

平成 22 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「PTFE／ナノダイヤモンドを分散させた複合めっき技術の開発」

## 研究開発成果等報告書

平成 23 年 3 月

委託者 近畿経済産業局

委託先 財団法人 ふくい産業支援センター

# 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	研究開発の背景・研究目的	
1.1.2	高度化目標及び技術的目標	
1.2	研究概要	
1.3	研究体制	
1.3.1	研究組織及び管理体制	
1.4	成果概要	
1.5	当該プロジェクト連絡窓口	

## 第2章 PTFE／ナノダイヤモンド混合複合めっき液の開発

2.1	ナノダイヤモンドの分散手法の開発	10
2.1.1	緒言	
2.1.2	実験	
2.1.3	結果	
2.2	PTFE／ナノダイヤモンド混合複合めっき液の開発	12
2.2.1	緒言	
2.2.2	実験	
2.2.3	結果	

## 第3章 複合めっき技術の開発と摺動特性評価

3.1	ND／PTFE 複合めっき技術の開発	14
3.1.1	緒言	
3.1.2	実験	
3.1.3	結果①(ND 複合めっき試験)	
3.1.4	結果②(PTFE／ND 複合めっき試験)	
3.2	めっき皮膜の摺動特性評価	17
3.2.1	緒言	

3.2.2 実験

第4章 全体総括..... 21

# 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 研究開発の背景・研究目的

近年、エンジンの低燃費化が進む中で、エンジンの機械的損失の低減が重要な課題となっている。エンジンの摩擦損失の主な要因はクランク軸摺動部、ピストン、ピストンリング等があり、これらによる摩擦損失は、エンジン全体の摩擦損失の 40～50 % を占めており、その摩擦低減は省エネルギーの観点から極めて重要である。特にピストンとピストンリングによる摩擦は焼付の発生や摩耗現象とも密接に関連するために、その現象を究明することによる摩擦低減は重要な課題である。そのため、これらの摩擦を抑制するためには、潤滑油に適正な摩擦調整剤を添加することやピストンリング摺動面の表面改質をすることなどが必要である。

現在のピストンリングでは、その摩擦低減策として摺動部表面自身に自己潤滑性を持たせるために、従来硬質クロムめっきや窒化クロム (CrN) が用いられている。硬質クロムめっきは、高硬度、低摩擦係数、高熱伝導性等優れた特性を有しているが、製造工程にて六価クロムを使用するため環境汚染の問題がある。その代替技術として開発されている技術には、Ni-P、Ni-B、Ni-W-P 等の合金めっきがあるが、これらの技術では硬質クロムめっきに匹敵する耐摩耗性を実現できない。また、CrN 等の PVD 膜 (乾式めっき) については、高硬度・低摩擦などの優れた特性を有しているが、厚膜化できないために耐久性に欠け、初期なじみ不良によるカジリ等の異常摩耗が生じ、さらに製造コストが高いなどの問題がある。そのため、製造コストを低くできる湿式めっきとして、Ni-P-SiC、Ni-Co-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 等の複合めっきがある。しかし、これらの皮膜は、耐摩耗性に優れているが、相手材に対しての攻撃性が高いため、満足な性能を得ていない。

また、シリンダ内において潤滑油が十分に供給されていない場合、シリンダとの初期なじみが十分でないため、カジリや傷等の異常摩耗を生じる問題がある。現在、この異常摩耗を防止するために硬質クロム或いは CrN 上に DLC (ダイヤモンド・ライク・カーボン) 層をコーティングしているが、耐久性が低く、初期なじみの問題はまた十分な解決には至っていない。本申請は、これらの問題解決のため、耐摩耗性 (長寿命化) と低摩擦性を有する新規性・革新性のある表面処理技術を提案し、研究開発しようとするものである。

### 1.1.2 高度化目標及び技術的目標

1.1.1 で示した目的から高度化すべき目標は「めっきに係る技術」における「自動車に関する事項」で次の通りである。

#### (1) 高度化目標「耐摩耗性、耐焼付性、潤滑性、耐食性及び防錆性の付与及び向上」

自動車エンジン、軸受や歯車をはじめ機械・機器などの摺動部表面自身に自己潤滑性を持たせるような材料表面改質の開発が盛んに行われている。中でも摺動部品における摩耗・焼付防止技術として、めっき皮膜中に PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) 粒子を分散共析させた複合めっきが挙げられる。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に比べて優れ、特に潤滑性については

摩擦係数が 0.1~0.2 と小さく、皮膜としての摩擦係数を小さくすることが出来るが、耐摩耗性が低いため、ピストン及びエンジンの長寿命化には問題が残る。

また、現在 PTFE のような高分子固体潤滑剤の他に、皮膜に耐摩耗性を付与することができるものに、グラファイト、フラーレン(C<sub>60</sub>)、カーボンナノチューブ(CNT)、ナノダイヤモンド(ND)などの炭素系材料が考えられている。特に、ND は、硬度、熱伝導性、潤滑性に優れているため、めっき皮膜中に共析させることにより、これらの優れた特性をめっき皮膜に付与することが出来る。そこで、PTFE と ND を皮膜中に均一に分散させた複合めっきをピストンリングに施すことにより、六価クロムの使用を低減することができ、またこれらの相乗効果により初期の異常摩耗の抑制と耐摩耗性、低摩擦性を有する高度化を目指す。

## 1.2 研究概要

ND をめっき皮膜中に共析させ、耐摩耗性向上を目的とした場合、ミクロン~メッシュサイズの粒径では、粒子が大きすぎるため、相手材に対する攻撃性が高く、摺動部品には適さない。そのため、5~20 nm の ND を用い PTFE と混合複合することにより、耐摩耗性を向上させ、且つ相手材に対する攻撃性が低い ND 複合めっき技術を開発し、ピストンリングの摩耗対策技術の確立に向けて、以下の研究により解決を図る。

### ①PTFE/ND 混合複合めっき液の開発

ND 表面にグラフト重合法を用いて表面修飾を行うことにより、ND をめっき液中にて分散化させる。このとき 0.5~1g/L の濃度で、且つ平均粒子径をナノオーダー(5~50nm)で1ヶ月以上安定に分散させることを目標とし、次年度の量産試験に向けた開発を目指す。また、PTFE/ND 混合複合めっき液を開発するために、めっき液中にて両者が安定に存在するようなグラフト鎖の設計の検討も行い、混合状態で安定した分散を目指す。

### ②複合めっき技術の開発と摺動特性評価

①で得られためっき液を用いて、めっき皮膜中に ND を安定に共析させるための条件について試験を行う。また、これにより得られためっき皮膜の摺動試験を実施し、摺動特性と再現性を評価する。ここで比較材料には硬質 Cr めっきを用い、より優れた摺動特性(硬度、摩擦係数、耐摩耗性等)を付与するための最適な条件(含有率、粒径、皮膜形状等)を検討し、摺動に関する必要情報を分析・調査する。

## (1)実施内容

### ①PTFE/ND 混合複合めっき液の開発

#### ①-1 ND の分散手法の開発(国立大学法人新潟大学、アイテック株式会社)

ND の凝集体を解砕すると同時に、ND の表面にグラフト反応によりポリマーを直接重合反応させる。グラフト鎖にはアニオンまたはカチオン性ポリマーを用い、必要があれば界面活性剤等を添加することにより、めっき液中におけるイオン強度の影響による凝集を抑制する方法を確立する。分散に必要なグラフト率を検討するため、グラフト率を~20%にて検討を行い、ND 濃度を 0.5~1g/L、

