

環境にやさしいクロム代替めっき技術開発とその実用化研究

管理法人

大阪府鍍金工業組合

プロジェクトリーダー

大阪府立産業技術総合研究所

サブリーダー

(株) 野村鍍金

横井 昌幸

池田 篤美

実施機関

(株) 野村鍍金

オテック(株)

国光鍍金工業(株)

(有) ウイング

大阪府立産業技術総合研究所

目 的

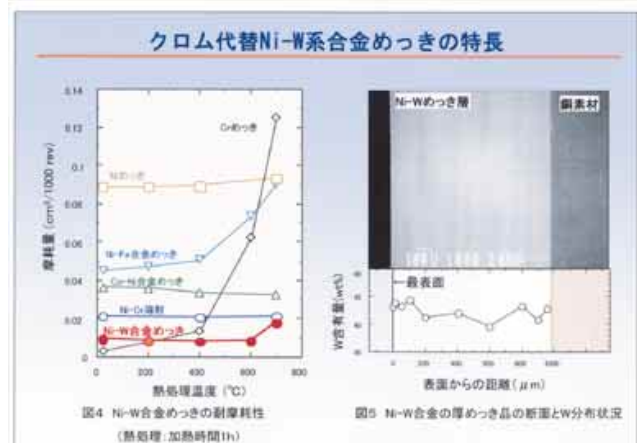
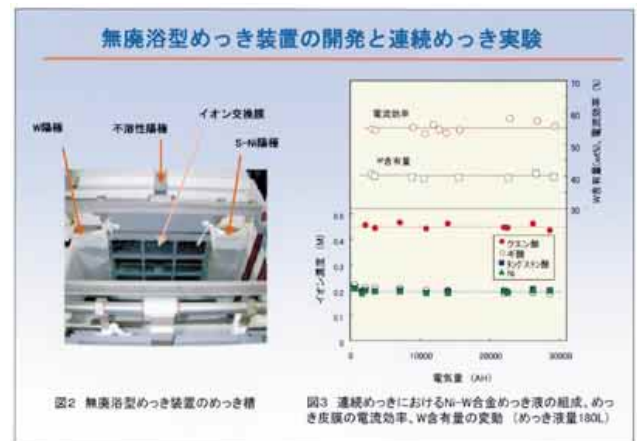
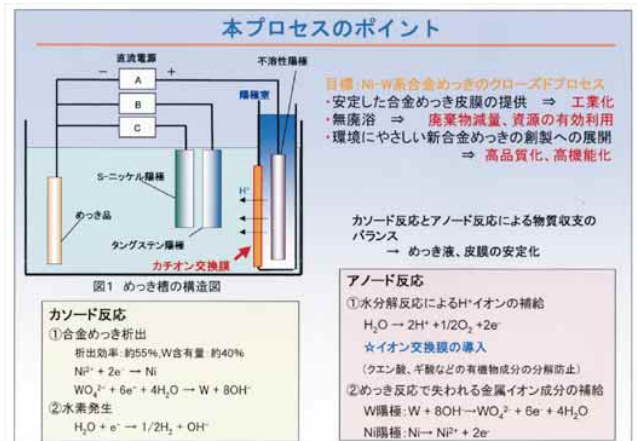
世界的な環境に対する意識の高まりの中、有害物質排除の観点から鉛フリー、6価クロムフリーなどの環境にやさしいめっき技術への転換が強く求められている。特に6価クロムを用いるクロムめっきは、無電解ニッケルめっき、電気ニッケル系合金めっき、複合めっきなどがその代替技術として使われ始めているが、大量の廃浴を発生する、液管理が容易でない、皮膜物性が十分でないなどの大きな課題がある。本事業ではイオン交換膜、金属陽極などを導入することにより高度化した新規のめっきプロセスを技術シーズとし、代替めっきとして期待される電気Ni-W系合金めっきをとりあげ、その無廃浴化を実証するとともに実用化の可能性を検討した。

成 果 概 要

カチオン交換膜でめっき液から隔てた不溶性陽極とニッケルおよびタングステン陽極、ならびに犠牲用陽極分解剤を電気Ni-W合金めっきプロセスに導入し、めっき液成分の分解挙動、膜電圧特性、金属陽極の溶解挙動などを明らかにした。

