

【装飾クロムメッキとその歴史】

クロムメッキは鏡面光沢を有し、耐食性に富み変色しにくいことから銅/ニッケルメッキの最終仕上げの装飾メッキに用いられている。また、硬さが大きく、耐摩耗性に優れ、摩耗係数が小さく、離型性が良いなどの特性を備えているため、機械部品や金型などへの耐摩耗メッキが要求される工業用メッキとしても利用されている。装飾クロムメッキは、光沢ニッケルメッキなどの下地メッキ上に厚さ $0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$ の薄いメッキが施される。

一方、工業用クロムメッキでは素地を摩擦、摩耗から守るために、素材上に直接数 μm ～数百 μm の厚いメッキが行われる。装飾クロムメッキと工業用クロムメッキの主な違いは、メッキ下地と厚さが異なることで、メッキ浴には同じ組成の六価クロム浴が用いられている。

【クロムメッキの変遷】

日本でクロムメッキが工業化されてから約 85 年が経過した。この間、浴組成の働き、最適メッキ条件、メッキ皮膜の硬さ、耐食性などの物性などが明らかにされるとともに、時代のニーズに応じて、電流効率の改善と高速度化、皮膜物性の改善、浴の安定化と管理方法、メッキ設備の自動化大型化、環境設備への対応、メッキジグ（治具）の改良やアノード設計、メッキ排水処理の確立、メッキ薬品のリサイクル化などが行われてきた。近年では、環境への対応として装飾用三価クロムメッキの利用も進められている。

以下の表に、これまでに開発されてきたクロムメッキ浴の種類と用途と特徴を示す。

（1）六価クロムメッキ浴の種類と特徴

クロム酸-硫酸浴は、Sargent によって見いだされたことから、サージェント浴とも呼ばれている。この浴は、無水クロム酸に触媒として微量の硫酸が加えられたシンプルな組成である。触媒の硫酸量は、開発時に最適化された $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 100:1$ 比が現在も標準として使用されている。メッキの外観は、浴組成に応じ、浴温と電流密度の選択によって決まる。

クロムメッキ浴の種類

浴の種類とメッキ法		用途		特 徴
		装飾用	工業用	
サージェント浴	標準浴	○	○	無水クロム酸に硫酸(触媒)を添加した浴 クロム酸濃度約 100g/L、メッキ液のくみ出し量少ない
	低濃度浴	○		
	高濃度浴	○	○	
フッ化物含有浴	混合触媒浴	○	○	硫酸の一部をフッ化物に置き換えた。 電流効率 25% と高い
	高触媒濃度浴	○		フッ化物濃度を増加し、電流遮断に許容性。バレル、網付け用
	SRHS 浴	○	○	触媒濃度を一定濃度値に自動的に管理
高速度浴	市販浴		○	フッ化物フリーで電流効率 25%、低電流密度でのエッチングなし
	ハロゲン含有浴		○	クロム酸濃度が高くハロゲン化物含有、電流効率 40% 以上
テトラクロメート浴		○		低温で電流効率 30%。灰色で軟らかくバフ仕上げ必要
三価クロム浴		○		三価クロムを用い、メッキ液の毒性が小さい。スラッジを軽減化
高硬度クロム浴	Cr-C 合金メッキ		○	炭素 1~3mass% 含有。熱処理 600°C で約 1800HV に硬化
黒色クロムメッキ		○		装飾メッキ、太陽熱吸収用
高耐食性用浴	マイクロクラック	○		クラック数百本/cm 以上とし、腐食電流の集中を分散
	マイクロポーラス	○		下地ニッケルに非電導性粒子を含有、ポア数万/cm ² 以上
	クラックフリー	○		メッキ条件を選択し、クラックフリー化。硬さ低い
	多層クロム		○	1kHz 程度のパルスを用い、クラックフリー化。硬さ 950HV
耐摩耗性浴	ポーラスクロム		○	クロムメッキを多層化し、素地に至るクラック数を軽減
耐摩耗性浴	ポーラスクロム		○	メッキ後、アノードエッチングしポーラス化。油保持性高い

