

## 8 ニッケルめっき代替プロセスの開発に関する研究

園田 司, 稲葉輝彦, 山岸憲史, 山口 篤, 西羅正芳, 永本正義, 後藤浩二

### 1 目 的

ニッケルめっき皮膜は、アクセサリー、雑貨などに装飾用めっきとして最も広く利用されている。しかし、直接肌に触れるアクセサリーでは、ニッケルアレルギーを引き起こすなどの問題がある。さらに、ニッケル化合物は、発ガン性を有し、排水中のニッケル濃度も一部の地域では規制されている。このため、ニッケル代替めっき皮膜の開発が不可欠となっている。

現在、ニッケルアレルギー対策用めっき皮膜として銅-スズ合金めっき浴が開発されているが、排水中の銅規制 (3ppm) の問題がある。また、有害なシアン化合物を使用する浴は好ましくないが、シアン化合物を使用しない浴でも、浴中のスズイオンと銅イオンとの反応による沈殿生成による浴寿命の低下などの問題がある。そこで、ニッケルアレルギー対策用めっき皮膜として、ニッケルめっき皮膜に匹敵するめっき外観、耐食性などを有するスズ-鉄合金めっき皮膜を作製する。

スズ-鉄合金めっき皮膜は、安価で資源が豊富な鉄を合金化元素として使用するため、作業環境、排水規制などの環境問題が少ない。これまで2価の鉄イオンを含有する浴について検討したが、大気酸化により浴寿命低下の可能性があった<sup>1)</sup>。

本研究では、3価の鉄イオンを含む浴からスズ-鉄合金めっき皮膜を作製し、皮膜組成、表面形態、X線回折パターン、耐食性に及ぼすパルス電流の影響を調べた。

### 2 実験方法

#### 2.1 ハルセル試験

硫酸第1スズ、硫酸第2鉄、グルコン酸塩、添加剤を含む浴を作製し、アノードにスズ、カソードに銅板を用い、250mL、45℃、1Aでハルセル試験を行った。

#### 2.2 めっき条件

パルス電源によりデューティー比 ( $D=Ton/Ton+Toff$ )、周期を変化させて合金めっき皮膜を電析させた。

#### 2.3 X線回折測定

X線回折装置を使用し、CuK $\alpha$ 、40kV-100mAの条件で、めっき皮膜の結晶配向性を調べた。

#### 2.4 皮膜組成の分析および表面形態観察

鉄含有量の分析および表面形態の観察には、エネルギー分散型X線分析装置付走査型電子顕微鏡を用いた。

#### 2.5 耐食性評価

0.1N硫酸水溶液中でのめっき皮膜のアノード分極曲

線を測定し、皮膜の耐食性を評価した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 めっき外観に及ぼす浴のpHの影響

図1に、ハルセル試験後のスズ-鉄合金めっき外観に及ぼす浴のpHの影響を示す。pH4では中電流密度領域に半光沢領域が現れるが、pH5~pH6において、光沢領域が最も拡大する傾向を示した。

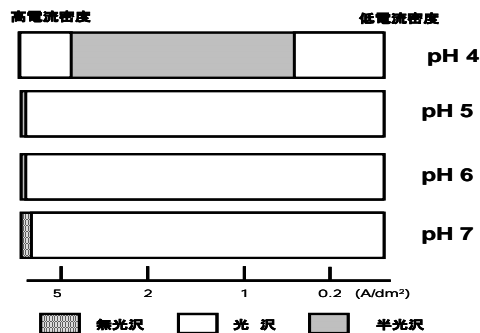


図1 めっき外観に及ぼす浴のpHの影響

#### 3.2 めっき皮膜組成に及ぼす電流密度の影響

図2に、デューティー比1におけるスズ-鉄合金めっき皮膜中の鉄含有量および電流効率に及ぼす電流密度の影響を示す。これらの結果から、0.5~5A/dm<sup>2</sup>において鉄含有量約28%で変化は認められないが、電流効率は1A/dm<sup>2</sup>で最大値を示し、電流密度の増大に伴い、低下する傾向を示した。

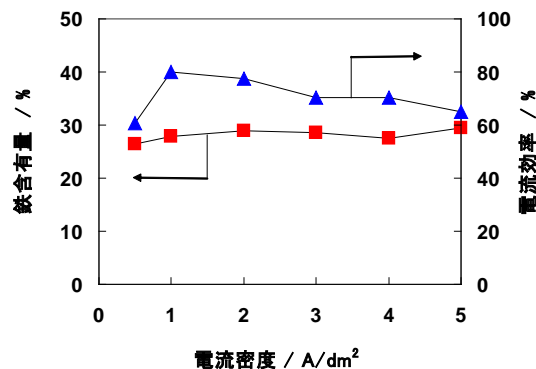


図2 スズ-鉄合金めっき皮膜中の鉄含有量および電流効率に及ぼす電流密度の影響

### 3.3 パルス電流のデューティー比がめっき皮膜組成および電流効率に及ぼす影響

図3に、パルス電流のデューティー比が皮膜組成および電流効率に及ぼす影響を示す。これらの結果から、デューティー比の低下に伴い、鉄含有量は低下し、電流効率は増大する傾向を示した。この理由として、休止時間内に、電析反応により減少したカソード電極界面におけるスズイオン濃度が回復するため、鉄含有量が低下したと考えられる。

