

(株)サーテックキャリア

# 電解液浸漬時における耐食金属 めっき層の化学状態の評価

---

(株)サーテックキャリア

藤本 大地, 田中 秀和, 堀江 章文, 鈴木 崇也,  
大島 勝英, 原 英樹

# 背景と実験目的

強酸性腐食環境中のアルミをニッケルめっきで保護

電解液浸漬により**ニッケルが溶出する問題**

ニッケル溶出につながる要因を特定したい  
(要因)ニッケルめっき種、熱処理の有無など

## 2016年度あいちシンクロトン光センター成果公開無償利用事業

腐食前後のめっき被膜の結晶性の評価

腐食前後のめっき被膜の評価  
電解液に溶出したニッケルの評価

BL8S1 薄膜X線回折

- ・電解液浸漬前後のニッケルめっき被膜の結晶構造解析

BL5S1 硬X線XAFS

- ・電解液浸漬前後のニッケルめっき被膜表面の化学状態
- ・溶出した金属イオンの化学状態

より金属溶出量が少ないニッケルめっき条件を選定

# 実験

## 試料の作製

### めっき

素材: 純アルミ板:

50mm × 60mm × t1mm

無電解めっき: **中リンめっき**

電気めっき: **ウッドめっき**

狙い膜厚: 10 $\mu$ m

熱処理: 窒素雰囲気中

310、1時間半

### 浸漬試験条件

硫酸・塩酸・フッ酸を含む

**強酸性水溶液**

液量: 250ml

温度: 80

浸漬時間: **100時間**

(密封した容器中)

