 研 究

光沢ニッケルメッキ層の性状におよぼす 不純物の影響†

永井淑晴*・杉山卓之輔*・柳原 護*

斎藤昭三*・矢作充由*

Effects of Impurities on Properties of Bright Nickel Plating Studies on Essential Factors on Properties of Bright Nickel Plating (Part 3)

Yoshiharu NAGAI, Takunosuke SUGIYAMA, Mamoru YANAGIHARA
Shozo SAITO and Mitsuyuki YAHAGI

Effects of organic and metallic impurities in bright nickel plating bath on the corrosion resistance and surface appearance of nickel-chromium plating were examined.

Organic compounds were the substances supposed to be produced by oxidation or reduction of 2-butyne-1,4 diol. Metallic impurities included Cu(II), Zn(II), and Mn(II).

CASS and SO₂ tests were conducted on the corrosion resistance for organic impurities, but CASS test only for metallic impurities.

The following conclusions were drawn from the results of experiments.

The accumulated oxidized impurities, in particular, acetylene-dicarboxylic acid, tartaric acid, an glycolic acid had worse effects on the properties of nickel-chromium plating than reduced impurities. The following results were obtained.

- 1) Decrease in corrosion resistance of nickel-chromium platings.
- 2) Decrease in leveling power of nickel deposits.
- 3) Formation of milky semi-bright deposits.

It was suggested the allowable limits of the contents of metallic impurities with respect to corrosion resistance and appearance were as follows :

Zn (II)	up to 0.05 g/l
Cu (II)	〃 0.02 〃
and Mn (II)	〃 5 〃

1. 緒 言

光沢ニッケル浴中に含有される不純物は、一般にニッケル皮膜の物理的・化学的性質に影響を与えることが考えられる。本報文ではニッケル・クロムメッキの性状におよぼす主要因の研究の一つとして不純物の影響をとり上げた。有機不純物としては、ニッケルメッキ浴の第2光沢剤として、もっとも広範に使用されている2-ブチン1・4ジオールが電解中に陽、陰極にて酸化、還元をう

けたりした場合に生成すると予測される物質、および浴浄化時に過酸化水素または過マンガン酸カリ処理した際に生成すると思われる物質の影響について検討し、あわせて表面状態の観察も行なった。なお、本実験では浴中に存在する酸化、還元物質との同定は行っていない。

また金属不純物の影響については D.T. Ewing, A.J. Smith ら^{1),2)} がニッケル浴中の金属不純物について言及し、塩水噴霧試験でマンガンは 300 mg/l までは無害であり、亜鉛については耐食性は向上するなどの報告を行っている。しかし CASS 試験による検討はあまり行なわれておらず、メッキ浴中に混入を予測される金属も多数あるがその混入系路も複雑であるので、ここでは主として、素材などより溶出するであろうと思われる Zn²⁺、Cu²⁺ および浴浄化時に使用される Mn²⁺ の3種の不純

† 光沢ニッケルメッキの性状におよぼす主要因の研究 (第3報)

前報 (第2報) : 金属表面技術, 21, 85 (1970)

* 静岡県工業試験場 (静岡市駒形通)
The Industrial Research Institute, Shizuoka Prefecture.

物金属について検討を行なったので報告する。

2. 予測される酸化、還元生成物

2-ブチン 1・4 ジオールは第1図に示すような反応が起こることが予想される。図中実線は酸化反応および加水分解による生成物であり、また点線は還元反応による生成物を示している。この他に、ブタジエン系の重合成分も考えられるがここでは水溶性生成物に限ってその影響を検討することとした。これら反応のうちニッケル液中のような希薄水溶液中で起こりうるものと、そうでないもの確かめることはできないが、文献³⁾などによれば電解酸化法、還元法によりアセチレンジカルボン酸、2-ブテン 1・4 ジオールを合成できるとされているから、メッキ液中での反応もこの過程を含むものと推定した。また3重結合を持つ不飽和アルコール類は、水溶液中で過マンガン酸カリウムと作用させると3重結合が開鎖するとされており、これよりグリコール酸が生成するものと思われる。第1図の中でアンダーラインを引いた化合物は耐食性への影響を検討した物質である。酸系統物質としてはアセチレンジカルボン酸、酒石酸およびグリコール酸の3種類、アルコール系物質としてはブタン 1・4 ジオールおよび2-ブテン 1・4 ジオールの2種類の合計5種類の生成物を撰択した。また添加量については予備実験においておおよそ 0.1~0.2g/l