本プロセスによる小型めっき装置を試作し、3種類の陽極への電流配分管理により殆ど薬品補給することなくめっき液組成を一定に維持でき、廃浴を発生することなく長期連続めっきできることを実証するとともに、ロールへのめっき、バレルめっき法の適用が可能であることを示した。また、同様の中規模めっき装置により、1.5mm以上の厚めっきを必要とする製品へのめっきを実現するとともに、優れた耐熱、耐摩耗性を有することを確認した。

さらに、湿潤雰囲気下での耐変色性を改善するため、浴に亜りん酸を添加してPを微量共析させることにより、優れた耐食性のNi-W系合金めっきの創製をも可能にし、本プロセスが新たなめっき皮膜の作製、高品質化などに寄与できる可能性を見出した。



めっき業界の主な課題と クロム代替技術開発の現状

21世紀の 表面処理産業のキーワード

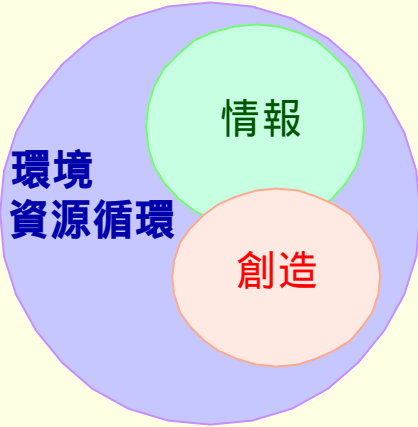


表1 環境問題から代替技術を求められている主な課題

対象課題	問題点	対策・代替技術
スラッジ処理10万トン/年発生、埋立処分;処理費4万円/トン	投棄場所の逼迫、コスト上昇	スラッジの分別と山元還元、スラッジの再利用(路盤材など)体積の低減、めっきプロセスのクローズド化
排水中環境基準項目の規制値の低減	フッ素、ホウ素は凝集沈降では難しい。Ni ²⁺ 、Pbなど、	キレート処理、硫化物化処理新しいめっき浴の導入など
排水中の窒素、りん、CODの低減	窒素は従来法では処理困難	使用原材料の見直し、生物処理の導入?
脱脂洗浄処理	有機溶剤の大気、地中放散	水系洗浄技術などの導入
水洗水量の低減	イオン交換水中での藻、カビの発生	水の抗菌処理技術、膜分離技術膜洗浄技術、紫外線処理
銀めっき	めっき浴成分;シアン	ヨウ化銀浴
ニッケルめっき	製品からの溶出ニッケルめっき浴成分;ホウ酸	Cu-Sn合金めっき浴など酢酸浴など
はんだめっき	製品からの溶出Pb ²⁺	Sn-Ag, Sn-Zn, Sn-Biめっき浴など
クロムめっき	めっき浴からのCr ⁶⁺ ミスト	三価クロム、Ni-W, Ni-P, Ni-B合金, Ni-SiC, Ni-Sn-Coなど
クロメート処理	製品からの溶出Cr ⁶⁺	Mo-P酸塩処理、三価クロム複合皮膜など
無電解銅めっき	めっき浴成分ホルマリン	直接電気めっきなど?
他		

* 昭和40年代から求められた脱シアンめっき浴の開発も続けられている。

クロムめっきと各種代替技術 (模式図)

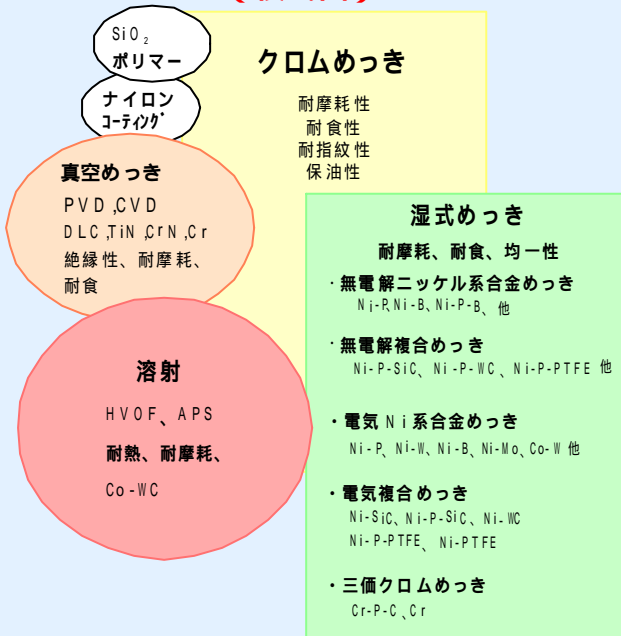
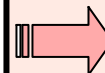


