

クロム代替めっきとクロズドプロセス開発の試み

Closed Systems of Alternative Platings for Hexavalent Chromium Plating

横井 昌幸*
Masayuki Yokoi

中出 卓男*
Takuo Nakade

佐藤 幸弘*
Yukihiro Sato

森河 務*
Tsutomu Morikawa

(1999年9月10日 受理)

キーワード：クロム代替めっき，6価クロム，硬質クロム，装飾クロム，ニッケル系合金めっき，
クロズドシステム，イオン交換膜，犠牲陽極分解剤，耐食性，

1. はじめに

クロムめっきは，耐食性，耐磨耗性，保油性，耐指紋性，離型性など極めて優れた特長を持ち，全面的に代替できるめっき技術の開発は容易ではない。用途，機能に応じて各種代替技術を併用して使っていくことになる。この場合，従来法のクロムめっきは，生産現場での労働安全衛生の観点から，“直接6価クロムに触れない設備にする”などの形で対処していくべきものと考えられる。

ここではクロム代替めっきの動向について概略紹介するとともに，クロム代替めっきの例として当所で行っている電気Ni-P合金めっきとNi-W合金めっきの無廃浴化の試み，および3価クロムめっき浴からのCr-P-C合金めっきについてその特長と課題を紹介する。

2. 6価クロムめっき規制の趨勢

1988年6月，米国環境保護局とボーイング社が6価クロム排除計画(The Chromium Elimination Program;)を実施し，クロムめっきの代替技術開発，めっき工程からミストとして排出される6価クロムの濃度規制がスタートした。¹⁾ 6価クロムが皮膚アレルギー(クロメート潰瘍)を引き起こし，発ガン物質として疑われるためである。当初の6価クロムミストのスクラバーからの排出規制目標値は0.001mg/m³(排気量100m³/min.の場合)であったが，最終的に硬質クロムめっきと陽極酸化処理では0.030mg/m³あるいは0.015mg/m³(1997

/1/25)，装飾クロムめっきでは0.010mg/m³あるいはめっき液の表面張力45dynes/cm(1996/1/25)となり，現在可能なミスト防止剤使用，スクラバー洗浄，フィルターの使用で達成できる値になっている。²⁾ 欧州議会草案，「車両の廃棄回収に関する指導」(1996/7)のなかにも次の一文がある。“2002年以降販売される車両からPb, Hg, Cd, 6価クロム，塩ビを使用しない。”これは指導という意味であり命令というものではないが，性能的にもコスト的にも同等な代替技術が確立されれば強制力のある規制が制定されると考えられる。

3. クロムめっき代替技術の動向

6価クロムを用いる表面処理の内，硬質クロムめっきは，航空機メーカー，自動車メーカー等が代替プロセスを検討中であるものの，性能的，コスト的に代替出来る優れた皮膜は未だにない。しかし，一部の機能で満足できる用途では，他の湿式合金めっき，乾式めっき，溶射皮膜などに代替しているものもある。種々のクロムめっき代替技術を表1に示す。

湿式めっきでは，ニッケル系合金めっき，複合めっきがすでに用いられ，3価クロム浴からのクロムめっきは現在開発中である。乾式法では各種PVD膜³⁾，CVD膜，溶射皮膜などがある。湿式法は一般に設備コストが安価で，大面積，連続製造が可能で成膜速度も速い。乾式法はTiN, CrN, DLCなど湿式法では不可能な皮膜作製が可能であるが，一般に設備コストが大きく，バッチ式製造が基本で皮膜の付き回りに方向性がある，素材温度を高くする必要があるなどの問題がある。

