

論文・解説

27

## エンジン摺動部材の低摩擦表面処理の開発 Development of Low-Friction Plating for Engine Sliding Parts

谷田 芳夫\*<sup>1</sup> 角島 信司\*<sup>2</sup>  
Yoshio Tanita Shinji Kadoshima

### 要約

エンジン燃費改善のため燃焼室摺動部材の低摩擦化に取り組み、ロータリエンジン(以下RE)のロータハウジング摺動面を対象に摩擦摩耗特性を改善させる高速Cr-Moめっき処理を開発した。高速めっき法は、めっき浴に触媒を添加し析出効率を高めるもので、主に生産性向上を狙いとした手法であるが、従来めっきと対比しためっき皮膜の摩擦摩耗特性やその影響要因は明らかではなかった。そこで、高速めっき法によりめっき条件の制御範囲が広がることに着目し、品質工学を用いてめっき皮膜を低摩擦化させるようプロセス条件を最適化した。更に、皮膜の微細構造解析から、摩擦低減効果が高い皮膜応力による摩擦過程での酸化膜の脱落の抑制およびアブレッシブな摩擦の軽減に起因することを明らかにした。本開発めっきを実機REに適用することにより、燃費改善と摺動面の耐摩耗性改善に有効であることを確認した。

### Summary

We applied an approach to lower the friction loss aiming at improving fuel efficiency, and developed a high-deposition-rate Chromium Molybdenum(Cr-Mo) plating for rotary engine(RE). A Cr-Mo-plated RE rotor housing processed in a catalyst-added plating bath showed far-improved wear and friction properties than that processed in a bath with no catalyst added, while both rotor housings had the same hardness level. However, wear and friction mechanisms were still not clear. A micro-structural analysis of plating shows that a high compressive residual stress inhibits oxide film debris falling off, resulting in reduced wear and friction. It is confirmed that the newly-developed plating is effective in improving both wear resistance and fuel economy when it is applied to RE.

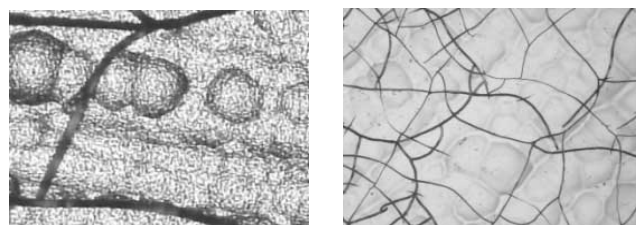
### 1. はじめに

エンジン摺動部の抵抗低減は自動車の燃費改善手段の一つとして重要であり、これらの摺動部材には高い耐摩耗性と同時に低摩擦性が求められている。硬質クロム/クロムモリブデン(Cr/Cr-Mo)めっきは比較的安価で摩擦摩耗特性の優れた表面処理であるが、今後の自動車エンジンにおける更なる負荷増大を想定した場合、その摩擦摩耗特性を現在以上に改善するための有効な手段は見出されていない<sup>(1)</sup>。

そこで、新たな視点として、Cr/Cr-Moめっきの皮膜物性の最適制御を狙いに高速めっき法に着目した。高速めっき法は元来、めっき浴に触媒を添加してめっき析出速度を高めること(生産性向上)を目的とした処理法であるが、CrやCrの合金めっき浴では触媒種やめっき条件によってめっき皮膜硬度<sup>(2)</sup>やめっき析出形態<sup>(3)(4)</sup>が変化することが知られている(Fig.1)。これらを最適に制御できれば摩擦摩

耗特性の改善に有効と考えられるが、これまでこのような視点からの検討はほとんど行われていない。

本研究では、REロータハウジングに用いるCr-Mo合金めっきを対象に高速めっき法を適用して、皮膜物性を最適に制御した新たなめっき皮膜の開発を試みた。皮膜物性の最適制御には品質工学を適用し、従来めっきと対比して摩擦摩耗特性を評価した。また両者の摩擦摩耗特性の相違について皮膜の構造解析から考察を行った。



Sargent Bath Sargent Bath Containing Catalyst  
Fig.1 Surface Texture of Plating

\*1 パワートレイン技術開発部  
Powertrain Technology Development Dept.

