Ni-Al粒子分散めっきの表面組織とAl含有率におよぼす Al粒子の表面処理とめっき条件の影響

伊崎 昌伸*, 榎本 英彦*, 小見 崇**

Effects of The Surface Treatment of Al Particles and Plating Conditions on the Surface Structure and Al Content of Electroplated Ni-Al Dispersion Coatings

Masanobu IZAKI*, Hidehiko ENOMOTO and Takashi OMI**

An attempt was made to electroplate a uniform and defect-free Ni-Al dispersion coating which is rich in Al particle content. Since bare Al particles without surface treatment quickly dissolved into a Watts Ni bath and yielded cracked deposits, the particles were surface-treated with one of silane coupling with γ -aminopropyltriethoxy silane (γ -APS), boiling in distilled water for 20 min., or electroless plating with a Ni-B alloy. Although these treatments strongly suppressed the dissolution of Al into the bath, baths containing the silane-coupled Al particles still yielded a cracked deposit. Deposits that were crack-free and uniform in Al particle distribution were obtained from baths containing the boiled Al particles or the Ni-B plated Al particles, the surfaces of which were composed of $\text{Al}(\text{OH})_3$ or $\text{Ni}(\text{OH})_2$, respectively. Among many plating variables, diluting the Watts Ni bath and decreasing the stroke of the pumping plate were found to be quite effective in increasing the Al particle content of the coating.

Key Words: Ni-Al Dispersion Coating, Al Surface Treatment, Plating Condition

1. 緒 言

Ni-Al合金の皮膜は、優れた高温強度および高温耐食性¹⁾から、高温用の耐食・耐摩耗性皮膜として応用が期待され、現在すでに溶射法によって作成されている²⁾。しかし、溶射皮膜は気孔が多い、密着性が悪い、皮膜が脆い、などの問題がある。Ni-Al合金の皮膜は、Alが水溶液から電析しないため、直接合金めっきとして得ることができないが、近年、水溶液から電析しない元素を含む合金皮膜の作成法として、構成元素からなる分散めっき皮膜を加熱により合金化する方法が検討されている³⁾。この方法によれば、気孔がなく、素材との密着性も良いNi-Al合金皮膜を作成することができると考えられる。ところが、Alは電気化学的に卑なため、分散めっきの際にAl粒子がめっき浴中で溶解し、浴中のAlイオン濃度を高め、めっき皮膜の組織、性質に影響をおよぼすことが考えられる⁴⁾。Al粒子の溶解抑制策として、めっき浴の温度を下げる、pHを上げる、インヒビターを添加する、Al粒子を被覆する⁵⁾、などの方法が考えられる。このうち、インヒビターの添加については、Zn-Al分散めっきについて検討されている⁶⁾。しかし、Al粒子の溶解抑制策として最も効果的と考えられるAl粒子の被覆

について検討した例は見当たらない。

そこで、本研究では均一なNi-Al粒子分散めっき皮膜を得るため、Al粒子の溶解抑制策としてAl粒子の表面処理を行い、このAl粒子の表面処理がめっき浴中でのAl溶解量およびNi-Al粒子分散めっき皮膜の析出状態、Al含有率に及ぼす影響を調べた。Al粒子の表面処理として煮沸処理、無電解Niめっき処理、化成処理を選択した。その結果、Al粒子に煮沸処理、無電解Niめっき処理を施すことにより、均一なNi-Al粒子分散めっき皮膜を作成することができた。しかし、皮膜中のAl粒子含有率が少なかったため、Ni-Al粒子分散めっきのAl粒子含有率におよぼす電解条件の影響についても調べた。

2. 実験方法

2.1 Al粒子の表面処理

Al粒子は東洋アルミニウム(株)製AC5005で、純度は99.3%以上、平均粒子径は $3.93\mu\text{m}$ である。このAl粒子をそのまま、もしくは以下のいずれかの処理を施して実験に用いた。

