

Ni めっき皮膜中の Pb 濃度分析の検討

株式会社環境アシスト ○神田元

【はじめに】

EU 諸国で RoHS 指令が施行され、電子・電気機器の構成部材中に規制された有害物質が規定値を超えて含まれるものは上市できなくなった。構成部材とは機械的分離ができない均質材料とされる。しかしめっき層は一層ごとに機械的分離可能な均質材料と位置づけられており、有害物質の規格は RoHS の基準が適用される。一方で一部の合金は適用除外となっており規制値以上の有害物質の含有が認められている。

(鋼材の 0.35wt%、銅合金中の 4wt%、アルミ材の 0.4wt%までの Pb)

今回、客先からの要望が多い鋼材および銅合金上に施された Ni めっき皮膜中の Pb 濃度の分析方法について検討を行ったので、そこで得られた知見について報告をする。

【課題】

めっき皮膜中の Pb 濃度分析を行うためには、母材からめっき皮膜を化学的な処理で剥離し、ICP 等で分析を行う。このとき母材からの Pb の溶出があると、Ni 皮膜中の Pb 濃度の分析が困難になるため、母材成分からの溶出をいかに抑制し、Ni 皮膜を優先的に溶出させるかが課題となった。

【検討】

最初に Ni めっきの検証を行った。Ni めっきは電解 Ni めっきと無電解 Ni めっきに大別される。電解 Ni めっきは結晶性の皮膜であり、無電解 Ni めっきは P を数%~10%含有した皮膜である。無電解 Ni めっきの析出状態はアモルファスであるが熱処理により Ni₃P に結晶化される。これらの皮膜特性の違いにより、各々に適した剥離条件が必要である。

母材に関しては快削性を付与するために Pb を鋼材では 0.1~0.35%、銅合金では 1.8~3.7% 含有されている場合があり、母材の Pb 溶出をコントロールする剥離条件が必要である。

●鋼材上の無電解 Ni めっきの検討

弊社では硝酸による剥離の検討を行った。硝酸の濃度を低濃度、高濃度の条件で検討を行ったがいずれの条件でも母材由来と考えられる大量の Fe の溶出が確認された。よって硝酸による剥離は不適切であると考えられた。

そこで、ある鉬酸由来の剥離液を調整し Ni 皮膜の溶解に使用したところ母材由来の Fe の溶出が抑制されることが判明した。結果を図 1 に示す。

図 2 に硝酸により剥離した Ni めっき皮膜の SEM 写真を示す。めっき表面に数 μm 程度のピンホールが生じ、ここから母材が溶出しているのではないかと考えられた。

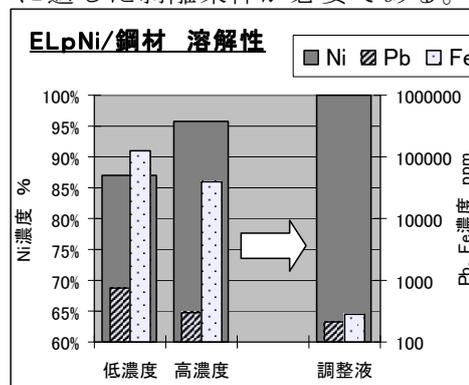


図 1: ELpNi/鋼材 溶解性

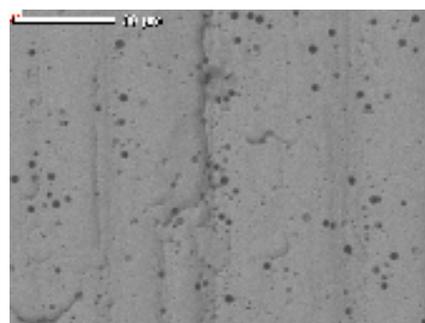


図 2: Ni 皮膜 SEM 写真

しかし今回調整した液でもわずかに鋼材由来の成分が溶出するため、溶出された母材の Pb 量を補正することが可能であるか検証を行った。

母材である鋼材を完全溶解させた場合と、今回の調整液によって表層を溶解させた場合の溶出比を比較した。その結果を以下に示す。

鋼材を完全溶解 Pb/Fe=0.025

鋼材を表面溶解 Pb/Fe=0.026

この結果より補正は可能であり、下記の計算式で Ni 皮膜中の Pb 濃度は算出できると考えられた。

Ni 皮膜中 Pb 濃度 = 調整液中 Pb 濃度 - [Fe 液濃度 (調整液) × Pb/Fe (母材の液濃度)]

