無電解めっき浴中におけるステンレス鋼 不動態皮膜の安定性[†]

杉 江 他 曾 宏* 小 舟 正 文*
藤 井 知** 山 本 忠 弘**

Stability of Passivation Film on Stainless Steel in a Nickel Electroless Plating Bath

by

Yoshihiro SUGIE*, Masafumi KOBUNE*, Satoshi FUJII**
and Tadahiro YAMAMOTO**

The stability of passivation films on SUS304 and SUS316 stainless steels used for the bath container of an electroless nickel plating bath was studied by immersion test and electrochemical polarization method.

The stainless steel specimens which had been passivated in 32.5% HNO₃ for 3 h at 313K were simultaneously immersed in the plating bath with a SS41 steel specimen. The concentration of phosphonic acid that was formed by oxidation of phosphinic acid in the bath increased during the immersion with the metal turnover. When the concentration exceeded 2 mol · dm⁻³ in the bath, steady nickel deposition did not occur on SS41 steel.

The anodic polarization curves of the stainless steels in 1N H₂SO₄ solution were measured by immersing them in the plating bath after passivation in 32.5% HNO₃. The passive current on the polarization curve increased with immersion time and the corrosion potential moved to the positive direction. After the immersion for 60 h the SUS304 specimen did not reveal any passivation on the polarization curve, but the SUS316 specimen did it even after the immersion for 144 h. This indicates that the passivation film formed on SUS316 in 32.5% HNO₃ is more stable than that on SUS304. The concentrations of phosphonic and phosphinic acids seem to be most influential on the stability and breakdown of passivation films on the stainless steels.

Key words : Electroless plating, Passivation film, Stainless steel, Anodic polarization

1 緒 言

ステンレス鋼は、各種の装置材料として使用され、高耐食性材料として多くの実績を残している。ステンレス鋼は表面に、通常耐食性酸化物の不動態皮膜が生成するために高耐食性材料となる。しかし、腐食環境中に塩化物イオンなどの不動態皮膜を破壊しやすい化学種が存在すると、不動態皮膜が破損し局部腐食を起こす危険がある。¹⁾⁻⁶⁾

無電解めっきの浴槽はステンレス鋼で製作されているが、めっき槽壁面へのめっき金属の析出を防止するためあらかじめ不動態処理して使用するのが通例である。操作条件の一つとして 4 Metal Turnover (MTO: 無電解めっき浴の建浴時に含有する金属濃度を 1 MTO としためっき浴の老化係数で、本研究ではニッケル 6 g/dm³ が 1 MTO に相当する) で、めっき槽壁面へのめっき金属の析出を防止するため硝酸酸化

による再不動態処理を行っている。これは液環境が還元性のために不動態皮膜の安定性が損われることによって起こると考えられる。めっき金属の基板上的安定な析出を満足するためには、このステンレス鋼の再不動態工程は欠かすことができないが、この作業はもっぱら経験に頼っているのが実情である。ステンレス鋼の不動態皮膜の性質とステンレス鋼上の金属の析出過程が明らかになるならば、めっき槽の使用限界の把握、作業工程の簡略化および、高品位な製品の安定供給につながり実用的な意義は大きい。

そこで、本研究ではまずめっき浴の老化とステンレス鋼不動態皮膜の安定性について、一定時間不動態処理を施した SUS304, 316 ステンレス鋼を実浴中に長時間浸漬して不動態皮膜の安定性とめっき浴老化の関係、ステンレス鋼表面への金属析出の状況、ステンレス鋼の電気化学的特性、および表面物理分析などを

[†] 原稿受理 平成 6 年 2 月 4 日 Received Feb. 4, 1994

* 正 会 員 姫路工業大学工学部応用化学科 〒671-22 姫路市書写, Dept. of Applied Chem., Himeji Inst. of Tech., Shosha, Himeji, 671-22

** 姫路工業大学工学部応用化学科 〒671-22 姫路市書写, Dept. of Applied Chem., Himeji Inst. of Tech., Shosha, Himeji, 671-22

Table I. Chemical composition of stainless steels.

