めっき治具の電解はく離法 と治具改善について——①

Electrolytic Peeling Treatment of Jigs and Improvement
of their Electrical Contact : Part 1

電気めっき工場で取扱うひっかけ治具について、電解はく離法、はく離終点検出装置、治具接点部分の改善およびはく離液、洗浄水の処理などに関し若干検討を加えたので、二回にわけ解説する。

杉 山 卓 之 輔*

Takunosuke Sugiyama

1. ま え が き

省資源、公害防止、作業環境改善および作業性向上の見地から、電気めっき工場で取扱うひっかけ治具をとりあげてみた。

治具材料の見直しによる長寿命化への改善、劣化破損を少なくし、安全かつ容易なはく離方法、はく離濃厚液および洗浄水の処理について検討したので報告する。

今回は、ひっかけ治具接点部分が SUS 304 の場合を主体とし、その上に電着した銅、ニッケル、クロムの電解はく離液の調製、はく離条件およびはく離終点検出装置の試作についてふれてみたい。

2. はく離液構成成分の検討

管理、処理しやすい、なるべく単純な液組成を目標とし、各種薬剤による調製を試みた

結果、基本浴構成成分として、硝酸アンモニウム、トリエタノールアミン（以下 TEA と略す）、グリコール酸（以下 GA と略す）、臭化ナトリウムを選択した。

2-1 硝酸アンモニウムを主剤とする液の塩素および臭素の影響

硝酸アンモニウム単独の溶液（120 ～ 200 g/l）では、ニッケル溶解剤としての効果は 10% 強と劣るが、SUS 304 に対する溶解も比較的小さい。塩化カリウムを添加した場合、その濃度が増すと陽極溶解効率^{*}は増大し、8g/l 以上で、光沢ニッケルめっき、電解ニッケル、半光沢ニッケルめっきの順で 100% 近い効率を示す。本液調製時の pH は 4.7 附近にあり、電解中 pH 7 ～ 8.5 の間で変動し、ニッケル溶解にとまない懸濁する傾向がある。

臭化ナトリウムを添加した場合、その濃度の増加にとまない陽極溶解効率は急激に増大し、5g/l 以上で 98% 以上の効率を示す光沢ニッケルに比べ、電解ニッケル、半光沢ニッ

* 静岡県機械技術指導所 研究主幹
〒435 浜松市小池町 2444
☎ 0534 (62) 1326

* Mechanical Research
Institute of Shizuoka Pref.
2444 Koike-cho, Hamamatsu-shi, 435

ケルでは、25g/l以上でないと良好な溶解性を示さない。塩化カリウム添加の場合と同様、pH変動、液の懸濁傾向がある。

2-2 TEA-GA緩衝液の効果

GA100ml/lにTEAを添加した場合のpH変化とニッケル、SUS 304の溶解性については、図1に示すように、中性附近6~8での緩衝性が良好で、光沢ニッケル、SUS 304とも溶解性は極めて小さい。pH2附近では、GAの影響を強くうけるためか光沢ニッケルの溶解性は増大する。また、ニッケルの溶解にともなう懸濁はみられず、ニッケルとGA、TEAの間に錯化合物が形成することが推定される。

TEA 200ml/lをGAで中和してpH7.0とした液を希釈した場合のニッケル、SUS 304の溶解性を図2に示すが、溶解性はいづれも図1の場合と同様非常に小さい。溶解性の強い順位は、電解ニッケル、光沢ニッケル、半光沢ニッケルとなっており、pHは15v/v%に希釈したもので6.9であるが、pHの変動はほとんどない。

2-3 TEAとGAを緩衝剤とした場合の臭素と硝酸根の相互関係

TEA100ml/lとGAとの中和液に臭化ナトリウムを添加した場合のニッケル、SUS304の溶解性は図3のように、臭素0.5g/lの添加で各種ニッケルとも80%以上の陽極溶解効率を示す。SUS 304に対しては、臭素濃度の小さいうちは溶解性に大きな影響を与えないが、2.5~3.0g/lではげしく溶解を始める。同様の中和液に、硝酸アンモニウムを添加した場合を図4に示す。各種ニッケルに対し、陽極溶解効率は極めて小さく、ニッケル溶解剤として効果は示さず、むしろSUS 304の溶解を抑制する効果がある。さらに同様の中和液に硝酸アンモニウム50g/lを加え、臭化ナトリウムの添加量を変化させた場合は、図5のごとく、各種ニッケルの溶解におよぼす臭素濃度の影響は大きく、光沢ニッケル、電解ニッケ

