

Ni-SiC複合めっきにおける粒子含有率および硬さへのSiC粒径の影響 —粒子分散浴および沈降堆積浴からの複合めっき—

中野 賢三*1 吉田 智博*1 古賀 弘毅*1

Effect of SiC Particle Size to Content Rate and Hardness on Ni-SiC Composite Plating - Composite Plating from Particles Dispersion Bath and Sedimentation Bath -

Kenzo Nakano, Tomohiro Yoshida and Hiroki Koga

耐摩耗性被膜として知られるSiC複合めっきにおいて、粒子分散浴および沈降堆積浴からの2種類の複合めっき方法を用いて、粒径 $3.0\ \mu\text{m}$ 、 $1.2\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\ \mu\text{m}$ のSiC粒子による複合Niめっきを行い、めっき膜中のSiC含有率および硬さへの影響を調査した。粒子分散浴からの複合めっきでは、SiC濃度 $50\ \text{g}/\text{dm}^3$ までの低濃度SiC浴において、SiC粒径が大きくなるに伴いSiC含有率は高くなった。沈降堆積浴では、 $3.0\ \mu\text{m}$ -SiCにおいて低濃度SiC浴から高いSiC含有率の複合めっき膜が得られた。めっき膜の硬さは、いずれの粒径においてもSiC含有率の増加に伴い増加した。また、SiC粒径が小さくなるに伴い、低含有率で硬さが大きく増加した。

1 はじめに

SiC やダイヤモンドなどの硬質粒子をめっき金属膜に取り込む複合めっき¹⁾⁻⁴⁾は、めっき膜の硬度や耐摩耗性などの特性を改良できることから、エンジンシリンダなどの耐摩耗部材^{2), 3)}や切削工具⁴⁾などで利用されている。複合めっきでは、粒子を含むめっき浴を用いることでめっき金属膜成長時に金属膜に接触している粒子が取り込まれることから、粒子をめっき浴中に分散させた状態でめっき¹⁾、あるいは、粒子を基材表面に充填した状態でめっき^{4), 5)}する方法などがとられている。本研究では、複合めっきにおける硬質粒子の粒径の影響を調査するため、粒子分散浴からの複合めっき、沈降堆積浴からの複合めっきの2種類の方法を用いて、粒径の異なるSiC粒子による複合Niめっきを行い、めっき膜のSiC粒子含有率および硬さを評価したので報告する。

2 実験方法

2-1 めっき浴および分散粒子

Niめっきの基本浴には $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($240\ \text{g}/\text{dm}^3$)、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($45\ \text{g}/\text{dm}^3$)、 H_3BO_3 ($35\ \text{g}/\text{dm}^3$)、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ ($0.2\ \text{g}/\text{dm}^3$) からなるワット浴 (pH4.0、浴温 $50\ ^\circ\text{C}$) を用いた。分散粒子には、それぞれ累積高さ50%の粒径 (D_{50}) が $3.0\ \mu\text{m}$ ((株) マルトー製, GC#4000)、 $1.2\ \mu\text{m}$ ((株) マルトー製, GC#8000)、

$0.5\ \mu\text{m}$ ((株) フジミインコーポレーテッド製, GC#20000) の α -SiC粒子を用いた (以降、それぞれ $3.0\ \mu\text{m}$ -SiC、 $1.2\ \mu\text{m}$ -SiC、 $0.5\ \mu\text{m}$ -SiCと略記)。陽極及び陰極には、それぞれ面積 $30\ \text{mm} \times 40\ \text{mm}$ のNi板、Niめっき付きCu板を用いた。

