808 Ni-P-Al₂O₃ 複合めっき皮膜の耐食性・耐摩耗性に及ぼす熱処理の影響Influence of heat treatment on corrosion and wear resistance of electroless
Ni-P-Al₂O₃ composite film

○学 澤田 宏樹 (広島工大・院) 水落 一裕 (広島工大・学)
正 王 栄光 (広島工大・工)

Hiroki SAWADA, Graduate Student, Hiroshima Institute of Technology
Kazuhiro SUIRAKU, Student, Hiroshima Institute of Technology
Rongguang WANG, Hiroshima Institute of Technology

Key Words: electroless plating, Ni-P-Al₂O₃, heat treatment

1. 緒言

無電解 Ni-P めっきは導電性の有無にも関わらず複雑形状を持つ部品にも均一な皮膜を形成でき、外部電源を必要としない表面改質法であり、多くの機械部品や電子部品に適用されている。しかし、機器の稼働条件は益々過酷化しており、こうした使用要求に応えるには Ni-P 皮膜により高い耐食性や耐摩耗性を持たせる必要がある。とくに近年、環境に対して悪影響がある硬質クロムめっきの使用が制限されており、それに代わる強い皮膜が求められている。そうした中で炭化ケイ素(SiC) やアルミナ(Al₂O₃) などの硬質微粒子を用いた Ni-P 複合めっきは、高い耐摩耗性を持つ複合皮膜の形成が可能であり、硬質クロムに代わる新たな皮膜として期待がされている。

これまで著者らは、無電解めっき法を用いた Ni-P-Al₂O₃ 複合皮膜における研究を続け、攪拌の有無や浴液へ混入する粒子の大きさならびに粒子量についての検討を行ってきた。その結果、Ni-P 皮膜を上回る高い耐食性と耐摩耗性を持つ複合皮膜を作製することができた。しかし、こうした複合皮膜は硬質クロムの代わりに使用するため、さらなる改善が必要であると考えられる。そうした中で、熱処理を施すことにより Ni-P 皮膜が硬くなるという点に着目し、Ni-P-Al₂O₃ 複合皮膜に熱処理を施すことによって、耐摩耗性や耐食性のさらなる向上が可能ではないかと考えた。

そこで本研究では、これまで培ってきためっき条件により作製してきた Ni-P-Al₂O₃ 複合皮膜に熱処理を施し、皮膜の耐食性と耐摩耗性にどのような影響を及ぼすのかについて調査した。

2. 実験方法

本研究には、軟鋼 SS400 鋼板(C:0.04%, Si:0.02%, Mn:0.15%, P:0.026%, S:0.005%)を基板として用い、鋼板から 20mm×20mm×3mm の試験片を切り出し、#320~#600 のエメリー紙を用いて研磨をした後、0.05 μm のアルミナペーストによって湿式研磨を行った。その後、アセトン中で 1.2ks 間超音波洗浄してから脱イオン水で研磨試験片を洗い流し、直にめっき浴液に浸漬した。Fig. 1 に、めっき装置の概略図を示す。めっき浴液には、1L 当たり硫酸ニッケルを 21g、ホスフィン酸 25g、乳酸を 27g、プロピオン酸 2.2g を加え攪拌を行い、濃厚な水酸化ナトリウムを加えて pH を 6.4 に調整した。浴液を温度 363±2K に加熱・保持した後平均粒径 0.05 μm のアルミナ粒子を 1.0g/L の分量で浴液内に混入し、めっき時間は 7.2ks とした。めっき後の試験片は純水で洗い流し乾燥させた後、デシケーターへと保管した。

熱処理はスーパーイメージ炉(株式会社モトヤマ製 SVF-QP1-4)を用い、熱処理温度 673K、加熱保持時間 3.6ks とした。この時、673K までの温度上昇時間 t_i を 0.9ks、1.8ks、2.7ks、7.2ks と変化させ処理を施した(Fig. 2)。なお、冷却方法は炉冷にて行った。熱処理後の試験片表面は走査型電子顕微鏡(JEOL 製 JSM-5900LV、以下 SEM と略称する)を用いて観察・撮影した。分極測定には、ポテンショスタット(北斗電工製 HA-303)を用いて、白金板を対極、飽和カロメル電極(SCE)を参照電極とした。このとき、温度 303±2K の 1.0% の NaCl 水溶液を用いた。分極測定後の表面を SEM によって観察し腐食の形態を調査した。耐摩耗性の評価はボール・オン・ディスク方式(相手材:Al₂O₃ ボール; 垂直荷重:1.96N; 摩耗時間:7.2ks)を熱処理試験片に用いて行った。

Fig. 1 Plating apparatus.

