光沢面（明かるい銅色を含む）が推奨できる。第8図から銅電着面におけるクロムの被覆力は、電着条件によってそれぞれ変化するので、再現性は期しがたいと思われるが、この浴は化学分析によって一定にたもちやすいから、前記化学研摩より試料をそろえることは容易なはずである。

いずれにしても、試験において再現性を期待するならば、これに用いる試料はつねに同一条件のものでなければならず、これを満足させるためにはたとえ操作が複雑であっても、より効果的な前処理法を選定せねばならないことになる。

6. 結 言

以上の結果を要約すれば、次のようである。

- (1) クロム浴のハルセル試験に際して銅陰極を使用する場合、シアン化ナトリウム浴に浸セキすると被覆力はやや向上し、化学研摩を施せば、さらにすぐれた被覆

力を示す。

- (2) 化学研摩は、光沢仕上げのものほど測定値にバラツキが減少する。またこの処理を行なうと、素地の影響をかなり減少させることができる。
- (3) 良好な銅電着を行なったものはバラツキが最も少なく、クロム浴の被覆力測定用の試料には適した前処理法である。
- (4) この試験の前処理法として、最も単純なバフ仕上げのみのものも、細心の注意を払うならばこれもまたすてがたい。
(1959. 8. 12 受理)

文 献

- (1) F. MacIntyre and R. O. Hull, *proc. Amer. Electroplater's Soc.*, 95 (1943)
- (2) R. H. Rousselot, *Met. Finish.*, **53**, 50, May (1955); **53**, June, 91 (1955); R. H. Rousselot and G. E. Rousselot, *Met. Finish.*, **56**, Dec., 46 (1958)

クロムメッキ浴中の不純物陰イオンの影響

林 禎一*・三輪 滋*・高木 終司*

Effects of Anionic Impurities on Chromium Plating

Teiichi HAYASHI*, Shigeru MIWA* and Shushi TAKAGI*

By measuring the current efficiencies and by the Hull cell test, the unfavorable effect and the permissible amount of anionic impurities such as Cl^- , NO_3^- , and PO_4^{3-} were studied on the Sargent bath (CrO_3 250 and H_2SO_4 2.5 g/l) and the bath containing sodium fluorosilicate (CrO_3 250, H_2SO_4 1.5, and Na_2SiF_6 5.0 g/l).

Each impurity decreases the current efficiency and brightness range. The permissible amount of each impurity is as follows:

Cl^- is 1 g/l (as NaCl) for the both baths, NO_3^- 1 g/l (as NaNO_3) for the Sargent bath and 2 g/l for the sodium fluorosilicate bath, and PO_4^{3-} 4 g/l (as $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) for the both baths.

At the range of so low current density as not to deposit Cr, the base metal of copper, nickel, or iron dissolves into the both baths containing Cl^- .

1. 緒 言

クロムメッキ浴中に不純物として各種の陰イオンが混入した場合、どのような悪影響があるかということについては定量的な報告がない。ただ塩素イオンについては電流効率や被覆力の低下を生じ、さらに低電流密度部分で素地金属が溶出するなどの有害作用が認められてい

る^{1) 2)}。最近塩化ニッケル添加量の多い光沢ニッケル浴が普及し、この液をクロムメッキ浴にすくい込むことによって上記のような故障を生じる場合が増加している。このような現状にかんがみ本報では各種陰イオンについて有害作用、許容量などを電流効率の測定とハルセル試験によって明らかにした。

対象とした陰イオンとしては塩素イオンのほかに硝酸イオンとリン酸イオンを取り上げ、Sargent 浴 (CrO_3 250, H_2SO_4 2.5 g/l) およびケイフ化ナトリウム添加浴 (CrO_3 250, Na_2SiF_6 5.0, H_2SO_4 1.5 g/l) について

* 工業技術院名古屋工業技術試験所（名古屋市北区平手町） Government Industrial Research Institute Nagoya

検討した。各陰イオンをどのような化合物として添加するかは重要な問題であり、相手の陽イオンの影響がないものが望ましい。酸の形では陰極面での pH の影響がすでに Snavelly ら³⁾ によって報告されているので不適当と認め、各陰イオンともナトリウム塩の形で添加した。ただしリン酸塩では $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を用いた。

2. 実験と考察

2-1 塩素イオン

2-1-1 実験方法

NaCl ($\text{Cl}/\text{NaCl} \approx 0.607$) は試薬特級のものを 120°C で 1 hr 以上加熱乾燥したものを用いた。

電流効率の測定は既報⁴⁾ のようにして行なった。すなわち直径 3.2 mm の銅線を 100 mm の長さまでメッキし、このメッキ層を 10% NaOH 溶液中で陽極的に溶解させ、溶液中のクロムを過マンガン酸カリと硫酸第一鉄アンモンによる常法により滴定して理論値に対する百分率で求めた。メッキ前後の重量差から求める方法ではメッキ液面付近の無メッキ部分の素地が溶解するため正確な値が得られない。

