

無電解ニッケルめっきに関する研究 (第 2 報)

—めっき廃液中の亜リン酸塩の酸化挙動—

阿部 芳彦, 片山 直樹, 田中 大之
千葉 国雄*, 中尾 英弘*, 岩沢 裕之*, 川島 敏*

Study on Electroless Nickel Plating (Part II) Oxidation Behavior of Phosphite in Plating Baths

Yoshihiko ABE, Naoki KATAYAMA, Hiroyuki TANAKA
Kunio CHIBA, Hidehiro NAKAO, Hiroyuki IWASAWA
Satoshi KAWASHIMA

抄 録

無電解ニッケルめっきはその優れた機能性を活かして各種部品の表面処理に多方面で利用されており、年々その需要は増加しつつある。今後の無電解ニッケルめっきは、連続型めっき液と全自動管理装置を組合せたシステムのもとで行われると考えられる。それに伴い大量の老化めっき液が排出されるため、その対策（現在は海洋投棄や焼却等で対処）についても十分な考慮、例えばめっき液の長寿命化（コスト低減）、めっき廃液の有効利用や効率のよい排水処理等が必要とされる。本研究はめっき液中の亜リン酸をリン酸まで酸化し、その分離除去によりめっき液の再利用や長寿命化を検討し、廃液量の減少による排水処理費等の負担の軽減を意図するものである。そのため全自動めっきシステムを用いて老化させためっき廃液（Ni 廃液）と、補給無しで SiC 微粒子の複合めっきを行って老化させためっき廃液（Ni 複合廃液）を対象に、オゾンと過酸化水素水の 2 種類の薬剤を用いて酸化処理し、次亜リン酸、亜リン酸およびリン酸濃度の変化について検討した。比較のために各老化めっき液を 10 倍希釈した廃液についても試験した。その結果、亜リン酸とリン酸濃度との比から、(Ni 廃液の場合) オゾン酸化処理では希釈液が一番酸化効率がよく濃厚液の 2 番以上に達した。また、過酸化水素酸化処理では濃厚液で亜リン酸のリン酸への完全酸化が確認された。しかし、希釈液ではオゾン酸化処理と同程度の数値であった。(Ni 複合廃液の場合) 基本的な傾向は Ni 廃液と同じであり、オゾン酸化処理では希釈液で効率がよく、過酸化水素酸化処理では濃厚液で一番大きな酸化効率となった。これらのことからオゾンと過酸化水素水では酸化処理対象のめっき廃液の種類が異なり、前者は希釈されためっき排水の処理、後者は濃厚なめっき廃液の処理に有効であることが分かった。

*メルテックス (株)

1 はじめに

無電解ニッケルめっき皮膜は、その多様な機能性を活かして電気抵抗膜、磁性膜、導電膜、耐摩耗性膜、耐食性膜等として、各種部品の表面処理に多方面で利用されている。その応用は自動車、精密機械、電気・電子、食品等の幅広い分野に及び、その需要は年々増加の一途をたどっている。現在、実用無電解ニッケルめっき液としては、金属イオンと還元剤の補給を前提とする連続型が多くなり、めっき液自動管理装置により精密な液管理を行いながら使用する傾向が増えている。めっき液は、その反応が進むにつれて液中の還元剤が酸化され、亜リン酸が副生され次第に蓄積されてゆく。その量が一定濃度以上に達するとめっき速度の低下や液の自己分解が生じ易くなるため、めっき液は廃棄される。

本研究の目的は、めっき液中に多量に蓄積した亜リン酸を酸化・分離除去することにより、めっき液の再生を図りながら長寿命化を検討するものである。無電解ニッケルめっき液の長寿命化に関しては、数年後に海中投棄等によるめっき廃液の処分が禁止される（ロンドンダンピング条約／海洋汚染防止法・1995年未までに段階的に廃止する）ため、その処理方法は多方面から関心を寄せられている問題の一つである。

本報告では、無電解ニッケルめっきの進行に伴う老化の実態¹⁾（亜リン酸濃度の時間的変動とめっき液の液組成の変化）を示し、さらに2種類のめっき廃液について2種類の酸化剤による酸化処理の効果を検討し、めっき液中の次亜リン酸・亜リン酸およびリン酸濃度の変化を明らかにした。

2 実験方法

2.1 老化液の作製

供試材は市販の一般構造用圧延鋼材 SS41 (50×50×3 mm) を用い、その表面をエメリー紙 (700 番) で研磨し、アセトン中で 10 分間超音波脱脂後、めっきの付着防止のために側面および裏面に絶縁塗料 (フロンマスク) を塗布した。供試材はめっき直前に 10% 塩酸中で酸洗し、蒸留水で洗浄後めっき液に浸漬した。

