超音波照射下で作製した 無電解ニッケル-リン皮膜とその耐食性

千葉 淳*, 倉光秀知*, 呉 文昌*, 小林勝義*

Electroless Ni-P Film under Ultrasonic Irradiation and Its Corrosion Resistance

Atsushi CHIBA*, Hidetomo KURAMITSU*,
Wen-Chang WU* and Katsuyoshi KOBAYASHI*

The composition of the bath was $40\text{g/dm}^3 \text{ NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $50\text{g/dm}^3 \text{ C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $35\text{g/dm}^3 \text{ NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Bath volume was used 50cm^3 . Substrate was an oxygen-free copper plate and its active area was $1\text{cm} \times 5\text{cm} \times 2$. Two methods of ultrasonic irradiation were used. One was irradiation during plating, the other was one hour irradiation before plating (ultrasonic treatment bath). The deposition rate of Ni-P film increased with the ultrasonic irradiation. The most efficient was ultrasonic irradiation during plating, followed by ultrasonic treatment bath then non-ultrasonic irradiation. The most efficient frequency was 45kHz . P content of Ni-P films was reduced with ultrasonic irradiation in the order $100 > 28 > 45\text{kHz}$. P content was reduced with increasing thickness at 45kHz . But P content increased in the ultrasonic treatment bath. P content increased under $2.5\text{ }\mu\text{m}$, increased steadily from 3 to $6\text{ }\mu\text{m}$ and increased slowly over $6\text{ }\mu\text{m}$ in the non-ultrasonic and ultrasonic treatment baths. Hardness increased with ultrasonic irradiation, in the order $100\text{kHz} (81\text{Hv}) < 28\text{kHz} (88\text{Hv}) < 45\text{kHz} (96\text{Hv})$. Corrosion resistance increased with the ultrasonic irradiation, and increased with heat treatment.

Key Words: Ultrasonic Effects, Electroless Ni-P Plating, Corrosion Resistance

1. 緒 言

最近、金めっきを施したイヤリングや腕時計などで肌がかぶれる金属アレルギーに悩んでいる人が意外と多い。これは下地光沢めっきに使われたニッケルが原因である。その他、肌に接するニッケルめっき皮膜およびニッケル含有製品は多い。金属アレルギーは肌に接触した金属製品が汗などにより金属イオンとして溶け出して、皮膚の中に入り、リンパ球の表面に抗体ができることで発生する。この抗体が金属イオンと反応し、肌に湿疹ができると言われている^{1)~3)}。これを防止するには、金めっき皮膜の厚さを厚くするか、金属アレルギーを起こすと言われているニッケルやクロムを使用しないことである。しかし、使用を禁止することは困難である。そのため、肌に接触する製品に対しては、塩化ナトリウム溶液に対して、より耐食性を持つニッケルめっき皮膜が必要である。無電解ニッケル-リンめっき皮膜の微小構造や物理・化学的性質は主にリン含有量によって決まり、リン含有量は実験条件に深く依存している。一般に低リンめっき皮膜（1～3%）は結晶性で優れた耐摩耗性を示すが、塩化物イオンを含む環境では比較的耐食性に乏しく、中リンめっき皮膜（5～8%）はセミ非晶質構造をとり、

高リンめっき皮膜（10%以上）は非晶質構造をとると言われ、熱処理によって構造は変化し、結晶化する。

一般に電気めっき時に超音波を照射すると、キャビテーション効果により、高電流密度が得られ、析出金属の純度、結晶構造、粒子の大小、硬さおよび密着性などに影響を与えることが知られている^{4), 5)}。また、耐摩耗性、弾性係数および密着性の低い電析皮膜しかできない金属もこの作用で良好な電析皮膜の生成が可能となり、密着性、結晶の微細化、内部応力および気孔率の減少など、電析皮膜の物理・化学的性質および表面形態に影響を与えることが知られている。無電解めっき時に超音波を照射した研究報告は少なく^{6)~8)}、めっき形態およびめっき皮膜の物理・化学的性質におよぼす超音波照射の影響については電気めっきに比べ不明確な点が多い。