この浴の欠点としては、

- ① 付き回りが悪く、クロムメッキが析出しない領域が出来る。
 - ② 均一電着性が悪く、品物上でメッキ厚さの大きな分布が生じやすい。
 - ③ 電流効率が約 13~16%程度と低く、メッキ速度は 20 μm/h 程度しかない。
 - ④ 電流密度を上昇すると電流が集中した部分に焼けを生じる。
 - ⑤ 皮膜に存在するクラックはマイクロクラックで耐食性が悪い。
 - ⑥ 光沢性、硬さに対する浴温および電流密度の影響が大きい。
- ということが挙げられる。

一方、長所としては、

- ① 浴組成がシンプルで現場での簡易分析が可能で管理しやすい。
- ② 作業条件を適正に定めれば、安定した皮膜を得ることが出来る。
- ③ 使用薬品はクロム酸と硫酸のみで自家建浴でき、補給や管理が容易でコスト安。なことが挙げられる。

装飾メッキでは、メッキの焼けや未着は製品の不良に直結する問題であり、付き回り性に優れたクロムメッキ浴が求められていた。その改善として、フッ化物浴が開発された。この浴は、触媒根である硫酸の一部あるいは全部をフッ化物で置き換えたものである。フッ化物含有量の特徴は、

- ① 付き回りに優れる。
- ② 光沢範囲が広く、大電流を使用しても焼けが生じにくい。
- ③ 電流効率が25%程度と高く、電着速度を高く取れる。
- ④ 再メッキが可能。
- ⑤ 均一電着性が改善出来る。
- ⑥ 浴温による影響が小さい。
- ⑦ 電流の断続に鈍感で低電流密度でも不動態化しにくい（網付けやバレルメッキ浴への利用）が挙げられる。

一方、欠点としては、

- ① フッ化物が気化しやすく、浴の安定性が劣る。
- ② メッキがつかない部分の素地が腐食される。
- ③ 陽極の消耗が大きい。
- ④ フッ化物の簡易分析が難しく、現場で管理できない。ということが挙げられる。

SRHS 浴は、クロム酸に硫酸ストロンチウムおよびケイフッ化カリウムあるいはケイフッ化ナトリウムを添加したものである。溶解度の小さい硫酸塩とケイフッ酸塩を過剰に添加しておくことによって、触媒濃度を自動的に適正な範囲に保つ特徴がある。

クロムメッキの電流効率の改善浴として、触媒根に有機スルホン酸を併用したものが用いられるようになっている。この浴は、クロム酸-硫酸浴に比べてメッキ条件の許容が大きく、低電流密度でのエッチング作用が小さく、電流効率も25%と高い特徴がある。この浴をベースとして、高電流密度での高速度メッキ、パルス電流によるクラックフリーメッキなども行われている。

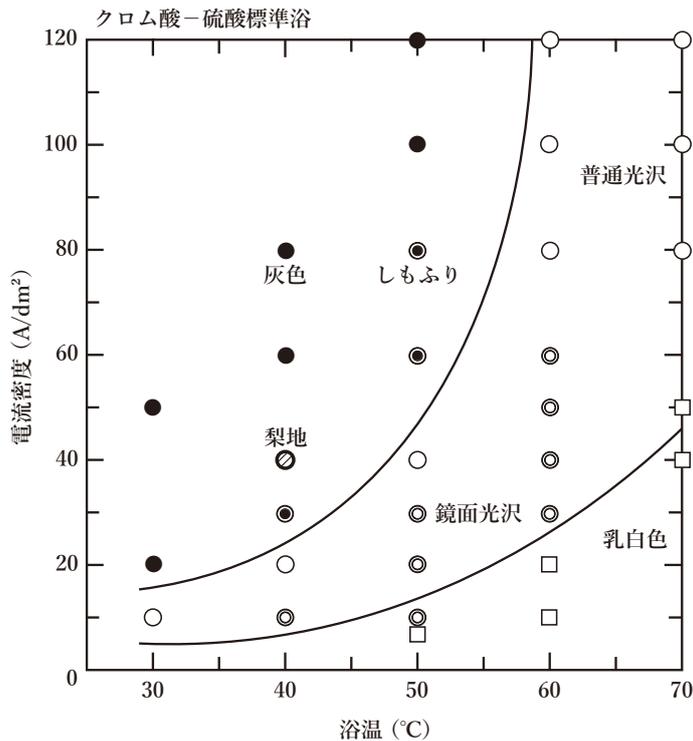
黒クロムメッキは、装飾用部品、バックミラーやカメラ部品などの防眩用途に用いられている。黒クロムメッキ浴の触媒としては、酢酸と尿素、スルファミン酸塩、硝酸や微量のフッ化物、メタバナジン酸塩などが用いられている。皮膜の成分は、金属クロムが55~80%で、残りはクロム酸化物と水酸化物から成り立っており、通常のクロムメッキとは大きく異なっている。この皮膜は、他の黒色系メッキ皮膜に比べて、黒色性、耐摩耗性、耐食性が良好である。また、0.3~2.5 μm の太陽光を効率よく吸収し、赤外領域の熱輻射による放熱が小さいため、太陽熱選択吸収パネルにも利用されている。

