

ニッケル電気めっきの表面粗さにおよぼす超音波振動の影響

石井友之¹ 小川大介² 江川庸夫³

Effect of Ultrasonic Vibration on the Surface Roughness during Nickel Electroplating

Tomoyuki ISHII¹, Daisuke OGAWA², Tsuneo EGAWA³

Nickel plating is conducted under the circumstance of ultrasonic vibration. The roughness of the surface is drastically changed by ultrasonic vibration. The morphology of a nickel deposition is just like a dumpling. That means the shapes of nickel depositions are of a dome and spherical type. The electroplating condition is affecting the morphology of the plated surface. The resulting surface morphology may be useful for increasing adhesive force of further coating. The dull aesthetic appearance is created by a catalytic effect because of the increasing surface area.

キーワード：めっき, 超音波振動, 表面粗さ, 形態

Keywords : plating , ultrasonic vibration, surface roughness, morphology

1. はじめに

ニッケルは耐食性および機械的性質に優れていることから、めっき用金属として幅広く用いられている。とりわけ、クロムメッキの下地めっきとして重要である^(1,2)。また、近年ニッケルが触媒や電極材料として多くの分野で使用されてきている。従来、めっき表面は粗さが小さいほど光沢があり、耐食性が向上するため、下地処理を含めて平滑化が図られてきた。

一方、多くの表面処理の分野で表面を意図的に粗くしようとする試みがなされてきている⁽³⁾。それは表面積の増大により化学反応面積の増加、その後の被覆物との密着性の向上、潤滑油の保持効果、表面抵抗の増加、表面乱反射による艶消し等の効果が期待されるからである。しかし、超音波振動下でのめっき表面粗さについては研究があまりなされていない^(4,5)。

本実験では通常、試験片の清浄化や付着物の除去などに用いられている超音波振動装置を用いて、超音波振動下のめっきの付着形態について検討することとした。

2. 実験装置および試験方法

2.1 めっき装置について

めっき装置の外観を図1に示す。電源装置は通常安定化直流電源装置を用い、超音波付加については島津製作所製の超音波洗浄機 (SUS103) を用いた。超音波の周波数は 28, 45, 100 kHz と設定可能である。めっき浴槽としては 200

ml のビーカーを用いた。試験材としては純銅の厚さ 1 mm の板を 10×60 mm に切断して用いた。また、陽極には純銅の板を用いた。

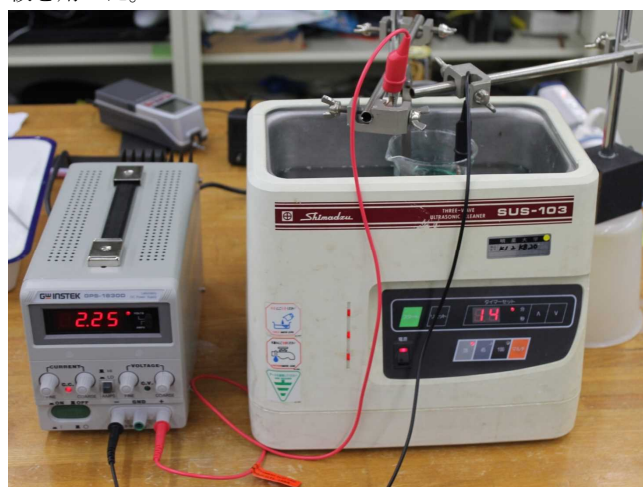


図1 めっき装置外観図 (電源、超音波装置、めっき浴)

2.2 めっき浴組成およびめっき条件

めっき条件については多くの因子が関連するといわれている。たとえば、めっき浴の組成、電流密度、電極板、温度、PH等である。今回のめっき条件を表1に示す。組成としては標準的なワット浴である。電流密度としては 3 A/dm² の条件下でめっきを行った。試験片の表面は 1000 メッシュの研磨紙で表面粗さ Ra 0.2 に仕上げた。

1 明星大学理工学部総合理工学部機械工学系 教授 機械材料

2 明星大学理工学研究科機械工学専攻博士前期課程

3 明星大学理工学部総合理工学部機械工学系 教授 機械加工

表 1 めっき浴組成 (ワット浴)

硫酸ニッケル	300 (g/l)
塩化ニッケル	50 (g/l)
硼酸	50 (g/l)
pH	3.7-4.2

めっき温度は室温においてほぼ良好なめっき表面が得られた事から特別の加熱は行っていないが、一部超音波振動により浴温の変動は考えられるが、今回は特にめっき条件としては考慮していない。超音波振動は底面の振動板を介してめっき浴に伝えられた。

