

耐摩耗性・低摩擦性を有する鉄-タンタルステン合金めっき

2016. 4. 13

ユケン工業 株式会社

技術部

商品開発課

渡部清彦

1. はじめに

近年、自動車メーカーの最大の課題はCO2削減（低燃費化）であり、近々に迫る各地域での燃費規制への対応と、中長期的にはCO2排出量低減による地球環境保全に各社精力的に取り組まれている。

その中でも内燃機関における摩擦損失の低減に向けては、擦れ合うエンジン要素部品の摩擦係数低減と耐摩耗性を両立できる表面処理技術の開発に期待が大きい。従来、これらエンジン摺動部品（ピストンリング、バルブリフター、クランク軸受など）には、DLC（ダイヤモンドライカーボン）やCrN（窒化クロム）といった乾式めっきや、無電解ニッケルめっき、硬質クロムめっきといった湿式めっきが採用されている。しかしながら、DLCは低摩擦・耐摩耗性は秀でた点もあるが、靱性不足による剥離が起きやすかったり、その剥離した硬質皮膜による相手攻撃が大、潤滑油との相性が非常に限定的などの問題がある。また、乾式めっき類はバッチ処理ゆえ加工コストが高くなりやすいこともあり、大きく広まっていない。無電解ニッケルめっきは非常に着き回り性は良いが、低摩擦性、耐摩耗性とも若干不足気味である。めっき浴の更新頻度も高く、その排水量も環境課題となっている。硬質クロムめっきは耐摩耗目的として昔から良く使われてきた機能性めっきだが、現在、最大の懸念点はめっき浴に含まれる六価クロムの環境対応面であることは周知の事と思われる。

弊社では、今後、摺動部品に求められる表面処理として、加工コストを抑えやすい湿式めっき法にて、ニッケルやクロムを使わずに「耐摩耗性」と「低摩擦性」を併せ持つ機能性めっきの開発を試みた。

2. めっき概略

2-1. めっき方法

本研究で用いためっき装置を図 1. に示す。陽極材料はチタン材に白金を蒸着した不溶性陽極を用いた。めっき中の浴はマグネティックスターラーにて攪拌した。その他のめっき浴条件を表 1. に示す。浴温は $75^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ とし、浴の pH は稀硫酸を用いて $\text{pH} 6.5$ に調整した。陰極電流密度については $2.0\text{A}/\text{dm}^2$ から析出可能ではあったが、実用化に向けためっき速度も考慮し $7\text{A}/\text{dm}^2$ あたりを主として進めた。浴温は若干高めだが、総じて一般的な電気めっき方法といえる。

めっき浴組成は表 2. に示すような硫酸鉄水和物とタンゲステン酸ナトリウム水和物を混合した浴を用いた。これら金属塩の濃度は合計 $0.20\text{mol}/\text{L}$ とし、同量のキレート剤を添加することで鉄とタンゲステンはイオン錯体とした。

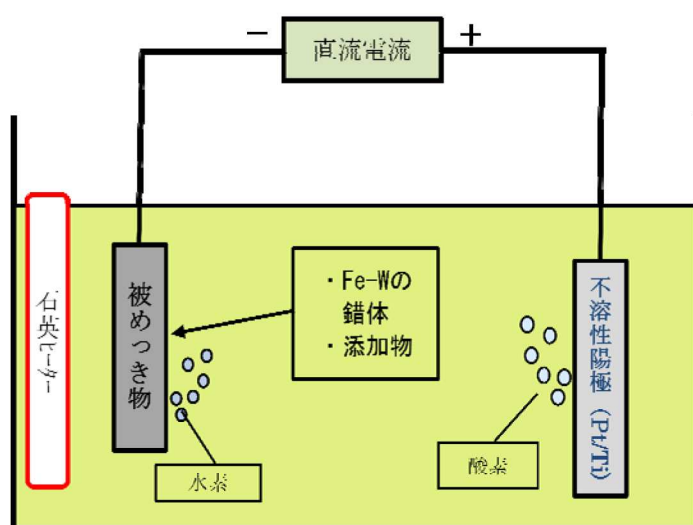


表 1. その他めっき条件

項目	範囲
浴温	$75 \pm 5^{\circ}\text{C}$
陰極電流密度	$1 \sim 10\text{A}/\text{dm}^2$
pH	6.5 ± 1.5
攪拌	要

