

平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業
「硬質クロムめっき代替めっき技術の開発」

研究成果等報告書

平成22年9月

委託者 東北経済産業局

委託先 財団法人あきた企業活性化センター

目次

第 1 章	研究開発の概要	1
1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2	研究体制	2
1-3	成果概要	3
1-4	当該プロジェクト連絡窓口	4
第 2 章	成果報告	5
2-1	無電解めっき液の開発	5
2-2	めっき条件の検討	11
2-3	実証試験	12
第 3 章	全体総括	20
3-1	全体総括	20
3-2	事業終了後の方針	20

「硬質クロムめっき代替めっき技術の開発」

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

硬質クロムめっきは、印刷用ロールなどの各種ロール、自動車部品などのシリンダー、各種金型の表面に硬さを目的とした安価な表面処理として利用されている。しかし、硬質クロムめっきのめっき液にはヨーロッパにおける家電向けRoHS指令、自動車部品向けLEV指令などで規制有害物質である六価クロムが多量に使用されている。世界的に有害物質が規制され、使用量削減および使用停止が叫ばれており、大きな課題となっている。

そこで、六価クロムなどの有害物質を含まないめっき処理液により、これまでと同等以上の硬質なめっき皮膜が得られるめっき技術を開発することを目的とする。

2) 研究の概要

今回開発する新しいめっき技術は、日本カニゼン株式会社が保有する特許が基本技術になっており、この技術を実用化しようとするものである。

硬質クロムめっきは、均一な膜厚のめっき皮膜が得られず、後加工で研削が必要になるなど、短納期対応、コスト削減が難しい。一方、装置部品などに利用されている無電解ニッケルめっきは、均一な膜厚のめっき皮膜を得ることができる特徴を有しているが、硬さについては、硬質クロムめっきの半分程度である。

そこで、無電解ニッケルめっきをベースにし、硬さの向上を目的に世界初のニッケル、リン、コバルト、タングステンによる多元系無電解ニッケルめっき液を開発し実用化を図る。実用化を図るためには、多元系無電解ニッケルめっき液の安定性向上や合金組成成分、処理条件の最適化などに取り組む。

本事業では、無電解ニッケルめっき皮膜に超硬材料で利用されるコバルトやタングステンを取り込むことで硬質クロムめっきと同等以上の硬質めっき皮膜を安価に得られるめっき技術システムを開発するものである。

今回は、世界的に需要が増加しているビジネスフォーム向け印刷機で使用されるロールへの適用を試み、現在使われている硬質クロムめっきとの比較を行い、印刷ロールへの適用化を目指す。

サブテーマ1 無電解めっき液の開発

世界初の多元系無電解めっき液を開発する（ニッケル-リン合金めっき液+コバルト、タングステン）。

目標値：めっき皮膜の硬さHv800以上

サブテーマ2 めっき条件の検討

従来の処理温度、pH、ニッケルイオンの管理にコバルトイオン、タングステナイオンの濃度管理を加えて最適めっき条件を検討する。

目標値：安定的なめっき皮膜の硬さHv750以上

サブテーマ3 実証試験

小規模量産試験として、印刷用ロールにめっきを施して性能を確認する。

目標値：硬質クロムめっきと同等以上の性能

1-2 研究体制

【事業管理者】

財団法人あきた企業活性化センター

①管理員

氏名	所属・役職
松橋 亨	技術支援グループ サブリーダー
阿部 秀樹	技術支援グループ 副主幹
渡辺 淳一	技術支援グループ スタッフ

【再委託先】

秋田化学工業株式会社

氏名	所属・役職
丹野 恭行	専務取締役
舟山 紀彦	技術グループ 技師
高橋 幸一	技術グループ 部長
佐々木夏仁	技術グループ 技師
佐々木知佳	技術グループ
高橋 知子	技術グループ

日本カニゼン株式会社

氏名	所属・役職
石上 健次	取締役技術部 部長
渡辺 純貴	技術部 課長
小堀 敏	シューマー事業部 係長
池田 満	シューマー事業部 部長代理
西林 禎浩	シューマー事業部 課長

宮腰精機株式会社

氏名	所属・役職
三浦 操	事業開発部 課長
江村 正雄	製造部 次長

高橋電機工業株式会社

氏名	所属・役職
高橋 敏和	代表取締役
笠原 良一	製造部 主任

秋田県産業技術総合研究センター

氏名	所属・役職
湯瀬栄一郎	経営企画部 上席研究員
菅原 靖	工業技術センター主任研究員

1-3 成果概要

①無電解めっき液の開発

無電解ニッケルめっき液をベースにコバルトイオン、タングステン酸イオンを添加した多元系無電解ニッケルめっき液で得られたニッケル-コバルト-タングステン-リン合金めっき皮膜は、一般的な無電解ニッケルめっき皮膜より硬い約Hv700の硬さが得られた。目標とするHv800以上の硬さは、部分的に得られたが平均値としてはそれ以下となった。

②めっき条件の検討

今回のめっき条件、液温、pH変化の範囲では、めっき皮膜の硬さの差が殆どなかった。また、連続的にめっきを行い、めっき液を2ターン以上劣化させてもめっき出来ることが判明し、その硬さについても新液時と殆ど変らなかった。

③実証試験

多元系無電解ニッケルめっき設備を用いて印刷機用ロールにめっきを厚付けで行った結果、約60 μ mのめっき皮膜を付けることが出来た。硬度は約Hv700程度であった。クロムメッキと比較して、研磨しろが少なく済むという優位性があった。

実際の印刷機への導入テストを行った結果、耐摩耗性はミシン刃跡の発生や変色等があり、硬質クロムめっきに比べておよばない結果であった。しかし、印刷、耐食性については、今回の評価試験条件の範囲では問題なかった。

1 - 4 当該研究開発の連絡窓口

住所 : 〒010-8572 秋田市山王三丁目1番1号 秋田県庁第2庁舎2階
名称 : 財団法人あきた企業活性化センター
連絡担当者所属役職・氏名 : 技術支援グループサブリーダー 松橋 亨

TEL : 018-860-5624 FAX : 018-860-5704
E-mail : toru-matsuhashi@bic-akita.or.jp

第2章 成果報告

2-1 無電解めっき液の開発

金属イオンを含む水溶液から金属を析出させる方法として、外部からの電気を作用させる電気めっき法と作用させない無電解めっき法がある。無電解めっき液は金属塩と還元剤を主成分とし、pH調整剤や安定剤等の添加剤が含まれる溶液である。無電解めっきは付きまわりが良く、複雑な形状にも均一にめっき出来る特徴があり、その中で無電解ニッケルめっきはニッケルとリンの合金皮膜であり、防錆等の目的に機械装置類の精密部品等に多く利用されている。しかし、皮膜硬度はHv500（ピッカース硬度）程度であり、硬質なめっき皮膜である硬質クロムめっきの硬度Hv900には及ばない。

そこで、次亜リン酸ナトリウムを還元剤とした無電解ニッケルめっき液中へ超硬材料で利用されているコバルト、タングステンを追加し、添加量とめっき皮膜中の析出量との関係を明らかにすると共に、めっき液の安定条件を確立することで、めっき皮膜の硬度がHv800以上となる多元系無電解ニッケルめっき液を開発する。

2-1-1 めっき液に添加する合金成分最適割合の検討

実験室試験において、無電解ニッケルめっき液中にコバルトイオン、タングステン酸イオンを追加し、その量、pH、温度を変えてめっきを行う。これら変化量とめっき皮膜組成およびめっき皮膜硬さの関係を明らかにし、めっき皮膜硬度がHv800以上となる最適値を見出す。コバルトイオンとタングステン酸イオンについては、めっき液中のトータル金属濃度の変動を抑え、高価なタングステンの使用を極力控えた組成になるようあらかじめ液組成について決めたものを標準液とした。この標準液を基に、液中のニッケル、コバルト、タングステン、リン濃度を変化させためっき液を用意した。

