

高電流効率のパラジウムめっき処理法の開発

羽 木 秀 樹*

Development of Palladium Plating of High Current Efficiency

Hideki Hagi

Palladium was electroplated on copper at $25\text{--}100\text{A/m}^2$ in the bath ① containing 49mol/m^3 PdCl_2 , 765mol/m^3 NH_4OH , 440mol/m^3 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and 237mol/m^3 NH_4Cl , the bath ② containing 13mol/m^3 $(\text{NH}_3)_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_2$, 56mol/m^3 NaNO_2 , 386mol/m^3 NH_4NO_3 and 525mol/m^3 HNO_3 , and the bath ③ containing 22mol/m^3 PdCl_2 , 743mol/m^3 Na_2HPO_4 , 183mol/m^3 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and 216mol/m^3 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. The current efficiency for palladium deposition in the bath ① was nearly equal to 100% at $25\text{--}40\text{A/m}^2$ and smaller at a larger current density. In the case of the baths ② and ③, the efficiency was smaller, that is, 10-50%. Consequently, the bath ① is concluded to be superior.

Hydrogen in the electroplating palladium film was analyzed by measuring its thermal evolution spectrum. Three peaks were observed in the thermal spectrum of the hydrogen evolution rate. The area of the hydrogen evolution peaks, which is propotional to the concentration of hydrogen, has been higher at a larger current density.

1. 結 言

福井県は日本の眼鏡枠製造産業の中心地であり、日本で生産される金属製眼鏡枠の約 90%が福井県嶺北地域製である。眼鏡枠用材料には、特に比強度と耐食性に優れることが求められ、洋白(Cu-Zn-Ni 合金)、純チタン、 β チタン合金(Ti-22V-4Al 合金など)、ニッケルーチタン合金などが用いられている。眼鏡には、視力補正器具としての用途に加えて、装飾品としての機能もある。そのために、眼鏡枠には金合金などの豊かな色彩のめっき処理が施されることが多い。

一方、イヤリング、指輪、時計、眼鏡などの身体に直接触れるアクセサリーにおいて、近年、金属アレルギーが問題となっている⁽¹⁾。塩素イオンを含む汗や体液は比較的過酷な腐食環境であり、腐食によって金属イオンが微量に溶出する場合がある。それが原因で、ピアスの装着によって耳がかぶれたり、眼鏡をかけていると皮膚がかゆくなったりする症状が発現し、一般に金属アレルギーと呼ばれている。金属アレルギーを起こし易い代表的な金属がニッケルである⁽¹⁾⁽²⁾。眼鏡枠の多くには、洋白(Cu-Zn-Ni 合金)などニッケルを合金元素として含む金属材料を用いる場合が多いとともに、めっき表面の平滑化効果に優れるニッケルめっきを下地めっきとして用いることが多いので、特に金属アレルギーに対する配慮が重要である。

金属アレルギーの防止対策として注目されているのが、パラジウムめっき処理である。パラジウムは金属アレルギーを比較的起こし難い金属であるとともに、比較的安定で、高耐食性である。また、貴金属の中では比較的安価であるとともに、めっき処理が容易である。このために、装飾

* 機械工学科

めっき金属として工業的に広く用いられている。しかしながら、これまでのパラジウムめっき処理法で厚めっきを行うと、割れや剥離が起こり、厚めっきは不可能とされている。我々は、その原因の一つとして、めっき処理途中でのめっき膜への水素侵入にあると推測している⁽³⁾。水素の発生を伴いながらパラジウムが析出するので、そのめっき膜に容易に水素が侵入し、水素吸収量が大きくなって、機械的性質を極めて劣化させる水素化物の形成に至る場合もあるであろう。また、パラジウム格子内への水素の侵入は体積膨張を伴うので、パラジウムめっき膜の残留内部応力が大きくなり、割れや剥離が容易に起こるために厚めっきが不可能になると推測される。この推測が正しければ、めっき処理の際の水素イオンの放電を抑制し、パラジウム電析に関する電流効率を大きくすることによって、めっき膜への水素侵入量を小さくできる可能性がある。