図 1. めっき装置概略図

表 2. めっき浴構成物質

化学式	薬品名称
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	タンゲステン酸ナトリウム・二水和物
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	硫酸鉄・7水和物
添加物 A	キレート剤
添加剤 B	電解質など

2-2. めっき皮膜について

本来、湿式めっき法ではタングステンは単独析出しないが、めっき浴中に鉄などの鉄系遷移金属を共存させると、合金として共析出が可能となる。加えて、先述の諸条件を駆使しめっき皮膜中のタングステン含有量を 50～60% (重量比) に制御することで、硬さ、靱性に優れる Fe-W 合金皮膜が得られた。

また、この合金めっきには、機械摺動部品に多く使われている鋼材と同じく、鉄を多く含むことから、潤滑油との相性・相乗効果も高く、摩擦係数測定を行っていく中で潤滑油下にて低摩擦性が得られやすい事が確認された。

3. めっき皮膜の諸物性について

3-1. 皮膜硬さおよび熱負荷に対する挙動

まず、耐摩耗性に関し重要な因子である皮膜硬度について、図 2. に結果を示す。

測定はナインデンスター (装置: MTS 社 ナインデンスター G200) にて行った結果をビッカース硬さへ換算した。

結果として、皮膜中の鉄とタングステンの比率を制御することで、めっき直後では Hv800 の硬度が得られた。また、この皮膜は大気中で熱処理を行うことにより徐々に皮膜は硬度を増していき、300℃～500℃では最高 Hv1,150 まで硬化したのち、600℃を超えると低下した。但し、400℃を超えると鉄の結晶化が進むため、めっき皮膜の靱性は低下する。よって、適正な熱処理温度、および、十分な性能を発揮できる耐熱性は 300℃までと考える。

併せて、DLC に同様の熱負荷を加えた場合の硬度変化も示した。DLC は 150℃を超えたあたりから結合力が緩み始めるため硬度低下が起こり始め、その後、温度上昇とともに顕著に硬度低下していき、300℃では極短時間で二酸化炭素に変質し消失した。

この結果より、皮膜硬さは湿式めっき類では硬い方に属すると考えられる。また、常温域では DLC には及ばないが、200℃を超えたあたりからは硬さが逆転出来るものとする。

