機能性薄膜の活用技術

―耐摩耗性複合めっきの研究―

機械金属部　斎藤　　均　　浅野　俊之

1．　緒　言

複合めっきは，金属と無機あるいは有機微粒子との組み合わせによる耐摩耗性，自己潤滑性，耐食性などの機能性向上を目的として，機械部品，　自動車部品に利用されつつある。しかしながら，めっき皮膜中の微粒子の共析の不均一化，マトリクス金属と分散微粒子との組み合わせ及び最適共析量と械的特性との関係など解決すべき問題点が多く残されている。

県内関係業界でも，耐摩耗性向上のために硬質クロムめっき，無電解（化学）ニッケルめっき，浸炭処理，窒化処理，熱処理などが用いられているが，　より一層の機能向上が求められている。

そこで，耐摩耗性向上のための複合めっきについて，分散剤微粒子の共析におけるめっき浴種の影響，分散剤微粒子の皮膜中への共析量と粒子濃度，耐摩耗性，皮膜内部応九硬度との関係について検討した。また，耐摩擦性向上のための含油マイクロカプセル複合皮膜を作成するために，マイクロカプセルの作成について検討したので，　これらの結果について報告する。

2．実験方法

2．　1　複合めっき条件と試験片の作成

めっき浴としてワット浴及び塩化物浴を使用した。なお，電気ニッケルーリン合金めっきはワット浴に亜燐酸5，10g／Lを加えて使用した。この浴に分散剤として2種類の炭化けい素（昭和電工（株）製高純度炭化けい素超微粉）DU－A－1（平均粒径0.43μm，比重3．2，　ＳｉＣ98．0%），DU－A－3（平均粒径4．35μm，SiC99．6%）を添加して使用した。

めっき槽は，角型塩ビ槽（400mL 120×120×50mm）を用い，　ヒーターにより加温し，スターラ一撹拌により懸濁液の安定を保った。試料はみがき鋼板（SPCC 50×100×1mm）を用い，めっき面はマスキングにより50×50mmとした。試料は水酸化ナトリウム溶液中で15秒間陰極電解脱脂を行い水洗した後，直ちにめっきした。めっきは，分散剤量を10，30，50g／Lと変化させると共に，共析時の電流密度を2，5A／dm2と変化させた。

2．　2　共析量の測定

試料と同じ大きさのチタン板を用い，複合めっきを行った後，　（1＋1）HNO3にて皮膜を剥離溶解し，孔径0．2μmのメンブランフィルター一で濾過し乾燥後秤量し重量法により共析量を求めた。

2．　3　溶液応力の測定

スパイラルめっき応力試験装置（（株）山本鍍金試験器製）によりめっきの内部応力を測定した。

2．　4　摩耗試験

平面摩耗試験機（スガ試験機（株）製NUS一ISO−1）を用い表の条件で試験を行った。研磨紙CC#320，荷重1.2kgf，磨耗速度40DS／minの条件で試験を行った。予備磨耗を50DS行った後

本試験を行い，試験前後の重量差から磨耗減量を算出した。

2．　5マイクロカプセルの作成

潤滑油を包含するマイクロカプセルは，界面重合法によりポリアミド（ナイロン）壁膜のものを作成した。作成方法は，界面活性剤を含む水中に油溶性モノマーを含む潤滑油を入れO／Wエマルションを作っておき，　これに水溶性モノマーを加えることによってO／Wの界面で重合反応が起こりカプセルができる。カプセルサイズはO／Wエマルションの液滴の大きさによって決まる。マイクロカプセル作成のフローチャートを図1に示す。油溶性モノマーとしてセバコイルクロリド，　テレフタロイルクロリドを用い，水溶性モノマーとしてヘキサエチレンジアミンを用いた。

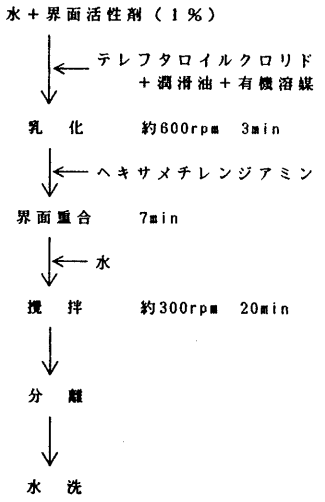

図1　マイクロカプセル作成のフローチャート

3．実験結果及び考察

3．　1　共析量に及ぼすめっき浴の種類．添加剤，粒子径の影響

本実験で使用したワット浴と塩化物浴において添加剤が同じ場合では，塩化物浴の方が共析量は多かった。また，　ワット浴に光沢剤を加えた場合と亜燐酸を加えた場合では，亜燐酸を添加したときの方が共析量はかなり高くなることがわかった。　（図2〜4）

