硬質 3 価クロムめっき

眞 保 良 吉^a

^a 東京都市大学 工学部 機械工学科 (〒 158-8557 東京都世田谷区玉堤 1-28-1)

Hard Chromium Plating Using Trivalent Chromium Baths

Ryokichi SHIMPO^a

^a Department of Mechanical Engineering, Tokyo City University (1-28-1, Tamadutsumi, Setagaya-ku, Tokyo 158-8557)

Keywords : Hard Chromium Plating, Trivalent Chromium, Hexavalent Chromium

1. はじめに

クロムめっきは、硬さが 800 ～ 950 Hv 程度と高く、耐摩耗性に優れ摩擦係数が小さい、皮膜自体の耐食性に優れるといった特徴を有している。そのため硬質皮膜として多くの目的で工業製品に利用され、また表面光沢に優れているため装飾めっきとしても広く使用されている。さらに金型などからの離型性が良い、有機物との凝着性が低い、皮膜が劣化した場合に修復がしやすいといった利点も有している。

このように有用なクロムめっきではあるが、サージェント浴を代表とするめっき浴は、有害な 6 価クロムを主成分とするため、めっき作業員の健康保全上の観点より、その使用への制限が以前より取沙汰されてきた。クロムめっき皮膜自体には、洗浄を問題なく行うことにより 6 価クロムは残存しないが、欧州における REACH 規制等に対応するため、6 価クロムを含む浴より電析されるクロムめっきに代替する皮膜の開発が急務となっている。

これまでクロムめっきに代替する技術として、高速ガス溶射皮膜、表面窒化処理、無電解の Ni-P めっきや Ni-B めっきが実用化されており、また電気めっきにおいても Ni-W めっき等が開発されている。高速ガス溶射皮膜などは硬さや耐久性においてクロムめっきを凌いでいる。しかしながら全ての面でクロムめっきよりも優れた性質を有する皮膜は見つからない。そこで現在、開発が急がれているのが 6 価クロムを含まない硬質クロムめっき浴の開発である。既に装飾用においては 3 価クロム浴が実用化されており、硬質クロム用のめっき浴についても数社から製品が販売されているが、それらによる硬質 3 価クロムめっきの性能についてはまだ 6 価クロムを用いた浴による皮膜に達していないと思われる。ここでは、これまでの 3 価クロムめっき浴開発の足跡と、著者らが開発を行っている塩化クロム-グリシン浴の概要について示す。

2. 3 価クロムめっき開発の歴史

3 価のクロムめっき浴の開発は、1854 年に Bunsen によっ

て開始されたとされているが、Benaben¹⁾によると 1848 年に Junot Debussy²⁾によるフランスの特許が出されているということである。何れにせよ今から 160 年以上前であるが、その直後より多くの研究が為されたが再現性に乏しいということで、後発の 6 価クロムを用いるめっき浴が実用化されたのに伴い、3 価のクロムめっき浴の開発研究は下火となった³⁾。しかしより毒性の低いめっき浴を求め、わが国では 1950 年代に吉田により硫酸クロムと硫酸アンモニウムを主成分とする浴が有望であることが報告された。吉田は浴を安定化させるためには適切な錯化剤を添加すべきことを指摘し、尿素を加えた浴を提案した(表 1)。吉田は、錯化剤を加えることにより皮膜と母材との界面での水酸化物生成を防ぎ皮膜のより正常な電析を助けると考察した⁴⁾。

