

新規黒色めっきの実用化の検討

中 村 知 彦*¹

【要 旨】

通常のニッケルめっき浴に硝酸塩を添加しためっき浴から黒色めっきを作製し、浴温度、硝酸塩種、硝酸塩濃度、電流密度とめっき外観、反射率、めっきの密着性、耐食性など実用上の観点から検討し、硝酸カリウム浴及び硝酸ナトリウム浴で浴温度 35°C、硝酸塩濃度 0.050M~0.200M、電流密度 3.0A/dm² から 4.0A/dm² で均一な黒色めっき膜が得られた。めっき膜の防食性は乏しかったが 72 時間の塩水噴霧試験による膜の腐食は認められなかった。しかしテープ試験で容易にはく離し、密着性に課題があることがわかった。

1 はじめに

めっきは銅めっきや金めっきなど一部を除き銀白色を示すものが一般的である。しかし黒色めっきは独特の漆黒外観を示すことから裝飾用途や反射防止、防眩、熱吸収性などの機能性を付与する処理としてバックミラー、光学機器、機械部品などに活用されている¹⁾。

黒色めっきでは黒色クロムめっき²⁾、黒色ニッケルめっき³⁾ や亜鉛めっきの黒色クロメート処理あるいは3価クロム化成処理などが工業的に用いられているが²⁾、代表的な黒色めっきである黒色クロムめっきは6価クロムを含有し、RoHS 指令やELV 指令などの環境規制の強化に伴い代替処理が望まれている。

非クロム系黒色めっきについては黄らが Fe-Ni 合金微粒子を電場で堆積させ黒色外観の薄膜形成を報告している⁴⁾。また斎藤らは連続めっきラインに使用する Zn-Ni 系的高速めっき法について報告している^{5~8)}。また著者は亜鉛めっきの陽極酸化による黒色処理について報告している⁹⁾。Magdy らは¹⁰⁾ 通常のニッケルめっき浴成分に硝酸カリウムを添加した単純な浴組成による黒色ニッケルめっきの析出機構について報告してい

る。しかし色調等のめっき物性についての詳細は報告されておらず、工業的に利用する上で不明な点が多い。

本報告ではこの浴を基本として、硝酸塩種やめっき条件を変えた場合のめっきの色調や密着性、耐食性など実用的なめっき物性について明らかにすることを目的とした。

2 実験方法

30mm×65mm に切断した亜鉛めっき鋼板の片面を 30mm×40mm 残してテフロンテープで被覆し、10%塩酸で亜鉛めっきを溶解後、水洗し、直ちに光沢ニッケルめっきを 3 μm 処理したものを供試した。光沢ニッケルめっきは鏡面であり、その表面粗さは Ra0.153~0.380 μm であった。

黒色めっきは既報¹⁾浴を基本とし、硝酸塩として特級の硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸ア

表 1 黒色めっき浴の基本組成

試薬名	濃度
NiSO ₄ ・6H ₂ O	0.63M
NiCl ₂ ・6H ₂ O	0.09M
H ₃ BO ₃	0.3M
硝酸塩	0.025M~0.200M

* 1 応用技術課 主任研究員

ンモニウムを用いた。表 1 に浴組成を示す。

めっきは 50mm×50mm×100mm の樹脂製矩形浴槽を用い、浴容量 250mL とした。対極には浸漬部分が 40mm×55mm の電解ニッケル板を用い、室温 (21±2℃) または 35±1℃ を基本とし、スターラーにより 200rpm で攪拌し、通電量は 900C/dm² を基本とした。めっき浴は実験ごとに建浴した。

めっき膜の反射率を積分球による紫外可視分光光度測定により 380nm~750nm で測定し、平均値を算出した。

めっき膜の密着性はカッターナイフにより 1mm 幅で 25 マスにカットし、はく離したマス数を計測するクロスカット試験で評価した。さらにカット面全体のテープはく離を行った。

めっき膜表面の X 線光電子分光分析を分析径 200 μm、パスエネルギー 23.5eV、加速電圧 4 kV (スパッタ速度 SiO₂ に対し 5.2nm/min) で 5分毎 11 層の深さ分析を行い、表面を除く各層での組成の平均を求めた。

