冷間加工品とめっき欠陥

Defects in Electroplated Layer on Cold Worked Steel

同じ材質の軟鋼でも冷間加工されたものは前処理が難しくなり、めっき欠陥が出易くなる。この実態と欠陥発生の原因と経過について、いくつかの例を挙げて顕微鏡などで追求し、解析したことについて解説する。

鈴木 健生*

Takeo Suzuki

1. はじめに

鋼材の押出成形、引拔伸線、圧延、転造などでは、常温のまま強い圧力で塑性変形させて加工する冷間加工によるものが多くなっている。

例えばボルト類などは以前は切削加工によって生産されていたものであるが、現在ではヘッダー機と呼ばれる成形機で生産されるようになった。多段ステーションのトランスファ送りによって頭部の据込加工による成形とネジ部の転造によって作られている。転造ボルトはこのように大きい応力で加工されるので、加工硬化し、更に切削加工のものとは異なり、金属組織が切断されずに密な流れ線（フローライン）になるために、引張強さ、耐衝撃性、疲労破壊強さなどがいずれも大きくなる。また、切屑を出さないために素材も節約され、表面の良い高精度で均一な製品を

高能率で多量生産ができる。このように長所も大きいのであるが、一方、成形圧力も大きくなり、加工率が大となり、加工限界近くまで変形されるようになると問題も大きくなる。特にこのような冷間加工品に電気めっきする場合のめっき欠陥が問題になる。

めっき製品にも重要な部品などでは、ユーザー側からも強い品質管理や欠陥防止対策が要求されており、冷間加工品に特有の欠陥が考えられるので、この実態を調べ、欠陥の原因などについて検討した。これらの例について説明する。

2. 冷間加工品の問題点

常温で押出成形された部品の中央部を長さ方向で切断してフローラインを見たものを、写真1に示す。(左)は15%塩酸で15分間煮沸浸漬したものであるが、強い加工のためフローラインが折れ曲ったり、乱れたりしてい

*愛知県工業指導所 機械金属部 表面処理課長
〒464 名古屋市千種区花田町3-58
☎ 052 (733) 1841

*Industrial Research Institute, Aichi
Prefectural Government
58, Hanada-cho, 3-chome Chikusa-ku, Nagoya 464

写真1 冷間押出成形品のフローライン

- (上) 押出成形品のはく離状欠陥
- (中) 成形時の素材の折れ込み
- (下) 欠陥素材上のニッケル—クロムめっき

写真3 ニッケル—クロムめっきした押出成形品のはく離状欠陥

る部分が特に深くエッチングされている。内部応力を持つものが応力腐食のため、より深いエッチングをされることがわかる。(上)は折曲ったフローラインの部分であるが、その中央には深い溝状になった凹みもみられる。このように成形品自身にすでに問題を持っていることもあるので、素材の受入れにも注意を払う必要がある。

写真2 は6mm径の亜鉛めっき光沢クロメートされたボルトの溝部にわずか数時間で

写真2 ボルト溝部のさび(亜鉛めっき光沢クロメート処理)

発生したさびの問題である。溝部のみに白さびが出ているので、(左上)原因として、まず考えられることはネジ溝部分にめっきがされていないか、または極く薄いめっきになっているなどである。そこで、めっき厚さのネジ山部と溝部の分布状況をみたのが、写真2(左)である。シアン浴のバレルめっきであるが、溝部にも十分厚いめっきが付いていることがわかる。むしろネジ山部の方がバレル中に転磨されて薄くなっている。一般に、ジンケート浴や塩化浴でも大差はなく、同様の分布をするものである。従ってさびの原因がめっきのためではないことがわかる。(上)の写真は5%硝酸アルコール液で素地組織をみたものであるが、転造のためにネジ溝部分に密集したフローラインと表面層から折曲って入り込んだ深いピットが存在している。このような素材ではめっき層に問題がないとしても、酸液などがこのピット内に残存してしまうなどから、内側から腐食がおきてくることが容易に想像がつく。特に亜鉛のように卑な金属には強くアタックするので白さびも出易くなる。

