

平成26年度 戦略的基盤技術高度化支援事業

「摺動部品の高機能化を可能とする環境負荷
低減・高耐久複合めっき技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成27年3月

委託者 東北経済産業局

委託先 公益財団法人21あおもり産業総合支援センター

目 次

| | |
|--|----|
| 第1章 研究開発の概要 | 3 |
| 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標 | 3 |
| 1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者） | 6 |
| 1-2-1 研究組織（全体） | 6 |
| 1-2-2 管理体制 | 7 |
| 1-2-3 研究員及び管理員（役職・実施内容別担当） | 9 |
| 1-2-4 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名 | 10 |
| 1-2-5 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項 | 10 |
| 1-3 成果概要 | 12 |
| 1-4 当該研究開発の連絡窓口 | 13 |
| 第2章 本論 | 14 |
| 本論-（1） ①無電解ニッケル-SiC-CNTの複合めっき液の開発 | 14 |
| 本論-（1）-1 ①-1 複合めっき液の組成成分と調整法の確立 | 14 |
| 本論-（1）-2 ①-2 めっき液の攪拌条件の確立 | 15 |
| 本論-（1）-3 ①-3 SiC、CNTの表面修飾及び皮膜の熱処理方法の 確立 | 16 |
| 本論-（1）-4 ①-4 めっき長寿命化及びSiC・CNT再利用の確立 | 17 |
| 本論-（2） ②めっき膜厚制御方法等の開発 | 21 |
| 本論-（2）-1 ②-1 温度、時間、攪拌速度の条件の確立 | 21 |
| ②-2 膜厚の均一性の確立 | 21 |
| 本論-（3） ③ 試作試験 | 22 |
| 本論-（4） ④ 評価試験 | 23 |
| 本論-（4）-1 ④-1 めっき皮膜硬度評価 | 23 |
| 本論-（4）-2 ④-2 物性・摺動性評価 | 24 |
| 本論-（5）複合めっきにおける次の展開 | 45 |
| 最終章 総括 | 46 |

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

現在、デジタルカメラや医療機器等に搭載される摺動部品等の耐久性を向上させるため、これら部品の表面に、無電解ニッケルめっき、物理蒸着法（PVD）、無電解ニッケル-SiC 複合めっき、硬質クロムめっき等の処理が行われている。

しかし、これら従来の表面処理の特性は一長一短である。例えば、無電解ニッケルめっきは PVD に比べ耐久性に劣る。PVD は耐久性に優れるが、アスペクト比の高い深穴への処理は困難であることに加え、高額な設備投資を要し大量生産が難しく製品コストが高くなる欠点がある。無電解ニッケル-SiC 複合めっきは、膜厚の均一性に優れアスペクト比の高い深穴への処理が可能で、PVD と同等の皮膜硬度である。しかし、膜厚制御が難しく、液寿命が短いといった問題があるほか、特定有害物質である鉛を安定剤として使用せねばならない。さらに、硬質クロムめっきは、低電部の付き回りが悪く膜厚精度が劣る。すなわち、従来の表面処理技術では、耐久性、膜厚精度、高アスペクト比の部品への対応、コスト、環境負荷といった、昨今の川下製造事業者の要求を満たすことは難しい状況にある。

ここで、川下製造事業者等に共通する、めっき技術に対する課題及びニーズをより具体的にみると次の通りとなる。

(1) 高機能化（高硬度、耐摩耗性、平滑性）による耐久性向上

超音波モーター用部品メーカー等が製造する部品は海外メーカーとの競争力向上のため、長寿命化が進められており、摺動部品寿命の耐久性向上が求められている。

よって、耐久性向上を可能とする、高硬度、耐摩耗性、平滑性（低摩擦係数）に優れためっきの成膜技術の開発が課題である。

(2) 新規めっき液・めっき技術による低環境負荷・高安全性の実現

従来のめっき液は、輸出規制物質である特定有害物質（鉛など）を含み、めっき液の寿命も短いという課題がある。例えば、従来の無電解ニッケルめっき液などは、鉛を含み、液寿命は建浴後 8 時間程度と短い。寿命をむかえた後は廃棄せざるを得ないため廃液量が増加し、環境負荷が高いめっき技術である。廃棄物削減、環境負荷低減の観点から、長寿命化または再利用を可能とする新規めっき液・めっき技術の開発が求められている。

(3) 低コスト化

川下製造事業者が製造する超音波モーター等の部品市場は、以前にも増して海外との競争が激しくなっている。海外競争力強化のためには、これまでに挙げた課題やニーズに対しても、低コストで対応することが必須となっている。前述のめっき液の長寿命化は、コ

スト面からの要求でもある。

(4) 良好な成膜特性（膜厚精度、高アスペクト比部材への処理）

表面処理の対象となる摺動部品の形状は複雑である。これに対するめっき処理は、その被膜特性を十分に発揮するために高い膜厚精度が要求され、さらに、高アスペクト比であっても安定に成膜できることが必要である。例えば、川下製造事業者が製造する超音波用モータースリーブは、アスペクト比が高い深穴にコイルが圧入され回転し、1万時間以上の耐久性が要求される。これに対応するために、施される表面処理にも高い膜厚精度が求められ、現状は、無電解ニッケルめっきにより、部品の深穴への要求膜厚 $3\mu\text{m}\pm 0.5\mu\text{m}$ の精度で対応している。

しかし、更なる高耐久性を得るために、また昨今の機械部品の高精密化の要請に応えるためにも、要求膜厚 $3\mu\text{m}\pm 0.3\mu\text{m}$ を超える精度が求められている。

本研究開発では、以上のような摺動部品の表面処理に関する課題及び関連製造業者のニーズに応えるべく、無電解ニッケル-SiC 複合めっき技術を基礎とし、これを改良することで、摺動部品の高機能化を可能とする環境負荷低減・高耐久複合めっき技術を新規開発することを目的とした。

基礎とする無電解ニッケル-SiC 複合めっきは、これまでに株式会社コーアと関東学院大学材料・表面工学研究所において開発を進めてきた技術である。これまでに、SiC の修飾処理などを行うことにより、良好なめっき液を得ることに成功し、量産試作までは可能な段階にある。この複合めっきは、前述のように、膜厚の均一性に優れアスペクト比の高い深穴への処理が可能で、PVD と同等の皮膜硬度である。しかし、摺動部品に用いる場合には、膜厚制御が難しく、液寿命が短い、安定剤に特定有害物質の鉛を用いることが課題である。

このような無電解ニッケル-SiC 複合めっきの課題は、SiC が非伝導体である事に起因する。無電解ニッケルめっきに SiC 粒子を共析させると、皮膜が $1\mu\text{m}$ 程度形成された段階で反応が止まり、膜厚制御が困難になる。これを解決するために本研究開発において着目したのがカーボンナノチューブ (CNT) である。無電解ニッケル SiC めっき液に高伝導体である CNT を添加、共析させることにより、めっき皮膜の形成を促進し、高硬度で耐摩耗性に優れた皮膜を形成する可能性があると考えられる。予備試験的に、無電解ニッケル-SiC-CNT 複合めっきを試作したところ、析出速度も速く、めっき皮膜に CNT が共析し、膜厚も $5\mu\text{m}$ 程度析出することが確認できた。この予備実験の結果は、前述の課題を解決する可能性を秘めたものであり、これにより摺動部品向けの環境負荷低減・高耐久複合めっき技術実現の可能性がひらけたといえる。

以上を踏まえ、本研究開発では、これまでの無電解ニッケル-SiC 複合めっきを基

盤とし、電導性に優れる CNT を添加した無電解ニッケル-SiC-CNT 複合めっきとその関連技術（めっき液、めっき技術）を開発し、当該めっき技術の実用化、事業化を目指す。無電解ニッケル-SiC めっき技術を基盤におくことで、高い耐久性、耐摩耗性を担保し、新たな組成の無電解ニッケル-SiC-CNT 複合めっき液を開発することで、アスペクト比の高い深穴への均一な成膜・耐久性の向上・高精度な膜厚制御・薄膜化を可能とする。加えて、めっき液の長寿命化、SiC・CNT の回収・再利用を行うこと、及び特定有害物質である鉛を使用しないことにより環境負荷低減と、低コスト化を図る。なお、使用する CNT は粉体ではなく、CNT 分散液状のものをを用い、人体への影響にも配慮したものである。

達成すべき目標は、複合めっきの特性としては、耐熱性、耐摩耗性、耐焼付性、耐食性、防錆性、電気伝導性及び潤滑性の付与及び向上が挙げられ、めっき液としては主な目標に鉛、六価クロム及びシアンの使用などが挙げられる。具体的には次のとおりである。

<本研究の最終目標>

本研究開発が最終的に目指す高度化目標及び技術的目標値は次のとおり。

(1) 機能性摺動部品の耐久性を従来よりも 2 倍向上

- ・実用化されている無電解ニッケルめっき及び無電解ニッケル-SiC めっき処理との比較。

(2) 液寿命を建浴後 8 時間から 120 時間以上へ長寿命化

- ・従来の無電解ニッケルめっきに比べめっき液コストを 50%削減することを目指し、液寿命の目標値を設定（市販無電解ニッケルめっき液に比べ、薬品費のみで済み、更に、回収利用、長寿命化することから達成できる）。

(3) 量産コストを 20%削減

- ・コスト 50%削減できためっき液を使用することにより、20%の量産コストダウンが可能となり、圧倒的な性能とコストの両立により国内製造を維持する。

(4) 環境配慮

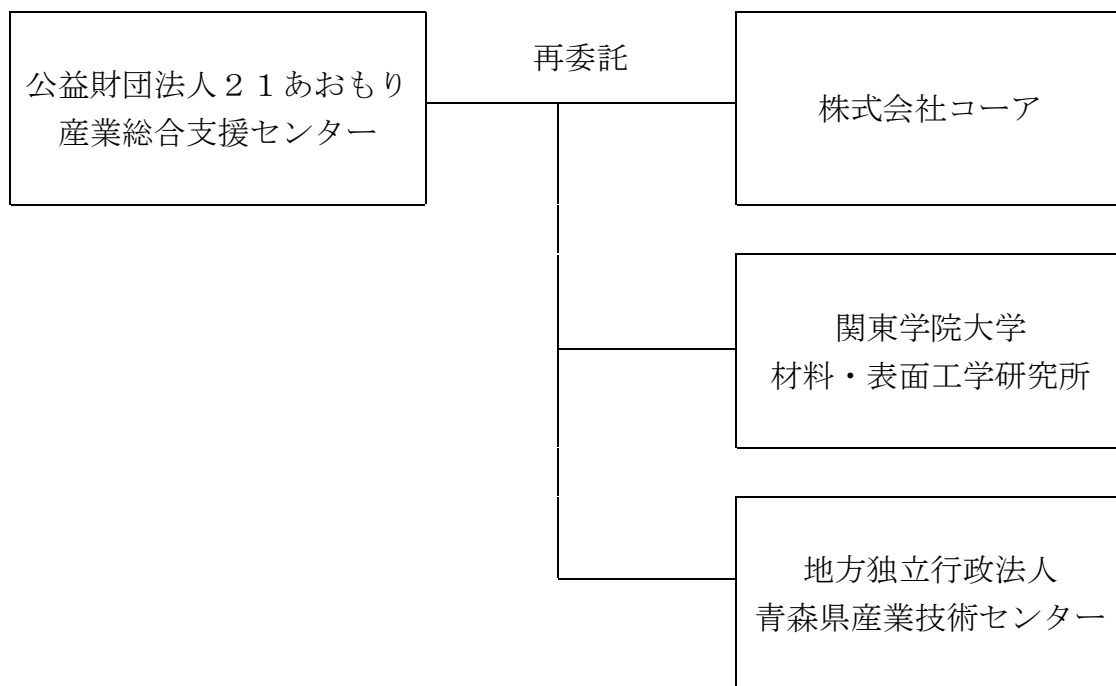
- ・特定有害物質である鉛を使用しない複合めっき液を新規開発する。
- ・加えて、本研究開発で使用する CNT は、粉体ではなく CNT 分散液とし、人体の影響にも配慮する。
- ・SiC 及び CNT を回収利用することにより、環境負荷の軽減を図る。

(5) 膜厚精度（均一性）の向上

- ・従来、平均膜厚 $3\mu\text{m}\pm 0.5\mu\text{m}$ での膜厚制御をしていたが、平均膜厚 $3\mu\text{m}\pm 0.3\mu\text{m}$ より高精度にすることを目標とする。

1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

1-2-1 研究組織（全体）



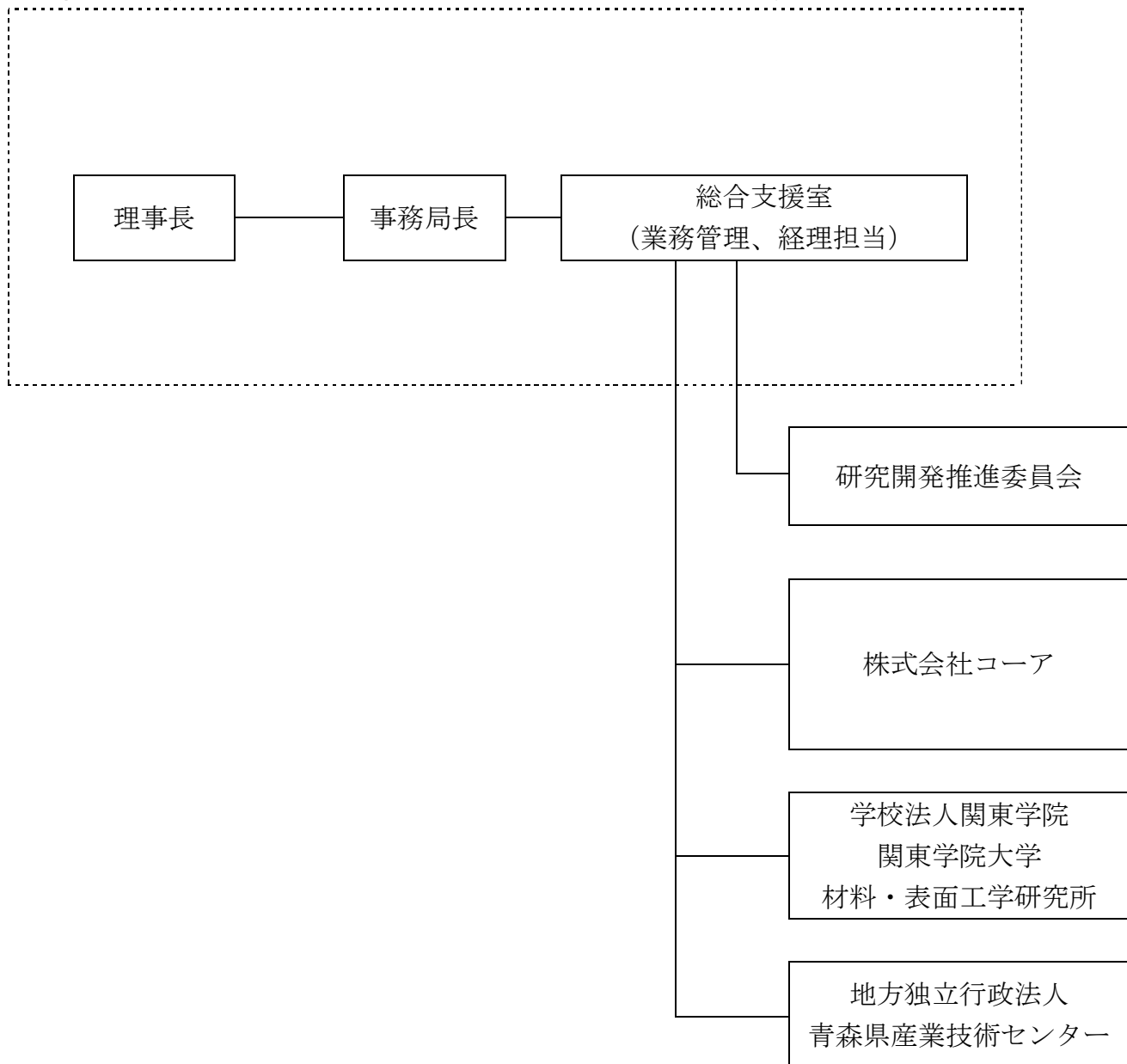
総括研究代表者（P L）
株式会社コア
代表取締役社長 椎名 啓祐

副総括研究代表者（S L）
学校法人関東学院
関東学院大学材料・表面工学研究所
所長 本間 英夫

研究開発推進委員会

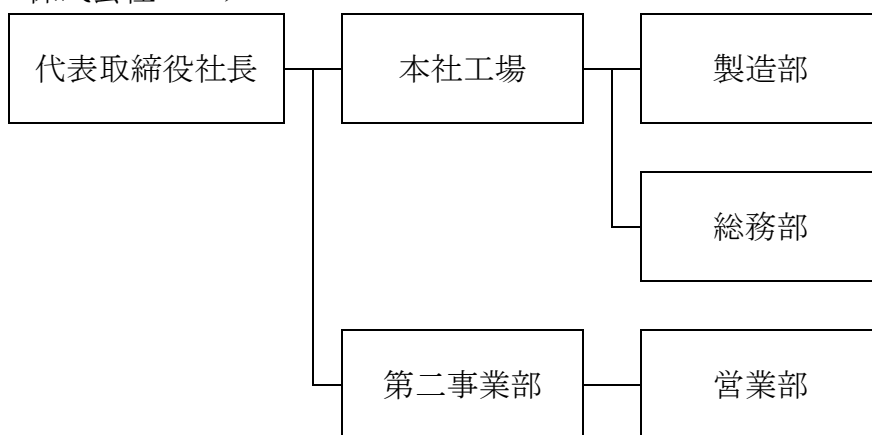
1-2-2 管理体制

① 事業管理機関 [公益財団法人 21 あおもり産業総合支援センター]

