

特集 無電解Ni-P/PTFE複合めっきのしゅう動部品への適用*

Application of Electroless Ni-P/PTFE Composite Plating to Sliding Parts

角谷 浩
Hiroshi SUMIYA

河籬実昌
Sanemasa KAWABATA

大見裕司
Hiroshi OMI

In recent years, for the environment, demand has been increasing for miniaturization and higher performance products. In this case, the sliding environment is getting worse, so the surface finishing technology is more important to prevent the fault by wear and seizure. Composite plating is applied to remove these problems, because of the existence of lubricate PTFE particles in hard films. In this paper, the sliding characteristic of the composite plating films were evaluated. Furthermore, the adhesion enhancement mechanism by the use of the pretreatment (Ni strike plating) is shown.

Key words : Composite plating, Wear resistance, Anti-galling, Friction coefficient, Adhesion, Ni strike plating

1. はじめに

近年、地球環境問題から自動車の燃費向上や排出ガス規制対応等が要求されており、更なる製品の小型化や性能向上を目的に開発が進められている。そのため、これら部品のしゅう動環境は高面圧化や貧潤滑化の方向へと進み、摩耗や焼き付きによる不具合を防止するための表面技術の開発が不可欠となっている。

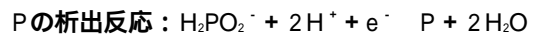
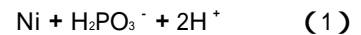
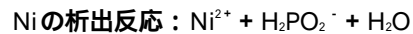
その対応技術の一つとして、無電解Ni-Pめっき皮膜中にPTFE粒子（ポリテトラフルオロエチレン）を分散共析させた複合めっき技術が上げられる。この複合めっきは、硬質皮膜の中に潤滑性のあるPTFE粒子を共析させることにより耐摩耗性や耐焼き付き性を向上させることができ、当社のしゅう動部品へも徐々に適用され始めている。

複合めっきを適用するにあたって、(1)製品機能面では皮膜物性やしゅう動特性の評価(2)製造面ではしゅう動時に素材界面と皮膜が剥離しないよう安定した密着性が得られる処理技術の確立が重要である。本稿では、複合めっきのしゅう動特性についての評価およびめっき前処理技術(Niストライクめっき)による密着性向上メカニズムにつき考察を加える。

2. 複合めっきの特徴

複合めっき¹⁾とは、セラミックや樹脂の粒子を添加した電気めっきまたは無電解めっき浴中で処理することにより、めっき皮膜中に粒子を分散・共析させて、めっき金属(マトリックス)と分散粒子の複合皮膜を形成するものである。今回検討した複合めっきは、無電解Ni-Pめっき皮膜中に0.2~0.5μm程度のPTFE粒

子を分散共析させたものである。金属マトリックスとなるNi-Pは、下記無電解めっき反応により、8~10wt%のPを含む非晶質皮膜として形成される。



また、めっき浴中²⁾にはFig.1に示すように、PTFE粒子を均一分散させるための非イオン界面活性剤、そしてPTFE粒子に正電荷を付与するための陽イオン界面活性剤が添加されている。

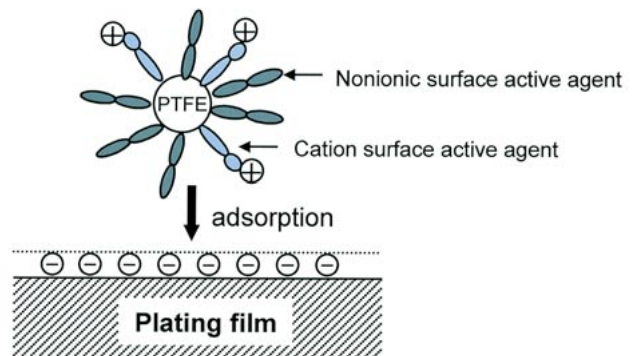


Fig.1 Reaction mechanism of composite plating

めっき中の金属表面は負に帯電しているため、正電荷をもつPTFE粒子はめっき金属表面に吸着し、Fig.2に示すNi-PマトリックスにPTFE粒子が取り込まれた複合めっき皮膜が形成される。

