無電解ニッケルめっき液の 長寿命化について

Lengthening of the Life of Electroless Nickel Baths

無電解ニッケルめっきは還元剤の働きによってめっきを行なうのであるが、この際、還元剤は酸化されて、これがめっき液を使用不可能にする。この酸化された還元剤を除去することによって、めっき液を長保ちさせる方法について述べる。

神 戸 徳 蔵*

Tokuzo Kanbe

1. はじめに

無電解ニッケルめっきは均一な厚さの皮膜が得られることと、還元剤の反応によってニッケルと共析するリン、又はホウ素の含有量により耐食性、硬さ、磁性、電導性、ハンダ付け性等の物性が大きく変化するので、この物性を考慮した利用がなされるようになって来ている。

しかるに、このめっきの大きな欠点は還元剤が酸化され、その量が一定濃度以上になると、めっき液が自己分解を起こし、そのために、めっき液を廃棄しなければならなくなる。これを長期にわたって使用出来るようにすることは、資源の有効利用とCOD対策などから解決を望まれている。

そこで、今回は長寿命化として考えられる方法について述べる。

2. 次亜リン酸形の長寿命化

次亜リン酸を還元剤として使用するニッケルめっきは、めっき液のpHによって自己分解に影響する亜リン酸の蓄積限度濃度が異なる。

一般的に、亜リン酸のこの量は、pH 4.0 : $2.5 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$, pH 5.0 : $3 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, pH 6.0 : $3 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ でpHが高くなるにつれて、めっき液の寿命は短くなることがわかる。そこで寿命を長くするには、pHを出来るだけ低くして使用すれば、よいわけであるが、めっき速度は酸性浴ではpHが高いほど大きく、皮膜中のリン量は少ないということもあって、一概にpHを低くするわけにはいかない。

次に考えられるのは、亜リン酸を取り除く方法である。亜リン酸の溶解度 (0°C , 307 g/100ml) は大きいために、亜リン酸イオンを選択的に取り除くことは非常に困難である。

* 工業技術院製品科学研究所, 応用性能部表面技術課長
〒305 茨城県筑波郡谷田部町東1-1-4
☎ 0298 (54) 6720

* Industrial Products Research Institute
1-4, Higashi 1-chome, Tanitabe-cho, Tsukuba-gun, Ibaraki 305

よって、めっき液が自己分解を起こさないような形にするため、亜リン酸をリン酸まで酸化してめっき液を利用することが望ましい。この方法は、無電解ニッケルめっき液の排水処理対策としての酸化処理を利用するものである。無電解ニッケルめっき液はCODが3,000~20,000ppmと高く、COD対策から亜リン酸をリン酸へと酸化処理を行ない、その後水酸化カルシウムと水酸化ナトリウムで中和沈降処理を行なうことが必要である。この途中の酸化処理までの過程で長寿命化が出来れば排水量を減らすことが出来ると共にめっき液中のpH緩衝剤、錯化剤は一部酸化される恐れはあるが、大部分は多少の補充で利用できるなどの利点がある。

2-1 めっき速度に及ぼすリン酸量

亜リン酸をリン酸へと酸化した場合、増加するリン酸量がめっき速度にどのように影響するか調べた結果を図1に示す。リン酸を含まない新しいめっき液と0.3, 0.6, 0.9mol/l含むめっき液とを比較してもめっき速度はほとんど変化しない。次に、建浴時のニッケルイオン濃度を維持するために、硫酸ニッケルと次亜リン酸ナトリウムの補充をしながら、めっき速度を調べた結果を図2に示す。めっき速度は、建浴当初のニッケルが全部析出するまで行なった。各一時間毎のめっき速度を比較するとほとんど変化していない。このことから、リン酸量が多くなっても次亜リン酸

図1 リン酸濃度とめっき速度の関係

のニッケルイオンを還元する効率率は減少しないことがわかる。よって、次亜リン酸の酸化によって生じた亜リン酸をリン酸にすることによって、ある程度の長寿命化は可能である。

2-2 亜リン酸の酸化処理

亜リン酸をリン酸に酸化処理する方法は、電解酸化、薬品による酸化等が考えられる。一般的に行なわれている方法は電解酸化法であるが、この場合は陽極に炭素板、チタンを二酸化マンガン被覆したものなどの不溶性のものを使用されている。陰極の方は、析出したニッケルがはく離しやすいようにステンレス板などが使用されている。

