研 究 ノ ー ト

ニッケルメッキ液中の懸濁物がメッキ皮膜に及ぼす影響について

Effect of Suspension in Electroplating Solution on Bright Nickel Plating

柳下 相三郎*・桐 沢 忠*

Aisaburo YAGISHITA* and Atsushi KIRISAWA*

1. 緒 言

メッキ液中の微細な懸濁物がメッキ製品の外観および耐食性に大きな影響を及ぼすことは衆知の事であり、ピンホールやザラツキなどの発生原因およびその機構はそれぞれ究明されている。しかし、メッキ液中の微細な懸濁物の量とザラツキなどの関係を数量的にあつかったものがなく、単に口過によって、これの解決を行なっている現状である。

本研究では光沢ニッケルメッキ液の清澄度(濁度)の基準をもうけ、液中の微細な懸濁物が、メッキの仕上がりにどのような影響を及ぼすかを調べた。

2. 実験方法

2-1 懸濁物の標準組成および濁度の基準決定

メッキ液に混入する懸濁物は、各工場によって同一のものでないから、これを基準化することははなはだ困難であり危険でもあるが、いずれにしても現場に即応したものを考えねばならない。

このため、光沢ニッケルメッキ液中の懸濁物を一定期間口過機で捕集し分析したところ、その大部分は

- (イ) 酸化ニッケル末 (ロ) 酸化鉄および水酸化鉄
(ハ) 黄色系ケイソウ土末および炭素末

であることが判明した。このため懸濁物の標準組成を

酸化ニッケル末 30% 酸化第二鉄末 50%
水酸化第二鉄 20%

の混合物とし、水の濁度が白陶土 1 ppm 懸濁しているものを、濁度 1 度としたごとく、これら混合組成物が光沢ニッケルメッキ液に 1 ppm 懸濁した液を濁度 1 度として以後の実験をすすめた。

2-2

光沢ニッケルメッキ液のごとく着色している液の中の微量な懸濁物の量を知ることには非常に困難である。特に

メッキ液は硫酸ニッケルなどの濃度によって着色の度合が異なるため、試験液の濃度による呈色を考慮し、

硫酸ニッケル 200~300 g/l

塩化ニッケル 45 g/l

の範囲で、懸濁物を混入させ濁度線図を作成した。東洋口紙 No. 5C の口過液をその濃度における濁度 0 度の基準とした。第 1 図は濁度線図を示す。

線図の使用法

試験液は、主として硫酸ニッケルの濃度により呈色の度合が異なるので、東洋口紙 No. 5C で懸濁物を除去した後、38φ 試験管に取り、フィルター 500 mμ により光电比色計で透過率を測定し、横軸の透過率に読みを合わせた垂直線を引く。次に、試験液を口過せず、そのまま同様に 38φ 試験管で透過率を測定し、左縦軸の該当目盛から横軸に平行な直線を引き、さきの横軸からの垂直線との交点を求めて、その点の濁度を右縦軸の目盛について読むと、これが試験液の濁度となる。

2-3 被メッキ物の型状および材質

0.2 dm² の鉄素地板を片面バフ研摩仕上げたもので型状は第 2 図に示す。

第 1 図 濁度線図

* 株式会社三進製作所 (名古屋市市中村区亀島町)
Sanshin Filter Manufacturing Co., Ltd.

2-4 メッキ液の組成および条件

研磨および脱脂方法は、一般に用いられている方法を採用し、紙面の都合上割愛する。

(i) 銅メッキ液

(1) 組 成

シアン化第一銅	60 g/l
シアン化ナトリウム	80 "
カセイカリウム	20 "
チオシアン化カリウム	15 "
pH	12.0~12.4

(2) 操作条件

温度	60~70°C	液量	4 l
メッキ時間	25 min	陰極面積	1 dm ²
陰極電流密度	3.5 A/dm ²	PR 法	20 s : 5 s
空気カクハン	有		

