

14. 表面改質技術の概要と シリンダーライナーの薄肉化

((財) 素形材センター)

表面改質技術の概要とシリンダーライナーの薄肉化

財団法人 素形材センター

朝 倉 建

1. 緒 言

最近の自動車関連技術に代表されるように、地球環境への新たな課題から、燃料消費や排ガスの一層の低減への積極的な課題が要求されている。この目的のためには、新素材の出現と相まって、各部品には所謂機能部品として厳しい性能が要求される。一方、与えられた機能を満足するための材料表面改質技術の発展も目覚ましく、特に厳しさが益々加わる輸送機器のエンジン、原動機関連部品への技術開発は重点の課題である。

本稿では表面改質技術とシリンダーライナーという与えられたテーマに対して、膨大な範囲から表面改質技術の概観および最近取上げられているライナーの落肉化の問題を取上げて、概要を述べる。

2. 表面改質技術の概観

2-1 総 括

トライボロジー特性を向上させるための表面処理方法は次の通りの方法がある。

- (1) 機械的処理：加工精度向上の効果、表面あらさ減少の効果、表面疲労限向上、と粒埋込み処理、溶湯表面への超硬微粒子添加等。(例) ショットピーニング、バレル加工
- (2) 表面熱処理：高周波熱処理、火炎焼入、レーザー焼入れ、電子ビーム焼入れ

- (3) 盛金法：溶接法、溶着法、クラッド法
- (4) 拡散処理（その1 浸炭、窒化）：固体浸炭、ガス浸炭、イオン浸炭
浸炭窒化、ガス窒化、塩溶窒化、イオン窒化
- (5) 拡散処理（その2、ボロン化法）：固体法、電解法、熔融塩法、ガス法
- (6) 拡散処理（その3、その他）：浸硫法、浸硫窒化法、金属拡散法
メッキ熱処理
- (7) プラズマ処理：プラズマエッチング、プラズマCVD、プラズマ陽極酸化
プラズマ窒化、プラズマ重合膜 高分子プラズマ表面処理
- (8) イオン注入及び関係技術：イオン注入法、イオンビームミキシング、界面ミキ
シング ダイナミカルミキシング
- (9) 表面被覆法：（その1、塗膜法）無機塗料、有機結合乾燥被膜による固体潤滑剤
無機結合乾燥被膜による固体潤滑剤、フッ素樹脂コーティング
- (10) 表面被覆法：（その2、溶射法）金属、セラミックス、超硬
- (11) 表面被覆法：（その3、メッキ法）Crメッキ、その他の金属メッキ 合金メッキ
粒子分散型メッキ（硬質粒子、固体潤滑剤）
- (12) 表面被覆法：（その4、無電解メッキ法）無電解 Ni-P 合金メッキ
無電解 Ni-B 合金メッキ その他
- (13) 表面被覆法：（その5、イオンプレーティング）TiN TiC その他炭化物、窒化
物、反応性イオンプレーティング、金属及び合金
- (14) 表面被覆法：（その6、その他のPVD法）TiN TiC その他炭化物、窒化
物、反応性イオンプレーティング、PTFE、MBE等
- (15) 表面被覆法：（その7、CVD法）通常のCVD法、プラズマCVD法（レー
ザCVD、マイクロ波プラズマCVD、プラズマインジェクション
- (16) 化成処理法：リン酸塩皮膜処理（リン酸鉄、リン酸亜鉛、リン酸亜鉛カルシウム
リン酸マンガン）塑性加工用潤滑処理、黒染 マルクロム処理

2-2 自動車部品に適用されている表面改質技術

各種製品の機能部品の必要性レベルは年々高度化し、その充足のため適用される表面改質法も単独または複合して用いられる。そこで、私達に最も身近な自動車を例にとつて、機能部品に表面改質技術が適用されているのを示す。

3. 拡散処理による表面改質技術、軟窒化法について

本章では拡散処理による表面改質技術の概観と低温処理で耐摩耗性、耐蝕性、特に耐疲労性の特性を付与し、エンジン廻り部品の表面処理として使用が拡大している。軟窒化法（商品名タフトライド）の概要を述べる。

3-1 概観

二つの物体が接する場合に濃度差に基づいて起こる拡散現象を利用して、表面の組成組織を変え優れた特性を与える拡散表面処理法は、浸炭、窒化に見られるように極めて古い技術であるが、今なお工業的に重要な地位を占めており、著しい技術の改良、進歩が見られる。トラボロジー特性の改良の目的に使われる、主な拡散処理法と形成される表面層を示す。

層の最表面を大別して、①化合物のみから形成：一般に緻密で硬く、金属との反応性に乏しいのでCを含む母材が使われる、②化合物が母材の組織中に粒状に分散する、③拡散元素は含むが結晶構造として、母材組織と同じで拡散層と呼ばれる層からなるボライジングに見られるように拡散元素が母材中に深く拡散する条件が満足されている場合に形成する。例えばTi, Ni, Cr, Co, Fe, V等を含むCu合金 Au合金 As合金のボライジングや、Ti, V, W, Mo, Cr等を含む低炭素鋼の浸炭などである。拡散層のみを主として利用するのは鋼の浸炭やクロマイジングで、前者はFe-C固溶体が焼入硬化されて耐摩耗性、後者はそれ自体が耐食性や耐酸化の改善に利用される。またFe-N拡散層はそれ自体耐摩耗性をもっていると同時に耐焼もどし性なども改善するので、化合物層を持った状態で高温で実用される際などには母材の強度維持の点から有用である。（タフトライド）

表-4に各種拡散処理鋼の特性の比較を示した。WCコーティングやTiCコーティング材はすべり磨耗では抜群の特性を示すが、ころがり磨耗においては、剝離を生ずるため潤滑性に劣っているためである。

3-2 塩浴軟窒化法 (タフトライド法)

(1)タフトライド処理とは：1920年代に工業化されたガス窒化とは、表面硬度1000Hvと極めて高い硬さは得られるが、長時間の処理を要し最表面層に生成する窒化鉄（白色層） Fe_2W は脆弱であり、摩擦磨耗特性に悪い影響を興えていた。これらの欠点を解決したのが（1950年代）シアン塩、及びシアン酸塩を含んだ塩浴で低温（530°C位）で処理を行う塩浴軟窒化法で、さらに工業的、商業的に普及され易いものとした。この商品名タフトライド法は今までの窒化法の観点をかえて、それまで欠点とされていた最表面の化合物層を積極的に利用したことで、素地鉄に対し次のような有効、かつ優れた特性を与えた。①防錆の役割 ②摺動摩擦における耐焼付性 ③拡散層の硬さも炭素鋼などでは、それ程向上しないが、曲げ疲れ強さは顕著に向上する。しかもその効果は、50~100 μ m程度の浅い拡散層でも充分である。この技術のポイントは、前述の通り、化合物層の性状の改善である。図-1に代表的に処理後の顕微鏡写真を示す。化合物層最表面に多孔の部分が存在する。これが油溜りとなって潤滑性を増す。また化合物層の組織も、Nのより少ない、 Fe_2N_3 ないし Fe_4N として、Cを固溶せしめる。以上のように歪の少ない低温処理でかつ大量処理が可能な軟窒化法は、耐疲労、耐磨耗、耐錆性向上の表面硬化法として工業的に大量に利用されるようになった。尚、塩溶法の公害性から、吸熱型ガス発生炉によるRメガスに NH_3 を添加したガス軟窒化法が適用されつつある。また窒化時間を短縮する手段として、低温プラズマを利用したイオン窒化法が普及され、ガス窒化法の処理速さを1.5~2倍に上げている。

(2)タフトライドの複層処理S-PおよびQ-P-Qプロセス（商品名）これまで述べて来たタフトライド処理に更に要求に応じて機能、例えば黒色酸化皮膜（ Fe_3O_4 ）を生成させて美麗肌にすると共に耐食性を向上するという場合がある。これに対応したプロセスは、商品名S-Qプロセス及びQ-P-Qプロセス処理である。図-2はこれらの処理工程を示す。

S-Q法： 処理品 350°C予熱→タフトライド浴（580°C×10分-2時間）
→アルカリ浴（AB-1浴）230-400°Cに保持→水冷

Q-P-Q法： S-Q処理品→表面ラッピング→アルカリ浴（AB-1）
400°C浸透→水冷

この処理により軟窒化層の表面に黒色の Fe_3O_4 が形成される。この処理品に関する塩水噴霧試験結果により耐食性を硬質クロムメッキと比較したのが図-3である。

(3)タフトライド処理の適用例(1部のみ)：コアプレート、エンジンバルブ（耐磨耗）カムシャフト（耐久カフティング）クランクギア、ベベルギア（耐ピッチング）アルミ押出しダイス（寿命増大）ピストンリング、押出しピン

4. 表面被覆法-機能メッキによる表面改質技術-分散強化複合メッキ

輸送機の原動機やエンジンのシリンダーに鋳鉄が多く使われていたが、車体の軽量化・高速化等過酷な要求に伴い、ライナー材の選択も重要なポイントとなり、後述の第6章に紹介するように鉄系材料に薄肉化、ならびに一体型ブロックでは、高珪素アルミ合金が使用されている。これに伴って、付加される浸機能に応じた表面改質技術も進歩し、新しい型の複合機能メッキ方法が多く開発されている。本章では特にライナーに要求される耐磨耗性、耐焼付性、潤滑性に対応する耐磨耗型機能メッキ、及び分散強化複合メッキ法の一例として某社のNi系SiC, BN複合メッキを紹介する。

4-1 硬質・耐磨耗性機能メッキ法の概観

機能メッキとは装飾の目的以外に、メッキの特性又は機能、例えば耐食、耐磨耗性の付与あるいは表面の電磁氣的性質の改善などを利用して、材料の表面を改質するメッキを呼ぶ。他の表面改質処理に比べ、有利な点は、①一般には、水溶液を用いるため100°C以下の低温処理のため、寸法精度を維持し、素地金属の組織変化が少ない。

②容易にメッキ皮膜の組成を変え得ること③皮膜の厚さをかなり大幅に変えることが出来る。欠点としては、形状の選択、密着性素地金属に水素脆性を与える等である。

(1)クロムメッキ：硬質メッキは代表的なもので硬さは 800~1000Hvで極めて硬い。また表面が不働態皮膜で覆われ、摺動面として利用した場合、その摩擦係数を低く保ち得る。特に硬質クロムメッキは、皮膜に発生する高い引張残留応力を利用し、皮膜に微細なクラックを作り、保油性を与えるポーラスクロムメッキも出現した。又微量なCを含んだクロムメッキは熱処理により、その硬さは1700Hvに高められる。

(2)硬質合金メッキ、クロムメッキの欠点を解決する目的で、代表例はW, Moなどを含む鉄族遷移金属の合金メッキである。Crメッキと異なり高温硬さは高く、しかも室温に冷却された硬さは1000Hvと硬質Crメッキに匹敵する。これはメッキのままでは熱的平衡状態にある粗組織と異なり、過飽和固溶体を形成し、これが熱処理を受け析出硬化することによる。

(3)無電解メッキ：無電解Niメッキに利用される還元剤は次亜りん酸塩ないし水素ホウ素及びその誘電体である。無電解Niメッキは析出Niが触媒となり、その上に次々とNiが析出し、メッキ皮膜として成長する。特徴はメッキ厚さを均一に施することができるほか、析出されたNiメッキは次亜りん酸塩を用いた場合にはNi-P合金、水素ホウ素系を用いた場合にはNi-B合金が得られる。例えば次亜りん酸塩を用いた場合は、P含有量は5~15%の範囲である。この組成はNi-Ni₃Pの2相である。析出されたままの状態の硬さは500Hvであるが、熱処理により析出硬化によって、900~1000Hvまで達する。このため高い耐磨耗性が示されるが、一方すべり磨耗に対しては、焼付きを生じ易く、またフレッチング磨耗およびそれに伴う疲労を受けやすいとされている。

4-2 分散強化複合メッキ (Ni系 SiC, BN 複合メッキ 商品名NCC-COAT法)

ここで紹介する NCC法は某社におけるプロセスで、アルミニウム系及び鉄系材料に対するNi-P電着複合メッキである。SiC, Si₃N₄, BN等のセラミックス粒子をNi-Pマトリックス中に均一分散共存させ、耐熱、耐摩耗、耐食等すべてに優れた皮膜の形成プロセスである。軽量でしかもエンジンの高出力化に伴う熱負荷特性 (耐熱、耐摩耗) に応じて軽量化を担うアルミ合金が登場しているが、摺動部品への応用には、鉄合金と異なり表面硬化が比較的困難であるので、本プロセスは、今後摺動部品への道を開くものと考えられる。

(1) NCC-COAT皮膜の形成

①分散共析粒子の組合せ：複合メッキをマトリックスと分散共析粒子の組合せから次のように分類する

- i) 単一メッキ金属の中に分散相を含む (Ni/Al₂O₃, Ag/MoS₂, Cu/SiC 等)
- ii) 2種以上の分散相を含む (Ni/Al₂O₃, MoS₂, 無電解 Ni-P/Al₂O₃, CuF₂, Cr/ZrB₂, BN 等)
- iii) 合金マトリックス中に分散相を含む (Ni-P/siC, Pf-Sn/TiO₂, Ni-Co-P/Si₃N₄ 等)
- iv) メッキ後熱処理により合金化する (Ni/Al金属粉末等)

個々のマトリックスと分散共析粒子の組合せは今後さらに増すであろう。NCC 法はこれら複合メッキ法の中で、アルミ合金シリンダー類を対象に、NiマトリックスやNi-PマトリックスにSiC, BN, Si₃N₄ 粒子等を分散共析させたプロセスである。

②標準的な処理工程：図-4に代表的な、アルミ系材料および鉄系材料における複合メッキの処理工程を示す。この工程中メッキ処理液はアルミニウム系材料の場合スルファミン酸ニッケル系に次亜リン酸を加えたものを用いる。これに分散剤 (通常 微粉末) を混合し、攪拌しながら通電、電気メッキを行う。メッキの皮膜の形成速度は電極間距離40~50mm、電流密度15A/dm² で120~130μm/hである。

③複合メッキ層の断面顕微鏡写真および分散剤の特性、図-5にAl系金属へのVi-P-BN分散メッキ及び鋳鉄へのNi-P-SiC分散メッキ断面顕微鏡写真を示す。図-6に実用に供せられているSiC(分散強化用)及びBN(自己潤滑用)の形状及び特性を示した。

(2)Nec-COAT皮膜の特性

①硬度・耐熱性：マトリックスNi₃Pは常温硬度はHmv(0.1)500~600程度であるが、加熱すると、Ni₃Pの析出により硬度が上昇し、約400°Cで最高硬度Hmv(0.1)800~850となる(図-7)即ち加熱最高硬度はリンを1Wt%含有した皮膜であり、これ以上のリン含有でHmv(0.1)1000以上は得られるが、皮膜中にクラックが発生する欠点があり、耐熱性を害する。従ってリン含有は1Wt%を限度とする。

②耐摩耗性：NCC-COAT皮膜は、相手との摺動(第一の摺動面)において、直接摺動する面は硬質SiC粒子が受け持つことになり非常に優れた耐摩耗性が得られ、さらに油潤滑下の摺動において(第二の摺動面と呼ぶ)第一摺動面が油留となり摺動性にも優れる。BN粒子を分散共析させたNCC-COAT皮膜は、Ni-Pマトリックスによる耐摩耗性とBN粒子の自己潤滑性の向上がねらいで、あまり硬くない相手材との組合せにおいて利用される場合が多い。次頁にNCC皮膜のかじり限界荷をファレックス式磨耗試験(ピン： $\phi 10^{\text{mm}}$ 、ブロック：V型)した各種皮膜との比較である。

