

© 1991 ISIJ

論文

亜鉛めっき鋼板上に生成した黒色 Ni 皮膜の
解析市島 真司*・溝部 孝志*²・神田 勝美*³Structural Analysis of Black Nickel Deposits on Electroplated
Steel Sheet

Masashi ICHISHIMA, Takashi MIZOBE and Katsumi KANDA

Synopsis:

Electroplating in dilute Ni^{2+} electrolyte over limiting current density has been investigated as the blackening method for the electroplated steel sheet.

The structure of the black deposits on the electroplated steel sheet was analyzed by the X-ray diffraction method, scanning electron microscope, X-ray photoelectron spectrometer and glow discharge spectrometer and it was found that the surface of the black electroplated steel sheet was partly covered with small Ni granules of about 0.1 μm in diameter.

The small Ni granules were covered with Ni, Zn, and composite compounds, such as $Ni(OH)_2$, NiO , Ni_2O_3 , $Zn(OH)_2$ or ZnO and further covered with $Zn(OH)_2$, ZnO of around $\sim 100 \text{ \AA}$ thick.

Key words: blackening method; electroplated steel sheet; black Ni deposits; structure of deposits; binding energy; depth analysis.

1. 緒 言

亜鉛めっき鋼板は、通常の雰囲気では亜鉛が鉄より腐食速度が小さく¹⁾、鉄より電位が卑で犠牲的な防食作用を有することから未塗装用途あるいは塗装下地用途として広く使用されている。

数年前より、電気亜鉛めっき鋼板は鋼板を成形加工後、亜鉛めっきを施し、さらにクロメート処理を施すユニクロムめっきの代替として、外観の光沢化、耐指紋性および潤滑性などの機能に対するニーズが強まり、未塗装用途の分野で広く使用されるようになった。さらに、最近、光学機器、音響機器あるいは複写機などの分野で鋼板に黒色塗料を被覆したプレコート鋼板に代わる黒色化した電気亜鉛めっき鋼板が製造原価低減のため採用されるようになった。

電気亜鉛めっき鋼板を黒色化する方法には数多くの報告^{2)~14)}が見られるが、最初に工業化されたものに、光沢化された Zn-Co-Mo めっき鋼板を電解処理によって黒色化する二つの方法²⁾³⁾がある。1984年より、これら

による方法²⁾で生産されている。

本報では、光沢化された Zn-Co-Mo めっき鋼板を、低濃度の Ni^{2+} を含む酸性めっき浴中で、限界電流密度以上で陰極電解処理することにより形成した黒色皮膜³⁾の構造を X 線回折、電子顕微鏡、X 線光電子分光法 (XPS)、グロー放電分光法 (GDS) などの分析法を用いて検討した。陽極電解処理で得られた黒色皮膜についても比較検討した。

2. 実験方法

2.1 黒色化処理

焼鈍済みの冷延鋼板をめっき原板として用い、めっき量 10 g/m^2 の光沢 Zn-Co-Mo めっき¹⁵⁾を施した後、Table 1 に示した黒色化処理条件で陰極電解処理を行った。また、必要に応じて、#800 エメリー紙で研磨した Zn 板、Ni 板、Fe 板を用いた。

2.2 黒色度の測定

黒色度の測定はスガ試験機(株)製、SM カラーコンピュータ SM-4-CH¹⁶⁾を用い、45度拡散方式で測定

平成元年9月 GALVATECH '89 にて一部発表 平成2年11月13日受付 (Received Nov. 13, 1990)

* 東洋鋼鋳(株)技術研究所(現:東洋製鐵グループ総合研究所)(Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co. Ltd., Now Corporate Research & Development Toyo Seikan Group)

*² 東洋鋼鋳(株)技術研究所(Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co. Ltd., 1296 Higashitoyoi Kudamatsu 744)

*³ 東洋鋼鋳(株)技術研究所 工博(Technical Research Laboratory, Toyo Kohan Co. Ltd.,)

Table 1. Bath composition and conditions of black Ni electroplating.

Bath composition	NiSO ₄ ·6H ₂ O : 0.11~0.95 kmol/m ³ (NH ₄) ₂ SO ₄ : 0.19 kmol/m ³
Electroplating conditions	Temperature : 40°C pH : 3.5 CD : 5~30 A/dm ²

Note : — Standard treatment condition

し, Lab 系色座標の L 値で示した. L 値は一般に白色度を示す指標として用いられており, L 値が高いものほど白く, 低いものほど黒くなることを示唆している.

2.3 陰極電流効率の測定

黒色皮膜は, 5% 水酸化ナトリウム溶液で下層の亜鉛層を溶解し, 原板から黒色皮膜層を剥離した後, 濃塩酸および濃硝酸を用いて溶解し, 溶液を(株)日立製作所製, 原子吸光光度計日立 508A を用いて Ni 量を求め, 電流効率を算出した.

