通常及び高速 CrMo めっき皮膜の高温摩擦・摩耗特性評価*

加藤 昌彦^{*1}, 三谷 和也^{*2}, 谷田 芳夫^{*3}, 曙 紘之^{*1}, 菅田 淳^{*1}

Evaluation of Friction and Wear Properties of CrMo Film Deposited by High-Speed and Normal Electroplating at Elevated Temperature

Masahiko KATO^{*1}, Kazuya MITANI, Yoshio TANITA,
Hiroyuki AKEBONO and Atsushi SUGETA^{*1}Hiroshima Univ. Faculty of Engineering
Kagamiyama 1-4-1, Higashi-hiroshima-shi, Hiroshima, 739-8527 Japan

In order to evaluate the friction and wear properties of chromium molybdenum films electroplated under different plating speed at elevated temperatures, the films were electroplated under high and normal current densities. The interval of the cracks introduced in the film was decreased by electroplating under high current density. The friction and wear properties of the films were evaluated using a high temperature pin-on-disc type friction and wear testing machine. The results showed that the friction coefficient of the films indicating about 0.2-0.6 at the beginning of the wear test increased with increasing the number of rotation cycles and reached a stable value after reaching the maximum values. The friction coefficient at elevated temperatures was reduced by high-speed electroplating, especially at a temperature of 473K. It was also clarified that the wear sectional area and the wear loss of the pin was decreased by high-speed electroplating. Detailed observation showed that the wear debris consist of oxide of the pin and flake-like delamination of the film produced by repeating sliding during friction and wear test, and change of friction coefficient had close relationship with the formation of the wear products.

Key Words : High-Speed Electroplating, Chromium Molybdenum Film, Friction, Wear, Elevated Temperature, Crack Interval

1. 緒 言

硬質クロムモリブデン(CrMo)合金めっき皮膜は、高い硬度を有し耐摩耗性に優れているので、航空産業、自動車産業など、数多くの分野で用いられている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。近年、めっきコスト低減のため、大きな電流密度を印加する高速めっきによりめっき時間の短縮が図られる場合がある。しかしながら、高速めっき処理を行うと、皮膜表面に多数のき裂が生じる場合がある⁽⁴⁾。き裂を防ぐため、パルス通電めっき法などの研究開発がなされる一方⁽⁵⁾、めっき速度と機械的諸特性の関連に関する研究はあまりない。

一般に、めっきにより成膜した硬質クロム皮膜には、引張残留応力が作用し、皮膜にき裂が生じるのは、この残留応力によるとされており^{(3), (6)}、Cr めっき皮膜のき裂間隔(密度)と耐食性^{(4), (7), (8)}、耐疲労性^{(8), (9)}、耐摩耗性^{(3), (9)}に関する報告がなされている。

著者らはこれまでに、高速めっき法により成膜した硬質 CrMo 合金めっき皮膜の摩擦・摩耗特性を明らかにする

* 原稿受付 2012 年 6 月 6 日

^{*1} 正員, 広島大学大学院工学研究院 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1)^{*2} 広島大学大学院 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1)^{*3} マツダ(株)PT 技術開発部 (〒730-8670 広島県安芸郡府中町新町 3-1)

E-mail: mkato@hiroshima-u.ac.jp

ため、ピン・オン・ディスク方式摩擦・摩耗試験機を用い、室温および無潤滑条件下で評価した。その結果、き裂間隔が短い高速めっき皮膜の耐摩耗性および相手材(ピン)攻撃性は、通常のき裂間隔を有する通常めっき皮膜のそれよりも優れていることを明らかにするとともに、摩擦・摩耗特性には、摩耗に伴って生じる皮膜はく離片や相手材摩耗粉が関与していることを示した⁽¹⁰⁾。CrMo めっきは、高温での耐摩擦・摩耗特性が要求される自動車用エンジンで使用される場合があるにも関わらず、本皮膜の高温下での摩擦・摩耗特性に関する研究はほとんど無いようである。