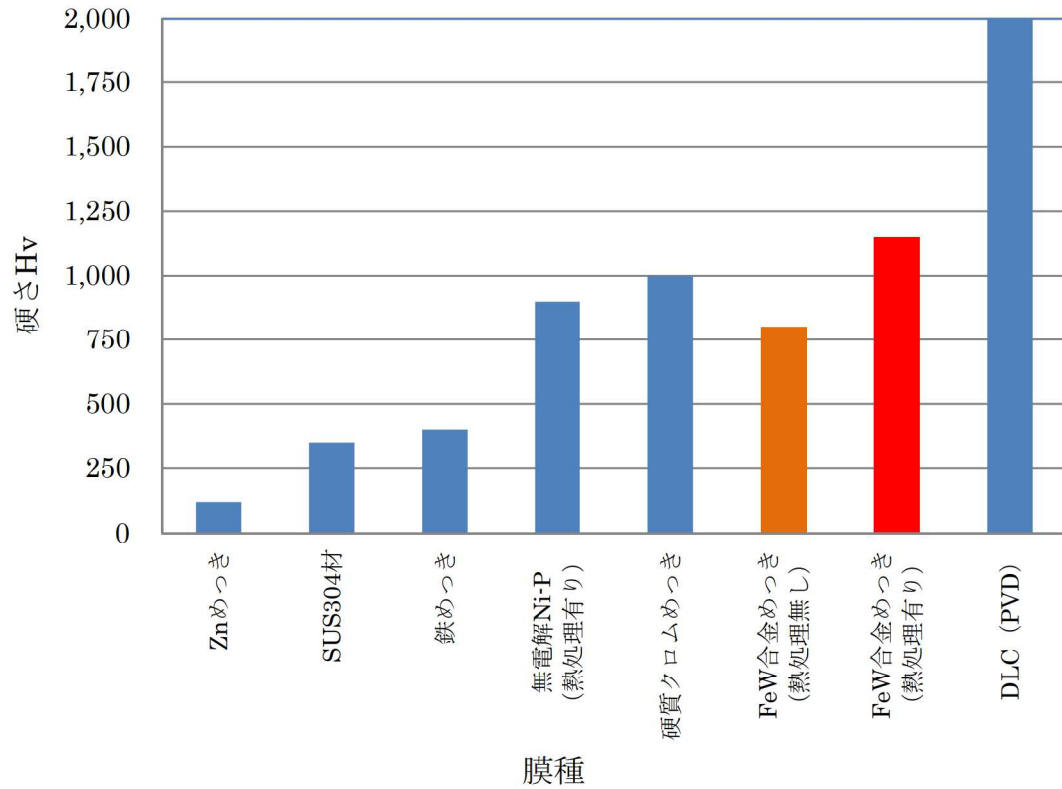


図 2.各めっきの硬さ比較

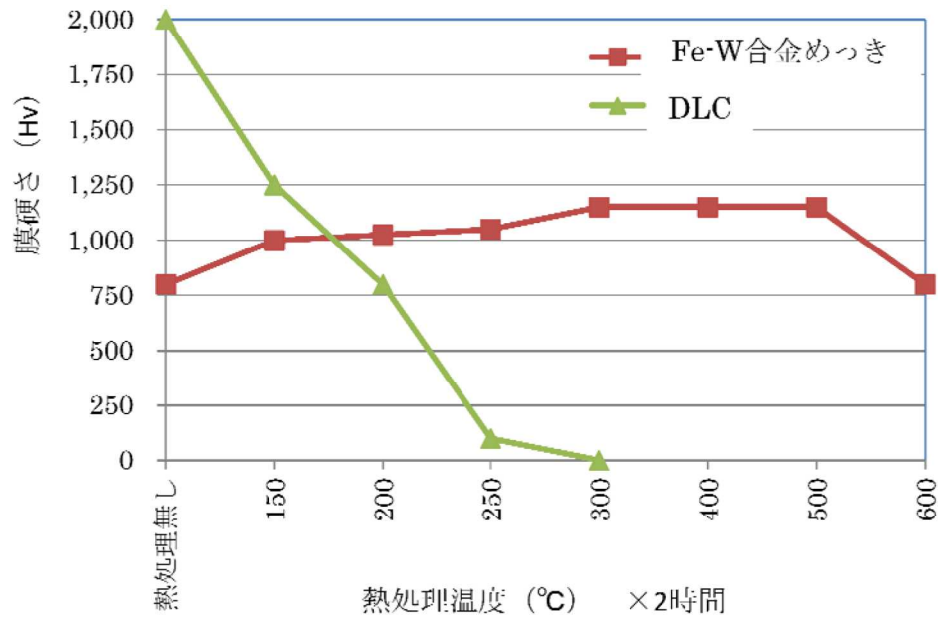


図 3.熱処理による Fe-W 合金めっきおよび DLC の硬さ変化

3-2.耐摩耗性

この評価にはボールオンディスク式摩擦摩耗試験機を用いた。図 4. に装置概略図、および、表 3. にその測定条件を示す。めっき側円盤状試験片の材質は高速度工具鋼、硬さ HRC62 を用いた。面粗度については、どのめっき膜試験片においても、めっき後の面粗度が $Rz0.1\mu m$ となるよう調整した。相手材は高炭素鋼軸受鋼材の $\Phi 6mm$ ボール形状で、表面を鏡面仕上げしたものを用いた。相手材全体への荷重は 10N であるが、ボール形状であるためめっき側試験片とは点接触となり、その局所的荷重は 1.57GPa となる。

