られなかった。

iii) 酒石酸アンチモニルカリウムを添加するときは、分極は減少し、光沢メッキが得られたが、 Sb_2O_3 -グリセリン縮合物の添加は分極をわずかに増大させた。しかし、この場合も光沢メッキが得られた。

iv) アクロレイン-尿素-ヘキサメチレンテトラミン縮合物 (K-8) および アクロレイン-キサンテン酸カリウム縮合物の添加は分極の低下をもたらし、かつ、光沢メッキが得られた。とくに、後者において光沢作用がすぐれていた。

v) イオウ化合物などの光沢剤による陰極分極の減少する理由について考察したが、添加剤の吸着によって、あらかじめ電極上に存在していたインヒビター分子(シアン化物など)を取り除き、電極の活性度を高め、電極反応を促進するためと考えた。

終りに、実験に終始協力された松村征吾君に感謝する。

(1961.1.19 受理)

文 献

(1) たとえば “Yahrbuch der Oberflächentechnik”,

p. 261 (1958)

- (2) 林忠夫・石田武男, 本誌, **10**, 26 (1959)
- (3) 林忠夫・石田武男, 本誌, **11**, 633 (1960)
- (4) B. Egeberg, E. Promisel, Trans. Electrochem. Soc., **59**, 287 (1931) など
- (5) たとえば, “Metal Finishing Guide Book”, p. 666 (1959); K. E. Langford, “Analysis of Electroplating and Related Solutions”, p. 147 (1958)
- (6) L. I. Gilbertson, O. M. Fortner, Trans. Electrochem. Soc., **81**, 199 (1942)
- (7) B. Egeberg, E. Promisel, Trans. Electrochem. Soc., **74**, 211 (1938)
- (8) 佐久間正敏・加藤二郎, 電化, **27**, 600 (1959)
- (9) W. P. Ruemmler, U. S. P. 2555375 (1951)
- (10) L. Greenspan, U. S. P. 2735808, 2735809 (1956); D. B. P. 1024305 (1958)
- (11) S. Glasstone, J. Chem. Soc., **131**, 690 (1929)
- (12) G. E. Gardam, Disc. Faraday Soc., **1**, 182 (1947)
- (13) E. Raub, Z. Metalkunde, **38**, 87 (1947); Z. Elektrochem., **53**, 142 (1949)
- (14) E. Raub, Metalloberfläche, **13**, 304 (1959)
- (15) W. Vielstich, H. Gerischer, Z. phys. Chem. N. F. **4**, 10 (1956)
- (16) R. Weiner, G. Klein, Metalloberfläche, **10**, 17 (1956); R. Weiner, ibid., **13**, 271 (1959)

酸性無電解ニッケルメッキ液の組成と寿命について†

石 橋 知*・折井正規*・手塚統雄*

On Composition and Life of Acid Electroless Nickel Plating Solution

Satoru ISHIBASHI*, Seiki ORII* and Norio TEZUKA*

As plating time passes, in the acid electroless nickel plating solution containing sodium hypophosphite, phosphite ions are produced and accumulated. When the amount of the ion is increased over a limiting value, nickel phosphite crystalline is formed and suspended in the solution, which cannot be used any more.

The limiting value of accumulation of the phosphite ions under various conditions was investigated from the solubility of nickel phosphite and the amount of sodium citrate added to prolong the life of the solution was also estimated, and the composition of the electroless nickel plating at pH 5.0 was determined. It was found that the life of the electroless plating solution could be estimated through the composition and the pH of the solution.