めっき液には連続型無電解ニッケルめっき液であるメルテックス(株)製のエンプレート NI-411 を用いた。その浴組成およびめっき条件を表 1 に示す。

表 1 NI-411の浴組成およびめっき条件

内 訳		割 合	
建 浴	エンプレート NI-411A	60 mL/L	
	” NI-411B	180 mL/L	
	蒸留水	760 mL/L	
め っ き 条 件	項 目	標 準	範 囲
	めっき温度 (K)	358	353~363
	pH	5.2	5.0~5.4
	金属ニッケル濃度 (g/l)	5.8	5.4~6.2
	負荷量 (dm ² /l)	0.75	0.5~1.0

このめっき液に対する成分補給は、エンプレート NI-411A (金属塩) とエンプレート NI-411C (還元剤) を 1 : 1 の割合で追加する方式である。

2.1.1 Ni 廃液

厚付けの無電解ニッケルめっきは、昨年度報告した全自動めっきシステム²⁾ (めっき液自動管理装置を中心に浴組成を連続的に分析し、成分補給を行って自動的にめっき液を調節する) を用いて、長時間安定した状態で行った。さらに、膜厚モニターを組み込んで、老化によるめっき速度の低下をリアルタイムで実測し、めっき液の状態を総合的に把握できるようにした。

このシステムを用いて所定時間連続して無電解ニッケルめっきを行い、めっき液を一定時間毎に採取して、老化に伴うめっき液の変動を調べた。厚付けめっき試験に使用した全てのめっき液を混合したものを Ni めっき廃液の原液とし、(1) 全自動めっきシステムで浴組成を高濃度に保ちつつ連続してめっきを行って老化させた液、(2) (1) の老化液を 10 倍希釈した液の 2 種類を調製して Ni 廃液とした。

2.1.2 Ni 複合廃液

無電解ニッケルめっき液に SiC 微粉末 (平均粒径 2.5 μ m) を所定量添加し、金属ニッケルや還元剤を補給しないで複合ニッケルめっきを行い、めっき液を一定時間毎に採取し、老化に伴うめっき液の変動を調べた。複合めっき試験に使用した全てのめっき液を混合したものを Ni 複合めっき廃液の原液とし、(3) 金属ニッケル濃度が 1/3 以下になるまでめっきを行って老化させた液、(4) (3) の老化液を 10 倍希釈した液の 2 種類を調製して Ni 複合廃液とした。

2.1.3 酸化処理

亜リン酸の酸化処理は、酸化剤として(1)オゾン(O₃)と(2)過酸化水素水(H₂O₂)を用いて行った。

オゾンによる酸化処理は、濾過板付きガス洗浄瓶中にNi廃液300mLを入れ、オゾン発生機ブリティO₃よりオゾンを濾過板を通して気泡状として所定時間吹き込んだ後、密閉容器に保管した。

過酸化水素水による酸化処理は、めっき廃液に市販の過酸化水素水(過酸化水素35%含有)を所定量添加し、30分間スターラーで攪拌した後、密閉容器に保管した。

各々の酸化処理条件を表2に示す。

表2 酸化処理条件

処 理 条 件	
オゾン吹き込み	0.5, 1, 2, 3, 4 h
過酸化水素水添加	1, 5, 10, 15容量%

2.1.4 各種リン酸塩の分析方法

一定時間毎に採取した無電解ニッケルめっき液、各Ni廃液及び酸化処理廃液について、pH値の測定や金属ニッケル、次亜リン酸、亜リン酸及びリン酸濃度の分析を行い、めっき液の変化を調べた。分析に当たっては金属ニッケル濃度は化学分析で、pH値はpHメーターで、次亜リン酸イオン、亜リン酸イオンとリン酸イオン濃度はイオンクロマトグラフィー(以下IC法と略記する)を用いて測定した。使用したIC装置は日本ダイオネクス(株)製のDionex 2010 iで、測定条件は表3に示すとおりである。IC装置は、送液部、分離部、検出部、記録部より構成されている。測定は送液部のポンプで一定流量の溶離液を送り、注入した試料を分離部に運び、各成分ごとに分離して順番に溶出し検出部でその量を測定し、記録部でクロマトグラム(波形図)として出力記録する。

表3 IC装置の測定条件

ガードカラム	Ion Pac AG4
分離カラム	Ion Pac AS4
溶離液	1.8 mM 炭酸ソーダ/1.7 mM 炭酸水素ソーダ
溶離液流量	1.5 ml/min
検出器	電気伝導度
除去システム	AMMS(アニオンマイクロメンブランサプレッサー)
再生液	25 mN 硫酸
試料前処理	超純水で500~1000倍に希釈し注入

3 結果および考察

3.1 無電解ニッケルめっき液の老化について

無電解ニッケルめっきを行うと、還元剤の酸化(主反応)といくつかの副反応が生じ、めっき液の老化が始まる。それに伴って浴のpH値の低下や浴中への亜リン酸イオンの蓄積が生じることは良く知られている。