材料：Al材，摩擦速度：0.39m/s 油潤滑

材料：鉄材，摩擦速度：0.39m/s

ピン (回転側)	ブロック (固定側)	かじり荷重 (kg)
A C (処理丸)	A C (処理丸)	200
A C Ni-P-BN	A C Ni-P-SiC	525
A-5056 Ni-P-BN	A-5056 Ni-P-SiC	525
A-5056 Ni-P-SiC	A-5056 Ni-P-SiC	525
A-5056 Ni-P-BN	A-5056 Ni-P-BN	580

*NCC-COAT皮膜厚さ15~20 μ m

*鉄材の硬質クロムメッキ厚さ：20 μ m

*A-C 材はJIS-AC-8アルミ合金

ピン (回転側)	ブロック (固定側)	かじり荷重 (kg)
S 4 5 C	S 4 5 C	200
S 4 5 C (タフト)	S 4 5 C (タフト)	575
S 4 5 C (タフト)	A C Ni-P-SiC	700
S 4 5 C Ni-P-BN	S 4 5 C Ni-P-BN	775
S 4 5 C (タフト)	A C Ni-P-BN	900
S 4 5 C (タフト)	S 4 5 C Ni-P-SiC	900
S 4 5 (タフト)	S 4 5 C Ni-P-BN	1100

前頁の摩耗試験結果、かじりの発生はNCC-COATにより、その条件は改良されるが相手との組合せを考慮することが必要である。

③耐食性：NCC-COAT皮膜はマトリックスがNi-Pであり、耐食性に非常に優れている表-5に硬質クロムメッキ、タフトライド処理とNCC-COATの塩水噴霧試験結果を示す硬質クロムメッキ皮膜が1～2時間、タフトライド処理皮膜が3時間で発錆するのに対して、本処理は96時間発錆がない。NCC-COAT皮膜は分散共折粒子により耐摩耗性、耐摺動性を得ており、熱処理による皮膜割れを生じない程度のリン濃度に抑えているので、耐食性と耐摩耗を同時に要求される部品に対し特に効果がある。

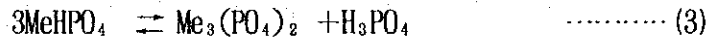
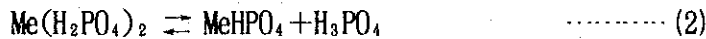
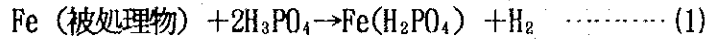
(3)NCC-COATの適用例：図-8にオートバイのシリンダー（アルミ鋳物材）ピストン（アルミ鋳物材）の例を示す。船舶用エンジンバルブ（耐熱鋼）シリンダー材（鋳鉄）耐食性、意匠性、耐チップング性を要求されるアルミホイール、ゴルフヘッド（ステンレス材）等である。

5. 化成処理による改質（磷酸塩処理）

5-1 概要

本章では鉄鋼の化成処理として代表的なもので、その歴史の古い。また最も広く適用されている磷酸皮膜の概要と摺動部品の耐摩耗、潤滑性に広く用いられる、磷酸マンガングン処理について述べる。

(1)化成処理法とは：金属表面を化学的処理方法によって、表面に安定な不溶性化合物を生成させる方法である。JISでは磷酸塩処理、黒染処理、クロメート処理等を規定している。一般にこの方法は金属表面に腐食反応を起こさせ、固着性のある難溶性腐食生成物を皮覆に利用する機構を基本とする。磷酸塩処理の反応の基本は次頁の通りである。



Me : Zn, Mn, 又はFe

(2) 磷酸塩皮膜の種類と標準処理工程：表-6 に磷酸塩皮膜の種類と特性、および図-9 に標準処理工程を示す。皮膜の性質は組成、皮膜重量、結晶粒度、結晶密度などによって決まる。図-10 に皮膜の種類別に代表的な結晶の顕微鏡写真を示す。

(3) 鉄鋼用磷酸塩皮膜剤の基本体系と用途：図-11 に皮膜の適用と主要な用途を示す。現在、この処理が大量に使用されるのは、自動車ボディ、家電品などの塗装下地用および鉄骨、橋梁関係の防錆用である。また鉄鋼摺動部の耐摩耗、塑性加工の際の潤滑助剤。

5-2 磷酸マンガン塩処理

浸漬法により鉄鋼表面に厚さ5 ~10 μm の比較的薄い磷酸マンガン系の不溶解性皮膜を生成させ、鉄鋼の防錆、耐摩耗など多目的に利用されている。特にこの磷酸マンガン系皮膜は、他の化成皮膜よりも硬く、化成皮膜であるため、メッキ、コーティング等と異なり、素材に浸透し表面に均一なムラのない皮膜を生ずるので、皮膜全体が剝離するようなことがなく、鉄鋼製品の回転、摺動する、例えばピストン、ピストンリング、シリンダーライナー、カムシャフト等の耐摩耗を要する製品への処理として有効である。特性をまとめると

①皮膜は図-10 に示す通り、微細な結晶体から成るので油の吸収性がよく、従って

回転、摺動する部分の潤滑を助ける。

②皮膜は回転摺動する部分の” Metal to Metal Contact” を避けるので焼付、かじり等が防げる。

③皮膜は機械仕上げ品表面の「削り目」を消すので、回転、摺動部分の初期の「馴染み」が良好である。また磷酸亜鉛に匹敵する防錆力を存し内燃ガスにも侵されない。

6. ディーゼルエンジン用薄肉シリンダーライナーの表面処理

トラック、バスを中心とするディーゼルエンジンにおける軽量化、小型化は必須の課題であり、かつ排ガス法の規制に対処する手段の1つにもなり得る。エンジンの軽量化は、シリンダーブロックの縮小とそれに伴う部品的小型化、エンジン全長の短縮にはシリンダーピッチの短縮とシリンダーライナーの薄肉化、ライナレス化があげられる。本章ではこの中、ライナーの薄肉化とそれに伴う腐食摩耗への某社の新しい硬質クロムメッキ法（商品名クロマードライナー）およびSiC分散強化複合処理（商品名シリカードライナー）を紹介する。

6-1 薄肉化の課題

(1)経緯：ディーゼルエンジンでは、所謂ウェットライナーが大型から小型まで多く用いられている。当初薄肉化は全体の剛性確保や製造コスト上から、比較的小排気量のトラック、バス用エンジン、その他あらかじめウォータージャケットを設けたブロックに薄肉の耐摩耗鋳鉄ライナーを圧入後、ホーニング加工方式を取るドライライナーが用いられて来た。しかし、オーバーホール時シリンダーライナーの取外し等のデメリットから、あらかじめシリンダー面を仕上げ、ライナーを挿入する方式が採用されるようになった。薄肉の完成ライナーを挿入する方式は、乗用車から中型のトラックバス用ディーゼルエンジンに用いられており、拡大の方向にある。

(2)薄肉化と材質：薄肉ライナーは、そのほとんどが磷やホウ素を含む耐摩耗鋳鉄で作られており、薄肉に加工することは精度上、コスト上難しく、1.5mm以下の鋳鉄ライ

ナーは生産されていない。一方鋼を素材とするライナーは肉圧 1.0mmのものが生産されており、0.8mm肉厚のライナーの生産も可能の水準である。鋼ライナーの場合はクロムメッキ等表面改質を要す。今後鋼ライナー生産は拡大してゆくと思われる。

(3)薄肉化への課題：課題として次の4項目が挙げられる。

- ①ライナー内外径の真円度
- ②ツバ強度
- ③フレッチング、腐食および腐食摩耗対策
- ④かん合寸法の適正化

本章では、③項への表面処理による対策について取り上げた。

(4)フレッチング腐食対策：エンジンの運転中に生じる現象で、ブロックとライナーの間の微振動により、双方の接触部を中心に錆が発生する。この現象が進むと、ピストンリング内のシール性低下、遂には致命的な打撃を被ることになる。ライナーを薄肉化すると剛性が低下するために、フレッチング腐食発生の確率が高くなる。従って、ライナー外周に電気メッキや化成皮膜処理を施し、錆の発生を防ぐ手法が得られる。磷酸マンガン処理は外周の錆防止だけでなく、内面の潤滑油保証性を与えるのに多く使用される。フレッチング腐食はライナー自身の剛性向上の必要があり、鋼ライナーで1.0mm肉圧において、この現象の発生はなく、同一厚さの鋳鉄ライナーでは発生し易い。

6-2 新しい硬質クロムメッキ法（商品名クロマードライナー）

クロマードライナーは鋼ライナー内面に高い寸法精度の硬質クロムメッキを施し、そのクロムメッキ面へ機械的に凹凸を形成させて、初期なじみ性と耐スカッフを改善した低コスト、高耐久性のディーゼルエンジンライナーである。従来のライナー用クロムメッキは、ポーラスクロムメッキであり、船舶用や航空機に用いられているが、メッキ面をホーニング加工する工程を取るため、メッキ厚を厚く付け製造コストも高かった。本方法は砥粒を使ったラッピングにより硬質クロム面に細い凹凸を設けるためメッキ厚を50~80 μ mと薄くすることが可能である。図-12は従来のポーラス型硬質

クロムメッキ面とクロマード表面を比較したものである。最近では流通機構の変化や道路事情により、特に中、小型のトラックのディーゼルエンジンの腐食摩耗対策が求められており、本方法の耐食性のよさは期待できる。図-13はクロマードライナーの実機による腐食試験結果を示す。試験に組合わされていた鋳鉄ピストンリングも、新しい表面処理や材質開発により、耐摩耗、耐食性が改善されている。

6-3 炭化珪素(SiC)分散強化複合処理ライナー (商品名:シリカードライナー)

某社が開発した新しい表面処理法で、ライナー内面にNiメッキメディアにSiC粒子を埋め込むと同時に、細かいピットを形成させ耐摩耗性と潤滑油保持性を持たせる技術である。シリカードライナー表面は、図-14に示す。またSiC粒子の埋め込み断面の状態は、図-15から判るように、粒子の埋まった部分が硬化層で、その厚さは10~30 μ m程度で、ライナーに処理した場合は、エンジンの運転とともに、SiC粒子が基地中に埋め込まれているので、摩耗に対し強い抵抗を示す。図-16はシリカードが耐摩耗性に優れている一例を示す。図-17は鋼に処理したシリカードライナーと他の処理との実機摩耗試験の比較例を示す。鋼のシリカードライナーに相合のリングは、現在溶射リングと窒化リングが採用されて、良好な相性を示している。過酷な状況で使われるディーゼルエンジンでは、ライナーのスカッフやカーボンポリッシュが問題となり、タフトライド等の表面処理を行っているが、このシリカード法により、更に有効な効果とコスト低減が達成可能である。図-18は同一エンジンで、ボロン鋳鉄ライナーとこのライナーにシリカボード処理を施したものとの比較例を示す。本図よりこの処理が、カーポリッシュの防止効果に優れていることは明らかである。ライナー材質が耐摩耗鋳鉄の場合は、よりピットが小さくなるように処理して耐スカッフ性を与えるだけの処理を行ない、これをマイクロピットライナーと名付けている。またこのライナーはLOC(燃料消費低減)にも相当の効果のあることが、図-19から明らかである。LOC改善にも有効な手段である。一方、ライナーのみならず、シリンダブロックにも比較的簡単に施工出来るので、シリカード処理によって、ディーゼルエンジンのライナレス化を行ない、コスト低減と長寿命化の実現も夢ではない。

7. 結 言

表面改質技術の進歩は目覚ましく、セラミックとの複合化技術等、その域は拡大する一方である。他方、エンジン、原動機に用いられるシリンダーライナー関係の軽量化、小形化と相まって表面改質技術も多岐に亘る傾向である。このような背景に、短時間にその概要を纏むことは難しく、筆者の経験する、或いは身近かにある技術を選んで解説した。また、ディーゼルエンジンの軽量化、小型化に対応したライナーの薄肉化への表面改質技術の開発の一端を紹介したが、参考になれば幸いである。

以 上

〔参考文献〕

- (1) 本間 八郎 : 素形材 Vol.18(1987) No2 P11
- (2) 鮎谷 清司 : 表面技術 Vol.43(1992) No6 P37
- (3) 新井 透 : 潤滑 Vol.31(1987) No8 P37
- (4) 日本パーカライジング : NCC-COATカタログ
- (5) 黒沢 一吉 : 日本パーカライジング 技報(1990)No3 P42
- (6) 朝倉 健 : トライボロジー Vol.52(1991) No12 P46
- (7) 田上 滋 : 内燃機回 Vol.29(1990) No374 12 P49

表1 自動車部品に適用されている表面改質技術

表面改質技術	適用材料	適用目的	部 品
めっき 複合めっき (湿式、乾式)	鋼板、樹脂	耐食性、装飾性	ボディパネル、ライトリフレクター
	アルミ合金	耐摩耗性、耐食性	シリンダ類、オイルバーなど
不動態膜	アルミ、ステンレス	耐食性、装飾性	ホイール、モールなど
肉盛り レーザー、プラズマ、ガス、アーク溶接 (プラズマ、ガス、アーク)	耐熱鋼 アルミ合金 鋳鉄、合金鋼	耐摩耗性、耐食性 耐摩耗性、耐食性 耐熱性(靱性)	バルブ、 ピストンリング、バルブリフト、バルブ、 ロッカアーム、ソフトフォーク、シンクロリング (酸素センサ、ヒータ)
再溶射チル (TIG, レーザ)	鋳鉄	耐摩耗性、強度	カムシャフト、シリンダヘッド、ロッカアーム ピストンリング
高周波焼入 部分焼入(レーザー、焼)	鋳鉄、炭素鋼 合金鋼 鋳鉄、合金鋼	耐摩耗性、強度 強度、耐摩耗性	カムシャフト、フォーク、アジャストスクリュー など シリンダヘッド、ギヤボックスなど
浸炭焼入 浸炭浸空焼入	炭素・合金鋼 炭素鋼、鋼板	強度、耐摩耗性 強度、耐摩耗性	歯車、シャフト、ピン類 各種リバー、ピン、シャフト類
軟窒化	鉄鋼、鋳鋼、鋳鉄	耐摩耗性、強度	カムシャフト、クランクシャフト 類
窒化 PVD	鋳鉄、合金鋼 鋳鉄、合金鋼	耐摩耗性 耐摩耗性	ピストンリング ピストンリング(TiN)、ネジ(Al) シュー(CrN)
ホウ化 クロム浸透	炭素・合金鋼 炭素鋼、鋼管	耐摩耗性 耐食性	リフトシム、ポンプドライブギヤ、ベーン など プラグ、ストークパイプ
ロール加工 ショットピーニング	炭素・合金鋼	強度	クランクシャフト、 歯車、シャフト、コンロッド
表面被膜処理	炭素・合金鋼	耐摩耗・摩擦係数	ボール類、等速ジョイントフェーリッパなど
固体潤滑膜 (複合利用)	各種材料	初期馴染み 耐摩耗・焼付性	歯車、ピストンリング、燃料系シャ フト、スパーサなど

