(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 11 月 28 日(28.11.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/176149 A1

(51) 国際特許分類:
C25D 15/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/064126

(22) 国際出願日: 2013 年 5 月 21 日(21.05.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-116499 2012 年 5 月 22 日(22.05.2012) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化学工業株式会社(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸９丁目１１番１号 Tokyo (JP). 株式会社クリタ(KURITA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1300025 東京都墨田区千歳一丁目３－５ Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(71) 出願人 (米国についてのみ): 品田 學(SHINADA Manabu) [JP/JP]; 〒1300025 東京都墨田区千歳一丁目３－５ Tokyo (JP). 鈴木 正行(SUZUKI Masayuki) [JP/JP]; 〒1300025 東京都墨田区千歳一丁目３－５ Tokyo (JP).

(74) 共通の代表者: 日本化学工業株式会社(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.); 〒1368515 東京都江東区亀戸９丁目１１番１号 Tokyo (JP).

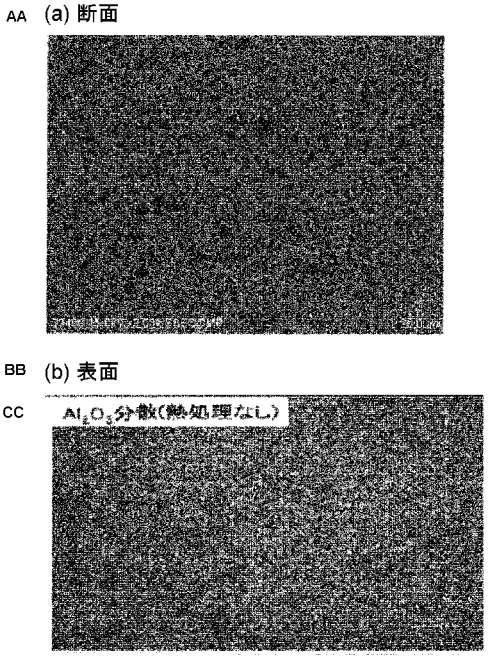
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

[続葉有]

WO 2013/176149 A1

(54) **Title**: CHROMIUM PLATED ARTICLE AND CHROMIUM PLATING FILM

(54) 発明の名称 : クロムめっき物及びクロムめっき皮膜



AA (a) Cross-section
BB (b) Surface
CC Al_2O_3 dispersed (no heat treatment)

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a chromium plated article and a chromium plating film, each of which is produced using trivalent chromium as a chromium source and has improved wear resistance. A chromium plated article of the present invention is obtained by forming a chromium plating film on the surface of a base. Particles formed of a nitride, carbide or oxide are uniformly dispersed in the chromium plating film. The particles are contained in the chromium plating film in an amount of 10-30% by mass, and are present in the chromium plating film in a monodisperse state.

(57) 要約: 本発明の目的は、三価のクロムをクロム源として用いて製造された、耐摩耗性の向上したクロムめっき物及びクロムめっき皮膜を提供すること。 本発明のクロムめっき物は、母材の表面にクロムめっき皮膜が設けられてなる。クロムめっき皮膜中に、窒化物、炭化物又は酸化物からなる粒子が均一に分散されている。前記粒子は、クロムめっき皮膜中に１０～３０質量%含有されており、かつ単分散状態でクロムめっき皮膜中に存在している。

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： クロムめっき物及びクロムめっき皮膜

技術分野

[0001] 本発明は、クロムめっき浴を用いて製造されたクロムめっき物及びクロムめっき皮膜に関する。

背景技術

[0002] クロムめっきは、大気中で腐食せず光沢を失わないので、装飾めっきとして広く用いられている。また高い硬度と低い摩擦係数を有するので、耐摩耗性を要する機械部品等に広く用いられている。しかしこのめっきに用いられるめっき液には多量の六価クロムが用いられている。六価クロムは環境負荷が高いことが懸念されるので、その懸念の少ない三価クロムのめっき液を用いたクロムめっきの開発が種々検討されている。

[0003] 例えば特許文献１においては、三価クロムめっき皮膜中に、耐摩耗性の硬質粒子や自己潤滑粒子を含有させることが記載されている。同文献に記載の技術によれば、クロム源として三価のクロムを用いているので六価のクロムを用いた場合に比べて環境負荷は小さくなる。また、めっき皮膜中に硬質粒子等を含有しているので、めっき皮膜の耐摩耗性が向上する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平６－３１６７８９号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、めっき皮膜中に硬質粒子等を分散含有させる技術は、六価クロムのめっき液を用いた場合でも従来から行われており、単に硬質粒子等をめっき皮膜中に含有させるだけでは、該皮膜の耐摩耗性を高めることに限界があった。

[0006] 本発明の課題は、前述した従来技術が有する種々の欠点を解消し得るクロ

ムめっき物及びクロムめっき皮膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、母材の表面にクロムめっき皮膜が設けられてなるクロムめっき物において、

前記クロムめっき皮膜中に、窒化物、炭化物又は酸化物からなる複数の粒子が均一に分散されており、

前記粒子は、前記クロムめっき皮膜中に１０～３０容量％含有されており、かつ単分散状態で前記クロムめっき皮膜中に存在している、ことを特徴とするクロムめっき物を提供することにより、前記課題を解決したものである。

[0008] 更に本発明は、複数のセラミックス粒子が均一に分散されてなるクロムめっき皮膜であって、

前記セラミックス粒子は、前記クロムめっき皮膜中に１０～３０容量％含有されており、かつ単分散状態で前記クロムめっき皮膜中に存在している、ことを特徴とするクロムめっき皮膜を提供することにより、前記課題を解決したものである。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、三価のクロムをクロム源として用いて製造された、耐摩耗性の向上したクロムめっき物及びクロムめっき皮膜が提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１（ａ）及び（ｂ）は、実施例１で得られたクロムめっき物におけるめっき皮膜の縦断面及び表面の走査型電子顕微鏡像である。

[図2]図２（ａ）及び（ｂ）は、実施例１で得られたクロムめっき物におけるめっき皮膜の縦断面及び表面の走査型電子顕微鏡像である。

[図3]図３は、実施例４で得られたクロムめっき物におけるめっき皮膜の表面の走査型電子顕微鏡像である。

[図4]図４は、実施例５で得られたクロムめっき物におけるめっき皮膜の表面の走査型電子顕微鏡像である。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 本発明のクロムめっき物は、母材の表面にクロムめっき皮膜が設けられてなるものである。このクロムめっき皮膜は、三価のクロムを含有し、かつ六価のクロムを実質的に含有しないめっき液を用いて製造されたものである。クロム源として三価のクロムを用いることで、緻密なめっき皮膜を製造することができる。これに対して六価のクロムを用いると、皮膜は緻密とはならず、表面に多数のクラックが生じためっき皮膜が形成されてしまう。

[0012] クロムめっき物の母材を構成する材料としては、前記めっき液を用いたクロムめっきが可能な材料を用いることができる。そのような材料としては、一般に金属材料が挙げられるが、非金属材料であってもよい。金属材料としては、例えば鉄若しくはアルミニウム又はそれらを含む合金の鋳造品や鍛造品が挙げられる。また、クロムめっき物におけるクロムめっき皮膜は、クロムめっき物の具体的な用途に応じ、母材の表面全域に形成されていてもよく、あるいは母材の表面の一部にのみ形成されていてもよい。

[0013] クロムめっき皮膜は、粒子を除く部位は実質的にクロム（金属クロム）から構成されているが、クロム以外の元素を更に含んでいてもよい。例えばクロムの炭化物を含んでいてもよい。クロムめっき皮膜が、金属クロムに加えて、クロムの炭化物を含んでいると、該めっき皮膜の耐摩耗性を向上させることができる。この観点から、クロムめっき皮膜は、前記粒子を除き、クロムを９３～９９．５質量％含み、更に炭素を０．５～７質量％含んでいることが好ましく、クロムを９９．３～９９．５質量％含み、更に炭素を０．５～０．７質量％含んでいることが好ましい。クロムめっき皮膜中に含まれるクロム及び炭素の量は、クロムめっき皮膜をＥＰＭＡで元素分析することで測定される。

