

アルミニウムへの亜鉛置換処理条件が 無電解ニッケル-りんめっきの密着強度に与える影響

Zincate Treatment for Aluminum Alloy and Adhesion Strength of Electroless Nickel-phosphorus Plated Film

村上 浩二・日野 実・水戸岡 豊・平松 実

Koji MURAKAMI, Makoto HINO, Yutaka MITOOKA, and Minoru HIRAMATSU

キーワード アルミニウム / 亜鉛置換 / 無電解めっき / 密着強度
keywords aluminum / zincate treatment / electroless plating / adhering strength

1 はじめに

軽量で加工性に優れるアルミニウム合金は、高強度化ならびに加工成形技術の高度化が進んでいる。一方で、その耐摩耗性・摺動特性について、バルク特性以上の性能が要求される場合には、無電解ニッケル-りんめっきが施される。更に、近年では電子部品ならびに精密部品においても、アルミニウム合金への無電解ニッケル-りんめっきが、精度ならびに均一性に優れる重要な表面処理となる場合が増加している。

アルミニウム合金は、合金中のアルミニウムが大気中の酸素と反応し、緻密で強固な酸化皮膜を形成するため、めっき皮膜と基板との密着性に乏しい難めっき素材に分類される。密着性を確保するためには、亜鉛置換処理と呼ばれる亜鉛とアルミニウムとの置換反応を利用した前処理を行い、亜鉛置換皮膜を介した無電解ニッケル-りんめっきを行うことが有効である。著者らは、これまでに合金元素ならびに亜鉛置換処理回数が無電解ニッケル-りんめっき皮膜の基板への密着強度に与える影響を調査し、1000番系アルミニウム合金について、基板表面に厚さ10 nm程度の亜鉛置換皮膜が均一に生成している場合に、高い密着強度が得られることを示した¹⁾。ここでは、水酸化ナトリウムと酸化亜鉛で作製した基本亜鉛置換液中に鉄が存在する場合に得られる亜鉛置換皮膜の特性、ならびにこの亜鉛置換皮膜を介した無電解ニッケル-りんめっき皮膜の密着強度について報告する。

2 実験方法

基板には JIS A1050P-H24(工業用純アルミニウム)圧延材(t1.5mm, 99.5mass%Al)を使用した。圧延方向を長手方向として、基板を35×10 mmに切断した後、その片面に耐水研磨紙ならびにダイヤモンド研磨粒を用いて鏡面仕上げを施した。基板をアセトン中で0.3ks超音波洗浄した後、既報¹⁾の条件で亜鉛置換処理を行った。各亜鉛置換処理基板に対して無電解ニッケル-りんめっきを363 Kで5.4 ks行い、約20 μmの無電解ニッ

ケル-りんめっき皮膜を形成させた。以後「めっき」は無電解ニッケル-りんめっきを指す。ここで、基本亜鉛置換液²⁾は水酸化ナトリウム水溶液(240 g/L)に酸化亜鉛(40 g/L)を溶解させたものであり、これに鉄錯イオン(日本表面化学(株)製 ベース F, ベース R)を Zn:Fe=400:1, 80:1, 40:1 とする様に調整した亜鉛置換液を用いた。

めっき皮膜と基板との密着力は、既報^{1,3,4)}の90°剥離試験法によって評価した。めっき皮膜を基板から剥離させた後、めっき皮膜ならびに基板側の剥離面に対して、電子プローブマイクロアナライザ(以下 EPMA, JEOL 製 JXA-8100)による表面観察を行った。

亜鉛置換処理を行った基板について、平行光学系 X 線回折装置(リガク製 ATX-G)を用いて回折強度を $\omega=1^\circ$ の Seemann-Bohlin 法で測定した。次に、冷陰極電界放出型走査電子顕微鏡(以下 FE-SEM, 日立製 S-4700)を用いて表面形態を観察すると共に、EPMA を用いて表面分析を行った。また、熱陰極電界放出型 Auger 電子分光装置(以下 FE-AES, JEOL 製 JAMP-7830F)の Ar イオンエッチングにより、150×150 μm の分析領域について、深さ方向の濃度変化を調査した。エッチングレートは、SiO₂換算で0.8 nm/回である。

3 結果と考察

図1は、各亜鉛置換処理に対するめっき皮膜の密着強度である。1回亜鉛置換処理材では、めっき処理後に試料を切断した際に皮膜が剥離したため、剥離試験実施不可能とした。2回亜鉛置換処理材について、Zn:Fe=400:1液を用いた場合の密着強度は、基本液のそれの約50倍となった。Zn:Fe=80:1,40:1液については、更に密着強度が上昇し、剥離時に皮膜が破断したため、その密着強度の定量値を求めることが出来なかった。

図2は、2回亜鉛置換処理材について、めっき皮膜を剥離させた後の基板表面二次電子像である。既報¹⁾と同様に、基本亜鉛置換液を用いた場合は、基板の金属組織ならびに研磨条痕が観察されたが、Zn:Fe=80:1,40:1液を用いた場合は、