銅メッキの操作は口過して懸濁物を除去した後にメッキしたので、今回のニッケルメッキ液の実験目的より除外した。

(ii) 光沢ニッケルメッキ液

(1) 組 成

硫酸ニッケル	250 g/l	塩化ニッケル	45 g/l
ホウ酸	30 "	DNS	15 "
ブチンジオール	0.5 "	pH	4.0~4.2

(2) 操作条件

温度	45~50°C	液量	4 l
メッキ時間	20 min	陰極面積	1 dm ²
電流密度	4 A/dm ²		

(iii) 実験用メッキ装置

実験装置は第3図に示す。

(1) 4.5 l のガラス槽

(2) カネカロン布で陽極袋作成

(3) ストロークポンプで空気カクハン

(4) 電熱による加熱

メッキは、実験用試片を5枚1組とし、同一の濁度に対して屈曲板2回、平板3回行なった。

第2図 試験片

第3図 実験メッキ装置

3. 実験値の評価法および実験結果

3-1 実験値の評価法

(i) ピンホールの評価

JIS 規格試験に順じて測定し

ハン点 3mm 以上のもの	1点につき	10 点
3~1mm のもの	"	3 点
1mm のもの	"	1 点

単位面積 (1 cm²) 当たりの数で表わすとともに、5枚の平均をその濁度の評価とする。

評価	フェロキシル試験	評価	フェロキシル試験
1 cm ² 当たりハン点数	1 cm ² 当たりハン点数		
5	—	2	5 未満
4	1 未満	1	8 "
3	2 "		

(ii) ザラツキの評価

薄い方眼紙を試験片にかぶせ、表面を柔いチョークで摩擦し、一辺 5mm の正方形 80 個の各々のワク内にザラが大小をとわず 1 点以上あれば、そのワク内は発生 1 として評価した。

評価	評点	発生個数	評価	評点	発生個数
5	80	0	2	32	49
	79	1		17	64
	65	16	1	16	65
4	64	20		0	80
	49	32			
3	48	33			
	33	48			

