

(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
2014年8月21日(21.08.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/126067 A1

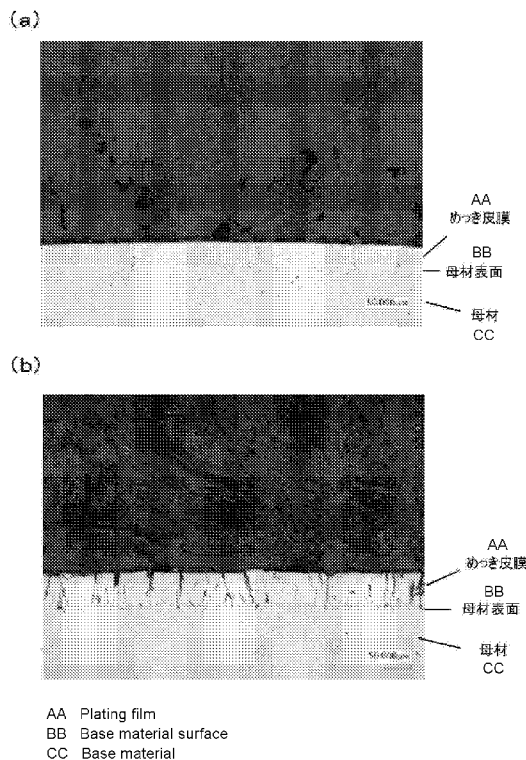
- (51) 国際特許分類:
C25D 3/06 (2006.01) C25D 15/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053095
- (22) 国際出願日: 2014年2月10日(10.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-026053 2013年2月13日(13.02.2013) JP
- (71) 出願人: 日本化学工業株式会社(NIPPON CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1368515 東京都江東区亀戸9丁目1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: 品田 學(SHINADA Manabu); 〒1300025 東京都墨田区千歳一丁目3-5 Tokyo (JP). 鈴木正行(SUZUKI Masayuki); 〒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1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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: TRIVALENT CHROMIUM PLATING SOLUTION

(54) 発明の名称: 三価クロムめっき液

[図1]



(57) Abstract: Provided is a trivalent chromium plating solution that can form a chromium plating having superior film characteristics such as corrosion resistance and wear resistance and that effectively suppresses the occurrence of macro-cracks in the plating film even in heating processing conditions on the order of 200-300°C. The trivalent chromium solution is characterized by comprising an aqueous solution containing a trivalent chromium compound, a pH buffer, a sulfamic acid salt compound, an amino carbonyl compound, and a complexing agent selected from a dicarboxylic acid or a salt thereof.

(57) 要約: 200~300℃程度の加熱処理条件下でもめっき皮膜中のマクロクラックの発生を効果的に抑制し、耐食性及び耐摩耗性等の皮膜特性にも優れたクロムめっきを形成することができる三価クロムめっき液を提供すること。本発明の三価クロム液は、三価クロム化合物、pH緩衝剤、スルファミン酸塩化合物、アミノカルボニル化合物、及びジカルボン酸又はその塩から選ばれる錯化剤を含有する水溶液からなることを特徴とする。

WO 2014/126067 A1



(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, KM, 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：三価クロムめっき液

技術分野

[0001] 本発明は、三価のクロムを含有するクロムめっき液に関する。

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。六価クロムは人体への影響が懸念されるので、その懸念の少ない三価クロムを用いためっき液の開発が望まれている。

[0003] 三価のクロムを用いためっき液として、例えば特許文献1には、塩化クロム六水和物、ホウ酸、グリシン、塩化アンモニウム及び塩化アルミニウム六水和物の組成のめっき液を用いることが記載されている。このめっき液は、良好なめっき表面を得ることができるという利点を有する。しかし、めっき液中の塩化アンモニウムが分解して塩素ガスが発生する可能性があるので、作業環境に悪影響を及ぼすことが懸念されている。