1970 年代に入ると、英国の Word らが錯化剤としてジメチルホルムアルデヒドを加えた DMF 浴を提案し、その後、A&W 社が DMF 浴を改良し装飾クロムめっき用として Alecras³ 浴を発表した^{6),7)}。加藤らは、A&W 社の特許に示されているめっき浴組成を参考に 3 価クロムとして塩化クロムを用いた浴(表 2)でハルセル試験を行い、さらにギ酸を酢酸、クロール酢酸類、グリコール酸、グリシン、乳酸、グルコン酸、グリオキシ酸、ピルビン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、酒石酸、アスコルビン酸およびクエン酸などに置き換えた実験を行った⁸⁾。グリコール酸塩やグリシンを加えた場合、浴を熟成した後に比較的良好なクロムめっきが得られたが、ギ酸よりも優れたものは見つからなかったと報告している。また塩素発生を抑制するために臭化アンモニウムが加えられていると思われるが、それでも塩素の発生を報告している。

表 1 吉田による硫酸クロム-硫酸アンモニウム-尿素浴の組成と電析条件例⁵⁾

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	0.60 mol/L
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2.4 mol/L
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	3.6 mol/L
浴温	45 °C
電流密度	12.5 ～ 17.5 A/dm ²

表2 加藤らによる塩化クロム－ギ酸浴の組成と電析条件例⁸⁾

CrCl ₃	0.4 mol/L
HCOOK	1.0 mol/L
NH ₄ Br	0.1 mol/L
NH ₄ Cl	1.0 mol/L
H ₃ BO ₃	0.66 mol/L
KCl	1.0 mol/L
Wetting agent	1 ml/L
pH	2.8
浴温	25 ℃
陰極	黄銅(ハルセル板)

表3 水谷による塩化クロム－グリシン浴の組成と電析条件例⁹⁾

CrCl ₃	0.55 mol/L
glycine	1.1 mol/L
NH ₄ Cl	1.0 mol/L
KCl	1.0 mol/L
H ₃ BO ₃	0.6 mol/L
NH ₄ Br	0.1 mol/L
pH	1.45
浴温	30～40 ℃
陰極電流密度	10～30 A/m ²
陰極	銅
陽極	白金、炭素

塩化クロム－グリシン浴については1981年の水谷の報告がある⁹⁾。そのめっき条件例を表3に示す。この浴には主成分の塩化クロムと浴を安定化させる塩化アンモニウム、錯化剤のグリシン、伝導度を改善するための塩化カリウム、pH調整剤としてのホウ酸、塩素発生を抑制するための臭化アンモニウムという、各役割を担う薬剤が全て入れられている。浴のpHが1.45と3.0の場合で比較した場合、pH 1.45のほうがより電流効率が高くなり(30～35%)、30分で13 μmの厚さの光沢のある皮膜が得られたと報告している。

装飾めっきについての実用的な浴として、1984年から実用化されているW. カニング社のエンバイロクロム^{10),11)}とアトテック社により1995年頃に発表されたトライムプラス¹²⁾がある。両めっき浴ともに詳しい組成は明らかでないが、3価クロムとして硫酸クロムまたは塩化クロムを用い、それに硫酸アンモニウムまたは塩化アンモニウムと、ギ酸を始めとした複数のカルボン酸類を混合したものを基本にしていると思われる。また3価クロムめっき浴であっても陽極においてクロムイオンが酸化されて6価クロムが生じる場合があり、エンバイロクロムでは、当初、陽極を隔膜によりめっき液と隔てて電解することによりその生成を防いでいた。トライムプラスでは陽極としてグラファイトやPt、IrO₂コーティングされたチタン基板を用いることにより6価クロムの生成を防止している。これらの装飾めっき浴は、付き廻り性や均一電着性が優れている反面、厚膜を作製するには不向きと考察されている。その理由としては、溶液中のクロムイオン濃度が低く、またクロムイオンの拡散が緩慢であるため、一旦めっき

表4 森河らによる硫酸クロム－カルボン酸塩浴の組成と電析条件例¹³⁾

Cr ₂ (SO ₄) ₃	0.5 mol/L
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.0 mol/L
カルボン酸塩	0.5～2.0 mol/L
pH	2
浴温	30 ℃
陰極	銅(ハルセル板)
陽極	炭素