* 評価技術部表面化学グループ

表 1. 各種クロムめっき代替技術

湿式めっき
<ul style="list-style-type: none"> • Ni系合金めっき; Ni-P, Ni-B, Ni-P-B, Ni-W, Ni-W-B, Ni-W-P, Ni-Sn-Co など Ni-W は内部応力が大きく, 厚くなるとクラック • Cr(三価); 浴不安定で厚付け難, 研究例では Cr-P-C めっきの 50μm 程度のもの有り • 複合めっき; Ni-W-SiC, Ni-W-SiO₂, 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, 浴管理難
乾式めっき
<ul style="list-style-type: none"> • 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 (Al₂O₃), 窒化物 (TiN, CrN など) • DLC (Diamond like Carbon)膜; (絞り金型, 機械摺動部), 摩擦係数 0.1, 析出速度 2~3 μm/hr, 耐熱, 耐熱温度 200$^{\circ}$C 以下, 付きまわり劣る. • Cathode Arc Plasma PVD³⁾; 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 (Thermal Spray); 200$^{\circ}$C 以下, 金属, セラミックスの厚膜, 但し表面はラフ

装飾クロムめっきの代替めっきとしては 3 価クロムめっき⁴⁾, Ni-Sn-Co 合金めっき, Pd めっき, Ni-Pd 合金めっきなどが用いられ始めている。

3 価クロムめっきは欧米では厚さ 1 μ m 程度までのめっきでかなりの実績がある。日本でも色が黒っぽいことからデザイン的な観点から使用されは始めている。しかし、無電解ニッケルめっきなどと比較して、均一着性が不十分でパイプものなど内面の耐食性に劣るため、実際の使用にあたっては後処理としてさらに電解クロメートをして用いるなどの工夫が必要である。実績としてK社のトワイライト (黒色 3 価クロムめっき), エンバイロクロムがあり, これらは後処理としてクロメート処理を併用している。欧米で約 200 社, 国内で約 50 社が自動車部品のフロントグリル, ホイールなどに, その他, 水洗, 金具, ゴルフシャフトなどに用いられている。A社の製品も欧米で数十社, 国内数社で用いられている。

Ni-Sn-Co 合金めっきはクロム色が特長であるが, 耐食性に劣り, クロメート処理, 塗装をして用いられる。Pd 系のめっきは耐食性には優れるが, コストは高いものになる。他に PVD による方法もある。

4. クロム代替めっきとしての Ni 合金めっき

(1) 無廃浴化の試み

古くからある硫酸銅めっき浴, シアン化銅めっき浴, ワット型ニッケルめっき浴, クロムめっき浴, 亜鉛めっき浴などの単一金属めっき浴は, 基本的には廃浴化することなく, 半永久的に用いること

ができる。

無電解ニッケルめっき, 無電解銅めっきでは, 還元剤の酸化分解生成物である亜リン酸やヒ酸を電気透析により除去するプロセスが開発され, 既に実用化可能な段階にある。但し, これらのプロセスは複雑で高度な管理技術を要求される。

一方, クロムめっき代替の耐摩耗, 耐食性表面材料として近年盛んに用いられるようになった無電解 Ni-P 合金めっき, Ni-W 合金めっきなどのニッケル系合金めっきは, めっき浴中にめっき反応の副生成物を生じて浴組成が変質するため, 頻りに浴の廃棄が行われる。これらの浴から得られるめっき皮膜の優れた特性を生かして, 代替めっきとしてさらに用途を拡大するためには何らかの方法でめっきプロセスをクローズド化する必要がある。

ここではイオン交換膜を用いて無廃浴化した電気 Ni-P 合金めっきプロセスと蟻酸を犠牲陽極分解剤として, めっき浴を長寿命化した Ni-W 合金めっきプロセスについて紹介する。