2.4 分極曲線の測定

日亜計器(株)製, 日亜ポテンショスタット HP-L5A を用いて, 自然電極電位より卑の方向へ定電位分極し, 析出皮膜の黒色度に及ぼすめっき浴組成及び処理条件の影響を調べた. 試験片の面積は 2 cm², 分極速度は 100 mV/min である. その他の条件は Fig. 3 に示した.

2.5 結晶構造の測定

結晶構造は, 理学電機(株)製, X 線回折装置 RAD-RB で, ターゲットに Cu を用いて, 測定した.

2.6 外観観察

黒色皮膜の外観は, 日本電子(株)製, 走査型電子顕微鏡 (SEM) JSM-35 を用いて観察した.

2.7 結合状態および深さ方向の分析

原子の結合状態の分析は, PERKIN ELMER Co. Ltd. 製, ESCA PHI 5100 を用いて, 深さ方向の分析は XPS および島津製作所(株)製, グロー放電分光分析装置 (GDS) GDLS-5017 を用いて行った.

3. 結果および考察

3.1 黒色皮膜の析出条件

黒色度に及ぼす浴中の Ni²⁺ 濃度, 陰極電流密度 (CD) および通電量の影響を Fig. 1 および Fig. 2 に示した.

CD の影響については, Ni²⁺ 濃度が 0.95 kmol/m³ と高い場合, CD が 30 A/dm² では, 均一な黒色皮膜は得られない. Ni²⁺ 濃度が 0.11 kmol/m³ と低くなると, CD が 20 A/dm² 以上で L 値が 20 以下の黒色度が得られる. しかし, CD が 5 A/dm² と低い場合には, 金属

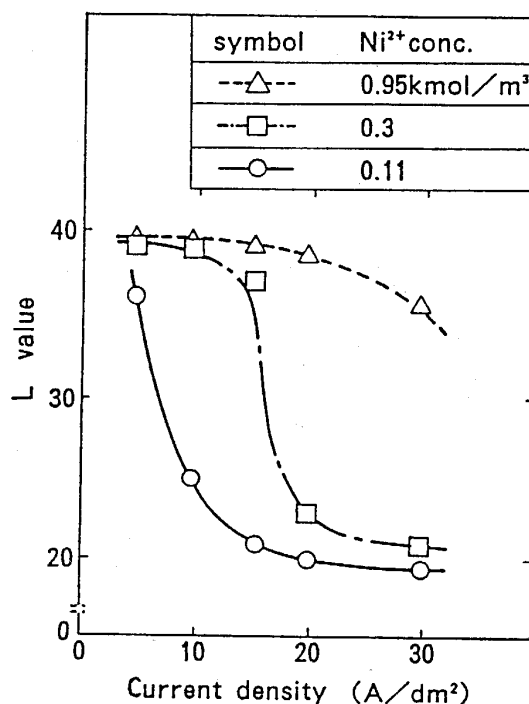


Fig. 1. Effects of current density and Ni²⁺ concentration on L value of black deposits on Zn-Co-Mo plated steel.

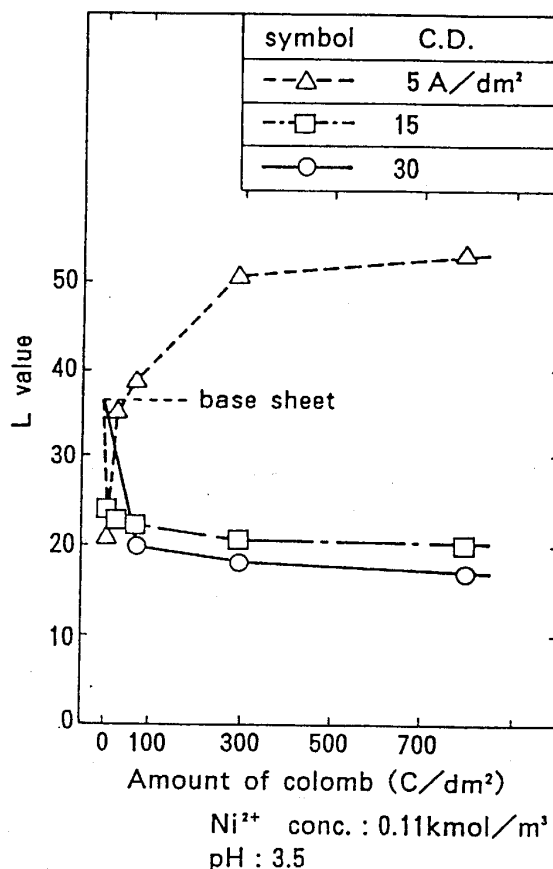
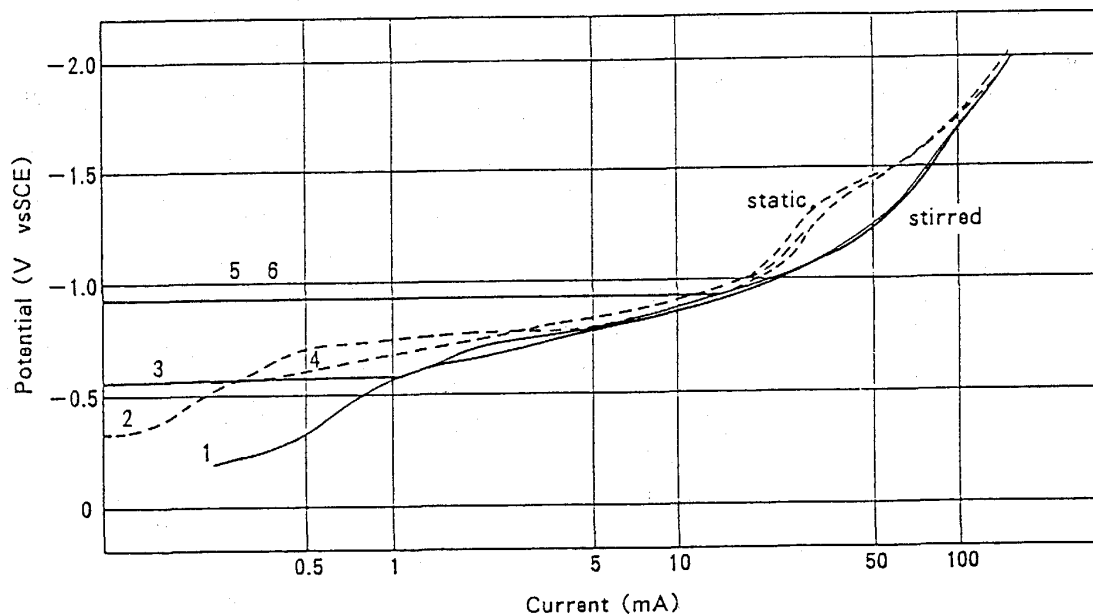


