

熱処理を利用しためっき発色に関する研究

三神武文・三井由香里・花形保*¹

Study on the Plating Coloring Using a Heat Treatment

Takefumi MIKAMI, Yukari MITSUI and Tamotsu HANAGATA*¹

要 約

本研究では無電解ニッケルめっきの熱処理の際に形成される酸化皮膜の干渉色に着目し、処理条件の調整によって発色を制御する手法の開発を目指した。試験片として無電解ニッケルめっきを行った板および六角ボルトを用意し、実験用の小型マッフル炉で大気雰囲気下、300～500℃熱処理した。標準処理時間 60 分として温度を変えたところ、320℃以下ではほとんど変化しないが、350℃では薄茶色、400℃では淡青色、450℃では黄色などに変化した。処理温度と処理時間の組み合わせで、紫色・青色・水色・黄色・桃色・緑色などの発色が可能であった。また、熱処理による色むらの発生は処理時間や炉内の温度差だけでなく、表面の酸化状態や付着油分による影響が大きいことが判明した。そこで溶剤脱脂や酸化皮膜除去処理など表面を改質したところ色むらは大きく低減し、均一な発色が実現できた。

1. 緒 言

めっきは錆びやすい材料の腐食を防いだり、耐摩耗性などの機能性を与えたり、光沢や色調などの質感を与えたりすることができ、多くの工業部品に利用されている。金めっき・ニッケルめっき・クロムめっきなど様々な種類のめっきがあり、それら多くは金属光沢のある銀白色で、鮮やかな色調を示すめっきは少ない。

また、着色は部品の外観装飾だけでなく、部品の識別などで一定の需要がある。色を出すためには塗装が一般的であるが、めっきなどの表面処理で自由な色づけが可能な処理はほとんどない。カラーアルマイト処理は染料を使用し様々な色が可能だが素材はアルミに限られ、亜鉛めっきの化成処理では素材は多様でも黄色や黒色など限られた色のみである。

一方で一部の金属、例えばステンレスは熱処理により、チタンでは陽極酸化により材料を酸化すると様々な発色する。これらは材料表面に無色透明の酸化皮膜を形成し、光の干渉により被膜厚さに応じた特定の色の光が強められてみえるため、鮮やかな青色などが得られる。

本研究では無電解ニッケルめっきの熱処理工程に着目し、この酸化皮膜を利用した発色を検討した。無電解ニッケルめっきは、様々な素材に均一に処理できる、被めっき物の形状を問わない、硬く耐摩耗性がよい、寸法安定性に優れる、リンを含有し耐食性に優れるなどの特徴

を有し、自動車・電子機器部品などで広く使用されている。また、熱処理により硬度が上昇する特徴を有し、その際に表面に酸化皮膜を形成し干渉色を示す。この熱処理に関係する諸条件を調整することで、さまざまに発色させる手法の開発し、めっきを利用した多様な材料へ適用できる新たな発色法として提案することを目指した。

2. 実験方法

2-1 試験片

試験片には部品の例として六角ボルトを、板状の試験片として鋼板を使用した(図1)。

六角ボルトは市販の M10×30 mm、材質は鋼/クロメートおよび黄銅の 2 種類を用意した。板状試験片は SPCC 材を 60 mm×80 mm×t.3.2 mm にレーザー加工し、一角に引っ掛け用の φ5 mm の穴を設けた。



図1 試験片として使用した鋼板および六角ボルト

*1 株式会社ニステック

2-2 無電解ニッケルめっき

無電解ニッケルめっきには薬剤メーカーが市販している、リン濃度の異なる2種類のめっき薬剤を使用した。

中リン：(株)ワールドメタル リンデン406

高リン：(株)ワールドメタル リンデンPH-200

中リンタイプはめっき被膜中のリン濃度約8~9%、高リンタイプは約12~13%である。処理温度やpHなどの条件は薬剤メーカーの推奨する標準条件とした。鋼板は防錆のため油に浸して保管したため、ウェスで油を拭き取り後、アセトンによる溶剤脱脂、アルカリ脱脂、活性化処理を経て、無電解ニッケルめっきした。六角ボルト(鋼/クロメート)はアルカリ脱脂後、酸処理により亜鉛クロメートを除去した後に無電解ニッケルめっきした。六角ボルト(黄銅)はアルカリ脱脂、活性化処理の後、無電解ニッケルめっきした。なお、中リンタイプの析出速度は約16 $\mu\text{m}/\text{h}$ 、高リンタイプでは約10 $\mu\text{m}/\text{h}$ で処理した。