1. 緒 言

無電解ニッケルメッキ液の組成は使用するにつれて変化し、ニッケルイオンと次亜リン酸イオンの濃度が減少する一方、次亜リン酸イオンの酸化によって生成する亜リン酸イオンは液中に蓄積される。この蓄積量が一定の限度に達すると亜リン酸ニッケル微結晶 ($\text{NiHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)¹⁾を生じ、液中に懸濁して、メッキ液は急激に発泡

分解して寿命が尽きる。この現象をメッキ液の自然分解と言うことにし、この分解が起きるに至るまでの時間をメッキ液の寿命とするならば、その寿命は亜リン酸イオンの蓄積量に関係する。一方、亜リン酸ニッケルの微粒の生成すなわち溶解度はメッキ液の組成、pH および温度によって規定されるので、これらの関連性について検討したのち、メッキ液の組成を定めた。

2. メッキ液の pH と亜リン酸イオンの蓄積限度

亜リン酸ニッケル沈殿は温度が高くなると溶解度が小

† 無電解ニッケルメッキに関する研究 (第4報)

* 姫路工業大学 (姫路市伊伝居)

Himeji Technical College

さくなり、無電解ニッケルメッキは 90°C 以上の温度で作業されることが多いので、以下の実験は約 90°C に一定して行なった。まず、亜リン酸濃度を 0.1 M に一定しその他の成分をメッキ液に近い組成にした混合溶液 (NiCl₂ 0.1 M + NaH₂PO₃ 0.2 M + Na-acetate 0.1 M + H₃PO₃ 0.1 M) の pH を 3, 4, 5, 6, 7 に調整して、それぞれ試験管に入れ 90°C, 30 min 間加熱したときの溶液のにごりの有無をしらべた結果、pH 4 以下では沈殿を生ぜず、pH 5 以上では沈殿を生じた。つぎに、pH を 4.0 または 5.0 に一定して亜リン酸濃度を変えて同じ実験を行なった結果、pH 4.0 のときは亜リン酸濃度が 0.25 M までは沈殿を生ぜず、pH 5.0 のときには亜リン酸濃度が 0.03 M までは沈殿を生じなかった。以上二つの実験によって、亜リン酸ニッケルの沈殿を生じないための亜リン酸の蓄積限度は、溶液中のニッケルイオン濃度と液の pH に関係することがわかる。

つぎに溶液中のニッケルイオン濃度を 0.1 M に一定して、pH と亜リン酸の蓄積限度との関係を亜リン酸の酸解離定数より推論したのち、実験結果と対比してみた。ただし、pH 5.0、遊離ニッケルイオン濃度 0.1 M の溶液中の亜リン酸の蓄積限度を、前述の実験でえた値 0.03 M を基準として他の pH における蓄積限度を推定した。亜リン酸は二塩基性の酸であるから、溶液中では次のように 2 段に酸解離をし、それぞれの酸解離定数も知られている²⁾。

いま、溶液中の亜リン酸の総量 (分析濃度) を A とすると、 $A = [\text{H}_3\text{PO}_3] + [\text{H}_2\text{PO}_3^-] + [\text{HPO}_3^{2-}]$

p を $-\log$ の記号とすると、上の 4 式より各 pH における遊離の亜リン酸イオン (HPO_3^{2-}) の濃度が次式のとおりに求められる。

$$p(\text{HPO}_3^{2-}) = 8.58 - 2 \text{ pH} + \log \{ 10^{(2\text{pH}-8.58)} + 10^{(\text{pH}-2.0)} + 1 \} - \log A$$

この式において A をパラメーターとして、その値を 1, 10⁻¹, 10⁻², 10⁻³ M にとり、 $p(\text{HPO}_3^{2-})$ と pH との関係をグラフにすると第 1 図が得られる。

第 1 図

この図において

先に求めた pH 5.0 のときの亜リン酸の限界濃度 0.03 M に対応する点をプロットすると P_5 点となる。この点を通して横軸に平行線 ($p(\text{HPO}_3^{2-}) = 3.1$) を引けば、

第 1 表 亜リン酸の限界濃度, M (Ni²⁺ 0.1 M のとき)

pH	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0
推定値	3×10^{-1}	8×10^{-2}	(3×10^{-2})	8×10^{-3}	4×10^{-3}
実測値	2.5×10^{-1}	4×10^{-2}	3×10^{-2}	6×10^{-3}	1×10^{-3}

