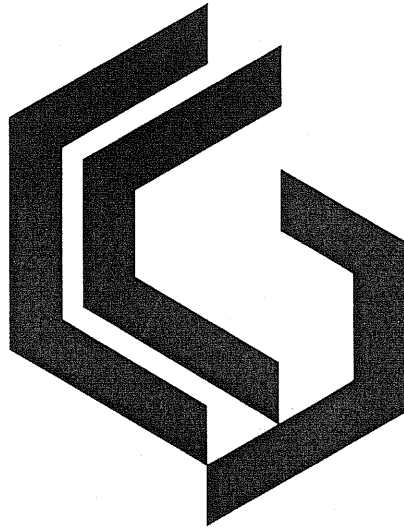


# アモルファスクロムめっきの特性と応用

Characteristics and Applications of Amorphous Chromium Plating

表面技術 第56巻 掲載資料



オテック株式会社

OTEC CO., LTD.

# アモルファスクロムめっきの特性と応用

野中 康裕, 森本 泰行

オテック(株) (〒536-0002 大阪府大阪市城東区今福東3-1-40)

## Characteristics and Applications of Amorphous Chromium Plating

Yasuhiro NONAKA and Yasuyuki MORIMOTO

OTEK Co., Ltd. (3-1-40, Imafuku-higashi, Joto-ku, Osaka-shi, Osaka 536-0002)

**Key Words:** Amorphous, Chromium Plating, Formic Acid, Characteristics, Application

### 1. はじめに

硬質クロムめっきは、古くから産業界において様々な分野に利用され、その多くがサージェント浴を用いてめっきがなされている。他のめっきと比べ800~1000 Hv前後で硬く、耐摩耗性、耐食性、離型性、鏡面加工性、再加工性、浴の安定性、そして素地との密着性も良いため、その応用は非常に広範囲におよんでいる。ところが、最近ではクロムめっき以上の耐摩耗性を要求されるケースが増えてきている。CVDやPVDと呼ばれる気相めっき法は炭化チタンや窒化チタンに代表される超硬質皮膜の形成に成功し、実用化されている。しかし、これらの処理法は高温処理であることや、品物の大きさ、コストなどの点で制約がある。

このようなことから1980年代には様々な研究開発が行われ、今までのクロムめっきにはない優れた特性を持つアモルファスクロムめっきが見出された。それらはギ酸、シュウ酸、クエン酸、ギ酸カリなど有機酸を添加することを特徴としている<sup>1)~4)</sup>。しかし、様々な問題で工業化されている例は少ない。近年では、6価クロムの代替として3価クロムにグリシンなどを添加した浴について実用化の研究が進められている<sup>5),6)</sup>。ここでは、著者らがギ酸を添加した浴について工業化に取り組み、1988年に“CHROAMOR (クロアモール)”として実用化したので、そのめっき皮膜の特性および応用を紹介する。

### 2. めっきシステムの概要

工業化したギ酸浴の液組成は100 g/dm<sup>3</sup>のクロム酸、5 g/dm<sup>3</sup>の硫酸、20 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>のギ酸からなっている。電解条件は浴温30℃、電流密度30~40 A/dm<sup>2</sup>である。ギ酸浴は、浴組成が単純で分解生成物が水と炭酸ガスであることから管理しやすいのが特徴である。しかし、ギ酸はクロム酸によって分解され、6価クロムは3価クロムに還元されて浴中の3価クロム濃度が増加していく。また、サージェント浴と同様にギ酸浴は適度な3価クロム濃度範囲がある。このため、図1のようにイオン交換膜を利用した装置で3価クロムの一部を6価クロムに酸化させるとともに余分な3価クロムを除去

