

ニッケルめっきプロセスへのイオン交換膜と不溶性陽極の導入

大阪府立産業技術総合研究所

横井昌幸

三和鍍金工業株式会社

四辻兆盛

1. はじめに

イオン交換膜は1950年代に開発され、海水濃縮による製塩、かん水の淡水化などに実用化されたが、その応用分野はマイルドな環境のプロセスに限定されていた。1970年代初期にDupont社が強アルカリ、強酸化性雰囲気下で100℃以上の温度にも耐える商品名ナフィオンというフッ素系のイオン交換膜を開発して状況は一変し、食塩電解、ぼうしょう電解、有機物の電解還元・酸化などが可能になり電解工業に大きな役割を果たしている¹⁾。

表面処理プロセスへの応用は1970年代初期から始まり、廃酸、廃アルカリの回収、金属回収、無電解めっきプロセスの浴管理、めっき液の回収再生などが検討されはじめ、さらに鉄鋼メーカー、大手電気メーカーで電気めっきプロセスにイオン交換膜を導入する技術開発が行われている。

表1に主な研究開発例を年代順に示す。主な研究開発分野は鉄鋼メーカーでの亜鉛、スズ、鉄系のめっき、大手電気メーカーでの無電解銅めっきなどで大規模めっきプロセスを対象とするものが多いが、最近では電子部品等の銅めっき、スズ系合金めっき、鉄系合金めっきなども対象になっている。無電解ニッケルめっき、無電解銅めっきでは、還元剤の酸化分解生成物である亜リン酸やぎ酸を電気透析により除去するプロセスが開発され、既に実用化されているものもある。また、最近ではNi-P、Ni-Wなどの合金めっき系に導入してめっきプロセスをクロード化する技術が開発されている。

めっきプロセスにイオン交換膜を導入する主な目的は、次の3つに分類され、基本的にはめっきプロセスのクロード化、めっき浴の長寿命化、あるいは再生である。

- ①電気透析による不要成分、不純物の除去
- ②被酸化性めっき液成分の酸化防止
- ③金属イオン、水素イオンなどの有用成分の補給

めっきプロセスのクロード化(高度化)は、厳しい排水基準値、スラッジ削減などの環境への配慮がもとめられているめっき業界にとって特に重要な技術開発課題である。

古くからある銅めっき浴、ニッケルめっき浴、亜鉛めっき浴、スズめっき浴、鉄めっき浴、クロムめっき浴などの単一金属めっき浴は、基本的には廃浴は発生しないことになっている。しかし、多くの場合、実操業下ではめっき成分濃度、pH変動、不純物蓄積などがあり、定期的なめっき液の廃棄、汲み出し量の調節、薬品補給などによりめっき液組成のバランスをとっているのが実情である。その結果、大量のスラッジ発生、場合によっては廃浴の発生が起こっている。

環境に配慮したクロードプロセスを構築するという観点から、従来型の単一金属めっきについても、めっきプロセスを見直し、イオン交換膜、不溶性陽極を導入するなどのプロセスの高度化が必要である。このような系では1978年のディプソールによるカチオン交換膜による金属イオン補給、1980年の荏原ユーザライトによる不溶性陽極とカチオン交換膜を用いてめっき液のpH調整を行う