[0004] また、三価のクロムを用いて形成されためっき皮膜は、膜厚を大きくすることが容易でなく、厚いめっき皮膜が要求される工業用途では実用的なめっき液を供給できているとは言い難い。これを解決する目的で、特許文献2では、鏡面光沢を有する厚いクロムめっきを電析させるために、アンモニウム源としてスルファミン酸アンモニウムを使用することが記載されている。

[0005] 特許文献3では三価クロムによる化成処理皮膜の耐水性を維持させる目的で、三価のクロムの含有液に尿素を加えることが提案されている。

[0006] また、本出願人も、先に工業的に満足し得る膜厚をもち、耐食性及び耐摩耗性等の皮膜特性に優れたクロムめっきを形成することができる三価クロムめっき液として、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及びアミノカルボニル化合物を含有する水溶液からなる三価クロムめっき液を提案した（特許文献4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2008／136223号パンフレット

特許文献2：特開平9－95793号公報

特許文献3：特開平6－173027号公報

特許文献4：国際公開第2012／133613号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] このように、皮膜特性の向上及び作業環境の改善を求めて、三価クロムめっき液について多くの提案がなされているが、さらなる改良が求められている。

[0009] めっき皮膜の耐食性を向上させる方法として、クロムめっき皮膜に積極的に網目状の緻密なマクロクラックを形成し、亀裂が母材に到達することや、亀裂の溝幅が広がることによるめっき皮膜の物性の劣化を抑制する方法が知られている。その一方で、マクロクラックはめっき部材の使用中に皮膜の剥離や崩壊の一つの要因にもなることから、マクロクラックの発生を抑制して耐食性を向上させる検討も行われている。

[0010] マクロクラックの発生は、めっき操作中は勿論のこと、めっき後に200℃以上の加熱処理条件下で発生しやすくなることも知られている。

[0011] 本発明者らは、更に皮膜特性を向上させるべく鋭意研究を重ねた結果、三価クロム化合物、pH緩衝剤、スルファミン酸塩化合物、アミノカルボニル化合物を含む三価クロムめっき液に、更にジカルボン酸又はその塩から選ばれる錯化剤を含有させた三価クロムめっき液を用いてめっきを行うと、従来の方法に比べて、200～300℃程度の加熱処理条件下でもめっき皮膜中のマクロクラックの発生をより効果的に抑制でき、耐食性及び耐摩耗性等の

皮膜特性にも優れためっき皮膜が形成できることを見出し本発明を完成するに到った。

[0012] 即ち、本発明の目的は、200～300℃程度の加熱処理条件下でもめっき皮膜中のマクロクラックの発生を効果的に抑制し、耐食性及び耐摩耗性等の皮膜特性にも優れたクロムめっきを形成することができる三価クロムめっき液を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明が提供しようとする三価クロムめっき液は、三価クロム化合物、pH緩衝剤、スルファミン酸塩化合物、アミノカルボニル化合物、及びジカルボン酸又はその塩から選ばれる錯化剤を含有する水溶液からなることを特徴とするものである。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、200～300℃程度の加熱処理条件下でもめっき皮膜中のマクロクラックの発生をより効果的に抑制でき、また、工業的に満足し得る膜厚をもち、耐食性及び耐摩耗性等の皮膜特性に優れたクロムめっきを形成することのできる三価クロムめっき液が提供される。また、本発明によれば、液中成分の分解によるハロゲンガス等の有害ガスの発生が抑えられるため、長期保存性に優れ、作業環境の改善につながる三価クロムめっき液が提供される。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図中の（a）は実施例1で得られたクロムめっき物における加熱処理後のめっき皮膜の縦断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。図中の（b）は比較例1で得られたクロムめっき物における加熱処理後のめっき皮膜の縦断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明をその好ましい実施形態に基づき説明する。

本発明の三価クロムめっき液は水を媒体とするものである。このめっき液

には、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、及びジカルボン酸又はその塩から選ばれる錯化剤が含有されている。

