

XPS による Co-P めっき膜の耐硫黄性の評価

有山 雄介 , 池山 弘一 , 山口 文雄

表面技術 第63巻 第9号(2012)別刷

XPS による Co-P めっき膜の耐硫黄性の評価

有山 雄介^{a*}, 池山 弘一^a, 山口 文雄^a

^a(株)旭プレジジョン(〒617-0004 京都府向日市鶏冠井町十相30-5)

Evaluation of Sulfur Tolerance of Co-P Plating Film by XPS

Yusuke ARIYAMA^{a*}, Kouichi IKEYAMA^a and Fumio YAMAGUCHI^a

^aAsahi Precision Co., Ltd.(30-5, Kaide-cho, Mukou-shi, Kyoto 617-0004)

Keywords : Electroless Co-P Plating, Sulfur Tolerance, XPS

1. 緒言

無電解ニッケルめっき膜は、過酸化物を架橋剤に用いた一部のゴムや樹脂などの成形用金型表面に用いられているが、硫黄を架橋剤に用いたゴムの成形では、ニッケルと硫黄が反応して金型表面が変質し、離型性が低下するため使用できない。

そこで我々は、ジェットエンジンや石油化学コンビナートなど、強い耐食性を必要とする環境で用いられているコバルト¹の耐硫黄性に着目し、無電解法で作製した無電解コバルトめっき膜の耐硫黄性について検討した。本報では、耐硫黄性を電気化学的測定およびX線電子分光装置で評価した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料作製

通常の脱脂、酸中和などの前処理を施した鉄板(冷間圧延鋼板、表面積約0.1 dm²)を約90℃のアンモニアアルカリ性無電解コバルトめっき液²⁾(硫酸コバルト0.1 M, 次亜リン酸ナトリウム0.2 M, クエン酸ナトリウム0.2 M, ホウ酸0.5 M, pH9)あるいは一般的な苛性アルカリ性無電解ニッケルめっき液³⁾中に浸漬して、厚み5 μmの無電解コバルト、ニッケルめっき膜を作製した(以後Co-P, Ni-Pと記す)。また、今回作製しためっき膜はともにリン(P)を5 wt%含み、その結晶性は、Co-Pは結晶質であり、Ni-Pは一部ニッケル金属として結晶化しているものの、全体的には非晶質であった。めっき膜の組成は、XRF(X-ray Fluorescence Analysis: 蛍光X線分析装置, SII ナノテクノロジー(株), SEA-1200VX)による薄膜FP法(管電圧15.50 kV)で測定した。結晶性は、XRD(X-ray Diffraction: X線回折装置, (株)リガク, Rint-Ultima3)によって測定した。

2.2 電気化学測定による耐硫黄性試験

電気化学測定では、硫化ナトリウム水溶液(濃度10 wt%,

液量0.1 L)中でポテンシostat(北斗電工(株), HAG3001)を用いて試料の分極曲線を測定し、腐食電位・電流を求めた。

2.3 XPSによる耐硫黄性試験

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy: X線光電子分光装置, アルバック・ファイ, ESCA5800)では、試料を硫化ナトリウム水溶液(濃度10 wt%, 液量0.1 L)の入った各々の密閉容器中に1ヶ月(30日)間浸漬させた後の試料を測定した。

3. 結果および考察

3.1 電気化学測定, XRFによる耐硫黄性の比較

Co-P, Ni-Pの硫化ナトリウム水溶液中での分極曲線を図1に示した。Co-PはNi-Pと比較して、腐食電流は同等であったが、腐食電位はNi-Pに比べて200 mV程貴な電位を示し、耐硫黄性に優れていることが分かった。また、電気化学測定後のめっき膜にはそれぞれ、硫黄がCo-Pに1, Ni-Pに5 wt%存在し、目視でもNi-Pには黄変が観察できた。この様に、めっき膜中のリンの含量が同等であったにも関わらず、耐硫黄性に違いが見られたのは、硫黄との反応性の違いがコバルトとニッケルそのものに起因すると推察できる。