Type of stainless steel	C	Si	Mn	P	S Elements	Ni (wt. %)	Cr	Mo	Cu	Fe
SUS304	0.066	0.58	0.82	0.029	0.002	8.75	18.29	0.14	0.14	Bal.
SUS316	0.054	0.67	1.38	0.030	0.005	11.16	17.21	2.21	0.33	Bal.

検討した。また、めっき浴中のいずれの成分が不働態皮膜の安定性に影響しているかを調べるため、還元剤として用いる次亜リン酸、その酸化生成物である亜リン酸および、 Ni^{2+} イオンの錯化剤であるくえん酸浴中での浸漬試験と電気化学測定法を実施した。試料表面を電子顕微鏡で観察すると共にエネルギー分散分析器(EDS)を用いて元素分布を測定した。

2 実験方法

2・1 めっき浴の老化と不働態皮膜の安定性

2・1・1 めっき浴の調整 上村工業(株)製ニムデン HDX-5M (次亜リン酸濃度 30 g/dm^3) 200 cm^3 とニムデン HDX-A (Ni 濃度 6 g/dm^3) 60 cm^3 を 500 cm^3 の純水中に加え 1 dm^3 に調整したものをめっき浴とした。これを還流冷却器を付けた蓋付の 1 dm^3 セパラブルフラスコに入れて実験に供した。

2・1・2 被めっき金属 冷間圧延した SS41 ($50 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$) を以下に示す方法で前処理して使用した。

濃度 15 g/dm^3 の NaOH と濃度 60 g/dm^3 の Na_2CO_3 の等量混合溶液を使用し、この溶液に 10 分間浸漬して供試材表面を脱脂し水洗後、15% HCl 溶液で約 10 秒間酸洗いして表面の酸化物スケールを除去した。直ちに水道水、ついで蒸留水で洗浄した。さらにアセトンで超音波洗浄し、実験に供した。

2・1・3 ステンレス鋼 SUS304 と SUS316 の 2 種類のステンレス鋼を使用した。それらの組成を Table I に示す。Fig. 1(a) に示すように切断加工した後、表面を #1200 までのエメリー紙で湿式研磨したものを用いた。以下に示す不働態化条件で試料を作成した。

不働態化処理は次の通り、32.5% の HNO_3 水溶液 (313K) に 10 時間浸漬した。これを純水中でよく洗浄した後、試料とした。

2・1・4 無電解ニッケルめっき 温度コントローラによりめっき浴の温度を $363 \pm 1 \text{ K}$ に制御した。めっき時間は 2 時間 (本実験では 1 回の試験で 2 枚の SS41 上に $1/6 \text{ MTO}$ 分のニッケルが析出するとしてめっき時間を決定した。6 g 析出するまで作業を継続した。) とした。めっき浴中のニッケルイオン、次亜リン酸および亜リン酸の濃度を SS41 を取り出すごとに等速電気泳動装置により測定し、ニッケルと次亜リン酸の消費量分を HDX-A および HDX-B (還元剤) で補給した。また、HDX-C (錯化剤) を添加し

て pH を 4.6 ± 0.05 に制御した。

上記のように、不働態処理したステンレス鋼試験片 20 個をステンレス製ハンガーにテフロン糸で懸架し、SS41 とともにめっき浴中に浸漬した。浸漬したステンレス鋼は 1 MTO ごと (ニッケル析出量 6 g) に 2 枚採取して秤量し、1 枚は表面分析に、また他の 1 枚を分極測定に供した。

2・1・5 アノード分極曲線の測定 めっき浴浸漬後のステンレス鋼試験片の分極曲線を室温下、 $1 \text{ NH}_4\text{SO}_4$ 中で、以下のように測定した。測定は銀-塩化銀電極を参照電極として、自然電位からパーソナルコンピュータ (PC-286VF) を使用して DAC よりポテンショスタット (北斗電工: $10\text{R}-1\text{G}$) に 50 mV のステップ間隔の電位走査速度で電圧を印加し、アノード方向に 1400 mV まで行った。各電位に 5 分間保持した後、電流値を ADC により PC-286VG に取込み、データ処理を行い、電流-電位曲線を得た。

