速報論文

シランカップリング後、無電解 Ni めっきを施した SiC 微粒子を用いた Ni-SiC 複合めっき

浅井良規*, 小早川紘一*, 佐藤伸孝**, 佐藤祐一*

*神奈川大学 工学部(〒221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)

**ディスコ PS カンパニー 技術開発部(〒143-8580 東京都大田区大森北 2-13-11)

Ni-SiC Composite Plating Using SiC Particles Obtained by Silane-Coupling Treating and Ni Electroless Pre-plating on SiC Particles

Yoshiki ASAI*, Koichi KOBAYAKAWA*, Nobutaka SATO** and Yuichi SATO

*Faculty of Engineering, Kanagawa University (3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686)

**Engineering R&D Department, PS Company Disco Corporation (2-13-11, Omori-Kita, Ota-ku, Tokyo 143-8580)

Keywords: Ni-SiC Composite Plating, Silane-Coupling, Electroless Ni Pre-plating

1. 緒 言

前報で我々は、Ni-SiC 複合めっき液にアルキルアンモニウム系カチオン性界面活性剤を加え、SiC 粒子のゼータ電位を正にし、SiC 粒子-電極間の静電相互作用を高め、界面活性剤のアルキル鎖長や濃度を変えることによって、SiC 共析率を 10~30 vol% で制御できることを報告した¹⁾。しかし、Ni 膜中への界面活性剤の取込みによる微結晶の生成と応力の発生によりめっき膜にクラックが発生し、耐磨耗性に課題が残った。そこで、無電解めっきにより SiC 粒子表面を予め Ni で被覆すれば、カソードに衝突した粒子表面からも直ちに Ni の結晶成長が起り、SiC 共析率が増加し、かつ、クラックのない密着性に優れた複合めっきが可能と考えた。SiC 粒子表面には水酸基が存在し、各種処理によりその量を変えられる。その表面水酸基にアミノ基を有するシラン分子を結合させ、アミノ基に無電解めっきの触媒核となる Pd を化学結合させれば、SiC 表面と予備析出させた Ni との密着力は強固になると予想した。

2. 実験方法

SiC には粒径 4~6 μm の粉末(表面積 0.91 m^2/g)を用い、そのままシラン処理に用いた他、空气中 800°C で 1 時間加熱した粉末、酸化物や表面の不純物を除去^{2),3)} するために、15 体積%の HF 溶液中で 1 時間かき混ぜ、70°C で乾燥した粉末も用いた。シラン処理として、超純水-3-アミノプロピルトリメトキシシラン-メタノール混合液(体積比 3:6:91) 100 cm^3 に上記 SiC 粉末を 30 g 加え、1 時間かき混ぜ、吸引ろ過し、メタノール、超純水、メタノールの順で洗浄し、70°C で乾燥した。

上記処理を施した SiC 粉末を室温で 10 ppm SnCl_2 中で 2

分間、つぎに 10 ppm PdCl_2 中で 2 分間かき混ぜ、Pd 触媒核付与した。60°C に保った 0.2 M NiSO_4 -0.8 M Glycine 混合液(100 cm^3)に触媒核を付与した SiC 粉末を 10 g 加え、かき混ぜながら 5 cm^3/min の速度で 0.6 M NaH_2PO_2 溶液を種々の量、滴下した。無電解 Ni めっきした粉末を超純水で洗浄し、70°C で乾燥した。また、Ni めっきした SiC 粉末の一部を 60°C の 5 体積%硝酸水溶液中で 5 分間かき混ぜ、超純水で洗浄、吸引ろ過し、複合めっきに用いた。

各種処理を施した SiC 粉末を用い、既報の条件¹⁾ で多結晶 Cu 板(2×2 cm)上に Ni-SiC 複合めっきし、既報の方法¹⁾ によって SiC 共析率を求めた。磨耗試験用として 3×5 cm の Cu 板を用い、めっき浴量、アノード面積を 4 倍とし、20 μm の厚さになるようにめっきした。磨耗試験機(スガ試験機製、NUS-ISO 3)を用い、JIS R 6252 の条件で負荷を 2.5 N とし、磨耗回数 100 回ごとにめっき膜の重量を測定し、磨耗抵抗を磨耗表面 1 m^2 あたりの重量損失で表した。

3. 結果と考察

数種類の異なる表面処理法を施した SiC 粉末を用い、Ni-SiC 複合めっきを行い、結果を表 1 に示した。

シラン処理する前の SiC を用いた場合(実験 A)、SiC 共析率は、未処理 SiC 粉末で 10 体積%であるのに比べ、HF 処理した粉末では 20%に増加した。他方、熱処理した粉末では共析しなかった。HF 処理の効果は Henuset ら²⁾、Kaisheva ら³⁾ の結果と一致した。Kaisheva ら³⁾ は 400°C 以上で空気酸化した SiC が Watts 浴から共析しないことも報告し、SiC 粉末の疎水性の低下によると考察している。

SiC をシラン処理すると、SiC 共析率は、as received 試料で 10%から 15%に増加した(実験 B-1)。その表面形態を図 1 (A)に示した。シラン処理による SiC 粒子の凝集は認め

