

平成24年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「高機能摺動部品を目的としたナノダイヤモンド複合めっき技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成25年 3月

委託者 関東経済産業局

委託先 財団法人にいがた産業創造機構

目次

第1章 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制	2
1-3 成果概要	7
1-4 当該研究開発の連絡窓口	8
第2章 本論	9
2-1 概要	9
2-2 研究内容	10
2-2-1 新規ナノダイヤモンド複合めっきの開発	10
(1) ナノダイヤモンド (ND) 複合 Ni、Cu、Au めっきの研究	10
(2) ナノダイヤモンド (ND) 複合 Cr めっきの研究	13
2-2-2 複合めっき膜の基礎特性評価	16
(1) 溶液中での ND 粒径分布測定手法の確立	16
(2) 電子顕微鏡による複合めっき皮膜の観察	18
(3) ND 複合めっき皮膜硬度測定手法の研究	21
2-2-3 製品の実機組み込み試験等による複合皮膜の性能評価	27
第3章 全体総括	38
3-1 全体総括および終了後の事業展開について	38

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) 研究の背景・研究目的

耐摩耗性・低摩擦係数を要求される自動車用ピストンリングにはシリンダーとの摺動面となる外周面（外側の側面）に耐摩耗性を持たせるためにクロムめっき等のハードコートが行われている。昨今の省エネカーブームや日本の CO₂ 排出量削減中期目標からみて、ピストンリングの求められる性能としては今後もさらに耐摩耗性・低摩擦係数が求められることは確実である。また、2つ折り型携帯電話・ノート PC 用の蝶番部分に用いられるヒンジは摺動部品にめっきによる表面皮膜付与が行われ始めている。これは主として耐食性を付与するために行われており、トルク特性、耐久性等のスペックを満たすため、更に高価で環境負荷の高いグリスを塗布しているが、現状使用している材質およびめっきではグリスを使用してもヒンジ動作時にスティックスリップ（びびり）のような異常振動が発生し、耐久性にも問題が生じている。

また、携帯電話等の高機能化により、ヒンジに対する要求スペックも高くなってきており、ノート PC の大画面化、携帯電話等の小型化により摺動部品に高面圧がかかり潤滑性維持がより困難となる高トルクヒンジの要求も高くなってきている。

本研究開発は、これら摺動部品の摺動部に新技術であるナノダイヤモンド（以後、ND と表記）粒子を複合化しためっきを施すことによって、これらの摺動部品の耐久性・性能を大幅に向上させる事が目的である。

2) 研究の目標

酸による高温処理を用いる微粒子表面末端の官能基の調整とめっき金属イオンを錯体化するための錯化剤を見つけ出すことで ND の均一分散化と 10%を超える世界最高水準の複合化量を達成している。現在までに確立した多量の ND をめっき膜と複合化する基礎技術を用い、Ni、Cr およびその合金等の ND 複合めっきの量産技術を確立するとともに、この技術を活用して、ND 複合めっきを施した自動車用ピストンリングおよび携帯電話・ノートパソコン用ヒンジ部品を作製する。ピストンリングにおいては DLC（DiamoND-like Carbon）の 50%程度のコストで DLC に匹敵する耐摩耗性を有するものを作製し、ヒンジ部品においてはグリスを廃止、1.5 倍の高耐久性化、2/3 のダウンサイジングを実現する。

1-2 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

1) 研究組織（全体）



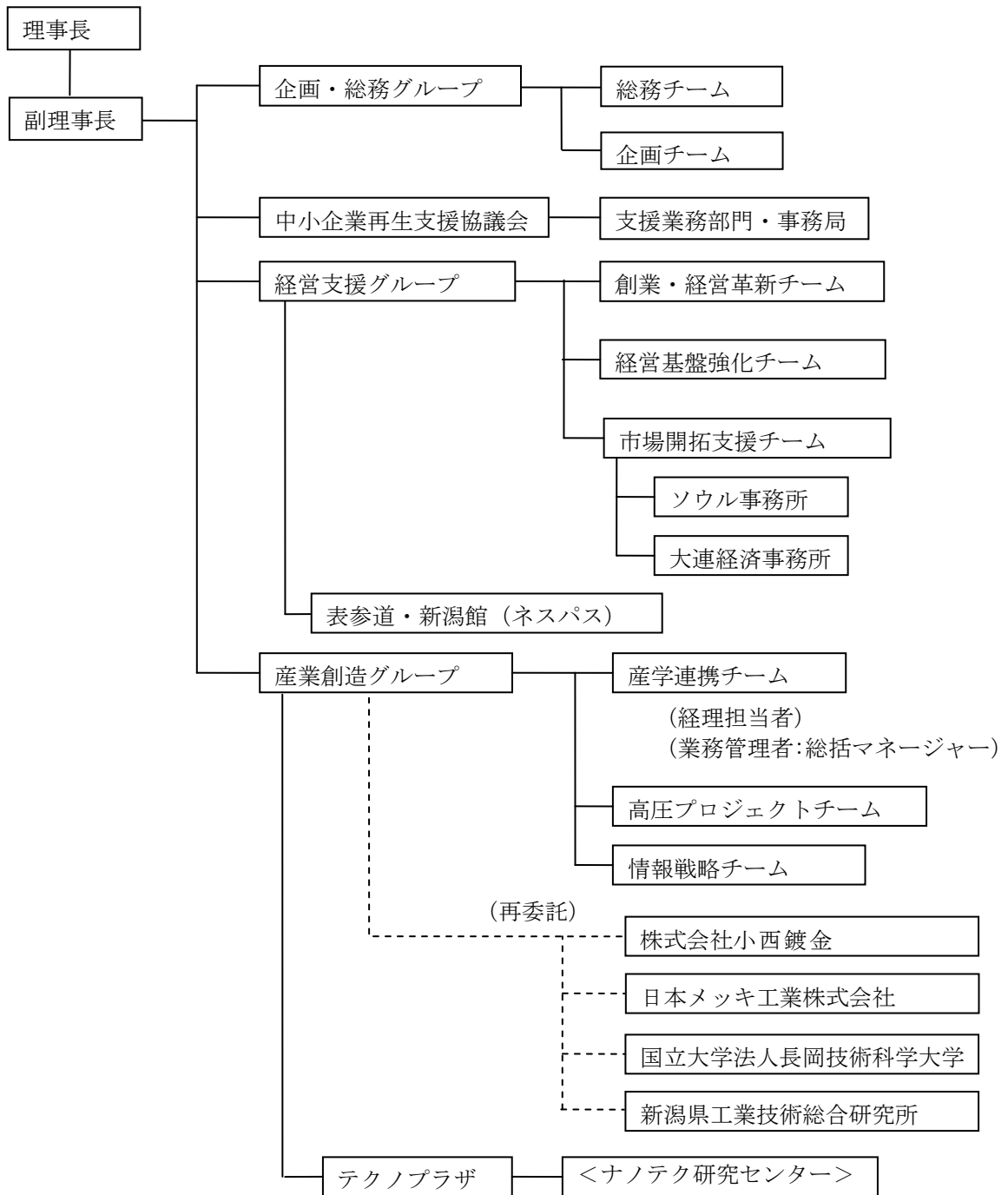
総括研究代表者（P L）
国立大学法人長岡技術科学大学
物質・材料系 准教授
松原 浩

副総括研究代表者（S L）
株式会社小西鍍金
代表取締役
小西 統雄

2) 管理体制

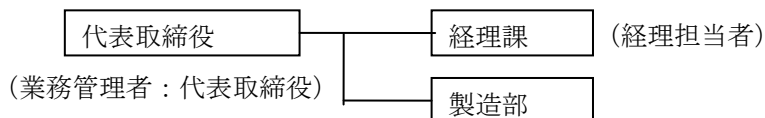
① 事業管理機関

[財団法人にいがた産業創造機構]

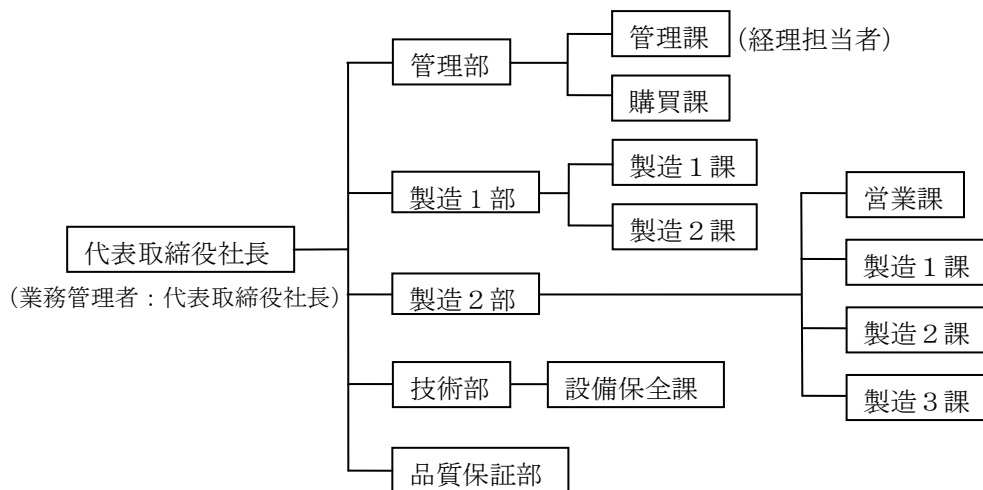


② (再委託先)

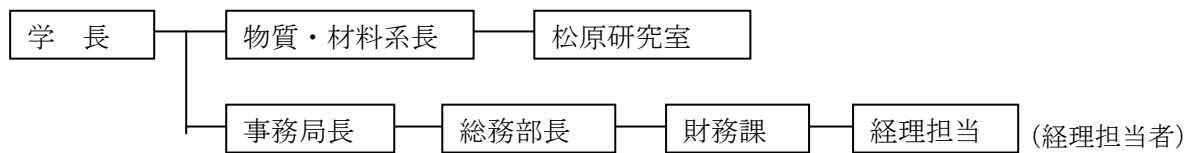
株式会社小西鍍金



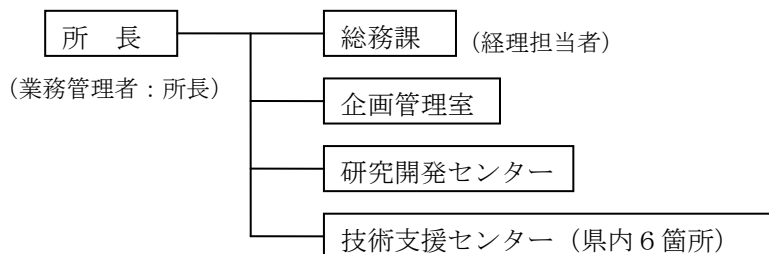
日本メッキ工業株式会社



国立大学法人長岡技術科学大学



新潟県工業技術総合研究所



(2) 管理員及び研究員

【事業管理機関】財団法人にいがた産業創造機構

①管理員

氏名	所属・役職
小林 和仁	産業創造グループ 産学連携チーム シニアエキスパート
平賀 恵一	産業創造グループ 産学連携チーム チーフ

【再委託先】

(研究員)

株式会社小西鍍金

氏名	所属・役職
小西 統雄	代表取締役
小西 幸夫	取締役
小西 統之	製造部 技術開発課 技術担当

日本メッキ工業株式会社

氏名	所属・役職
工藤 孝一	技術部部长
武江 佳基	技術部スタッフ

国立大学法人 長岡技術科学大学

氏名	所属・役職
松原 浩	物質・材料系 准教授
程内 和範	学務課 技術専門職員

新潟県工業技術総合研究所

氏名	所属・役職
三浦 一真	中越技術支援センター 専門研究員
林 成実	研究開発センター 専門研究員
中部 昇	研究開発センター 専門研究員
中川 昌幸	県央技術支援センター 主任研究員

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名
(事業管理機関)

財団法人にいがた産業創造機構

(経理担当者)	産業創造グループ 産学連携チーム	マネージャー	斎藤 茂樹
(業務管理者)	産業創造グループ 産学連携チーム	総括マネージャー	紫竹 耕司

(再委託先)

株式会社小西鍍金

(経理担当者)	経理課	川上 妙子
(業務管理者)	代表取締役	小西 統雄

日本メッキ工業株式会社

(経理担当者)	管理課長	石橋 孝之
(業務管理者)	代表取締役社長	関矢 浩章

国立大学法人 長岡技術科学大学

(経理担当者)	総務部財務課 専門職員 (契約担当)	小林 和博
(業務管理者)	工学部物質・材料系 系長	野坂 芳雄

新潟県工業技術総合研究所

(経理担当者)	総務課 総務係長	田澤 聡
(業務管理者)	所長	野中 敏

1-3 成果概要

概要

昨今の省エネカーブームや日本の CO₂ 排出量削減中期目標の達成に向け、自動車エンジン用ピストンリングは耐摩耗性・低摩擦係数が求められている。また、2 つ折り型携帯電話・ノート PC 用の蝶番部分に用いられるヒンジは携帯電話等の小型化、ノート PC の大画面化による高トルク化の要求に伴い、高面圧に耐える摺動部品の開発が急務となっている。

これらの製品の耐摩耗性・低摩擦係数を向上させる方法として我々は高度な固体潤滑性をもつナノダイヤモンド粒子（粒径が数ナノオーダーのダイヤモンド超微粒子、ND 粒子）分散複合めっき技術に関する研究を行っており、従来は困難であった ND の分散および 14% に達する世界最高の共析量を実験室レベルで実現している。

本研究開発では ND 粒子複合めっきの実用化を目指し、ND 粒子複合めっきの量産化技術の確立と製品実用化に関する研究を行った。

成果内容

- ① 新規ナノダイヤモンド複合めっきの開発（長岡技術科学大学、新潟県工業技術総合研究所、株式会社小西鍍金、日本メッキ工業株式会社）

Ni-P めっきに加え、Cu めっき、Cr めっき、貴金属（Au）めっきについて還元剤、錯化剤や添加剤等のめっき浴因子の検討を行った。その結果、Ni-P めっきは ND 複合めっき用に開発したクエン酸系無電解めっき浴により、ND 共析量 10% を達成している。Cu めっきについてもクエン酸系の電解めっき浴により、10% もの高い共析率を有する複合めっき技術を開発し、実用化の見通しを得た。Au めっきはシアン系、亜硫酸系のめっき浴を開発し、最大で 3% の共析量を達成した。

Cr めっきは ND 粒子の複合化が最も難しく、クエン酸による錯体も形成されないため、共析による複合化はできない。そこで、めっき浴の選定を含む浴開発、複合化するための条件探索を行った。3 価 Cr めっきは塩化クロム浴において皮膜全体に ND を分散させることに成功した。最終的に共析率 5% を達成し ND 複合化の見通しを得た。一方、6 価 Cr めっきについては長岡技術科学大学における基礎実験でサージェント浴をはじめとするいくつかのめっき浴についてめっき条件を含め詳細に検討を行った結果、皮膜全体に ND を分散させるまでには至らなかったものの、部分的な ND の取り込みに成功した。この結果をふまえ、(株)小西鍍金においての量産用研究設備で自社浴中に ND を投入して複合めっき皮膜を作製した。

- ② 複合めっき膜の基礎特性評価（長岡技術科学大学、新潟県工業技術総合研究所、株式会社小西鍍金、日本メッキ工業株式会社）

めっき膜中での分散状態について高倍率対応の電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡を用いて表面および断面サンプルの観察・分析手法を考案し、複合めっきの分散状況を観察した。特に断面作製手法として、アルゴンイオンによるエッチング技術を利用したクロスセクションポリッシャー（CP）を導入して断面観察を行うことで、真空度の低下で樹脂包埋断面サンプルの観察ができない電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）による観察

が可能となり、約 10 万倍まで観察できる見通しを得た。また、Ni および Cu 複合めっき複合皮膜の ND 粒子の分散状況をよりミクロで観察することを目的に、透過型電子顕微鏡を用いて観察し、ND の分散状況を把握することができた。

ND 複合めっきテストピースを作成し、ナノインデンテーション法での皮膜硬さ測定した。ナノインデンテーション法により得られた塑性硬さからの換算によりビッカース硬度を求めた結果 1100Hv を超える硬度、最も高い場合で 1300 Hv に近い高い値を得ることができた。本研究で実施した Ni 無電解めっきは、めっき後 300~400°C で加熱することで 1000 Hv の高い硬度を得た。ND を複合化した場合でも約 300°C を超えた温度から 1000 Hv を超える硬さが得られた。めっき浴中への ND 投入量は今まで 5g/L で行ってきた。今回は投入量を 0.5 g/L まで減らして硬さとの関係を調査したところ、3g/L が硬さのピークとなり、1g/L においても 1000 Hv を超える硬さを得たことから ND 使用量を減らすことができ、めっきコストの低減が可能となった。なお、ND 複合 Ni めっき皮膜を 200°C まで加熱しながら硬さを測定した結果、硬さは一定であり、200°C までの耐熱性を十分に有する。

