Ni-TiC-SiC 複合めっきにおける TiC および SiC 粒子添加量の影響

中野 賢三^{a,*}, 池田 健一^a, 中野 寛文^b

^a福岡県工業技術センター 機械電子研究所(〒 807-0831 福岡県北九州市八幡西区則松 3-6-1)

^b(株)九州電化(〒 812-0068 福岡県福岡市東区社領 3-4-8)

Investigating the Influence of TiC and SiC Particle Concentration on Electrodeposited Ni-TiC-SiC Composite plating

Kenzo NAKANO^{a,*}, Kenichi IKEDA^a and Hirofumi NAKANO^b

^a Mechanics and Electronics Research Institute, Fukuoka Industrial Technology Center(3-6-1, Norimatsu, Yahatanishi-ku, Kitakyushu City, Fukuoka 807-0831)

^b Kyushudenka Inc.(3-4-8, Sharyo, Higashi-ku, Fukuoka City, Fukuoka 812-0068)

To elucidate the Ni crystal size and orientation, and to characterize the plating morphology, composition, and hardness, we examined the Ni composite platings electrodeposited from Ni baths containing TiC and SiC particles. The (Ni-TiC and Ni-TiC-SiC) orientation was more random than that of (Watt's Ni and Ni-SiC). The Ni crystal size of (Ni-TiC and Ni-TiC-SiC) was finer. Moreover, (Ni-TiC and Ni-TiC-SiC) was found to be harder. Ni coated the surface of TiC particles on the Ni-TiC plating very easily creating a rougher surface and voids in the plating. The addition of SiC particles into the Ni-TiC (100 g dm^{-3}) bath increased the SiC content and decreased the TiC content in the plating. When appropriate amounts of SiC and TiC were mixed, they produced a rough surface without a void. The Ni-TiC (100 g dm^{-3})-SiC (40 g dm^{-3}) composite consisted of dense plating dispersed homogeneously with TiC and SiC particles. It exhibited equal hardness to that of Ni-TiC (100 g dm^{-3}).

Keywords : Composite Plating, Ni-TiC-SiC, Electrodeposition

1. 緒 言

複合めっきは、様々な機能性粒子をめっき膜中に分散させることで、硬度、耐摩耗性、潤滑性、耐食性、耐熱性、表面外観などの特性を改良できる技術である^{1)~7)}。機能性粒子として SiC^{8)~16)}, TiC^{16), 17)}, Al_2O_3 ¹⁸⁾, ダイヤモンド¹⁹⁾, WC²⁰⁾などの硬質粒子を単独あるいは複数組み合わせる電気めっきや無電解めっきの金属被膜中に分散させた場合、硬度や耐摩耗性が向上することが知られている。このうち、SiCは安価でピッカース硬度およそ 2500 kg mm^{-2} と非常に高硬度であることから、Ni合金めっき膜中に分散され、エンジンシリンダなどの耐摩耗部材に実用化されている。一方、TiC複合めっきについては硬度や耐摩耗性ととともに高温耐性に優れることが知られているものの報告例が少なく、TiCと他の粒子を複合化しためっきについての研究例は見当たらない。本研究では、TiCとSiC粒子を含むNi浴から複合めっきを行い、TiCおよびSiC粒子添加量がめっき膜の結晶性、形態、共析量および硬度に与える影響について調査した。

2. 方 法

基本浴には $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (240 g dm^{-3}), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (45 g dm^{-3}), H_3BO_3 (35 g dm^{-3}), $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ (5 mg dm^{-3}) からなるワッ

ト浴を用いた。浴温と pH はそれぞれ 50°C , 4.0 に調整した。分散粒子として SiC (マルトー製, 累積高さ 50% の粒子径 D_{50} $1.2 \mu\text{m}$ (GC8000)) および TiC (Wako 製, 平均粒径 $1 - 2 \mu\text{m}$) を所定濃度となるように基本浴に添加し、機械攪拌 (200 rpm) を 1 時間、超音波照射 (55 W , 38 kHz) を 10 分間行い、それぞれ Ni-TiC 分散浴, Ni-SiC 分散浴, Ni-TiC-SiC 分散浴を調製した。陽極および陰極にはそれぞれ $40 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の Ni 板と Cu 板を用い、陰極の前処理として、硫酸 (1.88 mol dm^{-3}) に浸漬後、蒸留水で水洗した。陰極は容量 0.3 dm^3 のビーカー中に垂直に配置し、陽極との距離は 20 mm としてめっき浴を回転子で攪拌した。回転速度は 200 rpm とし、約 18 秒間隔で反転させた。陰極電流密度はめっき速度の点から 10 A dm^{-2} とし、60 分間の定電流電解によりめっきした。得られためっき膜の表面性状は垂直走査低コヒーレンス干渉測定機 (Ametek 製, CCI Lite) を用い、Sa (算術平均粗さ) で評価した。めっき膜断面観察および表面元素分析には FE-SEM (日本電子製, JSM-7001F) -EDS (Ametek 製, Pegasus) を用い、めっき膜断面の EDS 分析により得られた Ni, Ti, Si の組成比を用いて粒子共析量を算出した。試料の結晶構造解析には X 線回折装置 (Bruker 製, D8 Discover) を用い、Cu 管球を用いてめっき膜表面を測定した。Ni の結晶子径評価は、以下に示す Scherrer の式より Ni (111) について算出した。

