

平成 22 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「ナノ粒子を用いた高機能複合めっき加工技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成 23 年 3 月

委託者 関 東 経 済 産 業 局

委託先 財団法人長野県テクノ財団

目 次

第1章 研究開発の概要	頁
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-1-1 背景・研究目的	1
1-1-2 研究概要・目標	2
1-2 研究体制	3
1-2-1 研究組織	3
1-2-2 管理体制	3
1-2-3 研究者氏名及び研究項目	5
1-2-4 指導・協力者および指導・協力事項	7
1-2-5 研究実施場所	8
1-3 成果概要	9
1-3-1 複合めっき液の開発(試験スケールでの高機能化・評価)	9
1-3-2 成膜技術の開発(実用スケールでの高機能化・省力化)	9
1-3-3 めっき皮膜性能評価技術開発(実用スケールでの評価)	10
1-4 当該プロジェクト連絡窓口	11
第2章 研究開発の内容と成果	
2-1 複合めっき液の開発(試験スケールでの高機能化・評価)	12
2-1-1 CNT複合鉄めっき液の開発 (めっき液基礎実験：自動車ピストン向け)	12
2-2 成膜技術の開発(実用スケールでの高機能化・評価)	15
2-2-1 実用スケールでCNTが均一に分散した複合めっき液の開発	15
2-2-2 CNT複合めっき膜厚の均一化技術の開発	15
2-2-3 電解めっき法における電流効率およびつきまわり性の向上に 関する技術の開発(CNT複合鉄めっき)	16
2-3 めっき皮膜性能評価技術開発(実用スケールでの評価)	17
2-3-1 実用スケールで処理しためっき皮膜の性能評価技術の開発	17
2-3-2 めっき皮膜中のCNTの定量分析およびナノサイズの分析 技術の開発	19
2-3-3 浴管理方法の開発	20
第3章 全体総括	22
3-1 はじめに	22
3-2 CNT複合鉄めっき技術の開発	22

3-3	CNT複合銅めっき技術の開発・・・・・・・・・・・・・・・・	23
3-4	CNT複合ニッケルめっき, CNT複合無電解ニッケルめっき技術の開発・・・・・・・・	23
3-5	今後の課題・・・・・・・・・・・・・・・・	23
3-6	事業化について・・・・・・・・・・・・・・・・	24

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的および目標

1-1-1 背景・研究目的

めっきに係る技術に関して、川下製造業には次のような技術課題とニーズがある。

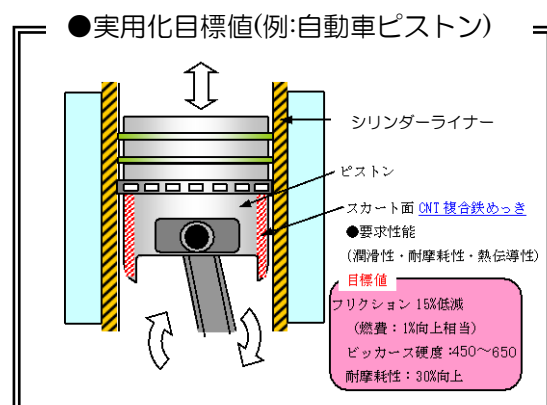
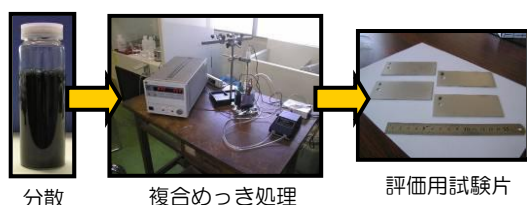
まず、自動車に関する分野では、軽量化による燃費向上のニーズが高く、主要部品であるエンジンの軽量化に対し、シリンダーライナーの鉄系材料からアルミニウム合金への転換が有力手法の一つとなっていて、焼付き防止のためアルミ製ピストンのスカート面に鉄めっきをおこなっている。そこで燃費向上にむけて、より摩擦損失の少ない高機能めっき皮膜が求められている。

また、ロボットに関する分野では、ICテストハンドラのハンド部において、より操作スピード等を向上させるための軽量化のニーズと銅と同等以上の熱伝導性を有する高機能めっき皮膜の開発が求められている。さらに、ロボットを含む産業機械の機構部品では、高い機能性を確保するため硬質クロムめっきが使用されているが、六価クロムフリーの潮流から、これに代わる新しい高機能めっきの開発が求められている。

このように、川下製造業からは、高い機能性を持つめっき技術の開発が求められている中で、本事業では、カーボンナノチューブ（CNT）を複合した「高機能銅めっき」、「高機能鉄めっき」、「高機能無電解ニッケルめっき」の開発を実現して、開発目標を達成することにより、川下製造業のニーズに応えることを目的とする。

開発イメージ

【1】複合めっき液の開発（試験スケールでの高機能化・評価）



【2】成膜技術の開発（実用スケールでの高機能化・省力化）



【3】めっき皮膜性能評価技術開発（実用スケールでの評価）

1-1-2 研究概要・目標

本事業では、以下のとおり、開発テーマ・目標を設定する。

(1) 複合めっき液の開発（試験スケールでの高機能化・評価）

実験室レベルでの各複合めっき技術を確立し、量産規模に展開することを目標とする。
具体的な研究内容は以下のとおりである。

- ①CNT 複合銅めっき液の開発（めっき液基礎実験：ロボットハンド部向け）
銅と同等レベルの熱特性を有し、摩擦特性に優れた銅めっき液を開発する。
- ②CNT 複合鉄めっき液の開発（めっき液基礎実験：自動車ピストン向け）
摩擦係数を低減し、表面硬度に優れた鉄めっき液を開発する。
- ③CNT 複合無電解ニッケルめっき液の開発
摩擦係数を低減し、表面硬度に優れた無電解ニッケルめっき液を開発する。

[技術目標]

<銅めっき>	熱特性	銅と同等レベル	
<鉄めっき>	フリクション	15%低減、ビッカース硬度	450～650
<ニッケルめっき>	摩擦係数	30%低減、ビッカース硬度	700

(2) 成膜技術の開発（実用スケールでの高機能化・省力化）

実用スケールにおいて、皮膜の高機能化、省力化技術を確立する。

- ①実用スケールで CNT が均一に分散した複合めっき液の開発
実用スケールで、CNT の分散液が静的状態で長時間分散していることができる技術
を確立する。
また、浴内における CNT の濃度管理技術を確立する。
- ②CNT 複合めっき膜厚の均一化技術の開発
めっき皮膜の中心と端の膜厚差を縮小する技術を確立する。
また、CNT 共析量の定量および CNT 共析量の制御技術を確立する。
- ③電解めっき法における電流効率およびつきまわり性の向上に関する技術の開発
皮膜形成の電流効率を向上させる省力化技術を確立する。
また、つきまわり性の向上を図る。
- ④ 薄膜技術の開発
めっき被膜を薄膜化する技術を確立する。

[技術目標]

<分散保持>	無攪拌で 5 時間以上作業可能
<膜厚差>	1dm ² で中心と端の膜厚差を 3 倍以下
<電流効率>	1μm/dm ² の皮膜形成で 0.1A×1 時間以内
<薄膜>	膜厚 1μm 以下

(3) めっき皮膜性能評価技術開発（実用スケールでの評価）

実用スケールで処理しためっき皮膜の性能評価技術を確立する。
また、皮膜中の定量分析技術を確立する。

- ① 実用スケールで処理しためっき皮膜の性能評価技術の開発
実用レベル、実機テストでの皮膜の性能評価技術を確立する。
- ② めっき皮膜中の CNT の定量分析およびナノサイズの分析技術の開発
CNT 共析量の定量分析技術を確立する。

