

平成22年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「環境規制に対応した電解クロムめっき法の開発」

研究開発成果等報告書

平成23年9月

委託者 関東経済産業局

委託先 一般社団法人首都圏産業活性化協会

## 目 次

第1章 研究開発の概要	P1
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	P1
1-2 研究体制（研究組織・管理体制・研究者氏名・協力者）	P2
1-3 成果概要	P4
1-4 当該研究者の連絡窓口	P4
第2章 本論	P5
2-1 環境規制動向とめっき課題調査	P5
2-1-1 R o H Sによる物質規制	P5
2-1-2 R o H S指令の動向	P5
2-1-3 自動車産業の環境負荷物質への対応	P6
2-1-4 めっき業界の環境負荷物質への対応	P7
2-2 電解抽出プロセス条件の確立	P7
2-2-1 ねらい	P7
2-2-2 実験方法	P7
2-2-3 実験結果	P8
2-2-4 成果	P10
2-3 皮膜性能の確保	P12
2-3-1 評価方法	P12
2-3-2 表面微視観察	P13
2-3-3 イオン分析	P21
2-3-4 密着性評価	P22
2-3-5 成果	P22
2-4 生産技術の効率化	P24
2-4-1 ライン設備	P24
2-4-2 生産ラインの効率化	P24
2-5 コスト低減	P26
2-5-1 コスト低減策	P26
第3章 全体総括	P26

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

欧州連合（EU）が戦略的な取り組みとして、環境と人の健康を高水準に保持すること、世界経済の持続的な活動を掲げて、有害物質の排除もしくは使用量の削減を目的に、産業分野に強い規制を求めている。具体的な法制化として、WEEE指令(Waste Electrical and Electric Equipment 廃電気電子機器指令)とRoHS (Restriction of Hazardous Substance 有害物質使用制限指令)がある。これらの指令に示された有害物質材料としては、鉛、水銀、カドミニウム、6価クロム、PBB (ポリ臭化ビフェニール)、PBDE (ポリ臭化ジフェニルエステル)がある。このような背景から、めっき業界もめっきに広く利用されている6価クロムの完全排除の取り組みが火急の課題となっている。

#### 1-1-1 研究目的

本研究開発の目的は、電解抽出法で電解クロムめっき皮膜中に残留するクロムイオンを除去し安全で皮膜特性に優れる金属クロム化のプロセスを確立することである。これまで、RoHS (特定有害物質使用制限)等の環境規制に従い、電解クロムめっきは6価から3価クロムに代替が進んでいる。しかし、3価は皮膜特性が劣り、経時に伴い6価イオンに価数変化するという課題がある。本研究開発でプロセスを確立し、自動車・情報家電・産業機械業界、日用品業界などに対してRoHS環境規制を遵守した電解クロムめっき部品を提供することを目的とする。これによって、本めっき部品を採用した装置・機械などの安全性及び品質が高まり、各種業界での国際競争力の向上にも貢献する。

#### 1-1-2 研究目標

RoHS や REACH などの環境規制が強化され、電解クロムめっきや硬質クロムめっきは六価クロムから三価クロムへ代替が開始され始めた。しかし、三価クロムめっきは皮膜中に残留した三価クロムイオンが六価クロムイオンへ価数変化することが指摘されている。このため電機メーカー等はめっき会社に三価クロムで処理した部品について温度や湿度を管理した保存を要求している。三価クロムイオンから六価クロムイオンへの価数変化はクロムめっき皮膜中にクロムイオンが残留し、それがイオン交換できないためであり、この残留クロムイオンの除去が必要である。

上記の課題を解決するために本研究開発では、RoHS などの環境規制対応の電解クロムめっき皮膜生成方法を開発する。

##### ① 解抽出プロセス条件の確立

電解クロムめっき法で生成されためっき皮膜に残留しているクロムイオンを完全に除去し、完全なRoHS対策とする。

##### ② 膜性能の確保

従来のめっき皮膜と同等の耐食性、防錆性、耐磨耗性、装飾性を維持することを最小のコストで達成する。

##### ③ 生産技術の効率化

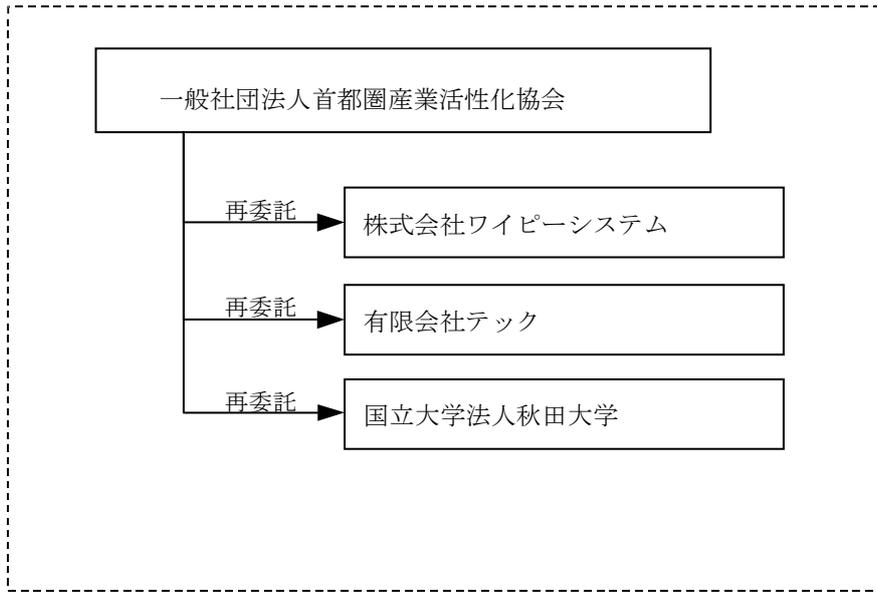
生産効率を従来のクロムめっきを使用した生産ラインと同等としながら、純水による洗浄工程を省き、さらに廃液処理負担を軽減する。

##### ④ コスト低減

電解抽出システムの導入費用、ランニングコストの増大を防ぎ、安価なシステムを提供する。本研究開発では既存の設備(クロムめっき後の水洗水)に電解抽出プロセスを導入するのみの方式を実現し、1千万円以下の費用で構築できるラインの開発を行う。

## 1-2 研究体制 (研究組織・管理体制・研究者氏名・協力者)

### 1-2-1 研究組織



総括研究代表者 (P L)

株式会社ワイピーシステム  
代表取締役 吉田 英夫

総統括研究代表者 (S L)

株式会社ワイピーシステム  
技術担当部長 須山 泰敬

### 1-2-2 管理体制 (事業管理機関の概要)

[一般社団法人首都圏産業活性化協会]

#### 【研究管理者氏名】

松本 浩造

#### 【研究管理者略歴】

1963年4月 富士電機株式会社入社 (～2008年3月)

材料研究所／中央研究所／富士電機総合研究所／東京工場 勤務 (研究・業務実績等)

・金属材料の高温強度評価・接点材料開発・原動機用金属材料の研究・粉末冶金  
技術の適用研究・セラミックス製造プロセスと応用に関する研究・インクジェットヘッドの開発  
研究等

・電気接点、燃料電池用電極、圧電材料、セラミック材料、インクジェットヘッド関連の特許出願

2008年4月 (社)首都圏産業活性化協会 (～現在に至る)

研究開発支援事業担当 (TAMA地域企業の研究開発プロジェクトの推進支援)

#### 【経理担当者氏名】

西原 輝好

#### 【経理担当者略歴】

1974年～2011年4月 西武信用金庫

2011年5月～現在 (社)首都圏産業活性化協会：管理部長 (管理・経理担当)

・着任以来、(社)首都圏産業活性化協会にて、経理及び管理業務を統括し、現在に至る

### 1-2-3 研究者氏名

株式会社ワイピーシステム

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
吉田 英夫	代表取締役	①②③④
須山 泰敬	新規事業部技術部長	①②③④
新藤 守久	新規事業部生産技術部長	①②③④
小山 博之	新規事業部生産技術部生産技術課	③④

有限会社テック

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
岩永 正彦	代表取締役	④

国立大学法人秋田大学

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
寺境 光俊	大学院工学資源学研究所 教授	②

### 1-2-4 協力者

氏名	所属・役職	備考
伊藤 和雄	社団法人日本自動車部品工業会 会員サービス	
松浦 徹也	社団法人中小企業診断協会 東京支部 三多摩支会	
荻野 賢司	国立大学法人東京農工大学 大学院共生科学技術研究院教授	
千明 武	千明特許事務所	

## 1-3 成果概要

### 1-3-1 電解抽出プロセス条件の確立

クロムめっき後の最終水洗槽中で被めっき物を電解するための RoHS 対応電解クロムめっき膜生成装置を設計・製作した。本装置は、被めっき物を電解するための整流器、抽出性能をアップするための超音波装置、電極で構成した。本装置で、実験パラメータとして抽出槽中の液温度、超音波条件、電解条件、電解時間を種々、変化させてデータを採取し、六価クロムイオンが残留せず金属クロム化できる電解プロセス条件を確定することが出来た。

### 1-3-2 皮膜性能の確保

今回、提案した開発技術でクロムめっき皮膜に要求される皮膜性能を確保するために、以下項目の検討を実施した。

- (イ) 抽出槽の液温度を変化させたときの抽出効率と表面状態の確認、
- (ロ) 抽出時の電解条件を変化させたときの抽出効率と表面状態の確認、
- (ハ) 抽出時の超音波条件を変化させたときの抽出効率と表面状態の確認、
- (ニ) それぞれの条件での時間経過による抽出効率と表面状態の確認

上記の検討で得られた各種サンプルにつき、その皮膜の硬度、導電性、耐磨耗性、耐食性、密着性を詳細に評価し、最適の皮膜性能を確保できる定量的パラメータを追認した。

### 1-3-3 生産技術の効率化

従来のラインは、六価クロムイオン除去のために長いラインになっている。本研究開発では、電解抽出システムをクロムめっき後の最終水洗槽に設置し、ライン短縮を意図した。

このラインにすると、定められた分析方法（IEC62321：2008）でもクロムイオンのピークが現れず、クロムイオンが存在していないことが実験により確認でき、ライン短縮を実現した。また、生産効率を従来のクロムめっきラインと同等とするために、以下の創意工夫を行った。

