

## 1. はじめに

硬質クロムめっきは、簡便な工程によって高い硬さを持つ皮膜を作製でき、原理の面で大型部材にまでも適用が可能であることから、プレス金型やCFRP成形用金型に耐摩耗性を賦与する目的で利用されている。今日工業的には、耐摩耗目的のクロムめっきは6価クロムを主成分とするめっき薬品(浴)を用いて行われることが一般的であるが、6価クロムには人体への悪影響も指摘されている。将来環境安全規制が厳格化された場合に、製造工程での利用が制限されてしまうリスクがある。そこで本研究では、人体への影響がより少ないとされる3価クロムを用いためっき技術に着目する。3価クロムめっき浴自体は様々なものが実用化されているが、厚い皮膜を得にくいという点、主に装飾用途への利用にとどまっている。一方、申請者の所属研究室が過去に開発したグリシン含有3価クロムめっき浴<sup>1)</sup>は、これまでに実用化されていると比較して飛躍的に厚い皮膜を得られるという優れた特徴を有し、金型のように耐摩耗性が要求される用途への適用に適しているといえる。

クロムめっきの工程中には、皮膜に内部応力が生じ、その結果皮膜にクラックが生じる。このような現象は6価クロム、3価クロムともに共通して認められる。皮膜にクラックが生じると、そこを通して基材の腐食が促進され、ひいては皮膜はく離の遠因となる可能性も懸念される。そこで、成膜過程での内部応力生成を緩和し、クラック発生を限界まで減少させることが望ましいといえる。

## 2. 目的

本研究では、環境にやさしい3価クロムめっき技術を金型へ適用することを視野に入れ、クロムめっきの課題といえる皮膜のクラック発生を抑制することを目標に据えて研究を行った。

通常めっきは、直流電流を印加することによって行われることが多いが、間欠的に印加される電流によってめっきを行う方法もあり、これはパルスめっきと称されている。この方法では、電流が遮断されている間に膜中残留応力の緩和が図られる可能性がある。ただし、電析途上のめっき皮膜をめっき浴へ浸漬したままで完全に電流を遮断すると、皮膜の溶解や、化学的に安定な酸化層の形成が起き、めっき皮膜の形成が妨げられてしまう可能性がある。そのため工夫として本研究では、低い電流と高い電流とを繰り返し交番して印加する二段パルスめっき(図1)を提案し、その有用性を検証することを目的とした。また、3価クロムめっきは従来の6価クロム

めっきと比べると硬さがやや低いため、めっきに粒子を共析させることを通して耐摩耗性の改善にも取り組んだ。

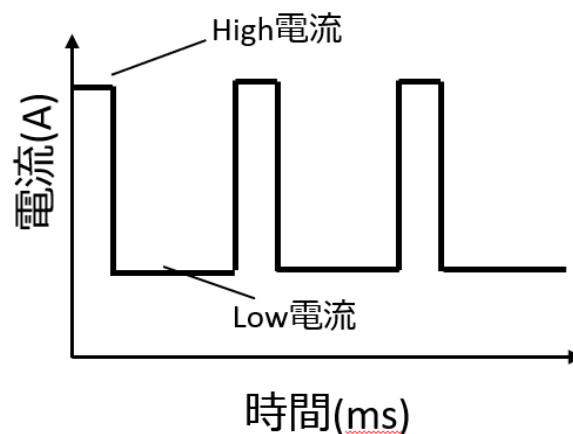


図1 二段パルスめっきの電流波形

## 3. 実用的な価値、実用化の見込など

欧米などでの規制を鑑みると、3価クロムめっきによって6価クロムめっきの代替ができることは大変望ましい。一方、実用上は6価クロムめっきも産業上多大なウェイトを占め続けている技術であることは事実であり、6価クロムめっきについてもクラックフリー化を図ることができれば、大きな意義がある。そこで本研究では、まず6価クロムめっきへ二段パルスめっきを施すことにチャレンジした。その後3価クロムめっきを用いた実験を行った。結果として、クラックの本数を縮減できることが示された。

