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

1. 緒 論

化学メッキ液をつくる場合のその浴組成については、すでに述べたが、この与えられた浴組成に浴を製作した後調整する必要がある。すなわち、化学メッキ浴は電気メッキ浴とその性質を異にし浴は変化しやすいため、与えられた浴組成の試薬を単に調合したのみでは、その試薬の調合の条件により強力な還元剤である次亜リン酸イオンが分解し、粒状の金属ニッケルを析出させ、さらにまた、不純物などが含まれている場合、この不純物がニッケルイオンの還元触媒として働き、一層ニッケルイオンの析出を助け、メッキ操作中でなくともニッケル、次亜リン酸イオンの濃度が変化し、メッキ時には与えられた浴組成ときわめて異なった組成になる場合があり、次亜リン酸塩を調合する条件および時間が問題となる。また浴の pH は析出物に重大な影響を与えるが、与えられた浴組成の試薬のみにては、これら試薬の純度などより、一定の pH に調節することは不可能である。それゆえ試薬調合後に pH を調整する必要がある。さらにメッキ操作中、化学メッキは電気メッキと異なり浴以外、すなわち陽極よりニッケルイオンの供給がなく浴中のニッケルイオン濃度は刻々変化する。またこれに伴ない還元剤の濃度、pH も変化する。それゆえ従来、化学メッキ浴は多くの場合 1 回限りの使用で廃却し、新たな浴を調製することが行なわれて来ているが、使用せる浴を調整し、再生を行なうことができればきわめて経済的に有利であると考えられる。そこで著者らは本報において新しいメッキ浴の調整とメッキ浴の成分変動因子につき調査したことにつき述べる。

2. 実験方法および結果

2-1 次亜リン酸塩の添加時期

化学メッキ浴を作るに当たり、まずメッキ浴を 40～50℃ に加熱し、所定量の硫酸ニッケルまたは塩化ニッケルを完全に溶解させ、次に有機添加剤、たとえば酢酸ナトリウムを加え、カクハンしながら十分に溶解してから、次亜リン酸ナトリウムを添加する。次亜リン酸ナトリウムの添加時期は前項でも述べたように、メッキ開始までの期間の長短により次亜リン酸イオンの分解が支配されると考えられる。すなわち、メッキ開始直前に添加すれば次亜リン酸イオンの分解はきわめて少ないと考えられるが、メッキ直前の浴温は少なくとも 80～90℃ まで加熱されているため、この時に急激に添加すると、急激な次亜リン酸ナトリウムの溶解に伴ない微粒子のニッケルを浴中に析出せしめてしまう。それゆえ、次亜リン酸ナトリウムの添加時期はメッキ開始 1 hr 前がよいようである。しかしながら浴温が 80～90℃ においてもニッケル

イオンと次亜リン酸イオンの比率がある一定限度以内においては上述のようなニッケルの微粒子は析出しない。この限度を超えて添加すると急速に分解し微粒子のニッケルが

次亜リン酸塩 0.224 M/l
酢酸ナトリウム 0.120 "

第 1 図

析出しはじめる。この割合は $\text{Ni}^{++}/(\text{PO}_2)^{--}$ の比が 0.25～1.60 の間にある。メッキの最適条件のこの割合は第 1 図に示したように 0.30～0.80 である。それゆえ、この範囲においてメッキ直前に次亜リン酸塩を添加することがよいと考えられる。また、アルカリ性メッキ浴においてはメッキ操作温度は酸性浴ほど高くないゆえ、温度の上昇による次亜リン酸イオンの分解は酸性浴ほど問題にならない。

2-2 pH の調整

化学メッキにおける pH は析出にきわめて大きい影響を与える。たとえば極端に低い場合は被メッキ体が鉄素地であると置換現象が起こり、メッキしたときの密着性を低下させる。またあまり高いと非鉄合金の場合は溶解されて、浴中に不純物として残存する。また析出の厚さはきわめて pH 値によって左右される。それゆえメッキ液調合後 pH を所定の値に調整する必要がある。この調整に使用する薬品としては、主として pH を高める目的のためにカセイソーダ、アンモニア水、炭酸ナトリウムなどが使用され、また低めるためには 1N の硫酸溶解が使用される。pH を調整する時期はメッキ浴を調合したのち、すなわちメッキ操作直前にすることが行なわれている。

