

クラックフリー Cr めっき膜の構造，物性，および耐久性

Crystallographic Structure, Physical Properties and Durability of Crack-Free Cr Plating

土屋五十洋 Itoyo Tsuchiya 真野桂子 Keiko Mano • 創輝（株）生産技術室

1 はじめに

硬質クロムめっきは摩擦係数が小さく、耐磨耗性に優れ、皮膜に強固な不動態皮膜を形成することから高耐食性であり、摺動部品等に多く用いられる。しかし、皮膜中に発生する網状のクラックは、基板の耐食性を劣化させる要因となり、下地にニッケルめっきを施して、基板の耐食性を確保している。

今回、地球環境対策として、パルス電解方法、添加剤、めっきセル構造などの改良により、クロムめっきをクラックフリー化させ、クロム単層にて耐食性を確保することを狙いとし、表 1 に示す基礎実験において良質な皮膜を生成速度 2 ~ 3 $\mu\text{m}/\text{min}$ で得ることができたので紹介する。

本研究では、周波数を変化させた際のめっき膜の表面形態、結晶学的構造、物性について評価した。モータサイクルサスペンションの構成部品であるロッドピストンの表面処理には、要求品質として、耐磨耗性、耐食性が必要とされる。この部品に本研究で開発したクラックフリークロムめっきを施し、実際の耐久性について欧州耐久ロッドテストを 1 年間、モータサイクルサスペンションにて実施し評価した。

表 1 試験条件と結果

評価項目	条件	結果および判定
耐食性試験	キヤス試験 (膜厚 10, 20, 30 μm) $t_0=16$ 時間噴霧 + 8 時間休止	84 ∞ (2,000Hr) 後、錆発生無し
屋外暴露試験	浜松市郊外 6 年	錆、クラック発生なし
硬さ	マイクロビッカース硬さ計 荷重 0.245N(25gf)	平均 Hv919.6 x-3 σ HV875.0 x-3 σ HV964.2
フリクション試験		現行仕様と同等フリクション性能
耐熱性試験	160 1Hr 保持	クラック発生なし
ベンディング試験	245N(25kgf) $\times$ 400 万回	クラック発生なし
耐久試験	R/Cassy にてベンチ耐久テスト	クラックおよびオイルもれなし

2 実験方法

実験に用いた基本浴組成、および電解条件を表 2 に示す。めっき浴はサージェント浴を基本とし、添加剤を適量加えた。電解は定電流パルス電解とし、周波数を 700Hz ~ 1,630Hz の間で変化させた。図 1 に実験に使用したパルス波形の形状を示す。Duty 比は 1:1 である。電流密度は平均 950mA/cm² とし、通電量を固定した。浴は 40L で、これを超振動攪拌する。陰極には $\phi 12.5 \times 135\text{mm}$ の S45C 研摩材を使用した。

周波数を変化させて生成したクロムめっき膜の評価は、走査型電子顕微鏡 (JSM6300F FE-SEM) による

表 2 基本浴組成と電解条件

基本浴組成	
クロム酸 300g/L, 硫酸 3.6g/L 添加剤	適量
電解条件	
電流波形	パルス
周波数	700Hz ~ 1,630Hz
Duty 比	1:1
浴温	75
電流密度	平均 950mA/cm ²
通電量	31,200(Cr 膜厚 10 μm 狙い)
陰極	S45C 研摩材 (53cm ²)
陽極	白金
攪拌	日本テクノ (株) 製 超振動 α 攪拌機

表面形態の観察、触針式表面粗さ測定機(小坂研究所製 SE3500)による表面粗さ測定、平均めっき膜厚からの電流効率の算出を行なった。

X線回折((株)理学製 RINT1100)は Cu ターゲットとして 2θ 角 $30^\circ \sim 145^\circ$ にて測定し、得られた回折ピークの相対強度から Willson の式により配向指数を算出した。また、Scherrer の式から結晶粒径を算出した。

ヌーブ硬さ測定機により、皮膜硬さを評価した。

耐食性試験としては、pH3.0 の酢酸酸性雰囲気中の塩水噴霧であるキヤス試験を行なった。キヤス試験は $1 \infty = 16$ 時間噴霧 + 8 時間休止として、 2∞ 実施した。