平均粒子径 5~50nm で分散させる。

#### ①-2 PTFE/ND 混合複合めっき液の開発(アイテック株式会社、国立大学法人新潟大学)

酸性溶液であるめっき液中においても、ND を安定に分散させるために、カチオン性官能基の導入を検討する。そのために、ホスホニウムポリマーやアンモニウムポリマー等の各種カチオン性ポリマーを用いた、ND 表面へのグラフト反応について検討する。初年度に引き続き PTFE 分散液と混合したときの ND の分散状態に及ぼす影響を調査することにより、ND 表面へグラフトするグラフト鎖の化学構造の設計に関する方向性の検討を行う。

### ②複合めっき技術の開発と摺動特性評価

#### ②-1 複合めっき技術の開発(アイテック株式会社)

ND 複合めっき液を用いて、ND を皮膜中に均一にナノオーダーで分散共析させる条件(ND 添加量、温度、超音波出力、液組成、金属マトリックス、熱処理温度等)と管理方法をアイテック(株)にて検討し、安定性、再現性を考慮しためっき技術を確立させ、同時に厚膜化(~20 $\mu$ m)の検討も実施する。また、めっき液製造技術の確立と量産に向けた試験を実施する。

#### ②-2 めっき皮膜の摺動試験(アイテック株式会社、国立大学法人福井大学)

②-1にて得られた ND 複合めっき皮膜の摺動特性を評価するために、福井大学岩井研究室及びアイテック(株)と共同で、往復動摩耗試験機やスクラッチ試験機、ナノインデントを用いた試験を行うことにより、耐摩耗性、摩擦係数、密着性、硬度、相手材への攻撃性等の評価を行い、ND の含有量やめっき膜厚、表面粗さ等の摺動に適した条件を調査する。ここで、摺動試験において摩擦係数:0.1 以下、摩耗量:Cr めっきの 2 割低減を本年度の目標値とする。

#### ②-3 めっき皮膜の物性・構造評価(アイテック株式会社、福井県工業技術センター)

摺動特性に影響を及ぼす共析粒子の粒径、含有量、皮膜構造等の定量的評価及び観察を福井県工業技術センター及びアイテック(株)にて行う。まためっき金属の結晶状態や組成、膜の形状等に関する構造情報を分析することにより、摺動特性との関係や傾向の調査を行う。これらの結果を②-1 及び②-2 の試験にフィードバックすることにより、皮膜特性の向上を目指していく。

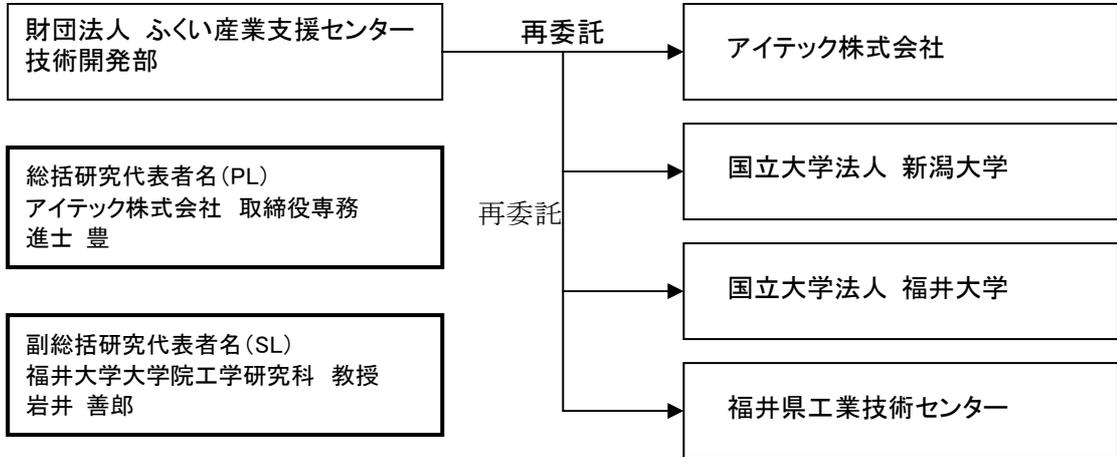
### ③プロジェクトの管理・運営(財団法人ふくい産業支援センター)

再委託契約の締結業務、研究事業推進委員会の準備・開催、報告書の作成、国ならびに再委託先との連絡調整、委託費の管理・執行を行う。

### 1.3 研究体制

#### 1.3.1 研究組織及び管理体制

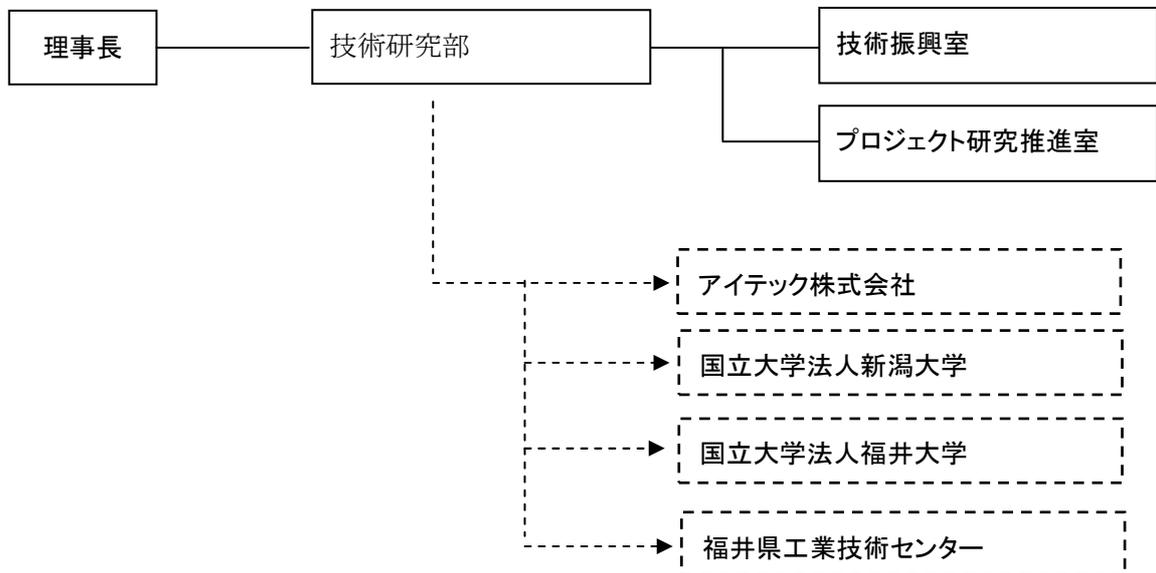
##### (1) 研究組織(全体)



##### (2) 管理体制

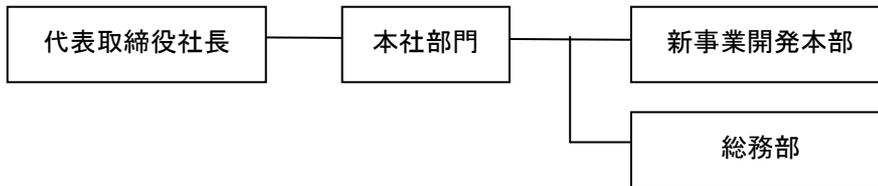
###### 1) 事業管理者

[財団法人 ふくい産業支援センター]

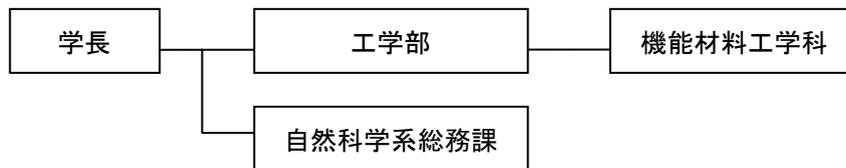


## 2)再委託先

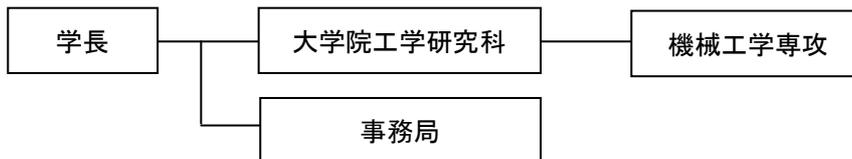
アイテック株式会社



国立大学法人 新潟大学



国立大学法人 福井大学



福井県工業技術センター



## 3) 管理員及び研究員

【事業管理者】財団法人ふくい産業支援センター 技術開発部

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
岩佐 進一	プロジェクト研究推進室・室長	③
前川 知一	技術振興室 研究員	③
真杉 弘祐	管理室 主事	③

