

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公 開 特 許 公 報(A)

(11)特許出願公開番号
特開2025-135478
(P2025-135478A)

(43)公開日
令和7年9月18日(2025. 9. 18)

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 D 3/06 (2006. 01)	C 2 5 D 3/06	4 K 0 2 3
C 2 5 D 5/26 (2006. 01)	C 2 5 D 5/26 D	4 K 0 2 4
C 2 5 D 7/00 (2006. 01)	C 2 5 D 7/00 C	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 21 頁)

(21)出願番号 (22)出願日	特願2024-33351(P2024-33351) 令和6年3月5日(2024. 3. 5)	(71)出願人 509186579 A s t e m o株式会社 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 (74)代理人 110001634 弁理士法人志賀国際特許事務所 (72)発明者 飯田 淳 茨城県ひたちなか市高場2520番地 日 立A s t e m o株式会社内 Fターム(参考) 4K023 AA11 AB24 BA03 CA09 CB03 CB16 DA02 DA07 DA08 4K024 AA02 AA15 AA16 AB01 BA02 BB04 CA02 CA03 CA04 CA06 GA01 GA03
---------------------	---	---

(54)【発明の名称】めっき部材およびその製造方法

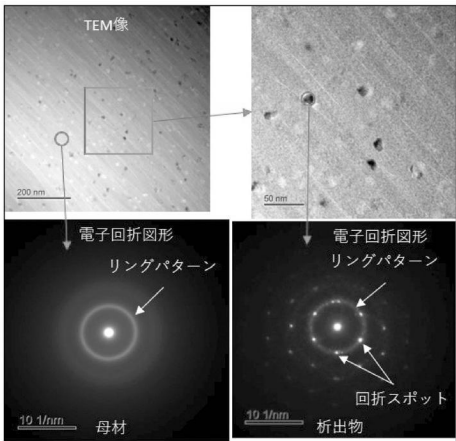
(57)【要約】

【課題】本発明の課題は、めっき部材とその製造方法を提供することにある。

【解決手段】本発明に係るめっき部材は、クロム、炭素、酸素を少なくとも含む、3価クロム浴を用いたクロムを主成分とするめっき被膜を外表面に有するめっき部材であり、

前記めっき被膜は、クロム：60at%以上、炭素：1at%～30at%を含有し、外表面の押し込み硬さが11.1GPa以上であり、走査透過電子顕微鏡法のTEM像において、配向性を有さない微結晶のクロム母材の中に析出した、配向性を有したクロム結晶粒の粒径が15nm以上かつ、母材に占めるクロム結晶粒の比率が3%以上であり、走査透過電子顕微鏡法の電子回折図形において、格子面間距離d値2.0～2.3Åの位置に回折スポットを有している。

【選択図】図23



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

クロム、炭素、酸素を少なくとも含む、3価クロム浴を用いたクロムを主成分とするめっき被膜を外表面に有するめっき部材であり、

前記めっき被膜は、

クロム：60at%以上、炭素：1at%～30at%を含有し、外表面の押し込み硬さが11.1GPa以上であり、

走査透過電子顕微鏡法のTEM像において、配向性を有さない微結晶のクロム母材の中に析出した、配向性を有したクロム結晶粒の粒径が15nm以上かつ、母材に占めるクロム結晶粒の比率が3%以上であり、

走査透過電子顕微鏡法の電子回折図形において、格子面間距離d値2.0～2.3Åの位置に回折スポットを有しているめっき部材。

10

【請求項 2】

前記めっき部材が摺動部品により摺接される摺接部材である、請求項1に記載のめっき部材。

【請求項 3】

前記めっき被膜の酸素濃度が2at%～6at%である、請求項1または請求項2に記載のめっき部材。

【請求項 4】

クロム、炭素、酸素を少なくとも含む、3価クロム浴を用いたクロムを主成分とするめっき被膜を外表面に有するめっき部材であり、

20

前記めっき被膜は、

クロム：60at%以上、炭素：1at%～30at%を含有し、外表面の押し込み硬さが11.1GPa以上であり、

走査透過電子顕微鏡法のTEM像において、配向性を有さない微結晶のクロム母材の中に析出した、配向性を有したクロム結晶粒の粒径が15nm以上かつ、母材に占めるクロム結晶粒の比率が3%以上であり、

走査透過電子顕微鏡法の電子回折図形において、格子面間距離d値2.0～2.3Åの位置に回折スポットを有しているめっき部材の製造方法であり、

前記めっき部材の表面にクロムを主成分とする硬質層からなるめっき被膜を形成するめっき工程を有し、前記めっき工程は、XRDにおいて非晶質めっき被膜を形成する第1ステップと、前記第1ステップで形成した非晶質めっき被膜を加熱して結晶化する第2ステップと、を有する、

30

めっき部材の製造方法。

【請求項 5】

前記めっき工程は、3価クロム塩、カルボン酸塩、pH緩衝剤および電導度塩を含み、浴温：55℃～80℃のめっき浴中において、陰極電流密度：45A/dm²～100A/dm²の条件にて前記めっき被膜を形成する、

請求項4に記載のめっき部材の製造方法。

【請求項 6】

前記めっき部材が摺動部品により摺接される摺接部材である、請求項4または請求項5に記載のめっき部材の製造方法。

40

【請求項 7】

前記めっき被膜の酸素濃度を2at%～6at%とする、請求項4または請求項5に記載のめっき部材の製造方法。

【請求項 8】

前記第2ステップで行う加熱温度を250℃～400℃とする、請求項4または請求項5に記載のめっき部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、めっき部材およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

6価クロムに比べて毒性や公害発生の面で問題のない3価クロムのクロムめっき層を製版ロールに用いた技術が、下記特許文献1に記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2008-143169号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

摺動部品が摺接されるロッドに形成するクロムめっき被膜において、6価クロムのめっき被膜の代替えとして、3価クロム浴を用いたクロムめっき被膜が有望視されている。

ところが、本発明者の研究により、従来の3価クロム浴を用いたクロムめっき被膜を形成したロッドに対して研磨を施すと、めっき被膜の脆性破壊（むしろ破壊）が発生することがわかった。

【0005】

本発明が解決しようとする課題は、研磨の際にむしろ破壊を生じ難い3価クロム浴を用いたクロムめっき被膜を備えたロッドなどのめっき部材およびその製造方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に係るめっき部材は、クロム、炭素、酸素を少なくとも含む、3価クロム浴を用いたクロムを主成分とするめっき被膜を外表面に有するめっき部材であり、前記めっき被膜は、クロム：60at%以上、炭素：1at%～30at%を含有し、外表面の押し込み硬さが11.1GPa以上であり、走査透過電子顕微鏡法のTEM像において、配向性を有さない微結晶のクロム母材の中に析出した、配向性を有したクロム結晶粒の粒径が15nm以上かつ、母材に占めるクロム結晶粒の比率が3%以上であり、走査透過電子顕微鏡法の電子回折図形において、格子面間距離d値2.0～2.3Åの位置に回折スポットを有することを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、環境性の面で6価のクロムに比較し問題を生じることのない3価のクロム浴より析出したクロムを主体とするめっき被膜であって、研磨の際にむしろ破壊を生じ難いクロムめっき被膜を備えためっき部材を提供することができる。また、このめっき部材を製造する技術を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

40

【図1】本発明に係るめっき部材の第1実施形態としてのピストンロッドを備えたショックアブソーバの全体構成を示す図であって、中心線CLを含む断面で見た断面図である。

【図2】同ピストンロッドの概形を示す側面図である。

【図3】同ショックアブソーバの上部構造を示す図であって、図1のA部の拡大部分断面図である。

【図4】同ピストンロッドの先端部構造を示す図であって、図1のB部の拡大部分断面図である。

【図5】同ピストンロッドの製造工程の一例を示すフロー図である。

【図6】同ピストンロッドの外径研磨に用いる研磨装置の一例を示す要部斜視図である。

【図7】実施例において形成しためっき被膜の、成膜速度と結晶化度との関係を示すグラ

50

フである。

【図 8】実施例において形成しためっき被膜の、成膜速度と不純物元素濃度との関係を示すグラフである。

【図 9】実施例において形成しためっき被膜の物性値を示す表である。

【図 10】実施例において形成しためっき被膜の物性値と加熱処理温度との関係を示す表である。

【図 11】比較例試料のめっき被膜に形成された脆性モードの研磨痕を示すものであり、(A)は倍率 500 倍の拡大写真、(B)は倍率 5000 倍の拡大写真である。

【図 12】実施例試料のめっき被膜に形成された延性モードの研磨痕を示すものであり、(A)は倍率 500 倍の拡大写真、(B)は倍率 5000 倍の拡大写真である。