ハルセル試験は既報⁵⁾ のように標準寸法のハルセルを用い、陰極には銅板を用いた。メッキ電流は 15 A で、浴温は 55°C 、メッキ時間は 45 sec である。試験片の銅板はバフ研磨後、オルソケイ酸ナトリウム溶液で脱脂、

第1図 NaCl 添加量と電流効率

第2図 NaCl 添加浴のハルセル試験

5% シアン化ナトリウム溶液、水洗、希硫酸、水洗の順に処理して試験に供した。電源にはすべて蓄電池を使用した。

2-1-2 実験結果および考察

電流効率は第1図に示すように両浴とも NaCl 添加量とともに減少する。ただ Sargent 浴においては、 NaCl 2~4 g/l の添加がかえって電流効率を高めるのは不可解である。

電流効率測定の試験片のメッキを観察すると、Sargent 浴では 4 g/l 以上の添加で黒灰色無光沢のメッキとなる。ケイフツ化ナトリウム浴では光沢に与える影響はやや弱く、5~10 g/l で半光沢で灰色を帯びる程度である。

ハルセル試験の結果を第2図に示す。両浴とも NaCl 1 g/l の添加ですでに無メッキ部分が溶解し、添加量の増加とともに被覆力および光沢範囲は激減する。以上の結果から NaCl 1 g/l の添加で実用に適さないものと思われる。

上述のように塩素イオンが混入すると素地金属が溶解するがまず銅素地について検討した。

NaCl を添加した両浴に銅棒を単に浸セきただけでどの程度溶解するか、浴温 $55 \pm 1^\circ\text{C}$ における NaCl の量と溶解量の関係を第3図に示した。両浴の間には本質的な差異はなく、ともに NaCl 4 g/l から溶解量が激増することがわかる。

次にクロムの電析が起らないような低電流密度の陰極電流を通じている時、銅棒がどの程度溶解するか、 NaCl 7 g/l 添加した両浴について浴温 55°C で電流密度と溶解量の関係を求めた。結果を第4図に示す。図中の各点ではクロムの電析は起っていない。電流密度の増加とともに溶解量は減少するが、クロムが電析しない限り通電していても銅素地の溶解は避けられないことは明らかである。なお NaCl 7 g/l 以下の添加でもこのことは第2図からも明らかに認めることができる。試験に供した銅棒は純度 99.99% の電解銅板より作成したもので、表面はバフ研磨したものである。

第3図 無通電、浸セきのみによる銅棒の溶解

第4図 陰極として通電中の銅の溶解

第5図 陰極として通電中のニッケルの溶解

第6図 陰極として通電中の鉄の溶解

ニッケルメッキした試験片について低電流密度でのニッケルの溶解量を求め、銅の場合と同様にクロムが析出しない限り素地のニッケルメッキが溶解することを認めた。ニッケルメッキは2-ブチン-1, 4-ジオールを添加した光沢ニッケル浴によるものである。NaCl 7g/lを添加した両浴について電流密度と溶解量の関係を浴温 55°Cで求めた結果を第5図に示す。ニッケルメッキ層の溶解量は銅の場合とは逆に電流密度の増加とともに増加する点は注意を要する。しかし溶解量そのものは銅の 1/10 のオーダーである。分析による純度は不明であるが金属ニッケル板を試験片として同様の実験を行なったところ、電流密度の増加とともに溶解量が増加する傾向は同じだが、溶解量はニッケルメッキの場合の約 1/10 であった。

鉄素地の試験片について同様の実験を行なった。鉄素地の分析結果は C 0.03, Si 0.09, Mn 0.24, P 0.04, S 0.09, Cr 0.07, Cu 0.11% である。電流密度と溶解量との関係を第6図に示す。NaCl は両浴にそれぞれ 7g/l 添加し、浴温は 55°C で行なった。この結果によるとニッケルの場合と同様に電流密度の増加とともに溶解量が増加する傾向がある。光沢ニッケル素地では逆であるが、銅素地ではケイフツ化ナトリウム浴の方が Sargent 浴よりも溶解量が多く、鉄素地の場合はこの傾向がより顕著である。溶解量はニッケル素地の場合よりやや少ない。またケイフツ化ナトリウム浴では電流密度 12 A/dm² のあたりで溶解量が最大となるようであるが、この程度の最大は実験誤差によって生じたものとも考えられるが詳細な検討は別の機会にゆずった。鉄素地の場合はサビ発生などのために誤差が大きくなりやすい。

塩素イオンの除去法としては酸化銀を加える方法や浴を加熱して空気を吹き込む方法²⁾ などがあるが、いずれも実用的でなく浴の一部を捨て去ることが結局は経済的だとされている¹⁾。上記の NaCl を添加した浴で電流効率の測定を行なった際、陽極から塩素ガスの発生を認め

たので電解によって塩素イオンをどの程度除去できるかを検討した。すなわち NaCl 7g/l を含むケイフツ化ナトリウム浴で上述の電流効率測定法により電解時間の増加につれて電流効率がどのように上昇するかを求めて、間接的に塩素イオンの減少量を推定した。電解条件は液量 1l, 浴温 55°C, 電流濃度 5 A/l, D_K 50 A/dm², D_A 13 A/dm² (極板の裏面は計算に入れない) である。結果を第7図に示す。260 min の電解で電流効率は 24.8% にまで回復するが、この電流効率に相当する NaCl の量を第1図より求めるとまだ約 1.5g/l の NaCl が残存していることとなる。

