

# 微細孔硬質膜形成のためのパルス電析法微粒子作製技術の開発

大阪府立産業技術総合研究所

機械金属部 金属表面処理系 主任研究員 三浦健一  
機械金属部 金属表面処理系 統括 森河 務  
情報電子部 信頼性・生活科学系 統括 出水 敬  
機械金属部 金属表面処理系 主任研究員 白川信彦  
業務推進部 部長 横井昌幸

(平成20年度一般研究開発助成AF-2008010)

キーワード：PVD，電析，微粒子

## 1. 研究の目的と背景

近年、塑性加工業界では、各種金属製品の薄肉小型化に伴い材料の高強度化が進み難加工が急増している。加えて、環境保全の観点から潤滑油中の極圧添加剤を低減・削減しようとする動きが加速している。このため、塑性加工工具や金型の使用条件は日々苛酷化しており、これらの寿命の確保・延長を図るため、今日では物理蒸着(PVD)硬質膜コーティングが広く採用されている。しかし、ここ数年、中国をはじめとする発展途上国とのコスト競争が熾烈化し、大幅な加工コストの低減を余儀なくされ、工具・金型には更なる画期的な寿命延長技術が求められている。

このような背景から、当研究所ではPVD硬質膜に潤滑剤を保持させるための微細孔を形成して摩擦特性を改善する技術を開発した<sup>1)</sup>。本技術は、微粒子分散めっき処理を行った基材にPVD硬質膜を形成した後、微粒子を除去することによって微細孔を形成するものであり(以下、従来プロセス)、これまでに、試験片レベルでの基本性能の調査および試作品レベルでの塑性加工実験等を通じて、通常の微細孔の無い硬質膜に対する優位性および潤滑油中の極圧添加剤の低減が可能なること等を明らかにしてきた<sup>2-4)</sup>。しかしながら、分散めっき工程において必要な微粒子が高価(6万円/10g)かつ耐熱性が不十分な高分子微粒子しか見出せておらず、このことが実用化に向けての大きな障害となっている。

本研究開発では、高分子微粒子等を利用しない新しい微細孔硬質膜形成プロセスを開発することを目的とした。具体的には、微粒子分散めっき工程に替わる新しい工程として、パルス電析法を利用して金型等の基材上に数 $\mu\text{m}$ 程度の球状金属を直接析出させる技術の開発に取り組んだ。

なお、本研究開発では、まず初めにワットNi浴、クエン酸Ni浴等によるNi微粒子の生成について検討したが、これらの浴ではNiが容易に析出して瞬時に膜化することが判明した。そこで、森河らによる報告<sup>5)</sup>をもとに、Ni-P合金めっき基材上へのCu電析による微粒子生成について検討し<sup>6)</sup>、さらに、PVD硬質膜の密着性の確保を目的として、ワットNiめっき基材上へのCu微粒子生成に関して検討を加

えた<sup>7)</sup>。ここでは、Ni-P合金めっき基材およびワットNiめっき基材を用いた検討内容について報告する。

## 2. 実験方法

### 2・1 微粒子生成実験

用いた基材は形状約15×15×1.6mmの調質したSKD11で、約15×15mmの片面にダイヤモンドラッピングを施した。表1に、下地めっきに用いたNi-P合金めっき浴およびワットNiめっき浴、そして、Cu電析に用いたCuめっき浴の組成を示す。基材を電解脱脂、酸活性化した後、下地めっきを形成し、これを乾燥させた後にCu電析に供した。Cu電析は、バイトン製のパッキンを用いて $\phi$ 1cmのみを露出させて定電流制御下で行った。

生成したCu微粒子の観察には走査電子顕微鏡(SEM)を用いた。Cu微粒子を生成させた $\phi$ 1cmの領域の中央直径部を0.5mm間隔で10箇所撮影し、微粒子の大きさと数を画像解析ソフト(Image J)で解析した。

### 2・2 PVD硬質膜の形成

カソーディック真空アーク法によりCrN膜を形成した。表2に成膜条件を示す。本条件で形成したCrN膜の膜厚は約

表1 各めっき浴の組成

Ni-P合金めっき浴	
硫酸ニッケル NiSO <sub>4</sub> ・6H <sub>2</sub> O	79g/L
ほう酸 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	31g/L
亜リン酸 H <sub>2</sub> PHO <sub>3</sub>	16.4g/L
水酸化ナトリウム NaOH	4.1g/L
pH	1.7
浴温	55°C
陽極	電解ニッケル板
ワットNiめっき浴	
塩化ニッケル NiCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O	240g/L
塩酸 HCl (35~37%試薬)	125mL/L
浴温	27°C
陽極	電解ニッケル板
硫酸銅めっき浴	
硫酸銅 CuSO <sub>4</sub> ・5H <sub>2</sub> O	210g/L
硫酸 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	53g/L
塩化物イオン	35mg/L
浴温	30°C
陽極	電気銅板

表2 CrN膜の成膜条件

ベース圧力	$1 \times 10^{-3}$ Pa
処理開始温度	372°C (Cu微粒子使用時) 298°C (高分子微粒子使用時)
基板バイアス電圧	50V
アーク電流	70A
N <sub>2</sub> ガス圧力	3.3Pa
処理時間	1.41ks

表3 円筒深絞り試験に用いた金型の形状と材質

	パンチ	ダイス	しわ抑え
内径×肩R	φ40×R8mm	φ42.5×R8mm	φ40.5mm
材質	SKD11 (Crメッキ)	SKD11	SKD11

1.5μmで、超微小押し込み硬さ試験機により測定したインデントーション硬さは19.5GPaであった。

### 2・3 CrN膜の密着性評価

ロックウェル圧痕試験またはスクラッチ試験によりCrN膜の密着性を評価した。ロックウェル圧痕試験では、HRCスケールで試験した圧痕を光学顕微鏡により観察し、圧痕周辺部における膜の亀裂や剥離の状態から密着性を評価した。また、スクラッチ試験では、先端頂角120°、曲率半径0.2mmの円錐形ダイヤモンド圧子を用い、荷重荷重速度100N/min、圧子走査速度10mm/minで膜を引っ掻き、光学顕微鏡による膜の剥離状態の観察からスクラッチ臨界荷重

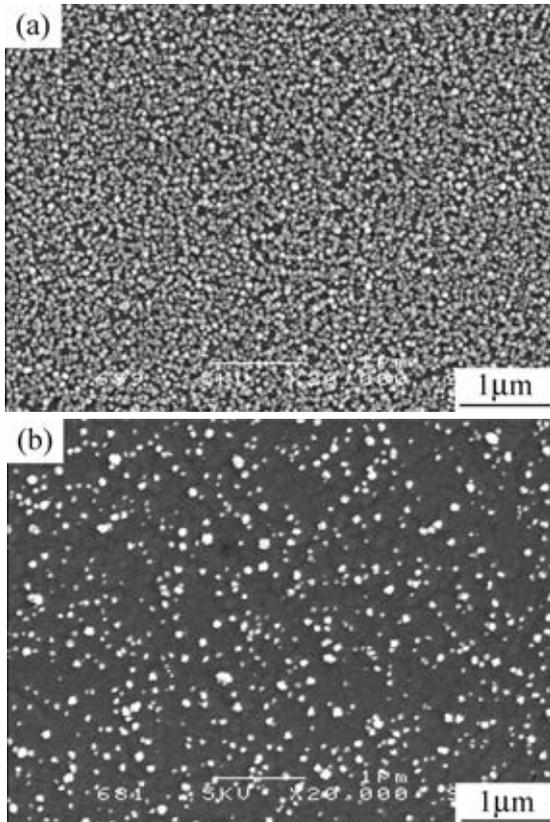


図1 1s間のパルス電流印加により発生したCu核  
基材: Ni-P合金めっき/SKD11 (a)-3A/dm<sup>2</sup>, (b)-0.5A/dm<sup>2</sup>