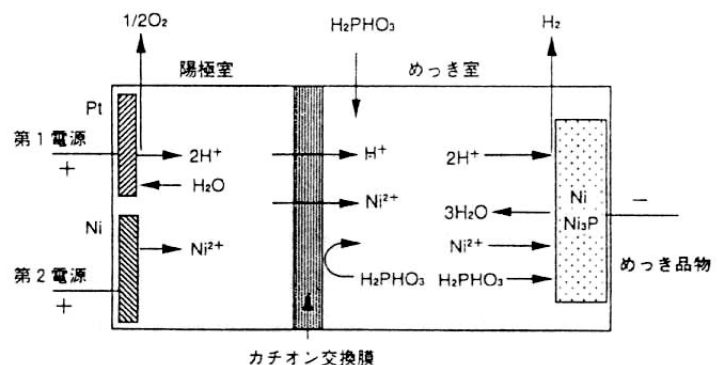


図 1 カチオン交換膜を用いる電気 Ni-P 合金めっきの模式図

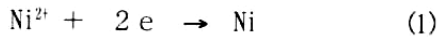
(2) カチオン交換膜を用いる電気Ni-P合金めっきプロセス

硫酸ニッケルおよび亜リン酸を主成分とする浴から電気めっきにより容易にNi-P合金めっきを得ることができる。⁵⁾⁶⁾ 浴成分としてクエン酸などの有機酸を加えると、均一電着性が良く、皮膜組成も安定する。耐食性も良好で無電解ニッケルの代替としての用途もある。

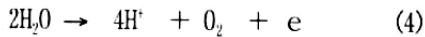
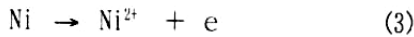
このめっきは陽極に不溶性陽極とニッケル陽極を併用し、特に不溶性陽極をカチオン交換膜でめっき液から隔離している。さらに適宜、亜リン酸を補給することにより、めっき浴中に不要成分を蓄積せず、永久使用が可能になる。図1にこのめっきプロセスの模式図を示す。

図中、カソードで式(1)の亜リン酸の還元反応および式(2)のニッケル析出反応によりめっき浴からニッケルイオン、亜リン酸及び水素イオンが消費される。一方、陽極では、式(3)のNi溶解反応および式(4)の不溶性陽極上の水の酸化反応でニッケルイオンと水素イオンが生成する。

カソード反応；



アノード反応；



ニッケルイオンと水素イオンの消費量に応じて二つの陽極への電流配分を制御するとともに、亜リン酸をその消耗量に応じて直接めっき浴に補給することにより、浴の永久使用が可能になる。実験例を図2に示す。約200時間の連続めっきを行ない、定期的にめっき皮膜中のP含有率とめっき液中の水素イオン濃度、ニッケルイオン濃度を測定し、その経時変化を示したものである。これはめっき液中の金属イオンが4回入れ替わる(約4ターン)長期間のめっきに相当するが、皮膜組成、浴組成ともに安定していた。

イオン交換膜を用いるプロセスは、浴成分濃度の厳密な管理、添加剤の陽極での酸化分解防止、めっき浴の安定化などに有用であり、めっき浴の長寿命化のための技術として取り入れていく必要があると考えている。

