研究論文

ナノ粒子複合分散 Fe 系めっき膜を用いた 自己潤滑性摺動部品の開発

三浦　一真[*]　中川　昌幸[**]　小林　泰則[***]

Development of Self-lubricating Sliding Parts with Nanoparticle Compound Dispersion Fe-based Plating Film

MIURA Kazuma[*], NAKAGAWA Masayuki [**] and KOBAYASHI Yasunori [***]

抄　録

各種摺動部品への適用を目的として，Al 素材上の Fe めっきへのナノダイヤモンド粒子(ND)分散による複合化についての研究を行った。イオンミリングによる断面作製と電界放出形走査電子顕微鏡を用いた皮膜断面の高倍率観察を実施し，皮膜中の ND 分散状態を把握するとともに，薄膜硬度計を用いて皮膜硬さを測定した。さらに摩擦係数と面粗さとの関係を明らかにした。

1. 緒　　言

日本メッキ工業（株），長岡技術科学大学，（株）小西鍍金および新潟県工業技術総合研究所からなる研究グループは，自動車エンジンや産業用機械などに用いられる各種摺動部品への適用を目指し，日本メッキ工業（株）の独自技術であるAl素材へ施すFeめっきに固体潤滑性を付与すること（摩擦係数の低減）を目的に，Feめっき皮膜中に粒径が10nm以下のナノダイヤモンド粒子（以後，NDと記載）を共析させる複合分散化（図1の模式図参照）に関する研究を行っている[1),2)]。

グループ全体での主な研究項目は，ND複合Fe系めっきの研究開発，ND共析及び摩擦係数低下のメカニズムの考察，ND複合めっき皮膜の各種評価（摩擦摩耗試験，めっき皮膜の高倍率観察，硬さ測定，など），耐焼き付き性試験などの実機評価試験である。

このうち，新潟県工業技術総合研究所では，めっき皮膜中に取り込まれたNDの複合分散化の状態を正確かつ迅速に解析し，実用データに迅速にフィードバックできる手法として，断面観察によるND複合めっき皮膜の電子顕微鏡による高倍率観察，ND複合めっき皮膜の硬さ測定，めっき皮膜の摩擦係数と表面粗さとの関係を担当し，研究を行っている。

本報では電界放出形走査電子顕微鏡（Field Emission Scanning Electron Microscope：以後，FE-SEMと記載）観察用サンプル作製手法とFE-SEMによる観察・分析結果を中心に，複合めっき皮膜の硬さ測定，摩擦係数と皮膜表面の面粗さとの相関関係について，得られた研究結果を述べる。

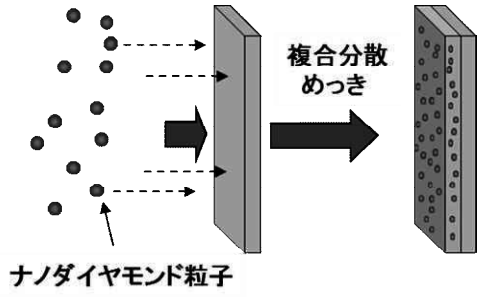


図１　複合分散めっき皮膜の模式図

*　素材応用技術支援センター
**　下越技術支援センター
***　研究開発センター
　　レーザー・ナノテク研究室

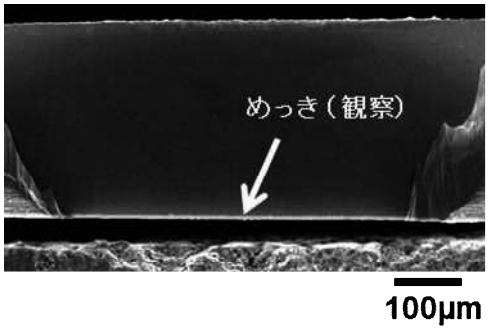


図 2　断面観察用サンプル低倍電子顕微鏡写真

2. サンプル作製および実験方法

2.1　サンプル作製

めっき皮膜の作製は，共同研究機関である日本メッキ工業（株）が行った。当該企業オリジナルの Fe めっき浴に，浴中の ND 濃度が 5g/L になるように ND を投入し，Al 製のテストピース(30×30×8mm)表面に複合めっきを行った。用いた ND の粒子径は 5～10nm，めっき厚さは約 10μm である。また，めっき前後の浴中の ND を回収して秤量することで皮膜中に取り込まれた ND の量を求め，そこから共析率（皮膜中に含まれる ND の割合）を算出した。