③ 製品の実機組み込み試験等による複合皮膜の性能評価（長岡技術科学大学、新潟県工業技術総合研究所、株式会社小西鍍金、日本メッキ工業株式会社）

めっき液量を 30L までスケールアップしためっき研究設備を用いて、ピストンリング、ヒンジといった製品へのめっき処理を行った。ピストンリングについては実機評価に準じた高温摩耗試験を行った。また、ピストンリングのめっき表面を走査型電子顕微鏡で非破壊で観察する手法を考案した。ヒンジについては多くのめっき条件を変えた試験サンプルを作製して実機評価試験であるトルク耐久性試験を行い最適なめっきプロセスを探索した。これらの試験については一部試験途中経過や試験終了後の皮膜表面を観察し、皮膜の経時劣化の度合いを把握した。

本研究開発では自動車用ピストンリングと情報機器用ヒンジ部品を製品ターゲットに設定したが、本技術の適用範囲拡大による経済的波及効果を目的に前記製品以外の用途開発調査を行った。その結果、スターリングエンジン用ピストン（ND 複合 Ni めっき）と面積・座標・線長測定機であるデジタルコーディネータとインテリジェントプラニメータのローラ部分（ND 複合 Cr めっき）への適用可能性を見いだした。それぞれの製品を試作するとともにインテリジェントプラニメータについては実機試験であるスリップリング試験を行った。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

財団法人にいがた産業創造機構

産業創造グループ産学連携チーム シニアエキスパート 小林 和仁
チーフ 平賀 恵一

Tel: 025-246-0068、Fax: 025-246-0033

E-mail: info@nico.or.jp

第2章 本論

2-1 概要

工業製品の高性能化・高耐久化、および省エネルギー化の要求に伴い、耐摩耗性や潤滑性に優れた表面処理を低コストで実現するための技術の確立が急務となっている。

本研究開発は、摺動部品の摺動面に新技術である ND 粒子を複合化しためっきを施すことでこの技術を自動車用ピストンリングおよび携帯電話・ノートパソコン用ヒンジ部品に応用し、ピストンリングにおいては DLC の 50% 程度のコストで DLC に匹敵する耐摩耗性を有するものを作製し、ヒンジ部品においてはグリスを廃止、1.5 倍の高耐久性化、2/3 のダウンサイジングの実現を最終の開発目標とする。

以上のことを踏まえ、本研究開発では大きく 3 つの項目に分類して各項目について研究開発を行った。項目は以下に示す通りである。

1. 新規ナノダイヤモンド複合めっきの開発
2. 複合めっき膜の基礎特性評価
3. 製品の実機組み込み試験等による複合皮膜の性能評価

2-2 研究内容

2-2-1 新規ナノダイヤモンド複合めっきの開発

(1) ナノダイヤモンド (ND) 複合 Ni、Cu、Au めっきの研究

我々は無電解 Ni-P めっきの実験室レベルでの ND 複合化に成功している。表 1-1 に本研究で開発した ND 複合 Ni 無電解めっき浴組成を示す。めっき液にクエン酸を用いることで Ni とクエン酸で構成される金属錯体が ND 粒子吸着し、この粒子がめっき析出表面に移動の際、ND 粒子上に吸着している錯体の還元による金属析出に伴い、ND 粒子がめっき膜へ取り込まれることで共析が効率よく行われているものと考えられる。図 1-1 はクエン酸系無電解 Ni-P めっきにおける ND 添加量と ND 共析量との関係を示す。ND 共析量は ND 添加量とともに増加し、添加量が 10gdm^{-3} で 10% を超える高い共析率を示す。その一方で、ND 添加量が 1gdm^{-3} と少ない場合でも 4% 弱の共析率を有することから ND 投入量を減らすことで低コスト複合皮膜の作製も可能となり、ND 添加量を可変することで任意の ND 共析率を有する複合めっき皮膜の生成が可能となる。

表 1-1 Ni-クエン酸系めっき浴組成と条件

Ni-クエン酸系無電解めっき浴組成	
	mol dm ⁻³
NaH ₂ PO ₂ ・H ₂ O	0.15
NiSO ₄ ・6H ₂ O	0.1
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ・2H ₂ O	0.3
pH	10.0 (NaOH)
めっき浴温	75 °C

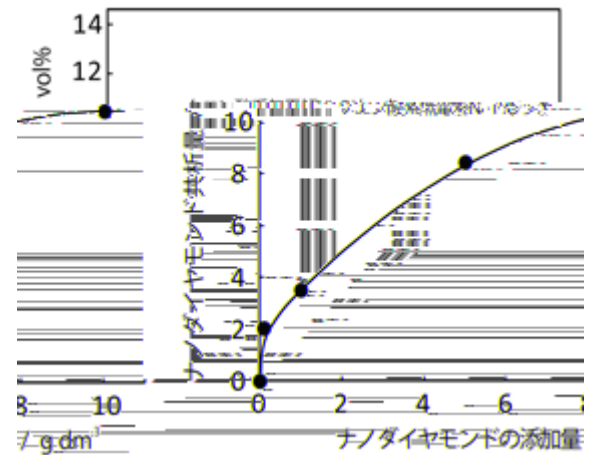


図 1-1 ND 添加量と共析量との関係

このめっきについては実用化のための研究や量産化技術の開発に重点をおいて研究を行っており、長岡技術科学大学で行ってきた基礎研究の結果開発された ND 複合無電解 Ni めっき技術を日本メッキ工業（株）の設備を用いたスケールアップ（量産）技術へ移転するとともに、新たに ND 複合電解 Ni めっきの量産プロセスに関する研究を行った。日本メッキ工業（株）で行った ND 複合めっきの浴組成とめっき条件（鉄基材）を表 1-2 に示す。ND の投入量は 5g/L である。

表 1-2 量産 ND 複合 Ni めっき浴組成およびめっき条件

	無電解ニッケル	電気ニッケル
クエン酸ナトリウム	0.2M	1M
硫酸ニッケル	0.1M	0.38M
塩化ニッケル	—	0.12M
次亜リン酸	—	1M
次亜リン酸ナトリウム	0.2M	—
ナノダイヤモンド	5g/L	5g/L
pH	9.5~10	5
浴温度	73~75°C	45~55°C
めっき電流密度	—	5A/dm ²

図 1-2 に複合めっき後の皮膜表面の EPMA 分析結果を示す。めっき成分である Ni や P の他に ND 由来と思われる C が 2~3% 検出されている。EPMA 分析であるため正確な共析量は不明であるが、以前の報告で ND 無しの C 検出量が 1% 未満であったことから考えると無電解 Ni、電気 Ni めっきともに ND はめっき皮膜中に取り込まれて皮膜中に共析しているものとする。皮膜中の C の検出量を比較すると、電気 Ni めっきは無電解 Ni めっきよりも若干低いため、共析量は若干低いものと推定される。

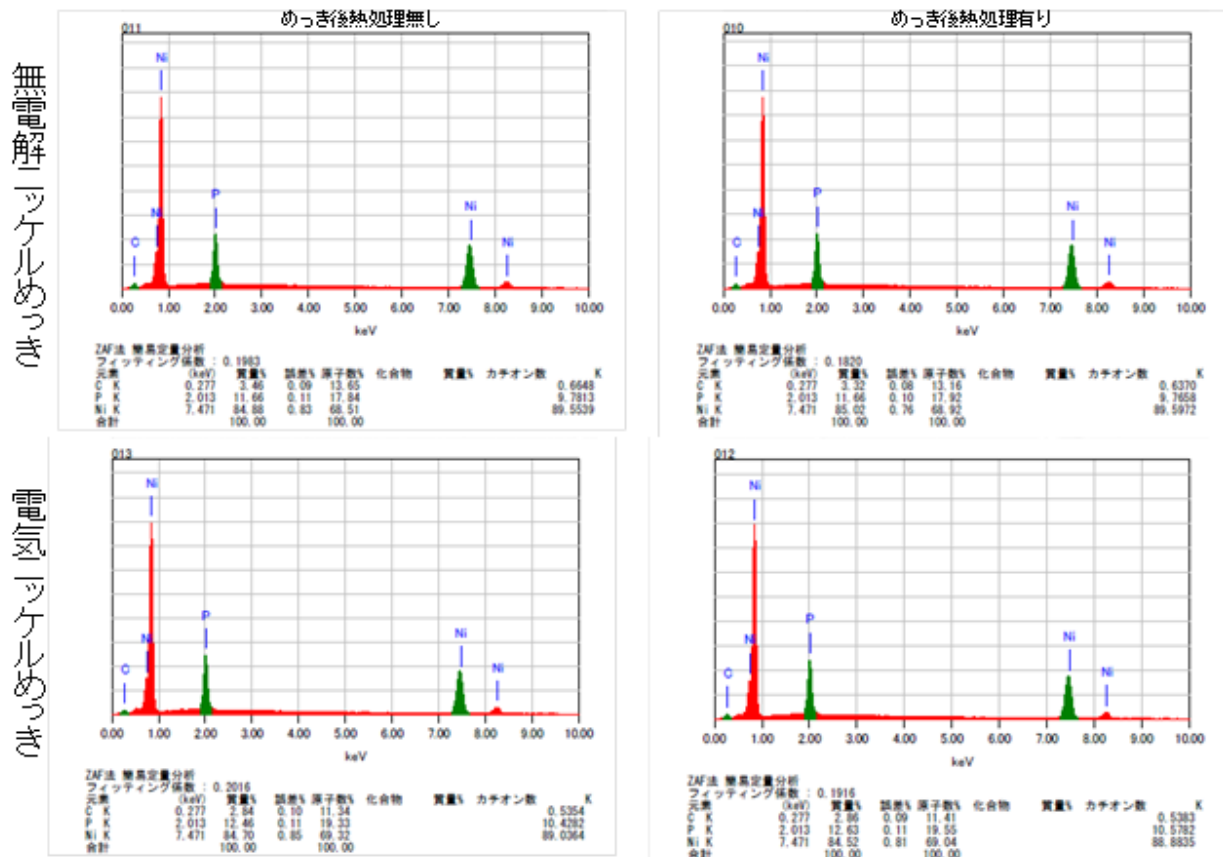


図 1-2 ND 分散 Ni めっき皮膜表面 EPMA 定性分析結果

表 1-3 にナノインデンターで測定し、インデント硬さをビッカース硬度に変換した結果を示す。なお、ナノインデンテーションは縦軸に押し込み荷重、横軸に押し込み深さをとり、荷重-深さプロファイルから塑性硬さを求めこれをビッカース硬度に変換して求めている。ナノインデンターによる硬度測定の詳細については 2-2-2 で述べる。硬度はそれぞれ 5 点測定している。無電解 Ni 皮膜、電気 Ni 皮膜ともめっき直後の皮膜は 550~600 Hv 程度を示した。これらの値は通常の Ni-P めっき皮膜の硬さと同等程度である。一方でこれらの皮膜の熱処理 (400°C、1h) を行ったものでは無電解 Ni めっきで 1300 Hv を超える硬さ、電気 Ni めっきにおいても 1200 Hv を超える硬さを示し、熱処理を施した通常の Ni-P 皮膜に比べて非常に高い硬さを示している。

Ni-P めっきは 400°C で熱処理することで Ni-P が結晶化して NiP₃ や NiP₂ などの Ni-P の化合物を形成することで硬くなる。熱処理温度やめっき浴中への ND 投入量と皮膜硬さとの関係を含め、詳細については 2-2-2 で述べる。

表 1-3 皮膜硬さ測定結果一覧

(鉄基材、ピッカース硬度変換値、めっき厚さ：25mm、熱処理 400°C、1h)

皮膜種	熱処理	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	平均
無電解Ni	有り	1,386.8	1,529.2	1,130.0	1,254.8	1,304.5	1,321.1
	無し	653.8	598.3	643.2	530.9	578.7	601.0
電気Ni	有り	1,179.2	1,242.7	1,268.2	1,264.8	1,209.8	1,232.9
	無し	557.0	539.3	518.8	539.2	583.1	547.5

本研究開発では 5nm の ND 粒子の複合化を達成している。ND 複合めっき皮膜の特性は ND の複合化率や分散状態以外に用いる ND 粒子の大きさにより変わってくる。耐摩耗特性については粒子径が大きい方が高くなるが逆に大きくなるにつれて相手材を摩耗させたり、摺動性は悪くなる。5nm よりすこし大きなレベルについては摺動性の低下は小さく範囲で耐摩耗性が改善される範囲と思われる。粒子径の大きい ND の方が価格的にも安く、適用する製品によっては性能試験において 5nm より優れた特性を示す場合も想定される。そこで、本研究では耐摩耗・硬度・摺動特性で比較的バランスのとれる粒子径である 20nmND を用いて複合 Ni 無電めっきを行った。図 1-3 に 20nm 粒子径の ND を用いて無電界 Ni めっきを用いた時の浴中の ND 量と共析量との関係のグラフを示す。20nmND については精製処理を施す事により、粒径 5 nm の ND を複合化する条件と同等の条件下でほぼ同等の ND 共析量が得られることがわかった。未精製の場合は共析量はやや少なくなることがわかった。以上のことから粒径 20 nm の ND において粒径 5 nm の ND と同等の各種めっきプロセスを構築することが可能であることが明確になった。

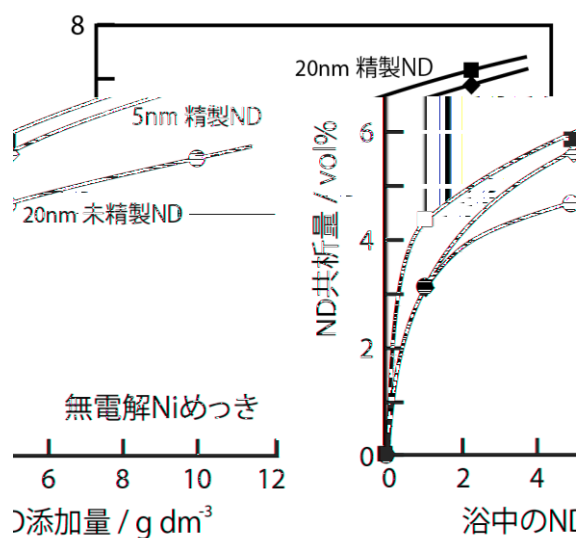


図 1-3 20nm の粒子径を用いた場合の ND 添加量と共析量との関係

本開発では以前より、接点等への利用が期待される Cu めっきの ND 複合化に関する研究開発を進めている。Cu 系めっきはダイヤモンドを含む微粒子複合化に関する実用化や研究報告例はなく、微粒子複合化が難しいとされているものである。昨年、Ni と同様にクエン酸を用いることにより ND が皮膜中に取り込まれることを見だし、クエン酸系のめっき浴を開発し、検討を行ってきている。

無電解めっきでは添加量が 3gdm^{-3} あたりで共析量は 4%弱で一定となるのに対して、クエン酸系めっき浴にて電解によりめっきを行ったところ、共析量はクエン酸ナトリウム浴濃度に依存し、最大で 10.3%の ND 共析量を実現した。以上のように ND を多量に含有する新規 Cu 系の ND 複合めっき膜を作製することができた。

得られた ND 複合 Cu めっき膜の硬さを測定し、ND 添加の効果について調べた。ナノインデントで測定し、ビッカース硬さに変換して得られた値は 200~260Hv であり、従来の Cu めっきの硬さと同等レベルであった。硬さは ND の添加量に依存していないという結果となった。

さらに今年度は貴金属めっきの ND による複合化に取り組んだ。Au に代表される貴金属めっきは耐摩耗に弱いめっきであるため、ND を複合化させることで耐摩耗の貴金属めっき皮膜とすることが期待される。そこで本研究では、Au めっきの ND 複合化に関する研究を行った。めっき浴は亜硫酸系とシアン系の 2 種類を選定した。めっき浴に精製 ND を添加後 30min 超音波の処理を行い、ND を分散させた状態のめっき浴に脱脂・酸洗・水洗した基板を投入して電解めっきを行った。対極に白金 (Pt) を用い、一定電流で電解めっき処理を行った。なお、浴中に投入する ND 量を $1\text{-}10\text{gdm}^{-3}$ に変えながらめっきを行い、めっきに取り込まれる共析量を調べた。共析量は投入する ND 量が多くなるほど増加する傾向を示し、 10gdm^{-3} でシアン系浴で約 3%、亜硫酸系浴で 2%強の共析量を実現でき、ND を複合化させた膜の開発に成功した。