2・2 めっき浴成分溶液中での浸漬試験

めっき浴中には Ni^{2+} イオンの還元剤を始めとして不働態皮膜の安定性に影響を及ぼすと考えられる各種の塩類が存在する、その内いずれの成分がどのような寄与をしているか検討するためにそれらの成分を含む溶液中への浸漬試験を実施した。

試験片は、Fig. 1(b) のように切断した SUS304 の丸棒を前述と同じ前処理および不働態化処理して用い

Fig. 1. Schematic shapes of the employed stainless steel.

た。溶液は、250 cm³の還流冷却器付きフラスコに浴組成成分である次亜りん酸 30 g/dm³、亜りん酸 2, 3, 5 mol/dm³、くえん酸 0.1 mol/dm³ 溶液をそれぞれ 150 cm³ 入れ、その中に試験片を 5 個ずつ入れた。ただし亜りん酸については、建浴時のめっき液にそれぞれの濃度を加えた。恒温槽で 363±1K に保ち、所定時間浸漬した。浸漬後の試料は重量変化、分極測定並びに表面分析に供した。アノード分極曲線の測定は、2・1・5 項で測定した条件と同じである。

3 結果と考察

3・1 無電解めっき浴中での浸漬試験

3・1・1 SS41 へのニッケル析出量 MTO ごとの SS41 へのニッケル析出量とめっき時間の関係を Table II に示す。ニッケル析出量は両鋼種とも回数を重ねるごとに減少した。SUS304 では 4 MTO で約 6g 析出するのに 10 時間以上を要し、析出速度は初期の約 70% に低下した。SUS316 では同じ 12 時間を要するのに 9 MTO となり、析出速度も初期の約 70% に止まった。また Fig. 2 に示すように浴中の次亜りん酸の酸化により生成する亜りん酸塩濃度は MTO に比

Table II. Deposition weight on SS41 and plating time.

MTO	SUS304		SUS316	
	Deposition weight (g)	Plating time (h)	Deposition weight (g)	Plating time (h)
0~1	6.4825	8	6.4887	8
1~2	5.7641	8	5.9912	8
2~3	6.5212	10	6.0355	9
3~4	5.8115	10	5.9457	10
4~5	6.6155	12	5.7552	10
5~6	6.2415	12	5.9237	10
6~7	5.8782	14	5.8400	10
7~8			6.3257	11
8~9			6.0196	12

Fig. 2. Concentration of phosphonic acid as a function of metal turnover, MTO. The concentration was measured after every MTO.

Table III. Average rate of deposition and concentration of phosphonic acid.

MTO	SUS304		SUS316	
	Ave. rate of deposition (g/h)	Conc. of phosphonic acid (mol/dm ³)	Ave. rate of deposition (g/h)	Conc. of phosphonic acid (mol/dm ³)
0~1	0.81	0.29	0.81	0.31
1~2	0.72	0.62	0.75	0.60
2~3	0.65	0.94	0.67	0.90
3~4	0.58	1.30	0.59	1.19
4~5	0.55	1.68	0.58	1.49
5~6	0.52	2.09	0.59	1.79
6~7	0.42	2.61	0.58	2.08
7~8			0.58	2.38
8~9			0.50	2.69

例して増大するが、SUS304の方がわずかに濃度は高く液の老化がより進んでいるものと考えられる。

Table II および Fig. 2 から、1 時間あたりのニッケル析出速度を算出すると Table III となり、MTO の増加と共にニッケル析出速度は低下する。その傾向は SUS304 の方が著しい。

無電解ニッケルめっきは次亜りん酸塩の酸化とニッケルイオンの還元が当量的に起こる閉塞的電気化学反応で、その駆動力はこれら 2 つの反応系の平衡電位の差、あるいは全系の起電力、またその時の反応速度は混成電位 E_M での電流（密度）で表わされる。ここで下の 6 つの条件が成立するとき、