2-3 熱処理

無電解ニッケルめっきを施した試験片は卓上マuffle炉(株)デンケンKDF S80)を使用し、大気下で熱処理した。炉内が設定温度に到達してから10分後に試験片を投入し、所定時間経過後に取り出し放冷した。試験片を均一に加熱するため、六角ボルトは格子状(約10 mm間隔)のステンレスラックに間隔を空けて設置、板状試験片はステンレスメッシュで作製したラック上に並べて設置し、メッシュに接していない側を評価面とした。また、チューブ炉(光洋サーモシステム(株) KTF055N)を使用して大気と窒素雰囲気下(不活性雰囲気)で熱処理を実施した。

2-4 評価

めっき膜厚は蛍光エックス線膜厚計(SIIナノテクノロジー(株)SEA5200)により薄膜FP法で測定した。表面分析には顕微赤外分光分析装置(日本分光(株)FT/IR-6100・IRT-5000)と電界放出型走査電子顕微鏡(日本電子(株)JSM-7100F/TTLS/EDS)を使用した。断面観察は切断した試料を樹脂に包埋しバフ研磨で仕上げ、金属顕微鏡(ニコン(株)ECLIPSE MA200)と上述の電子顕微鏡により観察・分析した。ピッカース硬度は、試料表面を軽くバフ研磨したのち微小硬度計(株)アカシMVK-G3500AT)により測定した。色差は分光測色計(コニカミノルタ(株)CN-2600d)で評価した。塩水噴霧試験は複合サイクル試験機(板橋理化学工業BQD-2)により、JIS Z2371準拠の連続塩水噴霧試験により評価した。

3. 結果および考察

3-1 熱処理条件と色調

緒言で述べているとおり、無電解ニッケルめっきは熱処理により硬度が上昇する特徴を有することが知られている。はじめに、無電解ニッケルめっきを行っている県内外いくつかの業者の一般的な熱処理条件を調査した。その結果、大気雰囲気での熱処理する場合には300~350℃程度、30分~1時間が一般的な条件であった。この処理条件で十分に硬度が向上し、変色がほとんど目立たないためである。より高い硬度が必要などの理由により400℃以上で熱処理する場合は、酸化皮膜形成による変色を避けるため、不活性雰囲気や真空での熱処理を選択しており、大気雰囲気において350℃以上で処理することはほとんどないようであった。

本研究で目的としている発色を実現するには、逆に表面へ酸化皮膜が形成され干渉色を示すことが必要である。そこで熱処理温度と色調の関係を調べた。六角ボルト(鋼)に、中リンの無電解ニッケルめっき5 μm 施した試験片を用いて、熱処理時間60分で処理温度を変化させた。試験片はエタノールで脱脂してから熱処理した。300℃、320℃ではほとんど変化せず、未処理の銀白色とほぼ同じであったが、350℃では薄茶色、380℃では紫、400℃では青色、450℃では黄~薄紫色に変化した。したがって、めっき業者の回答のとおり大気雰囲気350℃以上では、熱処理温度の上昇にともない酸化皮膜が成長して、色調が変化することが確認できた。

また、チューブ炉で窒素をフローしながら400℃で1時間処理し、不活性雰囲気下での熱処理と比較した。不活性雰囲気下ではめっき表面は銀白色のままで変色は見られなかったことから、変色には大気雰囲気での熱処理が必要であり、酸化皮膜形成が重要であることが確認できた。

3-1-1 ボルトの熱処理

次に、処理温度と処理時間の関係で色調がどのように変化するか調査した。中リンの無電解ニッケルめっき5 μm 施した六角ボルト(鋼)を試験片として熱処理した結果を図2に示す。処理温度は350℃、400℃、450℃の三水準とし、処理時間は10分~360分まで確認した。まず350℃では30分まではほとんど変色せず、60分で薄茶色、その後120分にかけて紫色へと変化したのち、180分で青色になり徐々に薄青色へと変わっていった。400℃では20分で薄茶色になり、40分で紫、50分で濃青色、その後徐々に薄青色へ変化した。450℃ではわずか10分で薄茶色へ変化が始まり、20分で紫~濃青色、30分で淡青色、40~50分で黄色、60分で薄紫色、80~90分で緑色、120分で桃色となったのち、灰緑色のくすんだ色へ変化して

