無電解ニッケルによる複合めっき

本間 英夫*・水島 信也**・和久 昭夫*

Composite Coatings from Electroless Nickel Plating Bath

Hideo HONMA*, Shinya MIZUSHIMA** and Akio WAKU*

Various kinds of non-metallic particles such as carbide, nitride, boride, and sulfide can be codeposited from electroless nickel plating bath. Most dispersoids were distributed uniformly in the Ni-P matrix. Taber Abrader test showed that silicon carbide has the highest wear resistance. Abrasion weight loss decreased with increasing amount of codeposits and reached a constant value above 2 percent by weight of SiC powder. The wear resistance of the heat treated SiC composite coatings was improved about three times than that of non-treated coatings. The SiC composite coatings were more wear resistant than hard chromium. Boron nitride composite coatings showed lower friction coefficient than that of other conventional lubricating finishing materials. The electroless composite coatings would be very effective and useful for many kinds of industrial functional parts from the standpoint of the excellent hardness and lubricity.

1. 緒 言

航空機, 自動車, 各種車両および産業機械の高速化に伴い, より高度な耐摩耗性材料が要求されるようになってきた。この種の摩耗および摩擦を低減する表面処理の一つとして最近複合めっきが注目されつつある^{1)~6)}。複合めっきとは, 金属酸化物, 炭化物, ホウ化物などの各種微細粒子を, 電気めっきあるいは無電解めっきによってめっき金属マトリックス中に分散共析させるもので, 耐摩耗性や耐摩擦性および耐食性など目的に応じて各種微細粒子が選択される。現在すでに実用化されている複合めっきのほとんどは, 電気めっき法によるものである。しかしこの方法では, 形状の複雑な場合, 寸法精度が要求される場合, 大形の物あるいはチューブやパイプの内面への応用等には色々困難を伴い応用範囲が制限されてくる。一方, 本研究の無電解複合めっきではこれらの問題点は比較的容易に解決でき, しかも密着性の良好な複合めっき層を得ることができた。前報⁷⁾で耐摩耗性無電解複合めっきを目的として各種分散粒子を用い検討した結果, 炭化ケイ素 (SiC) が最も良好で, 硬質クロム

に匹敵する耐摩耗性を得ることができた。そこで本報では主に SiC 粒子を用いた無電解複合めっきについて, 共析におよぼす各種因子の影響, 機械的特性について詳細に検討するとともに自己潤滑性を保持した分散粒子を用いた複合めっきの可能性についても検討する。

2. 実験方法

2-1 複合めっき法

めっき前処理および無電解ニッケルめっきの基本組成は前報と同一とした。めっき槽は角型アクリル樹脂製の 5l セルを用い, 下部からシンタードガラスフィルターを介して空気かくはんを行い分散粒子を均一に懸濁させた。加熱は石英ヒータ (60W) を用い温度制御はマグネット式水銀精密温度調節器を用いた。分散粒子として耐摩耗性用には炭化ケイ素 (SiC) 平均粒径 0.3 μ , 1.5 μ , 3 μ , のものを用い, また自己潤滑性用分散粒子としては窒化ホウ素, 二硫化モリブデン, フッ化黒鉛, 粒径いずれも 2~3 μ を用いた。

2-2 分散粒子共析率およびマトリックス析出速度

複合めっき層に分散共析された粒子の共析率は, 析出重量を測定後 1 : 2 硝酸でめっき膜を溶解させた後, メンブランフィルターを用いてろ過後秤量して求めた。

2-3 複合めっき表断面の形態観察

複合めっき層の表面および断面の観察には走査電顕一 (JEOL-JSM25S) を用いて観察した。

2-4 機械的性能評価法

2-4-1 耐摩耗性試験

* 関東学院大学工学部 (〒236 横浜市金沢区六浦町 4834)

Fac. of Eng., Kanto Gakuin Univ. (4834, Mutsura-cho, Kanazawa-ku Yokohama 236)

** 防衛大学校機械教室 (〒239 横浜加市走水1-10-20) National, Defense Academy (1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka 239)

摩耗試験法としては、テーパ摩耗試験機を用いて摩耗用リングに 1kg の荷重を加えたものを回転接触させて、1000回転ごとの摩耗量を測定した。

2-4-2 耐摩擦性試験

摩擦性の評価としては、図 1 に示す動摩擦係数測定装置により試料表面に荷重 1kg を加えた直径 1/2 inch の鋼製接触子を送り速度 60mm/min で圧接移動させ、その時の接触子抵抗より摩擦係数を求めた。また摩擦係数に対する熱の影響についても同測定機を用いて、試料下部に加熱ヒータ (150W) をセットし温度を上昇させ、試料表面温度をサーモスポットセンサーにより温度測定を行いながら、加熱状態における動摩擦係数についても測定した。

2-4-3 引張試験、回転曲げ疲労、90度曲げ試験

実際の応用を考慮し、被複合めっき材料が受けるであろう応力を想定して引張試験機にインストロン万能試験機、疲労を想定して小野式回転曲げ試験、また局所的な曲げに関しては90度曲げ試験を行い、外部応力に対する複合めっきの適合性を観察した。

