

耐薬品性を有する Ni-Sn 合金無電解めっき被膜

神奈川大学 化学生命学部応用化学科
工学研究科工学専攻応用化学領域
松本 太

1. 緒言

近年、新型コロナウイルスの感染拡大の防止の観点から、人々が触る箇所の表面を消毒する意識が高まっている。日常生活では、アルコールの消毒液が用いられているが、十分な消毒が必要な時には、次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)水溶液が用いられている。NaClO 水溶液は、アルカリ性を示し、次亜塩素酸イオンの酸化作用によって菌やウイルスの殺菌に優れている。しかし、問題点は、消毒される箇所自身が酸化されてしまうことであり、さらに消毒される箇所に耐薬品性が備わっていたとしても、その箇所の機械的強度が低いと使用しているうちに耐薬品性を有する面も徐々に剥げてしまう。耐薬品性と機械的強度(硬度、低摩耗性)を併せ持つ表面特性を付与するためのめっき被膜作製技術の確立(めっき浴の開発)が必要となっている。本研究では、Ni-Sn めっき被膜に着目し、これらのめっき条件の検討および耐薬品性と機械的強度について検討を行った。

Deposited layers	Ni-Sn-B	Ni-Sn-P	Ni-P
Before immersion of deposited plates to a NaClO aqueous solution			
After immersion of deposited plates to a NaClO aqueous solution for 72 h			
Hold rate of weights of deposited layer before and after immersion to a NaClO aqueous solution for 72 h (%)	99.99	99.99	90.21

Fig. 1 Ni-Sn-B, Ni-Sn-P および Ni-P めっきの浸漬前後の表面観察写真

2. 実験

Ni-Sn めっき: めっき浴においては、Ni 源に $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、Sn 源として Na_2SnO_3 、これらの金属イオンの錯化剤としてクエン酸ナトリウムおよびグルコン酸ナトリウムを用いた。還元剤として次亜リン酸ナトリウム(NaH_2PO_2)およびジメチルアミンボラン(DMAB)を用いた。様々な組成を有する浴を湯浴で 70°C まで加温し、1 時間攪拌した。その後、20 分攪拌しながら 70°C で Fe 基板に Ni-Sn 無電解めっきを行った。Fe 基板にめっきされた Ni-Sn 被膜の耐薬品性を調べるために 200 ppm NaClO 水溶液に 72 時間基板を浸漬した。

3. 結果及び考察

3.1 Ni-Sn の耐薬品性試験

Fig. 1 に Ni-Sn-B (還元剤 DMAB を用いた場合)、Ni-Sn-P (還元剤 NaH_2PO_2 を用いた場合)および Ni-P めっきを行った基板を NaClO 水溶液に浸漬前後の表面基板写真を示す。72 時間浸漬後は Ni-Sn-B および Ni-Sn-P めっき表面は若干光沢性が低下したが、Ni-P めっきには、表面が全体的に変色し、腐食が見られ、Ni-Sn めっき被膜の NaClO 水溶液に対する耐性が確認できた(Fig. 1)。Ni-P めっきは、Ni-P 被膜が溶けていることから、めっきの重量保持率が低下していることが確認された。一方、Ni-Sn-B、Ni-Sn-P めっきは、重量保持率の変化がほとんどないことが確認された。サンプル浸漬前後の微細なめっき表面を確認するため、めっき被膜の耐薬品性試験前後の SEM を観察した。Ni-Sn-B めっきはクラックが入っており、Ni-P めっきは、若干ピットがあっ

