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

藤本大地　田中秀和　堀江章文　鈴木崇也　大島勝英　原英樹
株式会社サーテックカリヤ

1. 測定実施日

2016 年 6 月 22 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト)，BL8S1
2016 年 8 月 5 日 10 時 – 14 時 (1 シフト)，BL5S1
2016 年 9 月 16 日 10 時 – 14 時 (1 シフト)，BL5S1
2016 年 10 月 4 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト), BL5S1
2016 年 10 月 14 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト), BL8S1

2. 概要

あいちシンクロトロン光センターの X 線回折ビームラインおよび硬 X 線 XAFS ビームラインを用いて、電解液浸漬前後のニッケルめっきの結晶構造、化学状態および、溶出した金属イオンの化学状態を評価した。これらの結果と、ニッケルめっきの 100 時間電解液浸漬試験のニッケル溶出量の測定結果から、耐食金属としてのニッケルめっきの、浸漬前後での状態の変化を把握し、よりニッケル溶出量が少ないめっき条件の選定を試みた。

3. 背景と研究目的

現在我々は、強酸性腐食環境の電解液中のアルミ素材を保護するため、耐食金属としてニッケルめっきを検討している。そこで今回、あいちシンクロトロン光センターの X 線回折（以下 XRD）にて電解液浸漬前後のニッケルめっきの結晶構造等を、また硬 X 線 XAFS（以下 XAFS）にて電解液浸漬前後のニッケルめっきの化学状態および電解液中に溶出した金属イオンの化学状態を評価した。これらの結果と弊社で実施したニッケルめっき板の 100 時間電解液浸漬試験の結果から、より金属溶出量が少ないめっき条件の選定を試みた。

4. 実験内容

50mm×60mm×1mm の純アルミの板上に無電解ニッケル（中リン）めっき(以下、中リンめっき)およびウッドニッケルめっき(以下、ウッドめっき)を、各 10μm 析出させた。めっき後に 310℃の窒素雰囲気炉で 1 時間半加熱する熱処理を行った。電解液として硫酸、塩酸、フッ酸を含む強酸性水溶液を用意した。浸漬試験として、熱処理ありめっき板と熱処理なしめっき板を電解液 250ml に浸漬させ、80℃で 100 時間加熱した。試験後に溶出したニッケル量を原子吸光法を用いて測定した。

XRD を用いてめっきの結晶構造を、XAFS を用いてめっきおよび浸漬前後での電解液の化学状態を評価した。XRD の X 線エネルギーは 9.16keV とし、入射角は 10°、2θ=15～90°とした。XAFS では Ni-K 吸収端近傍のスペクトル測定を行った。めっきには転換電子収量法と蛍光法を用い、電解液には透過法と蛍光法を用いた。XAFS 測定結果の解析は Athena を用いた。

5. 結果および考察

無電解ニッケルめっき（中リン）の化学状態・結晶構造

Fig.1 は中リンめっきの XAFS スペクトルである。1)は熱処理あり・浸漬後、2)は熱処理あり・浸漬前、3)は熱処理なし・浸漬後、4)は熱処理なし・浸漬前、5),6),7),8)はそれぞれニッケル、酸化ニッケル(Ⅱ)、塩化ニッケル(Ⅱ)、硫酸ニッケル(Ⅱ)の標準試料を示す。2),4)浸漬前は 0 価のニッケルで、1),3)浸漬後に 2 価のニッケル化合物に変化することが確認できた。