Fig. 2. Process for heat treatment with different increasing times of temperature (t_i).

3. 実験結果および考察

3.1 SEM による表面観察

Fig. 3 に、SEM を用いて観察された熱処理後のめっき試験片の表面写真を示す。すべての熱処理条件において、熱処理を施すことにより皮膜表面に僅かな欠損個所が生じた。従来

の複合皮膜の分析結果によると、皮膜中には約 83wt%の Ni と約 14wt%の P、そして約 0.9wt%の Al_2O_3 が取り込まれていることが分かっている。複合めっき皮膜の形成は、Ni-P の合金が析出する中に Al_2O_3 粒子が取り込まれる形で進行していく。その Ni-P 合金と Al_2O_3 粒子は熱膨張係数が異なるため、熱処理を施していく過程で内部応力を生み出し、皮膜上に欠損や割れが生じるものと推察される。また、温度上昇時間が短い条件では、Ni-P 球体同士の結合部分にも僅かな亀裂が生じていた。とくに温度上昇時間 1.8ks ではこうした傾向が顕著に見られることから、急激な加熱は表面の亀裂やひびを促進させるものと考えられる。

Fig.3 Surface after heat treatment with different increasing times of temperature.

3.2 腐食測定結果

分極測定結果(Fig. 4)によると、温度上昇時間が短いもの(0.9ks)は熱処理前のもの(Non-heating)に比べて耐食性の低下が伺えた。これは熱処理により生じた亀裂や欠損箇所から腐食が進行したためと考えられる。一方で温度上昇時間が長いほど、耐食性は向上する傾向があり 7.2ks のものが最も高い耐食性を有していた。しかし、温度上昇時間と保持時間の合計を総合的な熱処理時間(この場合最短で 4.5ks、最長で 10.8ks)として考えると、それが耐食性結果に影響を及ぼした可能性がある。そこで、総合的な熱処理時間が 10.8ks になるようにそれぞれの条件ごとに保持時間を調整したものを作製し、分極測定を行った。その結果を Fig.5 に示す。総合的な熱処理時間を統一したところ、すべての条件が温度上昇時間 7.2ks のそれに近づくように電流密度が小さくなり、耐食性が向上したことがわかる。これは温度保持時間の延長による Ni と Al_2O_3 との間の焼結改善効果であったと考えられる。

Fig.4 Polarization curves of specimens after heat treatment with different increasing time of temperature.

Fig.5 Polarization curves of specimen after heat treatment with total heating time of 10.8ks.

3.3 摩耗結果

耐摩耗試験より得られた摩耗深さを Fig. 5 に示す。熱処理温度上昇時間 0.9~2.7ks の場合の摩耗量は、熱処理前のおよそ 2 倍程度であり、温度上昇時間 1.8ks での摩耗量が最も大きくめっき皮膜厚さ(9 μ m)の半分まで達している。その摩耗円内部を観察したところ、熱処理によって生じた亀裂から表面にひびが発生してており、剥離した場所も見られた。これは Ni と Al_2O_3 が熱による膨張をし、それによって生まれた内部応力が皮膜内で発生することによって皮膜の密着性が低下したためと考えられる。一方、温度上昇時間の増加に伴って摩耗量は減少する傾向があり、7.2ks の場合では熱処理前のもと同程度の結果になった。また、前節と同様に総合的な熱処理時間が 10.8ks になるように作製した試験片を用いての摩耗試験を行ったところ、すべての条件では Fig. 6 に示したものとはほぼ変わらない結果が得られた。

Fig.6 Wear depth with different increasing times of temperature.

4. 結言

- (1) 熱膨張係数の異なる Ni と Al_2O_3 が混合された複合皮膜の熱処理において、熱処理温度 673K までの加熱にかかる時間を長く取らなければ表面にひび割れや欠損を生じやすくなる。そのため耐食性と耐摩耗性は、温度保持時間よりも温度上昇時間に大きな影響を受ける。
- (2) 温度上昇時間が長いほど腐食の電流密度が低く、7.2ks で最も高い耐食性が得られた。また、総合的な熱処理時間(温度上昇時間+保持時間)を長くすることによって、7.2ks の場合に近づくように耐食性が向上した。
- (3) 温度上昇時間が短い条件では熱処理前よりも摩耗量が 2 倍程度に大きくなったが、温度上昇時間を 7.2ks にすることによって熱処理前よりも耐摩耗性が僅かに向上した。また、総合的な熱処理時間を長くしてもそれぞれの条件で摩耗量に大きな変化は見られなかった。