

カニゼン技術レポート

第1回 無電解めっきの概要

1. はじめに

無電解ニッケルめっきは、電気めっきと異なり、通電を行う事なく素材をめっき液に浸漬するだけで、素材の種類、形状に関係なく厚さの均一な皮膜が得られる。さらに、プラスチック、セラミックス等の不導体にもめっきが可能であり、耐食性も極めて優れている。又めっき皮膜の特性は、浴種およびめっき条件の選定でさまざまに変化し、硬さ、耐磨耗性等の機械特性や電気抵抗値、磁性等の電氣的、磁氣的特性に変化に富んだ優れた皮膜が得られる。更に最近、各種合金皮膜や複合皮膜の開発、工業化が推進され、より機能的な特性が付与されるなど、応用面での新規開発が計られている。

一方、電気めっきは、めっき品表面の各部分が一様でなく、陽極に近い箇所に多く析出し、遠い箇所の析出は少ない。又形状的に凸部、品物のエッジ部分に厚く、凹部、くぼみの部分は薄くなり、電極の影になる箇所は殆ど析出しない。即ち、つきまわりが悪い。このように電流密度に左右される析出膜厚は電気めっきの原理上のものである為、この欠陥をカバーすることは難しい。又、生成するめっき膜の組織（結晶性、柱状成長、ポーラス組織）という点からも必ずしも各用途に満足出来る表面処理とは云えず、更に改善された表面処理が囑望されていた。

ここでは、無電解ニッケルめっきの発明、浴のなりたち、浴組成と皮膜の特性、環境対応技術、今後の開発についての可能性をも含めた応用面について述べる。

2. 無電解ニッケルめっきの発明

次亜リン酸やその塩は水溶液中で極めて強力な還元性があることはすでに 19 世紀に発見されていた。1944 年米国の科学者 A. Brenner と G. E. Riddel が金属パイプの内面にニッケルとタングステン合金めっきの研究中、陽極酸化防止の目的で次亜リン酸塩を加えた所、パイプの内面は勿論、外壁にも析出し、電流効率が 120 %にも達するという異常現象が起こった。この現象を深く追究した結果、電解だけでなく次亜リン酸塩の還元作用によっても析出したことを知り、適当な溶液組成条件のもとでは、化学的にめっき膜が形成されることを確認した。しかしこの画期的な発明も、

- ① めっき速度が比較的遅く実用的でない。
- ② めっき面が層状で均一性がない。
- ③ めっき液が不安定で寿命が短い。
- ④ 薬品コストが非常に高い。

これらの難点がありこのままでは、工業的な実用には至らなかった。

ところが、米国のGeneral American Transportation Co. 社（以下、GATC社）の技師G Gutzeitらは苛性ソーダ輸送用タンク車の内面に完全なニッケルめっきが出来たならば、今までタンク内面の鉄の溶出による苛性ソーダ溶液の汚染による品質の劣化が防げるという希望をいただき、A. BrennerとG. E. Riddelの発明した無電解ニッケルめっきの方法をもとに 1947 年研究に着手した。研究の結果ようやく実用化の見通しもつき、1952 年East Chicagoにパイロットプラントを設けて試験を行い、大変良好な成績をおさめた。GATC社では工業化したこの無電解ニッケルめっきの方法をCatalytic Nickel Generation（触媒的ニッケル生成）からKanigen（カニゼン）と命名し、世界各国に登録した。我国においては、昭和 32 年に工業生産が開始された。しかもその後の研究により、めっきに利用される金属も次第にその種類も増し、ニッケルだけでなく、コバルト、銅、金、白金族金属などに及んでいる。又、還元剤も次亜リン酸塩以外に、ホウ水素化合物、ヒドラジン及びその誘導体、ホルマリオンなどが用いられるようになった。



3.

