硬質クロムめっきによる耐摩耗性皮膜の形成

興 水 勲*

Formation of Wear Resistant Coating by Hard Chromium Plating

Isao KOSHIMIZU*

Key Words : Hard Chromium Plating, Plating Baths, Wear Resistance, Hardness

代表的な耐摩耗性皮膜である硬質クロムめっきの形成について、めっき浴とめっき条件によるめっき性能と皮膜特性の相違を中心に解説する。

1. はじめに

硬質クロムめっきは工業用クロムめっきとも言われ、実用化されて既に約60年となる。その間、機械工業、金属加工業、印刷業などで多大な貢献をしてきた。

硬質クロムめっきは1つ、あるいはそれ以上の触媒イオンを含有するクロム酸水溶液中で、電着により形成される。電着により形成される金属クロムは極めて硬く、摩擦係数が低いので、耐摩耗性に優れている。また耐食性が良く、離型性も良好である。

硬質クロムめっきは、本質的には装飾クロムめっきと相違はないが、素材に耐摩耗性を付与することを主たる目的とするため、装飾クロムが1 μm 以下と薄いめっきであるのに対して、2～500 μm またはそれ以上の厚いめっきが行われる。硬質クロムめっきはロール、金型、シリンダーライナーなどの再めっきと修理にも使われる。

2. めっき浴

硬質クロムめっきは、主として3種のめっき浴、即ち普通浴、混合触媒浴及び最近開発された高効率浴（25%浴）が使われている。この他にもクラックフリー浴や電流効率が40%程度と高い超高効率浴も一部で使用されている。

2.1 普通浴

普通浴はサージェント浴、あるいは標準浴とも呼ばれ、最も普及している。専業めっき工場でのロール、シャフト、金型などのめっきの大部分にこの浴が使われている。

クロム酸と少量の硫酸からなる極めて単純な浴で、管理が容易で、多くの用途を満足させる硬度と耐摩耗性が得られる浴である。しかし他の2種類の浴に比して、電流効率が低い、めっき速度が遅い、めっきが粗い、光沢がにぶい、硬度、耐摩耗性及び耐食性に劣るという欠点がある。

無水クロム酸250g/L、硫酸根2.5g/L、濃度比100/1、温度50～55℃、電流密度30A/dm²程度が標準となっている。しかし、平滑性などの物性を重視する場合、濃度比90/1程度、素材の形状が複雑で均一な析出を重視する場合110/1程度で使用されることが多い。

2.2 混合触媒浴

混合触媒浴はクロム酸、硫酸根及びフッ化物からなり、フッ化浴とも呼ばれる。この浴は普通浴に比して、電流効率が高い、めっき速度が速い、

* 日本エムアンドティー(株) (〒103 東京都中央区日本橋本町2-6-1)

M & T Japan Ltd. (6-1, Nihonbashi-Honcho 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 103)

硬度が高いなど、多くの利点を有する。しかし、めっきが析出しない低電流密度部分（無めっき部分）で素材をエッチングするという重大な欠陥があるほか、陽極、治具、めっき設備を腐食してその寿命を縮めるという欠点がある。更に有効フッ化物濃度の分析が困難で、浴の管理が容易でない、前記素材の溶解などにより浴の寿命が短いなどの欠点がある。

めっき速度が速い点を利用して生産性を重視するピストンリング、ショックアブソーバー用ロッドなどへの硬質クロムめっきは、主として大手内製工場で利用されている。普通浴の場合、全て自家浴であるが、この浴では自家浴のほか、材料メーカーがあらかじめ配合した市販浴も使用されている。

普通浴、混合触媒浴及び高効率浴のめっき浴組成を表 1¹⁾に、作業条件を表 2¹⁾に示す。

2. 3 高効率浴 (25%浴)

この浴は数年前に開発された新しい浴で、クロム酸、硫酸根のほか特殊な触媒を含有する。めっき条件は普通浴、混合触媒浴と類似しており、同じめっき設備を使用できるし、これらの浴を高効率浴に転換することもできる。