## 硬X線XAFS (BL5S1)

### めっき板の測定条件

・転換電子収量法 + 蛍光法

・Ni-K吸収端近傍の  
スペクトル測定

電解液浸漬前後の  
ニッケルめっき被膜の  
化学状態を分析

### 電解液の測定条件

・透過法 + 蛍光法

・Ni-K吸収端近傍の  
スペクトル測定

電解液中に  
溶出した金属イオンの  
化学状態を分析

## 薄膜X線回折 (BL8S1)

### 測定条件

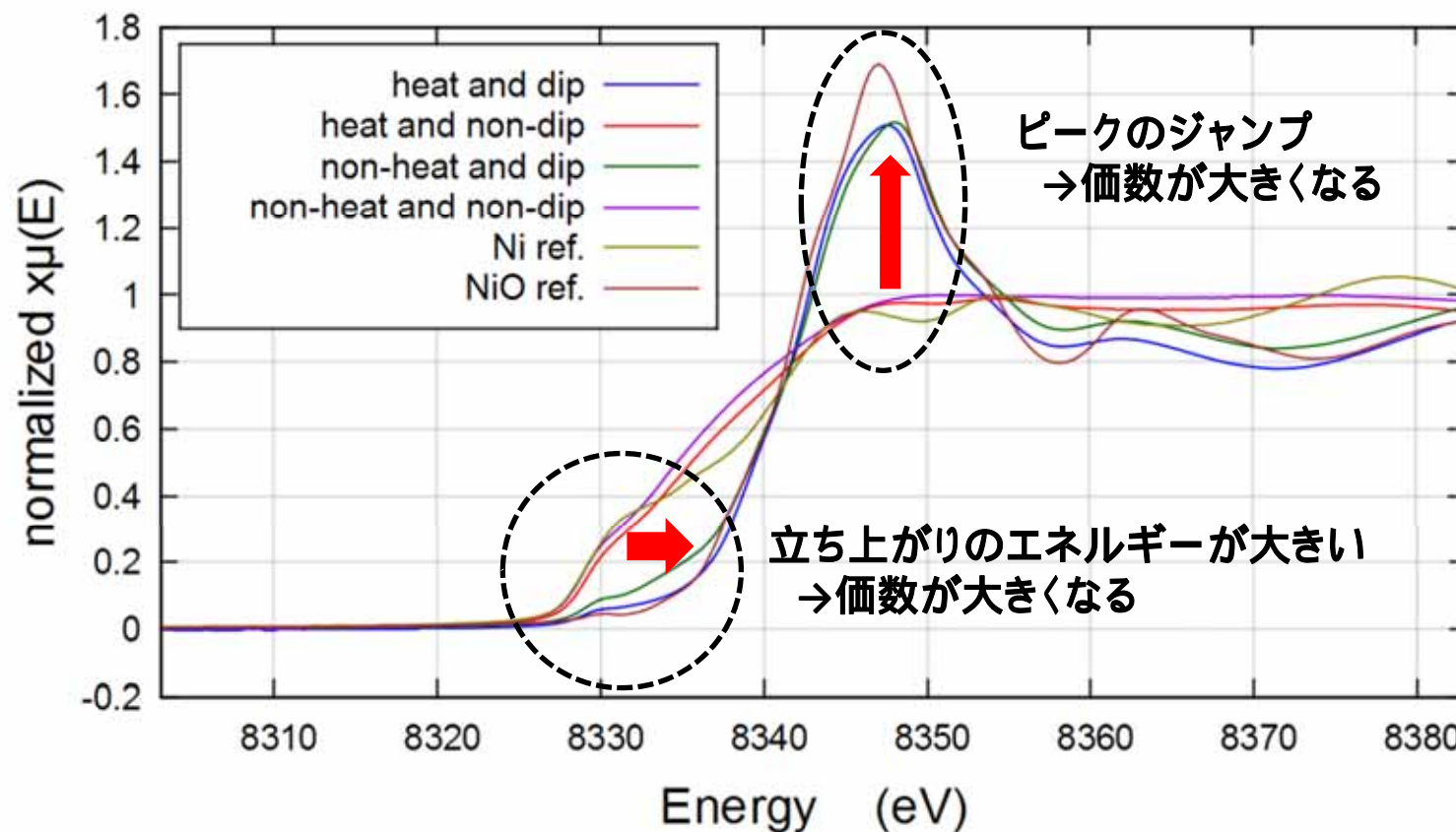
