光沢ニッケルメッキの電着応力[†]

小 西 三 郎*

Stress in Electrodeposited Bright Nickel Coating[†]

Saburo KONISHI*

Stress of Nickel deposited in bright nickel plating baths was measured with Brenner and Senderoff type stress meter. Result is as follows.

- 1) The first class brighteners give compressive stress.
- 2) The second class brighteners give tensile stress.
- 3) When a little amount of the second class brightener is gradually added to the nickel plating bath with a certain ammount of the first class brighteners, tensile stress is increased. But, on the contrary, when a little amount of the first class brightener is gradually added to the nickel plating bath with a certain ammount of the second class brightener, tensile stress is not decreased more than a certain definite value.
- 4) Stress of nickel electrodeposited in the bath with acetylen type brightener and in Weisberg bath, differs greatly depending on the air agitation. When the air agitation is applied, stress in the deposit is greater than when it is not applied.
- 5) With the acetylene type brightener in nickel plating bath, the higher the concentration of Ni^{++} , H_3BO_3 and Dk is and the higher the current density is, the more decreases the stress of the nickel deposit. The higher the concentration of Cl^- and the higher the temperature of bath, the more increases the stress.

1. 緒 言

ナフタレン・スルホン酸塩およびサッカリンなどは、ニッケルメッキの電着応力減少剤としての作用があることは、すでに、よく知られている。これらの物質は、光沢ニッケルメッキ浴の第一次光沢剤と呼ばれているものである。光沢ニッケルメッキ浴には、いわゆるレベラーと呼ばれる第二次光沢剤が必要であるが、これが電着応力にどのような影響をおよぼすかは、よく知られていない。ゆえに筆者は、この点につき、実験を行なった結果について報告する。

2. 実 験 方 法

2-1 電着応力計

電着応力の測定に用いた応力計は、筆者の試作せる¹⁾ Brenner と Senderoff の Contractometer 型の電着応力計である。使用したラセンは、厚サ 0.026cm, 長サ 35.0cm, 幅 0.5cm の鋼帯をラセン状に巻いたものであり、その内側には、絶縁塗料を塗布した。これらの応力計およびラセン、電着応力の解析方法は、前報¹⁾²⁾にて報告したものと同様である。

[†] 電着物の応力に関する研究 (第3報)

* 布施市立工芸指導所 (布施市高井田中1の38)

Fuse Industrial Art Research Inst.

2-2 ニッケルメッキ液

ニッケルメッキ液としては、過酸化水素水、炭酸ニッケル、活性炭および弱電解処理により、不純物を除去したワット氏浴とスルファミン酸浴とを基準浴とした。

ワット氏浴

スルファミン酸浴

硫酸ニッケル	240g/l	スルファミン酸ニッケル	300g/l
塩化ニッケル	45g/l	塩化ニッケル	30g/l
ホウ酸	30g/l	ホウ酸	30g/l

2-3 第一次光沢剤、第二次光沢剤および表面活性剤

実験に使用した第一次光沢剤、第二次光沢剤および表面活性剤は第1表に示すとおりである。

その他の添加剤としては、硫酸コバルト、ギ酸ニッケルを使用した。

2-4 実験方法

2-2 のニッケルメッキ液に、2-3 の添加剤を単独に、あるいは適当に組み合わせ、また、電解液および電解条件を変化せしめて、実験を行なった。

なお、第二次光沢剤と言われるものは、電解中の消耗がはげしいので、大きな容量のビーカーにて実験を行ない。1回の実験ごとに、新しいメッキ液にて実験を行なった。メッキの厚サは、50A/hr/dm² にて 10μ のニッケルメッキが析出するものとして、電着応力の解析を行なった。

メッキ液は、ことわりのないかぎり、空気カクハンを

第 1 表

第一次光沢剤 (記号)	第二次光沢剤 (記号)	表面活性剤 (記号)
1,5ジ・ナフタレンスルホン(NDS)酸ナトリウム	ホルマリン (F) ゼラチン (G)	ラウリル硫酸ナトリウム (L)
1,3,6トリ・ナフタレンスルホン酸ナトリウム (NTS)	ブチンジオール (BDO)	
サッカリン (S)		
国産 A 社の第一次光沢剤 (A I)	国産 A 社の第二次光沢剤 (A II)	国産 A 社の表面活性剤 (A III)
国産 B 社の第一次光沢剤 (B I)	国産 B 社の第二次光沢剤 (B II)	
米国 C 社の第一次光沢剤 (C I)	米国 C 社の第二次光沢剤 (C II)	米国 C 社の表面活性剤 (C III)
米国 D 社の第一次光沢剤 (D I)	米国 D 社の第二次光沢剤 (D II)	米国 D 社の表面活性剤 (D III)

