

資料

# 転置式分散めっき皮膜の試作

## －転置による分散/沈降サイクルを利用した粗粒子複合めっき－

青木 陽二\*・瀧山 直之\*・植田 優\*・名原 啓博\*・山根 康太\*

### 1. 目的

分散めっきは不溶性機能粉をめっき金属マトリックスに取り込み、金属表面に成膜するめっき手法である(図1)。めっきの過程により分散めっき、めっき後の成膜状態から複合めっき、コンポジットめっきとも呼ばれる<sup>1)・2)</sup>。



図1 分散めっき(複合めっき)の模式図

微粒子は膜厚の薄い無電解めっきでも成膜可能であるが、粗粒子は粒子取込のために厚膜が必要となるので電気めっきにより成膜される。しかし粗粒子分散めっきに関しては粒子が沈降し易いため、粗粒子の分散ノウハウ、電極治具などの設備が必要であり研究報告があまりない<sup>1)</sup>。粗粒子分散めっきに関しては、競合が少なく簡単な方法が開発できれば事業化が期待できる。本研究では新たな方法として転置式分散めっきを考案した。その装置で、グラインダーポリッシャーでよく使われる荒手番手に相当する200/230の直径80μmのダイヤモンド粗粒子の分散めっき皮膜を金属板表面へ試作したので報告する。

### 2. 方法

めっきは次の手順で、二段階で行った。  
前洗浄→転置式分散めっき→厚付けめっき→後洗浄。  
以下に二つのめっき工程の詳細を示す。

#### 2.1 転置式分散めっき工程

転置式分散めっき装置は、外径φ90(内径φ80)mm×L150mmの亚克力管を中心に図2に示す部品を図3のように組み立てた。液の密閉にはOリングを用いた<sup>3)</sup>。今回のカソード金属板は68mm×100mm-t0.3mm、ア

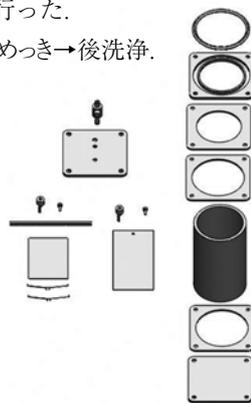


図2 装置部品

ノードNi板は70mm×145mm-t1.0mmとした。それらの電極は図4に示すようにアノードNi板とカソード金属平板(めっき)を間隔約30mmで平行になるように蓋に取り付けた<sup>2)・4)・5)</sup>。カソード表面と円筒内周の最大距離は約50mmである。両方の電極を蓋に取り付けた事で前洗浄→分散めっき→厚付けめっき→後洗浄まで蓋を各工程の浴槽に浸すのみで済む。

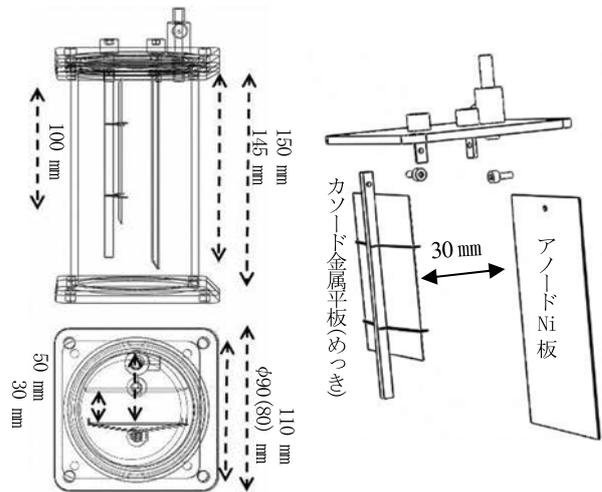


図3 装置組立図

図4 蓋

転置式分散めっきは、開始前にまずダイヤモンド粗粒子入りめっき溶液を円柱容器に入れ、電極を取り付けた蓋を締める。円筒容器の蓋を下にして、底に沈降したダイヤモンド粗粒子を分散させる。

そしてダイヤモンド分散めっき浴の両電極の面が天を向くように円柱装置を寝かせ回転させる。この回転は4秒以内程度で一気に行った。特に両電極が図5-1)のように地と垂直になろうとする際に電極間にダイヤモンド粗粒子が