普通浴、混合触媒浴及び高効率浴の電流効率を図 1 に、めっき速度を図 2 に示した。また、標準的めっき条件で測定した、めっきの析出しない低

電流密度部分での素材（スチール）のエッチング速度を表 3 に示す。

この浴は普通浴に比して、電流効率が良く、高い電流密度を適用できるので、めっき速度が1.5～2 倍と速い。更に、硬度が高く耐摩耗性が良い、めっきが平滑で光沢が良い、クラック密度が高いので耐食性にも優れている。

また混合触媒浴と異なり無めっき部で素材をエッチングすることなく、特殊触媒は安定で浴管理が容易である。

このめっき浴の欠点は普通浴、混合触媒浴に比

図 1 クロムめっき浴の電流効率

図 2 クロムめっき浴のめっき速度

表 1 代表的硬質クロムめっき浴の組成

成 分	普 通 浴	混合触媒浴	高効率浴
CrO ₃ (g/L)	250	240	250
SO ₄ ²⁻ (g/L)	2.5	1.2	2.5
SiF ₆ ²⁻ (g/L)	—	2.2	—
特殊触媒	—	—	含 有

表 2 代表的硬質クロムめっきの作業条件

条 件	普 通 浴	混合触媒浴	高効率浴
温 度(℃)	50～60	55～60	55～60
電流密度(A/dm ²)	4～40	15～60	15～90
液のかく拌	任 意	任 意	任 意
陽/陰極比	1：1～3：1	1：1～3：1	1：1～2：1
陽極材料	鉛－スズ (7%)又は 鉛－アンチ モン(6%) 合金	鉛－スズ (7%)合金	鉛－スズ (7%)合金

表 3 無めっき部のエッチング減量 (mg/dm²/Hr)

電流密度	普通浴	混合触媒浴	高効率浴
1.5A/dm ²	+0.4	— 960	-0.6
2.0A/dm ²	-0.6	-1,000	-1.0
3.0A/dm ²	-1.6	— 970	-5.4

して、鉛合金陽極の寿命が著しく短いことと、更に普通浴に比して、めっきが厚い場合、混合触媒浴と同じようにめっき後の研削、あるいはベーキングの際肉眼でも観察できるマクロクラックを発生しやすいことである。

鉛合金陽極の寿命については最近改良され、普通浴に近く、混合触媒浴より長い寿命が得られるようになった。マクロクラックについても発生を抑制する浴組成などが開発されたと報告されている。

この浴はすでにショックアブソーバー用ロッド、油圧シャフト、グラビアロール、各種機械部品などでかなり広範囲に使われている。

3. めっき工程

めっき工程は、部品の用途、素材の表面状態などにより一定ではないが、一般的工程は図3のとおりである。

3. 1 素材仕上げ

クロムめっきはニッケルめっき、銅めっきなどと異なりレベリング（素地の平滑化能）がなく、素材表面の状態をそのままめっきに反映するため、要求される仕上げ面と同様の素材仕上げを行うことが多い。素材仕上げとしては、要求に応じて円筒研磨、バフ研磨、センタレスグラインデング、スーパーフィニッシングなどが行われる。

図 3 一般的めっき工程

3. 2 表面洗浄

素材表面の汚れなどに応じて、溶剤洗浄、アルカリ浸せき洗浄、アルカリ電解洗浄、酸洗いなどが行われる。

3. 3 マスキング

部品全面にめっきしない（部分めっき）場合など、その部分に電気が流れないようにマスキング（ストップオフ）が行われる。マスキング材としては、塗料、プラスチックシート、テープ、パイプ、あるいは導電性のある金属箔などが用いられる。

3. 4 治具の取付け

硬質クロムめっきの多くは厚いめっきであり、均一なめっき厚みを要求されるため、治具の設計と加工は極めて重要であり、経験を要する。またこれがめっき全体の時間の大きな部分を占める場合もある。