測定前には、試験片表面の汚れを除去するためにアセトンを用いて洗浄を行った。潤滑油については極圧剤の影響を考慮しなくて済むように流動パラフィンを用い、混合潤滑域となるように微量を皮膜表面に塗布後、測定を行った。室温・湿度は $25^{\circ}C \cdot 30\%$ となるよう空調を行ったが、測定時の試験片表層の温度は測定出来ていない。

一般的に、耐摩耗性は皮膜の硬さだけに依存するわけではなく、摩擦抵抗が大きかったり、他物質との親和性が高いと、相手材の凝着から進行する凝着摩耗が激しくなる。逆に、摩擦係数や親和性が小さくても皮膜が軟らかいと、単純に摩耗により早期消失してしまう。また、皮膜の靱性が低いと、早期にクラックや欠落が発生し、それが摩擦抵抗となり凝着摩耗へと繋がってしまうため、耐摩耗性には皮膜の硬さに加え、低摩擦性、低親和性、靱性のバランスが要求される。

図 5. には試験後の摩耗痕比較写真を示した。結果として、無電解ニッケルめっきは FeW 合金めっき（熱処理なし）より膜硬度が Hv100 程硬いにも係わらず、摩耗による皮膜消失量は最も深く、基材が若干露出してしまっている。これは無電解ニッケルめっきは若干、摩擦係数が高い事に加え、相手材質との凝着摩耗が起こりやすかったためと考える。対して、Fe-W 合金めっきは硬さと低摩擦性だけでなく、相手材との低親和性も併せ持つ事が伺え、皮膜の摩耗深さは $0.1\mu m$ 以下である。また、DLC は本試験条件下では皮膜の早期剥離や局所的な熱負荷が起らなかったためか、2 倍強の膜硬度と周知の低親和性も加わり、最も高い耐摩耗性を示した。

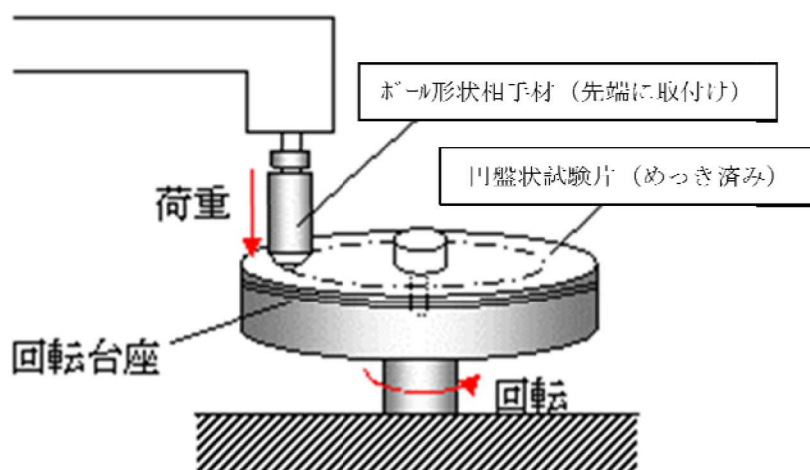


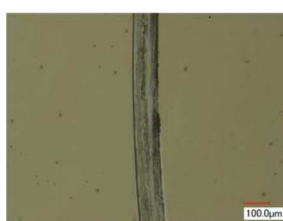
図 4. ボールオンディスク式摩擦摩耗試験機概略

表 3. ボールオンディスク式摩擦係数測定条件

項目	内容
相手材・形状	高炭素クロム軸受鋼 ・ $\phi 6\text{mm}$ ボール
荷重・回転速度	10N ・ 50mm/秒
摺動距離	50m
ボール接点の荷重	1.57GPa
温度・湿度	25℃ ・ 30%
潤滑油・粘度	流動パラフィン ・ $\nu : 67\text{mm}^2/\text{S}$
試験機	CSEM 社 Tribometer



Fe-W 合金めっき
(熱処理無し)



無電解 Ni めっき
(熱処理有り)



DLC

図 5. ボールオンディスク摩耗痕比較 (倍率：×300 倍)