めっき膜の耐食性は JIS H2570 に準拠した塩水噴霧試験により行った。

3 結果及び考察

3. 1 硝酸カリウム浴での浴温度の検討

既報¹⁰⁾ では電流密度や硝酸カリウム濃度についての詳細な報告がなかったため、室温 (22℃) で硝酸カリウム濃度を 0.050M~0.200M、電流密度 0.5~3.0A/dm² の範囲でめっきを行ったが、黒色めっきの生成条件は限られており、黒色を呈した場合でも電流が集中する周辺部を中心に黒色を呈せず、不均一なめっきしか得られなかった。予備的に実施したハルセル試験ではこれらの条件で黒色を呈したが、ハルセル試験では試験後、浴温度が 35℃まで上昇していた。そこでめっき浴温度を室温、35℃、45℃の 3 点でめっきし、めっき外観を比較した。

図 1 に硝酸カリウム濃度 0.050M、電流密度 3.0A/dm² でめっきした外観写真を示す。室温では無光沢の金属色であったが、35℃ではめっき面全面が均一な黒色を示した。また 45℃では黒色を示したが、外周部の色が薄く、不均一な呈色であった。従って以降の実験では浴温度を 35℃とした。

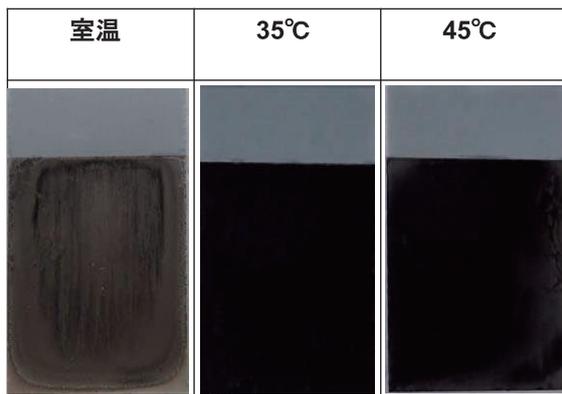


図 1 浴温度による黒色めっき外観の変化
(硝酸カリウム 0.05M、電流密度 3.0A/dm²)

3. 2 硝酸カリウム浴による電流密度および硝酸カリウム濃度の検討

硝酸カリウム浴で黒色めっきが生成する電流密度および硝酸カリウム濃度範囲を調べるため、硝酸カリウム濃度を 0.025M から 0.200M、電流密度を 0.5~4.0A/dm² の範囲でめっきした外観を図 2 に示す。また図には併せて黒色めっき膜の反射率およびクロスカット試験結果も併記した。なお、膜がめっき直後にはく離した場合は反射率測定やクロスカット試験を行っていない。電流密度が 0.5A/dm² では硝酸カリウム濃度によらず黒色膜の析出は認められなかった。電流密度 1.5A/dm² 以上で黒色外観のめっき膜が析出したが、硝酸カリウム濃度が 0.025M の場合、電流密度 3.0A/dm² では灰色を示し、黒色めっきは生成しなかった。黒色外観を示しためっきの反射率は 1.87~2.92 であり、上市されている黒色めっき

と同程度の値を示した。また電流密度 4.0A/dm²では電流が集中するめっきの4隅がわずかに灰色を示したため、硝酸カリウム濃度 0.050M、8.0A/dm²でめっきした結果、4隅を含むめっき外周部で灰色部が広がり、高電流密度領域では黒色めっきが生成せず、外観が不均一となることがわかった。

	0.025M	0.050M	0.100M	0.150M	0.200M
4.0A/dm ²		2.86%/0	1.87%/21	2.20%/25	2.92%/25
3.0A/dm ²	--/--	2.25%/0	2.26%/25	--/25	--/25
1.5A/dm ²	1.98%/9	--/--	--/--	--/--	--/--
0.5A/dm ²	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--

図2 電流密度および硝酸カリウム濃度による黒色めっき外観、反射率、クロスカット試験結果 (数値は反射率/はく離したマスの数)