(煮沸処理) Al粒子を $0.05\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の蒸留純水中で20分間煮沸後、ろ別し、蒸留純水で数回洗浄してから自然乾燥させた。

(化成処理) 化成処理としてシランカップリング処理を行った。シランカップリング剤としては東京化成工業(株)製 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン(γ -APS)を用いた。シランカップリング液(γ -APS 3 vol%, 蒸留純水 3 vol%, エタノール 94 vol%)にAl粒子を添加

* 大阪市立工業研究所 (〒536 大阪府大阪市城東区森之宮1-6-50)

Osaka Municipal Tech. Res. Inst. (6-50, Morinomiya 1-chome, Joto-ku, Osaka-shi, Osaka 536)

** 大阪府立大学工学部 (〒591 大阪府堺市百舌鳥梅町4-804)
College of Eng., Univ. of Osaka Pref. (804, Mozu-Umemachi 4-cho, Sakai-shi, Osaka 591)

し30℃で16時間かく拌放置した後、ろ別し、エタノールと蒸留純水で数回ずつ洗浄してから自然乾燥させた。

(Ni無電解めっき処理) 奥野製薬工業(株)製OPC-50, OPC-150を用いてAl粒子表面に触媒を付与した後、奥野製薬工業(株)製トップケミアロイB-1を用いてNi-B無電解めっきを1時間行った。重量変化から求めた平均めっき膜厚は約0.12 μm であった。

2. 2 分散めっきの標準条件

実験には $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 240g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 45g/L, H_3BO_3 30g/L組成のワットNi浴を用いた。めっき浴は特級試薬を蒸留純水に溶解して作成した。この浴に処理後の重量で20g/LのAl粒子を添加し、浴温50℃, pH4.0, 陰極電流密度4 A/dm²の条件で、2枚のNi陽極の間に置いたステンレス鋼板(4 cm×4 cm)上にめっきした。1 Lビーカーを電解槽として用い、めっき浴は100r. p. mのシンクロサモーターで駆動した、ストローク25mmのプレートポンパーによりかく拌した。めっき皮膜の厚さは約50 μm とした。

2. 3 めっき浴、めっき皮膜の分析

めっき浴中のNi, Al濃度は原子吸光法で求めた。めっき皮膜のAlおよびB含有率は高周波プラズマ発光分光分析装置(以後ICP分析)により求めた。

2. 4 X線回折, X線光電子分光分析, 表面の観察

X線回折はCuK α (30kV, 15mA) によるディフракトメーター法で行い、JCPDSカードにより同定した。X線光電子分光分析(以後XPS)は、(株)島津製作所製

ESCA-750を用い、MgK α で行った。測定試料室は 6.6×10^{-6} Pa以下に保ち、結合エネルギー値はC 1sのピークエネルギー値を285.0eVとして校正した。めっき皮膜およびAl粒子の観察と分析には走査型電子顕微鏡(SEM)とエネルギー分散型X線分光器(EDS)を用いた。

3. 結果と考察

3. 1 Al粒子の表面処理の効果

無処理のAl粒子および煮沸、シランカップリング、Ni-B無電解めっきの各処理を施したAl粒子のめっき浴中への溶解量および得られためっき皮膜中のAl含有率を表1に、代表的な表面組織の反射電子組成像を図1に示した。通常の2次電子像ではNiとAlを明瞭に区別することができなかった。そこで、2次電子像よりも組成によるコントラスト差の大きい反射電子組成像により観察した。図1の白い部分はNi, 黒い部分はAlを示している。表1の、Al溶解量は、無処理および処理後のAl粒子20g/Lを浴に添加し、24時間放置後のめっき浴中のAl濃度である。

無処理のAl粒子を用いた場合、Al粒子の大部分はめっき浴中に分散せず、ビーカーの壁やめっき浴上に凝集した。しかし、無処理のAl粒子添加直後の浴からのめっき皮膜はAlを3.6at%含有していた。この場合のめっき皮膜は図1に示すように連続であるが、凹凸がかなり大きい。これは、共析したAl粒子上にNiが析出したためと考えられる。添加後24時間放置しためっき浴から得ら

Fig. 1 Scanning electron micrographs of surface of Ni-Al composite coatings.

