

平成25年度戦略的基盤技術高度化支援事業
「硬質六価クロムめっきに代わる微粒子分散複合めっき技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成26年 3月

委託者 関東経済産業局

委託先 公益財団法人埼玉県産業振興公社

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	4
1-3 成果概要	8
1-4 当該研究開発の連絡窓口	9
第2章 本論	10
2-1 ニッケル合金めっきの開発と評価	10
2-2 微粒子分散めっきの開発と評価	10
2-3 複合めっきの開発と評価	11
2-4 熱処理条件の検討及び熱処理	13
2-5 熱処理試料の評価及び分析	15
2-6 実証試験及び既存技術との比較	16
2-7 環境規制への対応	19
第3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) 研究背景

本研究開発は、環境規制が逐次強化されている自動車産業に於いて、部品の表面処理として利用されている硬質六価クロムめっきに代わり、めっき液に有害な六価クロムを含まず、耐摩耗性や硬度及び耐食性については硬質六価クロムめっき以上の性能を持つ微粒子分散複合めっき技術を開発する。この技術の確立により、自動車分野に於けるインジェクタや燃料圧送ポンプの他、産業機械分野に於けるロールやバルブ、或いは各種金型への低環境負荷な表面処理方法が適応可能となる。

(2) 研究の目的及び目標

本研究開発の目的は、多元系ニッケル合金めっきと機能性微粒子分散めっきを融合した複合めっきの開発と、熱処理によるめっき皮膜の改質及び素材とめっき皮膜界面の相互拡散層の制御による高機能化により、直噴ガソリンエンジンに使用されるインジェクタ、ポンプ等に利用されている硬質六価クロムめっきを代替する技術の確立を行う事である。

複合めっきの開発は、高硬度及び高耐食性を有する合金めっきと、炭化ケイ素(SiC)等の高硬度微粒子を分散させる分散めっきの技術を開発・発展させ、更に、それらを融合させる事で高耐摩耗性、高硬度且つ高耐食性のめっき皮膜の開発を行う。合金めっき組成に関しては、相互拡散層形成を促進する為のリン(以下、P)濃度と高硬度を実現する為の第三元素(W、Re、Mo)の3元系合金の開発を進める。特にPは10 wt%程度皮膜に含有させる事で相互拡散に必要な温度が大幅に低下する事から、Pリッチな合金開発を目指す。

熱処理に於いては、温度、時間及び雰囲気を変化させながら、素材とめっき皮膜の間に形成させる相互拡散層の制御により、めっき皮膜の密着性向上や応力緩和を図る適切な熱処理条件の確立を目指す。特に処理時間と温度が相互拡散層形成に与える影響を詳細に観察し、処理温度の低温化を目指す。

また、現場に即した試料を作製し実用化を見据えた観点から評価をすると共に、電気化学に基づいた理論的な膜特性の解析・評価を行う。

以上の研究により Hv1200 以上の硬度と、塩水噴霧試験 120 時間以上の耐食性、及び摩耗試験での摩耗量を硬質六価クロムめっきの 1/2 とする事を目指す。また、重防食用途向けに人工海水等を用いた環境試験も追加実施する。更には、めっき後処理や治具への取り付けに係る人件費及び作業時間、環境対策費の削減でめっきに係る処理時間とコストを 1/2 とする。

本研究開発は、7つの研究課題から構成される。研究課題毎の開発技術内容、研究目標、担当機関は以下の通りである。

【研究課題】

① ニッケル合金めっきの開発と評価 (担当機関：吉野電化工業株式会社、学校法人関東学院大学)

開発技術内容： 一般的に十分な厚みを有する無電解ニッケルめっきでは、Hv400～550の硬度が得られるが、薄膜では十分な硬度が得られない。ここにタングステン(以下、W)、レニウム(以下、Re)、モリブデン(以下、Mo)等の高融点金属や有機酸の添加及び、めっき条件の最適化を図る事により薄膜(10 μm 以下)でも Hv600 以上の特性を有する多元系合金めっき膜を開発する。

開発目標： めっき膜中の P 濃度が 10 wt%以上の状態で第三元素である高融点金属を 0.5～5.0 wt%含有し、且つ薄膜(10 μm 以下)で Hv600 以上の硬度と塩水噴霧試験 120 時間以上の耐食性であること。

② 微粒子分散めっきの開発と評価(担当機関：吉野電化工業株式会社、学校法人関東学院大学)

開発技術内容： 既に SiC を分散させて Hv1000 以上の硬度を有するニッケルめっき膜は作製されているが、安定した硬度が得られるのは、めっき膜厚が 10 μm 以上の場合に限られ、薄膜の状態では高硬度が得られていない。微粒子分散めっきの開発では本間教授の研究室にて既に得られている結果を基に、分散めっき液の安定化を図りながら、粒子サイズ及び分散量やめっき液中に添加する有機酸、更には攪拌条件の最適化を図る事により均一にめっき皮膜中に SiC が共析しためっき膜を開発する。

開発目標： 薄膜(10 μm 以下)で均質な微粒子分散めっき皮膜を形成させる。Hv1000 以上の硬度であること。

③ 複合めっきの開発と評価 (担当機関：吉野電化工業株式会社、学校法人関東学院大学、埼玉県産業技術総合センター)

開発技術内容： 研究課題①で得られたニッケル合金めっき膜に研究課題②にて得られた知見を活かし、多元系合金めっき中への微粒子分散を行い、薄膜でも高い耐摩耗性と硬度、高耐食性を両立させる複合めっきを開発する。

開発目標： めっき膜中の P 濃度が 10 wt%以上の状態で第三元素である高融点金属を 0.5～5.0 wt%含有し、且つ薄膜(10 μm 以下)で Hv1200 以上の硬度と塩水噴霧試験 120 時間以上の耐食性であること。更に摩耗試験での摩耗量が硬質クロムめっきの 1/2 であること。

④ 熱処理の検討及び熱処理(実施：吉野電化工業株式会社、株式会社吉野ハード)

開発技術内容： 研究課題③にて得られた複合めっき皮膜に対し熱処理を行う。熱処理に於ける温度や雰囲気及び時間がめっき試料に与える影響を詳細に検討しながら、相互

拡散層が形成される熱処理条件のデータ収集及び分析を行う。また、熱処理温度の低温化を狙う為、P 濃度の高い中間層の適応も実施する。

開発目標： 開発した複合めっき膜と素材(鉄)が相互拡散層を形成する最適条件を導き出す。

⑤ **熱処理試料の評価及び分析**（実施：吉野電化工業株式会社、株式会社吉野ハード、埼玉県産業技術総合センター）

開発技術内容： 研究課題④で得られた熱処理試料の詳細な分析と解析を行う。試料の断面観察にて相互拡散層形成の確認及び各層に対して硬度測定を行い、熱処理がめっき膜に与える影響を詳細に検討し熱処理条件の最適化を行う。

開発目標： 複合めっきへの熱処理の前例がない為、熱処理条件と効果を詳細に検証する。複合めっきにより Hv1200 以上の硬度と、塩水噴霧試験 120 時間以上の耐食性であること。更に摩耗試験での摩耗量が硬質クロムめっきの 1/2 であること。

⑥ **実証試験及び既存技術との比較**（実施：吉野電化工業株式会社、株式会社金子製作所、埼玉県産業技術総合センター）

開発技術内容： 現場に即した形状を有する試料を鉄鋼材料で作製し、めっきの付き周り性、耐食性及び、密着性等の評価を中心に進める。更に、従来技術である硬質六価クロムめっきを用いて比較用試料を作製し、既存製品との特性及び生産性の比較を行い、従来技術との差異を明確にする。

