

ニッケルめっき液のほう素フリー化に関する研究

Study of Nickel Electro-Plating Process on Boron-Free

今岡睦明

Mutsuharu Imaoka

ニッケルめっき用ワット浴は水質規制強化の動きを受けてその代替技術が検討されている。クエン酸を使用するめっき浴は代替技術として有望視されているが、建浴時の極端な pH 低下によって浴調製が難しい。これを改善する方法としてクエン酸塩を利用する方法を評価した結果、クエン酸二ナトリウムの場合 0.15mol/L 以上、クエン酸二アンモニウムの場合 0.03~0.05mol/L の添加で良好なめっき皮膜が形成されることを確認した。

1. はじめに

ニッケルめっきは、装飾や防食あるいは貴金属めっきの下地として、工業的に広く利用されている¹⁾。ニッケルめっきはめっき液（めっき浴）としてワット浴、全塩化ニッケル浴（ウッド浴）、およびスルファミン酸浴が利用される²⁾。最も利用されるワット浴の主成分は硫酸ニッケル、塩化ニッケル、およびほう酸である。ほう酸は浴の pH を保つための緩衝剤として重要な役割を果たしている。このワット浴を使用する工場の排水のほう素濃度は高くなる傾向にある。通常の中和・凝集沈殿法では排水に含まれるほう素を十分に除去できない。また、これ以外の簡便な処理技術がなく、処理後の排水にほう素が残留するケースが多い。

1999（平成 11）年に水質汚濁に係る環境基準の一部が改正され、人の健康に関する環境基準の項目にほう素が追加された。2001（平成 13）年には、水質汚濁防止法が改正され、人の健康に係る被害を生ずるおそれがある物質として排水基準に「ほう素及びその化合物」が追加された。この中で、基準値は 10mg/L であることが示された。電気めっき業等の業種では、この排水基準に直ちに対応することが困難であるとして、暫定排水基準 50mg/L が設定されている状況である。

このような中、ワット浴のほう酸の代替としてクエン酸を使用する“クエン酸浴”が注目されている。クエン酸浴はめっきによる浴の pH 変動、めっき速

度等がワット浴と同等水準であり³⁾、ワット浴の代替として利用が拡大する可能性が高い技術である。しかし、クエン酸は建浴時に pH が 2 以下に低下する⁴⁾ため、pH 調製が容易であったワット浴と比べて建浴時の薬品使用量、ろ過作業などの負担が大きい。クエン酸ナトリウム塩等の利用がめっきに影響なければ、添加時の極端な pH 低下が抑えられ、建浴作業が容易となる。

本研究では、既存のワット浴のめっき条件を基本として、ほう酸の代わりにクエン酸、クエン酸ナトリウム、およびクエン酸アンモニウムを使用した場合のめっき試験を行い、めっき前後におけるめっき浴の pH 変化と製品へのめっき状態からクエン酸塩の使用条件を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 めっき浴（ワット浴）

表 1 に、本実験で用いた光沢ニッケルめっき用ワット浴の組成とめっき条件を示す。

表 1 ワット浴の組成

成分	濃度[mol/L]
硫酸ニッケル NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.91
塩化ニッケル NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.19
ほう酸 H ₃ BO ₃	0.49
サッカリンナトリウム	0.011
2-ブチン-1,4-ジオール	0.0023

ここで、サッカリンナトリウムと 2-ブチン-1,4-ジ

オールは光沢剤である。建浴には純水および1級以上の試薬を使用した（サッカリンナトリウムは工業用として市販されているものを使用）。試験前のめっき浴 pH は 4.0 とし、pH 調整が必要な場合には塩基性炭酸ニッケルを添加した。

2.2 ハルセル試験

本実験では、ハルセル試験器（（株）山本鍍金試験器製）を用いて、めっきの電着状態の外観を目視による観察で評価した。表2に、ハルセル試験の条件を示す。

表2 ハルセル試験条件

めっき液量	250mL
全電流	3A
めっき時間	5分
浴の初期温度	45℃
浴の初期pH	4.0
攪拌条件	無攪拌
めっき基板(陰極)	黄銅板
陽極	電解ニッケル板

