



次亜リン酸ニッケルを使用した 無電解ニッケルめっき浴のリサイクルシステム

Recycling System for Electroless Nickel Plating Bath
Using Nickel Hypophosphite

堀川 健

Ken HORIKAWA

次亜リン酸ニッケルを使用しためっき浴を用いて無電解めっきを行い、老化しためっき浴のリサイクル手段を検討した。まず、水酸化カルシウムを添加して、老化液中の亜リン酸イオンを亜リン酸カルシウムとして沈殿させ、亜リン酸イオン除去後の分離母液を電気透析法によって、めっき時の所定の pH に調整する方法(方法 1)、硫酸を添加して pH を所定値に戻す方法(方法 2)との比較を行った。

析出速度は、方法 1 では 30 ターンまで安定して推移したが、方法 2 ではわずかに低下した。また、皮膜の内部応力は、方法 1 では 0 付近で一定に推移したが、方法 2 では浴の老化につれ強い引っ張り側に移行した。浴中の塩濃度に関しては、方法 1 ではほぼ一定に近い濃度範囲を保持していたが、方法 2 では pH 調整に使用する硫酸の蓄積によって、硫酸イオン濃度が高くなった。めっき浴の長寿命化という観点からは、方法 2 よりも方法 1 によるリサイクル処理の方が優れていることがわかった。また 30 ターンまで、電気透析法で浴老化度に対する析出皮膜の評価を行った結果、リサイクル浴を用いてめっきした皮膜の耐食性は良好で(塩水噴霧試験でレィティングナンバー 9 以上を保持)、表面状態も清浄な状態を保持した。

この条件で処理することによってリサイクル浴組成がほとんど変動せずに、常に安定な浴の老化状態が保持され、良好なめっき皮膜が得られることがわかった。

1 緒 言

近年無電解めっきが工業的に重要な役割を占めるようになり、それぞれの特徴に応じて広く用いられている。とりわけ無電解ニッケルめっきの需要は急速に増加しており、耐食性を付与した機能部品への適用が注目されている¹⁾。

無電解ニッケルめっき方法では、化学還元反応によりニッケルを析出させるので、その進行に従い、金属イオンであるニッケルイオンと還元剤である次亜リン酸イオンが不足してくる。これらを補充するために、めっき浴に硫酸ニッケルあるいは次亜リン酸ナトリウムを添加する方法が一般的に行われている。しかし、現状ではいかに精密な管理を行っても、化学還元反応で副生成する亜リン酸ナトリウムおよび硫酸ナトリウムの蓄積は避けられず、このため析出皮膜の物性が劣化するので、このよ

うな状態となっためっき浴を廃棄しなければならない²⁾。しかしながら昨今環境問題がクローズアップされ、1996 年施行のロンドンダンプング条約をもって無電解ニッケルめっき老化浴の海洋投棄が禁止となるなど、化学物質や産業廃棄物に対する規制が強化される傾向にある³⁾。

こうした背景から、めっき業界の各機関において、めっき浴の長寿命化が開発・提案されている。一つの手段として、めっき浴の老化 1 ターン(1 MTO: Metal Turn Over)あたり浴量に対し 5 % の汲み出しを行い、さらに浴の老化する途中でキレート剤濃度を低下させるなど、補給剤を変更することで、浴老化にともなう析出速度の低下を抑制する方法が報告されている⁴⁾。この場合、汲み出した浴の後処理、および蓄積する硫酸ナトリウムによって浴の老化がはやまるといった点が課題となっている。

これに対し、蓄積する塩類を除去・回収しながらめっ

めっき浴を長寿命化させる検討も行われている。現在廃棄されている老化浴の多くは、反応によって蓄積する成分を選択的に除去し、さらに必要成分の調整を行うことにより、めっき浴として継続的な使用が可能となることから、長寿命化法の追求および開発が重要である⁵⁾。我々は、水溶性蓄積物である硫酸ナトリウムが生成しない点に着目し、次亜リン酸ニッケルを用いた新規無電解ニッケルめっき浴の開発を行ってきた⁶⁾。

次亜リン酸ニッケルを用いた新規めっき浴におけるリサイクルシステムの概念図を Fig.1 に示す。めっき処理工程では、めっき浴として、主成分であるニッケルイオンおよび次亜リン酸イオンの双方を含有する次亜リン酸ニッケルを用いることで、硫酸ナトリウムの生成蓄積を抑制できる。また、めっき浴老化が進むにつれて増加し、めっき浴特性の低下の原因となる亜リン酸イオンは、