次に写真3は、押出成形された部品にニッケル—クロムめっきしたもののはく離状の

欠陥である。この欠陥部分の断面写真(中)から既に成形時に素材の折れ込みがあり、これにめっきすることにより、ニッケルめっきの引張応力のため折れ込み部分はやや持上がり、【写真(下)及び(上)】丁度めっきのはく離欠陥のような開き方をしている。写真からめっきの付き回り状況まで観察できるが、内部にまでめっきが回っていることから既に素材時の問題である事も明らかである。

写真4は、銅—ニッケル—クロムめっきされた冷間引抜伸線材の膨れ欠陥の断面である。明らかに銅層と素材の界面から問題が起きており、素材には表面から約60 μm にわたる伸線時の大きい加工応力による組織の押潰れが見られる。表層程潰れ方が大きく、フェライトの粒界が密集している。酸洗ではフェライト粒界が冒され易いので、このように密集した粒界の場合は、特に烈しい反応が予想される。この場合でも、同じ10%濃度の硫酸では一般の軟鋼材に比べると反応のための烈しい水素発生がみられている。このために写真のような粒界の流れに沿った深いエッチピットができ、膨れはこの反応生成物などが核となって発生している。この問題の解決法は、材料を再結晶温度以上に昇温し、炉中焼鈍して結晶粒度を揃えと同時に水素を追出すなど、別途処理工程を前処理の前に追加すると良い。以上の如く、素材成分や外観からの問題が全く見当らない場合でも、この例のように冷間加工品には問題点が内蔵されている。

写真4 冷間引抜伸線材上のめっき膨れ
多くみられるので、冷間加工に特有の内部応力や歪み、組織の変化、加工のために用いるりん酸亜鉛皮膜や金属石けんなどがこの欠陥に関係していると考えられる。前項に述べた問題点もあり、ここでは実際に発生した欠陥例について、素材や前処理方法と欠陥の関係についてやや詳しく追求解析したので以下紹介する。

3-1 欠陥発生の状況

欠陥例の外観を、写真5に示す。製品はプレスによる冷間押出成形品に亜鉛めっき光沢クロメート処理のものである。工程は $\phi 21.5$ のSiOC伸線材を16mm長さに切断し、 $\phi 26.5$ で長さ9.9mmに据込み、焼鈍、パレルによる酸洗、りん酸鉛皮膜処理、断面減少率約70%の押出成形加工によりめっき素材とするが、各工程条件などは図1のとおりである。

この素材にシアン浴による亜鉛めっきを約10 μm 付け、光沢クロメート処理をするが、このめっき工程の条件などを図2に示す。

欠陥は写真5のように、0.5mm径程度の不規則な形状の膨れであり、高倍率の検鏡では盛上った欠陥の上に割れや凹みのあるものが見受けられ、膨れの内側には空洞のあるこ

3. 亜鉛めっき膨れ欠陥の追求例

膨れ(プリスター)などのめっき欠陥が重要部品などでは大きい問題となる。ところがこれらの欠陥は冷間加工品の場合に

図1 冷間プレス押出成形加工の工程

とが推測できた。

欠陥の発生は図3に示すように前処理液、めっき浴など良く管理されているめっき工場内で昭和53年8月から急に約1ヶ月間だけ大量に発生し、その後は防止対策のないまま、

写真5 亜鉛めっきの膨れ(ブリストア)欠陥

図2 自動シアン化亜鉛バレルめっき工程

図3 めっきブリストア欠陥の発生と浴管理の状況

何時のまにかほとんど出なくなっている。しかしながらいまでもなく、欠陥は未然に防がなければならず、欠陥原因を取除くためにも原因究明は急がれるわけである。

また、欠陥は押出成形品の外側であるプレスダイ側すなわち伸線材の表面のみに散在しており、伸線材切断面の内部を成形加工するパンチ側には発生していない。

3-2 欠陥発生原因の調査と追求

膨れ(ブリストア)欠陥などはりん酸亜鉛皮膜やその前処理に関係すると予想されるので、表1に示す要因と水準で直交配列による計画法の実験を実施した。しかしながら、

この実験範囲内ではブリストア欠陥は全く発生しなかった。従ってこの範囲外または別のところに原因があるということになる。そのかわり押出成形品のパンチ側にあたるめっきされた内面について、荒れが発生することに、めっき前処理の酸洗時

