ニッケルメッキの均一電着性について†

大久保敬吾*・永井周造*

Throwing Power of Nickel Solutions

Keigo OKUBO* and Shuzo NAGAI*

It is important for the improvement of mechanical properties and corrosion resistance of the article to control the distribution of the plated metal on its surface. It is commonly known that alkaline bath always gives larger throwing power than acid bath. It is true in practice that distribution of metal produced by bright nickel bath is inferior to that by non-bright Watts' bath.

The authors studied on the control of throwing power by using a curved cathode in tank and investigated the effects given by brightening agents, surface active agents, bath composition, and operating conditions.

The following results were obtained:

- (1) Addition of 1st class brightening agents hardly affect the throwing power. However, 2nd class brightening agents, except thiourea and gelatine, reduce the power and the reduction of the power is more remarkable when their amounts of addition are larger.
- (2) Most of surface active agents improve throwing power, but they give lower values as seen in 2nd class brightening agents when their concentrations are excessively high.
- (3) When sodium chloride, instead of nickel chloride, is added to Watts' bath, conductivity and throwing power of the bath are improved.
- (4) In general, when current density is increased, throwing power is reduced. When air agitation is applied to the solution, throwing power is larger as compared with the case of no agitation.

1. 緒 言

複雑な形状の品物全体に、平滑でしかも金属分布の均一なメッキをすることは、製品の機械的性能、耐食性などの品質向上にとってきわめて重要な問題である。ある形状の品物をメッキするとき、品物全体に均一な厚さにメッキする能力を浴の均一電着性と呼ぶが、一般にシアン化銅メッキのように、平滑化作用の少ないメッキ浴ほど均一電着性は優れており、ニッケルメッキのように微視的均一電着性、すなわち、平滑化作用の優れたメッキ浴ほど、均一電着性は多くの場合劣ることが知られている。

均一電着性は、メッキ槽内での幾何学的な関係によってのみ決定される一次電流分布が、実際に電流を流したときに電極界面で生じる分極現象によって、一次電流分布が修正されたときの電流分布、すなわち、二次電流分布と電流効率によって決定される。メッキ分布に対して

もっとも支配的なのは一次電流分布であり、これを最良に保つことがもっとも有効な手段であり、一次電流分布と均一電着性の関係については、Raub³⁾、Vagramyan⁴⁾らの報告がある。しかしメッキ作業において、個々の場合についてメッキ槽と電極の幾何学的関係を決定することは、作業性の点から難しい問題である。そこで浴組成とメッキ作業諸条件により、二次電流分布のもっとも重要な要素である析出の際の分極と浴の電導度を変え、一次電流分布を改善することができれば、実際の作業上著しい利点となる。

メッキ浴の均一電着性を測定する方法には、それぞれの実験面での要求と合致するように考えたいろいろの方法があり⁵⁾⁶⁾⁷⁾、また理論的な検討もされているが、均一電着は多くの因子によって支配されるために、その真の大きさを知ることが困難であるという報告³⁾もある。

そこで本研究では、実際のメッキ作業に近いと考えられる、屈曲陰極の金属分布を膜厚計で実測する方法により、ニッケルメッキの添加剤、浴組成、メッキ作業諸条件および浴電導度と均一電着性の関係について検討したので報告する。

† ニッケルメッキの均一電着性に関する研究 (第1報)

* 長野県精密工業試験場 (長野県岡谷市)

Nagano Prefecture Precision Industrial Res. Inst.

第1表 各種光沢剤の均一電着性

第2光沢剤	第1光沢剤	—	DNS 7g/l	TNS 20g/l	PTSA 2g/l	サッカリン 1g/l
		19.2	20.3	20.3	20.9	19.3
ブチンジオール	0.2 g/l	18.6	17.6	17.6	18.6	18.2
プロパギールアルコール	0.002 ㏎	16.7	19.7	18.9	18.9	19.4
チオ尿素	0.1 ㏎	21.2	19.1	20.0	20.8	23.5
ホルマリン	2.0 cc/l	17.7	18.1	19.1	20.6	18.6
クマリン	0.1 g/l	17.9	18.8	18.6	16.2	17.9
ゼラチン	0.01 ㏎	20.0	21.2	19.7	20.0	17.9
普通浴				22.8		
ワイズベルグ浴				16.2		