溶液中の遊離ニッケルイオン濃度 0.1 M のときには、 $p(\text{HPO}_3^{2-})$ の値がこの線より上であれば亜リン酸ニッケル沈殿を生ぜず、この線より下であれば沈殿を生ずるはずであって、この線は沈殿の境界線を示すことになる。したがって、pH 5.0 以外の pH における亜リン酸の蓄積限度は、この線とその pH を通る縦線との交点を通る曲線に対応する A 値で与えられる。たとえば、pH 4.0 のときの亜リン酸の蓄積限度は P_4 を通る曲線に対応する A 値にしてはほぼ 3×10^{-1} M となる。同様にして酸性の溶液の各 pH における亜リン酸の蓄積限度を図によって求め、実測値と比較すると第 1 表のようになり、大体一致する。

この結果、メッキ液中の遊離ニッケルイオン濃度が 0.1 M のとき、pH 6.0 では亜リン酸蓄積限度は 0.004 M のように小さく、次亜リン酸ナトリウムの利用効率を 33% にとれば³⁾、還元されるニッケル量は $0.004 \text{ M} \times \frac{1}{3} = 0.0013 \text{ M}$ にすぎず、当初のニッケルイオン (0.1 M) の中わずかに 1.3% が還元をうけると、メッキ液中に亜リン酸ニッケル沈殿を生成するためにメッキ液の寿命がつきることになる。同様にして、錯化剤を加えないときには pH 5.0 では当初ニッケルイオンの約 12% が還元されると液中の亜リン酸は限界濃度に達することになる (第 2 図参照)。このように、pH が高いときにはメッキ液の寿命が非常に短いことがわかるので、この寿命を延ばす一つの方法として、実際のメッキ液では、溶液中のニッケルイオンをマスクするために錯化剤を加えている。しかし pH 6.0 では必然的に錯化剤の添加量が多くなり、このためにメッキ速度を抑制する不利益が起こるので pH 6.0 のメッキ液は実際上使用されていない。したがって実際上は、メッキ速度と液の寿命の両者を勘案して pH 5 付近が用いられることが多いと考えられる。

3. pH 5.0 におけるメッキ液の組成と寿命

つぎに、錯化剤を加えないで、溶液の pH を 5.0 に一定して連続メッキを行ない、次亜リン酸ナトリウムが消費しつくされるまで亜リン酸ニッケル沈殿を生じないメッキ液の組成を推定してみた。亜リン酸ニッケルの溶液中におけるイオン積 $[\text{Ni}^{2+}][\text{HPO}_3^{2-}]$ は一定温度では一定となるはずであり、一方、一定 pH においては、 $[\text{HPO}_3^{2-}]$ は亜リン酸 $[\text{H}_3\text{PO}_3]$ の分析濃度に比例するので次式が成立する。

$$[\text{Ni}^{2+}][\text{H}_3\text{PO}_3] = [\text{Ni}^{2+}] \cdot k[\text{HPO}_3^{2-}] = \text{定数}$$

この値は pH 5.0 においては実測によって

$$[\text{Ni}^{2+}][\text{H}_3\text{PO}_3] = [0.1][0.03] = 0.003 \quad (1)$$

一方、メッキ液中における次亜リン酸ナトリウムとニッケルイオンの mol 濃度比は 2 くらいが好適であることがわかっているから⁴⁾、この次亜リン酸が全部酸化されたと仮定すると次式が成立する。

$$[\text{H}_3\text{PO}_3]/[\text{Ni}^{2+}] = [\text{NaH}_2\text{PO}_2]/[\text{Ni}^{2+}] = 2 \quad (2)$$

式(1)と(2)とを連立方程式として解くと

$$[\text{Ni}^{2+}] = 0.04 \text{ M} \quad [\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 0.08 \text{ M}$$