はじめに、コバルト、タングステン各添加によるめっき皮膜硬さ向上について確認するため、めっき液中のコバルト、タングステンのみを添加した場合および両方添加した場合（標準液）のめっき皮膜の硬さについて調査した。

実験工程は、板試料を脱脂後、塩酸で活性化を行い、規定時間めっきを行った。めっきした試料は、切断、樹脂埋め、研磨後電界放射走査型電子顕微鏡（株）日立製作所 S-4500）により断面を観察してめっき皮膜厚を求めた。めっき皮膜組成は、エネルギー分散型X線分析装置（株）堀場製作所 EMAXENERGY）による面分析、半定量分析またはめっき皮膜を溶解し、ICP分析装置（株）パーキンエルマー optima7300DV）による解析を行った。硬度は、微小部硬度計（株）フィッシャー HM-2000）を用いてめっき表面から測定を行った。

コバルト、タングステンおよび両方添加によるめっき皮膜の硬さについて調査した結果、コバルト、タングステンを単独で添加すると、一般的な無電解ニッケルめっき皮膜（Hv500程度）より硬さの向上が見られ、その皮膜硬さは平均でHv620～630であり、コバルトとタングステン添加の差は小さかった。しかし、両方添加することでさらなる硬度アップが認められ、平均でHv720の硬度が確認された。また、バラツキはあるがHv800を超えた場合も見られた。

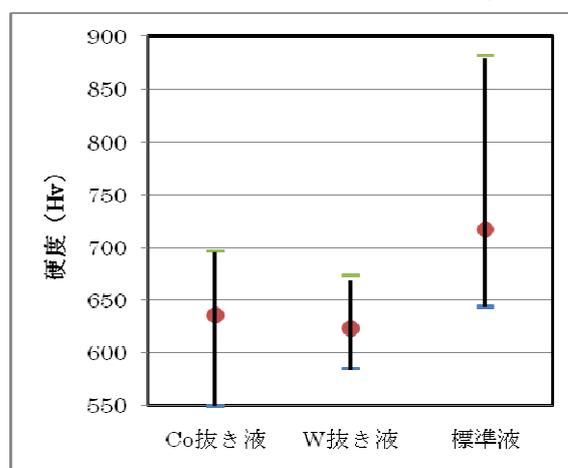


Fig. 1 めっき液中コバルト、タングステン添加の皮膜硬さ効果

次にめっき液組成を変えた液を成分毎に用意し、板試料にめっきを行い、液組成と皮膜組成を比較した。その結果、全ての液について液組成と比較してニッケルの皮膜組成割合が多くなっていた。つまり、この皮膜はニッケルを主とした合金皮膜であることがわかる。またコバルトについては、液組成とほぼ同じ皮膜組成になっていた。タングステン、リンについては、液組成に対して皮膜組成が小さいことから、めっき皮膜への取り込みが少ないことがわかる。