が電析するとその付近のクロムイオンが不足して皮膜の成長が遅くなる一方、まだめっきされていない部位の電析が促進するためと考えられている。なお3価のめっき浴より得られる皮膜は、一般的に炭素を数パーセント含有し、その多くがアモルファスとなっている。

3価クロムとして硫酸クロムを用いた浴における各種カルボン酸塩の影響調査については、森河らの報告がある^{13),14)}。硫酸クロムと硫酸アンモニウムを混合した浴(表4)に、カルボン酸として、シュウ酸、ギ酸、グリシン、マロン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、酢酸、マレイン酸、またはクエン酸を加え、ハルセル試験を行った。建浴、エイジングの後、硫酸またはアンモニア水を用いてpHを2に統一している。ここで注目すべきは、光沢範囲が狭いながらもカルボン酸無添加の状態ではめっきが可能であったと報告されていることである。光沢範囲が広がったのはシュウ酸、マロン酸、グリシンを添加した浴で、予想に反してギ酸を加えた浴の光沢範囲が狭かった。この理由としては、設定したpHが低かったためと考察される。また森河らは、シュウ酸を添加した浴で炭素がより多く皮膜に取り込まれることを報告している。

フランスのBenabenは、クロム酸をメタノールで3価クロムに還元した塩化クロム浴(ENSMSE浴)を開発した^{1),15),16)}。この皮膜は電析の速度が2～3 μm/minと高く、100～150 μm以上の厚付けが可能と言われているが、6価クロムのメタノール還元自体が危険で環境負荷の大きな作業であることをBenaben本人も指摘している。

塩化クロムを用いた浴における錯化剤としてのギ酸とグリシンの効果の比較について、2005年のBaralaらの報告がある¹⁷⁾。彼らは、ギ酸を用いた場合に電流効率が高くなるpHは2.5付近で、一方グリシンを用いた場合はpH 0.2～2の範囲であること(図1)、また陰極電流密度と電流効率の関係においても、ギ酸を用いた場合、15 A/dm²の時に電流効率のピークがあるのに対し、グリシンを加えた浴では陰極電流密度の上昇に対して電流効率も単調に上昇してゆくことを示した。

最近の我が国の硬質3価クロムめっき浴に関する特許には、ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH^{18),19)}および奥野薬品工業(株)²⁰⁾のものなどがある。これらのめっき浴について組成の詳細が公開されていないが、pHの値から推察して3価クロムと混合有機錯化剤からなる装飾用の浴を、硬質クロム用に性能を拡張したものと見受けられる。アトテック社については、BluCrという硬質3価クロム浴が発表されているが、この特許に関する浴であるかは不明である。その他、最近の研究として、パルス電流を用いての3価クロムめっきが注目さ

図1 Barala らによる塩化クロム浴の pH と電流効率の関係¹⁷⁾
(陰極電流密度 15 A/dm², グリシンを添加した浴の浴温 30℃, ギ酸を添加した浴の浴温 25℃)

図2 塩化クロム-グリシン浴による軟鋼丸棒へのめっき実験装置

れてきており²¹⁾, また米国では Burhanuddin らは, Faraday Technology 社の開発した硬質 3 価クロムめっき法による皮膜が 6 価クロム浴による皮膜と同等の性能を有すると報告している²²⁾。

3. 塩化クロム-グリシン浴の例

ここでは著者が所属する研究室で開発を進めている塩化クロム-グリシン浴について, その概要を紹介する。

(1)めっき浴組成および電析条件

このめっき浴は, 塩化クロムおよび塩化アンモニウムを主成分とし, 有機物錯化剤としてグリシン(NH₂CH₂COOH)を, pH 調整剤としてホウ酸を加えている。また塩化アルミニウムを皮膜硬さを上昇させる目的で加えている。表 5 にめっき浴組成を示す。表中の数値が中途半端なものになっているのは, [g/L] で管理している濃度をこれまでに示した他の浴の表との比較のため [mol/L] に変換したためである。成分が複雑とならないよう伝導度改善のための塩類(KCl 等)や, 陽極からの塩素ガス発生を抑制するための臭化物(NH₄Br 等)は添加していないが, それらを加えることにより各目的の効果をj得ることができる。表中の各成分の値には幅があるが, それぞれの成分で大きい方の値を組合せた組成の浴を標準浴とし, 小さい方の値の組合せの浴を低濃度浴と呼んでいる。蒸留水にこれらの成分を溶解して建浴するが, 電析時と同じ温

