

## 4.3 カチオン交換膜を用いた電気Ni-P合金めっき

### 4.3.1 緒論

電気Ni-P合金めっきの電流効率は30～70%であり，残りは水素発生に消費されて浴pHが急激に上昇するため，めっき液の煩雑なpH調整が必要である。また，めっきの電析量とニッケルアノードの溶解量の差により，めっき液のニッケル濃度は増大する。めっき浴のニッケル濃度が高くなるとめっき皮膜のリン含有量は減少するため，電気Ni-P合金めっきではめっき液の定期的な希釈と余剰のめっき廃浴処理を行わなければならない<sup>12,17,18)</sup>。

本節では，廃浴処理を必要としない連続めっきプロセスの開発を目的として，電気Ni-P合金めっきにカチオン交換膜を用いるプロセスについて検討した。

### 4.3.2 実験

電解槽はカソード室(130×130×85mm)とアノード室(130×130×85mm)からなる2室式電解槽を用いた。カソード室とアノード室を四角形の窓(100×80mm)を通じて接続し，その間にカチオン交換膜(旭硝子製セレミオンCMV)を固定した。カソード室ならびにアノード室の液量は1dm<sup>3</sup>とした。電解槽は恒温水中に設置して浴温を55 ± 2 に保ち，両室の溶液ともスターラーによりかくはんした。なお，電解時にはアノード室の液量が常に1dm<sup>3</sup>になるようにイオン交換水を適宜補給した。

電気Ni-P合金めっきの電流効率の測定には，0.3M硫酸ニッケル，0.5Mホウ酸，0.2M亜リン酸からなるめっき液を用いた。めっき液のpHは2MNaOH溶液あるいは10M硫酸により1.2～2.5に調整した。アノード液は0.3M硫酸ニッケル溶液とし，pHは1.0に調整した。めっき素地には片面を被覆した圧延銅板(20×25×0.2mm)を用い，アノードには電解ニッケル板を用いた。

カチオン交換膜を透過する水素イオンとニッケルイオンの透過速度比とアノード液組成の関係を求める実験には，不溶性アノードを用い，両室に薬品を追加補給せずに電解を行った。めっき液の組成は，0.5M硫酸ニッケル，0.5Mホウ酸，0.2M亜リン酸，0.1M水酸化ナトリウムであり，pHを1.7に調整した。アノード

液は0.5M硫酸ニッケル溶液としてpH1.7に調整した。めっき素地は片面を被覆した圧延銅板(45×60×0.2mm)とし、不溶性アノードには白金板を用いた。電解電流は1.6A(カソード電流密度6A/dm<sup>2</sup>, 膜電流密度2A/dm<sup>2</sup>)とした。所定の電解時間毎にアノード液から2cm<sup>3</sup>の試料を採取し、ニッケルイオン濃度と水素イオン濃度を調べた。

連続めっき実験は表4.1の組成の溶液を用いて行った。めっき素地は片面を被覆した圧延銅板(45×60×0.2mm)とし、アノードには白金板とニッケル板を併用した。電解電流は1.6A(陰極電流密度6A/dm<sup>2</sup>, 膜電流密度2A/dm<sup>2</sup>)であり、約200時間の連続電解を行った。白金アノードとニッケルアノードの電流は、それぞれ1.0~0.96, 0.6~0.64A(電流配分比5:3~3:2)とした。電解では、0.37M亜リン酸溶液を定量ポンプで200~240cm<sup>3</sup>/dの割合でめっき液に添加した。なお、カソード室は液量が増加するため蓋をせず、水の蒸発を妨げなかった。24時間毎に試料液を各室からそれぞれ2cm<sup>3</sup>採取し、ニッケルイオン、亜リン酸イオンおよび水素イオン濃度を分析した。

Table 4.1 Initial composition of catholyte and anolyte

Catholyte		Anolyte	
NiSO <sub>4</sub>	0.3M	NiSO <sub>4</sub>	0.3M
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.5M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.225M
H <sub>2</sub> PHO <sub>3</sub>	0.2M		
NaOH	0.1M		
pH	1.7		
Temperature	55°C		55°C

めっき皮膜のリン含有量の測定にはエネルギー分散型X線分析装置(フィリップス製EDAX9900型)を用いた。めっきの電流効率はめっき前後の重量変化、皮膜のリン含有量および通電量から計算で求めた。ニッケル濃度ならびに亜リン酸濃度は、それぞれM×指示薬を用いるEDTA滴定法ならびにヨード滴定<sup>19)</sup>あるいは過マンガン酸滴定による酸化還元滴定法を用いて測定した。水素イオン濃度はアノード液についてはNaOH溶液を用いる中和滴定法(終点pH3.0)で、まためっき液についてはpH計を用いて測定した。