[0014] クロムめっき皮膜中には粒子が含有されている。この粒子は、クロムめっき皮膜の耐摩耗性を高める目的で含有されている（この意味で、以下、この粒子のことを「硬質粒子」とも言う。）。硬質粒子は、めっきによって析出したクロムをマトリックスにして、該マトリックス中に分散している。硬質

粒子は、主として粒界や欠陥に存在し、それによってクラックの伝播が抑えられ、疲労や破壊、剥離が効果的に緩和される。また、表面に露出した硬質粒子は相手摺動面との摩擦や摩耗作用において硬質粒子自身が摺動面として相手摺動面と接触作用し、耐摩耗及び耐焼付けの向上や油膜形成の助けとなる。

[0015] 本発明は、クロムめっき皮膜における硬質粒子の分散状態に特徴の一つを有している。詳細には、硬質粒子は、めっき皮膜中に均一に分散されている。均一に分散とは、めっき皮膜の任意の断面を観察したときに、そこに存在する硬質粒子の数が略一定になっていることを言う。例えば、めっき皮膜の任意の断面を１０００倍の倍率で、１００μｍ×１００μｍの視野５箇所を電子顕微鏡観察したときに、そこに存在する硬質粒子の分布状態が不均一であったり、偏在していることが観察されない場合、硬質粒子は均一に分散されていると言える。めっき皮膜中に硬質粒子が均一に分散していることによって、めっき皮膜の耐摩耗性が向上する。これに対して、例えば六価のクロムのめっき液を用いてめっき皮膜を形成すると、該めっき皮膜の厚み方向に延びるクラック（亀裂）が形成され、該クラック中に硬質粒子が偏在することが知られている。その結果、六価のクロムのめっき液を用いて形成されためっき皮膜は、硬質粒子を含んでいたとしても、耐摩耗性の向上に限界がある。

[0016] めっき皮膜中に含有される硬質粒子は、該皮膜中に均一に分散していることに加えて、単分散状態で存在している。単分散状態とは、一次硬質粒子が実質的に凝集せずに存在している状態のことである。例えばめっき皮膜の任意の断面をレーザー顕微鏡で観察し、１０００倍の倍率で１００μｍ×１００μｍの視野５箇所を電子顕微鏡観察したときに、そこに存在する硬質粒子の総数（一次粒子の総数と二次粒子の総数との総和）に対する、二次粒子の総数の割合が５％以下である場合には、硬質粒子は単分散状態で存在していると言える。

[0017] 更に、めっき皮膜中に含有される硬質粒子は、該めっき皮膜中における含

有量が１０～３０容量％と高い割合になっている。このような高割合で硬質粒子を含有させることで、該硬質粒子を均一にかつ単分散状態で分散させることとの相乗効果で、めっき皮膜の耐摩耗性を向上させることができる。硬質粒子の含有量が１０容量％未満である場合には、硬質粒子を含有させたことの効果が不十分であり、めっき皮膜の耐摩耗性を十分に高めることができない。逆に、硬質粒子の含有量が３０容量％超である場合には、クロムと硬質粒子との割合のバランスが崩れてしまい、結果的に耐摩耗性の向上を望めない。めっき皮膜の耐摩耗性の一層の向上の観点からは、めっき皮膜中の硬質粒子の含有量を１５～３０容量％とすることが好ましい。めっき皮膜中に含有される硬質粒子の割合は、レーザー顕微鏡を用いて、１０００倍の倍率で観察する。そして３０μｍ四方の枠内に存在するセラミックス粒子が占有する面積の比率を算出する。なお、この方法で測定された値は厳密にはセラミックス粒子が占有する面積％であるが、本発明ではこれを便宜上「容積％」と呼んでいる（以下同じ。）。

[0018] めっき皮膜中に含有される硬質粒子の割合やその分散状態を、上述したとおりとするためには、例えば後述するめっき液を用いてクロムめっきを行えばよい。

[0019] めっき皮膜の厚みは、クロムめっき物の具体的な用途に応じて適切に設定すればよい。本発明のクロムめっき物は、硬質めっき及び装飾めっきのいずれにも適用されるものであるところ、硬質めっき及び装飾めっきの双方を含めためっき皮膜の厚みは１～５００μｍ、特に３～３００μｍとすることが好ましい。特に硬質めっきの場合、厚みは１０～５００μｍ、特に５～３００μｍとすることが好ましく、装飾めっきの場合、厚みは１～５μｍ、特に２～４μｍとすることが好ましい。めっき皮膜の厚みは、その縦断面を、レーザー顕微鏡（ＯＬＹＭＰＵＳ社製　ＬＥＸＴＯ　ＯＬＳ１１００）を用いて４００倍の倍率に拡大して測定することができる。

[0020] めっき皮膜中に含有される硬質粒子としては、該皮膜の耐摩耗性を向上させ得るものを用いることができる。そのような硬質粒子としては、例えば窒

化物、炭化物又は酸化物からなるものを用いることができる。これらの硬質粒子は一種単独で、又は二種以上を組み合わせて用いることができる。特に、硬質粒子はセラミックス粒子であることが、めっき皮膜の耐摩耗性の向上の点から好ましい。そのようなセラミックス粒子としては、例えばＡｌＮ、Si_3N_4やＢＮなどの金属又は半金属の窒化物、ＴｉＣ、ＳｉＣ、Cr_3C_2、B_4C、ＷＣなどの金属又は半金属の炭化物、Al_2O_3、Fe_3O_4及びTiO_2などの金属酸化物が挙げられる。

[0021] 硬質粒子の大きさは、クロムめっき物の具体的な用途や、めっき皮膜の厚み等に応じて適切に選択できる。特に粒径を、好ましくは０．１～１０μｍ、更に好ましくは０．３～５μｍとすることで、先に述べた疲労や破壊、剥離が効果的に緩和される等の効果が一層顕著となる。めっき皮膜中の硬質粒子の平均粒径は、レーザー顕微鏡（ＯＬＹＭＰＵＳ社製　ＯＬＳ１１００）によって測定される。

[0022] 硬質粒子の形状も、クロムめっき物の具体的な用途や、めっき皮膜の厚み等に応じて適切に選択できる。例えば球状、多面体状、紡錘状、針状又はそれらの組み合わせなどを用いることができる。相手摺動面との摩擦の低減や摩耗作用の向上の点からは、球状粒子を用いることが好ましい。

[0023] めっき皮膜には、上述した耐摩耗性の向上に寄与する硬質粒子に加え、必要に応じ自己潤滑性を有する粒子を併用して含有させてもよい。これによって、めっき皮膜の耐摩耗性を一層向上させることができる。自己潤滑性を有する粒子としては、例えばグラファイト、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、フッ素樹脂、窒化ボロンなどが挙げられる。これらの粒子は、めっき皮膜中に好ましくは１０～３０容量％、更に好ましくは１５～３０容量％含有される。これらの粒子は、先に述べた硬質粒子と同様に、めっき皮膜中に均一に分散されていてもよく、また、後述する微小亀裂内（Ａ１）に含有されていてもよい。めっき皮膜中に均一に分散させる場合は単分散状態で分散していることが好ましい。更に、これらの粒子の形状は、例えば球状、多面体状、紡錘状、針状又はそれらの組み合わせなどとすることができる。特

