

# 板状アルミナ粒子を用いた硬質3価クロム分散めっき皮膜

奥野製薬工業株式会社  
 ○中川穂乃佳 野崎匡文 吉兼祐介 片山順一

OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.

## 研究背景

6価クロム : 発がん性物質、環境汚染 ⇒ REACH規制

### 装飾用クロムめっき

一般に膜厚が0.5μm以下で、ニッケルめっきの保護膜として耐食性、耐変色性向上など外観の向上を目的とする。

応用分野  
自動車の部品、水栓金具、日用品など

### 硬質用クロムめっき

膜厚が2μm以上であり、耐食性の他に硬度、耐摩耗性、潤滑性、離型性、焼きつき防止効果などを目的とする。

応用分野  
機械部品、印刷、圧延ロール、金型など

OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.

## 6価クロムおよび3価クロムの断面観察

6価クロム

3価クロム

クラック小さく細かい

6価クロムめっきはマイクロクラックは見られるが、貫通クラックは認められない。

3価クロムめっきでは素地まで貫通するクラックが発生するため、鉄鋼素材では耐食性を確保することが困難である。

通常、硬質3価クロムめっきでは耐食性確保のために下地層にニッケルめっき等が必要となる

目的: 板状のアルミナ粒子添加による鉄鋼素材上への硬質3価クロムめっきの耐食性向上

OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.

## 複合めっき

・複合めっき  
分散粒子  
金属や無機物の単体、酸化物、窒化物、フッ化物、有機高分子のPTFE等

付与できる機能性  
耐食性、撥水性、耐摩耗性、耐熱性、自己潤滑性

複合させると

・3価クロムめっき  
セラミックスなどの微粒子を複合させやすい  
セラミックス等の粒子を複合させることで耐摩耗性が向上することが報告されている。

アルミナ 20 μg/L 添加部      酸化ケイ素 20 μg/L 添加部

眞保良吉: 表面技術, Vol. 65, No.3, p123-128 (2014)  
 OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.

## 板状アルミナ粒子分散クロムめっき

めっき浴組成および電解条件	
Cr <sup>3+</sup>	0.96 mol/L
pH緩衝剤	0.66 mol/L
電導性塩	1.31 mol/L
錯化剤	0.16 mol/L
アルミナ粒子	0 ~ 10g/L
DIC(株)製	(d50:3~4μm)
浴温	40 °C
pH	1.8 / ( 5.5 )
電流密度	15 A/dm <sup>2</sup>
回転速度(シャフト)	5 rpm
陽極	Ir-Ta複合酸化物
エア-攪拌	1 L/min

板状アルミナ粒子 SEM像

DIC(株)製 提供データ

素材 : 鉄板  
縦50 mm × 横60 mm

: 鉄鋼製シャフト  
直径 12 mm × 長さ 200mm

OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.

## 評価方法

**皮膜の表面・断面観察/元素分析**  
FE-SEM/EDS(日本電子(株)製, JSM-7900F)を使用

**皮膜硬度**  
ピッカース硬度計(ミツヨ製HM-200)を使用

**皮膜膜厚**  
蛍光X線微小膜厚計(日立ハイテックサイエンス製 FT-9500X)を使用

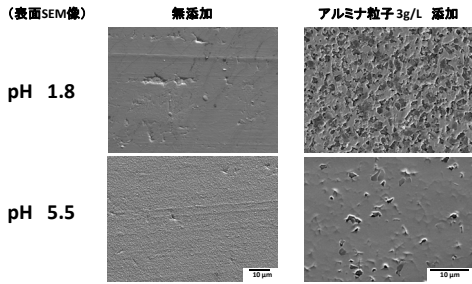
**耐食性: 塩水噴霧試験**  
JIS Z 2371に基づき200時間経過後の外観を評価

**評価箇所:**

10 mm (上部)  
20 mm (中部)  
20 mm (下部)  
10 mm

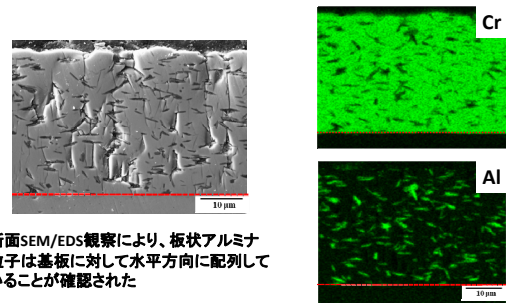
OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.

