ニッケル-ダイヤモンド複合めっき皮膜の腐食に伴うカラー変化； 光音響的手法による評価

高橋忠昭*, 蓬田秀幸**, 吉村俊一*, 吉原佐知雄**, 佐藤栄一**

Color Change Induced by the Corrosion of a Ni-Diamond Composite Film ; Characterization by Photoacoustic Technique

Tadaaki TAKAHASHI*, Hideyuki YOMOGIDA**, Syun-ichi YOSHIMURA*,
Sachio YOSHIHARA** and Eiichi SATO**

Key Words : Photoacoustic Technique, Composite Film, Nickel, Diamond, Corrosion Resistance

1. 緒 言

複合めっきでは、金属と分散剤との組合せによって通常のめっき皮膜が単独では持ち得ない特性を引き出すことができ、その特性として耐摩耗性、耐食性、硬さなどの向上が見出されている¹⁾。また光音響分光法(PAS)は、電解めっきや無電解めっきの析出過程などの *in situ* 観測の手法として適用されている²⁾。

本報では、天然ダイヤモンドを分散粒子として用い、ニッケル-ダイヤモンド複合めっき皮膜を作製し、腐食溶媒中において、めっき皮膜の腐食に伴う皮膜表面の色の变化をPASにより評価することを試みた。

2. 実験方法

2.1 ニッケル-ダイヤモンド複合めっき皮膜の作製

めっき浴にはワット浴 (300g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 45g/L $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30g/L H_3BO_3) を用いた。分散粒子である天然ダイヤモンドは平均粒径1~3 μm のものをめっき浴中に0.1~1.0g/Lの濃度で懸濁した。pHは4.5とし、浴温は60℃とした。かく拌はスターラーを用いて行った。

めっきは定電流電解法により行い、作用極には面積1 cm^2 の99.99%の無酸素銅板(厚さ: 0.5mm)を用い、対極にはニッケル板(2 cm×3 cm)を用い、電析電流密度は2~8 A/dm²に変化させ、通過電気量は36C一定とした。

2.2 PASの測定

めっきした試料の表面中央部の面積が0.255 cm^2 にな

るようにマスキングテープを用いて被覆し電極とした。測定には自製のアクリル板製のセルを用い実験系は既報²⁾と同様のものを用いた。電流-電位曲線の測定は自然電位から+1.0V(vs. Ag/AgCl)までスイープ速度1 mV/sでアノードスイープした。また、定電流電解の測定は電流密度2 A/dm²で行い、通過電気量が36Cとなったところで測定を終了した。腐食溶媒には0.1mol/L塩酸水溶液を用いあらかじめ45分間窒素を吹き込んで溶存酸素を除去し、測定は窒素雰囲気下で行った。

3. 実験結果及び考察

図1にダイヤモンドの懸濁量1.0g/L、通過電気量36C、電析電流密度を2~8 A/dm²に変化させて電析させたニッケル-ダイヤモンド複合めっき皮膜の0.1mol/L塩酸水溶液中における電流-電位曲線及びPAシグナルの電位に対する変化を示す。めっき時の電析電流密度が高くなるほど電流-電位曲線におけるアノード電流値は小さくなりPAシグナルの減少の度合いは大きくなっている。皮膜中のダイヤモンドの含有量を重量分析により求めた結果、電析電流密度が高くなるにしたがって含有量は少なくなっていた。つまり、電析電流密度が高くなるほど皮膜中のダイヤモンドの含有量が少なくなるため皮膜の表面変化が起こりやすくなり、PAシグナル変化が大きくなっていると考えられる。また、0.4V(vs. Ag/AgCl)付近でのPAシグナルの増加及び減少は、電流-電位曲線上の変化とほぼ一致している。これはめっき皮膜表面の不動態皮膜の生成と破壊によるものであると考えられる。