2-3 メッキ浴組成の変化因子

化学メッキ浴は電気メッキのように一つの浴を調整してから、その寿命はかなり長期間にわたり管理して使用することはできない。このことは化学メッキ浴が不安定であることに基因している。しかも化学メッキ浴は金属イオンを析出させたのち、これを補充されることがないゆえ、化学メッキ浴の変化は必然的に起こるものであるが、これを調整、再生して電気メッキと同様長期間の使用に耐えるようにするためには、化学メッキ浴の成分変化のメッキ面におよぼす影響について調査する必要がある。いま浴の変化の重要な因子を列挙してみると次のとおりである。

- (1) 被メッキ体金属の種類
- (2) ニッケルイオンと次亜リン酸イオンの比率
- (3) pH の変化
- (4) 温度の変化
- (5) 浴組成の比率と pH の関係

(6) 有機物の添加量

などである。

2-3-1 被メッキ体金属の種類の浴に対する影響

化学メッキ浴はメッキされる金属の種類によって浴の変動を受けやすい。またさらに金属よりも不導体メッキの場合も浴を変化しやすい。これはそのメッキされる金属の種類によって、使用する浴の種類、すなわち、酸性、塩基性のいずれかの浴を決定しなくてはならない。たとえば銅合金を酸性浴でメッキする場合において、pH=4.5の浴を採用すれば、ニッケルイオンが被メッキ体表面全域に析出するまでに要する最少限度の時間までに脱亜鉛現象が起こり、浴中に混入した亜鉛イオンは酸性浴中で種々な作用を呈する。すなわち、電気メッキにも見られる析出物の色沢を悪くする現象を呈する。また銅イオンが多量に浴中に共存するようになると、被メッキ体に鉄素地を使用した場合、メッキ直前に置換反応が行なわれメッキの密着性を低下させ、フクレの発生の原因となる。

アルミニウムのように化学的に活性な金属は浴中で浸食されると同時にニッケルイオンが置換反応で、還元による析出以前にアルミニウム素地にニッケルが析出してしまうことになる。しかしながら逆に酸性浴でメッキすべき金属をアルカリ浴でメッキを行なわんとすると、該金属の表面はアルカリ性で不活性となり密着性のあるメッキが得られない。その代表的な例はステンレス鋼である。ステンレス鋼は酸性浴においても pH の低い値の浴

においてのみ密着性あるメッキが得られる。以上の事実より化学メッキ浴およびメッキそれ自体は被メッキ体金属の種類によりきわめて影響を受けるゆえ、被メッキ体の材質によって浴を選定する必要がある。

2-3-2 ニッケルイオンと次亜リン酸イオンの比率およびニッケルイオン濃度の析出量に与える影響

ニッケルイオンと次亜リン酸イオンとの比率は前述したように、その比は 0.25~1.6 の間がよい。すなわち各比率をもった浴で 1 hr に析出する析出量を調べた結果を第 1 表に示す。この結果によると還元剤の次亜リン酸イオンは必ずしも過剰に添加する必要はない。すなわち最適の比率は 0.4~0.55 である。この比率の範囲内で、被メッキ体の表面積から大体時間によってその析出量の概算ができる。しかしながら浴中のニッケルイオンの含有量は限定されており、電気メッキのように陽極から供給がないため、析出効果がよいほど、短時間にニッケルイオンが浴中で低下する、すなわち、析出量に反比例して、浴中のニッケルイオン濃度が減少する。メッキ時間と析出量の関係を示せば第 2 表のとおりである。この結果によるニッケルイオン、次亜リン酸イオンの比率および pH を一定にし温度を 80~85°C に保った場合、析出量は時間に比例していることがわかる。しかしながら第 2 図に示したように浴中のニッケルイオン濃度と析出量とはきわめて関係が深いので、長時間のメッキに対しては浴中のニッケルイオン濃度の減少に伴ない、析出量も減少すると考えられる。また第 3 図には時間と厚さ

(μ) との関係を示したが、だいたい第 2 表の結果と一致している。以上の結果より、化学メッキ浴においてニッケルイオンと次亜リン酸イオンの比率は析出量に影響を与え、また短時間のメッキにおいてはメッキ量は時間に比例するが、長時間の使用によりニッケルイオン濃度が極度に低下した場合には析出量に影響を与えることがわかる。

2-3-3 pH の変化

化学メッキ浴においてはニッケルイオンが析出すると同時に水素イオンを生じ pH 値がメッキ操作中

次亜リン酸ナトリウム 10 g/l
pH 5.0, 温度 78~79°C

第 2 図

塩化ニッケル 30 g/l, 次亜リン酸
ナトリウム 10 g/l, 酢酸ナトリウム
10 g/l, 温度 80°C

第 3 図

第 1 表

ニッケル・イオン 次亜リン酸イオン比 M/l	1 hr の間に沈セキした 重量 mg/cm ²
0.27	22.8
0.30	23.5
0.35	24.5
0.40	25.3
0.45	25.7
0.50	25.0
0.55	22.3
0.60	19.5
0.70	18.1
0.90	18.0
1.34	18.6