10

【図 13】(A)は比較例試料の X 線回折による分析結果を示す図であり、(B)は同試料の研磨痕を示す表面写真である。

【図 14】(A)は 250℃で熱処理した実施例試料の X 線回折による分析結果を示す図であり、(B)は同試料の研磨痕を表す表面写真である。

【図 15】(A)は 300℃で熱処理した実施例試料の X 線回折による分析結果を示す図であり、(B)は同試料の研磨痕を示す表面写真である。

【図 16】実施例試料と比較例試料における、熱処理温度（ベーキング温度）と最大研磨痕幅との関係を示すグラフである。

【図 17】実施例試料と比較例試料における、熱処理温度（ベーキング温度）と幅 8 μm 以上の研磨痕本数との関係を示すグラフである。

20

【図 18】実施例試料と比較例試料における、熱処理温度（ベーキング温度）と被膜硬さとの関係を示すグラフである。

【図 19】実施例試料と比較例試料における、熱処理温度（ベーキング温度）と結晶化度との関係を示すグラフである。

【図 20】実施例試料と比較例試料における、被膜硬さと幅 8 μm 以上の研磨痕本数との関係を示すグラフである。

【図 21】実施例試料と比較例試料における、結晶化度と幅 8 μm 以上の研磨痕本数との関係を示すグラフである。

【図 22】実施例試料及び比較例試料の、被膜硬さと結晶化度との関係を示すグラフである。

30

【図 23】比較例試料に関し、脆性モードの被膜断面における TEM 像を示す図である。

【図 24】実施例試料に関し、延性モードの被膜断面における TEM 像を示す図である。

【図 25】実施例試料に関し、TEM 像におけるクロム結晶粒の電子回折図形を示す図である。

【図 26】実施例試料及び比較例試料の、クロム結晶比率と 8 μm 以上の研磨痕本数との関係を示すグラフである。

【図 27】実施例試料及び比較例試料の、クロム結晶粒と 8 μm 以上の研磨痕本数との関係を示すグラフである。

【図 28】実施例試料及び比較例試料の、TEM によるクロム結晶比率とクロム結晶粒との関係を示すグラフである。

40

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明に係るめっき部材の一実施形態としてのピストンロッドを備えたショックアブソーバ（シリンダ装置）について説明する。

なお、以下に説明する実施形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り本発明を限定するものではない。また、以下に示す実施形態の説明に用いる図面は、各部を見易くするために縮尺を適宜変更している。

【0010】

図 1 は、本発明に係るめっき部材の一例としてのピストンロッド 21 を備えたショック

50

アブソーバ（シリンダ装置）１の全体構造を示す部分断面図である。

ピストンロッド２１の外周面には後述するめっき被膜が形成されているが、めっき被膜について説明する前に、ショックアブソーバ１の全体構成について説明する。

【００１１】

「シリンダ装置」

図１に示すシリンダ装置１は、自動車や鉄道車両のサスペンション装置に用いられる緩衝器（Shock Absorber）であり、具体的には自動車のストラット型サスペンション装置に用いられる。このシリンダ装置１は、作動流体が封入される円筒状の内筒（シリンダ）２と、内筒２よりも大径で内筒２の外周側に設けられ、内筒２との間に作動液体および作動流体が封入されるリザーバ室Ｒを形成する有底筒状の外筒３と、を有している。このシリンダ装置１は、外筒３内に内筒２が設けられた複筒式の緩衝器である。図１において、ＣＬは内筒２及び外筒３の中心線を示す。

10

【００１２】

外筒３は、円筒状の側壁部７と、側壁部７の軸方向の一端側を閉塞する底部８を有する。内筒２は、円筒状である。内筒２は、その軸方向の一端部に取り付けられた円環状のベースバルブ１３を介して外筒３の底部８に係合されている。内筒２は、その軸方向他端部に取り付けられた円環状のロッドガイド１１を介して側壁部７の軸方向他端側に係合されている。

ベースバルブ１３は、外筒３と同軸に配置され、ロッドガイド１１は、内筒２と外筒３に嵌合することで内筒２の他端部を外筒３と同軸に支持している。

20

ロッドガイド１１において、底部８側と反対側には、オイルシール１５が配置されている。側壁部７の軸方向他端部側に内側に折り曲げられた係止部１６が形成され、オイルシール１５は係止部１６に支持されている。

【００１３】

内筒２内には、ピストン２５が摺動可能に嵌装されている。このピストン２５は、内筒２内を、第１室２２と第２室２３に区分している。第１室２２はピストン２５とロッドガイド１１の間に形成され、第２室２３はピストン２５とベースバルブ１３の間に形成されている。第２室２３は、内筒２の一端側に設けられたベースバルブ１３によってリザーバ室Ｒと区分されている。

ピストン２５には、金属製のピストンロッド２１がナット２６により連結されている。ピストンロッド２１は、円柱状の大径部２１ａを有し、ロッドガイド１１とオイルシール１５を通過して内筒２および外筒３の一端側から外部に突出されている。ピストンロッド２１の大径部２１ａは、ロッドガイド１１の内側とオイルシール１５の内側に対し摺動可能に挿通されている。よって、オイルシール１５がピストンロッド２１に対する摺動部品となる。

30

【００１４】

ピストンロッド２１の先端側に小径部２１ｂが形成され、この小径部２１ｂにピストン２５が挿通され、小径部先端のネジ部にナット２６を螺合することでピストン２５がピストンロッド２１に取り付けられている。

ピストンロッド２１の大径部２１ａにおいて小径部２１ｂに近い位置に環状溝２１ｃが形成され、この環状溝２１ｃに係合するようにリング状の内部ストッパ２４が装着されている。内部ストッパ２４の上にはリング状のリバウンドラバー１９が配置されている。

40

【００１５】

図２に示すように、ピストンロッド２１の大径部２１ａにおいて、環状溝２１ｃよりも離間した位置Ｐ１と、車体への取付部となるボルト部２１ｄとの接続部Ｐ２の間の部分が、摺動範囲Ａ'とされる。

ピストンロッド２１の摺動範囲Ａ'を含む外周面には、後に詳述する３価クロム浴を用いたクロムを主体とするめっき被膜が形成されている。

【００１６】

ピストンロッド２１は、ピストン２５と一体となって軸方向に移動する。ピストンロッド

50

ド 2 1 の大径部 2 1 a が挿通するオイルシール 1 5 は、内筒 2 および外筒 3 とピストンロッド 2 1 の間を閉塞し、内筒 2 内の作動流体と、リザーバ室 R 内の作動気体および作動流体の外部漏洩を防止する。

図 4 に示すように、ピストン 2 5 には、軸方向に貫通する通路 2 7、2 8 が形成されている。図 1 に示すように、通路 2 7、2 8 は、第 1 室 2 2 と第 2 室 2 3 を連通可能とする。ピストン 2 5 には、ピストン 2 5 の上面に当接することで通路 2 8 を閉塞可能な円環状のディスクバルブ 2 8 a が形成されている。ピストン 2 5 には、ピストン 2 5 の下面に当接することで通路 2 7 を閉塞可能な円環状のディスクバルブ 2 7 a が形成されている。

【0017】

ピストンロッド 2 1 が内筒 2 内および外筒 3 内への進入量を増やす、縮み側に移動（図 1 において下降）すると、ピストン 2 5 が第 2 室 2 3 を狭める方向に移動する。第 2 室 2 3 の圧力が第 1 室 2 2 の圧力よりも所定値以上高くなると、ディスクバルブ 2 8 a は通路 2 8 を開き、その際に減衰力を発生させる。

ピストンロッド 2 1 の上端側が内筒 2 と外筒 3 からの突出量を増やす伸び側に移動（図 1 において上昇）すると、ピストン 2 5 が第 1 室 2 2 を狭める方向に移動する。その結果、第 1 室 2 2 の圧力が第 2 室 2 3 の圧力より所定値以上高くなると、ディスクバルブ 2 7 a は通路 2 7 を開き、その際に減衰力を発揮させる。

【0018】

図 1 に示すように、ベースバルブ 1 3 には、該ベースバルブ 1 3 を軸方向に貫通する通路 2 9、2 9 が形成されている。通路 2 9 は、第 2 室 2 3 とリザーバ室 R を連通可能とする。ベースバルブ 1 3 の底面側には、ベースバルブ 1 3 の底面側に当接することで一方の通路 2 9 を閉塞可能な円環状のディスクバルブ 3 0 が配置されている。ベースバルブ 1 3 の上面側には、ベースバルブ 1 3 の上面側に当接することで他方の通路 2 9 を閉塞可能な円環状のディスクバルブ 3 1 が配置されている。

【0019】

ディスクバルブ 3 0 は、一方の通路 2 9 を介する第 2 室 2 3 からリザーバ室 R 側への作動液体の流れを許容する一方、これとは逆方向に向かって通路 2 9 を介する作動液体の流れを規制する、チェックバルブである。ディスクバルブ 3 0 は、ピストンロッド 2 1 が縮み側に移動して第 2 室 2 3 の圧力がリザーバ室 R の圧力よりも所定値以上高くなると、通路 2 9 を開くバルブとなっている。

ディスクバルブ 3 1 は、他方の通路 2 9 を介するリザーバ室 R から第 2 室 2 3 側への作動液体の流れを許容する一方、これとは逆方向に向かって通路 2 9 を介する作動液体の流れを規制する、チェックバルブである。ディスクバルブ 3 1 は、ピストンロッド 2 1 が伸び側に移動して第 2 室 2 3 の圧力がリザーバ室 R の圧力よりも所定値以上低くなると、通路 2 9 を開くバルブとなっている。

【0020】

図 1 に示すように、底部 8 の外側に取付アイ 3 3 が取り付けられている。シリンダ装置 1 は、ピストンロッド 2 1 の外側の部分と取付アイ 3 3 を、取付対象である相対移動部材間に取り付けて使用する。

シリンダ装置 1 は、例えばピストンロッド 2 1 の外方端を車両の車体側に連結し、取付アイ 3 3 を車両の車輪側に連結して使用する。

シリンダ装置 1 は、ピストンロッド 2 1 とピストン 2 5 が一体となって内筒 2 内で摺動し、第 1 室 2 2 と第 2 室 2 3 の容積を変化させる。その際、ピストン 2 5 およびベースバルブ 1 3 に作用する液体の流量抵抗で減衰力を発生させることができる。

【0021】

図 3 に示すようにロッドガイド 1 1 は、略段付円環状であり、軸方向一侧に大径部 1 1 a が形成され、他側に小径部が形成されている。大径部 1 1 a は外筒 3 の内周面に嵌合し、小径部は内筒 2 の内周面に嵌合されている。

