

電気Ni-W合金めっきによる耐磨耗性皮膜の形成

松田喜樹*¹、野口裕臣*¹

Formation of Ware-resistant Deposit by Electro Ni-W Alloy Plating

Yoshiki MATSUDA and Hiroomi NOGUCHI

Technical Consulting Division,AITEC*¹

超硬合金の材料として知られるタングステン（W）をめっきの1成分として用い、作製したNi-W合金めっき皮膜の耐磨耗性を評価した。めっき浴中のタングステン酸ナトリウムの割合を増加させることにより皮膜中のWの含有量は増加し、最大で50wt%まで上昇した。Wの含有量が多くなると皮膜の硬さおよび凝着磨耗での耐磨耗性は向上したが、アブレシブ磨耗についてはWが42wt%で耐磨耗性が最も高くなり、それを越えると低下した。W含有量が42wt%の皮膜を600℃で熱処理することにより硬さが上昇した。

1. はじめに

自動車部品や航空機部材など各種の摺動部には、耐磨耗性を保持させるために、現在工業用クロムめっきが多く採用されている。しかし、クロムめっき浴は有害な6価のクロム酸を多量に含んでいるため、環境への配慮から、クロムめっきの使用が将来規制される可能性がある。このため、クロムめっきに代わる耐磨耗性に優れた表面処理技術が求められている。

本研究では、金属中最高の融点を持ち、優れた耐磨耗性を有する超硬合金の主成分であるタングステンをめっき皮膜の成分の1つとして用いることで、耐磨耗性の向上を期待してタングステン合金めっき皮膜の形成を検討した。タングステン自体は単独では水溶液中から析出しないが、鉄族金属（鉄、ニッケル、コバルト）とは誘起共析するという興味深い特性を有する¹⁾。そこで、鉄族金属のうち、ここでは優れためっき特性から工業的用途の多いニッケルを用いた電気めっきによりNi-W合金皮膜の形成を行い、その硬質耐磨耗性を評価した。

2. 実験方法

2.1 Ni-Wめっき皮膜の作製

表に示す浴組成を基本として電気Ni-Wめっき皮膜を作製した。前報²⁾の結果より、錯化剤はクエン酸3アンモニウムを用いた。金属塩（硫酸ニッケルとタングステン酸ナトリウム）の添加量は、合計で錯化剤と同じ0.3mol/Lとした。硫酸ニッケルとタングステン酸ナトリウムの割合は、金属塩に対するタングステン酸ナトリウムの割合を17mol%、33mol%、50mol%、67mol%、83mol%となるようにしてめっき浴を建浴し、皮膜を作製した。

めっき槽は100×40×80mmのものをを用い、めっき液量は200mLとした。陽極には白金箔クラッドチタン板を用い、陰極の銅板上（50mm×40mm）に皮膜を析出させた。

表 基本浴組成・条件

NiSO ₄ + Na ₂ WO ₄	0.3 mol/L
クエン酸3アンモニウム	0.3 mol/L
pH	7
浴温度	40℃
電流密度	5 A/dm ²

2.2 Ni-Wめっき皮膜の分析

作製しためっき皮膜中の組成はエネルギー分散型X線マイクロアナライザ（EDX）により、ニッケルとタングステンについて分析した。また、めっき前後の試験片の質量変化からめっきの析出量を求め、これと皮膜組成の分析結果より電流効率を計算した³⁾。

皮膜の結晶構造および熱処理による構造変化を調べるため、CuK α 線を用いてX線回折を行った。X線の出力強度は40kV、30mAとした。測定は、入射・反射角（ $2\theta=30^{\circ}\sim90^{\circ}$ ）を $2^{\circ}/\text{min}$ で変化させて行った。

2.3 Ni-Wめっき皮膜の物性試験

めっき皮膜の硬さは、微小ビッカース硬さ試験機を用いて測定した。荷重は素材の影響を少なくするため、0.049Nとした。

磨耗の形態は各種あるが、ここでは代表的なものとしてアブレシブ磨耗と凝着磨耗を取り上げた。前者の耐磨耗性を往復運動平面磨耗試験、後者を大越式迅速磨耗試験により評価した。往復運動平面磨耗試験はSiC#400の

*¹技術支援部 加工技術室

研磨紙を使用し、荷重9.8Nで行った。最初の100回は表面調整とし、それ以降200往復分の磨耗減量により耐磨耗性を評価した。大越式磨耗試験は材質SKD11の磨耗輪を用い、最終荷重22N、摩擦距離100m、摩擦速度1.09m/sで行い、比磨耗量により評価した。

めっき皮膜の内部応力は、ストリップ電着応力測定法により測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 Ni-Wめっき皮膜の組成