機能性高分子であるPTFEは、非粘着性や潤滑性が他の高分子材料と比べて優れており、特に潤滑性につ

* 2001年9月13日 原稿受理

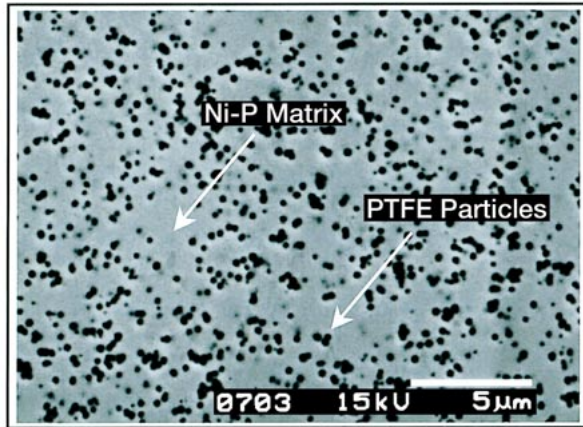


Fig.2 Cross-sectional SEM of composite plating

いては摩擦係数が0.12と小さく、皮膜としての摩擦係数を低減できる。一方、マトリックスとなるNi-Pは、めっき後に加熱硬化処理（非晶質構造 Ni₃P結晶化による析出硬化）を実施することでFig.3に示すように皮膜硬度を上げることができ、PTFEとの相乗効果で耐摩耗性と耐焼き付き性の向上が期待できる。なお、PTFE共析量により皮膜硬度が変化するのは、一般的な複合材料の強度複合則³⁾に従い、PTFEが皮膜中では強度をもたない空孔としてみなせるためである。

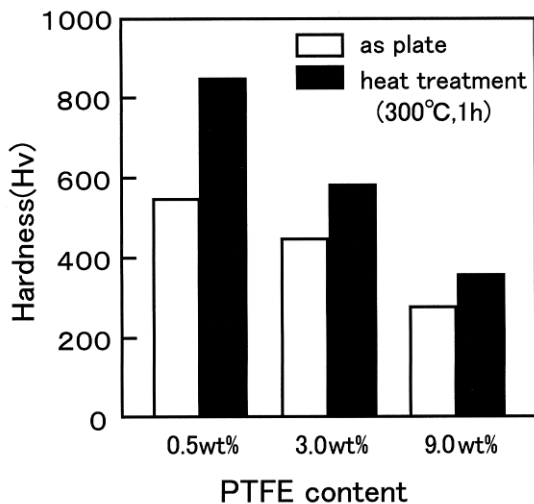


Fig.3 Change of hardness as heat treatment

以上の特徴を持つ複合めっきをしゅう動部品に適用するにあたって、まず最初にしゅう動特性について評価することにした。

3. 複合めっきのしゅう動特性

3.1 実験方法

3.1.1 各種表面処理としゅう動特性の関係

製品の軽量化を目的にしゅう動部品にもAl材が適用されるようになり、特にAl同士の組合せにおいては、凝着や摩耗の問題から種々の表面処理が施されている。今回、複合めっきの位置付けを明確にするため、各種表面処理の耐焼き付き性及び耐摩耗性について比較評価した。

(1) 供試材と試験方法

供試材として、無処理 (ADC10)、複合めっき (PTFE : 9.0 wt %)、置換Snめっき、Ni-Pめっき、Ni-Bめっき、アルマイト (Al₂O₃の硬質酸化皮膜)の計6種類を取り上げFig.4に示すバーベル/プレート試験を行った。表面処理は、バーベル側に15µm (置換Snめっきのみ1µm) 施し、相手材のプレートはADC10とした。