ロッドガイド 1 1 の大径部 1 1 a の端部に、軸方向に突出する円環状の環状凸部 1 1 c が形成され、環状凸部 1 1 c の部分に対応してロッドガイド 1 1 を軸方向に貫通する連通

10

20

30

40

50

孔 1 1 d が形成されている。連通孔 1 1 d において、ロッドガイド 1 1 の軸方向における環状凸部側と反対側がリザーバ室 R に開口されている。

【0022】

オイルシール 1 5 は、合成ゴム製のシール材 3 5 に金属製の環状部材 3 6 が嵌め込まれた一体成形品のシール部材本体 3 7 と、金属製の環状のスプリング 3 8 を有する。環状部材 3 6 は、シール材 3 5 の形状を維持し、対象部位に固定するための強度をシール部材本体 3 7 に付与する。シール部材本体 3 7 は、環状部材 3 6 を係止部 1 6 と環状凸部 1 1 c との間に挟持することで外筒 3 の端部側に装着されている。

シール材 3 5 は、ダストリップ部 3 5 a、オイルリップ部 3 5 b、シールリング部 3 5 c およびチェックリップ部 3 5 d を有し、ピストンロッド 2 1 の周囲を囲んでシール機能を奏する。

10

【0023】

車両走行時のシリンダ装置 1 は、ピストンロッド 2 1 あるいは外筒 3 が外部からの衝撃力をそれらの軸方向に繰り返し受ける構成である。衝撃力を受ける度に、ピストンロッド 2 1 が縮み側あるいは伸び側に移動し、その際に減衰力が作用する。このようにしてシリンダ装置 1 は、自動車のストラット式サスペンションに用いられる緩衝器としての機能を奏する。

また、ピストンロッド 2 1 の外周面に以下に説明する 3 価クロム浴を用いたクロムからなる硬質層であるめっき被膜が設けられている。このめっき被膜は、ピストンロッド 2 1 の製造時にその外周面を外径研磨して目的の表面粗さに研磨する場合、脆性破壊（むしれ破壊）を生じ難いめっき被膜である。外周面が目的の表面粗さの研磨面に仕上げられ、後に詳述するめっき被膜を有したピストンロッド 2 1 であるならば、ピストンロッド 2 1 の大径部 2 1 a が繰り返しシール材 3 5 に対し摺動したとしても、優れた摺動特性を発揮し、優れた耐摩耗性を得ることができる。

20

【0024】

図 5 は、ピストンロッド 2 1 の製造方法の一例を示す工程フロー図である。

図 5 の工程 S 1 に示すように、ピストンロッド 2 1 を構成するために必要な種別の鋼材からなる鋼棒などのロッド素材を用意する。

このロッド素材に対し、工程 S 2 において高周波焼き入れ、焼き戻しなどの熱処理を施し、ピストンロッド用に好適な表面硬化処理を施す。

30

次に、図 1 ～ 4 に示した概形となるように工程 S 3 において切削加工し、工程 S 4 において外径研削加工を施す。

次に、図 1 ～ 4 に示した概形となったピストンロッドに対し、工程 S 5 においてニッケルめっきなどの下地めっき処理を施し、続いて工程 S 6 において 3 価クロム浴を用いたクロムを主体とするクロムめっき処理を施す（めっき工程）。なお、下地めっき処理を行う工程 S 5 ではニッケルめっきに代えて他の下地めっき処理を行っても良く、あるいは、めっき処理を行う工程 S 5 を省略することで下地めっきを省略しても良い。

工程 S 6 においてめっき処理した後、工程 S 7 において熱処理を施す。熱処理は、250℃～400℃で数時間程度実施できる。なお、めっき処理後、水素除去を目的としてベーキング処理を実施することも可能であるので、このベーキング処理と熱処理を兼用しても良い。

40

次に、工程 S 7 においてピストンロッドの外径研磨を実施し、精密仕上げ加工することにより最終的な表面形状を有するピストンロッドを得ることができる。

【0025】

本実施形態においては、工程 S 6 において施すめっき処理と、工程 S 7 において施す熱処理と、ピストンロッドに形成する 3 価クロム浴を用いたクロムを主体とする硬質層であるクロムめっき被膜とが、特徴的になっている。

本実施形態において適用するクロムめっき被膜は、クロムを主体とし、その他の元素として、炭素（C）、および酸素（O）から選択される 1 種または 2 種以上の不純物元素を含む。

50

例えば、クロムめっき被膜は、クロム：60at%以上、炭素：1at%～30at%を含有し、表面の押し込み硬さが11.1GPa以上であることが好ましい。

ただし、前記押し込み硬さは、ナノインデンテーション法（ISO14577）による計装化押し込み硬さ測定の値を示す。例えば、押し込み加重：20mNを適用できる。

【0026】

クロムめっき被膜において、上述の元素のうち、酸素濃度を2at%～6at%程度含有しても良い。更に、上述の元素の他に、不純物元素として塩素（Cl）と鉄（Fe）のいずれかを5at%以下程度、クロムめっき被膜に含有していても良い。

また、前述の炭素含有量は、8at%～25at%程度であることがより好ましく、酸素含有量は、2at%～5at%程度であることがより好ましい。

10

【0027】

めっき被膜を構成する3価クロム浴を用いたクロムは、主成分であり、できるだけ多く含まれていることが望ましい。めっき被膜に含まれている炭素は、後述する如くめっき浴を構成する有機成分由来と考えられるが、炭素含有量が8at%未満では、外径研磨の際に脆性モードのむしれ痕を生じるおそれが高くなることが考えられる。めっき浴に添加する有機塩の濃度の上限から、めっき被膜に含有できる最大の炭素含有量は30at%であると考えられる。

めっき被膜に含まれる酸素含有量（酸素濃度）は、2at%～6at%の範囲である。酸素含有量が2at%未満では、脆性モードのむしれ痕を発生する可能性が高くなる問題があり、酸素含有量が6at%を超えると、上記同等に脆性モードのむしれ痕を発生する可能性が高くなる問題がある。

20

【0028】

本実施形態のめっき被膜において、元素分析は、電子プローブマイクロアナライザー（Electron Probe Micro Analyzer：EPMA）で実施することができ、例えば、加速電圧：10kV、照射電流：100nAなどの条件を採用できる。

なお、本明細書において、数値範囲を規定する場合、上限値と下限値を「～」を伴って表記した場合、特に説明しない限り、上限値と下限値を含む概念とする。従って、前記した1at%～30at%は、1at%以上30at%以下の範囲を意味する。

【0029】

前述したクロム以外の不純物元素は、めっき浴に含まれている以下に説明するカルボン酸塩、pH緩衝剤、電導度塩などの有機成分に由来すると推察される。

30

本実施形態に係るクロムめっき被膜において、めっき被膜に含まれる不純物の含有量は、めっき処理条件で異なり、電流密度、浴温、pH条件が寄与していると考えられる。

これらが原因となるのは、クロムが析出する際の添加物の取り込み性が、電流密度（還元速度）、浴温（還元速度）、pH（錯体形成、還元速度）に影響を受けるためと推察される。

【0030】

[硬質3価クロムめっき被膜のTEM分析による被膜組織]

本実施形態のめっき被膜の組織は、TEM像において配向性を有さない微結晶のクロム母材の中に析出した、配向性を有したクロム結晶粒の粒径が23nm以上かつ、母材に占めるクロム結晶粒の比率が4%以上であることが望ましい。また、電子回折図形において格子面間距離d値2.0～2.3Å（クロムのd値：2.04Å）の位置にクロム回折スポットが有ることが望ましい。

40

本実施形態のめっき被膜の組織観察は走査透過電子顕微鏡(Scanning Transmission Electron Microscope:STEM)を採用することができ、加速電圧は200kVなどの条件を選択することができる。

また、電子回折図形を得る場合、その測定条件は、加速電圧200kV、200kV時の電子線の波長λは0.00251nm、カメラ長399.4mmなどの条件を採用することができる。

【0031】

50

本実施形態において、クロムめっき処理に用いるめっき浴は、3価クロム塩、添加剤として錯化剤、pH緩衝剤、および電導度塩などの各成分を含むめっき浴を用いることができる。

3価クロム塩として、塩化クロム、硫酸クロム、塩基性硫酸クロムなどを使用できるが、これらの中では塩化クロムを用いることが望ましい。

錯化剤として、カルボン酸塩であるグリシン、ギ酸、シュウ酸および酢酸などを使用できるが、これらの中ではグリシンを用いることが好ましい。

pH緩衝剤としては、ホウ酸およびクエン酸などを使用できるが、これらの中ではホウ酸を用いることが好ましい。

電導度塩としては、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、およびスルホン酸アンモニウムなどを使用できるが、これらの中では塩化アンモニウムを用いることが好ましい。

【0032】

めっき浴は、強酸性の3価のめっき浴を用いる場合、pH0.1より弱い強酸性、例えば、pH0.1～pH0.6の範囲の強酸性、より好ましくは、pH0.2～pH0.5の範囲の強酸性を選択することが望ましい。

pH0.1以下の強酸性であると、本実施形態で目的とする3価クロム浴を用いたクロムを主体とするめっき被膜を得ることができず、pH0.6を超えるpHであると、めっき被膜の光沢性が悪くなる、成膜速度の大小に起因してクロムが析出する際の不純物元素の取込率が変化するなどの理由から、本実施形態で目的とするクロムを主体とするめっき被膜を得ることができない。

めっき浴として、弱酸性の3価クロム浴を用いる場合、市販品の一例として、ブルークロム（Atotech社製商品名）を用いることができる。ブルークロムを用いる場合、一例としてpH：5.2～5.8の範囲を選択することができる。pH値については、5.4～5.6の範囲であることがより好ましい。