(3) 犠牲陽極分解剤を用いる電気Ni-W合金めっきプロセス

硫酸ニッケル、タングステン酸ナトリウム、クエン酸を主成分とするNi-W合金めっき浴からは、高温で優れた耐摩耗性を示すNi-W皮膜が得られるが、クエン酸

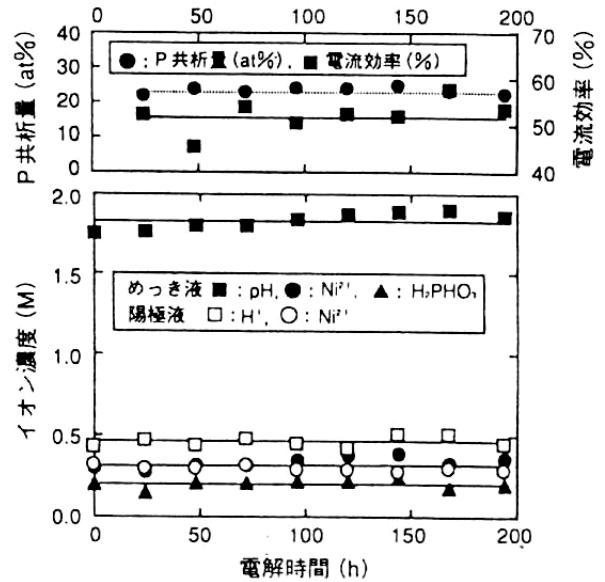


図2 連続電気Ni-P合金めっきのP共析量、析出電流効率、液組成の経時変化

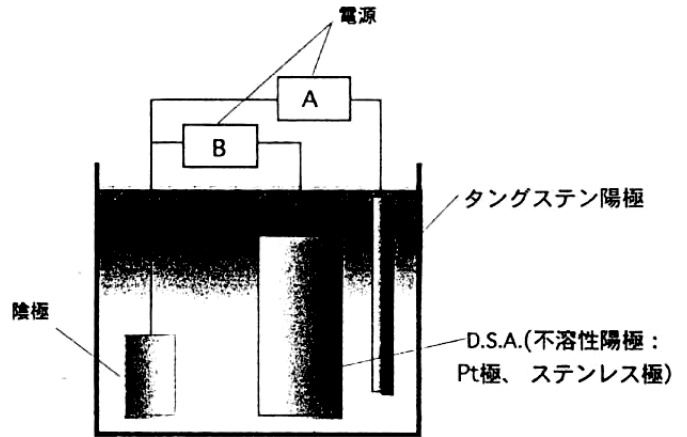


図3 Ni-W合金めっき装置の模式図

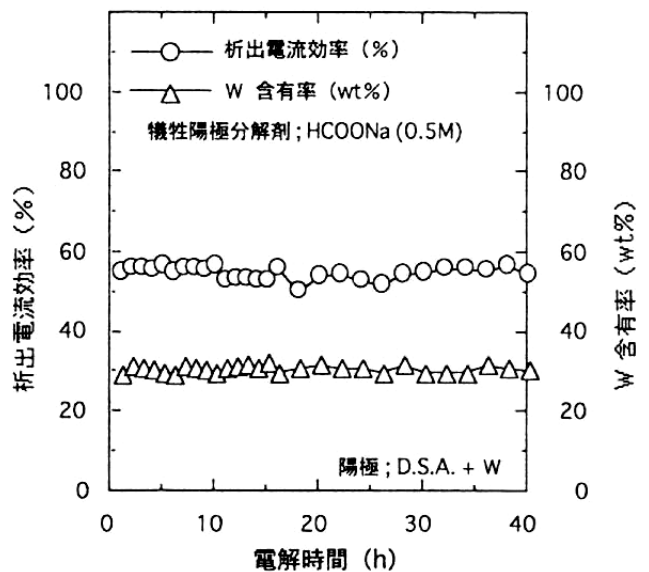


図4 Ni-W連続めっきの析出電流効率とW含有率

が陽極で酸化分解されて複雑な有機性不純物となりめっき皮膜中取りこまれて、めっきが脆くなる。このため、浴は長期使用に耐えない。⁷⁾ この浴に、ぎ酸やしゅう酸などアノードで容易に炭酸ガスと水に酸化分解される化合物を添加すると、浴の主成分であるクエン酸の酸化分解が抑制され、めっき浴の長期使用が可能になる。ぎ酸やしゅう酸は、めっき時にクエン酸に替わって犠牲的に分解されるのでこれを犠牲陽極分解剤と呼ぶ。⁸⁾ このプロセスでは、陽極にはタングステン陽極と白金被覆Ti電極などのDSA電極を併用し、めっき浴成分としてぎ酸ニッケルとぎ酸を補給する。図3にめっき装置の模式図を示す。

表2にNi-W合金めっきプロセスにおけるカソード反応とアノード反応、および補給を含む物質収支を示す。カソードでは、Ni-W合金析出および水素発生反応が起こり、Ni²⁺、WO⁴⁻が消費される。アノードでは、Wが溶解してWO⁴⁻が生成するとともにぎ酸イオンが酸化分解される。Ni-W析出量、析出効率に応じて、適当な比率でぎ酸ニッケルとぎ酸をめっき浴に補給することにより、原理的に長期使用が可能になる。

ぎ酸ニッケルとぎ酸の補給速度比(K)は次式によって表わされる。

$$K = -1 + (1 - E_p) (1 + 2Q) / \{E_f (1 - Q)\}$$

*W含有率; Q = a / (a + b), * Ni-W合金の析出効率;

$$E_f = (2b + 6a) / (2b + 6a + X)$$

a; W析出速度, b; ニッケル析出速度, c; ぎ酸補給速度, X; 水素析出速度

図4に実験の一例を示す。40時間の連続めっきを行ない、その間のNi-W合金めっきの析出電流効率、およびW含有率の経時変化を調べたものである。この間に浴中のニッケルとタングステンが補給薬品により2回入れ替わっている(約2ターン)。この連続めっき中に、沈殿物の生成、浴の濁りが生じることもなく、析出効率、W含有率の安定した良好な皮膜が得られた。