後述するように、二段パルスめっきは通常の直流めっきと比べて得られる皮膜の硬さは低くなる。これは内部応力低減の背反事項として現れるものであるが、この硬さレベルであっても実用上問題ないかどうかを丁寧に検証できれば、実用化への見通しも具体化できると考えられる。また、粒子の共析によって耐摩耗性向上を図れる可能性も見出したため、二段パルスめっきによる硬さ低下を補う方策として活用できる可能性があり、この点も実用化に向けた好材料といえる。

## 4. 研究内容の詳細

### (1)6価クロムめっきへの二段パルスめっき適用とそれによるクラック減少

ここでは、汎用的な6価クロムめっき浴であるサージェント浴(無水クロム酸 250g/L、硫酸 2.5g/L)を用いてめっきを行った。めっき基材はSS400鋼丸棒で、めっき工程で一般的な脱脂酸処理を経たのちめっきに供した。めっき装置は一般的なクロムめっきの構成に倣っており、陽極として不要性鉛電極を用いている。

二段パルスめっきの条件として、Low 電流(0.1A)とHigh 電流(9.5A)を印加時間の比で3:1, 9:1となるように設定した。以降この比を LH(Low-High) 比と称する。周波数は 5kHz で一定であるので、Low 電流印加時間が長いほど電流実効値は低下する。そのため、LH 比に応じてめっき時間を変更することによって、通過電流量が同一となるようにした。すなわち、LH 比 3:1 で電析時間 60 分と LH 比 9:1 で電析時間 200 分として比較を行った。

得られた皮膜の外観を図 2 に示す。LH 比が 3:1 の場合には直流めっき(同図(c))に近い光沢を呈する皮膜となったが、LH 比 9:1 の場合には光沢の乏しい乳白色のめっきが形成された。これは電流の変動に伴って、めっきの表面凹凸が細密化したことによるものと考えられる。



(a) LH 比 3:1(膜厚 30um)



(b) LH 比 9:1(膜厚 10um)



(c) 比較:直流めっき

図 2 めっき外観のマクロ観察結果

作製した皮膜を光学顕微鏡で観察すると、図 3 のようなクラックが観察された。そこでこのクラックの本数を計数し、結果を表 1 にまとめた。二段パルスめっきを適用したところ直流めっきと比べてクラックの本数が著しく減少した。LH 比が高い、すなわち Low 電流印加時間が長いほうがクラック本数は少なくなった。これらの知見は、提案する二段パルスめっきがクラック低減に有効であることを示唆するもの

である。

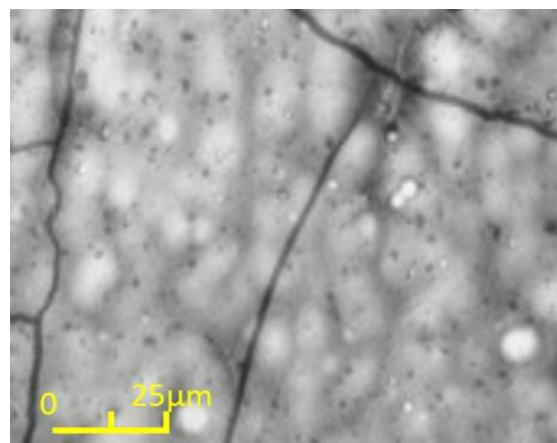


図 3 めっき表面に形成されたクラック

表 1 クラック計測結果

| LH 比   | 3:1(60 分) | 9:1(200 分) | 直流(60 分) |
|--------|-----------|------------|----------|
| クラック本数 | 41        | 7          | 106      |

得られた皮膜に対してビッカース硬さ試験を行ったところ、LH 比 3:1 の皮膜の硬さがおおよそ 1000HV であったのに対して、LH 比 9:1 の皮膜の硬さはおおよそ 700HV であった。皮膜の硬さは内部応力と相関を有するとされており、LH 比の増加に伴い内部応力が緩和されたことが示唆された。その結果、皮膜のクラック本数が減少したものと考えられる。