【再委託先】

アイテック株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
進士 豊	取締役専務	①、②
佐々木 肇	研究開発部・部長	②-1
鈴木 寛	研究開発部・研究員	②-1
小泉 将治	ND事業化プロジェクト・研究員	①、②

国立大学法人 新潟大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
坪川 紀夫	工学部機能材料工学科・教授	①

国立大学法人 福井大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
岩井 善郎	工学研究科機械工学専攻・教授	②-2
本田 知己	工学研究科機械工学専攻・准教授	②-2
宮島 敏郎	工学研究科機械工学専攻・助教	②-2
君塚 統	工学研究科機械工学専攻・研究員	②-2

福井県工業技術センター

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
真柄 宏之	機械・金属部 眼鏡技術研究グループ・主任研究員	②-3

4) その他(他からの指導・協力者名及び指導・協力事項)

① 研究事業推進委員会

氏名	所属・役職	備考
進士 豊	アイテック株式会社 代表取締役専務	総括研究代表者 (PL)
岩井 善郎	国立大学法人福井大学大学院 工学研究科機械工学専攻 教授	副総括研究代表者 (SL)
佐々木 肇	アイテック株式会社 研究開発部長	
鈴木 寛	アイテック株式会社 研究開発部 研究員	
小泉 将治	アイテック株式会社 研究開発部 研究員	
坪川 紀夫	国立大学法人新潟大学 工学部機能材料工学科 教授	
本田 知己	国立大学法人福井大学大学院	

	工学研究科機械工学専攻 准教授	
宮島 敏郎	国立大学法人福井大学大学院 工学研究科機械工学専攻 助教	
真柄 宏之	福井県工業技術センター 機械・金属部 主任研究員	
岩下 誉二	帝国ピストンリング株式会社 技術開発部 材料表面処理開発グループ グループマネージャー	アドバイザー

## ②指導・協力事項

氏名	指導・協力事項
岩下 誉二	自動車エンジン用ピストンリングにおける市場ニーズについてアドバイスを頂く。
野澤 重和	空調機用コンプレッサーにおける市場ニーズについてアドバイスを頂く。

## 5) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

財団法人 ふくい産業支援センター

(経理担当者) 技術開発部 管理室 主事

真杉 弘祐

(業務管理者) 技術開発部 プロジェクト研究推進室長

岩佐 進一

(再委託先)

アイテック株式会社

(経理担当者) 経営管理部

宮川 強

(業務管理者) 研究開発部 部長

佐々木 肇

国立大学法人 新潟大学

(経理担当者) 自然科学系研究科 総務課長

片桐 孝照

(業務管理者) 工学部長

大川 秀雄

国立大学法人 福井大学

(経理担当者) 事務局 事務局長

高梨 桂治

(業務管理者) 工学研究科長

鈴木 敏男

福井県工業技術センター

(経理担当者) 管理室 主事

酒井 諒平

(業務管理者) 所長

宮崎 孝司

## 1.4 成果概要

本研究の成果概要を以下に示す。

### (1) PTFE／ナノダイヤモンド混合複合めっき液の開発

#### (1)-1 ナノダイヤモンドの分散手法の開発

グラフト重合法により ND 表面のラジカル捕捉性を利用した PEG のグラフト反応や、イオン性官能基の導入反応について検討を行い、最適な反応時間及び温度を決定した。また、ND 表面にポリマー及びイオン性官能基を導入することで、粒子同士のイオン反発により凝集体が解砕され、微細化されることが明らかとなった。グラフト反応によって得られた ND-COOH、PEG グラフト化 ND、Azo-PEG グラフト化 ND、及びカチオン、アニオン性官能基を導入した ND の水中への分散性の評価を行ったところ、いずれの ND も水中への安定した分散状態を保持することが明らかとなった。

#### (1)-2 PTFE／ナノダイヤモンド混合複合めっき液の開発

アニオン性官能基導入 ND とポリカチオン系界面活性剤により ND 分散液を作製し、同じく界面活性剤(四級アンモニウム塩)により作製した PTFE 分散液をある割合にて混合すると、安定した分散状態をさせる条件を確立した。

### (2) 複合めっき液の開発

#### (2)-1 PTFE／ナノダイヤモンド混合複合めっき技術の開発

アニオン性官能基導入 ND にポリカチオン系界面活性剤を添加した ND 分散液と PTFE 分散液を用いて、めっき処理を行うことにより、めっき皮膜中に ND と PTFE の両粒子を均一に分散・共析させる条件を見出した。また、得られためっき皮膜を電子顕微鏡(SEM、TEM)により観察した結果、ND と PTFE 粒子が個々に均一に分散して存在していることが確認できた。

#### (2)-2 摺動試験における PTFE／ナノダイヤモンド混合複合めっき皮膜の最適条件の決定

PTFE／ナノダイヤモンド複合めっき皮膜の摺動試験結果において、熱処理温度 300、250℃で作成することにより低摩擦化を示すめっき膜を開発することが可能であることが示された。また、熱処理温度 300℃より 250℃の方がより低い平均摩擦係数を示し、熱処理温度 250℃における試験片の耐摩耗性はナノダイヤモンド複合めっきにはやや劣るが、相手材への攻撃性は向上した。

### (3) 実用化に向けての試作・評価

ナノ粒子表面へのポリマーのグラフト反応は多くの場合、有機溶媒中で行われる。したがって、反応後、反応系からポリマーグラフトナノ粒子を単離精製するためには、遠心分離やろ過などの煩雑な操作を必要とするため、溶媒を用いない乾式系におけるナノ粒子表面へのポリマーのグラフト反応の大量合成の可能性についての検討を行うため、乾式による反応の検証を行った結果、その可能性が十分示唆された。また、ND／PTFE 複合めっき液の製造および処理方法をスケールアップさせた試験ラインの設計と製作を行い、試験環境を整備すると共に量産試作を行った。

## 1.5 当該プロジェクト連絡窓口

財団法人 ふくい産業支援センター 技術開発部

〒910-0102 福井県福井市川合鷺塚町 61 字北稲田 10

TEL:0776-55-1555 FAX:0776-55-1554

連絡担当者 プロジェクト研究推進室長 岩佐 進一

E-Mail : s.iwasa@fisc.jp

## 第2章 PTFE／ナノダイヤモンド混合複合めっき液の開発

### 2.1 ナノダイヤモンドの分散手法の開発

#### 2.1.1 緒言

一般に、ナノ粒子は相互に強く凝集しているために、溶媒中への分散性が著しく悪いという問題点がある。このような、ナノ粒子の凝集構造を破壊し、分散後の再凝集を防止する有効な手段として、ナノ粒子表面へのポリマーのグラフト化とイオン性官能基の導入が有効であることが知られている。

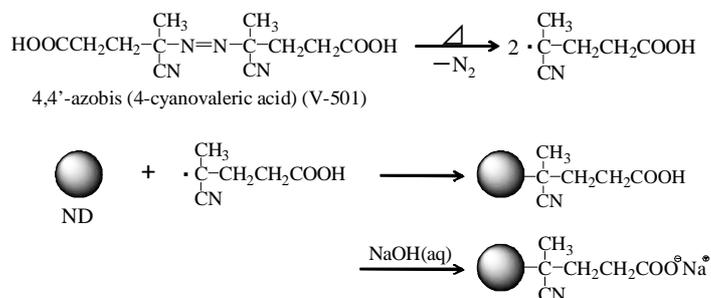
表面グラフト法では、ナノ粒子表面へポリマーのグラフト反応が進行するにつれて、粒子相互の凝集構造が破壊され、分散後は表面グラフト鎖の立体障害により再凝集を阻止することができるので、安定なナノ粒子分散液が製造できる。一方、イオン性官能基導入法でも、ナノ粒子相互の凝集構造はイオン性官能基の導入反応の進行とともに破壊される、ナノ粒子表面間のイオン反発により、粒子の再凝集が阻止できるので、安定な分散液が製造できる。