(4) ニッケル系合金めっきの腐食挙動

クロムめっきはきわめて耐食性が良く、代替めっきとして用いられ始めている各種ニッケル系合金めっきの耐食性を評価しておくことは特に重要である。これらニッケル系合金めっきの腐食挙動を電気化学的手法でクロムめっきおよびクロム系合金めっきと比較した結果を述べる。

図5、図6にはそれぞれNi-P系、Ni-W系合金めっきのアノード分極曲線を示す。

表2 Ni-W合金めっきプロセスの物質収支(記号; 本文参照)

カソード反応	反応速度(mol/sec)	分担電流(A)
Ni ²⁺ +2e→Ni	b (=a(1/Q-1))	2b(=a(1/Q-1))*96500
WO ₄ ²⁻ +8H ₂ O+6e→W+8OH ⁻	a	6a*96500
H ₂ O+e→1/2H ₂ +OH ⁻	X	X*96500
アノード反応		
HCOO ⁻ +H ₂ O→CO ₂ +H ⁺ +2e	Y	2Y*96500
W+8H ₂ O→WO ₄ ²⁻ +8H ⁺ +6e	a	6a*96500
補給		
Ni(HCOO) ₂ →Ni ²⁺ +2HCOO ⁻	b	
HCOOH→H ⁺ +HCOO ⁻	c (=K b)	

〈補給条件〉 ぎ酸とぎ酸ニッケルの補給速度比; K = c / b

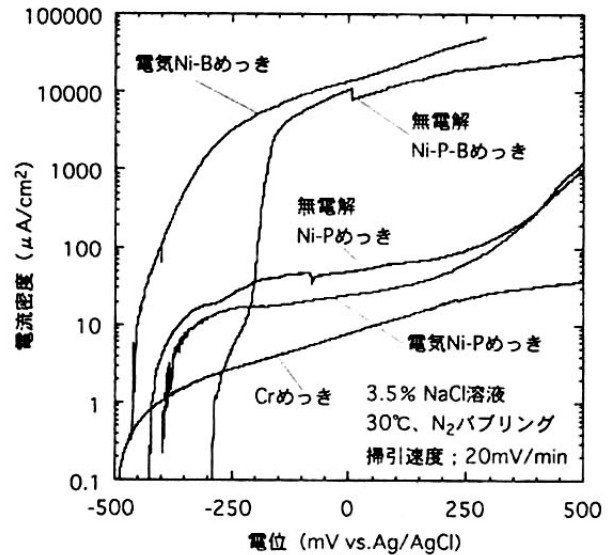


図5 Ni-P系合金めっきのアノード分極曲線

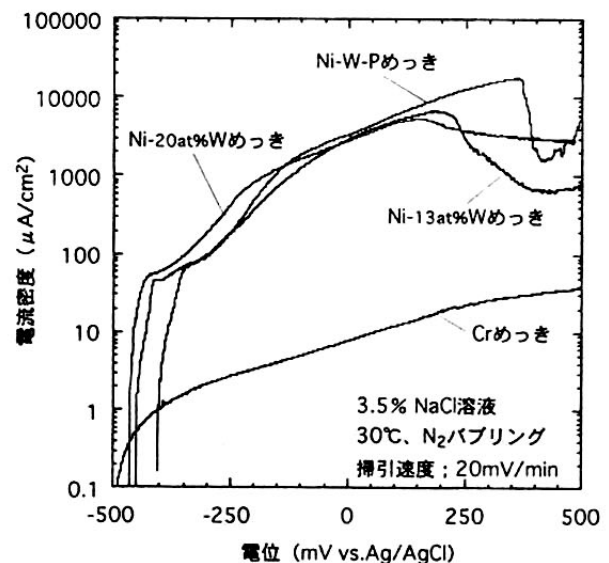


図6 Ni-W系合金めっきのアノード分極曲線

30℃の3.5%NaCl水溶液にめっきした鉄片を浸漬して5分間放置し、各めっき皮膜の自然電位を求めた後、20mV/min.の掃引速度で+500mVvs. Ag/AgCl まで分極測定した結果である。