(2) ナノダイヤモンド (ND) 複合 Cr めっきの研究

Cu 系めっきと同様、Cr めっきはダイヤモンド微粒子複合化に関する実用化や研究報告例はなく、微粒子複合化が難しいとされているものである。

Cr めっきについては実験室にてめっき浴の研究を行っており、開発しためっき浴を用いてのめっきプロセスの研究を行い、得られた結果・知見を昨年度 (株) 小西鍍金にて設備導入した Cr めっき量産研究設備に適用して、スケールアップ化を図る。

今年度は装飾用に用いられる 3 価の Cr めっき、及び硬質 Cr めっきに代表される高硬度で耐摩耗性の 6 価 Cr めっきについて、代表的な Cr めっき浴や開発した Cr めっき浴にナノダイヤモンド (ND) を投入して、めっきプロセスを含めた基礎研究を行った。また、その間、量産設備では (株) 小西鍍金の保有する平均 1100~1200Hv、最高で 1500 Hv の硬さを有する硬質 Cr めっきについて、昨年は従来のめっき浴でのめっきの再現性を確認することができた。今年度は実際に ND をめっき液に投入しての複合 Cr めっきの開発に着手した。

基礎研究では可能性のある 3 価、6 価の Cr めっき浴について複合化するための条件探索を行った。

100mL スケールの塩化 Cr 浴に 3g/L の ND を投入し、鉄板にめっき後、重量法と GD-OES の深さプロファイルにおける C 分析により、ND 共析量を求めたところ、重量法で 5.43vol%、GD-OES 法では 4.70vol%となり、3 価 Cr めっきでは約 5%の ND を共析することが可能となり、複合めっき化の見通しを得た。なお、Cr めっきは環境対応の観点から有害な 6 価 Cr が規制の対象になりつつある。それに対して、3 価 Cr は無害であり、環境に配慮しためっきとして注目されており、装飾用を中心に用いられている。ところが、3 価 Cr めっきの硬度はおおよそ 600~800Hv 程度と高くなく、耐摩耗性も低いことから、現状、工業用に用いるこ

とは難しく、硬さや耐摩耗が要求される製品に対しては依然として硬質 Cr めっきである 6 価 Cr が用いられていることから、6 価 Cr めっきの ND 複合化に関する研究にも注力して取り組んだ。6 価 Cr についてはサージェント浴やフッ化物浴などのめっき浴に 3g/L の ND を投入し、めっき条件をいろいろに変化させながら複合めっきの研究を数多く行ってきた。そのほとんどは皮膜中に ND は取り込まれず複合化ができなかった。

Ni めっきではクエン酸が金属錯体を形成して ND を皮膜中に取り込む。3 価 Cr めっきでは塩化クロムの作用で ND を取りこんでいるものと考えられる。それに対して、6 価 Cr の場合は ND を取り込む作用のある物質が見つかっていない。6 価 Cr めっきの場合は金属錯体や塩化クロムを介した ND 共析による取り込みとは別なメカニズムで ND を取り込む手法で複合化する手法の検討を開始した。我々はめっきプロセス条件から ND を取り込む手法を研究した。そのなかでも電流に着目し、通電と逆電を繰り返す PR 法 (Periodic Reverse current) を考案し、サージェント浴をはじめとする 6 価 Cr 系のめっき浴にこのプロセスを適用させながら研究を重ねた。その結果、粒径が 20nm の ND 粒子を用いた場合でフッ化物浴の PR めっきにおいて 0.2~0.3vol% の ND 粒子 (粒径 20nm) を含有する複合めっき膜が作製できることを見いだした。

皮膜をグロー放電蛍光分析装置 (GD-OES) で分析したところ、皮膜中に C が 0.1~0.15wt.% 検出されていることがわかった。これは 0.2~0.3vol.% に相当し、わずかではあるが ND が皮膜中に取り込まれている可能性を示した。

以上の検討より、6 価 Cr めっき膜中に 0.2~0.3vol% の ND 粒子 (粒径 20nm) を含有する複合めっき膜が作製できることがわかった。なお、皮膜中における C 含有量は一定値ではなくて、周期的に濃度が変化している。これは C 含有量が PR の周期と同期して変化していることを示すものであると考える。今後、粒径が 5nm の ND での再現性の確認やアルカリめっき浴など新たなめっき浴の探索やめっきプロセスの改良による共析率の向上等の課題はあるものの、PR 法を取り入れためっきプロセスを考案することで 6 価 Cr めっきについても ND 複合化の見通しがついたと考える。

100mL クラスの基礎研究と並行して (株) 小西鍍金では昨年より、めっき研究設備により ND 複合 Cr めっきの研究を行っている。図 1-4 に設備主要部とめっき槽拡大、テストピースサンプル外観を示す。本設備には Cr ミスト排出のための排ガススクラバーと 6 価 Cr イオンの吸着のためのイオン交換ユニットを設けている。本設備は 30L のめっき槽を備えており、スケールアップサンプルや製品のめっきを行うための昨年度導入した設備になる。めっき槽が大きくなるとめっき槽に入れる ND の量が多くなり、多量の精製 ND が必要になる。そこで、(株) 小西めっきでは研究用設備に図 1-5 に示すような ND 精製専用の設備を設けた。なお、昨年度から今年度前半にかけて、自社 ((株) 小西鍍金) と開発用のめっき浴でめっきを行い、めっき再現性を確認済である。



図 1-4 めっき研究設備外観、めっき槽部分およびテストピースめっきサンプル外観



図 1-5 ND 粒子精製設備 ((株)小西鍍金)

2-2-2 複合めっき膜の基礎特性評価

(1) 溶液中での ND 粒径分布測定手法の確立 (ナノダイヤモンド粒径測定システム)

ND 粒子の複合めっきプロセスに際しては ND 粒子の表面状態が重要であると考えられる。つまり、ND 粒子のめっき皮膜中への分散・共析挙動は ND 粒子に表面状態により変化するものと考えられる。したがって、本研究では ND 粒子の表面の不純物や粒子凝集の原因である物質を除去し、表面状態を一定にすることを目的に図 2-1 に示すように硫酸を主成分とし、少量の硝酸を含んだ混酸中に ND を投入し、超音波処理後、300℃の高温で処理してから洗浄・乾燥する独自の方法で精製を行っている。図 2-1 中には処理前後の ND 粒子外観と水中への分散後の外観を示す。精製前は褐色を示した ND 粒子は精製後には灰白色を呈し、高い親水性を示すようになる。処理後乾燥固化させた ND 固形物を水中に懸濁すると短時間の超音波処理を行うだけで完全に分散しそのまま放置しても安定なコロイド状態を保って沈降しなくなる。本開発では昨年度からこの分散状態を定量的に評価し、ND 複合めっきの分散・共析メカニズムを解明するために、図 2-2 に示す本開発用に製作したナノダイヤモンド粒径測定システムを用いて精製前と精製後の ND 粒子の純水中での粒径分布の測定を行っている。



図 2-1 ND 粒子の精製工程と処理前後の ND 粒子外観

昨年度は 25℃の超純水中に 5g/dm³の ND を添加し、30min の超音波分散後に測定しており、粒径測定システムで粒径分布を測定した。未精製の ND を純水に添加した場合の平均粒径は 1000nm で凝集しているのに対し、精製した ND を純水中に分散させた場合、大多数の粒子は 100~200nm の範囲に分布し、平均粒径はおおよそ 150nm であった。ND 単分子の粒径が 5~10nm であることを考えると、ND が凝集した状態で存在していることを示す結果となった。

めっき膜中には一次粒子が多く共析している様子が観察されていることから (図 2-7~2-10) 溶媒中のすべての ND が凝集しているわけではなく、一部の粒子が凝集しているのが妥当である。そこで、本年度では、濾過して凝集部分を除去したり、機械的な分散を一工程入れてから純水中での測定を試みた。具体的には、遠心分離を行って、上澄み液に存在する ND 粒子の粒径分布を求めていった。

精製 ND を添加した純水について濾過や遠心分離を行った後、粒径測定システムで粒径分布を測定した結果を図 2-3 と図 2-4 に示す。

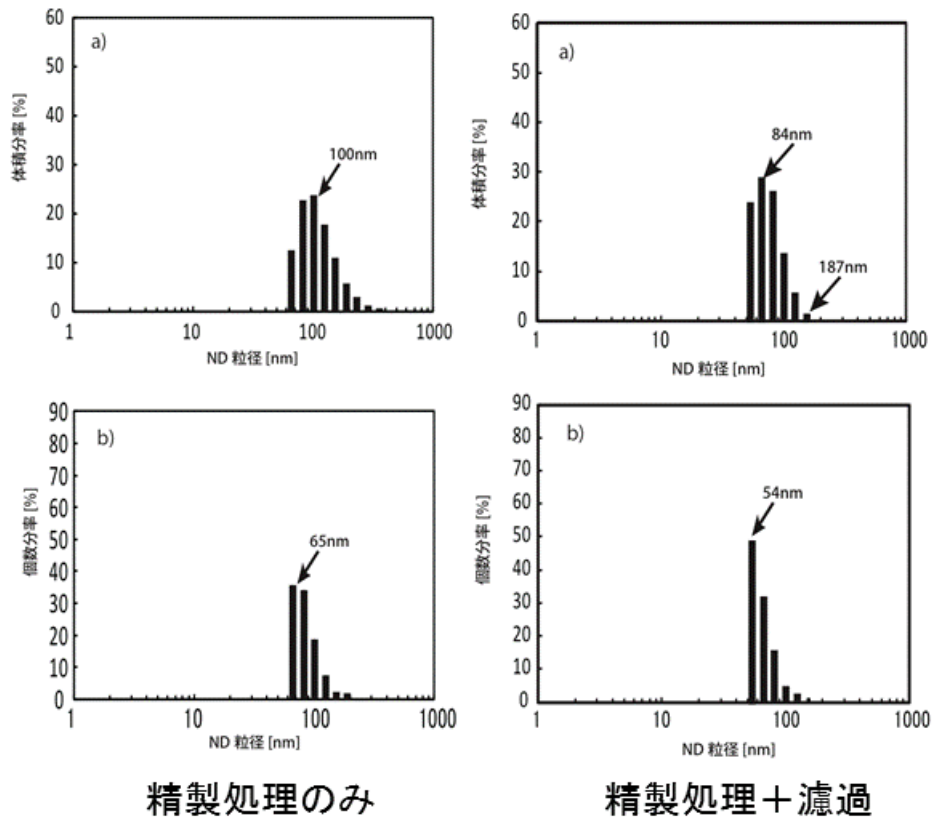
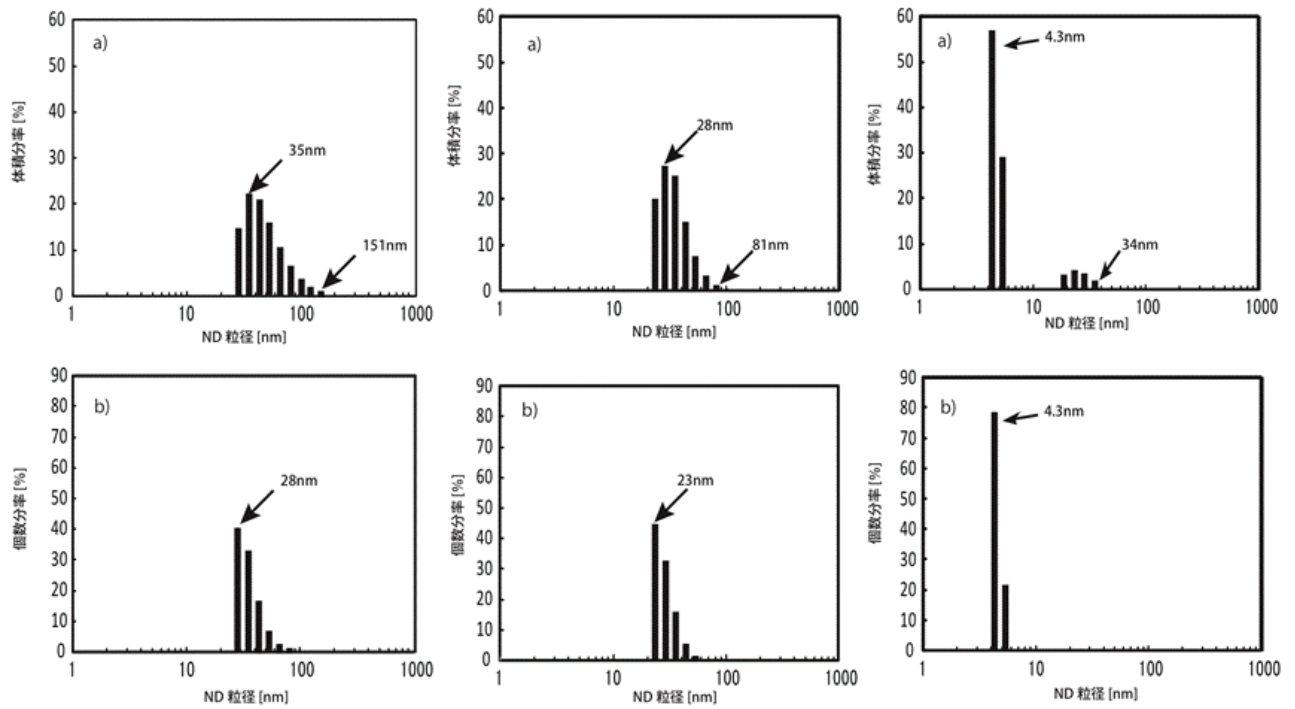


図 2-3 精製処理のみ、および濾過後の純水中の ND の粒径分布



精製処理+濾過+遠心30分 精製処理+濾過+遠心60分 精製処理+濾過+遠心180分

図 2-4 濾過+遠心分離処理後の純水中の ND の粒径分布

図 2-3 に示すように濾過により上澄み分について測定した結果、平均粒径はそのまま測定した場合に比べて小さくなっている。

図 2-4 の遠心分離を行うことで粒径は低い方にシフトするとともに平均粒径は小さくなっている。遠心分離を 3h 行った後に測定したものは平均で 4.3nm となり、純水中に残っている ND はほとんどが単分散に近い状態になっているものと思われる。また、ND の粒径分布の結果より、凝集等で大きい粒子より、単分散に近い小さな粒子の方がたくさん残っているものと思われる。

めっき浴中での粒径分布については多量のイオンを含むため測定できなかったが、攪拌を停止すると沈降するため、塩析によりかなりの凝集が起こっていると推察した。以上より、純水中と比較するとめっき液中では、より粒子が凝集した状態で存在すると想定される。

(2) 電子顕微鏡による複合めっき皮膜の観察

粒径分布測定結果より、遠心分離等の処理を行わずにそのままめっきを行う場合、めっき液中には粒子が凝集した状態で存在することになるが、これが複合めっき後の ND の共析にどの程度影響しているかについて、電子顕微鏡による ND 分散化の観察の可能性についての検討も兼ねて、無電解 Ni-P-ND 複合めっき膜の走査型電子顕微鏡（主に FE-SEM）、さらに一部のサンプルについて透過型電子顕微鏡による高倍率観察を行い、めっき皮膜中の ND の分散状況の観察を行った。なお、複合めっき皮膜の断面観察については樹脂包埋による方法で観察してきたが、真空度低下の懸念があり、FE-SEM で観察することが難しい。そこで樹脂を使わずに断面を観察する手法として、我々はクロスセクションポリシャー（CP: Cross Section Polisher）による方法を考案した。図 2-5 に概念図を示す。これはアルゴンイオンビームを使った試料断面作製手法で試料直上にスパッタリング速度の遅い遮蔽板を置き、その上からアルゴンのブロードイオンビームを照射してエッチングを行うことで、遮蔽板の端面に沿った研磨断面を作るもので当然のことながら樹脂を使用しない状態で FE-SEM での観察が可能である。また機械研磨に比べダメージも少なく、高倍率で観察した場合に ND 粒子を確認できる期待がある。