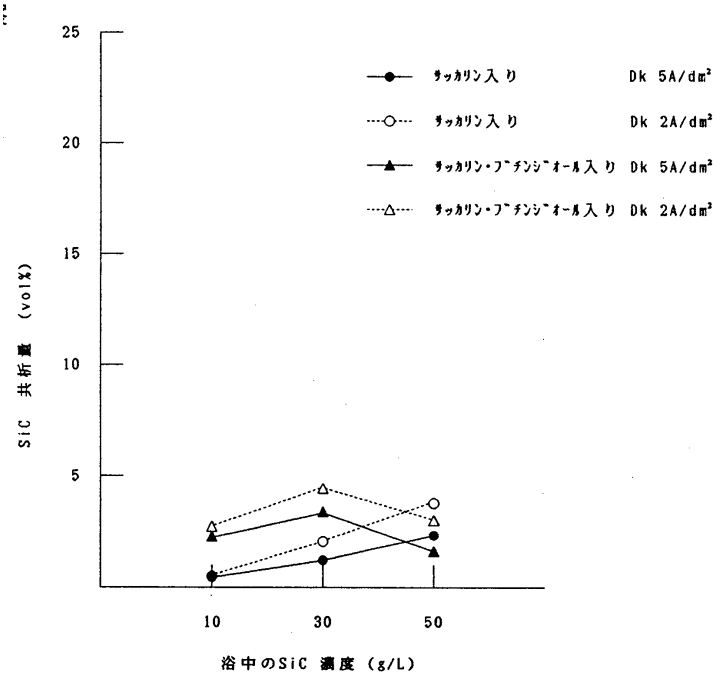

図2　めっき浴中のSiC濃縮と皮膜中の共析量（ワット浴，SiC　0.43μm）

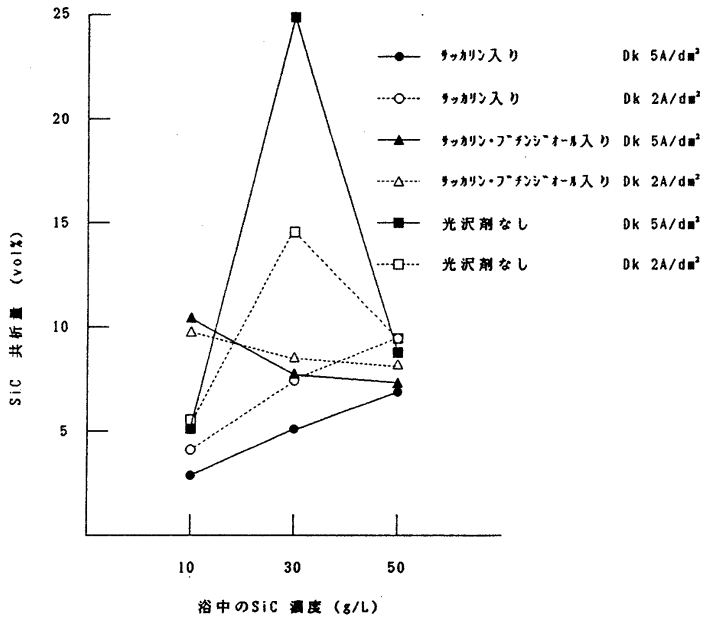

図3　めっき浴中のＳｉＣ濃縮と皮膜中の共析量（塩化物浴，SiC　0.43μm）

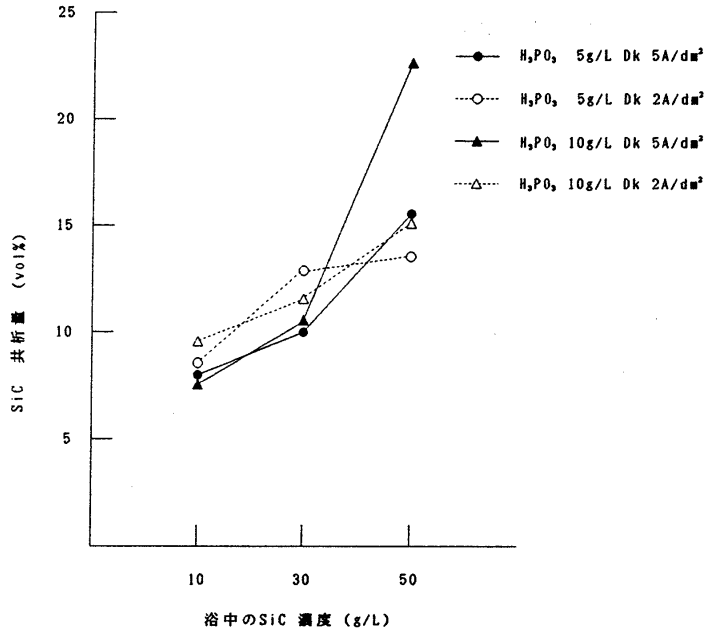

図4　めっき浴中のＳｉＣ濃縮と皮膜中の共析量（ワット浴，SiC　0.43μm）

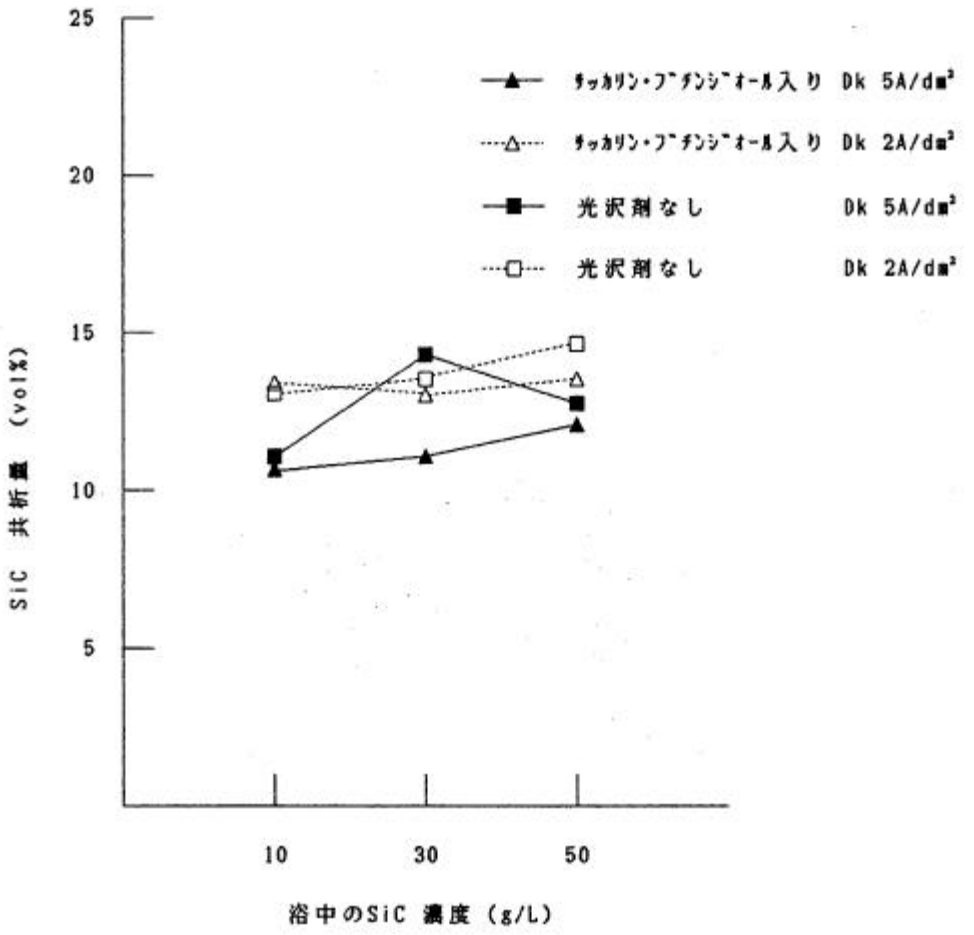

図5　めっき浴中のＳｉＣ濃度と皮膜中の共析量（ワット浴，SiC　4.35μm）

次に，共析量の低かった光沢剤を添加したワット浴に対し，粒子径の異なるSiCを共析させたところ，0．43μmの粒子では2～3vol%程度しか共析しなかったのに対し，4．35μmの粒子では10vol%以上の高い共析量を示した。　（図3，　5）これらのことから，粒子の共析にはめっき浴の種類，添加剤，粒子径が深く関与していることがわかる。これは浴中にある各種イオンや添加剤等によって，粒子表面あるいは陰極表面への吸着の程度に差があるためと考えられる。

