

装飾用3価クロムめっき皮膜の評価解析

材料科 長田貴将 田光伸也

Evaluation and analysis of decorative trivalent chromium plating films

OSADA Takamasa and TAKO Shinya

Decorative chromium plating film has excellent corrosion resistance and resistance to discoloration in the atmosphere. For this reason, it has been widely used in transportation equipment as a final finishing plating process. Generally decorative chromium plating solutions contain highly toxic hexavalent chromium, so accordingly many attempts have been made to replace it with a plating solution consisting of trivalent chromium with lesser toxicity as the chromium ion source. The substitution of trivalent chromium plating solution has not progressed much due to the color difference from hexavalent chromium plating. It is, therefore, necessary to obtain various data on trivalent chromium plating as soon as possible and to promote its substitution.

In this study, to build up knowledge on trivalent chromium plating, the authors conducted corrosion resistance tests, elemental analysis, surface and cross-sectional observation, and additionally crystal structure analysis of both the trivalent and hexavalent chromium plating.

All samples prepared by the trivalent chromium plating solution showed equal or better corrosion resistance than those prepared from the hexavalent chromium plating solution. In addition, the authors considered the factors that cause the variation in brightness of trivalent chromium plating film. It is considered that the elements, surface morphology and crystallinity of the plating films seem to be influenced depending on the type of plating solution used for the trivalent chromium plating.

Keywords : decorative chromium plating, trivalent and hexavalent, cross-sectional observation, crystal structure analysis

装飾用クロムめっきは、耐食性に優れ大気中で変色しにくいいため、最終仕上げめっきとして、輸送機器製品等に利用されている。一般的な装飾用クロムめっき(6価クロムめっき)液には、毒性の高い6価クロムが含まれるため、毒性の低い3価クロムをクロムイオン源とするめっき(3価クロムめっき)への代替が検討されている。3価クロムめっきへの代替は、6価クロムめっきとの色調の違い等の問題により進んでいないが、喫緊の課題である。このため、早急に3価クロムめっきの様々なデータを取得し、代替を進める必要がある。

本研究では3価クロムめっきに関する知見を蓄積することを目的として、耐食性試験、元素分析、表面及び断面の観察、結晶構造の解析を行い、従来の6価クロムめっきと比較した。

その結果、3価クロムめっき液により作製された試料は、いずれも6価クロムめっき液から作製された試料と同等以上の耐食性が示された。また、3価クロムめっき皮膜の明度が6価クロムめっきに比べ低下する要因を考察し、3価クロムめっきはめっき液の種類により、めっき皮膜を構成する元素や表面形態、結晶性等が異なる可能性があることを確認した。

キーワード：装飾クロムめっき、6価クロム代替、薄膜向け断面観察

1 はじめに

装飾用クロムめっきは、耐食性に優れ大気中で変色しにくいいため、最終仕上げめっきとして、輸送機器製品等に利用されている¹⁾。一方、一般的な装飾用クロムめっき(6価クロムめっき)液には毒性の高いクロ

ム酸塩が含まれ²⁾、めっき作業や工場周辺環境への悪影響が問題視されている³⁾。また、EUのREACH規制では6価クロムが高懸念物質に指定されており、早期の使用削減が望まれている¹⁾。このため、毒性の低いクロム(Ⅲ)化合物をクロムイオン源とするめっ

【報告】

き(3価クロムめっき)液への代替が検討されている。従来の6価クロムめっきと比較すると、色調の違いやコスト等の問題により代替は進んでいないが、近年では6価クロムめっき皮膜と同程度の色調を得られる3価クロムめっき液が開発されている。3価クロムめっきへの代替は喫緊の課題であるため、早急に導入や量産時に参考となる様々なデータを取得する必要がある。

本研究では、3価クロムめっきに関する知見を蓄積することを目的として、輸送機器製品に重要な耐食性試験、めっきの品質管理に用いられる元素分析、表面及び断面の観察、結晶構造の解析を行い、従来の6価クロムめっきと比較した。

