

# 機能性薄膜の活用技術

## —耐摩耗性複合めっきの研究—

斎藤 均<sup>\*</sup> 浅野 俊之<sup>\*</sup>

### 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機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・窒化処理、熱処理などの表面処理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の種類の影響、分散剤微粒子の皮膜中への共析量と粒子径、粒子濃度、耐摩耗性、および熱処理による耐摩耗性への影響について検討した。また、耐摩耗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際の分散系の安定性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-リン合金めっきはワット浴に亜りん酸 5, 10g/L あるいは次亜りん酸ナトリウム 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（掬製高純度炭化けい素超微粉）DU-A-1（平均粒径 0.43 μm, 比重 3.2, SiC98.0%）, DU-A-3（平均粒径 4.35 μm, 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 皿）を用い、ヒーターにより加温し、スターラー攪拌により懸濁液の安定を保った試料は軟鋼板（SPCC 50×100×1mm）を用い、めっき面はマスクングにより 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/dm<sup>2</sup> 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、上記の方法により複合めっきを行った後、HNO<sub>3</sub>（1+1）にて皮膜を剥離溶解し、孔径 0.2 μm のメンブランフィルターで濾過し乾燥後秤量し、重量法により共析量を求め、体積百分率で表した。

#### 2.3 磨耗試験

---

<sup>\*</sup> 機械金属部

平面磨耗試験機（スガ試験機（株）製 NUS - ISO - 3）を用い、試験荷重 11.77N、磨耗速度 40DS / min、磨耗回数 200DS × 2 回、研磨紙（BUEHLER 社製）CC # 320 の条件で試験を行った。試験は面調整のため、50DS（D ouble Stroke）の予備磨耗を行ったのち本試験を行い、試験前後の重量差から磨耗減量を算出し、100DS 当たりの磨耗減量で表した。

### 2.4 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、油溶性モノマーとして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メチレンジアミンを用いた界面重合法により、ポリアミド（ナイロン）壁膜のものを作成した。

## 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

前報に引き続き、平均粒子径が異なる場合の共析量について検討した。ワット浴の場合、 $0.43\mu\text{SiC}$  では、光沢剤無添加のとき 7~10%、添加したとき 2~4%と無添加の時の方が共析量は多かったが、 $4.35\mu\text{SiC}$  では、無添加のときが 11~14%、添加したときが 11~14%とほぼ同じ共析量であった。（図 1）

また、塩化物浴の場合、 $0.43\mu\text{SiC}$  では、光沢剤無添加のとき 6~25%、添加したとき 7~11%とワット浴と同様に無添加の時の方が共析量は多くなっている。しかし、共析量はワット浴に比べると多い。 $4.35\mu\text{SiC}$  では、無添加のとき 10~15%、添加したとき 13~16%と添加したとき若干高くなる傾向にあるが、粒子径・光沢剤による差はワット浴に比べると小さい。（図 2）

また、ワット浴に次亜リン酸ナトリウムを加えた Ni - P 浴では、 $0.43\mu\text{SiC}$  の時が 5~6%に対し、 $4.35\mu\text{SiC}$  では 13~31%であった。（図 3）

粒子径が大きくなると共析量が増加するのは、スターラー回転数がほぼ同じであったことから、大きい粒子の方が沈降速度が早いいため、試験片表面に付着し易い状況となり共析量が増加しているものと思われ、攪拌による影響が大きいと考えられる。また、浴の種類による差は、浴中の各種イオン濃

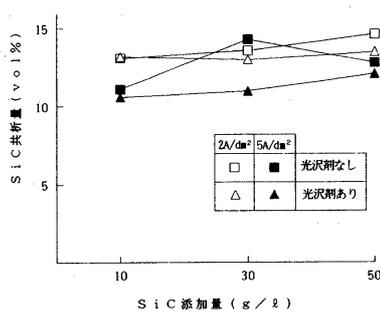


図1 SiC 添加量と共析量  
(ワット浴  $4.35\mu\text{SiC}$ )

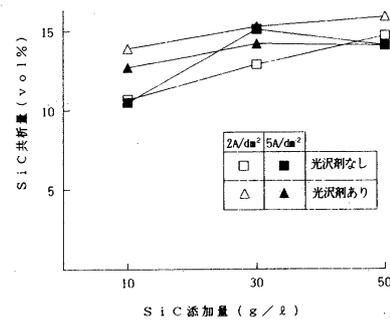


図2 SiC 添加量と共析量  
(塩化物浴  $4.35\mu\text{SiC}$ )

度や添加剤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を生じたためと考えられる。

また、電流密度による差は、 $2A/dm^2$ と $5A/dm^2$ では $2A/dm^2$ の方がいくらか共析量が大きい傾向を示したが、これは単位時間あたりの試験片上への粒子の到達数が一定であるとする、一般に成膜速度の遅い方（電流密度の小さい方）が共析量は大きくなるためと考えられる。