我々は、ナノダイヤモンドなどの炭素材料は強力なラジカル捕捉性を持ち、簡便な炭素材料の表面改質法として利用できることを見出し、このナノダイヤモンドのラジカル捕捉性を利用したグラフト反応やアニオン性官能基の導入について検討し、処理条件と得られたナノダイヤモンドへの水中分散性や粒径分布について検討を行った。

#### 2.1.2 実験

ND 表面で 4,4'-azobis (4-cyanovaleric acid) (V-501) の熱分解で生成するラジカルを捕捉することにより行った。

試験管に ND と V-501 を加え、反応触媒としてメタノールを加えた。攪拌しながら窒素雰囲気下、一定温度で反応させた。ついで、ND 表面のカルボキシル基を水酸化ナトリウム水溶液で処理することにより、カルボキシル基をアニオン性官能基に変換した (Scheme 1)。



Scheme 1. ラジカル捕捉法によるND表面へのアニオン性官能基の導入反応

### 2.1.3 結果

アニオン性官能基を導入した ND の IR スペクトルを測定した結果を Figure 2.1-1 に示した。アニオン性官能基を導入した ND の IR スペクトルには、カルボキシラート由来の特性吸収が認められた。

これらの結果から、ND が V-501 の熱分解により生成したラジカルを捕捉し、アルカリ性水溶液で処理することにより、ND 表面へカチオン性官能基が導入されたことが明らかとなった。

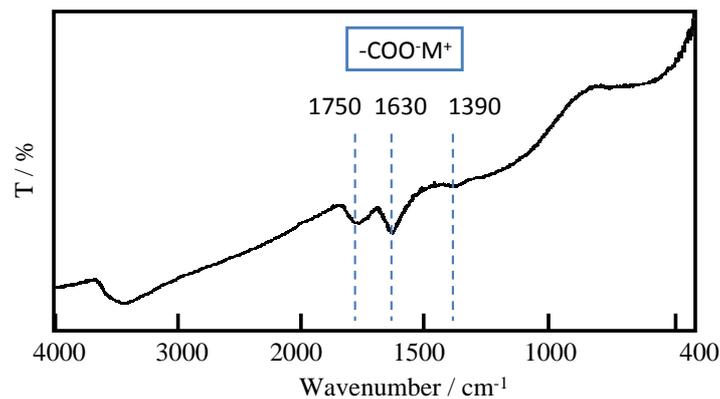


Figure 2.1-1 アニオン性官能基を導入したNDのFT-IRスペクトル

Figure 2.1-2 に未処理 ND、アニオン性官能基を導入した ND の粒径分布測定結果を示した。また、Table 2.1-1 にはそれぞれの ND の平均粒子径を示す。

この結果から未処理 ND よりアニオン性官能基を導入した ND の平均粒径が小さくなっていることが確認できた。これは、未処理 ND の凝集体がイオン性官能基の導入によって凝集構造が破壊され、再凝集を防いでいるからと考えられる。

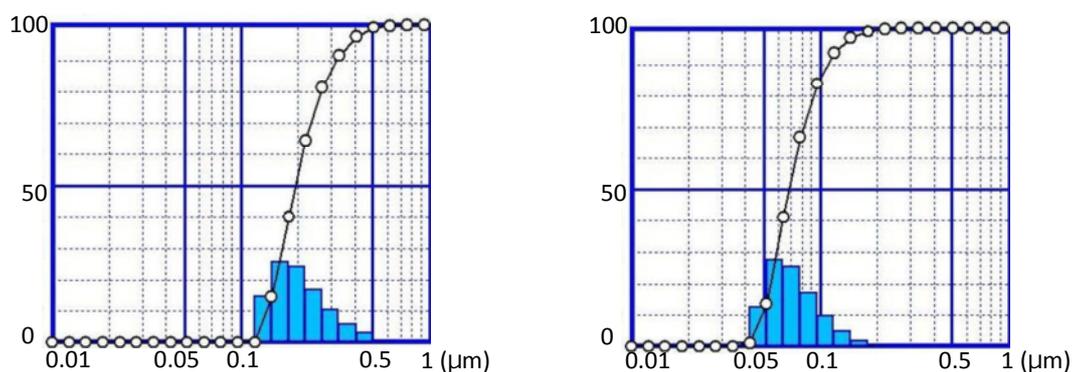


Figure 2.1-2 アニオン性官能基を導入したNDの粒子径分布

Table 2.1-1 未処理ND、アニオン性官能基導入NDの平均粒子径

	Average particle size nm
Untreated ND	206
Carboxylate anion-introduced ND	41

以上、ナノダイヤモンド粒子表面へアニオン性官能基の導入方法を確立し、グラフト率を増加させるためには、重合開始剤の分割添加が有効であることが明らかとなった。また、アニオン性官能基を導入したナノダイヤモンドは水中へ極めて安定に分散し、微細化することが明らかとなった。

## 2.2 PTFE／ナノダイヤモンドの分散手法の開発

### 2.2.1 緒言

PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)はフッ素樹脂であり、化学的に安定で耐熱性、耐薬品性に優れており、また、摩擦係数が非常に小さいという特性を持っている。そのため、潤滑や撥水機能の向上を目的とした、調理器具等の表面コーティングや電気関係、高温腐食性流体を扱う化学的機械的用途において広く加工用素材として利用されている。

本研究においても、PTFE の潤滑特性を摺動における初期なじみの向上を目的に、めっき皮膜中にND と混合複合することを検討した。

### 2.2.2 実験

PTFE／ND の分散試験には、市販されているPTFE 粒子( $D_{50}$ :200nm、デュポン社製)を用い、グラフト化ND は、アニオン性官能基導入ND( $D_{50}$ :50nm)を用いた。

分散試験にはまず、無電解 Ni-P めっき液を用い、平均粒子径( $D_{50}$ )50nmND を用いて作製したアニオン性官能基導入ND を 2.0 g/L、界面活性剤(カチオン系)を 2.0 g/L 添加し、ND 分散液を調整し、PTFE 粒子を 2.0 g/L、界面活性剤(四級アンモニウム塩)を 0.1 g/L 添加し、PTFE 分散液をそれぞれ調整した。

### 2.2.3 結果

ND:PTFE の混合割合を変え、PTFE 溶液濃度が十分に高い条件でNi-P めっき液中にてND／PTFE 混合分散試験を行った。混合割合はアニオン性官能基導入ND1 g/L、カチオン系界面活性剤 2g/L に

てND分散液を調整し、PTFE 4 及び 8 g/L、四級アンモニウム塩 150mg/LにてPTFE分散液を調整し、それぞれの分散液をND:PTFE = 1:4 及び 1:8 g/Lになるように調整し混合した後、めっき液中に添加し、25°Cにおいて1時間の経時変化を観察した。それぞれの混合割合による経時変化を Figure 2.2-1 に示す。



Figure 2.2-1 ND/PTFE 混合分散液のめっき液中における経時変化 (1 時間後)  
(a) ND : PTFE = 1 : 4 g/L、 (b) ND : PTFE = 1 : 8 g/L