し、3価クロム濃度を適正な範囲に管理している<sup>7)</sup>。分解で消耗したギ酸は適時補給し、安定した状態でめっきが出来るようにしている。

### 3. アモルファスクロムめっきの特性

#### 3.1 皮膜構造

図2は100 g/dm<sup>3</sup>のクロム酸、5 g/dm<sup>3</sup>の硫酸からなる浴にギ酸を少しずつ添加して得られたクロムめっきのX線回折図である。ギ酸無添加の浴から得られるめっきは一般の金属クロムと同じbcc(体心立方)構造であるが、ギ酸を2~4 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>添加すると、hcp(最密六方)構造となり、さらに添加量を増すとアモルファス構造となる。ここで、bccからhcp構造に変わるのは、皮膜中に多量に吸蔵される水素の影響である。このhcp構造の皮膜は常温では比較的安定

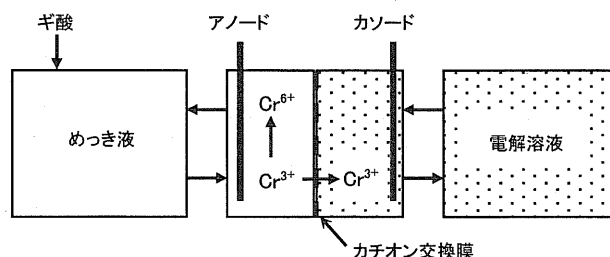


図1 電解透析を利用しためっきシステムの概略図

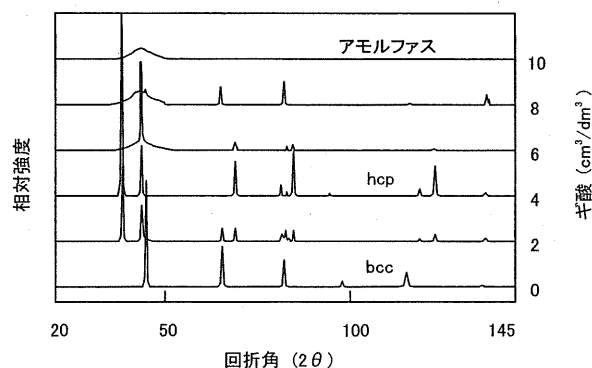


図2 クロムめっき液へのギ酸添加量による電析クロムの構造変化

であるが、120°C前後に熱すると水素を多量に放出してbcc構造に変わる。この時の水素発生量から計算すると、クロム原子2個に水素原子が1個の割合で含有されている。しかし、アモルファス構造のクロムめっきでは水素の吸蔵量は減少し、また異なった挙動を示すようになる<sup>8)</sup>。

ギ酸添加浴から得られたアモルファスクロムめっきは、通常のクロムめっきより平滑で光沢があり、皮膜の欠陥が少ないのが特徴である。通常のクロムめっきの場合は、析出時においてクラックの発生がともない、応力が緩和されるが、アモルファスクロムめっきの場合はクラックの発生をともなわないため、応力が蓄積される<sup>9)</sup>。そのため、めっき厚が10 μmを超えると比較的大きなクラックが発生するようになる。このようなことから、ギ酸添加浴では5 μm以下のめっき厚が一般的である。

### 3.2 熱処理による硬化

図3は200~700°Cの熱処理を1時間行ったときの硬さを表したものである。通常のクロムめっきでは400°C付近から急激に軟化する。アモルファスクロムめっきの析出時は1000 Hv前後で通常のクロムめっきとあまり違いはないが、300°C付近から急激に硬化が始まり、600°Cでは約1800 Hvまで達する<sup>1)</sup>。