浴組成を変えて作製したNi-Wめっき皮膜の組成を図1に、電流効率を図2に示す。浴組成で金属塩に対するタングステン酸ナトリウムの割合を増加させることにより、皮膜中のタングステン含有量は増加し、電流効率は低下した。例えば、タングステン酸ナトリウム83mol%の浴ではタングステンを約50wt%含む皮膜が得られたが、電流効率は約30%と低い値を示した。

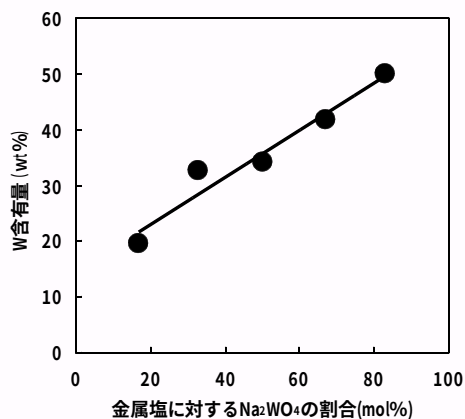


図1 浴組成が皮膜組成に及ぼす影響

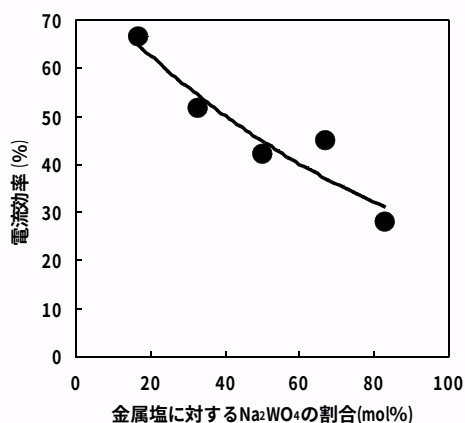


図2 浴組成が電流効率に及ぼす影響

3.2 Ni-Wめっき皮膜の物性

3.2.1 めっき皮膜の硬さ

皮膜組成と硬さの関係を図3に示す。タングステンの含有量が34wt%までは硬さは600HV0.005であった。タングステンがそれ以上入ると硬さが上昇し、50wt%では800HV0.005まで上昇した。

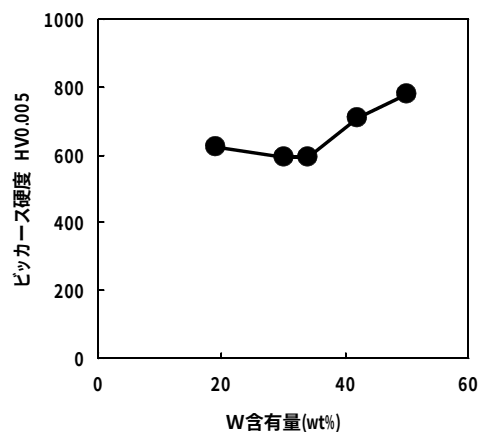


図3 皮膜組成と硬さ

3.2.2 めっき皮膜の耐磨耗性

往復運動平面磨耗試験の結果を図4に示す。タングステンの含有量が34wt%までの磨耗減量は1往復当たり20μg以下と低い値を示し、42wt%では14μg/往復まで下がった。このタングステン含有量までは硬さと同じ挙動をすることから、Ni-Wめっきのアプレシブ磨耗は硬さと密接な関係がある。しかし、タングステンが50wt%の皮膜は、硬さが800HV0.005に増加したのに対して磨耗減量が25μg/往復と増えており、硬度が増しすぎるともろくなる。

大越式磨耗試験の結果を図5に示す。タングステンが30wt%となると、20wt%と比べて比磨耗量が半分以下となっている。この間の硬さはほとんど変わらなかった

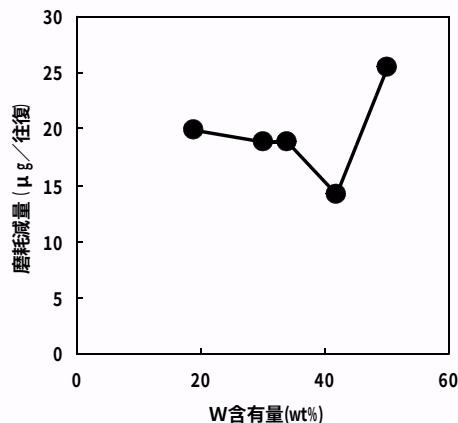


図4 往復運動平面磨耗試験による耐磨耗性評価

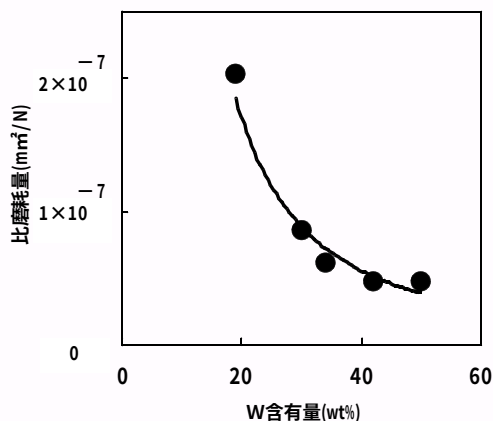


図5 大越式磨耗試験による耐磨耗性評価

ことから、凝着磨耗はアブレシブ磨耗と異なった機構で磨耗が進行することがわかる。タングステンが増加すると比磨耗量はさらに低下し、42wt%で約 $5 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N}$ となるが、それ以降は変化幅が小さくなる。