\*2 技術研究所  
Technical Research Center

## 2. 高速Cr-Moめっき皮膜の開発

### 2.1 開発アプローチ

めっき皮膜の摩擦摩耗特性には結晶構造や硬さ等の材料要因（皮膜物性）が影響し、これらの材料要因は製造要因（めっき条件）によって決定される（Fig.2）。現状では材料要因の影響度が明らかでないため、まず直接制御可能な製造要因について品質工学を用いて最適化を行った。次いで最適化されためっき仕様の皮膜物性や微視的構造を解析することにより、摩擦摩耗特性改善の考察を行った。

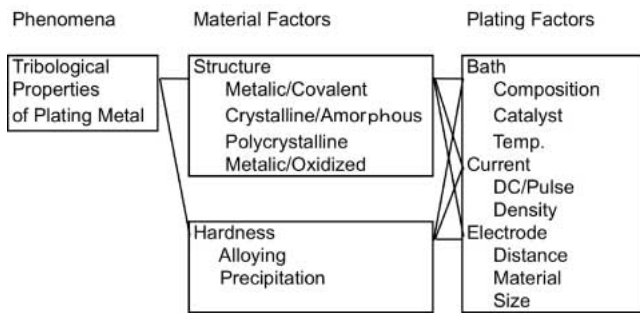


Fig.2 Factors for Tribological Properties

### 2.2 実験方法

#### (1) 高速Cr-Moめっき皮膜の形成方法

Cr-Mo合金めっき用の触媒として、鉛（Pb）電極の損耗が少なく劣化安定性に優れた有機スルホン酸の中からメタン・ジ・スルホン酸： $\text{CH}_2(\text{SO}_3)_2$ を選定した。Cr-Mo合金めっきは、Table 1に示すサージェント浴の浴組成で処理した。めっき浴に添加する触媒量を0~6.6g/Lの範囲で調整し、摩擦試験片（S45C材）に5時間めっきした。触媒量0g/Lが現行めっき条件に相当する。

Table 1 Bath Composition

CrO <sub>3</sub>	260g/L
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.9g/L
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	60g/L
CH <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0~6.6g/L

#### (2) 高速Cr-Moめっき条件の最適化方法

品質工学における基本機能として荷重に対する摩擦力を設定<sup>(5)</sup>した。高速めっきの製造要件（触媒添加量、浴温、電流密度、極間距離）を制御因子とし、荷重、すべり速度、潤滑条件を誤差因子に割り付けて評価した。また、めっき条件が皮膜硬度に及ぼす影響を確認した。

#### (3) 摩擦摩耗試験方法

めっき皮膜の摩擦摩耗特性は、Fig.3に示すピンオンディスク摩擦摩耗試験機を用いて評価を行った。エンジン燃焼室構成部材を想定したディスク試験片にCr-Mo合金めっきを処理した後、粗さRa0.02 μmに仕上げた。燃焼室構成

部材と摺動するシール材を想定した3本のピン試験片（幅5mm，先端2R）にはチル鑄鉄材を用いた。

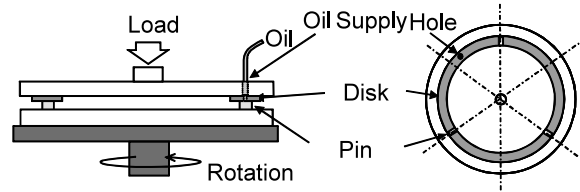


Fig.3 Pin on Disk Test

潤滑油は、0W-20エンジンオイルを用い、ディスク摺動面に加工したポート穴から一定量供給した。摩擦力は荷重と回転数の保持区間中の平均値とした。ピン摩耗量は、試験前後のピン高さの計測から求めた摩耗高さとした。めっきの摩耗は、摺動痕断面を粗さ計で計測した断面深さとした。

#### (4) めっき皮膜構造の解析方法

X線回折装置（XRD）Mo-K 線を用いて、めっき皮膜の結晶構造を解析し、X線残留応力測定装置Cr-K 線にてCr（222）の回折線の変化から皮膜応力を計測した。めっき摺動面の状態は、X線光電子分光法（XPS）により分析を行った。摺動面に形成された酸化膜の厚さは、集束イオンビーム加工装置（FIB）にて試験片断面を切り出し、電解放射型透過電子顕微鏡（TEM）で計測した。