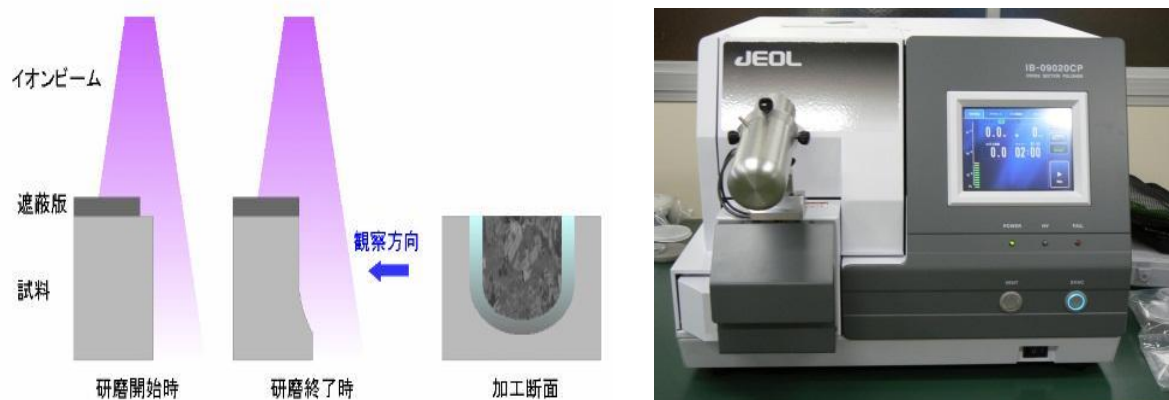


図 2-5 クロスセクションポリシャー（CP: Cross Section Polisher）
概念図および導入設備外観

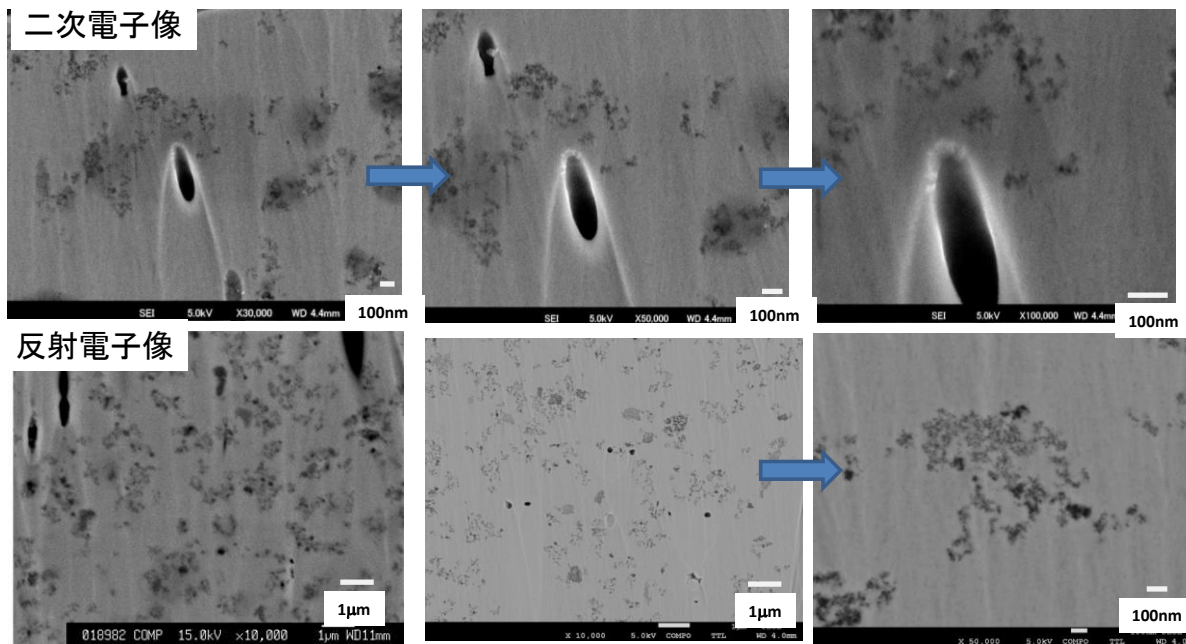


図 2-6 FE-SEM によるクロスセクションポリッシャー (CP) 処理断面の ND 複合無電解 Ni めっき観察結果

本開発では各種 ND 複合めっきサンプルについて CP により断面を作製し、FE-SEM にて観察し、複合めっき皮膜中に共析された ND の観察を試みた。ND 複合 Ni 無電解めっき皮膜の CP 断面観察結果を図 2-6 に示す。なお、図の上は二次電子像、下側が組成像であり、矢印は拡大して観察していることを表す。矢印の右側が拡大写真である。写真には縦方向に伸びた微小穴、比較的是っきりした黒点と薄い微小黒点が観察されている。黒点の一部は微細孔であり、薄い微小黒点が ND 粒子と考えている。微小黒点を ND と仮定した場合、ND は皮膜中に 100-200nm 四方のまとまった状態で存在している。この 100-200nm のまとまりには ND が密集しているものの凝集していないことから、×50,000、×100,000 の観察では ND は皮膜中に偏析して存在しているものと推定される。この手法による観察では×100,000 の観察が可能であり、表面観察に比べると、高い倍率での観察が可能でより鮮明な画像を得ることが確認できた。

図 2-7 は CP 処理した ND 複合 Cr めっき皮膜の FE-SEM による断面観察結果を示す。左側は ND 複合 3 価 Cr めっき、右側は ND 複合硬質 6 価 Cr めっきを示す。3 価 Cr めっきの皮膜中への ND 分散状況は ND 複合 Ni 複合めっきの場合に類似している。すなわち、共析した ND 粒子が密集した島状の集合体が複合めっき皮膜全域に散在している。この集合体の大きさは 100~200nm である。6 価については 3 価のような ND 粒子密集部の集合体は全域にわたって皮膜の中に存在しない。ND 粒子はクラックや組織の欠陥部分の周りで見られる程度である。写真で中央付近の欠陥部分の周りに ND が観察されている。CP による断面作製—FE-SEM による観察で、ND 皮膜中における ND の分散状況をミクロの領域において確認することができた。CP による断面サンプル作製—FE-SEM による観察手法はさらに改良を加えるべく、×50,000~×100,000 でより鮮明に観察できる手法を確立する。微小部等の特異点や分散メカニズムを解明するにはさらに倍率を上げて察する必要がある、その場合は透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いる必要がある。

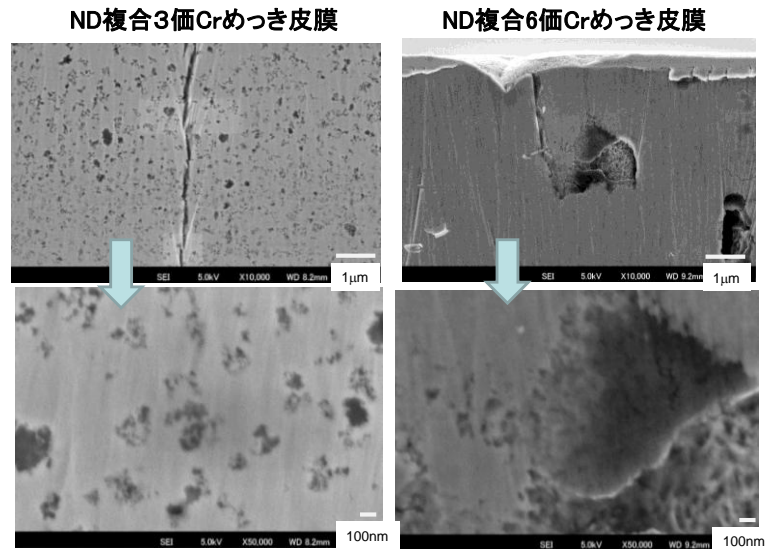


図 2-7 FE-SEMによるクロスセクションポリッシャー処理断面のND複合Crめっき観察結果

透過型電子顕微鏡観察用試料として電解研磨によりND複合めっき薄膜試料を作製し、透過型電子顕微鏡にて無電解Ni (Ni-P、Ni-B)めっきとCuめっき(無電解、電解)の微細構造を観察した。無電解NiめっきとND複合無電解Niめっきの透過型電子顕微鏡写真を図2-8に示す。写真b)は上の写真a)の拡大である。写真を見ると、めっき皮膜中に白色を呈した粒子が多数観察された。写真b)のスケールは20nmであり、このスケールからこの粒子径は5~10nmである。なお、ND非含有めっき膜には白い粒子は観察されない。したがって、この粒子はNDであると考えられる。観察エリア内の皮膜中にはNDが密集しているが、凝集はほとんど見られていない。Ni-Bめっきについても同様の結果が得られた。

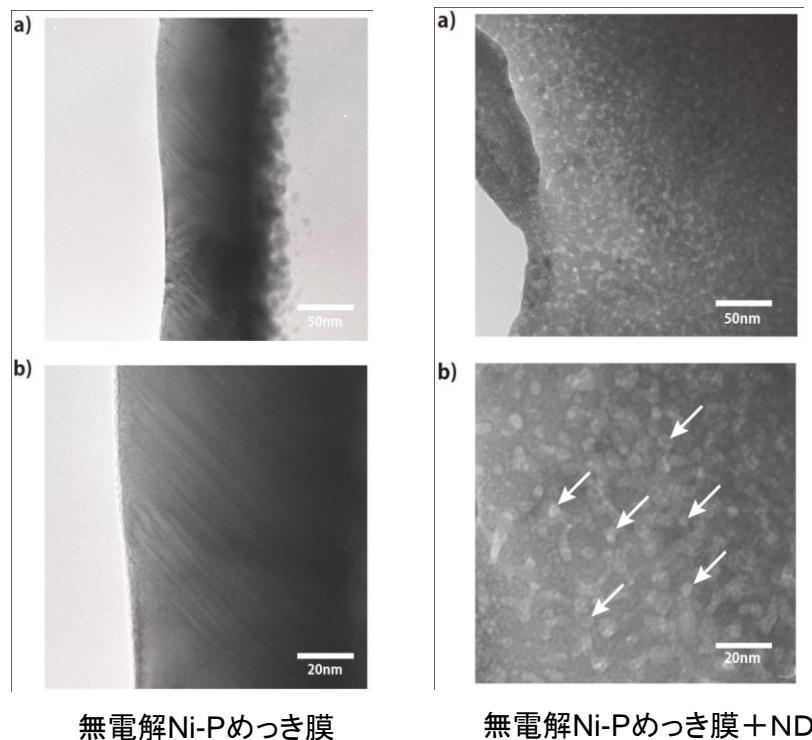


図 2-8 透過型電子顕微鏡 (TEM) による Ni-P 無電解めっき皮膜断面観察結果

Cu 系めっき膜についても同様に観察を行ったところ、多くの ND 粒子は分散して存在するものと考えられるが、一部分については若干凝集して存在しているのが観察された。

Cu めっき、Cr めっきの ND 複合化に関する検討状況、開発設備であるナノダイヤモンド粒径測定システムを用いての ND の溶液中での粒径分布の測定、めっき膜中での分散状態について高倍率対応の電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡を用いて表面および断面サンプルの観察・分析手法による複合めっきの分散状況の観察結果について述べた。Cu めっきについては実験室的製法ながら、電解めっきで 10%の ND が共析していることを確認しており、ND 複合化の見通しを得ることができた。複合めっき皮膜中に含まれる ND 粒子の観察は非常に困難であり、複合めっき中 ND 粒子の直接観察例は報告が見られないことから、これは本研究の成果である。今後さらに CP による断面試料や薄片試料の作製技術が向上すれば、安定して ND 粒子の分散状況を観察することができると考える。

粒径分布測定結果、ND 複合めっき皮膜の電子顕微鏡による各種観察結果より、Ni めっき、Cu めっきについては本研究開発で考案したクエン酸めっき浴で ND がめっき皮膜中に取り込まれることが明確になった。

めっき膜中に ND 粒子を一次粒子として取り込むには、純水中で一次粒子として存在している必要があると考えられる。本研究開発で作製されている ND 複合めっき膜は一次粒子と二次粒子の両方がめっき膜中に取り込まれている特徴を有する。このように両者が混在する事がどのような摺動特性につながるかについては今後の調査を待って、必要に応じて一次粒子の割合を変化させるなど、膜の物性の最適化につながる要素が明らかになった。したがって、めっき液の ND 分散を制御することで複合めっき皮膜の分散を任意に変えることができる可能性が見出された。

(3) ND 複合めっき皮膜硬度測定手法の研究

めっき等の表面処理皮膜硬さを測定する方法として、めっきを厚くつけマイクロビッカース硬度により求める方法がある。正四角錐のビッカースダイヤモンド圧子を押し込むことでできたくぼみの対角線長さから求めるマイクロビッカース硬度試験方法である。しかし、実際のめっき条件とは異なる条件で作製された膜を測定することとなり、本来の皮膜硬さを評価しているとは言い難い。皮膜は年々高性能化・高機能化・薄膜化しているが、そのめっき皮膜の硬さや物性評価が十分対応し切れていないといえる。また、めっき皮膜の硬さ測定を目的とした皮膜硬度計による測定は、得られる値が装置固有の数値である場合がほとんどで、ビッカース硬さへの変換はできないため相対比較はできるが、他との比較はできないため実用的ではない。

めっき皮膜の硬さを評価する新しい方法にナノインデンテーション試験法がある。これはビッカース圧子にステップ的に連続して荷重を負荷し、荷重下での表面からのくぼみ押し込み深さをナノオーダー単位まで計測し、硬さや物性を求める方法である。本開発で導入したナノインデント（皮膜硬度測定装置）の外観を図 2-9 に示す。本装置はビッカース圧子を搭載しており、試験荷重を 1mN（約 0.1mgf）からステップ状に連続して荷重を増加しながら、その押し込み深さをピコメーター単位まで読み取り、表層の硬さおよび物性を試験するものである。なお、本設備は加熱ユニットを有しており、装置に搭載することで最大 250℃までの加熱状態での皮膜硬度を測定することができる。

装置外観



ビッカース圧子を搭載

加熱ユニット(装置搭載)



加熱温度(常用)~250°C

図 2-9 ナノインデントー (皮膜硬度測定装置)

図 2-10 にナノインデンテーション法による硬さ測定の概略を示す。この装置の一番の特徴は従来使われているビッカース硬さ値への変換ができることである。試験力における最大押し込み深さから求めた圧子の表面積で除したマルテンス硬さが求められる。このマルテンス硬さは塑性変形と弾性変形が含まれている。マルテンス硬さから塑性変形のみを要素を持つ塑性硬さ (インデンテーション硬さ: H_{IT}) を求めることができ、この塑性硬さはビッカース硬度と相関があることから換算が可能となる。換算方法は 2 通りあり、1 つめはデータベースを基に H_{IT} の値に 0.0944 を乗じて換算する方法、二つ目は標準片を用いて換算する方法である。標準片を用いる方法はより正確な方法であるといえるが、測定する材料と標準片は同じものが前提で、合金や特殊な組織の場合、該当する標準片はない場合が多いため、 H_{IT} に 0.0944 を掛けて換算する。換算値の正確性については議論の余地はあるが、装置特有の数値のみで表示された皮膜硬度で表示する他の装置と異なり、本開発で導入した設備はビッカース硬度で表示することができるのが最大の特徴である。

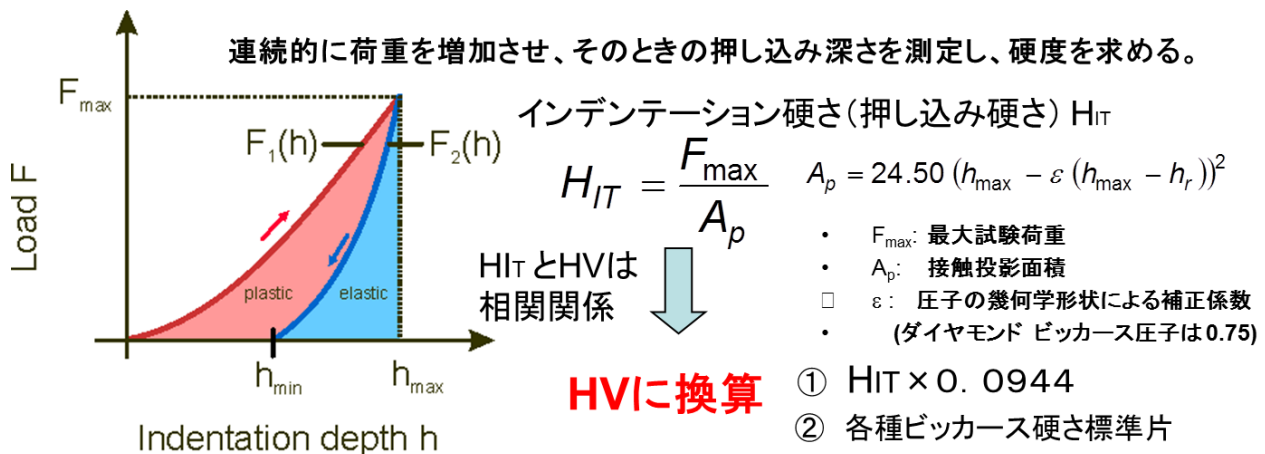


図 2-10 ナノインデンテーション法による硬さ測定の概略

本開発では 25×25×5mm の Cu および Fe 基材に 10 μ m 前後の ND 複合無電解 Ni-P めっきを施したテストピースサンプルを作製してめっき膜の表面からビッカース圧子を押し込み測定した。押し込み荷重はおよそ 25mN とし、この荷重に達した後、除荷して塑性硬さを求め、ビッカース硬度に換算した。一条件あたり 5 回測定して平均値で比較した。ナノインデンテーション法は押し込み深さから硬さを求める手法であるため、表面粗さの影響を受ける。すなわち、表面粗さが大きい場合は、凹凸の境界部分や凹部の測定で圧子が入り込み、押し込み深さが大きくなり、見かけ上硬さが低下する。昨年度の研究でめっきしたままの表面 ($R_a=0.56\mu$ m) とダイヤモンド