となる。この $[\text{Ni}^{2+}]$ と $[\text{NaH}_2\text{PO}_2]$ の濃度をメッキ液の当初組成にすれば、メッキ中 $[\text{Ni}^{2+}][\text{H}_3\text{PO}_3]$ の積が 0.003 を超えることがないのでメッキ液は途中で自然分解を起こすことがない。したがって、ニッケルイオン濃度を 0.04 M 以下、次亜リン酸ナトリウムを 0.08 M 以下に配合したメッキ液は錯化剤を加えないでも使用されることがわかる。なお、実際の場合にはメッキの進行に伴って次亜リン酸ナトリウムの消費量の約 33% (利用効率) のニッケルイオンが減少していくはずであるから、両成分ともに上記濃度より若干大きくとってもしつかえない (緩衝容量の小さいメッキ液のときには pH もまた漸次小さくなるのでなおさらである)。このことを考慮して、ニッケルイオン濃度を 0.04 M 以上にしたメッキ液のメッキ進行による組成の変化を計算したものが第 2 表である。これによると予想のとおり、 $[\text{Ni}^{2+}] = 0.06 \text{ M}$, $[\text{NaH}_2\text{PO}_2] = 0.12 \text{ M}$ の当初濃度のときでも、

次亜リン酸ナトリウムを追加補充しないかぎりメッキ液は自然分離を起こさないことになる。したがって、この濃度以下のときには錯化剤を加える必要がなく、これ以上では錯化剤を必要とする。

4. ニッケル還元率の推定

錯化剤を含有しないメッキ液を用いる場合、メッキの進行による両成分 (ニッケルイオンと次亜リン酸ナトリウム) の変化の状況をグラフにして、亜リン酸ニッケル沈殿が起こりはじめるまでのニッケル還元率を推定する。

いま、ニッケルイオンの当初濃度を $a \text{ M}$ 、還元されたニッケルの割合を x とすれば

メッキ液中に残存するニッケルイオン…………… $a - ax$

〃 〃 次亜リン酸ナトリウム…………… $2a - 3ax$

メッキ液中に蓄積した亜リン酸…………… $3ax$

ゆえに亜リン酸ニッケル沈殿の限界点はつぎのイオン積

$$[\text{Ni}^{2+}][\text{H}_3\text{PO}_3] = (a - ax)(3ax) = 3a^2(1 - x)$$

が 0.003 になるときであり、そのときの x の値がメッキ液の寿命がつきるまでに還元されるニッケルである。

そこでニッケル還元率 x を横軸に、両成分の濃度を縦軸にプロットすると第 2 図がえられる。

この図において、線 A B は液中のニッケルイオンの減少状況を、線 C D は次亜リン酸ナトリウムのそれを示し、線 E F はメッキ液中に生成する亜リン酸濃度の変化を示す。この図から次亜リン酸ナトリウムの補給をしないと

第 2 表 ニッケル析出に伴うメッキ液中の各成分の濃度変化の計算値 (pH 5.0)