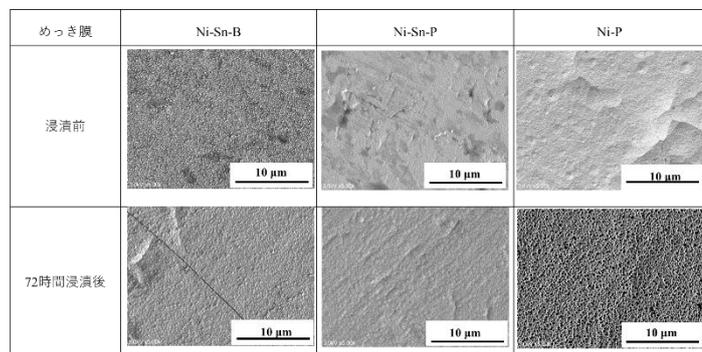


Fig. 2 NaClO 水溶液の浸漬前後の Ni-Sn-B, Ni-Sn-P および Ni-P めっき表面 SEM 像

た。Ni-Sn-B めっきと Ni-Sn-P めっきに関しては、浸漬後の表面状態に大きな変化は見られなかった。しかし、Ni-P めっきに関しては、表面が大きく変化し、浸漬後は虫食い状に変化していることが確認された(Fig. 2)。そのため、Ni-P めっきは、溶けているということが分かる。以上の点から、Ni-Sn めっきは Ni-P めっきよりも NaClO に対する耐薬品性があることが確認された。Ni-Sn めっき表面の NaClO に対する耐薬品性が向上した理由を Ni の電子状態の変化により、Ni が溶解しにくくなったことを考察するために Ni-Sn, Ni 表面の XPS 測定を行った。めっき被膜の表面は、酸化がエッチング起きている。そのため、アルゴンで 20 秒行った後の XPS 測定も行った。その結果、Ni と Sn は、金属の状態だけではなく、Ni と Sn は酸化物の状態と金属の状態の両方で存在することが確認できた。Sn と Ni でめっき後の XPS 測定を行った結果、Ni-Sn-B の場合、Ni の電子状態が Ni に比べ還元状態になっており、Ni が溶解しにくくなっていることが確認された(Fig. 3)。逆に Ni-Sn の Sn が高酸化状態になっていることが考えられるが、Sn の電子状態の変化は確認できなかった。その点から、Sn がめっきされていることにより、NaClO の耐薬品性が向上すると考察した。

3.2 Ni-Sn 被膜表面のクラックおよびピンホールの防止法の検討

めっき表面のクラックおよびピンホールの生成を防止するために、Ni-Sn 被膜の結晶性を低下させることで Ni-Sn 被膜の内部応力を低下させ、クラックの形成を軽減し、水素バブルの発生あるいは被膜表面への付着を防止することでピンホールの生成を防止することを目的に、めっき浴への添加剤について検討を行った。添加剤としてチオ尿素、ヒドロキノン、ポリエチレングリコール PEG400、2-ブチン-1,4-ジオールを用いた。めっき被膜の内部応力の測定にはスパイラル応力計(B-72WJ スパイラル応力計, 山本鍍金試験器社製)を用いた。

チオ尿素、ヒドロキノン、PEG400 および硫黄含有化合物、2-ブチン-1,4-ジオールの添加効果をめっき被膜の表面のクラックおよびピンホールの数から検討を行った結果、チオ尿素とヒドロキノンを共に基本浴に添加した浴から得られた被膜が最もクラックおよびピンホールの形成の割合が少ないものとなること明らかになった(Fig. 4)。クラック及びピ

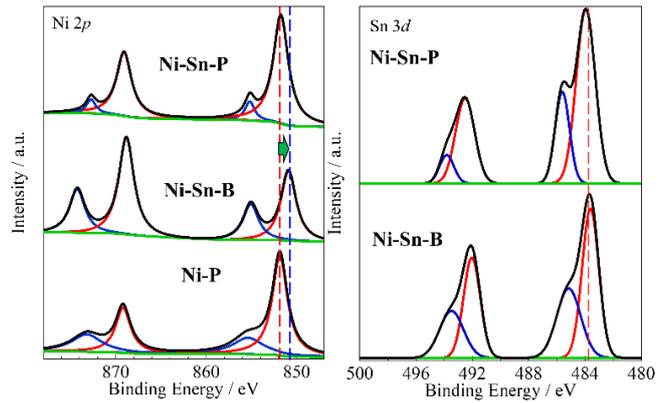


Fig. 3 めっき後の次亜塩素酸ナトリウムに浸漬前のアルゴンエッチング前後の Ni-Sn-B, Ni-Sn-P および Ni-P めっき表面の XPS 測定結果

