

平成20年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「有害物質フリー高機能めっき技術の開発」

研究成果等報告書

平成21年 3月

委託者 関東経済産業局

委託先 財団法人栃木県産業振興センター

目次

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	1
1-1-1 川下製造行(自動車)等の抱える課題及び要請(ニーズ)	1
1-1-2 環境配慮に資するめっき技術の開発	3
1-1-3 研究開発の高度化目標及び技術的目標値	4
1-2 研究体制(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)	5
1-3 当該プロジェクト連絡窓口	5
第2章 パルス波形を用いた電気めっき法によるクロム代替めっき技術	
2-1 パルス波形を用いた電気めっき法とは	6
2-2 高耐食Ni-W合金めっき皮膜の開発	7
2-3 高耐食・耐摩耗ナノ粒子分散Ni-W合金めっき皮膜の開発	8
2-4 微細部品及び複雑な形状部品への均一な分散めっき皮膜形成	9
第3章 無電解めっき法によるクロム代替めっき技術の開発	
3-1 無電解めっき法について	10
3-2 高耐食無電解Ni-W合金めっき皮膜の開発	11
第4章 鉛フリー無電解めっき技術の開発	
4-1 無電解めっき液中の鉛の役割	12
4-2 安定性に優れた鉛フリー無電解Ni合金めっき液の開発・解析	12
4-3 鉛フリー高耐食性無電解Ni合金めっき皮膜の開発	13
第5章 めっき皮膜の評価と解析	
5-1 実機搭載によるめっき皮膜の実用特性の評価	15
第6章 まとめ	
	17

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

1-1-1 川下製造業(自動車)等の抱える課題及び要請(ニーズ)

近年、高性能化の求められている自動車産業において、エンジン部品、プラスチック成形加工に係る自動車用金型部材並びに周辺機器には高機能化及び長寿命化によるコスト低減が強く要求され、従来これらの部材にはクロムめっきが施されてきている。

クロムめっき皮膜の硬さはHv900前後と硬く耐摩耗性に優れ、また、めっき表面には極めて安定な不動態酸化膜が生成されるため、大気中では錆の発生が抑制され金属光沢を維持する等優れた機能性を有する。このことから、クロムめっきが開発されてから約80年もの間多くの産業分野に利用されてきている。自動車産業においては、クランクシャフト、カム、シリンダライナ等、耐食性や耐摩耗性を必要とする部品に適用されてきている。

しかしながら、このめっきでは、電解液に有害な六価クロムが用いられるため、作業者の安全性や廃液処理に特別な配慮を必要とし、最近では、環境問題への国際的な世論の高まりから、六価クロムの有害性が指摘され、ELV指令やWEEE指令及び自主規制に対応するために自動車業界からも六価クロムフリーを目指した代替技術の開発が強く求められてきている。

このような背景から代替技術としてWC-17Co等の溶射、TiC(炭化チタン)等のイオンプレATING、複合めっき技術等についての研究開発が進められているが、現在、クロムめっきの皮膜特性、量産性、コスト、操作性、浴管理の容易さにおいて満足する性能を有する代替技術は見いだされていない。

複合めっき技術については、電気及び無電解めっき皮膜中に数 μm のSiC(炭化ケイ素)等のセラミックス微粒子を分散させた技術が一部実用化されているが、膜厚及び分散粒子が不均一であることから、技術の汎用化には至っていない。

このような状況において、桑名商事株式会社においては早くから産学官の共同研究による無電解めっきの研究に取り組み、耐食性や耐摩耗性及び磁気特性や電磁波シールド特性に優れた無電解めっき技術を開発してきている。平成7年度には無電解合金めっき皮膜中にSiC、BN(窒化ホウ素)等の微粒子を分散した複合めっき皮膜の耐食性と摩擦・摩耗特性について産学官で共同研究を実施した。

その結果、図1及び表1に示すように無電解Ni-W-P皮膜中にSiCあるいはBNを分散しためっき皮膜の摩擦係数はクロムよりも優れているが、耐食性は劣ることが確かめられた。

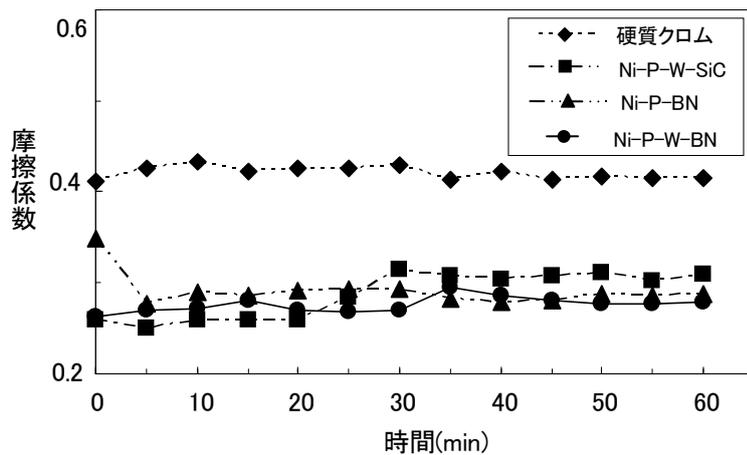


図1 硬質クロム及び Ni-P 系合金複合めっき皮膜の摩擦係数の変化

桑名商事株式会社においては、これらの研究成果に基づき実用化研究に取り組み、無電解Ni-W-Pめっきの耐食性は皮膜中のW含量の増加に伴い向上すること、SiC等の微粒子を皮膜中に均一に分散させる事により摩擦・摩耗特性が大きく向上すること、微粒子を皮膜中に均一に分散するには界面活性剤の作用が大きいこと等がわかり、現在、クロムめっきの代替技術として、一部自動車関連部品等への実用化を行っている。

