

【装飾メッキとその歴史】

我々の身の回りの工業製品は、通常、目に触れる部分に何らかの装飾性を付与されてはじめて商品として完成したものになっているケースが多い。製品に装飾性を与えるためには、塗装や研磨（バフ）をはじめとして多種多様な方法が行われているが、「メッキ」は金属的な光沢・質感・高級感を製品に付与すると同時に、素材を腐食や摩耗等から保護し、さらに生産性・信頼性の非常に高い方法として広く利用されている。

（1）装飾メッキの変遷

近代的な工業技術としての装飾メッキは、1950年代に自動車バンパー用として耐食性の非常に高い光沢メッキ技術が実用化されたことによって急速に発展した。後述する2層ニッケルメッキ/マイクロポーラスクロムメッキを組み合わせた多層メッキを鉄鋼製バンパーに施すことにより、15年間の屋外暴露でも錆を生じないことが実証されている。

1960年代には、鉄鋼や亜鉛ダイカスト素材に、クロムメッキを最上層とする多層メッキ、即ち、光沢銅→ニッケル→クロムメッキ、あるいは、ニッケル→クロムメッキを行い、銀色に近い、いわゆるクロム色の光沢仕上げを施したインテリア・家電製品が高級品として身の回りに溢れるようになった。また、自動車にはバンパーだけではなくあらゆる金属パーツにクロムメッキを施すことが当然とされた。現在では、光沢クロムメッキ仕上げの多用は、むしろレトロな印象を与えるデザインとなっている。

1980年代に入ると、消費者指向の変化・多様化に伴って、クロムメッキ特有の冷たい光沢感飽きられた。自動車においては1977年に発売されたトヨタセリカへのウレタンバンパーへの採用があり、光沢ニッケル/クロムメッキの採用が激減した。また、いくつかの新しい合金メッキの実用化により、仕上げメッキの色調の多様化が可能となった。この時代の大量生産・大量消費から多品種少量生産へという変換に対応した装飾メッキを取り巻く多くの新しい技術が開発され、消費者嗜好の多様化とともに装飾メッキ技術も多様化してきた。同時に鉄鋼素地に装飾メッキを施すケースも激減し、精密成形したプラスチック素材に、成形品の微細な表面模様を崩さずに金属感を出すようなメッキ技術が要求されるようになった。

装身具の分野でも同様に、1970年代までは光沢仕上げの金メッキと銀色のロジウムメッキが高級感を演出するために多用された。しかし1980年代以降多様化が進み、後述する古美仕上げや「渋い」色調の銀メッキの需要が増大した。これらの表面処理品は耐食性が劣っているが、耐食性の優れた電着クリア塗装技術の開発によって幅広い応用が可能となった。

今世紀に入ってから、消費者嗜好に合わせた多様な品揃えは装飾用上面処理の分野でも当然のことになった。金属感を出す手法もメッキの独壇場ではなくなり、イオンプレーティングなどのPVD法とメッキの競合も始まっている。光沢仕上げのニッケル/クロムメッキ、金メッキは、多様な表面処理の中で高級感を演出するアクセントとして、従来とは違った形で重要視されている。また、健康や環境への影響低減が重要視され、ニッケルアレルギー防止のための代替メッキ技術や六価クロムを使わない三価浴からのクロムメッキ、クロメート処理の代替技術が出ている。

(2) 基本的なメッキ工程

装飾メッキの基本である、光沢銅/ニッケル/クロムメッキの基本的な工程は以下の通りである。まず、密着性を確保するために素材ごとに適した工程で前処理とストライクメッキを行う。次いで、数 μm 程度の厚さの銅メッキを施す。さらにワット浴を用いて数 μm ~数十 μm の光沢ニッケルメッキを施すことによって鏡面光沢を得る。この場合、素材や銅メッキ後にバフ研磨を施すことによって鏡面光沢を得る。この場合、素材や銅メッキ後にバフ研磨を施す場合もある。そして最上層にサージェント浴（六価クロム浴）を用いて、 $0.1\mu\text{m}$ 程度の薄いクロムメッキを施す。