図4 めっき前処理酸洗時間と内面荒れの関係

間が大きく関係することを確認した。即ち、表1からも、この要因のみが大きい寄与率であり、よくわかるが、図4にこの関係を示し、酸洗時間が長いと内面荒れの外観不良になる事がわかる。プレス金型の寿命やクリアランスなどの要因も考えられるので、サンプリング間隔を打始めから5,000回毎として段取替毎に金型寿命に達するまで、欠陥との関係を調べたが、結局、何の関係も見出せなかった。

次に、欠陥試片について直接この部分の断面を顕微鏡、EPMA、X線回折などで調べた。写真6は、このプリスター欠陥の断面顕微鏡組織である。(1)は素地のエッチングがされている

上より(1) プリスター欠陥の断面 (2) 素地からの離れ組織(a) (3) 素地からの離れ組織(b) (4) はく離皮膜のフェライト組織

写真6 押出成形品の鱗状はく離と亜鉛めっき

写真7 欠陥部断面のSEM, EPMAの面・線分析

表1 めっき前処理と内面荒れ、(L²⁷(3¹³)実験)

記号	要 因	水 準	V	F	$\rho(\%)$
A	焼純による酸化膜の色	黒色、かつ色	8.15	11.85	
B	酸化膜除去バレルの酸濃度	5, 10, 20% H ₂ SO ₄	○4.92		
A×B			○2.63		
D	りん酸亜鉛皮膜処理時間	2, 5, 15min.	6.75	11.53	
A×D			6.50	11.47	
A×C			○1.49		
C	りん酸亜鉛皮膜処理前酸洗時間	1, 3, 10min.	○1.07		
E	めっき前処理酸洗時間	3.5, 10, 30min.	175.3	39.74	46.9
e ₁			5.79		
e ₂	(○印はe ₁ にプール)		0.37		53.1

特性値: { めっきのプリスター欠陥 (欠陥発生が無いのでデータ無し)
{ めっきの内面荒れ

ない組織であるが、はく離して持上り、プリスターになっているのは、亜鉛と鉄素地の境界面からではなく、鉄素地のさらに数 μm 下層からはく離している事がわかる。(2)及び(3)は5%硝酸アルコール液でエッチングして素地組織のみを見たものである。亜鉛めっき層は硝酸のために消失して鉄素地のみがみられるが、はく離層もやはり鉄層であることを示している。(4)はこの部分を更に高倍率でみたものである。はく離層は素地のフェライト結晶粒より更に細かい結晶粒のものである。従って欠陥は素地とは別の部分から移動してきたものか、それとも素地が摩擦熱のため、薄層が加熱はく離して急冷し、再結晶した素地そのものの問題かとも考えられる。

写真7は、欠陥部分断面の走査電子顕微鏡およびX線マイクロアナライザーによる面・線分析したものである。(左上)は走査電子顕微鏡の欠陥部分の像である。(左下)は写真内

写真8 りん酸亜鉛処理皮膜

写真9 加工時の異常流動による組織の浮上り

写真10 脱炭によるフェライト粒粗大化と偏析

に示す中央部を水平に直線的に鉄および亜鉛の線分析したものを図示したものである。(右上)及び(右下)はそれぞれ鉄および亜鉛を同じ場所で面分析したものである。これらの写真などから、素地がはく離して持上り、その間には亜鉛が侵入している様子なども良くわかる。

