61S, 24S, AC4A, AC4B, 4種の材質について直流定電流法により硬質陽極処理の処理条件を検討した結果は次のようである。

(1) 61Sにつき $-5^{\circ}\text{C}\sim+10^{\circ}\text{C}$ の範囲で温度を変化したときの電圧—時間曲線を求めた。また電流密度を $2.0\sim4.0\text{ A/dm}^2$ に変化したときの電圧—時間曲線を求めた。

(2) 低濃度浴 (硫酸 100g/l + シュウ酸 15g/l) と高濃度浴 (硫酸 380g/l + シュウ酸 10g/l) の2種の浴について処理実験を行なった。その結果61Sは両液で処理可能であった。24S, AC4A および AC4B は低濃度浴では皮膜が得られなかったが、高濃度で皮膜を得ることができた。

(3) 61Sについて電圧時間曲線を検討し次の実験式を得た。

$$\frac{x_1 - x}{y_1 - y} = mx + C$$

24Sについても本式が適用できることがわかった。

(4) 電食とその防止法を検討した。初期の電食には低い電流密度で皮膜の安定化をはかることが有効であった。(1960-5-16 受理)

文 献

- (1) F.G.Gillig, Study of Hard Anodizing for Aluminium Alloys W.A.D.C. (1953)
Tech. Report P. B. 11320 U.S.A. (1953)
- (2) S.Wernick, R.Pinner, Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys (1956)
- (3) 友野理平, 本誌, 9, 460 (1958)
- (4) 福島敏郎, アルミニウム鋳物合金の硬質陽極酸化, 東京都立工業奨励館報告, No. 8, 55 (1959)
- (5) A. E. Sweet, Practical Aspects of Aluminium Hard-Coating, Plating, Nov. 1191 (1957)
- (6) 宮田聰, 金属, 29, 918 (1959)
- (7) 岸石重成, アルミニウム合金に対する硬質陽極処理の研究, 三菱技報, 12, [1] 77 (1960)
- (8) 角田一男, 鍍金技術研究会技術資料, XXXV, (1959) (35年5月)
- (9) 福島敏郎, 本誌, 11, 136 (1960)
- (10) Mater. in Design Eng., April, 9 (1960)

光沢ニッケルメッキの添加剤について†

清水 輝夫* 浅田 幸作*

Bright Nickel Plating with Some Addition Agents

Teruo SHIMIZU, Kosaku ASADA

Levelling action on bright nickel plating, with saccharine, naphthalenedisulfonic acid and butyrdiol as addition agents, was studied by microphotography. Levelling ratio was increased in proportion to the quantity of butyrdiol and decreased inversely to the quantity of current density and magnitude of notched angle on the surface of base metal (copper). Residual stress in metals electrodeposited from watts type bright nickel plating bath with saccharine, ethylenecyanhydriin, gelatin and butyrdiol were measured by Hoar method. When saccharine and naphthalenedisulfonic acid, were added, compressive stress remained in the electrodeposit, but when added ethylenecyanhydriin, gelatin and butyrdiol, tensile stress remained.

1. 緒 言

硫酸ニッケルメッキ浴の添加剤について、第1報では主として光沢作用のあるサッカリンと他の添加剤とを併用したメッキの光沢現象を報告したのであるが、その後添加剤のうちで非常に平滑化作用のある添加剤が使用されるようになり、D.Gardner¹⁾ はアセチレン系の炭化水素を用いて、その平滑化作用の効果を、また Ernst

Raub²⁾ はある市販品を使用して平滑化作用の現象を報告している。また E. Bertorelle, J. R. Bellabone, C. Bordonali³⁾ 3氏はプロパギルアルコール、ブチンジオールなどの添加は鏡面光沢を呈すると報じている。

われわれはこの平滑化作用のある添加剤を選定してその効果を調べ、さらにその添加剤がいかにメッキ皮膜の内部ヒズミに及ぼすかを調べた。メッキ皮膜の内部ヒズミについてはいろいろ実験され報告されている⁴⁾⁵⁾。われわれの実験は Hoar の実験方法を用いて、サッカリン、ナフタリンスルホン酸ナトリウム、ブチンジオール、ゼラチン、エチレンシアンヒドリンなどを添加してメッキ皮膜の応力を測定した結果を報告する。

† 添加剤とレベリング作用および内部ヒズミへの影響 (第2報)

