

アルカリマンガン乾電池正極缶用 Ni-Co合金めっき鋼板の連続製造技術

中野 雄二*¹・岡松 栄次*¹・松重 大輔*²

Continuous Manufacturing Technology of Nickel-Cobalt Alloy Plating Steel Sheet
for Alkaline Manganese Battery Cathode Case

Yuji NAKANO, Eiji OKAMATSU, Daisuke MATSUSHIGE

Synopsis : The nickel-cobalt alloy plating material has battery characteristics comparable to the pure cobalt plating material at an initial stage and after a long-term preservation. In addition, the material has function to reduce the elution amount of metal ions to a strong alkaline electrolyte by controlling the composition ratio of cobalt in the nickel-cobalt alloy plating layer. However, the ratio is influenced by a processing conditions of the nickel-cobalt alloy plating such as plating bath composition, current density, pH, plating bath temperature and stirring rate. Also, it is estimated that the concentration ratio of nickel ion and cobalt ion in the nickel-cobalt alloy plating bath is varied depending on the balance between consumption on the cathode and supplement on the anode.

Therefore, we investigated the suitable processing conditions to obtain the target composition ratio of cobalt in the plating layer and developed the manufacturing method to control the supplement balance of each ion from the anode at laboratory. Furthermore, we executed an examination on a continuous manufacturing line to evaluate the stability of the composition ratio of cobalt in the plating layer and the concentration ratio of nickel ion and cobalt ion in the plating bath.

Keywords : nickel-cobalt alloy plating ; processing condition ; anode ; continuous manufacturing ; ion supply balance

1. 緒言

当社は、アルカリマンガン乾電池正極缶用表面処理鋼板として、Ni-Co合金めっき鋼板を開発した。Ni-Co合金めっき鋼板は、初期および経時後において、NiめっきやCoめっきを施した鋼板と比較しても遜色ない電池特性を有しており、また、強アルカリ性の電解液に対する金属イオンの溶出量についても、Ni-Co合金めっき皮膜中の金属（Ni, Co）の合計重量に対するCoの重量比率（以下、Co含有比率）を制御することによって抑制が可能である¹⁾。当社のNi-Co合金めっき鋼板は、基材である冷延鋼板の両面にNiめっきを施した後、正極缶内面側に相当する面にNi-Co合金めっきを施し、更に必要に応じて熱処理を行うことでFe-Ni拡散層を形成させた皮膜構成となっている。

Ni-Co合金めっきは、各金属の標準電極電位がNi=-0.248V, Co=-0.278Vと比較的近い二元合金であるため、めっき浴に錯化剤やキレート剤を添加する必要が無く、ワット浴やスルファミン酸浴等の比較的単純な組成のNiめっき浴にCoイオンを添加して電解処理することによって、Ni-Co合金めっき皮膜を形成させることができる²⁾。このNi-Co合金めっき浴中にはNiイオンとCoイオンが存在しているが、これら金属イオン（Ni, Co）の合計モル濃度に対するCoのモル濃度比率（以下、Coモル濃度比率）は形成されるNi-Co合金めっき皮膜中のCo含有比率に大きく影響する。また、その他の処理条件（電流密度、pH、浴温度、攪拌状態）もCo含有比率に影響を与える因子である³⁾。上述のとおり、Co含有比率は電池特性に影響を与えるため、適正なCo含有比率が得られる条件で電解処理する必要がある。

*1 下松事業所 生産技術部 めっき技術グループ

*2 下松事業所 生産技術部 めっき技術グループ グループリーダー

また、実機連続ラインでの量産化を考慮した場合、Ni-Co合金めっき鋼板の電池特性を安定化するためにはCo含有比率に影響を与える因子をロングランで安定化させることが重要となってくる。上述した因子の内、電流密度は電解電流値と処理面積を調整することで一定に制御できる。pHと浴温度についても、それぞれpH自動調整装置とめっき浴クーラーの使用により従来のNiめっき同様に安定して処理することが可能である。その一方で、Ni-Co合金めっき浴中のNiイオンとCoイオンの濃度バランスは、カソード側での消費とアノード側での供給のバランスによって変化することが想定される。よって、製品のCo含有比率に応じてアノードからのNiイオンとCoイオンの供給バランスを制御する製造プロセスの確立が必要である。

そこで本報では、目標とするCo含有比率を得るための適正な処理条件およびNi-Co合金めっき浴中へのNiイオンとCoイオンの供給バランスの制御方法について、実験室レベルで検討した。また、それらの検討結果をもって、実機連続ラインで連続的に電解処理を行い、Ni-Co合金めっき浴中の金属イオン濃度およびNi-Co合金めっき皮膜中のCo含有比率について連続操業での安定性を検証した。

2. 実験方法

2.1 供試材

2.1.1 実験室でのNi-Co合金めっき鋼板の作製

めっき鋼板の基材には板厚0.2mmの冷延鋼板を用いた。供試冷延鋼板の化学成分をTable 1に示す。基材をアルカリ電解脱脂して水洗した後に、浸漬による硫酸酸洗を行って更に水洗することで前処理とした。次にワット浴にCoイオンを添加したNi-Co合金めっき浴を用いて、種々の条