を求めた。

## 2・4 新規プロセスによる微細孔CrN膜の性能評価

### 2・4・1 ピンオンディスク試験

形状30×60×1.6mmの調質したSKD11の30×60mmのラッピング面に、微細孔のない通常のCrN膜、従来プロセスである高分子微粒子を用いた微細孔CrN膜、そして、今回開発したCu微粒子を用いた微細孔CrN膜の3種を形成して、ピンオンディスク試験により摩擦特性を評価した。潤滑剤として膜面に二硫化モリブデン粉末を塗布し、摩擦相手材として直径3mmのSKH51ピンを用い、荷重4kgf、摩擦円半径5mm、回転速度100rpmの条件で摩擦係数を測定した。

### 2・4・2 円筒深絞り試験

表3に示した材質・形状のダイスならびにしわ抑え上に、ピンオンディスク試験と同様の3種の膜を形成し円筒深絞り試験を行った。被加工材としては公称板厚1mmのステンレス鋼(SUS304-2B)板を用いた。ブランキングはレーザーカットにて行い、ブランク径はφ80mmとした。潤滑油としてプレス油S-3(動粘度86mm<sup>2</sup>/s[40°C])およびフォーム油MS70(動粘度70mm<sup>2</sup>/s[40°C])の2種を用い、ブランクの両面に塗布した。試験には200kN自動型万能深絞り試験機を用い、しわ抑え力5kN一定下、成形速度80mm/minで、各潤滑油についてそれぞれ20枚連続絞り試験を行い、その際の深絞り最大荷重の変化を調べた。

## 3. 実験結果および考察

### 3・1 Ni-P合金めっき基材上へのCu微粒子生成

#### 3・1・1 Cu核発生密度に及ぼす電流密度の影響

図1に電流密度-3A/dm<sup>2</sup>および-0.5A/dm<sup>2</sup>で1s間のパルス電流印加によって発生したCu核のSEM写真を示す。いずれも、50nm程度の核がほぼ全面に析出したが、-3A/dm<sup>2</sup>に比べて-0.5A/dm<sup>2</sup>の方が発生した核の数が少ない。図2に浴温30, 40, 50°Cでの1s間の印加パルス電流密度と核発生密度の関係を示す。浴温の上昇とともに核発生数が減少する傾

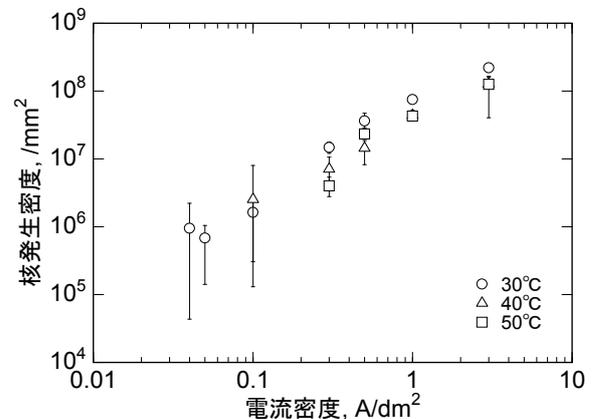


図2 1s印加パルス電流密度と核発生密度の関係  
基材: Ni-P合金めっき/SKD11

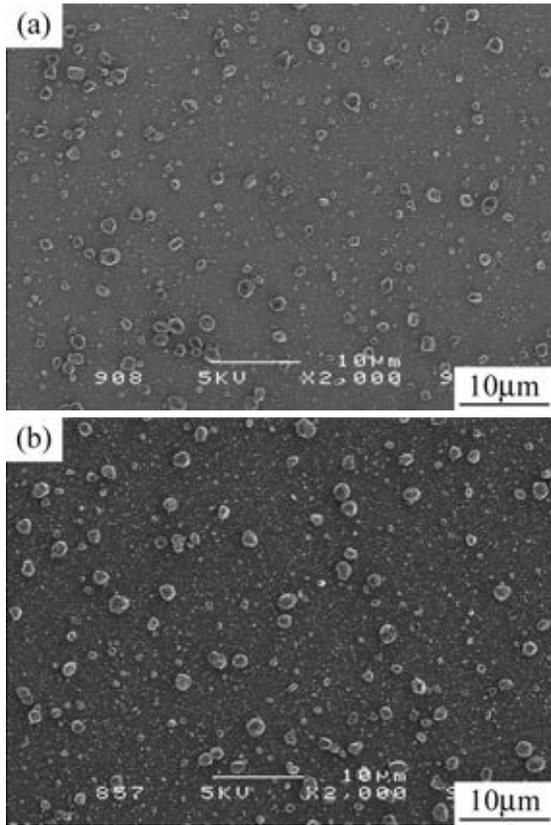


図3 1s間の初期パルス電流印加後、 $-0.05\text{A}/\text{dm}^2$ で300s間成長させたCu微粒子  
初期パルス電流密度: (a) $-3\text{A}/\text{dm}^2$ , (b) $-0.5\text{A}/\text{dm}^2$   
基材: Ni-P合金めっき/SKD11

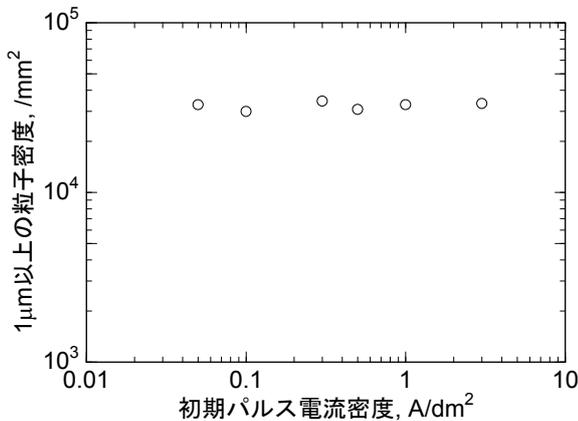


図4 粒径 $1\mu\text{m}$ 以上に成長したCu微粒子の密度と初期パルス電流密度の関係  
基材: Ni-P合金めっき/SKD11

向が認められるが、どの浴温においても核発生密度は電流密度の低下とともに減少し、核発生密度の対数と電流密度の対数の間にはほぼ直線関係が存在している。同様の傾向は森河らによっても報告されている<sup>5)</sup>。なお、低電流密度領域で核発生が認められなかったものについてはプロットしていないが、核発生の限界電流密度は浴温の上昇とともに高くなる傾向にある。