電気Ni-P、無電解Ni-Pはほぼ同じ分極挙動を示し、広い電位範囲でアノード電流密度は小さい。その表面を観察すると直径1μm以下の無数の孔が観察される。

図7に無電解Ni-P、電気Ni-PおよびNi-W合金めっきの断面を示す。厚さ約20μmほどのめっき層の断面を観察すると孔はめっき層内面にまで深く発達し、めっき層を貫通するものも観察される。無電解Ni-P-Bおよび電気Ni-Bめっきでは光沢ニッケルめっきと同様にアノード分極により急激に電流が増加し活性溶解する。これらではめっき層を貫通する孔は認められず、全面腐食する。Ni-WおよびNi-W-P合金めっきのアノード分極曲線はほぼ同じ形状であり、アノード電流密度はNi-Pのそれと比較し大きい。電流の急激な立ち上がりは認められず、逆に+300mVを越えると小さくなる。めっき表面にはやはり多くの孔が認められ、その孔径はNi-Pのそれより大きい。

試験液に空気を吹き込みながら測定すると、いずれのめっき皮膜でも分極曲線のアノード電流密度はN₂脱気の場合とほぼ同じであるが、孔食を発生するものではその径は大きく、数は少なくなる。

比較のため、図5にはCrめっきのアノード分極曲線を示してある。クロムめっきでは電流の振動、急激な増加はみられず、孔食は発生しない。図には示さないがSUS304では小さな電流振動を経た後、+450mV付近で急激に立ち上がり直径数10μmの孔食を発生する。

Ni-PおよびNi-Wめっきはクロムめっきほど十分な不動態皮膜を生成せず、比較的卑な電位領域で既に微細な孔食を発生する。それゆえNi/Crめっきのようにめっき層を積層したり、皮膜組成を傾斜的に変化させたりして、何らかの深さ方向の腐食防止対策をする必要がある。

5. 3価クロム合金めっき

装飾クロムめっきでは3価クロム浴の使用が可能になっているが、これを厚づけすることには成功していない。一般にクロム酸化物を皮膜中に巻き込んで表面が粗化し、金属クロムを継続して析出させられないと考えられている。ここでは比較的高い析出電流効率が得られるグリシン錯体浴¹⁰⁾をベースとし、さらに強い還元作用を持つ次亜リン酸を添加し