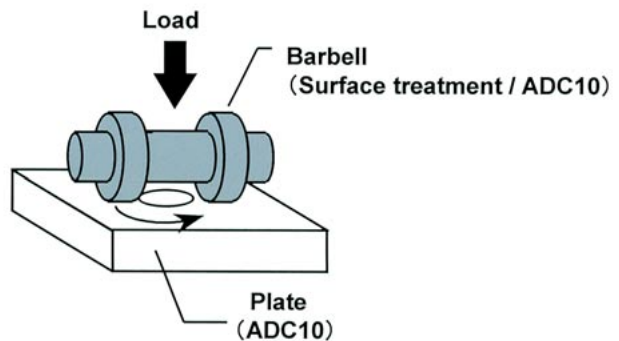


Fig.4 Barbell / Plate test method

(2) 評価特性

・耐焼き付き性

下記条件での摩擦係数が1以上となるまでの時間 (凝着発生時間) を測定した。

しゅう動条件 環境：無潤滑，荷重：一定，
しゅう動速度：一定

・耐摩耗性

下記条件での皮膜摩耗による焼き付き荷重 (N) を測定した。

しゅう動条件 環境：オイル浸漬，荷重：50 N ×
2 min ステップアップ，
しゅう動速度：2 m / s

3.1.2 PTFE共析量としゅう動特性の関係

しゅう動部品へ適用するにあたっては、複合めっき自身の耐摩耗性や相手材への攻撃性 (摩耗) について把握することが重要である。そこで、皮膜中のPTFE

共析量により皮膜の耐摩耗性や相手材への攻撃性がどのように変化するか評価することにした。

(1) 供試材と試験方法

供試材として、3種類の試料（PTFE共析量：0.5, 3.0, 9.0 wt%）を作製し、バーベル/プレート試験を行った。表面処理は、バーベル側に15μm施し、めっき後に300℃、1hの加熱硬化処理（皮膜硬度はFig.3参照）を行った。相手材のプレートはオーステナイト系ステンレス鋼とした。

(2) 評価特性

下記しゅう動条件にて複合めっきの比摩耗量；kを測定した。また、相手材への攻撃性をみるため、プレート側のステンレス鋼についても同様に測定した。

しゅう動条件 環境：オイル浸漬，荷重：10N，しゅう動速度：1 m/s

比摩耗量 $k(\text{m}^2/\text{N}) = \frac{\text{摩耗量}(\text{m}^3)}{\text{しゅう動距離}(\text{m})/\text{荷重}(\text{N})}$ (3)

3.2 結果および考察

3.2.1 各種表面処理としゅう動特性の関係

各種表面処理の耐焼き付き性及び耐摩耗性についてまとめた結果をFig.5に示す。

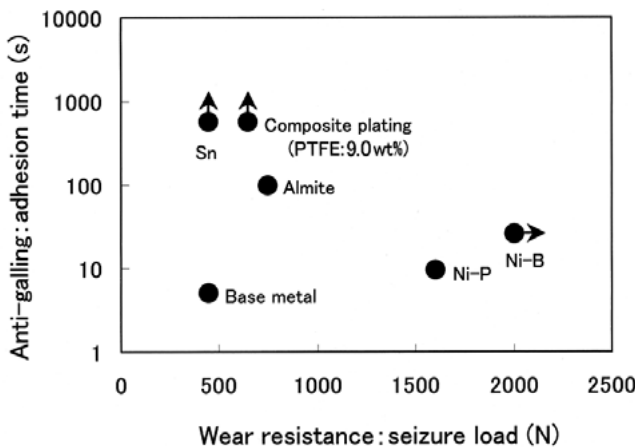


Fig.5 Sliding characteristic of various surface treatments

まず、耐焼き付き性については、無処理のものは無潤滑条件下において短時間で凝着が発生する。それに対して、各種表面処理を施すことにより耐焼き付き性は向上するが、特に複合めっきや置換Snめっきは、一定時間内での凝着は発生せず、他の表面処理に比べて自己潤滑性が特に優れていると言える。この理由は、PTFEや軟質金属であるSn自身の摩擦係数が低いために、相手材との凝着を防いでいるものと考えられる。