Table 1 Chemical compositions for plated materials

Chemical compositions [wt.%]				
C	Si	Mn	P	S
≤0.045	≤0.030	≤0.220	≤0.020	≤0.012

件で電解処理することにより、Ni-Co合金めっきを施した。めっき後に水洗し、ドライヤーで乾燥させることにより、供試材を作製した。

2.1.2 実機連続ラインでのNi-Co合金めっき鋼板の作製

めっき鋼板の基材には、板厚0.2mmの冷延鋼板を用いた。この供試冷延鋼板の化学成分は、実験室でのNi-Co合金めっき鋼板の作製に使用したものと同様である。縦型処理タンクを有した連続電気めっきラインにおいて、基材コイルをアルカリ電解脱脂して水スプレーで水洗した後に、浸漬による硫酸酸洗を行ってさらに同様のスプレーで水洗することで前処理とした。その後、ワット浴を用いてその両面にNiめっきを施し、さらにその片面にNi-Co合金めっきを施した。なお、電解処理時のカソードの電流密度を一定とするために電解電流値と処理面積を調整した。Niめっき浴およびNi-Co合金めっき浴はそれぞれpHと浴温度が所定の管理範囲内となるように制御し、さらにめっき浴を攪拌するためにエアバブリングを使用し連続的に処理した。めっき後は水スプレーで水洗した後にホットエアドライヤーで乾燥させてから、コイル状に巻き取った。

2.2 検討方法および処理条件

2.2.1 実験室でのNi-Co合金めっきの処理条件の検討

前処理を施した基材について、Ni-Co合金めっき浴中のCoモル濃度比率およびカソード側の電流密度をそれぞれ変更した条件で電解処理を行い、形成されたNi-Co合金めっき皮膜中のCo含有比率への影響を調査することで適正な処理条件を検討した。種々の処理条件をTable 2に示す。なお、電解処理時には箱型セルを用いて、カソード側の処理面積を1.2dm²とした。また、エアバブリングを常時使用すると共に、pHは4.0±0.2、浴温は60°Cとなるように調整しながら処理を行った。

2.2.2 実験室での金属イオンの供給方法の検討

金属イオンの供給バランスを制御する方法として、一部に不溶性アノードを使用し、金属塩化合物を適量添加する

Table 2 Processing conditions

No.	Ni-Co alloy plating bath compositions						Current density	pH	Bath temperature	Air flow rate
	NiSO ₄ ·6H ₂ O	NiCl ₂ ·6H ₂ O	CoSO ₄ ·7H ₂ O	H ₃ BO ₃	Surfactant	Mole concentration ratio of Co				
	g/dm ³	g/dm ³	g/dm ³	g/dm ³	vol.%	%	A/dm ²	—	°C	dm ³ /sec
1	250	40	0	30	0.1	0.0	5~30	4.0±0.2	60	0.14
2	233		16			5.1				
3	218		32			10.2				
4	200		50			16.1				
5	188		64			20.5				
6	174		79			25.0				
7	157		96			30.8				
8	105		153			48.9				

ことで金属イオンを供給する方法がある。しかし、この方法は使用する薬剤量が多く、また不溶性アノードを使用するために可溶性アノードのみのプロセスに対して製造コストが高くなることが懸念される。

また、「金属成分をそれぞれ分離したアノード」や「合金そのものを使用したアノード」といった可溶性アノードを用いて金属イオンの供給バランスを制御する方法もある⁴⁾。しかし、Ni-Co合金めっき処理でNiアノードとCoアノードのそれぞれから金属イオンを供給する場合、目標とするCo含有比率に対応して、アノードの枚数やサイズを調整する必要があるために設備的な制限を受けることや設備改造に高額な投資が必要となる可能性があり、またCo含有比率に応じた設備の変更が必要となる。

そこで今回は、ペレット状のNiアノードとCoアノードを混合してチタン製バスケットに充填し、その混合する割合を調整することにより、金属イオンの供給バランスを制御することを検討した⁵⁾。ここで、NiアノードとCoアノードを混合する割合は、それぞれの総表面積の割合として決める必要がある。しかし、連続生産時における製造現場での管理を考慮して、それぞれ決まった形状のアノードを使用することで重量あたりの表面積がほぼ一定となることに着目し、NiアノードとCoアノードの合計重量に対するCoアノードの重量割合（以下、Coアノード混合比率）を調整することとした。

アノードには、ポリプロピレン製アノードバッグが装着されたチタン製バスケット内に種々のCoアノード混合比率でNiアノードとCoアノードを充填したものを使用し、箱型セル内で一定時間の電解処理を行った。当社実験室レベルで検討した場合、Ni-Co合金めっき皮膜中のCo含有比率は電池性能および品質保証の観点からすると50wt.%程度にすることが望ましい¹⁾ので、処理条件はCo含有比率が50wt.%となるような条件に調整した。また、カソード側の電流密度は実機連続ラインでの操業を想定して10A/dm²とした。カソード側の処理面積は1.2dm²、チタン製バスケットのサイズは対極側の面で170mm×90mm、厚みは30mmである。一定時間の電解処理中には必要に応じて基材を交換すると共に、pHは4.0±0.2、浴温度は60℃となるように調整し、エアバブリングを常時使用した。定期的めっき浴を少量採取し、NiとCoのイオン濃度を測定してその推移を確認すると共に、Co含有比率の推移についても調査した。また、電解処理前後でNiアノードとCoアノードの重量を測定することで、それぞれの溶解量とそのバランスを調査した。