X線エネルギー: 9.16keV

入射角: 10°

2 $\theta$  = 15 ~ 90°

電解液浸漬前後の  
ニッケルめっき被膜表面  
の結晶構造を分析

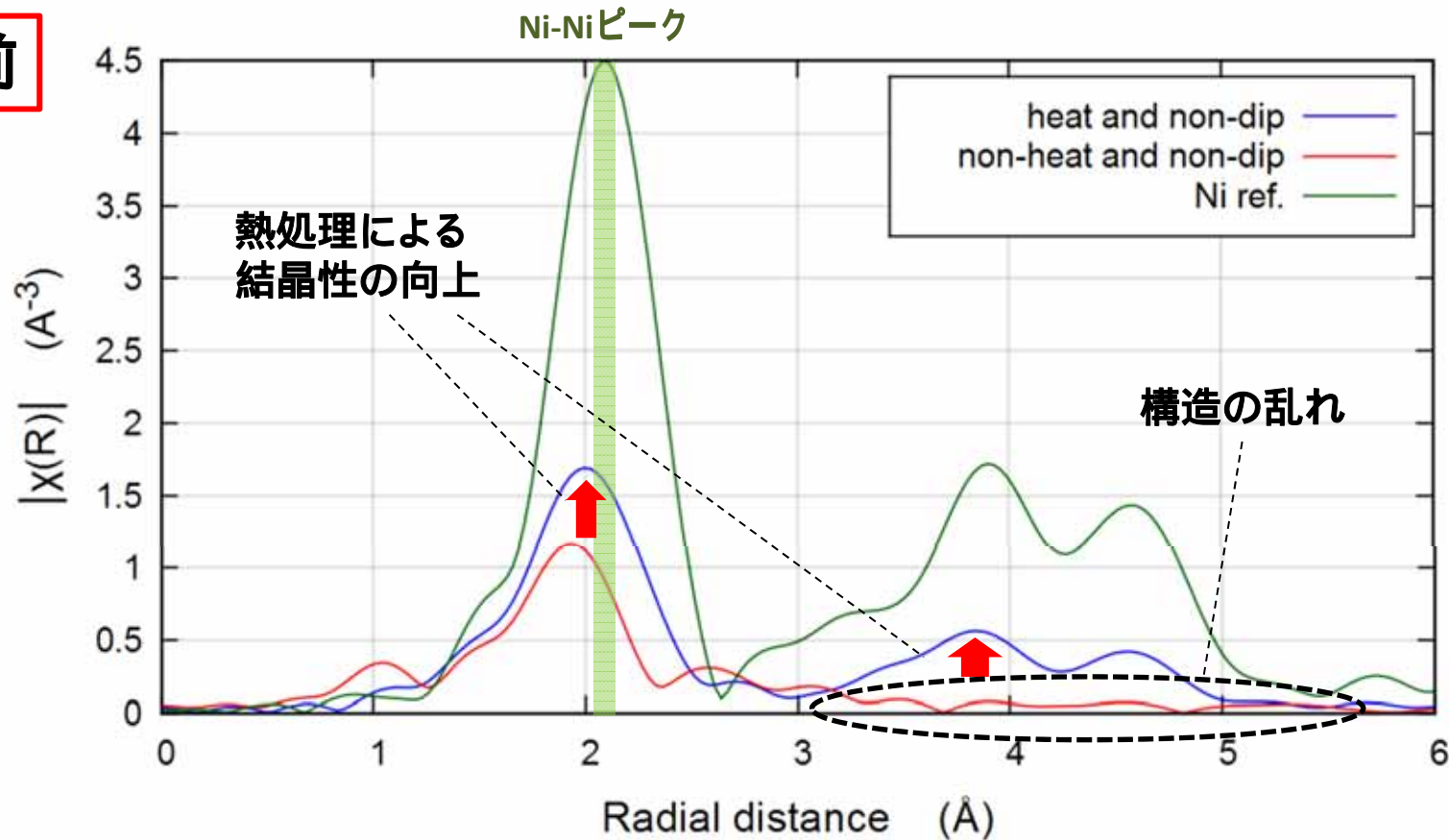
## 結果 中リンめっき XAFSスペクトル



8330eV付近と8340～8350eV付近のスペクトルより、  
