研 究

ニッケルの無電解析出について

森岡 進*・三枝文彦*・遠藤善徳*・名和時雄**

Chemical Deposition of Nickel

Susumu MORIOKA*, Fumihiko SAEGUSA*, Yoshinori ENDO* and Tokio NAWA**

The chemical deposition of nickel is based on a catalytic reduction of nickel ions in the presence of hypophosphite ions. The rate of deposition and hydrogen evolution was measured and the reaction mechanism was discussed. The alkaline bath favors the reaction, however, the primary deposition of a catalytic metal is required to initiate the reaction.

The deposition potential was found almost independent of the base metal and temperature and becomes linearly less noble with an increase in alkalinity of the bath.

The hardness of the plating has no remarkable change in the acid or neutral bath, whereas it increases in the alkaline side. The heat treatment at 400°C gave the highest hardness.

1. 緒 言

無電解ニッケルメッキはBrennerらの技術的研究^{1)~5)}によって、広く工業的利用への道が開かれるようになった。この方法は次亜リン酸イオンの存在において、ニッケルイオンの触媒的還元によって金属ニッケルの析出を得るもので、その主反応はBrennerおよびRiddell⁶⁾によれば、次のように表わされる。

ニッケルの析出反応に関しては多くの研究、紹介^{7)~10)}があり、析出の速度は温度に対してほぼ指数的に増加すること、 Ni^{++} 、 $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$ 、 OH^- 、安定剤などの消耗試薬を適時補給することによって、均一な析出を持続することができることが知られている。

本研究はニッケルの析出機構に関して基礎的な検討を行なったもので、析出速度および電位を測定して温度、pHなどの関係を明らかにし、さらに析出層のカタサとその熱処理による影響を調べた。

2. 析出反応および速度

析出速度に関しては各種浴組成について、濃度、pH、添加物などの影響について多くの報告がある。ここでは以下の実験に使用する浴組成による析出層の厚さを知り、かつ反応機構を考察するために、簡単な予備の実験

を行なった。用いた浴の組成は次のとおりである。

塩化ニッケル	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30 g/l
次亜リン酸ナトリウム	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	10 g/l
クエン酸ナトリウム	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100 g/l
塩化アンモニウム	NH_4Cl	30 g/l

これにNaOHを添加してpH=8.5に調整した。試片には工業用純度の銅板を用い、02のエメリー紙で研摩し、5% NaOH溶液で脱脂後水洗し、直ちに溶液につけた。各50 cc/cm²の新しい浴について50~90°Cで析出させた結果は第1図のとおりで、重量増加から換算して求めたニッケル析出層の厚さはいずれも時間に対してほとんど直線的に増加している。 $\text{Ni}^{++}/(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$ 比が析出に最も有効であるから析出速度は析出の初期には大きいことが予期されたが、この実験ではそれほどいちじるしくはなかった。90°Cにおいて最初の1 hrで約0.005 mm Ni/hrの析出が得られ、従来の実験結果とはほぼ一致した。

ニッケルの析出反応は反応生成物のニッケルの触媒作用によるものであって、触媒表面に吸着した発生機の水素によってニッケルイオンの還元が起り、同時に $(\text{H}_2\text{PO}_2)^-$ と発生機水素との二次反応によってNi-P合金を

第1図 ニッケル析出層の厚さと時間との関係

* 東北大学工学部金属工学科 (仙台市桜小路)
Tohoku Univ., Fac. of Eng.

