

第4章 リンを誘起共析した合金めっき

4.1 クエン酸浴からの電気Ni-P合金めっき

4.1.1 緒言

電気Ni-P合金めっきは良好な光沢を有し、皮膜中のリン含有率が約18at%以上になると非晶質構造となり優れた耐食性を示す¹⁻⁶⁾。この合金めっきはニッケルめっき浴に亜リン酸を添加したpH2以下の強酸性浴から得られる。しかし、第1章で述べたように、この浴では、1)めっき液が酸性であるため、めっき素地の腐食性が高い、2)低電流密度におけるめっき皮膜の電流効率が著しく低くてめっき厚さが不均一になる、3)めっき皮膜のリン含有量の電流密度依存性が大きくて均一組成のめっき皮膜が得られないなどの欠点を有している。

本節では、電気Ni-P合金めっきの欠点を改善する目的で、クエン酸を添加した電気Ni-P合金めっきについて、浴のpH緩衝作用、めっき皮膜の外観に及ぼすめっき電流密度、浴温、pHなどのめっき条件の影響を検討した。

4.1.2 実験方法

めっき浴には0.38M硫酸ニッケル、0.13M塩化ニッケル(全ニッケル濃度として0.51M)、0.5Mホウ酸、0.5Mクエン酸ナトリウムを基本浴とし、これに亜リン酸濃度(あるいは亜リン酸水素ナトリウム)を0~2Mとしためっき液(以後、クエン酸浴と称す)を用いた。浴のpHは1M NaOH溶液ならびに10M硫酸を用いて調整した。比較のための従来浴としては、ワット浴(0.96M硫酸ニッケル、0.12M塩化ニッケル、0.5Mホウ酸)に亜リン酸濃度を0~2Mとしためっき液(以後、ワット型Ni-P合金めっき浴と称す)を用いた。

めっき皮膜の外観に及ぼすめっき条件の影響をハルセル試験で検討した。ハルセル試験は液量267cm³、通電電流3A、めっき時間5分間、浴温30~90℃、浴pH3.5、空気かくはんの条件で行った。めっき素地には圧延銅板を、アノードには電解ニッケル板を用いた。めっき後にハルセルパネルの各電流密度位置におけ

るめっき皮膜のリン含有量を，エネルギー分散型X線分析装置（フィリップス製 EDAX9900型）を用いて測定した。

めっきの均一電着性は，ハーリング-ブラムセル⁸⁾を用いて測定した。その条件は液量1.5dm³，通電電流2.4A，めっき時間15分間，空気かくはんとした。めっき素地は圧延銅板（60×100×0.2mm）とし，アノードにはニッケル板を用いた。2枚の銅板からの距離が1：5ならびに1：10になる位置にアノードを配置してめっきを行った。均一電着性はめっき後の析出量の重量比からフィールドの式を用いて計算で求めた。

めっき液の滴定曲線の測定には自動滴定装置を用いた。試料50cm³に2M NaOH溶液をかくはんしながら滴下し，そのpH変化をpH計を用いて測定した。

4.1.3 結果と考察

4.1.3.1 めっき液のアルカリ滴定曲線

種々の濃度の亜リン酸を含むニッケル溶液およびクエン酸を添加したニッケル溶液のアルカリ滴定曲線を図4.1に示す。図中の○記号は沈殿の生成が認められるpH位置を示す。亜リン酸を含まないニッケル溶液Aでは，pH約6.2で水酸化ニッケルの沈殿が認められた。一方，亜リン酸を含むニッケル溶液B～Eにおいては，沈殿形成が認められるpH値は6以下となった。この沈殿は溶解度の低い亜リン酸ニッケルであり，亜リン酸濃度が高くなるにつれて沈殿が形成されるpH値は低下した。一方，亜リン酸濃度1Mのニッケル溶液にさらにクエン酸を添加したF～I液においては，クエン酸濃度が高くなるにつれて沈殿が形成されるpH値は上昇し，クエン酸濃度が0.25M以上になると沈殿の形成は認められなくなった。これは，クエン酸がニッケルと錯イオンを形成し⁹⁻¹⁰⁾，亜リン酸ニッケルの沈殿形成が抑制されるためと考えられる。また，クエン酸を添加したニッケル溶液のpH緩衝性は大きく改善されており，クエン酸浴では電気Ni-P合金めっき時に起こる水素発生に伴う電極界面のpH上昇を抑制する効果が期待される。