DNS—1・5ナフタリンジスルホン酸ナトリウム, TNS—1・3・6ナフタリン
トリスルホン酸ナトリウム, PTSA—パラトルエンスル, ポンアミド

とめたものが第1表である。光沢剤無添加のワット型ニッケル浴の均一電着性は 19.2% で、第1光沢剤の添加により、わずかではあるが均一電着性は増加する傾向にある。一般に第1光沢剤として分類されている添加剤は、光沢ニッケルの均一電着性を低下させる因子ではないといえる。これに対して第2光沢剤を単独で使用する、チオ尿素、ゼラチンを除き均一電着性にかなりの低下が認められるが、実際面では、第2光沢剤のみで用いることはほとんどなく、むしろ第1光沢剤と第2光沢剤を組合せた場合の結果が問題となる。第1光沢剤と第2光沢剤を併用すると、一般的傾向として、均一電着性は著しく低下することが認められるが、逆に均一電着性を向上させるものとして、チオ尿素とゼラチンがある。チオ尿素の場合、ほとんど第1光沢剤の種類に関係なく、均一電着性の向上が顕著である。しかしメッキ面は光沢面とならず、実用困難であり、また陽極表面は黒色となり、陽極の溶解が著しく阻害されているものと思われる。チオ尿素につぐものはゼラチンで、高度の平滑化作用を要求しない場合は、均一電着性の向上に役立つ。特に、1.5 ナフタリンジスルホン酸ナトリウムと併用したときに顕著である。平滑化作用の優れているブチンジオールの添加は、すべての第1光沢剤との併用において、均一電着性を減少させる。また、第1光沢剤として硫酸ニッケル、第2光沢剤として硫酸コバルトおよびホルマリンを含むワイズベルグ浴は、平滑化作用がほとんど認められないと同時に、均一電着性ももっとも悪いことが分る。したがって、これらの結果よ

り、第2光沢剤に属する添加剤は、必ずしも均一電着性を劣化させるものであるとはいえない。

第3, 4図に第2光沢剤の添加量と均一電着性の関係を示すが、一般に添加量が多くなるにしたがい均一電着性は低下する。特にブチンジオールにおいてはその傾向が著しく、0.1 g/l の添加量で低下が認められ、0.2 g/l で最低の値を示し、それ以上の添加量ではほぼ同一の均一電着性となる。この結果は、清水

ら⁹⁾の報じている平滑化作用の結果とはまったく逆で、均一電着性を望む場合には、平滑作用を抑え、添加量を少なくして作業する必要があることが分る。ゼラチンも、添加量を多くすると均一電着性は低下する傾向を示すが、0.05 g/l 以上の添加により、ふたたび均一電着性は向上する。これは高電流密度部分における電流効率の低下によるもので、本来工業的にあまり望ましいことではなく、0.02 g/l 以下の添加量にすべきである。

3-2-2 界面活性剤

界面活性剤は、水素気泡と陰極表面との間の表面張力を減少させることにより、水素気泡を陰極から遊離させ、ピットを除去する目的で使用するが、各種界面活性剤の挙動を比較すれば、第5, 6図のようになる。界面活性剤の4種のいずれの場合にも、添加することにより均一電着性の向上が認められる。しかし添加量の範囲は狭く、特に発泡性の少ない界面活性剤として報告されている¹⁰⁾メタクリヤ E-40 および純度60%のラウリル硫酸ナトリウムにその傾向が著しく、0.05 g/l の添加

第3図 ブチンジオール添加量と均一電着性の関係

第4図 ゼラチンの添加量と均一電着性の関係

第5図 界面活性剤の添加量と均一電着性の関係

量が限度である。また0.2 g/l以上の添加量で均一電着性の向上が認められるのは、セラチンの過剰添加にみられたと同様、高電流密度部分の電流効率の低下によるものと思われる。

ラウリル硫酸ナトリウムと市販ピット防止剤の均一電着性に及ぼす効果は顕著で、添加量の許容範囲も比較的広いことが知られるが、過剰の添加は他の界面活性剤と同様、均一電着性の低下を示すことが明らかである。すなわち、光沢ニッケルメッキ浴に界面活性剤を使用する場合、表面張力を40 dyne/cmまで下げる添加量、0.05~0.1 g/l程度の添加が好ましいと考えられる。

3-3 塩化ナトリウムの浴電導度および均一電着性に及ぼす影響

3-3-1 浴電導度

ワット浴の塩化ニッケルの代りに塩化ナトリウムを使用しても、皮膜の性質および平滑化作用に変化がないことをDomnikov¹¹⁾は報告しているが、ここでは光沢ニッケルメッキ浴に多量のナトリウム塩を添加することにより、浴電導度を大きくして、均一電着性を増すことを目的に、ワット浴の塩化ニッケルを塩化ナトリウムに代えた浴（以後塩化ナトリウム浴と呼ぶ）について、柳本電気伝導度測定装置MY-6型を用いて比較実験を行った。

