

# 精密部品の品質向上に関する研究 (第2報)

## —無電解ニッケル皮膜の厚さに関して—

鮎沢 信家・上條 幹人

### Studies on the Improvement in Quality of Precision Parts (Part II)

#### —On the Thickness of Electroless Ni Plating Film—

Nobuie AYUZAWA and Mikito KAMIJO

#### 要 約

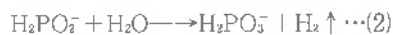
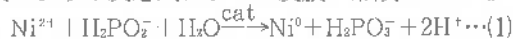
前報<sup>1)</sup>では無電解ニッケルめっき浴中の次亜リン酸イオンの分析法について検討した。今回は実際工場で使用されている市販の無電解ニッケルめっき液を利用して、めっき皮膜の厚さについて主に検討することとした。

その結果、めっき浴のターン数(液の使用回数であり、各ターンごとに液調整を行なう)の増加にともない、めっき膜厚は次亜リン酸イオン濃度、PH値がほぼ一定にもかかわらず減少し、このとき、めっき膜厚は液中のニッケルイオン濃度に比例することが明らかにされた。

#### 1. はじめに

無電解ニッケルめっきは、電気めっきに比べ、製品の形状にほとんど関係なく均一なめっき皮膜が得られること、また耐食性、耐摩耗性等、すぐれた特性を有している。これらのことから、本県においても電子部品関連製品に対する需要は順調に伸びてきている。

ところで無電解ニッケルめっき浴の主成分はニッケルの塩化物、あるいは硫酸塩であり、還元剤としては一般的に次亜リン酸ナトリウムを使用し、次のような反応式によって皮膜が形成される<sup>2)</sup>。



したがって、反応の進行にともない浴中の次亜リン酸は亜リン酸に変化し、またニッケルイオンは金属として析出することにより両者はともに減少する。このことは、反応時間の経過につれニッケル析出能力の減退を意味し、ニッケルめっき厚が小になることになる。自動無電解めっき装置はこのような現象を防止するため、各ターンごとで両者、ならびにPH値を調整する。しかしながら、実際的には各ターンごとの製品の膜厚にバラツキ

が見られる。そこで今回は実際工場で使用されているめっき浴のターン数とめっき膜厚との関係を中心に検討し、若干の考察を加えることを目的とした。

#### 2. 実験方法

##### 2-1 試料

実験に使用した試料は市販のプレス用鋼板(JI S規格SPCC)である。試験片は30×50×1(厚さ)mmで以下によるめっき前処理方法によって処理され、デシケータ中に保存して、各実験に使用された。

バフ研磨→ブラシ洗浄→有機溶剤洗浄(トリクロロエチレン)→アルカリ脱脂→10%塩酸溶液(1~2秒浸漬)→10%硫酸溶液(15秒浸漬)→水洗→乾燥→保存。

##### 2-2 めっき浴組成

めっき液は市販の無電解ニッケル用のものであり、初期浴中のニッケルイオン濃度は7.3g/l、次亜リン酸イオン濃度は24.3g/l、PH値5.2±0.2であった。

### 2-3 測定装置

めっき浴中のニッケルイオンは高周波プラズマ発光分光分析装置ICPS-1000 II型（島津製作所製）、次亜リン酸、亜リン酸両イオンの分析はイオンクロマトグラフィーQIC（Dionex社製）によった。さらにめっき膜厚測定は蛍光X線式膜厚測定装置SFT-2000型（セイコー電子製）を用いた。

## 3. 結果と考察

### 3-1 めっき浴温度と析出量

図1はめっき浴温度、70℃、80℃、90℃に対し、めっき付け時間を20分、40分、60分としたときのめっき膜厚を示したものである。一般的に、化学反応は温度が高くなればそれだけ促進される、ということは知られている。無電解ニッケルめっきの析出反応も凶から明らかなように浴温が70℃、80℃、90℃と上昇するにつれて同一時間でのめっき厚は増加していて、20分のとき、90℃のめっき厚は70℃の場合よりも約3倍近い値となっている。すなわち、実稼動時の浴温管理は製品のめっき厚の均一化にとって重要な一つの問題点である。