表1. めっきプロセスへのイオン交換膜の応用

年代	応用目的と出願人	公開番号
1950 ～ 1970	イオン交換膜の発明 かん水の淡水化, 膜製塩 ナフイオン膜の発明 食塩電解, ぼうしょう電解等電解工業への応用	
1973	廃酸の回収(徳山曹達) ニッケルめっき液の再生(中央製作所)	特開50-11981 特開49-113732他
1974	水洗水からの金属, 薬品回収(日本鋼管, 徳山曹達, 湯浅電池他) スズめっき浴の酸化防止(日本鋼管)	特開昭51-4069他 特開昭50-98444
1975	亜鉛めっき液の再生(Fe, Pb除去, 新日本製鉄)	特開昭53-33934他
1976	スズめっき浴イオンの補給方法(新日本製鉄, 日本金属, コサク他)	特開昭53-68635他
1977	シアン浴電解酸化処理(金属回収, 三ツ矢電気鍍金, ヤンシンユウ)	特開昭52-81075他
1978	電着塗料再生(電気透析, 播磨化成工業) めっき浴管理方法(カチオン交換膜による金属イオン補給, ディプソール)	特開昭55-6452他, 特開昭53-19935
1979	クロムめっき浴管理(3価浴, 酸化防止, IBM) 無電解銅めっき液の再生(副生成物除去, 日立製作所)	特開昭54-134038 特開昭56-3666他
1980	めっき浴管理方法(pH制御, 荏原ユーザライト)	特開昭56-112500
1981	亜鉛系合金めっき浴管理(住友金属工業)	特開昭58-61300他
1982	金の無接点めっき方法(不純物除去, 山王鍍金) 鉄系電気めっき液の管理方法(Fe^{3+} の還元, 新日本製鉄, 日新製鋼)	特開58-177486他 特開昭59-28600他
1983	無電解銅めっき成分選択分離(日本フィルター)	特開昭59-197557
1986	貴金属の回収(濃縮, 日本エレクトロプレーティング) 無電解銅めっき再生装置(日本電気)	特開平01-8227他 特開昭63-47371他
1987	無電解ニッケルめっきの長寿命化(徳山曹達, 奥野製薬)	特開63-303078他
1988	電気銅めっき電極(添加剤の消耗防止, ペルメレック電極) 交換膜表面の金属化(電極形成, 三菱重工, 三菱電機)	特開平02-73689他 特開01-301879他
1990	無電解銅めっきEDTA回収(IBM) 電気めっき方法(硫酸銅めっき, 日本電気)	特開03-97874 特開04-193977他
1991	電気めっき装置(無電解銅めっき液管理, 日本電気) Sn-Pbめっき装置(金属補給, 副電解槽, 日本リーローナル)	特開平04-362199 特開平05-1714999
1992	スズめっき装置, 液再生(川崎製鉄, 旭硝子)	特開05-186899他
1993	磁気ヘッドのめっき(Fe-Ni, ソニー) 電気めっき方法(バイポーラ, 部分めっき, 三ツ矢)	特開05-186899 特開07-187892
1994	不純物の除去(電解加工, カヤバ工業)	特開07-233500
1995	めっき液の濃度低下法(上村工業) 亜鉛めっき不純物除去(亜鉛粉末処理, 川崎製鉄)	特開08-053799 特開08-253898
1996	Ni回収(アルマイト着色, 旭硝子) 電気銅めっき(不溶性陽極, 日本リーローナル) 電気Niめっき方法(交換膜被覆不溶性陽極, 旭硝子)	特開10-060696 特開10-121297 特開10-130878
1997	鉄系めっき液組成管理(予備電解槽, トヨタ自動車) 高速度めっき(ニッケルめっき, スズキ)	特開10-195699 特開11-043800
1998	無電解スズめっき液再生(カーエム・オイローパ・メタル・アクチゲゼルシャフト) 基板めっき装置(電流分布改善, 荏原製作所)	特開10-317154 特開2000-087299
1999	スズ合金めっき(置換防止, 上村工業) ウェハーの銅めっき(酸化物電極, ペルメレック電極) Ni-W合金の連続めっき方法(榑野村鍍金, ㈲ウイング, 大阪府)	特開2000-087299 特開2000-256898 特開
2001	Ni-W-P合金めっき液およびその連続めっき方法(大阪府, 榑野村鍍金, オテック㈱, ㈲ウイング, 国光鍍金工業㈱, 大阪府鍍金工業組合)	特願2001-43156

技術が重要であると思われる。

ここでは主に、広く用いられているニッケルめっき、硫酸銅めっきについてイオン交換膜、不溶性陽極を導入することの有効性を述べる。

2. 単一金属めっきへのイオン交換膜・不溶性陽極の導入

2.1 硫酸銅めっきプロセスへの適用

硫酸銅めっきでは、銅陽極から Cu^+ イオンが発生し^{2, 3)}、これが不均化反応により銅スライムを生成⁴⁾、有機添加剤と複雑な化合物を生成するなどして、めっき皮膜の形態、物性等に大きな影響を与える。このため、銅陽極として含リン銅を用い⁵⁾、さらに強い空気攪拌をすることにより Cu^+ イオンを酸化除去している。また有機添加剤はこの空気酸化により消費している。さらに銅の溶解効率が銅めっきの析出効率よりも高いためめっき液中の銅濃度が高くなるなどの課題がある。