- ①電解抽出システムを既存のラインの水洗槽に設置できる簡易の構造とした。
- ②装置も整流器、超音波、電極などめっき加工業者が普段使用している構成とした。

### 1-3-4 コスト低減

電解抽出システムを広くめっき加工業者に導入してもらうためには、電解抽出システムの導入費用、ランニングコストの増大を防ぎ、安価なシステムを提供する事が必要となる。このため本開発では、電解抽出システムの導入で水洗段数を低減し、めっき作業時間の短縮を実現した。また、液温、電解条件、超音波等の最適条件を見出すことで、より一層の時間短縮とコスト低減を可能とした。更に、本開発技術では、高価な純水洗浄を伴わないことによるコスト削減び水洗工程の削減により、くみ出し廃液を低減させることによる廃液処理費用のコストダウンを達成できることも確認した。

## 1-4 当該研究開発の連絡窓口

管理団体：一般社団法人首都圏産業活性化協会  
担当：松本 浩造  
電話：042-631-1140 FAX 042-631-1124  
E-mail：matsumoto@tamaweb.or.jp

## 第2章 本論

### 2-1 環境規制動向とめっき課題調査

#### 2-1-1 RoHSによる物質規制

「人類は歴史上の決定的な瞬間に立たされている。」と、アジェンダ 21 の前文は書き始めています。アジェンダ 21 は、1992 年 6 月のリオ地球サミットで採択された 21 世紀に向けての課題とプログラムで、有害化学物質の管理などが 40 章の分野別に具体的に示されています。リオサミットの 5 年後に、国連環境開発特別総会（地球サミット+5）で進捗状況がレビューされ、さらに、5 年後のヨハネスブルクサミットで採択された実行計画により、世界の化学物質管理は 2020 年までに仕組み作りを完了させることになっている。

これを受けて、2006 年に策定された「国際的な化学物質管理の戦略的アプローチ (SAICM)」に繋がっています。この一連の取り組みが GHS であり、EU では REACH 規則や CLP 規則としてまとめられ、日本では「化管法」「化審法」が改正された。

日本では化学物質規制は 1960 年頃の PCB、農薬や有機水銀問題で意識が高まったが、特に川中、川下の成形品メーカーは直接的には対応が求められなかった。このような中で、2001 年 10 月に日本の大手ゲーム機メーカーが製品の一部品に特定有害物質が含有しているとして、輸入が制限される事件がおきた。この事件を契機に川下企業が調達する部材について、特定有害化学物質の非含有保証が広がることになった。

化学物質規制は、有害化学物質の規制が含有有害化学物質規制へ拡大し、さらに、有害化学物質だけでなく、REACH 規則や化審法のように一般化学物質規制に広がっている。また、化学物質規制は EU 規制法への対応だけでなく、中国、韓国、インドやタイのアジア諸国やアメリカなどでも EU RoHS 指令を踏襲した製品含有有害化学物質規制法が制定され、その対応も求められている

電気電子製品や自動車部品に鉛、水銀、カドミウム、6 価クロムの重金属や PBB、PBDE の臭素系難燃剤が含有していないかが大きな問題となりました。これらの物質は有害性はあるとは知っていても、電気電子機器や自動車部品に含有していても人体や環境に影響するまでもないと判断していたおり、たとえば六価クロムはクロムめっき液に含有されるが、水洗浄で十分と判断していた。実際の規制では 0.1% (1,000ppm) が規制値であり、それもめっき厚さを分母とするなどのきめ細かい規制となっている。

化学物質規制はアジェンダ 21 で方向性が示されており、2020 年をゴールに各国が政策を展開しています。

2011 年 7 月 1 日に EU RoHS の改正が告示され、前後して 5 月 12 日にインド RoHS 法が告示され、8 月 30 日に中国 RoHS 管理規則の自主認証手順が告示されました。

今は、まさに過渡期で次々と規制内容が変わり、国より優先順序が異なり、情報が錯綜しています。日本の化審法は第 1 段階が 2010 年 4 月に施行され、2011 年 4 月から第 2 段階が施行されました。既存物質の製造量届出などが義務化され、これに伴う優先評価物質や届出不要物質も告示されました。国連 GHS の改定に伴う JIS の改定 (JIS Z 7250 (MSDS)、JIS Z 7252 (分類)) もされました。

#### 2-1-2 RoHS 指令の動向

EU RoHS 指令では、対象となる適用製品 (第 2 条) として以下が示されています。適用製品は、附属書 I の 11 分類された電子電気機器 (交流 1,000volt、直流 1,500volt 以下) が対象となります。なお、軍用、宇宙用機器、産業用大型固定工具 (large-scale stationary industrial tools)、大型固定据付機器 (large-scale fixed installation) や能動型埋込医用機器 (指令 90/385/EEC) などが除外されます。

- ①大型家庭用製品、②小型家庭用製品、③IT および遠距離通信機器、④消費者用機器、⑤照明装置
- ⑥電動工具 ⑦玩具、レジャーおよびスポーツ用品 ⑧医療用機器 ⑨監視、制御機器 動販売機
- ⑩上記でカバーされないその他の電気・電子機器

改正 RoHS 指令では、その適用時期は、官報告示後 20 日目に発効し、18 ヶ月後に施行されます（官報では具体的な年月日が記載されます）。現行 RoHS 指令の適用外であった製品の適用時期は次のようになります。

- ①医療機器（指令 93/42/EEC）及び監視制御機器 2014 年 7 月 22 日施行
- ②体外診断機器（指令 98/79/EC） 2016 年 7 月 22 日施行
- ③産業用監視制御機器 2017 年 7 月 22 日施行
- ④その他第 11 分類機器 2019 年 7 月 22 日施行

そして、予防第 4 条(予防)では、第 2 条による電気電子機器、ケーブル、スペアパーツに特定有害物質を最大許容濃度以上含有させてはなりません（附属書 II）。附属書 II の内容は現行 RoHS 指令と同じ 6 物質で、均質物質あたりの最大許容濃度も同じです。

- ①鉛（0.1 重量比%）、②水銀（0.1 重量比%）、③カドミウム（0.01 重量比%）、④六価クロム（0.1 重量比%）
- ⑤PBB（0.1 重量比%）⑥PBDE（0.1 重量比%）

めっき、塗装や防錆被膜処理などの表面コーティングについては、専門委員会で細則を作るとしています。論点になっている化成被膜処理の含有規制と溶出規制が整理される可能性があります。

なお、最大許容濃度は「意図的でない」を問わず含有量が制限されます。クロムめっきの六価クロム液の残渣や三価クロム処理の六価クロムへの変化も問われます。

### 2-1-3 自動車産業の環境負荷物質への対応

#### 2-1-3-1 自動車産業への表面処理（めっき）の必要性

表面処理技術は自動車の各部、各部位にも幅広く適用されており、これら環境課題への対応と将来に向けての貢献が必要である。具体的には、マグネや樹脂といった軽量材料への置き換え、さらに部品の小型化、一体化が進んでいる。ボディ用鋼板では、亜鉛めっきから始まり、化成処理、電着塗装などの表面処理により、寒冷地における塩害環境での防錆性能を確保している。また、アルミ、マグネの軽金属素材においても耐食性を向上するための化成処理などの防錆表面処理や、耐摩耗性向上のためのめっきが施され使用されている。

#### 2-1-3-2 自動車産業の環境負荷物質への対応

欧州において「使用済自動車に関する EU 指令案」（ELV 指令案）が 2000 年 10 月に制定され、リサイクルおよび環境負荷物質に対する対応が求められた。これは設計製造も含んだ廃車処理およびリサイクルに関するものとなっている。その中で「車両に含まれる鉛、水銀、カドミ、六価クロムが廃棄されないよう処置する」ことがうたわれており、この環境物質の製品からの原則排除が必要となっている。特に防錆表面処理として多種類の部品に適用されている六価クロムについては 2007 年 7 月 1 日までに、各自動車メーカーでは製造段階での対応を図り、部品からの六価クロムフリー対策を進めることになった。

六価クロムを含有する防錆表面処理としては、①亜鉛メッキおよび亜鉛系合金めっき用六価クロメート、②アルミ系材料のクロメート、③ダクロタイト処理、④C&Z コートなどがあげられるが、ここでは汎用性の高い①亜鉛めっきクロメート処理の代替処理技術について述べる。代替処理は薬剤メーカーより市販されている Si や Co を添加した三価クロメートが中心である。これらの代替処理技術は、ラポレベルでは耐食性要求性能を満足する代替処理技術として開発されている。しかし、製品適用するには、例えば Zn めっき未着部について六価クロムに比べれば鉄素地に対する不動態化する能力が低いこともあり、対策が必要である点や防錆面以外の機能、摩耗係数等について従来処理と比較し確認しておく必要がある。これらの対応を取りながら六価クロムフリー化がすすめられて、今後さらに量産での使い勝手のよい処理の開発が望まれている。

#### 2-1-4 めっき業界の環境負荷物質への対応

金属は我々の生活において必要不可欠な材料であるが、耐食性、意匠性等の点から、何らかの表面処理が施されて使用されているのが一般的である。そのため、金属には極めて多くの表面処理方法が存在するが、中でもクロメート処理は自動車部品、家電製品本体、部品などに広く利用されている。このことは、クロメート処理が良好な耐食性、密着性を兼ね備え、かつ、それを安価に実現させるという点で、極めてコストパフォーマンスの高い表面処理方法であることの証明にほかならない。しかしながら、その一方で、クロメート処理の被膜または処理液は、通常六価クロム含有しており、環境基本法、水質汚濁防止法などの法規制によっても、排出量などが厳しく規制されている。また、前述したように欧州における「使用済自動車に関する EU 指令案」(ELV 指令案)にはじまり、自動車業界を中心に六価クロムの使用規制の対応が求められる。対応の一つとして、六価クロム溶液を使用したクロメートなどの化成処理から三価クロム溶液を使用した処理方法へのシフトが進んでいる。装飾クロムめっきを中心とした三価クロムめっきの研究も活発に行われている。しかし、一部装飾めっきにやクロメートは実用化されているが、黒色クロムめっきや硬質クロムめっきは実用化には至っていない。また、実用化された三価クロムめっきや三価クロメートもコストアップ、三価から六価への価数変化の課題が完全には解決しているとは言えないのが現状となっている。