部品全面の電流分布が均一になるような部品の配置、治具の太さ、接点の取り方、ガスだまりやざらの発生を防ぐめっき浴への浸せき方法など留意すべき点が多い。電流分布を均一にするために、補助陽極、補助陰極、しゃへい物なども使われる。

3. 5 逆電（陽極処理）

研削・研磨などの機械的素材仕上げを行った部品の表面は組織が変化し、変質層が形成されている。このような面に直接めっきすると密着性が劣ることが多い。従って変質層を除去することを目的に部品を陽極にして電解する。これを逆電、あるいは陽極処理と言う。

処理液にはクロム酸水溶液、あるいはクロムめっき液を使用することが多い。しかし、素材によっては硫酸水溶液なども用いられる。また逆電の代りに塩酸浸せきなども行われる。

陽極電流密度は通常30A/dm²程度であるが、逆電時間は素材、めっき厚みなどにより異なる。めっきが厚いほど、通常逆電時間を長くするが、素材によりある種の鉄の数秒程度から焼入れ鋼の数分までさまざまである。

3. 6 めっき

逆電を終えた部品は表1に示したクロムめっき浴中で部品を陰極にして、表2に示した作業条件で、図2のめっき速度に基づき、要求されるめっ

き厚みが得られるに十分な時間めっきする。

めっき厚みは部品によって異なり、通常部品メーカーにより指定される。部品の用途別めっき厚みの目安についてはJIS H 8615（工業用クロムめっき）に記載されている。

析出するめっき厚みは電流密度と時間の積により決まるが、同じ電流密度でも、めっき浴の種類、浴組成、温度などにより電流効率が異なる。また鉄、銅などの金属不純物は電流効率を低下させる。

3. 6. 1 陽極（アノード）

ニッケル、銅めっきなどと異なりクロムめっきでは、陽極として金属クロムは使用せず、通常スズあるいはアンチモンを3～7%含有する鉛合金が使用される。鉛合金はめっきの際陰極で生成する3価のクロムを6価のクロムに酸化する能力があり、寿命もかなり長いのでクロムめっきに適している。

しかしながら、鉛合金中の鉛がクロム酸と反応してクロム酸鉛としてめっき槽の底に沈殿する。この沈殿は多量のクロム酸を含有するので、その処分は公害対策上問題がある。このような見地から近年、チタン基体をめっきなどで白金化した電極が使われるようになったが、高価であること、3価のクロムを酸化する能力が十分でないなどの問題をかかえており、普及するには至っていない。

陽極としてはめっき槽上のプスパーにセットするタンクアノードが一般的であるが、均一なめ

き厚みを得るために部品の形状に合せた適合陽極も使用される。鉛合金タンクアノードは円形またはそれに近い形状で鉛合金のみで出来たむくものが適している。

3. 6. 2 整流器

ニッケル、銅など多くのめっきと異なり、クロムめっきでは密着性が見地から、直流電流のリップルの低いことが重要である。目安として、めっき中の交流リップルが10%以下、5%以下が望ましい。故障により整流器が単相運転となった場合、めっき厚みの不足ばかりでなく、無光沢めっき、ザラの原因となる。

3. 7 めっきの後処理

クロムめっきでは、めっき中に発生する水素がめっきばかりでなく素材にも吸蔵されており、水素ぜい性を起している。この水素ぜい性は高炭素鋼と焼入鋼で顕著である。ぜい性破壊の原因となるので、用途によりめっき直後130～230℃で2時間以上熱処理することにより水素を除去する。

めっき後そのまま使用されることもあるが、通常表面粗さなどへの要求から研磨、研削が行われる。

近年、硬質クロムめっきは硬度、耐摩耗性だけでなく、ショックアブソーバー用ロッド、油圧シャフトなどのように腐食環境で使われる部品の場合、耐食性も要求されるようになった。耐食性の向上には素材の研磨、研削と同様にめっき後の研磨、

