

博士論文

機能性合金めっきの電析挙動と皮膜特性に関する研究

2014年3月

石井一也

岡山大学大学院

自然科学研究科

目次

第1章 緒言

1.2 本研究の背景	1
1.2.1 機能性電気めっきの技術変遷	2
[自動車用表面処理の技術変遷]	3
[粒子共析機構の従来例]	5
[工具用表面処理の技術変遷]	6
[W合金共析機構の従来例]	7
1.3 本研究の目的	8
1.4 本研究の概要	9
参考文献	11

第2章 有機物複合 Zn-Co 合金めっきの電析挙動

2.1 デキストリンの構造と化学特性	14
2.2 有機物複合共析に及ぼすめっき条件の影響	20
2.2.1 実験方法	20
2.2.2 めっき皮膜の評価	21
2.2.3 実験結果と考察	23
[Co およびデキストリンの共析挙動]	23
[Guglielmi 理論の適用：電流密度が及ぼすデキストリン共析量への影響]	29
[Guglielmi 理論の適用：分子量が及ぼすデキストリン共析量への影響]	34
2.3 めっき浴中における成分化学種の相互作用	40
2.3.1 実験方法	40
2.3.2 金属イオンとデキストリンとの反応性評価	41
2.3.3 実験結果と考察	41
[浴中金属イオンが及ぼすデキストリン共析量への影響]	41
[浴中金属イオンとデキストリンとの化学的相互作用]	42
2.4 めっき面への有機物吸着に及ぼすめっき種の影響	46

2.4.1	クラスターモデルの設定	47
2.4.2	第一原理計算方法	49
2.4.3	計算結果	51
	[有機物吸着に及ぼす元素置換の影響]	51
	[有機物吸着に及ぼす面方位の影響]	53
2.4.4	考察	55
	参考文献	56

第3章 有機物複合 Zn-Co 合金めっきの皮膜状態と特性

3.1	めっき結晶構造および表面形態	58
3.1.1	実験方法	59
3.1.2	実験結果	61
	[デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの結晶構造]	61
	[デキストリン複合 Zn-Co 合金めっき皮膜中の共析有機物の存在形態]	65
3.2	デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの耐食機構	70
3.2.1	実験方法および評価方法	70
3.2.2	実験結果および考察	72
	[マクロ的な腐食状態観察結果]	72
	[ミクロ的な腐食状態観察結果]	78
3.2.3	考察	81
	[デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの初期腐食とその腐食形態]	81
	[腐食生成物：塩基性塩化亜鉛の生成について]	85
	[デキストリン Zn-Co 合金めっきの耐食機構]	85
3.3	各めっき鋼板との特性比較（工業的活用）	89
3.3.1	供試材および評価方法	90
	[供試材の調製]	90
	[耐食性評価方法]	90
	[成形性評価方法]	91
	[溶接性評価方法]	92
3.3.2	特性評価結果	92

[耐食性評価結果]	92
[成形性評価結果]	96
[溶接性評価結果]	97
[各めっき鋼板の基本特性比較]	100
参考文献	101

第4章 Ni-W 合金めっきの電析挙動

4.1 めっき浴中での錯化剤の機能	105
4.1.1 実験方法	105
4.1.2 実験結果	106
[参照物質としての各酸化物の XANES スペクトル]	106
[ニッケル周辺局所構造に及ぼす錯化剤および pH の影響]	109
[タングステン周辺局所構造に及ぼす錯化剤および pH の影響]	111
[めっき浴中ニッケルおよびタングステン局所構造に及ぼす錯化剤の影響]	113
4.1.3 考察	116
[水溶液中のニッケルイオンおよびタングステン酸イオンの局所構造]	116
[Ni-W 合金めっき浴中での錯化剤硬効果]	119
4.2 めっき条件が及ぼす W 共析量への影響	120
4.2.1 実験方法	121
4.2.2 実験結果	123
[めっき浴 pH および浴温度が及ぼす W 共析量への影響]	123
[めっき浴組成が及ぼす W 共析量への影響]	125
文献	131

第5章 Ni-W 合金めっきの皮膜物性と性能

5.1 めっき皮膜特性が及ぼす諸性能への影響	133
5.1.1 実験方法	134
5.1.2 実験結果	136
[熱処理による Ni-W 合金めっき硬度の変化]	136
[W 共析量とめっき性能(摩耗性、クラック性)]	144

5.2 めっきクラックに及ぼすめっき内部応力の影響	148
5.2.1 実験方法	148
[めっき電解浴組成および電解条件]	148
[めっき内部応力の測定]	149
[めっき皮膜の物性評価]	150
5.2.2 結果および考察	
[W含有量とめっきクラックとの関係]	151
[W共析量とめっき内部応力との関係]	152
文献	155
第6章 総括および結論	157
本論文に関する投稿論文	160
謝辞	161

第1章 緒 論

1.1 緒言

めっきはその組み合わせにより、新たな機能的特性を持たせることが可能である。組み合わせには金属マトリクス同士や、金属マトリクスと金属酸化物、炭化物および有機化合物などの非金属との組み合わせがあり、単一金属めっきだけでは得られない多様の機能を発現させることが出来る。めっきに対するニーズは、めっき技術の進歩、発展に伴い、従来の装飾および防食利用が主体のめっきから、これら機能的特性を意図的に付与させた「機能めっき¹⁾」へと変遷し、特に複合的な機能を要求される工業品への適用の形で研究開発が進められた。機能めっきは、その機能的因子により、機械的、電気的、磁氣的、化学的、光学のおよび熱的因子のおよそ六つの因子で分類され²⁾、それぞれ摩耗性、摺動性、電導性、磁性、耐食性、装飾性および耐熱性などの明確な機能的特性を用途に応じて付与可能であることから、エレクトロニクス産業部品、自動車産業部品、家電筐体部品、および工具・金型部品など様々な工業品に対して幅広く適用されている³⁾⁻⁸⁾。

本論文は、これらの機能めっきのうち、電気化学反応を利用した、いわゆる機能性電気めっきに関する研究をまとめたものであり、大きく二部構成から成る。第一部においては、複合的な機能特性の要求される自動車用表面処理鋼板への全く新しい機能めっき皮膜として、有機物粒子を複合共析させた Zn 系電気合金めっきの粒子共析挙動および皮膜特性に関する研究を述べ、第二部においては、部品金型やロール等のいわゆる工具表面への高硬度および耐摩耗性が要求される機能めっき皮膜として、その特殊な合金共析機構の解明にも未だ研究的価値の高い Ni-W 電気合金めっきの W 電析挙動および皮膜特性に関する研究を述べた。

本章では、まず、本研究の背景として、機能性電気めっきのこれまでの技術変遷について触れたのち、本研究で主題的に検討を行った有機物粒子複合 Zn 系電気合金めっき並びに Ni-W 電気合金めっきに関連する表面処理開発の変遷や先行技術例、および工業利用上要求される特性などを述べることにより、本研究の位置付けを明確にした。次に、本研究の目的、並びに概要について述べた。

1.2 本研究の背景

1.2.1 機能性電気めっきの技術変遷

めっき技術には、一般に、化学めっき、熔融めっき、気相めっき、および電気めっきなどがあり、電気めっきは、電導体素材表面に、めっきしようとする金属塩を含む電解溶液からその金属薄層を電気的な作用(陰極電解)により析出形成させる技術である。電気めっきの歴史は比較的新しく、19世紀初頭のヨーロッパでのボルタ電池を用いた電着の成功に端を発している。その後、金めっきや銀めっきの電解液が19世紀中ごろに見出され、世界的に広まったとされている。基本的にファラデーの法則に従う電解量の管理で金属薄層の膜厚制御が可能のため、主に貴金属の装飾用途での薄層被覆技術として発展した。更に、装飾用途以外での商用電気めっきとして、現在でも様々な分野に活用されているNi、Sn、Znなどの電気めっき法も開発され用いられるようになった。日本では19世紀後半に西洋のめっき技術が導入され、金および銀の電気めっきから、Niの電気めっきへと技術変遷を遂げ、20世紀初めには電気Znめっきが工業化された⁹⁾。今日に至るまで、2012年現在で発見報告のなされている118元素のうち、約1/3強に当たる金属元素が単一純金属の析出として電気めっきが可能¹⁰⁾となり、様々な分野での工業品に適用されている。その一方で、金属塩の種類および電解溶液の構成、例えば数種の金属塩や非金属(金属酸化物、炭化物、有機物など)を含む電解溶液を用途に応じて選択しめっきすることにより、単一純金属めっきにはない機能特性を付加し得ることも可能である。このため、電気めっき技術は、装飾品用途や防食用途などの単なる被覆技術としての位置付けから、新たな機能(摺動性、磁性、電導性など)を付加可能な技術、すなわち機能性電気めっき技術として認識され、複数の機能特性を複合的に要求される自動車産業部品や工具・金型部品等の様々な工業品への適用展開が20世紀後半頃から急速に進められた。

本項では、特に、これまでに検討・開発されてきた自動車用表面処理および工具用表面処理について、それぞれの用途で要求される機能を示しながら、近年の技術変遷を述べる。また、本研究で対象とした二種の機能性電気めっきにおいては、粒子もしくは合金元素の共析挙動に関し、いくつかの共析機構が提案されている。本研究の位置付けを明確にする目的から、これらについても概説する。

【自動車用表面処理の技術変遷】¹⁾

自動車用表面処理としての機能性電気めっき技術において、めっき防錆機能、すなわち Zn の鋼板犠牲防食性が最も重要視される機能である。自動車車体において、めっき防錆化が進むのは 1970 年代からで、主に北米、欧州を中心とした塩害地域(海洋沿岸地域、冬期降雪対策としての道路凍結防止のための融雪塩散布適用地域)における市場走行車への防錆規制とともに発展、変遷を遂げてきた^{12),13)}。近年の防錆規制の変化およびそれらに対応するための自動車用表面処理の変化を Fig.1-1 に示す。

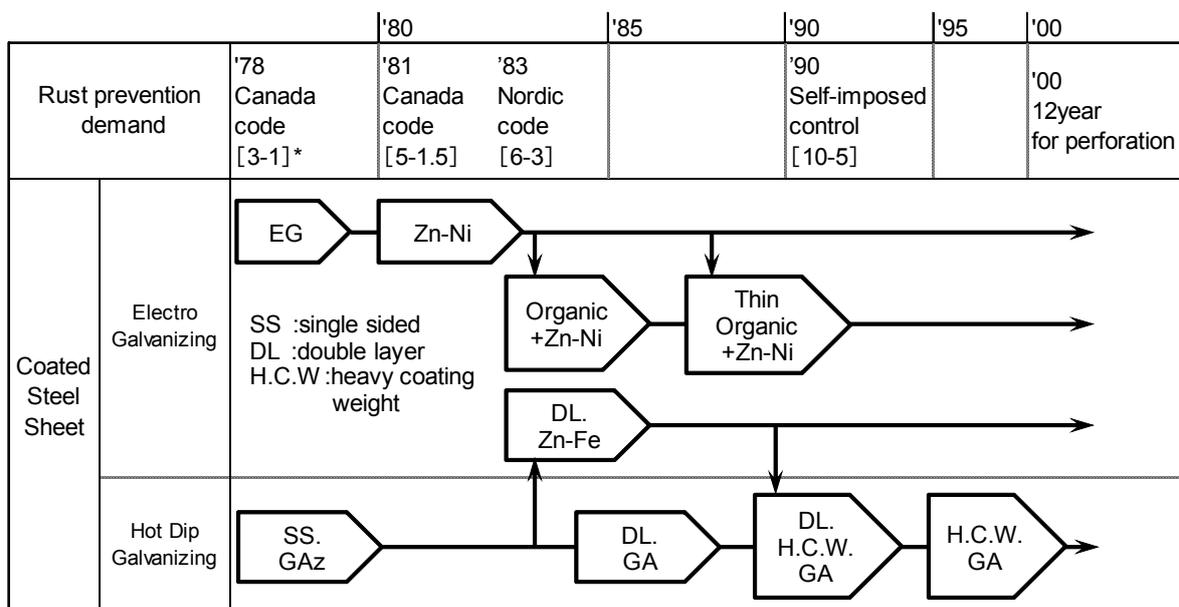


Fig.1-1 Development of coated steel sheets for automotive use.

*[X-Y]: X and Y indicate perforation corrosion resistance and cosmetic corrosion resistance (year).

防錆に対する規制は数年に一度改訂され、より厳しい環境条件に耐え得る高度な防錆要求へと変化した。自動車メーカー各社は、これらの防錆要求を考慮し、自動車用鋼板の防錆保証期間を設定するようになった。近年では、10年穴明きなし、5年外観錆なしのいわゆる 10-5 規制が世界共通の防錆基準として示されたが、最近では、新車からの車両 12 年防錆保証の防錆目標が、欧州自動車メーカーから提示され、防錆要求は更に厳しいものとなった。このように、自動車用表面処理の技術変遷は、主に、防錆機能に対する段階的な市場要求と共に発展してきた。

一方、自動車メーカーにおいて、成形性、溶接性および塗装性などの、いわゆる使い勝手性も、車体加工およびアセンブリー時に必須であり、防錆機能と同様

に重要視される機能である。従って、理想的には、これら機能を複合的に併せ持つ自動車用表面処理：機能めっきの開発が求められた。

さて、このような防錆要求の段階的な変化に逐次対応しながら、鉄鋼業各社においては、複合機能を満たす表面処理の研究開発が順次進められた。当初、母材成分自由度が大きく、めっき組成や目付けが均一であるなどの理由から、1970年頃から主に電気 Zn めっき：EG (Electro-Galvanized plating steel sheet) が開発され、使用された。欧州では EG の他、熔融系の GI (Galvanized plating steel sheet) も使用された。これらは、純亜鉛ベースのめっきであるため、鋼板に対する犠牲防食性には優れるが、めっきそのものの耐食性を向上させるためには目付けを厚くする必要があった。これはめっきコストの観点から不利であり、また、成形性、溶接性など耐食性以外の性能についても更なる改善を必要とした。

その後、1980年代に、国内では電気 Zn-Ni 合金めっきが開発された¹⁴⁾。Zn-Ni 合金めっき皮膜は、Ni 共析量を 11~14wt% とすることで、薄目付け ($20\sim 30\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) でもめっき皮膜自体の耐食性が同目付け EG の数倍に向上した。また、成形性および溶接性にも優れ、自動車用表面処理として永らく使用された。但し、電気化学的に貴な Ni を比較的高共析することから、鋼板の犠牲防食性は低下した¹⁵⁾。さらに、耐食性を向上させる目的で、クロメート皮膜層と有機樹脂を被覆した有機被覆 Zn-Ni 合金めっき皮膜が開発され¹⁶⁾、広く利用された。Zn-Ni 合金めっきに続き、薄目付けの電気系二層 Zn-Fe 合金めっきも実用化された¹⁷⁾。Zn-Fe 合金めっきは、低 Fe 共析量側で鋼板の防食性に優れ¹⁸⁾、高 Fe 共析量側で塗装性に優れることから¹⁷⁾、Fe 共析量として、下層：10-20wt%、上層：80-90wt% の二層構造でめっき皮膜設計された。この二層構造により、良好な塗装後耐食性を得た¹⁹⁾。

1980年代後半から、防錆性強化のためには厚目付け化が有効であることから、国内では、熔融系めっきとして、諸特性に優れる厚目付 GA (Galvannealed plating steel sheet：合金化熔融亜鉛めっき、 $40\sim 60\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) が開発され、使用された。また、二層 Zn-Fe 合金めっきで開発された Fe-Zn めっきを GA の上層に適用した二層型 GA も広く用いられた。一方、欧州では、厚目付 EG (付着量： $60\sim 80\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) および GI60 (付着量： $60\sim 120\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) が主流となった。

このように、国内においては、近年まで、電気系めっきには有機被覆 Zn-Ni 合金めっきが、熔融系めっきには GA が、自動車用途の複合機能を満たす機能めっ

きとして、主体的に使用された。さらに、2000年代からは、有機被覆 Zn-Ni 合金めっきの下地層であるクロメート皮膜が、EU 指令 2000/53/EC で使用が規制されていた 6 価クロムを含有していたことから、自動車用表面処理の主流は GA、もしくは有機被覆 Zn-Ni 合金めっきを代替し得る新しい電気 Zn 系めっきへと移行した。そこで、鉄鋼業各社においては、有機被覆 Zn-Ni 合金めっきに代替する機能めっきの開発が急速に進められた。各種 Zn 合金あるいは複合めっきが研究され、Zn-Cr 系²⁰⁾、Zn-Mn 系²¹⁾、Zn-Co-Cr-Al₂O₃ 系²²⁾、Zn-Co 系²³⁾など、様々なめっき鋼板が提案された。本研究で対象とした有機物粒子複合 Zn 系電気合金めっき (Zn-Co 系) は、これらの背景のもと、詳細に研究された機能めっきの一つである。すなわち、薄目付で高耐食性、さらに成形性、溶接性などの使い勝手性を高位に満たす新しい機能性電気めっきとして研究・開発された²³⁾。

【粒子共析機構の従来例】

粒子共析機構に関し、1960年代初期に、機械的共析機構²⁴⁾、静電的相互作用機構²⁵⁾、吸着機構²⁶⁾などが提案された。以来、より普遍的な粒子共析機構とする試みが行われ、Guglielmi²⁷⁾、Kariapper-Foster²⁸⁾、Celis-Roos-Buelens²⁹⁾のモデルなどが提案され、現在の粒子共析機構のベースとなっている³⁰⁾。Guglielmi は、粒子のめっき面への吸着 (Langmuir 吸着) と金属の析出 (電流密度依存性) を考慮した電気化学的な動的モデルを提案し、浴中の粒子量とめっき皮膜中の粒子量との間の共析理論式を導いたが³¹⁾、このモデルは、これまでの多くの研究例に適合することが報告されている^{32),33)}。Celis らは浴中の粒子と金属イオンとの相互作用に着目し、統計的アプローチによる新しいモデル (Mathematical Model) を示した。近年では、林ら^{34),35)}が、粒子表面官能基の金属イオンへの配位などの粒子と金属イオン間の化学的相互作用が粒子共析挙動に深く関与することを示し、機械的攪拌および静電的相互作用は共析現象自体に不可欠な因子でないことを明らかにしている³⁶⁾。

粒子共析めっきおよびその共析機構に関する過去の研究例では、Al₂O₃、SiC、TiO₂、SiO₂ およびダイヤモンドなど³⁷⁾、無機化合物粒子に関するものが多い。一方、有機物の粒子共析に関して、例えば、SiC の共析量制御を目的にカチオン性界面活性剤を添加した亜鉛めっきの検討例³⁸⁾、グラファイト粒子のエッジに存在する官能基と銅イオンとの相互作用を利用してのグラファイト共析硫酸銅めっき

の検討例³⁹⁾があるが、有機物そのものを共析粒子としためっきおよびその共析機構に関する研究例は少ない。

【工具用表面処理の技術変遷】

工具用の表面処理におけるこれまでの技術検討では、主に、摩耗性、潤滑性(滑り性、離型性)および耐熱性などの機能発現に関するものが多い⁴⁰⁾。金型への表面処理⁴⁰⁾⁻⁴²⁾として、窒化や酸化などの化学処理、あるいはCVDやPVDなどの蒸着処理、CrめっきやNi系めっきに代表されるいわゆる湿式めっきなど、その用途に合わせて多岐利用されてきた。この中で、Crめっきは最も一般的に行われているものである。また、ロール等の工具にも、古くから硬質Crめっきが活用されてきた。これら工具用途への機能めっきとしてCrめっきが汎用されてきた背景には、Crめっきが工具用途で重要視される機能：高硬度特性を満たすめっき(Hv850~1100⁴³⁾)であること、その他、耐摩耗性、潤滑性および耐酸化耐食性にも優れる機能特性を有することが挙げられる。また、コスト的にも有利⁴⁰⁾であることが工業的に活用されてきた大きな理由の一つである。しかしながら、近年の環境問題への国際的な世論の高まりから、欧州におけるRoHS指令やELV指令など環境規制物質を用いない物作りへと産業界全体が動いている状況にある⁴⁴⁾。Crめっきで用いる電解浴は6価Cr浴が主であり、めっき時の発生ミストに6価Crが含有されるため、作業環境における人体への影響を懸念し、例えば米国ではこのミスト量を厳しく規制する傾向にある⁴⁵⁾。これらの動向を踏まえ、6価Cr浴を用いない3価Crめっきの開発^{44),46)}や、Crめっきに代替する他の金属元素による機能めっき開発が進められた。

3価Crめっきについては、様々な有機酸が錯化剤として検討され、一部装飾用として実用化^{47),48)}されている。硬質3価Crめっきは現在も開発が進められているが、6価Crめっきとの皮膜物性差が指摘⁴⁴⁾されており、完全な代替技術とならない可能性がある。

一方、Crめっきに代替する他の金属元素による機能めっきとして、Ni系無電解合金めっき^{43),49)}、複合めっき⁵⁰⁾、Ni系電気合金めっき⁵¹⁾⁻⁵⁵⁾などが検討されてきた。これらはいずれも、めっき皮膜の高硬度特性および耐摩耗性などの機能特性発現を主目的とし、研究開発が進められた。Ni系無電解合金めっきでは、P、Bなど

の非金属を含む合金めっきが検討され⁴³⁾、400°C程度の熱処理を施すことでCrめっきと同程度まで高硬度化可能であることが見出された。また、Ni系無電解合金めっきへのSiCおよびBNなどの硬質粒子複合による高硬度化も検討された^{43),50)}。これら粒子を複合させた無電解Ni-Pめっきでは、熱処理により1000Hv近くまで硬度上昇し、優れた耐摩耗性を示すことが報告された。Ni系電気合金めっきでは、W、Moなどの高融点金属を含む合金めっきが検討され、Ni-W電気合金めっきについては、熱処理により900~1300Hvの高硬度を安定的に発現すること^{51),52)}が報告され、硬質Crめっきに匹敵する硬度が実現した。また、Ni-W電気合金めっきは、600°C高温時での耐摩耗性にも優れることから⁵³⁾、ガラス成型用金型に実用化された⁵⁴⁾。さらに、SiC微粉末を分散複合させることで、めっき析出時のクラックを防止する技術が報告され⁵⁵⁾、皮膜性状の改善も図られた。

さて、これらの機能めっきのうち、本研究で対象としたNi-W電気合金めっきは、さらに熱処理後のめっき硬度安定性、すなわち高温環境使用での利点および耐クラック性の観点で、他のめっきよりも優位である。Crめっきは、前述した通り、高硬度特性および耐摩耗性に優れるため、工具用途に汎用されてきたが、熱処理後のめっき軟化^{40),56)}、および大きなめっき電着応力のため、めっきクラック発生⁵⁶⁾が不可避であった。また、上記のNi系無電解合金めっきについても、400°C以上の熱処理で徐々にめっき軟化することが知られている⁴³⁾。これに対して、Ni-W電気合金めっきは、900°C前後の熱処理後でも硬度低下が少なく^{51),52)}、また、W共析量制御によるめっきクラック抑制^{57),58)}も可能と考えられ、これらの機能(および物性)の要求される工具用途への適用範囲が拡大出来る可能性を有している。

[W合金共析機構の従来例]

WおよびMoなどは単独金属として水溶液からは析出しない。鉄族金属との共存により、析出が可能となることから誘導共析(あるいは誘起共析)と呼ばれている⁵⁹⁾。Ni-W電気合金めっきにおけるW合金共析機構について、未だ未解明な点が多いが、古くからいくつかの機構が示されている。近年、久保田ら⁶⁰⁾は、Ni-Mo合金めっきに関して、福島ら⁶¹⁾⁻⁶³⁾の提唱したMoの共析機構を、Ni-W合金めっきに対して適用し、これと同様の共析機構でW共析が進むことを示した。これは、

電気化学的に 4 価まで還元された W の低級酸化物が、電析鉄族金属の d-軌道に存在する不対電子を利用して保持された原子状水素によって金属 W まで還元されるという機構である。また、Gileadi ら^{64),65)}は、錯化剤であるクエン酸と Ni イオンおよびタングステン酸イオンとの三元多核錯体を W 析出の前駆体と考え、この還元と他の Ni イオン錯体の還元が併行して進行することにより、最終的な W 合金組成が決定される機構を示した。これらはいずれも、めっき浴中の成分組成濃度とめっき中 W 析出量との関係を元に、W 析出に関与する電子数や帰納的な前提によるめっき浴中多核錯体の存在を仮定し、それらの化学量論的考察から W 析出挙動に整合させた機構である。

また、W の高共析が可能とされるクエン酸-アンモニア浴⁵¹⁾では、W 共析へのめっき浴中成分化学種の関与が示唆され、W 共析挙動の解明にはめっき浴中の成分化学種の状態把握が重要と考えられる。篠田ら⁶⁶⁾は、W と同様に鉄族金属との共存により誘導共析する Mo に関し、めっき浴中での金属錯体構造に焦点を絞り、これらの X 線分析手法による直接的な評価・解析を行った。この中で、クエン酸イオンが Ni およびモリブデン酸イオンの双方と錯体を形成し、その錯体構造を制御する役割があること、およびこれら錯体構造の制御が誘導共析に影響していることなどを明らかにしている。また、林ら⁶⁷⁾は電位差滴定法を用いて Ni-W 合金めっき浴中の成分化学種の相互作用を詳細に検討し、クエン酸がタングステン酸イオンとも錯形成することを示した。さらにめっき浴の液性(pH)により浴中化学種が変化するため、液性制御の重要性を言及した。しかしながら、Ni-W 電気合金めっきにおけるクエン酸-アンモニア浴中での成分化学種による金属錯体構造について、直接的な評価および解析検討などは進められていない。

1.3 本研究の目的

本研究は、前節で述べたような背景のもと、工業活用を目的として、それぞれ要求性能の異なる二つの機能性電気めっきの電析挙動およびその皮膜特性などについて検討したものである。

まず、自動車用途として、薄目付でもめっき防錆機能を有し、成形性および溶接性などの使い勝手性に優れた新しい機能性電気めっき：有機物粒子を複合共析させた Zn 系電気めっきの粒子共析挙動について、従来の共析機構適用による検

討および電位差滴定法や第一原理計算による別視点からの挙動解析も検討した。また、有機物粒子の存在状態の把握、有機物粒子が及ぼす耐食性への影響を検討した。さらに、自動車用途で用いる際に要求される基礎性能についても検討し、他の既存めっきとの比較により、本めっきの工業活用性を評価した。

次に、工具用途として、Crめっき代替が期待されるNi-W電気合金めっきについて検討した。W共析機構解明への一指針を得るべく、めっき浴中の金属錯体構造について、X線分析手法を用いた直接的な評価・解析を行った。また、工業活用の観点から、高W共析量および高生産性を満たすめっき浴中金属成分組成並びにめっき電解条件の最適化を検討した。さらに、Ni-W合金めっき皮膜の皮膜特性に関し、熱処理前後の皮膜物性変化を評価し、これらの皮膜物性が及ぼす摩耗性並びにクラック性などの工業活用上懸念すべき基礎性能への影響を検討した。クラック性については、クラック発生因子として、W共析量によるめっき内部応力の変化に着目し検討を行った。

1.4 本研究の概要

第1章においては、本研究の背景として、二つの機能性電気めっきのこれまでの表面処理開発の技術変遷、および各々のめっきへの粒子もしくは合金元素の共析挙動の先行技術例などを述べ、本研究の位置付けを明確にし、本研究の目的と概要を述べた。

第2章は、有機物としてデキストリンを用い、デキストリンを複合させたZn-Co電気合金めっきについて、その電析挙動を検討したものである。

第2.1節では、本研究で検討したデキストリン種の基本的な化学構造と特性について、デキストリンの分子量および分子量変化に着目して検討し、めっき浴中に添加して使用する際の留意点などを示した。

第2.2節では、デキストリン複合Zn-Co合金めっきのデキストリンの共析挙動に関して、Guglielmiの二段階吸着モデルの適用により、めっき条件が及ぼすデキストリン共析量の変化挙動の解釈、およびデキストリン共析に及ぼす分子量の影響を明らかにした。

第2.3、2.4節では、電位差滴定法および第一原理計算による解析結果より、めっき浴中でのデキストリンとCoイオンとの強い化学的相互作用およびCoを含む

Zn 合金めっき表面へのデキストリンの高い吸着性を明らかにし、Co がデキストリン共析を促進するという特異な挙動を解明した。

第 3 章は、デキストリン複合 Zn-Co めっきの皮膜特性とその特性を検討したものである。

第 3.1 節では、デキストリンの複合による Zn-Co 合金めっきの表面性状および結晶構造変化の特徴を明らかにすると共に、各種物理分析の結果より、めっき中でのデキストリンの存在形態および存在場所を推定および特定した。

第 3.2 節では、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの高耐食性に関し、経時的な塩水噴霧腐食試験によるめっき腐食生成物の形成過程を追跡し、他のめっきとの腐食挙動の比較、およびデキストリンの腐食生成物への作用を明らかにすることにより、本めっきの耐食機構を解明した。

第 3.3 節では、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの工業活用を踏まえ、自動車用表面処理鋼板に要求される基礎特性を評価し、既存のめっき鋼板よりも総合性能に優れることを明らかにした。

第 4 章は、誘導共析として知られる Ni-W 合金めっきの W 合金電析挙動について検討したものである。

第 4.1 節では、めっき浴に添加される錯化剤の機能に着目し、X 線分析手法：XANES 法を用いて、錯化剤と金属成分のとの相互作用について明らかにした。

第 4.2 節では、工業活用を視野に、めっき浴中金属成分組成やめっき電解条件の最適化を行い、高 W 共析量および高生産性を実現するための諸条件を明らかにした。

第 5 章は、Ni-W 合金めっきの皮膜物性が及ぼす諸性能への影響を検討したものである。

第 5.1 節では、熱処理前後の皮膜物性変化を評価し、工業活用上懸念される基礎特性として、めっき摩耗性およびクラック性への影響を明らかにした。

第 5.2 節では、W 共析量によるめっき内部応力の影響を検討し、めっきクラックの発生要因を明らかにした。

第 6 章では、本研究で得られた結果を総括した。

参考文献

- 1) T. Hayashi; *Journal of the Japan Society of Mechanical Engineers*, **96**, 581 (1993).
- 2) T. Hayashi; *Tetsu to Hagane*, **72**, 911 (1986).
- 3) 英一太; エレクトロニクス用機能めっき技術(シーエムシー、2000).
- 4) A. Teranishi; *Hyoumen Gijutsu*, **51**, 1078 (2000).
- 5) 橋本久義; めっきの世界, **43**, 47 (鋼材協, 2010).
- 6) T. Nayama, A. Tanaka; *JETI*, **57**, 60 (2009).
- 7) I. Ezura; *The Plastic*, **43**, 41 (1997).
- 8) Y. Sawa, K. Yamashita, T. Kitadani; *Journal of the Society of Plant Engineers Japan*, **21**, 21 (2009).
- 9) 「電気めっき加工全般に係る技術テキスト」(中小企業総合事業団, H12年2月).
- 10) 春山志郎; 表面技術者のための電気化学第2版, 167 (丸善, 2005).
- 11) 第186・187回西山記念技術講座, 表面処理鋼板の技術展開と防錆機構解明の最前線(日本鉄鋼協会, H17年11月).
- 12) F.O. Wood; *Corrosion'78*, Houston, NACE, 7 (1978).
- 13) T. Hada; *Proc. Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech'89)*, Tokyo, ISIJ, 111 (1989).
- 14) A. Shibuya, T. Kurimoto, K. Korekawa, K. Noji; *Tetsu-to-Hagane*, **66**, 771 (1980).
- 15) A. Shibuya, T. Kurimoto, Y. Hoboh, N. Usuki; *Trans ISIJ*, **23**, 923 (1983).
- 16) J. Oka, H. Iwakura; *Tetsu-to-Hagane*, **74**, 137 (1988).
- 17) K. Nishimura, M. Kitayama, Y. Miyoshi; *Tetsu-to-Hagane*, **70**, S1194137 (1984).
- 18) H. Kojima, T. Yamamoto, K. Ito, T. Fujiwara, T. Kanamaru; *SAE Tech. Pap.*, No. 840214 (1980).
- 19) M. Toda, T. Morishita, T. Kanamaru, K. Arai; *SAE Tech. Pap.*, No. 840212 (1980).
- 20) A. Fukada, et al.; *CAMP-ISIJ*, **4**, 1602 (1991).
- 21) T. Urakawa, et al.; *Proc. 1st Int. Conf. Zn&Zn-alloy Coated Steel Sheets (Galvatech'89)*, ISIJ, Tokyo, 51 (1989).
- 22) T. S. Umino, et al.; *Proc. 1st Int. Conf. Zn&Zn-alloy Coated Steel Sheets (Galvatech'89)*, ISIJ, Tokyo, 73 (1989).
- 23) K. Ishii, M. Kimoto, Y. Yoshikawa, K. Imai, S. Wakano; *FUNDAMENTAL ASPECTS*

- OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION AND DISSOLUTION*,53 (2000) .
- 24)P.W.Martin,R.V.Williams;Proc.6th World Congress Metal Finishing,182(1964).
 - 25)J.C.Whithers;*Products Finishing*,**26**,62(1962).
 - 26)E.A.Brandes,D.Goldthorpe;*Metallurgia*,**76**,195(1967).
 - 27)N.Guglielmi;*J.Electrochem.Soc.*,**119**,1009(1972).
 - 28)A.M.J.Kariapper,J.Foster;*Trans.Inst.Metal Finish.*,**52**,87(1974).
 - 29)J.P.Celis,J.R.Roos,C.Buelens; *J.Electrochem.Soc.*,**134**,1402(1987).
 - 30)H.Hayashi;*Hyoumen Gijutsu*,**45**,.1250(1994).
 - 31) 榎本英彦,古川直治,松村宗順;複合めっき(日刊工業新聞社,1989).
 - 32) K.Naitoh;*Kinzoku Hyoumen Gijutsu*,**30**,185(1979)
 - 33)K.Kimoto,A.Yakawa,T.Tsuda,R.Kammel;METALWISSENSCHAFT UND
TECHNIK,**44**,1148(1990).
 - 34)H.Hayashi,T.Matsunaga,I.Tari;*Denki-Kagaku*,**66**,844(1998).
 - 35)H.Hayashi,K.Nakamura,I.Tari;*Denki-Kagaku*,**67**,344(1999).
 - 36) I.Tari,T.Suzuki,T.Matsunaga,H.Hayashi,K.Nakamura,I.Tari;*Denki-Kagaku*,**67**,340
(1999).
 - 37) H.Matsubara; *J.Surf.Finish.Soc.Jpn*,**62**,594(2011).
 - 38)Y.Asai,K.Kishimoto,K.Kobayakawa,Y.Sato; *J.Surf.Finish.Soc.Jpn*,**57**,524(2006).
 - 39) H.Hayashi;M.Kasai;*J.Surf.Finish.Soc.Jpn.*,**55**,No.1,85(2004).
 - 40)Y.Okada; *Hyoumen Gijutsu*,**41**,630(1990).
 - 41)K.Yamanaka; *Hyoumen Gijutsu*,**41**,603(1990).
 - 42)K.Kawata;工業加熱,**37**,51(2000).
 - 43)電気鍍金研究会編;機能めっき皮膜の物性(日刊工業新聞社,1986).
 - 44)S.Hoshino;*J.Surf.Finish.Soc.Jpn*,**56**,302(2005).
 - 45)J.H.Lindsay;*Plating&Surface Finish.*,**82**,19(1995).
 - 46) T.Morikawa;*J.Surf.Finish.Soc.Jpn*,**61**,36(2010).
 - 47)T.Ohtaka;*Metals in engineering*,**15**,18(1976).
 - 48)K.Watanabe; *J.Surf.Finish.Soc.Jpn*,**56**,320(2005).
 - 49)財団法人あきた企業活性化センター;平成21年度戦略的基盤技術硬度化支援事業「硬質クロムめっき代替めっき技術の開発」(東北経済産業局,平成22年9月).

- 50) J.Hojo,S.Asao,A.Takamatsu,A.Kato;*Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* ,**36**, 81(1989).
- 51)T.Omi,M.Nakamura,H.Yamamoto;*Kinzoku Hyoumen Gijutsu*,**39**,809(1988).
- 52) T.Omi,H.Takagi;*Kinzoku Hyoumen Gijutsu*,**40**,1432(1989).
- 53)榎本英彦,小見崇,合金めっき,p.130(日刊工業新聞社,1987).
- 54)M.Yasui,M.Takahashi,S.Kaneko,Y.Hirabayashi,K.Sugimoto,R.Maeda; *J.Surf.Finish. Soc.Jpn*,**59**,667(2008).
- 55)K.Takada;アルミニウム研究会誌,No.4,5(1992).
- 56) T.Morikawa;*J.Surf.Finish.Soc.Jpn*,**56**,308(2005).
- 57)Y.Matsuda,H.Noguchi;*Reports of Industrial Research Institute, Aichi Prefectural Government*,**2**,40(2003).
- 58)H.Alimadadi,M.Ahmadi,M.Aliofkhazraei,S.R.Younesi;*Materials and Design*,**30**, 1356(2009).
- 59) A.Brenner;Electrodeposition of Alloys(Academic press,1963)
- 60) A.Kubota,Y.Tashiro,K.Yamasaki,H.Nakano,S.Oue,S.Kobayashi,T.Akiyama, H.Fukushima ;*Tetsu-to-Hagane*,**86**,116(2000).
- 61)H.Fukushima,K.Higashi;*J.Met.Finish.Soc.Jpn.*,**29**,627(1978).
- 62)H.Fukushima,T.Akiyama,S.Akagi,K.Higashi;*Trans.Jpn.Inst.Met.*,**20**,358(1979).
- 63)T.Akiyama,H.Fukushima,K.Higashi;*Tetsu to Hagane*,**72**,918(1986).
- 64) O.Younes, E.Gileadi;*J. Electrochem. Soc.*,**149**,C100(2002).
- 65) O.Younes-Metzler,L.Zhu,E.Gileadi;*Electrochimica Acta*, **48**,2551(2003).
- 66)K.Shinoda,E.Matsubara,Y.Waseda,E.Uekawa,K.Murase,T.Hirato,Y.Awakura;*Hyoumen Gijutsu*,**49**,1115(1998).
- 67)H.Hayashi,M.Kasai; *J.Surf.Finish.Soc.Jpn*,**55**,85(2004).

第2章 有機物複合 Zn-Co 合金めっきの電析挙動

めっき皮膜中に微粒子を共析させた複合めっきは、微粒子の持つ特性も付加され、新たな機能を示すことが数多く報告されている。複合させる微粒子としては、主に金属酸化物および金属炭化物等の無機化合物が用いられており、耐食性^{1),2)}および耐摩耗性^{3),4)}など、多用途での検討例がある。他方、有機物を用いた複合めっきの検討は無機化合物の複合めっきに比較し少なく、めっき表面の平滑化や光沢化のためのレベリング剤⁵⁾および界面活性剤^{6),7)}など、有機添加剤としてめっき浴中に微量添加し、検討されているケースが多い。筆者らは、めっきに複合させる有機物として、粉状物の固形化、増粘化用途で用いられ、対象物への吸着性が高いと予測される高分子有機物のデキストリンに着目し、デキストリンを分散複合させた Zn 系合金電気めっきの検討⁸⁾を行った。本章では、まず、デキストリンの構造並びに化学的性質などを述べ、次に Zn 系電気めっきへの分散複合条件について、めっき電解条件が及ぼすデキストリンの複合共析挙動を述べた。さらに、デキストリンの複合共析メカニズムについて、デキストリンを吸着粒子と考えると、従来の Guglielmi による二段階吸着モデル⁹⁾の適用、およびめっき浴中のデキストリンとめっき浴金属成分との相互作用による複合共析の可能性を述べた。尚、後者のめっき浴中のデキストリンとめっき浴金属成分との相互作用については、デキストリン官能基と金属イオンとの化学的相互作用を考慮した電気化学的な観点、および第一原理分子軌道計算を用いた計算科学的な観点から、その相互作用の可能性を論じた。

2.1 デキストリンの構造と化学特性

デキストリンはデンプンを酸または酵素により加水分解して得られた分解生成物の一つであり、デンプンの分解程度によって、デキストリン、マルトデキストリン、粉飴として細分類される¹⁰⁾。分解程度は、世界共通の指標である DE 値[DE=直接還元糖(グルコースとして表示)/固形分*100] で示され、DE10 以下がデキストリンと定義されている。Fig.2-1 にデキストリンの基本化学構造を示す。デキス

トリンは、上述のようにデンプンの分解生成物であるが、化学構造としては単体物質であるグルコースがグルコシド結合により重合した高分子有機物であり、多糖類に分類される。このため、分子構造は $(C_6H_{12}O_5)_n$ で表わされる。また、重合の様式により、鎖状のアミロース、分岐状のアミロペクチンの二種の構造が存在する。一般的に、デキストリンの単体物質であるグルコースは、Fig.2-2 に示すように、水溶液中では環状構造で存在しており、 α 型と β 型、およびその中間物質から構成されている。 α 型および β 型グルコースにおけるC1炭素のヒドロキシル基はアルデヒド基から派生したものであり、還元性を示す。デキストリンは、この還元性の末端基を分子中に有しており、水溶液中の化学反応には、この還元性末端基が反応の起点となることが推測される。

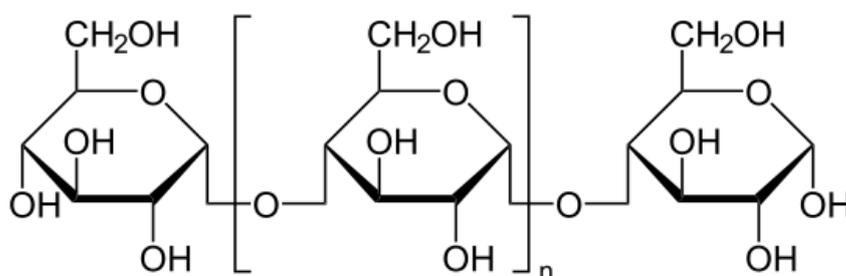


Fig.2-1 Chemical structure of Dextrin . ; $(C_6H_{12}O_5)_n$

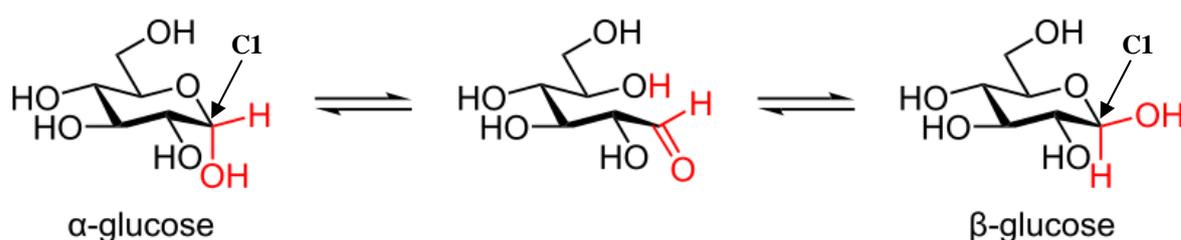


Fig.2-2 Equilibrium of Glucose in a solution. ; α -glucose: ca.38%, β -glucose:ca.62%

デキストリンはグルコースの重合体であることから、その重合度により様々な分子量および分子量分布を有しており、これら分子量の異なる高分子有機物の分子量は、平均的な取り扱いから数平均分子量および重量平均分子量で示される。Table 2-1 に本検討で用いた各種市販のデキストリンの特性・仕様を示し、Fig.2-3 には GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)による、イオン交換水に溶解させた各種デキストリンの分子量分布を示す。また、めっき浴を想定した 1.5

Table 2-1 Property of Dextrins using this examination.

Manufacturer	Commercial products	Name in this examination	DE	Mn	Mw	Dispersion (Mw/Mn)	Polymerization degree
KISHIDA ^{a)}	Glucose	Glucose	100	180.16	180.16	1	1
MATSUTANI ^{b)}	#6	#6	25.4	7.1E+02	4.6E+03	6	3.9
MATSUTANI	GS-P	Dex1	16.4	1.1E+03	1.4E+04	13	6.1
KISHIDA	Dextrin	Dex2	8.2	2.2E+03	1.5E+05	70	12.2
MATSUTANI	#100	#100	4.7	3.8E+03	2.0E+06	526	21.1
MATSUTANI	GS	GS	1	1.8E+04	2.0E+07	1111	99.9

a) Kishida Chemical industry Co.,Ltd. b) MATSUTANI:Matsutani Chemical industry Co.,Ltd.

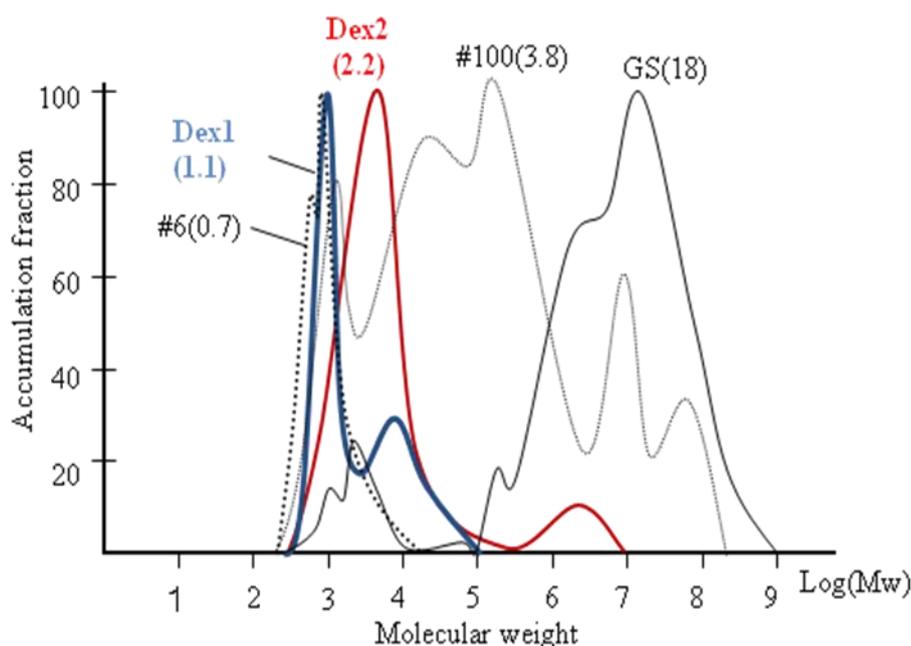


Fig.2-3 Molecular weight distribution of Dextrins using this examination.

※The value in the parenthesis shows number average molecular weight ($\times 10^3$).

$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の金属塩 (Zn イオン $1.2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ および Co イオン $0.3 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ から成る硫酸塩) を含む浴中でのデキストリン溶解性を Fig.2-4 および Table 2-2 に示す。溶解性は、デキストリンを $1, 5, 10 \text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ と添加した本浴を一日程度放置後、その上澄み液から求めたデキストリン定量値と添加濃度とを比較することで判断した (デキストリンの定量方法は後述、Fig.2-9 参照)。Fig.2-4 より、分子量の大きい#100 および GS で未溶解のデキストリン量の多いことが分かる。分子量の増加と共に溶解性は低下すると考えられ、本浴条件のもとでは重量平均分子量がおよそ 10^6 程度を境に不溶となる。これは、分子量の大きいデキストリンでは、重合度が

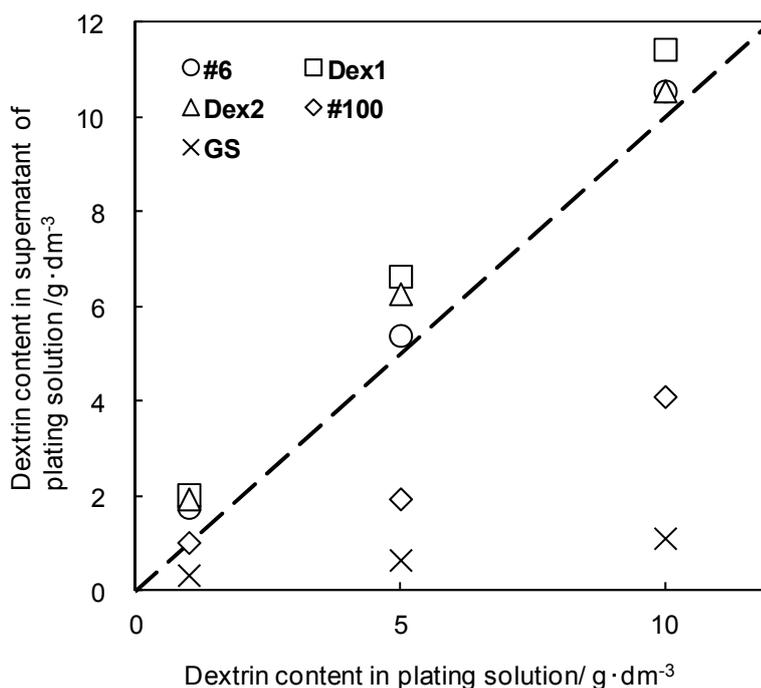


Fig.2-4 Solubility of Dextrans using this examination in a plating bath.
 ※I analyzed dextrin content in supernatant of a plating solution which added dextrin before a day.

Table 2-2 Solubility of Dextrin in a plating bath.

Name in this examination	Mn	Mw	Solubility of Dextrin in electrolyte solution ^{c)}		
			Dex 1g·dm ⁻³	Dex 5g·dm ⁻³	Dex 10g·dm ⁻³
Glucose	180.16	180.16	soluble	soluble	soluble
#6	7.1E+02	4.6E+03	soluble	soluble	soluble
Dex1	1.1E+03	1.4E+04	soluble	soluble	soluble
Dex2	2.2E+03	1.5E+05	soluble	soluble	soluble
#100	3.8E+03	2.0E+06	insoluble	insoluble	insoluble
GS	1.8E+04	2.0E+07	insoluble	insoluble	insoluble

c)Electrolyte solution which is included about 1.5mol·dm⁻³ of metal salt(Zn and Co).

高いために、分子内の OH 基間の分子間水素結合が生じ、自己凝集することに起因していると考えられる。さらに、Table 2-2 に示すデキストリン 1 (Dex1) のめっき浴条件を変えたときの溶解性変化を Fig.2-5 示す。めっき浴中金属塩濃度として、1.5mol·dm⁻³ の金属塩をベースとし、この濃度比で 1.1、1.15、1.2、1.3、1.4、1.45 倍まで金属塩濃度を増加させためっき浴に、Dex1 を 1g·dm⁻³ から順次添加してい

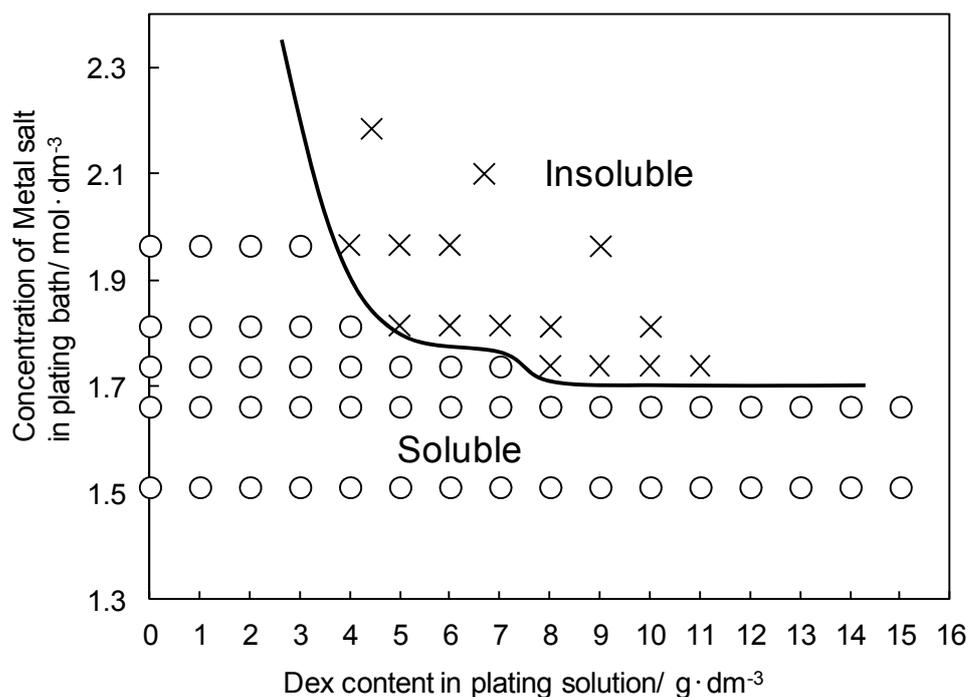


Fig.2-5 Solubility of Dex1 in plating bath varied the concentration of Metal salt and dextrin content.

き、 $15\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ まで添加させたときの溶解性を目視評価した。この結果より、金属塩濃度およびデキストリン濃度を上げていくと、デキストリンが不溶となるめっき浴条件の存在することが分かる。これは、めっき浴の如く高い濃度の金属塩を含む電解質の水溶液中では、金属イオンの周りに水和水として固定化される水分子の量が増加し、溶質(ここではデキストリン)に対し溶媒として有効な水分子の量が減少するため、溶質が析出する、いわゆる塩析が生じることに起因していると考えられる。このように、めっき浴でのデキストリンの溶解性を確保するためには、デキストリンの分子量、およびその濃度と塩析によるデキストリン析出を考慮しためっき浴設計が必要となる。

さらに、Fig.2-6 および Fig.2-7 には、Dex1 および Dex2 のめっき浴中での分解挙動を示す。めっき浴には $1.6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の金属塩水溶液 (Zn イオン $1.35\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ および Co イオン $0.25\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ から成る硫酸塩) を用い、浴温度および浴 pH、さらにはそれらの浴条件のもとで時間を変化させた。尚、添加するデキストリンの濃度は $10\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ とした。Fig.2-6 に示すように、いずれのデキストリンにおいても、めっき浴に添加した後、急速に分解が進むが、2 時間経過以降は分解が緩やかと

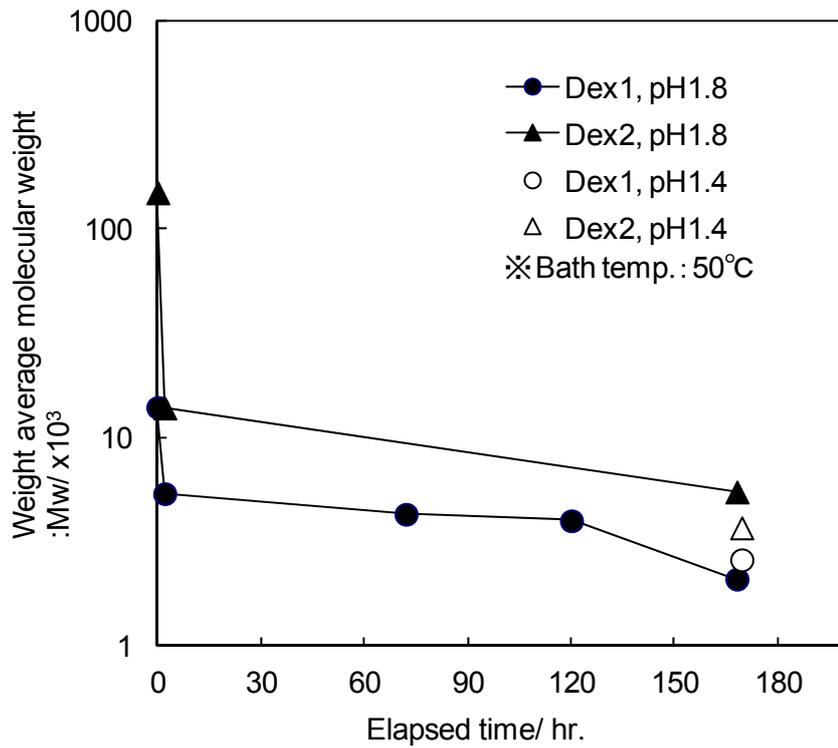


Fig.2-6 Influence of pH of plating bath on resolution of the dextrin.

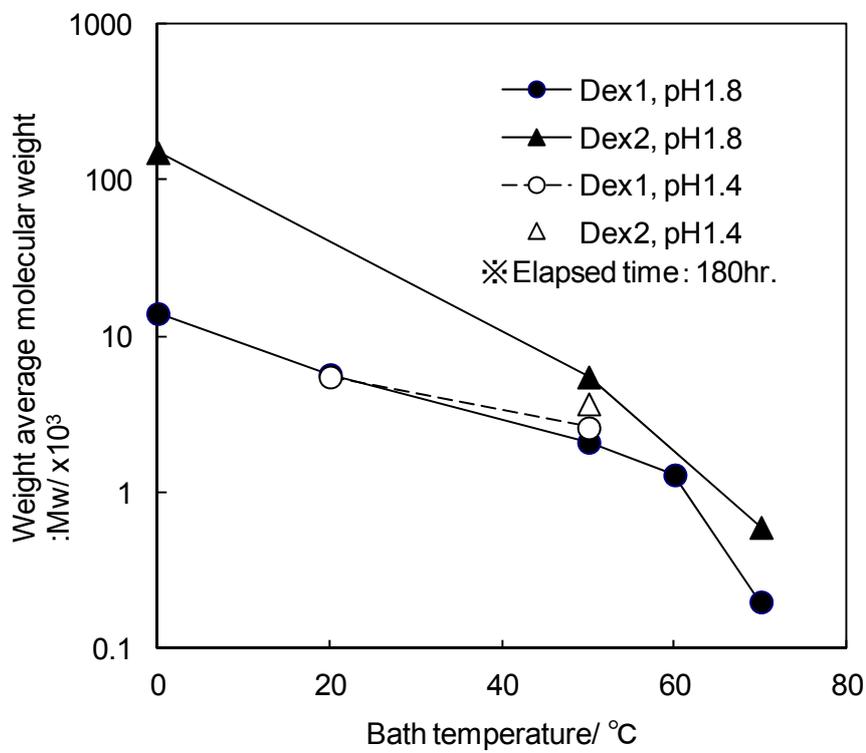


Fig.2-7 Influence of bath temperature on resolution of the dextrin.

なる傾向を示した。また、浴 pH が及ぼすデキストリン分解への影響は小さかった。しかしながら、浴温の影響は非常に大きいため(Fig2-7)、めっき浴温の管理には特に注意が必要である。次節以降で述べる、めっきへのデキストリン複合共析挙動について、これらのデキストリンの特性を留意し、めっき浴条件を統一(浴温：50℃，pH1.8~2.0)した上で検討を行った。また、Table 2-2 に示す仕様の異なるデキストリンのうち、工業薬品としての入手し易さ、めっき浴への溶解性を踏まえて、Dex1 および Dex2 を主に検討に用いることとした。

2.2 有機物複合共析に及ぼすめっき条件の影響

本節では、Zn 系合金めっきとして、Zn-Co 合金めっきを取り上げ、本めっきへのデキストリン複合共析挙動について論じた。まず、めっき浴条件およびめっき電解条件が及ぼす Co 共析並びにデキストリン複合共析への影響を述べ、さらにデキストリンの複合共析については、その共析挙動の明確化のために Guglielmi の二段階吸着理論⁹⁾を適用し、考察した。

2.2.1 実験方法

めっきは、Fig.2-8 に示すめっき液を定速で流動可能なフローセルを用いて作製した(一部の実験では、直方体形状の角槽も使用。この場合、液流動は攪拌子による攪拌のみとした)。めっき浴条件およびめっき電解条件を Table 2-3 にまとめて示す。Zn-Co 合金めっきのめっき浴には、各所定量の硫酸亜鉛七水塩、硫酸コバルト七水塩、および支持電解質として無水硫酸ナトリウムの市販特級試薬を、イオン交換水に溶解させたものを用いた。添加するデキストリンには、めっき浴中で溶解性の高かった Dex1、Dex2(および#6)を用いたが、特に断らない限り Dex2 を主に用いた。デキストリン濃度は $1\sim 10\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ と変化させた。浴 pH は希釈硫酸水溶液により 1.8~2.0 に調整し、浴温は 50℃で一定とした。異なる皮膜組成のめっきを得るために、めっき浴中の Co イオン濃度およびデキストリン濃度、並びにめっき電流密度を変化させた。めっき浴量は 5L(角槽では 1L)とし、主に $1\text{m}\cdot\text{sec}^{-1}$ の流速に制御した。めっき付着量は、 $30\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ とした。また、めっき基材には極低炭冷延鋼板を用い、予め裏面およびエッジをポリエステルシールでシールし、

被めっき面積が $100 \times 100 \text{ mm}^2$ となるよう調整した。基材と陽極とのギャップは 10 mm とし、陽極には、不溶性陽極として酸化イリジウムをコーティングした Ti 板を使用した。尚、前処理には、めっき基材を溶剤脱脂後、 $5 \text{ wt}\% \text{ NaOH}$ による陰極電解脱脂 ($4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2} \times 10 \text{ s}$) および $8 \text{ vol}\% \text{ H}_2\text{SO}_4$ による浸漬酸洗を行った。

Table 2-3 Standard bath composition and plating conditions.

Bath composition		Plating conditions	
Zinc sulfate heptahydrate	$1.2\text{-}1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Current density	$20\text{-}80 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$
Cobalt sulfate heptahydrate	$0.3\text{-}0.42 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	Flow rate	$0.1\text{-}2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Sodium sulfate	$0.25\text{-}0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	pH	1.8-2.0
Dextrin	$1\text{-}10 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$	Bath temperature	50°C

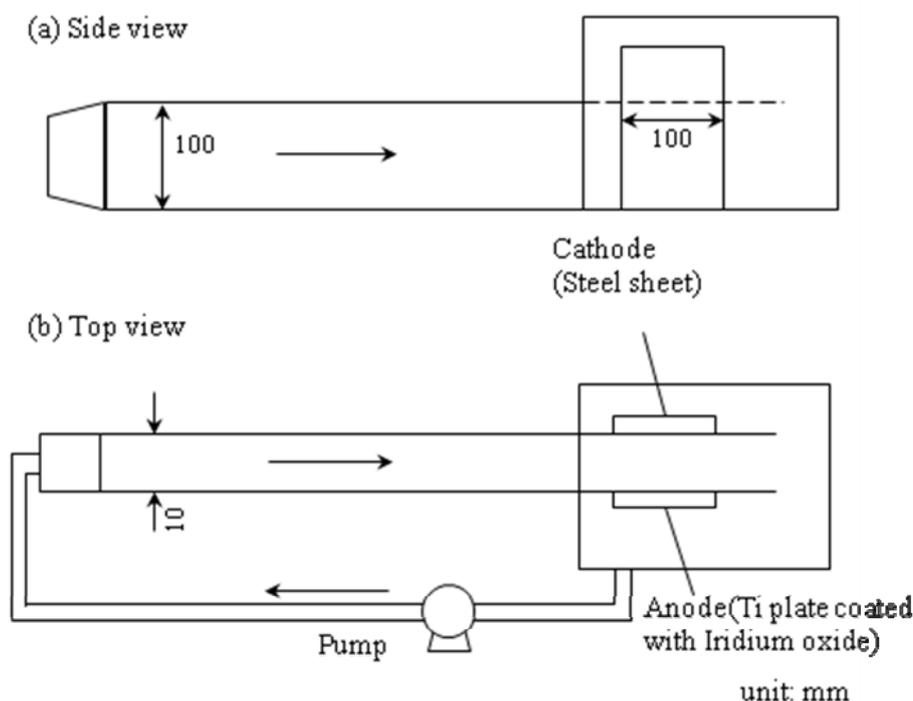


Fig.2-8 Experimental plating equipment of solution flow type cell.

