電析Ni-Pめっき皮膜の硬度増加挙動に対する一考察

長谷川和泰*, 高田秀男*, 山岡壮太郎*, 伊藤喬志*, 吉田幸一*

The Increase in Hardness of Electroplated Ni-P Films with Heating

Kazuhiro HASEGAWA*, Hideo TAKADA*, Sotaro YAMAOKA*,
Takashi ITO* and Koichi YOSHIDA*

Heating causes the hardness of Ni-P plated films to increase, reach a maximum, and then decrease. This phenomenon is also observed in nickel films of low phosphorus content deposited from nickel sulfamate-hypophosphorous acid solutions. To explain the hardness with heating, the peak profiles of X-ray diffraction patterns were analyzed, and the crystal grain size and residual internal strain were calculated. The relationships between these and hardness change were discussed. Films deposited from baths containing nickel sulfamate and 0 to 2.5 g/L hypophosphorous acid were heat treated up to 450 °C. Nickel crystal grain size in the (100) direction and residual internal strain were calculated from the Ni(111) and Ni(200) peak profiles obtained by X-ray diffraction. TEM observation was also conducted.

It was found that 1) The hardness of nickel films containing phosphorus is based on the solid solution effect of phosphorus, and it increases with phosphorus content; 2) The change in hardness with heating is caused by segregation of phosphorus as the pre-stage of Ni_3P precipitation; 3) The decrease in hardness at higher temperatures is caused by recrystallization and by stress release with Ni_3P precipitation.

Key Words: Ni-P, Electroplating, Crystallization, Hardness

1. 結 論

Ni-P合金めっき皮膜の加熱による硬化現象は良く知られている。増井ら¹⁾はその構造変化の詳細な研究において硬化のメカニズムを Ni_3P の析出によるものと説明している。

電析Ni-P合金めっきには、硫酸ニッケルを主成分とするワット浴¹⁾、あるいは高電流密度電解が可能なスルファミン酸ニッケルに亜リン酸を添加した浴²⁾が用いられることが多い。これらの皮膜にはリンを15%以上まで多量に含有させることができる。スルファミン酸ニッケルと次亜リン酸を用いためっき浴も同様にNi-P合金めっき膜が形成され、工業的にも確立されている³⁾がリン含有量は少ない。

一般に低濃度域でのリンの挙動についての研究があまり見られないことから、本研究ではこのスルファミン酸-次亜リン酸系のめっき浴を用い、低濃度のリンを含有する電析Ni-P合金皮膜の加熱挙動を検討した。X線回折プロファイルの解析により、結晶子の大きさと残留内部歪みを分離して求め、また、透過型電子顕微鏡で観察してめっき皮膜の硬度変化のメカニズムについて一考察

を加えた。

2. 試料作成と実験方法

5052-H材、 $50 \times 70 \times 1$ mmのアルミニウム圧延板を用いた。アルミニウム上へのめっきに通常用いられているダブルジンケート法により前処理を施し、スルファミン酸ニッケル470g/L、塩化ニッケル(6水塩)15g/L、ホウ酸4.5g/Lに若干の添加剤を加えた組成を基本浴とした。これに次亜リン酸を0, 0.25, 0.75, 1.5, 2.5g/Lを順次添加した。

次亜リン酸は予備実験において求めた消費量に基づき補給した。めっき後は湯洗し乾燥した。この試料は外周部が厚くめっきされているため中央部の均一な厚さの部分を試験に用いた。この試料を 10×20 mm、および 20×20 mmの大きさに切り出し、大気中で100, 200, 300, 350, 400, 450°Cで1時間加熱した。各試料の硬度は皮膜断面を研磨後、(株)島津製作所製微小ビッカース硬度計型式11を用い300g荷重で測定した。皮膜中のリン含有量は、理学電機製3070型蛍光X線分析装置によりPK α 線強度を測定し、あらかじめ作成しておいた検量線により求めた。Ni-P系の析出物の同定分析は回転対陰極を装備した理学電機製のRAD-rB型X線回折装置でCuK α 線を用いて行った。フーリエ変換法により結晶子の大きさと残留内部歪みを求めるためのデータは、別に(株)島津製作

* (株)日軽技研 (〒421-32 静岡県庵原郡蒲原町蒲原1-34-1)
Nikkei Techno-Research Co., Ltd. (34-1, Kambara 1-
chome, Kambara-cho, Ihara-gun, Shizuoka 421-32)