浸漬前後で、0価のニッケルから2価のニッケル化合物に変化した

## 結果 中リンめっき 動径分布関数スペクトル

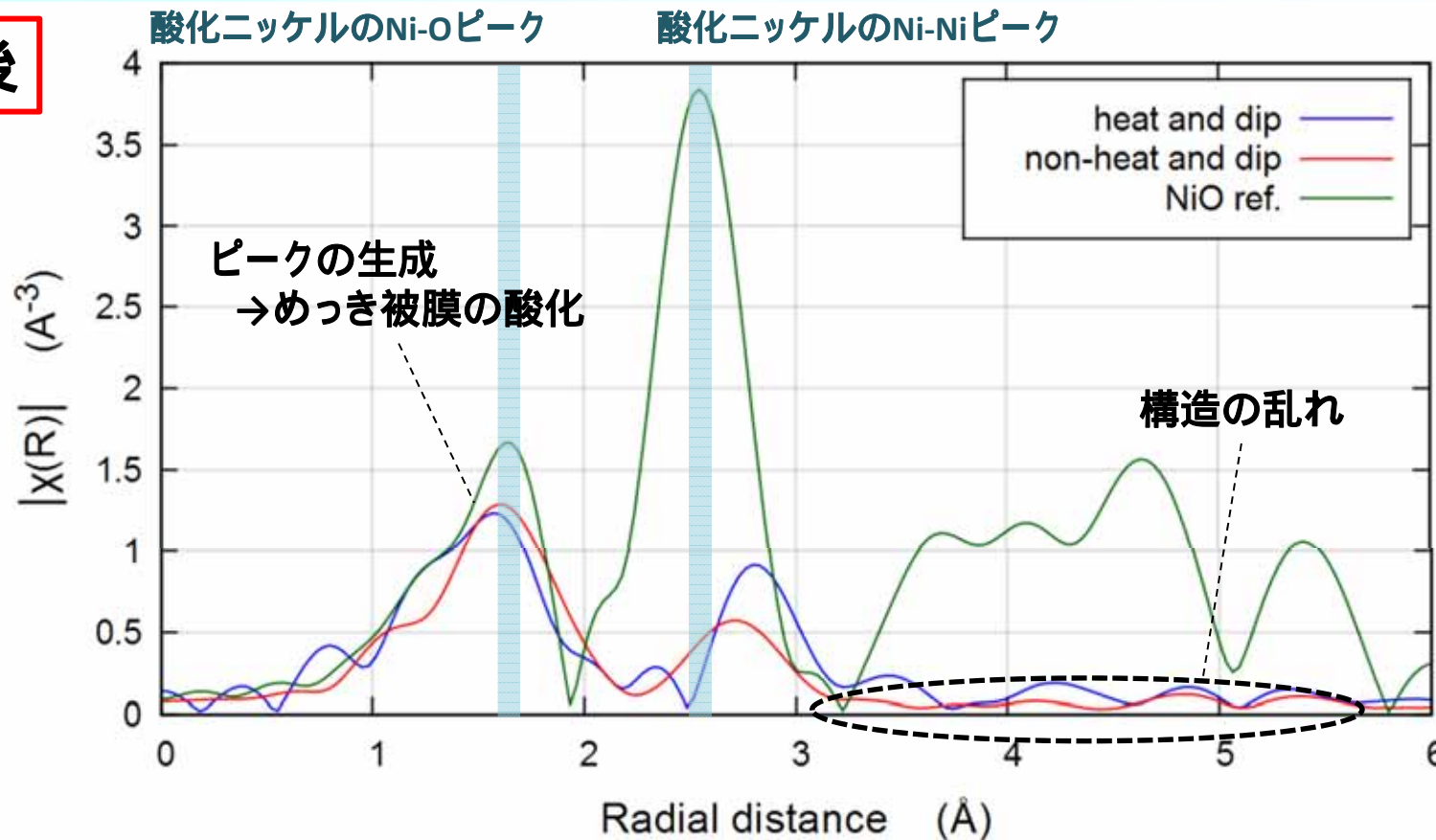
漫漬前



- 熱処理なしは、ニッケルの結晶構造が乱れている
- 熱処理によりニッケルめっき被膜の結晶性が向上した

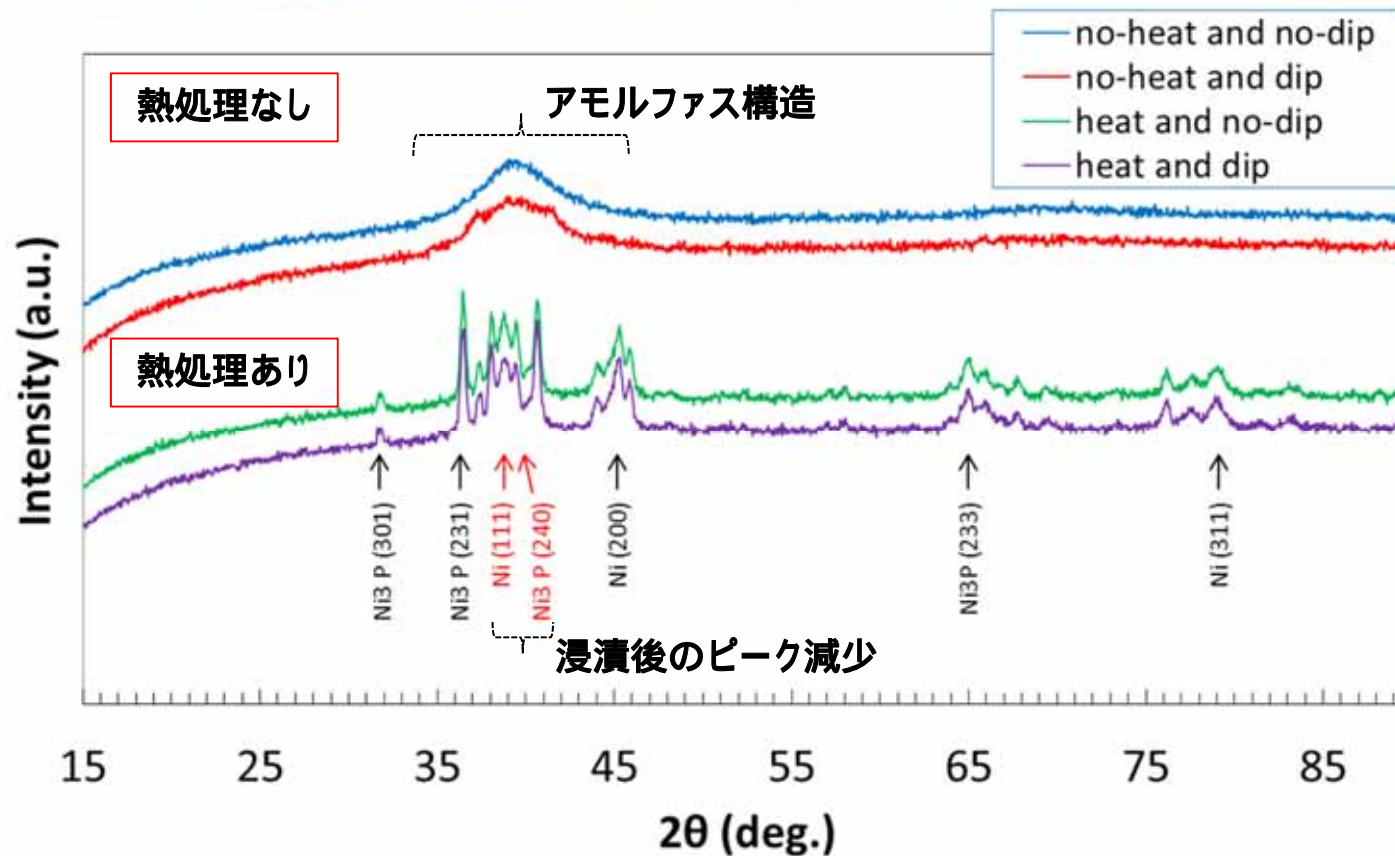