GATC では、苛性ソーダ輸送用タンク車の内面への完全なめっきを目的とした

無電解めっきと電気めっき

金属イオンの含有する溶液から、金属皮膜を生成させる技法、即ちめっきの方法には大別して、電気めっき、置換めっき、化学還元めっきの三つの方法が挙げられる。いずれも溶液中の金属イオンがイオン価に相当する電子を受け取って被めっき体の表面に析出し、金属皮膜を形成するが、それぞれ電子の供給源が異なっている。それをモデル的に示したのが図1である。

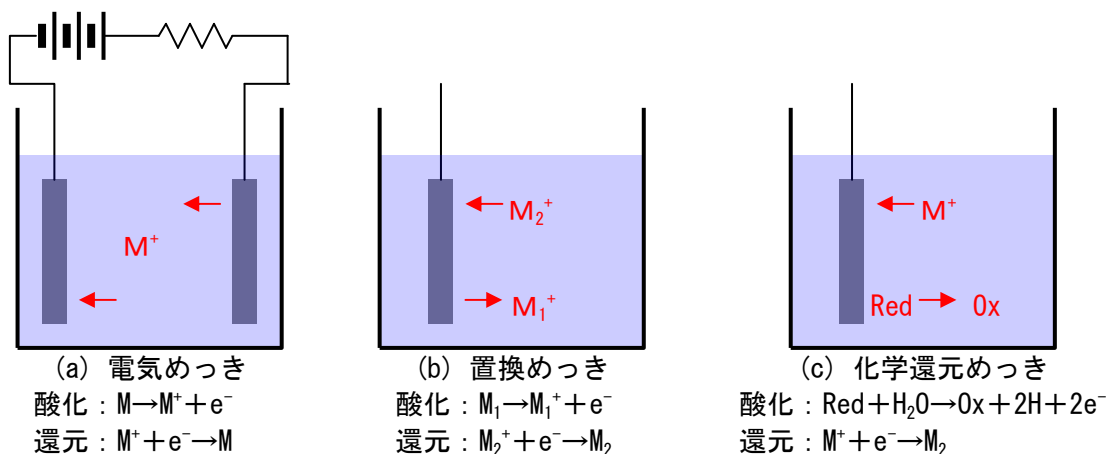


図1 めっきのモデル図

- (a) 外部電源から運ばれる電子が陰極面上で金属イオンに転移し、陰極表面上に金属皮膜が形成される。
- (b) 異種金属のイオン化傾向の差を利用するもので、電気化学的に貴の金属 (M_1) イオンを含む溶液中に、電気化学的に卑な金属 (M_2) を浸漬すると、卑な金属が溶解し、貴な金属が析出する。
- (c) 金属塩と還元剤 (R) の共存する溶液に、被めっき体を浸漬させるときに得られるもので、還元剤の酸化 (Ox) によって放出される電子が金属イオンに転移し、金属皮膜が形成される。

4. 無電解ニッケルめっきの原理（反応機構と析出機構）

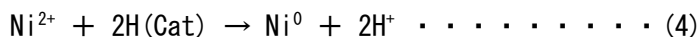
次亜リン酸塩の水溶液は加熱しただけでは反応は起こさないが、Fe、Ni、Co、Pd、Pt 等の周期律の第 8 族の金属を浸漬することにより、その表面が触媒となって次亜リン酸イオンが脱水素反応を起こし、原子状水素 (H) とメタ亜リン酸 (PO²⁻) になる。



メタ亜リン酸イオンは水と結合して亜リン酸イオンとなる。

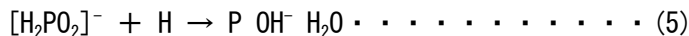


原子状水素 (H) の一部はお互いに直接結合して水素ガスになり、その他の一部がニッケルイオン (Ni²⁺) の還元反応に携わる。

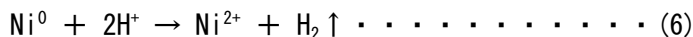


この時、(3) 式の反応は (4) 式の反応の二倍の速度で行われる為、酸性浴の場合の適宜な鍍着状態における次亜リン酸塩の利用効率は、約 33% である。すなわちニッケル 1 モルの鍍着に対して、次亜リン酸塩 3 モルが必要である。

また、次亜リン酸イオンは、触媒表面の活性化水素により (5) 式のように活性のリンを還元し鍍着したニッケルの中に同時混入する。



このように反応の進行とともに、pH 値は低下して行き、極端に pH が低下すると次の (6) 式のように、逆反応現象が進行するため鍍着は行われない



上記反応機構により生成するめっき皮膜の析出機構は、電気めっきと異なり特徴的である。電気めっきの場合は、浴中のイオンや錯イオンが電気的な力で素材表面に引き付けられ陰極から放出された電子を受け取り析出する。しかし、無電解ニッケルの場合、あくまでもイオンの濃度勾配による拡散や攪拌により素材表面に金属イオンが到達する。