親水性カーボンブラック粒子の添加による 無電解複合めっき皮膜の摩擦係数の低下

三柴由江*, 坂井勇磨*, 吉原佐知雄*, 白樫高史*, 桑名 朗**

*宇都宮大学大学院 工学研究科 (〒321-8585 栃木県宇都宮市陽東 7-1-2)

**桑名商事(株) (〒321-4345 栃木県真岡市寺内 1493-1)

The Decline of the Friction Coefficient of Electroless Plated Composite Films by the Addition of Hydrophilic Carbon Black Particles to the Bath

Yukie MISHIBA*, Yuma SAKAI*, Sachio YOSHIHARA*, Takashi SHIRAKASHI* and Akira KUWANA**

*Graduate School of Engineering, Utsunomiya University (7-1-2, Yoto, Utsunomiya-shi, Tochigi 321-8585)

**KUWANA Co., Ltd. (1493-1, Terauchi, Mouka-shi, Tochigi 321-4345)

Electroless plated composite films prepared from a bath containing both h-BN particles and hydrophilic carbon black particles showed lower friction coefficient than same films prepared in a bath containing only dispersed h-BN.

Key Words: Electroless Plating, Composite, Ni-P, Hexagonal Boron Nitride, Hydrophilic Carbon Black

1. 緒 言

無電解 Ni-P めっきは無電解めっきの中で最も早く工業化され、皮膜硬さ^{1)~6)}、磁気特性^{7)~9)}、電気特性^{10)~13)} など、各皮膜特性に対応して幅広い分野に応用されるようになっていく。機能性皮膜としては、無電解 Ni-P めっき皮膜中に SiC 粒子^{14),15)} や、PTFE 粒子¹⁶⁾ を共析させた無電解複合めっきが知られている。耐摩耗性皮膜として使用されている無電解 Ni-P-SiC めっき皮膜^{16),15)} は、摩擦係数が大きいため、SiC 粒子の代わりに、SiC 粒子と同様に耐摩耗性に優れる分散粒子である六方晶系窒化ホウ素粒子(以降 h-BN 粒子)¹⁶⁾ を使用することがある。無電解 Ni-P-h-BN めっきの利点は耐摩耗性、潤滑性に優れ、さらに離型効果もあることから、無潤滑油状態での使用を可能とする¹⁶⁾ ことにある。h-BN 粒子のように潤滑性に優れている粒子としては黒鉛粒子¹⁶⁾ が挙げられるが、安価な黒鉛粒子の粒径は通常 3 μm 程度と比較的大きい。

そこで本研究では、平均粒径 1 μm の h-BN 粒子と、平均粒径が 0.1 μm である親水性カーボンブラック粒子(以降 C 粒子)を無電解めっき浴中に同時に添加することによって、より摩擦係数の低い無電解複合めっき皮膜の作製を試みた。その結果、C 粒子をめっき浴中に添加することにより、熱処理後の皮膜硬度を通常の無電解 Ni-P めっき皮膜硬度と同程度に保ったまま、摩擦係数を低下させることに成功したので報告する。

2. 実験方法

2. 1 めっきの前処理

摩擦摩耗試験用のディスクおよび φ 8 mm の S 45 C 材

は、亜鉛めっきを 10%塩酸水溶液に浸漬して除去し、有効面を研磨機 GPM (Wingo Seiki Co., Ltd 製, L-1010)を用いて 1 時間研磨した後、水溶性アルカリ脱脂液(桑名商事(株)製)で脱脂を行った。また、表面および断面観察、硬度測定用の試料は、ハルセル試験用鉄板の亜鉛めっきを 10%塩酸水溶液に浸して除去し、水溶性アルカリ脱脂液で脱脂を行った。