最上層のクロムメッキ皮膜自身の耐食性によって大抵の使用環境で長時間にわたって光沢を維持することができ、耐摩耗性も得られる。素材に対する防食能力はニッケルメッキの厚さに依存するので、その厚さを変えるだけで、使用環境に応じた種々の耐食性グレードのメッキ加工が可能である。下層の銅メッキは、素材によっては省略することもできる。

(3) 前処理と下地メッキー密着性付与のためのストライクメッキ

装飾メッキは、鉄鋼、黄銅などの銅合金、亜鉛ダイキャスト、アルミニウム、ABS樹脂などの素材に施されることが多い。多くは鋼材および銅・銅合金材では、材質に応じた前処理を行なった後、最下層のメッキは、ワット浴のニッケルメッキから始まる場合が多い。鋼材の場合はシアン化物浴からの銅ストライクメッキを施す場合も多く、ステンレス鋼材では塩酸酸性浴を用いるウッドニッケルストライクメッキが必須である。

亜鉛ダイキャスト素材には、シアン化銅ストライクメッキを施すことが望ましい。アルミニウム素材では、ジケート処理（亜鉛置換メッキ）を行なった後、シアン化銅ストライクメッキまたは無電解ニッケルメッキを施す。

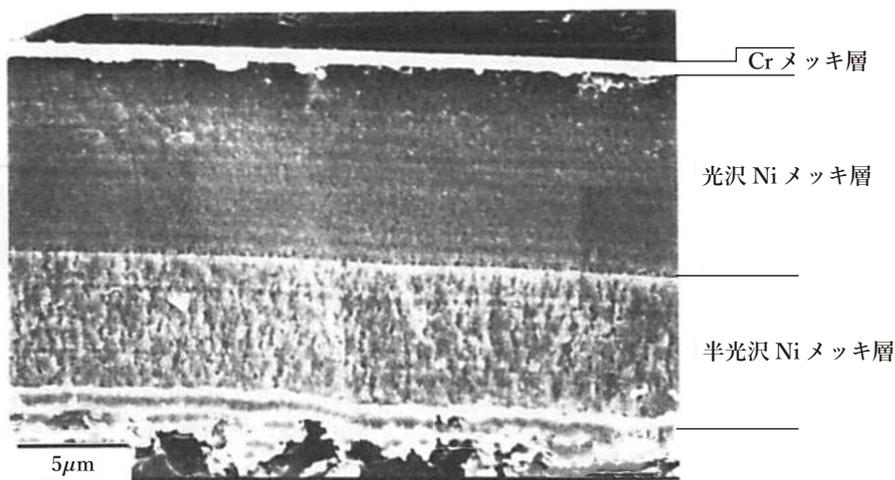
ABS樹脂では、クロム酸-硫酸溶液によるエッチングを行なってアンカー効果のための微細孔を形成した後、無電解ニッケルまたは銅メッキによって表面を導電化する。

(4) 中間層のメッキー銅メッキとニッケルメッキ

装飾メッキの中間層には、銅/ニッケルの2層メッキまたは、ニッケルメッキが施される。銅メッキには光沢剤を添加した硫酸銅浴が用いられ、必ずニッケルメッキの下層が施される。1960年代に光沢レベリング（素地のくぼみを埋める作用）の優れた添加剤が開発されて以来、光沢メッキの下地に広く用いられるようになった。また、メッキ皮膜が軟らかいため、プラスチック上のメッキでは、熱応力を緩和してクラックなどの発生を防ぐために必須である。自動車バンパーなどの最高度の耐食性が要求される製品では、銅メッキ後に研磨を行い、光沢を出すと同時にピンホールを埋めて鉄素地からの腐食を防ぐ手法も行われる。

ニッケルメッキにはワット浴が用いられ、光沢、半光沢またはその両方のメッキが行われている。添加由来の硫黄 $10^{-2}\text{mass}10\%$ のオーダーで皮膜に含まれるのが光沢ニッケルメッキであり、いずれもが光沢・レベリング作用を持っている。