図2に分極前後における皮膜表面のSEM写真を示す。電析電流密度が高くなるにつれて皮膜表面に存在するダイヤモンドが少なくなっており、分極後の変化も大きくなっているのが分かる。このようにPAシグナル変化は皮膜表面に存在するダイヤモンドの分散量の変化に関係

* 宇都宮大学大学院 (〒321 栃木県宇都宮市石井町2753)
Graduate School, Utsunomiya Univ. (2753, Ishii-machi,
Utsunomiya-shi, Tochigi 321)

** 宇都宮大学工学部 (〒321 栃木県宇都宮市石井町2753)
Fac. of Eng., Utsunomiya Univ. (2753, Ishii-machi,
Utsunomiya-shi, Tochigi 321)

Fig. 1 Dependence of plating current density on PA-signal and current-potential curves in 0.1mol/L HCl aq. sol. (— 2 A/dm² ---- 4 A/dm² - · - 8 A/dm²)

していると考えられる。

図3に電析電流密度 2 A/dm²、通過電流量 36C、めっき浴中のダイヤモンドの懸濁量を 0.1~1.0g/L に変えて電析させたニッケル-ダイヤモンド複合めっき皮膜を 0.1mol/L 塩酸水溶液中で電流密度 2 A/dm² で定電流電解させたときの通過電流量と PA シグナルの関係及びその皮膜表面写真を示す。PA シグナルの値は初期の値を 1 として規格化した。また、皮膜表面写真は、中央のサークル部分が分極後の表面であり、サークルの外側がもとのめっき表面である。PA シグナル変化をみると懸濁量が少ない 0.1g/L のものは急激に減少してから徐々に減少している。これは皮膜中に存在するダイヤモンドの含有量が少ないため、表面に存在するダイヤモンドが欠落した後の表面変化が少なくなるためであると考えられる。また、皮膜表面写真(図3(a))のサークルの内側と外側を比べれば分かるように、表面のダイヤモンドが欠落し皮膜の黒色が脱色しているのが分かる。懸濁量 0.5g/L のものは PA シグナルの変化が少なく、皮膜の表面変化(図3(b))も少なくなっている。一般にめっき浴中の分散粒子の懸濁量が増えるためめっき皮膜中の粒子の含有量が多くなることは知られている³⁾。つまり、皮膜中の含有量が多くなると表面の変化が起こりにくくなり PA シグナル変化が少ないと考えられる。懸濁量が 1.0g/L のものは初期の PA シグナル変化は少ないが、約 13C 付近で急激に減少している。これは皮膜に割れが生じたため(図3(c))皮膜表面で発生した弾性波の圧電素子への到達が妨げられ PA シグナル強度が減少したと考えられる。つまり、皮膜中のダイヤモンドの含有量

Fig. 2 Microphotographs of Ni-Diamond composite films before and after polarization at various plating current densities.

(before (a) 2A/dm² (b) 4A/dm² (c) 8A/dm², after (a') 2A/dm² (b') 4A/dm² (c') 8A/dm²)

Fig. 3 Dependence of suspension concentration on PA-signal curves in 0.1mol/L HCl aq. sol. and photographs of Ni-Diamond composite films.

(a) 0.1g/L, (b) 0.5g/L, (c) 1.0g/L)

が多くなると皮膜の応力腐食割れがおきやすくなると考えられる。

4. 結 論

ニッケル-ダイヤモンド複合めっき皮膜の塩化物イオン存在下での腐食過程に光音響分光法を適用することにより皮膜表面の腐食に伴うダイヤモンドの表面分散量の変化によるカラー変化を観測することができた。

(1992-11-25 受理)

文 献

- 1) 林 忠夫; 金属表面技術, 28, 490 (1977)
- 2) 吉原佐知雄; 表面技術, 43, 434 (1992)
- 3) 榎本英彦, 古川直治, 松村宗順; 複合めっき, p.64 (日刊工業新聞社, 1989)