### 3価クロムめっき浴のpHがアルミナ共析状態に与える影響

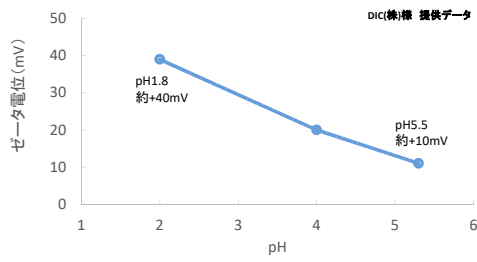


クロムめっき浴のpHによりアルミナ共析量が変化

### 板状アルミナ粒子分散めっき皮膜の断面SEM/EDS測定

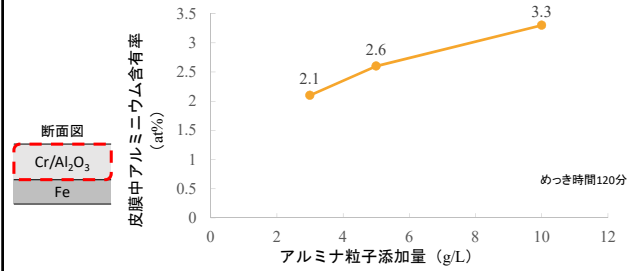


### 板状アルミナ粒子のゼータ電位



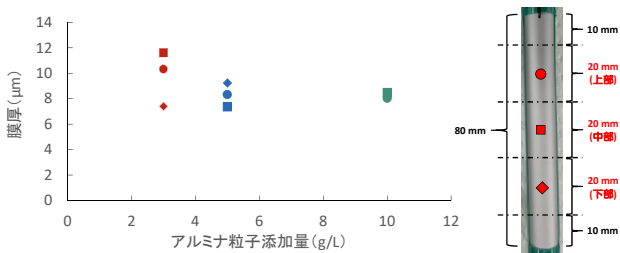
pHの低下によりアルミナ粒子は正電荷を帯びるため、クロムめっき皮膜中の共析量が増加する

### アルミナ粒子添加量が共析率に与える影響



アルミナ粒子添加量に伴い、皮膜中アルミニウム含有率は増加

### アルミナ粒子添加量による膜厚分布



アルミナ粒子添加量の増加に伴い、膜厚分布は均一化される傾向が見られる

### ピッカース硬度

ピッカース硬度 (6価クロムとアルミナ無添加との比較)

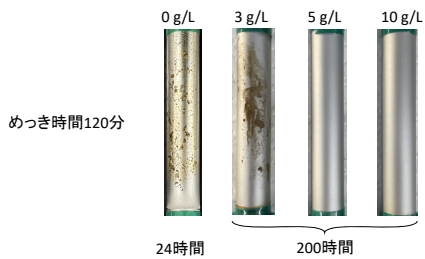
	6価クロム	3価クロム	アルミナ分散クロム
ピッカース硬度 (Hv)	1000	1089	1025

アルミナ粒子添加量 5g/L

6価クロムめっきと同等のピッカース硬度を有する

### アルミナ粒子添加量が耐食性に与える影響

13

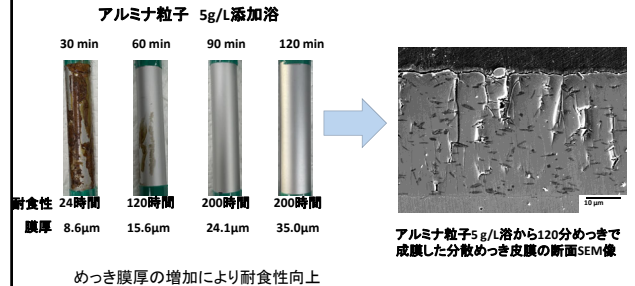


アルミナ粒子添加量の増加により耐食性は向上し、5g/L以上添加することで、塩水噴霧試験において200時間後においても赤錆発生は見られない。

OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.

### めっき膜厚が耐食性に与える影響

14



OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.

### まとめ

15

#### 硬質3価クロムへの板状アルミナ粒子分散めっきでは

- ① 板状アルミナ粒子はpHの低下により正電荷を帯びるため、クロムめっき浴のpHが低い場合において高い共析率を示した。
- ② 板状アルミナ粒子添加量に従い共析率は増加し、5g/L添加することで鉄鋼製シャフト材に直接めっきした場合においても、膜厚25μm以上の場合には塩水噴霧試験において200時間以上の耐食性を示した。
- ③ 耐食性の向上は比較的大きな板状アルミナ粒子が素材に対して、水平方向に配列することにより、クラックが素材まで貫通することを防止したためと考えられた。

OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.

ご清聴ありがとうございました