

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、ある物質と他の物質との複合化による材料開発の考え方が表面処理技術に取り入れられたものと考えられ、金属と無機あるいは有機微粒子との組合せによる耐摩耗性、自己潤滑性、耐食性などの機能性向上を中心に研究されてきており、最近機械部品、自動車部品等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が不均一になり易いとか、マトリクス金属と分散微粒子との組合せと最適共析量など解決すべき点が多い。

県内の関係業界でも、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、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、微粒子の共析時における界面活性剤の影響、分散剤微粒子濃度と共析量との関係、皮膜中への共析量と耐摩耗性の関係などの基礎的な事項について検討したので報告する。

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（表1）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次亜リン酸ナトリウム10g/Lを加えて使用した。この浴に分散剤として炭化けい素（平均粒径0.43ミクロン、昭和電工（株）製高純度炭化けい素超微粉（DU-A-1）比重3.2 SiC98.0%）及びアルミナ（平均粒径1.0ミクロン BUEHLER社製 MICRO POLISH 研磨材）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、スターラー攪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いしたのち、ただちにめっきした。めっきは、分散剤量を5、10、20、30、50g/Lと変化させると共に、共析時の電流密度を2、5、10A/dm²と変化させた。また、皮膜厚さ方向の共析量を検討するために膜厚が10、15、20ミクロンとなるように試験片を作成した。

表1 ワット浴組成

硫酸ニッケル	240g/L
塩化ニッケル	45g/L
ほう酸	30g/L
pH	4.0
温度	50±1℃

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硝酸(1+1)にて皮膜を溶解し、0.2ミクロンメンブランフィルターでろ過し乾燥後秤量し重量法により共析量を求めた。

2.3 摩耗試験

往復運動平面摩耗試験機(スガ試験機製 NUS-ISO-1)を用い、表2の条件で試験を行った。試験は面調整のため、予備摩耗を50DS行った後本試験を行い、試験前後の重量差から100DS当りの摩耗損量で表した。また、皮膜硬度をマイクロビッカース硬度計により荷重50g、保持時間30秒で皮膜硬度を測定した。

表2 摩耗試験条件

試験荷重	1.2kgf
摩耗速度	40DS/min
摩耗回数	100or200DS
研磨紙	CC#320

2.4 共析状態の観察

SEM(明石製作所製)及びEPMA(日本電子製)により、複合めっき表面及び断面の共析状態を観察した。

3. 結果及び考察

3.1 界面活性剤のめっきに対する影響

微粒子を電析により共析させる場合、微粒子の表面電位が大きく関係すると考えられる。すなわち粒子が負に帯電している場合には共析しにくく、正に帯電している場合には共析し易いと考えられる。このため、カチオン系界面活性剤の添加が、共析量にどのように影響するかについて検討した。まず、使用する界面活性剤がめっきに与える影響について、ワット浴に各種の界面活性剤を添加して析出状態を観察した。使用した界面活性剤を表3に示す。

表3 界面活性剤

カチオン系	エソカードC-12	EO付加型アンモニウムクロライド
〃	エソカードC-25	〃
〃	アーマックC	アミン酢酸塩
〃	アーマックHT-F	〃
〃	アーマックT-50	〃
ノニオン系	NS-210	ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル
〃	NS-230	〃

これらの界面活性剤を5,10,25,50mg/L添加し、電流密度を1,3,5,10A/dm²でめっきを行ったときの外観の状態を表4に示す。カチオン系界面活性剤の中で、エソカート系は特にC-25の外観が黒っぽくなり、低電流密度側で顕著であった。アーマック系では影響を認めなかったが、50mg/Lでめっき

液に浮遊物を生じた。また、全体的に25mg/L以上の濃度ではAir攪拌のため泡立ちを生じた。ノニオン系界面活性剤の場合は影響を認めなかった。このことから、以後の複合めっきの検討においては、エソカートC-12, アーマックCのカチオン系及びNS-210のノニオン系界面活性剤を用いることとした。