2.3 めっき理論式および表面観察

めっき付着量については、ファラデーにより、式(1)を用いて求められることが知られている。

$$W = \frac{(I \times t) \times \text{原子量}}{F \times z} \quad \dots (1)$$

ここで、

W : 陰極に晶出した金属の質量

I : 電流 (A)

t : 時間 (s)

z : 原子価

F : 比例定数、96500 クーロン (C)

Ni : z = 2 、 原子量 = 58.7

めっきされた表面については直接表面を観察すると同時に樹脂に埋め込んで切断後断面観察を行った。その際、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。

3. 実験結果および考察

ニッケルめっきを施した試験片の外観を図 2 に示す。ここでは超音波振動を与えていないもの、100 kHz、45 kHz、28kHz で超音波振動を与えながらめっきしたものを順に左から示している。めっき時間は 1,500 s である。超音波振動の影響により右側によるほど、表面にざらつきが見られる。



左から振動なし、100,45,28 kHz 加振

図 2 ニッケルめっき後の銅板の外観

今回の実験について、実測しためっき付着量とファラデーの式から計算される付着量の関係を図 3 に示す。ほぼすべてのめっき条件下において理論付着量と実測付着量が一致することが示された。このことはめっきにより付着したニッケルが超音波振動により離脱したり、水素発生等の現象がきわめて少ないのではないかと考えられる。

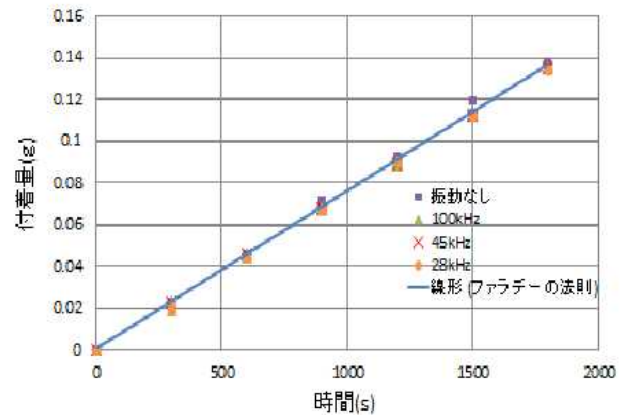


図 3 ニッケルめっき時間と付着量の関係

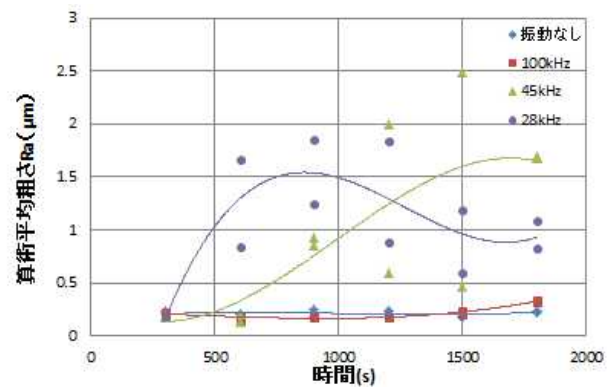


図 4 超音波振動下におけるめっき時間とめっき後の試験片算術平均粗さ(Ra)の関係

めっき時間とめっき後の試験片表面粗さ、算術平均粗さ(Ra)の関係を超音波振動の周波数をパラメータにして示したグラフを図 4 に示す。超音波振動なしおよび 100 kHz 振動の試験片が 1800 s まで、ほぼ同じような表面あらさを示しているのに対して、45, 28 kHz で振動を与えたものは大きなざらつきとともに大きな値が観察されている。