表2 各種クロム代替皮膜

・Ni系合金めっき	Ni-P, Ni-B, Ni-P-B, Ni-W (金型用), Ni-W-B, Ni-W-Pなど加熱により析出硬化する特徴があり、クロムめっき代替めっきとして既に使用、あるいは検討中
・Cr(三価)めっき	浴不安定で厚付け難、装飾用では広く実用化されている。工業用は現在研究段階にあり、研究例ではCr-P-Cめっきの100μm程度のもの有り
・複合めっき	Ni-W-SiC, Ni-W-SiO ₂ , Ni-SiC (エンジンシリンダー内面)など 耐摩耗性良好、加熱により高硬度
・真空めっき(PVD, CVD)	ワークサイズ限定、バッチ式、薄膜、金属、酸化物(Al ₂ O ₃)、窒化物(TiN, CrNなど) ドリル等工具類
・DLC(Diamond like Carbon)膜	・DLC(Diamond like Carbon)膜; 絞り金型、機械摺動部) 摩擦係数0.1、2~3μm/hr、耐熱、耐熱温度200以下、付きまわり劣る。
・Cathode Arc Plasma PVDクロム膜	高いイオン化効率(~70%)、従来のPVD(真空蒸着、スパッタリング)より密着性改善、多層化が可能、析出速度: nm/min~数十μm/min
・溶射(HVOF; 高速フレーム溶射、APS)	大気プラズマ溶射など; 金属、セラミックスの厚膜。WC-17Co, Cr ₃ C ₂ -20(Ni, Cr), Co28Mo-17Cr-3Sなど幅広い応用が始まっている。