③ 浴管理方法の開発

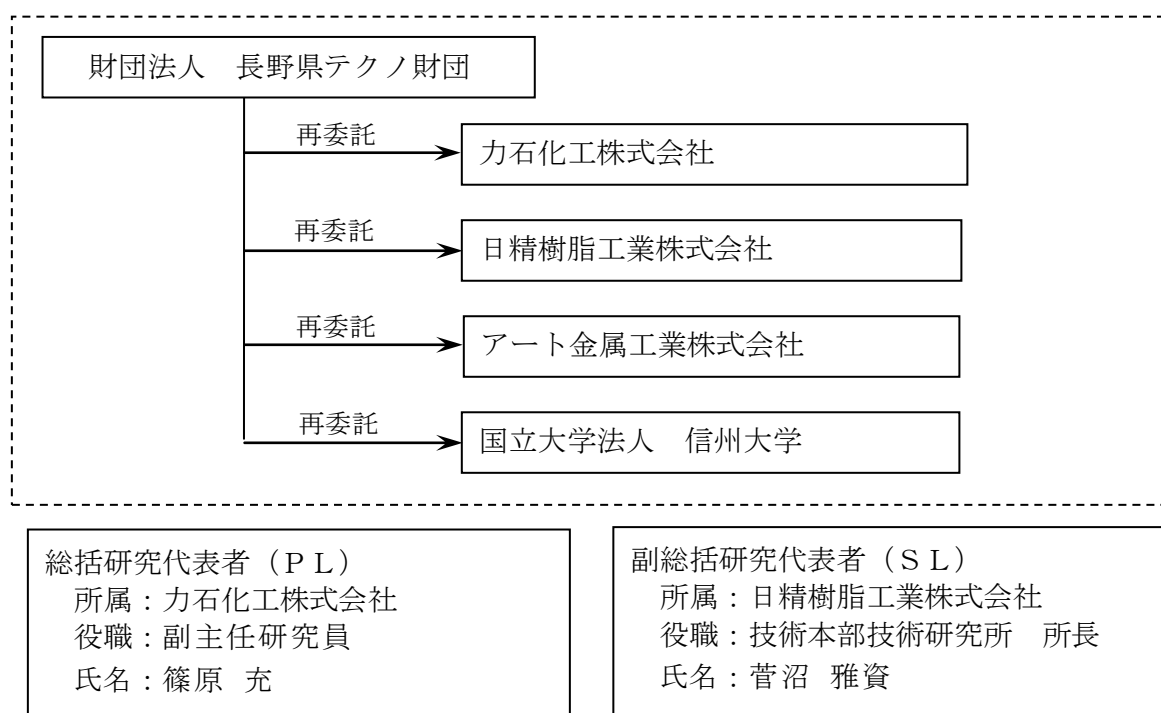
CNT の分散状態や浴組成と、ゼータ電位の関係を調べることで、浴管理方法の確立を目指す。

[技術目標]

<分散評価技術>	10nm サイズの評価
<共析量>	CNT 共析量評価技術の確立
<CNT 濃度管理>	CNT 濃度管理技術の確立

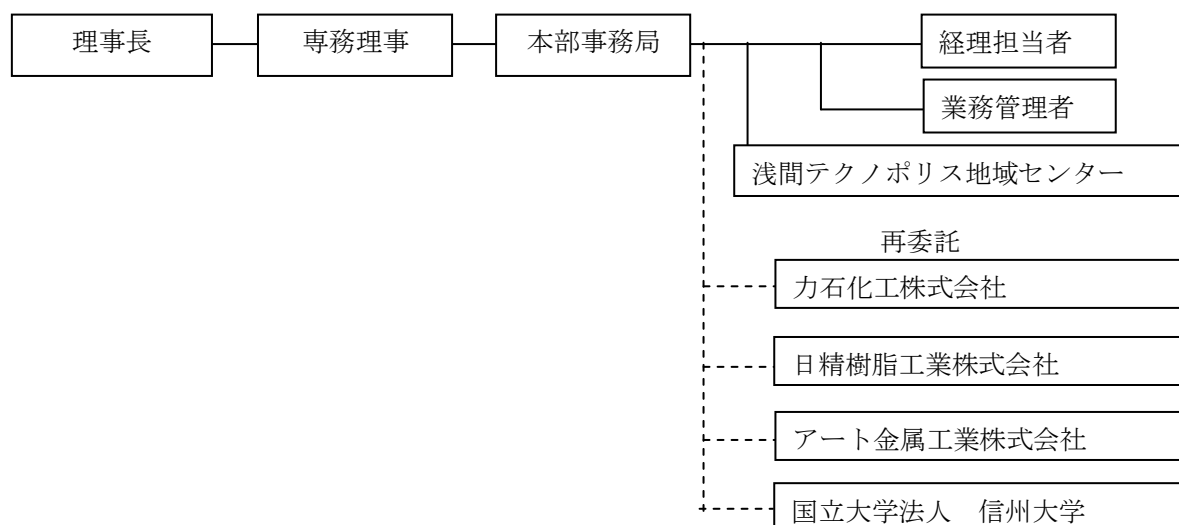
1-2 研究体制

1-2-1 研究組織

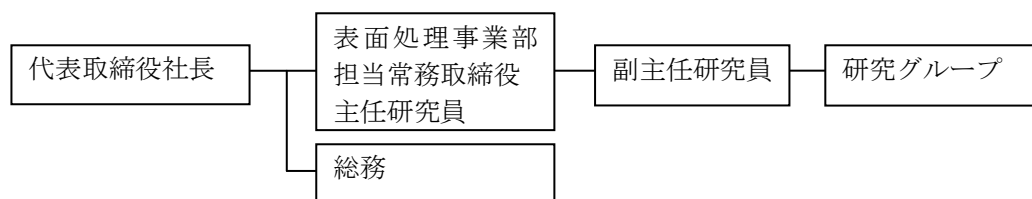


1-2-2 管理体制

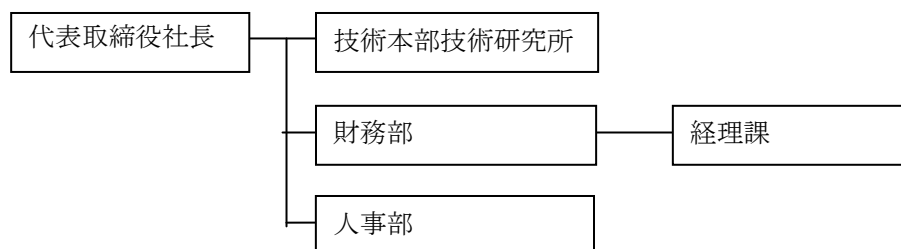
(1) 事業管理者[財団法人 長野県テクノ財団]



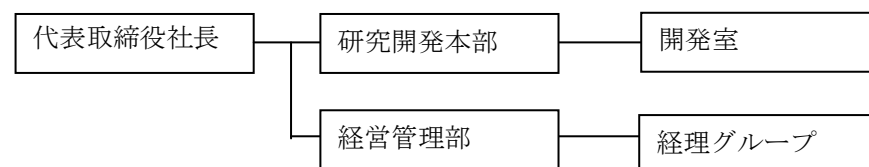
(2) 再委託先
力石化工株式会社



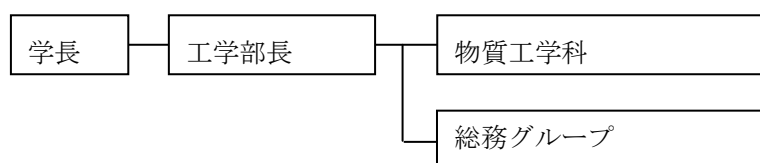
日精樹脂工業株式会社



アート金属工業株式会社



国立大学法人 信州大学



1－2－3 研究者氏名および研究項目

(1) 事業管理者

財団法人 長野県テクノ財団

管理員

氏 名	所属・役職	研究項目
小泉 博司 林 宏行 大月 宣典 坂田 良二 瀬在 啓明	専務理事 本部事務局 事務局長 本部事務局 事務局次長 本部事務局 事務局次長 浅間テクノポリス地域センター テクノコーディネータ	・方針決定 ・プロジェクトの管理，運営 ・契約，経理 ・研究開発の管理 ・研究成果の評価，アドバイス

(2) 再委託先

力石化工株式会社

氏 名	所属・役職	研究項目
篠原 充	副主任研究員	・研究総括
中嶋 丈吉	常務取締役 主任研究員	・事業の総括
塚田 尚志	研究員	・複合めっき技術開発 ・成膜技術の開発 ・めっき皮膜性能評価技術開発
山口 健太郎	研究員	・CNT複合無電解ニッケルめっき液の開発 ・CNT複合めっき膜厚の均一化技術の開発 ・めっき皮膜性能評価技術開発
松本 和子	研究員	・複合めっき技術開発 ・成膜技術の開発 ・めっき皮膜性能評価技術開発

