無電解 Co-Ni-P 合金めっきの防食特性

青木 公二*, 福田 元保*, 鷹野 修*

Corrosion Protective Properties of Electroless Co-Ni-P Alloy Plating

Koji AOKI*, Motoyasu FUKUDA* and Osamu TAKANO*

The corrosion protective properties of electroless Co-Ni-P alloy plating were examined in 5 % NaCl solution. The corrosion resistance of Co-P film was better than that of Ni-P film. The corrosion potential of the films was less noble in the order Ni-P, Co-P, Co-Ni-P, and contact corrosion current density in circuits constructed of deposited film and an Fe plate decreased in the same order.

Thus the amount of dissolution of Fe substrate in the corrosive solution decreased and the corrosion protective properties of the depositions on the Fe substrates improved in the same order.

Key Words : Electroless Plating, Co-Ni-P Alloy, Corrosion Protection

1. 緒 言

筆者らはすでに、無電解ニッケル-タングステン-リンめっき皮膜^{1), 2)}について、5 %NaCl 溶液中における鉄素地の防食特性を検討してきた。しかし、無電解コバルトめっき皮膜を耐食、または防食の目的に利用する試みは少ない。5 %NaCl 溶液中における鉄素地の防食特性については、無電解コバルトめっきの方が無電解ニッケルよりも優れていることが報告されている³⁾。

そこで、本研究では引き続き、無電解コバルト-ニッケル-リン合金めっきについて、皮膜中の Co/Ni 比を変化させたときの皮膜の腐食特性、および鉄素地上にめっきした場合の防食特性について検討した。

2. 実験方法

2. 1 試片の作製

本研究に用いた無電解コバルト-ニッケル-リン合金めっき⁴⁾浴組成及び条件を表 1 に示した。この浴組成において、CoSO₄ と NiSO₄ の合計濃度を 0.1mol/L と一定にし、CoSO₄ と NiSO₄ の濃度比を 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 と変化させ Co/Ni 比の異なる皮膜を作製した。

めっき素地としては、析出速度の測定、外部分極曲線、腐食電位及び接触腐食電流密度の測定には市販銅板 10 cm² (2.5cm × 2.0cm), 浸せき試験には市販銅板 20 cm² (4.0cm × 2.5cm) を使用した。また、鉄素地の溶解量の測定及び有孔度試験には市販鉄板 20cm² (4.0cm × 2.5cm) を使用した。

2. 2 析出速度と皮膜組成および結晶構造

析出速度は銅板 10cm² に対して 10 分間に析出した皮

Table 1 Bath compositions and plating conditions.

NiSO ₄ + CoSO ₄	0.1 mol/L
NaH ₂ PO ₂	0.2 mol/L
C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃	0.2 mol/L
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.5 mol/L
pH	9.0 with NH ₄ OH
Temp.	90°C

膜の重量変化から速度を換算した。

皮膜中の Co, Ni および P 含有量は皮膜を溶解させた溶液を ICP 発光分光分析装置 (セイコー電子 (株)製 SPS 1100) により測定した。また、皮膜の結晶構造は対陰極 Co (Fe フィルター使用) による X 線ディフラクトメーターを用いて X 線回折曲線から求めた。

2. 3 腐食試験

腐食液には 5 %NaCl 溶液 (pH 6.7, 30°C) を脱気せずに無かく拌で使用した。

浸せき試験は試片を腐食液に浸せきし、めっき皮膜重量の経時変化を調べた。また、皮膜の腐食挙動を調べるための外部分極曲線の測定には参照電極に飽和カロメル電極 (0.238V vs SHE) を使用し、定電位電解装置 (日亜 (株)製 NP-G500 型) を用いて走査速度 125mV/min で行った。さらに、電位差計 (日亜 (株)製 N-TN 1 BW) を用いて皮膜の腐食電位の経時変化を求めた。

2. 4 防食試験

めっき皮膜の鉄素地に対する防食特性は鉄素地上に 0.1 μm から 1.0 μm までそれぞれ膜厚を変化させてめっきを行った各種の試片の 5 %NaCl 中での 3 日間での鉄素地の溶解量を ICP 発光分光分析により求めた。さらに、約 20 μm の厚さにめっきした皮膜の接触腐食電流密度は鉄板 (1 cm × 1 cm) を対極として同面積の試片と極間距離 4 cm でカップルさせたときに両極間に流れ