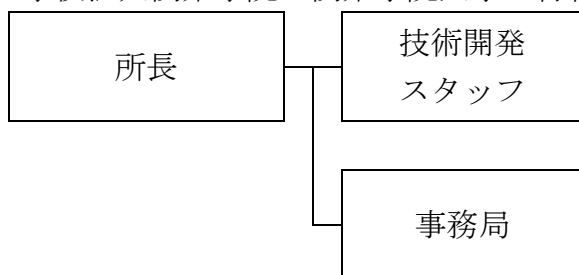


② (再委託先)

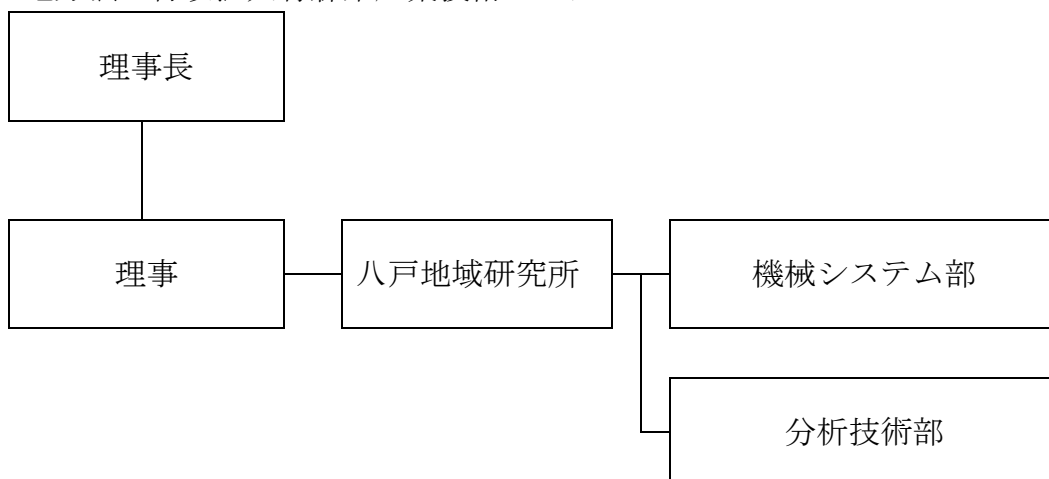
株式会社コア



学校法人関東学院 関東学院大学 材料・表面工学研究所



地方独立行政法人青森県産業技術センター



1-2-3 研究員及び管理員（役職・実施内容別担当）

【事業管理機関】 公益財団法人 21 あおもり産業総合支援センター

①管理員

| 氏名 | 所属・役職 | 実施内容（番号） |
|--------|------------|----------|
| 唐牛 毅 | 事務局長 | ⑤ |
| 下井田 幸喜 | 総合支援室 室長 | ⑤ |
| 白鳥 高史 | 総合支援室 総括主幹 | ⑤ |
| 太田 顕 | 総合支援室 主幹 | ⑤ |
| 佐藤 和道 | 総合支援室 主事 | ⑤ |

【再委託先（研究員）】

株式会社コーア

| 氏名 | 所属・役職 | 実施内容（番号） |
|-------|-------------|-----------|
| 椎名 啓祐 | 代表（代表取締役社長） | PL①、②、③、④ |
| 三上 憲秀 | 技術・品質課 係長 | ①、②、③、④ |
| 土谷 佑真 | 技術・品質課 | ①、②、③、④ |
| 斎藤 隆俊 | 技術・品質課 | ①、②、③、④ |
| 成田 章浩 | 技術・品質課 | ①、②、③、④ |

学校法人関東学院 関東学院大学 材料・表面工学研究所

| 氏名 | 役職・所属 | 実施内容（番号） |
|-------|------------------|----------|
| 本間 英夫 | 材料・表面工学研究所 所長 | SL①、④ |
| 梅田 泰 | 材料・表面工学研究所 客員研究員 | ①、④ |
| 田代 雄彦 | 材料・表面工学研究所 客員研究員 | ①、④ |

地方独立行政法人青森県産業技術センター

| 氏名 | 役職・所属 | 実施内容 |
|-------|-------------------------|------|
| 岡山 透 | 八戸地域研究所 機械システム部 総括研究管理員 | ④-2 |
| 角田 世治 | 八戸地域研究所 機械システム部 主任研究員 | ④-2 |

1-2-4 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

【事業管理機関】

公益財団法人 21 あおもり産業総合支援センター

(経理担当者) 総合支援室 主事

佐藤 和道

(業務管理者) 総合支援室 室長

下井田 幸喜

【再委託先】

株式会社 コーア

(経理担当者) 総務部 部長

椎名 志津子

(業務管理者) 代表取締役 社長

椎名 啓祐

学校法人 関東学院 関東学院大学 材料・表面工学研究所

(経理担当者) 関東学院大学 総合研究推進機構

盧 静香

(業務管理者) 関東学院大学 総合研究推進機構 課長

徳山 一郎

地方独立行政法人 青森県産業技術センター

(経理担当者) 八戸地域研究所 分析技術部 主事

今野 玲奈

(業務管理者) 八戸地域研究所 機械システム部

総括研究管理員 機械システム部長事務取扱

岡山 透

1-2-5 他からの指導・協力者名及び指導・協力事項

研究開発推進委員会 委員

| 氏名 | 所属・役職 | 備考 |
|-------|-----------------------------------|----|
| 椎名 啓祐 | 株式会社コーア 代表取締役社長 | PL |
| 本間 英夫 | 学校法人 関東学院 関東学院大学 材料・表面工学研究所 所長 | SL |
| 三上 憲秀 | 株式会社コーア 技術・品質課 係長 | 委 |
| 土谷 佑真 | 株式会社コーア 技術・品質課 | 委 |
| 斎藤 隆俊 | 株式会社コーア 技術・品質課 | 委 |
| 成田 章浩 | 株式会社コーア 技術・品質課 | 委 |
| 梅田 泰 | 学校法人 関東学院 関東学院大学 材料・表面工学研究所 客員研究員 | 委 |
| 田代 雄彦 | 学校法人 関東学院 関東学院大学 材料・表面工学研究所 客員研究員 | 委 |

| | | |
|-------|--|--------|
| 岡山 透 | 地方独立行政法人青森県産業技術センター 八戸地域研究所 機械システム部 総括研究管理員 機械システム部長事務取扱 | |
| 角田 世治 | 地方独立行政法人青森県産業技術センター 八戸地域研究所 機械システム部 主任研究員 | |
| 原田 晃 | 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター 理事 | アドバイザー |
| 関 秀廣 | 八戸工業大学 学長補佐 | アドバイザー |
| 石井 洋悦 | 青森オリンパス株式会社 企画 G GL | アドバイザー |
| 唐牛 勇仁 | キャノンプレシジョン株式会社 事業戦略企画部 部長 | アドバイザー |
| 大里 衛知 | 株式会社日本マイクロニクス青森工場 ロジック統括部 青森 PB 部 統括主任技師 | アドバイザー |
| 平川 秀樹 | 株式会社日本マイクロニクス青森工場 メモリー統括部 MEMS 技術課 課長 | アドバイザー |
| 中館 洋一 | 青森県商工労働部新産業創造課 主幹 | アドバイザー |
| 齊藤 弘行 | 弘前市商工振興部商工政策課 総括主査 | アドバイザー |
| 花松 憲光 | 一般社団法人青森県発明協会 知財流通支援プロデューサー | アドバイザー |

研究開発推進委員会 アドバイザー

| アドバイザー 氏名 | 主な指導・協力事項 |
|--------------|-----------------------|
| 原田 晃 | 成分分析と評価技術に係るアドバイス |
| 関 秀廣 | 材料物性に係るアドバイス |
| 石井 洋悦 | 複合めっき処理を施した製品に係るアドバイス |
| 唐牛 勇仁 | 冷間鍛造にて製造した部品に係るアドバイス |
| 大里 衛知 | 複合めっき処理を施した製品に係るアドバイス |
| 平川 秀樹 | 複合めっき処理を施した製品に係るアドバイス |
| 中館 洋一 | 事業化支援に係るアドバイス |
| 齊藤 弘行 | 事業化支援に係るアドバイス |
| 花松 憲光 | 研究推進に係るアドバイス |

1-3 成果概要

前述の最終的に目指す高度化目標及び技術的目標値に対する成果は次のとおり。

(1) 機能性摺動部品の耐久性を従来よりも2倍向上

- ・実用化されている無電解ニッケルめっき及び無電解ニッケル-SiCめっき処理との比較。

【成果】：通常は無電解ニッケルめっきに比べSiC-CNT複合めっきを行ったサンプルでは膜厚の減少量が約半分であった。このことからSiC-CNT複合めっきの高い耐久性、摺動性を確認することができた。

(2) 液寿命を建浴後8時間から120時間以上へ長寿命化

- ・従来の無電解ニッケルめっきに比べめっき液コストを50%削減することを目指し、液寿命の目標値を設定。

(市販無電解ニッケルめっき液に比べ、薬品費のみで済み、更に、回収利用、長寿命化することから達成できる)

【成果】：SiC-CNTの回収方法を検討した結果、凝集剤を用いることでSiCが回収可能であることを確認した。また、めっき後のSiCを回収することで、SiCろ過後のめっき液を再利用できることも確認した。

(3) 量産コストを20%削減

- ・コスト50%削減できためっき液を使用することにより、20%の量産コストダウンが可能となり、圧倒的な性能とコストの両立を図り、国内製造を維持する。

【成果】：凝集剤を用いることでSiCが回収可能であることを確認した。また、めっき後のSiCを回収しSiCろ過後のめっき液を再利用することでめっき液コストの削減が可能であると確認できた。

(4) 環境配慮

- ・特定有害物質である鉛を使用しない複合めっき液を新規開発する。
- ・加えて、本研究開発で使用するCNTは、粉体ではなく液状のCNTとし、人体の影響にも配慮する。
- ・SiC及びCNTを回収利用することにより、環境負荷の軽減を図る。

【24年度】：サンプルへめっきを行い、めっき膜中にSiCを共析させることができた。

また、錯化剤種、SiCの添加濃度、pH、温度が析出速度及び皮膜の状態に影響があることが分かり、安定しためっき液を作製できた。

【25年度】：硝酸ビスマスの使用の検討を行い、浴安定性が確認でき、鉛の代替となる安定剤を決定することができた。

【26年度】：カップスタック型 CNT のみではなく他の種類の CNT でもめっき可能か確認した。その結果、他の種類と比べ、カップスタック型 CNT が最もめっき液内の分散性が良く、コンポジットめっきに最適であることが確認できた。

(5) 膜厚精度 (均一性) の向上

・従来、平均膜厚 $3\mu\text{m}\pm 0.5\mu\text{m}$ での膜厚制御をしていたが、平均膜厚 $3\mu\text{m}\pm 0.3\mu\text{m}$ 以下の膜厚制御を目標値とする。

【24年度】：不安定ながら、 $3\mu\text{m}\pm 0.5\mu\text{m}$ の膜厚の均一性を実現した。

【25年度】：温度 80°C 、めっき時間 25 分、攪拌方法エアータン 4 本 (1 本あたり $0.1\text{L}/\text{min}$) の条件において、CNT のみ添加の条件で安定的に $3\mu\text{m}\pm 0.5\mu\text{m}$ の均一な膜厚を確認できた。

【26年度】：同条件において、安定的に $3\mu\text{m}\pm 0.3\mu\text{m}$ の均一な膜厚を確認できた。

また、本事業にて開発した成果を基に、特許出願を 4 件行った。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

公益財団法人 21 あおもり産業総合支援センター

総合支援室 主事 佐藤 和道

〒030-0801

青森県青森市新町二丁目 4 番 1 号 青森県共同ビル 7 階

TEL:017-777-4066

FAX:017-721-2514

E-mail:kazumichi_sato@21aomori.or.jp

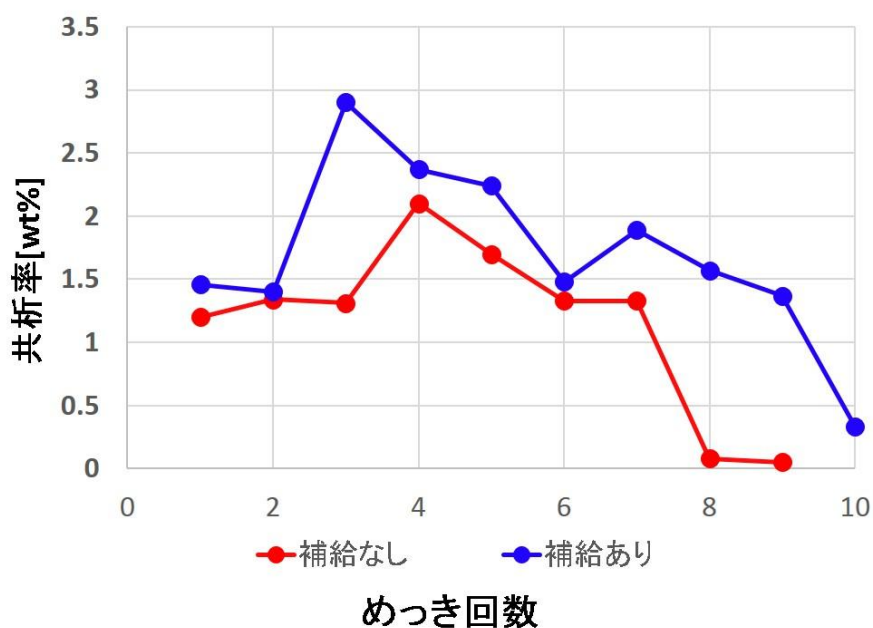
第2章 本論

本論一（1） ①無電解ニッケル-SiC-CNTの複合めっき液の開発

本論一（1）-1 ①-1複合めっき液の組成成分と調整法の確立

めっき液を建浴後複数回めっきを行った場合、粒子の共析量に変化はないかどうか確認し、薬品濃度の減少を補給するための補給量に関しても検討した。

めっきを行った後の薬品濃度に関して、滴定によりめっき液中のニッケル濃度を測定し、ニッケルの減少量より他薬品の補給量を決定した。補給する薬品としては「硫酸ニッケル六水和物」「次亜リン酸ナトリウム一水和物」「錯化剤」「安定剤」を用いた。



