

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6973242号
(P6973242)

(45) 発行日 令和3年11月24日(2021.11.24)

(24) 登録日 令和3年11月8日(2021.11.8)

| | | |
|-------------------------|---------------|---|
| (51) Int. Cl. | F 1 | |
| C 2 5 D 3/08 (2006.01) | C 2 5 D 3/08 | |
| C 2 5 D 3/06 (2006.01) | C 2 5 D 3/06 | |
| C 2 5 D 3/10 (2006.01) | C 2 5 D 3/10 | |
| C 2 5 D 15/02 (2006.01) | C 2 5 D 15/02 | F |
| C 2 5 D 7/00 (2006.01) | C 2 5 D 7/00 | P |
| 請求項の数 5 (全 10 頁) 最終頁に続く | | |

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|--------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2018-66801 (P2018-66801) | (73) 特許権者 | 000241463 |
| (22) 出願日 | 平成30年3月30日 (2018. 3. 30) | | 豊田合成株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2019-178350 (P2019-178350A) | | 愛知県清須市春日長畑1番地 |
| (43) 公開日 | 令和1年10月17日 (2019. 10. 17) | (74) 代理人 | 100105957 |
| 審査請求日 | 令和2年4月21日 (2020. 4. 21) | | 弁理士 恩田 誠 |
| | | (74) 代理人 | 100068755 |
| | | | 弁理士 恩田 博宣 |
| | | (72) 発明者 | 仲谷 幸司 |
| | | | 愛知県清須市春日長畑1番地 豊田合成株式会社 内 |
| | | (72) 発明者 | 堀田 祐志 |
| | | | 愛知県清須市春日長畑1番地 豊田合成株式会社 内 |
| | | 審査官 | 大塚 美咲 |
| | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 電気めっき浴、めっき製品の製造方法、及びめっき製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

被めっき物上に黒色の3価クロム層を析出させるための電気めっき浴であって、
色彩増強剤としてチオシアン酸イオン及び一次粒子径が1 μm未満のナノダイヤモンド
を含有することを特徴とする電気めっき浴。

【請求項2】

前記ナノダイヤモンドの濃度は、0.02~0.16 g/Lであることを特徴とする請求
項1に記載の電気めっき浴。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の電気めっき浴を用いた黒色3価クロムめっき膜を有するめっき
製品の製造方法であって、

前記電気めっき浴を用いて、被めっき物上に電気めっきにより黒色3価クロムめっき膜
を形成し、次に該黒色3価クロムめっき膜上にクロメート処理を施すことを特徴とする黒
色3価クロムめっき膜を有するめっき製品の製造方法。

【請求項4】

一次粒子径が1 μm未満のナノダイヤモンド粒子が分散された黒色3価クロムめっき膜
と、前記黒色3価クロムめっき膜上に形成されたクロメート皮膜とを有するめっき製品で
あって、

めっき製品の表面のb*値が4以下であることを特徴とするめっき製品。

【請求項5】

前記めっき製品の表面の L^* 値が50以下であることを特徴とする請求項4に記載のめっき製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、黄味を抑制した黒色めっき製品を得るための電気めっき浴、めっき製品の製造方法、及びめっき製品に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般的に、樹脂、金属、ガラス、セラミックス等の装飾部品の装飾性等の外観特性、耐久性等の機能性を付与するために、装飾部品の表面処理技術の一つとしてめっき処理が行われている。その中でも、金属様外観を有するクロムめっき層は、めっき膜の硬度が高く、外観特性及び機能性に優れるため、例えば銅めっきやニッケルめっきを下地として仕上げの最上層めっきとして使用されている。

10

【0003】

近年意匠性の観点から深みのある漆黒調の黒色の外観を求めるニーズが高まっていることから、例えば車両用製品では、3価クロムめっきによる処理が行われることがある。従来より、例えば特許文献1に開示されるような3価クロムめっきを施した製品が知られている。特許文献1は、色彩増強添加剤として、チオシアン酸イオン及びコロイダルシリカを有する3価クロムめっき液について開示する。漆黒調の鏡面外観は、3価クロムめっき液中にコロイダルシリカ等の色彩増強添加剤を配合することによりその色調を増強させている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2017-106119号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところが、特許文献1に開示される3価クロムめっきを用いた製品は、得られる黒色めっき膜の黄味(b^* 値)が高く、商品性が低下する可能性があるという問題があった。