[0017] 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、1種又は2種以上を組み合わせる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、クロムめっきを首尾よく行い得る点から、好ましくは0.2～1.8mol／リットル、更に好ましくは0.4～1.4mol／リットルとする。

[0018] 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、クロムめっきを首尾よく行う目的で配合される。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2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0.3～2.0、更に好ましくは0.4～1.5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。

[0019] 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1種又は2種以上を組み合わせる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0.6～1.9mol/リットルとすることが好ましい。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 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。本発明の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成就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る。かかる観点から、本発明で用いられる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。

[0024] 本発明において用いることのできるアミノカルボニル化合物としては、例えば尿素及びカルバミン酸などが挙げられる。これらの化合物は1種又は2種を組み合わせて用いることができる。特に尿素は、カルボニル基に対する α 位の水素の酸性度が高いので、容易に水素を引き抜くことができるので好ましく用いられる。アミノカルボニル化合物は、めっき液中の三価のクロム1molに対して、0.2～3.0mol、特に0.3～2.2mol配合されることが、めっき時におけるめっき液中のクロム錯体の安定化、めっき皮膜の特性に影響を及ぼす水酸化クロムの生成の抑制、皮膜の緻密結晶化作

用の促進などの点から好ましい。同様の理由により、めっき液中のアミノカルボニル化合物の濃度は、 $0.1 \sim 4.4 \text{ mol/l}$ 、特に $0.2 \sim 2.5 \text{ mol/l}$ とすることが好ましい。

[0025] なお、先に述べた特許文献3にも、三価のクロムのめっき液に、アミノカルボニル化合物の一種である尿素を配合させることが記載されている。しかし、同文献において尿素を用いる理由は、尿素を分解させてアンモニアを生成させ、アンモニアによってめっき皮膜の耐水性を向上させることにある（特許文献3の〔0033〕）。したがって同文献に記載のめっき液には尿素自体は存在していないか、又は存在していたとしてもその量は微量であると考えられる。また、同文献はクロメート化成処理液に関するものであり、めっき液に関する本発明とは、尿素の役割が全く相違している。

[0026] めっき液に含まれるジカルボン酸又はその塩から選ばれる錯化剤は、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、クロムめっきを首尾よく行う目的で配合される。

更に、本出願人は、先にこの種の機能を持つ薬剤としてアミノカルボン酸化合物を用いていたが、本発明では、ジカルボン酸又はその塩から選ばれる錯化剤を用いることで、アミノカルボン酸化合物を用いたものに比べて、 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 程度の加熱処理条件下でもマクロクラックの発生をより効果的に抑制でき、また、耐食性及び耐摩耗性等の皮膜特性にも優れためっき皮膜を形成することができる。ジカルボン酸は分子中に2個のカルボキシル基を有する化合物である。ジカルボン酸の例としては、マロン酸、リンゴ酸、マレイン酸、酒石酸、蔞酸、コハク酸等が挙げられる。また、本発明において、ジカルボン酸は、マロン酸二ナトリウムやリンゴ酸ナトリウムや酒石酸ナトリウム等のアルカリ金属塩等の塩の形態であってもよい。これらの錯化剤は1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0027] 本発明で使用する錯化剤は、これらの中、炭素数2～3のものが特に好ましく、特にマロン酸がめっき皮膜中のマクロクラックの発生の抑制効果が高く、また耐食性及び耐摩耗性等の皮膜特性にも優れためっき皮膜を形成する

ことができるという観点から好ましく用いられる。

[0028] ジカルボン酸又はその塩から選ばれる錯化剤は、めっき液中の三価のクロム1molに対して、0.01～0.8mol、特に0.05～0.6mol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、めっき液中のジカルボン酸又はその塩の濃度は、0.01～0.8mol／リットル、特に0.05～0.5mol／リットルとすることが好ましい。