2-2 粒子分散浴からの複合めっき

SiC粒子を所定濃度 ($10, 50, 100, 200\ \text{g}/\text{dm}^3$) となるように基本浴に添加し、スターラーで60分間強撹拌して複合めっき浴を調製した。なお、粒径 $0.5\ \mu\text{m}$ については、粒子分散性向上のためスターラー撹拌しながら超音波照射を行った。陰極は容量 $0.3\ \text{dm}^3$ のビーカー中央部に底面と垂直になるように配置し、陽極との距離を $20\ \text{mm}$ とした。めっき浴は正逆反転スターラーを用いて回転速度 $200\ \text{rpm}$ で撹拌を行い、陰極電流密度 $5\ \text{A}/\text{dm}^2$ 、90分間の定電流電解により複合めっき膜を得た。

2-3 沈降堆積浴からの複合めっき

前述と同様にしてSiC粒子濃度 $10\ \text{g}/\text{dm}^3$ を分散させた複合めっき浴において、スターラー撹拌を停止後すぐに $0.3\ \text{dm}^3$ ビーカーの底面に陰極を上向きに配置した。30分間静置して陰極表面にSiC粒子を沈降堆積させた後、電極間距離 $20\ \text{mm}$ となるように陽極を配置した。陰極表面の粒子堆積層が移動しないようにめっき浴上方からAirバブリングしながら、陰極電流密度 $5\ \text{A}/\text{dm}^2$ で90分間の定電流電解により複合めっき膜を得た。

*1 機械電子研究所

2-4 複合めっきの評価

めっき膜の断面観察および元素分析にはFE-SEM（日本電子（株）製，JSM-7001F）-EDS（アメテック（株）製，Pegasus）を用いた。めっき膜中のSiC含有率は，めっき膜断面の $30\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ のエリアを3回EDS測定し，ZAF法によるNi，Siの組成比から算出した。めっき膜の硬さはマイクロビッカース硬さ試験機（（株）松沢精機製，MHT-1）を用い，めっき膜断面の中央付近を荷重 $0.98\ \text{N}$ で15秒間加圧して5回測定し，その平均値を求めた。

3 結果と考察

SiC粒径および添加濃度の異なる粒子分散浴から得られた複合めっき膜の断面SEM像を図1に示す。いずれのSiC粒径でも均一な複合めっきが得られた。図1 (a)，(b)，(c)より， $3.0\ \mu\text{m}$ -SiCではNiめっき

膜中に分散して取り込まれたSiC粒子が黒点として観察され，めっき浴へのSiC粒子添加濃度の増加に伴い，Niめっき膜に取り込まれるSiC粒子数が増加した。また， $1.2\ \mu\text{m}$ -SiCにおいても同様の傾向を示したが（図1 (d)，(e)，(f)）， $0.5\ \mu\text{m}$ -SiCの場合， $200\ \text{g}/\text{dm}^3$ の高濃度SiC浴では，SiC微粒子が一部凝集してめっき膜に取り込まれた（図1 (i)）。粒子分散浴から得られた複合めっき膜におけるめっき浴へのSiC添加濃度とSiC含有率の関係を図2に示す。SiC $50\ \text{g}/\text{dm}^3$ までの低濃度浴において，SiC粒径が大きくなるに伴い，めっき膜中のSiC含有率が高くなる傾向があった。また，SiC $50\ \text{g}/\text{dm}^3$ より高濃度側において， $3.0\ \mu\text{m}$ -SiCおよび $1.2\ \mu\text{m}$ -SiCではめっき膜中のSiC含有率増加は小さかった。一方， $0.5\ \mu\text{m}$ -SiCの場合，高濃度SiC浴においてもSiCが凝集状態で取り込まれたことから，めっき膜中のSiC含有率は増加し続けた。