所製のVD-1型X線回折装置によりCuK α 線を用いて測定した。Ni(200)–(400)のピークプロファイルは $1/60^\circ$ 間隔でX線強度を記録した。標準試料としては関東化学(株)製試薬1級のニッケル粉末を黒鉛ブロック中に埋め込み、 1000°C で24時間加熱後徐冷したものを採用した。ピークプロファイルのフーリエ変換およびそれから求めたフーリエ係数から結晶子の大きさと残留内部歪みを求める計算には独自に開発したFORTRANプログラムを用いFACOM-Mシリーズのコンピューターを使用した。ピークプロファイルのフーリエ変換にはStokes⁴⁾の方法を用い、残留内部歪みと結晶子の大きさを分離して求めるためにWarren⁵⁾らの方法を採用した。なお、残留内部歪みはガウス分布しているものと仮定して計算を行った。ここで用いたピークプロファイルのフーリエ変換および結晶子の大きさと残留内部歪みの算出方法については岩井⁶⁾らが詳細に述べているので参照された。

通常、歪みはある点からの距離 l に対してプロットされるが、それでは試料間での歪みの大きさの比較が難しい。そこで筆者らは、歪みが距離の2乗に反比例するものとし、距離 $l=60\sim 300\text{\AA}$ の範囲の歪みを平均し、一定の距離(ここでは格子面間隔 $d_{\text{Ni}(200)}$)を採用した)の歪みの大きさに変換した値で試料間の比較を行った。また、アルミニウム基板よりはく離しためっき皮膜を電解研磨して作成した薄膜試料を使用して、(株)日立製作所製H-800型分析電子顕微鏡により組織観察を行い、さらにEDX分析によりめっき皮膜中のリンの分析、および制限視野電子回折により析出物の同定を行った。

3. 結果と考察

3. 1 次亜リン酸添加量とめっき皮膜中のリン含有量

スルファミン酸ニッケル–次亜リン酸系のめっき皮膜のリン含有量と皮膜表面状態および皮膜断面硬度とめっき浴に添加した次亜リン酸量との関係を調べた。

図1に示す通り次亜リン酸添加量とめっき皮膜中のリン含有量との関係は $0.5\text{g/L H}_3\text{PO}_2$ で折れ曲がるが、この添加量以上ではほぼ直線となる。以下本論文中的リ

Fig. 1 Relation between phosphorus content in electroplated Ni-P films and hypophosphorous acid concentration in plated baths.

ン含有量とはすべて図1より求めた皮膜中のリンの含有量を意味する。図2にめっき皮膜の外観を示す。リン含有量0%のめっき皮膜の表面状態は光沢のある面が得られるが、リン含有量の増加に従い周辺よりくもりを生じ、2.5%で試料周辺よりはく離しはじめ、3.0%では更にはく離が進む。従ってこの系の浴では皮膜中のリン含有量2.1% (今回の実験条件ではめっき浴中の次亜リン酸添加量は 1.5g/L に相当) が実用上の限界となる。

硬度は皮膜生成時には約600~700の値であり硫酸ニッケル–亜リン酸系の値とほぼ一致する¹⁾。リン含有量が多い方が高い傾向があるがその相異は顕著ではない。

3. 2 加熱による硬度変化

リン含有量0, 0.7, 1.7, 2.1および3.0%の各めっき皮膜の硬度と加熱温度との関係を図3に示す。リンを含まない場合は、 300°C まで硬度は一定であるが 300°C を超えると温度に伴って低下する。一方リンを含有する場合は皮膜生成時にすでに約150ほど硬度が高く、加熱によりさらに硬度は増加する。 350°C でピークに達し、 400°C ではやや低下し、 400°C を超えると急激に低下する。また、リン含有量2.1%までは含有量の多いほど硬度は高いが、3.0%になると若干低下している。これはめっき皮膜がリン片状にはく離し始めているため、めっき

Fig. 2 Surface appearance of electroplated Ni-P films.

Fig. 3 Change in microvickers hardness of electroplated Ni-P films by heating.