無電解めっきは直流電源を使用せずに金属イオンを化学的に還元析出させて金属皮膜を形成する成膜法であり、電気めっきとは異なり電流分布の影響がないので、複雑な形状の部品や径が1mm程度の細管内面にも均一なめっきができる等の特性を有する。このため、クロムめっきと同等の耐食性及び摩擦・摩耗特性を有する無電解めっき技術が開発できれば、クロムめっきの代替技術として広く利用されると考えられる。

皮膜の種類	複合サイクル試験によるR.N.	腐食電流(mA/cm ²)	
		5%硫酸中	5%食塩水中
硬質クロム	10	0.0001	0.00005
Ni-P	9.8	0.003	0.0008
Ni-P-W	9.8	0.003	0.0004

表1 マトリックス皮膜の耐食性

(栃木県工業試験研究機関共同研究報告書
(平成8年3月)より抜粋)

現在、桑名商事株式会社においては、最大で30wt%のWを含有した無電解Ni-W合金めっき技術を実用化している。クロムめっき皮膜はプラスチック成形時に発生する腐食性ガスで侵食されやすく、プラスチックに添加されているガラス繊維等により摩耗しやすい等の問題が指摘されていることから、今後、クロムめっきと同等の耐食性を有する高W含量合金めっき皮膜が開発できれば、クロムめっきの代替技術として利用されると考えられる。更に、パルス及び無電解めっき法により、Ni-W等の高耐食めっき皮膜中にダイヤモンドあるいはフラー

レン等のナノ微粒子を均一に分散させた、クロムめっきよりも耐食性及び耐摩耗性に優れた高機能合金めっき技術が開発できれば、その用途は飛躍的に拡大すると期待できる。

【クロムめっき代替技術開発の課題とポイント】

①クロムめっきと同等の耐食性を有するめっき技術が未開発：ポイント⇒パルス電解条件
W含量が30wt%以上のNi-W合金めっき技術により解決を図る。

②クロムめっきよりも摩擦・摩耗特性に優れためっき技術が未開発：ポイント⇒界面活性剤
ナノ粒子を10wt%以上均一に分散・強化したNi-Wめっき技術により解決を図る。

なお、本提案に関連する類似特許については、特開2002—201033で金型表面に形成しためっき皮膜にSiC、TiC等の微粒子を分散させた技術が出願されているが、本提案で実施するナノダイヤモンドについての言及はなく、また、Wを含むめっき技術については、特開10-36974等の出願があるが、W含量についての規定はないことから本提案が特許に抵触する恐れはないと考えられる。

1-1-2 環境配慮に資するめっき技術の開発

前述したように、自動車関連部品には六価クロムを用いたクロムめっきが施されてきているが、作業者の安全性や環境への配慮からクロム代替技術の開発が強く求められている。また、自動車工業では、無電解ニッケルめっきの均一性が大きな利点であり、燃料注入器、キャブレター部品、ヒートシンク、ギヤなどにめっきが行われている。また、自動車工業では、今後、燃料としてアルコールとガソリンの混合ガスを使用する方向にあり、この燃料を使用すると、アルミダイキャスト製のキャブレターは腐食されるので、ブラジルでは無電解ニッケルめっきを施し耐食性を向上させている。

このように無電解ニッケルめっきは自動車関連部品に広く利用されているが、めっき液に安定剤として、酢酸鉛等の鉛化合物を添加することから、無電解ニッケル皮膜には鉛が含有される。P R T R対象物質である六価クロム及び鉛は環境に対し非常に有害であることから、その部品からの排除が強く要求されてきており、その代替技術の開発は急務であり、めっき業界共通の課題である。

クロムめっきの代替技術の研究開発動向については前述の通りであるが、クロムと同等以上の性能を有する安全性に優れためっき技術を開発するためには、耐食性に優れた合金めっき（有害物を含まない）技術の開発とその皮膜中にダイヤモンド等のナノ粒子を均一に分散させた耐摩耗性にも優れた複合めっき皮膜の開発が必要である。また、安定剤に鉛を用いない無電解ニッケルめっき技術については、鉛を添加した従来の無電解めっき液に比べめっき液及び析出皮膜の安定性がかなり劣るため汎用化した技術の確立には至っていない。

このような状況において、桑名商事株式会社においては無電解ニッケルめっきの安定性について多くの実験を行い、めっきの安定性には浴中のニッケルイオンと安定な錯体を形成できる錯化剤（例えばリンゴ酸、コハク酸、クエン酸等の有機酸）の影響が大きいことを見だし、それらの添加量と添加割合を調整することにより、鉛を添加しなくても比較的安定性に優れた無電解ニッケルめっきが行えることが確かめられている。

【鉛フリー無電解ニッケルめっき液開発の課題とポイント】

①安定性に優れた鉛フリー無電解ニッケルめっき液が未開発：ポイント⇒錯化剤
錯化剤の種類と組み合わせ、配合割合の最適化により解決を図る。

なお、鉛無添加の無電解めっき技術に関する本提案と類似の特許出願については、特許庁データベースで検索した範囲では皆無であり、本提案が特許に抵触する恐れはないと考えられる。パルスめっきを応用した特許出願としては、積層電子部品に形成したスルーホールに導電性めっき皮膜を形成する技術等が出願されているが、金型を対象としてナノ粒子を均一に分散させる技術に係わる特許出願はなく、本提案が特許に抵触する恐れはないと考えられる。