これらの問題を解決する方法として、めっき槽内にカチオン交換膜でめっき液から隔てた陽極室を設け、この中に銅陽極と不溶性陽極を併設して、 Cu^+ イオンを酸化除去するに十分な酸素を不溶性陽極で発生させるシステムで銅めっきを行なうプロセスが考えられる⁵⁾。

図1にそのアノードスライムフリーシステムの模式図を示す。本装置で銅めっきを行ない、めっき槽内およびアノード室内の銅濃度と硫酸銅濃度の経時変化を調べた。6時間電解、16時間休止を8日間連続して行ない、銅めっきの総析出量は65gであった。この間、めっき室の銅濃度は90g/lから70g/lに減少したが硫酸は190g/lでほぼ一定であった。アノード室の濃度変化は逆に硫酸が20g/lから8g/lに減少し、硫酸銅は約200g/lで一定であった。陽極室内には陽極スライムは見られず、またピット、ざらつきのない良好な光沢銅めっき皮膜が得られた。不溶性陽極で発生した酸素により、電気銅陽極から発生した Cu^+ イオンが酸化除去されたことを示している。不溶性陽極で発生したすべての酸素が Cu^+ イオンの酸化に消費されれば銅のアノード溶解効率は実質的に100%となり、めっき室とアノード室を含むめっき液成分量は一定に維持されると期待される。

これとは別に、金属銅アノードを用いずに、めっき槽では不溶性陽極のみを設置して水素イオンを補給し、別槽にめっき液を循環させてそこで酸化銅を溶解させる方法が開発されている。

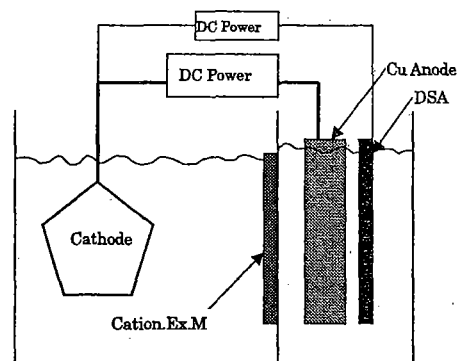


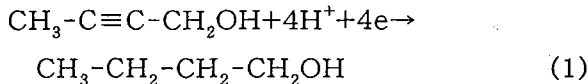
図1 スライムフリー硫酸銅めっきプロセスの模式図

2.2 ニッケルめっきプロセスへの適用

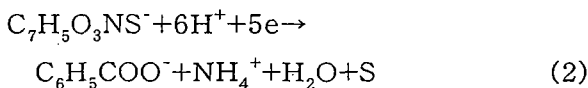
装飾ニッケルめっきでは、ラック方式などの汲み出し量の少ない場合、排水処理への負荷を低減するため、回収液をめっき槽に戻したりする場合など、連続操業でニッケルめっき液濃度が増加し、pHが上昇する。このため、定期的なめっき液の一定量を廃棄したり、汲み出し量十分大きくして、ニッケル濃度を下げ、さらに硫酸を添加してpH調整を行う。この原因は、光沢剤がめっき面で還元消費されて電流を消費し、ニッケルめっきの析出電流効率が95%程度になっていること、陽極にS-ニッケルを用いているため100%の溶解効率でニッケルが溶解するためである⁹⁾。

例えば第二種光沢剤としてブチンジオールを用いた場合、次式のように水素イオンによる還元反

応を受けてブタンジオールになり、還元電流を必要とする。



第一種光沢剤のS化合物(例えば、サッカリン、ナフタレンスルホン酸など)も還元されてNiSとしてめっき皮膜中に取り込まれるが、必要な還元電流は第二種光沢剤のそれと比較して小さい^{7,8)}。



イオン交換膜でめっき液から隔てた不溶性陽極を導入し、これに添加剤で消耗される電流量を配分すると、原理的にニッケル濃度とpHの変化を防止できる。不溶性陽極上では、水が酸化されて、水素イオンが補給される。図2において第一電源に不溶性陽極を接続してある。