# 結果 中リンめっき 動径分布関数スペクトル

**浸漬後**



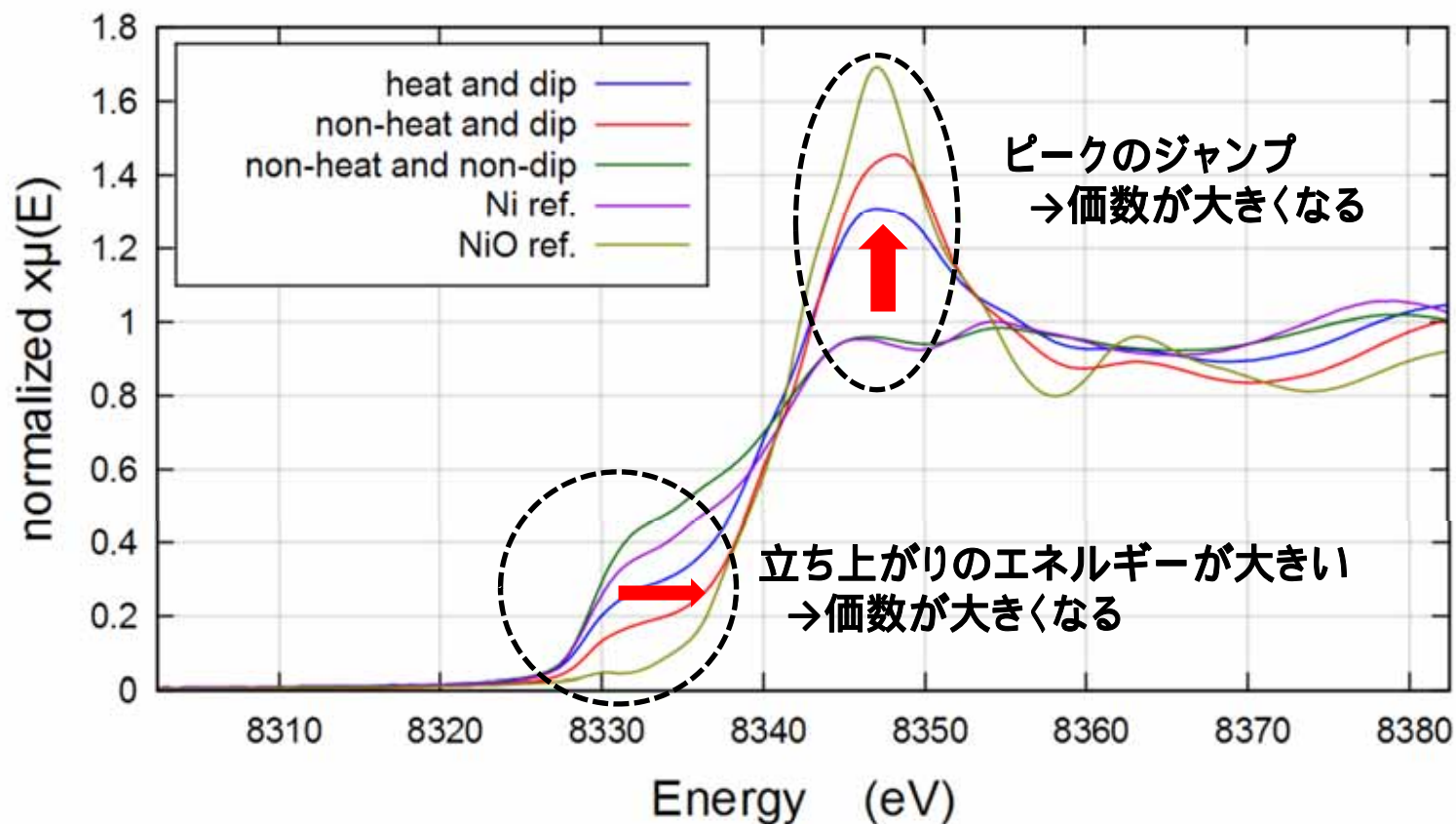
浸漬後は、酸化ニッケルの結晶構造へ変化した  
→腐食によるめっき被膜表面の酸化が原因と考えられる

## 結果 中リンめっき XRDスペクトル



- 熱処理なしは、アモルファス構造を示し、熱処理により結晶構造に変化した
- 熱処理ありは、腐食によりニッケルの(111)とNi<sub>3</sub>Pの(240)のピーク強度が減少