メッキ液中の成分	ニ ッ ケ ル 析 出 率 (x)								添加すべき クエン酸ナ トリウム濃 度 (M)
	(当初) 0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	
Ni-Salt ¹⁾	0.06	0.054	0.048	0.042	0.036	0.030	0.024	0.018	0
NaH ₂ PO ₂	0.12	0.102	0.094	0.086	0.078	0.070	0.062	(-0.006)	
H ₃ PO ₃	0	0.018	0.036	0.054	0.072	0.090	0.108	(0.126)	
$[\text{Ni}^{2+}][\text{H}_3\text{PO}_3]$	0	0.97×10^{-3}	1.73×10^{-3}	2.27×10^{-3}	2.59×10^{-3}	2.7×10^{-3}	2.59×10^{-3}	2.27×10^{-3}	
Na-citrate*	—	—	—	—	—	—	—	—	
Ni-Salt	0.07	0.063	0.059	0.049	0.042	0.035	0.028	0.021	0.01
NaH ₂ PO ₂	0.14	0.119	0.098	0.077	0.056	0.035	0.014	(-0.007)	
H ₃ PO ₃	0	0.021	0.042	0.063	0.084	0.105	0.126	(0.147)	
$[\text{Ni}^{2+}][\text{H}_3\text{PO}_3]$	0	1.29×10^{-3}	2.77×10^{-3}	3.08×10^{-3}	3.53×10^{-3}	3.69×10^{-3}	3.53×10^{-3}	3.08×10^{-3}	
Na-citrate*	—	—	—	0.0015	0.006	0.0064	0.0042	0.0006	
Ni-Salt	0.08	0.072	0.064	0.056	0.048	0.040	0.032	0.024	0.02
NaH ₂ FO ₂	0.16	0.136	0.112	0.088	0.064	0.040	0.016	(-0.008)	
H ₃ PO ₃	0	0.024	0.048	0.072	0.096	0.120	0.144	(0.168)	
$[\text{Ni}^{2+}][\text{H}_3\text{PO}_3]$	0	1.73×10^{-3}	3.07×10^{-3}	4.0×10^{-3}	4.6×10^{-3}	4.8×10^{-3}	4.6×10^{-3}	4.0×10^{-3}	
Na-citrate*	—	—	0.0015	0.015	0.0168	0.015	0.012	0.006	
Ni-Salt	0.09	0.081	0.072	0.063	0.054	0.045	0.036	0.027	0.03
NaH ₂ PO ₂	0.18	0.153	0.126	0.099	0.072	0.045	0.018	(-0.009)	
H ₃ PO ₃	0	0.027	0.054	0.081	0.108	0.135	0.162	(0.189)	
$[\text{Ni}^{2+}][\text{H}_3\text{PO}_3]$	0	2.18×10^{-3}	3.89×10^{-3}	5.1×10^{-3}	5.83×10^{-3}	6.03×10^{-3}	5.84×10^{-3}	5.1×10^{-3}	
Na-citrate*	—	—	0.0165	0.0257	0.0262	0.0228	0.0174	0.011	
Ni-Salt	0.10	0.09	0.08	0.07	0.06	0.05	0.04	0.03	0.04
NaH ₂ PO ₂	0.20	0.17	0.14	0.11	0.08	0.05	0.02	(-0.01)	
H ₃ PO ₃	0	0.03	0.06	0.09	0.12	0.15	0.18	(0.21)	
$[\text{Ni}^{2+}][\text{H}_3\text{PO}_3]$	0	2.7×10^{-3}	4.8×10^{-3}	6.3×10^{-3}	7.2×10^{-3}	7.5×10^{-3}	7.2×10^{-3}	6.3×10^{-3}	
Na-citrate*	—	—	0.03	0.037	0.035	0.03	0.023	0.016	

* 亜リン酸ニッケル沈殿を生じないために加うべきクエン酸ナトリウムの最小推定値 (M) = $[\text{Ni}^{2+}] - 0.003/[\text{H}_3\text{PO}_3]$

仮定すると、当初ニッケルの66%が還元をうけると、次亜リン酸ナトリウムは消費しつくされ、残りの33%のニッケルイオンは液中に残留することになる。この残りのニッケルを還元するため、またはメッキ条件を好適にするためには適当に次亜リン酸ナトリウムを補給しなければならぬが、その量は線C Bで示されるはずである。

第2図

つぎに放物線EGBはニッケル還元率 x に対してニッケルイオンと亜リン酸との濃度積 $(a-ax)(3ax)$ をプロットした線であって、これはpH 5.0のメッキ液において自然分解が起こるまでに還元しうるニッケル量を求めるのに用いられる。たとえば、前述のとおり当初ニッケルイオン濃度 (a) が0.1Mのときは亜リン酸蓄積限度は0.03Mであるから、 $a=0.1$ としたときの0.03に対応する点線と放物線の交点は亜リン酸ニッケル沈殿生成の限界点をあたえる。したがって、この交点より垂線を引き横軸と交わるときの x が、自然分解を起こすまでに還元されるニッケル量にして、その値は約12%であることがわかる。これ以上のニッケルを還元させるためには前にも述べたとおり錯化剤を添加しなければならない。

