

水系泳動電着と無電解めっきの二段階法による Ni-P/黒鉛複合めっきの作製

中野 賢三^{*1} 奥田 龍之介^{*1} 芦江 伸之^{*2} 山元 亮平^{*2} 松尾 知紘^{*2} 中野 寛文^{*2}

Synthesis of Ni-P / Graphite Composite Coatings by Two Step Method of Aqueous Electrophoretic Deposition and Electroless Plating

Kenzo Nakano, Ryunosuke Okuda, Nobuyuki Ashie, Ryohei Yamamoto, Tomohiro Matsuo and Hirofumi Nakano

水系泳動電着と無電解めっきを組み合わせた二段階法により黒鉛粒子複合 Ni-P めっきを作製した。第一段階で黒鉛粒子が基板上に堆積し、第二段階では Ni-P めっきが基板表面から黒鉛粒子間隙を埋めながら成長した。Ni-P/黒鉛複合めっきは黒鉛粒子がめっき膜内に取り込まれ、その一部が膜表面に多く露出した構造であり、黒鉛粒子含有率 25.4wt%，黒鉛面積率 41.0%であった。プレッシャークーカークッカー試験 240 時間後の電気抵抗は、Ni-P めっきで急増したのに対し Ni-P/黒鉛複合めっきではほとんど変化せず、高温高湿環境において高い安定性を示した。

1 はじめに

近年、カーボンニュートラル社会の実現に向けて再生可能エネルギーや水素エネルギーの利用が推進されており、エネルギー分野における電気接点部品の重要性は増している。本研究では、コストと高温高湿環境での耐食性を両立する電気接点用めっきとして、Ni-P/黒鉛複合めっき膜を検討した。この複合めっき構造の目的は、耐酸化性に優れる黒鉛粒子をめっき膜中に取り込み、多くの黒鉛粒子を部分的にめっき膜表面に露出させて、Ni-Pめっき膜の表面酸化による電気抵抗増加を抑制することである。本研究では、陽イオン界面活性剤を含む水系サスペンションの泳動電着と無電解めっきを組み合わせた二段階法により Ni-P/黒鉛複合めっき膜を作製するとともに、高温高湿環境における電気抵抗の安定性について調査した。

2 研究, 実験方法

純水に陽イオン界面活性剤 (BDTA) と黒鉛粒子 (平均粒径 $5\mu\text{m}$) を所定量投入して攪拌し、黒鉛サスペンションを調製した。第一段階の泳動電着では、SUS304 板を陽極、Ni めっき付き Cu 板を陰極として定電圧で電解した後、純水で洗浄した。第二段階の無電解めっきでは、無電解 Ni-P めっき浴に 30 分間浸漬した。得られた複合めっき膜表面の余分な堆積粒子は刷毛で除去した。高温高湿試験における電気抵抗の安定

性は、 150°C 、98%RH に 240 時間保持するプレッシャークーカークッカー試験 (PCT) 前後の電気抵抗値を比較して評価した。

3 結果と考察

泳動電着浴における黒鉛濃度、BDTA 濃度、電解時間、印加電圧をそれぞれ変え、黒鉛堆積量および電流値への影響を調査した。黒鉛濃度 40gdm^{-3} 、BDTA 濃度 1.0gdm^{-3} において、高い堆積量が得られた。また、黒鉛堆積量は電解時間とともに増加し、印加電圧 10～50V では黒鉛の脱落が少ない緻密な堆積膜が得られた。異なる印加電圧で得られた堆積膜の水洗後のレーザー顕微鏡像を図 1 に示す。印加電圧 10V、20V では、いずれも表面粗さ S_a は $1.5\mu\text{m}$ と平坦であり、以降は電圧増加に伴い S_a が増加する傾向を示した。また、印加電圧 100V 及び 200V では、発生した水素ガスの痕跡と思われる直径 $200\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ の複数のクレーターが観察され、大量の水素ガス発生による堆積膜上部の密着阻害の影響が窺える。

Ni-P/黒鉛複合めっき膜の断面及び表面の SEM 像を図 2 に示す。Ni-P/黒鉛複合めっき膜の厚みは $2\mu\text{m}$ 程度、表面 EDX 分析による Ni-P 合金中の P 濃度は 6.2wt% であった。この複合めっき膜は空隙のない緻密な構造であったことから、基板表面から無電解めっき反応が開始し、堆積した黒鉛粒子間隙を Ni-P 合金が埋めながら成長したと考えられる。Ni-P めっき膜表面には