3.2 界面活性剤の複合めっきに対する影響

カチオン系界面活性剤エソカートC及びアーマックCを添加した複合めっきの場合は、添加しないものと比較して、共析量はほとんど変化しない。このことは、分散剤微粒子にすでに別のカチオン（例えばニッケルイオンなど）が吸着しているため、界面活性剤の効果は共析にあまり関係しなくなるのではないと思われる。一方、アニオン系界面活性剤（ラウリル硫酸ナトリウム）やノニオン系界面活性剤を添加した場合には、共析量の低下をきたす（図1）。これは、これらの添加により粒子へのカチオンの吸着が減少するためと考えられる。今回の実験では、カチオン系界面活性剤を添加しても共析量に差はなかったが、界面活性剤の効果は、分散剤粒子の種類、形態によっても異なると考えられ、また微粒子の分散状態を安定に保つことが必要であり、このため界面活性剤などの添加剤について検討する必要があると思う。

3.3 Ni-SiC複合めっきの共析量

試料を垂直にして複合めっきを行った場合、共析微粒子の脱落によると思われるピットが発生した。試料を鉛直方向に対して約8度傾けた場合にはピットの発生はなかった。試料が垂直の場合は、微粒子がめっき皮膜中に取り込まれる前に粒子の沈降により表面から粒子が脱落してしまいピットの発生につながり、試料を傾けた場合は粒子がある程度保持されるためピットが発生しにくいものと考えられる。試料が垂直の場合の共析量は約5.4%で一定であるが、試料を傾けたときの共析量は低電流密度側で多く、高電流密度側で少なくなっている。このことは、微粒子の陰極面上への衝突回数を一定と考えれば、マトリクス金属の析出速度の遅い方（低電流密度側）が皮膜中に取り込まれる量が多くなるためと考えられる。

表4 界面活性剤のめっきに与える影響

界面活性剤		電流密度A/dm ²				備考	
種類及び添加量(mg/L)		1	3	5	10		
カチオン系	エソカートC-12	5	○	○	○	○	泡立ち多い
		10	○	○	○	○	
		25	△	○	○	○	
		50	△	○	○	○	
カチオン系	エソカートC-25	5	×	△	○	○	全体的に外観が黒っぽくなる
		10	×	△	○	○	
		25	×	△	○	○	
		50	×	×	△	○	
ノニオン系	アーマックC	5	○	○	○	○	泡立ち多い 浮遊物生ず
		10	○	○	○	○	
		25	○	○	○	○	
		50	○	○	○	○	
ノニオン系	アーマックHT-F	5	○	○	○	○	浮遊物生ず 泡立ちなし
		10	○	○	○	○	
		25	○	○	○	○	
		50	△	○	○	○	
ノニオン系	アーマックT-50	5	○	○	○	○	浮遊物生ず 泡立ちなし
		10	○	○	○	○	
		25	○	○	○	○	
		50	○	○	○	○	
ノニオン系	NS-210	5	○	○	○	○	
		10	○	○	○	○	
		25	○	○	○	○	
		50	○	○	○	○	
ノニオン系	NS-230	5	△	○	○	○	
		10	○	○	○	○	
		25	○	○	○	○	
		50	○	○	○	○	

○：変化なし △：黒ずんだ析出 ×：黒い析出

複合めっき皮膜の厚さ方向の共析量の変化を知るため、チタン板に析出させた皮膜厚さ 10, 15, 20 ミクロンの複合めっき皮膜を硝酸で溶解し、重量法により共析量を測定した。分散剤(炭素けい素)添加量は 10, 20, 30, 50g/L と変化させた。

全体的には皮膜が厚くなるにつれて共析量も増加する傾向にあり、特に分散剤濃度が低いときの低電流密度側と分散剤濃度が高いときの高電流密度側で共析量が増加する傾向がある。今回は重量法によって共析量を測定したため膜厚 10 ミクロン以上について測定したが、膜厚 15 ミクロン以上では共析量はほぼ安定している。EPMA による観察では、膜厚 10 ミクロン以下であっても厚さ方向に対する共析量の差は少ない(図2~4)