30

本発明は、これらの課題を解決するためになされたものであり、その目的は、黒色めっき製品において黄味を抑制できる電気めっき浴、めっき製品の製造方法、及びめっき製品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、発明者らの鋭意研究の結果、被めっき物上に黒色の3価クロム層を析出させるための電気めっき浴において、色彩増強剤としてナノダイヤモンド及びチオシアン酸イオンを含有することにより、黒色めっき製品において黄味を抑制できることを見出したことに基づく発明である。

40

【0007】

上記目的を達成するために、本発明の一態様では、被めっき物上に黒色の3価クロム層を析出させるための電気めっき浴であって、色彩増強剤としてナノダイヤモンド及びチオシアン酸イオンを含有することを特徴とする。前記ナノダイヤモンドの濃度は、0.02~0.16g/Lであることが好ましい。

【0008】

本発明の別の態様では、前記電気めっき浴を用いた黒色3価クロムめっき膜を有するめっき製品の製造方法であって、前記電気めっき浴を用いて、被めっき物上に電気めっきにより黒色3価クロムめっき膜を形成し、次に該黒色3価クロムめっき膜上にクロメート処理を施すことを特徴とする。

50

【0009】

また、本発明の別の態様では、ナノダイヤモンド粒子が分散された黒色3価クロムめっき膜を有するめっき製品であって、めっき製品の表面の b^* 値が4以下であることを特徴とする。めっき製品の表面の L^* 値が50以下であることが好ましい。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、黒色めっき製品において黄味を抑制できる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

(第1実施形態)

以下、本発明の電気めっき浴を具体化した第1実施形態を説明する。本実施形態の電気めっき浴は、被めっき物上に黒色の3価クロム層を析出させるための電気めっき浴であって、3価クロム、色彩増強剤としてナノダイヤモンド及びチオシアン酸イオンを含有する。

【0012】

チオシアン酸イオンは、めっき製品において黒色外観を得るために配合される。チオシアン酸イオンの電気めっき浴中における濃度は、特に限定されないが、好ましくは0.5 g/L ~ 10 g/L、より好ましくは0.5 g/L ~ 3 g/Lである。かかる配合量が0.5 g/L以上の場合、より良好な色合いの黒色のめっき外観を得ることができる。特に、ナノダイヤモンドとの併用により、黄味及び明度を抑制した漆黒調の黒色外観を得ることができる。かかる配合量が10 g/L以下の場合、より良好な色合いの黒色のめっき外観を効率的に得ることができる。チオシアン酸イオンとしては、例えばチオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム等の形態で配合することができる。

【0013】

ナノダイヤモンドは、めっき製品において黄味を抑制した漆黒調の鏡面外観を得るために配合される。ナノダイヤモンドの電気めっき浴中における濃度は、特に限定されないが、0.01 ~ 5 g/Lであることが好ましく、0.02 ~ 0.16 g/Lであることがより好ましく、0.05 ~ 0.15 g/Lであることがさらに好ましい。濃度が0.01 g/L以上の場合、黄味及び明度をより抑制することができ、より優れた漆黒調の鏡面外観を得ることができる。濃度が5 g/L以下の場合、ナノダイヤモンド粒子の分散性をより向上させ、黄味及び明度をより抑制した漆黒調の鏡面外観を効率的に得ることができる。

【0014】

ナノダイヤモンドは、一次粒子径が1 μ m未満(ナノレベル)のもの、好ましくは100 nm以下、より好ましくは10 nm以下のものを使用することができる。また、黄味及び明度が抑制された優れた黒色外観を得る観点から、一次粒子の凝集が抑制された高分散性のナノダイヤモンドを使用することが好ましい。また、市販品を使用してもよく、例えばCarbodeon社製のuDiamond(一次粒子4 ~ 6 nm、高分散グレード)等を使用することができる。

【0015】

3価クロムは、3価クロム塩が使用される。3価クロム塩の具体例としては、3価クロムめっき膜の形成において公用される成分であれば特に限定されないが、例えば硫酸クロム、クロムミョウバン、硝酸クロム、塩化クロム、酢酸クロム等が挙げられる。これらの成分は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。3価クロムの電気めっき浴中における濃度は、特に限定されないが、黒色の色調に優れる観点及び電気めっき浴の安定性の観点から、1 ~ 100 g/Lであることが好ましく、10 ~ 50 g/Lであることがより好ましい。