そこで本研究では、めっき処理の際の水素侵入量を減らし、機械的性質に優れるパラジウム厚めっき処理を開発するために、パラジウム析出に関する電流効率が大きなめっき処理を開発することにした。また、組成の異なるいくつかのめっき浴を用いてパラジウムめっき処理し、その試料における水素分析を行い、めっき処理条件とめっき膜中の水素濃度の関係を調べることにした。また、金属中の水素濃度の測定法には高温溶解水素抽出法⁽⁴⁾、グリセリン置換法⁽⁵⁾、昇温脱離法⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾、電気化学的放出法⁽³⁾⁽⁸⁾などがあるが、パラジウムめっき膜中の水素濃度の測定法は確立されていないので、本実験では、水素濃度の測定だけではなく、その固溶状態も検討できる昇温脱離法による水素濃度の測定を試みた⁽⁶⁾。

2. 実験方法

2. 1 パラジウムめっき処理

めっき処理の下地には板厚 0.1mm の市販の銅板を用いた。それを 10mm × 20mm の形状に切断し、その半分(10mm × 10mm)のみが、めっき浴に浸漬するようにしてめっき処理した。なお、工業的には、密着性向上などのために酸洗や電解脱脂を行うことが多いが、本研究では、めっき処理の再現性を重視するために、これらの前処理はしなかった。

めっき浴には、次の3種類を用いた：

めっき浴① —— 塩化パラジウム (PdCl_2 , 49mol/m³) をアンモニア水 (NH_4OH , 765mol/m³) に溶解した後、リン酸二水素ナトリウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 440mol/m³)、塩化アンモニウム (NH_4Cl , 237mol/m³) と蒸留水を加えためっき浴。

めっき浴② —— ジアミノ亜硝酸パラジウム ($(\text{NH}_3)_2\text{Pd}(\text{NO}_2)_2$, 13mol/m³) をアンモニア水 (NH_4OH , 5073mol/m³) に溶解後、亜硝酸ナトリウム (NaNO_2 , 56mol/m³)、硝酸アンモニウム (NH_4NO_3 , 386mol/m³)、硝酸 (HNO_3 , 525mol/m³) と蒸留水を加えて pH9.8 にしためっき浴。

めっき浴③ —— 塩化パラジウム (PdCl_2 , 22mol/m³)、リン酸水素二ナトリウム (Na_2HPO_4 , 743mol/m³)、リン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 183mol/m³)、安息香酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, 216mol/m³)、蒸留水を加えためっき浴。

ここで、めっき浴①は我々が開発しためっき浴⁽⁶⁾であり、めっき浴②と③は代表的なパラジウムめっき浴として報告されているものである。めっき浴の温度は室温、めっき電流密度は 25 ～ 100A/m²、対極は白金線とした。

2. 2 めっき膜厚と電流効率の算出

めっき処理前の下地の重量とめっき処理後の試料重量を測定し、試料重量増とパラジウムの密度 (12.6Mg/m³) からめっき膜厚を算出した。また、試料重量変化と通電量からパラジウムの電析に関する電流効率を算出した。

2. 3 水素の分析

金属中の水素の分析法には、高温溶解水素抽出法、重量法、グリセリン置換法、昇温脱離法などいくつかの種類があり、パラジウムめっき膜中の水素濃度の測定法は確立されていない。そこで本実験では、水素濃度の測定に加えて水素の存在状態も検討できる可能性を有する昇温脱離法による水素分析⁽⁶⁾を試みた。

めっき処理後の試料を赤外線ゴールドイメージ炉 (真空理工製 MILA-3000 型) に入れた後、ターボ分子ポンプ (島津製作所製 TMP 型) を用いてその内部を排気した。圧力がほぼ一定になった後に、排気を継続しながら、プログラム式温度調節器を利用して一定の昇温速度 (0.65 °C/s) になるようにして、室温から約 800 °C まで試料を加熱した。試料から放出される水素の検出には質量分析型真空計 (日電アネルバ製 AQA-1000MPX 型) を用いた。検出する気体の質量を 2 に固定して、水素ガスのみ検出できるようにした。本実験で用いた質量分析型真空計では水素ガスの分圧を直接得ることができず、それとほぼ比例する質量分析型真空計の出力を測定した。このようにして測定した質量分析型真空計の出力と加熱温度の関係を、本実験では昇温脱離スペクトルと呼ぶことにする。

3. 実験結果および考察

3. 1 パラジウム電析量とめっき膜厚のめっき時間依存性

めっき浴①を用いて、電流密度を一定とし、めっき時間を変えてパラジウムめっき処理を行った。めっき処理前の下地の質量と、めっき後の試料の質量を測定し、めっき処理に伴う試料質量増を求めて、めっき膜厚に換算した。このようにして求めためっき膜厚の通電量依存性を図 1 (a) に示す。電流密度にかかわらず膜厚は通電量にほぼ比例するが、その直線の傾きは電流密度によってやや異なる。