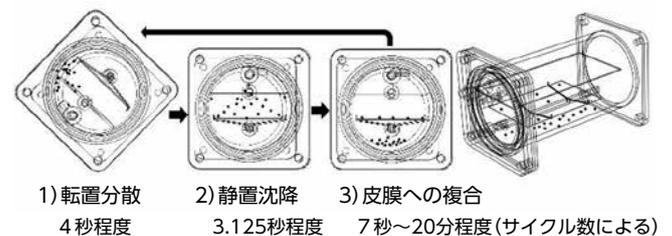


図5 転置式分散めっき分散機構  
(転置速度は4秒/回転程度、沈降は重力による)

\*生産技術科

入り込む。カソード金属平板の面が天を向き、下になる状態で回転を止め静置すると溶液中のダイヤモンド粗粒子が重力でカソード金属平板上に沈降する(図5)。アノードNi板の背後にあるダイヤモンド粗粒子も間隙から下方向にカソード金属平板上へと落ちていく。これを通電しながら行うのでめっきに粗粒子が複合される。2回目以降の転置も、4秒以内程度に一気に転置し、ダイヤモンド粗粒子を液中に再分散させた。

この“転置分散→静置沈降→皮膜への複合”のサイクルを数サイクル繰り返す事でカソード金属平板表面が80 $\mu$ mダイヤモンド粗粒子で覆われ、この間の通電で、80 $\mu$ mダイヤモンド粗粒子の金属表面への接触部分がめっき厚12 $\mu$ mで接着固定される。このめっき厚12 $\mu$ mは予備実験で確認した80 $\mu$ mダイヤモンド粗粒子が脱落しない最低めっき厚よりやや厚い値である。これを第一工程とする。この転置操作は12 $\mu$ m成膜する20分間<sup>6)</sup>で、所定のサイクルが完了するよう均等間隔で行った。

転置式分散めっきの組成と条件は表1-1, 2のように行った。

表1-1 転置式分散めっきの液組成<sup>7)</sup>

組成	濃度
硫酸ニッケル	270g/L
塩化ニッケル	45g/L
ほう酸	35g/L
ラウリル硫酸Na	0.3g/L
80 $\mu$ mダイヤモンド粗粒子	5水準 (0.625~2.500g/L)

表1-2 転置式分散めっきの条件

項目	設定条件
転置サイクル	1~80 サイクル/20分 20分~15秒間隔
めっき厚 <sup>6)</sup>	12 $\mu$ m
電流密度×時間 <sup>6)</sup>	3A/dm <sup>2</sup> ×20分
めっき面積	0.68dm <sup>2</sup>
めっき液量	728ml
初期温度	50~60°C
成膜速度 <sup>6)</sup>	36 $\mu$ m/h

なお蓋の取付治具を替えれば、今回の68mm×100mm-t0.3mmの金属平板以外の円盤グラインダー、様々な形状の平板やすりに対応できる。

## 2.2 厚付けめっき工程

第二段目の厚付けめっきでは、高電流密度がかけられる厚付用めっき液に蓋ごと移し、短時間で80 $\mu$ mダイヤモンド粗粒子の先端2割を出す程度迄、表2-1, 2に示す組成、条件

でさらに52 $\mu$ mめっきする<sup>6)</sup>。第一段目と第二段目のめっきを合わせて計約64 $\mu$ mとなる。なお、第二段目のめっきは全て同じ条件で行ったので今回の報告での議論は第一段目のみとする。

表2-1 厚付けめっきの液組成<sup>7)</sup>

組成	濃度
スルファミン酸ニッケル	450g/L (60%溶液換算 750g/L)
ほう酸	30g/L
アリルスルホン酸Na	3g/L

表2-2 厚付けめっきの条件

項目	設定条件
めっき厚 <sup>6)</sup>	52 $\mu$ m
電流密度×時間 <sup>6)</sup>	15A/dm <sup>2</sup> ×17分
めっき面積	0.68dm <sup>2</sup>
めっき液量	728ml
初期温度	50~60°C
成膜速度 <sup>6)</sup>	184 $\mu$ m/h

## 2.3 転置式分散めっきにおける濃度・サイクル設定

転置式分散めっきの転置サイクル数及び80 $\mu$ mダイヤモンド粗粒子初期投入濃度とめっき表面への占有率を検討した。めっき時間20分、電流密度3A/dm<sup>2</sup>は一定にして、その時間内で円筒容器の転置サイクルのみを1~80サイクルで変えてめっきした。つまり1, 6, 20, 80サイクルは20分、3分20秒、1分、15秒の各間隔での間欠回転を行って12 $\mu$ mめっきをつける事に相当する。