本研究は、耐食性の優れた無電解ニッケル-リン皮膜を得るために、超音波照射を併用し、その影響を検討とした。

2. 実 験

めっき浴は、硫酸ニッケル六水和物 40g/dm^3 、クエン酸三ナトリウム二水和物 50g/dm^3 、次亜リン酸ナトリウム一水和物 35g/dm^3 を用い、pHは7に調整した。窒素ガスを $0.2\text{dm}^3/\text{min}$ の速度で30分間通気した。浴温度は 323K とした。基板は無酸素圧延銅板（純度99.99%、厚さ 0.3mm ）を用い、 $1.0\text{cm} \times 5.0\text{cm}$ に切り出し、作用面積（ $2.5\text{cm} \times 1.0\text{cm} \times 2$ ）以外をテフロン粘着テー

*横浜国立大学 工学部 (〒240 神奈川県横浜市保土ケ谷区常盤台156)

Fac. of Eng., Yokohama Natl. Univ. (156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240)

プで被覆した。前処理は74%リン酸溶液中で1分間電解研磨した。6%硫酸に15分間浸せし、蒸留水、エタノールで洗浄後、冷風で乾燥し、50cm³ピーカーにめっき液50cm³を入れ、中心に基板を固定した。鉄片を基板に接触させ、ニッケルを析出後、直ちにに取り除いた。基板は超音波の影響を最も強く受ける位置に、超音波の振動方向と平行に置いた。超音波洗浄器（本多W-113）を用い、28, 45および100kHzを照射した。

皮膜中のリン含有量はEPMA(株式会社日立製作所：X-560)で測定した。

分極曲線は作用極に銅板、対極に白金板、参照極に銀・塩化銀電極を用いた。

腐食電位は、塩化ナトリウム水溶液中で測定した電位-電流曲線から、常法により求めた。

めっき後の試料を塩化ナトリウム水溶液中に24時間浸せし、ニッケル溶出量をパーソナルコンピュータ(NEC, PC-9821)を接続させたラジオメータートレーディング社製トレスラボ50システムを用いて求めた。吊り下げ水銀電極と対極に白金電極、参照電極に銀・塩化銀電極を付属させた同社製MDE 150型スタンドを用い、吸着アノードックボルトンメトリーで溶液中のニッケル量を測定した。メスフラスコに塩化ナトリウム溶液1cm³を採取し、1mol/dm³アンモニア水-1mol/dm³塩化アンモニウム緩衝溶液2cm³、0.0535mol/dm³ジメチルグリオキシム水溶液2cm³を加え、蒸留水で10cm³にした後、測定セルに移した。窒素ガスを180秒間通気後、水銀滴電極を調節した。溶液を磁気かく拌(300rpm)しながら水銀滴電極を-700mV vs. Ag/AgClに180秒間保持した。かく拌停止後、-700mV vs. Ag/AgClから電位走査速度-50mV/s、パルス電位2mV、パルス間隔40msの条件でニッケル濃度を測定し、溶出量を求めた。

3. 結果と考察

3.1 めっき速度

図1に膜厚におよぼすめっき時間の影響を示す。超音波無照射の場合、膜厚は30分後に0.7μmとなった。めっき時間の経過に従い、膜厚は増加し、2時間後に2.4μmとなった。超音波照射の場合、無照射の場合に比べ、いずれのめっき時間においてもめっき速度は増加したが、めっき時間1時間までの単位時間当たりのめっき速度は1時間以降と比較して速かった。超音波を照射すると、1時間までは無照射時に比べ、数倍のめっき速度となった。しかし、その後、ニッケルは基板にはほとんどめっきされず、浴中に黒色粉末として析出した。超音波照射によるキャビテーション発生時の気泡崩壊によって、非常に短時間で、局所的に温度が2000~5000Kに上昇することが知られている。めっき速度の増加は温度上昇に

Fig. 1 Effect of plating time on the thickness.

