

# クロムめっきの代替処理に関する研究

望月 威夫・宮川 和幸・三井由香里\*<sup>1</sup>・山梨県表面処理研究会

## Research on Alternative Treatment of Chrome Electroplating

Takeo MOCHIZUKI, Wako MIYAGAWA, Yukari MITSUI\*<sup>1</sup> 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) 系の合金めっきとして、NiあるいはCoを添加した処理溶液を用い、各種条件でめっき処理を行なった。その結果、成長速度に違いはあるものの、Sn-NiめっきおよびSn-Coめっきともにめっき皮膜は均一組成で成長していくことが分かった。しかし、Sn-Coめっき皮膜に関しては、膜厚が1 $\mu$ m程度まで成長すると外観が白濁した。これは皮膜表面全体に粒子状の細かい凹凸が発生するためと推察された。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くことが分かった。

### 1. 緒 言

6価クロムを主体とする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。従来クロムめっき処理液は、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処理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、メッキ処理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<sup>1)</sup>。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として、主にスズ (Sn) 系の合金めっきについ

て各種検討を行い、6価クロムを含まない低環境負荷の新規処理技術の確立を目指す。

### 2. 実験方法

#### 2-1 めっき膜の作製

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。さらに、密着性の向上を目的として、すべての試料に対し銅ストライクめっきを施した後、表1に示す条件でめっき処理を行った。

表1 めっき処理条件

	Sn-Co	Sn-Ni	Sn
電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	1.5	2.2	3
浴 温 (°C)	55~60	60~65	20
陽 極	カーボン	ニッケル	錫

#### 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)製, 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 めっき膜の色調測定

めっき皮膜の色調測定は、紫外可視分光光度計 (日本分光(株)製, V-570) を用い、それぞれのめっき皮膜についてL\*値, a\*値, b\*値を求めた。

\*1 山梨県富士工業技術センター

### 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を添加した処理溶液を用い、各種条件でめっき処理を行なった。それぞれの処理で得られためっき皮膜の膜厚を測定した結果を図1に示す。Sn-Niめっきは、処理時間に比例してめっき膜厚はほぼ直線的に増加し、処理時間20minで約12 $\mu\text{m}$ の膜厚が得られた。一方、Sn-Coめっきでは、処理時間の増加により多少の膜厚増加が認められるものの、30min処理しても約0.4 $\mu\text{m}$ の膜厚しか得られなかった。このことから、Sn-CoめっきはSn-Niめっきと比較して、めっき皮膜の形成速度が遅く、電流効率が悪いこ

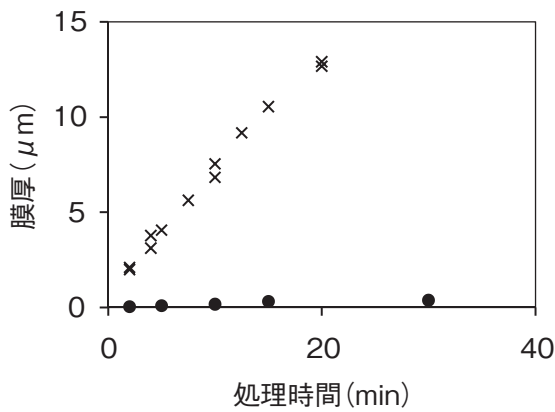
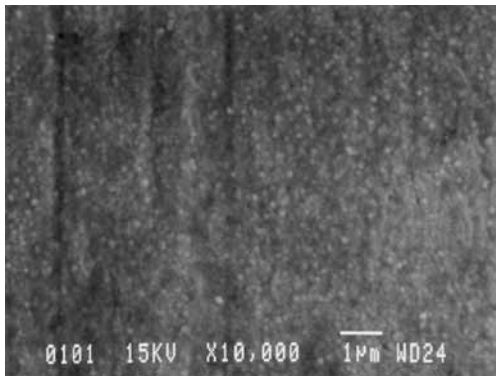
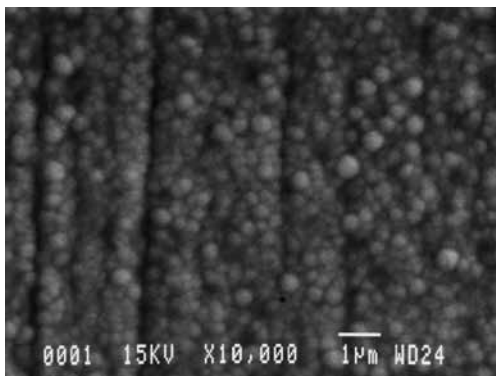


図1 めっき膜厚測定結果  
(× : Sn-Ni, ● : Sn-Co)



(a) 5 min処理



(b) 60min処理

図2 Sn-Coめっき皮膜表面観察結果

とが分かった。さらに、Sn-Coめっきでは60min処理することで膜厚は1 $\mu\text{m}$ 近くまで成長するが、めっき表面の金属光沢が減少し、白濁していくことが認められた。