## (2)3価クロムめっきへの 2 段パルスめっきの適用

本研究で用いたグリシン含有3価クロムめっき浴の組成を表 2 に示す。めっき基材は(1)と同様の SS400 鋼丸棒で、脱脂・酸処理と不働態化处理を経たのち表 3 に示す条件でめっきを行った。

表 2 3価クロムめっき浴組成 (基本浴)

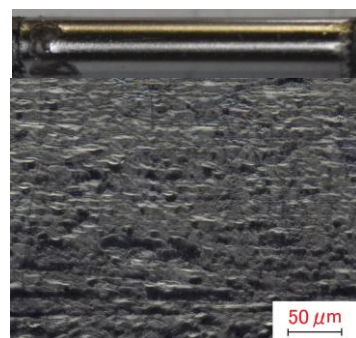
| 浴成分                                                       | 濃度      | 目的     |
|-----------------------------------------------------------|---------|--------|
| 塩化クロム六水和物<br>$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$    | 150 g/L | 主成分    |
| 塩化アンモニウム<br>$\text{NH}_4\text{Cl}$                        | 100 g/L | 錯化剤    |
| グリシン<br>$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$               | 35 g/L  | 錯化剤    |
| 塩化アルミニウム六水和物<br>$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 40 g/L  | 表面調整剤  |
| ホウ酸<br>$\text{H}_3\text{BO}_3$                            | 20 g/L  | pH 緩衝剤 |
| 塩酸 (試薬)<br>$\text{HCl}$                                   | 40 g/L  | pH 調整剤 |

表 3 3価クロムめっきの電析条件

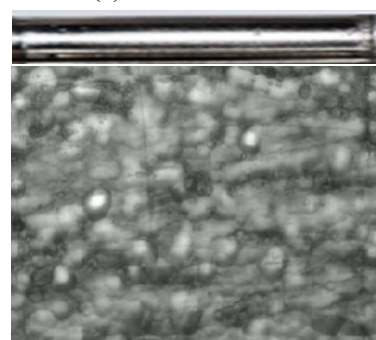
# High 電流密度 40A/dm<sup>2</sup> と Low 電流密度

|                                  |                                   |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| High 電流時電流密度(A/dm <sup>2</sup> ) | 40                                |
| Low 電流時電流密度(A/dm <sup>2</sup> )  | 20, 30                            |
| 周波数(Hz)                          | 1000                              |
| LH 比                             | 1:9~9:1                           |
| 浴温(°C)                           | 50                                |
| 電析時間(min)                        | 30                                |
| 浴量(mL)                           | 1000                              |
| 陽極                               | 炭素棒                               |
| 陰極 (試験片) (めっき面積)                 | 軟鋼丸棒<br>(0.0503 dm <sup>2</sup> ) |
| 攪拌                               | 攪拌子・エアポンプ                         |

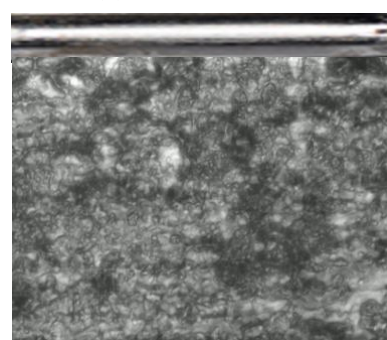
20A/dm<sup>2</sup>の組み合わせ (group a), および High 電流密度 40A/dm<sup>2</sup>と Low 電流密度 30A/dm<sup>2</sup>(group b)の組み合わせのそれぞれについて, LH 比を系統的に変化させて二段パルスめっきを行った. 得られた皮膜の外観および光学顕微鏡写真の代表的な例を図 4 に示す. 比較的細かい凹凸を有する皮膜が形成された. つぎにこれらの皮膜の膜厚分布を図 5 に示す. めっき中央部付近では電流分布の不均一さに起因して膜厚が比較的薄くなった. LH ひの大小と最小膜厚との間には単純な関係性は見いだせなかった. 次にこれらの皮膜の最小膜厚部付近においてクラック数の計測を行ったところ図 6 の結果を得た. 6価クロムでの結果と同様に, LH 比が大きいとクラック本数が減少する傾向が見出された. Low 電流印加中に, 電析したクロム原子が皮膜内を拡散し, 内部応力が低減された結果, クラックが発生しにくくなったものと推察される. 試料 a-6:4, b-8:2 および b-9:1 は, 皮膜の光沢が乏しく, 顕微鏡観察によってクラックが目視判別できなかった. これらの皮膜は図 5 において最小膜厚が小さかったものと一致する. クロムの結晶が電析時に十分成長しなかったことで表面が粗く薄い皮膜となったものと考えられる. 表面粗さによりクラックを確認しにくくなったという要因も否めないが, 皮膜が薄ければ内部応力の絶対値は小さくなるため, そのことがクラック減少に寄与していたと考えられる. すなわち, 今回実験を行った条件では, 3価クロムめっきのクラック減少は, Low電流印加に応力が緩和されることに加えて, 皮膜厚さが小さくなったことの相乗的な効果によって現れたものと考えられる.