耐食性を重視しない製品には厚さ数 μm の光沢ニッケルメッキが施される。一方、屋外使用を前提とする場合には、後述するように半光沢/光沢の2層ニッケルメッキを $25\mu\text{m}$ 程度の厚さに施して耐食性を確保する。以下の写真は2層ニッケル/クロムメッキの断面の微細組織を示す。

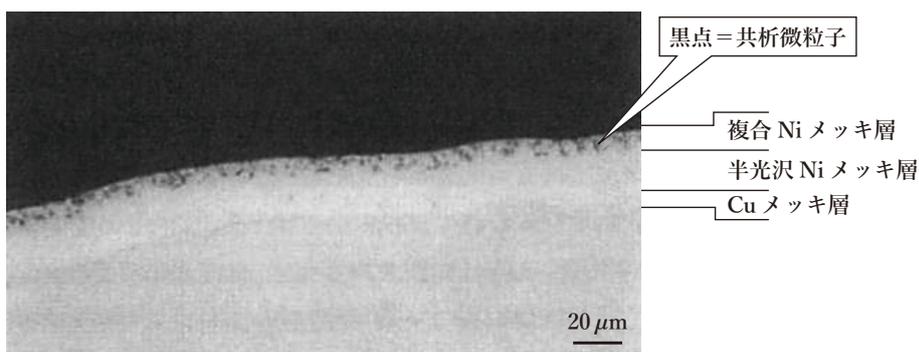


2層ニッケル/クロムメッキの断面 SEM 写真 (濃硝酸エッチング)

半光沢ニッケルメッキ皮膜は柱状の結晶形態を示す。一方、光沢ニッケルメッキ皮膜の結晶組織は非常に微細であるが、エッチング組織は層状である。

光沢とは異なったナシジ上の外観もニッケルメッキによって得ることが出来る。そのためには、ニッケルメッキ液中に界面活性剤のエマルジョンやカオリン、シリコンカーバイトのような不導体微粒子を分散させ、それらをメッキ皮膜中に共析させることによって微小凹凸、すなわちなシジ状の表面ニッケルメッキ皮膜を得る方法が利用されている。

この方法では、分散粒子の大きさによって得られる外観が異なる。以下に、光沢ニッケルメッキに代わって複合メッキを施した製品の断面 SEM 写真を示す。黒点状に写った複合粒子が上層のニッケルメッキ層にのみ含有されている。クロムメッキ層は薄いため、そして複合粒子による表面凹凸は高低差が小さいため、断面 SEM 写真では明瞭には観察されない。



微粒子複合ニッケルメッキの断面 SEM 写真
Cu/半光沢 Ni/微粒子複合 Ni/Cr の4層メッキ
(クロムメッキ層は薄いため明瞭には見えない)

(5) 最上層のメッキ後処理と外観の多様化

素地の加工および中間層のニッケルメッキのバリエーションによる表面微小凹凸の違いにより、光沢・ナシジなどの異なった外観が得られる。それを最上層のメッキおよび後処理の違いによる多様な色調の表面と組み合わせることにより、現在の装飾メッキでは製品に多様な外観を持たせることを可能にしている。「プラスチック上の装飾用電気メッキ」の JIS 規

格 (JIS H 8630:2006 制定 1987 年) には、クロム、金、銀メッキ以外に、スズ-コバルト、スズ-ニッケル、スズ-銅-亜鉛、スズ-ニッケル-銅というスズ系合金メッキが仕上げメッキとして綺麗とされている。

① 白色、銀色、黒色系

クロムメッキは耐摩耗性、屋外使用時における耐変色性が優れている上、素地加工や下層メッキの違いによって多彩な外観が容易に付与出来るため、現在でも日用雑貨から自動車外装品に至るまで幅広く応用されている。