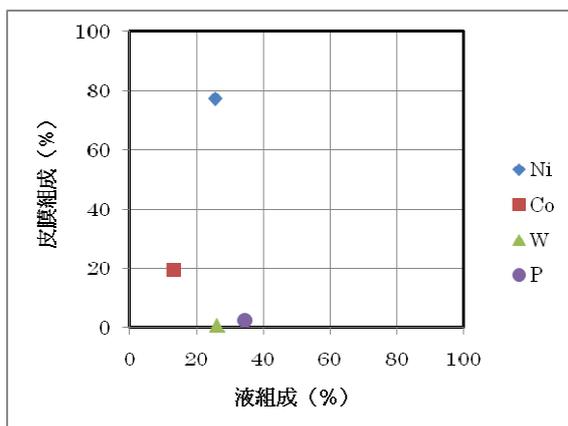


Fig. 2 低ニッケルめっき液

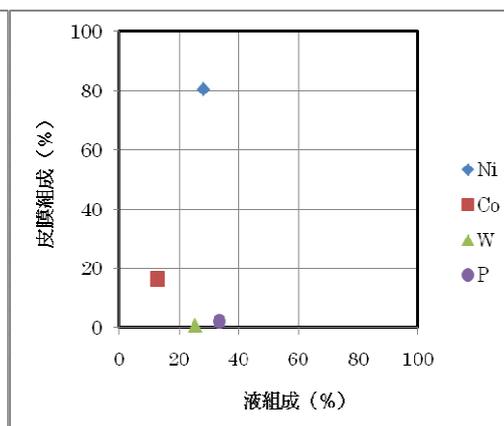


Fig. 3 標準液

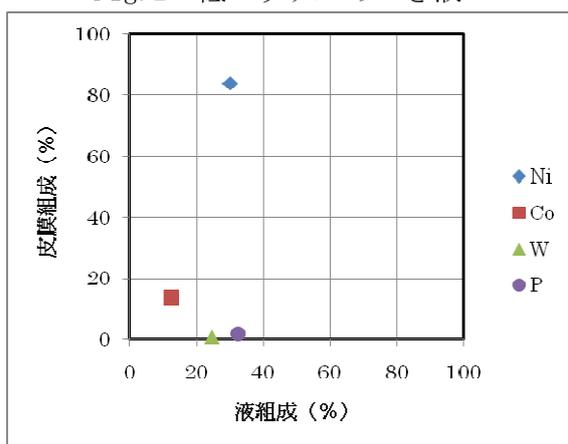


Fig. 4 高ニッケルめっき液

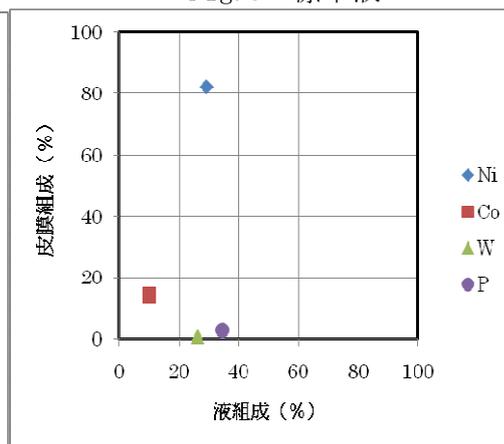


Fig. 5 低コバルトめっき液

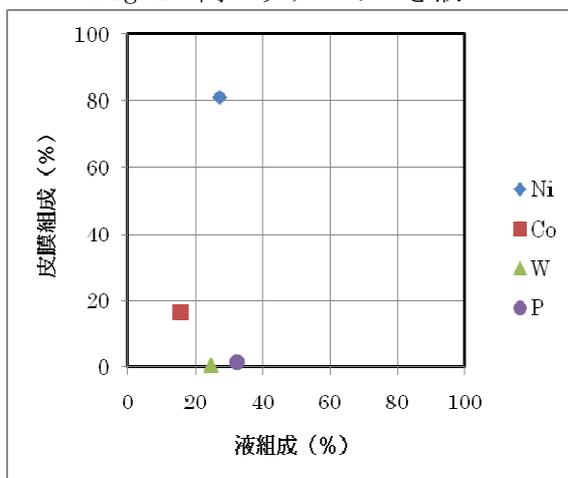


Fig. 6 高コバルトめっき液

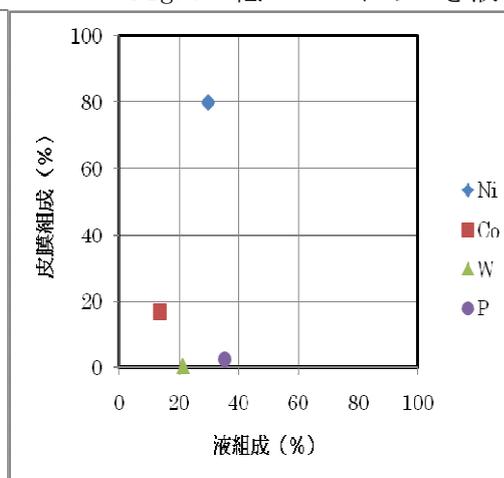


Fig. 7 低タングステンめっき液

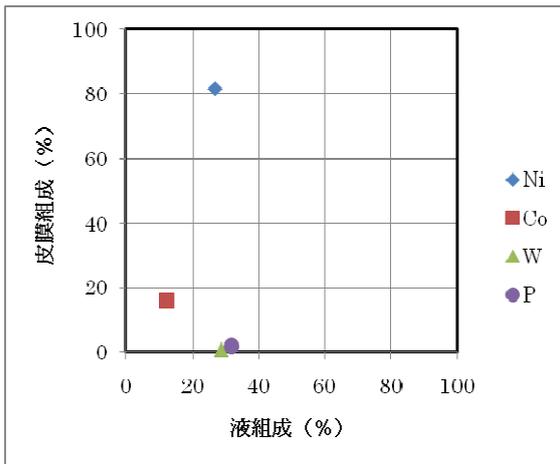


Fig. 8 高タングステンめっき液

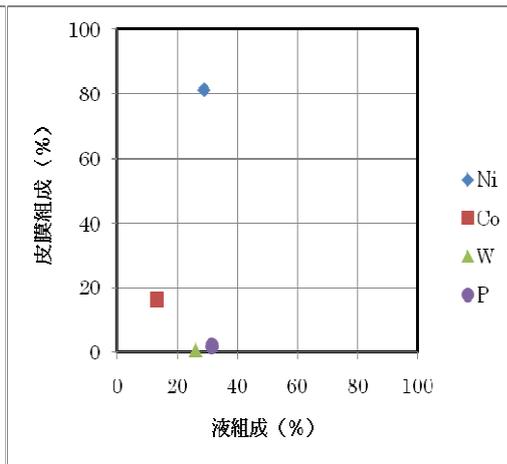


Fig. 9 低リンめっき液

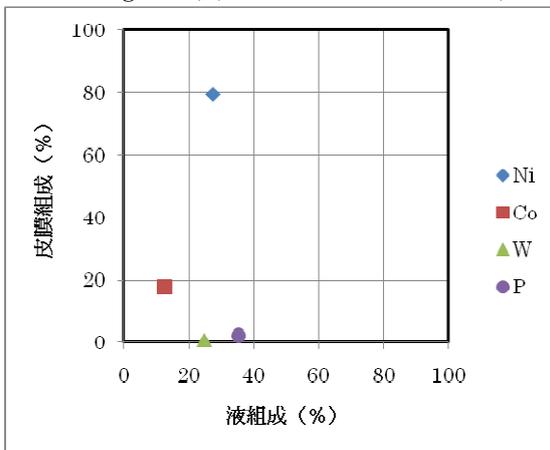


Fig. 10 高リンめっき液

標準液を用いてめっきしためっき皮膜断面を電子顕微鏡で観察すると、帯状に見えるのがめっき皮膜であり、めっき皮膜よりも下側にあるのが母材鉄板である。鉄板の表面に生成しためっき皮膜を電子顕微鏡で観察した結果、めっき皮膜は鉄板表面の何れの場合においても、均一な厚さで存在しており、めっき皮膜の厚さは約 $3.6 \mu\text{m}$ であった。

面分析の結果、めっき皮膜部分には、ニッケル、コバルト、リンおよびタングステンが検出された。ニッケルの面分析結果では、白色部分がめっき皮膜の全面に分布していることから、ニッケルはめっき皮膜を構成する主成分であることがわかる。コバルトもめっき皮膜の全面に分布しているが、ニッケルよりも白色部分の割合が少ないことから、含有率はニッケルよりも低いことが予想され、また、リンおよびタングstenは、コバルトよりもさらに白色部分が少ないため、含有率はさらに低いと予想される。

めっき膜厚の均一性の評価は、本事業において重要な検討課題と位置付けられているが、ここでは一つの指標として、次式による数値化を試みた。

$$(\text{めっき膜厚の最小値} / \text{めっき膜厚の最大値}) \times 100 \quad (1)$$

(1) 式により求めた本試料の膜厚の均一性は、約 98% を示し、本めっき条件により、厚さのほぼ等しいめっき皮膜を形成できることが明らかになった。

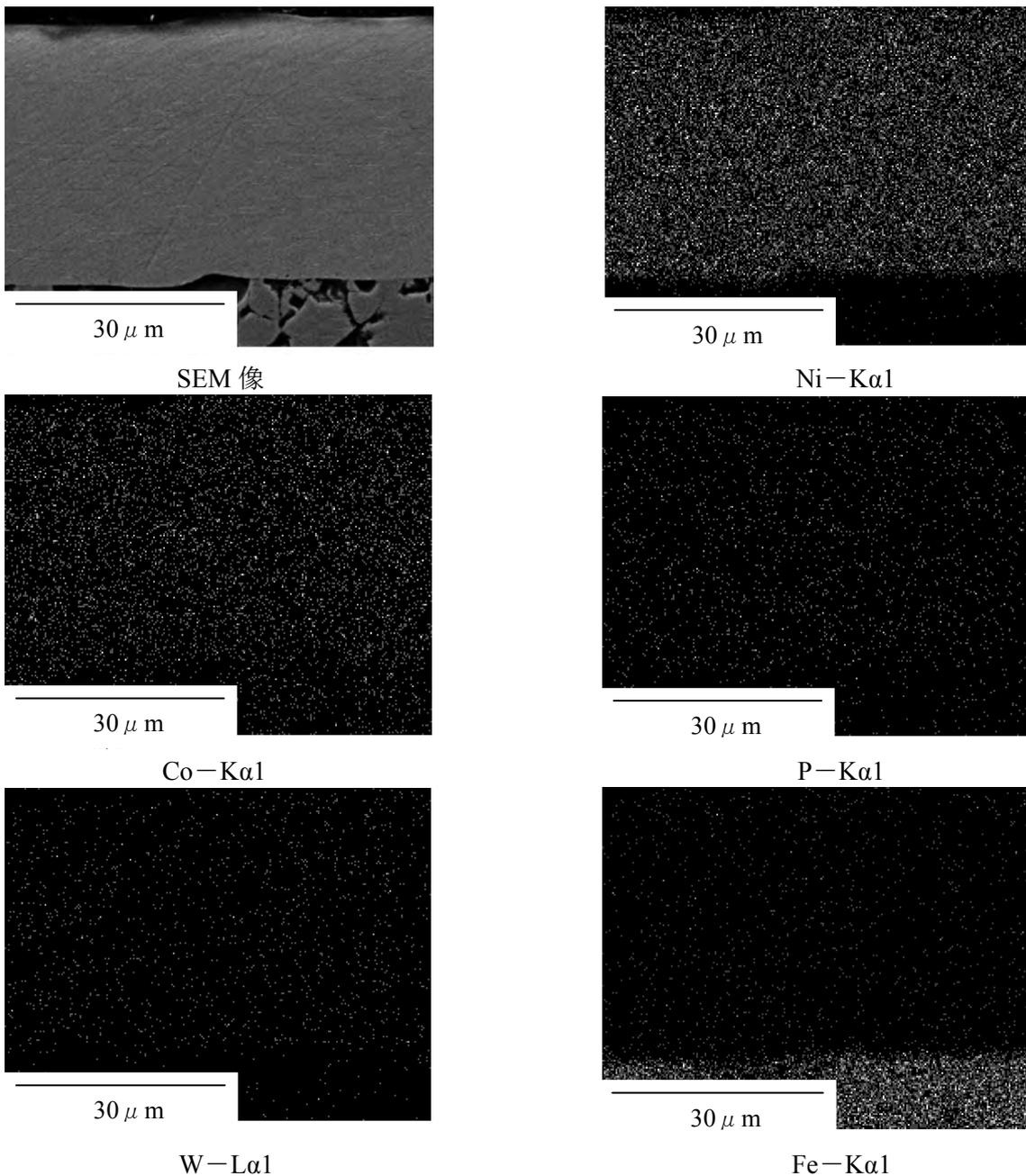


Fig. 11 標準条件液めっき試料断面の面分析結果

次に標準液めっき試料断面の皮膜部分の半定量分析を行った結果、ニッケル79.3%、コバルト16.4%、リン1.6%、タングステン1.5%、鉄1.3%が検出された。

Table 1 標準条件液めっき皮膜の半定量分析結果

元素	質量濃度 (%)	原子数濃度 (%)
P	1.61	3.03
Fe	1.30	1.36
Co	16.39	16.25
Ni	79.25	78.90
W	1.45	0.46

