研 究

硬質クロムめっきの密着力に及ぼす素地表面の影響

長谷川 嘉雄*, 花崎 伸作*, 大曲 伸一**

Effect of Surface-pretreatment on Adhesive Strength of Hard Chromium Plating

Yoshio HASEGAWA*, Shinsaku HANASAKI* and Shin'ichi OHMAGARI**

Testing the adhesion between chromium plating and the base metal involves many difficulties, and the conventional test is too inaccurate to permit analysis of adhesion. For this reason an improved adhesion test, based on the drawing method developed by R. A. F. Hammond et al., was used to measure the strength of adhesion of chromium plating to the base metal. As the hydrogen overvoltage on the base metal surface to be plated seems to have a great effect on the mechanism of electrodeposition in chromium plating, it was measured to clarify the chemical characteristics of the surfaces, and the adhesion mechanism was considered.

It is considered that the condition of the base metal surface to be plated influences the structure of the metal deposited at the first stage of the electrodeposition, and that the strength of adhesion of the plating to the base metal varies. If the base metal surface is etched by counterelectrolysis in the chromium plating bath just before plating, the base metal surface becomes favorable for plating. This etching process causes stronger adhesion of chromium plating to the base metal.

1. 緒 言

めっきの密着力は、めっき素地金属原子とめっき金属原子間の結合力であるから、めっき層のはく離にはめっき素地とめっき層の間で起こるもの以外に、めっき層内部の破壊によるもの、およびそれらが組みあわさったものがある。クロムめっきの場合、めっき層のもろさに起因して、上記の両方の現象によってはく離が起こる。そのため他のめっきに比べて、クロムめっきの密着性試験は問題点が多く、従来から用いられてきた密着性試験法¹⁾は、定性的で精度が低いため、密着性の解析には不十分である。

R. A. F. Hammondらは引抜き法を開発²⁾し、それが定量的でかつ精度が高い密着性試験法であることを明らかにした。本研究では、その密着性試験法を改良し、密着

力の測定を行うとともに、クロムめっきの電析機構が素地金属表面の水素過電圧によって大きな影響を受けると考えられるので、種々の前加工しためっき素地金属表面の水素過電圧を測定して、その化学的な性質を明らかにし、密着性について考察した。

2. 実 験 方 法

2. 1 水素過電圧の測定

インターラプター法³⁾により、0.5 規定の硫酸(25°C)中における炭素鋼SS 41の水素過電圧を求めた。実験に用いた試料の化学組成を表 1 に示す。試料の前加工法、表面プロフィール、中心線平均あらさを表 2 に示す。

2. 2 試験片の作製

2.2.1 クロムめっきの方法

クロムめっき用電源はリップルの少ない直流電源を使用し、電解脱脂、ニッケルストライクめっき、スルファ

Table 1 Chemical Composition of test piece of carbon steel SS41

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
0.44	0.27	0.63	0.016	0.009	0.15	0.07	0.12	0.01

* 大阪大学工学部(〒565 大阪府吹田市山田丘 2-1)
Fac. of Eng., Osaka Univ. (1, Yamadaoka 2-chome Suita-shi, Osaka 565)

** 堺クローム工業(〒590 大阪府堺市九間町西 2-2-10)
Sakai Chrome Industry Co., Ltd. (2-10, Nishi 2-chome, Kyuken-cho, Sakai-shi, Osaka 590)

Table 2 Profiles of surfaces and surface roughness of test pieces for hydrogen overvoltage measurement

Pretreatment		Profile of surface	Surface roughness Ra (Cut off value 0.25mm)
		Perpendicular to polishing direction	
I	Buffing		0.030
II	Polishing with emery paper		0.036
III			0.08
IV			0.16
V			0.22
VI	Electrolytic polishing after emery polishing		0.41

ミン酸ニッケルめっきに使用する電源は、市販の小型整流器を使用した。

めっき浴温度、浴組成は、クロムめっきの性質に大きな影響を及ぼすため、浴槽は温度変化の少ない恒温槽中に入れ、めっき浴は電解電流量が 20 A h/L に達すると交換した。

実験に用いた材料は 2.1 で示したものと同一である。試料の形状を 図 1 に示す。ケースとピンのすき間をなくすため、ケースとピンのテーパ部はラッピングを施した。 図 1 (c) に示すように、ピンをそう入したケースをめっき用治具の試料室に入れ、裏蓋をしめてケースとピンを密着させ、試料のめっきを施す面以外で、めっき用治具の外に露出している部分を、ビニル塗料で被覆した。そして、めっき用治具を平面研削盤に固定し、めっきを施す面を平滑になるまで研削し、ピンの頂部の直径を 1 mm + 0.2 ~ 0.1 mm にした。めっき用治具の材質は塩化ビニルで、陽極には鉛の丸棒を用いた。表 3 に試料の前加工法、表面のプロフィルおよび中心線平均あらさを示す。前加工法 I ~ IV は表 2 に示す前加工法 I ~ IV とそれぞれ

