無電解ニッケルめっき皮膜の水素透過性

松岡 政夫*, 前川 諭*, 岩倉 千秋*

Hydrogen Permeability of Electroless Nickel Deposits

Masao MATSUOKA*, Satoru MAEGAWA* and Chiaki IWAKURA*

Key Words : Ni-P Alloy, Hydrogen Permeation, Amorphous Structure

1. 緒 言

次亜リン酸塩を還元剤とする無電解ニッケルめっき浴からは硬さおよび耐食性の点で優れたNi-P合金が析出し、電子部品を始め、各種分野の表面処理に広く利用されている。しかし、金属材料の腐食あるいは脆化に関連して重要な因子である水素の透過性に関してはほとんど報告が行われていない。本研究ではDevanathan-Stachurski型のセルを使用し¹⁾、無電解法で作製したNi-P合金の水素透過性に及ぼす析出条件の影響を電気化学的な手法によって調べ、めっき皮膜のリン含有率と水素透過性との関連について検討した。

2. 実験方法

Ni-P合金の作製に使用した3種類の無電解ニッケルめっき浴の組成と操作条件を表1に示す。3×5cmの銅素地にクロメート処理を施したのち、塩化パラジウム水溶液で活性化し、85℃で10μmの無電解ニッケルめっきを行った。

銅素地からはく離したNi-P合金箔をバイポーラー電極として使用し、ガルバノスタットで10mA/cm²のカソード電流を流して電極の片面から水素を供給した。背面の電極電位は拡散してきた水素が十分酸化されるような値にポテンショスタットを用いて設定し、酸化電流が定常値に達するまでのbuild up曲線とカソード電流を遮断後のdecay曲線から水素の拡散係数を計算した²⁾。

$$D=0.239L^2/t\cdots\cdots\cdots(1)$$

ここで、Lは試料の膜厚、tはbuild up曲線で水素の酸化電流が定常値の0.81倍、decay曲線では定常値の0.19倍に達するまでの時間である。

電解液には前電解した1M KOHを使用し、窒素ガスで十分脱気したのち、対極に白金板、参照電極として飽和カロメル電極を用いて30℃で水素の拡散係数を測定した。

無電解ニッケルめっきのリン含有率は6M HNO₃に

Table 1 Bath composition and plating conditions.

Bath type	Bath A	Bath B	Bath C
NiSO ₄ ・6H ₂ O (g/L)	20	20	20
CH ₃ COONa・3H ₂ O (g/L)	30	30	30
(NH ₄) ₂ SO ₄ (g/L)	—	20	—
NaPH ₂ O ₂ ・H ₂ O (g/L)	10-40	10-40	30
Lead acetate (mg/L)	1	1	1
Malic acid (g/L)	20	—	—
Additive* (g/L)	—	—	5-20
pH (with NH ₄ OH)	4-7	4-7	6

* Glycine, Malic acid, Citric acid

溶解後、モリブデンブルー吸光光度法(JIS K0102)で定量し、結晶構造はCu Kα線を用いたX線回折法によって解析した。

3. 結果および考察

3. 1 水素透過性に及ぼす浴組成の影響

pH6として次亜リン酸塩濃度を变化させた浴Aと浴Bから得られたNi-P合金中での水素の拡散係数を図1(a)の曲線(1)と(2)に示す。リンゴ酸を錯化剤とする浴Aから析出したNi-P合金では次亜リン酸塩が増加するにしたがって水素の拡散係数は小さくなり、その濃度が10g/Lから40g/Lまで変化すると拡散係数は約1/10になる。しかし、強い錯化剤を含まない浴Bでは浴Aの場合とは逆に、次亜リン酸塩濃度が高くなるにつれて拡散係数が大きくなる傾向が認められた。

一方、次亜リン酸塩を30g/LとしてpHを変化させた条件で得られたNi-P合金中での水素の拡散係数を図1(a)の曲線(3)と(4)に示す。浴Aと浴Bのいずれの場合にもpH4～6の領域ではpHの上昇に伴って水素の拡散係数が著しく増大するが、pH6～7の領域ではpH依存性がほとんど認められなくなった。