2.2.3 実機連続ラインでの混合アノードの効果の検証

Coアノード混合比率を調整した混合アノードを実機連続ラインで使用し、金属イオンの供給バランスを制御することでめっき浴中の金属イオン濃度を安定化する効果を検

証した。アノードには、ポリプロピレン製アノードバッグが装着された実機連続ライン用のチタン製バスケット内に所定のCoアノード混合比率でNiアノードとCoアノードを充填したものを使用し、縦型処理タンクの両パスに設置して電解処理を行った。目標とするCo含有比率の皮膜が得られるように、ライン運転開始前にめっき浴濃度と処理条件を調整した。連続運転中は、定期的めっき浴を少量採取し、NiとCoのイオン濃度を測定してその推移を確認すると共に、Co含有比率の推移についても調査した。更に、各金属イオン濃度とCo含有比率の工程能力指数を調査した。

2.3 評価方法

2.3.1 めっき量

実験室で作製した供試材は、蛍光X線分析装置（XRF、(株)リガク製 Simultix 12）と湿式分析によりNi-Co合金めっき皮膜中のNiとCoのめっき量を定量した。XRFではNi-K α 線とCo-K α 線を使用した。また、湿式分析では測定対象の裏面側をポリエステル製シールで被覆した後に、10vol.% HNO₃水溶液中に浸漬してNi-Co合金めっき皮膜を溶解させて測定溶液を作製した。この測定溶液について、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICP-AES、(株)島津製作所製 ICPE-9000）によりNiとCoのイオン濃度を定量し、その結果からめっき量を算出した。測定波長には、Ni=231.604 nm、Co=228.616 nmを使用した。なお、XRFによる測定結果と湿式分析による算出結果は、両元素共に同程度の結果が得られることを確認した。この結果より、実機ラインで作製した供試材は、XRFのみでのめっき量を測定した。

なお、Ni-Co合金めっき皮膜中のCo含有比率は(1)式により算出した。

$$Q = Q_{Co} / (Q_{Ni} + Q_{Co}) \times 100 \quad \dots\dots (1)$$

ここで、 Q はCo含有比率 [wt.%]、 Q_{Ni} はNiめっき量 [g/m²]、 Q_{Co} はCoめっき量 [g/m²]を示す。

2.3.2 めっき浴濃度

Ni-Co合金めっき浴中のNiとCoのイオン濃度は、ICP-AESにより定量した。測定装置は、実験室での検討には、(株)島津製作所製ICPE-9000を使用し、実機連続ラインでの検証試験ではセイコーインスツル(株)製 SPS7800を使用した。なお、測定波長はいずれの場合もNi=231.604 nm、Co=228.616 nmを使用した。

なお、Ni-Co合金めっき浴中のCoモル濃度比率は(2)式より算出した。

$$C = C_{Co} / (C_{Ni} + C_{Co}) \times 100 \quad \dots\dots (2)$$

ここで、 C はCoモル濃度比率 [%]、 C_{Ni} はNiモル濃度 [mol/L]、 C_{Co} はCoモル濃度 [mol/L]を示す。

3. 結果および考察

3.1 実験室でのNi-Co合金めっきの処理条件の検討

3.1.1 Coモル濃度比率の影響

Ni-Co合金めっき浴中のCoモル濃度比率を変更して電解処理した時に得られたNi-Co合金めっき皮膜中のCo含有比率の結果をFig.1に示す。この時、カソード側の電流密度は5,10および20A/dm²とした。この結果から、いずれの電流密度においても、Coモル濃度比率の上昇に応じてCo含有比率も上昇する傾向が確認でき、特にCoモル濃度比率が低い方が、Coモル濃度比率の変化に対するCo含有比率への影響が大きいことがわかる。このことから、Coモル濃度比率が低いめっき浴を使用して操業する場合、その管理はより厳密に行う必要があるといえる。なお、得られたNi-Co合金めっき皮膜の析出量の理論値に対する実績値の比率（以下、析出効率）を算出したところ、析出率はいずれも95～100%となっていた。

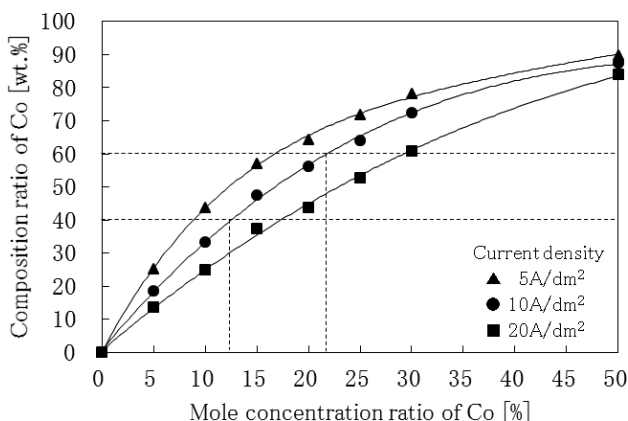


Fig.1 Relationship between composition ratio of cobalt in the nickel-cobalt alloy plating layer and mole concentration ratio of cobalt in the nickel-cobalt alloy plating bath