5. クエン酸ナトリウムの添加量

前述したとおり、メッキ液中の当初のニッケルイオンの濃度が0.06M以上のときには、寿命を延長するために適当な錯化剤が必要である。その錯化剤としてクエン酸ナトリウムを用いたときの添加量を推定する。

添加量が多すぎるとメッキ速度を抑制して不利益を生ずることもあるので、その量は液中の遊離ニッケルイオンの濃度を $[Ni^{2+}][H_2PO_3^-]$ の値が0.003以下に保持するに必要な最小量であれば目的を達するはずである。それを試算した結果を第2表に併示した。したがって、pH 5.0におけるメッキ液の当初組成としてニッケルイオン濃度に応じて第3表に示すものが推定される。

ただし、第3表における酢酸ナトリウム濃度はメッキ液の緩衝容量に関する実験結果から筆者が適当と認めたものである⁵⁾。

以上は亜リン酸ニッケルの溶解度から推定してクエン酸ナトリウム添加量を求めたものであるが、これを従来

第3表 pH 5.0 におけるメッキ液の当初組成

筆者の推定組成	溶液中のニッケル量 M	次亜リン酸ナトリウム M	クエン酸ナトリウム M	酢酸ナトリウム M
	0.05	0.10	0	0.3
	0.06	0.12	0	"
	0.07	0.14	0.01	"
	0.08	0.16	0.02	"
	0.09	0.18	0.03	"
	0.10	0.20	0.04	"
文の* 献一 値例	(硫酸ニッケル) 35 g/l (0.13M)	10 g/l (0.1M)	10 g/l (0.03M)	7 g/l (0.09M)

* Metal Finishing Guide-book (1959) のもの
(pH 5.6~5.8)

になっている。これは実際のメッキ作業ではメッキの進行によってニッケルイオンが当初濃度より減少すること、pHも漸次小さくなる傾向をもつことを考えれば、クエン酸ナトリウム量がいくぶん少なくても不都合をきたさないためであろう。

6. 結 言

以上の考察から解明されたことは

(1) メッキ液の寿命は液中に蓄積される亜リン酸の量によって決まるので、その限界濃度をメッキ液の各pHにおいて推算し、実験結果と対比し、酸性メッキ液は寿命とメッキ速度などの点よりpH 5.0前後で作業されるのが最も好適である理由を知った。

(2) 酸性メッキ液の当初組成はメッキ液のpHとニッケルイオン濃度を規定すれば他の必要成分(次亜リン酸ナトリウム、錯化剤、緩衝剤)は自ら定まってくることを示し、実例としてpH 5.0のメッキ液の組成を推定した。

(3) メッキ液の寿命をニッケル還元率をもって論じたが、メッキ速度がわかればメッキ液の寿命は当然使用時間をもって測ることができる。

(4) メッキ液中に添加される錯化剤や緩衝剤として使用される有機酸根は、その本来の作用のほかにメッキ速度の促進に役立つこともあることが知られている⁶⁾が、これについては別報に譲る。(1961.1.25 受理)

(本協会第22回講演大会において発表)

文 献

- (1) C. H. deMinjer and A. Brenner, Plating, 44, 1297 (1957); G. Guttzeit, Plating, 46, 1275 (1959)
 - (2) 日本化学会編, 化学便覧, p. 620 (昭27)
 - (3) A. Brenner, Metal Finishing, 52, No. 11, 12 (1954)
 - (4) ibid., 呂 戊辰, 本誌, 11, No. 5 (1960)
 - (5) 筆者, 姫路工業大学研究報告, No. 12, p. 76 (1960)
 - (6) A. Brenner, Metal Finishing, 52, No. 11, 12 (1954)
- 氷上克二, ケミカルニュース, p. 46 (昭31); 呂戊辰, 本誌, 11, No. 3 (1960); 森岡進, 本誌, 11, No. 4 (1960)