

クロムめっきの代替処理に関する研究

望月 威夫・石田 正文・中村 聖名・山梨県表面処理研究会

Research on Alternative Treatment of Chrome Electroplating

Takeo MOCHIZUKI, Masafumi ISHIDA, Masana NAKAMURA and The Surface Finishing Society Yamanashi

要 約

代替クロムめっき処理技術の開発を目的に、スズ (Sn) 系合金めっきとして、Ni あるいは Co の含有量を変化させた合金めっき液を用い、各種条件でめっきを行った。その結果、Sn-Ni めっきと Sn-Co めっきでは成膜速度に大きな差が認められた。また、めっき液中の Ni および Co 含有量は、めっき皮膜の成長 (膜厚および金属組成) にはほとんど影響しないことが分かった。めっき皮膜の押込硬さを測定した結果、Sn-Ni めっき皮膜は Cr めっき皮膜とほぼ同程度の押込硬さを示したが、Sn-Co めっき皮膜はこれらより低い値を示すことが分かった。また、耐食性試験を行った結果、Sn-Ni めっき皮膜に関しては腐食は認められなかったが、Sn-Co めっき皮膜に関してはめっき条件により腐食が発生した。さらに、めっき皮膜の色調について検討したところ、Sn 溶液に Ni あるいは Co を添加してめっき皮膜を作製することにより、Sn めっき皮膜の色調がクロムに近づくことが分かった。

1. 緒 言

クロムめっきは耐食性、耐摩耗性、硬度および外観に優れるなど、性能、生産性、コスト面等で優れた処理技術であるため、様々な工業製品に用いられている。従来クロムめっき液は、高濃度の 6 価クロムを含有しているが、6 価クロムは発ガン性や皮膚への刺激など強い毒性を有している。そのため、製造時における 6 価クロムミストによる従事者の健康障害などへの影響が懸念されている。さらに、近年の環境問題に対する意識が高まり、水質、大気環境基準が一層厳しくなる中で、RoHS 指令 (Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment : 電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限) に代表される欧州における有害物質規制の施行に伴い、6 価クロムの使用は避けられる傾向にある。この対策としてはこれまで、毒性の少ない 3 価クロムによるめっき液の実用化に向けた、数多くの取り組みが行われてきた。しかし、一部実用化している例もあるが、メッキ液が不安定であることや、皮膜の耐摩耗性、硬さなど性能的にも 6 価クロムめっきに及ばないという課題が解決できていないため、未だに普及が進んでいないのが実情である¹⁾。このため、6 価クロムめっきと同様の機能と外観を保持し、かつ完全にクロムを含まない低環境負荷の表面処理技術の開発が業界内で強く望まれている。

そこで本研究では、代替クロムめっき処理技術の開発を目的に、各種条件で Sn-Ni、Sn-Co 合金めっきを行

い、皮膜特性を調査・検討した。

2. 実験方法

2-1 めっき皮膜の作製

めっき皮膜を作製するに当たり、めっき素材には市販のハルセル用陰極板 (銅, L67×W100×0.3mm) を用いた。前処理として脱脂処理、電解脱脂処理を施した後、酸による活性化処理を行った。その後、表 1 に示す条件でめっき処理を行った。

表 1 めっき条件

	Sn-Ni	Sn-Co
電流密度 (A/dm ²)	2.2	1.5
浴 温 (°C)	60~65	55~60
陽 極	ニッケル	カーボン

2-2 めっき膜厚および金属組成の測定

めっき膜厚測定およびめっき皮膜中の金属組成の分析には蛍光エックス線装置 (SII ナノテクノロジー (株), SEA-5200) を用いた。また、めっき膜厚測定に関しては FP 法により測定した (Fundamental Parameter 法)。

2-3 めっき皮膜の押込硬さの測定

めっき皮膜の硬さ試験には、一般にビッカース硬さ試験法が用いられている。しかし、本研究のめっき皮膜は

1 μm 以下と薄膜であるため、下地の影響を受けやすい。そこで本研究では、微小押込硬さ試験機（アジレント・テクノロジー㈱，ナノインデントーG200）を用いてめっき皮膜の押込硬さを測定した。この試験機は、めっき皮膜表面に Berkovich 型圧子を押し込んだときの最大荷重を圧子投影面積で除することにより押込硬さを測定するものであり、単位は Pa となる。測定方法は ISO14577 に規定されている²⁾。測定条件を表 2 に示す。

