

論文

電気ニッケルめっき浴のホウ酸に代わるpH緩衝剤の検討

土井 正* 水元和成* 茅島正資* 田中慎一*

Investigation of Substitution Agents in Place of Boric Acid in a Nickel Plating Bath

Tadashi DOI*, Kazunari MIZUMOTO*, Masashi KAYASHIMA* and Shin-ichi TANAKA*

Abstract The role of individual components of a Watts bath has been investigated using a Hull cell test in order to research the possibility of substitution agents in place of boric acid. Boric acid inhibits hydrogen evolution as a side reaction for nickel deposition. Hydrogen evolution causes a rise in the pH of the plating bath, resulting in the appearance of burns or the precipitation of nickel hydroxide on the plated surface. Therefore, the difference in pH before and after a Hull cell test is one of the key factors in judging the performance of a nickel plating bath containing substitution agents such as pH buffers. Buffers like citric acid and nickel citrate are effective in that a difference in pH is not observed during the Hull cell test and a satisfactory appearance, as given by boric acid, is obtained. These agents or a complex with nickel ions and the agents is readily adsorbed on the surface of the cathode, resulting in the inhibition of the hydrogen evolution reaction. Citric acid and nickel citrate are possible substitution agents in place of boric acid.

KeyWords Nickel plating, Boric acid, pH buffering action, Citric acid, Hull cell test, Watts bath

1. 緒言

電気ニッケルめっきは、装飾や防食を目的としたものから、機械、電子部品等への工業的用途まで、ニッケルめっきの特性を活かして広く利用されている。現在の電気ニッケルめっき浴として広く使用されているワット浴は、1916年にO.P.Wattsにより開発され¹⁾、高濃度の硫酸ニッケルを含む浴から行う高速めっきとして、添加剤の種類も多く、無光沢、半光沢、光沢、梨地状めっきなどの基本浴として幅広く使用されている。

ワット浴の構成は、金属イオンの供給源として硫酸ニッケル、陽極溶解促進剤として塩化ニッケル、pH緩衝剤としてホウ酸を用い、良質なめっき皮膜が得られるように濃度やpH、温度等のめっき条件が設定されている。このうち、ホウ酸の作用と役割は、一般にホウ酸の水素が離脱してめっき液のpHを緩衝する作用と、高電流密度領域での焦げの発生を防止して使用電流密度の範囲を広げ

る作用があるとされている²⁾。さらにホウ酸は、白色外観、皮膜応力や延性などの物性を改善する役割を持つとされ、ニッケルめっきには欠かせない成分である³⁾。ホウ酸は、20℃での溶解度⁴⁾が約47g/Lであることから、浴中濃度も50g/Lが限界とされ、一般に35g/L以上で使用され管理されている⁵⁾。しかし、1999年2月、ホウ素が新たに環境基準に加えられ、これを受けてホウ素の排水規制値が決定されようとしている⁶⁾。現在、めっき浴中のホウ酸の効果的な排水処理技術は、未だ確立されていない。このため、めっき加工量が多く、且つ、浴容量の多い既存のニッケルめっき浴のホウ酸の対策が急務となっている。

本研究では、ワット浴中のホウ酸代替物質の検討を目的として、ハルセル試験、pH滴定、および顕微鏡断面組織観察により、ワット浴中でのホウ酸の役割を把握すると共に、数種類のpH緩衝性物質のホウ酸代替物質としての可能性について検討した。

*表面技術グループ

表1 ニッケルめっきの浴組成とハルセル試験条件

成分	濃度	浴			
		A	B	C	D
硫酸ニッケル	(g/L)	280	280	280	280
塩化ニッケル	(g/L)	45	—	45	—
ホウ酸	(g/L)	35	—	—	35