表2 主な拡散処理の方法・形成表面層

名称	浸炭	窒化	浸炭窒化(軟窒化)	酸化	酸窒化	酸炭窒化	浸炭窒化	浸炭硫	ブライジング	クロマイジング	炭化物コーティング
拡散元素	C	N	C+O	O	N+O C+N+O	O+N+C	C+N+O	S	B	Cr	V, Nb, Cr, Ti, W, Mo, Mn
母材	a)低合金鋼 b)高合金鋼 c) Ti	a) 鋼 b) Ti, Al c) Co, Ni	鋼	鋼	鋼	鋼	鋼	鋼	a)Ni, Ni, Co, Ti b)超硬合金 c)Cu, Au, Ag	鋼	鋼, Ni, Co 超硬合金
処理剤形態	粉末 溶融塩 ガス プラズマ	ガス プラズマ	溶融塩 ガス	ガス	ガス	ガス	溶融塩 ガス	溶融塩	粉末 溶融塩 ガス	粉末 溶融塩 ガス	粉末 溶融塩
温度 (k)	1073~1273	673~873	673~873	673~873	673~873	873~873	673~873	423~473	873~1373	1073~1373	1073~1373
時間 (h)	1~10	0.2~100	0.2~2	1~3	0.2~2	1~3	0.2~3	0.2~1	2~10	2~10	2~10
構造	母材a)ではD一部にP またはC+D b)ではC+D	a)C+D b)C+D c)P	a)C+D またはD	C+D	C+D	C+D	C+D	C+D	a)、b)ではC+D c)ではP	主としてD 一部にC+D	C+D
	a)鉄炭化物 b)合金炭化物 c) TiC	a) Fe ₂₋₃ N Fe ₃₋₄ N b) TiN, AlN c) CrN, TiN NbN	Fe ₂₋₃ N, Fe ₃₋₄ N	Fe ₃ O ₄	外: 鉄酸化物 内: 酸窒化物	外: 鉄酸化物 内: 酸窒化物	外: FeS 内: Fe ₃ N	FeS _x	a) FeB, Fe ₂ B, CoB, Ni ₂ B b) CoB, Co ₂ B c) Ni ₂ B, Cr ₂ B	(Fe, Cr) ₃ C ₃	VC, NbC TiC, Cr ₃ C ₃
	a)C:0~10 D:100~2000 b)P:200~1500 c)C:20~60 D:5~10	a)C:5~15 D:30~300 b)C:5~15 D:5~10 c)C:10~30 D:50~100	C: 5~15 D: 30~100	C: 2~10 D: 0~5	C: 5~15 D: 30~100	C: 5~15 D: 30~100	C: 5~15 D: 10~400	C: 2~5 D: 0	a)C:50~200 D:500~2000 b)C:50~100 c) 50~200	C: 0~5 D: 200~500	C: 2~10 D: 2~50
	a) 200~800 b) 400~600 c) 500~1000	a) 500~1200 b)1600~2000 c) 400~900	500~1200	500~700	外: 500~700 内: 500~1200	外: 500~700 内: 500~1200	外: <100 内: 500~1200	<100	a) 1500~2000 b) 2200~2600 c) 500~2000	200~300	1500~3000 (炭化物による)

- [注] 1) 粉末法にはパック法、ペースト法、溶融塩法には浸漬法、電解法、ガス法には一般のガスを用いる方法の他に流動層炉を利用する方法を含む。
 2) 浸炭および窒化におけるTi, Alを除く非鉄金属の場合はすべて合金。
 3) 構造に関してCは、化合物のみからなる層、Dは緻密な化合物層は存在しないが、拡散元素の含まれている拡散層、Pは内部窒化、内部硼化などによって、化合物の粒状晶が析出して分散している層。
 4) 化合物層種類において外は多重層の外層、内は内層。
 5) 硬さは鋼母材に形成される化合物層硬さを示す。ただし浸炭およびクロマイジングについては拡散層。

表3 ころがりにおける摩耗量の比較

試片	平均重量減, mg	
	室温	533K
超硬合金	7.0	7.5
焼入れ焼きもどし (軸受鋼 En 31)	21.0	59.0
ポライジング (")	136.0	—
WCコーティング、CVD (")	112.0	—
TiCコーティング、CVD (")	20.0	29.0
焼入れ焼きもどし (高速度鋼 M50)	44.0	51.0
軟空化 (")	8.3	11.7

軸荷重: 100kgf (公称最大ヘルツ応力 $4.24\text{GN}\cdot\text{m}^{-2}$)
 回転数: 1500rpm 時間: 30min
 潤滑剤: なし
 試験機: 半球状端面を持つピンによる三つの球の転動

表4 各種拡散処理鋼の特性の比較

処理法	浸	窒	浸	酸	酸	酸	浸	浸	ポライジング	クロマイジング	炭化物コーティング
	炭	窒	炭	窒	窒	炭	硫	硫			
特性	炭	化	化	化	化	化	化	硫			
耐摩耗	○	○	○	△	○	○	○	○	○	△	○
耐酸化	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
耐食	△	△	△	○	○	○	△	△	○	○	○
耐疲労	△	×	×	△	×	×	×	△	×	△	△
耐ヒートチェック	△	○	○	△	○	○	○	△	×	△	○
耐食性	△	○	○	△	○	○	○	△	×	△	○
耐酸化性	△	○	○	△	○	○	○	△	○	△	○
耐食性	△	○	○	△	○	○	○	△	○	△	○
耐疲労性	△	○	○	△	○	○	○	△	×	△	○
耐ヒートチェック性	△	○	○	△	○	○	○	△	×	△	○

○改善 △大きな変化なし ×悪化



多孔層 化合
 緻密層 物層
 拡散層
 素地金属

材料 SCM 435 焼入焼もどし ×520

図1 タフトライド処理顕微鏡組織

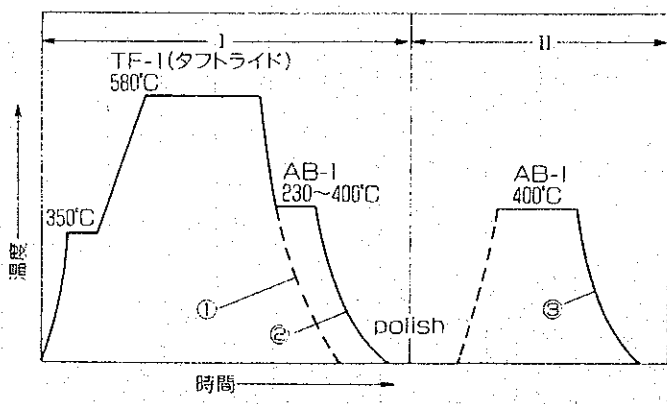


図2 S-Q, Q-P-Qプロセス処理工程

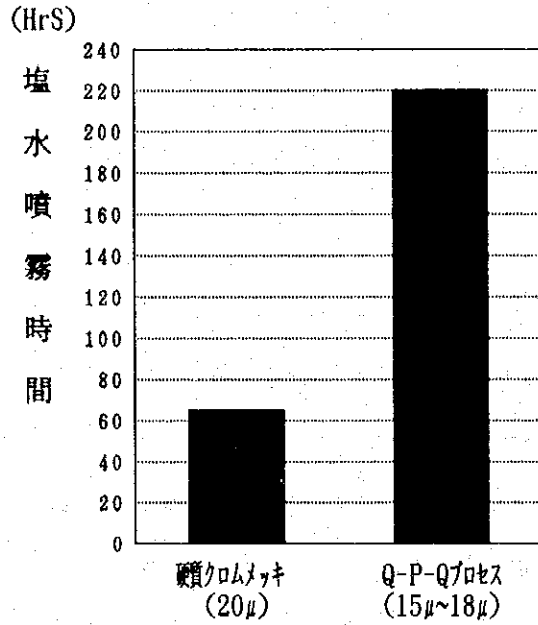


図3 塩水噴霧試験結果
(DIN50021 SS 規による)

図4 複合めっき処理工程

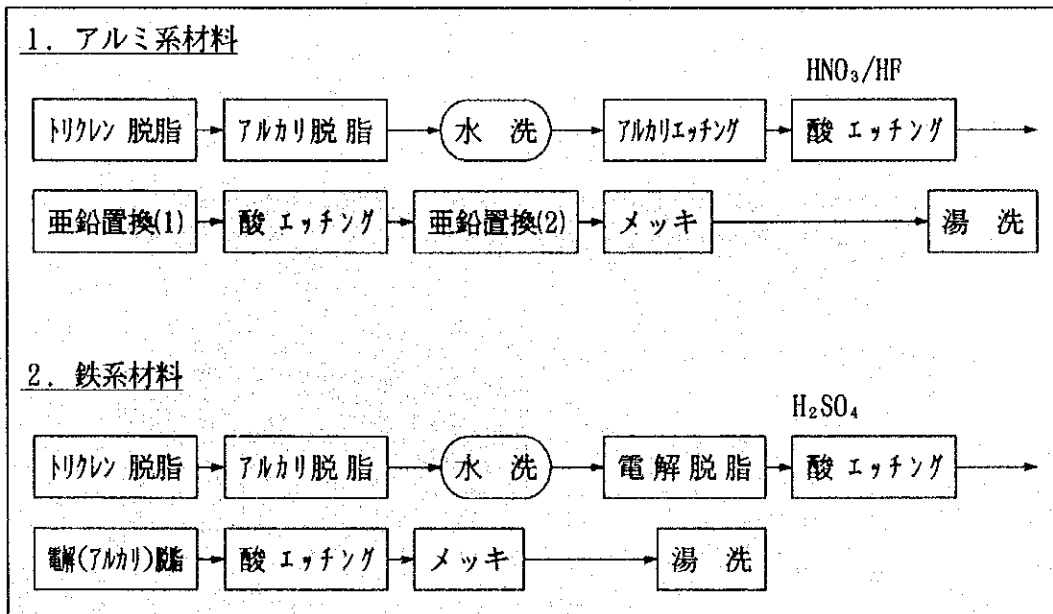


表5 塩水噴霧試験結果 (素材: 鉄合金)

処 理	塩水噴霧時間 (hr)								
	1	2	3	6	12	24	48	72	96
硬質クロムメッキ1 膜厚35 μ m	◎	○	●	●	●	△	▲	▲	×
硬質クロムメッキ2 膜厚40 μ m	◎	◎	○	○	●	●	●	△	△
タフトライド 化合物層厚さ11 μ m	◎	◎	◎	○	○	●	●	●	●
Ni-P-BN 膜厚16 μ m	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

- ◎ 異常なし
- 1%未満の赤錆発生
- 1~10%程度の赤錆発生
- △ 10~30%程度の赤錆発生
- ▲ 30~50%程度の赤錆発生
- × 50%以上の赤錆発生

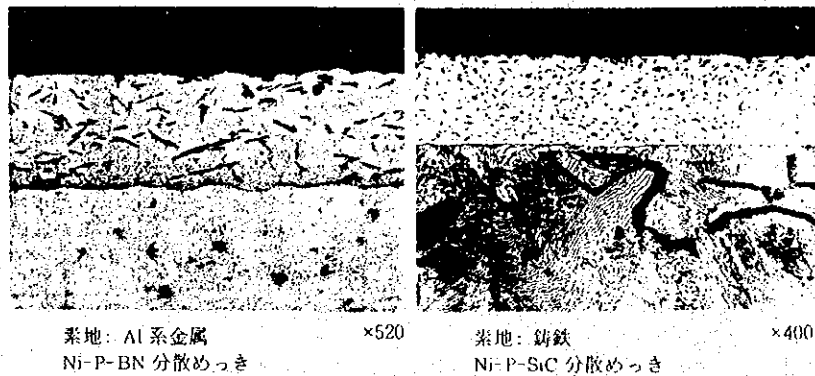




図5 複合めっき断面顕微鏡写真

図6 分散剤SiおよびBNの形状および特性

SiC

 <p>SiC 粉子形状×2000</p>	ビッカース硬さ (Hv)	2,000~3,000
	融点 (°C)	2,200
	比熱 (Cal/g・°C)	0.16
	熱膨張率 ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$) 20 °C	3.5~5.5
	密度 (g/cm ³)	3.2
	粒径 ($\mu\text{m}\phi$)	0.7~4

BN

 <p>α-BN 粒子形状×3000</p>	ビッカース硬さ (Hv)	200~300
	融点 (°C)	3,000
	比熱 (Cal/g・°C)	0.19
	熱膨張係数 ($10^{-5}/^{\circ}\text{C}$) 20 °C	1
	密度 (g/cm ³)	2.3
	粒径 (扁平) ($\mu\text{m}\phi$)	4~5

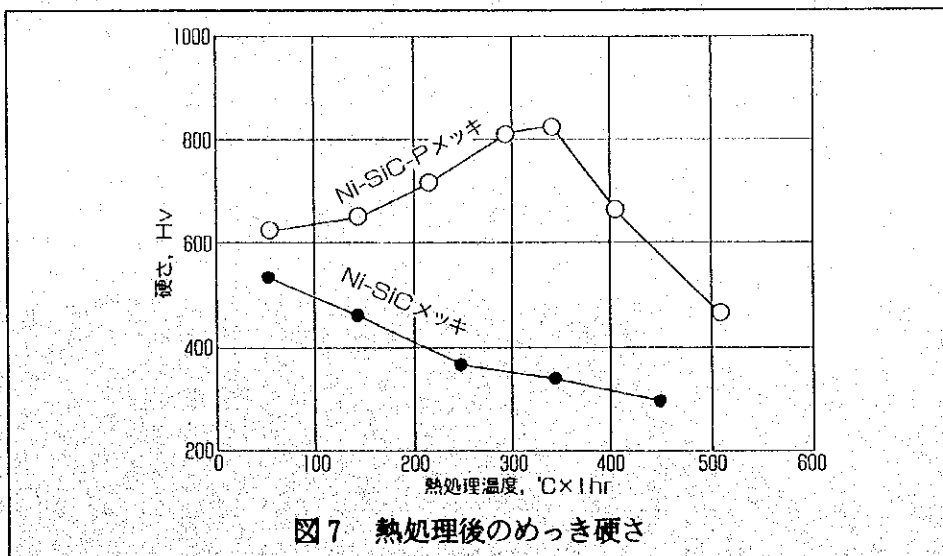
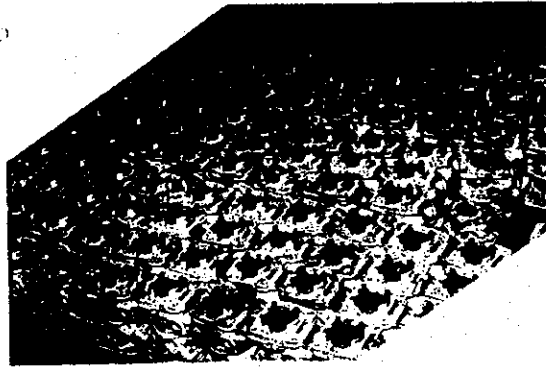
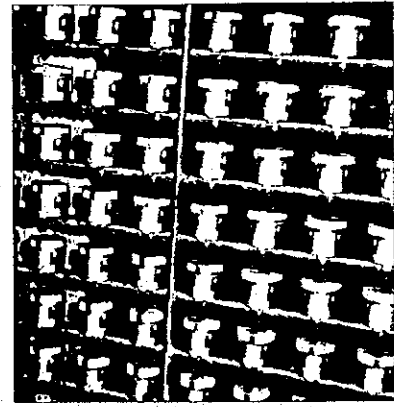