第 2 表

pH 5.0

ニッケルイオンと 次亜リン酸の比率	メッキ時間 (mg/cm ²)		
	30 min	60 min	120 min
0.37	4.45	23.5	47.5
0.40	4.25	25.3	51.0
0.43	4.15	25.7	52.8
0.50	4.05	25.0	51.0
0.60	4.00	22.3	43.9
0.63	4.00	19.5	41.6
0.80	3.90	18.1	39.2
1.00	3.85	18.0	39.0
1.30	"	18.6	34.8
1.325	"	"	34.3

第 3 表

添加した有機酸の種類 M/l			pH	
			メッキ前	メッキ後
酢	酸	0.16	4.700	3.1
"		0.30	4.665	3.9
ク	エ	0.10	4.680	4.1
ン	酸	0.20	"	4.4
		0.30	4.673	4.3
		0.40	4.670	4.5

常に変動する。この変動割合を次の実験により調べた。
すなわち、メッキ浴組成として

塩化ニッケル 0.094 M/l

次亜リン酸ナトリウム 0.283 M/l

浴を調合したのち、アンモニア水または硫酸水溶液によって pH を所定の値に調節したのち $85 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に温度を保ち、1mm×5cm×3cm の軟鋼板の試料を 1 hr 浴中で連続的にメッキを実施し、メッキ前の pH とメッキ後の pH とを比較検討した。その結果を第 3 表に示す。

この結果によるとメッキ前後によって pH 値は著しく変化していることがわかる。さらに pH の変化は析出量にきわめて影響を与える。この結果を第 4 図に示した。

この結果によると pH=6.0 で析出量は最高となり、pH 値が低下するに従って析出量は減少することがわかる。

2-3-4 温度の変化

化学メッキの析出量はまた温度によっても左右される。すなわち、可溶性ニッケル塩、可溶性次亜リン酸塩および緩衝剤を含むニッケル浴は比較的常温において安定であるが、これが常温以上になると触媒的表面（被メッキ体）の存在しない場合でも金属ニッケルの不規則な化学的還元が徐々に行なわれる。この自然分解は温度、時間および浴成分、特にニッケルイオンと次亜リン酸イオンの比率の高いほど不安定で起こることは前述したとおりであるが、メッキ中の浴温が高い場合にはニッケルイオンと次亜リン酸イオンの比率が前記の範囲にあっても、浴内の黒色沈殿物の形成により浴の急速な分解を招き、メッキ面にあらわに不滑な析出物を形成する。第 5 図

次亜リン酸塩 0.283 M/l
塩化ニッケル 0.094 "
クエン酸ナトリウム 0.055 "

第 4 図

硫酸ニッケル 30 g/l
次亜リン酸ナトリウム 10 "
酢酸ナトリウム 10 "

第 5 図

に温度と析出量の関係を示した。この結果より化学メッキ浴よりニッケルの析出率、すなわち、触媒的還元は温度の函数であり、この函数はだいたい対数函数を示している。100°C から 80°C に温度が低下したとき、メッキの析出量は 50% 近く減少している。すなわち、50~80°C まではゆるやかに上昇して析出するが、80~90°C になると析出量は急激に上昇する。100°C になると最高の析出量を示している。しかしながら高温においては上述のようにメッキ面は不平滑、無光沢になる。化学メッキにおいても電気メッキと同様、pH と温度のもっともよい条件で得られる析出物はカタサが高く、かつ光沢のよい面が得られる。すなわち、電気メッキの場合は温度が光沢に与える影響が大きい。たとえばクロムメッキにおいては、40°C 以下の浴温では光沢メッキ面を得ることができない。そのもっともよい温度範囲は 50~55°C である。化学メッキも同様に温度によって光沢が異なる。第 6 図は光沢メッキの得られる pH と温度範囲を示したものである。この結果によると、72~98°C の間は光沢析出物の生成範囲であって、65°C 以下になると、ほとんど光沢範囲から外れる。また 100°C 以上となると粗面になる。また pH の高いほど、析出量は大きい、低くなると析出速度は低下し、光沢にもぶくなる。光沢範囲は pH=4.0~5.3 である。