3-3. 摩擦係数

摩擦係数測定は、3-2. の耐摩耗性評価に用いたボールオンディスク式摩擦摩耗試験と同条件で行った。

各めっきとの摩擦係数比較結果を図 6. に示す。無電解ニッケルめっきや硬質クロムめっきの摩擦係数はほとんどの場合が μ 0.15 以上であったのに対し、Fe-W 合金めっきは熱処理の有無に関わらず、 μ 0.06~0.1 であった。また、DLC の場合は μ 0.09~0.1 であった。この結果より、相対的評価であるが、Fe-W 合金めっきは他のめっき皮膜と比較して、低摩擦性を示すものと判断した。

図 7.には無電解ニッケルめっきと Fe-W 合金めっきの摩擦係数推移を比較した。無電解ニッケルめっきの場合は測定開始から時間経過に伴って、一旦 μ 0.25 付近まで上昇し、その後緩やかに下降して 0.17 付近で一定となり試験終了へと至る場合が多く見られた。これに対し Fe-W 合金めっきは、開始直後から μ 0.06~0.10 のまま試験終了を向かえている。

今回の測定を行った混合潤滑域では、潤滑油が介在していても油膜が薄い相手ボール材とめっき表面が直接接触する部分も生じる。その場合、測定開始後では、無電解ニッケルめっきは相手材が直接接触すると摩擦係数が上昇しやすく、時間経過に伴い相手ボール側やめっき面が削れて接触面積が大きくなり、接点荷重が下がってから摩擦係数が安定するものと推測する。これに対し、Fe-W 合金めっきの場合は、混合潤滑域のようなわずかな接触であれば、摩擦係数にはほとんど影響が出ないものと考えられる。