皮膜として十分な性能を有していないことによるためである。硬度の上昇はリン含有量の高いものほど大きくなっており、2.1%リンの皮膜では950に達している。リンを含まない場合のめっき皮膜の硬度は約500であり、硫酸ニッケル系めっき皮膜に比べ高い硬度を示しているがこれはスルファミン酸ニッケル系めっき皮膜の特徴である。増井ら¹⁾の研究でも電解Ni-Pめっき皮膜の加熱による硬度変化が検討されているがリン含有量が3～15%と高い領域であるのに対し、筆者らは0.7～3.0%と、低いリン含有量での検討結果である。石森ら³⁾の研究でもスルファミン酸ニッケル-次亜リン酸系の浴を用いSiCを分散させて同様な検討を行っているが、加熱による挙動はそれとほぼ同一な傾向を示している。

3. 3 X線回折とピークプロファイルの解析

図4にNi-P皮膜のリン含有量2.1%試料のX線回折プロファイルを示す。加熱温度の上昇に伴ないNi(111), (200)のピークがシャープになっている。特に図に示さないが、加熱前のめっき皮膜の変化はリンの添加量に伴ないリン含有量の増加と共にNi(111), (200)ピークが低くブロードになっており、リンの添加によりニッケルは非晶質に近づいている。

Ni₃Pの析出は400℃以上の温度域で認められ、本研究

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of electroplated Ni-2.1%P film.

で行った他のリン含有量の場合においても同様であった。この結果よりめっき皮膜の加熱による硬度増加現象は必ずしもNi₃Pの析出によるものではないと考えられる。そこでめっき皮膜の加熱による硬度増加原因を調べるため、ニッケル回折線のピークプロファイルの詳細な解析を行った。

図5にNi(111), (200)ピークの積分強度の加熱温度による変化を示す。リンを含まない場合ではニッケル回折線の積分強度は加熱温度によりNi(111)は200℃以上で著しく回折強度が増加し、逆に、Ni(200)は100℃をピークに急激に減少し350℃以上で平衡状態となる。これは加熱によりニッケルめっき皮膜は皮膜の表面にNi(111)が揃ってくることを意味している。Niは面心立方晶であるため最密原子充てん面の(111)に揃えば硬度は増加するものと考えられたが、実際には図3に示す硬度測定結果は逆の傾向を示したことより、この皮膜硬度の変化は結晶方位に依存したものではない。一方、次亜リン酸を添加した試料ではNi(111), (200)回折線の積分強度の変化は添加しない試料と比較すると非常に小さいものであるが、皮膜中のリン含有量2.1, 3.0%ではNi(111), 0.7%ではNi(200)の積分強度の増加が認められた。これらの変化は再結晶に伴う現象であり、リン含有量の低い場合と高い場合でニッケル皮膜表面に揃う面が異なる傾向のあることが示された。

Ni(111), (200)ピーク位置の加熱温度に伴ない変化を図6に示す。精密測定は特に行わなかったため、主に試料セットの誤差によるデータのばらつきが大きい。しか

Fig. 5 Change in integral X-ray intensity of Ni(111) and Ni(200) peaks by heating of electroplated Ni-P films.

し、Ni(111)では加熱に伴ないピーク位置が低角度側にシフトする。すなわち、格子定数が大きくなる傾向が見られる。この現象は次のように解釈できる。

WYCOFFによる原子半径はNi 1.24 Å, ϕ 1.09 Å と P 原子の方が小さいため、リンが固溶した状態での電析ニッケルめっき皮膜の格子定数は純ニッケルよりも小さくなる。加熱に伴ないリンが凝集あるいはNi₃Pとなって析出すると、ニッケルは単体としての格子定数に戻る

Fig. 6 Change in peak position of Ni(111) and Ni(200) by heating of electroplated Ni-P films.

Fig. 7 Change in half width of Ni(111) and Ni(200) peaks by heating of electroplated Ni-P films.

ため、見掛け上格子定数は大きくなるように観察される。

X線回折図形より測定したNi(111)とNi(200)の半価幅と加熱温度との関係を図7に示す。いずれも加熱温度に伴ない減少している。この回折線の半価幅は主として結晶子の大きさと残留内部歪みの大きさによる影響で広がっている。そこでこの半価幅の広がりをフーリエ変換法によって結晶子の大きさによるものと残留内部歪みによるものに分離してNi-Pめっき皮膜の加熱による硬度変化との関係を調べた。

まず、Ni(111)垂直方向の結晶子の大きさと残留内部歪みを用いて検討したが加熱による変化を説明することはできなかった。そこでNi(100)垂直方向の結晶子の大きさと残留内部歪みについて検討した。図8、9にその結果を示す。図8の結晶子の大きさの変化を見ると、リンを添加しない場合は、リンを含む場合より結晶子が大きく、また、200℃までは緩やかに大きくなり、300℃以上で急激に大きくなっている。リンを含有する試料では、

Fig. 8 Change in nickel crystalline size in (100) direction by heating of electroplated Ni-P films.
× 0.001

Fig. 9 Change in internal residual strain in (100) direction by heating of electroplated Ni-P films.