### 4.3.3 結果と考察

#### 4.3.3.1 浴管理のポイント

めっきの電流効率とめっき皮膜のリン含有量に及ぼす浴pHの影響を図4.16に示す。浴pHが上昇するとリン含有量が減少し、電流効率は増大した。pHが2.0を越えるとピットが生じやすくなり、pH2.5以上では電流密度6 A/dm<sup>2</sup>の試料には緑色生成物が認められめっき不良となった。

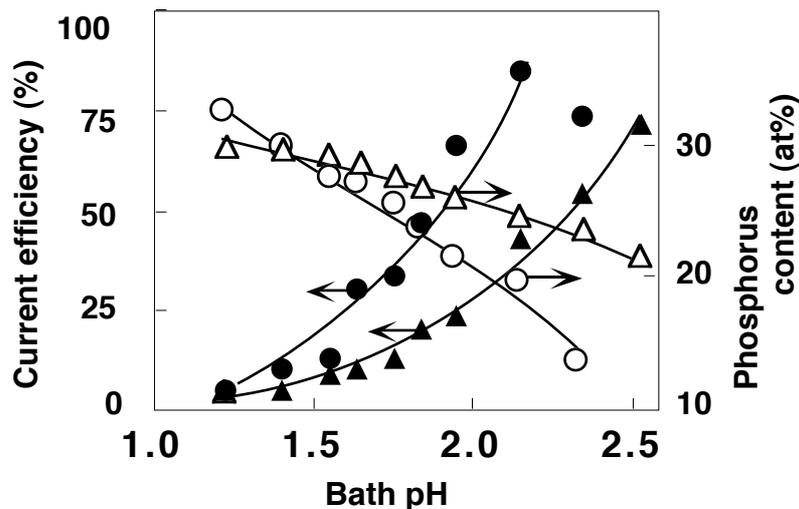


Fig.4.16 Effect of bath pH on phosphorus content and current efficiency of Ni-P alloy deposits. ○●:6A/dm<sup>2</sup>, △▲:2A/dm<sup>2</sup>

本実験で用いためっき液のアルカリ滴定曲線を図4.17に示す。浴pHは亜リン酸の緩衝作用によってpH2までは容易に変化しないが、亜リン酸の第一中和点を過ぎると急激に高くなる。さらに、浴pHが4.5以上になると亜リン酸ニッケルの沈殿が生成する。めっき皮膜のピットおよび沈殿巻き込みは電極界面のpH上昇に伴う亜リン酸ニッケルの生成に起因する。めっき皮膜のリン含有量と電流効率の関係を図4.18に示す。リン含有量が20at%以上ではリン含有量の増加により電流効率は著しく減少した。電気Ni-P合金めっきでは、めっき皮膜の耐食性が優れている14at% (8wt%) 以上のリン含有量を維持するとともに、その電流効率が高いことが望ましい<sup>1-6)</sup>。このため、連続めっきを行う場合にはめっき液のpHを狭い範囲で厳密に管理する必要がある。

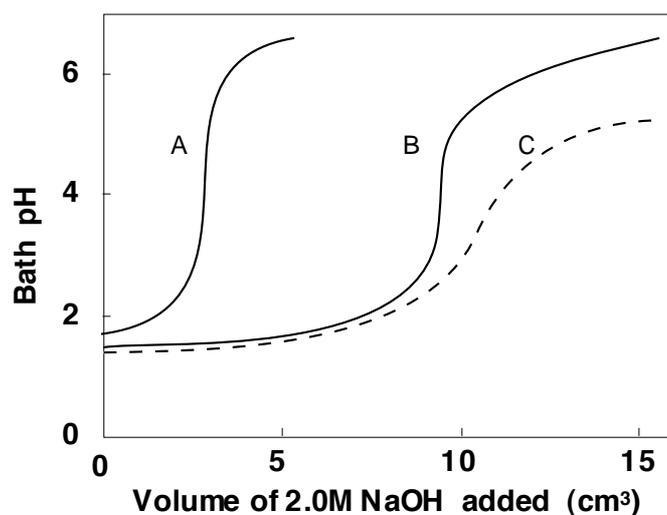


Fig.4.17 Titration curves of nickel plating baths.  
 A: 0.3M NiSO<sub>4</sub> +0.5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 0.02M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 B: 0.2M H<sub>2</sub>PHO<sub>3</sub>  
 C: 0.3M NiSO<sub>4</sub> +0.5M H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> +0.2M H<sub>2</sub>PHO<sub>3</sub>  
 Initial volume:100mL