めっき老化浴に重金属塩あるいはアルカリ土類金属塩を添加することによって、難溶性塩の形で選択的に沈殿させて、分離することができる。さらに、イオン交換樹脂、逆浸透あるいは電気透析によってナトリウムイオンを除去して pH 調整を行い、浴組成を確認した上で、必要に応じて不足分のめっき浴成分を添加して浴組成を調整後、建浴液として再利用することができる^{7),8)}。本研究では上記リサイクルシステムの一方法として、次亜リン酸ニッケルを使用しためっき浴について、水酸化カルシウムを用いて、老化液中の不要成分である亜リン酸イオンを除去することによって、めっき浴としてリサイクルする方法を検討した。さらに、電気透析法によって、リサイクル浴の pH 調整を行い、硫酸を添加してリサイクル浴の pH を所定値に戻す方法との比較を行った。

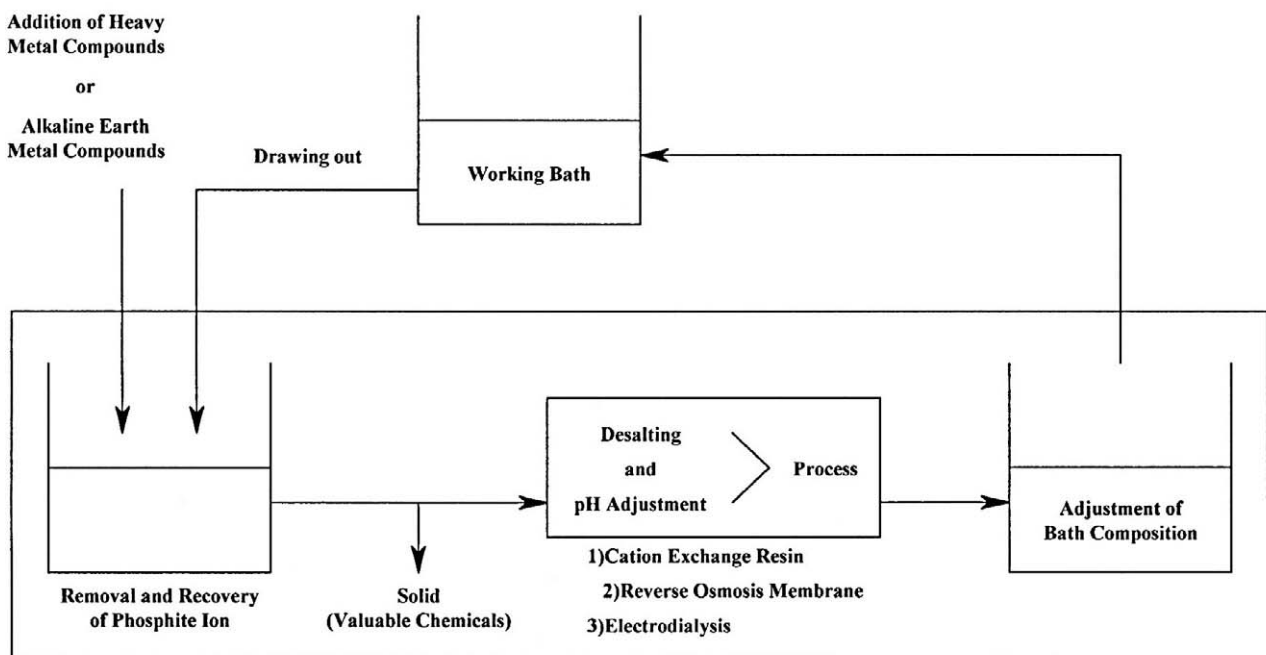


Fig. 1 The schematic figure of the recycling process of the newly developed electroless nickel plating bath using nickel hypophosphite.

2 実験方法

Table 1 に、次亜リン酸ニッケルを用いた無電解ニッケルめっきの操作条件を示した。建浴、補給は、 $\text{H}_2\text{PO}_2^- / \text{Ni}^{2+}$ モル比が約 3 となるよう調整した。めっきは、補給液を補給しながら数ターン繰り返して行い、めっき皮膜の析出速度、内部応力、および耐食性を測定し

た。また、めっき皮膜の外観は、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。めっきは、メルテックス(株)製の薬剤(メルプレート)を用いて行った。このうち 4993 PA は次亜リン酸ニッケルを主成分とした建浴・補給液、4993 PB はキレート剤を主成分とした建浴液、4993 PC はキレート剤および次亜リン酸イオンを主成分とした補給液、4993 PD はアルカリ補給液である。

Table 1 Plating conditions.

