

超精密切削加工性に優れた電気めっき加工技術の検討（Ⅱ）

中 村 知 彦*

松 延 剛*

浅 田 聡*

【要 旨】

ダイヤモンド超精密切削加工用の被切削材として電気ニッケルリン合金めっき材を取り上げ、めっき浴に添加する緩衝剤種を選択、厚付けのための長時間めっきを行う際のめっき浴管理方法について検討した。めっき浴の緩衝剤としてクエン酸ナトリウム、DL-リンゴ酸、酒石酸、マロン酸、フタル酸、アスパラギン酸を比較した結果、めっき外観、浴安定性、製膜速度、表面欠陥密度および内部応力の諸特性の点からクエン酸ナトリウムが最適であった。また不溶性陽極と溶性ニッケル陽極の併用による電流分担およびホスホン酸、水の補給、pH 管理によりめっき浴のニッケルおよびリン濃度はほぼ一定に管理可能であった。得られためっき膜の表面および断面はほぼ均一であった。

1 はじめに

光ディスクピックアップレンズ光学系の非球面レンズなど様々な光学素子を大量かつ安価に生産するために用いられているプラスチック金型材料として用いられているニッケルリン合金（以下Ni-P 合金と称す）は工業的には無電解めっきの厚付けにより製造されるのが一般的である^{1) - 7)}。我々はNi-P 合金の作製法として電気Ni-P めっき^{8) - 13)}に着目し、前報ではリン含有量と切削加工特性および無電解めっき材との比較を行うとともに、電気めっき材の欠陥制御について検討した¹⁴⁾。めっき膜を金型材として使用する場合、厚付けが必要であるが、電気めっきにより厚付けでは厚さ方向で均一なめっき組成や物性が得られることが要求され、そのための浴管理技術の確立が必要である。また厚付け膜中のピット等の欠陥の存在は、金型欠陥の要因となるため、欠陥が存在しないめっき膜の作製が求められる。

本報ではめっき膜の欠陥の有無やめっき浴の安定性の観点からめっき浴に添加する緩衝剤種を選択を行った後、長時間電析を行う際のめっき浴

管理方法について検討した内容について報告する。

2 実験方法

2. 1 緩衝剤選択

Ni-P 合金めっきは表 1 に示した組成およびめっき条件を標準とし、浴容量 1L の槽で作製した。ここで添加した緩衝剤濃度を 0.5M 一定とした。各緩衝剤浴で黄銅板を用い、総電流 5A で 4 分間めっきしハルセル試験を行った。

表 1 めっき浴組成およびめっき条件

硫酸ニッケル6水和物	0.38mol/L
塩化ニッケル6水和物	0.13mol/L
ホウ酸	0.5mol/L
ホスホン酸	1.0mol/L
緩衝剤	0.5mol/L
pH	2.30±0.03
陰極電流密度	10A/dm ²
浴温度	60°C
浴容量	1L

さらに 20mm×60mm の片面被覆銅板を陰極基板とし、アルカリ脱脂後、膜厚 10μm でめっきを行った。めっき後、基板中央および上下 2cm の 3

* 応用技術課 主任研究員

点で非接触3次元形状測定装置により1mm四方の表面形状測定を行い、突起およびピットの数を算出し、3点での平均値を求めて欠陥密度を算出した。

めっき膜の応力測定は、3Lビーカーに2.5Lのめっき液を入れ、ストリップ電着応力測定器を浸漬し、脱脂した表面積7.74cm²のテストストリップ上に膜厚10μmでめっきし、開脚度を読み取って次式により応力を算出した。

$$S=58.2 \times U \cdot K/T \quad (1)$$

ここでS(MPa)は電着応力、Uは開脚度、Kは補正係数、T(μm)は膜厚である。なお、この方法では浴槽形状により測定値が変動するため標準浴槽と比較して補正係数を求める必要があるが¹⁵⁾、本実験では補正を行わず、補正係数は1とした。クエン酸浴では応力が小であったため、膜厚20μmまでめっきを行った。

2. 2 長時間電析実験

緩衝剤としてクエン酸ナトリウムを用い、浴容量1Lで表1に示した組成のめっき浴を作製した。予備実験として陽極にニッケル板、陰極に20mm×30mmの片面被覆銅板を用い、12時間めっきした。この間、蒸留水を浴容量が1Lを保つよう定量的に補給した。また2時間ごとにpHを5M硫酸により2.3に調整した。なおpHの変動は±0.03であった。また2時間ごとにめっき液を1.5cm³採取し、ICPによりニッケルおよびリン濃度を定量した。