めっき浴②と③を用いた場合のめっき膜厚の通電量依存性を図 1 (b), (c) に示す。電流密度にかかわらず膜厚は通電量にほぼ比例するが、その直線の傾きは電流密度によって異なり、電流密度が大きくなるほど小さな傾きになっていることがわかる。

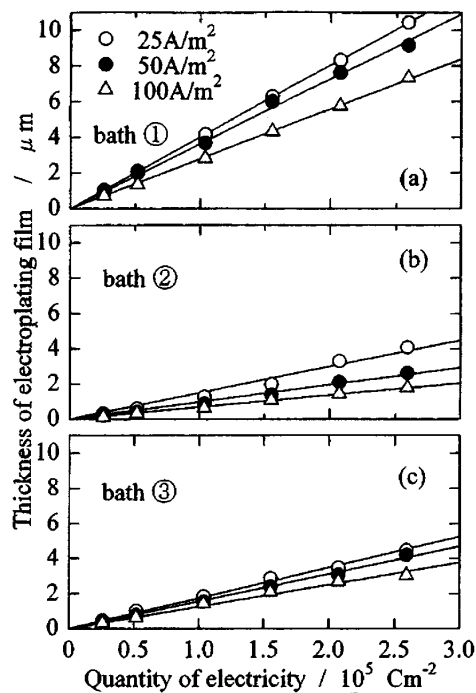


図1 めっき浴①(a), ②(b), ③(c)を用いて、いくつかの電流密度で得られたパラジウムめっき膜の膜厚と通電量の関係

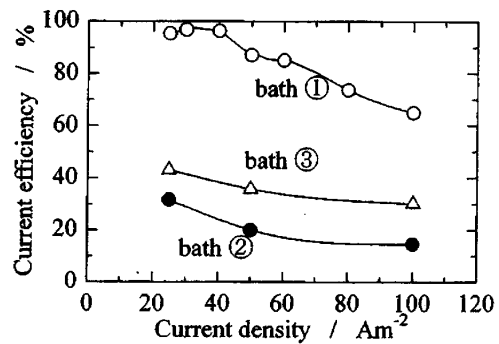


図2 めっき浴①(a), ②(b), ③(c)を用い場合のパラジウム電析に関する電流効率と電流密度の関係

3. 2 パラジウム電析の電流効率

一般に電解反応では、電極上で一種類の反応のみが起こること極めて稀である。このような場合、通電量に対する目的金属の析出電流の割合が重要になり、その割合を示す値が電流効率である。電析物は金属パラジウムであると仮定すれば、めっき処理に伴う試料質量変化に基づいてパラジウムの電析に関する電流効率を算出できる。また、図1に示したように、めっき浴①、②、③ともに、めっき電流密度にかかわらず膜厚は通電量に比例すると見なせるので、電流効率は通電量に依存しないことになる。そこで、図1に示した直線の傾きから電流効率を算出することにした。

3種類のめっき浴①、②、③において得られた図1などの直線の傾きからパラジウム電析の電流効率を算出した。図2に示すように、3種類のめっき浴の中ではめっき浴①における電流効率が大きく、電流密度 $25 \sim 40 \text{ A/m}^2$ では、100 %に近い電流効率となっている。しかし、電流密度が大きくなると電流効率が小さくなり、 100 A/m^2 では約 60 %にまで低下する。一方、めっき浴②、③の場合には、小さな電流密度の方が大きな電流効率となるが、 25 A/m^2 の小さな電流密度でもその値は 31 ~ 41 %であり、めっき浴①の場合に比べて著しく小さい。このように、電流効率の点からすれば、我々が開発しためっき浴①は優れためっき浴であることがわかる。

3種類のめっき浴ともに、電流密度が大きくなると電流効率が減少しており、大きな電流密度の条件では、パラジウムの電析反応に加えて水素イオンの放電反応も多く起こっているものと推測される。