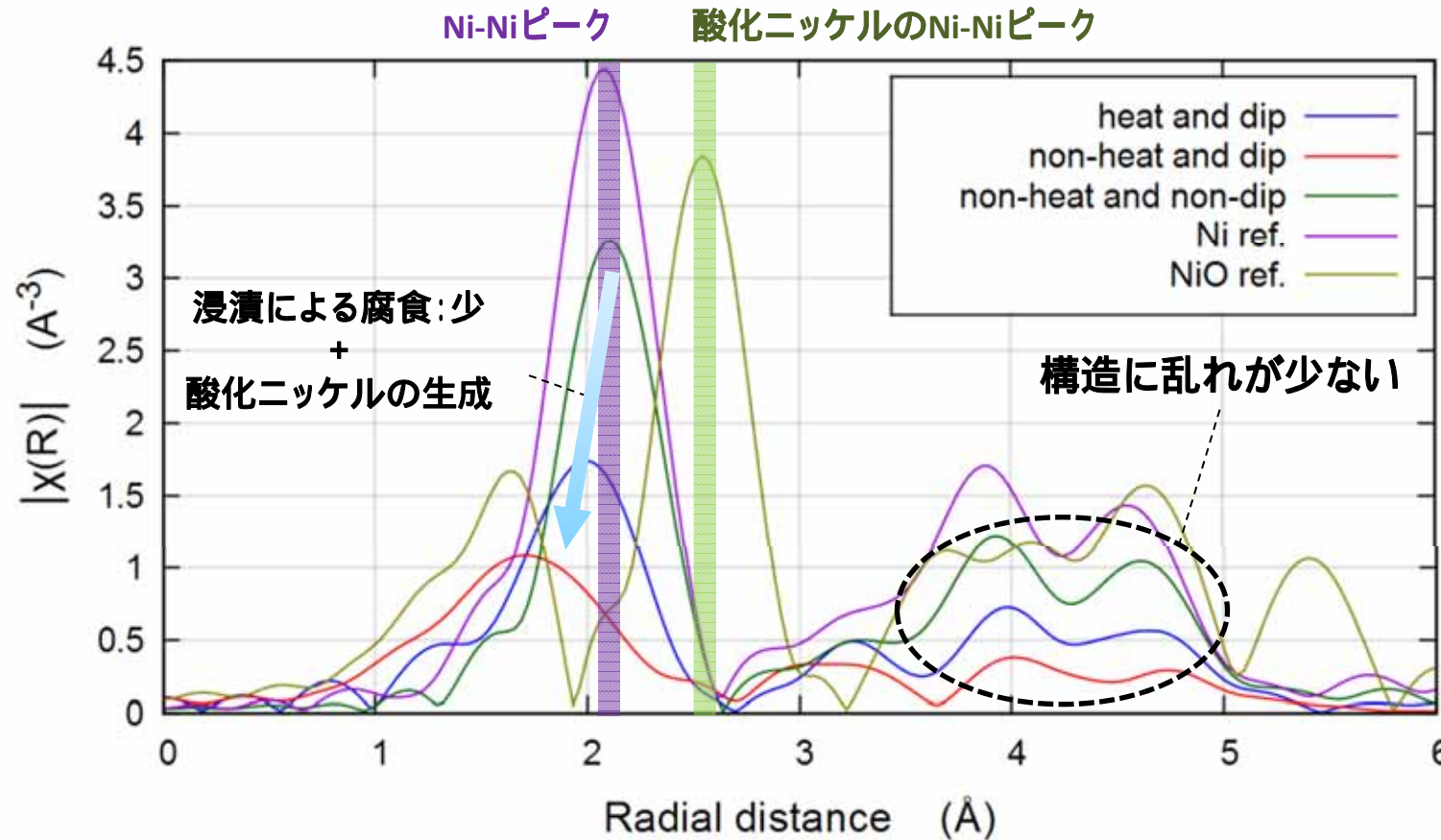
## 結果 ウッドめっき XAFSスペクトル



- 8330eV付近のスペクトルより、浸漬前後共に0価のニッケルを含む割合が多い
- 8340 ~ 8350eV付近のスペクトルより、浸漬後は2価のニッケルのピークも見られる