Fig.2 は中リンめっきの動径分布関数スペクトルで、各スペクトルの番号付けは、XAFS スペクトルの場合と同じである。2),4)の浸漬前は、2.1Å付近の

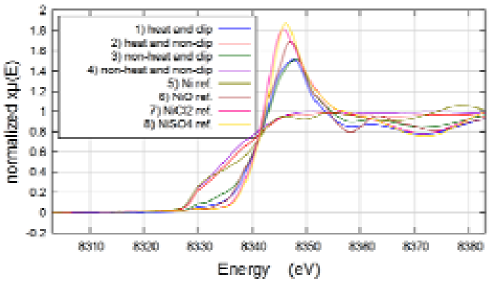

Fig.1　中リンめっきの
XAFS スペクトル

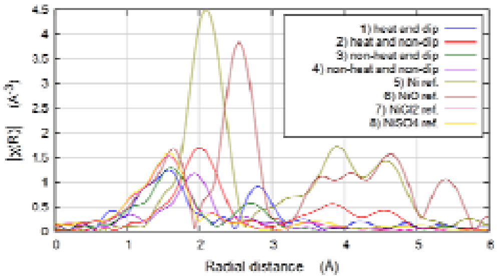

Fig.2　中リンめっきの
動径分布関数スペクトル

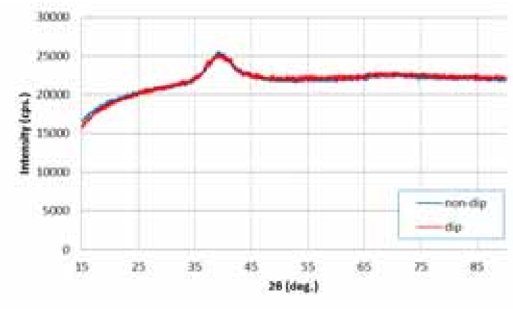

Fig.3　熱処理なし中リン
めっきの XRD スペクトル

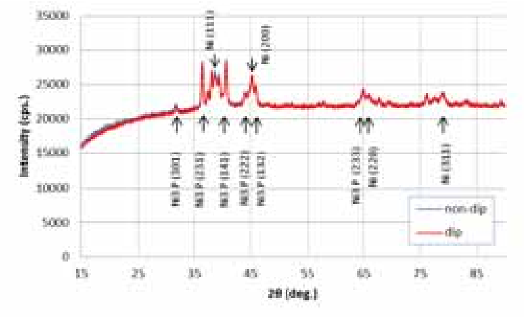

Fig.4　熱処理あり中リン
めっき層の XRD スペクトル

強い Ni-Ni ピークを示すが、ニッケル標準試料に比べ配位数が少ないため、リンの含有により構造が乱れたニッケルの結晶構造をとっていると考えられる。4)熱処理なしより 2)熱処理ありの方が Ni-Ni ピークの配位数が多く、3～5Å付近の Ni-Ni ピークも若干見えるため、熱処理によりニッケルめっきの結晶性が向上したと考えられる。1),3)浸漬後は、1.7Å付近の強い Ni-O ピークと 2.5Å付近の弱い Ni-O ピークを示すため、リンの含有により構造が乱れた酸化ニッケルの結晶構造へ変化したと考えられる。

Fig.3 は熱処理なし中リンめっきの XRD スペクトルである。熱処理なし中リンめっきはアモルファス構造をとることが確認できた。また浸漬後もアモルファス構造のままであったのは、今回の XRD の測定深さに対して酸化膜が薄かったために検出されなかったと考えられる。

Fig.4 は熱処理あり中リンめっきの XRD スペクトルである。浸漬後は、ニッケルの(111)と Ni_3P の(240)のピーク強度が減少していた。また Fig.3,4 より、熱処理によりアモルファス構造から結晶構造に変化したことが確認できた。これは XAFS の動径分布関数で 1)よりも 2)の方が Ni-Ni 結合の配位数が増え、結晶性が高くなっていた結果とも一致する。

ウッド浴めっきの化学状態・結晶構造

Fig.5 はウッドめっきの XAFS スペクトルである。1)は熱処理あり・浸漬後、2)は熱処理なし・浸漬後、3)は熱処理なし・浸漬前、4)～7)はそれぞれニッケル、酸化ニッケル(Ⅱ)、塩化ニッケル(Ⅱ)、硫酸ニッケル(Ⅱ)の標準試料を示す。1)～ 3)のシフトから、浸漬後もめっきは 2 価の酸化ニッケルなどに変化せず、0 価のニッケルに近いことから、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た。また、立ち上がり付

近のスペクトルより、4)〜7)標準試料と比較すると、3)浸漬前だけでなく 1),2)浸漬後も 0 価のニッケルが残存している。このためウッドめっきは中リンめっきに比べると耐食性が高いと考えられる。

Fig.6 はウッドめっきの動径分布関数スペクトルで、各スペクトルの番号付けは、XAFS スペクトルの場合と同じである。めっきの全条件で 4)ニッケル標準試料に似たスペクトルを示し、3〜5Å付近に強いピークが見られるため、結晶構造に乱れが少ないことが分かる。3)浸漬前の配位数がニッケルの標準試料にくらべ小さいのは、2)標準試料との結晶性の違いに由来する構造の乱れが原因と考えられる。それでも熱処理あり・浸漬前の中リンめっきに比べると、配位数が大きく、全体としてニッケルの結晶構造により近いことが分かる。浸漬後は 1)熱処理ありのピークに比べ、2)熱処理なしのピークの方が Ni-O ピークにより近い形となるが、これはめっき被膜上に酸化ニッケルの結晶が広がったためだと考えられ、浸漬後は 2)熱処理なしの方がめっきの酸化が進んでいると考えられる。