3. 総括的結論

- (1) メッキ浴の調製にあたり次亜リン酸ナトリウムはメッキ操作 1 hr 前に添加することがもっともよい。
- (2) pH はメッキ操作直前に常に調整する必要がある。
- (3) メッキ操作中、ニッケルイオン、次亜リン酸イオン、pH などは必然的に変化するが、これらはメッキ析出量およびメッキ面に影響を与える。
- (4) 被メッキ体の材質によってメッキ浴を選定する必要がある。
- (5) 温度は析出量およびメッキ面の光沢に影響を与える。

本研究は硬化クロム(株)と大森クロム(株)の援助に

第 6 図

よるものであることを付記す。(1960. 7. 28 受理)

文 献

- (1) Brener and Riddell, Grace E., Nickel-plating by chemical reduction U. S. 2,532,283 (Dec. 5 1950)
- (2) Brener and Riddell, Grace E., Cobalt-plating by chemical reduction U. S. 2,532,283 (Dec. 5

1950)

- (3) Talmey, Paul and Crehan, William J. Assignors to General American Transportation Corp, Process of chemical nickel plating U. S. 2,658,839 (Nov. 1953)
- (4) 呂戊辰, 防食腐食討論会原稿 (1958)

温水中におけるアルミナイズド鋼の耐食性[†]

多賀谷正義*・伊佐重輝*・播磨治美*

Corrosion Resistance Property of Aluminized Steel in Various Hot Aqueous Solutions Hot-dip Aluminum Coating on Steel (Rept. 8)

Masayoshi TAGAYA*, Shigeteru ISA* & Haruyoshi HARIMA*

Using the same specimens and solutions as described in the previous report¹⁾, the e.m.f.-versus time (for one week) of mild steel/Al or Al alloy cells in various aqueous solutions at 60°C was investigated.

In hot tap water, every Al or Al Alloy is temporarily nobler (cathodic) than steel at the instance of immersion, but again returns to the basic state (anodic) sooner or later and finally provides sacrificial protection to the steel. But when Al or Al alloy is nobler than the steel temporarily, the steel electrode surface is attacked more or less. In hot distilled water, it may be said that every Al or Al alloy does not become cathodic. In hot sodium chloride solution, every Al or Al alloy provides sacrificial protection to the steel, except in the case of commercial Al (98%) which shows temporary potential reversal in the M/1000 solution. In hot dilute sulphuric acid and aluminum sulphate solutions, even if Al or Al alloy is always anodic to the steel, the steel electrode is generally attacked because the solution temperature is high.

¹⁾ M. Tagaya & S. Isa, Jour. Metal Finishing Soc. of Japan, 10, 441 (1959)

1. 緒 言

アルミナイズド鋼そのものの常温および 60°C の各種 pH 値の溶液中における耐食性についてはすでに報告し¹⁾, また切断部とかピンホール, キ裂などの欠陥がメッキ層に存在して下地の鉄が直接腐食環境にさらされるようになった場合, メッキ層のアルミニウムが下地の鉄に対して常に犠牲陽極となってこれを保護するかわいなか, すなわち構成せられた Fe-Al 接触電池 (Galvanic cell) の電位差が, さらされる溶液の種類, 濃度, またメッキ層アルミニウムの組成によっては長時間を経過すると次第に減少し, ついにその極性が逆転してアルミニウムが貴電位 (陰極) となり, 鉄が卑電位 (陽極) となっ

てアルミニウムの陰極防食的保護作用がなくなるか, または最初から極性が逆転している場合が起こることが, アルミニウムが空気共存下の液中においてその表面にち密な保護皮膜を生成する特性上から考えられるから, 各種の水溶液 (水道水, 蒸留水および食塩, 硫酸, 硫酸アルミニウムの希薄溶液など) 中での鉄-アルミニウム電池の挙動を観察し, アルミニウムの鉄に対する陰極防食的保護作用に検討を加えることは当然必要で, 常温の水溶液の場合についての検討結果は前報²⁾で述べた。

2. 目 的

本研究では液温が上昇すればアルミニウムの保護皮膜生成特性も変わり, したがって鉄-アルミニウム電池の挙動も当然異なってくることが考えられるので, 前報と同様アルミニウムメッキ浴組成と同一のアルミニウムおよびアルミニウム合金と軟鋼とをもってそれぞれ各種水

[†]「溶融アルミニウムメッキの研究」(第8報)

* 大阪大学工学部 (大阪市都島区東野田)
Osaka Univ. Fac. of Eng.