

無電解酢酸ニッケルめっき浴における安定剤の影響

浅野 俊之* 斎藤 均*

神戸 徳蔵**

1. 緒言

無電解ニッケルめっきは、還元剤を利用してニッケルを析出させる方法で、均一析出性がよく、耐食性・耐摩耗性に優れた特性を示し¹⁾、幅広く利用されている。しかし、その老化液は、めっき液としての再利用はできず、全量廃棄しなくてはならない。廃棄物の処理問題の観点から、老化廃液の有効利用が今後重要な課題となってくる。廃液の有効利用としては例えば、ニッケルは金属粉末等金属として、また次亜リン酸ナトリウムを還元剤とした場合、リン酸に酸化してリン酸としての有効利用、緩衝剤として用いられる有機酸はめっき液へリサイクルなどの可能性がある。

本研究では、廃棄物を利用する上で障害となる硫酸イオン、塩素イオンを用いずにめっき浴を調整し、その浴単独の安定性と安定剤による効果を検討した。

2. 実験方法

めっき浴の調製にあたっては、ニッケル塩には酢酸ニッケルを、還元剤には次亜リン酸ナトリウムを用い、緩衝剤にはリンゴ酸を用いた。(表1)

めっき条件は、温度85℃、pHは4.0,4.2,4.5,5.0,5.5,6.0で行った。めっきは、3×5cmの銅箔を5%硫酸に15秒程度浸せきし、水洗後、0.1%塩化パラジウムに数秒浸せきしてパラジウムの置換層を銅箔上に

形成してからめっき液に浸せきさせ、めっきを開始する。銅箔は30分、60分、90分で取り出し、重さを測定し、経過時間と析出重量の関係を調べた。

安定剤の効果の検討ではめっきを行ったときに分解してしまった液について、安定剤による液の安定性の変化を、安定剤の量を変えて検討した。なお、安定剤のめっき液の添加は、めっきスタート時に所定の濃度を加え、その後30分間経過毎に同じく所定の濃度を補給する方法で行った。安定剤には硝酸鉛、硝酸ビスマス、硝酸タリウムを使用した。

表1 めっき浴組成

成分	濃度
酢酸ニッケル	0.1mol/l
緩衝材 (リンゴ酸, クエン酸, コハク酸)	0.22mol/l
次亜リン酸ナトリウム	0.3mol/l

3.実験結果及び考察

安定剤を加えない場合、pH4.5以下でないと使用できない。しかし、安定剤を加えると、析出速度も上昇し安定した浴として使用できることがわかった。めっき液のpHを大きくすると、現在使用している硫酸ニッケルや塩化ニッケルを用いためっき浴同様に、析出量が増加することもわかった。表面状態を観察した結果では、Pb, Biの場合、 $120 \times 10^{-6}N$ 以上添加すると、表面の光沢がなくなり、表面の色も変色した。一方Tlでは、多量に添加した場合でも表面状態に大きな差がみられなかった。

安定剤の濃度を多くした場合の析出量の変化を見ると、Pbの場合には少量の添加で、分解が抑えられ、析出量の増加があり、安定剤の効果が顕著にみられた。一方、Biを添加すると、ほとんどの場合に分解が抑えられ、多少多く添加しても析出量の低下がPbに比較してみられなかった。Tlでは、Biよりさらに添加量を多くしても析出量の効果が得られた。これらの結果から、安定剤の触媒抑制効果(触媒毒)の強さはPbで最も大きく、Bi, Tlの順に弱くなることがわかった。また、同時に安定剤の使用可能な濃度範囲が大きくなることから、安定剤の濃度管理の容易さは、この逆の順である。

安定剤によって、安定性が向上するのは、Pd層の表面に、安定剤がNiよりも先に析出するため、Niの急激な析出反応が抑えられ、分解が起こらないものと考えられる。

なお、安定剤の使用可能領域が大きかったのはTl Bi, Pbの順であった。

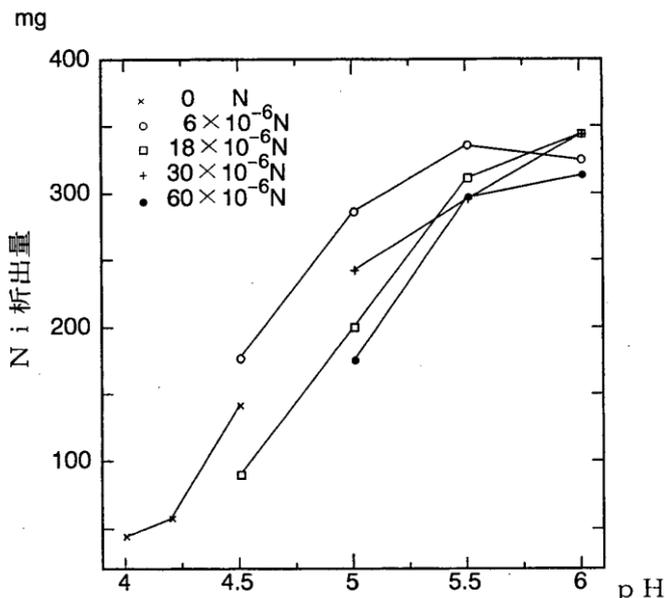


図1 Ni析出量に及ぼすpHの影響

リンゴ酸浴, Pb, 60分経過後

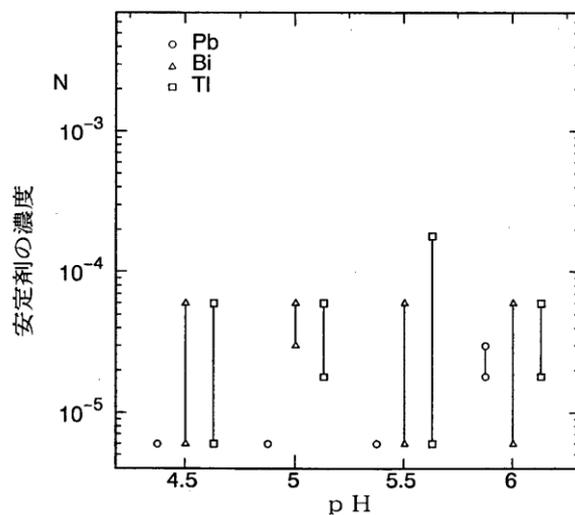


図2 各pHにおける安定剤の使用濃度

(リンゴ酸浴)