* 姫路工業大学工学部 (〒671-22 兵庫県姫路市書写2167)
Fac. of Eng., Himeji Inst. of Tech. (2167, Shosha, Himeji-shi, Hyogo 671-22)

る電流を無抵抗電流計（日亜（株）製 HT-5 型）を用いて測定した。

2. 5 有孔度試験

めっき皮膜の有孔度試験には定着済の印画紙（月光 V3）をフェロキシル試験溶液に 5 分間以上浸した後、試片の上に載せて正確に 7 分後の試片から印画紙を離す、フェロキシル試験法⁵⁾を用いた。

3. 実験結果および考察

3. 1 析出速度と皮膜組成

浴中の CoSO_4 と NiSO_4 の濃度比を変化させてめっきしたときの析出速度を求め、浴組成に対してプロットして図 1 に示した。また、各皮膜組成との関係をまとめ同図に示した。合金組成比とは、皮膜中に存在する全金属元素のうち、Co 元素が占める割合を表わす。図 1 から浴中の CoSO_4 の濃度が増加するにつれて、析出速度、P 含有量および Ni 含有量は減少し、Co 含有量は他の Co-Ni-P 合金めっき皮膜³⁾でみられるように、増加した。

3. 2 皮膜の性状および結晶構造

20 μm 厚さのめっき皮膜の表面状態は Co-P 皮膜のみが無光沢の灰白色で、最も粗い表面であった。他の皮膜はすべて光沢のある皮膜で、平滑な表面であった。

各合金めっき浴から得られた皮膜の X 線回折図形を図 2 に示した。Co-P 皮膜では h.c.p. の $\alpha\text{-Co}(111)$ と $\alpha\text{-Co}(101)$ の回折線が現れている。シェラー式を用いて結晶粒子径を概算すると、250 $\text{\AA}$ と大きな値を示した。一方、Ni-P 皮膜では f.c.c. の $\text{Ni}(111)$ の回折線のみが現れ、粒子径は約 20 $\text{\AA}$ の大きさである。これに対して Co-Ni-P 皮膜ではブロードな回折図形を示し、Ni 含有量が増加するにつれて、半価幅は広がり、約 15 $\text{\AA}$ の結晶粒子径を示した。これらのことは Co と Ni の結晶系の違いと Ni 含有量が増すほど P 含有量が増加し、粒子の成

長を阻害しているものと考えられる。

3. 3 皮膜の腐食特性

図 3 は、すべての皮膜について 3 回浸せき試験を行い、その結果を平均して示したものである。どの皮膜についても、浸せき直後は皮膜の重量が増加し、Co-P 皮膜では 48 時間、他の皮膜では 6 時間後にピークに達する。その後はその重量が減少し続ける傾向にあった。この現

Fig. 2 X-ray diffraction patterns (CoK α) of the Co-Ni-P alloy deposits.

Fig. 1 Effect of molar ratio of Co ions on deposition rate, phosphorous content and ratio of component.

Fig. 3 Weight gain vs. immersion time curves for the Co-Ni-P alloy deposits in 5% NaCl, 30°C.

象は、皮膜に酸化物が生成し重量が増し、その後減少するのは生成物が脱落していくためと考えられる。ピークに達した時の増量は、Co-P皮膜が 20cm^2 当たり 1.0mg と最も多く、皮膜中の Ni 含有量が増加するにつれて少なくなっていた。そして一週間浸せき後では Ni-P皮膜が最も減量が多く、膜中の Co 比が増加するにつれて減量は少なくなっていた。