したがって、アブレシブ磨耗、凝着磨耗に対する皮膜中のタングステン含有量は40wt%程度必要と考えられる。

3.2.3 めっき皮膜の内部応力

応力測定の結果を図6に示す。すべて引張応力を示している。タングステンの含有量が34wt%までは応力が800MPaを超え、高いが、42wt%以上では300MPa前後と著しく低下した。鋼板上のめっきの表面状態を写真に示す。応力の高い皮膜においてクラックが観察される。引張応力が高くめっき皮膜が湾曲しようとするが素地金属が厚く変形できないため、クラックが入ったと考えられる。

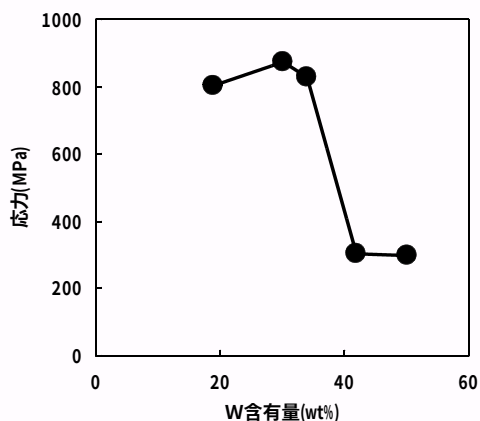


図6 Ni-Wめっき皮膜の応力

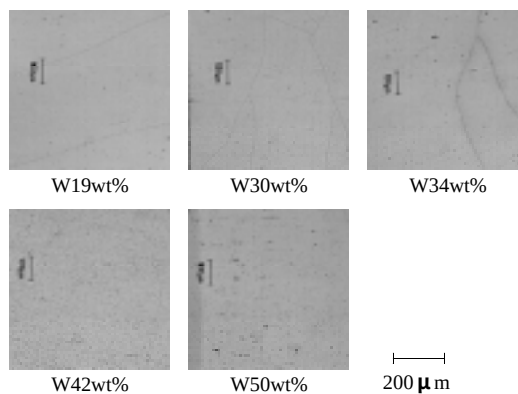


写真 Ni-Wめっき皮膜の表面状態

3.2.4 めっき皮膜の結晶構造

めっき皮膜のX線回折結果を図7に示す。タングステンの含有量が少ない19wt%の皮膜についてはNi(111)、Ni(200)、Ni(220)の3本のピークが見られる。一方、タングステンのピークはみられないが、これは、タングステン原子がニッケルの結晶中に固溶しているためと考えられる⁴⁾。タングステンの割合が上昇することにより、ピークがブロードになっていき、42wt%でNi(200)、Ni(220)のピークは確認できなくなった。タングステンが多く共析することにより、ニッケル結晶が微細化し、非晶質になっていくと考えられる⁵⁾。

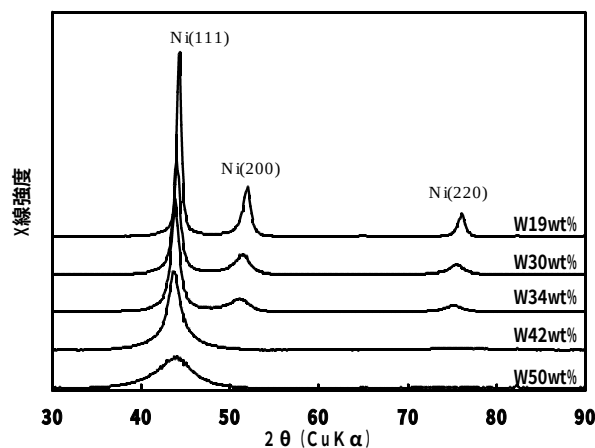


図7 Ni-Wめっき皮膜のX線回折像

3.3 熱処理の影響

無電解Ni-Pめっきは一般に熱処理を行うと結晶化して硬くなることが知られている。そこで、耐磨耗性の最も高かったタングステンの含有量が42wt%のめっき皮膜を200℃、400℃、600℃、800℃で1時間熱処理を行った。そのときの硬さの測定結果を図8に示す。400℃、600℃で熱処理を行ったものは硬度が上昇したが、

