

綠色表面處理-六價鉻替代技術的發展

◎周淑金 王正全

因應歐盟RoHS指令將於2006年七月一日起，電機電子類產品應禁/限用六價鉻有毒物質一規定，對現有使用六價鉻物質的表面處理製程，產生極大的影響，目前大多以三價鉻處理液作為優先的替代方法，但最終仍需走向非鉻的製程，才是徹底的解決之道。本文將簡單描述現階段的六價鉻的使用製程及其相關的可能替代技術，包括三價鉻、合金電鍍、化學鍍及複合鍍等製程。

關鍵字:六價鉻(Cr(VI))、電子電機設備中危害物質禁用指令(Restriction of the use of certain Hazardous Substance in EEE; 簡稱RoHS)、三價鉻(Cr(III))、化學鍍(electroless plating)、複合鍍(composition plating)

RoHS的衝擊

近年來，綠色環保議題在各項產業逐漸掀起革命性浪潮。隨著人類科技的演進，全球廢棄的電機設備和電子產品的數量越來越多，對環境帶來嚴重的衝擊。因此，歐盟已於2002年完成了「廢電子電機設備指令」(Waste Electronics and Electrical Equipment; 簡稱 WEEE) 及歐盟「電子電機設備中危害物質禁用指令」(Restriction of the use of certain Hazardous Substance in EEE; 簡稱 RoHS) 的規範，其中所指之有害物質且列入禁止使用的金屬材料包括鉛、鎘、汞及六價鉻，並應於2006年7月1日前完成替代。對於禁用物質的檢測，根據RoHS指令所列禁用物質的檢測程序，如圖一，其中對檢測標的的定義為” Homogeneous

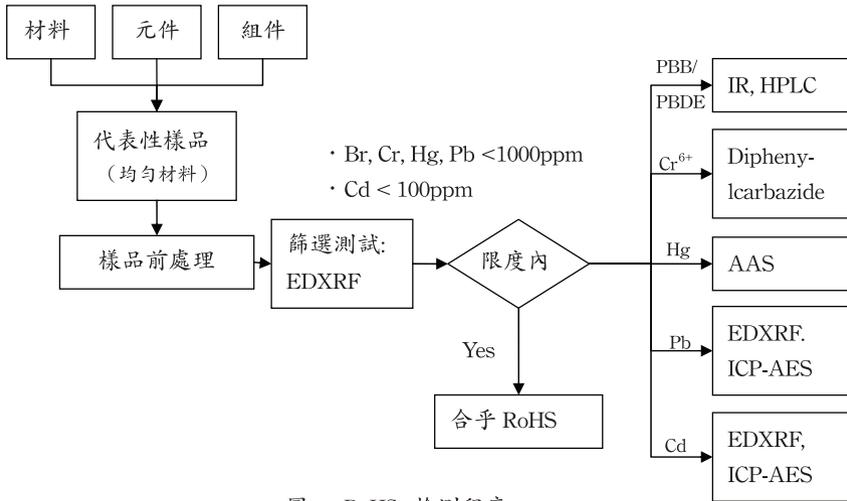
Material” 譯為「同質性的物質」，歐盟針對產品採樣認定之「同質性的物質」可劃分為” 材料(Material)”，“元件(Component)” 及” 組件 (Assembly)” 這三大部分，但由於解讀的方式不同可能會導致檢測的含量不同的現象，尚待歐盟技術委員會針對產品採樣的認定作出官方版以做為業界之共同標準。產品進口過程中，採樣的樣品是以使用手持式EDXRF 分析儀篩檢，依此方式，如果最終產品的含有鉻元素超過1000ppm則需再進行六價鉻含量的檢驗(以聯苯二氨比色法分析) 確認樣品中所含的六價鉻含量，一但最終產品被檢驗出含過量的六價鉻物質則會遭到全面下架等處分，因此需要更謹慎的看待，目前替代的材料大多使用三價鉻為主，但藥液的成本比慣用的鉻酸高出許多，也造成下游廠商的成本增加，更長遠的來看非鉻材料的替代才是根本的解決之道，只是目前的替代技術尚有許多不成熟及成本過高的因素，需再努力!