ワット浴と塩化ナトリウム浴の硫酸ニッケルの濃度を変えた場合の浴電導度は、第7図に示すように、濃度を増すとともに電導度は増加するが、ワット浴では350 g/l、塩化ナトリウム浴では300 g/lで最高の値を示し、それ以上の濃度になると逆に低下の傾向を示す。また光沢剤として、1.5 ナフタリンジスルホン酸

第6図 市販ピット防止剤の添加量と均一電着性の関係

方法として、浴濃度を高めればよいわけであるが、このことは浴の汲み出しを意味するので、ナトリウムのようなアルカリ金属を添加する方が、浴電導度を高くする場合には効果的である。

ワット浴の塩化ニッケルおよび塩化ナトリウム浴における、塩化ナトリウムの濃度の浴電導度に及ぼす影響は、第8図に示すとおりであり、濃度を増すにしたがい直線的に増大する。またその増加の傾向は、塩化ニッケルに比べて塩化ナトリウムの方が顕著で、硫酸ニッケルの濃度の影響よりも大きいことが分る。

一方、第9図より明らかのように、ホウ酸の濃度を変えていくことにより、ワット浴と塩化ナトリウム浴は一致しないが、濃度の増加とともに浴電導度は低下する傾向がある。すなわち、ワット浴ではホウ酸の量を増すにしたがい、浴電導度はしだいに低下し、50 g/lを過ぎれば逆にわずかながら上昇する。塩化ナトリウムの場合には、30 g/lまでは浴電導度の増加が認められ、30 g/l以上になると漸次減少していく。このように濃度を増しても電導度がよくなり、逆に低下することは、ホ

第7図 硫酸ニッケル濃度と浴電導度の関係

第8図 塩化ニッケルおよび塩化ナトリウム濃度と浴電導度の関係

第9図 ホウ酸濃度と浴電導度の関係

第10図 硫酸ニッケル濃度と均一電着性の関係

第11図 塩化ニッケルおよび塩化ナトリウムの濃度と均一電着性の関係

ウ酸が水溶液中でわずかにイオン化するにすぎないこと、濃いホウ酸溶液（0.5 mol またはこれ以上）中では、ホウ酸は重合する傾向を示す事実¹²⁾のためと考えられる。

3-3-2 均一電着性

硫酸ニッケルの溶解度は、室温で約 460 g/l、50°C で 570 g/l であるといわれており¹²⁾、特定の使用目的に適当な濃度が用いられているが、一般には高速度析出の立場から、高濃度のものが使用される傾向にある。第10図はワット浴および塩化ナトリウム浴の硫酸ニッケル濃度を変えてえられた均一電着性の変化を示す。これによれば、硫酸ニッケルの含有量が多くなるにしたがい、ワット浴も、塩化ナトリウム浴においても均一電着性は増加するが、ワット浴では 250 g/l、塩化ナトリウム浴では 350 g/l 以上の濃度で低下の傾向を示す。なお、ワット浴の 400 g/l の濃度において急激な均一電着性の上昇が認められるのは、前述のゼラチンの過剰添加、界面活性剤の過剰添加にみられたと同様に、高電流密度部分の電流効率が減少するためのものと考えられる。

第11図は、ワット浴および塩化ナトリウム浴の、塩化ニッケルと塩化ナトリウムの濃度を、それぞれ変化した場合の均一電着性である。この結果は第8図の浴電

導度と同様で、明らかに濃度に比例して激増することが分る。塩化物の含有量は、陽極の溶解を促進すること、浴電導度を高くし、均一電着性を良好にする点で、比較的高い値がよいわけであるが、陽極で塩素イオンが酸化され、発生期の塩素の発生により、有機光沢剤、特に不飽和の有機物の塩素化がおこるので、実用上、許容量には限界がある。

さらにホウ酸についての実験結果では、第12図に示すように、ほぼ浴電導度の傾向と同じで、特に塩化ナトリウム浴では著るしい変化は認められないが、ワット浴では 40 g/l でもっとも低い均一電着性となる。