初期投入濃度とめっき表面へのダイヤモンド占有率の検討は濃度0.625g/L, 0.750g/L, 1.000g/L, 1.250g/L, 2.500g/Lの5水準で行った。予備実験の結果1.250g/Lが最適でその上下が過剰量、過少量であると考え設定した。

## 2.4 めっき皮膜表面上のダイヤモンド占有率評価

試験サンプルである68mm×100mm金属平板上の80 $\mu$ mダイヤモンド粗粒子の占有面積は、図6に示す中心(0mm, 0mm)、内周4点(±20mm, ±10mm)、外周4点(±40mm, ±20mm)の計9点を中心とする $\phi$ 6mm(図7)

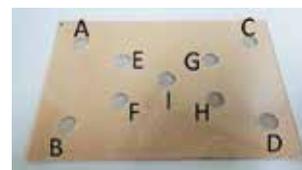


図6 占有率評価座標



図7 評価部位 表面



図8 断面(膜厚64 $\mu$ m)

のめっき範囲で評価した。その中心をマイクロスコブ倍率100倍で観察し、画像処理により2.625mm×3.51mmの面積にあるダイヤモンド粗粒子の占有率を測定した。なお断面観察から<sup>8)</sup> 全膜厚は約64μmである事を確認している(図8)。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 転置サイクル数とダイヤモンド占有率

めっき液中の初期ダイヤモンド濃度1.250g/Lにおける、各転置サイクルと金属平板表面のダイヤモンド占有率の結果を図9、表3、図10に示す。転置8サイクルまでは20%から39%へ占有率が一次関数的に増加した(図10)。8, 9, 10サイクルで39%, 39%, 42%で占有率の増加が鈍化した。20サイクルで46%となり、以降40サイクル、80サイクルでも46%であり占有率は飽和した(表3、図10)。

転置により舞い上がったダイヤモンド粗粒子が沈降して積層する事を10サイクル以上繰り返すと、ダイヤモンドが表面をほぼ覆いつくす(図9)。めっきによって接着固定された単層ダイヤモンドだけが表面に残るので占有率は飽和する(表3、図10)。

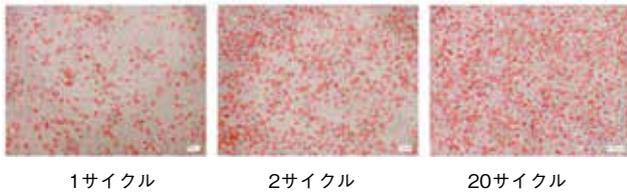


図9 めっき表面の観察結果

(初期ダイヤモンド濃度1.250g/L 倍率100倍)

表3 転置サイクル数とダイヤモンド占有率  
(初期ダイヤモンド濃度1.250g/L) 単位：%

位 置	転置サイクル数/20分												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	40	80
A	16	30	23	22	38	29	29	45	38	42	47	45	44
B	26	36	27	32	36	39	28	39	34	40	45	46	47
C	22	33	23	37	34	32	34	30	38	38	39	45	43
D	9	25	15	29	35	20	33	35	39	40	41	40	40
E	22	33	27	30	40	35	34	43	41	45	48	48	46
F	23	32	28	36	40	39	35	41	35	41	48	49	49
G	23	38	28	39	42	35	38	37	43	45	47	45	48
H	18	33	25	37	40	33	37	41	46	44	48	46	47
I	20	36	27	34	41	36	36	42	41	45	47	46	47
AV	20	33	25	33	38	33	34	39	39	42	46	46	46
σ	5	4	4	5	3	6	3	5	4	3	3	3	3

外周 A~D : A(-40, 20), B(-40, -20), C(40, 20), D(40, -20)  
内周 E~G : E(-20, 10), F(-20, -10), G(20, 10), H(20, -10)  
中心 I(0, 0)

#### 3.2 初期ダイヤモンド濃度とダイヤモンド占有率

次に各初期ダイヤモンド濃度0.625, 0.750, 1.000, 1.250, 2.500g/Lにおける1, 6, 10, 20, 40, 80サイクル転置式分散めっきの結果を図10と表4に示す。1サイクル、つまりめっき中は転置しないと、占有率は初期ダイヤモンド濃度

が低い順に、11%→15%→20%→24%→34%で1.000g/Lと1.250g/Lに関しては、前後は見られるが初期濃度に依存する結果となった(表4)。また、1.000g/L未満ではサイクル数をいくら増やしてもダイヤモンドの飽和占有率の46%には達しなかった。これに対して1.000g/L以上ではいずれも飽和占有率と考えられる46%程度でほぼ頭打ちになった(図10、表4)。