【0033】

めっき処理時の電流密度は、高い方が成膜速度が速く、生産性は良いが、上述の組成とするために、電流密度：45～100A/dm²の範囲から選択できる。電流密度が高く、3価クロム塩の濃度が高い条件において成膜速度が速くなるが、成膜速度の大小に起因してクロムが析出する際の不純物元素の取り込み率が変化する。得られるめっき被膜において、上述の望ましいクロム含有量と炭素含有量とするために好適な成膜速度とすることが望ましい。

なお、めっき浴温度は高い方が望ましく、例えば、55℃～80℃の範囲を選択できる。

めっき浴の攪拌方法は、めっき被着面の近傍にめっき液を流動させるなどの緩やかな攪拌方法が望ましい。陽極材については、不溶性が良好であり、Pt、Ti、Irおよびグラファイトなどを使用できる。

【0034】

上述のめっき処理による第1ステップにより形成されたクロムめっき被膜は、成膜時、アモルファス構造を有する。この非晶質めっき被膜に対し、第2ステップにおいて、250℃～400℃の加熱温度で熱処理を施し、結晶化度5%以上のめっき被膜とすることが好ましい。

結晶化度は、X線回折測定の実測値のピーク積分強度比と以下の(1)式から算出される値である。

結晶化度（ピーク積分強度比）＝{（結晶質）／（結晶質＋非晶質）}×100%…（1）式

ただし、(1)式の積分強度比は、XRD（X-ray diffraction）分析において、2θ：30°～60°、結晶質の半値幅：<3、非晶質の半値幅：≥3として求めた値を示す。

上述の熱処理は、めっき被膜の結晶化度を5%以上にするために施す。熱処理の時間は1.5時間～4.0時間程度、例えば2時間程度が望ましい。400℃を超える温度に加

10

20

30

40

50

熱する熱処理を施すと、ピストンロッド 2 1 を構成する鋼材の機械的性質が変わるので望ましくない。

結晶化度については、5 % ~ 9 5 % の範囲がより好ましい。

【0035】

本実施形態のめっき被膜は、研磨加工を行った場合、脆性モードに起因する研磨痕を発生し難いことが望ましい。例えば、図 6 に示すフィルム研磨装置を用いて研磨した場合に生じる研磨痕を観察する。

図 6 に示すフィルム研磨装置 4 0 は、互いの周面の一部を近接させて個々に水平に個々に軸周りに回転自在に近接配置されたドライブローラー 4 1、4 2 を有し、これら近接するドライブローラー 4 1、4 2 の境界部上に、加工対象とするピストンロッド用のロッド素材 2 1 A を載置できるように構成されている。

10

近接配置されたドライブローラー 4 1、4 2 の境界部上にロッド素材 2 1 A を配置すると、ドライブローラー 4 1、4 2 の回転に従い、支持したロッド素材 2 1 A を軸回りに回転させることができる。

【0036】

ドライブローラー 4 1、4 2 の境界部上であって、ロッド素材 2 1 A の上方には周回りに回転自在のバックアップローラー 4 3 が水平に配置され、このバックアップローラー 4 3 の底面側に図示略のフィルム供給装置から研磨用のフィルム 4 4 を供給できるようになっている。

研磨用のフィルム 4 4 は、帯状のフィルムであり、バックアップローラー 4 3 の中心軸に直交する方向の一侧に設けられている図示略のフィルム供給装置から研磨用のフィルム 4 4 をバックアップローラー 4 3 の底面側に矢印 a に示すように供給できる。また、このフィルム 4 4 をバックアップローラー 4 3 の中心軸に直交する方向の他側に設けられている図示略のフィルム巻取装置に矢印 b に示すように移動して巻き取ることができる。研磨用のフィルム 4 4 を必要長さフィルム供給装置に巻き付けておき、バックアップローラー 4 3 の底面側に連続供給することができる。

20

【0037】

バックアップローラー 4 3 は、図示略の上下移動機構により水平状態を維持したまま回転自在に支持されているが、上下移動機構により自身の上下位置を微調節できるように支持されている。バックアップローラー 4 3 の上方には、図示略の上下前後移動機構に支持された加圧ヘッド 4 5 が設けられている。この加圧ヘッド 4 5 は、バックアップローラー 4 3 の若干上方から矢印 c に示すように下降しつつ所定の加圧力でバックアップローラー 4 3 を下方に押圧することができる。また、加圧ヘッド 4 5 は、上述の上下前後移動機構により矢印 d に示すようにバックアップローラー 4 3 の軸方向にも移動自在に支持されており、加圧ヘッド 4 5 はバックアップローラー 4 3 を下方に所定の力で押圧した状態のままバックアップローラー 4 3 の軸方向に往復移動自在に支持されている。

30

【0038】

図 6 に示すフィルム研磨装置を 3 基用い、例えば、第 1 のフィルム研磨装置に # 6 0 0 の研磨用フィルムを装填し、第 2 のフィルム研磨装置に # 4 0 0 の研磨用フィルムを装填し、第 3 のフィルム研磨装置に # 2 0 0 の研磨用フィルムを装填し、ピストンロッドの研磨試験を行う。

40

なお、この研磨条件は、国際公開第 2 0 2 1 / 1 9 3 1 0 7 号明細書の図 2 8 に示す試料 2 に対し施した研磨条件と同等である。研磨時における、ドライブローラー 4 1、4 2 の回転数：1 4 0 0 r p m、加圧ヘッド 4 5 による押圧力 0 . 1 5 ~ 0 . 3 M P a に設定した。試験に用いる鋼棒は、直径 2 2 m m、長さ 2 0 0 m m とした。

【0039】

上述の研磨加工を行うと、一例として、後の実施例、比較例において示す例えば、図 1 1 (A)、(B) に示す脆性モードの研磨痕が生成する試料となるか、図 1 2 (A)、(B) に示す延性モードの研磨痕を生じる試料となる。

図 1 1 (A)、(B) に示す研磨痕は、図 1 1 (B) の拡大写真から明らかなように、

50

脆性破壊に起因するむしれ痕を示す脆性モードの研磨痕を有する試料である。

図12(A)、(B)に示す研磨痕は、図12(B)の拡大写真から明らかなように、むしれ痕を有しない延性モードの研磨痕を有する試料である。

【0040】

図11(A)、(B)に示す、研磨痕が発生するめっき被膜を図1～図4に示すピストンロッド21のめっき被膜に用いると、図5に示す工程S8において外径研磨を行うことで表面にむしれ痕を示す脆性モードの研磨痕が発生してしまい、所望の表面粗さに仕上げるできない。

図6に示すフィルム研磨装置40は、ピストンロッドの外周面を仕上げ加工する装置であり、ピストンロッドの外周面を所望の表面粗さに仕上げ加工するために重要な研磨を行う装置である。この外径研磨の際に上述の脆性モードの研磨痕が発生すると、ピストンロッド外周面の仕上げ精度に悪影響を及ぼし優れた摺動特性や耐摩耗性及び耐食性を得る事が出来ない。

【0041】

このため、本実施形態において適用するピストンロッド21に設けるめっき被膜として、上述の研磨試験を実施した試料において、例えば、顕微鏡により200倍の倍率で表面の研磨痕を観察する。そして、同一視野内において研磨痕の数と幅を測定し、幅8 μ m以上の研磨痕の本数を測定し、この研磨痕の生成数によりめっき被膜の品質を評価した上で選定しためっき被膜を用いることが好ましい。

なお、幅8 μ m以上の研磨痕を判定基準としたのは、後述する実施例において、複数の試料について研磨試験を実施したところ、むしれ痕が発生する脆性モードの研磨痕は、いずれも幅8 μ m以上が主体であったことによる。

後述する実施例の結果から、クロムの他に、炭素および酸素から選択される1種または2種以上の不純物元素を含むクロムめっき被膜であり、クロム：60at%以上、炭素：1at%～30at%を含有し、熱処理後に外表面の押し込み硬さが11.1GPa以上、かつ結晶化度5%以上のめっき被膜を用いることが望ましい。

【0042】

前述のクロムめっき被膜は、例えば、上述した3価クロム塩、カルボン酸塩、pH緩衝剤及び電導度塩を含むめっき浴を用い、pH：0.1～0.6、浴温：55℃～80℃、陰極電流密度：45A/dm²～100A/dm²の条件においてめっき処理することにより得ることができる。

上述の条件においてピストンロッド21の外周面に形成し、熱処理しためっき被膜は、被膜硬さ11.1GPa以上、かつ結晶化度5%以上である。被膜硬さ11.1GPa以上、かつ結晶化度5%以上の上述のめっき被膜であれば、図6に示すフィルム研磨装置40を用いて前述の条件において外径研磨した場合であっても、むしれ痕（脆性モードによる破壊痕）を生じ難い。

従って、上述の研磨加工を施してもむしれ痕を生じていないピストンロッド21を得ることができる。

【0043】

ところで、前述の実施形態においては、ピストンロッド（摺接部材）21に対し3価クロム浴を用いたクロムのめっき被膜を形成しためっき部材について説明したが、めっき被膜は、他に、ピストンリング、プレーキピストンなどの自動車部品をはじめ、油圧機器のシャフトや印刷機器のグラビアロールなどの各種摺接部材の摺動面に適用しても良い。

【実施例】

【0044】

低炭素鋼からなる鋼棒（直径22mm、長さ200mm）を供試材として複数本用意し、3価のクロムめっき浴として塩化クロム、グリシン、ほう酸、塩化アンモニウムを添加しためっき浴を用いた。浴温65～75℃、電流密度：45～100A/dm²、pH：0.3～0.46の条件でめっき処理を行い、供試材表面に厚さ約20 μ mの3価のクロムめっき膜を形成した。