日精樹脂工業株式会社

氏 名	所属・役職	研究項目
菅沼 雅資	技術本部 技術研究所 所長	・ 研究副総括および分担統括
佐藤 智之	技術本部 技術研究所	・ 複合めっき技術開発 ・ 実用スケールでCNTが均一に分散した複合めっき液の開発 ・ めっき皮膜性能評価技術開発
唐澤 友則	技術本部 技術研究所	・ 複合めっき技術開発 ・ 実用スケールでCNTが均一に分散した複合めっき液の開発 ・ めっき皮膜性能評価技術開発

アート金属工業株式会社

氏 名	所属・役職	研究項目
金井 昌二	研究開発本部 開発室 主査	・ CNT複合鉄めっき液の開発 ・ 実用スケールでCNTが均一に分散した複合めっき液の開発 ・ CNT複合めっき膜厚の均一化技術の開発 ・ 電解めっき法における電流効率およびつきまわり性の向上に関する技術の開発 ・ CNT 複合めっき皮膜の性能評価技術の開発
松本 翼	研究開発本部 開発室 主任	・ CNT複合鉄めっき液の開発 ・ 実用スケールでCNTが均一に分散した複合めっき液の開発 ・ CNT複合めっき膜厚の均一化技術の開発 ・ 電解めっき法における電流効率およびつきまわり性の向上に関する技術の開発 ・ CNT 複合めっき皮膜の性能

宮下 貴晴	研究開発本部 開発室 主任	評価技術の開発 ・CNT複合鉄めっき液の開発 ・実用スケールでCNTが均一に分散した複合めっき液の開発 ・CNT複合めっき膜厚の均一化技術の開発 ・電解めっき法における電流効率およびつきまわり性の向上に関する技術の開発 ・CNT 複合めっき皮膜の性能評価技術の開発
-------	---------------	---

国立大学法人 信州大学

氏 名	所属・役職	研究項目
新井 進	工学部物質工学科 准教授	・複合めっき技術開発 ・めっき皮膜性能評価技術開発

1－2－4 指導・協力者および指導・協力事項

(1) アドバイザ (2名)

氏 名	所属・役職	指導・協力内容
藤森 広明	セイコーエプソン株式会社 FA 機器事業部 部長	・ロボット産業の川下企業ニーズについて
高根 直人	長野県工業技術総合センター 精密・電子技術部門化学部 技師	・めっき薄膜技術関係

(2) 開発委員会

研究開発推進会議委員

氏 名	所属・役職	備 考
篠原 充	力石化工株式会社 副主任研究員	P L
中嶋 丈吉	力石化工株式会社 常務取締役 主任研究員	
塚田 尚志	力石化工株式会社 研究員	
松本 和子	力石化工株式会社 研究員	
菅沼 雅資	日精樹脂工業株式会社 技術本部 技術研究所 所長	S L
佐藤 智之	日精樹脂工業株式会社 技術本部 技術研究所	
金井 昌二	アート金属工業株式会社 研究開発本部 開発室 主査	
宮下 貴晴	アート金属工業株式会社 研究開発本部 開発室 主任	
新井 進	信州大学工学部 准教授	
大月 宣典	財団法人 長野県テクノ財団 事務局次長	

坂田 良二 瀬在 啓明	財団法人 長野県テクノ財団 事務局次長 財団法人 長野県テクノ財団 浅間テクノポリス地域センター テクノコーディネーター	
----------------	---	--

1-2-5 研究実施場所

機 関 名	住 所	主な研究内容
力石化工(株) 本社第7工場	長野県埴科郡坂城町大字坂城 9338-1	・複合めっき技術開発 ・成膜技術の開発 ・めっき皮膜性能評価技術開発
日精樹脂工業(株) 技術本部 技術研究所	長野県埴科郡坂城町南条 2110	・複合めっき技術開発 ・実用スケールでCNTが均一に分散した複合めっき液の開発 ・めっき皮膜性能評価技術開発
アート金属工業(株) 研究開発本部 開発室	長野県上田市下之郷 813-6	・CNT複合鉄めっき液の開発 ・CNT複合めっき膜厚の均一化技術の開発 ・電解めっき法における電流効率およびつきまわり性の向上に関する技術の開発 ・CNT複合めっき皮膜の性能評価技術の開発
(国法)信州大学 工学部	長野県長野市若里 4-17-1	・複合めっき技術開発 ・めっき皮膜性能評価技術開発

1-3 成果概要

1-3-1 複合めっき液の開発（試験スケールでの高機能化・評価）

1-3-1-1 CNT 複合銅めっき液の開発

（めっき液基礎実験：ロボットハンド部向け）

複合めっきに適した光沢剤およびめっき液組成に目途がつき、さらに Si 処理した CNT を用いたところ、浴中での分離が無くなり、CNT の添加量が多い条件でも安定してめっき処理することが可能であることがわかった。その結果、試験スケールでは、再現性良く良好なめっき皮膜が得られる条件が整った。

1-3-1-2 CNT 複合鉄めっき液の開発

（めっき液基礎実験：自動車ピストン向け）

電流密度、浴温、pH 等の条件を変化させて生成した複合めっき皮膜に対して、摺動特性、硬度、クラック、CNT 露出本数等を評価した結果、CNT を用いた複合鉄めっきにおいて、複合めっき皮膜表面に、ある一定量以上 CNT が露出している場合に摩擦係数が大きく減少し、試験片レベルで最大約 70% 低減できることが確認できた。また、硬度は実用化ラインを超える Hv500~600 程度が得られた。クラックの問題については、応力緩和剤および給電位置の最適化によりクラックの発生をなくすことに成功した。また、皮膜表面の凹凸に関しては有効な光沢剤を適量添加し、最適なめっき条件で処理をすることによって平滑化することに成功した。

1-3-1-3 CNT 複合無電解ニッケルめっき液の開発

最適な分散処理をおこなった CNT 分散液を用いて、市販されているめっき液および試薬を調査しためっき液について相性、およびめっき条件を検討した結果、試験片レベルで CNT が均一に複合されためっき皮膜の生成が可能であることがわかった。より低温での処理が可能となるようにめっき浴を検討した結果、低温での処理が可能となることがわかったが、皮膜を厚くするという課題は十分に解決することができなかった。

1-3-2 成膜技術の開発（実用スケールでの高機能化・省力化）

1-3-2-1 実用スケールで CNT が均一に分散した複合めっき液の開発

実用めっきラインでは、ビーカーと比べ、容量・攪拌方法に違いがあり独自の建浴を検討する必要がある。CNT および添加剤の調整方法や添加のタイミングを試し CNT 複合鉄めっき液の建浴方法を確立した。また、ビーカーではバブリングによる攪拌をおこなっていたが、実用ラインではポンプ循環を採用し、エアーによる鉄めっき液の劣化を抑えることができた。さらに、キャピラリー電気泳動装置によりめっき液の成分を工場内で分析することが可能になった上、ハルセル試験装置により、現在のめっき液における皮膜品質の確認もおこなえるようになった。これらの分析方法を採用することにより日常的な CNT 複合鉄めっき液の管理方法も確立した。

CNT 複合鉄めっき液の処分方法については、CNT の分離は一般的なろ過方法が可能であり再利用または焼却処分できることを確認した。

1-3-2-2 CNT 複合めっき膜厚の均一化技術の開発

電気めっき法（鉄めっき）では電流密度が不均一になることにより、対象物の端やエッジ部分でめっきが厚くつきやすく膜厚の均一化が課題の一つとなっている。本研究では、膜厚の均一化手段として、陽極の形状変更、対象物である自動車用ピストンと陽極の最適距離（通電間距離）の割出しおよび局所電流抑制のためのマスキングをそれぞれ実施し、評価した。まず、皮膜の中心部と左右端部の膜厚差を抑制するため、陽極形状を従来の平面型形状からピストンの形状に合わせてR形状に変更した。その結果、中心部と左右端部の膜厚差は $2.5\mu\text{m}$ から $0.6\mu\text{m}$ に改善された。次に通電間距離を変化させた際の膜厚差への影響を確認した。陽極とワークの距離を短くした方が中心部と上下端部の膜厚差を抑制できることが判明したが、ピストンのスカート上端部はエッジ形状のため電流が流れやすく、膜厚の均一化ができなかった。そこで、専用マスクを用いて、電流の流れやすい上端部をマスキングした。これにより上端部の膜厚差も抑制することができ、膜厚差は $4.7\mu\text{m}$ から $0.8\mu\text{m}$ に改善された。