に球状であることが好ましい。

[0024] めっき皮膜中に自己潤滑性を有する粒子を含有させる方法としては、前記以外に、本めっき皮膜の表面に溝幅が好ましくは０．１～６．０μｍ、更に好ましくは０．２～６．０μｍ、一層好ましくは０．２～２．０μｍの複数の微小亀裂（Ａ１）を積極的に生成させ、この微少亀裂（Ａ１）中に自己潤滑性を有する粒子を含有させる方法がある。複数の前記微少亀裂（Ａ１）は、クロムめっき物表面における表面占有率が好ましくは２～１２面積％であり、更に好ましくは４～１０面積％である。分布密度は好ましくは２００～２０００本／ｃｍ、更に好ましくは２５０～１５００本／ｃｍである。表面占有率や分布密度がこの範囲内であると、クロムめっき皮膜の強度等の諸物性を低下させることなくクロムめっき物の耐摩耗性を一層向上させることができるので好ましい。

[0025] 前記微小亀裂（Ａ１）の溝幅は、めっき皮膜の表面を１０００の倍率で顕微鏡観察し、１００μｍ×１００μｍの視野で任意に５個の亀裂を抽出して、それらの溝幅を測定し、それらの平均値とする。

[0026] 前記微少亀裂（Ａ１）の表面占有率は、めっき皮膜表面の走査型電子顕微鏡写真から画像解析によって求める。具体的には、露出した面の走査型電子顕微鏡写真を撮影し、得られた写真を画像処理解析装置に取り込み、画像ソフトウェアを用いて画像処理する。写真中のめっき皮膜表面の面積（１２８μｍ×１６μｍ）から微小亀裂の無い部分の合計面積を差し引いたものを微小亀裂の面積とする。そしてめっき皮膜表面の面積（１２８μｍ×１６μｍ）を１００面積％として、微小亀裂の面積の割合を求める。めっき皮膜に形成された前記微小亀裂（Ａ１）の分布密度（本／ｃｍ）は、露出した面を１０×１０倍の面積倍率で写真撮影し、得られた写真の皮膜表面に長さ１０ｃｍの直線を任意に５～１０本引き、直線と微小亀裂の交点を数え、平均することにより求める。

[0027] 微小亀裂（Ａ１）内に含まれる自己潤滑性を有する粒子は、（ｉ）該微小亀裂（Ａ１）内に完全に位置していて、めっき皮膜の表面よりも外方に露出

していなくてもよい。あるいはこの逆に、（ii）自己潤滑性を有する粒子は、めっき皮膜の表面よりも外方に露出していてもよい。（ｉ）の場合、本発明のクロムめっき物の使用によってめっき皮膜が減耗してくることによって、微小亀裂（Ａ１）内に存在している自己潤滑性を有する粒子が、めっき皮膜の表面よりも外方に露出し始め、潤滑効果が発揮される。

[0028] クロムめっき皮膜中に自己潤滑性を有する粒子を含有させる具体的な方法は、以下の（イ）及び（ロ）の工程を有する。

（イ）微少亀裂（Ａ１）生成工程。

（ロ）自己潤滑性を有する粒子を含有させる工程。

[0029] （イ）工程は、クロムめっき皮膜を熱処理（Ｐ１）して、溝幅が好ましくは０．１～６．０μｍ、更に好ましくは０．２～６．０μｍ、一層好ましくは０．２～４．０μｍの微少亀裂を生成させる工程である。

クロムめっき皮膜を熱処理（Ｐ１）する条件としては、大気下に２００℃以上、特に２００～４００℃とすることが好ましい。加熱時間は、温度がこの範囲であることを条件として、３０～１２０分することが好ましい。

[0030] 次いで（ロ）工程で、微少亀裂（Ａ１）内に、自己潤滑性を有する粒子を含有させる。（ロ）工程では、自己潤滑性を有する粒子を溶解させた溶液に、該微少亀裂（Ａ１）を有するクロムめっき物を減圧下又は真空雰囲気下に浸漬させる。これにより、微少亀裂（Ａ１）内へ自己潤滑性を有する粒子を溶解させた溶解を浸透させることができる。浸漬後、乾燥を行い溶媒を除去することにより、微少亀裂（Ａ１）内に自己潤滑性を有する粒子を析出・含有させることができる。なお、自己潤滑性を有する粒子を溶解させた溶液の濃度は、特に制限なく、自己潤滑性を有する粒子の飽和溶解度以下であればよい。

[0031] また、本発明のクロムめっき皮膜は、前記（イ）微少亀裂（Ａ１）生成工程で得られるものの中、溝幅が好ましくは０．２～２．０μｍ、更に好ましくは０．２～０．５μｍの微少亀裂（Ａ１）を有するクロムめっき皮膜を有するものは、クロムめっき物としてそのまま用いことができる。このような

微少亀裂（Ａ１）を有するものは油膜が微少亀裂（Ａ１）内に浸透し安定した油膜が維持される。複数の前記微少亀裂（Ａ１）は、クロムめっき物表面において、その表面占有率が好ましくは２～１５面積％、更に好ましくは４～１２面積％であり、その分布密度が好ましくは１５０～２０００本／ｃｍ、更に好ましくは２００～１５００本／ｃｍであると、安定した油膜形成が可能になる。

[0032] また本発明のクロムめっき皮膜は、溝幅が好ましくは０．１～２．０μｍ、更に好ましくは０．２～２．０μｍ、一層好ましくは０．２～０．５μｍの複数の網目状の微小亀裂（Ａ２）を有し、またその微小亀裂（Ａ２）の表面占有率が好ましくは２～１２面積％、更に好ましくは５～１０面積％であるクロムめっき皮膜であってもよい。網目状の微少亀裂（Ａ２）を有するめっき皮膜は、該めっき皮膜の厚み方向に亀裂が延びて亀裂が母材に到達することや、微小亀裂（Ａ２）の溝幅が広がることによるめっき皮膜の物性の劣化現象を抑制することができるので優れた耐食性を有したものになる。

[0033] 網目状の微少亀裂（Ａ２）は、その分布密度が好ましくは１５０～１５００本／ｃｍ、更に好ましくは２００～１５００本／ｃｍであると、クロムめっき物の耐食性を一層向上させることができる。網目状の微少亀裂（Ａ２）における溝幅、表面占有率及び分布密度の測定は、前述した微少亀裂（Ａ１）についての測定に準じて行うことができる。

[0034] クロムめっき物の具体的な用途によっては、母材の表面とめっき皮膜との間に１層又は２層以上の下地膜を設けてもよい。これに加えて、又はこれに代えて、めっき皮膜の上に１層又は２層以上の上層膜を設けてもよい。下地膜としては、例えばアルミナ粒子による硬質粒子複合分散めっき皮膜や、窒化物層から構成されるものを用いることができる。一方、上層膜としては、例えば二硫化モリブデン粒子による固体潤滑粒子複合分散めっき皮膜や、窒化珪素粒子を含有するニッケルーコバルトーリン合金複合めっき皮膜から構成されるものを用いることができる。

[0035] めっき皮膜は、先に述べたとおり、三価のクロムを含有し、かつ六価のク

ロムを実質的に含有しないめっき液を用いて製造される。六価のクロムを実質的に含有しないとは、めっき液の製造過程において不可避的に混入及び／又は残留する微量の六価のクロム、例えば２ｐｐｍ以下で存在する六価クロムは許容するが、意図的に添加及び／又は残留させた六価のクロムを排除する趣旨である。このめっき液は、三価クロム化合物、ｐＨ緩衝剤、アミノカルボン酸化合物、スルファミン酸塩化合物、アミノカルボニル化合物及び硬質粒子を含有するものであることが好ましい。