熱処理時間による硬さ変化を図4に示した。通常のクロムめっきの場合、200~400°C10時間の熱処理で析出時の硬さ

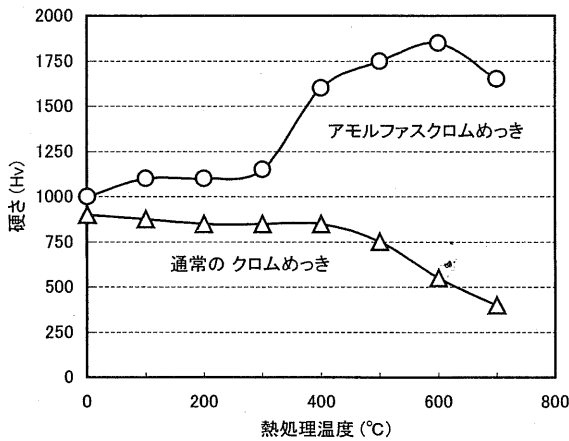


図3 通常のクロムめっきとアモルファスクロムめっきの熱処理による硬さ変化

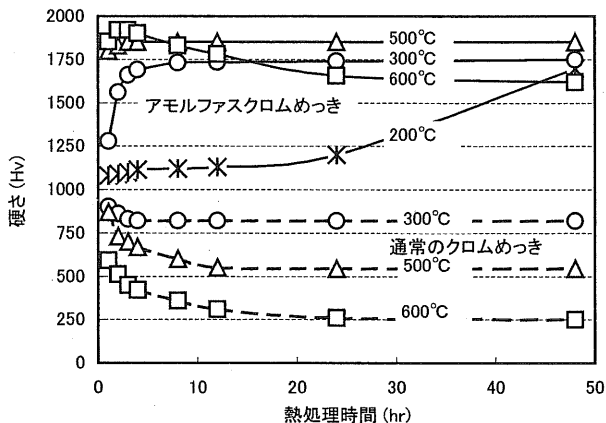


図4 各温度での熱処理時間による硬さ変化

より100~150 Hvほど硬さが下がる。500°C以上では軟化の程度が著しく、500°C12時間の加熱で550 Hv前後となる。600°C以上ではさらに軟化が大きく300 Hv前後になる。それに対してアモルファスクロムめっきでは、熱処理温度が高いほど硬化する時間が短くてすむ。また、500°Cまでの温度では、いったん硬化すると安定した硬さを保つ。さらに、ほとんどの金属に悪影響を及ぼさない200°Cの低温でも、48時間で1700 Hv前後まで硬化する<sup>10)</sup>。

このように、アモルファスクロムめっきは、通常のクロムめっきでは得られない優れた硬化特性を有している。硬化するのは皮膜中に取り込まれた炭素がクロムと反応して、超微細なCr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>粒子を生成し、結晶粒界への析出あるいは生成にともなう結晶粒の分断によるものと考えられている。ただ、高温領域において熱処理時間が長くなると、炭化物の形成にともないクロム金属から脱炭作用が進み、マトリックスであるクロムの結晶粒が成長して軟化する<sup>8),11)</sup>。

### 3.3 高温特性

図5は、常温から600°Cまで加熱しながら、そして常温に戻しながら各温度での硬さを測定した結果である。通常のクロムめっきでは、600°Cで200 Hvほどの硬さしか示さないが、いったん硬化させたアモルファスクロムめっきでは、600°Cにおいても1000 Hvの硬さを有し、高温硬さに優れていることがわかる<sup>12)</sup>。また、通常のクロムめっきでは、図6のように熱等の負荷によりその表面にヘアークラックが発生する。これは皮膜中のクラックに起因している。そして、大気中800°Cもの高温では、その表面に酸化皮膜が形成されるが、比較的簡単に脱落してしまう。一方、アモルファスクロムめっきはヘアークラックの発生もなく、緻密で強固な酸化皮膜が形成される。650°Cでの酸化増量を比較すると、通常のクロムめっきの1/2~1/4、ニッケルめっきの1/8程度であり、耐酸化性に優れている。このような緻密な酸化皮膜は、耐食性や摩擦特性も向上するなど優れた表面特性を発揮する<sup>13)</sup>。