分散剤濃度と共析量の関係は、分散剤濃度が大きくなるにつれて共析量も増大する。分散剤濃度が 30g/L 以上では共析量の変化は少ないが、分散剤濃度の高い方が共析量に対する電流密度の影響を受けにくい。また、膜厚の厚い方が共析量のばらつきが小さくなっている。この原因としては微粒子の分散状態が安定であり共析機構が安定していることと、共析量測定における秤量誤差が小さくなることが考えられる(図5)。

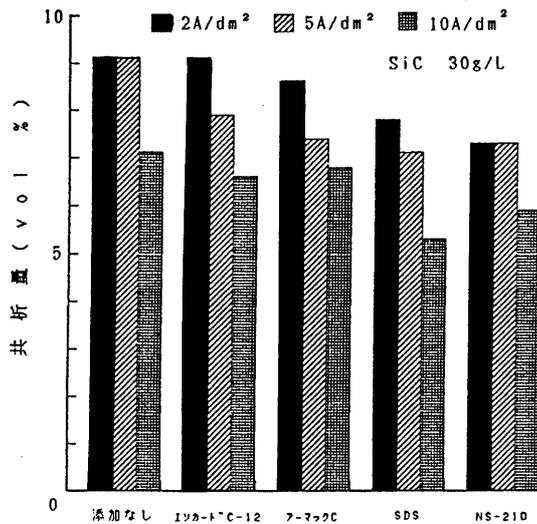


図1 界面活性剤の添加と共析量

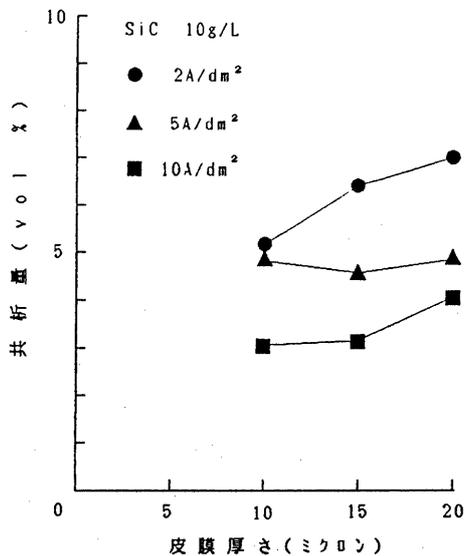


図2 皮膜厚さ方向の共析量

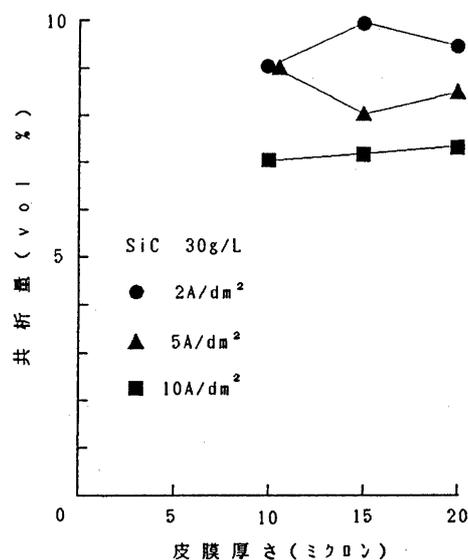


図3 皮膜厚さ方向の共析量

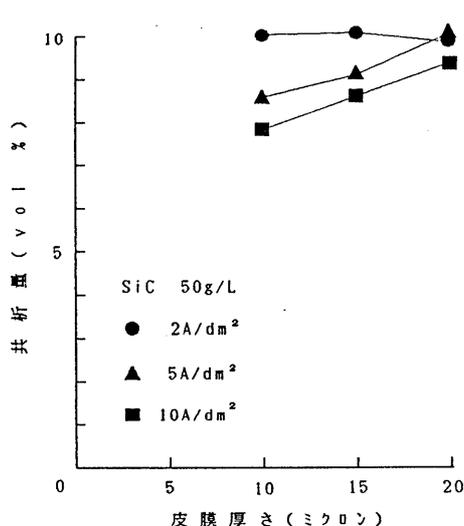


図4 皮膜厚さ方向の共析量

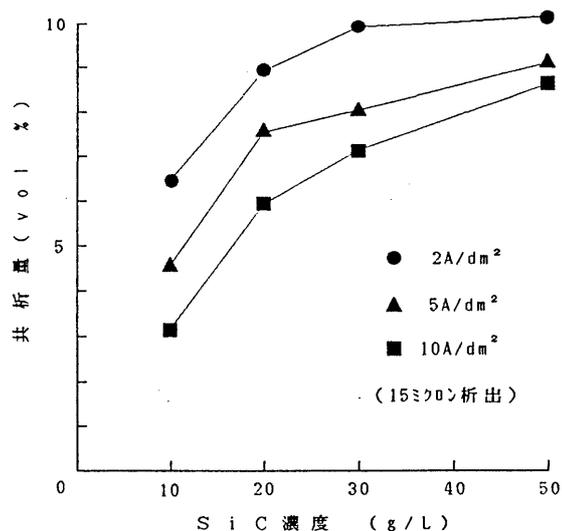


図5 SiC濃度と共析量

分散剤が少ないときの共析状態を顕微鏡で観察すると、比較的大きい粒子（二次粒子と思われる）での共析が目立つ。これは分散剤をある程度の量添加することにより、懸濁液の分散状態が安定し、二次粒子の生成や共析を押さえることができるものと思われる。

3.4 摩耗試験結果

摩耗試験片は、分散剤添加量 5, 10, 20, 30, 50g/L, 電流密度 1, 3, 5, 10A/dm² について、それぞれが 20 ミクロンとなるように複合めっきしたものをを用いた。SiC 濃度、電流密度、摩耗減量の関係を図 6,7 に示す。