皮膜組成の異なる各皮膜の外部分極曲線を図 4 に示した。アノード側においては、Co-P皮膜には不動態電流密度よりも大きくて、電流値が一定となる範囲が、Co-Ni-P皮膜および Ni-P皮膜では不動態化がみられた。不動態化電位、不動態化電流密度および不動態保持電流密度は、皮膜組成により変化し、皮膜中の Ni 含有量が増加するとともに不動態化電位は上昇し、不動態化電流密度および不動態保持電流密度は逆に低下する傾向がある。さらに、アノード分極曲線のターフェル勾配は、皮膜中の Co 含有量が増加するとともに大きくなっており、なおかつ、より卑な電位で生じていた。これらの結果から、Co-P皮膜は Ni-P皮膜よりも過不動態溶解がしやすいと考えられる。

カソード側において、水素過電圧は Co-P皮膜、Co-Ni-P皮膜、Ni-P皮膜の順に大きくなっていった。一般に、表面がち密な場合、水素過電圧は大きくなることが知られており⁶⁾、この結果は、Co-P皮膜の表面が最も粗であることが原因であると考えられる。

図 5 は、各皮膜の腐食電位の経時変化である。比較の

ため、鉄試片の腐食電位も同時に示した。測定開始後、腐食電位は時間とともに卑に変化するが、5 時間以降ではほぼ一定となる。この時、Ni-P皮膜が最も貴な腐食電位であり、次に Co-P皮膜、そして Co-Ni-P皮膜の順に卑な値になっていた。

3. 4 皮膜の防食特性

鉄に対するめっき皮膜の防食機構には、腐食電位および皮膜上のピンホール数が影響するものと考えられる。そこで、鉄を対極としたときに、各めっき皮膜と鉄の間に流れる接触腐食電流密度の経時変化を図 6 に示した。接触腐食電流密度は時間とともに変化しているが、測定開始 24 時間後で比較すると、Ni-P皮膜、Co-P皮膜、Co-Ni-P皮膜の順に接触腐食電流密度が低い値になっていた。この原因は、図 5 に示したように、Ni-P皮膜、Co-P皮膜、そして Co-Ni-P皮膜の順に皮膜自身の腐食

Fig. 5 Corrosion potential vs. time curves for the Co-Ni-P alloy depositis.

Fig. 4 Anodic and cathodic polarization curves for the Co-Ni-P alloy depositis in 5 %NaCl, 30°C.

Fig. 6 Contact corrosion current density vs. time curves for the Co-Ni-P alloy depositis (to Fe).

電位が卑な値をとり、鉄の腐食電位に近づくためと考えられる。鉄素地に無電解 Co-Ni-P めっき皮膜を施した場合、接触腐食電流密度が低いほど鉄素地に対する防食効果に対する障害が小さいことを意味する。すなわち、Co-Ni-P 皮膜が最も防食特性が良好であるといえる。

次に、図 7 に鉄素地に膜厚を $0.1\mu\text{m}$ から $1.0\mu\text{m}$ まで変化させた各合金めっき薄膜の有孔度試験の結果を示した。皮膜のピンホール数は、すべての皮膜厚さにおいて、皮膜組成の Co 比が増加するにつれて減少していた。この理由は、皮膜中の Co 含有量が増加するとともに P が少なくなり、歪みが生じ難くなるためであると推測される。

以上の実験結果から、素地より貴な電位をもつ薄いめっき皮膜の防食機構を考察すると、孔の部分で素地が露出していると腐食電流は素地金属の腐食を促進する方向に流れ、やがては被覆の下で腐食が広がる。したがって、この種のめっきでは常に有孔度をできるだけ下げ、なお残存する孔をできるだけ小さくして、溶液が素地に接触するのを遅らせるようにすることが重要である。これは通常、被覆の厚さを増せば良いことを意味する⁷⁾。さらに、めっき皮膜の腐食電位を素地の腐食電位により近づけ、皮膜と素地の電位差を小さくすることも重要である。これにより、めっき皮膜と素地の接触による腐食電流が減少するため、接触腐食は起こり難くなるからである。

Fig. 7 Results of ferroxy test.