度(50℃)に保持し空気および機械攪拌を行いながら少なくとも 1 日以上熟成が必要である。熟成したままの状態では, 通常, 浴の pH は標準浴で pH 0.1, 低濃度浴で pH 0.4 付近であるが, 特に pH 調整は行わず電析を開始している。

軟鋼丸棒への電析実験に使用している電解槽の外観を図 2 に示す。陽極として炭素板を用いるが, チタン-白金電極も使用可能である。浴の攪拌が重要で, 電析中, 空気吹き込みによる攪拌と, 機械的攪拌を併用している。空気攪拌の目的は, 陰極で生じた 2 価のクロムイオンを 3 価に戻すためである。電析温度は 40～55℃の範囲が適正と考えているが, 通常 50℃を基本にして実験を行っている。陰極電流密度はハルセル試験等の結果より 30～50 A/dm²としている。一般的に 3 価クロムめっきを鉄鋼材料に施す場合, 皮膜の密着性が問題となる。下地めっきとしてニッケルや銅めっきを施せば密着性は改善されるが, 鋼材表面に直接 3 価クロムめっきを行う場合は, 密着性が劣る場合が多い。その理由としては, 界面上にクロムの水酸化物が生じる, 鉄の酸化物が生じる等が考えられる。本研究室では, 電析開始時にゆっくりと陰極電流を上昇させてゆくスロースタート法により, 鋼材表面の鉄酸化物を先に鉄に還元した後にクロムを電着させることで密着性の向上を図っている。電流効率は, 標準浴で 15～20%, 低濃度浴では 10% 程度であるが, KCl 等を加えて電気伝導度を改善すると電流効率も上昇する。

(2)めっき浴内の反応

塩化クロム-グリシン浴を用いて電解を行なう時, 陰極にクロムが電析し同時に水素が発生することは当然であるが, 陽極からは窒素, 二酸化炭素, 酸素, 塩素の発生が確認される。窒素については, アンモニウムイオンおよびグリシンの分解, 二酸化炭素はグリシンの分解により生じていると考えられる。以下に各ガスが発生する反応を示す。

表 5 塩化クロム-グリシン浴の浴組成および電析条件例

CrCl ₃	0.55 ~ 1.1 mol/L
NH ₄ Cl	1.8 ~ 2.5 mol/L
glycine	0.40 ~ 0.67 mol/L
H ₃ BO ₃	0.32 ~ 0.49 mol/L
AlCl ₃	0.16 ~ 0.12 mol/L
pH	0.4 ~ 0.1
浴温	50℃
陰極電流密度	30 ~ 50 A/dm ²
陰極	軟鋼, 銅
陽極	炭素, Ti-Pt

分析の結果より各ガスの比率は、およそ窒素が約 80～85%、二酸化炭素が 5～15%、酸素が 2～4%、それに塩素が 0～3% となっている。塩素ガスは、塩素イオンが酸化されて生じるが、その割合は予想よりも低い値となっている。

そこで、上記の反応を仮定して、発生したガス量よりそれに使用された電気量を計算してみると、実際の通過電気量に比較してその値が小さいことが明らかとなった。図 3 にこの塩化クロム－グリシン浴を用いてめっきを行った場合、陽極ガス発生に使用された電気量の割合が、電流密度によりどのように変化するかを示した。これより陽極の電流密度を 10 A/dm² から 40 A/dm² まで上昇させると、陽極ガス発生に使用される電気量の割合が 28% から 16% に低下するという結果が示された。言い換えると、7 割以上の電気量が何に使用されたか不明ということになる。その理由として、現時点では、陽極で発生した塩素のうちの多くの割合が以下の式により、次亜塩素酸の形で、浴に再溶解するのではないかと考えている。