前述したように全自動めっきシステムを用いると、金属ニッケル、次亜リン酸や各種添加剤を高濃度を含んだめっき老化液(Ni廃液)が得られる。Ni廃液中には金属ニッケル濃度とその還元に見合う量の還元剤、及び多量に蓄積された亜リン酸が含まれている。また、SiC微粉末を添加し無補給で用いた複合無電解ニッケルめっきの場合には、金属ニッケルの析出に伴い次亜リン酸が亜リン酸に酸化消費され、金属ニッケルと次亜リン酸濃度が低下しためっき老化液(Ni複合廃液)が得られる。

表4 めっき廃液の化学分析値

	金属ニッケル濃度	pH値	次亜リン酸濃度	亜リン酸濃度
	g/l		ppm	ppm
Ni廃液	7.34	4.64	16700	64900
Ni複合廃液	2.04	4.94	8700	32500

表4に各Ni廃液のpH値、金属ニッケル濃度、次亜リン酸濃度、亜リン酸濃度を示す。両方のNi廃液からもリン酸は検出されなかった。2種類のめっき廃液には液組成に違いが認められるが、これは厳密には廃液の構成内容が異なるためである。即ち、Ni廃液は全て厚膜作製終了後のめっき老化液であるが、Ni複合廃液は金属ニッケル濃度が1g/L以下になるまで複合めっきした液と、SiC微粒子を添加しないで8時間めっきした液を混合しためっき老化液であることによるものである。そのためNi複合廃液中の各濃度はめっき老化液単独より若干高めになっていると思われる。また、連続的に金属塩と還元剤を補給しているNi廃液では、金属ニッケル濃度に比べて次亜リン酸濃度が低目となっている。これは建浴時よりpH値が低く、金属ニッケル濃度が高く、めっき速度が著しく低下していること等から、液中に補給された次亜リン酸が速やかに亜リン酸に酸化消費されたためと考えている。

3.2 めっき液中のニッケル濃度の時間的変化

全自動めっきシステムを用いて、めっき温度 90℃で 25 時間めっきを行った場合のめっき速度の変化および金属ニッケルと亜リン酸濃度の時間的変動を表 5 に示す。

表 5 無電解ニッケルめっき液の老化の一例 (NI-411, 90℃, 25 h, 全自動めっきシステム)

時間	めっき速度	ニッケル濃度	亜リン酸濃度
0	0.23 μm/min	5.60 g/l	0 ppm
1 h	0.11	6.16	13650
2		6.49	19150
3	0.16	6.08	22420
4		5.66	26040
5	0.15	5.76	33640
20		8.28	63090
21	0.02	6.44	47080
22		6.57	
23	0.01	6.63	52430
24		6.20	
25	0.01	6.26	47080

表中のニッケル濃度の変化を見る限りは、めっき液の自動管理は比較的正常に行われている。20 時間で異常値を採る以外はほぼ一定の範囲に入っている。数値としては、表 1 のめっき条件範囲から若干高めにズレているが、これは浴管理装置の比色計の濃度設定値が若干高めに設定されていたためである。金属ニッケルと還元剤（次亜リン酸ナトリウム）は同量ずつ補給されるが、表よりめっき時間が長くなるにつれて亜リン酸濃度が増加する傾向が認められる。表 5 には示していないが、めっき時間が良くなるにつれてめっき液中の次亜リン酸濃度が低下する傾向が認められた。これは 1 めっきが進むにつれて、供試材表面の還元析出反応の他にめっき槽壁や液中に浮遊したニッケル微粒子上で還元反応が生じ易くなり、急速に次亜リン酸が酸化消費される。そのため液管理で補給されるニッケル量に比べて還元剤量は常に少なくなる。

めっき液中の亜リン酸濃度の変化から、増加率としてはめっき開始直後が一番大きく、その後数時間は 1 時間当たり 3000ppm 前後増加し、20 時間以降は増加量はあまり大きくなく、1500~2000ppm/時間に低下した。このことよりめっき液の老化に段階があり、各段階は加速

度的でなく一定速度で進むことが分かった。

複合無電解ニッケルめっきは、無補給で最高 8 時間連続してめっきを行い、液中の金属ニッケル濃度の時間的変動やめっき速度の変化を測定し、めっき温度、SiC 添加量等による影響について検討した。サンプリング時間はめっき開始より、5, 10, 30min, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8h 経過後とし、液中の金属ニッケル濃度が 1 g/L 以下に低下した時点でめっきおよびサンプリングを中止した。図 1 にめっき時間の経過に伴う金属ニッケル濃度の変動を示す。

(a) はめっき温度 70℃, (b) は 80℃, (c) は 90℃であり、図中それぞれ○印は SiC 微粒子無添加, ●印は添加量 0.5, △印は 1.0, ▽印は 2.0, □印は 5.0g/L での変