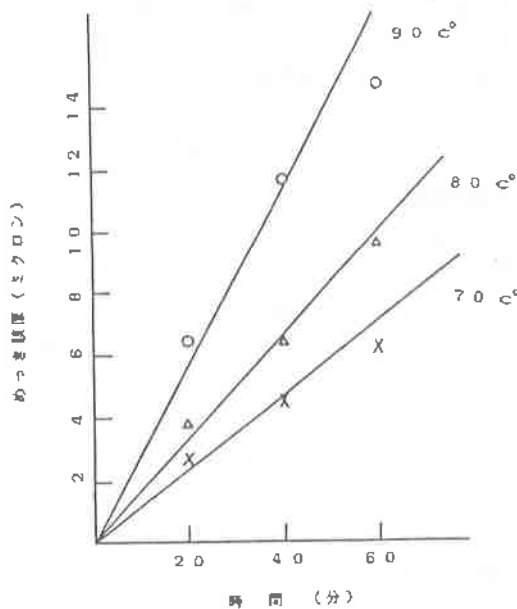


図1 浴温とめっき膜厚の関係

### 3-2 めっき浴の使用回数（ターン数）と析出量

表1はターン数（No.1～No.6と記す）ごとの浴

における90℃での種々めっき付け時間とめっき厚との関係を示したものである。表においてNo.1は初期浴（建浴したばかりのもの）であり、No.4までは自動装置により浴調整を行なったが、No.5、No.6は浴調整に手をも加え強制的にニッケルイオン、次亜リン酸イオンを添加したものである。

表1 各ターン浴でのめっき厚と時間の関係  
(ミクロン)

時間 (分)	20	40	60
No.1	6.4	11.6	14.8
No.2	5.1	8.8	11.9
No.3	4.5	7.5	10.3
No.4	3.8	6.7	9.1
No.5	4.5	7.3	9.7
No.6	4.1	6.8	9.3

表1から明らかなように、No.1～No.4までターン数の増加とともにメッキ膜厚は減少しており、例えば20分めっき付けした場合、No.2、No.3、No.4浴ではNo.1に比べ、それぞれ20%、29%、41%をも減少している。この差はかなり大きなものである。実際工場での製品のめっき厚バラツキ防止は、経験的にめっき付け時間を増加して対応しているのが現状である。しかしながらこのような経験的対応では、発注者側が要求しためっき厚のバラツキ限界範囲を超える可能性を十分持っている。表1の結果は実験室のものであるが、表2に示したものは実工場で各ターンごとに、製品と一緒に試験片をも同一バレルに投入し、90℃、23分間めっき付けをしたときのめっき厚を示したものである。表2から明らかなように、表1と同様、ターン数の増加にもなつてめっき厚は減少していて、その割合はNo.1に比べNo.5では33%をも減少している。この減少割合は表1に比べ小さくなっている。このちがいは実験室浴の液量が1ℓであるのに対し、実工場での溶液量は280ℓであることからニッケル析出に関係する種々イオン種の絶対量にもとづく結果であると推定される。

表2 実工場における各ターン浴でのめっき厚  
(めっき時間: 23分 単位: ミクロン)

