

電解めっき法における機能性微粒子を用いた 複合めっき膜の作製と性能評価

宗本隆志* 上村彰宏* 嶋田一裕*

本研究では、各種機能性微粒子を用いた複合めっき膜を電解めっき法で作製し、その硬さと耐食性について評価した。機能性微粒子として高耐食の機能を有するチタン合金粒子およびステンレス鋼(SUS)粒子、高硬度の機能を有する酸化アルミニウム(Al_2O_3)ナノ粒子を用いた。ニッケルめっき浴中に各種機能性微粒子を添加しながら電気めっきを行うことで、ニッケルめっき膜中に各種機能性微粒子が含有した複合めっき膜を作製した。蛍光X線分析より、複合化されたチタン合金およびSUS粒子の濃度はそれぞれ6%および10%程度と算出された。チタン合金粒子およびSUS粒子はめっき膜内部に複合化しており、 Al_2O_3 ナノ粒子はめっき膜表面に濃集していた。硬さは、それぞれの複合めっき膜において研磨の有無にかかわらず約200–250 HVであり、複合化されていないニッケルめっき膜と同程度であり有効性を示さなかった。腐食電位試験による耐食性では、研磨前の各種複合めっき膜と研磨後の Al_2O_3 ナノ粒子複合めっき膜は複合化されていないニッケルめっき膜と同程度であったが、研磨後のチタン合金粒子およびSUS粒子複合めっき膜では複合化されていないニッケルめっき膜より耐食性を向上することができた。

キーワード: 電解めっき, 複合めっき, 機能性微粒子

Fabrication and Characterization of Functional Fine Particle Composite Electroplating

Takashi Munemoto, Akihiro Uemura and Kazuhiro Shimada

We conducted composite electroplating using various functional fine particles and estimated the hardness and corrosion potential of the composite electroplating. We used titanium alloy and stainless steel (SUS) particles with corrosion resistance and aluminum oxide (Al_2O_3) nanoparticles with high hardness. The composite electroplating was conducted in a nickel (Ni)-plating bath while adding various functional fine particles. X-ray fluorescence analysis showed that the concentrations of the composite titanium alloy and SUS particles were calculated to be about 6% and 10%, respectively. Titanium alloy particles and SUS particles were co-deposited on the inside of the Ni-plating, while Al_2O_3 nanoparticles were concentrated on the surface of the plating. The hardnesses of the composite plating were approximately 200-250 HV irrespective of polishing, almost the same as that of the Ni-plating. Unfortunately, our results did not show any improvement in hardness. Corrosion resistance was estimated by a corrosion potential test. The corrosion resistance of each composite plating before polishing and Al_2O_3 nanoparticle composite plating after polishing were almost the same as that of Ni plating. The corrosion resistance of titanium alloy particle and SUS particle composite plating after polishing was better than that of Ni plating. Our results suggested that the titanium alloy particle and SUS particle composite plating could improve corrosion resistance.

Keywords: electroplating, composite plating, functional fine particle

1. 緒 言

金属材料の表面処理は、スパッタ法や蒸着法といった乾式の成膜方法とめっき法に代表される水溶液中で成膜する湿式の成膜方法が知られている。めっき法は真空や高電圧を必要とせず単純な装置で成膜でき、高

い生産性を有するメリットがある。

めっき法は、主に電気のエネルギーを使って金属膜を析出させる電解めっき法と化学反応のエネルギーを使った無電解めっき法に分類される。無電解めっき法は均一なめっき処理が可能で複雑な形状でもめっきが可能であるが、コストが高く処理時間が長くなってしまふり。一方、電解めっき法は成膜速度が速く、低コ

*化学食品部

ストで様々な金属材料に処理が可能である。

めっき浴中に微粒子を懸濁させながら成膜を行い、金属膜中に微粒子を複合化させることで、金属と微粒子の複合皮膜を作製する複合めっきが知られている²⁾。複合めっきは、耐摩耗性や耐食性を改良させる目的で、様々な機能性を有する微粒子を対象に研究が行われてきた³⁾。複合めっきでは、均一かつ複雑な形状に処理が可能の特徴を活かして、主に無電解めっき法を対象に研究開発が行われている。例えば、無電解ニッケルめっき皮膜中に撥水機能を有する微粒子を複合化させた、高撥水めっき皮膜が実用化されている⁴⁾。しかしながら、電解めっき法による複合めっきに関して作製例は少なく、その有効性については検討されてきていない。電解めっき法での機能性微粒子と金属めっきを複合化させた複合めっきが高機能を発現できれば、電解めっき法のメリットである速い成膜速度や低コストで様々な金属材料に処理可能となり新たな機能性めっきを創出できる可能性がある。