一方めっき膜の密着性を見ると、硝酸カリウム濃度が 0.100M以上では電流密度 1.5A/dm²でめっき直後に膜が全面的にはく離し、3.0A/dm²でも 0.100Mでは一部にはく離が認められたが、電流密度が 4.0A/dm²では硝酸カリウムが 0.050M以上の全ての濃度ではく離しなかった。またクロスカット試験の結果、硝酸カリウム濃度 0.050M、電流密度 3.0A/dm²、4.0A/dm²では全マスではく離せず、他の条件より密着性は高かったが、これらの膜も含め、黒色めっき膜は全てテープ試験で完全にはく離し、黒色膜の密着性は実用上解決を要する課題であり、今後の課題としたい。

3.3 硝酸ナトリウム浴および硝酸アンモニウム浴での電流密度および塩濃度の検討

硝酸ナトリウムについても硝酸カリウムと同様に浴温度 35℃でめっきし、黒色めっきの生成範囲、反射率や密着性について検討した。

硝酸ナトリウム濃度を 0.025M から 0.200M、電流密度を 0.5~4.0A/dm² の範囲でめっきしためっき外観を図3に示す。黒色めっきの生成する濃度、

	0.025M	0.050M	0.100M	0.150M	0.200M
4.0A/dm ²		3.50%/0	1.71%/24	1.86%/25	2.60%/25
3.0A/dm ²	--/--	2.96%/0	2.71%/24	2.65%/25	8.07%/25
1.5A/dm ²	4.88%/0	--/--	--/--	--/--	--/--
0.5A/dm ²	--/--	--/--	--/--	--/--	--/--

図3 電流密度および硝酸ナトリウム濃度による黒色めっき外観、反射率、クロスカット試験結果 (数値は反射率/はく離したマスの数)

電流密度範囲は電流密度 1.5A/dm²以上で硝酸ナトリウム濃度が 0.050M以上であり、硝酸カリウム浴とほぼ一致していた。さらに生成した黒色めっきの反射率は 1.71~4.88 であり硝酸カリウム浴と同程度の値を示した。

一方硝酸カリウム浴と同様に硝酸ナトリウム濃度が 0.050Mでは電流密度 1.5A/dm²でめっき直後に膜がはく離したが、3.0A/dm²では 0.050M以上のすべての濃度ではく離しなかった。またクロスカット試験の結果、硝酸カリウム浴と同様に濃度 0.050Mの 3.0A/dm²、4.0A/dm²では全てのマスではく離しなかったが、黒色めっき膜はテープ試験では全てはく離し、硝酸カリウム浴と同様に密着性に乏しかった。

硝酸アンモニウム浴についても電流密度

0.5A/dm²~3.0A/dm² で硝酸アンモニウム濃度を変えてめっきを行った結果を図4に示す。硝酸カリ

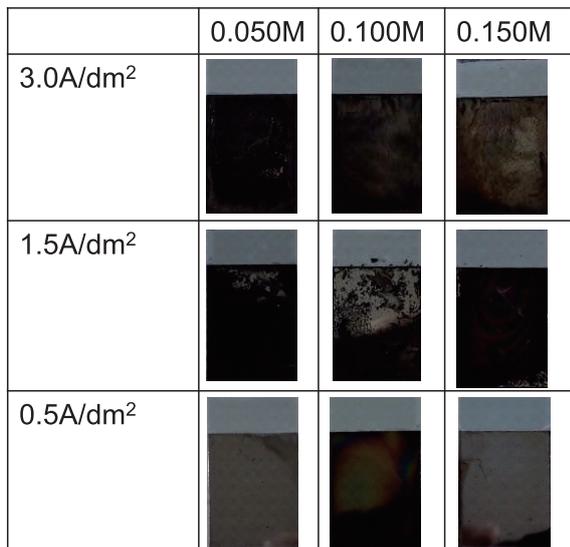


図4 電流密度および硝酸アンモニウム濃度による黒色めっき外観の変化

ウム浴、硝酸ナトリウム浴の場合と異なり0.5A/dm²で薄く着色した膜が生成し、1.5A/dm²では黒色膜が生成したが、0.050M、0.100Mではめっき直後にはく離した。0.150Mでははく離しなかったが、薄い茶系統に呈色した。3.0A/dm²でははく離は見られなかったが、硝酸アンモニウム濃度が増加すると脱色する傾向がみられ、0.150Mでは不均一な呈色であり、均一な呈色をする黒色めっき領域が存在しなかった。