表 2 押込硬さ測定条件

最大荷重	100mgf
荷重印加時間	15 秒
最大荷重保持時間	10 秒
許容ドリフト速度	1.00nm/s
ポアソン比	0.25
除荷割合	90%

2-4 めっき皮膜の耐食性試験

複合サイクル試験機（板橋理化学工業㈱，BQ-2）を用い、JIS H8502 に規定されている中性塩水噴霧試験方法によりめっき皮膜の耐食性評価を行った。

2-5 めっき皮膜の色調測定

紫外可視分光光度計（日本分光㈱，V-570）を用い、それぞれのめっき皮膜について L*値，a*値，b*値を求め色調評価を行った。

3. 結果および考察

3-1 めっき膜厚の測定

Sn 系合金めっきとして、Ni あるいは Co の含有量を変えためっき液を用い、各種条件でめっきを行なった。試験に用いためっき液の金属組成を表 3 に、得られためっき皮膜の膜厚測定結果を図 1 に示す。図を見ると、Sn-Ni めっきに関しては Ni 含有量を変化させても成膜速度はほぼ同程度であり、いずれの含有量でもめっき時間

表 3 めっき液の金属組成

めっき液	Sn 濃度	Ni 濃度	Co 濃度
Sn-Ni	2.5wt%	3wt%	—
		6wt%	
		9wt%	
Sn-Co	1.5wt%	—	0.1wt%
			0.2wt%
			0.3wt%

15min で約 9 μm の膜厚が得られたことが分かる。一方、Sn-Co めっきでも同様に、Co 含有量を変化させても成膜速度はほぼ同程度であるが、めっき時間 15min でも約 0.4 μm の膜厚しか得られず、Sn-Ni めっきと比較して成膜速度が遅く、電流効率が悪いことが分かった。

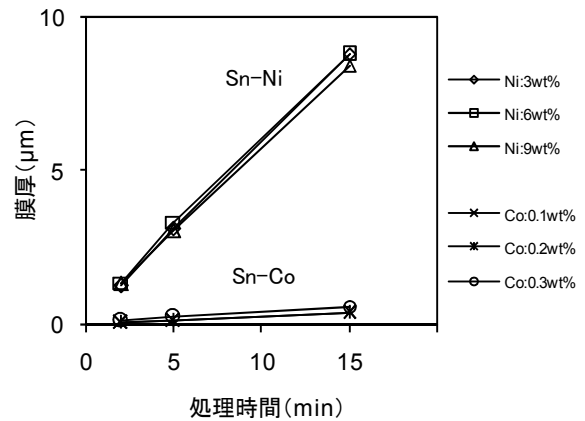


図 1 めっき膜厚測定結果

3-2 めっき皮膜中の金属組成測定

成膜速度は異なるものの Sn-Ni、Sn-Co ともにめっき時間の増加に伴いめっき膜厚は増加を示した。そこで、めっき膜厚の増加に伴う皮膜の組成変化について調べた。その結果を図 2 (Sn-Ni) および図 3 (Sn-Co) に示す。図 2 を見ると、Sn-Ni めっき皮膜はめっき液中の Ni 含有量を変化させても皮膜中の金属組成に変化は認められず、Sn は約 70wt%、Ni は約 30wt% の組成であることが分かる。また、Sn-Co めっき皮膜に関しても、めっき液中の Co 含有量によらず Sn : 約 80wt%、Co : 約 20wt% であることが分かり、めっき液中の金属含有量を変化させても、めっき皮膜は均一組成で成長していくことが明らかとなった。このことから、めっき液中の Ni および Co 含有量はめっき皮膜の金属組成にはほとんど影響しないことが分かった。