電流密度 1A/dm² で共析させた場合の摩耗減量がいくらか少ない結果が得られたが、その他については SiC が共析しているにもかかわらず耐摩耗性に大きな変化は見られない。これはワット浴からのニッケルマトリックスが軟らかく、共析した SiC の平均粒径が 0.43 ミクロンと小さいのに対し、摩耗試験の研磨紙が CC # 320 であり砥粒の平均粒径が 4.6 ミクロンであるため、SiC の共析にもかかわらずマトリックス金属と共に削り取られる摩耗形態であったと考えられる。共析皮膜の硬度は共析量の増加とともに H_{HV}305 から 532 まで増加していた。

これらのことから、耐摩耗性の向上には高硬度微粒子の共析だけでなく、光沢剤の添加や金属塩の選択などにより硬度を上げるなどマトリックス金属の耐摩耗性をも考慮する必要があると考えられる。

3.5 アルミナ複合めっきの共析量と耐摩耗性

SiC の代わりに、アルミナ研磨材（平均粒径 1.0 ミクロン）を用いて複合めっきを行った。共析量は SiC を用いた場合に比べ全体的に少なく、4%前後のものが多かった（図 8）。

摩耗試験結果では、Ni - SiC 複合めっきよりも摩耗減量が若干多く、約 9mg/100DS を示した（図 9）。この原因は、SEM 観察から粒子が凝集した粗大粒子（5~15 ミクロン）の形で析出していたため、

複合皮膜の強化としては働かず、むしろ皮膜をもろくさせたり、摩耗試験においては研磨材として働くためと考えられる。そのため、共析量の増加にともなって摩耗減量が増加する傾向を示していると思われる。したがって、分散剤の二次粒子生成を抑えること、また二次粒子での析出を抑えることが必要であり、そのためには、懸濁液の安定化を図る必要がある。