### 2-2 電解抽出プロセス条件の確立

#### 2-2-1 ねらい

六価クロム代替技術として三価クロムめっきを用いためっき方法が徐々に使用され始めてきた。三価クロムめっき皮膜から六価クロムが検出される事例が起こっている。これは三価クロムめっき中に残留している三価クロムイオンがある条件化で六価クロムへ価数変化しているためであることが報告されている(参考文献①)。しかし、六価への価数変化に対する技術的な課題は解決していない。今後三価クロムめっきが広まっていくに従い、電機メーカーだけでなく、自動車部品やその他の産業にも影響が出ることが予想され、部品メーカーやめっき業者の負担が増大していくものと考えられる。環境規制に対応する電解黒色クロムめっき皮膜を安定して作成するための条件が求められている。また電解クロム皮膜中に含まれるクロムイオンを安価に抽出・除去する方法として電解抽出法を選定し、電解抽出の最適条件を見出す。

#### 2-2-2 実験方法

本研究開発で導入する設備での実験を実施する前にビーカーを用いた簡易実験(以下、ビーカー実験という)を行った。その後本研究開発で導入した設備において実験(以下本実験という)で最適条件をみいだす。

ビーカー実験及び本実験にもちいた電解黒色クロムめっき(以下クロムめっき)の液成分および作業条件を表1に示す。また、電解抽出条件を表2に示す。

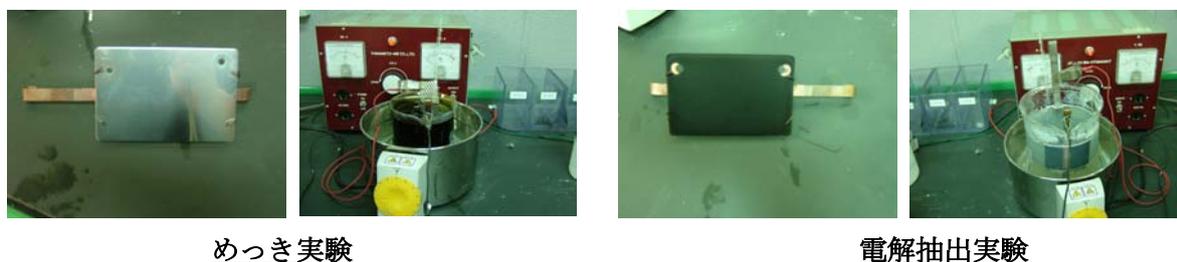
表1. めっき液成分およびめっき条件

無水クロム酸	300 g/L
三価クロム	8 g/L
めっき温度(°C)	-5、5、15、20
電流密度(A/dm <sup>2</sup> )	10、20、30
時間(min)	5、10、20

表 2. 電解抽出条件

電解抽出水	純 水
温 度 (°C)	4 0°C
電流密度 (A/d m2)	1, 2, 3, 5
電解時間 (min)	1, 2, 3, 5

実験にもちいた素材は本研究開発で購入したステンレス、鉄、銅の各板材を使用した。各素材ごとの前処理を実施後電解黒色クロムめっきを各条件で行った。次に電解抽出を行った。ビーカー実験の様子を**写真 1**に示す。また本実験の様子を**写真 2**に示す。



めっき実験

電解抽出実験

写真 1. ビーカー実験状況



写真 2. 本実験状況

## 2-2-3 実験結果

### 2-2-3-1 ビーカー実験結果

鉄、ステンレス、銅材の各素材について、めっき後および電解抽出後それぞれについて表面外観観察を行った。ビーカー実験で行った結果の代表例（めっき条件：温度 1 5°C、電流密度 2 0 A/d m2、時間 2 0 分）を図 1 に示す。

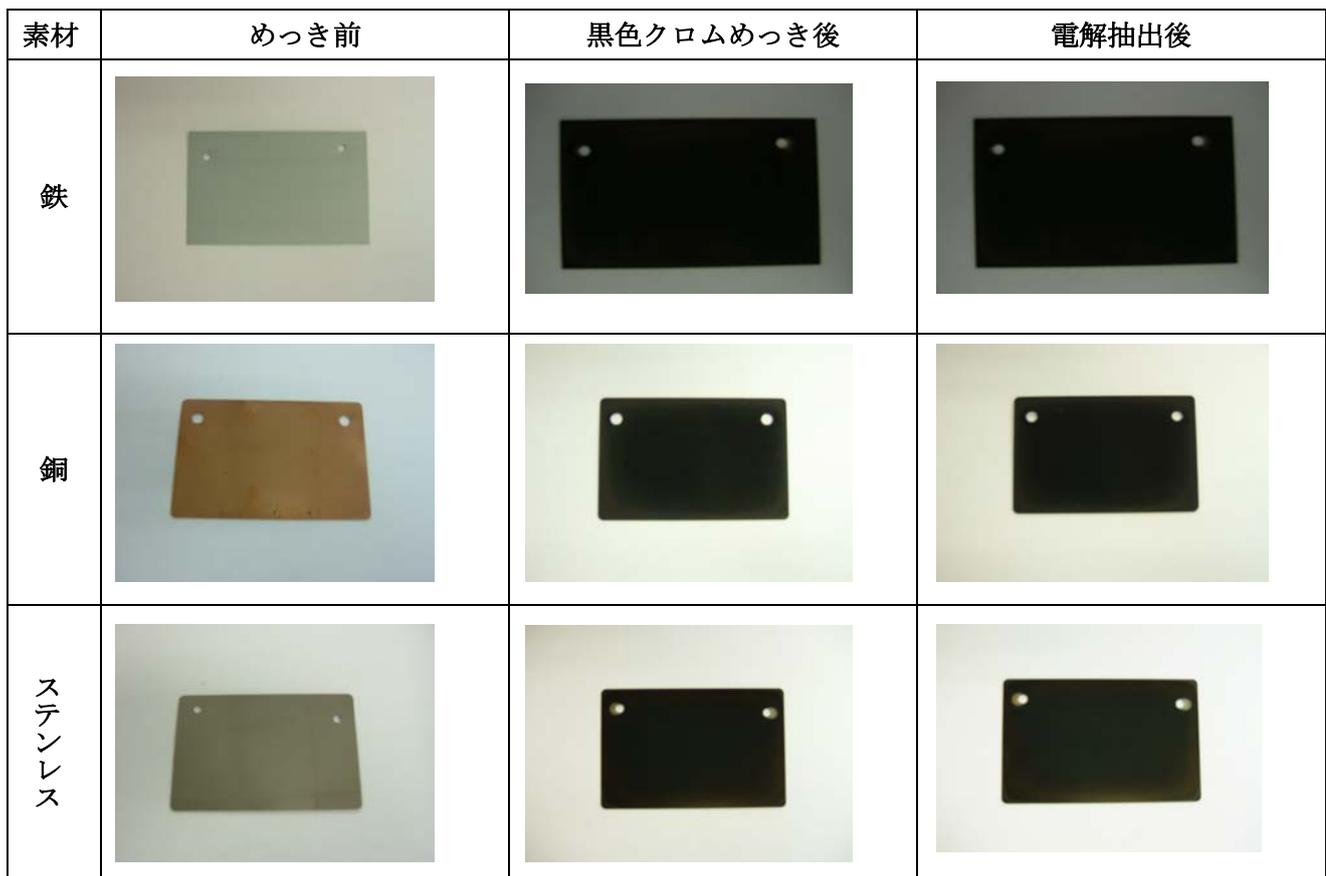


図 1. ビーカー実験 表面外観観察結果

鉄、銅、ステンレスの各素材の各種めっき条件での表面外観観察結果の判定（皮膜の色、密着性、均質性）を表 3 に示す。いずれの条件でも、めっき後の表面外観観察では優位差が認められず、健全であった。各電解抽出条件（電流密度と時間）後の鉄素材の表面外観結果の判定（電解抽出前後での皮膜品質）を表 4 に示す。その他の素材も同様に、電解抽出後のめっき皮膜表面の品質は、電解抽出前とで変化はなく、良好であった。

表 3. ビーカー実験 めっき後の皮膜表面外観観察結果の判定

温度 (°C)	- 5			5			1 5			2 0		
	1 0	2 0	3 0	1 0	2 0	3 0	1 0	2 0	3 0	1 0	2 0	3 0
電流密度 (A/d m <sup>2</sup> )												
鉄	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ステンレス	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
銅	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○：黒色皮膜の色、密着性、均質性が良好 ×：皮膜がされなかった

表4. ビーカー実験 電解抽出後の表面外観観察結果の判定 (素材: 鉄)

めっき条件	15℃ ・ 20A/dm <sup>2</sup> 20分			
電解抽出条件	1分	2分	3分	5分
1 A/d m <sup>2</sup>	○	○	○	○
2 A/d m <sup>2</sup>	○	○	○	○
3 A/d m <sup>2</sup>	○	○	○	○
5 A/d m <sup>2</sup>	○	○	○	○
10A/d m <sup>2</sup>	○	○	○	○

○ : 黒色皮膜の色、密着性、均質性に変化がない × : 黒色皮膜に色、均質性に問題あり

### 2-2-3-2 本実験結果

(1) めっき条件 本実験のめっき後の各素材の表面観察を行なった。その結果の代表を図2および図3に示す。図2にめっき条件 (電流密度 20 A/d m<sup>2</sup> 時間 10分) でのめっき温度の影響を示す。いずれの素材も、めっき表面に優位差は認められない。図3にめっき条件 (温度 15℃、電流密度 20A/d m<sup>2</sup>) での、めっき時間の影響 (5、10、20分) を示す。めっき表面での時間の優位差は認められない。図2、図3ではその代表を示したが、その他の素材でも、いずれの条件でも優位差は認められなかった。