* E-mail : k-nakano@fitc.pref.fukuoka.jp

$$D = K\lambda / \beta \cos \theta$$

ここで、 D は Ni 結晶子径、 K は Scherrer 定数(0.89)、 λ は $\text{CuK}\alpha$ 線の波長(0.15418 nm)、 β は半価幅(ラジアン)、 θ は Bragg 角(ラジアン)とした。硬度の評価にはマイクロビッカース硬さ試験機(Matsuzawa 製, MHT-1)を用い、めっき膜断面中心付近の緻密な箇所を荷重 50 gf で 15 秒間加圧して 5 回測定し、その平均値を求めた。

3. 結果および考察

3.1 Ni-SiC, Ni-TiC, Ni-TiC-SiC 複合めっきの比較評価

Ni-TiC-SiC 複合めっきの検討にあたり、Ni-SiC および Ni-TiC 複合めっきについてもその共析状態を比較評価した。Ni-TiC-SiC 複合めっきの作製には、TiC および SiC を同じ質量比で混合した分散浴を用いた。

3.1.1 めっき膜表面の結晶性

各粒子分散浴から得られためっき膜表面の XRD パターンと Ni 結晶子径 D を図 1 に示す。ワット Ni めっき膜では Ni マトリックスが(200)に優先配向し、Ni 結晶子径は 83 nm であった。一方、粒子を複合化すると Ni の(111)と(220)のピーク強度は増加してランダムな配向に近づき、Ni 結晶子径は減少した。TiC 粒子を共析させた Ni-TiC 複合めっき膜および Ni-TiC-SiC 複合めっき膜では、Ni-SiC 複合めっき膜よりもその傾向が顕著であった。浴中粒子濃度 200 g dm^{-3} の Ni-TiC 複合めっき浴より得られためっき膜の Ni 結晶子径は 33 nm と最も小さかった。

Fig. 1 The XRD patterns and crystallite sizes electrodeposited from various baths : (a) Ni-SiC (100 g dm^{-3}), (b) Ni-TiC (50 g dm^{-3}), (c) Ni-TiC (100 g dm^{-3}), (d) Ni-TiC (200 g dm^{-3}), (e) Ni-TiC (50 g dm^{-3})-SiC (50 g dm^{-3}) and (f) Watt's Ni.

3.1.2 めっき膜の形態

各粒子分散浴から得られためっき膜の表面 3D 像を図 2 に、断面 SEM 像を図 3 (a)~(g)にそれぞれ示す。また、めっき浴に添加した SiC 粒子と TiC 粒子の SEM 画像を図 3 (h), (i)にそれぞれ示す。SEM 画像では $10 \mu\text{m}$ 近い TiC 粒子が観察されており、TiC の粒度分布は SiC より大きいと考えられる。

めっき膜の表面性状については、ワット Ni めっき膜と Ni-SiC 複合めっき膜は表面粗さ S_a がそれぞれ $1.0 \mu\text{m}$, $1.8 \mu\text{m}$ と平坦であるのに対し、Ni-TiC 複合めっきと Ni-TiC-SiC 複合めっきではより粗い表面であった。また、Ni-TiC 複合めっき膜では、浴中 TiC 濃度の増加に伴いめっき膜表面の凹凸が小さくなり表面粗さ S_a は減少した。