[0036] めっき液に含まれる三価クロム化合物としては、クロムの価数が三価である水溶性化合物を特に制限なく用いることができる。そのような化合物としては、例えば塩化クロム、硝酸クロム、硫酸クロム及びリン酸クロムなどの無機酸クロム、乳酸クロム、グルコン酸クロム、グリコール酸クロム、シュウ酸クロム、リンゴ酸クロム、マレイン酸クロム、マロン酸クロム、クエン酸クロム、酢酸クロム及び酒石酸クロムなどの有機酸クロムが挙げられる。これらの三価クロム化合物は、一種又は二種以上を組み合わせて用いることができる。めっき液中における三価のクロムの濃度は、目的とする構造のクロムめっき皮膜を首尾よく形成し得る点から、好ましくは０．２～１．４ｍｏｌ／リットル、更に好ましくは０．４～１．２ｍｏｌ／リットルとする。

[0037] めっき液に含まれるｐＨ緩衝剤は、クロムめっきを行うときのｐＨを適切なものにして、目的とする構造のクロムめっき皮膜を首尾よく形成する目的で配合される。この目的に適したｐＨ緩衝剤としては例えばホウ酸、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、硫酸アンモニウム、リン酸、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、炭酸ナトリウム、及び炭酸水素ナトリウムなどが挙げられる。特にホウ酸、ホウ酸ナトリウム又はホウ酸カリウムを用いることが好ましい。これらの化合物は単独で用いることもでき、あるいは二種以上を組み合わせた緩衝系として用いることもできる。ｐＨ緩衝剤の配合量は、めっき液のｐＨを好ましくは０．５～２．０、更に好ましくは０．８～１．５に維持し得る量とすることができる。特にｐＨ緩衝剤としてホウ酸を用いると、ｐＨ緩衝作用のほかに、還元によって生成する金属クロム

の結晶が微細化するという利点がある。

[0038] めっき液に含まれるアミノカルボン酸化合物は、めっき液中において三価のクロムと錯体を形成し、めっき液の安定化を図る目的や、目的とする構造のクロムめっき皮膜を首尾よく形成する目的で配合される。アミノカルボン酸化合物は、分子中に少なくとも１個のアミノ基と、少なくとも１個のカルボキシル基とを有する化合物である。アミノカルボン酸化合物の例としては、グリシン、アラニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、及びアルギニンなどが挙げられる。特にグリシン又はアラニンを用いることが好ましい。これらの化合物は一種又は二種以上を組み合わせて用いることができる。アミノカルボン酸化合物は、めっき液中の三価のクロム１ｍｏｌに対して、０．３～２ｍｏｌ、特に０．５～１．７ｍｏｌ配合されることが、安定したクロム錯体のめっき液が得られ、適正な電解めっきを行うことができる点から好ましい。同様の理由により、めっき液中のアミノカルボン酸化合物の濃度は、０．４～１．７ｍｏｌ／リットル、特に０．５～０．９ｍｏｌ／リットルとすることが好ましい。

[0039] めっき液に含まれるスルファミン酸塩化合物は、めっき液において主として支持電解質としての役割を有し、めっき液の電気伝導度を所定のレベルに高める目的で配合される。またスルファミン酸塩化合物は、めっき液のｐＨ緩衝作用も有しているので、先に述べたｐＨ緩衝剤との併用でめっき液のｐＨが一層安定化する。更にスルファミン酸塩化合物は、三価のクロムが還元するときの触媒作用も有し、それによって金属クロムの結晶の微細化作用や、クロム皮膜の光沢作用が発現する。スルファミン酸塩としては、例えばスルファミン酸アンモニウム、スルファミン酸ナトリウム又はスルファミン酸カリウムを用いることができる。これらの化合物は一種又は二種以上を組み合わせて用いることができる。スルファミン酸塩は、めっき液中の三価のクロム１ｍｏｌに対して、０．３～２．５ｍｏｌ、特に０．５～２ｍｏｌ配合されることが好ましい。このような配合量にすることで、電解めっき時の電圧が下がり、めっき液の液温の上昇が抑制されて、めっき皮膜の特性に影響

を及ぼす水酸化クロムの生成が抑制されるからである。またクロムめっきの表面調整作用の安定化及びめっき皮膜の析出の安定化を図ることができるからである。同様の理由により、めっき液中のスルファミン酸塩の濃度は、０．４～２．１ｍｏｌ／リットル、特に０．８～１．９ｍｏｌ／リットルとすることが好ましい。

[0040] めっき液に含まれるアミノカルボニル化合物は、分子中に少なくとも１個のカルボニル基と、少なくとも１個のアミノ基とを有する化合物である。アミノカルボニル化合物は、三価のクロムの還元速度を高める作用を有する。この理由は次のとおりであると考えられる。すなわち、三価のクロムが金属クロムに還元される過程では二価のクロムが生成する。二価のクロムは陰極上や電気二重層の中に吸着された状態で存在していると考えられる。三価のクロムから金属クロムへの還元は、二価のクロムの還元が律速段階になっている。本発明者の検討の結果、アミノカルボニル化合物は、二価のクロムが金属クロムに還元する速度を高める働きを有することが判明した。その結果、三価のクロムが金属クロムに還元する速度が高まったものと本発明者は考えている。

[0041] また、アミノカルボニル化合物は、三価のクロムのオール化を抑制する作用も有する。三価のクロムが金属クロムに還元される過程では、加水分解とオール化の反応が陰極付近で生じ、金属クロムの電析が阻害されることがある。めっき液中にアミノカルボニル化合物が存在すると、該化合物が三価のクロムと錯体を形成する。この錯形成反応は、三価のクロムのオール化との競争反応になるので、三価のクロムのオール化を最小限に抑えることができる。このことによっても三価のクロムの還元速度が高まる。

[0042] これらの有利な作用に加えて、アミノカルボニル化合物は、該化合物に含まれる窒素原子をめっき皮膜に供給して該めっき皮膜を硬質化したり、めっき液のｐＨを維持したりするｐＨ緩衝剤としての作用も有する。

[0043] 特にアミノカルボニル化合物は、先に説明したスルファミン酸塩化合物と組み合わせて使用することによって顕著な効果を奏する。詳細には次のとお

りである。めっき液においてスルファミン酸塩化合物を配合することの利点は上述したとおりであるところ、スルファミン酸塩化合物を用いることに起因してめっき皮膜の電着応力が増大する傾向にある。電着応力の増大はめっき皮膜にクラックを生じさせる原因となる。これに対して、スルファミン酸塩化合物とアミノカルボニル化合物とを共存させると、アミノカルボニル化合物によってクロムの結晶成長速度が速まるので、磁場の発達が阻害され、その結果、電着応力が低下する。これによってめっき皮膜にクラックが発生することが効果的に抑制され、緻密なめっき皮膜を得ることができる。かかる観点から、アミノカルボニル化合物に対するスルファミン酸塩の配合量はモル比で０．４～１．５の範囲であることが好ましい。

[0044] 硬質粒子は、めっき液中に、１０～１００ｇ／リットル、特に２０～６０ｇ／リットルとなるように配合されることが、めっき液の流動性が好適になるので、めっき皮膜への硬質粒子の取り込み量が適正量となる観点から好ましい。

[0045] 硬質粒子は一般に比重が大きいことから、めっき液中において沈降しやすいことがある。また、粒径によっては硬質粒子どうしがめっき液中において凝集することもある。これらのことを防止する観点から、めっき液中に硬質粒子とともに、凝集防止剤として塩化アルミニウムを配合することが好ましい。また、各種の界面活性剤を配合することも好ましい。界面活性剤としては、モノアルキル硫酸塩及びアルキルポリオキシエチレン硫酸塩等のアニオン性界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウム塩及びジアルキルジメチルアンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及び脂肪酸ソルビタンエステル等のノニオン性界面活性剤等が挙げられる。

[0046] これらの凝集防止剤のうち塩化アルミニウムは、硬質粒子のゼータ電位をコントロールして粒子の分散性を向上させたり、硬質粒子どうしの凝集を防止したりする有利な効果を発現する。また、硬質粒子がめっき皮膜中へ均一に取り込まれやすくもなる。これらの効果を一層顕著なものとする観点から