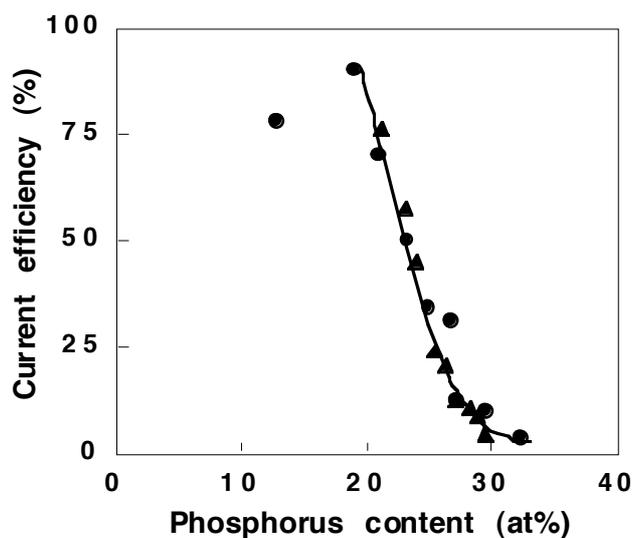


Fig.4.18 Relationship between current efficiency and phosphorus content of Ni-P alloy deposits. ●:6A/dm<sup>2</sup>, ▲:2A/dm<sup>2</sup>

めっき浴の亜リン酸濃度が及ばずめっき皮膜のリン含有量と電流効率への影響を図4.19に示す。亜リン酸濃度が0.05Mを越えるとリン含有量はほぼ一定となった。本実験での亜リン酸濃度0.2Mの条件では，亜リン酸濃度の変化がリン含有量ならびに電流効率に及ぼす影響は小さいことがわかる。

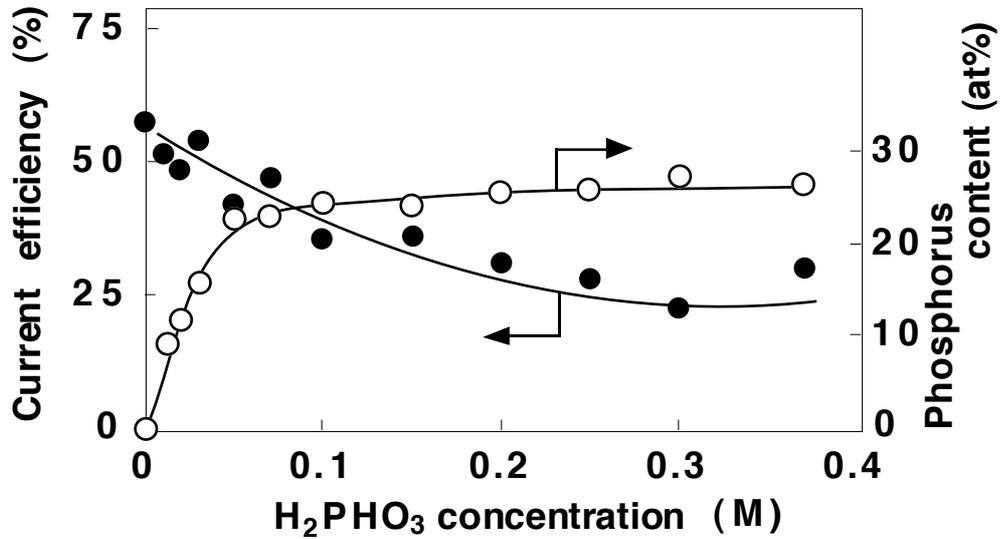


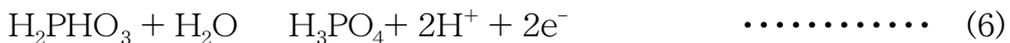
Fig.4.19 Effects of H<sub>2</sub>PHO<sub>3</sub> concentration on current efficiency and phosphorus content of Ni-P alloy deposits.

#### 4.3.3.2 イオン交換膜を用いるめっきプロセスの提案

電気Ni-P合金めっきのカソード反応を式(1)～式(3)に示す。めっき反応によりニッケルイオン，亜リン酸および水素イオンが消費され，Ni-P合金めっき皮膜と水が生成する。



一方，アノード反応では，式(4)～式(6)が主な反応となる。



塩化物イオンを含むめっき浴で，可溶性ニッケルアノードを使用する場合には，その主反応は式(4)式であるが，不溶性アノードを使用する場合には式(5)の反応となる。亜リン酸の酸化反応である式(6)は可溶性ニッケルアノードではわずしか起こらないが，不溶性アノードを使う場合には容易に起こる。

このような幾つもの反応が並列するNi-P合金めっきでは、カソード反応とアノード反応による物質収支のバランスを維持しながら連続めっきすることは容易ではない。めっき液中におけるカチオンのバランスを維持する方法としては、イオン交換膜を用いる方法<sup>20,21)</sup>が考えられる。カチオン交換膜によりアノード室とカソード室を分離し、カソード反応で消費されたニッケルイオンおよび水素イオンをアノード液からカチオン交換膜を通して供給し、さらにめっき皮膜に共析して消費した亜リン酸をめっき液へ補給することができれば、カソード室のめっき液組成を一定に維持できる。また、アノード室とカソード室をカチオン交換膜で隔離すると、式(6)式の亜リン酸の酸化反応を防止できる。