図7 熱処理後のめっき硬さ



Cylinder (AC)
Bore Face
Ni-P-SiC, 100 μ m



Piston (AC)
Outside
Ni-P-BN, 10 μ m

図8 シリンダーピストン図

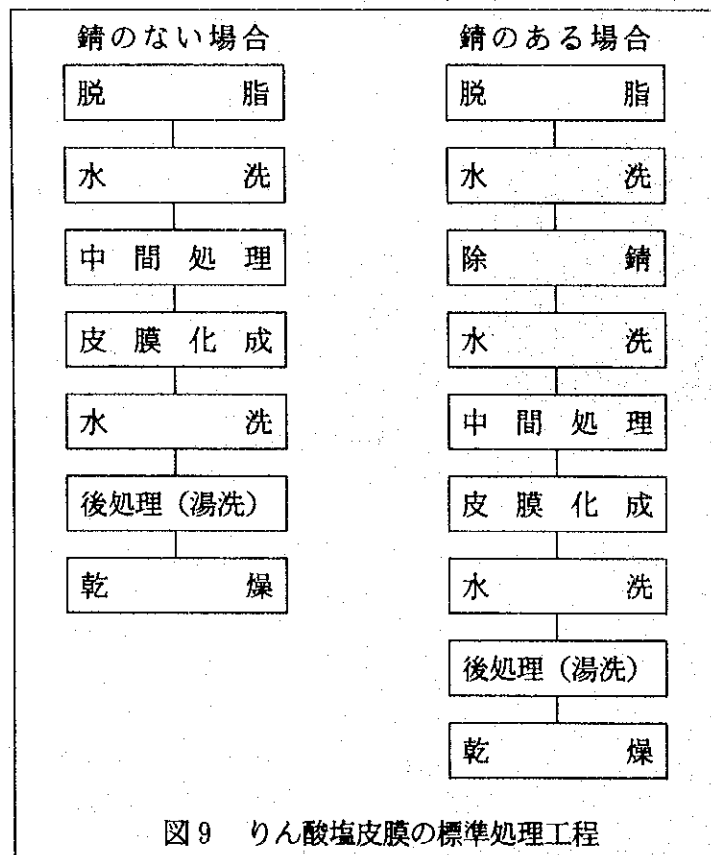


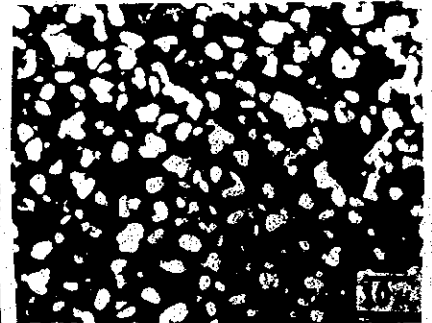
図9 りん酸塩皮膜の標準処理工程



磷酸マンガン



磷酸亜鉛



磷酸亜鉛カルシウム

図10 りん酸塩皮膜の結晶顕微鏡組織

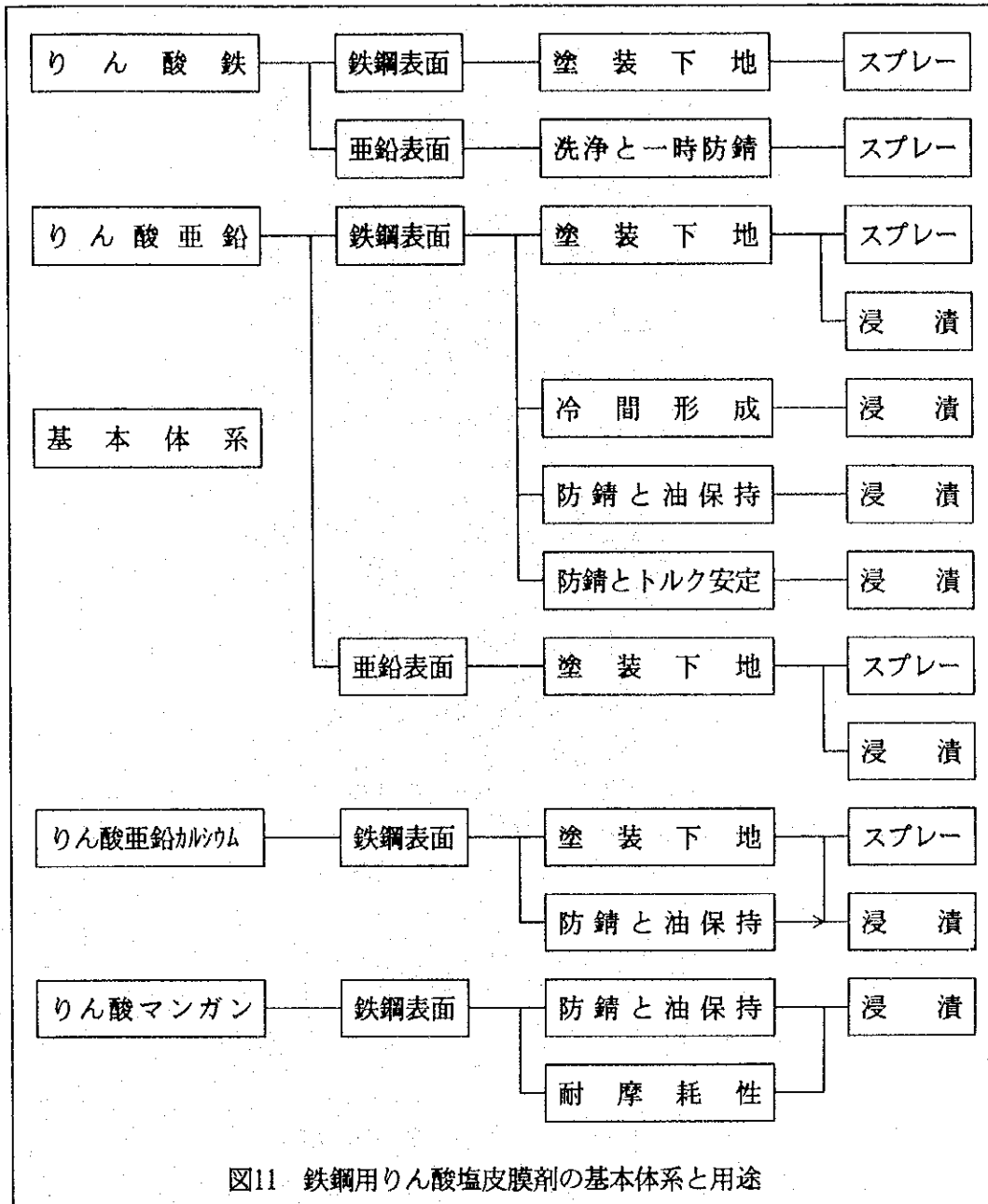


表6 りん酸塩皮膜の種類と特性

皮膜の種類	皮膜の主成分	皮膜の外観	膜の量(g/d)	主な特徴
りん酸鉄	ストロンチウム酸化鉄	非結晶質	0.3 ~ 1.0	塗料の吸い込みがなく密着良
りん酸亜鉛	ホウ酸 フッ素酸	針状 柱状結晶	1 ~ 30	用途に応じ皮膜特性管理可能/利用範囲大
りん酸亜鉛 カルシウム	ソルチウム	柱状結晶	2 ~ 7	微細な結晶外観を示し耐熱に優れている
りん酸マンガン	Fe, Mn 塩酸	柱状結晶	5 ~ 15	硬い皮膜で回転摺動・耐摩耗部品用に適す

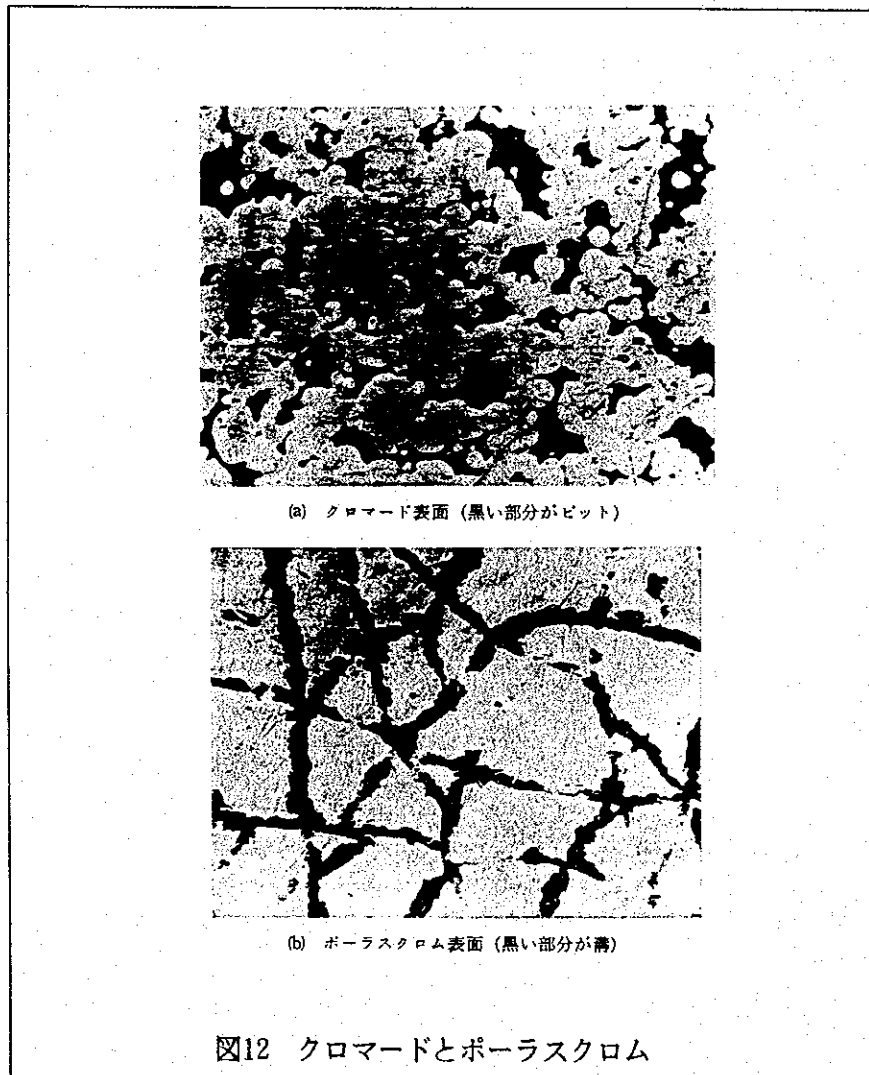
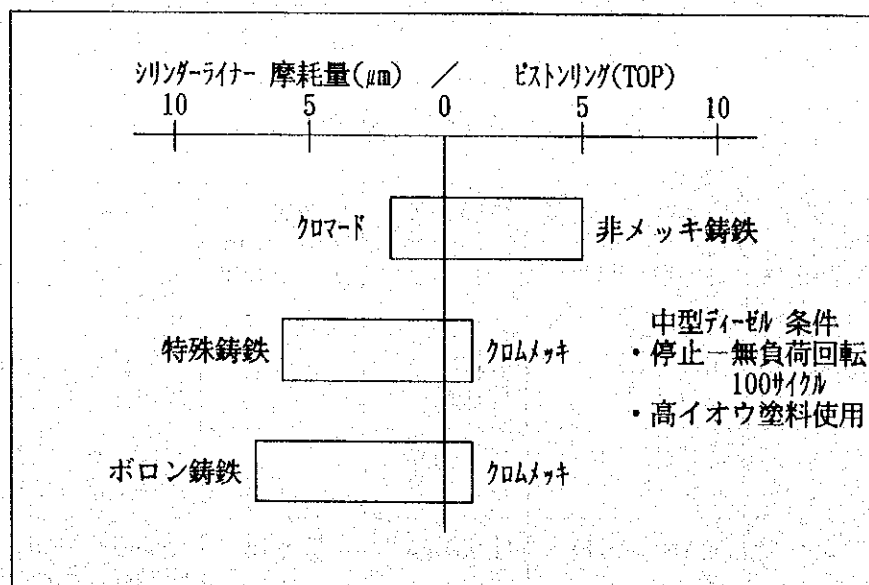


図13 薄肉ライナーの腐食摩耗試験例



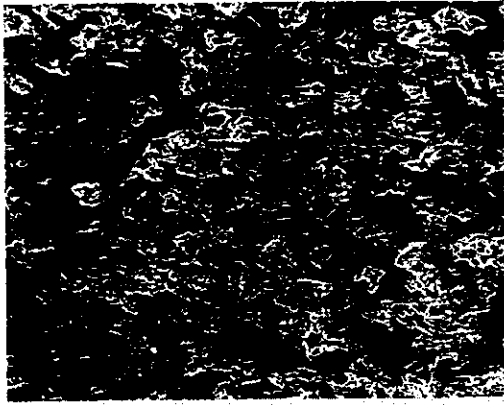


図14 シリカードライナー表面

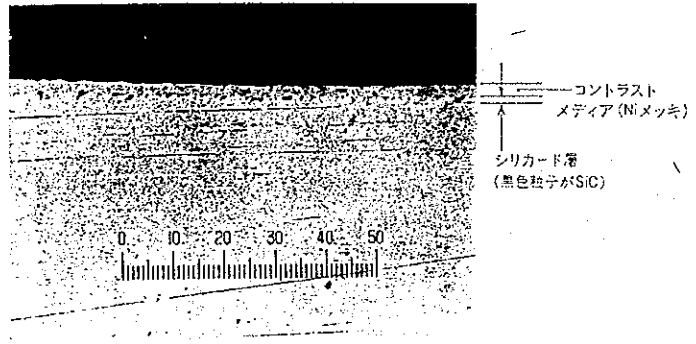


図15 シリカードライナー断面

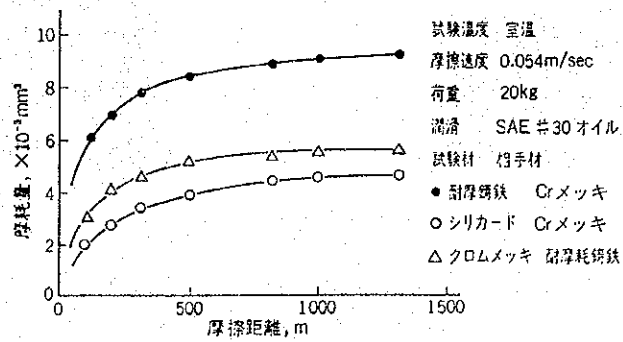
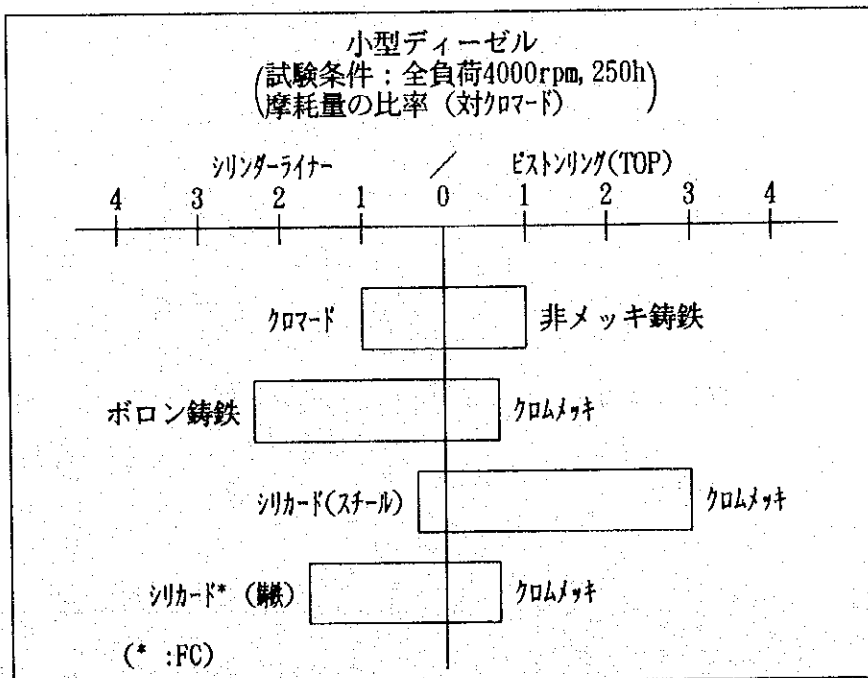
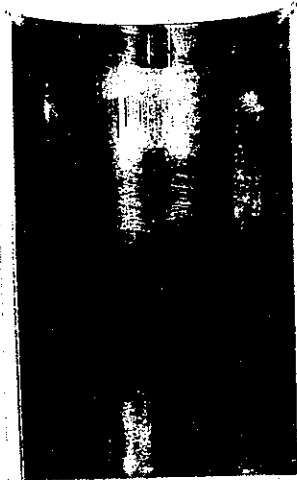


図16 シリカードの磨耗試験例

図17 シリカードライナーとリングの改良品実機試験例





(a) 鋳鉄ライナー



(b) 左と同一ライナーにシリカード処理

図18 シリカードライナーの耐力カーボンポリッシュ効果
(過負荷、過回転200h後)