絶対値ははるかに小さく、急激な結晶子の増大も400℃以上ヘシフトしている。結晶子の大きさの急激な増大はめっき皮膜の再結晶現象を表わすものであり、リンを含まない場合には300℃、リンを含む場合には400℃で再結晶が始まることを示している。リンを含む場合はNi₃Pの析出と同時に再結晶が始まっていることが明らかとなった。よって、400℃以上での硬度の減少はNi₃Pの析出と再結晶によるものと考えられる。

図9の残留内部歪みの変化をみる。室温と100℃についてはNi(400)回折強度が非常に弱いため、ここで求めた残留内部歪みの値の精度は若干低い。

200℃以上では残留内部歪みが増大し、300℃で極大値を示す。それ以上の高温ではNi₃Pの析出が確認された400℃までに残留内部歪みは消失した。

残留内部歪みの発生原因は主としてNi-Pめっき皮膜の生成時に発生した、ニッケル中へのリンの不均一な固溶によるものであろうと考えられる。また、残留内部歪みが極大点に到達する300℃までは、この不均一な固溶がリンの拡散による均一化、および、リンのクラスター化により歪みが蓄積したものと考えられる。

めっき皮膜の残留内部歪みと皮膜硬度との関係を明らかにするため、リン含有量0%の場合のデータとやや異常を示したリン含有量0.7%の室温のデータを除き300℃までの範囲で、硬度と残留内部歪みの関係を調べた結果を図10に示す。

明らかに両者の間には相関が認められる。これまでNi-Pめっき皮膜の硬化のメカニズムについてはNi₃Pの析出によるものと説明されている¹⁾。それらの文献を調べると、いずれもリン含有量が5~15%と今回筆者らが検討したNi-Pめっき皮膜よりもかなり高い。

スルファミン酸ニッケル浴の場合、析出速度が速いことも影響して、リン含有量は比較的少ない。このように

Fig. 10 Relation between microvickers hardness and internal residual strain in electroplated Ni-P films.

低い含有量においても加熱によって十分な硬化が得られる。その原因は、高リン含有ニッケル皮膜と異なり、めっき皮膜中のリンが固溶状態からNi₃Pとして析出する前段階に変化することによりめっき皮膜内に歪みを生じ、この歪みの蓄積によって硬化するものと考えられる。すなわち、皮膜中ではリンは不均一に電析する。このリンの不均一はリンの拡散によって300℃では完全に解消するが、リンの拡散に伴って歪みが蓄積される。350℃では蓄えられた歪みが解放され、その解放エネルギーが析出前段階のリンの微小な局所的集合を生み出し、400℃以上でNi₃Pの析出の駆動力となっているものと考えられる。よって、このめっき皮膜の加熱による硬度変化は歪みエネルギーが蓄積される300℃までの硬度増大領域と析出前段階のリンの局所的な集合による硬度極大の300~400℃の領域、およびNi₃Pの析出とそれに付随した再結晶のために硬度が減少する400℃以上の領域に分けることで説明することができる。

3. 4 電子顕微鏡による皮膜の観察

以上の議論では低濃度リン含有のNi-Pめっき皮膜の場合、Ni₃Pの析出が必ずしもめっき皮膜の硬度向上をもたらさない。この現象を確認するためニッケルのみの試料とNi-2.1%P試料を用いめっき皮膜の変化を電子顕微鏡で明視野観察を行うとともに、制限視野電子回折により析出物の同定を行った。この結果を図11に示す。

Fig. 11 TEM observation of pure nickel and Ni-2.1%P films, as deposited and heat treated.
(a) Pure nickel as deposited
(b) Ni-2.1%P as deposited
(c) Ni-2.1%P heated at 200℃
(d) Ni-2.1%P heated at 350℃
(e) Ni-2.1%P heated at 400℃

Fig. 12 TEM observation and selected area electron diffraction of electroplated Ni-2.1%P film heated at 600 °C.
(a) Bright field image (b) Dark field image (c) Selected area diffraction image (Highlighted circle area was observed in (a) and (b)).