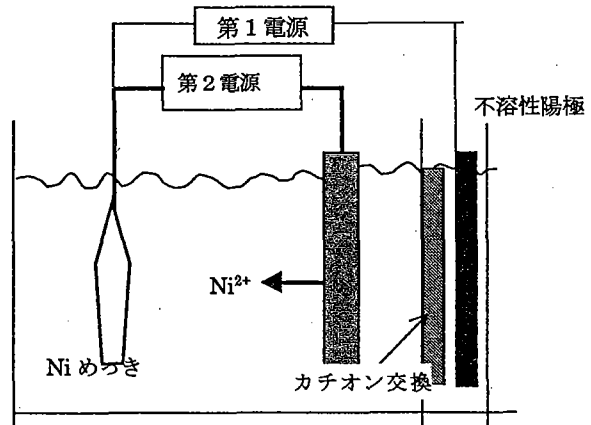


図2 カチオン交換膜を用いる電気Niめっきシステムの模式図

2.2.1 析出電流効率に及ぼす添加剤濃度と電流密度の影響

光沢ニッケルめっきおよび半光沢ニッケルめっきの市販添加剤について、めっきの析出電流効率に及ぼす添加剤濃度と電流密度の影響をビーカ実験により調べた。めっき条件を表2に、めっき液組成を表3に示す。光沢ニッケルめっきの添加剤は、市販の一次光沢剤と二次光沢剤を混合した1液性のものを用い、添加量を0から6ml/Lまで変化させた。電流密度は0.5から6A/dm²まで変化させた。

表2 析出電流効率測定めっき条件

めっき液量	1.0L
試料面積	0.3dm ²
陽極面積	0.3dm ²
浴温	48℃
pH	4.2
空気攪拌	有り

表3 めっき液組成

めっき液組成	g/L
NiSO ₄ · 6H ₂ O	240
NiCl ₂ · 6H ₂ O	45
ほう酸	30
pH	4.1

半光沢ニッケルめっきの添加剤は成分Aを6ml/Lと一定にし、成分Bを0～1.4ml/Lの範囲内で変化させた。また、成分Aを6ml/L、成分Bを0.6ml/L添加した浴で、電流密度を0.5から6A/dm²まで変化させた。

図3にめっき電流密度3A/dm²で、めっき液中の光沢剤濃度を変化させてめっきした場合の析出電流効率変化を示した。電流効率は、光沢剤濃度の上昇とともに

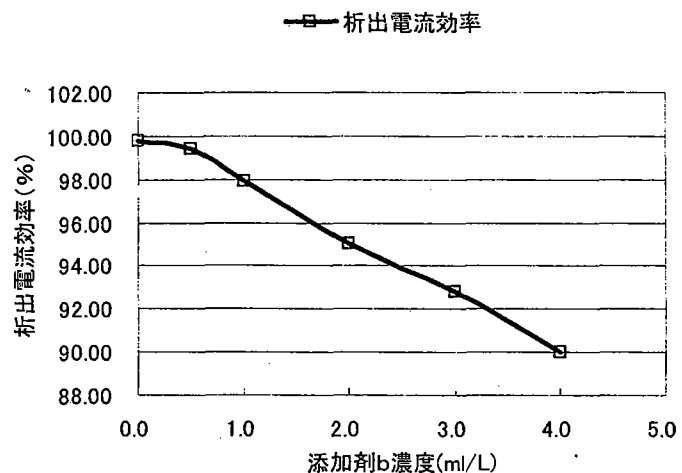


図3 光沢Ni析出電流効率に及ぼす添加剤濃度の影響

ほぼ直線的に低下し、この市販光沢剤についても、その濃度に律速されて消耗することが明らかである。めっき外観は0.5ml/Lでは全面にくもりを生じたが、それ以上の濃度ではいずれも良好な外観を示した。

図4には、光沢剤濃度2ml/Lで電流密度を変化させた場合の析出電流効率の変化を示した。この図から、析出効率は電流密度の低下とともに大きく減少することがわかる。光沢剤はその濃度に律速されて消耗することから、めっき時間が長くなればなるほど消費量が大きくなることによる。