初期のpH: 4.0, 50℃, 3A, 5分, 無かく拌

2. 実験方法

ワット浴の構成成分である硫酸ニッケル, 塩化ニッケル, およびホウ酸のめっき浴中における各役割を明確にするために, ワット浴(A浴), 硫酸ニッケル単独浴(B浴), 硫酸ニッケルと塩化ニッケル混合浴(C浴), および硫酸ニッケルとホウ酸の混合浴(D浴)の4種類を用いた。これらのめっき浴の組成を表1に示す。また, ホウ酸の代替物質としてC浴に添加したpH緩衝剤を表2に示す。表2中にpH緩衝剤の解離定数(pKa値)も併記した。めっき浴の建浴は, 蒸留水とすべて特級試薬を用い, pH調整は塩基性炭酸ニッケル, および希硫酸により行った。

pH緩衝剤が浴のpHとめっき外観へ及ぼす影響は, ハルセル試験法により検討した。ニッケルめっき基板にはハルセル黄銅板, 陽極には電解ニッケル板を用いた。ハルセル試験条件は, 液量250mL, 総電流は, 3A一定とし, 5分間通電した。めっき浴の初期温度は, 50に設定し, また, めっき浴の攪拌は行わなかった。ハルセル試験終了後, ニッケルめっき面の外観観察を目視にて行った。また, 試験前後のめっき浴のpHを測定し, めっき開始直後, および終了直前の温度と槽電圧も併せて測定した。

めっき浴中での各種pH緩衝剤のpH緩衝領域を測定するために, pH緩衝剤を添加しためっき液100mLに対し, 1Mの水酸化ナトリウム溶液を用いて, pH滴定曲線を求めた。pH測定には, イオンメータを用いた。

3. 結果と考察

3.1 ワット浴の構成成分の作用

ハルセル試験法は, 広範囲な電流密度におけるめっきの表面状態やめっき液の変化を, 簡易迅速に評価することができる^{8),9)}ことから, 浴の開発や添加剤の効果の評価に利用されている。ニッケルめっき液を構成する浴成分の作用を確認するため, 表1に示した4種類のめっき浴についてハルセル試験を行った結果を図1に示す。

硫酸ニッケル単独の浴(B浴)のハルセル外観は, 高電流密度部分(高電部)に緑色の粉末状物質が析出し, かつ, 高電部から中電流密度領域において, めっき面に焦げ, および条痕が認められた。また, ハルセル試験中

表2 検討したホウ酸の代替物質

代替物質の分類	物質名	解離定数(pKa)
無機酸	ホウ酸	9.24
モノカルボン酸	酢酸ニッケル	4.56
ジカルボン酸系	シュウ酸	1.04 3.82
	マロン酸	2.65 5.28
	コハク酸	4.00 5.24
ジカルボン酸系(ジオキシー)	酒石酸	2.82 3.95
	トリカルボン酸系(オキシ)	クエン酸 クエン酸ニッケル
アミノカルボン酸系	グリシン	2.36 9.57
	L-ヒスチジン	1.70 6.02 9.08
オキシクワトロン系	L-アスコルビン酸	4.03 11.34

解離定数: pKa, pKa, pKa, pKa

に高電部よりガスが激しく発生し, 陽極からは泡状のガスの発生が観察された。また, 試験後に浴のpHは低下した。高電部からのガス発生は, ニッケル析出反応の副反応である水素発生反応($2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$)が進行したためである。その結果, 生じた水酸イオンが, めっき浴中で過剰となり, めっき浴の本体のpHが上昇する。陽極からのガス発生は, ニッケル陽極の不動態化による酸素発生反応($2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$)が進行したためである。その結果, 水素イオンを生じ, めっき浴本体のpHが低下する。ハルセル試験でのpH変動は, 両極からのガス発生が関与し, 水素ガス発生が多い場合には浴のpHが上昇し, 酸素ガス発生が多い場合には低下する。したがって, B浴でのめっき外観不良は, 陰極面で水素が発生したことに起因する。また, 高電部領域に認められる緑色析出物は, 陰極近傍でのpHが上昇し, 水酸化ニッケルが生成したものである。試験後の浴のpHの低下は, 陽極での酸素発生反応がより多く起きたためと考えられる。