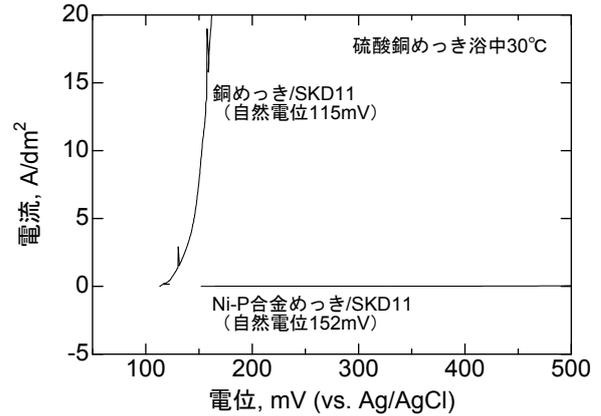


図5 銅めっきおよびNi-P合金めっきSKD11基材の硫酸銅めっき浴中でのアノード分極曲線

最終的に、 $3\mu\text{m}$ 程度の孔の面積の全面積に占める割合が十数%程度の微細孔硬質膜を形成するには、析出微粒子密度は $10^4/\text{mm}^2$ 程度にする必要がある。図2に示した核発生密度は、それをはるかに上回っている。

### 3・1・2 発生したCu核の成長に及ぼす初期パルス電流密度の影響

核発生後の成長について検討するため、1s間の初期パルス電流を印加した後、 $-0.05\text{A}/\text{dm}^2$ で300s間、発生核を成長させた。図3に初期パルス電流密度を $-3\text{A}/\text{dm}^2$ および $-0.5\text{A}/\text{dm}^2$ とし、 $-0.05\text{A}/\text{dm}^2$ で300s間成長させた場合のCu微粒子のSEM写真を示す。前述したように、初期パルス電流密度が低い方がCu核の発生密度は少ない傾向にあるが、両者とも初期に発生した核が全て成長するものではなかった。そこで、 $-0.05\sim-3\text{A}/\text{dm}^2$ の各初期パルス電流印加後、 $-0.05\text{A}/\text{dm}^2$ で300s間核成長させた場合のCu微粒子の粒径分布を解析した。図4に粒径 $1\mu\text{m}$ 以上に成長した微粒子密度と初期パルス電流密度の関係を示す。粒径 $1\mu\text{m}$ 以上の微粒子密度は初期パルス電流密度に依存せずほぼ一定であり、しかも、その値は $10^4/\text{mm}^2$ 程度である。したがって、この成長微粒子のみを利用すれば、最適な微細孔硬質膜を形成できる可能性がある。

### 3・1・3 未成長微粒子の溶解除去

前述したように、初期パルス電流の印加によって発生したCu核は、その後の低電流印加によって、微細孔硬質膜の形成に適する数の核のみを成長させることが可能である。したがって、未成長の微粒子を除去することができれば、微細孔硬質膜形成のための新しい下地処理工程となり得る。そこで、核成長後、同一浴内での正電流印加によって未成長の微粒子の溶解が可能かどうかについて検討した。

図5に銅めっきおよびNi-P合金めっきを施したSKD11基材の硫酸銅めっき浴中におけるアノード分極曲線を示す。銅めっき基材は、自然電位から正方向への電位掃引により電流が急激に上昇しているが、Ni-P合金めっきは電流の増加が認められない。これは、硫酸銅めっき浴中での正電流

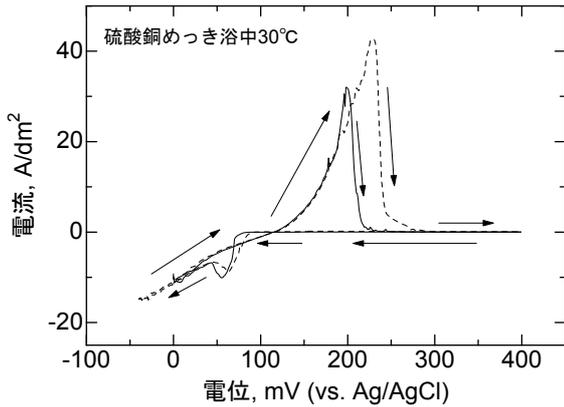


図6 Ni-P合金めっきSKD11基材の硫酸銅めっき浴中でのサイクリックボルタグラム  
 実線：自然電位(154mV) → 0mV → +400mV → 154mV  
 破線：自然電位(154mV) → -40mV → +400mV → 154mV

の印加によって、Cuは溶解するがNi-P合金は溶解しないことを示している。図6にNi-P合金めっきを施したSKD11基材の硫酸銅めっき浴中でのサイクリックボルタグラムを示す。自然電位から負方向への電位掃引により、Cu析出による負電流が、そして、折返し電位から正方向への掃引により、析出したCuの溶解を示す正電流が認められる。その後、正電流は急激に減少しほぼ0となる。これは、析出したCuがすべて溶解したことを示している。すなわち、これら2つの実験結果から、硫酸銅めっき浴中においてNi-P合金めっき上に析出させたCu微粒子を、そのまま同一浴内において、正電流を印加することで、Ni-P合金めっきを溶解させることなく消失できることがわかった。

図7に初期パルス電流 $-0.1\text{A}/\text{dm}^2$ を1s間印加した後、 $-0.05\text{A}/\text{dm}^2$ で900s間核成長させた場合と、その後、さらに $+5\text{A}/\text{dm}^2$ を3s間印加して未成長微粒子を溶解させた場合の微粒子のSEM写真を示す。正電流を印加することによって未成長微粒子の大部分が溶解除去されている。

以上の結果、Ni-P合金めっきを下地処理として用いることにより、Cu微粒子を直接基材上に析出させ、正電流を印加することにより、微細孔硬質膜の形成に必要な数の微粒

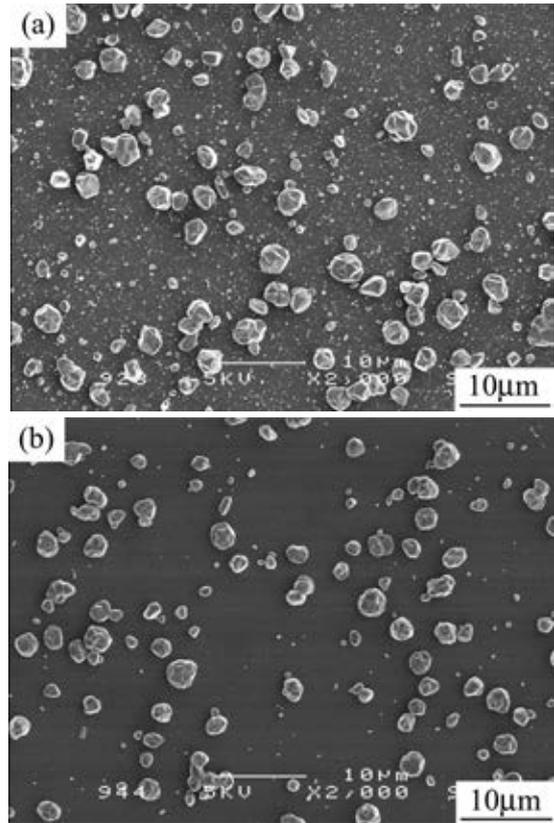


図7 硫酸銅めっき浴中での未成長微粒子の溶解処理  
 (a) $-0.1\text{A}/\text{dm}^2$ , 1s →  $-0.01\text{A}/\text{dm}^2$ , 900s  
 (b) $-0.1\text{A}/\text{dm}^2$ , 1s →  $-0.01\text{A}/\text{dm}^2$ , 900s →  $+5\text{A}/\text{dm}^2$ , 3s  
 基材：Ni-P合金めっき/SKD11