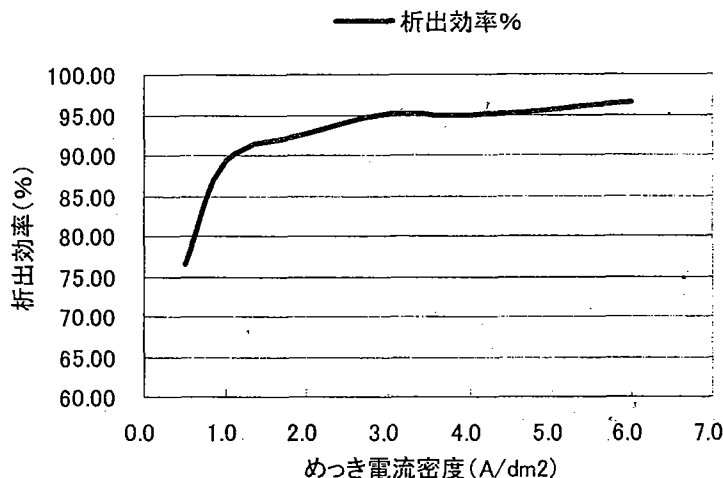


図4 光沢Ni析出効率に及ぼす電流密度の影響

実際の現場で、電流効率95%の条件で光沢めっきを行った場合、5%の電流は添加剤の還元に使われ、これには1電子あたり水素イオン(H⁺)を1個が消費され、浴pHが上昇する。このpH上昇を抑えるために硫酸を添加している。例えば、槽電流10,000A、析出電流効率95%のめっき条件で8時間操業した場合、約7.5kg/8hrの硫酸を必要とする。

一方、Ni陽極の溶解効率はほぼ100%であるため、実際の現場では槽電流の5%に相当する陽極Niが過剰に溶解していることになる。同様の条件で操業した場合、一日あたりの過剰溶解Niは約2.5kg/8hrである。

半光沢めっき用の市販添加剤についても類似の挙動を示す。

2.2.3 半光沢めっきラインおよび光沢めっきラインへの不溶性陽極の導入

S社において液量7200Lの半光沢めっきラインにPt/Ti、あるいはIrO₂/Tiからなる不溶性陽極をカチオン交換膜でめっき液から隔てて設置した。このラインで不溶性陽極に一定量のアノード電流を配分して、めっき液のpHを一定にコントロールしながら約18ヶ月の長期連続操業を行い、この間のニッケル、塩化物イオン、ほう酸、添加剤濃度をモニターした。直近2ヶ月については毎日の薬品補給量についても調べている。

同様に、液量9700Lの光沢めっきラインに不溶性陽極を設置し、めっき液成分濃度、薬品補給の様子をモニターしている。

図5に半光沢めっきラインの硫酸ニッケル濃度の30ヶ月に渡る経時変化を示す。測定開始時に液廃棄、濃度調整を行い、260g/Lに調整後12ヵ月間は従来どおりの方法で操業している。13ヶ月目で不溶性陽極(Pt/Ti)を設置し、23ヶ月後さらに不溶性陽極(Pt/Ti)を増設する。この間の添加剤濃度とめっき液pHの経時変化を図6に示す。

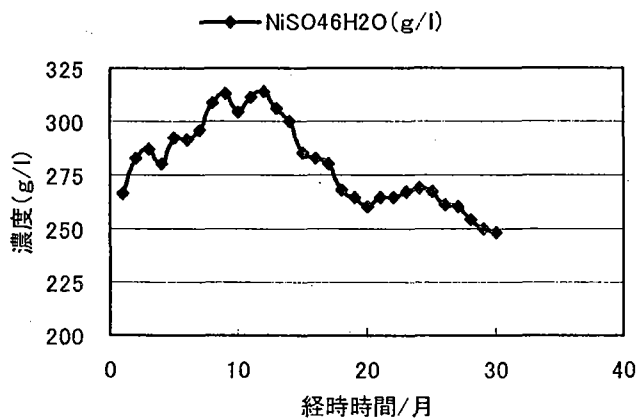


図5 半光沢浴の硫酸ニッケル濃度の変化

図5から、操業に伴い濃度が徐々に上昇して320g/Lにまで達し、不溶性陽極を設置すると減少に転じ、現在は最適濃度の250g/Lに維持することができている。この間、硫酸、塩酸、ほう酸を適宜添加し、めっき液pHを常に4.2程度に調整している。また、めっきの外観観察から添加剤補給量の調整も行っている。