図（1）-1-1 めっき回数に対する粒子共析率

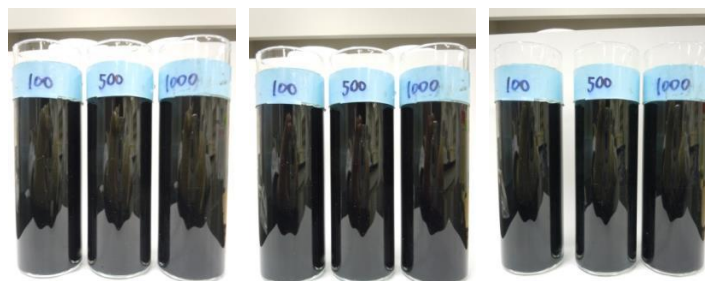
$$\text{共析率[wt\%]} = \frac{(\text{ろ過後のフィルター重量}) - (\text{ろ過前のフィルター重量})}{(\text{溶解前のサンプル重量}) - (\text{溶解後のサンプル重量})} \times 100$$

共析率計算方法

■結果

共析率の変化を見ると通常は約 1.5wt% で安定していたが、めっき回数を行うと共にある回数に達すると共析率が大幅に低下してしまうことがわかった。また、薬品補給を行わない場合は 8 回目、薬品補給を行った場合は 10 回目まで共析量 1.5wt% 前後を保つ事ができた。以上より、薬品の補給を行う事でめっき液の寿命を延ばすことができた。

また、CNTはカップスタック型とシングルウォール型、マルチウォール型の3種類で分散性の比較を行った。まずはCNTの濃度を変化させ、投入後20分及び80℃に昇温後20分までの時間において分散性を比較した。



①投入直後 ②投入20分後 ③80℃昇温20分後

図(1) - 1 - 2 カップスタック型CNTの添加濃度と分散状態の関係

■結果

カップスタック型CNTにおいて、投入から20分や80℃に昇温後20分経過しても分散状態が保たれていたが、マルチウォール型とシングルウォール型においては、投入後20分経過した時点でCNTが凝集しており、昇温後においても凝集・沈降が発生していた。

以上の結果から、カップスタック型CNTの分散性が最も良好なことから、コンポジットめっきに使用されるCNTはカップスタック型が最適であることが確認できた。

本論 - (1) - 2 ① - 2 めっき液の攪拌条件の確立

部品の耐久性向上を可能とするためには、SiC、CNTを部品形状に関係なく均一に共析させる必要がある。均一に共析させるには、めっき液の攪拌条件が重要である。

デジタルスターラーを使用し、攪拌速度100rpm、200rpm、300rpmの3条件でのめっき液中でのSiCの分散状態を確認した。



(a) 100rpm

(b) 200rpm

(c) 300rpm

図(1) - 2 - 1 攪拌速度によるSiC沈降状態

■結果

100rpmでは、めっき液中にてSiCが沈降したが、200rpm、300rpmでは沈降が見られなかった。よって、攪拌速度の範囲としては、200~300rpmが良好と考える。

本論一（1）－3 ①－3 SiC、CNT の表面修飾及び皮膜の熱処理方法の確立

●めっき皮膜の熱処理時間・温度の検討

めっき皮膜の熱処理を行い、最適な熱処理時間・温度の検討を行った。熱処理条件としては 30 分かけて目的温度まで上昇、目的温度に達したところで一定の時間、温度を保持した。熱処理が終了したところで熱処理炉内にて 100℃以下になるまで冷却した。

■結果

熱処理温度が上昇するにつれ硬度も増加していき、ブランク条件では 300℃にて、SiC・CNT 条件では 400℃にてビッカース硬度がピークに達することが確認できた。よって、熱処理温度は 400℃が適切であり、熱処理時間が長くなってもほとんど硬度には影響が見られず、熱処理時間 20 分時点にてほぼビッカース硬度がピークに達する事がわかった。

●窒素雰囲気熱処理の検討

大気中での熱処理はめっき表面を酸化させ、めっき皮膜表面が変色する。熱処理におけるめっき皮膜表面の変色を防止するため、めっき皮膜を熱処理する際、熱処理炉内を窒素雰囲気にした熱処理方法の検討を行った。SiC-CNT 複合めっき条件にて検討を行った。

熱処理条件としては 30 分かけて 400℃まで熱処理炉内温度を上昇させ、1 時間、炉内温度 400℃を保持させた。その後 100℃以下になるまで炉内で冷却した。窒素ガスは熱処理開始時点から 5L/min 流し、サンプルの冷却終了まで流し続けた。



(a)大気雰囲気熱処理



(b)窒素雰囲気熱処理

写真（1）－3－1 熱処理後サンプル写真

■結果

写真（1）－3－1において大気雰囲気熱処理に比べ、窒素雰囲気熱処理のほうがめっき皮膜表面の変色が発生せずニッケルの金属色を保つことができた。5 L/min の窒素流量で、十分にニッケル表面の酸化を抑えられたといえる。

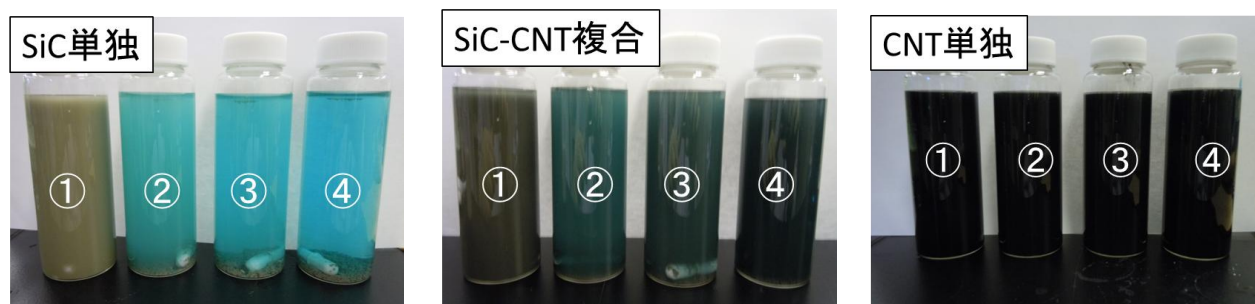
本論－(1)－4 ①－4 めっき長寿命化及びSiC・CNT再利用の確立

SiC・CNTを再利用するため、凝集剤を用いて回収ができるか検討した。凝集剤は火山土壌天然シラスを主原料とした中性の天然無機質系水質浄化剤（凝集剤）を用いた。確認方法として、凝集剤の濃度を変化させ、SiC単独・CNT単独・SiC-CNT複合の3つの条件で凝集状態を確認した。その後、5Cろ紙を用いて回収可能か確認した。

●凝集剤添加実験

表(1)－4－1 凝集剤濃度条件

| | |
|---|---------|
| ① | 無添加 |
| ② | 0.1 g/L |
| ③ | 0.5 g/L |
| ④ | 1.0 g/L |

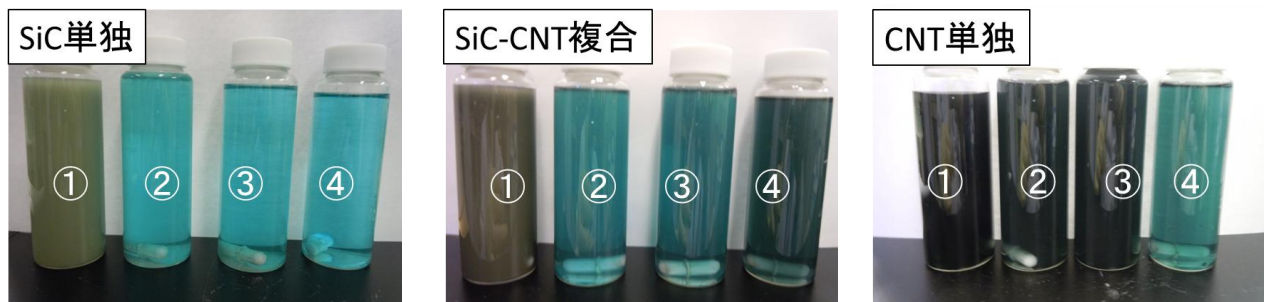


図(1)－4－1 凝集剤添加直後の写真

■結果

図(1)－4－1より、SiC単独めっき液では凝集剤を添加することにより、すぐに凝集が始まり沈降したが、CNT単独めっき液では、ほとんど分散しており、一部、凝集・沈降していた。SiC-CNT複合めっき液では、SiCは沈降しているようだったが、CNTは一部分散していた。

次に、上記のめっき液を5Cろ紙でろ過後の状態を図(1)－4－2に示す。

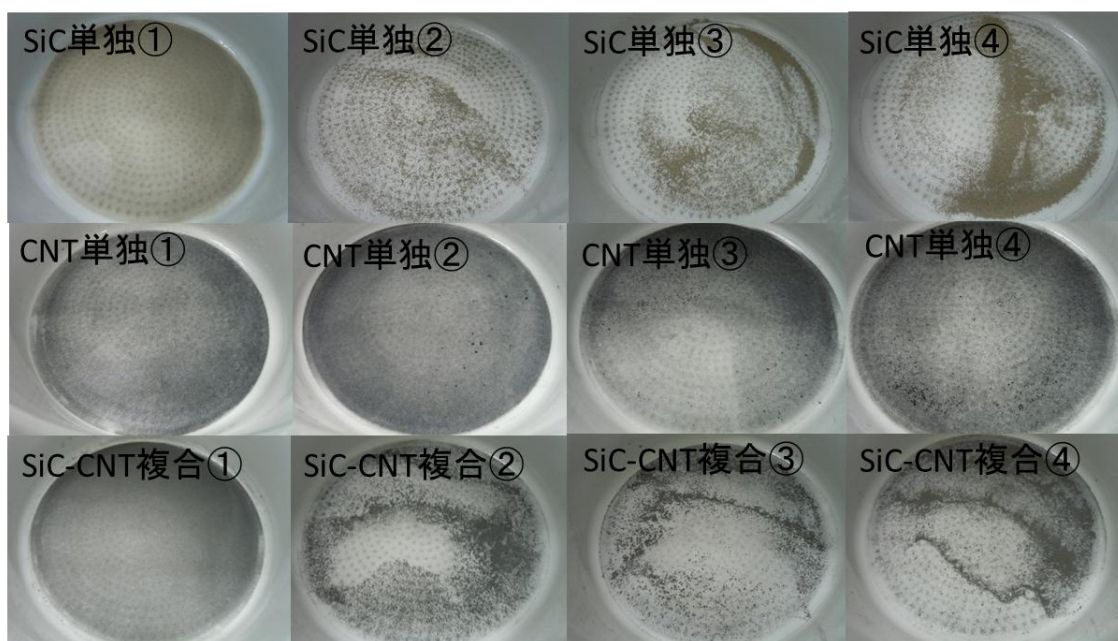


図（１）－４－２ 凝集剤添加ろ過後の写真

■結果

図（１）－４－２より、SiC単独めっき液で凝集剤を添加後にろ過を行うと、めっき液が透明になるまで回収できることが分かった。しかし、CNT単独とSiC-CNT複合めっき液では、SiC単独めっき液ほどきれいには回収できなかった。

次に、ろ過後の5Cろ紙を図（１）－４－３に示す。



図（１）－４－３ ろ過後ろ紙写真

■結果

図（１）－４－３より、凝集剤が無添加の条件より添加した条件の方がSiCは凝集していることが確認出来る。しかし、CNT単独めっき液では凝集物はあまり見られなかった。

● CNT凝集・回収実験

CNT単独めっき液の凝集剤添加により凝集する条件を確認するため、これまで常温で行っていためっき液の温度を80℃まで昇温し、凝集剤を1.0 g/L添加した。



(a) 80℃での凝集剤添加写真



(b) 80℃での凝集剤添加ろ過後の写真



(c) 80℃での凝集剤添加ろ過後のろ紙写真

■ 結果

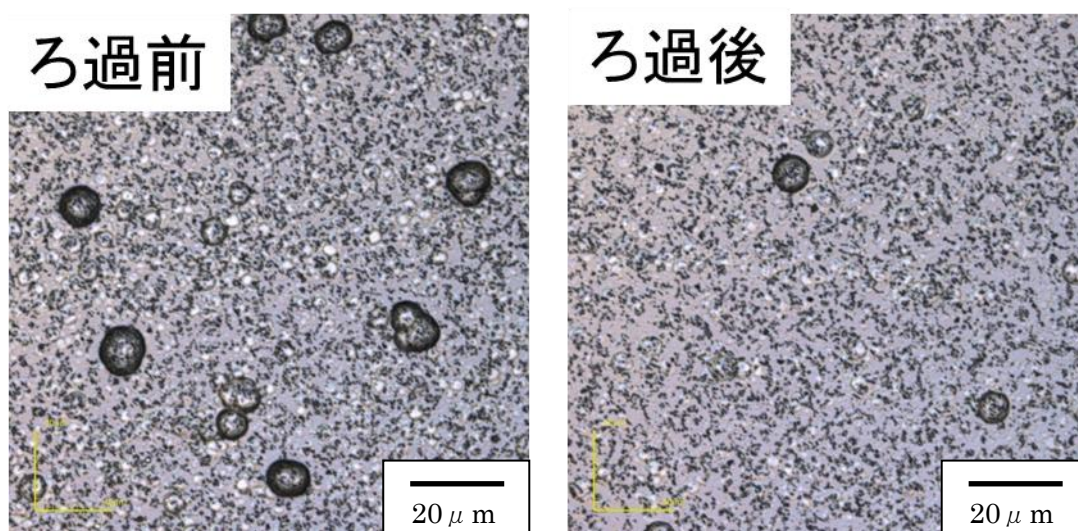
図 (a~c) より、80℃に昇温することで、CNTも回収可能であることが確認できた。次に、5Cろ紙でろ過後のめっき液を孔径 0.1 μm のメンブレンフィルターでろ過し、残渣がないかを確認した。



SiCは5Cろ紙で取りきれれるが、CNTは残渣があるため、5Cろ紙だけでは取りきれないことが確認された。

●めっき液への再利用の検討

S i C複合めっきを行っためっき液のS i Cを5 Cのろ紙でろ過し、再度めっき液に新しいS i Cを投入してめっきを行うことで、めっき液が再利用できるかを確認した。凝集剤の濃度は0.1g/L、S i C濃度は2g/Lでめっきを行い、ろ過前・ろ過後のめっき表面と断面観察からS i Cの共析状態を確認した。



(a) S i Cろ過前後めっき皮膜表面像



(b) S i Cろ過前後のめっき断面像

■結果

図 (a~b) より、S i Cろ過後のめっき液に再度新しいS i Cを添加してめっきを行っても、S i Cの共析状態に大差はないことから、めっき液の再利用は可能であることが確認できた。

本論一（２） ②めっき膜厚制御方法等の開発

本論一（２）－１ ②－１温度、時間、攪拌条件の確立、②－２膜厚均一性の確立

SiC・CNT添加条件において高アスペクト比パイプへSiC-CNT複合めっきを行い、パイプ内の複数個所の膜厚を測定することにより、膜厚均一性を検証した。試作用めっき槽を使用しめっき装置のエア－流量1本あたり27L/minにてめっきを行い、3D測定レーザー顕微鏡(OLYMPUS社製 LEXT OLS4000)を用いた断面観察により膜厚を測定した。内径7点、外径7点の膜厚を測定し、均一性の評価を行った。