また、耐摩耗性については、置換Snめっき、複合

めっき、アルマイト、Ni-Pめっき、Ni-Bめっきの順に焼き付き荷重が上がっている。これはFig.6に示す皮膜硬度と相関があり、硬度が高いものほど皮膜が摩耗しにくいのである。

なお、今回評価した複合めっきはPTFE共析量が9.0wt%と高く皮膜硬度も低い、共析量を下げること等により硬度を上げることも可能であり、耐摩耗性については更に向上できるものと考えられる。

以上述べたように、複合めっきは、他の表面処理に対して優れた耐焼き付き性を有しているのが大きな特徴であるが、耐摩耗性との両立を図るには、しゅう動部品の要求仕様に合わせた皮膜組成（PTFE共析量）の最適化を検討することが重要であると言える。

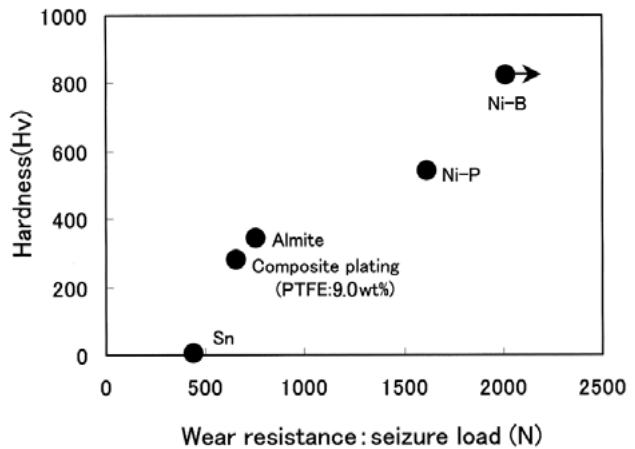


Fig.6 Relation between wear resistance and hardness

3.2.2 PTFE共析量としゅう動特性の関係

複合めっき自身の耐摩耗性や相手材への攻撃性（摩耗）をみるために、PTFE共析量と比摩耗量の関係についてまとめた結果をFig.7に示す。

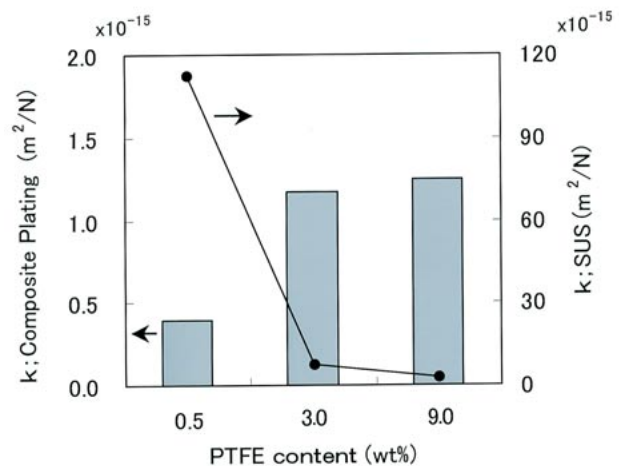


Fig.7 Specific wear rate k of composite plating and SUS as a function of the PTFE content

これからもわかるように、PTFE 共析量の増加，すなわち、皮膜硬度の低下とともに複合めっきの比摩擦量は増加し、耐摩耗性は低下する。しかしながら、ステンレス鋼の比摩擦量は、PTFE 共析量が 3.0 wt % 以上で大きく低下し相手材への攻撃性については、高共析の複合めっきの方が優れていると言える。

このように、しゅう動部品に適用する上で皮膜組成 (PTFE 共析量) の最適化を図るには、複合めっきとその相手材との摩擦レベルについても十分把握する必要があると言える。