A: 混成電位 E_M で反応

B: アノード分極反応もカソード分極反応も反応律速的で、かつ充分分極している。また、反応律速段階で電荷移動は 1 であり、その移動係数を 0.5 と仮定する。

C: pH は一定

D: $H_2PO_3^{2-}$ の濃度は一定

E: HPO_3^{2-} の濃度は反応の進行と共に変化する。

F: 簡単のために関与する化学種の活量係数を 1 とする。

が成立する時、ニッケルの析出と亜りん酸の生成との間の酸化還元反応に関する速度式は、式 (1) から式 (10) の関係が成立する。

$$E(Ni) = E(Ni)^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Ni^{2+}} \quad (1)$$

$$E(P) = E(P)^0 + \frac{3RT}{2F} \ln a_{H^+} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{HPO_3^{2-}}}{a_{H_2PO_3^{2-}}} \right) \\ = \overline{E(P)}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{HPO_3^{2-}} \quad (2)$$

$$\overline{E(P)}^0 = E(P)^0 + \frac{3RT}{2F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln a_{H_2PO_4^{2-}} \quad (3)$$

$$-i(Ni) = i_0(Ni) \exp\left[-\frac{F}{2RT} (E_M - E(Ni))\right] \quad (4)$$

$$-i(P) = i_0(P) \exp\left[\frac{F}{2RT} (E_M - E(P))\right] \quad (5)$$

$-i(P) = i(P)$ ならば

$$i_0(Ni) \exp\left[-\frac{F}{2RT} (E_M - E(Ni))\right]$$

$$= i_0(P) \exp\left[\frac{F}{2RT} (E_M - E(P))\right]$$

$$\ln[i_0(Ni)] - \frac{F}{2RT} [E_M - E(Ni)]$$

$$= \ln[i_0(P)] + \frac{F}{2RT} [E_M - E(P)]$$

$$2E_M = E(Ni) + E(P) + \frac{2RT}{F} [\ln[i_0(Ni)] - \ln[i_0(P)]]$$

$$E_M = \frac{[E(Ni) + E(P)]}{2} + \frac{RT}{F} \ln\left[\frac{i_0(Ni)}{i_0(P)}\right] \quad (6)$$

式(6)に式(4)を代入して

$$-i(Ni) = i_0(Ni) \exp\left[-\frac{F}{2RT} \left[\frac{E(Ni) + E(P)}{2}\right]\right]$$

$$+ \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{i_0(Ni)}{i_0(P)}\right) + \frac{F}{2RT} E(Ni)]$$

$$= i_0(Ni) \exp\left[-\frac{F}{4RT} [E(Ni) - E(P)]\right]$$

$$+ \frac{RT}{F} \ln\left[\frac{i_0(Ni)}{i_0(P)}\right]$$

$$\ln[-i(Ni)] = \ln[i_0(Ni)] + \frac{F}{4RT} [E(Ni) - E(P)]$$

$$+ \frac{RT}{F} \ln\left[\frac{i_0(Ni)}{i_0(P)}\right]$$

$$= k_1 - \frac{F}{4RT} E(P) \quad (7)$$

$$k_1 = \ln[i_0(Ni)] + \frac{F}{4RT} E(Ni) + \frac{RT}{F} \ln\left[\frac{i_0(Ni)}{i_0(P)}\right] \quad (8)$$

式(7)に式(2)を代入して

$$\ln[-i(Ni)] = k_1 - \frac{F}{4RT} \left[\overline{E(P)}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{H_2PO_4^{2-}}\right]$$

$$= k - \frac{1}{8} \ln a_{H_2PO_4^{2-}} \quad (9)$$

$$k = k_1 - \frac{F}{4RT} \overline{E(P)}^0 \quad (10)$$

この結果、ニッケル析出速度と亜りん酸塩生成量の対数との間には式(9)から明らかなように勾配 1/8 の直線関係が得られることになる。

Fig. 3 は式(9)に Table III の値を代入して得た値で、その勾配は、SUS304, SUS316 とともに亜りん酸塩濃度

Fig. 3. Relation between average rate of deposition on SS41 and concentration of phosphonic acid in the plating bath both of which were measured after every MTO. The passivated stainless steels of SUS304 and SUS316 were simultaneously immersed with SS41.