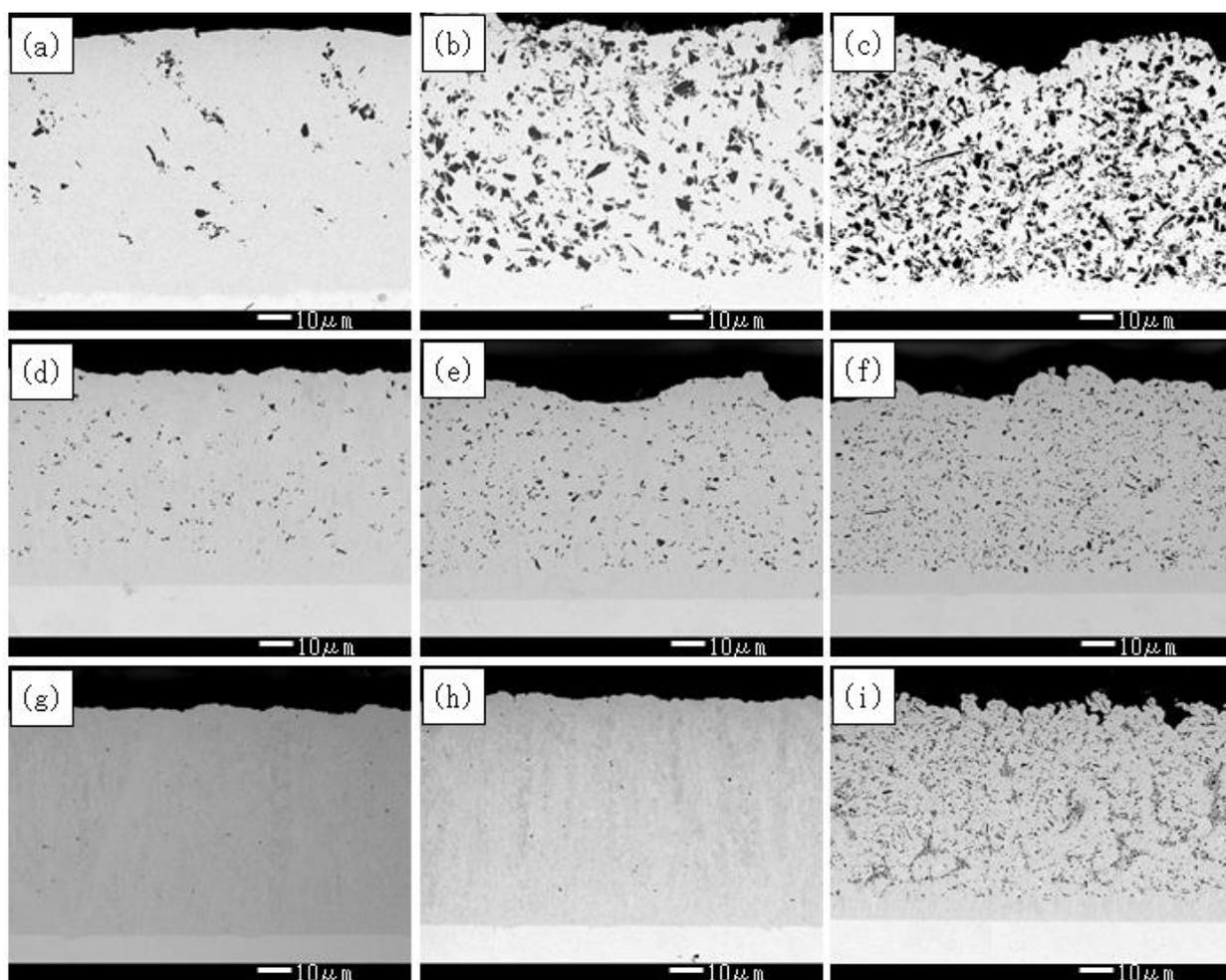


図1 粒子分散浴から得られた複合めっき膜の断面SEM像：(a) $3.0\ \mu\text{m}$ -SiC $10\ \text{g}/\text{dm}^3$ ，(b) $3.0\ \mu\text{m}$ -SiC $50\ \text{g}/\text{dm}^3$ ，(c) $3.0\ \mu\text{m}$ -SiC $200\ \text{g}/\text{dm}^3$ ，(d) $1.2\ \mu\text{m}$ -SiC $10\ \text{g}/\text{dm}^3$ ，(e) $1.2\ \mu\text{m}$ -SiC $50\ \text{g}/\text{dm}^3$ ，(f) $1.2\ \mu\text{m}$ -SiC $200\ \text{g}/\text{dm}^3$ ，(g) $0.5\ \mu\text{m}$ -SiC $10\ \text{g}/\text{dm}^3$ ，(h) $0.5\ \mu\text{m}$ -SiC $50\ \text{g}/\text{dm}^3$ ，(i) $0.5\ \mu\text{m}$ -SiC $200\ \text{g}/\text{dm}^3$ 。