そこで本研究では、各種機能性微粒子を用いた複合めっき膜を電解めっき法で作製し、その性能を評価し有効性について検討した。なお、本研究では、硬度と耐食について着目したため、高耐食の機能を有するチタン合金粒子及びステンレス鋼(SUS)粒子、高硬度の機能を有する酸化アルミニウム (Al_2O_3) ナノ粒子を選定した。

2. 実験方法

2. 1 複合めっき膜の成膜

本研究では、冷間圧延鋼板(SPCC)を母材として各種複合めっき膜を成膜した。複合めっきの金属膜として、ワット浴から析出させるニッケルめっき金属膜を用い、複合化させる微粒子として、チタン合金粒子(ランドレーディングLCC, 粒径: 約50–100 μm)、SUS粒子(株ソディック, 粒径: 10–50 μm) Al_2O_3 ナノ粒子(TECNAN, 粒径: 約10–20 nm)を用いた。複合めっき条件および浴組成は表1に示す。複合めっきにおいて、複合化させる粒子は凝集して沈降するため、めっき槽はガラス管とPTFE基板をOリングシールで締め固定するセルを用い、母材はガラス管と基板の間に挟み込みながら成膜を行った(図1)。

2. 2 複合めっき膜の評価

第2. 1節の方法で成膜した複合めっき膜を対象に、

表1 複合めっき浴組成及び条件

$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	1.3 mol/L
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	0.2 mol/L
H_2BO_3	0.6 mol/L
pH	4
浴温度	25 °C
電流密度	10 A/dm ²
粒子の濃度	2 g/L

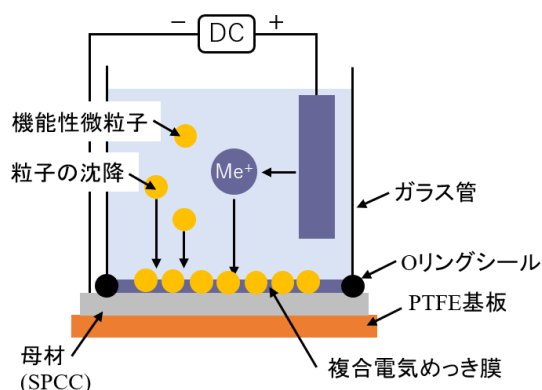


図1 複合めっき槽の模式図

蛍光X線微小部膜厚計(株日立ハイテクサイエンス, EA6000VX)を用いためっき膜中に複合化した粒子の定性分析、元素分析機能付き走査型電子顕微鏡(日本電子(株), JSM-6510LA)を用いた断面観察を行った。性能評価として、ビッカース硬さ試験機(株アカシ, MVK-H2)を用いた硬さ測定、電気化学測定システム(HZ-5000, 北斗電工(株))を用いた腐食電位の測定を行った。複合めっき膜の成膜後の微粒子は、ニッケルめっき膜の内部に複合化していることが予備実験の結果から分かっている。そのため、硬さ測定および腐食電位の測定は、複合めっき膜表面を研磨した試料および未研磨試料に対して行った。

3. 結果および考察

3. 1 複合めっき膜の観察

図2に、チタン合金粒子およびSUS粒子複合めっき膜の蛍光X線分析結果を示す。チタン合金粒子複合めっきの蛍光X線のスペクトルから、NiおよびTiのピーク、SUS粒子複合めっきの蛍光X線のスペクトルから、Ni、

CrおよびFeのピークが確認された。Al₂O₃ナノ粒子複合めっき膜については、蛍光X線による定性分析では感度不足によりAlのピークを検出することができなかった。Niのピークは金属膜由来、TiおよびCrは複合化させた粒子由来のピークを示す。スペクトルの強度から理論的に算出される複合化されたチタン合金粒子およびSUS粒子の濃度はそれぞれ6%および10%であった。