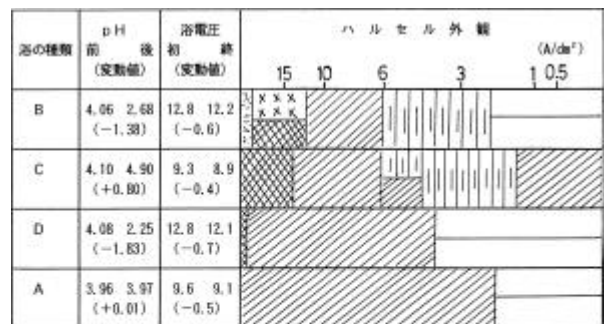


図1 各種ニッケルめっき浴のハルセル外観とpH, および浴電圧の変化



硫酸ニッケルに塩化ニッケルを加えた浴(C浴)では、B浴、およびD浴に比べ浴電圧が低く、陽極からのガスの発生は観察されなかった。また、試験後のpHはわずかに上昇した。このことから、塩化物イオンのニッケル陽極溶解反応の促進作用が確認される。また、C浴において、緑色の粉末状物質の析出が認められないのは、塩化物イオンの存在により水酸化ニッケルの生成、および水素発生反応が抑制¹⁰⁾されたためであると考えられる。

硫酸ニッケルにホウ酸を加えた浴(D浴)では、B浴やC浴において顕著に認められたニッケルめっきの外観不良は、ほとんど認められなかった。浴電圧はB浴と同等で、試験後のpHは低下した。陰極からの水素ガス発生は高電部端のみからしか観察されず、一方、陽極からは細かい酸素ガスが激しく発生するのが観察された。このことから、ホウ酸が陰極表面での水素発生を抑制する作用¹¹⁾が確認される。硫酸ニッケル、塩化ニッケル、ほう酸の3成分の存在により、高電部の焦げが無く、ハルセル外観も良好で、電圧も低く、且つ、pHが僅かに上昇する正常なめっき状態となることが確認できた。

3.2 ワット浴中のホウ酸濃度の影響

めっき浴中におけるホウ酸の作用機構を詳細に検討するために、A浴、すなわちワット浴中のホウ酸濃度を变化させてハルセル試験を行った。その結果を図2に示す。

ホウ酸濃度が10g/L以下のとき、ハルセル試験後のめっき浴のpHは上昇し、ニッケルめっき外観も焦げ等が認められるようになる。これに対して、ホウ酸濃度が15g/L以上になると、試験前後においてpH変化はほとんど起こらず、良好な外観を有するニッケルめっき膜が得られる。ワット浴中のホウ酸は、陰極表面に吸着し、副反応である水素発生反応を抑制する^{11)、12)}ため、ある濃度以上のホウ酸がめっき浴中に存在すると、水素発生による焦げや条痕等の外観不良を生じないものと考えられる。また、ワット浴には塩化物イオンが存在しているので、ニッケル陽極は不動態化しない。それ故、陽極表面では、酸素

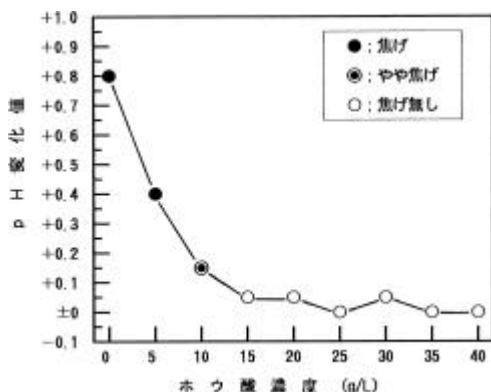


図2 ワット浴中のホウ酸濃度とハルセル試験前後のpH変化

発生反応が進行しない。陰極、および陽極のどちらの極においても副反応が抑制されることから、ワット浴本体のpHの変化が、めっき前後で小さくなると考えられる。

以上のことから、ハルセル試験前後のめっき浴のpH変化がほとんど認められないこと、および広範囲な電流密度領域において焦げや条痕等の外観不良が生じないことを、めっき浴の性能評価の基準とし、ホウ酸代替物質の可能性について検討した。

3.3 ハルセル試験結果に及ぼすpH緩衝剤の影響

ホウ酸に代わるpH緩衝剤を見出すために、表2に示したpH緩衝剤をC浴に所定量添加し、ハルセル試験を行った結果を図3に示す。図示していないが、シュウ酸、および酒石酸を添加した場合、めっき浴中に淡緑色の沈殿を生じた。これらジルカルボン酸は、弱酸性領域においてニッケルイオンとの錯体の生成定数¹³⁾が存在し、不溶性の錯塩を形成するために沈殿を生じたと考えられる。