実機連続ラインでの操業条件を想定した場合、将来的な生産性向上は検討の余地があるが、現状ではカソード側の電流密度は10A/dm²程度が妥当であると考えている。実際には電池の構造やプレス方式により最適値は異なるため、仕様ごとに電池性能の評価を重ねてCo含有比率を決定する必要がある。例えば、Co含有比率50wt.%を中心として管理範囲40～60wt.%で品質管理を行う場合、実機連続ラインでは液流速等の違いによる影響から全く同じ条件とはならないが、Coモル濃度比率は12.6～22.3% (Δ9.7%)での厳密な管理が求められる。

また、Ni-Co合金めっきは異常共析系の合金めっきであり、Niより電気化学的に卑な金属であるCoが優先的に析出することが知られている^{4,6-11)}。よって、仮にCo含有比率50wt.%のめっき皮膜を形成させる場合、めっき浴の組成としてはNiよりもCoのイオン濃度を低くする必要があ

り、必然的にCoのイオン濃度をより厳密に制御する必要がある。

3.1.2 カソード側における電流密度の影響

カソード側の電流密度を変更して電解処理した時に得られたNi-Co合金めっき皮膜中のCo含有比率の結果をFig.2に示す。この時、Coモル濃度比率5.1, 16.1および30.8%のNi-Co合金めっき浴を使用した。この結果から、いずれのCoモル濃度比率においても、電流密度が高いほど得られためっき皮膜中のCo含有比率は低くなり、また高電流密度になるほど、電流密度の変化に対するCo含有比率の変化量が少なくなることが確認できる。なお、得られためっき皮膜の析出率はいずれも94～100%となっていた。

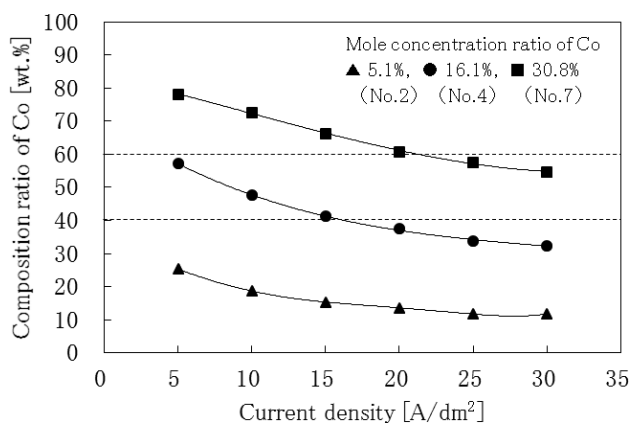


Fig.2 Relationship between composition ratio of cobalt in the nickel-cobalt alloy plating layer and current density

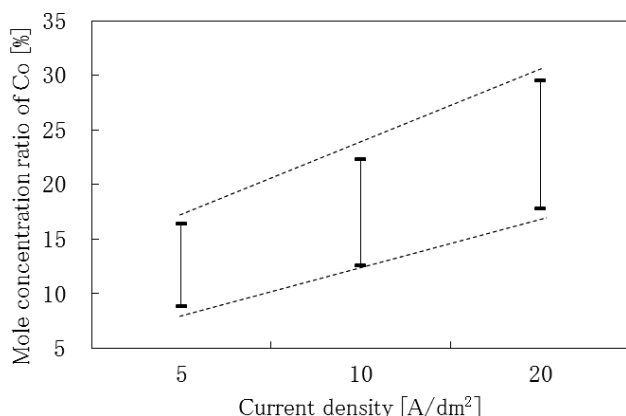
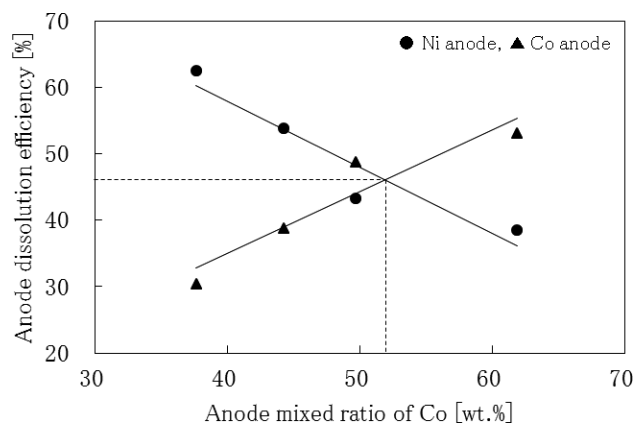
ただし、実機連続ラインでの操業では、カソード側の電流密度は電解電流値と処理面積により任意に調整でき、かつ一定に保つことが可能であるため、上述のCoのイオン濃度を管理範囲内でいかに安定化させることができるかが品質安定化のために重要である。