、塩化アルミニウムは、めっき液中の三価のクロム１ｍｏｌに対して、０．００５～０．５ｍｏｌ、特に０．０１～０．３ｍｏｌ配合されることが好ましい。同様の理由により、めっき液中の塩化アルミニウムの濃度は、０．０２～０．５ｍｏｌ／リットル、特に０．０５～０．３ｍｏｌ／リットルとすることが好ましい。なお、硬質粒子として、そのゼータ電位が２０～１００ｍＶ、特に４０～７０ｍＶであるものを用いることが、該粒子の均一かつ単分散状態での分散の点から好ましい。硬質粒子のゼータ電位は例えば、Ｚｅｔａｓｉｚｅｒ　Ｎａｎｏ　Ｓｅｒｉｅｓ（Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ　Ｌｔｄ．社製）によって測定される。

[0047] めっき液には水溶性有機溶剤を配合することもできる。水溶性有機溶剤の配合によって、めっきわたりを効果的に防止できる。また、硬質粒子の分散性が向上する。これらの観点から、水溶性有機溶剤は、めっき液中の三価のクロム１ｍｏｌに対して、０．４～２．１ｍｏｌ、特に０．６～１．３ｍｏｌ配合されることが好ましい。水溶性有機溶剤としては、例えばグリセリン、ポリエチレングリコール、エタノール、メタノール、及びｎ－プロパノールなどが挙げられる。

[0048] 上述のとおり、めっき液にはｐＨ緩衝剤が含まれており、液のｐＨが好ましくは０．５～２．０、更に好ましくは０．８～１．５の範囲に保たれている。

[0049] めっき液の媒体となる水としては、純水、イオン交換水、工業用水、水道水、蒸留水等が挙げられる。これらのうち、めっき液の保存安定性、皮膜特性に影響を及ぼさないことを前提として、経済性の面から、工業用水、水道水を使用することが好ましい。

[0050] めっき液に、更にスルホン酸基含有化合物又はその塩を含有させることにより前述した複数の網目状の微小亀裂（Ａ２）を有したクロムめっき皮膜を形成させることができる。スルホン酸基含有化合物又はその塩は、皮膜の微小亀裂（Ａ２）の密度を増大させる作用を有し、クロムめっき皮膜に優れた耐食性を付与する。

[0051] 使用できるスルホン酸基含有化合物又はその塩としては、スルホン酸及びジスルホン酸並びにこれらの塩が好ましい。スルホン酸及びジスルホン酸の具体例としては、脂肪族スルホン酸（例えばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸等）、脂肪族ジスルホン酸（例えばメタンジスルホン酸、エタンジスルホン酸等）、芳香族スルホン酸（例えばベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸等）、芳香族ジスルホン酸（例えばベンゼンジスルホン酸等）等が挙げられる。これらの化合物は一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。めっき液中におけるスルホン酸基含有化合物又はその塩の濃度は、スルホン酸基基準で０．０２～０．１ｍｏｌ／Ｌが好ましく、０．０４～０．０７ｍｏｌ／Ｌがより好ましい。

[0052] 以上の各成分を含むめっき液を用いて、母材の表面にクロムめっきを行う条件としては、めっき浴の温度を好ましくは３０～６０℃、更に好ましくは４０～６０℃に設定する。電流密度は好ましくは１５～６０Ａ／ｄｍ^2、更に好ましくは２０～４０Ａ／ｄｍ^{2}に設定する。陽極としては、黒鉛や各種の寸法安定化陽極（ＤＳＡ）、例えばＴｉ－Ｐｔ電極などを用い、陰極としては、めっきの対象物を用いることができる。めっき皮膜の厚みは、めっき時間によって制御することができる。硬質粒子は、金属クロムの電析過程においてめっき皮膜中に取り込まれる。

[0053] 上述の条件下に電解めっきによって形成されためっき皮膜においては、クロムは一般に非晶質となっている。非晶質のクロムのめっき皮膜はその硬度が結晶質のものに比較して低い傾向にある。そこで、電解めっきによって形成されためっき皮膜を熱処理（Ｐ２）することによって結晶化して、結晶質のクロムの皮膜とすることもできる。熱処理の条件としては、大気下に１５０～３００℃とすることが好ましい。加熱時間は、温度がこの範囲であることを条件として、３０～６０分とすることが好ましい。

[0054] なお、クロムめっき皮膜は、加熱処理温度が２００℃以上になると微少亀裂（Ａ１）が生成されることから、前記熱処理（Ｐ２）は、前述した熱処理（Ｐ１）を兼ねてもよい。

[0055] 電解めっきによって形成されためっき皮膜中には、一般に、めっき液中に含まれる含炭素化合物に由来する炭素成分が含まれている。めっき皮膜中に炭素成分が含まれている状態下に前記の熱処理を行うと、炭素成分とクロムとが反応して、めっき皮膜中にクロムの炭化物が生成する。この炭化物は、めっき皮膜の硬度を高めることに寄与するので好ましい。この炭化物の生成の程度は、電解めっきによって形成されためっき皮膜の有機錯体の形成の程度によって、該めっき皮膜中に残留する含炭素化合物の量をコントロールすることで制御できる。

[0056] 母材の表面に電解めっきを行うのに先立ち、及び／又は電解めっき後に、付加的な工程を行うこともできる。例えば、母材の表面に電解めっきを行うのに先立ち、母材の表面とめっき皮膜との間に１層又は２層以上の追加の下地膜を形成する工程を行うことができる。あるいは、電解めっきを行い、めっき皮膜を形成した後に、該めっき皮膜の上に、１層又は２層以上の追加の上層膜を形成する工程を行うことができる。これら追加の膜の形成工程としては、当該技術分野において公知の方法を適宜採用することができる。また、付加工程として、前述した微少亀裂内（Ａ１）を形成さるため（イ）工程を行ってもよいし、更に微少亀裂内（Ａ１）内に自己潤滑性を有する粒子を含有させるため、（イ）工程に引き続き（ロ）工程を行ってもよい。

[0057] このようにして製造されたクロムめっき物は、例えばレシプロ方式の内燃機関のピストンリング、各種のロール、ショックアブソーバ等の摺動部材として特に好適なものとなる。

実施例

[0058] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲は、かかる実施例に制限されない。特に断らない限り、「％」は「質量％」を意味する。

[0059] 〔実施例１及び２並びに比較例１〕

以下の表１に示す成分を水に添加して、同表に示す組成を有する三価のクロムのめっき液を調製した。得られためっき液を用い、同表に示す条件で電

解めっきを行った。陽極としては高密度黒鉛板を用いた。陰極としてはＳ４５Ｃみがき鋼板を用いた。実施例１及び２で得られたクロムめっき物におけるめっき皮膜の縦断面及び表面の走査型電子顕微鏡像を図１及び２に示す。

[0060] 〔比較例２〕

特許文献１（特開平６－３１６７８９号公報）の実施例１の追試験を行った。すなわち、三価クロムめっき浴組成として、１００ｇ／ｌの$CrCl_3 6H_2O$、８０ｇ／ｌのＨＣＯＯＫ、１０ｇ／ｌのNH_3Br、５０ｇ／ｌのNH_4Clを含み、ｐＨ３．０に調節した浴を用い、陽極フェライト電極、陰極を黄銅板とし、硬質粒子としてα－ＳｉＣ（平均粒径０．５μｍ）を５ｇ／ｌ添加し、８Ａ／ｄｍ^{2}で１２０分間電着した。