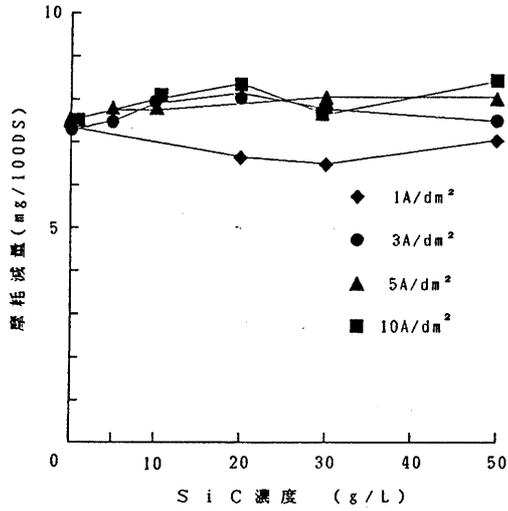


図6 SiC濃度と摩耗減量

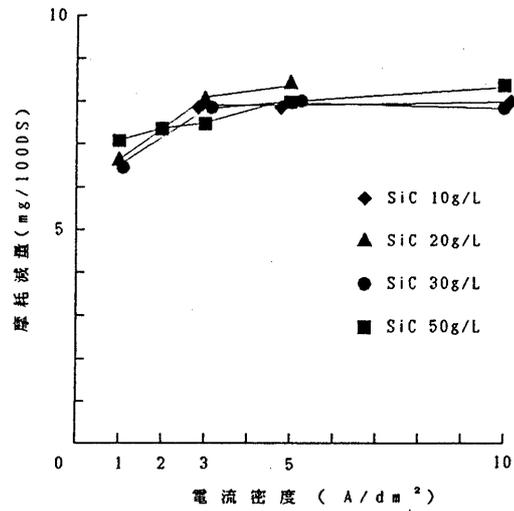


図7 電流密度と摩耗減量

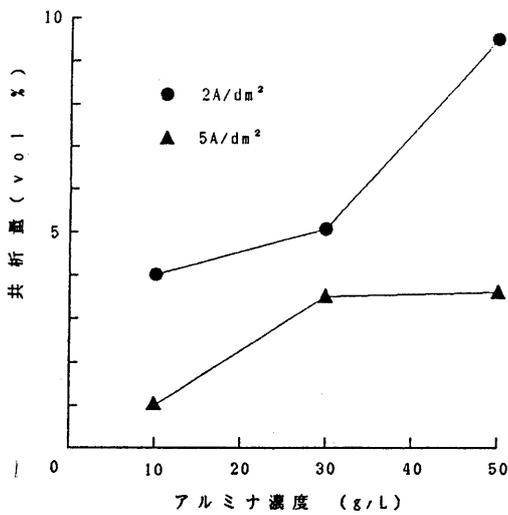


図8 アルミナ濃度と共析量

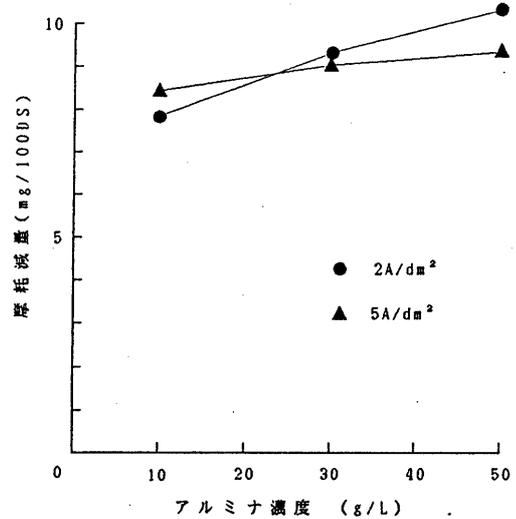


図9 アルミナ濃度と摩耗減量

3.6 Ni-P-SiC 複合めっきの耐摩耗性と共析量

Ni - SiC 複合めっきでは期待した耐摩耗性が得られなかったため、マトリックス金属がある程度の硬度を持っている場合について、電気Ni - P 合金めっきで検討した。

