Sn 高含有無電解 Ni-Sn めっき膜の 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

水品 愛都^a, 角井 大暉^b, 安藤 風馬^b, 河合 陽賢^a, 郡司 貴雄^{b,c}, 松本 太^{b,c,*}

^a サン工業(株)(〒399-4501 長野県伊那市西箕輪大芝原 2148-186 伊那インター工業団地内)

^b 神奈川大学 工学部 物質生命化学科(〒221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)

^c 神奈川大学 工学研究所(〒221-8686 神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)

Examination on Chemical Resistance Property of Ni-Sn Layers Having High Sn Content against Sodium Hypochlorite Aqueous Solutions

Manato MIZUSHINA^a, Hiroki TSUNOI^b, Fuma ANDO^b, Akimasa KAWAI^a,
Takao GUNJI^{b,c} and Futoshi MATSUMOTO^{b,c,*}

^a Sun Industry Co., Ltd. (2148-186 Ooshibahara, Nishi-minowa, Ina-shi, Nagano 339-4501)

^b Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University (3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686)

^c Research Institute for Engineering, Kanagawa University (3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686)

This study examined chemical resistance of electroless-deposited nickel-tin-boron (Ni-Sn-B), Ni-Sn-phosphorus (Ni-Sn-P), and Ni-P layers on steel plate - cold-rolled commercial (SPCC) against an aqueous solution of sodium hypochlorite (NaClO). Compared to the Ni-P layer, Ni-Sn-B and Ni-Sn-P layers exhibited higher chemical resistance against 0.2 g L⁻¹ NaClO aqueous solution. After immersion of the Ni-P layer for 72 h to the NaClO aqueous solution, the Ni-P layer surface showed a clearly corroded surface. An image obtained using scanning electron microscopy revealed that the surface was dissolved and that it had nibbling patterns on its surface. However, surface corrosion was not observed in Ni-Sn-B and Ni-Sn-P layers. Results of compositional analysis with X-ray photoelectron spectroscopy indicate that B and P contained in the Ni-Sn-B and Ni-Sn-P layers were dissolved in the NaClO aqueous solution and that, from comparison of Ni/Sn atomic ratios before and after immersion of the Ni-Sn-B and Ni-Sn-P layers, Ni atoms were also dissolved in tiny amounts. The Ni-Sn-B, which had high Sn content, inhibited the dissolution of Ni from Ni-Sn surfaces.

Keywords : Electroless-Deposition, Ni-Sn, Sodium Hypochlorite, Chemical Resistance Property

1. 緒 言

新型コロナウイルスの感染拡大が懸念される中、感染拡大の防止策として人々が触る様々な部分を消毒する意識が高まってきている。日常生活では、アルコール消毒剤が使われているが、アルコール剤の品薄や十分な消毒が必要な場合などにおいて、次亜塩素酸ナトリウム(NaClO)水溶液が用いられている¹⁾。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(式(1))により、菌やウイルスの殺菌に優れている²⁾。

NaClOの強い酸化性は殺菌には有効であるが、消毒される表面が酸化されることが問題となってくると考えられる。ニッケル(Ni)めっきは、光沢性を有し、耐食性があるため、様々な部分の表面の改質のためのめっきとして用いられてい

る³⁾。リン(P)が含有したNi-Pめっき膜は、本論文に示すようにNaClOに対する耐性は低く、NaClO水溶液に浸漬することによって表面の変質を示した。そこで、よりNaClOに対して高い耐性を有するめっき被膜を開発する目的において、本研究では、我々が近年報告をしている過酸化水素およびアルカリ溶液に高い耐薬品性を示すNi-SnのNaClOに対する耐性について検討を行った^{4),5)}。ジメチルアミンボランと次亜リン酸ナトリウムを還元剤として用いた二つの浴から成膜したNi-Sn-ホウ素(B)⁴⁾およびNi-Sn-P⁵⁾めっき膜のNaClOに対する耐性をNi-Pめっき膜と比較した結果を報告する。

2. 実験操作

2.1 めっき浴の調製およびめっき操作

めっき浴およびめっき操作は、既報の方法を用いて行った^{4),5)}。簡単に述べると、めっき浴としては、Ni塩として硫酸ニッケル六水和物(NiSO₄·6H₂O, 99.9%, 富士フィルム和光純薬社製), Sn塩としてスズ酸ナトリウム三水和物(Na₂SnO₃·3H₂O, 85.0+%, 富士フィルム和光純薬社製), 錯化剤としてクエン酸三