### 3.4 摩耗特性と摩擦特性

表面処理部品の使用環境における摩耗形態は複雑であり、摩耗試験による評価と実装した場合の評価とは必ずしも一致

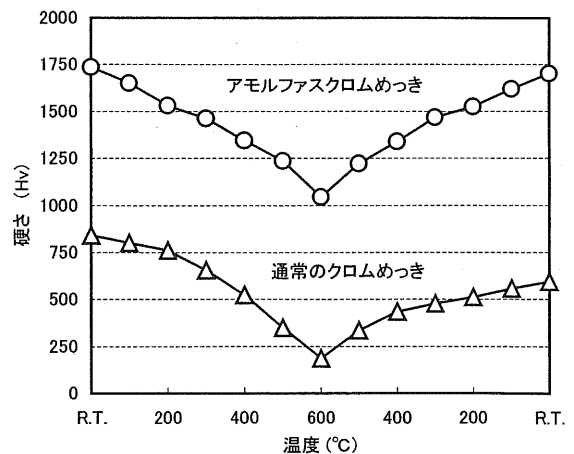


図5 通常のクロムめっきとアモルファスクロムめっきの高温での硬さ変化

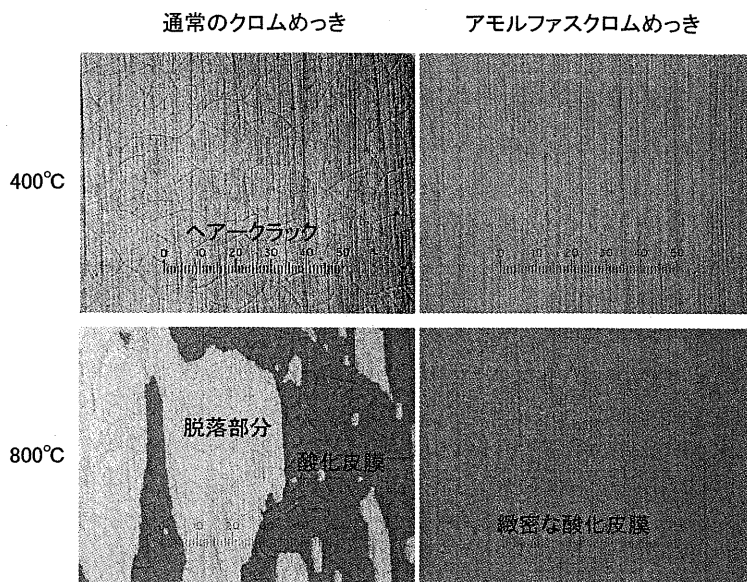


図6 400°Cおよび800°Cによる熱処理後の表面状態

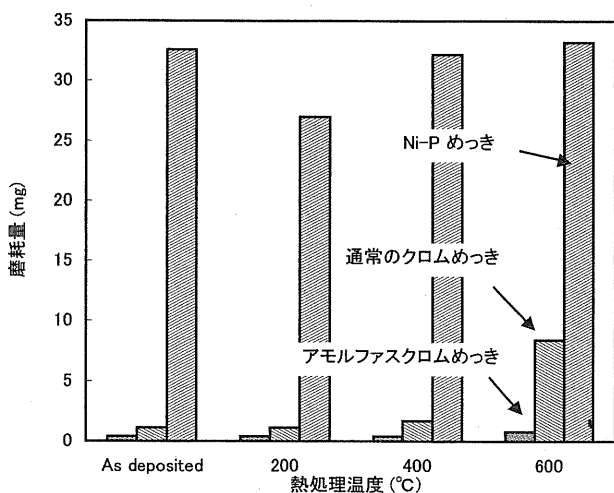


図7 熱処理温度と摩耗量

しない。図7は、試験結果の再現性が良く信頼性が高くJIS規格にも採用されている往復運動摩耗試験の結果である。この場合の摩耗はアプレシブ摩耗であり、通常のクロムめっきは無電解ニッケルめっきより数十倍も耐摩耗性に優れている。しかし、600°Cもの温度になると軟化するため摩耗特性は急激に悪くなる。これに対してアモルファスクロムめっきは400°Cまでの熱処理において、摩耗量が通常のクロムめっきの1/3になる。そして、600°Cの高温においてもその優れた摩耗特性はほとんど変わらない<sup>13)</sup>。