(2) クロムメッキ条件と皮膜特性

クロムメッキ特性に及ぼすメッキ条件の影響について、最も利用されているクロム-硫酸浴を中心に述べる。

① クロムメッキの光沢性

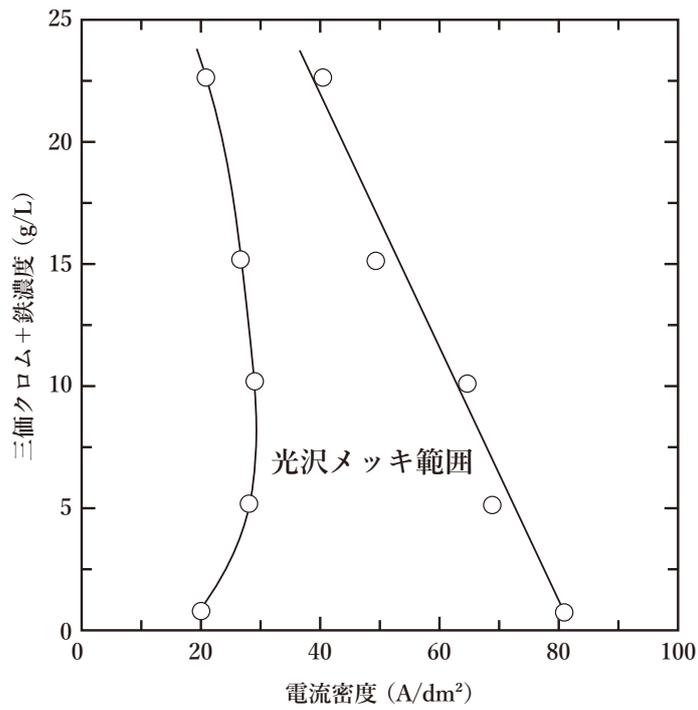
クロムメッキで光沢メッキを得るには、浴に応じたメッキ条件を選定する必要がある。クロムメッキの光沢範囲は、以下のグラフに示すように浴温と電流密度によって大きく変化する。



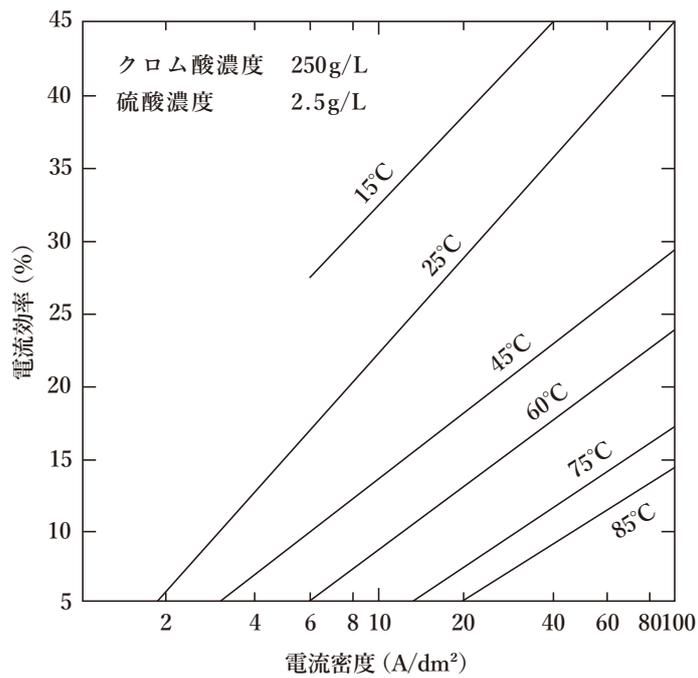
クロムメッキの外観に及ぼすメッキ条件の影響

光沢範囲は、温度上昇に伴って高電流密度側に広がる。クロム酸濃度が高くなると、光沢領域は低温・低電流密度領域で広くなり、一方低くなると高温・高電流密度領域で広がる傾向がある。なお、浴中の触媒濃度が高い場合には光沢範囲は高電流密度側へ移行する。