1-1-3 研究開発の高度化目標及び技術的目標値

【高度化目標】

①耐摩耗性、耐焼付け性、耐食性、耐錆性の付与、及び向上（主に駆動・伝動及び操縦装置部品を対象とする）

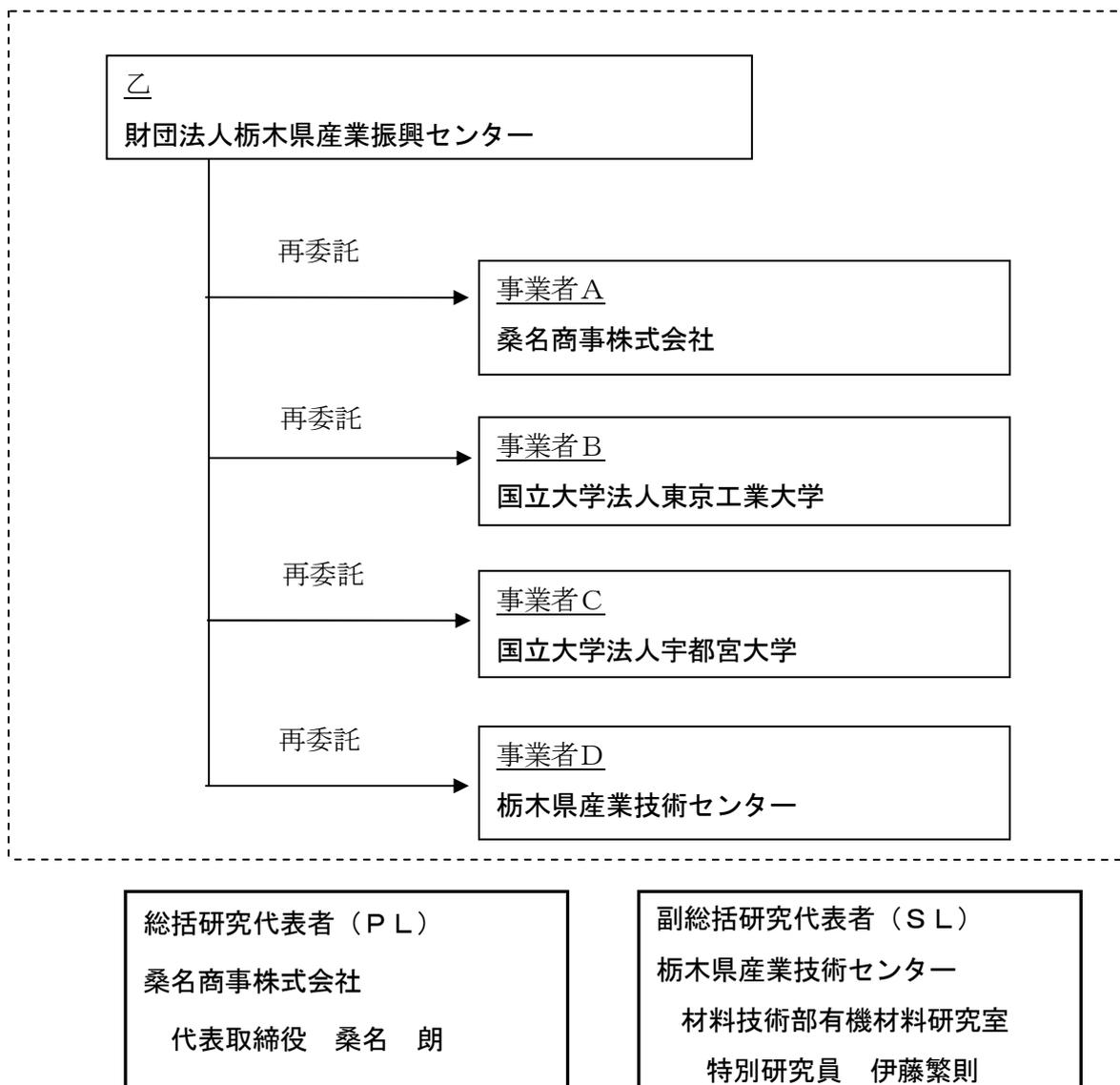
クロムめっきの代替として、今後積極的な活用が期待されるNi-W等の合金めっきの耐食性を、パルス波形を用いた電気めっき法及び無電解めっき法により向上させた皮膜の開発を行うと共に、皮膜中にナノダイヤモンド等のナノ粒子を均一に分散させ、摩擦・摩耗特性にも優れた分散めっき皮膜を開発する。その皮膜をエンジン部品や自動車用金型及び周辺機器に形成することにより、それら部材の寿命を従来品の2倍以上にすることを目標とする。

②鉛、六価クロム、及びシアン化合物を用いないめっき技術の改良及び開発

クロムめっきの代替として、パルス波形を用いた電気めっき法で形成される六価クロムを電解液としたクロムめっきと同等以上の化学的、物理的性質を有する合金めっき皮膜を開発する。また、無電解めっきにおける錯体の安定性について研究し、鉛を添加しためっき液よりも液の安定性に優れ、品質の高い皮膜形成が出来る鉛フリー無電解めっき液を開発する。

1-2 研究体制(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

1) 研究組織 (全体)



1-3 当該プロジェクト連絡窓口

名 称：財団法人栃木県産業振興センター

担当課：総合支援部研究開発支援課

所在地：〒321-3224

栃木県宇都宮市刈沼町 369-1 とちぎ産業創造プラザ内

電 話：028-67-2602 / FAX：028-670-2611

E-mail：renkei@tochigi-iin.or.jp / URL：<http://www.tochigi-iin.or.jp/>

第2章 パルス波形を用いた電気めっき法によるクロム代替めっき技術

2-1 パルス波形を用いた電気めっき法とは

電気めっきとは、外部電源を使用して、電気化学的に金属を析出させる方法である（図2）。通電することにより、強制的に陰極側に金属を析出することができるために、多様な金属を析出させることが可能である。

また、めっき浴組成が無電解めっきと比較して単純であるため、浴の管理が容易であるという利点がある。しかし素材の形状、浴の条件等により電流の集中してしまう部分（高電流部）に金属が多く析出してしまふ、またパイプの内面等にはめっき皮膜が析出しにくいなど均一な皮膜を得ることが難しい。

一方、パルス波形を用いた電気めっき法（以下、パルスめっき）は直流電源を一定の間隔でオンとオフを繰り返す、または陰極・陽極を交互に入れ替えてめっきを行う方法である。この方法は、素材側が陰極の場合、金属析出が起こり、反対に陽極になると素材から金属が溶出する。パルスめっきの特徴として2つの特徴が挙げられる。まず1つ目の特徴として、パルスめっきでは、拡散層の厚さは直流めっきと比較し薄くなるために、高いパルス電流密度でめっき処理を行うことができ、特に拡散律速により針状晶あるいは樹枝状晶が生じやすい金属についても添加剤無しで均一な厚さの皮膜が得られる（図3）。

