

直流およびパルス電解法により析出させたクロム層の残留応力に関するX線的研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/16536

氏 名	小林 裕一
生 年 月 日	
本 籍	神奈川県
学 位 の 種 類	博士(工学)
学 位 記 番 号	博甲第 542 号
学位授与の日付	2003 年 3 月 25 日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第 4 条第 1 項)
学位授与の題目	直流およびパルス電解法により析出させたクロム層の残留応力に関する X 線的研究
論文審査委員(主査)	廣瀬 幸雄(理学部・教授)
論文審査委員(副査)	小村 照寿(工学部・教授) 安達 正明(工学部・教授) 黒堀 利夫(教育学部・教授) 佐々木敏彦(教育学部・教授)

学 位 論 文 要 旨

Abstract

In the Ph.D. thesis, the mechanism of corrosion resistance degradation of Cr-plated parts during heat treatment and measures for preventing the degradation were studied. When the residual stress in the Cr layer became compressive due to the postfinishing, the cracks were completely closed, resulting in a high corrosion resistance. The residual stress in the Cr layer changed from compressive to tensile following heat treatment. When the residual stress became tensile, the cracks in the Cr layer which were closed during postfinishing open once again, resulting in a decrease in the corrosion resistance. In order to prevent the decrease of corrosion resistance under heat treatment, it is effective to apply compressive stress which exceeds the level of change in residual stress due to heat treatment to the Cr layer during postfinishing, after the Cr plating process.

On the other hand, several crack-free Cr plating processes using pulse-current electrolysis have been proposed for improving corrosion resistance. However, industrial applications of crack-free Cr platings are very few since these Cr layers are easily form macrocracks after plating operations, particularly at temperatures higher than 100°C. In the Ph.D. thesis, the residual stress and microstrain of crack-free Cr layers deposited by pulse current electrolysis was evaluated by X-Ray diffraction methods. Changing the pulse conditions, various residual stresses were measured. The specimen in which initial compressive residual stress of the Cr layer exceeded -150MPa did not form macrocracks after holding at 200°C for 2h, and showed a high corrosion resistance without rusting even after a 700h neutral salt spray test (NSST). The amount of change in the residual stress due to heat treatment correlated with the microstrain, and became smaller and more stable with heat treatment as the microstrain decreased.

学位論文要旨

クロムめっきは、摺動抵抗が小さく、耐食性と耐摩耗性に優れることから、油圧緩衝器のピストンロッド、ピストンリング、シリンダライナー等の自動車部品をはじめ、油圧機器のシャフト、印刷、圧延、ガイド用の各種ロール、金型等の表面処理として用いられている。

クロムめっき部材の腐食は、外部の腐食環境がクロムめっき特有の微細な割れ(以下、チャンネルクラックと称す)を介し、下地(鋼)に到達して生ずるものである。このため、耐食性は、めっきの厚さばかりでなく、チャンネルクラックの幅、深さおよび総数にも影響を受け、一般的にチャンネルクラックが細かいほど優れる。また、クロムめっき後にパフ研摩や超仕上げ等の仕上げ加工を施すことでクラックが閉塞し、耐食性が向上することは良く知られている。しかしながら、仕上げ加工を施して耐食性を向上させたクロムめっき部材の耐食性は、仕上げ加工後の熱処理によって低下する場合がある。そこで、高温環境でクロムめっき部材の耐食性が低下するメカニズムを解明して、耐食性低下の防止策を提示することを本論文の第一番目の課題とした。

一方、パルス電解法によりチャンネルクラックのないクロムめっき(以下、クラックフリークロムめっきと称す)を析出させることで耐食性を向上させる方法が提案されている。しかしながら、これらのクラックフリークロムめっき層は、初期の耐食性には極めて優れるものの、経時変化や高温環境においてマクロクラックを生じ易く、工業的実績は皆無であった。そこで、経時変化や高温環境でマクロクラックが生ずるメカニズムを解明して、マクロクラック

を生じないクラックフリークロムめっきを得る手段を提示することを本論文の第二番目の課題とした。

本論文の目的は、上記したふたつの課題に「クロムめっき層の残留応力を支配する因子の解明」を加えて、これらの課題を達成することにより、高温環境においても耐食性に優れるクロムめっきの工業化を図ることにある。

そして、これらの課題を達成するための手段（メカニズム解明の手段）として、クロムめっき層の残留応力評価が必要と考え、クロムめっき層の評価に対してこれまで適用例の少なかったX線回折法（X線応力測定法ならびに回折X線のプロファイル解析）による残留応力評価技術の導入を図り、新たな知見を提示するものである。

