パルス電解条件で得られためっき膜の結晶組織と硬度の関係について検討する。

2. 実験方法

2. 1 めっき浴組成と電解方法

本実験で用いためっき浴はワット浴であり、そのめっき浴

* E-mail : tmiyake@nmiri.city.nagoya.jp

組成および浴条件を表1に示す。ニッケルめっき膜作製には、エアー攪拌を行いながら定電流パルス電解法と直流電解法の2種類の電解法を用いた。定電流パルス電解法では矩形波のパルス電流波形(北斗電工, HCP-301H)を採用した。具体的なパルス電解条件を表2に示す。直流電解法では、析出電流密度(I)を2~10 Adm^{-2} で行った。ここで、パルス電解法におけるパルス電解条件はパルス印加時間(T_{on})とパルス休止時間(T_{off})および平均電流密度(I_{av})と最大ピーク電流密度(I_p)であり、それらの関係を(1)に示す。

$$I_{\text{av}} = \frac{T_{\text{on}}}{T_{\text{on}} + T_{\text{off}}} \times I_p = \text{Duty比} \times I_p \quad \cdots \cdots \cdots (1)$$

陽極には電解ニッケル板、陰極には表面積0.135もしくは0.07 dm^{-2} (Duty比=0.03時)になるようにマスキングした銅板をそれぞれ用い、電解脱脂、水洗の順に行ったものを試料として用いた。

2.2 電流および電位測定

定電流パルス電解中の電流と電位の変化について測定した。電流変化はクランプメーター(日置電機, ユニバーサルクランプソロ 9278)を介し、また、電位変化は参照電極にAg/AgCl (sat.KCl)電極を用い、エレクトロメーター(北斗電工, HE-104)を介し、それぞれデータレコーダー(エヌエフ回路ブロック, EZ7510)に記録した。

2.3 めっき膜の断面観察

各条件下で作製したニッケルめっき膜の断面組織について電子顕微鏡(日立ハイテク, S-4800)を用いて観察を行った。断面組織観察では、試料を切り出した後エポキシ樹脂に包埋し、観察したい箇所の断面をエメリー紙#2400まで順次湿式研磨を行った後に、イオンミリング装置(日立ハイテク, E-3500)を用いてアルゴンイオンによる断面調整を行った。

2.4 電流効率

めっき前後の質量差により電流効率を算出した。

2.5 めっき膜硬度

各条件下で作製しためっき膜硬度を硬度計(フィッシャーインストルメンツ, H-100)を用い、試験荷重200 mNで測定した。この際、めっき膜表面を市販の研磨剤を用いて光沢表

面にした後、めっき表面から測定した。

2.6 めっき膜の結晶配向

各条件下で作製しためっき膜の回折強度をX線回折法(リガク, Rint-2000)により測定した。結晶配向性はWilsonが提案した式(2)¹⁰⁾を用いて配向指数 $IF(hkl)$ を算出した。

$$IF(hkl) = \frac{I(hkl)}{\Sigma I(hkl)} \bigg/ \frac{I_0(hkl)}{\Sigma I_0(hkl)} \quad \cdots \cdots \cdots (2)$$

なお、分母はJCPDSカードより(111)面から(311)面までの全ニッケル回折強度 $\Sigma I_0(hkl)$ に対する $I_0(hkl)$ の強度比であり、分子は測定した回折強度から算出した全ニッケル回折強度 $\Sigma I(hkl)$ に対する $I(hkl)$ の強度比である。

3. 結果および考察

3.1 めっき膜硬度

定電流パルス電解法によりめっき膜を作製する上で重要なことは、設定したパルス電解条件とその実測値が一致するかである。そこで、パルス電解時の実測値をクランプメーターで確認した結果、表2に示した条件のうち、 $I_{\text{av}} = 5 \text{Adm}^{-2}$ に固定し、 $T_{\text{on}} = 0.1 \text{ms}$ でのDuty比=0.03と0.05、およびDuty比=0.1に固定し、 $T_{\text{on}} = 0.1 \text{ms}$ での $I_{\text{av}} = 10 \text{Adm}^{-2}$ の3条件では設定値と異なる電流値であったため、以降の解析には採用しなかった。