上記予備実験の後、陽極を白金板およびニッケル板を併用し、総電流は予備実験と同じく0.6Aとし、60時間の電析を行った。なお、12時間ごとにホスホン酸0.973gを少量の蒸留水に溶解させて添加した。pH調整およびめっき液採取、ニッケルとリンの定量は予備実験と同一条件で行った。めっき試料は2分割し樹脂包埋後、#

1200のエメリー紙で研磨後、粒径0.5μmのダイヤモンド砥粒を用いて仕上げ研磨を行った後、断面および表面の中央付近で走査電子顕微鏡観察を行い、断面方向研磨試料では膜厚を測定した。さらに基板・めっき界面から50μm毎に電子線マイクロアナライザーにより加速電圧15kV、プローブ電流8.0×10⁻⁸A、プローブ径5μmでZAF定量分析を行い、ニッケルおよびリンの定量および荷重50gでのビッカース硬度測定を行った。

3 結果及び考察

3. 1 緩衝剤の選択

めっき浴にはその酸性度、電流効率やリン含有量の電流密度依存性の緩和などの作用を担うための緩衝剤を添加しており、クエン酸ナトリウムを緩衝剤とした浴について報告した¹⁴⁾。しかし無電解Ni-Pめっきでは緩衝剤の種類によりめっき物性が異なることが報告されている¹⁶⁾。そこでクエン酸のpKaが2.8であることを考慮してクエン酸ナトリウムの他にpKaが3前後のDL-リンゴ酸、酒石酸、マロン酸、フタル酸、アスパラギン酸を選択した。

めっき浴建浴を行った結果、フタル酸は溶解せず、建浴できなかった。またアスパラギン酸ではめっき後の浴中に分解生成物と推定される固体浮遊物が形成されたことから、浴の安定性が極めて悪いことがわかった。従ってこれらの2種の試薬は緩衝剤として不適當であることがわかった。また、DL-リンゴ酸、マロン酸、酒石酸ではめっき後1日経過後から硫酸ニッケルと推定される緑色結晶の成長が見られたが、クエン酸ナトリウム浴ではこのような経時的な変化が見られなかった。

図1にフタル酸およびアスパラギン酸を除く各緩衝剤浴でのハルセル試験の結果を示す。

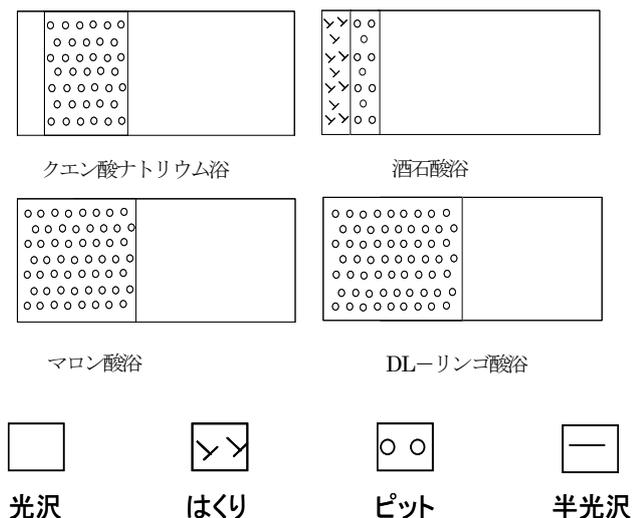


図1 各緩衝剤浴でのハルセル試験結果

いずれの浴も全電流密度領域にわたって光沢のあるめっきが得られたが、クエン酸ナトリウム浴、マロン酸浴、リンゴ酸浴ではそれぞれ 9.2A/dm²、9.0A/dm²、7.0A/dm² 以上でピットが現れた。酒石酸浴ではピット出現が 16.6A/dm² と高電流密度側であったが、23A/dm² 以上でめっき膜がはくりしていた。金型への利用上、形状によって低電流密度領域、高電流密度領域が現れるが、低電流密度領域では上記4種の浴はいずれも問題はないが、酒石酸浴では高電流密度領域では膜がはくりする恐れがあることがわかった。