いった。色の例として450℃で処理した際の色のLab値を表1に示す。

濃青色に変化する時間で比較すると、350℃では180分、400℃では50分、450℃では25分となり、高温ほど酸化皮膜が成長し変色が早かった。しかし処理温度450℃では、同じ処理時間(25分)でも紫色に近い試験片と濃青色の試験片が混在し、さらに六角ボルトの平面部分においても変色のムラが目立ち酸化皮膜厚さが均一でないと推測された。一方処理温度350℃、400℃では均一に濃青色に変わっていた。目標とする色調(この場合濃青色)によっては処理温度の選択が大切になることが判明した。

中リンと高リンの無電解ニッケルめっきをした六角ボルト(鋼)を用意し、めっき皮膜中のリン濃度の影響を検討した。400℃50分の熱処理で比較したところ、目視でわかる色の違いは認められなかった。

次に材質による影響を検討するため、黄銅の六角ボルトに中リンの無電解ニッケルめっきした試験片と比較した。400℃50分の熱処理で比較したところ、こちらも目視でわかる色の違いは認められなかった。鋼と黄銅で熱伝導率は異なるが、M10×30の六角ボルト程度のサイズでは温度上昇の差は小さく、また処理時間も50分であることから差は生じなかったと考えられた。

表1 熱処理(450℃)による発色のLab値

処理時間 (min)	色	L	a	b
0	銀白	75.5	1.6	5.4
10	薄茶	72.9	2.0	12.6
15	茶	45.8	15.5	41.4
20	紫	31.5	20.8	-26.3
25	青	42.2	1.5	-33.3
30	薄青	70.3	-8.0	-6.4
40	黄色	73.5	-2.1	52.7
50	黄色	64.8	15.5	45.8
60	桃色	50.1	41.5	-13.8
70	青紫	52.6	-23.3	-18.6
80	青緑	56.0	-30.0	-7.4
90	緑	62.0	-37.0	20.8
100	黄緑	63.3	-0.8	26.5
120	桃色	51.4	17.8	-2.8
300	灰緑	56.8	-3.6	12.8



図2 熱処理温度と処理時間による色調の変化(六角ボルト)

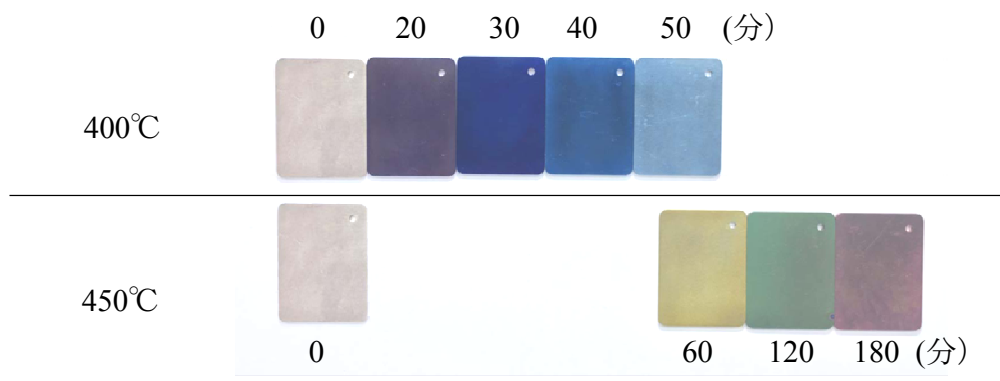


図3 熱処理温度と処理時間による色調の変化（鋼板）

3-1-2 板状試験片の熱処理

板状試験片の熱処理温度と処理時間による色調の変化を図3に示す。中リンの無電解ニッケル5 μmを施し、400°Cと450°Cで処理した。六角ボルト同様、400°Cでは薄茶～紫～青色へと変化し、450°Cでは黄色・緑色・桃色などへと変化した。ただし平板のため、六角ボルトと異なり変色のムラが非常に目立ちやすくなっていた。

同じ無電解ニッケルめっき処理された六角ボルトと鋼板を比較すると、色調変化の順は同じでも処理時間が若干異なっていた。試験片形状、サイズが異なることで加熱具合に差が生じ、酸化皮膜の成長速度が異なるためと推測される。