10

20

30

40

50

【0045】

図7は、各供試材にめっき被膜を形成する場合、電流密度を調整して5種類の成膜速度でめっき被膜を形成した場合、上述の(1)式に基づく各めっき被膜の結晶化度(%)を求めた結果を示す。いずれの成膜速度においても、XRD(X-ray diffraction)分析結果において $2\theta: 30\sim 60^\circ$ の範囲にハローパターンのみ観測されたので、成膜のままのめっき被膜は、結晶化度0.0%のアモルファス被膜であることがわかった。

【0046】

図8は、5種類の成膜速度で形成した各めっき被膜の成分分析結果を示す。成分分析は、電子プローブマイクロアナライザーにて、加速電圧: 10kV、照射電流: 100nAの条件で行った。

10

図8に示すように、種々の成膜速度で形成した3価クロム浴を用いたクロムのめっき被膜は、不純物元素として、炭素と酸素に加え、微量の塩素、鉄を含んでいることを確認できた。

これら不純物元素の中で含有量の一番多い炭素は、7at%~23at%程度含有され、2番目に多い酸素は、3at%~5at%程度含有されていた。その他、塩素と鉄は、測定限界値近傍の微量程度含有していることがわかる。

図8から、めっき被膜の成膜速度を調整することで、炭素含有量を調整できることがわかる。なお、成膜速度は、 $2.0\mu\text{m}/\text{min}$ を超える条件を選択することもでき、クロムめっき浴に含有させる塩化クロムの添加量により調整も可能である。このため、めっき条件の調整により5at%~30at%の範囲で炭素含有量を調整可能であると認識できる。

20

【0047】

これら複数のめっき被膜から3種類のめっき被膜を選定し、これら試料について、めっき被膜の押し込み硬さを測定し、硬さ測定した試料について成分分析し、結晶化度を計算した結果を図9に示す。ただし、押し込み硬さは、ナノインデンテーション法(ISO14577)による計装化押し込み硬さ測定の値を示す。押し込み加重: 20mNを用いた。

図9に示す供試材1~3のめっき被膜は、押し込み硬さ8.5GPa~9.0GPaであり、XRDにおいて結晶化度0%(アモルファス)であり、クロム含有量76%~88%、炭素含有量8%~16%であった。

【0048】

30

図9に示す供試材1~3の試料は、以下に説明する研磨試験を実施したところ、研磨痕が脆性モードであると判断できたため、図9では研磨痕モードの欄に脆性モードと表記した。また、供試材作製のために用いためっき液のpHは図9に示す通りである。

供試材1~3の試料に対し、それぞれ、200℃、250℃、300℃に各々2時間熱処理した後の供試材を用いて押し込み硬さを測定し、結晶化度を求め、被膜組成を分析した結果を図10に示す。

【0049】

「研磨試験」

研磨試験は、図6に示すフィルム研磨装置を4基用い、第1のフィルム研磨装置に#600の研磨用フィルムを装填し、第2のフィルム研磨装置に#400の研磨用フィルムを装填し、第3のフィルム研磨装置に#2000の研磨用フィルムを装填し、実施した。

40

なお、この研磨条件は、国際公開第2021/193107号明細書の図28に示す試料2に対して施した研磨条件と同じである。研磨時における、ドライブローラー41、42の回転数: 1400rpm、加圧ヘッド45による押圧力0.15MPa~0.3MPaに設定した。

【0050】

研磨試験を施した試料の中で、供試材1に対し、200℃で2時間熱処理した比較例1-1の試料について、ピストンロッドの表面を走査電子顕微鏡により500倍に拡大して撮影した画像を図11(A)に示し、5000倍に拡大して撮影した画像を図11(B)に示す。図11の上下方向に沿う縦筋を確認できるが、この縦筋の方向に沿って研磨用フ

50

ィルムを移動させつつ研磨した痕跡がわかる。

図 1 1 (B) に拡大して示すように、脆性破壊に起因するむしろ破壊と思われる研磨痕（むしろ痕）が研磨用フィルムの移動方向に沿うように生じている。この研磨痕は、脆性モードの研磨痕と表記できる。

また、供試材 1 に対し、300℃で2時間熱処理した実施例 1－3 の試料について、ピストンロッドの表面を走査電子顕微鏡により500倍に拡大して撮影した画像を図 1 2 (A) に示し、5000倍に拡大して撮影した画像を図 1 2 (B) に示す。

図 1 2 (B) に拡大して示すように、剪断変形によって研磨用フィルムの移動方向に沿う流れ形の研磨痕が生じている。この研磨痕は延性モードの研磨痕と表記できる。

【0051】

図 1 3 (A) は供試材 3 の試料（アモルファスのめっき被膜）の X 線回折による分析結果を示し、図 1 3 (B) は同試料の研磨痕を示す200倍の表面写真である。図 1 3 (B) に示す表面写真において矢印の前方に示す3本の幅8μm以上の研磨痕（むしろ破壊を伴う）を確認できる。

図 1 4 は、供試材 3 の試料に対し、250℃×2時間の熱処理（ベーキング処理）を施した実施例 3－4 の X 線回折による分析結果を示す図である。図 1 4 に示す X 線回折による分析結果から、供試材 3 に250℃で熱処理を施した実施例 3－4 の試料は、先鋭化したピークを有する結晶化度の高い試料であると判断できる。

図 1 5 (A) は、供試材 3 の試料に対し、300℃×2時間の熱処理（ベーキング処理）を施した試料の X 線回折による分析結果を示し、図 1 5 (B) は同試料の研磨痕を示す表面写真である。

【0052】

図 1 3 (A) に示す X 線回折による分析結果から、供試材 3 の試料は、ハローパターンのみを示すアモルファス100%（結晶化度0.0%）の試料であることがわかる。これに対し、図 1 5 (A) に示す X 線回折による分析結果から、供試材 3 に300℃で熱処理を施した実施例 3－5 の試料は、先鋭化したピークを有する結晶質の試料であると判断できる。

図 1 3 (B) に示すアモルファスのめっき被膜が3本の幅8μm以上の研磨痕を有していたのに対し、図 1 5 (B) に示す結晶質のめっき被膜は、幅8μm以上の研磨痕を生じていない。

【0053】

前述した(1)式である、結晶化度（ピーク積分強度比）＝{（結晶質）／（結晶質＋非晶質）}×100%に従い、(1)式の積分強度比を、図 1 3 (A) において、2θ：30°～60°、結晶質の半値幅：<3、非晶質の半値幅：≥3として求める。

図 1 3 (A) に示す X 線回折による分析結果から、(1)式に基づいて計算した結晶化度は0%である。

図 1 4 (A) に示す X 線回折による分析結果から、(1)式に基づいて計算した結晶化度は13.2%であり、図 1 5 (A) に示す X 線回折による分析結果から、(1)式に基づいて計算した結晶化度は12%である。

【0054】

図 1 0 に示す各試料を含め、これらの試料と同じ研磨条件で作製した複数のピストンロッドについて、各々3箇所ずつ金属顕微鏡を用いて200倍の視野内に存在する摩擦痕の数と幅を観察した。

その結果、熱処理を施していない試料と200℃の熱処理を施した試料では、いずれも幅8μm以上の研磨痕を複数確認することができ、幅8μm以上の研磨痕にむしろ破壊を生じていることを確認できた。また、図 1 0 に示す実施例試料では、むしろ痕を生じている研磨痕が見られなかった。

以上の結果から、めっき被膜に対し上述の研磨試験を実施した場合、幅8μm以上の研磨痕が発生した本数を計測すると、めっき被膜が上述の研磨試験において、脆性モードとなるか、あるいは延性モードとなるかの目安になると判断した。

10

20

30

40

50

【0055】

このため、結晶化度をXRDによる測定で5%以上とした結晶質のめっき被膜、例えば図10に示す7%～44%のめっき被膜であれば、問題となる脆性モードの研磨痕を生じ難いことがわかる。

また、図10に、走査透過電子顕微鏡法のTEM像において、配向性を有さない微結晶のクロム母材の中に析出した、配向性を有したクロム結晶粒の粒径(nm)と、クロム母材に占める配向性を有したクロム結晶粒の比率を示す。

図10に示すように、走査透過電子顕微鏡法のTEM像から得られた、配向性を有さない微結晶のクロム母材の中に析出した、配向性を有したクロム結晶粒の粒径が15nm以上かつ、母材に占めるクロム結晶粒の比率が3%以上であるめっき被膜であれば、問題となる脆性モードの研磨痕を生じ難いことがわかる。

10

【0056】

図16は、各析出速度(成膜速度)で形成しためっき被膜において、熱処理温度(図ではベーキング温度と表記)と上述の研磨試験により生成する最大研磨痕幅の関係を示すグラフである。

熱処理温度を200℃に設定した試料では幅8μm以上の研磨痕を複数生じるが、熱処理温度を250℃、300℃に設定すると幅8μm以上の研磨痕は生じていないことがわかる。

図17は、各析出速度(成膜速度)で形成しためっき被膜において、熱処理温度(ベーキング温度)と上述の研磨試験により生成する幅8μm以上の研磨痕本数の関係を示すグラフである。

20

熱処理温度を200℃に設定した試料では幅8μm以上の研磨痕を複数生じるが、熱処理温度を250℃、300℃に設定すると幅8μm以上の研磨痕は生じていないことがわかる。

【0057】

図18は、各(析出速度)成膜速度で形成しためっき被膜において、熱処理温度(ベーキング温度)と被膜硬さの関係を示すグラフである。

熱処理を施していない試料と、熱処理温度を200℃に設定した試料では硬さ11.1GPa未満の試料が存在するが、熱処理温度を250℃、300℃に設定するとめっき被膜の硬さが11.1GPaを超えるようになることがわかる。

