イオン交換樹脂を用いた三価クロムめっき浴の長寿命化

酒 井 浩 史^a

^a アトテック ジャパン(株) (〒226-0006 神奈川県横浜市緑区白山 1-18-2)

Prolonging Bath Life of Trivalent Chromium Plating by Using Ion-Exchange System

Hiroshi SAKAI^a

^a Atotech Japan K. K. (1-18-2, Hakusan, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 226-0006)

Keywords : Trivalent Chromium, Ion-Exchange Resin, Prolonging Bath Life, Metallic Impurity

1. はじめに

昨今の環境問題に対する意識の高まりの中で表面処理分野では環境規制物質の使用が制限され、規制の対象となっている。めっき関連でも大手企業の自主規制、グリーン調達の実施から六価クロムの排除が求められており、環境に優しい代替物質の使用、代替技術への転換が求められている。このような背景の中、1990年代後半から装飾三価クロムめっきの検討、導入がすすめられている。最近では、三価クロムめっきの六価クロムめっきにない特異な高耐食性が見出され、ロシア向け自動車外装部品の冬期の塩害対策としてその普及がすすめられている。

ここでは、六価クロムめっき浴と比べて金属不純物汚染に弱い三価クロムめっき浴の連続清浄化技術として選択性イオン交換樹脂を用いた三価クロムめっきプロセスおよび作業安定性、長寿命化について概説する。

2. 三価クロムめっき浴

2.1 三価めっき浴の背景

クロムめっきは、約150年前の1854年 Prof. Robert Bunsen により塩化クロム溶液からのクロム電析が最初とされている。その2年後に六価クロム浴からの最初のクロム電析が Anton Geuther により報告されている。その後、六価クロムめっきは、1922年 C.F.Fink と C.Eldridge がクロム酸と触媒である硫酸根の関係を明らかにしたことから広く工業化された。この浴

が Sargent 浴として現在も広範囲に使用されている。しかし、三価クロムめっきは Bunsen の最初の電析以来、三価クロム故の複雑な錯体形成によるめっき浴管理の難しさから1975年の英国 Albright & Wilson 社による最初の実用的な装飾三価クロムめっき・Alecra 3 プロセスまで実用化に至らなかった。

Alecra 3 プロセスは日本にも導入され、多くの優れた特長をもっていたが、めっき速度、めっき厚み、析出物外観などに制限があった。そして、1980年代半ばに導入された三価クロムめっきプロセスはこれらの制限の幾つかを改善し、今日の装飾三価クロムめっき技術の主流となっている。米国 Harshaw Chemical 社(現 Atotech US 社)により導入されたシングルセル方式の塩化物浴・トライクロムプラス、IBM と英国 Canning 社(現 MacDermid 社)の共同開発によるダブルセル方式の硫酸浴・エンバイロクロムに代表される。ダブルセル方式は陽極での六価クロムの生成を防ぐ目的で開発されたが、白金族系酸化物をチタン基体に焼成コーティングした専用の不溶性陽極の開発により、現在ではそのほとんどがシングルセル方式として使用されている。この専用の不溶性陽極は酸素過電圧が低くアノード反応において酸素の放電反応が優先して起こり、六価クロムへの酸化反応や有機物分解は起こさないとされている¹⁾。

2.2 三価めっき浴組成

現在、数種類の三価クロムめっきプロセスが市販されているが、基本的な浴成分としては、①金属クロム供給源、②浴安定化に寄与する錯化剤、③導電性塩、④pH 緩衝剤、⑤め

表1 特許に見られる三価クロム浴プロセスに使用されている化学品

No	役割・効果	適用化学品名
①	クロム供給源	塩化クロム、硫酸クロム、塩基性硫酸クロム
②	浴安定化 錯化剤	チオシアン酸、ギ酸、酢酸、コハク酸、酒石酸、グリコール酸、乳酸、シュウ酸、グリシン、チオ尿素、ほか含硫黄有機化合物
③	緩衝剤	ホウ酸塩、クエン酸塩、リン酸塩
④	伝導塩	アルカリ金属塩、アルカリ土類塩、アンモニウム塩
⑤	湿潤剤	アルキルベンゼンスルホン酸、アルキル硫酸塩 アルキルエーテル塩、ほか各種界面活性剤
⑥	その他	臭化物、ヨウ化物、ストロンチウム塩、アルミニウム塩、ほか

