

カニゼン技術レポート

第2回 めっき液の構成成分とトラブル対策①

カニゼン（無電解ニッケルめっき）浴の組成は電気ニッケルめっき浴の組成（表1）と比較すると複雑であるといわれている。確かに、組成は複雑であるが、浴の管理が適切になされているなら、電気めっきの様に治具や電極の形状や配置に気を遣う必要がないというメリットがある。

それぞれの成分に役割があり、それを理解することでトラブルが発生した際の対処が容易になる。今回は、無電解ニッケルめっき液を構成する成分、およびその過不足により起こるトラブルについて説明する。

表1. 代表的な電気めっき浴の組成¹⁾

ワット浴	ウッド浴
硫酸ニッケル 220~380g/L	塩化ニッケル 240g/L
塩化ニッケル 30~60g/L	
ホウ酸 30~40/L	塩酸 125ml/L
添加剤	
pH 3.0~4.8, Temp 40~65°C	pH 1.5 以下, Temp 常温

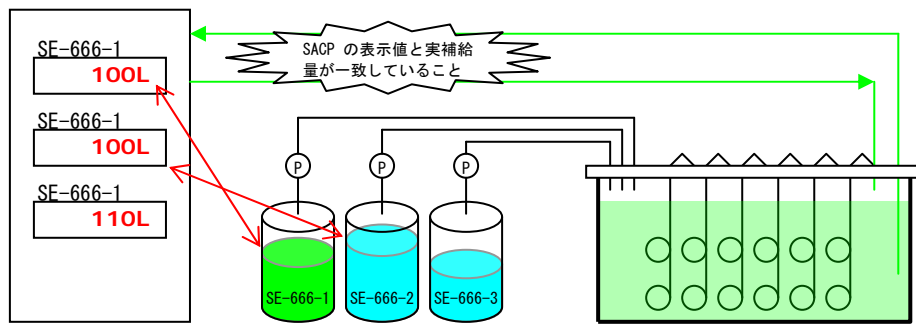
1. 金属塩

供給源としては種々の金属塩が考えられるが、カニゼン浴には、一般には硫酸ニッケル、塩化ニッケルが使用されている。稀にスルファミン酸ニッケルや、酢酸ニッケル等の有機酸塩が使用されることもある。

2. 還元剤

一般には次亜リン酸ナトリウムが使用されているが、稀に次亜リン酸が使用されることがある。次亜リン酸以外では、ホウ水素化合物、ヒドラジン及びその誘導体等が使用されている。

金属塩と還元剤は一定の濃度と比率で存在している必要があり、このバランスが崩れると、めっき速度の低下などのトラブルが発生する。一般に自動分析補給装置（SACP-III 等）を使用する場合、金属塩の濃度は自動的に設定値に調整されているが、還元剤は金属塩に連動して補給される仕組みになっているため、ポンプなどの設定が狂うと、過不足が起りやすい。定期的に、実際の補給量を確認する必要がある。



かつては、金属塩と還元剤を 1 液で建浴あるいは補給できるタイプの製品が主流であったが、それ自体が濃縮されためっき液であるため、夏期に屋外タンクでめっき反応が起こるなど安定性に問題があった。従って、最近の製品は、金属塩と還元剤を別々にし、建浴あるいは補給するタイプが主流となっている。

表 2. 弊社製品の建浴・補給方法

製品名	ブルーシューマー	S-780	S-300
建浴用	ブルーシューマー (金属塩・還元剤)	S-780-0 (金属塩・還元剤)	S-300-1 (還元剤) S-300-A (金属塩)
補給用	なし	S-780-1 (金属塩) S-780-2 (還元剤) S-780-3 (pH 調整)	S-300-A (金属塩) S-300-B (還元剤) S-300-C (pH 調整)

【実験】

還元剤が不足した状態を観察するため、ブルーシューマーの還元剤を 1/2 に減らしたものと、通常のものとの比較実験を行う。

更に、還元剤を 1/2 に減らしたもので、鍍金終了後、不足分の還元剤を添加し、再度めっきを試みる。

【結果】

pH 4.85	pH 4.40	pH 4.00
20.3 μ/hr	15.0 μ/hr	19.1 μ/hr

浴温 : 89°C, pH : 6.00

3. pH 調整剤

pH は析出速度、還元剤の利用効率及びめっき膜の性状に対してきわめて大きい影響を及ぼす。めっき反応の進行に伴い変化する為めっき作業中その調整と管理は非常に重要なことである。pH 調整剤としては水酸化ナトリウム、炭酸塩、アンモニア等の塩基性化合物、または無機酸、有機酸が使用される。

