無電解 Ni-P-SiC 複合めっきの作製条件について

鷹野 修*, 西羅 正芳**, 杉本 護**

Factors Affecting the Formation of Electroless Ni-P-SiC Composite Coatings

Osamu TAKANO*, Masayoshi NISHIRA** and Mamoru SUGIMOTO**

Electroless Ni-P-SiC composite coatings were studied to determine the factors affecting SiC particle content in deposits. The quantity of particles codeposited into the nickel matrix was found to vary with the impingement number, the holding time of particles on the substrate and the deposition rate. It was found that the impingement number of the particles was affected by SiC concentration in the bath and air volume for agitation of the bath solution, and that the holding time on the substrate was affected by SiC particle size, the setting angle of the specimen, and the volume of air used in agitation of the solution.

Key Words : Electroless Coating, Particle, Formation

1. 緒 言

電気めっきによる複合めっき皮膜の作製やその共析機構および皮膜の物性等について多くの研究が報告され^{1)~4)}また、かなり実用化も進んでいる。一方、無電解めっきによる複合めっきについては研究例も少なく、実用化の実態も定かでない。これは、分散粒子の添加によって無電解めっき浴の不安定化を招き、めっき浴の寿命を短くする等実用上分散めっきへの適用が困難と考えられてきたためであろう。しかし、電気めっき法に比べて、素材の種類および形状にかかわらず厚さの均一なめっきが得られる有利性から無電解複合めっきに興味を持たれている。この特長を生かし本法による複合めっきの試みもわずかながらある。例えば、少量の分散剤の添加で共析量の多い複合めっき皮膜が得られるといわれる SiC や、またダイヤモンドを共析させた皮膜は硬質クロムめっきより優れた耐摩耗性を有することが Deniss 等により報告されている^{5)~9)}。また無電解めっき法における分散剤の共析機構については本間等も言及している¹⁰⁾。しかしながら、複合めっきについては液のかくはん速度、めっき速度、試片の取り付け状態、および分散粒子の大きさなどの因子が共析に際して複雑に影響し、実際の作業条件は単純ではない。しかも、これらの操作条件に関してはほとんどわからないのが現状である。これはめ

き槽の容積や形状が異なれば、それらの条件もまた相違してくるため条件を特定できないためでもある。著者らはこれから無電解複合めっきについて更に色々な分散剤について検討を進める予定であるため、まず上記の作製条件を決定しておく必要があった。そこで、本報では、無電解 Ni-P めっき浴で SiC 粒子を分散剤とした場合の、共析に関係する種々の因子について検討し、複合めっきの作製条件と分散剤の皮膜中への共析量との関係を明らかにすることを目的とした。

2. 実 験 方 法

2.1 めっき浴組成およびめっき条件

使用しためっき浴の組成および条件を表 1 に示す。めっき素地には 25×40×1 mm の市販鋼板を使用した。また分散剤には不二見研磨剤工業特製の SiC (粒径 2 μ m または 28 μ m) を使用し、その性質は表 2 の通りである。

Table 1 Bath composition and plating condition.

NiSO ₄ · 6H ₂ O	0.1mol/L
(CH ₃ COONa) ₂	0.1mol/L
C ₄ H ₉ O ₅	0.1mol/L
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	0.3mol/L
pH	5.0 (with NaOH)
Temperature	80°C

Table 2 Properties of SiC particles.

Particle size	2 μ m (1.5~2.5 μ m) 28 μ m (26~32 μ m)
Specific gravity	3.2
Hardness	Hv 2500
Melting point	2480°C

* 姫路工業大学 (〒671-22 兵庫県姫路市書写2167)

Himeji Institute of Technology (2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-22)

** 兵庫県立機械金属工業指導所 (〒673-04 兵庫県三木市平田字フケ240-1)

Mechanical and Metal Reserch Institute of Hyogo Prefecture (240-1, Fuke, Aza, Hirata, Miki-shi, Hyogo 673-04)

Fig. 1 Apparatus for electroless composite coatings.