(2) 電解抽出条件 本実験の電解抽出後の各素材の表面観察結果を行なった。その結果の代表を図4に示す。図4に、各素材の、めっき条件 (温度 15℃、電流密度 10、20、30 A/d m<sup>2</sup>) の場合の、電解抽出条件 (温度 40℃、電流密度 1/d m<sup>2</sup>、時間 5分) でのめっき表面外観を電解抽出前後との比較を含めて示す。本試験条件では電解抽出条件に優位差は認められない。また、電解抽出前後で、めっき皮膜に違いは認められない。

### 2-2-4 成果

鉄、ステンレス、銅の各素材の電解抽出前後でのめっき皮膜を対象に目視による表面外観観察を行った。その結果、今回行なっためっき条件、電界抽出条件でそのすべてのめっき皮膜は健全であり、かつ優位差は認められなかった。

めっき条件		-5°C	5°C	15°C	20°C
表面外観観察	鉄				
	ステンレス				
	銅				

図2 めっき条件 温度の影響 (電流密度  $20 \text{ A/dm}^2$  時間 10分)

めっき条件		5分	10分	20分
表面外観観察	鉄			
	ステンレス			
	銅			

図3. めっき条件 時間の影響 ((温度  $15^\circ\text{C}$ 、電流密度  $20 \text{ A/dm}^2$ )

めっき条件		15°C 10A/dm <sup>2</sup>		15°C 20A/dm <sup>2</sup>		15°C 30A/dm <sup>2</sup>	
抽出条件		抽出なし	40°C 1A/dm <sup>2</sup> 5分	抽出なし	40°C 1A/dm <sup>2</sup> 5分	抽出なし	40°C 1A/dm <sup>2</sup> 5分
表面写真	鉄						
	ステンレス						
	銅						

図4.電解抽出前後のめっき表面外観観察結果

## 2-3 皮膜性能の確保

### 2-3-1 評価方法

電解クロムめっきおよび電解抽出の最適条件を明らかにするためにより詳細な分析を実施した。

(1) **表面微視観察** 表面分析では、超分解能電解放射型走査型電子顕微鏡（日立ハイテック社製 SU-70）をもちい、観察倍率10k～100k倍にて観察した。超分解能電解放射型走査型電子顕微鏡装置の外観を写真3に示す。さらに、より微視的な表面観察、特に超微細な凹凸形状の観察のできる原子間力顕微鏡（NanoNavi Station/S-image SII テクノロジー社製）をもちい、観察倍率10～50k倍にて観察した。原子間力顕微鏡の外観を写真4に示す。

(2) **イオン分析** 皮膜中のクロムイオン量をジフェニルカルバジド吸光法で測定した。測定は電解クロムめっき処理された素材を沸騰した純水に浸漬し、5分間煮沸する。溶出液をジフェニルカルバジド吸光法で発色させ、540nmにて吸光度を測定し、検量線より皮膜中の六価クロムイオンを算出し求めた。測定は3回行い、その平均値をとった。

(3) **密着性能評価** 皮膜の密着性評価として折り曲げ試験（JIS規格 H8504）を行った。試験方法はJIS規格に準拠し実施した。



写真3 超分解能電解放射型走査型電子顕微鏡  
(日立ハイテック社製 SU-70)



写真4 原子間力顕微鏡  
(NanoNavi Station/S-image SII テクノロジー社製)

## 2-3-2 表面微視観察

### 2-3-2-1 めっき条件

鉄、ステンレス、銅の各素材について、めっき液の温度(-5、15℃)による表面皮膜の影響を微視解析した。その結果を図5に示す。いずれの素材も、めっき温度-5℃ではめっき表面は、粒状析出だが、めっき温度15℃では先端鋭角な片状析出であり、めっき温度によって明らかにめっき析出構造が異なる。写真に示していないが、めっき温度が上昇するにしたがって、めっき表面は、粒状から片状に連続的に変化している。

次にめっき時間によって皮膜がどのように成長するかを観察した。いずれの素材について、めっき条件(温度-5℃、15℃、電流密度20A/dm<sup>2</sup>)で各めっき時間(5、10、20分)を観察すると、温度-5℃ではどの素材もめっき時間5分で粒上の結晶と細長い結晶が混在しており、めっき析出の初期の様子であることがわかる。めっき時間が進むと粒状の大きさが均一に成長している。一方、温度15℃ではどの素材も初期の時間段階から先端鋭角な片状の析出構造となっている。いずれにしても温度-5℃の場合の粒状析出、温度15℃の場合の片状析出は、時間経過とともに初期の析出形状を保ったまま成長している。

一般に黒色クロムめっきは、めっき温度10~20℃で施工される場合が多いが、この時の析出は金属クロムが支配的であるのに対して(参考文献②)、0℃以下のめっき温度では、その化学反応で、クロム酸化物の微粒子を多数析出させている(参考文献③)。このことが析出構造の違いに起因していると推測する。

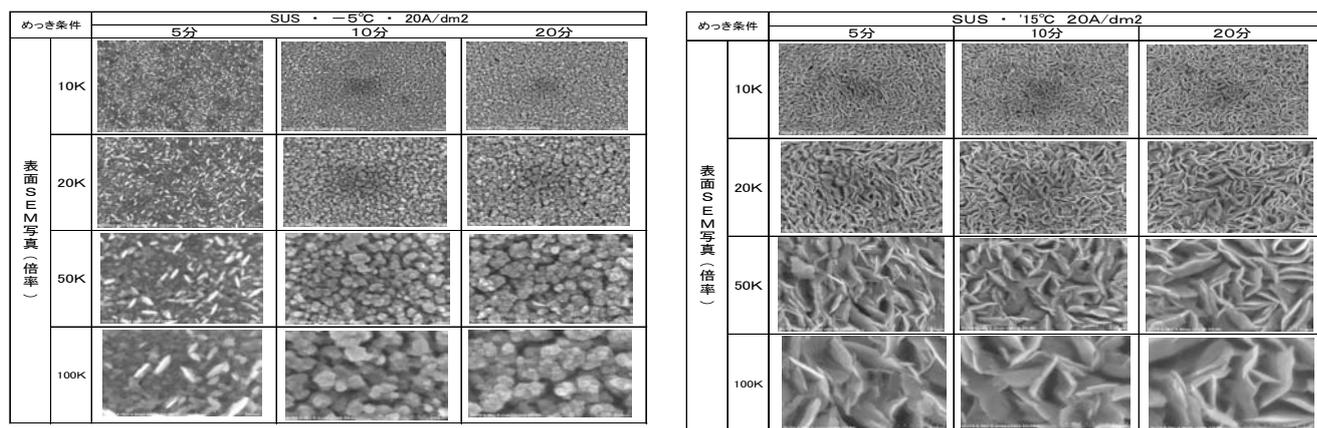


図5-1 走査電子顕微鏡観察 めっき条件(温度、時間)によるめっき表面への影響  
(素材 ステンレス)

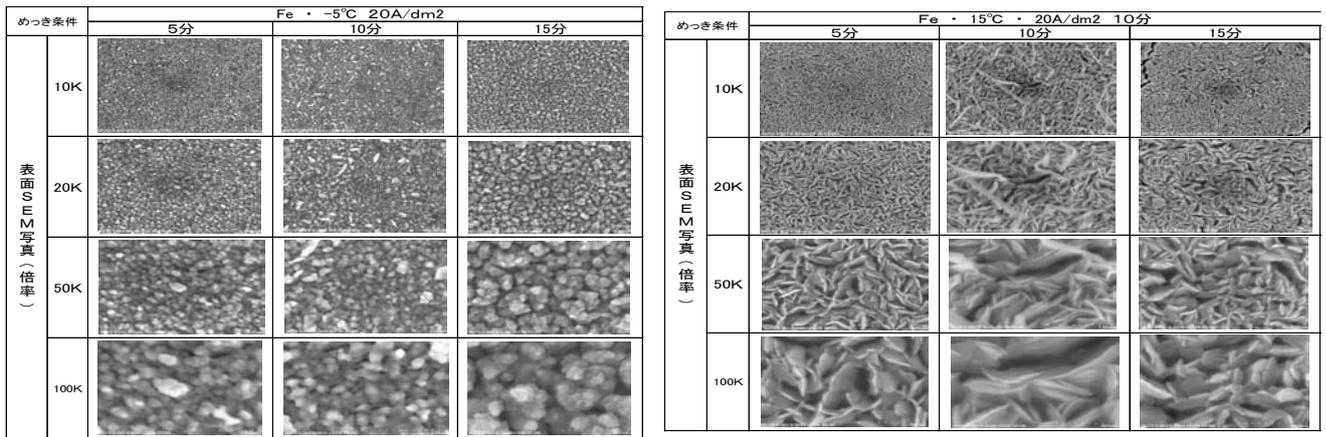


図5-2 走査電子顕微鏡観察 めっき条件(温度、時間)によるめっき表面への影響(素材 鉄)

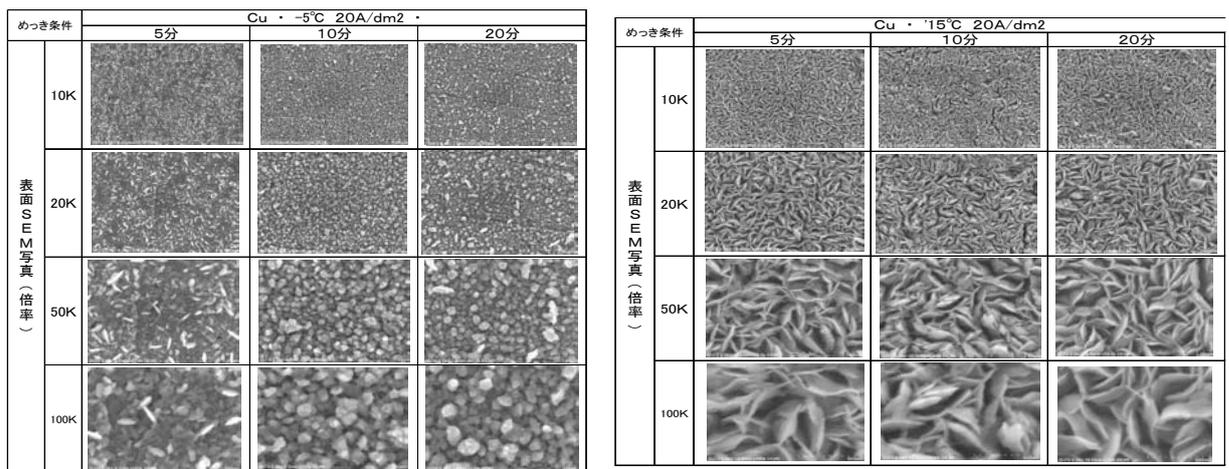


図5-3 走査電子顕微鏡観察 めっき条件(温度、時間)によるめっき表面への影響(素材 銅)

