耐融雪塩用クロムめっき

榎 戸 真 哉^a

^aサーテック MMC ジャパン(株)(〒104-0033 東京都中央区新川 1-6-11)

Chrome Plating for Anti- Deicing Salt

Shinya ENOTO^a

^aSurTec MMC Japan K.K. (New River Tower Bldg., Shinkawa 1-6-11, Chuo-ku, Tokyo 104-0033)

Keywords : Chrome Plating, Trivalent Chrome Plating, Anti-Deicing Salt

1. はじめに

装飾クロムめっきは鏡面光沢を有し、耐食性がよく、変色しにくいことから銅ニッケルめっきの最終仕上げに用いられている。装飾用クロムめっきで実用的使用されており、めっき膜厚は1 μm 以下で使用されていることが多い。クロムめっきは、現状6価クロムめっき浴を使用している割合が多く、6価クロムめっき浴には、クロム酸-硫酸浴(サージェント浴)をベースにしたものが広く使用されている。クロムめっきの課題としては、環境への対応を求められることが多くなったことである。製品に含有する有害物の制限でRoHS指令, WEEE 指令, REACH 規制などの規制により6価クロムも使用制限が拡大してきている。6価クロムの化成処理剤は、処理製品部位に6価クロムが残存することから特定の分野を除いては6価クロムから3価クロムの化成処理剤への切り替えがなされている。クロムめっきの場合には、皮膜自体が金属状態になるため、処理製品部位6価クロムとしての残存がないことやコスト面の問題によって、6価クロムめっきから3価クロムめっきへの切り替えはあまり進んでいない。

装飾3価クロムめっきの実用性が増加して来た背景には意匠性による影響が大きく、6価クロムめっき浴では得られない色調を3価クロムめっき浴に実現でき、また皮膜物性についても6価クロムめっきと同等ものを得られるようになり市場性が高まり、3価クロムめっきの需要が高まってきている。現在では自動車業界を初め、家電、家具、水洗部品、自転車、オートバイ、釣具、ゴルフクラブ、工具など、様々な分野で世界的に使用されている。

現在では自動車の一つの車体において意匠性の観点で、6価クロムめっきを使用した部品と3価クロムめっきを使用した部品が混在している。

そのような状況の中で、自動車市場が拡大しているロシアでは、クロムめっきに特異的な腐食が発生する問題が生じた。この特異的な腐食に関しては融雪剤の影響だといわれている。この特異的な腐食において、6価クロムめっき部品では多く発生するのに対し、3価クロムめっき部品については腐食が

少ない特徴が見られた。この事より、3価クロムめっきがより注目され、耐融雪性クロムめっきとして3価クロムめっき市場がさらに広がるようになった。

2. 融雪剤による腐食

2. 1 融雪剤

融雪剤は、散布することにより路面凍結防止や凍結した氷雪を融解させるものである。

融雪剤が溶解すると凝固点効果が起こり、融点が低下するため、融点が気温を下回ることによって氷雪を融解させている¹⁾。融雪剤として代表的なものとして塩化カルシウム、塩化ナトリウムがある。塩化カルシウムは凝固点が低く、厳寒地で使用される。また、即効性もあることが知られている。一般的な寒冷地では塩化ナトリウムが多く使用されている。融雪剤による腐食は多種分野で問題となっている。そのため、腐食対策として、塩化物を含有しない融雪剤を使用する場合もあるが価格、性能、供給等の問題から利用範囲は限定されている。

特異的な腐食の発生が見られる地域では、融雪剤として塩化カルシウム含有品が多く使用している。図1に示す通り、塩化カルシウムの特徴として吸湿性が高く、乾燥しにくいという特徴ももつ。

2. 2 融雪剤による腐食の状態

融雪剤による腐食の状態は、通常の腐食状態では孔食の腐

図1 塩化カルシウム溶液と塩化ナトリウム溶液の乾燥の状態

図2 腐食の模式図

食形態を示すのに対して、表層のクロムめっき層の腐食が起きることが特徴的である。そのため、腐食箇所からクロムが検出されない。通常ならば犠牲的に腐食が進行するニッケルめっき層よりも表層のクロムめっき層が先に腐食が発生するという特徴が見られる。

図2に融雪剤による腐食と通常の発生する腐食についての模式図を示す。通常の腐食が発生する場合には、クロムめっき表層は不動態化皮膜が形成されていることにより、クロムめっき層は腐食されず、マイクロポーラスニッケルによる孔の下地にある光沢ニッケルめっき層から腐食が始まる。そのため、腐食の進行は縦方向への形態になり、表層のクロムめっきが侵食・脱落されるまでにかなりの時間が必要となる。それに対して、融雪剤による腐食は、縦方向の腐食ではなく、表層のクロムめっきがまず初めに腐食されるため、市場における外観のクレームとなりやすい。表層のクロムめっきから腐食されるのは特有となっている。