Fig. 2. Effects of current density and amounts of coulomb on L value of black deposits on Zn-Co-Mo plated steel.



1: Ni base sheet, stirred 2: Ni base sheet, static 3: Fe base sheet, stirred
4: Fe base sheet, static 5: Zn-Co-Mo plated steel sheet, stirred
6: Zn-Co-Mo plated steel sheet, static

Electrolytic condition; Ni^{2+} concentration: 0.11 kmol/m^3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ concentration: 0.19 kmol/m^3 , Temperature: 40°C , pH: 3.5, Agitation: Magnetic stirrer

Fig. 3. Effects of agitation and base metals on polarization curves.

光沢のある皮膜となる。すなわち、十分に黒色化した皮膜を得るためには Ni^{2+} 濃度は低く、 CD が高いほうが望ましい。

通電量の影響については、 CD 5 A/dm^2 の場合、通電量を増していくといったん、 L 値は低下するが、更に増すにしたがって L 値は高くなり一定の値となる。

一方、 CD 15 A/dm^2 においては通電初期から L 値が急激に低下し、通電量を増しても L 値は高くなり、徐々に低下する。 CD が 30 A/dm^2 と高い場合、通電量が 75 C/dm^2 (C/dm^2) で L 値が 20 以下と優れた黒色度を示し、通電量を増すと L 値はさらに低下し、黒色度を増すが、黒色皮膜の密着性が低下するため適正な通電量は $75 \sim 100 \text{ C/dm}^2$ であると考えられる。この時の電流効率は約 30% であった。

Ni^{2+} を含む溶液中での陰極電解時の反応状態を調べるため Ni 板、Fe 板および Zn 板の 3 種類の原板を用い、定電位法により分極曲線の測定を行った。原板は #800 エメリー紙で表面を研磨し、表面粗度の影響を受けないようにした。その結果を Fig. 3 に示した。