- (a) Al particles without surface treatment
- (b) Al particles boiled in water
- (c) Al particles treated with silane coupling treatment : ①crack, ②Al particles
- (d) Al particles electroless plated with Ni-B alloy

Table 1 Performance of Al particles in Watts Ni bath, added with 20g/L of Al particles.

Concentration in Bath after 24hours		Al	Boiled Al	Silane coupled Al	Ni-B plated Al
Ni (g/L)	64.7 *	16.8	63.5	64.1	64.7
Al (ppm)	N. D. *	18000	24	28	8
Al (at%) in deposit		3.6 **	0.87	0.79	2.1

* before addition of 20g/L Al particle, N.D. : Not detected
** Just after addition of Al particles

れためっき皮膜は割れてはくりしており、一部は通電中に脱落した。これは表1に示すように、Al粒子無添加のワットNi浴ではAlは検出できないが、24時間放置浴は約18g/LのAlを含有し、添加したAl粒子（20g/L）の約90%が溶解していた。ワットNi浴中のAlイオンはめっき皮膜の電着応力を増加させ、密着力を低下させることが知られている⁹⁾。このことから、めっき皮膜が割れたのはAl粒子が溶解し、めっき浴中のAlイオン濃度が増大したためと考えられる。一方、めっき浴のNi濃度はAl粒子添加前の約64.7g/Lから約16.8g/Lに減少している（表1）。24時間放置しためっき浴からろ別したAl粒子は添加前の灰色が黒っぽく変色し、SEM観察の結果、粗大化していた。この外観の変化は、Al粒子の溶解に伴ってNiがAl粒子上に析出したためと考えられ、浴中のNi濃度の低下はNiがAl粒子上に置換析出したためと考えられる。

Al粒子に煮沸処理、シランカップリング処理、Ni-B無電解めっき処理を施すことにより、Al溶解量は著しく減少した（表1）。Al溶解量は、無処理のAl粒子の18000ppmに比べ、煮沸したAl粒子（以後煮沸粒子）は24ppm、シランカップリング処理したAl粒子（以後シラン粒子）は28ppm、また無電解NiめっきしたAl粒子（以後めっき粒子）は8ppmに減少した。また、Al粒子の溶解量の減少と共に、NiのAl粒子への置換析出も抑

制され、無処理のAl粒子では浴中のNi濃度は約3/4に減少したのに対して、煮沸粒子では約1.8%、シラン粒子では約1%減少しただけで、めっき粒子では変化なかった。図1に示すように、煮沸粒子、めっき粒子を用いためっき皮膜では、粒子はNiマトリックス中に分散して共析していた。しかし、シラン粒子では、めっき皮膜は平滑であるが、クラック（図中矢印①）が認められ、粒子は数個ずつ凝集して共析していた（図中矢印②）。

また、無処理のAl粒子では、共析したAl粒子上にNiが析出するため、露出したAl粒子は少なかった。しかし、煮沸処理、めっき処理したAl粒子では、Al粒子は露出しており、粒子上にNiは析出していない。Fosterらは、分散粒子が導電性の場合には粒子上にもめっきが析出するが、非導電性の場合には粒子上には析出しないことを報告している⁶⁾。このことから、煮沸処理、めっき処理したAl粒子上にNiが析出していないことは、これらのAl粒子が非導電性粒子として挙動していることを示唆している。Al粒子自身は導電性であるので、非導電性粒子として挙動したのは、煮沸処理、めっき処理によりAl粒子上に生成された被覆層によるものと考えられる。そこで、この被覆層を明らかにするために、処理した粒子の構造を調べた。