錯化剤の種類を変化させた浴Cから得られたNi-P合金中での水素の拡散係数を図1(a)の曲線(5)～(7)に示す。グリシンを錯化剤として使用した場合には拡散係数の変化はほとんど認められず、15g/L以上の濃度では皮膜が脆くなるためNi-P合金箔が作製できなかった。しかし、リンゴ酸およびクエン酸を使用した場合には水素の拡散係数は5g/Lで極大を示したのち、その濃度が高くなる

* 大阪府立大学工学部 (〒591 大阪府堺市百舌鳥梅町4-804)
College of Eng., Univ. of Osaka Pref. (804, Mozu-Umemachi 4-chome, Sakai-shi, Osaka 591)

Fig. 1 Diffusion coefficient of hydrogen in Ni-P alloys as a function of (a) pH, concentration of reducing or complexing agents and (b) phosphorus content.

にしたがって著しく低下し、特にクエン酸を錯化剤として使用した場合には水素の透過しにくいNi-P合金皮膜が得られた。

3. 2 リン含有率と水素透過性

無電解ニッケルめっきの水素透過性は次亜リン酸塩濃度、pHおよび錯化剤の種類によって著しく変化することを既に言及したが、ここでは皮膜中のリン含有率に注目し、いままでに得られた水素の拡散係数をリン含有率の関数として図1(b)に示す。約8 wt.%まではリン含有率の増大に伴って水素の拡散係数は増大するが、更にリン含有率が高くなると拡散係数の急激な低下が認められた。また、300℃の真空中で1hの熱処理を施すとリン含有率の低いNi-P合金では水素の拡散係数が著しく低下するのに対して、リン含有率が高い非晶質Ni-P合金では熱処理の影響がほとんど認められなかった。リン含有率の増大に伴って水素の透過が抑制されるのは微結晶と非晶質では拡散の様式が異なり、後者では粒界拡散よりも体積拡散が支配的になるためと解釈できる。一方、リン含有率が高い非晶質Ni-P合金では面心立方格子で予想される値³⁾($2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$)よりも水素の拡散係数がかなり小さくなることから非晶質Ni-P合金の耐食性に関する研究で指摘されているように、表面に緻密な不動態膜が形成されることによって水素の透過が抑制される可能性も指摘される⁴⁾。

3. 3 無電解Ni-P合金の結晶構造

リン含有率の異なるNi-P合金のX線回折実験の結果を図2に示す。リン含有率の低い試料は析出したままの状態でもNi(111)に相当する明瞭な回折ピークが認められるが、リン含有率が高くなるとブロードとなり、Ni-P合金は非晶質になる。一方、熱処理を施した場合にはリン含有率の低いNi-P合金はNi(111)面の回折ピークがシャープになり、結晶成長が起こるのに対してリン含

Fig. 2 Typical X-ray diffraction patterns of Ni-P alloys with different phosphorus contents.

有率が12.6 wt.%のNi-P合金では回折パターンは熱処理によってほとんど変化が認められなかった。

4. 結 言

無電解ニッケルめっきの水素透過性はリン含有率によって著しく変化し、リンの共析によって結晶が微細化する領域では水素が拡散しやすいが、リン含有率の高い非晶質Ni-P合金では水素の拡散速度がきわめて小さくなる。このように非晶質Ni-P合金の水素の拡散係数が小さくなるのは水素の体積拡散および表面の緻密な不動態膜の生成に起因することが示唆された。(1990-3-19 受理)

文 献

- 1) M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski; Proc. Roy. Soc., A270, 90 (1962)
- 2) J. McBreen, L. Nanis, W. Beck; J. Electrochem. Soc., 113, 1218 (1966)
- 3) W. Paatsch; Plating and Surface Finishing, 75, (8), 52 (1988)
- 4) 増本 健, 深道和明; アモルファス合金, p.324 (アグネ社, 1984)