3．2　摩耗試験とマイクロビッカース硬度

前報において，　ワット浴のみではSiC共析の効果がほとんど見られなかったため，添加剤を加えた場合について検討した。この場合にはSiC共析の効果が大きかった。これは添加剤が入ることによってマトリクスの硬度が上がったためと思われる。また，前報同様マトリクスをNi－P合金とすることによってもSiC共析の効果が大きい。また，　これらの硬度を測定してみると，摩耗減量がほぼ同じものでは，硬度の偏差があまりなかった。　（図6，　7）

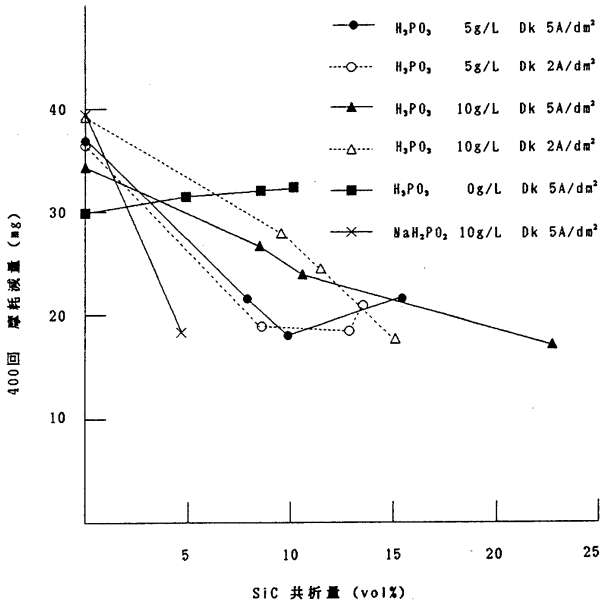

図6　ＳｉＣ共析量と磨耗減量（ワット浴，SiC　0.43μｍ）

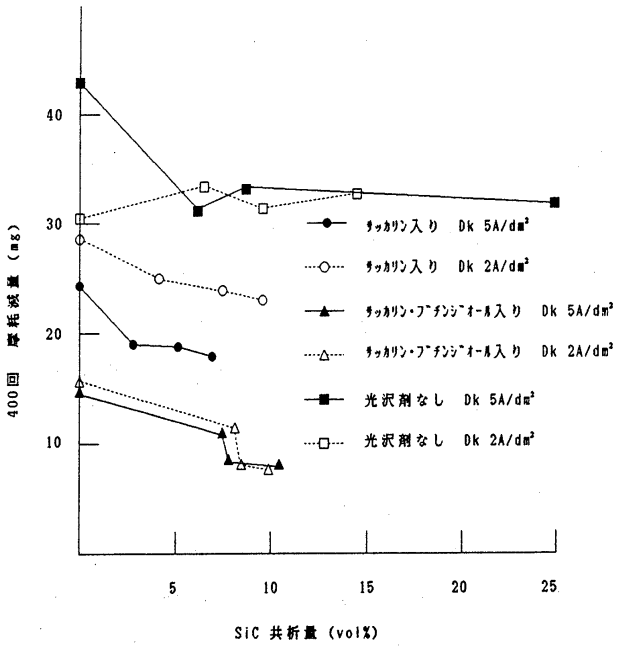

図7　ＳｉＣ共析量と磨耗減量（塩化物浴，SiC　0.43μｍ）

3．　3　めっき浴の応力と摩耗試験結果

それぞれのめっき浴の応力を応力試験装置で測定したところ，亜燐酸，次亜燐酸を添加しためっきの初期段階では内部応力ー膜厚曲線の立ち上がりが大きく，測定終了時（膜厚25μm）ではスパイラル径が大きくなり，　また皮膜にクラックが入ることがあり高い引っ張り応力を有していることが推定できるが，　クラックが入ってしまうため測定値の信頼性に欠け，前項の摩耗試験結果との相関関係はつかめなかった。

3．　4　マイクロカプセル作成で使用する界面活性剤のめっきに与える影響

マイクロカプセル作成で使用する界面活性剤はカプセルスラリー中に残存するため，界面活性剤がめっきに与える影響について調べた。アニオン系1種類，　ノニオン系14種類，　カチオン系9種類の計24種類について，ニッケルめっき浴（ワット浴）を用い界面活性剤濃度10，50，100，200PPm，電流密度2，5A／dm^2について検討したところ，50ppm以下であればほとんど問題のないことがわかった。また，100PPm以上では特に高電流密度においてザラツキ，曇り，　コゲ，密着不良が生じ易く，ノニオン系よりカチオン系において顕著であった。この結果から，めっきに悪影響のない界面活性剤（ノニオン系6種類，　カチオン系3種類）を用いて，以後のカプセル化の検討を行うこととした。