Fig.1 Shape of test piece

Table 3 Profiles of surfaces and surface roughness of test pieces for adhesive strength measurement

Pretreatment		Profile of surface		Surface roughness Ra (Cut off value 0.25mm)
		Polishing direction	Perpendicular to polishing direction	
I	Buffing			0.029
II	Polishing with emery paper			0.036
III				0.080
IV				0.13
V	Grinding			0.088
VI	Before etching (As polished)			0.028
	Etching*			0.032

*Etching conditon

Temperature of bath	50±0.5℃
Composition of bath	CrO ₃ 250 g/L H ₂ SO ₄ 2.5 g/L
Current density at anode	40 A/dm ²
Electrolysis time	30 s

同じである。前加工法Ⅴは上述の研削加工の状態，前加工法Ⅵは前加工法Ⅱとほぼ同じ前加工後，クロムめっき直前にクロム浴中でエッチングを行った。

クロムめっきの手順は，下記の通りである。

(1) 表 4 に示す条件で電解脱脂を行う。

(2) 常温の精製水で20秒間水洗する。

(3) 常温の10容量％硫酸中に約3秒間浸せきし，表面の酸化皮膜を除去する。

(4) 常温の精製水で20秒間水洗する。

(5) 予熱中のクロム酸による試料表面の腐食を防ぐため，試料と陽極に1Vの電位差を与えてからクロムめっき浴中に浸せきし約4分間の予熱後，所定の電流を流しクロムめっきを行う。電解電流量が40 Ah/dm²になるとめっきを中止した(めっき層の厚さは

Table 4 Electrolytic degrease condition

Temperature of bath	50℃	
Composition of bath	Na ₂ CO ₃	40 g/L
	Na ₂ PO ₃ 12H ₂ O	20 g/L
	NaOH	16 g/L
Cathode electrolysis		
Current density	20 A/dm ²	
Electrolysis time	60 s	
Anode electrolysis		
Current density	20 A/dm ²	
Electrolysis time	30 s	
Counter electrode	Stainless steel plate	

試料中央部直径 10mm の範囲で約 20 μm である)。クロムめっき条件を表 5 の(1)に示す。

Table 5 Plating conditions

(1) Chromium plating		(2) Nickel-strike plating		(3) Nickel-sulfamate plating	
Temperature of bath		50±0.5℃		37±1℃	
Composition of bath		55±5℃			
Composition of bath	CrO ₃	250 g/L	NiSO ₄ ·6H ₂ O	250 g/L	Ni(SO ₃ NH ₂) ₂ ·4H ₂ O
	H ₂ SO ₄	2.5 g/L	H ₂ SO ₄	25 g/L	H ₃ PO ₃
Current density at cathode (C. C. D.)		20, 40, 60, 80 A/dm ²		20 A/dm ²	
Amount of electricity		40 Ah/dm ²		20 A/dm ²	
Time		30 min		2 h	
Anode		Lead		Electrolytic nickel	
				AP-Nickel	

次に、クロム浴中で逆電解を行い試料表面をエッチングした場合のクロムめっきの手順を示す。

- (1)、(2) 前記と同じ(電解脱脂、水洗)。
- (3) めっき浴中の鉄分濃度の上昇を防ぐため、めっき浴と同温度、同組成の前処理用クロム浴を用いて、試料を陽極とし、表 3 に添付の条件でエッチングする。
- (4) 前記と同じクロムめっきを行う。

2.2.2 裏打ちニッケルめっき方法

クロムめっきを補強する裏打ちニッケルめっきは、クロムめっき層に強固に密着しなければならない。そのため、次の事柄が重要である。

- (1) クロミッククロメート皮膜の除去
- (2) クロムめっき表面の酸化皮膜の除去
- (3) ニッケルストライクめっきの選択

本実験では、上記の点に注意していくつかの処理法を試みた結果、裏打ちニッケルめっきの手順は次のように決めた。

- (1) クロムめっき後、温水で水洗し、50℃の温水中に10分間、20容量%硫酸中に10秒間浸せきする。
- (2) 流水で水洗後、表 5 の(2)の条件でニッケルストライクめっきを施す。
- (3) 流水で水洗後、スルファミン酸ニッケルめっき浴でニッケルめっきを施す。めっき条件を表 5 の(3)に示す。
- (4) その後、150℃で2時間の熱処理を行い、裏打ちニッケルをはんだによって補強した。

2.3 密着力の測定

引抜き試験は、検出部の寸法が外径17mm、肉厚1mmの円筒型動力計を用い、立フライス盤のテーブルの左右送りを利用して、図 2 のように行った。引抜き速度は0.28 mm/sで、記録にはペン書きオシログラフを使用した。