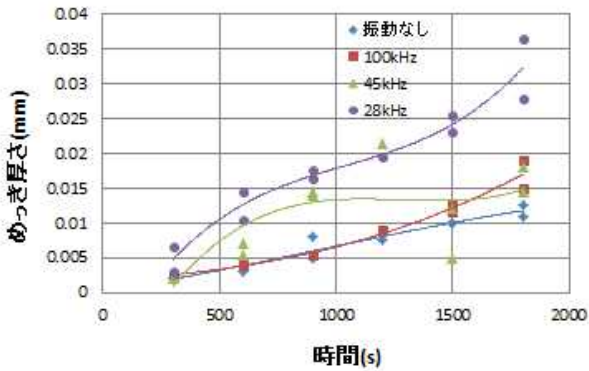


図 5 めっき厚さとめっき時間の関係

このことはさらに図 5 に示す、めっき時間とめっき厚さの関係でも示されている。このめっき厚さはマイクロメータにより測定したものであり、本来なら図 3 に示されるように付着量が一定なので、均一にめっきが付着するものと仮定して、厚いめっきが施されることはないので、これは表面あらさが増加したために凹凸が生じ、見かけ上のめっき厚さが増加したものと考えられる。すなわち、マイクロメータで厚さを測定する際、突起物がマイクロメータの測定部に当たり、このような見かけ上の厚さ増加が観察されたものと考えられる。

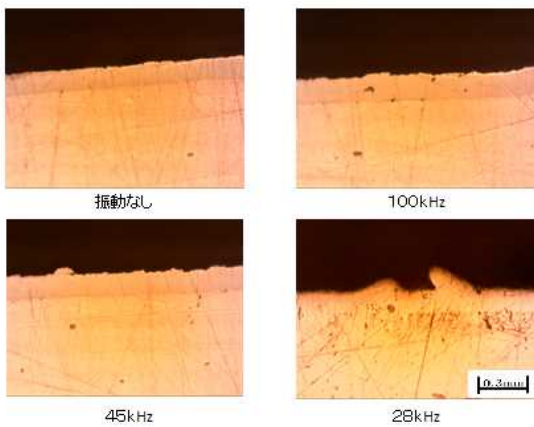


図 6 超音波振動下めっきの断面光学顕微鏡組織写真 (めっき時間 1,800 s, 撮影倍率 100)

めっき後の試験片断面光学顕微鏡写真を図 6 に示す。振動を与えていないものおよび 100 kHz 振動の試験片では、表面は平滑に生成されており、ほぼ素地の表面粗さを踏襲している。しかし、45 kHz および 28 kHz で振動を加えながらめっきした試験片の表面には突起状のめっきが観察される。これらの突起が表面粗さを大きくした原因と考えられ、同時に見掛け上のめっき厚さを大きくしていた理由と考えられる。



図 7 めっき断面に観察された突起状ニッケル

また、さらに図 7 に突起状のめっき生成物の拡大写真を示す。これは図 6 と同じ試験片である。この突起物は球状ないしはドーム状を示しており、めっき条件によって生成する形状が変化することが示されている。本実験の範囲ではこの球状めっきがどのような機構で成長するかまでは、明らかにされていないが、球状突起生成物が超音波振動の影響で成長することが明らかである。

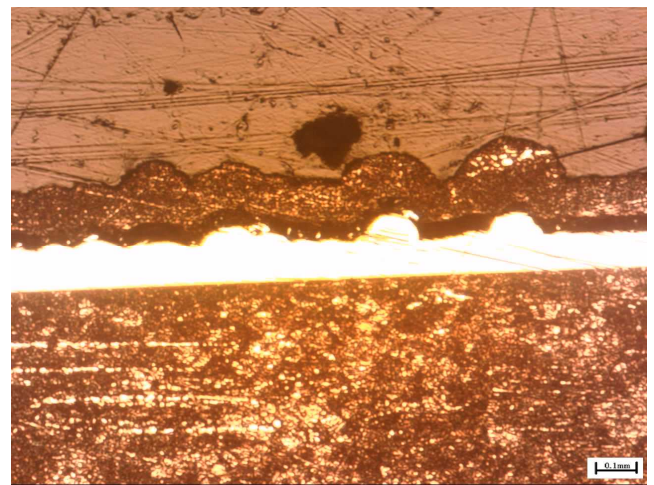


図 8 めっき断面の光学顕微鏡写真 (銅保護被膜付)

図 7 の写真は試験片をめっき後埋め込み樹脂に埋め込んだ後試験片を切断して観察したものであるが、それでも一部表面の保全が懸念されたため、めっき後その上に銅めっきを施し切断時の表面損傷を軽減しようと試みたものである。その後それを樹脂に埋め込んだものを切断し、顕微鏡観察したものが図 8 である。中央の白色の部分がニッケルであり、それを挟む色の濃い部分は銅であり、上部の色の薄い部分は樹脂である。このことから、めっきされたニッケルが半円状に付着していることが観察される。