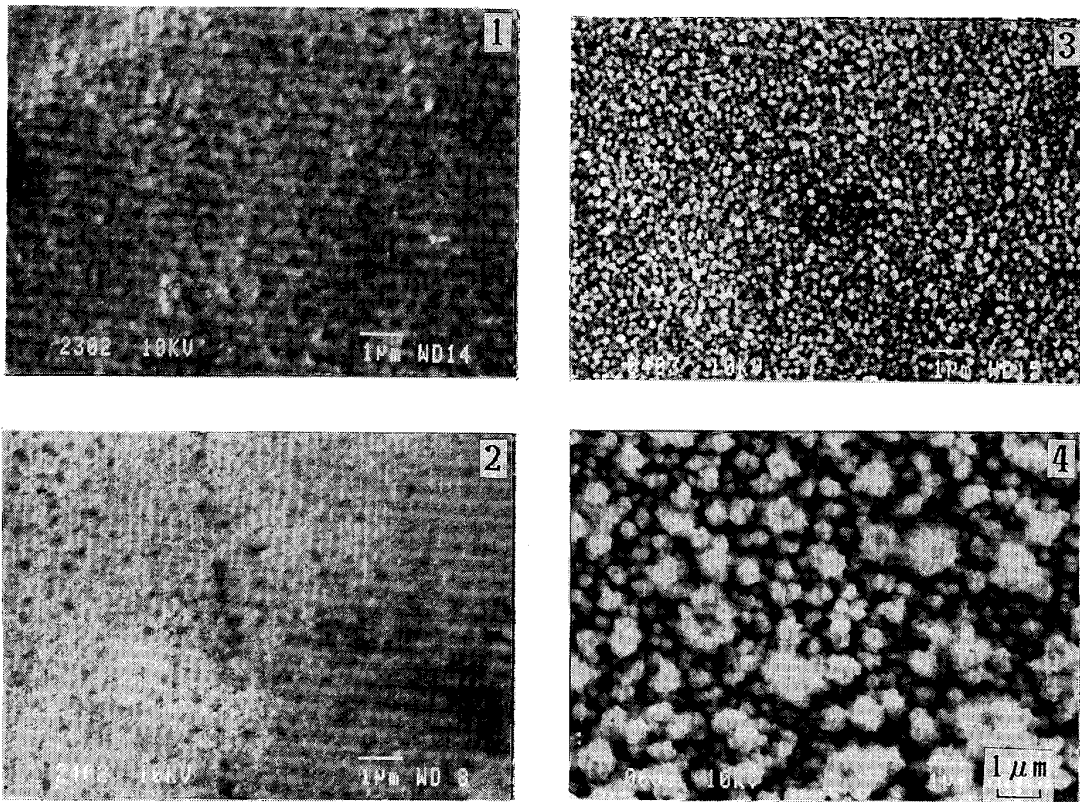
$-0.5 \sim -1.0 \text{ V}$ (*vs. SCE*) の領域においては、原板の種類および攪はんの有無により分極挙動に違いが見られた。すなわち、Ni および Fe 板表面には光沢のある金属 Ni が析出し、Zn 板の場合、Zn の溶解が生じ、不均一な皮膜が得られた。 $-1.0 \sim -1.5 \text{ V}$ (*vs. SCE*) の

領域においては原板の種類の影響は小さく、攪はんの有無により分極挙動に違いが見られた。すなわち、静止浴の場合、 -1.0 V (*vs. SCE*) から強い分極が見られるが、攪はんするとこのような分極は抑制される。 -1.8 V (*vs. SCE*) 以上の領域においては、いずれの試料も攪はんに関係なく同様な挙動を示し、黒色皮膜が析出する。

この分極は、静止浴の場合、陰極表面の近傍において水の電気分解が起こり、pH が上昇する結果、陰極表面に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の沈殿が生成し、 Ni^{2+} の陰極への拡散が抑制されるためと考えられる。また、 -1.8 V (*vs. SCE*) 以上に分極すると H_2 の放出が激しく起こるため、攪はんの影響が少なくなるものと考えられる。