同じジルカルボン酸であるマロン酸の場合、シュウ酸や酒石酸の場合に認められた沈殿は生じないものの、高電部には焦げが認められ、マロン酸の濃度を高くしても認められた。

コハク酸を添加した場合、ハルセル試験前後でのpH変化は、ほとんど認められず、0.1Mのコハク酸がめっき浴中に存在すると、焦げ等外観不良も認められない。しかしながら、陽極において塩素特有の刺激臭が観察され、陽極溶解の副反応として塩素発生反応が進行しているも

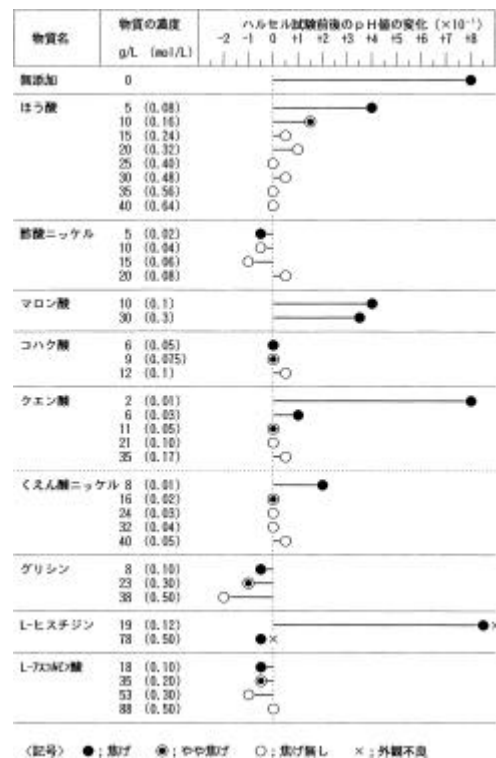


図3 ほう酸の代替物質とpH変動及びめっき性への効果

のと推測される。したがって、陽極での酸素発生によるめっき浴のpH変化は認められないが、陽極の溶解反応が十分進行しないために、作業管理上の問題が生じるものと考えられる。

アミン基やイミン基をもつグリシンやL-ヒスチジンを添加した浴から得られたニッケルめっき皮膜は、黒味を帯びた皮膜となった。

L-アスコルビン酸は、0.3M以上で焦げ等が認められなくなるものの、L-アスコルビン酸自体が還元作用を有するために酸化されやすく、めっき浴が黒色化し、長期安定性がないと考えられる。

一方、酢酸ニッケルを添加した浴では0.04M以上、クエン酸では0.1M以上、およびクエン酸ニッケルでは0.03M以上を添加した場合、pH変動が小さく、且つ、めっき外観も比較的良好であった。特に、クエン酸、およびクエン酸ニッケルは、濃度が増加するにしたがって高電流部の焦げとpH変動値が少なくなる傾向を示し、ホウ酸と同様の挙動を示した。

3.4 pH滴定曲線によるpH緩衝剤のpH緩衝領域

ハルセル試験において、焦げ等が認められなかったコハク酸、L-アスコルビン酸、酢酸ニッケル、クエン酸、およびクエン酸ニッケルのめっき浴中でのpH緩衝能を詳細に調べるために、1Mの水酸化ナトリウム水溶液を各めっき浴100mLに対して滴下したときのpH変化を測定した。その結果を図4に示す。

L-アスコルビン酸、クエン酸、およびクエン酸ニッケル以外は、約pH6近傍までめっき浴のpHが上昇すると、めっき浴中に水酸化ニッケルと考えられる沈殿の生成が認められた。また、酢酸ニッケル、コハク酸、およびL-アスコルビン酸は、それぞれのpKa値に対応したpH領域においてpH緩衝能を示し、プロトン供与体として作用することが分かる。