Make up	Melplate NI-4993PA	0.2 dm ³ /dm ³
	Melplate NI-4993PB	0.1 dm ³ /dm ³
Replenish	Melplate NI-4993PA	0.2 dm ³ /dm ³ ・MTO
	Melplate NI-4993PC	0.05 dm ³ /dm ³ ・MTO
	Melplate NI-4993PD	0.05 dm ³ /dm ³ ・MTO
Operating condition	Temperature	363 K
	pH	5.0
	Agitation	stirrer
	Bath volume	3.0 dm ³
	Material	1.0 dm ² of brass and steel

析出速度は、皮膜密度 $7.75 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ としてめっき前後の重量差を測定し、その差より計算した。また、内部応力は、米国エレクトロケミカル社製のストリップ電着応力測定器⁹⁾により、測定した。ベリリウム - 銅合金の試験片を用いて、めっき膜厚が $7.0 \times 10^{-6} \text{ m}$ 程度となるよう、めっき浴に 0.5 hr 浸漬して行った。耐食性は、鉄板素地に対して膜厚が $7.0 \times 10^{-6} \text{ m}$ となるようめっきを施し、スガ試験機(株)製のキャス試験器 CASSER- R-ISO-2 にて、24 hr 中性塩水噴霧試験を行うことにより、JIS H 8502¹⁰⁾ のめっき耐食性試験方法に準じ、腐食面積と有効面積との割合によって腐食の程度を示す、レイティングナンバー¹⁰⁾ にしたがって判定を行った。さらに、析出外観は日本電子(株)製の走査型電子顕微鏡 JSM-5600 LV を用いて、めっき表面状態を観察した。

めっきを行った結果、得られた老化浴について、成分分析を行った上で、リサイクル処理を実施した。リサイクル処理工程は、①老化浴に水酸化カルシウムを添加して、亜リン酸カルシウムを沈殿分離することによる亜リン酸イオンの除去、②亜リン酸カルシウム分離後の母液の pH 調整、③めっき浴として再使用するための成分調整からなり、これら一連の工程を繰り返し行った。なお成分分析に関しては、ニッケルイオンは EDTA ニアトリウムによるキレート滴定分析、次亜リン酸イオンは酸化還元滴定分析、亜リン酸イオン、硫酸イオン、キレート剤は(株)島津製作所製の細管式等速電気泳動装置 IP-3A、カルシウムイオンは(株)島津製作所製のイオンク

ロマトグラフィー CHROMATOPAC C-R4A で分析を行った。

工程①の亜リン酸カルシウムの除去は、次の方法によって行った。表 1 の条件のめっきによって得られた 3 ターン老化浴に吉沢石灰工業(株)製の工業用特号水酸化カルシウムを室温における攪拌下で老化浴に添加した。なお、水酸化カルシウムは純水によって分散させ、10 % スラリーとして老化浴に供給した。添加後、攪拌下で 4.0 hr 反応熟成させ、スラリーを減圧濾過分離した。分離後の母液について、pH、亜リン酸イオン、カルシウムイオンの分析を行った。

亜リン酸カルシウム分離後の母液の pH を調整する工程②は、以下の 2 方法によって行った。

方法 1 (電気透析法): Fig. 2 に示した電気透析装置を用いて母液中のナトリウムを除去することによって、pH を 5 に調整した。電気透析装置は、膜エンジニアリング(株)製の CS-0 を用い、同社製のカチオン膜である CMV を 22 枚配列させた。A 槽には、亜リン酸カルシウム分離母液を入れ、B 槽および C 槽には、関東化学(株)製の試薬 1 級 1 N 硫酸を入れた。A 槽は、カチオン膜を通してナトリウムイオンを B 槽および C 槽に移動させ、pH を低下させた。B 槽は電極液槽、C 槽は、A 槽から移動したナトリウムイオンを硫酸ナトリウムとして濃縮する槽とした。各槽の液量は 3.0 dm^3 、各液の流量を $2.0 \times 10^2 \text{ dm}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ として、4.0 hr 運転を行った。