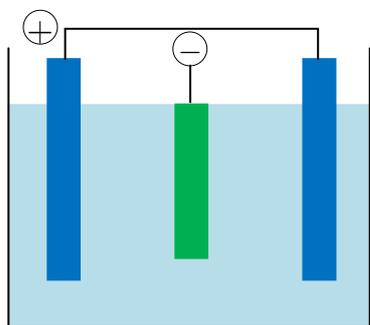


図2 電気めっきの原理

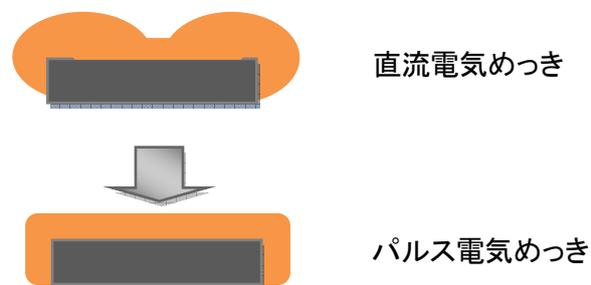


図3 皮膜析出状態の違い

2つ目の特徴として、高いパルス電流密度（高過電圧）でめっきすることができる為、核発生を促進し、かつ微細結晶がランダムに析出するので、微細結晶化しやすく、ピンホールも減少する（図4）。

これらのことから、パルス波形を用いることで均一で微細なめっき皮膜を直流に比べて容易に得ることが可能となる。



図4 電気めっき析出図

2-2 高耐食Ni-W合金めっき皮膜の開発

Ni-W系合金めっきについて、NiとWの合計を 0.1 mol/dm^3 に固定し、第3金属成分を 0.1 または 0.2 mol/dm^3 添加した浴を建浴した。表2に示すパルス電解条件により、ハルセル試験を行った。ハルセル試験片は銅を用い、浴温 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}8$ で行った。

表2 Ni-W系合金めっきのパルス電解条件

条件 No.	第三金属濃度 (mol/dm^3)	電流 (A)	t_{on} (ms)	t_{off} (ms)
1	0.2	2	5	8
2	0.2	2	10	50
3	0.2	2	5	50
4	0.2	2	5	25
5	0.1	2	10	50
6	0.1	2	5	50
7	0.1	2	5	25
8	0.1	3	5	50
9	0.1	3	10	100

各パルス電解条件でハルセル試験を行った結果を図5に示す。条件1が従来の条件であるが、光沢のある皮膜を得ることができず、条件が悪いことが確認された。また、第三金属濃度が 0.2 mol/dm^3 では、全てピットや曇りが発生し、良好な皮膜は得られないことがわかった。一方、第三金属濃度 0.1 mol/dm^3 においては、ピットの発生は少なく、光沢のある皮膜を得ることができた。また、デューティーサイクルが高い条件ほど、ピットや曇りの発生がみられた。検討した条件の中では、条件6、8において最も良好な皮膜が得られた。このパルス条件で、光沢皮膜となったハルセルの位置から電流密度を設定し、厚付け処理を行った。その結果、 $30\mu\text{m}$ の膜厚でも皮膜に割れや剥がれが発生しなかった。これにより、内部応力の小さい、厚付けが可能な条件を確立した。なお、この条件によって得られた皮膜組成はNi 22wt%、W 38wt%、第3金属成分は40wt%であった。

また、条件8を用いめっき浴管理条件の検討を行った。冷間圧延鋼板上に一定時間処理を行い、その後 pH 調整及び金属成分の補充を行っていった。その結果、 pH の変動については大きな低下は見られず、金属成分の補充のみ行っていたところ、積算電流値 35 Ah 時より皮膜に曇りが発生し始めた。これは、浴中の有機酸が減少しているためと考えられ、減少した有機酸の補充を行ったところ、曇りは解消した。

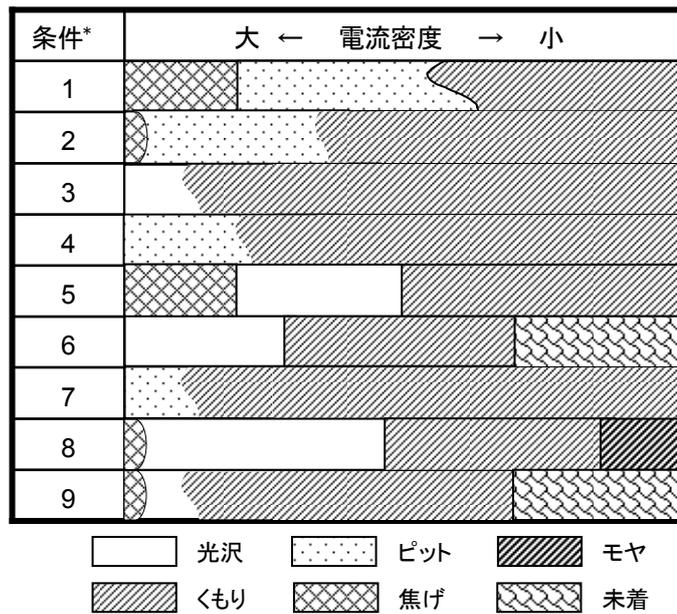


図5 Ni-W系合金パルスめっきのハルセル試験結果

* 表2参照

2-3 高耐食・耐消耗ナノ粒子分散Ni-W合金めっき皮膜の開発

まず、Ni系及びNi-W系合金めっき中にアゾ系の界面活性剤を用いダイヤモンド粒子分散めっきを行なった結果、皮膜中に粒子が凝集して共析し、良好な皮膜を得る事が出来なかった。