開発目標： めっき後処理や治具への取り付けに係る人件費及び作業時間、環境対策費用の削減でめっきに係る処理時間とコストが 1/2 以下であること。

⑦ **環境規制への対応**（実施：吉野電化工業株式会社、埼玉県産業技術総合センター）

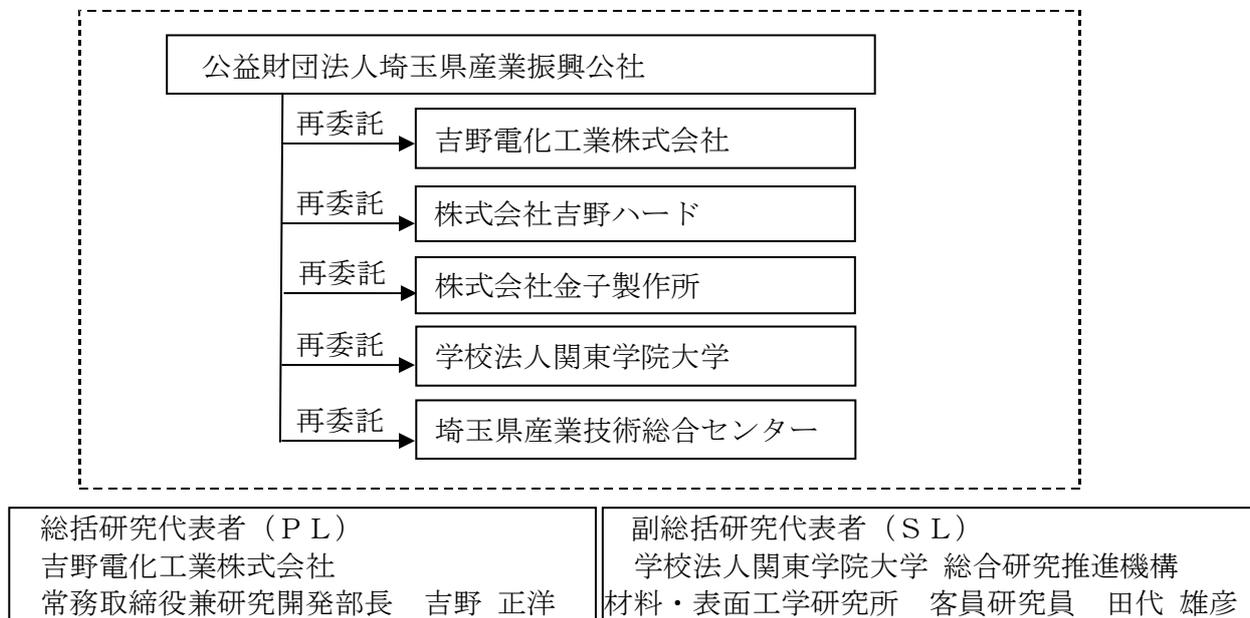
開発技術内容： 複合めっき液及びめっき膜の精密な成分分析を行い、六価クロムの他にも RoHS 指令や ELV 指令にて規制されている鉛、カドミウム、水銀等についても規制値内である事を確認する。更に、使用済み複合めっき液より SiC 粒子の回収をし、再利用の可能性についても検討する。

開発目標： めっき液及びめっき膜中に含有している微量成分を明らかにし、本微粒子分散複合めっき技術の環境規制に対する有用性を確認すると共に使用済み SiC 粒子の再利用方法を確立する。

1-2 研究体制

研究体制は次の通りである。(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

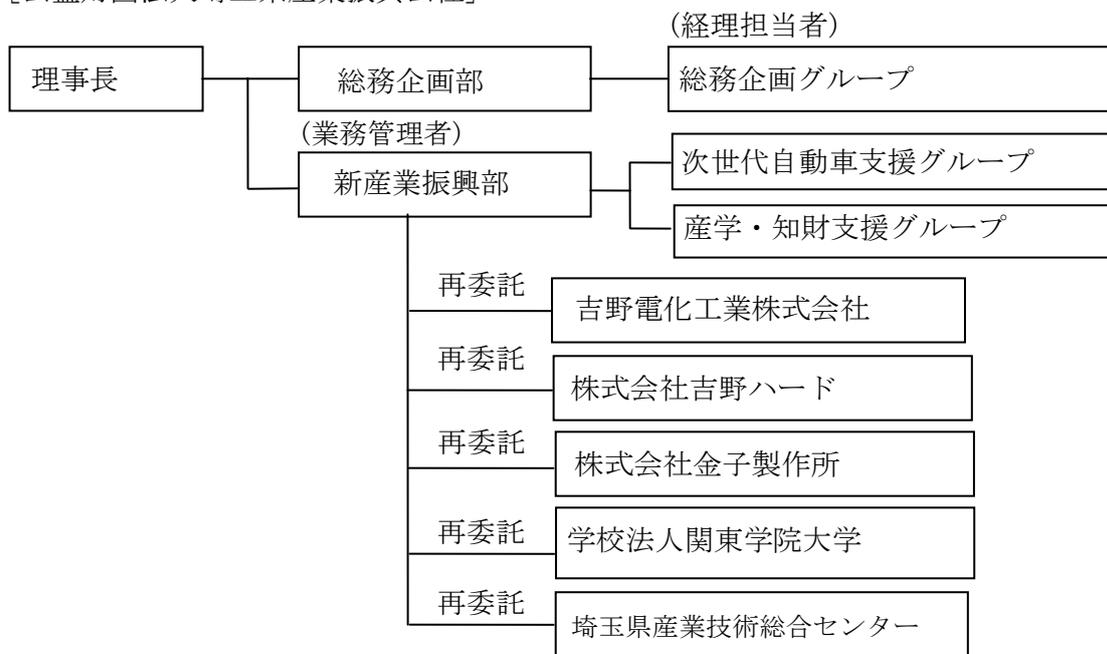
(1) 研究組織 (全体)



(2) 管理体制

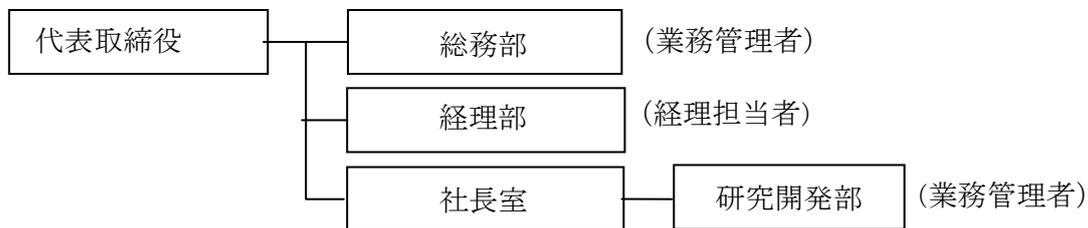
① 事業管理機関

[公益財団法人埼玉県産業振興公社]



② 再委託先

[吉野電化工業株式会社]



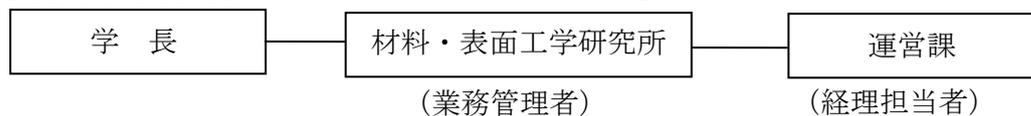
[株式会社吉野ハード]



[株式会社金子製作所]



[学校法人関東学院大学 材料・表面工学研究所]



[埼玉県産業技術総合センター]



(3) 管理員及び研究員

【事業管理機関】公益財団法人 埼玉県産業振興公社

管理員

氏名	所属・役職
千田 雅美	新産業振興部 次世代自動車支援グループ 主任
五十嵐 久夫	総務企画部 総務企画グループ 主査

【再委託先】

吉野電化工業株式会社

氏名	所属・役職
吉野 正洋	常務取締役兼研究開発部 部長
齋藤 誠	社長室 室長
曾根 倫成	研究開発部 課長
樫村 賢治	研究開発部
出利葉 理子	研究開発部
福田 加代子	研究開発部