懸濁液を用いて表面を研磨した場合 ($Ra=0.08\mu\text{m}$) でナノインデントにて硬さを比較したところ、めっきしたままでは最大値と最小値の差が約 200Hv と大きくばらついているのに対して、表面研磨した場合はその差が約 40Hv であり、あまりばらつきは見られなかった。平均硬さは未研磨の場合、研磨したものに比べ、100Hv 低くなったことから、測定する場合はダイヤモンド懸濁液にて表面を研磨してから測定することとした。

ナノインデントは薄いめっき皮膜の硬度測定が可能である。図 2-11 に ND 複合 Ni-P 無電解めっき熱処理温度 300°C の押し込み荷重—深さプロファイルを示す。押し込み荷重 25mN 時の押し込み深さは 0.3 μm 強であり、Ni-P 硬度測定に必要なめっき厚さは押し込み深さの 7 倍程度 (JIS) と仮定すると 2 μm 程度の皮膜厚さの硬度を測定することも可能と思われる。なお、Cu テストピースでは 10 μm 弱厚さのめっきを施している。25mN よりも押し込み荷重を軽くすることでさらに薄い皮膜の硬さ測定が可能となる。本設備のナノインデントは最小で 1mN までの荷重負荷が可能である。ただし、極低荷重では加工変質層等表面の影響を受ける懸念があるため、皮膜そのものの硬さを評価する場合にはある程度の荷重負荷が必要となる。今回の 25mN の条件は表面の影響は受けていないものと考えている。

Ni-P 無電解めっきはめっき後に熱処理を行うことで結晶化 (Ni-P の化合物が析出すること) で硬くなることが知られている。温度と硬さの関係についてはめっき条件で変わってくるが、一般的には 400°C 前後から急激に硬度が高くなる。本研究開発においても、ND 無し Ni-P 無電解めっきと ND 複合 Ni-P 無電解めっきについて、熱処理後の硬さを測定し、硬さの熱処理温度依存性を調査した。ND 無しの場合、熱処理なしでは 600Hv 弱の硬さである。熱処理を行った場合、硬度は温度とともに高くなる傾向にあり、400°C で平均 1000Hv を超える高さが得られた。なお、300°C における平均硬さは約 800Hv で 200°C 処理から 200 程度高くなっており、この温度領域では一定の硬さを示す一般的な無電解 Ni めっきとはやや異なった挙動を示した。300~400°C までの硬さの増加を比べると硬さ値は 300°C までの増加率よりも 300~400°C の増加率の方が顕著であるといえる。熱処理温度 300°C における硬さのばらつきは皮膜に多少のボイドが含まれているためと思われる。一方、ND 複合めっきは加熱無しでは平均 550Hv で加熱温度 300°C までは硬さ

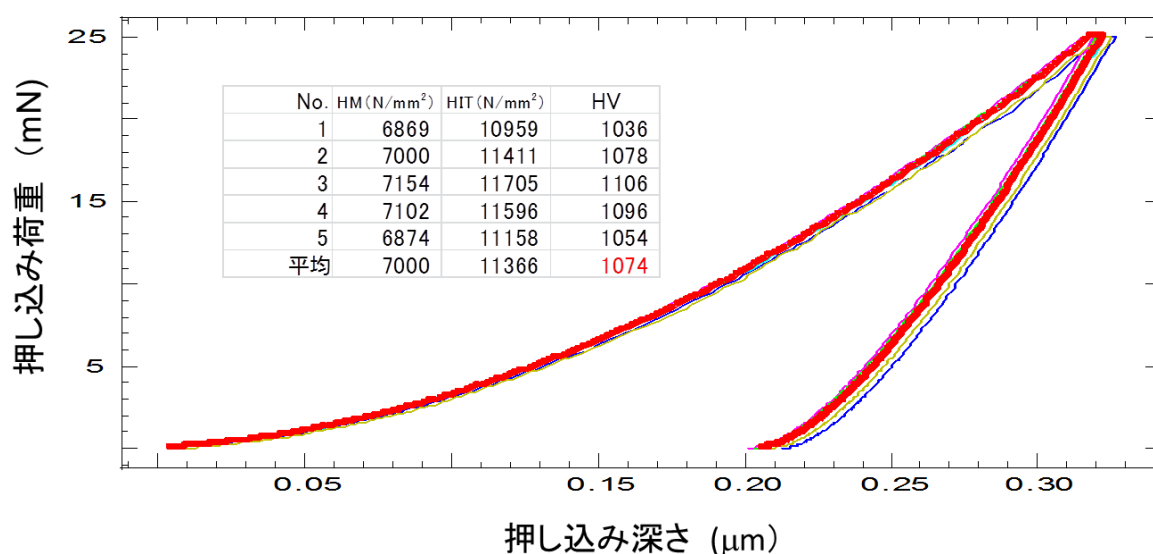


図 2-11 ナノインデント押し込み荷重—深さプロファイル (ND 複合無電解 Ni-P めっき、熱処理温度 300°C)

の増加は緩やかであるが、300°Cを少し超えたあたりで急激に硬度は高くなり、平均で 1050Hv の値を得た。1000Hv を超える硬さを示す熱処理温度を比較すると、ND 無しの場合に比べ、100°C 近く下がっていることがわかる。

Ni-P 無電解めっきでは熱処理により、結晶化 (Ni-P 化合物) が起こることでめっき皮膜が高くなることが知られている。一般的には結晶化により急激に硬くなる結晶化温度は 400°C前後と報告されている。本開発の Ni-P 無電解めっきは、結晶化による硬さの上昇はすでに 300°Cより起こっていることがわかった。なお、ND 複合化によりこの結晶化の挙動の影響はほとんどないと考える。Cu 基材の場合では特に ND 複合化の場合において熱処理温度 300°C前後のわずかな温度で硬さ値が急激に変わる現象が見られた。ND 無しでも 300°Cでばらつきが見られたことから、安定に結晶化する温度は 300°C超であると判断できる。なお、この結晶化は ND 複合化による影響は無いと考えるが、これについては今後さらに検証の必要があると考える。

ND 複合めっき皮膜が加熱された環境で使用される場合が想定される。そこで、本研究開発事業では図 2-12 に示す加熱ユニットを用いて、テストピースを 200°Cまで加熱した状態で硬さを測定した。得られた結果を図 2-13 に示す。用いたテストピースは ND 複合めっきで 400°Cの熱処理を施している。このめっき膜の硬さは室温で平均 1000Hv となり、加熱温度によらず、室温時の硬さを維持している。したがって、本開発の ND 複合 Ni 皮膜は耐熱性は 200°Cまでは十分にあるものとする。

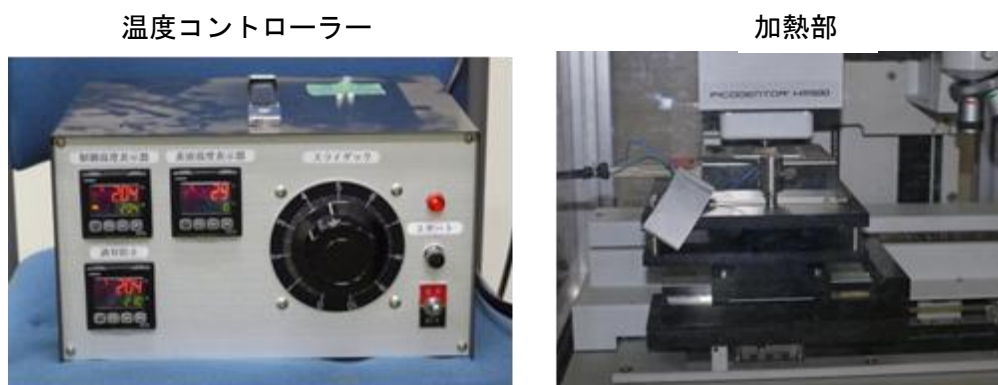


図 2-12 ナノインデント加熱測定用ユニット外観

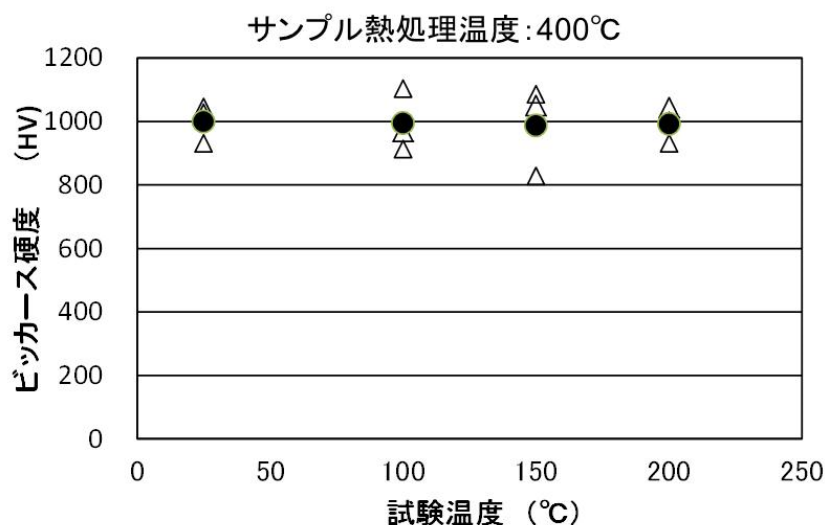


図 2-13 めっき膜硬さの加熱温度依存性

さらに、今年度はナノインデンテーション法により求められるビッカース硬度換算の検証を目的にマイクロビッカースによる測定を行った。今年度導入した加熱機構付マイクロビッカース硬度計および試験の概略を図 2-14 に示す。

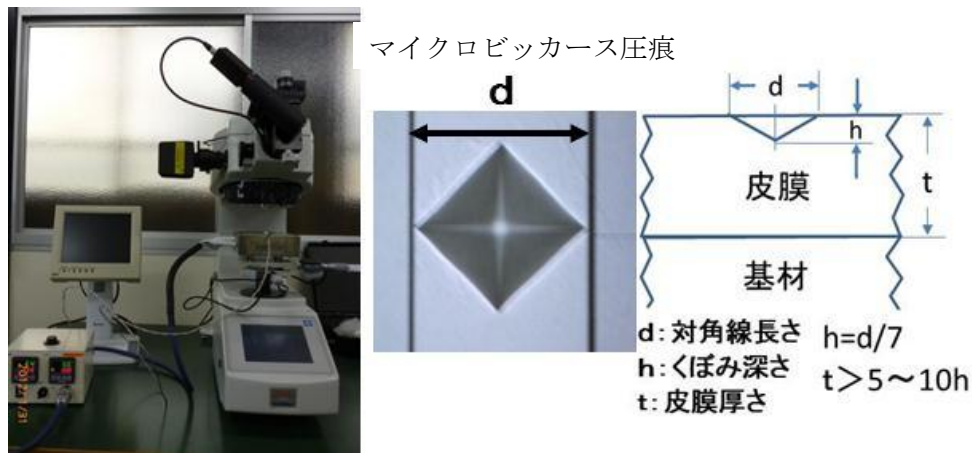


図 2-14 加熱機構付マイクロビッカース硬度計外観および試験法

ビッカース硬さは正四角錐ダイヤモンドで作られたピラミッド形圧子を材料表面に押し込み、荷重を除いたあとに残ったへこみの対角線の長さ $d(\text{mm})$ から表面積 $S(\text{mm}^2)$ を算出し、試験荷重 $F(\text{N})$ を算出した表面積 $S(\text{mm}^2)$ で割った値である。試験荷重を 1g とした場合、 1000Hv 硬度を得るときの対角線長さは $1.4\mu\text{m}$ である。

対角線長さと圧子のくぼみ深さの関係は $h = d/7$ である。侵入する圧痕の先端が基材に到達せずに皮膜中に止まっている、すなわち、皮膜硬度が基材硬度の影響を受けないためには圧痕先端と基材との間に一定の距離を確保する必要がある。測定に必要な皮膜厚さはくぼみ深さの $5\sim 10$ 倍である。したがって、 1g 負荷で 1000Hv の硬度を計測するために必要なめっきの厚さは $1\sim 2\mu\text{m}$ と考えられる。このように試験荷重を低くすれば、 $1\sim 2\mu\text{m}$ の薄膜の評価も可能になるが、 $1.4\mu\text{m}$ の対角線を正確に計測する必要がある。本導入設備は $\times 100$ の対物レンズを有しており、計測は可能であるが、誤差が大きくなる。これより硬度が低くなると、対角線が長くなり、十分な皮膜厚さがいないため、マイクロビッカースでの評価は不可能になる。

ナノインデンテーションの測定に使用した Cu 基材テストピースに $10\mu\text{m}$ の ND 複合無電解 Ni-P めっきを施したものを使って、試験荷重を変えながら硬さを測定し、ナノインデンテーションで測定した換算値（用いたサンプルの硬さは平均で 1000Hv ）と比較した。その結果を図 2-15 に示す。

Cu テストピース : ND 複合 Ni-P めっき : 400°C加熱、平均 1000Hv (ナノインデント)

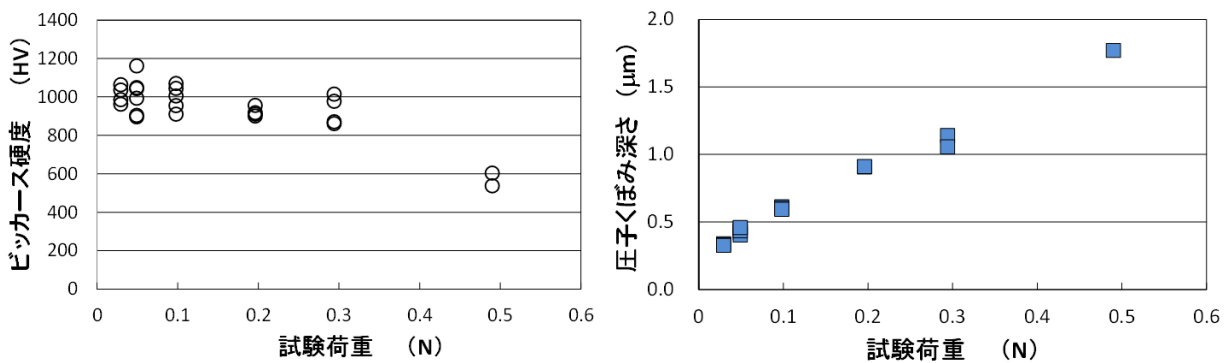


図 2-15 マイクロビッカース硬度測定による検証

図の左側が試験荷重とビッカース硬さの関係、右側は試験荷重と圧子押し込み深さとの関係である。試験荷重が 0.1N まではビッカース硬さ値は平均で 1000Hv、0.2N では 920Hv、0.3N では 970Hv とわずかであるか低下するが、測定誤差の範囲内であると考えられる。試験荷重を 0.5N にすると硬さは約 600Hv 大幅に低くなった。圧子くぼみ深さを見ると、0.3N で 1.2μm、であるのに対して、0.5N では 1.8μm と深くなっている。測定に必要な皮膜厚さはビッカース圧子くぼみ深さの 5~10 倍である。荷重が 0.3N の場合は 6~12μm で基材の影響は若干あると思われる。一方、0.5N の場合は 9~18μm で硬度も低く出ていることから基材の影響を受けているものと考えられる。したがって、テストピースで Ni-P 無電解めっきを 10μm 程度施される場合、マイクロビッカース法による試験荷重 0.3N で安定に測定めっきができることがわかった。試験荷重が 0.3N の場合、必要な皮膜厚さは 2~4μm になるものと考えられる。

以上のことから、ナノインデントの塑性硬さ (H_{IT}) からのビッカース硬度への変換はマイクロビッカース計による検証の結果、正しいものと考えられる。なお、マイクロビッカース硬度計では圧子対角線を手動で計測することから、めっき膜が薄くなるほど、低荷重での測定が必要であり、対角線の読み取りは難しくなり、測定誤差が大きくなる。ただし、ある程度研磨されていれば測定可能で、表面状態の影響によるデータのばらつきは発生しにくい。ナノインデントーションは押し込み荷重-深さプロファイルより硬さを求めるため、自動測定であり、測定誤差は生じにくい。面粗さや加工変質層等表面状態の影響は受けやすい。したがって、測定サンプルの条件により、両者を使いわけるとも可能であり、数 μm レベルであればマイクロビッカース硬度計で表面から硬さを求めることも可能であると考えられる。