そこで本研究では、高温下での硬質 CrMo 合金めっき皮膜の摩擦・摩耗特性におよぼすめっき速度の影響を調べるとともに、摩耗痕および摩耗粉の走査型電子顕微鏡観察、X 線回折法による残留応力測定を行うことにより、皮膜摩耗プロセスの検討を行った。

2. 実験方法

2・1 試料および試験片

基板材料は前報と同じ厚さ B_0 が 8.58mm の JIS. S45C 板である。表面を研磨により粗さ $R_a=0.8\mu\text{m}$ に仕上げた後、硬質 CrMo 合金めっきを成膜した⁽¹⁰⁾。318~323K に保持しためっき浴（成分は $\text{CrO}_3:260\text{g/l}$, $\text{H}_2\text{SO}_4:2.6\text{g/l}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}:60\text{g/l}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3:4\text{g/l}$, $\text{Fe}^{3+}<5\text{g/l}$ ）に基材を浸漬して 180s の余熱を行い、不純物除去のための逆電処理 (5660A/m^2 , 180s) を行ったのち、めっき処理を行った。めっき処理条件は 3030A/m^2 で 23.4ks, または 4500A/m^2 で 12.6ks のいずれかとした。以下、それぞれを通常めっきまたは高速めっきと呼ぶ。なお、高速めっき処理の場合のみ、めっき浴に触媒としてメタンジスルホン酸を 6.6g/l 添加した。めっきののち、膜厚 B_1 および表面粗さ R_a が、 $50\mu\text{m}$ および約 $0.15\mu\text{m}$ になるよう表面を研磨した。図 1 に試験片形状および寸法を示す。

図 2 にめっき皮膜表面および電解研磨仕上げした皮膜断面の様子を示す。皮膜表面には多数のき裂が認められる。皮膜断面にも多数のき裂が認められるが、き裂は膜厚方向に貫通せず、深さ方向に数 μm ~ 十数 μm の長さである。また、高速めっき皮膜は通常めっき皮膜に比べき裂の間隔が短い。皮膜表面のき裂により分割された領域 200 箇所について、その縦および横方向の長さを求め、その平均より平均き裂間隔を求めたところ、通常および高速めっき皮膜で、それぞれ 11.9 および $6.8\mu\text{m}$ であった。また、ナノインデントを用いて測定した皮膜の圧子押し込み硬さおよび弾性係数は(最大圧子押し込み深さを膜厚に対して十分小さな $2\mu\text{m}$ として測定した)、通常および高速めっき皮膜ともに差はなく、それぞれ 8000MPa および 180GPa であった⁽¹⁰⁾。

Fig.1 Shape and dimensions of specimen.

Fig.2 Surface and cross section of electroplated CrMo films deposited by normal and high-speed plating.

Fig.3 Schematic illustration of pin-on-disc type high temperature friction and wear testing machine.

めっき皮膜の化学組成を電子線マイクロアナライザ (EPMA, 日本電子 (株) 製: JXA-8900RL) により分析した結果, 前報と同様にめっき速度が化学組成に影響をおよぼすことはなかった⁽¹⁰⁾.