めっき膜の結晶学的構造は、周波数 1,500Hz にて電析したクラックフリークロムめっき膜を基板溶解し、電解研磨によってめっき膜薄片を作製した後、透過型電子顕微鏡(TEM)による格子像の観察にて解析した。

クラックフリークロムめっきの耐久性については、モーターサイクルサスペンションに、クラックフリークロムめっき、および現行 Ni-HCr めっきの 2 仕様のロッドピストンを左右に組み付け、1 年間の市場走行試験結果から判断した。クラックフリークロムめっき膜のロッドピストンは、テスト前にキヤス試験にて錆の発生がないことを確認した。

テスト車両数は 12 台である。テスト場所は、冬季、路上への融雪剤の散布などめっきの耐食性上、悪条件となるであろうということも考慮し、ヨーロッパ主要各国、イギリス、フランス、ドイツ、イタリアを選定した。テスト者は、現地ユーザーとした。なお、テスト状況の把握には各ユーザーに使用状況を示すチェックリストを配布、記入の方法を用いた。

ロッドピストン実施後、サスペンションの機能維持を確認することを目的として、オイル漏れ評価試験を実施した。

ロッドピストンのめっき膜の耐食性は、目視観察にて判断した。耐磨耗性は、走行距離に応じためっき膜厚の減少量を定量評価した。めっき膜厚は電磁式膜厚計を用い、最も鏡面化していると目視上判断される箇所、およびロッドピストン中央付近にて鏡面化のみられない箇所を測定し、その差を比較した。

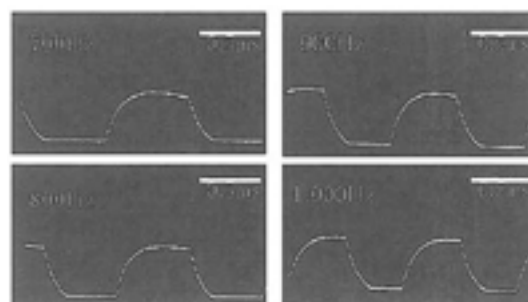


図1 周波数の変化に応じたパルス波形

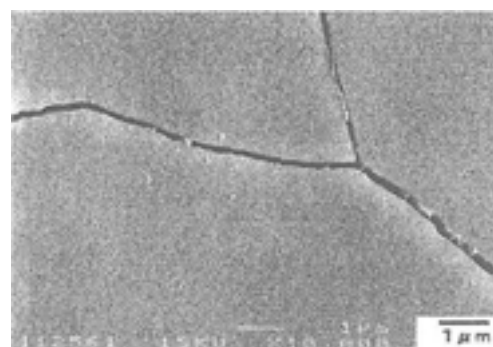


図2 直流電解で得られた膜の表面形態

3 実験結果

3.1 表面形態と結晶学的構造の関係

図2に直流電解にて得られためっき膜、図3に周波数を変化させたパルス電解にて得られためっき膜の表面形態を示す。

直流電解で得られためっき膜には多くのクラックが発生しているのに対して、パルス電解で得られたいずれの皮膜もクラックは観察されない。また、700Hz と 800Hz では、1,000nm 程のピッチ間隔の大きなうねり状の凹凸が観察され、その上に約 10nm 程の微小な突

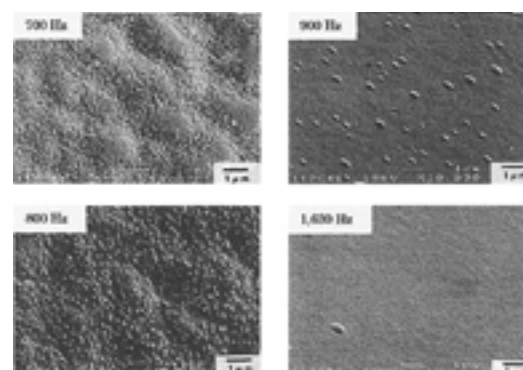


図3 周波数の変化に応じた表面形態

起も観察される。それに対して、900Hz 以上では、凹凸および突起は観察されず平滑である。

図 4 に表面粗さ(中心線平均粗さ Ra)の測定結果を示す。SEM 観察結果と同様の变化が確認できた。なお、700Hz および 800Hz で得られためっき膜の表面は無光沢であるのに対して、900Hz 以上の条件で得られためっき膜は表面光沢を有する。