2.2　めっき皮膜観察方法

FE-SEMによる高倍率観察を可能にするため，従来からの樹脂包埋による機械的鏡面研磨に代えて，電界で加速したArイオンビームを試料に照射して試料表面の原子を弾き飛ばす，スパッタリングを利用して試料を削るイオンミリング装置（IM4000Plus，（株）日立ハイテクノロジーズ製）によるエッチングを行った。本研究では，遮蔽板を利用したマスキングにて行う断面ミリング法によって，観察用サンプルを作製した。作製した断面観察用サンプルを低倍率で撮影した電子顕微鏡像を図2に示す。作製した断面サンプルのめっき皮膜に相当する矢印部分について，FE-SEM（JSM-7800F Prime，日本電子（株）製）を用い，反射電子像（組成像）による観察とEDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)分析を行った。

観察倍率および加速電圧などの条件は3.結果の項で述べる。

2.3　めっき皮膜の硬さ測定

ナノインデンテーション法(ISO 14577-1)による微小硬さ測定法に準拠し[3]，薄膜硬度計（HM500，フィッシャー・インストルメンツ（株）製）を用いて行った。サンプルを脱脂・洗浄してからステージに固定後，押し込み荷重を100mNに設定して，めっき皮膜の表面からビッカース圧子で押し込み，設定荷重に達した後，除荷して，押し込み荷重-深さプロファイルから塑性硬さを求め，ビッカース硬さに換算した[4]。

2.4　面粗さ及び摩擦係数測定方法

アルミナ粒子による研磨布（バフ）研磨やブラスト処理によって皮膜表面の粗さを調整して摩擦係数を測定することで，めっき皮膜の表面の面粗さと摩擦係数との間の相関を調べた。

面粗さは平均面粗さ(*Sa*)として，レーザー顕微鏡（3D測定レーザー顕微鏡 OLS4100-SAT，オリンパス（株）製）を用いて求めた。

摩擦係数(μk)は平均摩擦係数にて評価することとし，平均摩擦係数（以後，摩擦係数と記載）は日本メッキ工業（株）所有の荷重変動型摩擦摩耗試験システム（HHS2000，新東科学（株）製）を用い，垂直荷重1N，速度50mm/sec，5,000往復の条件で，ブロックオンディスク（面対面：Alブロック／ND複合Feめっきサンプル）による摩擦摩耗試験によって求めた。

3. 結果

3.1　複合 Fe めっき皮膜観察結果

加速電圧10kV，20,000倍で観察したND複合Feめっきの反射電子像（組成像）と炭素(C)に着目したEDS分析結果を図3に示す[5]。観察に用いたFeめっきのND共析率は2.8vol%である。観察範囲の全域で反射電子の発生量の少ない，原子番号の小さな元素特有の黒いコントラスト（黒点）が存在している。

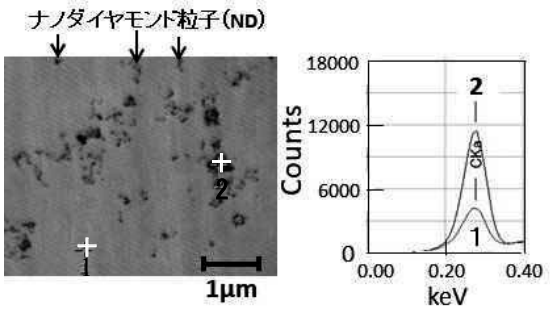
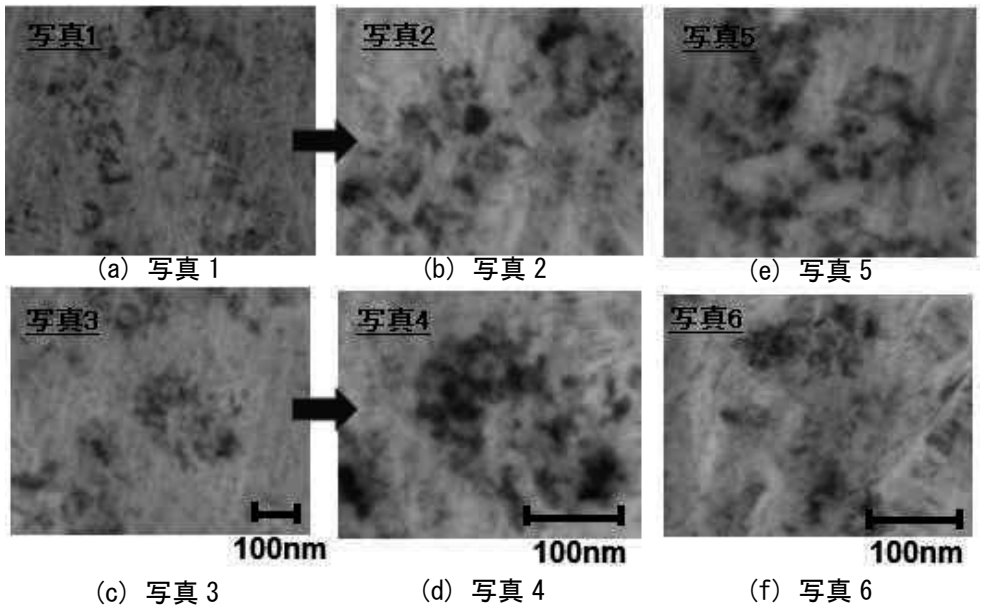