2・2 高温摩擦・摩耗試験

試験片の高温摩擦・摩耗試験には、図 3 に示す自作のピン・オン・ディスク方式の高温摩擦・摩耗試験機を使用した。相手材料には、前報と同じビッカース硬さ HV=650 の電子ビームチル鋳鉄（化学組成 (mass%) は、C:3.47, Si:2.24, Mn:0.40, P:0.194, S:0.014, Mo:1.50, Ni:1.00, Cr:0.43, Mg:0.008, Cu:0.98, V:0.21, Fe:bal. である）を用いた⁽¹⁰⁾。これを幅 3mm, 厚さ 1mm および長さ 8.5mm の矩形に切出し、ディスクと接触する先端を曲率半径 2mm で加工した。試験片をターンディスク上に固定し、ヒーターで所定の温度 T まで加熱したのち、しゅう動速度 v が 0.3m/s となるようにディスクを回転させ、ピンを荷重 $P=2.94\text{N}$ で押付けた。そのときの最大ヘルツ応力を、試験片が均質材と仮定して見積もると（弾性係数を 180GPa ⁽¹⁰⁾、ポアソン比を 0.3 とした）およそ 98MPa である。所定のサイクル数 N 毎に摩擦係数 μ を測定しながら、 $N=4.0 \times 10^5$ サイクルに達するまでしゅう動させた。摩擦・摩耗試験終了後、ピン摩耗減量 W 、ディスクの摩耗深さ h および摩耗断面積 S を計測した。なお、 F はレバーに貼り付けたひずみゲージにより計測し、A/D ボードを介してパーソナルコンピュータに記録し、摩擦係数 $\mu (=F/P)$ を求めた。皮膜の摩耗深さ h および摩耗断面積 S は、触針式表面粗さ計（株ミツトヨ製 SJ-400）を用いて計測し（任意の 10 か所測定し、それらの平均値とした）、ピンの摩耗減量 W は精密電子上皿天秤を用いて計測した。

2・3 X 線残留応力測定

めっき皮膜の残留応力測定には、X 線回折装置（株）マック・サイエンス製 MXP-3）を用いた。コリメータを使用してビーム径を 0.5mm に集束させた Cr-K α 線を、試料面法線と回折面法線のなす角 $\phi=0^\circ, 22.79^\circ, 33.21^\circ, 42.13^\circ$ 、および 50.77° となるよう入射し、Cr(211)面からの回折ピークを計測した。残留応力は $\sin^2\phi-2\theta$ 法により求め、そのときの応力定数 K は -247MPa/deg. を用いた⁽⁷⁾。また、回折角の決定には半値幅法を用いた。

3. 実験及び考察

3・1 摩擦・摩耗特性

温度 $T=293\text{K}, 373\text{K}, 473\text{K}$ および 573K として摩擦・摩耗試験を行い、得られた摩擦係数 μ と摩擦サイクル数 N の関係を図 4 に示す。温度が 293K では、いずれの皮膜も初期摩擦係数は約 0.2 程度であるが、2 回目の計測では大きく増加する。摩擦係数は N の増加に伴い増加して、およそ 1.0×10^5 サイクルで極大となったのち減少し、0.4～0.5 の定常値となる。温度が 373K でも同様であるが、2 回目の計測における摩擦係数の上昇が大きく、その後わずかなサイクル数の増加で極大となる。温度が 473K も同様であるが、通常めっき皮膜では初期および定常摩擦係数が高くなるとともに、摩擦係数の変動は大きくなる。温度が 573K と最も高い場合、摩擦係数の変動幅はもっとも小さくなる。

図 4 より、初期、極大および $N=4.0 \times 10^5$ サイクルにおける摩擦係数 μ を読み取り、温度 T で整理した結果を図 5 に示す。初期および $N=4.0 \times 10^5$ サイクルにおける摩擦係数は、温度の増加とともに増加する傾向にある。一方、極大摩擦係数は、通常めっき皮膜では温度が 473K において、高速めっき皮膜では温度が 373K において最大となる。通常めっき皮膜の摩擦係数と高速めっき皮膜のそれを比較すると、いずれの温度でも、高速めっき皮膜は、通常めっき皮膜と同等か低く、高速めっき皮膜は高温において摩擦係数低減効果を有する場合があることがわかる。特に、温度が 473K において、初期、極大および $N=4.0 \times 10^5$ サイクルの摩擦係数とともに、著しく低下する。

3・2 摩耗痕および摩耗量

摩耗試験後の摩耗痕表面を観察した結果を図 6 に示す。通常および高速めっき皮膜の摩耗痕ともに黒色の付着物が認められる。また、温度が 573K には、レーザー顕微鏡（株）ニコン製 1LM15W）を用いて測定した、摩耗痕表面形状の線分析結果を合わせて示す。これより黒色の付着物表面は平坦であるとともに、その厚さは数 μm であることがわかる。この付着物を EPMA により組成分析を行った結果を図 7 に示す。いずれにおいても Fe, O, Cr および Ni が検出される。Fe および O は温度の増加とともに増加するが、Cr は逆に低下する。したがって、黒色の付着物は Fe, Cr および Ni からなる複合酸化物であり、その由来はピンおよびディスク摩耗生成物である。また、温度が 473K において、高速めっき皮膜の Cr 含有量は 7.3%、通常めっき皮膜のそれは 4.9% であり、高速めっき皮膜の Cr 含有量が増加している。