子を形成できる可能性を見出した。

### 3・2 下地めっき上のCrN膜の密着性

Ni-P合金めっきを下地めっきとするCu微粒子生成について一定の可能性を見出せたことから、次に、CrN膜の密着性に及ぼす下地めっきの影響について検討した。図8にロックウェル圧痕試験による密着性評価結果を示す。下地めっきがNi-P合金めっき(b)の場合は、圧痕周辺部におけるCrN膜の剥離や亀裂が著しく、下地めっきなし(a)と比べると密着性が劣化している。すなわち、Ni-P合金めっきはそのままではCrN膜の下地めっきとして採用できないことが

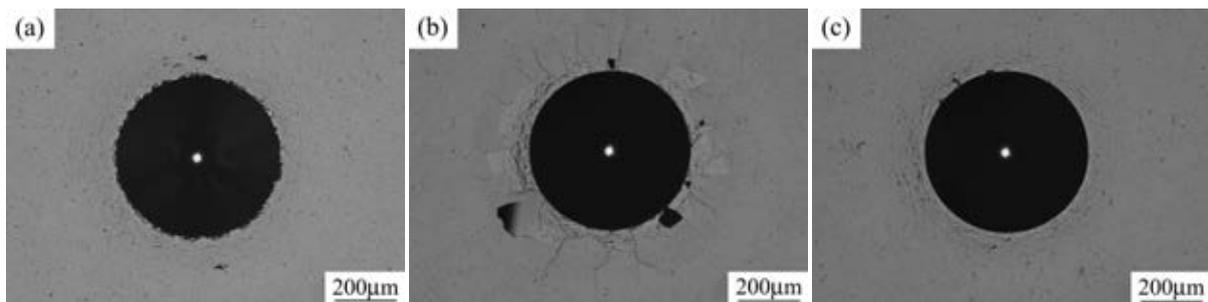


図8 ロックウェル圧痕試験によるCrN膜の密着性評価  
 CrN厚さ：1.5µm, 下地めっき：(a)なし, (b)Ni-P合金めっき(0.25µm), (c)ウッドNiめっき(0.29µm)

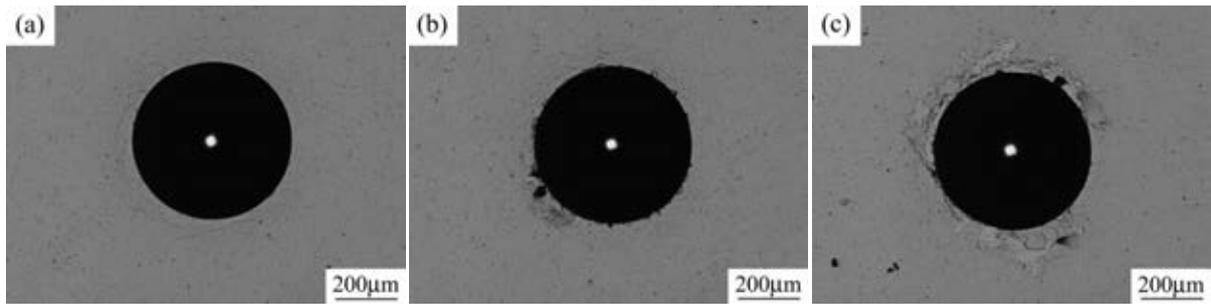


図9 ウッドNiめっき+Ni-P合金めっきを下地めっきとしたときのCrN膜の密着性に及ぼすNi-P合金めっき厚さの影響

	(a)	(b)	(c)
ウッドNiめっき厚さ	0.22μm	0.22μm	0.22μm
Ni-P合金めっき厚さ	0.23μm	0.45μm	0.64μm
CrN膜形成後のNi厚さ	0.20μm	0.33μm	0.43μm

判明した。一方、下地めっきがウッドNiめっきの場合の圧痕周辺の状態(c)は、下地めっきなし(a)の場合よりも良好であり、CrN膜の密着性が向上していることがわかる。そこで、下地めっき処理としてウッドNiめっき+Ni-Pめっきの2層めっきについて検討した。図9にウッドNiめっき0.22μm一定でNi-P合金めっきの厚さのみを変化させた場合のロックウェル圧痕試験結果を示す。CrN膜の形成直前にはArイオンボンバードにより基材表面をわずかにスパッタリング除去する処理を行うが、この処理により、Ni-Pめっきがすべて除去され、ウッドNiめっきのみとなった(a)のみが良好な密着性を示していることがわかる。すなわち、下地めっきとしてのNi-P合金めっきは、例えArイオンボンバード処理によって新生面を生成させたとしても良好な密着性が得られない。基材上に存在する酸化皮膜等はPVD硬質膜の密着性を劣化させることが知られているが、Ni-P合金めっきの表面には、きわめて安定な不動態皮膜が存在し、Arイオンボンバード処理によりこれらを除去しても、瞬時に再生されることがその原因と考えられる。

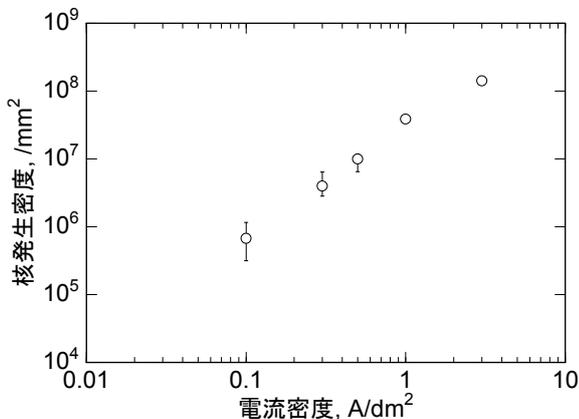


図10 1s印加パルス電流密度と核発生密度の関係  
基材: ウッドNiめっき/SKD11

そこで、CrN膜の密着性をむしろ向上させることが可能なウッドNiめっきを下地めっきとした場合のCu微粒子の生成について検討を加えた。

### 3・3 ウッドNiめっき基材上へのCu微粒子生成

#### 3・3・1 Cu核発生密度に及ぼす電流密度の影響

図10に1s間のパルス電流密度とCu核発生密度の関係を示す。核発生密度は電流密度の低下とともに減少し、図1

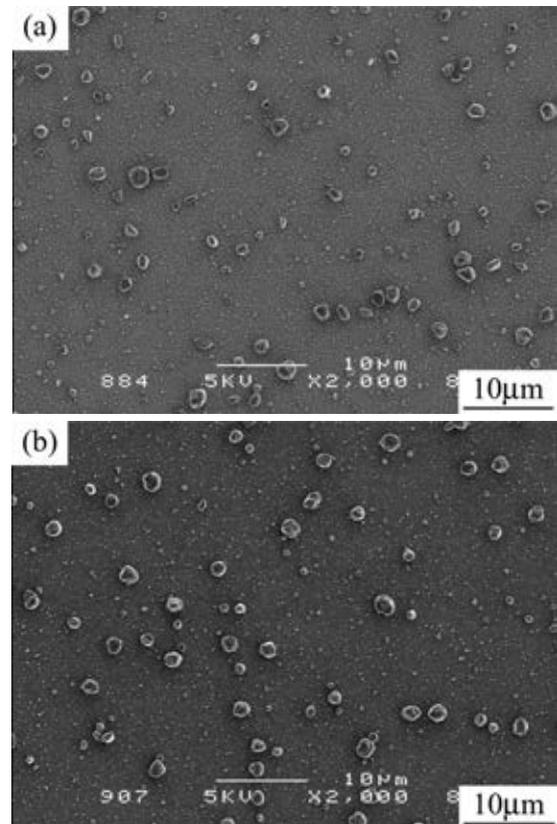


図11  $-0.05\text{A/dm}^2$ 、300s間成長後のCu微粒子  
初期パルス電流密度: (a) $-3\text{A/dm}^2$ 、(b) $-0.5\text{A/dm}^2$   
基材: ウッドNiめっき/SKD11