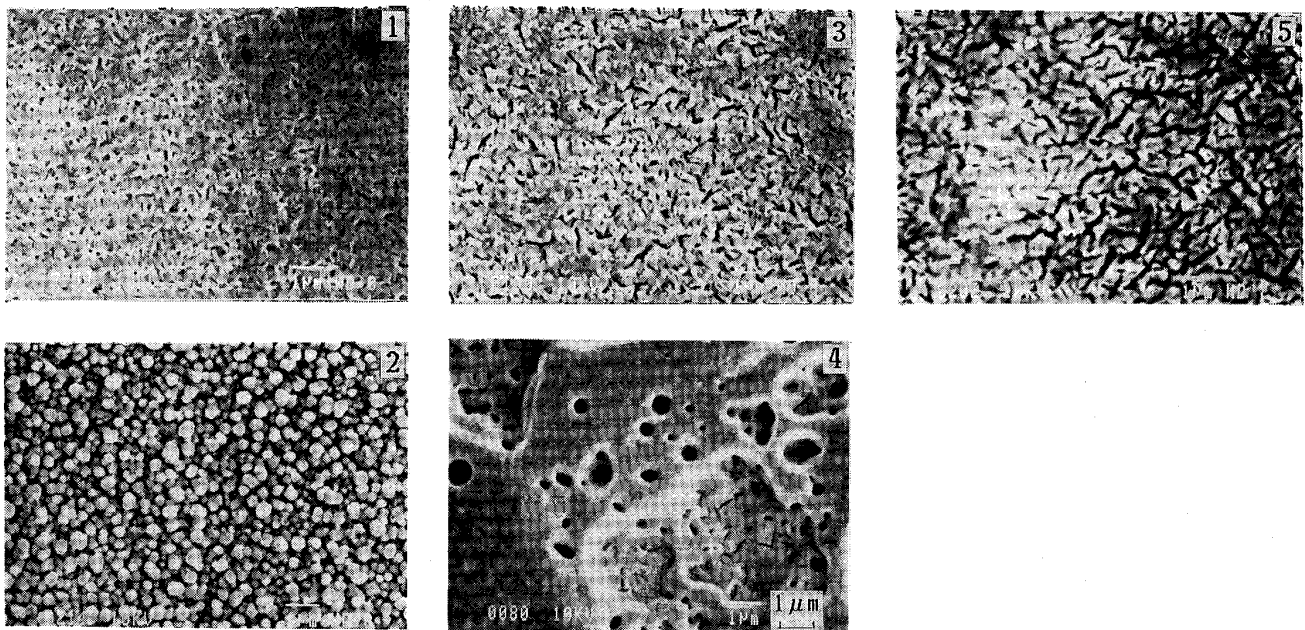
3.2 外観観察

電流密度を変えて陰極電解処理した皮膜の外観を Photo. 1 に示した。 CD 5 A/dm^2 においては、下地の Zn-Co-Mo めっき皮膜の形態を保持したまま Ni の析出が起こっているが、通電量を増すと徐々に平滑になる。一方、 CD 30 A/dm^2 で処理した場合、 75 C/dm^2 では、約 $0.1 \mu\text{m}$ の微粒子が不連続に析出しているが、さらに、通電量を増すと、微粒子は大きい集合物になる。均一な黒色外観をした皮膜を得るために、処理浴中に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、クエン酸あるいはホウ酸を添加して -3.0 V (*vs. SCE*)、 300 C/dm^2 で処理した場合の外観変化を Photo. 2 に示した。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を添加した場合は、微



- 1 : 5 A/dm², 75 C/dm²
 2 : 5 A/dm², 300 C/dm²
 3 : 30 A/dm², 75 C/dm²
 4 : 30 A/dm², 300 C/dm²
- Ni²⁺ concentration; 0.11 kmol/m³
 (NH₄)₂SO₄ concentration; 0.19 kmol/m³

Photo. 1. Morphologies of Ni deposits electroplated at different current density and amount of coulomb.



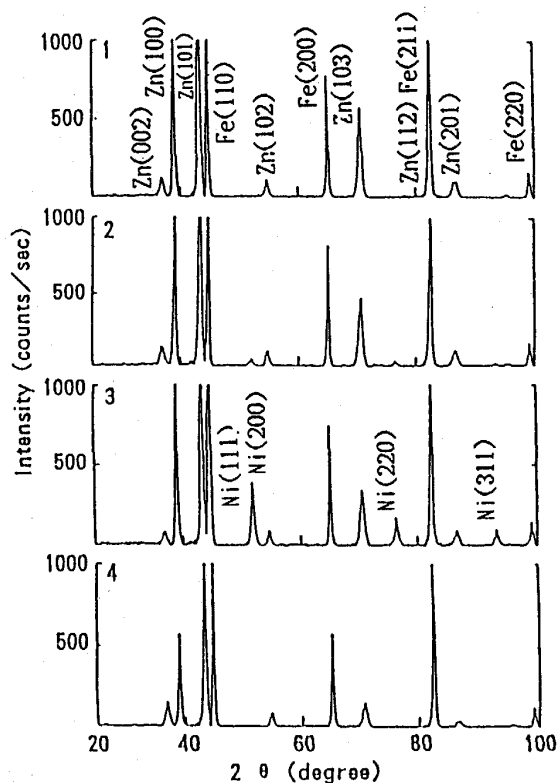
- 1 : Deposits of Zn-Co-Mo plated steel
 2 : Ni deposits electroplated in (NH₄)₂SO₄ bath
 3 : Ni deposits electroplated in citric acid bath
 4 : Ni deposits electroplated in boric acid bath
 5 : Anodic treatment in (NH₄)₂SO₄
- Ni²⁺ concentration; 0.11 kmol/m³
 Additive concentration; 0.19 kmol/m³

Photo. 2. Effects of additives in baths on morphologies of black deposits on Zn-Co-Mo plated steel.

粒子が $CD\ 30\ A/dm^2$, $75\ C/dm^2$ で処理した場合と同様に、不連続に析出しているが、クエン酸を添加した場合は、下地の Zn-Co-Mo めっきがクラック状に溶解され、下地の亜鉛の溶解が激しく起こるために、 $Ni(OH)_2$ の生成が抑制され、Ni が Zn-Co-Mo めっきの不溶部に析出するものと考えられる。また、ホウ酸を添加した場合には、ホウ酸の pH の緩衝作用により、 $Ni(OH)_2$ の生成が抑制され、局部的に緻密な Ni の析出が起こるものと考えられる。また、均一な黒色の外観を得るには、 $(NH_4)_2SO_4$ の添加が最も効果的であった。なお、比較のために Zn-Co-Mo めっき鋼板を $(NH_4)_2SO_4$ 溶液中で陽極電解処理した試料の外観を示した。この場合、脱亜鉛現象が生じ、スポンジ状の黒色外観となる。この黒色皮膜は乾燥することによって微細なクラックが生じ黒色度が増すほど深く進行している²⁾。

3.3 結晶構造

Zn-Co-Mo めっき上の標準的な黒色 Ni 皮膜の X 線回折パターンを Fig. 4 に示した。Ni, Zn, Fe の金属に起因するピークが認められる。その中で、Zn の (100), (103) 面に対応する 39° , 70.4° のピークは、黒色化処理すると減少する傾向が認められた。なお、Fig. 4 にお



1 : Deposits of Zn-Co-Mo plated steel
2 : Ni deposits; $30\ A/dm^2$, $75\ C/dm^2$
3 : Ni deposits; $30\ A/dm^2$, $300\ C/dm^2$
4 : Anodic treatment in $(NH_4)_2SO_4$

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of black deposits electroplated on Zn-Co-Mo plated steel.