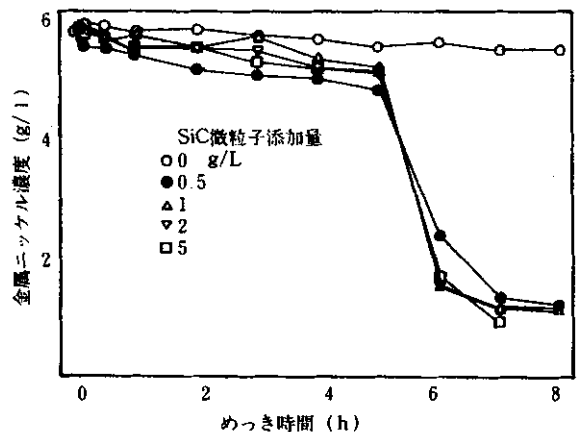


図 1 (a) 金属ニッケル濃度の変動に及ぼすめっき時間の影響 (めっき温度 70℃, SiC 微粒子添加)

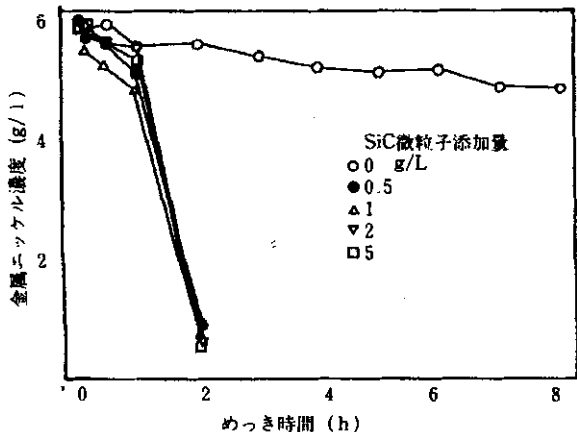


図 1 (b) 金属ニッケル濃度の変動に及ぼすめっき時間の影響 (めっき温度 80℃, SiC 微粒子添加)

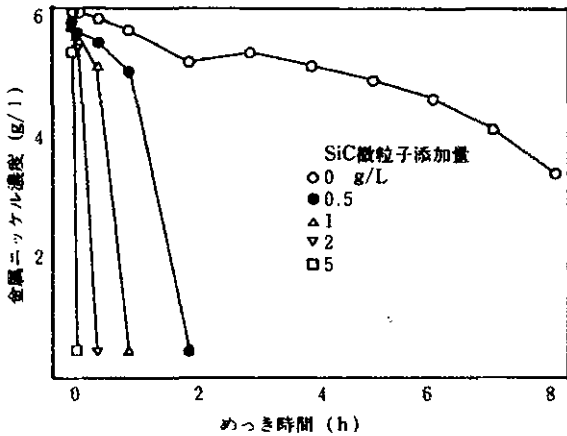


図1(c) 金属ニッケル濃度の変動に及ぼすめっき時間の影響
(めっき濃度 90℃, SiC微粒子添加)

動を示す。

金属ニッケル濃度の時間的変動からはめっき温度の影響をあまり大きくなく、めっき前と8時間後のニッケル濃度の差で示すと、めっき温度70℃で0.26、80℃で0.94、90℃で2.54g/Lの低下となっており、90℃でさえ43%減程度であった。一方、めっき速度に関してはめっ

き温度の影響が大きく、図2にSiC微粒子無添加の場合を示す。

図より2つのことが分かる。1つはめっき温度によるめっき速度の挙動が違うことであり、もう1つは各めっき温度でめっき速度のめっき時間に伴う変化挙動が異なることである。前者の場合にはめっき開始直後でめっき温度70℃でのめっき速度を1(3.6 μm/h)とすると、80℃で3、90℃で5以上であったが、8時間後ではそれぞれ1(2.1 μm/h)、2、0.8となった。めっき温度が高いほどめっき速度の低下が大きく、金属ニッケル濃度の変動と合わせ、めっき液の老化はめっき温度が高いほど激しいことが分かった。また、後者からめっき温度70℃でのめっき液の老化は非常に緩慢で、8時間後で25%程度であること、80℃では2時間後で35%前後、以下ゆっくり進み8時間後で65%に達すること、また、90℃では急激にめっき液の老化が進行し、2時間で70%弱、8時間後には90%強に達することが分かった。

図1(a), (b), (c)に示されているように、金属ニッケル濃度の低下は概ねSiC微粒子の添加により加速されるが、めっき温度70と80℃では添加量の違いによる影響はほとんど認められないが、90℃では添加量が多くなるほど速くなり、添加量5g/Lで10分後に金属ニッケル濃度は建浴時の10%以下まで低下した。これはめっき温度が90℃近くなると、めっきが本来の試料表面への析出だけではなく、めっき液中に懸濁させたSiC微粒子の表面や液中に存在するニッケル粒子表面への析出が生じるためと思われる。