次に、Ni-W系合金めっき浴中に親水性の表面処理を施したナノダイヤモンド粒子を添加し、分散めっきを行った。80nm、500nmの2種類について検討を行ったところ、80nmのものは凝集し数百nmの2次粒子として共析した。500nmのものでは80nmのものと比較すると、共析量が多く良好な分散状態であることがわかった(図6)。得られた皮膜の硬度はHv900となり、硬質クロムの硬度Hv800よりも高い値を示した。

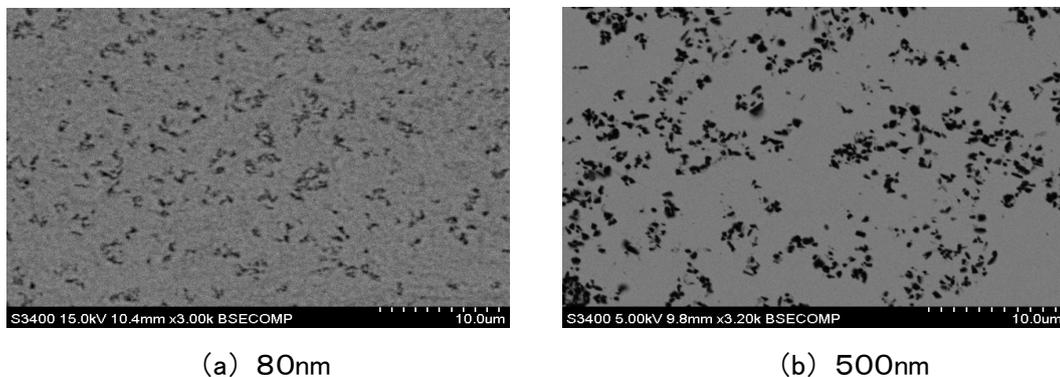


図6 Ni-W系ダイヤモンド分散めっき皮膜

2-4 微細部品及び複雑な形状部品への均一な分散めっき皮膜形成

皮膜の均一性を測定するため、ハーリングセル試験により、均一電着性評価を行った。ハーリングセルとは、浴の両端に陰極、陰極間に陽極をセットし、極間距離を偏らせてめっき処理を行ったときの両陰極へのめっきの析出量から均一電着性を示す指標Tを求めるものである。

また、同一被めっき物内での膜厚ばらつきを見るため、20mmφ×200mmの丸棒にめっき処理を行い、端部と中央部の膜厚を測定し、ばらつきを算出した。

各めっきにおけるハーリングセル試験とばらつき率の測定結果を表3に示す。

Ni-W系合金めっきでは、クロムに比べてT値が大きく、均一電着性が良い結果であった。

また、直流条件よりもパルス波形を用いることによりさらに良好な結果となった。ばらつき率の測定結果においても、クロムめっきや直流のNi-W合金めっきに比べ、パルス波形を使用したものは、著しく小さい値であり、均一な皮膜を得られることが示唆された。

表3 Ni-W系合金めっきの均一電着性及び膜厚のばらつき

めっき種類		T値	ばらつき (%)
Ni-W系 合金めっき	パルス $t_{on}5ms, t_{off}50ms$	27~30	±8
	パルス $t_{on}5ms, t_{off}8ms$	18~23	—
	直流	22~25	±46
光沢Niめっき		20~22	—
Crめっき		2~6	±114

第3章 無電解めっき法によるクロム代替めっき技術の開発

3-1 無電解めっき法について

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必要の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緩衝剤、錯化剤、安定剤、その他の添加剤を補助成分とする混合溶液である。還元剤の酸化により放たれる電子が金属イオンを還元して金属皮膜を形成する。図7に無電解めっき皮膜形成の模式図を示す。

無電解めっきの利点は以下のように整理される。

- (1) 電気を使わないために、電流や電圧の分布を考える必要がない。
- (2) つき回りが良く、複雑な形状の部品にも均一な厚さのめっきが出来る。
- (3) プラスチックなどの不導体上にもめっきができる。

これらの特徴により電子工業、自動車産業などの分野において急速に需要が増大している。

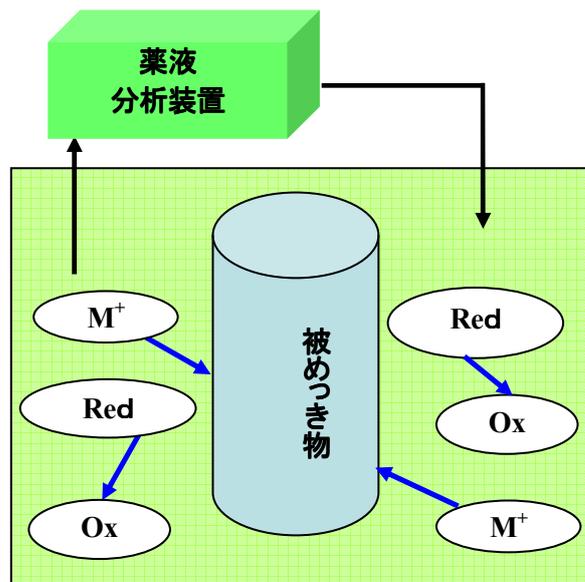


図7 無電解めっき模式図

3-2 高耐食無電解Ni-W合金めっき皮膜の開発

還元剤の異なるNi-W系合金2種類及びW以外のNi系合金めっき皮膜を冷間圧延鋼板上に形成し、皮膜物性を高炭素クロム軸受鋼(SUJ-2)に対する摩擦係数、310~330℃2時間の熱処理前後のビッカース硬度、中性塩水噴霧試験(JIS H8502)を72時間実施した時のレイティングナンバー(R.N.)を指標として評価した。

また、Ni-W系合金めっきに対し、平均粒径500nmのダイヤモンド及び400nmの炭化ケイ素(SiC)を分散させた皮膜を作製し、同様の指標で評価し、硬質Crめっきと比較した。

無電解めっき法によって得られた2種類のNi-W系合金めっき、W以外のNi系合金めっき及びNi-W系合金めっき皮膜の1つに微粒子を分散させためっきの物性評価結果を表4に示す。