摩擦サイクル数 $N=4.0 \times 10^5$ 回で計測した, ディスクの摩耗断面積 S およびピン(相手材)の摩耗減量 W を温度 T で整理した結果を図 8 に示す. ピン摩耗減量は, 温度が増加すると増加する. 高速めっき皮膜のピン摩耗減量は通常めっき皮膜のそれに比べ, いずれの温度でも低く, 高速めっき皮膜の相手材攻撃性が低いことがわかる. 一方, ディスクの摩耗断面積は温度の増加とともに黒色酸化物が摩耗痕へ堆積するために低下する. 触針式粗さ計で測定した摩耗痕断面曲線より, 黒色酸化物を除外した摩耗痕断面積を推定した結果を図中に白丸および白四角印で示す. 推定摩耗断面積は, 温度の増加とともに単調に増加するとともに, 高速めっき皮膜の推定摩耗断面積は, 通常めっき皮膜のそれよりも少なく, 高速めっき皮膜の耐摩耗性が良好であることがわかる. また, 右軸に

Fig.4 Relationship between number of rotation cycles and friction coefficient of CrMo film/cast iron(pin).

Fig.5 Relationship between temperature and friction coefficient of CrMo film/cast iron(pin)

Fig.6 Wear scar of CrMo films after wear test.

Fig. 7 Amount of element in wear products adhering on wear scar.

Fig. 8 Influence of temperature on amount of wear loss of pin and wear sectional area of film.

は摩耗断面積にしゅう動円周長を乗じて求めたディスク摩耗体積 V_f 、およびピン摩耗減量をピン密度で除すことにより求めたピン摩耗体積 V_p をあわせて示している。ディスク摩耗体積に対するピンのそれを比較すると、温度が 293K で 2 倍未満であるのに対し、温度が 573K に上昇すると、およそ 7 倍に増加する。このことは、温度が増加するとめっき皮膜よりもピンがより多く摩耗することを意味し、図 7 における黒色付着物中の Cr 含有量が温度の増加とともに低下したことや、硬質めっき皮膜の Cr 量が通常めっき皮膜のそれよりも高くなったことと対応する。

3・3 摩耗痕に堆積した摩耗粉および摩耗粉が摩擦係数のサイクル数の増加に伴う変化に及ぼす影響

摩擦・摩耗試験中に発生した摩耗粉を採取し、走査電子顕微鏡で観察した結果を図 9 に示す。なお、背景の黒い下地は導電テープである。いずれのめっき皮膜および温度でも皮膜ははく離して破砕することにより形成したはく離片が認められる。図 10(a) に、代表的なはく離片の詳細を示す。はく離片表面には、ピンの擦過痕が観察される。はく離片が生成されたことは、繰返ししゅう動の負荷により皮膜内でき裂が進展したことを意味し、き裂が進展するのに十分な繰返し負荷が作用したと考えられる。さらに、摩耗粉には、図 10(b) に矢印で示す粉末状摩耗粉も多く存在する。この粉末状摩耗粉を EMPA で元素分析したところ、Fe および O が検出されたので、これは摩耗痕上に付着した黒色酸化物と同様の組成からなると考えられる。図 9 において、温度が 473K の高速めっき皮膜では、他の温度と比べて、粉末状摩耗粉の割合が少ないようである。この理由は不明であるが、粉末状摩耗粉に含まれる Cr 含有量の増加により、粉末状摩耗粉の物性が変化したために、選択的に排出された可能性がある。

はく離片の寸法の分布を調べるため、200 個のはく離片について縦および横方向の長さを計測し、その平均 l_d を計測した。その度数分布 F_d を図 11 に示す。なお、図にはめっき表面の、き裂により分割された領域 200 箇所の縦および横方向の長さ(き裂間隔)の度数分布もあわせて示している。通常および高速めっき皮膜のき裂間隔の度数分布はそれぞれ約 13 および 5 μm で最大となる。一方、摩耗試験後のはく離片寸法では、最大度数となるの

Fig. 9 Wear debris collected after wear test.