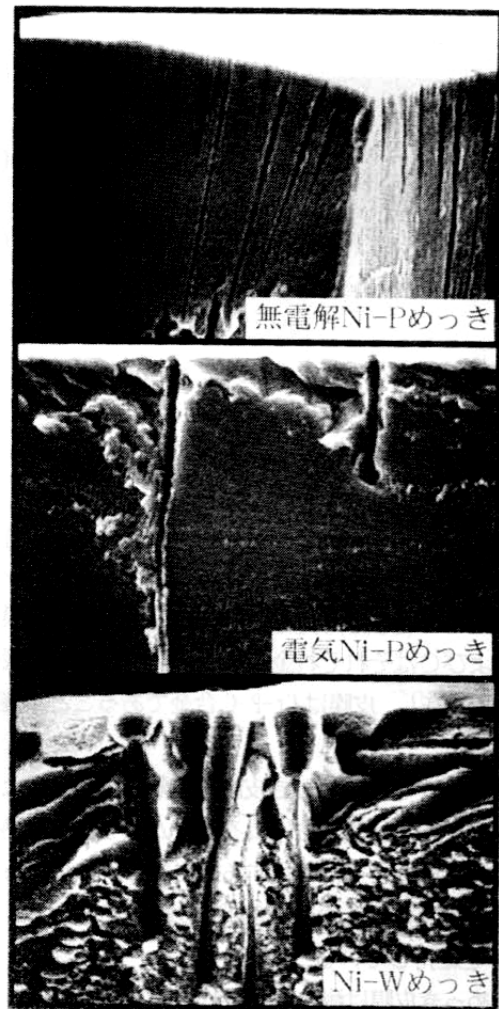


図7 アノード分極処理後のNi系合金めっき皮膜の断面

て、3価クロムイオンからのCr析出反応を容易にすることにより、比較的厚いCr-P-C合金めっきを得た例を紹介する。¹⁰⁾¹¹⁾

めっき浴組成を表3に示す。次亜リン酸はP供給源であり、グリシンはC供給源である。アノードでの次亜リン酸の酸化分解、3価クロムの6価クロムへの酸化を防止するため、カチオン交換膜でめっき浴を不溶性アノード(Pt板)から隔離してある。この方法で得られためっき皮膜の断面写真を図8に示す。厚さが約50

表3 Cr-P-C合金めっき液組成とめっき条件

めっき液成分	濃度(g/l)	めっき条件
塩化クロム	150~300	pH: 0.4~2.8 電流密度; 10~15A/dm ² 浴温; 20~50℃
次亜リン酸ナトリウム	0~40	
ホウ酸	30	
グリシン	25~50	
硫酸アンモニウム	116	

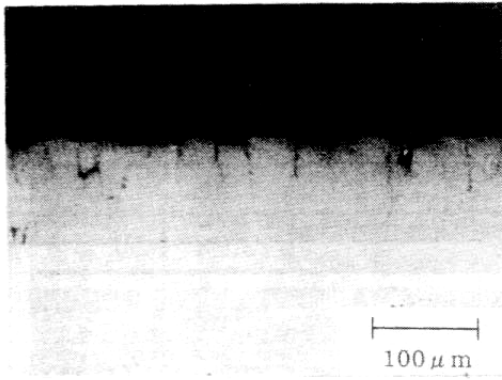


図8 Cr-P-C合金めっき皮膜の断面写真

μmまでは比較的緻密な皮膜で、それ以上ではデンドライト状の析出物になった。XPS測定によれば、皮膜中のPおよびCはそれぞれ金属リン化合物および金属炭化物として存在し、皮膜はCr-P-C合金であることが確認されている。

図9にCr-P-C合金めっき皮膜の加熱処理温度による硬さ変化を示す。従来法によるクロムめっきが加熱処理温度の上昇とともに軟化するのに対し、このめっき皮膜は、徐々に硬くなり、800℃の処理でも1500HVを維持している。

このめっき皮膜は耐食性も優れており、塩酸、硫酸、王水などにも容易には溶けない。図10に各種酸中での腐食減量を従来クロム皮膜と比較して示す。加熱処理した皮膜でも同様の結果が得られている。この良好な耐食性は皮膜中のP、Cが優先的に溶解して表面酸化物層内のCrが濃縮されることに起因すると考えている。

5. おわりに

これまで“膜の管理が容易ではない”という理由で、めっき浴へのイオン交換膜の導入は一般的ではなかったが、複雑な構造のめっき浴ではこれにより浴管理が容易になり、さらに従来法では不可能であった膜形成が可能になる。また、クロム代替めっきとして用いられ始めているニッケル系合金めっきは、容易に孔食を起こし、クロムめっきあるいはクロム系合金めっきと比較して、耐食性の観点からは明らかに劣る。一方、3価クロムめっき浴からの合金めっきは従来法によるクロムめっきを凌駕する耐食性能を持ち、さらに研究開発の進展が期待される。