2. 2 めっき方法

無電解 Ni-P めっき皮膜および無電解 Ni-P 複合めっき皮膜の作製には、硫酸ニッケル 0.10 mol/dm³、リンゴ酸 0.10 mol/dm³、コハク酸二ナトリウム 0.10 mol/dm³、酢酸ナトリウム 0.10 mol/dm³、次亜リン酸ナトリウム 0.30 mol/dm³ から構成されるめっき浴を用いた。めっき条件は、pH 5、温度 85~90℃とし、めっき液のかく拌方法は空気かく拌とした。作製しためっき皮膜の膜厚はすべて約 30 μm とした。めっき浴中に分散させる粒子には平均粒径 1 μm の h-BN 粒子(奥野製薬工業(株)製, トップニコジット BN-A)と平均粒径 0.1 μm の C 粒子(東海カーボン(株)製, HA-3)を用いた。皮膜は 3 種類作製し、それぞれ、粒子を浴中に分散させないで作製した無電解めっき皮膜(A 皮膜)、h-BN 粒子(分散量 BN-A 50 mL/dm³)のみをめっき浴中に分散させて作製した無電解複合めっき皮膜(B 皮膜)、h-BN 粒子(分散量 BN-A 50 mL/dm³)と C 粒子(分散量 HA-3 2 g/dm³)をめっき浴中に分散させて作製した無電解複合めっき皮膜(C 皮膜)とした。

2. 3 めっき皮膜表面および断面の観察

皮膜表面および断面の観察には走査型レーザー顕微鏡(レーザーテック(株)製, 1 LM 21)を用いた。

2. 4 粒子共析量および皮膜中のリン含有量の測定

作製しためっき皮膜を 30%硝酸水溶液で溶解し、その水

Fig. 1 Obtained image of the surfaces and cross sections of the electroless Ni-P film and composite films by Laser microscope.

溶液を0.3 μ m メンブランフィルターで濾過することによって粒子と溶液を濾別した。濾取した粒子はフィルターごとデシケーター中で24時間乾燥させ、重量を測定し、フィルターのみの重量を差し引くことで合計共析量を算出した。皮膜中のリン含有量は、濾液をICP(株式会社島津製作所製, ICPS-7500)で測定した。

2. 5 硬さ試験

熱処理(315°C, 2時間)有り, 無しの皮膜硬度を微小硬さ試験機(株式会社アカシ製, MVK-H 1)を用いて測定した。

2. 6 摩擦係数の測定

S 45 C ピンを用いた場合を条件 I とし, めっき皮膜同士の場合を条件 II とした。皮膜の摩擦係数は, 摩擦摩耗試験機(高千穂精機株式会社製, TRI-S 50 D)を用いて測定した。試験は荷重 20 N, 大気圧中で 60 分間, 回転速度 200 rpm の条件下で行った。めっき皮膜の耐摩耗性は, ピンの摩耗量を秤量し, その評価とした。

3. 結果および考察

3. 1 皮膜組成と粒子共析量, 皮膜表面観察および皮膜硬さ

作製した A 皮膜, B 皮膜, C 皮膜の表面および断面写真(上側: めっき表面)を図 1 に示した。その結果, 皮膜表面および断面における共析粒子は均一に分散されていた。また, 粒子共析量, 皮膜中のリン含有量, 熱処理前と熱処理後の皮膜硬度を表 1 に示した。めっき速度はいずれのめっき浴に関しても 10~15 μ m/h 程度であり, 皮膜中のリン含有量は, いずれの皮膜においても 11~12% であった。粒子の共析量は B 皮膜よりも, C 皮膜の方が大きく, 溶解した C 皮膜から濾取した粒子は黒色であった。よって, C 皮膜には C 粒子が共析していると考えられる。

Table 1 Character for the obtained composite plated films.

Plated films		A	B	C
P content/%		11.5	11.3	11.1
Content in deposit/wt%		—	1.2	1.7
Hardness /Hv	No heat treatment	546.3	539.4	470.8
	Heat treatment	843.3	942.2	837.1

Heat treatment at 315°C, 2 hours.