その一方で、Fig.1において、電流密度ごとのCoモル濃度比率とCo含有比率の関係を改めて比較してみると、仮にCo含有比率の管理範囲を40～60wt.%とする場合、Coモル濃度比率の変化に対するCo含有比率の変化量は高電流密度側の方が緩やかであることがわかる。このことは、Table 3およびFig.3に示すように電流密度5～20A/dm²では、電流密度を高く設定する方が、目標のCo含有比率に対するCoモル濃度比率の管理範囲を広くできることを示唆している。

これらの結果より、Coモル濃度比率およびカソード側の電流密度がCo含有比率に与える影響の傾向とそれぞれ適切な値として電解処理することで任意のCo含有比率のめっき皮膜を得ることができる条件を把握できた。ただし、実際に生産する製品の仕様や液流速の違い等の影響も考慮して、実機連続ラインで確認し、適切な操業条件を決定する必要がある。

Table 3 Difference in mole concentration ratio of cobalt with composition ratio of cobalt in range of 40-60 wt.%

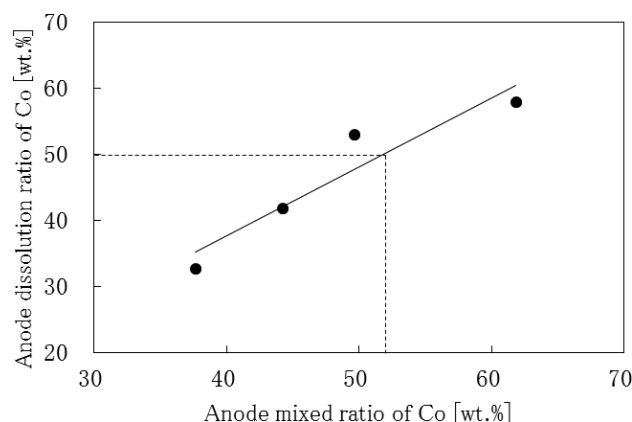
Current density [A/dm ²]	Mole concentration ratio of Co [%]		
	40 wt.% (①)	60 wt.% (②)	Difference (②-①)
5	8.9	16.4	7.5
10	12.6	22.3	9.7
20	17.8	29.5	11.7

**Fig.3** Difference in mole concentration ratio of cobalt with composition ratio of cobalt in range of 40-60 wt.%**Fig.4** Relationship between anode dissolution efficiency and anode mixed ratio of cobalt in the nickel-cobalt mixed anode

3.2 実験室での金属イオンの供給方法の検討

目標とする金属含有比率で合金めっき皮膜を析出させた場合、めっき浴中からは金属含有比率に応じた金属イオンが消費される。そのため、めっき浴中の金属イオンの濃度バランスを一定に保つためには、析出によって消費された金属イオンと同量の金属イオンの供給が必要となる。ここでは、実機連続ラインでの操業を想定して、混合アノードによる安定した金属イオンの供給方法を実験室レベルで検討した。

カソード側の電流密度を10 A/dm²としてNi-Co合金めっき処理した時のCoアノード混合比率に対するNiアノードとCoアノードの溶解効率の関係をFig.4に、それぞれのアノード溶解効率の合計と得られたNi-Co合金めっき皮膜の析出効率の合計をTable 4に示す。また、Coアノード混合比率に対するCoアノード溶解比率の関係をFig.5に示す。ここで、Fig.4のアノード溶解効率はアノードの溶解量の理論値に対する実績値の比率を表し、Fig.5のCoアノード溶解比率は混合アノード中に含まれるアノード

**Fig.5** Relationship between anode dissolution ratio of cobalt and anode mixed ratio of cobalt in the nickel-cobalt mixed anode

(Ni,Co) の合計溶解量に対するCoアノードの溶解量比率のことである。

種々のCoアノード混合比率に調整した混合アノードを使用して電解処理したところ、Coアノード混合比率が上

Table 4 Total anode dissolution efficiency and Total plating efficiency

	Anode mixed ratio of Co [wt.%]					
	0.0	37.6	44.3	49.7	61.9	100.0
Total anode dissolution efficiency [%]	96.5	93.0	92.8	92.1	91.6	94.9
Total plating efficiency [%]	94.6	97.2	99.8	96.6	96.0	92.8

昇するに従ってNiアノード溶解効率が低下し、その一方でCoアノード溶解効率は増加する傾向を示した。そして、Coアノード混合比率を調整することでCoアノード溶解比率を制御できる可能性が示唆された。このとき、いずれのCoアノード混合比率においても、アノード溶解効率の合計は91～97%、また析出効率の合計も94～100%であったことから、溶解効率と析出効率の著しい低下は見られなかった。

ここで、Co含有比率50wt.%となるようにNi-Co合金めっきを行う場合、めっき浴中からNiイオンとCoイオンが50%の割合で消費されるため、めっき浴中の金属イオンの濃度バランスを安定化するには、混合アノードからCoアノード溶解比率が50wt.%となるようにそれぞれのイオンを供給する必要がある。よって、Fig.5の結果を考慮するとCoアノード混合比率を52wt.%に調整する必要があると読み取れる。なお、このときFig.4の結果を見てみると、NiアノードとCoアノードのアノード溶解効率はいずれも48%程度となっており、Ni-Co合金めっき皮膜中のNiとCoの析出効率を算出したところ、共に48%程度であった。この結果から、目標とするCo含有比率に対して適正なCoアノード混合比率に調整することで、NiイオンとCoイオン