各めっき液組成を変化させ、皮膜組成を変えためっき皮膜硬度について調査した。どの液においても、Hv 680～730と一般の無電解ニッケルめっき（ニッケル-リン合金めっき）に比べて硬度アップが認められた。しかし、何れの液組成でも目標とするHv 800までには至らなかった。

各めっき液条件で行っためっき皮膜組成と硬さの関係について調査した結果、めっき皮膜組成のニッケル濃度が低く、コバルト濃度が高く、タングステン濃度が高い方が硬い傾向を示した。しかしリンについては、明確な傾向が無かった。多元系無電解ニッケルめっき皮膜は、ニッケルを主とした合金皮膜であるため、めっき組成のコバルト、タングステンを多くすることで、皮膜硬さのさらなる向上が期待される。

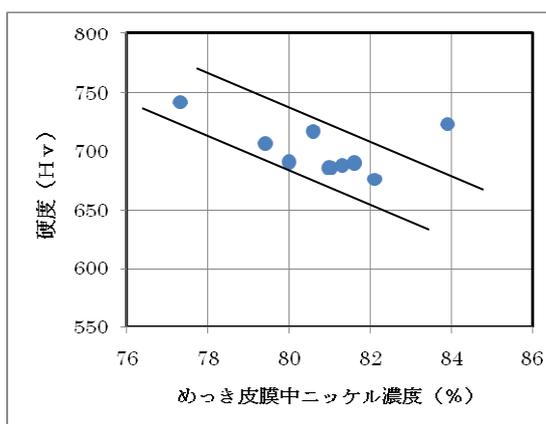


Fig. 12 ニッケル皮膜濃度と硬さ

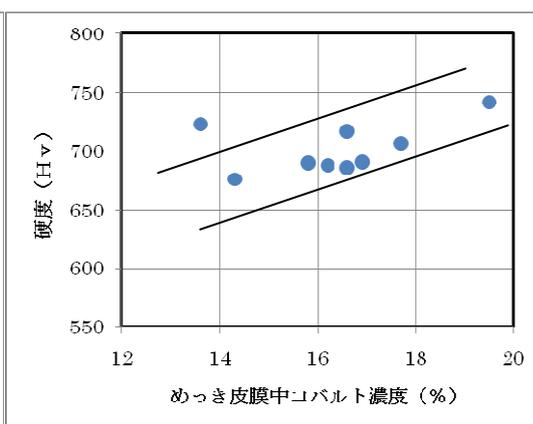


Fig. 13 コバルト皮膜濃度と硬さ

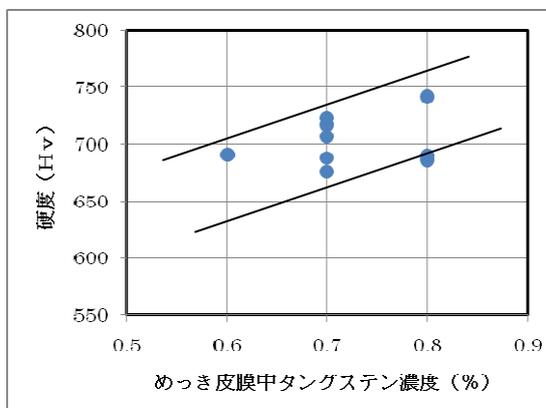


Fig. 14 タングステン皮膜濃度と硬さ

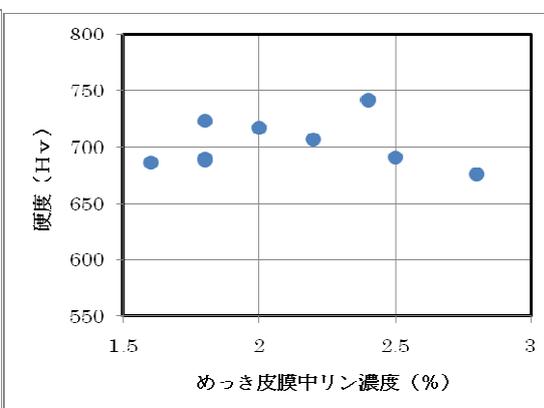


Fig. 15 リン皮膜濃度と硬さ

標準条件液を用いてめっき液温度を80～95度まで変えてめっきを行い、皮膜組成の変化と硬さについて調査した。その結果、めっき液温度の違いによる皮膜組成の大きな差は認められなかった。しかし、80℃でめっきしたものは、皮膜硬さの低下が認められた。各皮膜組成に大きな違いが認められないことから、皮膜結晶構造が異なり、皮膜硬度に影響している可能性がある。

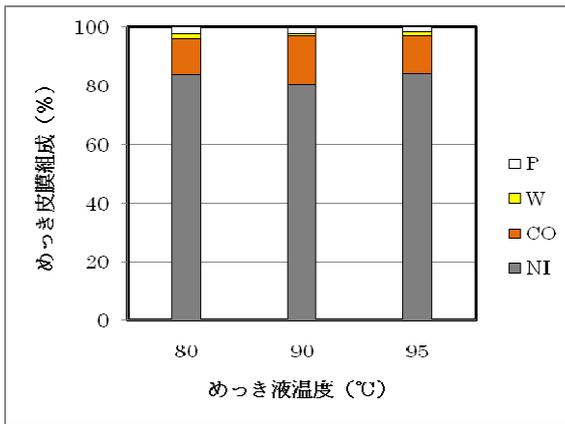


Fig. 16 液温度による皮膜組成の影響

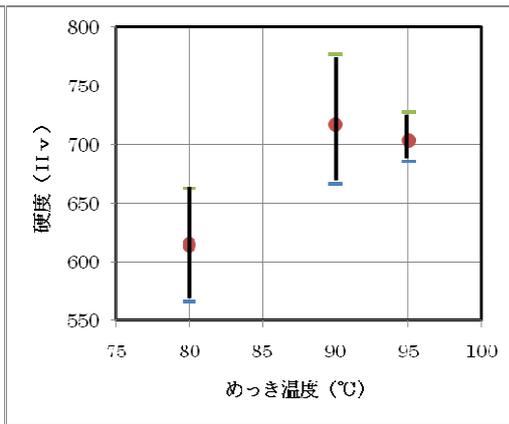


Fig. 17 液温度による硬さの影響

標準条件液を用いてめっき液のpHを変化させてめっきを行い、皮膜組成の変化と硬さについて調査した。その結果、pH 7.35と比較し、高pH、低pH共にニッケルの組成比やや上がり、コバルトの組成比やや低下した。硬さについては、高pHの場合のみ中間pHより低下した。同じめっき液組成において、温度、pHを変えると皮膜組成が少し変化するが、皮膜硬さについて大きく変化する場合は見られなかった。めっき皮膜組成と合わせて、皮膜結晶構造などが皮膜の硬さについて影響している可能性がある。