以上の条件変更により皮膜の厚さは均一化され、目標の膜厚差 $2.0\mu\text{m}$ 以内を満足する $0.8\mu\text{m}$ 以下を達成することができた。

1-3-2-3 電解めっき法における電流効率およびつきまわり性の向上に関する技術の開発

鉄めっきでの電流効率向上は、コスト低減、効率化における課題であり、製造条件の確立に向けて、様々な条件によるめっき処理を実施した。電流密度、めっき浴温、通電間距離、めっき浴 pH についてそれぞれ条件を変化させて電流効率を確認した。通電間距離に関しては、距離を 7mm, 10mm, 15mm に調整し、評価した結果、距離が短いほど電流効率が向上することを確認した。また、めっき浴 pH に関しては、pH1.65~pH1.9 にて評価をおこない、その値が高いほど電流効率が向上することを確認した。

以上から、効率的な条件下において、めっき処理をおこなった結果、 $1\mu\text{m}/\text{dm}^2$ の皮膜生成で $0.1\text{A}\times 0.95$ 時間を確認、目標の $0.1\text{A}\times 1$ 時間以内を達成することができた。

1-3-2-4 薄膜技術の開発

鉄めっきの薄膜の生成では、目標とする皮膜の厚さが薄くなるに従い、要求される膜厚差は小さく厳しい値になることから、膜厚均一化の技術が薄膜技術確立の基礎になるといえる。最初は、自動車用ピストンと同材料の試験片による開発を進め、膜厚差の抑制、さらにクラックのない皮膜の生成に関する条件の目処付けができた。その後、膜厚差 $1\mu\text{m}$ 以下に向けて、条件の確立を目指した。さらに、複雑な形状への展開も見据えて、めっき対象物を表面がフラットの円盤状の試験片から表面がR形状の自動車用ピストンに変更した。

めっき対象物に合せた陽極形状の変更、局所電流の抑制などにより、膜厚差を $0.8\mu\text{m}$ 以下に抑制、薄膜技術の基礎を確立することができた。

1-3-3 めっき皮膜性能評価技術開発（実用スケールでの評価）

1-3-3-1 実用スケールで処理しためっき皮膜の性能評価技術の開発

実機試験前の評価として、ビーカーレベルの鉄めっき浴を用いて円盤状の試験片に CNT

複合の有無 2 種類のめっきを施し、摩擦摩耗試験を実施した。CNT 複合により摩擦係数は約 20%低減、めっき皮膜の耐摩耗性は約 30%向上、相手材であるアルミピンの摩耗量は約 80%低減したことを確認した。次に、実用化試作レベルのめっきライン浴を用いて、自動車用ピストンに CNT 複合鉄めっき処理をおこない、浮動ライナー式単気筒エンジンによる実機評価（フリクション測定）をおこなった。その結果、CNT 複合鉄めっき皮膜は従来の鉄めっき皮膜に比べて、フリクション低減効果が約 14%あることがわかった。

1-3-3-2 めっき皮膜中の CNT の定量分析およびナノサイズの分析技術の開発

めっき皮膜中の CNT の定量分析については、SEM 写真上で単位面積当りの CNT の本数を計数する方法と実際に CNT の重量を測定する方法により定量化できた。また、これらの方法により定量化した数値は CNT 複合めっきの特性変化とよく一致した。また、基板より剥離しためっき皮膜に含まれる CNT 含有量を重量法で評価した結果、最大約 0.9wt%の CNT が含まれることが確認できた。

1-3-3-3 浴管理方法の開発

CNT 複合めっき浴中の CNT の分散状態の評価方法として CNT のゼータ電位の測定が有効であることがわかった。CNT のゼータ電位は溶液の pH により変化し、pH が低い場合プラスの、また pH が高い場合マイナスの値を示した。これは水素イオンと水酸化物イオンの CNT への吸着が原因と考えられる。また、実際のめっき浴中では水素イオンや水酸化物イオン以外にめっき浴中の様々な成分がゼータ電位に影響することも明らかとなった。ゼータ電位がゼロに近い場合、複合めっき浴中の CNT の分散安定性の低下が確認されたことから、ゼータ電位測定による複合めっき浴の分散性評価は複合めっき浴の現場における安定性評価にとって有効であるといえる。

1-4 当該プロジェクト連絡窓口

事業管理者	財団法人長野県テクノ財団
代 表 者	理事長 萩本 博幸
住 所	〒380-0928 長野県長野市若里 1-18-1 長野県工業技術総合センター内 3 階
担 当 者	事務局次長 大月 宣典 事務局次長 坂田 良二
連 絡 先	電話 : (026)226-8101 FAX : (026)226-8838 E-mail : otsuki@tech.or.jp (大月) sakata@tech.or.jp (坂田)

第2章 研究開発の内容と成果

本章では CNT 複合鉄めっき技術について主に報告する。

2-1 複合めっき液の開発（試験スケールでの高機能化・評価）

複合めっきでは、共析させたい微粒子をめっき浴内で均一に分散した状態を保ちながらめっき処理をおこなう必要がある。そのため、一般的な複合めっきでは微粒子をめっき浴内で均一に分散させるために界面活性剤を添加することがおこなわれている。ただし、めっき金属によって浴組成や pH が異なるため、めっき浴の組成によって界面活性剤と相性が合わない場合がある。そこで、各めっき浴に適した界面活性剤および分散方法を研究開発する必要がある。

2-1-1 CNT 複合鉄めっき液の開発（めっき液基礎実験：自動車ピストン向け）

2-1-1-1 研究開発の内容と目標

摩擦係数を低減し、耐摩耗性に優れた鉄めっき液を開発する。

（1）はじめに

世界的に地球温暖化対策が喫緊の課題となっており、二酸化炭素の排出量の削減や省エネは避けては通れない。そのため、軽量化による自動車の燃費向上は重要課題である。近年では、自動車軽量化の目的で、かなりの部分にアルミ材が使用されてきている。自動車部品の中でも、エンジン、足回り部品の軽量化は燃費に対する効果が大きく、エンジン部品ではピストン、シリンダーブロックのアルミ化による軽量化が進められている。しかし、アルミ材同士が摺動すると焼き付きが発生するという問題があるため、現状では、鋳鉄製のシリンダーライナーを用いるか、アルミ製シリンダーライナーを用いる場合にはアルミ製ピストンに鉄めっきを施し、さらにその上に防錆および初期なじみ対策として錫めっきを施すことによって、摺動面がアルミ材同士にならないように対策をしている。しかし、最近では燃費向上に対する要求が強く、単に焼き付かないだけでなく、より潤滑性に優れためっき皮膜が必要とされている。

（2）実験手順

（2-1）CNT 複合鉄めっき実験

（2-1-1）複合鉄めっき実験方法

本研究開発では、鉄-りんめっき浴を検討した。この浴を選択した主な理由は浴が酸性浴で光沢、平滑性に優れ、厚膜めっきが可能であることによる。鉄-りんめっき浴は市販品を用いた。鉄めっき浴は、大気に触れると酸化して浴が劣化しやすいため、めっき浴の攪拌は通常液循環が用いられる。市販の鉄-りんめっき液に関しては、表 1 に示すような作業条件でめっき処理をおこなった。また、pH に関してはメーカー推奨の 1.6 程度になるように調整した。

表 1 鉄めっき作業条件

浴温	55℃～60℃
pH	1.5～1.8 (1.6) 硫酸で pH 調整
電流密度	5～30A/dm ²
めっき速度	0.5μm/min (5A/dm ²) 3～5μm/min (30A/dm ²)

(2-1-2) CNT 含有量評価方法

複合めっき技術の実用化の際には、めっき皮膜に複合されるナノ粒子の量とめっき皮膜性能を評価し、その結果を元に浴管理をおこなう必要がある。そのため、試験片レベルでも CNT のめっき皮膜に対する複合割合を評価しておく必要がある。そこで、ステンレス基板に成膜した複合めっき皮膜を皮膜のみ剥がしとり、それを溶解ろ過し、各々の重量を測定することによって CNT 複合鉄めっき皮膜内に複合されている CNT の含有量を重量法によって下記の式により計算して評価した。

$$\text{CNT 含有量} = \frac{(\text{ろ紙} + \text{CNT}) \text{ の重量} - \text{ろ紙の重量}}{\text{複合めっき皮膜の重量}} \times 100 \text{ wt\%}$$

