粉粒体への化学めっきの適用

Electroless Plating on Powdery or Granular Materials

粉粒体の一粒一粒に化学めっき法によってコート層を施し、工業製品の付加価値を高め製造工程を合理化する方法について概説する。

鷹 野 修*

Osamu Takano

1. ま え が き

化学めっき（無電解めっき）は、電源、電極を要せず、基材の種類およびその形状の如何にかかわらず、容易に緻密で性能の良いめっきが得られる特徴をもっている。例えば、無機物、有機物を問わず粉粒体の一粒一粒に均一厚さの均質なめっきを施すいわゆる粉粒体への化学めっきの応用技術はその典型例といえよう。この技術は、粉末冶金技術の進展とあいまって将来興味深い新分野を形成するであろう。

ここでは、無電解めっきとして最も一般的な Ni-P めっきを選び、また粉粒体としてタングステン金属粉、タングステン-カーバイド粉、チタンナイトライド粉、銅-アルミニウム混合粉およびダイヤモンド研削砥粒を選んでその適用例と成果について説明する。

2. 無電解めっきと素材の前処理

無電解めっき浴には、浴の主成分である金

属イオンと還元剤の組み合わせで多数のめっき浴が考えられるが、一般に実用されているのは Au, Ag, Cu, Ni, Co とその合金めっきである。例えば、Ni-P 合金めっきの場合は次の基礎式に従ってめっき反応が進行する。

(1)式が基礎反応式であり、(2)式はめっき膜中へのりん（P）の混入を示す式である。

この反応が始動するには所定の温度とともに（80～90℃）素材表面の触媒性が必要であり、触媒活性の不十分な素材ではめっきはできない。一度素材上に析出しためっき皮膜はそれ自体のもつ触媒活性によって反応を継続させ、任意の膜厚のめっきを得ることができる。粉粒体素材の場合にも基本的にはバルク材のときと同様の考え方で前処理を行ってよい結果が得られている。すなわち、脱脂、洗浄などの通常の前処理の他に活性度の低い粉粒体においては、センシタイジングならびにアクチベーション処理を加えなければならない。また場合によっては、化学的または機械

* 姫路工業大学 金属材料工学科 教授 工博

〒971-22 姫路市書写西坂

☎ 0792 (66) 1661

* Himeji Institute of Technology, Dept. of Materials Engineering

Nishisaka, Shosya, Himeji, Hyogo Pref. 671-22

的エッチングが必要となる。これら前処理工程の適否は、めっきの始動ならびに素材へのめっきの密着力に影響するため重要なプロセスである。

粉粒体への化学めっき処理で留意すべき要点は、(1)粉粒体表面の洗浄と活性化、(2)めっき浴中への表面活性剤の添加、これは粉体の表面積が大きいため適当な添加はきわめて有効である。(3)めっき浴容積に対する粉粒体の仕込み量とそのかくはん方法(機械的かくはんか、空気吹込みかなど)(4)浴中への薬液の補充方法などである。タングステン、銅、銅-アルミニウム合金、チタンカーバイド、グラファイト、ダイヤモンドなど試みた粉粒体についての結果では、通常の前処理工程によって、始動も容易に起こり、良好なコート層が得られた。また粉末の粒子径が同じであれば、同一めっき速度(めっき量/時間)でめっき層が成長する。しかし、粉体にめっきが付けば粒子径が増し、表面積は時間とともに増大するから、析出量は時間に対し直線的な増加を示さず、指数関数的に増加する。

3. 無電解めっきの粉末冶金への適用

3-1 タングステン(W)焼結体の製造

Wのような高融点金属は一般に融点の90%程度の温度で焼結後、スエージング、線引、圧延などの工程を経て、線、板棒などに加工する。Wの場合、3410°Cの高融点の故に、容器、加熱体の関係から、間接加熱で圧粉体を高温焼結することは難しく、したがって特殊形状に加工できない。そこでWをより低温で焼結し、理論密度に近い製品を得る方法が検討され、W粉末に対し、Pd, Niを添加する活性化焼結法が良く知られている^{1), 2), 3)}。伊藤ら⁴⁾はその手段として、Niの代りに無電解Ni-PめっきをW粉末に施し、低温焼結に成功した。すなわち、Ni-P系状態図(図1)において、