○ : Non sonication, ◐ : Ultrasonic treatment bath (45kHz, 1h before plating), ● : Ultrasonic irradiation during plating (45kHz)

よると考えられた。めっき速度の温度依存性から求めた活性化エネルギーは超音波無照射時が約2.4kJ/mol、照射時が2.7kJ/molで、析出機構には差がないと考えられた。基板上へのニッケルのめっきに伴い、浴中の次亜リン酸イオンは亜リン酸イオンに酸化される。亜リン酸イオンがある限界量を越えると、遊離ニッケルイオンと結合して亜リン酸ニッケルを形成する。浴中の亜リン酸ニッケルは、触媒としてニッケルの還元を加速的に促進させ、激しい水素ガスの発生と同時に、浴中で黒色のニッケル粉末を析出させると考えられている⁹⁾。1時間後に黒色粉末が析出したのは、ニッケルイオンの還元速度が超音波照射によって急激に増加し、急速的に浴中でニッケル粉末として析出したものと考えた。これは超音波照射効果の一つの酸化作用と、上述の温度上昇および浴組成による相乗的な効果と推定された。超音波の照射中に、浴の成分が変化し、粉末として析出されたと推定されたので、めっき浴をあらかじめ45kHzの周波数で1時間照射した超音波処理浴を用いた。めっき速度は無照射に比べて速くなった。この時、24時間のめっき後も黒色ニッケル粉末は浴中に認められなかった。めっき中に超音波を照射すると、1時間後に粉末として析出したのか、その理由は不明であった。析出機構および還元速度増加の解明のため、超音波処理浴について今後詳細に検討する必要がある。

3.2 カソード分極曲線

図2にめっき浴のカソード分極曲線を示す。次亜リン酸還元によるめっきの基本反応と反応機構は原子状水素による還元¹⁰⁾、局部電池の形成による電気化学的還元¹¹⁾、水素化物を中間体とする還元説¹²⁾がある¹³⁾が、反応機構は不明である。

Fig. 2 Cathodic polarization curves.

Bath : $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 40g/dm^3 , $\text{NaPH}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 35g/dm^3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 50g/dm^3 , pH ; 7, Frequency : A, Non sonication, B ; 28kHz, C, 45kHz, D ; 100kHz, Scan speed : 20mV/s

Fig. 3 Effect of NaCl concentration on the corrosion potential.

○ Non irradiation, ● : Ultrasonic irradiation during plating (45kHz)

終局的には次に示す二つの反応が主に起こっている。

カソード分極曲線にみられるように、超音波照射によってカソード反応(2)が著しく促進されており、3. 1の結果と一致している。無電解めっきにおいて、超音波照射によりめっき速度が加速されたのは、ジェット流によって拡散層の厚さが減少することで、反応種の物質移動が促進されたためと、アノード反応(1)による基体近傍のpHの低下が回復されたためと考えられた。

3. 3 皮膜の耐食性

図3に腐食電位におよぼす塩化ナトリウム濃度の影響を示す。超音波を照射してめっきさせた皮膜の腐食電位は無照射の場合に比べ、いずれの濃度においても貴な値であり、より耐食性のある皮膜が得られた。図4に5%

Fig. 4 Effect of frequency during plating on the corrosion potential in 5% NaCl solution.

Fig. 5 Effect of frequency during plating on dissolution of nickel.

塩化ナトリウム溶液中の腐食電位におよぼす皮膜作製時の超音波周波数の影響を示す。超音波無照射時の腐食電位は約 $-334\text{mV vs. Ag/AgCl}$ であった。超音波を照射すると、腐食電位は、 $45 > 28 > 100\text{kHz}$ の順に貴な値をとり、45kHzの時に $-310\text{mV vs. Ag/AgCl}$ で最も貴な値となり、無照射で作製した皮膜の $-334\text{mV vs. Ag/AgCl}$ に比べ、約 24mV 貴な値となった。以上の結果から、45kHzの照射下でめっきさせた時に最も耐食性のある皮膜が作製できると推定された。

実際の溶出量を知るために、めっき中に超音波を照射して作製した皮膜を用い、5%塩化ナトリウム溶液に24時間浸せし、ニッケルの溶出量を測定した。図5にニッケル溶出量におよぼす超音波照射周波数の影響を示す。超音波を照射してめっきさせた皮膜の場合、浸せき24時間後の溶出量は $100 > 28 > 45\text{kHz}$ の順に減少した。45kHzで作製した皮膜の溶出量は 0.16mg/cm^2 であり、無照射でめっきさせた皮膜の約 0.44mg/cm^2 に比べ、

Fig. 6 Effect of frequency on the P content in film.

