



Application Note AN-PAN-1012

無電解ニッケルめっき浴中のニッケルイオンおよび次亜りん酸塩含有量のオンライン分析

純粋なニッケルは銀白色の金属で、非常に硬く、耐食性があり、延性があります。これらの顕著な特性のために、ニッケルは、主にコーティングおよび表面工学において多くのアプリケーションで使用されています。無電解ニッケルめっきは、ニッケル-リン合金の層を工作物の表面にめっきするための自己触媒化学技術です。この方法は、めっきのために金属イオンと反応する還元剤(次亜りん酸ナトリウム)の含有量に依存します。

しかし、めっき浴の薬品の寿命は限られているので

、薬品の消費を自動的に監視することが重要なプロセス制御要件となります。めっき浴を長時間使用すると、薬品中の電解質は反応生成物で過負荷になり、工作物の表面および層の特性に悪影響を及ぼします。

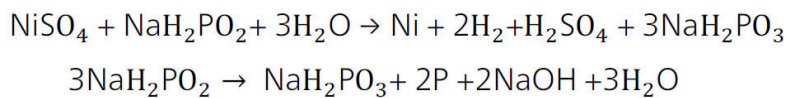
このプロセスアプリケーションノートは、ニッケル-リン合金の均一な層を確実にめっきさせるために、無電解ニッケルめっき浴中の各種活性浴成分を定期的にモニタリングする手法を提案します。

はじめに

無電解ニッケルめっき浴は、酸性電解液中のニッケルイオンを金属へ化学的に還元を促進します。ここでは、次亜リン酸ナトリウム(NaH_2PO_2)を還元剤として使用し、その助けを借りて、耐食性に優れたニッケルリン合金を物質表面にめっきさせることができます。

決定的な反応は、ニッケルイオンと水素イオンが次亜リン酸ナトリウムによって化学的に還元され、ニ

ッケルと水素ガスが生じる反応です(反応1)。水素ガスの生成が少ない場合、ニッケルのめっきが失われたり反応が遅くなったりします。この反応が速いほど、めっき中のリンの量は少なくなります。一方、反応が遅くなると、より多くのリンがコーティングに含まれます。リン含有量が高い(10~14%)コーティングは、耐食性に優れており、耐摩耗性に関しては、リン含有量が低い(3~7%)場合に得られます。



反応1. 無電解ニッケル析出の反応。

ニッケルイオンおよび次亜リン酸ナトリウムは、めっきプロセス中で連続的に消費されるので、これらの成分の濃度は、規定された許容範囲内に保ち、最終製品を一貫した品質で維持するために継続的に補充されなければなりません。

めっき浴を長時間使用する場合、硫酸および次亜リン酸ナトリウム(NaH_2PO_3)の濃度は着実に上昇し、これは浴を長時間使用する場合の制限要因となります。ニッケルの消費量がリンの消費量より多いため

プロセスが続くにつれて、水酸化ナトリウムよりも多くの硫酸が形成されます。これは、めっき液中のpHの低下をもたらす、これは、水酸化ナトリウムまたはアンモニアの添加によって再び上昇させなければなりません。プロセス関連パラメータを正確かつ再現性よく決定することで、最適なプロセス制御を保証するために、消費された浴成分を正しく補充し、最適なプロセス制御を保証することが出来るようになります。

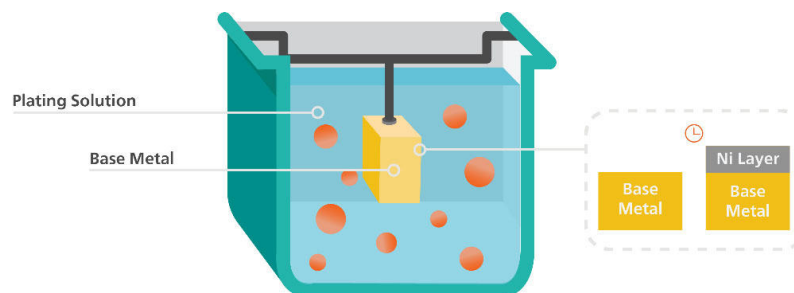


Figure 1. 無電解ニッケルめっきプロセスの模式図

用途

メトロームプロセスアナリティクスの2060プロセスアナライザーでpH、Ni、次亜リン酸ナトリウムの含有量をオンラインモニタリングができます(図2)。サンプルの採取、試薬の添加、滴定、および洗浄などのすべての液体取り扱いステップは、プロセスアナライザーによって制御されるポンプおよびビュレットによって行われます。

分析は、アルカリ度およびニッケル分析または次亜リン酸ナトリウム測定のために容器にサンプルを移すことから行われます。

2060プロセスアナライザーは、1回の測定で多様なめっき浴中のパラメータを同時にモニタリングし、測定頻度を高めることができます。ニッケルとpHはキレート滴定及び中和滴定で測定し、次亜リン酸ナトリウムは白金電極を用いた酸化還元滴定で測定します。(図3)