また、複合めっきのしゅう動メカニズムを解析するため、Fig.8 に示す実験を行った。これは、PTFE を共析させた Ni-P めっき (複合めっき) と共析させていない Ni-P めっきを鋼球に施しステンレス鋼のプレートとの組合せで HFRR (High-Frequency Reciprocating Rig) 試験を行い、摩擦係数と電気抵抗の経時変化を観察したものである。これからもわかるように、PTFE を共析させた Ni-P めっきは、時間の経過とともに摩擦係数は約 0.15 まで低下し、その後は安定状態を示している。また、摩擦係数が安定し始める時間から、しゅう動材料間の電気抵抗は増大している (PTFE は絶縁体であるため摩擦粉となると電気抵抗を増大させ

る)。

これに対して PTFE を共析させていない Ni-P めっきの摩擦係数は、約 0.22 の高い値を示したままで、電気抵抗の増大もみられなかった。以上のことから、複合めっきのしゅう動メカニズムは、しゅう動で発生した摩擦粉 (PTFE) がしゅう動界面に移着し、潤滑皮膜を形成することにより摩擦係数を下げ、今回の評価条件下において摩擦や凝着を低減したものと考えられる。

4. 複合めっきをしゅう動部品に適用する上での課題

複合めっきを各種しゅう動部品に適用する上での課題としては、製品機能面では、これまでに述べたように皮膜のしゅう動特性を十分把握すること、そして製造面では下記三つの項目が上げられるが、本稿では特にしゅう動材料として用いられる SKD11 のような低密着性素材への最適前処理技術に関して述べることにする。

- (1) めっきの密着性向上：各素材への最適前処理技術の確立
- (2) 複合めっきの未着防止：下地めっき処理技術の確立
- (3) 複合めっきの安定析出：最適 PTFE 共析量を得るための浴組成・処理技術の確立

12%クロムを含有する SKD11 は素材表面に強固な酸化皮膜があるため、しゅう動時にめっきが素材界面から剥離することがある。そのため、このような材料に複合めっきを適用する場合は、Fig.9 に示すように、まず前処理として Ni ストライクめっき (0.1 ~ 0.3 μm) を行って密着性を上げ、次に複合めっきの未着防止のための下地 Ni-P めっき (1 ~ 2 μm)、最後に複合めっき (数十 μm) を施すのが一般的である。しかしながら、この Ni ストライクめっきの密着性向上の詳細な

