

ノンポーラスニッケルめっきの研究

<ESCA による酢酸，クエン酸ニッケル めっきの耐食性の評価>

大阪府立工業技術研究所東大阪分所 江口清一郎，小西三郎
自振協技術研究所 *寺峰禎次，磯村光男

1 目 的

自転車部品の装飾クロムめっきの耐食性は、ニッケルめっきの微少孔（ポロシター）に強く左右され、現行のめっき方法では耐食性は十分でない。そこで、pH 緩衝剤の H_3BO_3 の代りに酢酸，クエン酸などの有機物を利用したニッケルめっき浴からの電析物は、微少孔が少ないといわれていることに注目し、これらのめっき方法で得られためっき層をそれぞれ ESCA (X 線光電子分光法) により状態分析を行い、耐食性の優れためっき層を開発する基礎資料を求めたのでここに報告する。

2 実 験 方 法

2.1 実験装置および条件

ESCA は AEI 社の ES-200 型装置と、そのデータ処理には同社製の DS-100/32 型装置を使用した。X 線源は $AlK\alpha$ を用いた。なお、各元素の光電子スペクトルの結合エネルギーを、装置内に存在する炭化水素化合物の CIS の結合エネルギー (CIS: 285.0 eV) を基準にして補正した。

2.2 実験試料

ESCA の測定に用いるニッケルめっき試料は、バフ研磨した銅板上に浴組成，電解条件などを変えて行った。それぞれの浴組成，浴温は表 1 に、電解条件については表 2 に示すとおりである。なお、この試料の前処理（電解脱脂）は次の組成と電解条件によって脱脂処理を行った。

浴組成：NaOH 30g/l
 Na_2CO_3 30g/l
 ピロリン酸カリウム 10g/l
 表面活性剤 2 g/l

温度：60～85℃

陽極材料：Pt

陰極電流密度：10～20A/dm²

時間：1～2分

なお、脱脂後の中和処理は、HCl 溶液（3 N）で行った。それ以外の処理については、そのつど行った。

2.3 試料の洗浄

各種の Ni めっきを施した後、ただちに蒸留水で十分に水洗→エチルアルコール（3回）→アセトン（3回）の順で洗浄した。ESCA による測定はその後10分以内に

表 1 ニッケルめっきの浴組成および浴温

浴の種類	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (g/l)	$NiCl \cdot 6H_2O$ (g/l)	H_3BO_3 (g/l)	NH_4Cl (g/l)	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (g/l)	$C_6H_5O_7 \cdot (NH_4)_3$ (g/l)	添加剤	浴温 (℃)
ワット浴	250	40	30					49
ワット浴 H_3BO_3 なし	250	40						49
光沢ニッケル浴	250	40	30				サッカリン 1.4g/l ブチンデオール 0.15g/l	49
高濃度ニッケル-酢酸浴	240	45			45			49
低濃度ニッケル-酢酸浴		150		120	50			28
クエン酸浴		150		120		50		28

* 筆者寺峰禎次氏は53年2月13日急逝されました。ここに慎んで哀悼の意を表します。

表 2 各種ニッケルめっきにおける OIS の count 数/Ni 2 P 3/2 の金属ニッケルの count 数の割合

浴の種類	記号	DC (A/dm ²)	時間 (分)	電流波形	装置内 処理	O/Ni 比			S/Ni 比*
						—OH— —O—OH—	—O—	合計	
ワット浴	W	3.5	10	直流	室温	0.41	0.19	0.60	0.03
	W'	3.5	10	"	200℃	0.06	0.01	0.07	
	W-1	20	15	10:90 (パルス)	室温	0.34	0.12	0.46	
	W-2	20	15	1:99 (")	"	0.33	0.13	0.46	
	W-pH	3.5	6	直流	"	0.50	0.16	0.66	
ワット浴 H ₃ BO ₃ なし	WNN	3.5	10	"	"	0.53	0.22	0.75	
	WNN'	10	1	"	"	1.28	0.49	1.77	
光沢ニッケル浴	WB	3.5	10	"	"	0.69		0.69	0.054
	WB'	3.5	10	"	200℃	0.09		0.09	0.036
	WB-1	20	15	10:90 (パルス)	室温	0.52		0.52	0.053
	WB-2	20	15	1:99 (")	"	0.45		0.45	0.044
高濃度ニッケル-酢酸浴	HNiA	3.5	10	直流	"	0.35	0.17	0.52	
	HNiA-1	12.5	15	10:90 (パルス)	"	0.41	0.16	0.57	
	HNiA-2	12.5	15	1:99 (")	"	0.40	0.16	0.56	
	HNiA-22	20	15	1:99 (")	"	0.84	0.16	1.00	
低濃度ニッケル-酢酸浴	LNiA	6	2	直流	"	0.29	0.06	0.35	
クエン酸浴	LNiC	6	2	"	"	0.43	0.09	0.52	