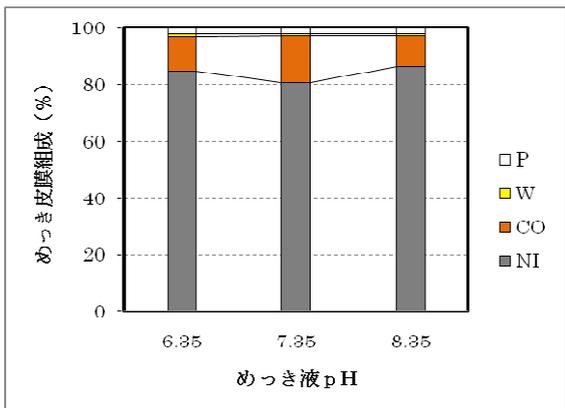


Fig. 18 液 pHによる皮膜組成の影響

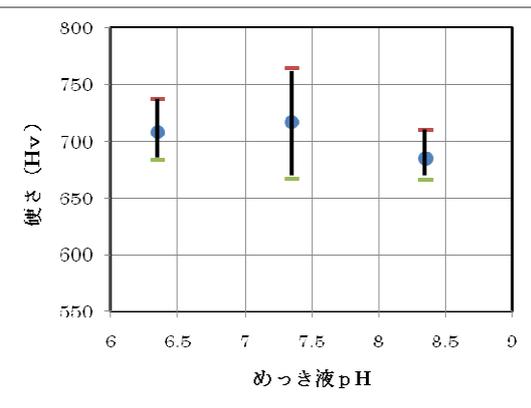


Fig. 19 液 pHによる硬さの影響

2-1-2 めっき液の評価

2-1-1項でめっき液組成、温度、pHを変化させた結果、多元系無電解ニッケルめっき皮膜は、一般の無電解ニッケルめっきより皮膜硬度が向上し、Hv 700程度の硬さが得られた。しかし、今回の液組成、めっき条件変化の範囲では、目標とする硬さに達せず、またその差も小さかった。

そこで、標準液のめっき液を使用し、実験室試験で丸棒試料にめっきを行い、得られためっき皮膜の硬度、膜厚均一性、合金組成について調査した。

丸棒と同時にめっきした皮膜組成はニッケル82.7%、コバルト13.9%、タングステン1.2%、リン13.9%であった。また、めっきの均一性について、100mmの丸棒資料を縦吊りでめっきし、その上部、中部、下部の3点で評価した。その結果、皮膜の均一性99%以上と目標とする95%以上の結果が得られた。皮膜の硬度は、約Hv 690と同時に処理した板試料のめっき皮膜硬度約Hv 710より若干低かった。表面からの硬度測定のため、丸棒の表面曲率が影響したかもしれない。

Table 2 丸棒試料めっき皮膜厚さと均一性

丸棒めっき	めっき厚(μm)
上部平均	12.45
中部平均	12.53
下部平均	12.72
全平均	12.57
均一性	99.1%

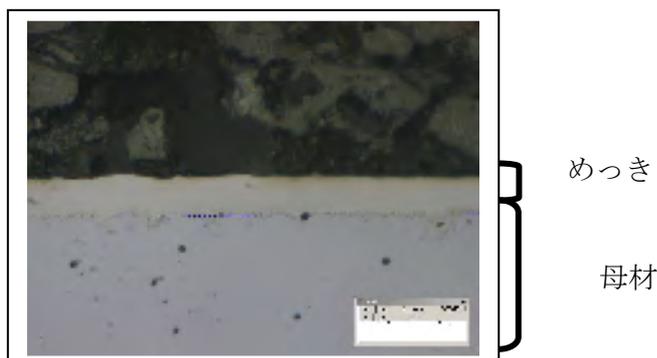


Photo.1 丸棒試料実験室めっき品の断面写真

2-2 めっき条件の検討

従来の無電解ニッケルめっき方法は、液中のニッケル濃度、pH、温度を管理項目としていた。今回、新たに多元系無電解ニッケルめっき液中のコバルトおよびタングステンの濃度管理が必要となることから、経時的なめっき液の濃度状態とめっき皮膜組成の関係を明らかにすることにより、めっき液の安定性、処理能力、めっき皮膜性能を把握し、最適なめっき条件を検討する。新しいめっき液として、最大2ターン（1ターン＝初期めっき液中ニッケル量が全てめっきに使用された量。無電解ニッケルめっき液は、処理することで出来る副生成物がめっきの反応性を阻害するため、一般タイプのめっき液で5～6ターンが使用限界といわれている）、または2ターン未満でも2週間まで安定的にめっき皮膜の硬度がHv750以上得られるめっき条件を確立する。

2-2-1 めっき条件の最適化

実験室試験により、めっき作業を行いながら多元系無電解ニッケルめっき液中のニッケル、コバルト、タングステンの濃度管理方法を最適化する。濃度の管理は、皮膜性能の安定性を重点的に調査する。さらに、多元系無電解ニッケルめっき液のpHおよび温度の最適な組み合わせ条件を確立し、確立した条件に基づき、めっき皮膜の硬度が連続めっき2ターンまたは2週間まで安定的にHv750以上のめっき皮膜硬度を達成するためのその他のめっき条件を確立する。

めっき液として標準液を用意し、試料に連続めっきを行い、めっき液のターン数を強制的に伸ばした。めっき中には、各成分、pHが変動するため、一定時間でめっき液を分析し、初期値の液組成、pHとなるよう不足分を補充した。

その結果、ターン数の増加と共に皮膜中のニッケル濃度低下、コバルト濃度上昇が確認されたが、リン、タングステンの濃度変化は殆どなかった。一方硬さについても、殆ど変化がなかった。

従って、多元系無電解ニッケルめっき液は2ターンまで連続的にめっき出来ることがわかった。但し、今回の実験には、めっき液が2ターンになるまで3日ほど掛かっており、2ターン未満2週間程度の連続めっきについては今後の調査が必要になる。

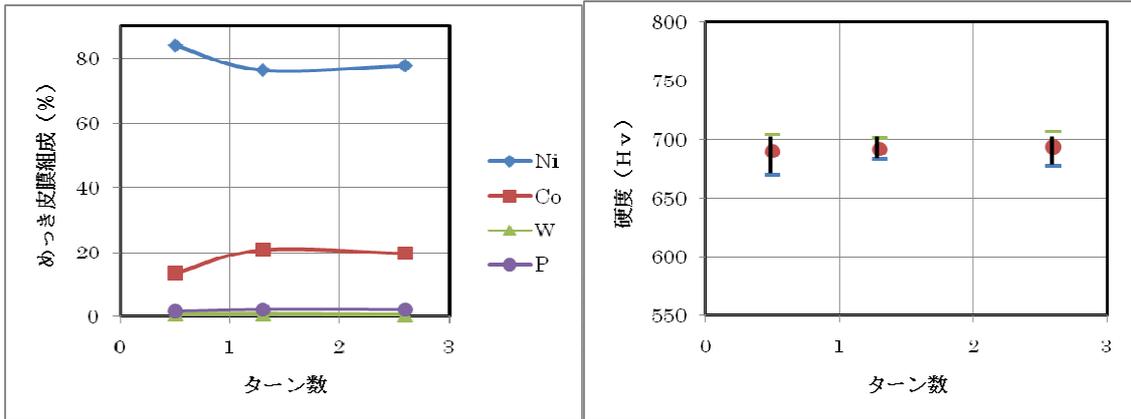


Fig. 20 ターン数とめっき皮膜組成

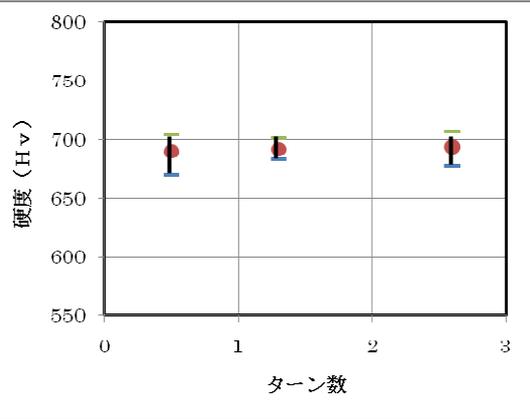


Fig. 21 ターン数とめっき皮膜硬度

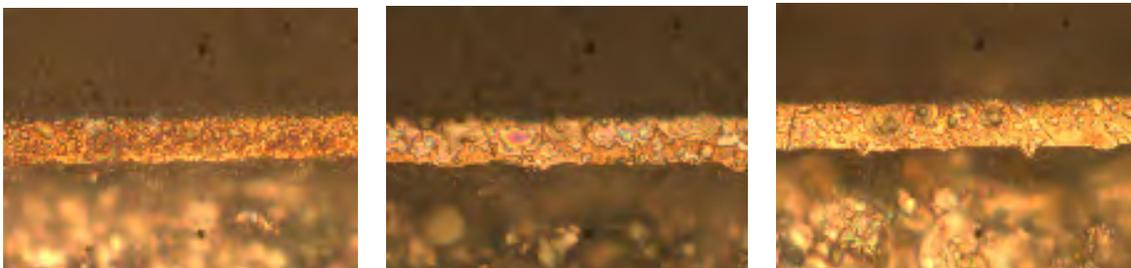
2-2-2 めっき条件の最適化に係る評価

多元系無電解ニッケルめっき液標準液を用いて、実験室試験にて丸棒試料に連続2ターンまでめっきを行い、めっき皮膜硬度が安定的にHv750以上であること、めっき膜厚均一性が得られていることおよびめっき皮膜の合金組成について評価を行う。