** 山形県東根中学校 (山形県東根市)
Higashine Middle School

生成するものとされており, Goldenstein⁷⁾ らはこれを暫定的に次の諸反応によって表わしている。

析出の開始に伴って金属表面より盛んに水素気泡を発生する。この水素ガス発生量を測定した結果は第2図のとおりで、時間に対してほぼ直線的な増加を示した。ニッケル析出量に対する水素発生量の割合が高温になるほど大になるのは、高温では(3)の反応が盛んになるためである。

析出機構について次のように考察した。次亜リン酸と亜リン酸の間の酸化還元電位¹¹⁾は次のように与えられている。

酸性溶液：

アルカリ性溶液：

ゆえにアルカリ性溶液においては強力な還元剤として働くことがわかる。しかし反応は遅いから、重金属塩の溶液から金属を析出させるには高温に加熱するか、あるいは触媒の存在を必要とする。この場合の触媒は析出したニッケル自身であるから、反応が開始するにはまず素地金属表面にニッケルの析出が起かなければならない。素地が鉄の場合にはニッケルが容易に析出するが、素地が銅の場合には卑金属の接触または外部電源によって素地金属を電気化学的に卑化してニッケルの析出が起こるようにしなければならない。一度ニッケルの析出が起こればその触媒作用によって次亜リン酸の酸化が進

み、それによってニッケルイオンの還元が起こり、さらに触媒表面に吸着した発生機の水素によってもニッケルイオンの還元が起こる。

なお次亜リン酸は前述のようにそれ自身の酸化する傾向が強いから、よほど強い還元剤によらなければ還元されることはないが、発生機の水素によっては PH_3 にまで還元されるものである¹²⁾。この PH_3 は次亜リン酸と中和反応

によってリンを遊離するであろう。析出ニッケル中にリンが含まれているのは、結局発生機の水素の副作用として次亜リン酸の還元も一部行なわれるのによると思われる。リンと次亜リン酸との間の酸化還元電位¹¹⁾を比較すると

酸性溶液：

アルカリ性溶液：

すなわちリンの酸化傾向はアルカリ性溶液の方がずっと強いから、次亜リン酸をリンに還元することはアルカリ性溶液の方がずっと困難である。後に第1表に示すように析出ニッケル中のリン含量がアルカリ浴中ではいちじるしく少ないことはこれによって定性的に説明される。

3. 析出電位の測定

種々の pH 値の浴からの析出電位を測定した。浴の組成には前述のものを用い、塩酸およびカセイソーダによってその pH をそれぞれ 3, 5, 7, 9, 11 に調整した。溶液は空気自然溶存の状態では液温は二三の例外を除き、50, 60, 70, 80°C にそれぞれ一定に保った。これら各メッキ浴に軟鋼、銅、あるいはアルミニウム試片をつけて、ニッケルの析出に伴う試片の電位の変化を調べた。試片は工業用純度のもので、その前処理は前述と同様に

行ない、電位は真空管電位計を用い飽和カロメル電極基準で測定した。

3-1 軟鋼上への析出

各 pH の浴中における軟鋼の電位—時間曲線は第3図に示すとおりで、ニッケル析出電位と析出状態は次のとおりである。

pH=3: 50~80°Cのいずれの浴からでもニッケルは析出し、その析出電位は約 -0.6 V である。析出状態はやや光沢に乏しく灰色を呈する。

pH=5: 50~80°Cのいずれの浴からでも析出し、析出電位は約 -0.74 V で

第2図 水素発生量と時間との関係

第3図 無電解ニッケルメッキ浴中の軟鋼試片の電位—時間曲線

第4図 軟鋼試片上へのニッケルの析出電位と浴のpH値との関係

ある。析出ニッケルは均一で光沢も優れている。

pH=7: 析出電位は約 -0.8 V で、その他は pH=5 の場合と同じである。

pH=9: 60°C以下ではニッケルは析出せず、70°C以上で析出し、析出電位は約 -0.9 V である。析出量が多いが光沢に乏しく密着性も劣る。

pH=11: 70°C以下では析出せず、80°C以上で析出し、電位は約 -0.92 V である。析出量が多いが光沢密着性に劣る。

すなわち結果を総括すれば、(1) 浴が酸性であると 50~80°C いずれの温度からでも析出するが、アルカリ性になるほど高温でなければ析出しなくなる。(2) ニッケルが析出するときは試片の電位は急に卑になり、その析出電位は第4図に示すように pH 値が大になるほど卑である。(3) 析出電位は温度によってほとんど変らない。