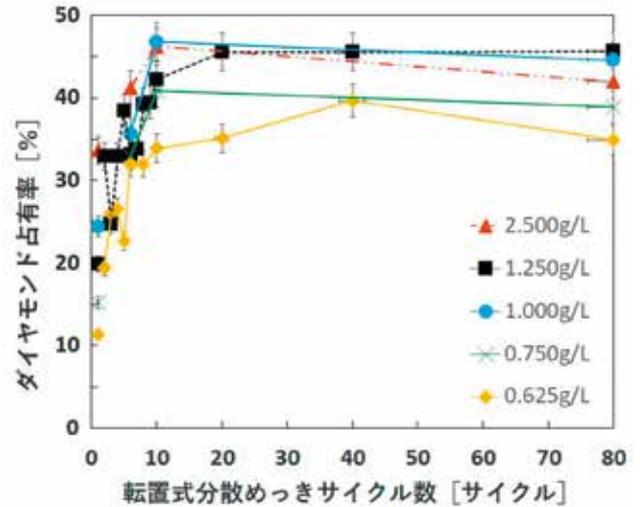


図10 転置サイクル数、初期ダイヤモンド濃度と占有率

表4 初期ダイヤモンド濃度と各転置サイクルにおける占有率

単位：%

転置サイ クル数	静置時間 [秒] *	初期ダイヤモンド濃度(g/L)				
		0.625	0.750	1.000	1.250	2.500
1	1200	11±4	15±4	24±4	20±5	34±3
6	200	32±5	33±3	36±6	33±6	41±6
10	120	34±10	41±6	47±2	42±3	46±5
20	60	35±2			46±3	
40	30	40±7			46±3	
80	15	35±5	39±4	45±4	46±3	42±4

\*サイクル当たりの転置分散時間(4秒程度)、沈降時間(3.125秒程度)が含まれた静置時間を示す。つまりサイクル間隔。

#### 3.3 サイクルの静置時間のめっき厚とダイヤモンド占有率

12μm厚のめっき皮膜を形成する転置式分散めっき時間は20分と限られているので、サイクル数の増加は分散機会を増やすが、転置分散後、沈降したダイヤモンド粗粒子の複合めっき時間は20分、3分20秒、2分、1分、30秒、15秒と減少する事になる。転置中も絶えず通電はするが、この静置時間が、ダイヤモンドが物理的に動かず、めっき皮膜中へ複合しやすい状態である。80μmダイヤモンド粗粒子の沈降速度は50℃の水中ではストークスの沈降式より16mm/sec程度である。内径φ80mmの円筒内壁面とカソード金属平板間50mm、電極間30mmであるので3.125秒もあれば、カソード金属平板以下までにめっき中のダイヤ

モンド粗粒子は沈降する。なお、めっき液は水と同じ粘度ではなく、回転による流れ、サンプルから発生する水素などで沈降速度は多少前後するが転置分散4秒と静置に伴う沈降3.125秒を足し合わせた7.125秒+ $\alpha$ 程度で転置分散と金属平板上への粒子沈降は完了する。サイクル間隔が最も短い80サイクルでも1サイクル当たり15秒あり、試験した全てのサイクルでダイヤモンド粗粒子が金属平板表面に達する沈降時間は確保できている。

ただ今回いずれの初期濃度でも表4と図10が示すようにサイクル数10~40、転置間隔30~120秒の間にダイヤモンド占有率の最大値があった。15秒間隔の80サイクルでは逆に微量の低下がみられた。

これは1サイクル15秒しかない80サイクルにおいても、転置分散4秒と沈積時間3.125秒、つまりダイヤモンド粗粒子の動的移動時間は7.125秒+ $\alpha$ が必要となる。よって残りの正味7.875秒- $\alpha$ しかダイヤモンド粗粒子が不動状態での複合めっきによる固定が行われていない事が影響している可能性がある。80サイクルの場合、1回のサイクルで不動ダイヤモンド粗粒子としての正味の複合めっき時間は7.875秒以下で、めっき速度は $36 \mu\text{m}/\text{h}=0.01 \mu\text{m}/\text{sec}$ なので、 $0.07 \mu\text{m}$ 程度しか1サイクルではめっきされない。めっきは金属表面への粒子の接着剤の役目として働くので、80サイクルでは、次のサイクルに移る際に接着量(めっき厚)が少ない分、転置分散にかかる時間や力に変わりはないので粒子が脱離しやすい可能性がある。