【0016】

その他、3価クロムを用いた電気めっきにおいて通常用いられる公知の添加剤、例えば錯化剤、導電性塩、pH緩衝剤、析出促進剤、湿潤剤、触媒、有機物、レベリング剤、光沢剤、還元剤等を適宜使用することができる。本発明の効果を阻害しない範囲内において

10

20

30

40

50

、その他めっき反応や色彩を制御する添加剤を使用してもよい。錯化剤としては、例えばギ酸カリウム、リンゴ酸ナトリウム等が挙げられる。導電性塩としては、例えば塩化アンモニウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム等が挙げられる。pH緩衝剤としては、例えばホウ酸、ギ酸、酢酸等が挙げられる。湿潤剤としては、例えばラウリル硫酸ナトリウム、エチルヘキシル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のノニオン界面活性剤等が挙げられる。その他めっき反応や色彩を制御する添加剤としては、例えばシリカ、硫黄、リン酸、サッカリン等が挙げられる。各成分の添加量は、各種目的等に応じて適宜調整して添加することができる。

【0017】

本実施形態の電気めっき浴が適用される被めっき物（基材）は、特に限定されず、電気めっき可能なものであれば、目的に応じて公知の材料を適宜選択することができる。基材として、例えば、金属の他、表面を導電性材料で被覆した樹脂、ガラス、セラミック等を挙げることができる。樹脂製の基材は、剛性、加工容易性、耐熱性、めっき容易性等の機能性、使用目的等を考慮して適宜選択することができる。樹脂としては、例えばアクリルニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）樹脂、ポリカーボネート（PC）樹脂、PC/ABSアロイ（PC/ABSブレンド樹脂）、ポリプロピレン（PP）樹脂、ポリアクリル樹脂（ポリメタクリル樹脂）、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）樹脂、変性ポリフェニレンエーテル（PPE）樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂等を挙げることができる。また、樹脂製の基材は、公知の成型方法、例えば射出成形法、押出成形法、ブロー成形法、圧縮成形法等を用いて成形することができる。基材に用いられる金属としては、例えば鉄、ステンレス、アルミニウム、アルミニウム合金、チタン、チタン合金等を挙げることができる。これらの基材は、1種類を選択して用いてもよく、又は複数種類を組み合わせ用いてもよい。

【0018】

基材表面を導電性材料で被覆する場合、外観特性及び機能性に優れる観点から、銅めっき、ニッケルめっき等を採用することができる。銅めっきは、無電解銅めっき処理により形成しても、電気銅めっき処理により形成してもよい。それらは、各めっきの特性に応じて適宜選択することができる。電気銅めっき処理を施す場合、基材表面に導電性を付与するために、無電解めっき処理を施すことが好ましい。無電解めっき処理としては、無電解銅めっき処理以外に、無電解ニッケルめっき処理が挙げられる。

【0019】

無電解銅めっき処理は、公知の方法を適宜採用することができる。例えば還元剤としてホルムアルデヒドを用いるホルムアルデヒド浴が挙げられる。また、還元剤としてテトラヒドロホウ酸カリウム、DMAB、水酸化ホウ素ナトリウム等の水素化ホウ素系、グリオキシル酸塩、次亜リン酸塩、ホスフィン酸塩、コバルト（II）塩、ヒドラジン等を用いる浴によって行うこともできる。例えば、ホルムアルデヒド浴にて行う場合、還元剤としてのホルムアルデヒドの他に、銅塩としての硫酸銅、錯化剤としてのロシエル塩及びエチレンジアミン四酢酸（EDTA）等、pH調整剤、安定剤、促進剤、皮膜改良剤、界面活性剤等を含有するめっき浴に浸漬することによって行うことができる。