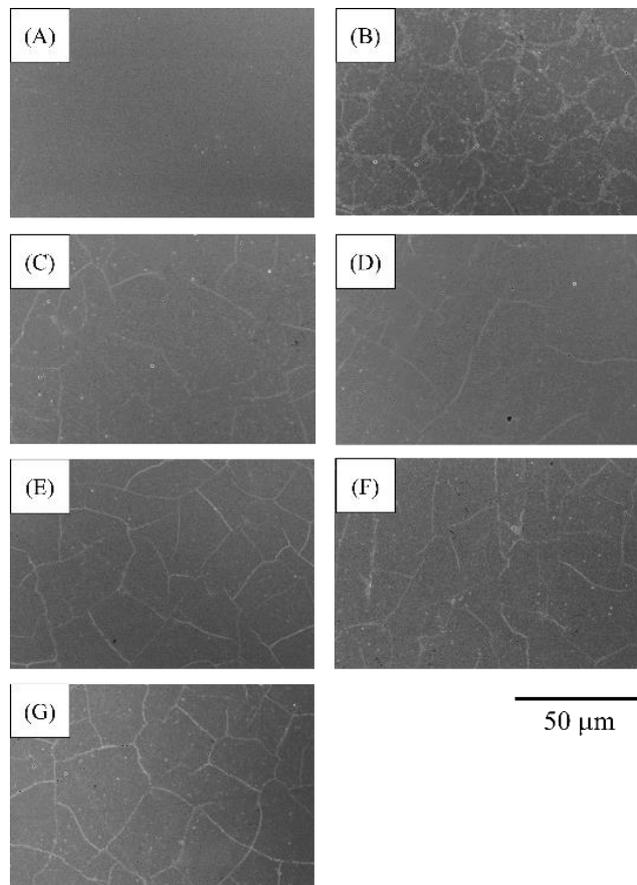


Fig. 4 SPCC 基板表面上に無電解めっきした (A) Ni-P 層と (B)-(G) Ni-Sn-P 層の表面 SEM 像。浴組成: (B) 基本浴、(C) 0.3 μM チオ尿素/基本浴、(D) 0.3 μM チオ尿素 + 0.18 μM ヒドロキノン/基本浴、(E) 1 g L^{-1} PEG400/基本浴、(F) 0.3 μM チオ尿素 + 1 g L^{-1} PEG400/基本浴、(G) 0.3 μM チオ尿素 + 0.18 μM ヒドロキノン + 1 g L^{-1} PEG400/基本浴。

ンホール形成の抑制を示したためつき被膜は、基本浴から得られためつき被膜の内部応力に比べて低い値になっていることが見られた(Fig. 5)。また、クラックの形成度合いが最も低いチオ尿素とヒドロキノンを追加した場合の被膜は、最も低い内部応力を示し、全体の結果として内部応力が低いためクラックの形成度合いが低いという関係が見られた。作製した被膜を用いて次亜塩素酸ナトリウム水溶液に対する耐薬品性を検討した。クラックおよびピンホールの形成度合いが最も低いチオ尿素とヒドロキノンを追加した浴から得られた被膜が最も高い耐薬品性を示した。

参考文献

- 1) 水品愛都, 林 遥介, 横井健人, 河合陽賢, 郡司貴雄, 松本 太, 無電解めつき法を用いた Fe 基板への Sn 高含有(> 30 at.%) Ni-Sn 薄膜の作製 (1) ~Ni-Sn 薄膜のめつき浴組成の最適化の試み~, 表面技術, 71(9), 577-585 (2020).
- 2) 林 遥介, 水品愛都, 横井健人, 河合陽賢, 郡司貴雄, 松本 太, 無電解めつき法を用いた Fe 基板への Sn 高含有(> 30 at.%) Ni-Sn 薄膜の作製 (2) ~錯化剤および浴の安定化に関する検討~, 表面技術, 71(11), 708-714 (2020).
- 3) 水品愛都, 角井大暉, 安藤風馬, 河合陽賢, 郡司貴雄, 松本 太, Sn 高含有無電解 Ni-Sn めつき膜の次亜塩素酸ナトリウム水溶液に対する耐性に関する検討, 表面技術, 72(5), 303-305 (2021).
- 4) Takao Gunji, Yumi Umehashi, Hiroki Tsunoi, Kento Yokoi, Akimasa Kawai, Futoshi Matsumoto, Preparation of Chemical-resistant Atomically Ordered Sn-Ni Alloy Films by Electroless Plating, J. Alloys Compd., 877, 160100 (2021).
- 5) Hiroki TSUNOI, Masaki SHIMIZU, Hiroki AOYAGI, Manato MIZUSHINA, Akimasa KAWAI, Mika FUKUNISHI, Futoshi MATSUMOTO, Chemical Resistance Property of Electroless Deposited Ni-Sn-P Layers Having High Sn Content, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 11, 7633-7640 (2023).
- 6) 岩本享之, 水品愛都, 刈谷志穂, 河合陽賢, 福西美香, 松本 太, 無電解めつき法を用いた Fe 基板への Sn 高含有(> 30 at.%) Ni-Sn 薄膜の作製 (3) ~クラックおよびピンホール防止のための浴中の添加剤の検討~, 表面技術, in press (2024).

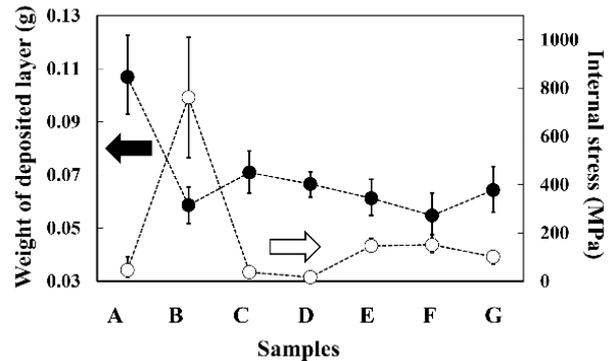


Fig. 5 40 分間電析した Ni-P 層と Ni-Sn-P 層の重量と内部応力の関係. サンプル名を示すアルファベットは Fig. 4 と同じである.