き皮膜を改質させる湿潤剤，⑥その他から成っている。特許に見られる使用化学品を表1に示す²⁾。

三価クロムめっきのクロム供給源としては，硫酸クロム，塩化クロム，塩基性硫酸クロムなどの三価クロム塩が使用されている。三価クロム塩の最も大きな特長は，他の化合物と錯体を形成しやすいことである。この錯化合物の配位数は6であり，たとえば常温の硫酸クロム水溶液では6個の水分子が配位している。配位子が水やアンモニアなどの分子の場合にはクロム電荷は+3で変わらないが，電荷を持つイオンが配位した場合にはクロム電荷は変化する。1価の酸基や水酸基が配位すると+3～-3に変化する。このように三価クロム塩溶液は酸基の種類によってその配位能の違いと温度，pH，濃度，経時などによる配位速度の違いから複雑な錯体電荷を呈する³⁾。この複雑な錯体電荷を呈することが三価クロムめっき浴の浴管理を難しいものとしている。

2. 3 三価クロムめっき浴の特長

- 三価クロムめっき浴からは以下の利点が得られる。
- (1)浴中クロム濃度が低い。
 - (2)電流中断，整流器リップルの影響をほとんど受けない。
 - (3)高電流密度部分での焼けが発生しない。
 - (4)付き廻り性，均一電着性が良い。
 - (5)めっき速度が六価クロムめっきと同等。
 - (6)六価クロムを使用しないため作業環境が改善される。
 - (7)局所排気スクラバーを必要としない。

一方，三価クロムの複雑な錯体形成により浴管理が難しい，微量の金属不純物に敏感でめっき外観が暗色化する，六価クロムめっきで得られる無めっき部のクロメート効果による防錆効果がないなどの欠点がある。

作業条件が推奨範囲内で金属不純物量が基準値以下であれば，三価クロムめっきの外観は，六価クロムめっき特有の青白味はないが六価クロムめっきと近い色味となる。シングルセル方式の塩化物浴の代表的浴組成，作業条件を表2に示す³⁾。

表2 トライクロムプラスプロセスの代表的浴組成と作業条件		
浴組成		
薬品名	標準濃度	範囲
TC アジチブ	400g/L	380～450g/L
TC スタビライザー	70ml/L	65～80mL/L
TC レギュレーター LR	3ml/L	2～4mL/L
TC コレクター	1.5ml/L	1～2mL/L
(三価クロム)	(22g/L)	
(塩素イオン)	(123g/L)	
(ホウ酸)	(63g/L)	
作業条件		
	条件	
pH	2.5～3.0	
温度(℃)	25～45	
比重	1.20～1.30	
電流密度(A/dm ²)	5～20	
析出速度(μm/min)	0.1～0.2	
ろ過	イオン交換樹脂の目詰まり防止	
攪拌	緩やかな空気攪拌	
イオン交換樹脂装置	金属不純物除去用	
陽極	グラファイトアノード	

すべての三価クロムめっきプロセスが抱えている問題点の一つは，いかに浴中金属不純物濃度を低く維持できるかということであり，めっき外観・色調を維持するための最も重要な因子はめっき浴中の金属不純物レベルである。

六価クロムめっき浴では銅，亜鉛，鉛などの金属不純物に寛容で少量の汚染ではほとんど影響を受けなかったが，三価クロムめっき浴では銅，亜鉛，鉛などの金属不純物が20 ppmを超えると暗黒色のシミの発生，付き廻り不良が発生する。鉄，ニッケルによる汚染も混入金属の共析により暗い色調のめっきとなるが，その許容濃度はもっと大きい。図1に鉄の混入による鉄の共析比率を示す。混入鉄濃度の上昇につれて鉄の共析比率が増加し，外観・色調が暗色化する。