- ① Plating bath ③ Specimen
② Setting angle ④ Water bath

2.2 試験片の作製方法

めっき皮膜中の分散剤の共析量に及ぼす因子として分散粒子のめっき液中への添加量、試験片のセッティング角度、液のかくはん速度、めっきの析出速度を選びそれぞれの影響について調べた。めっき浴槽は、図1に示すように浴中の粒子が沈降せず均一に分散するように下部に多孔性のガラス板を取り付けた0.5 Lのガラス容器を用いた。めっき液のかくはんはエアーポンプにより流通空気量を変えて液の流速調整を行った。試験片は、所定の角度に設定したガラス板上に取り付けめっきを行い、これをセッティング角度とした。

2.3 複合めっき皮膜の共析量と析出速度

めっき皮膜中の分散剤の共析量は、めっきした表面上7点の単位面積あたりの共析個数を光学顕微鏡によりカウントし、その平均値を求め重量百分率および体積百分率に換算した。また皮膜を(1+1) HNO₃中で溶解し、No. 5のガラスフィルターでろ過乾燥後、残量を秤量することにより共析量をチェックした。析出速度は1時間複合めっきした試験片上に銅めっきを行い、これを樹脂で固めて研磨後皮膜の断面を顕微鏡で観察し膜厚を測定することにより求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 めっき浴中のSiC添加量と析出速度との関係

めっき浴中のSiC添加量を0~5 g/Lの範囲で変化した時のマトリックスであるNi-Pめっき皮膜の析出速度の変化を図2に示す。この時のセッティング角度は30°、空気量は72 L/hでめっきを行った。SiC量が増加しても析出速度にほとんど変化はみられなかった。これはめっき表面に不活性なSiC粒子の共析量が増加すると、そのSiC粒子の回りを埋め込むNi-Pめっき層が減少し、トータルの膜厚は変わらない結果となったため1時間後のめっき皮膜の厚さ即ち析出速度は一定になったと考えられる。

Fig. 2 Effect of SiC concentration in the bath on Ni-P deposition rate.

3.2 めっき浴中のSiC添加量と皮膜中の粒子共析量

粒径2 μm、または28 μmの各SiCをめっき浴中へ添加した時の添加量とそのめっき浴から得られた皮膜中の共析量との関係をまとめ図3、4に示した。ただし、図3および4はめっき液のかくはんに使用した空気量をパラメーターとして示してある。また、めっき時間は15分、セッティング角度は30°における結果である。まず図3(粒径2 μm)の場合、当初SiCの添加量が増大するにつれて皮膜中の共析量はほぼ直線的に増加するが、添加量が4 g/L以上においては共析量の増加は見られず、ほぼ一定となった。また、この場合、空気量の違いによる共析量の差はほとんど見られない。これは、粒径2 μm程度の微細な粒子では、かくはん速度が遅くても十分浴中に浮遊するためであろう。一方、粒径28 μmの場合(図4)においても、粒径2 μmの場合と類似の傾向を示し、1 g/Lまではほぼ直線的に増加するが、それ以上の添加量においては共析量が飽和した。また、空気量を6 L/h以下にするとかくはん速度が粒子の沈降を防ぐのに十分でなく、粒子の浮遊量が減少するため共析量も減少する。一方、空気量を100 L/hにするとかくはん速度が速すぎるため、一旦素地表面に接触した粒子が、めっき皮膜中に取り込まれる前に表面から離れてしまう結果、共析量は低くなると考えられる。粒径28 μmの場合、空気量が24 L/hの時、最大の共析量を示した。図5は共析量が定常状態になった時の複合めっき膜の表面状態を示す。どちらの粒径とも、素地表面全体がSiC粒子で覆われており、これ以上に浴中のSiC添加量を多くしても共析量の増加は起こり得ないことがわかる。電気めっきによる分散めっきの共析機構としてGuglielmiの提出した共析モデルがある¹¹⁾。即ち、第一段階で微粒子が電極に物理的に弱い吸着を行い、第二段階での吸着されたイオンと陰極の間の強いクーロン力で析出する金属により微粒子は埋め込まれるとし(1)式の関係を示している。また、本間等はこの式を用いて無電解複合めっきでもこの共析モデルが適用可能であるとし

ている¹²⁾。

$$\frac{C}{\alpha} = \frac{W \cdot i_0}{n F d v_0} \cdot e^{(A-B)\eta} \cdot \left(\frac{1}{K} + C \right) \dots \dots \dots (1)$$

Fig. 3 Effect of SiC (2 μm) concentration in the bath on SiC content in deposit.

Fig. 4 Effect of SiC (28 μm) concentration in the bath on SiC content in deposit.