No.1	No.2	No.3	No.4	No.6
6.1	5.4	5.1	4.6	4.1

3-3 めっき浴の使用回数(ターン数)と各イオン種変化

表3は表1に示した各ターン数(No.1~No.4)、の浴中のニッケルイオン、次亜リン酸イオン、亜リン酸イオンの各濃度を示したものである。表から明らかなように、ターン数の増加にしたがって、各ターンごと、めっき浴調整を行なっているにもかかわらずニッケルイオンが減少している。ニッケルの析出は(1)式に示したように浴中のニッケルイオン、次亜リン酸イオン、PH値が関係するはずである。しかし、表3の結果と表1の結果を対比させ考察した場合、一見各ターンごとのめっき厚の減少は次亜リン酸イオン濃度に無関係に思われる。各ターンごとの浴調整はニッケルイオンと次亜リン酸イオンのバランスを取るわけであるがニッケルイオンのみ減少しているという表3の結果は、めっき析出とともに増大する亜リン酸イオンが浴中でニッケルイオンと結合し、亜リン酸ニッケルとして沈殿するためであり、このことがめっき膜厚の減少を引き起こしたとして考えることができる。そこでこのような現象から各ターンごとにおける次亜リン酸イオン、PH値を一定とみなしてニッケルの析出量は溶液中のニッケルイオン濃度のみに関係するとして、各ターンごとのニッケルイオン濃度に対するめっき膜厚をプロットすると図2のようになる。すなわちめっき厚と浴中ニッケル濃度との間に直線が得られ、従って、 $Ni = K[Ni^{2+}]$ なる関係式で表わすことができる。このことは、各ターン浴中のニッケル濃度を

表3 各ターン浴中のイオン種の分析結果  
(単位: g/l)

	No.1	No.2	No.3	No.4
$Ni^{2+}$	7.3	5.9	4.6	3.9
$H_2PO_4^-$	31.5	31.7	31.2	32.0
$HPO_4^{2-}$	3.5	42.0	85.1	118.3

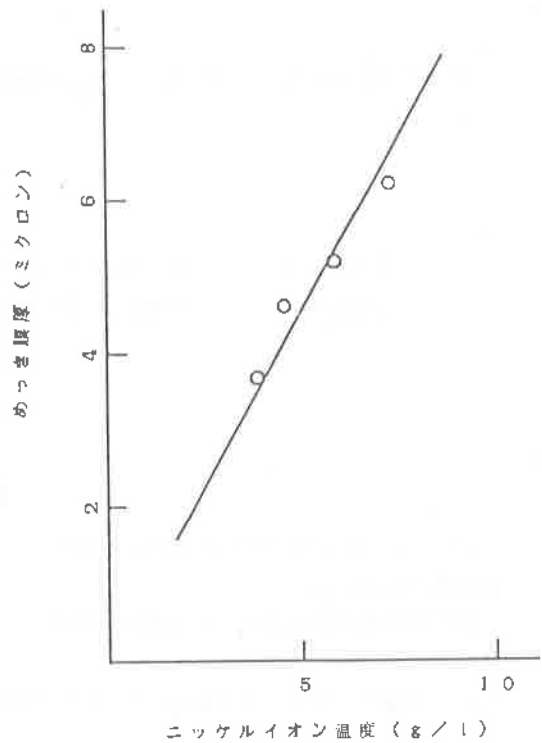


図2 めっき膜厚と浴中ニッケルイオン濃度の関係

測定することによってめっき膜厚が推定されることを意味する。すなわち無電解ニッケルめっき厚のバラッキ防止の一助とすることができ、精密部品のめっき品質向上が図られる。

4. おわりに

山梨県内としては比較的無電解ニッケルめっき製品を多量に取りあつかっていて、めっき品質の向上に注意を注いでいる企業のご協力を得て、めっき膜厚と浴組成変化との関係について検討した。対象とした無電解ニッケル装置では、浴温、浴中の各イオン濃度、PH値等、自動的にに行っているわけであるが、それでも検討してきたようにニッケルイオン濃度は大きく変化している。そしてこのような自動めっき装置ではめっき析出量は、PH値、液温、次亜リン酸イオン濃度が一定に保持されたとき、ニッケルイオン濃度のみ依存するという結果が得られた。

文 献

- 1) 上條幹人、鮎沢信家;山梨県工業技術センター年報2、P78-81 (1988)
- 2) 神戸徳蔵:「無電解めっき」槇書店(1985)P14