2-2-3 製品の実機組み込み試験等による複合皮膜の性能評価

前節までで、各種 ND 複合めっきの基礎検討および皮膜の評価法に関する研究開発について述べ、ND 複合化に関する多くの知見を得ることができた。一方、昨年度までで ND 複合めっきの量産技術に関する基礎技術を確立している。ここでは ND 複合めっき皮膜を量産設備を用いてピストンリングやヒンジ、さらに用途開拓調査によって適用が期待される製品に複合めっきを行い、実機評価試験等を行った内容について述べる。

ND 複合めっきコストの大部分を占めるものは ND コストである。本開発で用いる ND 粒子は平均一次粒子径が 5~10nm でその価格は約 1800 円/g である。めっき浴が一定基準以下に劣化すると浴を交換する必要がある。その場合、浴中添加している ND は捨てられることになる。めっき浴の寿命に依存するところもあるが、5g/L で浴中に添加した ND のうち、皮膜中に共析される割合は 5~10% である。したがって、浴交換時にはめっきに使われない ND は浴とともに捨てられることになる。めっき槽が 5L、10L、さらに 30L とスケールアップすると、交換時に捨てられる ND は莫大な量になり、量産にもかかわらずめっきコストは上昇する懸念がある。

我々はコスト低減を目的に劣化して使えなくなっためっき浴から皮膜中に取り込まれなかった ND を回収し、リサイクルする技術を開発することで ND めっきのコスト上昇を抑える。本開発では研究期間終了までに 80% の ND 粒子の回収を目標とする。昨年度は実験室レベル (100cc) での Ni めっき浴からの ND 回収の検討を行い、以下の手順

- ①使用済みのめっき液に MG スターラーと超音波で ND の分散処理
- ② 2 4 時間放置による ND の沈降処理→上澄み液採取除去後、純水投入混合放置による ND 沈降処理操作 (3 回)
- ③ ND 純水洗浄し回収→ND を乾燥 (120℃)
- ④ ND 回収と重量測定して回収率確定

により、独自に考案した手法で 95% の ND 回収率を達成することができた。今年度はこの手法の再現性を確認するとともに、処理液量のスケールアップ化にも成功している。

めっき槽をスケールアップさせると、めっき槽に投入する ND 量が増える。例えば 30L のスケールでは 150g の ND が必要になる。現在、ND をめっき浴中に均一に分散するために行っている硫酸による 300℃ の精製処理は 2.6g/バッチで行っている。この ND 精製量産化のためにはバッチあたりの処理量を上げる必要がある。

ところが精製 ND は 100% 回収されているわけではなく、バッチあたりの精製量を増やした場合、精製 ND の回収率が低くなる懸念がある。そこでバッチあたりの処理量を上げての ND 精製、すなわち、ND 精製のスケールアップ処理を行い、処理した ND の回収率を測定するとともに、表面の拡散反射法による FT-IR 分光分析を行い、今まで行ってきた 2.6g/バッチのスペクトルパターンを比較した。

表 3-1 精製増量に伴う回収率差

バッチ当たり 精製量 (g)	回収量 (g)	回収率 (%)
2.6	2.0	78
5.1	4.0	78.6
7.1	5.7	80.3
10.1	8.3	82.2

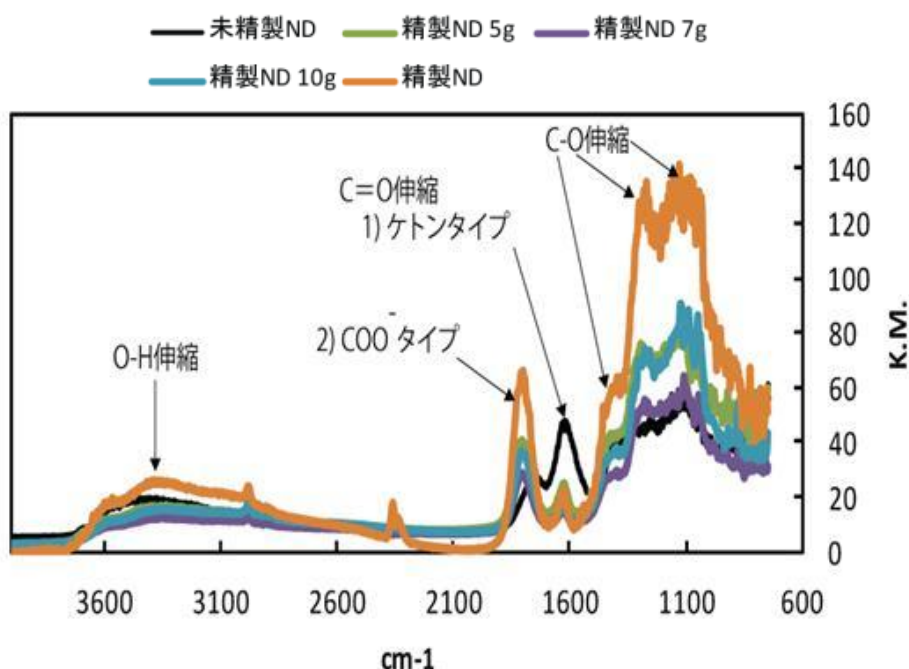


図 3-1 ナノダイヤモンドの IR スペクトル

表 3-1 にバッチあたりの精製量を変化させたときの回収率を示す。これより、バッチあたりの精製量が増えると回収率は若干増加する傾向であるが、実際には 80%前後で安定しており、バッチあたりの精製量を 10g まで増加させても回収率には影響ことを確認した。

図 3-1 は未精製およびバッチあたりの精製量を従来の 2.6g から 10g まで変えた時の ND 表面の FT-IR 測定結果を示す。精製前と従来の精製量のパターンを比較すると、精製を行うことで表面に -COOH 基が大幅に増加する。そのため、 1100cm^{-1} 、 1400cm^{-1} に現れる C-O のピーク、 1800cm^{-1} に現れるカルボニルタイプ由来の振動が大幅に増加している。バッチあたりの精製量を増やした場合、2.6g の従来の精製 ND の FT-IR パターンに比べ、C-O やカルボニル由来の振動が減少しており、5~10g/バッチで精製した ND の表面状態は 2.6g/バッチで精製を行ったものに比べて構造が異なっており精製が不十分であることがわかった。

めっき槽のスケールアップ化に対応してバッチあたりの ND 精製量のスケールアップ化に関して検討したところ、表面状態についてはバッチあたりの精製量を増やすことで表面構造が若干変わっていることが判明したが、ND 回収量については安定しており問題ないことを確認している。精製量のスケールアップによって、ND の表面構造が変化している。この原

因については今後解析を行う必要があるが、この変化が溶媒中への分散や皮膜中への共析状態に与える影響は今のところ見られておらず、ND 精製のスケールアップ技術を確立することに成功した。

ND 粒子複合めっきのスケールアップについては 30L までのスケールアップ化に成功している。図 3-2 に 30L のめっき槽にスケールアップした設備を示す。

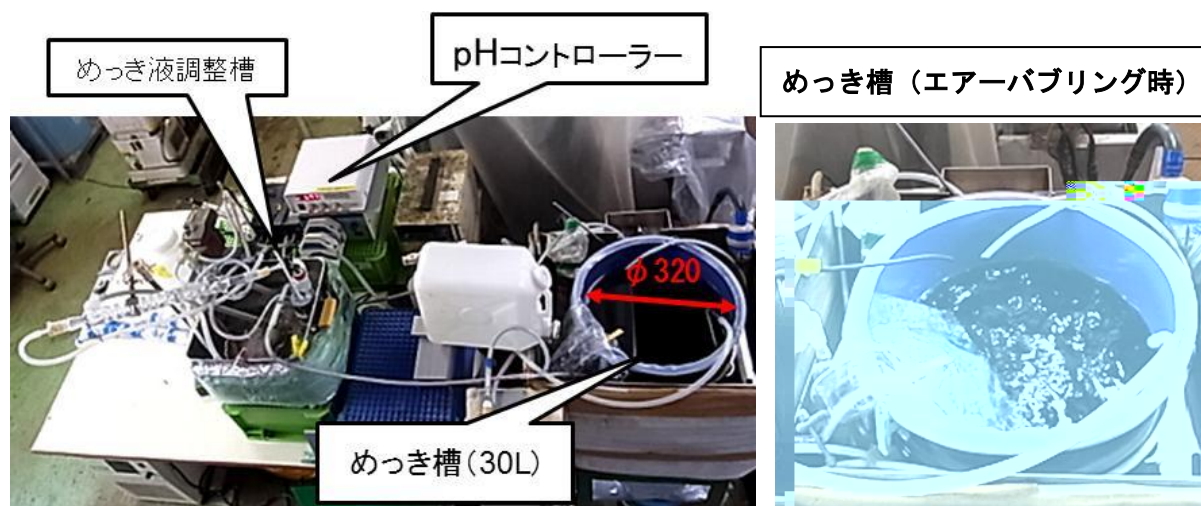


図 3-2 スケールアップ複合めっき設備 (液量 : 30L)

これによりほとんどすべてのサンプルの ND めっき化が可能になった。めっき槽の大きさは $\Phi 320$ であり、恒温槽によりめっき液の温度がほぼ一定に保たれている。さらにめっき液の pH を一定に保つために pH 監視装置や液の濃度変化に対応するための pH 調整槽 (めっき液調整槽) からなっている。めっき浴は均質な膜を得るためにエアバブリングができるようになっている。ND 粒子複合めっきの量産化技術を確立するためには、コストの大部分を占める精製 ND の回収技術の確立の他にめっき液の長寿命化が重要になる。めっき析出速度は液の pH に依存し、pH が低下すると析出速度は低下することが以前の研究で明らかになっている。ND 複合無電解 Ni めっきの pH は建浴直後で約 10 であり、めっきとともに pH が低下し、液組成も変わっていく。この設備はめっき液調整を行いながら、めっきを行うことで、液中の組成、すなわち pH を一定に保ち、長期間安定にめっきが行えるシステムを備えためっき設備となっているのが大きな特徴である。

この設備を用いて、実際にいくつかの製品のめっきを行った。以下、実機試験の結果を合わせて順次報告する。

まずは、自動車用ピストンリングのめっき・実機試験を行った。めっき後のピストンリング外観を図 3-3 に示す。リングの大きさは $\Phi 39\text{mm}$ でステンレス製である。めっき厚さは $10\mu\text{m}$ を狙いリング全面にめっきを行っている。ピストンリングでの実機評価についてはユーザ企業が規定する高温湿式耐摩耗試験により評価し、この試験による結果がよければ専用試験機で評価をし、製品採用となる。

図 3-4 に本事業で開発導入したピストンリング非破壊で観察できる電子顕微鏡による観察の様子を図 3-5 に観察結果を示す。本設備はピストンリングを回転させながらの観察が可能であり、図 3-5 はその一例でクラック等の欠陥は発生していない。今後、実機評価を行った場合は本設備を用いて途中経過の観察が可能になる。

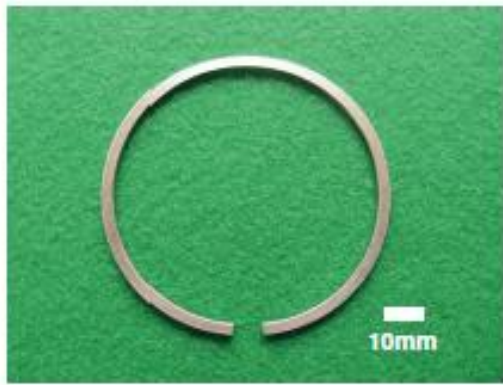


図 3-3 ナノダイヤモンド複合めっきを施したピストンリング

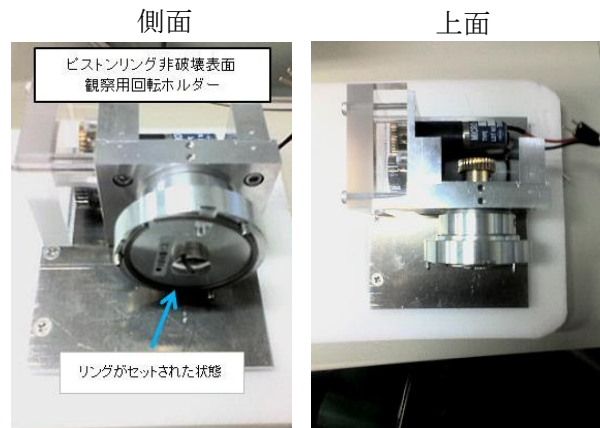


図 3-4 ピストンリングの電子顕微鏡による非破壊検査の様子

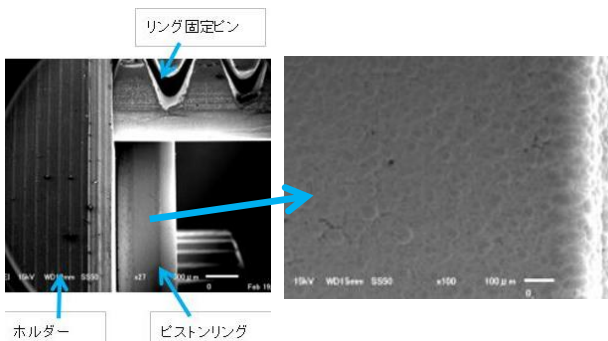


図 3-5 ナノダイヤモンド複合めっきを施したピストンリングの電子顕微鏡観察像

ピストンリングについては昨年より ND 複合 Ni めっきでの評価を行っており、昨年、摺動性を主眼に高温摩耗試験を実施した。今年度は耐久性に関して実用化試験条件での評価試験を実施した。摩耗試験条件は Cr めっき皮膜の一般的なものとした。

最初、この条件で Ni 無電解めっきを評価したが、試験を開始してから、すぐにめっきの摩滅が起こり試験を中止した。Ni めっき膜自体が面圧の強い条件で用いた場合持たないことが明らかとなった。そこで今回のようなピストンリングのめっきに用いられ耐摩耗に比較的強いと考えられる Cr めっきに数種類の ND 複合めっき施したサンプルを用意して試験を行った。

用いたサンプルは

- ① 6 価 Cr めっき (ND なし)
- ② 6 価 Cr めっき (ND 平均粒径 5nm 分散)
- ③ 6 価 Cr めっき (ND 平均粒径 20nm 分散)
- ④ 3 価 Cr めっき (ND なし)
- ⑤ 3 価 Cr めっき (ND 平均粒径 5nm 分散)
- ⑥ 3 価 Cr めっき (ND 平均粒径 20nm 分散)

の 6 種類である。図 3-6 に得られた結果を示す。リング材摩耗量は 6 価 Cr、3 価 Cr とともに ND 無しより、ND 分散めっきのほうが少なく、平均粒径で見ると、5nm 品より 20nm 品のほうが少ない結果となった。また、ND なし、ND 分散めっきともに、6 価 Cr より 3 価 Cr のほうがリング材摩耗量は少ない結果となった。相手材 (ライナー材) 摩耗量は ND なしより、ND 分

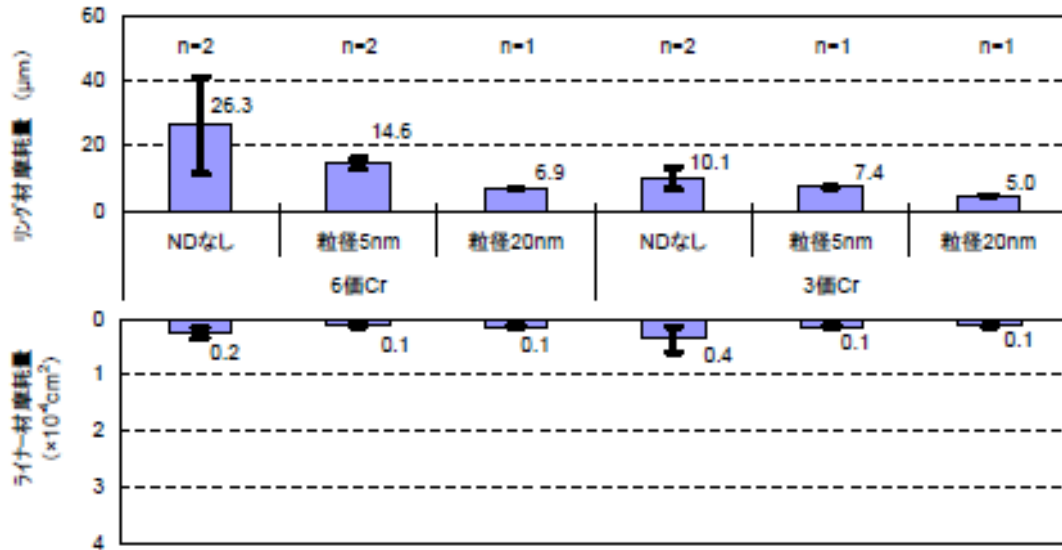


図 3-6 各種 ND 複合 Cr めっきの高温湿式耐摩耗試験結果

散めっきのほうが少ない傾向にあるが、いずれの摩耗量も少ないレベルと考える。従来の硬質 Cr めっきに比べると摩耗量は少なく、十分実用レベルにあるものと考えられる。