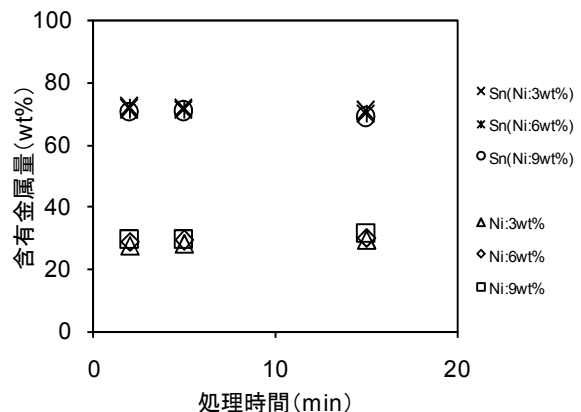


図 2 Sn-Ni めっき皮膜中の金属組成測定結果

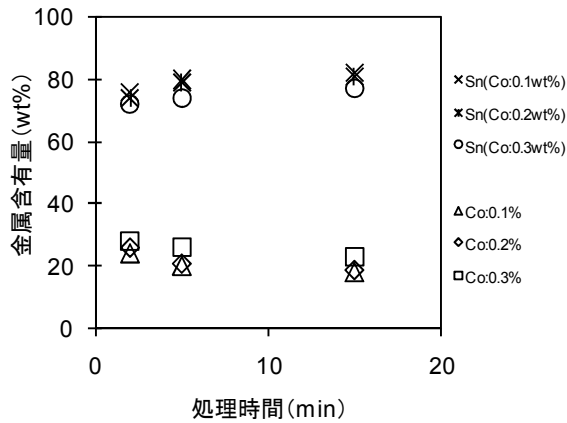


図3 Sn-Coめっき皮膜中の金属組成測定結果

3-3 めっき皮膜の押込硬さの測定

めっき皮膜の硬さについて検討するため、微小押込硬さ試験機を使用し、めっき皮膜の押込硬さを測定した。測定結果を表4に示す。表中には比較としてCrめっき皮膜の押込硬さ測定結果も示してある。また測定には、下地の影響を極力少なくするため、めっき時間15minのサンプルを用いた。

表4 めっき皮膜押込硬さ測定結果

めっき種類	押込硬さ (GPa)
Sn-Ni	8.5
Sn-Co	4.0
Cr	8.9

Sn-Niめっき皮膜はCrめっき皮膜とほぼ同程度の押込硬さを示したが、Sn-Coめっき皮膜はこれらより低い値を示すことが分かった。

3-4 めっき皮膜の耐食性

得られためっき皮膜の耐食性について検討するため、塩水噴霧試験(35°C, 95%, 72h)を行い、試験後のめっき皮膜表面の変化を調べた。腐食の有無について目視観察を行ったところ、Sn-Niめっき皮膜ではめっき液中のNi含有量の違いにかかわらず、全ての条件において腐食は認められなかった。これに対し、Sn-Coめっき皮膜ではめっき液中のCo含有量の違いによる耐食性の差はなかったが、めっき時間で差が認められた。めっき時間15minのものには腐食は認められなかったが、それ以下のめっき時間では腐食が認められた。その様子を顕微鏡により観察した(図4)。比較として、同様の試験を行ったCrめっき皮膜の観察結果も示す。Sn-Niめっき皮膜に関しては、(a)5min, (b)15minどちらも腐食が

生していないことが分かる。一方、Sn-Coめっき皮膜では(c)5minでは腐食が発生しているが、(d)15minでは腐食が発生していないことが分かる。めっき皮膜の厚さが大きく影響していると考えられる。

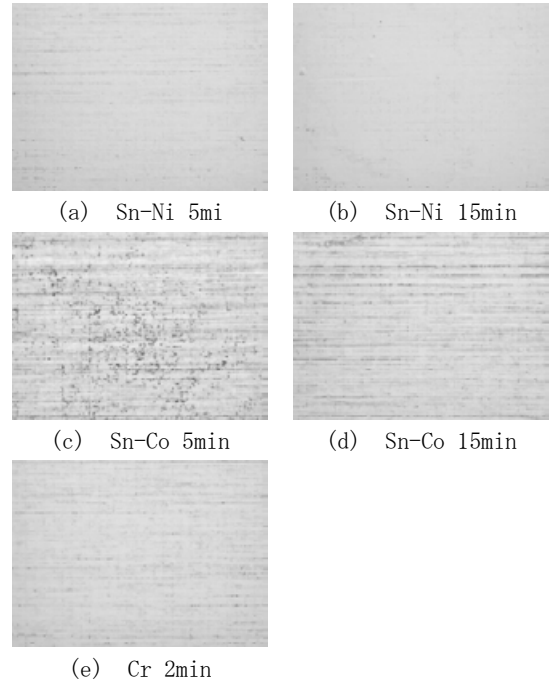


図4 めっき皮膜表面の顕微鏡観察像(100倍)