図1 グリコール酸(GA)にトリエタノールアミン(TEA)を添加した場合のpH変化とニッケル、SUS 304の溶解性 (液温25°C, 電解時間 BNi 15分, SUS 304 30分, 陽極電流密度 25A/dm²)

図2 TEA200ml/lをGAで中和し、pH7.0とした液を希釈した場合のニッケル、SUS 304の溶解性 (液温25°C, pH7.0 電解時間 Ni 15分, SUS 304 60分, 陽極電流密度 25A/dm²)

図3 TEA-GA 中和液に臭化ナトリウムを添加した場合のニッケル、SUS 304の溶解性 (液温25°C, pH7.0, 電解時間 15分, 陽極電流密度 25A/dm²)

図4 TEA-GA 中和液に硝酸アンモニウムを添加した場合のニッケル, SUS 304 の溶解性
(液温 25°C, pH 7.0, 電解時間 15分, 陽極電流密度 25A/dm²)

ル, 半光沢ニッケルでそれぞれ, 3g/l, 6g/l, 9g/l 附近で陽極溶解効率は一急上昇する。SUS 304 は硝酸アンモニウム 50g/l で, 臭素濃度変化と関係なく溶解性は極めて小さい。臭化ナトリウム 15g/l と一定で, 硝酸アンモニウム濃度を变化させた場合では 0.5g/l 以上で SUS 304 の溶解を抑制し 90~120g/l で電解ニッケルの陽極溶解効率は70%附近まで低下する。

2-4 2-3成分中の臭素を他のハロゲンで置きかえた場合の影響

2-3 と同様の中和液に, 硝酸アンモニウム 50g/l を一定として, 塩化カリウム, ヨウ化カリウム, フッ化カリウムを添加した場合, 塩化カリウムでは, 塩素濃度 3~4g/l 附近で, 各種ニッケルの陽極溶解効率は急激に増大し, 4g/l で 95%, 5~26g/l で 98% 以上であり, SUS 304 はすべての範囲で溶解性は小さく変化はなく, 溶解表面の平滑性は臭素に比べやや粗である。ヨウ化カリウムでは, 半光沢ニッケル, 電解ニッケルで溶解効果はほとんど認められず, 光沢ニッケルのみヨウ素濃度 3g/l 附近で最大となり, 添加量の増加とともに再び減少する。ニッケル, SUS304 とも溶解性の小さい場合は, 陽極近傍でヨウ素の折出が認められ, 時間の経過にしたがい溶液中に溶解するが, 濃度増加とともに折

図5 TEA-GA 中和液に硝酸アンモニウム 50g/l を加え, 臭化ナトリウムを添加した場合のニッケル, SUS 304 の溶解性
(液温 25°C, pH 7.0, 電解時間 15分, 陽極電流密度 25A/dm²)

図6 基本はく離液を希釈した場合のニッケル溶解速度と SUS 304 の溶解性
(液温 25°C, 電解時間 15分, 陽極電流密度 25A/dm²)

出皮膜が厚くなり陽極を覆う状態となる。SUS 304 のこの濃度範囲での溶解性は極めて小さい。フッ化カリウムでは, フッ素濃度 0~15g/l の範囲で, 各ニッケルとも陽極溶解効率は数%と小さく, SUS 304 の溶解量はフッ素濃度の増加に比例する。はく離液中にフッ化物が存在するときには, SUS 304 に対する硝酸根の溶解抑制効果は減少する。

以上のことから, ヨウ素, フッ素は不適当であり, 塩素, 臭素がニッケル溶解促進剤として適当である。さらに溶解面の平滑性からみると臭素が良好であり, はく離液成分として臭化物添加がのぞましい。