株式会社吉野ハード

氏名	所属・役職
押味 直人	熱処理技術部 部長
香取 賢治	熱処理技術部

株式会社金子製作所

氏名	所属・役職
長谷川 哲史	生産技術部 課長

学校法人関東学院大学 材料・表面工学研究所

氏名	所属・役職
本間 英夫	材料・表面工学研究所 所長
田代 雄彦	材料・表面工学研究所 客員研究員

埼玉県産業技術総合センター

氏名	所属・役職
井上 裕之	技術支援室 材料技術担当

(4) 他からの指導・協力者

研究開発推進委員会 委員

氏名	所属・役職	備考
吉野 正洋	吉野電化工業株式会社 常務取締役兼研究開発部 部長	PL
田代 雄彦	学校法人関東学院大学 総合研究推進機構 材料・表面工学研究所 客員研究員	SL
押味 直人	株式会社吉野ハード 熱処理技術部 部長	
小澤 健太	日立オートモティブシステムズ株式会社 パワートレイン&電子事業部 パワートレイン&電子調達部	アドバイザー
小柳 和夫	株式会社島津製作所 分析計測事業部	アドバイザー
井上 裕之	埼玉県産業技術総合センター 技術支援室 材料技術担当	
長谷川 哲史	株式会社金子製作所 生産技術部 課長	
近藤 拓士	公益財団法人埼玉県産業振興公社 新産業振興部 産学・知財支援グループ 産学コーディネータ	
千田 雅美	公益財団法人埼玉県産業振興公社 新産業振興部 次世代自動車支援グループ 主任	

1-3 成果概要

① ニッケル合金めっきの開発と評価

次亜リン酸ナトリウムを還元剤とした無電解ニッケルめっき液へ W 塩や有機酸を添加し、めっき条件の最適化を図る事により開発目標に掲げた金属組成範囲内の薄膜(10 μm 以下)でも Hv600 以上の硬度、塩水噴霧試験 120 時間以上の耐食性等の特性を有する多元系合金めっき膜を開発した。

② 微粒子分散めっきの開発と評価

2 種類の粒子径(0.75 μm 、0.1 μm)の SiC に対し、各々異なる分散性向上処理を施し、めっき条件の最適化を図る事により、めっき液中にて効率良く分散し、皮膜中へ均一に共析する条件を導き出した。得られた皮膜は開発目標にて掲げた薄膜(10 μm 以下)でも Hv1000 以上の硬度を有するめっき皮膜である事を確認した。

③ 複合めっきの開発と評価

研究課題① (ページ 2 参照) にて開発した Ni-W-P めっき液に研究課題② (ページ 2 参照) により得られた分散性向上処理を施した SiC 粒子を添加する事で複合めっき液及びめっき皮膜を作製した。得られた複合めっき皮膜の特性は、開発目標にて掲げた Hv1000 以上の硬度及び塩水噴霧試験による高耐食性 (RN: 9.5)を示した。耐摩耗性に関しては開発目標に掲げた摩耗量を達成できなかったが、硬質クロムめっきと同程度の特性が得られた。

④ 熱処理条件の検討及び熱処理

研究課題①にて開発した Ni-W-P めっき皮膜に対して大気雰囲気下及び真空雰囲気下にて熱処理を行い、表面形態を損なわずに拡散層の形成が可能な最適熱処理条件を検討した。その結果、真空雰囲気下に於いて 500°C、1 時間の条件にて最も高い硬度及び明瞭な拡散層が確認された。また、熱処理後のめっきサンプルにて 90° 折り曲げ試験を行った結果、拡散層にてクラックが抑制されている事を確認した。

⑤ 熱処理試料の評価及び分析

研究課題④ (ページ 2 参照) にて導き出した最適熱処理条件にて、研究課題③ (ページ 2 参照) の複合めっきに熱処理を行い、物性の評価を行った。その結果、複合めっき皮膜の硬度は Hv1600 以上の高い値を示した。また、耐摩耗性に関しては開発目標に掲げた摩耗量を達成できなかったが、硬質クロムめっき以上の特性が得られた。

⑥ 実証試験及び既存技術との比較

既存の自動車エンジン部品を模擬したサンプルを作製し、複合めっき及び硬質クロム

めっきを行い、両者のめっき皮膜の均一性及び密着性の評価を行った。その結果、硬質クロムめっきは電気めっき特有の角部の電流集中によりめっき膜厚が不均一になったのに対し、複合めっきは素材の形状に関わらず均一なめっき膜厚であった。また、両者のめっきサンプルを圧縮試験(アムスラー試験)にて評価したところ、複合めっき皮膜は硬質クロムめっき皮膜より密着性が優れている事を確認した。

更に、複合めっきはバレルめっきやカゴの中に製品を入れてめっきをする事が出来る為、処理量を大幅に増やす事が出来る。この事より、従来技術に比べ処理時間の削減が可能となった。

⑦ 環境規制への対応

めっき液及び複合めっき皮膜に環境規制物質(Cr, Pb, Hg, Cd)が含まれていない事を確認する為に精密分析を行った。その結果、めっき液及びめっき膜中に環境規制物質は含まれていない事を確認した。また、省資源・コスト削減の観点からめっき後の SiC 粒子の回収・再利用検討を行った。その結果、回収した SiC 粒子は、研究課題②により導き出した界面活性剤を用いる事で、複合めっきとして再度、共析が可能である事を確認した。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

(管理法人)

公益財団法人 埼玉県産業振興公社

新産業振興部 次世代自動車支援グループ 主任 千田雅美

〒338-0001 埼玉県さいたま市中央区上落合 2-3-2

TEL : 048-621-7051 FAX : 048-857-3921

E-mail : senda.masami@saitama-j.or.jp

(統括研究代表者)

吉野電化工業株式会社 研究開発部

常務取締役兼研究開発部長 吉野正洋

〒343-0008 埼玉県吉川市旭 1-2

TEL : 048-993-1130 FAX : 048-993-1131

E-mail : masahiro.yoshino@yoshinodenka.com

第2章 本論

2-1 ニッケル合金めっきの開発と評価

(実施：吉野電化工業株式会社、学校法人関東学院大学)

本研究開発では、めっき皮膜の高硬度化を目標として、W、Re、Mo等の高融点金属を1~5 wt%含有し、且つ耐食性の向上及び拡散層形成の低温化に必要なP濃度を8~10 wt%以上含有しためっき皮膜を作製し、Hv600以上の硬度と塩水噴霧試験120時間以上の耐食性を有する合金めっきの開発を目的とした。

研究開発にて得られた各合金めっき液の特性及び合金めっき皮膜の物性評価の結果を表2-1に示す。

表 2-1 各めっき液の特性及び合金めっき皮膜の物性評価結果

めっき種	Ni-W-P	Ni-Re-P	Ni-Mo-P
めっき皮膜中の組成分析	P含有量：8-10 wt%		
	W、Re、Mo含有量：1-5 wt%		
硬度 (ビッカース試験) 上段：熱処理無 下段：熱処理有	Hv600	Hv620	Hv650
	Hv1600	Hv1250	Hv1250
耐食性 (塩水噴霧試験120h)	レイティングナンバー(RN)		
	10	10	9.5
めっき液のpH	5.0	8.0	9.0
めっき液特性	pH変動小	pH変動大	pH変動小
高融点金属価格	約¥5/g	約¥740/g	約¥2/g

何れの合金めっき種に於いても、めっき皮膜中のP濃度を8-10 wt%、高融点金属濃度を1-5 wt%とする事が出来た。めっき皮膜の硬度は、何れもHv600程度であったが、熱処理を施す事でさらに高い硬度を示し、中でもNi-W-Pめっき皮膜はHv1600の高硬度を示した。耐食性試験に於いてはNi-Mo-Pめっき皮膜にて若干の腐食が確認されたが、概ね良好であった。また、各めっき液のpH変動はNi-Re-Pめっき液に於いて大きい為、合金めっき皮膜組成に影響を与える可能性が懸念される。更に、各高融点金属の1g当りの価格を比較するとReは最も高価である。これらの結果より、複合めっきのめっき種としてNi-W-Pめっきが最適であると判断した。

2-2 微粒子分散めっきの開発と評価

(実施：吉野電化工業株式会社、学校法人関東学院大学)