以上、ND の量に対して PTFE の添加量を増やすことで、めっき液中においても両粒子を安定に分散させる方法を確認した。

## 第3章 複合めっき技術の開発と摺動特性評価

### 3.1 ND/PTFE 複合めっき技術の開発

#### 3.1.1 緒言

ND をめっき皮膜中にナノオーダーで均一に分散共析させるために、めっき液中における ND 粒子の分散方法、めっき条件について検討を行った。また、PTFE/ND の混合分散試験を行い、それぞれの粒子の分散状態及びめっき皮膜中の状態について評価を行った。

#### 3.1.2 実験

めっき試験には、無電解 Ni-P めっき液を用い、平均粒子径 ( $D_{50}$ ) 50nm の ND を用いて作製したアニオン性官能基導入 ND を 2.0 g/L を計り取り、ここにカチオン系界面活性剤を 2.0 g/L を添加し、十分に攪拌した後、めっき液中に添加し、ND 分散液を得た。この ND 分散めっき液を用い、浴温度 90°C にて 60min 処理を行った。また、2.2 項にて作成した PTFE/ND 混合分散液を用いて同様の条件にてめっき試験を行った。

#### 3.1.3 結果①(ND 複合めっき試験)

めっき皮膜中の ND 粒子の共析状態を評価するために、FE-SEM を用いた皮膜の断面観察を行った。得られた観察像を Figure 3.1-1 に示す。

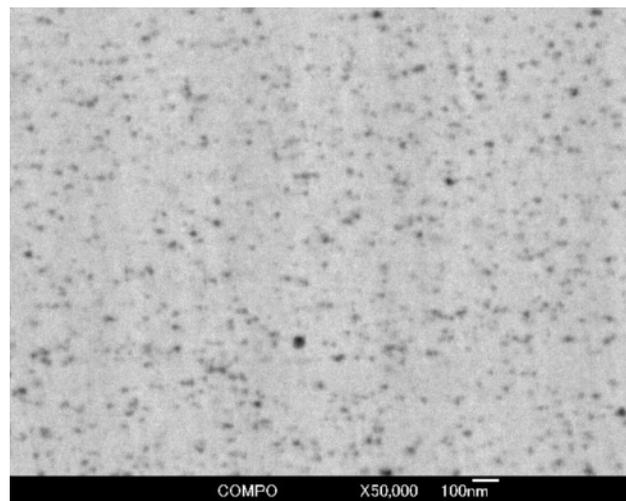


Figure 3.1-1 FE-SEM によるめっき皮膜中の ND 粒子の共析状態の観察像

めっき処理の前後において ND 粒子が安定にめっき液中に分散している様子が確認できる。また、ND 複合めっき処理を行った試験片も、曇りやピンホール、付きまわり不良等の皮膜の欠陥は見られず、良好な状態であることが確認できる。このめっき皮膜中の ND 粒子の共析量を測定した結果、約 7vol% であった。

次にめっき皮膜中の ND 粒子の共析状態を評価するために、FE-SEM を用いた皮膜の断面観察を行った。得られた観察像を Figure 3.1-2 に示す。

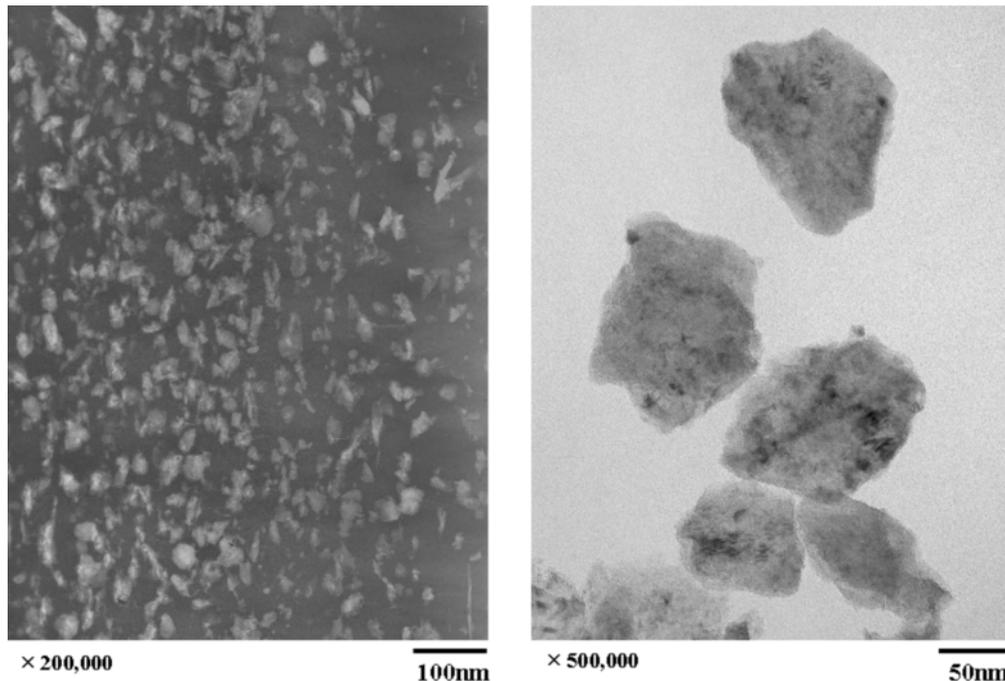


Figure 3.1-2 TEM によるめっき皮膜中の ND 粒子の共析状態の観察像

今回作製した ND 複合めっき皮膜は、平均粒子径約 50 nm の ND 粒子を用いた。左の中倍率画像より、ND 粒子がめっき皮膜中に均一に分散共析していることが確認できる。また右の高倍率画像においては、ND 粒子の 1 個 1 個が鮮明に観察でき、約 50~80 nm の ND 粒子が個々に単独で存在していることが確認できた。

### 3.1.4 結果②(PTFE/ND 複合めっき試験)

ND/PTFE 混合複合めっき液を用いて、実際にめっき処理を行い、得られためっき皮膜の断面を SEM により観察し、めっき皮膜中での両粒子の共析状態を評価した。観察画像を Figure 3.1-3 に示す。

ND:PTFE = 1:4 g/L((a), (b))の皮膜中の両粒子の状態は、凝集も少なく均一に分散・共析していることが確認できる。また、皮膜中への含有率も多く ND が約 5 vol%、PTFE が約 5 vol% であった。これに対し、ND:PTFE = 1:8 g/L((c), (d))は ND:PTFE = 1:4 g/L((a), (b))に比較して粒子の共析量が全体的に少なく、ND と PTFE 粒子が若干凝集していることがわかる。分散試験においては PTFE を ND に対して

過剰に添加することで凝集・沈殿が抑制される傾向があったが、めっき処理においては ND:PTFE = 1:8 g/L のように過剰に添加することで、目視では同様に見えても、処理中めっき皮膜中に凝集体として取り込まれていることが明らかとなった。また、めっき液中に過剰に PTFE が存在しているにもかかわらず、皮膜中への共析量は ND:PTFE = 1:4 g/L に対して減少しており、これらの両粒子の含有量は ND が約 2 vol%、PTFE が約 3 vol% 程度であった。これは過剰に粒子を添加することによりめっき反応中に ND 若しくは PTFE 粒子同士の粒子間距離が短くなることにより、凝集が生じやすくなることが考えられる。そのため 2.2 項では分散には ND:PTFE = 1:4~10 g/L 程度の割合が適している傾向があったが、めっき処理においては ND:PTFE = 1:4~6 g/L が適当であることが考えられる。