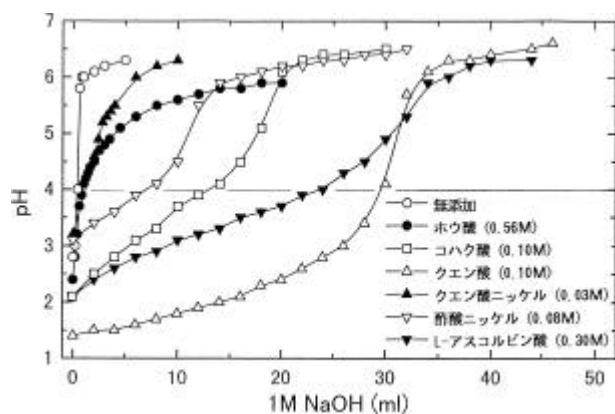


図4 各種のpH緩衝剤を添加したニッケルめっき液のpH滴定曲線

一方、クエン酸、およびクエン酸ニッケルの場合、ホウ酸と同様に、pH4近傍にpH緩衝能が認められないが、水酸化ニッケル析出直前のpH領域において、pH緩衝作用を示した。ホウ酸やクエン酸は、ニッケルイオンが存在しない水溶液中における滴定曲線^{14),15)}とは大きく挙動が異なり、酸解離定数から予測されるpH緩衝領域と一致しない。これはワット浴中のホウ酸のpH緩衝作用が、ニッケルイオンとホウ酸との弱い錯体の形成¹⁴⁾によると考えられる。クエン酸、およびクエン酸ニッケルの場合も同様に、ニッケルイオンとの錯体の形成が確認されており^{15),16)}、プロトン供与体としてpH変動を抑制するのではなく、ホウ酸と同様に、ニッケルイオンとの錯体の形成が関与したpH緩衝作用を示すものと推測される。

図4から、ワット浴におけるpH緩衝領域は、水酸化ニッケル析出直前のpH5.5近傍であるので、めっき時の陰極近傍のpHが上昇しない原因は、ホウ酸のプロトン供与体としての緩衝作用によるものでなく、むしろホウ酸、もしくはホウ酸とニッケルイオンとの弱い錯体の陰極表面への吸着などによって、副反応である水素発生反応を抑制するため、pHが上昇しないと考えられる。クエン酸、およびクエン酸ニッケルは、ハルセル試験、およびpH滴定曲線においてホウ酸に近似した挙動を示すことから、ホウ酸と同様な作用が考えられる。しかしながら、その詳細な作用機構については、更に検討が必要である。

3.5 光沢剤の効果に及ぼすpH緩衝剤の影響

工業的に使用されるニッケルめっき浴には、一般に光沢剤が添加されている。各pH緩衝剤が、光沢剤の作用に及ぼす影響を調べるために、光沢剤としてサッカリンナトリウム、および1,4-ブチンジオールを添加した浴を用いて、黄銅板にめっきを行い、試料面のめっき厚さから3~5 A/dm²と推測される箇所の皮膜の断面組織観察を行った。エッチングは濃硝酸により行った。この結果を図5に示す。

クエン酸、およびクエン酸ニッケル浴からの皮膜断面は、ワット浴からの光沢めっきの特徴である層状組織が顕著に認められる。一方、pH4近傍で強いpH緩衝能を持つpH緩衝剤のうち、酢酸ニッケルは明確な組織が現出しない。同じpH領域にpH緩衝能を持つコハク酸、アスコルビン酸浴ではわずかに層状組織が観察された。この層状組織は、酢酸ニッケル等のプロトン供与体としてのpH緩衝作用と、ホウ酸の錯体の形成によると考えられるpH緩衝作用の違いにより、光沢剤の共析量が異なるためと考えられ^{17),18)}、クエン酸、およびクエン酸ニッケルは、皮膜断面組織からも、ホウ酸と同様なニッケル析出挙動を示すものと考えられる。しかしながら、その析出機構