(a)Side view, (b)Top view

2.2.2 めっき皮膜の評価

めっき皮膜中の Zn および Co 含有量は、得られためっき皮膜を $6 \text{ vol}\% \text{ 塩酸}$ に溶解し、ICP-AES (Inductively Coupled plasma-Atomic Emission Spectrometry : 高周波誘

導結合プラズマ発光分光分析、島津製 ICPV-1014)により定量した。めっき皮膜中のデキストリン含有量については、Fig.2-9 に示すフェノール硫酸法^{11),12)}により求めた。 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ によりめっき皮膜を溶解後、 $36\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の濃硫酸を加えてデキストリンをグルコース単量体にまで分解した後、フェノールとの呈色反応を行い、反応生成物の量を吸光度法(波長:490nm)により定量した。検量線は、グルコースの濃度を変化させて作製した。デキストリンの定量分析に関し、めっき皮膜溶解の溶媒として、硫酸を用いた。従来の塩酸皮膜溶解を用いないのは溶媒成分の塩素イオンによる吸光度の変動が大きく、分析値に誤差を生じるためである。尚、デキストリン含有量の単位として、重量%(wt%)を用いたが、一部体積%(vol%)も用いた。その場合には、グルコース密度($1.54\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)による濃度換算を行った。

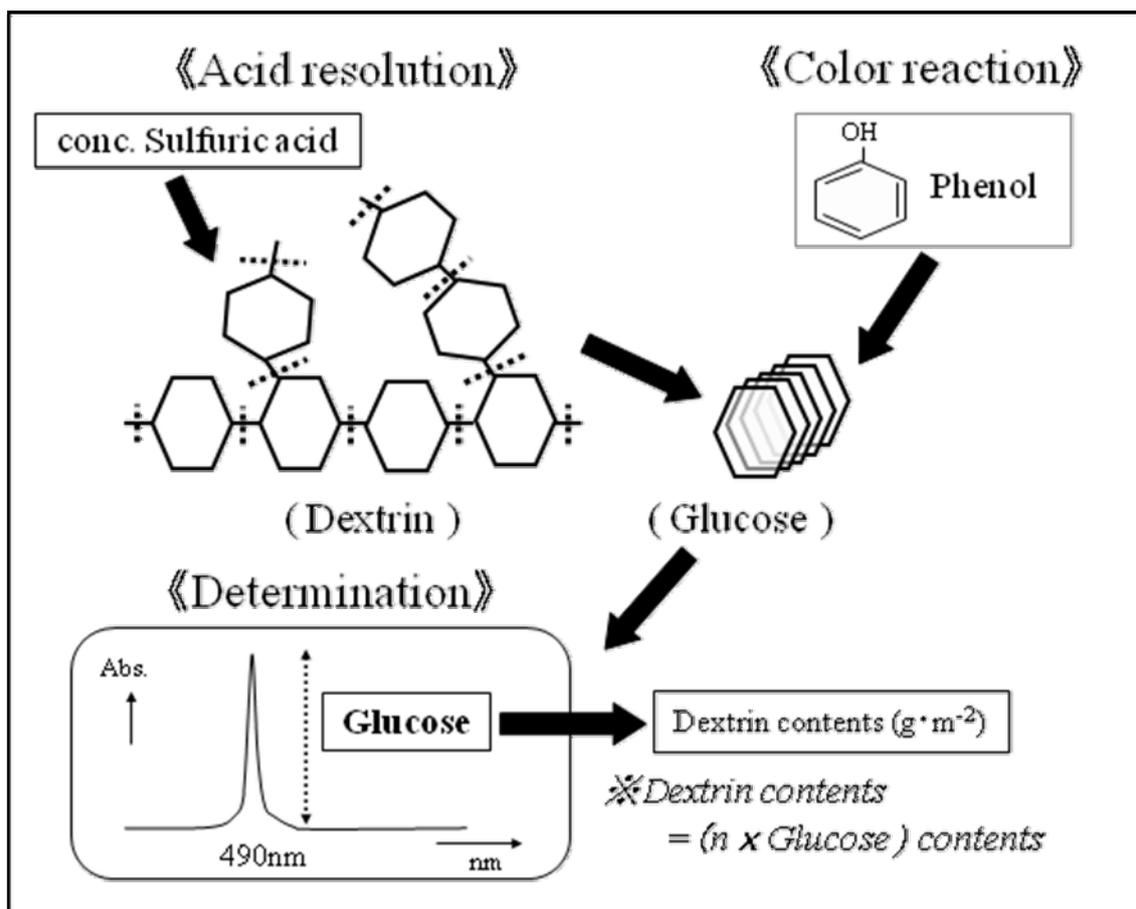


Fig.2-9 Determination of Dextrin contents by phenol-sulfuric acid colorimetric method.

2.2.3 実験結果と考察

[Co およびデキストリンの共析挙動]

Fig.2-10 に、Zn-Co めっき皮膜中の Co 含有量とめっき浴中の金属 Co 組成量との関係を示す。図中の C.R.L.は、めっき成分合金比(Co 含有量)がめっき中と浴中において等しい場合を示す組成参照線(Composition Reference Line)であるが、本皮膜での Co 含有量はこの C.R.L.から下方に外れ、通常、優先的に析出すると予測される電気化学的に貴な Co の電析が抑制されている。共析形態としては、これまでに Brenner¹³⁾の分類した異常型共析に相当する。異常型共析について、Dahmsら¹⁴⁾は、Fe-Ni 合金めっきにおける卑な成分である Fe の優先析出が、陰極に吸着した水酸化物層による Ni 電析の妨害によるものであると報告している。また、Zn-鉄族合金めっきについても、陰極表面に生成した吸着水酸化亜鉛層により貴な鉄族金属の電析が抑制される機構¹⁵⁾が提案されている。Fig.2-10 に示すように、Co 共析量は、めっき浴中 Co 組成量の増加と共に増加するものの、共析量としては 0.5~1.5wt%と低く抑えられた。また、Fig.2-11 および Fig.2-12 には電流密度が及ぼす Co 共析量および電流効率への影響を示すが、高電流密度ほど、Co 共析量

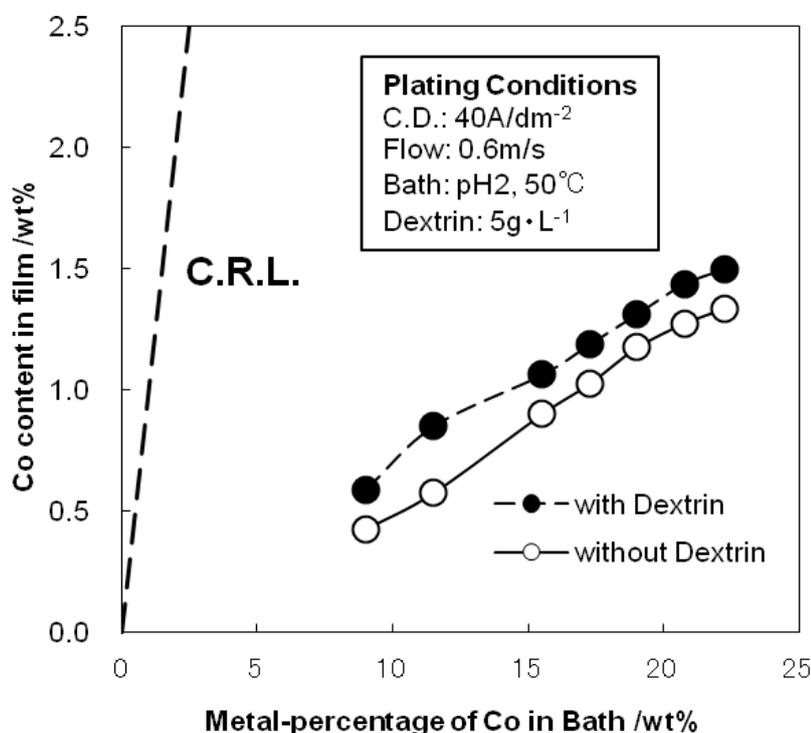


Fig. 2-10 Effect of Metal-percentage of Co in plating bath on electrodeposited alloy composition

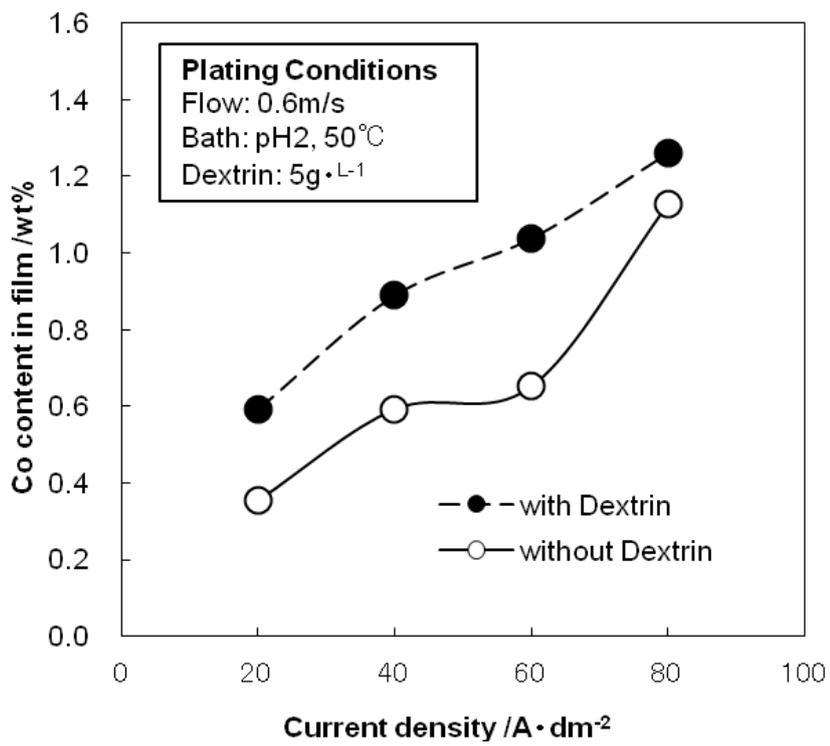


Fig.2-11 Effect of current density on electrodeposited alloy composition.

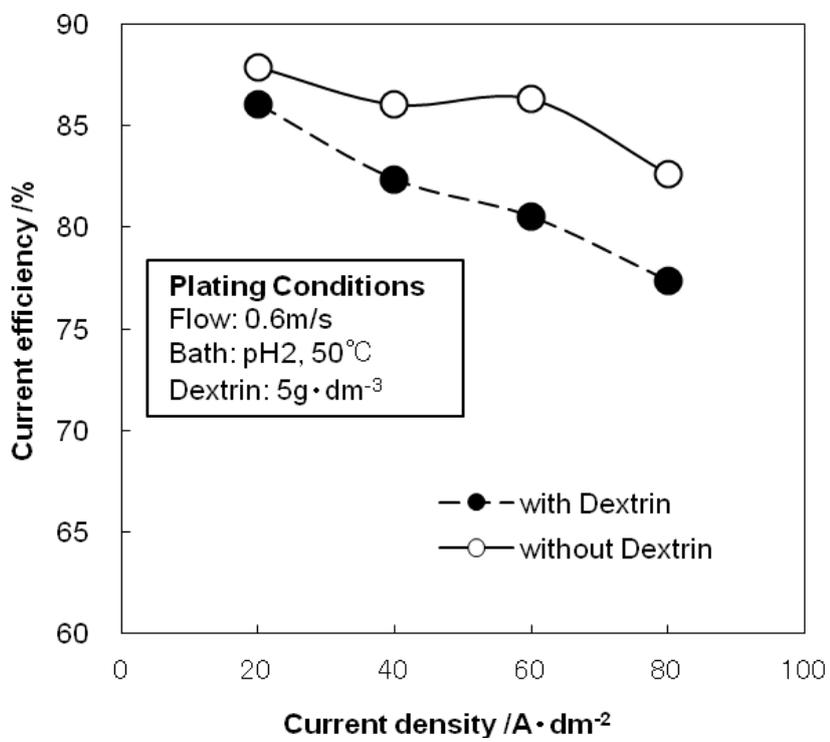


Fig.2-12 Effect of current efficiency on electrodeposited alloy composition.

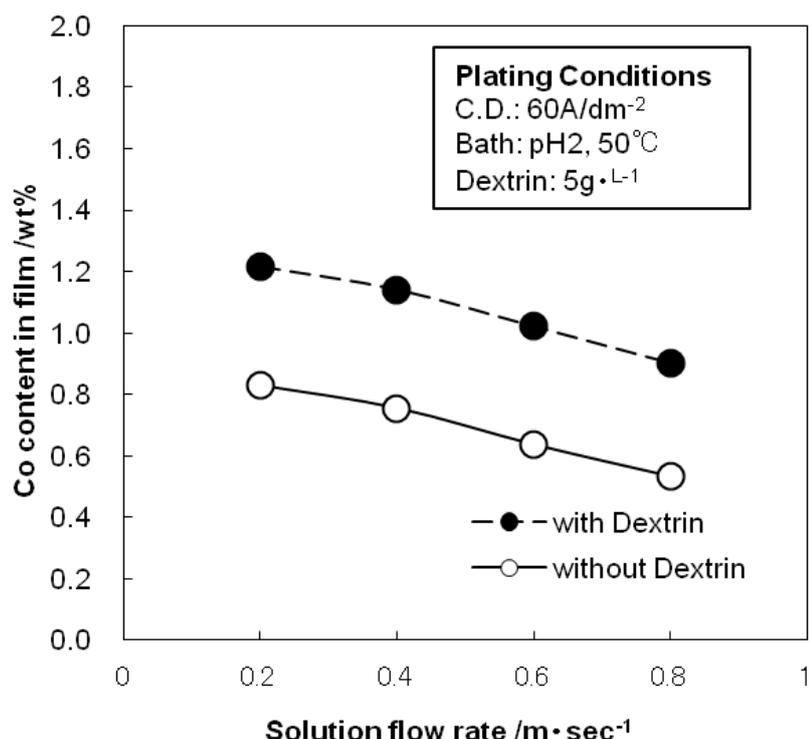


Fig.2-13 Effect of solution flow rate on electrodeposited alloy composition.

が増加し、電流効率が低下する変化となった。また、Fig.2-13 には液流速の影響を示すが、低流速ほど Co 共析量は増加する傾向を示した。これら電解条件に伴う Co の共析挙動については、上述の Dahms らが提唱した異常型電析における電極界面での挙動、すなわち、陰極での水素発生に伴う pH 上昇により生成した水酸化物層が関与しているものと考えられる。また、水酸化物層と Zn および Ni の析出速度について、渋谷ら¹⁶⁾はこの水酸化物層(水酸化亜鉛)の厚みが強く影響することを示しているが、Co は Ni と同族元素であり化学的性質が類似するため、Co 共析速度にも同様に影響することが考えられる。以下、この考えに基づき、定性的な考察を進める。この水酸化物層の厚みは、めっき界面での pH および液流速が影響し、高電流密度においては、陰極界面での水素発生量が多く (Fig.2-12 : 高電流密度では電流効率が低下する)、pH の上昇し易い環境であることから、水酸化物層の生成が促進され、水酸化物層厚みが厚くなる。また、低流速のもとでは、界面 pH の緩衝作用が小さく、一旦上昇した pH の低下が抑制されるため、同様に水酸化物層の厚みは厚くなる。電解時の界面 pH について、渋谷らはアンチモン微小電極を用いた界面 pH の測定により、電解時の界面 pH は 5.2 が上限で

あること¹⁶⁾を報告しており、電極表面に形成される水酸化物層は水酸化亜鉛層¹⁷⁾と推測される。Znはこの水酸化物層中では水酸化亜鉛として存在し、この形態で陰極面に供給される。従って、陰極面へのZnの供給速度はこの水酸化物層が厚くなるにつれて相対的に減少する。一方、Coイオンは上記のpH域では水酸化物の形態をとらないが、この水酸化物層によって阻害され、やはり水酸化物層が厚くなると相対的にCoの供給速度も減少する。この層の厚さに対する供給速度の減じる割合がZnの方が大きいため¹⁶⁾、高電流密度並びに低流速の条件下では、陰極面へのZn供給比率が減少することで、相対的にCo共析量が増加したものと推察される。

次に、デキストリン(Dex2)共存下でのCo共析量の変化に着目すると、Fig.2-10~13のいずれも、Co共析の促進される結果を示した。これらのことは、デキストリンの電極への吸着が、コバルトの異常型電析に影響を及ぼしている可能性が考えられる。福島らは、Fig.2-14¹⁵⁾に示すZn-Co合金めっきにおけるCo共析量と電流密度との関係を示しているが、 $0.01 \sim 0.1 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ の低電流密度領域では、ほぼCoのみが共析する。デキストリンのような電流を通し難い物質(絶縁物)が電極表面に部分的に吸着すると、その部分への電流が大きく減少し、結果としてCo共析量を増加させたことが推定される。このため、デキストリン共存下では、いずれのめっき条件においてもCo共析が促進される結果を示したものと考えている。

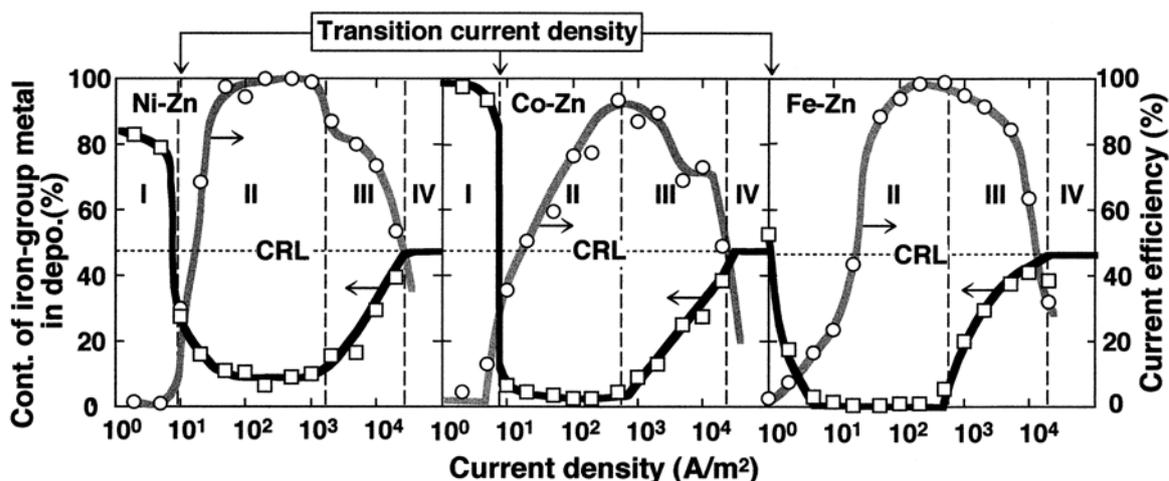


Fig.2-14¹⁵⁾ Current density-dependence of the alloy composition and the current efficiency for alloy deposition in the sulfate baths.((ZnSO_4 0.5 mol/L, (Ni, Co or Fe) SO_4 0.5 mol/L, pH3, 40°C)

さて、Zn-Co めっき皮膜中のデキストリン共析に関し、Fig.2-15 にめっき浴中デキストリン量とめっき皮膜中デキストリン共析量との関係を示す。デキストリンには Dex2 を用いた。Fig.2-15 の結果より、めっき浴中デキストリン量の増加に伴い、デキストリン共析量は徐々に増加するが、めっき浴中のデキストリン量が $5\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上では飽和する傾向を示した。また、Fig.2-16 および Fig.2-17 に示すように、高電流密度および低流速ほど、デキストリン共析量は減少した。さらに、めっき浴中の金属 Co 組成量とデキストリン共析量との関係を Fig.2-18 に示す。めっき浴中の Co 組成量の増加と共にデキストリン共析量の増加する特異な現象がみられた。この現象は、めっき浴中のデキストリンと金属 Co イオンとの化学的相互作用を示唆する結果と考えられる。この作用については次節 2.3 にて考察する。

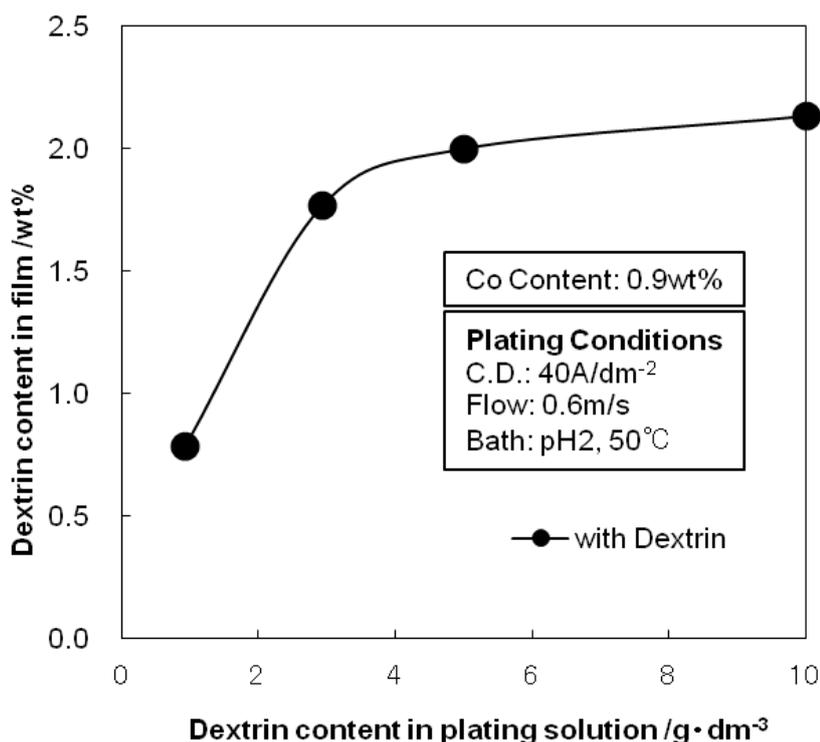


Fig.2-15 Amount of composite dextrin in Zn-Co alloy electrodeposition.

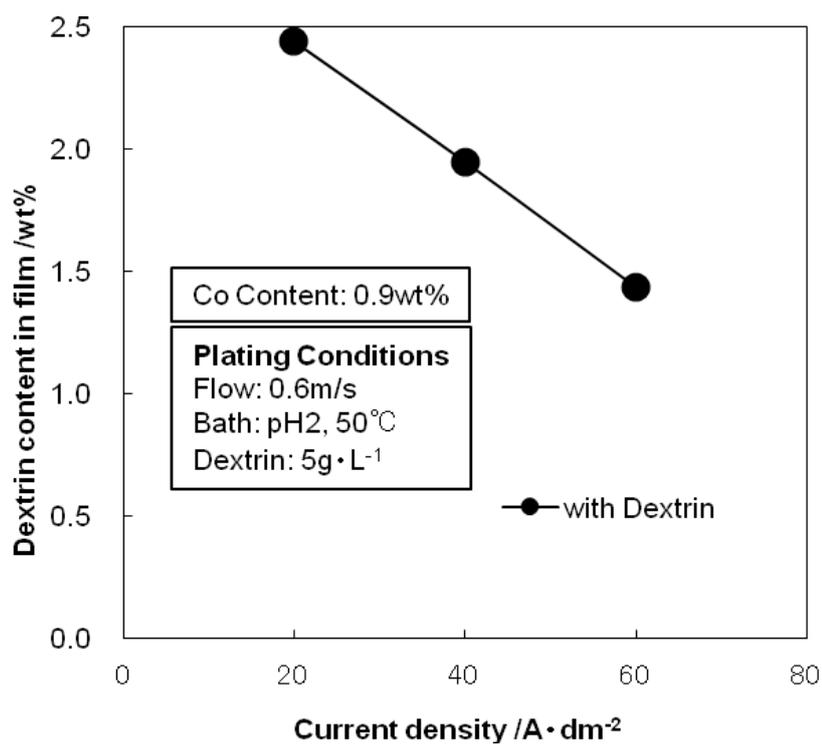


Fig.2-16 Effect of current density on amount of composite dextrin.

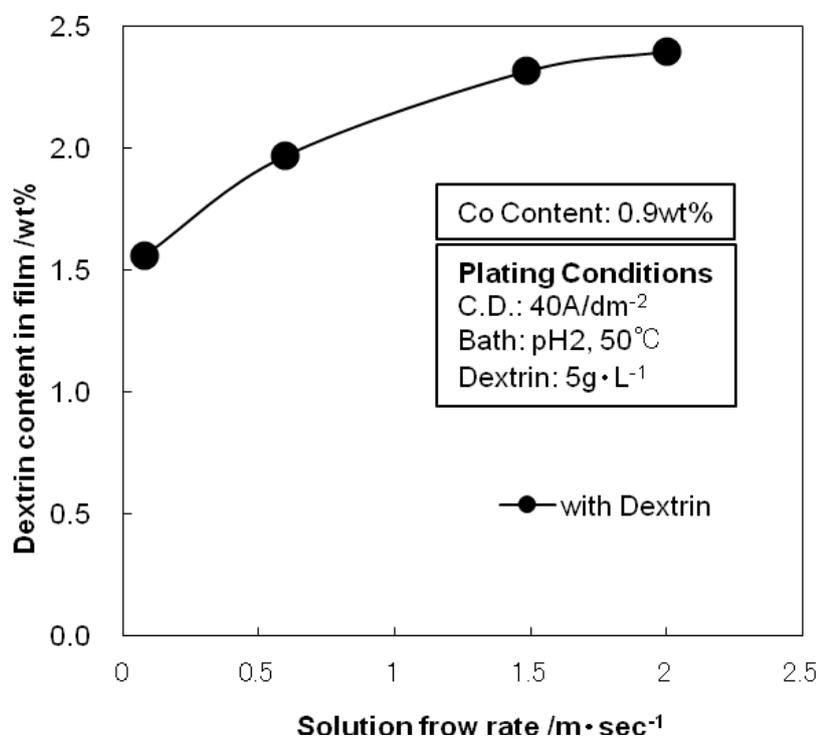


Fig.2-17 Effect of solution flow rate on amount of composite dextrin.

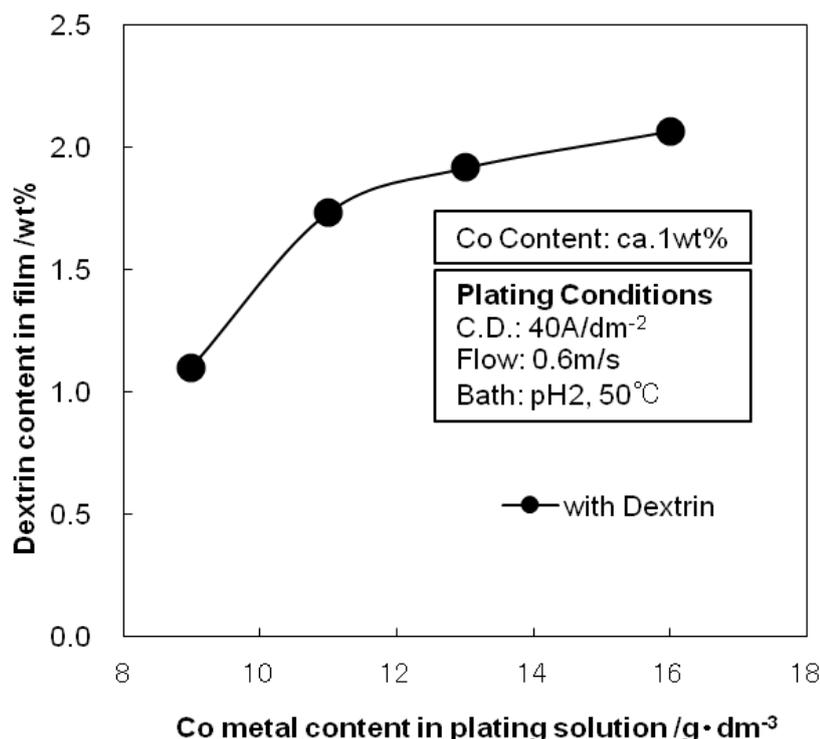


Fig.2-18 Effect of Co metal in solution on dextrin content in film.

[Guglielmi 理論の適用：電流密度が及ぼすデキストリン共析量への影響]

Zn-Co 合金めっきへのデキストリン共析挙動を明らかにする目的で、Guglielmi の提唱する粒子の二段階吸着理論⁹⁾を適用した。粒子のめっき共析に関して、これまでにいくつかの機構^{9),18),19)}が提案されており、Guglielmi は、めっき皮膜中の粒子共析量と浴中の粒子濃度との関係が Langmuir 型の吸着等温線に類似すること、および粒子共析量が電流密度依存性を示すことから、粒子共析が二段階の吸着過程により生じていると仮定し、粒子の二段階吸着モデルによる共析理論式を導いた。以下に理論式の導出を概略する。Guglielmi は、電極表面において、第一段階で粒子が弱く吸着し、第二段階で電析の電場によって電気化学的に強く吸着する二段階の吸着モデルを考えた。それぞれの吸着被覆率は次式で表わされる。

$$\sigma = S_l/S \quad \theta = S_s/S \quad [1]$$

σ : 弱い吸着被覆率、 θ : 強い吸着被覆率

S : 全電極面積、 S_l : 弱い吸着の電極面積、 S_s : 強い吸着の電極面積

電極の $(1-\theta)$ の部分での粒子の弱い吸着が平衡状態と仮定すると、

$$\sigma = \frac{kC}{1+kC} (1-\theta) \quad [2] \text{ Langmuir adsorption isotherm}$$

C : 分散粒子濃度、

k : 粒子と電極の相互作用に関わる定数

第二段階の吸着は電場に依存するため、速度因子を導入し、

$$\frac{dV_p}{dt} = \sigma v_0 \exp(B\eta) = v_0 \exp(B\eta) (1-\theta) \frac{kC}{1+kC} \quad [3]$$

dV_p/dt : 粒子の強い吸着速度(vol/cm²·sec)

$v_0 \exp(B\eta)$: 速度因子、 η : 電析の過電圧、 v_0 およびB : 粒子析出に関する定数

ファラデーの法則より、析出金属の電析速度は、

$$\frac{dV_m}{dt} = \frac{Wi}{nFd} \quad [4] \quad dV_m/dt : \text{電析速度(vol/cm}^2\text{·sec)}$$

W : 原子量、i : 電流密度、n : 価数、F : ファラデー定数、d : 密度

粒子の皮膜体積含有率を α とすると、

$$\frac{dV}{dt} = \frac{dV_m}{dt(1-\alpha)} = \frac{Wi}{nFd(1-\alpha)} \quad [5] \text{ 複合皮膜析出速度(vol/cm}^2\text{·sec)}$$

$$i = (1-\theta)i_0 \exp(A\eta) \quad [6] \text{ 電析電流}$$

A : 金属析出に関する定数

$$\therefore \frac{dV}{dt} = \frac{Wi_0 \exp(A\eta) (1-\theta)}{nFd(1-\alpha)} \quad [7]$$

また、

$$\alpha = \frac{dV_p/dt}{dV/dt} \quad [8]$$

[3]、[7] 式を [8] 式に代入して、

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{nFdv_0}{Wi_0} \exp\{(B-A)\eta\} \frac{kC}{1+kC} \quad [9]$$

α が小さいとき $\alpha/(1-\alpha) \doteq \alpha$ 故に、

$$\frac{C}{\alpha} = \frac{W_{i_0}}{nFdv_0} \exp\{(A-B)\eta\} \left[\frac{1}{k} + C \right] \quad [10]$$

$$\tan\Phi = \frac{W_{i_0}}{nFdv_0} \exp\{(A-B)\eta\} \quad [11]$$

とすると、 C/α vs C のプロットは切片： $-1/k$ 、傾き： $\tan\Phi$ の直線となる。

α が小さいとき、 $i/i_0 = \exp(A\eta)$ とすると、

$$i_0 \exp\{(A-B)\eta\} = i_0 \exp\{A\eta(1-B/A)\} = i_0^{B/A} i^{(1-B/A)} \quad [12]$$

$$\therefore \log(\tan\Phi) = \log \frac{W_{i_0}^{B/A}}{nFdv_0} + (1-B/A)\log(i) \quad [13]$$

となる。

デキストリンの Zn-Co めっきへの共析において、先述の Fig.2-15 および Fig.2-16 の結果は、この Guglielmi の二段階吸着モデルの仮定に適合していると考えられ、この共析理論式を適用した。デキストリンには、Dex2 を用いた。めっき条件は、電流密度を三水準(30, 50, 70A/dm²)変化させ、デキストリン添加濃度を 2~4 水準(1, 3, 5, 10g·dm⁻³)変化させた。これらの結果を Fig.2-19 および Table 2-4 に示す。さらに、式 [10] に基づくプロットを行うと、Fig.2-20 のようになる。いずれの電流密度においても、めっき浴中濃度(C vol%)と C/α との関係には良好な直線関係が認められ、Guglielmi の二段階吸着モデルに良く合うことが分かる。また、Fig.2-20 より C 軸上の切片(-1/k)を求め、吸着係数 k を求めると、各電流密度に対して、それぞれ k=11.9、10.2、20.8 であった。皮膜中のデキストリン体積含有率：共析量(α)とめっき面に強く吸着されるデキストリン粒子の被覆率(θ)が等しいと仮定し、上述の k 値を Langmuir の吸着等温式 [2] に代入することにより、めっき面における弱い吸着被覆率(σ)を算出した(Table 2-4 右に示す)。電極面における弱い吸着被覆率(σ)とデキストリン共析量(α)との関係を Fig.2-21 に示す。吸着被覆率とデキストリン共析量との間に明確な正相関がみられ、電極面へのデキストリン吸着がデキストリンの共析に強く影響を及ぼしていることが分かる。このことは、液流速の増加が、電極界面へのデキストリンの供給を促進し、吸着被覆率を高める方向に作用すると考えると、Fig.2-17 での液流速増加に伴うデキストリン共析量の増加挙動を定性的に説明し得る。さらに、Fig.2-22 には、式 [13] を用いて、式 [11] で示される勾配 $\tan\Phi$ と電流密度との関係をプロットした結果

を示す。この勾配から A と B との関係、すなわち金属の析出(A：金属析出に関する定数)とデキストリンの析出(B：粒子析出に関する定数)との関係を求めると、 $B=0.4282A$ ($B < A$)となる。この結果は、電流密度を上げていくと、デキストリンの共析速度が金属の析出速度に追いつかず、皮膜中のデキストリン共析量が減少することを示しており、Fig.2-16 での変化挙動に対応する。

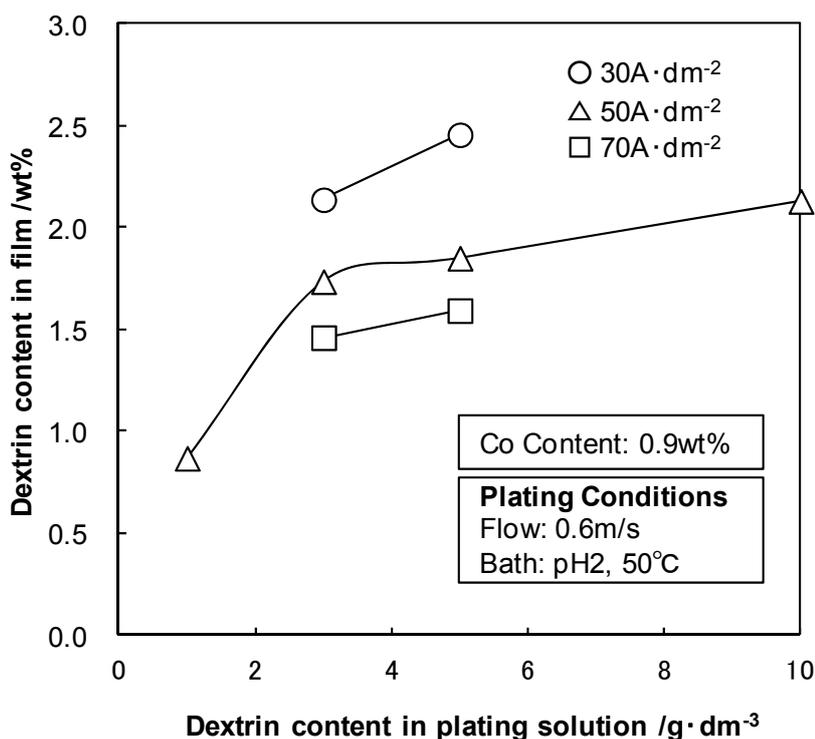


Fig.2-19 Dextrin content in film with various current density of plating.

Table 2-4 The numerical value using for application of Guglielmi'equation and the result.

Dextrin	Current density /A·dm ⁻²	Dextrin content in plating bath /g·dm ⁻³	Dextrin content in plating bath : C /vol%	Dextrin content in film /wt%	Dextrin content in film : α /vol%	C/α	k	100σ /vol%
	30	3	0.19	2.14	9.19	0.021	11.9	68.4
		5	0.32	2.46	10.44	0.031	11.9	77.5
Dex1	50	1	0.06	0.87	3.90	0.017	10.2	39.5
		3	0.19	1.74	7.56	0.026	10.2	65.4
		5	0.32	1.85	8.03	0.040	10.2	75.4
	70	10	0.65	2.13	9.15	0.071	10.2	85.0
		3	0.19	1.46	6.42	0.030	20.8	79.0
		5	0.32	1.59	6.98	0.047	20.8	85.7

[Density] Zn: 7.13g·cm⁻³, Dextrin(Glucose): 1.54g·cm⁻³

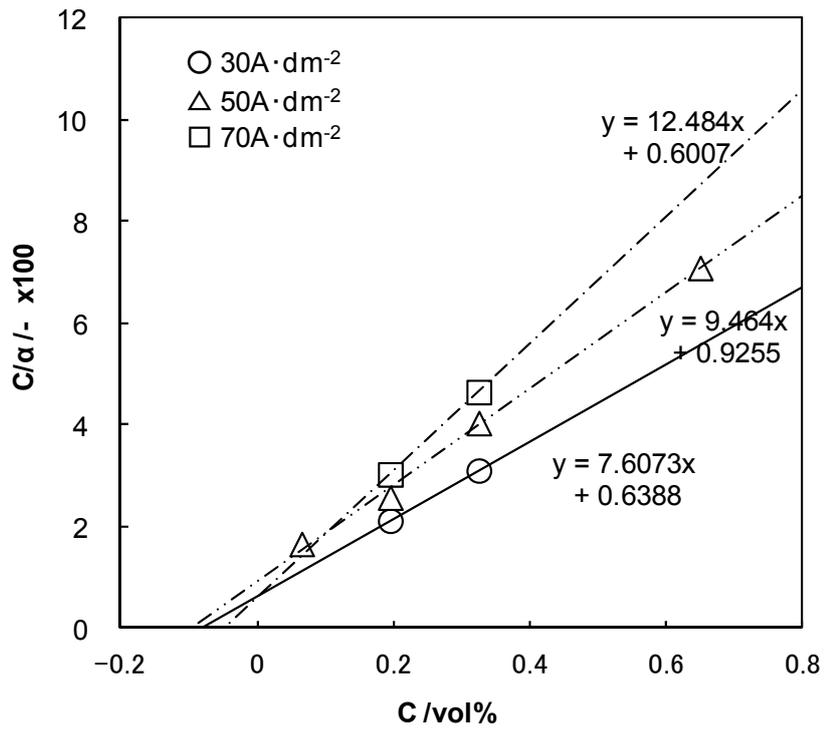


Fig.2-20 Codeposition behavior of dextrin in Zn-Co alloy electrodeposition.

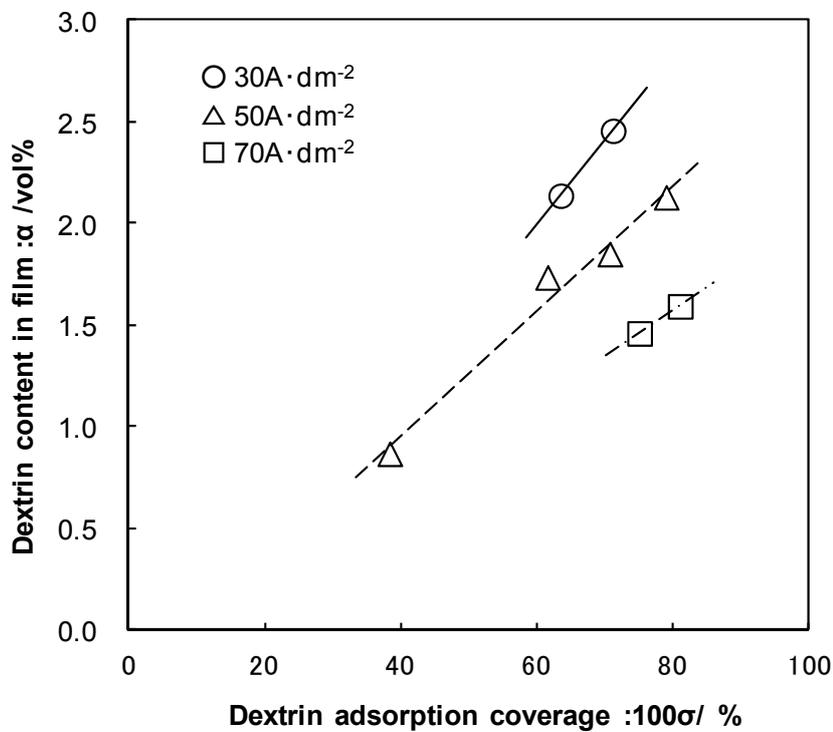


Fig.2-21 Influence of dextrin adsorption coverage of plating surface on dextrin content in film.

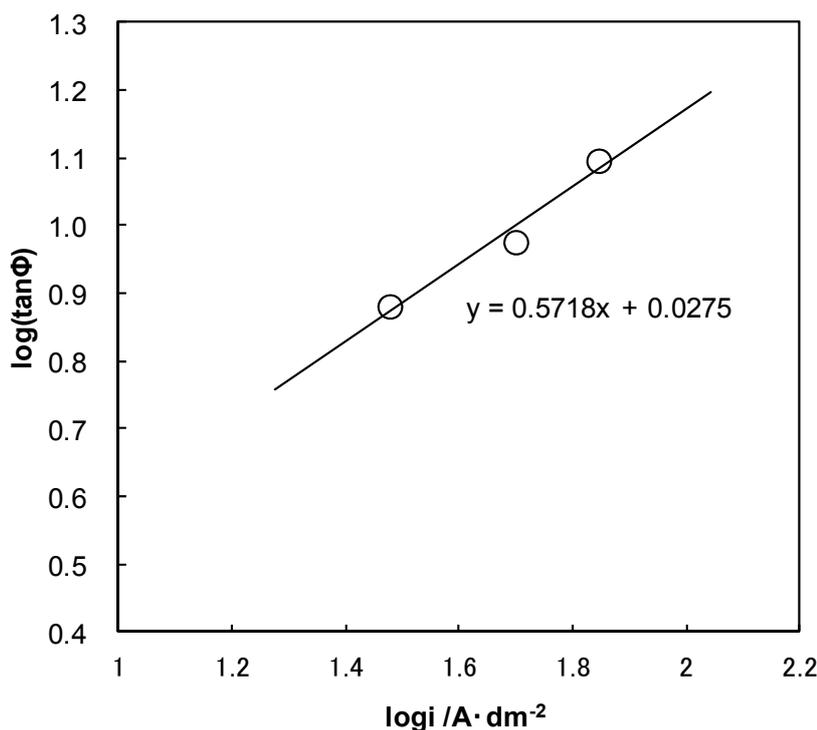


Fig.2-22 Influence of current density on plating codeposition behavior.

[Guglielmi 理論の適用：分子量が及ぼすデキストリン共析量への影響]

デキストリンは先述の通り、分子量分布を有する高分子有機物であり、その共析挙動を明確にするためには、分子量の影響についても考慮しておく必要がある。そこで、分子量の異なる三種のデキストリン(Dex1, Dex2 および#6)に対して、同様に Guglielmi の共析理論式を適用した。Fig.2-23 に、これら三種のデキストリンにおける、めっき浴中デキストリン量とめっき皮膜中デキストリン共析量との関係を示す。めっき浴中デキストリン量を増加していくと、皮膜中デキストリン共析量は増加、もしくは $5\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上で飽和(Dex2 ではやや減少)する。#6 はこれら三種の中では最もデキストリン共析量が少なく、Dex1、Dex2 の順序で共析量は多くなった。式 [10] に従いプロットした結果を Fig.2-24 に示す。いずれのデキストリンにおいても、浴中濃度(C vol%)と C/α との関係には良好な直線性が得られており、Guglielmi の二段階吸着の過程に従って共析していることが示唆される。また、Fig.2-24 より吸着係数 k を求めると、Dex1 で $k=5.9$ 、Dex2 で $k=44.9$ 、#6 で $k=27$ であった。電極面における弱い吸着被覆率とデキストリン共析量との

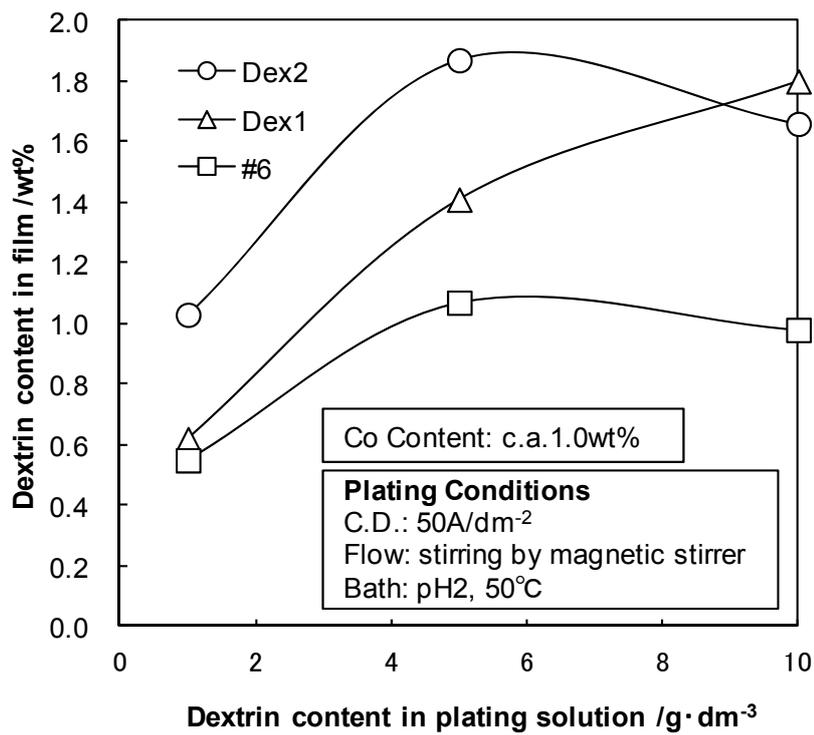


Fig.2-23 Dextrin content in Zn-Co plating film with various dextrans.

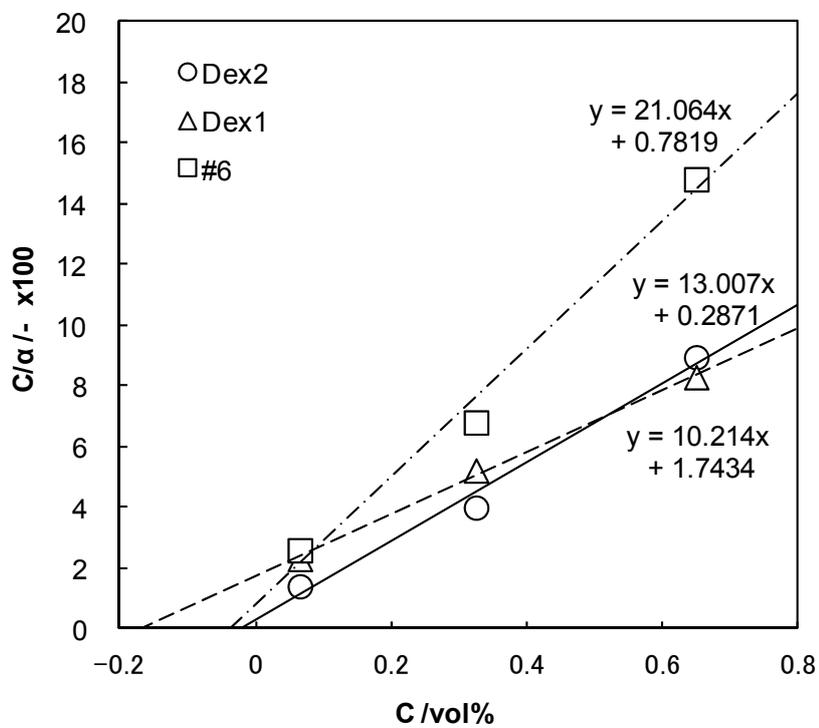


Fig.2-24 Codeposition behavior of dextrin in Zn-Co alloy electrodeposition.

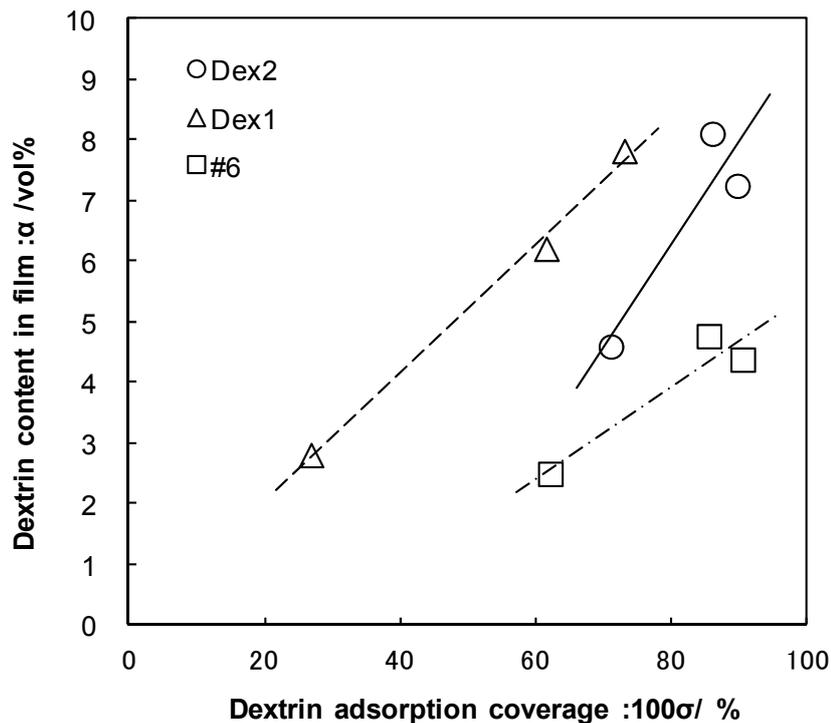


Fig.2-25 Influence of dextrin adsorption coverage of plating surface on dextrin content in film.

Table 2-5 The numerical value using for application of Guglielmi'equation and the result.

Dextrin	Dextrin content in plating bath /g·dm ⁻³	Dextrin content in plating bath : C /vol%	Dextrin content in film /wt%	Dextrin content in film : α /vol%	C/α	k	100σ /vol%
Dex1	1	0.06	0.62	2.81	0.023	5.87	26.8
	5	0.32	1.41	6.21	0.052	5.87	61.5
	10	0.65	1.8	7.82	0.083	5.87	73.0
Dex2	1	0.065	1.03	4.60	0.014	44.86	71.0
	5	0.325	1.87	8.11	0.040	44.86	86.0
	10	0.649	1.66	7.25	0.090	44.86	89.7
#6	1	0.065	0.55	2.50	0.026	27.00	62.1
	5	0.325	1.07	4.77	0.068	27.00	85.5
	10	0.649	0.98	4.38	0.148	27.00	90.5

[Density] Zn: 7.13g·cm⁻³, Dextrin(Glucose): 1.54g·cm⁻³

関係を Fig.2-25 に示す。尚、各種計算に用いた数値および計算結果を Table 2-5 にまとめて示す。Fig.2-25 の結果より、いずれのデキストリンにおいても、電極面における弱い吸着被覆率の増加と共に、デキストリン共析量の増加していく傾向にあるものの、同率の吸着被覆率であっても、デキストリン種によって、デキス

Table.2-6 Dextrin existence ratio and dextrin adsorption coverage on plating surface for every molecular weight.

Dextrin	Dextrin existence ratio /-				100σ /vol%	100σ' /vol%			
	<10 ³	10 ³ -10 ⁴	10 ⁴ -10 ⁵	>10 ⁵		<10 ³	10 ³ -10 ⁴	10 ⁴ -10 ⁵	>10 ⁵
Dex1	41.1	48.2	8.0	2.7	26.8	11.0	12.9	2.2	0.7
					61.5	25.3	29.7	4.9	1.6
					73.0	30.0	35.2	5.9	2.0
Dex2	8.8	74.6	7.0	9.6	71.0	6.2	53.0	5.0	6.9
					86.0	7.5	64.1	6.0	8.3
					89.7	7.9	66.9	6.3	8.7
#6	62.3	34.2	3.5	0.0	62.1	38.7	21.2	2.2	0.0
					85.5	53.2	29.2	3.0	0.0
					90.5	56.3	30.9	3.2	0.0

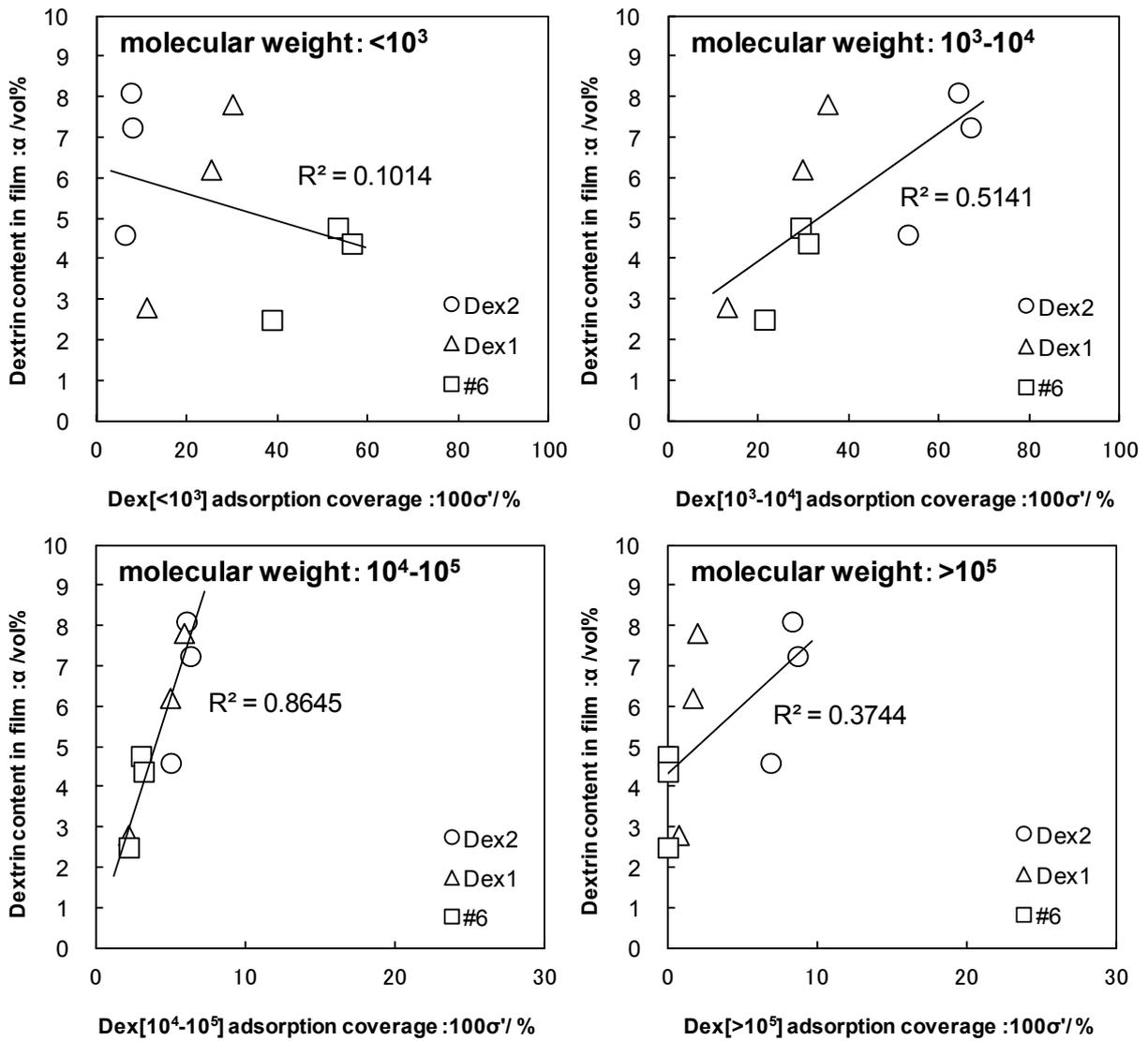


Fig.2-26 Relation with dextrin content in film and dextrin adsorption coverage by the change of a molecular weight range.

トリン共析量には差が生じている(尚、本検討では、電流密度は一定としているため、前項の Fig.2-21 での結果とは挙動が異なり、デキストリン分子量の影響が反映された結果と考えている)。この理由として、Guglielmi の二段階吸着モデルにおいて、第一段階で弱く吸着されたデキストリンのうち、特定のデキストリンが第二段階で優先的に電析している可能性を考えた。三種のデキストリンでは、異なる分子量分布を有するため、分子量によってその存在比率には差がある。そこで、各デキストリンの分子量を四つの分子量範囲に区分し、その範囲毎のデキストリン存在比を用いて、弱く吸着されたデキストリンの分子量範囲毎の吸着被覆率を求めた。四つの分子量範囲におけるデキストリン存在比は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)測定により得られる分子量分布曲線の累積分率から算出した。デキストリン存在比の結果を Table 2-6 に示す。さらに、このデキストリン存在比を乗じた吸着被覆率、すなわち分子量範囲毎の吸着被覆率(σ' 、Table 2-6 右に併せて示す)とデキストリン共析量との関係を Fig.2-26 に示す。分子量範囲が $10^3 \sim 10^4$ および $10^4 \sim 10^5$ では、吸着被覆率とデキストリン共析量との間に相関関係がみられており、特に $10^4 \sim 10^5$ の分子量範囲で相関が強かった。これらのことは、第二段階でのデキストリンの電析過程において、特定の分子量： $10^3 \sim 10^5$ のデキストリンが優先的に電析していることを示唆するものと考えている。

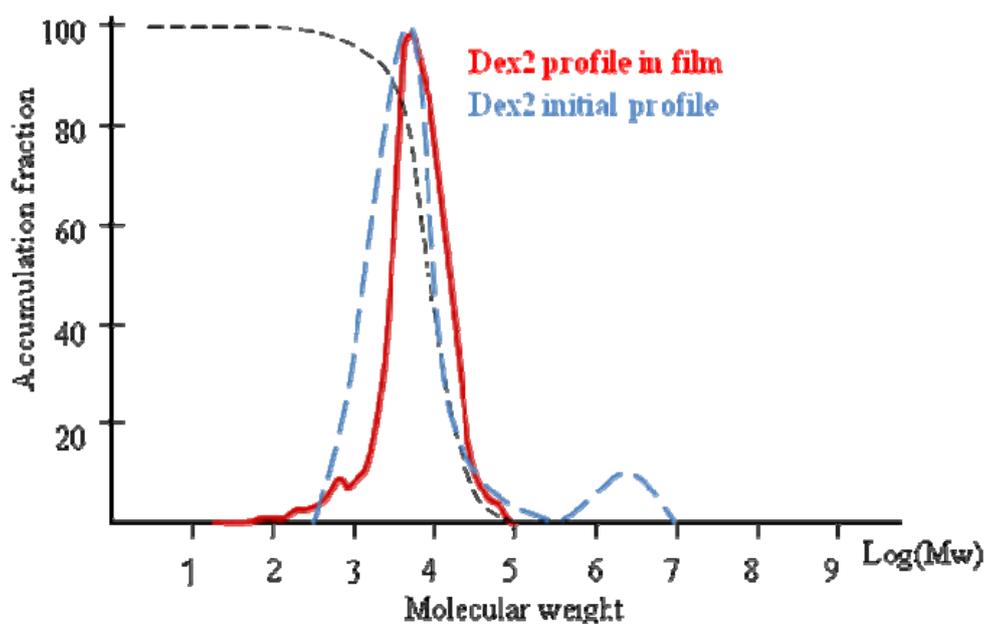


Fig.2-27 Molecular weight distribution of dextrin codeposited in plating film.

さらに、Fig.2-27 には、Dex2 を用いて作製しためっきの皮膜中デキストリンの分子量分布を測定した結果を示すが、およそ $10^3 \sim 10^5$ の分子量分布が得られており、上記の示唆を裏付ける結果となった。尚、これら特定の分子量のデキストリンが強く共析に関与した理由は不明である。電極面への吸着に際してのデキストリン構造因子(立体障害など)の影響が考えられ、めっき浴中におけるデキストリンの化学状態および構造把握など、さらに詳細な解析・検討が必要と思われる。

以上のように、デキストリンを複合させた Zn-Co 合金めっきにおいて、めっき浴条件およびめっき電解条件が及ぼす Co 共析並びにデキストリン複合共析への影響を調査した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 本めっき皮膜は Co の異常型共析の挙動を示した。高電流密度および低流速の電解条件下で Co 共析量は増加した。各電解条件の変化に伴う電極界面での形成水酸化物層の厚み変化が Co 共析量の増減に影響を及ぼしていると推察される。デキストリンの添加浴では Co 共析量の増加する傾向がみられ、デキストリン吸着による局所的な電流密度の低下がその要因と考えられる。
- (2)めっき浴中デキストリン量の増加に伴い、デキストリン共析量は増加した。高電流密度および低流速の電解条件下でデキストリン共析量は減少した。
- (3)めっき浴中の金属 Co イオンの増加に伴い、デキストリン共析量は増加した。めっき浴中における金属 Co イオンとデキストリンとの化学的相互作用が示唆される。
- (4)デキストリンの共析挙動は Guglielmi の二段階吸着モデルに従う。高電流密度では、デキストリンの共析速度が金属の析出速度に追いつかず、デキストリン共析量が減少し、低流速では、電極面へのデキストリンの供給が不足し、デキストリンの吸着被覆率が低下するため、デキストリン共析量の減少することが推察される。
- (5)分子量の異なるデキストリンでは共析量に差が生じた。デキストリンの吸着被覆率が同じでも共析量は異なり、特定分子量： $10^3 \sim 10^5$ のデキストリンが電析に強く関与することが示唆される。

2.3 めっき浴中における成分化学種の相互作用

デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきにおける Co 共析挙動において、前節ではめっき浴中に共存したデキストリンと金属 Co イオンとの化学的相互作用が示唆された。めっき浴中の微粒子と金属イオンとの相互作用が粒子共析に関与することは既にいくつかの報告があり^{19),20)}、例えば、林らは粒子表面官能基の金属イオンへの配位などの粒子と金属イオン間の化学的相互作用の重要性を示している^{21),22)}。本節では、この化学的相互作用を明確にすることを目的とし、電位差滴定法²³⁾などを用いて、めっき浴中の金属イオン種とデキストリンとの反応性を調査した。

2.3.1 実験方法

めっき浴条件およびめっき電解条件を Table 2-7 に示す。Zn-Co 合金めっきの基本浴は、 $1.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硫酸亜鉛七水塩および $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硫酸コバルト七水塩と、支持電解質として $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硫酸ナトリウムにより建浴した。これら各硫酸塩の市販特級試薬の所定量をイオン交換水に溶解し、pH1.8、浴温 50°C に調整した。また、デキストリンとして Dex2 (キシダ化学(株)製、数平均分子量： $M_n 2.2\times 10^3$ 、重量平均分子量： $M_w 1.5\times 10^5$) を用い、 $1\sim 10\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ と変化させてめっき浴に添加した。めっき基板には極低炭冷延鋼板を用い、めっき前処理として、 50°C の 5%NaOH による陰極電解脱脂 ($4\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}\times 10\text{s}$) に続き、室温の 10%HCl による酸洗 (10s 浸漬) を施した。めっきは、対極に酸化イリジウム被覆チタン板を用い、電流密度 $50\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ で通電し、めっき基材に付着量 $30\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ で電析させた。また、Co イオンのデキストリン共析に及ぼす影響を明確にするために、Co イオンを含まない Zn イオンのみのめっき浴を比較に用いた。尚、めっき中のデキストリン共析

Table 2-7 Standard bath composition and plating conditions.