図4 普通浴からのめっきの硬度

研削も非常に重要であり、このような部品の場合、めっき後バフ研磨、スーパーフィニッシングなどが行われる。

4. クロムめっきの性質

4. 1 硬度（かたさ）

クロムめっきは硬度が高いことで知られるが、めっき浴の種類、浴組成、作業条件などで硬度が異なる。

特に普通浴はこれらの影響を受け易い。Wahlら²⁾は普通浴における浴温度と電流密度が硬度に及ぼす影響を測定し、図4の結果を得た。45～60℃で広範囲な電流密度で高い硬度のめっきが得られることを示している。これは光沢のあるめっきの得られる条件に近く、一般に光沢のあるクロムめっきは硬度も高いと言われる。

クロム酸濃度は150～400g/Lの範囲で使用できるが、この範囲内で濃度の低い方が硬度が高くなる。クロム酸と硫酸の濃度比は90/1～100/1で硬度が高くなる。浴温は通常45～60℃であるが、低温ほど硬度が高くなる。電流密度は通常25～60 A/dm²であるが、電流密度の高い方が硬度が高い傾向にある。

したがって、クロム酸濃度と浴温が低いほど硬度は高くなるが、このような条件では焼けを生じやすく高い電流密度を適用できず、めっき速度はおそくなる。生産性を考えると、速いめっき速度で硬度の高いめっきの得られる浴が必要となる。

混合触媒浴から得られるクロムめっきは、普通浴からのものに比してビッカース硬度で100～200 Hv高い硬度を示す³⁾。また高い硬度の得られるめっき条件の範囲も広いと言われる。

高効率浴からのクロムめっきの硬度は普通浴より高く、混合触媒浴に近い値を示すが（表4）、浴組成と作業条件の影響を殆んど受けず、著者らが測定したクロム酸濃度150～350g/L、濃度比45～125、温度45～60℃、電流密度20～80A/dm²ではほぼ一定の高い硬度が得られる。

標準的作業条件での普通浴、混合触媒浴及び高効率浴からのめっきと熱処理（500℃、2時間）後の硬度を表4に示す。

なぜクロムめっきが非常に硬いかについては種々の説があるが、基本的には酸素の吸蔵、微細な結晶粒それに高い内部応力が原因と考えられる⁴⁾。硬度が800kg/mm²以上のクロムめっきは0.2%以上の酸素を、硬度の低いクロムめっきは0.2%以下の酸素を含有するとの報告がある。

著者らの測定によると、標準的条件でめっきした普通浴からのクロムは0.36%、混合触媒浴は0.60%、高効率浴は0.84%の酸素を含有しており、硬度の高いめっきは酸素含有率が高い結果となっている。

JIS H 8615に記載のように、クロムめっきは加熱すると硬度が低下する。特に、400℃以上の加熱では、その低下が著しく、800℃以上では全てのクロムめっきが殆んど同じ硬度、即ち冶金的に造られたクロムと同様の硬度（Hv200～300）となる。この原因を前記JISは水素の放出、内部応力の低下及び再結晶化によって説明している。

著者らの測定によると、標準的条件での普通浴からのクロムは0.055%、混合触媒浴は0.078%、高効率浴は0.076%の水素を含有しており、硬度の高いクロムの方が水素含有率が高い。

4. 2 耐摩耗性

JIS H 8615に記載のように、硬質クロムめっき

表4 代表的クロムめっき浴のめっき特性

		高効率浴	混合触媒浴	普通浴
電流効率 (%)		20～28	20～26	12～16
外 観		光 沢	光 沢	半光沢～光沢
無めっき部のエッチング		無	有	無
クラック数 (C/cm)		400～1200	200～ 800	50～300
硬度 Hv (100g)	めっき直後	900～1000	950～1050	800～900
	500℃熱処理後	750～ 850	600～ 700	600～700

は種々の分野で主として耐摩耗性付与を目的に利用されている。しかし、その使用条件は多種多様であり、摩耗の種類も様々なので、その耐摩耗性を一概に論ずることは困難である。その部品が実際に使われる状態で行われる耐久性試験が最も正確ではあるが、能率よく適否を決定したり、耐摩耗性を比較するなどの目的で種々の摩耗試験法が考案されている。