銀メッキは、金メッキ同様古くから使用され、現在でも装身具などに利用されている。しかし、変色しやすいことから弱点として挙げられる。そのため、メッキ後にクリア塗装はどの変色防止処理が行われることが多い。

ロジウムメッキは、硬く、耐食性に優れ、銀の色調に近いことから、装身具などに用いられている。

コバルト含有率約 20mass% のスズ-コバルト合金メッキ皮膜は、クロムメッキに非常に似た色調を持っているので、クロムメッキの代替として広く用いられている。クロムメッキはバレルメッキが行えないため、小物部品へのスズ-コバルト合金メッキの適用例が多い。また、コバルト含有率がより小さく、クロムメッキよりも白っぽい色調の皮膜も好まれている。

一方、コバルト含有率が 30mass% 以上になると青黒い色調になる。スズ-コバルト合金メッキは、均一電着性・被覆力が優れているので、複雑な形状の品物に適している。実用メッキ浴の組成の詳細は明らかにされていないが、二価のスズ塩を用いるピロリン酸浴と四価のスズ塩を用いるスタネート浴が知られている。

スズ含有率 40~45% のスズ-銅合金メッキに亜鉛を少量添加したスズ-銅-亜鉛合金メッキ皮膜は、アルミニウム製の部材との色合わせが可能な白い色調を有している。実用のメッキ浴はシアン化物浴である。

ピロリン酸浴から得られるスズ-ニッケル合金メッキ皮膜は僅かにピンクがかった色調を持ち、耐食性および硬さが非常に高い。自転車部品などに使用されている。また、メッキ浴の添加剤によって黒色にすることも出来る。スズ-ニッケル-銅合金メッキは、黒色の色調と優れた耐食性を持っている。

黒色クロムメッキの色調は黒色系のメッキの中で、最も漆黒調であるため用途が広い。自動車、自動二輪、自転車の部品をはじめ、広い分野で用いられている。

② 金色系

装身具、食器、仏具などの小物には金メッキが施されることが多い。一方、照明器具やインテリア製品など、金メッキではコストがかかりすぎるような大きなものを金色に仕上げるためには、黄銅メッキ (銅-亜鉛合金メッキ) は用いられている。また、黄銅メッキの色調は金メッキよりも黄緑がかっているため、黄銅メッキにスズを共析させて色調をより金に近づけた銅-亜鉛-スズ合金メッキも、代用金メッキと称されて広く用いられている。

銅-亜鉛合金メッキ皮膜の色調は合金組成によって大きく変化するので、安定した色調メッキ皮膜を得るための詳細な工程管理技術が公表されている。実用されている銅-

亜鉛合金メッキ浴はシアン化物浴であり、非シアン化物浴の開発が望まれているが本格的な実用化の例はない。

③ 古美仕上げ

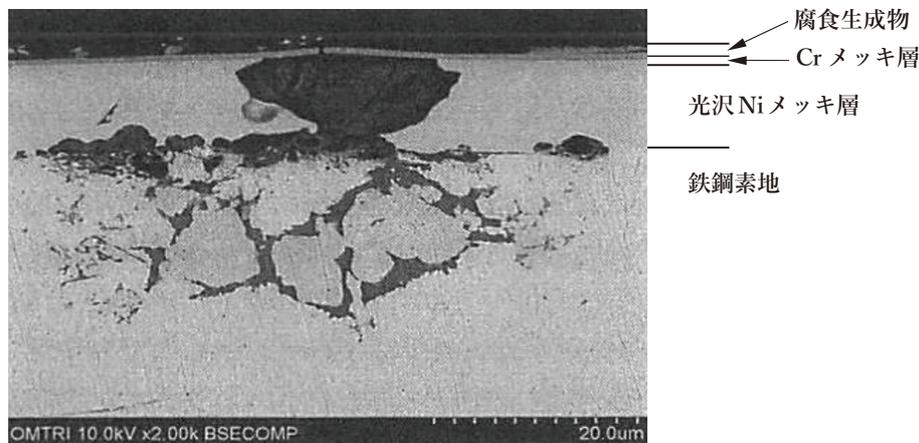
そ黄色メッキには一風変わった処理方法もある。例えば、古美（こび）仕上げと呼ばれる、銅メッキや黄銅メッキなどに黒色の濃淡のぼかしを付与し、独特の色調を出す方法がある。特に、和風の木製家具の飾り金具などに多用されている。