図8はアルミナを相手材として動摩擦係数を測定した結果である。析出時では通常のクロムめっきとアモルファスクロムめっきはほぼ同じ値を示すが、アモルファスクロムめっきを600°Cで熱処理すると動摩擦係数が約半分に低下する。これは、めっき皮膜の表面に緻密で強固な酸化皮膜が形成するためと思われる、滑り摩擦に起因する摩耗、凝着摩耗、あるいは初期摩耗が大きい部品に適用できるものと考えられる<sup>13)</sup>。

### 3.5 耐食性

一般にクロムめっきは不動態皮膜を形成することから耐食

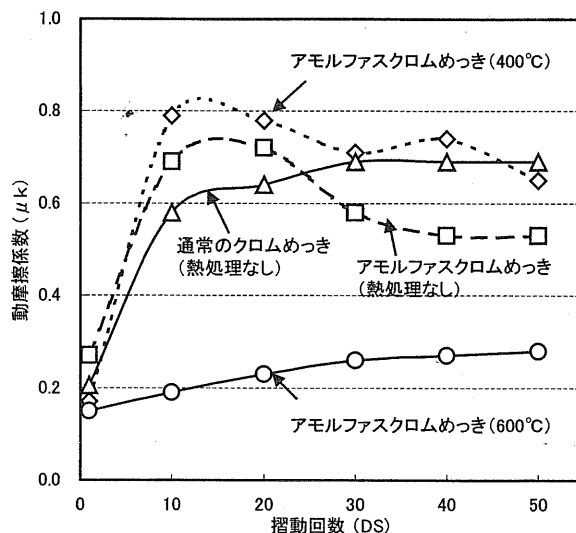


図8 硬質クロムめっきとアモルファスクロムめっきの動摩擦係数

性に優れているが、実用上において耐食性が問題になる場合がある。これはクロムめっきにクラックやピンホールが存在しているため、使用環境によっては局部電池が構成され、素地や下地めっきから腐食が進行するからである。特に不動態皮膜を破壊する塩素などのハロゲン因子が存在する場合は腐食が著しい。しかし、クラックや欠陥が少ないアモルファスクロムめっきでは、塩素などのハロゲン因子による腐食の進行は硬質クロムのそれと比較すると非常に遅くなる。例えば、腐食環境として塩酸(1:1)を用いた場合、析出時のアモルファスクロムめっきの腐食速度はクロムめっきの約1/3であり、熱処理することによって1/6まで減少する。また、塩水噴霧試験では、アモルファスクロムめっき5μmで通常のクロムめっきの100μm以上に相当し、アモルファス金属特有の優れた耐食性を有している<sup>13)</sup>。

## 4. 工業的応用

前述のように、ギ酸を添加した浴から得られるアモルファ

表 1 アモルファスクロムめっきの応用例

|  |  |
|--|--|
| 半導体関連部品  | 各種封止金型、エジェクターピン、可動ピン、パイロットピン、ガイドピン、コアピン等の各種ピン類、曲げパンチ、フォーミングパンチ、穴開けパンチ、カットパンチ等の各種パンチ類、曲げダイ、フォーミングダイ等の各種ダイ類、ガイドプレート、フィードプレート、ヒータープレート等の各種プレート類、センターブロック、カルブロック、ヒーターブロック、ガイドブロック等のブロック類、キャビティ、プランジャー等 |
| 樹脂成形部品   | T ダイ、口金、スクリー、カラー、調整リング、リップ、パイプ、マンドレル、ニップル、ノズル、スリーブ、各種金型、アダプター、プレート、ガイド等  |
| ガラス成形部品  | アニールスクリー、ガイド、成形ローラー、プッシャー、シュート、各種金型等   |
| 紡績機械部品   | 口金、各種ガイド、おさ羽、多孔板、ホットローラー、ガイド、ローラー等   |
| 金属加工部品   | 曲げ型、絞り型、成形ロール、ポンチ、ガイド、ダイス、パンチ、ローラー等  |
| 耐摩耗性部品   | カム、シャフト、ロールガイド、ブレード、プーリー、ピストン、各種ピン、プレート等   |
| その他各種耐食性部品、耐熱性部品、印刷機械部品、食品関連部品、精密部品、ダイカスト成形部品、製薬関連部品、物流機械部品等 |  |