方法2(硫酸添加法): 1N 硫酸を添加することによって, pH を5に調整した。

それぞれの方法によって, pH を5に戻した液について, ニッケル, 次亜リン酸, キレート剤といった主成分を再調整し, Table 1の条件にしたがってめっき試験を行った。これら一連の工程を繰り返し, めっき浴のリサイクル評価を行った。

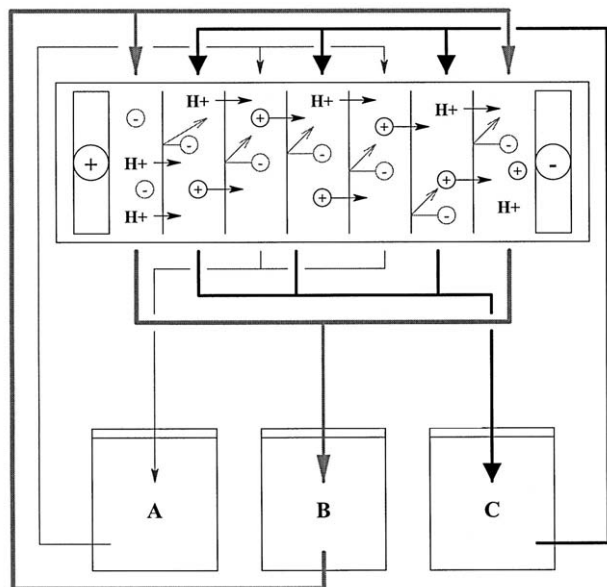


Fig. 2 Schematic illustration of electrodialysis apparatus: A, feed solution, B, electrolytic solution composed of 1N H₂SO₄ and C, Na₂SO₄ enriched solution composed of 1N H₂SO₄.

3 結果および考察

3.1 リサイクル評価

3 ターン老化浴に, 下記反応式に基づいて水酸化カルシウムを添加し, 亜リン酸イオンを亜リン酸カルシウムとして沈殿分離する際に水酸化カルシウムの添加量を変化させた場合の, 亜リン酸カルシウム分離母液中の亜リ

ン酸イオン, およびカルシウムイオンの濃度を Table 2に示した。



水酸化カルシウムの添加量を増加させて pH が高くなるにつれ, 母液中に残存する亜リン酸イオンの濃度は低下したが, 溶解するカルシウムイオンの濃度が高くなった。めっき浴として再使用を考えた場合, カルシウムイオンの蓄積・混入はめっき性能に悪影響を及ぼすので好ましくない。また, 後工程の電気透析においても, 亜リン酸カルシウム分離母液の pH が高い場合, pH を低下させるための時間とエネルギー負荷が大きくなる。したがって, pH を7となるように水酸化カルシウムを添加した場合, 処理液中に亜リン酸イオンが約 50% 残存することになるが, 上述の pH を低下させるための電気透析のランニングコストとカルシウムイオンの蓄積・混入の双方を抑えることができるので実用上好ましいと考える。

3.2 めっき浴ならびに析出皮膜特性の比較

浴老化度に対する析出速度の関係を Fig. 3 に示した。浴老化度は, リサイクル処理後めっきを繰り返したためめっき浴の積算更新回数を示している。方法1(電気透析法)では, 30 ターンまで安定した析出速度で推移したが, 方法2(硫酸添加法)では, わずかではあるが浴老化にともない, 析出速度が低下する傾向を示した。また, 浴老化度に対する内部応力の関係を Fig. 4 に示した。一般に内部応力は, 浴老化にともなって圧縮側から引っ張り側に移行するが, リサイクル処理を行うことで, いずれの方法においても再び圧縮側に戻ることがわかった。方法1では, 内部応力が0付近で一定に推移したが, 方法2では, 浴の老化につれ強い引っ張り側に移行し, 13 ターン時点で内部応力値が本実験に用いた測定器の測定限界である 3.0×10^2 MPa 以上となり, 測定不能となった。塩

Table 2 The effect of Ca(OH)₂ added on removal of PO₃²⁻ from aged bath.