●高アスペクト比パイプへの膜厚均一性の検討

表（２）－１－１ パイプサイズ

| | |
|--------|---------|
| 材質 | 鉄 |
| 長さ | 30[mm] |
| 内径 | 3.0[mm] |
| 外径 | 5.0[mm] |
| 厚さ | 1.0[mm] |
| アスペクト比 | 10 |



写真（２）－１－１ 外径めっき断面



写真（２）－１－２ 内径めっき断面

表（２）－１－２ パイプめっき膜厚

| | | | | | | | |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|
| 外径膜厚[μm] | 3.21 | 2.91 | 2.85 | 2.82 | 2.78 | 3.08 | 3.17 |
| 内径膜厚[μm] | 3.08 | 3.22 | 3.06 | 3.03 | 2.88 | 3.22 | 3.20 |

■結果

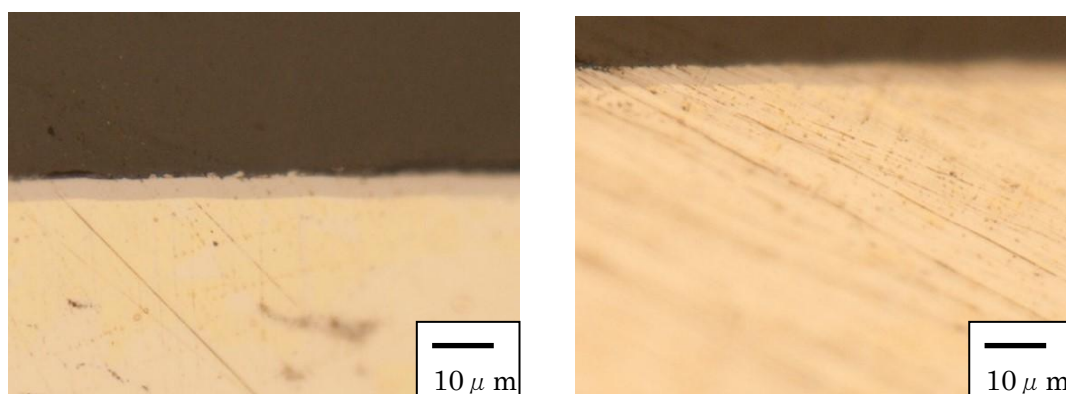
温度80℃、めっき時間20分、エア－攪拌0.1L/min(1本あたり0.1L/min)の条件にて、全ての測定箇所において膜厚が $3\mu\text{m} \pm 0.3\mu\text{m}$ の範囲に入っていることを確認。よって、アスペクト比10の深穴に対して安定的に $3\mu\text{m} \pm 0.3\mu\text{m}$ の膜厚の均一性を実現できた。

本論一（3） ③試作試験

平成 25 年度は、事業化に向け本事業にて導入する試作用めっき装置を用いて顧客製品での試作を行い、サンプルへのめっきを行った。めっき後の顧客製品は提出し、耐久試験を実施した。平成 26 年度は耐久試験が終わったサンプルの膜厚減少量を確認したところ、通常の無電解ニッケルと比較して SiC-CNT 複合めっき皮膜において膜厚減少量が少ないことを確認できた。

●顧客製品評価

現在弊社の無電解ニッケルめっきを行っている、キャノンプレジジョン様のモーター部品へめっきを行い、耐久試験を行って頂いた。金属顕微鏡(OLYMPUS 社製 BX51M-N)を使用し、ブランク、SiC・CNT 条件における実際にめっきを行った製品の断面観察を行った画像を図（3）－1－1に示す。また、試験前後の膜厚減少量を表（3）－1－1に示す。



(a)ブランク断面画像

(b)SiC・CNT 断面画像

図（3）－1－1 顧客製品断面画像

表（3）－1－1 試験前後での膜厚減少量比較

| | 試験前[μm] | 試験後[μm] | 減少量[μm] |
|---------|----------------------|----------------------|----------------------|
| ブランク | 2.64 | 2.53 | 0.11 |
| SiC-CNT | 3.25 | 3.20 | 0.05 |

■結果

図（3）－1－1、表（3）－1－1より、通常の無電解ニッケルめっきに比べ SiC-CNT 複合めっきを行ったサンプルでは膜厚の減少量が約半分であった。

このことから SiC-CNT 複合めっきの高い耐久性、摺動性を確認することができた。

本論一（４） ④評価試験

平成 25 年度は、④－１めっき皮膜硬度評価の研究にてめっき皮膜の硬さ試験を行い、SiC、CNT を添加することにより、通常は無電解ニッケルより高硬度であることを確認できた。また、④－２物性・摺動性評価の研究にて SiC-CNT 複合めっきサンプル断面の観察を行い、皮膜中に黒い粒子を確認でき、SiC 粒子が存在することを確認することができた。

さらに、熱処理条件を変化させた SiC-CNT 複合めっき皮膜の硬さをマイクロビッカース硬さ試験機（ミットヨ社製 HM-200）を用いて測定した。その結果、熱処理によりめっき皮膜の硬度が上昇することが確認された。また、SiC 濃度を変化させためっき皮膜をボールオンディスク法の摺動試験機（CSEM 社製 TRIBOMETER）を用いて測定した。その結果、濃度条件による摺動性の差に変化はないことが確認された。

平成 26 年度は、ボールオンディスク法による摺動性試験を引き続き検討しながら、様々な摺動性・耐摩耗試験も実施し、めっき膜の機械的特性を確認した。また、EPMA を用いてめっき膜の P 含有率を測定した。

本論一（４）－１ ④－１めっき皮膜硬度評価

めっき皮膜の熱処理を行い、最適な熱処理時間・温度の検討を行った。この結果は、既に本論一（１）－３において述べたとおりである。

また、熱処理 400℃、1 時間の熱処理を行いビッカース硬度測定を行った。熱処理には本事業で導入した熱処理炉（アドバンテック東洋社製 FUW263PA）を使用し、硬度測定にはマイクロビッカース硬度計（ミットヨ社製 HM220-C）を使用した。

また、今までカップスタック型 CNT を使用しためっきの検討を行ってきたが、マルチウォール型 CNT を使用した条件についても検討を行った

■結果

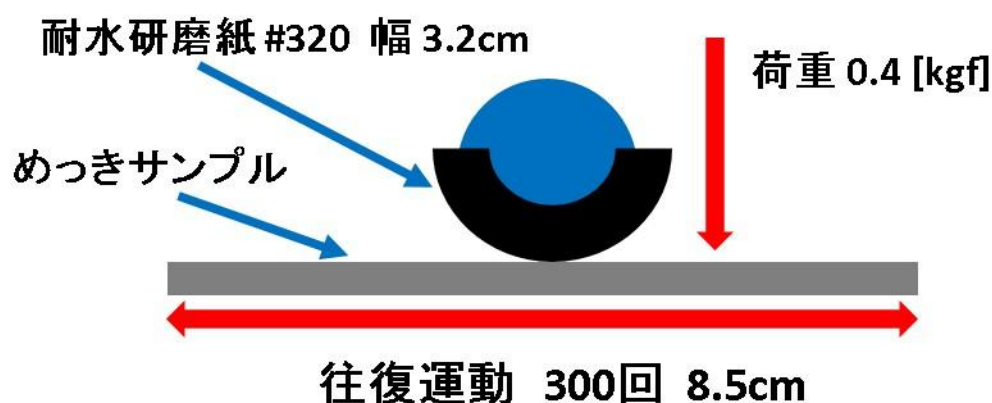
SiC・CNT を使用した条件にてカップスタック型 CNT、マルチウォール型 CNT を使用した条件どちらも Hv1200 以上の硬度を得ることができた。

本論一（４）－２ ④－２ 物性・摺動性評価

本事業で導入した摺動性試験機(トリニティーラボ社製 TL201Ts)を用いめっきサンプルの摺動性の評価を行った。使用しためっきサンプルは鉄板(山本鍍金試験機社製 ハルセル鉄板)にめっきを行ったものを使用した。

図（４）－２－１より上から耐水研磨紙の#320を0.4kgfの加重をかけて試験を行い、試験前後のサンプル重量と試験中の動摩擦係数を測定し、摺動性の評価を行った。めっき条件としてはブランク、SiC単体、CNT単体、SiC・CNT複合条件とCNT濃度を変えた条件に加え製造現場にて使用している市販Ni-Pめっき液（奥野製薬株式会社製 トップニコロン）そして硬質クロムめっきとも比較を行った。また、今までカップスタック型CNTを使用しためっきの検討を行ってきたが、マルチウォール型CNTを使用した条件についても検討を行った。めっき膜厚は8.0[μm]、試験回数はn=3回にて試験を行い、3回の平均値を求め評価を行った。

●めっきサンプルの摺動試験



図（４）－２－１ 摺動試験イメージ

■結果

複数条件で比較したところ、重量減少量が少なく、動摩擦係数が小さいめっきであるのは、マルチウォール型CNTであった。よって、カップスタック型CNTよりもマルチウォール型CNTのほうが耐摩耗性に優れることがわかった。

また、めっき膜の機械的特性を確認するため、以下の試験機を使用した。

表（４）－２－１ 使用試験機

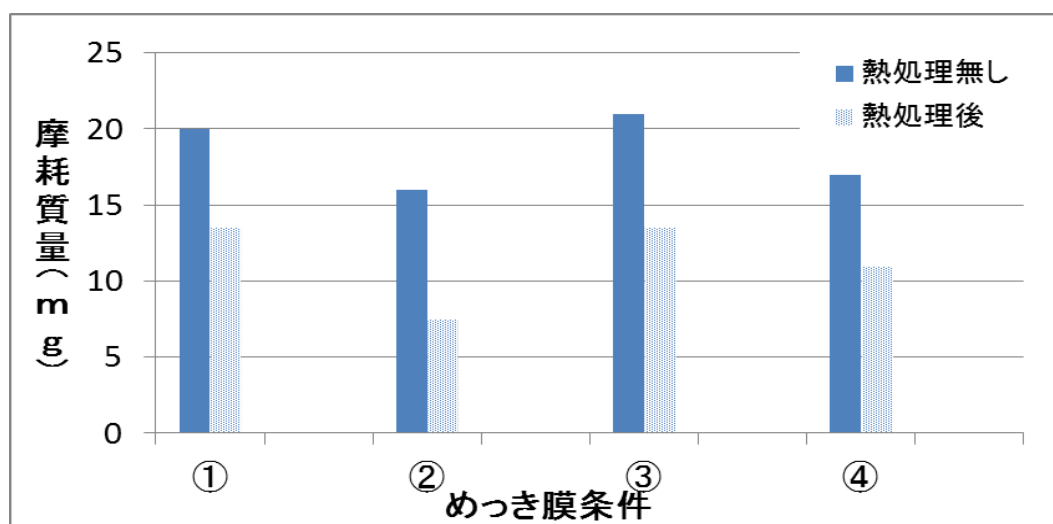
| 試験名 | 試験機名 | 製造元 |
|----------------|------------------|------------|
| テーバー型摩耗試験 | テーバー式アブレーションテスター | (株)安田精機製作所 |
| 往復型摺動摩耗試験 | 摺動摩耗試験機 NUS-ISO3 | スガ試験機(株) |
| 荷重変動型摩擦摩耗試験 | トライボギア HHS-200 | 新東科学(株) |
| ボールオンディスク摩耗試験機 | TRIBOMETER | CSEM |

●テーバー摩耗試験

試験は JIS H8503:1989 めっきの耐摩耗性試験方法 10.平板回転摩耗試験法（テーバー式摩耗試験法）に準じて行った。試験サンプルは 10 cm×10 cm×2 mmの鉄板を使用し、めっき膜厚は 3 μm とした。試験条件は試験後に素地が露出しない条件とし、各 2 枚ずつ行った。

表（４）－２－２ めっき膜条件

| ① | ② | ③ | ④ |
|------|--------|--------|------------|
| ブランク | SiC 単独 | CNT 単独 | SiC-CNT 複合 |



図（４）－２－２ テーバー摩耗試験：めっき膜条件と摩耗質量の関係（熱処理比較）

■結果

熱処理を行うことで摩耗量の減少が確認された。また、摩耗量は②<④<③=①となり、SiC が添加されている条件で摩耗量が減少していることが確認できた。

次に、テーバー摩耗試験を同一サンプルへ複数回行い摩耗量を確認した。めっき膜厚は $3\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ に変更し、試験回転数を 100~1000 回転まで行い、摩耗量を調査した。

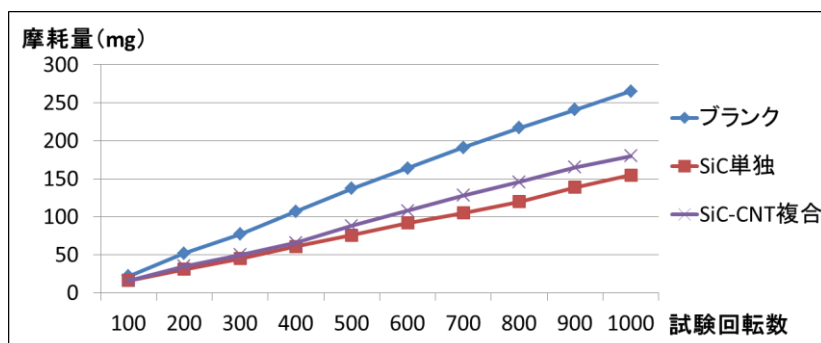


図 (4) - 2 - 3 テーバー摩耗試験結果

■ テーバー摩耗試験結果

テーバー摩耗試験を同一サンプルへ複数回行い、摩耗量の傾向を確認した結果、SiC が添加されている条件において、全体の摩耗量も増加幅も Blank と比べ少ない傾向が見られた。コンポジットめっきを行うことで、Blank よりも耐摩耗性が向上することを確認。

● 往復型摺動摩耗試験

試験は JIS H8503:1989 めっきの耐摩耗性試験方法第9部往復運動摩耗試験法に準じて行った。試験サンプルは $5\text{cm} \times 5\text{cm} \times 2\text{mm}$ の鉄板を使用し、めっき膜厚は $3\mu\text{m}$ とした。

表 (4) - 2 - 3 往復型摺動摩耗試験結果

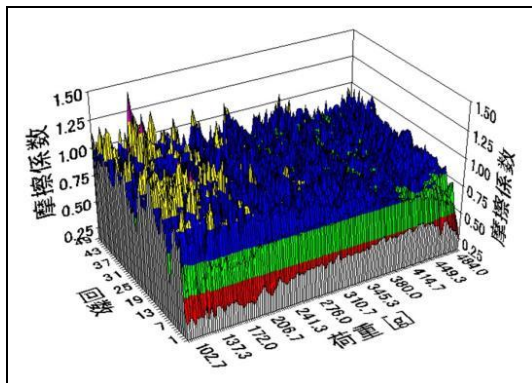
| めっき浴条件 | | 摩耗量 (mg) |
|--------------|---|----------|
| ① Blank | 1 | 5.4 |
| | 2 | 5.6 |
| ② SiC 単独 | 1 | 4.3 |
| | 2 | 4.6 |
| ③ CNT 単独 | 1 | 5.3 |
| | 2 | 5.1 |
| ④ SiC-CNT 複合 | 1 | 4.6 |
| | 2 | 5.0 |

■ 往復型摺動摩耗試験結果

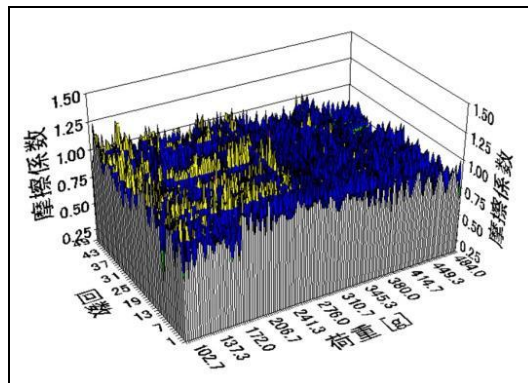
往復型摺動摩耗試験もテーバー摩耗試験と同様に、SiC が添加されている条件で摩耗量の減少が確認できたが、こちらは摩耗量の差が少なくなった。これは試験サンプルの大きさが小さいため、摩耗される面積が少なくなったためと考えられる。