歐盟於2005年8月19日的EU 2005/618/EEC公告決議，限用之危害物質的可允許最高濃度含量以重量計，不得超過0.1% (但Cd則為0.01%)，但國際大廠(例如SONY、APPLE、HP等)為了避免未來不必要的解釋與檢測定義上的疑慮多會在針對該值採用更嚴格的標準，以作為緩衝之用，詳細的資料或訊息皆可在各大廠的相關網站上可查詢或由工業局綠色供應鏈管理系列參考書-產業綠色供應鏈運作機制與案例彙編中可以找到歐美系統大廠之供應規範，下表一為國際各大廠對有害物質的限制值，可以顯示除了RoHS所限定的六項有害物質，列為法令的毒性物質也都被規範



在內，今年6月歐盟部長理事會通過新化學品政策法案(Registration, Evaluation and Authorization of Chemical, REACH)，將來針對製造量或進口量達1公噸以上的化學

物質需要登記、限制及授權評估化學物質的安全等管制措施，預計2008年開始適用實施將對於有害物質的使用採取更多的限制。



圖一 RoHS 檢測程序

表一 國際各大廠對要求限制物質的限制定值

No.	限制物質	RoHS	Dell	Sony	Motorola	Panasonic	Nokia
1	Lead(Pb) 鉛	1000	ND/400	100	300/1000	50	1000
2	Mercury(Hg) 汞	1000	1000	5	Banned	50	1000
3	Cadmium(Cd) 鎘-100	100	75	5	100	20	100
4	Hexavalent Chromium(Cr6+) 六價鉻	1000	1000	Banned	1000	20	1000
5	Polybrominated Biphenyl(PBB) 聚溴聯苯	1000	1000	Banned	Banned	300	1000
6	Polybrominated Diphenyl Ether(PBDES) 溴聯苯醚	1000	1000	Banned	Banned	300	1000
7	PCBS 多氯聯苯(PCT)	-	1000	Banned	Banned	Banned	50
8	Chlorinated paraffins 氯化石蠟(C10-C13)	-	1000	Banned	-	Banned	1000
9	Organic Tin Compounds 有機錫化合物	-	-	Banned	Banned	1000	-
10	PVC 聚氯乙烯	-	ND	Banned	Reportable	6-Mar	6-Jan
11	Asbestos 石棉	-	ND	Banned	Banned	100	100
12	AZO compounds 偶氮化合物(22項)	-	100	Banned	30	1000	1000
13	Formaldehyde 甲醛	-	-	Banned	-	1000	-
14	Packing Material 包裝材料(Pb、Cd、Hg、Cr6+)	-	100	100	100	100	100
15	Arsenic 砷及其他化合物	-	-	-	Reportable	1000	1000
合計項目		6	12	14	13	15	13

轉載自 IST公司資料 2005

替代六價鉻表面處理技術

【鋅鍍件的化學轉化膜處理技術】

六價鉻使用於表面處理技術相當廣泛，包括一般常見的裝飾性電鍍、硬鉻、銅或銅合金表面的光澤保護、鋁合金的陽極處理和電解拋光處理、鋁/鎂合金的化學轉化膜(俗稱化成處理)、鋅、銅、銀等金屬材料的化學轉化膜處理，ABS塑膠電鍍的蝕刻前處理等。綜觀上述的處理技術並考量產品所含六價鉻的可能濃度，以化學轉化膜處理技術首當其衝迫切需要新的替代技術來避免RoHS指令帶來的衝擊，其原因是化成處理多是將欲處理物件以浸泡方式浸入處理液中，使其表面產生一層具抗腐蝕或防止氧化變色等化合物，以鍍鋅件為例，傳統的鍍鋅件經過電鍍處理後會再經過一道鉻酸處理，產生白色、五彩、綠色及黑色等化學皮膜，此層皮膜是由六價鉻與三價鉻和鋅離子反應組成的難溶化合物層(即是鈍化膜)，如下所列的化學反