皮膜硬度に関しては, 熱処理無しの場合, C 粒子を添加することで硬度が 50 Hv 程度低下した。熱処理有りの場合, B 皮膜硬度は A 皮膜硬度よりも 100 Hv 程度高くなったが, C 皮膜は A 皮膜と同程度の硬度であった。

3. 2 摺動特性

図 2 は摩擦摩耗試験の時間と動摩擦係数をプロットしたものである。試料には熱処理をした皮膜を用いた。

その結果, 条件 I では摩擦係数が高く, 条件 II では摩擦係数が低い傾向が見られた。条件 I でのピン摩耗量は, A 皮膜 0.7 mg, B 皮膜 0.2 mg, C 皮膜 0 mg であった。条件 II では, いずれの皮膜においても計測されなかった。

本研究で検討した摩擦摩耗は 4 種類である。①摩擦面の一方が硬い場合に生じる二元アブレシブ摩耗(A 皮膜, 条件 I), ②摩擦面の一方が硬く, 2 面間に硬い固形粒子が入ったときに生じる三元アブレシブ摩耗 (B 皮膜あるいは C 皮膜, 条件 I), ③硬い表面同士(A 皮膜, 条件 II)の摩耗, ④ 2 面間に固形粒子の存在する硬い表面同士(B 皮膜あるいは C 皮膜, 条件 II)である¹⁷⁾。図 2 より, 摩耗係数は①, ②, ③, ④の順で小さくなるのが分かる。A 皮膜(条件 II)と C 皮膜(条件 I)は同程度の摩擦係数を示していることから, 片方の面が柔らかい素材であっても, h-BN 粒子と C 粒子を二面間に

Fig. 2 The dependence of friction coefficients on friction experiment time for the various composite plated films.
 A : Ni-P plating,
 B : A+h-BN particles plating,
 C : B+hydrophilic carbon black particles plating,
 For (I) S 45 C was used as pin.
 For (II) the same material with the respective film was pre-electroless plated over the S 45 C as pin for the respective film friction experiment.

存在させることで、粒子の存在しない硬い面同士の摩擦よりも摩擦係数を低くすることができると考えられる。

B 皮膜と C 皮膜の摩擦係数の違いについては、摩擦面がカーボンの膜で覆われる¹⁶⁾ためと考えられる。

4. 結 言

h-BN 粒子と C 粒子を同時に共析させることによって、摩擦係数を 0.1 程度まで下げることができた。また、熱処理後

の h-BN 粒子と C 粒子を同時に共析させた皮膜硬度は、粒子を分散させない皮膜硬度と同程度であり、硬度を必要とし且つ滑り性を要求する部分への表面処理として使用できると考えられる。C 粒子と h-BN 粒子の含有比率に関しては今後の検討としたい。

(Received June 3, 2003 ; Accepted July 24, 2003)

文 献

- 1) 三好裕康, 庄司啓一郎, 神戸徳蔵; 金属表面技術, 17, 384 (1966)
- 2) 増井寛二, 山田敏夫, 久松敬弘; 金属表面技術, 31, 611 (1980)
- 3) 長谷川和康, 高田秀男, 山岡荘太郎, 伊藤喬志, 吉田幸一; 表面技術, 40, 419 (1989)
- 4) 松井富士夫, 小原勝彦; 表面技術, 40, 435 (1989)
- 5) M. Bays, I. Sinitskaya, K. Schell and R. House; *Trans. Inst. Metal Finish.*, 69, 140 (1991)
- 6) 逢坂哲彌, 小岩一郎; 金属表面技術, 34, 330 (1983)
- 7) M. Schwartz and G. O. Mellroy; *J. Electrochem. Soc.*, 123, 606 (1976)
- 8) V. Moroton and R. D. Fisher; *J. Electrochem. Soc.*, 116, 188 (1969)
- 9) 三好一功, 原田勝征; 金属表面技術, 28, 522 (1977)
- 10) 逢坂哲彌, 澤井秀夫, 音居文雄, 二瓶公志; 金属表面技術, 31, 661 (1980)
- 11) 逢坂哲彌, 澤井秀夫, 笠井直記; 金属表面技術, 32, 615 (1981)
- 12) 中山郁雄, 府川 真, 本間敬之, 逢坂哲彌; 表面技術, 43, 835 (1992)
- 13) 青木公二, 鷹野 修, 田中正昭; 表面技術, 44, 1175 (1993)
- 14) 西羅正芳, 鷹野 修; 表面技術, 42, 839 (1991)
- 15) 西羅正芳, 杉本 護, 鷹野 修; 表面技術, 41, 407 (1990)
- 16) 榎本英彦, 古川直治, 松村宗順; 複合めっき, p. 86 (1989)
- 17) 岡本純三, 中山景次, 佐藤昌夫; トライボロジー入門, p. 45 (1990)