Fig.10 Detail of wear debris collected after wear test(Normal plating, 293K).

Fig. 11 Frequency distribution of length of wear debris(Normal plating, 293K).

が $5\mu\text{m}$ 以下と減少するとともに、寸法が $10\mu\text{m}$ 以上と大きくなると、はく離片の度数がめっきのそれを上回ることはない。

はく離片の寸法 l_d の平均、最大および最小値を、温度 T で整理した結果を図 12 に示す。図には、めっき表面の、き裂により分割された領域(き裂間隔)のそれらもあわせて示す。通常および高速めっき皮膜ともに、はく離片寸法の平均値は、めっき表面のき裂間隔の平均値よりも小さくなる。平均値および最小値は、温度の増加とともにわずかに低下するのみであるが、最大値は大きく減少する傾向を示す。また、通常めっきと高速めっきで比較すると、平均、最大および最小値ともに、高速めっき皮膜のほうが小さくなる。このように、はく離片寸法がめっき皮膜のき裂間隔を下回することは、繰返ししゅう動により、はく離片が破砕されていることに対応すると考えられる。

Fig. 12 Relationship between temperature and length of wear debris.

Fig.13 Influence of surface ultrasonic cleaning on friction coefficient.

摩耗粉がめっき皮膜の摩擦係数 μ の変動におよぼす影響を検討するため、通常めっき皮膜試験片を、473K の温度で摩擦・摩耗試験を行い、所定のサイクル数毎に摩耗痕をアセトンで洗浄することにより、摩耗痕に堆積した摩耗粉を除去した。得られた結果を図 13 に示す。摩擦係数は摩擦サイクル数が増加すると増加するが、洗浄を行った直後で低下するので、前報の常温での試験結果と同様に、摩耗痕に堆積した摩耗粉が摩擦係数のサイクル数の増加に伴う変動におよぼす影響は大きいとともに、常温のみならず高温でも摩擦係数を増加させることがわかる⁽¹⁰⁾。また、洗浄直後は摩耗粉が除去されているので、摩擦係数は、初期摩擦係数と近いが、初期摩擦係数の 0.6 より少し高くなる。これは、めっき皮膜のはく離による摩耗痕の表面粗さの増加、酸化物の堆積等の影響のためであると考えられる。

通常および高速めっき皮膜の残留応力を、摩擦・摩耗試験前および温度が 293K で 4.0×10^5 サイクルしゅう動を行った後の摩耗痕表面について X 線回折法により求めた結果を図 14 に示す。摩耗試験前には、いずれの皮膜内にも引張り残留応力が存在する。残留応力の大きさは、倉本らの結果(膜厚 $30 \mu\text{m}$ で σ_t がおよそ 200MPa)と同程度である⁽⁷⁾。しかしながら、 4.0×10^5 サイクルしゅう動後では、通常および高速めっき皮膜ともに、およそ 80 および 20MPa の圧縮残留応力が生じている。圧縮残留応力は、繰返ししゅう動により接触部近傍に非弾性変形が生じたことにより誘起されたと考えられる。この原因としては、すべり摩耗による表面加工や繰返し負荷による疲労損傷が考えられる。

Fig.14 Residual stress in CrMo films before and after wear test.