の消費と供給のバランスを制御でき、かつめっき浴中の金属イオン濃度を安定化できることが示された。

そこで、実験室レベルで一定時間の電解処理を行い、Ni-Co合金めっき浴中の金属イオン濃度およびNi-Co合金めっき皮膜中のCo含有比率の推移を確認した。このとき、Co含有比率の目標値は50wt.%とし、処理条件はTable 2のNo.4とした。また、実機連続ラインでの操業を想定して、カソード側の電流密度は10A/dm²とした。

Fig.6に処理面積に対するNiイオン濃度 (a)、Coイオン濃度 (b)、Coモル濃度比率 (c) およびCo含有比率 (d) の推移を示す。Coアノード混合比率を50wt.%とした場合、Niイオン濃度とCoイオン濃度はほぼ一定に推移しており、電解処理前後でのそれぞれのイオン濃度の変化量はΔ1.2g/dm³とΔ2.8g/dm³であった。また、Coモル濃度比率については各イオン濃度の変動が小さかったため緩やかに推移し、その変化量はΔ3.4%程度であった。その一方で、Coアノード混合比率60wt.%の場合では、各イオン濃度は混合比率50wt.%の結果よりも大きく増減しており、それぞれのイオン濃度の変化量はΔ4.2g/dm³とΔ5.8g/dm³であった。それに伴いCoモル濃度比率もΔ8.3%と大きく変動した。このことから、Co含有比率50wt.%で連続的に電

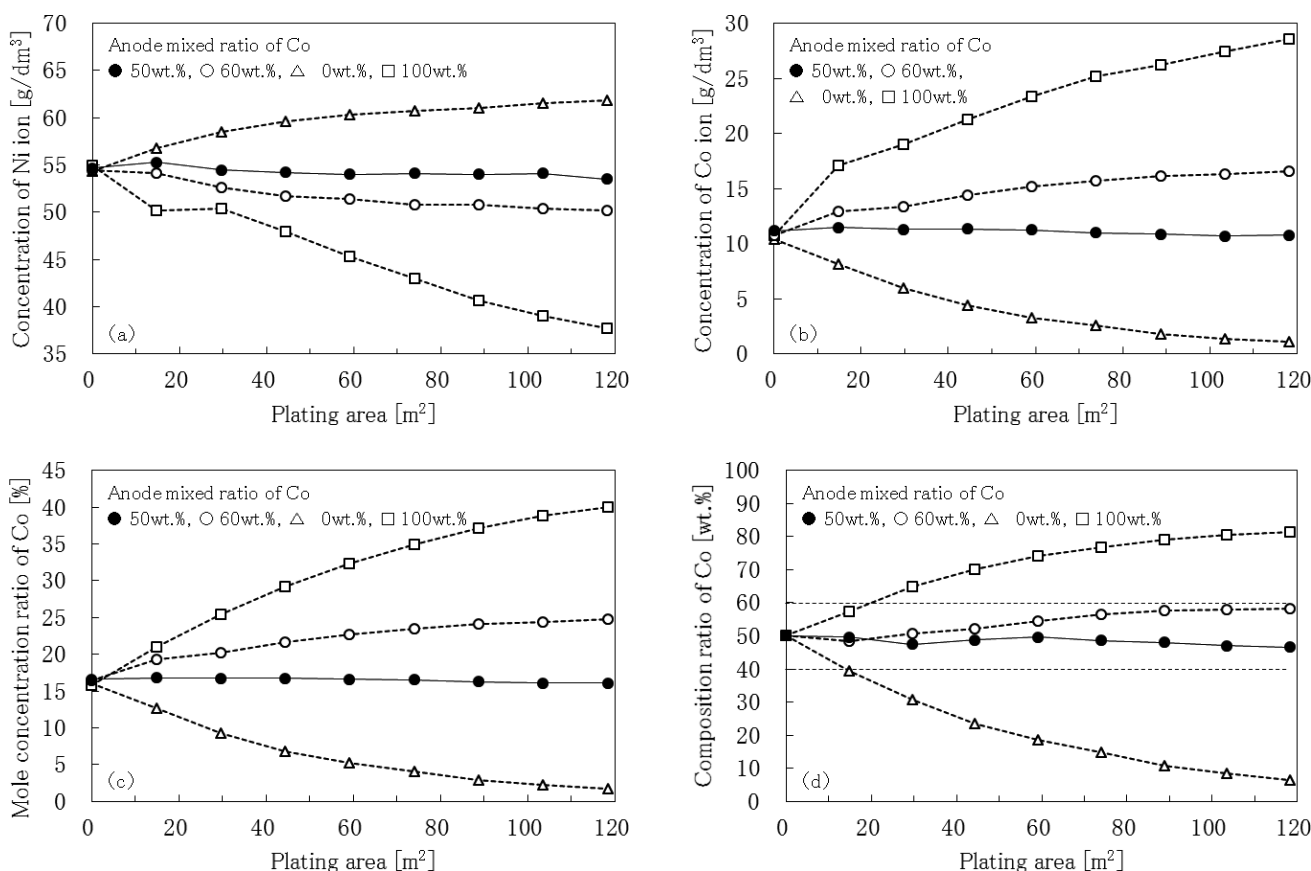


Fig.6 Variation of (a), (b), (c) and (d) as a function of plating area in the laboratory
 (a) Concentration of nickel ion in the plating bath
 (b) Concentration of cobalt ion in the plating bath
 (c) Mole concentration ratio of cobalt in the plating bath
 (d) Composition ratio of cobalt in the plating layer