[0061] 〔評価〕

得られためっき物におけるクロムめっき皮膜中に含まれるクロム及び炭素の量を以下の方法で測定した。また、めっき皮膜の厚みを、先に述べた方法で測定した。更に、めっき皮膜の表面の外観を目視観察して光沢の程度及びクラックの発生の有無を評価した。更にめっき皮膜中の硬質粒子の含有量を以下の方法で測定し、また硬質粒子の分散性を以下の方法で評価した。更に以下の方法で、めっき皮膜のビッカース硬度を測定し、耐摩耗性を以下の方法で評価した。それらの結果を以下の表２に示す。

[0062] 〔めっき皮膜中に含まれるクロム及び炭素の量〕

ＥＰＭＡにより元素分析を行って測定した。なお、表中の数値は硬質粒子を除いて算出した値である。

[0063] 〔硬質粒子の含有量、二次粒子の含有量及び分散性の評価〕

めっき皮膜の断面を観察したときに、単位面積あたりの観察視野に占めるセラミックス粒子の面積率（容量％）を求めた。この面積率は次の方法で測定される。すなわち、めっき皮膜の縦断面を、レーザー顕微鏡（ＯＬＹＭＰＵＳ社製　ＬＥＸＴＯ　ＯＬＳ１１００）を用いて、１０００倍の倍率で観察する。そして、３０μｍ四方の枠内に存在するセラミックス粒子が占有する面積の比率及び硬質粒子の総数に対する、二次粒子の総数の割合を、同レ

ーザー顕微鏡を用いて処理計測する。

また、硬質粒子の分散性の評価は、前記３０μｍ四方の枠内に硬質粒子が均一に存在するかどうかをレーザー顕微鏡（ＯＬＹＭＰＵＳ社製　ＬＥＸＴＯ　ＯＬＳ１１００）を用いて観察して評価した。均一の場合は「○」と評価し、不均一の場合は「×」と評価した。

[0064] 〔めっき皮膜のビッカース硬度〕

めっき皮膜の皮膜断面を、微小硬さ試験機（ミツトヨ製　ＨＭ－１０３）を用いて、荷重２００ｇｆ×１５ｓｅｃで測定した。

[0065] 〔めっき皮膜の耐摩耗性〕

科研式腐食摩耗試験機を用いてめっき皮膜の耐摩耗性を評価した。摩擦の相手となるライナー材として鋳鉄（ＪＩＳ　Ｇ　５５０１－１９９５に準拠したＦＣ２５０）を用いた。摩擦試験機における接触荷重は３９Ｎとした。摩擦速度は０．２５ｍ／ｓｅｃ、摩擦距離は５４００ｍ（＝６時間）とした。腐食液として硫酸水溶液（ｐＨ＝２．０）を用い、１．５ｍｌ／ｍｉｎで滴下した。腐食液温度は常温とした。めっき皮膜の摩耗量を測定し、その値を耐摩耗性の指標とした。

[0066]

[表1]

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
めっき液	塩化クロム*1(mol/ℓ)	0.94	1.12	0.75	0.5
	ホウ酸(mol/ℓ)	0.81	0.65	0.65	—
	グリシン(mol/ℓ)	0.53	0.80	0.66	—
	ｽﾙﾌｧﾐﾝ酸ｱﾝﾓﾆｳﾑ(mol/ℓ)	1.14	0.88	0.88	—
	尿素(mol/ℓ)	1.17	1.66	0.83	—
	塩化アルミニウム(mol/ℓ)	0.08	0.08	0.08	—
	HCOOK(mol/ℓ)	—	—	—	0.95
	NH_3Br(mol/ℓ)	—	—	—	0.1
	NH_4Cl(mol/ℓ)	—	—	—	0.95
	セラミック粒子(g/ℓ)	30*2	40*3	—	5
めっき条件	浴温(℃)	50	45	45	40
	電流密度[A/dm^2]	30	20	20	8
	pH	1.0	0.8	1.0	1.0
	めっき時間(min)	120	120	60	120

*1: 日本化学工業㈱製、40%液体塩化クロムH

*2: Al_2O_3(昭和電工㈱製、Al-47-H、球状、D_{50}=2.0μm、ζ=60mV)

*3: Si_3N_4(電気化学工業㈱製、SN-9FWK、球状、D_{50}=0.6μm、ζ=50mV)

[0067] [表2]

			実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
めっき皮膜	組成	Cr(質量%)	97.5	97.2	97.3	98.1
		C(質量%)	2.5	2.8	2.7	1.9
	厚み(μm)		約80	約60	約30	18
	外観	光沢	半光沢	半光沢	半光沢	半光沢
		クラック発生の有無	なし	なし	有り	有り
	硬質粒子	含有量(容量%)	20	25	—	16
		分散性の評価	○	○	—	×
		二次粒子含有量(%)	0.4	0.01	—	17.5
	ビッカース硬度		630	670	640	790
	耐摩耗性(めっき皮膜摩耗量、μm)		6.2	8.0	70.0	15

[0068] 表２に示す結果から明らかなように、各実施例のめっき物は、各比較例の

めっき物に比べて硬度や耐摩耗性が高いものであることが判る。また、各実施例のめっき物では、硬質粒子がめっき被膜中に、均一かつ単分散状態で分散している。これに対して比較例２のめっき物では、クラックが発生し、硬質粒子の分散は不均一であり、しかも粒子の凝集が観察される。

[0069] 〔実施例３〕

実施例２で得られたクロムめっき物を大気下に４００℃で１時間加熱処理を行った。熱処理後のクロムめっき物について、実施例１と同様にしてビッカース硬度を測定したところ１５５０であり、加熱処理前に比べて高い硬度のめっき皮膜が形成されていることが分かった。

[0070] 〔実施例４〕

（イ）工程；

実施例２で得られたクロムめっき物（Ｔ１）を２００℃で１時間加熱処理を行って微少亀裂（Ａ１）を有するクロムめっき物（Ｔ２）を得た。

先に述べた方法により、クロムめっき物（Ｔ２）の物性評価を行い、このクロムめっき物（Ｔ２）におけるめっき被膜は、溝幅が０．２μｍで、表面占有率が５面積％、分布密度が４００本／ｃｍである微少亀裂（Ａ１）を有することを確認した。クロムめっき物（Ｔ２）におけるめっき皮膜の表面の走査型電子顕微鏡像を図３に示す。

[0071] （ロ）工程；

自己潤滑性を有する粒子として（二硫化モリブデン）を用い、これをエタノールに溶解して１０％溶液を調製した。

次いでフラスコに、（イ）工程で得られた微少亀裂（Ａ１）を有するクロムめっき物５０ｇと、前記で調製した１０％溶液を仕込んだ。次に徐々にフラスコ内を真空にし、攪拌下に２０℃で１時間そのまま放置した。

次いで、微少亀裂（Ａ１）を有するクロムめっき物をろ過により回収し、２００℃で乾燥を行って自己潤滑性を有する粒子を微少亀裂（Ａ１）内に含有したクロムめっき物（Ｔ３）を得た。

クロムめっき物（Ｔ３）を螢光Ｘ線分析して、微小亀裂（Ａ１）内に含有さ

れた自己潤滑性を有する粒子の量を測定したところ３％であった。

[0072] 〔実施例５〕

実施例１で得られたクロムめっき物を２００℃で１時間加熱処理を行って微少亀裂（Ａ１）を有するクロムめっき物（Ｔ４）を得た。クロムめっき物（Ｔ４）におけるめっき皮膜の表面の走査型電子顕微鏡像を図４に示す。先に述べた方法により、クロムめっき物（Ｔ４）の物性評価を行い、このクロムめっき物（Ｔ４）におけるめっき被膜は、溝幅が３．５μｍで、表面占有率が１２面積％、分布密度が３５０本／ｃｍである微少亀裂（Ａ１）を有することを確認した。その後は実施例４と同様にして、自己潤滑性を有する粒子（二硫化モリブデン）を微少亀裂（Ａ１）内に含有したクロムめっき物を得た。このクロムめっき物を螢光Ｘ線分析して、微小亀裂（Ａ１）内に含有された自己潤滑性を有する粒子の量を測定したところ１１．５面積％であった。