本研究開発では、SiC粒子をめっき液中に分散させる為の前処理方法や添加剤の選定を行い、めっき皮膜中に均一にSiCを共析させるめっき条件の開発を行った。また、粒

子径の異なる SiC に於いても同様の検討を行い、粒子径サイズによる分散性の関係を調査した。SiC は平均粒子径 0.75 μm の SiC 粒子(以下、SiC(0.75))及び平均粒子径が 0.1 μm の SiC 粒子(以下、SiC(0.1))の 2 種類を使用した。各 SiC 粒子は、研究課題① (ページ 2 参照) にて開発した Ni-W-P めっき液に添加し、分散性の確認を行った。また、粒度分布測定によりめっき液中の SiC 粒子の粒子径分布を測定する事で粒子の凝集の度合の評価を行った。

未処理 SiC(0.75)をめっき液に添加した際、SiC 製造粉砕時に付着したと考えられる異物の影響を受け、めっき液の安定性が悪くなる傾向がある。そこで、SiC の前処理として酸処理を行った結果、めっき液の安定性及び分散性を向上させる事が出来た。

また、未処理 SiC(0.1)についても上記と同様の酸処理を行った。酸処理済 SiC(0.1)は親水性を得て、めっき液に分散する事が出来たが、めっき液中にて長時間の懸濁を維持する事は出来なかった。そこで、様々な種類の界面活性剤をめっき液中に添加し、分散性の向上を試みた結果、両性の界面活性剤を使用した場合に長時間の分散性を維持する事が可能であった。各 SiC 粒子に於ける分散性向上方法及び分散性結果を表 2-2 に示す。

表 2-2 各 SiC 粒子に於ける分散性向上方法及び分散性結果

SiC 粒子径(μm)		0.75	0.1
分散性向上方法		酸処理	界面活性剤添加
めっき液中での粒子径(D_{50}): μm)	未処理	0.75	2.88
	処理後	0.64	0.60

SiC 粒子に特定の処理を行う事で、SiC(0.75)の粒子径は 0.3 μm ~ 2.0 μm の範囲で分布しており メディアン径(以下、 D_{50})は 0.64 μm となった。また SiC(0.1)に於いては、未処理時、粒子の凝集が起き D_{50} が大きくなったが、界面活性剤をめっき液中へ添加する事により、粒子径は 0.2 μm ~ 1.0 μm の範囲で D_{50} が 0.6 μm となり、粒子の分散性が大幅に向上した。以上の結果より、各粒子径の SiC 粒子に対し、それぞれ最適な処理方法を確立した。また、上記条件にて処理を行った SiC 粒子を用いて分散めっきを行った結果、開発目標値である Hv1000 以上の硬度のめっき皮膜が得られた。

2-3 複合めっきの開発と評価

(実施: 吉野電化工業株式会社、学校法人関東学院大学、埼玉県産業技術総合センター)

前項 2-1 にて開発した Ni-W-P 合金めっき液に前項 2-2 で導き出した SiC 粒子の分散技術を用い、複合めっきの作製を行った。また、効率良く SiC 粒子を共析させる手法として下地めっきを設ける検討を行った。下地めっきには、後項にて熱処理を行った際に効率良く拡散層を形成させる事を考慮し、P 濃度が 10 wt%程度の高リンの無電解ニックル-リン(以後、Ni-P)めっきを用いた。下地 Ni-P めっきの有無による SiC(0.75)を用いた

複合めっきの断面観察像を図 2-1 に示す。

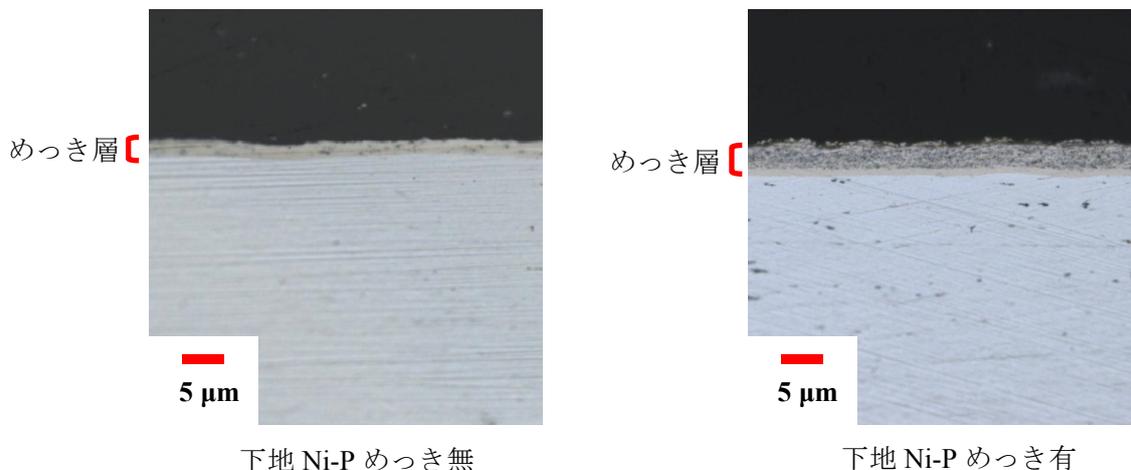


図 2-1 下地 Ni-P めっき層の有無による複合めっき皮膜の断面観察像(SiC(0.75))

下地 Ni-P めっきを施す事で SiC が均一に共析する事が確認された。これは、SiC 粒子が鉄(以下、Fe)に比べて、Ni との親和性が高い事から、下地に一層 Ni-P めっきを行う事で Fe 上に直接複合めっきをするより SiC 粒子がめっき膜中に入り易かった事が考えられる。また、SiC(0.1)を用いた複合めっきに於いても同様の傾向を示した。

次に各 SiC 粒子径を用いた複合めっき皮膜の断面観察像及び元素分布を図 2-2 及び図 2-3 に示す。

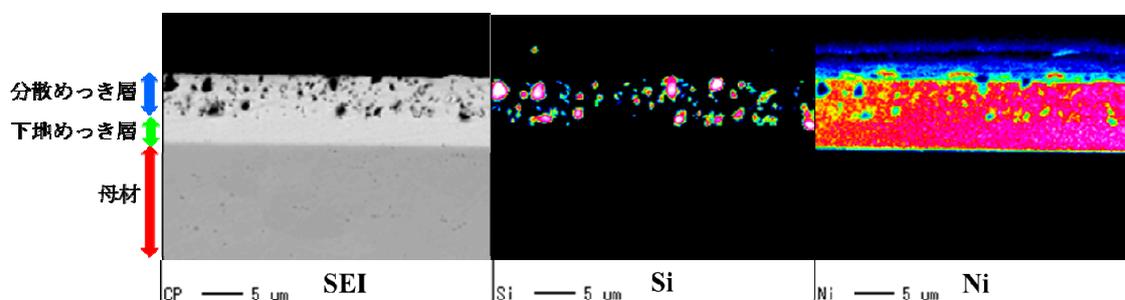


図 2-2 Ni-P+Ni-W-P/SiC(0.75)複合めっき皮膜の断面観察像及び元素分布

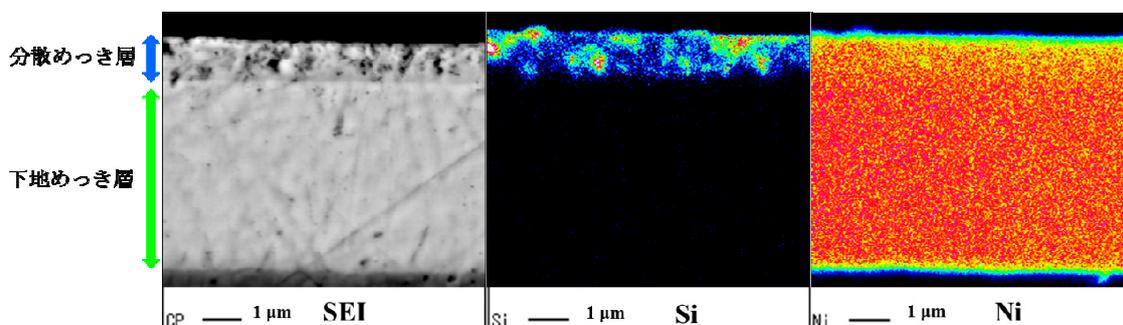


図 2-3 Ni-P+Ni-W-P/SiC(0.1)複合めっき皮膜の断面観察像及び元素分布

何れの粒子径に於いても、めっき皮膜中に SiC 粒子が均一に共析している事が確認された。また、各複合めっき膜の組成分析を行った結果、何れの粒子径に於いても複合めっき皮膜中の P 濃度は約 10 wt%、W 濃度は約 2.5 wt%であり、両者とも目標の濃度を満たしている事を確認した。