本プロセスを導入する前と比較し、硫酸消費量は半以下になり、硫酸は一日あたり0.8kg/l添加している。これはめっき液のくみ出しにより系外に排出される量に相当し、めっきスラッジとして廃棄されている。また、従来、過剰溶解していたNiは、液を廃棄したり汲み出し量を多くするなどして処理しており、本プロセスの導入によりその必要がなくなる。Ni陽極については、一日あたり約2.5kg/8hrのNiが節約されることになる。

半光沢めっきラインと同様に光沢めっきラインへもイオン交換膜と不溶性陽極の導入の検討を行っているが、同様の結果が得られると予想される。

3. めっきプロセスの今後の方向

これまで“膜の管理が容易ではない”という理由で、めっき浴へのイオン交換膜・不溶性陽極の導入は一般的ではなかった。しかし、環境に対応するめっき技術として、従来型のニッケルめっき、銅めっきなどの単一金属めっきにおいても適用の必要性、有効性が生まれている。

ここでは、特に硫酸銅めっきとニッケルめっきについて不溶性陽極を導入することによって得られる効果について述べた。ニッケルめっきの例では実際のめっきラインで検討を行い、導入前と比較すると、めっき液の廃棄が不要になる、pH調整のための薬品添加が不要になる、Ni陽極の消費量が減少するなどの利点が生まれている。さらにめっきを最適めっき液濃度で行うことができ、めっき品質の向上も予想される。

日本ではスラッジ処理がさらに大きな課題になっていくと考えられる。処分場が逼迫して、処理コストがさらに上昇する。現状は含水率70～80%のスラッジにセメントを混ぜて固化し埋め立て処分している。資源保護の観点からは非常にもったいないことをしており、スラッジの削減、再資源化利用技術の開発が特に望まれる。スラッジ削減の観点からも、ここで述べたイオン交換膜、不溶性陽極の導入は推奨すべき技術の方向である。

4. 終わりに

これまでは顧客ニーズの多様化からめっきの多品種少量生産、品質向上、新しいめっき材料開発の観点から技術開発が進んできたが、厳しい環境基準に対応すべく新たな視点でめっきプロセスの開発を進める必要がある。環境問題からの、排水基準値の低下、スラッジ量削減などの要求は新たな技術開発の機会を与えるものと考えたい。

ここで報告したニッケルめっきへのイオン交換膜/不溶性陽極導入の検討は、平成13年度大阪府中核的研究「めっきプロセスの高度化に関する研究」の一部であり、発表を許可された参画企業各位、

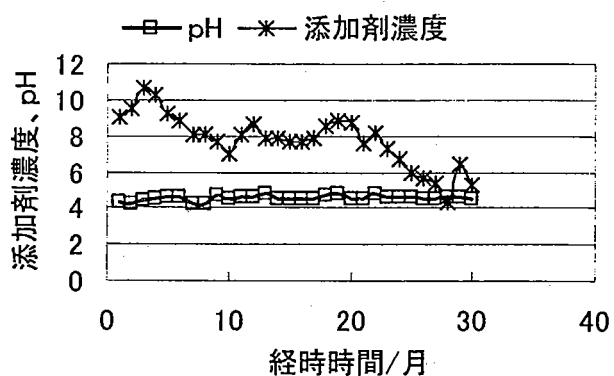


図6 半光沢浴のpHと添加剤濃度の経時変化

特に実際のニッケルめっきラインで長期間にわたり実験が行われている三和鍍金工業株式会社に対して心より御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 糸井滋：イオン交換膜の工業的応用第2集, p85, 日本海水学会・膜分離技術研究会編(1993)
- 2) A.I.Molodov, G.N.Markosyan and V.V.Iosev, *Electrochim.Acta*, **17**, 701(1972)
- 3) M.Yokoi, S.Konishi and T.Hayashi, *DENKI KAGAKU*, **51**, 610(1983)
- 4) 守永健一, 基礎化学選書9 “酸化と還元” P115, 裳華房, 東京(1972)
- 5) T.Zak, *Trans.Inst.Met.Finishing*, **40**, 104(1963)
- 6) 特願平11-316292
- 7) J.Matulis, *Plating*, **56**, 1147(1969)
- 8) H.Brown, *Plating*, **55**, 1047(1968)
- 9) 横井昌幸, 小西三郎, *実務表面技術*, **29**, 258(1982)