ここで、 C はめっき浴中の分散粒子の濃度 (vol %), α はめっき皮膜中の共析量 (vol %), W, k, i_0, V_0, d, n, F は定数, A, B は金属の析出に関する定数, η は過電圧である。

そこで本研究において、めっき浴中の SiC (粒径 2 μm , 28 μm) 添加量と空気量を変化させて C/α vs C (C : めっき浴中の SiC vol %, α : 析出皮膜中の SiC の vol %) をプロットしたのが図 6 および図 7 である。粒径 2 μm , 粒径 28 μm とも空気量により傾きは異なるが C 軸の交点が等しい直線が得られた。このように無電解複合めっきにおいても C/α vs C には直線関係があり Langmuir 型の吸着が起こっていると推察される。

3.3 試験片のセッティング角度と皮膜中の粒子共析量

めっき浴中の分散剤の添加量が一定であり、また液のかくはん状態も一定であったとしても試験片をセッティングするときの角度によって皮膜中の分散剤の量は変化するはずである。これは、単位時間、単位面積当たりの分散剤粒子の衝突回数ならびに試験片表面での粒子の滞留時間等に差異が生ずるからである。そこで、この関係を調べるため上記と同様の条件下で流速を変化させつつ、セッティング角度を変えてみた。ただし、この場合浴温は 80°C で浴中への添加量はセッティング角度の影響が現れやすいと考えられる 0.4 g/L 一定の条件下で、めっき時間 15 分後の試験片についての共析量を求めた。その結果を図 8 と図 9 に示した。両図から、分散剤粒子径にかかわらず、予想どおり、セッティング角度の大きい場合ほど共析量が増加する結果を得た。これは試験片のセッティング角度を大きくすることにより素地表面での粒子の滞留時間が長くなるため、めっき皮膜中に包み込まれやすいからであろう。上記の通り、分散剤粒子の共析量はセッティング角度を大きくするに従い増加する傾向は明らかであるが、しかし、セッティング角度が 60° 以上になると、共析状態が不均一になりやすい傾向が認められた。以上の結果からセッティング角度を 30° にした場合、浴中の SiC 添加量が同一であったとしても比較的多量のしかも均一に分散した SiC の共析が可能とな

Fig. 5 Photomicrographs of composite coatings.
a) SiC (2 μm), Volume of air 72 L/h b) SiC (28 μm), Volume of air 24 L/h

Fig. 6 Plot of C/α vs C (SiC 2 μ m). Fig. 7 Plot of C/α vs C (SiC 28 μ m).

ることがわかった。

3.4 Ni-P 析出速度と皮膜中の粒子共析量

図10は Ni-P 析出速度と皮膜中の粒子の共析量との関係を示したものである。ただし、めっき浴からの析出速度は、浴の温度を変えることにより変化させた。このときのめっきは前記と同様の理由で SiC 添加量は 0.4 g/L, セッティング角度 30°, めっき時間は 15 分, 空気量は均一な共析が得られる 72 L/h の条件下での結果である。

図10によれば粒径 2 μ m ではめっき速度の増加につれて共析量は減少する傾向にあるが、粒径が 28 μ m と大きい場合、逆に増加している。Foster ら¹⁸⁾によると共析量は金属の析出速度と分散粒子の析出速度により決まり、電流密度の変化により共析量も増減すると報告している。また W. Metzger ら¹⁴⁾はスルファミン酸ニッケル浴を用いた電析 Ni-SiC 分散めっきにおいて共析量に及ぼす電流密度の影響について次のように述べている。カソード表面に吸着した 3 μ m 以下の SiC 粒子はカソード電流密度の増加にともないニッケルの析出による電解液の流動が強くなるため、めっき面から離脱し共析しにくくなるが 5 μ m 以上の SiC 粒子では電流密度の影響を受けにくいとしているが、今回の無電解 Ni-P-SiC めっきの場合

Fig. 8 Relationship between setting angles and SiC (2 μ m) content in deposit. Fig. 9 Relationship between setting angles and SiC (28 μ m) content in deposit.

Fig. 10 Relationship between deposition rate and SiC content in deposit.

Fig.11 Relationship between volume of air and SiC content in deposit.