めっきの電着状態の評価は、陰極電流分布 0.5～15A/dm² の領域で、試験後に現れたハルセル陰極板の不良を“焦げ”、“はがれ”、“条痕”、および“くもり”の4項目で評価した。また、試験前後のめっき浴の pH を測定した。

2.3 めっき厚さ測定

エスアイアイナノテクノロジー（株）製蛍光X線膜厚測定装置 SFT9400 を用いて、ハルセル試験後の陰極板上のめっき厚さを測定した。

3. 結果と考察

3.1 ほう酸使用効果の確認

図1、図2にほう酸の添加量を変えたワット浴のハルセル試験結果を示す。ワット浴では陰極における水素発生に伴って浴の pH が上昇する²⁾が、通常のほう酸添加濃度である 0.5mol/L 程度では、ハルセル

試験後の浴 pH が 4.3 に上昇した。以降の検討では、試験後のめっき浴の pH 変化として 0.3 程度は許容されるものとして検討を進めた。

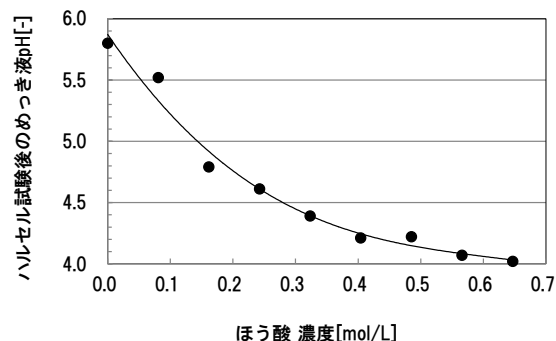


図1 ほう酸添加時のハルセル試験後の浴 pH

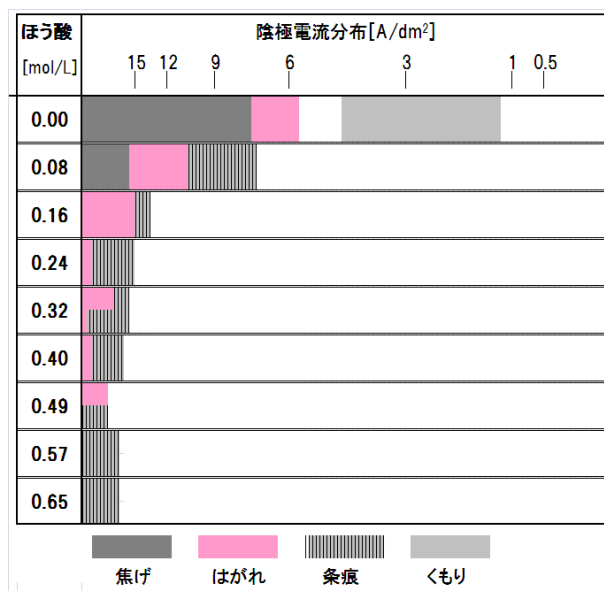


図2 ほう酸添加時のハルセル外観

3.2 クエン酸使用効果の確認

図3、図4にほう酸の代わりにクエン酸を用いたときのハルセル試験結果を示す。クエン酸浴のクエン酸添加濃度として 0.1mol/L 程度が適当³⁾とされているが、今回の検討では pH 緩衝性およびめっき状態から 0.15mol/L 程度の添加が必要であった。

3.3 クエン酸塩使用効果

クエン酸塩としてクエン酸二ナトリウム (Na₂HC₆H₅O₇)、クエン酸二アンモニウム

$(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ を使い、クエン酸の場合と同様の検討を試みた。図5、図6にハルセル試験結果を示す。どちらの塩でも添加量を増加させると pH 上昇は抑制された。特に、クエン酸二アンモニウムは pH の緩衝能が大きく、0.05mol/L 以上の添加で pH は上