本事業が指向するめっき技術の方向

めっきプロセスの高度化
* イオン交換膜
* 不溶性陽極
* 犠牲陽極分解剤
* めっき成分補給方法

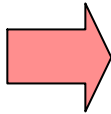


* 脱6価クロム
* 無廃浴化
* スラッジ量の低減
* 新規組成表面材料
* 皮膜の高品質化

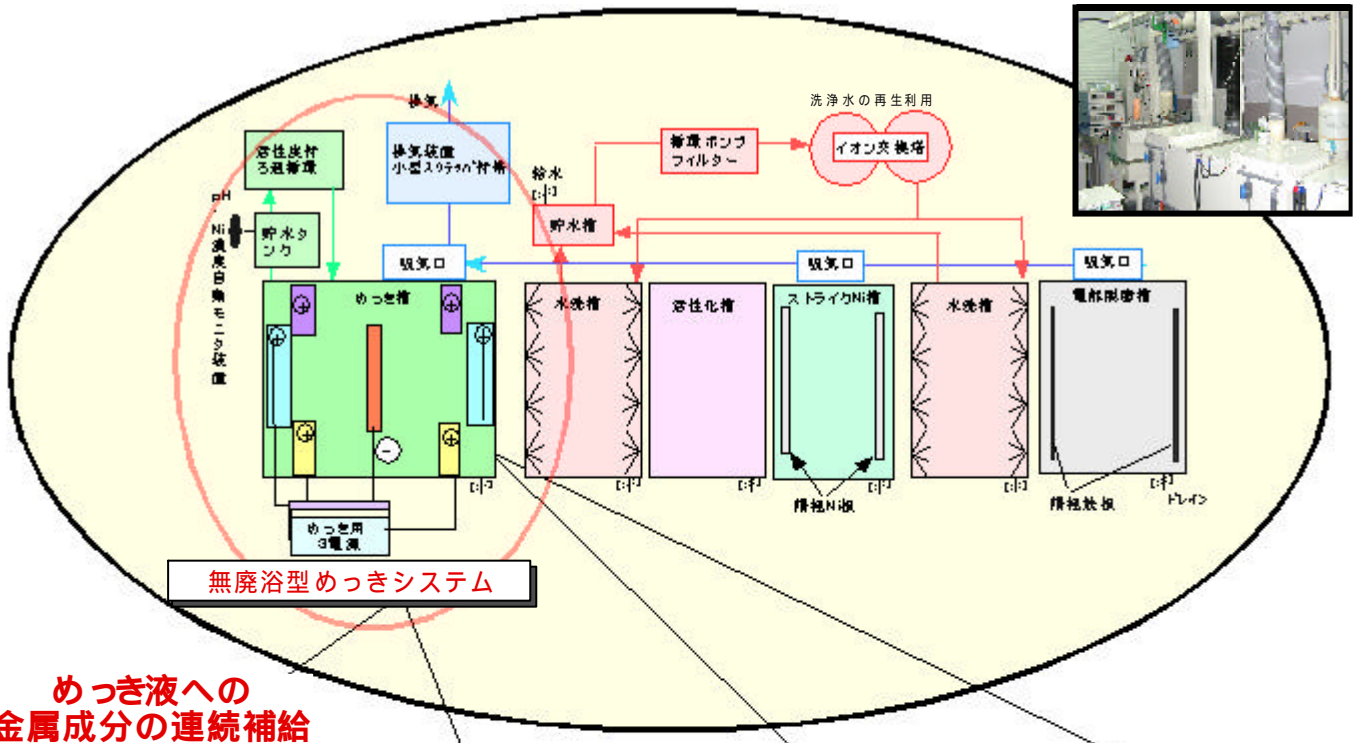
イオン交換膜を導入した合金めっきプロセス開発

- 無廃浴型めっき装置 -

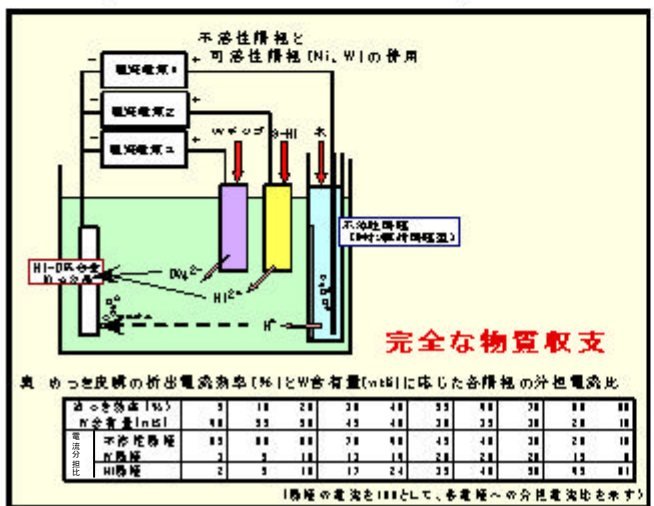
浴組成の安定化 優れた浴管理性
めっき皮膜の品質 信頼性向上
無廃浴化を達成



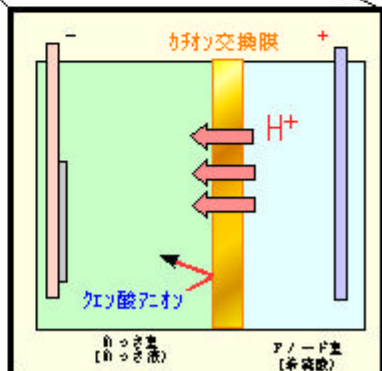
展開
新合金めっきの創製
環境への対応
省資源、グリーン思想
ゼロエミッションetc.



めっき液への金属成分の連続補給



- 連続めっき時の補給
1. 陽極室への水 (不溶性陽極の通電流に応じて)
 2. 金属チップの補給 (可溶性金属バスケツトへ補給)
 3. めっき液への水補給 (めっき液の蒸発に応じて)



陽極上でのめっき液成分の酸化分解の防止

1. 不溶性陽極材料の選定
2. 犠牲陽極分解剤による長寿命化
3. カチオン交換膜の導入

イオン交換膜を用いるめっきプロセスの優位性

優れた選択イオン透過性
カチオン膜 (カチオンのみを透過)
アニオン膜 (アニオンのみを透過)