### 2-3-2-2 電解抽出条件

電解抽出後のめっき表面状態を走査電子顕微鏡観察で観察した。その結果を図 6、図 7 に示す。図 6 では、素材鉄を代表して、めっき条件(温度 15℃、電流密度 20 A/dm<sup>2</sup>、時間 20 分)での、電解抽出条件の電流密度、時間の影響を示す。本電解抽出条件範囲でめっき皮膜への影響は認められなかった。

前述 2-3-2-1 項で示したように、めっき条件のうちのめっき温度の違い(温度-5℃、15℃)で、めっき析出の状況が著しく異なることが分かった。そこで、それぞれのめっき条件のめっき析出が、電界抽出により変化するかを観察した。図 7 では、めっき温度、めっき電流密度のそれぞれめっき条件について、電解抽出条件(40℃、1A/dm<sup>2</sup>、5分)の場合を示す。電解抽出前後で顕著ではないがめっき析出の大きさ、形状に若干の違いが観察される。

さらに、電解抽出前後での、めっき析出の違いをより微視的に観察するため原子間力顕微鏡にて観察した。その結果を図 8 に示す。図には各素材について、めっき条件(-5℃、20 A/dm<sup>2</sup>)、電解抽出条件(40℃、1A/dm<sup>2</sup> 5分)の結果を示した。電解抽出前後でめっき析出の粒状形状に違いが認められ、粒状形状がより顕著にはっきりしている。また粒状間の隙間深さも深くなったように観察される。明確ではないが、電界抽出によるクロムイオンのめっき皮膜からの抽出をうかがわせる。

めっき条件		Fe · 15°C · 20A/dm <sup>2</sup> 20分			
抽出条件	抽出なし	40°C · 1A/dm <sup>2</sup>			
		1分	3分	5分	
表面SEM写真 (倍率)	10K				
	20K				
	50K				
	100K				

電解抽出条件  
 電流密度：1 A/d m<sup>2</sup>  
 温度：40°C  
 時間：1, 3, 5分

めっき条件		Fe · 15°C · 20A/dm <sup>2</sup> 20分			
抽出条件	抽出なし	40°C · 3A/dm <sup>2</sup>			
		1分	3分	5分	
表面SEM写真 (倍率)	10K				
	20K				
	50K				
	100K				

電解抽出条件  
 電流密度：3 A/d m<sup>2</sup>  
 温度：40°C  
 時間：1, 3, 5分

めっき条件		Fe · 15°C · 20A/dm <sup>2</sup> 20分			
抽出条件	抽出なし	40°C · 5A/dm <sup>2</sup>			
		1分	3分	5分	
表面SEM写真 (倍率)	10K				
	20K				
	50K				
	100K				

電解抽出条件  
 電流密度：5 A/d m<sup>2</sup>  
 温度：40°C  
 時間：1, 3, 5分

図6 走査電子顕微鏡観察 電解抽出条件(電流密度、時間)によるめっき表面の影響(素材 鉄)

めっき条件 抽出条件		Cu · -5°C 10A/dm <sup>2</sup>		Cu · -5°C 20A/dm <sup>2</sup>		Cu · -5°C 30A/dm <sup>2</sup>	
		抽出なし	40°C 1A/dm <sup>2</sup> 5分	抽出なし	40°C 1A/dm <sup>2</sup> 5分	抽出なし	40°C 1A/dm <sup>2</sup> 5分
表面SEM写真 (倍率)	10K						
	20K						
	50K						
	100K						

めっき条件 抽出条件		Cu · 15°C 10A/dm <sup>2</sup>		Cu · 15°C 20A/dm <sup>2</sup>		Cu · 15°C 30A/dm <sup>2</sup>	
		抽出なし	40°C 1A/dm <sup>2</sup> 5分	抽出なし	40°C 1A/dm <sup>2</sup> 5分	抽出なし	40°C 1A/dm <sup>2</sup> 5分
表面SEM写真 (倍率)	10K						
	20K						
	50K						
	100K						

図7-1. 走査電子顕微鏡観察 電解抽出の前後でのめっき表面への影響 (素材 銅)

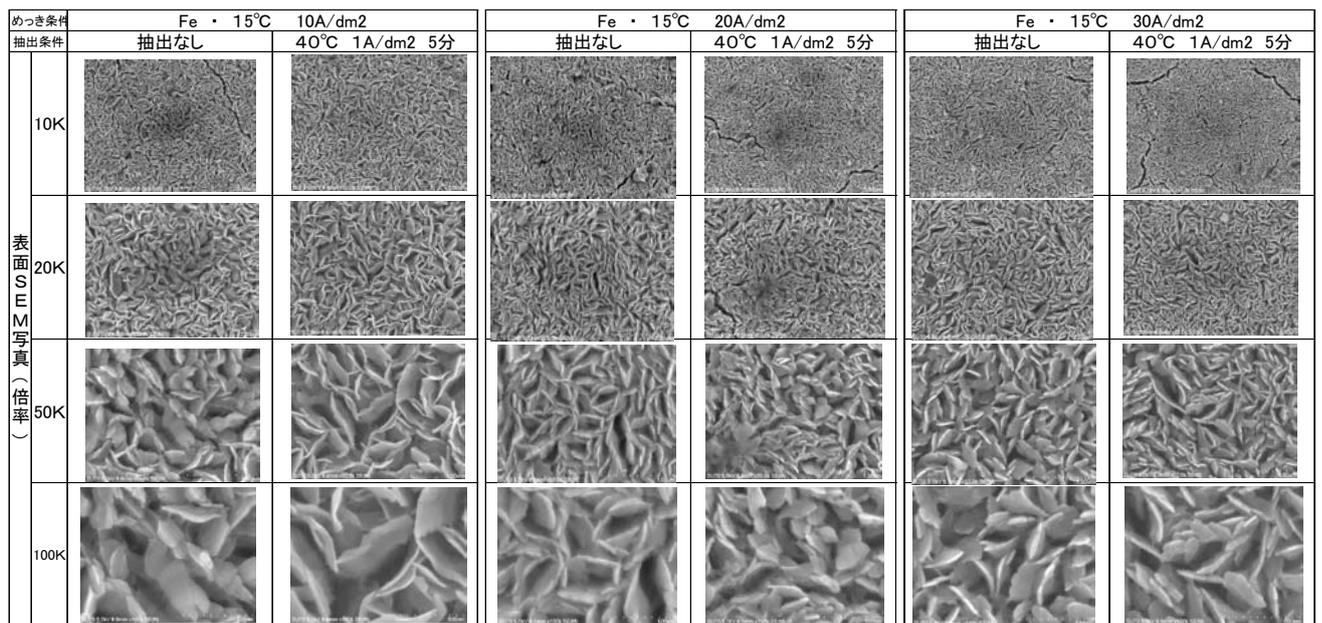
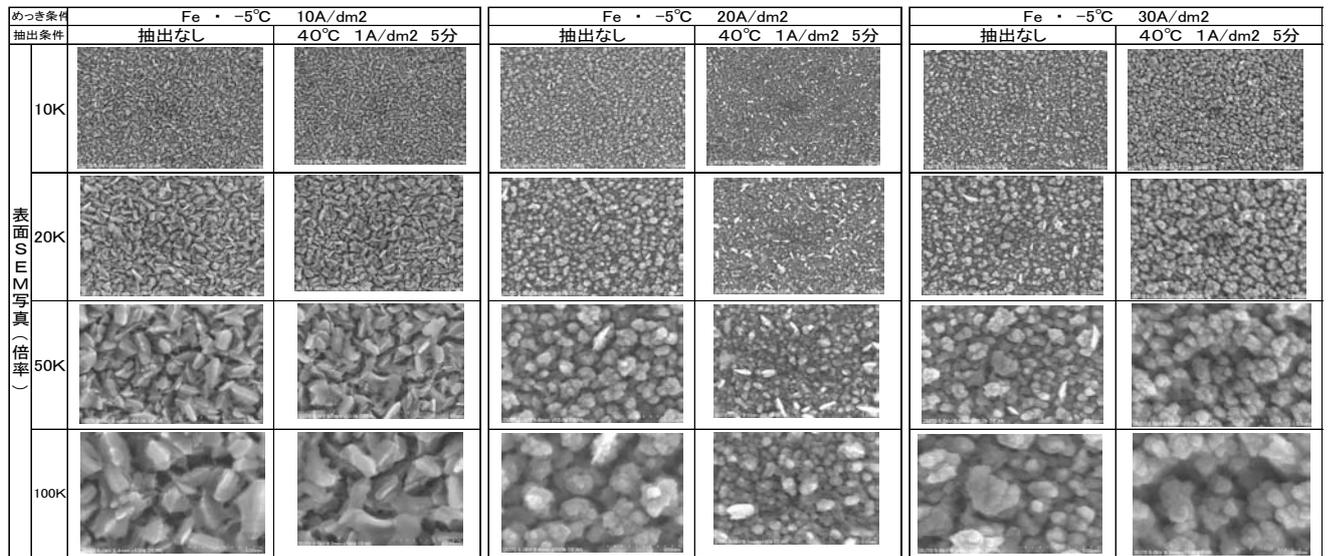


図7-2.走査電子顕微鏡観察 電解抽出前後でのめっき表面への影響 (素地 鉄)