Figure 2. 2060 Process Analyzer

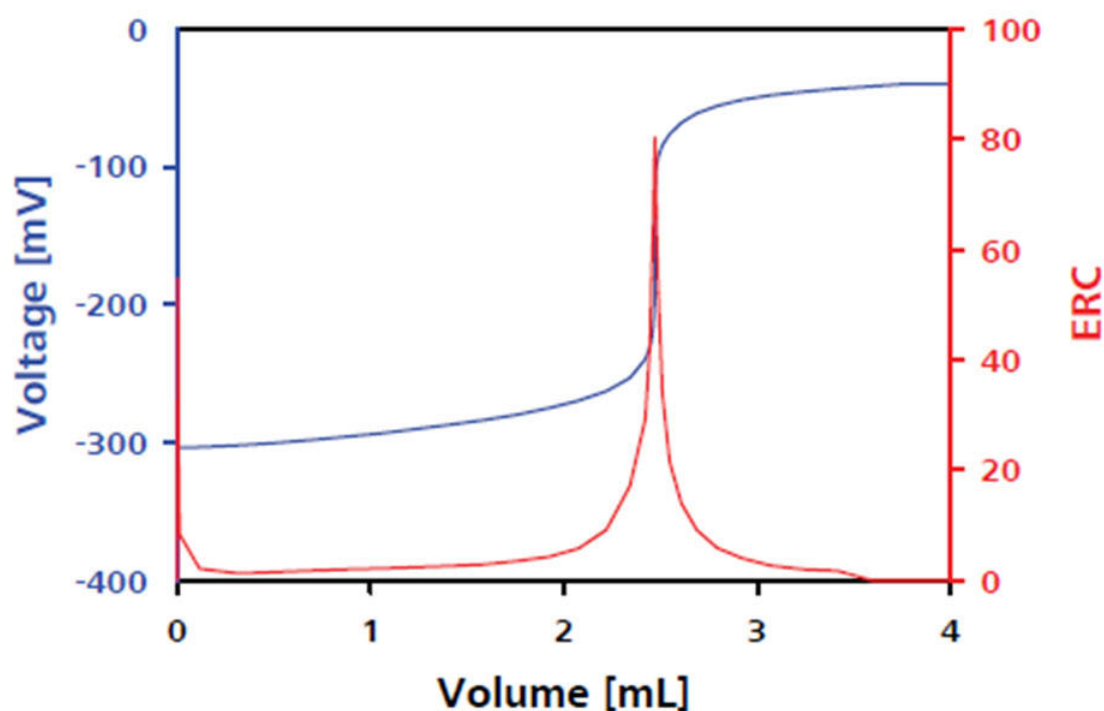


Figure 3. チオ硫酸ナトリウム塩を用いたヨウ素の逆滴定曲線。ERC:等価点認識基準

手動によるデータ収集は、製品品質に影響を与え、歩留まりを低下させ、作業者を危険な状況に曝す可能性があります。この堅牢なプロセスアナライザーは、結果の再現性を保証するために滴定終点を自動的に認識する柔軟性と高い吐出精度、モニタリングによるめっき浴成分の高い信頼性を有します。

2060プロセスアナライザーは、ラボでの測定結果を待つことなく、定期的にデータを取得するようにプログラムすることができ、規格外の測定値は、直ちにオペレーターに通知し直接的な対応をとるように知らせることができます。

Table 1. 無電解ニッケルめっき浴中でモニタリングするパラメータ

分析対象物	測定範囲
硫酸ニッケル (NiSO ₄) としてのNi	<10 g/L
次亜リン酸ナトリウム (NaH ₂ PO ₂)	1–12 %
pH	4.5–5.0

結論

リアルタイムで無電解ニッケルめっき浴中の成分の正確な濃度を把握することで、必要に応じた対策を早期に講じることができるので、非常に重要です。これは、均一なニッケルめっきを実現するために、消費された成分を適宜補充することを含みます。め

っき浴のオンラインモニタリングは最終製品の品質を保証し、めっき浴の寿命を延ばすことによるランニングコストの低減と同様に、より高い歩留まりとダウンタイムの短縮を意味します。

参考文献

酸、塩基、およびアルミニウムの測定:ガルバニ工業-金属表面処理
酸洗槽の酸・鉄のオンライン・アットライン分析

工程内滴定の利点

- めっき浴パラメータのオンラインモニタリングによる最終製品品質およびターンオーバー (MTO) の増加
- 完全に自動化された診断-サンプルが規定パラメーターから外れた場合の自動アラーム
- より安全な作業環境と自動サンプリング



CONTACT

メトロームジャパン株式会
社

143-0006 東京都大田区平
和島6-1-1

null 東京流通センター アネ
ックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



2060 Process Analyzer

2060 Process Analyzerは、無数のアプリケーションに対応するオンライン湿式化学アナライザーです。このプロセスアナライザーは、「ベーシックキャビネット」と呼ばれる中核プラットフォームによって構成される新たなモジュラー式コンセプトを提供するものです。

ベーシックキャビネットは、2つの部分から構成されます。上部はタッチスクリーンと産業用PCを含みます。下部には、実際の分析のためのハードウェアが格納されるフレキシブルな湿式部が含まれます。基本湿式部の容量が分析課題を解決するのに充分でない場合、最も困難なアプリケーションでも解決できる十分なスペースを確保するため、ベーシックキャビネットを4つまでの追加湿式部キャビネットに拡張することが可能です。追加キャビネットは、各湿式部キャビネットを、アナライザーの稼働時間を増加させる内蔵式(非接触式)レベル検出を有する試薬キャビネットと組み合わせるという方法によってコンフィグレーションすることができます。

2060 Process Analyzerは様々な湿式化学技術を提供します: カール フィッシャー滴定、光度測定、直接測定、および標準追加メソッドです。

プロジェクトのすべての要求を満たすべく(もしくはお客様のすべての必要性を満たすため)、頑丈な分析ソリューションを保証するためのサンプルプレコンディショニングシステムをご利用いただくことも可能です。弊社は、冷却や加熱、減圧、脱気、ろ過などのような、いかなるサンプルプレコンディショニングシステムでも提供することができます。