Bath composition		Plating conditions	
Zinc sulfate (heptahydrate)	$1.21\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Current density	$50\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$
Cobalt sulfate (heptahydrate)	$0.21\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	pH	1.8
Sodium sulfate	$0.53\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Bath Temperature	50°C
Dextrin (Dex2)	$1\sim 10\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$		

量は、2.2.2 節および Fig.2-9 で示した定量法により求めた。めっき耐食性については、5%-35℃塩水噴霧試験(SST:Salt Spray Test、JIS Z 2371 に準ずる)による赤錆発生日数を目視評価にて求めた。

2.3.2 金属イオンとデキストリンとの反応性評価

めっき浴中に共存するデキストリンと金属イオンとの反応性を評価するために、アルカリ滴下による電位差滴定を行った。 H_2SO_4 により pH1.8 に調整した $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ZnSO}_4$ 又は CoSO_4 の 50cm^3 滴定溶液に、デキストリンを $5\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ となるよう添加し、自動滴定装置(平沼産業(株)製 COM-1600)を用い、マグネチックスターラー攪拌のもとで $0.4\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NaOH}$ を 0.2cm^3 ずつ、滴下間隔 60 秒で滴下し、アルカリ滴下量と pH との関係プロットして滴定曲線を得た。これをデキストリンの含まない溶液による曲線と比較した。

さらに、デキストリンと金属イオンとの反応性を定量的に評価するために、デキストリンを 5 および $10\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 添加した pH4 の $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ZnSO}_4$ 又は CoSO_4 水溶液の遠心分離($10000\text{rpm}\cdot 10\text{min.}$)を行った。遠心分離によりデキストリンと反応した金属イオンを強制的に分離し、残渣液中の金属イオン量を測定することにより、反応した金属イオン量を求めた。

2.3.3 実験結果と考察

[浴中金属イオンが及ぼすデキストリン共析量への影響]

めっき浴中に添加するデキストリン量を変化させたときの、めっき中デキストリン共析量の変化を Fig.2-28 に示す。Zn イオンのみを含むめっき浴に比較し、Co イオンを含むめっき浴ではデキストリンの共析量が大幅に増加した。また、Fig.2-29 に示す 5%-35℃塩水噴霧試験によるめっき耐食性の相対評価では、めっき中有機物共析量とめっき耐食性との間に良好な正相関が認められ、めっき中の有機物共析量がめっき耐食性を決定する重要な因子であることが分かる。

Co イオンを含むめっき浴で、デキストリン共析が促進された理由として、電析めっき種によるデキストリン吸着性の差²⁴⁾、めっき浴中の金属イオン種とデキストリンとの化学的相互作用の寄与などが考えられるが、ここでは後者の可能性を検討した。

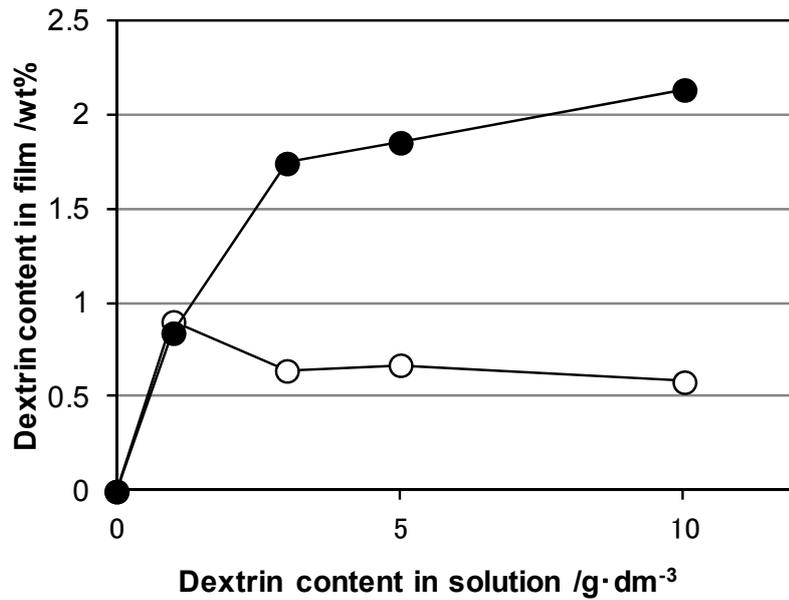


Fig.2-28 Amount of composite dextrin in zinc or zinc alloy electrodeposition.
 ○ : Zn sulfate bath, ● : Zn and Co sulfate bath

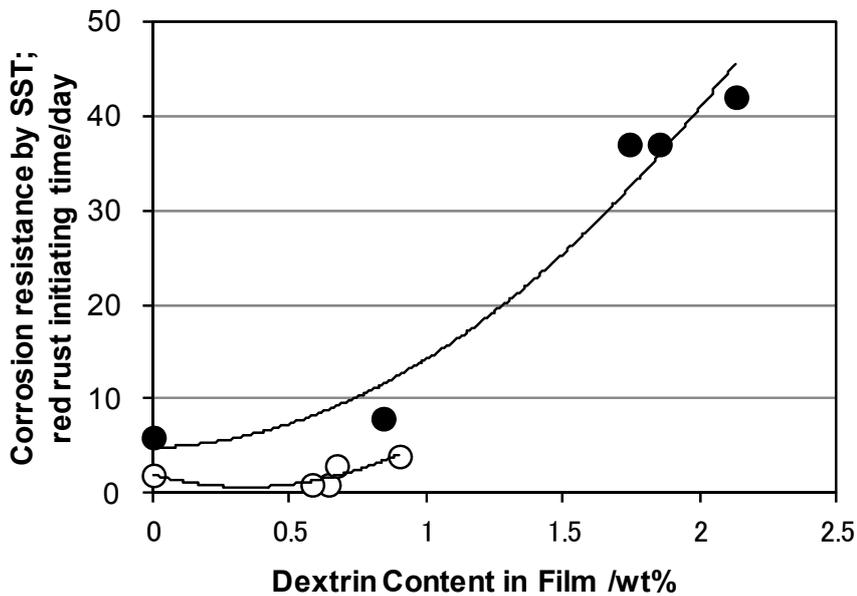


Fig.2-29 Corrosion resistance of dextrin composite zinc or zinc alloy electrodeposition.
 ○ : Zn sulfate bath, ● : Zn and Co sulfate bath
 SST : Salt Spray Test carried out by using 5% NaCl solution at 35°C

[浴中金属イオンとデキストリンとの化学的相互作用]

金属イオンとして Co イオンおよび Zn イオンのみを含む溶液の滴定曲線を

Fig.2-30 に示す。Co イオンをのみを含む溶液において、デキストリンの添加有無の二つの曲線は、アルカリ滴下量が 10cm^3 前後で共に中和を迎えるが、中和までに必要なアルカリ滴下量には差がみられた。デキストリンを添加した溶液で、中和までのアルカリ滴下量が多く、溶液の pH が低く抑えられる挙動を示した。この挙動には、既に示したデキストリンの固体酸としての作用が推定される。デキ

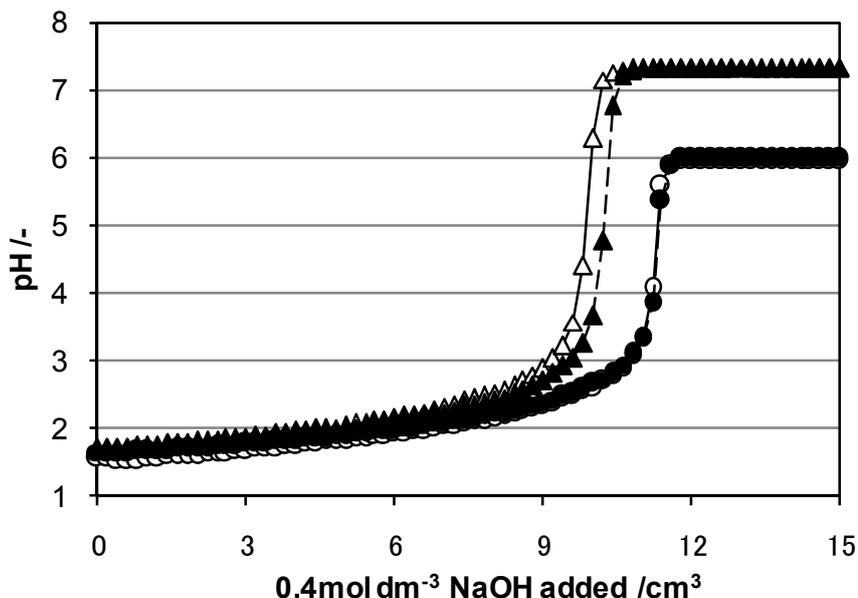
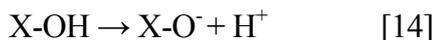


Fig.2-30 Potentiometric titration curves of ZnSO_4 solution and CoSO_4 solution.
 ○ : $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ZnSO}_4$ 50cm^3 , ● : $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{ZnSO}_4$ 50cm^3 +dextrin 0.25g
 △ : $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{CoSO}_4$ 50cm^3 , ▲ : $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{CoSO}_4$ 50cm^3 +dextrin 0.25g

ストリンは六員環構造のグルコース重合体であり、構造中に多数のヒドロキシル基と、重合体の末端では一部開環したアルデヒド基を有し、水溶液中では酸・塩基反応の反応部位となる。デキストリン表面の官能基は、Fig.2-30 中の中和前の二つの曲線が分かれ始める pH 2.3 付近以降で、例えば以下の反応式 [14] で示されるようなプロトンを放出する固体酸として作用し、溶液の pH 上昇を抑制したことが推定される (X-OH はヒドロキシル基を有するデキストリンを略記した)。



一方、金属イオンとして Zn イオンのみを含む溶液の滴定曲線結果では、デキストリン添加有無の二つの曲線はほぼ重なり、デキストリンの固体酸としての作用は Co イオンのみの溶液に比較し小さいことが考えられる。金属イオン種によ

り、デキストリンの固体酸としての作用に差がみられた理由として、金属イオンとデキストリン表面の官能基との反応の関与が挙げられる。反応式 [15] に示すように、金属イオンがヒドロキシル基のプロトン部に置換吸着し、デキストリンからプロトンを放出させる反応を考えた。すなわち、Co イオンは、Zn イオンと比較し、デキストリン表面の官能基に強く置換吸着し、反応式 [14] のプロトン放出反応を促進した可能性が考えられた (M^{2+} は金属イオンを略記した)。



このように、電位差滴定の結果から、Co イオンとデキストリンとの強い化学的相互作用の可能性が考えられたため、さらに、これら作用の定量的評価を試みた。実験として、遠心分離の処理前後の金属イオン量変化からデキストリンと反応する金属イオン量を求めた。尚、溶液の pH は、Fig.2-30 の結果から、金属イオンとデキストリンとの反応が顕著と判断される pH4 に調整した。結果を Fig.2-31 に示す。金属イオンとデキストリンとの反応量は、Co イオンのみを含む溶液で Zn イオンのみのそれと比較し、3 倍以上も大きくなっており、電位差滴定での結果から推測した Co イオンとデキストリンとの強い化学的相互作用の可能性を支持する結果となった。

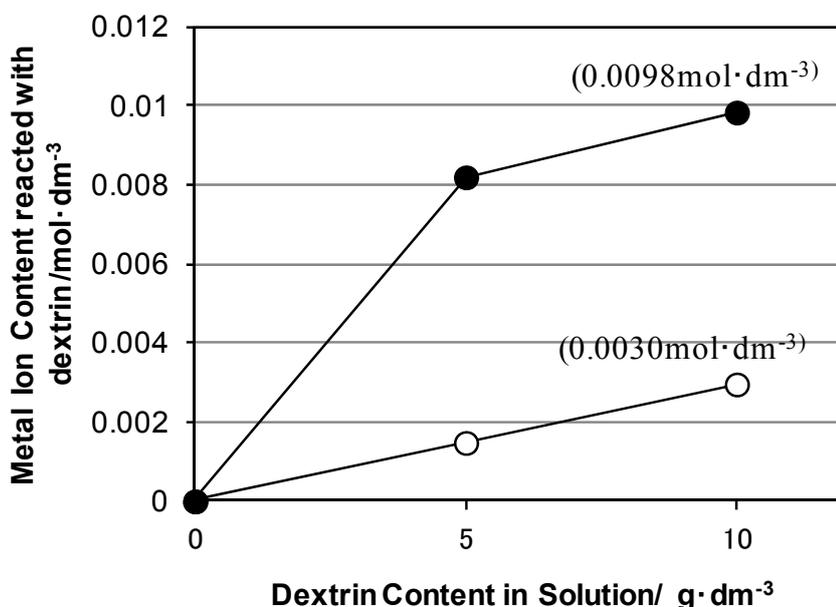


Fig.2-31 Metal ion content reacted with dextrin in ZnSO₄ solution and CoSO₄ solution.

○ : 0.2mol·dm⁻³ZnSO₄ + dextrin, ● : 0.2mol·dm⁻³ZnSO₄ 50cm³ + dextrin

以下、金属イオンとデキストリン共析との関係について、Fig.2-30 および Fig.2-31 の結果を元に考察する。Fig.2-31 での金属イオン濃度：0.2M、浴中デキストリン濃度：10g・dm³における Zn および Co イオン浴からのデキストリン共析を考えた場合、めっき中のデキストリン共析比率(C_{Zn} , C_{Co})は、デキストリンと反応する各金属イオン量と浴中の全金属イオン量との比に比例するとみなすと、それぞれは簡易的に次式で示される。

$$C_{Zn}=0.0030/0.2\times\alpha_{Zn}=0.015\times\alpha_{Zn} \quad [16]$$

$$C_{Co}=0.0098/0.2\times\alpha_{Co}=0.049\times\alpha_{Co} \quad [17]$$

ここで、 α_{Zn} および α_{Co} は、金属イオンとデキストリンとの相互作用を示す係数とし、金属イオン 1mol 当たり作用するデキストリン mol 数とした。今回の実験ではこの数値を試算出来ないが、Fig.2-30 に示した各金属イオンのデキストリンへの化学的相互作用の結果を考慮すると、定性的には $\alpha_{Zn}<\alpha_{Co}$ であることが推測される。従って、めっき中のデキストリン共析比率は $C_{Zn}<C_{Co}$ の大小関係となる。このことは、Fig.2-28 で示した Co イオン共存浴でのデキストリン共析量の増加を示唆し得るものと考えられ、さらに Fig.2-18 の結果を説明し得る。

以上のように、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきにおけるデキストリンの複合共析現象に関して、以下の知見を得た。

- (1)めっき浴中に Co イオンを共存させることにより、めっき中デキストリンの共析が促進される。また、めっき耐食性とめっき中デキストリン共析量との間に良好な正相関が認められた。
- (2)電位差滴定により、めっき浴中デキストリンへの Co イオン吸着が推定された。さらに、デキストリンと反応する金属イオン量は、Zn よりも Co で多く、Co イオンとデキストリンとの強い化学的相互作用が考えられた。これらの結果より、Co イオンを含むめっき浴ではデキストリン共析の促進され得ることが示唆された。

2.4 めっき面への有機物吸着に及ぼすめっき種の影響

前節では、めっき浴中での Co イオンとデキストリンとの化学的相互作用が、デキストリンの共析促進に関与している可能性を述べた。一方、別視点として、電析めっき種によるデキストリン吸着性の差違が、デキストリンの共析促進に影響を及ぼしている可能性が考えられる。

従来、デキストリンのような高分子有機物と金属との相互作用では物理吸着のみを考慮する場合が多く、例えば、金属と高分子有機物との相互作用が重要な現象の一つに接着があるが、両者間の接着は金属表面とカルボキシル基や水酸基などの官能基が水素結合を形成するためであり、共有結合や配位結合などの化学結合は形成し難いというのが通常の見方であった。しかしながら、近年、XPS や SIMS などによる詳細なスペクトル解析により、接着界面で Metal-O-C や Metal-C などの化学結合の形成していることが報告され、従来の考え方は徐々に修正されつつある^{25),26)}。上述のような化学結合の実証の蓄積と並行して計算量子化学的なアプローチも行われ出した²⁵⁾。例えば、Ni や Cu の表面に CO が吸着したモデルクラスターで、Cl_{1s}, O_{1s} 光電子放出スペクトルが密度汎関数クラスター計算法で計算されている²⁷⁾。他にも、触媒や錯体に関連して、遷移金属と有機物との結合の計算が行われている。特に従来のハートリー・フォック法をはじめとするいわゆる量子化学的計算だけでなく、密度汎関数法による第一原理計算が 1980 年代後半から 1990 年代にかけて現れ始めた。

本節では、Zn-Co 合金めっきにおけるデキストリン共析の促進原因を、めっき金属表面へのデキストリン吸着が関与していると考え、各めっき金属表面、特にここでは Zn 系合金めっき表面に限定し、第一原理分子軌道計算を用いた各 Zn 系合金めっきへのデキストリン吸着性の比較を行った。金属表面としては、Zn 系合金めっき表面をモデル化したクラスターを基本とし、Mn から Cu までの遷移金属をクラスター中の一部の Zn 原子と置換し(以下、Zn 合金表面クラスターと称す)、デキストリンをモデル化した C、O、H を含む有機物分子フラグメント(O-C-H₃、-C-H₃、-C=O)との結合状態および結合エネルギーを計算した。尚、本計算では、結合の様式(イオン結合、共有結合、ファンデルワールス結合、水素結合)について事前の仮定は行っておらず、入力パラメータは各原子の位置と原子番号、系の全電荷(但し、ここでは中性の場合のみを考える)とした。

2.4.1 クラスタモデルの設定

有機物分子と Zn 系合金めっき表面のモデルについて、以下のように単純化したモデルを考えた。モデルとしては、亜鉛の計算の効率から考えて、原子数にして数個以内が限界である。HCP 構造の(0001)、 $(1\bar{1}00)$ 、 $(11\bar{2}0)$ 表面を最低限近似するクラスターとして、Fig.2-32 に示すものを考えた。クラスターサイズの影響をチェックする必要があるが、例えば、銅クラスターにおいて、 Cu_2 から Cu_9 までが計算された例では、クラスターの大きさにより平衡原子間距離の変化することが報告されている²⁷⁾。ここでは局所的な置換原子の効果を明らかにすることが目的であるので、計算の効率を考え、小さいクラスターを用いる。Mn から Cu までの一連の遷移金属を置換する位置は、全てのクラスターで Fig.2-32 に示すように表面から第二層目とした。原子を置換した場合もクラスターの構造は、純亜鉛クラスターと同一とした。ここで、クラスター内の各原子間の距離は純亜鉛の格子定数、すなわち a と c から計算したものをを用いる ($a=0.2664\text{nm}$, $c=0.4946\text{nm}$)。

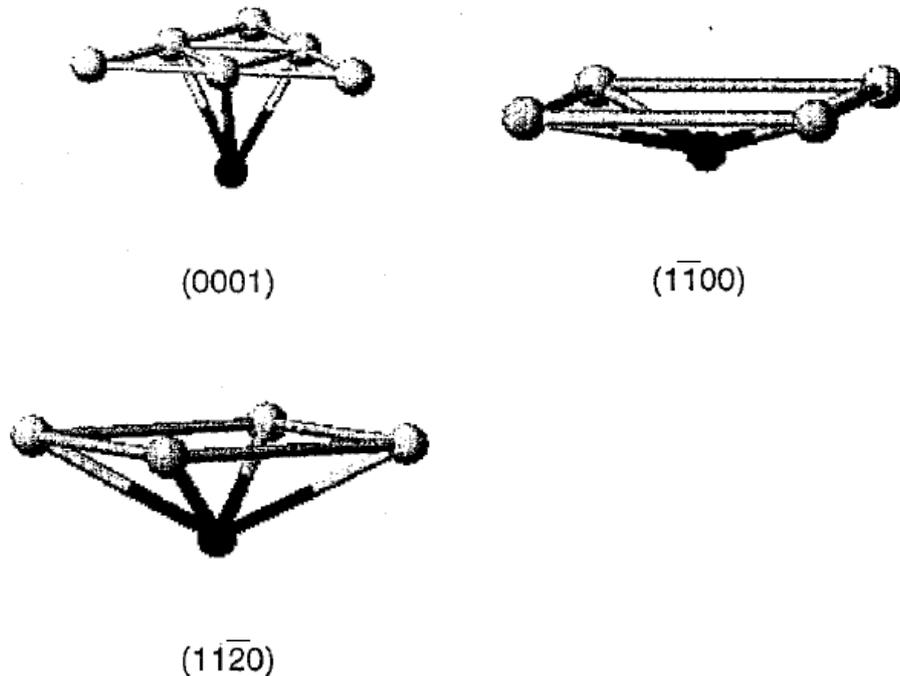


Fig.2-32 The model cluster which is similar at the zinc alloy surface.

但し、 $(11\bar{2}0)$ 面については純亜鉛の格子定数を用いると c/a の軸比の理想値からのズレのために二次元でみた単位格子の形が長方形でなく、Fig.2-33 に示すような平行四辺形になる。計算を効率よく行うためには、クラスターの対称性の高い方が都合良いので、長方形で近似した。有機物分子フラグメントとして、Fig.2-34 に示す $-O-C-H_3$ 、 $-C-H_3$ 、 $-C=O$ の三種類のフラグメントを用いることとした。これらはそれぞれ金属表面での金属-酸素と金属-炭素の結合を表している。

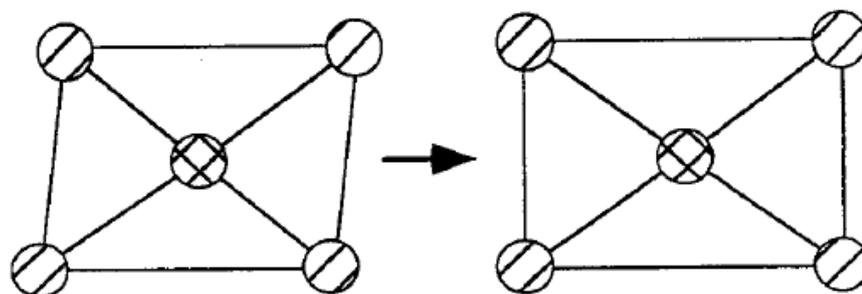


Fig.2-33 Transformation to the rectangle of the zinc $(11\bar{2}0)$ cluster.

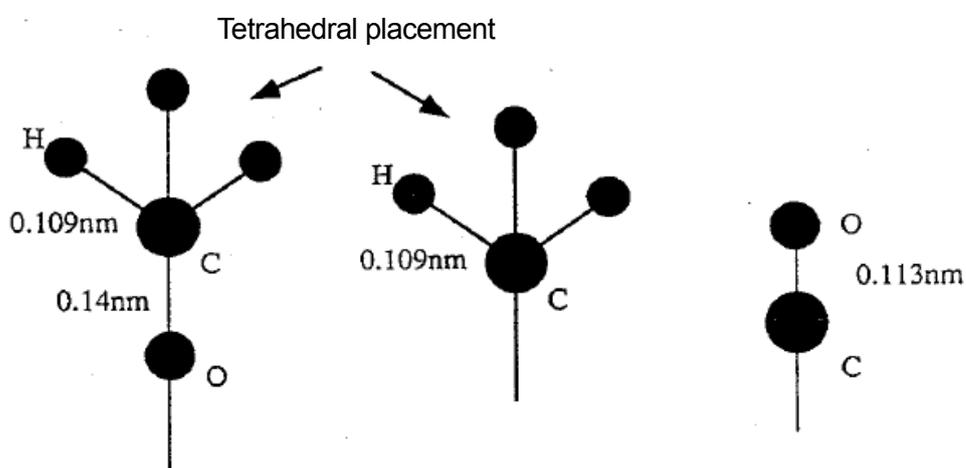


Fig.2-34 Various organic molecules fragments for this calculations.

Zn合金表面クラスターに有機分子フラグメントをFig.2-35に示すように距離を変化させて吸着させる。このとき、吸着位置としては表面上の無数の様々な取り方がある。通常考慮される両極端な場合として、on-top、bridging、cappingなどが

ある (Fig.2-35)。このように吸着位置の影響も考慮せねばならないが、ここでは Mn から Cu までの遷移金属の置換効果を知ることが目的なので、on-top の場合を考える。距離 R は表面第一層から有機物分子フラグメントの表面の最も近い原子までの距離とする。計算では距離 R の関数として結合ポテンシャルを求めた。

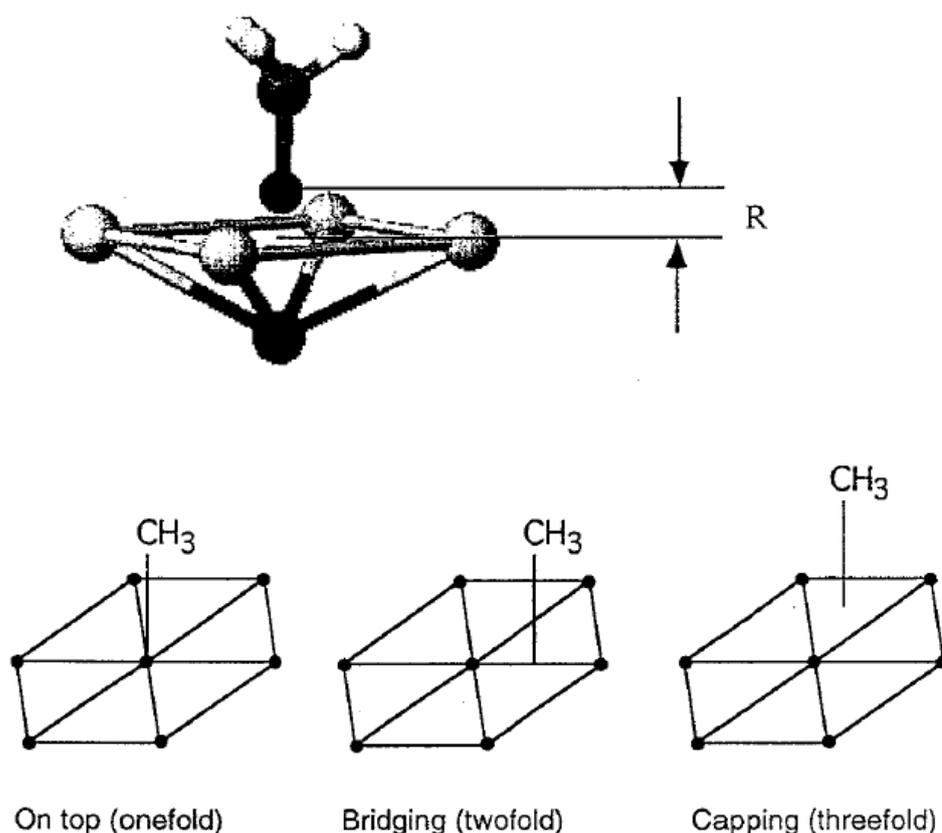


Fig.2-35 Placement with zinc alloy surface and -CH₃ considered as a surface adsorption site. ※R indicates the distance between the organic molecules and the cluster.

2.4.2 第一原理計算方法

計算には局所密度汎関数分子軌道法ソフトの DMol²⁸⁾を用いた。計算手順を以下に述べる。密度汎関数法では対象とする系の全エネルギーが全電子の密度分布によってあらわされるので (Kohn-Sham の定理)、

$$\{-\Delta^2/2 - V_n + V_e + \mu_{xc}[\rho]\} \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad [18]$$

という形の一電子シュレディンガー方程式 (ハートリー=フォック=スレーター方

程式)が基本方程式として導出される。ここで ρ 、 V_n 、 V_e 、 μ_{xc} はそれぞれ全電子密度、核ポテンシャル、電子間ポテンシャル、交換相関ポテンシャルである。この方程式を解いて、波動関数 ϕ_i と固有値 $\epsilon_i (i=1, \dots, N)$ を求める。全電荷密度は次式に ϕ_i を代入することによって得られる。

$$\rho(r) = \sum |\phi_i(r)|^2 \quad [19]$$

セルフコンシステント計算ではこの結果を式 [18] に代入し、再び式 [18] を解いてから式 [19] を使って電荷密度を求める。セルフコンシステントな一定値に $\rho(r)$ が収束するまでこれを繰り返すと ϕ_i 、 ϵ_i が得られる。

式 [18] は近似的に解く。ここでは分子軌道を次式のように有限個の原子軌道で展開する。

$$\Phi_i = \sum C_{i\mu} X_{\mu} \quad [20]$$

式 [20] を式 [18] に代入すると行列方程式が得られ、式 [18] を解く問題は行列の固有値問題に帰着する。原子軌道としては数値的原子軌道である DN (double numerical function) 基底を用いる。得られた固有値などから全エネルギーは次式で表わされる。

$$E_{tot} = \sum \epsilon_i + \langle \rho(r_1) [\epsilon_{xc}[\rho] - \mu_{xc}[\rho] - V_e(r_1)/2] \rangle \quad [21]$$

ここで、

$$\epsilon_{xc} = \partial(\rho \epsilon_{xc}) / \partial \rho \quad [22]$$

である。金属表面と有機分子の間の結合ポテンシャルエネルギーを次式で定義する。

$$E_{pot} = E(\text{Metal-Organic}) - E(\text{Metal}) - E(\text{Organic}) \quad [23]$$

ここで、 $E(\text{Metal-Organic})$ 、 $E(\text{Metal})$ 、 $E(\text{Organic})$ はそれぞれ、金属-有機分子複合体、金属、有機分子の全エネルギーである。 E_{pot} は結合状態では負になる。さらに結合エネルギーを次式で定義する。

$$E_b = -E_{pot} \quad [24]$$

計算は全てスピン偏極を考慮していないが、結合エネルギーを求めるにはそれで十分と思われる²⁹⁾。

2.4.3 計算結果

[有機物吸着に及ぼす元素置換の影響]

(11 $\bar{2}$ 0)クラスターについて表面第二層のZn原子を一連の3d遷移金属(Mn, Fe, Co, Ni, Cu)で置換することで合金表面を近似したクラスターと-OCH₃分子との間の結合ポテンシャルエネルギーを計算した(式[23])。これらを純亜鉛の結果と共に Fig.2-36 に示す。横軸に表面クラスターと-OCH₃分子との距離 R、縦軸に結合ポテンシャルエネルギーをプロットした。Fig.2-36 より、全ての系について結合エネルギーの極小の存在を示しており、各合金および純亜鉛と-OCH₃分子との間に結合状態が形成されることを示している。Fig.2-37 は、この極小値での結合エネルギーと結合距離を各置換原子に対してプロットした結果を示す。これらは、Fig.2-36 の曲線を多項式でカーブフィッティングし、求めた。結合エネルギーは2~5eV であり、強度的には金属結合並みの結合が形成されていることが分かる。また、Fig.2-37 から、結合エネルギーは遷移列の Mn から Zn まで周期律表の左から右の元素に移るにつれて小さくなる。すなわち、純亜鉛に遷移金属を置換することにより吸着が促進されると共に、左側の遷移金属ほどその効果大きい。さ

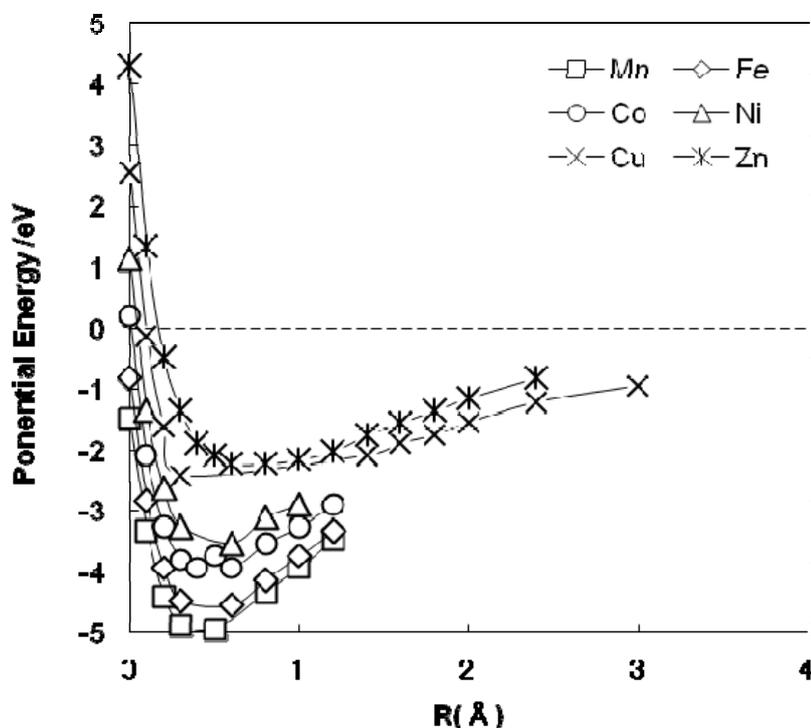


Fig.2-36 Relation between bond distance and the potential energy in the combination with zinc alloy (11 $\bar{2}$ 0) cluster and the organic molecules(-OCH₃).

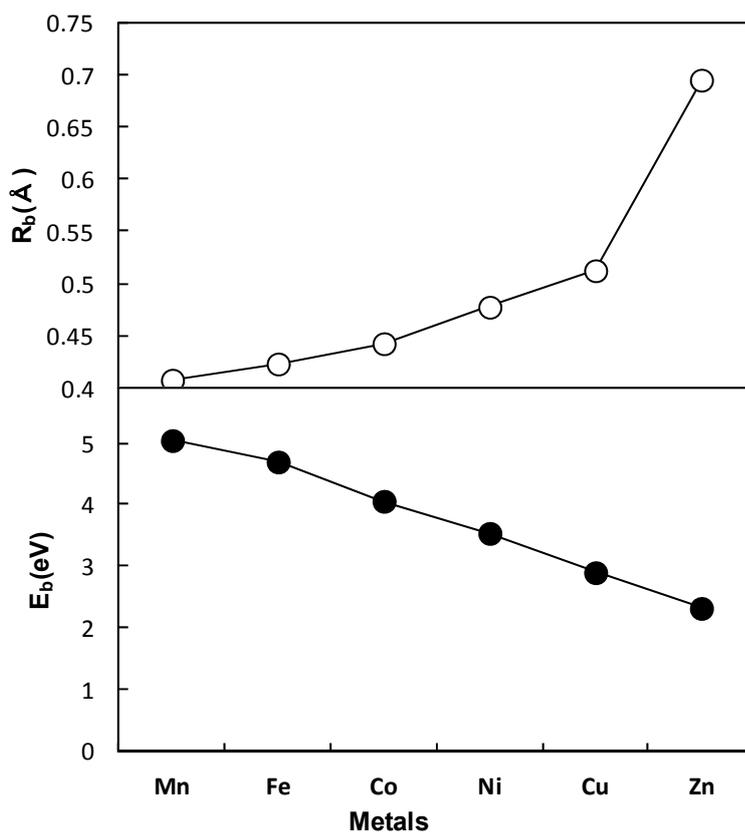


Fig.2-37 Equilibrium atomic distance(R_b) and binding energy(E_b) in the combination with zinc alloy (11 $\bar{2}$ 0) cluster and the organic molecules(-OCH₃).

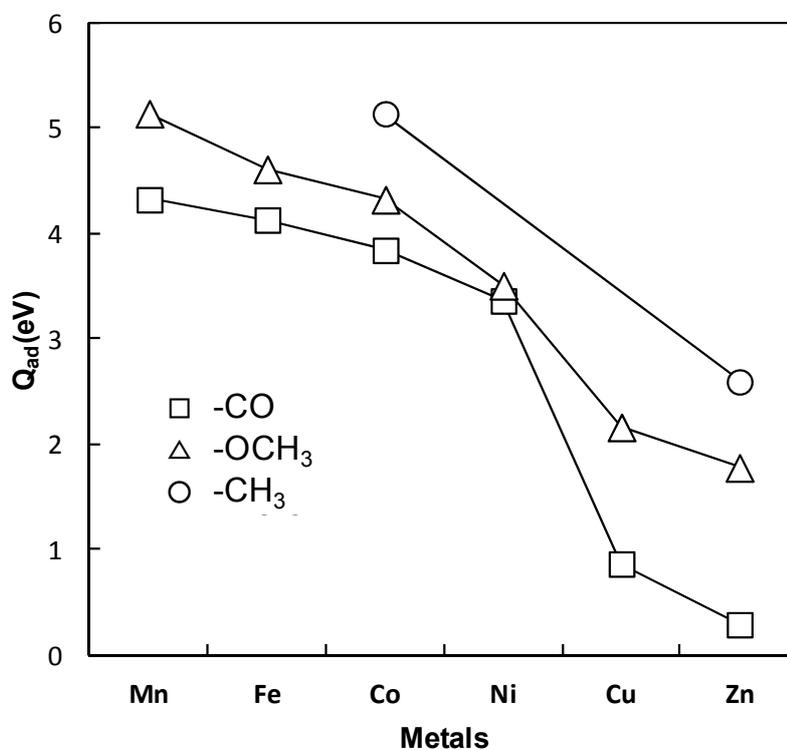


Fig.2-38 Binding energy with a zinc alloy (1 $\bar{1}$ 00) cluster and various organic molecules.

らに、結合距離も遷移列と共に系統的に変化し、遷移列の右側にいくほど結合距離は大きくなる。すなわち、結合エネルギーの減少に伴い、結合距離の増加していることが分かる。次に、吸着種の影響について、 $(1\bar{1}00)$ 面と $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ の結合エネルギーと置換遷移金属との関係を Fig.2-38 に示す。有機分子の種類が異なっても結合エネルギーは $\text{Mn} \rightarrow \text{Zn}$ の順で小さくなる傾向は同じである。また、同じ置換遷移金属に対しては、 $-\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$ の順に結合エネルギーが低下する。 $-\text{O}$ 、 $-\text{C}$ 基のどちらが亜鉛合金との結合がより強いかは言えない。すなわち、直接結合している原子の種類では判断出来ず、第二近接以遠の原子も考慮に入れる必要があることを示している。

[有機物吸着に及ぼす表面方位の影響]

有機物吸着に及ぼす結晶方位の影響について、 $(11\bar{2}0)$ 、 (0001) の二種類の低指数面をモデル化した表面クラスターと $-\text{C}=\text{O}$ との間の結合エネルギーを計算し、評価した。Fig.2-39 に結果を示す。 $(11\bar{2}0)$ クラスターでは結合エネルギーは $\text{Mn} \rightarrow \text{Zn}$ の順で小さくなっているが、 (0001) クラスターでは $\text{Mn} \rightarrow \text{Ni}$ まで結合エネルギーは1から2eVの間の値をとり、むしろここまでの表面-有機物分子結合の場合と異なり、結合エネルギーは、 $\text{Mn} \rightarrow \text{Ni}$ で僅かではあるが増加している。同じ置換遷移金属に対しては、 $(11\bar{2}0)$ の方が (0001) よりも結合エネルギーがかなり大きい。 Cu と Zn についてはいずれの方位の表面クラスターとも結合エネルギーは1eV以下でほぼ同程度である。このように、結合エネルギーの絶対値のみならず、置換元素の影響も吸着面方位によって変化することが分かる。

ここまでの結果で、 (0001) クラスターと $-\text{C}=\text{O}$ 間の結合エネルギーで若干の例外はあるものの、 Zn 合金クラスターと有機物分子フラグメント間の結合エネルギーは $\text{Mn} \rightarrow \text{Zn}$ の順に減少することが分かる。この現象はd電子の振る舞いに関すると考えられる²⁷⁾。そこで、 $(11\bar{2}0)$ 合金クラスターと $-\text{OCH}_3$ 分子との結合状態におけるエネルギー準位の変化を計算した。結果を Fig.2-40 に示す。棒の長さは占有率を表わす。フルサイズで電子数2個であり、点は非占有軌道である。遷移金属列の左側ほど酸素2p非占有軌道(LUMO)と金属側の3d電子準位とのギャップが小さく、電子の移動が容易で強い結合の形成されることが分かる。

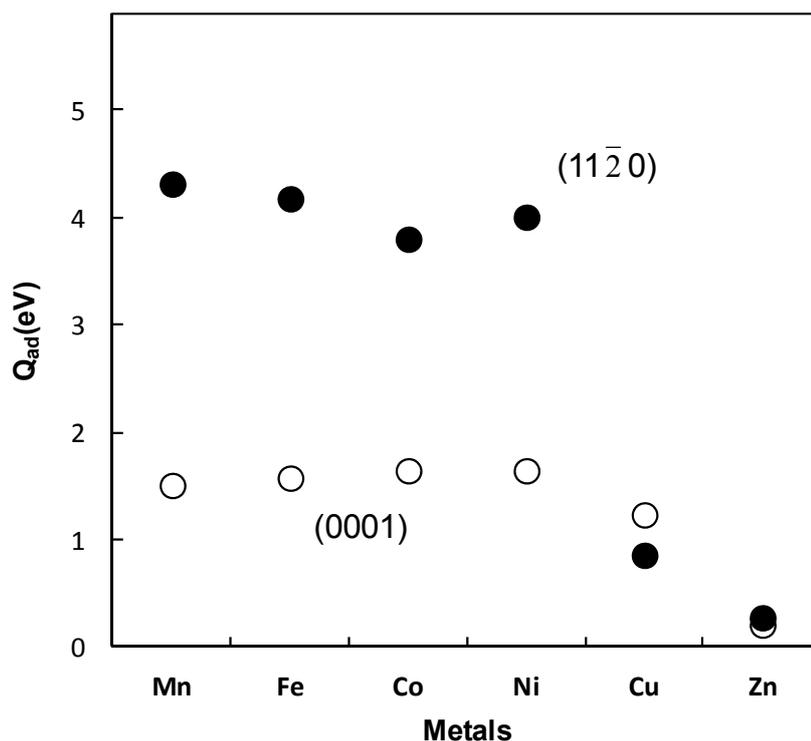


Fig.2-39 Difference in CO adsorption energy of the aspect direction.

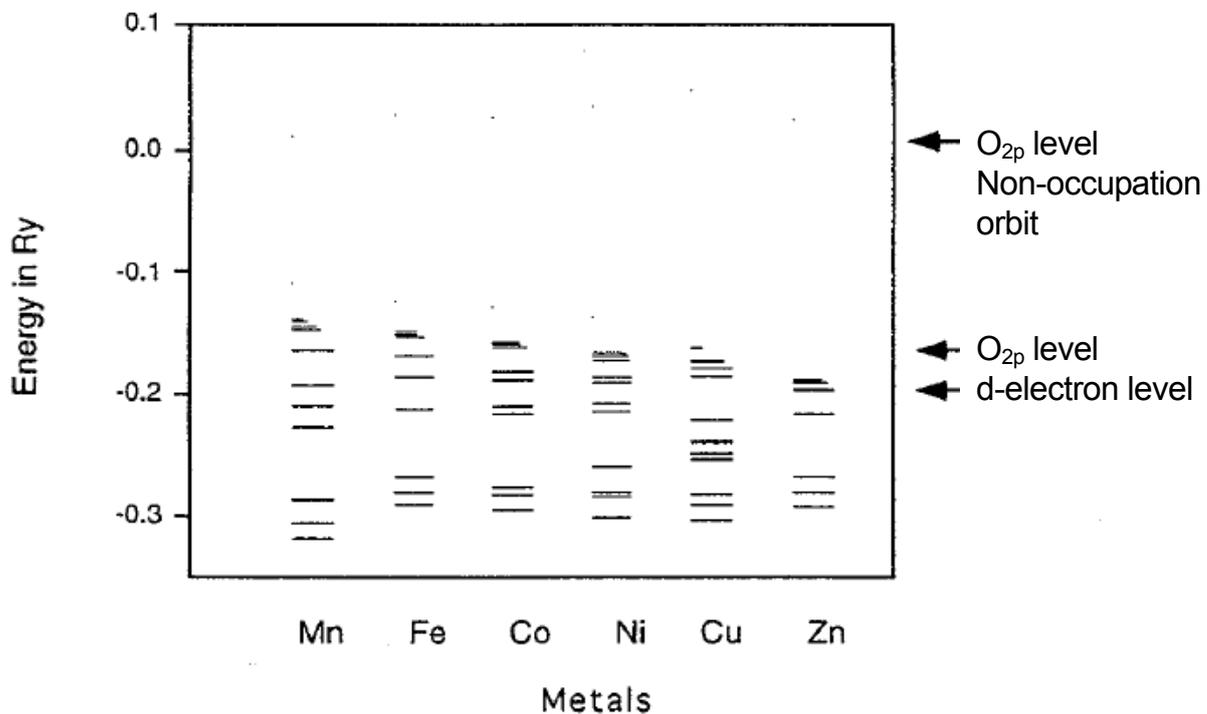


Fig.2-40 Change of the energy level for the combination state with zinc alloy (11 $\bar{2}$ 0) cluster and the organic molecules(-OCH₃).

2.4.4 考察

遷移金属と有機物の結合が遷移金属列の左側ほど強くなることは、定性的には以下のように説明出来る。遷移金属列の特徴は Mn から右では d バンドが右下がりになり、それと占有率が増加するもののフェルミ準位も低下する。一方、Fig.2-39 に示されているように、有機物分子の側の LUMO(最低非占有軌道)は金属クラスターの d バンドの直上に位置し、遷移金属列の左側ほど軌道の混合が強くなる。純金属の場合にはこのようなことは報告されているが²⁷⁾、合金の場合にも置換元素の影響が顕著に表われることが分かった。以上の事実から遷移金属列の左側ほど有機分子との結合エネルギーが大きいことの定性的な説明が可能である。

以上述べた事柄をもとに、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきにおいて、Co がデキストリンの共析量を増加させるメカニズムを考える。計算の結果は、有機物分子と Zn 合金表面の間に金属結合に匹敵する強さの結合が生じていることを示している。また、Zn への Co 金属の置換析出により、有機物分子の吸着は促進され、Zn-Co 合金めっき表面においても、同様のデキストリン吸着の促進が示唆される。従って、前々節の Fig.2-21 および Fig.2-25 に示した、デキストリンの電極表面への吸着とめっき共析との関係に正相関がみられることを考慮すると、亜鉛への Co 金属の置換析出した皮膜、すなわち Zn-Co 合金めっきではデキストリン共析量の増加することが推測される。また、本結果では、めっき皮膜の表面結晶方位についても、有機物分子吸着に差が生じることが示されており、次章で示すデキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの結晶方位((11 $\bar{2}$ 0)面への優先配向)との関連が示唆される。

このように、前節で示しためっき浴中の Co イオンとデキストリンとの化学的相互作用、および本節で示した Co を含む Zn 合金めっき表面へのデキストリン吸着性のいずれにおいても、Co がデキストリンと強く相互作用していることが示され、デキストリンの共析促進に深く関与していることが推察された。

以上、Zn 系合金めっき表面と有機物分子の相互作用を明確にすることを目的に、第一原理分子軌道法を適用し、求めた Zn-3d 遷移金属の二元合金と有機物分子との結合力から、以下の知見を得た。

(1)第一原理密度汎関数法分子軌道法によるクラスター計算により、Zn 系合金め

- つき表面と有機物分子との間に結合状態が形成され、2～5eV の金属結合並みの強い結合が生じる。また、結合エネルギーはMn→Zn の順で小さくなる。
- (2)これは遷移金属列の左側ほど酸素 2p 非占有軌道(LUMO)と金属側の 3d 電子準位とのギャップが小さく、電子の移動が容易で強い結合形成されることで説明し得る。
- (3)結合エネルギーは面方位の影響を強く受ける。-C=O 吸着の場合には、(11 $\bar{2}$ 0)の方が(0001)よりも結合エネルギーが大きくなる。
- (4)Zn 皮膜中の Co はめっき膜表面へのデキストリンの吸着エネルギーを増加させる効果がある。遷移金属列の左側の元素ほど置換によるデキストリンの吸着効果が大きくなることが分かった。
- (5)前節で示しためっき浴中 Co イオンおよび電析めっき中 Co のいずれもデキストリンとの強い相互作用が考えられ、Co がデキストリンの共析促進に深く関与していることが推察された。

参考文献

- 1)T. Yoshihara, H. kimura, S. harada; *Tetsu-to-Hagane*, **66**, 779(1980).
- 2)本間俊之, 渡部勉, 小池哲弘; 特開昭 63-125698
- 3)T. Hayashi; *Tetsu-to-Hagane*, **72**, (8), 911(1986).
- 4)J. Suzuki, T. Mayatake, M. Toyoda, A. Teranishi; *The Japan of Mechanical Engineers*, 181 (2006).
- 5)H. Brown; *Plating*, **56**, 1147(1969)
- 6)北原文雄, 玉井康勝, 早野茂夫, 原一郎編; 界面活性剤(講談社, 1986).
- 7)M. Yokoi, S. Konishi, T. Hayashi; *Denki-Kagaku*, **52**, 218(1984).
- 8)K. Ishii, M. Kimoto, Y. Yoshikawa, K. Imai and S. Wakano; *Fundamental Aspects of Electrochemical Deposition and Dissolution*, p.53(Electrochem. Soc., Inc. 2000).
- 9)N. Guglielmi; *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1009(1972)
- 10)松谷化学の澱粉分解物—概要と基礎資料—(松谷化学工業(株), 1994)
- 11) M. Dubois, et al.; *Anal Chem.*, **28**, 350(1956).
- 12) 日本分析化学会編; 分析化学便覧, 改訂第 2 版, p.1230(丸善, 1971).

- 13) A. Brenner; *Electrodeposition of Alloys* (Academic press, 1963).
- 14) H. Dahms, I. M. Croll; *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 771 (1965).
- 15) H. Fukushima, H. Nakano; *J. Surface Sci. Soc. Jpn.*, **22**, 107 (2001).
- 16) 渋谷敦義; 学位論文「ニッケル-亜鉛合金めっき鋼板の開発に関する研究」, p.51 (京都大学, 1984).
- 17) M. Pourbaix; *ATLAS ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA* (NACE, 1974).
- 18) A. M. J. Kariapper, J. Foster; *Trans. Inst. Metal. Finish.*, **52**, 87 (1974).
- 19) J. P. Celis, J. R. Roos, C. Buelens; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1402 (1987).
- 20) J. P. Celis, J. R. Roos.; *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1508 (1977).
- 21) H. Hayashi, T. Matsunaga, I. Tari; *Denki-Kagaku*, **66**, 844 (1998).
- 22) H. Hayashi, K. Nakamura, I. Tari; *Denki-Kagaku*, **67**, 344 (1999).
- 23) H. Hayashi; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **55**, 218 (2004).
- 24) K. Aramaki; *Zairyo-to-Kankyo*, **45**, 674 (1996).
- 25) S. Maeda; *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **67**, 641 (1994).
- 26) T. Murakawa; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **45**, 752 (1994).
- 27) 里子允敏, 大西樽平; 密度汎関数法とその応用 (講談社サイエンティフィック, 東京, 1994).
- 28) B. Delly; *J. Chem. Phys.*, **92**, 508 (1990)
- 29) D. G. Pettifor; *Bonding and Structure of Molecules and Solids* (Clarendon Press, Oxford, 1995).

第3章 有機物複合 Zn-Co 合金めっきの皮膜状態と特性

複合めっきは、単金属あるいは合金めっきの析出金属中(金属マトリクス)に微粒子等を第二相として複合させ、複合物質の特性を付加させためっきである¹⁾。これまでにめっき浴中に含まれる分散粒子がめっき金属マトリクス中に共析析出する現象を利用し、分散粒子をめっき浴に添加して、粒子と析出金属を複合化する試みが盛んに行われ、例えば、Niめっきに二硫化モリブデンを含有した耐摩耗性に優れためっき皮膜など、一部実用化されている複合めっきもある²⁾⁻⁸⁾。分散粒子として有機高分子を用いる複合めっきは、有機高分子を水中に分散させたとき強く負に帯電するためにカソード側に金属イオンと共に析出させることが難しいなどの理由から、その試みは非常に数が少ない⁹⁾。従来、電気亜鉛めっきに、有機添加剤としてポリエチレングリコール(P.E.G, 100ppm)を予備吸着させ、外観性を向上させた例¹⁰⁾や、硫酸亜鉛浴にデキストリンおよびブドウ糖を添加し、めっきの均一電着性を高めた例¹¹⁾などがあるが、いずれも有機物の吸脱着の作用を利用した表面改質に留まり、めっき性能を大幅に改善するには至らなかった。

これに対して、筆者らは、有機高分子であるデキストリンを浴中に高濃度(~10000ppm)で添加する Zn-Co 合金めっきを検討し、良好な耐食性能の発現することを見出した¹²⁾。本章では、このデキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの結晶構造および表面形態の特異性を述べ、本皮膜の最大の特徴である優れた耐食性の発現メカニズムについて、腐食生成物の状態把握および電気化学測定の結果などから推定を試みた。さらに、本皮膜の工業的活用を視野に、自動車用表面処理鋼板として要求される各種特性(裸耐食性、塗装後耐食性、成形性、溶接性等)を評価した結果について概説した。

3.1 めっき結晶構造および表面形態

デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきは、約 1wt.%の Co と 1~3wt%のデキストリンを複合した共析皮膜である。本節では、本めっきの皮膜状態を明らかにする目的で、これらの共析物が及ぼす表面形態の変化およびめっき結晶構造、並びにめ

つき皮膜中でのデキストリンの存在状態について、種々の物理解析法を用いて調査した結果を述べた。

3.1.1 実験方法

Table 3-1 に、供試材のめっき作製条件を示した。めっきは前章の Fig.2-8 に示すめっき液を定速で流動可能なフローセルを用いて作製した。めっき基材には極低炭冷延鋼板を用いた。めっき前処理として、50°Cの5%NaOHによる陰極電解脱脂(4A・dm²×10s)に続き、室温の10%HClによる酸洗(10s 浸漬)を施した。めっきは、対極に酸化イリジウム被覆チタン板を用い、電流密度 50A・dm²で通電し、on-offによるパルス通電によるめっきを行った。また、めっき付着量は 30g・m²とした。

めっき皮膜の表面外観は、FE-SEM(Field Emission SEM : 電界放射型走査電子顕微鏡)により観察した。Table 3-2 には、供試材の成分含有量(Co およびデキストリンの含有量)を示した。尚、これらの成分含有量は、前章 2.2.2 項に示した方法に準じ求めた。めっきの結晶構造の変化は、Co 管球による X 線回折図形により求

Table 3-1 Bath condition and plating condition for plating manufacture.

Bath composition		Plating conditions	
Zinc sulfate heptahydrate	1.22 mol・dm ⁻³	Current density	20,50 A・dm ⁻²
Cobalt sulfate heptahydrate	0,0.21 mol・dm ⁻³	Flow rate	0.5,1 m・s ⁻¹
Sodium sulfate	0.42 mol・dm ⁻³	pH	1.8,1.0
Dextrin(Dex2)	0,1,5,10 g・dm ⁻³	Bath temperature	50°C
		[Plating time and cycle]	
		• on time period	1sec
		• off time period	4sec
		• the number of cycle	22

Table 3-2 The details of test materials.

No.	Dextrin in plating bath /g・dm ⁻³	Co content /wt%	Dex content /wt%	Plating constitution
1	0	0	0	Zn
2	0	1.2	0	Zn-Co
3	1	1.2	0.84	Zn-Co+Dex1g・dm ⁻³
4	10	1.8	2.13	Zn-Co+Dex10g・dm ⁻³

め、結晶子径(各方位面結晶半値幅からの Sherrer の式¹³⁾による計算値、Sherrer 定数：0.9) を算出した。

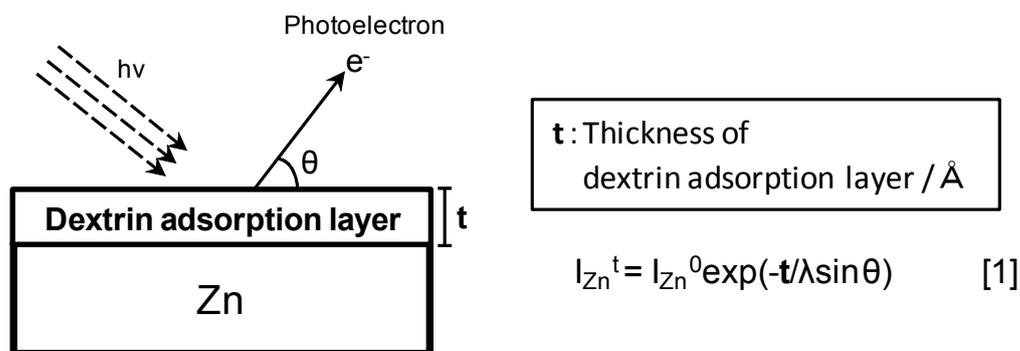
めっき皮膜中のデキストリンの存在状態および化学形態を明らかにするために、GDS(Glow Discharge Spectroscopy：グロー放電発光分析、JOBIN YBON 製 JY-5000RF)による表面からの深さ方向組成分析を行った。また、Table 3-1 に示すめっき条件で Ti 板にめっきし、めっき皮膜を剥離回収した。この剥離試料を用いて、FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy：フーリエ変換赤外分光法、パーキンエルマー社製 system2000 型 FT-IR ※KBr 錠剤法により試料を調製)および熱分解 GC-MS(Gas Chromatography Mass Spectrometry：ガスクロマトグラフィー質量分析法、島津製作所製 QP2000 型 GC-MS/熱分解装置 PYR-2A/カラム CBP10-M50-O25 ※熱分解温度：500°C)による化学構造解析を行った。さらに、めっき中の有機物形態の共析物の組成を、燃焼法による C、H、O の定量値から推定した。C については、高周波燃焼赤外吸収法(LECO 社製 CS-444)を、H については、不活性ガス搬送融解熱伝導度法(LECO 社製 RH1E)を、O については、不活性ガス搬送融解赤外線吸収法(LECO 社製 CS-436)をそれぞれ用いた。

めっき皮膜中のデキストリン形態の把握には、吸着ボルタンメトリー法(三菱化成工業製微量金属分析装置 AS-01)による定量分析を利用した。蔵保ら¹⁴⁾は、カドミウムを混在させたデキストリン水溶液において、水銀滴電極へのデキストリン吸着による Cd 還元阻害量からデキストリン濃度を求める方法を報告している。本手法をめっき皮膜溶解液中のデキストリンに対し適用し、前章 2.2.2 項で示したフェノール硫酸法によるグルコース態の定量結果および先述の燃焼法による C 量の定量結果との比較により、めっき皮膜中のデキストリン形態を推定した。尚、本方法の実験条件は、Table 3-3 に示す通り、蔵保らの開示条件に準じた。

また、XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy：X 線光電子分光分析法、VG 製 ESCA3MK II)を用いて、めっき表面に吸着しているデキストリン層の厚みを調べた。XPS によるデキストリン吸着層厚みの測定原理を Fig.3-1 に示す。デキストリン複合有無の Zn-Co 合金めっき表面の Zn2p_{3/2} ピーク強度の比較により、式[1]に従い、デキストリン吸着層厚みを求めた。尚、このときの定数(λ)については、田沼ら¹⁵⁾の示す C のデータ(: 15 Å at 466eV)で代用した。

Table 3-3 Quantitative determination method of dextrin in film by adsorptive voltammetry.

Preparation of the examination		Measurement condition	
[Standard solution for Calibration curve]		Mercurial drop electrode	0.158mm ⁻³
Sulfuric acid	0.5 mol·dm ⁻³	Couter electorode	Pt
Dextrin(Dex2)	0~5mg·dm ⁻³	Reference electorode	Ag/AgCl
Cd ²⁺	3 mg·dm ⁻³	Adsorption potential	-0.3V
[Test solution]		Adsorption time	30s
Plating dissolution area	25mmφ	Sweep rate	20mV·s ⁻¹
Sulfuric acid dissolved a plating	0.5 mol·dm ⁻³	Pulse potential	50mV
Cd ²⁺	3 mg·dm ⁻³	Pulse interval	0.1s
		End Potential	-0.9V vs.Ag/AgCl



- X-ray target: AlKα, hv 1486.6eV
- Zn2p_{3/2} Binding Energy(B.E.) : 1020eV
- I_{Zn}^t : Zn2p_{3/2} peak intensity from dextrin co-deposited Zn-Co alloy plating surface
- I_{Zn}^0 : Zn2p_{3/2} peak intensity from Zn-Co alloy plating surface
- λ : Inelastic mean free path of C (instead of dextrin) /15 Å at 466eV[hv-B.E.]
- θ : Photoelectron take-off angle /70°

Fig.3-1 The measurement of the thickness of the dextrin adsorption layer on the plating surface by XPS analysis.

3.1.2 実験結果

[デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの結晶構造]

Zn めっき、Zn-Co 合金めっきおよび Zn-Co 合金めっき浴にデキストリンを 1、10g·dm⁻³ と添加したときの Zn-Co 合金めっき (デキストリン複合 Zn-Co 合金めっき) の表面形態の変化を Fig.3-2 に示す。また、表 2 にはこの結果より、Zn めっきにおいては、薄い六角板状結晶が積層することでステップを形成した角状の結晶

形態が観察された。Zn-Co 合金めっきでは、全体として結晶の細くなる傾向がみられるものの、Zn めっきと同様の角状結晶の形態を示した。これに対し、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきでは、大きく表面形態が変化し、Zn および Zn-Co 合金めっきでみられた板状結晶およびステップなどは明確に認められず、微細な表面形態を呈した。

これら表面形態の差違について明らかにするために、デキストリン添加による Zn-Co 合金めっきの結晶構造変化を、XRD により調査した結果を Fig.3-3 に示す。また、 η 相-Zn の結晶系を Fig.3-4¹⁶⁾に示す。析出相については、デキストリンの添加有無に依らず、回折線の位置は純亜鉛の η 相のそれとほぼ一致し、いずれのめっきとも Zn- η 相単相であることが分かる。しかしながら、デキストリンの添加

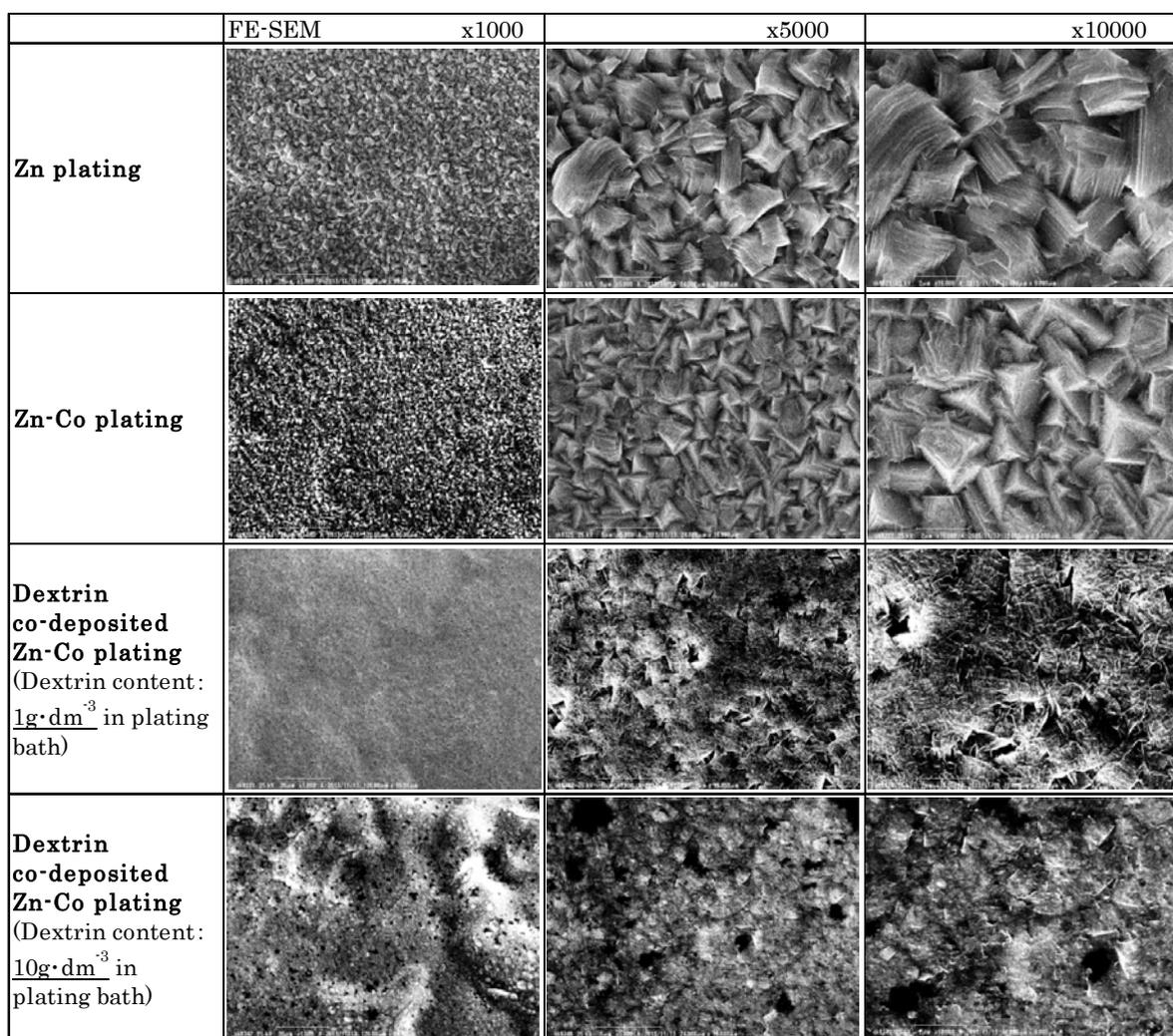


Fig.3-2 Surface morphology of Zn,Zn-Co,and dextrin co-deposited Zn-Co alloy plating by FE-SEM.