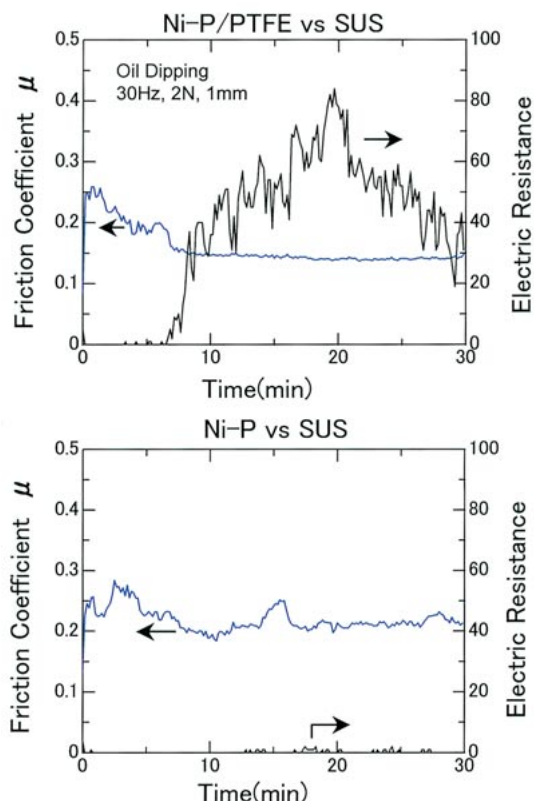


Fig.8 Change of friction coefficient μ and electric resistance in HFRR test

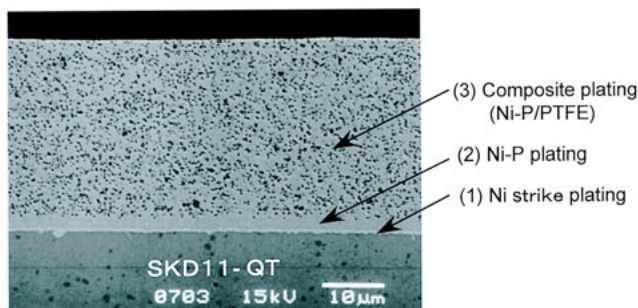


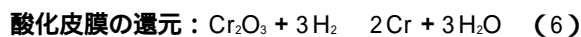
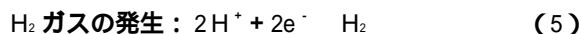
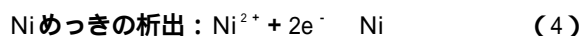
Fig.9 Film construction of composite plating

メカニズムに関する研究例は少ないため、今回そのメカニズムの解析を行うことにした。

5. Niストライクめっきの密着性向上メカニズムの解析

5.1 Niストライクめっきの原理

Niストライクめっきは、電気めっきの一手法であり、その処理浴は“ウッド浴”と呼ばれ、成分としては、塩化ニッケルと塩酸だけから成るシンプルな浴である。この処理浴中で電気分解を行うとカソード（素材）側では、下記(4)(5)(6)式に示すように、Niの析出と水素ガスの発生及びこの水素ガスによる素材の酸化皮膜（ex. Cr₂O₃）の還元が起こる。



Niストライクめっきの密着性が優れている理由は、この水素ガスの還元効果により酸化皮膜を除去しながら素材表面にNiめっきを析出させる（素材・めっき間に酸化皮膜の介在がほとんどなし）ことができるためであり、めっきの電流密度を上げれば水素ガスの発生も多くなり、その効果はさらに上がると言われている⁴⁾。そこで、密着性向上メカニズム解明のため、まず水素ガス発生と密着性の関係について実験を行うことにした。

5.2 実験方法

Table 1 に示すSKD11の焼き入れ焼き戻し品をTable 2 に示した条件にてNiストライクめっきを0.2μm施した。その後、Fig.10に示す圧痕試験によるめっき密着性評価の判別がしやすいように無電解Ni-Pめっきを15μm施し供試材とした。めっきの密着

Table 1 Chemical composition of SKD11 (%)

Cr	C	Si	Mn	P	S	Mo	V
11.00~13.00	1.40~1.60	≤0.40	≤0.60	≤0.030	≤0.030	0.80~1.20	0.20~0.50

Table 2 Ni strike condition

Bath composition	NiCl ₂ : 1mol/L HCl: 1mol/L
Temperature	25±3°C
Current density	0.5~60A/dm ²

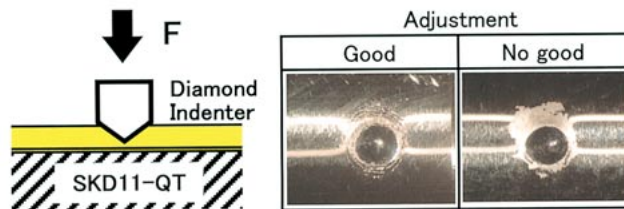


Fig.10 Adhesion test method

性評価は、ダイヤモンド圧子をめっき表面から打ち込み、めっき剥離の起きない最大荷重(N)を密着強度と定義して測定した。

なお、本測定法の最大加重は、3900 Nである。また、水素ガス発生率(%)については、Niめっきの析出以外の電気量はすべて水素ガス発生に使われたものとして(7)式より求めた。

$$\text{水素ガス発生率(\%)} = 100(\%) - \text{Ni析出効率(\%)} \quad (7)$$

5.3 結果

Fig.11に各電流密度における密着強度と水素ガス発生率の関係を示す。これからもわかるように、電流密度の上昇とともに水素ガスの発生も増え、それに伴い密着力も上がっていく。しかしながら、電流密度が20A/dm²を越えると逆に密着力は低下し、水素ガス発生による還元効果だけでは説明できない結果となった。