したがって、めっき皮膜の腐食電位をより卑な値にすることは、素地に対する防食効果を大きくするといえる。

各合金めっき皮膜を鉄素地に膜厚を $0.1\mu\text{m}$ から $1.0\mu\text{m}$ まで変えて施した薄膜試料を、腐食液に 3 日間浸せきした場合の鉄素地の溶解量を図 8 に示した。鉄の溶解量は Ni-P 皮膜、Co-P 皮膜、Co-Ni-P 皮膜の順に減少し、接触腐食電流密度が低下していく傾向と一致していた。しかし、膜厚が $0.1\mu\text{m}$ では皮膜組成が異なっても溶解量はあまり差がみられない。膜厚が $0.1\mu\text{m}$ から $0.5\mu\text{m}$ まで変化すると、Ni-P 皮膜は溶解量がほとんど変わらず、Co-P 皮膜は減少している。それ以外の Co-Ni-P 皮膜は急激に溶解量が減少している。膜厚が $1.0\mu\text{m}$ までは Ni-P 皮膜と Co-P 皮膜では溶解量が減少し、Co-Ni-P 皮膜ではほとんど変化せず、しかもどの皮膜組成でも溶解量はほぼ同じであった。

よって、鉄素地に対するめっき皮膜の防食特性は、皮膜自身の電位が卑な値をもち、鉄との電位差が小さくて鉄と皮膜の間の接触腐食が生じ難くなる場合で、さらに皮膜上のピンホール数が少ない場合に最も良好な防食特性を示すと考えられる。すなわち、膜厚 $0.5\mu\text{m}$ 以上のめっきを鉄に施した場合、皮膜中の Co/Ni 比が 1 に近い組成をもつ無電解 Co-Ni-P 皮膜は、アモルファスでピンホールも少なく、皮膜の電位も鉄素地の電位に近いため接触腐食電流値も小さくなっていた。従って鉄の保護めっきとして有効であると思われる。

4. 結 言

無電解 Co-Ni-P 合金浴から、浴中の CoSO_4 と NiSO_4 の濃度比を変化させて得られた、各皮膜の鉄素地に対す

Fig. 8 Effect of quantities of dissolved iron in the samples after immersion on thickness.

る防食特性について 5 %NaCl 溶液を用いて検討した結果、次のことが明らかとなった。

- 1) 皮膜の腐食特性については、浸せき試験からすべての皮膜について浸せき直後では試料の重量は増加し、ピークに達した後は質量が減少し続ける傾向がみられた。また Ni-P皮膜が最も試料の重量の減少が多く、皮膜中の Co 比が増加するにつれて溶解し難くなり、Co-P皮膜が最も減量が少ないことがわかった。
- 2) 鉄素地への防食特性は、Ni-P皮膜よりも Co-P皮膜の方が良好であり、Co-Ni-P皮膜はさらに優れた性質を示した。これは Ni-P皮膜、Co-P皮膜、Co-Ni-P皮膜の順に皮膜自身の腐食電位がより卑な値をとり、しかも皮膜と鉄を組み合わせた場合の接触腐食電流密度が順に小さくなったため、鉄素地の腐食液中への溶解量が減少したといえる。

(平成 3 年11月表面技術協会第84回講演大会にて発表)
(1992-4-6 受理)

本論文中の非 SI 単位の SI 単位に対する換算表

量	単位記号	SI 単位による値
モル濃度	mol/L	$1\text{ mol/L} = 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
長さ	μm	$1\text{ }\mu\text{m} = 10^{-6}\text{ m}$
面積	cm^2	$1\text{ cm}^2 = 10^{-4}\text{ m}^2$
電流密度	mA/cm^2	$1\text{ mA/cm}^2 = 10\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$
電流密度	$\mu\text{ A/cm}^2$	$1\text{ }\mu\text{ A/cm}^2 = 10^{-2}\text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$

文 献

- 1) 青木公二, 鷹野 修; 金属表面技術, **35**, 460 (1984)
- 2) K. Aoki and O. Takano ; *Plating and Surface Finishing*, **73**, 136 (1986)
- 3) 鷹野 修; 実務表面技術, **27**, 36 (1980)
- 4) 鷹野 修, 石橋 知; 金属表面技術, **19**, 345 (1968)
- 5) 土肥信康, 加藤幹男; 金属表面技術, **15**, 486 (1964)
- 6) 沖 猛雄; 金属電気化学, p.78 (共立出版, 1969)
- 7) H. H. Uhling ; 腐食反応とそ制御, p.191 (産業図書, 1968)