が約 2 mol/dm³ までは理論値 1/8 とほぼ一致する。

SUS304 鋼と SUS316 鋼のめっき浴浸漬後の重量変化と MTO の関係について、SUS304 鋼では 5 MTO になると 10 mg の増加が認められた。一方 SUS316 鋼では 9 MTO まで実験したが 0.1 mg 前後の変化しかなく不動態皮膜が安定に保たれていることが分かった。また、SEM による表面観察並びに EDS による元素分析の結果から SUS304 鋼では 4 MTO, SUS316 鋼では 8 MTO まで不動態皮膜上へのニッケルの析出は認められなかったが、それ以後わずかながら球状ニッケルの析出が認められた。したがって、SUS304 を使用した時のニッケルめっきは 5 MTO まで、また SUS316 では 8 MTO までほぼ定常的に進行しているといえる。

3・2 めっき浴浸漬時間とアノード分極曲線

Fig. 4 および Fig. 5 に異なった MTO までめっき溶液中に浸漬した SUS304 と 316 鋼のアノード分極曲線を示す。SUS304 鋼では、3 MTO で不動態保持電流は 10^{-5} A/cm² と未浸漬のものとは約 2 桁以上大きくなり、また自然電位も約 500 mV 卑方向に移動した。5 MTO 経過後の自然電位は -100 mV で 3 MTO とほとんど同であるが、不動態保持電流値は 10^{-4} A/cm² 以上とさらに増加し、不動態皮膜の安定性がより低下していることが示された。一方、SUS316 は、Fig. 5 に示すように 2 MTO までの自然電位は新溶液中の値からわずかに上昇し、不動態保持電流もやや増大した。しかし 3 MTO 以上になると自然電位は徐々に卑側に移動すると共に不動態保持電流が増大し、8 MTO での自然電位は約 -200 mV (vs. Ag/AgCl) に達し、不動態保持電流は 1 桁以上増大した。9 MTO

Fig. 4. Anodic polarization curves of the passivated SUS304 after immersion in the electroless plating bath from 0 to 5 MTO. The polarization was started from the corrosion potential.

Fig. 5. Anodic polarization curves of the passivated SUS316 after immersion in the electroless plating bath from 0 to 9 MTO. The polarization was started from the corrosion potential.

ではニッケルの溶解と考えられるピークが現われた。

これらの結果より, SUS304, 316 鋼の受入れ材を表面研磨し, 10 時間硝酸溶液中で不動態化した時の使用限界は SUS304 鋼で 5 MTO, SUS316 鋼で 9 MTO であり, ここで再不動態化処理が必要であると思われる。SUS304 鋼が SUS316 鋼より早く再不動態化処理が必要なのは, Fig. 2 に示したように液中の

亜りん酸の濃度がわずかではあるが SUS304 の方が大きいことと一致する。すなわち, ステンレス鋼から溶出した鉄イオンが還元剤の酸化を促進し, 液の老化を早めたものと考えられる。

3.3 めっき浴成分の影響

Fig. 6 に不動態化処理 SUS304 鋼をくえん酸および次亜りん酸溶液中に 72 時間浸漬後のアノード分極曲線を示す。くえん酸溶液中に浸漬後の試験片のアノード分極曲線は自然電位が約 150 mV 卑側に移動する程度で未浸漬のものとはほとんど変わらなかった。また重

Fig. 6. Anodic polarization curves of the passivated SUS304 after immersion in citric acid and phosphonic acid solutions for 72 h at 363K.

Fig. 7. Anodic polarization curves of the passivated SUS304 after immersion in 2, 3 and 5 mol/dm³ phosphonic acid solutions for 72 h at 363K.