次に、 $I_{\text{av}} = 5 \text{Adm}^{-2}$ に固定し、Duty比=0.03~0.33に変化させると同時に $T_{\text{on}} = 0.1, 0.5, 1, 5 \text{ms}$ における膜硬度とDuty比の関係について調べた結果を図1に示す。 $T_{\text{on}} = 0.1 \text{ms}$ では3点しか得られず、その値も約3 GPaと全体的に低く、Duty比変化に対する硬度変化も小さい。 $T_{\text{on}} = 0.5 \text{ms}$ ではDuty比=0.05で最大値を示し、Duty比が増加するにつれ硬度は減少した。 $T_{\text{on}} = 1 \text{ms}$ ではDuty比=0.03から0.1までに対する硬度は増加し、0.1で最大値3.8 GPaを示した後、さらにDuty比を増加させると硬度は減少した。 $T_{\text{on}} = 2 \text{ms}$ (ここでは示していない)または5 msでもDuty比=0.05から0.33の範囲において $T_{\text{on}} = 1 \text{ms}$ と同様な傾向を示し、Duty比=0.03では大きく硬度が低下することはない、さら

Table 1 Bath compositions of nickel plating.

Chemical	Concentration (gl ⁻¹)
NiSO ₄ · 6H ₂ O	240
NiCl ₂ · 6H ₂ O	45
H ₃ BO ₃	30
pH	3.8
Temperature (°C)	50

Table 2 Pulse conditions.

I_{av} (Adm ⁻²)	T_{on} (ms)	Duty ratio
5	0.1	0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.33
	0.5	
	1	
	2	
	5	
2, 5, 7, 10	0.1	0.1
	0.5	
	1	
	2	
	5

Fig. 1 Relationship between hardness and duty ratio.
 $I_{\text{av}} = 5 \text{Adm}^{-2}$ (constant)
● : $T_{\text{on}} = 0.1 \text{ms}$, ▲ : $T_{\text{on}} = 0.5 \text{ms}$, ■ : $T_{\text{on}} = 1 \text{ms}$, ◆ : $T_{\text{on}} = 5 \text{ms}$

に Duty 比 = 0.025 では 3.2 GPa 程度(図中には示していない)を示し、硬度が低下した。

$I_{av} = 5 \text{ Adm}^{-2}$ に固定し、 $T_{on} = 1 \text{ ms}$, Duty 比 = 0.03 ~ 0.33 に変化させ電流効率を調べた結果、Duty 比 = 0.33 で 95%, Duty 比 = 0.03 で 70% となり、Duty 比が小さくなるにつれ電流効率は低下し、この傾向は他の T_{on} 条件でも認められた。

めっき膜外観は $T_{on} = 1 \text{ ms}$ 以上 Duty 比 = 0.05 以下のパルス電解条件では、めっき端部においてヤケや激しい水素発生による剥がれが認められ、同一 Duty 比では T_{on} が長いほどこの傾向が顕著であった。

続いて、Duty 比 = 0.1 に固定し、 $I_{av} = 2 \sim 10 \text{ Adm}^{-2}$ に変化させると同時に $T_{on} = 0.1, 0.5, 1, 5 \text{ ms}$ における膜硬度と I_{av} の関係を図 2 に示す。直流電解時の I をパルス電解時の I_{av} と同値としたときの硬度を比較するとパルス電解で得られた膜の方が高硬度を示し、パルス電解法が優位であることが明らかになった。硬度と I_{av} の関係では、 $T_{on} = 0.1 \text{ ms}$ の場合、 I_{av} の増加に伴う硬度の増加は小さい。 $T_{on} = 0.5 \text{ ms}$ 以上では I_{av} が増加するにつれ硬度も増加したが、 7 Adm^{-2} と 10 Adm^{-2} で得られた膜の硬度の差は小さい。また、硬度に対する T_{on} の関係は、同一 I_{av} 値において $T_{on} = 0.5 \text{ ms}$ より 1 ms の方が硬度が高く、 1 ms 以上ではほぼ同値であった。 $T_{on} = 0.1 \text{ ms}$ では、いずれの結果からも硬度の著しい増加は認められなかった。その理由として T_{on} が短いと電気二重層を充電するための電流量が通過電流量に対して相対的に大きいことや水素発生による電流効率の低下により析出に費やす電流量が十分でないといった析出プロセスが大きく関係していると考えられる。詳細については別途検討をする必要がある。