古美仕上げは、銅メッキ、黄銅メッキ、ニッケルメッキ、銀メッキなどを施した後、後処理として硫化ナトリウムのような化成処理液への浸漬によって黒色皮膜を付与し、バフ研磨によって黒色皮膜を部分的に除去する方法によって得られる、古美仕上げは耐食性が劣っているので、クリア塗装が必要である。

(6) 装飾メッキの耐食性

① ニッケル/クロムメッキの耐食性向上の手法

ニッケルを中間層とする装飾メッキは「素地よりも腐食電位が貴なメッキ」に分類され、メッキ皮膜の欠陥から素地が露出すると腐食電流は素地金属の腐食を促進する方向に流れる。従って、皮膜の欠陥を少なくして素地が水に接触するのを遅らせる。すなわちメッキを厚くすることによって耐食性が向上する。以下の写真は、光沢ニッケル/クロムメッキ層の腐食部分の断面 SEM 写真である。クロムメッキ層の微細な腐食孔を通して光沢ニッケルメッキ層が腐食し、さらに鉄鋼素地の腐食が進行している様子が分かる。



光沢ニッケル/クロムメッキ腐食部の断面 SEM 写真

素地の腐食の開始を遅らせ、装飾メッキの耐食性を向上させるためには、ニッケルメッキを厚く施す以外に、多層ニッケルメッキを施す技術、マイクロクラックまたは、マイクロポーラスクロムメッキ施す技術が確立している。

少量の硫黄を含有する光沢ニッケルメッキ層は、硫黄を含まない半光沢ニッケルメッキ層に比べて耐食性が劣る。そこで下層に半光沢、上層に光沢ニッケルメッキ層を施す2層メッキを行うと光沢ニッケルメッキ層が犠牲防食層として働くため、耐食性が著しく向上する。3層ニッケルメッキでは、2層メッキの中間に硫黄含有量が0.1mass%以上で最も含有率の高いニッケルメッキ層を約 $1\mu\text{m}$ 設ける。この層が最も耐食性が悪く、

犠牲防食層として働くことによってさらに耐食性が向上する。

クロムメッキ層をマイクロクラックまたは、マイクロポーラスにすることによっても耐食性が向上する。これは、クラックまたは微細孔を通じた下層ニッケルの露出箇所が非常に多いことから、腐食電流が分散され1箇所当たりの腐食速度が非常に小さくなるためと考えられている。マイクロクラッククロムメッキは、光沢ニッケルメッキ後に、ポストニッケルストライクと呼ばれる応力の高いニッケルメッキを1~2 μ m施した後、クロムメッキを行うことによって得られる。ポストニッケルストライクメッキ層の応力によって、クロムメッキ層に数百クラック/cmのマイクロクラックが生じる。マイクロポーラスクロムメッキにもニッケルメッキの工夫によって得られる。光沢ニッケルメッキ後に、粒径数十 μ mの微粒子を複合させたニッケルメッキを1~2 μ m施す。さらにクロムメッキを行うと、微粒子周りのクロムの付き回りが悪いので微細孔が得られるが、複合粒子が小さく複合メッキ層も薄いため、光沢外観は保たれる。

② 装飾メッキの耐食性の評価と基準

JIS規格では「ニッケルおよびニッケルクロムメッキ JIS H 8617:1999」と「プラスチック上の装飾用電気メッキ JIS H 8630:2006」に、装飾用メッキの仕様と耐食性試験の条件、使用環境条件を関連づける形で耐食性が規定されている。一方、装飾用金メッキ (JIS H 8622:1993)、装飾用銀メッキ (JIS H 8623:1993) では、耐食性の基準は受け渡し当事者間の協定による。ニッケルクロムメッキおよびプラスチック上の装飾メッキの規格では、耐食性を以下のように規定している。