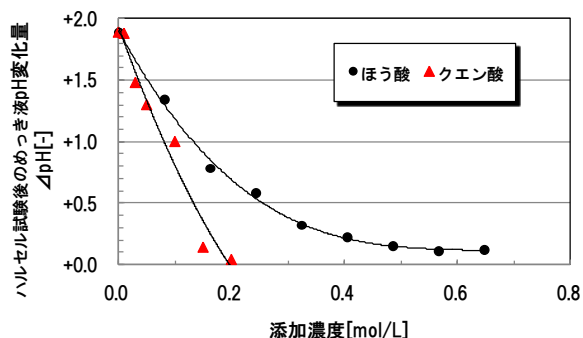


図3 クエン酸添加時のハルセル試験後の浴 pH 変化

陰極電流密度 $6\text{A}/\text{dm}^2$ 地点の測定結果を示す。いずれの場合もめっき厚さは同程度であり、電流効率に大差はなかった。

以上、今回の検討で良好な結果を示しためっき浴について、建浴時 (pH 調製前) の浴 pH と、pH4.0 に調製するために添加した炭酸ニッケル量 (めっき浴 1L 当たり) を表3に示す。クエン酸塩を用いた

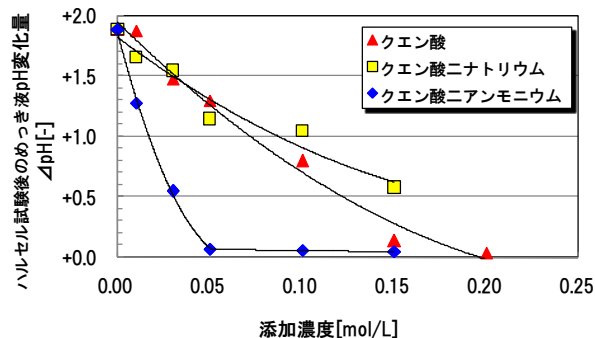


図5 クエン酸塩添加時のハルセル試験後の浴 pH 変化

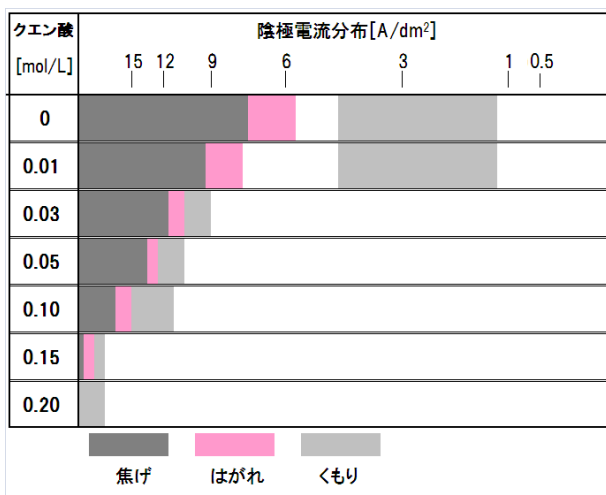


図4 クエン酸添加濃度におけるハルセル外観

昇していない。一方、クエン酸二ナトリウムはクエン酸やクエン酸二アンモニウムよりも緩衝能が小さかった。めっきの電着状態については、クエン酸二ナトリウムでは 0.05mol/L 以上添加した場合に良好となった。クエン酸二アンモニウムの場合、添加濃度 0.03~0.05mol/L のときに光沢面の占める領域が最も広がった。ただし、12A/dm² 以上の高電流密度域にくもりが認められた。