● 荷重変動型摩擦摩耗試験

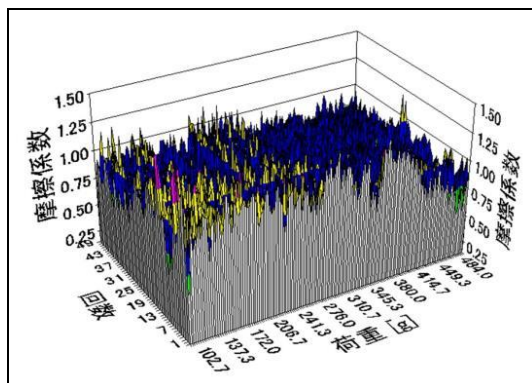
試験サンプルは 5 cm×5 cm のハルセル鉄板を使用し、めっき膜厚は 15 μm とした。



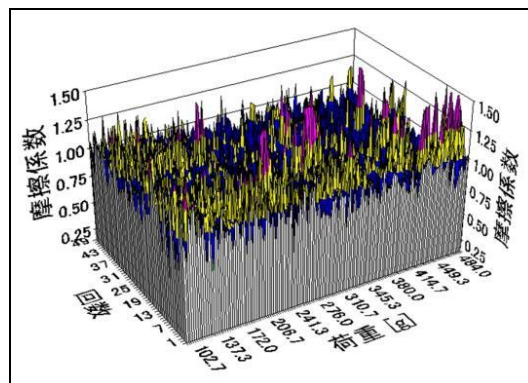
摩擦係数結果 ブランク



摩擦係数結果 SiC 単独



摩擦係数結果 CNT 単独



摩擦係数結果 SiC-CNT 複合

■ 荷重変動型摩擦摩耗試験結果

荷重変動型摩擦摩耗試験で摺動性を確認した結果、ブランクで最も摩擦係数が低く、SiC-CNT 複合で高い結果となった。

●ボールオンディスク摩耗試験

試験サンプルはΦ29 mm、厚さ 1 mmの鉄板を使用し、めっき膜厚は3 μ mとした。めっき浴条件、めっき浴組成、めっき条件はテーバー摩耗試験と同様に行った。実験は様々な条件を変更し、めっき膜条件毎に摩擦係数に変化が表れる条件を検討した。

表 (4) - 2 - 4 ボールオンディスク基本試験条件

| | |
|------------|-------------------|
| プローブ (相手材) | SUJ-2 ボール (Φ6 mm) |
| 荷重 | 2 N |
| 回転回数 | 144 回 |
| 回転速度 | 1 cm/ s |
| 摺動距離 | 9 m |

○相手材へのめっき

まずは相手材にめっきサンプルと同様のめっきを施し、摺動性が変化するか確認した。相手材には20 μ m、サンプルには3 μ mめっきを行い、試験を行った。結果を図 (4) - 2 - 4に示す。また、図の線グラフは全て縦軸が摩擦係数、横軸が摺動距離を示している。

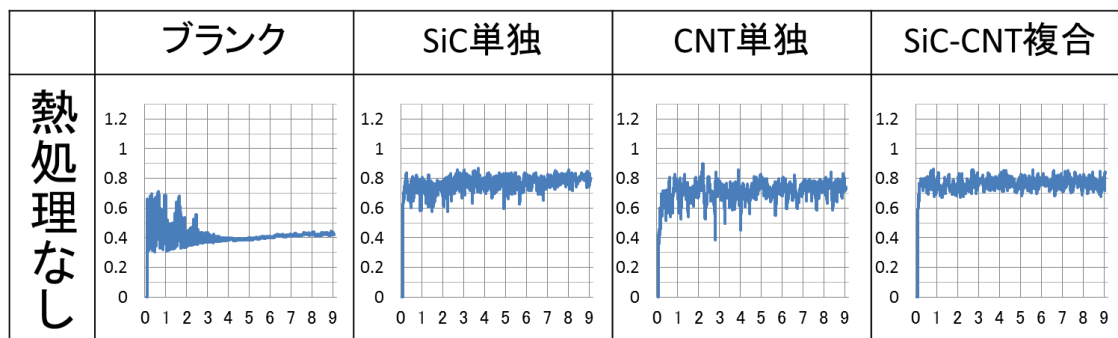


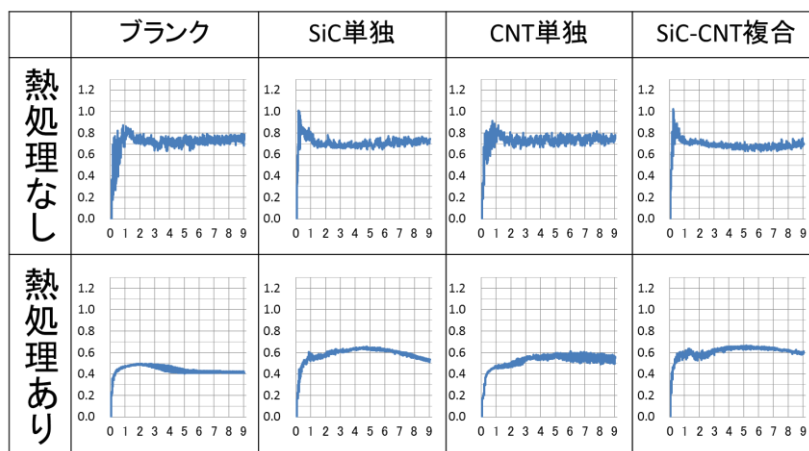
図 (4) - 2 - 4 相手材へめっきした場合の摺動性結果

□相手材へのめっき結果

相手材にめっきを施して試験を行った結果、ブランクの条件で最も摩擦係数が低い結果となった。相手材にコンポジットめっきを行うと表面の凹凸が多くなり、摩擦係数が高くなったと考えられる。

○相手材を変更

相手材をSUJ-2 から Al_2O_3 (アルミナ) に変更した場合、摺動性が変化するか確認した。

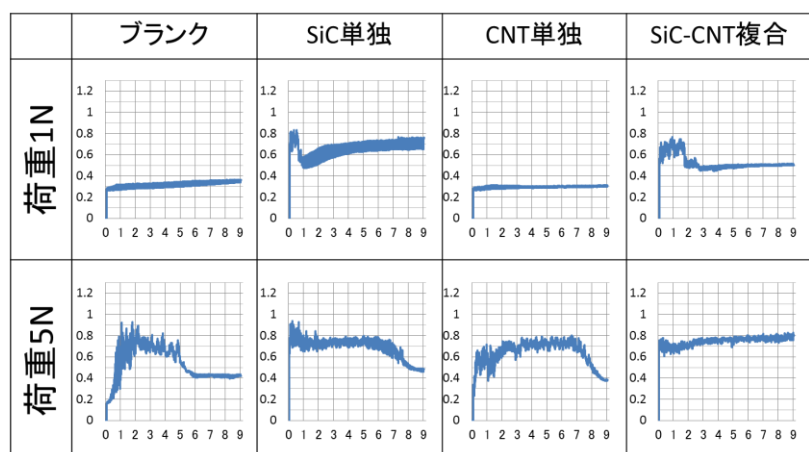


□相手材を変更した結果

相手材をアルミナに変更した結果、SUJ-2 と比較すると少し摩擦係数が減少した。しかしながら、めっき膜条件による変化はほとんど見られなかった。

○荷重を変更した場合

荷重を2N から 1N と 5N に変更した場合の摺動性を確認した。

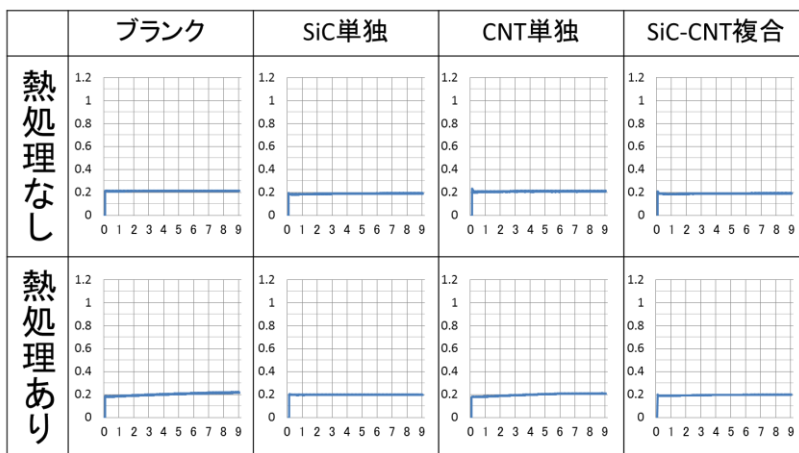


□荷重を変更した結果

荷重を 1N に変更した場合、ブランクと CNT 単独では摩擦係数が高い結果となったが、SiC 単独と SiC-CNT 複合では摩擦係数が高い結果となった。荷重を 5N にした場合、全ての条件で摩擦係数が高い結果となった。

○潤滑剤を使用

試験時に潤滑剤を使用することにより、摺動性がどのように変化するかを確認した。潤滑剤は合成潤滑油 PAO（ポリアルファオレフィン）であるアリビオフルード VG32（住鋁潤滑剤社製）を使用した。投入量はサンプルを覆う量である 1mL とした。

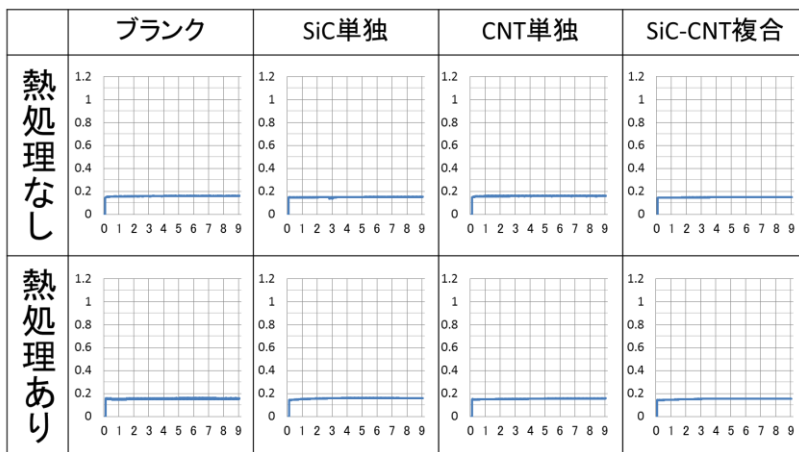


□潤滑剤を使用した結果

潤滑剤使用により、大幅に摩擦係数が減少したが条件による差は確認できなかった。

○潤滑剤を使用し相手材をアルミナに変更

潤滑剤を使用し、相手材をアルミナに変更した場合の摺動性を確認した。

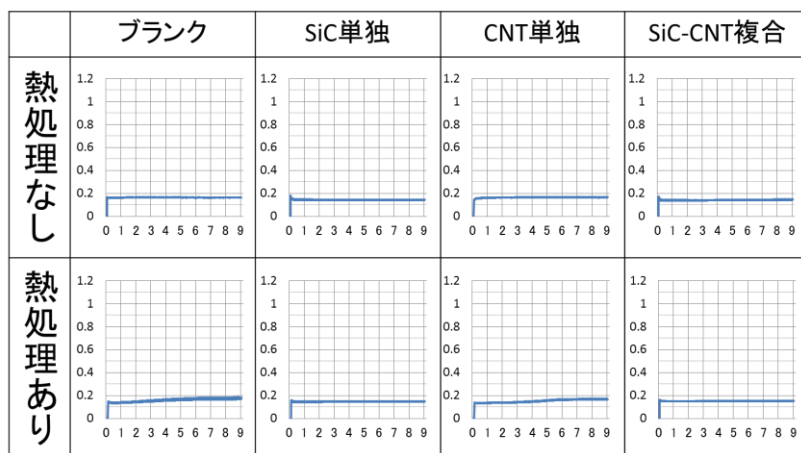


□潤滑剤を使用し相手材をアルミナに変更した結果

潤滑剤を使用し相手材をアルミナにすることで若干の摩擦係数低下が見られたが、めっき膜条件による差は確認されない結果となった。

○潤滑剤を使用し荷重を 5N に変更

潤滑剤を使用し荷重を 5N に変更した場合の摺動性を確認した。



□潤滑剤を使用し荷重を 5N に変更した結果

潤滑剤を使用し荷重を 5N に変更したが、めっき膜条件による差は確認されなかった。

■ボールオンディスク摺動性試験結果

ボールオンディスクによる摺動性試験を行ったところ、ほとんどの条件でめっき膜条件による摩擦係数の変化は見られなかった。このことから、ボールオンディスクによる試験では、コンポジットめっきの摺動性は通常は無電解 NiP めっきと同等になることが確認された。

様々な試験機を用いてめっき膜を評価したところ、全て同じ結果ではなく、評価方法により様々な結果となることが確認された。

●EPMA によるめっき膜の P 含有率測定

各種コンポジットめっき膜の P 含有率を測定するため、EPMA（島津製作所 EPMA1610）を用いて測定を行った。めっき膜厚を 3 μm、めっき条件をブランク・SiC 単独・CNT 単独・SiC-CNT 複合とした。また、P 含有率は測定項目を Ni と P のみにした時の P の wt% を含有率とし、400℃の熱処理の有無で比較し、それぞれ 2 か所測定した。

表（4）－2－5 熱処理前 P 含有率結果

| 熱処理なし | ブランク | SiC 単独 | CNT 単独 | SiC-CNT 複合 |
|-------|------|--------|--------|------------|
| ① | 8.2% | 10.6% | 13.1% | 8.4% |
| ② | 7.8% | 9.9% | 9.4% | 8.4% |
| 平均 | 8.0% | 10.25% | 11.25% | 8.4% |

表（4）－2－6 熱処理後 P 含有率結果

| 熱処理有り | ブランク | SiC 単独 | CNT 単独 | SiC-CNT 複合 |
|-------|------|--------|--------|------------|
| ① | 7.1% | 7.5% | 7.1% | 7.3% |
| ② | 7.7% | 7.6% | 7.1% | 7.3% |
| 平均 | 7.4% | 7.55% | 7.1% | 7.3% |

■P 含有率測定結果

熱処理無しの条件では、P 含有率の値に安定性が無く、CNT 単独で 11.25% と最も含有率が高い結果となったが、熱処理を行うと含有率が 7% 付近で安定していた。これは熱処理によって成分が拡散し、含有率の値が安定したと考えられる。

さらに、本研究開発事業における複合めっき試作品、関連素材、各種摩耗試験後のめっき試料について、その表面形状や複合対象物の共析状態など、めっきの微細構造を、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて評価した。主な試料は以下のとおりである。

観察・評価した試料

- ①無電解 Ni-SiC-CNT 複合めっき試作品
- ②ボールオンディスク法による摩耗試験後の摩耗痕
- ③顧客製品による耐久試験後のめっき表面
- ④ダイヤモンド粒子複合化無電解 Ni めっき

めっき槽を新設したこと及び摩耗試験が本格化したことにより、①では新環境における無電解 Ni-SiC-CNT 複合めっきの共析状態確認を行った。②と③では、得られた無電解 Ni-SiC-CNT 複合めっきの耐摩耗性試験後の摩耗痕を観察した。これにより、摩耗試験に加え、実際の製品における摩耗状態を評価した。④は発展的な内容である。今後、本事業によって得られる技術は、その共析物を変えることでめっきに様々な機能性を付与しうる。そこで、高硬度材料としての SiC をダイヤモンドに変えた複合めっきも試作し、この構造を評価したものである。

