



XAFS を用いためっき技術の高度化支援

多井 豊⁽¹⁾，中尾俊章⁽²⁾，杉山信之⁽²⁾，村井崇章⁽³⁾，小林弘明⁽⁴⁾，
加藤雅章⁽⁵⁾，松本宏紀⁽⁵⁾，綿野哲寛⁽⁶⁾

- (1) 産業技術総合研究所 無機機能材料研究部門
- (2) あいち産業科学技術総合センター 共同研究支援部
- (3) あいち産業科学技術総合センター 環境材料部
- (4) あいち産業科学技術総合センター 金属材料部
- (5) 名古屋市工業研究所 材料技術部
- (6) 静岡県工業技術研究所 金属材料科

1. 測定実施日

2014年11月5日 10時 - 18時30分 (2シフト) , BL5S1
2014年12月5日 10時 - 18時30分 (2シフト) , BL5S1
2015年2月12日 10時 - 18時30分 (2シフト) , BL5S1
2015年2月20日 10時 - 18時30分 (2シフト) , BL5S1

2. 概要

各種のめっき層、めっき浴、および、腐食生成物等に含まれる金属元素の化学状態とその局所構造を明らかにするため、あいちシンクロトロン光センター XAFS 測定専用ビームライン BL5S1 において XAFS 測定を行った。Fe-Mo 合金めっき浴における錯化剤の影響、Ni-Sn 合金めっきの表面構造と熱処理の影響、溶融亜鉛めっきにおける耐食性皮膜形成に関し有益な情報を得ることが出来た。

3. 背景と研究目的

めっき技術は素材表面に被膜を付与することで材料機能を著しく高める技術のひとつであり、自動車、エレクトロニクスをはじめ様々な分野で応用されている[1]。中部地域には、自動車部品関係を中心に、数多くの企業が存在し、公設研究機関への相談も多い。めっき業の多くは中小企業によって営まれており、ノウハウ的な部分については発展しているものの、皮膜の構造解析技術や電析メカニズムなどの基礎研究は必ずしも充分に行われているとは言えない。本研究の目的は、XAFS 測定から得られる局所構造や化学状態に関する情報、

およびその他の各種計測手段から得られる情報を総合的に解析し、めっき技術に内在する暗黙知を「見える化」することにある。その結果を基にして技術の高度化を図ると共に、継承を容易にし、我が国の技術力の維持・向上を図ることを究極的な目標とする。ここではその端緒として、中部地区でニーズの高い何種類かのめっきを施した試料、あるいはめっき液に関する XAFS 測定を行い、得られた結果の有用性を検討した。

4. 実験内容

電解 90mol%Fe-10mol%Mo 合金めっき、55mol%Ni-45mol%Sn 合金めっき膜、および 溶融 Zn めっきの XAFS 測定を行った。上記のめっき膜厚は約 1 μm 程度に調製した。蛍光収量法 (FY、19 素子ゲルマニウム半導体検出器) および He 置換転換電子収量法 (CEY) により測定した。溶液試料は、所定のエッジジャンプ ($\mu_{kt} = 1$) になるような厚みのセルを準備し、透過法により Q-XAFS 測定した。測定は、Fe K, Ni K および Zn K 吸収端について行った。

5. 結果および考察

5-1. Fe-Mo 合金めっき浴における錯化剤の影響

耐摩耗性や耐食性に優れためっきとして、硬質クロムめっきが広く用いられている[2]。近年、その代替として期待されている、Fe-Mo 合金めっき[3]に添加する錯化剤 (クエン酸) のめっき浴中での Fe イオンとの錯形成状態を検討した。

Table1 にメッキ浴の組成を示す。硫酸鉄(II)に対して、モリブデン酸ナトリウムは 1/10、クエン酸ナトリウムは金属成分に対して 1~4 倍のモル量とした。また、pH は硫酸とアンモニアを用いて 10 に調整した。

Table 1 クエン酸ナトリウムを錯化剤として用いた場合のめっき浴の組成

めっき浴の組成	①	②	③	④
FeSO ₄ ·7H ₂ O(mol/l)	0.236	0.236	0.236	0.236
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O(mol/ l)	0.024	0.024	0.024	0.024
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O(mol/ l)	0.260	0.520	0.780	1.040