図 3　ND 複合 Fe めっき皮膜断面の反射電子像（組成像,加速電圧 10kV）と炭素（C）に着目した EDS 点分析結果

反射電子像中で黒点の存在しない白色部分の点1と，存在する黒点のなかで比較的大きな点2について，炭素(C)のEDS点分析結果を比較すると，点1に比べ，点2のX線強度（カウント数）がかなり大きくなっていることから，反射電子像中の黒色部はNDが存在する部分に対応していると考えられ，点2のような大きな黒点はNDが凝集している部分であり，小さな黒点は凝集の程度が小さい部分であると考えられる。また，反射電子像において白色の部分は，基本的にはNDが存在しないめっき素地部分に相当するものと思われるが，点1のEDS分析結果において炭素(C)のピークが存在しているため，反射電子像中のコントラストでの確認はできないものの，白色部にもNDが存在している可能性は否定できない。次に，比較的小さな黒点が均一に分布していると思われる任意の箇所を選んで，高倍率観察を行った。

図4は図3と同じ条件でめっきした皮膜の任意視野（比較的小さな黒点が均一に分布していると思われる部分）の観察結果であり，図4 (a)と(c)は100,000倍，(b)，(d)，(e)，(f)は200,000倍の反射電子像を示す。図4 (b)は(a)を，(d)は(c)をそれぞれ拡大したものであり，(e)，(f)は任意の視野を観察したものである。

図4 (b)，(d)，(e)，(f)を見ると，黒のコントラストが強く大きな部分，コントラストがやや強い部分，コントラストが弱く，かろうじて微細な黒点として識別できるものに分かれている。黒点の大きさとND粒子径の比較から判断して，この範囲で観察されているNDは粒子単体ではなく，複数の粒子が集まった凝集体と考えられる。



(a) 写真 1　(b) 写真 2　(e) 写真 5

(c) 写真 3　(d) 写真 4　(f) 写真 6

図 4　FE-SEM による ND 複合 Fe めっき皮膜断面の高倍率観察結果（共析率：2.8vol%）

観察された凝集体のうち，最も大きいものは図4 (d)の約50nm弱のものである。用いたNDの粒子径が5～10nmであることから，この部分は5～10個のNDが凝集していると推定される。また，そのほかのコントラストの強い部分については，3～5個前後のNDが凝集していると考える。その他の散在する微細な黒点については，像はやや不鮮明であり，単独のND粒子であるか否かの判断は難しいが，単独で存在する（単分散）粒子や単分散に近い凝集体を形成しているものと推察する。

図5はめっき浴の成分，電流密度，めっき時間を変えてめっきを行い，共析率を高くした皮膜の任意の部分について，100,000倍で観察した反射電子像を示す。図4の100,000倍の反射電子像（共析率2.8vol%）に比べると，NDが多く分布しており，特に図5 (b)の共析率20.0 vol %では全域にわたり，コントラストの弱い小さな黒点が均一に分布していることが明らかになった。

断面ミリング法によって，観察用サンプルを作製し，FE-SEMを用いてND複合Feめっき皮膜を観察した結果，200,000倍までの高倍率での観察を行うことができた。