[0029] 上述の各成分を有する本発明のめっき液によれば、三価のクロムが金属クロムに還元される速度が高く、めっき皮膜中に見られるマクロクラックの発生をより効果的に抑制しながら、工業的に満足し得る膜厚を有するめっき皮膜を容易に形成することができる。また、前記のアミノカルボニル化合物に由来する窒素原子がめっき皮膜中に取り込まれる結果、めっき皮膜の硬度が高まったり、耐食性や耐摩耗性等が高まったりするという有利な効果も奏される。また、本発明で形成されたクロムめっき皮膜は、錯化剤としてジカルボン酸又はその塩を用いることで、めっき皮膜中に有機物が含有されにくくなり、200～300℃程度の加熱処理条件下でもマクロクラックの発生をより効果的に抑制する。更に、本発明のめっき液には、従来のめっき液に配合されていた成分である塩化アンモニウムを配合する必要がないので、塩化アンモニウムの分解に起因して生成する塩素ガスの発生を防止することができ、めっき作業の環境が改善される。この観点から、本発明のめっき液は、塩化アンモニウムを始めとするハロゲン化アンモニウムを含有していないことが好ましい。

[0030] 更に本発明のめっき液にはセラミック粒子を配合することもできる。セラミック粒子は、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。セラミック粒子は、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、表面に露出したセラミックス粒子は相手摺動面との摩擦や摩耗作用において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。セラミック粒子はその平均粒径が $0.2 \sim 12 \mu\text{m}$ 、特に $0.4 \sim 6.0 \mu\text{m}$ 、とりわけ $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であることが好ましい。セラミック粒子の平均粒径は、レーザー法粒度分布測定機（日機装社製 MICROTRAC MT3000II）によって測定される。

[0031] 本発明のめっき液に配合されるセラミック粒子の平均粒径が前記の範囲内であると、めっき皮膜中に取り込まれたセラミック粒子の平均粒径が好ましくは $0.2 \sim 8.0 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.3 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ となり、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。めっき皮膜中のセラミック粒子の平均粒径は、レーザー顕微鏡（OLYMPUS社製 OLS1100）によって測定される。

[0032] 粒径に関連して、セラミック粒子はその形状が、相手摺動面との摩擦や摩耗作用の向上の点から、球状等の形状であることが好ましい。

[0033] セラミック粒子としては、三価のクロムの還元が悪影響を及ぼさないものであればその種類に特に制限はない。めっき皮膜への取り込まれやすさの点からは、ゼータ電位が $20 \sim 100 \text{mV}$ 、特に $40 \sim 70 \text{mV}$ であるものを用いることが好ましい。そのようなセラミック粒子としては例えば、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、 AlN 、 Cr_3C_2 、 B_4C 、 TiC 、 WC 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 、 CBN 、 Fe_3O_4 などが挙げられる。これらのセラミック粒子は1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。セラミック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。

[0034] セラミック粒子は、本発明のめっき液中に、 $5 \sim 100 \text{g/リットル}$ 、特に $10 \sim 60 \text{g/リットル}$ 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、めっき皮膜へのセラミック粒子の取り込み量が適正量となる観点から好ましい。

[0035] セラミック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、粒径によってはセラミック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、めっき液中にセラミック粒子を配合する場合には、これとともに、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。

[0036] これらの凝集防止剤のうち塩化アルミニウムは、セラミック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、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、セラミック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 1 mol に対して、 $0.005\sim 0.5\text{ mol}$ 、特に $0.01\sim 0.3\text{ mol}$ 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、 $0.02\sim 0.5\text{ mol/l}$ 、特に $0.05\sim 0.3\text{ mol/l}$ とすることが好ましい。

[0037] 本発明の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、めっき液中に、先に述べたセラミック粒子が配合されている場合には、該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 1 mol に対して、 $0.4\sim 2.1\text{ mol}$ 、特に $0.6\sim 1.3\text{ mol}$ 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。

