パラジウムめっき皮膜の水素分析

Analysis of Hydrogen in Palladium Electroplating Films

○学生員 倉田悠生(福井工大・院)

フェロー 羽木秀樹(福井工大)

Yuuki KURATA, Graduate Student, Fukui University of Technology, 6-1, Gakuen 3-chome, Fukui-shi, Fukui, 910-8505

Hideki HAGI, Fukui University of Technology, 6-1, Gakuen 3-chome, Fukui-shi, Fukui, 910-8505

Key Words: Palladium, Hydrogen Analysis, Electroplating, Hydrogen Embrittlement, Thermal Spectrum of Hydrogen Desorption

1. 緒 言

パラジウムは、金属アレルギーを起こし難いとされている白色系貴金属の中で良好な色調を有し、比較的安価であることから、パラジウムめっきは装飾用めっきとして利用されている。しかし、これまでのパラジウムめっき処理の方法では、めっき処理工程で多量の水素がめっき膜に水素が侵入し、水素脆性によるクラックが生じるなどの機械的性質の低下が起こりやすく、電着応力も大きいことから、小さな応力の負荷によって皮膜の割れや剥離が起こり、厚めっきは不可能とされている。

パラジウムは貴な金属であるが、電気めっき処理際には金属イオンの析出反応に加えて水素イオンの放電反応も起こる。このために、めっき皮膜に水素が含まれることがある。水素が多量に侵入すると、水素脆化が起こり皮膜の機械的性質が劣化するので、水素侵入をできるだけ抑制しためっき処理法の開発が望まれている。

そこで本研究では、パラジウムめっき処理を行い、めっき皮膜中の水素の固溶状態を調べた。めっき条件として、特に電流密度とめっき時間を変化させてめっき処理を行い、得られためっき試料での水素分析を行った。水素分析には昇温脱離法を用いた。まためっき皮膜には転位などの各種の格子欠陥が含まれ機械的性質に大きな影響を及ぼすと推測されるので、各めっき試料を種々の熱処理温度で熱処理して、水素の固溶状態の変化を調べた。

2. 実験方法

下地には板厚 0.5 mm の市販銅板を用いて 25 × 40 mm の形状に切断し、前処理を行わずめっき処理を行った。Pd めっき浴には、塩化パラジウム (PdCl₂, 15g/L)、アンモニア水 (NH₃OH, 40mL)、蒸留水を加え 1 L とした塩化パラジウム浴を使用した。

本研究では、Pd めっきの特徴を明らかにするために、Cu めっき皮膜と Ni めっき皮膜での水素分析も行った。この際、Cu めっき浴には硫酸銅浴を用いた。また、Ni めっき浴にはワット浴を用いた。

Pd めっきの際の対極には白金線を用いた。また、Cu めっきの際には下地材料と同じ素材の Cu 板を、Ni めっきの際には市販の純 Ni 板を、それぞれ対極として用いた。電流密度は 50 ~ 250 A/m²、分極時間は 200 ~ 5000s とした。めっき処理後、試料を水道水で水洗し自然乾燥した後、水素分析を行った。

水素分析は昇温脱離法で行った。水素検出のための質量分析型真空計、試料加熱のための赤外線ゴールドイメージ炉、炉内を真空排気するための真空排気装置から構成される昇温脱離型水素分析装置を自作して、水素分析に用いた。試料の加熱温度は室温 ~ 800 °C とし、昇温速度は 0.67 °C/s とした。

X 線回折図形の測定には Cu 管球を用い、X 線回折図形の解析には装置 (フィリップス社製試料水平型 X 線回折装置) に付属

のソフトを用いた。

3. 実験結果

3. 1 めっき試料表面の観察

Pd、Cu、Ni めっき試料表面を目視観察した。Pd めっき試料の場合には、光沢のない灰色を有し、金属 Pd の色調と似ており、電析物は金属 Pd であると推測された。Cu めっき試料の表面は銅色を呈しており、電析物は金属銅であると推測された。Ni めっき試料の場合には光沢を有する銀白色を呈しており、金属 Ni であると推測された。

3. 2 めっき処理の際の電流効率

Fig 1 は、Pd めっき処理に伴う試料質量の増加分と分極時間の関係であり、試料質量の増加分は通電電流量にほぼ比例する。そこで、電析物は金属状態であると仮定して、Fig.1 の直線の傾きから電析反応に関する電流効率を算出した。Fig.2 に示すように、Pd めっきの場合には、50A/m² でほぼ 70% であり、100A/m² になるとほぼ 100% になるが、それよりも電流密度が大きくなると、電流効率が減少する。一方、Cu めっきと Ni めっきの場合には、電流密度に関わらずほぼ 100 % の電流効率になる。

Fig.2 に示した電流効率の値からすれば、Pd めっき処理の場合には、Pd の電析反応に加えて水素の発生反応も起こっているものと推測される。一方、Cu めっきと Ni めっき処理の場合には、水素発生反応はあまり起こらないことになる。

3. 3 めっき試料の水素分析

Pd、Cu、Ni めっき試料において、昇温脱離法で測定された水素の昇温脱離スペクトルを Fig.3 に示す。3 種類のめっき試料の昇温脱離スペクトルともに、水素の放出ピークが認められる。つまり、Pd、Cu、Ni めっき試料には水素が含まれる。また、Pd、Ni めっき試料の場合にはいくつかの水素放出ピークが認められ、Cu めっき試料の場合には 1 つの水素放出ピークのみである。

下地銅板をカソード分極し、水素の昇温脱離スペクトルを測定しても水素放出ピークは認められないので、それら水素放出ピークはめっき皮膜に含まれる水素の放出に起因するものであることがわかる。これらの水素放出ピークは比較的高温にあり、試料を高温に加熱しないと、その水素は放出されないことになる。

3. 4 熱処理に伴う Pd めっき皮膜の構造変化

いくつかの温度で熱処理した Pd めっき試料で測定された X 線回折図形を Fig 4 に示す。熱処理に伴って回折ピークの位置や形が僅かに変化している。また、高温で熱処理すると、Pd めっき膜と下地銅板の間で合金相の形成が起こっているように見える。

このような X 線回折図形を解析して、Pd の格子定数、半価幅、ピーク強度を求めた。Fig.5 に示すように、600 °C 以上で熱処理

すると格子定数が変化する。また、室温から 300 °C で熱処理する

Fig.1 Relation between the weight of deposits calculated from the increase in specimen weight caused by electroplating and the quantity of electricity.

Fig.2 Current efficiency calculated from the slope of the lines shown in Fig.1.

Fig.3 Thermal spectrum of hydrogen evolution rate measured for the specimens electroplated with Cu, Ni, and Pd at various current densities.

と半価幅が減少し、ピーク高さが大きくなる。

これらの変化と水素の昇温脱離スペクトルを対応させると、めっき皮膜における塑性ひずみの消滅と水素放出が対応しているように見える。

Fig.4 X-ray diffraction patterns obtained for the Pd-electroplated specimens which were heat-treated at various temperatures.

Fig.5 Lattice constant, half-value width, and peak height of the X-ray diffraction peak of Pd obtained for the Pd-electroplated specimens which were heat-treated at various temperatures.