2-5 基本はく離液の決定

以上のことから, pH の緩衝剤, 液の安定剤として TEA と GA, はく離金属の溶解促進剤として臭化ナトリウム, SUS 304 の溶解抑

制剤として硝酸アンモニウムの4成分を基本はく離浴構成成分とした。

TEAとGAによってpH7.0に調製した液の希釈によるニッケルおよびSUS304の溶解速度を検討した結果を図6に示す。この場合、基本濃度(100 γ %)は、TEA 100ml/l, GA60g/l, 臭化ナトリウム 19.3g/l, 硝酸アンモニウム 50g/l である。

陽極電流密度 25A/dm² で光沢ニッケル、電解ニッケルでは10%まで溶解速度は5.1 μ m/分と変化なく、その時の陽極溶解効率率は98%以上である。半光沢ニッケルでは、80%附近から溶解速度が急激に低下するため陽極溶解効率率が90%以上となる60%までに浴組成を維持する必要がある。SUS304の場合、この希釈濃度範囲では、溶解量は極めて小さく、pHも、ほとんど変化しない。

TEAとGAのpH緩衝性が良好なことからみて、TEAとGAで60%以下に希釈されたとしても、硝酸アンモニウム濃度が極端に低下しない限り、臭化ナトリウム濃度を15g/l以上に保持すれば、半光沢ニッケルの溶解速度の低下を軽減させることができる。

以上の検討結果から次の組成を基本はく離液とした。

トリエタノールアミン	100ml/l
グリコール酸	60ml/l
臭化ナトリウム	19.3g/l
硝酸アンモニウム	50g/l
pH	7~8

2-6 基本はく離液による銅、ニッケル、

クロムめっきのはく離

基本はく離液を用い、合計膜厚30 μ mと20 μ mの二重ニッケル・クロムめっきおよびこれに銅めっき厚を変えた40 μ mの銅、二重ニッケル・クロムめっきのはく離速度の測定

表1 基本はく離液による銅、ニッケル、クロムめっきのはく離速度

No.	めっき厚み(μ) Cu, SBNi, BNi, Cr	陽極電流 密度 25A/dm ² (秒)	浴電圧変化 (V)	陽極電流 密度 50A/dm ² (秒)	浴電圧変化 (V)
1	20 10 0.1	435	2.7→3.3	200	4.2→5.8
2	13 7 0.1	200	2.6→4.0	90	4.4→5.5
3	10 20 10 0.1	503	2.7→3.9	250	4.2→5.7
4	20 13 7 0.1	473	2.6→3.7	227	4.6→6.0

表2 基本はく離液によるニッケル溶液後の液組成変化

成分	電解前 g/l	電解後 g/l
Ni	0	9.2246
NO ₃ ⁻	31.22	31.10
NO ₂ ⁻	0	0.044
Br ⁻	16.9	16.85
TOC	64.7	64.6
pH	7.4	7.4

図7 GA0.5M/l, NaBr0.2M/l, NH₄NO₃ 0.2M/l, TEA溶液中での光沢ニッケルめっき, SUS304, リン青銅の分極曲線, 半光沢ニッケルめっき

結果を表1に示すが、浴電圧変化は、クロム溶解開始時とSUS304素地露出完了時の変化である。はく離速度は陽極電流密度25A/dm²で平均5 μ m/分, 50A/dm²で10 μ m/分の結果を得た。

2-7 ニッケルはく離後の液組成変化

通電量 8.4A/時, 陽極電流密度 25A/dm², 液温, 25°C 無かく拌, 陽極に電着層の代りに電解ニッケルを用いた条件での溶解前後の液分析結果を表2に示す。ニッケルの陽極溶解効率率は98%以上であり, 臭素はほとんど変化せず, 硝酸はわずかに減少, pH 変化はない。TEAとGAの濃度変化は, TOC分析により測定してみた結果では, ほとんど変化は認められない。