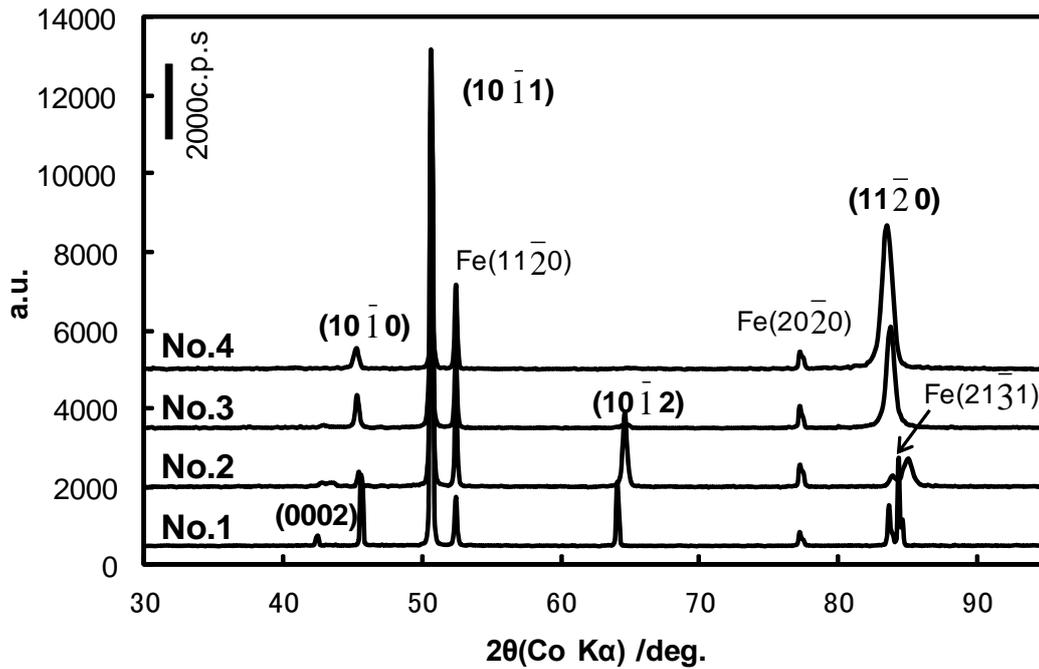


Fig.3-3 X-ray diffraction profiles of dextrin co-deposited Zn-Co alloy plating. No.1:Zn plating, No.2:Zn-Co alloy plating, No.3 or 4:dextrin co-deposited Zn-Co alloy plating prepared by plating bath included 1 or $10\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ dextrin)

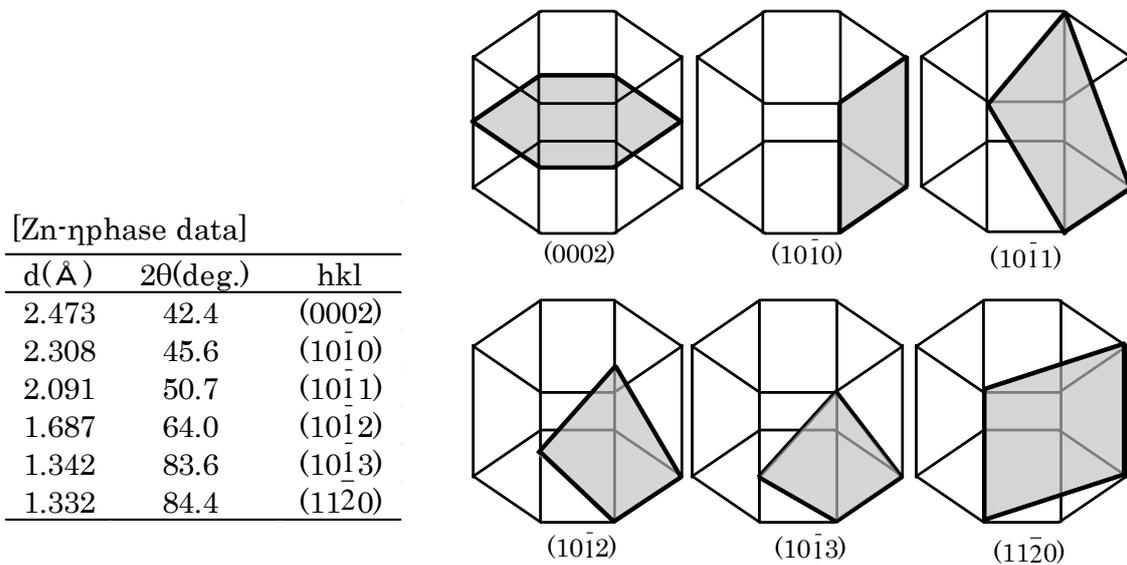


Fig.3-4 Precipitated phase of Zn-η phase.

により、結晶配向には大きな差違がみられた。すなわち、デキストリンを添加した Zn-Co 合金めっきでは、C 軸に垂直な基底面およびそれに近い(1012)面の配向が抑制され、C 軸に平行な(1120)面の配向が促進される結果を示した。また、

Fig.3-5 には、デキストリンの共析による Zn めっき並びに Zn-Co 合金めっきの結晶子サイズの変化を示す。めっきの結晶子サイズは、各方位面結晶半値幅からの Scherrer 法による結晶子径として示した。この結果よりデキストリン共析量の増加と共に結晶の微細化する傾向にあり、特に、Zn-Co 合金めっきでは、デキストリンの多共析が可能となるため、Zn めっきに比較し、微細化が促進された。(11 $\bar{2}$ 0) 面への配向変化については、めっき過電圧に応じて Zn めっきの結晶配向が変化することを、Pangarov¹⁷⁾が報告している。過電圧の上昇に伴い、Zn めっきの配向は、(0001)から(10 $\bar{1}$ 1)、さらに(11 $\bar{2}$ 0) \rightarrow (10 $\bar{1}$ 1)と変化する。デキストリンの添加により、基底面から(11 $\bar{2}$ 0)面への配向が促進され、凹凸のあるめっき表面へと変化するが、電極面へのデキストリンの吸着により、めっき過電圧が上昇したため、このような配向変化を生じたと推察される。また、前章 2.4 節で述べた第一原理計算の結果からは、有機物フラグメント-C=O と結晶配向面との結合エネルギーが基底面よりも(11 $\bar{2}$ 0)面で大きくなることが示されており、Zn-Co 合金めっき表面へのデキストリン吸着が(11 $\bar{2}$ 0)面への配向変化に影響を及ぼした可能性も考えられた。

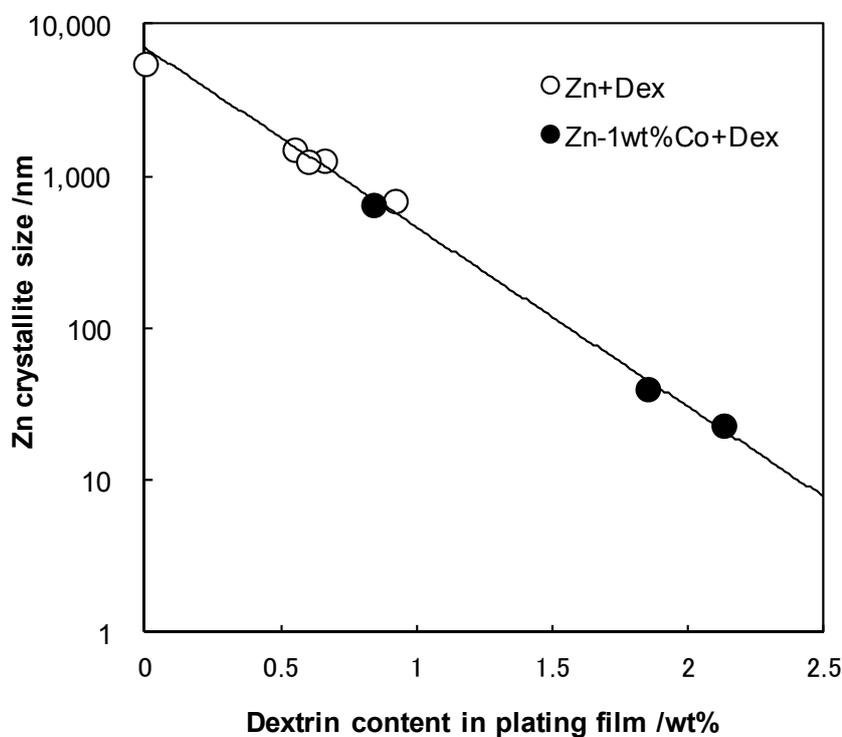


Fig.3-5 Effect of co-deposited dextrin content on the crystallite size of Zn-Co alloy plating.

めっき表面の微細化について、めっき浴中に有機化合物を添加することにより、めっき皮膜の微細化する例は過去に報告されている¹⁸⁾。めっき表面への有機物の吸着により、めっき結晶成長が阻害され、核生成が促進されるため、微細化したものと推察される。

このように、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきでは、デキストリンの複合により、めっき結晶配向が C 軸に平行な面配向を形成することで凹凸を有するめっき表面へと変化し、さらに核生成が促進され、結晶サイズが径小化することで、極めて微細な表面を呈したものと推察される。

[デキストリン複合 Zn-Co 合金めっき皮膜中の共析有機物の存在形態]

次に、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっき皮膜中におけるデキストリンの共析状態を確認するために、デキストリンの構成元素である C を指標として、GDS による深さ方向の C 分析を行った結果を Fig.3-6 に示す。この結果より、めっき皮膜表面およびめっきと下地鋼板との界面付近に濃化した共析 C、さらに、めっき皮膜中には、一定の C 量が均一に共析していることが確認された。また、めっき深さ方向の C 強度変化は、Co 強度とほぼ同様の变化推移を示しており、前章で述べた通り、デキストリンと Co との間の相互作用も示唆された。

次に、めっき皮膜中の共析 C の化学形態を明らかにするために、FT-IR および熱分解 GC-MS 分析を行った。結果を Fig.3-7 に示す。FT-IR スペクトルの結果から、デキストリン無添加で作製しためっき皮膜では認められなかった CH_2 (2929cm^{-1}) および $\text{C}=\text{O}$ (1740cm^{-1}) に起因するピークが認められた。また、熱分解 GC-MS スペクトルの結果から、デキストリンを添加して作製しためっき皮膜には C 数 2~6 の熱分解生成物が認められた。これらの結果より、めっき皮膜中の共析物は有機物形態であることが推測され、GDS 分析で確認された共析 C がこの有機物に由来した C であることが示唆された。

さらに、燃焼法を用いて、この有機物形態の共析物の C、H、O の存在比を求め、共析物の同定を行った。結果を Table 3-4 に示す。めっき電解条件を変えたいずれのめっき皮膜においても、共析物組成比は、デキストリンの構成単体であるグルコース組成比： $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ に近似した。すなわち、デキストリンは少なくともデキストリンの構成単位であるグルコースの組成比を保ちながらめっき皮膜中に

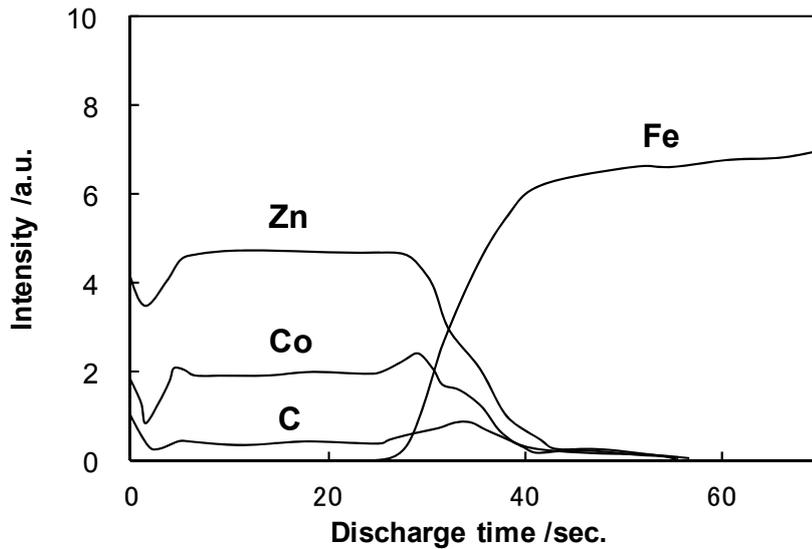


Fig.3-6 Depth composition profile of dextrin co-deposited Zn-Co alloy plating by GDS.

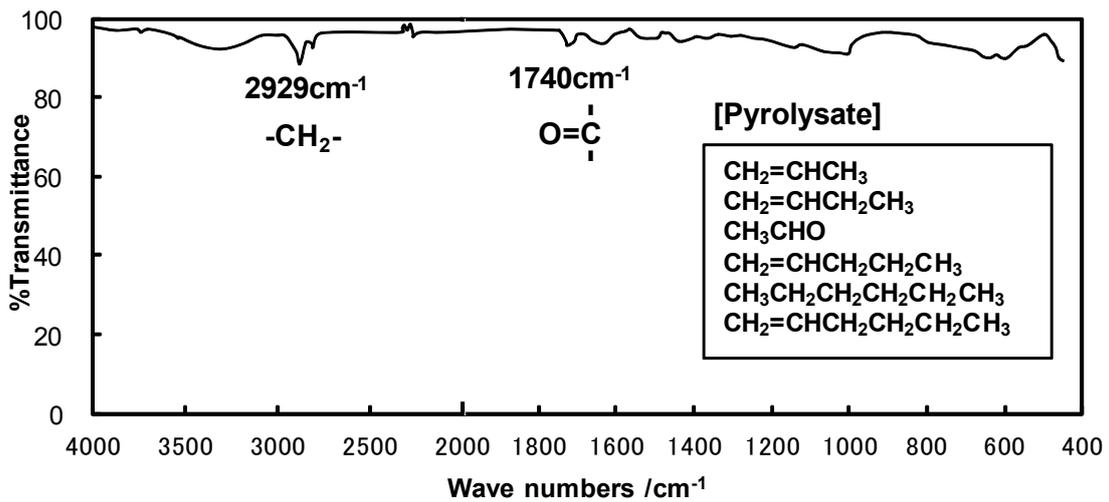


Fig.3-7 Surface analysis of dextrin co-deposited Zn-Co alloy plating by FT-IR and GC-MS.

取り込まれていることが考えられる。

デキストリン複合 Zn-Co 合金めっき皮膜中のデキストリンの化学形態をさらに詳細に調べるために、吸着ボルタンメトリー法による定量を行った。Fig.3-8 に、めっき皮膜中の C 定量値として、燃焼法、フェノール硫酸法、および吸着ボルタンメトリー法によりそれぞれ求めた C 量を示す(フェノール硫酸法および吸着ボルタンメトリー法で求めた C 定量値は、デキストリンの化学組成を $C_6H_{12}O_5$ として C 量に換算した値)。これら三者の C 定量値はほぼ一致する結果となった。吸着

Table 3-4 Composition analysis of co-deposited compound in the plating film obtained by combustion analysis method.

Dextrin content in bath /g·dm ⁻³	Current density /A·dm ⁻²	Solution flow rate /m·s ⁻¹	Composition of co-deposited compound
5	50	1	C ₆ H _{11.5} O _{5.8}
5	20	1	C ₆ H _{12.3} O _{6.7}
10	50	1	C ₆ H _{8.7} O _{4.4}
10	20	1	C ₆ H _{10.7} O _{7.2}
10	50	1	C ₆ H _{12.3} O _{8.3}
10	50	0.5	C ₆ H _{11.5} O _{9.6}
10	50	1	C ₆ H _{10.3} O _{6.6}

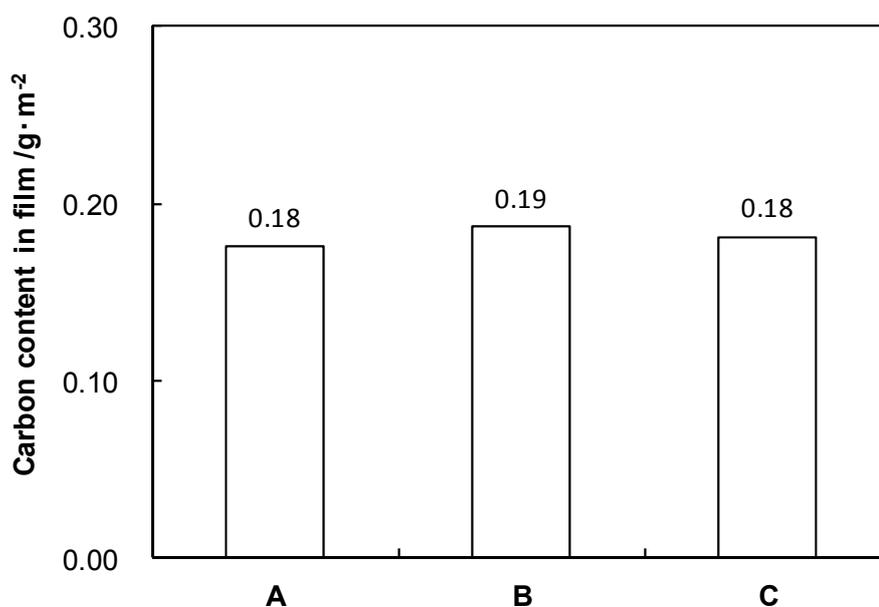


Fig.3-8 Quantitative analysis of the dextrin in plating film by (A) adsorption voltammetry method,(B) phenol-sulfuric acid colorimetric method, (C)combustion analysis method.

ボルタンメトリー法では、デキストリンのそのままの形、すなわち高分子態のC定量値を示した結果であることから、この方法による定量値がフェノール硫酸法による定量値(グルコース単量態としてのC量)とほぼ同量となることは、皮膜中に共析するデキストリンの化学形態が、グルコース単量態の重合した形、すなわ

ちデキストリンそのままの高分子態に保たれて存在していることを意味している。

これらの各種分析結果をまとめると、めっき皮膜中の共析物は、グルコースをベースとした有機物であり、その形態はグルコースの重合体、すなわちデキストリンそのままの高分子態をある程度保持し存在していることが推察された。

以上の結果を元に、めっき皮膜中のデキストリンの存在場所について考察する。めっき皮膜中にはデキストリンがそのままの形態を保持しながら共析されることが推察されたが、例えばデキストリンの単量態であるグルコースにおいてすら、(原子間結合距離：C-C で 1.5351 Å、C-H で 1.094 Å であること¹⁹⁾より)分子サイズが少なくとも 2.6 Å 以上と見積もられ、Zn 結晶格子内に存在する可能性は低い (Zn 金属の原子間距離：有効半径の和として 2.74 Å¹⁹⁾) と考えられる。そこで、デキストリンは Zn 結晶の粒界に存在すると仮定した。以下、この仮定に基づき、推定される皮膜構造からデキストリンの理論共析量を試算し、実測の定量値と比較した。

Fig.3-9 に、めっき浴にデキストリンを $5\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 添加し作製したデキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの表面 SEM 像を示す。この高倍写真から、Zn 結晶の粒径は 700 Å (70nm) 程度と見積もられる。また、Fig.3-10 には、めっき浴中のデキストリン濃度を変えて作製しためっき材表面におけるデキストリンの吸着層厚みを、XPS 分析により求めた結果を示す。めっき浴中のデキストリン濃度が高くなると、吸着層厚みは増加する傾向にあり、デキストリン添加濃度 $5\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ においては、8.5 Å (0.85nm) 程度と考えられる。

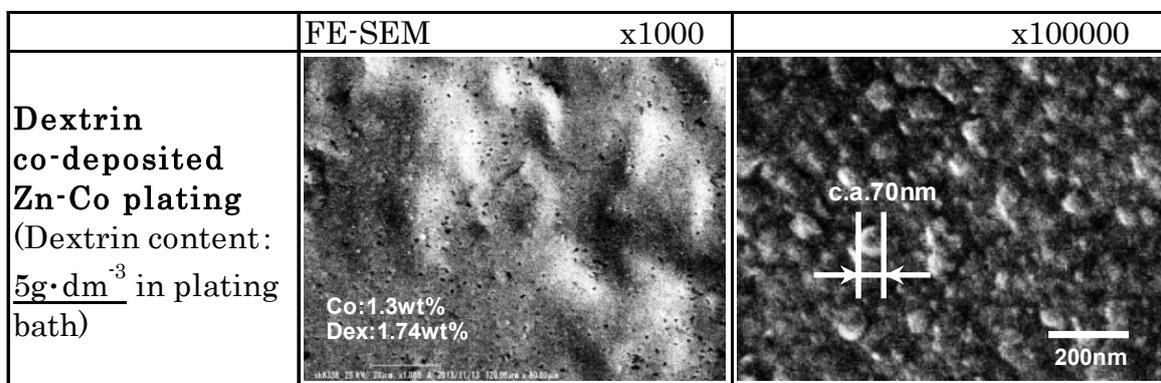


Fig.3-9 Surface morphology of dextrin co-deposited Zn-Co,alloy plating by FE-SEM.

これらの数値から、皮膜構造のモデル(Fig.3-10)として、Zn 結晶粒を直径 700 Åの球体とし、その表面にデキストリンが 9Åの厚みで被覆吸着しているモデルを考えた。このモデルにより、デキストリンの理論共析量を試算した。尚、Zn 密度には $7.12\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、デキストリン密度にはグルコースの密度 $1.54\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ を用いて計算した。この結果、デキストリンの理論共析量は 1.59wt%と試算され、フェノール硫酸法により求めた実測の定量値(1.74wt%)と近い値を示した。このことは、めっき皮膜中に共析されるデキストリンの存在場所が結晶粒界であることを示唆するものと考えている。

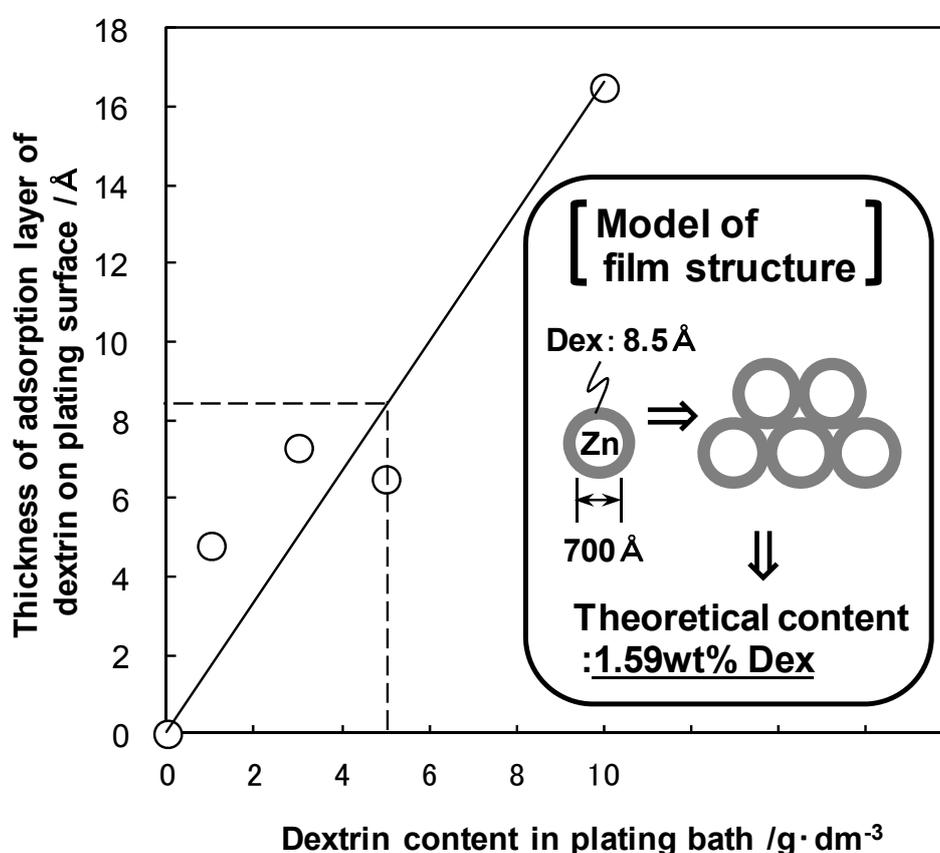


Fig.3-10 Thickness of adsorption layer of dextrin on plating surface obtained by XPS, and inferred model of film structure.

以上のように、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの結晶構造、およびめっき皮膜中の共析有機物の存在形態について、種々の物理解析を用い調査した。以下に得られた知見を要約する。

(1) デキストリンの複合共析により、 η -Zn 相の (11·0) 面への優先配向が生じ、め

つき表面形態が凹凸化する。さらに、核生成が促進され、結晶サイズが径小化する。これらの複合作用により、極めて微細な表面外観を呈する。

- (2) めっき皮膜中の共析物は、グルコースをベースとした有機物であり、その形態はデキストリンそのままの高分子態を保持し存在する。
- (3) めっき皮膜中に共析されるデキストリンの存在場所として、結晶粒界が考えられる。結晶粒界にデキストリンが存在すると仮定した皮膜構造モデルにおいて、試算された理論共析量と実測の定量値は近い値を示した。

3.2 デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの耐食機構

Zn めっき鋼板などの表面処理鋼板の耐食性評価には、塩水噴霧試験 (SST : Salt Spray Test) が用いられ、下地鋼からの赤錆が発生するまでの時間 (赤錆発生時間) で評価される。Zn めっき鋼板の SST による腐食において、迫田らは、初期に塩基性塩化亜鉛 : $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ が生成後、その腐食部と未腐食部との境界に白錆 : ZnO が生じ、その箇所を下地鋼の露出に至るような激しいめっき溶解の生じることを示した²⁰⁾。デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきは、約 1wt.% の Co と 1~3wt% のデキストリンを複合した共析皮膜であり、電気化学的な挙動に影響を与えると考えられる合金元素は非常に少なく、Zn めっきに近い皮膜特性となることが推測される。しかしながら、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの SST における赤錆発生時間は、めっき付着量が $30\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ の場合、前章の Fig.2-29 に示した通り、亜鉛めっきよりも数倍程度長く、高耐食であることが分かる。本節では、このデキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの SST による腐食挙動、さらには耐食機構を明らかにする目的で、赤錆発生までの腐食過程について、マクロおよびミクロ的な見地から種々解析を行い、考察した。

3.2.1 実験方法および評価方法

Table 3-5 に示すめっき条件により、試験材を調製した。めっきは前章の Fig.3-8 に示すめっき液を定速で流動可能なフローセルを用いて作製した。めっき前処理として、 50°C の 5%NaOH による陰極電解脱脂 ($4\text{A} \cdot \text{dm}^{-2} \times 10\text{s}$) に続き、室温の 10%HCl による酸洗 (10s 浸漬) を施した。めっきは、対極に酸化イリジウム被覆チ

タン板を用い、電流密度 $50\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ で通電し、on-off によるパルス通電によるめっきを行った。また、めっき付着量は $30\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ とした。試験材の皮膜組成および SST による腐食試験結果：赤錆発生時間をまとめて Table 3-6 に示す。試験材には、No.1 : Zn めっきおよび No.2 : デキストリンを複合した Zn めっき、No.3 : Zn-Co 合金めっきおよび No.4 : デキストリン複合した Zn-Co 合金めっきの四種類を用いた。Table 3-6 から分かるように、赤錆発生までの時間による耐食性比較では、No.1 が最も悪く、次いで No.2 と No.3 がほぼ同等の耐食性、No.4 が最も良かった。評価は、各試験材の所定の腐食時間毎のめっき外観観察および物理分析による解析を行った。分析は、腐食生成物の全体的な経時変化を X 線回折 (XRD:X-ray Diffraction) により求め、腐食初期のミクロな腐食状況を表面および断面から FE-SEM (Field Emission SEM : 電界放射型走査電子顕微鏡) による観察、必要に応じて EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : エネルギー分散型 X 線分光法) による組成分析を実施した。腐食生成物/めっき界面の分析のために、めっき腐食

Table 3-5 Bath composition and plating condition.

Bath composition		Plating conditions	
Zinc sulfate heptahydrate	$1.22\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Current density	$50\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$
Cobalt sulfate heptahydrate	$0.021\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	Flow rate	$1\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
Sodium sulfate	$0.42\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	pH	1.8
Dextrin(Dex2)	$0.5\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$	Bath temperature	50°C
		[Plating time and cycle]	
		• on time period	1sec
		• off time period	4sec
		• the number of cycle	22

Table 3-6 The details of test materials and SST corrosion test result.

No.	Coating weight $/\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	Co content $/\text{wt}\%$	Dex content $/\text{wt}\%$	Red rust initiating time $/\text{day}$	Plating constitution
1	37.5	0	0	2	Zn
2	37.7	0	0.67	6	Zn+Dex
3	38.1	1.2	0	8	Zn-Co
4	35.7	1.5	1.87	15+	Zn-Co+Dex

材を曲げ加工し、めっき表面の腐食生成物をテープで剥離除去した。その曲げ部分の表面を SEM 観察し、めっき層と表面付着物の性状を立体的に調査した。さらに、電気化学的な視点により、デキストリンが及ぼすめっき腐食性への影響についても調査した。

100g・dm³のデキストリンを 35°C、5wt%塩水中に添加した水溶液中で、Zn めっきのアノード分極を行い、デキストリンを添加しない水溶液中で結果と比較した(浸漬電位から-0.6V まで掃引、掃引速度：0.001V/s⁻¹)。また、-0.95V で数分間保持した後の腐食表面状態を観察した。

3.2.2 実験結果および考察

【マクロ的な腐食状態観察結果】

各めっき材 No.1~4 の SST による腐食後の外観を Fig.3-11 に示す。腐食の進行状態は、めっき材によって差がみられ、特に、No.1~3 と No.4 : デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきとで大きな差違がみられた。No.1~No.3 では、1hr 腐食時に、めっき面全体に亘って、3~5mm ピッチの液流れ方向に激しい灰色の腐食生成物が生じた後、3hr 腐食時には腐食の激しい部位とマイルドな部位の境界から白錆が発生し、マイルドな部分を覆う形で腐食が進行した。その後の白錆量は増加する変化を呈した。一方、No.4 では、これらの腐食進行状態と異なり、1hr 腐食では、未だ腐食していない部位も存在し、腐食している部位は小径で 1~3mm φ の灰黒色を呈した錆が多く、その周囲部位には激しく白錆が生じていたが、液流れに沿った腐食はみられなかった。その後、この部位の増大および白錆量の増加が認められた。3~24hr 腐食での白錆量は No.1~3 と同等かやや多い表面外観であった。

Fig.3-12 に XRD による各めっき材の腐食生成物を評価した結果を示す。No.1 では塩基性塩化亜鉛の生成が早く、6hr 後の腐食でほぼ飽和し、酸化亜鉛も経時的に増加した。これに対し、No.4 では塩基性塩化亜鉛の生成が遅く、酸化亜鉛の生成は No.1 に比較し早い傾向を示した。しかしながら、塩基性塩化亜鉛は経時的に増加するが、酸化亜鉛は一旦減少傾向を示し、赤錆発生と共に再び増加した。酸化亜鉛の減少は、塩水噴霧中での流れ落ちが原因と考えられる。

Fig.3-11 に示した外観の腐食生成物を特定するために、No.1 と No.4 の SST1hr 後の腐食材の FE-SEM 並びに EDX 分析を実施した。Fig.3-13 および Fig.3-14 に結

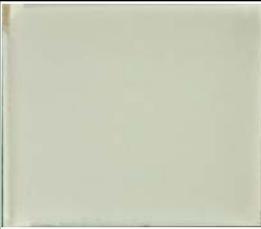
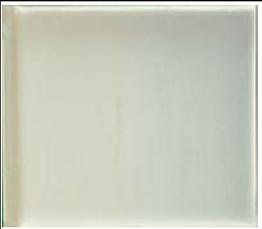
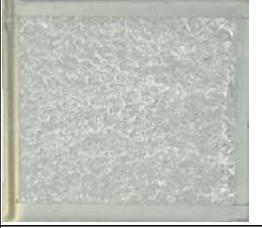
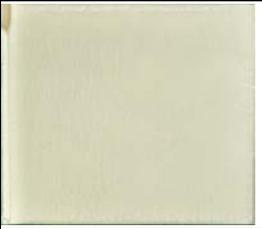
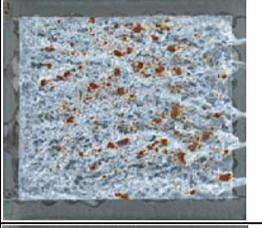
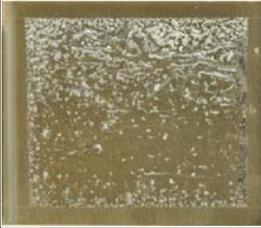
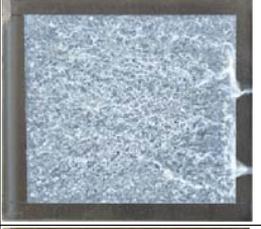
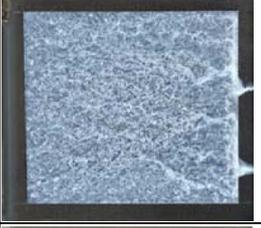
	Before Corrosion test	After 1hr SST	After 3hr SST	After 24hr SST	After 72hr SST	After 216hr SST	After 360hr SST
[No.1] Zn plating							
[No.2] Zn+Dex							
[No.3] Zn-Co alloy plating							
[No.4] Zn-Co+Dex alloy plating							

Fig.3-11 Appearance of plating surfaces after SST corrosion.

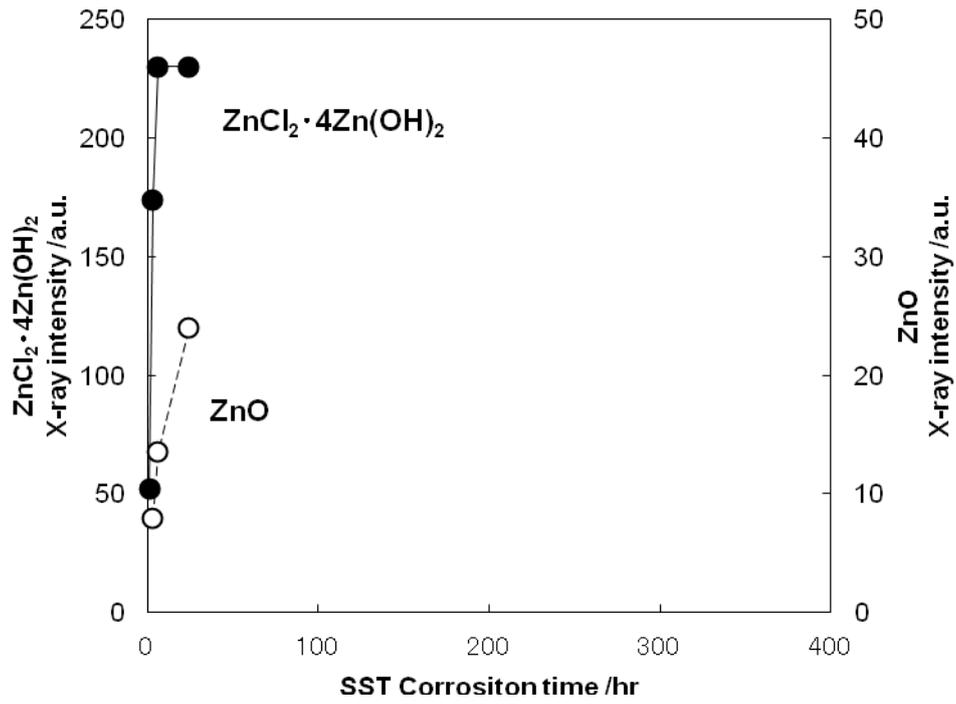


Fig.3-12-1 XRD analysis of the corrosion product with the SST corrosion of No. 1.

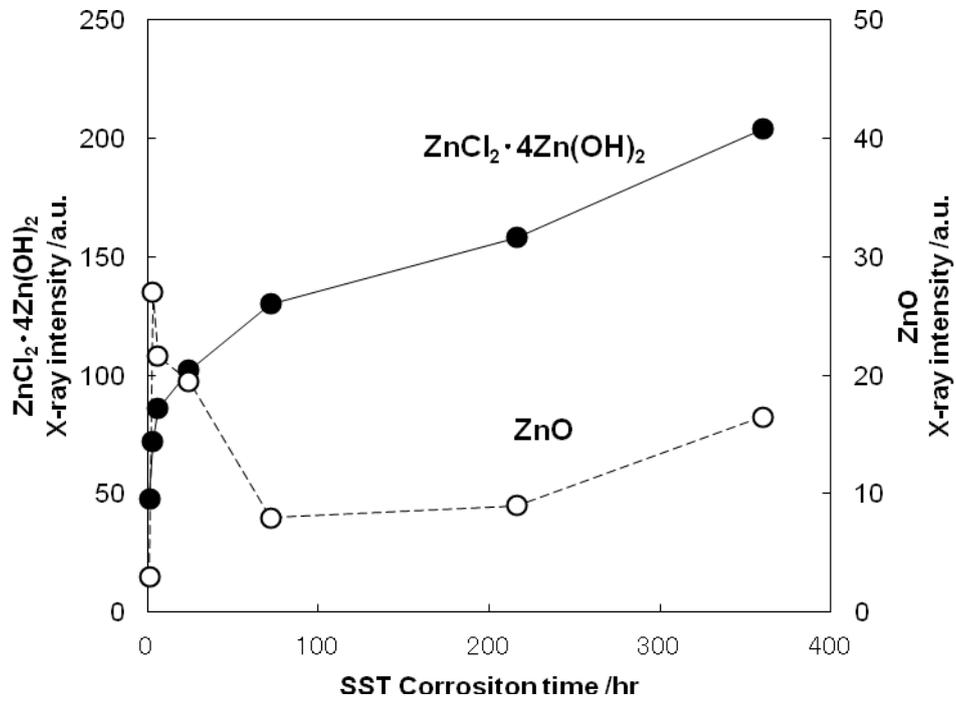


Fig.3-12-2 XRD analysis of the corrosion product with the SST corrosion of No. 4.

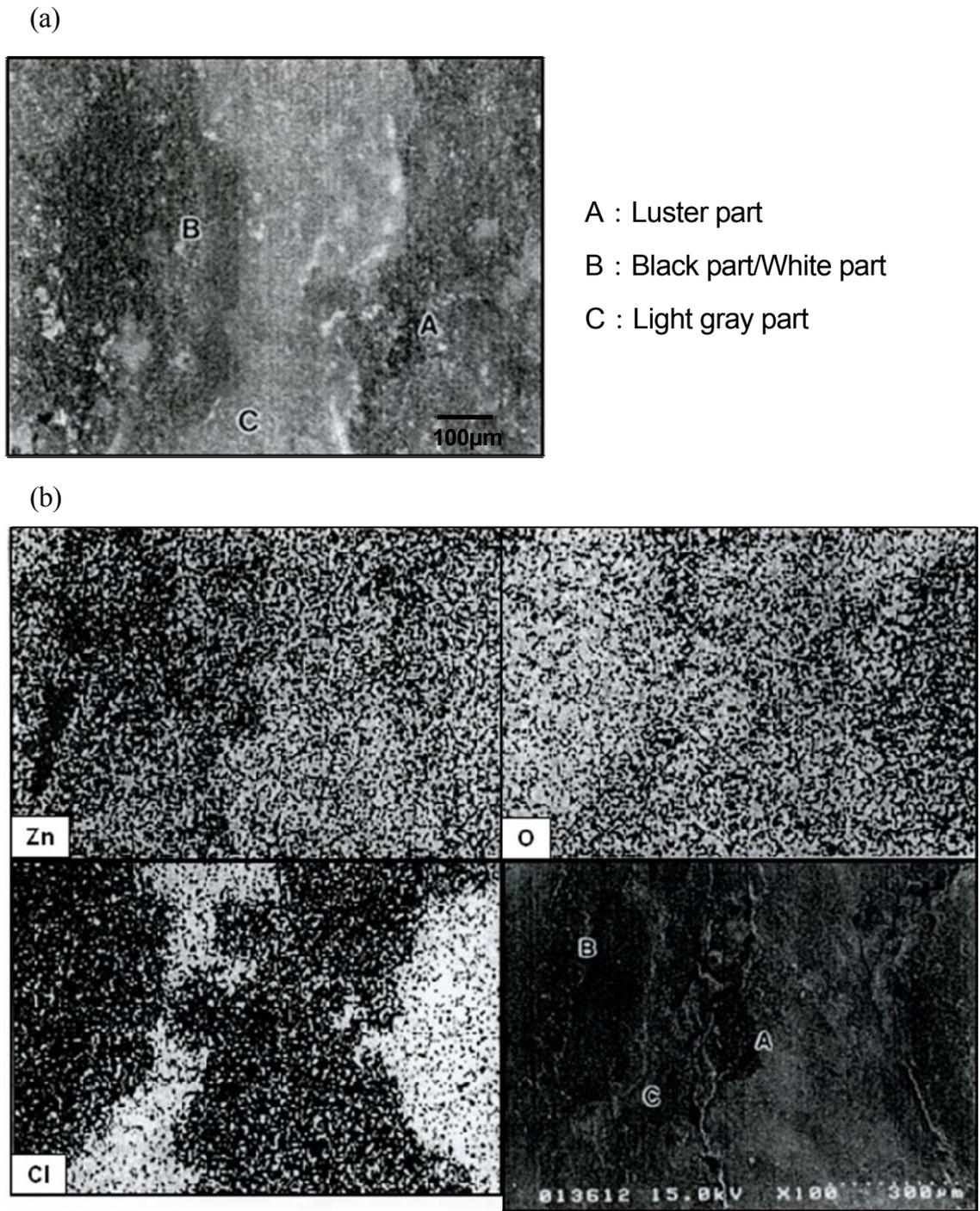
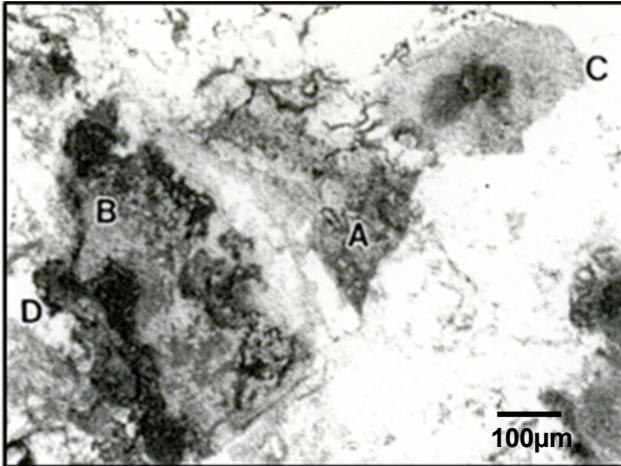


Fig.3-13 (a)Optical microscope photograph of the No.1 plating surface after the SST1hr corrosion and (b)the result of EDX analysis.

(a)



- A : White part (line)
- B : Black and gray part
- C : Brown part/Luster part
- D : Black part/Luster part

(b)

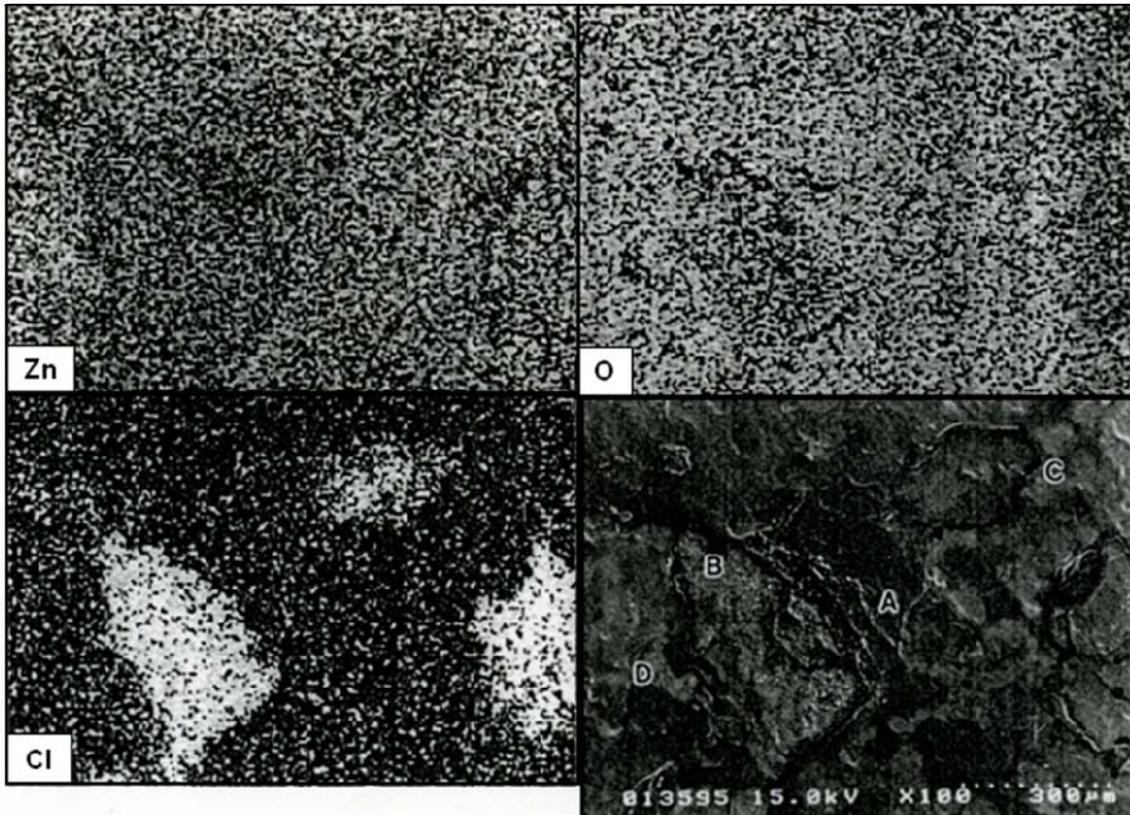


Fig.3-14 (a)Optical microscope photograph of the No.4 plating surface after the SST1hr corrosion and (b)the result of EDX analysis.

果を示す。腐食外観での No.1 の灰色部 (Fig.3-13-C 部)、No.4 の灰黒部 (Fig.3-14-B 部) は、塩素が多量に観察され、塩基性塩化亜鉛の生成部位と考えられる。すなわち、Fig.3-11 で観察された腐食の激しい部位には、塩基性塩化亜鉛の生成によるものと考えられる。一方、白錆は Fig.3-14-A 部に認められるが、酸素が多く、また、白錆を集めて XRD 分析を行った結果、ZnO であった。

SST3hr 腐食後の No.1 : Zn めっき、No.3 : Zn-Co 合金めっき、No.4 : デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの断面観察結果を Fig.3-15 に示す。No.1 では、SST3hr 腐食後においても、めっき/鋼の界面まで腐食の進行している部分が多く、めっきの残存部は僅かであった。腐食生成物は粗大に成長し、さらにめっき面から浮き上がった腐食箇所も観察された。No.3 では、No.1 ほどではないが、腐食がめっき/鋼界面まで達している部分もあった。一方、No.4 では、表面腐食生成物は存在するものの、めっき皮膜に局部的に深い腐食もなく、ほとんど腐食の進行は観察されなかった。

SST72hr 腐食後の No.1 および No.4 の断面観察結果を Fig.3-16 に示す。No.1 では、めっき皮膜は完全に腐食され、粗な腐食生成物が大きく成長していた。一方、

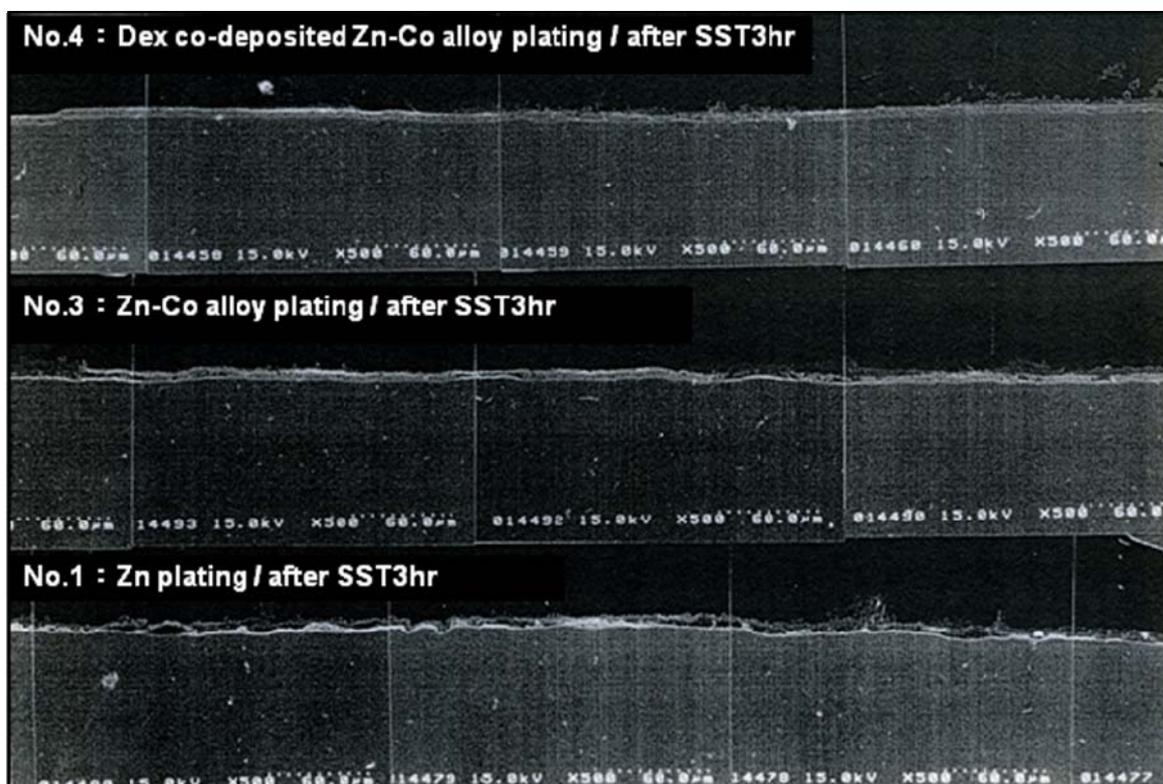


Fig.3-15 Scanning electron micrograph of a cross section of No.1, No.3 and No.4 plating after SST3hr corrosion.

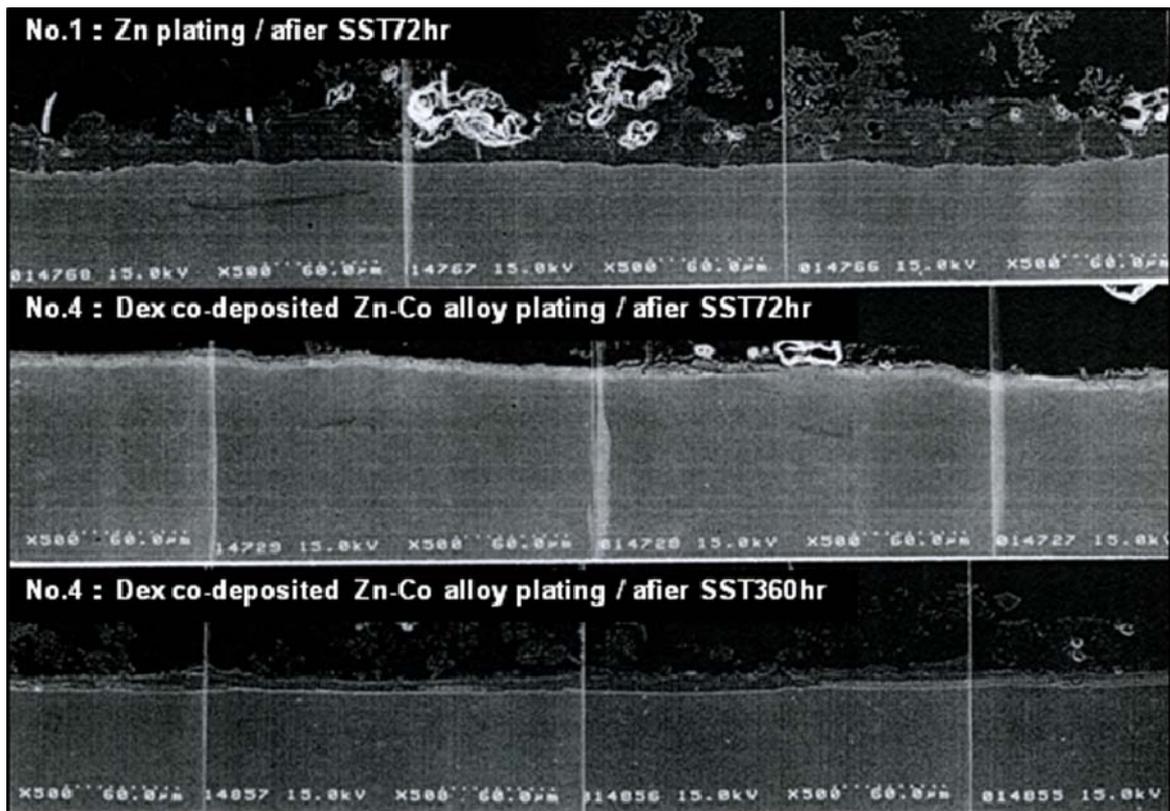


Fig.3-16 Scanning electron micrograph of a cross section of No.1 and No.4 plating after SST72hr corrosion and No.4 plating after SST360hr corrosion.

No.4 の 72hr 腐食では、めっき皮膜の局所的な腐食の進行も認められなかった。さらに、No.4 の 360hr 腐食後においては、腐食が鋼界面まで達している部位も見られたが、No.1 の 3hr 腐食状態と同レベルであり、めっき皮膜の残存も観察された。

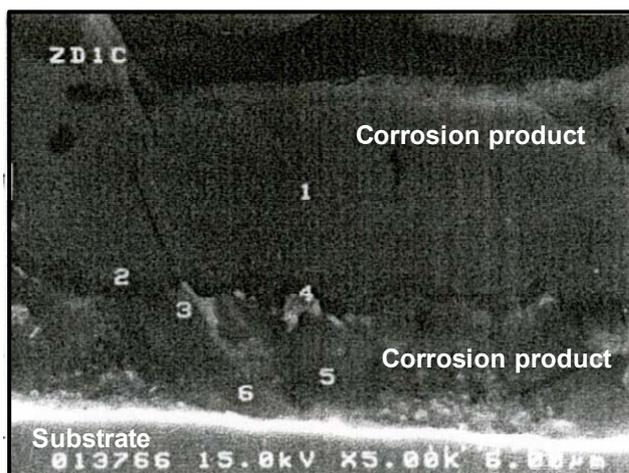
【ミクロ的な腐食状態観察結果】

上記のマクロ的な観察結果から、SST による腐食において、No.4 : デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきが、Zn めっき等 (No.1~3) に比較し特異な点は、初期に白錆が多く生成するものの、皮膜の深さ方向への腐食の進行が著しく遅いことである。No.1 : Zn めっきでは、SST3hr 腐食後で局所的には、腐食が鋼界面にまで達していた。この差異について、主に断面からミクロ的に解析した結果を以下に述べる。

SST24hr 腐食後の No.1 および No.4 の断面観察結果を Fig.3-17 および Fig.3-18

に示す。No.1 の観察部位では、めっき層は消失し、ZnO の多い部位と塩基性塩化亜鉛の多い部位が観察された。腐食生成物の上層では塩基性塩化亜鉛が主体であるが、下地(鉄)に近い側では、ZnO と塩基性塩化亜鉛が混在した腐食生成物となっていた。

No.4 では、めっき層がほとんど残存しており、腐食生成物の塩基性塩化亜鉛と酸化亜鉛は、部位を異にして生成していた。塩基性塩化亜鉛を主体とした腐食生



[Point analysis by EDX]

Composition	Cl/Zn ratio
1 : Zn-Cl-O	0.221
2 : Zn-(Cl)-O	0.062
3 : Zn-(Cl)-O	0.045
4 : Zn-(O)	
5 : Zn-Cl-O	0.072
6 : Zn-Cl-O	0.072

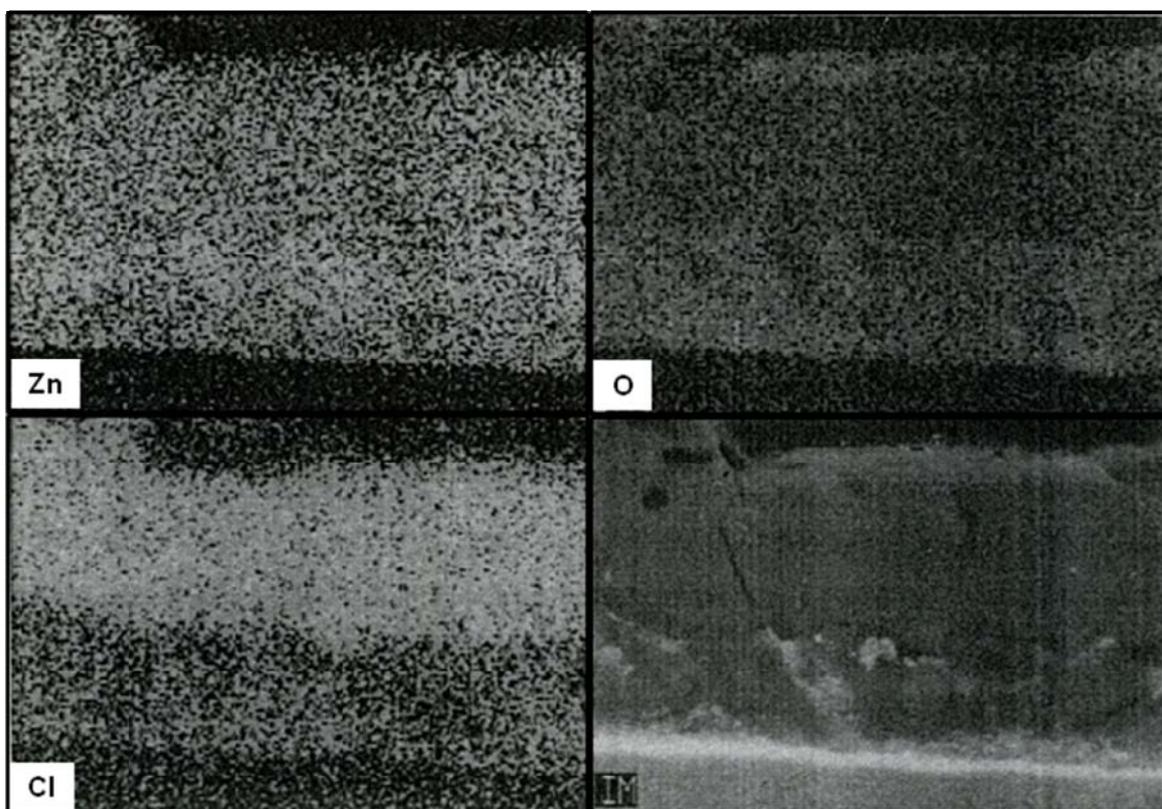
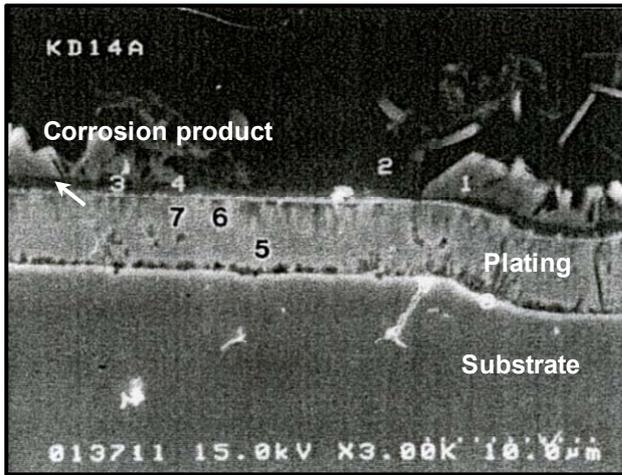


Fig.3-17 Scanning electron micrograph of a cross section of the No.1 plating after SST24hr corrosion and the result of EDX analysis.



[Point analysis by EDX]

Point	Composition	Cl/Zn ratio
1	Zn-Cl-O	0.238
2	Zn-O	
3	Zn-(Cl)-O	0.067
4	Zn-(Cl)-O	0.033
5	Zn	
6	Zn-(Cl)-O	0.055
7	Zn-(Cl)-O	0.032

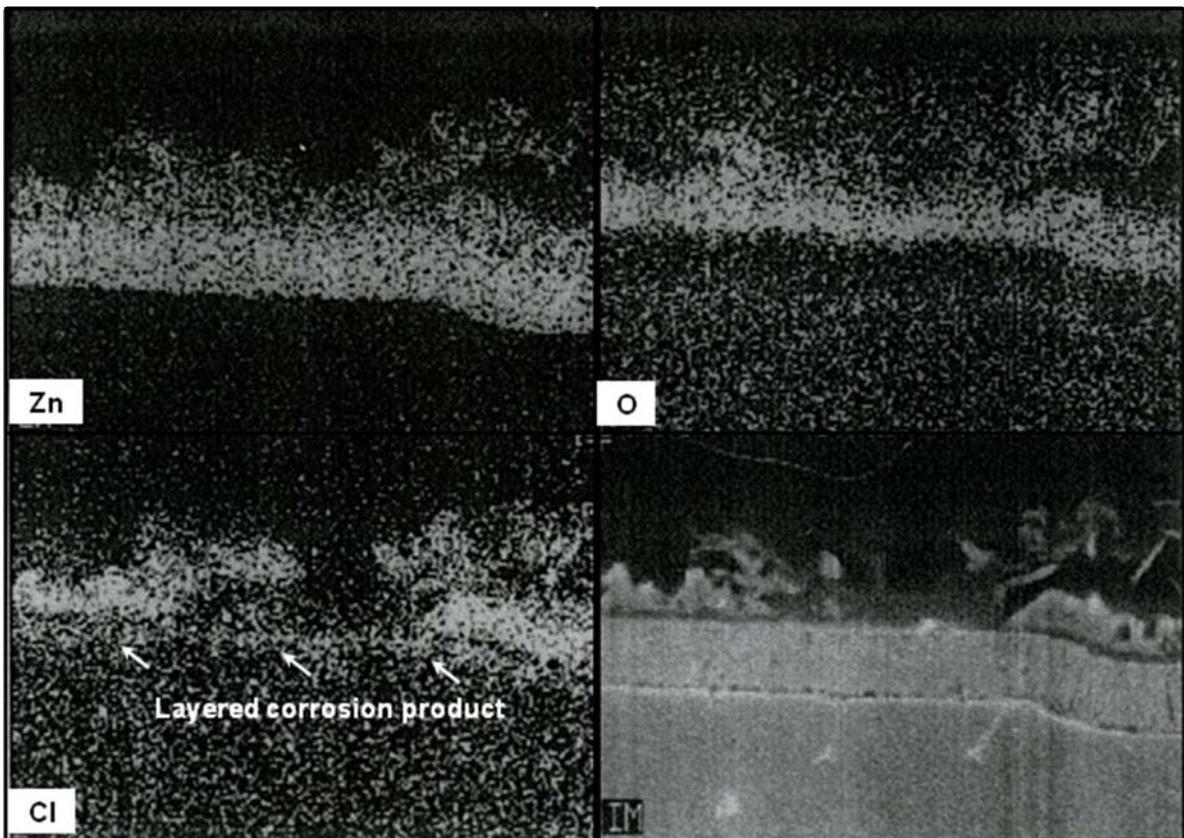


Fig.3-18 Scanning electron micrograph of a cross section of the No.4 plating after SST24hr corrosion and the result of EDX analysis.