スクロムめっきは種々の特性を持っている。ここでは加工における一般事項と、それらの特性を生かした応用例について述べるとともに、表 1 にまとめた<sup>14)</sup>。

アモルファスクロムめっきが適用できる材質は、鉄鋼、ステンレス鋼、銅及び銅合金など通常のクロムめっきが可能な材質であればよい。ただし、アルミなど軟質材への適用は硬度差が大きくなることから好ましくない。素地表面はできるだけ平滑で滑らかであることが望ましい。これは前述のように 5 μm 以下の薄いめっき厚を基本にしているの、素地表面の欠陥がそのままめっき皮膜に現れるからである。ただ、めっきの膜厚が薄くて光沢がよいので、適用部品の機械的精度をあまり損なわないのも特徴である。標準的な熱処理は 300~350℃で 3~6 時間である。機械的強度や精度において熱的な影響が懸念される場合には 200℃で長時間熱処理を行い硬化させている。また、500~600℃に耐える材質であれば低摩擦特性を付与することが可能である。

#### 4.1 半導体関連部品

半導体関連の機械部品は、クロムめっきの薄膜が多用されている。しかし、チップ類の短小薄膜化や製造の高速化が進み、またフィルターの添加などにより離型性が悪くなったり、ピン類にかじりが発生したり、端子の成形部品においてハンダの付着性が問題になったりしている。これらの部品にアモルファスクロムめっきを適用し、離型性や耐摩耗性の向上、かじりの防止、あるいははんだの付着性の改善が図られている。

#### 4.2 樹脂成形部品

樹脂成形においてフェノール樹脂、ビニール樹脂、酢酸セルロース、アミノ樹脂などは、腐食作用が強く粘着性のため金型などにこびりつきやすい<sup>15)</sup>。一般的に離型性や耐摩耗性の観点から通常のクロムめっきが施される場合が多い。しかし、エンジニアリングプラスチックなどの新素材の使用や、炭酸カルシウム、ガラス繊維など各種添加剤の使用、あるいは成形温度が高温になるにともない、より過酷な条件での使

用が求められている。この分野においてもアモルファスクロムめっきは使用されており、樹脂との離型性や流動性の改善、あるいは目ヤニの付着防止効果が見られることから、品質の向上や各種部品の長寿命化に成功している。

#### 4.3 ガラス成形部品

ガラス成形金型は、600~700℃の高温で使用される場合が多い。そのため、従来のクロムめっきでは、ヘアークラックの発生や、表面に形成される酸化皮膜の脱落と転写、およびそれに伴う擦り傷の発生などによりその寿命は短い<sup>15)</sup>。アモルファスクロムめっきでは、熱処理により緻密で強固な酸化皮膜が形成されるので、酸化皮膜の脱落が極めて少なく高温における硬さも高いことから、製品寿命を伸ばすと同時にメンテナンスの軽減が図られている。

#### 4.4 紡績機械部品

高機能化を目指した新しい繊維の使用や、コスト削減のための高速化が進み、機械部品の摩耗条件が過酷になってきている。通常のクロムめっきで著しい摩耗が見られた部材にアモルファスクロムめっきを行い、300℃で 1800 Hv に硬化させても摩耗が見られる場合もある。しかし、600℃で熱処理を行ったアモルファスクロムめっきではほとんど摩耗が起これなくなる。このように、使用条件によっては硬さとともに低摩擦特性が必要とされる。高温での熱処理による酸化皮膜の形成が、摩擦係数を低下させることで好結果につながったものと考えられる。