ここで、陰極電流効率を確認するために、ハルセル試験後の陰極板のめっき厚さを測定した。表2に

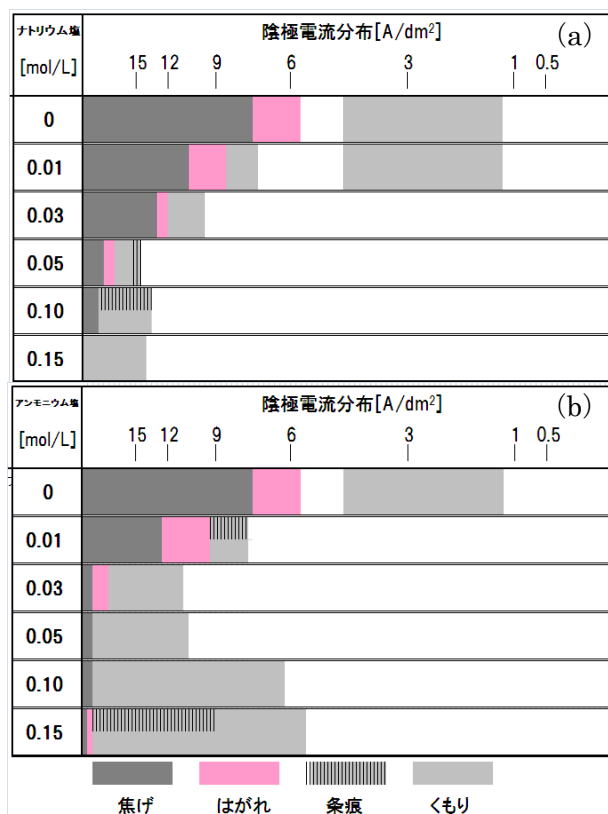


図6 クエン酸塩添加濃度におけるハルセル外観
(a) : クエン酸二ナトリウム
(b) : クエン酸二アンモニウム

表2 陰極電流密度 6A/dm² 地点のめっき厚さ測定結果

添加物質	濃度 [mol/L]	めっき厚さ [μ m]
ほう酸	0.49	6.5
クエン酸	0.15	6.5
クエン酸二ナトリウム	0.15	6.6
クエン酸二アンモニウム	0.05	6.5

表3 建浴時 (pH 調製前) の浴 pH と pH 調製のために添加した炭酸ニッケル量

添加物質	濃度 [mol/L]	pH調製前 の浴のpH	炭酸ニッケル 添加量 [mol]
ほう酸	0.49	3.8	0.01
クエン酸	0.15	1.2	0.20
クエン酸二ナトリウム	0.15	2.6	0.04
クエン酸二アンモニウム	0.05	2.8	0.04

めっき浴は、炭酸ニッケル添加量がクエン酸添加の場合の 1/5 程度に抑制できることを確認した。

4. まとめ

ハルセル試験器を用いて、光沢ニッケルめっき用ワット浴のほう酸代替としてクエン酸二ナトリウムあるいはクエン酸二アンモニウムを使用した場合のめっきを評価した。その結果、次のことが明らかになった。

- ① クエン酸二ナトリウムを 0.15mol/L 以上添加すると、陰極電流密度 0.5~15A/dm² の領域で良好なめっき皮膜が形成された。
- ② クエン酸二アンモニウムを 0.03~0.05mol/L 添加する場合に光沢面の占める領域が最も広くなった。しかし、12A/dm² 以上の高電流密度域に不良が発生した。

謝 辞

本研究は、財団法人 JKA から競輪等の収益の一部である自転車等機械工業振興事業の補助を受けた設備を利用して研究を行いました。

文 献

- 1) 藤ヶ谷雄章;めっき技術ガイド改訂版,日本鍍金材料協同組合(2004).
- 2) 小暮秀雄;電気ニッケルめっき光沢ニッケルめっきの普及,表面技術,60(9),p.584-586(2009).
- 3) 土井正ほか;ホウ酸の代わりにクエン酸を用いた電気ニッケルめっき浴,東京都立産業技術研究所研究報告第4号(2001).
- 4) 特開 2001-172790