3. 2 表面処理したAl粒子の構造

煮沸粒子、めっき粒子の代表的なX線回折パターンを図2に示す。煮沸粒子では、Alの回折線の他に $d=2.22\text{ \AA}$, $1.85\text{ \AA}$, $1.73\text{ \AA}$ に微小な回折線が認められた。これらの回折線は $\text{Al}(\text{OH})_3$ ⁷⁾により指数付けすることができた。これより、煮沸処理したAl粒子の表面には $\text{Al}(\text{OH})_3$ が生成していると考えられる。煮沸処理したAl粒子が非導電性粒子として挙動したのは、この $\text{Al}(\text{OH})_3$ によるものと考えられる。

めっき粒子では、Alの回折線の他にブロードなNiの(111), (200)回折線だけが認められる。このめっき皮膜は、ICP分析の結果、Bを2.8at%含有しており、平衡状

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Al particles.
a) electroless plated with Ni-B alloy
b) boiled in water for 20 min.

態は $\text{Ni}+\text{Ni}_3\text{B}$ ⁹⁾である。しかし、 Ni_3B の回折線は認められず、Ni無電解めっき皮膜はNi過飽和固溶体と考えられる。図3にめっき粒子の2次電子像(S.E.I)とNiの分布を示す。無処理のAl粒子の表面は滑らかであるが、めっき粒子表面は約 $0.04\mu\text{m}$ の微細な凹凸状で、Ni分布像に見られるようにほぼ全面にNiが存在しており、Al粒子はほぼ完全にNi過飽和固溶体層で被覆されている。

Ni過飽和固溶体もAl粒子も良導体である。このことからめっき粒子が非導電性粒子として挙動したのは、めっき粒子の極表面層によると考えられる。そこで、ESCAを用い、めっき粒子の表面を調べた。図4にNi 2p XPSスペクトルを示す。金属状態を示す 852.2eV ⁹⁾のピークと $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のNiを示す 856.4eV ⁹⁾のピークが見られ、 856.4eV のピークの方が 852.2eV のピークよりもかなり強い。このようにNi過飽和固溶体表面には $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が生成しており、この $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が絶縁層として作用するために、めっき粒子も非導電粒子として挙動したものと考えられる。

以上のように、Al粒子に煮沸処理、めっき処理を施すことによりAl粒子の溶解は抑制でき、連続なめっき皮膜を安定に作成することができた。一般に、高温材料として用いられているNi-Al合金は約15at%のAlを含有しているが、得られたNi-Al分散めっきのAl含有率は、煮沸粒子で0.87at%、めっき粒子で2.1at%と少なかった(表1参照)。分散めっきの分散粒子含有率は、めっき浴の組成、電解条件と強く関係することが報告されている。そこで、めっき皮膜中のAl含有率を高める

ための電解条件の設定を目的として、めっき浴の組成、電解条件の検討を行った。

3.3 Al粒子含有率におよぼす浴組成、電解条件の影響

めっき皮膜中のAl粒子含有率におよぼす浴のpH、陰極電流密度、かく拌プレートのストローク、めっき浴の濃度の影響を調べた。その際、めっき浴の濃度は蒸留純水で希釈して変化させ、浴のpHは希硫酸で調整した。これらの因子の内一つだけ変化させ、他は標準条件のままとして実験した結果を図5に示す。図中の●は煮沸粒子、○はめっき粒子の含有率である。

めっき浴のpHは3.0~4.0の範囲、電流密度は1~10A

Fig. 4 Ni 2p 3/2 XPS spectra of Al particles electroless plated with Ni-B alloy.