3. 3 パラジウムめっき試料表面の観察

3種類のめっき浴を用いてめっき処理した試料表面を観察した。めっき前の銅板下地とめっき

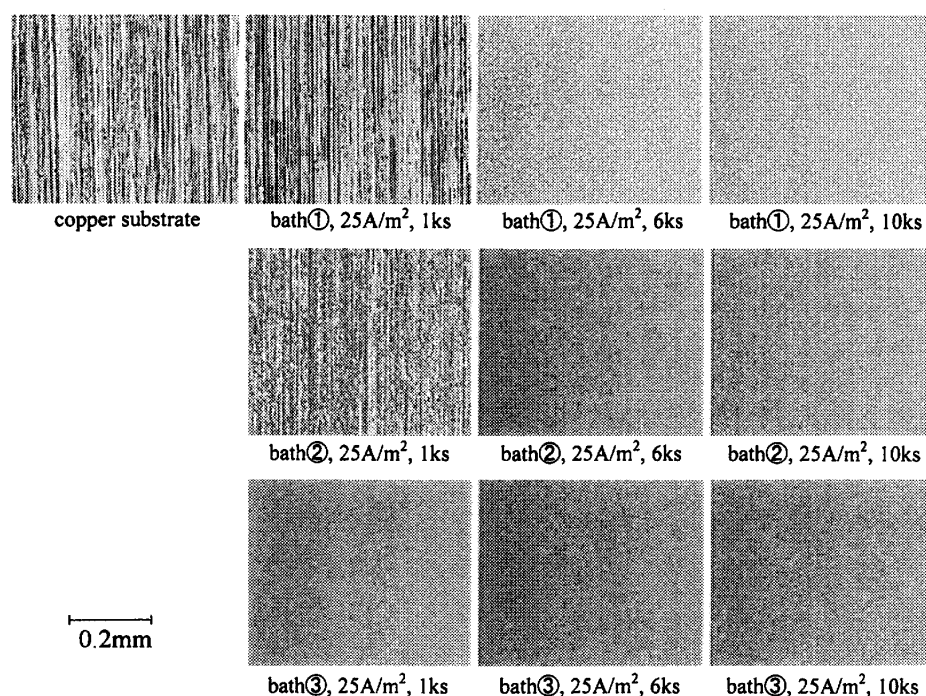


図3 めっき前の銅板下地と、めっき浴①、②、③を用いて、電流密度を 25A/m^2 とし、いくつかのめっき時間で得られたパラジウムめっき試料の表面写真

試料表面の顕微鏡観察結果の一例を図3に示す。めっき浴①、②、③の場合ともに、電流密度にかかわらず灰色を呈したが、めっき浴①を用いて、電流密度 $25 \sim 40\text{A/m}^2$ とし、めっき時間を長くした場合のみ、光沢のある灰色の表面が得られた。また、図3の表面写真からわかるように、めっき浴③の場合には、短時間のめっき処理によって下地銅板の凹凸が消滅し、平滑となっている。つまり、レベリング効果に関してはめっき浴③が優れていることになる。

3. 4 昇温脱離法によるパラジウムめっき試料の水素分析

めっき浴①を用いた場合のパラジウムめっき試料における昇温脱離法での水素分析結果の一例を図4(a)に示す。約 160°C 、約 400°C 、約 600°C に3つの水素放出ピークが出現することがわかる。簡単のために、これらのピークをそれぞれ①-No.1、①-No.2、①-No.3 とする。パラジウムめっき試料には、室温においてはほとんど放出されずに、高温加熱によって初めてめっき試料から放出されるような比較的安定な水素が存在することになる。また、3つの水素放出ピークが出現することから、そのパラジウムめっき膜にはポテンシャルエネルギーの異なる3種類の固溶状態の水素が存在することがわかる。

図4(a)などの水素放出の昇温脱離スペクトルは一定の昇温速度で得られたものであるので、水素放出ピークの面積は試料に含まれた水素の量に比例する。そこで、めっき浴①を用いて、電流密度とめっき時間の異なる条件でパラジウムめっき試料を作製して、その試料での水素放出の