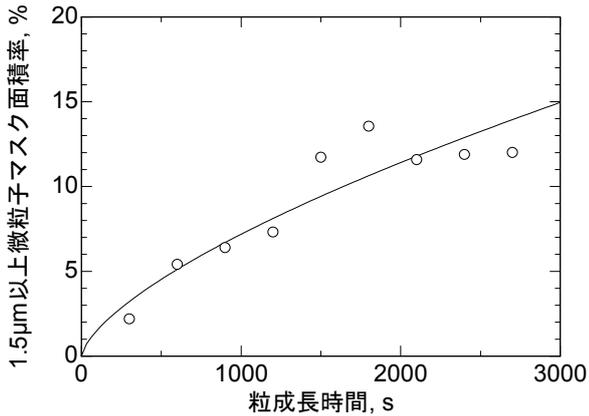


図12 微粒子マスク面積率と成長時間の関係  
図中の曲線は、微粒子面積が成長時間の2/3乗に比例すると仮定して回帰した。

に示したNi-P合金めっき基材の結果と同様、核発生密度の対数と電流密度の対数の間にはほぼ直線関係が存在している。Ni-P合金めっき基材に比べて核発生密度が若干少ないものの、目標とする微粒子数である $10^4/\text{mm}^2$ よりもはるかに多いという点では両者間に大きな差はない。

### 3・3・2 発生したCu核の成長挙動

図11に初期パルス電流密度 $-3\text{A}/\text{dm}^2$ および $-0.5\text{A}/\text{dm}^2$ で核発生させた後、 $-0.05\text{A}/\text{dm}^2$ で300s間核成長させたCu微粒子のSEM写真を示す。図3と同様、ウッドNiめっき基材でも発生した核の全てが成長せず、Ni-P合金めっき基材とほぼ同様の挙動を示すことがわかった。

次に、初期パルス電流密度 $-0.1\text{A}/\text{dm}^2$ を1s間印加後、 $-0.05\text{A}/\text{dm}^2$ で核成長させたときの粒子径に及ぼす成長時間の影響について調べた。図12にPVD硬質膜の膜厚(想定 $1.5\mu\text{m}$ )以上の粒径の微粒子を計数して得られたマスク面積率と成長時間の関係を示す。微粒子の体積は成長時間に比例するため、微粒子によるマスク面積は成長時間の2/3乗に比例する。図中に示した曲線はこのような関係で回帰したものであるが、マスク面積率は概ね成長時間の2/3乗に比例して増加しており、成長時間1500s以上で、約10%以上のマスク面積率を確保できることがわかった。

### 3・3・3 未成長微粒子の溶解除去と微粒子の球状化

図13に銅めっきおよびウッドNiめっきを施したSKD11基の硫酸銅めっき浴中におけるアノード分極曲線を示す。図5に示したNi-P合金めっき基材と同様、ウッドNiめっき基材でも、自然電位から正方向への電位掃引で、溶解電流はほとんど検出されない。図14にウッドNiめっきを施したSKD11基材の硫酸銅めっき浴中でのサイクリックボルタグラムを示す。図6に示したNi-P合金めっき基材の結果と同様、自然電位から負方向への電位掃引により、Cu析出による負電流と、正方向への電位掃引による析出したCuの溶解電流が認められる。したがって、ウッドNiめっき基材の場合も、Ni-P合金めっき基材と同様の溶解処理が可能である

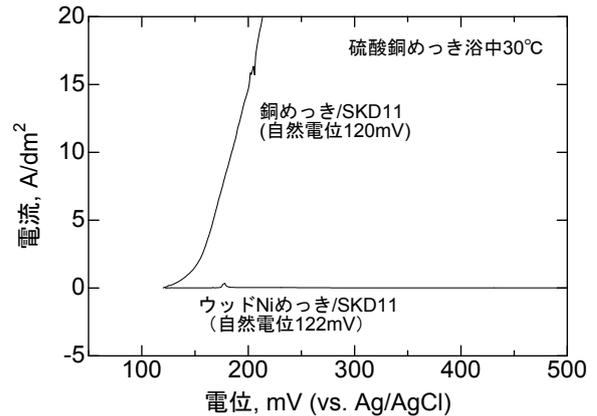


図13 銅めっきおよびウッドNiめっきSKD11基材の硫酸銅めっき浴中でのアノード分極曲線

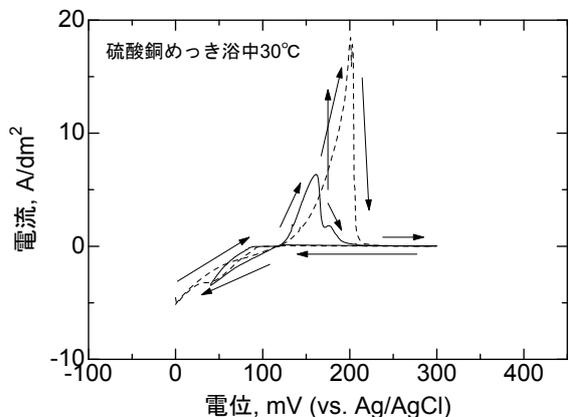


図14 Ni-P合金めっきSKD11基材の硫酸銅めっき浴中でのサイクリックボルタグラム  
実線: 自然電位(117mV) → +20mV → +300mV → 117mV  
破線: 自然電位(117mV) → 0mV → +300mV → 117mV

ことを確認した。

図15にウッドNiめっき基材に銅微粒子を形成後、いくつかの条件で溶解処理した場合のCu微粒子のSEM写真を示す。溶解前の微粒子( $0\text{C}/\text{dm}^2$ )は表面が角張っているが、 $+15\text{C}/\text{dm}^2$ を印加して溶解した微粒子は球状化している。一方、 $+60\text{C}/\text{dm}^2$ のように過度の電気量を印加した場合は異常となった。

図16に各溶解電流を印加した時の溶解電気量に対する $1.5\mu\text{m}$ 以上のCu微粒子のマスク面積率の変化を示す。いずれの溶解電流でも、溶解電気量に対してマスク面積率がほぼ直線的に低下する傾向が認められる。したがって、溶解電気量を約 $30\text{C}/\text{dm}^2$ 以下とすることで、微粒子の球状化とマスク面積率約10%以上が達成できることがわかった。

### 3・3・4 微細孔CrN膜の形成

図17にCu微粒子生成条件として $-0.1\text{A}/\text{dm}^2-1\text{s} \Rightarrow -0.05\text{A}/\text{dm}^2-1800\text{s} \Rightarrow +0.5\text{A}/\text{dm}^2-30\text{s}$ を採用し、ウッドNiめっき基材上にCu微粒子を生成し、CrN膜形成後に微粒子を除去して作製した微細孔CrN膜の表面SEM写真を示す。比