3・4 サイクル数に伴う摩擦係数の変化

図 4 に示した通り、硬質 CrMo めっき皮膜の摩擦係数は、サイクル数の増加とともに増加し、あるサイクル数で極大値となる。この理由について検討するため、温度が 373K で摩擦・摩耗試験を、図 4 において摩擦係数が極大値となった 0.2×10^5 サイクル、および 4.0×10^5 サイクルで中断しながら行った。一方、図 15 に示す摩耗粉を見ると、通常めっきおよび高速めっき皮膜のいずれにおいても、摩擦係数が定常となる 4.0×10^5 サイクルでは、微細な粉末状摩耗粉およびはく離片が存在するが、はく離片のほうが多く認められる。一方、摩擦係数が大きくなる 0.2×10^5 サイクルでは、はく離片の割合が減少し、微細な粉末状摩耗粉の割合が増加している。なお、摩耗痕は、めっき皮膜の種類およびサイクル数によらず同様な摩耗形態であった。

このように、硬質 CrMo めっき皮膜の摩擦係数のサイクル数の増加に伴う変化は摩耗粉に堆積した摩耗粉による影響が大きい。摩耗粉には粉末状摩耗粉およびはく離片状摩耗粉の 2 種類が存在するが、図 15 の結果より、高い摩擦係数となるとときには粉末状摩耗粉の割合が増加しているので、摩擦係数は、これら摩耗粉の比率による影響が大きいと考えられる。粉末状摩耗粉はピンおよびめっき皮膜から生成した酸化物であるので、これの生成にはピン擦過時の接触点温度(閃光温度)の上昇が重要となる。そこで、Archard が解析した以下に示す閃光温度の計算式を用いて、温度上昇量の最大値 $T_{\max}'$ を求めた⁽¹¹⁾。

Fig.15 Wear debris of CrMo films at T=373K.

$$T'_{\max} = \frac{1}{\frac{1}{T'_{1,\max}} + \frac{1}{T'_{2,\max}}} \quad (1)$$

$$T'_{i,\max} = 0.25N_iL_i \quad (L_i < 0.1)$$

$$T'_{i,\max} = 0.25\beta N_iL_i \quad (0.1 < L_i < 5)$$

$$T'_{i,\max} = 0.345N_iL_i^{0.5} \quad (5 < L_i < 100)$$

$$N_i = \frac{Q_i}{a^2 \rho_i c_i v}$$

$$L_i = \frac{\nu a}{2} \cdot \frac{\rho_i c_i}{\kappa_i}$$

$$a = \left(\frac{P}{\pi p_m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

ここで、添字の i ($i=1$ および 2) は、皮膜および相手材を表し、 ρ 、 c および κ は密度、比熱および熱伝導率である (計算に際して皮膜の ρ 、 c および κ は、 6.92kg/m^3 、 $461\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ および $67.0\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ とし、相手材のそれらは 7.40kg/m^3 、 $691\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ および $46.0\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ とした⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾). Q_i は、熱供給量であり、接触点で生じた熱量 $Q=\mu Pgv/J$ が皮膜および基材に等分されるものとする (g は重力加速度、 J は熱の仕事当量). a は接触面積、 p_m は材料の流動応力であり、基材のビッカース硬さの実測値 ($HV=650$) を用いた. N は比例定数、 L は無次元パラメータ、 a は接触円半径である.

式(1)を用いて計算した温度上昇の最大値は、 μ が 0.3 および 0.6 で、それぞれ 366K および 733K となる (これと同様に算出した温度上昇の平均値 T_{mean} は⁽¹¹⁾、摩擦係数が 0.3 および 0.6 で、それぞれ 74K および 150K となる). この温度上昇により摩耗粉の酸化が進行すると考えられる. さらに、接触点温度は摩擦係数が高いほど高くなる. したがって摩擦係数が増加すると粉末状摩酸化耗粉がより多く生成されると考えられる.