* E-mail : fmatsumoto@kanagawa-u.ac.jp

ナトリウム ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.0+%, 富士フイルム和光純薬社製) およびグルコン酸ナトリウム ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Na}$, 99.0~102.0%, 富士フイルム和光純薬社製), 還元剤としてジメチルアミンボラン ($\text{C}_2\text{H}_7\text{N} \cdot \text{BH}_3$, 97.0~105.0%, 富士フイルム和光純薬社製)あるいは次亜リン酸ナトリウム ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 97.0~105.0%, 富士フイルム和光純薬社製)を用いた。ジメチルアミンボランを用いた浴の組成は, 0.1 M 硫酸ニッケル, 0.03 M スズ酸ナトリウム, 0.05 M ジメチルアミンボラン, 0.6 M クエン酸三ナトリウムである。次亜リン酸ナトリウムを用いた浴は, 0.1 M 硫酸ニッケル, 0.03 M スズ酸ナトリウム, 0.14 M 次亜リン酸ナトリウム, 0.2 M クエン酸三ナトリウム, 0.2 M グルコン酸ナトリウムである。めっき基板には冷間圧延鋼板 (SPCC, $0.5 \times 19 \times 50$ mm, 日本カニゼン株式会社製)を用いた。ニムデン®KFJ-20 (バージョン TK, 上村工業株式会社製)を用いて, SPCC 基板上に膜厚約 10 μm , P 含有率が約 5 mol% の Ni-P めっきを施し, その Ni-P/SPCC の上に Ni-Sn-B と Ni-Sn-P めっきを施した。Ni-Sn-B と Ni-Sn-P めっきは, めっき浴温を 70 $^{\circ}\text{C}$ とし, スターラーで攪拌を行いながら Ni-P/SPCC 基板を上記しためっき浴に 20 min 間, 浸漬することによって行った。比較に用いた Ni-P めっき膜は, 上述した SPCC 基板上に Ni-P めっきしたものである。

2. 2 めっき被膜の耐薬品性試験

Ni-Sn-B, Ni-Sn-P および Ni-P 皮膜の耐薬品性試験は, 空気開放下で室温において 0.2 g L^{-1} NaClO (富士フイルム和光純薬社製)水溶液にめっきされた基板を 72 h 間浸漬し, 浸漬前後の基板の重量差の測定により行った。作製されためっき膜の表面形態の確認には, 電界放出型電子顕微鏡 (FE-SEM: SU-8010 日立社製)を用いて行った。Ni-P, Ni-Sn-B, Ni-Sn-P 薄膜における Ni, Sn, B および P の含有率の評価には X 線光電子分光 (XPS) 装置 (JP-9010 MC, JEOL 社製)を適用した。

3. 実験結果及び考察

評価に用いた Ni-Sn-B, Ni-Sn-P および Ni-P めっきの膜厚は, 0.52, 0.83 および 10.3 μm であった。図 1 に Ni-Sn-B, Ni-Sn-P および Ni-P めっきの NaClO 水溶液への浸漬前後の表面観察写真を示す。Ni-Sn-B および Ni-Sn-P めっき表面は若干光沢性が低い, この原因は Ni-Sn めっき表面の凹凸が Ni-P に比べ大きいことによると考えられる。72 h の浸漬後では, Ni-P めっき表面が全体的に変色しており, 明らかな腐食が見られる。Ni-P の浸漬試験を空気を遮断した状態で行った場合, めっき表面が腐食する程度が非常に緩和されていることから, NaClO 水溶液中におけるめっき表面の腐食において空気中の酸素が酸化剤として機能していることが考えられる。一方, Ni-Sn-B, Ni-Sn-P めっき表面は, 72 h 後においてもめっき表面の変化はほとんど見られなかった。Ni-P めっきの場合には, Ni-P 被膜が溶けているように見える部分もあることから, この溶解がめっき基板の重量保持率を低下させていると考える。Ni-P めっきでは重量減少が見られたが, Ni-Sn-B および Ni-Sn-P めっきにおける重量減少は, ほとんどは見られなかった (図 1)。

サンプルの浸漬後のめっき表面の微視的な変化を確認するために, 浸漬前後のめっき表面を SEM 観察した (図 2)。浸

漬前のめっき表面を比較すると, Ni-Sn-B めっきはめっき表面にクラックがあることがわかる。Ni-P めっき表面には, 若干のピットが観察できた。一方, 浸漬後では, Ni-Sn-B の場合, クラックの程度の増加が見られ, Ni-Sn-P の場合, 浸漬前に表面に見られた岩盤状の表面が粒子状に変化していることが見られる。Ni-Sn-B のクラック部分において溶解の形跡はないことから, クラックが大きくなったのみであり, 重量の変化が生じるようなものではないと考察した。Ni-Sn-P めっきの表面の変化は非常に小さいため重量変化には現れなかったと考えられる。一方, Ni-P めっき表面は, 大きく変化しており, 浸漬後, 表面が虫食い状に溶解していることが見られる。