この場合の使われ方は、めっき液中の金属のみを回収再利用して、他のものは廃棄するという考えである。しかし廃棄される中には錯化剤、緩衝剤等十分に使用できるものもあるので、これにニッケル塩と還元剤を加えてめっき液として再利用することが出来る。この場合の電解による亜リン酸の酸化率は、無隔膜で0.3M 亜リン酸を3A/dm²で5時間電解しても約14%と低い値である。またこの方法は、めっき液として重要な金属イオンを金属として析出させるために、経済的面からあまり有利な方法とはいえない。

次に、薬品による酸化処理方法としては、最もめっき液に影響の少ない過酸化水素水による方法が良いと考えられる。

この方法では、微量な3価の鉄イオンを添加することにより酸化率を高くすることが可

図2 リン酸濃度と断続めっき回数のめっき速度との関係

表 1 過酸化水素水による亜リン酸の酸化率

亜リン酸 (mol/l)	pH	H ₂ O ₂ (ml)	酸化率 (%)
0.5	1.0	34	80
0.5	1.0	68	100
0.5	6.0	34	98

(注) 全量 400ml

〔条件〕 H₂O₂ 30%, 80°C 16時間処理,Fe³⁺ 0.02g/l

能である。その結果を表 1 に示す。80°C, 16hr で 0.5M 亜リン酸水溶液 200ml が 80~100% リン酸に酸化されることがわかった。よって亜リン酸の酸化はめっきに有害でない触媒を使用して過酸化水素水によって処理を行なえば可能である。上述した方法で亜リン酸を酸化処理してリン酸とし、高濃度になって、めっき速度に影響を及ぼすようになれば、リン酸カルシウムとして中和沈降を行なえばよい。

その他に、めっき液のニッケルイオンを補充する硫酸ニッケルの硫酸イオンと中和に使用する水酸化ナトリウムのナトリウムとで硫酸ナトリウムが生成される。この溶解度が 100°C で 42g (100ml H₂O), 0°C で 5g (100ml H₂O) である。よって、硫酸ナトリウムの除去には冷却することが望ましい。

3. 水素化ホウ素形の長寿命化

還元剤に水素化ホウ素を使用する無電解ニッケルめっきは、ニッケルを析出させることにより酸化生成するメタホウ酸ナトリウム (NaBO₂) の量が次亜リン酸ナトリウムが酸化されて生成する亜リン酸に比較すると少ない。

一般的に利用されている次亜リン酸形めっき浴の還元剤の量が 10~30g に対して、水素化ホウ素形めっき浴は、0.5~4g と少ないため、メタホウ酸ナトリウムの生成も少ない。

なお、メタホウ酸ナトリウムの溶解度は、

20°C で 26g/H₂O 100ml で、亜リン酸の溶解度より小さいために再生利用はニッケル塩と還元剤を添加することにより長寿命化は可能である。しかるに老化廃液を廃棄する場合、例えばエチレンジアミン浴 (エチレンジアミン 60g/l) では、ホルマリンを使用するとニッケルは沈降処理できるが、COD 値が過マンガン酸法で建浴時 640ppm のものが約 40,000 ppm と非常に大きな値となる。また電解処理によって、ニッケルイオンを回収する方法だと建浴時 640 ppm が 3A/dm², 10 時間電解処理で約 6,000ppm と大きくなる。いずれにしても、キレート剤であるエチレンジアミンを使用する浴は生物処理によるか、濃縮して燃焼処理をするか、いずれかの方法をとらないと COD 対策は困難のように考えられる。

4. ま と め

無電解ニッケルめっきの長寿命化として、ニッケルイオンを還元析出させるときに生成する亜リン酸を酸化処理して、リン酸にする方法について述べた。

この酸化処理方法として、電解法、薬品法について検討した結果、電解法よりは薬品法の方が酸化効率が優れていることが認められた。また、リン酸濃度は実験した範囲ではめっき速度にほとんど影響しないことがわかった。以上述べたことは、いずれも小規模な実験によるものであって、工場規模での実験がなされていないために実用化にあたっては色々と困難な問題があると考えられる。

無電解ニッケルの長寿命化以外に老化廃液の廃棄として、COD 対策の立場から酸化処理方法は早急に検討を行なう必要があるもので、多少なりとも参考になれば幸いである。

最後に、本研究に協力してくれた長野県精密工業試験場 鳥羽正司技師に深く感謝する。