顧客ニーズの多様化からめっきの多品種少量化が進むとともに、環境問題に対応すべく新たなめっき技術

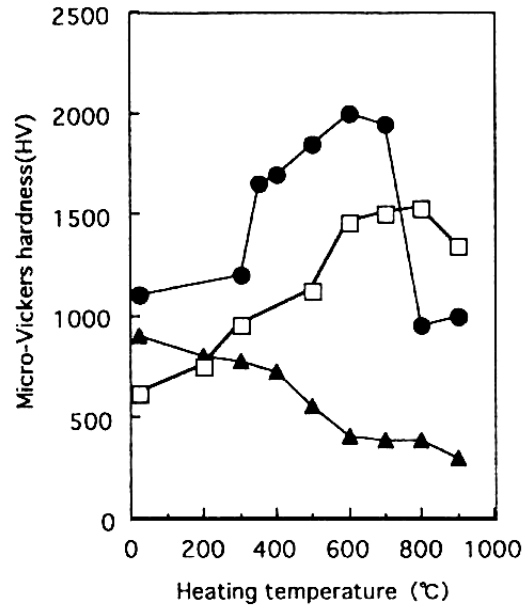


図9 熱処理温度によるめっき皮膜硬さの変化

- Cr-P-C合金めっき(皮膜組成:P:20at%,C:2at%)
- Cr-C合金めっき(シュウ酸浴,皮膜組成:C:14.6at%)
- ▲ Crめっき(サージエント浴)

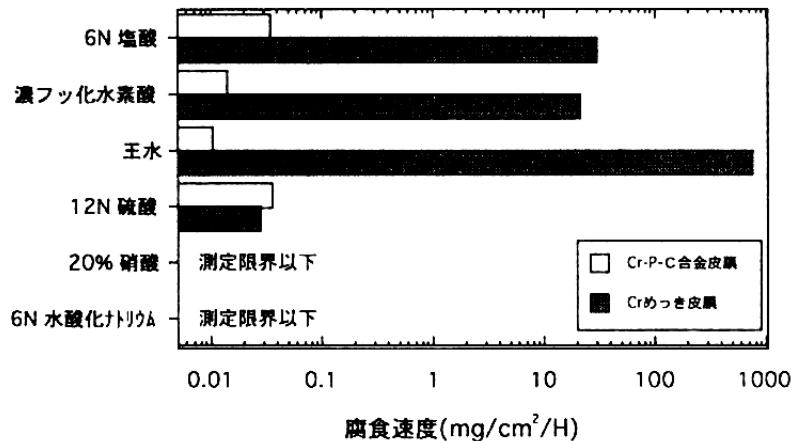


図10 Cr-P-C合金めっき皮膜およびCrめっき皮膜の各種溶液による腐食速度の変化

の開発が進められており、めっきの種類、技術そのものも多様化している。またスラッジ処理など環境保全、資源の有効利用に関連する技術課題も難題である。めっき業は典型的な受注型産業であり、企業規模も中小零細が大半を占める。このため個々の企業で新しいめっき技術の開発を行うことは容易ではない。めっき材料メーカー、公設研究機関、大学を含めて衆知を集めた研究開発を進める必要がある。現在は“大変面倒な時代”ではあるが、苦しみながらも創造性を発揮できる“本当の技術”の時代であり、そこから生まれた諸技

術は国際的にも通用する有用なものとなる。

着実な省資源、省エネルギー、リサイクルの技術開発を押し進め、地球に優しい製品作りをする資源循環型社会へと進みたいものである。

参考文献

- 1) EPA: 「Final Air Toxics Rule For Chromium Emissions from Hard and Decorative Electroplating and Anodizing Operations, Nov.15,1994」
- 2) D.A.Newton:Plat.& Surf.Fin.:83(3),32(1996)
- 3) B.Lee: Plat.and Surf.Fin.:84(3),32(1997)
- 4) 松浦大規;表面技術, 49,215(1998)
- 5) T.Morikawa.M.Yokoi,Y.Fukumoto,T.Iwakura: Electrochimica Acta, 42,115(1997)
- 6) 森河 務, 中出卓男, 横井昌幸:表面技術, 43,353(1992), 46,653(1995)
- 7) 榎本英彦, 小見崇:合金めっき,p130,日刊工業新聞社(1987)
- 8) 横井昌幸, 中出卓男, 石田幸平, 佐藤幸弘, 森河 務:The 5th Asian Surface Finishing Forum (1998, ソウル)
- 9) S.Hoshino,H.A.Laitinen,G.B.Hoflund: J.Electrochem.Soc.,133,681(1986)
- 10) 中出卓男, 佐藤幸弘, 森河 務, 横井昌幸:表面技術, 49,980(1998)
- 11) T.Nakade,Y.Sato,T.Morikawa and M.Yokoi:AESF/SFSJ Advanced Surface Technology Forum,P169(1998)