Amount of Ca(OH) ₂ added / mol dm ⁻³	pH	PO ₃ ²⁻ / mol dm ⁻³	PO ₃ ²⁻ removed / %	Ca ²⁺ / mmol dm ⁻³
0	5.0	0.88	0	0.72
0.40	7.0	0.45	48.9	3.98
0.51	9.0	0.38	56.8	5.87
0.65	11.0	0.15	88.0	12.70

濃度に対する内部応力値の関係を Fig.5 に示した。この結果から、硫酸イオンが存在・蓄積する場合は、リサイクル浴中の塩濃度が上がり、内部応力値が上昇したが、硫酸イオンを含まない次亜リン酸ニッケルを主原料としためっき浴では、塩濃度の上昇による内部応力値の上昇が抑えられることがわかった。すなわち方法 1 では、浴中に蓄積する不純分が亜リン酸イオンのみとなることから、リサイクル処理が容易となり、除去後の亜リン酸イオン濃度はほぼ一定に近い濃度範囲に保たれているため、継続して良好なめっき性能を維持することができたと考える。一方、方法 2 では、浴の老化にともない pH

調整に使用する硫酸が除去されることなく蓄積するため、めっき皮膜の性能が低下したと考える。

以上の結果から、めっき浴の長寿命化という観点からは、方法 1 のリサイクル処理が優れていることがわかったので、浴老化度に対する析出皮膜の評価は、方法 1 の場合についてのみ行った。塩水噴霧による耐食性試験結果を Table 3 に示した。これにより、浴老化が進行しても耐食性が低下することなく、目標値とされるレイティングナンバー 9 以上を保持されることがわかった。また、析出皮膜の表面状態を Fig.6 に示したが、建浴初期から 30 ターンまでほとんど変化が見られなかった。

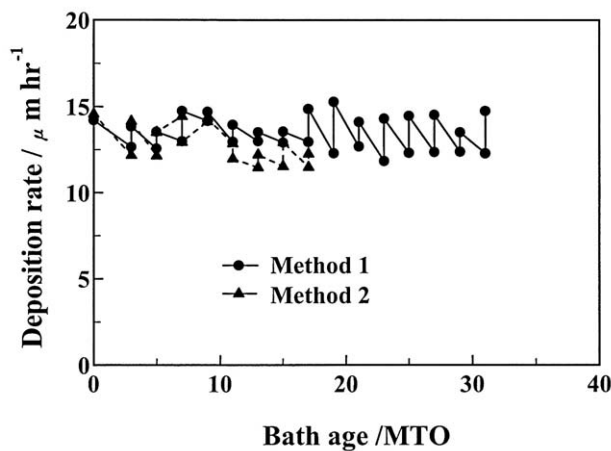


Fig. 3 Relationship between bath age and deposition rate.

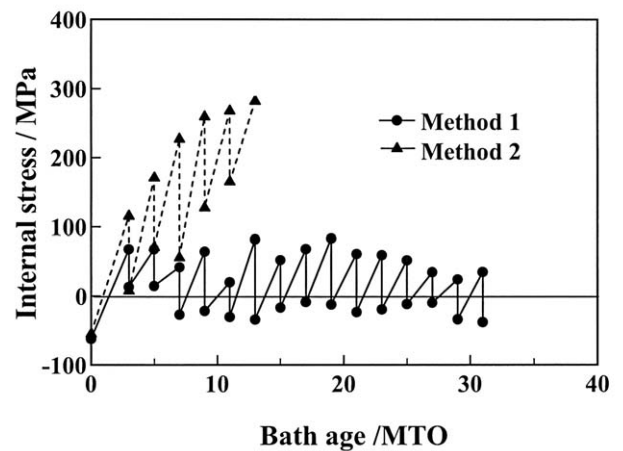


Fig. 4 Relationship between bath age and internal stress of deposited film.

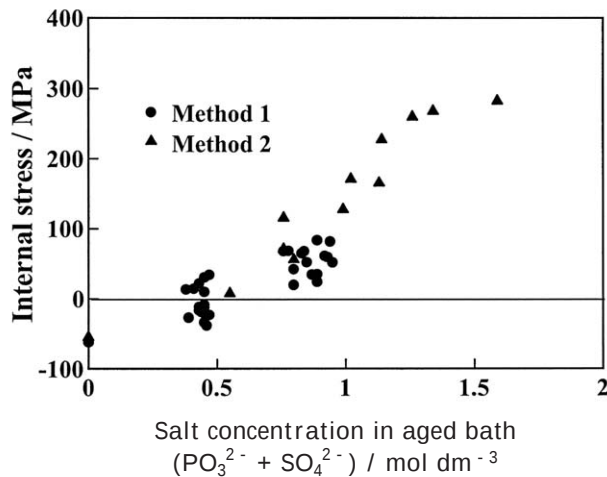


Fig. 5 Relationship between salt concentration ($\text{PO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$) and internal stress.