4. pH 緩衝剤

めっき反応の進行と共に pH は変化して行く。pH 調整剤の添加により補正出来るが、急速な pH の変化を出来るだけ抑制する為に pH 緩衝剤を添加する。一般には有機酸またはその塩が使用される。pH4~5 に保つためには 10^{-4} ~ 10^{-5} のオーダーの酸解離定数をもった弱酸または、そのアルカリ金属塩が使用される。

無電解めっきにおいて、pH の管理は極めて重要である。基準値よりずれた場合のインパクトは、金属塩や還元剤の濃度の場合より大きい。

自動分析補給装置を使用する場合、pH を連続的にモニターしているが、pH 電極そのものが経時劣化するため、定期的に別の pH 計（卓上型のしっかりしたものが望ましい）で同じめっき液を分析し、同じ値がでていることを確認するのが望ましい。その差が 0.1 以内、望ましくは 0.05 以内であれば、正常である。

何らかの原因で、浴の pH が下がってしまった場合、以下の点に注意してもとに戻す。

- ① pH 調整剤を添加すると、ニッケルの水酸化物が発生し、ザラの発生や分解の原因になる。従って、pH 調整剤を添加する際は、品物を出した状態で浴の温度を下げ、1/3 以上に希釈もの少しずつ添加する。

SE-650、SE-666 やカニボロンは、pH 調整剤の溶解性を良くする工夫がされている。




- ② pH が大きく下がってしまった場合、例えば、基準値 4.80 に対し、4.50 以下まで下がった様な場合は、pH 調整剤を 400g/L 程度の苛性ソーダで半分程度に薄めたものを使用する。

pH 調整剤の中に後述の安定剤が含まれている為である。

【実験】

pH が基準値より下がった状態を観察するため、SE-666 の pH を下げたものと通常のものとの比較実験を行う。

【結果】

pH 4.85	pH 4.40	pH 4.00
		
16.6 μ /hr	11.5 μ /hr	6.4 μ /hr

浴温 : 88°C

5. 錯化剤

錯化剤はめっき液中で金属イオンと錯体を形成することによって次の二つの役割をする。

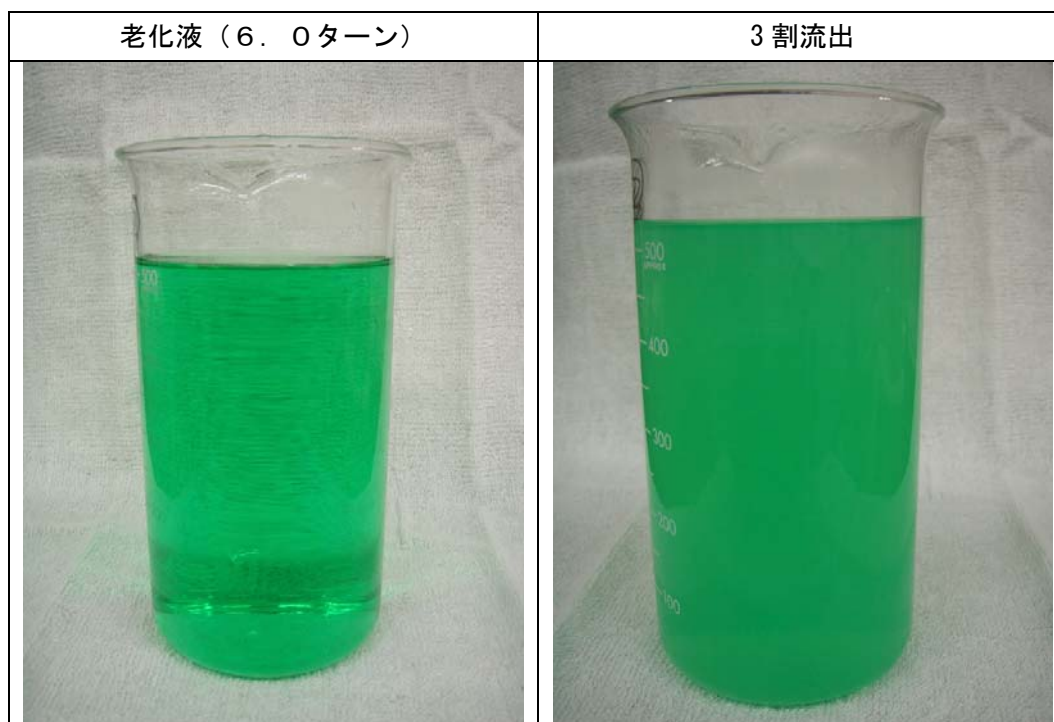
- ① 金属塩はアルカリ性溶液では水酸化物になって沈殿するものが多いのでこの沈殿を防止し所定濃度に溶存させる作用。
- ② 次亜リン酸塩を用いた酸性無電解ニッケルめっき液では、めっきの進行につれて溶液中に亜リン酸イオンが蓄積される。これが遊離ニッケルイオンと結合して亜リン酸ニッケルの沈殿 ($\text{NiHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を形成する。これを防止する為に、錯体にして遊離のニッケルイオン濃度を下げる。