クロム層の脱落としては、マイクロポーラスニッケル層が光沢ニッケルめっき層よりも卑になっている場合にマイクロポーラスニッケル層の腐食進行が優先的に進むためにマイクロポーラスニッケルの脱落と共に表層にあるクロム層が一緒に脱落する場合がある。しかし、市場出荷された部品に関して光沢ニッケル層とマイクロポーラスニッケル層の電位が逆転する部品は流通しないため、下地ニッケルめっきの影響とは考えにくい。

2.3 融雪剤における腐食機構

融雪剤に含まれる塩化カルシウムが濃縮して生じる高濃度の塩化物イオンの影響によってクロムがニッケルよりも卑の電位になることからクロムが溶解されると考えられている²⁾。

融雪剤による腐食の再現性として塩化カルシウムと保持剤を混合した擬似泥を塗布し、一定条件下で保持したものを観察する方法を採用している場合が多く見られる。保持剤としては、カオリンを用いる場合が多く見られる。

耐融雪塩性の試験後、擬似泥の状態はクロムめっき層の溶解が見られた場合には緑色の着色が見られる。試験後に泥を除去すると緑色の着色が見られた箇所ではクロム溶解が見られる。この緑色に着色した箇所のpHは強酸性を示す。このことから塩化カルシウムと保持剤の混合物を塗布した箇所では塩酸が生成されクロム溶解を引き起こしていると考えられている。塩化カルシウムをただ放置しただけでは塩酸が生成

されることはないため、なんらかの触媒的な反応によって塩酸の生成がされていると推察される。クロム溶解がされていない泥(緑色に着色されない箇所)では、著しいpHの低下が見られない。クロム表層が触媒的に働いている可能性もある。しかし、現状は融雪塩による影響としては、なんらかの形で塩酸が生成されることによりクロムが腐食・溶解されると判断されている。

近年の報告で、融雪剤として、塩化カルシウムを用いている地域はロシア以外にもあるが、ロシアで特異的に多発していることからロシア土壤に多く含まれるフルボ酸の影響が大きく寄与している報告がある³⁾。

耐融雪塩性について問題が取り出されるようになってから数年経過しており、耐融雪塩試験も試行錯誤されてきた。最近では耐融雪塩試験条件も定まってきているが、新しい知見に基づいて新しい試験条件が導入されていくことになるだろう。

3. 3価クロムめっき特徴

3価クロムめっき皮膜と6価クロムめっき皮膜の差異として、6価クロムめっき皮膜はほぼ純粋なクロム金属であるのに対し、3価クロムめっき皮膜は純粋な金属クロムではなく、有機物や他の金属イオンが共析しているという特徴をもっている。これは、3価クロムめっきの特徴である。3価クロムめっきが様々な元素と共析することができるために多彩な色調を得ることが可能となっている。また、このような共析して得られる皮膜の特性が耐融雪塩性を得られる特徴ともなっている。6価クロムめっきは、基本的に異種元素を共析することは困難とされているが、6価クロムと3価クロムとの折衷浴のような特殊な組成においては共析される報告がある⁴⁾。

装飾用のクロムめっきと市場に出回っているものは、装飾6価クロムめっき浴では、サージェント浴およびフッ化物浴が多く見られる。

対して装飾3価クロムめっき浴は、大きく硫酸浴タイプと塩化物浴タイプの2種類が市場導入されている。この2種類の差は主に硫酸イオンベースのものと塩化物イオンベースの浴となっている。使用する浴種によって使用する設備が異なってくるがこの点については割愛するが、以前に比べ3価クロムめっきの使用は安定してきている。3価クロムめっきの使用範囲が広まり、3価クロムめっきの認識も広まったことが影響されている。

耐融雪塩性に対しては、耐塩酸性に焦点が当てられていたため、塩化物浴から析出する塩化物浴の方が硫酸浴よりも優れているのではないかというイメージがあった。しかし、硫酸浴においても耐融雪塩性を有している。耐融雪塩性において、ベースの浴種ではなく、析出した皮膜の特性が重要であることがいえる。

3 価クロムめっきが他の元素を共析している点については、3 価クロムめっきは、3 価クロムイオンだけの組成では、めっきが析出されないことにある。3 価クロムめっき浴からめっき皮膜を析出させるためには、各種添加剤が必要となる。3 価クロムめっき皮膜を形成させるためには、現在のところ有機酸を使用している。このことは硫酸浴・塩化浴問わずに同様である。有機酸の添加により、3 価クロムイオンの安定性を増すことからめっき析出が可能となっている。また、pH 緩衝剤としてホウ酸の添加や3 価クロム浴は6 価クロム浴と比較するとクロム濃度も低く、電気伝導率が低いため、電導塩を別途添加しているのが現状である。3 価クロムイオン、有機酸、電導塩をベースとして各種添加剤を使用させることによって様々な特徴をもつ3 価クロムめっきを形成させている。