## 3. 高速Cr-Moめっき皮膜の摩擦摩耗特性

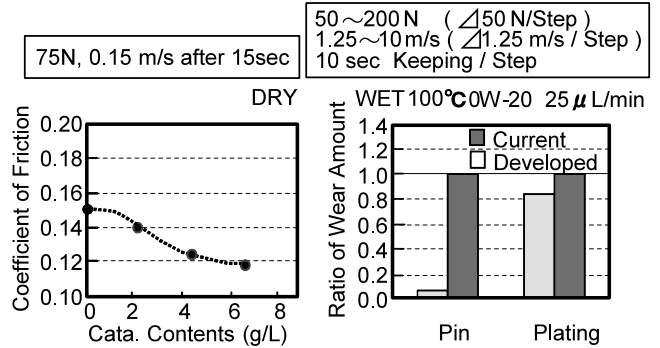
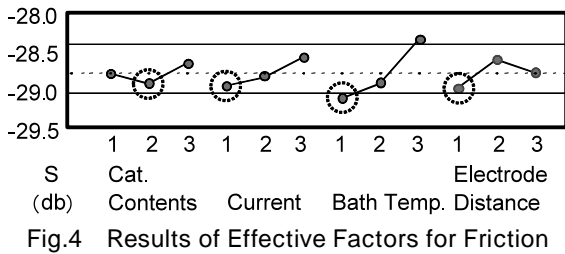
### 3.1 品質工学適用によるめっき条件の最適化

実験計画で割り付けた制御因子と実験水準一覧をTable 2に示す。触媒量はめっき表面性状の調整に有効な範囲内で設定した。通電量と浴温はめっき表面性状が光沢状となる上下限で調整した。また、電極間距離は現実的な部品レイアウトを考慮して設定した。これらをL9直行表に割り付け、50，75，100Nの押し付け荷重に対する摩擦力を動特性で評価し、摩擦力の低減に有効な因子を解析した。

Table 2 Test Level of Condition

		Level		
		1	2	3
A	Cat. Contents	2.2g/L	4.4g/L	6.6g/L
B	Current	35A/dm <sup>2</sup>	40A/dm <sup>2</sup>	45A/dm <sup>2</sup>
C	Bath Temp.	55°C	60°C	65°C
D	Electrode Distance	20mm	25mm	30mm

摩擦力低減の指標となる感度（S）の要因効果をFig.4に示す。図中の破線印が摩擦力低減に有効な条件である。また、図中破線からのずれが改善代を示しており、低くなるほど摩擦低減に有効なことを示す。触媒量の調整に比べて、浴温が低いこと、電流密度が低いこと、極間距離に近いことの方が、摩擦低減効果が大きい。



耐摩耗性の指標としては、皮膜硬度が重要である。皮膜硬度を望大とした時の要因効果をFig.5に示す。図中破線からのずれが高くなるほど硬度アップに有効である。浴温と電極間距離の改善代が極めて少ないことから皮膜硬度に作用しないと判断した。一方、触媒添加量の水準1と水準2は改善代が同程度で高い。電流密度は低くなるほど改善代が大きい。

Fig.6 Results of Friction and Wear Test

ることが分かった。

#### 4. 高速Cr-Moめっき皮膜の構造解析と考察

##### 4.1 めっき皮膜の構造解析結果

##### (1) めっき皮膜の結晶構造 (XRD)

Fig.7にめっき皮膜構造を解析した結果を示す。触媒添加によりCr (211) が弱まり、Cr (222) に強く配向した。また、Cr (220)、Cr (310) は非常に微弱であり検出されなかった。めっき条件により、Crの結晶構造が体心立方構造 (BCC) から六方最密充填構造 (HCP) に変化することが報告されている<sup>(6)</sup>が、今回、新たに触媒の添加量がBCC結晶の配向性に影響することが分かった。

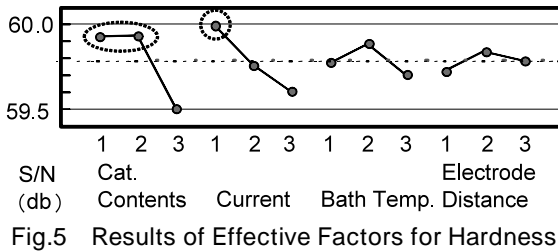


Fig.5 Results of Effective Factors for Hardness

以上、Fig.4とFig.5の結果より、触媒量4.4g/L、電流密度35A/dm<sup>2</sup>、浴温60°、電極間距離20mmの条件を、耐摩耗性が高く、かつ摩擦が低減できる高速めっき最適仕様とした。めっき特性の一覧をTable 3に示す。

Table 3 Results of Cr-Mo Plating Properties

Cat.Contents	Coefficient of Friction	Hardness	Deposition Rate
0g/L	0.062	Hv 1006	23.2 μm/Hr
2.2g/L	0.052	Hv 984	41.1 μm/Hr
4.4g/L	0.051	Hv 984	41.0 μm/Hr
6.6g/L	0.053	Hv 972	41.2 μm/Hr