第1章では、クロムめっきの歴史を含めた本研究の背景、目的および本論文の構成を述べた。

第2章では、集合組織を有するクロムめっき層のX線応力測定にあたり、まず、クロムめっき層のみで構成される試験片を作製して、機械的弾性定数を求めた。さらに、回折面の結晶学的な方位関係を考慮して、X線の弾性定数を実験的に求め、従来不明確であったX線応力定数 K を実験的に導いた。

そして、X線応力測定法と従来からクロムめっき層の応力測定に用いられているスパイラル・コントラクト・メータ一法との比較を行ない、得られる残留応力値に大差ないことを示した。これにより、第3章以降で実部材の表面に形成されたクロムめっき層の残留応力を定量的に評価することを可能とした。

第3章では、まず、仕上げ加工によってクロムめっき層のチャンネルクラックが閉塞し、クロムめっき部材の耐食性が向上することを確認した。次に、仕上げ加工を施すことで耐食性を向上させたクロムめっき部材の耐食性が、熱履歴によって低下するメカニズムと低下防止策について検討した。その結果、熱処理によってクロムめっき層の残留応力は、引張方向へ変化し、引張側に転ずると仕上げ加工によって閉塞させたクロムめっき層のクラックが開口して耐食性が低下することを明らかにした。この変化は、熱処理によるクロムめっき層の収縮や下地（鋼）とクロムとの線膨張係数の差、さらには、加工残留応力の解放に起因すると推定した。

そして、熱処理による耐食性の低下を防止するには、熱処理によって生ずる引張方向への応力変化を上回る圧縮応力を仕上げ加工でクロムめっき層に付与することが有効であることを見出した。

第4章では、クラックフリークロムめっき層を得る手段としてパルス電解法を取上げた。そして、パルス条件（周波数、Duty cycle およびピーク電流密度）と残留応力との関係を評価した。その結果、パルス条件を調整することで、残留応力を制御できることが判った。また、経時変化や加熱によってクロムめっき層の残留応力が引張側へ変化した結果、80MPa 程度をしきい値として、この値を超えるとマクロクラックが生ずることを明らかにした。そして、熱処理後でもクロムめっき層の残留応力が80MPa 以下でマクロクラックが生じなかった試料は、NSST 700h でも発錆することはなく、高い耐食性を示した。一方、熱処理後に残留応力が80MPa を超えて、マクロクラックが生じた試料は、NSST 24h 以下の短時間で発錆した。

第4章における実験結果から、パルス電解法を用いて形成されるクラックフリークロムめっき層の初期残留応力を制御することで、工業化を阻害していた経時変化や100°C を超える高温環境におけるマクロクラックの発生を抑制でき、半永久的な耐食性が得られることが示された。

第5章では、回折X線幅（積分幅）とクロムめっき層の熱安定性（熱処理に伴う残留応力値の変化量）との関係を評価した結果、めっき層にクロム水素化物（CrH）が混在する場合を除くと、積分幅が小さいものほど加熱によるクロムめっき層の残留応力値の変化量は小さく、熱的に安定であることを明らかにした。そして、経時変化や高温環境においてもマクロクラックを生ずることのないクラックフリークロムめっき層を得るには、パルス条件を制御して、めっき層の初期残留応力を-150MPa 以上の圧縮応力とし、かつ、回折X線幅（積分幅）を一定の範囲（本論文の実験では、約2.5deg 以下でCrHが生じない範囲）とすることが有効であることを見出した。

また、回折X線のプロファイルの広がり（結晶子の大きさ）だけにと仮定して、Scherrer式によるプロファイルの解析を試みた。その結果、直流電解により形成したクロムめっき層の結晶子の大きさは、6nm 程度、パルス電解で引張残留応力のものは、7~8nm、パルス電解で圧縮残留応力のものは、9~16nm、CrHが混在したものは、18nm 程度となった。透過型電子顕微鏡観察より求めた結晶粒径とScherrer式を用いて算出した値とを比較した結果、Scherrer式から算出した値の方が概して小さい値を示した。このことから、クロムめっき層の回折X線のプロファイル解析は、プロファイルの広がり（結晶子の大きさ）を決定するもうひとつの因子（微視的な格子ひずみ）を考慮して行なう必要があると述べた。