- ・ 数段階の製品使用環境を定義し、
- ・ その環境で使われるメッキの構成、最小厚さなどの仕様を規定し、
- ・ その環境で使われるメッキ製品が満足すべき耐食性試験を規定する。

「プラスチック上の装飾用電気メッキ」を例として、メッキの使用環境、メッキ等級、構成および厚さの例、耐食性試験時間の例を以下の表に示す。

プラスチック上の装飾メッキの使用環境番号と条件 (JIS H 8630)

使用環境番号	使用環境条件の例
1	暖かく乾燥した条件での屋外使用
2	結露が生じることのある条件での屋外使用
3	時折または頻繁に雨もしくは露によってぬれることがある条件での使用
4	過酷な条件での屋外使用
5	極めて過酷な条件での屋外使用で、長期保護が必要とされる環境

プラスチック上の装飾メッキの等級、構成および最小厚さ
 (最上層:金、銀、スズ-コバルト合金、スズ-ニッケル合金、
 スズ-銅-亜鉛合金、スズ-ニッケル-銅合金、JIS H 8630)

等級	メッキの構成および最小厚さ				
	ニッケルメッキ		最上層メッキ		使用環境番号
	メッキの種類 の記号	最小厚さ (μm)	メッキの種類 の記号	最小厚さ (μm)	
1級	Ni b、Ni s Ni v、Ni n	5	Au、Ag Sn-Co Sn-Ni Sn-Cu-Zn Sn-Ni-Cu	—	1
2級	Ni b、Ni s Ni v、Ni n Ni d、Ni t	10	Au、Ag Sn-Co Sn-Ni Sn-Cu-Zn Sn-Ni-Cu	—	2
3級	Ni d、Ni t	20	Sn-Co Sn-Ni	—	3

プラスチック上の装飾メッキの耐食性試験時間

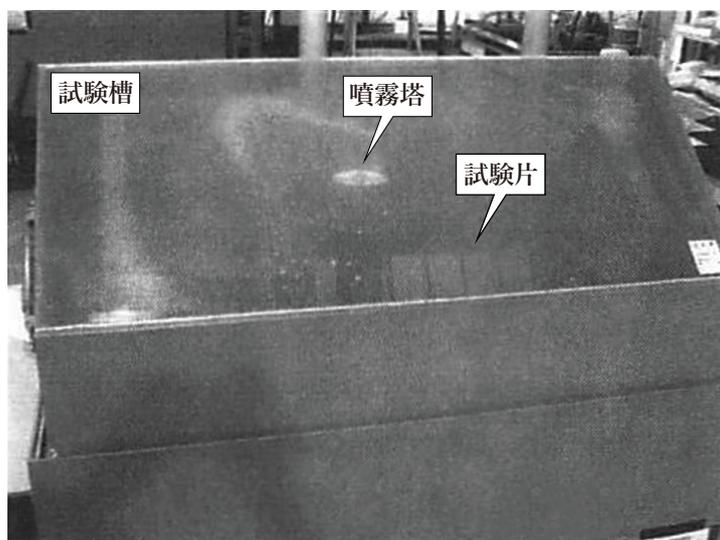
等級	キャス試験	中性塩水噴霧試験	中性塩水噴霧 サイクル試験
1級	—	8h	16h (2サイクル)
2級	8h	16h	24h (3サイクル)
3級	16h	—	48h (6サイクル)
4級	32h	—	96h (12サイクル)
5級	48h	—	144h (18サイクル)

この規格では、所定の時間あるいはリサイクルの耐食性試験を行った後、レイティング
 ナンバー8以上であることを必要としている。

1～5級の等級は、その仕様のメッキ製品を使用できる環境に対応している。例えば、
 金あるいは銀メッキを最上層に施した製品の等級は1級または2級なので1または2の
 屋内環境のみでしか使用できない。スズ合金メッキが最上層の場合の等級はニッケルメ
 ッキの仕様に応じて1～3級であり、1～3の環境で使用できる。4、5の環境で使用す
 るには、最上層をクロムメッキにする必要がある。