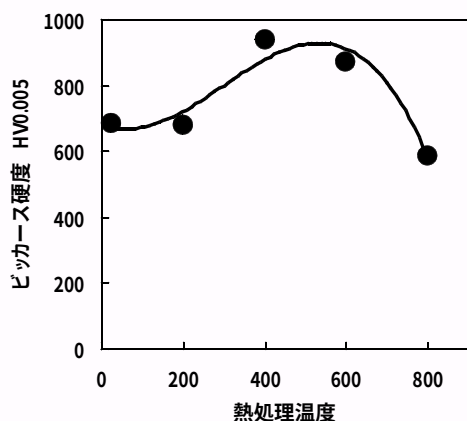


図8 熱処理温度が硬さに与える影響

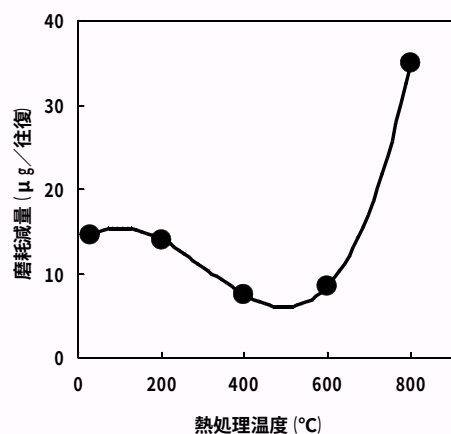


図9 熱処理温度が耐磨耗性に与える影響
(往復運動平面磨耗試験)

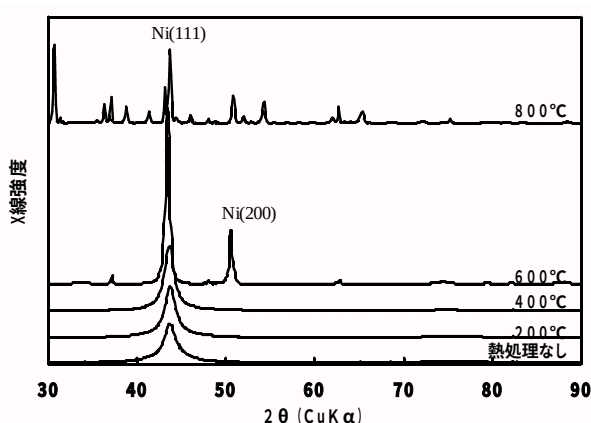


図10 熱処理によるX線回折像の変化

800°Cで行ったものの硬度は熱処理前よりかえって低下した。

往復運動平面磨耗試験の結果を図9に示す。磨耗試験の結果でも、600°Cまで熱処理をすると磨耗減量が低下するが、800°Cで熱処理したものは磨耗減量が著しく増加した。

熱処理後のめっきのX線回折像を図10に示す。熱処理温度が高くなることによりニッケルのピークが鋭くなり、結晶化が進行したと考えられる。温度が600°Cを超えると、ニッケルではないピークが多数出現し、未知の相が生成されている。タングステンが42wt%ということは、モル比で表すとおよそNi:W=4:1となる。700°CでNi₄Wが生成するという報告があり⁵⁾、ニッケルとタングステンの化合物が形成されている可能性もある。X線回折におけるNi₄Wのピークが未知であるため、確認はできなかった。X線回折像より、熱処理するとニッケルの微細結晶化が起こり、硬度が増し耐磨耗性が増加すると考えられる。しかし、高温加熱するとニッケルやタングステンが酸化物、化合物を形成することが影響し、硬度や耐磨耗性が低下するものと見られる。

4. 結び

硬質耐磨耗性皮膜を得る目的でNi-Wめっきの浴組成を検討し、得られためっき皮膜を硬さ試験、磨耗試験により評価した。浴組成を選択することによりタングステン含有量の高い皮膜の生成が可能になった。皮膜中のタングステン含有量が40wt%以上で高い硬度や耐磨耗性を示した。しかし、電流効率は低下した。一方、400°Cから600°Cで熱処理を行うことにより硬度や耐磨耗性が上昇し、クロムめっきの耐磨耗性に近づくことが可能である。

謝辞

本研究は内藤科学技術振興財団の研究助成を受けて行いました。ここに記して深く感謝の意を表します。

文献

- 1) 秋山, 福島, 東: 鉄と鋼, 72, 918(1986)
- 2) 松田, 吉野, 野口: 愛知県産業技術研究所研究報告, 1, 45(2002)
- 3) 清水, 椎尾: 金属表面技術, 19, 59(1968)
- 4) 椎尾, 清水: 金属表面技術, 19, 64(1968)
- 5) 伊藤, 王, 渡邊: 日本金属学会誌, 65, 1023(2001)