應式，鉻酸溶液中有鉻酸根離子與重鉻酸根離子平衡存在溶液中(反應式1)，當鋅物件放入鉻酸鹽溶液內，物件表面的鋅會溶解氧化為鋅離子，同時形成三價鉻離子存在溶液內(反應式2~4)，氫離子參與反應的消耗使得溶液中的濃度降低， $[\text{OH}^-]$ 相對增高，於是在物件表面形成由水合鉻-鉻酸鹽、氫氧化鉻和鋅及其它金屬氧化物組成的膠狀膜(如反應式5,6)，當物件取出乾燥後便形成鉻酸鹽薄膜，當表面不慎刮傷時，表面的六價鉻化合物會再度與裸露的鋅反應形成新的鉻酸鹽膜，產生自我修護的效果。對於鉻酸鹽化成處理的替代六價鉻技術，目前商業化的是三價鉻酸鹽溶液，分別有日系及歐美系的處理液被使用中，不過藥水單價相對於六價鉻溶液都要高1.5~3倍，因不同廠牌處理液及處理製程其耐蝕性和六價鉻皮膜相較，數據上呈現較為遜色或有更優異的不同表現。表二為某家公司比較六價鉻酸鹽與三價鉻酸鹽的化學轉化膜性質及其表面狀態，可略作參考。

鍍鋅件鉻酸化學轉化膜反應式

溶液中：



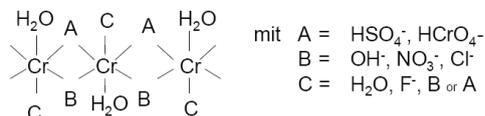
鋅物件放入：



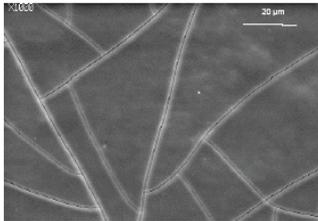
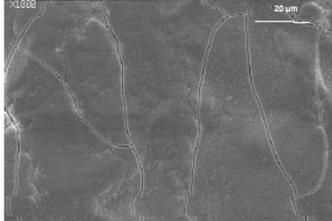
物件鈍化膜形成：



鈍化膜的結構：



表二 六價鉻與三價鉻酸鹽處理皮膜的比較

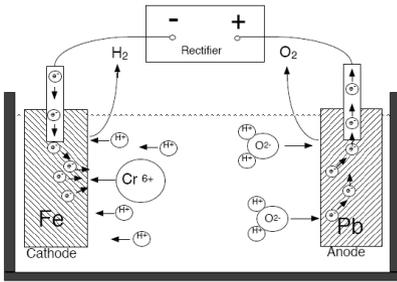
	六價鉻鉻酸鹽處理	三價鉻鉻酸鹽處理
膜厚	0.8~2 μm	0.1~1 μm
自我修復	優	差
熱阻抗性	差	優
對健康影響	造成過敏,六價鉻有毒	較為安全
表面狀態		
耐蝕性	五彩顏色,可耐鹽霧 180~240hr (白鏽產生)	黃綠色,可耐鹽霧 96~168hr (白鏽產生)

除了耐蝕性的考量外,以三價鉻酸鹽處理之化學轉化膜在顏色方面也十分的受到注意,從2005年初比較常見及成熟的白色(透明)及五彩的化學轉化膜,今年也開始有國外知名廠商開發出黑色的轉化膜,不過在使用上必須配合底層鋅合金(例如Zn-Fe)才能將顏色完全表現出來,而且具有不錯的耐蝕性,唯一美中不足的是目前整體處理液的穩定度不如其他的顏色,而且價格仍然偏高。