さらに、めっき厚さと残留応力値との関係を評価した結果、厚さ2~20 μ m の範囲で同様な残留応力値を示し、厚さによらず、高い圧縮応力が得られることが判った。

第6章では、パルス電解の on/off time の組合せに加えて、電流密度および浴温度がクラックフリークロムめっき層の残留応力に及ぼす影響を評価した。また、微視的ひずみと結晶子の大きさを分離するHall式を用いた回折X線のプロファイル解析を試みた。その結果、クロムめっき層の残留応力は、off time に支配され、off time の間に埋まらずに残った原子空孔の総量、空孔に割り込むように侵入した原子の総量、さらには、CrHが混在するか否か、CrHが混在した場合にはその総量によって決定されると推察した。

浴温度は、クロムめっき層の残留応力と微視的ひずみに影響を及ぼし、浴温度65.5°C では微視的ひずみはほとんど存在しない（ $e=1.0 \times 10^{-4}$ ）ことを明らかにした。ピーク電流密度は、残留応力と微視的ひずみに影響を及ぼし、ピーク電流密度の上昇とともに圧縮残留応力と微視的ひずみは増加することを示した。

併せて、微視的ひずみがクロムめっき層の熱安定性と硬さに与える影響を評価した。その結果、熱処理前の微視的ひずみが小さいものほど熱処理による残留応力値の変化量は小さく、熱的に安定であることを明らかにした。また、硬さは、微視的ひずみがほとんど存在しない状態でもその微細な結晶により600HV程度であり、これに微視的ひずみに

よる硬化が加わって決定されると推察した。

第7章では、強度部材へのクラックフリークロムめっきの有効性について検討し、強度設計への基礎データを得ることを目的に、機械構造用炭素鋼 (JIS, S45C) 表面にクロムを直流電解およびパルス電解で析出させた試験片を作製して、クロムめっき層のチャンネルクラックの有無と残留応力が疲労強度に及ぼす影響を評価した。その結果、チャンネルクラックを有し、引張残留応力 (205MPa) のクロムめっき層を析出させた試験片の疲労強度は、素材の疲労強度 (420MPa) に対して、360MPa とクロムを析出させることで14%低下した。一方、圧縮残留応力 (-108MPa および -255MPa) を有するクラックフリークロムめっき層を析出させた試験片の疲労強度は、550MPa であり、クロムを析出させることで30%上昇した。圧縮残留応力を有するクラックフリークロムめっき層を析出させることで疲労強度が向上するのは、試験片最表面に高硬度 (高強度) のクラックフリークロムめっき層が形成されたこととクロムめっき層の圧縮残留応力に起因すると推定した。

以上の一連の研究により、X線回折法によるクロムめっき層の残留応力評価の有用性を示し、直流電解、パルス電解の何れの方法においても高温環境での耐食性に優れるクロムめっき部材を得る手段を提示することができた。特に、パルス電解法によって形成したクラックフリークロムめっき部材では、クロムめっき層の残留応力や微視的ひずみを制御することにより半永久的な耐食性が得られることを示すことができた。本論文で得られた知見が今後、クラックフリークロムめっき部材の工業化に貢献できるものと確信する。これらの知見は、第8章で総括して述べた。

学位論文審査結果の要旨

平成15年1月29日の口頭発表を踏まえ、論文審査会を開催し、提出された学位論文ならびに資料を検討・協議した結果、以下の通り判定した。

本論文は、自動車部品を始め、多くの産業で、耐食性・耐摩耗性を得るために用いられている硬質クロムめっきの評価に、X線応力測定およびX線プロフィール解析の二つのX線回折法の適用を試みたものである。まず、直流電解法により析出させたクラックを有するクロムめっき部材の耐食性が、熱処理によって低下するメカニズムを明らかにした。そして、この低下を防止するには、熱処理によって生ずる引張方向への応力変化を上回るような圧縮応力を仕上げ加工でクロムめっき層に付与することが有効であることを見出した。さらに、パルス電解法により析出させたクラックフリークロムめっき部材では、これまで工業化を阻害していた経時変化や高温環境におけるマクロクラックの発生をクロムめっき層の残留応力や微視ひずみの制御によって抑制できることを明らかにした。一連の研究により、X線回折法によるクロムめっき層の残留応力評価の有用性を示し、直流電解ならびにパルス電解の何れの方法においても、高温環境での耐食性に優れるクロムめっき部材を得る手段を提示することができた。本論文で得られた知見が、今後、特にクラックフリークロムめっきの工業化に大きく貢献できるものと確信できる。

以上、本論文は、博士の学位論文に十分値するものと考え、審査員一致で合格と判定する。