クロムメッキでは、浴中の Cr^{3+} 濃度の影響も受ける。 Cr^{3+} 濃度および金属不純物の濃度の影響が高くなると光沢メッキが得られる電流密度の領域は、以下のグラフのように狭くなる。



光沢範囲に及ぼす三価クロム濃度と鉄濃度の影響



サージェント浴の浴温と電流効率

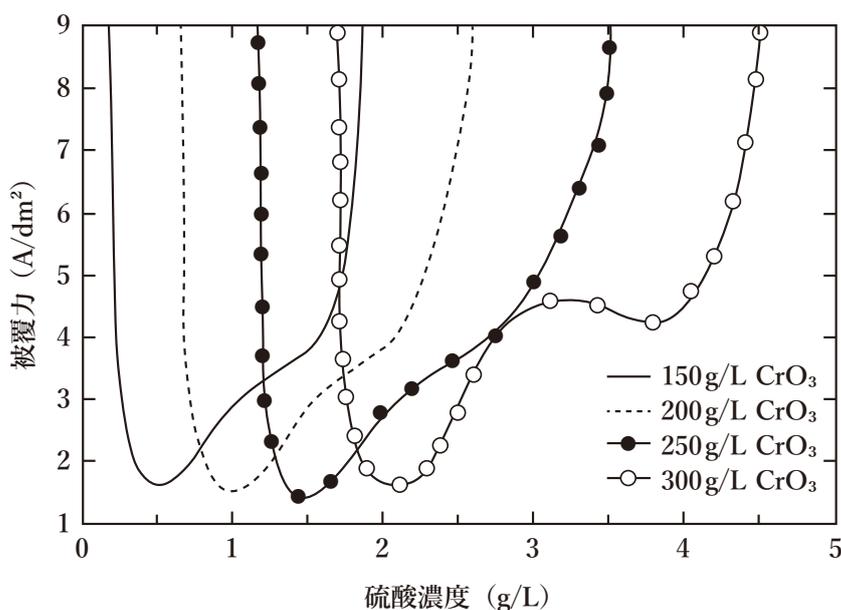
② 析出電流効率

クロムメッキ浴の電流効率は15~25%と低く、浴組成やメッキ条件によって変化する。サージェント浴の浴温と電流効率のグラフに示すようにクロムメッキでは、電流密度が高くなると電流効率は向上する。このため、電流が集中しやすく突起部や先端部分でメッキが厚くなり、一方電流が回り込みにくい凹部や孔部では薄くなりやすい。

③ クロムメッキの被覆力（カバーリングパワー）

装飾メッキで、有効面へのメッキ未着は重要な問題となる。クロムメッキはハルセル試験を行うと、メッキ未着の領域が低電流密度側で生じる。これは、クロム析出に際して水素発生および三価クロムへの還元反応が優先して起こるためである。クロムメッキが析出出来る最低電流密度を被覆力（カバーリングパワー）と呼ぶ。被覆力は、浴組成、浴温、三価クロム濃度、素地金属の種類や仕上げ状態によって影響を受ける。