Table 3 The result of salt spray test for deposited film.

Bath age(MTO)	Rating number (-)
0	10
10	10
20	10
30	10

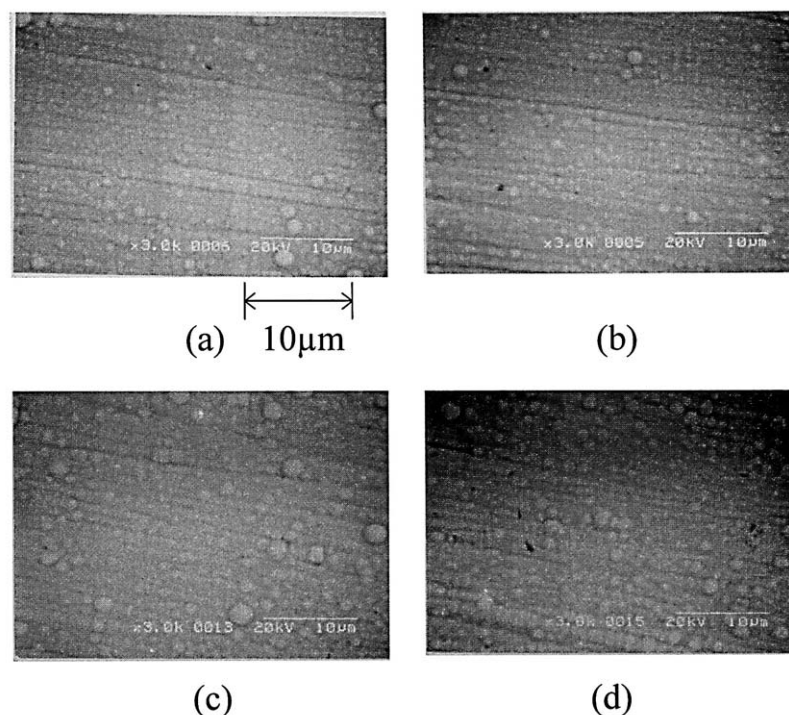


Fig. 6 SEM image of the surface of the deposition film: a, b, c, d, bath age of 0, 10, 20, 30 MTO respectively.

3.3 リサイクル浴の評価

浴老化度に対する再調整後のめっき浴組成の変動を Fig.7 に示した。ニッケルイオン、次亜リン酸イオン、キレート剤といった主成分に関しては、大きな組成変動は見られなかった。これは、亜リン酸イオン除去および電気透析工程でのリーク量が少なかったことで、再調整時の薬剤補給量が抑えられたことによると考える。一方、亜リン酸イオンとカルシウムイオンに関しては、多少ばらつきが見られた。前述したように、残存する亜リン酸イオン濃度が低い場合、水酸化カルシウムの添加量が多

かったことで高 pH 側に移行し、カルシウムイオン濃度が高くなったと考える。また、逆の場合も同様である。一時的な変動は見られるものの、30 ターン以上の試験全体における変動はわずかであり、リサイクル処理によって浴組成がほとんど変動しないことが確認された。このように、リサイクルめっき浴は組成変動がほとんどなく、常に安定な浴の老化状態が保持されるので、これを用いることによって良好なめっき皮膜が得られることがわかった。

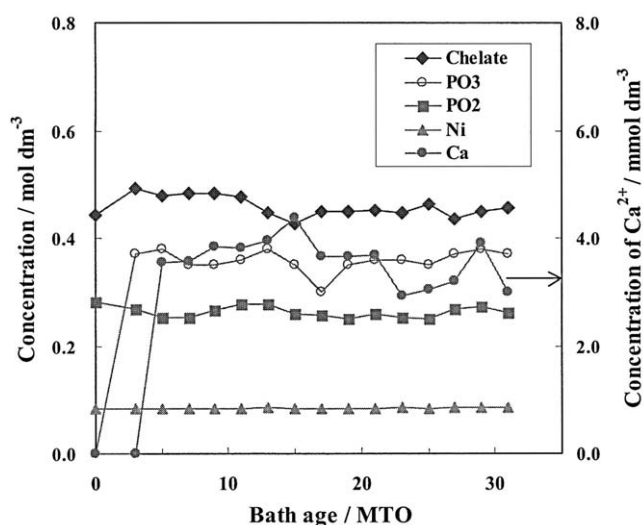


Fig. 7 Relationship between bath age and the bath composition.