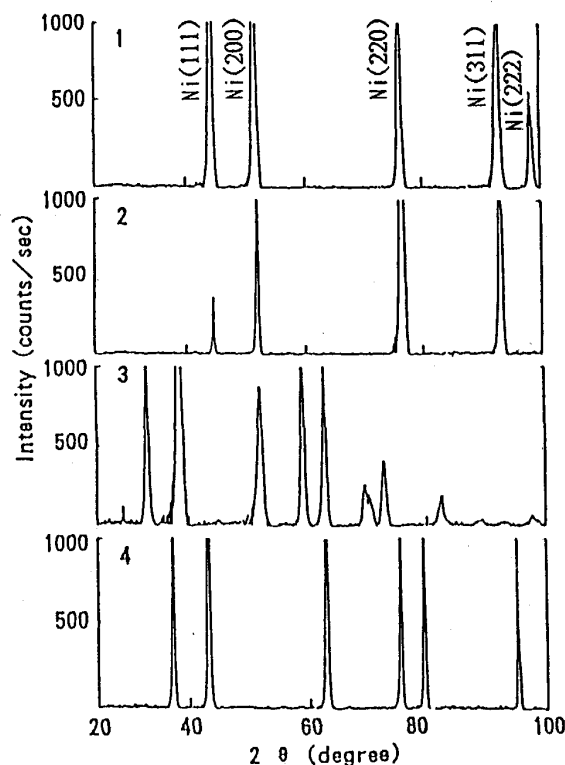
いて、(100) 面におけるピーク強度は明確に示されていないが、黒色化処理をすると 1764, 1410, 1126 (count/s) と減少した。そのほかのピークには大きな変化は見られなかった。この傾向は、Zn-Co-Mo めっきを $(NH_4)_2SO_4$ 溶液中で陽極電解処理をした場合にも認められ、陰極電解処理時に、Ni の析出と Zn の溶解が同時に起こっているものと考えられる。さらに、黒色皮膜層の結晶構造を調べるために Zn めっき層を 5% 水酸化ナトリウム溶液で溶解し、残存した黒色粉末の X 線回折パターンを測定した。Ni 板、 $Ni(OH)_2$, NiO と比較した結果を Fig. 5 に示した。

黒色粉末においては、金属 Ni の (111), (200), (220), (311), (222) 面に対応するピークが認められ、 $Ni(OH)_2$, NiO のような酸化物は検出されなかった。

3.4 XPS による表層の状態分析

黒色皮膜の最表層の結合状態を調べるため、Fe 板表面に標準的な黒色化処理を行い、XPS により皮膜分析を行った。

黒色皮膜の Ni (2p 3/2) と O (1s) の結合エネルギーを参照物質の金属 Ni 板、試薬特級の NiO、試薬 1 級担当の $Ni(OH)_2$, Ni_2O_3 と比較して、Table 2 に示した。



1 : Black Ni deposits
2 : Ni metal sheet
3 : $Ni(OH)_2$
4 : NiO

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of black Ni deposits compared with various Ni compounds.

Table 2. Binding energy of Ni(2p3/2) and O(1s) of black Ni deposits compared with various Ni compounds.

Specimen	Ar sputtering time (min)	Ni(2p3/2)(eV)			O(1s)(eV)	
		1	2	3	1	2
Ni sheet	0	—	—	856.0	—	531.7
	5	852.2	—	—	—	—
NiO	0	—	854	—	529.3	—
	5	—	854	—	529.3	—
Ni(OH) ₂	0	—	—	856	—	531
	5	—	—	856	529.3	531
Ni ₂ O ₃	0	—	854	—	529.3	531
	5	—	954	—	529.3	531
Black deposit	0	852.2	—	856	—	531
	5	852.2	—	856	529.3	531

NiO, Ni(OH)₂, Ni₂O₃ の 2p3/2 電子の結合エネルギーは、金属 Ni 板の Ar スパッタ後の 852.2 eV に対して、それぞれ、約 854, 856 および 854 eV に検出された。これに対して、Fe 表面に析出した黒色皮膜は 852.2 と 856 eV に検出された。一方、NiO, Ni₂O₃ の酸素の 1s 電子の結合エネルギーは約 529.3 eV に、また、Ni(OH)₂ の結合エネルギーは約 531.0 eV に検出された。これに対して、Fe 板上に析出した黒色皮膜の O の結合エネルギーは 529.3 eV と 531.0 eV に検出された。