●評価方法

めっき試作品の構造は、走査型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ製, SU6600)を用いて観察した。また、適宜、電子顕微鏡に付属した元素分析装置(堀場製作所製, EMAX EX250 x-act)を併用することで、めっき内部における添加物の位置を確認し、分散状態の評価を行った。試料調製方法は次のとおりである。

●試料調製方法

(ア) 表面試料

試作めっき品の表面を観察する場合は、試料を適宜切断し、試料表面をエタノール及び純水で超音波洗浄し、乾燥したものを観察試料とした。

(イ) 断面試料

断面観察用試料は、試作めっき品を樹脂包埋した後に切削・研磨によって断面を出して作製した。その手順は次の通りである。まず、表面観察用試料とほぼ同位置から縦 5mm×横 5mm 程の小片を切り出し、これをゼラチンカプセル内に垂直に設置し、光硬化性メタクリル樹脂(テクノビット、2000LC)にて包埋した。樹脂が完全に硬化した後、断面試料作製装置(ライカマイクロシステムズ、EM TXP)を用いて観察部分の断面を切削・研磨した。研磨にはダイヤモンドフォイル(9 μ m、3 μ m、1 μ m、0.1 μ m)を用いた。研磨後の試料は、純

水を用いて超音波洗浄し、乾燥した後、イオンスパッタ装置（HITACHI、E-1030）により Pt-Pd コーティングを施して観察試料とした。

●評価結果

（ア）無電解 Ni-SiC-CNT 複合めっきの SEM 分析

（i）観察試料について

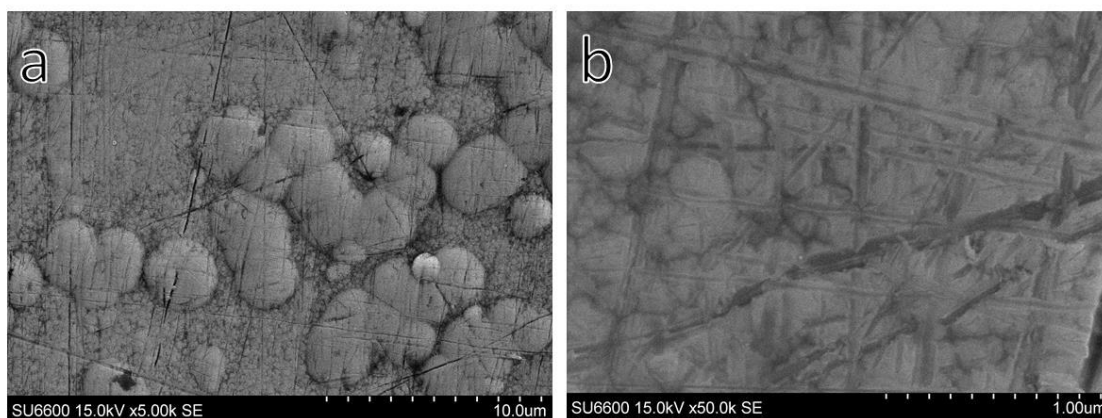
無電解 Ni めっきにおける、めっき液中 CNT 添加量と CNT 共析量の関係、めっき液への SiC-CNT 添加時における SiC と CNT 共析状態の確認を行うため、鋼板（30mm×50mm×0.3mm）へ次の条件でめっき処理し、その表面及び断面の電子顕微鏡観察を行った。

観察試料とめっき処理

- ・試料 A 無電解 Ni（ブランク・添加物なし）
- ・試料 B 無電解 Ni-SiC
- ・試料 C 無電解 Ni-CNT
- ・試料 D 無電解 Ni-SiC-CNT
- ・試料 E 無電解 Ni-CNT（CNT 濃度 試料 C の 10 倍）
- ・試料 F 無電解 Ni-SiC-CNT（CNT 濃度 試料 D の 10 倍）

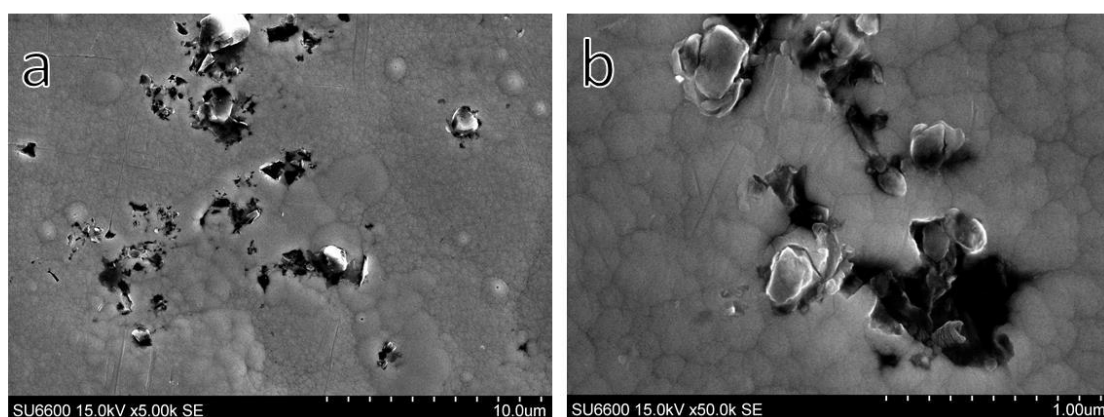
（ii）分析結果

図（4）－2－5 に試料 A の表面 SEM 像を示した。添加物のない通常の無電解 Ni めっき条件では、表面に析出物などは見られない。

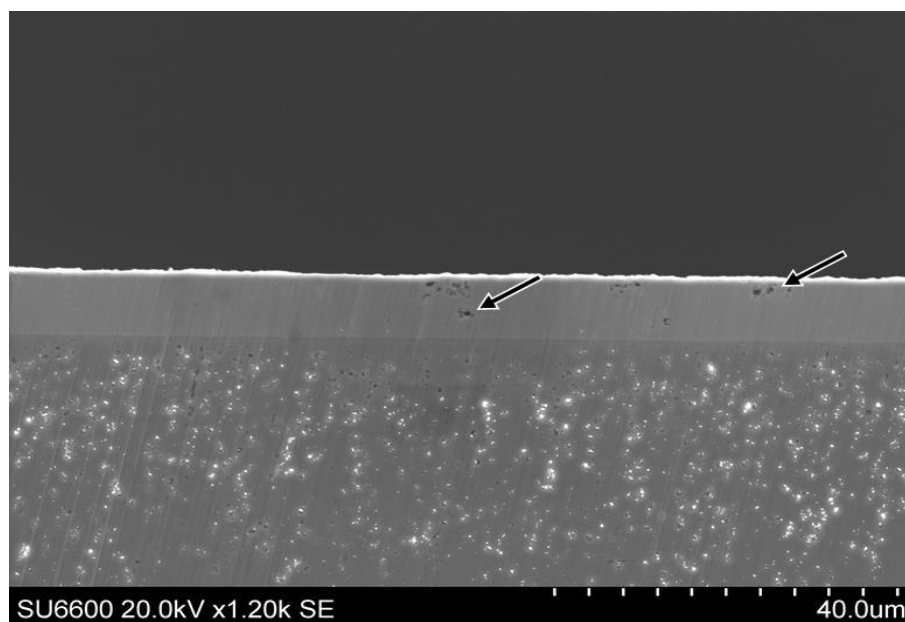


図（4）－2－5 試料 A 無電解 Ni めっき表面の SEM 像
（撮影倍率 a:5,000 倍、b : 50,000 倍）

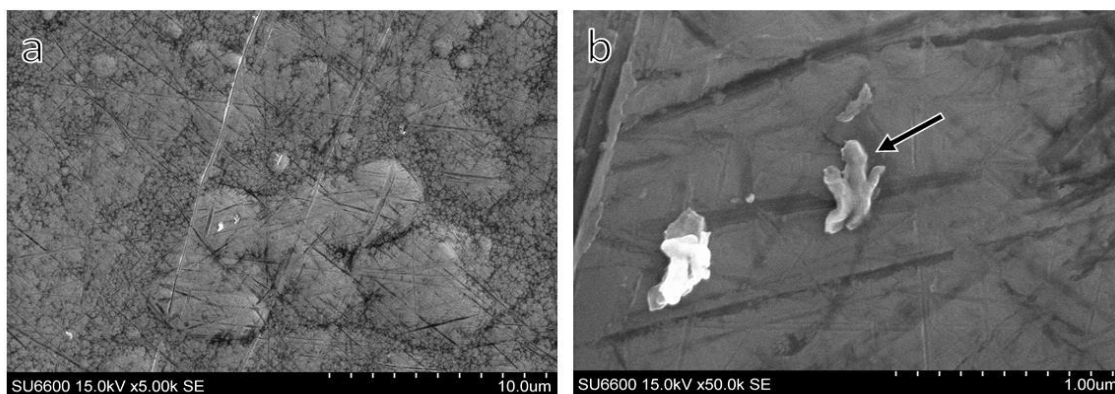
図(4) - 2 - 6には、試料Bの表面SEM像を示した。SiCを添加した条件では、全面にわたってSiC粒子が含まれていることがわかる。試料Bの断面SEM像(図(4) - 2 - 7)からは、SiC粒子がめっき内部にも位置していることから、図(4) - 2 - 6で見られたSiCの分布は、めっき内部にも広がっているといえる。



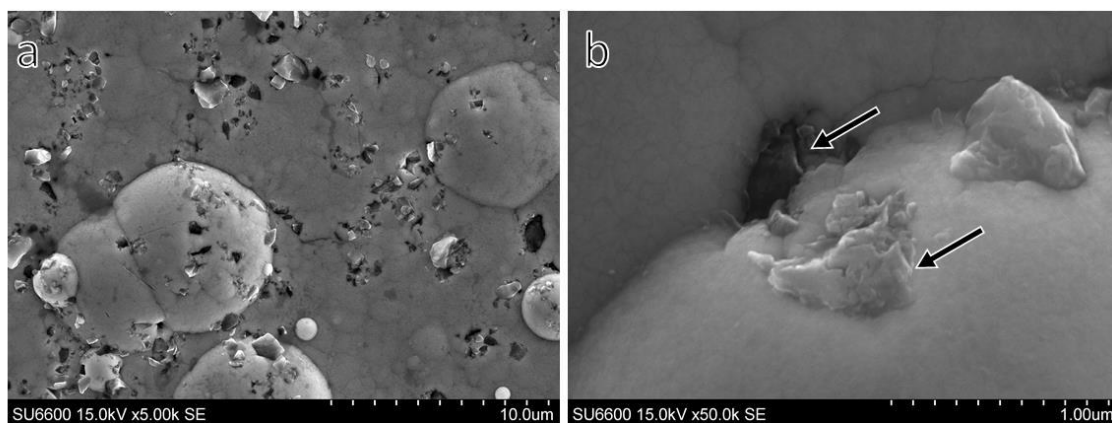
図(4) - 2 - 6 試料B 無電解Ni-SiCめっき表面のSEM像
(撮影倍率 a:5000倍、b:50,000倍)



図(4) - 2 - 7 試料B 無電解Ni-SiCめっき断面のSEM像
(矢印はSiC粒子・一部のみ)



図(4) - 2 - 8 試料 C 無電解 Ni-CNT めっき表面の SEM 像
(撮影倍率 a:5000 倍、b : 50,000 倍。矢印は CNT・一部のみ)

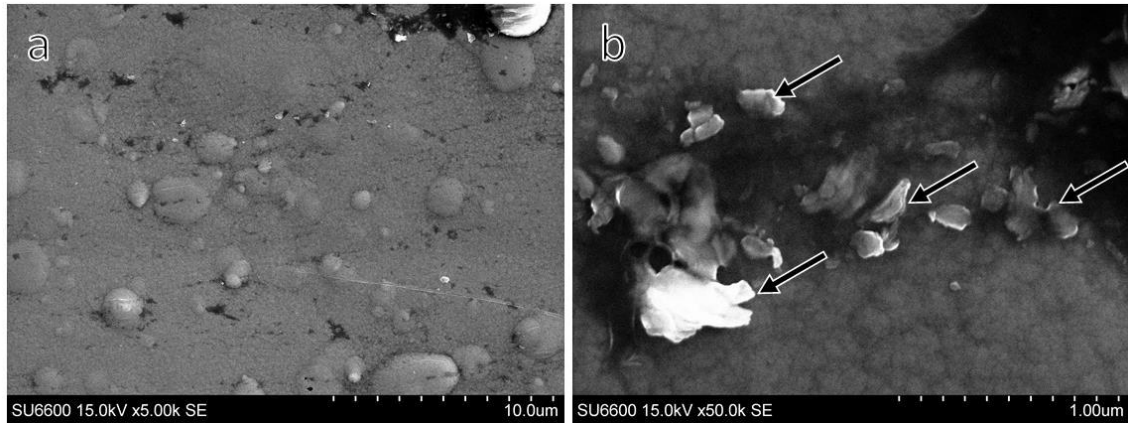


図(4) - 2 - 9 試料 D 無電解 Ni-SiC-CNT めっき表面の SEM 像
(撮影倍率 a:5000 倍、b : 50,000 倍。矢印は CNT・一部のみ)

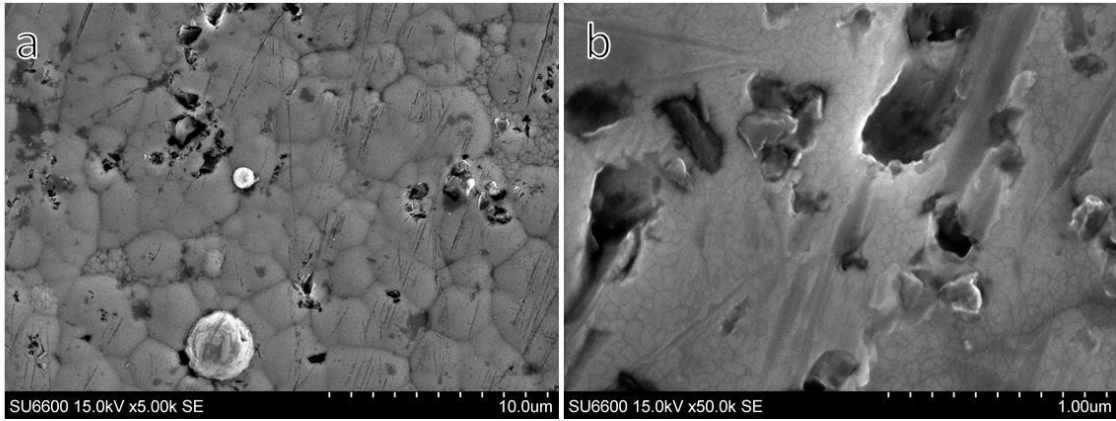
試料 C の表面を観察した結果、図(4) - 2 - 8 のように表面に CNT の存在が確認できた。このことから、本研究で用いためっき法により、無電解 Ni めっきへの CNT の共析に成功したといえる。CNT 共析量に関する試料 E との比較結果については後述する。

試料 D は、CNT と SiC を両方添加して作製した複合めっきであり、図(4) - 2 - 9 に示したように、めっき表面 SEM 像においても SiC 粒子と CNT の両方が確認された。この結果は、本研究におけるめっき液及びめっき条件において SiC と CNT の共析が可能であることを示している。