30

図19は、各成膜速度で形成しためっき被膜において、熱処理温度(ベーキング温度)と結晶化度の関係を示すグラフである。

熱処理温度が200℃を超えると結晶化が進行し、熱処理温度が250℃を超えると結晶化度が高くなり、結晶化度5%以上のめっき被膜になることがわかる。

【0058】

図20は、各(析出速度)成膜速度で形成しためっき被膜について、めっき被膜硬さ(GPa)と幅8μm以上の研磨痕の本数(本/mm)を測定した結果を示す。

図21は、実施例試料と比較例試料について、めっき被膜の結晶化度(%)と幅8μm以上の研磨痕の本数(本/mm)を測定した結果を示す。

図22は、図20、図21に示す結果を基に、めっき被膜の硬さとめっき被膜の結晶化度との相関性を示している。

40

図21に示すように、結晶化度が5%を境界として脆性モードの研磨痕の発生数に大きな違いがあるのが分かる。結晶化度が1%未満では供試材により脆性モードの研磨痕の発生数に差がみられるが、5%以上ではいずれの試料においても発生頻度が小さく望ましいことがわかる。

【0059】

図22に示すように、めっき被膜の硬さ11.1GPa付近を堺に、これよりめっき被膜の表面押込み硬さが高い試料は、結晶化度が5%以上となることが分かる。

表面押込み硬さが10.3GPa以上では幅8μm以上の研磨痕の発生数を抑制できるため好ましく、10.9GPa以上では発生頻度がより小さく望ましい。熱処理温度とし

50

て250℃以上の試料では、いずれの試料においても11GPaを超える値（11.1GPa以上）となり好適であった。

【0060】

図23は比較例4-2におけるTEM像と電子解析図を示す。TEM像では、均一に広がった母材部の所々に黒色の析出物が存在することを確認できた。

母材部における電子回折図形は、d値(格子面間距離)2.0~2.3Åの位置に第1リングの存在を確認できた。回折スポットが確認出来ないことから、配向性を有さない微結晶であるクロムが存在することを意味する(クロムのd値:2.04Å)。

一方、黒色の析出物部における電子回折図形は、d値2.0~2.3Åの位置にうっすらとした第1リングの存在を確認できた。また、リングパターン上には複数の回折スポットが確認できた。これは、黒色の析出物が配向性を有するクロム結晶粒であることを意味する。このようにTEMによる分析を行うことで対象物の結晶状態を確認することが出来る。電子回折図形において、配向性を有さない微結晶部を「クロム母材」、配向性を有する結晶質の黒色析出物を「クロム結晶粒」とする。

【0061】

図24は比較例4-1のめっき被膜について、脆性モードの被膜断面におけるTEM測定結果を示す。TEM像ではクロム結晶粒の大きさは、最大値13nmであることがわかる。また、画像の2値化により母材とクロム結晶粒の比率を算出した結果、クロム結晶粒比率は、0.24%であることがわかった。

電子回折図形を求める場合の測定条件は、加速電圧200kV、200kV時の電子線の波長λは0.00251nm、カメラ長399.4mmとした。電子回折図形では、d値2.0~2.3Åの位置にうっすらとした第1リングの存在を確認できた。また、リングパターン上には複数の回折スポットが確認できた。これにより配向性を持つクロム結晶粒が存在することを確認した。

【0062】

図25は実施例4-3のめっき被膜について、延性モードの被膜断面におけるTEM測定結果を示す。TEM像ではクロム結晶粒の大きさは、最大25nmであることがわかる。また、画像の2値化により母材とクロム結晶粒の比率を算出した結果、クロム結晶比率は、15.45%であることがわかった。

電子回折図形では、d値2.0~2.3Åの位置にうっすらとした第1リングの存在を確認できた。また、リングパターン上には複数の回折スポットが確認できた。これにより配向性を持つクロムの結晶粒が存在することを確認した。

【0063】

図24及び図25、図10の結果比較から、加熱処理温度を上げることで、クロム結晶粒サイズが拡大することがわかる。また、クロム結晶率も増加することがわかる。

【0064】

図26は供試材3と実施例3-1、3-4、4-3及び比較例4-1、4-2の各試料について、TEM像から得られたクロム結晶比率(%)と幅8μm以上の研磨痕の本数(本/mm)を測定した結果を示す。

図26に示す様に、クロム結晶比率3%を境界として脆性モードの研磨痕の発生数に大きな違いがあるのが分かる。3%以上ではいずれの試料においても発生頻度が小さく望ましいことが分かる。

【0065】

図27は供試材3と実施例3-1、3-4、4-3及び比較例4-1、4-2の各試料について、クロム結晶粒サイズ(μm)と8μm以上の研磨痕の本数(本/mm)を測定した結果を示す。

図27に示す様に、クロム結晶粒が15nmを堺に、これより粒子径の大きい試料は脆性モードの研磨痕の発生数に大きな違いがあるのが分かる。15nm以上ではいずれの試料においても発生頻度が小さく望ましいことが分かる。

【0066】

図 28 は図 26 と図 27 に示す結果を基に、TEM 像から得られたクロム結晶比率 (%) とクロム結晶粒サイズとの相関性を示している。

図 28 に示す様に TEM 像でのクロム結晶比率が 3 % を堺に、これよりクロム結晶比率が高い試料は、クロム結晶粒の粒子径は 15 nm 以上となることが分かる。

これらの結果から、被膜物性はめっき浴中にカルボン酸塩、pH 緩衝剤、伝導塩などの有機成分に由来すると考えられる。そして更に、めっき時の pH、浴温、電流密度の条件に従い、被膜に取り込まれる有機成分量も変化すると考えられる。更に、熱処理を施して XRD での測定結果が結晶化度 5 % 以上のめっき被膜とすることまたは、TEM 像での画像 2 値化による測定結果がクロム結晶比率 3 % 以上及びクロム結晶粒の粒子径が 15 nm 以上とすることにより、研磨による仕上げ処理を施したとして、むしろ痕を生じないめっき被膜にできると想定できる。

10

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明の上記態様によれば、環境性の面で 6 価クロムに比較して問題を生じることのない 3 価クロム浴を用いたクロムを主体とするめっき被膜であって、研磨の際にむしろ破壊を生じ難いクロムめっき被膜を備えためっき部材を提供することができる。また、このめっき部材を製造する製造方法を提供できる。したがって、産業上の利用可能性は大である。

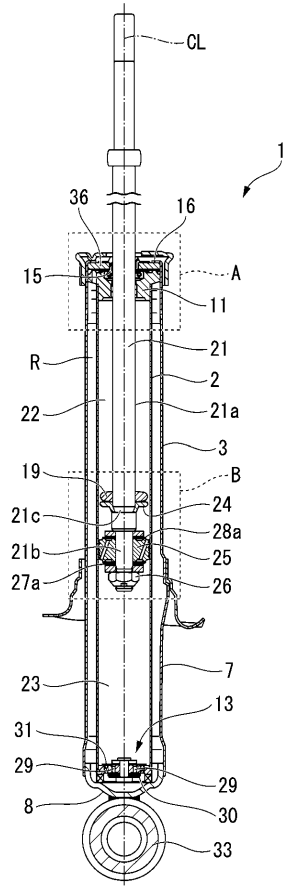
【符号の説明】

【0068】

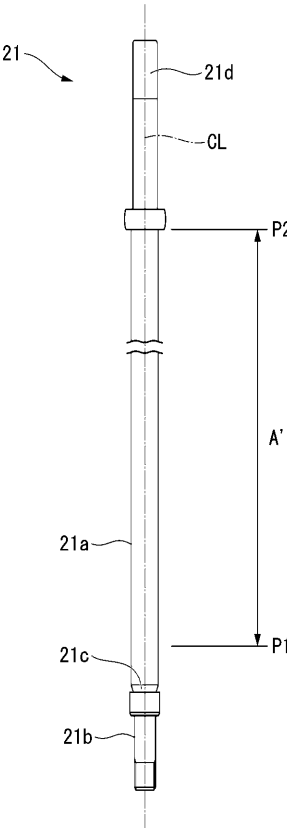
- 1 … ショックアブソーバ (シリンダ装置)、
- 2 … 内筒 (シリンダ)、
- 3 … 外筒、
- 15 … オイルシール、
- 21 … ピストンロッド (摺接部材)、
- 25 … ピストン、
- A' … 摺動範囲。