次に、各めっき皮膜の物性評価(硬度、平滑性、耐食性、耐摩耗性)を行った。それらの評価結果を表 2-3 に示す。

表 2-3 各めっき皮膜の物性評価結果

	Ni-P+Ni-W-P/SiC (0.75)	Ni-P+Ni-W-P/SiC (0.1)	Ni-W-P	硬質クロム めっき
硬度(Hv)	1000	1400	600	1050
平滑性(Ra)	0.58	0.13	0.24	0.06
耐食性(RN)	9.5	10	10	0
摩耗量(μm^3)	7200	6500	10000	4300

複合めっき皮膜の硬度は Ni-W-P めっき皮膜よりも高く、硬質クロムめっき皮膜と同等以上(Hv1000 以上)の結果となった。また、耐食性も良好(RN:9.5 以上)であった。平滑性は、Ni-P+Ni-W-P/SiC(0.75)では表面が粗くなっていたが、共析させる SiC の粒子径を小さくする事で改善が可能であった。但し、耐摩耗性に関しては複合めっき皮膜に於いても硬質クロムめっき皮膜に比べて劣っており、開発目標を達成する事が出来なかった。

2-4 熱処理条件の検討及び熱処理

(実施：吉野電化工業株式会社、株式会社吉野ハード)

前項 2-1 にて開発した Ni-W-P めっき皮膜の高硬度化及び拡散層の形成による高機能化を目的とした最適熱処理条件の検討を行った。大気雰囲気下での熱処理は、めっき表面が強固な酸化膜に覆われる為、表面が粗くなるだけでなく変色する。その為、真空雰囲気下にて熱処理を行った。熱処理温度を 100℃～600℃、熱処理時間を 1 時間～4 時間の範囲にて条件を変化させた際の表面硬度を測定した。その結果を図 2-4、図 2-5 に示す。

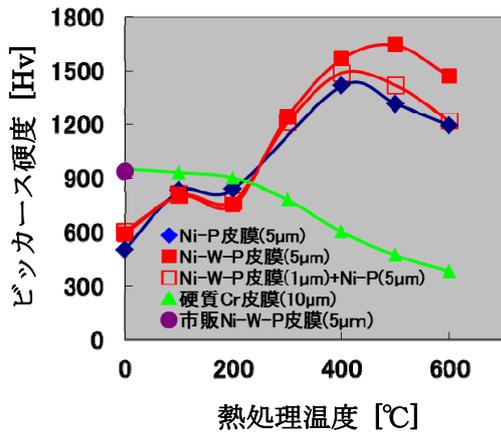


図 2-4 熱処理温度と表面硬度の関係
(熱処理時間：1hr)

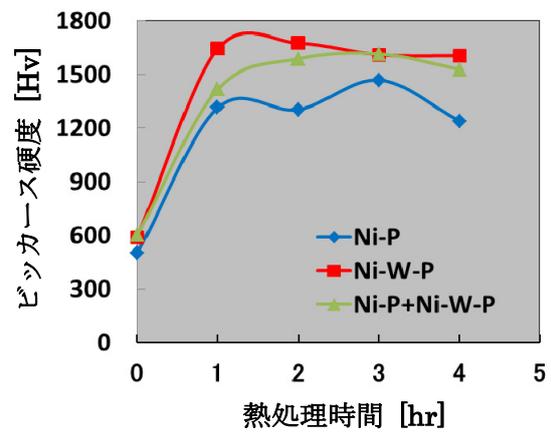


図 2-5 熱処理時間と表面硬度の関係
(熱処理温度：500°C)

熱処理時間を変化させても表面の硬度に大きな差異は見られなかった為、熱処理時間を1時間とした。また、熱処理温度は400°C～500°Cにて高い硬度を示した。その際の、熱処理後のめっき皮膜の断面観察像を図 2-6 に示す。

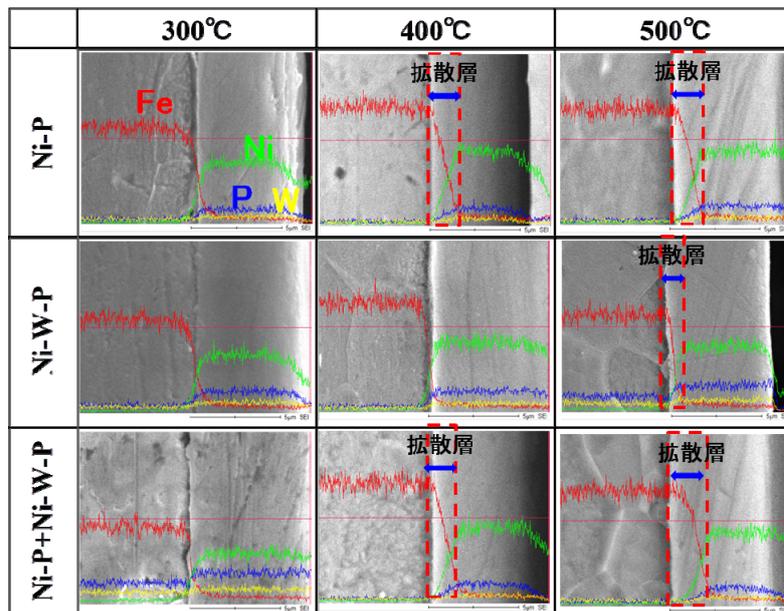


図 2-6 熱処理後のめっき皮膜の断面観察像

熱処理温度が Ni-P めっき皮膜及び Ni-P+Ni-W-P めっき皮膜では 400°C 以上にて拡散層の形成が始まり、500°C にて明瞭な拡散層が観察された。以上の結果より、最適熱処理条件を真空雰囲気下、500°C、1 時間とした。

2-5 熱処理試料の評価及び分析

(実施：吉野電化工業株式会社、株式会社吉野ハード、埼玉県産業技術総合センター)

前項 2-3 にて作製した複合めっき皮膜を前項 2-4 にて導き出した条件にて熱処理を行う事で、更なる高機能な複合めっき皮膜の作製し、得られた皮膜の物性評価(硬度測定、耐摩耗性、90° 折り曲げ試験)を行った。

熱処理前後の各複合めっき皮膜の物性評価結果(硬度、耐摩耗性)を表 2-4 に示す。

表 2-4 熱処理後の各複合めっき皮膜の物性評価結果

		Ni-P+Ni-W-P/SiC(0.75)	Ni-P+Ni-W-P/SiC(0.1)
硬度(Hv)	熱処理無	1000	1400
	熱処理有	1600	1800
摩耗量(μm^3)	熱処理無	7200	6500
	熱処理有	3900	3700

熱処理を施す事で何れの複合めっき皮膜の硬度は Hv1600 以上を示した。これは硬質クロムめっき皮膜の硬度を大きく上回る結果となった。また、耐摩耗性も熱処理を施す事で向上していた。耐摩耗性向上につながった要因としては、熱処理を施す事によりめっき皮膜が硬くなった為と考えられる。