図1 Ni-P 状態図

P=11%で880°Cの低い共晶点が存在するが、無電解Ni-Pめっきもこの程度のりんを含有することから、これを利用して液相焼結を起こさせること、および粉体の一粒一粒にめっきすることにより、WとNi-P合金相との接触面積を単なる機械的混合に比べ格段に高め得ることをねらったわけである。使用しためっき浴条件およびめっき粉末の焼結条件は次のようである。

め っ き 条 件	NiCl ₂	21 g
	NaH ₂ PO ₃ ・H ₂ O	24 g
	CH ₃ ・COONa・3H ₂ O	10 g
	H ₂ O	1000 ml
	タングステン粉末	150 g
	浴温	90°C
	pH	5.4
焼 結 条 件	粉末充填量	15 g/個
	成形圧力	1 t/cm ²
	圧粉体寸法	10.4×30.5×6.5 mm
	焼結温度	1000~1500°C
	時間	30~60 min
	ふん囲気	水素ガス

実験結果の比較

実験方法	添加量%	焼結温度°C	焼結時間 hr	密度 g/cm ³
Ni-P合金添加	0.19	1,000	0.5	18.5
Ni 添加	0.25	1,000	16	18.5

実験の結果、W粉末の粒度は $0.5\mu\text{m}\sim 1.0\mu\text{m}$ が良く、 $1.5\mu\text{m}$ 以上では焼結性が低下する。Wに対するNi-Pめっき量は粒度に依存し、 $0.5\mu\text{m}$ 粒径の粉体では $0.2\sim 0.5\%$ のNi-Pコート量で収縮率($\Delta L/L_0$)、密度共に最大となった。焼結温度は $1,000\sim 1,100^\circ\text{C}$ が適当で、60分加熱で理論密度に近い焼結体を得る。その時の抗折力は、 $35\sim 50\text{kg/mm}^2$ 程度で、 $1,300^\circ\text{C}$ 以上の温度ではポアーの発生のため返って抗折力が低下する。この低温焼結法により、耐熱容器、電極、耐熱用治具などの特殊形状をもったW加工製品の製造が実施可能となった。

3-2 タングステンカーバイド (W-C)

焼結体の製造

W-Cは非常に硬い粉末で、これのみでは焼結が困難なため、通常バインダーとしてCoまたはNiを $3\sim 30\%$ 添加したW-C-Co、W-C-Ni合金が製造されている。しかし、Co、NiはW-Cに比べ耐食、耐摩耗性に劣るため、これらバインダーを用いない焼結が望まれており、また機械的強度の低下を招かない低温焼結が切望される。そこで、W-C粉末に少量のNi-Pめっきを施しためっき粉末の低温焼結が試みられ、好結果が得られた。小川ら³⁾による実験では、粒径 $1\sim 1.5\mu\text{m}$ のW-C粉末に対し、 $1\sim 3\%$ 程度の無電解Ni-Pめっきを施し、このめっき粉末をhot pressで $1,200^\circ\text{C}$ 、 200kg/cm^2 の高温圧縮を加えたところ良好な焼結体を得られ、その抗折力は 100kg/mm^2 以上を示した。また、組織写真でのSpotも少なく、W-C結晶粒の成長も少ない。耐食性の比較でもWC-Co合金に比べはるかに良好な耐食性を示した。

3-3 チタンナイトライド (TiN) 焼結体の製造

TiN基サーメットは、耐熱性と高速切削性を兼ね備えた工具材料および耐食、耐摩耗に優れた装飾部品材料として注目されるもので

ある。福原⁶⁾らは、無電解Niめっき(ヒドラジン還元浴)を施したTiN-Niめっき粉末を作成し、その焼結特性と焼結体の耐食、耐高温酸化性および機械的諸特性を調べている。結果を要約すると、Niめっきを施したTiN粉末の焼結性は、Ni粉末を機械的混合した場合に比べ、焼結が著しく促進される。焼結体の密度は $1,400^\circ\text{C}$ で3時間焼結した場合、23wt% Ni配合率のとき最大となり、密度比率は99.8%以上を示した。また、抗折力については18wt% Ni配合率付近で最高値を示した。他方、焼結体の硝酸、硫酸に対する耐酸性はきわめて良好であるが、塩酸に対しては良好とはいえない。また、耐高温酸化性については、Ti-C-Ni系サーメットに比べて勝るとも劣らない結果を示した。