パルス電解において高電流密度電析、すなわち高過電圧電析が微細な結晶を得るために重要である²⁾。そこで、パルス電解において過電圧を変化させる方法として、Duty 比 = 0.1 に固定し I_{av} を変化させる場合と $I_{av} = 5 \text{ Adm}^{-2}$ に固定し Duty 比を変化させる場合の 2 通りがあり、それぞれピーク電位とめっき膜硬度の関係を再整理した結果を図 3 に示す。前者の場合(図中の●印)、平均電流密度が高くなるにつれ

ピーク電位が増加し硬度も著しく増加した。一方、後者の場合(図中の▲印)、Duty 比を小さくするにつれピーク電位が増加するにも関わらず、めっき膜硬度はわずかな増加であった。したがって、めっき膜硬度に最も影響を及ぼすパルス電解条件パラメータは I_{av} であると考えられる。

3. 2 めっき膜の断面組織観察

めっき膜硬度とその結晶組織との関係を知るために断面組織観察を行った。 $I_{av} = 5 \text{ Adm}^{-2}$ に固定して、 $T_{on} = 0.1 \text{ ms}$ と 1 ms における Duty 比を変化させた時の断面組織を図 4 に示す。いずれの条件においても初期の析出では結晶粒が微細であり、膜厚 $1 \mu\text{m}$ より厚くなると成長方向に対して大きな柱状組織を形成した。このようなめっき膜の成長は、スルファミン酸ニッケル浴^{11),12)}もしくはワット浴¹²⁾からの直流電解法で作製しためっき膜においても報告されている。柱状組織は T_{on} や Duty 比を変化させても完全になくなることはなくめっき膜中に点在していた。 $T_{on} = 1 \text{ ms}$ での Duty 比による組織変化は、Duty 比 = 0.1 が最も微細化した組織となっており、硬度結果と矛盾しない。次に、 $T_{on} = 0.1 \text{ ms}$ から得られた断面組織は、 $T_{on} = 1 \text{ ms}$ のように Duty 比変化に伴う微細化効果は認められなかった。したがって、図 1 に示す硬度変化になったものと考えられる。このように微細化効果がなかった理由についてはさらに検討する必要がある。

続いて、Duty 比 = 0.1 に固定して、 I_{av} を変化させた時の断面組織を図 5 に示す。 I_{av} が増加するにつれめっき膜断面組織は微細化した。そこで、ホールペッチ式(3)^{13),14)}を適用し、図 4 および図 5 から算出した平均結晶粒径とめっき膜硬度の関係について図 6 に示す。

$$Hv = Hv_0 + k \frac{1}{\sqrt{d}} \dots \dots \dots (3)$$

ここで Hv_0 と k は固有値であり、 d は平均結晶粒径である。

ここで算出した平均結晶粒径は、めっき膜を縦、横、斜めに線を引き、その線上にある結晶数を算出し、平均化したものである。このように平均結晶粒径とめっき膜硬度に相関性

Fig. 2 Relationship between hardness and average current density.
Duty ratio = 0.1 (constant)
○ : DC, ● : $T_{on} = 0.1 \text{ ms}$, ▲ : $T_{on} = 0.5 \text{ ms}$,
■ : $T_{on} = 1 \text{ ms}$, ◆ : $T_{on} = 5 \text{ ms}$

Fig. 3 Relationship between hardness and potential.
● : $T_{on} = 1 \text{ ms}$, duty ratio = 0.1 (constant) and
 $I_{av} = 2 \sim 10 \text{ Adm}^{-2}$.
▲ : $T_{on} = 1 \text{ ms}$, duty ratio = 0.03 ~ 0.33 and
 $I_{av} = 5 \text{ Adm}^{-2}$ (constant).