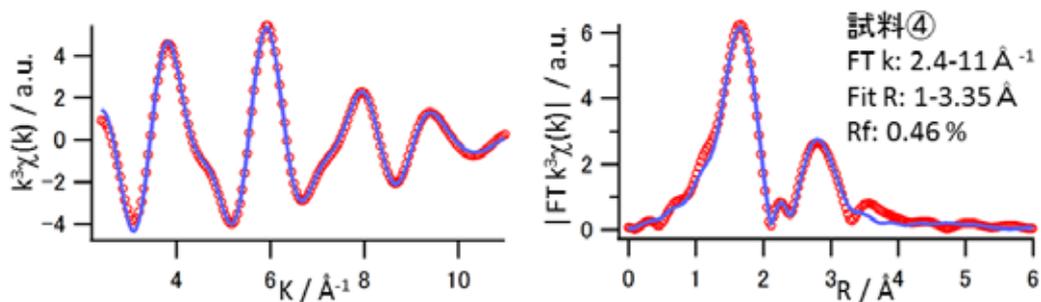


Fig.1 試料 ④ の Fe K 吸収端 EXAFS EXAFS 振動 (左) と、そのフーリエ変換 (右)。図中、赤丸は実測データ、青線はフィッティング曲線を示す。

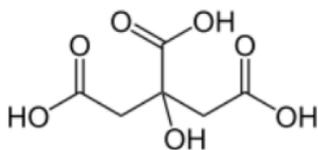


Fig.2 クエン酸の構造

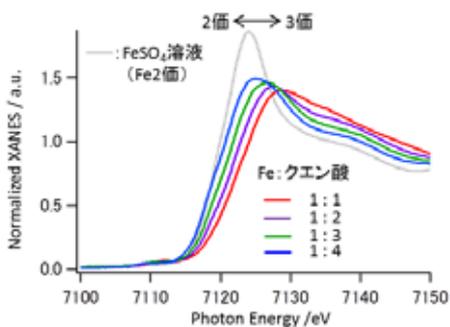


Fig.3 Fe とクエン酸のモル比を変化させた場合の Fe K 吸収端 XANES の挙動

試料 ④ の Fe K 吸収端 EXAFS の FT (Fig.1) では 1.7 付近に O に由来するピークが観測された。このピークの強度は、クエン酸量には依存しなかった。一方、2.8 付近のピークはクエン酸量と共に増大した。実測データの 1 ~ 3.35 の範囲を、モデルを立ててフィッティングした。FT に現れる R=1.7 および 2.8 付近のピーク共、逆フーリエ変換すると、ほぼ同じ k の値で、最大振幅を与えることから、後者も O あるいは C といった軽元素に由来するものと推定した。クエン酸は Fig.2 に示すような分子構造を有し、3 座の配位子として働くことが知られている[4]。フィッティング結果 (Fig.1 の青い実線) から、試料 ④ の FT はクエン酸が Fe に 2 個配位するモデルで説明

出来ることがわかった。試料 ④ ~ ⑥ の XANES スペクトルを Fig.3 に示す。Fe K 吸収端における XANES からは、クエン酸添加量の増大に伴い、Fe²⁺が安定に存在していることが分かった。以上の結果から、還元力を持つクエン酸の配位の程度が Fe の酸化数とも相関するものと推察される。

5-2. Ni-Sn 合金めっきの表面構造と熱処理の影響

電子部品にも利用される Ni-Sn 合金めっきについて、表面構造と熱処理の影響を検討するため、Ni K 吸収端の XAFS 測定をおこなった。めっき膜厚は約 1 μm である。Table 2 に測定条件をまとめて示す。試料 ④ は下地に光沢 Ni

めっきを施した後に、その表面に電解Ni-Sn合金めっきを施したものである。同じ試料を FY と CEY で測定した[(F)と (C)]。 は に大気中 260 、5min.の熱処理を施した試料である。これらの試料の下地 Ni めっきには微量の S が含まれるのに対して、試料 は S 分を含まない下地の上に Ni-Sn 合金めっきを施している。下地に硫黄レスの Ni めっきの施すと耐硫化性が向上することが知られている[5]。また、熱処理を施すことで、耐食性が向上することが知られており[5]、それらの現象と、表面構造の相関を得ることを目的とした。

試料 5 を FY と CEY で測定した場合の FT を Fig.4 に示す。FY で測定した場合には、自己吸収の影響で強度は大幅に小さいものの、下地の Ni を反映して、Ni フォイルと類似の FT パターンとなった。これに対して、CEY で測定した場合の FT はピークが 2 本にスプリットしていた。このパターンは、Sn と O でフィッティング出来た。このことより、表面層には Sn が濃化しており、また、酸化層も形成されていると推定できる。(C), , では、熱処理を施した試料の方がわずかに O の寄与が大きく、より酸化が進んだことが示唆される。