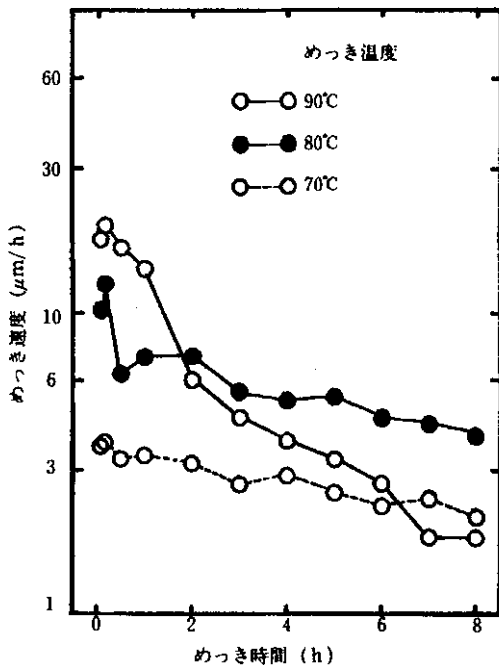


図2 めっき速度に及ぼすめっき温度の影響
(SiC微粒子無添加)

3.3 オゾンガス吹き込みによる老化めっき廃液の酸化処理

ブリティッシュ O₃ でのオゾン発生量は306mg/hであり、濃度にして5.1g/m³が含まれている。吸入空気量は1L/minであるから、そのまま吹き込まれガス洗浄瓶の濾過板からガス気泡としてめっき廃液を通り抜けたオゾン量は150から1224mgに達する。一方、オゾンの水中への溶解量は通過量から計算して、最大でも0.15から1.22ppm程度の範囲と考えられている。

ICによる次亜リン酸イオン、亜リン酸イオン、リン酸イオンの測定は、酸化処理後、平均して10日間経過後に実施した。図3にNi廃液(濃厚液)をオゾン酸化処理した場合の酸化時間に伴う各種リン酸の濃度変化を示す。図中○実線は次亜リン酸を、●実線は亜リン酸を、○破線

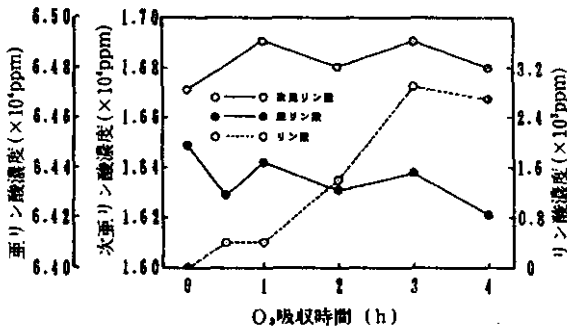


図3 O₃酸化処理によるNi廃液(濃厚液)中の各種リン酸濃度の変化 (NI-411.70・80・90℃混合廃液)

はリン酸を示す。後述の図4~10中で用いている記号も同じ意味である。

図よりオゾン酸化処理では酸化時間が増えても次亜リン酸濃度と亜リン酸濃度にほとんど変化が認められなかったが、リン酸濃度は酸化時間が長くなるにつれて増加し、酸化時間4h処理後には2800ppmに達した。これらのことから全自動めっきシステムからのNi廃液のように金属ニッケル、次亜リン酸、亜リン酸や各種添加剤等を大量に含む場合には、オゾンは酸化剤としてあまり効率がよくないことが分かった。

Ni廃液を10倍希釈してオゾン酸化処理した場合の酸化時間に伴う各種リン酸の濃度変化を図4に示す。次亜リン酸と亜リン酸濃度の変動挙動は類似しており、酸化時間が長くなるにつれて濃度が低下し、酸化時間4h後には両方とも10%前後の減少となった。一方、リン酸濃度は酸化時間とともに増加し、4h処理後には600ppmに達した。次亜リン酸と亜リン酸濃度の減少が少ないにも拘らずリン酸濃度が高いことは、めっき廃液を希釈し

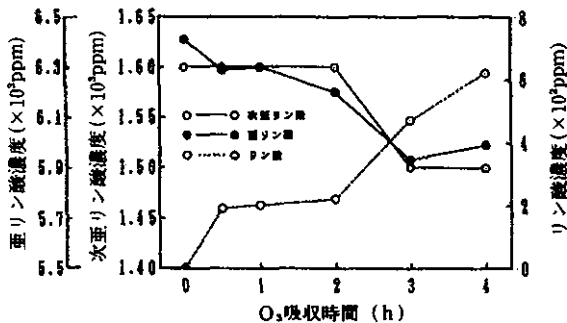


図4 O₃酸化処理によるNi廃液(希釈液)中の各種リン酸濃度の変化 (NI-411.70・80・90℃混合廃液)