めっき途中液分析を行い、液組成が初期値と同じになるよう、成分の補充、pH調整を行った。試料は垂直に固定したため、上部、中部、下部をそれぞれ切断、樹脂埋め、研磨後断面の観察を行った。硬さは試料のめっき表面から測定した。

丸棒試料上部、中部、下部の断面を観察すると2ターン以上のめっき液条件時でも、試料表面に均一にめっきされ、皮膜の均一性は96%と目標の95%以上を達成した。

硬さについては、板試料と同様Hv700弱と少し低い結果であったが、皮膜組成は、板試料で処理したときと殆ど同じであった。



丸棒上部 めっき厚=12.26 μ m 硬度=Hv683	丸棒中部 めっき厚=12.88 μ m 硬度=Hv693	丸棒下部 めっき厚=12.67 μ m 硬度=Hv681
--	--	--

Photo. 2 丸棒試料連続めっき断面写真

2-3 実証試験

実用化評価試験は、ビジネスフォーム向け印刷機ロールをターゲットとして行った。比較的小規模な印刷機用ロールでも全長が1mを超えているため、評価試験はある程度の大きさを有するめっき設備を用いて、印刷機ロールへのめっきを行い、めっき皮膜の硬度のみならず耐久試験など実際の使用状況を踏まえた実証試験を行う。

実証試験は実際の製品である印刷機ロールにめっきを施し、めっき皮膜の性能確認を行い、さらにめっき後の研削研磨が不要であるめっき膜厚の均一性を確認し、硬質クロムめっきと同等以上の性能の目標を達成する。

2-3-1 実証試験設備におけるめっき条件確立

実証試験を行う多元系無電解ニッケルめっき設備は、これまでの実験室ビーカー試験レベルと異なり、試験用ロールにめっき出来るように処理槽が大型になっている。そのため、めっき条件は実験室ビーカー試験と異なる可能性がある。従って、実験室ビーカー試験のめっき条件を元に多元系無電解ニッケルめっき設備において量産化のためのめっき条件を確立する。

具体的には、初めに実験室ビーカー試験でのめっき条件を基に予備試験として、25mm×25mm×500mmのS45C角棒試料にめっきを行い、めっき条件の確認を行った。その結果を基に印刷用ロールにめっきを行い、印刷機用ロールとして適用可能かどうかの評価を行う。



Photo.3 実証試験用多元系無電解ニッケルめっき設備

・初回予備テスト

はじめに、多元系無電解ニッケルめっき設備によるめっき状況を確認するため、めっきの仕様は、量産条件を考慮して下地に一般無電解ニッケルめっきを10μm行い、その上に多元系無電解ニッケルめっきを10μm行った。多元系無電解ニッケルめっきの条件は、標準液条件で行った。テスト中の膜厚確認を簡易的に行うため、6mm×6mm×50mmの鉄製角棒をそれぞれのめっき時にサンプルと同チャンスでめっきを行い、めっき後の厚みをマイクロゲージで測定した。その結果、下地めっき厚平均12.5μm、多元系めっき平均16.5μm、硬さ=Hv720であった。外観上特に問題なく、仕上がり良好であった。また、セロテープチェックによるめっき密着性を確認した結果、皮膜の剥がれは特に無く、良好であった。硬さについては、実験室ビーカー試験とほぼ同じHv720程度であり、目標値からはやや低い結果であった。

・2回目予備テスト

多元系無電解ニッケルめっきを施したロールは、めっき厚の均一性から研削研磨について不要であるが、硬質クロムめっきと比較するため仕上げ研磨が必要である。そこで、仕上げ研磨取代を考慮するため、同じ角棒を用いて皮膜の厚膜化めっきを行った。厚膜化めっきは、多元系無電解ニッケルめっきと下地無電解ニッケルめっき共に30μmの厚膜化なるようめっきを行った。その結果、下地めっき厚平均25μm、多元系めっき平均40μm、硬さHv710であった。しかし、めっき皮膜について、一部膨れが発生した。皮膜膨れの原因を調査するため、膨れためっき部位を切断、樹脂埋め、研磨し断面からの観察を行った結果、2層めっき界面または下地めっき皮膜内で膨れが発生していた。現象的に、硬質めっき皮膜の応力が厚膜化によって影響した可能性が高いと推定した。同時に処理した膜厚確認用小型テストピースにおいて、多元系無電解ニッケルめっきのサンプルで膨れが発生していなかったため、皮膜の密着性を考慮して次回以降のテストは、下地めっきを省略し、多元系無電解ニッケルめっきのみで厚膜を検討した。なお、皮膜の膨れは、局部的に発生していたため、両部の皮膜表面硬さを測定した結果、Hv710の硬さが得られていた。

・3回目予備テスト

再度、皮膜の厚膜化を目的に多元系無電解ニッケルのみの40μm狙いめっきを行った。その結果 めっき厚平均40μm、硬さHv720であった。

めっき皮膜について、めっき後の外観上特に問題なかったが、試料断面確認のための

切断時に皮膜剥がれが発生した。剥離皮膜を蛍光X線膜厚計にて簡易的に測定した結果、 $40\mu\text{m}$ 程度の厚さがあり、試料表面側には $1\mu\text{m}$ 程度の皮膜が残存していた。従って、初期析出後に異常があり、その後皮膜が成長したと思える。めっき初期時に、析出防止装置と製品との絶縁性が良くなかったことが判明し、結果としてめっき初期に析出防止用電流が試料に流れ、酸化被膜が形成されたものと推定。酸化した皮膜の上をめっきが析出したため、密着不良になったと思われる。

・ロールめっき

これまで予備試験において、設備的、作業的不具合および連続めっき不確認で良好な結果が得られていないが、新液での多元系無電解ニッケルめっき液は特に問題ないと判断されることから、標準条件、新めっき液での印刷用ロールにめっきを行った。印刷用ロールは、各種サイズ、使用目的によって種々あるが、今回、以下4種のロールについてめっきを行った。

- ①プルローラ 1本
- ②タテミシン受胴 2本
- ③給水クロムローラ 1本
- ④ガイドローラ 1本

めっき仕様は、ロール①～③について多元系めっき狙い $60\mu\text{m}$ 、ロール④について、下地めっき $10\mu\text{m}$ +多元系めっき $10\mu\text{m}$ とした。

膜厚確認用に別試料を同時に処理し、切断、樹脂埋め、研磨後、走査型電子顕微鏡にて膜厚を確認した結果、 $55\mu\text{m}$ とほぼ狙い通りの皮膜を付けることが出来た。



Photo.4 硬質めっき作業中

2-3-2 実証試験用ロールにおけるめっき厚の均一性評価

実証試験用めっき設備を利用し、多元系無電解ニッケルめっき液を用いて2-3-1項にて検討しためっき条件により、硬度およびめっき厚の均一性を評価する。サンプルは、直径 $\Phi 32\text{mm}$ ×長さ 1000mm ×肉厚 4mm の材質SUJ2鉄パイプを用いて、サンプルを縦吊りにしてめっきを行った。硬度は、めっき表面から測定を行い、均一性は、サンプル内5か所(20cmピッチ)を切断し、断面から電子顕微鏡を用いて計測した。また、面分析も行った。なお、膜厚測定は、サンプルの外周めっき厚を測定した。