Table 2 Ni-Sn めっき試料の測定条件

Sample	測定法	下地 Ni	熱処理
(F)	蛍光	光沢	無
(C)	転換電子	光沢	無
	転換電子	光沢	有
	転換電子	半光沢硫黄レス	有

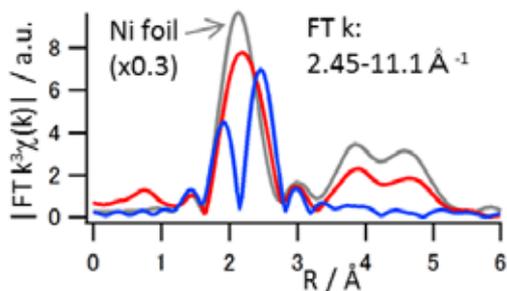


Fig. 4 試料 の Ni k 吸収端 EXAFS (フーリエ変換)
 赤 : FY [(F)], 青 : CEY [(C)], 灰 : Ni フォイル (比較しやすくするため Ni フォイル FT は振幅を 0.3 倍してある)

5-3. 溶融亜鉛めっきにおける耐食性皮膜の検討

溶融亜鉛めっきにおける耐食性皮膜を確認するため、Zn の XAFS 測定を行った。結果を Fig.5 に示す。板材の測定については、FY では寄与する亜鉛種の成分が多すぎて、解析は困難であった。一方、CEY で測定したスペクトルは、表面の酸化層をカッターナイフで削り取って透過法で測定したものと近

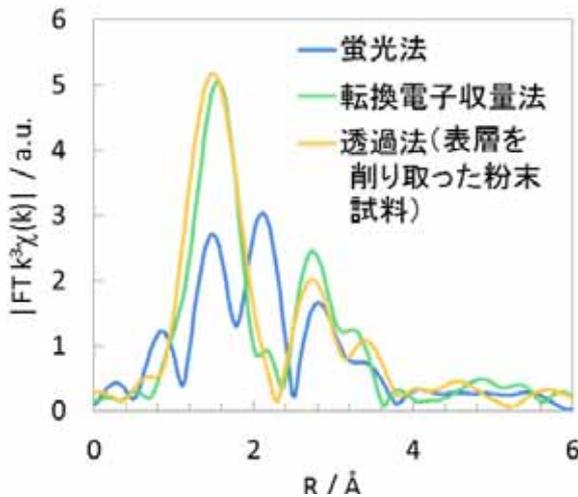


Fig.5 溶融 Zn めっき試料の Zn K 吸収端 EXAFS (FT)

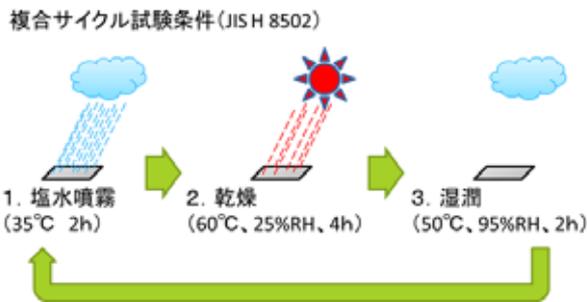


Fig.6 複合サイクル試験の模式図

いことから、表面の化学種を優先的に測定できることが分かった。

高純度亜鉛めっき及び 5%Al-1%Mg-Zn 合金めっきの 2 種類の材質について、各 3 種類 (熱処理なし、550 処理、750 処理) の条件で熱処理を実施した。各試料について複合サイクル試験 (JIS H 8502, Fig.6) を施した後、XAFS 測定を行ったところ、初期に存在する物質が少なくとも 3 種類 (Zn, ZnO, 未同定の物質) あることが判明した。XPS、XRD の結果も含め総合的に検討した結果、ZnO、 $Zn_5(OH)_8Cl_2$ 、 $ZnCO_3$ の状態変化が起こり、めっきが腐食していくものと推定される。

6. 今後の課題

合金めっきの成分の中には、今回の BL で測定できない元素があったため、より詳細に議論をするため、Sn L₃, P K 吸収端などの低エネルギー領域での測定が望まれる。また、めっきプロセスの詳細を明らかにするため、めっき浴の状態変化や、めっき層の形成過程と言った、経時変化の追跡が必要である。

参考文献

- [1] 「製品設計 / 開発のための電気めっきガイド」, 全国鍍金工業組合連合会(2006).
- [2] 眞保良吉, 表面技術 65, 123 (2014).
- [3] 松田, 綿野, 水野, 黒澤, 愛知県産業技術研究所報告 6, 30 (2007).
- [4] A. M. N. Silva, X. L. Kong, M. C. Parkin, R. Cammack, R. C. Hider, Dalton Trans., 8616 (2009).
- [5] 松本, 明石, 金属 82, 869 (2012).