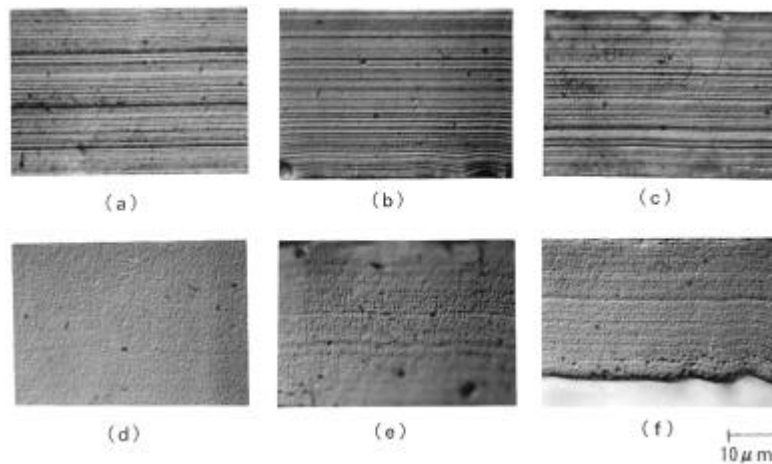


図5 各種のpH緩衝剤を添加したニッケルめっき浴からの皮膜の断面顕微鏡組織写真
浴C, サッカリンナトリウム; 2g/L, 2-ブチン-1,4-ジオール; 0.2g/L
(a) ホウ酸 (0.56M) (b) クエン酸 (0.1M)
(c) クエン酸ニッケル (0.03M) (d) 酢酸ニッケル (0.08M)
(e) コハク酸 (0.1M) (f) L-アスコルビン酸 (0.3M)

については、更に詳細な検討が必要である。

4. 結言

ワット浴中のホウ酸の作用を基準として、各種pH緩衝剤のホウ酸代替物質としての可能性を調べた結果、以下のことが明らかになった。

酢酸ニッケル、コハク酸、アスコルビン酸、クエン酸、およびクエン酸ニッケルを添加した浴は、pHの緩衝性に優れ、また、良好なニッケルめっき皮膜が得られた。

ニッケルめっき浴中で酢酸ニッケルやコハク酸が、プロトン供与体として作用するのに対して、ホウ酸、クエン酸、およびクエン酸ニッケルは、ニッケルとの錯形成の可能性が示唆された。

ホウ酸、クエン酸、およびクエン酸ニッケルのpH緩衝作用は、これら自身、あるいはニッケルイオンとの錯体が陰極表面に吸着し、水素発生反応を抑制することによると考えられる。

クエン酸、およびクエン酸ニッケルは、光沢ニッケル皮膜の断面組織から、ホウ酸と同様に層状組織が認められ、ホウ酸の代替物質としての可能性を見出した。

参考文献

- 1) 化学大辞典編集委員会編; 化学大辞典9,p.1019, 共立出版(1977).
- 2) 表面技術協会編; 表面技術便覧, p.203, 日刊工業新聞社(1998).
- 3) 日本プレーティング協会編; 実用めっき(), p.158, 槇書店(1990).
- 4) 日本化学会編; 化学便覧 基礎編, p.781, 丸善(1975).
- 5) 金属表面技術協会編; 金属表面技術便覧, p.277, 日刊工業新聞社(1984).
- 6) 上谷正明; 表面技術増刊号, 51,87(2000).
- 7) 電気化学協会編; 電気化学便覧, p.87, 丸善(1985).
- 8) Walter Nohse; The Hull Cell, Robert Draper Ltd(1966).
- 9) 表面技術協会編; 表面技術便覧, p.434, 日刊工業新聞社(1998).
- 10) 安田光宏, 大野涼, 春山志郎; 表面技術, 41,312(1990).
- 11) J.Horkanse; J.Electrochem.Soc.,126,1861(1979).
- 12) 津留豊, 高松亮太, 細川邦典; 表面技術, 44,39,(1993).
- 13) Anders Ringbom; 錯形成反応,p.335, 産業図書(1965).
- 14) B.V.Tilak, A.S.Gendron and M.A.Mosoiu; J.Appl. Electrochem.,7,495(1977).
- 15) 石橋知, 横山寛治, 牧岡健三; 日本化学雑誌, 82,442(1961).
- 16) 石川正巳, 榎本英彦; 表面技術, 40,1266,(1989).
- 17) 篠原長政; 表面技術協会めっき部会6月例会テキスト, p.1(1998).
- 18) 金属表面技術協会編; 金属表面技術便覧, p.279, 日刊工業新聞社(1984).

(原稿受付 平成12年7月27日)