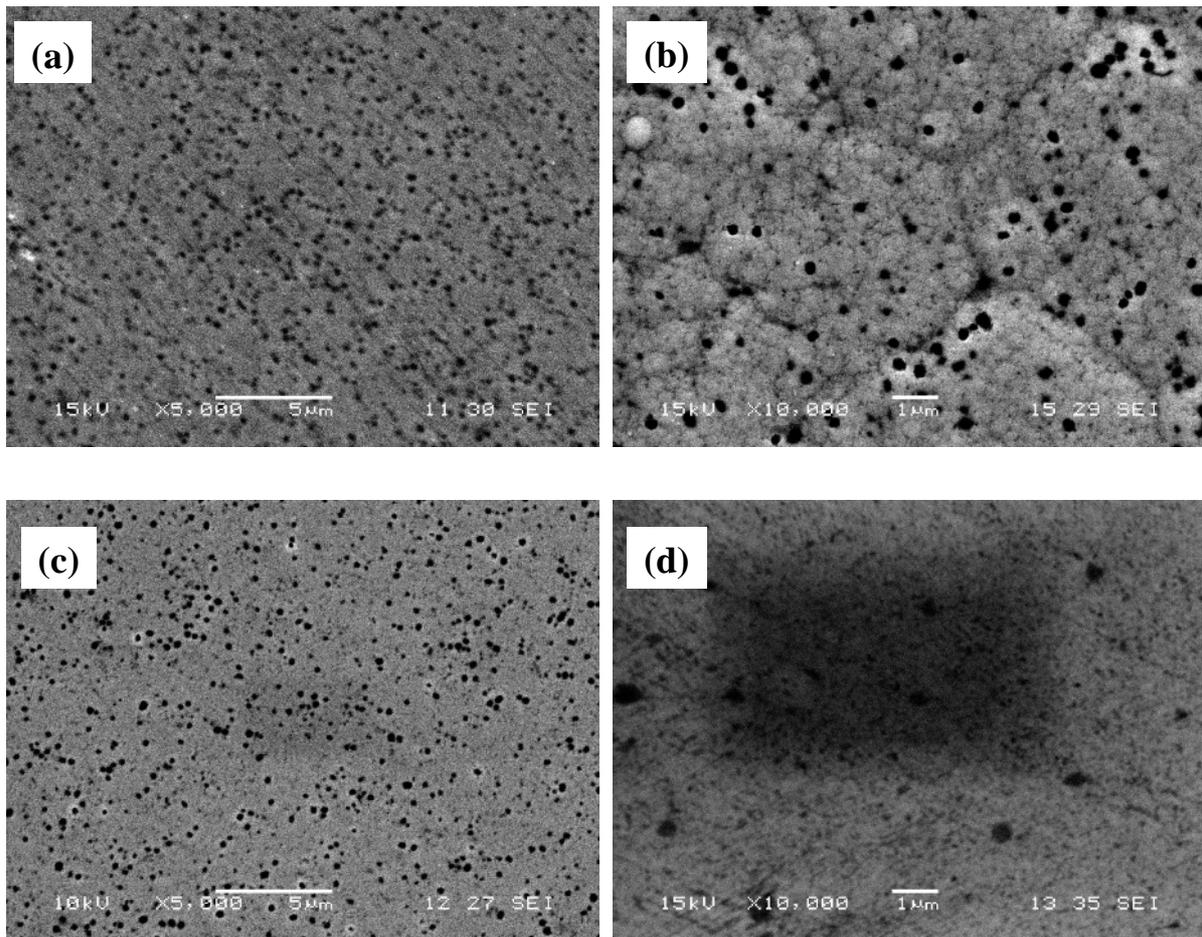


Figure 3.1-3 ND/PTFE 複合めっき皮膜の SEM 観察像

- (a) ND : PTFE = 1 : 4 g/L, 5,000 倍 (b) ND : PTFE = 1 : 4 g/L, 10,000 倍  
(c) ND : PTFE = 1 : 8 g/L, 5,000 倍 (d) ND : PTFE = 1 : 8 g/L, 10,000 倍

以上、ニオン性官能基導入 ND 分散液に PTFE 分散液を混合させることでめっき液中に安定に分散させることが可能でありこれらのめっき液を用いて処理を行うことで、皮膜中に両粒子を均一に分散・共析させることができる方法を確立した。

## 3.2 めっき皮膜の摺動特性評価

### 3.2.1 緒言

Ni-P に含有する ND の粒子径を 20nm のサイズにまで小さくすることが可能になったことから、ND の粒子径及び体積含有率による Ni-P-ND の摩擦摩耗特性、相手材への攻撃性について調査することにした。調査にあたり、高速・高圧下で使用されるピストンリングの摺動状態に合わせるため、本プロジェクトで新規に購入した高速摩擦摩耗試験機(テーピーエンジニアリング、RFT-070)を用いて摺動試験を行ない、摩擦摩耗特性を評価した。

### 3.2.2 実験

試験片は、直径 8mm 長さ 25mm のピン形状で、端面は曲率半径 18mm を有する。SK105(SK3)を基材として、無電解めっき法を用いて、中間層に Ni-P を成膜し、その上に ND 粒子を含有させて Ni-P-ND を成膜したものである。試験片の外観写真と試験片寸法を Figure 3.2-1 に示す。

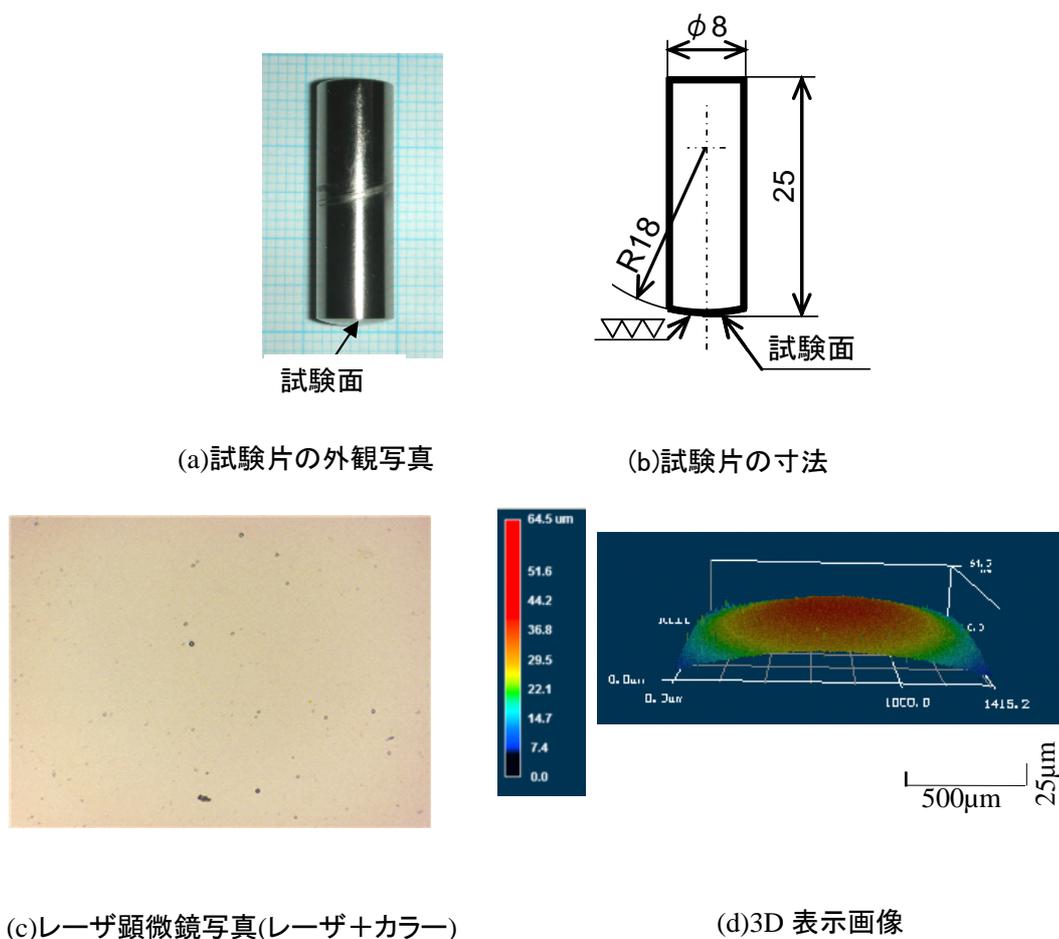


Figure 3.2-1 試験片の形状及び試験片上部のレーザー顕微鏡画像

相手材の外観写真を Figure 3.3-2 に示す。相手材は、 $70 \times 17 \times 14$ mm の鑄鉄 FC250 (HV=202) の表面を #2000 のエメリー紙で研磨したもの ( $Ra=0.02\mu\text{m}$  以下) を用いた。