表2に各緩衝剤浴での浴の安定性、製膜速度、表面欠陥密度、内部応力についての結果をまとめて示す。

製膜速度はより大きいほうが望ましいが、マロン酸浴が最も小さく、リンゴ酸浴、～酒石酸浴<

表2 各緩衝剤浴でのめっき特性

緩衝剤	pKa	浴安定性	成膜速度 (μ m/min)	表面欠陥 (/mm ²)	残留応力 (MPa)
クエン酸Na	3.13	○	0.46	80	1.2
酒石酸	3.04	△	0.41	69	15
リンゴ酸	3.40	△	0.39	262	20
マロン酸	2.86	△	0.33	61	17
フタル酸	2.96	×	---	---	---
アスパラギン酸	2.02	×	0.48	---	---

クエン酸浴～アスパラギン酸浴の順となった。

表面欠陥密度ではリンゴ酸浴での欠陥密度が 262 個/mm² と高く、他の浴では 61～80 個/mm² であった。

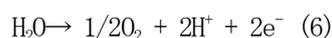
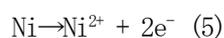
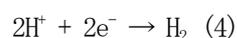
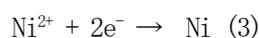
内部応力は金型材として使用するうえで大であれば膜がはくりする要因ともなり、小さいほうが望ましい。酒石酸浴、リンゴ酸浴、マロン酸浴では 15～20MPa であった。これに対してクエン酸浴では 1.2MPa とひと桁小さな内部応力であることがわかった。以上のとおりめっき外観、浴安定性、製膜速度、表面欠陥密度および内部応力の諸特性を比較すると、緩衝剤種としてはクエン酸ナトリウムが最適であることがわかり、以下クエン酸ナトリウム浴を用いて実験を進めた。

3. 2 長時間めっきでの浴管理

超精密切削試験用途での無電解 Ni-P めっきでは 100 μm～300 μm の厚付け膜が使用されているが^{6) 7)}、光学金型用途としてさらに厚付けが要求されることも考慮し、1mm 厚程度の厚付けをめざし、そのためのめっき浴の管理方法を検討した。森河らはワット型めっき浴でカチオン交換膜を介した2槽式めっき槽での長時間めっきを検討している¹⁰⁾。ここではより簡易で一般的な1槽式めっき槽で検討した。

厚付けのために長時間めっきを行った場合、めっき浴成分が消費、分解されてその組成が大きく変動し、めっき膜のリン組成などの不均一性をもたらすことが予想される。電気 Ni-P めっきでは次式の反応が進行する¹⁰⁾。

カソード反応では





上記の反応を考慮すれば、めっき中に pH、ニッケル濃度およびリン濃度の変動が予想される。そこで予備実験として 12 時間めっきを行い、この間、水は定量補給し、pH は 2 時間ごとに硫酸を補給し一定に保ちながら表 1 の条件でめっきを行い、2 時間ごとに濃度測定を行うことによりめっき前後でのニッケル濃度、リン濃度の変化を調べた。

12 時間のめっきにより浴中のニッケル濃度は単調に増加していた。このことはニッケルの陰極電流効率より陽極電流効率が大きいことを示している。従って浴中のニッケル濃度を一定に保つためにはめっき析出量に相当する電流だけをニッケル陽極に流し、他は不溶性電極に分担して流せばよい。実際のニッケル陽極溶解量 $S_{\text{Ni-real}}$ は浴中のニッケル濃度の増加量 (ΔC_{Ni}) とめっき中のニッケル電析量 (D_{Ni}) の和である。

$$S_{\text{Ni-real}} = \Delta C_{\text{Ni}} + D_{\text{Ni}} \quad (8)$$

また 12 時間での通電量から求められるニッケル陽極の理論的な溶解量 $S_{\text{Ni-ideal}}$ からニッケル陽極電流効率 $\epsilon_{\text{Ni-A}}$ は次式で求められる。

$$\epsilon_{\text{Ni-A}} = S_{\text{Ni-real}} / S_{\text{Ni-ideal}} \quad (9)$$

なお $S_{\text{Ni-ideal}}$ は次式で求められる。

$$S_{\text{Ni-ideal}} = 0.6 \times M_{\text{Ni}} \times t / 2F \quad (10)$$

(ここで 0.6 : 全電流、 M_{Ni} : ニッケルの原子量、 t : めっき時間、 F : ファラデー定数、2 : ニッケルの価数)

予備実験結果から求められた ΔC_{Ni} と D_{Ni} から

(8) 式および (9) 式より $\epsilon_{\text{Ni-A}}$ が算出される。

一方、ニッケル陽極の分担電流 ($I_{\text{Ni-A}}$) は次式の関係にある。

$$D_{\text{Ni}} = M_{\text{Ni}} \times \epsilon_{\text{Ni-A}} \times I_{\text{Ni-A}} \times t / 2F \quad (11)$$