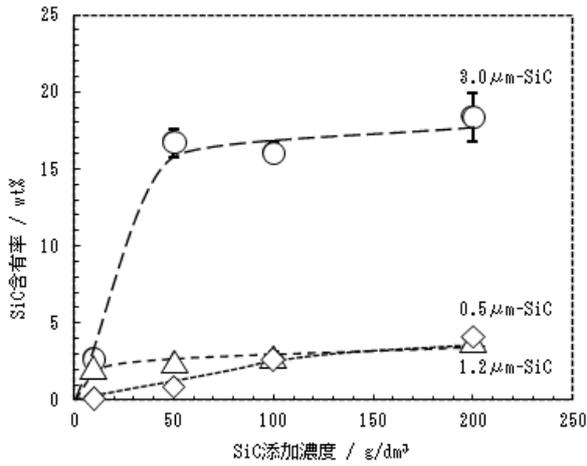


図 2 粒子分散浴から得られた複合めっき膜における SiC 含有率とめっき浴中の SiC 添加濃度の関係：(○) 3.0 μm-SiC 10 g/dm³, (△) 1.2 μm-SiC 10 g/dm³, (◇) 0.5 μm-SiC 10 g/dm³.

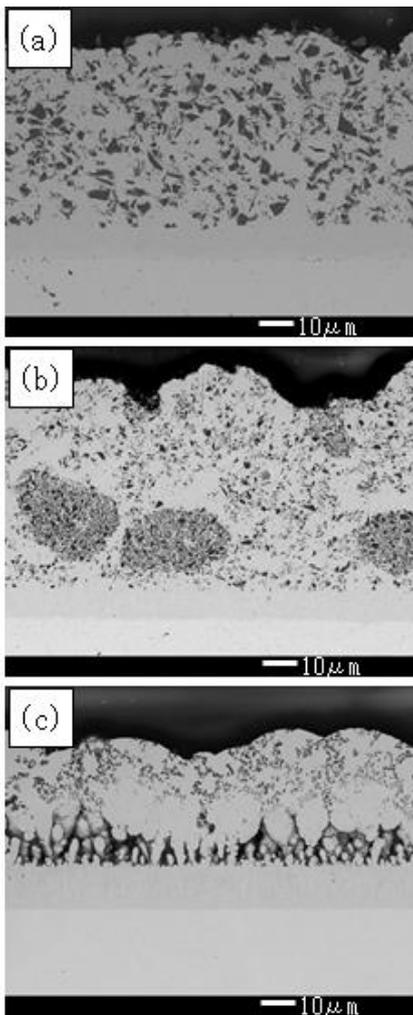


図 3 沈降堆積浴から得られた複合めっき膜の断面 SEM 像：(a) 3.0 μm-SiC 10 g/dm³, (b) 1.2 μm-SiC 10 g/dm³, (c) 0.5 μm-SiC 10 g/dm³.