一方、陰極においては、クロム皮膜の電析に伴い水素が発生するが、クロムが還元されるのに使用される電気量の割合（電流効率）は、条件にもよるが 10～20% 程度で、一方、水素発生量よりそれに使用される電気量の割合はおよそ 30% という結果が得られている。このように陰極の場合も、何に使用されたか不明な電気量の割合がある。これまでに述べた陽極付近での次亜塩素酸の生成に対応して考えると、以下の次亜塩素酸が陰極で分解する反応が生じていることが予想される。

以上の次亜塩素酸の生成および分解反応は、この 3 価クロムめっきの電流効率を低下させるが、塩素ガスが大気中に放出されるのを防ぐという利点も考えられる。電析の初期においては浴の電位が比較的低いが、電析が進むにつれ電位が 1000 mV 付近に上昇することが観察されるが、その理由としてこの次亜塩素酸の生成が考えられる。なお、前述のように NH₄Cl の一部を、NH₄Br に置き換えることにより、塩素発生をさらに抑制することができる。6 価クロムを用いた浴と電流効率について比較すると、サージェント浴で 12～16%、

図 3 塩化クロム－グリシン浴における陽極電流密度と各陽極ガス発生に使用された電気量の関係

フッ化物浴や HEEF25 のような高効率浴では 20～25% となっている。6 価クロムからの電析では、1 個の 6 価クロムを還元するのに 6 個の電子が必要となるのに対し、3 価クロムめっきでは電子が 3 個で済むため、見掛け上の数値より効率は良い。

電析中での次亜塩素酸生成によると思われる浴電位の上昇により、3 価クロムめっき浴中に 6 価クロムが生成することが危惧される。図 4 に示すクロムの電位－pH 図^{23),24)}を見ると、pH が中性の 7 付近では、大気中の酸素分圧である約 0.2 気圧の雰囲気では、クロムイオンは 6 価の状態が安定であることが示されている。つまり 6 価クロムと 3 価の水酸化クロムが平衡する酸素分圧が 0.2 気圧よりも低くなっている。しかしそこから pH が低下してゆくと、6 価クロムイオン (HCrO₄⁻) と水酸化クロムが平衡する酸素分圧が次第に高くなってゆく。さらに pH が低下すると水酸化クロムは溶解し 3 価のクロムイオンとなり、Cr³⁺ と HCrO₄⁻ が平衡する関係となるが、その時の平衡酸素分圧は、pH の低下によりさらに上昇する。このグリシン浴による 3 価クロムめっきが行われる pH 0.1～0.4 付近では、6 価クロムが安定となる酸素分圧は、1 気圧よりもかなり高くなっており、したがって電析中に電位が 1000 mV 付近に上昇するものの、その条件ではまだ 3 価のクロムイオンが十分に安定な領域にとどまっていると判断できる。また、グリシンや塩化アンモニウム等の錯イオンを加えているため、3 価のクロムがより安定になると考えられる。

この塩化クロム－グリシン浴による硬質 3 価クロムめっきでは、電析時間に比例して膜厚を厚くすることができ、硬質クロムめっきに要求される厚い皮膜を得るのに適している。図 5 に、電析時間と膜厚の関係を示す。この図より、陰極電流密度が 20 A/dm² から 40 A/dm² へと 2 倍になった場合、皮膜の成長速度が 3 倍よりもさらに大きくなっていることがわかる。このことは、電流密度の上昇に伴い、電流効率が上昇することを意味しており、部材の中央より電流集中が起こる