引抜き試験後、ピンの頂部のはく離の状態を顕微鏡により観察し、頂部の直径を正確に測定した。この直径の大きさは実験結果に大きな影響を及ぼすが、直径にばら

Fig.2 Schematic representation of adhesion test apparatus

つきがあるため、密着力を単位面積あたりの値で表した。

3. 実験結果および考察

3.1 表面あらさと水素過電圧の関係

各前加工法について測定した水素過電圧を図 3 に示す。一般に機械加工に際して加工物の表面は局部的に高温になり、仕上げ面付近は結晶の流れや微細化を生じ、残留応力が残ることになる。このような内部の結晶組織とは異

Fig.3 Hydrogen overvoltage in 0.5N H₂SO₄ at 25℃ in various pretreatment of surface

なった層を加工変質層と称する。加工エネルギーの一部がその内部にたくわえられるので、加工度が高く、加工変質層が深くなると電極電位はやや卑に移り、水素過電圧が低くなると考えられる。それは、表面を溶出させる前加工法Ⅵの場合に水素過電圧が高くなったことから推察される。

次に、試料表面の形状に着目しよう。あらさが大であるほど水素過電圧が低くなっているが、これは加工変質層の影響だけではなく、あらさが大きくなるに従って真の表面積が大きくなり、真の電流密度が小さくなったためと考えられる。そしてバフ研磨した場合、エメリー研磨した場合に比べて水素過電圧が著しく高くなったのは、バフ研磨すると表面は平滑になり、細かい傷が少なく、真の表面積が小さくなったためと考えることができる。

3. 2 表面あらさと密着性

実験結果を図4に示す。前加工法Ⅵを除いて分散分析した結果、5%の危険率で前加工法の間に有意差が認められた。しかし、陰極電流密度間には有意差は認められなかった。

ここで、クロムめっきのはく離の状態を調べてみる。前加工法Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ、Ⅴの引抜き試験後のピンの頂部を拡大してみると、はく離は素地とめっき層の境界付近のめっき層内部の破壊による部分が多く、一部素地金属との間で起こっている(これらの結果は顕微鏡観察および硫酸銅水溶液によって確認した)。したがって、素地金属とクロムの結合力より、めっき層内の結合力が低いと考えられる。これより、これらの試料の密着力は、電析し始めのめっき金属の強度によって影響を受けると思われる。

泉谷ら⁴⁾によるとクロム電析の機構は次のとおりである。電極間の電位差を大きくしていくと、陰極付近では、 Cr^{6+} から Cr^{3+} 例えば $\text{Cr}(\text{OH})_3$ が生成され、クロミック

クロメート皮膜が形成される。溶液中に硫酸イオンがあると、皮膜が硫酸イオンと反応して、可溶性の錯体を作り、皮膜の形成と溶解反応が連続的に起こる。それから H_2 が発生し始める。 H_2 発生が盛んになると Cr^{3+} が還元され、 Cr^{2+} が生成する。この反応は

$$E = -0.605 - 0.0591 \text{ pHV}$$

と考えると、熱力学的に可能である。皮膜内では Cr^{3+} が十分接近しているので、電子移行による $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ の交換が水溶液中よりも容易である。そして電極表面に金属クロムが析出し始める。金属クロムの水素過電圧は鉄に比べて大きいので H_2 の発生が著しく抑制され、皮膜中での $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ の反応も起こりにくくなり、クロムの電着速度が大きくなる。しかし、このときは陰極電位は十分低いので、その高い水素過電圧に打ち勝って H_2 発生が盛んになり、金属クロムの析出が活発に起こるようになる。またクロミッククロメート皮膜はその間、常に溶解によって更新し、薄くかつ均一に保たれるので、析出した後、電析クロムは平滑になる。そのため、ある程度析出した後、電析クロムは下地の影響を受けにくくなる。

このように、素地付近のめっき層は、素地の水素過電圧に密接に関係していると思われる。3.1の結果によれば、水素過電圧は前加工法Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳの順に低くなっており、密着力は前加工法Ⅰを除くと、前加工法Ⅱ、Ⅲ、Ⅳの順に小さくなっている。これより、水素過電圧が高いほど密着力が大きいといえる。これを水素過電圧の効果と仮に名付けるとすると、これはクロムが電析し始めるとき、めっき素地の水素過電圧が金属クロムの組織に影響を与え、強度が変化すると考えられるが、この点に関しては今後の解明が必要である。一方、密着力は真の密着面積が大きいほど大きいと考えられる。これを密着面積の効果と仮に名付ける。この両者の効果の程度に応じて密着力は変化すると考えれば、図4の結果は一応説明できる。すなわち、前加工法Ⅰのバフ研磨の場合には、水素過電圧が高いにもかかわらず密着力が低いのは、素地表面が平滑で、真の密着面積減少の影響が大きいものと考えられる。また図に示すように、エメリー研磨よりも加工変質層が厚い加工法である研削加工⁵⁾を施した前加工法Ⅴの密着力は、エメリー研磨したものよりも一般に小さい。これは加工変質層が厚いため水素過電圧が低くなり、この効果の方が大きくなったものと考えられる。