XPS で評価した NaClO 水溶液浸漬前後の各めっき表面の元素比率を表 1 にまとめている。浸漬前の Ni-Sn-B と Ni-Sn-P めっきの表面の Sn 含有率は 32.8 および 5.1% であった。Sn の含有率が 5.1% と低い Ni-Sn-P めっき膜においても NaClO に対する耐性があることが先に述べた結果からわかる。表 1 からわかるもう一つの特徴は, Ni-Sn-B, Ni-Sn-P および Ni-P を NaClO 水溶液に浸漬することにより, B や P が基板表面から溶出していることである。また, Ni-Sn-B および Ni-Sn-P の表層中における Ni と Sn のモル比 ((Ni の mol%) / (Sn の mol%)) は浸漬後で低下していることから, Ni-Sn-B および Ni-Sn-P の表面では, Ni が溶解していることがわかる。Ni-Sn-P 表面では, NaClO 水溶液に浸漬後, (Ni の mol%) / (Sn の mol%) の比率が激的に小さくなっていることから, Ni がより多く溶解していると考えられる。Ni-Sn-P は Sn の含有率が低いことにより, Ni が溶解しやすくなっていると考察した。

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 Micrographs of electroless-deposited Ni-Sn-B, Ni-Sn-P and Ni-P layers on steel plate cold-pressed commercial (SPCC) before and after immersion into NaClO aqueous solution for 72 h.

Fig. 2 Surface SEM images of electroless-deposited Ni-Sn-B, Ni-Sn-P and Ni-P layers on SPCC before and after immersion into NaClO aqueous solution for 72 h.

Table 1 Summary of atomic ratios of Ni, Sn and B (or P) on electroless-deposited Ni-Sn-B, Ni-Sn-P and Ni-P layers on SPCC before and after immersion into NaClO aqueous solution for 72 h.

Deposited layers	Atomic percentage in deposited layers (at.%)								Atomic ratio of Ni/Sn	
	Ni		Sn		B		P		Before	After
	Before	After	Before	After	Before	After	Before	After		
Ni-Sn-B	56.1	60.7	32.8	39.3	11.1	0	-	-	1.71	1.54
Ni-Sn-P	78.7	87.4	5.1	12.5	-	-	16.2	0.1	15.4	7
Ni-P	95.6	99.9	-	-	-	-	4.4	0.1	-	-

4. 結 言

無電解めっきによって成膜された Ni-Sn-B および Ni-Sn-P めっき膜は、Ni-P めっき膜に比較して、0.2 g L⁻¹ の NaClO 水溶液に対して高い耐性を示した。0.2 g L⁻¹ の NaClO 水溶液への浸漬において Ni-P の表面は激しく腐食し、微視的に見ても Ni-P 表面の溶解が見られた。一方、Ni-Sn-B および Ni-Sn-P めっき表面は、ほとんど溶解が見られなかったが、XPS 測定の結果、P と B が溶出し、ほとんど表面付近に観察できなくなっていること、および表面の Ni が溶出していることが、元素比率の変化から考察できた。また、Sn の含有率が低いと Ni の溶出の度合いが大きくなることが分かった。今後は、Ni-Sn-B および Ni-Sn-P において Sn の含有率に

よる NaClO に対する耐性がなぜ違うのか、B の P の溶出をどのように抑制するのかについての検討が必要である。

(Received January 27, 2021 ; Accepted February 10, 2021)

文 献

1) 新型コロナウイルス対策, 厚生労働省, <https://www.mhlw.go.jp/content/10900000/000645359.pdf>.
2) G. Kampf, D. Todt, S. Pfaender, E. Steinmann ; *J. Hosp. Infect.*, **104**, 246 (2020).
3) T. Shibano ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **66**, 507 (2015).
4) M. Mizushina, Y. Hayashi, K. Yokoi, A. kawai, T. Gunji, F. Matsumoto ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **71**, 577 (2020).
5) Y. Hayashi, M. Mizushina, K. Yokoi, A. Kawai, T. Gunji, F. Matsumoto ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **71**, 708 (2020).