



## 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、装飾めっきや電鍍に利用されている。電鍍はめっき技術を利用して金型などのバルク体を形成する技術であり、スルファミン酸ニッケル（アミド硫酸ニッケル）を主成分としためっき浴が用いられる。スルファミン酸ニッケルめっき浴では添加剤に硫黄系有機化合物が用いられ、不溶性陽極を用いるとスルファミン酸が酸化されてアゾジスルホン酸が生成することが知られている<sup>1</sup>。これらの硫黄化合物の一部はめっき反応によって皮膜中に取り込まれるが、どのような状態で取り込まれるかを調べた例は少ない。そこで本実験では各種条件で作製したスルファミン酸ニッケルめっき皮膜中の硫黄の化学状態を BL6N1 の軟 X 線 XAFS により調べた。

### 2. 実験内容

めっき浴には一般的なスルファミン酸ニッケルめっき浴（アミド硫酸ニッケル 350 g/l、塩化ニッケル 5 g/l、ホウ酸 35 g/l）を用いた。添加剤を含有しない無光沢浴と添加剤を含有する光沢浴を準備し、陽極に電解ニッケルを用いて銅板を陰極としてめっき皮膜を作製した。次に添加剤を含有しない浴で陽極を白金板に変更して、めっき皮膜を作製した。電流密度 10 A/dm<sup>2</sup>、浴温 50°C の条件で膜厚 10 μm のニッケルめっき皮膜を作製した。

### 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。無光沢では 10 ppm、光沢では 52 ppm、不溶性陽極を使用した無光沢では 30 ppm であった。添加剤の硫黄や不溶性陽極の陽極酸化生成物が皮膜中に取り込まれていることが確認された。

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。無光沢では 2481 eV に吸収

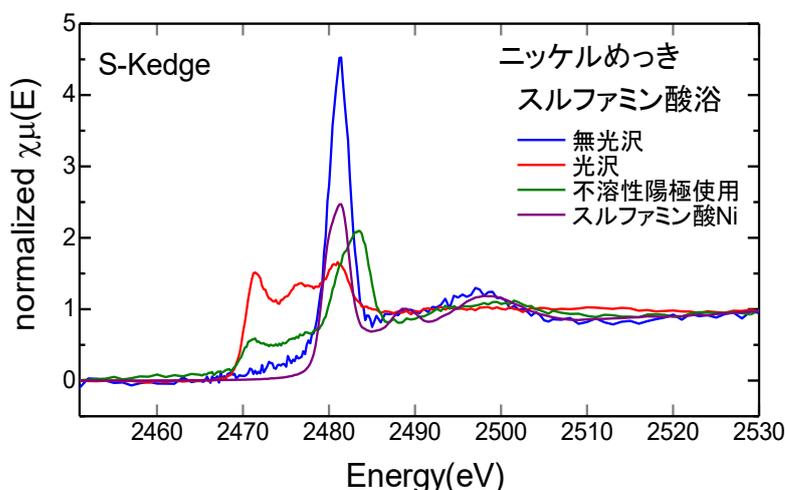


図 1 スルファミン酸ニッケルめっき皮膜中の硫黄の XANES

ピークが見られた。スルファミン酸ニッケル（標準物質）の測定から、2481 eV はスルファミン酸  $\text{NSO}_3$  に起因するものと考えられ、無光沢ではスルファミン酸が皮膜中に取り込まれていることがわかった。光沢では 2471 eV と 2481 eV に吸収ピークが見られた。2481 eV はスルファミン酸の取り込みと考えられる。2471 eV は  $-2 \sim 0$  価の硫黄と推定され、硫黄化合物の電解還元反応によって生成したものが金属ニッケル中に固溶したものと考えられる。一方、不溶性陽極を使用しためっきでは 2471 eV と 2484 eV に吸収ピークが見られた。2471 eV は金属中に固溶した硫黄と考えられる。また 2484 eV は不溶性陽極で酸化生成したアゾジスルホン酸が取り込まれたものと推測される。

### 4. 参考文献

1. 伊勢秀夫：NP シリーズ 電鍍技術とその応用（槓書店）、(1996) 108.