*S 2 P の count 数/Ni 2 P 3/2 の金属ニッケルの count 数の割合

高真空 (10⁻⁷ torr 以下) で行った。

3 実験結果および考察

3.1 Ni めっき

浴組成および電解条件の相違によって電析物 (めっき) がどのような状態にあるかを知ることは、電析物の耐食性、Cr めっきのつきまわりなどの改善にとって重要と考えられる。したがって、電析物の存在形態に重点をおいて測定した。

3.1.1 ワット浴、光沢ニッケル浴およびほう酸を含まないワット浴の場合

Ni 2 P 3/2: これらの浴から生成した Ni めっき試料の Ni 2 P 3/2 におけるスペクトルを図 1 および図 2 に示す。ワット浴 (W 浴) と光沢ニッケル浴 (WB 浴) の場合、パルス法において WB 浴がわずかに Ni 酸化物の量が多いスペクトルが現われた。金属 Ni の量 (金属 Ni のカウント数 / Ni の酸化物のカウント数の割合) をパルス法と直流法と比較した場合に、W 浴および WB 浴ともにパルス法において高かった。H₃BO₃ を含まない W 浴 (WNN 浴) では、それを含む W 浴より金属 Ni の量

が低く、高電流密度では NiO よりもエネルギーが高い酸化物が現われた。高 pH の W 浴 (W-pH) では、pH 4.0 の W 浴と大体同じであった。

OIS: パルス法において W 浴では Oxolation (—OH—, —O—OH) と Oxolation (—O—) の酸素に分離されて検出できた。しかし、WB 浴では —OH—, —O—OH が支配的で分離できなかった。このことは直流法においても全く同じであった。これらの結果から、WB 浴では水分子が吸着しやすいものと思われる。この水分子の吸着量を Ni 2 P 3/2 の金属 Ni 量との割合から算出すると表 2 のようになり、W 浴および WB 浴ともにパルス法が直流法よりも低いことがわかる。したがって、Ni 2 P 3/2 において金属 Ni 量がパルス法において高く (Ni の酸化物の量が低い。すなわち、酸化物のバックグラウンドが低い。) なるものと思われる。ただし、WB 浴において NiO に相当するスペクトルが現われる原因については明らかにできないが、光沢剤の吸着に基づく析出物の欠陥部に水分子が吸着したものと思われる (図 3, 4 参照)。