3. 実験結果および考察

3-1 めっき浴中への SiC 添加量と共析の関係

SiC の共析に対しては被めっき体への懸濁粒子の衝突あるいは接触個数が大きく依存し、したがって SiC の添加量の増大とともにニッケル-リンマトリックス内への SiC のとり込みが増大すると考えられる。図 2 にめっき浴中への SiC 添加量と共析の関係を示したが、浴中の添加量の増大とともに共析量が増大し、その曲線はラングミュア型の吸着等温線を示している。これは電気めっき法における共析挙動と同一であり、この種の吸着理論を基礎として導出された Guglielmi のモデルの適用の可能性を示唆している。

3-2 SiC 共析におよぼす pH および温度の影響

基本浴中への SiC の添加量を 20g/l とし pH および温度の影響を調べた結果を図 3 に示した。各温度とも酸性域においては pH の上昇とともに析出速度は増加し、一方 SiC の共析量は徐々に減少し pH7 でほぼ共析量は一定値に収束している。また中性からアルカリ性になると逆に析出速度の上昇とともに共析量も増大する傾向を示した。図 4 は基本浴について酸性浴 (pH6) およびアルカリ浴 (pH9) で得られた析出膜の断面写真を示した。酸性浴から得られる析出層は非常に緻密な層状構造を示すが、一方アルカリ浴から得られた析出層は粗な層状析出を示した。このような析出形態の差異が酸性域とアルカリ域での SiC の共析挙動に影響を与えたと考えられるが、詳細については目下検討中である。

3-3 SiC 共析の初期状態について

SiC 共析の初期から一定量共析されるまで (定常共析)

の経過を調べた結果を図 5 に示した。複合めっきの試料表面には活性化処理によって結晶粒界が顕著に現われている。めっき反応開始 3 分後までは無電解ニッケルめ

Fig. 1 Equipment for measuring friction coefficient.

Fig. 2 Codeposition of SiC particles from electrolytic nickel bath.

Fig. 3 Effects of pH and temperature on Codeposition of SiC

き膜が表面層に析出しているだけで未だSiCの共析は認められない。5分後からSiC粒子の共析が認められ、また同時にスリット状の穴が多数みられるが、これは共析が開始されたばかりで、まだ完全に固定されていなかった粒子が電顕観察前の水洗乾燥過程で脱落したものであろうと考えられる。15分経過するとニッケルマトリックスの析出速度を $0.25\mu\text{m}/\text{min}$ にコントロールしたので5分後から共析しだした粒子は、この段階で完全に埋め込まれた状態である。このあたりから表面層における共析

粒子は定常量に達し、以後一定の共析率で析出が進行している。SiC粒子の表面占有個数は定常量状態で 5×10^6 個/ cm^2 であった。また、あらかじめ素材上に無電解ニッケルを析出させた後、複合めっき浴に浸せきすると1分経た時点からすでに無数のスリット状のホールと少数のSiCが認められた。これらのことから素材によって、SiCが共析するまでにある一定の誘導期があると考えられ、正常な無電解ニッケル膜が形成されてから共析が開始されるようである。その他、共析粒子の表面電荷、ニ

ッケルの吸着状態、無電解ニッケルを構成する基本組成、特に錯化剤種によるニッケルの析出の差異、流体力学的な問題等、共析挙動を知る上において各種因子があり今後の検討が必要である。

3-4 SiC 共析量と耐摩耗性について

図6はSiC共析量と耐摩耗性の関係を変え、摩耗試験機を用いて測定した結果である。浴中のSiC添加量 $0.1 \sim 1.0\text{g/l}$ の範囲で得られる被膜中 $0.6 \sim 1.0\text{wt}\%$ の共析量では、摩耗量 $7.0 \sim 2.1\text{mg}$ に直線的に減少し共析量の増加とともに著しく耐摩耗性が向上した。SiCの添加濃度が 1.0g/l 以上で得られた $1\text{wt}\%$ 以上の共析量で、摩耗量はほとんど変化せず 2.2mg の値を示した。したがってSiCがニッケルマトリックスに $1.0\text{wt}\%$ 以上共析していれば十分な耐摩耗性が得られ、これは硬質クロムの耐摩耗性に匹敵するものである。一方、複合めっきを完了した試料を 400°C で1時間の焼鈍を施したものは、さらに耐摩耗性が3倍程度向上することを確認した。これは焼鈍によりSiC粒子を取り囲むニッケルマトリックスが非晶質から結晶質となり、析出硬化現象を示すと同時にさらに粒子を強固にとらえるためと考えられる。

3-5 機械的性能

Fig. 4 Cross-section of an electroless nickel deposit.

Fig. 5 Growth of composite coating from initial stage to steady state.

Fig. 6 Amount of SiC in the bath vs. abrasion loss. — befor heat treatment.
 - - - after heat treatment.
 -●- SiC wt %.

Fig. 7 Cross cut and plane view of adhesive after various mechanical test mechanical.