* 名古屋市工業研究所 (名古屋市熱田区六番町3-24)
The Nagoya Municipal Industrial Institute

写真1 $\times 250 (\times 1/2)$

④ 添加剤 0

⑤ プテンジオール0.2g/l
サッカリン1g/l添加⑥ ベンツアルデヒドスルフォ
ン酸ニッケル 4g/l

2. 実験および考察

2-1 Hall Cell Test

添加剤選定のためピリジン、ピペリジン、ピペラジン、ニコチン酸および三重結合を有するプロパギルアルコール、3メチルペンチン1オール3、プテン1オール3、2プテン1.4ジオールとサッカリンおよびナフタリンスルホン酸ナトリウムとを併用してHall Cell Testを行った結果は、三重結合を有する物は非常に光沢作用があるが、プテンジオール以外は0.1cc(35%水溶液)/l以上になると糸状にメッキされ、弱電部は全然メッキされず、0.3~0.6cc(35%水溶液)/lで弱電部はわずかにメッキされなかった。これに反してプテンジオール単独では0.1g/l添加で無光沢となるが、サッカリンを1g/l添加すると光沢を呈し、0.2g/lで光沢良好、0.3g/lでは非常に光沢を呈し、0.8g/l以上になると強電部がややコゲの状態になった。さらに空気カクハン、陰極移動のピーカー試験ではサッカリン1g/lを併用すると、0.08g/lで非常にすぐれた光沢を呈した。

2-2 平滑化作用の実験

2-1の実験結果に基づき、プテンジオールについて次の

第1図 プテンジオールの添加量と H/h の関係

実験を行なった。

2-2-1 実験方法

$5 \times 25 \times 0.5$ cm

の銅板に深さ約

120μ , 30° , 90° の

角度を刻み、硫酸

ニッケル 240g/l,

塩化ニッケル 45

g/l, ホウ酸 30g/l

浴を使用して、温

度 45°C , pH 4.2~

4.5 においてサッ

カリン、ナフタリ

ンスルホン酸ナ

トリウム、プテン

ジオールを添加し

て陰極電流密度

1, 3, 5 A/dm² で各々ニッケルメッキをほどこし、顕微鏡で断面を観察した。谷部のメッキ層の厚さを H 、平面のメッキ層の厚さを h として H/h と陰極電流密度、角度および添加剤の量の関係を調べた。

2-2-1 実験結果 (第1図および写真1 ④ ⑤ ⑥を参照)

(1) 顕微鏡写真 顕微鏡写真 ④⑤⑥は銅試験片に 60° の角度を刻み、陰極電流密度 3 A/dm² で添加剤 0 ④, サッカリン 1g/l とプテンジオール 0.2g/l ⑤, およびベンツアルデヒドスルホン酸ニッケル 4g/l ⑥を添加し各々ニッケルメッキをしたもので、平滑化効果率 H/h は ④は 1.6, ⑤は 4, ⑥は 2.5 で、プテンジオールは非常に平滑化作用があることがわかった。また Ernst Raub の報告のように、層状組織の幅は谷部にいくに従って広くなり、結晶の発達が進んでいることがわかる。

(2) 平滑化効果率に及ぼす添加剤の種類、角度および陰極電流密度の影響 (第1図参照) ワット浴に、サッカリン単独、ナフタリンスルホン酸ナトリウムおよびプテンジオールを添加し、 30° , 90° の角度を刻んだ銅試験片にメッキして H/h を調べたが、サッカリン、ナフタリンスルホン酸ナトリウム各々単独添加の場合は、無添加の場合とあまり変らなかったが、プテンジオールと併用すると非常に平滑化効果が現われ、添加量の増加とともに大きくなり、特にプテンジオール 0.1g/l より 0.2g/l に増加したときは顕著であった。刻んだ角度の異なる場合では、陰極電流密度、添加剤量が同じでも、 90° 角度 (第1図の②④⑥) より、 30° 角度 (第1図の①③⑤) の方が H/h は大きく、また陰極電流密度の影響については平滑化効果率は、1 A/dm² (第1図①②) が一番大きく、3 A/dm² (第1図③④), 5 A/dm² (第1図⑤⑥) の順になった。

2-2-3 考察

光沢ニッケル浴の添加剤は、光沢剤サッカリン、ナフタリンスルホン酸ナトリウムなどとさらに平滑化剤とに分類される。前者は一般に結晶粒子を細かくするものであるが、平滑化剤はさらに局部的に結晶の発達を抑制する作用があって、平滑化剤の補給が不足の場所は結晶

が発達するのであって、凹部は凸部に比し平滑化剤が不足がちとなりやすく、また角度の小さな位置は大きな位置よりも補給が不足となり結晶が発達する。また平滑化剤は電解により分解してその効力を減少し、その減量は電流量に比例するから、電流密度の大きいほど平滑化剤の損失が大となり、平滑化効果率が減少するものと考えられる。