(iii) 光沢度

観察のみに頼るので主観も入るが、一応次のごとく評価した。

光沢全面	5	光沢 ¾	4
光沢 ½	3	光沢 ¼	2
無光沢	1		

(iv) 気泡穴の有無

メッキの際発生するガスによるメッキ面のピット

ピット発生	なし	5
"	¼	4
"	½	3
"	¾	2
"	全面	1

(v) あらゆる面からみた製品の

外観		
商品価値あり	5	
上記より落ちる	4	
やや不良	3	
価値なし	2	
メッキ不良	1	

第1表 実験結果

濁度	試料 番号	ピンホール		ザラツキ		光沢度	気ホウ穴	外 観	備考
		ハン点 /cm ²	評価	評 点	評価				
0°	1	0.15	4	80.0	5	5	4.6	5.0	ピン 生 あ り の
	2	0.04	4	78.6	5	5	4.6	5.0	
	3	0.17	4	79.0	5	5	4.8	5.0	
	4	0.15	4	80.0	5	5	4.6	4.9	
	5	0.16	4	80.0	5	5	4.3	4.8	
	平均	0.13	4	7.96	5	5	4.6	4.9	
10°	6	0.48	4	78.0	5	5	4.6	4.6	
	7	0.71	4	76.0	5	5	4.3	4.6	
	8	0.45	4	77.0	5	5	4.3	4.4	
	9	0.42	4	75.0	5	5	4.1	4.1	
	10	0.75	4	76.0	5	5	3.9	4.0	
	平均	0.56	4	76.4	5	5	4.3	4.2	
20°	11	0.37	4	73.6	5	5	3.9	4.6	
	12	0.61	4	69.6	5	5	4.1	4.9	
	13	0.96	4	65.4	5	5	4.0	4.3	
	14	0.51	4	63.0	4	5	4.0	4.6	
	15	0.75	4	69.4	5	5	3.9	4.1	
	平均	0.64	4	68.2	5	5	4.0	4.5	
30°	16	0.73	4	63.8	4	5	3.9	4.4	
	17	1.13	3	53.4	4	5	3.9	4.7	
	18	1.50	3	53.8	4	5	3.9	4.6	
	19	0.93	4	50.2	4	5	3.6	4.1	
	20	1.12	3	47.4	3	5	3.7	4.3	
	平均	1.08	3	53.7	4	5	3.8	4.4	
40°	21	1.29	3	33.8	3	5.0	3.6	3.7	
	22	1.36	3	27.2	2	5.0	3.6	4.0	
	23	1.61	3	27.4	2	5.0	3.9	4.0	
	24	1.49	3	25.2	2	5.0	3.7	4.0	
	25	1.25	3	15.6	1	5.0	3.7	3.9	
	平均	1.40	3	25.8	2	5.0	3.7	3.9	
50°	26	1.83	3	6.2	1	4.7	3.0	3.3	ザ ラ 全 面 ツ キ 発 生
	27	1.45	3	4.4	1	4.9	2.7	3.3	
	28	1.36	3	3.2	1	4.7	2.9	3.4	
	29	1.30	3	1.0	1	4.9	3.3	3.6	
	30	1.19	3	0.2	1	4.9	3.0	3.3	
	平均	1.43	3	2.1	1	4.8	3.0	3.3	
60°	31	1.49	3	1.2	1	4.4	2.9	3.0	ピ ン 生 増 加 ル
	32	2.05	2	0.8	1	4.7	2.7	2.7	
	33	2.01	2	1.2	1	4.6	2.9	2.9	
	34	1.86	3	0.4	1	4.1	2.9	3.3	
	35	2.25	2	0.4	1	4.4	3.0	3.3	
	平均	1.93	3	0.8	1	4.4	2.9	3.0	
70°	36	1.09	3	0.8	1	4.3	3.3	3.1	
	37	2.09	2	0.4	1	3.9	2.9	2.9	
	38	2.04	2	0.6	1	4.1	3.1	3.1	
	39	1.98	3	0.2	1	4.4	2.9	2.6	
	40	2.32	2	0.2	1	4.4	2.3	2.6	
	平均	1.90	3	0.4	1	4.2	2.9	2.9	
80°	41	2.17	2	0.2	1	3.7	2.9	2.6	
	42	1.71	3	0	1	4.1	3.0	2.6	
	43	1.77	3	0	1	4.0	2.9	2.9	
	44	2.18	2	0.2	1	3.4	2.7	2.7	
	45	1.80	3	0.2	1	3.9	2.4	2.6	
	平均	1.92	3	0.1	1	3.9	2.8	2.4	

濁度	試料 番号	ピンホール		ザラツキ		光沢度	気ホウ穴	外 観	備考
		ハン点 /cm ²	評価	評 点	評価				
90°	46	1.75	2	0	1	3.9	2.3	2.6	
	47	2.42	3	0	1	3.7	2.7	2.7	
	48	1.73	2	0	1	3.7	2.9	2.7	
	49	2.50	3	0	1	3.4	2.7	2.7	
	50	1.78	2	0	1	3.6	2.4	2.0	
	平均	2.04	2	0	1	3.7	2.6	2.5	
100°	51	1.84	3	0.2	1	3.6	2.6	2.6	
	52	1.75	3	0	1	3.9	2.6	2.6	
	53	2.18	2	0	1	3.6	2.6	2.7	
	54	2.72	2	0	1	3.4	2.6	2.6	
	55	2.36	2	0	1	3.7	2.3	2.4	
	平均	2.17	2	0	1	3.7	2.5	2.6	
150°	56	2.60	2	0	1	3.7	2.3	2.7	
	57	2.40	2	0	1	3.5	2.7	2.7	
	58	2.34	2	0	1	3.0	2.1	2.3	
	59	3.03	2	0	1	3.7	2.3	2.0	
	60	3.53	2	0	1	3.0	2.7	2.0	
	平均	2.78	2	0	1	3.3	2.4	2.3	
250°	61	2.85	2	0	1	3.5	1.8	2.0	
	62	3.39	2	0	1	3.3	1.8	2.0	
	63	3.56	2	0	1	3.0	2.0	2.0	
	64	3.30	2	0	1	3.0	1.8	2.0	
	65	3.21	2	0	1	2.8	2.3	2.0	
	平均	3.26	2	0	1	3.1	2.0	2.0	