連続めっきとしてイオン交換膜を用いるめっきプロセスの模式図を図4.20に示す。不溶性アノードと可溶性ニッケルアノードを併用し、両各電極への電流配分比を制御することにより所定量のニッケルをアノード室に供給する。不溶性アノードのみを使用する場合には、水酸化ニッケルあるいは塩基性炭酸ニッケルを、適宜アノード液に溶解させ供給する。

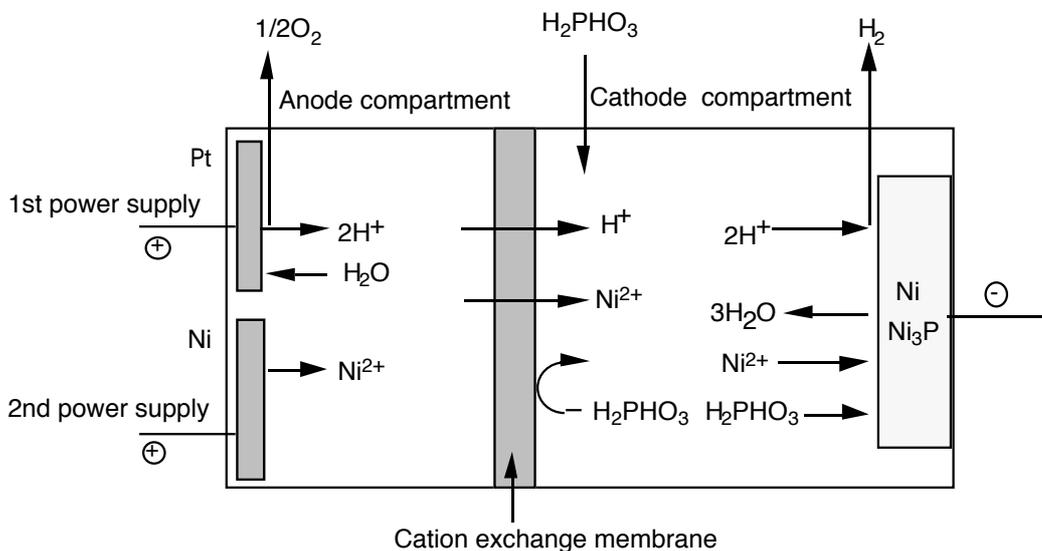


Fig.4.20 Model of closed process for Ni-P alloy

#### 4.3.3.3 カソード反応の物質収支

カソード室のめっき液中のニッケルイオン、水素イオンおよび亜リン酸など有

効成分の消費速度 ( $J_{\text{Ni}^{2+}}, J_{\text{H}^+}, J_{\text{H}_2\text{PHO}_3}$ ) と水の生成速度 ( $J_{\text{H}_2\text{O}}$ ) は、電解電流量  $I_t$  (C)、めっき皮膜のリン含有量  $P$  (at%) およびめっきの電流効率  $\epsilon_c$  (%) をパラメータとする次式で表される。

$$J_{\text{Ni}^{2+}} = -\frac{I_t}{2F} \frac{\epsilon_c}{100} \frac{2(100-P)}{(200+P)} \quad (\text{mol/s}) \quad \dots\dots (7)$$

$$J_{\text{H}^+} = -\frac{I_t}{F} \left\{ 1 + \frac{\epsilon_c}{100} \frac{2(P-100)}{(200+P)} \right\} \quad (\text{mol/s}) \quad \dots\dots (8)$$

$$J_{\text{H}_2\text{PHO}_3} = -\frac{I_t}{3F} \frac{\epsilon_c}{100} \frac{3P}{(200+P)} \quad (\text{mol/s}) \quad \dots\dots (9)$$

$$J_{\text{H}_2\text{O}} = -3J_{\text{H}_2\text{PHO}_3} \quad (\text{mol/s}) \quad \dots\dots (10)$$

したがって、めっき反応によるニッケルイオンと水素イオンの消費速度の比は次式のようになる。

$$\frac{J_{\text{H}^+}}{J_{\text{Ni}^{2+}}} = \frac{200(100 - \epsilon_c) + P(100 + 2\epsilon_c)}{\epsilon_c(100 - P)} \quad \dots\dots (11)$$

水素イオンとニッケルイオンの消費速度比 ( $J_{\text{H}^+} / J_{\text{Ni}^{2+}}$ ) とめっき皮膜の析出効率の関係を、式(11)から求めて図4.21に示す。この図から、20at%P、析出効率55%のめっき皮膜が得られる場合には、 $J_{\text{H}^+} / J_{\text{Ni}^{2+}}$  比が約3.0であることがわかる。アノード液からイオン交換膜を透過しめっき液に供給される水素イオンとニッケルイオンの透過速度比を式(11)で与えられる値に等しくできれば、めっき液のニッケルイオン濃度と水素イオン濃度を一定に保つことができる。