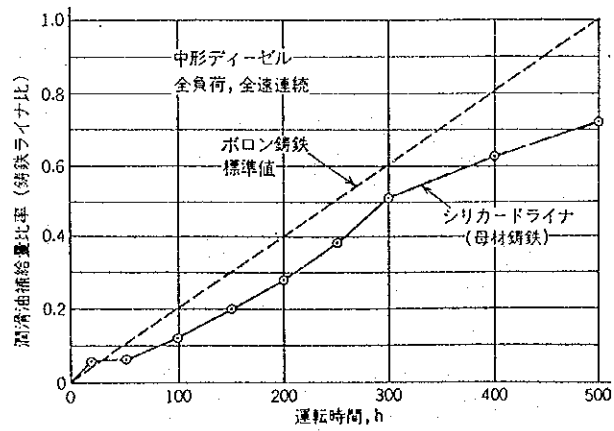


図19 シリカードライナーのLOC測定例

15.工業用クロムめっき

(現場技術者のための実用めっき (I) : 日本プレーティング協会)

6. 工業用クロムめっき

6-1 工業用クロムめっきの特殊性

一般にめっきの用途はめっきの種類によってほぼ、決まっている場合が多いが、工業用クロムめっきはいろいろな場合に使われている。例えば、亜鉛めっきであると、鉄鋼の防食といった用途が大部分であり、他の用途には使われることがまれである。また光沢ニッケルめっきであると防食と共に美観が求められる場合が多く、その後の薄いクロムめっきと共に多くの場合に使われる。

工業用クロムめっきではこのように目的が単一ではなくいろいろな目的に使われている。例えば、このめっきのかたさ、耐摩耗性を利用した用途、耐食性を利用した用途、耐熱性を利用した用途、このめっきに他のものが付着し難い性質（離型性）を利用する場合など千差万別の用途に使われている。しかもほとんどの場合に単一の性質のみの利用ではなく、多くの性質が相関連してそれぞれの効果をいっそう助長しているところにその大きな特色がある。

ダンプカーやブルドーザーに使う油圧機のピストンロッドは工業用クロムめっきが広く有効に施されている例であるが、これは工業用クロムめっきの耐摩耗性によってピストンロッドの摩耗が防止されるだけでなく相手

のパッキンの摩耗も著しく少なくなる。加えてクロムの大気中における耐食性、すなわちさびないことによって効果は長期間にわたって保持され、さらに摩擦係数の低いことは、動力にむだを生じないなどの二重三重の利点があるから広く使われているのである。

プラスチックの成型金型もかなり工業用クロムめっきが使われる例である。この場合、金型表面は200°C前後の温度になることが多く、この程度の温度ではクロムはあまり変化をうけず、長期間にわたって均一な製品を生産しうること、クロムに他のものが付着し難い性質から離型性が良くなり、離型剤が不要になるか、あるいはごく僅かですむようになる。めっき表面が硬いからすり傷などで金型表面が変ることがない。

クロムめっき後バフ研磨によって仕上げた表面は美しい光沢面となり、それが上述のように長期間変らないから面の状態は製品にも反映され、したがって製品自体のバフ研磨が全く省略できるか、またはごく僅かのバフで高品質のものができる。この場合にも種々な性質が相互に関連してコスト、あるいは品質の面で効果的なことがわかる。

以上のように工業用クロムめっきはいろいろな性質をいろいろな用途に利用するから、めっきを施す素材としても非常に変化に富んでいる。各種の鉄鋼、銅および銅合金、アルミニウムおよびその合金、亜鉛合金など、工業上使われる大部分の金属材料は工業用クロムめっきの対象となるが、密着力の強固な工業用クロムめっきを施すにはそれぞれ素材に適した方法をとる必要がある。現在のところ素材の多くは鉄鋼であるが、鉄鋼の種類によって方法も相当に変わって来る。クロムめっきを前提とした素材の選択に当っては次の事項を考慮する。

① めっき面が単に摩擦摩耗をうけるのみであれば素材は比較的軟らかい材質、例えば、軟鋼、鋳鉄などでよい。

② めっき面に大きな力の加わる場合には素材は、この応力によって塑性変形しないものでなければならない。クロムめっき層は非常にもろいから素材が大きく変形すればこれに伴って変形することができず、めっきが割れるか、はく離する。

③ 特に大きな内部応力の存在する場合は強い密着力を持たせられないから素材として適当でない。このような場合は熱処理によって内部応力を少なくしておく必要がある。

④ 鋳鉄は鋼に比して密着力が弱いから重荷重で使われる場合の素材としては適当でない。

以上のように工業用クロムめっきのための素材として原則的なことが守られるならば、素材はなるべく安価なものが良いということになる。

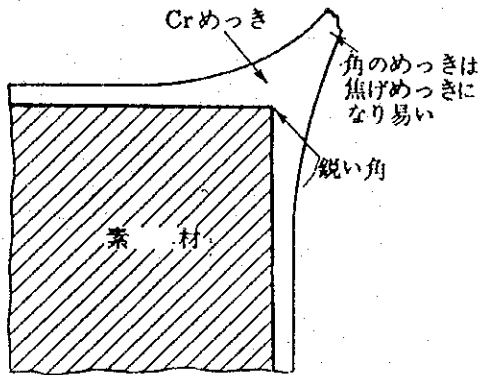


図6-1 鋭い角のめっきの状況

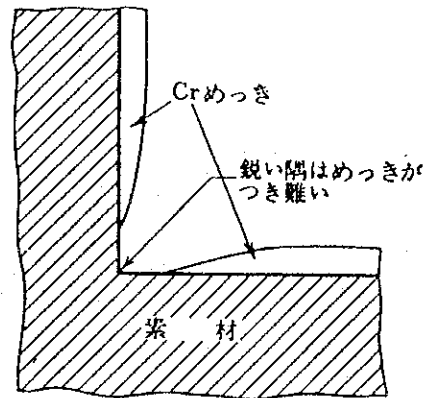


図6-2 鋭い隅のめっきの状況

クロムめっきは凸部にはめっきが多量に析出し、凹部に少ししか析出しない傾向が他のめっきに比べて非常に強い。これを均一電着性が悪いという。このため後述する適合陽極や補助陰極が日常のめっきにおいても広く使われているわけである。図6-1は鋭い角、図6-2は鋭い隅のめっきの付着状況を模型的に示したもので、角においては過大な電流の集中によって焦げめっきを生じ易く、また隅においてはめっきの電流密度が非常に低くなり、乳白色の軟らかくかつ薄いめっきしか析出しない。時には全然めっきされない状態となる。

このようにめっきが析出しないのは、めっき浴の均一電着性および素材の種類、その表面状態が関係して来るが、一般に亜鉛合金、アルミニウム合金、鋳鉄、ベリリウム青銅などは非常につきまわりの悪い材料で、複雑な形状のものはめっきがむづかしい。

素材にピンホール、鋳物巣、割れなどが存在する場合、これをクロムめっきによって埋めることはむづかしい。これはクロムめっきのつきまわりが悪いためである。素材にこのような欠陥が存在する場合、その近くのめっきされる状況を模型的に断面で示すと図6-3のようになる。

クロムめっきはめっき厚さの増大とともに見掛上の欠陥は拡大されていくのが一般である。このようなポケット状の部分の内部は一般に油、さびなどが存在し、ただでさえめっきが析出し難い表面状態にある。しかも凹所であるから電流密度は弱くクロムが析出するほどの強さにならないか

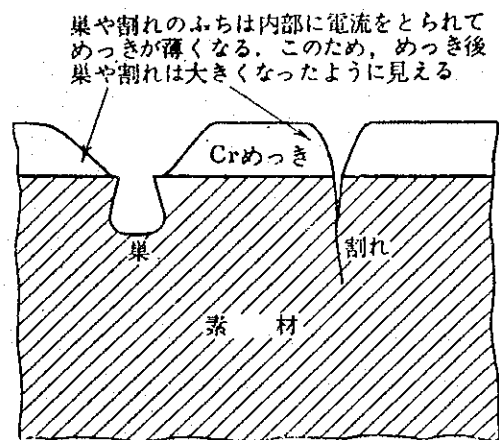
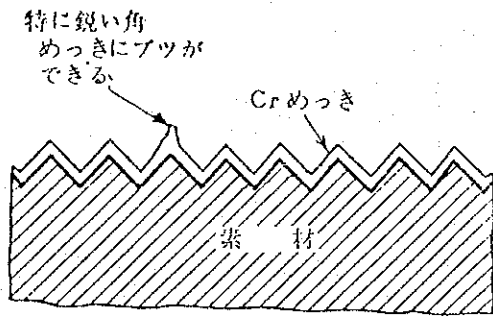
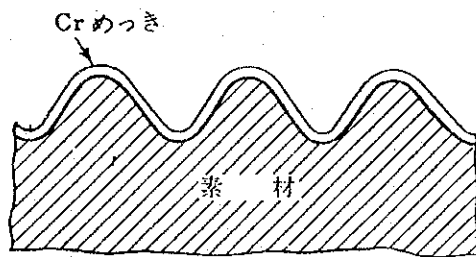


図6-3 巣や割れ付近のめっきの状況

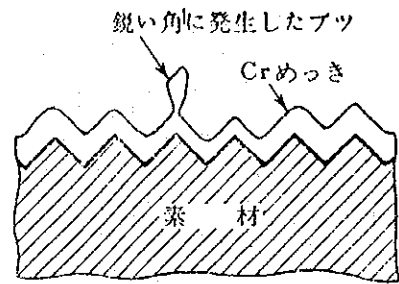


(a) 細かいが鋭い角のある仕上面



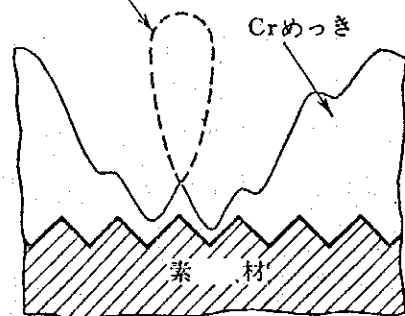
(b) 粗いが滑らかな仕上面

図6-4 表面仕上げとめっきの状況



(a) めっきが薄いときの断面

ブツが途中で脱落するとその部分はピンホールとなる



(b) めっきが厚くなった場合の断面

図6-5 ぶつから発生するピンホール

ら、表面が清浄であってもクロムはなかなか析出しない。クロムが析出しないと、クロムの析出した面に比べて界面電圧が低いから大きな電流が流れ、本来ならばそのピンホールなどの縁へ流れるべき電流が孔の内に流れてしまう。このため縁の電流は弱くなり他の平坦な部分よりめっきが著しく薄くなる。したがって図のように見掛上孔はますます拡大することになるわけである。このように巣、割れはクロムめっきでは問題となることが多いから、素材はこのような欠陥のないものである必要がある。

素材の表面仕上が鋭い角をもった仕上であると、その表面粗さが相当に細かくても、その鋭い角に電流が集中して、ぶつができて良好なめっきができない。図6-4(a)は細かいが鋭い角のある仕上面、(b)は粗いが滑らかな仕上面にめっきした場面の断面を模型的に示したものである。(a)の場合さらにめっきを続けると図6-5のように鋭い角についたぶつのあるものは途中で脱落し、ピンホール状となり、素材の欠陥と判別し難い状態となる場合が多い。このようにめっき前の表面状態は拡大されてめっき後の表面状態に現われるから、つきまわりの良い銅めっきや光沢ニッケルめっきとは異なった注意が必要である。

6-2 工業用クロムめっき浴

工業用クロムめっき浴として現在主に用いられているのは無水クロム酸水溶液に硫酸を加えた浴で、サージェント氏によって提唱されたことから、サージェント浴と呼ばれる。その組成は

無水クロム酸	100~400 g/l
硫酸	1~4 g/l

で、無水クロム酸と硫酸の割合は100:1に保つ。最も標準的な浴組成は

無水クロム酸	250 g/l
硫酸	2.5 g/l

のもので、標準浴と呼ばれている。この浴は温度 $50^{\circ}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 、陰極電流密度 $10\sim 100\text{ A/dm}^2$ の条件で使用される。これよりも濃度の高い場合を高濃度浴、低い場合を低濃度浴と称するが、工業用クロムめっきでは低濃度浴の方が多く使用されている。いずれの場合にも無水クロム酸と硫酸の割合は、100:1とするが、硫酸が少ない場合はめっきのつきまわりが良くなる傾向にあり、硫酸が多ければ密着性が良くなる傾向となるが、これらは他の不純物との関連もあるから後述する。

無水クロム酸を主体とするめっき浴中の硫酸は触媒として入っているもので、めっきによって消費しない。硫酸と同様の作用をするものにふっ素イオンがある。一部ではふっ化物を加えた浴も使用されている。工業用クロムめっきで使われている一例を示すと次のとおりである。

無水クロム酸	250 g/l
硫酸	0.7~1.5 g/l
けいふっ酸	2~5 g/l

また、S. R. H. S浴と呼ばれるものは、United Chromium Corp.の特許で、Self Regulating High Speedの頭文字をとったもので、浴成分が自動的に調整され、しかも電流効率が高い浴である。その組成の一例は、無水クロム酸100部、硫酸ストロンチウム3部、けいふっ化カリ8部より成る。これを無水クロム酸濃度で $250\sim 500\text{ g/l}$ になるように水に溶かせば、そのまま分析しなくても硫酸ストロンチウムおよびけいふっ化カリウムが必要量だけ溶け、余分の量は沈殿として残る。これは両者の溶解限度が適当な所にあるためである。

一般にふっ化物を含んだ浴は、電着スピード、めっき層のかたさ、めっ

きの密着性などの点で優れた性質をもっているが、欠点としては、めっき素材を腐食する性質の強いことで、特にめっきをつけない部分の腐食防止に注意を払う必要がある。また鉄などの不純物の増大した場合にその電流効率は急速に低下するようである。

以上のようにクロムめっき浴は単純な組成である。しかし実際の使用浴はこれ以外の要素が入って来る場合が多い。クロム酸を主体とするめっき浴はめっきのために電流を通ずれば、陰極表面にクロム酸クロム、いわゆる3価のクロムを生ずる。したがってこの3価のクロムは酸化されて6価のクロムにならなければ液中に増大してゆくことになる。

陽極として鉄を用いるか、鉄鋼をめっき浴中で陽極処理を行なえば若干鉄が溶解して浴中の鉄分は増大して来る。銅、亜鉛などもめっき素材、導電材料などから浴中に溶けて蓄積する。これらの陽イオン不純物は相当に多量（浴中のクロム酸の1/20程度）に存在しても致命的な浴の性能低下はないが、もちろん少ないに越したことはない。

これらの陽イオンはクロム酸根と結びついた形で浴中に存在し、浴の分析をするとこれらの陽イオンと結びついたクロム酸根も浴中にクロム酸あるいは重クロム酸として存在するクロム酸根もすべていっしょになって、クロム酸濃度として表示される。浴の管理上はこの陽イオンと結びついたクロム酸は除外して考えないと具合が悪い。すなわち陽イオンと結びついていないクロム酸と硫酸の比率が100:1になるようにしなければ正常なめっきができないわけである。とはいえ、これらの陽イオンが正確にどの程度のクロム酸と結びついているかわからないので問題は厄介である。

他と結びつかないクロム酸をフリーのクロム酸と呼ぶと、フリーのクロム酸と硫酸の比率を判定するには、めっきの色を見るのが割合確実な方法である。クロム酸-硫酸浴では硫酸が少ない場合にはめっきのつきまわりは良く、めっきの色は青白い色である。硫酸の増加と共につきまわりはだんだんと悪くなり、めっきの色は黒味を帯びて来る。