(a) LH 比 1:9



(b) LH 比 5:5



(c) LH 比 6:4

図 4 皮膜外観と光学顕微鏡観察結果

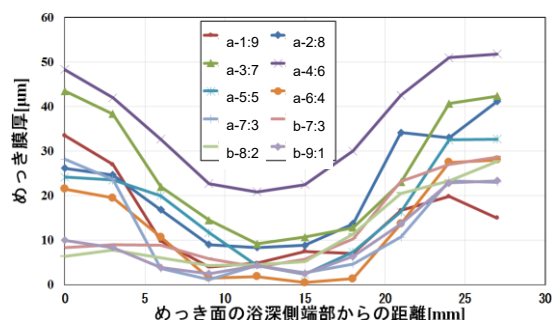


図 5 めっき膜厚の分布

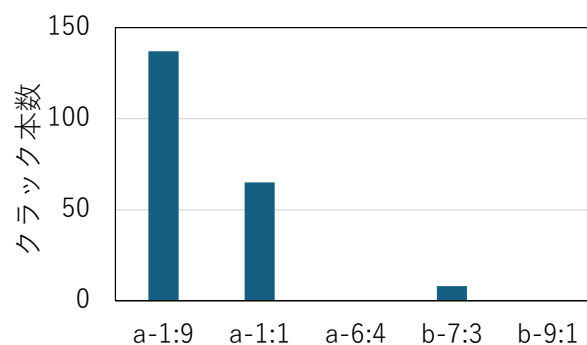


図 6 試験片ごとのクラック本数



### (3)3価クロムめっきへの微粒子共析による耐摩耗性向上の試み

(2)と同様のめっき装置を用いて、SS400 鋼丸棒基材に対して 3 価クロムめっき浴を用いためっきを施した。ここでは印加電流は直流とし電流密度は  $40\text{A/dm}^2$  であった。その際、粒度番号#4000 の SiC 粒子をめっき浴へ添加した。添加量は最大  $30\text{g/L}$  までの範囲で系統的に設定した。60 分間電析を行った結果得られた皮膜の外観、光学顕微鏡写真、および断面の電子顕微鏡観察結果を図 7 に示す。SiC を添加していない場合には光沢を有する皮膜が形成されたのに対し、浴へ SiC を添加した場合は光沢に乏しい皮膜が得られた。表面および断面の観察結果では、黒色の点が皮膜上に分布していることがわかる。元素分析を行った結果この黒点は SiC 粒子に対応するものと判断された。すなわち、SiC 粒子をめっき浴へ添加することによってクロムめっき中に SiC 粒子を複合化することが可能であることがわかった。ここで断面観察結果に着目すると、SiC 無添加の場合には皮膜に無数のクラックが観察されるのに対し、SiC が複合化された皮膜では、クラックがほとんど視認できない状態となっている。SiC 粒子が皮膜中に介在することで皮膜内部応力が解放され、クラック発生が抑制されたものと考えられる。すなわち、SiC 粒子を添加することも、クラックの減少に有効であることが明らかとなった。