### 3.2 磨耗試験結果および熱処理の影響

耐磨耗性について平面磨耗試験機により検討した。ワット浴では、光沢剤がない場合、粒子径による違いは著しく、 $4.35\mu mSiC$ の方が耐磨耗性は良好であった。またこれは熱処理を行っても変化しなかった。（図4）しかし、光沢剤を添加した場合には粒子径の違いによる差は小さくなった。これを熱処理すると、 $0.43\mu mSiC$ の方は光沢剤無添加時に近いものとなるが、 $4.35\mu mSiC$ では光沢剤無添加時の耐磨耗性までは低下しない。（図5）このことは塩化物浴の場合でも、光沢剤無添加の場合（図6）光沢剤添加の場合（図7）ともに、ワット浴の場合と同様の結果が得られている。この原因として、1つは光沢剤添加による皮膜硬度が熱処理によって

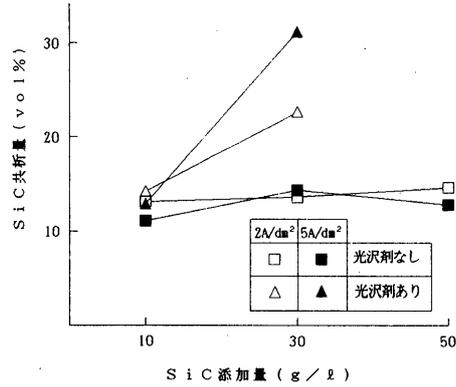


図3 SiC添加量と共析量 (Ni-P浴 $4.35\mu mSiC$ )

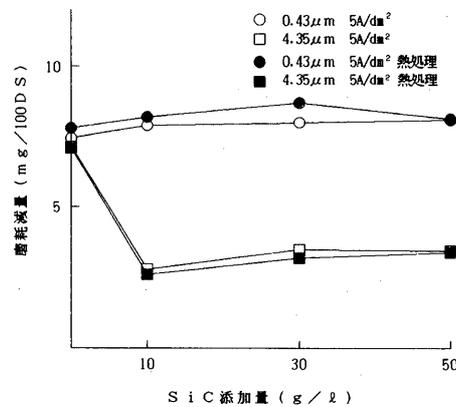


図4 SiC添加量、粒子径と磨耗減量 (ワット浴光沢剤なし)

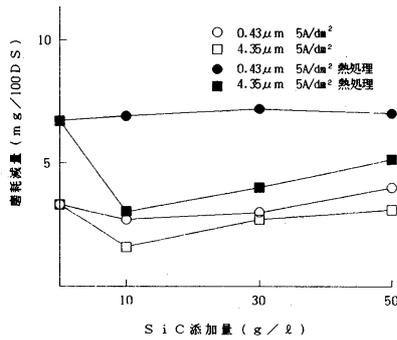


図5 SiC添加量、粒子径と磨耗減量 (ワット浴光沢剤添加)

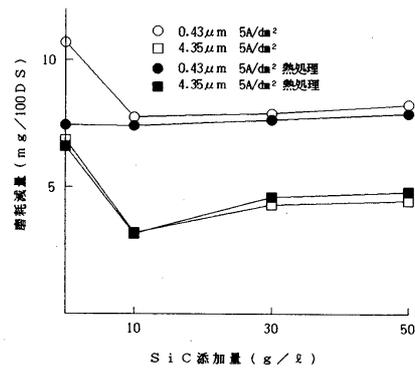


図6 SiC添加量、粒子径と磨耗減量 (塩化物浴光沢剤なし)

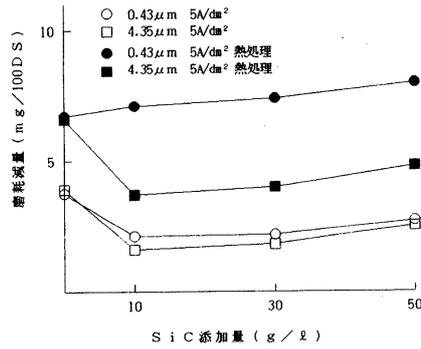


図7 SiC添加量, 粒子径と磨耗減量 (塩化物浴光沢剤添加)

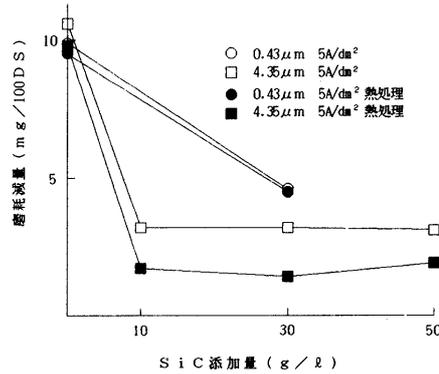


図8 SiC添加量, 粒子径と磨耗減量 (Ni-P浴)

軟化したこと, もう1つは本実験で行った磨耗条件では研磨紙の粒度(#320)に比べ0.43 μm SiCが小さすぎることが影響していると考えられる。

これらの結果から, 光沢剤添加浴では析出のままの耐磨耗性は向上するが, 耐熱性は劣る。

一方, Ni-P浴については, 今回のめっき条件では, 共析させないときの析出膜は内部応力が高く, もろい皮膜であるため, 磨耗試験結果は他のものとあまり変わらなかったが, SiCを共析させることによって耐磨耗性は著しく向上した。特に4.35 μm SiCでは顕著である。このときの共析量は13%以上あり, 共析量が違って磨耗試験結果に差がみられなかった。