この程度は不純物の陽イオンが特別に多くなければ、フリーのクロム酸と硫酸の比率によってだいたい定まって来る。ただし、この色は浴濃度、めっき電流密度、浴温度など特に浴温度によってかなり違って来るから、これらの条件を一定にしてめっきし比較すべきである。工業用クロムめっき浴では温度 $50^{\circ}\sim 55^{\circ}\text{C}$ 、電流密度 $20\sim 25\text{ A/dm}^2$ の条件が判定し易い。陽イオン不純物のうち3価のクロムは一般に $1\sim 3\text{ g/l}$ の存在が必要であるとされているが、工業用クロムめっき浴ではさらに少ない方がよい。 $0.1\sim 0.5\text{ g/l}$ 位存在すれば十分である。3価のクロムはめっき中、常に陰極表面で生成されるが、陽極に鉛合金を使用すれば、陽極表面では逆に3価

のクロムが酸化されて6価のクロムが生成する。そこで同じ条件で電解が続けられるならば、浴中の3価のクロムは一定の量に落ちつく。

めっき浴中の硫酸の量が少ないほどまた鉛陽極の表面積が陰極面積に比して大きいほど、この落ちつく一定の量は小さい値となる。したがって陽極面積が大きく、めっき面積が小さく、浴が硫酸不足気味であるような時には、めっきは正常に行なわれているが、3価のクロムは浴中にないような場合もある。

陽イオン不純物のうちで3価のクロムは特に多量のクロム酸と結びついているようで、この1~2 g/l程度の変動でも浴の性能に大きな変化を与えるから注意する必要がある。

3価のクロムが極端に増大した浴は、大きな面積の鉛陽極を用いて電解することによって減少させることができる。この場合、浴中の硫酸を炭酸バリウムなどで減少させて電解すれば能率的である。電解後は浴として硫酸不足の状態になっているから分析のうえ補正する必要がある。

3価のクロム以外の陽イオンの増加した浴は、その一部を廃棄し新液を追加するか、イオン交換樹脂によって陽イオンを吸着除去する方法が一般的である。

Q & A

クロムめっき浴からの鉄分の除去

Q. 工業用クロムめっき液の鉄分が増えて、廃棄するにも処理費がかかって困ります。何か良い除去法はないでしょうか。

A. 方法は2つあります。隔膜電解法とイオン交換樹脂法です。いずれも装置が2~3発売されていますが、簡単にそれぞれの原理を説明しておきます。

(1) 隔膜電解法——陰極室と陽極室の間に特殊な隔膜を入れた電解槽の陰極室に鉄分の多くなっためっき液を入れて電解すると、液中のクロム酸は3価のクロムとなって鉄分が沈殿します。これを除去して今度は液を陽極室に入れて電解すると、電解酸化されて3価のクロムが6価のクロムとなりますから、陽極室から不純物の少ない、濃いクロム酸水溶液が得られます。

(2) イオン交換樹脂法——陽イオンを吸着するイオン交換樹脂によって液中の鉄、銅などの陽イオン不純物を除去する方法です。ただし3価のクロムも陽イオンだから吸着されてしまいますので、これを少なくしておかないと不経済ですし、また液の濃度が高いと再溶出するので、無水クロム酸で150 g/l程度まで濃度を下げてから通すことが必要です。

る耐食性、耐摩耗性からの必要にして十分なめっき厚さをいう場合と、いま一つは表面なし地の形状に対する要求からのめっき厚さである。

クロムめっきは薄い場合は下地のブラストされた表面形状そのままであるが、めっきが厚くなって来るとなし地の一つ一つが丸みを帯びて細かい球を並べたような状態になって来る。

このような面はプラスチック用ロール、金型の表面に加工され、その落付いた面を製品に反映するとか、その表面を他のものが滑る場合、非常に摩擦抵抗が少ないから、繊維のガイド面、ガイドローラー表面などに加工される。このような場合、めっきが厚くなると一部にぶつを生ずるから、30~100 μm のめっきが用いられる。

(4) 陽極処理

工業用クロムめっきでは、素材の材質によって密着力を確保するための前処理方法が大幅に変わって来る。素材が鉄鋼の場合は陽極処理（エッチング）が行なわれる。これはクロム酸水溶液、硫酸水溶液などの中で、めっきと逆の電流を流す操作であるが、この適否がめっきの密着力を大きく左右するから、めっき技術としては最も重要なものの一つである。

一般にはクロムめっき浴中で、めっき面を陽極として電解するが、この操作によって被めっき面はより完全に脱脂され、化学的に活性化され、素地と電着クロムとの強固な密着性が得られるものと思われる。

この操作は材質、めっき厚さ、電解液などによって適当な電流密度、電解時間などが違って来るが、おもな鉄鋼に対して、標準浴、浴温 50°C、電流密度 25 A/dm² の時の適当な電解時間を表 6-1 に示した。

しかし最も適当な電解時間は素材の化学成分、組織のみでなく、内部応力なども関係して来るから、これを最も適正にするには注意深く経験を積み重ねる必要がある。

例えば、高炭素鋼を焼入れしたままのものは、大部分がマルテンサイト

表 6-1 素材と陽極処理時間の関係

素 材	陽極処理時間 (使用液, めっき浴 25 A/dm ²)
低炭素鋼	30 秒~1 分 30 秒
高炭素鋼 (焼鈍)	15 秒~1 分
焼入鋼	2~4 分
高速度鋼	10~30 秒
鉄 鋳	5 秒~1 分

であるが、大きな内部応力をもっているから相当長い陽極処理が必要で、場合によるとサンドブラストなどを併用しないと十分な密着性あるめっきは得られない時もある。これを例えば 200°C で焼戻せば、かたさ

はほとんど変わらないが、内部応力は減少するから表に示された陽極処理で十分な密着性を確保できる。

さらに焼戻温度を上げて 300°C とすると、組織はトルスタイトとなり、かたさも減少する。このトルスタイトは陽極処理によって非常に溶解するから、完全に焼鈍したさらに軟らかいものよりも一段と短い時間の陽極処理か、別の方法でなければ、密着の良いめっきは得られない。

鋳鉄は組織の状態で適当なエッチングが大幅に変わって来る。2分間もエッチング時間を掛けなければ良好な密着性の得られない場合もあれば、僅か5秒のエッチングでも、オーバーエッチングとなり、めっきが析出し難くなる場合も出て来る。したがって、表6-1はあくまで一つの目安であり、実際には加工する部品によって適当なエッチング時間を見つけ出して行くより方法がない。

Q & A

鋳鉄部品の硬質クロムめっき

Q. 鋳鉄部品に 30 A/dm^2 で1分間の陽極処理したうえで 30 A/dm^2 でクロムめっきを行なっているのですが、つきまわりが悪くて困っています。どうすればよいでしょうか。

A. 一般に鋳鉄は陽極処理をすると、めっきのつきまわりが非常に悪くなりますので、まず、できるだけ陽極処理の時間を短くすることが必要ですが、鋳鉄の材質によって最適の処理時間が大きく変わりますから、使用する材質に合った最も短いエッチング時間を正しく知ることが大切です。さらにエッチングのかかり具合が浴温によって相当影響を受けるので、めっき条件については電流密度だけでなく浴温の管理を厳密に行なって下さい。

一方、エッチング時間を短くすると密着不良（ビリ）が生じやすくなりますので、これを防ぐためには下地に液体ホーニング、サンドブラストなどを用いて凹凸をつけることによって、機械的な付着力を大きくするのも一つの方法です。

めっきのつきまわりを良くするためには、めっきの初期に大きなストライク電流をかける方法が一般的に行なわれていますが、特に鋳鉄や銅合金のような、つきまわりの悪い材質へのめっきでは、正常電流の2倍以上のストライクもしばしば行なわれています。

焼入鋼の前処理

Q. 軸受鋼に高周波焼入れをしたシャフトの硬質クロムめっきをしているのですが、しばしば密着不良（ビリ）が生じます。何故でしょうか。前処理は陽極処理（ 30 A/dm^2 ）2分間、サージェント標準浴で、浴温は 50°C にしています。

A. (1) 高周波焼入れした軸受鋼のめっきでは、陽極処理時間だけでなく、めっき電流の増加の状態も密着性に関係します。陽極処理の後、正常電流と

し、ゆっくり電圧を上げて行くと、極間が近ければおよそ2.8V位からめっきが析出して来ますが、それまでの間は陰極表面（めっき面）で僅かな水素ガスが発生して、それによって表面が清浄化されているものと考えられています。

この水素ガスによる清浄化の時間が短いと密着不良を生じるのですが、実験では大体3分程度の時間が必要で、2分以内にめっきが析出すると必ず密着不良（ピリ）を生じます。このような場合には、エッチング時間をいくら長くしても効果はありません。

ですから、めっき電流については正電の状態にして、電圧を2.5Vで3分間保って、それからゆっくりと電流を上げて下さい。

(2) 次に浴温についてですが、質量の大きい（重い）製品をめっきする場合は、めっき槽に入れてからその品物自体の温度が浴温と同じになるまでに相当の時間を要します。特に冬場はこれが大きな問題で、それまではめっき面付近の浴は冷却されて予想外の低い温度の状態でめっきを開始することになり、浴の温度が低すぎると、陽極処理も十分に行なわれなし、めっきの密着性も悪くなります。

ですから条件が許せば規定浴温を2~3°C上げるか、それが不可能なら入槽してから一定時間放置して、めっきすべき品物の温度が十分上がってからめっきを開始すればよいのです。

(3) 最後に、被めっき物の内部応力が密着に関係する場合のことにふれておきます。

高周波焼入れを行なった後、焼戻し温度が低すぎると大きな内部応力が残留して密着不良を起こすことがあります。特に焼戻し温度が150°C以下のときには、この内部応力による密着不良を考えてみる必要があります。こんな場合はシャフトのメーカーと話し合っただけで焼戻し温度を20~30°C上げてもらうのがよいでしょう。

一般にメーカー側ではシャフトのかたさを出すために、低温焼戻しを行なうのですが、硬質クロムめっきを施す場合は、表面の耐摩耗性はめっきの方で引き受けるわけですから、母材自身には耐圧性があれば良いはずで、その意味では高い温度で焼戻した方が耐圧性は良い場合が多いのです。したがって、めっきする以上は、その密着性に重点を置いて考えるべきでしょう。

一部に密着不良が出ているめっきでは、正常にめっきされている部分の密着力も十分に強くはないと推定されるのです。

もし、焼戻し温度を上げることが不可能なときは、下地に液体ホーニングやサンドブラスト等を施して機械的な付着力を加えてピリの発生を防ぐことになりませんが、この場合、めっきしたままでは肉眼による発見がきわめてむずかしいので、バフ仕上、研削仕上後に十分検査して密着不良を見落さないようにすることが大切です。

ステンレス鋼へのクロムめっき

Q. 18-8ステンレス鋼のシャフトを、希塩酸に浸せきして硬質クロムめっきしているのですが、密着不良などの事故が多くて困っています。どうしたらよいでしょうか。

A. この素材の前処理にはめっき浴中での逆電エッチングが最適です。ただ

し、この方法を用いると、素材がかなりの速度で溶解しますから、あまり長い時間かけることはできません。30 A/dm²だと30秒～1分位が適当です。さらに逆電処理を行なうと、めっきのつきまわりが非常に悪くなりますので、この欠点を補なうために50 A/dm²で3～5分のストライクを行なって下さい。

なお、酸浸せきのみの前処理でめっきした場合は、最初は異常がなくても数カ月、数年経ってからめっきが浮上って来ることがあるということを付け加えておきます。

ポーラスクロムめっき

Q. ガソリンエンジンのシリンダー内面にチャンネルタイプのポーラスクロムめっきをつけたいので、いろいろ実験しているのですが、チャンネルの状態がなかなか安定しないで困っています。

A. チャンネルタイプのポーラスクロムは、硫酸浴でCrO₃ 250 g/l, CrO₃ : H₂SO₄ = 110 : 1, 温度60°C, 40～80 A/dm²の条件でめっきしたクロムを逆電流(300～400 A-分/dm²)によって溶解させるときに出現するものです。このときに重要な条件は①CrO₃とH₂SO₄の比が正確であること、②めっきするときの浴温が正確であること、③浴に不純物が少ないこと、などでこの3つのうちどれが欠けても満足な結果が得られなくなります。

特に③の不純物については、逆電処理によって3価のクロムが急激に増えますので、この工程は別の槽で行なった方が良いでしょう。さらに3価のクロムはめっき中にも生成しますから、常に電解処理によって6価のクロムに酸化する設備をもっていないと安定したポーラスクロムめっき加工をすることは困難です。

(5) めっき防止

工業クロムめっきでは、めっきの付着を防止することが必要な場合がしばしば起こる。工業用クロムめっき浴は腐食性が強く、めっき時間も長い場合があるから、めっき防止もなかなか大変である。めっきを防止する方法としては、その面に絶縁物を付着させるか、他の金属をかぶせてめっきがそちらに付着するようにするかのどちらかとなる。

絶縁物としてはめっき浴におかされない塗料やビニールテープが用いられる。この場合、塗料などではめっき時間が長いと完全に防止することがむづかしい。またビニールテープなどではめっき浴温度で軟化してはずれることがあるから注意する必要がある。また絶縁したすぐ近くは電流が集中してめっきが非常に厚くなることも考慮に入れる必要がある。

他の金属をかぶせる場合、ブリキを張り付ける、鉛やアルミニウムテープを張りつける、アルミ箔をかぶせるなどの方法があるが、めっき物とかぶせる金属との接触がごく一部であると、電食を生じ素材が深く腐食され

るから注意しなければならない。特にめっきの厚い場合はこの注意が必要である。

6-4 電 極

クロムめっきは均一電着性が非常に悪く、工業用クロムめっきでは被めっき物は均一なめっき厚さを要求される場合が多い。このため均一なめっきを施すためにいろいろな工夫が必要である。その要点は、いかにめっき面の電流分布を均一にするかということであるが、それには陽極の形状、補助陰極、しゃへい板を適切に使用して目的を達すべきである。

(1) 陽極の材質

クロムめっきの陽極は不溶性の材質が使われる。金属クロムを陽極とすると浴中に3価のクロムとして溶解し、浴の有害成分となるからである。サージェント浴ではアンチモン2~5%を含む鉛合金、あるいは鉄板が用いられる。鉛合金陽極は電解によって表面に過酸化鉛を生じ、これが浴中の3価のクロムを6価のクロムに酸化するから、浴の安定に非常に有効である。

鉄は電解によって浴中に若干溶ける。この場合、炭素の少ないほど溶解量が少ない。普通の冷延鋼板で理論値の1%程度である。それにしても溶解による浴中の不純物としての鉄分の増大は相当に急速であり、かつ3価のクロムを酸化する作用もないから、浴の適切な管理はなかなかむづかしくなる。しかし鉄は安価であり、また工作が容易であるから、適合陽極の製作には広く使われている。

(2) 陽極の配置とめっき厚さ

いま細長い丸棒をめっきする場合に、上から見て図6-6のように配置したとする。この場合、丸棒の径が小さく陽極との距離が遠ければ、めっき厚さは均一になる。径が大きくなり、または陽極との距離が小になれば、極に近い部分のめっきは厚くなり、遠い部分のめっきは薄くなる。極の長さが長ければ、極との間隔が丸棒の径の3倍程度あれば、実用上均一なめっき厚さになる。