【0020】

無電解ニッケルめっき処理は、公知の方法を適宜採用することができる。例えば、基材としてABS樹脂が用いられる場合、基材を界面活性剤含有浴に浸漬して基材表面を脱脂した後、クロム酸/硫酸溶液に浸漬して基材表面に対してエッチング処理を行う。続いて、基材表面にPd/Sn混合コロイド触媒等に代表される触媒を付与して活性化後、無電解ニッケルめっき処理を行う。無電解ニッケルめっき処理は、ホスフィン酸塩、テトラヒドロホウ酸塩、ジメチルアミンボラン（DMAB）、ヒドラジン等を還元剤とし、ニッケル塩として、硫酸ニッケル、塩化ニッケル等を含有するとともに、錯化剤、促進剤、安定剤、pH調整剤、界面活性剤等を含有するめっき浴に浸漬することによって行うことができる。

10

20

30

40

50

【0021】

電気銅めっき処理は、公知の方法を適宜採用することができる。めっき浴は、例えばシアン化第一銅及びシアン化ナトリウムを含むシアン化銅めっき浴、ピロリン酸銅及びピロリン酸カリウムを含むピロリン酸銅めっき浴、硫酸銅を含む硫酸銅めっき浴等のいずれを採用してもよい。めっき浴中に、公知の添加剤、例えばレベリング剤、促進剤、抑制剤等を配合することができる。これらの添加剤は、基材の表面状態、例えば表面粗さ、うねり等に応じて、配合量及び比率等を適宜調整して添加することができる。

【0022】

また、本実施形態の電気めっき浴が適用される基材の下地層として、上記銅めっき層の上に、ニッケルめっき処理、例えば半光沢ニッケル(SBN)めっき処理、光沢ニッケル(BN)めっき処理、ジュールニッケル(DN)めっき処理、マイクロポーラスニッケルめっき処理等を施してもよい。これらのニッケルめっき層により、腐食をより抑制してめっき製品の耐久性をより向上させることができる。

10

【0023】

ニッケルめっき処理は、公知の方法を適宜採用することができる。より具体的には、ワット浴、全塩化物浴、スルファミン浴、ウッドストライク浴等を用いた方法が挙げられる。めっき浴には、ニッケルめっき層に光沢性を付与する観点から、ニッケルめっき処理に適用可能な公知の光沢剤を配合してもよい。

【0024】

本実施形態の電気めっき浴を用いた3価クロムめっき処理により、上記被めっき物表面に黒色の3価クロムめっき層を析出させる方法は、従来公知の条件を採用することができる。例えば、めっき浴のpHが2.5~4.5の範囲内、浴温が30~50の範囲内、電流密度が1~20 A/dm²範囲内の条件下で行うことができる。

20

【0025】

次に、上記のように構成された本実施形態の電気めっき浴の作用を以下に説明する。

本実施形態の被めっき物上に黒色の3価クロム層を析出させるための電気めっき浴において、色彩増強剤としてナノダイヤモンドを配合した。したがって、かかる電気めっき浴を用いて得られためっき製品において黄味を抑制した漆黒調の黒色の外観を得ることができる。これは、従来使用されてきたコロイダルシリカに比べ、ナノダイヤモンドは透過率が低く、入反射した黄味を抑制することができるため、b*値を抑制することができるものと考えられる。

30

【0026】

本実施形態の電気めっき浴によれば、以下のような効果を得ることができる。

(1)本実施形態の被めっき物上に黒色の3価クロム層を析出させるための電気めっき浴において、色彩増強剤としてナノダイヤモンドを配合した。したがって、かかる電気めっき浴を用いて得られためっき製品において黄味を抑制した漆黒調の黒色の外観を得ることができる。また、色彩増強剤としてチオシアン酸を配合した。したがって、めっき製品において明度を抑制した漆黒調の黒色の外観を得ることができる。

【0027】

(2)ナノダイヤモンドの濃度として0.02~0.16 g/Lの範囲が適用された場合、黄味及び明度をより抑制することができ、より深みのある漆黒調の鏡面外観を得ることができる。また、ナノダイヤモンド粒子の分散性をより向上させ、黄味及び明度をより抑制した漆黒調の鏡面外観を効率的に得ることができる。

40

【0028】

(第2実施形態)

以下、本発明のめっき製品を具体化した第2実施形態を説明する。第1実施形態との相違点を中心に記載する。本実施形態のめっき製品は、ナノダイヤモンド粒子が分散された黒色3価クロムめっき膜を有するめっき製品であって、めっき製品の表面のb*値が4以下である。なお、めっき製品の表面のb*値は、分光測色計(例えば、コニカミノルタ社製:CM-700D)を用いて測定することができる。