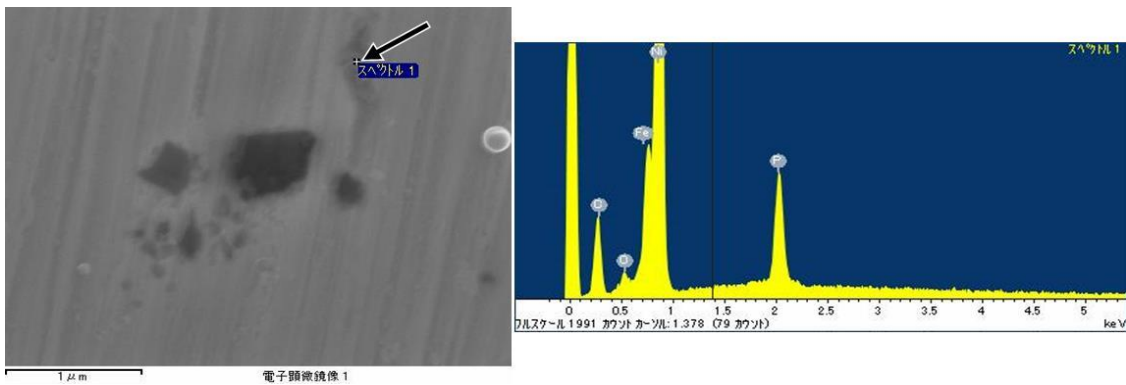
図(4) - 2 - 10 は、試料 E の表面 SEM 像である。試料 E は CNT のみを添加して作成した無電解 Ni めっきであり、めっき液中の CNT 濃度は試料 C における濃度の 10 倍である。SEM 観察では試料 C より多数の CNT が確認されたことから、CNT 共析量はめっき液中の CNT 添加濃度に依存しているものと考えられる。



図(4) - 2 - 1 0 試料 E 無電解 Ni-CNT めっき表面の SEM 像
 (撮影倍率 a:5000 倍、b : 50,000 倍。矢印は CNT・一部のみ)



図(4) - 2 - 1 1 試料 F 無電解 Ni-SiC-CNT めっき表面の SEM 像
 (撮影倍率 a:5000 倍、b : 50,000 倍)



図(4) - 2 - 1 2 試料 F 無電解 Ni-SiC-CNT めっき断面の EDX 分析結果
 (左:SEM 像・矢印は分析位置、右 : EDX スペクトル)

図(4)-2-11には、試料Fの表面SEM像を示した。試料Fでは、SiCと共にCNTが観察されたことから、この試料についても、SiCとCNTの共析に成功していると言える。また、CNT量も試料Dに比べて多数観察され、こちらについてもCNT量はめっき液中への添加量に依存して変化していることがわかる。さらに、試料Fの断面をエネルギー分散型エックス線分析装置で分析したところ、部分的に炭素(C)が多く含まれる領域を見いだした(図(4)-2-12左。矢印で示した周囲より色が濃い領域。)。これは、めっき中に共析したCNTによる二次粒子と考えられる。言い換えれば、CNTはめっき表面だけではなく、めっき内部にわたって分布しているといえる。また、CNTは一本ごとに完全に分散してはおらず、ある程度の大きさを持った凝集体として、めっき中に取り込まれていると考えられる。

以上の結果はいずれも、本年度より構築した環境において無電解Niめっき中へのSiC及びCNTの共析が可能であることを示す。また、これまでにSiC共析量はめっき液中へのSiC添加量に依存することが判明していたが、CNTにおいても同様であり、めっき液中への添加量によりある程度の共析量の制御が可能であることが示唆された。

(イ) 磨耗試験(ボールオンディスク法)後の磨耗痕SEM分析

(i) 試料について

次に、無電解Ni-SiC-CNT複合めっきの耐摩耗性を形態的側面から確認するため、磨耗試験後のめっき試料における磨耗痕の形態観察を行った。ここで磨耗試験としてはボールオンディスク法を用いた。めっき試料は、直径29mmの鋼板上に無電解Ni、無電解Ni-SiC、無電解Ni-CNT、無電解Ni-SiC-CNTの4種のめっきを施したものを用い、さらにそれぞれに熱処理の有無を加えた計8条件で作製しためっき試料を用意した。熱処理条件とボールオンディスク法による磨耗試験の条件等は下記のとおりである。

試験片形状

直径29mm、厚さ1mmの鉄製円盤にめっき処理した。摺動部分の直径は20mm。

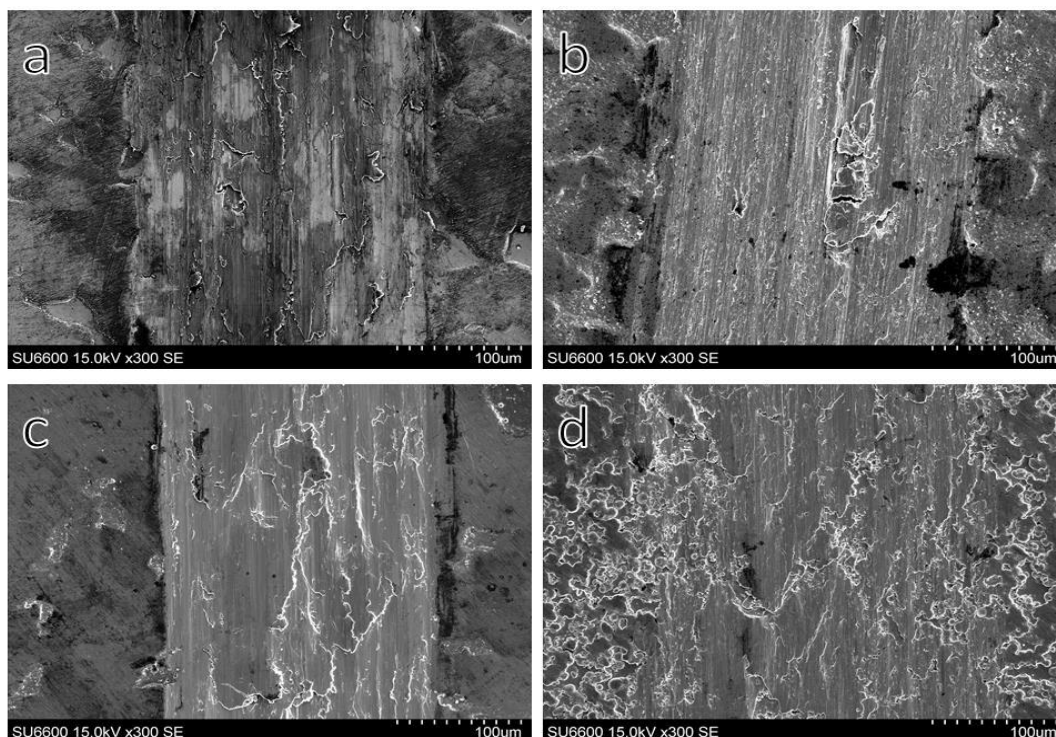
熱処理条件

室温から30分で400℃に昇温し、そのまま400℃に60分保持したのち室温まで自然冷却した。

ボールオンディスク法 試験条件

使用機器 TRIBOMETER(CSEM社製)

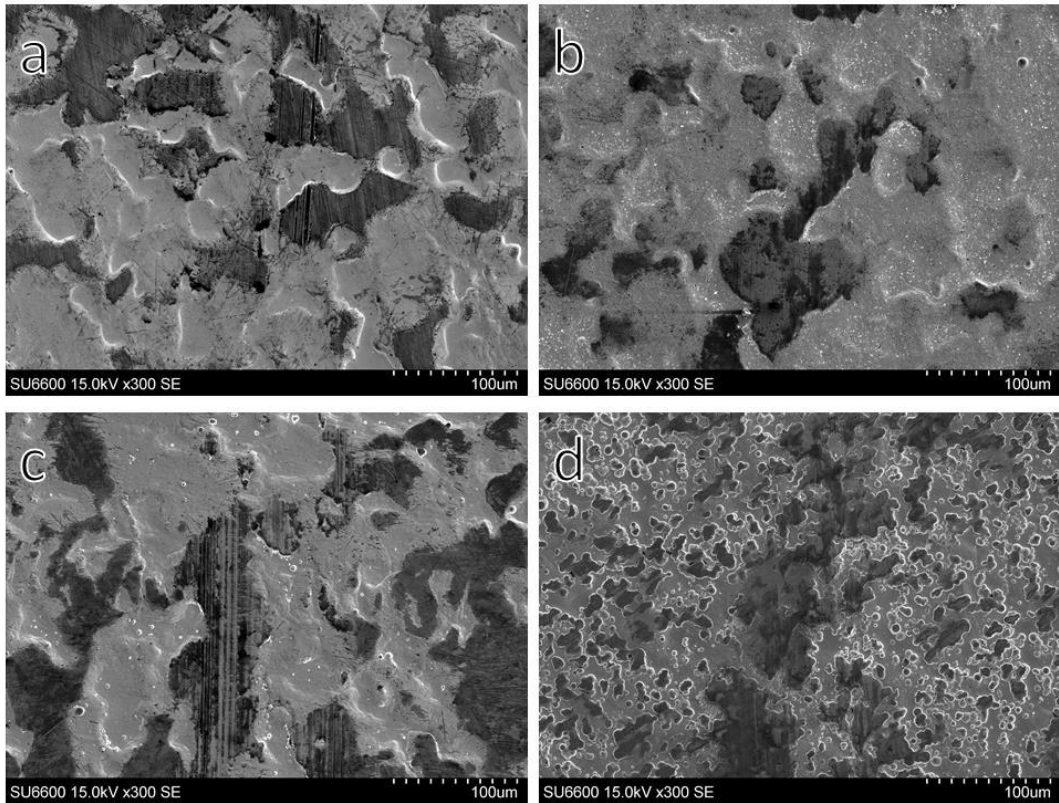
条件：SUJ-2 ボール(Φ6mm)、荷重：2N、回転回数：144回、摺動距離：9m、回転速度：1.0cm/s



図（４）－２－１３ 磨耗試験後のめっき(熱処理なし)表面磨耗痕 SEM 像
(a:無電解 Ni、b:無電解 Ni-SiC、c:無電解 Ni-CNT、d:無電解 Ni-SiC-CNT)

(ii) 分析結果

図（４）－２－１３に、熱処理前のめっき試料における、磨耗試験後の磨耗痕 SEM 観察像を示した。熱処理を施していないめっきにおいては、全ての試料で磨耗痕が明瞭に確認され、その幅も幅約 200 μ m と同程度であった。一方、熱処理後は、未処理のものと比較し、明瞭な磨耗痕は観察されなかった（図（４）－２－１４）。熱処理により、全試料ともに硬度が向上したためと考えられる。中でも、無電解 Ni-SiC めっき及び無電解 Ni-SiC-CNT めっきについては、他のめっきと比較しても磨耗痕が浅いことから、耐摩耗性が高いと考えられる。熱処理をしない条件では、Ni めっき側の柔らかさによって摩耗が激しいものの、熱処理によって Ni を硬化すると、これに支えられて SiC の高い硬度が発揮され、耐摩耗性が向上するものと考えられる。言い換えれば、熱処理無しでは母材の Ni そのものが柔らかすぎるため、SiC が高硬度であっても、母材 Ni の摩耗が優勢であるといえる。なお、CNT 添加条件では熱処理後においてもやや磨耗痕が明瞭になっている。CNT 自体は耐摩耗性の向上にはあまり寄与しないと考えられる。



図（４）－２－１４ 磨耗試験後のめっき(熱処理あり)表面磨耗痕 SEM 像
 (a:無電解 Ni、b:無電解 Ni-SiC、c:無電解 Ni-CNT、d:無電解 Ni-SiC-CNT)

(ウ) 顧客製品（モータースリーブ）による耐久試験後のめっき表面 SEM 分析

(i) 試料について

顧客製品のひとつとして想定しているのがモータースリーブである。本事業においては、これまでに実験室レベルで得られた複合めっきの有効性を確認すべく、実際のモータースリーブに各種めっき処理を施し耐久試験を行った。その後、摩耗状態を確認すべく摺動面の SEM 観察を行った。用いたモータースリーブやめっき処理条件などは次のとおりである。

使用したモータースリーブ

C社製モータースリーブ（真鍮製）

耐久試験条件

相手材 SUS420

めっき処理品を実装置へ組み込み、100万サイクル動作させた。

施しためっき処理（４種類）

- ・無電解 Ni (ブランク)
- ・無電解 Ni-SiC
- ・無電解 Ni-CNT
- ・無電解 Ni-SiC-CNT

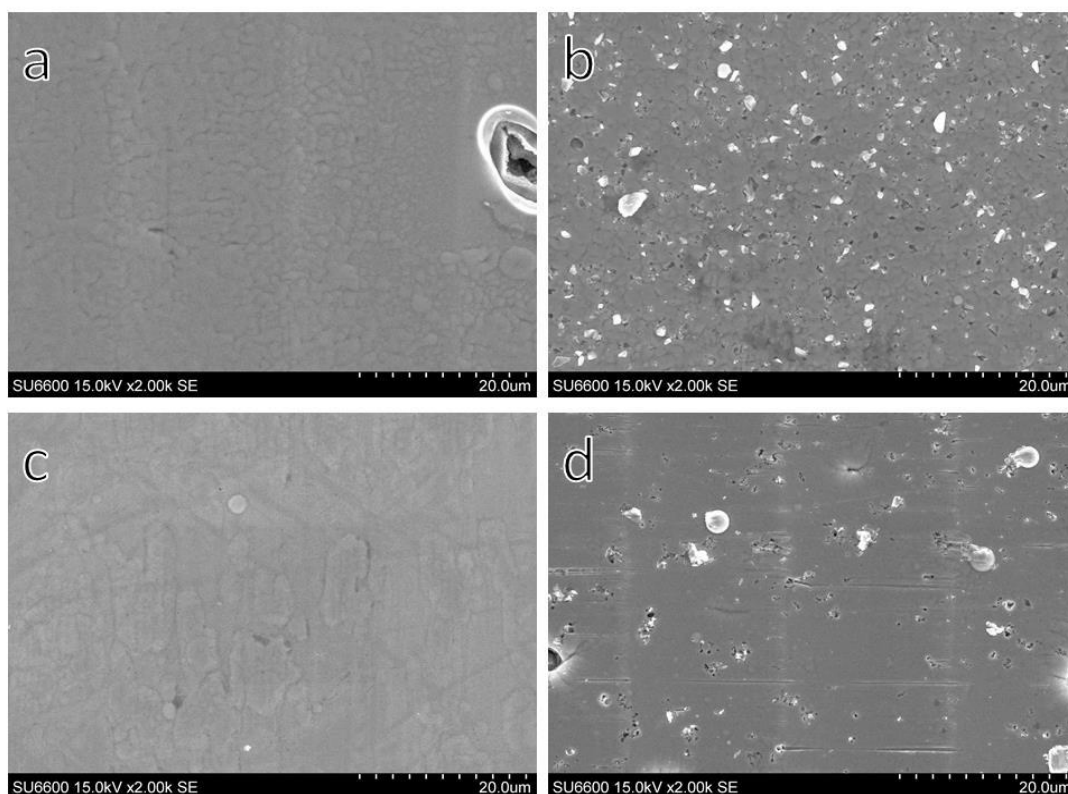


図 (4) - 2 - 1 5 耐久試験後のめっき表面 SEM 像
(a:無電解 Ni、b:無電解 Ni-SiC、c:無電解 Ni-CNT、d:無電解 Ni-SiC-CNT)

(ii) 分析結果

図 (4) - 2 - 1 5 は、4 種類のめっきを施したモータースリーブの摺動部を SEM 観察した結果である。比較とした無電解 Ni めっき (図 (4) - 2 - 1 5 a) では、傷や摩耗痕はほとんど観察されなかった。同様に、他の試料についても大きな傷や摩耗痕は観察されなかった。以上の結果から、本事業で得られた無電解 Ni-SiC-CNT 複合めっきは、モータースリーブに用いる十分な耐久性を有するといえる。なお、無電解 Ni-SiC、無電解 Ni-CNT についても同様に摩耗の跡は見られず、これらも十分な耐久性を有していた。この試験では差が出ないほど、いずれのめっきも高耐久性であると考えられるが、ボールオンディスク法による摩耗痕の状態 (前述) も併せて考えると、無電解 Ni-SiC-CNT めっき、または無電解 Ni-SiC めっきが特に耐久性と耐摩耗性が良好であるといえる。