電解が定常状態で進行する場合には、ニッケルイオンおよび亜リン酸の消費量の比は式(7)および式(9)から求められ、次式になる。

$$\frac{J_{\text{H}_2\text{PHO}_3}}{J_{\text{Ni}^{2+}}} = \frac{P}{100 - P} \quad \dots\dots (12)$$

カソード室ではめっき反応により水が式(10)の速度で生成するので、液量が増加する。しかし、めっき液の蒸発と汲み出しにより実際には液量に大きな変動はないと考えてよい。一方、アノード室では水が不溶性アノード上で酸化され消失するとともにニッケルイオンに付随してカソード室に流出するため、液量は減少するので適宜これを補給する。

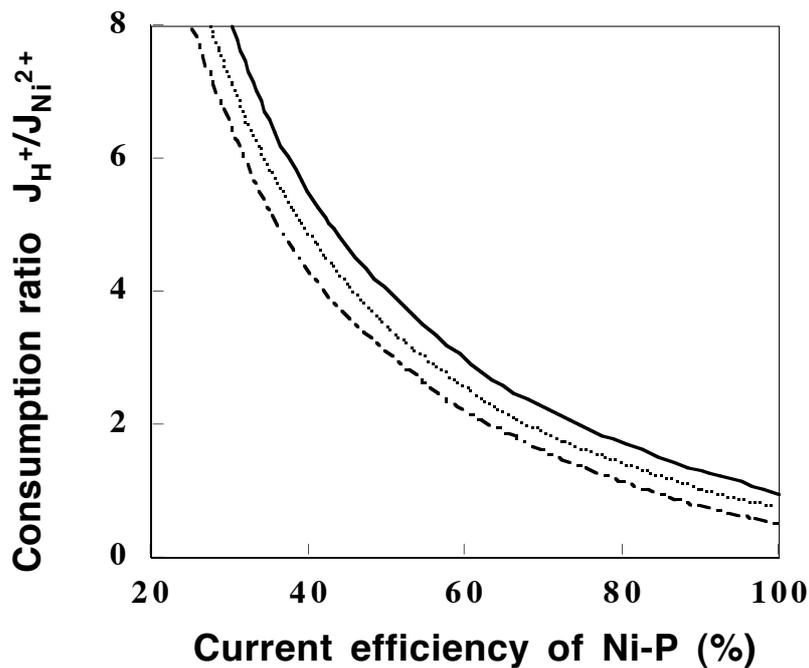


Fig.4.21 Dependence of consumption ratio  $J_{H^+}/J_{Ni^{2+}}$  on current efficiency of Ni-P electroplating as a function of phosphorus content in the film.

Phosphorus content:— 25at.%, ··· 20at.%, - - - 10at%

#### 4.3.3.4 イオン交換膜のカチオン透過速度比とアノード溶液のカチオン濃度比の関係

イオン交換膜を透過してカソード側のめっき液にもたらされる水素イオンとニッケルイオンの透過速度比は、アノード液の組成に依存する。水素イオンとニッケルイオンのイオン交換膜透過速度比に及ぼすアノード液組成の影響は、白金をアノードとして連続電解した場合のアノード液組成の経時変化から推定することができる。これを図4.22に示す。75時間の電解後においては、アノード液のニッケルイオン濃度は約1/3に低下し、水素イオン濃度は約0.75Mに増大した。