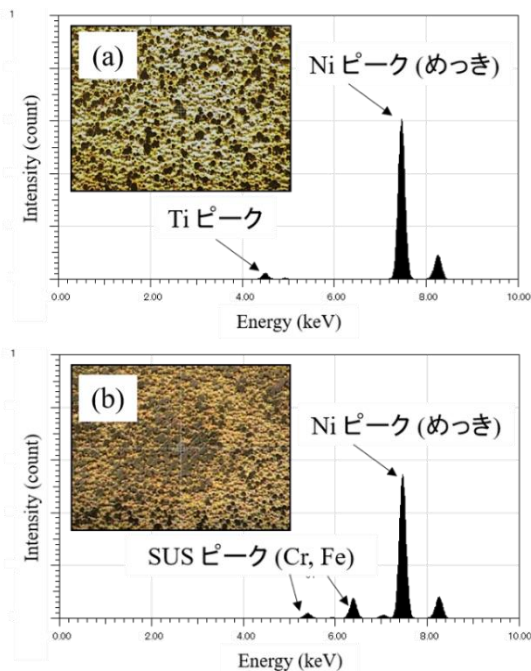


図2 チタン合金粒子複合めっき膜(a)およびSUS粒子複合めっき膜(b)の蛍光X線分析結果

図3に、電子顕微鏡による複合めっき膜の表面および断面観察結果を示す。本研究で成膜した複合めっき膜の表面は数10–100 μm程度の突起を有していた(図3a, 図3cおよび3e)。めっき膜断面の元素分析結果から、チタン合金およびSUS粒子はニッケルめっきの内部に複合化していることが分かった(図3b, 図3d)。一方、Al₂O₃ナノ粒子はめっき膜の表面に濃集していることが分かった(図3f)。複合した粒子の複合化状態の違いについては、チタン合金粒子およびSUS粒子は電気を通しやすいため、母材におけるめっき膜の成長にともなって、粒子表面においてもめっき膜が形成したことで、めっき膜内部に複合化したものと考えられる。一方で、Al₂O₃ナノ粒子は電気を通しにくいいため、めっき膜の成長にともなう膜内部に複合化できなかったも

のと考えられる。

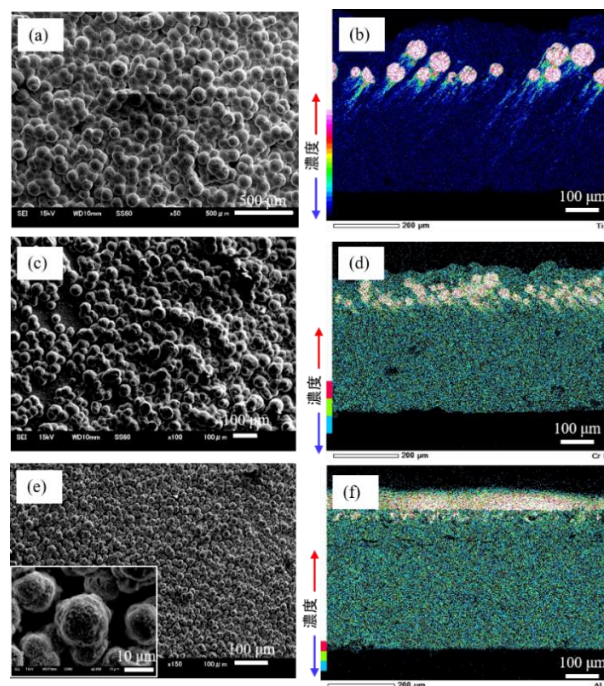


図3 複合めっき膜の電子顕微鏡観察・元素分析結果結果 (a), (b) チタン合金粒子複合めっき膜の表面観察およびTi分析結果, (c), (d) SUS粒子複合めっき膜の表面観察およびCr分析結果, (e), (f) Al₂O₃ナノ粒子複合めっき膜の表面観察結果およびAl分析結果

3. 2 複合めっき膜の硬さ

複合めっき膜の断面観察結果から、複合させた粒子はめっき膜内部に複合化していたため、硬さ測定は成膜後に表面を研磨した試料および未研磨試料を対象に測定した。図4に、それぞれの粒子を用いた複合めっき膜のピッカース硬さ試験結果を示す。すべての複合めっき膜の硬さは約200–250 HVであり、めっき表面の研磨の有無による硬さの変化は認められなかった。複合化されていない一般的なニッケルめっき膜のピッカース硬度は、約200 HVと報告されている⁹⁾。本研究で成膜した複合めっき膜の硬さは複合化されていないニッケルめっき膜と同程度であった。