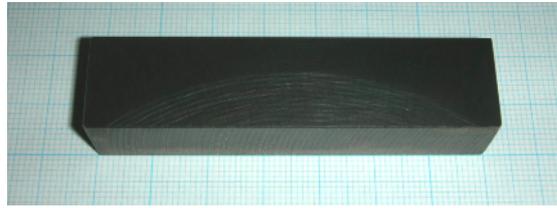


Figure 3.3-2 相手材の外観写真

往復動摩擦摩耗試験機 (テーピーエンジニアリング、RFT-070) の外観写真と概略図を Figure 3.3-3 及び 3.3-4 に示す。また、試験開始時のなじみ運転から本試験に至る摩擦繰返し数に伴う荷重と回転速度条件を Figure 3.3-4 に示す。試験は、なじみ運転 (試験開始前に 20N の荷重を負荷した後、回転速度 200rpm (すべり速度 0.3m/s) にして往復運動開始) を 2 分間行なった後、本試験を続けて開始した。荷重及びすべり速度 (回転数) は、手動で制御した。摩擦力は、摩擦試験部のピン試験片取り付け部に設置されたロードセルによりに検出し、動ひずみ計で増幅後、AD変換器を介してパソコンに保存される。摩擦係数は、摩擦力を試験荷重で除した値とした。

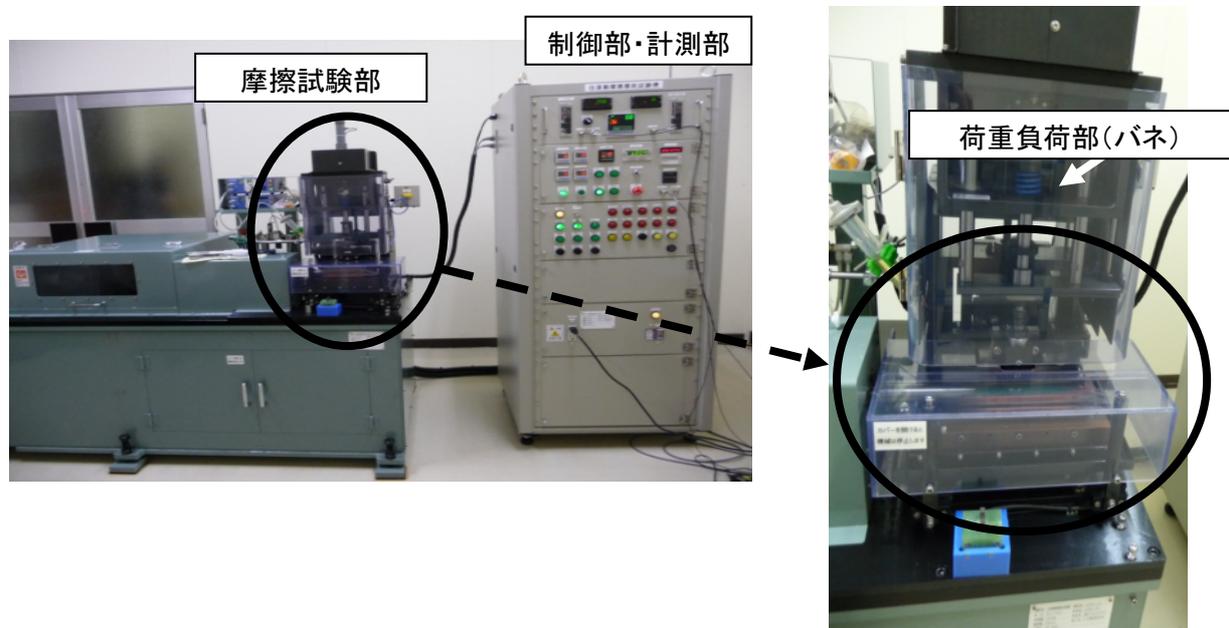


Figure 3.3-3 試験装置

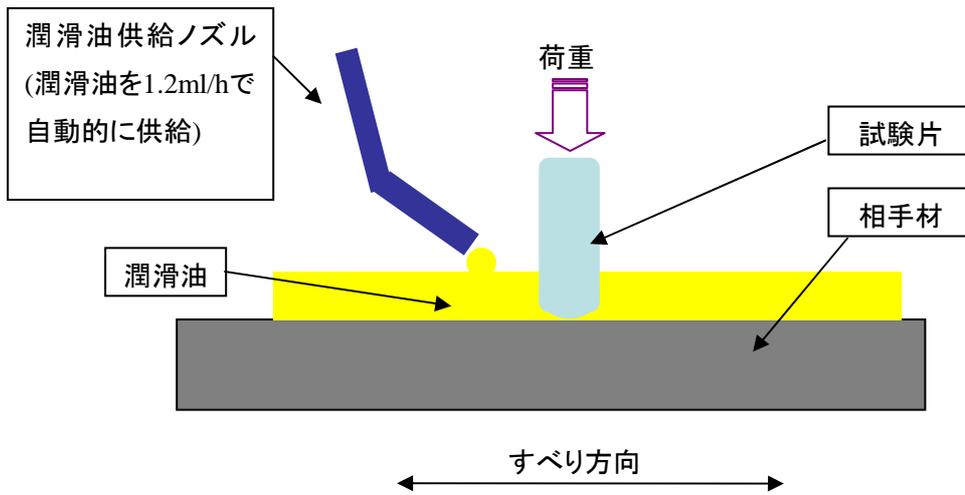


Figure 3.3-4 概略図

### 3.2.3 結果

Figure 3.3-4 に試験後(1 時間後)の試験片の摩耗痕幅の平均値及び相手材の比摩耗量を示す。ND 複合めっきは Ni-P に比較して約5割耐摩耗性が向上した。これは、ND 粒子を共析させることにより皮膜の硬度が増加したためであると考えられる。また、相手材への攻撃性においても約 7 割以上向上していることがわかる。これは、皮膜表面に存在する ND 粒子が接触する相手材に対して荷重支持効果を発揮し、接触面圧を下げたためと考えられる。