○ : Non irradiation, ● : Ultrasonic irradiation during plating (45kHz), ◐ : Ultrasonic treatment bath (45kHz, 1h before plating)

Fig. 7 Effect of thickness on the P content in film.

○ : Non irradiation, Ultrasonic irradiation during plating (● : 45kHz, ◐ : 28kHz, ◑ : 100kHz), ◑ : Ultrasonic treatment bath (45kHz, 1h before plating)

約64%減少した。この結果からも照射周波数が45kHzの時に最も耐食性のある皮膜が得られることを知った。

3. 4 皮膜中のリン含有量

皮膜中のリン含有量は耐食性に影響を与えるので、皮膜中のリン含有量を測定した。図6に1時間めっきさせた皮膜中のリン含有量におよぼす周波数の影響を示す。無照射の場合、リン含有量は約14.6wt%であった。超音波を照射すると、無照射の場合に比べて、 $100 > 28 > 45$ kHzの順にリン含有量は減少し、45kHzの時に約8wt%となり、無照射の場合に比べて、約40%減少した。超音波照射によってリン量が減少する結果は、Malloryらの結果⁶⁾と同じであった。

超音波処理浴の場合、リン含有量は無照射に比べて、いずれも多く、 $28 > 45 > 100$ kHzの順となった。次亜リン酸は水溶液中で(3)式で示す自己触媒反応を起こし、超音波の照射はこの反応を促進させる。超音波照射によ

Fig. 8 Surface morphology.

A : Non sonication, B : 28kHz, C : 45kHz, D : 100kHz

り、めっき皮膜中のリンの含有量が少なくなるのは、(3)式により遊離したリンが基板上に吸着して析出中のニッケル中に混入すると仮定すると、超音波照射はキャビテーション発生時に起こるジェット流によって吸着したリンが脱離したためと考えられた。

超音波処理浴の場合、浴中にフリーのリンが一定量含有された浴となったため、この分、多くのリンが基板上に吸着しリン含有量が多くなったと考えられた。

リン含有量は皮膜の厚さによって変化することが考えられる。図7にリン含有量におよぼす膜厚の影響を示す。無照射および処理浴の場合、 $2.5\mu\text{m}$ まで増加し、 $6\mu\text{m}$ まで変化せず、その後 $12\mu\text{m}$ まで若干増加した。めっき中に45kHzを照射すると、 $1\mu\text{m}$ と $1.2\mu\text{m}$ で13%から11wt%に減少し、 1.2 から $5\mu\text{m}$ に厚さが増加するに従い、11wt%から6.8wt%に減少した。リン含有量については、析出機構とともに、今後、検討する必要があると考えられる。

3. 5 ビッカース硬度

超音波照射によってリンの含有量に変化していることから、硬さを調べた。無照射の場合、硬さは約68Hvであった。超音波を照射すると、 100kHz (81Hv) $< 28\text{kHz}$ (88Hv) $< 45\text{kHz}$ (96Hv) の順に増加した。これは、超音波照射によるキャビテーション効果の一つのウォーターハンマー圧により、皮膜がち密になったためと考えられた。

3. 6 表面状態

図8に表面のSEM写真を示す。超音波を照射すると

Table 1 Dissolution amount of nickel in 5% NaCl solution after 24h.

Frequency (kHz)	Before heat treatment		After heat treatment *	
	P content (%)	dissolution amount mg/cm ²	P content (%)	dissolution amount mg/cm ²
0	14.7	0.44	14.7	0.04
45	7.8	0.16	7.8	0.10

* 1 hour

Fig. 9 Chart of X-ray diffract analysis after heat treatment.

