



ORIST

# Technical Sheet

No. 04006

## 不溶性陽極の導入によるめっきプロセスのクローズド化

キーワード：スラッジ、めっきプロセス、高度化、イオン交換膜、不溶性陽極

### はじめに

Ni-W、Sn-Co、Ni-P などの合金めっきは、薬品補給による不要成分が蓄積するため、定期的めっき浴を廃棄します。ニッケルめっき、銅めっき、亜鉛めっきなどの単金属の電気めっきでも、陽極金属の溶解効率がめっきの析出効率より高いため、めっき浴の金属成分が高濃度化します。このため、めっき浴の汲み出し量を敢えて多くしたり、頻繁にめっき浴の廃棄を行っているのが実状です。廃棄あるいは、汲み出されためっき浴は大量のめっきスラッジとなり、大半が最終的に埋め立て処分されています。

このようなめっきでは、金属陽極に加えて不溶性陽極を導入するなどの工夫により、めっき浴成分のマスバランスをとり、めっき浴の汲み出し量を減らしたり、めっき浴を無廃浴化することができます。ここでは、その原理と実施例をニッケルめっきとニッケル系合金 (Ni-W) めっきについて紹介します。

### ニッケルめっきプロセスへの不溶性陽極の適用

光沢ニッケルめっきでは、添加剤の作用によりめっきの析出効率が 95 % 程度以下になります。一方、金属ニッケルの陽極は溶解効率 100 % で溶解するため、長期の連続操作ではめっき浴のニッケル濃度の増加、pH 上昇が起こります。このため、めっき浴を汲み出し廃棄して濃度を調整しています。

代表的な添加剤であるブチンジオールは、次式のようにめっき表面で還元され、このとき電流を必要とします。これが析出効率低下の原因であり、総電流の 5~10 % に達します。

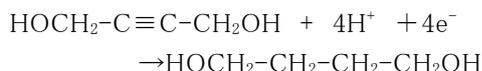


図1に市販の添加剤を用いた光沢ニッケルめっきの析出効率と電流密度との関係を示します。電流密度が小さいほどめっきの析出効率は低く

なります<sup>1)</sup>。

ニッケル陽極に加えて不溶性陽極を導入して、添加剤の還元電流に相当するアノード電流を不溶性陽極に分担させると、めっき浴中のニッケルイオン量、水素イオン量のバランスをとることができます。この場合、イオン交換膜を備えた陽極室中に不溶性陽極を置き、めっき浴成分が直接不溶性陽極に接触しないようにします。図2にその模式図を示します。このプロセスは 1979 年に既にめっき浴の pH 調整方法として提案されました<sup>2)</sup>が、最近、大阪府鍍金工業組合が平成 15 年度大阪府地域集積活性化事業の中で新たにイオン交換膜を備えたチタン製陽極室に不溶性陽極を配置し、その有効性を実証しており、今後の普及が期待されています。

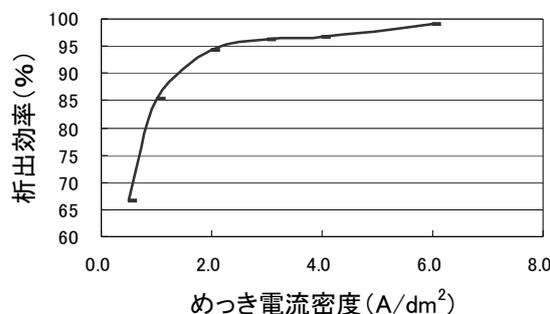


図1 めっき析出効率に及ぼす電流密度の影響

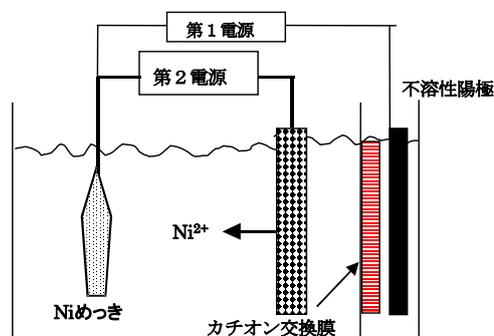


図2 カチオン交換膜めっきシステムの模式図

図3にめっき工場の実ラインでの実施結果を示します。不溶性陽極に総電流の約5%を負荷することにより、めっき浴濃度を一定に維持することができています。この場合、めっき槽への硫酸、硫酸ニッケル、塩化ニッケルの補給量は極めて少量となり、溶解金属ニッケル量も5%減っています。それに伴いスラッジもその分だけ減少しています。