図 4 Cr の電位－pH 図^{23),24)}

図5 塩化クロム-グリシン浴における陰極電流密度、電析時間とめっき膜厚の関係

図6 塩化クロム-グリシン浴より電析した皮膜の外観と顕微鏡写真

端部で膜がより厚くなるため、均一電着性は良くないことがわかる。

(3)長時間電析における浴管理

陽極より窒素ガスおよび二酸化炭素が発生することにより、アンモニウムイオンおよびグリシンが分解されるため、めっきを続けてゆくと浴中のそれらの成分量が減少してゆく。また、陰極においてクロムが電析するため、当然、浴中のクロム量も低下してゆく。長時間にわたり浴を使い続けるには、不足した成分を補充する必要があるが、ここでアンモニウムイオンを塩化アンモニウムで、3価のクロムイオンを塩化クロムの形で補充すると、浴中の塩化物イオン(Cl^-)の濃度が次第に高くなってしまふ。それを防ぐため、まず3価のクロムイオンの補充には、水酸化クロムを用いる。その際、浴中への溶解を速めるため、この水酸化クロムは、3価の塩化クロムを水酸化ナトリウムで中和し沈殿させて作製したスラリーを用いる。その後、pHの調整も兼ね、アンモニア水を加えてアンモニウムイオンを補充する。グリシンについても、分解量を評価して補充する。なお、グリシンについては、前掲の分解反応が完結する場合の他、途中段階までの分解により、酢酸などのカルボン酸の形態にとどまっていることも考えられるが、それらにもグリシンと同様の効果のある錯イオン形成能力をある程度有していると評価される。適正な薬剤の補充により、浴の通過電流量が100万クーロン/L以上の電析が可能である。

(4)皮膜の特性

この塩化クロム-グリシン浴より電析した硬質3価クロムめっき皮膜は、硬さが750～850 Hv程度であり、6価クロムのサージェント浴により電析した皮膜とほぼ同等、または若干低い値である。また一般の6価クロム浴による皮膜と同様、クラックを有する(図6)。通常の6価クロムめっきによる皮膜との大きな相違点は、グリシン浴による皮膜が、炭素を含有しアモルファス構造であることである。これについては、これまでに報告されている他の3価クロムめっきと同様である。炭素を含有する利点は、熱処理により皮膜の硬さが向上することで、一般的に水素脆性を防ぐためのベーキングが行われる200℃の温度で2時間の熱処理を行うことにより、

図7 塩化クロム-グリシン浴より電析した皮膜の熱処理温度、時間と硬さの関係

硬さが1100 Hv程度まで上昇する(図7)。これは、含有している炭素の一部が、クロムと反応して高硬度の炭化クロムを生成するためと考えられる。また熱処理によりアモルファス構造の結晶化も観察される。さらに熱処理温度を上昇させると、硬さはさらに上昇するが、皮膜がもろくなり、またクラックの溝幅が広がってゆく。

皮膜の耐摩耗性および摩擦係数については、この塩化クロム-グリシン浴より作製した皮膜は、熱処理を行っていない場合、6価クロムのサージェント浴より作製した皮膜に比較して耐摩耗性が若干劣り摩擦係数も少し高い値となっている。その原因として、皮膜に炭素や酸素をより多く含むためではないかと推測される。耐摩耗性については、上述の熱処理を行い、硬さを上昇させることで改善が可能である。

(5)塩化クロム-グリシン浴の複合めっきへの応用

3価クロムめっき皮膜の性質を改善する方法として、皮膜にセラミックス等の粒子を複合させることが提案される。複合めっきを作製する場合、6価クロムのサージェント浴よりも、3価クロム浴を用いる方が適しているとされている。その理由として、セラミックスの表面は通常、負の電荷を帯びている場合が多いが、正の電荷を持つ Cr^{3+} が粒子の表面に