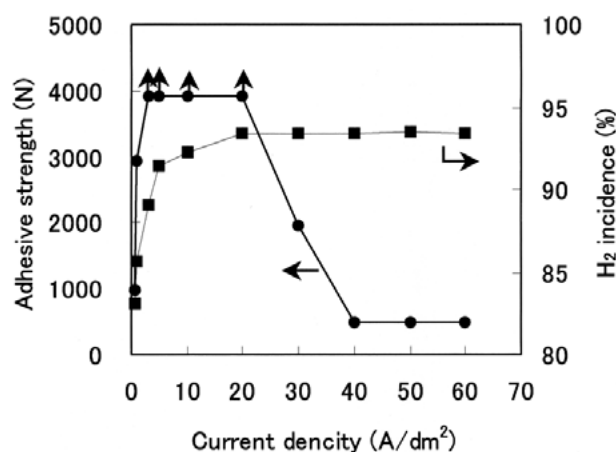


Fig.11 Adhesive strength and H₂ incidence as a function of current density

5.4 考察

一般的に電気化学理論から考えて、めっきの電流密度を上昇させる時には、処理浴中にて素材（被めっき材）の電位を卑な方向にカソード分極させなければな

らない。すなわち、各電流密度において素材の電位は変化しているはずである。そこで、本処理浴中の素材のカソード分極曲線を測定してみるとFig.12に示すように、密着性の良好な電流密度に対応する素材電位は、 $-0.4 \sim -0.6V$ (vs SHE) の範囲にあることがわかったが、この電位範囲における素材の挙動を解析するため、材料成分であるFe及びCrの“電位 - pH図”を用いて考察することにした。

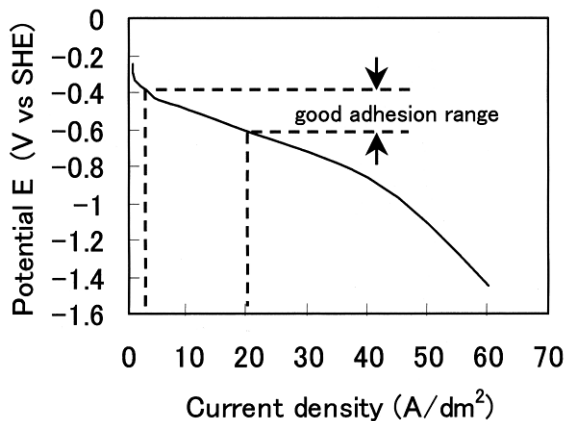


Fig.12 Relation between current density and potential E

ここで“電位 - pH図”について簡単に説明すると、この図は溶液中での金属が、液のpHと電位によって、とりうる状態をネルンストの式等を用いた熱力学の計算から求めたものであり、これによれば、金属は主に酸化物(不動態等)、イオン、不動態と称する酸化も溶解もしない状態のいずれかの挙動を示す。

そこで、このFe及びCrの電位 - pH図を組合せて、今回の実験時のpH0における密着力の高いものと低いものの素材電位をプロットするとFig.13のようになり、Fe、Cr共通の溶解域でのみ密着性が上がることがわかった。また、検証実験として、処理浴のpHを0からCrの不動態領域であるpH2、3に上げたものについても評価したが、やはり密着性は低下することが確認された。

以上の解析結果をまとめ、モデルとして表すとFig.14のようになる。すなわち、Niストライクめっきによる密着性の向上には、素材溶解域でめっきすることが重要であり、この領域をめっき条件とすれば、酸化皮膜の還元や素材そのものを溶解させながらNi皮膜を形成することができ、素材・めっき界面に酸化皮膜の極めて少ない高密着性のめっきが形成できるものと考えられる。