2 方法

2.1 試料

全てのクロムめっき試料は、サクラ工業株式会社より提供を受けた。試料には、6価クロムめっき液により作製された試料a、3価クロムめっき液により作製された試料b、cを用いた。試料aは現在輸送機器製品に利用されている装飾用クロムめっき皮膜の同等品である。また、試料b、cは試料aの代替候補として検討されているめっき皮膜の同等品であり、めっき液の組成の違いにより皮膜の色調が異なる。各試料の色調の違いを明度(L値)として表1に示す。試料bは試料a、cと比較するとL値が低く、外観はやや黒味を帯びている。

試料の断面模式図を図1に示す。各試料は、100 mm × 70 mm、厚さ1 mmのSUS304板を基材とし、半

表1 試料名称及び明度(L値)

名称	使用しためっき液	明度(L値)
試料a	6価クロムめっき液	80~85
試料b	3価クロムめっき液①	78.2(カタログ値)
試料c	3価クロムめっき液②	84.0(カタログ値)

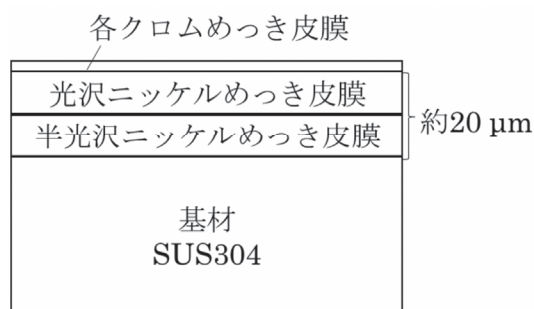


図1 断面模式図

光沢ニッケルめっき、光沢ニッケルめっき、各クロムめっきの順でめっきが施された。また、各めっき液の標準条件で処理されたため、クロムめっきの膜厚もそれぞれ異なる。めっき条件から計算されたクロムめっき膜厚の理論値を表2に示す。

試料は耐食性試験用と分析用の各2枚を用意した。分析用試料の中心付近を15 mm × 15 mmに切り出したものを分析試料①、5 mm × 10 mmに切り出したものを分析試料②とした。

表2 めっき条件から計算されたクロムめっき膜厚の理論値

名称	めっき時間	膜厚の理論値 [μm]
試料a	2分30秒	0.15~0.3
試料b	5分	0.2~0.5
試料c	7分	0.28~0.56

2.2 耐食性試験

耐食性試験機CASSER-11L-ISO(スガ試験機(株)製)によるキャス試験を行った。試験条件はJIS Z 2371に準拠した⁴⁾。試験時間は16時間の噴霧と8時間の噴霧停止を1サイクルとし、合計2サイクル(48時間)実施した。耐食性の判定にはレーティングナンバを用いた^{4,5)}。

2.3 元素分析

分析用試料①を用い、電子線マイクロアナライザ(EPMA) EPMA-1720(株島津製作所製)によるめっき膜の定性分析を行った。分析条件は、加速電圧15 kV、ビーム電流100 nA、ビームサイズ100 μm、分析時間6分とした。

2.4 表面観察

分析用試料①の表面に導電性を付与するためにカーボン蒸着した後、走査型電子顕微鏡(SEM) JSM-7610FPlus(日本電子(株)製)による観察を行った。観察条件は、加速電圧5kV、ワーキングディスタンス(WD)15mm、二次電子像観察(LEI)とした。

2.5 断面観察

分析用試料②を断面リング装置 IB-09010CP(日本電子(株))により断面加工した後、SEMによる観察を行った。断面加工条件は加速電圧6kV、加工時間4時間とした。観察条件は、加速電圧5kV、WD15 mm、反射電子像観察(COMPO)とした。

2.6 結晶構造解析

分析用試料①を用い、X線回折装置(XRD、(株)リガ

ク製RAD-2C) による解析を行った。測定条件は管電圧40 kV、管電流40 mA、走査角度1°、走査速度0.5°/minとした。

3 結果および考察

3.1 耐食性試験

試験後のレイティングナンバは、試料aが8.5、試料bが9.5、試料cが9.7であった。JIS H 8617より、通常の屋外環境で使用する場合、キャス試験により16時間の連続噴霧を実施し、レイティングナンバ9以上が必要とされている⁶⁾。試料b、c共にレイティングナンバ9以上であり、輸送機器製品のめっきとして十分な耐食性が示された。