実際の応用を考慮し複合めっきを施した基材が受けるであろう応力を想定して、引張試験、回転曲げ疲労試験、90度曲げ試験をそれぞれ行なった。複合めっき条件としては基材テストピース SS41 軟鋼、分散粒子 SiC、粒径 $2\sim3\mu$ 、複合めっき厚 30μ を形成したものを用いた。結果は、引張および回転曲げによる試験では各試験後のテストピースの破断状態においても、図7で示すように非常に基材表面との密着力が良好なことが確認された。また90度曲げ試験後の表面もクラックが多少生じているものの複合めっき層のはく離や脱落は認められず、これも良好な密着状態を示すものであると思われる。

3-6 自己潤滑性

潤滑性が期待される分散粒子を添加した場合の表面動摩擦係数を測定した結果を図8に示した。二硫化モリブデン、フッ化炭素、窒化ホウ素などが摩擦係数0.2以下であり、現在すでに行なわれているイオン化処理や窒化処理をのぐ耐摩擦性が得られるものと思われる。一方、二硫化モリブデン、フッ化炭素はめっき浴中の分散化が難しく、溶液内で凝集するとともに析出膜も著しく凝集する。この中で窒化ホウ素が比較的めっき浴内への懸濁が容易であり析出膜も均一な共析を示している。窒化ホウ素の添加量を変化させた場合の摩擦係数の変化を調べた結果を図9に示した。これより添加量が 3.0g/l の場合が最も良好な潤滑状態が得られることがわかった。これは、複合めっき層中の窒化ホウ素粒子の占有率が最も潤滑作用に適したことに起因すると思われる。また分散粒子の添加量が低すぎると十分な潤滑状態を得られず、逆に添加量が高すぎると余剰の粒子により潤滑が必要な面との接触面積が増大し、それによって剪断力を大きくさせ逆効果となり摩擦係数が高くなってしまふものと思われる。図10は上述の窒化ホウ素 3.0g/l 添加で共析させた試料の加熱による摩擦係数の変化を調べた結

Fig. 8 Relation between friction coefficients and dispersoids

Fig. 9 Relation between content of BN and coefficient of friction.

果である。150°C 付近まではほとんど室温時の摩擦係数値と変わらずに 200°C 付近でわずかな摩擦の上昇は見とめられるが、300°C 程度の熱に対してもほとんど影響されず、したがって加熱による凝着摩耗が起りにくいことを

Fig. 10 Friction coefficient under heating.

示しており、比較的高温においても自己潤滑性を保持していることが確認された。

4. 結 論

無電解法を用いた複合めっきにおける研究の結果、次の結論を得た。

(1) 分散粒子の添加量を増していくと共析量もそれともななって増加し、いわゆるラグミュー型の曲線を示した。

(2) 分散粒子の共析挙動は、酸性域とアルカリ域ではあきらかに違った共析構造を示すことがわかった。

(3) SiC の共析の初期状態については、ある一定の誘導期の後に共析が開始され、その後に定常共析に至ると思われる。

(4) 耐摩耗性用の分散粒子として炭化ケイ素 (SiC) が適しており、熱処理前の耐摩耗性においても硬質クロムに匹敵し、400°C 1 時間の焼鈍の後ではさらに約 3 倍程度の耐摩耗性を示した。

(5) 実際の応用を想定し各種機械的性能の評価を行ったところ良好な基材との密着状態を示し、実際の応用に十分対応できることを確認した。

(6) 潤滑性を目的とした分散粒子としては、窒化ホウ素が分散性および摩擦係数においても良好な結果を得、加熱状態においても変らぬ潤滑表面を保持することを確認した。

(1980—6—25 受理)

文 献

- 1) F.K. Sautter ; Electrodeposition of Dispersion-Hardened nickel- Al_2O_3 Alloy, J. Electrochem., **110**, 557 (1963)
- 2) D.W. Snaith and P.D. Groves ; A Study of the Mechanisms of Cermet electrodeposition, Transactions of the Institute of Metal Finishing, **50**, 95 (1972)
- 3) A.M.J. Kariapper and J. Foster ; Further Studies on the mechanism of Formation of Electrodeposited Composite Coatings, *ibid*, **52**, 87 (1974)
- 4) W. Metzger and Th. Florian ; The Deposition of Dispersion Hardened Coatings by Means of Electroless Nickel. *ibid* **54** (1976)
- 5) T. Hayashi, N. Maeda and N. Furukawa ; Electrodeposition of Ni- Al_2O_3 , Ni- TiO_2 and Ni-ZrO dispersion coatings. Proceeding 9th World Congress on Metal Finishing (1976)
- 6) 林忠夫 ; 分散めっきの進歩, 本誌 **28**, 490 (1977)
- 7) 本間英夫, 三井秀雄, 水島信也 ; 無電解ニッケルによる分散めっき, 本誌 **28**, 539 (1977)
- 8) N. Guglielmi ; Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic baths. J. Electrochem. Soc., **119**, 1009 (1972)