熱処理の効果は, 0.43 μm SiCではほとんど影響しないが, 4.35 μm SiCでは更に耐磨耗性が向上した。(図8)これは, 熱処理によってNi-PがNi<sub>3</sub>Pに結晶化したためと考えられる。しかし, 0.43 μm SiCの時には熱処理による効果がほとんど見られないことから, 皮膜の高い内部応力や皮膜のもろさがそのまま試験結果に表れているように思える。また, 粒子共析により内部応力の一部が緩和されているように考えられ, その程度は粒子径によって異なるようである。

亜リン酸を添加したNi-Pめっきについても検討したが, 次亜リン酸ナトリウム添加浴と同様に熱処理による効果がみられた。しかし, 析出速度が遅いという問題がある。

図9にSiC/Ni-Pめっきの磨耗試験結果を示す。磨耗特性は表面から内部までほぼ一定であった。また, 図10にめっき浴種と耐磨耗性について示した。

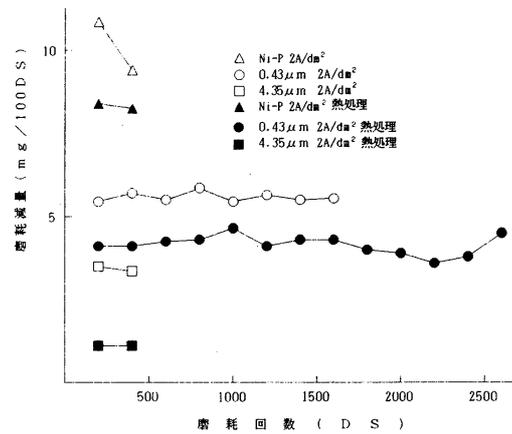


図9 Ni-P/SiC複合めっきの磨耗試験結果 (SiC 30 g/l)

### 3.3 マイクロカプセル分散系の安定性について

無電解ニッケルめっき液中におけるカプセルの安定性について、ノニオン系界面活性剤を使用して作成したカプセルについて検討した。めっき液中（りんご酸浴）に一定量のカプセルと界面活性剤を添加し、これを90℃以上に加温した後、顕微鏡により観察した。

異種の界面活性剤を用いて分散させた場合は、70℃前後ですでに比較的凝集を生じ易く、界面活性剤を添加しない場合も凝集を生じ易かった。また、分散性の良いものでも90℃になるとカプセルの潰れが見られ油滴化がみられた。同種の界面活性剤を用いて分散させた場合は、分散性は比較的良いが、カプセルの凝集や油滴化が一部に見られた。異種界面活性剤の中でも油滴化を起こさず、凝集の程度も小さいものがあった。

前報のワット浴に比べると、無電解めっき浴では分散系の安定性を良好に保つことは大変である。次亜リン酸塩を還元剤とする無電解ニッケルめっきではめっき中の温度が高いためカプセルが潰れ易いものと思われる。カプセルの凝集は界面活性剤の選定の他に、当電点がpHにより変化するため2}実験に使用しためっき液のPHが関係しているものと思われる。今後、低温浴の使用や、めっき液のpHについても検討する必要がある。

## 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種の影響、分散剤微粒子の皮膜中への共析量と粒子径、粒子濃度、耐摩耗性、および熱処理による耐摩耗性への影響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。しかし、熱処理により耐摩耗性は低下してしまう。
- (3) Ni-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。また、熱処理を行うことにより耐摩耗性はさらに向上する。
- (4) 磨耗試験結果では、0.43μSiCよりも4.35μSiCの方が耐摩耗性は良好であった。
- (5) 無電解めっき液中では、マイクロカプセルの凝集や潰れが生じ易い。しかし、界面活性剤を適切に選択することにより、比較的良好的な安定性が得られる。

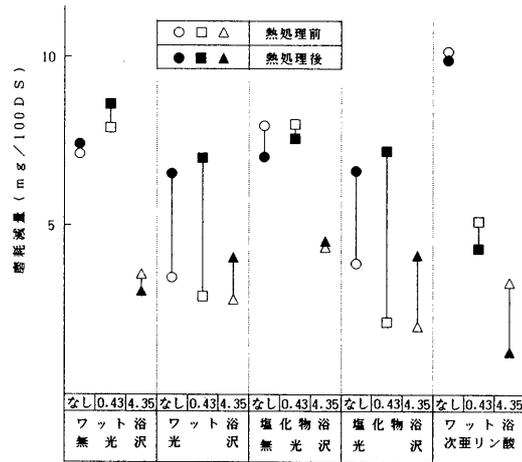


図10 各種めっき浴におけるSiC複合めっきの耐摩耗特性

参考文献

- 1) E. Broszet ; Thin Solid Films 95 , 133 ( 1982 )
- 2) 北原文雄 , 玉井康勝 , 早野茂夫 , 原一郎 ; 界面活性剤 1 190 ( 講談社 1988 )