当初予想したりん酸亜鉛皮膜の残存については、勿論りん元素についても詳しく面・線点・線の分析を実施したが全く検出できなかった。従って前処理工程で問題なく除去できていると断定でき、欠陥とは関係がないとみて良い。因みに、**写真8**は、りん酸亜鉛皮膜処理したものの断面であるが、焼鈍して粒状化したパーライトを含む方向性のないフェライト組織と表面に極く薄い皮膜層のあることが認められる。このりん酸亜鉛皮膜を平面からX線回折によって直接調べると皮膜のりん酸化合物などの構造がわかるが、欠陥部分についてX線回折やさらに微小部X線回折法によっても、りん酸亜鉛化合物は見当らなかった。やはり、潤滑皮膜としてのりん酸亜鉛層はプリスター欠陥には直接関与していないことになる。**写真9**は、欠陥品と同じロットのもので押出成形後、亜鉛めっき前に見付けられた成形加工時の異常流動による、丁度表層などのような状態で下層と縁が切れて浮上った組織のものであり、これが欠陥原因となったものと考えられる。更に**写真10**は材料の据込み、焼鈍後の押出成形前のもので素材の肩部に見付かった同ロットのものの特異組織である。表面から約30 μm 内部では普通のフェライト組織であるが、表面側に非常に粗大化したフェライト粒がみられ、更に表層約3 μm の厚さには逆に細粒のフェライト組織が存在する。これは**写真6**(4)の欠陥部の組織に似ており、これが欠陥発生の原因とも考えられ、既に素材時に問題があったことになる。

4. ま と め

冷間加工品のめっき欠陥について、いくつかの例を挙げて説明した。とくに素材そのものが問題で発生したプリスター欠陥の実際例と原因究明例について顕微鏡など各方向から検討考察を加えた。このほか、同じプリスター欠陥でも図5に示すような要因、欠陥の内容、欠陥発生因子なども考えられる。

写真11は、押出成形により強い加工を受けた部分を更に曲折げ加工したものであるが、加工硬化と脆性のために遂に割れに発展したものである。これも同じ欠陥品の中から発見された別の問題である。

最近では機械の精度も上り、加工度も増す事ができるようになり、複雑な加工が要求されるようになると、問題点もそれだけ増加し、大きくなることになる。当然これに対応できる品質管理が必要となる。

以上述べてきたように、冷間加工品は化学組成には変化がなくとも、応力による組織の押潰れ、密集、流れなどから発生してくる諸問題であり、これに対する品質管理には顕微鏡による試験などが利用し易い。

最後に本解説中に使用した試料の提供を受けた、写真や内容掲載について御承認をいただきました(株)東海理化電機製作所のスタッフの

写真11 押出成形品の折曲げによる割れ発生

図5 冷間押出成形加工品プリスター欠陥の関係因子

皆様および(株)大和電化工業所の杉江社長に深く御礼申し上げます。

文 献

- 鈴木・兼松；金表52回講演要旨集，136，'75
 鈴木；防錆管理，20 (8)，25，'76
 鈴木・野口・小谷・兼松；愛知県工業指導所報告，14，42，'78
 鈴木；愛工指ニュースNo.223 (1)，'78
 兼松・鈴木；「めっき欠陥の顕微鏡写真集」21世紀社 '78
 鈴木；実務表面技術 78—11—537
 鈴木・中村；金表60回講演要旨集，178，'79

(※50から続く)

体質を簡単に述べておく。一口で表現すると可視黒色膜に至る迄に、銅特有の発色段階を経て多層状である。多層状は光干渉性に変大有効であり、硫・酸化の混晶粒は半導体性の価電バンド、導電バンド効果に有効であると

思われる。最後に申し添えるべきは如何に優秀な選択吸収膜であっても受熱器全体の構造が吸収膜の効率を100%生かされなくてはならない。完全な開発を切に期待して稿をとじる。