更に、90° 折り曲げ試験後のめっき皮膜の断面観察像を図 2-7 に示す。

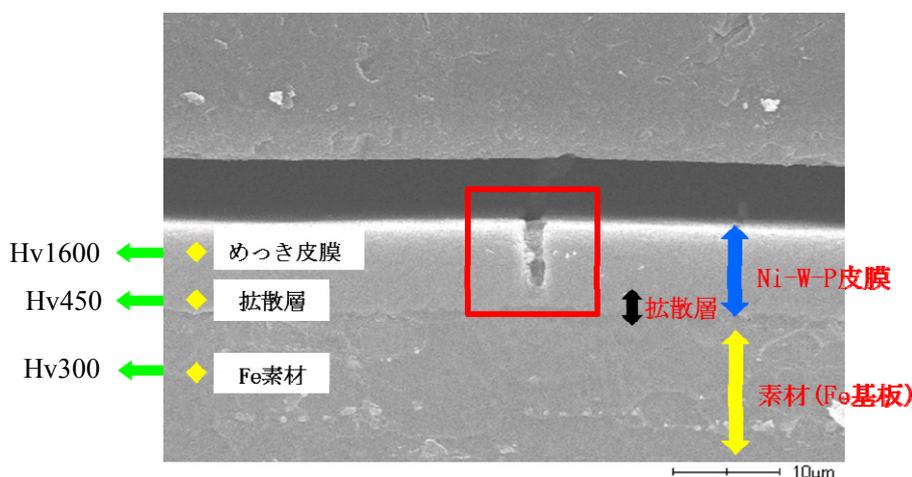


図 2-7 折り曲げ試験後のめっき皮膜の断面観察像

図 2-7 より、折り曲げ試験によって発生したクラックが拡散層で停止している事が確認された。また、めっき皮膜の硬度が Hv1600 あるのに対し、拡散層は Hv450 であった。

以上の結果により本事業で開発した複合めっき皮膜は熱処理を行う事で、硬質クロムめっき皮膜以上の硬度、耐摩耗性を得られる事が示唆された。

2-6 実証試験及び既存技術との比較

(実施：吉野電化工業株式会社、株式会社金子製作所、埼玉県産業技術総合センター)

図 2-8 に示す様な実製品を模擬したサンプルに、前項 2-3 にて導き出しためっき条件にて複合めっきを行い、めっきの付き周り性、密着性及び耐食性について、既存技術との比較を行った。

【サンプルスペック】

材質：SS 材

外径：φ 6.2 mm

内径：φ 2.6 mm

高さ：8.7 mm

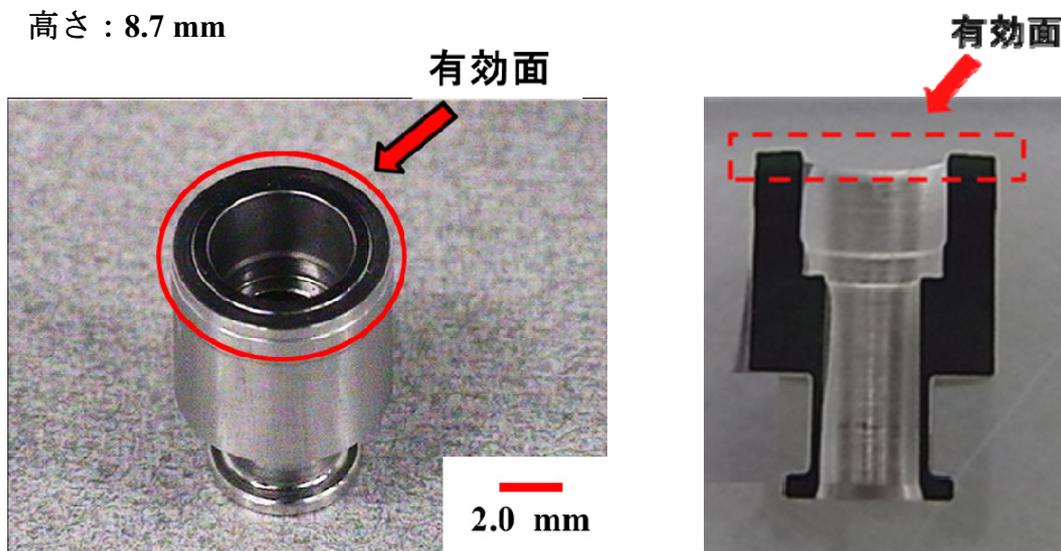


図 2-8 模擬製品写真
(左：外観写真 右：断面写真)

(1) めっきの付き周り性

既存技術である硬質クロムめっきは、複雑形状の素材にめっきをする場合、角部に電流集中が起きる為、めっき膜厚が不均一になる。その為、硬質クロムめっきでは補助陽極の様な特殊な治具や、めっき後に膜厚を均一にする為の研磨・精密加工が必要となる。そこで、我々は図 2-8 のような複雑形状サンプルへのめっきを行った。図 2-9 に硬質クロムめっき及び複合めっき後の断面観察像を示す。

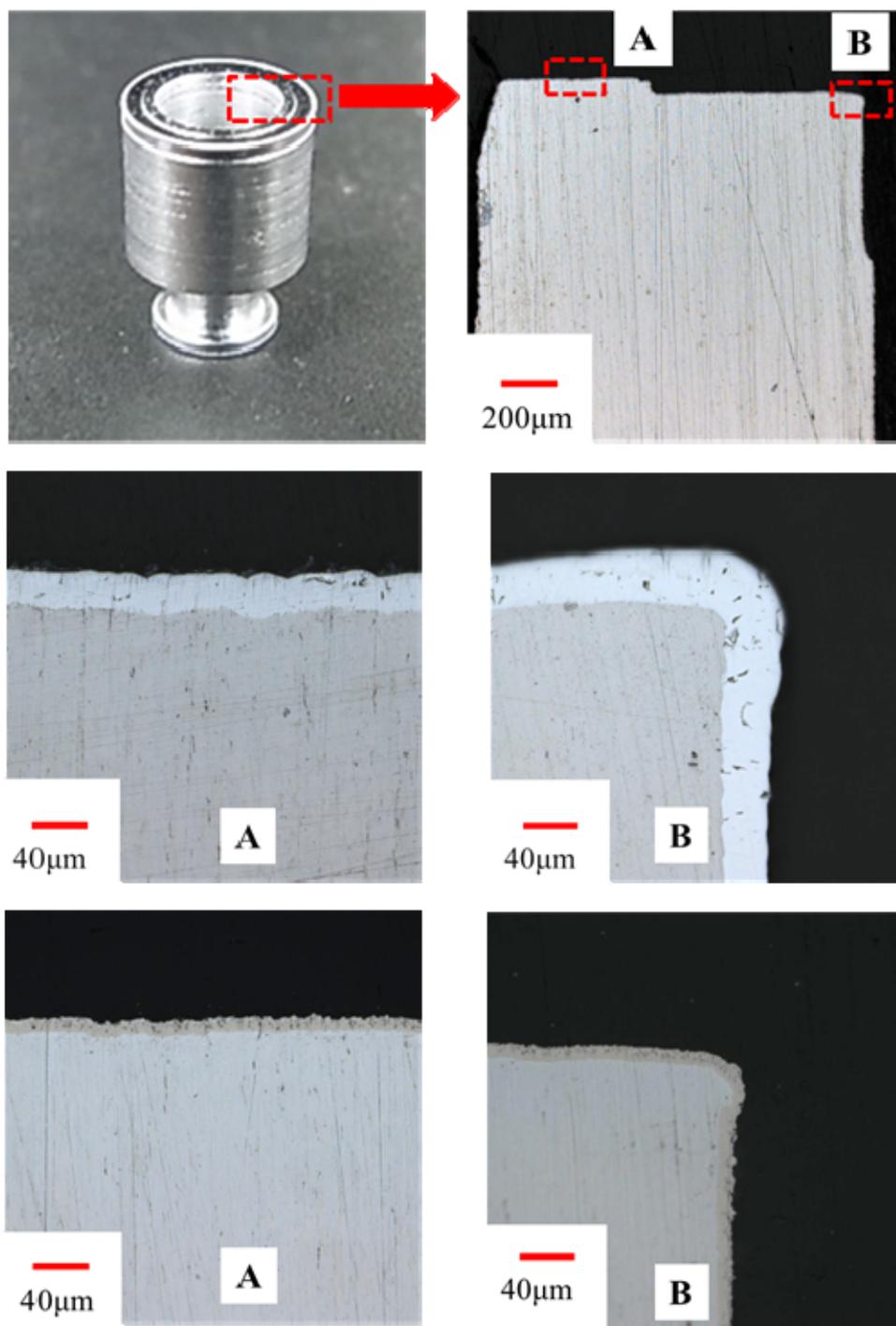


図 2-9 製品断面観察像

(上：製品全体図 中：硬質クロムめっき 下：Ni-P+Ni-W-P/SiC(0.75))