た方が濃厚液より酸化効率がよくなることを示していると考えた。

次に、Ni複合廃液をオゾン酸化処理した場合の酸化時間に伴う各種リン酸の濃度変化を図5と6に示す。各種リン酸濃度変化の基本的な形はNi廃液(希釈液)に類似しており、原液では次亜リン酸と亜リン酸濃度の低下が酸化時間4hで5%前後であり、リン酸濃度は30分の無反応時間経過後急速に生成され、酸化時間1h後に700ppmとなり、それ以上酸化時間を長くしても変化は認められなかった。Ni廃液と比べてもオゾン酸化処理の効果はさらに小さくリン酸濃度は25%程度に留まっていた。希釈液では次亜リン酸濃度は30分で低下した後一定となり15%の減少となった。亜リン酸濃度は4h後で25%の減少であったが、リン酸濃度は1h以降急激に増加し4h後には400ppmとなった。しかしこの値

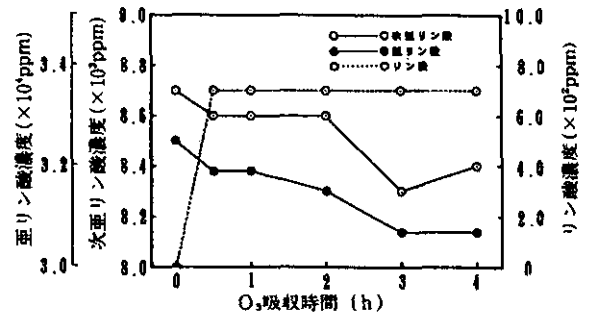


図5 O₃酸化処理によるNi廃液(濃厚液)中の各種リン酸濃度の変化 (NI-411, SiC微粉末+70・80・90℃混合廃液)

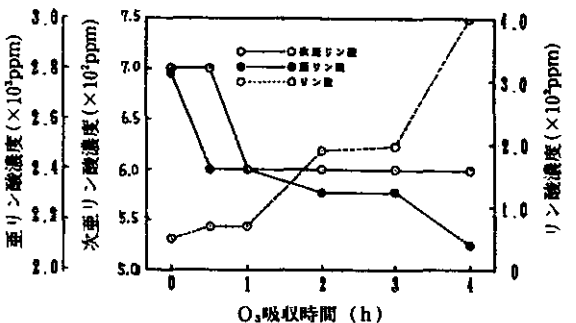


図6 O₃酸化処理によるNi廃液(希釈液)中の各種リン酸濃度の変化 (NI-411, SiC微粉末+70・80・90℃混合廃液)

はNi 廃液に比べて小さく67%程度に留まることが分かった。

オゾン酸化処理の効果を表6にまとめて示すが、いずれもめっき廃液の希釈液の方が比較的大きいリン酸濃度を示しており、オゾンの酸化作用の効率がよいことが分かる。また、Ni 廃液の方が濃厚液・希釈液に拘らず大きなリン酸濃度を示すことが確認された。この内、全自動めっきシステムで用いたNi 廃液の希釈液が一番酸化効率がよく、その上成分濃度的にめっき液を洗浄水等で希釈しためっき排水に近いので、めっき排水処理の中の酸化処理工程へのオゾンの利用も充分検討に値すると考え

表6 各種めっき廃液に及ぼすO₃酸化処理の効果(ppm)

	4 h 酸化処理後		
	次亜リン酸	亜リン酸	リン酸
Ni廃液 (濃厚液)	16700	64200	2800
〃 (希釈液)	1500	6000	600
Ni複合廃液(濃厚液)	8400	30000	700
〃 (希釈液)	620	2100	400

ている。

3.4 過酸化水素添加による老化めっき廃液の酸化処理

以前から無電解ニッケルめっきの排水処理、特にCOD対策、として過酸化水素による酸化処理が検討されていた。処理工程としては、過酸化水素添加によりめっき排水中の亜リン酸をリン酸に酸化し、水酸化カルシウムを添加し凝集沈澱(りん酸カルシウム)して除去することが想定されるが、現在の排水処理の主流は次亜塩素酸ソーダによる酸化法か電解酸化法であり、処理法としてはほとんど使われていない。しかし、過酸化水素はめっき液中に含まれるpH緩衝剤、錯化剤に対して酸化能力が弱いことから、めっき液中に直接添加して亜リン酸の酸化処理を行う試み³⁾がなされた。それによれば亜リン酸水溶液に3個の鉄分を加え、過酸化水素を17~34容量%添加して80℃で16時間放置した後の酸化率は、pH1~6の範囲内で80~100%と非常に高いものであった。