#### 4.5 耐摩耗性部品

粉末成形において使用される金属粉末やセラミック粉末などは非常に硬い材質が多いため、加工部品の摩耗が著しく、摩耗によって発生する粉塵などにより作業環境に悪影響を及ぼしたりする。ダイプレートに適用した場合、約 70 万ショットで最大 0.7 mm もの激しい摩耗が見られたものが、300 万ショットでもほとんど摩耗が見られないなど好結果が得られている。

#### 4.6 耐食性部品

通常のクロムめっきに比べて塩化物、硫化物、人工汗やエロージョン腐食などに対して優れている。そのため、腐食摩耗が著しい部材、燃料システムの機械部品、銅合金の防食などに利用されている。ただし、素材表面が平滑で欠陥が少ないことが必要であり、電解めっきであるため複雑な形状になると耐食性の機能は悪くなる。

#### 5. まとめ

酸を添加しためっき浴から得られるアモルファスクロムめっきは、これまでのクロムめっきと著しく物性が異なる。電析時にはアモルファス構造を有し、熱処理によりその硬さが約 1800 Hv まで上昇し、超硬質皮膜となるのが最大の特徴である。上述のように工業化してから様々な分野で応用が進み、従来のクロムめっきでは得られなかった常温及び高温での耐摩耗性、耐熱性、耐食性、離型性、耐酸化性などで優れた成果が得られている。また、多くの業界からの要望により、設備の更新を行って、今では全長 3 m の部品にもめっきができるようになっている。

ここでは、弊社で工業化したアモルファスクロムめっきについて述べたが、今後は 6 価クロム代替めっきを中心としながら、様々なクロムめっきが開発されるものと考えられる。それぞれの新しいめっきの特性を生かしながら、より多様性に富んだ業界に発展していくものと思われる。

#### 文 献

- 1) S. Hoshino, H. A. Laitinen and G. B. Hoflund; *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 681 (1986)
- 2) 森河 務, 江口晴一郎; 金属表面技術, **37**, 341 (1986)
- 3) 高谷松文, 松永正久, 大高徹雄; 金属表面技術, **38**, 97 (1987)
- 4) 隆屋 久, 見崎吉成, 田辺良美; 金属表面技術, **32**, 631 (1981)
- 5) 中出卓男, 佐藤幸弘, 森河 務, 横井昌幸; 表面技術, **49**, 980 (1998)
- 6) 谷口俊一, 星野重夫; 表面技術協会第 102 回講演大会要旨集, p.8 (2000)
- 7) 野中康裕, 宮阪東明; 近畿アルミニウム表面処理研究会, 138 (1989)
- 8) 星野重夫, 野中康裕; 開発工学, 10 (1991)
- 9) 野中康裕, 宮阪東明; 近畿アルミニウム表面処理研究会講演大会要旨集, p.27 (1991)
- 10) 野中康裕, 齋藤和男, 井上貴之, 星野重夫; 表面技術協会第 79 回講演大会要旨集, p.172 (1989)
- 11) 小見 崇; 表面技術, **42**, 881 (1991)
- 12) 中沢洋二, 浅見克敏, 星野重夫, 松本誠臣; 表面技術協会第 80 回講演大会要旨集, p.58 (1989)
- 13) 野中康裕, 齋藤和男; 電鍍・金型表面処理研究会, **5**, 8 (1997)
- 14) Y. Nonaka, T. Miyasaka, I. Miyasaka and S. Hoshino; *IV<sup>th</sup> International Chromium Colloquium*, **17** (2004)
- 15) 鶴飼義一, 岸 松平, 富永 実, 三田郁夫; 表面技術総覧, p.833 (広信社, 1983)