3. 4 めっき膜の組成と電流密度・硝酸カリウム濃度依存性

前節で検討したとおり、黒色めっきは一定の電流密度と浴中の硝酸塩濃度領域で生成することが明らかになった。そこでこれらの条件により黒色めっき膜を構成する元素とその化学状態の変化を検討するとともに硝酸カリウムを添加しない単味浴によるめっき膜との比較を行い、黒色めっきとの差異について検討した。

まず電流密度による変化を調べるため、硝酸カリウム濃度 0.050Mで電流密度を 1.5A/dm²~8.0A/dm² と変えた場合の黒色めっき膜のX線光電子分光分析による膜の化学状態と組成の解析を行った。表2に硝酸カリウム濃度 0.050Mで電流密度を変えた場合、電流密度 3.0A/dm² で硝酸カ

表2 XPS 深さ分析により求めた黒色めっき膜の組成

電流密度						
電流密度 (A/dm ²)	B	C	O	Ni	S	N
1.5	11.1	1.1	40.2	46.7	0.1	0.8
3.0	8.2	1.1	31.8	85.2	0.2	0.6
4.0	5.3	1.1	18.7	73.4	0.4	1.1
8.0	2.8	0.8	14.0	80.7	0.2	1.5

硝酸カリウム濃度						
濃度 (M)	B	C	O	Ni	S	N
単味浴	0.1	0.5	0.4	98.9	0.0	0.0
0.025	4.8	0.8	16.7	77.0	0.1	0.6
0.500	8.2	1.1	31.8	85.2	0.2	0.6
0.100	9.0	2.7	41.2	44.6	2.0	0.6
0.150	16.2	0.5	50.2	31.7	0.6	0.5

リウム濃度を変えた場合のめっき膜組成を示す。黒色めっき膜の主な構成元素は Ni、O、Bであり、硝酸イオンの分解、Nの膜中への取り込みはほとんど起きていないことが示唆される。電流密度の増加に伴い Ni 組成は増加し、OおよびB組成は低下している。

図5に電流密度を変えた場合のスパッタリング6層目での Ni2p および B1s スペクトラムを示す。Ni2p では全て 853eV 付近に金属ニッケルを示す¹¹⁾ピークが存在した。また電流密度 1.5A/dm²、3.0A/dm²では 857eV 付近に Ni₂O₃を示す結合エネルギー¹¹⁾にピークが認められるが、8.0A/dm²、単味浴ではピークがない。また B1s の結合エネルギーは B₂O₃を示す 192eV~193eV の結合エネルギー¹¹⁾にピークがあり、これはニッケルホウ化物を示す 188eV¹¹⁾とは異なっている。組成の結果と併せて考察すると、黒色めっき膜には金属ニッケルと Ni₂O₃、B₂O₃ が共析しており、黒