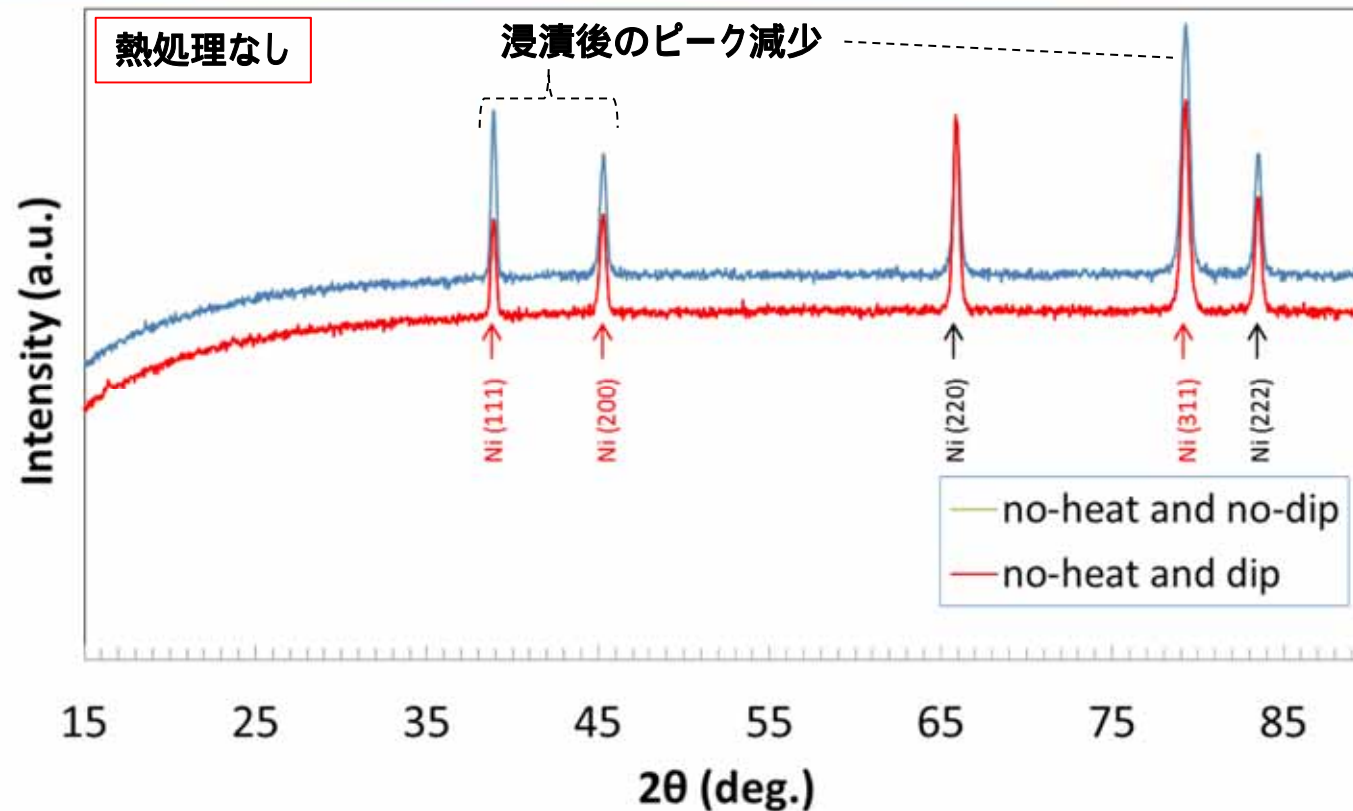


# 結果 ウッドめっき 動径分布関数スペクトル



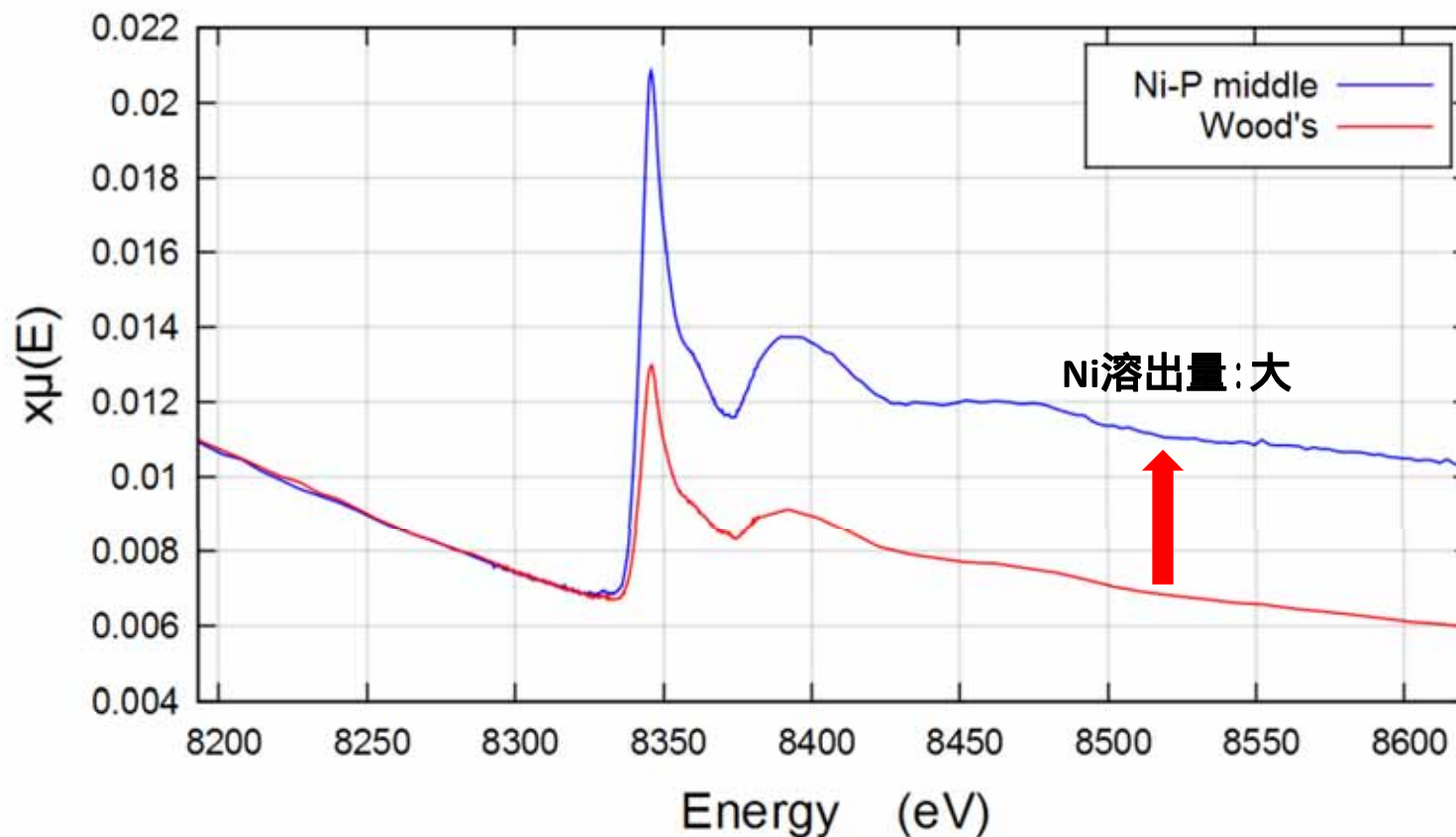
熱処理なしは、浸漬後も結晶構造に乱れが少なく、ニッケルのNi-Niピークが残っている  
 → ニッケルめっきの耐食性は中リンめっきよりウッドめっきの方が高い