られなかった。加熱した SiC では 8%析出したが、HF 処理 SiC では共析率は 20%から 15%に低下した(実験 B-2, 3)。以上の結果から以降の検討には as received の SiC を用いた。FR-IR 測定より、シランの被覆は認められたが、現時点では結合シラン量の定量には至っていない。

滴下式無電解 Ni めっきでは、Ni 塩溶液への還元剤の添加量が 75 mmol まで、添加量とともに Ni 析出量は増加した(溶液中の Ni^{2+} の量は 20 mmol)。しかし、それ以上に還元剤を加えても Ni 析出量は増えなかった。シラン処理した SiC、しなかった SiC への Ni の析出量はほぼ同じで、仕込んだ Ni^{2+} 量の 40%が還元されたところで Ni 析出量は飽和した。無電解 Ni めっきを施した SiC 粒子を用いて複合めっきしたところ、15 mmol 以上の還元剤添加量で得た試料で、SiC のシラン処理の有無に関係なく SiC 共析率は同じであった(実験 C)。

Ni を無電解析出させた試料を 5 体積%硝酸溶液で処理し、複合めっきに用いると SiC 共析率は大きく増加し、無電解めっきに 60 mmol 以上の還元剤を添加して調製した SiC で共析率は飽和した。共析率の飽和値はシラン処理の有無に関係なく同じであった(実験 D)。硝酸処理により無電解 Ni めっき物の表面が酸化され、疎水性が増したためと考える。

実験 D-2 の処理による SiC を用いた複合めっきの表面写真を図 1 (B)に示した。C-1 および C-2 試料の複合めっきでは試料の一部が凝集して析出したが、C-2 試料を硝酸処理した D-2 試料では粒子凝集を起こさず、粒子が析出した。粒子間は電解 Ni めっきにより結合していると考ええる。無電解 Ni めっきを施さない SiC では図 1 (A)に示すように表面近

くまで電解 Ni めっきが起こっているが、予備 Ni めっきを施した SiC では表面近傍の粒子間は Ni マトリックスで埋められていない。

磨耗試験の結果を図 2 に示した。すべての試料で 100 サイクルまでの磨耗量が多いのは、Ni マトリックスで覆われていない表面近傍の粒子が脱離するためであろう。100 サイクル後の磨耗抵抗を比較した。SiC の共析により磨耗抵抗が増加した。予め無電解 Ni めっきを施さない Ni-SiC 複合めっ

Fig. 2 Wear resistance in terms of the material loss from various Ni-SiC composite plating.
① Ni electroplating on the Cu plate.
② Ni-SiC composite plating using as-received SiC powder.
③ Ni-SiC composite plating using SiC powder treated by D-1 process described in table 1.
④ Ni-SiC composite plating using SiC powder treated by D-2 process described in table 1.

Table 1 Amount of co-deposited SiC in Ni-SiC composite plating using various sorts of SiC powder treated by different surface treatment.

Experiment	Treatment of SiC particles				co-deposited SiC (vol%)
	SiC	silane coupling	Ni-electroless	HNO ₃ treatment	
A-1	as-received	—	—	—	10
A-2	heating at 800°C	—	—	—	0
A-3	HF treatment	—	—	—	20
B-1	as-received	○	—	—	15
B-2	heating at 800°C	○	—	—	8
B-3	HF treatment	○	—	—	15
C-1	as-received	—	○	—	27
C-2	as-received	○	○	—	27
D-1	as-received	—	○	○	45
D-2	as-received	○	○	○	45

○ : SiC was treated by this process, — : without treatment

Fig. 1 Surface morphologies of Ni-SiC composite plating using SiC powder treated by (A) B-1 and (B) D-2 process described in table 1.

き②より、無電解 Ni めっき SiC を用いた複合めっき③、④ (SiC 共析率は 45%) の磨耗抵抗が高くなっている。シラン処理しなかった SiC を用いた場合(③)に比べ、シラン処理した SiC(④)の磨耗抵抗が高い。試料③と④の磨耗抵抗の違いは SiC 粒子と Ni マトリックスとの密着力の違いによるものであろう。

4. 結 言

SiC 粉末にアミノ基を末端に有するシランを結合し、Pd 触媒核を付与し、無電解めっきにより Ni を SiC 表面に析出させ、希硝酸処理し、Ni-SiC 複合めっきすると、SiC 共析率は 45 vol% に高められた。同様の共析率はシラン処理せず

に Ni を予備析出させた SiC 粒子を用いても得られるが、磨耗抵抗はシラン処理を施した SiC を使った方がやや大きかった。

(Received October 1, 2007 ; Accepted November 19, 2007)

文 献

- 1) Y. Asai, K. Kishimoto, K. Kobayakawa and Y. Sato ; *J. Surface Finish. Soc. Jpn*, **57**, 524 (2006) (in Japanese).
- 2) Y. M. Henuset and R. Menini ; *Plat. Surf. Finish.*, **89**, (9), 63 (2002).
- 3) M. Kaisheva and J. Fransaer ; *J. Electrochem. Soc.*, **151**, (1), C 89 (2004).

~~~~~