次にこれらの皮膜に対し、アルミナロッドを相手材として往復摺動型摩耗試験を行った。図 8 は摩耗痕の観察結果である。SiC 複合めっきの場合には、皮膜に存在していた凹凸の窪み部まで摩耗が達しておらず、高い部分のみが局所的に摩耗した状態となっている。元の凹凸が完全に摩耗している無添加めっきと比べて、耐摩耗性に優れていたことが示唆される。図では示していないが、SiC の複合化により摩擦係数の低減も図られることが明らかになっている。SiC 粒子の複合化によって、クロムめっきの摩擦摩耗特性の改善が図れる可能性が見出された。なお、本研究で行った硬さ試験では、SiC 粒子を複合化しても、その量の多寡によらず、皮膜の硬さには明確な変化が認められなかった。つまり、SiC 添加による摩擦摩耗特性の向上は単純に皮膜硬さの影響ではなく、皮膜性状の変化とそれに伴う接触状態の変化や、摩耗メカニズムの変化による影響であると考えている。

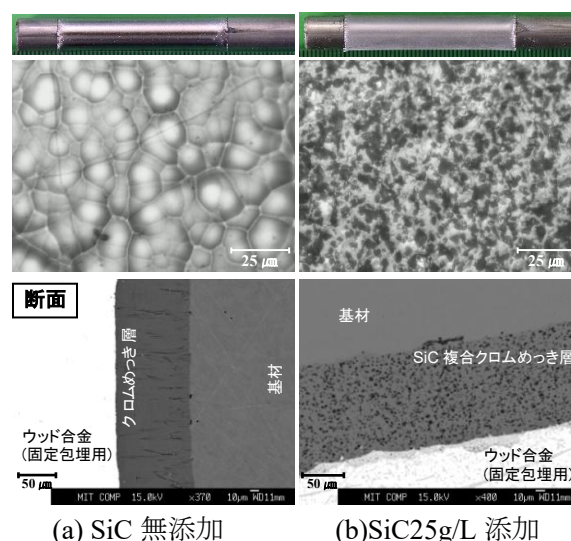


図 7 めっき浴への SiC 添加有無によるめっき皮膜の外観および微視的様相の比較

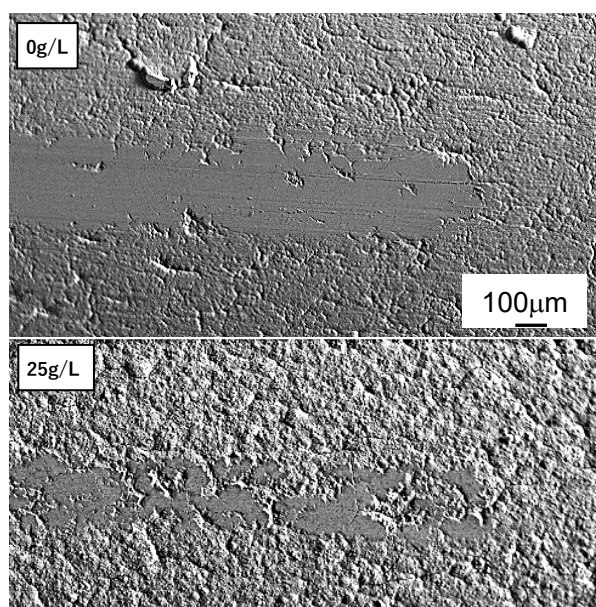


図 8 SiC 無添加および SiC 複合めっきの摩耗痕

## 5. まとめ(結言)

- 二段パルスめっきを6価クロムおよび3価クロムの量めっきに対して適用することで、皮膜中のクラック本数が大きく低減できることを明らかにした。
- 二段パルスめっきを適用した場合、皮膜内部応力が緩和されるが、それに伴い皮膜硬さは低下する。
- SiC 粒子を3価クロムめっき浴へ添加することによって、クロムめっき層に SiC 粒子を複合化し、クラック低減や耐摩耗性向上を図ることができる。

## 6. 参考文献等

- (1) S. Hoshino, S. Taniguchi, R. Shimpo and G. B. Hoflund, " Variations in the composition of a trivalent chromium bath as a function of electroplating parameters", Materials and Techniques, France, Vol.89, No.11-12, pp.41-46 (2001)