実施した。

3. 実験結果

3-1 第一次光沢剤の影響

1) ワット氏浴に、種々の第一次光沢剤を添加した場合の添加量の影響、一定添加量による電流密度および液温の影響をしらべた結果は第1図に示すとおりである。

すなわち、いわゆる第一次光沢剤と言われるものは、よく知られているように、圧縮応力のあるニッケルメッキが得られる。これらの第一次光沢剤中、サッカリンはその添加量が少量で、しかも圧縮応力は他のものに比べ

大きい。1,5ジ・ナフタレン・スルホン酸ナトリウムと1,3,6トリ・ナフタレン・スルホン酸ナトリウムとは、ほとんど同一の傾向を有し、また、1,3,6トリ・ナフタレン・スルホン酸ナトリウムと、国産B社および米国C、D社の第一次光沢剤とは、まったく同一の結果となっている。

メッキ条件では、電流密度の高いほど、また、液温の低い方が圧縮応力が増加する傾向がある。

国産A社の第一次光沢剤については、その添加量および一定添加量による電流密度において、前二者と少し変わった曲線となる。

2) スルファミン酸浴に、1,3,6トリ・ナフタレン・スルホン酸ナトリウムを添加した場合の添加量、電流密度および液温の影響をしらべた結果は、第2図に示すとおりである。

この場合には、特に液温の影響が大きく電着応力に影響し、液温の低い場合には、引張応力となり、40°C以上の温度において圧縮応力となる。

これらのスルファミン酸浴に、1,3,6トリ・ナフタレン・スルホン酸ナトリウムを添加した場合の電着応力の測定結果は、Diggin³⁾およびNewell⁴⁾の結果とよく一致している。なお、塩化物の存在は、電着応力を増加せしめるので、塩化物の存在しないスルファミン酸浴も発表されているが、Barrett⁵⁾は、陽極の溶解は、塩素イオンが存在しなくても、100%であると言っているが、筆者の実験では、陽極は不働化し、pHが次第に低下していくので実験を中止した。

第1図
ワット氏浴における第一次光沢剤の影響

第2図
スルファミン酸浴における1,3,6トリ・ナフタレン・スルホン酸ナトリウムの影響

第3図 第一次光沢剤と第二次光沢剤との関係

3-2 第二次光沢剤の影響

種々の第一次光沢剤の一定量を添加したメッキ液に、各種の第二次光沢剤を添加した場合および種々の第二次光沢剤の一定量に各種の第一次光沢剤を加えた場合の添加量の電着応力におよぼす結果は、第3図に示すとおりである。

一般に、第二次光沢剤と言われるものは、その添加量に従い、引張応力の方へ電着応力を増加せしめる。第一次光沢剤をぜんぜん含まないメッキ液に第二次光沢剤のみを添加した場合には、その電着応力は非常に大きい、第一次光沢剤の少量を添加すれば、電着応力は、急激に減少するが、ある一定量以上に添加しても、電着応力は、一定値以下にはならない。

1) ホルマリン

1, 5 ジ・ナフタレン・スルホン酸ナトリウム 7.5 g/l

にホルマリンを添加した場合には、ホルマリン 3cc/l 以内では、圧縮応力の範囲であるが、これより急激に上昇し、引張応力となり、5cc/l ともなれば $35 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ ($25 \times 10^3 \text{ psi}$) の引張応力となる。

第一次光沢剤をぜんぜん含まないメッキ液にホルマリンを 2cc/l 添加すれば、引張応力は約 $57 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ ($40 \times 10^3 \text{ psi}$) にもなるが、1, 5 ジ・ナフタレン・スルホン酸ナトリウムを 2.5 g/l 添加すれば、電着応力はほとんどなくなり、5

g/l 以上では逆に圧縮応力となる。

2) セラチン

1, 5 ジ・ナフタレン・スルホン酸ナトリウム 7.5 g/l にセラチンを加えた場合には、0.01 g/l くらいであれば圧縮応力であるが、それ以上となれば引張応力となる。