4.1.3.2 亜リン酸濃度と浴pHによるめっきの外観変化

電気Ni-P合金めっきの外観への亜リン酸の影響をハルセルパターンとして図4.2に示す。クエン酸浴では，亜リン酸濃度が0.5M以上になると広い電流密度範

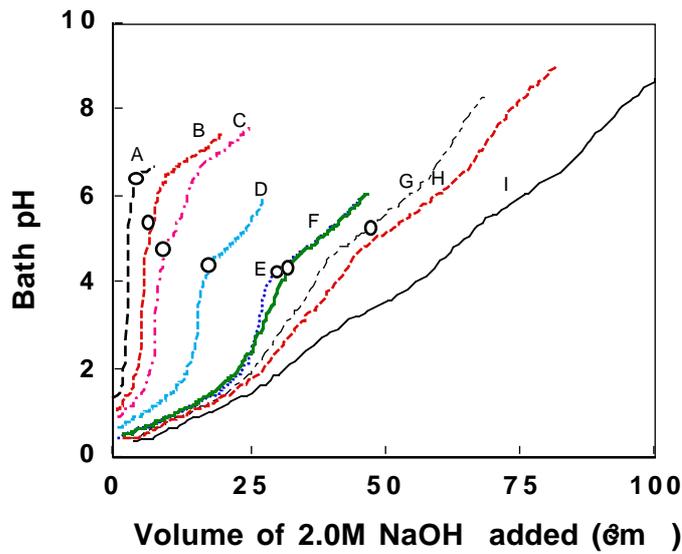


Fig.4.1 Titration curves of nickel plating baths.
 O point where precipitation was recognized.
 A: 0.38M $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ +0.13M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ +0.5M H_3BO_3
 B: A+0.1M H_2PHO_3 , C: A+0.2M H_2PHO_3 , D: A+ 0.5M H_2PHO_3
 E: A+1.0M H_2PHO_3 , F:E+0.1M citric acid, G: E+0.15M citric acid
 H: E+0.2M citric acid, I: E+0.5M citric acid
 All solutions contained 0.05M H_2SO_4 . Initial volume:50cm³

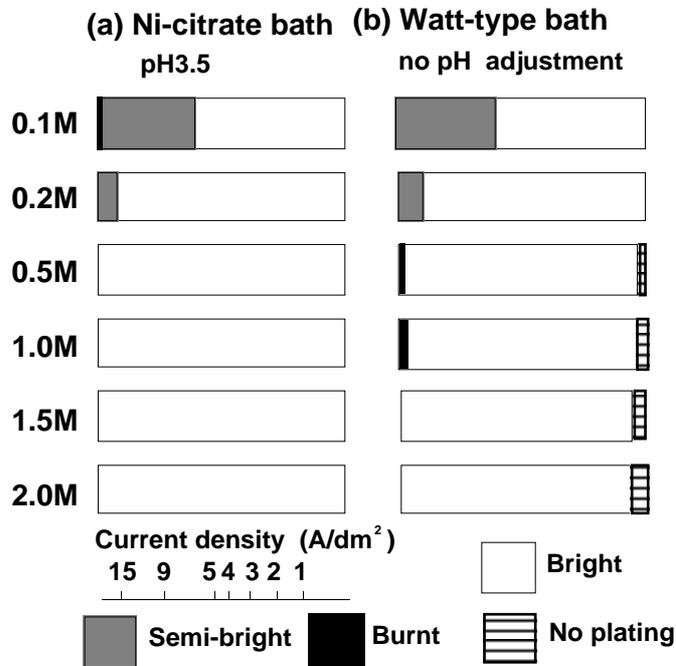


Fig.4.2 Changes in Hull cell patterns of Ni-P alloy deposits obtained from Ni-citrate bath and Watt-type bath with H_2PHO_3 concentration. (60 °C)

囲において同一色調の光沢めっき皮膜が得られた。一方，ワット型Ni-P合金浴では，低電流密度領域でのめっき厚さが薄く，亜リン酸濃度が0.5M以上になるとめっきされない領域が現れた。

浴pHがめっき皮膜の外観に及ぼす影響をハルセルパターンとして図4.3に示す。ワット型Ni-P合金浴では，pH2以上になると高電流密度側の領域で緑色の付着物が認められ，亜リン酸濃度1Mにおいてはより顕著になった。これはワット型Ni-P合金めっきでは，図4.1に示したように，pHが2を越える領域でpH緩衝性がほとんどなくなり，水素発生に伴う電極界面のpHの急激な上昇によってめっき皮膜に不溶性亜リン酸ニッケルが巻き込まれるためと考えられる。一方，pH緩衝性を有するクエン酸浴においては，浴pHが4でも広い電流密度範囲で光沢めっきが可能であった。