2-8 基本はく離液組成とニッケル, SUS 304 およびリン青銅溶解に関する電気化学的測定

図7に示すようにSUS 304 およびリン青銅上の電着ニッケルの溶解においては, 1.0V以下では素地をおかさずに行うことが出来ることがわかる。

3. 電解はく離用終点検出装置の試作

治具接点に電着した金属を一定の電流または電位で溶解し続けると, はく離完了少し前に, 接点材料がほとんど溶解しない場合, 接点材料の溶解はあるが, 分極曲線の電位がより貴な場合, そして接点材料が附着金属より溶解しやすい場合などの現象のいずれかが生ずる。これらを解析して基本原理とし図8のような回路を試作した。基準電圧はツエナーダイオードとポテンシオメータを用いた。

溶解時の分極値に基準電圧を合せておけば, 電位が変化した時に差動増幅器から信号がでてリレーを作動させ, 半固定抵抗を回して利得を調節しておけば, リレーの動作点を任意にかえられる。本試作機で動作点を変えるにはポテンシオメータを回して基準電圧を少しずらしておけばよい。リレーが作動した時, 入力電源電圧をいれるため試料の側をリレーにつなぎ, その電源側とセンサの間の電位差を入力にとっておく。これで回路がオフになった時には電源電圧が入力に加わるこ

図8 試作はく離モニター

SW₁ 動作点設定用メータ兼リセット用スイッチ

SW₂ 外部標準を用いる時の切換スイッチ

(注) ±15Vはリレー駆動に十分なものをから取り, バイパスコンデンサ... (図中 () 内のもの) をつけること。

とになる。リレー作動時に他から入力を加え、次に被はく離物を入れる時にこの外部入力を切って正常に戻してやる操作が必要であって本試作機では、エレクトロメータとリレーの切換スイッチがその役目をしているようになっている。

4. お わ り に

電解はく離液については、現場でご使用をいただき一応良好な結果をえているが、なお問題がないわけではない。終点検出装置は実験室段階を出てはいない。多くの皆様のご意見などいただければ幸いである。なお本研究は筆者が静岡県工業試験場在勤中、無機化学研究室の柳原護、矢作充由、大槻民夫氏と行ったものである。

* 陽極溶解効率 は下記の式にて算出する。

$$\frac{\text{重量差}}{\text{理論溶解量}} \times 100$$

(実験用素材は、SUS 304、径3.2mmの線材および有効面で10×10mmの平板である。使用しためっき浴はニッケルストライク浴、硫酸銅めっき浴、ワットタイプニッケルめっき浴およびサージエントタイプクロムめっき浴であり、光沢剤は、銅めっきでアサヒカッパーMC-1、光沢ニッケルめっきで1.4ブチンジオール2g/l、サッカリン2g/l、半光沢ニッケルめっきで、1.4ブチンジオール2g/l、酢酸2ml/lである。常法による前処理を行い、ニッケルストライクめっき後、単層および複層のめっき試料を作成)。

(はく離基本浴など使用薬品は和光純薬工業製試薬特級および約70%グリコール酸である。液温25°C、無かく拌、電流密度20~50A/dm²であり、陽極面積約2cm²、陰極はSUS 304板、陽極対陰極面積比は1:100である。めっきおよびSUS 304の溶解量は重量法によった。)

OKUNO

オクノはこれからの時代が必要とするものをつくっています。

表面処理剤の総合メーカー

- ☐メッキ用光沢剤
- ☐脱脂・脱錆・前処理剤及び後処理剤
- ☐プラスチックメッキ用処理薬品
- ☐アルミニウム用処理薬品
- ☐各種研磨剤
- ☐廃水処理剤
- ☐公害防止用機器

* このほかガラスカラー・写真用薬品・食品添加物などもつくっています。

TOP 奥野製薬工業株式会社

本社 大阪市東区道修町3-23 TEL (263) 0721 (代表) 支店 東京都足立区新田3-8-17 TEL (912) 9241 (代表)
営業所 大阪 TEL (961) 7781・名古屋 TEL (871) 1601 出張所 高崎・城南・横浜・浜松・広島・福岡・工場 技術部 大阪

OKUNO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.