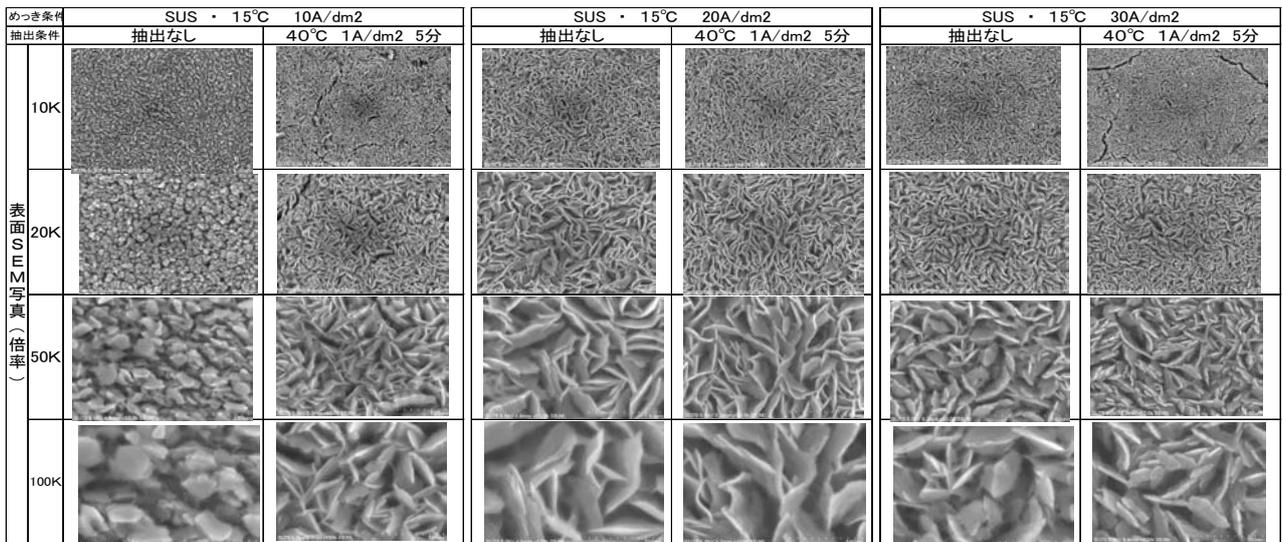
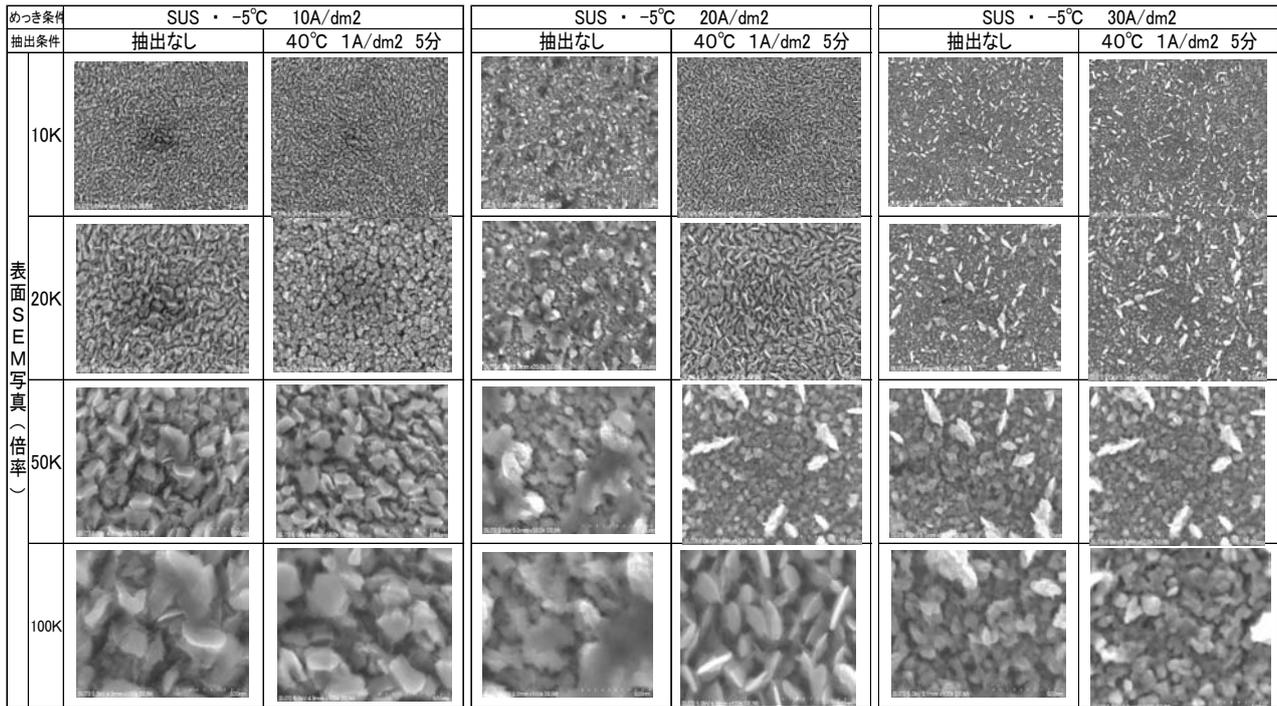


図 7-3. 走査電子顕微鏡観察 電解抽出によるめっき表面への影響 (ステンレス)

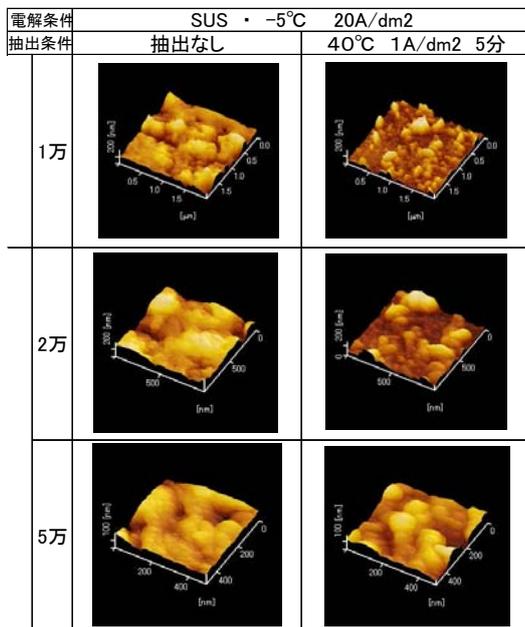
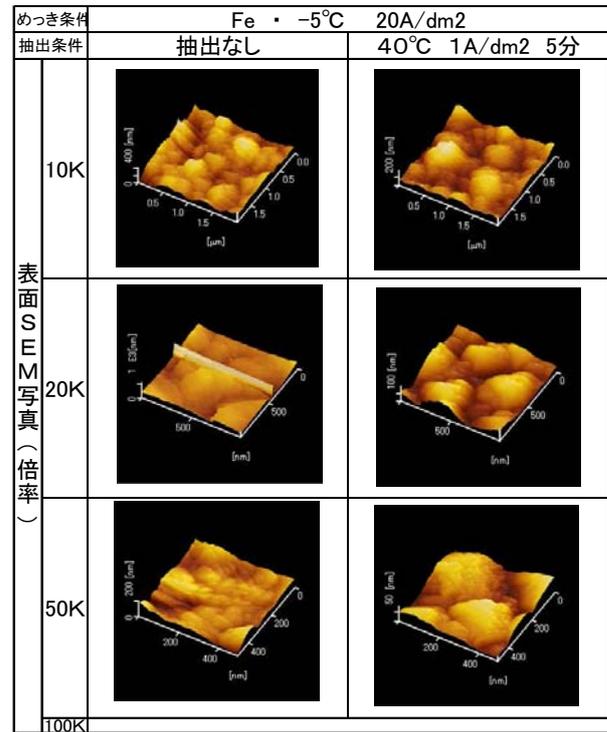
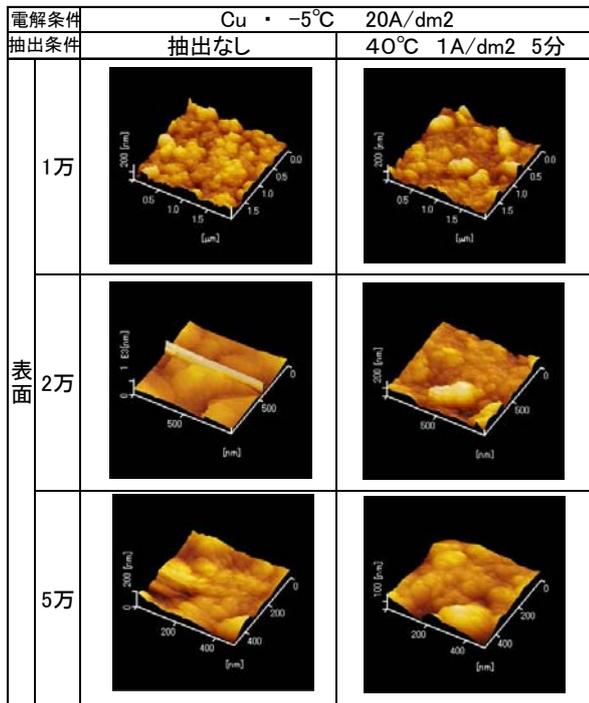


図8 原子間力顕微鏡 (AFM) 観察 電解抽出によるめっき析出表面への影響 (素材: 銅、鉄、ステンレス)

### 2-3-3 イオン分析

電解抽出前のめっき皮膜中の残留六価クロムイオン量を測定した、その結果を表5に示す。めっき液の温度では皮膜中のイオン量に顕著な変化が認められないが、電流密度の増加により、皮膜中のイオン量も増加している。めっき条件で、電流密度が高い場合により残留皮膜中の六価クロムイオン量が多いことが分かった。

表5 めっき皮膜中の残留六価クロムイオン量 (ppm)

めっき液温度 電流密度	-5℃	5℃	15℃	20℃
10 A/dm <sup>2</sup>	60.3ppm	58.7ppm	62.4ppm	61.9ppm
20 A/dm <sup>2</sup>	65.8ppm	66.0ppm	65.1ppm	64.8ppm
30 A/dm <sup>2</sup>	76.8ppm	76.1ppm	74.9ppm	77.7ppm