(2-1-3) CNT 複合鉄めっき皮膜性能評価方法

CNT 複合鉄めっき皮膜の表面状態を評価するために電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて観察した。また、表面粗さについては、レーザー顕微鏡、表面硬度についてはマイクロビッカース硬度計、皮膜表面の結晶状態については X 線回折装置を用いて評価をおこなった。さらに皮膜の摺動特性については表面性測定機を用いて表 2 に示すような試験条件で試験をおこない評価した。

表 2 摺動試験条件

摺動状態	無潤滑
速度	30mm/min
摺動距離	4mm
摺動回数	50 回
垂直荷重	50g

(3) 実験結果

(3-1) CNT の表面処理と複合状態評価

本研究開発では、鉄めっき液として市販品を用いた。その結果、図 1 (a) に示すようにめっき皮膜にクラックの発生があり、試験片のエッジ部分では特にクラックの発生がひどくなった。クラックの発生は主にめっき皮膜の内部応力が原因であるといわれているため、クラック対策として応力緩和効果のある添加剤を添加してめっきをおこなった結果、図 1 (b) に示すようにクラックのないめっき皮膜を生成することに成功した。

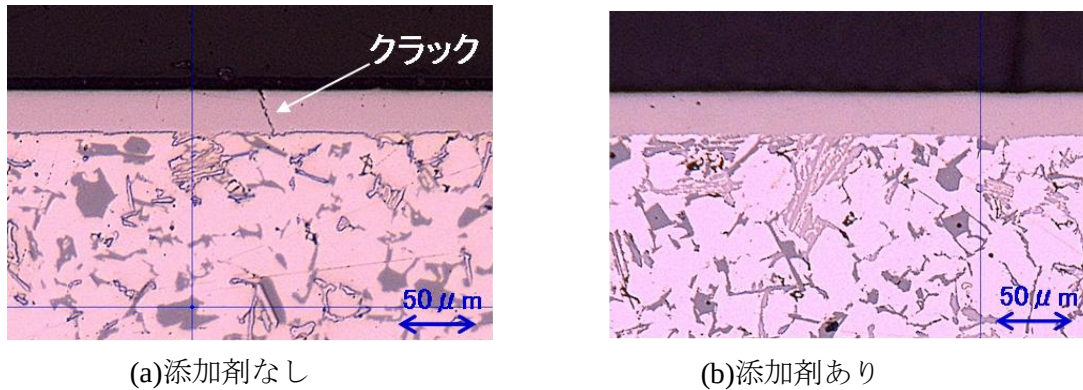


図1 皮膜のクラック状態

次に CNT 複合めっき皮膜表面には図2 (a) に示すような凹凸が存在しており、表面が粗くなってしまっていた。表面粗さは小さい方が摺動特性がよいという結果が得られているので、複合めっき皮膜表面をより平滑にするために光沢剤の添加を検討した。鉄めっきに効果のある光沢剤を適量添加することによって図2 (b) に示すように CNT 複合めっき表面の凹凸はなくなり、非常に平滑な皮膜の生成に成功した。平滑になったことで摩擦係数がさらに低下することも確認された。

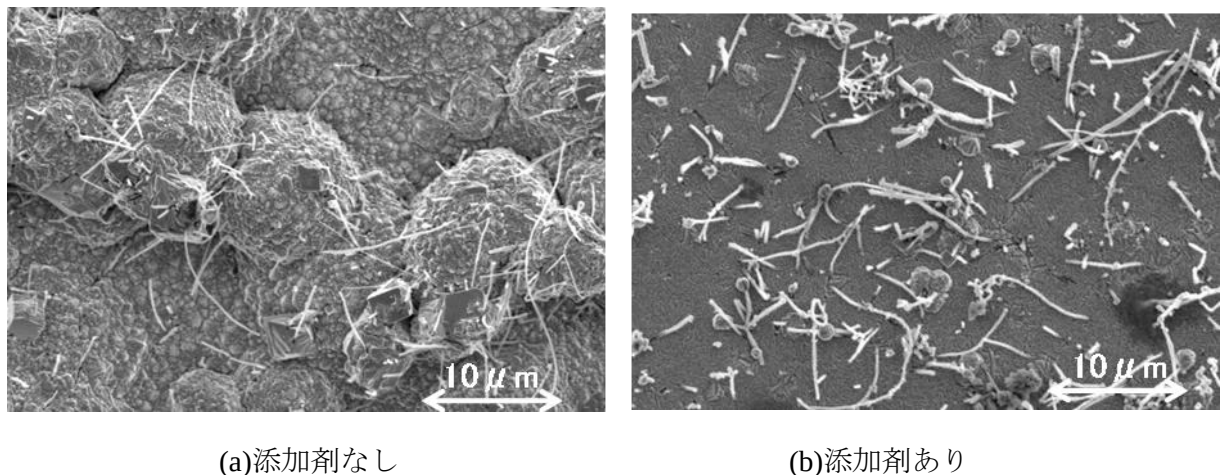


図2 皮膜の表面状態

2-1-1-2 研究成果

1-3-1-2のとおり（9ページ参照）

2-1-1-3 技術課題と今後の取組み

鉄めっきにおいては皮膜にクラックが発生しやすい。そこで、応力緩和剤の添加やクラックの出ない処理条件を検討した結果、試験設備ではクラックのないめっき皮膜の生成に成功した。また、複合めっき皮膜表面の凹凸に関しても光沢剤による平滑化を検討した結果、効果的な光沢剤を適量添加することによって非常に平滑なめっき皮膜を得ることに成功した。

今後、量産化に向けては品質の安定性が重要な課題であり、より厳密な浴管理をおこなない、めっき条件を制御できるようにする必要がある。

2-2 成膜技術の開発（実用スケールでの高機能化・評価）

2-2-1 実用スケールで CNT が均一に分散した複合めっき液の開発

2-2-1-1 研究開発の内容と目標

（1）実施内容

最初はアルミ試験片に、最終的には自動車用ピストンに CNT 複合鉄めっきの生成を試みた。ピストンは、形状、大きさが試験片と異なるため、めっき液の循環方法とピストンへのめっき液のあて方等が重要課題となった。また、CNT 濃度や分散方法、溶液の管理方法、建浴方法に至るまで実用化を目指した条件確立にも取り組んだ。

2-2-1-2 研究成果

- ① 無攪拌で5時間以上作業を可能にした。
- ② 実用レベルでの CNT 複合鉄めっき液の建浴方法を確立した。
- ③ CNT 複合鉄めっき液における CNT 濃度と分散方法を確立した。
- ④ CNT 複合鉄めっき液の循環方法とワークへのめっき液のあて方等を確立した。
- ⑤ CNT 複合鉄めっき液の廃液処理については、一般的なる過方法により CNT を分離して再利用または焼却処分し、残りの廃液は通常の廃液処理方法により処理可能であることを確認した。

2-2-2 CNT 複合めっき膜厚の均一化技術の開発

2-2-2-1 研究開発の内容と目標

- ・ 均一な膜厚を得るための治具形状を含めた電解条件の確立
- ・ 局所電流を抑制する技術の開発
- ・ 皮膜生成範囲の中心と端部の膜厚差 2.0 μm 以内

（1）はじめに

試験片を用いてビーカーレベルの実験をおこない、膜厚差を抑制するための基礎的な技術は確立できたが、自動車用ピストンでは均一な皮膜は得られなかった。そこで、皮膜の均一化に対して影響が大きいと推測される条件について改善をおこない、自動車用ピストンにおける均一化技術の確立を目指した。

（2）実験条件

（2-1）使用材料

めっき対象物：自動車用ピストン $\phi 85 \sim \phi 88 \times$ 高さ 50 $\sim$ 55mm

材 質：アルミニウム合金 AC8A 材

使用めっき液：CNT+市販鉄めっき液

（2-2）めっき条件

実験時のめっき条件を表3に示す。

表3 めっき条件

電流密度	浴温度	めっき浴 pH	処理時間
5 (A/dm ²)	60 (°C)	pH1.8	15 (分)

（３） 実験内容と結果

（３－１） 陽極形状の改善

（３－１－１） 実験内容

平面型形状の陽極を使用し、自動車用ピストンにめっき処理をおこなうと、陽極形状とピストン形状が異なるため、中心部と左右端部において皮膜の膜厚差が拡大してしまう。そこで、陽極形状を自動車用ピストンに合せたＲ形状型に改善してめっき処理をおこなった。