Thickness : 2.0 μm

A : Non irradiation, B : Ultrasonic irradiation during plating (45kHz)

○ : Ni {111}, ● : NiO {200}, ◐ : Ni₃P {231},● : Ni₃P {240}, ◐ : Ni₃P {141}

皮膜はち密になり、そのち密さは45>28>100kHzの順となった。3.1で述べたように、局所的に温度が数千k上昇するため、基板上で粒子の核が多く生成し、皮膜がち密になり、耐食性が向上したと考えられた。

3.7 皮膜の熱処理

無電解ニッケル皮膜はリンを含み、非晶質であった。皮膜中のリンはニッケルと固溶している部分とそうでない部分の混晶と考えられている。熱処理を施すと結晶化し、耐食性など皮膜の物理・化学的性質が変化する。X線回折分析により空気雰囲気下で結晶化の程度を検討した。図9にX線回折チャートを示す。無照射の場合、473kでNiOが観察された。573kでNiおよびNi₃P⁽⁴⁾が結晶化を始め、673kで結晶化がさらに進み、773kではNiOのピークがさらに大きくなっていた。超音波を照射して作製した皮膜はNi₃Pの結晶化が減少した。これは超音波を照射すると、皮膜中のリン含有量が減少したため、Ni₃Pの結晶化する量が少なくなったと考えられる。熱処理を施した皮膜の耐食性を5%塩化ナトリウム溶液で調べた。表1に24時間後の溶出量を示す。熱

処理前の皮膜の耐食性は、超音波を照射して作製した皮膜の方が優れていた。熱処理前の無照射で作製した皮膜からの溶出量は0.44mg/cm²で、熱処理後の溶出量は約1/10になり、耐食性はさらに向上した。45kHzの超音波を照射して作製した皮膜の場合、熱処理前の皮膜からの溶出量は0.16mg/cm²で、熱処理後は0.10mg/cm²であった。耐食性は向上したものの、その効果は超音波を照射しないで作製した皮膜に比べて小さかった。照射しないで作製した皮膜中のリン含有量は照射して作製した皮膜に比べて多く、熱処理を施した場合に、硬く耐食性の高いNi₃Pの析出量が多くなったためと考えられた。

4. 結 言

超音波照射は45kHzで最も効果が大きく、めっき速度は無照射に比べて、数倍増加した。超音波の照射で皮膜はち密になった。リン含有量は減少したが、硬さは増加した。673kで1時間熱処理を施すと、さらに耐食性は向上した。

本研究に行うに当たり、溶出量の測定にご便宜をいただいたラジオメータートレーディング株式会社に、皮膜中のリンの測定にご便宜をいただいた関東学院大学工学部山下嗣人教授に感謝の意を表します。

(Received July 11, 1995 ; Accepted September 7, 1995)

文 献

- 1) E. Wsptein ; Commom Skin Disorders, 4th-Ed., p. 136 (W. B. Saunders Company, N. Y., 1994)
- 2) E. Emmett, T. Risby, L. Jiang, S. Ket and S. Feinman ; *J. Am. Acad. Dem.*, **19**, 314 (1988)
- 3) C. Romaguera, F. Grimalt and J. Vilaplana ; *Contact Dermatitis*, **19**, 52 (1988)
- 4) S. R. Rich ; *Plating*, **42**, 1407 (1955)
- 5) 千葉 淳, 呉 文昌, 中西和美 ; 表面技術, **44**, 631 (1993)
- 6) G. O. Mallory ; *Trans. Inst. Metal Finishing*, **56**, 81 (1978)
- 7) 松岡政夫, 林 忠夫 ; 金属表面技術, **36**, 70 (1985)
- 8) T. Matusda and O. Takano ; *Trans. Inst. Metal Finishing*, **71**, 136 (1993)
- 9) 金属表面技術協会編 ; 金属表面技術講座 9, 無電解メッキ, p. 23 (朝倉書店, 1968)
- 10) A. Brenner and C. H. deMinjer ; *Plating*, **43**, 1297 (1957)
- 11) K. Muller ; *Metallorflache*, **14**, 102 (1960)
- 12) R. M. Lukes ; *Plating*, **51**, 969 (1964)
- 13) 金属表面技術協会編 ; 金属表面技術便覧, p. 434 (日刊工業, 1976)
- 14) JPACPカード ; 34-501