[0038] 本発明のめっき液は、上述のとおり pH 緩衝剤が含まれており、液の pH が好ましくは $0.3\sim 2.0$ 、更に好ましくは $0.5\sim 1.5$ の範囲に保たれている。

- [0039] 本発明の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。
- [0040] 本発明のめっき液には自己潤滑性を有する粒子を必要により含有させることができる。
- [0041] 自己潤滑性を有する粒子を併用することにより、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。自己潤滑性を有する粒子は、本めっき液中に、5～70 g／リットル、特に10～50 g／リットルである。
- [0042] 本発明のめっき液には、上記以外の成分として、必要により当該技術分野で通常用いられる光沢剤、表面調整剤、コロイダルシリカ等公知の添加剤を本発明の効果を損なわない範囲の添加量で含有させることができる。
- [0043] 以上の各成分を含むめっき液を用いて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20～60℃、更に好ましくは30～60℃に設定する。電流密度は好ましくは15～60 A／dm²、更に好ましくは20～40 A／dm²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。
- [0044] 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ができる。熱処理の条件としては、大気下に150～600℃、好ましくは200～600℃、一層好ましくは200～450℃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、30～90分とすることが好ましい。

[0045] 前記の条件下での電解めっきによって得られるめっき皮膜は、工業的に満足し得る膜厚をもつ。その膜厚は好ましくは $3 \sim 300 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $5 \sim 100 \mu\text{m}$ である。また、前記の条件下での電解めっきによって得られるめっき皮膜は、耐摩耗性及び耐食性等の皮膜特性に優れる。したがって、本発明の三価クロムめっき液を用い、各種の部材、特にピストンリング、ロール、ショックアブソーバ等の摺動部材に対してめっきを施すことによって、これらの部材に必要な特性を付与することができる。

実施例

[0046] 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。

[0047] [実施例1ないし3並びに比較例1及び2]

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。

なお、めっきを行う母材としてめっき皮膜の耐摩耗性評価用として、リング材（寸法 $5 \times 5 \times 20$ の先端 10R ）、耐食性評価用としてSUS304を用い、また、それ以外の評価用としてS45C（寸法 $50 \times 100 \times 5\text{mm}$ ）を用いた。

[0048] [比較例3]

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六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。陰極は実施例1と同様のものを用いた。陽極としては鉛錫板を用いた。

なお、めっきを行う母材としてめっき皮膜の耐摩耗性評価用として、リング材（寸法 $5 \times 5 \times 20$ の先端 10R ）、耐食性評価用としてSUS304を用い、また、それ以外の評価用としてS45C（寸法 $50 \times 100 \times 5\text{mm}$ ）を用いた。

[0049] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
め っ き 液	塩化クロム (mol/l) *1	0.81	0.81	0.81	1.62	1.62	—
	無水クロム酸 (mol/l)	—	—	—	—	—	2.5
	ホウ酸 (mol/l)	0.65	0.65	0.65	0.65	0.49	
	硫酸 (mol/l)	—	—	—	—	—	0.025
	グリシン (mol/l)	—	—	—	0.67	0.67	—
	スルファミン酸アンモニウム (mol/l)	0.87	1.14	0.87	0.87	—	—
	塩化アンモニウム (mol/l)	—	—	—	—	1.9	—
	尿素 (mol/l)	0.33	0.47	0.33	1.1	—	—
	マロン酸 (mol/l)	0.10	0.10	0.10	—	—	—
	塩化アルミニウム (mol/l)	0.22	0.3	0.3	0.3	0.37	—
	セラミック粒子 (g/l)	—	20*2	10*3	—	30*2	—
め っ き 条 件	浴温 (°C)	40	40	45	45	50	45
	電流密度 [A/d m ²]	30	30	30	30	40	50
	pH	0.6	0.7	0.6	1.0	0.1	0.1
	めっき時間 (min)	60	120	120	60	60	60