基板の延性破壊によるディンプルパターンが確認された。これは、めっき皮膜と基板との結合力が、基板の強度を上回ったことを示している。

図3は、2回亜鉛置換処理表面の二次電子像である。1回処理後の表面は、全ての亜鉛置換液に対して最大1 μm程度の亜鉛粒子によって覆われる一方、2回処理後は基本液ならびにZn:Fe=400:1については基板表面が数百nmの粒で覆われた。一方、Zn:Fe=80:1,40:1液では、亜鉛粒子を判別することが困難であった。EPMA分析では、2回処理材で検出される亜鉛の量は1回処理材のその1/3-1/10、酸素については1/2-1/4となり、2回処理によって亜鉛置換皮膜の厚さが減少することが示された。また、1回・2回亜鉛置換処理材共に、亜鉛置換液の鉄含有量の増加に従って亜鉛ならびに酸素の検出量が減少し、鉄イオンの存在によって薄い亜鉛置換皮膜が得られた。FE-AESによる深さ方向分析(図4)により、基本亜鉛置換液を用いた場合の2回亜鉛置換皮膜の厚さは20-30 nm程度であり、亜鉛置換液の鉄含有量の増加と共に、亜鉛濃度が深さ方向へ速やかに減少することが示された。亜鉛置換皮膜のX線回折強度より、1回処理によって得られる皮膜の格子定数は、亜鉛置換液の鉄含有量の増加と共に変化する一方、2回処理のそれでは格子定数の変化は確認されなかった。これは、平衡状態図によれば鉄をほとんど含まない亜鉛に対して、1回処理皮膜の粗大亜鉛粒子内には鉄が過飽和に固溶し、格子定数が変化する一方、2回処理では基板近傍の鉄イオンがアルミニウムとの置換反応によって亜鉛に先行して析出し、亜鉛の格子には鉄が含まれないためと考えられる。

4 おわりに

無電解ニッケル-りんめっき皮膜と基板との密着強度は、10 nm程度の亜鉛置換皮膜を生成させることで高い値を示す。亜鉛置換液中の鉄は、亜鉛に先行して基板表面に均一に析出し、均一な亜鉛皮膜を得るための析出サイトとして働くと考えられる。

参考文献

- 1) 村上 浩二, 日野 実, 平松 実, 長村 光造, 金谷 輝人 : 第108回 軽金属学会春期大会講演発表
- 2) 安住 和久, 瀬尾 真浩 : 表面技術, 47, 6, 529 (1996)
- 3) 日野 実, 平松 実, 村上 浩二, 金谷 輝人 : 表面技術, 54, 8, 46 (2003)
- 4) 日野 実, 平松 実, 村上 浩二, 金谷 輝人 :

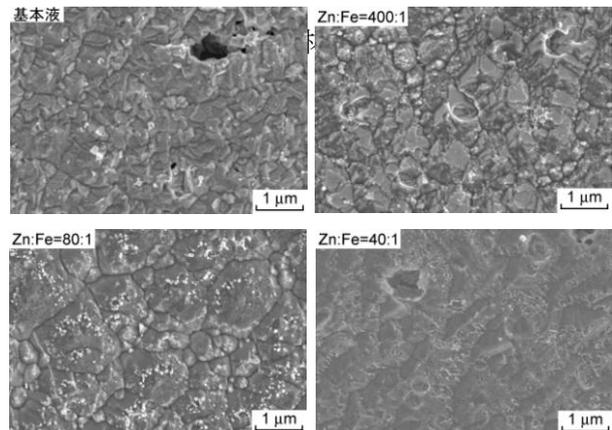
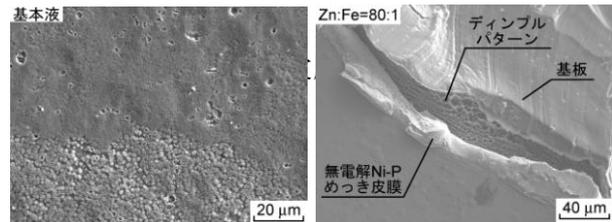
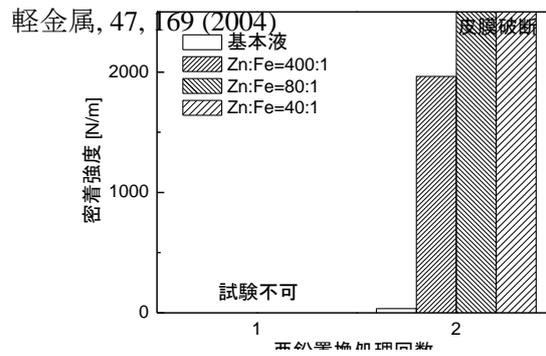


図3 2回亜鉛置換処理後の基板表面(二次電子像)

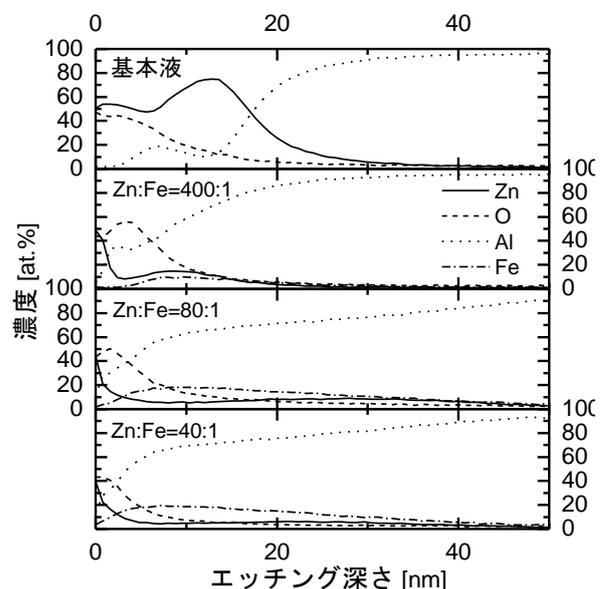


図 4 2 回亜鉛置換皮膜表面の深さ方向分析結果