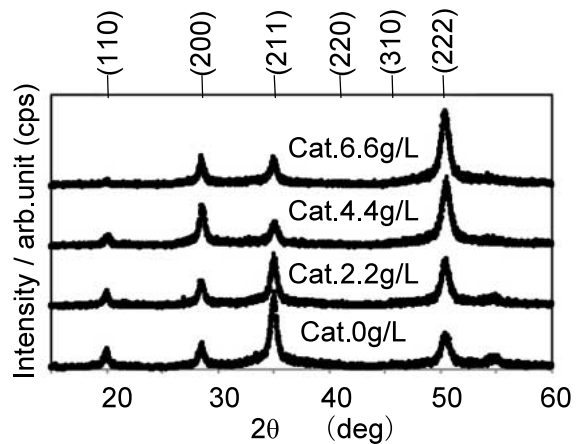


Fig.7 X-ray Diffraction Pattern

##### 3.2 高速Cr-Moめっき皮膜の摩擦摩耗特性評価

Fig.6にめっき皮膜の摩擦摩耗特性の評価結果を示す。

材料そのものの摩擦特性を評価するため無潤滑条件で摩擦試験を実施した。めっき皮膜の摩擦特性は、触媒添加量を増した仕様ほど摩擦係数が低下する傾向を示した (Fig.6左)

次に、実機におけるシールの荷重とすべり速度の変動を模擬した摩擦試験で、耐摩耗性を評価した結果をFig.6 (右) に示す。現行めっきのピン摩耗高さ、めっき摩耗断面深さ基準にして、高速めっきの性能を比較した。これから、高速めっき皮膜は、現行めっきに比べてピン材の摩耗が1/10以下に低減し、めっき自身の摩耗も2割程度改善す

次に、皮膜の残留応力を測定した結果、触媒添加により圧縮残留応力が増加した。残留応力と(222)面への結晶配向率との関係で整理すると、(222)面への配向率が高いほど圧縮残留応力が大きくなった (Fig.8)。Crめっきの膜厚や製造条件が皮膜の内部応力を高めることが報告されている<sup>(7)</sup>が、Fig.8で計測された(222)面への配向率や高い応力ではなかった。これらのことから、今回用いた触媒の添加は、結晶配効率および内部応力の調整に有効に作用する因子であることが分かった。

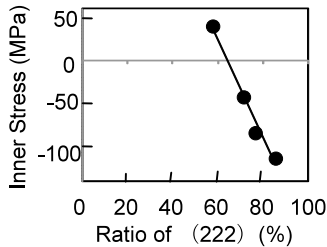


Fig.8 Correlation of Residual Stress vs (222)

(2) めっき摺動面の酸化膜の化学状態 (XPS)

めっき摺動面には、カーボン (C)、酸素 (O)、Cr、Moのピークが観察され、C、O、Crの強度が高いことが分かった (Fig.9)。Cr、Moはめっきの構成元素であり、Cのピーク (C1s) は、潤滑油基油の分解生成物と考えられる。また、相手材のFeや潤滑油極圧剤に由来する元素 (Zn、S) は、検出されなかった。

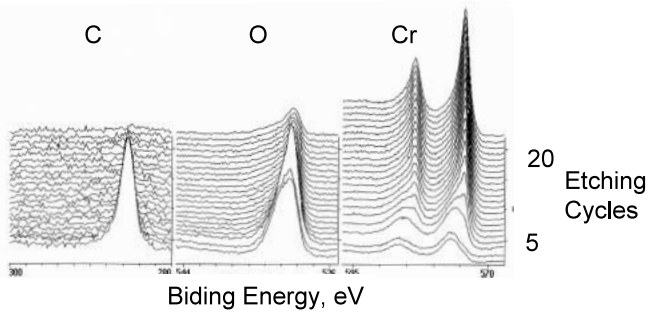


Fig.9 Surface Analysis of Sliding Surface

次に、アルゴン (Ar) を用いて3nmエッチングした後の電子スペクトルをFig.10に示す。Cr<sub>2</sub>p<sub>3/2</sub>のピーク位置を確認した結果、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( : 576.8eV) に一致した。また、高速めっきでは、Cr ( : 574.4eV) の弱いピークを認めた。