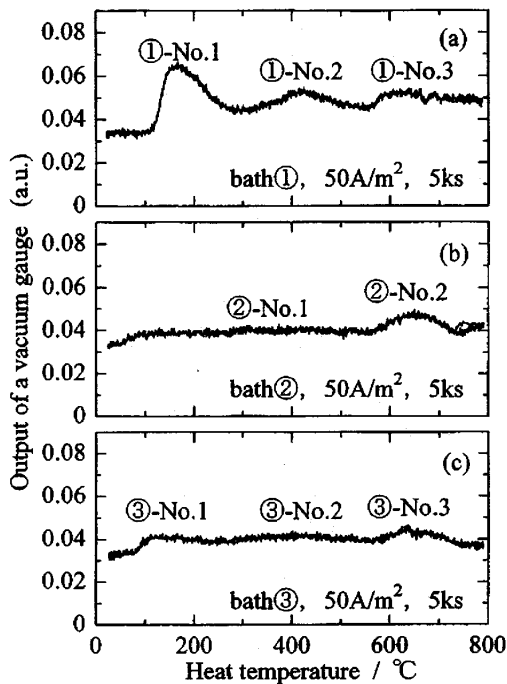


図4 めっき浴①(a), ②(b), ③(c)を用いて作製したパラジウムめっき試料における昇温脱離法での水素分析結果の一例

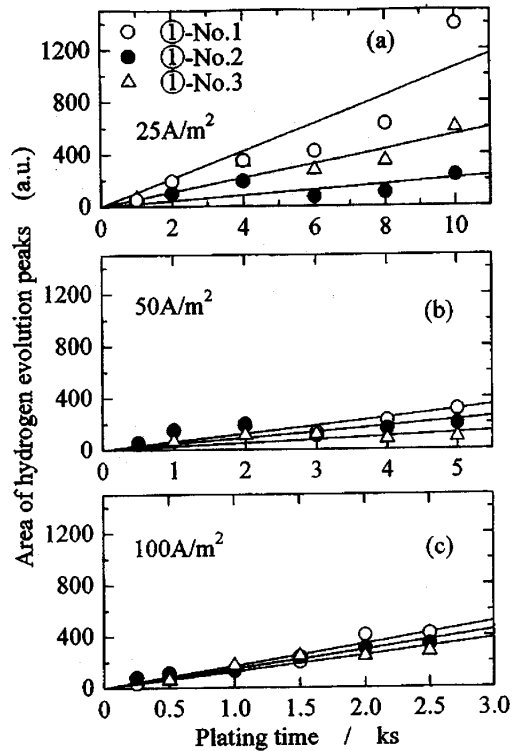


図5 めっき浴①を用いて、電流密度 25A/m^2 (a), 50A/m^2 (b), 100A/m^2 (c)で作製したパラジウムめっき試料での水素放出ピークの面積とめっき時間の関係

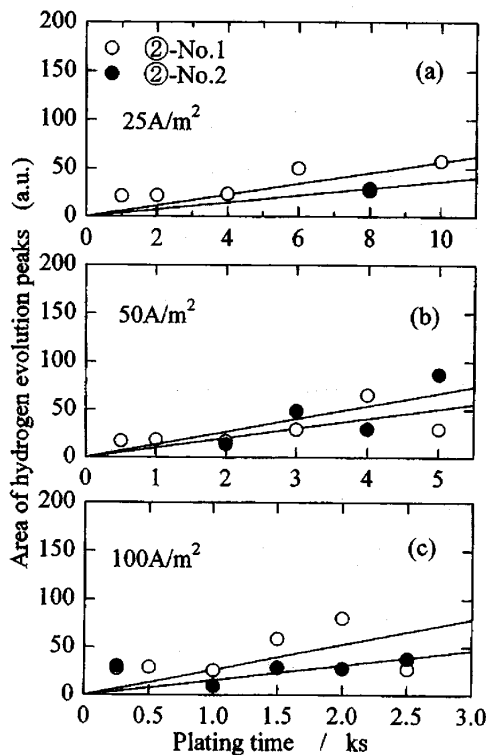


図6 めっき浴②を用いて、電流密度 25A/m^2 (a), 50A/m^2 (b), 100A/m^2 (c)で作製したパラジウムめっき試料での水素放出ピークの面積とめっき時間の関係