● 銅合金 (快削黄銅) 上の電解 Ni めっき中 Pb 濃度分析について

黄銅は防食のために下地に Cu めっきされる場合が多いので、そのような製品の Ni 皮膜剥離の検討を行った。まず母材の溶出を抑制するために、一般的に知られている窒素系の有機化合物を用いた。その効果を見るために添加有と無で差異の確認をした。

その結果、溶解抑制剤無では Cu 皮膜が容易に剥離されるが (図 3)、溶解抑制剤有の場合では Cu 皮膜の溶出が抑制されることが確認できた (図 4)。しかし、局所的に Cu が溶解していることから、母材が溶出していることが確認された。

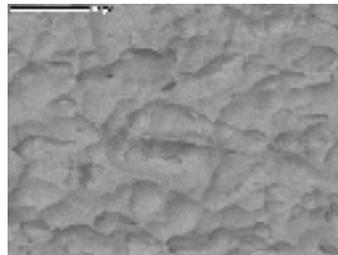


図 3: 溶解抑制剤 無

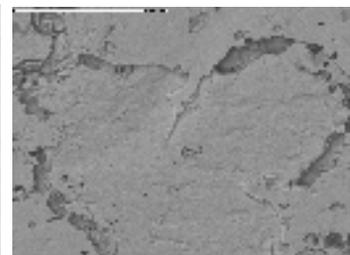


図 4: 溶解抑制剤 有

母材である黄銅を SEM 観察すると Pb が単体で局在しており (図 5、6) Pb が溶出され易い原因と考えられる。

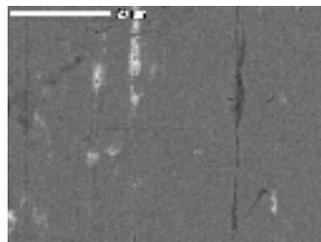


図 5: SEM 反射電子像

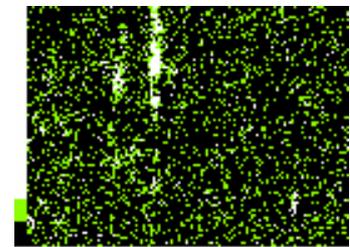


図 6: EDX Pb マッピング

このように銅合金の場合は Pb 含有量が多いこともあり、非常に難易度が高いことが判る。

(対策)

市販の剥離液を分析用に調整することで母材由来と考えられる Pb の溶出を前述の方法より低下させることができている。3.4%の Pb を含有した母材に Pb 濃度が 5ppm 以下の Ni 皮膜試料を分析した結果を図 7 に示す。調整液は 100ppm 以下に抑制出来ることが確認された。

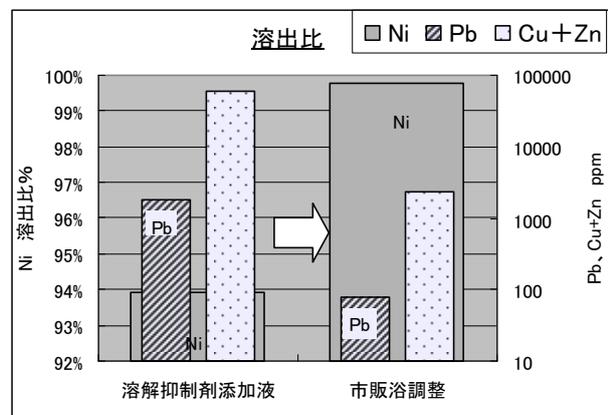


図 7 剥離液による溶出比の変化

今後母材の溶出をさらに抑制する条件の検討をすすめる必要があると考えられる。