3・5 摩耗の進行過程

以上の結果および前報より⁽¹⁰⁾，硬質 CrMo めっき皮膜の摩耗の進行過程を，図 16 に示す模式図で説明する．室温の場合(図 14(a)–(d))：(a) 微細な非貫通き裂が多数存在するめっき皮膜上をピンが繰返ししゅう動すると，ピンおよび皮膜が摩耗し，酸化摩耗粉が摩耗痕上に堆積して摩擦係数が増加する．摩擦係数が増加すると，接触点温度も上昇し，酸化摩耗粉の生成が促進される．(b) 繰返しすべり摩擦により皮膜内部の表面直下には垂直およびせん断応力サイクルおよび熱サイクルが負荷されてき裂が発生・進展する．(c) やがてめっき皮膜はき裂を単位として片状のはく離を起こし，摩耗痕上にはく離片として残留する．(d) ピンによる繰返ししゅう動が続くと，はく離片が次々発生するとともに，初期に発生したはく離片は繰返ししゅう動により細かく破碎される．

(e) 高温の場合も(a)–(d)と同様の過程であると考えられるが，基板は高温に加熱されているので酸化摩耗粉はより早い速度で形成されるとともに，繰返し損傷もまた速い速度で進行してはく離片が摩耗試験開始直後から生成される．(f) 高速めっき皮膜の場合，通常めっき皮膜と比べ，はく離片の寸法(大きさ)が減少し，皮膜はく離による摩耗量の増加の程度は小さくなる．高速めっき皮膜は通常めっき皮膜に比べ相手材攻撃性が低いため，摩擦係数を大きく増加させる酸化摩耗粉の割合が減少する．

Fig.16 Wear process of CrMo film.

摩耗の進行過程は上記の通りであると考えられるが，摩擦係数についてみると，サイクル数の増加に伴う変化には，摩耗粉やはく離片の寄与が大きい．はく離片の生成は疲労損傷によるものであるので，摩耗試験開始直後からはく離片が生成されることはないが，酸化摩耗粉の生成は摩耗試験開始直後から生じる．さらに，はく離片および酸化摩耗粉の生成速度の温度依存性(図 8)のため，摩耗試験開始初期においては摩耗粉を構成するはく離片と酸化摩耗粉の割合は経時的に変化する．このため，図 4 において摩擦係数に極大値が見られたと考えられる．したがって，摩擦係数が極大となるサイクル数は高温で短くなるが，摩擦係数はこれらに影響されるので，温度の上昇とともに単調に減少することは必ずしもないと考えられる．摩擦係数の変化には，これら因子以外にも，摩耗粉組成(硬さ)の温度依存性，皮膜摩耗やはく離による表面粗さの変化，はく離片の研削作用，雰囲気中の水蒸気量，摩耗痕凝着物等の影響も複雑に関与すると考えられる．また，摩耗粉の存在しない初期摩擦係数について見ると，温度の上昇とともに増加する．このことは，初期摩擦係数には，摩耗粉以外の因子が大きく影響することを意味している．

以上，本実験により高速めっき皮膜の相手材攻撃性が通常めっき皮膜に比べ低いという利点は，室温のみならず高温においても保持されるとともに，温度が 473K においては著しい摩擦係数の低減が認められるなど，高速め

つき皮膜の優位性は高温で更に高まっていることが明らかになるとともに、Cr の高速めっき法は単に生産性向上に寄与するのみではなく、高温摩擦・摩耗特性改善されるので、工学的に有用な方法であることがわかった。

4. 結 言

高速めっき法により成膜した硬質 CrMo 合金めっき皮膜の高温摩擦・摩耗特性を明らかにするため、通常および高速めっきを行った試験片を作成し、ピン・オン・ディスク方式摩擦・摩耗試験機を用いて、無潤滑および高温下での摩擦・摩耗特性を評価するとともに、摩耗痕および摩耗粉の走査型電子顕微鏡観察、X 線回折装置を用いた残留応力測定を行った。得られた結果は以下の通りである。