以上の諸元を表 3 にまとめた。

(11) 式から $I_{\text{Ni-A}}$ は 0.179A と算出された。表面

表 3 12 時間連続めっき実験から求まる諸元

浴中ニッケル濃度増加量 (ΔC_{Ni})	4.95g/L
ニッケル電析量 (D_{Ni})	2.11g
ニッケル陽極の理論溶解量 ($S_{\text{Ni-ideal}}$)	7.88g
ニッケル陽極の実溶解量 ($S_{\text{Ni-real}}$)	7.06g
ニッケル陽極電流効率 ($\epsilon_{\text{Ni-A}}$)	89.6%

積 6cm^2 の試料では電流密度 $10\text{A}/\text{dm}^2$ とした場合、全電流は 0.6A であるから不溶性陽極の分担電流は 0.421A となる。

一方、浴中のリン濃度変動はニッケルと比較して小さい。これはめっき膜中に析出して消費されるリンは少量であることに加え、(7)式によりホスホン酸のホスフィン酸への還元反応も一部進むため、リンの総量変化が少ないことによると考えられる。従って、12 時間ごとにリンの電析分相当のホスホン酸を補給すれば十分である。

以上から pH、水、ニッケルおよびリンについて図 2 のとおり補給・管理することとし、表 1 の条件で 60 時間の連続めっきを行った。図 3 に 60 時間連続めっきでの浴組成変化を 12 時間連続

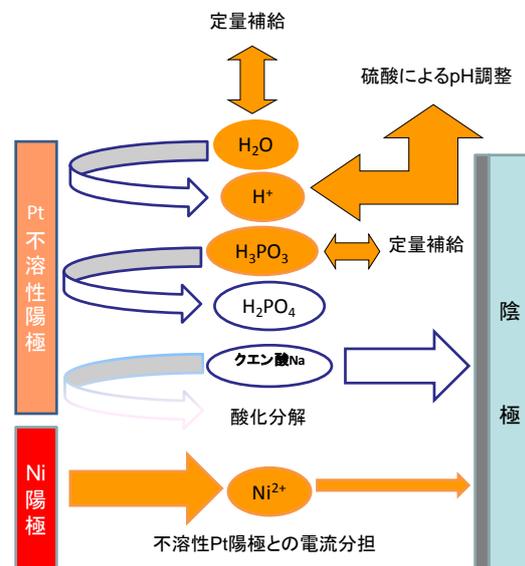


図 2 めっき浴の管理方法

めっきの場合と併せて示す。図 3 に示すように浴管理を行っていない 12 時間連続めっきと比べ、

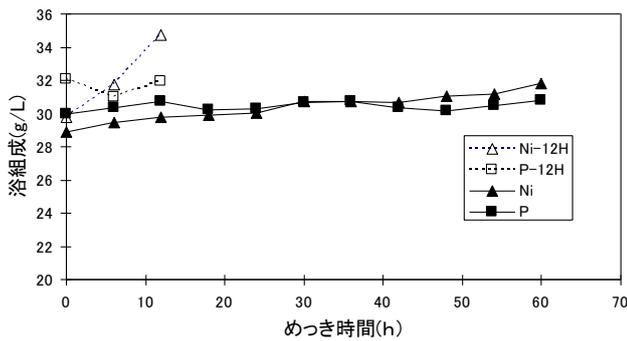


図3 連続めっきでの浴組成変化

浴管理を行った 60 時間めっきではニッケル濃度変動が大きく抑制されており、12 時間めっき後にニッケル濃度は初期濃度の 1.17 倍となったのに対し、60 時間めっきでは 12 時間で 1.03 倍、60 時間めっき後でも 1.10 倍であった。また、リン濃度は 60 時間めっき後の濃度は初期濃度の 1.03 倍でありほぼ一定であった。以上のように不溶性陽極との電流分担およびホスホン酸、水の補給、pH 管理により浴のニッケルおよびリン濃度はほぼ一定に管理できることがわかった。