量変化もほとんどなかった。このことより、くえん酸は不働態皮膜の安定性に影響を及ぼさないと判断できる。次亜りん酸塩溶液中浸漬後のアノード分極曲線は自然電位が -100 mV と大きく卑な電位に移動するとともに不働態保持電流も約1桁高くなった。Fig. 7に亜りん酸 $2, 3, 5\text{ mol/dm}^3$ 溶液中に72時間浸漬後のSUS304鋼のアノード分極曲線を示す。次亜りん酸塩溶液浸漬後の試験片と同様に、くえん酸溶液浸漬後の試験片に比べて自然電位は -100 mV となり約 400 mV 卑な電位に移動した。また、不働態保持電流は約1桁高くなった。これは、これら2者が還元剤であるために不働態皮膜の保護性が低下したため、不働態保持電流が増加したと考えられる。亜りん酸の濃度による効果は、濃度が増加すると自然電位の卑側への移動および不働態保持電流の増加が認められた。しかし、 3 と 5 mol/dm^3 ではほとんど変わらなかった。したがって、めっき浴中では亜りん酸の臨界濃度があり、めっき浴中で 3 mol/dm^3 以上の濃度になると、被めっき金属への安定なニッケル析出が行われなくなると考えられる。

4 総 括

(1) めっき液中に被めっき金属であるSS41と、不働態化処理SUS304ステンレス鋼を同時に74時間浸漬した結果、液中に亜りん酸塩濃度が約 2 mol/dm^3 となる48時間以後からSS41上へのニッケル金属析出が定量的に進まなくなった。SUS316ステンレス鋼の場合は、約120時間までSS41上へのニッケル析出は定量的に進行した。この時の亜りん酸塩濃度は 2 mol/dm^3 以上を示した。

(2) 浸漬試験片のアノード分極特性を調べた結果、SUS304の自然電位は、浸漬36時間後辺りから不働態保持電流が増大し始め、60時間経過した試料のアノード分極曲線上にはいわゆる不働態域が現われなかった。一方、SUS316の場合は、不働態保持電流がわずかに増大するものの144時間経過しても浸漬当

初と大差なく、不働態皮膜がSUS304に比べて安定していることが分かった。

(3) ステンレス鋼の不働態皮膜の安定性と破壊は鋼種、溶液組成、特に次亜りん酸塩および亜りん酸塩濃度によって異なる。無電解ニッケルめっき液は元来かなり強い還元環境であり、ステンレス鋼表面の不働態皮膜を損傷する懸念がある。次亜りん酸塩はもちろんのこと、その酸化生成物である亜りん酸塩もなお還元性能を保有するが、皮膜が破壊されて下地がめっき液に暴露されるとこれら還元剤の酸化とニッケル析出が進行する。

本研究を進めるにあたり、ご援助頂いた上村工業(株)に対し厚くお礼申し上げます。また、本研究をまとめるに当たり、有益なご助言を頂いた、名古屋工業大学名誉教授日根文男先生に感謝いたします。本実験は本学応用化学科茨木亘、石井伯興両君の協力によってなされたものである、ここに感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 伊藤伍郎, “腐食化学と防食技術”, p. 135 (1979) コロナ社
- 2) 滝沢貴久男, 表面技術, **41**, 195 (1990).
- 3) 柴田敏夫, 竹山太郎, “第19回腐食防食シンポジウム資料”, p. 23 (1978) 腐食防食協会
- 4) 腐食防食協会専門委員会ステンレス鋼前処理分科会, “ステンレス鋼の前処理表面と腐食試験” (1979) 腐食防食協会
- 5) 瀬尾真浩, 佐藤教男, 防食技術, **27**, 172 (1978).
- 6) 小俣裕保, 湯川憲一, “第19回腐食防食シンポジウム資料”, p. 6 (1978) 腐食防食協会
- 7) H. Gerischer and C. W. Tobias ed., “Advances in Electrochemical Science and Engineering, Vol. 3, p. 55 (1994) VCH, Weinheim
- 8) 神戸徳蔵, “めっき技術マニュアル”, p. 305 (1978) 日本規格協会