## 結果 ウッドめっき XRDスペクトル



- 熱処理なしは、ニッケル由来のピークのみが認められた
- 浸漬後は、(111),(200),(311)のピーク強度が減少

## 結果 電解液 XAFSスペクトル



強度比から、ウッドめっきよりも中リンめっきの方が電解液へのニッケル溶出量が多い  
→原子吸光法による溶出量測定結果と一致する

## まとめ(1)

### 中リンめっき

- XAFS測定から、熱処理なし・浸漬前の中リンは、ニッケルの結晶構造が乱れているが、熱処理によりニッケルめっき被膜の結晶性が向上していることが確認できた。これはXRDの結果である、アモルファス構造から結晶構造への変化が確認できたことと一致する。また、浸漬後は熱処理あり・なし共に酸化ニッケルの結晶構造へ変化することを確認できた。これは腐食によるめっき被膜表面の酸化が原因と考えられる。
- XRD測定から、熱処理ありでは被膜中に存在するニッケルの(111)とNi<sub>3</sub>Pの(240)のピーク強度が減少していた。

## まとめ(2)

### ウッドめっき

- XAFS測定から、熱処理なしは浸漬後も0価のニッケルを含む割合が多く、結晶構造の乱れが小さく、Ni-Niピークが残っているため、電解液に対するニッケルめっきの耐食性は、中リンめっきよりウッドめっきの方が高いと考えられる。
- XRD測定から、熱処理なしはニッケル由来のXRDピークのみが検出され、ニッケルの(111),(200),(311)のピーク強度が減少していた。

### 電解液

- XAFS測定のピーク強度比から、ウッドめっきよりも中リンめっきからの方が電解液へのニッケル溶出量が多いことが分かった。これは原子吸光法による溶出量測定結果と一致していた。

## 期待される効果

- 中リンめっきより**ウッドめっきの方が、強酸性腐食環境下ではニッケル溶出量が少なく、耐食性が高い**ことが分かった。
- シンクロtron光を利用した表面微細構造解析は、**めっき皮膜の物性・特性を測定する従来にない有効な解析方法**であることが分かった。

## 今後の課題

試料は表面の腐食の様子が一様ではなく、XAFSによる測定では無作為に選んだ部分を測定した



浸漬後のめっき被膜の腐食について論じるには、腐食の様子が異なる場所のデータが不足している



より確かな検討材料を得るためには、同一めっき条件について複数の部位を測定し、腐食の度合いを考慮して測定する必要がある

# 謝辞

本研究の放射光利用実験は、科学技術交流財団あいちシンクロトン光センターのBL5S1およびBL8S1で行いました(実験番号:2016P1004)。

センターの利用にあたり、下記職員の皆様に大変お世話になりました。

心より感謝申し上げます。

コーディネータ	東博純様
BL5S1	森本浩行様、廣友稔樹様
BL8S1	山本健一郎様、酒井久資様
名古屋大学	田淵雅夫様
その他	センター職員の皆様