Ni-W系合金、W以外のNi系合金のいずれのめっきも硬質クロム同等以上の皮膜特性を有することがわかった。また、ダイヤモンド及びSiC分散めっきでは、摩擦係数は大きくなるものの、熱処理により非常に硬い皮膜が得られた。分散めっきの断面SEM像を図8に示す。分散粒子が皮膜中に均一に分散しているが、めっき表面に著しい凹凸が見られた。実用上はめっき後にバフ研磨をおこなう必要があると考えられる。(SiC分散めっき皮膜に関してはバフ研磨後の摩擦係数を測定した)

表4 Cr代替無電解Ni系合金めっきの物性

めっき種類	析出速度 ($\mu\text{m}/\text{h}$)	硬度(Hv)		摩擦係数 (vsSUJ-2)	耐食性(R.N.)
		熱処理前	熱処理後		
Ni-W系①	2.8	650	900	0.70	10
Ni-W系②	13	630	800	0.69	10
W以外のNi系	5	700	1100	0.34	10
Ni-W系②ダイヤモンド分散	8	850	1300	0.82	10
Ni-W系②SiC分散	13	900	1300	0.62*	10
硬質Cr	—	800	—	0.80	10

*バフ研磨後

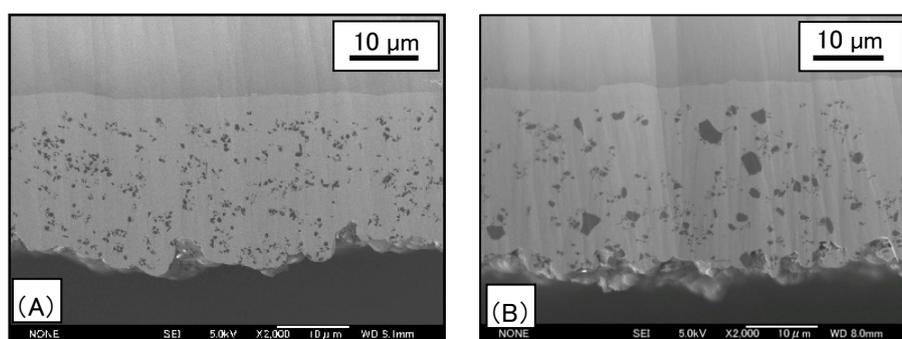


図8 Ni-W系合金ダイヤモンド分散めっき皮膜(A)及びSiC分散めっき皮膜(B)の断面SEM像

第4章 鉛フリー無電解めっき技術の開発

4-1 無電解めっき液中の鉛の役割

無電解めっきの概要については前章で述べられているとおりである。無電解めっき液中には、金属化合物・錯化剤・安定剤・還元剤等が添加されている。この液中では、液の老化や液組成の変化等で還元反応が被めっき物の表面以外で起こり、溶液内に粉末状の金属微粒子が析出するために液が不安定となる。これらの微粒子は還元反応の触媒として働くため、液全体で反応が起こり、最終的にめっき処理が不能となる。この現象をめっき液の分解という。

金属微粒子は吸着性が強いいため、触媒毒として作用する鉛イオン等を微量添加し、これらを優先的に吸着させることにより触媒活性を低下させ、めっき液の分解を抑制する。しかし、添加した鉛は皮膜中にも数百 $\mu\text{g}/\text{g}$ の濃度で共析するため、その有害性が問題視されている。

4-2 安定性に優れた鉛フリー無電解Ni合金めっき液の開発解析

鉛以外の安定剤を使用した無電解Ni-Pめっき浴を建浴し、3ターンまで液を補充しながらめっき処理を行った。このとき得られた皮膜について、SUJ-2に対する摩擦係数、310°C2時間の熱処理前後のビッカース硬度、中性塩水噴霧試験（JIS H8502）を72時間実施した時のレイティングナンバー（R.N.）を指標として、ターン進行に伴う変化を評価した。

鉛以外の安定剤を使用し、3ターンまで無電解Ni-Pめっき処理を行った時の皮膜物性の変化を図9に示す。この間、めっき反応は析出速度10~15 $\mu\text{m}/\text{h}$ で安定して進行し、皮膜中のP濃度は9.5~11wt%で推移した。また、めっき皮膜中の鉛含有率を測定したところ、ELV規制1000 $\mu\text{g}/\text{g}$ の20分の1である50 $\mu\text{g}/\text{g}$ 以下であることを確認することができた。