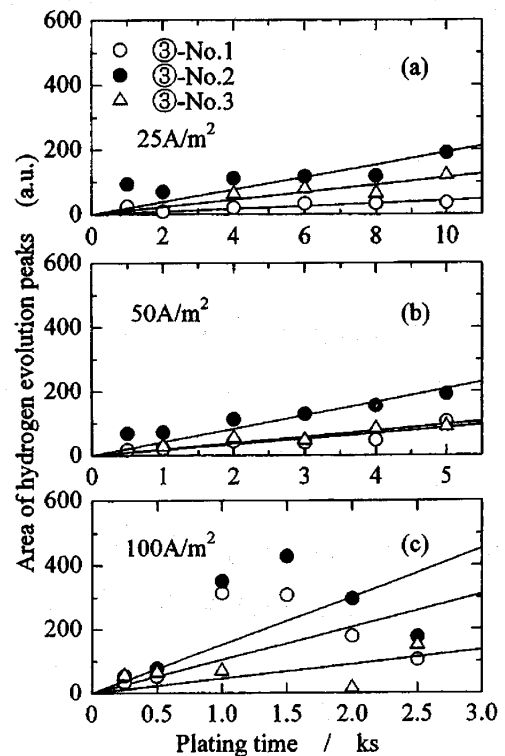


図7 めっき浴③を用いて、電流密度 25A/m^2 (a), 50A/m^2 (b), 100A/m^2 (c)で作製したパラジウムめっき試料での水素放出ピークの面積とめっき時間の関係

昇温脱離スペクトルにおけるピーク面積と、それらのめっき条件の関係を調べた。図5に示すように、電流密度に依らず、①-No.1, ①-No.2, ①-No.3の3つのピークともに、ピーク面積はめっき時間にほぼ比例する。また、電流密度に依らず①-No.1のピーク面積が最も大きい。

めっき浴②とめっき浴③を用いためっき試料における水素分析結果の一例を、図4(b), (c)にそれぞれ示す。めっき浴②の場合には2つのピーク(②-No.1, ②-No.2)が、めっき浴③の場合には3つのピーク(③-No.1, ③-No.2, ③-No.3)が認められる。このような水素放出ピークの面積とめっき時間の関係を図6と図7に示す。ピーク面積はめっき時間にほぼ比例することがわかる。

これらのように、めっき浴①, ②, ③の場合ともに、一定の昇温速度でめっき試料を加熱することによって測定された水素放出の昇温脱離スペクトルには、いくつかの水素放出ピークが認められた。つまり、めっき浴の種類、電流密度、めっき時間に依らず、パラジウムめっき膜にはポテンシャルエネルギーの異なるいくつかの状態で水素が固溶している。現在のところ、それらの水素の存在状態は明らかではないが、パラジウム原子の通常の格子間位置に固溶した水素、水素化合物として存在する水素、転位や結晶粒界などの格子欠陥にトラップされた水素、めっき欠陥などの空洞型欠陥中で水素ガスとして存在する水素などの存在状態が考えられる。また、めっき浴の種類によって水素放出ピークの数、温度、面積が異なることからすれば、めっき浴の種類によって得られるめっき皮膜の構造が異なることになる。

一方、3種類のめっき浴ともに、試料から放出される水素量に比例する水素放出ピークの面積はめっき時間にほぼ比例する。つまり、めっき時間が長くなって皮膜が厚くなると、それにほぼ比例して水素原子数が増加することを意味する。このことは、めっき皮膜中の水素濃度はめっき皮膜の厚さに依存しないことを示唆するとともに、本実験で検出された水素の大部分はめっき皮膜に固溶していたものであり、下地の固溶水素は無視できることを示唆する。

めっき条件による水素濃度の相違を検討するために、水素濃度に比例する値として、水素放出ピークの面積をめっき膜厚で規格化した値を算出した。このように算出したピーク面積の規格値と電流密度の関係を図8に示す。3種類のめっき浴ともに、水素濃度に比例するピーク面積の規格値は電流密度にほぼ比例して増加しており、めっき膜への水素侵入を抑制するには、めっき浴の種類にかかわらず電流密度を小さくすることが有効である。また、3種類のめっき浴での水素濃度を比較すると、大凡、めっき浴②<めっき浴①<めっき浴③の順序になる。

このようなめっき条件による水素濃度の変化と、パラジウム電析の電流効率(図2)とを対応させると、大きな電流効率となるめっき条件であってもめっき膜に水素が侵入することと、電流密度が大きくなって電流効率が小さくなるほど水素侵入量が増加する傾向にあることがわかる。

4. 結 論

パラジウム厚めっき法を開発するための基礎的研究として、めっき膜の水素濃度が低減できるように高電流効率のめっき条件を模索した。めっき浴①(塩化パラジウムをアンモニア水に溶解後、蒸留水を加えた浴)、めっき浴②(ジアミノ亜硝酸パラジウムをアンモニア水に溶解後、蒸留