高速めっきでは、Arエッチングの時間経過に応じてCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( ) のピークが消失し金属状態のCr ( ) が主となるのに対して、現行めっきは、10min以上ArエッチングしてもCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( ) は消失しなかった。これらの差異から、めっき表面に形成された酸化膜は、現行めっきよりも高速めっきの方が薄いことが分かった。

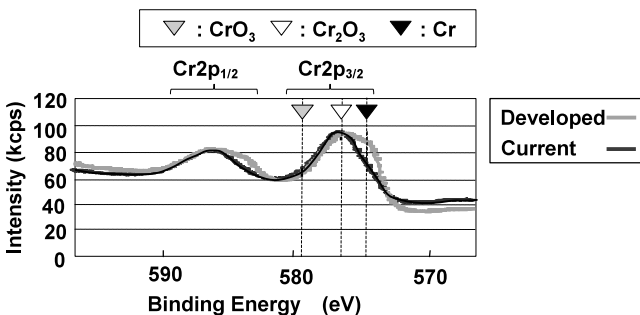


Fig.10 Cr Spectrum of Plating after Sliding

(3) めっき摺動面の酸化膜厚さ (TEM)

Fig.11に摺動面断面を観察した結果を示す。上部の白層部をエネルギー分散型X線分析により定性分析した結果、主成分としてCrとOを検出した。また、白層部を電子線回折で確認した結果、回折点が観察されず非晶質な状態であることが分かった。

断面観察から酸化膜の厚さを推定すると、現行めっき (Fig.11左) の酸化膜厚さ約50nmに対し、高速めっき (Fig.11右) は5nmとなった。XPSのArスパッタの傾向と一致することから、高速めっきでは摺動面の酸化膜厚さが薄くなっている。また、めっき基材を高分解能のTEMで詳細に観察すると、ナノメートルオーダーのポイドが観察され、触媒添加量に応じてポイドの数密度が増える傾向となった。

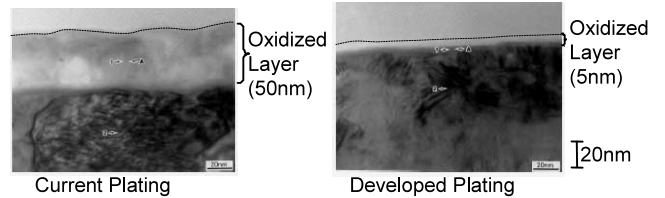


Fig.11 Cross Sectional of Oxidized Layer

4.2 高速Cr-Moめっきの摩擦摩耗特性の考察

硬質Cr/Cr-Moめっきの摺動特性の改善は、めっき皮膜が硬質なことと表面に形成される強固な不動態皮膜 (酸化膜) が金属同士の接触を妨げるためと考えられている。皮膜硬度が高まる理由として、めっき中に発生する水素 (H) が、皮膜中に固溶することで金属格子を歪ませるためと報告されている<sup>9)</sup>。

以上のことを踏まえ、酸化膜の破壊過程に着目し、高速Cr-Moめっきの摩擦摩耗改善のメカニズムを考察する。

めっき浴に触媒を添加すると原子が密に充填された(222)への配向が強まる<sup>10)</sup> (Fig.12左)。その皮膜中で金属格子間に侵入した水素が集まりナノポイドを形成すると、めっき皮膜内部を更に押し広げるよう作用する (Fig.12右)。これらの働きにより、高速めっきにおいて高い圧縮応力が発生すると推定する。めっき表面に高い圧縮応力が加わると表面が割れづらくなり、クラックが生じた場合にもその伸展を抑制する。これにより、摩擦摩耗過程における酸化膜の破壊や脱落が抑制される。

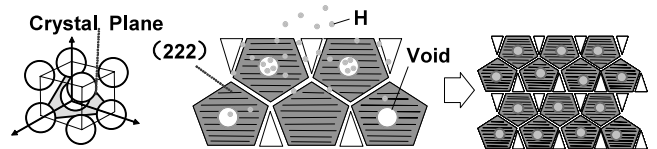
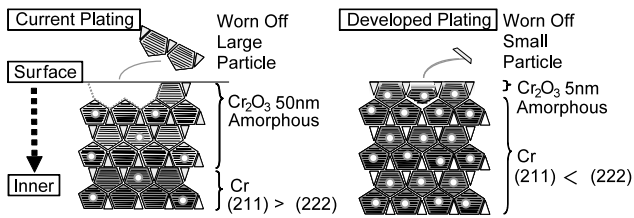