その方法を大別すると、といしやエメリー紙を用いてめっきを摩耗させる方式とめっきと他の金属を互いに摩擦させる方式とがある。また摩擦させる環境からみると、乾燥状態での摩擦と潤滑剤下での摩擦とがある。

Wahlら²⁾は普通浴からの硬質クロムめっきと回転エメリー円盤との組み合わせで乾燥摩耗を測定し、硬度の高いクロムめっきは低いクロムめっきより摩耗が少いという結果を得た。岸ら⁵⁾もといしとの組み合わせにより同様の結果を得ている。

この他、多数の摩耗に関する報告があるが、硬度が高いほど摩耗が少いことではほぼ一致している。これが硬度が耐摩耗性の代用特性として利用されるゆえんであろう。

しかしながら、最高の硬度を有するめっきが最高の耐摩耗性を有するとはかならずしも言えない³⁾。Hosdowick⁶⁾はブリネル硬度1,000程度の光沢、あるいはわずかにくもりのあるクロムめっきが最高の耐摩耗性を有するとしている。Hv750~800という中程度の硬度のクロムめっきが最高の耐摩耗性を有するとも言われる。

以上は乾燥状態での摩耗に関するものであるが、潤滑剤の存在下では油分子膜の境界潤滑能によって摩耗は減少する。

潤滑剤の存在下で、クロムめっきしたシリンダーと铸铁ピストンリングとを組み合わせで往復運動させて摩耗量を測定した結果が報告されている⁷⁾。それによると、めっきの摩耗は硬度の増加とともに減少し、硬度900kg/mm²で極小となる。また相手の铸铁の摩耗はクロムめっきの硬度850kg/mm²程度で最低となり、それ以上の硬度では殆んど変化がない。これは組み合わせの一方に硬いクロムめっきを行うと、そのクロムだけでなく相手方の摩耗も減少することを示している。

図5 テーバー式摩耗試験による重量損失

図6 Falex-Pin摩耗試験による重量損失

A. Jones⁸⁾は乾燥状態での摩耗としてテーバー式摩耗試験機を、潤滑剤下での摩耗としてFalex-Pin and Vee-Blockを選択し、普通浴、混合触媒浴及び高効率浴からの標準的条件でのクロムめっきの摩耗量を測定した。その結果をテーバー式については図5に、Falex-Pinについては図6に示す。

これらの図は2つの測定とも、普通浴の摩耗が最も多く、ついで混合触媒浴で、高効率浴の摩耗が最も少いことを示している。

5. おわりに

金属素材に耐摩耗性を付与する方法として硬質クロムめっきは最も普及している方法であるが、この他にも無電解ニッケルめっき、窒化など多くの方法があり、それぞれの特性にマッチした用途で使われている。

硬質クロムめっきは、1920年代の普通浴、1950年代の混合触媒浴の開発以降きわだった開発はなかったが、近年多くの特長を有する高効率浴が開発された。

他の多くの方法と比較して硬質クロムめっきは安価であり、大量生産に適しているので、新規浴の開発とあいまって今後ますます発展することを期待したい。

(1990-8-31 受理)

参考文献

- 1) K. R. Newby ; *Metal Finishing, Guidebook and Directory Issue*, p.193 (1990)
- 2) H. Wahl and K. Gebauer ; *Metalloberfläche*, 2, 25 (1948)
- 3) F. A. Lowenheim ; *Modern Electroplating*, 3rd edition, p.124 (1974)
- 4) W. H. Safranek ; *The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys*, 2nd edition, p.57
- 5) 岸, 安藤, 橋本 ; 機械試験所報, 2, 45 (1947)
- 6) J. M. Hosdowick ; *Proc. Am. Electroplat. Soc.*, 36, 103 (1949)
- 7) めっき技術便覧 ; p.235 (日刊工業新聞社, 1971)
- 8) A. Jones ; *Products Finishing*, April, 62 (1989)