4 結 言

次亜リン酸ニッケルを使用しためっき浴について無電解めっきを行い、老化しためっき浴のリサイクル手段を検討した。

- (1) 老化液中の亜リン酸イオンを亜リン酸カルシウムとして沈殿除去する場合、pH 7 の条件で処理を行うことで、処理液中の亜リン酸イオンの約 50 % が残存するが、電気透析で pH を 5 に戻す工程が容易になる上、リサイクル浴中の不純物となるカルシウムイオンの蓄積が低減された。
- (2) リサイクル時に所定の pH に調整する方法として、電気透析法と硫酸添加法の比較を行った結果、電気透析法では、析出速度、皮膜応力に関して、浴が老化しても安定した特性が得られ、めっき浴の長寿命という観点から、電気透析によるリサイクル処理の方が優れていることがわかった。
- (3) pH を 7 に調整することによる亜リン酸の除去ならびに電気透析法によって、リサイクル浴組成がほとんど変動せずに、常に安定な浴の老化状態が保持されるので、これを用いることによって良好なめっき皮膜が得られることがわかった。

謝 辞

本研究を行うにあたり、次亜リン酸ニッケルを用いた無電解ニッケルめっき試験ならびに皮膜評価を、共同執筆者のメルテックス株式会社 中尾英弘氏ならびに笹岡正

伸氏にご協力いただきました。ここに記して厚く御礼申し上げます。

なお本研究論文は、表面技術誌 vol.53, No.2(2002) に投稿、掲載された内容で、このたび社団法人表面技術協会の許可を得て、転載するものであります。

文 献

- 1) 林 忠夫, 松岡政夫, 縄舟秀美, 無電解めっき - 基礎と応用, 1(日刊工業新聞社, 1994)
- 2) 神戸徳蔵, 表面技術協会秋季セミナーテキスト, 92(1992)
- 3) 新子保徳, 化学ニッケルめっき液長寿命化に向けて, 表面技術協会・めっき技術部会 11 月例会テキスト, 1(1995)
- 4) 田代雄彦, 中尾英弘, 表面技術協会第 93 回講演要旨集, 154(1996)
- 5) 久保井義夫, 表面技術, 49, 475(1998)
- 6) 堀川 健, 三田宗雄, 中尾英弘, 笹岡正伸, 表面技術, 50, 1103(1999)
- 7) 堀川 健, 三田宗雄, 中尾英弘, 田代雄彦, 特開平 10-195669(1998)
- 8) 堀川 健, 三田宗雄, 中尾英弘, 田代雄彦, 特開平 10-195670(1998)
- 9) 丸山 清, 毛利秀明, 図解めっき用語辞典, p.218, 518(日刊工業新聞社, 1994)
- 10) 日本規格協会, JIS H 8502, p.1-38(1999)

Abstract

We investigated a recycling process for an electroless nickel plating bath using nickel hypophosphite. Phosphite ion that accumulated in the aged bath was separated as calcium phosphite precipitated by the addition of calcium hydroxide. The pH of the phosphite ion in the separated mother liquor was adjusted to the plating condition using electrodialysis (method), which was compared with sulfuric acid addition (method).

The deposition rate remained constant till 30MTO in method , but slightly decreased in method . The internal stress of the deposit tended to be almost 0 in method , but strongly shifted to the tensile side in method . In addition, the concentration of ingredients in the bath remained almost constant in method , but the sulfuric ion concentration increased due to the accumulation of sulfuric acid added to adjust pH in method . We found that method was superior for pH adjustment when compared to method from the standpoint of maintaining a long bath life. Corrosion resistance of the film plated by the recycled bath remained good (larger than 9 of rating score in a salt spray test) and the surface of the films stayed clean until 30MTO.

We found that there was a slight variation in the recycling bath composition by treatment under this condition, a constant aging state of the bath was maintained and good plating film was obtained.



著 者

氏名 堀川 健

Ken HORIKAWA

所属 情報化推進室