成物は、No.1 と異なり、めっきの直上に生成しており、その上層には ZnO が認められた。また、EDX の Cl マッピングから、めっき直上の腐食生成物は、めっき面を層状に均一被覆している様子が観察された。

さらに腐食を進行させた No.4 の SST72hr および 360hr 腐食後の断面観察結果を Fig.3-19 に示す。いずれも SST24hr 腐食材と同様に、腐食生成物／めっき界面に

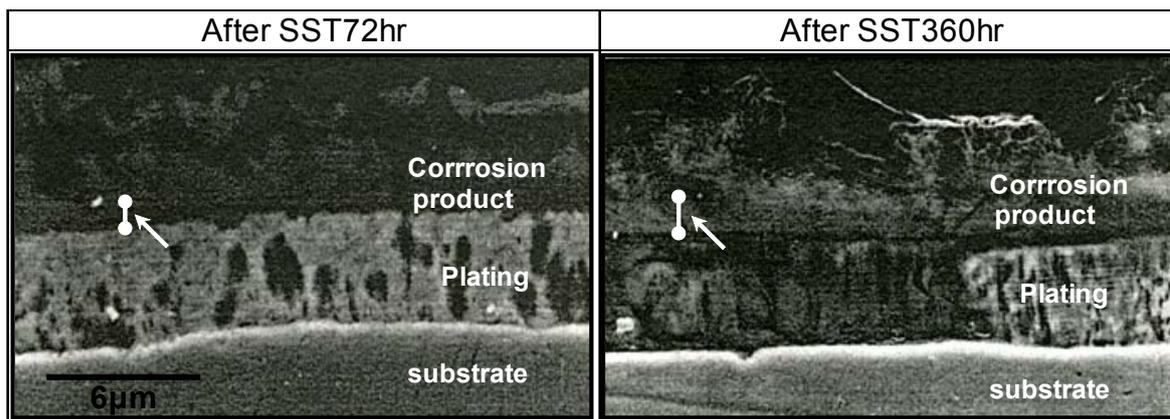


Fig.3-19 Scanning electron micrograph of a cross section of the No.4 plating after long time corrosion(SST72hr and 360hr).

塩基性塩化亜鉛を主体とした腐食生成物が均一に観察された。この界面層の厚みは、24hr 腐食材に比べ、72hr および 360hr 腐食材で増大していることが分かる (Fig.3-19 中の左側矢印で示した)。

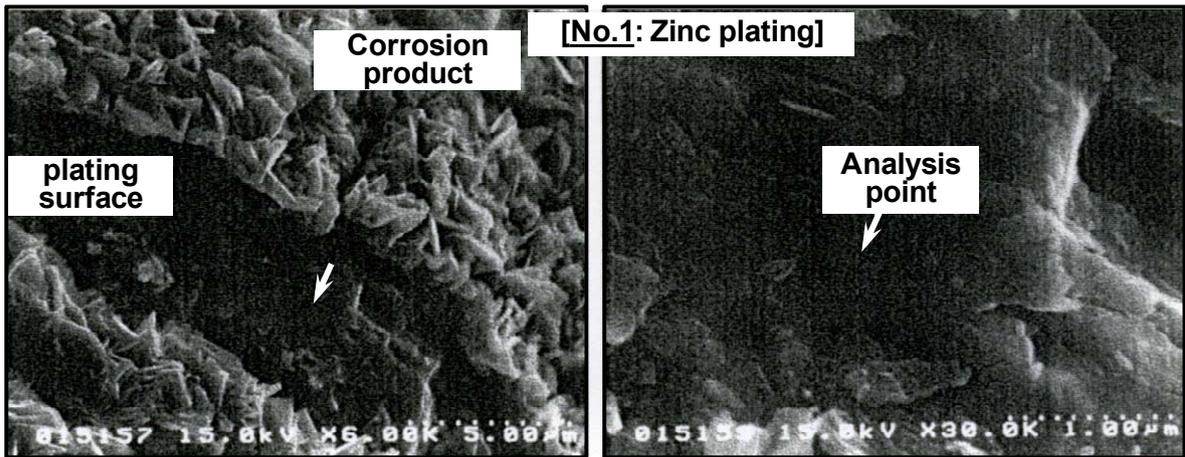
これら界面の塩基性塩化亜鉛の生成状況を確認するために、腐食材を曲げ加工し、その部位の腐食生成物をテープで剥離除去した箇所の SEM 観察および EDX 分析を行った。結果を Fig.3-20、Fig.3-21 に示す。SST1hr 腐食後の No.1 と No.4 を比較すると、No.1 では腐食生成物/めっき界面に塩素がほとんど検出されないが、No.4 では明確に塩素が検出されており、この界面での塩基性塩化亜鉛の存在が改めて確認された。さらに、No.4 の SST72hr 腐食材のめっき/腐食生成物界面を斜め方向からみた Fig.3-21 において、囲みの部分の高倍観察結果を示すが、界面の塩基性塩化亜鉛は非常に微細であることも確認された。

以上のことから、No.4 : デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきのめっき皮膜が耐食性に優れる理由として、腐食生成物とめっき界面に均一で微細な塩基性塩化亜鉛層が形成され、腐食進行のバリアーとなっていることが推察された。

3.2.3 考察

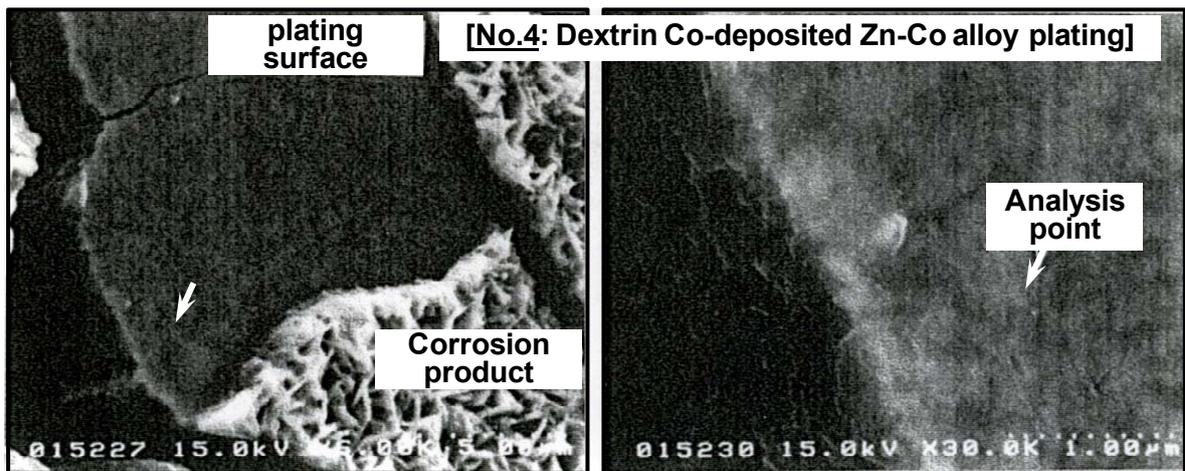
[デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの初期腐食とその腐食形態]

各めっき材 No.1~4 の SST による初期腐食の形態について、Fig.3-11 に示したように、Zn めっき等 No.1~3 のめっきでは、3~5mm ピッチの塩水の流れに沿った腐食形態を呈したが、No.4 : デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきでは、これらと異



[Point analysis by EDX]

Element&Line	content (wt%)	content(at%)
Cl Ka	0.27	0.49
Fe Ka	3.24	3.76
Co Ka	0.60	0.66
Zn Ka	95.89	95.09



[Point analysis by EDX]

Element&Line	content (wt%)	content(at%)
Cl Ka	2.72	4.87
Fe Ka	2.61	2.97
Co Ka	1.96	2.11
Zn Ka	92.71	90.05

Fig.3-20 Scanning electron micrograph of boundary surface between the plating and the corrosion product obtained by the break of the corrosion film of No.1 and No.4 after SST1hr corrosion, and the result of EDX analysis on that surface.

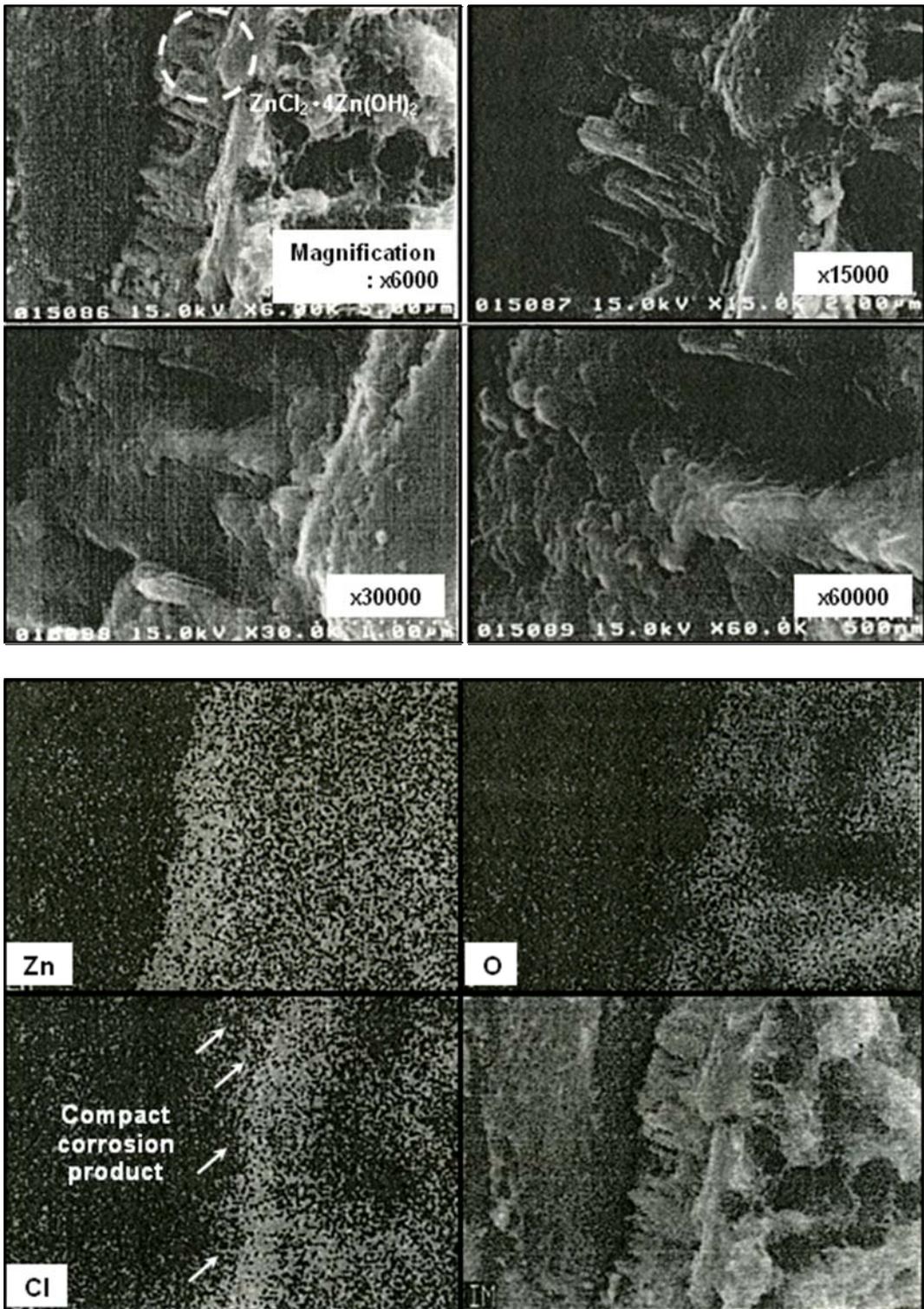


Fig.3-21 Scanning electron micrograph of the break side of the corrosion film of No.4 after SST72hr corrosion and the result of EDX analysis.

なり、塩水の流れに沿わない1~3mmφ程度の小径な腐食形態を呈した。この初期の腐食形態の差異は、めっき表面の塩水に対する濡れ性の差が原因と考えられる。Fig.3-22に、めっき浴中デキストリン濃度を変えてめっきした各デキストリン複合 Zn-Co 合金めっき表面の純水に対する濡れ性の変化を示す。Zn めっきとデキストリン複合 Zn-Co 合金めっきとは、表面性状が大きく異なるため、接触角に物理化学的な意味を大きく持たせることは出来ないが、デキストリンをめっき中に複合させることで、濡れ性の低下している傾向が認められる。このことは、Zn めっきではめっき表面で塩水が均一に付着するが、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきでは、水滴状に付着することを示しており、腐食の際の局部電池反応の大きさが異なるために、初期腐食の反応形態に差異が生じたと推定される。

また、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきでは、Co よりも電気化学的に卑な Zn が優先的に溶解する²¹⁾、いわゆるガルバニック腐食が生じ、腐食初期にはめっき Zn の腐食が促進されると推測される。Fig.3-12 で示した XRD の結果で、腐食初期に ZnO の生成速度が Zn めっきよりも上回ったのは、このめっき Zn の腐食促進が関与しているものと考えられる。

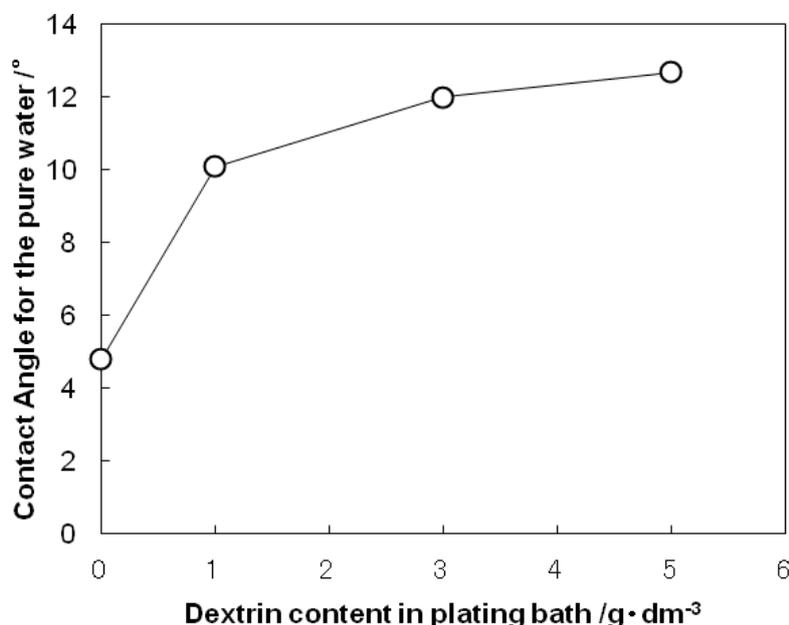


Fig.3-22 Contact angle for the pure water of Zn-Co plating with varied dextrin content.

【腐食生成物：塩基性塩化亜鉛の生成について】

Zn めっき材(No.1)では、SST 腐食に伴って塩基性塩化亜鉛が増加し、皮膜の深さ方向に腐食が進行する。白錆(ZnO)は、赤錆が発生する前後から急激に増加する。これに対して、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっき(No.4)では白錆が比較的早く生成するが、塩基性塩化亜鉛の生成は非常に遅い。このことは、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきでは、皮膜方向の腐食進行が遅いことを示している。

Zn めっきの SST による腐食は、迫田ら²⁰⁾の示したように、極初期には、局部的に塩基性塩化亜鉛が生成し、その生成部位と未生成部位との境界部から酸化亜鉛が生成する。すなわち、基本的には、塩基性塩化亜鉛の生成後、その周囲に酸化亜鉛が生成する順序となる。

デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの場合、腐食開始後に球状で小さい形状の塩基性塩化亜鉛の生成に伴って、その周囲に酸化亜鉛が激しく生成する。これは、先述のガルバニック腐食による Zn の優先溶解が原因と考えられる。この後、塩基性塩化亜鉛の生成が皮膜の平面方向には進むが、深さ方向には進行しない。表面での比較的粗大な腐食生成物とめっき層界面に生成する微細で均一な塩基性塩化亜鉛が、この深さ方向への進行のバリアーとなっていると推定される。特に、この界面での塩基性塩化亜鉛は、Zn めっきでは生成が認められず、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきに特有の耐食性発現層と考えられる。

【デキストリン Zn-Co 合金めっきの耐食機構】

デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの皮膜耐食性の発現は、腐食生成物／めっき界面に生成する均一な塩基性塩化亜鉛が、腐食進行のバリアーになるためと考えられる。以下、この腐食生成物の生成原因について考察する。

デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきでは、めっき表面の濡れ性が小さいため、初期の腐食反応の進行が遅れる。腐食が進行し、腐食生成物が生成され始めると、Co よりも卑な Zn の優先溶解が生じ、激しく腐食する。これらめっき金属の溶解と共に、めっきに複合されたデキストリンが急激に塩水中に溶解していく。仮定として、付着量 $30\text{g}\cdot\text{dm}^{-2}$ 、2wt%のデキストリンを含有する Zn-Co 合金めっきにおいて、めっき腐食により 1/10 程度めっきが溶解したとし、めっき表面に付着する塩水の水膜厚みを $1\ \mu\text{m}$ とすると、この水膜中のデキストリン濃度は約 $60\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$

と高濃度になる。このような高濃度のデキストリンを含む塩水中では、Zn めっきにおいても、Fig.3-23 に示す電流-電位曲線から分かるように、デキストリンを含有しない塩水中に比較し、亜鉛の溶解反応が抑制される。このときの表面生成物の観察結果を Fig.3-24 に示す。デキストリンを含有しない塩水中では、ほぼ Zn が溶解するのみで Zn めっき表面に腐食生成物は観察されなかったが、デキストリンを含有する塩水中では、Zn めっき表面に微細な塩素を含む生成物が観察され、微細な塩基性塩化亜鉛の生成が示唆された。塩基性塩化亜鉛は、Fig.3-25 に示す pH-pCl 図²²⁾より、約 pH6 以下、且つ塩素濃度が高いときに生成する。従って、塩素濃度が一定である場合には、相対的に Zn 量が少ないと塩基性塩化亜鉛が生成すると考えられる²⁰⁾。デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきでは、腐食時に溶解したデキストリンが腐食環境中に混入することでめっき Zn の溶解が抑制されるため、腐食による亜鉛イオンと塩素イオンとの衝突頻度が相対的に増加し、酸化亜鉛よりも塩基性塩化亜鉛が優先的に生成すると考えられる。

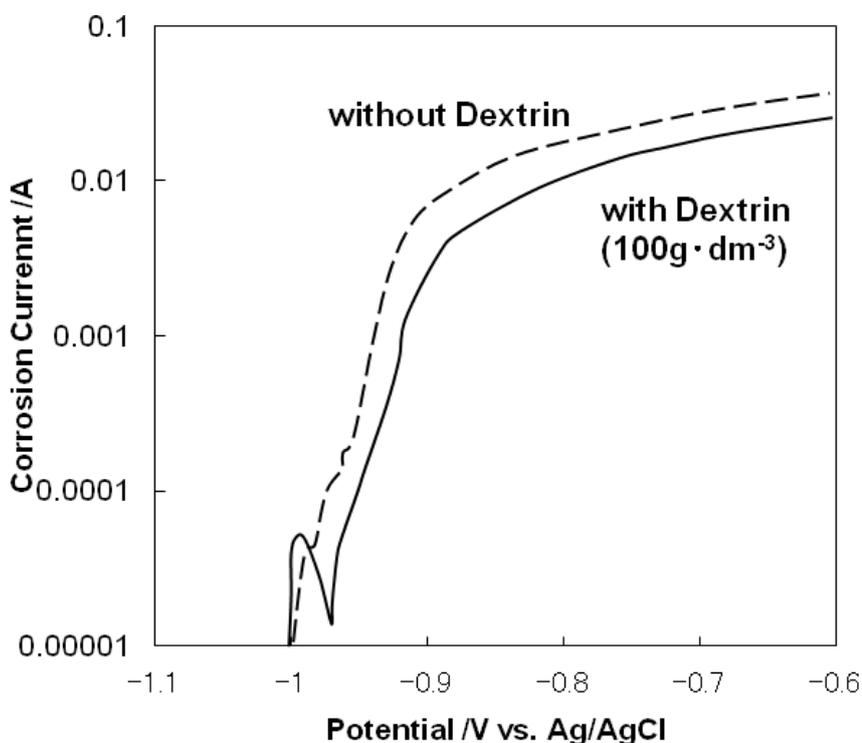


Fig.3-23 Anodic polarization curve of Zn plating in salt water with and without Dextrin. (5wt%NaCl,35°C,Sweep Rate:0.001V · s⁻¹)

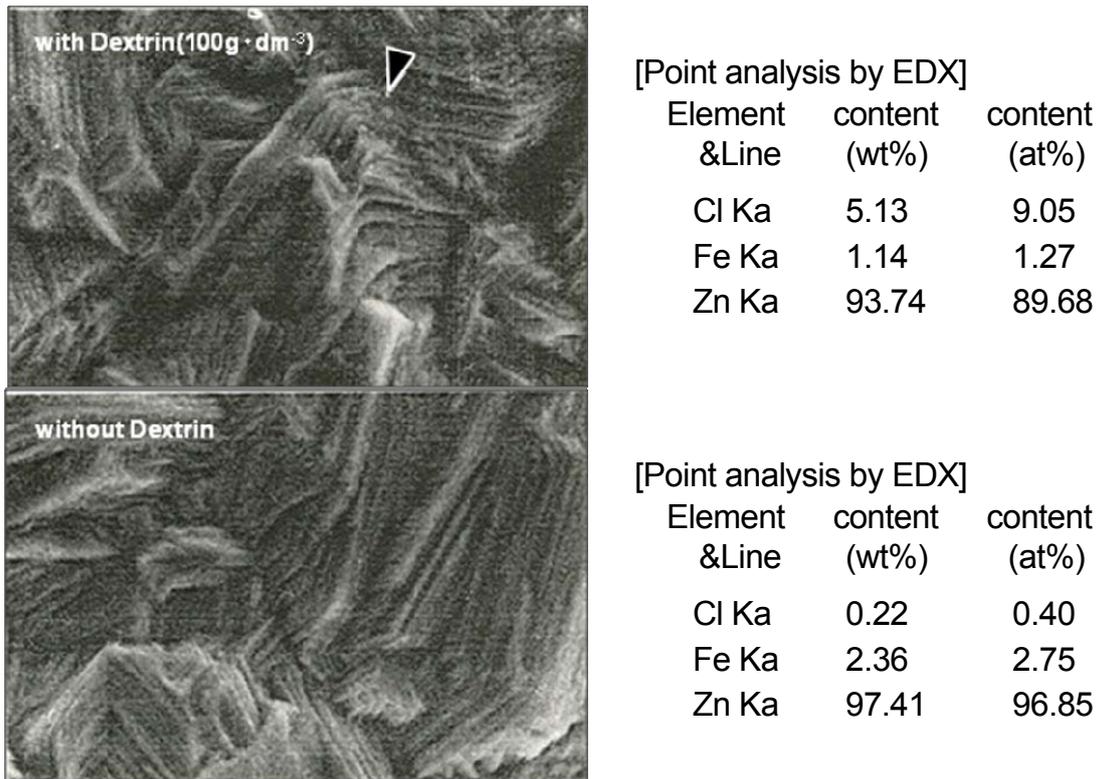


Fig.3-24 Surface observation result of Zn plating in salt water with and without Dextrin. (This sample was prepared by a few minutes-holding at potential of -0.95V in salt water.)

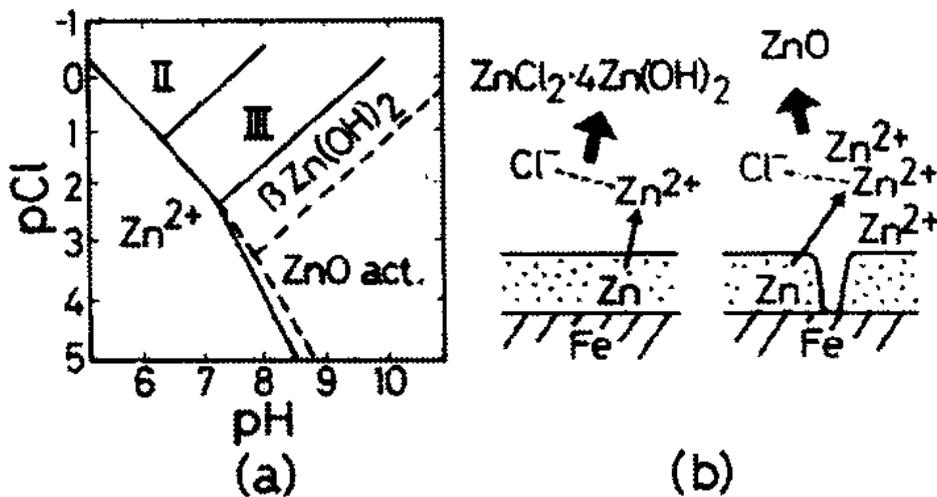


Fig.3-25²⁰⁾ pH-pCl diagram for Zn (a)²²⁾ and schematic illustration of ZnO formation (b).
 II: $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$, III: $ZnCl_2 \cdot 6Zn(OH)_2$

これらのことから、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきでは、初期腐食におけるめっき溶解で、デキストリンが腐食環境中に混入することでめっき Zn の腐食

が抑制され、その結果として、めっき表面に塩基性塩化亜鉛が均一に生成したものと考えられる。さらに、この塩基性塩化亜鉛は、デキストリンの作用により、微細化している可能性も示唆された。

以上のように、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの SST による腐食挙動、さらには耐食機構を明らかにする目的で、赤錆発生までの腐食過程について、マクロおよびミクロ的な見地から種々解析を行い、以下の知見を得た。

- (1)Zn めっきでは、腐食初期に塩基性塩化亜鉛と共に酸化亜鉛が生成し、皮膜深さ方向に腐食が進行する。酸化亜鉛は、塩基性塩化亜鉛の生成部と未生成部との境界から生成し、その下地鉄部から赤錆が発生すると考えられる。腐食生成物は粗大に成長し、下部のめっきおよび下地鉄の被覆効果は小さい。
 - (2)デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきでは、Zn めっきと腐食の進行様式が異なる。腐食初期のめっき表面の塩水濡れ性が低いため、腐食反応が遅く、塩基性塩化亜鉛は球状で小さく生成し、その周囲に酸化亜鉛が激しく生成する。但し、電気化学的に卑な Zn の腐食が優先的に進行するため、腐食初期の Zn 溶解量は Zn めっきよりも多い。
 - (3)その後の腐食は、めっき皮膜の平面方向に進み、腐食生成物/めっき層界面に微細で均一な塩基性塩化亜鉛層が形成される。この微細層が、深さ方向への腐食進行のバリアーとなり、高耐食性を発現していると推定される。
 - (4)微細層の生成には、めっき Zn の溶解と共に塩水中に混入したデキストリンの作用が推定される。すなわち、この作用による腐食時の溶解 Zn 量低下が、塩水中の塩素イオンとの衝突頻度を相対的に増加させ、酸化亜鉛よりも塩基性塩化亜鉛の優先生成をもたらしたと考えられる。さらに、塩水中に混入したデキストリンは、塩基性塩化亜鉛の微細化にも寄与していることが示唆される。
- ※尚、Zn めっきと比較して、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの耐食機構を模式的に Fig.3-26 に示す。

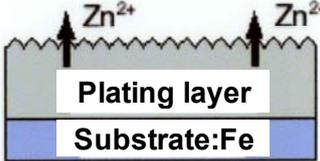
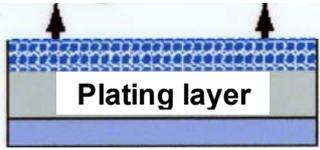
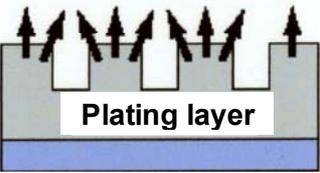
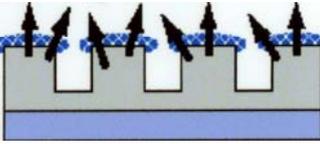
Plating	Initial stage	Late stage
Dextrin co-deposited Zn-Co alloy plating	<p>High rate of Zn dissolution</p> 	<p>Great effect of compact corrosion product layer on controlling Zn dissolution</p> 
Zn plating	<p>High rate of Zn dissolution due to its large crystal size</p> 	<p>Less effect of controlling Zn dissolution due to coarse corrosion product</p> 

Fig.3-26 Schematic comparison of corrosion prevention mechanism of Zn plating and Dextrin co-deposited Zn-Co alloy plating.

3.3 各めっき鋼板との特性比較（工業的活用）

近年、様々な Zn 系めっき表面処理鋼板が自動車用途に使用されている²³⁾。めっき開発は、車体防錆能の向上を主目的に進められ、これまでに電気めっき鋼板として、EG (Electrogalvanized steel sheet : 電気亜鉛めっき鋼板) および Zn-Ni 合金めっき鋼板などが、また熔融亜鉛めっき鋼板として、GI (Galvanized steel sheet : 熔融亜鉛めっき鋼板) および GA (galvaneal steel sheet : 合金化熔融亜鉛めっき鋼板) などが市場走行車に適用されている。このようなめっき鋼板を自動車用途に用いる場合、耐食性能のほか、自動車ドアなどの複雑な形状への成型に対応可能な成形性能、また、車体組み立て時に各部品を容易に接合可能な溶接性能など、自動車メーカー側が使用する際の、いわゆる使い勝手性能に優れることが要求される。

本節では、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの工業的活用を視野に、既に市場で適用されている自動車用表面処理鋼板 (EG、GA、Zn-Ni 合金めっき) と比較して、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっき鋼板の自動車用途で要求される耐食性能および使い勝手性能の基本特性について評価した結果を概説する。

3.3.1 供試材および評価方法

[供試材の調製]

評価に用いたデキストリン複合 Zn-Co 合金めっき鋼板は、0.8mm 厚の冷延鋼板を用いて、前章の Fig.2-8 に示すめっき液を定速で流動可能なフローセルで作製した。めっき前処理およびめっき電解条件は、Table 3-1 に準じた。デキストリンは Dex2 を用い、特に断らない限り、 $10\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ をめっき浴に添加した。対極には酸化イリジウム被覆チタン板を用い、電流密度 $50\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ で通電し、連続通電(通電時間 23 秒)によるめっきを行った。また、めっき付着量は $30\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ とした。比較材には、0.8mm 厚の冷延鋼板を基材として、実機製造ラインで製造された EG(付着量: $60\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 、EG60 と記載)、GA(付着量: $60\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 、GA60 と記載)および Zn-13wt%Ni 合金めっき(付着量: $30\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ 、Zn-Ni30 と記載)を用いた。

[耐食性評価方法]

デキストリン複合 Zn-Co 合金めっき鋼板および比較材は、塩水噴霧試験(SST: Salt Spray Test、JIS Z 2371 に準ずる)により裸耐食性を、複合腐食試験により裸耐穴あき性および塗装後傷部耐食性を評価した。複合腐食試験では、塩水噴霧(5%NaCl、35°C)、乾燥(50°C)および湿潤(35°C、RH98%)の三つの腐食環境を連続的に複合させ、これを1サイクルとし、裸耐穴あき性では、1サイクル24hrの湿潤率88%(CCT-A)で30サイクルまで、塗装後傷部耐食性では1サイクル8hrの湿潤率25%(CCT-B)で90サイクルまでの腐食試験を行った。SST腐食試験片の評価は、目視外観観察による赤錆発生時間求めた。複合腐食試験片の評価は、目視外観観察による試験30サイクル時の赤錆発生率の評価に加え、腐食後試験片の腐食生成物を化学処理(クエン酸二アンモニウム水溶液による浸漬²⁴⁾)より取り除き、下地鋼板の最大腐食深さをマイクロメーターにより測定することで評価した。また、複合腐食試験片では試験90サイクル時の下地鋼板の最大腐食深さおよび傷部からの最大塗膜膨れを評価した。尚、複合腐食試験片は、自動車用外板塗装材を模擬し、有機塗装(化成処理:リン酸亜鉛皮膜、日本ペイント製SD2500、 $1\sim 3\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ —電着処理:エポキシ樹脂、 $20\mu\text{m}$ —中塗り処理:有機系塗料、 $35\mu\text{m}$ —上塗り処理:有機系塗料、 $35\mu\text{m}$)を施した。この塗装試験片に約1mmの刃幅のカッターで切込みをクロスカット状に入れ、塗装後傷部耐食性試験片とした。

[成形性評価方法]

成形性として、各めっき鋼板の摺動特性および耐パウダリング性を調べた。Fig.3-27 に示すバウデン摩擦試験法により、工具鋼とめっき鋼板との摺動特性：摩擦係数($\mu=F/P$)を評価した。また、Fig.3-28 に示す円筒深絞り成形により、めっき鋼板を成形加工し、加工側壁部のめっきをテープで剥離させた。色差計(ミノルタ製 CM-2002)により、このテープの明度(L*)を測定することで、パウダリング性を定量的に評価した。さらに、ビッカース硬度計(荷重：100mN)により、めっき硬度を測定した。

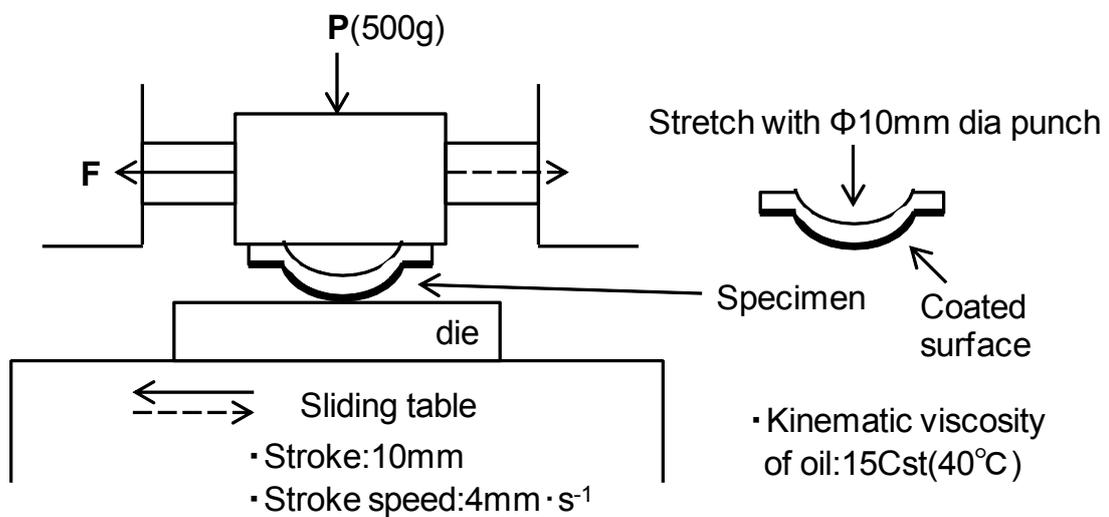


Fig.3-27 Bowden's friction testing method.

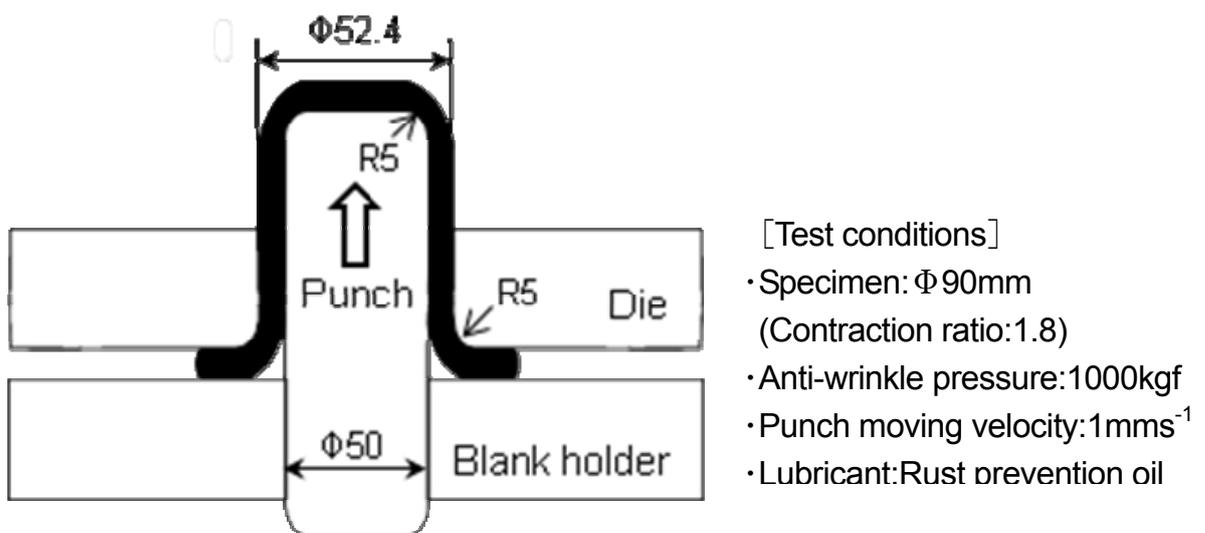


Fig.3-28 Cylinder deep draw forming method.

[溶接性評価方法]

溶接性は、CF形電極（：Cone Flat、円錐フラット電極）の径を変化させたときのナゲット形成特性曲線（電流－ナゲット径）により簡易評価した。電極にはΦ6 およびΦ7mm 径の二つを用いた。実験方法として、両面にめっきを施した 0.8mm 厚の冷延鋼板を2枚重ね合わせてスポット溶接を行い、上記の曲線を作成した。通常、連続して溶接を行っていくと電極径が増大し、実溶接電流密度が減少する。実溶接電流密度が減少すると、十分なナゲット形成に至らず溶接性が低下する。このときの電極径の増大を、電極径を変えることで模擬し、各径の電極での溶接電流を比較することにより、溶接性を簡易評価した。これらの溶接電流の差が小さいほど、（電極径の影響を受け難く）連続して溶接が行えるため、溶接性は良好と評価される。さらに、溶接中の板－板間抵抗および電極－電極間抵抗を、適宜モニターした両間の電流および電圧から求めた。用いた溶接条件等を Fig.3-29 に示す。

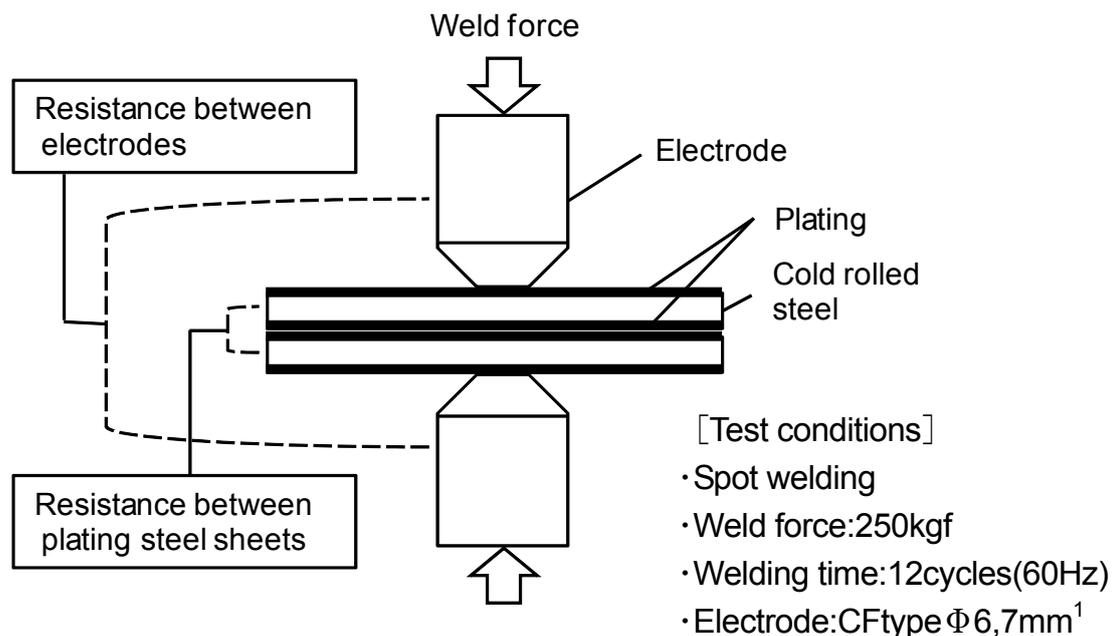


Fig.3-29 Weldability evaluation method.

3.3.2 特性評価結果

[耐食性評価結果]

めっきの二大防錆特性として、「保護皮膜作用」および「犠牲防食作用」がある

が²⁵⁾、耐食性評価のうち、裸耐食性は前者を、塗装後傷部耐食性は後者を評価するものである。自動車用途のめっき鋼板では、これらの二つの特性をバランス良く有することが要求される。以下、EG60、GA60、Zn-Ni30 を比較材として、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの防錆特性の評価結果を示した。

Fig.3-30 に、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっき鋼板の SST 裸耐食性に及ぼすめっき浴中デキストリン添加の影響を示す。デキストリン添加濃度が 3~10g・dm⁻³ で耐食性の大幅な改善が認められ、EG60 および Zn-Ni30 と比較し、数倍の裸耐食性能を有し、保護皮膜作用に優れることが分かった。尚、この裸耐食性の発現は、前節で示したデキストリン複合共析による耐食機構に基づくと考えられる。

次に、Fig.3-31 および Fig.3-32 に、複合腐食試験による裸耐穴あき性および塗装後傷部耐食性評価結果を示す。複合腐食試験は、より実環境に近づけた試験法であり、自動車メーカーでは SST と併せて評価される。Fig.3-31 に示すように、試験 30 サイクル時の赤錆発生率および下地鋼板の最大腐食深さについて、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきは、一般に保護皮膜作用に優れる Zn-Ni30²⁶⁻²⁸⁾よりも

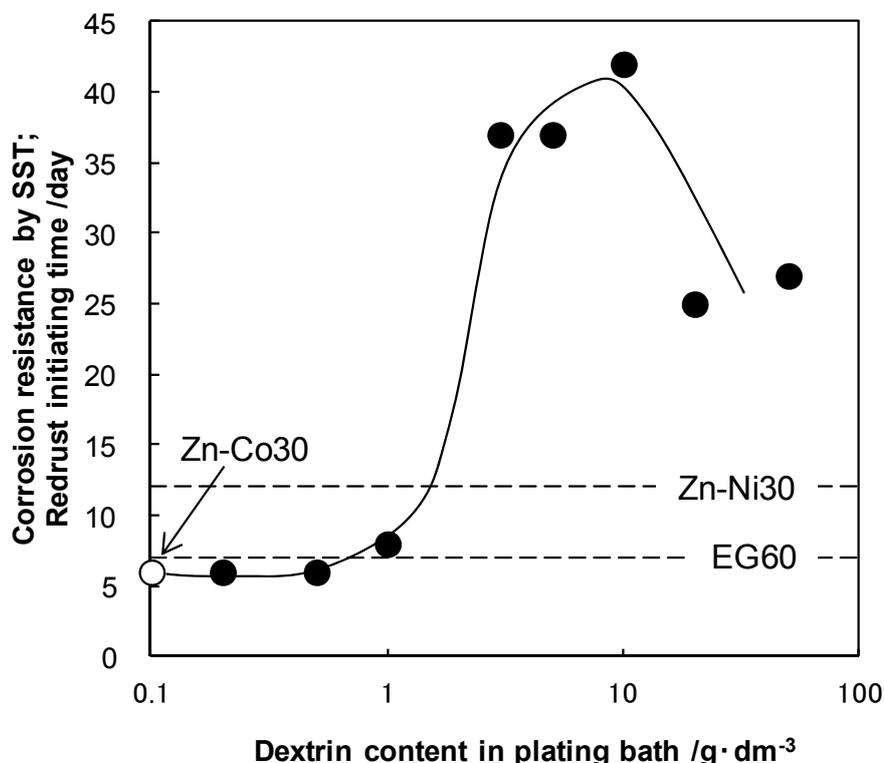


Fig.30 Corrosion resistance of dextrin co-deposited Zn-Co alloy plating steel sheet uncoated organic film by SST:Salt Spray Test..

優れ、めっき付着量が約 2 倍の EG60 および GA60 よりも極めて良好な結果を示した。Fig.3-30 で示した SST による裸耐食性評価と同様、保護皮膜作用に優れることが分かった。

また、塗装後傷部耐食性は、クロスカットにより、下地 Fe 部とめっき部が同時に腐食環境に晒されるため、めっきの Fe 部への犠牲防食作用が評価出来る。Fig.3-32 に示す通り、試験 90 サイクル時の塗装後傷部最大腐食深さおよび塗膜膨れ幅について、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきは、一般に塗装後耐食性に優れる GA60²⁹⁾⁻³¹⁾と同等以上の良好結果を示し、犠牲防食作用に優れることが分かった。

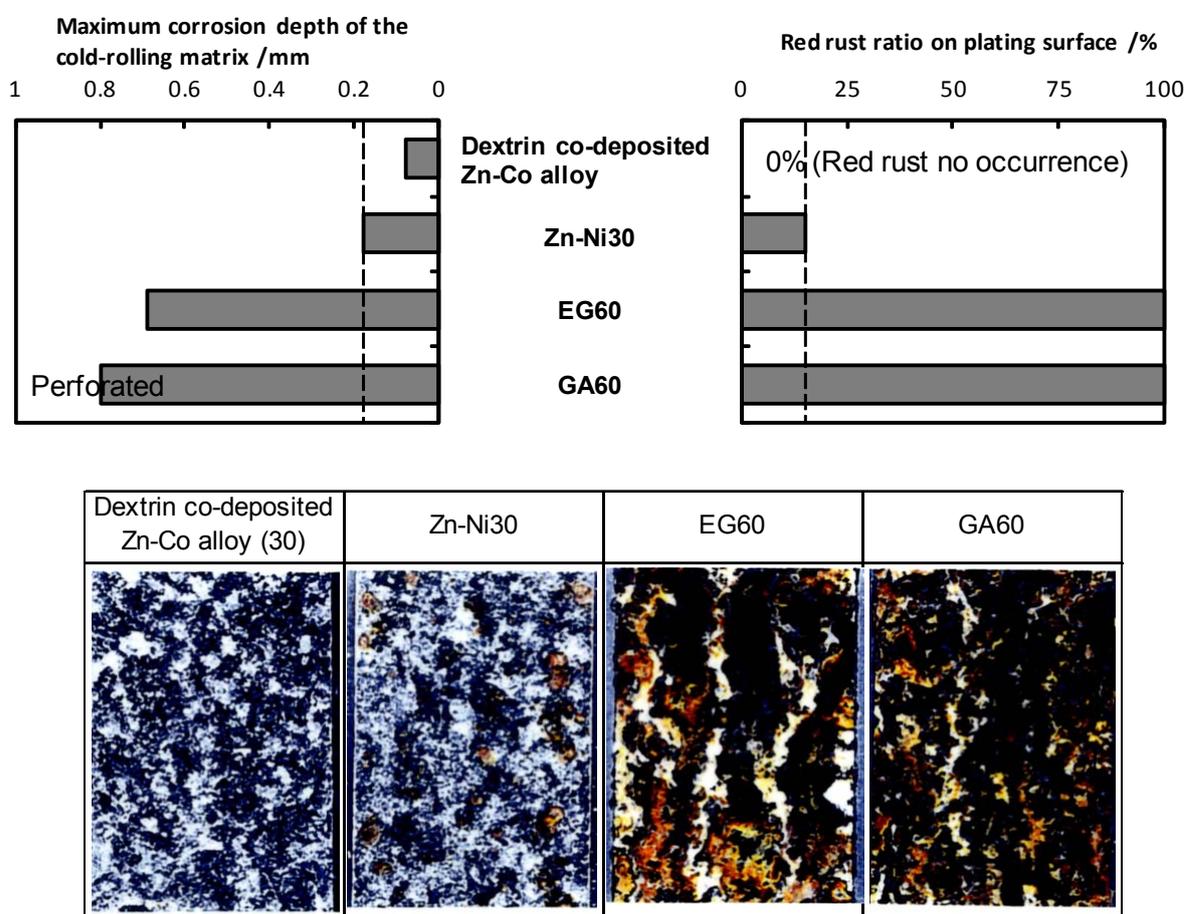


Fig.3-31 Corrosion resistance of dextrin co-deposited Zn-Co alloy plating steel sheet uncoated organic film by 30 cycle of CCT-A :Cyclic Corrosion Test-A.

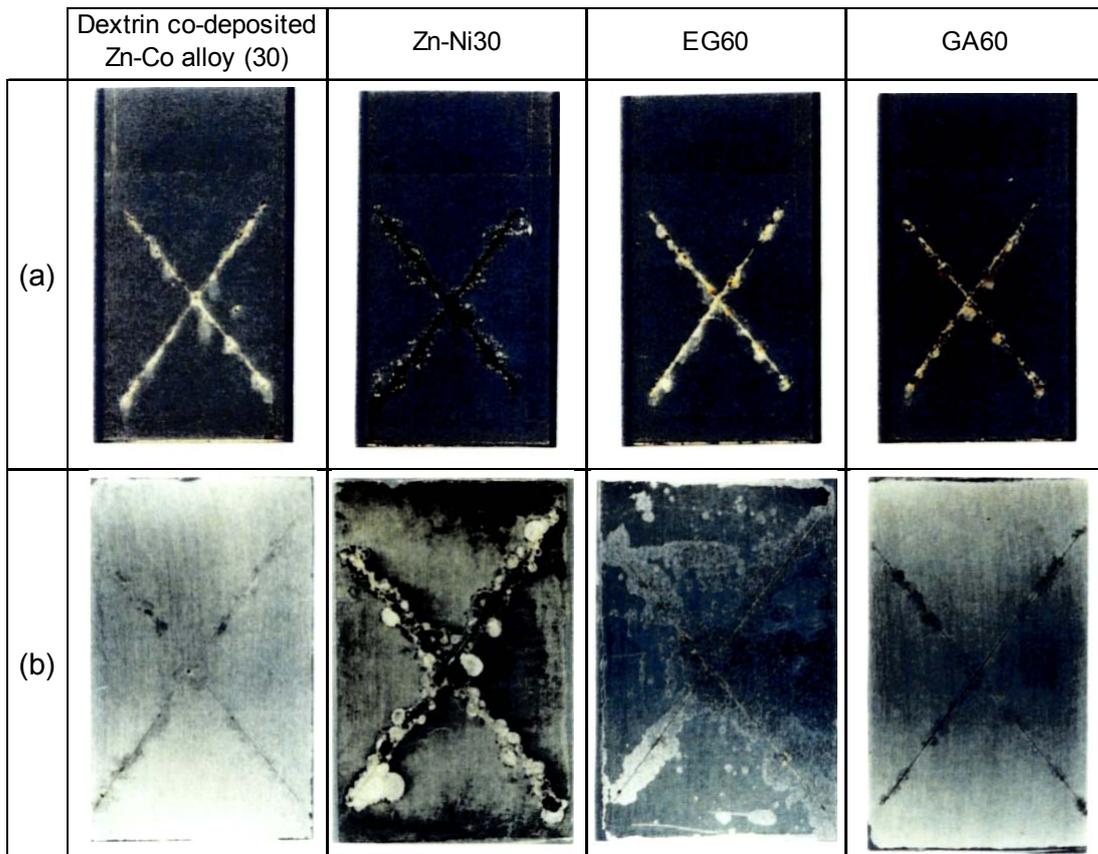
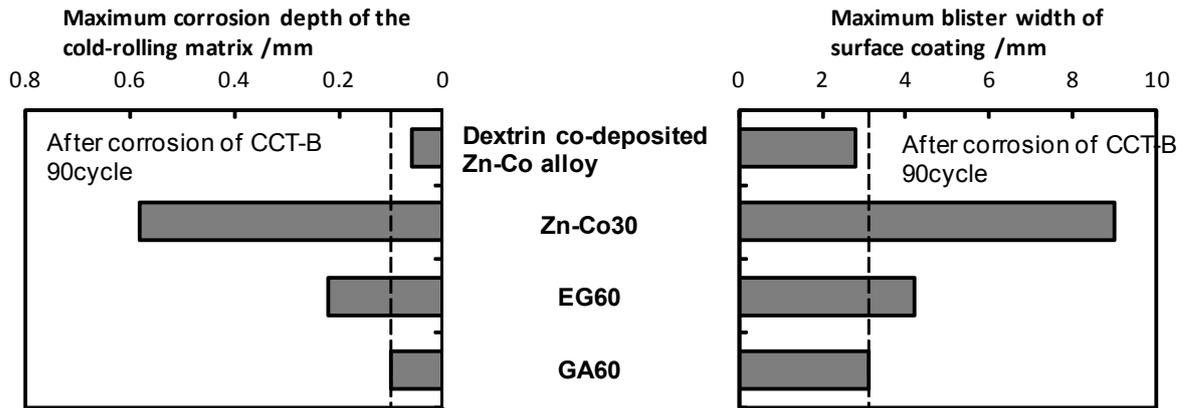


Fig.3-32 Corrosion resistance of dextrin co-deposited Zn-Co alloy plating steel sheet coated organic films by 90 cycle of CCT-B :Cyclic Corrosion Test-B.
 (a)Corrosion appearance of plating steel sheet surface coated organic films.
 (b)Corrosion appearance of cold rolled steel surface after removal with coated films.

Fig.3-33 に、これらの評価結果の傍証として、電気化学測定の結果を示す。SST 腐食時間に対する腐食電位を各めっき鋼板で比較しているが、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっき鋼板では、腐食の進行後も卑な電位を長時間維持する結果が得

られており、EG60 および Zn-Ni30 よりも、めっき皮膜の保護皮膜作用並びに犠牲防食作用を両立するめっき鋼板であることが示唆される。

以上のように、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっき鋼板は、同付着量の Zn-Ni30 並びに約 2 倍付着量の EG60 および G.A60 と比較し、めっきの二大防錆特性のいずれにも最も優れており、バランスの良い防錆特性を有するめっき鋼板であることが分かった。

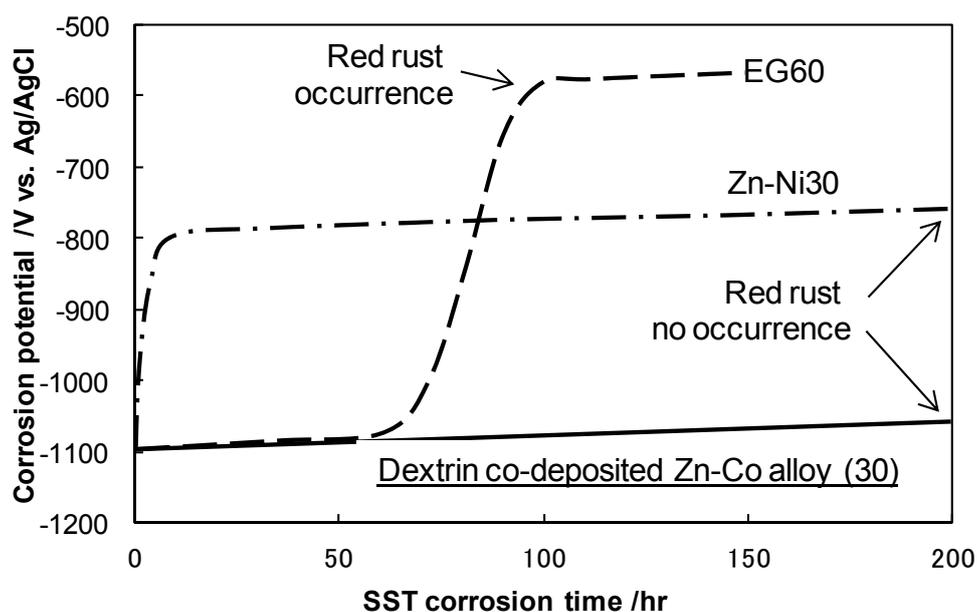


Fig.3-33 Change of the corrosion potential of various plating steel sheets at the SST corrosion environment.

[成形性評価結果]

Fig.3-34 にバウデン摩擦試験法により求めた各めっき鋼板の摩擦係数の結果を示す。この結果より、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっき鋼板の摩擦係数は、Zn-Ni30 とほぼ同等であり、冷延鋼板に近い良好な摺動特性を示すことが分かった。また、Fig.3-35 には、円筒深絞り試験による耐パウダリング性評価結果を示すが、めっき浴中のデキストリン添加量の増加に伴い、耐パウダリング性はやや低下するものの、同付着量の Zn-Ni30 よりも良好なレベルを示した。デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの成形性が良好であった要因として、めっき表面形態、めっき硬度、めっきと潤滑油との親和性および工具金属とめっき金属間の凝着性

など、様々な因子が複合的に作用していると考えられるが、例えば一因として、めっき表面形態の作用が考えられる。めっき硬度は純亜鉛めっき：EG60 よりやや高い程度(Hv110程度、EG60：100前後)であるものの、表面外観は3.1節で述べた通り、純亜鉛めっきに比較し、微細な凹凸の結晶形態を呈しており、大きく異なる。すなわち、この結晶レベルの凹凸が潤滑油を保持し、摺動時の潤滑油切れを抑制したために、低摩擦係数を示した可能性がある。また、パウダリング性に関しては、円筒深絞り成形時の側壁部は金型と接触せず自由変形を生じるが、Zn-Ni30のような高硬度(400~450Hv)のめっきではマイクロクラックが発生³²⁾し、パウダリングを生じ易い。これに対して、デキストリン複合Zn-Co合金めっきは、EG60と同様にめっきが軟質であることから、Zn-Ni30のようなクラックが生じ難く、パウダリングが抑制されたと考えられる。

【溶接性評価結果】

Fig.3-36に、デキストリンを複合していないZn-Co合金めっき鋼板のナゲット形成特性曲線を、Fig.3-37にデキストリン複合Zn-Co合金めっき鋼板のナゲット形成特性曲線を示す。また、Fig.3-38に溶接中の電極間抵抗および板間抵抗測定結果を示す。溶接性の劣るZnめっき鋼板^{33),34)}では、電極の先端径を6mmφから7mmφに変化させると、Fig.3-36に示すようにナゲット形成特性曲線が1kA程度高電流側に移行する。これは、めっき層が溶融し、実溶接電流密度が低下するためである。これに対し、Fig.3-37に示すように、デキストリン複合Zn-Co合金めっきでは電極先端径増大に伴う電流増加がほとんど認められない。これらの結果より、デキストリン複合Zn-Co合金めっき鋼板の連続打点溶接性は、電極損傷に大差がなければ、Zn-Ni30相当の特性を持つと推定される。

また、デキストリン複合Zn-Co合金めっき鋼板では、Fig.3-38に示すように、デキストリンを複合していないZn-Co合金めっき鋼板と比較して、溶接時の板-板間抵抗の増加していることが分かる。このため、溶接中の発熱量は、デキストリンを複合していないZn-Co合金めっき鋼板よりも高く維持されるため、(Fig.3-37に示したように)ナゲット形成特性が改善されたものと考えられる。尚、板-板間抵抗の増加した理由として、めっき中に複合されたデキストリンは絶縁性の高い有機化合物であることから、電流パスが制限されたことによる可能性が

考えられた。

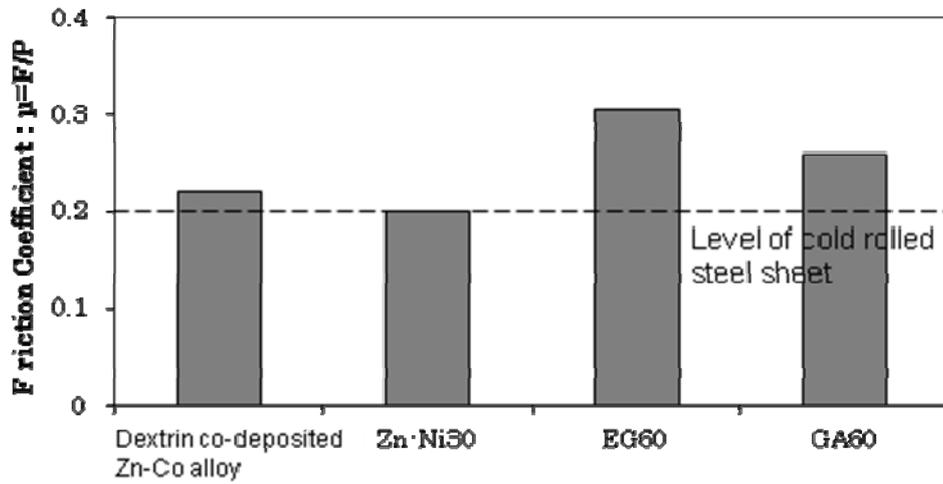


Fig.3-34 Friction coefficient of various plating steel sheets obtained by Bowden's friction testing method.

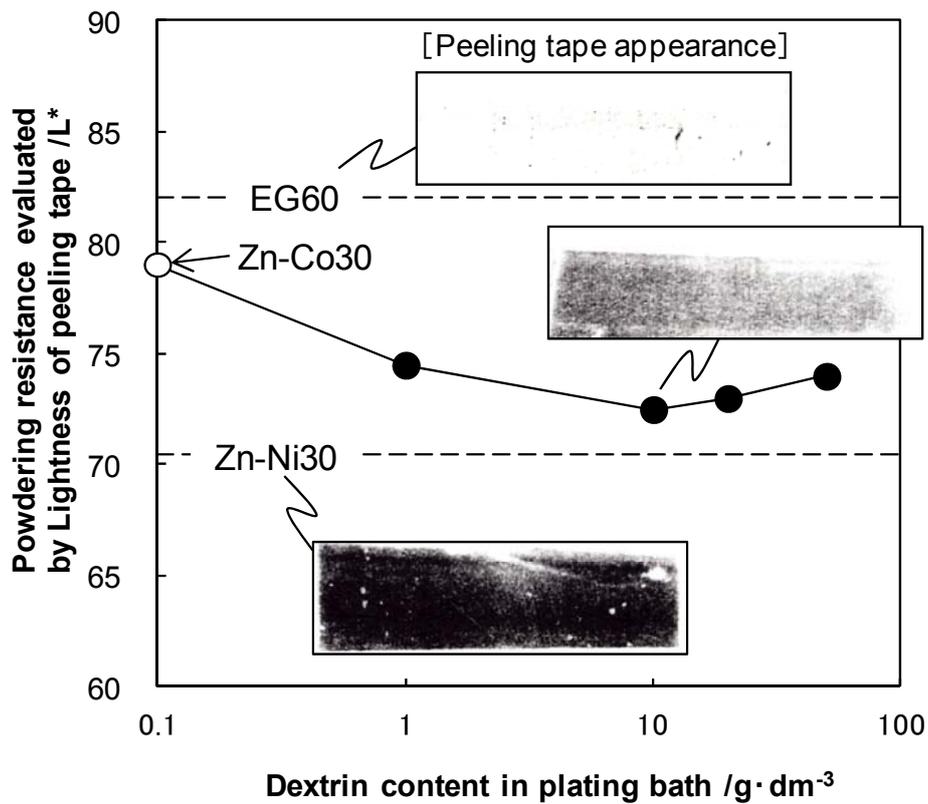


Fig.3-35 Powdering resistance of various plating steel sheets obtained by cylinder deep draw forming method..