3-4 銅-アルミニウム (Cu-Al) 系焼結体の製造

Cu-Al系混合粉の焼結は、Al粉表面に存在する酸化皮膜のため困難とされてきた。橋本らは、この混合粉末を無電解めっきでコートして焼結すると、きわめて良好な焼結体を得られることを見出している。Ni-Pめっきコート粉の場合に最も焼結性が良く、 $1,000^\circ\text{C}$ 、3時間の焼結ではほぼ理論密度の焼結体を得られた。焼結体の靱性も抜群に良好で、 90° 折り曲げテストでもクラックを生じない。抗折力も大きく十分実用的焼結合金となりうることが確められている。以上、焼結困難な合金粉へ各種の無電解めっきを適用することにより、容易に焼結性を高め、高品位の加工品を製造できる。また、Ni-Pめっきのような低温焼結手法については、省エネルギー焼結法の観点からも今後一層注目されるようになる。

4. 無電解めっきの研削砥粒への適用

レジンボンド砥石の主役を成すダイヤモンド

表1 ヒドラジン還元浴条件

醋酸ニッケル	0.2 M
乳酸	1.6 M
EDTA	0.05M
ホウ酸	0.4 M
ヒドラジン	1.0 M
浴のpH	11.0(NaOH)
浴温	90±1°C

表2 フレキシブルNiめっき浴条件

塩化ニッケル	0.42M
次亜リン酸ナトリウム	0.47M
醋酸ナトリウム	0.55M
硫酸コバルト	1g/l
サッカリン	1g/l
浴のpH	5.0(HNO ₃)
浴温	90±1°C

表3 C-C-5浴条件

硫酸ニッケル	0.1 M
次亜リン酸ナトリウム	0.2 M
クエン酸ナトリウム	0.2 M
醋酸ナトリウム	0.2 M
浴のpH	5.0(H ₂ SO ₄)
浴温	90±1°C

ド砥粒は、その表面に金属コートを施すことにより、砥石の研削性能を格段に向上させることが知られており、すでに実用化されている。しかし、コート層の研削性能向上に果たす役割とか、どんなコート層がより良いのかと言った点については不明な点が多い。筆者らは⁷⁾、砥石の研削性能に関係する要因として図2に示す三因子に着目して、無電解めっきの立場より検討した。その結果を要約すると、次のようである。ただし、砥粒コートに使用しためっき浴は表1～表5に示す5種類の浴であり、それぞれの浴からめっきした砥粒を用いて作成した砥石の研削性能をまとめて表6に示してある。

1) 砥粒ダイヤモンドとめっき層間の密着力の影響を調べるため、まず、DMAB還元浴(表5)からのめっきを下地に施し、その上に通常のNi-Pめっき(表3)をコートし

表4 A-C-10浴条件

硫酸ニッケル	0.1 M
次亜リン酸ナトリウム	0.2 M
クエン酸ナトリウム	0.15M
硫酸アンモニウム	0.5 M
浴のpH	10(NH ₄ OH)
浴温	90±1°C

表5 ジメチルアミンボラン還元浴条件

硫酸ニッケル	0.1 M
DMAB	0.011M
グルコン酸ナトリウム	0.2 M
ホウ酸	0.5 M
サッカリン	3g/l
浴のpH	6.0(NaOH)
浴温	70±1°C