20

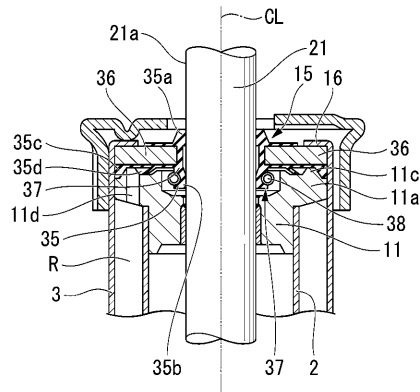
【図 1】



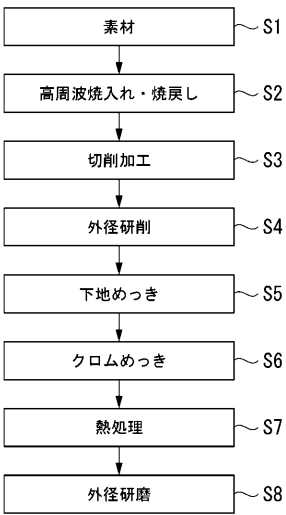
【図 2】



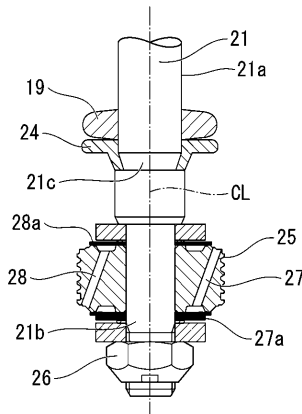
【図 3】



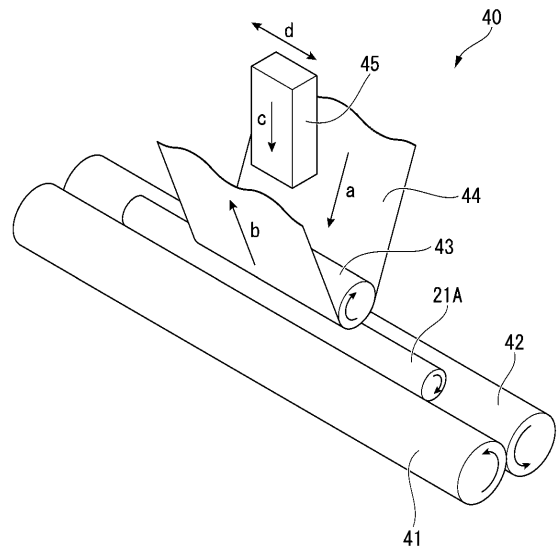
【図 5】



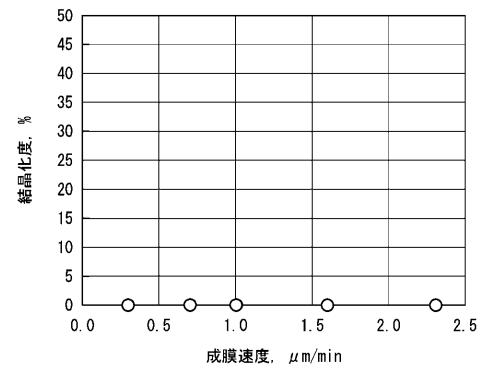
【図 4】



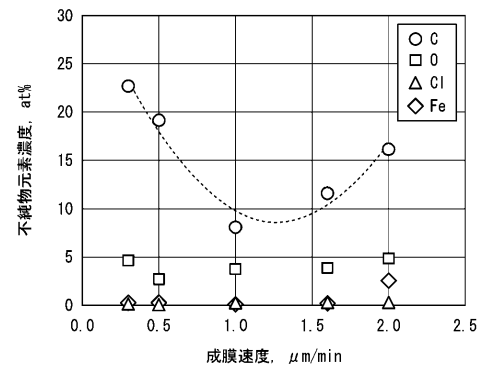
【図 6】



【図 7】



【図 8】



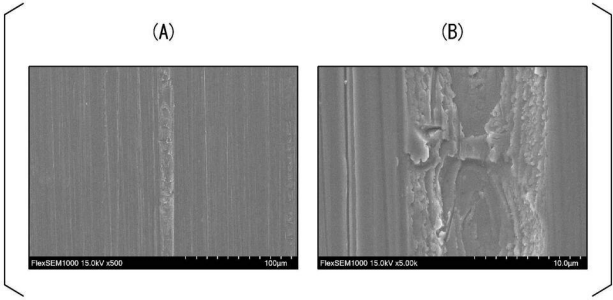
【図 9】

	押込み硬さ (GPa)	被膜成分 (at%)			結晶化度 (%)	冷温 (°C)	電流密度 (A/dm ²)	pH	研磨痕 モード
		クロム	炭素	酸素					
供試材1	8.8	87.6	8.2	3.8	0.0	70	60	0.30	脆性モード
供試材2	9.0	84.0	11.7	3.9	0.0	70	65	0.41	脆性モード
供試材3	8.5	76.0	16.2	4.9	0.0	70	70	0.46	脆性モード
供試材4	14.0	82.6	14.2	3.2	0.0	70	74	5.50	脆性モード

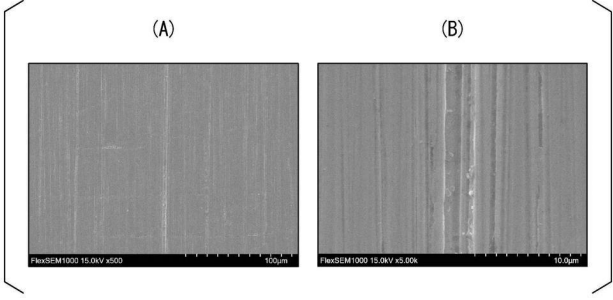
【図 10】

	加熱処理 温度	押込み 硬さ	XRD 結晶化度	TEM		被膜成分	
				クロム 結晶比率	クロム 結晶粒径	Cr	C
供試材1	—	8.8GPa	0%	—	—	87.6%	8.2%
比較例1-1	200°C	11.6GPa	0%	—	—	87.6%	8.2%
比較例1-2	250°C	12.6GPa	0%	—	—	87.6%	8.2%
実施例1-3	300°C	13.1GPa	10.4%	—	—	87.6%	8.2%
供試材2	—	9.0GPa	0%	—	—	73.9%	11.7%
比較例2-1	200°C	10.9GPa	0%	—	—	73.9%	11.7%
比較例2-2	250°C	13.3GPa	0.9%	—	—	73.9%	11.7%
実施例2-3	300°C	13.6GPa	7.6%	—	—	73.9%	11.7%
供試材3	—	8.5GPa	0%	0.71%	6.5nm	76.0%	16.2%
比較例3-1	200°C	10.3GPa	0.5%	2.84%	14.5nm	76.0%	16.2%
比較例3-2	210°C	12.8GPa	4.8%	—	—	76.0%	16.2%
比較例3-3	220°C	13.9GPa	2.3%	—	—	76.0%	16.2%
実施例3-3	230°C	12.1GPa	7.8%	—	—	76.0%	16.2%
実施例3-4	250°C	14.1GPa	12.0%	15.63%	30.0nm	76.0%	16.2%
実施例3-5	300°C	14.1GPa	43.8%	—	—	76.0%	16.2%
供試材4	—	14.0GPa	0%	—	—	82.6%	14.2%
比較例4-1	200°C	14.6GPa	0%	0.24%	13.0nm	83.4%	13.2%
比較例4-2	230°C	16.6GPa	0%	2.22%	14.5nm	85.1%	11.5%
実施例4-3	300°C	21.3GPa	41.3%	15.45%	24.5nm	83.3%	13.7%