2. 4 三価クロムめっき浴の清浄化方法

塩化物浴では，前工程の光沢ニッケルめっき或いはジュールニッケルめっきから組み込まれるホウ酸，硫酸，塩素汚染には外観・色調は影響されない。有機不純物の影響は少ないが，多量に蓄積した場合，活性炭処理で容易に除去できる。

前述のように，鉄，ニッケル，銅，亜鉛，鉛などの金属汚染は三価クロムめっきの外観・色調に大きく影響する。金属汚染のレベルが高いほど，めっき外観・色調が暗くなる。三価クロムめっき浴から効率よく金属不純物を除去するためにこれまで以下の手法が採られている。

- (1)薬剤添加による化学的沈澱除去法
- 銅，ニッケル，鉄，亜鉛などの浴中汚染金属不純物と当量の可溶性フェロシアン化物を添加後，充分攪拌し，汚染金属不純物の不溶性フェロシアン化物として沈殿・除去する方法⁴⁾。生じた沈殿が極端に細かくろ過操作が難しいため，浴中にその沈殿が残存するとめっき品の表面に付着して白いベール状の外観になる恐れがある。また，バッチ処理であることから浴中金属不純物濃度はめっき作業中に上昇し，化学的沈澱除去処理により低下する。このように浴中金属不純物レベルが鋸刃状となり，めっき外観・色調が変動し易い。
- (2)空電解法
- ダミー陰極を用いての空電解法。銅，鉛，亜鉛は空電解により容易に除去されるが，ニッケルの除去は難しい。これもバッチ処理であり，さらに空電解により浴成分が消耗し，補充が必要となる。
- (3)選択性イオン交換樹脂法
- 特殊な選択性イオン交換樹脂を用いて連続的に銅，亜鉛，鉄，

図1 鉄混入によるめっき皮膜への鉄の共析比率

ニッケルなどの汚染金属不純物を除去する方法。化学的沈澱除去法、空電解法ではめっき作業を中断せねばならないが、選択性イオン交換樹脂法ではめっき作業を中断することなく、浴中金属不純物濃度を微量レベルに維持できる。

3. 選択性イオン交換樹脂〔トライクロム TC レジン〕

3. 1 選択性イオン交換樹脂による金属不純物除去概要
 選択性イオン交換樹脂の選択性は、浴の pH、金属イオン濃度、存在する陰イオンによって劇的に変化する⁵⁾。
 選択性イオン交換樹脂は、塩化物浴の金属不純物連続除去用に使用される特殊な選択性イオン交換樹脂である。TC レジンは優先的な金属イオンの交換能を有しており、その優先順位は $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ 、交換容量は TC レジン 1L 当たり約 50g 金属イオンとなっている。

図2 めっき浴に混入した銅イオンの除去状態

図3 めっき浴に混入したニッケルイオンの除去状態

めっき浴が全く金属不純物で汚染されていない場合、TC レジンは Cr^{3+} イオンを捕捉しており、金属不純物で汚染されたとき Cr^{3+} イオンと汚染金属イオンとを交換し捕捉する。汚染金属により TC レジンの交換容量が飽和されたとき、レジンは硫酸及びアンモニア水で再生・溶離される。
 実際にめっき浴に混入した銅イオンの除去状態を図2に、ニッケルイオンおよび亜鉛イオンの除去状態を図3、図4に示す⁶⁾。これは、汲み出し、汲み込みの多い真鍮製水栓金具の装飾ニッケル―クロムめっきラインで採られたもので、めっき浴 1,800 L に 13 L の選択性イオン交換樹脂、流量 120 L/hr で連続金属不純物除去したものである。いずれの混入金属もイオン交換塔の運転開始後一週間以内に急激に選択性イオン交換樹脂に捕捉され、その後極低濃度で平衡に至っている。四週目以降、金属不純物レベルが極低濃度に維持されていることからイオン交換塔の運転時間が一日 10 時間から 8 時間に減らされている。
3. 2 選択性イオン交換樹脂の通液(連続金属不純物除去)
 図5にめっき装置概略フローを示す。イオン交換塔に通液する前に浮遊物を取り除くために小型のろ過器でろ過される。選択性イオン交換樹脂を充填したイオン交換塔の設置条件を以下に示す。
 (1) 選択性イオン交換樹脂充填量：
 めっき浴量に対して約 1 容量％
 (2) イオン交換塔容量：
 充填 TC レジン量の約 150％容量