3-2 銅上への析出

軟鋼の場合と異なり、銅の場合にはメッキ浴につけただけでは必ずしもニッケルの析出が起らない。浴につけただけでニッケルの析出が起きるのは、かなり高温の場合であって、pH=3~7 の場合には 80°C 以上、pH=9 の場合には 90°C 以上を要し、pH=11 の場合には温度を上げてても析出しない。ニッケルを確実に析出させるためには、電気化学的にニッケルよりかなり卑な金属、たとえばアルミニウムを銅試片に接触させるか、あるいは外部電流により、銅の電位を一時的に卑な値に下げなければならない。温度は浴につけただけで析出させるときほど高くする必要がなく、一度析出が始まれば温度が適当ならばそのまま析出を継続する。

第5図は銅試片を各 pH の浴につけ、30 min 後にアルミニウムを一時接触させてニッケルを析出させたときの電位—時間曲線を示す。

第5図 無電解ニッケルメッキ浴中の銅試片の電位—時間曲線

第6図 銅試片上へのニッケルの析出電位と浴のpH値との関係

pH=3: 50°Cの場合にはアルミニウムを接触すると電位は急に約 -0.6 V の卑な値に下り、水素およびニッケルの析出が始まるが、接触アルミニウムをとり除くと電位は直ちに元の貴な値にもどり、水素の発生およびニッケルの析出が止む。60°Cの場合にはアルミニウムの接触を除くと約 20 min 後に元の電位にもどる。70°C, 80°C の場合にはアルミニウムの接触を除いても水素の発生およびニッケルの析出を継続する。

pH=5: 50°Cの場合にはアルミニウムの接触を取り除くと直ちにニッケルの析出が停止するが、60°C以上ならばアルミニウムの接触を除いてもニッケルの析出を続ける。析出電位は約 -0.75 V である。

pH=7, 9, 11: 50~80°C いずれの場合にもアルミニウムを一時接触させれば、それを取り除いてもそのままニッケルの析出を継続する。析出電位は pH=7, 9, 11 の場合それぞれ約 -0.83 , -0.90 , -0.95 V である。

総括すると、(1) 浴がアルカリ性であると 50~80°C いずれの場合にも析出するが、酸性になるほど高温でなければ析出しなくなる(軟鋼の場合と逆である)。(2) ニッケルが析出するとき試片の電位は急に卑になり、その析出電位は第6図に示すように pH 値が大なるほど卑である。(3) 析出電位は温度によってほとんど変らない。(4) ニッケル析出量は酸性浴では一般に少ないが、中性およびアルカリ性浴においては光沢もよく、析出量も比較的多い。

なお、上記の関係は、溶液中のニッケル量を3倍にした浴を用いても変らなかった。また NiCl_2 の代りに NiSO_4 を用い、 H_2SO_4 と NaOH で pH を調整した浴による実験も行なったが、高温 80°C での結果は変りがなかった。50°C の場合には NiCl_2 の浴では pH=7, 9, 11 でニッケルの析出があったが、 NiSO_4 の浴では pH=

第7図 無電解ニッケルメッキ浴中における銅の陰極分極曲線 (15°C)

第8図 ニッケル析出電位と浴の pH 値との関係

9, 11 で析出があり, pH=7 では析出がなかった。

3-3 ニッケルの析出電位

ニッケルの析出電位は第4図と第6図が一致することから明かなように, 素地金属の種類には関係せず pH によって変化する。ニッケルが析出するときには水素の発生もあるから, 測定された電位はニッケルの析出電位か水素放電電位が明らかでない。そこで無電解ニッケルメッキ浴を電解液とし, 温度はニッケル析出の起こらない 15°C に保って, 白金を陽極, 銅を陰極に用いて銅極の陰極分極曲線を測定した。その結果は第7図のとおりで pH=3~11 のいずれの浴からも 30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ から水素およびニッケルが同時に析出を開始し, Ni^{++} および H^+ の放電析出電位を分極曲線上に区別して示すことができない。 Ni^{++} と H^+ の同時析出電位は無電解の場合と同様に浴の pH 値に支配されている。