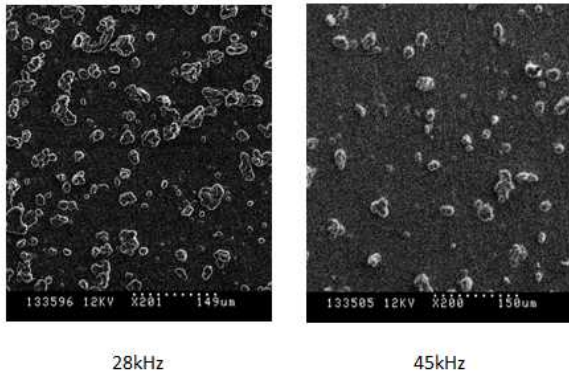


図 9 超音波振動下で成長したニッケルめっき突起物の SEM 像

めっき表面を SEM により観察した結果を図 9 に示す。これらは 28 kHz 振動下で 1,800 s のめっきを施したもので、多くの突起状めっきが生成されており、表面粗さが大きくなった原因の凹凸が観察される。

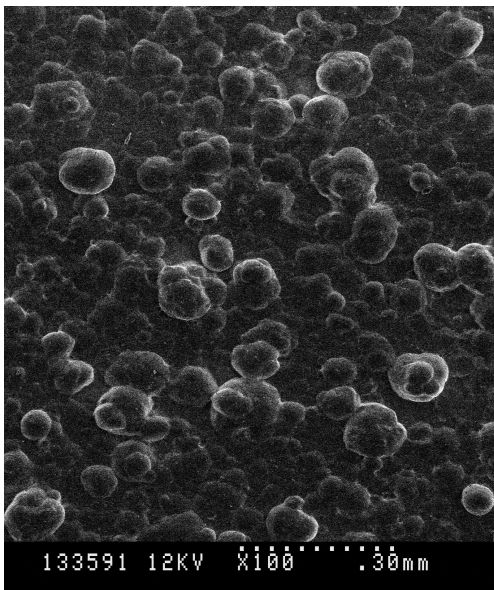


図 10 28 kHz 超音波振動下で成長した球状ニッケルめっき突起物の SEM 像

めっき時間をさらに 7,200 s と長くしたものの SEM 像を図 10 に示す。多くの球状または表面に多くの凹凸のあるドーム状のめっき付着物が観察される。

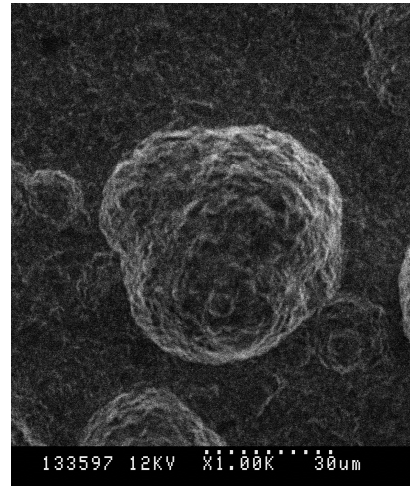


図 11 超音波振動下で成長した球状ニッケルめっき突起物の拡大 SEM 像

観察された球状のニッケルの 1,000 倍の SEM 像を図 11 に示す。これは 28 kHz 振動下で生成されたもので、ニッケルが球状に晶出していることが観察される。

4. まとめ

超音波振動を加えながら、ニッケルめっきを施すことにより、生成するニッケル表面粗さが大きくなることが観察された。これらの表面粗さの増加は、観察された突起状めっき表面によるものと考えられる。また、超音波振動数の影響としては、100 kHz のような速い振動ではその効果が小さく、今回行った振動数の範囲では 45 や 28 kHz での振動により、ドーム状または球状の突起物が生成することが確認された。

4. おわりに

本実験の遂行にあたり、卒業研究として協力してくれた明星大学学生、日向善輝君、淵之上智史君、齊藤克昇君と実験全般に協力いただいた実習指導員の方々に深く感謝します。また、電子顕微鏡撮影でお世話になった連携研究センターの川島希世子女史に深く感謝します。

参考文献

- (1) 加瀬、川崎、岸、野田、吉田：めっき技術、日刊工業新聞社、(1960)
- (2) 大谷南海男：金属表面工学、日刊工業新聞社、(1977)
- (3) T.Daenzer:Advanced material & processes,March (2014) pp. 25-27
- (4) 石黒、原間井：日本金属学会誌,Vol. 8, No. 9 (1944) pp. 443
- (5) 物部：Proc. Symp. Ultrason. Electron. Vol. 27, (2006) pp. 481-482