アノード液の水素イオン濃度( $C_{H^+}$ )とニッケルイオン濃度( $C_{Ni^{2+}}$ )の経時変化を実験式として求めると、次式が得られる。

$$C_{H^+} = 0.76 - 0.68 \times e^{-0.069t} \quad \dots\dots (13)$$

$$C_{Ni^{2+}} = 0.12 - 0.40 \times e^{-0.077t} \quad \dots\dots (14)$$

一方、イオン交換膜を通じてアノード室からカソード室へ移動する各イオンの

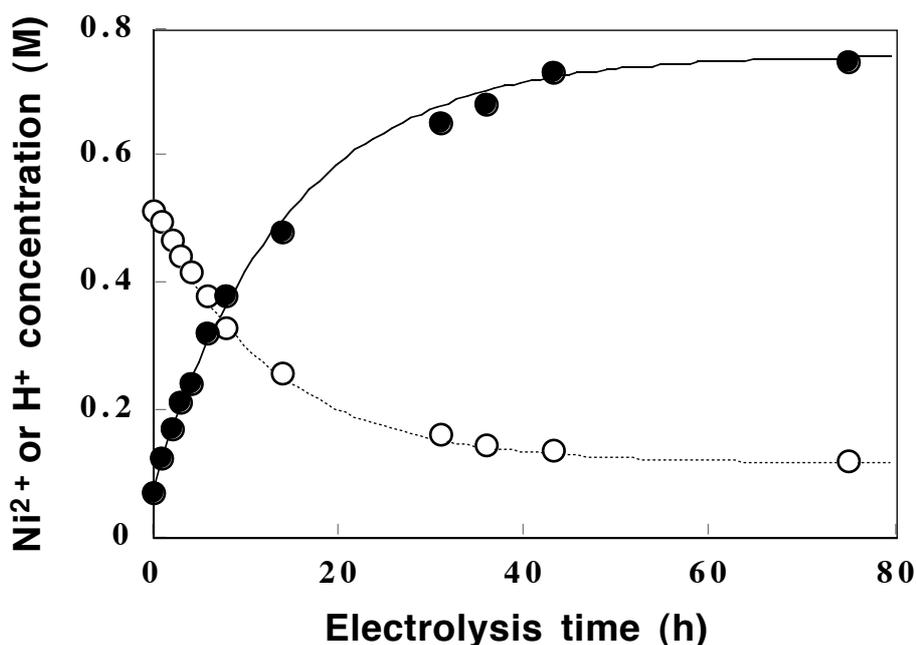


Fig.4.22 Changes in Ni<sup>2+</sup> and H<sup>+</sup> concentration in anolyte with electrolysis time  
 ● :H<sup>+</sup>, ○ :Ni<sup>2+</sup>

透過速度は，アノード液の水素イオン濃度とニッケルイオン濃度を用いて次式で表わされる。

$$J_{H^+} = \frac{I}{F} - \frac{dC_{H^+}}{dt} \quad \dots\dots (15)$$

$$J_{Ni^{2+}} = \frac{dC_{Ni^{2+}}}{dt} \quad \dots\dots (16)$$

ここで，I/Fは不溶性アノードにおける水素イオン生成速度（1.6 Aで定電流電解）である。

したがって，各イオンの透過速度の時間変化は次のようになる。

$$J_{H^+} = 0.056 - 0.47 \times e^{-0.069t} \quad \dots\dots (17)$$

$$J_{Ni^{2+}} = 0.031 \times e^{-0.077t} \quad \dots\dots (18)$$

式(13),式(14),式(17)および式(18)から，膜を透過するニッケルと水素イオンの透過速度比 ( $J_{H^+} / J_{Ni^{2+}}$ ) とアノード液の濃度比 ( $C_{H^+} / C_{Ni^{2+}}$ ) の関係が得られる。この関係を図4.23に示す。 $C_{H^+} / C_{Ni^{2+}}$  が大きくなるにつれて  $J_{H^+} / J_{Ni^{2+}}$  は大きくなることわかる。リン含有量20at%のめっき皮膜を，電流効率が55%の条

件（すなわち  $J_{H^+}/J_{Ni^{2+}}=3.0$ ）で連続的にめっきするには，アノード反応によるアノード液への水素イオンとニッケルイオンの透過速度比を3.0（アノードの電流配分比は1.5）にする必要があり，その時の  $C_{H^+}/C_{Ni^{2+}}$  を約1.5に保つことが必要となる。

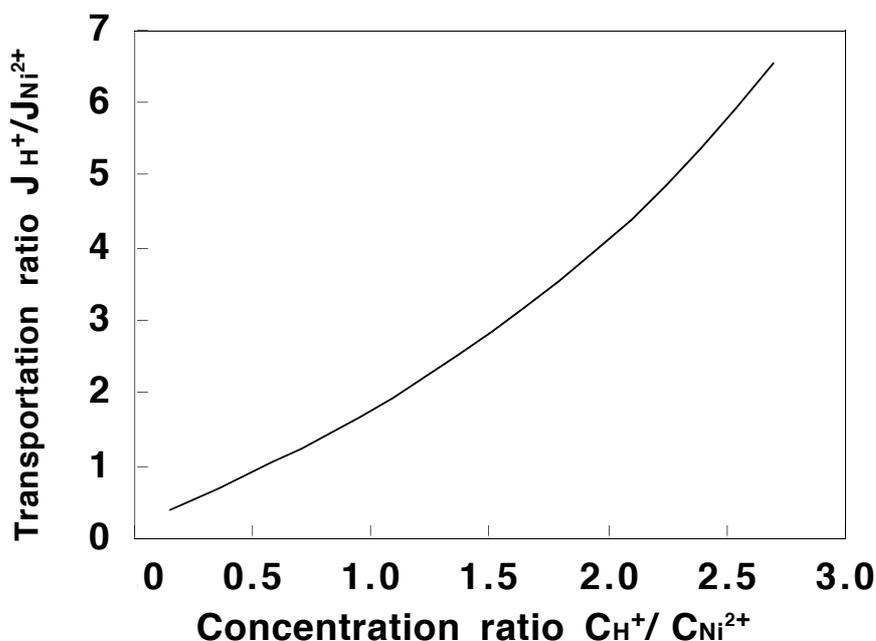


Fig.4.23 Change in transportation ratio  $J_{H^+}/J_{Ni^{2+}}$  with concentration  $C_{H^+}/C_{Ni^{2+}}$  in anolyte. Current density for the membrane:  $2A/dm^2$