50

【 0 0 2 9 】

また、本実施形態のめっき製品は、好ましくは表面の L^* 値が50以下である。かかる構成により、黒色3価クロムめっき膜において、より深みのある漆黒調の黒色外観が得られる。

【 0 0 3 0 】

本実施形態のめっき製品の製造方法は、好ましくは第1実施形態の電気めっき浴を用いて実施することができる。具体的には、第1実施形態のめっき浴を用いて、被めっき物上に電気めっきにより黒色3価クロムめっき膜を形成する工程により、上記めっき製品が得られる。めっき条件は、第1実施形態欄に記載の条件を採用することができる。めっき製品表面の L^* 値が50以下の要件も満たす場合、電気めっき浴中のナノダイヤモンドの濃度は、 $0.02 \sim 0.16 \text{ g/L}$ の範囲に規定することが好ましい。

10

【 0 0 3 1 】

被めっき物は、第1実施形態において記載したものを採用することができる。本実施形態の要件を満たすめっき製品が容易に得られる観点から被めっき物は、3価クロムめっき処理を施す前に、下地めっき処理として、銅めっき、ニッケルめっきが施されてもよい。ニッケルめっき処理としては、例えば半光沢ニッケル(SBN)めっき処理、光沢ニッケル(BN)めっき処理、ジュールニッケル(DN)めっき処理、マイクロポーラスニッケルめっき処理等が挙げられる。被めっき物を構成する基材上に、例えば銅めっき、半光沢ニッケルめっき、光沢ニッケルめっき、マイクロポーラスニッケルめっきが順に施されることが好ましい。

20

【 0 0 3 2 】

また、黒色3価クロムめっき膜上に、さらにクロメート処理を施し、クロメート皮膜を形成することが好ましい。かかる処理を施すことにより、ナノダイヤモンド粒子が分散された黒色3価クロムめっき膜を有するめっき製品において、より黄味(b^* 値)及び明度(L^* 値)が抑制された、漆黒調の黒色外観を得ることができる。

【 0 0 3 3 】

クロメート処理は、公知の方法を適宜採用することができる。クロメート処理する方法は、例えば電解クロメート法、浸漬クロメート法等が挙げられる。電解クロメートとしては、例えば電解液としてECR500(JUC社製)を使用し、 $50 \sim 60$ 、 0.5 A/dm^2 の電流密度で1~2分電解処理する方法が挙げられる。浸漬クロメート法は、クロム酸浴への浸漬することにより行われる。クロム酸浴の液組成としては、クロム酸、又は重クロム酸ナトリウム等を主成分とするものが挙げられる。例えば、無水クロム酸を 200 g/L 、硫酸を 20 g/L 、NaFを 10 g/L よりなる液を使用し、 $50 \sim 60$ 、1~3分浸漬することにより行われる。

30

【 0 0 3 4 】

本実施形態のめっき製品によれば、以下のような効果を得ることができる。

(3)本実施形態は、ナノダイヤモンド粒子が分散された黒色3価クロムめっき膜を有するめっき製品において、めっき製品の表面の b^* 値が4以下である。したがって、3価クロムめっき膜を有する漆黒調の黒色めっき製品において、黄味が抑制された製品を得ることができる。

40

【 0 0 3 5 】

(4)本実施形態のめっき製品において、表面の L^* 値が50以下である場合、黒色3価クロムめっき膜において、より深みのある漆黒調の黒色外観が得られる。

なお、上記実施形態は以下のように変更してもよい。

【 0 0 3 6 】

・上記実施形態の被めっき物の形状や用途は、特に限定されず、車両用の内装又は外装部品、電気・電子部品、日用品等の分野に適宜採用することができる。

・上記第2実施形態において、下地めっき層として、銅めっき層、半光沢ニッケルめっき層、光沢ニッケルめっき層、マイクロポーラス-ニッケルめっき層を積層した構成を例示したが、これらの金属めっき層に限定されない。Cu、Zn、Cr、Mo、Fe、Pb