したがって、同じ無電解ニッケルめっき処理をしても試験片が異なれば、単純に温度と時間だけで画一的に変色をコントロールすることは難しいとわかった。一方で、同一形状・同一素材の試験片の間での差は小さく、再現性もあったため、テストピースで熱処理の条件を決定すれば、同じ処理品では安定的な処理が可能と考えられた。

無電解ニッケルめっきは、熱処理温度と処理時間の組み合わせによって干渉色をコントロールでき、「変色」ではなく期待する色を「発色」させることが可能であると考えられる。また色としては、茶色、紫色・青色・水色・黄色・桃色・緑色などが可能であったが、赤色は困難であった。

3-2 色むらの改善

発色が熱による形成される酸化皮膜であることから、炉内温度分布の影響を受けることは容易に想定される。外部から熱電対を差し込み計測したところ、今回用いたマッフル炉では空気の対流もあり、場所による差はほとんどないことが確認された。また設定温度、マッフル炉自身のセンサの示す温度、熱電対の示す温度もほぼ同じであり、特別な制御は必要なかった。

次に試験片の設置法を検討した。六角ボルトを試験片

として、10本を山状に積み重ねた状態で加熱すると、変色むらが発生した。特に積み重なった部分や、山の内側のボルトに見られた。炉内では加熱された空気が対流しているが、それらの場所では加熱されにくくなったためと推定される。そのため、六角ボルトの処理は10mm格子のステンスラックに間隔を開けて設置し、全体が均一に加熱するよう工夫することで色むらは大きく改善した。

板状試験片もステンレスメッシュでラックを作製して設置することで、全体が均一に加熱でき、色むらが少なくなった。しかし、筋状やスポット的に色が異なる部分が残ることから、加熱以外の影響を検討した。熱処理前の板状試験片のめっき表面を、赤外分光分析およびSEM-EDXによる元素分析で分析した。赤外分光分析では高感度反射アクセサリを用いて測定したところ、2900 cm⁻¹付近に小さなピークを持つスペクトルが得られ、油分の付着が疑われた。SEM-EDXではニッケル、りん以外に酸素のピークが確認された。実験では無電解ニッケルめっきを施してから熱処理まで時間が空いており、保管中に微量な油分の付着や、表面が酸化したと考えられる。

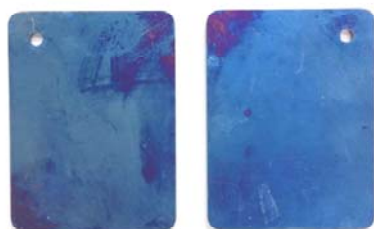
油分の影響を見るため、脱脂の有無で比較した。脱脂はエタノール中で5分間超音波洗浄し、ブローで速やかに乾燥させた。脱脂有無の例を図4に示す。脱脂なしはあえて指紋を付けた極端な例であるが、油分付着部分が発色していないなどの変化があった。



脱脂なし 脱脂あり

図4 脱脂の影響

SEM-EDX 分析で酸素が検出されたことから表面がすでに酸化されていると考えられ、その度合いの差がむらに影響している可能性がある。そこで、酸処理により表面の酸化皮膜除去を検討した。市販無電解ニッケルめっき酸化皮膜除去剤（佐々木化学薬品工業（株）エスクリーン S100PN）を規定どおりに調整し、脱脂後の試験片を1分浸漬、水洗、乾燥した。その後熱処理した様子を図5に2種示す。処理後は非常にきれいに発色するエリアもあるが、全体としてはむらが目立つ結果となり、発色の再現性がなかった。酸処理により表面が活性化され、酸化皮膜形成が不均一に進行したと推定された。



酸処理あり1 酸処理あり2

図5 酸処理の影響

物理的な表面の洗浄として、研磨とサンドブラストを検討した。研磨には市販の金属研き剤（日本磨料工業（株）ピカール液）を使用した。研磨後にエタノールで脱脂し熱処理すると、全面均一で非常にきれいに発色した。またサンドブラスト後では金属光沢はないものの、全面均一に発色し、物理的な表面状態の改善が有効であることが判明した。