（３－１－２） 実験結果

陽極をＲ形状に変更することにより、膜厚差は $2.5\mu\text{m}$ から $0.6\mu\text{m}$ に改善された。

ピストン中心部と左右端部に関しては、目標の $2.0\mu\text{m}$ 以内を達成した。

（３－２） 通電間距離の割出し

（３－２－１） 実験内容

Ｒ形状型に改善した陽極を、従来のセット位置である通電間距離 10mm の位置より広げてセットし、膜厚への影響を確認した。

（３－２－２） 実験結果

通電距離を 10mm, 20mm, 50mm として実験を行った結果、通電間距離を短くする方が膜厚差を抑制できることがわかった。

（３－３） マスキングの導入

（３－３－１） 実験内容

ピストンにおいて、スカート上端部にあたる部分がエッジ形状になっており、膜厚不均一の原因となっていた。そこで電流の流れやすいエッジ部分にマスキングを施し、電流の一部を遮断することで、局所電流を抑制し、めっき処理をおこなった。

（３－３－２） 実験結果

マスキングによりエッジ部分への局所電流は抑制され、膜厚差は $4.7\mu\text{m}$ から $0.8\mu\text{m}$ に改善された。皮膜の均一化の目標である膜厚差 $2.0\mu\text{m}$ を自動車用ピストンで達成した。

２－２－２－２ 研究成果

１－３－２－２のとおり（10 ページ参照）。

２－２－２－３ 技術課題と今後の取組み

連続しためっき処理を想定すると、陽極形状は処理が進むに連れて変化していく。その際の皮膜への影響、品質バラツキの抑制に対する取組みを進める。また、自動車用ピストンの形状は様々であり、皮膜の均一化には陽極形状やマスキングの有無など対象物に合せた条件の設定が必要となる。今回の実験で得た技術に対するメカニズム解析や、さらなる品質向上を目指す上で、治具の改善も進める必要がある。

２－２－３ 電解めっき法における電流効率およびつきまわり性の向上に関する技術の開発（CNT 複合鉄めっき）

２－２－３－１ 研究開発の内容と目標

- ・ 電流効率を向上させる通電間距離の最適値確認
- ・ 電流効率を向上させるめっき浴 pH の最適値確認
- ・ $1\mu\text{m}/\text{dm}^2$ の皮膜形成で $0.1\text{A}\times 1$ 時間以内の達成

(1) はじめに

電流効率の向上に関しては、電流密度、めっき浴温、通電間距離およびめっき浴 pH の最適値を求め、目標である $1\mu\text{m}/\text{dm}^2$ の皮膜形成で $0.1\text{A}\times 1$ 時間以内の達成を目指した。

(2) 実験条件

(2-1) 使用材料

めっき対象物：自動車用ピストン $\phi 85\sim\phi 88\times$ 高さ 50~55mm

材 質：アルミニウム合金 AC8A 材

使用めっき液：CNT+市販鉄めっき液

(2-2) めっき条件

実験時のめっき条件を表 4 に示す。

表 4 実験(めっき)条件

電流密度	浴温度	処理時間
5 (A/dm^2)	60 ($^{\circ}\text{C}$)	15 (分)

(3) 実験内容と結果

(3-1) 通電間距離の最適値

(3-1-1) 実験内容

めっき対象物であるピストンと陽極の距離（通電間距離）を 7.0mm, 10mm, 15mm に調整し、めっき処理をおこなう。めっき処理時間は 15 分に統一し、生成した皮膜を測定、比較する。

(3-1-2) 実験結果

通電間距離の差による膜厚比較をおこなった結果、通電間距離が短いほど電流効率が向上することがわかった。

(3-2) 溶液 pH の最適値

(3-2-1) 実験内容

めっき浴 pH を従来の pH1.6~1.9 に調整し、めっき処理をおこなう。

めっき時間は 15 分、通電間距離は 10mm に統一し、生成した皮膜を測定、比較する。

(3-2-2) 実験結果

めっき浴 pH の差による膜厚比較の結果、電流効率を向上させるには、めっき浴の pH を高く設定すると良いことが分かった。ただし、pH が高くなるに連れてクラックが発生しやすくなる為、その限界を考慮して電流効率向上の最適値を設定する必要がある。

2-2-3-2 研究成果

1-3-2-3 のとおり（10 ページ参照）。

2-2-3-3 技術課題と今後の取組み

治具の改善, およびクラックを抑制する技術を確立し、さらなる電流効率向上を進める。

2-3 めっき皮膜性能評価技術開発（実用スケールでの評価）

2-3-1 実用スケールで処理しためっき皮膜の性能評価技術の開発

2-3-1-1 研究開発の内容と目標

- ・ 実用レベル、実機テストでの皮膜性能評価技術の確立
- ・ フリクション 15% 低減（燃費：1 % 向上相当）の達成

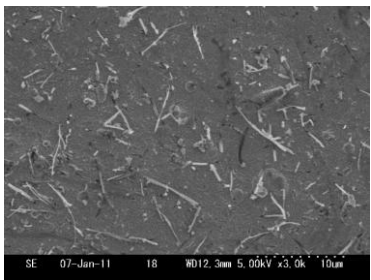
（１）はじめに

自動車エンジンの部品であるピストンは、シリンダーライナーと呼ばれる筒状の部品内を往復運動しており、摩擦低減、耐摩耗性の向上など、摺動特性の高い表面処理技術が求められている。そこで、本研究で開発した CNT 複合鉄めっき皮膜を試験片に生成し、摩擦摩耗試験機による摺動特性評価をおこなった。また、より実機レベルに近い環境で CNT 複合鉄めっきを評価するため、自動車用ピストンに CNT 複合鉄めっき皮膜を生成し、浮動ライナー式単気筒エンジン試験による評価（フリクション測定）をおこなった。

（２）めっき皮膜品質

試験時のめっき皮膜品質を表 5 に示す。

表 5 めっき皮膜品質

膜 厚	硬 度	CNT 観察
13.0 μ m ～ 15.0 μ m (膜厚差 2.0 μ m 以内)  膜厚：14.0 μ m	Hv510 ～ Hv590	 SE 07-Jun-11 18 WD12.3mm 5.00kV x3.0k 10um

（３）試験内容と結果

（３－１）摩擦摩耗試験

（３－１－１）試験内容

往復動方式の摩擦摩耗試験により摩擦係数、皮膜の摩耗量、相手材であるアルミピンの摩耗量について測定した。それぞれ CNT を複合していない、従来の鉄めっき皮膜と比較し、その効果を確認する。

（３－１－２）試験結果

CNT を複合した鉄めっき皮膜は、従来の鉄めっきに比較して摩擦係数の低減約 20%、耐摩耗性の向上約 30%、相手攻撃性の低減約 80% といった優れた特性を持っためっき皮膜であることを確認した。

（３－２）浮動ライナー式単気筒エンジン試験

（３－２－１）試験内容

図 3 に示す浮動ライナー式単気筒エンジン試験により、CNT 複合鉄めっきピストンのフリクションを測定した。CNT を複合していない従来の鉄めっき皮膜と比較し、その効果を確認する。