沈降堆積浴から得られた複合めっき膜の断面SEM像を図3に示す。3.0 μm-SiCでは粒子が分散して取り込まれ、SiC添加濃度10 g/dm³の低濃度浴にも関わらず、22.6 wt%の高い含有率となった(図3(a))。一方、1.2 μm-SiCではSiC粒子凝集体が一部観察され、不均一であった(図3(b))。浴調製時のスターラー攪拌のみでは凝集粒子の解砕が十分でなく、残っていたSiC凝集体が沈降してめっき膜中に取り込まれた可能性がある。また、0.5 μm-SiCでは基材-めっき界面に無めっきの箇所が観察された(図3(c))。SiC沈降堆積層の微小な粒子間隙を通してめっき液が陰極表面まで供給されにくいため、無めっきの原因になったと推察される。

複合めっき膜のSiC含有率と硬さの関係を図4に示す。いずれのSiC粒径においても純Niよりも硬く、SiC含有率増加に伴い硬さは増加した。また、0.5 μm-SiCおよび1.2 μm-SiCでは、3.0 μm-SiCに比べてめっき膜中のSiC含有率が低いにもかかわらず硬さが増加した。Garciaらは、サブミクロンサイズのNi-SiC複合めっきにおける硬さ増加を粒子分散強化によるものと説明している¹⁾。本研究において粒子間距離は評価していないものの、少量の分散微粒子でも転位の移動を抑制することで硬さに影響したものと推察される。

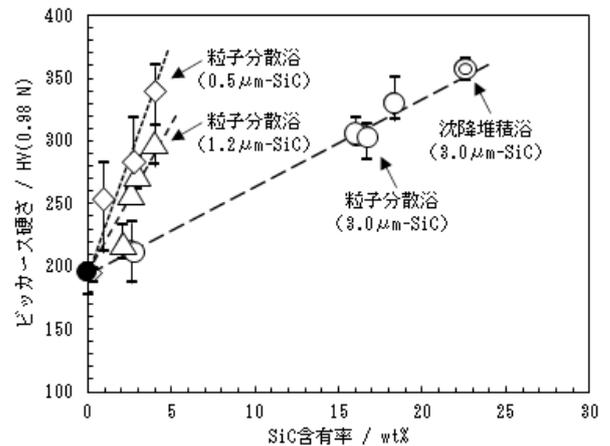


図 4 複合めっき膜の SiC 含有率と硬さの関係：(○) 3.0 μm-SiC 粒子分散浴, (◎) 3.0 μm-SiC 沈降堆積浴, (△) 1.2 μm-SiC 粒子分散浴, (◇) 0.5 μm-SiC 粒子分散浴, (●) 無添加浴.

4 まとめ

本研究では、Ni-SiC複合めっきにおいて、粒子分散浴および沈降堆積浴からの2種類の複合めっき方法を用いてSiC粒径の及ぼす影響について調査し、以下の結果を得た。

- (1) 粒子分散浴からの複合めっきの場合、いずれのSiC粒径でも均一な複合めっきが得られた。また、SiC濃度50 g/dm³までの低濃度SiC浴において、SiC粒径が大きくなるに伴い、めっき膜中のSiC含有率は高くなる傾向があった。
- (2) 沈降堆積浴からの複合めっきの場合、3.0 μm-SiCではSiC濃度10 g/dm³の低濃度SiC浴にも関わらず、めっき膜中のSiC含有率は高い値を示した。一方、1.2 μm-SiC、0.5 μm-SiCでは粒子凝集、無めっきなどめっき不良となった。
- (3) めっき膜中のSiC含有率の増加に伴い、複合めっき膜の硬さは増加した。また、SiC粒径が小さい方が低含有率で硬さの増加が顕著であった。

5 参考文献

- 1) I. Garcia, J. Fransaer, J.-P. Celis : Surface and Coatings Technology, vol.148, pp. 171-178(2001)
- 2) 石森茂, 清水充, 本田信一, 大塚信治郎, 豊田正義 : 金属表面技術, 28巻, 10号, pp. 508-512(1977)
- 3) 林忠夫 : 金属表面技術, 28巻, 10号, pp. 490-497(1977)
- 4) 西羅正芳, 山岸憲史 : 表面技術, 51巻, 4号, pp. 354-358(2000)
- 5) 新井進 : 表面技術, 66巻, 6号, pp. 252-255(2015)