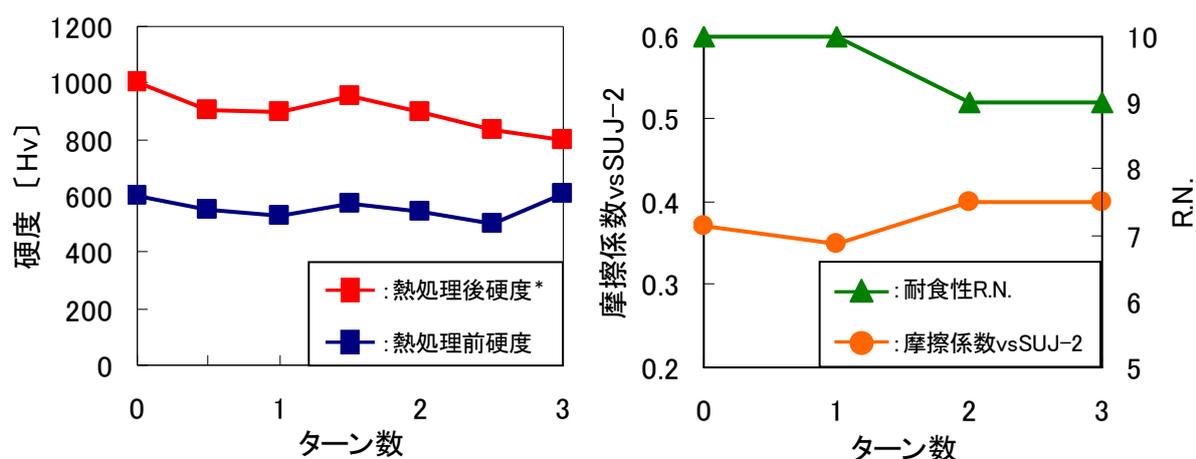


図9 鉛フリー無電解Ni-Pめっき皮膜の硬度、摩擦係数、R.N.の間ターンまでの変化

*熱処理条件:310°C、2h

4-3 鉛フリー高耐食性無電解Ni合金めっき皮膜の開発

第3章で検討したNi-W系合金及びW以外のNi系合金めっきについて、鉛以外の安定剤を使用した時に得られた皮膜の物性を表5に示す。

これらの物性値は、建浴直後の浴から得られた皮膜を測定したものであるが、いずれの皮膜も鉛フリー化に伴う著しい物性の低下は認められなかった。今後実用化を図るうえでは、Ni-P同様、ターン数を重ねても物性が安定な皮膜が得られる浴管理技術を確立する必要がある。

次に、鉛以外の安定剤を使用した無電解Ni-Pめっき中に自己潤滑性、耐摩耗性に優れる、六方晶窒化ホウ素粒子（以下BN）を取り込んだBN分散めっき皮膜を作製し、硬質Crめっきと比較した。皮膜物性を表6に示す。

表6より、鉛フリー皮膜は、鉛添加浴に比べて高硬度であり、耐食性が良く、硬質クロムめっきと比較しても、摩擦係数、耐食性に優れ、硬度も熱処理を施すことでHv1000に達しており、同等以上の性能を有した皮膜が得られた。分散めっきの表面SEM像を図10に示す。

表5 鉛フリークロム代替無電解めっき皮膜の物性

めっき種類		析出速度 ($\mu\text{m}/\text{h}$)	硬度(Hv)		耐食性 R.N.	摩擦係数 (vsSUJ-2)
			熱処理前	熱処理後		
硬質クロムめっき		—	800	クラック発生	10	0.80
Ni-W系 合金めっき①	鉛	2.8	650	900	10	0.70
	鉛フリー	2.5	720	1010	10	0.55
Ni-W系 合金めっき②	鉛	13	630	800	10	0.69
	鉛フリー	12	600	710	10	0.77
W以外のNi 系合金めっき	鉛	5	700	1100	10	0.34
	鉛フリー	5.5	700	1100	10	0.33

表6 鉛フリー無電解Ni-P-BN分散めっき皮膜の物性

めっき種類	析出速度 ($\mu\text{m}/\text{h}$)	硬度(Hv)		耐食性 R.N	摩擦係数 (vsSUJ-2)
		熱処理前	熱処理後		
鉛フリー	5.5	510	1060	10	0.66
鉛	6.1	550	900	9	0.41
硬質クロム	-	800	-	10	0.8

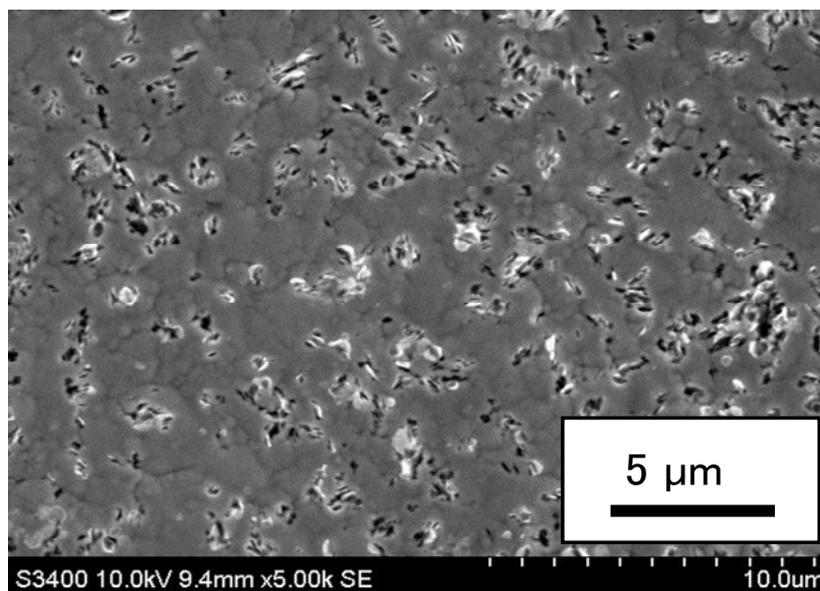


図10 鉛フリーNi-P合金BN分散めっき皮膜表面SEM像

第5章 めっき皮膜の評価と解析

5-1 実機搭載によるめっき皮膜の実用特性の評価

第4章で開発した鉛フリー無電解Ni系クロム代替めっきのうち、Ni-W系①(表5)をプラスチック射出成形機のノズルヘッドに成膜し、ガラス繊維30%含有ナイロン66の成形加工に供した。7ヶ月間無停止で運転した後、成形機を分解し、ノズルヘッドの状態を確認した。なお、成形機運転時のノズルヘッド部の温度は300℃であった。

7ヶ月成形加工に供した後のノズルヘッドの写真を図11に示す。比較対照として従来のノズルヘッド1ヶ月稼働後の写真も示した。従来はめっき等の表面処理は実施しておらず、1ヶ月で写真に示すように表面が著しく荒れてしまうため、この時点で廃棄され、新品と交換されていた。これに対し、Ni-W系合金めっきを施したものは、7ヶ月稼働後もほとんど損傷は見られず、炭化物を除去する等のメンテナンスを行った後再び実機搭載して使用している。今回開発したクロム代替めっきにより、射出成形機部材の大幅な長寿命化が図られ、省資源化に寄与できるものと期待される。