3-2 実験結果および考察

(i) 実験結果

第1表は、平板3回、屈曲板2回の平均値を示す。

(ii) ピンホール発生と濁度の関係

第4図の鎖線で示されている曲線は、平板試験片を同一濁度について3回メッキした平均結果を、破線は屈曲試験片の2回についての結果（いずれも実験結果省略）を示したもので、実線が第1表の結果である。

これによれば、ピンホールの数はメッキ液中の懸濁物の量が多くなるにしたがって増加する。

(iii) ザラ発生と濁度の関係

第1表のザラと濁度の関係を表わしたのが第5図である。これによると、ザラツキの発生は濁度が高くなるにしたがって爆発的に増加する。

(iv) 総合評価および考察

第6図は第1表の実験結果に基づいて、ピンホール、ザラツキ、光沢度、気ホウ穴および外観の評価が濁度とどのような関係にあるかを示したものである。

評価項目 および 評価値に 検討を要する点もあるが、我々が実験の始めに莫然と考えていた結果、すなわち、ニッケルメッキ液中の微細な懸濁物はメッキ仕上がり面に悪い影響を及ぼすということを、ある程度数量的に確認することができた。

(i) ザラツキはわずかな懸濁物によっても極端に発生

第4図   ピンホール発生傾向

第5図   ザラツキ発生傾向

- し、30度以上になると両者は比例関係を越えて爆発的な傾向を示す。
- (ロ)   ピンホール、気ホウ穴および外観は100度付近まで比例して発生するが、以後、濁度の増加にはあまり関係がない。
  - (ハ)   近年、光沢剤としてメッキ液中の不純物にある程度鈍感な薬品が市販されているので、懸濁物にあまり影響されないうが、濁度50度以上になると、ザラツキなどの発生により光沢を失いはじめる。

第6図   総合評価

4. 結 論

以上、不完全ではあるが、まず光沢メッキ液中の微細な懸濁物の標準組成を、酸化ニッケル末 30%，酸化第二鉄末 50%，水酸化第二鉄 20% とし、これら混合物がメッキ液中に懸濁混入している ppm 量を濁度として表示した。

次に、濁度すなわち懸濁物の量を変化させて、光沢ニッケルメッキを行ないメッキ仕上がり面を観察した。この結果、ピンホール、気ホウ穴などはある程度濁度と比例関係にあるが、ザラツキのみはこの比例限界を越えて急激に増加することが判明した。

このため、光沢ニッケルメッキ液中の懸濁物の量は 20 ppm 以下に保つことが望ましいという結論に達した。

終りに本研究に対してご指導を賜った名古屋工業技術試験場の林楨一博士にあつくお礼申し上げる。

(1962. 12. 3 受理)

金属表面技術天然色オートスライド完成（頒布中）

種 類	コ マ 数	所 要 時 間	頒 価		備 考
			会 員	一 般	
スライド「アルミニウムの陽極酸化」	1 1 5	2 9分	7,500円	10,000円	同調テープシナリオ付
「メッキ技術（基礎研摩）」	8 6	2 6	6,500	8,500	〃
「表面硬化」	8 0	2 8	6,000	8,000	〃
「ライニング・コーティング」	7 0	2 7	6,000	8,000	〃
「塗装」	7 3	2 0	6,000	8,000	〃
「溶融亜鉛メッキ」	5 5	1 8	5,000	7,000	〃

- 1. 頒布希望品目、数量、社名、所在地、担当者（所属部課名とも）を明記の上、代金および送料を添えて申し込んで下さい。
- 2. 申込日から約 10 日目に品物をお渡します。
- 3. 頒価には送料（包装料、発送郵税）などは含まれていないので実費（1 本の場合 300 円、2～3 本 400 円、4 本以上 500 円）を申し受けます。
- 4. 受領済の代金は一切返却しません。
- 5. 頒布をうけたスライドの模写複製等を禁じます。
- 6. 申込先 東京都千代田区神田岩本町 2 共同ビル 金属表面技術協会 スライド係