例えば、クロム酸と硫酸濃度比によって以下のグラフに示すように被覆力は変化する。



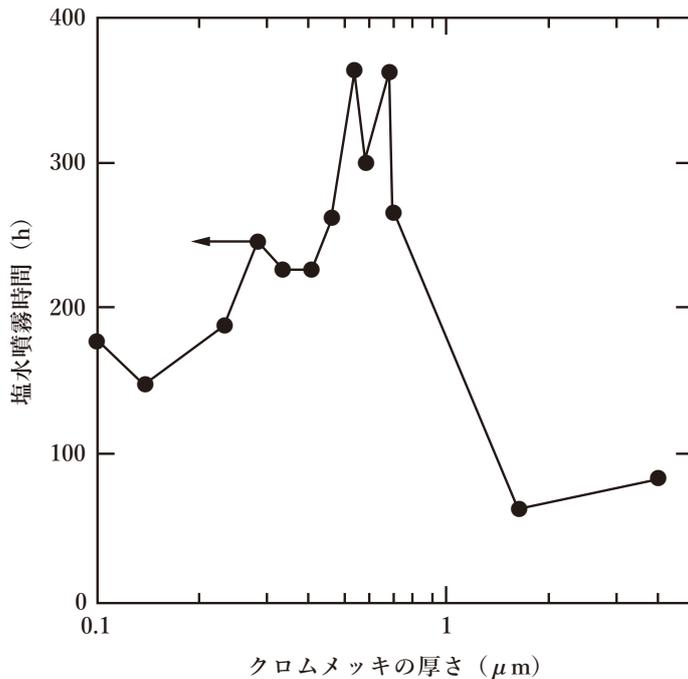
クロム酸濃度と硫酸濃度と被覆力の関係

浴中の Cr^{3+} 濃度は 1.3~3.0g/l 程度で被覆力が最も良くなるが、その濃度が増加すると逆に被覆力は低下する。なお、被覆力は素地金属の種類や表面状態によっても影響を受ける。メッキ形状が複雑な品物や水素過電圧が小さな鋳鉄などの材料では、高電流密度でストライクメッキを行い、メッキの付き回りの改善が必要である。

④ 装飾クロムメッキの耐食性

クロムメッキは、大気中で不動態化し、腐食が起こりにくく、光沢性と色調は保たれる。しかし、クロムメッキのクラック部では、下地金属との間での局部電池の形成によって下地の腐食が加速される。

ニッケルメッキ下地の装飾クロムメッキの塩水噴霧における耐食性試験結果を以下のグラフに示す。



クロムメッキの厚みと耐食性
(下地メッキ: Cu7.5 μm + Ni15 μm)

耐食性はクロムメッキ厚さが厚くなると、向上するが、0.5 μm 以上になると低下する。この理由は、クロムメッキ皮膜が薄いとマイクロポーラスで、0.5 μm 以上では皮膜にマイクロクラックが発生したことによる。したがって、装飾クロムメッキは、0.1 ~ 0.5 μm 程度の厚みを目処に行われる。

装飾クロムメッキの耐食性の向上としては、多層ニッケルメッキ、マイクロクラックやマイクロポーラスクロムメッキがある。多層ニッケルメッキは、光沢と半光沢のニッケル層などの腐食速度の違いを活用したものであり、マイクロクラックとポーラスメッキはメッキ面におけるクラック、孔を多数形成することで腐食電流を分散させて耐食性を向上させる。

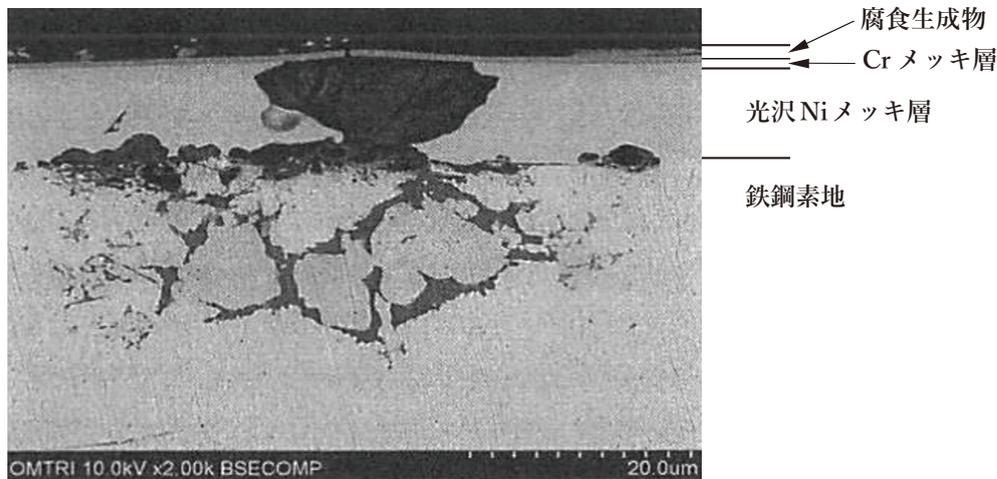
⑤ ニッケル/クロムメッキの耐食性向上の手法

ニッケルを中間層とする装飾メッキは「素地よりも腐食電位が貴なメッキ」に分類され、メッキ皮膜の欠陥から素地が露出すると腐食電流は素地金属の腐食を促進する方向に流れる。したがって、皮膜の欠陥を少なくして素地が水に接触するのを遅らせる。すなわち、メッキを厚くすることによって耐食性が向上する。光沢ニッケル/クロムメッキ層の腐食部分の断面 SEM 写真を以下に示す。クロムメッキ層の微細な腐食孔と通して光沢ニッケルメッキ層が腐食し、さらに鉄鋼素地の腐食が進行している様子が分かる。