【電鍍鉻的替代技術】

電鍍鉻技術又因鍍層的功能分為裝飾性鍍鉻及功能性鍍鉻(俗稱硬鉻),裝飾性鍍鉻具有良好的外觀,通常鍍在光澤鍍層上,基材為不鏽鋼、鋁、塑膠、銅合金和鋅鑄件,典型裝飾性鍍鉻厚度通常從0.125~0.25 μm 範圍內,常見的裝飾性鍍鉻包括設備器具、珠寶、塑膠球形門柄、硬體、手工具及汽車零件。功能性鍍鉻鍍硬鉻厚度通常從2.5~250 μm 範圍內,通常功能性電鍍應用包括壓力缸和圓柱、曲柄

軸、打印盤子/滾桶、內燃機的活塞、塑膠模型及部分玻璃纖維及切割工具等,功能性鍍鉻通常被用於重工損壞的零件,例如滾桶、模頭、汽缸內襯及曲柄軸。鍍鉻層具有極好的硬度(通常700-1,000 HV),光澤不會褪色、耐環境腐蝕、易於被使用並且低成本。圖二是電鍍鉻的示意圖,在陰極(cathode)上的主要反應是將六價鉻還原為金屬鉻(反應式7,8),但會有氫氣析出與還原為三價鉻的副反應(反應式9,10)造成電流效率差的缺點,陰極電流效率一般約10~20%,所產生的氫氣逸散在空氣中時會夾帶著鉻酸造成電鍍環保的鉻霧污染,也會使鉻酸損失;另一方面在陽極則產生水電解反應和三價鉻的氧化,且需使用鉛為電極,可幫助三價鉻的氧化,讓電鍍液中的六價鉻濃度不致於下降很多,但是鉛易氧化形成黑色的氧化鉛及黃色的過氧化鉛,造成導電性不良。六價鉻電鍍缺點是低的電流效率、金屬分佈差及對孔洞覆蓋率差,且其作業環境不利於操作人員之健康。



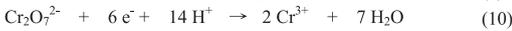
圖二 電鍍鉻的示意圖

陰極反應:

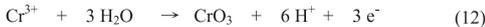
主反應



副反應



陽極反應:



目前最熱門的替代六價鉻電鍍技術是三價鉻電鍍，主要是使用在裝飾性鍍層上，其特點是只要六價鉻所需的電流之一半，電流效率較高，廢液毒性小處理容易，但所用化學品昂貴，所以一直沒有被廣泛採用，三價鉻電鍍一直積極地被研究，目前已有些專利及商業配方公開發行，其優點是具良好的被覆性及低鉻濃度，使廢液處理的問題減少等如表三所列。國外資料中公認研究三價鉻藥水比較領先的廠商及其商業性藥水特性整理如表四。

一般而言，三價鉻鍍鉻不易鍍厚鉻，其主要原因有以下幾點：（1）鍍液pH值，特別是陰極表面附近層的pH值的升高導致形成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 膠體，阻礙三價鉻鍍層的繼續增厚；（2） Cr^{3+} 的水解產物發生羧

橋、聚合反應，形成高分子鏈狀凝聚物吸附在陰極，阻礙 Cr^{3+} 的還原；（3） Cr^{3+} 還原的中間產物 Cr^{2+} 的聚集，對 Cr^{3+} 羧橋反應引發和促進作用；（4）持續電解過程中 Cr^{3+} 的活性絡合物的逐步減少和消失。Sharif等在氨基乙酸體系中採用提高鍍液迴圈速度、降低pH值、提高活性絡合物濃度等方法可實現以 $100\sim 300 \mu\text{m/hr}$ 的速度鍍三價鉻的厚鍍層；Ibrahim等則在以尿素作絡合劑的三價鉻鍍鉻的體系中，通過添加甲醇和甲酸，可以以 $50\sim 100 \mu\text{m/hr}$ 的速度鍍三價鉻；Hong等則採用雙槽電鍍工藝，通過添加三種羧酸作絡合劑，鍍了 $50\sim 450 \mu\text{m}$ 厚性能良好的三價鉻鍍層；美國商業局和Atotech公司也分別鍍了厚度 $100\sim 450 \mu\text{m}$ 的三價鉻鍍層。