図 5 に直流電解にて得られためっき膜、および周波数を変化させためっき膜の X 線回折図形を示す。得られた回折ピークから、いずれのめっき膜も bcc 構造のクロムであることがわかる。パルス電解

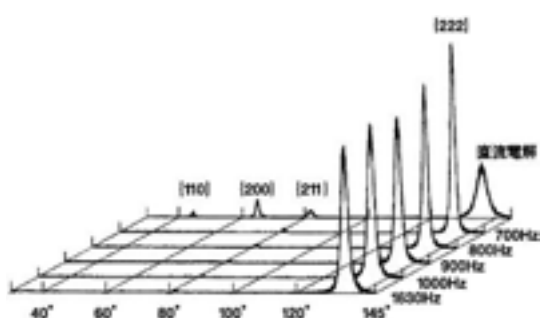


図 5 周波数の変化に応じた X 線解析図形

で得られためっき膜の回折図形は、直流電解で得られたものよりいずれも{ 222 }回折ピークが鋭い。また、周波数の高いめっき膜程、ピーク強度が低下している。

図 6 に直流電解にて得られためっき膜、および周波数を変化させためっき膜の配向指数を示す。いずれのめっき膜も強い 111 配向を示すが、パルス電解のめっき膜は直流電解のめっき膜より 1.6 倍強い。

図 7 に周波数を変化させた際のめっき膜の結晶粒径を示す。得られためっき膜は図 5 および図 6 に示すように強い 111 配向をもっている。このことからめっき膜を形成する結晶は、厚さ方向に長く伸びた形状を形成している。

粒径は Scherrer の式より{ 222 }回折ピークを用いて、その厚さ方向の粒径を算出した。900Hz を変化点とし、周波数が高くなると、結晶粒径は急激に微細化している。

その際の粒径は 8nm ~ 14nm である。

従って、クラックフリークロムめっき膜とは、いずれも微細な結晶の集合体で形成され、パルス電解の周波数が低い域では比較的大きな結晶粒であり、周波数が高い域では小さくなる。また、低周波数で観察される 1,000nm 程のピッチ間隔の大きなうねり状の凹凸は 1 つ 1 つの結晶粒を表わすのではなく、いずれも微細な結晶の集合体で形成されていることがわかる。

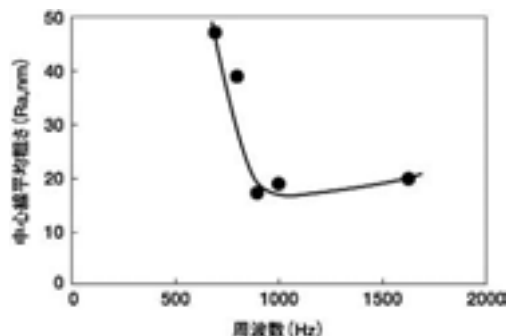


図 4 周波数の変化に応じた表面粗さ (Ra)

図 6 に直流電解にて得られためっき膜、および周波数を変化させためっき膜の配向指数を示す。いずれのめっき膜も強い 111 配向を示すが、パルス電解のめっき膜は直流電解のめっき膜より 1.6 倍強い。

図 7 に周波数を変化させた際のめっき膜の結晶粒径を示す。得られためっき膜は図 5 および図 6 に示すように強い 111 配向をもっている。このことからめっき膜を形成する結晶は、厚さ方向に長く伸びた形状を形成している。

粒径は Scherrer の式より{ 222 }回折ピークを用いて、その厚さ方向の粒径を算出した。900Hz を変化点とし、周波数が高くなると、結晶粒径は急激に微細化している。

その際の粒径は 8nm ~ 14nm である。

従って、クラックフリークロムめっき膜とは、いずれも微細な結晶の集合体で形成され、パルス電解の周波数が低い域では比較的大きな結晶粒であり、周波数が高い域では小さくなる。また、低周波数で観察される 1,000nm 程のピッチ間隔の大きなうねり状の凹凸は 1 つ 1 つの結晶粒を表わすのではなく、いずれも微細な結晶の集合体で形成されていることがわかる。