#### 4.3.3.5 カチオン交換膜を用いるプロセスの有効性

カチオン交換膜を用いて，電気Ni-P合金めっきを連続めっきした場合のカソード液とアノード液の濃度変化をそれぞれ図4.24，図4.25に示す。カソード液の亜リン酸濃度，ニッケルイオン濃度および浴pHは，それぞれ0.18～0.24M，0.28～0.36M，pH1.7～1.9に保たれ，イオン交換膜をめっきプロセスに導入することによりめっき液の組成を一定に維持できることがわかる。

一方，アノード液の水素イオン濃度ならびにニッケルイオン濃度は，それぞれ0.42～0.48，0.29～0.32となった。アノード液の  $C_{H^+}/C_{Ni^{2+}}$  の平均値を求めると約1.59となる。この濃度比に相当する  $J_{H^+}/J_{Ni^{2+}}$  を図4.23から求めると約3.2となり，予想値3に近い値となった。

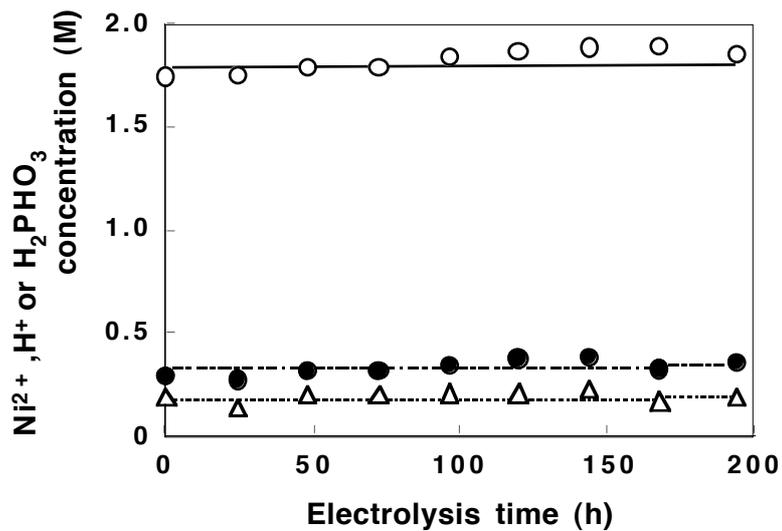


Fig.4.24 Change in Ni<sup>2+</sup>, H<sup>+</sup> and H<sub>2</sub>PHO<sub>3</sub> concentration of catholyte with electrolysis time. H<sup>+</sup> concentration is referred to as pH ○ : pH, ● : Ni<sup>2+</sup>, Δ : H<sub>2</sub>PHO<sub>3</sub>

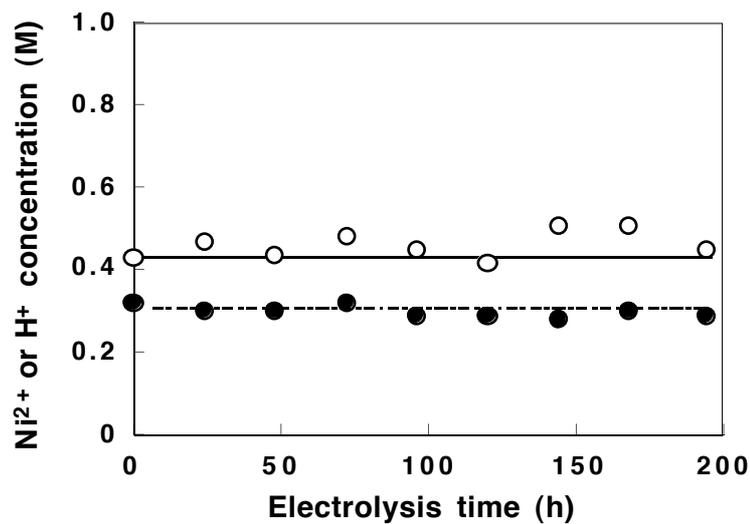


Fig.4.25 Change in Ni<sup>2+</sup> and H<sup>+</sup> concentration of anolyte with electrolysis  
○ : H<sup>+</sup>, ● : Ni<sup>2+</sup>

めっき皮膜のリン含有量とめっきの電流効率の経時変化を図4.26に示す。電流効率とリン含有量は、それぞれ45%～58%と22～25at%の範囲に保たれ、良好な光沢を有するNi-P合金めっきを連続的に得ることができた。なお、連続めっきにおける亜リン酸の有効消費量（析出皮膜のリン析出量/めっき液への亜リン酸のリン補給量）は約93%であった。消失した亜リン酸はカソード液からの試料採取およびめっき液の汲み出しによるものと思われる。