図2 レジンボンド砥石のモデル図

て、全体として約50%コート率になるようにした。その時DMAB浴からの皮膜の厚さを変化させた各種の試料について研削性能を比較した。これはDMAB浴からのめっき皮膜は強靱な皮膜であり、かつ強い引張応力をもつことがわかっているため、DMAB下地めっきの厚い場合ほど密着力がより向上していると考えられるからである。その結果は、下地めっき厚さによって砥石の研削比%に見るべき差異はあられず、したがって通常の前処理方法および浴条件でめっきを施す限り、高い研削性能を保持するに足る十分な密着力をもつことがわかった。

2) つぎにコート層(めっき)の物性値が砥石の研削性能におよぼす影響について、まず、物性値を大きく変える働きをもつNi-Pめっき中のP含有率を変化させてめっきした

表6 めっきコート層の物性値と砥石の研削性能*

め っ き 溶	コート率 (%)	嵩比重	破碎値 (%/75')	研削比	研削比% (%)	硬 度 (Hv)	エリクセン値 (mm)	内部応力 δ (kg/mm ²)
コートなし	0	1.61	51.4	17.8	100	—	—	—
ヒドラジン 還元溶	55.2	2.40	69.4	33.6	189	430	0.9	28.5
フレキシブル Ni めっき溶	55.9	2.90	13.4	31.2	175	320	4.5	3.8
C—C—5溶	54.3	1.83	28.5	65.5	368	507	3.1	0.5
A—C—10溶	58.8	1.70	66.0	32.0	179	670	1.7	31.0
ジメチルアミン ポラン還元溶	52.5	2.29	38.1	56.7	319	455	1.5	15.5

*表中、コートなしはダイヤモンド砥粒そのままでレジンボンド砥石としたときの値、また研削比%とはコートなしの研削比を100%としたときの比較値を表わす。

各々の砥粒について調べた結果、 $P=10\sim12\%$ の皮膜で高い研削性能(研削比率% $=350\sim400$)を示すことが明らかとなった。表1のヒドラジン還元溶($P=0\%$)からの皮膜の場合は研削比率は100%以下を示し、コートなしのときよりかえって性能が低下する。これは皮膜の靱性が弱いためと考えられる。また $P=12\%$ 以上の皮膜では再び性能が低下し、これは皮膜がもろくなるためと思われる。表6の結果から、コート層の内部応力が比較的小さく、高い靱性を備えた皮膜が概して良好な結果を示している。

3) ダイヤモンド砥粒がレジンボンド層と強い密着力をもてば、それだけ砥粒の脱落を抑制することになり、砥石の性能を高めるであろうことは容易に予想できることである。そこで、表3のC-C-5溶で40%コート率のめっきを施し、その上に約10%コート率のあれやすい表面を形成させて、研削性能との対応を調べた。その結果、表面のあれは確かに性能の向上に必須条件であるが、単なるあれた表面だけでは性能は高まらず、自然発生的に生ずる強固な表面の凹凸が必要である。

以上、化学めっきの粉粒体への適用について、工業的な実施例を含めその一端を紹介した。ここではNi-Pめっきの適用例を中心に述べたが、Cu、Co、その他の合金めっきなど、現在使用されている化学めっきはすべて適用可能と考えられる。したがって、製品の高品質化、高付加価値への手段として興味深い分野であるに止まらず、また、内部を安価な原料粉末で代用し、表面のめっき層を有効利用することにより、省資源、経済性の面で有効な手段となるであろう。今後の発展が期待できる。

参考文献

- 1) J.H. Brophy, L.A. Shepard & J. Wulff; Powder Metallurgy, 4, 113 (1961)
- 2) I.J. Tath & N.A. Cocking ton; J. Less Common Metals, 12, 353 (1967)
- 3) G.V. Sansonov & V.I. Yakorler; Soviet Powder Met., 8, 606 (1967)
- 4) 伊藤普, 古川満彦; 粉体および粉末冶金, 12, 108 (1965)
- 5) 小川一樹, 伊藤普; 日本特許, 519, 286
- 6) 福原幹夫, 三谷裕康; 粉体および粉末冶金, 27, 17 (1980)
- 7) 鷹野修, 松田均; 金属表面技術協会第60回講演大会要旨集, p. 54 (1979)