解処理する場合、適正な混合比率は50wt.%程度であると推察される。

また、Co含有比率の結果を見てみると、混合比率50wt.%では中心値の50wt.%付近でほぼ安定して推移しており、処理面積120m²に対してΔ2.6wt.%程度しか減少していない。その一方で、混合比率60wt.%ではΔ8.3wt.%増加しており、仮にCo含有比率50wt.%を中心として管理範囲40～60wt.%で品質管理を行う場合、Co含有比率は上限値である60wt.%付近まで到達し、さらに処理面積が増えると混合比率50wt.%よりも早い段階で管理範囲を超えることが予想される。

以上の結果から、目標とするCo含有比率に対して適正なCoアノード混合比率の混合アノードを使用することで、Ni-Co合金めっきの析出とアノードの溶解すなわちめっき浴中へのイオン供給のバランスを連続的、かつ一定に制御できることを実験室レベルで確認した。

3.3 実機連続ラインでの混合アノードの効果の検証

これまで、Ni-Co合金めっきの適正な処理条件および安定した金属イオンの供給方法について実験室レベルで検討した。そこで、上述の検討結果をもって、実機連続ライン

で連続的に電解処理を行い、Ni-Co合金めっき浴中の金属イオン濃度およびNi-Co合金めっき皮膜中のCo含有比率について連続操業での安定性を検証した。

当社実験室や客先での電池性能の評価結果をもとにCo含有比率の目標値と管理範囲を設定し、その管理範囲内のNi-Co合金めっき皮膜が得られるようにあらかじめ条件出し等を行って処理条件を調整した。また、混合アノードについても、Co含有比率の目標値に対して適正なCoアノード混合比率を選択し、実機連続ラインの縦型処理タンクに設置した。

Fig.7に処理面積に対するNiイオン濃度 (a), Coイオン濃度 (b), Coモル濃度比率 (c) およびCo含有比率 (d) の推移を示す。Niイオン濃度とCoイオン濃度はいずれも管理範囲を外れることなく推移しており、その結果、Coモル濃度比率についても管理範囲の中心値付近で安定した推移を示した。また、Coモル濃度比率の工程能力指数(Cpk)を算出したところ、Cpk=3.63の結果が得られた。一般的に、工程能力指数はCpk≥1.33であることが望ましいとされているが、今回得られた結果は、Cpk≥1.33に対して非常に高い値を示していることから、混合アノードによる金属イオンの供給は十分に安定して制御できているこ