50

、S n、N i等の金属或いは金属合金を適宜選択して下地めっき層を形成してもよい。また、積層順序も特に限定されない。

【0037】

・上記実施形態において、被めっき物上に電気めっき処理を施す際、前処理として無電解ニッケル、銅めっき処理を施したが、かかるめっき処理以外の方法を用いてもよい。

・上記実施形態において、各めっき処理の温度及び時間は、被めっき物上の種類、生産性等を考慮し、適宜設定することができる。

【0038】

・上記電気めっき浴には、色彩増強剤としてナノダイヤモンド以外に、本発明の効果を阻害しない範囲内において、コロイダルシリカ等の無機粒子を添加することを妨げるものではない。コロイダルシリカを併用する場合、黄味 (b^* 値) をより抑制することができる。しかしながら、明度 (L^* 値) をより抑制する観点から、コロイダルシリカは併用しない方が好ましい。

【0039】

上記実施形態から把握できる技術的思想について以下に記載する。

(イ) 車両用の内外装部品に適用される前記めっき製品。

【実施例】

【0040】

次に、実施例及び比較例を挙げて本実施形態を更に具体的に説明する。尚、本発明の構成は、各実施例の構成に限定されない。

< 試験例1：めっき処理されためっき製品の外観特性の評価試験 >

下記に示される下地めっき処理された被めっき物を調製した。各例の電気めっき浴を用いて3価クロムめっき処理を行い、得られた各例のめっき製品について、外観特性(黄味、明度)について評価した。

【0041】

(被めっき物)

前処理により導電性が付与されたABS樹脂に下地めっき処理を行った。下地めっき処理は、導電性ABS樹脂基板を常法に従い各種金属めっき浴中に浸すことにより、銅めっき層、半光沢ニッケルめっき層、光沢ニッケルめっき層、マイクロポーラス-ニッケルめっき層の順で積層されるように処理を行なった。

【0042】

(実施例1)

表1に示される3価クロムめっき用のめっき浴ベース液(B剤不使用、D剤5 mL/L、K剤40 mL/L)に、ナノダイヤモンドとしてCarbodeon社製のuDiamond plating additive dispersion(一次粒子4~6 nm)をナノダイヤモンド量がめっき浴中に0.05 g/Lとなるように2.5 mL/L添加した。下地めっき処理した被めっき物を表2に示される条件で3価クロムめっき処理し、ナノダイヤモンド粒子を共析させた。

【0043】

次に、3価クロムめっき処理されためっき処理物をさらにクロメート処理した。クロメート処理は、ECR500(JUC社製)を使用し、常法に従い処理した。得られたクロメートめっき処理物(めっき製品)について、表面外観について、光沢外観が得られているか否かについて、下記に示される基準に従い評価した。また、分光測色計(コニカミノルタ社製:CM-700D)を使用し、表面の L^* 、 b^* 値のそれぞれの値を測定した。結果を表3に示す。

【0044】

10

20

30

40

【表 1】

| | 使用量 | 組成 |
|-----|---------------------|-------------------------|
| A 剤 | 150 mL/L | 硫酸クロム |
| B 剤 | 表 3 の使用量 | 二酸化ケイ素 (コロイダルシリカ) |
| D 剤 | 表 3 の使用量 | チオシアン酸ナトリウム |
| G 剤 | 30 mL/L | 硫酸 |
| J 剤 | 4mL/L | 硫酸コバルト |
| K 剤 | 40mL/L 又は 80mL/L | アルギニン (Arg)、ヒスチジン (His) |
| S 剤 | 280 g/L | 硫酸カリウム、ホウ酸 |
| W 剤 | 1.5 mL/L | スルホコハク酸ジペンチル |

10

【 0 0 4 5 】

【表 2】

| | |
|---------|---------------------|
| 液量 | 300 mL |
| 液温 | 40 °C |
| めっき浴 pH | 3.2 |
| 攪拌 | エア-攪拌 |
| 電流密度 | 7 A/dm ² |

20

(実施例 2 ~ 7)

D 剤、B 剤、ナノダイヤモンド (Carbodeon社製 : uDiamond plating additive dispersion) をそれぞれ表 3 に示される量、K 剤を 40 mL / L で使用した以外、実施例 1 と同様に実施した。結果をそれぞれ表 3 に示す。

【 0 0 4 6 】

(実施例 8 , 9)