分散剤量を 30g/L とし、電流密度を変化させて試験片を作成した。分散剤を添加しない Ni - P 皮膜は非常にもろく、摩耗減量はニッケルの 8mg/100DS よりも多い 10mg/100DS を示した。SiC を 30g/L 添加した場合は、摩耗減量で 50~60% 減少し、耐摩耗性が向上した。さらに、同一試験箇所を 200DS ずつ摩耗試験を繰り返したところ、素地表面に達するまで摩耗減量に差異はなかった (図 10)。

なお、Ni - P の硬度は $H_{w}500$ 、Ni - P - SiC の硬度は $H_{w}550 \sim 600$ であった。リンの含有量は分析していないが、この結果から単にマトリックスの硬度を上げただけでは耐摩耗性の良好な結果は得られず、複合化させたときに共析粒子により複合皮膜としての強度を向上させることが重要であることがわかる。

Ni - P - SiC 複合めっきの共析量は、電流密度が 2.5, 10A/dm² のときそれぞれ 5.7, 4.8, 8.1vol% であり、今までの低電流密度の方が共析量が多いとは逆に、電流密度 10A/dm² の方が共析量が多いという結果が得られた。この

原因については今後検討して行きたいと考えている。この Ni - P - SiC 合金皮膜は非常にもろく、顕微鏡で観察すると多くのクラックを生じていたが、SiC の共析とともにこのクラックが減少した。これは SiC の共析により Ni - P 皮膜の内部応力が緩和され、皮膜が強化されていると考えられる。

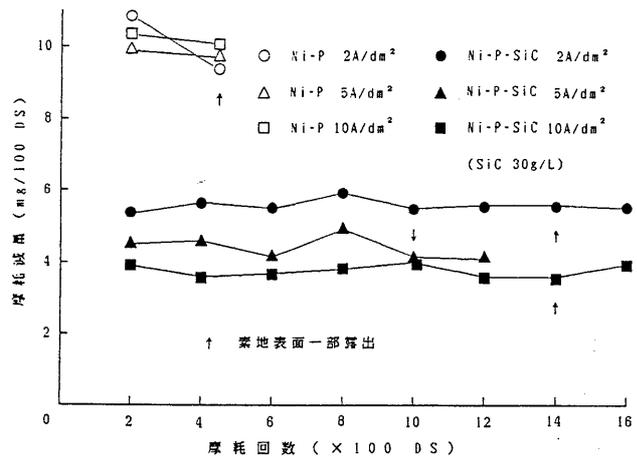


図10 摩耗回数と摩耗減量の比較

4. まとめ

今回、複合めっきを実用化して行くために、微粒子の共析時における界面活性剤の影響、分散剤微粒子濃度と共析量との関係、共析量と耐摩耗性について検討した結果、次のことがわかった。

- 1) Ni - SiC 複合めっきにおいて界面活性剤を添加した場合、アニオン系及びノニオン系は共析量の低下をもたらすが、カチオン系では共析量に対しほとんど影響を及ぼさない。
- 2) 陰極を傾けることにより共析量が増大する。
- 3) 分散剤の添加量を増すことにより、共析量も増加する。また、皮膜厚さ方向の共析量は、15ミ

クロン以上でほとんど変化しない。

- 4) 二次粒子での共析は皮膜の耐摩耗性を低下させる。
- 5) Ni - P - SiC 複合めっき皮膜では, Ni - P 皮膜より 2~2.5 倍の耐摩耗性の向上が図られた。