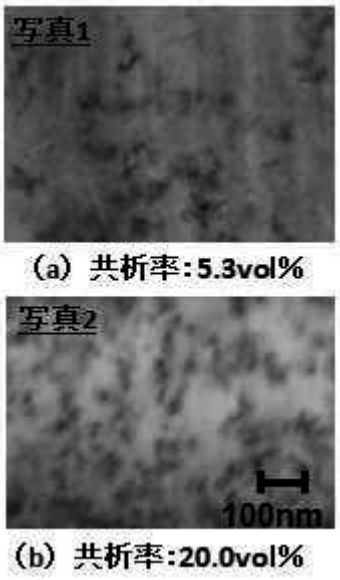


図 5　複合 Fe めっき皮膜の ND 分散状態の共析率による違い

ND粒子が単分散で皮膜中に存在していることを確認するためには，更に観察分解能を高めて観察する必要があり，これについては，サンプル作製方法を含め，今後の研究課題である。

3.2　複合 Fe めっき皮膜の硬さ測定結果及び面粗さと摩擦係数との関係

図6に，荷重100mNで行った共析率2.8vol%のND複合Feめっき皮膜の薄膜硬度計による，押し込み荷重-深さプロファイルの硬さ測定結果を示す。図中の皮膜表面写真の十字線の中心部が測定箇所であり，この表面部分からビッカース圧子を押し込み測定した。100mNで表面から押し込んだ時の最大押し込み深さは約0.8μmである。サンプルのめっき厚さが10μmであることから，深さはめっき厚さの1/10以下であり，基材の影響は受けていないと考える。また，きれいな押し込み荷重-深さプロファイルが得られたことから，ND粒子の偏りなどがない表面状態の良好な部分での測定が行われたものと思われる。塑性硬さ(*HIT*)から換算して得られたビッカース硬さは752HVであり，摺動部品として適用するのに必要な硬さ(400HV)を上回る硬い膜が得られた。

共析率2.8vol%のND複合Feめっき皮膜を，鏡面研磨やブラスト処理で粗さ調整を施したサンプルについて，レーザー顕微鏡によって測定し

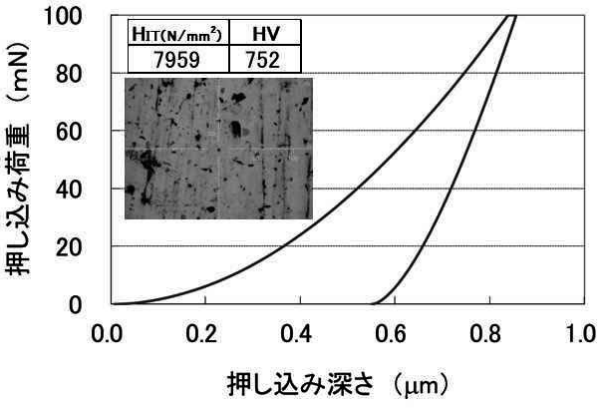


図 6　ND 複合 Fe めっき皮押し込み荷重-深さプロファイルの硬さ測定結果

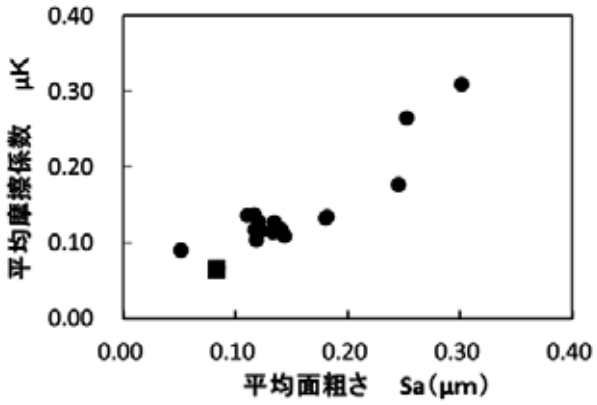


図 7　摩擦係数と皮膜の平均面粗さとの関係

た面粗さ(*Sa*)と摩擦摩耗試験によって得られた摩擦係数(*μk*)との関係を図7に示す。これによって，摩擦係数と面粗さとは相関があり，全体としては面粗さが小さいほど摩擦係数が小さくなる傾向があるのがわかる。一部のサンプルの摩擦摩耗試験結果とレーザー顕微鏡像及び測定して得られた*Sa*の結果を図8に示す。図8の(a)はめっきしたまま（粗さ調整を行っていないもの），でこのときの*Sa*は0.15μm，*μk*は0.12である。(b)はアルミナ粒子で鏡面研磨したもので*Sa*は0.05μm，*μk*は0.09と0.1を下回る値を得た。