も同様の傾向が認められた。このように析出速度の変化に伴う分散粒子の共析にはいろいろな因子が相互に影響するものと考えられる。

3.5 空気量と皮膜中の粒子共析量

図11は液のかくはんのため浴中に吹込む空気量と共析量の関係を示したものである。ただし、この場合も比較的分散粒子の共析しやすい条件（分散粒子添加量 0.4 g/L, セッティング角度 30°）で15分間めっきを行った。粒径 2 μm の場合空気量が増加するにつれて共析量もわずかに増加する。一方、粒径 28 μm の場合空気量の増加につれ当初急激な共析量の増加が起こるが、かくはんが強すぎると、かえて低下している。これは、空気量の増加は粒子の素地表面への接触個数つまり衝突回数を増やすため、共析量の増加をもたらすが、逆に素地表面での粒子の滞留時間を短くし、共析を阻害する作用もすると考えられる。すなわち、2 μm の粒子では、わずかのかくはんで大部分が浴中に浮遊しており、空気量の増加は素地への粒子の接触個数の増加としてわずかにあらわれている。一方、粒径 28 μm の場合、空気量 6 L/h において大部分の粒子は底部に沈降し、浴中に浮遊している粒子が減少するため皮膜中の共析量が少ない。また、24 L/h 以上ではかくはんが強すぎるため素地表面での粒子の滞留時間が短くなり返って共析量が減少したものと考えられる。以上により粒径 2 μm では空気量 72 L/h, 28 μm では 24 L/h の時、複合めっき皮膜は均一で比較的多量の SiC の共析が得られることがわかった。以上の結果から、無電解 Ni-P 皮膜中に粒径の異なる SiC 粒子を均一にかつ、多く共析させるのに必要な条件を表 3 にまとめた。

Table 3 Condition for codepositing uniformly and mostly.

Size	SiC concentration in the bath	Setting Angle	Volume of air
SiC 2 μm	4g/L	30°	72L/h
SiC 28 μm	2g/L	30°	24L/h

4. 結 論

無電解 Ni-P めっき浴で SiC 粒子を分散剤とした場合の、共析に関する種々の因子について検討した結果、次のようなことが分かった。

- (1) 素地表面への SiC 粒子の衝突回数は浴中の添加量と液のかくはんをうながす空気量が影響した。
- (2) 素地表面での滞留時間はセッティング角度と空気量が大きく影響した。
- (3) めっきの析出速度と皮膜中への共析量については分散剤粒子の粒径が大きく影響し粒径 2 μm の場合、析出速度の速いほど共析量は減少するが 28 μm の場合は逆に増加した。
- (4) かくはんの空気量は共析量に影響し、強すぎると低下する場合があるので最適量に注意しなければならない。(1988-3-28 受理)

本論文中の非 SI 単位の SI 単位に対する換算表

量	単位記号	SI 単位に対する換算表
膜 厚	μm	1 μm = 1 × 10 ⁻⁶ m
時 間	h	1 h = 3.6 × 10 ³ s
濃 度	M	1 M = 1 mol / 10 ⁻³ m ³
温 度	°C	°C = K - 273
添加量	g/L	kg / m ³
角 度	°	1° = (π / 180) rad

文 献

1) 古川直治, 林 忠夫; 金属表面技術, **28**, 527 (1977)
2) 増子 昇, 虫明克彦; 金属表面技術, **28**, 534 (1977)
3) 増子 昇, 虫明克彦; 金属表面技術, **31**, 541 (1980)
4) 竹内信彦, 永井達夫, 三浦 毅; 金属表面技術, **37**, 73 (1986)
5) J.K. Dennis; *Trans. Inst. Metal Finishig*, **59**, 118 (1981)
6) N. Feldstein, T. Lancsek, D. Lindsay ; *METAL FINISHING*, **8**, 35 (1983)
7) 本間英夫, 三井秀雄, 水島信也; 金属表面技術, **28**, 539 (1977)
8) 林 忠夫; *DENKI KAGAKU*, **53**, 51 (1985)
9) 松村宗順; 金属表面技術, **11**, 442 (1985)
10) 本間英夫, 水島信也, 和久昭夫; 金属表面技術, **31**, 536 (1980)
11) N. Guglielmi; *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1009 (1972)
12) 本間英夫, 和久昭夫, 述岡 智; 関東学院大学工学部研究報告, **25**, 1 (1982)
13) J. Foster, B. Cameron; *Trans. Inst. Metal Finishing*, **54**, 178 (1976)
14) W. Metzger, Th. Florian ; *Metalloberfläche*, **34**, 274 (1980)