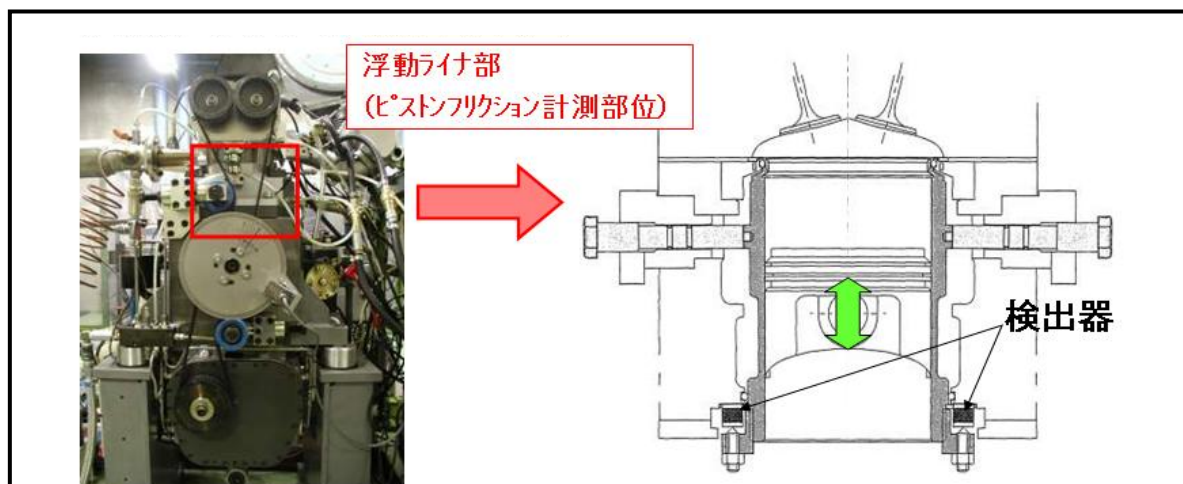


図3 浮動ライナー式単気筒エンジン試験の概要

(3-2-2) 試験結果

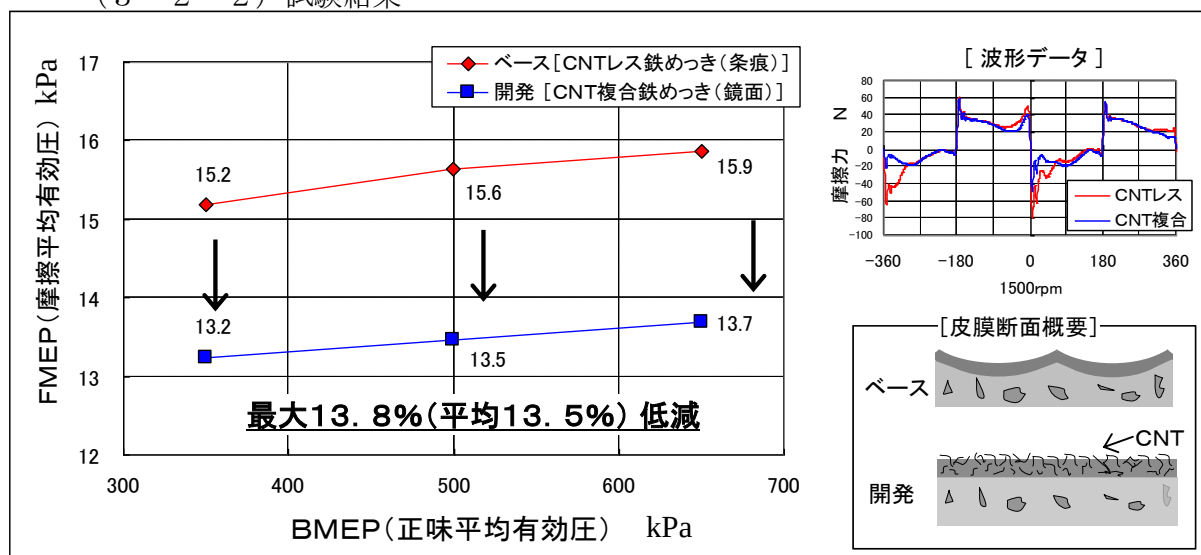


図4 CNT有無によるフリクション比較

以上の結果より、より実機レベルに近いエンジン試験においても、CNT 複合の効果を確認することができた。約14%フリクションを低減できたことにより、1%の燃費向上が期待できる結果を得ることができた。

2-3-1-2 研究成果

1-3-3-1 のとおり (11 ページ参照)。

2-3-2 めっき皮膜中の CNT の定量分析およびナノサイズの実用化の開発

2-3-2-1 研究開発の内容と目標

CNT 共析量の定量分析技術を確立する。

(1) はじめに

ナノ粒子複合めっきの実用化には複合めっき浴の長期安定性が必要である。特に分散粒子の分散系の安定化は必須である。一般的に粒子の分散系の安定化には粒子のゼータ電位

が関与しており、めっき浴中の粒子のゼータ電位の評価は複合めっき浴の安定性の指標としても重要である。しかしめっき浴のような高伝導性溶液中のゼータ電位の測定は難しい。また、分散粒子の濃度によっても測定手法を適切に選択しなければならない。そこで、めっき浴のような高伝導性溶液中のナノ粒子の正確な評価方法の確立を念頭に置き、基本的な評価技術を中心に検討した。

2-3-2-2 研究成果

(1) CNT 含有量評価結果

CNT 含有量評価では、めっき浴に対する CNT の添加量を変化させて、それぞれの条件について CNT 含有量の評価した。結果として、めっき浴に対する CNT の添加量の増加に伴ってめっき皮膜に含有される CNT の量が増加することが確認できた。なお、一定量以上の過剰な CNT の添加はかえって含有量が低下することが確認できた。

2-3-3 浴管理方法の開発

2-3-3-1 はじめに

CNT 複合めっき技術の工業化には CNT 複合めっき浴の管理技術が重要となる。CNT 複合めっき浴に限らず複合めっき浴は、通常のめっき浴中の成分の管理技術以外に複合させる微粒子の管理技術も必要となる。一般的に微粒子の分散系を安定に保つには微粒子の帯電状態を制御することが有効である。この微粒子の帯電状態の指標とされるのがゼータ電位である。図 5 は表面が負に帯電している場合の構造と、対応する電位の分布を模式的に示したものである。ゼータ電位とは図中のすべり面における電位のことであり、すべり面は、粒子の表面電荷が周囲のイオンに影響をおよぼす限界の部分（境界面）と定義される。ゼータ電位の絶対値が高いほど、微粒子の静電的な反発力が高まるため微粒子同志が凝集し難く、かつ分散系は安定となる。そこで CNT 複合めっき浴中の CNT のゼータ電位を測定するための基礎検討と実際にプロジェクトで使用している CNT 複合めっき浴中の CNT のゼータ電位評価を検討した。

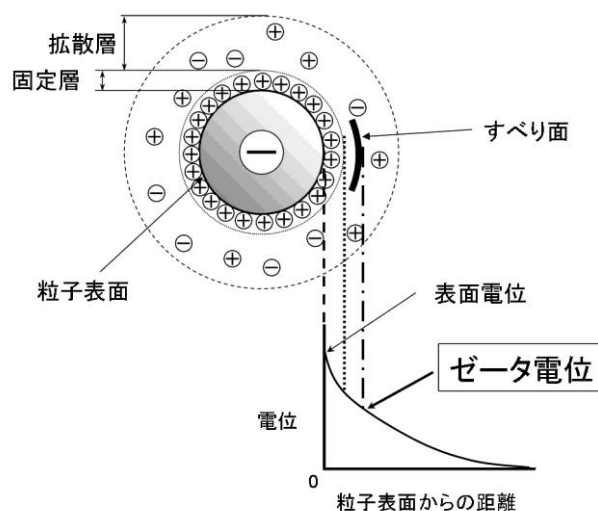


図 5 粒子界面の帯電構造とそれに対応する電位分布

2-3-3-2 測定装置およびゼータ電位の測定

本研究では複合めっき浴中の微粒子のゼータ電位測定方法として、超音波振動電流法 (Dispersion Technology, Inc. DT300) による評価を試みた。超音波振動電流法とは、超音波振動電流 (Ultrasonic Vibration Current : UVI) と呼ばれる電流からゼータ電位を計算する方法である。液中の荷電微粒子に超音波を照射すると、その微粒子は振動し周期的な分極を引き起こす。この時、液中に電極を設置することにより、電極表面の電位変化から UVI を検出することができる。式 1 に UVI とゼータ電位の関係式を示す。

$$UVI = \frac{P}{\rho_0} \cdot \frac{(1-\phi)\phi}{1+0.5\phi} \cdot (\rho_1 - \rho_0) \cdot \frac{3\varepsilon_0\varepsilon_r\zeta}{2\eta} \cdot \gamma(a\cdot\phi) \quad (1)$$

P : 液中の音圧 (N m^{-2})

ϕ : 粒子の体積濃度 (kg m^{-3})

ρ_1 : 溶質の密度 (kg m^{-3})

ρ_0 : 溶媒の密度 (kg m^{-3})

η : 溶液の粘度 (Ns m^{-2})

ε_0 : 溶媒の比誘電率

ε_r : 真空中の誘電率

ζ : ゼータ電位 (mV)