現行的三價鉻電鍍可分為硫酸系統及氯化物系統，硫酸系統主要是以硫酸鉻為三價鉻離子的來源，氯化物系統則是以氯化鉻為三價鉻離子的來源，參考部份藥水供應商的操作手冊及使用廠商問題點比較二種系統的優缺點如表五所示供大家參考，但實際結果仍因每家的設備、製程操作及溶液成份控制等而有不同的功效呈現。一般而言氯化鉻系統因溶液內氯離子含量高，容易產生氯氣或其它氯化物散佈於工作場合造成設備被腐蝕及環境氣味不佳的潛在問題，硫酸鉻系統則因需使用鉍鉍氧化物的不溶性陽極，使得陽極的材料費用較高，初期的建購設備投資比氯化鉻系統要高。而此二種系統對添加劑的立即溶解性不高，添加時須留意添加量的比例或須進行適當的電解。

一般市場上三價鉻電鍍的鍍層因為硬度不足大多只能取代現有的裝飾性鍍鉻，其他替代裝飾性鍍鉻的材料還有Sn-Co合金、Sn-Ni合金、Ni-W合金、Co-W合金及Sn-Co-X三元合金，其成份及目前的性

質整體列於表六。其中錫鈷合金鍍層的色澤與鉻層很相似，它對於鐵基體屬陰極性鍍層，鎳基體為陽極性鍍層，適合在光亮鎳上電鍍，外觀色澤美麗。在雙層鎳上僅電鍍 $0.2\ \mu\text{m}$ 的錫鎳合金，耐蝕性優於同厚度的鉻層，但鍍層硬度較低（HV300~400）不適合作代鉻鍍層。錫鈷合金鍍液可分為酸性及鹼性兩種，酸性鍍液中得到的鍍層色澤更接近鍍鉻，掛鍍及滾鍍皆可。錫鎳合金首先由英國錫研究所研製成功並投入生產應用。含錫65%、鎳35%的錫鎳合金，其外觀為淺玫瑰色-粉紅色，並且鍍層中錫/鎳比的不同呈現不同的色彩，其硬度為HV400~600，具有良好的分散能力，抗蝕性也較好，其陽極採用鎳或錫鎳合金（含錫72%~73%、含鎳27%~28%），也可採用錫與鎳分掛，操作過程中鍍浴須連續過濾。鎳鎢合金鍍層含鎳約65%、鎢35%。酸性鍍液只能獲得含鎢量5%~10%的合金，鹼性鍍液則可獲得含鎢20%~65%合金，陽極為不鏽鋼。合金含鎢32%，鍍層光亮、平滑、微微裂紋；硬度HV450~500，經熱處理後，其硬度可達HV1000~1200，可以作為替代硬鉻鍍層。鈷鎢合金和鎳鎢合金的電沉積特性及化學特性相似，鍍層外觀色澤更接近鍍鉻層，所以是一種很好的代鉻層，其硬度較低。

工研院材化所在科技專案的支持下從事替代鉻的鎳基合金電鍍製程與配方的開發，目前已有不錯的成果，如表七所示其中相對應的三價鉻及六價鉻電鍍樣品皆是委請廠商協助進行，所開發的鎳基合金電鍍其耐蝕性相當於六價鉻電鍍的處理，可達2000小時以上。若以鍍層的光澤來看，添加鎳的鎳基合金之試片所呈現的顏色在色差計的量測下其LAB值分布最接近六價鉻。