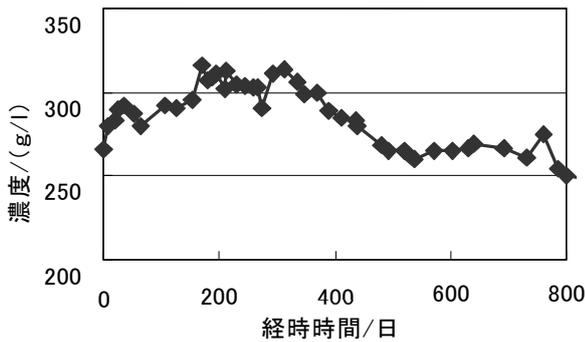


図3 半光沢浴の硫酸ニッケル濃度の変化

### Ni-W 合金めっきプロセスへの不溶性陽極とイオン交換膜の導入

Ni-W 合金めっき、Ni-P 合金めっきなどのニッケル系合金めっきは耐摩耗、耐食性表面材料として近年盛んに用いられています。しかし、長時間の連続めっきを行うと、副生成物を生じて良好なめっきを得られなくなります。このため、頻繁に浴の廃棄が行われ、多量のスラッジを発生しています。ここでは、ニッケルとタングステンの2つの金属陽極および不溶性陽極を用いて無廃浴化したNi-W合金めっきプロセス<sup>3)</sup>について紹介します。

Ni-W 合金めっき浴は硫酸ニッケル、タングステン酸ナトリウム、クエン酸アンモニウムを主成分とし、めっき反応は次の3つからなります。



$\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{WO}_4^{2-}$ および $\text{H}^{+}$ が、めっき反応で消費されるので、消費量に応じて3つの陽極からこれらのイオンを供給することによりめっき浴組成を一定に維持します。そのプロセスの模式図を図4に示します。NiとWの二つの金属陽極からは $\text{Ni}^{2+}$ と $\text{WO}_4^{2-}$ が、不溶性陽極からは $\text{H}^{+}$ イオンが供給されます。ここでイオン交換膜は、めっき浴成

分のクエン酸の酸化分解を防いでいます。図5に長期連続運転した時のめっき浴成分濃度と得られる皮膜組成の経時変化を示します。浴組成、皮膜組成ともに安定していることが分かります。

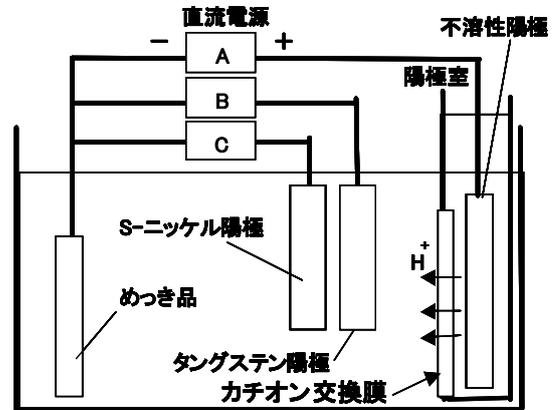


図4 三極式無廃浴合金めっき装置の模式図

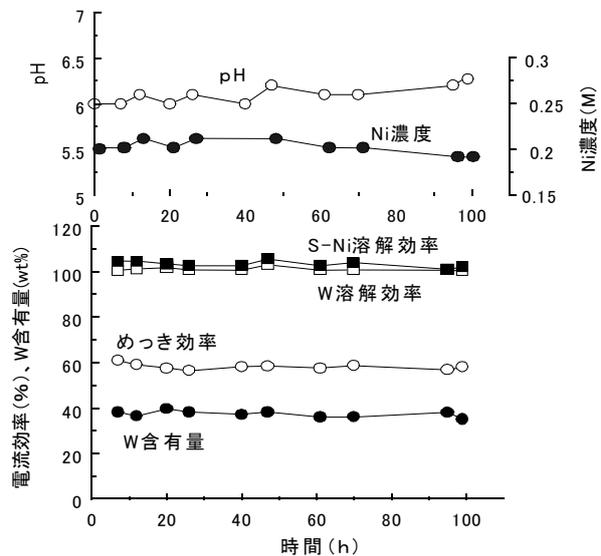


図5 3種類の陽極を併用したNi-W合金めっきの各種パラメータの経時変化

なお、本プロセスの有効性はNEDOの平成11年度地域コンソーシアム研究開発事業の中で実証され<sup>4)</sup>、実用化されています。

### <参考文献>

- 1) 横井昌幸、四辻兆盛:めっき技術、(2002)。
- 2) 特開昭 56-112500:めっき浴管理方法。
- 3) 特許第 3104704:Ni-W合金連続めっき方法。
- 4) NEDO 平成 11 年度即効型地域コンソーシアム研究開発事業報告書(2001年3月)。

発行日 2004年11月26日

問い合わせ先 金属表面処理研究部 表面化学研究室 長瀧 敬行 (作成者 横井 昌幸)