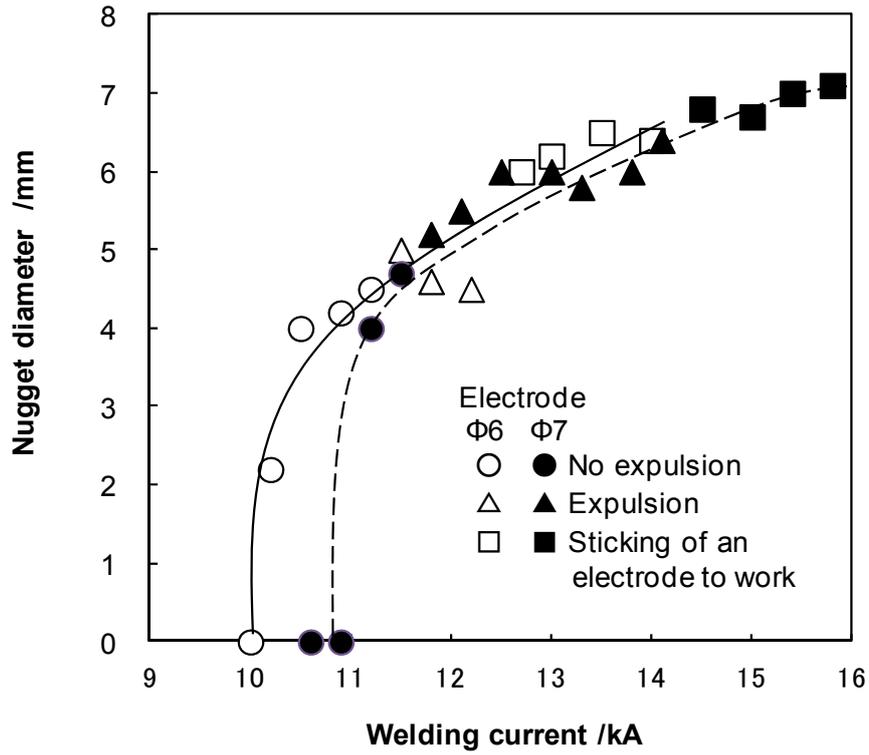


Fig.3-36 Nugget formation characteristic curve of the Zn-Co alloy plating steel sheet.

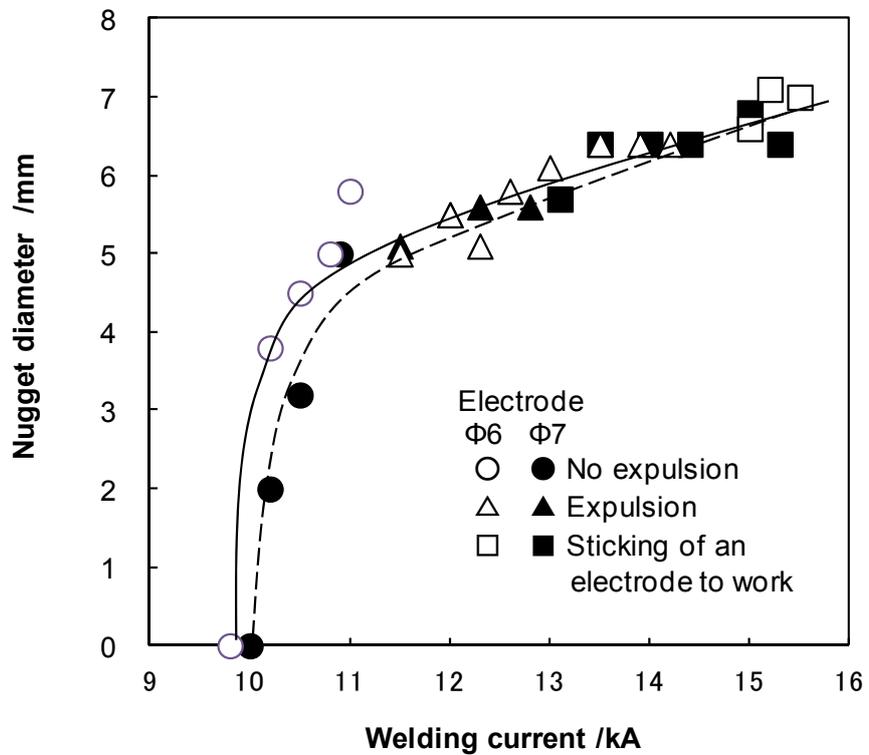


Fig.3-37 Nugget formation characteristic curve of the dextrin co-deposited Zn-Co alloy plating steel sheet (prepared the plating bath included $10\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ dextrin).

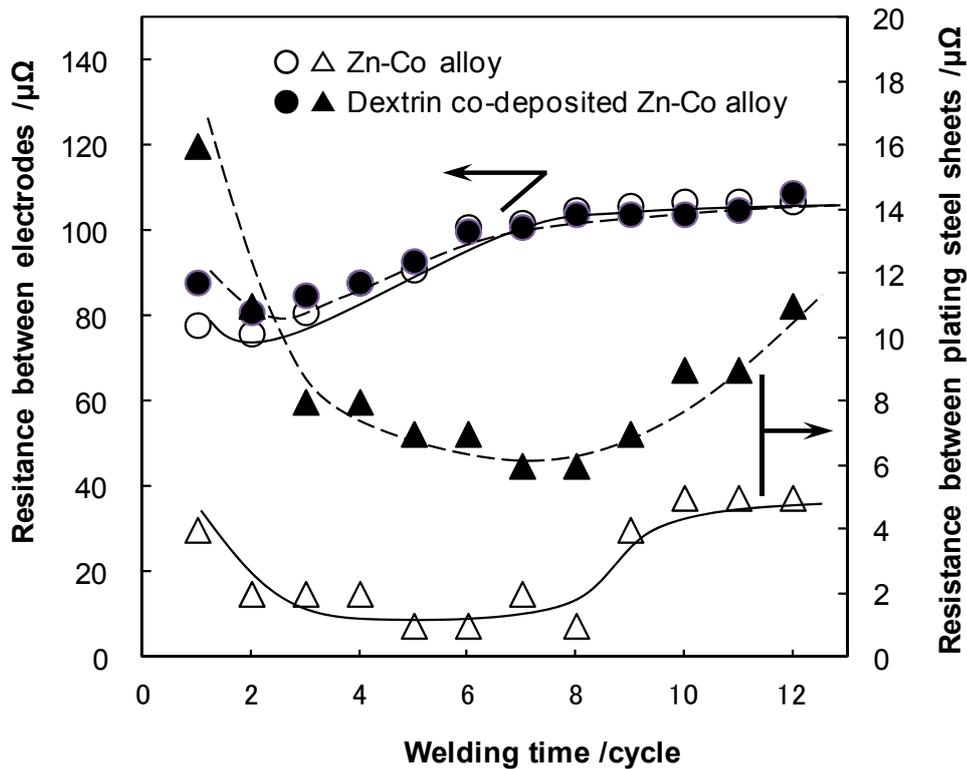
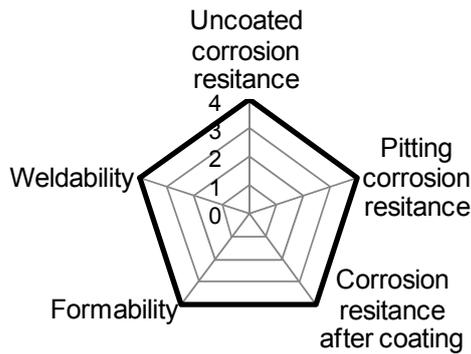


Fig.3-38 Resitance during the welding about dextrin co-deposited Zn-Co alloy steel sheet (prepared the plating bath included $10\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ dextrin).

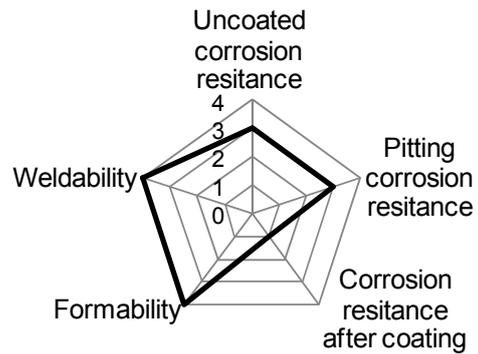
[各めっき鋼板の基本特性比較]

以上の結果に基づき、各めっき鋼板について、自動車用表面処理鋼板に要求される基本特性：裸耐食性、裸耐穴あき性、塗装後傷部耐食性、成形性および溶接性を順位付けし、比較した結果を Fig.3-39 に示す。この結果より、裸耐食性および耐穴あき性は Zn-Ni30 の合金系のめっき鋼板が良好であり、塗装後傷部耐食性は GA60 および EG60 の純亜鉛系のめっき鋼板が良好な結果を示した。また、成形性および溶接性などのいわゆる自動車ユーザー側の使い勝手性については、Zn-Ni30 が良好な結果を示した。これに対して、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっき鋼板は、これらの性能を高位にバランス良く有しており、工業的活用が期待出来るものと思われる。

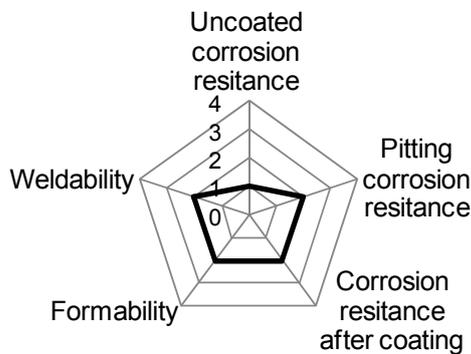
[Dextrin co-deposited Zn-Co alloy (30)]



[Zn-13wt%Ni30]



[EG60]



[GA60]

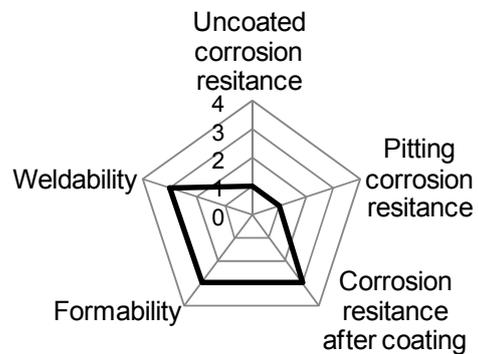


Fig.3-39 Performance comparison of various plating steel sheet as automotive surface treatment.

参考文献

- 1) 榎本英彦ら;複合めっき,p.3(日刊工業新聞社,1989).
- 2) 林忠夫ら;機能めっき皮膜の物性,p.118-130(日刊工業新聞社,1982).
- 3)F.Yamasaki,K.Wada,Y.Shindou;*Tetsu-to-Hagane*,**70**,878(1984).
- 4)M.Hiramatsu,H.Kawasaki,F.Kusano,F.Yokoyama;金属表面技術協会第71回講演大会要旨集,32(1980).
- 5)Y.Shiohara,A.Okado,M.Abe,M.Sagiyama; *Tetsu-to-Hagane*,**7**,S1197(1991).
- 6) K.Mori,H.Ishii,F.Kusano,F.Yokoyama;金属表面技術協会第78回講演大会要旨集,74(1988).
- 7) S.Umino,K.Yamato,H.Kimura,T.Ichida; *Tetsu-to-Hagane*,**73**,S424(1987).

- 8) M.Yoshida,T.Izaki,M.Osawa,S.Higuchi;表面技術協会第 80 回講演大会要旨集,267(1989).
- 9)K.Naitou,K.Deguchi,M.Kubo,S.Kurosaki; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*,**30**,584(1979).
- 10) H.Nakano,S.Oue,Y.Hamaguchi,S.Kobayashi,H.Fukushima;*Tetsu-to-Hagane*,**96**,371 (2010).
- 11)G.Kano,K.Horita,M.Okazaki; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*,**19**,408(1968).
- 12) K.Ishii,M.Kimoto,Y.Yoshikawa,K.Imai and S.Wakano; Fundamental Aspects of Electrochemical Deposition and Dissolution, p.53(Electrochem.Soc.,Inc.2000).
- 13) P.Scherrer;*Göttinger Nachrichten Gesell.*,**2**,98(1918).
- 14)H.kurayasu,Y.Inokuma;*BUNSEKI KAGAKU*,**43**,449(1994).
- 15)S.Tanuma,C.J.Powell and D.R.Penn; Surf. Interface Anal., 11,577 (1988).
- 16)JCPDS card No.04-0831
- 17)N.A.Pangarov;Electrochim.Acta,**9**,721(1964).
- 18) H.Nakano,K.Araga,M.iwai,J.Kawafuku;*Tetsu-to-Hagane*,**84**,339(1998).
- 19)理化年表,p.545(丸善,1991).
- 20)A.Sakoda,N.Usuki,S.Wakano,M.Nishihara; *Hyomen Gijutsu*,**40**,164(1989).
- 21)M.Hino,N.nishida,M.Hiramastu,K.Akiyama,H.Kawasaki; *Hyomen Gijutsu*,**47**,524 (1996).
- 22)W.Feitnecht;Chem.Ind.,**36**,1102(1959).
- 23)第 186・187 回西山記念技術講座「表面処理鋼板の技術展開と防錆機構解明の最前線」,p.6(日本鉄鋼協会,平成 17 年).
- 24)JIS Z2371(1994).
- 25)「溶融亜鉛めっきの耐食性」;www.jlza.gr.jp/mekki/pdf/youyuu.pdf, 亜鉛めっき鋼構造物研究会).
- 26)S.Langer;British Patent,548184(1942).
- 27)V.A.Averkin;Electrodeposition of Alloys,P.102(1964,Israel Program Translation).
- 28) A.Shibuya,T.Kurimoto,K.Korekawa,K.Noji; *Tetsu-to-Hagane*,**66**,771(1980).
- 29)Y.Tokunaga,K.Yamazaki;*Chemical education*,**44**,691(1996)
- 30) T.Nakamori,T.Usuki,A.Shibuya; *Hyomen Gijutsu*,**40**,1272(1989).
- 31)Y.Miyoshi,K.Yoshida,T.Azami,T.Kanamaru,S.Kado; *Tetsu-to-Hagane*,**66**(7),858

(1980).

16) 渋谷敦義; 学位論文「ニッケル-亜鉛合金めっき鋼板の開発に関する研究」, p.149(京都大学,1984).

33) T.Nakamura, M.Hamasaki, S.Obokata; *Journal of the Japan Welding Society*, **32**,1054 (1963).

34) T.Yamamoto, T.Okuda; *Journal of the Japan Welding Society*, **37**,1237(1968).

第4章 Ni-W 合金めっきの電析挙動

Ni-W 合金めっきは、Brenner¹⁾による合金電析過程の分類では、異常型共析 (Abnormal co-deposition) の誘導共析型 (Induced co-deposition) のめっきに分類される。この誘導共析現象は、単独では水溶液から電析させることが困難な W や Mo などが、めっき浴中に、Ni や Co などの遷移金属を共存させることにより、合金めっきとして共析する特異な現象である。Ni-W 合金めっきのめっき浴としては、これまでに数種の有機酸浴が報告されており¹⁾³⁾、近年では W 高含有析出の期待出来るクエン酸-アンモニア浴を用いた検討例⁴⁾⁷⁾が多い。しかしながら、クエン酸-アンモニア浴におけるめっき浴条件に関する知見は、必ずしもその成膜機構から導き出された結果ではなく、多くの経験並びにノウハウに基づく試行錯誤により得られたものである。

一般に、酸性浴では Ni イオンは安定であるが、タングステン酸イオンは不安定化すること⁸⁾から、これら金属イオンを同時に析出させるためには、めっき浴中の各イオンの安定性に及ぼす錯化剤の効果、並びに pH 等の液性は極めて重要と考えられる。錯化剤の効果について、従来より錯化剤として利用されているクエン酸は、主に Ni イオンと錯形成すると考えられている⁸⁾。また、電位差滴定法によりタングステン酸イオンとも錯形成する可能性⁹⁾並びに Ni イオンとタングステン酸イオンの双方と同時に多核錯体を形成する可能性も報告されている^{10),11)}。これらはいずれも、電子遷移情報から価数および構造を、活量測定並びに pH により推定される錯体状態と W 析出量との関係から存在化学種を推測した間接的な手法による結果であり、直接的にめっき浴中に存在する金属錯体構造を評価した結果ではない。

最近、X 線吸収微細構造 (XAFS : X-ray Absorption Fine Structure) 法を用いて、水溶液中の錯体構造の直接評価が行われている¹²⁾。XAFS 法は、元素選択性の強い測定法であり、水溶液中においても、Ni、W などの金属元素周辺の環境構造情報取得が期待出来る。XAFS スペクトルはそのエネルギー領域により大きく二つの部分に分けられ、それぞれ、吸収端近傍の X 線吸収端近傍微細構造 (XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure) スペクトルと、高エネルギー側の連続吸収により現

れる振動構造として広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS : Extend X-ray Absorption Fine Structure) スペクトルと呼ばれる。

本章の前半では、めっき浴中の金属錯体構造の直接的な評価として、この XANES 法¹³⁾を用いた検討結果を示す。主に、めっき浴中の Ni および W の電子状態、特に非占有軌道の構造情報を調べることで、めっき浴中におけるクエン酸の錯化剤効果について議論した。さらに、Ni-W 合金めっきの電析機構の一指針として、これら錯化剤効果から推察される W 共析機構を一部論じた。後半では、工業活用の観点から、W の高共析並びに高生産効率を狙いとしためっき浴中金属組成およびめっき電解条件の最適化について述べた。

4.1 めっき浴中での錯化剤の機能

本節では、Ni-W 合金めっき浴中での成分化学種の存在形態を明らかにする目的で、錯化剤であるクエン酸の機能に着目し、XANES 法を用いて検討した。めっき浴中の pH を変化させることで、Ni および W 周辺の局所構造に及ぼすクエン酸の影響を調べた。

4.1.1 実験方法

めっき浴として、0.02M NiSO₄ および 0.04M Na₂WO₄ を含有する水溶液を基本とした。一般に、Ni イオンおよびタングステン酸イオンは錯化剤を含まない水溶液では沈殿を生じるため、これらをめっき浴中で安定化するためには錯化剤の共存が必要となる。主にクエン酸アンモニウムを用い、比較としてクエン酸およびアンモニウムイオンを錯化剤として添加した。次節で述べるように、基本となるめっき浴の pH は 5 に調整されるが、めっき時に水素発生を伴うために、めっき界面での pH は上昇する。そこで、浴の pH を 3~9 の間で調整しためっき浴模擬液を作製し、測定に供した。測定に供した Ni および W 化合物、および試料溶液の成分構成を、まとめて Table 4-1 に示す。尚、錯化剤は、金属元素と等モルになるように添加し、試料溶液の pH 調整には硫酸もしくは水酸化ナトリウムを用いた。

XAFS 測定は、SPring-8 BL14B2 (Super Photon ring-8GeV、高輝度光科学研究センター、産業利用ビームライン II) において Ni K 端および W L3 端測定を、SAGA-LS BL7 (SAGA Light Source : 佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター、

超電導ウィグラービームライン)において Ni K 端および W L3、L1 端測定をそれぞれ透過法にて測定した。測定は、室温、大気下で行った。それぞれの XANES スペクトルについて、Ni K 端は NiO のプレッジピーク位置を 8331.25eV¹⁴⁾とし、W L3 端は 10207eV、L1 端を 12100eV¹⁵⁾として解析した。

Table 4-1 The details of the measurement sample.

State	Ni compound	W compound	
Solid	Ni(metal,foil)	W(metal,foil)	
Solid	NiSO ₄ ·6H ₂ O	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	
Solid	Ni(OH) ₂	WO ₃	
Solid	NiO		

State	Content of chemical compound /mol·dm ⁻³					pH
	NiSO ₄	Na ₂ WO ₄	Ammonium citrate	Citrate acid	Ammonium	
Liquid	0.02					3-9*
Liquid	0.02		0.02			3-9
Liquid		0.04				3-9
Liquid		0.04	0.04			3-9
Liquid	0.02	0.04	0.06			3-9
Liquid	0.02	0.04		0.06		5
Liquid	0.02	0.04			0.06	5

*pH3-9 indicates pH3,5,7and 9.

4.1.2 実験結果

[参照物質としての各酸化物の XANES スペクトル]

XANES スペクトルは、目的元素周辺の局所構造に敏感であり、そのスペクトルから構造を直感的に判断できることより状態分析法として用いられる。しかしながら、XANES スペクトルは多くの情報を含むため、得られたスペクトルから定量的な議論を行うことは難しい。そこで、一般には、目的元素周辺構造および電子状態などが既知の物質を参照物質として議論されることが多い。本検討においても、測定液作製に用いた試薬並びにいくつかの代表的な化合物の XANES スペクトルを収集し、それらとの比較から議論を進める。

Fig.4-1 には、Ni および各 Ni 化合物の XANES スペクトルを示す。今回検討し

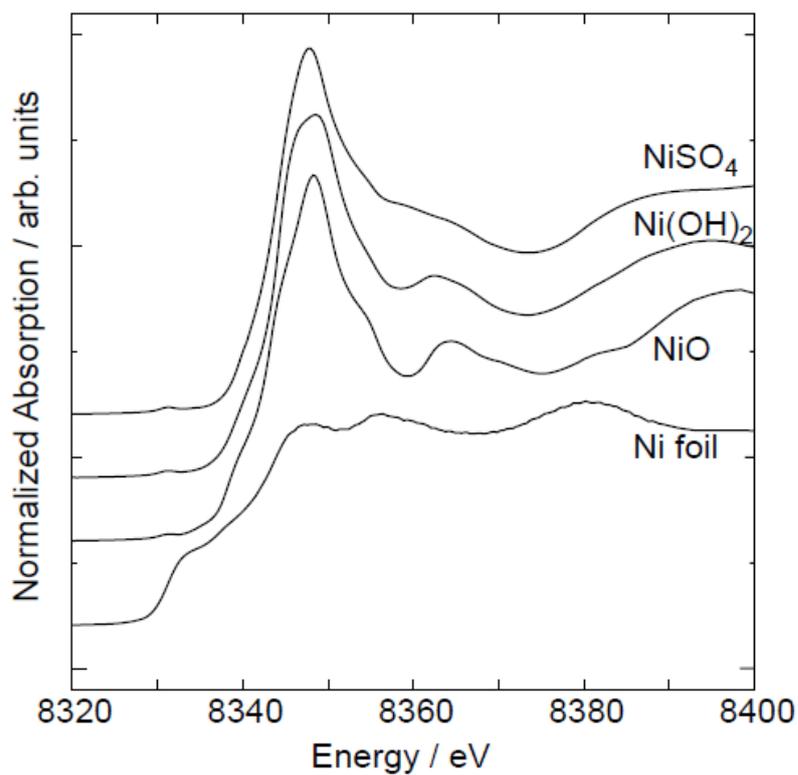


Fig.4-1 Ni-K edge XANES spectrum of Ni foil and various Ni compounds as the standard materials.

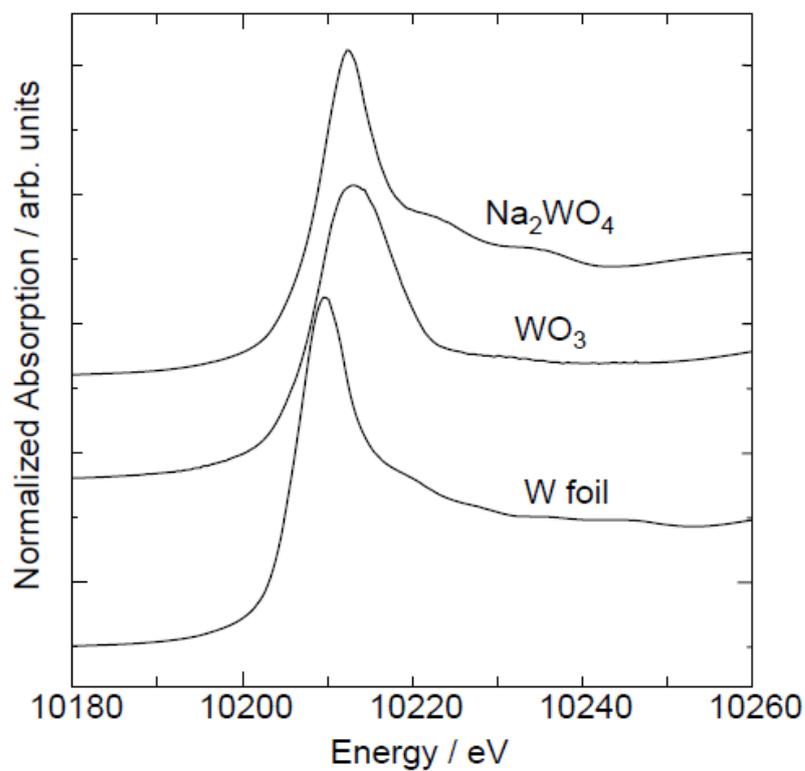


Fig.4-2 W-L3 edge XANES spectrum of W foil and various W compounds as the standard materials.

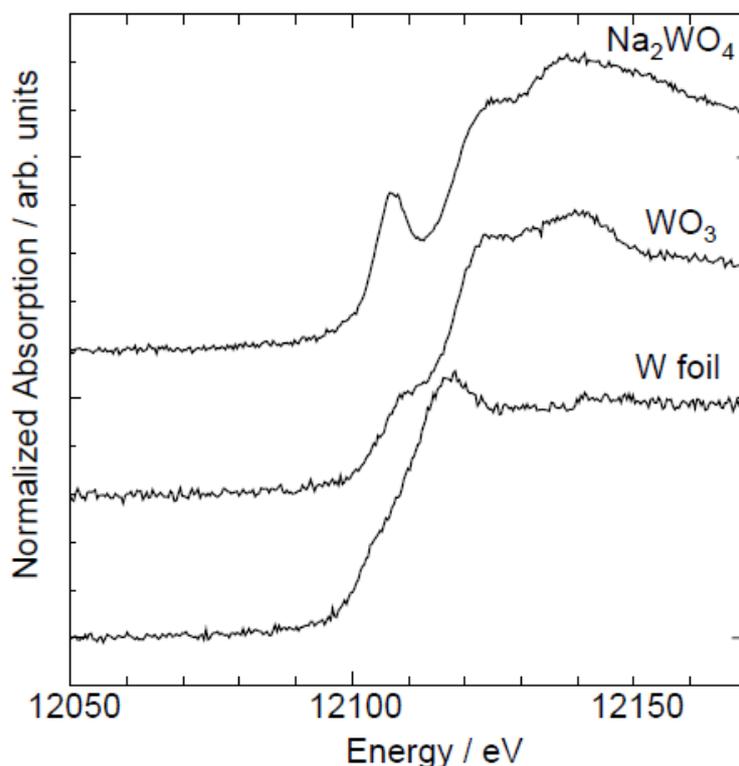


Fig.4-3 W-L1 edge XANES spectrum of W foil and various W compounds as the standard materials.

た Ni 化合物は、いずれも $[\text{NiO}_6]$ 構造^{14),16)}を有し、Ni 局所構造として近い XANES スペクトルを示す。これら Ni 化合物は、8331eV 付近にプレッジピークと、8345-8355eV 付近にシャープなピークを有することが分かる。

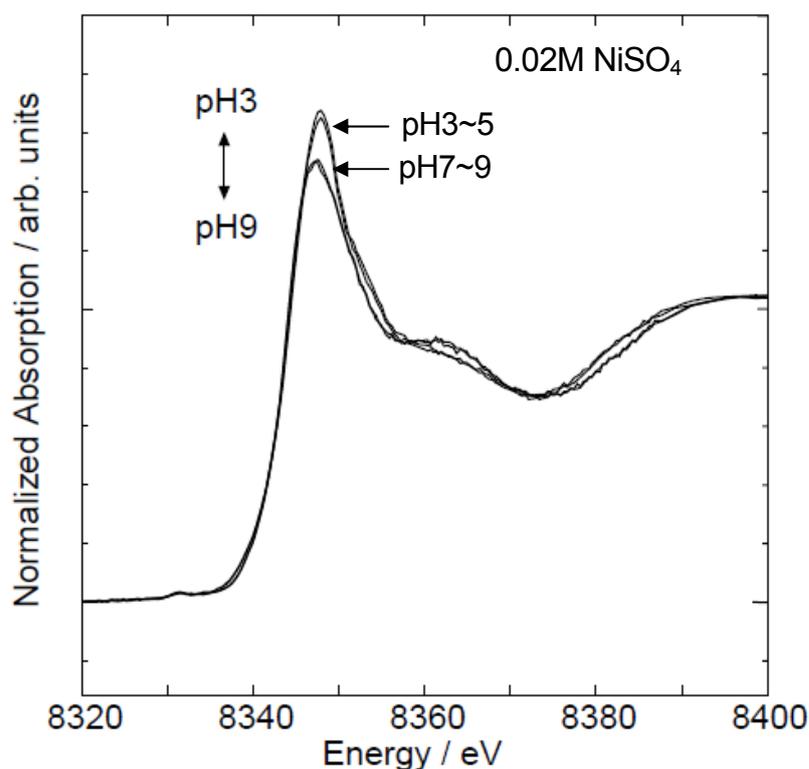
Fig.4-2 には、W およびいくつかの W 化合物の L3 端 XANES スペクトルを示す。10202-10207eV 付近にシャープなピークを有するスペクトルが得られた。詳細には、同価数、配位子を持つ Na_2WO_4 と WO_3 でも、ピーク位置および半値幅が異なっている。これは、W 原子周辺の局所構造が異なることに起因する。Td 構造 (Tetrahedral、正四面体構造) を有する 4 配位化合物の Na_2WO_4 の方で、ピーク位置が低エネルギー側に現れ、半値幅も狭いのが特徴である。 WO_3 のような Oh 構造 (Octahedral、正八面体構造) を有する 6 配位化合物では、ピーク位置の高エネルギー側へのシフトと、ブロードニングが特徴である。

Fig.4-3 には、W L1 端の XANES スペクトルを示す。 Na_2WO_4 のような 4 配位構造をとる化合物には大きなプレッジピークが現れ、 WO_3 のような Oh 構造を有する 6 配位化合物ではプレッジピークの小さいことが特徴である。

W の XANES スペクトルは、L3 端および L1 端のいずれのスペクトルでも多くの先行研究例があり、局所構造との関係が議論されている。L1 端のプレッジピークを用いた解析の方が配位構造に対する定量的な議論が可能¹⁷⁾との指摘もあり、準備した一連の試料溶液において、L1 端での評価を試みた。しかしながら、L3 端に比較し、L1 端は吸収端エネルギーが高く、十分な SN での測定が困難であった。従って、いくつかの基本的な系で W L3、L1 端 XANES スペクトルを比較し、あらかじめそれらスペクトルの変化を確認しておくことで、L3 端 XANES スペクトルのみで、W 周辺局所構造を議論することにした。

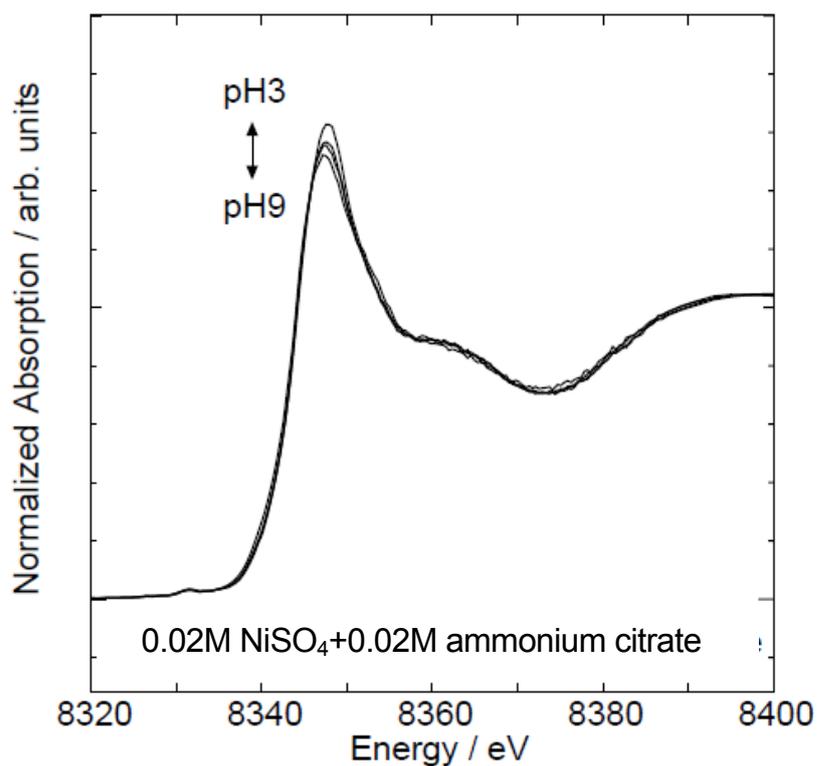
[Ni 周辺局所構造に及ぼす錯化剤および pH の影響]

Fig.4-4(a)には、硫酸ニッケル溶液中の Ni K 端 XANES スペクトルの pH 依存性を示した。本スペクトルを Fig.4-1 と比較することにより、Ni 周辺局所構造は $[\text{NiO}_6]$ 構造を有すると判断出来る¹⁴⁾。一方、溶液 pH の変化により、ピーク強

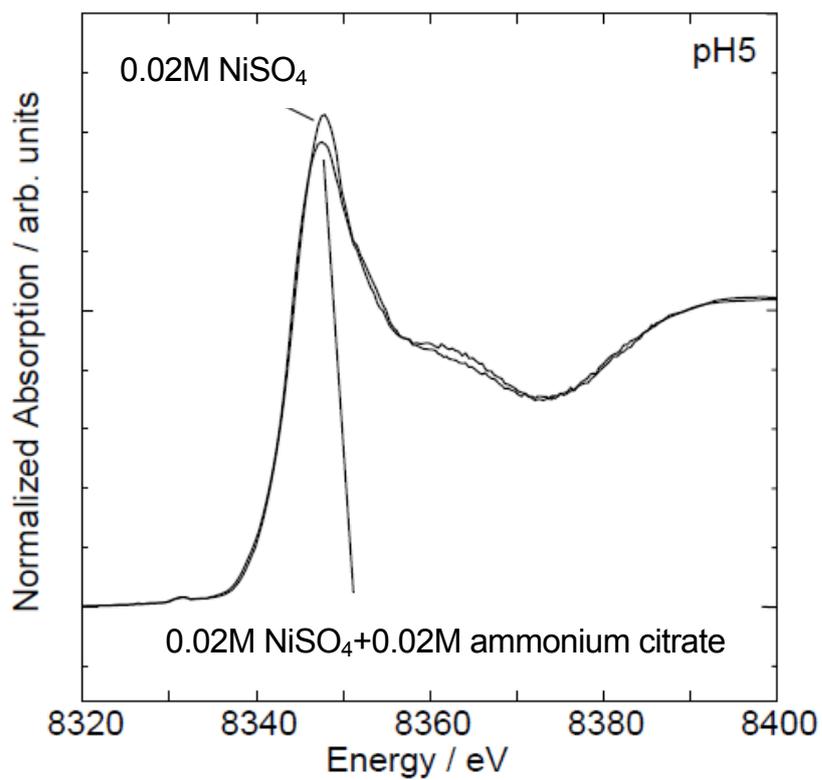


(a)Complexing agent no ad z dition.

Fig.4-4 The effect of comlexing agents on Ni K-edge XANES spectrum for 0.02M NiSO₄ solution coordinated z pH from 3 to 9.



(b) Ammonium citrate addition.



(c) Influence of addition having complexing agent or not at pH5.

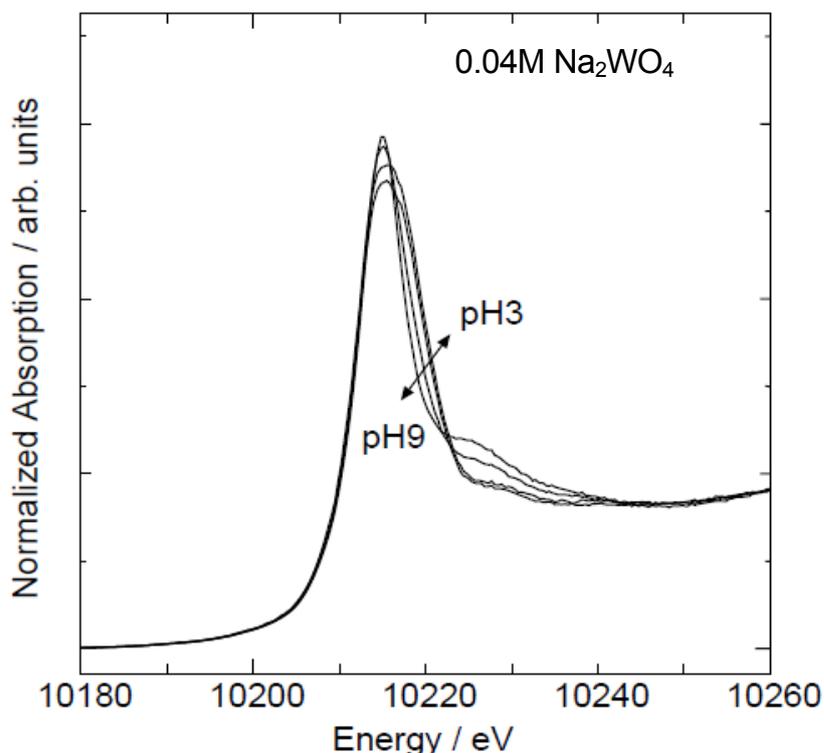
Fig.4-4 The effect of complexing agents on Ni K-edge XANES spectrum for 0.02M NiSO₄ solution coordinated pH from 3 to 9.

度に変化がみられ、pH 低下に従いピーク強度の増加することが分かった。

次に、めっき溶液に錯化剤としてクエン酸アンモニウムを Ni イオンと同モル添加し、pH 調整した後、Ni K 端 XANES スペクトル測定を行った。Fig.4-4(b)に示すように、pH 依存性も含めたスペクトル構造変化は、基本的に Fig.4-4(a)に近いが、そのピーク強度変化幅は明らかに減少した。Fig.4-4(c)に示すように、pH5 での比較では、クエン酸アンモニウム添加の方で、ピーク強度の減少していることが確認された。以上より、錯化剤として添加されたクエン酸アンモニウムは、硫酸ニッケル溶液中の Ni 局所構造に干渉していると考えられる。

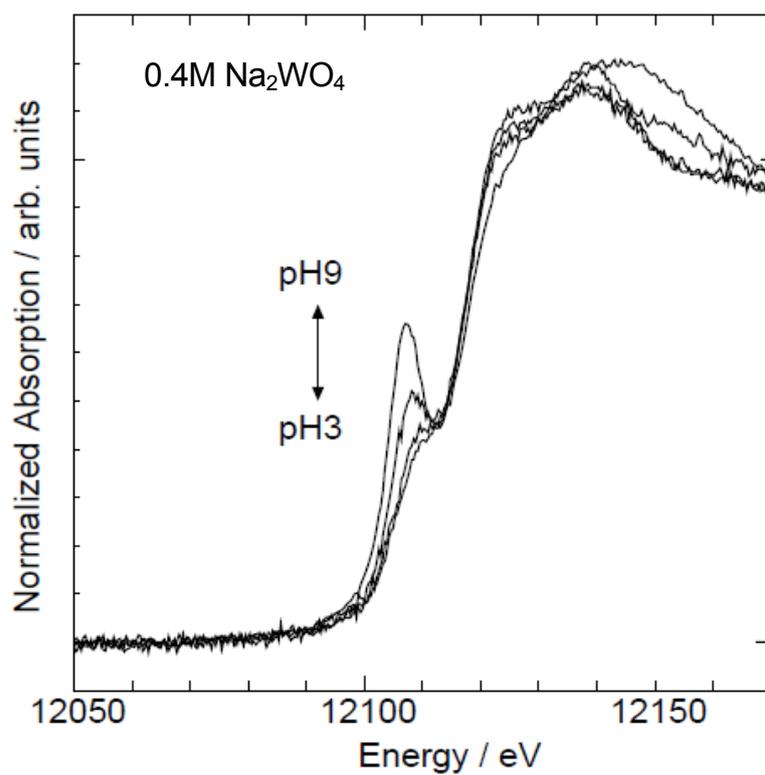
[W 周辺局所構造に及ぼす錯化剤および pH の影響]

Fig4-5(a)には、pH3~9 に調整された 0.04M W 酸ナトリウム水溶液からの、W L3 端 XANES スペクトルを示す。Fig4-5(b)には、0.4M のタングステン酸ナトリウム水溶液中の W L1 端 XANES スペクトルを示す。ここで、L3 吸収端に比較し L1 吸収端ではピーク強度が弱くなるため、高濃度溶液で測定したスペクトルを

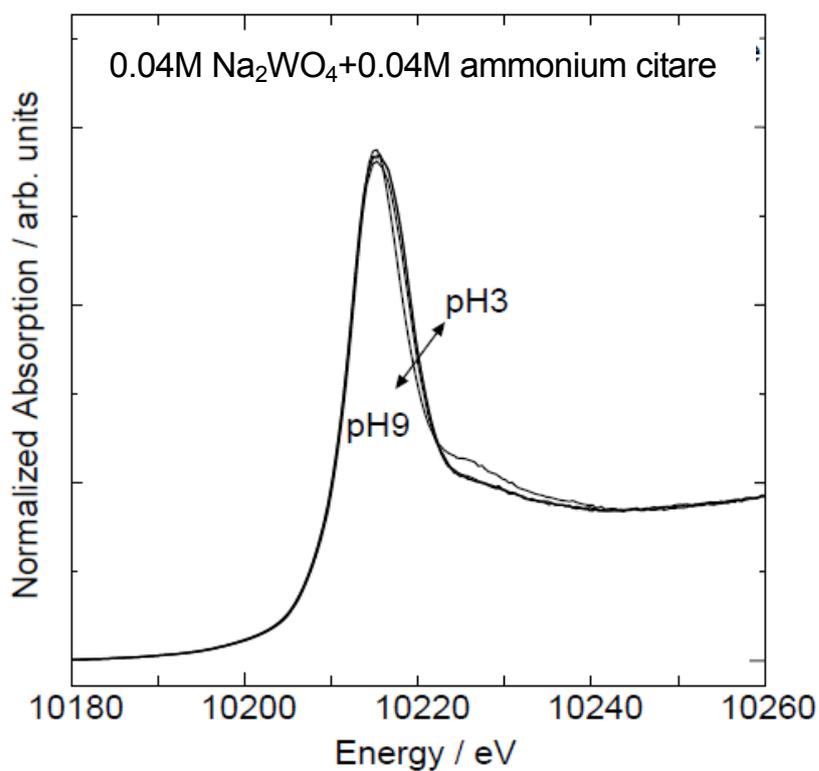


(a)Complexing agent no addition/W L-edge XANES spectrum.

Fig.4-5 The effect of complexing agents on W L-edge XANES spectrum for 0.04M Na₂WO₄ solution coordinated pH from 3 to 9.



(b)Complexing agent no addition/W L1-edge XANES spectrum.



(c)Ammonium citrate addition./ W L3-edge XANES spectrum.

Fig.4-5 The effect of complexing agents on W L-edge XANES spectrum for 0.04M Na₂WO₄ solution coordinated pH from 3 to 9.

示しているが、事前検討で 0.4M 溶液での W L3 端 XANES スペクトルを観察する限り、XANES スペクトルに対する濃度の影響はほぼ無いことから、0.04M と 0.4M 溶液での W 周辺局所構造に差はないと判断している。Fig4-5(a)に示す、W L3 端スペクトルは、溶液 pH の影響を受けて、その半値幅とピーク強度が大きく変化した。Fig.4-5(b)に示す、W L1 端スペクトルは、高 pH でプレエッジピークが強くなり、低 pH ではプレエッジピークは小さくなった。

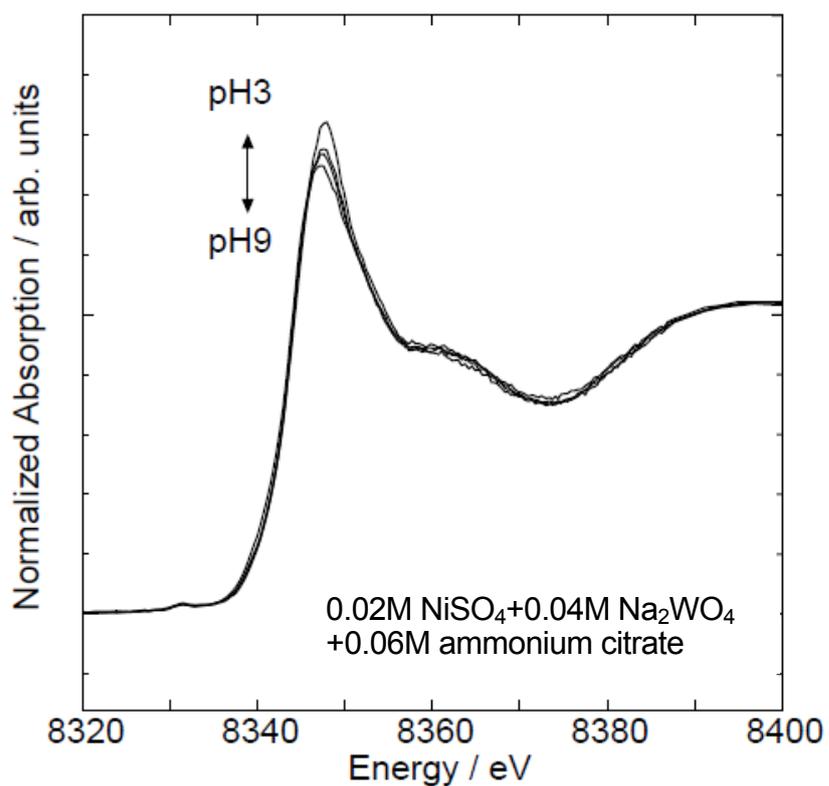
Fig.4-5(c)に示すように、めっき溶液に錯化剤としてクエン酸アンモニウムを添加した結果、Fig.4-5(a)で確認された XANES スペクトルの pH 依存性が大きく抑制される結果が得られたと共に、クエン酸アンモニウムを添加した W 酸ナトリウム溶液の W L3 端スペクトルは、pH3~9 の範囲で比較的半値幅の広い、すなわち Fig.4-5(a)の低 pH スペクトルの特徴を有する構造になることが分かった。以上より、錯化剤として添加されたクエン酸アンモニウムは、広い pH 範囲でタングステン酸イオンの局所構造に干渉していると考えられる。

【めっき浴中ニッケルおよびタングステン局所構造に及ぼす錯化剤の影響】

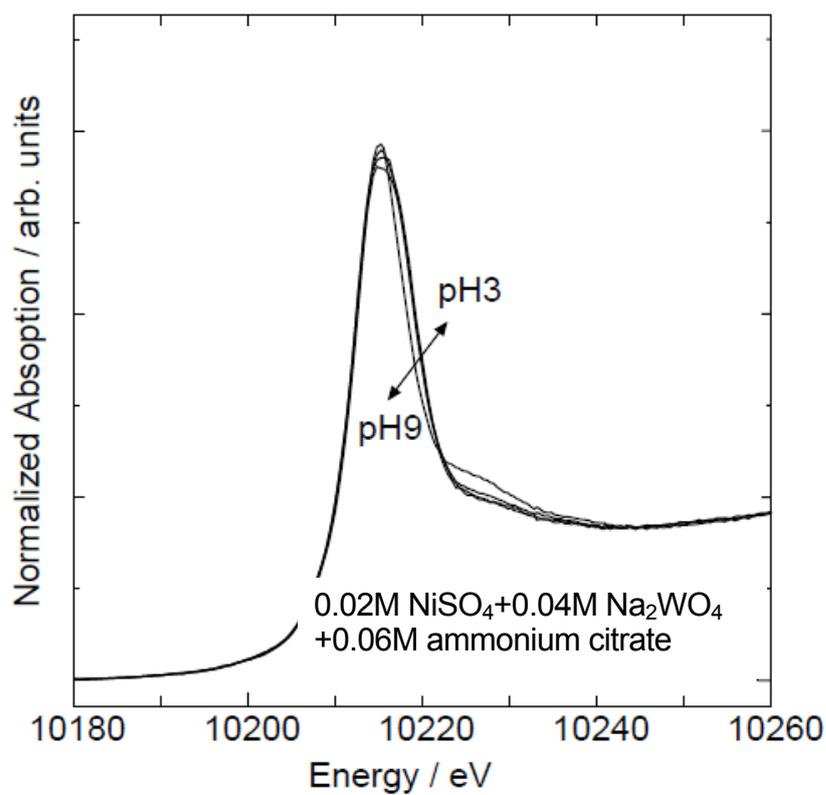
Niイオンもしくはタングステン酸イオンの単独溶液中での各金属元素のXANES スペクトルを、pH およびクエン酸アンモニウム有無で検討することで、いずれの金属イオン周辺局所構造にもクエン酸アンモニウムが干渉することが確認された。ここでは、Niイオンとタングステン酸イオンが共存している場合の、それぞれの金属イオンの局所構造に及ぼす錯化剤効果を、XANES スペクトルから検討した。

Fig.4-6(a) に、0.02M NiSO₄+0.04M Na₂WO₄+0.6M クエン酸アンモニウム溶液中の Ni K端XANES スペクトルを示す。硫酸ニッケル水溶液にクエン酸アンモニウムを添加(Fig.4-4(b))した時と同様のpH 依存性を示した。さらに、Fig.4-6(b)に示すように、W L3端スペクトルも、タングステン酸ナトリウム水溶液にクエン酸アンモニウムを添加(Fig.4-5(c))した時と同様なpH 依存性を示した。これらのことから、Niイオン、タングステン酸イオンの局所構造は、錯化剤として添加されるクエン酸アンモニウムの影響を大きくうけることが確認された。

次に、これまでクエン酸アンモニウムとして添加されていた錯化剤を、クエン酸成分、アンモニア成分に分離して添加し、XANES スペクトルを比較した。ここでは、実際のめっき液に合わせて、pH5 に調整された0.02M NiSO₄+0.04M Na₂WO₄ 溶

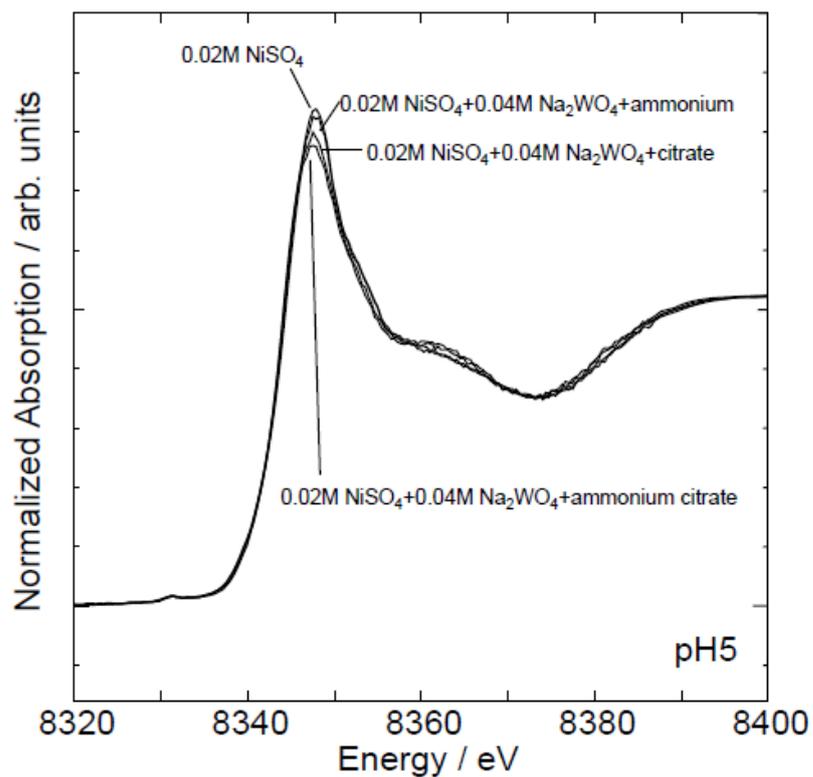


(a) Ni K-edge XANES spectrum.

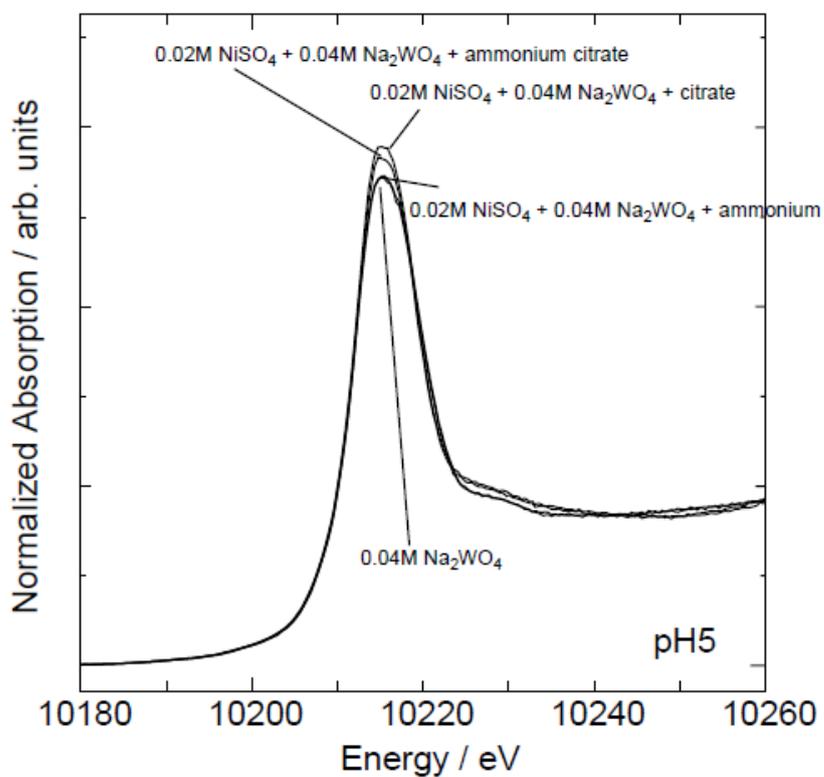


(b) W L3-edge XANES spectrum.

Fig.4-6 XANES spectrum of Ni or W in NiSO₄ and Na₂WO₄ with ammonium citrate solution coordinated pH from 3 to 9.



(a) Ni K-edge XANES spectrum.



(b) W L3-edge XANES spectrum.

Fig.4-7 XANES spectrum of Ni or W in various solutions coordinated pH 5.

液を用意し、クエン酸アンモニウム、アンモニウムイオン、クエン酸イオンをそれぞれ添加し、Ni K端、W L3端それぞれのXANES スペクトルを測定した。Fig.4-7(a) およびFig.4-7 (b) に示した結果から、アンモニウムイオンのみ添加されたスペクトルは、それぞれの錯化剤なしの金属イオンのみのスペクトルと比較し、Niイオンは相互作用が僅かに認められるが、タングステン酸イオンとの相互作用は殆ど見られなかった。これらの結果から、それぞれの金属イオンは、いずれもクエン酸と最も強い相互作用を示すものと判断された。

4.1.4 考察

[水溶液中のニッケルイオンおよびタングステン酸イオンの局所構造]

前項では、NiおよびW それぞれのXANES スペクトルの測定を行い、溶液pH や共存する錯化剤によってスペクトル構造が変化することが確認出来た。それらスペクトル変化は、水溶液中での金属の存在状態変化を反映する。各金属の水溶液中での存在状態を参照物質や先行研究と比較することで考察する。Ni K端XANES スペクトルの解釈は、3d 金属酸化物にみられるプレッジピーク (Fig.4-1 の8331eV 付近) とそれ以降の主ピークを用いて行われる。Niなど3d遷移金属の水和錯イオンは、配位数4~6 構造をとることが多く、代表的な構造には8 面体-6 配位(Oh 構造、Fig.4-8(a))や、4 面体-4 配位(Td 構造、Fig.4-8(b)) がある。Fig.4-4 および Fig.4-6(a) に示したNi K端スペクトルは、いずれもFig.4-1 に示した8 面体-6 配位を有するNi 酸化物のスペクトル構造に近いことから、水溶液中でのNi 原子周辺の環境は6 配位構造に近いものと推察される。

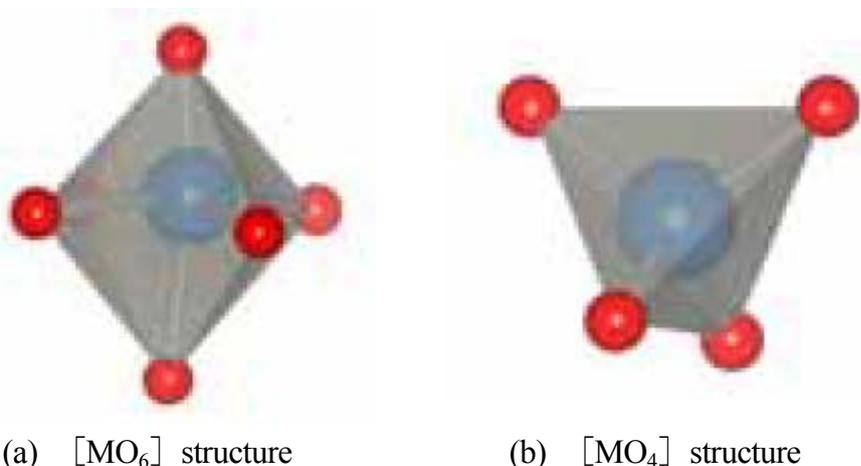


Fig.4-8 Supposed structure of Ni or W in plating solutions.

F. Farges ら¹⁴⁾ は、特にプレッジピークとNi 配位構造との関係を詳細に調べており、プレッジピーク位置と配位数には密接な関係があることを示している。Fig.4-4およびFig.4-6(a) に示したNi K端スペクトルにおいては、そのプレッジピーク位置がいずれも8331.2–8331.5eV 付近にあり、F.Farges らの結果との比較で、6配位構造のピーク位置と一致する。すなわち、Niは、今回検討した水溶液試料において、pHおよび共存錯化剤に依らず、6配位構造(Fig.4-8(a)) を有しているものと考えられる。一方、スペクトル全体の変化に着目すると、pHおよび共存錯化剤によって、8348eV 付近の主ピークの構造が少しずつ変化していることが分かる。主ピーク付近には、連続状態への遷移や非占有軌道への遷移、それに伴う内殻空孔の遮蔽効果など複雑な現象が重なり合っており、どうしても標準物質との比較議論が必要となる。ここで、Fig.4-1に示した参照物質スペクトルからも明らかなように、同じ $[\text{NiO}_6]$ 構造であってもスペクトル構造が大きく異なることが分かる。配位子の違いにより各原子の配位距離や角度が異なるためである。Fig.4-4 より、pH3~5とpH7~9 では、そのスペクトル構造が大きく異なることが分かっている。ニッケル水溶液では、pHによりニッケル水和錯体の構造が $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ から

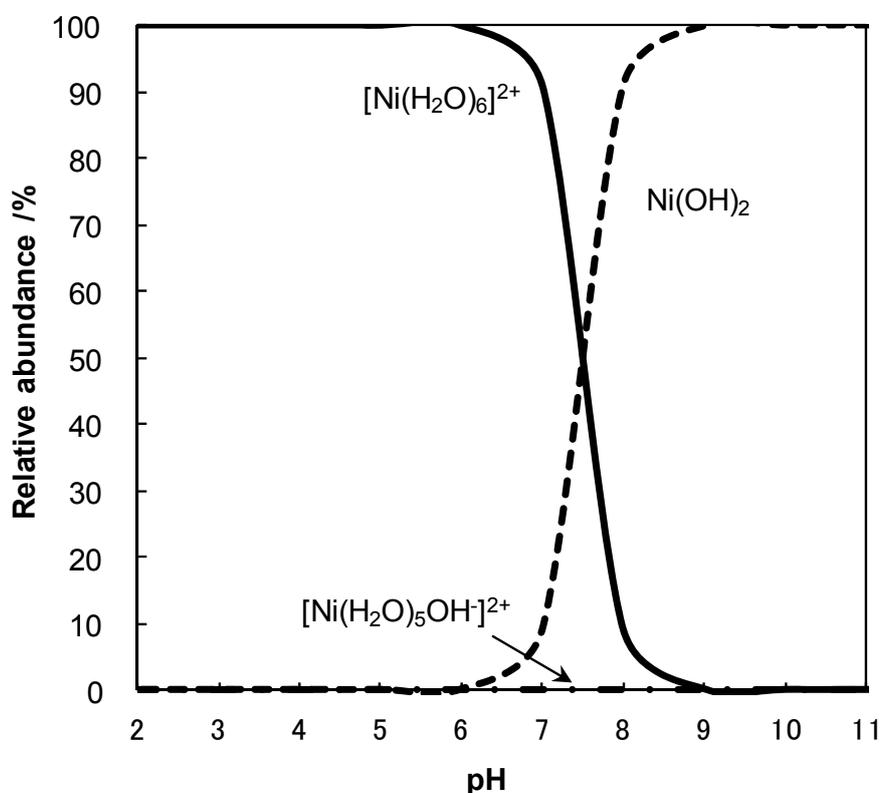


Fig.4-9 Theoretical chemical state of Ni ion in aqueous solution as a function of pH.