- 1) 通常のか裂間隔を有する通常めっき皮膜および短いき裂間隔を有する高速めっき皮膜ともに、摩擦係数はサイクル数の増加とともに増加して極大となった後低下し、定常値となる。温度が増加すると、極大となるサイクル数は短くなる傾向を示す。極大となるサイクル数における摩擦係数の上昇の程度は、温度が増加するほど小さくなる。
- 2) 初期および定常摩擦係数は、温度の増加に伴い増加する傾向にある。また、いずれの温度でも、高速めっき皮膜の摩擦係数が通常めっき皮膜のそれに比べ同等または低くなるが、473K においてその差が顕著になる。
- 3) 摩耗痕表面を走査型電子顕微鏡で観察した結果、黒色の複合酸化物の堆積が認められる。温度が 293K のときは Cr, Fe にわずかに Ni が含まれた酸化物であるが、温度の上昇に伴い Cr および Ni の含有量が低下し Fe の含有量が増加する。
- 4) 摩耗試験後に採取した摩耗粉には、ピンとめっき皮膜の酸化物および硬質 CrMo めっき皮膜の破砕片の二種類が存在することがわかった。皮膜の破砕片寸法は通常めっきに比べ高速めっき皮膜のほうが小さい。摩耗試験の途中で摩耗粉を除去すると摩擦係数は低下し、摩耗粉が摩擦係数のサイクル数の増加に伴う変化に及ぼす影響は大きい。
- 5) X 線残留応力測定の結果、通常および高速めっき皮膜表面にはおよそ 200MPa 引張りの残留応力が存在するが、 4.0×10^5 サイクル繰返ししゅう動を行うと、摩耗痕にはそれぞれ 80 および 20MPa 程度の圧縮応力が誘起される。

文 献

- (1) 斎藤 圀, 本間 英夫, 山下 嗣人, 小岩 一郎, 入門新めっき技術(2007), p.119-128, 工業調査会
- (2) J.M.Tyler, "Automotive Applications for Chromium", *Metal Finishing*, Vol.93(1995), pp.11-14.
- (3) D.T.Gawne, "Failure of Electrodeposited Chromium Coatings on Cast Iron Substrates", *Thin Solid Films*, Vol.118(1984), pp.385-393.
- (4) C.A.Huang, W.Lin, M.J.Liao, "The Electrochemical Behaviour of the Bright Chromium Deposits Plated with Direct- and Pulse-current in 1 M H₂SO₄", *Corrosion Science*, Vol.48(2006), pp.460-471.
- (5) M.H.Sohi, A.A.Kashi, S.M.M.Hadavi, "Comparative Tribological Study of Hard and Crack-free Electrodeposited Chromium Coatings", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.138(2003), pp.219-222.
- (6) J.Pina, A.Dias, M.Francois, J.L.Lebrun, "Residual Stress and Crystallographic Texture in Hard-chromium Electroplated Coating", *Surface Coatings Technology*, Vol.96(1997), pp.148-162.
- (7) 倉本 眞實, 小林 裕一, 長沢 潤一, "硬質クロムめっき層の応力測定", 非破壊検査, Vol.37, No.8(1988), pp.636-642.
- (8) M.P.Nascimento, R.C. Souza, I.M.Miguel, W.L.Pigatin, H.J.C.Voorwald, "Effects of Tungsten Carbide Thermal Spray Coating by HP HVOF and Hard Chromium Electroplating on AISI 4340 High Strength Steel", *Surface Coatings Technology*, Vol.138(2001), pp.113-124.
- (9) F.G.Arieta, D.T.Gawne, "The Wettability and Durability of Chromium Plating", *Surface Coatings Technology*, Vol.73(1995), pp.105-110.

- (10) 加藤昌彦, 野間正載, 谷田芳夫, 菅田淳, ” CrMo めっき皮膜の摩擦・摩耗特性に及ぼすき裂密度の影響”, 日本機械学会論文集 A 編, Vol.74, No.748(2008)pp.1511-1518.
 - (11) J.F.Archard, W.Hirst, “The Wear of Metals under Unlubricated Conditions”, *Proceedings of Royal Society London*, Vol.A236(1956), pp.397-410
 - (12) 総合鋳物センター, 鋳造マニュアル, (1967), 誠文堂新光社
 - (13) 日本金属学会編, 金属データブック, 改訂 4 版 (2004), p.156, 日本金属学会
 - (14) 日本硬質クロム工業会, ” 工業用クロムめっきの性質”, http://www.ne.jp/asahi/hard/cr/g_seisitu.htm(参照日 2012 年 6 月 1 日).
-