D 剤、B 剤、ナノダイヤモンド (Carbodeon社製 : uDiamond plating additive dispersion) をそれぞれ表 3 に示される量、K 剤を 80 mL / L で使用した以外、実施例 1 と同様に実施した。結果をそれぞれ表 3 に示す。

30

【 0 0 4 7 】

(比較例 1)

D 剤を表 3 に示される量、K 剤を 40 mL / L 配合し、B 剤及びナノダイヤモンドを配合しない 3 価クロムめっき浴を使用した以外、実施例 1 と同様に実施した。結果を表 3 に示す。

【 0 0 4 8 】

(比較例 2)

D 剤、B 剤を表 3 に示される量、K 剤を 40 mL / L 配合し、ナノダイヤモンドを配合しない 3 価クロムめっき浴を使用した以外、実施例 1 と同様に実施した。結果を表 3 に示す。

40

【 0 0 4 9 】

(比較例 3)

D 剤を表 3 に示される量、K 剤を 40 mL / L 配合し、ナノダイヤモンドを配合せず、さらにコロイダルシリカを TiO₂ 粒子 (平均粒子径 7 nm) に置き換えた B 剤を 4 mL / L 配合した 3 価クロムめっき浴を使用した以外、実施例 1 と同様に実施した。TiO₂ 粒子は、B 剤中のコロイダルシリカと同濃度とした。なお、得られた比較例 3 のクロメートめっき処理物について、所望の光沢外観が得られなかったため、表面の L*、b* 値の

50

測定は行っていない。

【0050】

(光沢外観)

：漆黒調の光沢外観が得られている。

×：漆黒調の光沢外観が得られていない。

【0051】

【表3】

| | D剤 (mL/L) | B剤 (mL/L) | ナノダイヤモンド 濃度 (質量%) | ナノダイヤモンド 濃度 (g/L) | 光沢 外観 | L*値 | b*値 |
|------|--------------|------------------|-------------------------|-------------------------|----------|-------|------|
| 実施例1 | 5 | 0 | 0.005 | 0.05 | ○ | 48.92 | 4.0 |
| 実施例2 | 5 | 0 | 0.01 | 0.1 | ○ | 49.18 | 3.9 |
| 実施例3 | 5 | 0 | 0.1 | 1.0 | ○ | 50.6 | 3.92 |
| 実施例4 | 5 | 0 | 0.2 | 2.0 | ○ | 51.13 | 3.66 |
| 実施例5 | 5 | 0 | 0.4 | 4.0 | ○ | 52.3 | 3.58 |
| 実施例6 | 5 | 4 | 0.4 | 4.0 | ○ | 52.94 | 3.35 |
| 実施例7 | 5 | 6 | 0.4 | 4.0 | ○ | 53.29 | 3.15 |
| 実施例8 | 5 | 0 | 0.005 | 0.05 | ○ | 47.92 | 3.97 |
| 実施例9 | 5 | 0 | 0.01 | 0.1 | ○ | 46.67 | 3.59 |
| 比較例1 | 5 | 0 | 0 | 0 | ○ | 48.46 | 4.4 |
| 比較例2 | 5 | 4 | 0 | 0 | ○ | 49.28 | 4.21 |
| 比較例3 | 5 | TiO ₂ | 0 | 0 | × | — | — |

表3に示されるように、各実施例の構成においては、優れた漆黒調の光沢外観が得られ、且つ黄味(b*値)が抑制されたためき膜が得られた。なお、ナノダイヤモンドの含有量が少ない場合(例えば0.1g/L以下)においては、黄味が抑制されるのみならず、明度(L*値)が低く、より優れた漆黒調の黒色光沢外観が得られた。

【0052】

ナノダイヤモンドを含有しない比較例1及びナノダイヤモンドの代わりにコロイダルシリカを使用する比較例2は、表面の黄味が抑制できていないことが確認された。また、無機粒子として酸化チタンを使用する比較例3は、漆黒調の光沢外観が得られなかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 5 D 5/48 (2006.01) C 2 5 D 5/48

(56)参考文献 特開2017-106119(JP,A)
特開2017-071100(JP,A)
特表2018-526531(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 2 5 D 3 / 0 8
C 2 5 D 3 / 0 6
C 2 5 D 3 / 1 0
C 2 5 D 1 5 / 0 2
C 2 5 D 7 / 0 0
C 2 5 D 5 / 4 8