3．　5　マイクロカプセル作成における界面活性剤とカプセルの性状

界面重合法によるマイクロカプセル作成のときの油溶性モノマーとしてセバコイルクロリドを用いたときとテレフタロイルクロリドを用いた場合とでは，再現性・安定性の点で後者の方が優れるため，以後これを用いることとした。

界面活性剤の濃度と乳化の撹枠回転数を一定にし，図1に示した方法によりカプセルを作成した。カプセルの色は白色から淡黄色であるが，　カプセルを顕微鏡で観察すると使用した界面活性剤により外観．粒径にかなり違いが認められた。カプセル表面は平滑な球形をしたものと表面がざらついたり突起があったりするものとがあり，　また粒子径は数μm前後のものから100μm以上のものまであり粒子径が揃っているものとそうでないものとがあった。（写真1，2）

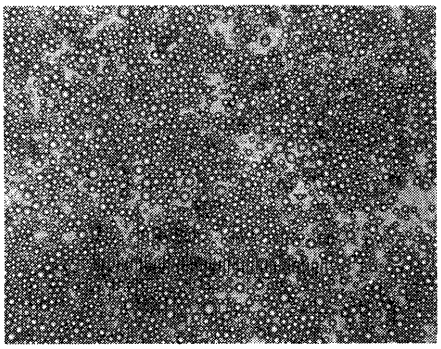

写真1　良好なマイクロカプセル ├──┤ 50μm

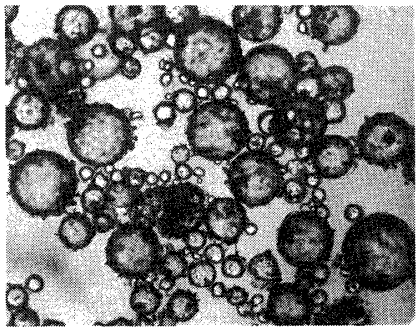

写真2　粒子径の大きい例 ├──┤ 100μm

3．　6　マイクロカプセルの安定性

複合めっきで使用するため，温水中，めっき液中での安定性及び保存性について検討した。

温水中での安定性は，マイクロカプセルスラリーを50℃及び90℃に加温した後，顕微鏡で観察した。50℃ではあまり問題ないが，90℃では表面がざらついたり突起があったりするものにカプセルの割れなどが認められた。

めっき液中での安定性は，　ワット浴に入れ90℃で30分間保持したものについて観察した。めっき液中ではカプセルの割れ及び凝集が，特にカプセル径の大きいもの表面がざらついているものに多く認められた。これは，塩濃度が大きいため凝集し易くまた割れ易いものと考えられる。
保存性については冷蔵庫にて4カ月間保存したものについて観察したが，特に大きな変化は認められなかった。

今回の実験から，　ノニオン系2種類とカチオン系1種類の界面活性剤がマイクロカプセルの作成，めっき液への影響などの点で優れていることがわかった。さらに，安定したマイクロカプセルを作成するための条件を得ることができた。

4．結　言

耐摩耗性向上のための複合めっきについて，分散剤微粒子の共析におけるめっき浴の皮膜応力の影響，分散剤微粒子の皮膜中への共析量と粒子濃度，耐摩耗性，硬度との関係について検討した結果次のことがわかった。

1)　粒子の共析には，めっき浴の種類，添加剤，粒子径が大きく影響する。

2)　添加剤を加えたワット浴では，　SiCを共析させることにより耐摩耗性が向上する。

3)　Ni一P合金めっきでは，　SiCを共析させることにより耐摩耗性が著しく向上する。

4)　めっき液中に持ち込ま・れる界面活性剤は，その濃度が50PPm以下であれば外観的な影響はほとんど認められない。　　、，

5)　めっき液中では，マイクロカプセルの凝集や割れが生じ易い。しかし，界面活性剤を適切に選択することにより，安定性に優れるマイクロカプセルが作成できる。

参考文献

1)　T. W. Tomaszewski；Trans. Inst. Metal Finising 54, 45（1976）

2)　A. M. J. KariaPPer and J. Foster；Trans. Inst. Metal Finisin952, 87（1974）

3)　J. Sadowska－Mazur, M. E. Warwick and r. Walker；Trans. Inst. Metal Finising 64, 142（1986）

4)　近藤　朝士：マイクロカプセル　（1970）　日刊工業新聞社

5)　近藤　保，小右　真純：マイクロカプセル　（1987）　三共出版