



## めっき皮膜の高度構造解析

加藤雅章、松本宏紀

名古屋市工業研究所 金属・表面技術研究室

キーワード：ニッケルめっき、硫黄系有機添加剤、化学状態

### 1. 背景と研究目的

ニッケルめっきは耐食性や機械的特性に優れており、主に装飾めっきの下地めっきとして使われている。光沢ニッケルめっきには一般に硫黄系の有機化合物が添加剤として用いられ、その一部が電解中にめっき皮膜に取り込まれる。硫黄の含有量と腐食電位には相関があり、耐食性の違いを積極的に利用した多層ニッケルめっきが防錆めっきとして広く利用されている。光沢ニッケルめっき皮膜中の硫黄の含有量は 100 ppm 程度であることが知られているが、皮膜中の硫黄の化学状態を皮膜そのもので調べた例は少ない。そこで本実験では BL6N1 の軟 X 線 XAFS を利用して各ニッケルめっき皮膜中の硫黄の化学状態を調べた。

### 2. 実験内容

ニッケルめっき浴には一般的なワット浴を用いた。めっき浴中に添加剤を入れない無光沢ニッケル、クマリン (1g/L) を添加した半光沢ニッケル、サッカリンナトリウム 3 g/L とブチンジオール 0.2 g/L を添加した光沢ニッケル、チオ尿素 0.1 g/L を添加したトリニッケルを準備し、電流密度 3 A/dm<sup>2</sup> で膜厚が 10 μm になるようにニッケルめっき皮膜を作製した。陽極には SK ニッケル (硫黄を含有するめっき陽極用ニッケル板) を用いた。

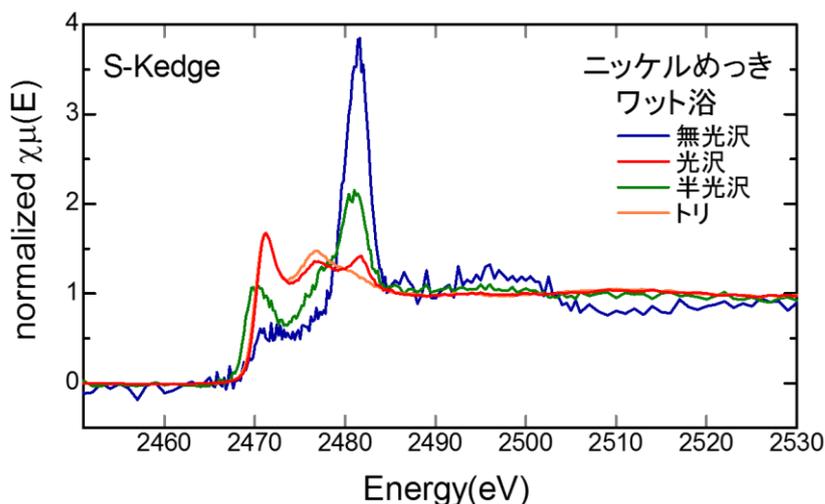


図1 ニッケルめっき皮膜中の硫黄の XANES

### 3. 結果および考察

1 次 X 線 (2550 eV) を照射したときの硫黄の蛍光 X 線強度から硫黄の含有量を算出した。無光沢 (7 ppm) 半光沢 (21 ppm) 光沢 (180 ppm) トリ (252 ppm) であった。硫黄系の有機化合物が添加されたトリと光沢で高い硫黄含有量になっていることが分かった。図 1 は各ニッケルめっきの硫黄の K 吸収端の XANES を測定した結果である。2471 eV と 2482 eV 付近に強い吸収ピークが見られた。硫酸ニッケル (標準物質) の測定から、2482 eV のピークは硫酸根 SO<sub>4</sub> に起因するものと考えられる。2482 eV のピークは無光沢、半光沢、光沢で確認され、めっき皮膜中に硫酸根の状態に取り込まれるものが存在することがわかった。一方、2471 eV は 2 価の硫黄と推定される。ニッケルめっき中では金属ニッケル中に固溶した状態で存在していると推測される。硫黄化合物を含まない無光沢、半光沢でも 2470~2471 eV にわずかにピークが見られる。これは陽極の SK ニッケルに由来した硫黄が皮膜中に取り込まれたものと推測される。