硬質クロムめっきでは平坦部 A と角部 B で膜厚差が最大で 20 μm 程度であった。一方、本事業にて開発した Ni-P+Ni-W-P/SiC(0.75)は、図 2-9 から分かる様に平坦部と角部の膜厚に差は無く均一なめっき皮膜であった。

(2) 簡易耐久性試験(アムスラー試験)

アムスラー試験は立体形状の素材に対して荷重をかける事で、めっき膜に発生するクラックや剥がれにより密着性・耐久性を評価する方法である。アムスラー試験概略図を図 2-10 に示す。試験荷重は自動車メーカーが密着性を評価する際の基準となっている 10kN にて測定を行った。各めっき膜のアムスラー試験後のめっき断面像を図 2-11 に示す。

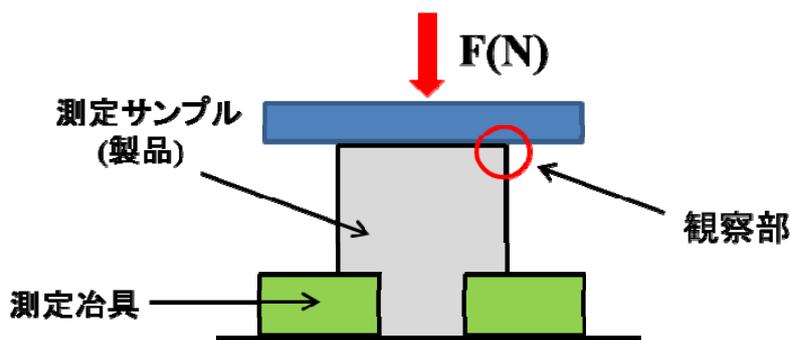


図 2-10 アムスラー試験概略図

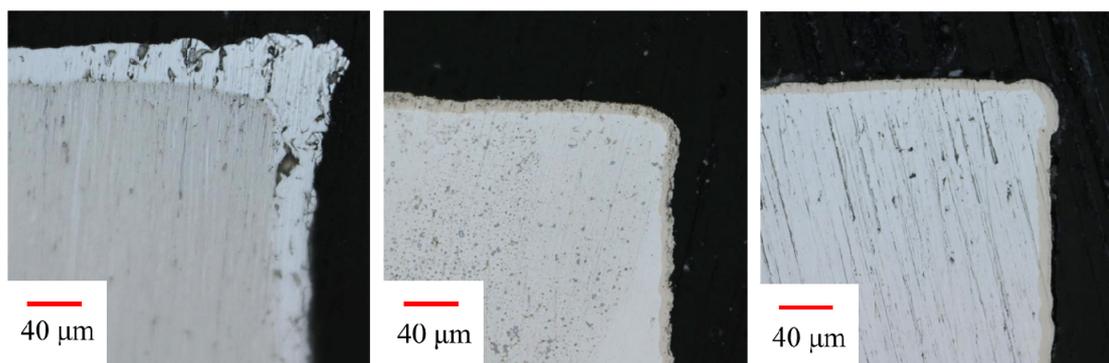


図 2-11 アムスラー試験後のめっき断面像

(左：硬質クロムめっき 中：Ni-P+Ni-W-P/SiC(0.75) 右：Ni-P+Ni-W-P/SiC(0.1))

硬質クロムめっきでは、めっき皮膜にクラックが発生したが、何れの複合めっき皮膜に於いても皮膜の割れは生じ無かった。そのため、従来技術より複合めっき皮膜の方が密着性に優れていると言える。

(3) 耐食性評価

実製品の様な複雑形状のサンプルでは製品の凹凸部に液が溜まり易く、腐食する可能性が高い。更には重防食用途向けへの適用も考えている為、更なる耐食性評価として、海水を模擬した 3.5 wt%塩化ナトリウム溶液を作製し、各めっき処理を行った模擬製品を浸漬させる事で耐食性の評価を行った。その結果を図 2-12 に示す。

【試験条件】

温度：20℃

時間：30分毎に乾湿繰り返し

サイクル数：4回



図 2-12 各めっきに於ける耐食性試験前後の模擬製品外観写真
(左：Ni-P+Ni-W-P/SiC(0.75) 中：Ni-P+Ni-W-P/SiC(0.1) 右：硬質クロムめっき)

図 2-12 から分かる通り、硬質クロムめっきサンプルのみ腐食が発生しており、実製品を模擬したサンプルを想定した場合に於いて複合めっき皮膜の耐食性は硬質クロムめっき皮膜より良好である事が確認出来た。

2-7 環境規制への対応

(実施：吉野電化工業株式会社、埼玉県産業技術総合センター)

近年、欧州を中心に世界的に Pb, Cd, Hg 等の人体に有害な物質の使用が RoHS 指令や ELV 指令にて規制され始めている。その為、本事業にて開発しためっき液及びめっき皮膜に関しても事業化を視野に入れた際、これらの有害物質が含まれていない事が重要な評価項目となる。更に、めっき液及び SiC を回収・再利用する事により低環境負荷な製造工程である必要がある。

(1) めっき液及びめっき皮膜の組成分析

本事業にて開発しためっき液及びめっき膜中の微量成分をより精密に分析する為に、ICP 発光分析装置(株式会社島津製作所 ICPE-9000Y)を用いて分析を行った。その結果を表 2-8 に示す。

表 2-8 各種めっき液及び皮膜中の環境規制元素有無結果

分析サンプル		Cr	Pb	Cd	Hg
Ni-P (市販品)	めっき液	N.D.*	0.2 ppm	N.D.	N.D.
	皮膜	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Ni-W-P (開発品)	めっき液	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	皮膜	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

一般的に Ni-P めっき液は安定剤として Pb, Bi, Sb 等が使われている。本研究開発項目にて使用した Ni-P めっき液についても Pb がわずかに検出されたが、めっき膜中では検出されてはいない。その他の元素は全て検出限界以下であり、RoHS 指令や ELV 指令に対応する事が可能である。この事から、本事業にて検討しているめっき工程は低環境負荷なめっき技術である事が確認された。

(2) SiC 粒子の回収・再利用検討

低環境負荷技術の一環として、SiC(0.1)に於けるめっき後の SiC 粒子の回収及び再利用の検討を行った。具体的には、めっき後の SiC 粒子を吸引濾過により回収した後、前項 2-2 により導き出した工程にて再び界面活性剤を添加し複合めっきを行った。その結果を図 2-13 に示す。

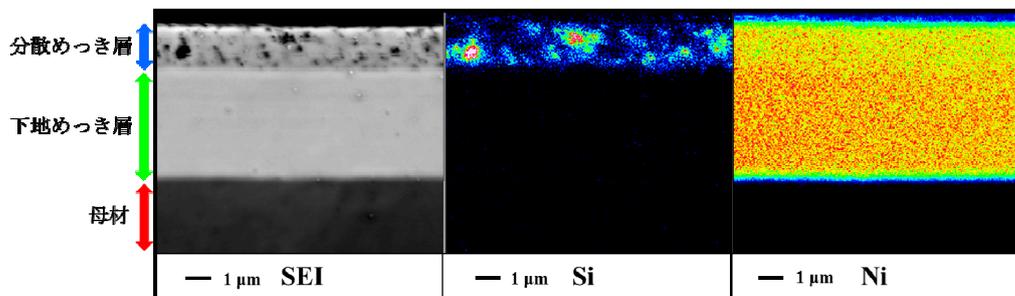


図 2-13 再利用した SiC 粒子を用いた複合めっき皮膜断面観察像及び元素分布

図 2-13 より再利用した SiC 粒子を用いた複合めっきに於いても、めっき皮膜中に SiC 粒子の共析が観察された。この事から、回収した SiC は再度分散処理を施す事により再利用出来る事が確認された。