(エ) ダイヤモンド粒子を複合化した無電解 Ni めっきの SEM 分析

(i) 試料について

ここまでは無電解 Ni めっきに対し、高硬度材料である SiC の複合化を試み、耐摩耗性など良好な結果が得られてきた。次に、これまでに得られためっき液、複合めっき技術の発展形として、ダイヤモンド粒子の複合化の可否を検証した。ダイヤモンドは SiC 以上に高硬度であるのみならず、特徴的な電気的特性、熱伝導特性を持つ。よって、SiC 複合めっきとは異なる広範な応用が考えられる。ここでは、これまでに用いためっき液に、ダイヤモンド粒子を分散させ、鉄板に無電解 Ni めっきを行った。得られためっきのダイヤモンド複合化状態を SEM 分析により評価した。(図 (4) - 2 - 1 6)

(ii) 分析結果

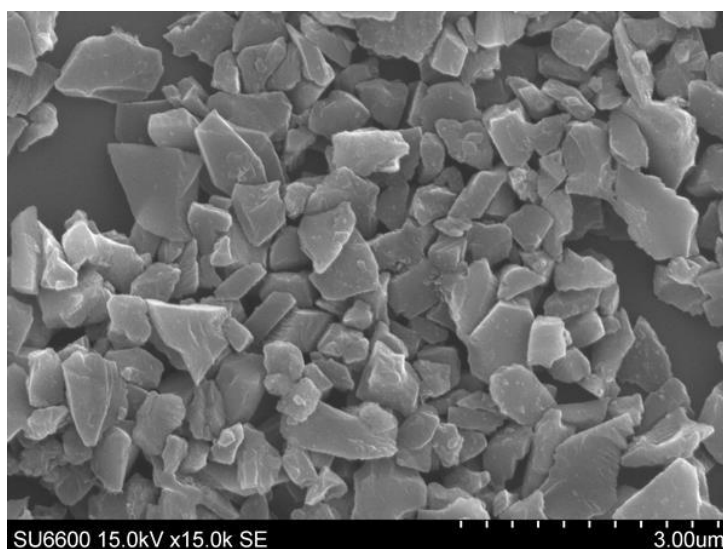
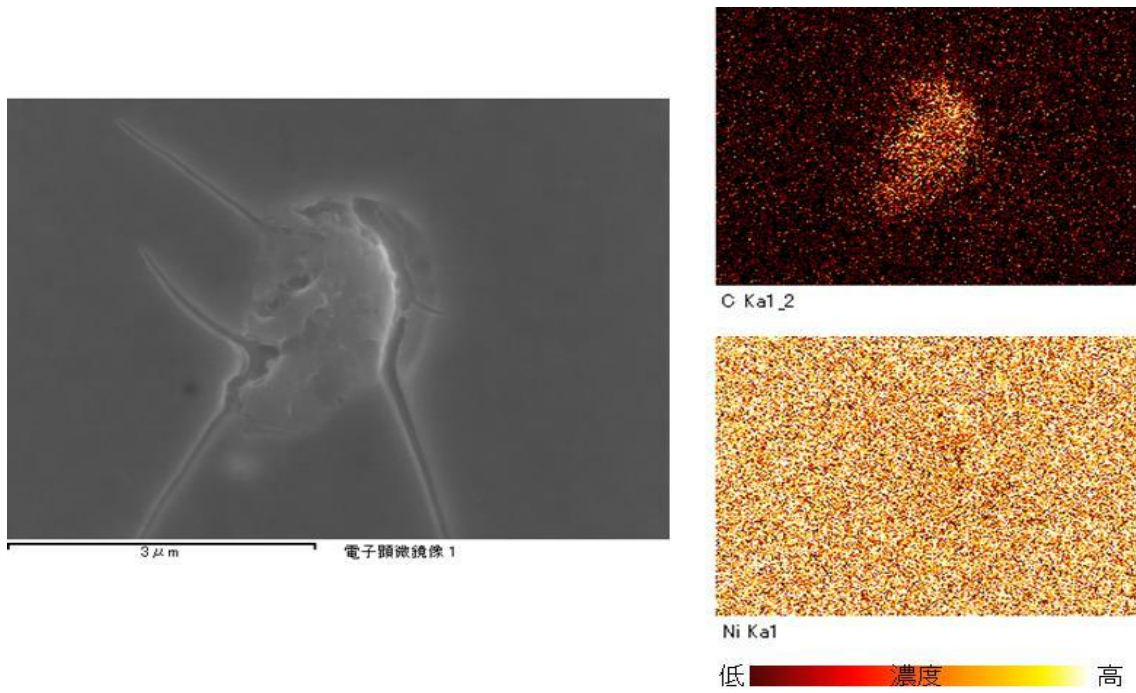
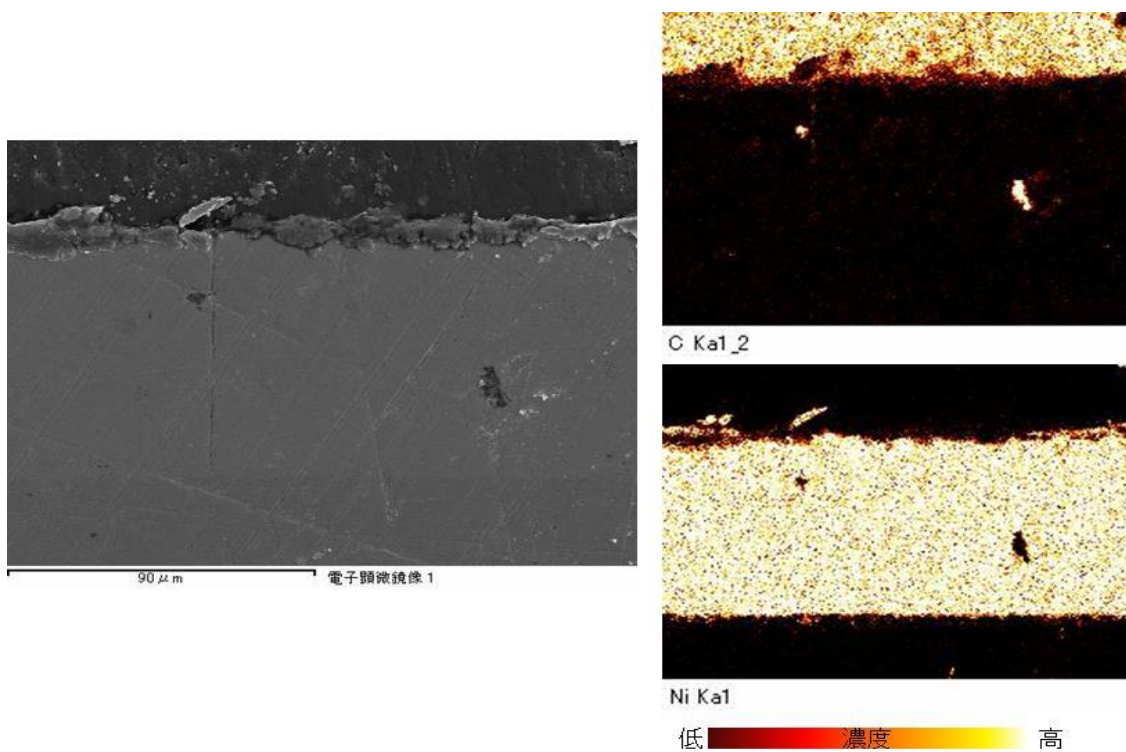


図 (4) - 2 - 1 6 本研究開発で用いたダイヤモンド粒子の SEM 像

図 (4) - 2 - 1 7 は、ダイヤモンド粒子を複合化した無電解 Ni めっきの表面 SEM 像と EDX による元素マッピング分析結果である。表面形状の視点からは、ダイヤモンド粒子が複合化された様子は明瞭ではないが、元素マッピングによれば局所的に C (炭素) を主成分とする粒子が埋没していることが見て取れる。系内には C を主成分とする粒子はダイヤモンドしか加えていないため、マッピングにより判明した粒子はダイヤモンドと考えられる。また、その大きさからダイヤモンド粒子は凝集した状態でめっき中に含まれていると考えられる。これは、めっき液中のダイヤモンド粒子の凝集状態を反映している可能性がある。



図（４）－２－１７ ダイヤモンド粒子複合化無電解 Ni めっきの表面 SEM 像(左)と
元素マッピング結果(右上:C、右下:Ni)



図（４）－２－１８ ダイヤモンド粒子複合化無電解 Ni めっきの断面 SEM 像(左)と
元素マッピング結果(右上:C、右下:Ni)

図（４）－２－１８は同じくダイヤモンド粒子を複合化した無電解 Ni めっきの断面 SEM 像とその元素マッピング結果である。めっき内部に C を主成分とする粒子が埋まっていることがわかる。これによりダイヤモンド粒子が埋まっていることが確認できた。

本試料は、今後の展開を見据え、試験的に作製したダイヤモンド粒子複合化 Ni めっきであるが、これらの結果から、基本的に現状のめっき液とめっき条件を用いることで、ダイヤモンド粒子も複合化可能であることが示された。

●まとめ

めっき環境やめっき液の開発が進み、実験室レベルのめっき試作品・摩耗試験片の SEM 分析から、実際の顧客製品における耐久試験後のめっき状態の SEM 分析を行った。主に形態的視点からの評価となるが、その評価結果は良好であり、無電解 Ni-SiC めっき、無電解 Ni-SiC-CNT めっきは耐摩耗性、耐久性に優れていることが確認された。特に、摩耗試験後や、顧客製品における耐久試験後において摩耗痕が殆ど見られないのは特筆すべき性能といえるであろう。今後の製品化に対し、大いに期待が高まる結果である。

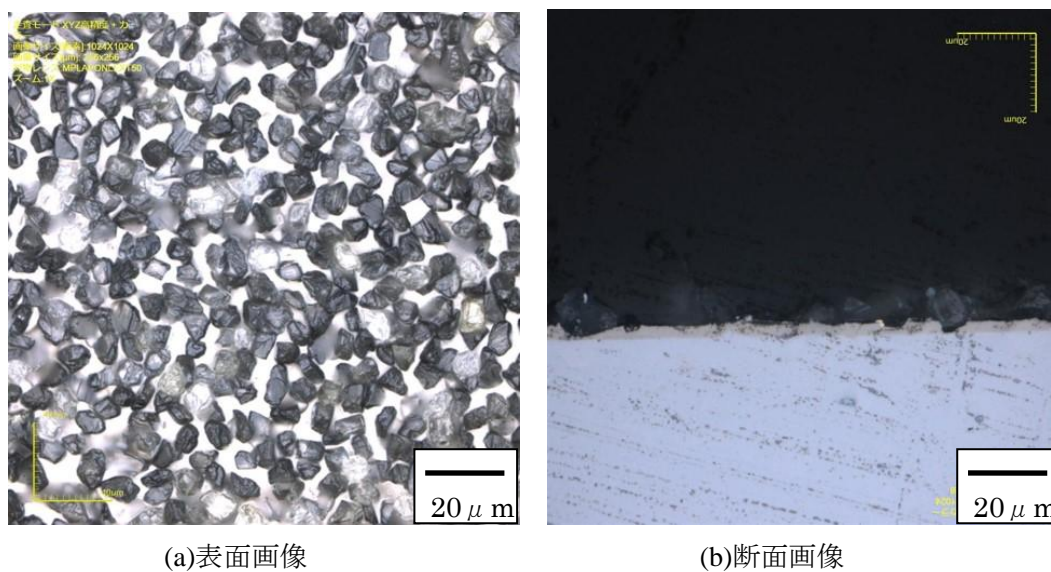
さらに、本年度は、発展的な内容としてダイヤモンド粒子の複合化について検証し、本事業によって得られた知見を活用することで異種材料の複合化へ発展させることができることを示した。本研究開発におけるめっき液とめっき条件の汎用性が窺えると同時に、本事業によって得られた複合めっき技術の、今後の継続的な発展が期待できる。

本論一（５）複合めっきにおける次の展開

本事業にて検討を行った SiC-CNT 複合めっき技術の応用として、以下のめっきの検討を行った。

●ダイヤモンド複合めっきの検討

SiC-CNT 複合めっきの次の展開として、ダイヤモンドを使用しためっきの検討を行った。鉄板(山本鍍金試験機社製 ハルセル鉄板)を使用し、めっき時間 60 分めっきを行った。



図（５）－１－１ ダイヤモンドめっき画像

■結果

図（５）－１－１によりダイヤモンド粒子がめっき皮膜内に共析している事を確認することができた。

最終章 総括

●結論

研究開発初年度に設定した下記5つの目標を100%達成することができた。

(1) 機能性摺動部品の耐久性を従来よりも2倍向上

通常は無電解ニッケルめっきに比べ、SiC-CNT複合めっきを行ったサンプルでは膜厚の減少量が約半分であることを確認することができた。

(2) 液寿命を建浴後8時間から120時間以上へ長寿命化

SiC-CNTの回収方法を検討した結果、凝集剤を用いることでSiCが回収可能であることを確認した。その結果、めっき後のSiCを回収することによる、SiCろ過後のめっき液を再利用で長寿命化を実現した。

(3) 量産コストを20%削減

凝集剤を用いることでSiCが回収可能であることを確認した。また、めっき後のSiCを回収しSiCろ過後のめっき液を再利用することでめっき液コストの削減が可能であると確認できた。

(4) 環境配慮

鉛の代替となる安定剤を決定することができた。また、前述(2)のとおり、めっき液の再利用も実現した。

(5) 膜厚精度(均一性)の向上

温度80℃、めっき時間25分、攪拌方法エアータン4本(1本あたり0.1L/min)の条件において、安定的に $3\mu\text{m}\pm 0.3\mu\text{m}$ の均一な膜厚を確認できた。

また、本事業にて開発した成果を基に、特許出願を4件行った。

●事業化展開

本事業終了後も、顧客への試作品の提出を行い次年度以降の早期事業化を目指す。

事業化体制としては、弊社にて新事業部を立ち上げ、既存・引き合いのある顧客はもちろんこと、新規事業として、モールド・プレス・鍛造金型メーカーへ金型の販売及びめっき処理を受注し、その他、摺動部品メーカー、自動車部品メーカーへも販売を行い、販路の拡大及び新規顧客を獲得して行く。

さらには、本事業にて開発した、めっき液にて特許を取得し、めっき薬品メーカーへライセンスを行なっていく。

新規事業部の売上としては、事業終了5年後に摺動部品へのめっきで約3億円、カートリッジ部品の生産で約6億円、精密検査治具・金型へのめっきで約1億円、モールド・プレス・鍛造金型の販売で約2億円、知財のライセンスで約3千万円、トータル12億円を目指す。事業終了5年後までに新規雇用30名を目指す。

●謝辞

最後に本研究開発において、アドバイザーとして多大なるご助言を頂きました、地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター 理事 原田晃様、八戸工業大学 学長補佐 関秀廣様、青森オリンパス株式会社 企画 G GL 石井洋悦様、キヤノンプレシジョン株式会社 事業戦略企画部 部長 唐牛勇仁様、株式会社日本マイクロニクス青森工場 ロジック統括部 青森 PB 部 統括主任技師 大里衛知様、株式会社日本マイクロニクス青森工場 メモリー統括部 MEMS 技術課 課長 平川秀樹様、青森県商工労働部新産業創造課 主幹 中館洋一様、弘前市商工振興部商工政策課 総括主査 齊藤弘行様、一般社団法人青森県発明協会 知財流通支援プロデューサー 花松憲光様、事業管理機関である公益財団法人21あおり産業総合支援センター様に謹んで御礼と感謝致します。

総括研究代表者 株式会社コア 椎名 啓祐