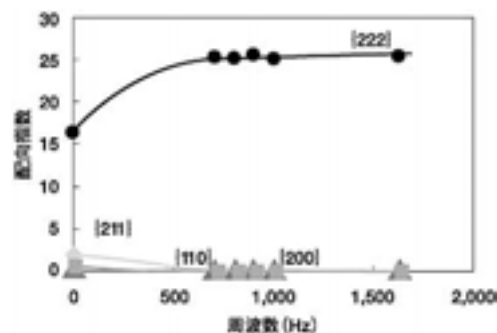


図 6 周波数の変化に応じた配向指数

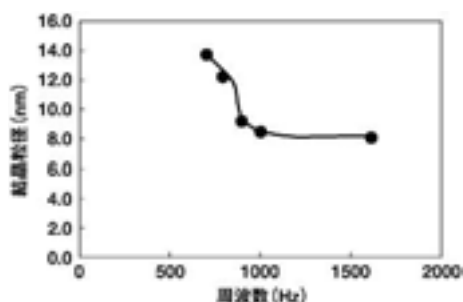


図 7 周波数の変化に応じた結晶粒径

図 8 に透過型電子顕微鏡によるクラックフリークロムめっき膜表面の格子像を示す。クロム原子配列、および格子欠陥である転位の様子が観察され、さらに格子縞に微妙なゆらぎが存在する。

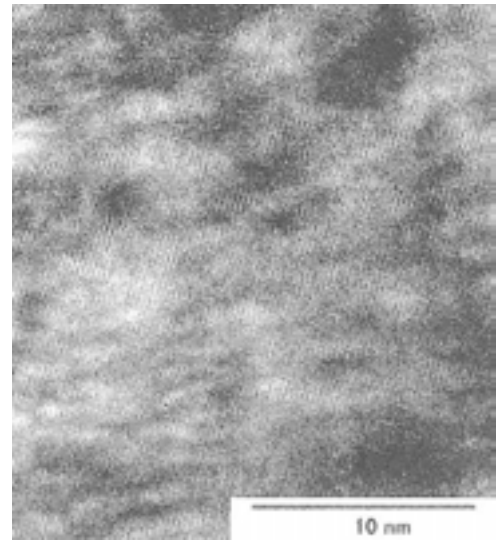


図 8 TEM によるクラックフリークロムめっき膜の格子像の観察

3.2 めっき膜の物性

めっき膜の物性評価として膜の硬さ測定を行った。図 9 にヌープ硬さの測定位置と方向を示す。

供試材に対して断面、および表面について軸方向と円周方向について測定した。測定は各位置と方向に対して 5 点測定し、その平均値をとった。

図 10、図 11 に周波数の変化に応じためっき膜硬さを示す。断面、および表面の硬さは共に周波数が高くなるに従って、軸方向の硬さが円周方向の硬さを上回る。そして、断面硬さは軸方向、円周方向共に周波数が高くなるに従って上昇する。表面硬さは、周波数が高い域では軸方向の方が円周方向より硬いが、周波数が低い

域では逆転している。工業用クロムめっき JIS H 8615) として評価される硬さを得るのは、800Hz 以上の周波数が必要である。

周波数の変化に応じた耐食性試験(キヤス試験)の結果では、網状のクラックが存在する直流電解で得られたクロムめっき膜は、クラックを通して基板の腐食が激しく進行している。しかし、パルス電解で得られためっき膜はいずれも錆の発生はなく、クラックフリークロムめっきであることが証明される。また、クラックフリークロムめっきをアノード電解させても、クラックの発生は認められなかった。