[0073] 〔実施例６〕

以下に示す成分を水に添加して、以下の表３に示す組成を有する三価のクロムのめっき液を調製した。得られためっき液を用い、同表に示す条件で電解めっきを行いクロムめっき物（Ｔ５）を得た。陽極としては高密度黒鉛板を用い、陰極としてはＳ４５Ｃみがき鋼板を用いた。

[0074]

[表3]

		実施例6
めっき液	塩化クロム*1(mol/ℓ)	0.9
	ホウ酸(mol/ℓ)	0.8
	グリシン(mol/ℓ)	0.5
	ｽﾙﾌｧﾐﾝ酸ｱﾝﾓﾆｳﾑ(mol/ℓ)	1.0
	尿素(mol/ℓ)	1.1
	塩化アルミニウム(mol/ℓ)	0.08
	セラミック粒子*2(g/ℓ)	20
	スルホン酸基含有化合物*3(g/ℓ)	120
めっき条件	浴温(℃)	40
	電流密度[A/dm^2]	20
	pH	1.0
	めっき時間(min)	120

*1: 日本化学工業㈱製、40%液体塩化クロムH

*2: Al_2O_3(昭和電工㈱製、Al-47-H、球状、D_{50}=2.

*3: JCR-100(荏原ユージライト㈱製)

[0075] ＜めっき物の評価＞

得られたクロムめっき物（Ｔ５）について、先に述べた方法で物性評価を行ったところ、めっき被膜の表面に、溝幅が０．３μｍで、表面占有率が５面積％、分布密度が５００本／ｃｍである微少亀裂（Ａ２）が形成されていることが確認された。次いで、このクロムめっき物（Ｔ４）を３００℃で１時間加熱処理し、クロムめっき物（Ｔ６）を得た。得られたクロムめっき物（Ｔ６）の微少亀裂の状態を確認した結果、溝幅が０．５μｍで、表面占有率が６．０面積％、分布密度が６５０本／ｃｍであり、加熱処理前のクロムめっき物（Ｔ５）とほとんど変化がないことが確認された。

請求の範囲

[請求項1] 母材の表面にクロムめっき皮膜が設けられてなるクロムめっき物において、

前記クロムめっき皮膜中に、窒化物、炭化物又は酸化物からなる複数の粒子が均一に分散されており、

前記粒子は、前記クロムめっき皮膜中に１０～３０容量％含有されており、かつ単分散状態で前記クロムめっき皮膜中に存在している、ことを特徴とするクロムめっき物。

[請求項2] 前記クロムめっき皮膜が、前記粒子を除き、クロムを９３～９９．５質量％含み、更に炭素を０．５～７質量％含んでいる請求項１に記載のクロムめっき物。

[請求項3] 前記粒子が、セラミックス粒子からなる請求項１又は２に記載のクロムめっき物。

[請求項4] 前記セラミックス粒子が、Si_3N_4、ＢＮ、ＴｉＣ、ＳｉＣ、Cr_3C_2、Al_2O_3、TiO_2又はCr_2O_3からなる請求項３に記載のクロムめっき物。

[請求項5] 前記母材の表面と前記クロムめっき皮膜との間に下地膜を有するか、又は前記クロムめっき皮膜の上に上層膜を有する請求項１ないし４のいずれか一項に記載のクロムめっき物。

[請求項6] 前記クロムめっき皮膜が、その表面に溝幅が０．１～６．０μｍの複数の微小亀裂を有する請求項１ないし４のいずれか一項に記載のクロムめっき物。

[請求項7] 複数の前記微少亀裂内に自己潤滑性のある粒子を含有する請求項６に記載のクロムめっき物。

[請求項8] 前記クロムめっき皮膜が、その表面に溝幅が０．１～２．０μｍの複数の網目状の微小亀裂を有し、その微小亀裂の表面占有率が０．２～１２．０面積％である請求項１ないし４のいずれか一項に記載のクロムめっき物。

[請求項9] 前記めっき物が摺動部材である請求項１ないし８のいずれか一項に記載のクロムめっき物。

[請求項10] 複数のセラミックス粒子が均一に分散されてなるクロムめっき皮膜であって、

前記セラミックス粒子は、前記クロムめっき皮膜中に１０～３０容量％含有されており、かつ単分散状態で前記クロムめっき皮膜中に存在している、ことを特徴とするクロムめっき皮膜。

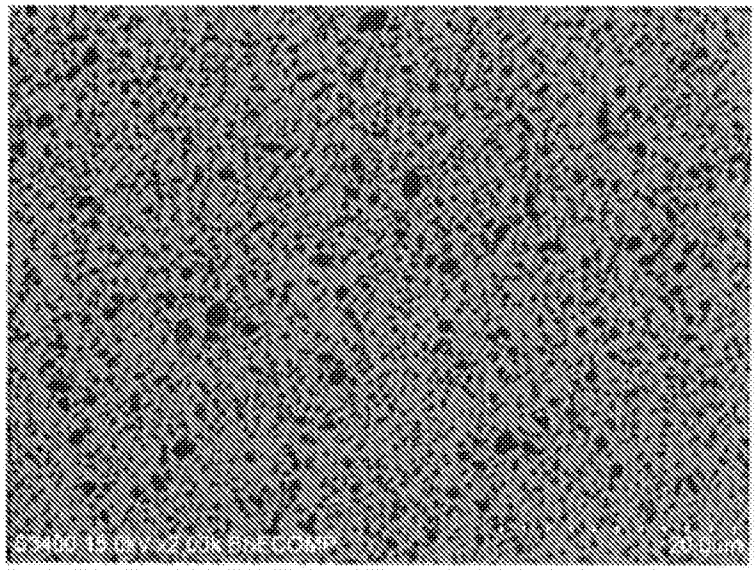
[請求項11] 前記クロムめっき皮膜が、その表面に溝幅が０．１～６．０μｍの複数の微小亀裂を有する請求項１０に記載のクロムめっき皮膜。

[請求項12] 微小亀裂内に自己潤滑性を有する粒子を含有する請求項１１に記載のクロムめっき皮膜。

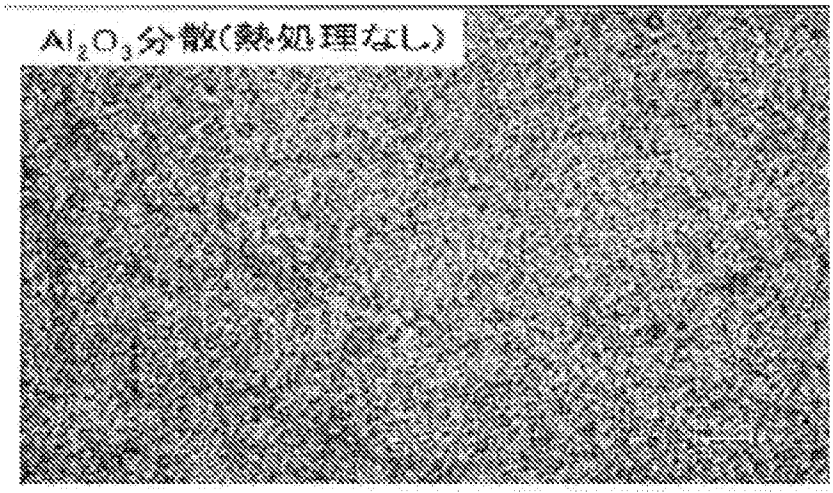
[請求項13] 前記クロムめっき皮膜が、その表面に溝幅が０．１～２．０μｍの複数の網目状の微小亀裂を有し、その微小亀裂の表面占有率が２．０～１２．０面積％である請求項１０に記載のクロムめっき皮膜。

[図1]