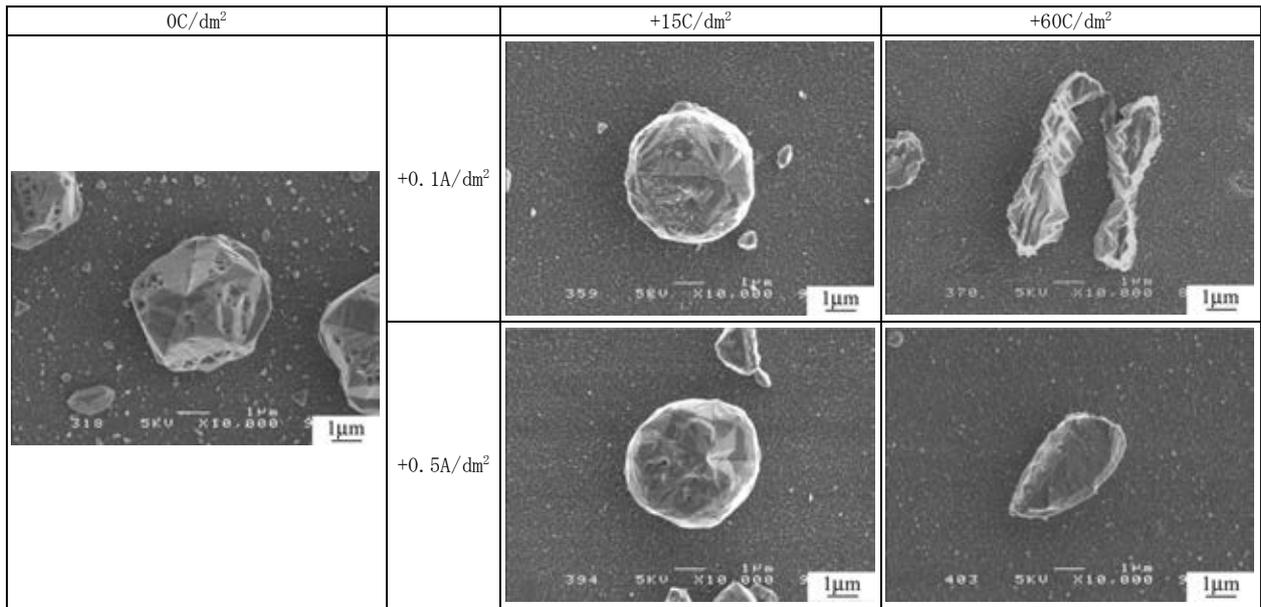


図15 代表的な溶解電流・電気量印加前後のCu微粒子の形態

較のために、従来プロセスである高分子微粒子を使用して形成した微細孔CrN膜の写真も示した。従来プロセスで使用している高分子微粒子は粒径がきわめて良く揃った真球であるため、簡易なワイプ処理によって微粒子を除去することができる。しかし、今回開発したプロセスでは、Cu微粒子がある程度は球形ではあるものの真球ではないことに加えて粒径に分布があるため、写真に示されているように、簡易なワイプ操作では一部微粒子が除去できずに残留してしまう。残留微粒子が摩擦特性に与える影響については後述するが、微細孔の分布状態等においては、両者間に大きな差は認められず、今回開発したCu電析微粒子生成技術を利用して微細孔CrN膜を形成することができた。

### 3・4 下地ウッドNiめっき処理の最適化

今回Cu電析に用いた硫酸銅めっき浴は、鋼基材の場合、置換めっきが生じる。このため、下地めっきであるウッドNiめっきにピンホールが存在すると、Cu電析過程におい

て、露出している鋼基材が溶出し、その溶解電流を相殺するためにCuが過剰に析出する。したがって、鋼基材の露出面積はCuの析出挙動に影響を与えるため、安定な微粒子生成には、下地ウッドNiめっきのピンホールレス化が不可欠

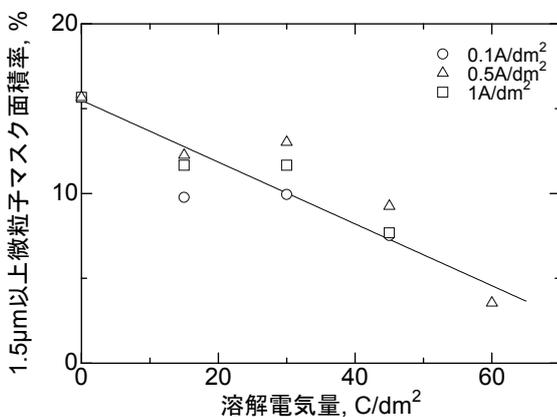


図16 溶解電気量と微粒子マスク面積率の関係

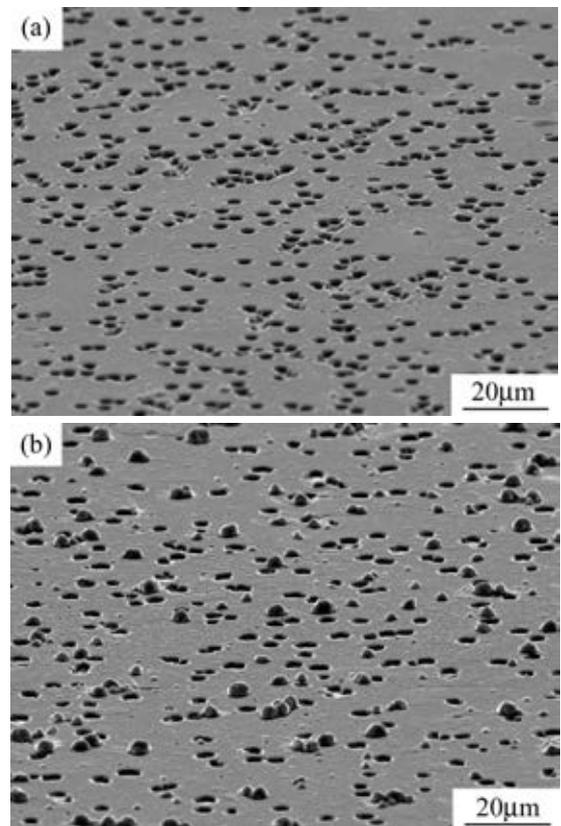


図17 微細孔CrN膜の表面SEM写真  
(a)従来プロセス(高分子微粒子使用)  
(b)開発プロセス(Cu電析微粒子使用)