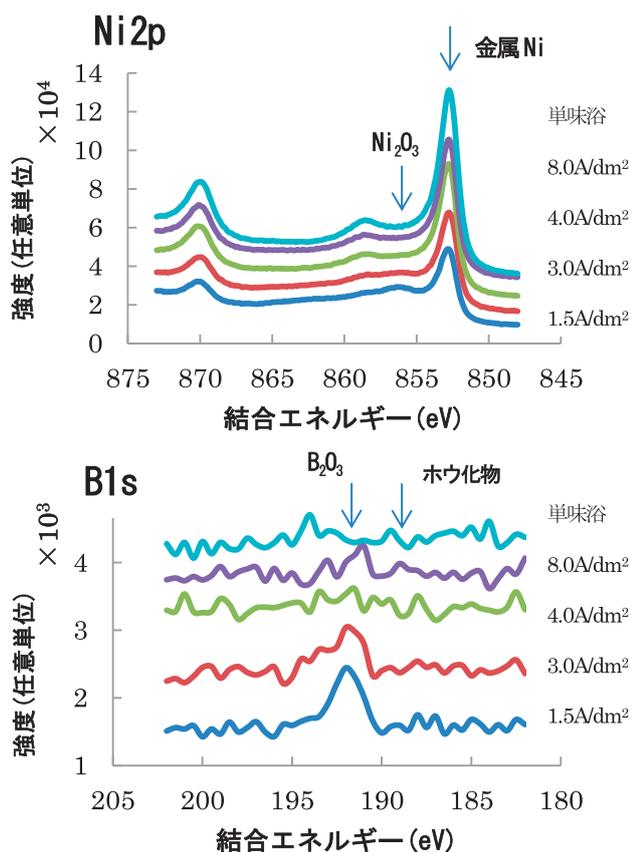


図5 電流密度変化による Ni2p および B1s 光電子スペクトラム (硝酸カリウム 0.05M、スパッタリング6層目)

色を呈する要因となっているものと推定される。さらに 3.0A/dm² ではニッケル金属より優先的にニッケルおよびホウ素酸化物が析出するが電流密度の増加によりニッケル金属の析出が増加していくと考えられる。これは高電流密度部に金属 Ni と考えられる灰色析出物が生成することとも一致している。

また浴中の硝酸カリウム濃度に対するめっき膜の光電子スペクトルを図6に示す。Ni₂O₃を示す 857eV 付近の Ni2p のピーク、B₂O₃を示す 192eV ~193eV の B1s ピークが硝酸カリウム濃度の増加とともに顕著になっている。これは表2のめっき膜組成の結果と一致しており、浴中の硝酸カリウム濃度の増加とともに膜中のニッケルおよびホウ素酸化物組成が増えていることを示している。こ

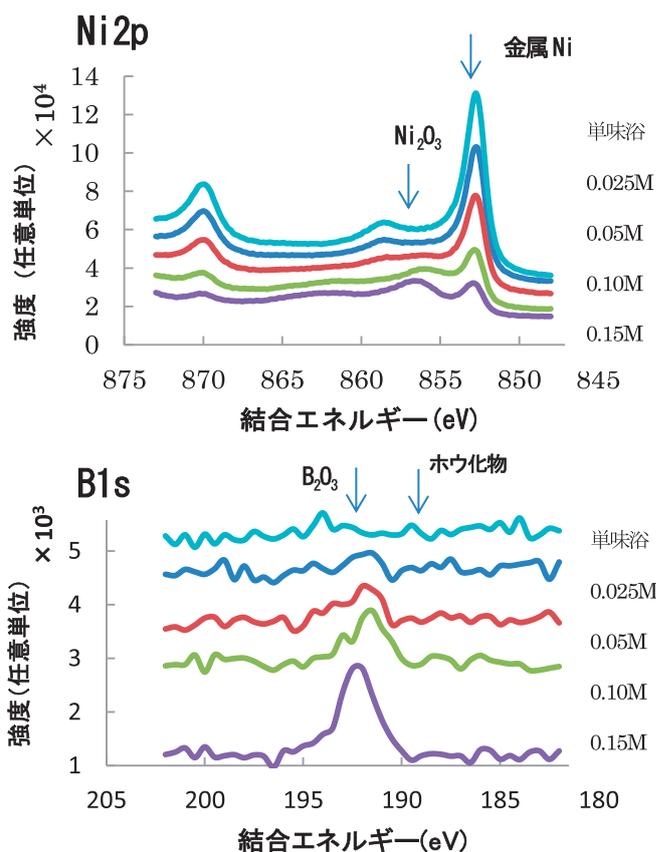


図6 硝酸カリウム濃度変化による Ni2p および B1s 光電子スペクトラム (電流密度 3.0A/dm²、スパッタリング6層目)

これらの組成変化は膜の反射率との相関は明確ではないが、膜の密着性はニッケルおよびホウ素酸化物組成の大きい電流密度 1.5A/dm² あるいは硝酸カリウム組成 0.100M以上で乏しかったことから、酸化物共析が密着性を阻害していることが推定される。