過酸化水素酸化処理は、亜リン酸、金属ニッケルと次亜リン酸を含む老化しためっき廃液中に、過酸化水素水を1~15容量%添加し、pH4~5で室温に24~48時間放置して行った。Ni 廃液(濃厚液)を過酸化水素酸化処理

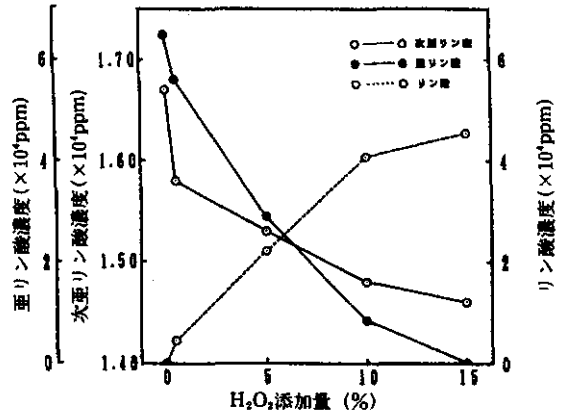


図7 H₂O₂酸化処理によるNi廃液(濃厚液)中の各種リン酸濃度の変化 (NI-411.70・80・90℃混合廃液)

した場合の添加量による各種リン酸イオンの濃度変化を図7に示す。

図より過酸化水素の添加量が増えるにつれて、亜リン酸濃度の急減(16700→0ppm)とリン酸濃度の急増(0→45400ppm)が認められ、非常に効率のよい酸化処理が行われたことが分かる。一方、次亜リン酸濃度は添加により10%強減少するだけであまり大きな影響を受けないことが分かった。

Ni 廃液を10倍希釈して過酸化水素酸化処理した場合の各種リン酸イオンの濃度変化を図8に示す。次亜リン酸濃度は10%以上添加でほぼ一定となり5%強減少した。一方、亜リン酸濃度は添加量が増えるにつれて低下し、15%添加で35%程度の減少に達した。また、リン酸濃度は1~5%添加で急増したが、5%以上添加でほぼ一定となり、それ以上添加量を増しても変化は見られなかった。

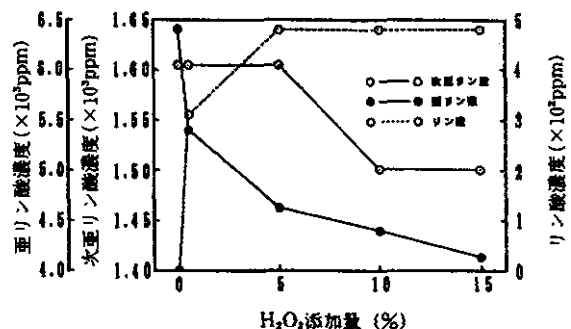


図8 H₂O₂酸化処理によるNi廃液(希釈液)中の各種リン酸濃度の変化 (NI-411.70・80・90℃混合廃液)

図3～4と図7～8の比較から、Ni 廃液に対する過酸化水素酸化処理の効果は、オゾン酸化処理に比べ濃厚液の場合は特に大きく、希釈液の場合は同等か若干小さいことが分かった。

Ni 複合廃液を過酸化水素酸化処理した場合の各種リン酸イオンの濃度変化を図9に示す。原液では次亜リン酸と亜リン酸濃度は添加量が増すにつれて低下し、15%添加でそれぞれ22,30%前後の減少となった。リン酸濃

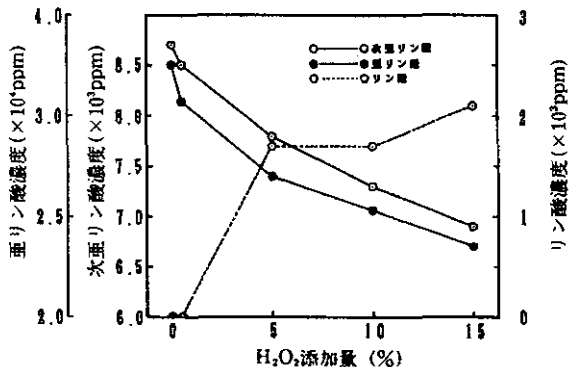


図9 H₂O₂酸化処理によるNi廃液(濃厚液)中の各種リン酸濃度の変化 (NI-411, SiC微粉末+70・80・90℃混合廃液)

度は1%添加では認められなかったが、添加量が増すにつれて増加し15%添加で2100ppmに達した。

Ni 複合廃液を10倍希釈して過酸化水素酸化処理した場合の各種リン酸イオンの濃度変化は図10に示すとおりである。次亜リン酸と亜リン酸濃度の変化は小さく添加量が増すにつれて若干低下する傾向を示した。リン酸濃度は1%添加では認められなかったが、5%添加で急増しその後100ppmで一定となった。