浴の pH 値とニッケル析出電位との関係をみるため第4図, 第6図および第7図の結果をまとめると第8図のとおりである。pH=5~11 の測定点はほぼ直線関係で示され, 無電解の場合の析出電位は次のように与えられる。

$$E = -0.59 - 0.032 \text{ pH}$$

pH=3 の場合の電位はこの直線から貴の側にずれている。水素の放電電位は $E_H = -0.059 \text{ pH} + E_{cat}$ で与えられ, 図中の点線のようにになる。水素の析出電位としては水素過電圧も考える必要があるが, 水素過電圧はアルカリ性であるほど大きいはずである。ところが実測された曲線の傾向はその逆であること, および理論値に見るような温度の影響がないことから, 測定された析出電位は水素発生の電位そのものではなく, ニッケル析出電位との混合電位であると思われる。pH 値の増加とともに卑になることは, pH 値の大きな液中ではニッケルは錯イオンに含まれ, Ni^{++} の単独イオンとして存在する濃度がごく微量になり, Ni^{++} イオンの析出電位も pH 値とともに卑になるのによって考えられる。pH 値によって Ni^{++} イオンの状態に変化があるこ

第9図 析出ニッケル層のカタサに対する浴の pH の影響および熱処理温度の影響

は, たとえば 銅の場合は そのままでは ニッケルの析出は起こりにくい。しかし溶解があまりに激しいと, 析出が起こっても析出物の下の素地が溶解するから密着しない。したがってアルミニウム上への析出は成功しなかった。

4. カタサおよび組織

析出層のカタサの測定を行なった。試料には軟鋼板 ($4.0 \times 2.0 \times 0.5 \text{ cm}^3$) に, pH=3, 5, 7, 9, 11 にそれぞれ調整した同組成浴によって, 厚サ 3 μ 以上のニッケルを析出せしめたものを用いた。熱処理によるカタサの変化を調べるために, 各試料はそれぞれ 300, 400, 500 および 600°C の各温度で 1 hr 真空焼ナマシして炉冷した。明石製作所微小硬度計を用い 荷重を 50g に一定して, 5~7 点測定して平均値を求めた。

析出ニッケル層のカタサにおよぼす pH および熱処理温度の影響をまとめて示すと第9図のとおりである。析出ニッケルのカタサは酸性および中性浴ではほとんど変

第1表 析出ニッケル層中のリン含量 (wt %)

浴の pH	5	7	9	11
P (%)	13.2	12.8	12.9	3.6

写真1 軟鋼上のニッケル析出層 (析出のまま)
浴 pH=5.0 $\times 400 (\times 4/5)$

写真2 軟鋼上のニッケル析出層 (400°C, 1 hr 熱処理)
浴 pH=9.0 $\times 400 (\times 4/5)$

化がないが、アルカリ性浴では pH 値が昇るに従って増大している。熱処理を行なった場合も、いずれもアルカリ性浴でいちじるしいカタサの増大を示し、pH 9 ではほぼ最高値を示している。各 pH の浴による析出ニッケルのリン含量の化学分析値は第 1 表に示すとおりで、pH 5~9 ではほとんど変化なく、pH 11 において急激に減少している。したがって pH によるカタサの変化はリン含量の違いだけでは説明できない。アルカリ性浴でカタサが高くなるのは、Brenner¹³⁾ がニッケル析出物について指摘しているように酸素、おそらく塩基性物質の含有量が多くなるためと考えられる。