断面 SEM 像では、Ni-TiC 複合めっき膜内に空隙が存在しており、浴中 TiC 濃度増加に伴い空隙は縮小したが、浴中粒子濃度 200 g dm^{-3} においても空隙は残存した。一方、Ni-TiC-SiC 複合めっき膜は、空隙のない緻密膜であった。図 3(b)と(e)はそれぞれ Ni-SiC および Ni-TiC 複合めっき膜の最表面の断面像であり、各粒子がめっき中に取り込まれる途中の状態が観察された。図より Ni-SiC 複合めっきでは、SiC 粒子は下部のみ Ni めっきに取り込まれ、上部は被覆されなかった。一方、Ni-TiC 複合めっきでは、TiC 粒子表面は上部も Ni に被覆され、Ni に被覆された別の TiC 粒子が連結した状態が観察された。

めっき表面側からの SEM 観察では、TiC 粒子表面はほとんど Ni に被覆されていたが、一部で TiC 粒子がめっき膜中に取り込まれる途中の状態が観察された(図 4)。図 4 に浴中粒子濃度 100 g dm^{-3} の Ni-TiC 分散浴より得られためっき膜表面の EDX 点分析スペクトルおよび元素マッピング像を示す。TiC 粒子上に点在する微粒子(図 4 SEM 画像の+箇所)は、点分析において O 等のピークが検出されず Ni が確認されることから、Ti 粒子表面上の金属 Ni と推定される。材料の抵

Fig. 2 The 3D surface images of platings electrodeposited from various baths : (a) Ni-SiC (100 g dm^{-3}), (b) Ni-TiC (50 g dm^{-3}), (c) Ni-TiC (100 g dm^{-3}), (d) Ni-TiC (200 g dm^{-3}), (e) Ni-TiC (50 g dm^{-3})-SiC (50 g dm^{-3}) and (f) Watt's Ni.

抗率は、それぞれ SiC $1.3 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ 以上, TiC $5.3 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$, Ni めっき $8.5 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ 程度であり, TiC は高導電性を有することが知られている^{21), 22)}。グラファイト複合ニッケルめっきにおいては、導電性グラファイトが Ni に取り込まれる途中状態の観察結果が報告されており⁶⁾、本研究の Ni-TiC 複合めっきにおいて類似の結果が得られた。この共析機構については、以下のように推察される。TiC 粒子の場合、めっき膜に吸着した TiC 粒子表面は局所的な電流集中により Ni 被膜に覆われ、めっき膜の凸部となる。次に凸部に到着した別の TiC 粒子は Ni 被覆を介して連結し凸部が増大する。図 3 (e) のように基材と垂直方向以外に粒子同士の連結が成長すると、その下の凹部では低電流となりめっき膜が成長せず、空隙が形成される。一方、SiC 粒子の場合、めっき膜に吸着して取り込まれた SiC 粒子表面は Ni 被膜に覆われず局所的に陰極を遮蔽する。次に到達した別の SiC 粒子は取り込まれず、別の位置で Ni めっき膜成長によってのみ取り込まれる。そのため Ni-SiC 複合めっき膜は空隙を形成しなかったと考えられる。TiC 粒子表面の Ni 被覆は、前述の Ni-TiC 複合めっき膜表面の結晶粒微細化やランダム配向に反映されたと推測される。

3.1.3 めっき膜の粒子共析量

浴中粒子濃度と粒子共析量の関係を図 5 に示す。いずれのめっき膜も浴中粒子濃度の増加とともに粒子共析量は増加したが、Ni-SiC 複合めっき膜のみ濃度 100 g dm^{-3} で粒子共析量が飽和した。Ni-TiC-SiC 複合めっき膜では共析粒子量の大半を SiC が占め、浴中粒子濃度増加に関わらず、TiC 共析量は 2 vol% 程度で飽和した。ワット浴を用いた Ni-SiC 複合

めっきにおいて、電流密度増加により Ni 電析速度が増加し SiC 共析量は減少することが報告されている¹⁵⁾。めっき膜表面に SiC 粒子が共析すると、陰極は遮蔽され電流密度が増加

Fig. 4 The EDX spectrum and elemental maps of plating electrodeposited from a Ni-TiC (100 g dm^{-3}) bath.

Fig. 3 The cross section SEM images of platings electrodeposited from various baths of (a, b) Ni-SiC (100 g dm^{-3}), (c) Ni-TiC (50 g dm^{-3}), (d, e) Ni-TiC (100 g dm^{-3}), (f) Ni-TiC (200 g dm^{-3}) and (g) Ni-TiC (50 g dm^{-3})-SiC (50 g dm^{-3}) and the surface images of (h) SiC and (i) TiC particles.