図5～6と図9～10の比較から、Ni 複合廃液に対する過酸化水素酸化処理の効果は、オゾン酸化処理に比べ濃厚液の場合は大きく、希釈液の場合は小さいことが分かった。

過酸化水素酸化処理の効果を表7にまとめて示すが、表より唯一Ni 廃液の原液で亜リン酸が完全にリン酸に酸化されたことが分かる。これによりめっき廃液を長寿命化する当たって、亜リン酸を酸化するのに極めて有力な処理条件が見いだされたことになる。それ以外はオゾン酸化処理によって得られたリン酸濃度に達しておら

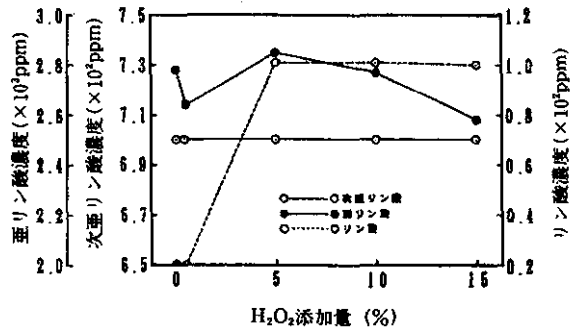


図10 H₂O₂酸化処理によるNi廃液(希釈液)中の各種リン酸濃度の変化 (NI-411, SiC微粉末+70・80・90℃混合廃液)

表7 各種めっき廃液に及ぼすH₂O₂酸化処理の効果(ppm)

	15%添加酸化処理後		
	次亜リン酸	亜リン酸	リン酸
Ni 廃液 (濃厚液)	14600	0	45400
" (希釈液)	1500	4200	500
Ni 複合廃液 (濃厚液)	6900	24000	2100
" (希釈液)	700	2600	100

ず、万能型の酸化処理法とは言えない。

4 まとめ

無電解ニッケルめっき液は、連続型、使い捨て型を問わずめっきの進行に伴って、めっき液の老化が開始される。そこで(1)連続型無電解ニッケルめっき液から調製した老化めっき廃液(金属ニッケル、次亜リン酸、亜リン酸を高濃度を含む)と、(2)使い捨て型無電解ニッケルめっき液から調製した老化めっき廃液について、2種類の酸化剤を用いて酸化処理を行い、めっき液中の次亜リン酸、亜リン酸、リン酸濃度の変化について検討を行い、次のような知見を得たので以下に要約する。

1 オゾンによる酸化処理は、Ni 廃液及びNi 複合廃液とも濃厚液より希釈液において、酸化処理の効果の大きいことが認められた。オゾンをめっき廃液の酸化処理に用いるより、めっき液が洗浄等によって希釈されためっき排水の酸化処理に利用した方が効率的であることが分かった。

2 過酸化水素による酸化処理は、Ni 廃液の濃厚液でのみ劇的な酸化作用を示し、過酸化水素15容量%添加で

亜リン酸濃度は Oppm に減少し、全てリン酸に酸化された。それ以外の廃液については濃厚液、希釈液を問わず、酸化効率が悪かった。過酸化水素はめっき液中の他の成分に与える影響も弱いで、めっき液の長寿命化のための第一歩である亜リン酸の酸化除去に使用できることが分かった。

参考文献

- 1) 阿部芳彦, 千葉国雄, 中尾英弘, 岩沢裕之, 川島 敏;
共同研究報告書「無電解ニッケルめっき液の長寿命化に関する研究」(1982)
- 2) 阿部芳彦, 赤沼正信, 千葉国雄, 中尾英弘, 岩沢裕之, 川島 敏: 北海道立工業試験場報告 No. 291 (1992)
- 3) 神戸徳蔵; 実務表面技術, 1, P.28 (1980)
「無電解めっき」, P.127 (1984)
- 4) その他; 塚越徳次郎, 篠原信夫; 実務表面技術, 10, P.513 (1976)
矢島洋一, 鳥羽正司; 実務表面技術, 29 (6), P. 290 (1982)
荒木 建, 酒井裕允; 実務表面技術, 31 (10), P. 450 (1984)
「昭和 60 年度無電解めっき技術研究会報告書」, P. 68~77 (1986), 日本鍍金協会十日会・東京都鍍金工業組合連合青年部会
増井寛二, 野村 毅; 金属表面技術, 39 (9), P. 522 (1988)
榎本英彦, 古川直治, 松村宗順; 「複合めっき」(1989)
木村輝三; 表面技術, 42 (11), P1123 (1991)
吉田 正; 表面技術, 42 (11), P1129 (1991)
阿部芳彦, 千葉国雄, 中尾英弘, 岩沢裕之, 川島 敏;
印刷中 共同研究報告書「無電解ニッケルめっき液の長寿命化に関する研究—めっき廃液の酸化処理について—」(1993)