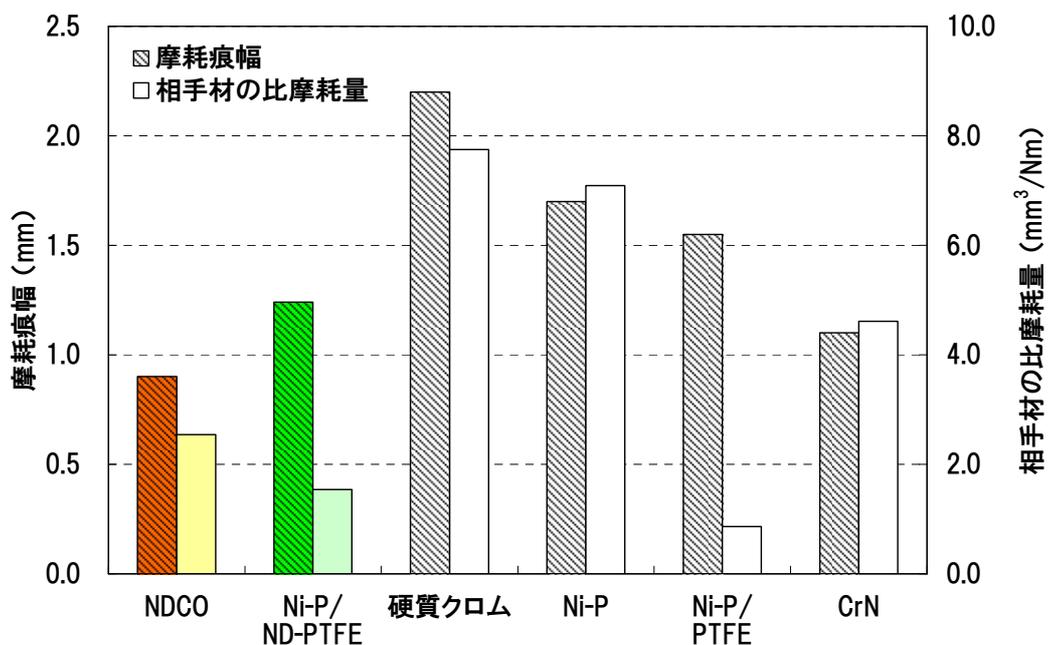


Figure 3.3-5 ND 及び PTFE/ND 複合めっき皮膜と他の皮膜の耐摩耗性・相手材への攻撃性比較

Figure 3.3-6 に各皮膜の平均摩擦係数を示す。平均摩擦係数は、摺動開始から往復回数 1000 回後 (摺動開始から約 3 分後) の前後合わせて 2 秒間の平均値算出し評価した。

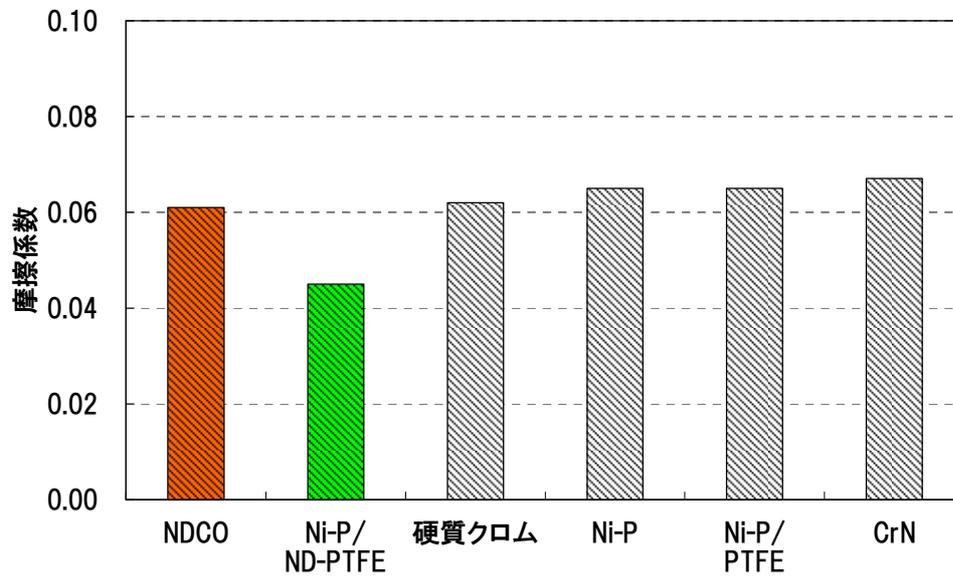


Figure 3.3-6 ND 及び PTFE/ND 複合めっきと他の皮膜の摩擦係数比較

以上の結果より、めっき皮膜中に ND 粒子を均一に分散・共析させることで、摩擦係数や耐摩耗性及び相手材への攻撃性が大幅に向上することが明らかとなった。また、ND と同時に PTFE 粒子を混合複合することにより、摩擦係数は更に低下することが明らかとなった。

## 第4章 全体総括

本研究では、めっき皮膜のもつトライボロジー特性の向上を目的として、複合めっき技術によりめっき皮膜中へ ND と PTFE 粒子を分散・共析させ、その評価を行った。

### ①PTFE/ND 混合複合めっき液の開発

#### ①-1 ND の分散手法の開発 (目標値:ND 表面のグラフト率 20~30%)

ND はその粒子サイズに起因して表面エネルギーが大きく、数百ミクロン~数ミリ程度の凝集体を形成している。そのため、ND 表面にグラフト重合法を用いて表面を修飾することにより ND の分散させるために、ND のラジカル捕捉性を利用した PEG のグラフト反応や、イオン性官能基の導入反応について検討を行った。その結果、ND 表面へ PEG やイオン性官能基をグラフトするためのグラフト化反応を確立することができた。また、グラフト処理を ND 表面に行うことで、粒子表面の静電的反発力が大きくなり、ND の凝集体を解砕し、微細な ND 粒子を得ることが出来た。ND 表面のグラフト率については、数%に留まったが、ND が分散するには十分なグラフト率であると考えられ、分散補助剤として界面活性剤を添加することで、めっき液中においても安定した分散状態を保持することが明らかとなった。

#### ①-2 PTFE/ND 混合複合めっき液の開発

①-1 のアニオン性官能基導入 ND とポリカチオン系界面活性剤により ND 分散液を作製し、同じく界面活性剤により作製した PTFE 分散液をある割合にて混合すると、安定した分散状態を保持することが明らかとなった。

### ②複合めっき技術の開発

#### ②-1 PTFE/ND 混合複合めっき技術の開発 (目標値:めっき皮膜中の含有量:10vol% 以上)

①にて作製した ND/PTFE 分散液を用いて、両粒子をめっき皮膜中に均一に分散共析させると共に、含有量を制御するためのめっき手法や条件(温度、時間、超音波出力等)について検討を行い、めっき皮膜中の ND 含有量を従来に比べ大幅に向上させ、分散・共析させるための条件を見出した。従来の電解めっき法では 7 vol%程度が限界であったのに対し、無電解めっき法を用いて処理を行うことで、皮膜中の粒子の含有量は、添加する粒子の量に比例し、最大で約 30 vol%まで可能にすることができた。

#### ②-2摺動試験における PTFE/ND 混合複合めっき皮膜の最適条件の決定

(目標値:摩擦係数:0.06 以下、耐摩耗性:HCr の 3 割低減、相手材への攻撃性:HCr の 2 割低減)

ND 複合めっき皮膜の摺動試験(往復動摩耗試験)を行い、耐摩耗性、摩擦係数、相手材への攻撃性等の評価を行うことで、その摺動特性について評価を行った。その結果、微細な ND 粒子をめっき皮膜中に共析させることで、めっき皮膜の摺動特性は大きく向上し、平均摩擦係数は、ND のみでは、約 0.06 を示し、更に PTFE を含有させることで約 0.045 と低くなった。また、耐摩耗性については、硬質クロムめっき(HCr)に比べて、目標値である 2 割減を大きく下回り、最大で 5、6 割低減した。更に相手材の

攻撃性に関しては、約7割向上する結果が得られた。これは、CrN(窒化クロム)と同等以上の摺動特性であり、NDとPTFEの組成割合により大きく摺動特性を向上させることができることを示している。

以上述べた新規なナノダイヤモンド/PTFE複合めっき技術を基に、これの実用化についても一部着手し、推進中である。現在10社前後の企業から問合せ、更には実用化に向けた共同開発の提案もいただきつつあり、これらも処理、推進中である。

これまでに確立したND/PTFE複合めっき技術は、現行の表面処理技術に比較して優れた特性を有することが明らかとなったが、ここに示した試験結果はすべてに潤滑油が存在する環境下で行っている。そのため、近年オイルレスや水潤滑環境下における耐摩耗性や低摩擦性に対する技術の需要が高まっているため、これらの条件における最適条件の検討については今後の課題としたい。

以上の研究開発の結果を踏まえ、本研究開発にて確立した分散めっき技術を用いて、自動車用ピストンリングや空調機用コンプレッサー等をはじめとする、各種摺動部品の表面処理事業を立ち上げる予定である。