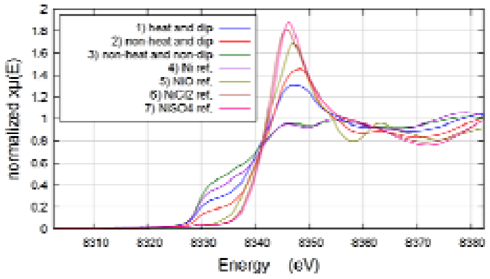

Fig.5　ウッドめっきの
XAFS スペクトル

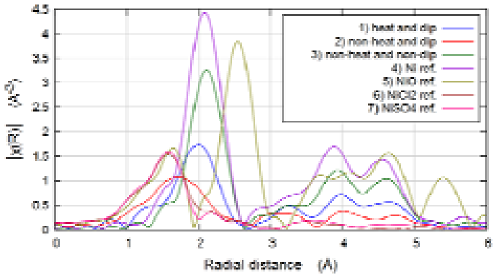

Fig.6　ウッドめっきの
動径分布関数スペクトル

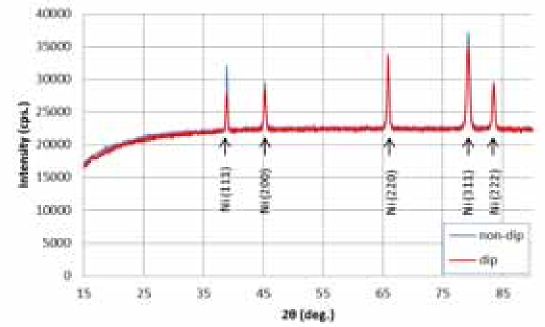

Fig.7　熱処理なしウッド
めっきの XRD スペクトル

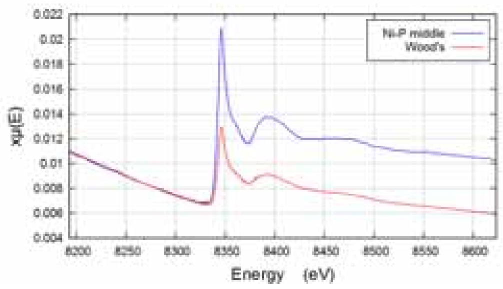

Fig.8　熱処理なしめっき板を
浸漬させた電解液の XAFS スペクトル

Fig.7 は熱処理をしていないウッドめっきの XRD スペクトルである。ウッドめっきは熱処理なしの場合、ニッケル由来のピークのみが認められた。これは動径分布関数スペクトル分析結果の、結晶性の高いニッケル結晶が広がっているという点とも一致する。浸漬後は、ニッケルの(111),(200),(311)のピーク強度が減少していた。

<u>電解液の化学状態</u>

Fig.8 は、熱処理なしめっき板を浸漬させた電解液の XAFS スペクトルである。XAFS のピーク強度から、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く、原子吸光法による溶出量測定結果と一致する。

6.今後の課題

電解液浸漬後のめっき表面の腐食は場所によって様子が異なっていた。しかし、今回の浸漬後の試料は、めっき板の一部を切り出した物で、その一部も全体が一様ではなく、XAFS による測定ではその中でも無作為に選んだ部分を測定した。そのため今回の測定結果は、浸漬後のめっき被膜の腐食について論じるには不足があったと考える。今後ニッケルめっきの腐食とその溶出量についてより確かな検討材料を得るためには、腐食の度合いを考慮した複数部分に対する測定を行い、それらを総合的に検討していく必要がある。

7.参考文献

「XAFS 概論」田渕雅夫
<http://titan.nusr.nagoya-u.ac.jp/Tabuchi/BL5S1/lib/exe/fetch.php?media=nssr-long-201406.pdf>
(2016/11/28 アクセス)

「結晶と X 線回折(実践編)」田渕雅夫
<http://titan.nusr.nagoya-u.ac.jp/Tabuchi/BL5S1/lib/exe/fetch.php?media=schooltext2006.pdf>
(2016/11/28 アクセス)