S.E.I

Ni α X-ray image

Fig. 3 Microstructures and Ni distribution of Al particles.

a) without surface treatment b) electroless plated with Ni-B alloy

Fig. 5 Effects of pH, cathode current density, stroke of pumping plate, bath composition on Al content of Ni-Al composite coatings. Standard conditions : bath composition : $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 240g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 45g/L, H_3BO_3 30g/L. plating conditions : pH 4.0, 4A/dm², stroke 25mm.
 ● Boiled Al particle, ○ Electroless plated Al particle

/dm²の範囲で変化させたが、含有率に大きな変化は認められなかった。ストロークは10mmから35mmまで変化させた。ストローク35mmでは含有率は少なく、共析している粒子も小さいが、ストロークが小さくなるほど含有率は増大し、大きな粒子の共析も認められた。これは、多くの分散めっきで報告されているように、かく拌が強いほど、また粒子が大きいほど、粒子がめっき液の流れや重力場の影響を受けるため共析しにくくなるため^{6), 10)}と考えられる。

めっき浴の希釈はAl粒子含有率にきわめて大きな影響をおよぼした。煮沸粒子(●)では、皮膜のAl粒子含有率は標準組成の浴からの皮膜に対して、4/5希釈で約1.5倍、2/5で約3.5倍、1/5で約6倍、1/10では約10倍に達した。めっき粒子(○)でも1/5に希釈することによってAl粒子含有率は約4.4倍の9.2at%に増加した。非導電粒子については、粒子のζ-電位が大きいほど含有率が多いこと¹¹⁾、ζ-電位はめっき浴濃度が低いほど大きいこと¹⁰⁾が報告されている。煮沸粒子、めっき粒子共、Al粒子の構造で示したように、非導電粒子として挙動していることから、めっき浴濃度の低下に伴いζ-電位が大きくなったために、Al粒子含有率が増大したものと考えられる。

4. 結 言

Ni-Al粒子分散めっきの析出状態とAl粒子含有率におよぼすAl粒子の煮沸処理、シランカップリング処理、Ni無電解めっき処理の影響および浴組成、電解条件の影響について検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

1. 無処理のAl粒子はワットNi浴中に分散せず、溶解した。Al粒子に煮沸処理、シランカップリング処理、Ni-B無電解めっき処理を施すことにより、Al粒子の溶

解は著しく抑制された。煮沸処理、Ni-B無電解めっき処理したAl粒子を添加したワットNi浴からは、連続で平滑なNi-Al粒子分散めっき皮膜が得られた。しかし、シランカップリング処理したAl粒子を添加したワットNi浴からは、割れためっき皮膜が得られた。

2. 煮沸処理したAl粒子の表面は $\text{Al}(\text{OH})_3$ からなっていた。Ni-B無電解めっき処理したAl粒子は、Ni過飽和固溶体層でほぼ完全に被覆されており、その表面は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ からなっていた。

3. Ni-Al粒子分散めっきのAl含有率は、浴のpH、陰極電流密度にはあまり依存しなかったが、めっき浴のかく拌の強さ、めっき浴の濃度に大きく依存した。

終わりに、本研究を行うにあたり無電解めっき処理液、触媒付与液の提供およびICP分析をして頂いた奥野製薬(株)と同社川岸重光氏、Al粒子を提供頂いた東洋アルミニウム(株)、浅野化学産業(株)に謝意を表します。

(1989-5-25 受理)

文 献

- 山口正治, 馬越佑吉; 金属間化合物, p. 153 (日刊工業新聞社, 1986)
- 長坂秀雄; 日本金属学会報, 22, 1021 (1983)
- F. J. Honey, V. Wride, E. C. Kedward; *Plating and Surface Finishing*, 73, (10), 42 (1986)
- 電気鍍金研究会編; めっき教本, p. 85 (日刊工業新聞社, 1986)
- 吉原敬久, 木村 肇, 原田俊一; 鉄と鋼, 66, 779 (1980)
- J. Foster, B. Cameron; *Trans. Inst. Met. Fin.*, 54, 178 (1976)
- JCPDS PDF 20-11
- 日本金属学会; 金属データブック, p. 561 (丸善, 1984)
- Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, p. 81 (Perkin-Elmer, 1978)
- 増子 昇, 虫明克彦; 金属表面技術, 31, 523 (1980)
- T. Isao, T. Hirai; *DENKI KAGAKU*, 46, 544 (1978)