また、クロム浴中でエッチングした試料(図4のⅥ)のピン頂部のめっきのはく離状態を観察すると、クロム内部の結合力が高く、はく離はほとんど素地金属とめっき層の間で起こっている。そして密着力は著しく高い。こ

Fig. 4 Dependence of adhesive strength on pretreatment of base metal

れは、エッチングにより加工変質層が除去され、水素過電圧が高くなったことと、加工による結晶の大きく崩れた部分が溶出し、結晶質な部分が表面に現れてから、直ちにめっきを行ったことにより、めっき層内部の結合力および素地金属とめっき金属の結合力が高くなったことと、エッチングによりめっき素地表面が適当なあらさになったことが理由と考えられる。

以上より、めっき素地表面が適当なあらさで、加工変質層が浅く、水素過電圧が高い場合、密着力の高いめっきが得られると思われる。

4. 結 論

以上の実験から得られた結論は次のとおりである。

- (1) 水素過電圧は、表面があらいほど、加工変質層が深いほど低いことが認められた。
- (2) めっき素地表面が適当なあらさで、加工変質層が少なく、水素過電圧が高い場合、密着性の高いめっきが得られる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、適切な御助言を賜りました

元大阪工業大学教授石田武男氏、大阪府立大学工学部林忠夫教授、京都大学工学部倉知三夫助教授、日立造船(株)技術研究所紙野康美氏に深く謝意を表します。また、本研究をまとめるにあたり、御助言を賜りました甲南大学水本省三助教授に深く謝意を表します。さらに実験の遂行にあたり、多大の御協力をいただいた当時大阪大学工学部学生玉置久裕氏、ならびに実験装置の製作に御尽力いただいた大阪大学工学部技官森山重信、岩崎信三の両氏に深く感謝いたします。

実験用試料の分析に関して多大の便宜をはかっていただいた住友金属工業(株)に深く感謝いたします。

(1985-12-23 受理)

文 献

- 1) JIS-H-8651
- 2) R. A. F. Hammond, *Metal Finishing*, **31**, 124 (1954)
- 3) 林 忠夫, 石田武男; 金属表面技術, **17**, 419 (1966)
- 4) 泉谷雅清, 田村哲平, 永山政一; 日本化学会誌, **94**, 2275 (1973)
- 5) 例えば, 高沢孝哉編; 表面研摩・仕上技術集成 p.259 (1984, 日経技術図書)

ASIA PACIFIC INTERFINISH '86

- <共催> The Australasian Institute of Metal Finishing
 <協賛> 本協会ほか
 <日時> 昭和61年10月26日(日)~10月30日(木)
 <会場> ホバート, タスマニア州, オーストラリア
 <参加費> 全日 A\$ 250.00, 一日ごと A\$ 125.00
 同伴者 A\$ 50.00
 <視察団> めっき, アルマイト, 塗装関係でそれぞれ視察団を派遣いたします。
 詳細は、「金属表面技術」37巻10号をご参照ください。

※詳細を記した3rd サーキュラーは、本協会事務局にございます。

SUR/FIN '87 INTERNATIONAL

- The First International Conference & Exhibit of Electroplating & Surface Finishing, in USA
 <共催> American Electroplaters & Surface Finishing Society 他3団体
 <協賛> (社)金属表面技術協会
 JAMF, 全国鍍金工業組合連合会, 全国鍍金材料組合連合会, 日本表面処理(めっき)機

材工業協会, 他諸外国から18団体

- <日時> 昭和62年7月13日(月)~7月16日(木)
 <会場> シカゴ・マコーミックプレイス, アメリカ
 <講演発表> 発表の申込を希望される方は、本年10月15日(水)までに、発表タイトル, 発表者氏名, 住所とアブストラクト(75 words)を下記あてお送りください。

なお、申込はすでに発表したもの、本に掲載したものについてはできません。

(注) 発表申込をされる場合、アブストラクト、コピーを1部本協会あて、必ずお送りください。

- <発表申込先> Mr. Fred Clay, Bendix Corp., Department 8165A-1, Box 1159, Kansas City, MO 64141, U.S.A.

<展示会問合先>

展示に関しましては、下記あてお問合せください。
 Kathy Schumacher, AESF Exhibit Manager, at 12664 Research Parkway, Orlando, Florida 32826; telephone 305/281-6441

- <視察団> 視察団を派遣いたします。

詳細は本協会事務局にお問合せください。

※ 詳細を記した英文案内書が本協会事務局にございます。