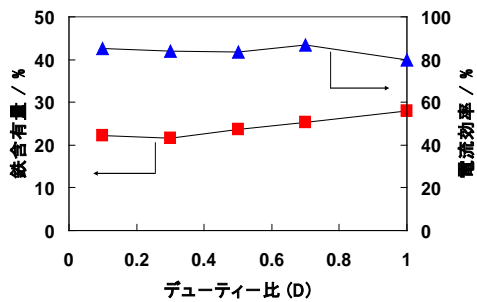


図3 スズ-鉄合金めっき皮膜中の鉄含有量および電流効率に及ぼすデューティー比の影響

### 3.4 表面形態およびX線回折パターンに及ぼすデューティー比の影響

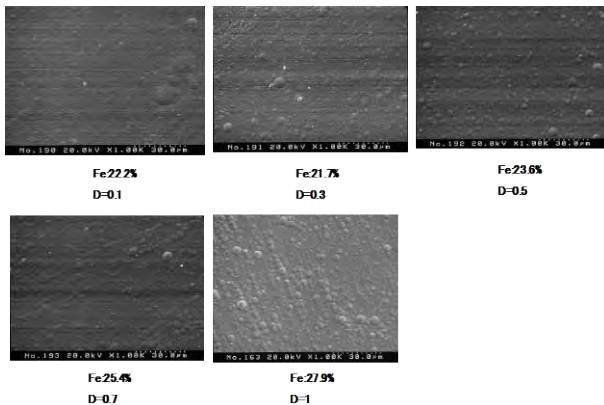


図4 スズ-鉄合金めっき皮膜の表面形態

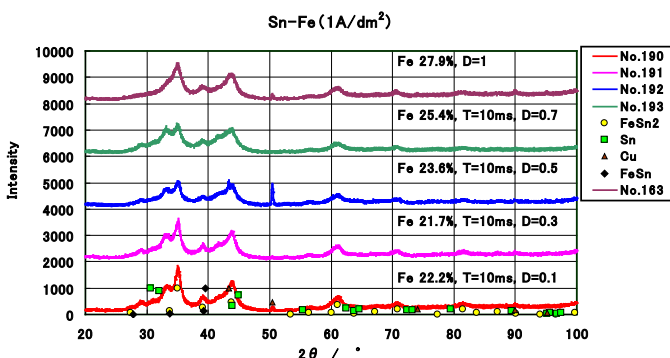


図5 スズ-鉄合金めっき皮膜のX線回折パターン

図4および図5に、スズ-鉄合金めっき皮膜の表面形態およびX線回折パターンに及ぼすデューティー比の影響を示す。これらの結果から、デューティー比の低下に伴い、表面形態が平滑になるとともに回折線の強度が増大し、皮膜の応力低下が示唆される。この理由として、パルス電流密度が大きくなることにより、過電圧が増大し、結晶粒が微細化されるとともに、水素の脱離により皮膜に吸蔵される水素量が低減することが考えられる。

### 3.5 耐食性評価

図6に、0.1N硫酸水溶液中での銅板、光沢ニッケルめっき皮膜およびスズ-鉄合金めっき皮膜のアノード分極測定結果を示す。スズ-鉄合金めっき皮膜のアノード分極曲線は、デューティー比の低下に伴い、電流値が増大する傾向を示した。すなわち、皮膜中の鉄含有量の低下に伴い、耐食性が低下する傾向を示したが、光沢ニッケルめっき皮膜よりも電流値が低下し、優れた耐食性を示すことがわかった。

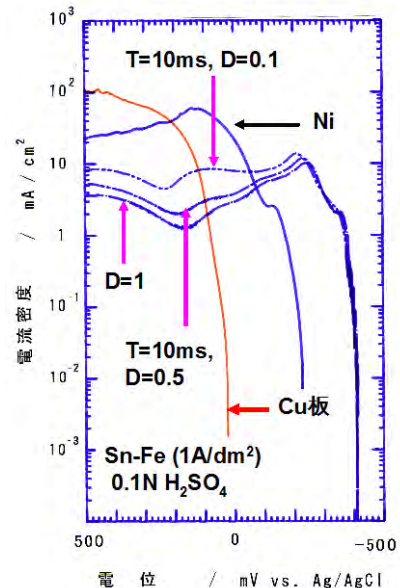


図6 スズ-鉄合金めっき皮膜のアノード分極曲線に及ぼすデューティー比の影響

## 4 結論

スズ-鉄合金めっき皮膜の特性に及ぼすパルス電流の影響について検討した結果、デューティー比0.1において、表面形態が平滑で、皮膜の応力も少なく、かつ光沢ニッケルめっき皮膜よりも耐食性に優れた皮膜の作製が可能であることがわかった。

### 参考文献

- 1) T.Sonoda, N.Ando and Y.Fujihira J.Surface Finish.Soc.Jpn., 59, 701(2008)

(文責 園田 司)  
(校閲 後藤浩二)