熱処理によっては 400°C で最高のカタサを示し、それ以上では温度の増大とともに急に低下する。この関係を明らかにする目的で析出層の顕微鏡組織を観察した。まず腐食前の観察によれば、ニッケル層には孔その他のスキマが認められず均一である。FeCl₃-HCl 腐食液を用い、鉄素地のみを腐食させて観察した結果、析出層と素地金属との間にはスキマがなく、素地の凹凸にしたがって忠実にニッケルが析出し密着していることが認められた。次に析出ニッケル層の組織を見るには 10% クロム酸水溶液を電解液とし、極間電圧 2V で約 5 sec 通電して電解腐食を行なった。その顕微鏡写真の一例を写真 1, 2 に示す。

析出のままでは写真 1 のように析出層には析出面に平行な数条の線条が観察され、析出層は薄い互層をなしている。また平行な線条は細かな波面をなしているのが認められ、これらは写真 2 に見るように熱処理によって消滅する。この線条は析出物中のリン含量の差異によるものと考えられ、ニッケルの析出に伴い界面における pH が一時的に変化し、リンの析出反応の割合が周期的に変化するためと思われる。また線条の波面は析出ニッケルが数個の核から生長したことを示す。

このようにして析出した層は非晶質の準安定な固溶体であるが、熱処理をすると Ni-P 合金の状態図¹⁴⁾に示すとおり、Ni-P 固溶体と Ni₃P の共晶となって安定な相になる。400°C 付近において Ni₃P は最も微細に結晶化するため、最高のカタサを示すものと考えられる。

5. 総 括

無電解法によるニッケルの析出に関して析出速度、析出電位およびカタサを測定して基礎的な検討を行ない、

次の結果を得た。

(1) 析出速度は時間に対してほぼ直線的に増加する。析出反応自体はアルカリ浴が好都合であるが、反応の開始には触媒金属析出の条件が必要である。

(2) ニッケル析出は水素の発生とともに起こり、その析出電位は試料の種類および温度にほとんど無関係であるが、pH には関係し、アルカリ性になるにしたがって卑になる。

(3) 析出層のカタサはアルカリ浴の方が高く、400°C で焼ナマシすればいちじるしくカタサを増し、それ以上の温度では低下する。析出層は均一で、スキマなく素地に密着している。

(4) 析出機構について考察し、析出ニッケル中のリンはアルカリ浴の場合には酸性浴の場合よりいちじるしく少ない理由を説明した。

終りに本実験に有益なる示唆を与えられた梅園昭巳工學博士に感謝する。

(1959. 8. 31 受理)

文 献

- (1) A. Brenner & G. Riddell, Proc. Am. Electroplater's Soc., **33**, 16 (1946)
- (2) " , ibid., **34**, 156 (1947)
- (3) A. Brenner, Metal Finishing, **52**, No. 11, 68 (1954)
- (4) " , ibid., **52**, No. 12, 61 (1954)
- (5) J. Haas, Am. Mechanist, **99**, No. 6, 158 (1955)
- (6) A. Brenner & G. Riddell, J. Research Nat. Bur. Standards, **39**, 385 (1947)
- (7) A. W. Goldenstein, et al, J. Electrochem. Soc., **104**, 104 (1957)
- (8) M. V. Sullivan & J. H. Eigler, ibid, **104**, 226 (1957)
- (9) 大形昌平, 本誌, **8**, 101 (1957)
- (10) 呂戊辰, 押切芳之, 腐蝕防蝕討論会予稿 (1957)
- (11) W. M. Latimer, Oxidation Potentials, 第 2 版 (1952), p. 109
- (12) 石川総雄, 無機化学, 共立社 (昭和 6 年), 287 頁
- (13) A. Brenner, J. Research Nat. Bur. Standards, **18**, 576 (1937)
- (14) M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, p. 1027 (1958, McGraw-Hill)

(次 号 予 告)

研 究	引き抜き部引張りハク離試験における	
	溶射皮膜のハク離機構と真の付着力について……………	美 馬 善 文
	化学メッキの浴組成について……………	呂 戊 辰 他
	非電解ニッケルメッキ液中の次亜リン酸	
	イオンとニッケルの同時定量法について……………	石 橋 知 他
	エタノールアミン浴よりの鉄の電着……………	中 川 融