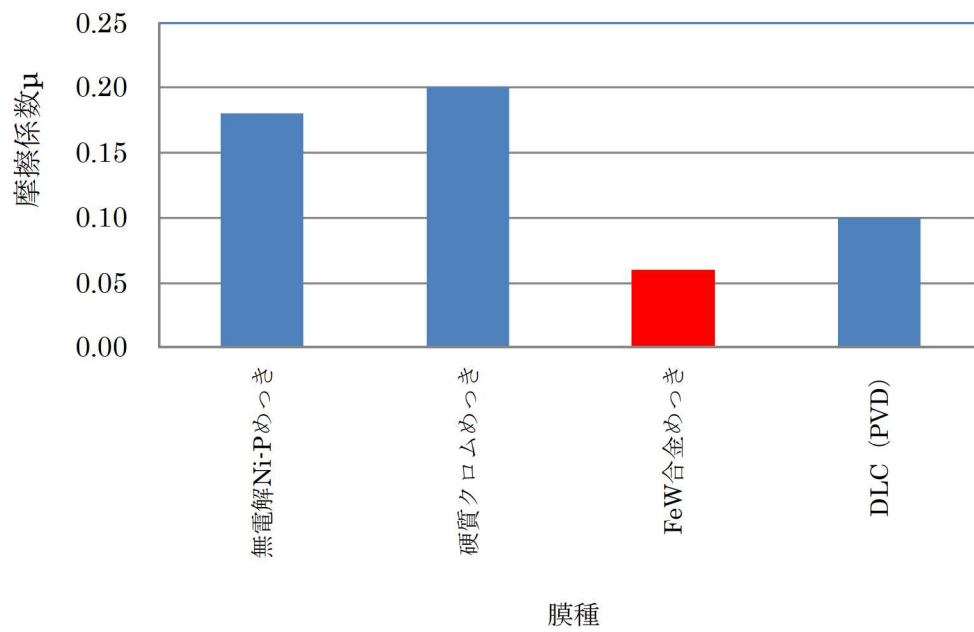


図 6.各めっきとの摩擦係数比較（試験条件は摩擦係数測定と同一）

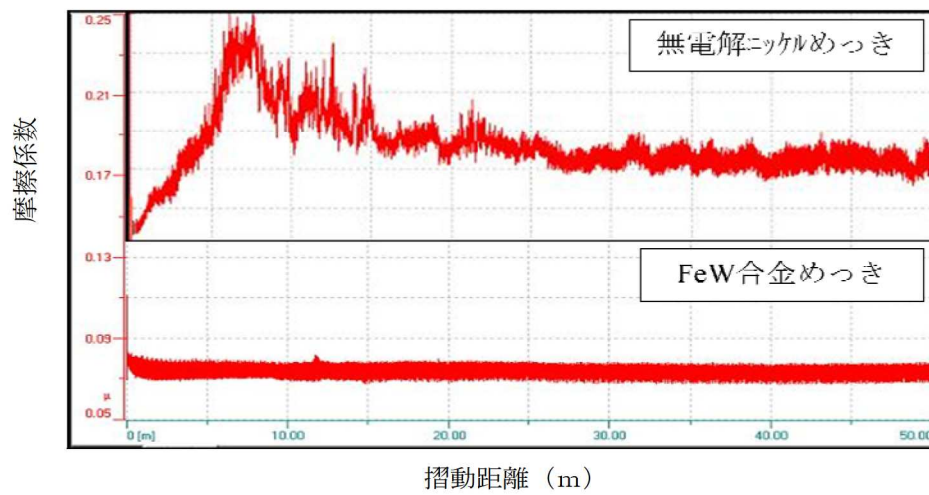


図 7.無電解ニッケルめっきと Fe-W 合金めっきの摩擦係数推移比較

3-4.密着性について

密着性評価にはロッキング圧痕法を用いた。表 4. にその条件を示す。図 7. にはロッキング圧痕法による圧痕周囲の皮膜破壊状況をビデオマイクroskopで拡大観察した写真を示す。

圧痕による塑性変形を受けても、Fe-W 合金めっきは圧痕周囲に剥離は発生しておらず、基材との密着性は良好といえる。また、皮膜にクラックもほとんど発生しておらず靱性も高いことが伺える。無電解ニッケルも剥離は発生しておらず密着性は良好といえるが、皮膜にはランダム方向にクラックが発生しており靱性面では若干劣ると考える。これに対し DLC は圧痕周囲で剥離が顕著であり、密着性を確保するために設けた金属中間層（クム層）が露出してしまっている。最近では改良も進んできているが、まだ密着性には一抹の不安が残るものと考ええる。

(×300 倍)

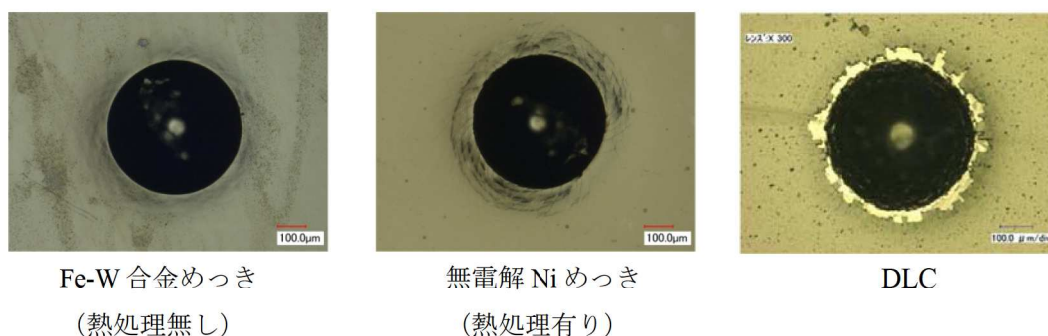


図 7. 密着性比較：ロッキング圧痕法による圧痕周囲観察

表 4.ロッキング圧痕法条件

項目	内容
圧子種類	ダイヤモンド：C スケール
荷重	150kg
荷重時間	10 秒
試験片材質・硬度	HSS：HRC62.0
観察機器	ビデオマイクroskop

4.まとめ

今後も自動車用エンジンは低燃費・高出力化の方向にあり、摺動部品の使用環境はますます苛酷になるため、対応策として表面処理への期待は大きい。但し、人体・環境への影響から、無電解ニッケルや硬質クロムめっきは使いづらい。この状況に対し、環境規制を受けていない「鉄」と「タンゲステン」を用いて、Fe-W 合金めっきを開発した。以下にその評価特性を記す。