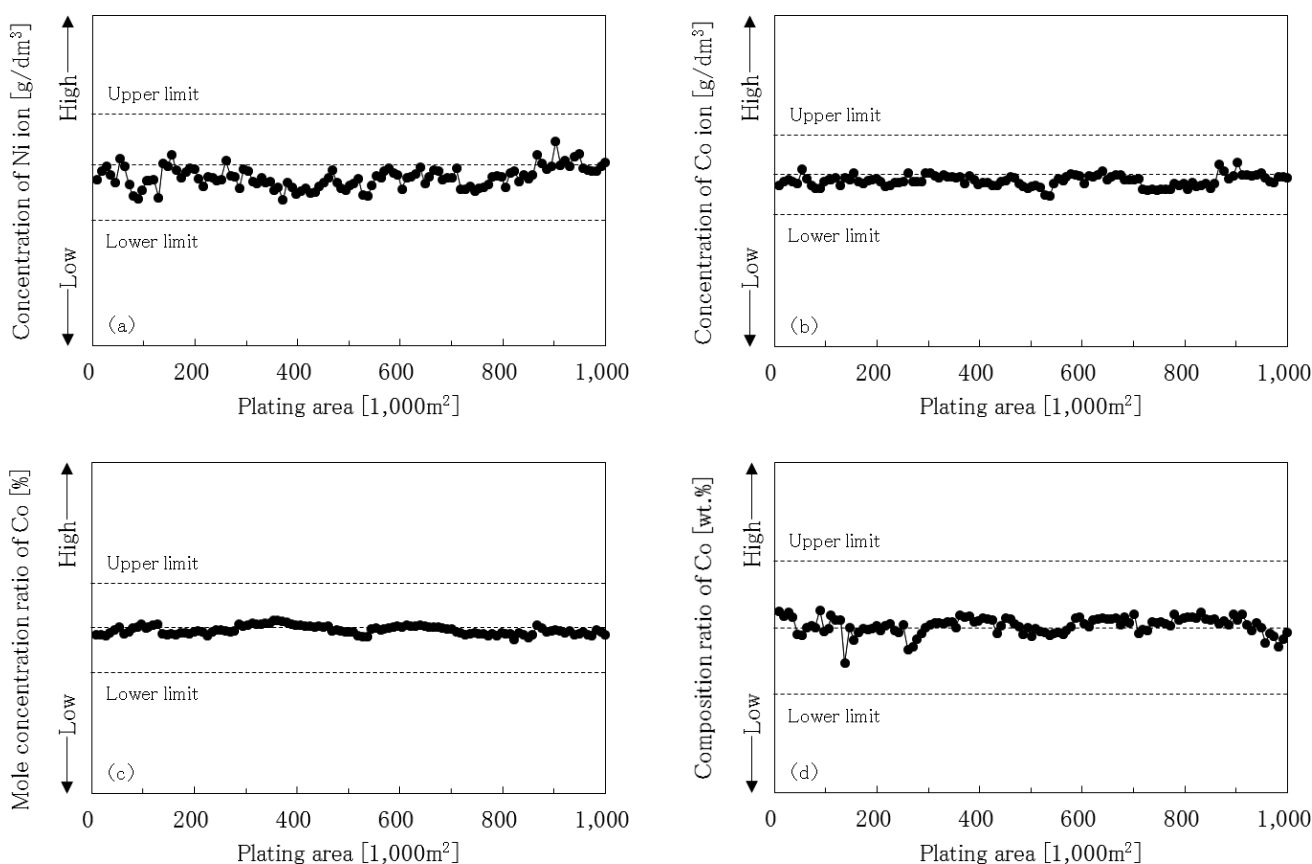


Fig.7 Variation of (a), (b), (c) and (d) as a function of plating area in the continuous manufacturing line
 (a) Concentration of nickel ion in the plating bath
 (b) Concentration of cobalt ion in the plating bath
 (c) Mole concentration ratio of cobalt in the plating bath
 (d) Composition ratio of cobalt in the plating layer

とがわかった。

さらに、金属イオンの供給バランスが安定化され、かつCo含有比率に影響を与える因子を一定にして連続電解処理したことでCo含有比率についても管理範囲を超えることなく、ほぼ中心値付近で制御することができた。なお、Co含有比率の工程能力指数についても、Cpk=2.44の非常に高い値が得られている。

以上の結果から、Co含有比率に影響を与える因子（電流密度、pH、浴温度、攪拌状態）を一定となるように調整し、かつ目標とするCo含有比率に対して適正なCoアノード混合比率の混合アノードを使用することでNi-Co合金めっき浴中の各金属イオン濃度の推移を安定化できることを実機連続ラインで検証することができた。これによって、Co含有比率すなわち製品の品質を安定して連続的に生産できることが示された。

4. 結言

本報では、アルカリマンガン乾電池正極缶用Ni-Co合金めっき処理鋼板の連続製造技術を確立するために、目標とするCo含有比率を得るための適正な処理条件およびNi-Co合金めっき浴中へのNiイオンとCoイオンの供給バランスの制御方法を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) Coモル濃度比率が上昇するに従ってCo含有比率も上昇する傾向を示し、特にCoモル濃度比率が低い方が、Coモル濃度比率の変化によるCo含有比率への影響が大きい。
- (2) 電流密度が高いほどCo含有比率は低くなる傾向を示し、また高電流密度になるほど、電流密度の変化に対するCo含有比率の変化量が少なくなる。さらに、高電流密度ほど目標のCo含有比率に対するCoモル濃度比率の管理範囲を広くできる。

- (3) 目標とするCo含有比率に対して適正なCoアノード混合比率の混合アノードを使用することで、Ni-Co合金めっきの析出とアノードの溶解すなわちめっき浴中へのイオン供給のバランスを連続的、かつ一定に制御できる。これによって、Ni-Co合金めっき浴中のNiイオン濃度、Coイオン濃度およびCoモル濃度比率をほぼ一定に維持することができ、それに伴いNi-Co合金めっき皮膜中のCo含有比率を安定して生産することが可能となった。

引用文献

- 1) 吉岡興, 堀江慎一郎, 石原和彦, 友森龍夫: 東洋鋼鋳, **39** (2017), 7.
- 2) 榎本英彦, 小見崇: 合金めっき, 日刊工業新聞社, 東京, (1987), 122.
- 3) 表面技術協会編: 表面処理工学, 日刊工業新聞社, 東京, (2000), 51.
- 4) 榎本英彦, 小見崇: 合金めっき, 日刊工業新聞社, 東京, (1987), 167.
- 5) 國廣考史, 松重大輔, 岡松栄次: WO2014061352 A1.
- 6) A.Brenner: Electrodeposition of Alloys, **2** (1963), 222.
- 7) H.Dahms and I.M.Croll: J. Electrochem. Soc., **112** (1965), 771.
- 8) 青谷薫: 合金めっき I, 槇書店, 東京, (1999), 3.
- 9) 東敬, 福島久哲: 金属表面技術, **27** (1976), 162.
- 10) 倉知光夫, 迫田章人: 金属表面技術, **31** (1980), 512.
- 11) 秋山徹也, 福島久哲, 東敬: 鉄と鋼, **72** (1986), 918.