電子顕微鏡による観察の結果、めっき皮膜はサンプルと密着していることが確認され、本めっき条件により、直径 6mm 程度のサンプルには、密着性に優れためっき皮膜を形成できることが明らかになった。めっき皮膜は、サンプルの周りにほぼ均一に成膜されており、電子顕微鏡像から求めためっき皮膜の厚さは約 $54\mu\text{m}$ であった。数値化式より求めためっき膜厚の均一性は99%であった。また、面分析の結果から、めっき皮膜には、ニッケル、コバルト、リン、タングステンの4種類の金属成分の存在が確認され、多元系無電解ニッケルめっき装置を使用した場合においても実験室ビーカー試験と同様に、コバルトおよびタングステンをめっき皮膜に添加できることが明らかになった。硬度については、HV700程度の皮膜硬さが得られたが、目標のHV750は得られなかった。めっきを施したサンプルのめっき皮膜部分について半定量分析を行った結果、成分および重量濃度は、ニッケル91%、コバルト7%、リン0.6%、タングステン1.3%となり、硬度向上のために添加したコバルトおよびタングステンが含まれていることが確認された。

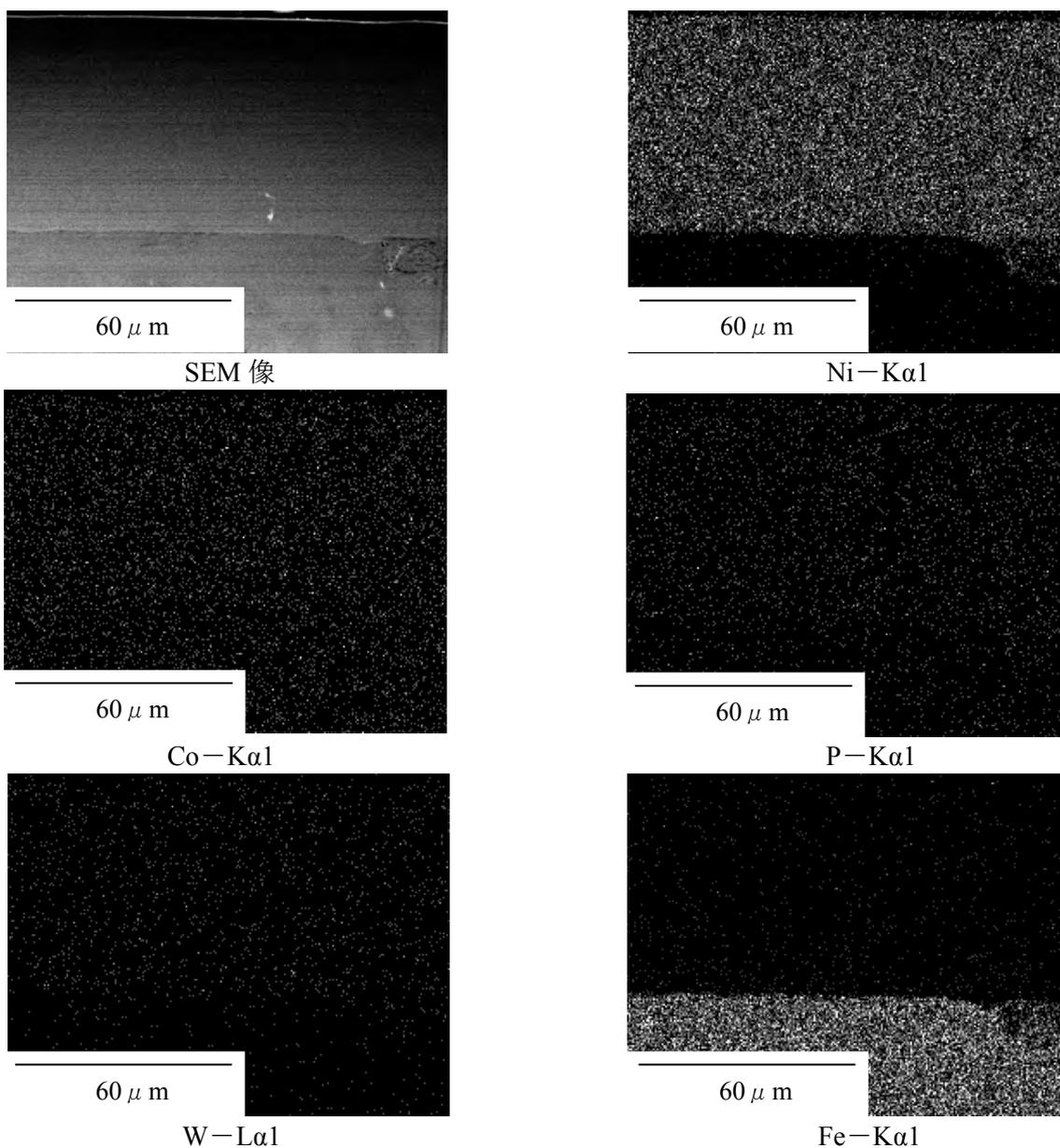


Fig. 23 鉄製丸棒めっき品断面の面分析結果

Table 3 鉄製丸棒めっき品のめっき皮膜の半定量分析結果

元素	質量濃度(%)	原子数濃度(%)
P	0.58	1.10
Co	6.97	6.97
Ni	91.16	91.52
W	1.29	0.41
合計	100	100

サンプルのめっき皮膜は、平均膜厚 $12.41 \mu\text{m}$ 、平均硬さ $Hv700$ 、めっき皮膜均一性 95.2% であった。

2-3-3 印刷機に組み込んだ実証試験用ロールの評価

2-3-1項でロールに多元系無電解ニッケルめっきし、表面の研磨仕上げを行い、印刷機に組み込み、実際の印刷を行い、耐摩耗性、耐食性、浸水性の性能評価を行った。

はじめに、実証試験のための印刷機用ロールは、装置内で各種ロールがある。今回テストに使用したロールは以下の通りである。

①プルローラ (Φ178mm、面長510mm)

ギヤやプーリにより駆動、用紙の正確な搬送が目的であり、用紙はローラ表面にゴムコロのようなもので一定の圧力で押さえられ、絶えず滑りなが搬送される為、耐摩耗性が重要である。

②タテミシン受胴 (Φ89mm、面長510mm)

用紙にミシン目を入れる、用紙の両端またはセンターでスリットするために、刃物の受側のローラ表面を硬くしたロールである。S U J 2鋼に焼入をしてHRC64 (Hv800)以上の指示で製作することが多く、かつてはクロムめっき処理したロールを使用していた。耐摩耗性よりも刃物による傷を防ぐことが主目的である。

③給水装置部のクロムローラ (Φ62mm、面長510mm)

名前の通りクロムの親水性の特性を利用して、水の皮膜を均一に、できるだけ薄く版面に受け渡すことが主目的である。

④ガイドローラ (Φ59mm、面長510mm)

ロールそのものの駆動はなく、適切な用紙パスを確保するために、ローラに用紙を巻き付けることによって回転する。耐摩耗性と防錆効果が主目的である。

上記①～③のロールについては、硬質クロムめっきロールと比較の為、厚めっきし、研削加工により各々正規のロール径にした。最終めっき膜厚は研削加工後多元系無電解ニッケルめっき厚20μmになるよう研磨した。④のロールについては、下地無電解ニッケルめっき10μm+多元系無電解ニッケルめっき10μmの合計20μmとした。

使用した印刷機の仕様は以下の通りである。

①印刷機：MVF18B-479N1

②インキ：UV161 藍S T&K

③湿し水H液：FCリスコートH-17
富士薬品工業

印刷テストロール紙の仕様および印刷テスト条件は以下の通りである。

①上質 70kg 幅419×6000m

②アート73 SBG85S 幅318×2000m

③マットコート 110kg 幅216×4000m

④PET25 PLシ 幅200×800m



Photo. 5 印刷機全景

Table 5 印刷テストロール紙および印刷テスト条件

	紙名称	テスト項目			印刷スピード (m/分)	印刷長 (累計長)	
		印刷	タテミシ強弱	木片圧着			
①	上質 70 kg	印刷	タテミシ強弱		50, 100, 150, 200	3, 500m	
②	タック紙	印刷	タテミシ強弱		50, 100, 150, 200	1, 000m	4, 500m
③	コート紙	印刷	タテミシ弱め	木片圧着	50, 100, 150, 200	2, 800m	7, 300m
④	PET氏	印刷	タテミシ弱め	木片圧着	50, 100, 150, 200	800m	8, 100m
⑤	コート紙	印刷	タテミシ弱め	木片圧着	50, 100, 150, 200	1, 200m	9, 300m