*1: 日本化学工業(株)製、40%液体塩化クロムH

*2: Al₂O₃ (昭和電工(株)製、Al-47-H、D₅₀=2.0 μm、ζ=60mV)*3: Si₃N₄ (電気化学工業(株)製、SN-9FWK、D₅₀=0.6 μm、ζ=50mV)

[0050] {めっき皮膜の評価}

得られためっき物におけるクロムめっき皮膜の厚みを以下の方法で測定した。また、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、耐摩耗性及び耐食性を以下の方法で評価した。更に実施例2及び3並びに比較例2については、めっき皮膜中のセラミック粒子の分散度を以

下の方法で評価した。それらの結果を以下の表 2 に示す。

[0051] [めっき皮膜の厚み]

めっき皮膜の皮膜断面を、レーザー顕微鏡（OLYMPUS 社製 LEXTO OLS 1100）を用いて 400 倍の倍率で測定した。

[0052] [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（ミットヨ製 HM-103）を用いて、荷重 $200\text{ gf} \times 15\text{ sec}$ で測定した。

[0053] [めっき皮膜の耐摩耗性]

実施例及び比較例で得られためっき処理を施したリング材について、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。

摩擦試験器における接触荷重は 39 N とした。摩擦速度は 0.25 m/sec 、摩擦距離は 5400 m （＝6 時間）とした。腐食液として硫酸水溶液（ $\text{pH}=2.0$ ）を用い、 1.5 ml/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。

[0054] [めっき皮膜の耐食性]

実施例及び比較例で得られためっき処理を施した SUS304 のめっき物におけるめっき皮膜の面積が 1 cm^2 となるようにし、該めっき物を所定の pH に調整された硫酸及び塩酸水溶液（容積 1 リットル）中に、ビニール製の釣糸で吊り下げた。水溶液の温度を 70°C に保ち、水溶液を 1 時間にわたって攪拌した。その後、水溶液中に溶解したクロムの量を ICP 発光分析装置（島津製作所社製 ICPS-7510）によって測定し、耐食性の尺度とした。

[0055] [めっき皮膜中のセラミック粒子の分散度]

ここでいう分散度とは、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粒子の面積率のことである。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 LEXTOOLS1100）を用いて、1000倍の倍率で観察する。そして、30 μ m四方の枠内に存在するセラミック粒子が占有する面積の比率を、同レーザー顕微鏡を用いて処理計測する。

[0056]〔マクロクラックの有無の評価〕

表2に示す条件で加熱処理し、加熱処理後のめっき皮膜の皮膜断面を、レーザー顕微鏡（OLYMPUS社製 LEXTOOLS1100）を用いて1000倍の倍率で測定し、下記評価基準に基づいてめっき皮膜断面を村上試薬で腐食し、マクロクラックの存在の有無を評価した。

また、実施例1及び比較例1から得られたクロムめっき物におけるめっき皮膜の縦断面の走査型電子顕微鏡写真を図1に示す。

◎；マクロクラックが10個未満

○；マクロクラックが10個以上20個未満

×；マクロクラックが20個以上

[0057]

[表2]

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	
めっき皮膜	厚み (μm)		約 40	約 95	約 90	約 65	約 60	約 40	
	外 観	光沢	有り	半光沢	半光沢	半光沢	半光沢	有り	
		クラック発生の有 無	なし	なし	なし	有り	有り	有り	
	ビッカース硬度 (加熱処理なし)		700	730	860	710	700	920	
	分散度 (area%)		—	25	20	—	15	—	
	耐摩耗性；リング材 (めっき皮膜摩耗量、μm)		40	6.2	8	45	17.5	65	
	耐摩耗性；ライナー材 (めっき皮膜摩耗量、μm)		1.1	1.4	0.9	1.1	1.0	1	
	耐 食 性 (溶出量・mg)	硫酸	pH=0.6	9.30	7.59	7.34	9.7	11.25	50.00
			pH=1.6	0.23	0.19	0.25	0.25	0.31	1.50
			pH=2.6	0	0	0	0	0.00	0.00
		塩酸	pH=0.6	38.40	14.40	12.00	40.52	19.50	105.00
			pH=1.6	0.15	0.11	0.09	0.17	0.29	0.48
			pH=2.6	0.07	0.03	0.03	0.09	0.11	0.19
	加 熱 処 理	温度 (℃)		200	200	300	200	200	300
時間 (h r)		1	1	1	1	1	1		
ビッカース硬度		950	970	1270	1050	1020	810		
マクロクラックの有無		◎	◎	◎	×	×	◎		