素地の腐食開始を遅らせ、装飾メッキの耐食性を向上させるためには、ニッケルメッキ・多層ニッケルメッキを厚く施す以外に、多層のニッケルメッキを施す技術、マイクロクラックまたはマイクロポーラスクロムメッキを施す技術が確立している。

少量の硫黄を含有する光沢ニッケルメッキ層は、硫黄を含まない半光沢ニッケルメッキ層に比べて耐食性が劣る。そこで下層に半光沢、上層に光沢ニッケルメッキ層を施す 2 層メッキを行うと光沢ニッケルメッキ層が犠牲防食層として働くため、耐食性

が著しく向上する。3層ニッケルメッキでは、2層メッキの中間に硫黄含有率が0.1mass%以上で最も含有率の高いニッケルメッキ層を約 $1\mu\text{m}$ 設ける。この層が最も耐食性が悪く、犠牲防食層として働くことによってさらに耐食性が向上する。



光沢ニッケル/クロムメッキ腐食部の断面 SEM 写真

クロムメッキ層をマイクロクラックまたはマイクロポーラスにすることによっても耐食性が向上する。これは、クラックまたは微細孔を通じた下層ニッケルの露出箇所が非常に多いことから、腐食電流が分散され1箇所当たりの腐食速度が非常に小さくなるためと考えられる。マイクロクラッククロムメッキは、光沢ニッケルメッキ後に、ポストニッケルストライクと呼ばれる応力の高いニッケルメッキを $1\sim 2\mu\text{m}$ 施した後、クロムメッキを行うことによって得られる。ポストニッケルストライクメッキ層の応力によって、クロムメッキ層に数百クラック/cmのマイクロクラックが生じる。マイクロポーラスクロムメッキもニッケルメッキの工夫によって得られる。光沢ニッケルメッキ後に、粒径数十 μm の微粒子を複合させたニッケルメッキを $1\sim 2\mu\text{m}$ 施す。さらにクロムメッキを行うと、微粒子周りのクロムの付き回りが悪いために微細孔が得られるが、複合粒子が小さく、複合メッキ層も薄いため、光沢外観は保たれる。

【装飾メッキにおけるグリーン・イノベーション】

装飾メッキの主流は消費者動向の変化に伴って変化する。そして、これからはいわゆる「グリーンな」製品がトレンドになると思われる。例えば、環境規制への完全な対応あるいはその先取りが製品のイメージアップに繋がる。また、有害物質・環境負荷物質を含んでいない部材、およびその製造工程でもこれらを全く使っていない部材のみを使って消費者向けの最終製品を製造するグリーン調達への対応が否応なしに迫られる。製品の一部であるメッキ皮膜には鉛フリーやニッケルフリーであることが求められ、メッキ工程にはシアン化物、六価クロムなどを使わない技術の開発が求められる。すなわちこれからの装飾メッキ技術の開発においては、グリーン・イノベーションが重要なキーワードになる。

(1) ニッケルメッキの代替

ニッケルアレルギー対策が課題になり、最上層に金や銀などの貴金属メッキを施したとしても下地メッキの成分溶出する可能性があるため、ヨーロッパでは装身具へのニッケルメッキの使用が禁止されている。また、ニッケルの発がん性も問題視されるようになりつつあるため、ニッケルメッキと同様に厚付け可能で、光沢、レベリング、硬さ、耐食性を有する下地・中間層メッキ技術の開発が課題になっている。ニッケルメッキの代替えとしてシアンフリー浴からのスズ-銅合金メッキの開発・実用化が期待される。

(2) 三価クロム

クロムメッキには、無水クロム酸、すなわち六価クロムイオンを主成分とする浴が用いられている。いうまでもなく六価クロムの排水処理技術は確立しているが、米国においてミストとして排出される六価クロムが厳しく規制され始めている。このような動きと同時にグリーン調達の気運が高まり、三価浴からのクロムメッキの採用例が増加している。