黒色皮膜の Ar スパッタ時間を変化させた後の Ni の 2p3/2 電子および O の 1s 電子の結合エネルギーの変化を Fig. 6 に示した。Ni (2p3/2) が 852.2 eV および 856.0 eV に、また、O (1s) が 531.0 eV に検出されることから、最表層は Ni の水酸化物および金属と考えられる。Ar スパッタするにしたがって、水酸化物のピークは減少し、金属のみのピークとなる。一方、酸素の O (1s) のピークから、最表層の水酸化物のピークは徐々に減少し、酸化物のピークの割合が多くなる。すなわち、最表層には Ni の水酸化物が、また内部になるほど、NiO, Ni(OH)₂ などの Ni の酸化物が存在すると考えられる。なお、Table 2 に示したように、Ni の酸化物は Ar スパッタによって Ni への還元は生じない。

一方、Zn についてみると、Zn の 2p3/2 の結合エネルギーが 1022.6 eV また L₃M₄₅M₄₅ のオージェ電子によるピークが 266.9 eV に検出されることから Zn (OH)₂ あるいは ZnO が最表層を覆っているものと考えられる。Ar スパッタを 10 min, 40 min とするにしたがって、Zn の 2p3/2 の結合エネルギーは低エネルギー側にシフトし、1021.4 eV にピークを示す。この時、L₃M₄₅M₄₅ のオージェ電子によるピークは 264.7 eV と 260.7 eV に検出された。260.7 eV のピークは金属 Zn に対応することから内部は Zn (OH)₂ あるいは ZnO のほかに金属 Zn も Ni と同時に析出して入るものと考え

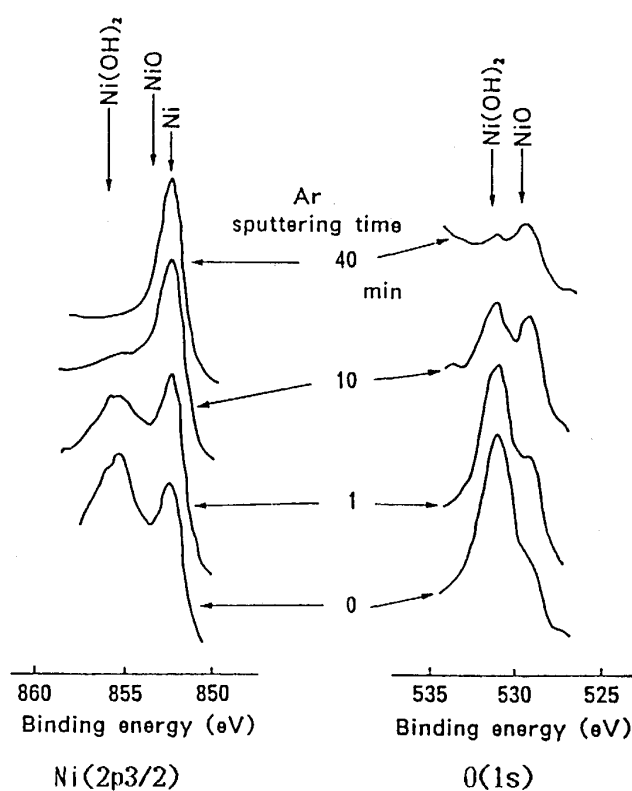


Fig. 6. Spectra of binding energy of Ni (2p3/2) and O (1s) of black deposits electroplated on steel sheet.

られる。

3.5 GDS による深さ方向の元素の分布

CD 5 A/dm² および 30 A/dm² で処理した板の Zn, Ni, O, H の深さ方向の分布を GDS で測定した結果を Fig. 7 に示した。いずれの場合にも、最表層に Zn のピークが認められる。CD 5 A/dm² で処理した場合、Ni 層に対応する部分で、Zn は検出されないが、CD 30 A/dm² で処理した場合には Ni 層に対応する部分で Zn が検出されることから、溶解した Zn が Ni 層中に混入して析出したものと考えられる。また、表層では Ni よ