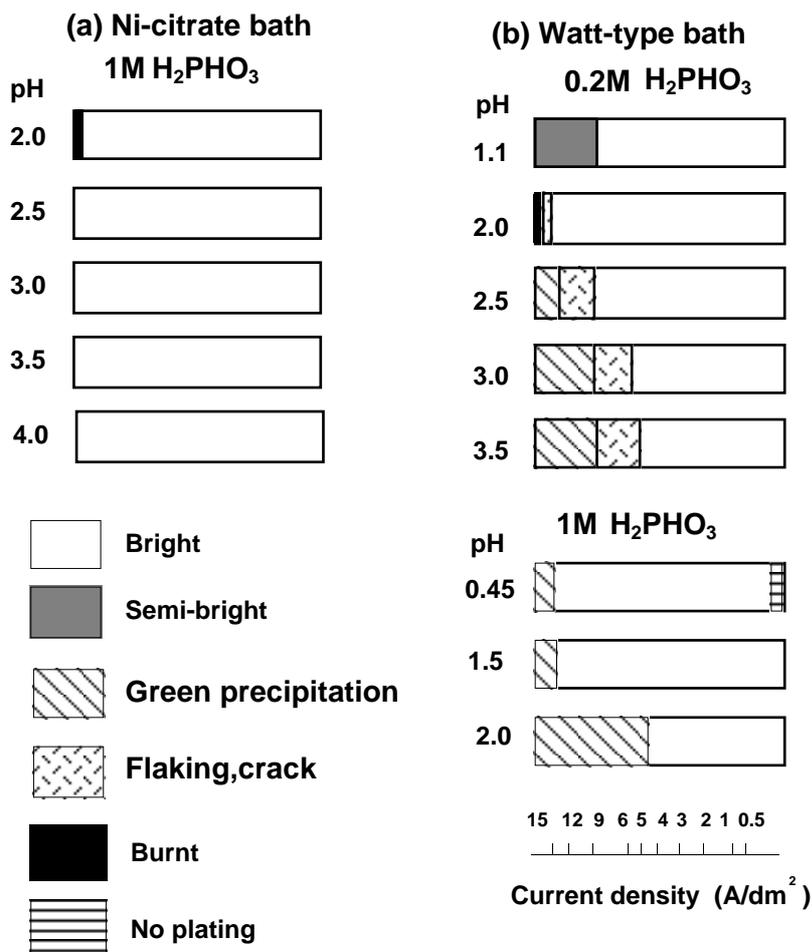


Fig.4.3 Changes in Hull cell patterns of Ni-P alloy deposits obtained from Ni-citrate bath and Watt-type bath with bath pH . (60°C)

4.1.3.3 めっき皮膜のリン含有量に及ぼすめっき条件の影響

クエン酸浴から得られるめっき皮膜のリン含有量に及ぼす亜リン酸濃度の影響を図4.4に示す。亜リン酸濃度が低い浴におけるめっき皮膜のリン含有量は低い電流密度領域でも20at%以上を示しており、リンを共析したニッケル合金めっきが非常に生成しやすいと考えられる。皮膜のリン含有量は亜リン酸濃度が高くなるにつれて全電流密度領域で増加したが、その効果は高電流密度領域で大きくなっていた。これは、低濃度の亜リン酸浴では、亜リン酸の電極界面への拡散が影響するためと考えられる。めっき浴の亜リン酸濃度を高めるとその影響を小さくすることができ、亜リン酸濃度1.0M以上においては全電流密度領域でリン含有量が20at%以上のめっき皮膜が得られた。

めっき皮膜のリン含有量に及ぼす浴温の影響を図4.5に示す。浴温が低い場合には、リン含有量は電流密度に強く依存した。浴温が上昇するにつれてリン含有量は3A/dm²以上の電流密度領域で増加し、それ以下の低電流密度領域では低下した。亜リン酸の電極表面への拡散現象から考察すると、浴温の上昇によるリン含有量の増加を説明することはできるが、低電流密度領域におけるリン含有量の低下は説明できない。電気Ni-P合金めっきにおけるカソード反応としてはNi-Pの析出反応ならびにニッケルの析出反応以外に水素発生反応があり、これらの反応の温度依存性がそれぞれ異なることが考えられる。クエン酸浴では、60以上の浴温において広い電流密度範囲で均一組成約23at%のめっき皮膜を得ることができる。