次に電界抽出条件のちがいによる残留六価クロムイオン量を測定した。その結果を図9に示す。電解抽出条件のうち、電流密度1 A/dm<sup>2</sup> で時間2分以上、電流密度2 A/dm<sup>2</sup> 以上では1分以上、電解抽出を実施することで素材には関係なく、クロムめっき皮膜中の残留六価クロムイオンは除去できることが分かった。

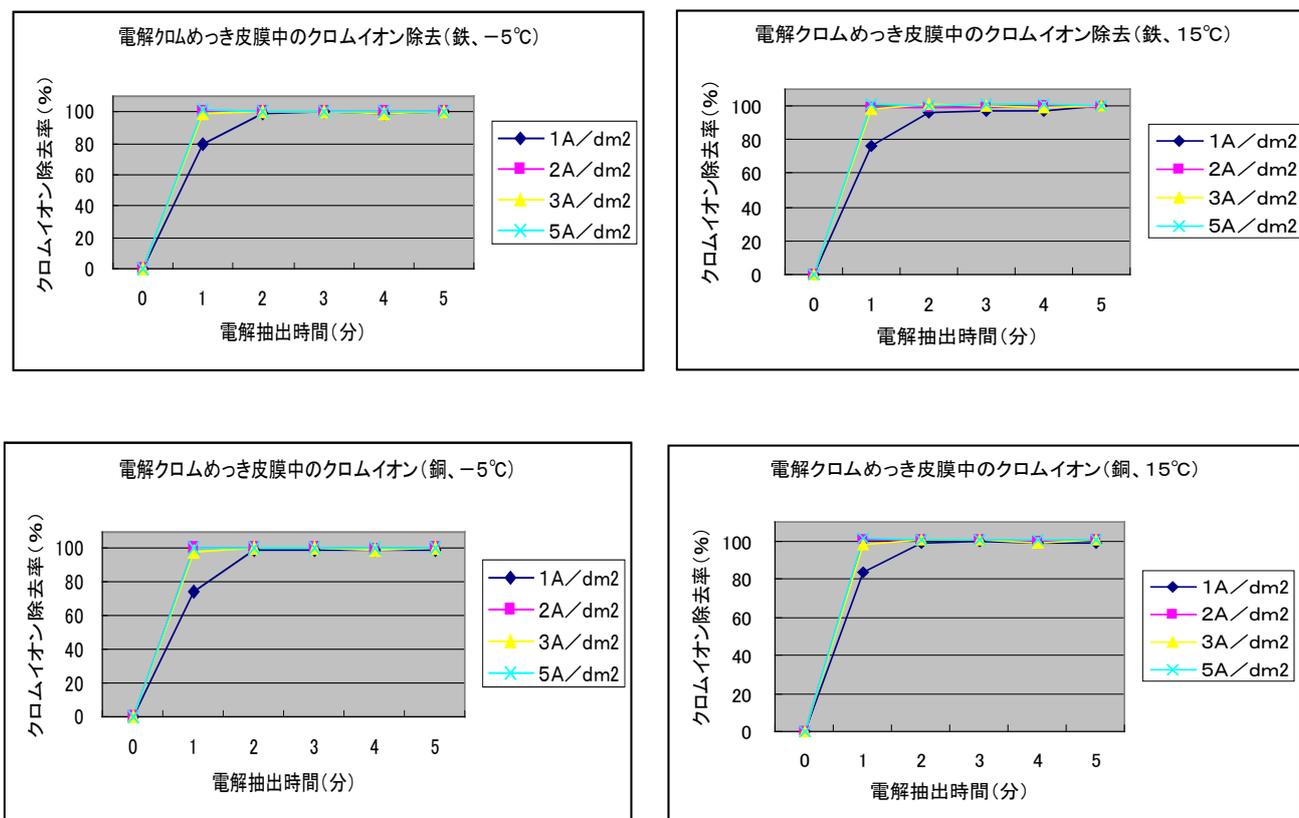


図9-1 各素材の電解クロム皮膜中の残留クロムイオン (素材 鉄、銅)

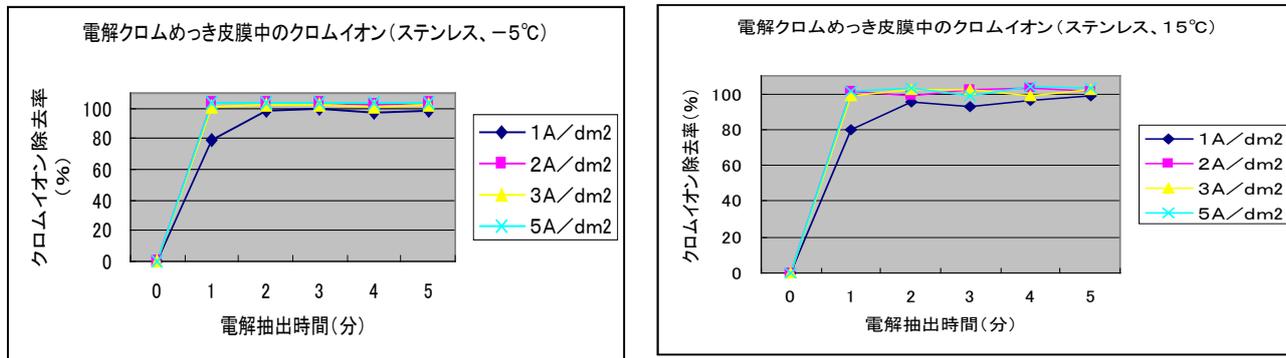


図9-2 各素材の電解クロム皮膜中の残留クロムイオン(素材 ステンレス)

### 2-3-4 密着性評価

各素材の電解抽出後の皮膜を確認するために折り曲げ試験を行った。その結果を図10に示す。どの素材も皮膜剥離は認められず、密着性に問題はなかった。

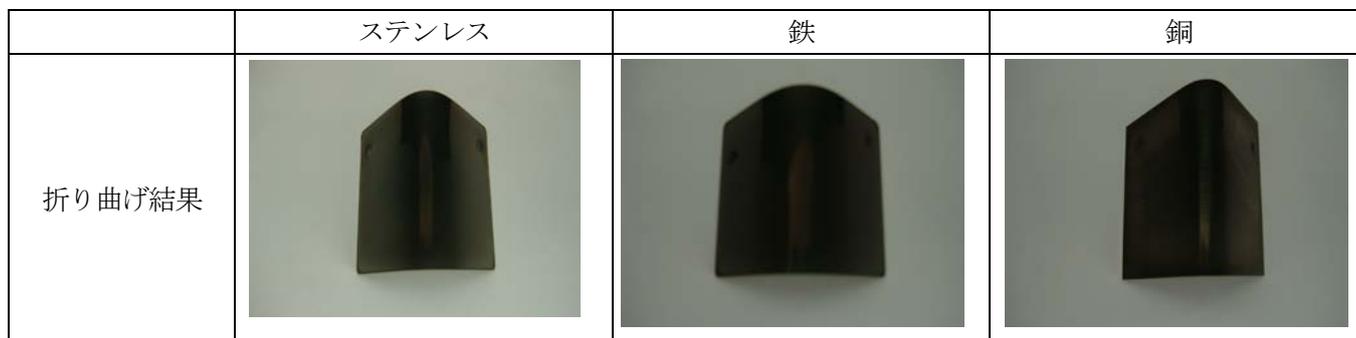


図10 折り曲げ試験結果

### 2-3-5 成果

(1) めっき皮膜 本めっき条件で、鉄、ステンレス、銅材それぞれの素材に関係なくめっき表面は正常な成膜が可能である。めっき条件(めっき液温度)では-5℃と20℃ではめっき析出構造に違いが見られた。これは、温度に依存してめっき成膜中の金属クロムとクロム酸化物の生成割合に起因しているものと推察される。めっき皮膜中の六価クロムイオン量は、めっき液温度に関係なく、電流密度が高くなるほど増加する。

(2) 電解抽出 本試験の電解抽出条件で、クロムめっき皮膜中に残留した六価クロムイオンを除去できる。また、電解抽出によって正常なめっき皮膜への影響は確認されなかった。電解抽出によるめっき皮膜中の残留六価クロムの除去のメカニズムを図11に示す。めっき皮膜は、ポーラスな析出構造になっている。そのため、そのめっき析出粒子間の空隙あるいはめっき析出粒子表面にめっきイオンが残留する。電解抽出によって皮膜中に残留したクロムイオンに電荷をかけ、電解液中にクロムイオンを電気誘導させることでめっき皮膜中から除去

できたものと推察する。電解抽出条件を、少なくとも、電流密度  $1 \text{ A/dm}^2$  で時間 2 分以上、電流密度  $2 \text{ A/dm}^2$  以上では 1 分以上で電解抽出を実施することで素材には関係なく、クロムめっき皮膜中の残留六価クロムイオンは除去できることが分かった。

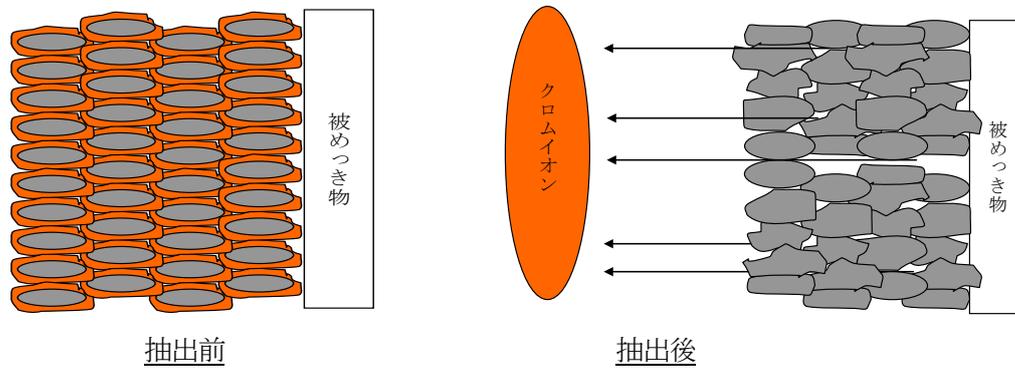


図 1 1 電解抽出によるクロムイオン抽出メカニズム

## 2-4 生産技術の効率化

### 2-4-1 ライン設備

本研究開発の成果を実際のラインでどのように活用するか検討した。従来型のめっきラインを図12に示す。従来型のラインでは水洗および純水洗を多段で行っている。現行ラインでは、コストと時間をかけてめっき後の皮膜中の残留六価クロムイオンの除去を行っているが充分とは言えない。次に本研究開発の成果である電解抽出設備を導入したときのライン構成を図13に示す。水洗槽中に電解抽出装置を組み込むことによってライン設備は、①ラインの大幅な短縮、②純水洗が不要となる。これによって生産時間の短縮とコスト削減が図れる。同時に、めっきライン設備の設置スペースはおおよそ60～70%に削減できることが分かった。