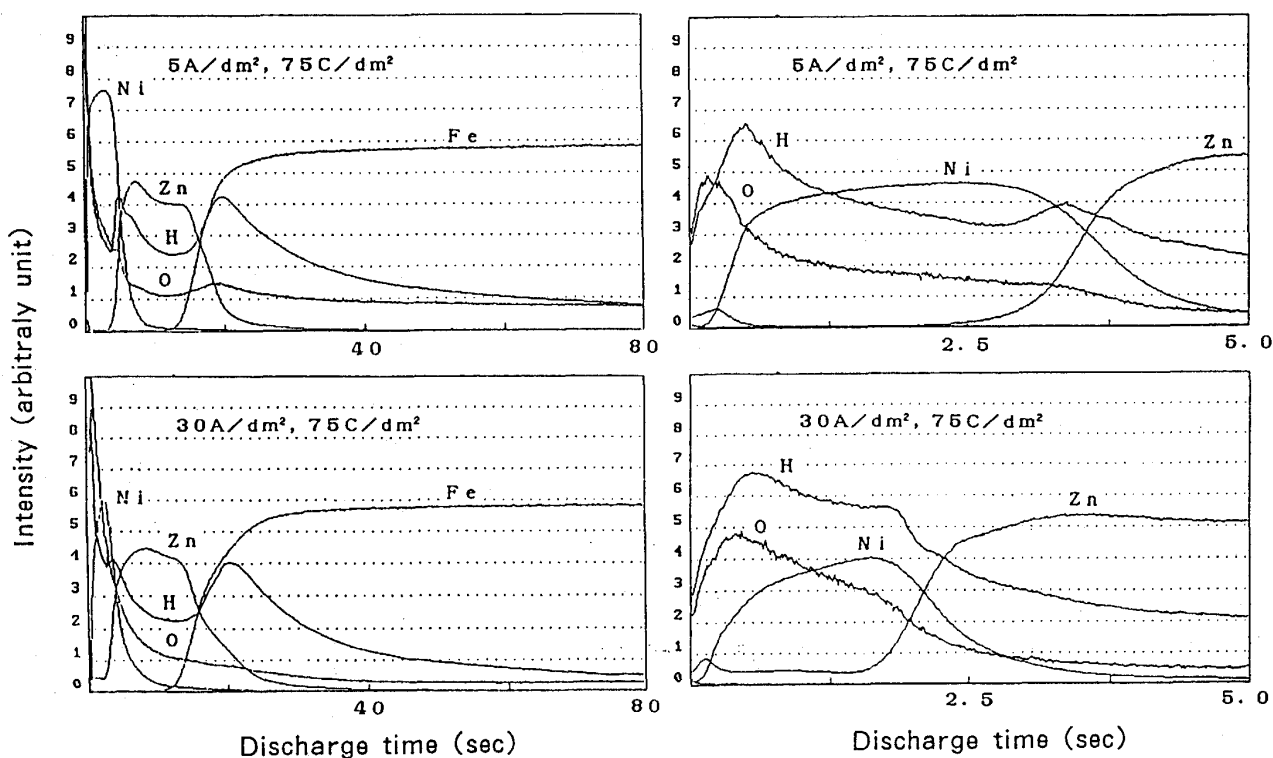


Fig. 7. Depth analysis by GDS.

りも Zn が多く存在し、XPS の結果から $\sim 100\text{\AA}$ の厚みの $\text{Zn}(\text{OH})_2$ および ZnO の化合物を主成分とした皮膜で覆われているものと推定される。一方、O、H の分布を見ると表層では 5 A/dm^2 と 30 A/dm^2 で処理したものは、ほとんど差は認められないが、内部においては 30 A/dm^2 で処理したもののほうが O、H の量が多い。

以上の結果、粒状の微粒子を有する表面形状と表層の Ni を主成分とする酸化皮膜によって、表面における光の吸収が大きくなるために黒色の外観を呈するものと考えられる。

4. 結 言

光沢化した Zn-Co-Mo めっき鋼板上に、低濃度の Ni^{2+} を含む浴中で、限界電流密度以上で陰極電解処理すると黒色皮膜が析出する。黒色皮膜は $0.1\mu\text{m}$ 程度の粒状の微粒子が不連続に電着した構造である。この微粒子は金属 Ni と少量の金属 Zn を内層に、その表面に Ni および NiO 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 Ni_2O_3 などの Ni の化合物や Zn および $\text{Zn}(\text{OH})_2$ や ZnO などの Zn の化合物で覆われており、さらに $\sim 100\text{\AA}$ の $\text{Zn}(\text{OH})_2$ および ZnO など Zn の化合物を主成分とした皮膜で覆われていると推定

される。

文 献

- 1) 日本鉛亜鉛需要研究会：亜鉛ハンドブック(1977)，p. 84 [日刊工業新聞社]
- 2) 坂本宣樹，宮田年明，佐久間彦弥：東洋鋼鉄，26(1984)，p. 59
- 3) 神田勝美，溝部孝志，国本勝信，乾 恒夫：特開昭 60-190588
- 4) 新藤芳雄，斎藤勝士，山崎文男，村田利道：特開昭 63-65086
- 5) 安谷屋武志，山下正明，窪田隆広，小泉宗栄，岡野泰裕：特開昭 62-290880
- 6) 丹田俊邦，古賀 武，本庄 徹，米沢数馬：特開昭 63-59377
- 7) 池田 聡，鈴木信和：特開昭 63-17920
- 8) 野村伸吾，堺 裕彦，中村寛司：特開平 1-180988
- 9) 中川善隆，出口武典：特開平 1-255675
- 10) 大原宗治：アルミニウム研究会誌(金属表面技術協会編)(1986)，p. 6
- 11) 市川 清：現場パンフレット(金属表面技術協会編)(1964)，p. 14
- 12) 家吉 実：金属材料，7(1967) 11，p. 25
- 13) K. HUBER：Electrochem. Soc.，100(1953)，p. 366
- 14) 神田勝美，溝部孝志，森下 智：特開昭 56-293
- 15) 有賀慶司，神田勝美：東洋鋼鉄，23(1976, 1977)，p. 29
- 16) スガ試験機(株)：色彩管理方法(1977)，p. 10