$\gamma(a\cdot\phi)$: 流体力学的粒子間相互 作用補正係数

2-3-3-3 めっき浴中の CNT のゼータ電位測定

めっき浴にはめっき表面を平滑にするための平滑剤や光沢剤が添加される。これらの添加剤はめっき作業を続けていくと徐々に濃度が変化する。この添加剤の濃度変化もゼータ電位に影響することが予想される。そこで添加剤の有無がゼータ電位に与える影響を調べた。また、実際に使用している CNT+市販鉄めっき液のゼータ電位の評価もおこなった。

(1) 実験方法

CNT を 10g/L 含む市販鉄めっき浴中の CNT のゼータ電位を測定した。

(2) 結果および考察

無光沢浴と光沢浴でゼータ電位が異なることから本浴においても添加剤 (光沢剤) が CNT のゼータ電位に影響することがわかった。また、無光沢、光沢いずれの浴においてもめっき後にゼータ電位が変化していることもわかる。無光沢浴のゼータ電位の変化は浴中の光沢剤以外の成分の変化に起因すると考えられる。光沢浴のゼータ電位の変化は無光沢浴中における成分変化に加えて光沢剤の変化にも起因していると考えられる。

2-3-3-4 まとめ

CNT 複合めっき浴中の CNT のゼータ電位測定法として超音波振動電流法が適しており、CNT 濃度を濃くすることで再現性の良い測定ができることを明らかにした。また、めっき浴中の成分が CNT のゼータ電位に影響することを明らかにした。さらにめっき作業により

CNT のゼータ電位が変化することも明確にすることができた。めっき浴の組成変化と CNT のゼータ電位の相関性の知見があればゼータ電位評価は CNT 複合めっき浴の管理技術として有効と言える。ゼータ電位評価に加えて粒度分布評価も合わせておこなえば管理技術の精度はさらに高まると思われる。

第 3 章 全体総括

3-1 はじめに

本プロジェクトでは自動車分野、ロボット分野の各川下ユーザーが抱える技術課題とニーズに対して研究開発をおこなった。

自動車に関する分野では、軽量化による燃費向上のニーズが高く、主要部品であるエンジンの軽量化に対し、シリンダーライナーの鉄系材料からアルミニウム合金への転換が有力手法の一つとなっていて、焼付き防止のためピストンのスカート面に鉄めっきをおこなっている。そこで、燃費向上にむけて、より摩擦損失の少ない高機能めっき皮膜が求められていることから、本プロジェクトでは CNT 複合鉄めっき技術開発をおこなった。

また、ロボットに関する分野では、IC テストハンドラのハンド部において、より操作スピード等を向上させるため、軽量化のニーズがある。さらに銅と同等以上の熱伝導性を有する高機能めっき皮膜の開発が求められている。そこで、本プロジェクトでは CNT 複合銅めっき技術開発をおこなった。

ロボットを含む産業機械の機構部品では、高い機能性を確保するため硬質クロムめっきが使用されているが、六価クロムフリーの潮流から、これに代わる新しい高機能めっきの開発が求められている。そこで、本プロジェクトでは CNT 複合ニッケルめっき、CNT 複合無電解ニッケルめっき技術開発をおこなった。

平成 20 年度、21 年度は上記の CNT 複合めっき技術開発を並行して実施したが、プロジェクト期間 3 年間で研究成果を出すために 22 年度は CNT 複合鉄めっき技術開発に集中して実施した。その結果、事業化に展開できる技術開発まで達成することができた。

3-2 CNT 複合鉄めっき技術の開発

基礎実験において鉄めっきは、皮膜にクラックが発生しやすいことがわかり、そこで、クラックの原因が皮膜形成時に発生する応力であることが主な原因と考え、応力緩和剤の添加やクラックの出ない処理条件を検討した結果、クラックが発生しないめっき皮膜の生成に成功した。また、複合めっき皮膜表面の凹凸に関しても光沢剤による平滑化を検討した結果、効果的な光沢剤を適量添加することによって非常に平滑なめっき皮膜を得ることに成功した。

電気めっき法では電流密度が不均一になることにより、対象物の端やエッジ部分でめっきが厚くつきやすく膜厚の均一化が課題の一つとなっている。膜厚の均一化手段として、陽極の形状変更、対象物である自動車用ピストンと陽極の最適距離（通電間距離）の割出し、局所電流抑制のためのマスキング、をそれぞれ実施、評価した結果皮膜の厚さは均一化され、目標の膜厚差 $2.0\mu\text{m}$ 以内を満足する $0.8\mu\text{m}$ 以下を達成することができた。また電

流効率を向上させるには、めっき浴の pH を高く設定することが望ましいが、pH が高くなるに連れてクラックが発生しやすくなり、その境界は pH1.9 付近であることから、めっき浴 pH1.8 を電流効率向上の最適値に設定した。

CNT を複合した鉄めっき皮膜は、テストピースの評価で、摩擦係数の低減、耐摩耗性の向上、相手攻撃性の低減といった摺動特性に優れためっき皮膜であることが確認できた。

特に相手攻撃性に関しては、実機の耐久性において、アルミシリンダーライナーの摩耗軽減の期待が大きく、既存の鉄めっきに対して開発品が特に優れている点であり、今後この開発品を売り込んでいくにあたり、大きなアドバンテージになることが期待できる。また、耐摩耗性が高いことから、膜厚を薄くすることができるため、処理コストが低減でき、CNT を入れてもコストアップを抑えることが可能になる。

さらに、より実機レベルに近いエンジン試験においても、約 14% のフリクション低減効果を確認することができたことより、1% の燃費向上が期待できる結果を得ることができた。

3-3 CNT 複合銅めっき技術の開発

銅めっきにおいては、硫酸銅浴を使用してめっき条件（電流密度、浴温、pH）を最適化することで銅めっき皮膜に CNT が均一に分散した複合めっき皮膜を生成することができた。

この技術で銅材に CNT 複合めっきをおこない、めっき皮膜の評価をおこなった結果、熱特性は同等であることがわかった。実用レベルでの研究開発はこれからとなる。

3-4 CNT 複合ニッケルめっき、CNT 複合無電解ニッケルめっき技術の開発

CNT 複合ニッケルめっき技術については本プロジェクトを開始する以前から取組んでいた技術であり基礎研究はある程度終了していた。そこで、本プロジェクトでは応用研究として射出成形機の機構部品に CNT 複合ニッケルめっきを施し、実機試験までおこなった。

無電解ニッケルめっきにおいては、市販されている 2 種類の無電解ニッケルめっき液（Ni-P、Ni-B）について検討した結果、量産化メリットのある Ni-P で開発をおこなうことにした。CNT 分散液を調合し試験片にめっきをおこなった結果、めっき皮膜に均一に複合化された複合めっき皮膜ができたが、析出量が少ないこととめっき皮膜が厚くできないことがわかった。これらの課題を解決するためにめっき浴温度、CNT 分散液等について検討をしている。実用レベルでの研究開発はこれからとなる。

3-5 今後の課題

今後量産に向けては品質の安定性が重要な課題となる。

めっき皮膜中の CNT の定量については、SEM 写真上で単位面積当りの CNT の本数を計数する方法と実際に CNT の重量を測定する方法により定量化でき、これらの方法により定量化した数値は CNT 複合めっきの特性変化とよく一致することが確認できた。

しかし、めっき液の管理に対し、めっき液中の CNT 分散状態を把握する必要があるため、CNT の分散状態の評価方法として CNT のゼータ電位の測定が有効であるかどうかの検討をおこなった。その結果、ゼータ電位がゼロに近い場合、複合めっき浴中の CNT の分散安定性の低下が確認されたことから、ゼータ電位測定による複合めっき浴の分散性評価は複

合めっき浴の現場における安定性評価にとって有効であることがわかった。また、実際のめっき浴中では水素イオンや水酸化物イオン以外にめっき浴中の様々な成分がゼータ電位に影響することも明らかとなった。

これらの結果から、ゼータ電位測定による CNT 分散状態の確認方法を生かしためっき液の管理方法を確立する必要がある。

3-6 事業化について

本プロジェクトによる開発の後半においては、より実用に近い自動車部門のピストン用鉄めっきに開発を集中させたことにより、目標にしていた皮膜特性が達成できた。また、実用レベルでの評価結果もよい結果が得られ、売込みが可能なレベルの製品が得られた。

最近おこなった自動車メーカーに対するプレゼンでも興味を示しているメーカーがあることから、今後さらに量産化技術確立のため、このプロジェクトメンバーによる開発を継続させ、3～4年後の量産化を目指して取り組みたいと考える。