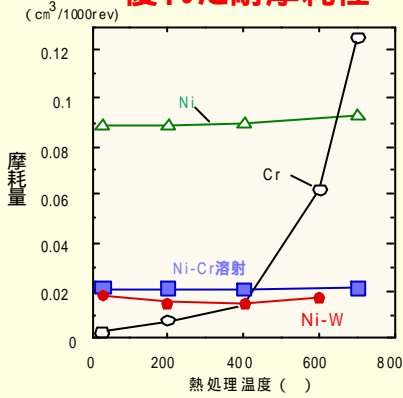
めっき液が不溶性陽極に直接触れない
めっき液成分の酸化防止

無磨浴型めっきプロセスを用いた Ni-W系合金めっき開発

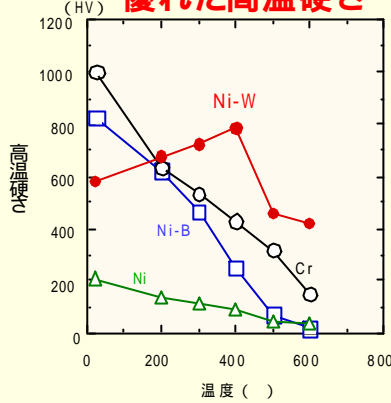
硬質クロムめっきを上回る性能

Ni-W合金めっきの特性は、硬く、耐酸性に優れることである。めっき法は、品物の大きさに左右されないこと、量産化できること、厚めっき可能、熱的ダメージが少ないなどの特長があり、クロム代替めっきとして長所を備えている。

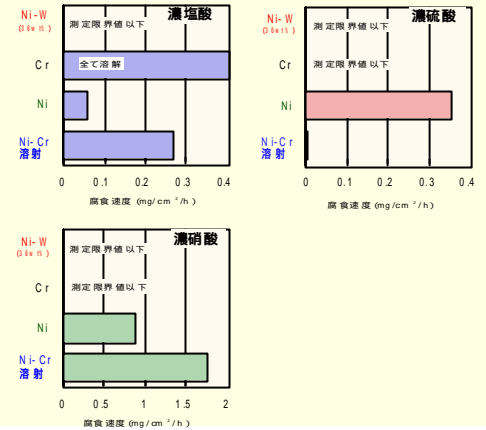
優れた耐摩耗性



優れた高温硬さ



優れた耐酸性



Ni-W合金めっきの物性

新しい合金めっき皮膜の創製

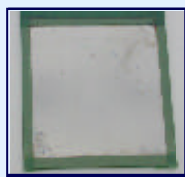
イオン交換膜をめっきプロセスへの導入すると、従来は陽極で酸化分解されるような成分をめっき液成分として利用できる。我々は、Ni-W合金めっきの耐食性をより改善するため、Pの合金化について検討し、Ni-W-P合金めっきを開発した。

Ni-W-P合金めっきのCASS耐食性

耐食性改善

Ni-W-P合金めっき厚さ (μm)	CASS試験時間 (h)						
	8	16	24	48	72	144	192
3							
5							
10							
(光沢Niのみ)	x						
(Ni-W合金めっき5μm)							

素地：鉄板、下地めっき：Niめっき10μm。：めっき表面が変色、x：全面赤さび発生、：部分的に赤さび発生、：赤さびなし



Ni-W-P合金めっき (CASS 16H)



光沢Niめっきのみ (CASS 8H)



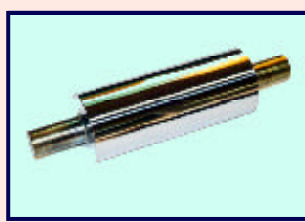
Ni-W合金めっき (CASS 4H)

Ni-W系合金めっきの利用が期待される分野

Ni-W系合金めっきは、各種金型、ロール、シリンダ、シャフト、ピストンなど耐摩耗性が要求される部品への適用が期待できる。特に、耐熱性、耐酸性が要求される雰囲気ではクロムめっきを上回る性能を期待できる。また、従来クロムめっきで困難なバレルめっきが可能のため小物部品の量産にも対応可能である。



Ni-W合金めっき品 (めっき厚さ 1 ~ 2μm)



Ni-W合金めっきロール (約50μm)



バレルめっきによるNi-W合金めっき例 (数μm)