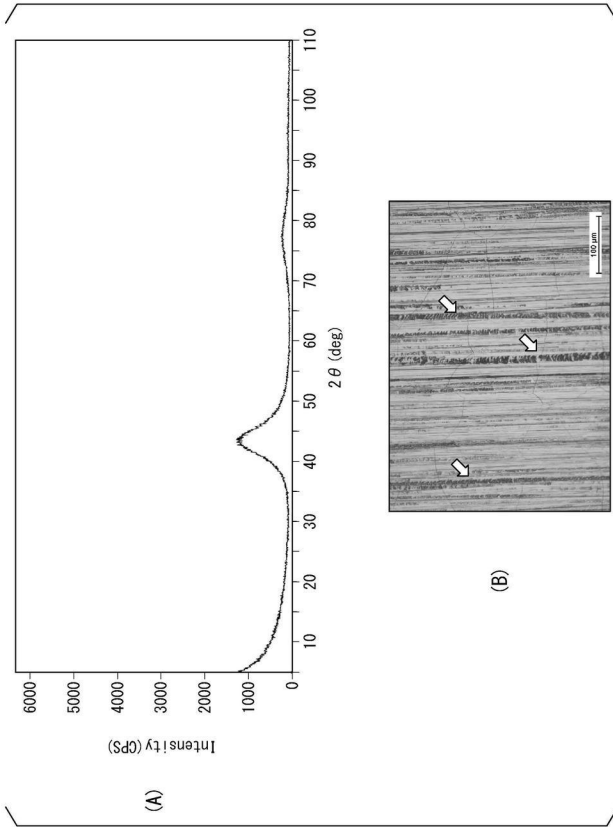
【図 1 1】



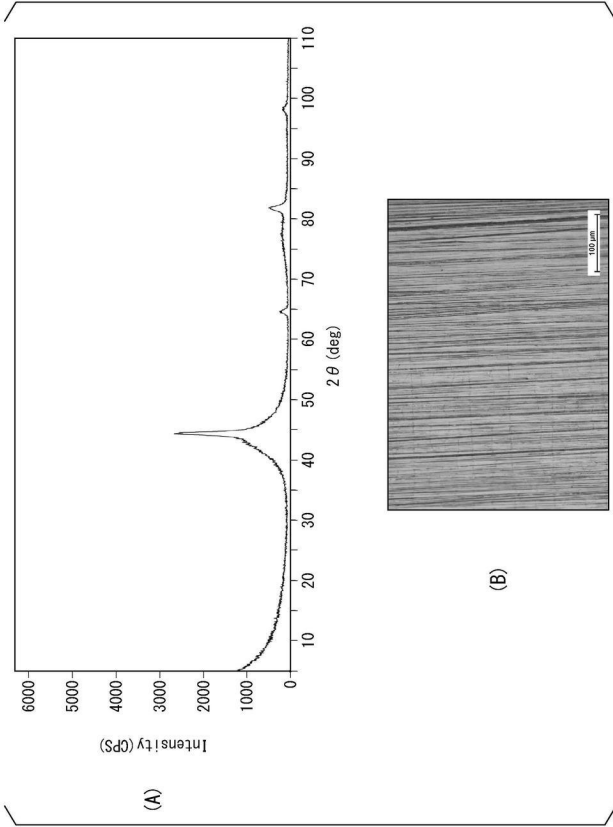
【図 1 2】



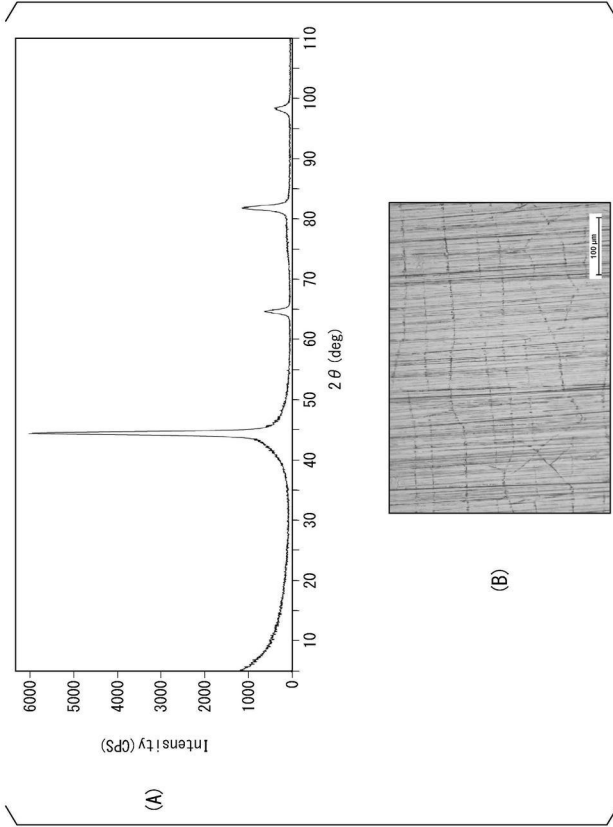
【図 1 3】



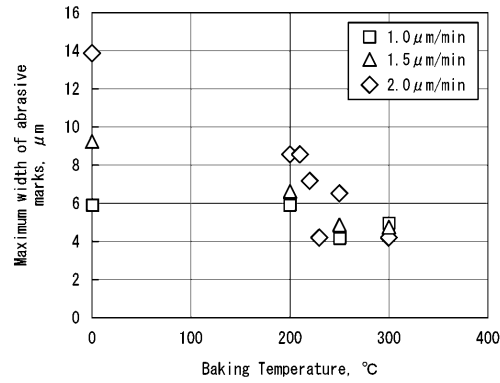
【図 1 4】



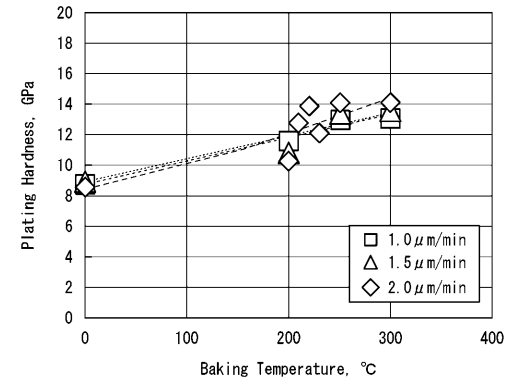
【図 1 5】



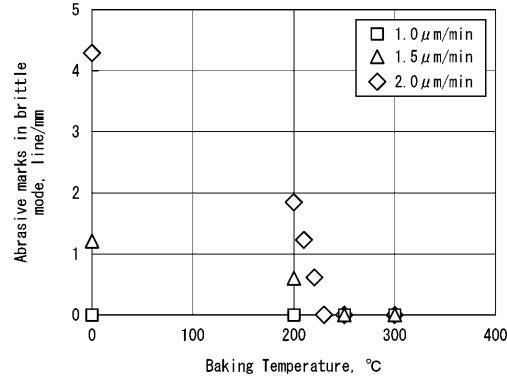
【図 1 6】



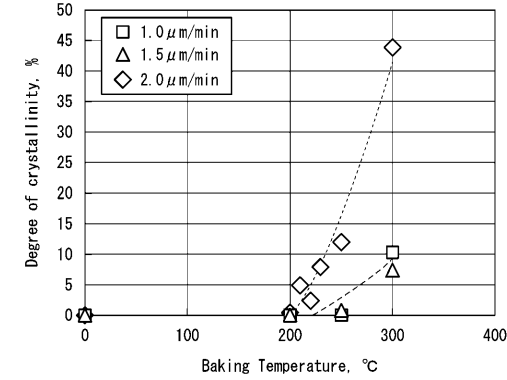
【図 1 8】



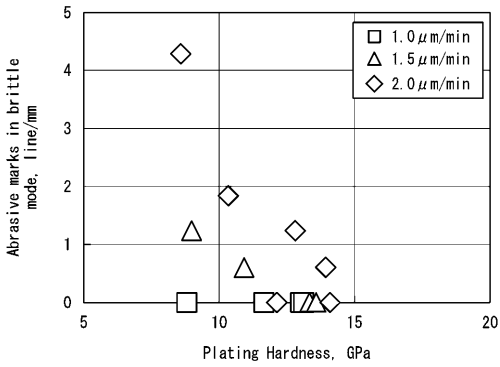
【図 1 7】



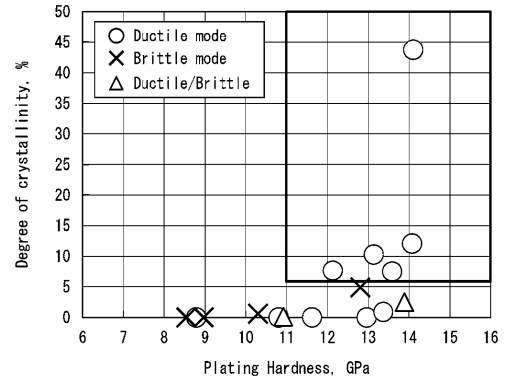
【図 1 9】



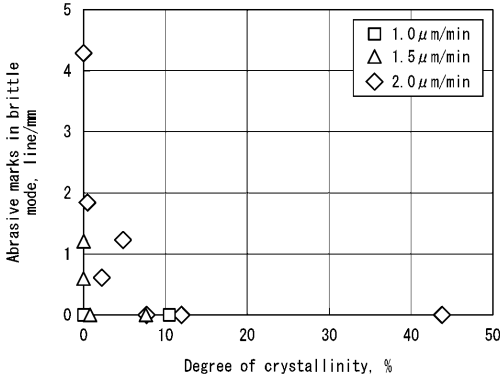
【図 2 0】



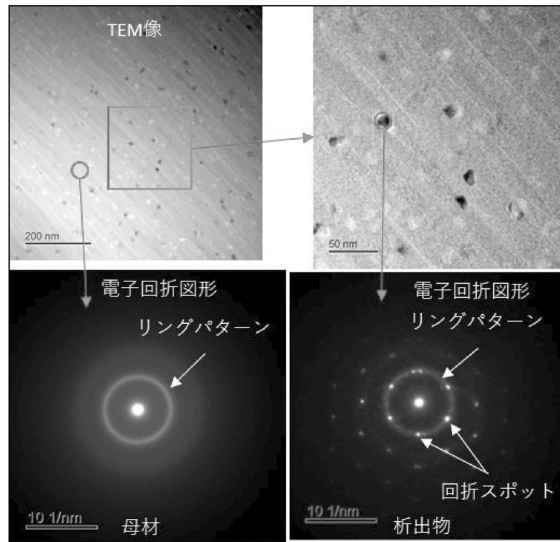
【図 2 2】



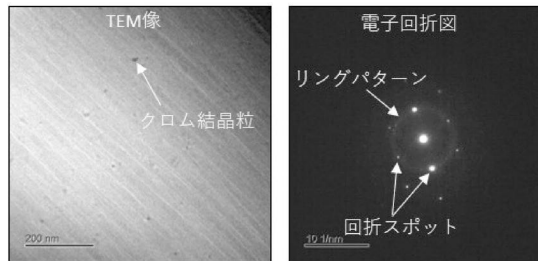
【図 2 1】



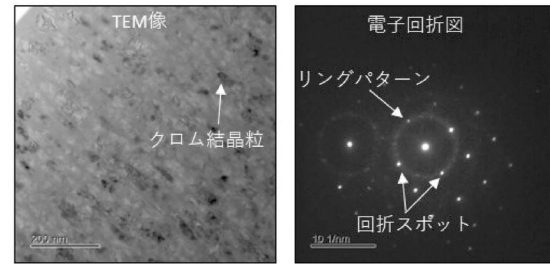
【図 2 3】



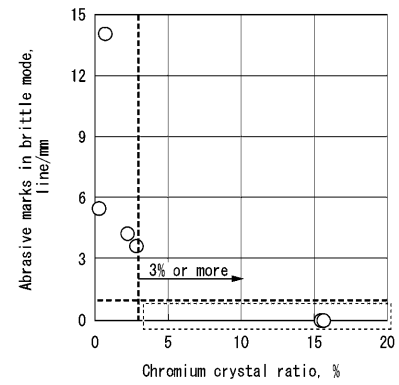
【図 2 4】



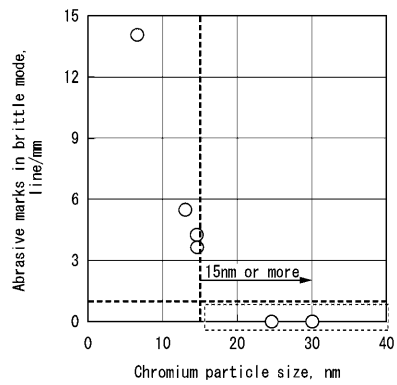
【図 2 5】



【図 2 6】



【図 2 7】



【図 2 8】