S 2 P: 光沢剤を添加した WB 浴ではパルス法においても検出され、その状態は NiS に相当する結合エネルギーを示した。

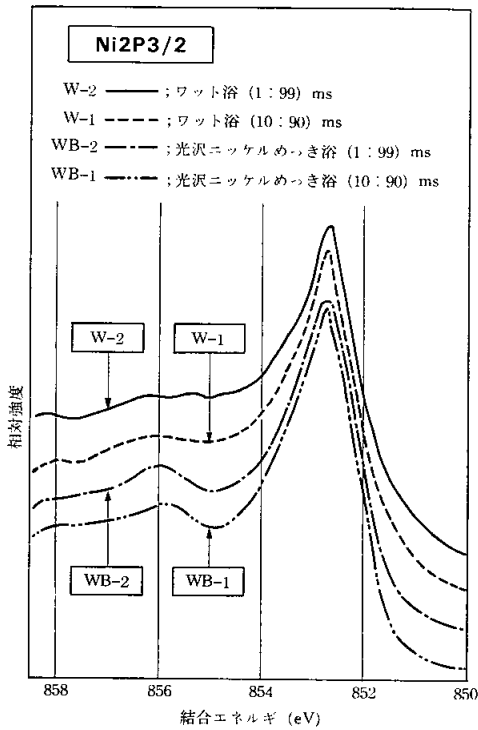


図 1 ワット浴および光沢ニッケルめっき浴におけるパルスめっきの Ni 2 P 3/2 の光電子スペクトル

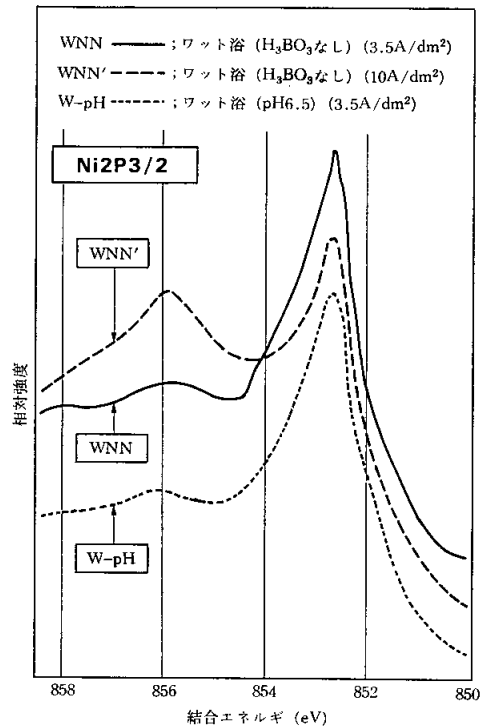


図 2 ほう酸を含まないワット浴と高 pH のワット浴からのニッケルめっきにおける Ni 2 P 3/2 の光電子スペクトル

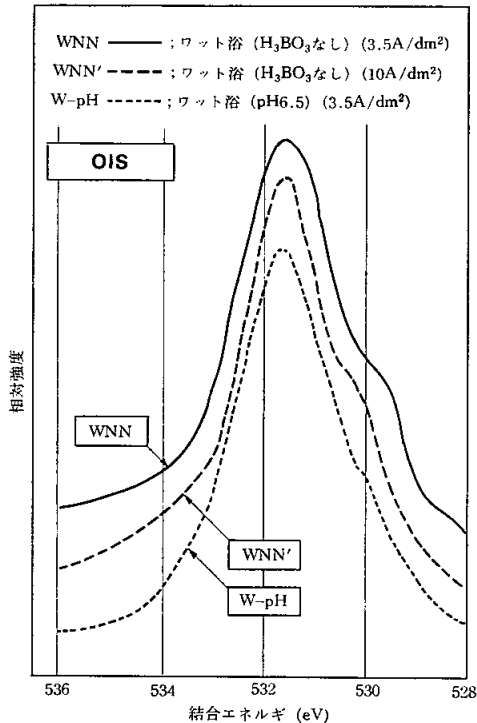


図 3 ほう酸を含まないワット浴ならびに高 pH のワット浴からのニッケルめっきにおける OIS の光電子スペクトル

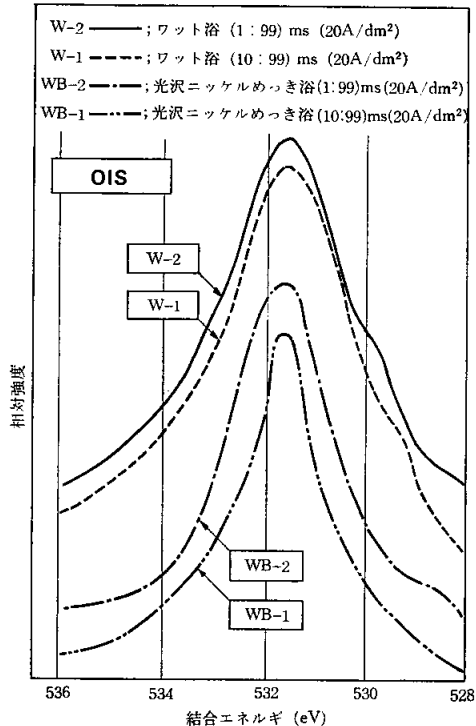


図 4 ワット浴および光沢ニッケルめっき浴におけるパルスめっきの OIS 光電子スペクトル

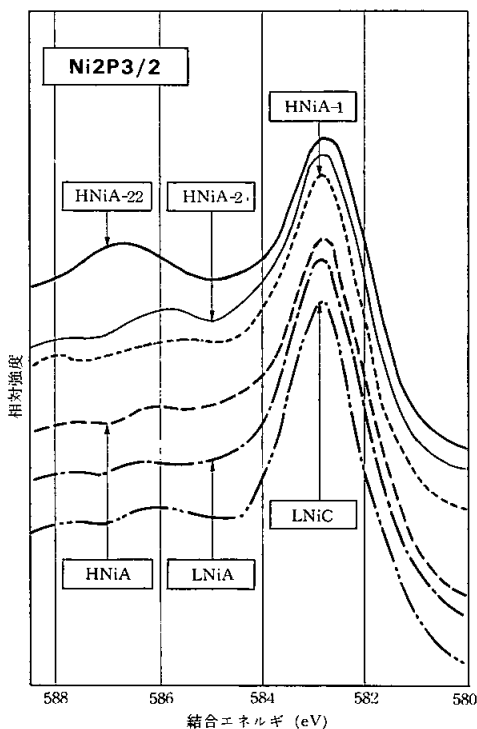


図5 ニッケル酢酸浴とクエン酸浴からのニッケルめっきのNi2P3/2の光電子スペクトル

3.1.2 有機物を利用しためっき

ここでは、高濃度ニッケル酢酸浴(HNiA浴)および低濃度ニッケル酢酸浴(LNiA浴)あるいはクエン酸添加浴(LNiC浴)からのめっきの状態について検討した。

Ni2P3/2: HNiA浴の場合、高い電流密度でNiOのスペクトルが検出される。この試料を肉眼によって観察すると緑色生成物が見られる。おそらくNiの酸化物と考えられる。したがって、酢酸浴の使用電流密度はW浴やWB浴よりも低いことがわかる。低い電流密度[3.5 A/dm², 12.5 A/dm² (パルス法)]では、金属Ni量はW浴とほとんど同じで、また、その量はパルス法と直流法と同じであった。LNiA浴では金属Ni量はそれよりも多かった(図5参照)。

