

めっき液中の粒子分散状態が複合めっきの微構造に及ぼす影響の解明

村田, 亘 / MURATA, Wataru

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学研究科編

(巻 / Volume)

65

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2024-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00030674>

めっき液中の粒子分散状態が 複合めっきの微構造に及ぼす影響の解明

ELUCIDATION OF THE INFLUENCE OF PARTICLE DISPERSION IN PLATING LIQUID ON MICROSTRUCTURE OF COMPOSITE PLATING FILM

村田 亘

Wataru MURATA

指導教員 森隆昌

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

The evaluation of particle dispersion in plating liquid has not been sufficiently performed, and the relationship between microstructure of composite plating film and slurry properties for composite plating has not been fully elucidated. The objective of this study is to control the particle content in the composite plating film by controlling the dispersion state of the slurry determined by sedimentation test.

As a result, the zeta potential of magnetite particle in the plating liquid was almost zero for all slurries, however, the particle content in the composite plating film increased with an increase in ball-milling time. It was also found that the particle size in the composite plating film increased.

Key Words : Composite plating, Plating slurry, Sedimentation, Particle content

1. 緒言

複合めっきとは、めっき皮膜中に粒子を共析させためっきを指す。めっき皮膜中に粒子を取り込むことで皮膜の金属特性だけでなく、取り込んだ粒子の特性も付与することができる。複合めっきの特性は、一般的に取り込まれた粒子の分散状態が重要であることが知られている[1]。そのためめっき液中での粒子の分散状態を適切に評価することが必要となる。

複合めっき液(スラリー)中の粒子分散状態はゼータ電位から推定する、動的光散乱法(DLS)による粒子径分布を測定し評価するなどの方法がとられてきた[2], [3]。しかし、これらの研究では粒子分散めっき液を希釈してから評価する、あるいは、めっき液ではなく水中に分散させた粒子を評価する、ことが行われている。したがって、めっき液中での粒子分散状態の評価が十分であるとは言えず、複合めっき特性とスラリー特性の関係は十分には解明されていない。

そこで本研究では、希釈を行わないで測定できる沈降試験でスラリーの分散状態を評価するとともに、スラリー特性を様々な方法で分析し、スラリー特性と複合めっき皮膜中の粒子含有量の関係を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

(1) 複合めっき液スラリー調製

試料粉体はマグネタイト(Fe_3O_4 、公称粒子径 200 nm、密

度 5.17 g/cm^3 、戸田工業)、溶媒はイオン交換水、分散剤は ToP DuNC Disper-FS(カチオン性)を用いた。めっき液には硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、ホウ酸を使用した。調製方法は、分散媒液に試料粉体を加え、超音波ホモジナイザー(US-150T、日本精機製造所)で超音波を 5 min 照射し、めっき液と混合したスラリーと分散媒液、試料粉体、めっき液をボールミル混合したスラリーの 2 種類を作製した。

(2) 電気泳動移動度

レーザードップラー式電気泳動測定装置(Zetasizer Nano, スペクトリス)を用いて、水、めっき液中での粒子の電気泳動移動度を測定した。

(3) 沈降試験

調製したスラリーを沈降管に 5 cm 投入し、300 s 間静置した。その間の沈降界面の位置を測定し沈降速度を算出した。

(4) 蛍光 X 線分析

作製した複合めっき皮膜を蛍光 X 線分析(EDX-7200、島津製作所)し、フィルム FP 法で鉄とニッケルの含有量(wt%)を算出した。得られた鉄の含有量(wt%)からマグネタイト含有量(wt%)を求めた。

3. 結果と考察

図 1 の(a)に水、めっき液中での粒子の電気泳動移動度を測定した結果、(b)にボールミル混合時間を横軸、マグネタイ

ト含有量を縦軸にプロットした。図1(a)より水中では粒子の電気泳動が見られたが、めっき液中では電気泳動がほとんど見られなくなった。これは、めっき液中はイオン濃度が高く、表面電位が打ち消されたためと考えられる。しかし、電気泳動移動度はほとんど変化がないにもかかわらず、マグネタイト含有量は大きく異なることから、粒子の表面電位以外にマグネタイト含有量を支配する要因があることが分かる。