功能性鍍鉻(硬鉻)的替代技術就多了許多如表八，但基於成本及複雜功能性的要求除了複合電鍍應用於機車汽缸上有替代的市場外，其餘技術都還在研究或試驗階段，且該技術都至少是二元合金的鍍層，合金成份的比例影響鍍層的耐蝕性或硬度甚劇。美國3S (Shining Surface Systems) 公司，開發了一種新型的替代鉻鍍層，該合金是由鎳、鈷及鐵三元合金，其鍍態硬度為HV820，經熱處理，其硬度最高達HV1200。在氯化鈉的介質中，它的耐腐蝕性是鍍鉻層的2~6倍。沉積速度達 $180\ \mu\text{m}/\text{h}$ ，鍍層色澤鮮豔，微黃光亮、無裂紋。鍍液維護簡便，電流效率為96%，鍍液的分散能力、覆蓋能力優良，鍍層韌性好且內應力低。除了濕式的處理之外，也有離子氣相沈積，真空或大氣噴塗的塗層在磨潤性或硬度等性質都不遜於六價鉻鍍層。

表三 三價鉻電鍍技術的優缺點

優點	缺點
<ul style="list-style-type: none"> ● 使用電流低，分散能力遠超 Cr(VI) ● 沈積速度比 Cr(VI) 快 2-4倍 ● 不怕電流中斷和整流器的波紋 ● 每個零件的電鍍成本低於 Cr(VI) ● 鍍層是微孔的，耐蝕性同 Cr(VI)相當 ● 石墨陽極不會產生PbCr陽極泥 ● 鍍液中的Fe, Cu, Ni, Zn可用離子交換除去 ● 帶出液可回槽使用 	<ul style="list-style-type: none"> ● 鍍層帶黑灰色,不似 Cr(VI)的藍光 ● 薄鎳 (<7.5um) 時的耐蝕性不如 Cr(VI) ● 鍍液的成本比 Cr(VI)高 ● 取代功能性 Cr(VI)鍍硬鉻尚有困難



表四 三價鉻供應商

供應商	代表性藥水	特徵
MacDermid Incorporated	TriMAC Envirochrome	●使用不溶性氧化鉻陽極 ●硬度可達 1300 HV
Atotech	TriChrome® Plus	●低鉻金屬含量 ●絕佳覆蓋力及產生微不連續鍍層 ●鍍槽使用不含鉛內襯
Enthone OMI	Tricolyte III	●適合亮鍍或 Ni-Fe 鍍層 ●單掛比六價鉻電鍍多鍍 50-1000% 件
Liquid Development Company	LDC 2403-HTC3	●硬度可達 900~1200 HV ●可鍍 0.125mil 厚之鍍層

*註 本表所提供之廠商摘譯自文獻資料

表五 三價鉻電鍍系統的比較

性質	氯化鉻系統	硫酸鉻系統
陽極材料	石墨 ● 有氯氣從陽極端逸出	鉍鉍氧化物披覆之鈦陽極板 ● 價格高 ● 陽極可保持在液面下
操作溫度	20~40°C ● 有時需要冷卻設備 ● 累積的水須汲出	50~60°C ● 加熱設備
鉻含量	15~30 g/L	4~10 g/L ● 鉻金屬含量低,較低的廢水處理成本與污泥
電流密度	8~10 ASD	4~6ASD ● 電流低
鍍速	0.15~0.25 um/min	0.05~.075 um/min
鍍液活化	適當弱電解	電解活化時間長

表六 裝飾性鍍鉻的替代技術

合金材料	組成比例	特徵
Sn-Co	Sn~80%	HV300~400,酸性鍍液色澤接近鉻層
Sn-Ni	Sn~65%	呈淺粉紅色, HV 400~600
Ni-W	Ni~65%	HV 450~500,微裂紋
Co-W	-	外觀與鉻層相似