OIS: HNiA浴, LNiA浴およびLNiC浴からのめっきにおけるOISのスペクトルを図6に示す。図6から、これらの浴からのめっき表面は電解条件が変わっても、W浴と同じようにOlation(—OH—, —O—OH)とOxolation(—O—)の混合酸素が混在していることが認められる。

なお、金属Ni量は一般に表2に示すOISのカウン卜数/Ni2P3/2の金属Niのカウン卜数の割合が少ない

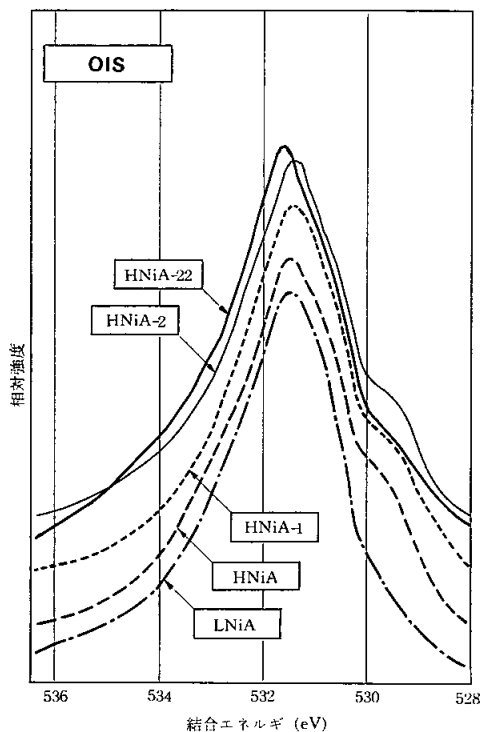


図6 ニッケル酢酸浴で電解条件を変えた場合に生成されたニッケルめっきのOISの光電子スペクトル

方が多い傾向にあった。したがって、LNiA浴からのめっきは水分子および酸と吸着しにくく、また、金属Ni量の多いことから耐食性が期待できる。

4 結 言

以上の分析結果から次のことがわかった。

- (1) 電析物の金属Ni量は、ワット浴および光沢ニッケル浴のもので直流法よりパルス法において多い。
- (2) 電析物の金属Ni量は、酢酸ニッケルを用いる浴のものにおいて直流法とパルス法で差はなく、ワット浴のパルス法と同じであった。ただし、電流密度が高い場合はNiOが生成され、その量は極端に下がった。
- (3) 電析物の金属Ni量は、電析物の酸素量が少なくなるに従い多くなる傾向にあった。
- (4) 電析物の酸素の状態は、光沢剤を添加した浴のものでは—OH—, —O—OHの酸素のみを示すが、他の浴では—OH—, —O—OH, —O—の混在を示した。
- (5) 低濃度ニッケル酢酸浴からの電析物は、吸着の水分子ならびに酸素量が少なく、金属Ni量が多く検出され、耐食性が期待された。