この結果から見て陽極酸化による塩素イオン除去の可能性はあるが、本報では塩素イオン除去法の

詳細については実験を行なわなかった。

2-3 硝酸イオン

試薬特級の NaNO_3 ($\text{NO}_3/\text{NaNO}_3 \approx 0.730$) を 110°C で 1 hr 以上加熱乾燥したものを用いた。

電流効率の測定およびハルセル試験は塩素イオンの場合と同様である。ただし硝酸イオンの場合は素地金属の溶解がないため電流効率の測定でクロムの電着量はメッキ前後の重量差より求めた点異なる。

電流効率は第8図に示すように添加量の増加とともに減少し、その減少の度合は NaCl の場合よりも急である。ことにケイフツ化ナトリウム浴の方がはなはだしい。メッキの光沢を観察すると、Sargent 浴では 1g/l で製品としては全く不適当な曇りを生じ、2g/l では黒灰色となる。ケイフツ化ナトリウム浴はやや影響は少ないようであるが 2g/l で黒灰色を帯びる。

ハルセル試験の結果を第9図に示す。両浴とも添加量の増加とともに被覆力および光沢範囲は急減する。しかし無メッキ部分の溶解は起らない。結論として Sargent 浴では NaNO_3 として 1g/l, ケイフツ化ナトリウム浴では 2g/l が許容限度である。

2-3 リン酸イオン

試薬一級の $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

第7図 NaCl 添加浴の連続電解

第8図 NaNO_3 添加量と電流効率

第9図 NaNO_3 添加浴のハルセル試験 第11図 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 添加浴のハルセル試験

≈ 0.2652) をそのまま添加した。

電流効率の測定およびハルセル試験は硝酸イオンの場合と同じである。

電流効率は第10図に示すように添加量とともにほとんど直線的に低下する。低下の度合は少ないように見えるが横軸をモル濃度にすれば、かなり急なものとなる。試験片のメッキの光沢は両浴とも 7 g/l までは良好で、10 g/l で軽度の曇りを生じる程度である。

ハルセル試験の結果を第11図に示す。Sargent 浴では添加量の増加とともに被覆力がわずかに低下し、光沢範囲は 7 g/l 以上の添加で狭くなる。ケイフッ化ナトリウム浴では被覆力はほとんど変化なく光沢範囲の狭くなる程度も少ない。両浴とも $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ として 4 g/l までは悪影響がない。

2-4 総括

Sargent 浴 (CrO_3 250, H_2SO_4 2.5 g/l) とケイフッ化ナトリウム浴 (CrO_3 250, Na_2SiF_6 5, H_2SO_4 1.5 g/l)

第10図 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 添加量と電流効率

の両浴に NaCl , NaNO_3 , あるいは $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ を添加して、電流効率の測定およびハルセル試験によってメッキに与える悪影響を検討した。それぞれの単独添加の許容量として、 NaCl は両浴とも 1 g/l, NaNO_3 は Sargent 浴が 1 g/l, ケイフッ化ナトリウム浴は 2 g/l, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ は両浴とも 4 g/l である。

なお NaCl を添加した場合、銅、ニッケル、鉄などの素地金属がクロムの電着しないような低電流密度部分で溶解する現象について電流密度と溶解量の関係を明らかにした。銅素地は陰極電流密度が増加するとともに溶解量は減少するが、ニッケルおよび鉄素地においては陰極電流密度が増加すると、かえって溶解量も増加する逆の現象があることを認めた。

〔付記〕 本研究は昭和 36 年 6 月 12 日金属表面技術協会第 19 回講演大会において発表した。

(1959. 8. 28 受理)

文 献

- 1) P. Morisset, Chromium Plating, p. 135 (1954, Robert Draper Ltd.)
- 2) M. B. Diggin, The Purification of Electroplating Solutions, p. 3 (昭 29, 村田産業訳)
- 3) C. A. Snavely, Trans. Electrochem. Soc., 92, 40 (1947)
- 4) 著者ら, 名工試報告, 2, 124 (昭28)
- 5) 著者ら, 同上, 5, 373 (昭31)

ば合理的とはいえない。

- iii 基準は前もって通知なく変更することは合理的でない。
- iv 検査員の個人差, 同一検査員の気分などによる差をできるだけ少なくすることが必要。
- v 不合格%をあらかじめ設定することは不合理。
- vi 試験はあくまで厳密に実施し, 判定は適確な基準の適用による。

(33ページよりのつづき)

ムを合理的な運営といえるのではあるまいか。その他こまかい点を箇条書にすると次のとおりである。

- i 検査基準はその品物について工業的に達成可能なものでなければならない。
- ii その基準はあらかじめ見積価格に含まれているものでなければならない。すなわち素地材質, 表面状態の変化に際しては基準または価格の再考がなけれ