$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と変化する。Fig.4-9 に、逐次安定度定数¹⁸⁾ から見積もった水溶液中での錯体種の存在比率を示す。低pH では $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ が安定であり、pH が高くなると $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が安定となる。XANES 結果(Fig.4-4)と比較すると、pH3~5 のスペクトルは $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の状態を示すと考えられる。一方、pH7~9 では、pH3~5 のXANES スペクトルとは大きく異なっており、高pH では、Ni 周辺局所構造は、 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ とは異なる構造であることを示している。Fig.4-9 から、pH7 付近から $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の沈殿が始まる可能性が示唆されている。また、林ら⁹⁾ は硫酸ニッケル水溶液のpH を上昇させることで、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の沈殿が生成することを示している。今回、検討溶液中に明瞭な沈殿物は確認されていないが、浴中に非常に小さい $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒子が生成した可能性は否定できない。錯化剤の添加により、このpH 依存によるXANES スペクトル変化は小さくなり(Fig.4-4(b))、ちょうど Fig.4-4(a) のpH3~5 とpH7~9 のスペクトルの中間の状態を示した。溶液pH が上昇しても、Ni 局所構造が、錯化剤効果により、pH 変動の影響を受け難くなったものと考えられる。この時、主に作用するのは、Fig.4-7(a) の結果からも、クエン酸成分であったと判断出来る。

W L3端吸収スペクトルは、主にW の2p_{3/2} 電子の5d 軌道への遷移に相当し、一方、W L1端XANES スペクトルは、W 2s 電子のW 6p 軌道への遷移に対応する。これらW L端XANES スペクトルは、Yamazoe ら¹⁷⁾によって詳細に調べられており、W L3端XANES スペクトルのピーク幅とL1端プレッジピーク強度の5d 軌道の軌道分裂程度との関係について、Td 構造をもつ4 配位W酸化物では、p-d 混成割合が高く、5d 分裂幅が小さいことから、W L3端XANES スペクトルはシャープなプロファイルを示し、W L1端XANES スペクトルにおけるプレッジピーク強度が強くなること、一方、Oh 構造を有する6 配位W酸化物ではp-d 混成割合が低いために5d 分裂幅が大きく、W L3端XANES スペクトルはブロードに、そして、W L1端XANES スペクトルのプレッジピークは小さくなることが示されている。これらの知見を元に、主にW L3端スペクトル構造と溶液中でのW周辺環境を議論する。Fig.4-5(a)およびFig.4-5 (b) から、pH によりW L3端スペクトルが大きく変化しているが、先の議論から、低pH では主に6 配位構造をとり、高pH では4 配位構造となる傾向であることが明瞭に読み取れる。ここで、錯化剤としてクエン酸アンモニウムを添加することで、このpH 依存のXANES スペクトル変化は小さくなり、

Fig.4-5(c) から、低pH の、すなわち6 配位構造のスペクトルの特徴を示した。Ni のみならず、Wも水溶液中において、錯化剤としてクエン酸アンモニウムを添加することで、その局所構造がpH に対して鈍感になることが明らかとなった。この傾向は、Niイオン共存でも変化ない(Fig.4-6(b)) が、クエン酸が添加されない場合は、効果が小さいことが分かっている(Fig.4-7(b))。

以上の検討より、Ni、W共に水溶液中では、pH によりその局所構造は変化するが、錯化剤として金属と等モルのクエン酸アンモニウムを添加することで、そのpH 依存の局所構造変化が抑制された。錯化剤としてクエン酸アンモニウムが添加された時、pH5 付近のめっき浴中では、NiおよびW 共に6 配位構造の水和錯体の構造を主にとる傾向にあることもXANES 測定から明らかとなった。また、今回検討した範囲では、クエン酸が存在しない系ではこのような効果は得られなかったことから、Niイオンおよびタングステン酸イオンとも水溶液中では、クエン酸との相互作用の強いことが明らかとなった。

[Ni-W 合金めっき浴中での錯化剤効果]

前項までのXANES測定の結果から、めっき浴中でのクエン酸(およびクエン酸イオン)の錯化剤効果として、二点が考えられる。一点目は、めっき浴中でのNiイオンおよびタングステン酸イオンとの強い相互作用をもって、6配位構造の $[MO_6]$ 型の8面体構造を形成することである。二点目は、めっき浴pHの変化に対して、これらの錯体構造の変化が抑制されることである。

篠田ら¹²⁾は、Wと同様に鉄族金属との共存により誘導共析するMoに関し、その誘導共析のためには、めっき浴中で単一のクエン酸-モリブデン酸錯体の形成(Moのポリ錯体形成を抑制すること)が前提となることを示している。今回検討したNi-W合金めっき浴についても、めっき浴中へのクエン酸の添加により、 $[MO_6]$ 型のクエン酸-タングステン酸錯体の形成が認められており、クエン酸がWのポリ錯体の形成を抑制し、Wの誘導共析に重要な役割を果たしていることが考えられる。また、めっき浴中へのクエン酸添加により、めっき浴のpH変化を受け難い金属錯体の形成されていることが、本結果から新たに見出されたが、このことは、電析時の上昇した界面pH環境において、これら金属錯体の構造が変化し難いことを示すものであり、W共析量の増減への関与なども示唆される。

尚、クエン酸浴へのアンモニア水の添加により、放電活性の高いニッケルクエン酸アンミン混合錯体の形成が報告¹⁹⁾されているが、今回の検討では、アンモニウムイオンのNiイオンへの相互作用は小さかった。タングステン酸イオンに対しては相互作用は認められなかった。今後、これらのめっき浴中での存在状態については、錯化剤種およびその濃度を変更させるなどした追加検討により明確化する予定である。また、本検討では、Gileadiら^{10),11)}の示したW析出の前駆体とするNi、Wおよびクエン酸の三元多核錯体の存在(ヘテロ錯体)を確認するには至らなかった。

以上のように、めっき浴中のNi、Wの存在状態に及ぼす錯化剤効果について、XANES法を用い検討した。その結果、誘導共析めっき浴中でのNiイオンおよびW酸イオン構造に関し、以下の知見を得た。

- (1) XANES 測定の結果、Niイオンおよびタングステン酸イオンを含むめっき浴中に添加されたクエン酸アンモニウムのクエン酸(成分)が、Niイオンおよびタングステン酸イオンの配位子として、6配位構造の $[\text{MO}_6]$ 型の8面体構造を形成することが分かった。
- (2) NiおよびW共にクエン酸イオンを配位子とする錯体を形成することで、pH変動に対して構造安定化された。特に、Wに対して、構造安定の効果が大きかった。
- (3) アンモニウムイオンは、Niイオンおよびタングステン酸イオンへの相互作用は小さかった。また、Ni、Wおよびクエン酸の三元多核錯体の存在(ヘテロ錯体)を確認するには至らなかった。

4.2 めっき条件が及ぼすW共析量への影響

W共析量の高いNi-W合金めっきは、耐酸性、耐酸化性、熱硬化特性、耐摩耗性に優れ、工業的利用価値の高いことが報告されている^{5),20)-22)}。Brennerら^{1),23)}は、W合金めっきについて、広範な検討を行っており、高いW共析とめっき電流効率の良いW合金めっきを得るためには、クエン酸あるいは酒石酸浴にアンモニア水を大量に添加し、pHを8~9と高pHおよび80~95°Cの高温浴にすることを示している。工業活用において、このような高温浴では添加したアンモニアの揮散の影響による作業環境上の問題、および浴組成そのものが変動することなど浴管

理の点からも改善が必要と思われる。小見ら²⁴⁾も高 pH および高温浴での検討と併行し、これらの改善浴として、pH6 および 70°C のアンモニアークエン酸浴を提案²⁵⁾している。

本節では、高い W 共析量を得るためのめっき条件の探索と共に、先行の改善浴に対して、更なる作業性および生産性も考慮しためっき条件の最適化について検討した結果を述べる。

4.2.1 実験方法

めっき基材には極低炭冷延鋼板を用いた。前処理条件として、溶剤脱脂後、5%NaOH による陰極電解脱脂 ($40\text{C}\cdot\text{dm}^2$) を行い、水道水ブラシ掛け水洗後、4vol% 硫酸に 5 秒浸漬した。再度水洗後、めっき槽に入槽、めっき電解を行った。めっきは、第 2 章で示した Fig.2-8 のフローセルを用いて作製した。錯化剤には、電流効率確保の観点から、従来知見⁷⁾をもとに、クエン酸三アンモニウムを用いた。また、Ni イオンとタングステンイオンは各々クエン酸と 1:1 で錯形成⁸⁾するため、金属塩添加量は合計で錯化剤と同量とした。W 析出量に及ぼすめっき浴条件 (めっき浴の pH、温度) の影響を調べるために、Table 4-2(a) に示す組成浴を用いた。

Table 4-2(a) Bath composition and plating condition for Ni-W alloy plating.

Composition of solution	
Nickel sulfate hexahydrate	$0.2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
Sodium tungstate dihydrate	$0.4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
$[\text{WO}_4^{2-}]/([\text{Ni}^{2+}]+[\text{WO}_4^{2-}])$	0.67 (W67mol%)
Ammonium citrate	$0.6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
Substrate	
Al-killed cold rolled steel sheet	
Plating condition	
Current density	$10 \text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$
pH	4-8
Bath temperature	30-60°C
Solution flow rate	$1 \text{ m}\cdot\text{sec}^{-1}$

Table 4-2(b) Bath composition and plating condition for Ni-W alloy plating.

Composition of solution

$[\text{Ni}^{2+}]$ /mol·dm ⁻³	$[\text{WO}_4^{2-}]$ /mol·dm ⁻³	$[\text{C}^*]$ /mol·dm ⁻³	Content of total metal ion /mol·dm ⁻³	W content in bath /W-mol%
0.1	0.5	0.6	0.6	83
0.2	0.4	0.6	0.6	67
0.3	0.3	0.6	0.6	50
0.4	0.2	0.6	0.6	33
0.4	0.8	1.2	1.2	67
0.3	0.6	0.9	0.9	67
0.2	0.4	0.6	0.6	67
0.1	0.2	0.3	0.3	67

Substrate

Al-killed cold rolled steel sheet

Plating condition

Current density	5,10,20 A·dm ⁻²
pH	5
Bath temperature	60°C
Solution flow rate	1 m·sec ⁻¹

*C:Ammonium ctrate

未調整浴での pH は 8 程度であるため、めっき浴 pH の影響調査には、硫酸添加により低 pH に調整しためっき浴で、めっき材を作製した。また、浴温度の影響調査には、浴温度を変化させた pH8 のめっき浴で、めっき材を作製した。

さらに、めっき浴組成の影響を調べるために、Ni と W 酸イオンとの比率、めっき浴中の全金属成分の浴濃度、および電流密度を変えてめっき材を作製した。それらの諸条件をまとめて Table 4-2(b)に示す。

作製しためっき材の皮膜中 W 析出量は、SEM/EDX 測定により求めた。また、めっき電流効率は、めっき前後の基材重量差から算出しためっき付着量および Ni、W をそれぞれ 2 価、6 価とし、SEM/EDX により求めた W 析出量から計算した。

4.2.2 実験結果

[めっき浴 pH および浴温度が及ぼす W 共析量への影響]

Fig.4-10(a)に、めっき浴の pH を 8 から 4 まで下げたときの Ni-W 合金めっきの Ni および W の析出重量変化を示す。Ni の析出重量は、めっき浴 pH の低下と共に大きく減少した。一方、W の析出重量は、めっき浴 pH の低下と共に、緩やかに増加するが、Ni に比較し、その変化は小さかった。Fig.4-10(b)に皮膜組成およびめっき電流効率の変化を示す。Ni 析出量は、Fig.4-10(a)で示した Ni 析出重量の変化と同様に、浴 pH の低下に伴い、一様に減少した。一方、W は Ni 析出量の裏返しとなるため、低 pH ほど析出量が高くなる傾向を示した。これらの変化について、前節の結果を元に定性的な解釈を進める。前節では、クエン酸添加浴でタングステン酸イオンはクエン酸と錯体を形成し、その構造が pH の影響を受け難くなることを示した。Fig.4-10(a)の結果から、めっき浴 pH の低下に伴う W 析出重量の変化は大きくなく、めっき浴中での pH に対する錯体構造の安定化が作用している可能性がある。Ni 析出重量については、放電活性と考えられるニッケ

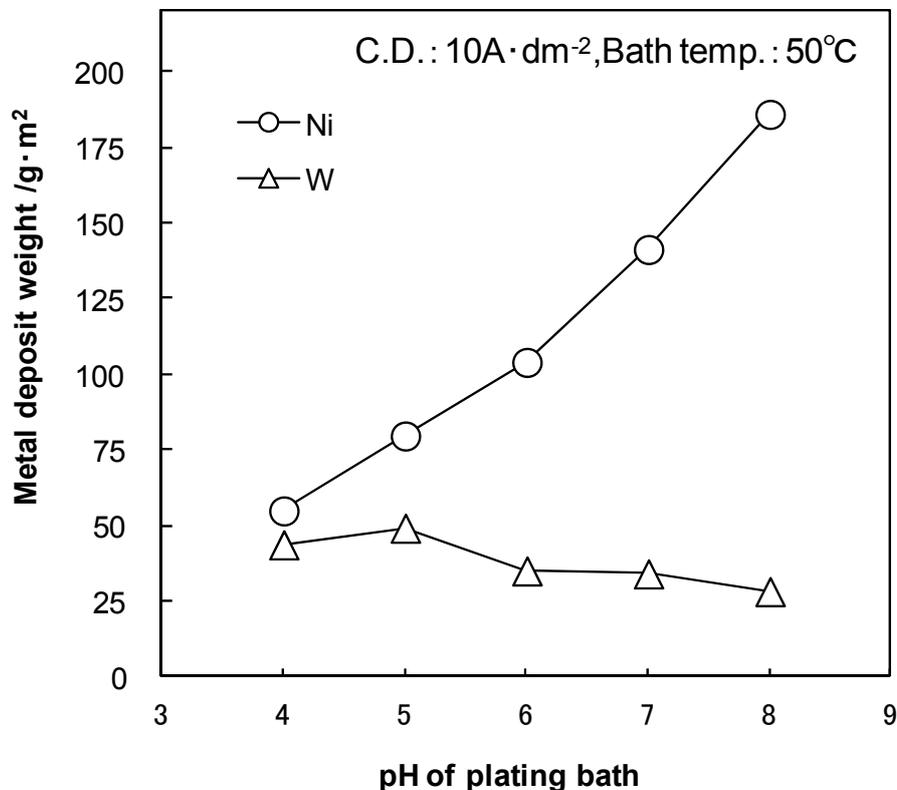


Fig.4-10(a) Influence of plating bath pH on the deposition of Ni-W alloy plating.

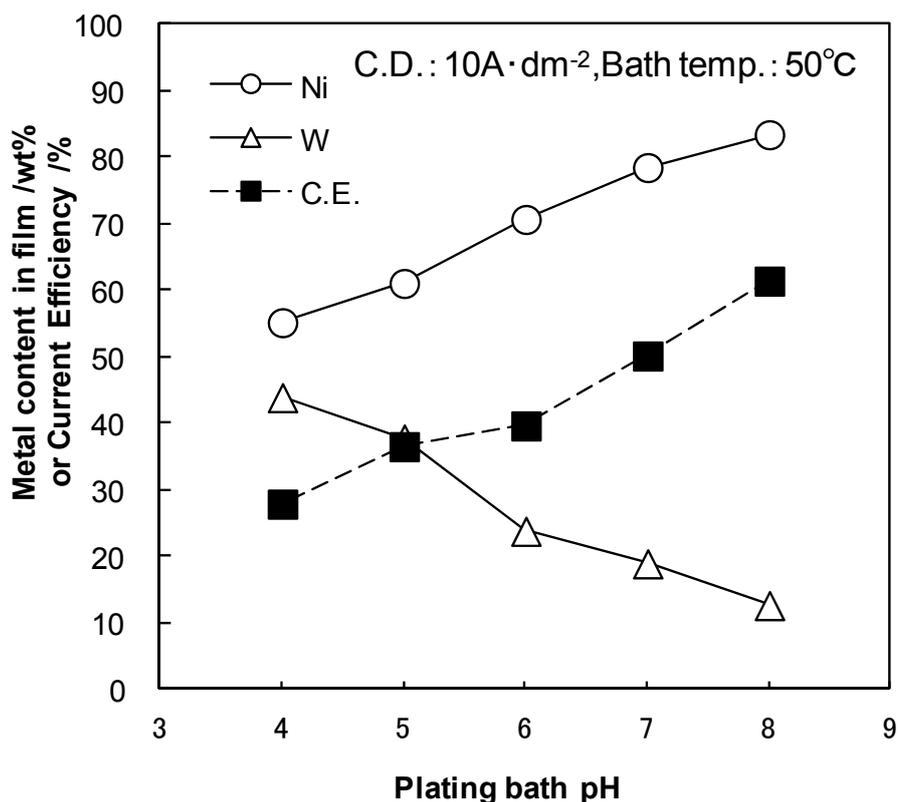


Fig.4-10(b) Influence of plating bath pH on the deposition of Ni-W alloy plating.

ルクエン酸アンミン錯体¹⁹⁾の存在量が関与しており、めっき浴 pH の低下と共に、この錯体の形成が抑制され、存在量が減少した可能性が考えられる。さらに、これと同時に pH の低下に伴い、競合反応の H₂ 発生が優先となり、主析出物である Ni の析出が抑制された可能性も考えられる。これらの可能性を反映し、pH の低下と共に W 共析量は増加の変化を示したものと考えている。

めっき電流効率については、浴 pH 低下と共に減少していくが、pH5~6 でやや減少度合いが少なくなり、pH4 で再び減少する変化を示した。尚、松田ら⁷⁾は、錯化剤にクエン酸三アンモニウムを用いた pH7 および 8 のめっき浴による W 析出量および電流効率の変化について、低 pH 側での W 析出量増加およびめっき電流効率低下を示しており、それらの増減方向は本結果とほぼ一致する。これらのことから、W 析出量確保のためには、めっき浴 pH を下げていく方向が望ましく、さらに、めっき電流効率を考慮すると、pH5~6 が適正 pH と考えられた。

Fig.4-11 に、pH8 のめっき浴において、めっき浴温を 30~60°C の範囲で、10°C ピッチに変えたときの Ni-W 合金めっきの皮膜組成の変化を示す。浴温の上昇に

より、W 析出量はやや増加の傾向であり、W 析出量確保の観点からは、浴温を上げていく方向が望ましいと考えられた。

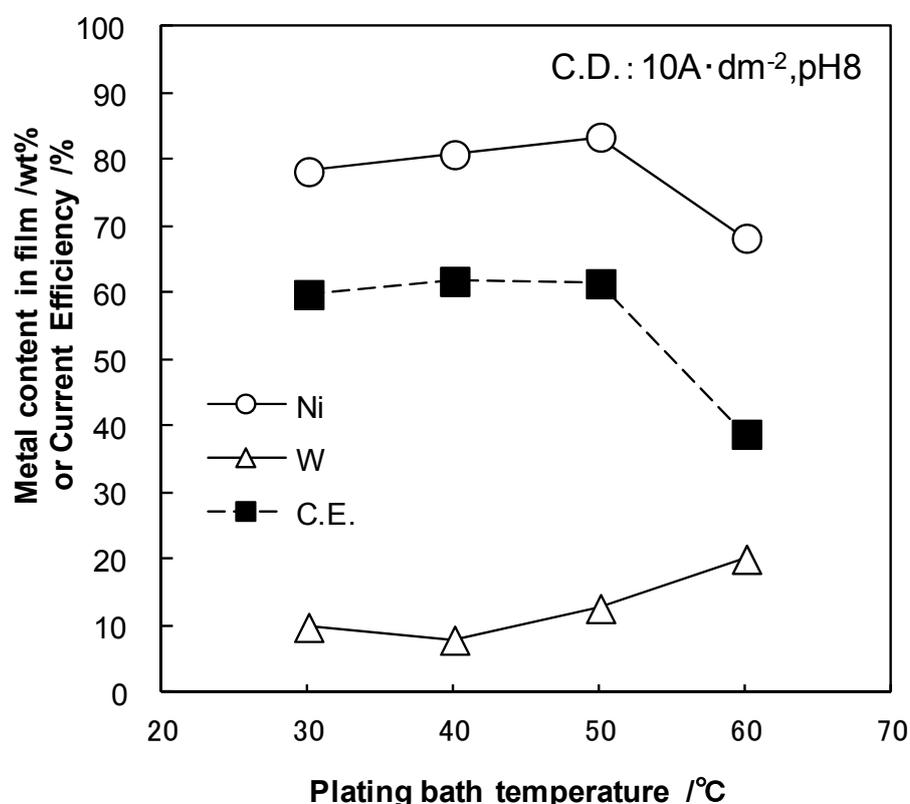


Fig.4-11 Influence of plating bath temperature on the deposition of Ni-W alloy plating.

[めっき浴組成が及ぼす W 共析量への影響]

高 W 共析量とする浴条件の方向性として、低 pH および高温のめっき浴が考えられた。そこで、pH5 および 60°C の浴条件をベースとし、Ni とタングステン酸イオンとの比率、めっき浴中の全金属成分の浴濃度、および電流密度が及ぼすめっき電流効率並びに W 共析量への影響を調べた。

Fig4-12 に、めっき浴中の全金属成分の浴濃度を変えたときのめっき電流効率の変化を示す。浴濃度は成分となる Ni イオンおよびタングステン酸イオンの合算濃度で示し、Ni および W の個々の電流効率、およびそれら金属の全電流効率：全めっき電流効率を分離して示した。浴濃度は 0.3 から 1.2mol·dm⁻³ まで変化させており、W 濃度比(W 酸イオン濃度に対する金属成分濃度の比：W-mol%)は 67%で一定とした。浴濃度の増加に伴い、W 電流効率は緩やかに減少する傾向にあるが、

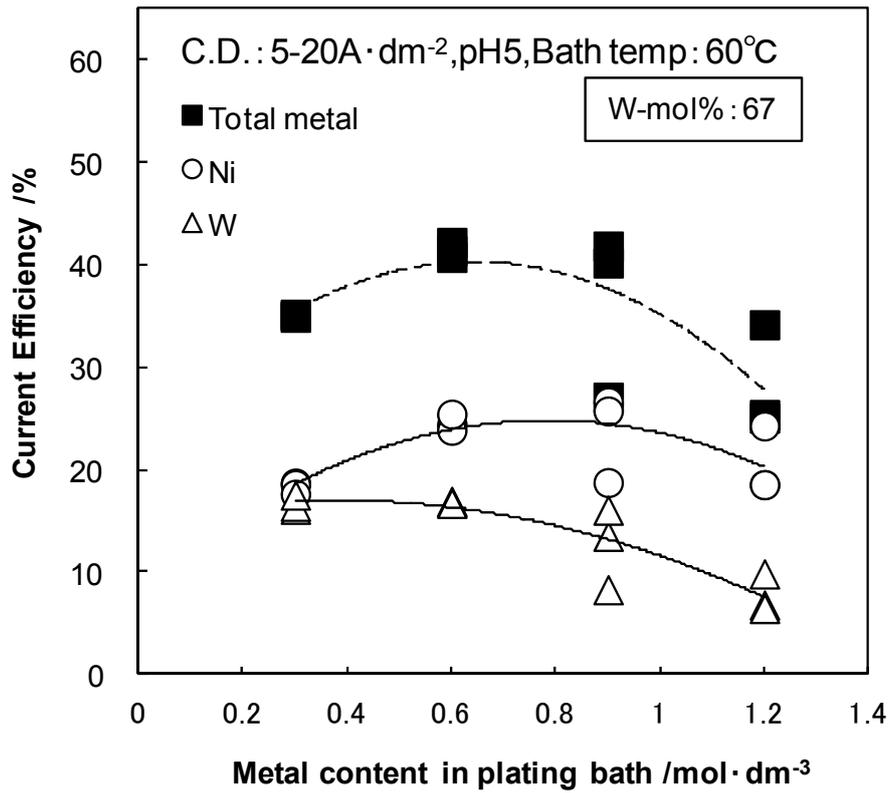


Fig.4-12 Influence of metal content in plating bath on the current efficiency of Ni-W alloy plating.

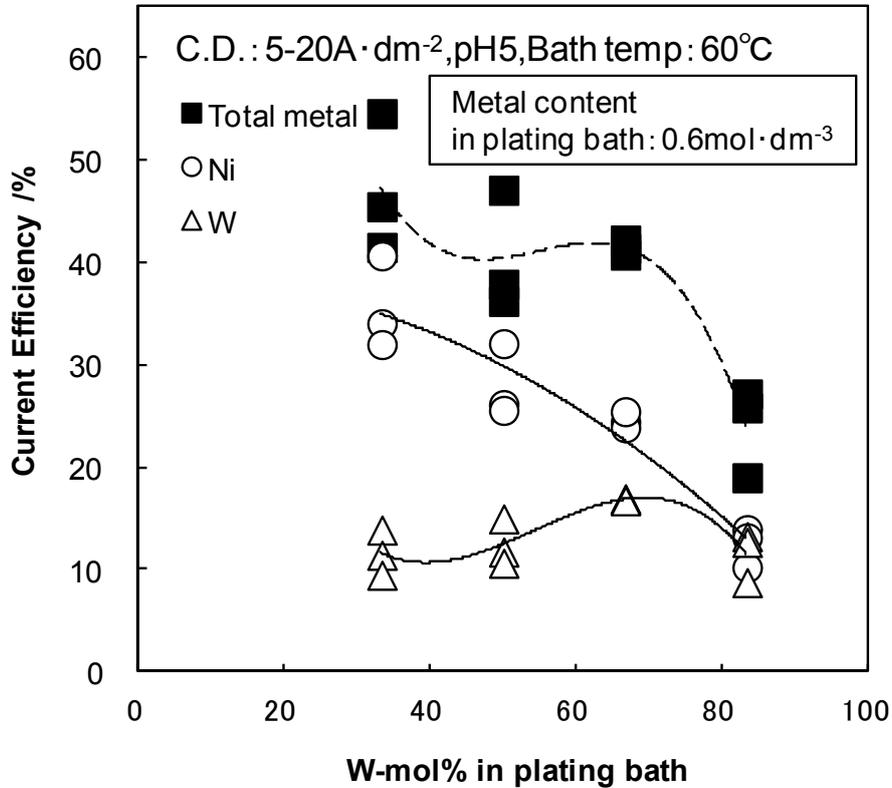


Fig.4-13 Influence of W-mol% in plating bath on the current efficiency of Ni-W alloy plating.

全めっき電流効率はやや増加し、約 40%で横ばいとなり、その後減少する変化となった。従って、W 電流効率からは低浴濃度が適正であるが、全めっき電流効率を考慮し、浴濃度：0.6～0.8M が浴濃度適正範囲と考えられた。

Fig.4-13 に、浴 W 濃度比を変えたときのめっき電流効率の変化を示す。W 濃度比は 33mol%から 83mol%まで変化させ、浴濃度は $0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ で一定とした。W 濃度比の増加に伴い、W 電流効率は 70mol%付近で最大となる。一方、全めっき電流効率は、ほぼ一定の 40%から W83mol%で急激に減少する変化となった。久保田ら⁶⁾は、(W 濃度比と相関関係にある)W 析出量に対する W 電流効率および全めっき電流効率の変化を示したが、本結果がこれらの傾向とほぼ一致する。従って、全めっき電流効率および W 電流効率の高位安定範囲としては、W60～70mol%が適正と考えた。尚、これらの変化には、上述したニッケルクエン酸アンミン錯体の形成が関与している可能性が考えられる。クエン酸アンモニウム(クエン酸イオンおよびアンモニウムイオン)の浴中濃度は一定であるので、浴 W 濃度比が高くなると、クエン酸イオンおよびアンモニウムイオンと Ni イオンとの濃度比が増加する。この変化に伴い、ニッケルクエン酸アンミン錯体の安定度定数が増大して Ni の析出電位が卑側に移行し、水素共析が生じ易くなる可能性がある。これら変化の結果として、浴 W 濃度比の増加と共に Ni 電流効率および全めっき電流効率は減少変化を示したものと考えられる。

また、W 共析量およびめっき電流効率に及ぼす電流密度の影響を Fig.4-14 および Fig.4-15 に示す。Fig.4-14 には浴濃度を、Fig.4-15 には W 濃度比をそれぞれ変化させた結果として示す。電流密度は、5、10、 $20 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ と変化させた。これらの結果より、W 析出量の観点からは、低浴濃度および高 W 濃度比のめっき浴で、高 W 析出量となる明確な傾向がみられた。いずれの条件浴においても、電流密度の影響は小さいが、詳細には高電流密度側($20 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$)で W 析出量が増加した。さらに、めっき電流効率の観点からは、総じて高電流密度が有効と判断された。

W 高共析浴の条件として、高温浴が推奨^{23),24)}されているが、浴温度は W 高共析の必要条件ではなく、本検討で主に用いた 60°C 浴でも、めっき浴濃度およびその組成を適正に選択することで、40wt%W 前後の W 高共析を十分に実現出来ることも確認された。本節の冒頭で述べたように、高温浴での添加アンモニアの揮散の問題(作業環境上の制約)、工業利用上の熱源コストの点から、可能な限り、

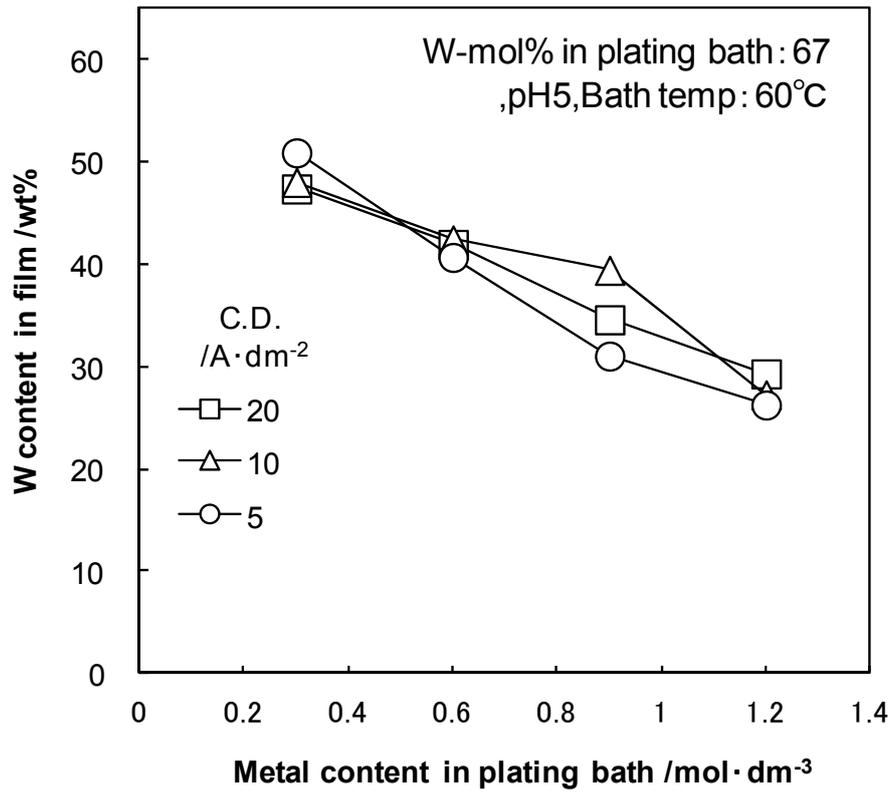


Fig.4-14(a) Influence of current density on W content in Ni-W film for change of metal content in plating bath.

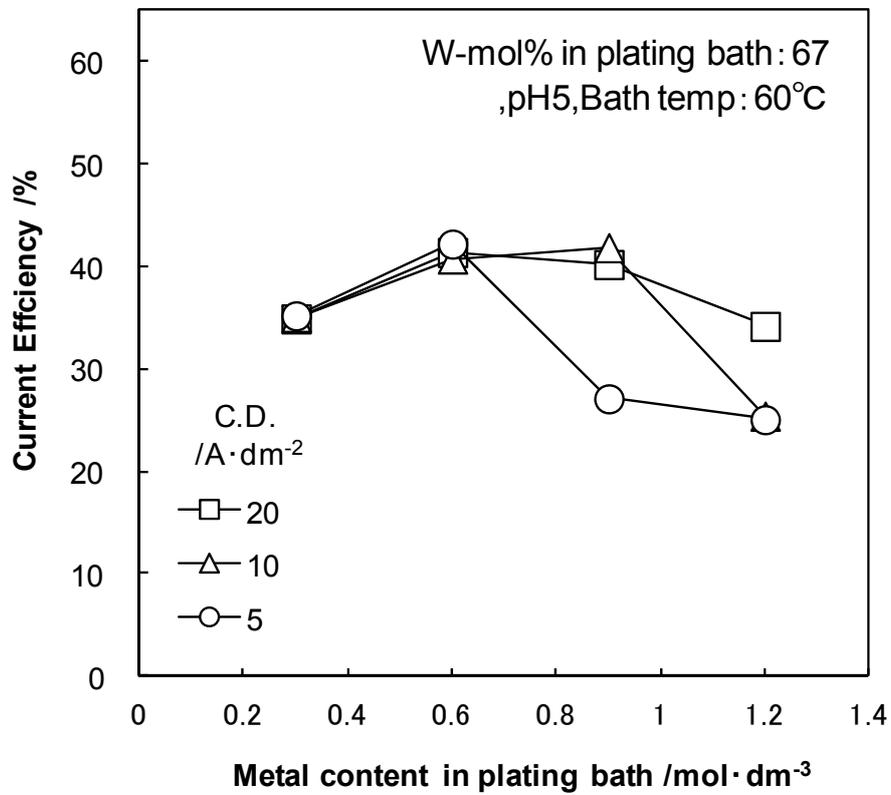


Fig.4-14(b) Influence of current density on current efficiency of Ni-W film for change of metal content in plating bath.

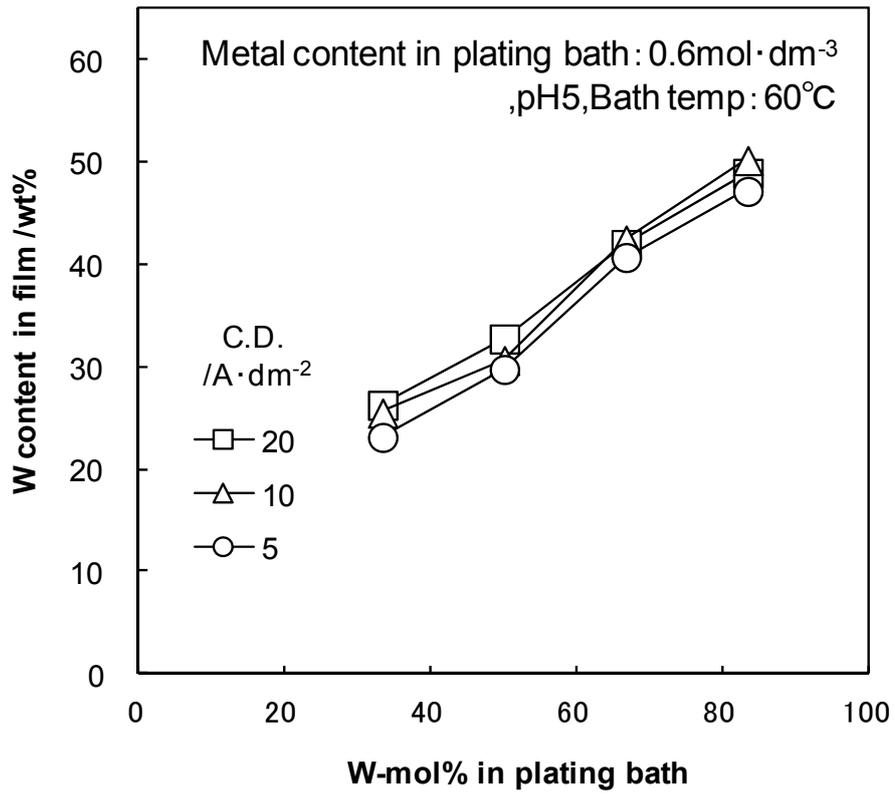


Fig.4-15(a) Influence of current density on W content in Ni-W film for change of W-mol% in plating bath.

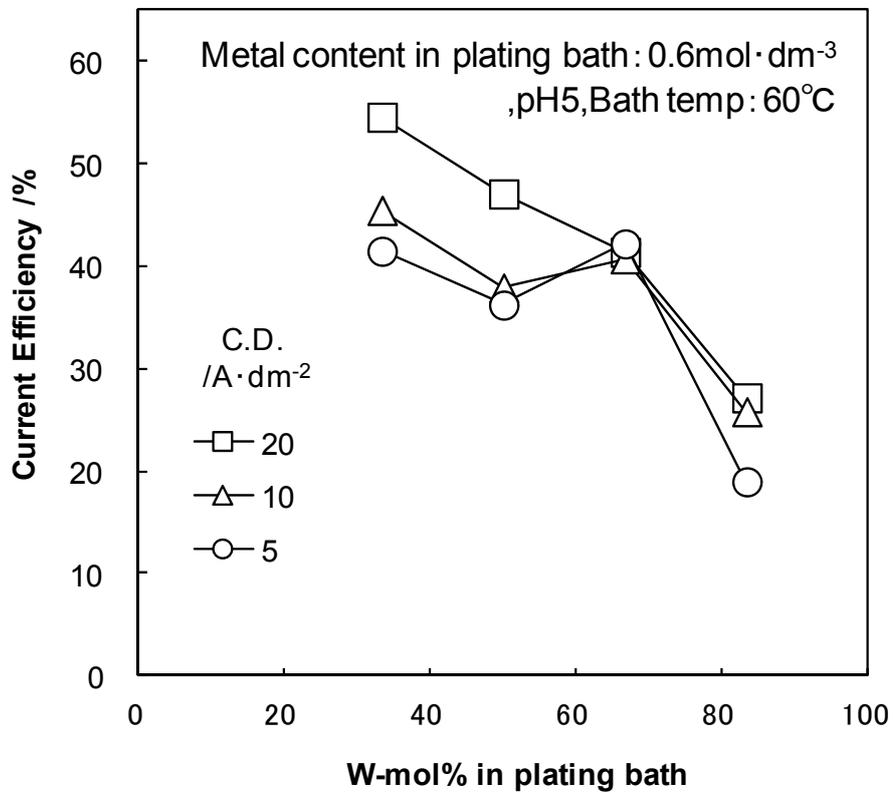


Fig.4-15(b) Influence of current density on current efficiency of Ni-W film for change of W-mol% in plating bath.

浴温度を下げた本検討での 60°C浴を推奨したい。

以上のように、工業活用活用の観点から、W の高共析並びに高生産効率を狙いとしためっき電解パラメータおよびめっき浴中金属組成の条件最適化を検討した。めっき浴の構成化学種として、錯化剤にはクエン酸三アンモニウム、および硫酸ニッケルと W 酸ナトリウムを用いた。めっき浴の pH および浴温度、めっき浴組成、電流密度のめっき条件を変化させて、W 共析量並びにめっき電流効率を調べた。その結果、以下の知見を得た。

- (1)高 W 析出量を確保するためのめっき浴条件として、低 pH 側および高浴温側への設定が有効であった。
- (2)めっき電流効率を考慮し、pH5 のめっき浴が適正と考えられ、さらに工業利用の点から、60°Cのめっき浴が推奨された。
- (3)めっき浴濃度について、W 電流効率からは低浴濃度が適正であるが、全めっき電流効率とのバランスから、 $0.6\sim 0.8\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ が適正範囲と考えられた。
- (4)めっき浴 W 濃度比について、W 電流効率からは W70mol%付近で最大となるが、全めっき電流効率は W83mol%で急激に減少することから、W60~70mol%が適正範囲と考えられた。
- (5)めっき電流密度について、W 析出量およびめっき電流効率の観点から、高電流密度が有効と判断された。

※尚、Table 4-3 には、めっき条件変動に伴う W 共析量および電流効率の変化(方向性)並びに推奨されるめっき条件を要約して示した。

Table 4-3 The direction of Ni-W alloy characteristics changing by plating conditions and recommendation of plating conditions.

Plating condition			Ni-W alloy deposition characteristics		Recommended condition
Parameter	Range	Direction	W content /wt%	Current efficiency /%	
Plating bath pH	4-8	↑			5
Plating bath temperature /°C	30-60	↑			60
Metal content in plating bath /mol·dm ⁻³	0.3-1.2	↑			0.6-0.8
W-mol% in plating bath	33-83	↑			60-70
Current density /A·dm ⁻²	5-20	↑			20

参考文献

- 1) A.Brenner;” Electrodeposition of Alloys” (Academic Press,1963).
- 2) V.landa,J.Vitek,J.Neumann;*Plating and Surf.Fin.*,**74**,128(1987).
- 3)J.Socha,T.Zak,S.Safrazynski;*Metalloerflache*,**33**,540(1979).
- 4)T.Miyashige,R.Suzuki;*Kinzoku Hyomen Gijutsu*,**22**,170(1971).
- 5) T.Omi,M.Nakamura,H.Yamamoto;*Kinzoku Hyomen Gijutsu*,**39**,809(1988).
- 6)A.Kubota,Y.Tashiro,K.Yamasaki,H.Nakano,S.Oue,S.Kobayashi,T.Akiyama,
H.Fukushima ;*Tetsu-to-Hagane*,**86**,116(2000).
- 7) Y.Matsuda,J.Yoshino,H.Noguchi;*Reports of Industrial Research Institute, Aichi Prefectural Government*,**1**,45(2002).
- 8) H.Shiiro,T.Shimizu;*Kinzoku Hyomen Gijutsu*,**20**,105(1969).
- 9) H.Hayashi;M.Kasai;*J.Surf.Finish.Soc.Jpn.*,**55**,No.1,85(2004).
- 10) O.Younes, E.Gileadi;*J. Electrochem. Soc.*,**149**,C100(2002).
- 11) O.Younes-Metzler,L.Zhu,E.Gileadi;*Electrochimica Acta*, **48**,2551(2003).
- 12) K.Shinoda,E.Matsubara,Y.Waseda,E.Uekawa,K.Murase,T.Hirato,Y.Awakura;*Hyomen*

- Gijutsu*,**49**,No.10,1115(1998).
- 13)X-Ray Absorption;Principle,Applications,Technique of EXAFS,SEXAFS and XANES,
ed. By D.C.Koningsberger and R.Prins,John Wiley & Sons,New York,(1988).
 - 14)F.Farges,G.E.Brown,JR.,P-E.Petit,M.Munoz;*Geochimica et Cosmochimica Acta*,**65**,
1665(2001).
 - 15)G.Poirier,Y.Messaddeq,S.J.L.Ribeiro,M.Poulain;*Journal of State Chemistry*,**178**,1533
(2005).
 - 16)Angal R.J.,Finger L.W.;*Acta Cryst.*,C**44** ,1869(1988).
 - 17)S.Yamazoe,Y.Hitomi,T.Shishido,T.Tanaka;*J.Phys.Chem.C*,**112**,6869(2008).
 - 18)化学便覧(改訂 5 版),(日本化学会編,2004).
 - 19)S.Ishibashi;Report of the Himeji Kogyo Daigaku,**12**,49(1960).
 - 20) T.Kudou,K.Mizuno;*Kinzoku Hyomen Gijutsu*,**13**,162(1962).
 - 21) S.Morioka,Y.Sawada,R.Shimazaki;*Kinzoku Hyomen Gijutsu*,**16**,512(1965).
 - 22) T.Miyashige,R.Suzuki;*Kinzoku Hyomen Gijutsu*,**22**,216(1971).
 - 23) A.Brenner,P.Burkhead,E.Seegmiller;*J.Res.N.B.S.*,**39**,351(1947).
 - 24) T.Omi,M.,H.Yamamoto;*Hyomen Gijutsu*,**40**,311(1989).
 - 25)T.Omi,K.Nishido,H.Matsumoto,H.Yamamoto;*Hyomen Gijutsu*,**40**,1287(1989).

第5章 Ni-W 合金めっきの皮膜物性と性能

Ni-W 合金めっきは、Cr めっきの代替めっきとして、主にガラス成型用金型、ロール表面材料、自動車摺動品など様々な工業分野・製品への適用¹⁾³⁾が進められている。これらの工業活用で要求される機能特性として、高硬度特性並びに耐摩耗性、耐酸性および耐熱性などが挙げられ、これまでにそれぞれの用途に合わせた機能特性の改善が検討⁴⁾⁹⁾されてきた。特に、Ni-W 合金めっきの Cr めっきにない皮膜の特性としては、第1章で述べた通り、被熱処理後のめっき硬度安定性並びに耐クラック性があるが、熱処理後のめっき硬度変化に関し、これまでにいくつかの報告^{6),8),9)}があり、真空加熱炉での 900°C 熱処理後でも高硬度に維持されることが示されている。また、これらの高硬度特性に起因する耐摩耗性の向上についても報告⁶⁾がある。さらに、耐クラック性については、W 共析量制御によりクラックの抑制されることが報告^{10),11)}されている。

本章の前半では、工業用途で重要視される高硬度特性に関し、Ni-W 合金めっきの熱処理後のめっき硬度変化について、Cr めっきのそれと比較しながら評価した結果を述べた。この際、これまでの先行報告を補完する目的で、工業活用を考慮した大気加熱炉での検討を詳細に行った。また、Ni-W 合金めっきの耐摩耗性および耐クラック性については、これら特性からの Ni-W 合金めっき皮膜組成の最適化を意識し、W 共析量との関係を述べた。

本章の後半では、Ni-W 合金めっきに生じるめっきクラックについて、めっき内部応力に着目し、それらが及ぼすめっきクラック発生への影響を明らかにした。

5.1 めっき皮膜特性が及ぼす諸性能への影響

Ni-W 合金めっきのめっき硬度は、熱処理を施すことにより増加する場合がある。このめっき硬度の増加は、Ni-W 合金めっきに限らず、Ni-W 合金めっきと同様に Mo、P および B などの添加金属と鉄族金属 (Ni、Co、Fe) との共存めっき、いわゆる誘導共析型の合金めっきにおいて、添加金属をある程度以上含む非晶質合金めっきで生じる¹²⁾。

本節では、Cr めっきにない Ni-W 合金めっきの熱処理後のめっき硬度安定性を

把握する目的で、工業活用を考慮した大気加熱炉による熱処理後のめっき硬度変化をCrめっきのそれと比較しながら評価した。また、工業活用上基礎となる機能特性のめっき耐摩耗性および耐クラック性に関し、W共析量の最適化を試みた。

5.1.1 実験方法

めっき基材には極低炭冷延鋼板を用いた。前処理条件として、溶剤脱脂後、5%NaOHによる陰極電解脱脂($40\text{C}\cdot\text{dm}^{-2}$)を行い、水道水ブラシ掛け水洗後、4vol%硫酸に5秒浸漬した。再度水洗後、めっき槽に入槽、めっき電解を行った。めっきは、第2章で示したFig.2-8のフローセルを用いて作製した。

熱処理後のめっき硬度検討用のNi-W合金めっき材および比較材のCrめっき材作製条件をTable 5-1 およびTable5-2 にまとめて示す。これらの条件で作製しためっき材は、それぞれTable 5-3 に示す大気加熱炉による熱処理を行った。熱処理条件として、熱処理温度： $200^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 、および熱処理時間：1～60分とし、これらの条件を組み合わせる熱処理材を作製した。さらに、熱処理材の断面埋込み試料を作製し、めっき皮膜の断面ビッカース測定(マイクロビッカース荷重： 300mN)により、めっき硬度を求めた。めっきの結晶状態については、各W析出量のNi-W

Table 5-1 Bath composition and plating condition for Ni-W alloy plating.

Composition of solution	
Nickel sulfate hexahydrate	$0.24\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
Sodium tungstate dihydrate	$0.36\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
$[\text{WO}_4^{2-}]/([\text{Ni}^{2+}]+[\text{WO}_4^{2-}])$	0.60 (W60mol%)
Ammonium citrate	$0.6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
Substrate	
Al-killed cold rolled steel sheet	
Plating condition	
Current density	$20\text{ A}\cdot\text{dm}^{-2}$
pH	5
Bath temperature	60°C
Solution flow rate	$1\text{ m}\cdot\text{sec}^{-1}$

Table 5-2 Bath composition and plating condition for Cr plating.

Composition of solution	
Chromic anhydrate	250g·dm ⁻³
conc.Sulfuric acid	3g·dm ⁻³
Additive(HEEF25C*)	23ml·dm ⁻³
Substrate	
Al-killed cold rolled steel sheet	
Plating condition	
Current density	40 A·dm ⁻²
pH	-
Bath temperature	55°C
Solution flow rate	1 m·sec ⁻¹

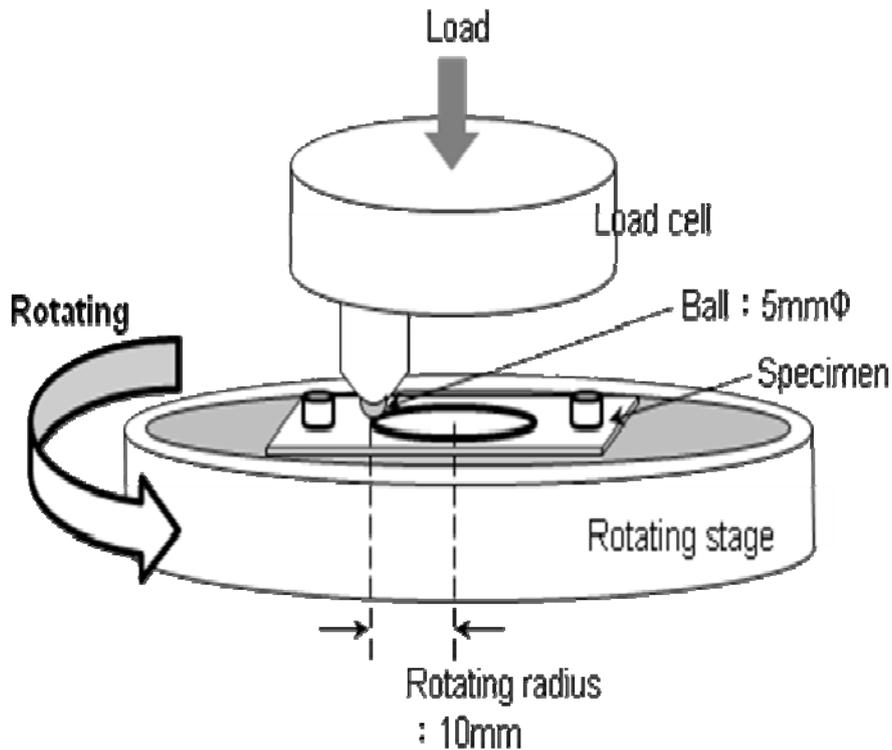
*HEEF25C:additive for Cr plating bath by ATOTECH.

Table 5-3 Heat treatment condition of Ni-W alloy and Cr plating.

Atmosphere heat treatment furnace	
Heat treatment temperature	200,300,400,450,500,550,600,700,900°C
Heat treatment time	1,5,15,30,60min.

合金めっき材の Co 管球による X 線回折図形を求め特定した。

耐摩耗性および耐クラック性は、第4章の Table 4-2 に示しためっき条件により、様々な W 析出量(10~50wt%W)の Ni-W 合金めっき材を調製し評価した。900°C の大気加熱炉中でめっき表面温度が 700°C に到達するまでの加熱処理を施した熱処理材も評価した。めっき表面温度は、めっき表面に熱電対を取り付けて測温した。耐摩耗性の試験には、ピンオンディスク摩耗試験機(RESCA 製)を用いた。Fig.5-1 に本試験機の構成および摩耗試験条件を示す。めっき摩耗量は、ピンオンディスク摩耗試験前後のめっき材重量差から算出した。尚、W 析出量は、めっき表面からの SEM/EDX での組成分析により求めた。耐クラック性については、各 W 析出量におけるめっき材表面のめっきクラック数を評価した。めっきクラック数は、めっき表面からの光学顕微鏡観察視野内での特定長さ線分を横切るクラック数を計数し、これを 1cm 当りに換算した数と定義した。



[Abrasion condition]

- Pin type:SUJ2(JISG4805:2008) ,5mmΦ
- Load:30N
- Rotating speed:1r.p.m.
- Evaluation: Quantity of abrasion after 10 times rotating.

Fig.5-1 Schema of Pin on disc type abrasion tester and abrasion condition .

5.1.2 実験結果

[熱処理による Ni-W 合金めっき硬度の変化]

熱処理時間によるめっき硬度の変化について、初期硬度が Hv600 前後の Ni-W 合金めっきの硬度は、Fig.5-2 に示すように、熱処理温度 200～550℃の範囲において、加熱時間の長化と共に増加する傾向となった。ところが、熱処理温度が 600℃以上になると、一旦、Hv1000～1100 の最高硬度に到達した後、減少する傾向を示した。熱処理に伴うめっき硬度の増加は、本検討で用いた Ni-W 合金めっきのめっき相状態に起因すると考えられる。W 含有量を種々変化させたときのめっき皮膜構造の変化として、Fig.5-3(a)にめっき膜厚 20μm における各 W 含有量のめっき皮膜の X 線回折図形を示す。W 含有量の増加と共に Ni 回折ピークはブロードとなり、W 含有量が 40wt%前後から Ni(200)および(220)のピークはほぼ消失した。

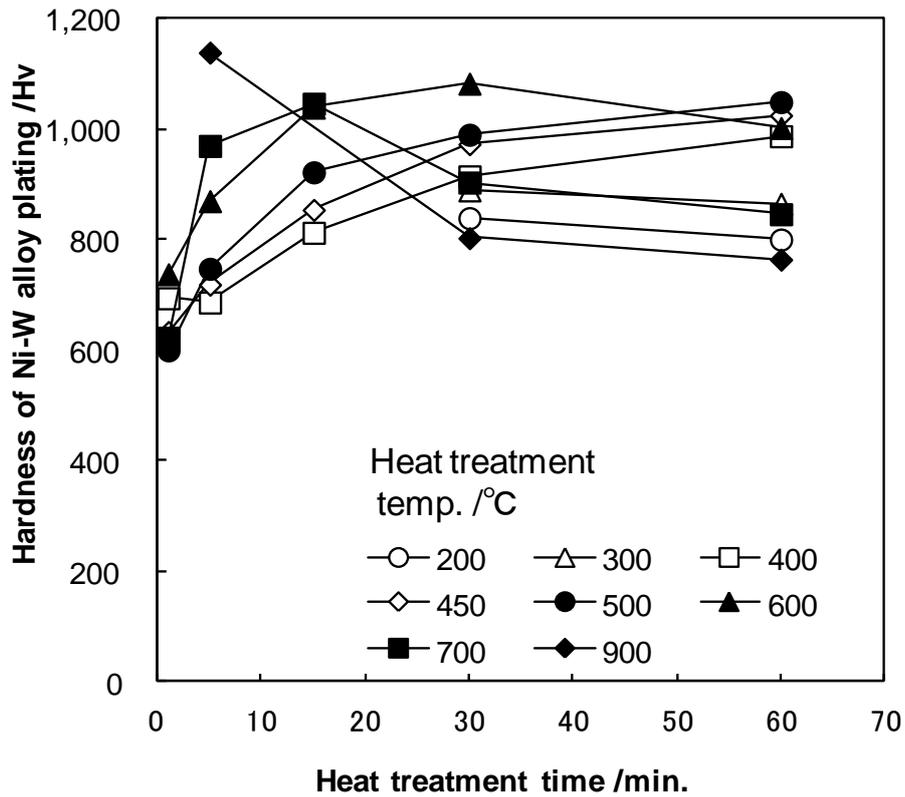


Fig.5-2 Influence of the heat-treatment time on the film hardness of Ni-W alloy plating.

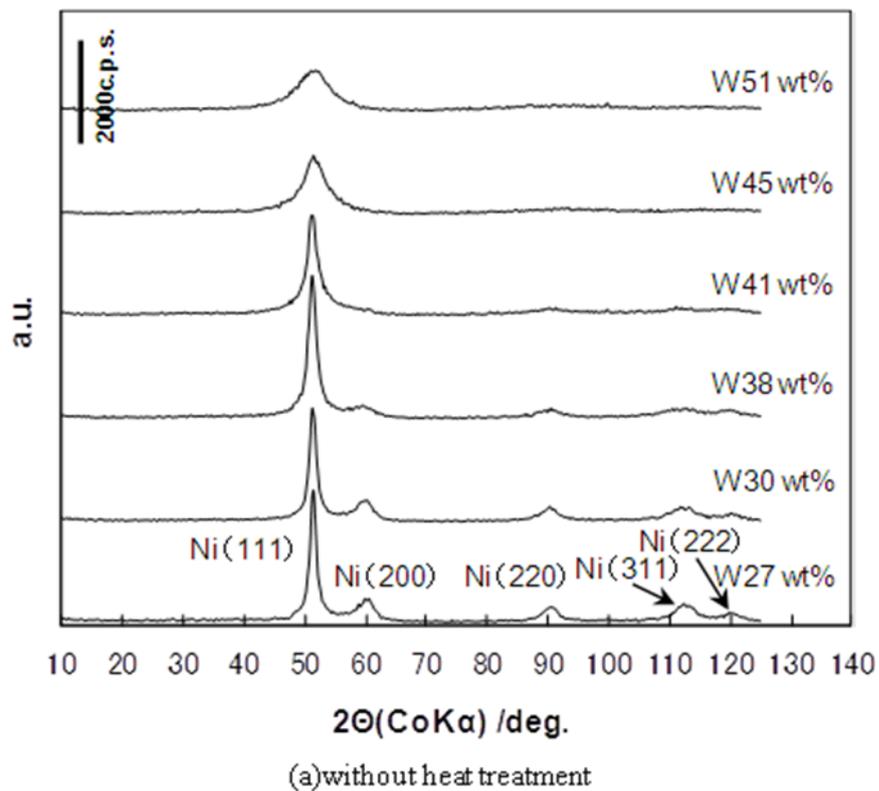


Fig.5-3(a) X-ray diffraction profiles of Ni-W alloy film with various W content without heat treatment.

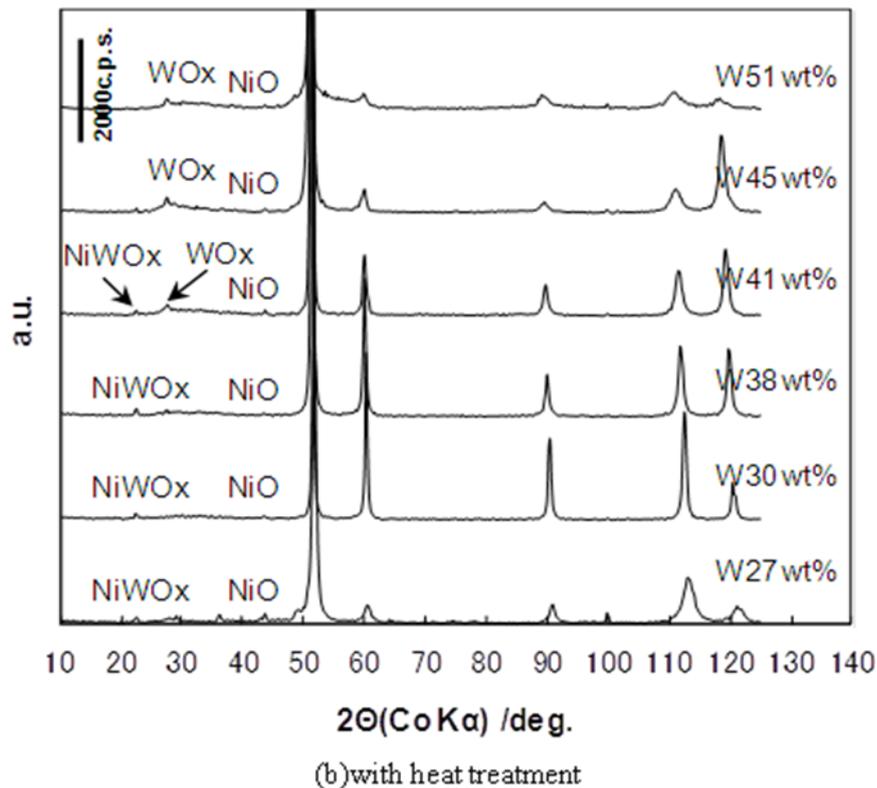


Fig.5-3(b) X-ray diffraction profiles of Ni-W alloy film with various W content with heat treatment which is reached surface temperature of film to 700°C.

W含有量をさらに増加させるとピークはよりブロードとなり、結晶の微細化あるいは非晶質化の進んだことが分かる。一方、Fig.5-3(b)には、めっき表面温度が700°Cに到達するまで熱処理したNi-W合金めっき皮膜のX線回折図形を示すが、熱処理により結晶化し、明瞭でシャープなピークに変化した。伊藤ら¹³⁾はNi-W合金めっき膜の微細構造と熱平衡状態図との関係を詳細に調査し、Fig.5-4¹³⁾に示す熱平衡状態図を示した。この図から、Wを40wt%前後およびそれ以上に含有するNi-W合金めっきは、常温でのW固溶限が31wt%W程度であることから、Wの過飽和に固溶した準安定相⁵⁾となる。さらに、伊藤らは、31wt%W~43.5wt%Wでの皮膜結晶をWの過飽和固溶体とし、約47wt%W以上では非晶質皮膜であることをFig.5-4(b)の相図として示した。

本検討で用いためっき材は、SEM/EDXによる定量値で40~45wt%Wであることから、Wの過飽和固溶体の皮膜と考えられる。このようなめっき皮膜に熱処理を施すと、Fig.5-3(b)に示すように結晶化が進行するが、小見ら¹⁴⁾はこのW析出量範囲での熱処理によるめっき相変化を詳細に調査し、40wt%Wおよび44wt%W

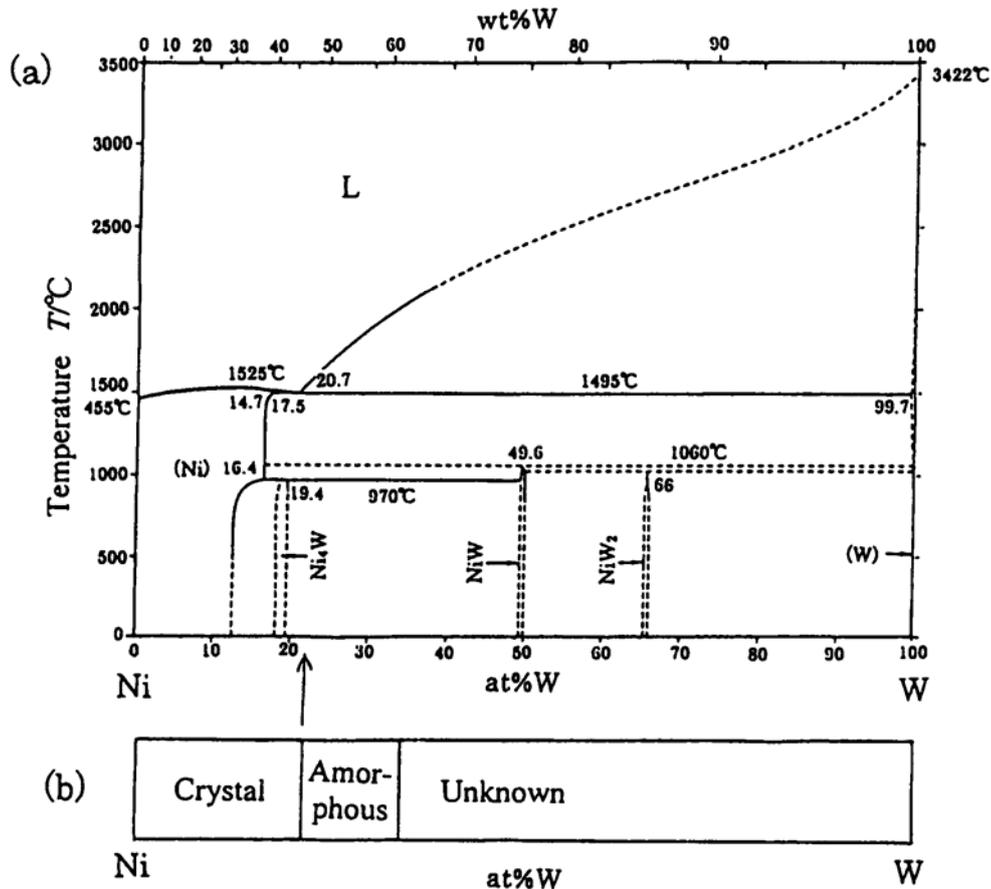


Fig.5-4¹³⁾ Thermal equilibrium diagram of Ni-W binary alloy (a), phase diagram of electrodeposited Ni-W alloy film obtained in this investigation (b).