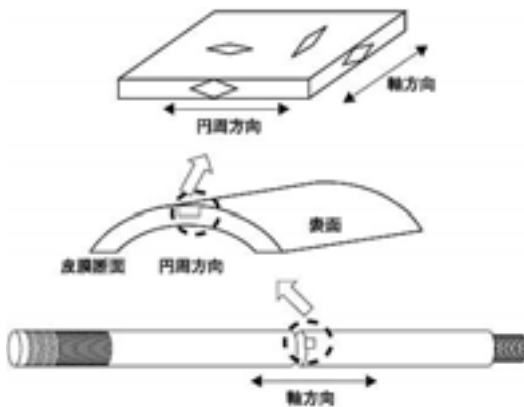


図 9 めっき膜硬さ測定

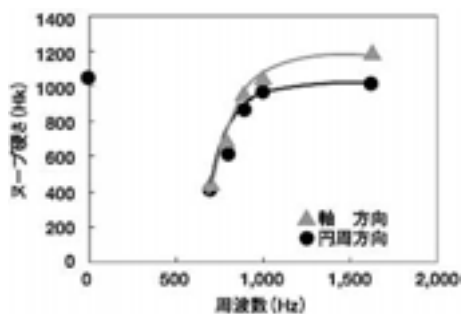


図 10 周波数変化に応じためっき膜断面硬さ

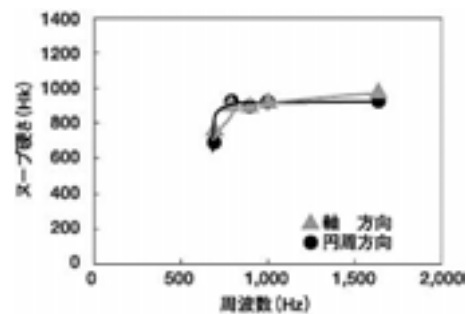


図 11 周波数変化に応じためっき膜表面硬さ

3.3 実車テスト

3.3.1 テスト状況

図 12 に、1 年間のテストを終了し返送されてきたリヤサスペンションについての使用状況を示す。走行距離は最短 2,167km、最長 7,700km である。走行路は、輸送路、市街路、山間路の比率が各サンプルとも変化に富んでいること、走行時の天候は 12 台のうち 7 台が雨天走行であること、1 日の平均走行距離は最短 11.3km (No7) 最長 194.0km (No8) であることなどが読みとれる。テスト状況に顕著な偏りはみられず、また広範囲な市場環境の条件のもとにテストが実施されたことがわかった。

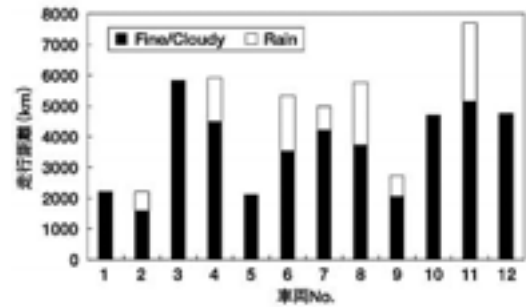


図 12 ロードテスト状況

3.3.2 オイル漏れ評価

オイル漏れ発生の有無は、ストロ - キングテストを実施することにより判断した。その結果、クラックフリークロムめっき仕様のサスペンションは、全てオイル漏れ無しであった。よって市場では、オイル漏れは発生していないと判断する。

3.3.3 耐食性、耐磨耗性評価

クラックフリークロムめっき仕様のロッドピストンを目視観察した結果、腐食発生部は認め

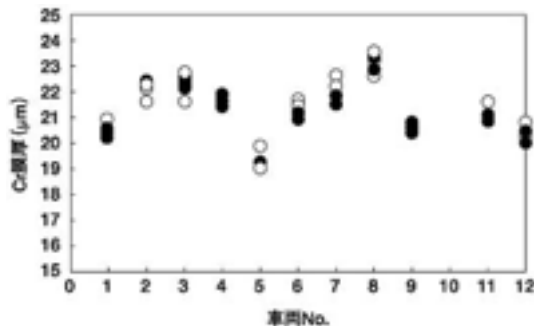


図 13 走行距離に応じた膜厚減少量

られなかった。この結果、市場環境下においても優れた耐食性を有することがわかった。

図 13 に走行距離に応じためっき膜厚減少量を示す。No1 ~ No12 共に鏡面部、非鏡面部の差は約 1 μm である。以上の結果から、今回のテスト条件におけるクラックフリークロムめっきの膜厚減少量は、約 1 μm であり、現行 Ni-HCr めっきと同等であることがわかった。

4 めっき膜生成についての考察

4.1 表面形態と結晶粒径

めっき膜の表面形態は、低周波数では大きなうねり状の起伏とさらに小さな突起が形成される。周波数が高くなるに従って、結晶粒の集合体で構成される大きな起伏は抑制され、平滑化が進む。この際、結晶粒径も微細化していくことがわかった。このパルス電解を行なっているときのカソード界面で起きている現象を推定すると、次のように考えられる。