第3章 全体総括

(1) 研究開発成果

本事業では硬質六価クロムめっきの代替技術の開発として、大きく7つのテーマに分けて研究開発を行ってきた。テーマ毎の研究開発結果を以下に示す。

① ニッケル合金めっきの開発と評価

無電解 Ni-P めっき液へ高融点金属である W を添加する事により薄膜(10 μm 以下)でも Hv600 以上の硬度を有する三元系合金めっき膜が得られた。また、耐食性に関しても従来の硬質クロムに比べ優れていた。これらの事及び液特性の観点から Ni-W-P めっき皮膜を本事業での三元系合金皮膜として決定した。

② 微粒子分散めっきの開発と評価

2種類の粒子径(0.75 μm 、0.1 μm)の SiC に対し、各々めっき液中での分散処理法を検討した。また、めっき皮膜中へ均一に共析する手法の開発を行った。その結果、SiC(0.75)では前処理として酸処理を行う事で、めっき液中での分散性及び安定性が向上した。SiC(0.1)では界面活性剤を添加する事で、長時間の分散性を維持する事が可能であった。また、その分散めっき膜中には均一に SiC 粒子が共析している事を確認した。

③ 複合めっきの開発と評価

上記の研究テーマ①にて開発した Ni-W-P めっき液に研究テーマ②により得られた分散処理を施した SiC 粒子を添加する事で複合めっき液及びめっき皮膜を作製した。その結果、何れの粒子径に於いてもめっき皮膜中に SiC 粒子が均一に共析している事を確認した。また、複合めっき皮膜の硬度、耐食性は硬質クロムめっき皮膜以上であり、耐摩耗性に関しては開発目標に掲げた摩耗量を達成できなかったが、硬質クロムめっきと同程度の特性を得られた。

④ 熱処理条件の検討及び熱処理

上記の研究テーマ①にて開発した Ni-W-P めっき皮膜に対して大気雰囲気下及び真空雰囲気下にて熱処理を行い、表面形態を損なわずに拡散層の形成が可能な最適熱処理条件を検討した。その結果、真空雰囲気下に於いて 500 $^{\circ}\text{C}$ 、1時間の条件にて明瞭な拡散層が確認された。また、熱処理後のめっきサンプルにて 90 $^{\circ}$ 折り曲げ試験を行った結果、拡散層にてクラックが抑制されている事を確認した。

⑤ 熱処理試料の評価及び分析

上記の研究テーマ④にて導き出した最適熱処理条件にて、研究テーマ③の複合めっき皮膜に熱処理を行い、物性の評価を行った。その結果、複合めっき皮膜の硬度は Hv1600 以上の高い値を示した。耐摩耗性に関しては開発目標に掲げた摩耗量を達

成できなかったが、硬質クロムめっき以上である事が確認された。特に SiC(0.1)を用いた複合めっきにて良好な特性を示した。

⑥ 実証試験及び既存技術との比較

既存の自動車エンジン部品を模擬したサンプルを作製し、複合めっき及び硬質クロムめっきを行い、両者のめっき皮膜の均一性及び密着性の評価を行った。その結果、硬質クロムめっきはめっき膜厚が不均一で且つ耐食性も悪かったのに対し、複合めっきは均一性、密着性のみならず耐食性も良好であった。

⑦ 環境規制への対応

めっき液及び複合めっき皮膜に環境規制物質(Cr, Pb, Hg, Cd)が含まれていない事を確認する為に精密分析を行った。その結果、めっき液及びめっき皮膜中に環境規制物質は含まれていない事を確認した。また、低環境負荷の観点からめっき後の SiC 粒子の回収・再利用検討を行った。その結果、回収した SiC 粒子は、研究テーマ②により導き出した界面活性剤をめっき液中に含有させる事で、再度、共析が可能である事を確認した。

以上の研究開発結果として、Ni-P+Ni-W-P/SiC(0.1)複合めっき皮膜と硬質クロムめっき皮膜の特性の比較を表 3-1 に示す。

表 3-1 複合めっき皮膜と硬質クロムめっき皮膜の特性比較

	複合めっき皮膜 (Ni-P+Ni-W-P/SiC(0.1))	硬質クロムめっき皮膜
硬度(Hv)	1800	1000
摩耗量(μm^3)	3700	4300
耐食性(RN)	10	0
平滑性(Ra)	0.13	0.06
付き周り性	○	×(角部膜厚過多)
密着性	○	○
環境規制	○	×(有害元素含)

表 3-1 より、本事業にて開発した複合めっき皮膜は硬質クロムめっき代替として適応可能な特性を有している事が確認された。

(2) 既存技術とめっきコストの比較

電気めっきは、被めっき物を治具に引っ掛ける事で接点を取り、めっき処理を行う。しかし、製品が複雑形状の場合、角部の電流集中が発生し易い。その為、膜厚の不均一

化を防ぐ為に補助電極を追加で用意する必要がある。また、硬質クロムめっきはめっき液中に Cr^{6+} を含有するだけでなく、めっき処理中にクロムミストも発生する為、作業環境が悪い。一方、本事業にて開発した複合めっきは無電解めっきであり、被めっき物の形状に関わらず均一なめっき膜厚が析出可能である。両者のめっき工程に於ける作業量及び作業環境の比較を表 3-2 に示す。

表 3-2 各めっき工程に於ける作業量及び作業環境の比較

	複合めっき	硬質クロムめっき
作業量	引っ掛け作業の簡略化 (バレルめっき・カゴ) めっき処理量の増加	引っ掛け作業が必要
設備	特殊な治具が不要	補助陽極等の特殊な 治具が必要
作業環境の 問題点	特になし	めっき液中に Cr^{6+} 含有 作業中に Cr ミスト発生

次に、各めっき工程に於ける処理時間の比較を表 3-3 に示す。各めっき工程として、母材には前項 2-6 にて使用した模擬製品(表面積：約 0.05 dm^2)、浴槽を 100L と仮定して数値の算出を行った。

表 3-3 各めっき工程に於ける処理時間の比較

	複合めっき	硬質クロムめっき
処理時間 (引っ掛け、前処理等含む)	160 分	25 分
1 回の工程での処理量	2000 個	100 個
1 個あたりの処理時間	0.08 分	0.25 分

表 3-5 に示す様に、本開発の複合めっきは従来技術より処理時間は約 6 倍に増えている。しかし、複合めっきではバレルめっき法や、カゴの中に製品を入れてめっきする事が出来る為、一回の処理量を大幅に増やす事が出来る。従って、製品 1 個当たりの処理時間は従来技術の 1/2 以下に抑える事が可能。めっきコストの観点で比較すると、薬液コストは複合めっきの方が高いが、処理時間の短縮により大幅に人件費を削減する事が出来る。また、硬質クロムめっきの場合、補助陽極や電流の逃がし用の治具が必要になる為、治具費が高くなる。この事から、めっきコストに於いても 1/2 程度に削減が可能である。更に、環境規制物質を含まない事から、今後複合めっきの需要は増える事が期待される。

(3) 研究開発後の課題・事業化展開

①研究開発後の課題

本事業では、実証試験として自動車エンジンに使用される小型部品上に約 5.0 μm の薄膜の複合めっきを行ない、基礎となる物性評価を行ってきた。今後は、自動車エンジンの環境を想定した叩き摩耗試験や流体中に於ける試験等の検討を行い、実製品の性能評価を行う。また、アドバイザーとの技術交流や展示会等での様々な分野との交流で、様々な形状、膜厚のニーズが有った為、被めっき物の形状や大きさ、浴槽の大きさ及び複合めっき膜の厚膜化等の検討を行い、より多くのニーズに適応可能な複合めっき技術を確立する。更に、建設機械や金型産業等の自動車産業以外の分野に於いても適応先を模索していく。

②事業化展開

現在、川下ユーザーで且つ本事業のアドバイザーである日立オートモティブシステム株式会社に開発品を提供し、開発品の評価を行っている。また、弊社主要取引先である K 社(自動車部品製造会社)とも交流会を行い、指摘された内容・要望を随時反映させている。更に、本事業にて検討した研究内容については学会や雑誌等で講演・執筆を行い、様々な分野との交流の中からニーズを組み取っている。生産体制は既存設備からの転換や前処理及び後処理の共用化でコスト競争力に差をつけながら量産性を確保し、サンプル評価、量産試作、市場評価を経て 2 年以内の事業化を目指している。