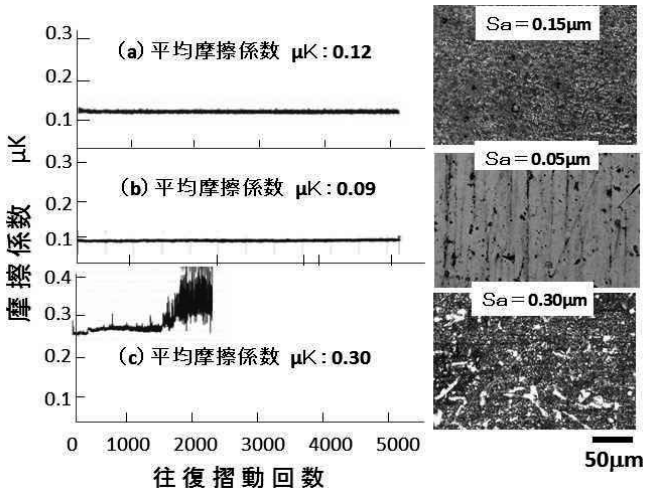


図 8　摩擦摩耗試験結果とレーザー顕微鏡像

ブラストで表面を粗化した(c)では，(a)や(b)の場合と異なり，往復摺動回数1,500回を超えたあたりで，がたつきが発生するとともに*μk*が急激に高くなり，2,500回で装置が停止して試験を中止した。このときの*μk*は0.31，*Sa*は0.30μmであった。粗さが大きい場合は摩耗紛が発生する。

一方，*Sa*が0.1μm以下の領域では，摩擦係数が0.07のときの*Sa*は0.08μm（図7の■）であり，図8(b)に示す*μk*が0.09のものよりも*Sa*が若干大きくなっていることから，*Sa*が0.1μm以下の領域では上記の相関関係が逆転している可能性が考えられる。

現状では*Sa*が0.05μmより小さいサンプルは作製できていないために，詳細な議論はできないが，*Sa*がある程度以上小さくなると Alブロックとサンプルが吸いつき，摩擦係数が大きくなる懸念があり，*Sa*が0.1μm未満の相関については今後調査する必要がある。

4. 結　　言

(1) ナノダイヤモンド粒子(ND)複合 Fe めっきの皮膜断面の高倍率観察，皮膜硬さの測定，摩擦係数と表面の面粗さとの関係について研究を行った。

(2) アルゴンイオンビームによるスパッタリングを利用した断面ミリングによって断面観察用試料を作製し，FE-SEM を用いることで 200,000 倍までの観察に成功した。
めっき皮膜中において，ND は一部凝集しているが，単分散に近い形でも存在していることが分かった。

(3) 700HV を超える硬さの ND 複合 Fe めっき皮膜について，ブロックオンディスク方式による摩擦摩耗試験で得られる摩擦係数は，レーザー顕微鏡で測定した面粗さと相関がある。

なお，本研究は，平成 29 年度～令和元年度研究成果展開事業研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP)シーズ育成タイプにおいて，日本

メッキ工業（株），長岡技術科学大学，（株）小西鍍金と行った「ナノ粒子複合分散 Fe 系めっき膜を用いた自己潤滑性摺動部品の開発」の研究成果の一部であり，（国研）科学技術振興機構(JST)の委託を受けて実施したものであることを付記する。

参考文献

1) 松原浩，“ナノ粒子の複合化による機能性めっき膜の創成”，精密工学会誌，Vol.78, No.，2012，pp.1049-1053.
2) 松原浩，三浦一真，工藤孝一，小西 統雄，“ナノ粒子複合めっきの夜明け～ナノダイヤモンド複合めっきの研究開発”，Electrochemistry， Vol.80, No.12， 2012，pp.1006-1011.
3) 片山繁雄，“めっき皮膜の硬さ評価試験とどの応用”，表面技術，Vol.58，No.4，2007，pp.206-212.
4) 三浦一真，“薄膜硬度計における表面改質層の測定事例”，MECHANICAL SURFACE TECH，No.8，2016，pp.36-37.
5) 三浦一真，林成実，中川昌幸，小林泰則，工藤孝一，武江佳基，小西統之，小西統雄，松原浩，“走査電子顕微鏡を用いた微粒子分散複合めっき皮膜の観察”，まてりあ，Vol.58，No.2，2019，p.82.