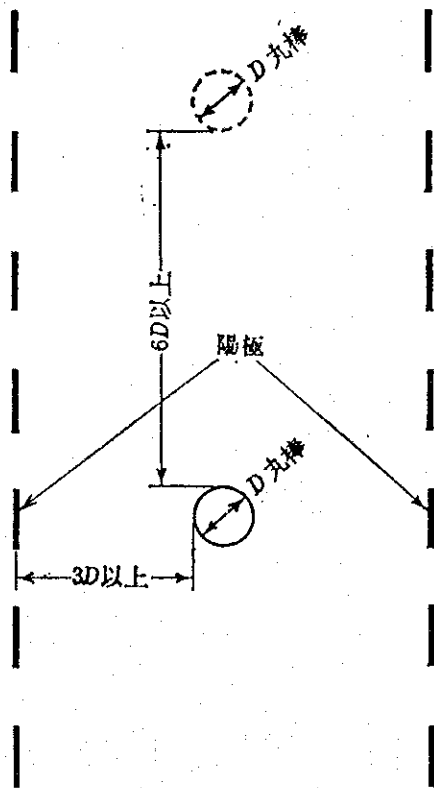


図 6-6 丸棒にめっきする場合の陽極配置

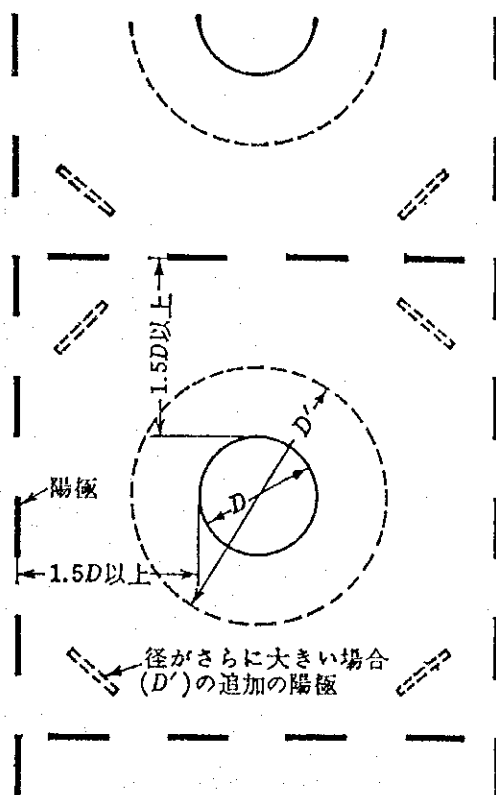


図 6-7 径が大きい場合の陽極の配置

丸棒を同時に何本もめっきする時、点線のように入れると、電流はその方へも流れるから、径の6倍程度の距離を置かないと均一なめっきができなくなる。

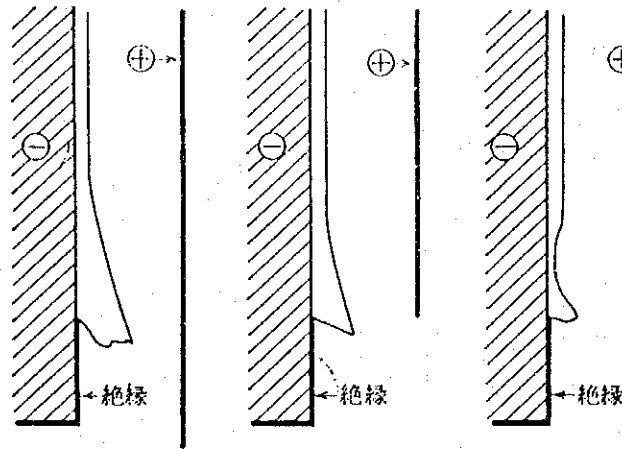
径が大きくなると陽極との間隔は大きくなり、規定の電流密度を流すには高い電圧を必要とするから大電力となり実用的でない。したがって径が大きくなれば図6-7のように陽極配置を四角にする。さらに大きくなれば八角形とする。また極間が狭い場合は円形とし、極間を相当な精度で均一にしないと均一なめっきができない。

図6-8は、図6-6または図6-7を縦方向に見た配置図で、陽極の長さによってめっき厚さがどのように変化するかを示したものである。

図6-9は普通の陽極で、台形ねじにめっきした場合のめっき厚さの一例で、厚い所と薄い所の対比は想像以上に大きい。

(3) 補助陰極としゃへい板の使い方

図6-8のように単純な形状のものは陽極の配置によってめっき厚をだいたい均一に近くできるが、完全に均一にすることは理論的には不可能であ



(a) 陽極の長い場合 (b) 陽極とめっき面の長さが同じ場合 (c) 陽極が短い場合

図6-8 陽極の長さともっき厚さ

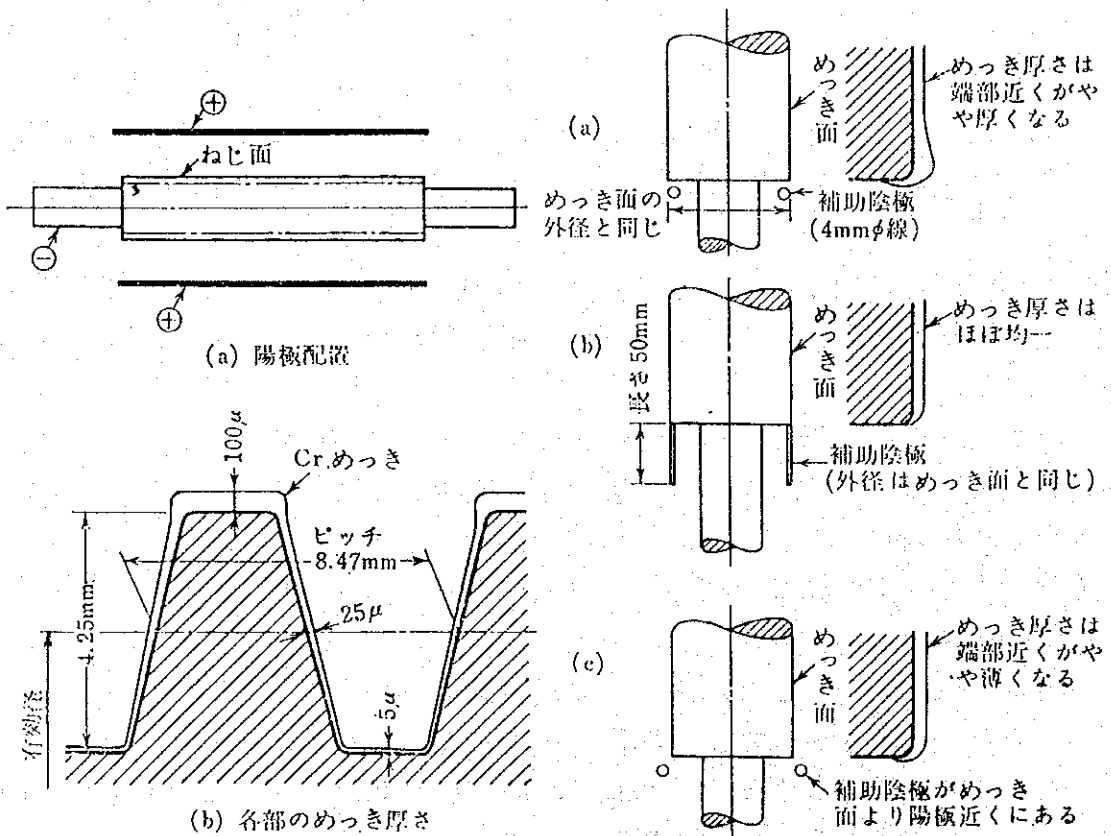


図6-9 台形ねじのめっき厚さ

図6-10 補助陰極の配置もめっき厚の変化

り、陽極の配置も非常に精密にしなければならない。

補助陰極は電流集中によってめっきの厚くなる部分の余分の電流をこれに吸収して、めっき厚の均一化を図るもので、図6-10にその2,3の例を示した。

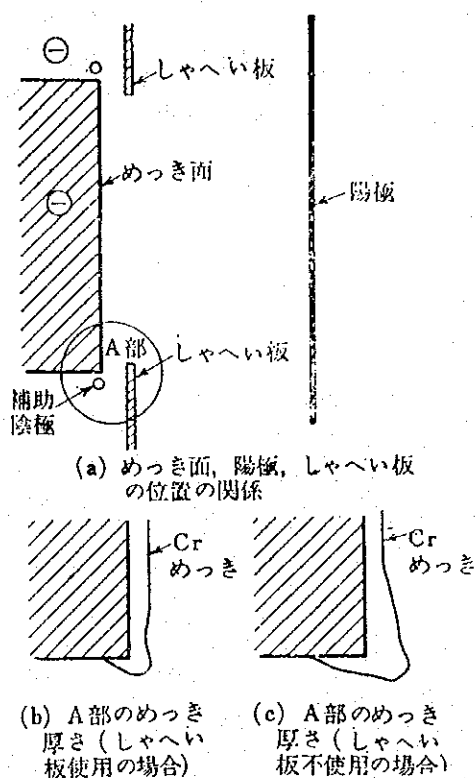


図6-11 シャへい板の配置

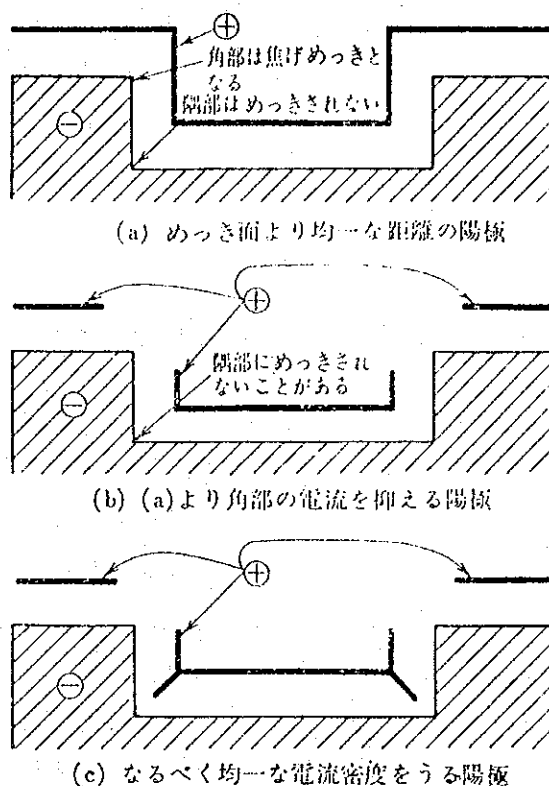


図6-12 金型の適合陽極

しゃへい板はめっき厚さの均一さよりも電流の経済的な使用に重点が置かれるべきもので、その陽極あるいは陰極との関連配置の例を図6-11に示した。

(4) めっき面の形状と適合陽極

めっき面が丸棒、平板などの簡単な形状ではなく、金型などのように凹凸がある場合とか、丸棒状であっても径の著しく異なった部分を同時にめっきする場合、あるいはシリンダー内面などのめっきでは、めっき面の形状に合せた適合陽極を作ってめっきしなければならない。このような場合でも、適合陽極によって求められるめっき厚さの均一性はそのときどきによって大きく変化する。

シリンダー内面などの場合は、その均一性は適当な陽極および補助陰極の設計によって相当の精度で実現しうる場合が多い。これに反して金型などでは隅などにめっきが析出するかどうかの問題で、析出しためっき厚さに数倍の差があっても、電流の強い所で焦げめっきとならず弱い所でその後のバフ仕上で素材が露出することなく光沢面が得られれば、めっきの目的は達せられる場合が多い。

いま簡単な形状の金型として、プレイヤーガバナの金型の適合陽極の形状とめっきの析出状態を図6-12(a)(b)(c)に示した。プラスチックの成型金型では多くの場合めっき厚さが薄いから、その厚さに数倍の差があっても精度的には問題とならない場合が多い。

(5) 水素ガスによる電流のシャ断

クロムめっきはめっき中、めっき面から多量の水素ガスを発生し、これが電流の通過を妨げる。特に工業用クロムめっきでは、めっき時間が長いからその影響は大きい。この影響はいろいろな場合があるが、図6-13は丸棒を横にめっき槽中に入れた場合で、この場合、下側になる部分はめっき厚さが薄くなるばかりでなく、めっきのピンホールが発生し易い。したがって均一な良いめっきを得るには、丸棒を常時ゆっくり回転させるか、または数時間毎に下になる部分の位置を変えなければならない。

図6-14は軸のめっきで、同じ陽極の配置でもそうに入れる向きによってめっきの状態は大きく変わる例を示した。この場合、素材が水素ぜい性を起こし易いものであれば、(a)では特に強く影響をうけるから注意する必要がある。

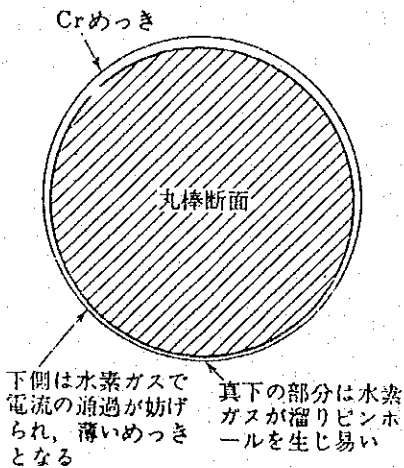


図6-13 横位置でめっきした丸棒のめっき厚さ

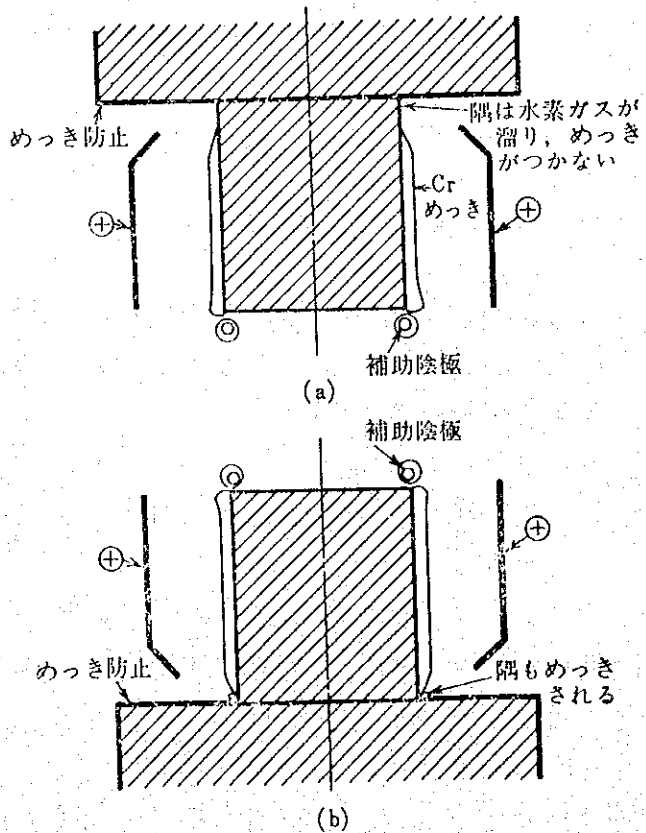


図6-14 軸のめっきと水素ガスのめっき妨害

シリンダー内面のめっきの場合、陽極の電気抵抗と水素ガスの発生による液抵抗との関連で、めっき厚さが変わって来る。陽極の電気抵抗の小さいほど下部のめっき厚が厚くなる。このような場合、シリンダーを液中に深く沈めれば、水素ガスは勢いよく上昇し、実際のめっきに関与する浴温も下るから、めっき厚さの状況も変わって来る。

一般に長いものを上下に入れた場合、電流密度を大きくした方がめっき厚さの上下による均一性は良くなる。

Q & A

クロムめっきのピンホール

Q. 高周波焼入れしたレベラーロールに、陽極処理によってクロムめっきを行っています。光沢仕上げを要求されていますので、めっきの後、グラインダー研削とバフがけで仕上げているのですが、ピンホールが発生して困っています。良い防止法を教えてください。