吸着し、粒子をとりまいて陰極である部材の表面に移動させるためと推測される。6価クロムは HCrO_4^- の負イオンの形なので、セラミックス粒子を運ぶ力が弱いと判断される。3価クロムめっきに複合させる粒子として、アルミナ、炭化ケイ素、ダイヤモンド等が挙げられる。径が $1 \sim 4 \mu\text{m}$ の粒子が実験的に用いられ、3価クロムめっきの皮膜への複合が確認されている。めっき液中へのアルミナ粒子の添加量を $10 \sim 40 \text{ g/L}$ とした場合、皮膜中の分散粒子の割合が $4 \sim 10 \text{ mass\%}$ の皮膜が得られている。浴への粒子の添加量を多くすると皮膜へ複合される割合が高くなるがその値には限界がある。皮膜中に均一に粒子を分散させるには、浴の攪拌が重要であり、機械攪拌により粒子がめっき槽の底に滞留しないようにする工夫が必要となる。図8にアルミナおよび炭化ケイ素を分散させた皮膜の顕微鏡写真を示す。

アルミナや炭化ケイ素をこの塩化クロム－グリシン浴による皮膜に複合させた場合、粒子を複合させない場合に比較して、皮膜の硬さが少し向上するが、その上昇幅はあまり大きくない。一方、耐摩耗性についてはかなりの改善が見られ、アルミナ粒子を分散させ 210°C で4時間の熱処理を行った試料を、焼入れしたS45C鉄鋼材を相手材として摩耗試験を行った場合、通常の6価クロムのサージェント浴による皮膜と同程度の耐摩耗性を得た。しかしその際の相手材の摩耗量は、6価クロムによる皮膜の場合より若干多かった。また粒子を複合させた場合、着きまわりが改善され、クラックが減少するなどの効果が確認されている。

(6) 塩化クロム－グリシン浴による硬質3価クロムめっきの実用化の試み

図8 塩化クロム－グリシン浴にアルミナまたは炭化ケイ素粒子を加えて電析した皮膜のSEM観察写真(平均粒径 $1 \mu\text{m}$)

著者らの研究室では、この塩化クロム－グリシン浴の実用化をめざし、平成18～19年に関東経済局より地域新生コンソーシアム研究開発事業として、関東を中心とした企業等(硬化クロム工業(株)、武蔵工業大学(現・東京都市大学)、オテック(株)、大森クロム工業(株)、(株)中央製作所、電化皮膜工業(株)、日本化学工業(株)、日本メッキ工業(株)、(株)フジクロム社)が集まり、補助金を受けて共同研究を行った経緯がある。その中で、(株)中央製作所によりめっき浴の管理・薬剤補給装置の設計・製作が行われ、日本化学工業(株)よりクロム補給のための水酸化クロムスラリー作製法が確立された²⁵⁾。3価の硬質クロムめっき試作品として、硬化クロム工業(株)およびオテック(株)により、ロール上へのめっき処理が試みられ(図9 a～c)、補助電極を用いることにより、ほぼ均一な厚さの皮膜を電析できることが示された。また実際に依頼主との話し合いにより、この塩化クロム－グリシン浴による硬質3価クロムめっきの試作品を、実プロセスの操業内で試験することが行われ、6価クロムめっき皮膜に及ばないところがあるものの、まずまずの結果を得ている。

4. まとめ

以上、硬質3価クロムめっきについて、塩化クロム－グリシン浴の例を中心に紹介した。現在のサージェント浴を代表とする6価クロム浴によるめっき皮膜との比較では、硬さについては、 200°C 付近の温度で熱処理を行うことにより十分な値を得られると考えるが、耐摩耗性、凝着性、摩擦係数、靱性等の性質でまだ6価クロム浴の皮膜に及ばないと評価される。また薬剤もより高価であり、浴の管理もまた複雑となる。従って現時点においては、今すぐに3価クロム浴に取り替えるには無理があると考ええる。また6価クロムによる硬質クロムめっき皮膜であっても、適正に洗浄が行われていれば皮膜に6価クロムは残存しない。もしめっき工場の作業環境改善という理由で6価クロム使用を制限するのであれば、6価クロムの使用を全て禁止するのではなく、工場内の6価クロムの使用方法をより厳重に管理するよう法整備を行えばそれで足りるのではないかと指摘もある¹⁾。しかしながら、欧州におけるREACH等による6価クロム規制の動きはさらに強まっており、従ってその代替となりうるよう硬質3価クロムめっきの開発を今後も続けてゆくことが肝要である。また、3価クロムめっきの特徴として、複合めっきを作製し