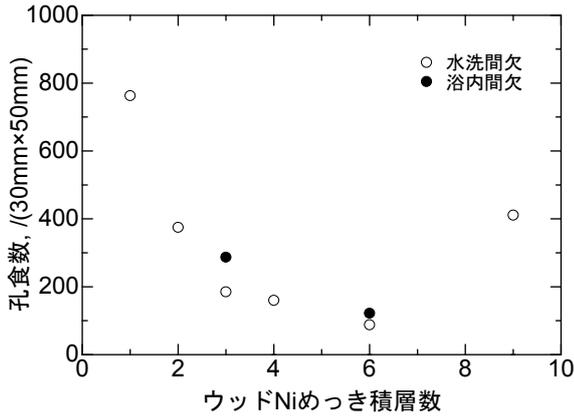


図18 ウッドNiめっき積層数とCu電析後の孔食数の関係  
めっき条件:  $-5A/dm^2$ -総通電時間180s, 間欠時間30s

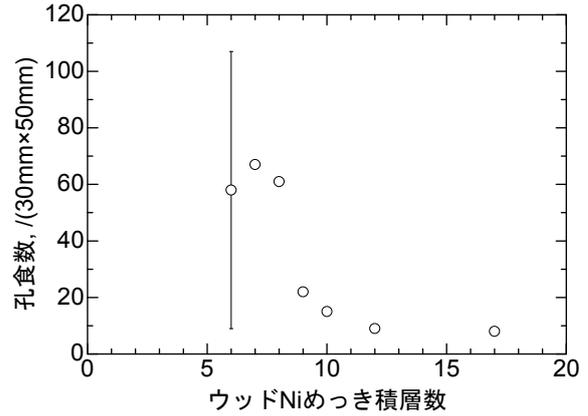


図20 ウッドNiめっき積層数とCu電析後の孔食数の関係  
めっき条件:  $-5A/dm^2$ -30s×積層数、間欠時間60s

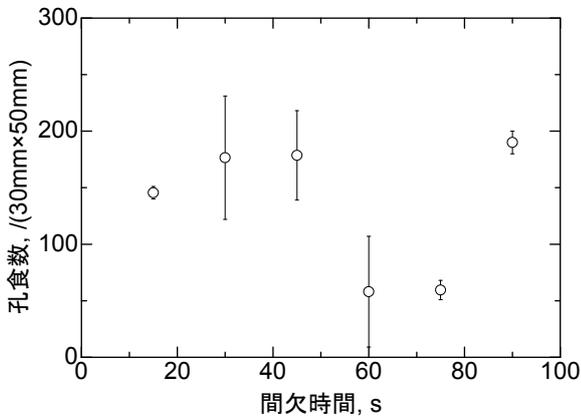


図19 ウッドNi積層めっきの間欠時間と Cu電析後の孔食数の関係  
めっき条件:  $-5A/dm^2$ -30s×6回

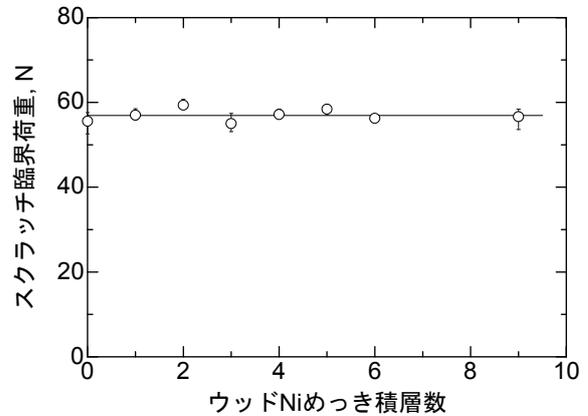


図21 下地ウッドNiめっき積層数とCrN膜の密着性の関係

となる。

めっき膜に生じるピンホールを低減する方策として積層化が知られている。図18に $-5A/dm^2$ で総処理時間を180s, 間欠時間30sとして積層数を変え, Cu電析後に孔食数を計数した結果を示す。白丸印は間欠毎に水洗を行った場合の結果であるが, 孔食数は積層数の増加とともに減少し, 積層数6回(1回の処理時間30s)までは減少するが, 9回(1回の処理時間20s)では再び増加している。これは, 短時間処理では正常なめっき膜が形成されないためと考えられる。また, 黒丸印は浴中で間欠処理を行った場合の結果であるが, 水洗を行った場合に比べると孔食数は多いもののその差はわずかである。そこで, 処理の簡便さを考慮し, 浴中での間欠時間と孔食数の関係について調べた。図19に1回の処理時間を30s, 処理回数を6回としたときの関係について示す。間欠時間60sから75sの間に孔食数の極小値が存在している。次に, 浴内での間欠時間を60sとし, 1回の処理時間を30sとしたときの積層数と孔食数の関係について調べた。その結果, 図20に示すように, 孔食数は積層数12

までは急激に低下し, その後は孔食数の大幅な減少は認められない。

以上の結果より, 1回の処理時間を30s, 浴内での間欠時間を60sとして12回積層する処理を, ピンホールの少ない良好なウッドNiめっきを形成するための条件として採用することとした。

ただし, めっき膜の積層や厚膜化は後工程で形成するCrN膜の密着性を劣化させる可能性がある。図21は下地ウッドNiめっきの積層数すなわち間欠処理とCrN膜の密着性の関係について調べた結果である。スクラッチ臨界荷重は積層数の影響を全く受けずほぼ一定であり, 間欠めっきがCrN膜の密着性に影響しないことを示している。また, 図22は下地ウッドNiめっきの厚さとCrN膜の密着性の関係について調べた結果である。Niめっき厚の増加とともにスクラッチ臨界荷重が漸減する傾向が認められるものの, 今回決定した, 1回の処理時間を30s, 間欠時間を60sとして積層数12で得られるウッドNiめっきの膜厚である $0.63\mu m$ では, 一般に良好な密着性の指標とされるスクラッチ臨界

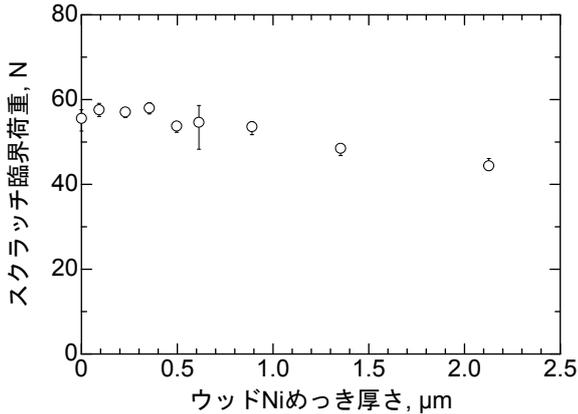


図22 下地ウツドNiめっき厚さとCrN膜の密着性の関係

荷重50Nを確保でき、十分な密着性を有するCrN膜を形成できることが確認できた。

以上のように、各種検討を加えた結果、ウツドNiめっきを下地めっきとして、パルス電析法による基材上への球状Cu微粒子の直接生成と、それを利用した高い密着性を有する微細孔硬質膜の形成プロセスを確立することができた。

### 3・5 各微細孔CrN膜の性能評価

#### 3・5・1 ピンオンディスク試験による性能評価

図23に各CrN膜についての試験結果を示す。なお、図には今回開発したCu微粒子を用いた微細孔CrN膜を形成する際の最終工程において微粒子を除去していない膜についての結果も示した。通常の孔の無いCrN膜は、試験開始後約6分で摩擦係数が0.4(装置保護のために設定した値)を上回ったが、従来プロセスである高分子微粒子を用いて形成した微細孔CrN膜、今回開発したプロセスであるCu微粒子を用いた微細孔CrN膜、さらに、微粒子除去を行っていないCrN膜ともに、試験時間60分まで低い摩擦係数が維持されている。前述したように、今回開発したプロセスでは、一部微粒子が除去できずに残留してしまうが、約10～40分の範囲では、むしろ今回開発したCu微粒子を用いたプロセスによる微細孔CrN膜がより低い摩擦係数を示しており、残留微粒子が摩擦特性に与える影響はきわめて少ないと考えられる。特に、Cu微粒子未除去のCrN膜については、今回試験に供した膜の中でもっとも低い摩擦係数を示しており、微粒子の残留が逆に低い摩擦係数をもたらしている可能性がある。

したがって、今回開発したプロセスにより形成した微細孔CrN膜は、従来プロセスによる膜とほぼ同程度以上の性能を有していることが確認できた。

#### 3・5・2 円筒深絞り試験による性能評価

図24に各CrN膜処理金型による試験結果を示す。なお、本試験においても、Cu微粒子を除去していない処理金型についての評価を行った。前半の20枚にプレス油S-3、後半の20枚にフォーマ油MS70を用いた結果について一括して示したが、どの金型の場合も深絞り成形を重ねるにつれて