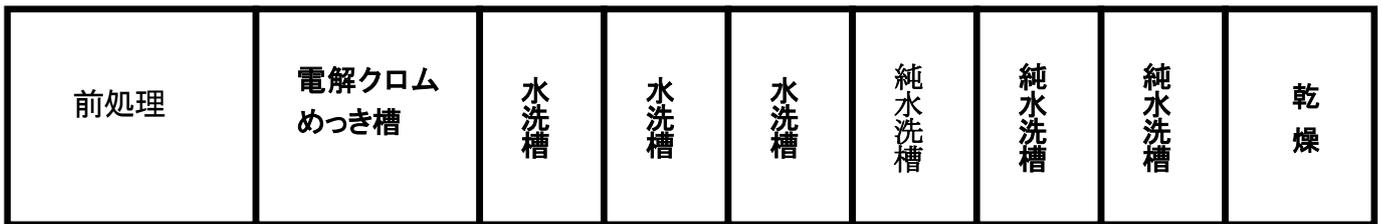


図12 従来型のめっきライン構成



図13 本研究開発でのライン構成

### 2-4-2 生産ラインの効率化

#### 2-4-2-1 電解抽出の効率化

電解抽出の処理時間短縮のために電解抽出を助ける方法を検討した。電解抽出中の超音波攪拌法、液攪拌法の効果を確認した。それぞれの試験状況を写真5、6に示す。電解抽出中に超音波攪拌、エア攪拌のそれぞれを実施したクロムめっき皮膜試料を、前述2-3-1(2)イオン分析によってその効果を確認した。その結果を図14に示す。なお、イオン分析に用いた試料は、めっき条件(電流密度20A/dm<sup>2</sup>、めっき液温度15℃)、電解抽出条件(電流密度は1A/dm<sup>2</sup>)でのめっき皮膜をもちいた。図14から、超音波は抽出時間の短縮に効果があることが分かる。すなわち、電界抽出条件(電流密度は1A/dm<sup>2</sup>)では、攪拌をしない場合は、前述2-3-3項に示したようにクロムイオン除去率は、時間2分(電流密度は1A/dm<sup>2</sup>の場合)で100%除去であるのに対して、超音波攪拌では、クロムイオン除去できる時間は1分で、攪拌しない場合に比べて1分短縮したことになる。超音波攪拌は効果があることが確認できた。なお、エア攪拌法は、本実験条件では効果が得られなかった。



写真5 超音波攪拌試験状況  
(周波数 28kHz)



写真6 エアー攪拌試験状況

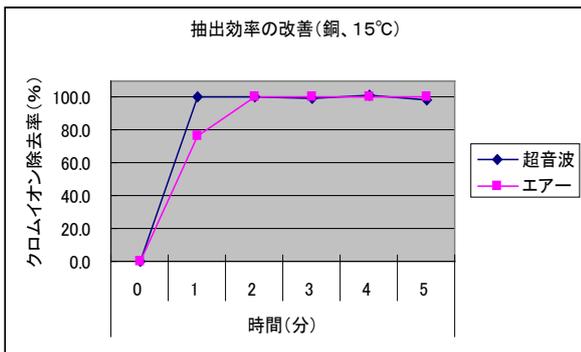
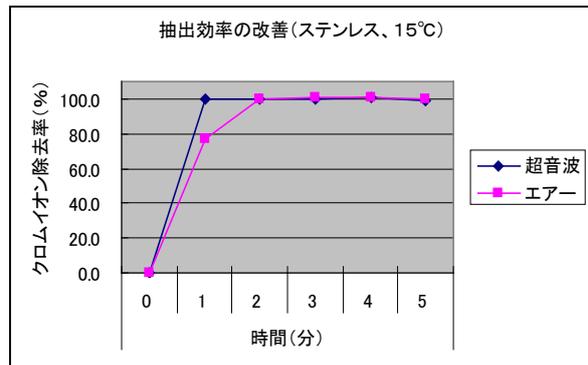
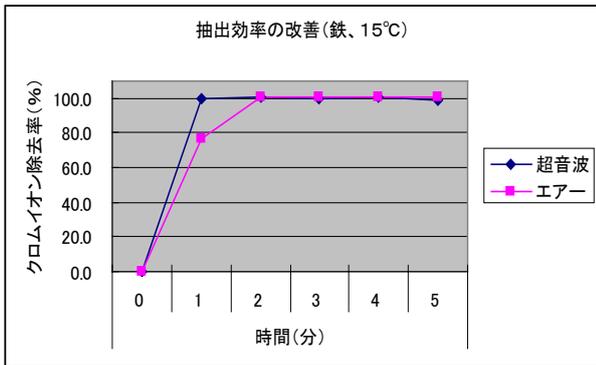


図14 攪拌法によるクロムイオン除去率の改善

## 2-5 コスト低減

### 2-5-1 コスト低減策

本研究開発成果による六価クロムめっき液を用いた生産ラインと六価クロムめっき代替として使用されている三価クロムめっき液を用いたラインとで、生産コストを比較した。その比較検証結果を表6に示す。なお表中には、本研究開発ラインコストを100として、従来の三価クロムめっきラインとを比較検証した。

表6 コスト比較

		本研究開発ライン (三価クロムめっき、 電解抽出適用ライン)	三価クロムめっき液 適用ライン
めっき液	建浴	100	3000
	ランニング	100	8000
電極		100	4000
めっき槽		100	110
水洗		100	150
廃液コスト		100	120
合計		100	4000

※本研究開発ラインのコストを100としたときのコスト比較

六価クロム代替技術として使用が開始され始めた三価クロムは、本研究開発ラインと比較すると建浴費用などのイニシャルコストが高いだけでなく、液交換などのランニングコストも非常に高いことがわかる。本研究開発ラインは既存の六価クロムラインに電解抽出システムを設置することによって容易にかつ低コストで導入、運用が可能であることが分かった。

## 第3章 全体総括

### ①電解抽出プロセス条件の確立

電解抽出プロセスによって、クロムめっき皮膜に残留している六価クロムイオンを完全に除去できる条件を見出した。RoHS 環境規制などで規制されている残留六価クロムを含まないクロムめっきを提供できる。めっき業界で懸案となっていたクロムめっき技術が解決できた。

最適な電解抽出条件を、電流密度  $1 \text{ A/dm}^2$  で時間2分以上、電流密度  $2 \text{ A/dm}^2$  以上では1分以上で実施することでクロムめっき皮膜中の残留六価クロムイオンは除去できることが分かった。きわめて短時間の施工で目的を達成できる。

### ②皮膜性能の確保

めっき条件のめっき液温度の違いでめっき析出構造に違いが見られた。温度に依存してめっき成膜中の金属クロム、クロム酸化物などの金属化合物の生成割合に起因しているものと推察される。めっき皮膜中の六価クロムイオン量は、めっき液温度に関係なく、電流密度が高くなるほど増加する。

電解抽出によって正常なめっき皮膜への顕著な影響は確認されなかった。表面微視観察から、電解抽出による六価クロムの除去メカニズムを推察できた。めっき皮膜は、微視的にはポーラスな析出構造になっている。

そのめっき析出粒子の空隙部分および粒子表層に、六価クロムめっきイオンが残留しており、電解抽出によってその皮膜中に残留したクロムイオンに電荷をかけ、電気誘導させることでめっき皮膜中から残留六価クロムイオンを除去しているものと推察される。

本研究開発で得られた電界抽出プロセスは、クロムめっき条件で得られる種々の皮膜の形態、析出構造に関係なく有効であることが分かった。

### ③生産技術の効率化

クロムめっきライン水洗槽中に電解抽出装置を組み込むことによって純粋水槽ラインの削減、純水の不要および廃液処理の削減に寄与する。これによって生産時間の短縮とコスト削減が図れる。さらに電解抽出設備に超音波攪拌装置を付帯させることで、より確実な六価クロム除去を可能にする。さらには、除去時間の短縮に寄与する。

### ④コスト低減

六価クロムめっき代替として使用が開始され始めた三価クロムめっき液の価格は従来の六価クロムめっきのそれと比べて極めて高い。本件研究開発の成果から、安価な六価クロムめっき液使用で、環境規制に対応したクロムめっきを達成できるとともに、大幅なランニングコストの削減が達成できる。本件研究開発成果で得られた電解抽出設備を既存の六価クロムめっきラインに導入するに当たっては、既存設備の改修工事のみで目標を達成できる。ライン設備投資の削減に寄与する。さらにラインの削減を可能とし新たな工場接地スペースをも確保できる。

本研究開発の成果は、既存のクロムめっき設備に電解抽出プロセスを導入することで、RoHS 環境規制などの各種環境規制に対応した新たなクロムめっき生産システムを安価で提供できる。

本研究開発によって、めっき業界の生産現場に容易に、かつ安価な、環境にやさしいクロムめっきラインを普及させることができる。そして、求められている地球環境にやさしい環境の取り組みの趨勢に貢献できる。

### 【参考文献】

- ① 「六価クロムフリー表面処理技術」 軽部健志等 表面技術 Vol53,No6 p6-9
- ② 「黒色クロムめっきの原理と応用」 山本良雄 表面技術 Vol49,No11 p9-14
- ③ 例えば RAYDENT 社 技術資料 レイデント処理