図9 a) ニッケル下地めっきをしたアルミニウムロール上への硬質3価クロムめっき(硬化クロム工業(株))
b) 軟鋼ロール上への硬質3価クロムめっき(オテック(株))
c) プラスチックロール上への硬質3価クロムめっき(硬化クロム工業(株))

やすいことが挙げられるが、その性質を利用して、より機能性の高い皮膜が開発されることが望まれる。

(Received April 2, 2018)

文 献

- 1) P. Benaben ; <https://www.pfonline.com/articles/an-overview-of-hard-chromium-plating-using-trivalent-chromium-solutions>
- 2) J. Debussy ; French Patent 13902 (1848).
- 3) 吉田 忠 ; 工業化学雑誌, **53**, (1), 3 (1950).
- 4) 吉田 忠 ; 工業化学雑誌, **53**, (3), 47 (1950).
- 5) 吉田 忠 ; 工業化学雑誌, **53**, (3), 319 (1950).
- 6) アプライト・エンド・ウイelson・リミテッド ; 特開昭50-92237 (1965).
- 7) J. C. Crowther, S. Renton ; *Electroplating and Metal Finishing*, **28**, 6 (1975).
- 8) 加藤 進, 後藤修一, 小西三郎 ; 金属表面技術, **28**, (2), 121 (1977).
- 9) 水谷芳樹 ; 金属表面技術, **32**, (2), 86 (1981).
- 10) D. Smart, T. E. Such, S. J. Wake ; *Trans. Inst. Metal Finishing*, **61**, 105 (1983).
- 11) 石崎 登 ; 実務表面技術, **33**, (6), 213 (1986).
- 12) 渡邊和夫 ; 表面技術, **56**, (6), 320 (2005).
- 13) 森河 務, 横井昌幸, 江口晴一郎, 福本幸男 ; 表面技術, **42**, (1), 95 (1991).
- 14) 森河 務, 横井昌幸, 江口晴一郎, 福本幸男 ; 表面技術, **42**, (1), 100 (1991).
- 15) P. Benaben ; *Plating and Surface Finishing*, **76**, (11), 60 (1989).
- 16) 星野重夫 ; 表面技術, **56**, (6), 302 (2005).
- 17) A. Barala, R. Engelkenb ; *Journal of The Electrochemical Society*, **152**, (7), C504 (2005).
- 18) ビショップ, クレイグ ヴイ他 ; 特表2009-532580 (2009).
- 19) ルソー, アグネス他 ; 特表2010-540781 (2010).
- 20) 片山順一, 永峯伸吾 ; 特開2009-35806 (2009).
- 21) V. S. Protsenko, V. O. Gordienko, F. I. Danilov, S. C. Kwon, M. Kim, J. Y. Lee ; *Surf Eng*, **27**, (9), 690 (2011).
- 22) B. Kagajwala, T. Hall, M. Inman, E. J. Taylor, B. Griffin, R. Taylor ; NASF SUR/FIN 2012 in Las Vegas, Nevada, USA (2012).
- 23) 腐食センターニュース No.033, <http://www.corrosion-center.jp/pdf/news/No.033/No.033.pdf>, (2005).
- 24) M. Pourbaix ; *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Nace, Cebelcor, p.256 (1974).
- 25) 日本化学工業株式会社他 ; 特願2008-516646 (2008.3.26).