めっき皮膜のリン含有量に及ぼす浴pHの影響を図4.6に示す。クエン酸浴においては亜リン酸濃度が1Mと高く、まためっき浴中のクエン酸によるpH緩衝性があるためリンの共析に有利である。浴pHの上昇に伴ってリン含有量への電流密度依存性は小さくなる傾向を示し、浴pH3.5以上ではリン含有量20～23at%の均一な皮膜が得られた。

めっき浴のクエン酸 / Ni²⁺ 濃度比が及ぼすめっき皮膜のリン含有量への影響を図4.7に示す。クエン酸 / Ni²⁺ 濃度比が大きくなるとリン含有量は増加した。これは、クエン酸 / Ni²⁺ 濃度比が増加するとクエン酸によって錯化されたニッケルイオンが増加し、ニッケルの電析が阻害される⁹⁻¹⁰⁾ためと考えられる。

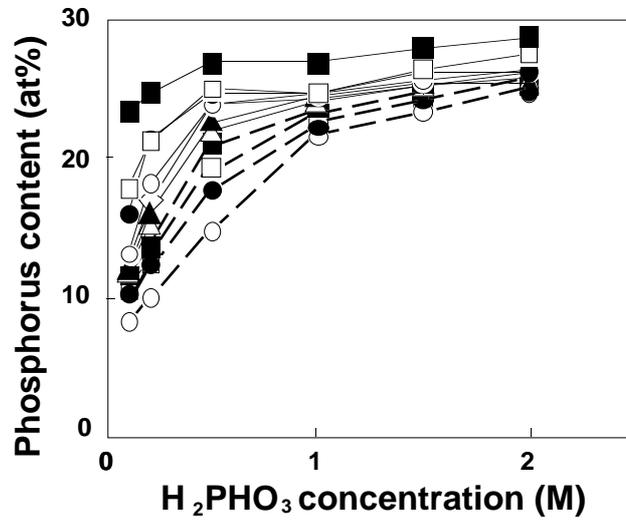


Fig.4.4 Effect of H₂PO₃ concentration on phosphorus content of Ni-P alloy deposits obtained from Ni-citrate bath. (60°C)

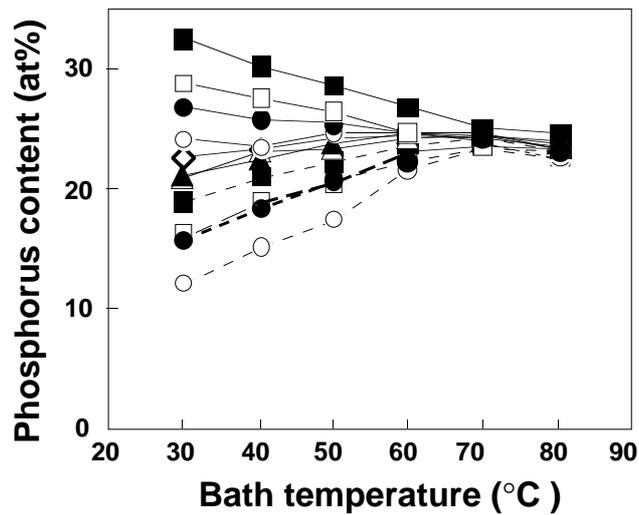
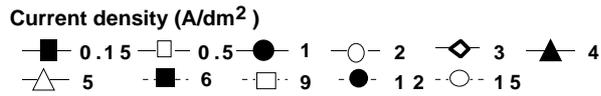
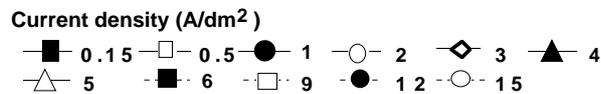


Fig.4.5 Effect of bath temperature on phosphorus content of Ni-P alloy deposits obtained from Ni-citrate bath. (1 M H₂PO₃, pH3.5)