表七 材料所開發替代鍍鉻層的鹽霧結果

試片編號	條件 底材為銅片	腐蝕時間	現象
Ni-blank	半光:20μm, 全光:8μm	140hrs	試片兩邊有小點黑色鏽斑形成
三價鉻F	X	485 hrs	有白色鏽斑產生
六價鉻F	X	2461 hrs	有噴霧狀白點
六價鉻G	X	2766 hrs	有白色腐蝕小斑點
Ni-blank	半光:30μm, 全光:10μm	687 hrs	已有小黑點腐蝕
MCL-Ni 基合金	全光Ni:10μm	2599 hrs	有白色鏽斑

表八 功能性鍍鉻的替代技術

	合金材料	組成比例	特徵
1. 合金電鍍技術	Ni-W	W~30%	HV1000~1200 after heat treatment, W>25% 脆性增加
	Ni-W-P	P 8~14%	HV1000~1200 after heat treatment
	Ni-W-B	W~40%, B 1%	HV950~1050 after heat treatment
	Ni-P	P<8%	非晶態, HV490~570, after heat treatment HV1150
	Ni-Co-Fe	Fe~12%, Co~16%	HV820, after heat treatment HV1200, 防蝕性為鍍鉻層的2~6倍
2. 複合電鍍	Ni-W-SiC, Ni-Co-ZrO ₂ , Ni-SiC, Fe-SiO ₂ , Co-WC(nano), Fe-Ni-PTFE, Fe-MoS, Fe-Al ₂ O ₃ , Ni-P(nano)-Al ₂ O ₃		
3. 化學鍍與化學複合鍍	Ni-P, Ni-B, Ni-W-P, Co-P, Co-B, Ni-Co-P, Ni-P-diamond, Co-P-SiC, Ni-P-SiC(nano), Ni-P-SiO ₂ (nano), Co-P-SiC(nano), Co-P-SiO ₂ (nano) *其中化學鍍奈米級的Co-P, Co-Fe及其複合鍍層最被看好		
4. 離子汽相沉積	無機代鉻層如: 仿石英層		
5. 熱噴塗沉積	金屬化合物層: WC、WC-Co		
6. 其他	粉體塗層(達克羅)或無機塗層等		

結論

在RoHS指令衝擊之下，原本習以為常的表面處理製程遭到挑戰，除了新化學藥劑及配合的製程開發外，真空濺鍍等乾式製程及無機層的塗佈製程也蓄勢待發準備分食原有的六價鉻濕式表面處理的市場，值得相關的廠商注意。六價鉻的替代技術在國際發展還是以幾家大藥水廠為主，且以三價鉻為主體，但值得注意的是未來歐洲鉻化合物進口受REACH法規指令的限制（國內不產鉻，幾乎所有的鉻都從國外以不同型式的鉻製品進口）將可能使得三價鉻材料的來源會受到影響，繼續留意非鉻的替代技術並儘早準備才是長遠之計。另外國際大廠會藉由RoHS和WEEE及EuP等條約強化綠色供應鏈的系統，將會形成另一種貿易進入障礙，例如日本Sony在推動綠色夥伴(green partner)的過程中就將元件的採購類別，由84萬件減為10萬件，並且

只有2萬件列為優先採購的名單，可見當綠色供應鏈一旦蓬勃興起，對於供應鏈本身的廠商與客戶端的關係將會更穩健，但是未進入供應鏈的企業之市場開發就會更顯得困難。

參考資料

1. 經濟部RoHS服務團宣導手冊，2005
2. 參考網站: HYPERLINK “<http://Chromitierung.SurTec.com>”
3. Coventya SAS - Lionel Thiery and Nicolas Pommier - 2004
4. 參考網站:<http://www.newmoa.org/Newmoa/htdocs/prevention/p2tech/TriChromeFinal.pdf>
5. 2006 International Conference on Green Surface Finishing Technology, 2006, July 17-18, 香港。