溶剤脱脂のみ 表面研磨 サンドブラスト

図6 研磨とサンドブラスト

板状試験片では処理面積が大きいため色むらが目立ちやすい。前処理無しで熱処理（400℃ 50分）し発色させると、分光測色計による評価では $\Delta E > 10$ となり目視でも判別ができたが、脱脂と研磨による表面状態の改善で $\Delta E < 3$ となり目視で気づかない均一な発色が可能となった。また、六角ボルトのような小さい試験片では脱脂のみでも、十分きれいな発色が可能であった。

3-3 断面状態の確認

断面観察用のサンプルは熱処理後の試験片を切断、樹脂に包埋し、バフ研磨して仕上げた。金属顕微鏡による観察写真を図7に示す。無電解ニッケルめっきは均一（この場合約 $6\mu\text{m}$ ）に付着しており、熱処理によってふくれ等の変化も生じていないことが確認できた。

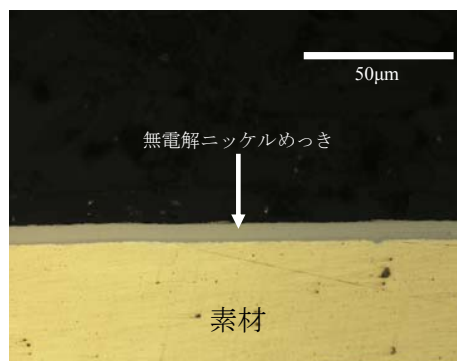


図7 めっき断面

同じサンプルの SEM 観察および元素分布の様子を図8に示す。SEM 像ではめっきと包埋樹脂の間にわずかな隙間が確認でき、めっき側が帯電して白く見えている。酸素の分布では隙間の上下に酸素濃度の高い白いエリアが存在し、めっき側が熱処理により生じた酸化皮膜、包埋樹脂側は研磨剤（アルミナ）の残留によるものと推測される。境界がはっきりしないが、酸化皮膜は $0.2\mu\text{m}$ 程度と非常に薄いことがわかった。

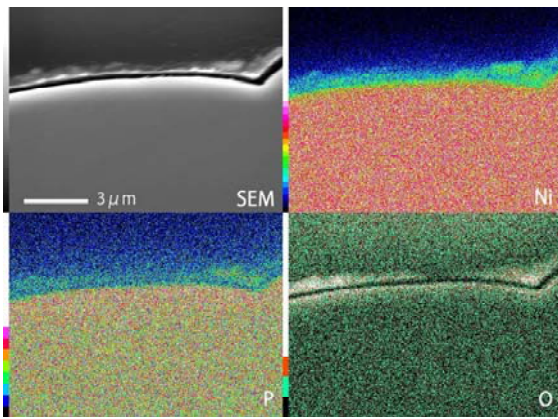


図8 めっき断面の元素分布

3-4 硬度の変化

一般的に無電解ニッケルめっきは熱処理により硬度が上昇することが知られている。本研究の主目的は熱処理による発色であるが、処理温度・時間の影響を確認した。めっき膜厚 30 μm の板状試験片 (60×80 mm) を約 10×10 mm に切断し、設定温度、設定時間で処理した後、硬度を測定した。微小硬度計によりめっきの硬度を測定しているが、素材の影響を避けるため膜厚 30 μm の試験片を使用した。350℃、400℃、450℃で熱処理した際の時間とビッカース硬度 (HV) の結果を図9に示す。

熱処理前の被膜硬度は約 500 HV であったが、いずれの処理温度においても 10 分で硬度は大きく上昇し、最終的には 350℃では約 720 HV、400℃では約 820 HV、450℃では約 750 HV まで上昇した。350℃、400℃では 120 分処理してもほぼその硬度から変化しなかった。450℃では 60 分以降やや低下する傾向が見られたが、大気雰囲気下・120 分の熱処理ではほとんど硬度に影響しないことが確認できた。