3. 3 複合めっき膜の耐食性

複合めっき膜の耐食性について、1M, NaCl水溶液中における腐食電位測定結果を図5に示す。腐食電位は、値が高いほど良好な耐食性を示す。本研究で母材

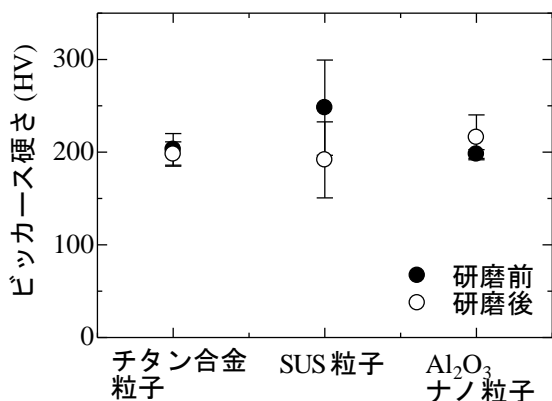


図4 複合めっき膜の硬さ測定結果

3回測定の前平均値、エラーバーは標準偏差を示す

として用いたSPCC鋼板およびニッケルめっき膜の腐食電位は、それぞれ約-500 mVおよび-350 mVであった。研磨前の複合めっき膜の腐食電位は、複合させた粒子の種類にかかわらず、ニッケルめっき膜と同等の約-350 mV程度であった。研磨後のAl₂O₃ナノ粒子複合めっき膜の腐食電位は未研磨試料と同等で、約-350 mVであった。チタン合金およびSUS粒子複合めっき膜の研磨後の腐食電位は約-200 mVであり、研磨前と比べて約150 mVの腐食電位(耐食性)を向上させることができた。

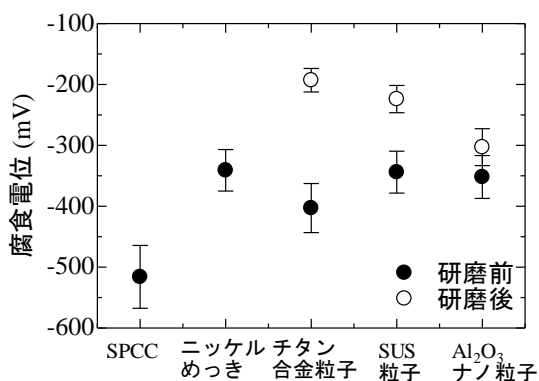


図5 複合めっき膜の腐食電位測定結果

3回測定の前平均値、エラーバーは標準偏差を示す

複合めっきに対する腐食電位は、複合化された粒子が脱落することによって複合化の効果が喪失される⁹⁾。

本研究で成膜したAl₂O₃ナノ粒子複合めっき膜の電子顕微鏡観察結果から、Al₂O₃ナノ粒子は複合めっき膜の表層部に濃集していることが確認されている(図3f)。そのため、表層に形成されたAl₂O₃ナノ粒子の脱落によって腐食電位が向上しなかったと考えられる。

チタン合金粒子およびSUS粒子複合めっきにおけるめっき研磨後の腐食電位の向上は、研磨によって複合化粒子を表面に露出させたことで腐食反応を抑制し、耐食性が向上したものと考えられる。以上のことより、チタン合金粒子およびSUS粒子を複合化することで耐食性については有効であることが示唆された。

4. 結 言

チタン合金粒子、SUS粒子、Al₂O₃ナノ粒子を用いて複合めっき膜を電解めっきで作製し、測定したところ以下のことが分かった。

- (1) 複合めっき膜の蛍光X線分析結果から、複合化されたチタン合金粒子およびSUS粒子の濃度はそれぞれ6%および10%程度と算出された。
- (2) チタン合金およびSUS粒子ではめっき膜内部に複合化していたが、Al₂O₃ナノ粒子はめっき表面に濃集していることが明らかとなった。
- (3) 複合めっき膜の硬さは粒子の種類および研磨の有無にかかわらず、約200–250 HVであり、複合化されていないニッケルめっき膜と同程度であり有効性を示さなかった。
- (4) 研磨前の複合めっき膜の腐食電位および研磨後のAl₂O₃ナノ粒子複合めっき膜の腐食電位は複合化されていないニッケルめっき膜と同程度であったが、研磨後のチタン合金粒子およびSUS粒子複合めっき膜は耐食性が向上しており有効性を示した。

参考文献

- 1) 田代雄彦. 無電解ニッケルめっき. 表面技術. 1999, 50巻, 2, p. 140–145.
- 2) 古川直治. 複合めっきの現状と将来. 表面技術. 2000, 51巻, 11号, p. 1056–1061.
- 3) 松原浩. ナノ粒子の複合めっき. 表面技術. 2011, 62巻, 12号, p. 594–601.
- 4) 西川賢一. 無電解Ni-P/PTFE複合めっき. 表面技術. 2015, 66巻, 11号, p. 499–502.
- 5) Fengyan Hou, Wei Wang, Hetong Guo. Effect of the dispersibility of ZrO₂ nanoparticles in Ni–ZrO₂ electroplated nanocomposite

coatings on the mechanical properties of nanocomposite coatings.
Applied Surface Science. 2006, vol. 252, p. 3812–3817.

6) 土居悠帆, 日野実, 村上浩二, 村岡 賢, 平松実. 硫酸塩浴

からのZn-Ni-SiO₂複合めっきの析出挙動および耐食性に及
ぼす不溶性アノードの影響. 表面技術. 2018. 69巻, 3号, p.
118–122.