2-2-1 結果

三重結合を有する化合物は一般的に平滑化作用があるが、ブチンジオールは好適添加量の範囲が比較的広く (0.1 ~ 0.7 g/l), そして単独添加の場合 0.1~0.2 g/l の少量では、無光沢メッキ状態を呈するが、サッカリン、またはナフタリンスルホン酸ナトリウムと併用添加すると非常に光沢を生じた。その平滑化効果率はその量が増加するに従い増加し、また陰極電流密度および凹凸角が小さいほど増加した。

2-3 内部応力測定の実験

2-3-1 測定の方法

Hoar の方法を採用して 試料の湾曲方向に対して外部より反対方向に力を加え、その力を測定して内部応力を計算した。

2-3-2 実験方法 (第2図参照)

実験装置は第2図に示す。

- ① 0 ④ B 0.3 g/l
② ECH 0.1 g/l ⑤ G 0.01 g/l
③ B 0.01 g/l ⑥ S 0.05 g/l

第4図 引張強サとの関係

第2図

第3図

- ⑦ S 0.2 g/l ⑧ S 1 g/l ⑨ NS 5 g/l
第5図 (a) 圧縮応力と厚サの関係

- ⑩ G 0.01 g/l, S 1 g/l
⑪ ECH 0.01 g/l, S 1 g/l
⑫ B 0.3 g/l, S 1 g/l
⑬ B 0.4 g/l, S 1 g/l
⑭ B 0.5 g/l, S 1 g/l

第5図 (b) 圧縮応力と厚サの関係

試験片 (15×1×0.3cm) (材料軟鉄片) の片面および固定部をパラフィンでおおい、自由端に鏡および自由端より 2.2cm の位置に直径 0.12cm, 長さ 7cm の軟鉄棒を直角に合成樹脂で接着した。軟鉄棒を2個のコイルの中央に挿入し、試験片を脱脂洗浄し、ワット型ニッケル浴に数種の添加剤を添加してメッキしながらコイルに電流を通して常に試験片の位置を一定に保ち、その電流量を測定してヒズミを計算した。メッキ前にコイルの電流量と荷重との関係を測定してメッキ後の電流量を荷重に換算した。メッキ面積は 10cm², 電流密度は 4A/dm², 温度 40°C, pH 4.6, 浴は 500cc のワット浴, 硫酸ニッケル 240g/l, 塩化ニッケル 45g/l, ホウ酸 30g/l を使用した。

2-3-3 計算式 (第3図参照)

ニッケルメッキをすることにより試験片はメッキされた部分はその内部応力に応じていずれかの方向に湾曲するものと考えられる。

メッキ層の電着によって生ずる応力は各部均一と考えられるから、任意断面において、応力によって生ずるモーメントを M とする。このメッキによって生ずる曲げモーメントに対して、誘導起電力 P が逆方向に働く。したがって起電力の加わる点より x の距離にある部分の変位 y との関係は次式 (弾性変形の式) によって表わされる。

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{Fx - M}{2EI}$$

E : ヤング率

I : 断面慣性性能

x について積分すれば、

$$\frac{dy}{dx} = \frac{P}{2EI}x^2 - \frac{M}{EI}x + C$$

$$x = l \text{ において } \frac{dy}{dx} = 0$$

第6図 応力と厚サとの関係

$$0 = \frac{Pl^2}{2EI} - \frac{Ml}{EI} + C \quad C = -\frac{Pl^2}{2EI} + \frac{Ml}{EI}$$

$$\therefore \frac{dy}{dx} = \frac{P}{2EI}x^2 - \frac{M}{EI}x - \frac{Pl^2}{2EI} + \frac{Ml}{EI}$$

$x=0$ において $\frac{dy}{dx} = 0$ (P と応力と平衡状態であるから)

$$\frac{Ml}{EI} = \frac{Pl^2}{2EI} \quad \therefore M = \frac{Pl}{2}$$

$$A \text{ の回りのモーメント } M = Sba \left(\frac{a}{2} + \frac{t}{2} \right)$$

$$\therefore \frac{Pl}{2} = Sba \left(\frac{a}{2} + \frac{t}{2} \right)$$

$$S = \frac{l}{b(a+t)} \cdot \frac{P}{a} = \frac{l}{bt} \cdot \frac{P}{a} \quad (a \ll t \text{ の場合})$$

$$\text{瞬間的応力 } S' = \frac{l}{bt} \cdot \frac{dP}{da} \dots\dots\dots (1) \text{式}$$