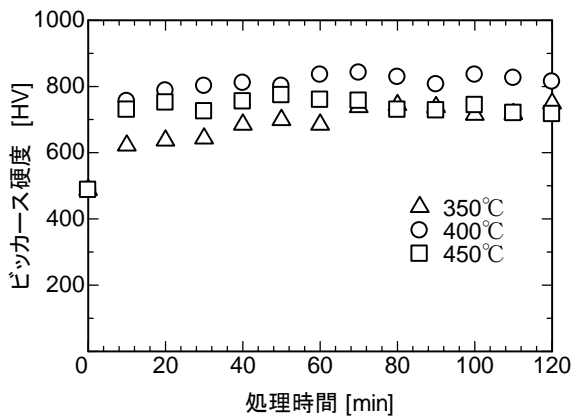


図9 熱処理時間と硬度変化

3-5 耐食性の評価

耐食性は塩水噴霧試験により評価した。無電解ニッケルめっき (中リン) を施し、表面を研磨、400℃で 45 分間熱処理し青色となった板状試験片を使用した。膜厚 5 μm の結果を図 10 に、30 μm の結果を図 11 に示す。

膜厚 5 μm では 24 時間後には腐食が見られた。膜厚が 5 μm と薄いためピンホール部から腐食が始まったと考えられる。熱処理後の試験片が青色で赤色腐食物が目立ちやすいが、熱処理の有無で差は小さかった。膜厚 30 μm では 120 時間後から腐食が確認されたが、480 時間まで継続してもほとんど腐食は増加しなかった。以上より、熱処理による若干の耐食性低下は認められるものの、実用上影響はないと考えられた。

4. 結言

無電解ニッケルめっき熱処理の諸条件が、形成される酸化皮膜干渉色へ与える影響を検討した。その結果、処理品の形状・大きさによって条件の調整は必要であるが、熱処理温度と処理時間の組み合わせによって干渉色がコントロールでき、「変色」ではなく期待する色を「発色」させることが可能であった。茶色、紫色・青色・水色・黄色・桃色・緑色などの様々な発色が実現できた (図 12)。発色のむらは、めっき表面の付着油分や酸化物の影響が大きく、脱脂や研磨などにより表面を改質することで、均一できれいな発色が得られた。発色のための熱処理は、皮膜硬度や耐食性に与える影響は小さく、実用上問題ないことを確認した。

すでに硬度向上のため熱処理している場合であれば、その処理条件の変更だけで色の付加が可能である。それ以外でも熱処理の追加コストのみである。無電解ニッケルめっきは通常の電気めっきと比べるとややコストは高いが、製品へ色を付加する表面処理としても利用できる可能性が示された。

参考文献

- 1) 日本カニゼン: (株) 無電解ニッケルめっき技術資料
- 2) (株) ワールドメタル: 無電解ニッケルめっき技術資料

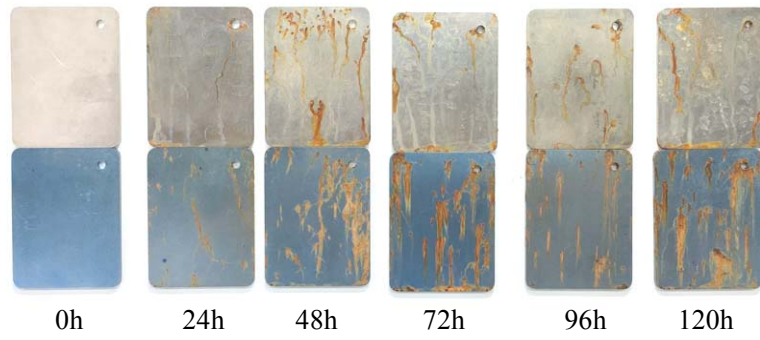


図 10 耐食性の評価 (膜厚 5 μm)

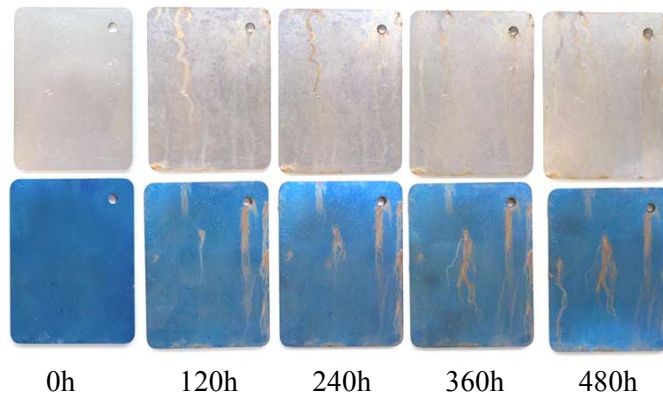


図 11 耐食性の評価 (膜厚 30 μm)



図 12 六角ボルトの発色例