[0058] 表2に示す結果から明らかなように、各実施例のめっき液を用いてクロムの電解めっきを行うと、比較例のめっき液を用いた場合に比べて同じめっき時間で厚いめっき皮膜を形成できることが判る。また、各実施例のめっき液を用いて得られためっき皮膜の表面外観は良好であり、光沢を有するものであることが判る。特に、実施例1ないし3と比較例3との対比から明らかなように、三価のクロムのめっき液を用いても、従来用いられていた六価のクロムのめっき液を用いた場合と同様又はそれ以上の性能を有するめっき皮膜

が得られることが判る。

[0059] また、錯化剤としてマロン酸を含む各実施例のめっき液を用いると、200～300℃で加熱処理を行っても得られためっき皮膜にマクロクラックがほとんど生じていないことが判る。

[0060] 更に、実施例1と、実施例2及び3との対比から明らかなように、めっき液中にセラミック粒子を配合することで、めっき皮膜の耐摩耗性が一層向上することが判る。

産業上の利用可能性

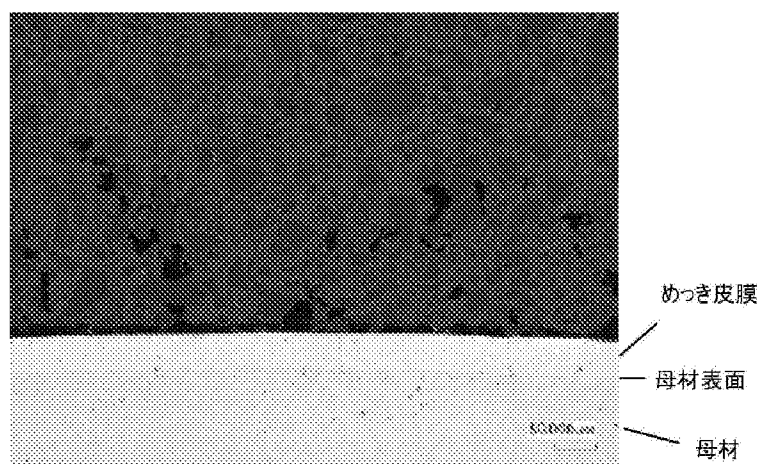
[0061] 本発明によれば、200～300℃程度の加熱処理条件下でもめっき皮膜中のマクロクラックの発生をより効果的に抑制でき、また、工業的に満足し得る膜厚をもち、耐食性及び耐摩耗性等の皮膜特性に優れたクロムめっきを形成することのできる三価クロムめっき液が提供される。また、本発明によれば、液中成分の分解によるハロゲンガス等の有害ガスの発生が抑えられるため、長期保存性に優れ、作業環境の改善につながる三価クロムめっき液が提供される。