3-5 めっき皮膜の色調測定

得られためっき皮膜の色調について検討するため、それぞれのL*値, a*値, b*値を測定した。L*値は明度を示し、数値が高ければ明るい色調に(白)、低ければ暗い色調となる。これに対してa*, b*値は彩度を示し、a*値が正(+)で赤、負(-)で緑を、b*値が正で黄、負で青となることを示し、それぞれの値が大きいほど鮮やかな色となる。ここで、各めっき皮膜から得られたL*値, a*値, b*値と、クロムめっき皮膜から得られたL*値, a*値, b*値との差をΔL, Δa, Δbとしたとき、各めっき皮膜とクロムめっき皮膜との色差(ΔE)は次の式より求めることができる。

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$$

得られた結果を表5に示す。

表を見ると、Snめっき皮膜ではΔE値が約40なのに対して、NiおよびCoを添加することによりΔE値が減少していることが分かる。これはSn溶液にNiあるいはCoを添加した溶液でめっき皮膜を作製することにより、色調がクロムに近づいたことを表している。また、その度合いはCoを添加したときの方が顕著である

表5 クロムめっき皮膜との色差測定結果

めっき種類	ΔL	Δa	Δb	ΔE
Sn-Ni	9.0	3.2	4.0	10.3
Sn-Co	6.7	1.1	3.9	7.8
Sn	28.4	29.2	1.4	40.8

ことも分かった。今回の測定結果では Δa および Δb の値と比較して ΔL の値が大きく、 ΔE 値に及ぼす影響が大きい。これは本研究におけるめっき皮膜の色調に関しては、明度の違いが大きく影響していることを表している。今後、めっき処理条件を検討することにより、明度を調整することが可能になれば、よりクロムめっき色に近いものを得られる可能性があると思われる。

4. 結 言

本研究では、低環境負荷であり、処理液にクロムを含まない代替クロムめっき処理技術の開発を目的として、Sn 系の合金めっきについて各種検討を行ない、以下の知見を得た。

- (1) Sn 系合金めっきとして、Ni あるいは Co の含有量を変化させためっき液を用い、各種条件でめっきを行なったところ、Sn-Ni めっきと Sn-Co めっきでは成膜速度に大きな差が認められた。Sn-Ni めっきと比較して、Sn-Co めっきの成膜速度は遅く、電流効率が悪いことが分かった。また、めっき液中の Ni および Co 含有量は、めっき皮膜の成膜速度にはほとんど影響しないことが分かった。
- (2) めっき皮膜中の金属組成を測定した結果、めっき液中の Ni および Co 含有量はめっき皮膜の金属組成にはほとんど影響せず、めっき皮膜は均一組成で成長していくことが明らかとなった。
- (3) めっき皮膜の硬さについて検討するため、めっき皮膜の押込硬さを測定した。その結果、Sn-Ni めっき皮膜は Cr めっき皮膜とほぼ同程度の押込硬さを示したが、Sn-Co めっき皮膜はこれらより低い値を示すことが分かり、Cr めっき皮膜の硬さには劣っていることが明らかになった。
- (4) 耐食性について調べた結果、Sn-Ni めっき皮膜では腐食は認められなかった。これに対し、Sn-Co めっき皮膜に関してはめっき時間 15min のものには腐食は認められなかったが、それ以下のめっき時間のものでは腐食が認められた。めっき膜厚が大きく影響していると推測された。
- (5) めっき皮膜の色調について検討するため、それぞれの L*値、a*値、b*値を測定し、それらの値から得

られるクロムめっき皮膜との色差 (ΔE) を求めた。その結果、Sn 溶液に Ni あるいは Co を添加した溶液でめっき皮膜を作製することにより、 ΔE 値が減少し、色調がクロムに近づくことが分かった。また、その度合いは Co を添加したときの方が顕著であることも明らかとなった。

参考文献

- 1) 表面技術, Vol.61, No.1, p.36-43 (2010)
- 2) (財)日本規格協会: ISO 14577 Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters- (2002)