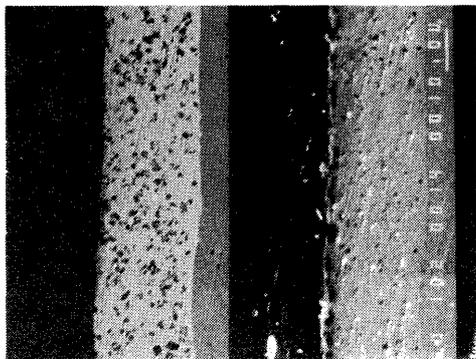


写真1 Ni-SiC 共析量：約6%
SiC:10g/l dk:3A/dm

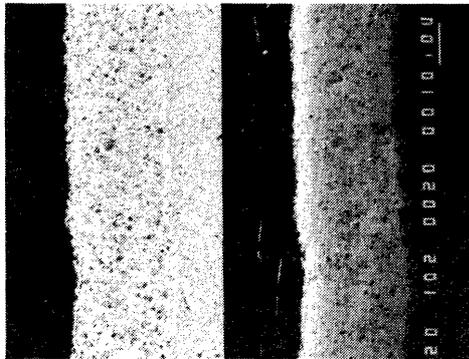


写真2 Ni-SiC 共析量：約8.5%
SiC:30g/l dk:5A/dm

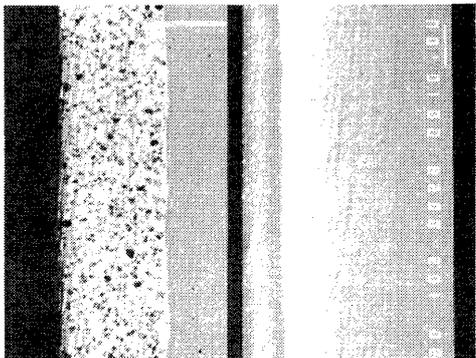


写真3 Ni-SiC 共析量：約10%
SiC:50g/l dk:5A/dm

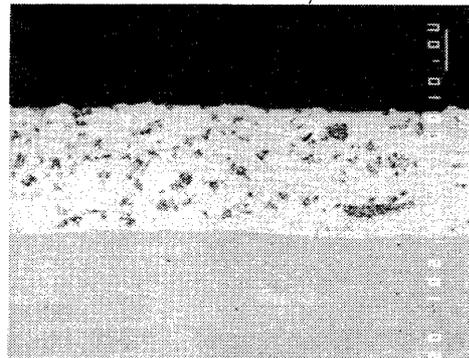


写真4 Ni-Al₂O₃ 共析量：約3.6%
Al₂O₃:50g/l dk:5A/dm

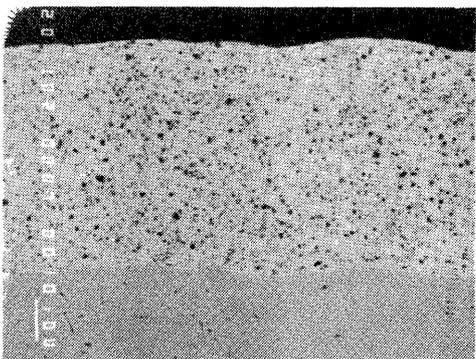


写真5 Ni-P-SiC 共析量：約5.7%
SiC:30g/l dk:2A/dm

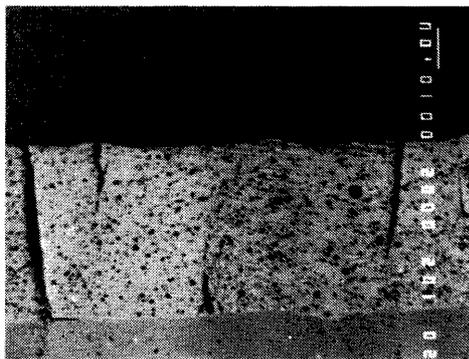


写真6 Ni-P-SiC 共析量：約8.1%
SiC:30g/l dk:10A/dm

本研究を進めるにあたり、工業技術院製品化学研究所構成性能部表面工学課 尾形幹夫主任研究官、外川靖人課長の御教示、ご指導を賜ったことを記し、あらためて深く感謝いたします。

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 Finising 52 , 87 (1974)
- 3) J . Sadowska-Mazur , M . E . Warwick and R . Walker ; Trans . Inst . Metal Finising 64 , 142 (1986)