があることが分かった。

3. 3 めっき膜の結晶配向

$I_{av} = 5 \text{ Adm}^{-2}$ に固定し, $T_{on} = 0.5 \text{ ms}$ と 1 ms における Duty 比 = 0.03 ~ 0.33 に変化させた時の結晶配向指数をそれぞれ図 7a と b に示す。ここでの結晶配向指数が 1 より大きい場合には, この結晶面が強い結晶配向を示していることになる。結晶配向性について, Pangarov はいくつか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により核形成の最も小さい 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。それによれば, ニッケルである面心立方晶の優先配向面は, 低過電圧では (111) 面, 中過電圧では (100) 面, 高過電圧では (110), (311), (210) 面となり, 過電圧の増加につれ (111) → (100) → (110), (311), (210) 面の順で変化すると報告している¹⁵⁾。 $T_{on} = 0.5 \text{ ms}$ では, Duty 比 = 0.1 以下で (200) 面の優先配向, Duty 比 = 0.2 以上で無配向状態であった。 $T_{on} = 1 \text{ ms}$ では, Duty 比 = 0.03 で (200) 面, Duty 比 = 0.05 で (220) 面, Duty 比 = 0.1 以上で (311) 面の優先配向を示し, 過電圧増加につれ (311) → (220) → (200) 面と変化し, この傾向は $T_{on} = 2 \text{ ms}$ 以上でも認められた。次に, Duty 比 = 0.1 に固定し, $T_{on} = 0.5 \text{ ms}$ で $I_{av} = 2 \sim 10 \text{ Adm}^{-2}$ に変化させた時の結晶配向指数を図 7c に示す。 $I_{av} = 2 \text{ Adm}^{-2}$ で (311) 面, $I_{av} = 5 \text{ Adm}^{-2}$ 以上で (200) 面の優先配向を示し, 過電圧増加につれ (311) → (200) 面と変化し, この傾向は $T_{on} = 1 \text{ ms}$ 以上でも認められ

た。これら結果は Pangarov の過電圧理論で説明できない。結晶配向は, (1) 金属塩の種類, (2) 浴温や浴 pH, (3) 添加剤の影響を受ける¹⁶⁾。本研究では, 電解中に金属塩から解離したアニオンなどの化学種が結晶面に吸着し, 結晶配向に影響を及ぼしている可能性がある。また, 浴温や pH は一定条件であることや添加剤フリーであるため既述した (2) と (3) の

Fig. 6 Relationship between hardness and grain size.
 ● : $T_{on} = 1 \text{ ms}$, duty ratio = 0.05 ~ 0.33 and $I_{av} = 5 \text{ Adm}^{-2}$ (constant).
 ▲ : $T_{on} = 1 \text{ ms}$, duty ratio = 0.1 (constant) and $I_{av} = 2 \sim 10 \text{ Adm}^{-2}$.

Fig. 4 Effects of T_{on} and duty ratio on a cross sectional images of nickel films prepared by pulse plating.
 Pulse conditions are $I_{av} = 5 \text{ Adm}^{-2}$ (constant).
 Duty ratio : a) 0.33, b) 0.2, c) 0.1, d) 0.05, e) 0.33, f) 0.2 and g) 0.1.

Fig. 5 Effects of I_{av} on a cross sectional images of nickel films prepared by pulse plating.
 Pulse conditions are duty ratio = 0.1 (constant) and $T_{on} = 1 \text{ ms}$.
 a) $I_{av} = 2 \text{ Adm}^{-2}$, b) $I_{av} = 5 \text{ Adm}^{-2}$, c) $I_{av} = 7 \text{ Adm}^{-2}$, d) $I_{av} = 10 \text{ Adm}^{-2}$.

Fig. 7 XRD patterns of Ni films prepared by pulse plating.

● : (111), ▲ : (200), ■ : (220), ▼ : (311)

a) $T_{on} = 0.5$ ms, duty ratio = 0.03 ~ 0.33 and $I_{av} = 5 \text{ Adm}^{-2}$ (constant).

b) $T_{on} = 1$ ms, duty ratio = 0.03 ~ 0.33 and $I_{av} = 5 \text{ Adm}^{-2}$ (constant).

c) $T_{on} = 0.5$ ms, duty ratio = 0.1 (constant) and $I_{av} = 2 \sim 10 \text{ Adm}^{-2}$.