A. ピンホールは、いろいろな原因によって発生しますので順を追って説明します。

(1) 陽極処理によって素材の一部が溶出したため、そこにめっきがつかずピンホールとなる場合があります。この場合は素材の溶出をできるだけ少なくすればよいわけですから、短時間の陽極処理で密着処理で密着力のあるめっきを付けることを考えるべきで、そのために下地に液体ホーニングを併用したり、エッチング後に磨き砂でブラッシングするなどの方法をとります。

(2) 素材の仕上げによって出来た研削目からピンホールが発生することもあります。下地研摩にエメリーバフを使うと、そのにかわあるいはDACなどの接着剤が切削目の中にこびり付いて、そこからピンホールが発生することが多いようです。処置は(1)の場合と同じです。

(3) めっき浴が硫酸過剰の場合にもピンホールが発生しやすくなります。サージェント浴では硫酸が多いと浴の均一電着性は急速に悪くなりますが、均一電着性が悪いとピンホールは大きくなりやすいのです。つまりめっき浴が正常であれば眼に見えない程度に小さいピンホールが、浴の性能が落ちると肉眼でも認められるほど大きくなる場合が多いのです。

(4) 上と反対に、硫酸が少なすぎても別な形のピンホールが発生します。このときは端部に出来ることが多いようです。

(5) 浴中に浮遊する粒子がめっき中に表面に付着すると、その部分からピンホールが発生しますが、この場合はろ過によって防げます。

以上の他、一般的にピンホールを少なくするには、めっきを途中で中断するのも一つの方法です。発生の初期にはたいていぶつ状態になっているので、めっきを中断してサンドペーパーなどで除去します。また、追加めっきのためのエッチングによって一部のぶつは溶解しますので、めっきを中断して表面を軽くみがくだけでピンホールは著しく少なくなる場合があるので、

6-5 めっきの後処理

(1) 水素除去

クロムめっきはめっき中、めっき表面に多量の水素を発生し、そのためクロムめっき層の中には多量の水素ガスが含まれている。

母材が水素ぜい性を起こし易いものであると、水素ぜい性によって割れることがあるから、脱水素処理を行なう必要がある。

めっき層中に含まれる水素量は、めっき浴、めっき条件によって大きく異なるが、脱水素処理は180°C、3時間程度の加熱処理で十分なことが多い。めっき厚が非常に厚い時とか、めっき浴の温度が低い時などは、吸蔵される水素量も多いから、加熱時間をさらに長くする必要がある。

この脱水素処理を行なうと、クロムめっき層には顕微鏡的なクラックが多量に発生するが、特殊な場合以外は特に欠陥とならない。また、めっきが0.4 mm 以上も厚い場合には、肉眼で認められる大きな亀甲状の割れが発生するが多い。

(2) バフ研磨

クロムめっきは、めっき条件が光沢めっき範囲であっても、めっき厚さが厚くなるにしたがってざらつきが出て光沢が落ちて来る。工業用クロムめっきでは、めっき後光沢を必要とする場合はバフ研磨によって仕上げるのが普通である。

ざらつきの程度および最終仕上程度によってバフ工程は異なって来るが、めっき厚さが50~100 μm 程度の時は #250 のエメリーバフをトリポリまたはマチレスで目つぶしたのから掛け始め、最終はとじバフに青棒を用いて仕上げる。良い仕上げを望むほど途中の工程を多くし、かつ、前の工程の目に直角の方向に掛け、前工程の目が完全に除かれるのを確認して次の工程に進む必要がある。

(3) グラインダー研削仕上げ

めっき後、高い寸法精度を要する場合は、グラインダー研削、ラッピング

グ、ホーニングなどのと石による機械加工によって仕上げる。多くの場合、グラインダー研削が行なわれるが、クロムめっきの研削にはアランダム系のと石で、かたさはI、Jなどの軟質のものが良く合う場合が多い。

研削に際して特に注意すべきことは切込みの深さで、これが大きすぎると局部加熱が起こり、クラックを生じたり、めっきのはく離を生じたりすることがある。1回の切込み代は5~7 μm に押える必要がある。特に研削と石が最初にめっき面に当たるとき、クロムは鋼材と違って著しい火花が出ないし、角などは多くめっきがついている場合が多いから、深過ぎる切込みとなり易い。

クロムめっき研削では、と石の目づまりが起こり易いから、しばしばドレッシングしないと、いつの間にか深い研削代となり、めっきの密着性を破壊してしまうことがあるから、この点も注意しなければならない。

(4) めっきはがし

めっきの失敗、あるいは一度使っためっき部品を再加工する場合は、旧めっき層をはがす必要がある。クロムめっきのはがしは、素材の材質によってそれぞれ適当な方法がある。一般に次のような方法が用いられる。

(a) 化学的な方法 次の液に浸せきする。

塩酸5~10% (塩化水素で) 水溶液、温度40~50°C (適当なインヒビターを入れる) 銅合金、鉄鋼などに使える。小物で液量に比してめっき面積の大きい場合、品物を重ねて入れるとクロムの溶解で発熱し局部的に液温が上昇し、素材を腐食するから注意を要する。

(b) 電気化学的方法 次の液でめっき面を陽極として電解する。

水酸化ナトリウム10%水溶液で常温、6Vで電解する。主に素材が鉄鋼の場合に使用する。陰極には鉄板を使用するが、さびていてはいけなない。

なお、素材がアルミニウムの場合は、液をクロム酸水溶液またはめっき液中で電解すればよい。

(c) 機械加工による方法 主としてグラインダー研削によってのめっきはがしは、ロール、ピストンロッドなどではよく用いられる方法である。この方法は素材は何でも良いし、はがし後の精度、寸法を自由にできる利点がある。

Q & A

クロムめっきへの塗膜密着性

Q. 硬質クロムめっき面へエポキシ系の塗装を行ないたいのですが、密着を良

くするにはどうすればよいでしょうか。

- A. クロム面へ塗装する場合は、高温のクロム酸溶液に浸せきするのが一般的な処理方法です。たとえば、0.1 g/lのクロム酸を含む高温の液を用いればよいのです。なお、液中から取り出した後、洗浄せずに自然乾燥してから塗装を行なって下さい。

クロムめっきの性質

(1) かたさ

工業用クロムめっきのかたさは相当に大きく、このため工業上耐摩耗の目的で広く使われるに至ったのである。めっきのかたさは、めっき浴の組成、めっきの電解条件によって著しく異なって来る。サージエント標準浴を用いてめっきした場合でも、条件によって、Hv 500~1,100程度の範囲のめっきが電着する可能性がある。

工業クロムめっきの場合に、浴温が50°C~60°Cの範囲とすると、一般的傾向としては、めっき浴温が低いほど、また陰極電流密度が高いほど、かたいめっきとなる。めっき浴が正常ならば、50°Cで20 A/dm²以上、55°Cで25 A/dm²以上、60°Cで30 A/dm²以上であれば、実用上十分なかたさHv 750の以上のめっきが電着する。

工業用クロムめっきのかたさについては、多くの研究者が温度と電流密度との関連で、測定結果を発表しているが、浴が同じ標準浴の場合でも、その結果にかなりのばらつきがある。これは浴の若干の誤差、かたさ測定の若干の誤差などによるものと思われる。現場的に使用される浴は、さらに誤差が大きいため、これらの結果はあくまで一つの参考値と考えるべきであろう。

Q & A

硬質クロムめっきのかたさ

- Q. 書物には硬質クロムめっきの場合、浴温50°C~55°C、20~50 A/dm²で十分かたいめっきが得られると書いてありますが、実際にやってみると軟らかいめっきしかできません。どこに原因があるのでしょうか。
- A. 原因は浴中の不純物です。めっき浴の中に鉄や3価クロムなどの陽イオンが増えると浴温や電流を最適にしてもかたいめっきができないことがあるの

です。特に3価のクロムは増えやすいので、電解酸化などによって何とか1g/l以下にしておくことが必要です。

不純物の少ない標準浴を用いて、50°~53°C、25~40 A/dm²の条件でめっきすれば必ずかたいめっきが得られます。

(2) 耐摩耗性

工業用クロムめっきは耐摩耗性の利用される用途が多いが、この性質は正確に決定できる物理的性質ではない。多くの研究者がこのめっきの耐摩耗性についての実験結果を報告しているが、その結果もまちまちで、かたいほど摩耗量が少ないという報告もあり、また Hv 750 程度のかたさの場合に摩耗量が最小となったという報告もある。

筆者の経験では、用途によって最適のかたさ（すなわち摩耗が少ない）が存在するようである。すなわち軽い荷重の下では、かたいほど摩耗量が少ないが、荷重が増して来ると、かたい場合にはそのもろさから表面が欠けて脱落し、これが研磨剤の働きをして軟らかい場合よりもむしろ摩耗量が増大するように思われる。

耐摩耗の目的で、しゅう動する表面にめっきする場合、注意すべきことは、かじり現象についてである。クロムめっきとクロムめっきをしゅう動させた場合、両者ともかたいから摩耗は非常に少なくなるように思われるが、実際にはかじり現象を起こして両者とも急速に摩耗する。

このようにクロムと摩擦してかじり現象を起こし易いものに砲金、黄銅などがある。特に砲金はかじり現象を起こし易いから、これとしゅう動する部分へのクロムめっきは避けた方が賢明である。内燃機関のエンジンシリンダーの内面もクロムめっきをすると焼付きを起こすが、この場合にはポーラスクロムとし、めっき表面に油溜りを作ることによって焼付きを防止することができる。

Q & A

クロムめっきの耐熱性

Q. 300°Cで使用する製品に硬質クロムめっきによって耐摩耗性を与えたいのですが、大丈夫でしょうか。

A. OKです。クロムめっきは450°Cまでは加熱してもほとんどかたさは落ちないし、空気中では400°Cまでは表面も変色しません。もっと高温で使用される例としては、一部のガラス金型では表面温度位700°Cになっているものと推定されていますが、硬質クロムめっきの効果は十分発揮されています。

硬質クロムと無電解ニッケルの比較

- Q. 鋼製の軸棒をめっき仕上げしたいのですが、 $5\mu\text{m}$ の硬質クロムめっきと、 $25\mu\text{m}$ の無電解ニッケルめっきを比較した場合、どちらが経済的でしょうか。また軽荷重でのすべり摩擦に対してどちらが強いですでしょうか。
- A. 設備償却を無視すれば、溶液コストの比重が高い硬質クロムの方が無電解より幾らか経済的だともいえますが、このような比較はあまり意味がありません。どちらを選ぶかは総合的に検討して決めるべきでしょう。
- 次に、 25μ の無電解ニッケルは硬化熱処理を施せば、 $5\mu\text{m}$ の硬質クロムより耐摩耗性は大きくなりますので、耐食性の点でも、クロムよりはるかにすぐれたものとなります。

(3) 耐食性

クロムめっきの耐食性を考える場合にクロム自身の耐食性と、めっきとしての耐食性とを分けて考える必要がある。

クロム金属は多くの化学薬品に耐食性があり、耐摩耗の必要でない場合でも、単に耐食という点から使用される場合もかなり多い。表6-2はクロムを浸食する主な化学薬品である。

表6-2 クロムを浸食する主な化学薬品

薬品名	薬品名	薬品名	薬品名
塩酸	クロム酸	塩化第一鉄	しゅう酸
ふっ酸	硫酸アルミニウム	塩化第二鉄	クエン酸
りん酸	塩化カルシウム	塩化亜鉛	乳酸
稀硫酸	硝酸銅	塩化すず	

工業クロムめっきは、一般にめっき層にクラックを発生する。このクラックは、めっき厚さで $50\mu\text{m}$ 位までは素材まで貫通しており、もし素材まで貫通していると浸入した液によって素材が腐食されるか、あるいはその液を電解液とする素材とクロムの局部電池作用によって素材が急速に腐食される。

例えば鉄にクロムめっきしたものを水中に浸せきした場合、クロムめっきのピンホールやクラックが、素材まで貫通していなければ、めっき面は何ら腐食されない。逆に素材まで貫通したピンホール、クラックなどがあれば、水の中には不純物あるいは空気中の炭酸ガスの溶解などで若干の電解質が存在するから、鉄-クロムの間で局部電池が形成され、鉄は急速に溶解する。

クロムは鉄よりもイオン化傾向が大きいから、これが陽極となって溶解するはずであるが、クロムは大気中で不動態化し、一般には貴な金属と同様の働きをする場合が多い。この場合もクロムの不動態化によって、鉄が陽極となって溶解するわけである。その状況の断面を図6-15と示した。

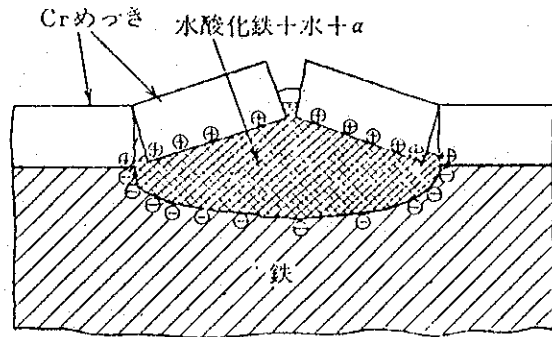


図6-15 局部電池による腐食の状況

クロムめっきのクラックの発生状況は、めっき浴の組成や電着条件によって大幅に変わるもので、クラックフリークロムめっきと呼ばれるものは非常に耐食性が優れているが、めっきのかたさが低いこと、また需要などの関係もあって広く行なわれるに至っていない。

以上のように、工業用クロムめっきのクラックは、その耐食

性に大きな関連があるが、めっきの条件などの他に、めっき後のグラインダー研削の仕方などによってもその発生状況は違って来る。グラインダー研削で仕上げためっき面では、100 μm 位の残りめっき厚ではクラックが素材まで貫通していることが多く、時には200 μm の厚いめっきでも良好な耐食性が得られない場合も生ずる。このような場合は、グラインダー研削途中において切込み代が大きすぎるなどの重研削によるものと思われる。

さらに、めっきの耐食性には、めっきの密着性も関連しているようである。水中や湿気の高い状態で使用される十分厚いクロムめっきの腐食の状況を観察していると、密着力の良否は密着面積の大小によるようである。

密着力の弱いめっきの場合には、図6-16のように密着している部分と密着していない部分とがあり、このため、使用による加熱冷却の繰り返し、外部からの圧力の繰り返しなどによって、相当厚いめっきでもクラックが素材まで貫通して腐食が発生するようである。このため、めっき厚は十分厚いにもかかわらず、素材が電気化学的に急速に腐食されるような場合がしばしば見られる。

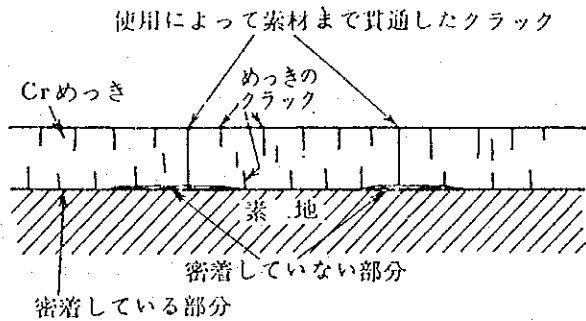


図6-16 密着性の悪いめっきの断面

Q & A

クロムめっきの耐食性

- Q. めっきしたロールで、使用中に下地の鉄からさびが発生して得意先からクレームをつけられて困っています。解決法を教えてください。めっき仕様は、厚さ0.05 mm、下地を液体ホーニングで荒し、その上になし地めっきしています。また製品の使用状態は、やや湿気のある環境です。
- A. 多分めっきが薄すぎるためだと思われますから、厚くすれば解決できるでしょう。一般にクロムめっきで素地を防錆できるためには、めっき層にクラックが生じてもそれが素地まで貫通しないような厚さにめっきすることが必要です。めっきしたままの状態でも最低でも0.05 mm、安全のためには0.1 mmの厚さが必要です。それと同時に密着の悪いめっきは耐食性も劣りますから良い密着のめっきをすることが非常に大切です。