する。Ni-SiC 複合めっきにおいて、共析量増加に伴う共析可能な陰極面積の減少と陰極電流密度の増加が SiC 共析量の飽和傾向に影響したものと考えられる。一方、TiC 粒子の場合、めっき膜表面に吸着した TiC 粒子表面で局所的に電流集中が増大して粒子表面が Ni により被覆され、陰極は遮蔽されず TiC 濃度 200 g dm^{-3} 浴においても共析量は増加したものと推測される。

3.1.4 めっき膜の硬度

図 6 に各粒子分散浴の浴中粒子濃度と硬度の関係を示す。いずれのめっき膜においても、浴中粒子濃度の増加とともに硬度は増加する傾向を示した。Ni-TiC (50 g dm^{-3}) めっき膜は、Ni-SiC (100 g dm^{-3}) よりも共析量が少ないにもかかわらず高硬度であった。Hashim¹⁸⁾らは、Ni-Al₂O₃-SiC 系において分散強化と結晶粒微細化の相乗効果が硬度に影響することを報告している。Ni-TiC 複合めっき膜における高硬度は結晶子粒微細化の影響による可能性もあるが、本研究で XRD 測定より算出した Ni 結晶子径はめっき膜表面の情報によるものであり、共析粒子の粒径も違うことから、要因は明確にできなかった。

Fig. 5 The particle contents in platings electrodeposited from baths containing TiC and/or SiC of various concentrations: The concentration ratio of TiC and SiC in Ni-TiC-SiC bath is 1 : 1.

Fig. 6 The hardnesses of platings electrodeposited from baths containing TiC and/or SiC of various concentrations: The concentration ratio of TiC and SiC in Ni-TiC-SiC bath is 1 : 1. The error bars represent the standard deviation of the measured values.

た。浴中粒子濃度 50 g dm^{-3} において Ni-TiC-SiC 複合めっき膜が Ni-SiC 複合めっき膜よりも硬度が高いのは、TiC 粒子の共析比率が比較的高いためと考えられ、粒子濃度増加による SiC 共析比率の増加に伴い、Ni-SiC 複合めっき膜の硬度に接近したと考えられる。

3.2 Ni-TiC-SiC 複合めっきにおける SiC 添加量の効果

前述の通り、Ni-TiC 複合めっきは共析量増加に伴い高硬度となったが多孔質構造であった。一方、Ni-TiC-SiC 複合めっきは緻密な膜であったが、TiC と SiC を同じ質量比で混合した浴では、TiC 共析量は 2% 程度に留まった。そこで、浴中 TiC 濃度は 100 g dm^{-3} 一定で SiC 濃度の異なる浴を用いて Ni-TiC-SiC 複合めっきを行い、その影響について調査した。Ni-TiC (100 g dm^{-3})-SiC 分散浴から得られためっき膜の断面 SEM 像を図 7 に示す。浴中 SiC 濃度 10 g dm^{-3} ではめっき膜に空隙が存在したが、 40 g dm^{-3} 以上では、空隙が存在しない粗い緻密膜が得られた。図 8 に Ni-TiC (100 g dm^{-3})-SiC 分

Fig. 7 The cross section SEM images of platings electrodeposited from Ni-TiC-SiC baths of various SiC concentrations : (a) TiC (100 g dm^{-3})-SiC (10 g dm^{-3}), (b) TiC (100 g dm^{-3})-SiC (40 g dm^{-3}), (c) TiC (100 g dm^{-3})-SiC (50 g dm^{-3}) and (d) TiC (100 g dm^{-3})-SiC (100 g dm^{-3}).

Fig. 8 The particle contents in platings electrodeposited from Ni-TiC (100 g dm^{-3})-SiC baths of various SiC concentrations.

Fig. 9 The EDX elemental maps of plating electrodeposited from a Ni-TiC (100 g dm⁻³) -SiC (40 g dm⁻³) bath.

散浴中の SiC 濃度と得られためっき膜の粒子共析量との関係を示す。浴中 SiC 濃度の増加に伴い、SiC 共析量が増加して TiC 共析量が減少する傾向を示し、浴中の総粒子濃度増加にもかかわらず総粒子共析量は増加しなかった。Ni-TiC 複合めっきでは、TiC 粒子は Ni 被覆を介して連結し凸部を大きくするが、凸部に吸着して取り込まれた SiC 粒子は Ni に覆われず、局所的に陰極が遮蔽されて、粒子同士の連結は抑制される。そのため、SiC 濃度増加により TiC 共析量が減少するとともに、空隙が減少して緻密膜になったと考えられる。図 9 に Ni-TiC (100 g dm⁻³) -SiC (40 g dm⁻³) 分散浴から得られためっき膜断面の EDX 元素マッピング像を示す。図より TiC 粒子および SiC 粒子がめっき膜中に一様に分布し、均一に分散したことがわかった。Ni-TiC (100 g dm⁻³) -SiC (40 g dm⁻³) 膜および Ni-TiC (100 g dm⁻³) -SiC (50 g dm⁻³) 膜の Ni 結晶子径 D はいずれも 53 nm であった。また、硬度はそれぞれ 379HV0.05, 373HV0.05 であり、濃度 100 g dm⁻³ の Ni-TiC めっき膜の 378HV0.05 と同等の硬度を示した。