図 1 に本実験で用いたパルスの波形をみることができる。周波数の違いとは、オンタイムとオフタイムの時間の違いである。パルス電解では、オンタイムで金属イオンが還元されてめっき膜が形成され、オフタイムでは電極表面上に形成された拡散層が、液の拡散によって消滅すると言われている。従って、オフタイムは拡散層が消滅するために必要な最小時間でよい。図 1 に示されたオンタイムでは、その立ち上がりの波形がほとんど同じで、単に時間の長さの違いだけである。このことから、オフタイム時の拡散層消滅のための時間としてはいずれも十分な時間であったと考えることができる。以上のことから、周波数によって、めっき膜の表面形態や結

晶粒径、残留応力などが変化した理由は、単にオンタイムの時間の長さだけによると考える。

このオンタイムでは、電極表面上のイオンの還元析出と拡散層の形成が同時に起こるが、オンタイムでは電圧がかけられた瞬間は、イオンは電極表面上で均一に放電し、金属原子が基板表面に均一に析出する。このときのめっき膜表面は平滑である。しかし、オンタイムの時間が長くなり、拡散層が形成されても通電していると、イオンの放電は電極表面で均一に起こらなくなり、局所化するようになる。このように放電が局所化すると、放電の集中した部分に突起が形成され、表面の粗いめっき膜となる。

逆に、もし、拡散層が完全に形成されない短時間で通電を止めてオフタイムとし、拡散層を消滅させ、その後再び短時間オンタイムのめっきを行なうと、再び表面均一なめっき膜が形成される。このようなめっき条件を繰り返すと、パルスごとに平滑なめっき膜が積層することとなる。そのため図 3 に示したように、高周波のめっきでは平滑なめっき膜が厚く形成され、低周波のめっきでは凹凸のあるめっき膜となったと考える。

また結晶の微細化についても、低周波のめっきではオンタイム時の時間の延長で結晶粒の成長が起こり、オンタイムの短い高周波のめっきでは結晶の成長ができなくなり、結晶の微細なめっき膜の形成が可能となる。

4.2 めっき膜の水素の混入と残留応力との関係

本実験の高周波パルスめっきでは、めっき膜の表面にクラックが発生せず、残留応力が小さいことがわかった。このことについては次のように考察する。

めっき膜の応力の発生原因は明らかでないが、ほぼ水素の膜中混入とその脱ガスによると考えられている。本考察も水素の膜中混入と脱ガスが応力の主因と考える。

前述したように、高周波のパルスでは、拡散層が完全に形成するまでにオフタイムとするパルス条件でめっきを行なっている。そのために拡散層中にある水素イオンが還元されることは少なく、オンタイム時はほとんど金属イオンのみの還元となる。そのため、水素が膜中に混入することは少なく、膜応力を発生させないと考え。しかし、クロム原子は水素との親和力が高く、全く水素が混入しないとは言えない。

図 8 に示した高分解能 TEM による格子像観察で格子欠陥(転位)が観察されたり、格子縞にゆらぎがあるのは水素の固溶によるためと考える。

4.3 めっき膜の硬さ

めっき膜の断面硬さと結晶粒径とは、いずれも 900Hz で大きく変化している。このときの結晶粒径は X 線回折による回折ピークの半価幅から計算したもので、厚さ方向の粒径を測定していることになる。このことから、めっき膜の硬さの上昇は結晶の微細化によるものと考えられる。膜表面方向での結晶粒径は測定することはできなかったため、膜表面方向での硬さについては考察することはできない。

5 おわりに

クラックフリークロムめっき膜の構造、物性、実耐久性を評価した結果、次の結論を得た。

- (1) サージェント浴でのパルス電解によって、クラックフリークロムめっきの生成が可能である。
- (2) パルス周波数の変化に応じためっき膜の構造、および物性の変化を確認した。
- (3) クラックフリークロムめっき仕様のモータサイクルサスペンションの1年間の走行試験結果から、クラックフリークロムめっき膜が優れた耐久性を有することがわかった。

最後に、本研究にあたり、研究開始当初より研究活動に従事してこられました元上司であります佐倉康男様(H13.4 月創輝(株) 定年退職、現株式会社ミヤキ 技術顧問) 東京都立大学大学院工学研究科 助教授 渡辺徹様、および関係各位の皆様には、本紙面を借りて厚くお礼申し上げます。