3) ブチンジオールおよび市販第二次光沢剤

これらの添加剤は、一般に同様な傾向を有している。すなわち、ブチンジオールとして 0.2 g/l、市販品の場合には 2cc/l までは、急激にその電着応力は引張応力の方へ増加するが、それ以上の添加量においては、それ以上の上昇はゆるやかである。

第一次光沢剤をぜんぜん含まないメッキ液にブチンジオール 0.2 g/l を加えた場合の電着応力は、引張応力で $85 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ にもなるが、これに 1, 3, 6 トリ・ナフタレン・スルホン酸ナトリウムを 2.5 g/l 加えると、

メッキ液の組成	電解条件		
	pH	temp	Dk
● ワット氏浴; NDS, BDO	4.0	50°C	3A/dm ²
○ ワット氏浴; NDS, F	4.7	45	"
● ワット氏浴; NDS, G	4.7	45	"
○ ワット氏浴; NTS, BDO	4.0	50	"
◎ ワット氏浴; S, BDO	4.0	50	"
△ ワット氏浴; A I, A II	4.0	50	"
□ ワット氏浴; B I, B II	4.0	50	"
× ワット氏浴; C I, C II	4.0	50	"
▼ ワット氏浴; D I, D II	4.0	50	"
⊗ スルファミン酸浴; NTS, BDO	4.0	50	"
■ ワイスベルグ浴	4.2	57	"

第4図 ワット氏浴における硫酸コバルトおよびギ酸ニッケルの影響とワイスベルグ浴の電着応力

$37 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ くらいに減少し、 10 g/l では約 $30 \times 10^3 \text{ kg/cm}^2$ となり、これ以上いくら第一次光沢剤を添加しても電着応力は減少しない。

4) ワイスベルグ氏浴

ワット氏浴に硫酸コバルト、ギ酸ニッケル、ホルマリンを加えた場合の電着応力は、第4図に示すとおりであるが、この場合の電着応力は、常に引張応力であり、その値は、前記の浴の電着応力よりも大である。

3-3 電解液の組成および電解条件

1, 3, 6 トリ・ナフタレン・スルホン酸ナトリウム 20 g/l とブチンジオール 0.2 g/l を添加したワット氏浴について実験した結果は、次のとおりである。

1) 電解液の組成

第5図に示すように、硫酸ニッケルおよびホウ酸は、その添加量に従い、徐々にあるが電着応力は減少するが、塩化ニッケルは、電着応力を増加せしめる。

2) 電解条件

第6図に示すように、電流密度が高いほど、電着応力は減少する。この傾向は、ワイスベルグ浴でも同様である。液温は低いほど、電着応力は減少する。これはワット氏とは²⁾ まったく逆の現象である。pHは4.0付近が高く、pHが高くても低くても徐々に減少している。

3-4 電解液のカクハンによる影響

第7図に示すように、ワット氏浴に1, 5ジ・ナフタレン・スルホン酸ナトリウムとホルマリンを添加したニッケルメッキ液では、空気カクハンを実施することにより電着応力は、圧縮応力より引張応力となるが、ブチンジオールおよび市販の第二次光沢剤を使用した場合の電着応力は、電解液を静止状態でメッキする場合、著しく減少する。ワイスベルグ浴も同様である。

3-5 表面活性剤の影響

第8図に見られるように、米国D社の表面活性剤の場合においては、静止浴での電着応力は、その添加により、圧縮応力から

第5図 電解液の組成の影響

第6図 電解条件の影響

引張応力になる以外は、カクハンの有無にかかわらず表面活性剤の添加により、一般に低い電着応力を与える。

4. 実験結果に対する考察

上記の実験結果を考察してみるに、光沢ニッケルメッキの電着応力の増加、減少を簡単に説明することは、不可能と考えられる。

しかし、この実験の結果から言いえることは、現在、問題となっている光沢ニッケルメッキのキ裂と言うことが電着応力とあまり関係がないのではないかと言うことである。すなわち、われわれが経験的に知っているニッケルメッキにキ裂の入りやすい浴組成は、

アセチレン型光沢浴 > ワイスベルグ浴 > セラチン浴 > ホルマリン浴 > ワット氏浴

の順序である。しかるに、本実験の結果から見られるように、電着

○ ワット氏浴; NTS 20g/l, BDO 0.2g/l, L 0.05g/l
 △ ワット氏浴; AI 20g/l, AII 2cc/l, AIII 1cc/l
 × ワット氏浴; CI 20g/l, CII 2cc/l, CIII 1cc/l
 ▼ ワット氏浴; DI 40g/l, DII 2cc/l, DIII 0.5cc/l