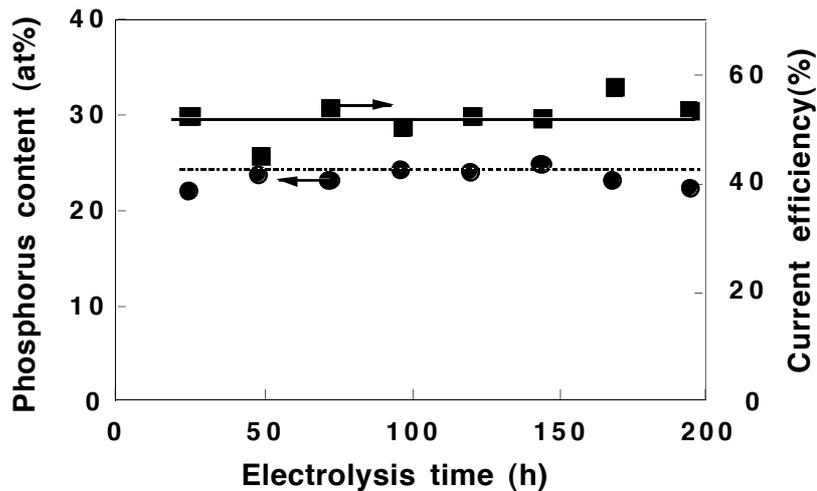


Fig.4.26 Change in phosphorus content and current efficiency of Ni-P alloy deposits with electrolysis time.

#### 4.3.4 総括

本節では、廃浴処理を必要としないクローズドめっきプロセスを開発するために、電気Ni-P合金めっきのカチオン交換膜を用いるプロセスについて検討した。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合金めっきの皮膜組成と電流効率を一定に保持して連続めっきするには、浴pHを一定範囲に管理することが必要である。
- (2) めっき反応で消失する水素イオンとニッケルイオンをカチオン交換膜を通してアノード室から供給することができる。
- (3) 膜を透過するニッケルと水素イオンの透過速度比 ( $J_{H^+} / J_{Ni^{2+}}$ ) とアノード液のカチオン濃度比 ( $C_{H^+} / C_{Ni^{2+}}$ ) には一定の関係がある。
- (4) カチオン交換膜を用いた連続めっきでは、めっき反応による亜リン酸、 $H^+$ イオンおよび $Ni^{2+}$ イオンの消費速度に応じ、亜リン酸をカソード室へ連続補給するとともにニッケルアノードと不溶性アノードへの電流配分比を制御することにより、カソード室のめっき液組成を一定に保持し安定しためっき皮膜を得ることができる。

## 参考文献

- 1) A. Brenner, *"Electrodeposition of Alloys Vol.II"*, p. 457, Academic Press (1963).
- 2) W. H.Safranek, *"The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys"*, p. 345, American Electroplaters and Surface Finishers Society (1986).
- 3) 増井寛二, 山田敏夫, 久松敬弘, 金属表面技術, 31, 410 (1980).
- 4) 増井寛二, 金属表面技術, 31, 626 (1981).
- 5) M. Ratzker, D. S. Lashmore and K. W. Pratt, *Plat. Surf. Fin.*, 73, Sep., 74 (1986).
- 6) J. Carbajal and R. E. White, *J.Electrochem. Soc.*, 135, 2952 (1988).
- 7) DIN 90957.
- 8) J.B.Mohler, *"Metal Finishg Guidebook and Directory Issue for '94"*, 92, p.504, Elsevier Science (1994).
- 9) G. R. Hedwig, J. R. Liddle and R. D. Reeves, *Australian H. Chem.*, 33, 1685 (1980).
- 10) 石川正己, 榎本英彦, 表面技術, 40, 1267 (1989).
- 11) 大野 淳, 大古殿秀穂, 春山志郎, 日本金属学会誌, 50, 1075 (1986).
- 12) 増井寛二, 野村毅, 権 植浩, 張 道淵, 表面技術, 43, 195 (1992).
- 13) J.F.Moulder, W.F.Stickl, P.E.Sobol and K.D.Bomben, *"Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy"*, p.43, Perkin-Elmer Co.(1991).
- 14) O. Kubaschewski, C. B. Alcock and P. J. Spencer, *"Materials Thermochemistry 6th. Edition"*, p. 300, Pergamon Press (1993).
- 15) R. L. Zeller III and U. Landau, *J. Electrochem. Soc.*,139, 3464 (1992).
- 16) T. M. Harris and Q. D. Dang, *J. Electrochem. Soc.*,140, 81 (1993).
- 17) 影近 博, 柿原清貴, 上野泰弘, 表面技術, 40, 127 (1989).
- 18) 山田富重, 久保誠六, 永井周造, 征天 隆, 堀川精一, 昭和53年度技術開発費補助事業普及講習会テキスト, p. 49 (1979).
- 19) 大橋茂編, "リン 無機化学全書", p. 9, 丸善 (1965).
- 20) 柳田和夫, 松本剛, 五十嵐周二, 五十嵐敏夫, 特公昭53-19935 (1978).
- 21) 辻 秀徳, 畠山祐子, 上谷正明, 安藤茂和, 特公昭56-112500 (1981).