Fig.12 Mechanism of High Compressive Inner Stress

高速Cr-Moめっきでは、酸化摩耗粉の減少と微細化により厳しい潤滑条件下でのアブレッシブな摩耗に起因する摩擦係数の増加を軽減している (Fig.13)。



- (1) (222) Ratio & NanoVoid ◦ Increase Inner Stress
- (2) Highly Inner Stress Prevents Forming Cracks and Keeps Rigidly Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Cr
- (3) Smaller Particles Worn off Decrease Abrasive Friction and Wear

Fig.13 Wear Mechanism of Oxidized Cr Plating

### 5. 実機エンジンでの効果検証

開発した高速Cr-MoめっきをRE型式13B-MSPのロータハウジング (トロコイド面) に適用して摩擦特性と耐摩耗性を評価した (Fig.14)。摩擦低減効果はエンジン回転数1,500rpmの燃料消費率で評価し、耐摩耗性は冷間から急加減速を繰り返す潤滑条件の厳しい試験モードを用いて評価した。

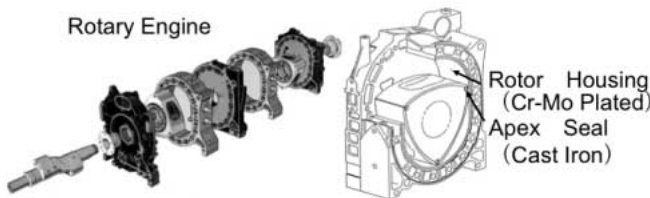


Fig.14 Application of New Plating to Rotary Engine

エンジン試験結果、高速Cr-Moめっき仕様は現行めっき仕様と比べて約1.5%の燃費改善効果が確認できた。また、耐摩耗性は、現行めっきと比べて特にアベックスシール側の摩耗が大幅に低減されることを確認した (Fig.15)。

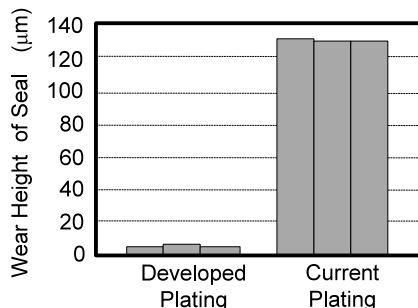


Fig.15 Wear Height of Apex Seals after Engine Test

### 6. まとめ

- (1) 高速Cr-Moめっきをベースに、品質工学を適用して皮膜物性を最適に制御した低摩擦耐摩耗皮膜を開発した。
- (2) 開発したCr-Moめっきによる摩擦摩耗特性の改善は、めっき皮膜の結晶構造に起因する高い皮膜応力が摩擦過程における酸化膜の脱落を抑制し、アブレッシブな摩耗を軽減することによると考えられる。
- (3) 開発したCr-Moめっきを実機 (REロータハウジング) に適用し、燃費改善と耐摩耗性向上に有効なことを確認した。

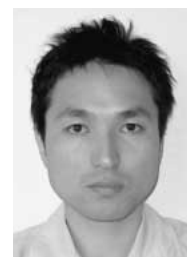
### 参考文献

- (1) 古川直治：複合めっきの現状と将来，表面技術，Vol.51，No.11，p.1056-1061 (2000)
- (2) 小林裕一：クラックフリークロムめっき技術，表面技術，Vol.56，p.334-341 (2005)
- (3) R.K.Guffie：The Hand Book of Hard Chromium Plating, p.132 (1986)
- (4) H.Chessin, et al.：U.S.Patent, 4588481 (1986)
- (5) 谷田芳夫ほか：REロータハウジングのCrMo合金めっき加工条件の最適化による摩擦低減，品質工学会，第16回品質工学研究大会論文集，p.130-133 (2008)
- (6) J.H.Chai, et al.：The Properties of chromium Electroplated with Pulsed Current, Plating and Surface Finishing, June, p.80-82 (1989)
- (7) Z.A.Soloveva, et al.：Internal Stresses of Chromium Coatings Measured During Electrodeposition, Surface Technology, 23, p.57-66 (1984)
- (8) 福島博ほか：陽電子寿命測定とTEM観察によるCrMo合金メッキ層中の高密度ナノポイド，第141回日本金属学会秋季大会，p.100 (2007)
- (9) 吉田進：硬質クロム鍍金の硬度に就いて，日本金属学会誌，Vol.8，p.564-568 (1944)
- (10) 土屋五十洋：クラックフリーCrめっき膜の構造，物性，および耐久性，ヤマハ発動機技報，No.32，p.39-44 (2001)

### 著者



谷田芳夫



角島信司