^{*1} 機械電子研究所 ^{*2} 株式会社九州電化

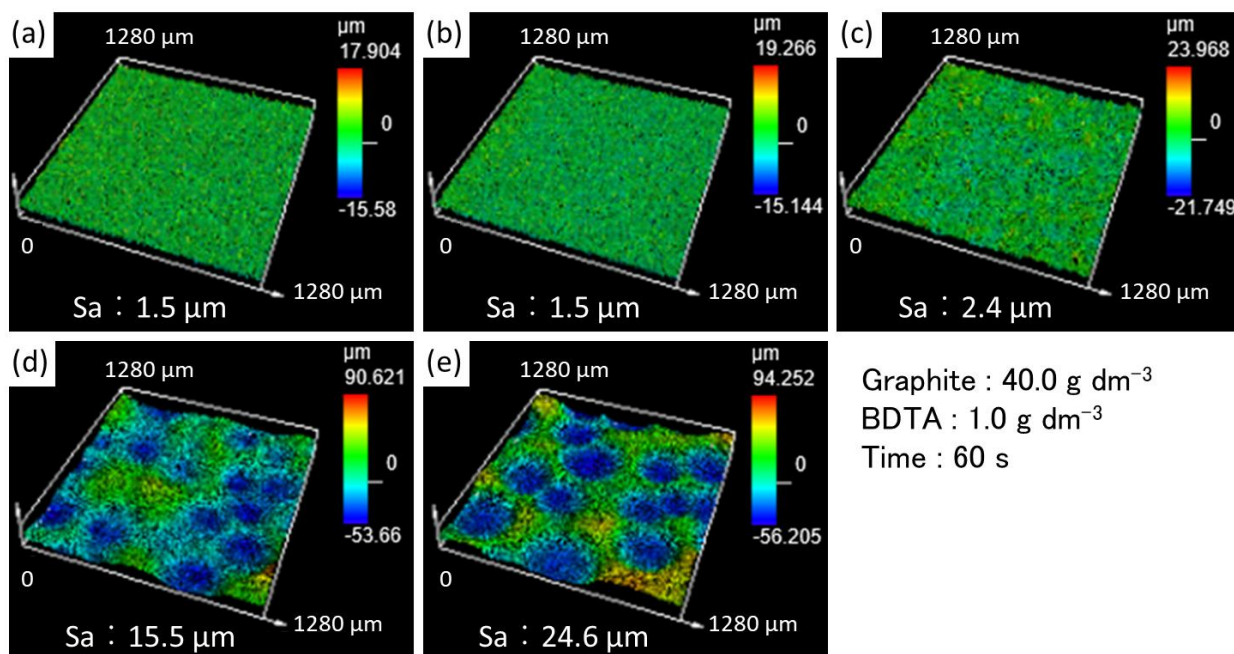


図1 泳動電着膜表面のレーザー顕微鏡像;印加電圧(a)10 V, (b)20 V, (c)50 V, (d)100 V, (e)200 V.

露出した黒鉛粒子が多数観察され、黒鉛含有率25.4wt%, 黒鉛面積率41.0%であり、黒鉛粒子がめっき膜内に取り込まれ、かつ、粒子が部分的に膜表面に多く露出した構造であることがわかった。高温高湿環境における電気抵抗の安定性について、無電解 Ni-P めっきにおける抵抗は PCT 前後で平均値が 0.041Ω から 2.61Ω へ急激に増加したのに対し、Ni-P/黒鉛複合めっきでは PCT 前後の平均値はそれぞれ 0.033Ω , 0.036Ω でほとんど変化しなかった。また、GD-OES および表面 EDX 分析の結果より、PCT により Ni-P めっき膜の表面酸化は進行したが、膜内部には酸化の兆候は観測されなかった。

4 まとめ

陽イオン界面活性剤を含む水系サスペンションの泳動電着と無電解めっきを組み合わせた二段階法による Ni-P/黒鉛複合めっき膜の作製を検討し、以下の結果を得た。

- (1) 泳動電着において、黒鉛堆積量と電流値は浴中の黒鉛粒子濃度、BDTA濃度、電解時間及び印加電圧の影響を受けた。浴中の黒鉛粒子濃度 40gdm^{-3} に対してBDTA濃度 1.0gdm^{-3} の場合、高い黒鉛堆積量が得られた。また、黒鉛堆積量は電解時間とともに増加し、印加電圧10V~50Vでは黒鉛の脱落が少ない緻密な堆積膜が得られた。

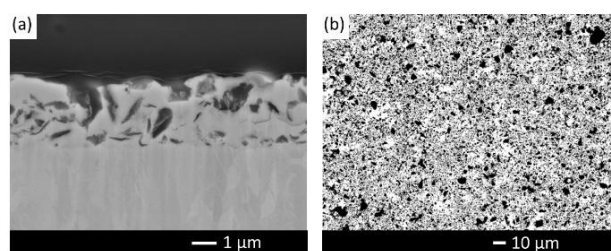


図2 Ni-P/黒鉛複合めっき膜における(a)断面および(b)表面のSEM像

- (2) Ni-P/黒鉛複合めっきでは黒鉛粒子がめっき膜内に取り込まれ、その一部が膜表面に多く露出した構造であり、黒鉛粒子含有率25.4wt%, 黒鉛面積率41.0%であった。
- (3) PCT240時間後の電気抵抗はNi-Pめっきで急激に増加したのに対し、Ni-P/黒鉛複合めっきではほとんど変化しなかった。また、GD-OESおよび表面EDX分析の結果、PCTによりNi-P/黒鉛複合めっき膜の表面酸化は進行したが、Ni-Pめっき膜内部に酸化の兆候は観測されなかった。

本研究により、二段階法で作製されたNi-P/黒鉛複合めっきには、高温高湿環境における電気抵抗の増加を抑制する効果があることが示された。

5 掲載論文

表面技術: Vol. 75, No. 7, pp. 334-338 (2024)