3.5 黒色めっき膜の耐食性

黒色めっき膜自体の耐食性と、下地に対する防食性を調べるため、硝酸カリウム濃度 0.05M で電流密度 3.0A/dm² の条件で下地に光沢ニッケルを行った試料、下地めっきなしで直接鉄上にめっきした試料について塩水噴霧試験を行った結果を図7に示す。

光沢ニッケルめっき下地がない場合、24 時間

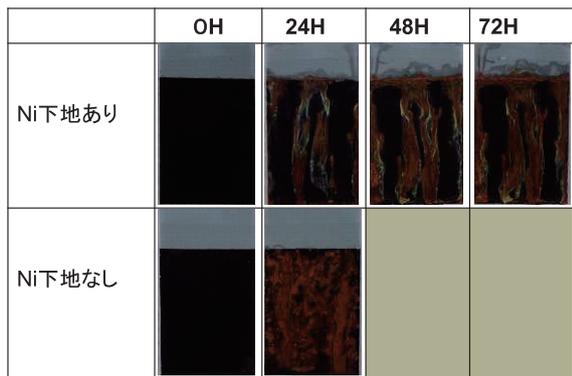


図7 下地めっき有無による黒色めっきの塩水噴霧試験結果

(硝酸カリウム 0.05M、電流密度 3.0A/dm²)

の塩水噴霧で鉄素地の赤錆が全面を覆っていることは黒色めっきには下地に対する防食性はないことを示している。一方下地めっきがある場合、72時間でも赤錆が発生している以外の場所では黒色めっきが腐食せず被覆していることから黒色めっき自体の耐食性は一定程度あることがわかった。

4 まとめ

浴温度、硝酸塩種と濃度、電流密度を検討し、黒色めっき生成に適した条件を検討した結果、以下の結果が得られた。

- ① 既報で示された室温でのめっきでは黒色めっきの生成条件は限られており、45℃では不均一な外観であったが、浴温度 35℃で均一外観の黒色めっきが生成した。
- ② 硝酸カリウム浴及び硝酸ナトリウム浴では黒色膜は硝酸塩濃度が 0.05M以上、電流密度 1.5A/dm² 以上で反射率2%前後の黒色膜が生成した。硝酸アンモニウム浴では呈色が不均一であり密着性に乏しかった。
- ③ 硝酸カリウム浴及び硝酸ナトリウム浴で作製した黒色めっき膜は硝酸塩濃度が 0.05Mでクロスカット試験結果が相対的に良好であったがいずれもテープ試験ではく離し、密着性

に課題が認められた。

- ④ 作製した黒色めっき膜の下地防錆能は認められなかったが、黒色めっき膜は 72 時間の塩水噴霧試験により腐食せず、一定の耐食性を示した。

(参考文献)

- 1) 全国鍍金工業組合連合会：製品設計／開発のための電気めっきガイド 95 版, p32 (1995)
- 2) 電気鍍金研究会編：めっき教本, p105 (日刊工業新聞社 1986)
- 3) 全国鍍金材料組合連合会：めっき技術ガイド, p89 (全国鍍金材料組合連合会 1996)
- 4) 黄 建順, 豊島幹人, 森 和彦：日本パーカライジング技報, No. 25, p14 (2013)
- 5) 斎藤勝士, 宮内優二郎：材料とプロセス 日本鉄鋼協会講演論文集, vol. 2, p618 (1989)
- 6) 斎藤勝士, 宮内優二郎, 柴田和三：材料とプロセス 日本鉄鋼協会講演論文集, vol. 3, p689 (1990)
- 7) 斎藤勝士, 宮内優二郎, 柴田和三：鉄と鋼, vol. 77, p132 (1991)
- 8) 斎藤勝士, 柴田和三, 円山勝俊：材料とプロセス 日本鉄鋼協会講演論文集 vol. 5, p688 (1992)
- 9) 中村知彦：京都府中小企業技術センター技報, No.37, p40 (2009)
- 10) Magdy A. M. Ibrahim. : Journal of Applied Electrochemistry, vol36, p295 (2006)
- 11) John F. Moulder, William F. Stickle, Peter E. Sobol and Kenneth D. Bomben : Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics, Inc. (1995)