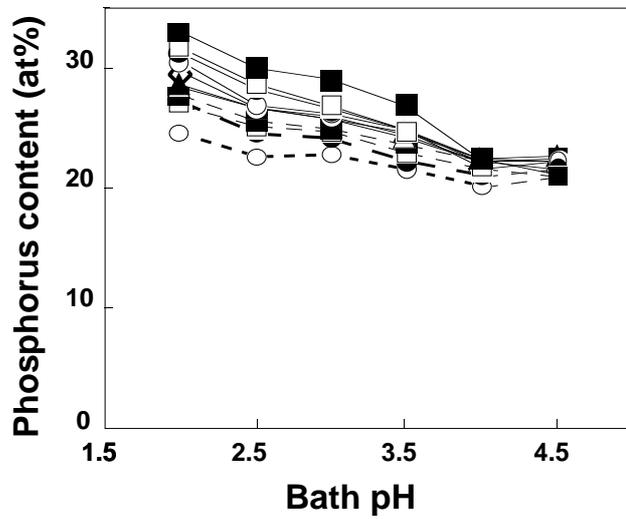


Fig.4.6 Effect of the bath pH on phosphorus content of Ni-P alloy deposits obtained from Ni-citrate bath. (1 M H₂PO₃, 60°C)

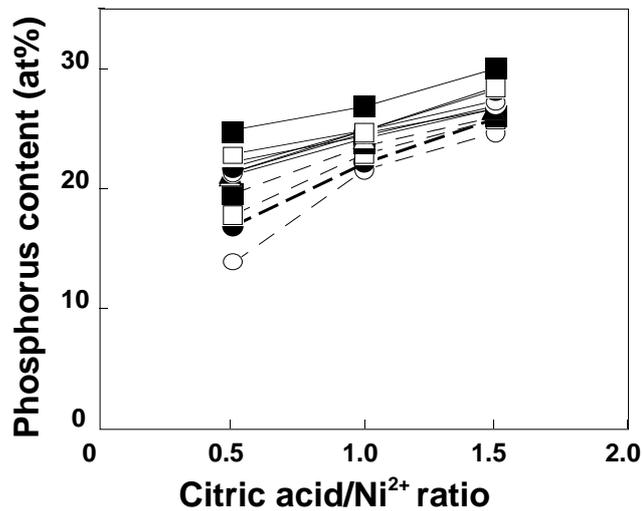
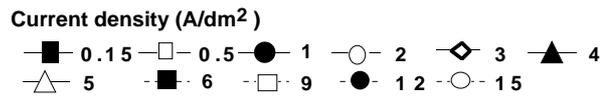
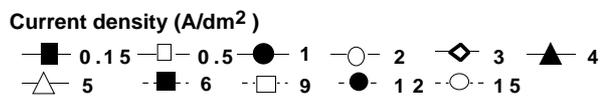


Fig.4.7 Effect of citric acid/Ni²⁺ concent ration ratio on phosphorus content of Ni-P alloy deposits obtained from Ni-cit rate bath. (1 M H₂PO₃, 60)



4.1.3.4 めっきの均一電着性

ハーリングセル試験によるワット浴からのニッケルめっきの均一電着性は、浴温45℃で電流配分比1:5で均一電着性1.2%、1:10で2.3%であり、また亜リン酸濃度0.2Mのワット型電気Ni-P合金めっき浴では、浴温60℃において電流配分比1:5で均一電着性6.5%、1:10で2.3%であった。一方、クエン酸浴からの電気Ni-P合金めっきの均一電着性は、pH3.5および6.0の条件で電流配分比1:5で22.4%、1:10で23.4%であり、クエン酸浴からのNi-P合金めっきは他のめっき浴より優れた均一電着性を有した。

4.1.4 総括

本節では、電気Ni-P合金めっき組成の電流密度依存性を低下させる目的で、クエン酸を添加した電気Ni-P合金めっきについて、浴のpH緩衝作用、めっき皮膜の外観、およびめっき皮膜のリン含有量と均一電着性に及ぼすめっき条件の影響を検討した。その結果得られた知見を総括すると、以下の通りである。

- (1) 電気Ni-P合金めっき浴にクエン酸を添加することによって、浴中での亜リン酸ニッケルの沈殿形成を抑制でき、めっき浴のpHを2～4に高めることができる。
- (2) クエン酸浴からは浴pH 2以上でも良好な光沢性を有し、またその色調が均一な電気Ni-P合金めっき皮膜が得られる。
- (3) クエン酸浴からのNi-P合金めっき皮膜のリン含有量の電流密度依存性は、浴温の上昇およびpHの上昇によって小さくなり、広い電流密度領域でリン含有量約20～23at%のめっき皮膜が得られる。
- (4) クエン酸浴からの電気Ni-P合金めっきの均一電着性は、通常の電気Ni-P合金めっき浴より優れている。