これらの結果から、塩化ナトリウム浴は浴電導度が大きく、この浴から得られるメッキは、いずれの場合にもワット浴に比較して、均一電着性の優れていることは明らかであり、浴電導度と均一電着性の結果は必ずしも一致しないが、多くの場合、浴電導度の良好な浴は、均一電着性の大きいことが明らかとなった。

4. メッキ条件の影響

4-1 電流密度

第13図は、ワット浴に光沢剤を添加した浴の、均一電着性の電流密度による変化を示したものである。均一

第12図 ホウ酸濃度と均一電着性の関係

第13図 電流密度と均一電着性の関係

第14図 空気カクハント均一電着性の関係

電着性は、電流密度を大きくすることにより、著るしく低下することが認められる。一般に、メッキの高速化のために高電流密度を使用する場合、金属分布の不均一は避けられないことが明らかである。したがって高速で、しかも均一なメッキ皮膜をうるためには、高電流密度使用の不利を補うために、メッキ槽内における幾何学的配置、メッキ浴組成などを十分考慮する必要がある。

4-2 カクハン

カクハンを行えば、陰極表面における金属イオンの補給がよく行なわれるから、均一電着性を増す因子である浴電導度を大きくし、限界電流密度を大きくできる。結果は第14図に示すように、空気カクハン強くするにしたがい、均一性は明らかに増加するが、しかしあまり激しくカクハンすると、逆に激減する傾向がみられる。このことより、カクハンがあまり激しいと、分極を減ずる結果となり、均一電着性を悪くするものと考えられる。その限界は、2000 cc の試験槽でほぼ 0.5 l/min の空気量である。

5. 結 論

以上の実験結果を要約すると次のとおりである。

(1) 各種メッキ浴の均一電着性について実験した結果、アルカリ銅浴がもっとも優れており、一般に酸性浴は均一電着性が劣り、特に平滑化作用の優れている光沢ニッケル浴において、その傾向の著るしいことが分った。

(2) 第1光沢剤は、均一電着性にたいした変化は与えないが、第2光沢剤と併用すると、ほとんど低下を示し、第2光沢剤の種類によっては向上する場合もある。均一電着性を向上させる第2光沢剤は、チオ尿素、セラチンで、平滑化作用の良好なブチンジオールは、その低下が著るしい。また第2光沢剤は、添加量を多くすると、急激に均一電着性の低下することが認められた。

(3) 界面活性剤の添加は、ニッケルメッキ浴に適した

ものであれば、均一電着性の向上に役立つ。しかしその添加量は 0.05~0.1 g/l で、それ以上の添加は均一電着性を低下させる結果となる。

(4) ワット浴の塩化ニッケルの代りに、ナトリウム塩である塩化ナトリウムを使用すると、ほぼ 20% 浴電導度を高めることができる。浴電導度と均一電着性の結果には、一致はみられないが、浴電導のよい塩化ナトリウム浴は、均一電着性が大きく、塩化ナトリウムの量を多くするにしたがい直線的に増大することが認められた。

(5) 電流密度を大きくすることは、均一な金属分布を阻害する。空気カクハンでは、均一電着性により結果を与える。しかしあまり激しくすると逆効果となるので、最適条件は 2000 cc の容積で、ほぼ 0.5 l/min の空気量がよいといえる。

本研究は昭和 38 年度中小企業庁特定技術振興費補助事業補助金によって行なわれた研究の一部である。ご指導いただいた岸松平主任研究官（機械試験所）、林 禎一主任研究官（名工試）に感謝します。

(1965.6.1 受理)

文 献

- (1) E. Raub und K. Müller, *Metalloberfläche*, **15**, 261 (1961)
- (2) 斎藤 昶, 現場パンフレット, **12**, 10 (1962)
- (3) E. Raub und K. Müller, *Metalloberfläche*, **15**, 293 (1961)
- (4) 斎藤 昶, 金属表面技術講習会テキスト, 17 (昭和 39)
- (5) 亀山直人, 電気化学の理論及応用, 中巻, 315 (1959)
- (6) W. Weler, *Galvanotechnick*, **50**, 405 (1959)
- (7) J.B. Mohler, *Metal Finishing*, **57**, 55 (1959)
- (8) *Metal Finishing Guidebook*, 288 (1965)
- (9) 清水, 浅田, 本誌, **11**, 297 (1960)
- (10) 中原 収, 本誌, **13**, 26 (1962)
- (11) L. Domnikov, *Metal Finishing*, **60**, 52 (1962)
- (12) Edward B. Saubestre, *Plating*, **9**, 927 (1958)