占有率の最高値があった10~40サイクルは、30秒~120秒間隔とサイクルが長く、ダイヤモンド粗粒子の動的移動時間はいずれも7.125秒+ $\alpha$ 程度と共通なので、不動ダイヤモンド粗粒子の複合めっき時間が22~111秒- $\alpha$ と長く確保される。よって1サイクルで $0.22\sim 1.11 \mu\text{m}$ のめっき厚で粒子が固定される。つまり、1サイクルでのめっき厚 $0.08 \mu\text{m}$ の80サイクルの場合よりは3~15倍厚いため、固定されかけたダイヤモンド粗粒子の脱落が、起こりづらい事が考えられる。

これが転置分散の回数を重視した間隔の短い80サイクルの転置分散めっきよりも、10サイクル以上の分散機会があり、ある程度ゆっくりダイヤモンド粗粒子が複合めっきする時間が保たれている10~40サイクルの占有率が高い理由であると推測する(図10、表4)。

占有率が飽和に達する初期濃度 $1.000 \text{g}/\text{L}$ 以上では、ダイヤモンド粗粒子が静置してからの正味の複合めっき膜厚が $0.22\sim 1.11 \mu\text{m}$ 程度確保される20~40サイクル数に留めたほう占有率が高くなる事が示唆される結果となった。10サイクル(不動ダイヤモンド粗粒子の正味の複合めっき

時間111秒、めっき厚 $1.11 \mu\text{m}/\text{サイクル}$ )のめっき表面上のダイヤモンド占有率は42~50%未満、20~40サイクル(不動ダイヤモンド粗粒子の正味の複合めっき時間22~52秒、めっき厚 $0.22\sim 0.52 \mu\text{m}/\text{サイクル}$ )は46~50%未満、80サイクル(不動ダイヤモンド粗粒子の正味の複合めっき時間7秒、めっき厚 $0.07 \mu\text{m}/\text{サイクル}$ )では42~50%未満であった。

### 3.4 まとめ

- ・転置サイクル数が少ない1サイクル程度の場合は、めっき表面上の $80 \mu\text{m}$ ダイヤモンド占有率は初期ダイヤモンド濃度に依存する。
- ・転置1~8サイクルにおいてダイヤモンド占有率は一時間数的に増加する。
- ・初期ダイヤモンド濃度が低い場合にはサイクル数を増やしても飽和占有率にまで達しないが、初期ダイヤモンド濃度 $1.000 \text{g}/\text{L}$ 以上(今回の円筒容器での推定飽和量)であれば10サイクル以上で占有率はほぼ42~50%未満で飽和する。
- ・転置サイクルを10回以上として分散の機会を確保する事とともに、1サイクルあたりのめっき厚が接着力、粒子保持力として粗粒子の占有率に関与してくる可能性がある。
- ・占有率は、1サイクル間の正味複合めっき時間52秒、複合めっき厚約 $0.52 \mu\text{m}$ が担保され、且つ分散機会も充分ある20サイクルの転置で完全飽和する。
- ・1サイクルの複合めっき厚が $0.1 \mu\text{m}$ にも満たない80サイクル(約 $0.07 \mu\text{m}/\text{サイクル}$ )では飽和範囲内ながら占有率は微減傾向となる。

## 文 献

- 1) 全国鍍金工業組合連合会，“分散めっき(複合めっき)”電気めっきガイド'06.表面技術協会.平成18年3月30日改定版，有限会社マク・パートナー，2006，p.65.
- 2) 丸山清，毛利秀明，“複合めっき=分散めっき，陰極=カソード，陽極=アノード”図解 めっき用語辞典.初版，日刊工業新聞社，2006，p.400，p.424，p.491，p.35.
- 3) 小栗富士夫，小栗達夫，“Oリング取付みぞ(4/5)固定用(平面)のみぞ部の形状寸法 G系列Oリング用”標準 機械設計図表便覧.改新増補5版，共立出版，2011，p.20-18.
- 4) JISB1004:1966.ねじ下穴径.
- 5) JISH0400:1966.電気めっき及び関連処理用語.
- 6) 山名式雄，“電気めっきの実務⑥めっき厚さと通電時間および電流の大きさ”機械技術入門シリーズ めっき作業入門.増補版，理工学社，2003，p.76.
- 7) 電気鍍金研究会，“ニッケルめっきの特性と用途展開”現代めっき教本.初版第4刷発行，日刊工業新聞社，2014，p.206-215.
- 8) 神戸徳蔵，“めっき皮膜の厚さと基本的性能”めっき評価.初版，槇書店，1998，p.8.