3.2 元素分析

定性分析で得られたピーク強度を基にZAF補正により計算された⁷⁾各元素の含有率を表3に示す。試料により、CrとNiの含有率に大きく差が生じた。EPMAでは、Crの特性X線の発生深さは約0.6~0.8 μmとなる⁸⁾。そのため、試料a~cでは、クロムめっき皮膜下のニッケルめっき皮膜に含まれる元素も検出された。後述するように、クロムめっき皮膜の膜厚はb>a>cであり、クロムめっき皮膜が厚いほどCrの含有率は高く、Niの含有率は低くなった。このように、EPMAでは特性X線の発生深さと試料の層構造を対比して、検出元素と含有率を考える必要がある。

表3より、試料a、cのクロムめっき皮膜は、Cr以外の元素をほとんど含まなかった。一方、試料bのクロムめっき皮膜は、Cr以外の元素を含み、特に炭素(C)、酸素(O)、硫黄(S)の含有率が高かった。一般的にクロムめっき皮膜はCrの純度が高い程明るい色調を示すため²⁾、これが試料bの明度が低い要因の

表3 元素分析結果

検出元素	含有率 [mass %]		
	試料a	試料b	試料c
C	0.2	0.9	0.3
O	0.1	0.8	
Na		0.1	
S	0.1	2.1	0.3
K		0.1	
Cr	74.3	90.4	31.6
Fe	0.2	0.9	0.3
Ni	25.2	4.6	67.4

一つと考えられる。

3.3 表面観察

表面観察結果を図2に示す。試料a、bでは直径数 nm~数十 nm、試料cでは直径約100 nmの粒子状の物質でめっき皮膜表面は構成されていた。さらに、試料bでは粒子状の物質が集合し、表面に直径約200 nmのドーム状の凹凸が認められた。この表面の凹凸による光の散乱も、試料bの明度を低下させる要因と考えられる。

3.4 断面観察

断面観察結果を図3に示す。クロムめっき皮膜の膜厚は、試料aは約0.2 μm、試料bは約0.5 μm、試料cは約0.1 μmであり、試料cは表2で示した膜厚の理論値より薄かった。これは、実際のめっき作業工程で、ガスの発生など様々な要因が影響したためと考えられる。

試料a、cでは結晶由来と考えられるチャネリングコントラストが観察されたが⁹⁾、試料bでは観察されなかった。よって、試料bは非晶質もしくは微結晶の可能性がある。

3.5 結晶構造解析

断面観察より、試料a、cと試料bではめっき皮膜の結晶性または結晶粒に違いがある可能性が確認され

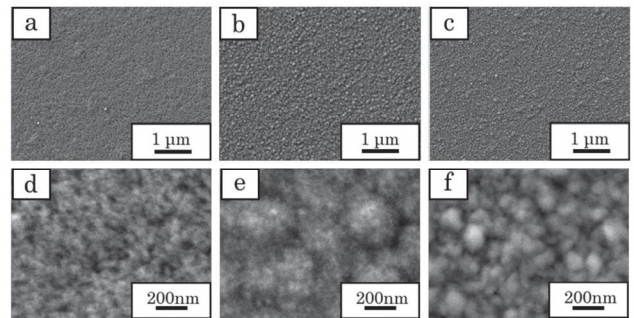


図2 表面観察結果

a : 試料a (低倍率)、b : 試料b (低倍率)、
c : 試料c (低倍率)、d : 試料a (高倍率)、
e : 試料b (高倍率)、f : 試料c (高倍率)