図4にめっき中央断面部でのリンの断面方向組成変化および硬度変化を示す。リン組成および硬

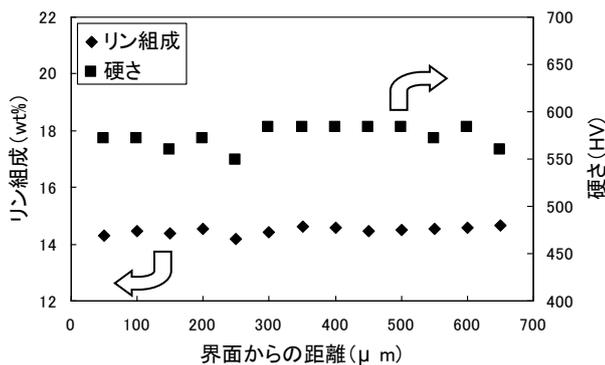


図4 60 時間連続めっき膜の断面方向リン組成および硬さ変化

さもほぼ均一であったが、一部に径 30 μm 前後の炭素を主成分とする異物の共析が 1 箇所見られた。

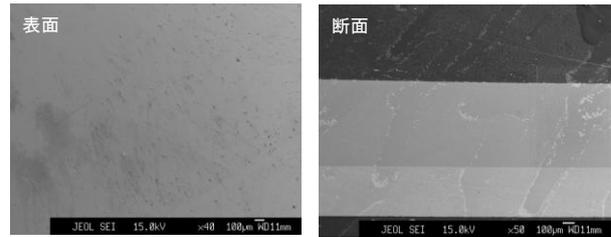


図5 めっき膜の表面および断面 SEM 像

これはめっき浴中の不溶性陽極表面でのクエン酸の分解生成物である可能性がある。また断面観察の結果、めっき膜厚は約 0.7mm であった。60 時間連続めっき後の試料は、基板の端面で 2mm 厚程度に異常析出していた。これは端面部にめっきの進行とともに電流が集中する中で中央部での電流密度が経時的に低下したためと考えられ、基板端面の形状変更などの処置が必要であり今後の課題としたい。

4 まとめ

ダイヤモンド超精密切削加工用の被切削材として電気ニッケルーリン合金めっき材を取り上げ、めっき膜の欠陥の有無やめっき浴の安定性の観点からめっき浴に添加する緩衝剤種の選択、厚付けのための長時間めっきを行う際のめっき浴管理方法について検討した結果、以下の知見が得られた。

1) めっき浴の緩衝剤としてクエン酸ナトリウム、DL-リンゴ酸、酒石酸、マロン酸、フタル酸、アスパラギン酸について、めっき外観、浴安定性、製膜速度、表面欠陥密度および残留応力の各因子につき比較した結果、クエン酸ナトリウムが最適であった。

2) 不溶性陽極と溶性ニッケル陽極の併用による電流分担およびホスホン酸、水の補給、pH 管理により浴のニッケルおよびリン濃度はほぼ一定に管理できた。

3) 上記のめっき浴管理下で 60 時間連続めっきにより 0.7mm 厚のめっきが得られた。断面方向の

めつき膜組成および硬さはほぼ一定であった。

(参考文献)

- 1) 山形 豊：精密工学会誌：vol. 74, p1278
(2008)
- 2) 大和田 崇他：2009 年度精密工学会春季学
術講演大会論文集, p241 (2009)
- 3) 木曾田雄星他：日本機械学会第 8 回生産加
工・工作機械部門講演会講演論文集,
p159 (2010)
- 4) 江田 弘他：精密工学会誌, vol. 53, p132
(1987)
- 5) 江田 弘他：精密工学会誌, vol. 55, p161
(1989)
- 6) A. Pramanik, et.al. : *J. Mater. Process.
Technol.*, vol. 208, p400 (2008)
- 7) Rezaur Rahman, et.al. : *Int. J. Adv.
Manuf. Technol.* , vol. 27, p911 (2006)
- 8) Jose L. Carbajal. et.al. : *J. Electrochem.
Soc.*, vol. 135, p2952 (1988)
- 9) 影近 博他：表面技術, vol. 40, p481 (1989)
- 10) 森河 務他：表面技術, vol. 43, p353 (1992)
- 11) 増井寛二他：表面技術, vol. 43, p195 (1992)
- 12) Robert. L. Zeller, III, et.al. :
J. Electrochem. Soc., vol. 139, p3464 (1992)
- 13) Thomas. M. Harris, et.al. :
J. Electrochem. Soc., .vol. 140, p3464 (1992)
- 14) 中村知彦他：京都府中小企業技術センター技
報, No. 40, p55 (2012)
- 15) ストリップ電着応力測定器 取扱説明書 (藤
化成株式会社)
- 16) 中丸弥一郎他：表面技術, vol. 60,
p661 (2009)