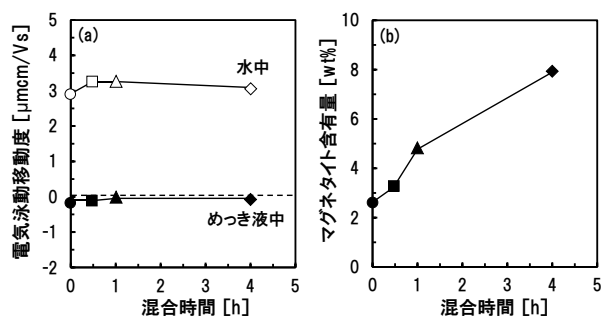


図1 混合時間と

(a) 電気泳動移動度、(b) 粒子含有量の関係

図2の(a)に調製したスラリーの重力沈降試験の結果、(b)に静置後120 sまでの平均の沈降速度を横軸にマグネタイト含有量を縦軸にプロットした図を示した。(a)よりボールミル混合したスラリーにおいて、静置後120 s程度で界面の降下速度が急激に増加した。これは、ボールミル混合により一部の凝集粒子が分散し、スラリー中の粒子径分布が広がったためと考えられる。すなわち大きい粒子が先に沈降し、底部にはっきりとした界面が急に現れたということである。(b)より静置後120 sまでの平均の沈降速度とマグネタイト含有量の間に良い相関がみられたことから沈降試験からめっき液中の粒子分散状態を評価することは、めっき中の粒子含有量を制御する上で有効であると言える。ここで、初期(120 s)の沈降速度がめっき中の粒子含有量と良い相関が見られたのは、めっき時はスラリーを攪拌しており調製直後のスラリーの分散状態が維持されるためと考えられる。

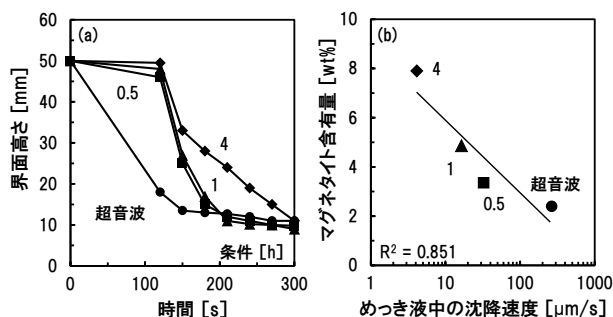


図2 複合めっき液スラリーの(a) 重力沈降試験、

(b) 沈降速度と含有量の関係

図3に調製したスラリーをめっきし、得られためっき皮膜中の断面の画像を示す。(a)では粒子の共析がほとんど見られなかったのに対し、(b)~(d)ではボールミルの時間を長くしていくことで共析する粒子が多く見られた。図3の画像を用いて粒子の大きさをImage Jで測定し、粒子径分布とした結果を示す。ボールミル混合の条件では粒子径分布が広がったことで取りこむことが出来る粒子の大きさが異なったためだと考えられる。

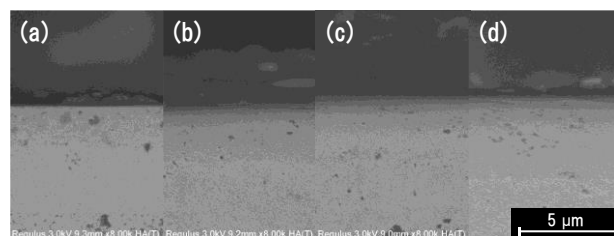


図3 複合めっき皮膜の断面画像

(a) 超音波、ボールミル混合(b)0.5 h、(c)1 h、(d)4 h

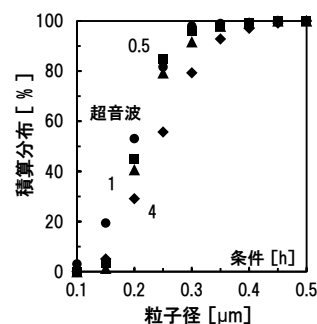


図4 共析した粒子の粒子径分布

4. 結言

ボールミルの混合時間を変え、複合めっき液スラリーを調製し、スラリー評価と複合めっき皮膜の評価を行った。その結果、めっき液中の粒子分散評価として沈降試験が有効であることが示された。また、共析した粒子の大きさが大きいほど粒子の含有量は増加していた。このことから、含有量を制御するためには共析した粒子の大きさが重要である可能性が示された。

謝辞：本研究の一部は、令和4年度戦略的基盤技術高度化支援事業の助成のもとで実施しました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1)北條純一，高松敦，加藤昭夫，日本セラミック協会学術論文誌，98，22-28，1990.
- 2)Nurcan Acet, Damla Eroglu, Journal of The Electrochemical Society, 165, D31-D36, 2018.
- 3) Sheng-Lung Kuo, Yann-Cheng Chen, Ming-Der Ger, Wen-Hwa Hwu, Materials Chemistry and Physics, 86, 5-10, 2004.