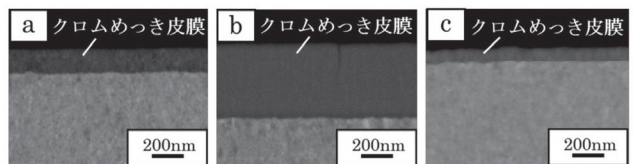


図3 断面観察結果

a : 試料a、b : 試料b、c : 試料c

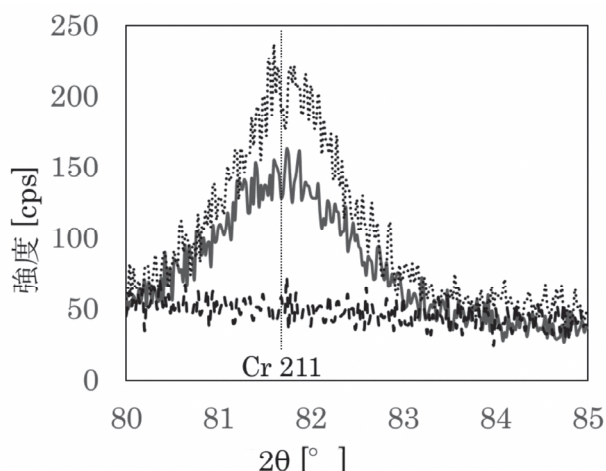


図4 結晶構造解析結果

— 試料a、- - - 試料b、..... 試料c

ため、XRDによる結晶構造解析を行った。

Crの211回折線のXRDパターンを図4に示す。試料a、cでは回折ピークが検出されたが、試料bでは検出されなかった。このため、断面観察の結果と併せ、試料bは非晶質もしくは微結晶であると考えられる。試料bは加熱により結晶化または結晶成長し、耐食性等へ影響が及ぶ可能性があるため、高温下で使用する場合は注意する必要がある。

4 まとめ

3価クロムめっき液により作製された試料b、cは、いずれも6価クロムめっき液から作製された試料aと同等以上のレイティングナンバーが得られ、輸送機器製品に使用するために十分な耐食性が示された。

試料bは、クロムめっき皮膜にCr以外の元素を含み、凹凸のある表面形態が観察された。これらは試料bの明度が試料a、cと比較して低い要因と考えられる。また、試料bでは、断面観察によりクロムめっき皮膜にチャネリングコントラストは確認されず、結晶構造解析による回折ピークも検出されなかった。このため、試料bは非晶質もしくは微結晶であると考えられる。試料bは加熱により結晶化または結晶成長し、耐食性等へ影響が及ぶ可能性があるため、高温下で使用する場合は注意する必要がある。

試料cは、試料aと表面形態は異なったが、他の評価項目では両者は似た傾向を示した。また、試料b、cはいずれも3価クロムめっき液により作製されたが、両者の特徴は異なっていた。試料b、cのめっき条件は試料aと異なるため、試料b、cで使用しためっき液をそのまま代替とすることは難しく、製造工程の見直しなどの対策が必要である。

市販の3価クロムめっき液は、陽極の種類等によりいくつか分類されるため¹⁰⁾、代替を検討するにはめっき液ごとに十分な検証が必要である。

謝辞

本研究はサクラ工業株式会社様との受託研究として実施し、試料提供等にご協力いただきました。この場をお借りして深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 小野寺浩行：3価クロムめっきの現況と海外動向，表面技術，69 (6)，234-236 (2018)。
- 2) 榎戸真哉：耐融雪塩用クロムめっき，表面技術，69(6)，230-233 (2018)。
- 3) 森川 務：環境リスク低減に向けたクロムめっき，表面技術，69 (6)，212-218 (2018)。
- 4) JIS Z 2371：2015 塩水噴霧試験方法，財団法人日本規格協会。
- 5) 須賀 蒔：レイティングナンバーについて，実務表面技術，19(7)，343-347 (1972)。
- 6) JIS H 8617：1999 ニッケルめっき及びニッケルクロムめっき，財団法人日本規格協会。
- 7) 木ノ内嗣郎：EPMA 電子プローブ・マイクロアナライザー第1版，195-246 (2001)。
- 8) 颯田耕三：表面処理層解析へのX線マイクロアナライザーの応用，金属表面技術，27 (3)，110-117，(1976)。
- 9) 杉山昌章 他：SEMによる先端解析技術，表面科学，36 (4)，158-165 (2015)。
- 10) 斎藤 匡 他：入門新めっき技術初版，(株)工業調査会，126-128 (2008)。