次に製品化を目指す情報機器用ヒンジ部品の製品試作および実機試験の結果について述べる。図 3-7 に携帯電話に用いるヒンジ外観と ND 複合無電解 Ni めっきを施した携帯電話用ヒンジ部品の一例を示す。また図 3-8 に種々の条件で ND 複合 Ni 無電解めっきを施したヒンジ用部品の外観一覧を示す。

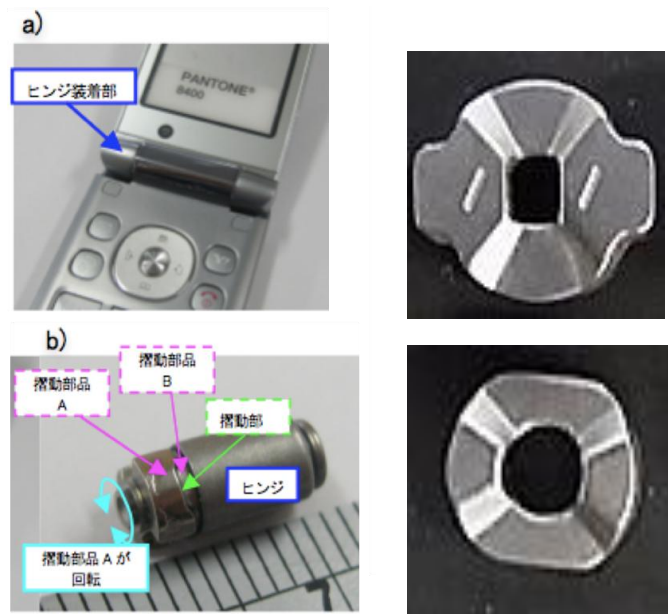


図 3-7 携帯電話用ヒンジおよびめっき液量 30L 設備でめっきした携帯電話用ヒンジ部品

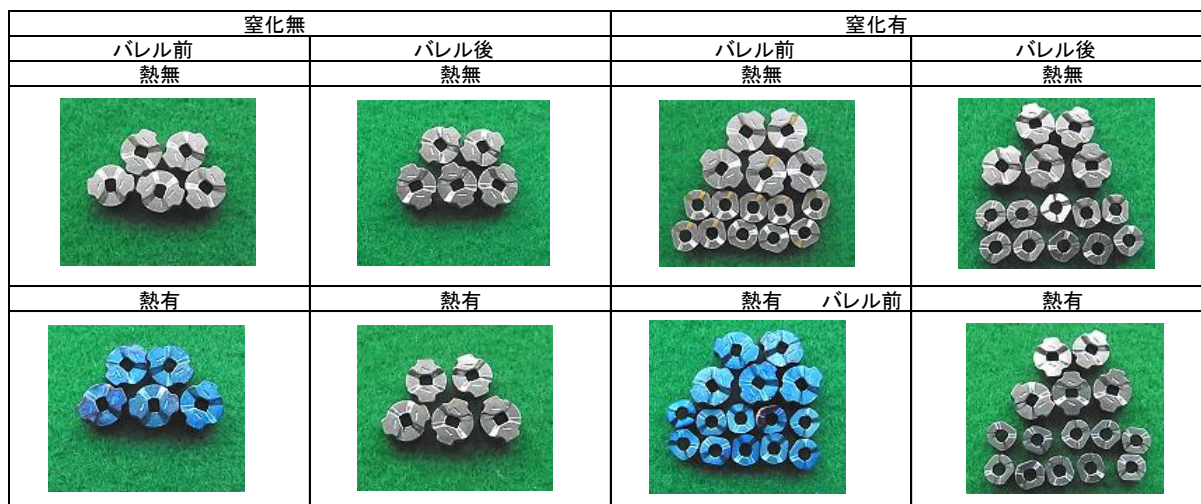


図 3-8 めっき液量 30L の設備製作でのヒンジ用部品へのテストめっきサンプル

めっき前に窒化処理の有無、バレル研磨処理の有無、熱処理（400℃、1 hr）の有無の合計 8 通りについて用いた ND の粒径は 5nm と 20nm の 2 種類行っている。したがって、ND サンプル数は 16 サンプルになる。めっき皮膜厚さが平均で 8~10 μ m になるように成膜した。これに加えて比較対象のために ND 無しのサンプルを加えてヒンジの耐久性試験を行った。

図 3-9 にヒンジ耐久性試験装置外観を、図 3-10 はトルク耐久試験パターンを示す。開閉時にヒンジにかかるピークトルク（PK）とフリーストップトルク（FS）を測定し、これを 1 サイクルとして試験回数ごとにこれらの値の測定を繰り返した。トルク値が急激に上がった場合にヒンジ摺動部が劣化したと判断し、NG とした。試験条件はピークトルク値を 18.5N/cm²(面圧で 7kg に相当)に設定し、グリス有りとグリス無しで試験を行った。製品採用のための評価基準として、上記条件で耐久試験を行い、20 万回の耐久回数で異常トルクの発生がないこととした。耐久性試験は前記試作サンプルの中からいくつかの条件を選定して行った。耐久性試験の結果を例示しながら述べていく。



図 3-9 ヒンジ耐久性試験装置外観

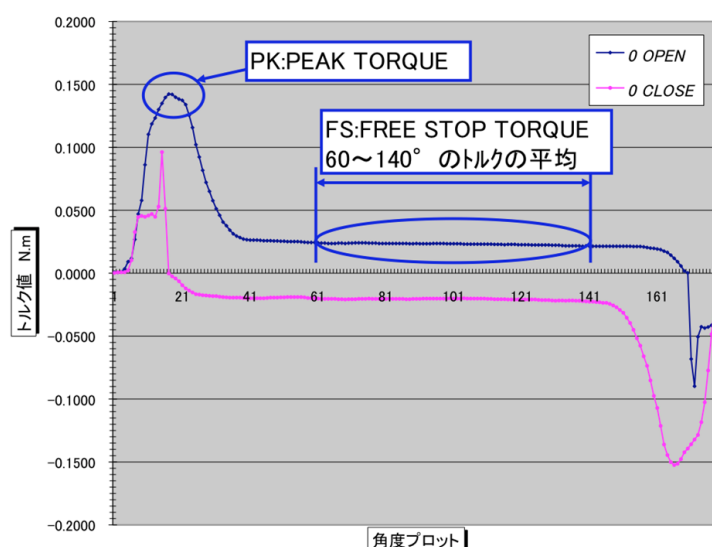


図 3-10 ヒンジ部品組み込みによるトルク耐久試験パターン

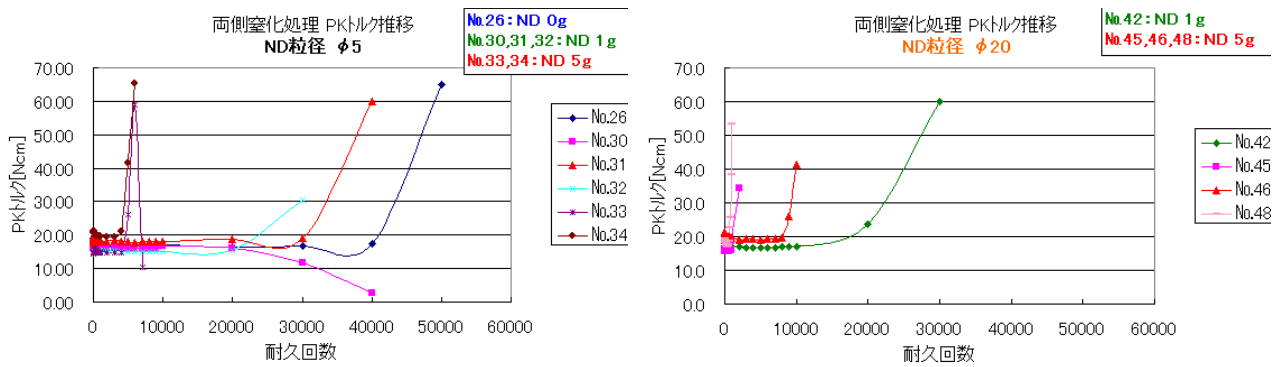


図 3-11 ヒンジ耐久性試験結果（グリス無し）

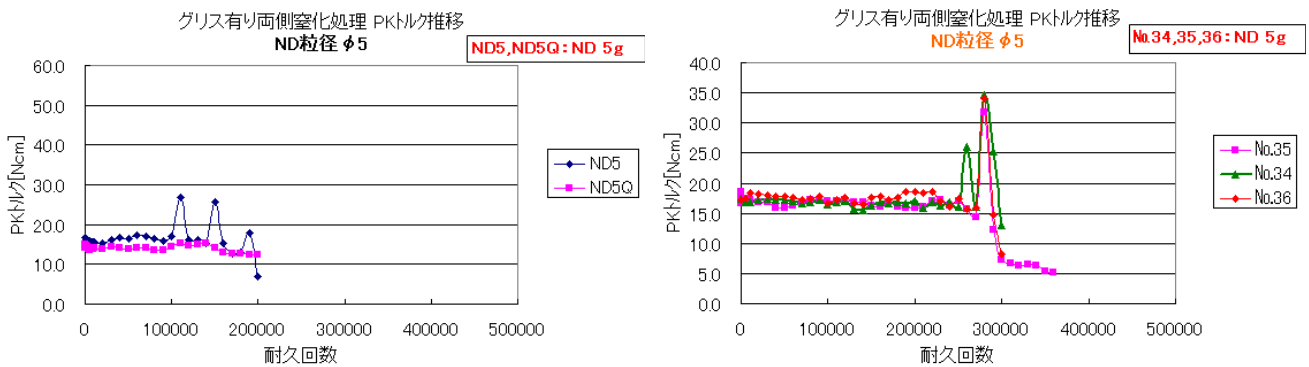


図 3-12 ヒンジ耐久性試験結果（グリス有り）

図 3-11 は摺動部にグリスを塗布しないで試験を行った結果であり、図の左側が粒径 5nm、右側が 20nm の ND で複合めっきしたサンプルの結果である。いずれも合格基準の 20 万回に達する前に異常トルクが測定され、耐久性レベルとしては 5 万回に満たない結果となった。一方、グリスを塗布した場合の結果を図 3-12 に示す。グリスを塗布すると異常トルクの発生は合格基準である 20 万回までは発生しなかった。なお、右の図は試験サンプルを変えて異常トルクが発生するまで試験を行った結果を示す。その結果、26 万回～28 万回で異常トルクが発生することがわかった。

グリス無しの試験後のヒンジ表面を観察するとめっきが完全に剥離した状態であり、グリス無しで ND 有無による差を見る試験の場合はピークトルク値：18.5N/cm²（面圧で 7kg に相当）が高すぎたものとする。

そこで、グリス無しで使うにはピークトルク値を大幅に下げることが必要である。そこで、ピークトルク値を設定値の半分、すなわち、9.25N/cm²（面圧で 3.5kg に相当）まで低くして試験を行った。その結果を図 3-13 に示す。

ピークトルクを半分に下げるとグリス無し状態においても、目標値である 200,000 回までトルク異常は確認されず、320,000 回で初めて異常トルクが発生するまでは安定的に推移した。一方でグリス有り状態の耐久試験では 400,000 回の段階でトルク値は若干不安定になってきているもののトルク異常の発生は確認されていない。まだ 1pcs の試験ではあるが、面圧（トルク）を軽減した仕様では、ND 複合めっきを処理した状態でグリス無しでの耐久性試験目標値を達成することができた。これらのことよりピークトルク値を下げることで ND 複合 Ni めっきはグリス無しで使用することが可能な領域が存在することがわかった。したがって、モバイル用途のような小型機器の分野についてはグリス無しでの製品化が可能であることを見いだすことができた。

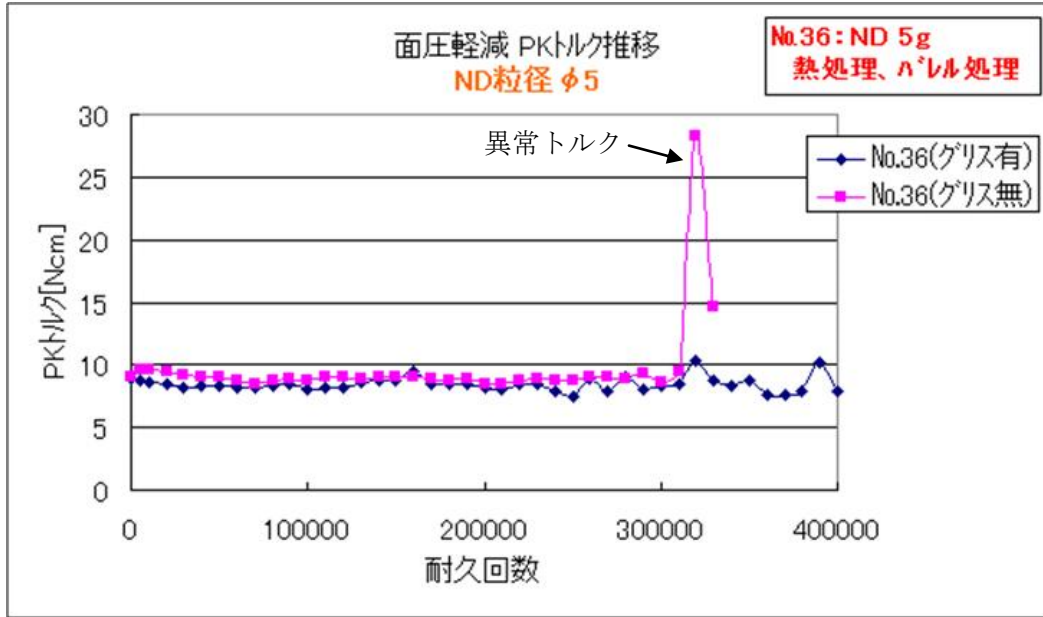


図 3-13 ヒンジ耐久性試験結果 トルク値：9.25N/cm²、(面圧 3.5kg に相当)

本研究開発プロジェクトではピストンリング、情報機器用ヒンジの製品化を念頭に研究開発事業を進めてきた。今回は前記製品以外への適用が期待できる製品について ND 複合めっき技術の用途開発に関する調査を行い、可能性のある製品として、スターリングエンジン用のピストンへの ND 複合 Ni めっきと面積・座標・線長測定機で主に欧米で使用されているデジタルコーディネータ、インテリジェントプラニメータの則輪への ND 複合 Cr めっきの適用が期待できることが調査の結果明らかになった。

図 3-14 にスターリングエンジンの構造図および評価に用いたスターリングエンジン用ピストンの外観を示す。



図 3-14 スターリングエンジン構造およびピストン外観 (ND 複合 Ni めっき)

スターリングエンジンとはスコットランドの牧師ロバート・スターリングが 1816 年に発明した、シリンダー内の気体を外部から加熱・冷却して仕事を得る外燃機関で、理論的にカルノーサイクルと等しい高い熱効率を有し、外燃機関であるため熱源を選ばない。また、化石燃料を熱源にする場合、その燃焼は連続燃焼であるため排気ガスがクリーンである。

作動原理の基本は、空気を加熱すると膨張し冷却すると収縮する性質を利用したものである。エンジンの構造は、ピストンの作動空間に容積変化を誘起し、作動ガスに圧縮、膨張の機会を与え、加熱部及び冷却部を圧縮、膨張した空気が通過することにより、一連の作動が得られる。そのためエンジンのスタート時は、空気を強制的に移動させることが必要で、フライホイールを意図的に回転させることで、連続的に作動する。したがって、ピストンの摺動部の潤滑性が高いと長時間エンジンを作動させることができる。そこで、本研究開発では ND 複合めっきを施したスターリングエンジン用ピストンを試作して実機組み込み試験を実施し、現行品である PTFE 複合めっき品と比較した。スターリングエンジン実機試験は可変抵抗により電流値を一定にした状態で出力電圧値を測定する慣らし運転試験と慣らし運転の完了したピストンを用いた、潤滑油は最小量を塗布し、ピストンが停止・再起動しなくなるまでの運転時間を測定するスターリングエンジン耐久運転試験の 2 工程からなる。本研究では、スターリングエンジンのこれら 2 工程の実機試験を行い、ND 複合 Ni めっきの適用可能性について調査した。耐久運転試験の様子を図 3-15 に示す。