Table 1 Phosphorus content of dark and light areas of fringes in electroplated Ni-2.1%P films by EDX analysis.

Sample Area Point	As deposited						200°C Heated		
	1	2	3	4	5	Ave	1	2	Ave
Dark	2.28	3.27	3.15	3.28	2.87	3.07	3.19	3.32	3.26
Light	3.09	3.36	3.27	3.30	3.21	3.25	3.22	3.32	3.27

ニッケル皮膜は350℃で加熱すると再結晶組織となることが確認された。Ni-2.1%Pめっき皮膜では加熱しない場合は、めっき皮膜の生長模様と思われる年輪状の縞模様が観察された。この年輪模様の任意の濃淡部のEDX分析を行った。定量分析はPKα線をういた。この結果を表1に示す。表1で明らかなように、いずれの場所でも濃色部のリン濃度は淡色部より低い。このことよりNi-P電解めっき皮膜の生成課程においてリン濃度の局所的な濃度偏差を生じていることが分かる。この濃度偏差が歪みの発生に重要な役割りを果たしているものと考えられる。年輪模様が明瞭な200℃加熱の試料についてもリンの濃度分析を行ったところ、濃色部と淡色部のリン濃度差は見られなかった。リンは拡散して濃度差はほとんどなくなっている。

硬度のピークを示した350℃では、この年輪模様はなくなり結晶粒界のみが見られ、硬度の低下し始めた400℃では再結晶組織に急変している。450℃の試料で制限視野電子回折によりNi₃Pの確認を行ったが、Ni₃PとNiの粒子が同じような大きさであったため判然としなかった。

同試料を更に600℃で加熱した結果、図12に示すように再結晶組織とともにNi₃P粒子が明らかに見られた。Ni₃Pであることは電子回折において確認された。

4. 結 論

Ni-Pめっき皮膜はリン含有量によってその硬度は異なり、また、加熱により硬化する。スルファミン酸ニッケル-次亜リン酸系めっき浴からのNi-Pめっき皮膜は低リン含有量ながら加熱すると硬度は増大し350℃で極大値に到達し、それ以上の高温で加熱すると硬度は減少

する。これらの現象を説明するため、X線回折法による同定分析とピークプロファイルの解析、およびフーリエ変換を利用した結晶子の大きさと残留内部歪みの解析を行い、電子顕微鏡による組織観察を行った。その結果以下の結論に達した。

- (1) Ni-Pめっき皮膜製作時の次亜リン酸濃度の違いによる皮膜の硬度の差はニッケル中へのリンの固溶量の差による。
- (2) Ni-Pめっき皮膜の加熱による皮膜の硬度の増大はニッケル中よりNi₃Pが析出する前段階のリンの均一化およびクラスター化による歪みによるものである。
- (3) Ni-Pめっき皮膜の加熱による400℃以上での硬度の減少はニッケル中からNi₃Pが析出し蓄積された歪みが消滅したため、および再結晶したためである。
- (4) 次亜リン酸濃度が0.75g/L以下ではめっき皮膜表面に(100)面が、1.5g/L以上では(111)面が揃う傾向が見られた。

謝 辞

本研究を実施するにあたり当社平沢取締役、平山室長、小菅室長はじめ多くの方々より有益な助言を頂いたことに深く感謝の意を表します。

(1988-12-1 受理)

文 献

1) 増井寛二, 丸野重雄, 山田敏夫; 日本金属学会誌, 41, 1130 (1977)
2) 野矢重人, 古川直治, 林 忠夫; 金属表面技術協会第74回講演大会講演要旨集, p. 18 (1986)
3) 石森 茂, 清水 充, 本田信一, 大塚信次郎, 豊田正義; 金属表面技術, 28, 508 (1977)
4) A. R. Stokes; Proc. Phys. Soc. London, 61 p. 382 (1948)
5) B. E. Warren & B. L. Averbach; J. Appl. Phys., 21, 595 (1950)
B. E. Warren & B. L. Averbach; J. Appl. Phys., 23, 497 (1952)
6) 岩井津一, 小坂丈予, 森川日出貴, 渡辺哲夫; 窯業協会誌, 78, (11), 383 (1970)