- ①めっき皮膜の十分な硬さ、靱性を得るには、タンゲステン含有量を 50～60% (重量比) に制御すること重要である。また、熱処理を加えることでさらに硬化が可能である。
- ②混合潤滑域の耐摩耗試験では、無電解ニッケルよりも摩耗量が少ないことを確認した。
- ③混合潤滑域の摩擦係数比較では、従来のめっき皮膜らと比べ 1/2～2/3 ほど数値が低くなり、低摩擦性が確認された。
- ④ロックウェル圧痕法による密着性評価では、無電解ニッケルで発生したクラックや DLC に見られる剥離は発生せず、良好な靱性と密着性が確認された。

以上の評価結果より、エンジンの摺動部における「摩擦によるエネルギー損失低減」とそれら摺動部品の「摩耗耐久性確保」の両課題に対し、Fe-W 合金めっきは新たなシーズとして十分に適用可能と考える。また、量産部品に対する表面処理としては、湿式めっき法の利点を活かし、DLC よりも安価な処理コスト実現が期待できる。

2010 年生産の普通乗用車ではエンジンの摩擦損失が燃料消費量の 20% を占めているが、2020 年には 10% まで低減できると予測されている。その達成のためには材料、形状、面粗度、潤滑油、表面処理などのさらなる開発と、それぞれの部品の潤滑状態に応じた適材適所の選定が不可欠である。Fe-W 合金めっきもその一翼に選ばれるよう、今後とも鋭意開発を進める所存である。

5.今後 について

より実用化を目指し、次のような項目について研究、開発を継続していく予定である。

① 実部品での評価、実績作り。

- ・自動車部品メーカー殿の協力のもと実機にて評価を行って頂き、実用化に際しての課題点抽出および改良を行い、商品化の目途を立てる。

② めっき浴をラボレベルからスケールアップ。

- ・商品化の目途が立ち次第、めっき処理メーカー殿の協力のもと量産処理を想定した大型めっき槽にて量産試作を行い、課題点抽出と対策を行う。

③ 排水処理方法およびタンゲステン回収技術の確立。

- ・特に本めっき浴は錯体化した金属が多く含まれているため沈殿化がやや困難な事が予想される。ついては、量産試作と並行して、確実な沈殿除去方法も確立しておく。
- ・タンゲステン原材料は非常に高価であることはご承知の通りかと思われる。よって、タンゲステンは除去するのではなく、回収・再利用する方法を確立し、コスト低減へ繋げたい。

④ アルミニウム材へのめっき条件検討。

- ・低燃費化に向けては部品の軽量化も図られており、その代表格であるアルミニウム材上へのめっき要望を既に多く頂いている。

⑤ さらに低摩擦めっきの開発。

- ・エンジン摺動部の摩擦抵抗については、2030 年度には現行の 1/10 以下までの低減が望まれている。ついては、まずは現在の摩擦係数 μ を 0.01 まで低減可能なめっき皮膜の開発を行っていく。

6.参考文献

- ① 水谷 嘉之：地球にやさしい車づくり

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol.128, No.1

- ② 渡辺 徹：電析 Fe-W 合金めっき膜の結晶学的構造と熱平衡状態図との関係

日本金属学会誌 第 64 巻 第 11 号 (2000) 1133-1139

- ③ 渡辺 徹：電析 Fe-W 合金めっき膜の切削刃物への応用

表面技術 Vol. 48 (1997) No. 5 P 549-553

- ④ 安田 吉伸：アモルファス、ナノ結晶を有したタンゲステン合金めっきの開発

滋賀県東北部工業技術センター業務報告書 巻：2007

- ⑤ 木野 伸郎、馬淵 豊、小柳 貢士、村上 亮：自動車用パワートレイン材料の技術動向

大同特殊鋼技法 電気製鋼 Vol. 85 No. 2 2014

- ⑥ 三原 雄司：内燃機関の摩擦損失低減に向けた研究動向

トライボロジスト Vol. 61 No. 2 2016