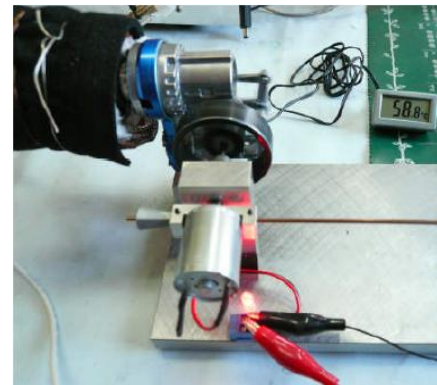


図 3-15 耐久運転の様子

スターリングエンジン慣らし運転試験は、可変抵抗により電流値を一定にした状態で出力電圧値を測定した。エンジンを稼働させるための熱源はアルコールランプから供給を受けた。運転時間は 10min とした。この運転条件にて得られた結果を図 3-16 に示す。縦軸に試験電圧の出力結果を示す。電圧が高いほど高出力であることを示す。Ni-W-P 皮膜において現状の Ni-PTFE 皮膜よりも大きな発電量（電圧値）が確認された。ND に関しては非含有→粒径 20nm にかけて電圧値が大きくなることが確認された。

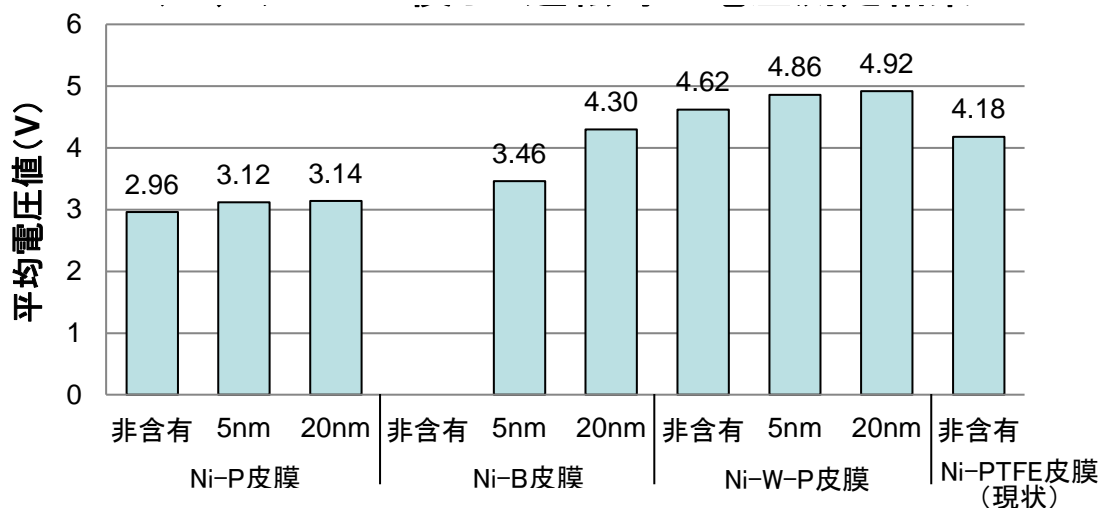


図 3-16 スターリングエンジン慣らし運転時の電圧測定結果

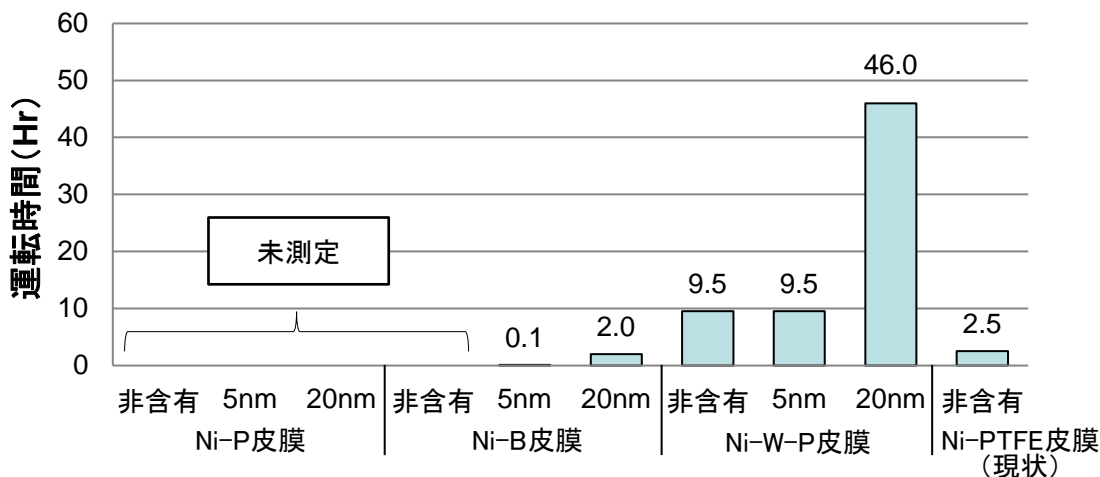


図 3-17 スターリングエンジン耐久運転時間測定結果

耐久運転は慣らし運転の完了したピストンを用いた。潤滑油は最小量を塗布し、ピストンが停止・再起動しなくなるまでの運転時間を測定した。図 3-17 に耐久運転時間測定結果を示す。この結果より、現状の Ni-PTFE 皮膜は 2.5 時間で運転が停止したのに対し、Ni-W-P 皮膜は 46 時間まで運転が継続した。なお、現状の 20nm のものが、耐久性能が良い傾向にある。

以上の結果より、スターリングエンジン用ピストンに ND 複合無電解 Ni めっきを適用することでスターリングエンジンとシリンダー間の摩擦が少なくなり、潤滑性を増すことでエンジンの電圧(出力)を大きくすることができるとともに連続耐久性運転時間を従来の皮膜より長くなり、ND 複合 Ni めっきが有効であることがわかった。

もう一つの用途開発として図 3-18 に示す面積・座標・線長測定機で主に欧米で使用されている、デジタルコーディネータ、インテリジェントプラニメータ（以後、これらの測定機はプラニメータに統一）のローラ（測輪）に ND 複合めっきの適用を試みた。

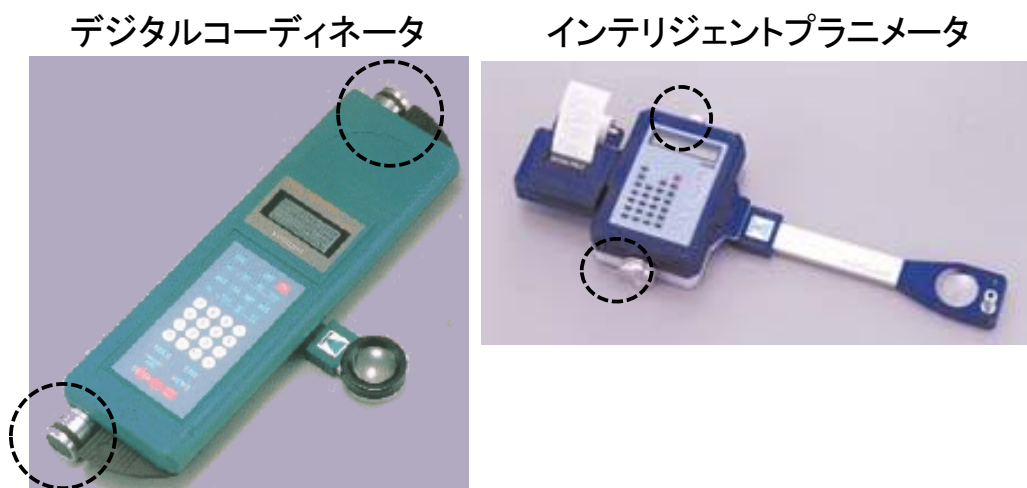


図 3-18 面積・座標・線長測定機

プラニメータは地図・図面上に置いて使用する測定機で、紙上の任意の形状をトレーズレンズでなぞることにより面積・周囲長・座標を計測する。ローラはスリップによる測定不良防止のため、ミクロンオーダーのダイヤモンド粒子を電鍍により固定してスリップを防止する。電鍍には Ni 無電解めっきを用いるが、長期間の使用で Ni めっきは摩耗し、ダイヤモンド粒子は脱落する。この手法は工数が多くてコストがかかるだけでなく、耐久性にもない、そこで最近では電鍍に硬質 Cr めっきを用いることが検討され、さらに工数削減とスリップ防止のため ND 複合 Cr めっきの適用を試みた。

プラニメータの実機評価手法として、ノンスリップリング試験がある。図 3-19 に示すようにこの手法は 50mm 間隔にマークが彫ってある検定用ガラス板上にマイラー紙を敷き、その上にプラニメータを置いて精度確認を行う。Y 方向 50mm に 7 か所(a~h)および X 方向 150mm に 1 か所(i~j)の長さを計測する方法で実際の長さ（距離）と測定結果の誤差が±0.2mm 以内が製品出荷合格となる。

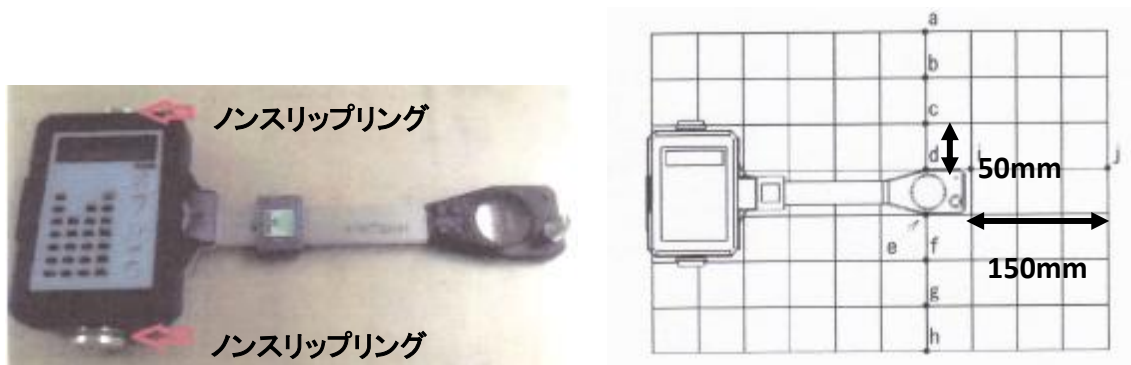


図 3-19 面積・座標・線長測定機

プラニメータによるノンスリップ試験結果を表 3-3 に示す赤字記載は不合格を示す。ローラに ND 複合硬質 Cr めっきして試験した場合、5nmND 複合めっきパルス品はすべての項目に合格している。したがって、ローラのすべりを防止する方法として ND 複合硬質 Cr めっきは効果があると考えられる。なお、スリップ防止の観点からはダイヤモンド粒子は大きい方が効果的である。今後、実用化のためのデータを整備していく。

表 3-3 プラニメータによるスリップリング評価試験結果一覧

計測箇所	ND5nm	5nmパルス	ND20nm	I-Cr
a→b	50.05	50.00	50.01	49.91
b→c	49.94	49.84	49.87	49.82
c→d	50.01	49.99	49.91	49.99
d→e	49.92	49.95	49.96	50.00
e→f	49.88	49.95	49.95	49.89
f→g	49.78	49.82	49.78	49.70
g→h	49.69	49.81	49.83	48.73

単位:mm

計測箇所	ND5nm	5nmパルス	ND20nm	I-Cr
a→b	49.9	50.0	50.0	50.0
b→c	50.0	49.9	50.0	50.0
c→d	50.1	50.0	50.1	50.1
d→e	50.0	50.1	50.0	50.0
e→f	50.0	50.0	50.0	49.9
f→g	49.9	49.9	49.9	50.0

単位:mm

計測箇所	ND5nm	5nmパルス	ND20nm	I-Cr
h→g	49.95	49.92	49.92	49.84
g→f	49.77	49.94	49.92	49.92
f→e	49.90	49.86	49.98	49.94
e→d	49.93	50.02	49.97	49.95
d→c	50.05	49.03	49.91	50.02
c→b	49.97	49.92	49.83	49.90
b→a	49.96	50.01	49.94	49.93

単位:mm

第3章 全体総括

3-1 全体総括および研究終了後の事業展開

本事業により、Niめっき系、Cuめっき系、貴金属めっき系、Crめっき系についてND複合化めっき技術の実用化に即したプロセス技術の開発を行った。また、品質安定化を目的とした複合めっき皮膜の特性評価に関する研究を行うとともに実用化のための製品試作や実機組み込み試験を行い、以下の成果・知見を得た。

1. 新規ナノダイヤモンド複合めっきの開発

Ni、Cu、貴金属(Au)めっきで共析率が最高で10%を超えるレベルを達成した。Ni、CuについてはND投入量と共析率との関係を把握することで10%までの任意の共析率を有する複合皮膜の作製が可能となった。Crめっきについては3価Crめっきで複合化(共析率5%)の見通しを得た。硬質Crめっきである6価Crめっきについては金属錯体によるND共析に適するめっき浴が見つかっていない。硬質Crめっきの現状における共析率は0.3%程度であり、膜中に取り込まれたNDはクラックやボイド等の周囲に集まって存在している。さらに電流値を可変するPRめっきを行うことで皮膜中に取り込まれる可能性を見出している、今後とも更なるプロセス開発を行っていく。

2. 複合めっき膜の基礎特性評価

濾過や遠心分離により溶液中でのND粒径分布測定手法を新たに開発した。また、クロスセクションポリッシャー(CP)により電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いてめっき皮膜断面の観察に成功するとともにNi、Cu複合めっき皮膜の透過型電子顕微鏡による観察に成功し、ND分散状況を把握した。皮膜硬さについてはナノインデンテーションによる測定手法について研究した。Niめっきについてめっき後の熱処理温度と硬さとの関係を把握するとともに、めっき浴中のND投入量の影響について把握した。さらに200℃までの加熱状態における皮膜硬さを測定し、200℃までについては室温硬さと同じであることを明らかにした。また、塑性硬さからマイクロビッカースによる換算値のマイクロビッカースによる検証を行い、換算値がマイクロビッカース硬度計での測定結果とよく一致することを確認した。

3. 製品の実機組み込み試験等による複合皮膜の性能評価

ND粒子のリサイクル技術や30Lまでスケールアップした量産用めっき設備を用いて、ピストンリング、情報機器用ヒンジ部品について試作するとともにピストンリングについては実機評価に相当する高温耐摩耗試験を行い、ND複合硬質Crめっきが通常の硬質Crめっきよりも耐摩耗性にすぐれることを見いだした。また用途開拓でスターリングエンジン用ピストンやプラニメータといった新しい製品にも複合めっきを行うとともに実機試験を試行したところ、既存製品よりも高い性能を示すデータが得られ、製品化の見通しを得ることができた。

以上、本研究開発事業を通して、多くの研究成果や知見を得ることができた。さらにナノダイヤモンドのリサイクル技術を含めた量産技術を確立することができた。30Lのスケールアップめっき槽でいくつかの製品試作を行い、実機試験では一部ですでに既存の製品を上回る結果が得ることができ、実用化の見通しを得ることができた。以上の成果をもとに本研究開発事業終了後は以下に示す事業展開を計画している。

1. すでに技術的に確立している Ni 系、Cu 系、Au 系の各複合めっきについては適合する応用分野の探索を行っていく。特に Au 系めっきについては半導体検査装置用のプローブ、ソケット等への電極への応用を模索する。
2. ND 複合 Cr めっきについて 3 価複合 Cr めっきプロセスの再現性を向上させる。硬質 Cr めっきである 6 価めっきについては共析量の更なる向上を目指す。当面の共量の目標を 1%以上において、複合めっきプロセスの改良を重ねるとともに実用化に向けた研究開発を行う。なお、硬質 Cr めっきの複合化に成功した例はなく、0.2~0.3%の共析ではあるが現段階では業界トップクラスの複合化技術を持っていると考える。本開発の複合硬質 Cr めっきはプラニメータへの適用は近い。今後は粒子径の大きいダイヤモンド粒子での複合化技術の研究を行うなどして、引き続き、無潤滑金型等新たな製品用途開拓を行っていく。
3. 本研究開発事業ではいくつかの複合めっき皮膜に関する基礎特性評価技術を確立した。この技術を製品開発や品質管理の分野に生かしていく。
4. 製品組み込み試験については引き続き実施する。ピストンリングについては高温耐摩耗試験の結果を受け、ND 複合 Cr めっきを適応検討に加える。製品組み込み試験に入れるよう硬質 Cr めっきの技術改良を進める。なお、実機評価の際は導入した電子顕微鏡を用いて試験結果途中経過の状態をチェックしながら進めていく。それ以外の製品についても試験結果のフィードバックによる条件の最適化をはかり、新規製品での適用を模索する。
5. 製品実用化や新たな技術を確立するため、定期的な打ち合わせを実施して ND 複合めっきに関する情報を収集する。また、必要に応じて、製品実用化および事業化のための研究開発事業を提案する。