影響は受けない。

4. 結 論

添加剤フリーのニッケルワット浴からのパルス電解法によるめっき膜の作製を行い、各種パルス電解条件で得られるめっき膜の組織と硬度の関係について次のような結果を得た。

- (1) 直流電解法よりパルス電解法が高硬度を得られた。
- (2) $I_{av} = 5 \text{ Adm}^{-2}$ を固定し、Duty = 0.03 ~ 0.33 で変化させた時、Duty 比 = 0.1 でピーク硬度を示し、そのときの硬度は 3.8 GPa であった。Duty 比 = 0.1 を固定し、 $I_{av} = 2 \sim 10 \text{ Adm}^{-2}$ で変化させた時、 $I_{av} = 10 \text{ Adm}^{-2}$ で最大硬度を示し、そのときの硬度は 4.5 GPa であった。
- (3) めっき膜硬度に最も影響を及ぼすパルス電解条件パラメータは I_{av} であった。
- (4) 結晶粒径と膜硬度にはホールペッチの関係が成立した。
- (5) $I_{av} = 5 \text{ Adm}^{-2}$ に固定し、Duty 比 = 0.03 ~ 0.33 で変化させた時の結晶配向は、 $T_{on} = 0.5$ ms では、Duty 比 ≤ 0.1 で (200) 面の優先配向、Duty 比 ≥ 0.2 で無配向であった。 $T_{on} = 1$ ms では、Duty 比 = 0.03 で (200) 面、Duty 比 = 0.05 で (220) 面、Duty 比 ≥ 0.1 で (311) 面の優先配向であった。Duty 比 = 0.1 を固定し、 $I_{av} = 2 \sim 10 \text{ Adm}^{-2}$ で変化させた時の結晶配向は、 T_{on} によらず $I_{av} = 2 \text{ Adm}^{-2}$ で (311) 面、 $I_{av} \geq 5 \text{ Adm}^{-2}$ で (200) 面の優先配向であった。

謝 辞

本研究の一部は、名古屋大学エコトピア科学研究所との共同研究で行った。

(Received November 4, 2011 ; Accepted June 14, 2012)

文 献

- 1) J. W. Dini ; *Electrodeposition*, p.215 (Noyes publications, 1992).
- 2) I. Ohno ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **39**, 149 (1989).
- 3) Y. Fukumoto, M. Fujita, T. Hayashi ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **33**, 584 (1982).
- 4) L. T. Lan, I. Ohno, T. Saji, S. Haruyama ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **32**, 64 (1981).
- 5) B. Yu, P. Woo, U. Erb ; *Scripta Materialia*, **56**, 353 (2007).
- 6) S. H. Kim, K. T. Aust, U. Erb, F. Gonzalez, G. Palumbo ; *Scripta Materialia*, **48**, 1379 (2003).
- 7) Y. Choi, M. Kim, S. C. Kwon ; *Surf. and Coat. Tech.*, **169-170**, 81 (2003).
- 8) T. Yamashita, M. Ito ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **39**, 219, (1988).
- 9) W. H. Safranek ; *The properties of Electrodeposited metals and alloys*, p.253 (Elsevier, 1986).
- 10) K. S. Wilson, J. A. Rogers ; *Tech. Proc. American Electroplaters Society*, **50**, 92 (1964).
- 11) A. A. Rasmussen, P. Moller, M. A. J. Somers ; *Surf. and Coat. Tech.*, **200**, 6037 (2006).
- 12) F. Yang, W. Tian, H. Nakano, H. Tsuji, S. Oue, H. Fukushima ; *J. Japan Inst. Metals*, **74**, 724 (2010).
- 13) E. O. Hall ; *Proc. Phys. Soc.*, **B64**, 742 (1951).
- 14) N. J. Petch ; *J. Iron Steel Inst.*, **174**, 25 (1953).
- 15) N. A. Pangarov ; *Electrochim Acta*, **9**, 721 (1964).
- 16) 渡辺 徹 ; ファインプレーティング, p.27 (ナノプレーティング研究所, 2007).