ただし S : 応力 l : 試料の長さ

b : 試料の幅 t : 試料の厚さ

a : メッキ層の厚さ P : 湾曲防止力

2-3-4 実験結果

(1) エチレンシアンヒドリン, プチンジオール, セラチンを添加した場合 (第4図①~⑤参照) 添加剤が0 (①) のときおよびエチレンシアンヒドリン0.1g/l (②), プチンジオール0.1g/l (③) および0.3g/l (④), セラチン0.01g/l (⑤), 各々単独添加の場合メッキ膜は、引張応力を受けている。その応力は圧縮応力に比して非常に大きい結果を得た。メッキ層の非常に薄い場合は測定困難であるが、メッキ層の厚さが増すに従って、応力の増加率は減少していく。プチンジオールの添加量が増加すると応力は増加する。(第4図②④参照)

(2) サッカリン, ナフタリンスルホン酸ナトリウム添加の場合 (第5図(a)参照)

サッカリン0.2g/l (⑦) および1g/l (⑧), ナフタリンスルホン酸ナトリウム5g/l (⑨) 各々単独添加した場合は、圧縮応力であった。サッカリンの量が減少すれば圧縮応力は減少し、0.05g/l (第4図⑥) の少量では引張りの応力が作用している。無添加の場合は引張応力であるからそれに近くなる。

(3) サッカリン, およびナフタリンスルホン酸ナトリウムに(1)の添加剤を併用した場合 (第5図(b)⑩~⑭参照)

サッカリン1g/l にセラチン0.01g/l (⑩), エチレンシアンヒドリン0.1cc/l (⑪), プチンジオール0.3g/l (⑫), 0.4g/l (⑬), 0.6g/l (⑭), 各々併用添加した場合は、いずれもサッカリン単独添加したときよりも、圧縮応力は小さくなるが、圧縮応力を受けている。そしてプチンジオールの添加量を増加すると圧縮応力が減少した。

第6図は、第4図および第5図を使用して、(1)式より瞬間応力を計算した引張応力および圧縮応力とメッキ厚さとの関係を示す。

2-3-5 考 察

ワット浴に添加剤無添加の場合、メッキ層は引張応力を受けているが、プチンジオール, エチレンシアンヒドリンおよびセラチンを単独使用した場合には光沢作用はあまりないが、内部応力は非常に大きく引張りの力を受けている。サッカリン, ナフタリンスルホン酸ナトリウムを各々単独添加すると半光沢を呈し、内部応力は圧縮の力を受けるようになる。サッカリンにセラチン, エチレンシアンヒドリン, プチンジオールを各々併用すると、その量を適当に選べば、その応力は各々単独添加の場合よりも小さい量に保つことができる。メッキ層が応力を受けていることは、結晶格子がひずんでいるためであるが、応力が減少するためには、結晶格子のヒズミが減少する場合と、圧縮ヒズミを受けた結晶と引張ヒズミを受けた結晶とが混晶し全体として応力が小さい場合とがあり、上記添加剤を併用した場合後者の場合であろうと考えられる。ヒズミの生ずる原因については究明することは困難であるが、生じたヒズミ量を変化させることは添加剤によりある程度可能であり、これは添加剤が結晶粒の大きさを変じ、あるいは不ぞろいに、あるいは配列の仕方に、あるいは粒間の状態に関係するためと考えられるが、この実験では内部構造は推定できないので、X線その他の方法で調べなければならないと思う。

3. 結 論

(1) メッキ浴に三重結合を有する2-ブチン1.4ジオールにサッカリンおよびナフタリンスルホン酸ナトリウムを各々併用添加するとメッキ面は平滑化作用を呈して光沢は非常に良くなる。

(2) 平滑化作用は2-ブチン1.4ジオールの添加量が増加するとともに大きくなり、刻ミ込ミ角度および陰極電流密度が減少すると増加する。

(3) セラチン, エチレンシアンヒドリンおよびプチンジオールはメッキ層に引張りの応力を生ぜしめその力は大きい。

(4) サッカリン, ナフタリンスルホン酸ナトリウムはメッキ層に圧縮の応力を生ぜしめる作用がある。

(5) 上記(3)(4)の添加剤を適当量併用すると圧縮応力を小さい値に保つことができる。

この実験でヒズミ測定に関し、名古屋市工業研究所吉田亨氏のご援助を賜ったことを感謝する。

(1960-5-20 受理)

文 献

- (1) D. Gardner Foulke, Metal Finishing 54 Oct. (1956)
- (2) Ernst Raub, Plating, 45, No. 5 (1958)
- (3) R. Pinner, Metal Finishing, 56, June. (1958)
- (4) B. Kuser, " " 56, " (1958)
- (5) Hoar, Trans. Inst. Metal Finishing 34, 354 (1956~57)