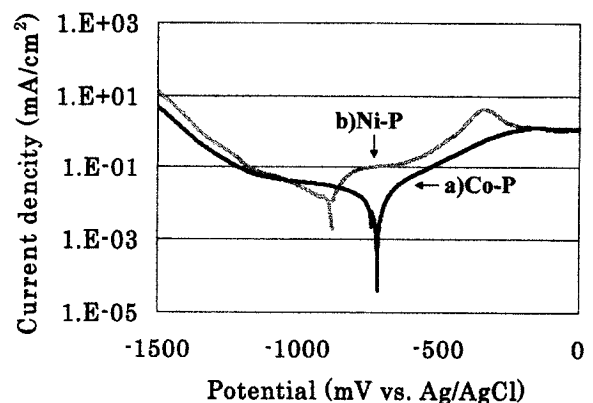


Fig. 1 Polarization curves of electroless plating films in 10% sodium sulfide.
a) Co-P, b) Ni-P

* E-mail : yariyama@akg.jp

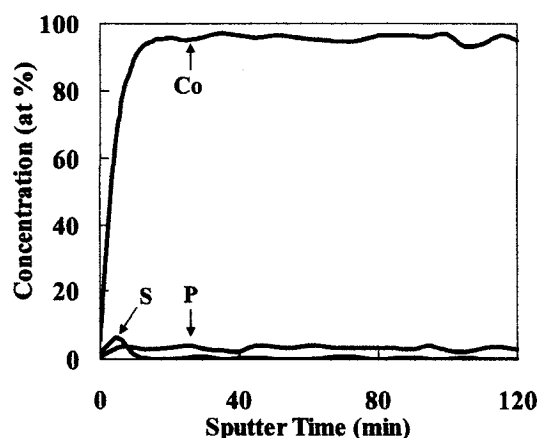


Fig. 2 Depth profiles of electroless Co-P plating film after Sulfur tolerance test by XPS.

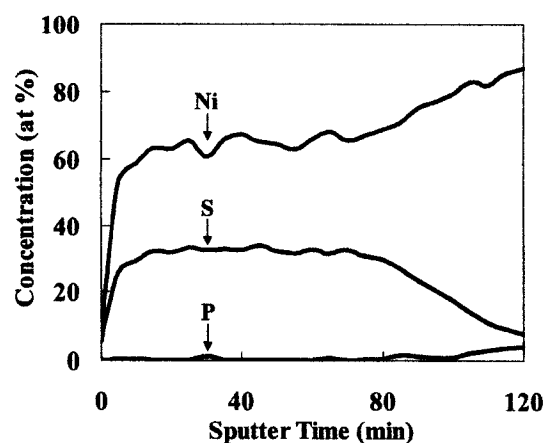


Fig. 3 Depth profiles of electroless Ni-P plating film after Sulfur tolerance test by XPS.

3. 2 XPS, XRFによる耐硫黄性の比較

硫化ナトリウム水溶液中に1ヶ月間浸漬後のめっき膜にはそれぞれ、硫黄がCo-Pに1, Ni-Pに27 wt%存在し、とも外観は黒く変色して目視による違いはみられなかった。しかし、図2, 図3に示すXPSによる深さ方向分析の結果から、2つの硫黄変質層に大きな違いがあることが分かった。Co-Pはスパッタ時間5分までの最表面のみに硫黄が存在しているのに対し、Ni-Pはスパッタ時間約100分過ぎまで硫黄が深く存在しているのが分かる。また、変質層中の硫黄分も、Co-Pの5 at%に対し、Ni-Pは30 at%と大きな違いがみられた。このXPSによる測定結果と電気化学測定からコバルトとニッケルの硫黄との反応性の違いが確認できた。

4. 結 言

Co-P, Ni-Pはともに硫黄と反応するが、Co-Pの腐食電位はNi-Pよりも貴であり、腐食し難くなっていることが分かった。また、Co-Pの硫黄変質層はNi-Pのそれより薄く、変質層中の硫黄分も少ないという結果が得られた。これらの結果

から、Co-PはNi-Pと比較し、耐硫黄性に優れた皮膜であることが分かった。

謝 辞

XPS, XRD測定において、ご助力いただいた京都府中小企業技術センターの北垣 寛氏、中村 知彦氏に感謝の意を表します。

(Received May 8, 2012 ; Accepted July 17, 2012)

文 献

- 1) 黒川英朗, 武市正次, 瀬渡 賢, 青木篤人, 西尾 護, 原田和男, 西尾 徹, 小田中英哲; 平成16年度秋季全国大会講演概要, p.25 (溶接学会, 2004).
- 2) 神戸徳蔵; NPシリーズ無電解めっき(改訂版), p.69 (横書店, 2000).
- 3) 神戸徳蔵; NPシリーズ無電解めっき(改訂版), p.23 (横書店, 2000).