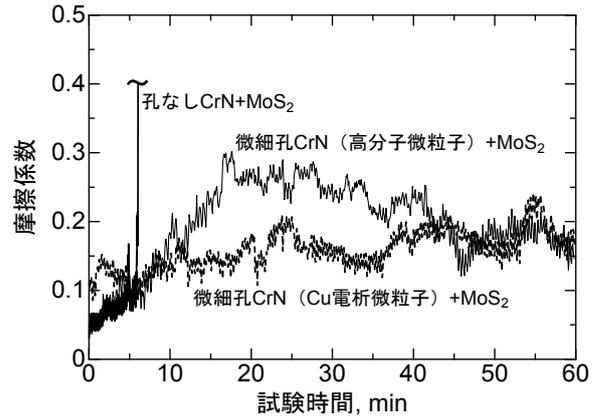


図23 各CrN膜+MoS<sub>2</sub>の摩擦特性  
摩擦相手材: φ3mmSKH51ピン 垂直荷重: 4kgf  
回転速度: 100rpm

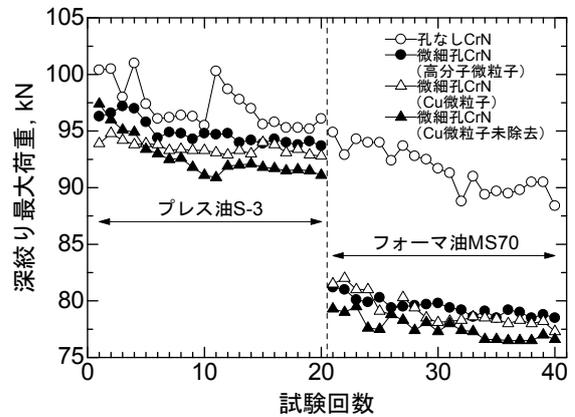


図24 各CrN膜処理金型による深絞り最大荷重の変化  
金型: パンチφ40×R8mm, ダイスφ42.5×R8mm  
しわ抑えφ40.5mm  
被加工材: SUS304-2B(φ80mm板厚1mm)  
潤滑剤: プレス油S-3(動粘度86mm<sup>2</sup>/s[40℃])  
フォーマ油MS70(動粘度70mm<sup>2</sup>/s[40℃])  
成形速度: 80mm/min, しわ抑え力: 5kN

深絞り最大荷重が低下する傾向にあり、合計30枚を超えたあたりからほぼ一定値となっている。今回CrN膜の形成に用いたカソーディックアーク法では、マクロパーティクルと呼ばれる突起が膜に形成されることが知られているが、この深絞り最大荷重の低下については、成形中の素板のしゅう動によって膜表面のマクロパーティクル等が除去され、膜表面が徐々に平滑化することが影響していると考えられる。特に、Cu微粒子を除去していない金型については、初期の深絞り最大荷重の低下が顕著であり、この時の成形後の潤滑油に微粉末が多く混在していたことから、成形加工によって微粒子が徐々に除去され、荷重に微細孔形成の効果が反映しているものと思われる。

各処理金型間の優位差については、まず、微細孔の有無については、いずれの潤滑油の場合も微細孔ありの方が低い成形荷重を示している。特に、フォーマ油MS70では効

果が顕著であり、10%以上の低減が達成されている。MS70で顕著な効果が発揮される理由については不明であるが、優れた性能を発揮する潤滑油との組み合わせが存在するようである。次に、微細孔の形成方法については、今回開発したプロセスであるCu微粒子を用いた処理金型は、従来プロセスである高分子微粒子を用いた処理金型よりも、むしろ低い成形荷重を示しており、同程度以上の性能を有していることがわかる。また、Cu微粒子を除去せずに試験に供した処理金型は、どの潤滑油の場合も、今回試験に供した処理金型の中で最も低い成形荷重を示している。これらの序列は、図23に示した結果とも合致している。試験後、各処理金型の表面を光学顕微鏡で観察したところ、Cu微粒子を除去せずに試験に供した処理金型については、微細孔に一部Cuの残留が認められた。従来、Cuは潤滑油中の添加剤としても用いられており、この微細孔に残留するCuの存在が素板と金型との潤滑性向上に寄与し、成形荷重を低減させたと考えられる。

従来法である高分子微粒子を用いたプロセスによる膜と今回開発したCu微粒子を用いたプロセスによる膜では、厳密には微細孔面積率等が同じとは言えない。したがって、ピンオンディスク試験、円筒深絞り試験ともに、得られた結果には、微細孔面積率の違いなどの影響も加味されると考えられる。ただし、今回開発したプロセスによる微細孔硬質CrN膜は、明らかに微細孔のない通常のCrN膜より低い成形荷重を実現しており、さらに、今回の試験ではいずれも従来プロセスによる微細孔CrN膜より低い結果が得られている。したがって、今回開発したプロセスにより形成した微細孔CrN膜は、従来プロセスによる膜とほぼ同程度以上の性能を有していることが確認できた。

#### 4. 結 論

高分子微粒子を用いない新しい微細孔硬質膜の形成プロセスを確立するため、基材上に直接Cu微粒子を生成する技術の開発に取り組んだ。下地処理としてウッドNiめっきを施した基材に対して、パルス電析法により基材上に直接球状のCu微粒子を生成する技術を開発することができた。また、下地としてのウッドNiめっきの採用は、PVD硬質膜の密着性の向上にも寄与することも明らかにすることができた。新規プロセスを用いて形成した微細孔CrN膜について、ピンオンディスク試験、円筒深絞り試験により性能

を評価した結果、従来プロセスである高分子微粒子を用いて形成した微細孔CrN膜とほぼ同程度以上の性能を有していることを確認した。本技術を用いた新規微細孔硬質膜形成プロセスは、従来プロセスに比べて処理コストを大幅に削減できるだけでなく、微粒子の耐熱性が大幅に向上したことで、PVD硬質膜の高温処理を可能としたものであり、CrN以外のあらゆるPVD硬質膜の形成に応用できる可能性がある。今後は本開発プロセスの塑性加工分野への展開を図っていきたい。

#### 謝 辞

本研究開発は、財団法人天田金属加工機械技術振興財団平成20年度一般研究開発助成により行われたものであり、ここに深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 三浦健一，石神逸男，星野英光，柴川元雄，大森直之，畠中喜代治：皮膜の形成方法および皮膜被付与物，特許第3504930号（2003）。
- 2) 三浦健一，出水 敬，石神逸男：PVD皮膜への微細孔の形成とそれを利用した潤滑性の向上，第54回日本熱処理技術協会講演概要集（2002）9。
- 3) 三浦健一，出水 敬，白川信彦，石神逸男：微細孔形成による硬質化合物皮膜の潤滑性向上，平成15年度大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集（2003）16。
- 4) 白川信彦，三浦健一，出水 敬，大西 潔，辻村映規，原一也：微細孔を有する高潤滑性硬質膜の深絞り金型への適用と評価，第56回塑性加工連合講演会講演論文集（2005）307。
- 5) 森河 務，横井昌幸：めっき表面の形状測定—マイクロ表面形態を測定する—，表面技術 49(1998) 963。
- 6) 三浦健一，森河 務，横井昌幸：Ni-Pめっき基板上へのCu微粒子生成，社団法人表面技術協会第121回講演大会要旨集（2010）188。
- 7) 三浦健一，森河 務，横井昌幸：微細孔PVD膜の形成を目的としたウッドNiめっき基板上へのCu微粒子生成，社団法人表面技術協会第123回講演大会要旨集（2011）262。