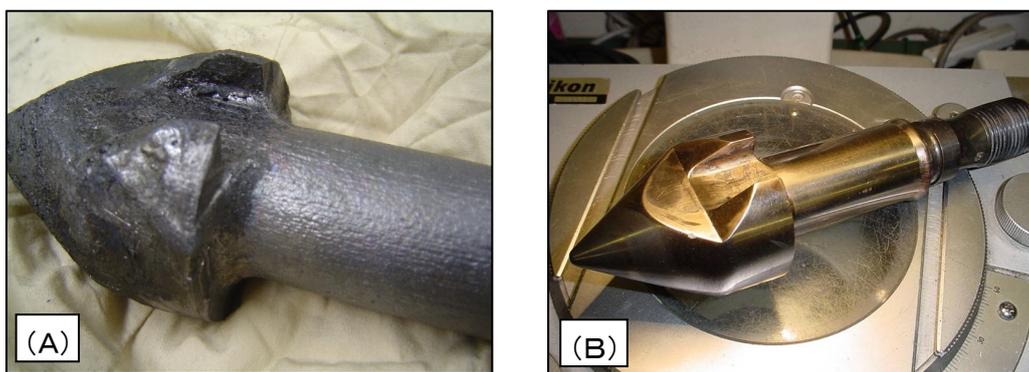


図11 移出成形後のノズルヘッド写真

- (A) : 従来品 (表面処理なし) 1ヶ月使用後
(B) : 鉛フリー無電解Ni-W系合金めっき品 7ヶ月使用後
成形樹脂 : ガラス繊維30%含有ナイロン66

次に、第4章で開発した鉛フリー無電解Ni-P-BN分散めっきをスクリューに成膜し、ポリアセタール系樹脂成形加工に供した。6ヶ月間運転した後、成形機を分解し、スクリューの状態を確認した。

6ヶ月成形加工に供した後のスクリューの写真を図12に示す。比較対照として従来の硬質クロムめっき処理を行った後、粉黛塗装を行ったスクリューの6ヶ月稼働後の写真も示した。どちらの処理品も6ヶ月稼働後の炭化物の付着はほぼ同等である。

しかしながら、従来品は高価な専用の洗浄剤を使用しないと炭化物が除去できないのに対し、鉛

フリー無電解Ni-P-BN分散めっき処理品は当該洗浄剤を使用せずに、ブラッシングのみで炭化物を容易に除去する事ができた。このことから、メンテナンスにおける大幅なコストの低減につながる事が期待される。

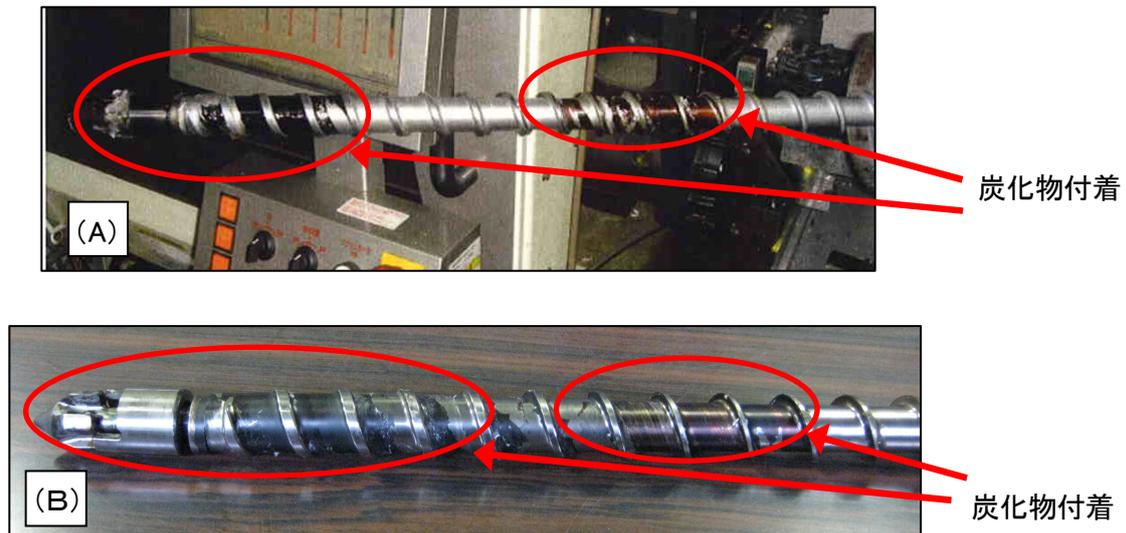


図12 移出成形後のノズルヘッド写真

- (A) : 従来品 硬質クロム-粉黛塗装処理品 6ヶ月使用後
(B) : 鉛フリー無電解NiP合金BN分散めっき処理品 6ヶ月使用後
成形樹脂 : ポリアセタール系樹脂

第6章 まとめ

電気めっき法及び無電解めっき法を用いてクロム代替めっきを開発し、次のような成果が得られた。

1. 電気めっき法では、パルス波形を利用し、Ni皮膜中にW及び第3金属成分を含有させることにより、クロムめっきと同等の皮膜特性と高い均一電着性を実現することができた。
2. 無電解めっき法では、Ni-W系合金により高硬度・高耐食性及び低摩擦係数の皮膜を作製することができ、浴管理技術においても安定な条件を確立した。
3. 電気めっき法及び無電解めっき法により開発しためっき皮膜に対し、ダイヤモンド等のナノ粒子を分散させることにより、さらに高硬度な皮膜が得られた。
4. 安定剤として鉛を使用しない鉛フリー無電解Ni-Pめっきの検討を行った。鉛を使用したものと比較して、同等の液の安定性を示し、得られためっき皮膜は同等以上の性能を有した。
5. 1～4で開発された皮膜をプラスチック成形機部材へ搭載し、ナイロン系樹脂の成形時では、寿命の向上が確認でき、ポリアセタール系樹脂の成形時ではメンテナンスコストの大幅な低減が示唆された。

以上により有害物質であるクロムおよび鉛を使用しない技術を確立したことで、環境汚染を低減し、自然環境への負荷を軽減することが可能となった。