4. 3 価クロムめっきの耐融雪塩性

3 価クロムめっきの耐融雪塩性が6 価クロムめっきよりも優位に立つ要因として、皮膜が単純な金属クロムでないことが一つある。3 価クロムめっき皮膜のクロム含有率は50 ～90%で、各3 価クロムめっきプロセスによってクロムの含有率は異なっている。クロム含有率が高いほど明るい色調を示す傾向にある。クロム含有率が低いほどクロム以外の元素が共析されている。基本的な3 価クロムめっき皮膜はクロム以外の元素としては、酸素、硫黄、炭素などが皮膜中では多

く見られる傾向が見られている。表1に示した通り、今までの知見においては、硫黄の含有率が多いほど耐融雪塩性が強いが、色調は暗い傾向が見られていた。

耐融雪塩性を有する硫黄含有率以外の要因として、耐融雪塩性を示した皮膜の結晶状態が非晶質(アモルファス)であることが報告されている²⁾。6 価クロムめっき皮膜の結晶状態は非晶質ではなく、結晶性の皮膜となっている。

耐融雪塩仕様の部品に關しての要求度が数年ごとに変更になることがあり、3 価クロムめっき浴も要求度に合わせ変更されてきた。初期の耐融雪塩試験と比較するとかなり厳しい試験条件になっている。そのため、一時期は明るさが犠牲になっていた面もあった。

以前は、6 価クロムめっきと同等色調の3 価クロムめっきは、表1で示したように硫黄含有率が低く、6 価クロムめっきよりも耐塩害性が良いが黒色タイプの3 価クロムめっきと比較すると耐塩害性が劣り、現状の耐融雪塩性の要求度を満足するものではなかった。しかし、現状は3 価クロムめっき浴の改良が進み6 価クロムとほぼ同等の色調を持ちながら耐融雪塩性が高いプロセスが使用されるようになった。弊社の製品である SurTec 881 (アーサスクロム ACW)は、耐塩害性を有しながらも6 価クロムめっきと同等の明るい色調も有している。図3に示した通り、SurTec 881 (アーサスクロム ACW)は、皮膜中の硫黄含有率が低いが、6 価クロムに比べ相対的に数十倍以上の耐融雪塩性に優れた皮膜を形成した。このプロセスにおいては、今までの知見である皮膜の単純な構成元素から判断できない結果となった。従来から3 価クロムは非晶質な結晶構造を示すことは知られている⁵⁾。しかし、すべての3 価クロムめっきが同水準の耐融雪塩性を示すわけではない。実用的な耐融雪塩性について、有効な皮膜結晶の

表 1 耐融雪塩性との相関

	SurTec 883 (アーサスクロム EX)	SurTec 881 ACL (アーサスクロム ACL)	SurTec 882 (アーサスクロム BK)
耐融雪塩性	弱い	⇔	強い
明るさ	明るい	⇔	暗い
硫黄含有量	少ない	⇔	多い
クロム含有量	多い	⇔	少ない

(a) 6 価クロム 1 サイクル試験後

(b) SurTec 881 (アーサスクロム ACW)
20 サイクル試験後

図 3 耐融雪塩試験

状態範囲が現在のところ決定されているわけではない。皮膜に取り込まれる硫黄、炭素および酸素などが単純な元素としていたのではなく、Crと添加剤との混合物による析出によって皮膜が形成しているためだといえる。3価クロムめっき析出の反応機構については不明確な状態である。但し、使用される有機酸によって耐融雪塩性の差異が出るため、単純に元素が皮膜に取り込まれる訳ではないところまではわかっている。

今後、融雪塩による腐食機構が完全に解明されれば、3価クロムめっきの基礎データとの関係から化学な結論が示されることになるだろう。

5. 今後の3価クロムめっき展望

3価クロムめっきの需要の広がりは、意匠性と安全性のために市場を広がってきた。数年前に融雪塩害の問題が大きくなり、耐融雪塩性に注目が浴び現状耐融雪塩性3価クロムめっきの需要は今でも伸び続けている。さらに新色調の3価クロムめっきプロセスが増え続けていることもあり、意匠性

の多様化、安全性の向上や法規制(REACH規制等)の影響により需要はさらに伸び続けている。

現状の3価クロムめっきプロセスにおいては、めっき直後の皮膜の不動態化が十分でないために強固な不動態化を形成するための後処理工程が必要になる場合が多い。後処理が必要ない3価クロムめっきプロセスが上市させるようになれば、さらに需要の高まりにつながることになるだろう。

(Received March 30, 2018)

文 献

- 1) 木村恵子, 曾根真理, 並河良治, 桑原正明, 角湯克典; 国土技術政策総合研究所資料, No.412 (2007).
- 2) 菅原宗一郎, 八重樫英明; 自動車技術会論文集, **40**, 1303 (2009).
- 3) 梶山優子, 中村昌博, 森 元秀, 尾畑敏一, 杉本 剛; 自動車技術会論文集, **46**, 1203 (2015).
- 4) 森河 務, 中出卓男; 表面技術, **68**, 14 (2017).
- 5) 渡邊和夫; 表面技術, **56**, 320 (2005).