での Ni-W 合金めっき皮膜の 500~600°C の熱処理温度以降に、中間相 (Int) の存在を認めている。この中間相は巨大な体心正方晶であり、Ni-W 合金めっきの熱処理に伴うめっき硬度上昇の原因物質と報告している。Fig.5-3(b) の熱処理後の Ni-W 合金めっきの X 線回折図形においても、低回折角まで多数の回折ピークがみられており、これら中間相の存在が示唆される。これらのことから、Fig.5-2 に示した熱処理に伴うめっき硬度上昇は、小見らが報告する Ni-W 合金めっき皮膜の安定化に伴う中間体として生成した巨大胞による析出硬化¹²⁾と考えられた。

また、熱処理温度 600°C 以上のめっき硬度低下については、さらにめっき結晶化が進むことによるめっき内部歪みの緩和、または結晶成長に伴う結晶粒間隔の減少によるめっき脆化変化¹²⁾などが推定される。今回の熱処理条件範囲において、Ni-W 合金めっきは、最大でも Hv800 程度までの硬度低下に留まっていることを考慮すると、熱安定性に優れためっきであることが分かった。一方、初期硬度が Hv900 前後の Cr めっき硬度は、Fig.5-5 に示すように、熱処理温度および熱処理

時間を増加させると、ほぼ一様に減少する傾向を示しており、特に 700°C以上の熱処理温度ではめっき硬度が半分以下にまで低下した。Cr めっきの初期硬度が高い理由として、諸説が報告されているが、例えば吸蔵水素の固溶による内部歪みが主因との考え方¹⁵⁾がある。これによれば、熱処理によりこの吸蔵水素が放出され、Cr 金属の再結晶化が進行し、金属 Cr 本来の硬度：Hv200～300 に近接していくことが推定される。このように、Cr めっきはNi-W 合金めっきに比較し、熱安定性に劣ることが分かった。

さらに、Fig.5-6 には、熱処理温度に対しめっき硬度変化を再整理した結果を示すが、熱処理温度 500～600°Cで最高硬度 Hv1000～1100 程度となり、めっき硬度確保にはこれらの温度範囲が適正と考えられた。これらの熱処理温度とめっき硬度との関係は、宮重ら⁶⁾、小見ら^{9),14)}の示した結果とほぼ同一であった。一方、Fig.5-7 に示す Cr めっきでは、熱処理温度が 500°C以上になると、急激なめっき硬度減少が認められ、熱処理温度に対するめっき硬度の変化挙動は Ni-W 合金めっきとは大きく異なった。硬度低下理由は前述の通りである。

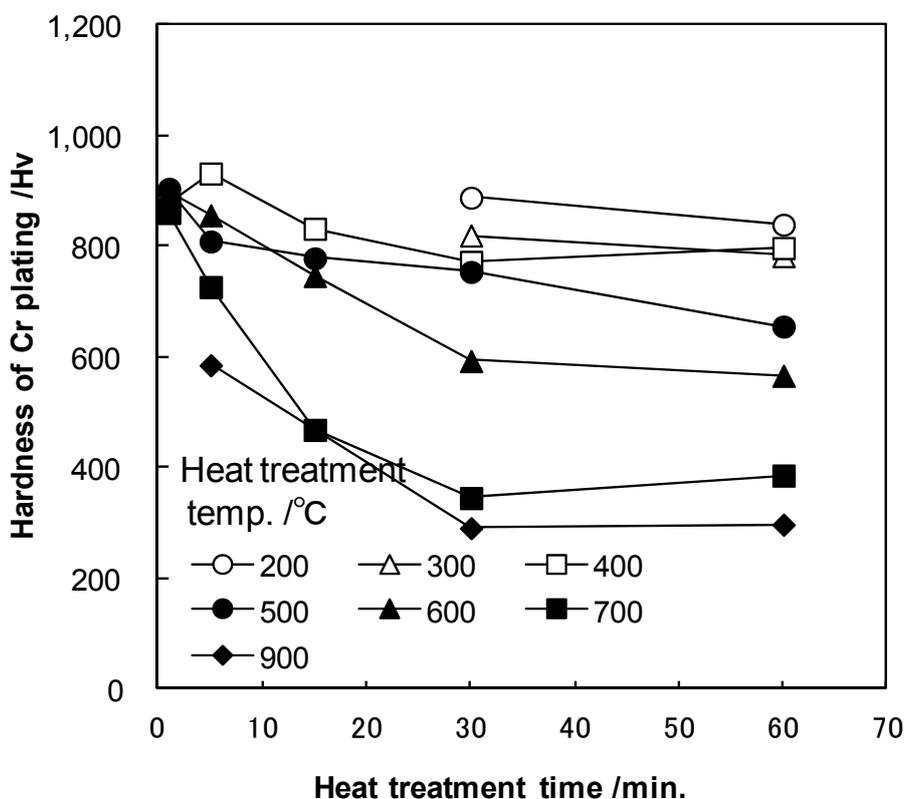


Fig.5-5 Influence of the heat-treatment time on the film hardness of Cr alloy plating.

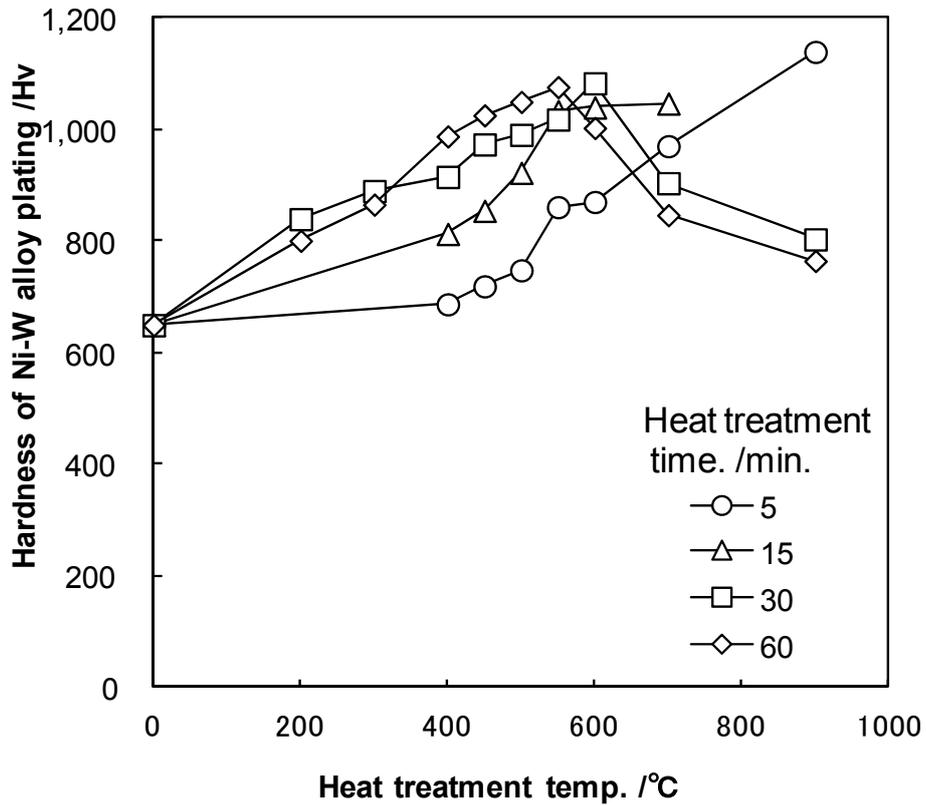


Fig.5-6 Influence of the heat-treatment temperature on the film hardness of Ni-W alloy plating.

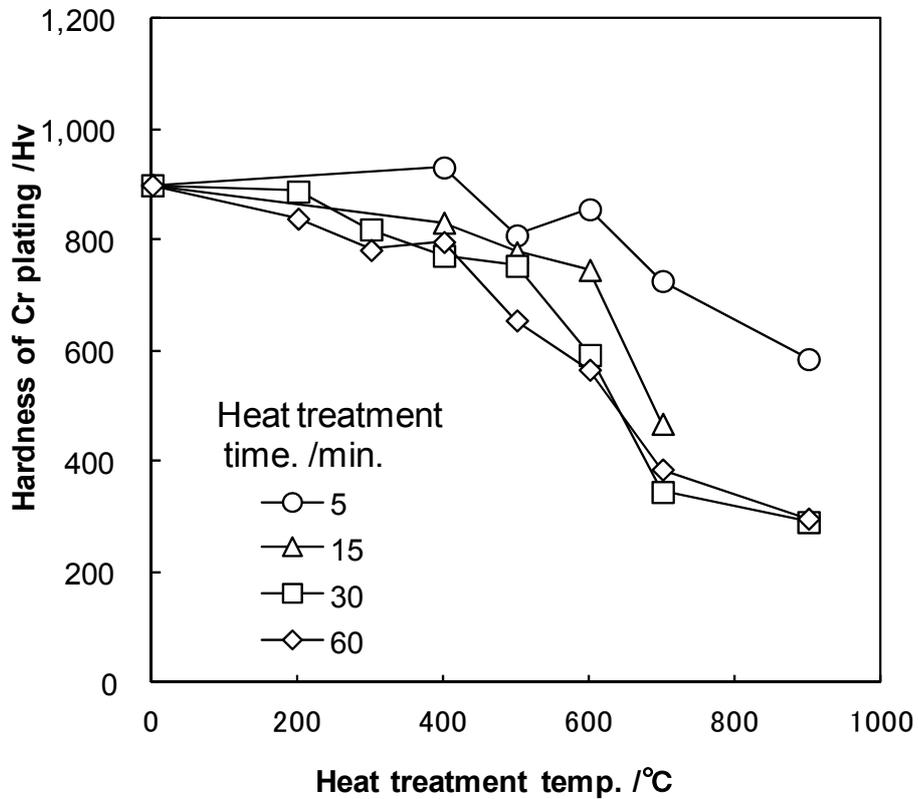


Fig.5-7 Influence of the heat-treatment temperature on the film hardness of Cr alloy plating.

次に、W 共析量とめっき粗度およびめっき硬度との関係を Fig.5-6 および Fig.5-7 に示す。めっき粗度については、W 共析量の影響を強く受け変化するが、30wt%W 以上では低位で安定する結果となった。熱処理前後での差は小さく、W 共析量が粗度変化の支配因子であることが分かる。また、30wt%W 以下の低 W 析出量範囲において、W 析出量に対するめっき粗度変化が大きく、W 析出量増加によるめっき粗度の大きな減少がみられた。これらの粗度変化の要因については、詳細な調査を行っていないが、一因にはめっき材作製時のめっき浴組成の影響が考えられる。本検討では、主にめっき浴中の W 濃度比を変えて W 析出量の異なっためっき材を作製した。この際、W 析出に關与するクエン酸-W 金属錯体の存在量は、W 濃度比が高くなるに伴い、増加すると考えられる。W 濃度比が高い場合、すなわち、高 W 析出量のめっき皮膜の作製においては、この錯体の存在量が増加することにより、W の析出電位が卑側へ移行していくことが推測される。従って、高 W 析出量のめっき材の作製では、より高い析出過電圧を伴ってめっきがなされる

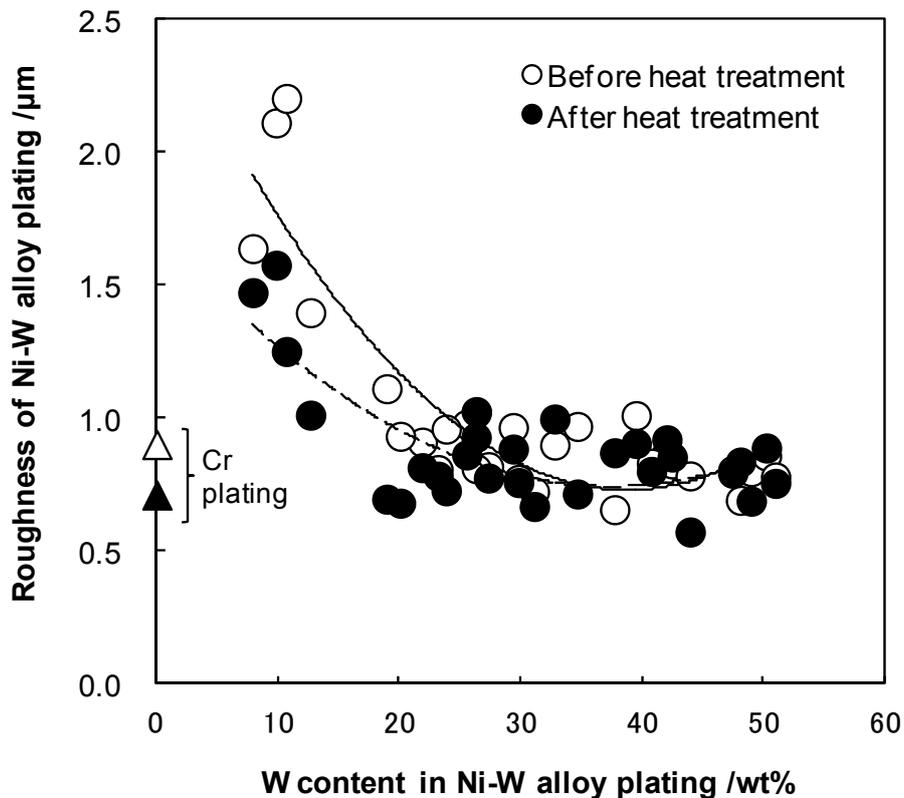


Fig.5-8 Relationship between W content in film and roughness of Ni-W alloy plating.

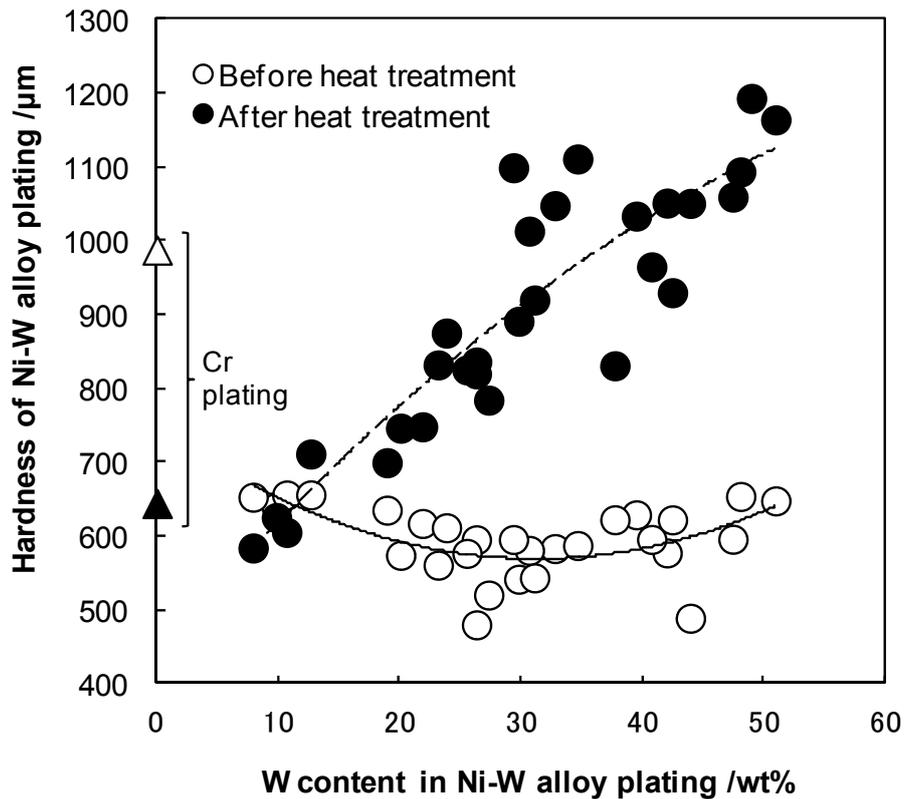


Fig.5-9 Relationship between W content in film and hardness of Ni-W alloy plating.

ことになり、電析における結晶核生成の促進により結晶粒が微細化し、めっき粗度の減少に繋がった可能性が考えられる。また、析出過電圧の変化による結晶配向の変化なども、めっき粗度変化の要因として考えられる。

めっき硬度については、Fig.5-7に示したW析出量とめっき硬度との関係から、熱処理前では10~50wt%Wの範囲において、ほぼHv600前後のめっき硬度となるが、厳密には30wt%W付近で極小を有し、30wt%W以上でやや硬度の上昇する変化を示した。これらめっき表面硬度の変化は、前述しためっき皮膜の結晶相変化、すなわちWの過飽和固溶体および非晶質相への状態変化などが関与している可能性がある。一方、熱処理後材では、W共析量の増加と共にめっき硬度の増大する変化を示し、40wt%W前後以上でめっき硬度Hv1000以上にまで増加した。尚、Crめっきのめっき硬度は、Ni-W合金めっきとは変化挙動が異なり、熱処理後軟化した。このように、Ni-W合金めっきは、熱処理後のめっき硬度がW析出量により大きく変化し、40wt%W以上では、Hv1000以上の高硬度に保たれる利点を有していることが確認された。

[W 共析量が及ぼすめっき性能への影響(耐摩耗性、耐クラック性)]

Fig.5-10 には、W 共析量とめっき摩耗量との関係を示すが、熱処理前後材共に、30~35wt%W 以上 45wt%W 以下の W 析出量範囲の Ni-W 合金めっきにおいて、摩耗量の低下する傾向が認められ、比較の Cr めっき材と同等の摩耗量となる良好な結果が得られた。また、25wt%W 付近の数点を除くと、熱処理後材の方がめっき摩耗量の少ない傾向も認められた。

Fig.5-11 に、熱処理前および熱処理後の 25.5wt%W、32.8wt%W、40.7wt%W、48.9wt%W めっき皮膜におけるめっき摩耗後の表面 SEM 観察像をめっき硬度等の結果と共に示す。熱処理前のめっき摩耗後の表面を W 析出量で比較すると、25.5wt%W では帯状の摺動摩耗痕がみられており、Fig.5-10 でみられた多い摩耗量に対応する表面形態を示した。摩耗治具は Hv800 程度のベアリング鋼のピンを用いているが、このピンがめっき面を押し潰して幅広い摺動摩耗痕を形成していることが分かる。32.8wt%W~48.9wt%W では、摺動摩耗痕は帯状ではなく島状で摩耗面積が減少しており、Fig.5-10 でみられた摩耗量の低下に対応する表面形態を

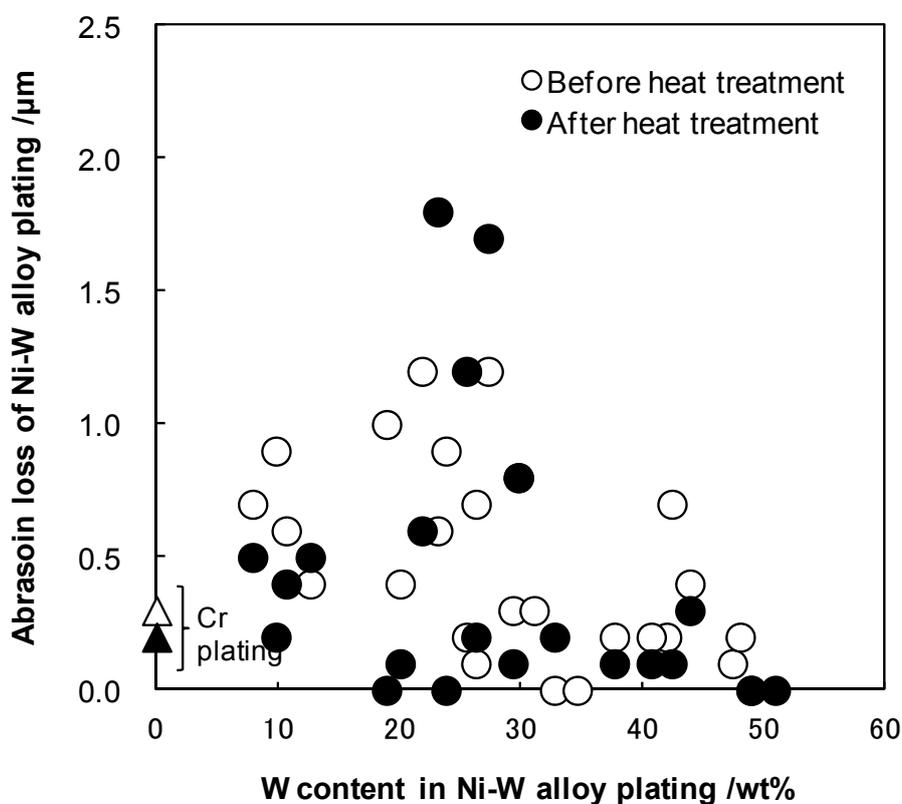


Fig.5-10 Relationship between W content in film and abrasion loss of Ni-W alloy plating.

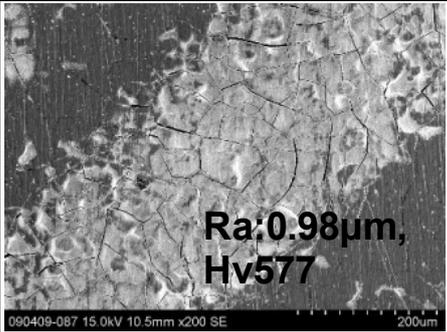
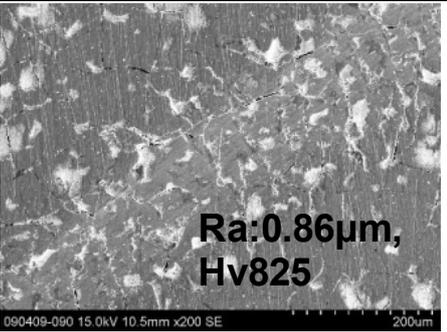
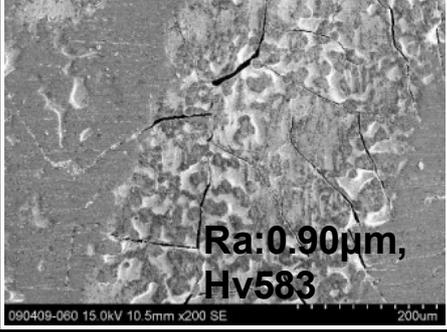
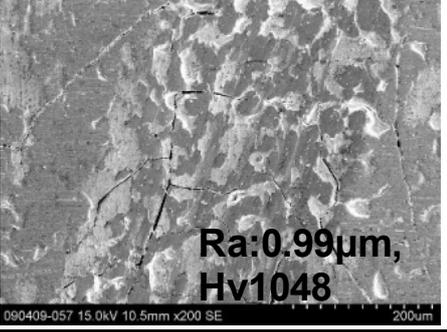
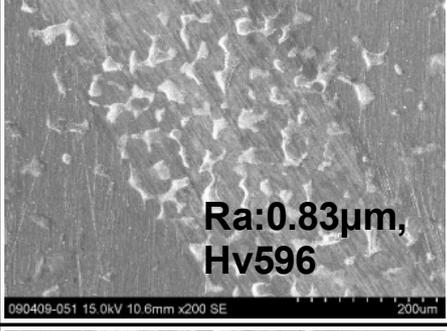
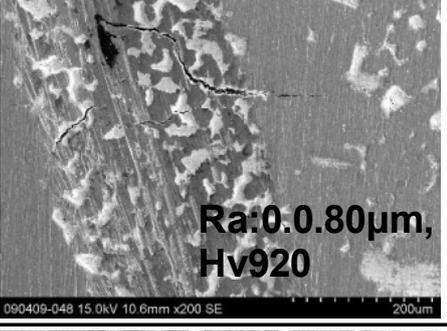
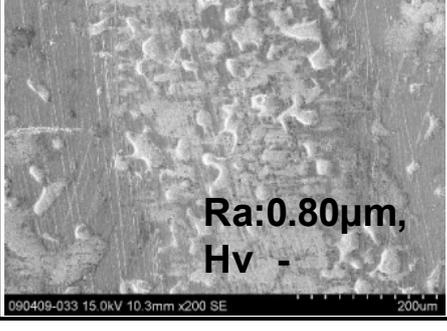
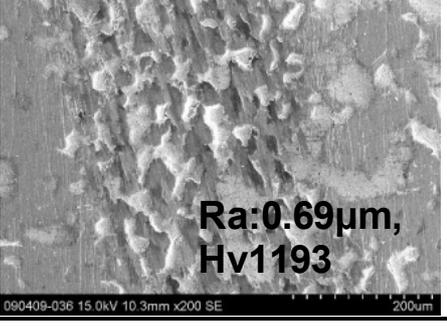
W content in film	Abrasion surface by SEM x200	
	Before heat treatment	After heat treatment
25.5wt%W	 <p>Ra:0.98µm, Hv577</p>	 <p>Ra:0.86µm, Hv825</p>
32.8wt%W	 <p>Ra:0.90µm, Hv583</p>	 <p>Ra:0.99µm, Hv1048</p>
40.7wt%W	 <p>Ra:0.83µm, Hv596</p>	 <p>Ra:0.80µm, Hv920</p>
48.9wt%W	 <p>Ra:0.80µm, Hv -</p>	 <p>Ra:0.69µm, Hv1193</p>

Fig.5-11 The abrasion surface of Ni-W alloy plating with and without heat treatment by Pin on disc type abrasion tester.

示した。熱処理後の摩耗表面には、いずれのめっき材においても、島状の摩耗形態を示した。これら摩耗表面の形態の差について、摩耗時のめっき表面硬度に着目し、以下、定性的に解釈する。今回の検討では潤滑剤無しの条件で摩耗量を測

定しているが、金属同士が直接接触し摩擦されると、その接触部の温度は局所的且つ瞬間的に 500~1000°C 近くにまで達する¹⁵⁾。熱処理前のめっき材硬度はいずれも Hv600 前後であるが、摩耗時の摩耗治具とめっき金属との接触部では、このような高温環境となっていることが考えられ、めっき硬度は上昇していることが考えられる。Fig.5-9 に示す通り、熱処理後のめっき硬度は W 析出量の増加と共に上昇する。例えば、これら接触部の温度を 700°C 程度と仮定すると、Fig.5-9 の結果から、めっき材の瞬間的な最高硬度は、25.5wt%W めっき材で Hv800 程度、その他のめっき材で Hv1000 前後にまで上昇する。従って、摩耗治具の硬度は Hv800 程度であるため、各めっき材と摩耗治具との硬度差により、摩耗表面の形態に差が生じたと推測される。すなわち、25.5wt%W のめっき材は摩耗治具の硬度とほぼ同等かそれ以下であり、他のめっき材に比較し摩耗し易く、帯状の摩耗形態を呈したと考えられる。熱処理後のめっき材では、各めっき材共に高硬度を示したため、いずれもめっき摩耗の抑制された島状の摩耗形態を示したと推測される。全般的に、熱処理後のめっき材でめっき摩耗量が低下したが、その要因も上述した高いめっき硬度の作用と考えている。また、結果は示さないが、30wt%W 以下および 45wt%W 以上のめっき材では、めっき剥がれが散見されており、Fig.5-10 に示しためっき摩耗量の大小にはめっき剥がれの影響も含まれている。本来は、これらの影響を分離し、正確に耐摩耗性を評価すべきであるが、本検討ではそこまで至らなかった。

また、Fig.5-12 に、Ni-W 合金めっきのめっきクラック性について、各 W 析出量の熱処理前後のめっき材における表面クラック数を評価した結果を示す。この結果より、めっきクラック数は W 共析量に依存し、40wt%W 前後の W 共析量において、クラック数の減少する傾向が認められた。また、熱処理後のめっき材ではクラック数の増加はあるが、40wt%W 前後でのクラック数減少の傾向に変わりはない。

めっきクラック発生の一要因として、めっき材への熱応力の影響、すなわち環境温度変化がもたらすめっき皮膜と基材との膨張・収縮差による影響が考えられ、本検討における熱処理前後のめっき材でクラック数に差が生じた要因と考えられる。これらは、基材およびめっき材それぞれの線膨脹係数を利用し、両材の熱処理後の変化を比較することにより評価可能である。本節では、Ni-W 合金めっき

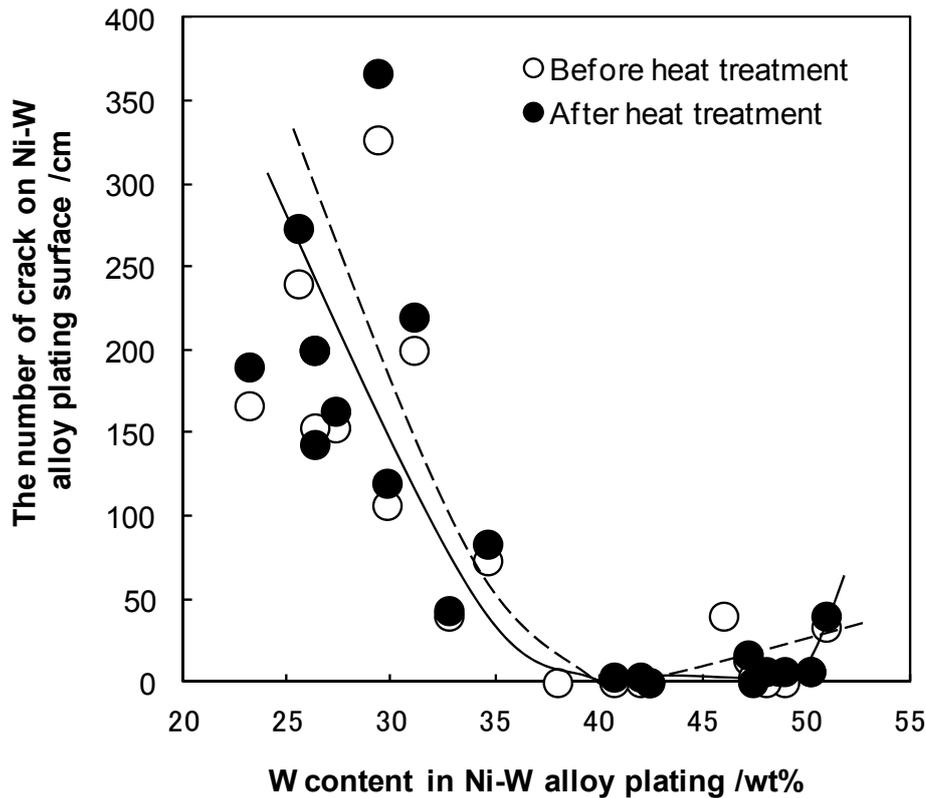


Fig.5-12 Relationship between W content in film and the number of crack on Ni-W alloy plating surface.

の耐クラック性を発現するためのめっき組成最適化が主目的であるため、この熱影響によるクラック数の変化に関しては特に言及しないが、Fig.5-12 に示した熱処理有無に関わらない 40wt%W 前後での優れた耐クラック性の発現要因については、めっき組成が強く関与するため、議論しておく必要がある。主にめっき内部応力がこの耐クラック性に作用するものと考えており、詳細は次節で述べる。

以上のように、工業活用を考慮した大気加熱炉による Ni-W 合金めっきの熱処理後のめっき粗度および硬度変化を評価した。また、工業活用で基礎となる機能特性のめっき耐摩耗性および耐クラック性について、W 共析量の影響を調査した。以下の得られた知見を示した。

- (1) Ni-W 合金めっきのめっき硬度は、熱処理温度 500~600°C で最高硬度 Hv1000 ~1100 程度となり、めっき硬度確保にはこれらの温度範囲が適正と考えられた。
- (2) Ni-W 合金めっきのめっき粗度および硬度は W 析出量に依存し変化する。めっき粗度は 30wt%W 以上で低位で安定化し、熱処理後もほぼ同様の傾向を示した。

めっき硬度は、熱処理前では Hv600 程度であり、熱処理後大きく上昇した。高 W 析出量ほど高硬度化する傾向を示した。めっき粗度にはめっき浴条件が、めっき硬度にはめっき相状態が、それぞれの変化要因と考えられた。

(3) Ni-W 合金めっきの耐摩耗性は、熱処理前後材共に、30~35wt%W 以上 45wt%W 以下の W 析出量範囲のもとで、Cr めっき同等の良好性能を示した。めっき硬度が性能に強く影響し、熱処理前のめっき材では、摩耗時の局所的なめっき硬度上昇が耐摩耗性発現要因と考えられた。

(4) Ni-W 合金めっき表面に発生するクラック数は、熱処理前後材共に、40wt%W 前後で最小数を示した。めっき内部応力がその要因と考えられた。

5.2 めっきクラックに及ぼすめっき内部応力の影響

Ni-W 合金めっきは、めっき浴および電解条件によって、めっき膜内にめっきクラックの生じる場合がある^{10),16)}。めっきクラックが生じると、例えばクラックから腐食因子等が浸入し、下地材料を腐食させる、あるいはそれに伴ってめっき剥離が生じるなどして、諸性能を劣化させる可能性がある。

めっきクラック発生要因として、めっき材への熱応力の影響、すなわち環境温度変化がもたらすめっき皮膜と基材との膨張・収縮差による影響が考えられるが、環境温度変化を考慮しない場合には、高いめっき内部応力が主因と考えられる。めっき内部応力の発現理由には、これまでに諸説がある。例えば、共析した水素の皮膜からの離脱説¹⁷⁾、結晶合体説¹⁸⁾が考えられている。この他、過剰エネルギー説¹⁹⁾および格子欠陥説²⁰⁾なども提案されている。

本節では、工業活用上問題となり得る Ni-W 合金めっきのめっきクラックに関し、W 含有量におけるめっきクラック発生の挙動把握、さらにその発生要因と考えられるめっき内部応力の影響について調査した。

5.2.1 実験方法

[めっき電解浴組成および電解条件]

めっき基板には極低炭冷延鋼板を用い、溶剤脱脂後、電解脱脂(5wt%NaOH、50°C、陰極電解：4A・dm⁻²×10s)および酸洗(4vol%H₂SO₄、50°C、5s 浸漬)の前処理の後、

電気 Ni-W 合金めっきに供した。めっきは、第 2 章で示した Fig.2-8 のフローセルを用いて作製した。めっき電解浴組成および電解条件を Table 5-4 に示す。Ni-W 合金めっき電解浴は、市販特級試薬の硫酸ニッケル、タングステン酸二ナトリウムおよびクエン酸三アンモニウムをイオン交換水に所定量溶解させて作製した。錯化剤として、電流効率確保の観点²¹⁾から、クエン酸三アンモニウムを用い、浴中金属成分である Ni イオンとタングステン酸イオン(WO_4^{2-})は、各々クエン酸と 1 : 1 で錯形成²²⁾することから、金属塩添加量は合計で錯化剤と同量とした。めっき浴の pH は H_2SO_4 および NaOH を用い、pH5.0 に調整した。浴中の全金属塩濃度は $0.6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ で一定とし、全金属塩濃度に対するタングステン酸二ナトリウム濃度の比を適宜変更することにより、種々のタングステン含有量の Ni-W 合金めっきを作製した。

Table 5-4 Bath composition and plating condition for Ni-W alloy plating.

Composition of solution	
Nickel sulfate hexahydrate	0.1-0.4 mol·dm ⁻³
Sodium tungstate dihydrate	0.2-0.5 mol·dm ⁻³
$[\text{WO}_4^{2-}]/([\text{Ni}^{2+}]+[\text{WO}_4^{2-}])$	0.33-0.83
Ammonium citrate	0.6 mol·dm ⁻³
Substrate	
Al-killed cold rolled steel sheet	
Plating condition	
Current density	5-30 A·dm ⁻²
pH	5
Bath temperature	60°C
Solution flow rate	1 m·sec ⁻¹

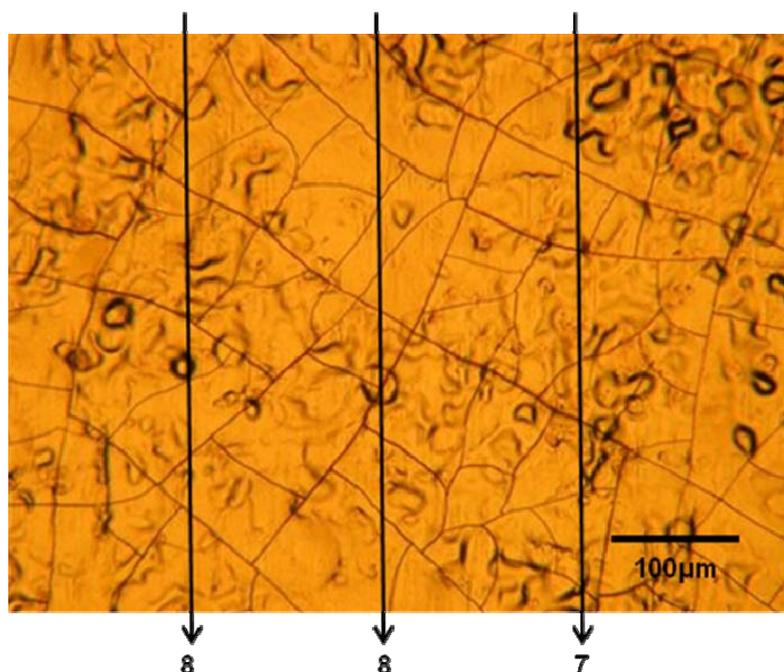
[めっき内部応力の測定]

めっき皮膜の内部応力の測定には、スパイラルコントラクトメーター((株)山本鍍金試験器製)を用いた。基材には螺旋帯状に加工した SUS304 を用い、脱脂(5wt%NaOH、50°C、陰極電解: $4\text{A}\cdot\text{dm}^{-2}$ 、30s 電解)および酸洗(10vol%HCl、常温、

10s 浸漬)の前処理を行った後、めっき密着性確保のためにウッド浴²³⁾(NiCl₂ 240g・dm⁻³、HCl 125mL・dm⁻³)による Ni ストライク処理(5A・dm⁻²、30s 電解)を施した。この後、Table5-4 に示す各めっき浴による Ni-W 合金めっきを、めっき電解時間が 25min.となるまで連続して行い、その際のめっき内部応力変化を追跡した。めっき皮膜の内部応力は、Brenner-Senderoff の導出式^{24),25)}に従い、螺旋帯状基材へのめっきに伴う回転変位により算出し、正をめっき引張り応力、負をめっき圧縮応力として、数値化した。

【めっき皮膜の物性評価】

得られためっき皮膜に対し、Ni および W のめっき中析出量は、めっき表面からの SEM/EDX 分析により求めた。めっきクラック状況の把握には、めっき皮膜の断面埋込み試料を作製し、SEM により観察した。また、めっきクラック数は、めっき表面からの光学顕微鏡観察視野内での特定長さ線分を横切るクラック数(視野数 2、線分数は各視野毎に 3 本)を計数し、これを 1cm 当りに換算した数と定義し、数値化した。Fig.5-13 に、27.3wt%W のめっき材での光学顕微鏡観察写真およびクラック数の計数例を示す。



The number of crack
: $(8+8+7)/3*20=153/cm$

Fig.5-13 An example of calculation method of the number of surface crack.
(Sample: 27.3wt%W)

5.2.2 結果および考察

[W析出量とめっきクラックとの関係]

W析出量を変化させたNi-W合金めっき皮膜の断面SEM観察像をFig.5-14に示す。めっき皮膜のクラック状況は、W含有量によって変化し、W析出量が40wt%W前後(39.5および42.4wt%)ではめっきクラックは認められなかった。W析出量を25wt%Wから51wt%Wまで変化させたときのNi-W合金めっきにおいて、W含有量と任意のめっき表面から計数しためっきクラック数との関係をFig.5-15に示す。W析出量を25wt%Wから増加していくと、めっきクラック数は徐々に減少し、40wt%W前後で最少となり、その後再び増加した。

Ni-W合金めっきに生じるめっきクラックについて、松田ら¹¹⁾はめっきクラックとめっき内部応力との関係を調査し、W含有量が42wt%W以上ではめっき引張り応力が著しく減少するものの、34wt%Wまでは高いめっき引張り応力が働き、めっきクラック発生の原因となることを推定している。これらは、Fig.5-15の結果とほぼ一致するものであるが、W含有量が40wt%W前後でめっきクラック数が極小となること、すなわち、40wt%Wよりも高いW析出量範囲で再びめっきクラック数の増加することを示した点では異なる。また、H.Alimadadiら¹¹⁾は、

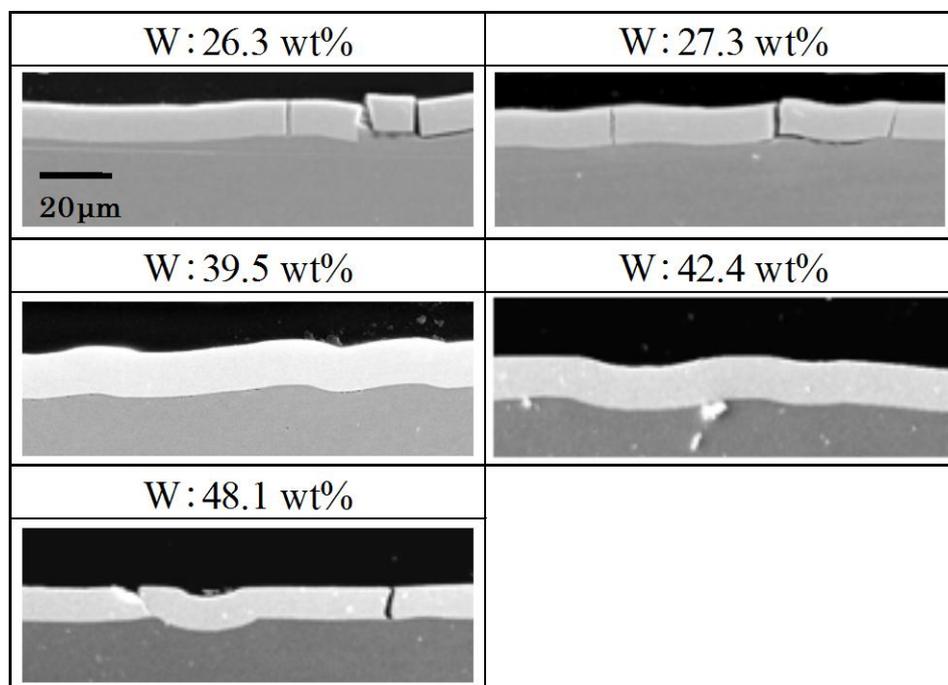


Fig.5-14 Scanning electron micrograph of a cross section of Ni-W alloy film with various W content.

Ni-W 合金めっきの W 析出量の変化に伴う表面クラック密度の変化に関し、Fig.5-15 の結果と同様に、40wt%W 前後でのクラック密度の減少を示しているが、その要因には水素共析の関与を推定している。本検討では、このめっきクラック発生 の直接的な要因としてめっき内部応力に着目し、以下、W 析出量との関係を詳細に調査した。

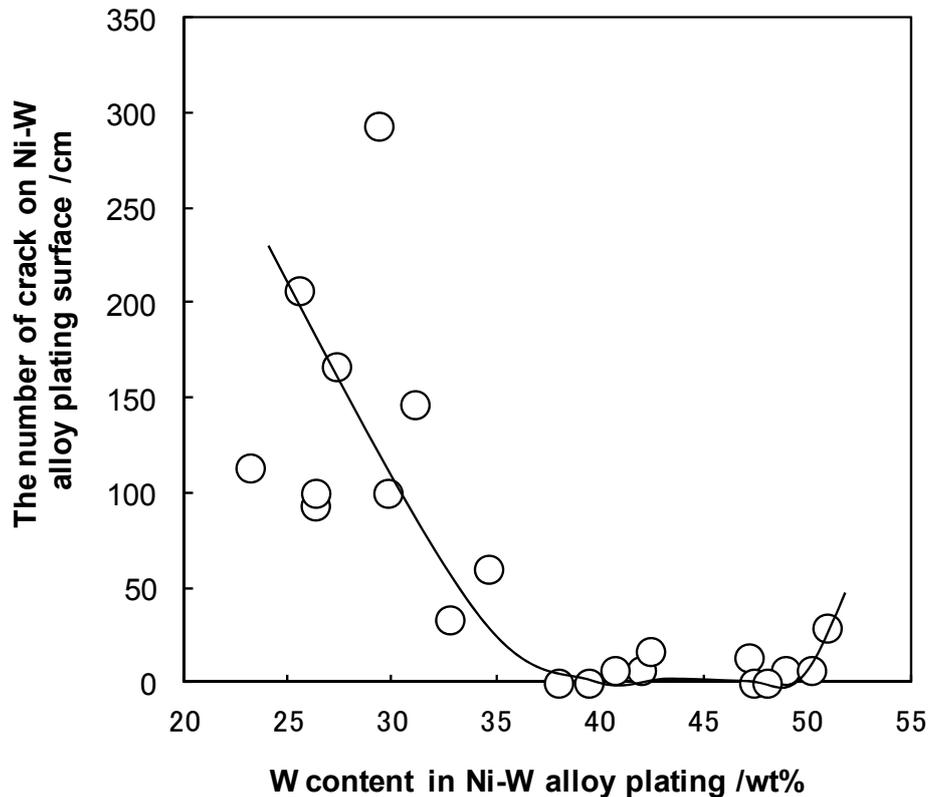


Fig.5-15 Relationship between the number of crack on Ni-W alloy plating surface and W content in film.

[W 含有量とめっき内部応力との関係]

Ni-W 合金めっきのめっきクラック発生要因と考えられるめっき内部応力について、W 析出量とめっき内部応力との関係を、スパイラルコントラクトメーターを用いた系統的な実験により求めた。W 含有量とめっき内部応力との関係を Fig.5-16 に示す。W 析出量を 30~46wt%W の範囲で変化させたが、めっき内部応力は全て正值を示し、めっき引張り応力として検出された。また、W 析出量に対するめっき内部応力の変化は、下に凸形状の変化を示し、W 析出量が 40wt%W 前後で最小となる結果となった。これらの変化は W 析出量に対するめっきクラック数の変化 (Fig.5-15) と良く一致し、めっき内部応力がめっきクラックの発生に密接

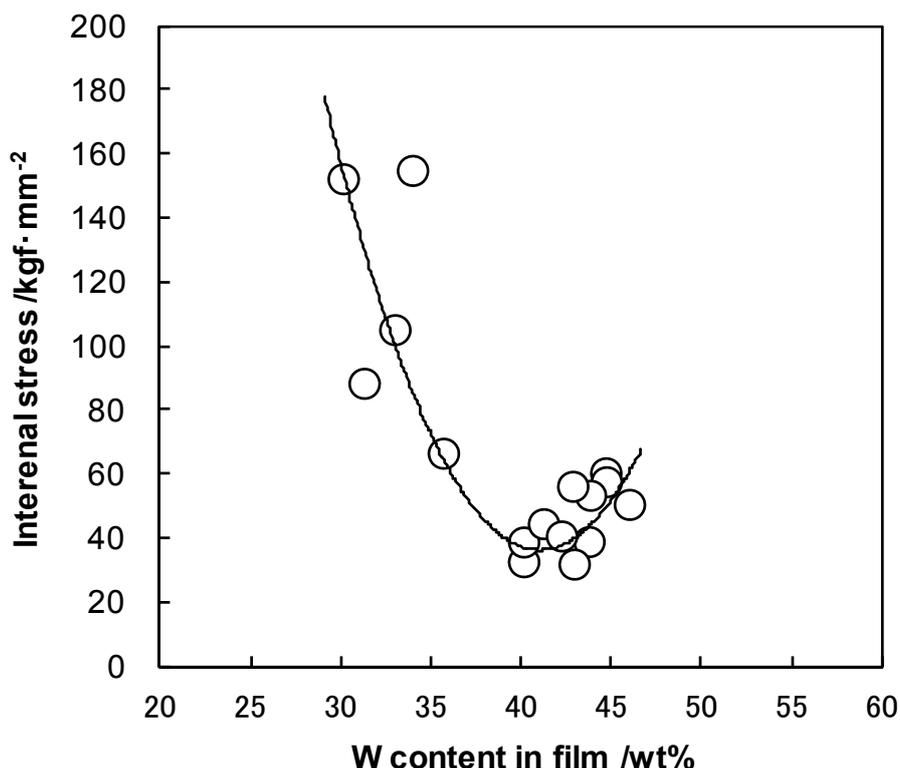


Fig.5-16 Relationship between internal stress of Ni-W alloy plating and W content in film(film thickness 10 μ m).

に関わっていることを示唆するものである。更に、W析出量によるめっき内部応力の差異を明確にするために、各W析出量のめっき形成過程でのめっき内部応力変化を調べた。結果を Fig.5-17 に示す。図中○および△で示したW析出量が40wt%WまでのNi-W合金めっきにおいて、めっき内部応力はめっき形成初期から高く、その後徐々に減少していく変化を示した。本めっき材では、下地処理にNiストライクめっきを施しているため、金属Ni上にNi-W合金めっきが析出している。従って、観測されためっき形成初期からの高いめっき内部応力は、下地との不整合、すなわちミスフィットの影響²⁶⁾とは考え難く、めっき皮膜そのものの応力と考えられる。尚、このめっき内部応力はめっき膜厚の増加と共に徐々に減少するが、この理由については現時点で不明である。また、図中□および◇で示したW析出量が40wt%W前後および42.9wt%WのNi-W合金めっきにおいては、いずれもめっき初期から低いめっき内部応力を示した。さらに、W析出量が46wt%のNi-W合金めっきでは、めっき内部応力はめっき初期では低いが、めっき膜厚の増加と共に、徐々に増加する変化を示した。

このように、各W析出量のめっき材でめっき内部応力の変化は大きく異なる。

この要因については、各 W 析出量によるめっき構造の差が関与している可能性が考えられる。すなわち、前節で示したように、めっき W 析出量が 31wt%W から 43.5wt%W までは W の過飽和固溶体(準安定相)、W47wt%W 以上では非晶質相の皮膜であり、W 析出量の変化に伴ってめっき相は移行し、その移行に伴ってめっき内部応力が変化しているものと推測される。また、上記以外では、めっき時の電流効率の変化、すなわち水素共析の影響、また直接的に Ni よりも原子半径の大きい W の固溶による構造変化の影響などが考えられるが、本検討ではめっき内部応力の発現理由までは特定出来なかった。これらは今後の研究課題としたい。

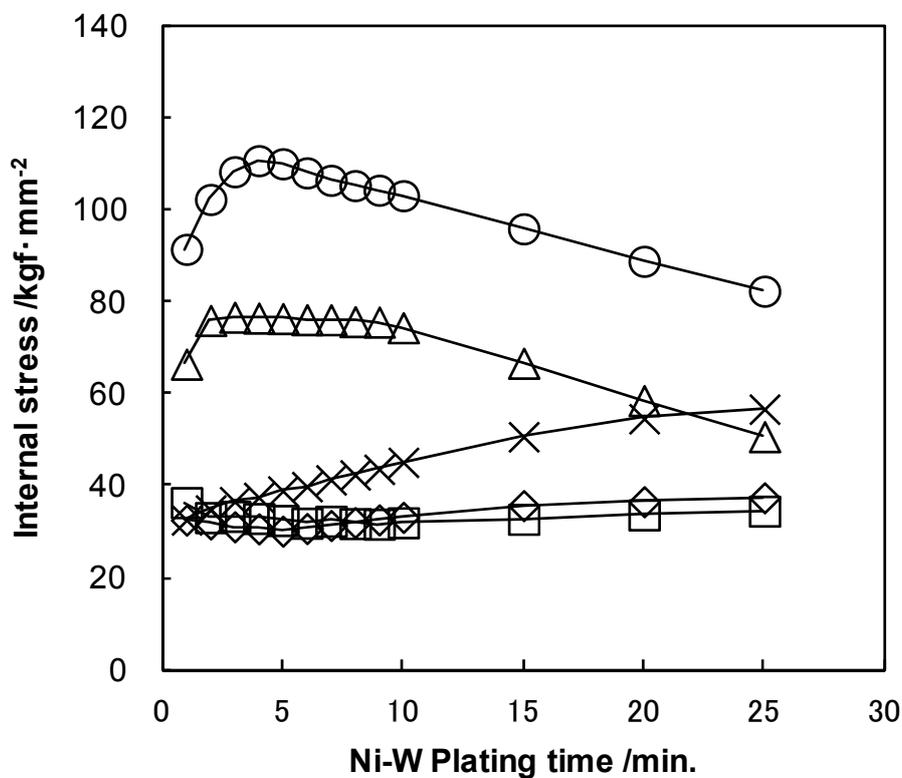


Fig.5-17 Change of internal stress during electrodeposition of Ni-W alloy plating with various W content in film. (Current density of plating : 20A/dm²)

○ : 33.0wt%W, △ : 35.7wt%W, □ : 40.1wt%W,
◇ : 42.9wt%W, × : 46.0wt%W

以上のように、工業利用上問題となり得る Ni-W 合金めっきのめっきクラックについて、各 W 含有量におけるめっきクラック発生の挙動把握、さらにその発生要因と考えられるめっき内部応力の影響を調査し、以下の知見を得た。

- (1)Ni-W 合金めっきに発生するめっきクラック数は、W 析出量により変化する。
めっきクラック数は、W 析出量が 25~51wt%W の範囲において、40wt%W 前後で極小数(めっきクラックなし)となる変化を示す。
- (2)Ni-W 合金めっきのめっき内部応力は、W 析出量が 40wt%W 前後で最小となる変化を示し、W 析出量によるめっきクラック数の変化とほぼ一致する。めっきクラック発生へのめっき内部応力の密接な関与が示唆される。
- 3) 各 W 析出量のめっき材でめっき内部応力の変化は大きく異なる。各 W 析出量によるめっき構造の差が関与している可能性が考えられる。めっき W 析出量が 31wt%W から 43.5wt%W までは W の過飽和固溶体(準安定相)、W47wt%W 以上では非晶質相の皮膜であり、W 析出量の変化に伴い、これらのめっき相への移行と共にめっき内部応力が変化しているものと推測される。

参考文献

- 1)M.Yasui,M.Takahashi,S.Kaneko,Y.Hirabayashi,K.Sugimoto,R.Maeda;
J.Surf.Finish.Soc.Jpn.,**59**,No.10,667(2008).
- 2)小濱昭 ; 特開昭 58-221298(1983).
- 3)Y.Matsuda,H.Noguchi;*Reports of Industrial Research Institute, Aichi Prefectural Government*,**2**,40(2003).
- 4)T.morikawa,T.Nakade,Y.Sato,M.Yokoi,K.Ishida;*Hyomen Gijutsu*,**50**,No.12,1169(1999).
- 5)K.Itoh,F.Wang,T.Watanabe;*Bulletin of Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute*,**6**,33(2003).
- 6)T.Miyashige,R.Suzuki;*Kinzoku Hyomen Gijutsu*,**22**,216(1971).
- 7)T.Kudou,K.Mizuno; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*,**13**,162(1962).
- 8)T.Omi,H.Takagi; *Hyomen Gijutsu*,**40**,No.12,1432(1989).
- 9)T.Omi,M.Nakamura,H.Yamamoto;*Kinzoku Hyomen Gijutsu*,**39**,No.12,809(1988).
- 10)Y.Matsuda,H.Noguchi;*Reports of Industrial Research Institute, Aichi Prefectural Government*,**2**,40(2003).
- 11)H.Alimadadi,M.Ahmadi,M.Aliofkhazraei,S.R.Younesi;*Materials and Design*,**30**, 1356(2009).

- 12) 電気鍍金研究会編;機能めつき皮膜の物性,p.108(日刊工業新聞社,1986).
- 13)K.Itoh,F.Wang,T.Watanabe;J.Japan Inst.Metals,**65**,1023(2001).
- 14) T.Omi,M.Umatate,H.Yamamoto; *Hyomen Gijutsu*,**40**,No. 2,311(1989).
- 15)岸松平;クロムめつき,p.188(日刊工業新聞社,1964).
- 16)M.Itagaki,Y.Sakai,I.Shitanda,K.Watanabe,K.Yasuda; *J.Surf.Finish.Soc.Jpn.*,**59**,548 (2008).
- 17)T.Morikawa;*J.Surf.Finish.Soc.Jpn.*,**56**,No.6,308(2005).
- 18)R.Weil;*plating*,**58**,137(1971).
- 19)H.Ise; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*,**15**,19(1964).
- 20)R.W.Hinton,L.H.Schwartz,J.B.Cohen;*J.Electrochem.Soc.*,**110**,103(1963).
- 21)Y.Matsuda,J.Yoshino,H.Noguchi;*Reports of Industrial Research Institute, Aichi Prefectural Government*,**1**,45(2002).
- 22)H.Shiiro,T.Shimizu;*Kinzoku Hyomen Gijutsu*,**20**,No.3,105(1969).
- 23)電気鍍金研究会編;めつき教本,p.82(日刊工業新聞社,1986).
- 24)A.Brenner,S.Senderoff;*Proc.Am.Electroplaters'Soc.*,**35**,53(1948).
- 25)A.Brenner,S.Senderoff;*Plating*,**36**,810(1949).
- 26)春山志郎;表面処理技術者のための電気化学第2版,p.144(丸善(株),2005).

第6章 総括および結論

めっきの工業活用には、工業用途およびその必要性能に応じて、めっきに適切な機能特性を付加させる必要がある。本研究では、要求性能の異なる二つの機能性電気めっき(第一部:複合機能が要求される自動車用表面処理—デキストリン複合 Zn-Co 合金めっき、第二部:高硬度および耐摩耗等の機能が要求される工具表面処理—Ni-W 合金めっき)を対象とし、それぞれの特異な電析挙動について、めっき条件の及ぼす影響の把握、さらにめっき成分化学種同士の相互作用に着目して研究を行った。また、それぞれの皮膜特性については、工業活用を視野に、要求される諸性能の基礎的評価と併せて、それら特性および性能の発現機構解明にも一部重点的に研究を行った。以下に、これらの結論を述べるが、第2章および3章が第一部の、第4章および第5章が第二部のそれぞれの機能性電気めっきに関するものである。

第2章では、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきのデキストリンの共析挙動に関して、めっき条件の影響、並びに他の共析金属である Co との相互作用に着目し研究を行った。その結果、デキストリンの共析挙動は、Guglielmi の二段階吸着モデルに良く合うことを明らかにし、高電流密度ではデキストリン析出速度が金属析出速度に追いつかないこと、および高流速ではデキストリンの電極面への吸着被覆率が低下する可能性のあることを示し、これら電解条件のもとでのデキストリン共析量低下の挙動を解釈した。また、デキストリン分子量の共析に及ぼす影響についても解析を加え、特定の分子量 $10^3 \sim 10^5$ のデキストリンが共析に強く関与することを明らかにした。さらに、電位差滴定法の結果から、めっき浴中でのデキストリンが Co イオンと強い化学的相互作用を有すること、および第一原理計算により、Co を含む Zn 合金表面へのデキストリンの吸着エネルギーが Zn 金属表面のそれに比較し大きいことを示し、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきにおいて、Co がデキストリン共析を促進するという特異な挙動を解明した。

第3章では、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの皮膜状態と特性に関し、主にデキストリン複合による表面形態および結晶構造の変化要因、めっき中のデキストリンの存在状態の把握、および高耐食性の発現機構を解明すべく研究を行

った。さらに、工業活用を視野に、自動車用表面処理鋼板として要求される基礎特性についても評価した。その結果、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきは、デキストリンの複合共析により、 η -Zn 相の(11 $\bar{2}$ 0)面への優先配向が生じ、めっき表面形態が凹凸化すると同時に、デキストリンの結晶成長面への吸着により、核生成も促進されたために、極めて微細な表面形状を形成したことを明らかにした。また、各種物理解析の総合判断により、デキストリンは、めっき皮膜中でデキストリンそのままの高分子態を保持し存在すること、およびその存在場所が結晶粒界である可能性の高いことを明らかにした。さらに、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの耐食性について、めっき溶出に伴う腐食環境へのデキストリンの混入により、微細で緻密と考えられる塩基性塩化亜鉛層の形成が促進され、この層が腐食因子を遮断且つ Zn 溶出を抑制するバリアー層として機能するために、高耐食性が発現することを解明した。また、デキストリン複合 Zn-Co 合金めっきの基礎性能を評価し、Zn-Ni30、EG60、GA60 などの既存めっき鋼板よりも、実用耐食性および使い勝手性(摺動性、溶接性)に優れ、自動車用表面処理鋼板としての総合性能をバランス良く満たすめっきであることを検証した。

第4章では、Ni-W 合金めっきの W 共析挙動に関して、めっき浴に添加される錯化剤に着目し、XANES 法を用いて、錯化剤と金属成分との相互作用並びにめっき浴中での金属錯体の化学構造を解明すべく研究を行った。また、工業活用の観点から、高 W 共析量および高生産性を満たすめっき浴中金属成分組成並びにめっき電解パラメータの条件最適化も行った。その結果、XANES 法による pH5 付近のクエン酸アンモニウム(錯化剤)を含む Ni-W 合金めっき浴におけるニッケルおよびタングステンは共に 6 配位構造を示し、両金属ともクエン酸と錯体を形成していること、クエン酸との錯体形成により pH 変動に対して構造が安定化すること、および共存するアンモニウムイオンの両金属への関与は認められないことなどが判明した。但し、この錯体が多核錯体まで形成するとの確証は得られなかった。また、pH5 のめっき浴において、金属イオン濃度の減少、およびニッケルイオンに対するタングステン酸イオンの濃度比(W/Ni mol%)の増加により、W 共析量は増加する傾向を示すが、電流効率とのバランスから、金属イオン濃度は 0.6~0.8mol \cdot dm⁻³ および W/Ni : 60~70mol%が適正と判断した。さらに、電解パラメータとして、高 W 共析化を優先し、電流密度 20A \cdot dm⁻²以下、浴 pH5 および浴温

60°Cがそれぞれ適正条件と判断した。これらのめっき条件のもとで、W40wt%前後および電流効率40%前後の安定したNi-W合金めっき皮膜の得られることを明らかにした。

第5章では、Ni-W合金めっき皮膜の皮膜特性に関し、熱処理前後の皮膜物性変化を評価し、これらの皮膜物性が及ぼす摩耗性並びにクラック性などの工業活用上懸念すべき基礎性能への影響を調査した。さらにクラック性については、クラック発生因子として、W共析量によるめっき内部応力の変化に着目し研究を行った。その結果、熱処理後のNi-W合金めっきの皮膜硬度はW共析量の増加と共に増大し、40wt%W以上では、Crめっき同等以上の皮膜硬度、並びに耐摩耗性が発現することを明らかにした。さらにNi-W合金めっきのクラック発生数は、W共析量により変化し、25~51wt%Wの範囲において40wt%W前後で極小数となることを示した。めっき内部応力は40wt%W前後で極小を示すことを示し、クラック発生へのめっき内部応力の関与を明らかにした。また、40wt%W前後およびそれよりも高いW析出量の領域は、Wの過飽和固溶体(準安定相)および非晶質相の領域と考えられ、この領域でのめっき相状態の変化がめっき内部応力の変化に影響を及ぼしていることが推察された。

以上のように、本研究では、二つの機能性電気めっきの電析挙動、皮膜特性および工業活用を視野に入れた皮膜基礎性能について明らかにした。これら二つのめっきは、それぞれの用途で要求される基礎性能を満たし、工業活用の資質を有するものと判断される。今後の工業活用への展開に期待したい。一方で、第一部の機能性電気めっきのように、有機物粒子を分散複合して機能を発現する試みは、複合させる有機物粒子をほぼ無限に選択可能なことから、今後の新しい機能めっきの創出に大きな可能性を秘めている。本研究で得られた知見および解析手法などがこれらの新しい機能めっき創出の手助けとなれば幸いである。また、第二部のNi-W合金めっきにおいては、その合金共析機構に未だ定説をみないが、本研究で明らかとなっためっき浴中での化学種存在状態およびW共析挙動などの知見が、これら機構解明の一助となることを期待する。

本論文に関する投稿論文

本論文に関する投稿論文を以下に示す。

- (1) 有機物複合共析に及ぼすめっき溶液中金属イオン種の影響
石井 一也, 土井 教史, 木本 雅也, 林 秀考, 岸本 昭
表面技術, 第 63 巻, No.10, 651 頁～653 頁, (2012) .
- (2) Codeposition behavior and characteristic of composite zinc electroplating
K.Ishii,M.Kimoto,Y.Yoshikawa,K.Imai,S.Wakano
Fundamental aspects of electrochemical deposition and dissolution(proceedings of the
International Symposium),p.53-60 (2000) .
- (3) Ni-W 合金めっきの皮膜クラックに及ぼすめっき内部応力の影響
石井 一也, 高山 透, 土井 教史, 木本 雅也, 林 秀考, 岸本 昭
表面技術 (投稿予定)

謝 辞

本学位論文作成の全般にわたり、終始懇切なる御指導ならびに御鞭撻を賜りました、岡山大学大学院自然科学研究科 林秀考准教授に衷心から感謝の意を表します。また、審査委員として御指導ならびに御教示を賜りました、岡山大学大学院自然科学研究科 岸本昭教授、藤井達生教授、高田潤前教授に衷心から感謝の意を表します。

また、社会人ドクターとして岡山大学大学院への入学の機会を与えて頂きました、新日鉄住金ステンレス株式会社 代表取締役(旧 住友金属工業株式会社 総合技術研究所長) 赤羽裕氏、新日鉄住金株式会社 鋼管研究部長 近藤邦夫氏に心から感謝し、御礼申し上げます。本研究の遂行および論文の発表に対して御理解ならびに御承認を賜りました、同社 鉄鋼研研究所長 吉江淳彦博士に衷心より感謝し、御礼申し上げます。

本研究は、主に新日鉄住金株式会社 技術開発本部(旧 住友金属工業株式会社 総合技術研究所)においてなされたものであり、本研究の推進に対しまして、長年にわたり多大な御指導ならびに御助言を賜りました、同社 主幹研究員 木本雅也博士、技術開発企画部長 吉川幸宏氏、シニアスタッフ 若野茂氏、日鉄住金テクノロジー株式会社 鹿島事業所長 内田淳一氏に心より感謝致します。

また、実験の遂行および有益なる御討論ならびに御協力を賜りました、新日鉄住金株式会社 主幹研究員 関彰博士、主幹研究員 高山透博士、主幹研究員 土井教史博士、日鉄住金テクノロジー株式会社 技術参与 薄木智亮博士、新日鉄住金株式会社 研究スタッフ 中岡政弘氏をはじめ、同社 表面処理研究部、ソリューション開発部、接合研究部、基盤メタラジー研究部、解析科学研究部の関係諸氏の方々に深く感謝致します。

最後に、学位取得を理解し、如何なるときにも心の支えとなってくれた両親、ならびに家族、そして妻・恵に、心より感謝し、謝辞と致します。