水を加えた浴), めっき浴③(塩化パラジウムを蒸留水に溶解した浴)の3種類のめっき浴を用いて, 電流密度とめっき時間を変化してめっき処理を行い, めっき表面の観察をするとともに, めっき処理条件と水素侵入量の関係を調べて, 次の結果を得た:

- (1) 3種類のめっき浴ともに, 電析量から算出された膜厚は通電量にほぼ比例した。
- (2) パラジウムの電析に関する電流効率は電流密度とめっき浴の種類によって変化し, 3種類のめっき浴ともに, 電流密度の増大とともに電流効率が減少した。また, めっき浴①の場合には, $25 \sim 40 \text{ A/m}^2$ において 100 %に近い電流効率となったが, めっき浴②とめっき浴③の場合には, 10 ~ 50 %の電流効率となり, 電流効率の点からすれば, めっき浴①が最もパラジウムめっき浴として優れていることがわかった。
- (3) めっき条件によって, めっき皮膜表面の色彩がわずかに変化した。多くの場合には光沢のない灰色を呈したが, めっき浴①を用い, $25 \sim 40 \text{ A/m}^2$ とし, めっき時間を長くした場合のみ, 光沢のある灰色の表面が得られた。
- (4) めっき処理に伴って皮膜表面が平滑になる効果, いわゆるレベリング効果はめっき浴③が最も優れており, 大きな電流密度になるほど顕著であった。
- (5) めっき浴の種類などのめっき条件にかかわらず, めっき皮膜には, 室温においてはほとんど放出されずに, 加熱によって放出される比較的稳定な水素が存在することが明らかとなった。
- (6) めっき時間による水素量と皮膜厚さの変化から, めっき皮膜中の水素濃度はめっき時間によらずほぼ一定であることがわかった。また, その水素濃度は電流密度の増大とともに単調に大きくなった。
- (7) めっき浴が同じであれば, 電流密度の増大つまり電流効率の低下とともに, 水素侵入量は増加した。しかしながら, めっき浴の種類が異なると, 電流効率が大きくなっても必ずしも水素侵入量は減少しなかった。

参考文献

- (1) 和田 攻, 沢本 豊, 郭 新彪: アレルギーの臨床, 9(1989), 874.
- (2) 川原春幸: 日本金属学会会報, 31(1992), 1033.
- (3) 羽木秀樹: 材料, 39(1990), 753.
- (4) 羽木秀樹, 水野 誠, 伊部壽夫: 表面技術, 48(1997), 337.
- (5) 羽木秀樹: 日本金属学会誌, 61(1997), 274.
- (6) 羽木秀樹, 東 昌幸: 表面技術, 53(2002), 54.
- (7) 羽木秀樹, 東 昌幸: 表面技術, 53(2002), 199.
- (8) 羽木秀樹: 日本金属学会誌, 53(1989), 1085.

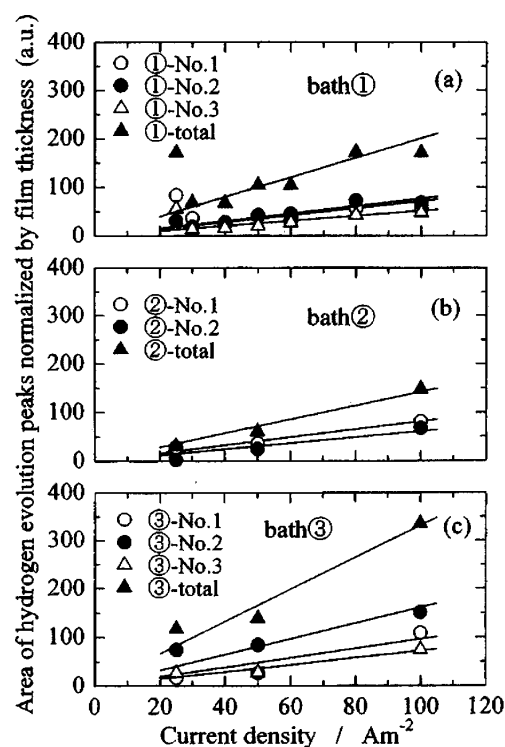


図8 めっき浴①(a), ②(b), ③(c)を用いて, 電流密度の異なる条件で作製されたパラジウムめっき試料で認められた水素放出ピークの面積をめっき膜厚で規格化した値

(平成14年12月5日受理)