①プルローラテスト結果

各印刷テストロール用紙に対して一定期間用紙と接触しているロール表面の状態を確認する。表面に変化が見られた場合、硬質クロムめっき処理したロールと表面の傷および変色等を比較する。その結果、今回テストの範囲では表面に変化は見られなかった。



Photo. 6 プルローラ取付状態

②タテミシン受胴テスト結果

(i) 試験ローラにタテミシン刃を所定の圧力で押しつけて受胴の変色・傷等の状態を観察する。タテミシン刃が摩耗して交換が必要となるか、ロールに変色・傷等が発生するまで実施する。
(ii) 磨耗加速試験として、木片(外径50mm×厚さ20mm)を固定(回転無)し、一定圧力でロールに押し付け、同時に同型の硬質クロムロールにも実施し比較する。



Photo. 7 タテミシン、用紙、受胴のテスト状況



Photo. 8 木片圧接テスト状況

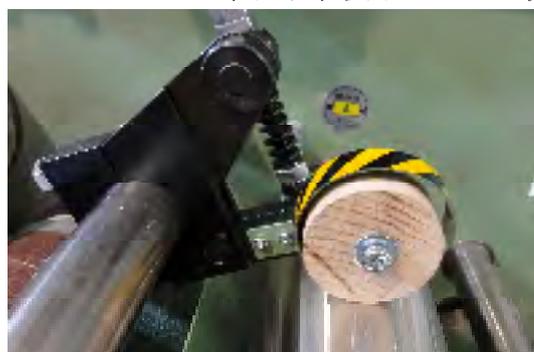
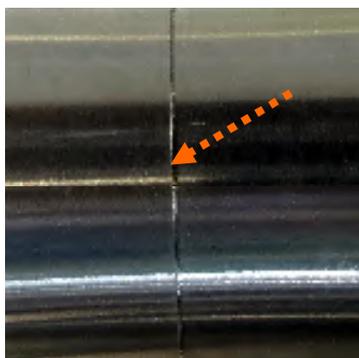


Photo. 9 木片圧接取付状況

左テスト用受胴、右硬質クロム受胴
その結果、通常のタテミシン刃と同じ条件で直接ローラに押し付けると、ロール紙1,000m流す間にロール表面に傷が入った。



(a) タテミシン刃跡



(b) 刃跡正面



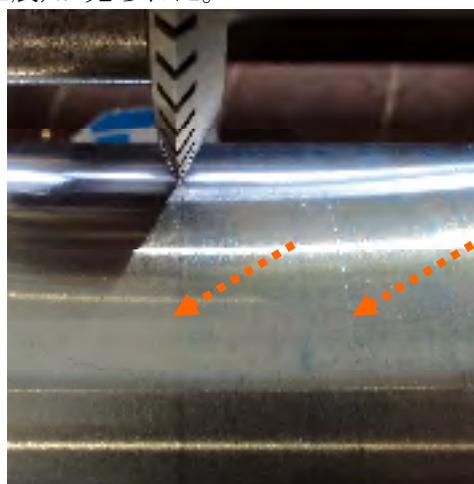
(c) 傷拡大

Photo. 10 タテミシン刃跡通常圧におけるロール表面傷

次に、テスト用紙にミシン刃を押し付け圧弱で押しあてたテストを行った。その結果、テスト終了時にはロール表面に変色と傷(圧痕)が見られた。



(a) タテミシン刃跡



(b) 刃跡正面

Photo. 11 タテミシン刃跡弱圧印刷テスト後外観 1



(a) 刃跡拡大左側



(b) 刃跡拡大右側

Photo. 12 タテミシン刃跡弱圧印刷テスト後外観 2

木片による摩耗加速試験を行った結果、めっき表面には変色が見られたが、硬質クロムめっきを施したローラには変化が見られなかった。また、この変色箇所は凹凸や引っ掛り等は無かった。



Photo. 13 多元系無電解ニッケルめっき受胴



Photo. 14 硬質クロムめっき受胴

③給水装置部のクロムローラテスト結果

オフ2色目のクロムローラと交換して印刷テストを行う。メータリングローラとの絞り調整や水着ローラへの転移などを肉眼で確認する。

その結果、画像箇所においてインキがローラにからんでいる状態ではなかった。但し、印刷状態(印刷の形状等)・汚れ、またメータリング・水着各ローラへの影響の有無等なお未確認な点があり、ローラ表面状態の解析と改善が必要と思われる。



Photo. 15 クロムローラ取付テスト状況

④ガイドローラテスト結果

各テスト用紙に対して適性に紙パスを確保しているか確認を行った。

その結果、紙パスに関して、不具合は無かった。



Photo. 16 ガイドロール取付テスト状況

以上の結果から、

- ①耐摩耗性については、タテミシン受胴による評価結果による刃跡が発生することや木片による変色が見られることから、多元系無電解ニッケルめっき皮膜は、硬質クロムめっき皮膜に劣っていた。これは、硬質クロムめっきに比べて硬度が不足しているためと思われる。
- ②印刷テストに関しては、1色による評価を行ったが、給水部のローラとしてインキのからみは見られなかった。しかし、印刷部の給水ローラとして正確な評価の為には、4色フルカラー分のロールとブランケットや絵柄等の様々な組み合わせと最低6ヶ月のロングランテストを実施しないと実際の採用に関しては判断が出来ない。
- ③腐食性に関しては、今回のテスト範囲内では変色等は認められなかった。評価の為には、上記②と同様な実印刷でのロングランテストが必要である。

第3章 全体総括

3-1 全体総括

本研究では、硬質なめっき皮膜として硬質クロムめっき並みの硬さを目標に、無電解ニッケルめっき液にコバルトイオンとタングステン酸イオンを添加した新しいめっき（多元系無電解ニッケルめっき）皮膜は、約Hv700程度の硬さが得られ、一般の無電解ニッケルめっき皮膜に比べて硬さの向上が認められた。しかし、硬質クロムめっきには及ばないものの、一般の無電解ニッケルめっき皮膜に比べて硬さの向上が認められた。硬さの測定ポイントによっては、Hv800以上の場合もあるが、平均では目標硬さに達しなかった。めっき液組成を変化させてもめっき皮膜の組成変化は予想以上に小さかったがめっき皮膜の組成を変えることで硬さの向上が認められた、ほぼ同一組成でも硬さが異なる場合があるため、皮膜結晶構造が影響している可能性もある。今後、めっき皮膜組成をさらに変えた評価と皮膜の結晶構造について調査する必要がある。

また、実証試験として印刷機用ロールに多元系無電解ニッケルめっきを適用した結果、単色の印刷テスト、耐食性については、今回のテスト範囲内では特に問題なかった。耐摩耗性については、硬質クロムめっき処理したものと比べて、若干劣っていたが、今後、硬度の向上が実現できれば、耐摩耗性が向上する可能性があると思われる。

3-2 事業終了後の方針

今回の研究におけるめっき液組成、温度、pHの変化範囲では目的とする硬さが安定的に得られていない。そこで、目的とする硬さが安定的に得られるよう、各種条件の見直しを幅広く行う必要がある。特にめっき液組成については、硬さアップが期待されるタングステンの皮膜取り込みが多くなる条件を見出す必要がある。また、皮膜組成が同じでも硬さに差が認められるため、めっき皮膜の結晶構造についても調査する必要がある。

また、実証試験においても、最終的な代替の判断をするためには、印刷機のロングランテストを行なっていく。耐摩耗性向上と合わせて、硬質クロムめっきの代替となるよう調査継続予定である。