■ ワイスベルグ浴
 ◎ ワット氏浴; S 1g/l, BDO 0.2g/l
 ○ ワット氏浴; NTS 20g/l, BDO 0.2g/l
 △ ワット氏浴; AI 20g/l, AII 2cc/l
 □ ワット氏浴; BI 20g/l, BII 2cc/l
 × ワット氏浴; CI 20g/l, CII 2cc/l
 ▼ ワット氏浴; DI 40g/l, DII 2cc/l
 ● ワット氏浴; NDS 7.5g/l, F 2cc/l

第7図 カクハンの影響

第8図 表面活性剤の影響

応力の大小は、

ワイスベルグ浴>アセチレン型光沢浴 $\approx$ ワット氏浴²⁾

》セラチン浴>ホルマリン浴

という順位である。

すなわち、アセチレン型光沢浴とワット氏浴とでは、その商業的浴使用条件において、電着応力に大差がないにもかかわらず、その得られた電着物のキ裂の発生には、大きな差がある。

電着物のキ裂を云々する場合には、電着物の電着応力以外に、電着物の柔軟性、伸びおよび抗張力をも十分その条件としなければならないと考えられる。

5. 結 語

光沢ニッケルメッキの電着応力を Brenner と Senderoff の Contractometer 型の電着応力計にて測定し、次のような結果を得た。

1) 添加剤の種類により、得られた光沢ニッケルメッキの電着応力には、大きな差があり、その大小は、商業的使用条件においては、

ワイスベルグ浴>アセチレン型光沢浴および市販光沢ニッケル浴>ワット氏浴<セラチン浴>ホルマリン浴であり、前三者は、引張応力であるが、後二者は圧縮応力をあたえる。

2) 第一次光沢剤のみの添加は、圧縮応力をあたえるが、これに第二次光沢剤を添加すれば、引張応力の方へ電着応力は増加する。

3) アセチレン系光沢剤を使用した場合の電解液の組成は、大きな影響はないが、傾向としては、硫酸ニッケル、ホウ酸は電着応力を減少せしめる傾向を有し、塩化ニッケルには、逆に増加の傾向がある。pH は、4.0 付近が大きい。電流密度は高いほど電着応力は減少する。液温は低いほど電流応力は小である。

4) メッキ液のカクハンの有無は、電着応力に大きな影響をあたえる。すなわち、ホルマリン浴をのぞき、カクハンを行なった場合は、カクハンを実施しない場合よりも常に大きい。

5) 表面活性剤の添加は、電着応力を減少せしめる傾向にあるが、一部、例外的なものもある。

6) 本実験で得られた電着応力と、われわれが経験的に知っているメッキ浴の種類の違いによるメッキのキ裂の発生状態との間には、直接的な関係はない。

(1960. 7. 26 受理)

文 献

- (1) 筆者、本誌、11, 263 (1960)
- (2) 筆者、本誌、11, 273 (1960)
- (3) Diggin, Metal Progress, 66, Oct. 132 (1954)
- (4) Newell, AES Technical Proceedings, 101 (1956)
- (5) Barrett, Plating, 41, 169 (1956)

化学メッキ浴の調整と管理 (その1)[†]

呂 戊 辰*・松 本 誠 臣*

On Control of Chemical Plating Bath (No. 1)[†]

Studies on Chemical Plating (Part 5)

Boshin RO*, Shigeomi MATSUMOTO*

Chemical Plating bath is different from electroplating bath, and unstable such as that nickel ion contained in the bath is deposited without catalizer under certain conditions, that pH and temperature of the bath affect quantity and quality of the deposit, that composition of the bath changes successively in the course of plating operation. The authors have been studying the control of the chemical plating bath, and the obtained data for controlling the composition as well as variable factors of the chemical plating bath are herewith reported.

Reducing reagent must be added to the chemical plating bath within about one hour before the plating operation, then, pH is adjusted with ammonia water or sulfuric acid solution. Variable factors of chemical plating bath are nickel ion and hypophosphite ion concentration, pH, impurities, etc. Moreover, the temperature at plating operation affects quantity and luster of the deposit.

[†] 化学メッキに関する研究 (第5報)

* 武蔵工業大学生産機械工学科 (東京都世田谷区玉川等々力町)

Musashi Institute of Technology