4. 結 言

本研究では、Ni-TiC-SiC 複合めっきにおいて、粒子添加量の及ぼす影響について検討し、以下の結果を得た。

(1) 複合めっきでは、ワット Ni めっき膜よりも膜表面の Ni

- 結晶子径は小さく、配向性はランダムであり、膜内部は高硬度であった。TiC を共析させた Ni-TiC および Ni-TiC-SiC 複合めっき膜では、その傾向がより顕著であった。
- (2) Ni-TiC 複合めっきは、表面粗さが大きく膜内部に空隙を生じた。めっき膜に取り込まれる TiC 粒子は表面を Ni に被覆されやすく、凹凸や空隙の要因となることがわかった。
- (3) Ni-TiC-SiC 複合めっきでは、浴中 SiC 濃度の増加に伴い、SiC 共析量増加および TiC 共析量減少の傾向を示した。また、適量以上の SiC 粒子を添加した浴からは、表面が粗く、空隙が存在しない緻密膜が得られた。
- (4) Ni-TiC (100 g dm⁻³) -SiC (40 g dm⁻³) 分散浴からは TiC と SiC が一様に分布した緻密なめっき膜が得られ、Ni-TiC (100 g dm⁻³) 分散浴から得られためっき膜と同等の硬度を示した。

(Received March 30, 2017 ; Accepted June 15, 2017)

文 献

- 1) M. Takaya ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **39**, 292 (1988).
- 2) S. Matsumura, T. Otaka ; *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **15**, 656 (1994).
- 3) H. Hayashi ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **60**, 767 (2009).
- 4) H. Hayashi, H. Inoue, M. Yoshitake, E. Yanagisawa, T. Ohashi ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **57**, 351 (2006).
- 5) H. Hayashi, D. Takeda, A. Kishimoto ; *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **52**, 619 (2006).
- 6) H. Hayashi, M. Yoshitake, E. Yanagisawa, T. Ohashi ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **57**, 579 (2006).
- 7) Y. H. Ahmad, A. M. A. Mohamed ; *Int. J. Electrochem. Sci.*, **9**, 1942 (2014).
- 8) M. Onoda, T. Tsuchiya ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **40**, 1121 (1989).
- 9) N. Takeuchi, N. Hatanaka ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **36**, 409 (1985).
- 10) S. Ishimori, M. Shimizu, S. Honda, S. Otsuka, M. Toyoda ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **28**, 508 (1977).
- 11) H. Noda, M. Kanazawa ; *Hyomen Gijutsu*, **51**, 1081 (2000).
- 12) Y. Asai, K. Kishimoto, K. Kobayakawa, Y. Sato ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **57**, 524 (2006).
- 13) I. Garcia, J. Fransaer, J-P. Celis ; *Surf. Coat. Technol.*, **148**, 171 (2001).
- 14) M. Fazel, M. R. G. Jazi, S. Bahramzadeh, S. R. Bakhshi, M. Ramazani ; *Surf. Coat. Technol.*, **254**, 252 (2014).
- 15) B. Ro, G. Wang ; *Nippon-KagakuKai-shi*, **1986**, 608 (1986).
- 16) J. Hojo, S. Asao, A. Takamatsu, A. Kato ; *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **36**, 81 (1989).
- 17) L. Benea, J.-P. Celis ; *Materials*, **9**, 269 (2016).
- 18) M. M. M. Hashim, H. M. Kamari ; *Appl. Nanosci.*, **4**, 649 (2014).
- 19) H. Matsubara ; *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **30**, 279 (2009).
- 20) T. Omi, T. Fujiwara ; *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **40**, 558 (1989).
- 21) K. Takahashi, R. Jimbou, Y. Matsushita, S. Yamada, T. Kosugi ; *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**, 123 (1985).
- 22) S. Kurosaka, M. Sato ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **65**, 118 (2014).