白濁した原因を調べるため、めっき皮膜の表面観察を行った。観察には、金属光沢を有するめっき皮膜(5 min処理)と白濁しためっき皮膜(60min処理)をサンプルとして用い、走査型電子顕微鏡観察による比較を行った。その結果を図2に示す。図中(b)の60min処理した試料表面には全体に粒子状の凹凸が現れているのが認められる。この凹凸は5 min処理した試料(a)では見られない現象であり、この細かい凹凸により光が乱反射することで、外観が白濁してきたものと考えられる。この凹凸の発生原因としては、めっき皮膜方向への成長速度に違いが表れたためと考えられ、今後はめっき素材表面の平滑性の向上や、めっき皮膜の成長速度を均一に保てる処理条件を検討していく必要があると思われる。

#### 3-2 めっき皮膜中の金属組成測定

皮膜形成速度は異なるもののSn-Co、Sn-Niともに処理時間の増加に伴いめっき膜厚は増加した。そこで、このときのめっき皮膜中の金属組成に変化がないか調べ

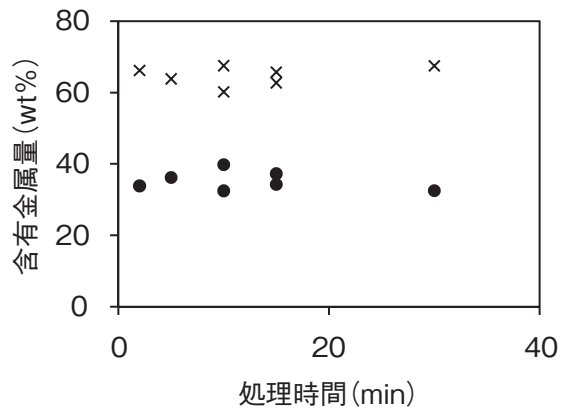


図3 Sn-Coめっき膜中の金属組成測定結果  
(× : Sn, ● : Co)

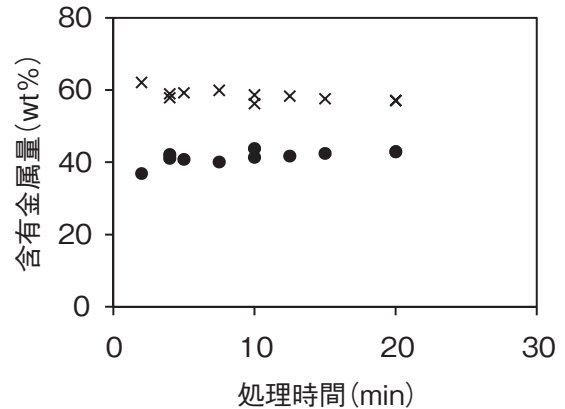


図4 Sn-Niめっき膜中の金属組成測定結果  
(× : Sn, ● : Ni)

た。その結果を図3 (Sn-Co) および図4 (Sn-Ni) に示す。

図を見ると、Sn-Coめっき皮膜は処理時間によらずSnは約65wt%、Coは約35wt%の組成比率であることが分かる。また、Sn-Niめっき皮膜に関しても、処理時間によらずSn：60wt%、Ni：40wt%であることが分かり、Sn-Coめっき皮膜と同様に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。

### 3-3 めっき皮膜の色調測定

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\*値を求めた。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。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 $\Delta L$ 、 $\Delta a$ 、 $\Delta b$ としたとき、各めっき皮膜とクロムめっき皮膜との色差（ $\Delta E$ ）は次の式より求めることが出来る。

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

得られた結果を表2に示す。

表2 クロムめっき皮膜との色差

	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
Sn-Co	16.4	1.2	2.7	16.7
Sn-Ni	9.1	3.2	3.8	10.4
Sn	29.5	0.8	5.4	30.0

表を見ると、Snめっき皮膜では $\Delta E$ 値が約30なのに対して、NiおよびCoを添加することにより $\Delta E$ 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、今回の測定結果では $\Delta a$ および $\Delta b$ の値と比較して、 $\Delta L$ の値が $\Delta E$ 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、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、主に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を添加した処理溶液を用い、各種条件でめっき処理を行なったところ、Sn-NiおよびSn-Coともにめっき皮膜は処理時間の増加に伴い成長したが、Sn-Coめっき皮膜の成長速度は遅く、電流効率が悪いことが分かった。

また、Sn-Coめっき皮膜は膜厚が増加すると白濁してきたが、これはめっき皮膜表面に細かい粒子状の凹凸が発生するためということが顕微鏡観察より推察された。

(2) めっき皮膜中の金属組成を測定した結果、Sn-CoおよびSn-Niめっき皮膜ともに処理時間によらず金属組成比に変化がないことが分かった。このことから、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（ $\Delta E$ ）を求めた。その結果、Snめっき被膜では $\Delta E$ 値が約30なのに対して、NiおよびCoを添加することにより $\Delta E$ 値が減少した。これより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くことが分かった。また、今回の測定結果において、明度の違いが大きく影響していることが分かった。今後、めっき処理条件を検討することにより、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。

## 参考文献

- 1) 表面技術, Vol.61, No.1, p.36-43 (2010)