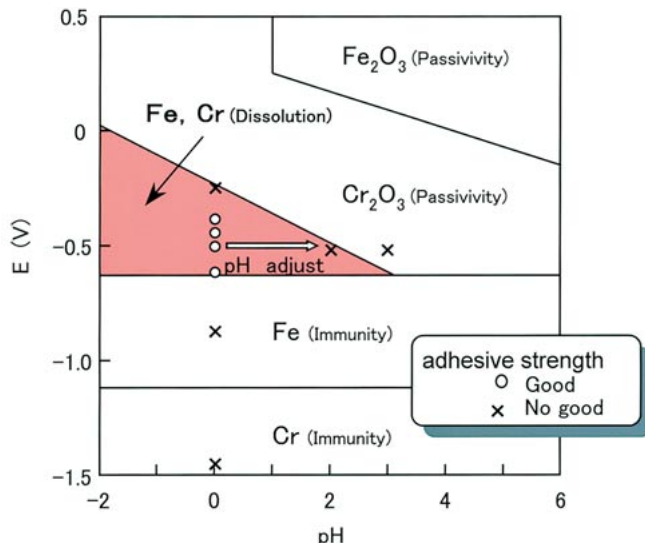


Fig.13 Relation between adhesive strength and potential-pH diagram

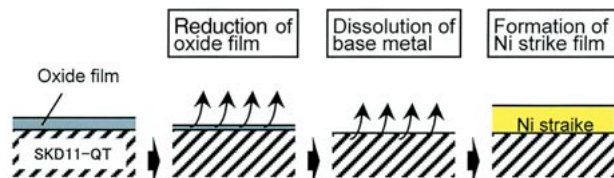


Fig.14 Mechanism of high adhesion

6. おわりに

本稿では、無電解Ni-P/PTFE複合めっきを適用する上での(1)製品機能面(耐摩耗性、耐焼付き性)および(2)製造面(めっき前処理技術による密着性向上)での検討を行った。その結果、

- (1) PTFEを共析させた複合めっきは自己潤滑性を有した耐摩耗皮膜であるが、しゅう動環境に合わせた皮膜組成(PTFE共析量)の最適化が重要である。
- (2) 強固な酸化皮膜を有する低密着性素材(例:SKD11)への前処理技術としてNiストライクめっきは有効であり、酸化皮膜の還元や素材そのものを溶解させながらNi皮膜を形成するため高密着性のめっきが得られる。

という結論を得た。以上の結果より、自己潤滑性を有する複合めっきは、高密着性を得るための処理技術との組合せにより各種しゅう動部品に適用可能であり、特に貧潤滑環境下においてその効果を発揮できるものであると考える。しかしながら、皮膜自身が摩耗しやすいという特徴もあることから適用するにあたっては、これらしゅう動特性を事前に十分把握する必要が

あると言える。また、本技術はマトリックスとなるめっき金属や分散粒子を変えることにより、単一皮膜では得られない種々の皮膜特性を出せる可能性を持っており、今後新機能皮膜の開発が期待される。

謝辞

本研究の遂行にあたり、複合めっき薬品等の提供をして頂いた奥野製薬工業株式会社殿に感謝の意を表します。

<参考文献>

- 1) 楠正澄：“PTFE コンポジット無電解ニッケルめっき” TOP TECHNO FOCUS 3 (1996) p.6 .
- 2) 林秀考：“複合めっきの粒子共析メカニズム” 表面技術, Vol.51, No.11 (2000) p.1062 .
- 3) 最新複合材料・技術総覧編集委員会：最新複合材料・技術総覧，サービス技術サービスセンター（1990），p.456 .
- 4) 平松実：“ウエットプロセスから見ためっき皮膜の密着性” 表面技術, Vol.46, No.1 (1995) p.13 .

<著者>



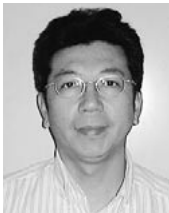
角谷 浩
(すみや ひろし)

材料技術部
表面技術（めっき，アルマイト等）
関連の研究に従事



河籾 実昌
(かわばた さねまさ)

材料技術部
金属材料等のトライボロジ - 研究
に従事



大見 裕司
(おおみ ひろし)

部品製造部
部品加工の生産技術に従事