図4 めっき浴に混入した亜鉛イオンの除去状態

図5 三価クロムめっき装置システムおよびイオン交換樹脂再生システム

(3) 通液速度：

5 ~ 15 BV/hr

1,000 L のめっき浴に 10L の選択性イオン交換樹脂を充填したイオン交換塔の場合、通液速度は、 $10 \times 5 \sim 15 = 50 \sim 150$ L/hr となる。

3. 3 選択性イオン交換樹脂の再生・溶離

金属不純物で飽和された TC レジンの再生・溶離手順を以下に示す。

- ①樹脂塔内のめっき液を抜き、水で pH5.0 以上になるまで洗浄する。(流量 15 ~ 20BV/Hr)
- ②樹脂塔内の水を抜き、1N-NH₄OH (樹脂量の約 10 倍量必要とされる。)で再生する。(流量 3 ~ 5BV/Hr)
- ③樹脂塔内のアンモニア水を抜き、水で洗浄する。(流量 15 ~ 20BV/Hr)
- ④樹脂塔内の水を抜き、2N-H₂SO₄ (樹脂量の約 10 倍量必要とされる。)で再生する。(流量 3 ~ 5BV/Hr)
- ⑤樹脂塔内の硫酸を抜き、水で pH5.0 以上になるまで洗浄する。(流量 15 ~ 20BV/Hr)

めっき浴の銅汚染がない場合、アンモニア水での再生・溶離は必要なく、再生・溶離手順②、③は省くことができる。但し、この場合も、硫酸による再生・溶離 5 回 ~ 10 回毎にアンモニア水での再生・溶離(②、③工程)が必要とされる。

4. おわりに

このように選択性イオン交換樹脂を使うことにより前工程からの汲み込みおよび落下物の溶解が主要因として考えられ

る金属不純物汚染の影響を最小限に抑え、安定した皮膜外観・色調を得ることが可能となってきた。

昨今の時勢より環境問題が注目を浴びる中、三価クロムめっきの需要機運が高まってきており、三価クロムめっき液の長寿命化の必要性は高くなってきている。その中で選択性イオン交換樹脂を併用し連続浄化を行うような技術、言い換えるならばめっき浴と付帯設備を組み合わせた「パッケージ技術」により問題点の解決に向けた方向を模索していくことは今後ますます重要になるものと考えられる。

但し、六価クロムめっきプロセスの代替として三価クロムめっきプロセスが使用され始め徐々に技術が発展し現在に至っているものの、六価クロムめっきと比較するとめっき薬剤コスト・めっき液の安定性・皮膜耐食性などの観点では劣る部分が見受けられ、より一層の改良・開発が必要とされている。

(Received January 22, 2009)

文 献

- 1) Canning Japan (現SurTec MMC) ; 技術資料 (1996).
- 2) K.Watanabe ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **56**, 320 (2005).
- 3) 日本化学工業(株) ; 技報 クロムハンドブック (6) (2004).
- 4) Albright & Willson ; 特公昭60-24200 (1985).
- 5) J.M.Rogasta ; Conti. Purification of Cr3 Plating Baths, Sur/Fin90, July 11, (1990).
- 6) V.Opasker ; *Metal Finishing*, **89**, 41 (1991).