請求の範囲

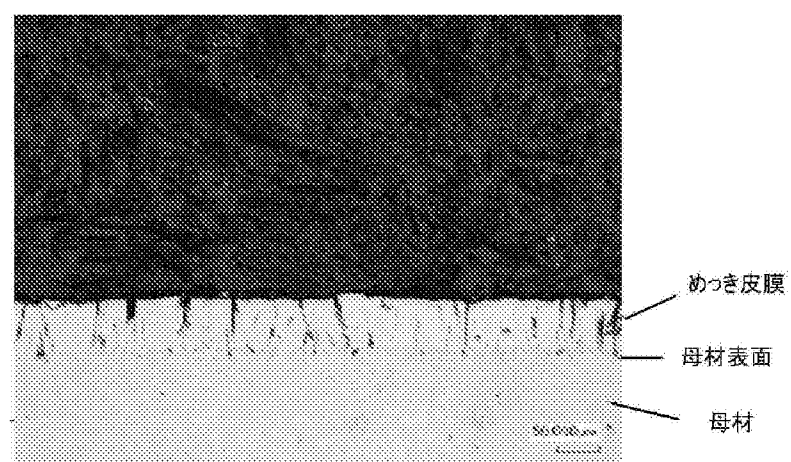
- [請求項1] 三価クロム化合物、pH緩衝剤、スルファミン酸塩化合物、アミノカルボニル化合物、及びジカルボン酸又はその塩から選ばれる錯化剤を含有する水溶液からなることを特徴とする三価クロムめっき液。
- [請求項2] セラミック粒子を更に含有する請求項1記載の三価クロムめっき液。
- [請求項3] セラミック粒子の凝集防止剤を更に含有する請求項2記載の三価クロムめっき液。
- [請求項4] 前記三価クロム化合物が、塩化クロム、硝酸クロム、硫酸クロム及びリン酸クロムのうちの少なくとも一種である請求項1乃至3のいずれか一項に記載の三価クロムめっき液。
- [請求項5] 前記pH緩衝剤が、ホウ酸、ホウ酸ナトリウム又はホウ酸カリウムである請求項1ないし4のいずれか一項に記載の三価クロムめっき液。
- [請求項6] 前記スルファミン酸塩化合物が、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である請求項1ないし5のいずれか一項に記載の三価クロムめっき液。
- [請求項7] 前記錯化剤が、マロン酸である請求項1ないし6のいずれか一項に記載の三価クロムめっき液。
- [請求項8] 前記セラミック粒子が、20～100mVのゼータ電位を有するものである請求項2記載の三価クロムめっき液。
- [請求項9] 前記凝集防止剤が、塩化アルミニウムである請求項3に記載の三価クロムめっき液。
- [請求項10] 請求項1ないし9のいずれか一項に記載の三価クロムめっき液を用いて形成された皮膜を加熱処理することを特徴とするクロムめっき方法。

[図1]

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D3/06(2006.01)i, 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)

C25D3/06, 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X <u>Y</u>	WO 2012/133613 A1 (The Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), paragraphs [0011] to [0039]; examples (Family: none)	1-6, 8-10 <u>7</u>
Y	JP 2005-126769 A (Yoichi YAMAGISHI), 19 May 2005 (19.05.2005), paragraph [0022] (Family: none)	1-10
Y	JP 2012-521495 A (Macdermid Acumen, Inc.), 13 September 2012 (13.09.2012), paragraph [0033] & US 2010/0243463 A1 & EP 2411567 A & WO 2010/110812 A1 & TW 201035388 A & CN 102362012 A	1-10

☐ 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
04 April, 2014 (04.04.14)

Date of mailing of the international search report
15 April, 2014 (15.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25D3/06(2006.01)i, 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（I P C））

Int.Cl. C25D3/06, 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	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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
X Y —	WO 2012/133613 A1（日本化学工業株式会社）2012.10.04, [0011]-[0039], 実施例（ファミリーなし）	1-6, 8-10 <u>7</u>
Y	JP 2005-126769 A（山岸洋一）2005.05.19, 【0022】（ファミリーなし）	1-10

☒ 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

04.04.2014

国際調査報告の発送日

15.04.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

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）

國方 康伸

4 E

9442

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 2012-521495 A (マクダーミッド アキューメン インコーポレ ーテッド) 2012.09.13, 【0033】 & US 2010/0243463 A1 & EP 2411567 A & WO 2010/110812 A1 & TW 201035388 A & CN 102362012 A	1-10