(a) 断面

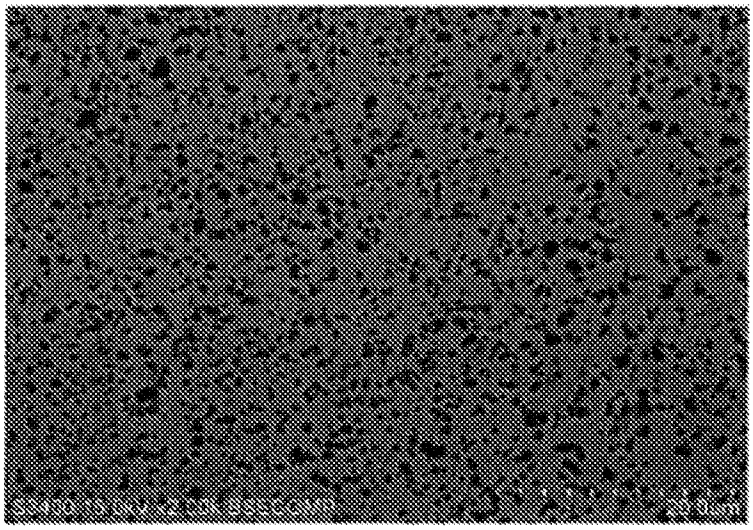


(b) 表面

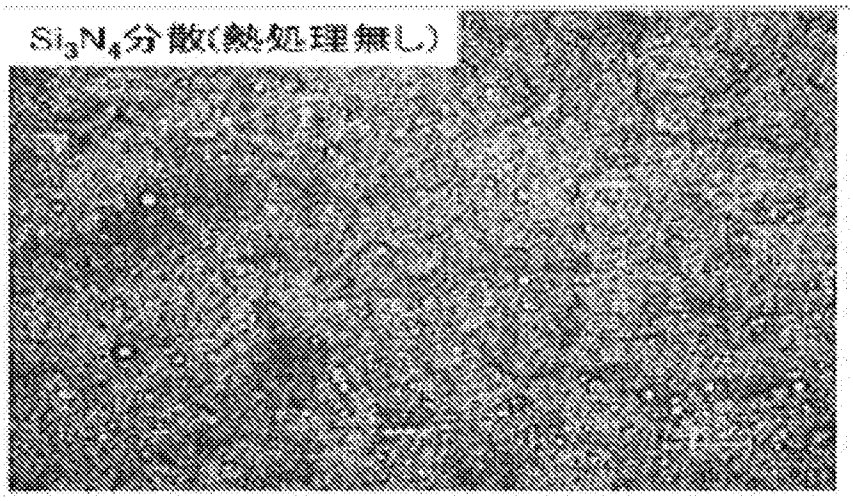


[図2]

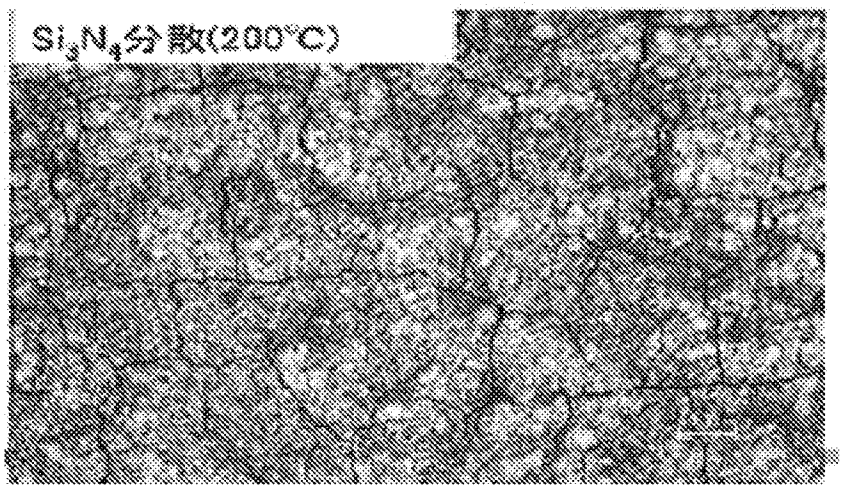
(a) 断面



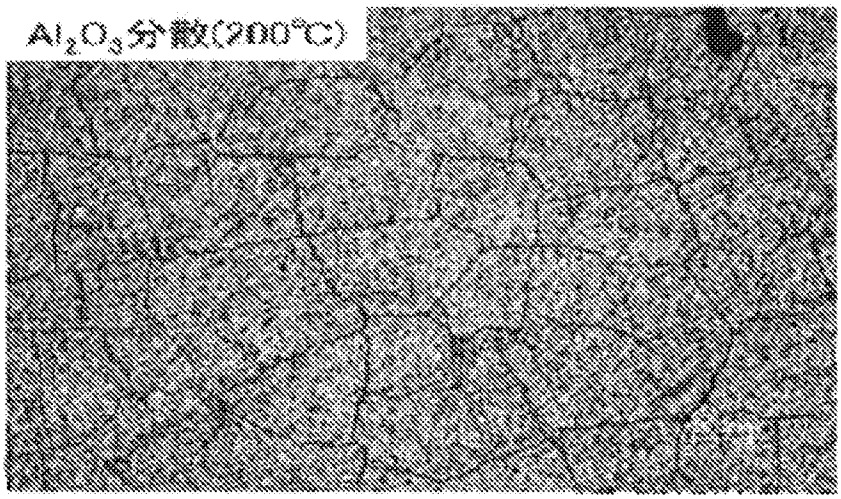
(b) 表面



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/064126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C25D15/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C25D15/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 6-316789 A (Matsufumi TAKAYA), 15 November 1994 (15.11.1994), paragraphs [0011] to [0019] (Family: none)	1-6,9-11 7,8,12,13
Y	JP 64-31996 A (Nippon Steel Corp.), 02 February 1989 (02.02.1989), page 2, upper left column, line 6 to page 3, upper left column, line 1 (Family: none)	1-6,9-11
Y	JP 6-33300 A (Seiko Epson Corp.), 08 February 1994 (08.02.1994), paragraphs [0007] to [0024] (Family: none)	1-6,9-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 August, 2013 (05.08.13)	13 August, 2013 (13.08.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/064126

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-77356 A (Yamagata-Ken), 19 April 2012 (19.04.2012), paragraph [0010] (Family: none)	1-6,9-11
Y	JP 2003-277978 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 02 October 2003 (02.10.2003), paragraphs [0015] to [0028]; fig. 1 to 4 (Family: none)	5
Y	JP 10-130891 A (Teikoku Piston Ring Co., Ltd.), 19 May 1998 (19.05.1998), paragraphs [0010] to [0028]; fig. 1, 2 & US 6013380 A & EP 841413 A1	6,11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６４１２６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25D15/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C25D15/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	JP 6-316789 A（高谷　松文）1994.11.15, 【００１１】－【００１９】（ファミリーなし）	1-6,9-11 7,8,12,13
Y	JP 64-31996 A（新日本製鐵株式会社）1989.02.02, 第２頁左上欄第６行-第３頁左上欄第１行（ファミリーなし）	1-6,9-11
Y	JP 6-33300 A（セイコーエプソン株式会社）1994.02.08, 【０００７】－【００２４】（ファミリーなし）	1-6,9-11

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０５．０８．２０１３	１３．０８．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｅ　４６６２
井上　由美子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2012-77356 A（山形県）2012.04.19, 【００１０】（ファミリーなし）	1-6,9-11
Y	JP 2003-277978 A（三菱重工業株式会社）2003.10.02, 【００１５】－【００２８】、【図１】－【図４】（ファミリーなし）	5
Y	JP 10-130891 A（帝国ピストンリング株式会社）1998.05.19, 【００１０】－【００２８】、【図１】、【図２】 & US 6013380 A & EP 841413 A1	6,11