【実験】

上述の②について、亜リン酸イオンが蓄積された状態での有機酸不足を調べるため、次のような実験を行う。

6ターン程度まで使用した浴の3割を意図的に流出させ、自動分析補給装置で分析、補給し、金属塩の濃度と pH を基準値に戻す。(意図的に有機酸濃度が低下した状態を再現している。) この状態で、めっき液の様子を観察する。

【結果】



浴温 : 90°C

6. 促進剤

安定定数の大きい錯体を形成する錯化剤を添加すると、一方ではめっき速度を抑制するといった欠陥を生ずる。比較的安定定数の小さい錯体を作る第二錯化剤を添加することによって、ある程度めっき速度を増加させるので反応促進剤となる。又水素ガスの発生をおさえて金属析出効率をよくするもので硫化物、フッ化物等がある。これらも析出速度を向上させるので一種の促進剤である。

【実験】

硫黄系の促進剤を使用している SEK-670 で、硫黄系添加剤の効果を調べる。

SEK-670 の促進剤の量を、標準量、なし、標準の 100 倍量に変化させて、めっきを行う。

テストピースの様子は、硫黄系の促進剤使用しないタイプの SE-666 と比較する。

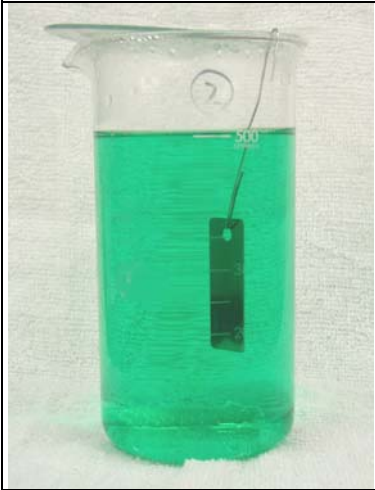

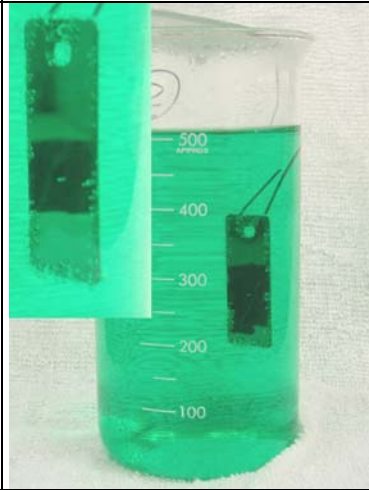



促進剤量	反応後のテストピースの様子 (vs SE-666)	めっき速度
基準量	SE-666 より光沢アップ	18.5 μ /hr
なし	SE-666 と同程度の光沢	14.5 μ /hr
基準量の 100 倍	反応停止	反応停止

浴温 : 88°C

7. 安定剤

無電解めっき液では往々にして還元反応がめっき体表面以外のところで起こり、金属が粉末状に還元析出する。この粉末は液中に懸濁し還元反応の触媒として働くので、その為めっき液は激しく水素ガスを発生して分解する。微粉末は一般に平滑な面より吸着性が強く触媒的にも活性が大きいので、触媒毒となるものを微量に添加すると、これが微粒子に対して優先的に吸着して触媒作用をおさえ、めっき液の分解を防止する。しかし添加量を誤ると逆にめっき速度を抑制し、はなはだしいときは還元反応を中止させるに至るので使用には十分注意が必要である。

【結果】

標準量	なし	標準の 10 倍
		
		
18.0 μ /hr	16.2 μ /hr	12.4 μ /hr

8. 改良剤

めっき膜に光沢を与えるものを光沢剤、素地との濡れ性を良くするものを湿潤剤と呼んでいる。これらは界面活性剤に属するもので、表面の触媒性に影響を与えるので、害にならない程度の量が添加される。安定剤と同様に添加量が多すぎると逆に反応を抑制したり析出皮膜が白色化する。

【参考文献】

電気鍍金研究会編；めっき教本；P. 82（日刊工業新聞社）