雨もしくは露に濡れることがある「環境番号3」、すなわち通常の屋外で使用出来るメ
 ッキの仕様は、ニッケルメッキが2層または3層で膜厚を20 μm 以上とし、最上層はス
 ズ-コバルトあるいはスズ-ニッケル合金メッキとしたものである。その上で、キャス
 試験を16時間または1サイクル8時間の中性塩水噴霧サイクル試験を2サイクル行
 い、レイティングナンバー8以上でなければならない。

メッキ足し抑制試験方法は、JIS H 8502（1999）に規定されている。キャス試験および中性塩水噴霧試験は、それぞれの腐食液を噴霧した雰囲気中に試験片を置いて耐食性を調べる方法である。キャス試験の様子と主な試験条件を以下の写真と表に示す。



キャス試験 / 中性塩水噴霧試験装置
噴霧塔上部からキャス試験液または食塩水を噴霧し、試験槽内試験液 / 塩水の霧で満たされる

キャス試験、中性塩水噴霧試験の主な試験条件（JIS H 8502）

項目	キャス試験	中性塩水噴霧試験
NaCl (g/L)	50±5	50±5
CuCl ₂ ·H ₂ O (g/L)	0.26±0.02	—
pH	3.0～3.2	6.5～7.2
噴霧量 (mL/80cm ² /h)	1.5±0.5	1.5±0.5
試験槽内温度 (°C)	50±2	35±2

サイクル試験は中性塩水噴霧試験と乾燥、湿潤をそれぞれ2時間、4時間、2時間行い、合計8時間を1サイクルとして繰り返す試験である。JISにはコロードコート試験も規定されているが、実施される例は少ない。

装飾メッキでは、素地からの腐食が生じるので、腐食欠陥の面積率の指標であるレイティングナンバーによって耐食性を評価する。レイティングナンバーは、JIS規格表に示された標準図表との目視商号によって決定し、腐食欠陥なしの場合はレイティングナンバーを10とする。

(7) 装飾メッキにおけるグリーン・イノベーション

装飾メッキの主流は消費者嗜好の変化に伴って変化する。そして、これからはいわゆる「グリーンな」製品がトレンドになると思われる。例えば、環境規制への完全な対応あるいはその先取りが製品のイメージアップに繋がる。また、有害物質・環境負荷物質を含んでいない部材および、その製造工程でもこれらを全く使っていない部材のみを使って消費者向け

の最終製品を製造するグリーン調達への対応が否応なしに迫られる。製品の一部であるメッキ皮膜には、鉛フリーやニッケルフリーであることが求められ、メッキ工程にはシアン化物、六価クロムなどを使わない技術開発が求められる。すなわちこれらの装飾メッキ技術の開発においては、グリーン・イノベーションが重要なキーワードになる。

① ニッケルメッキの代替

ニッケルアレルギー対策が課題になり、最上層や金や銀などの貴金属メッキを施したとしても下地メッキの成分が溶出する可能性があるため、ヨーロッパでは装身具へのニッケルメッキの使用が禁止されている。また、ニッケルの発がん性も問題視されるようになりつつあるため、ニッケルメッキと同様に厚付け可能で、光沢、レベリング、硬さ、耐食性を有する下地・中間層のメッキ技術の開発が課題になっている。ニッケルメッキの代替としてシアンフリー浴からのスズ-銅合金メッキの開発・必要かが期待される。

② 三価クロムメッキ

クロムメッキには、無水クロム酸、すなわち六価クロムイオンを主成分とする浴が用いられている。いうまでもなく六価クロムの排水処理技術は確立しているが、米国においてミストとして排出される六価クロムが厳しく規制され始めている。このような動きと同時にグリーン調達の気運が高まり、三価浴からのクロムメッキの採用事例が増加している。