第1表 メッキ液組成

	標準ニッケルメッキ液	サージェンクロム液
組 成	硫酸ニッケル 240g/l	無水クロム酸 250g/l
	塩化ニッケル 40g/l	硫酸 2.5g/l
	ホウ酸 40g/l	三価クロム 3g/l
	N D S 8g/l	
	B D O 0.2g/l	
操作条件	液 量 2 l	液 量 5 l
	液 温 50±2°C	液 温 45°C
	pH 4±0.1	陰極電流密度 20A/dm ²
	陰極電流密度 3A/dm ²	メッキ時間 1min30s
	厚 さ 20±1μ	

注) NDS : 1・5 ナフタリンジスルフォン酸ナトリウムの略称

BDO : 2-ブチン 1・4 ジオールの略称

① 2-ブタン 1・4 ジオール ② 2-ブテン 1・4 ジオール
③ アセチレンジカルボン酸 ④ 酒石酸 ⑤ グリコール酸

第1図 2-ブチン 1・4 ジオールから予測される酸化還元生成物

の範囲において光沢に著しい低下をみたので、0.2 g/l 前後添加した場合の影響を調べた。

3. 実験方法

3-1 供試片の作成とメッキ工程

供試片は厚サ 1 mm×縦100mm×横50mmの SPC 鋼板を最終 #320 のエメリー研摩で仕上げ、次の工程でメッキを行なった。

アルカリ脱脂—水洗—刷毛洗い—電解脱脂(10A/dm²)—水洗—8%硫酸浸セキ—水洗—ニッケルメッキ—水洗—クロムメッキ。

3-2 標準メッキ液の組成および条件

有機物に対する標準メッキ液組成および条件は第1表に示す通りである。ニッケルメッキについては、1昼夜 0.2 A/dm² で弱電解後、活性炭 3 g/l を入れ温度 60°C で空気カクハンを 2 h 行ない口過したものを使用した。

3-3 ニッケルメッキ装置および治具

3-3-1 有機不純物の検討の場合

均一な膜厚分布のテストピースを得るために第2図に示す電解槽を用いて、ペークライト製特殊治具によって実験を行なった。この治具による予備実験では 3 A/dm², 20μ の電着で±1μ のニッケル膜厚分布を示した。

3-3-2 金属不純物の検討の場合

同一テストピース上の部分的電流密度に差異を構成するように電解装置は第1報⁴⁾の段違い治具を用い、本実験では表面積がA面、B面ともに 0.25 dm² となるように改良したものを使用した。なお、ニッケルメッキ液組成については第1表の通りであるが、操作条件の中で金属不純物についてののみ 6 A/dm², 膜厚 25μ になるように

第2図 ニッケル電解槽と特殊治具

メッキを行ない、水洗後クロムメッキを施して外観を肉眼観察、CASS試験に供した。

3-4 耐食性試験

3-4-1 CASS試験

JIS-D-0201の条件にしたがい東洋理化工業製CASS試験装置により腐食試験を行ない、腐食面積をレーティングナンバー（以下 R.N. と略記）で評価した。腐食時間は16hを1サイクルとした。

3-4-2 亜硫酸ガス試験

DIN-50018に準拠し東洋理化工業製亜硫酸ガス試験装置を使用した。試験室内の亜硫酸ガス含有量は空気300l中に0.2lである。槽内温湿度は $40 \pm 3^\circ\text{C}$ 、100% RHで8h試験、16h室内放置を1サイクルとした。耐食性評価はCASS試験法にしたがいR.N.で示した。

3-5 メッキ光沢度測定

メッキ後の光沢度測定には、村上色彩研究所製GM-3型光沢度計を用い標準板 Black Glass 93.8°, 入射角 60° で反射率を測定した。

3-6 添加試薬

ニッケル浴中に添加する有機化合物は試薬一級のものであり、金属添加物としては試薬特級の $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ をそれぞれ0.05 M/lに調整したものから添加した。本実験では、有機および無機不純物ともそれぞれ単独に添加した場合の影響を検討した。

4. 結果および考察

4-1 有機不純物の影響

4-1-1 CASS試験

光沢ニッケル浴中に2-ブテン1・4ジオールから生成すると推定される有機不純物について、各単独に添加した場合に得られるニッケル・クロムメッキのCASS試験による耐食性結果を第2表に示した。No.1は標準組成のニッケル浴から得られるニッケル・クロムメッキの

3サイクルまでの耐食性結果である。添加量0~400mg/lの範囲の有機不純物を含有したことによって、耐食性を極端に向上または低下させる物質は見られず、また添加量の影響も顕著ではない。酒石酸を含有した場合に各添加量とも1~2サイクルにおいてR.N.はやや低い値を示している。しかし相対的に見た場合、これら有機不純物のニッケル・クロムメッキの耐食性におよぼす影響は大きいとは言えず、耐食性のバラツキを大きくする因子と考え

るほうがむしろ妥当と思われる。

4-1-2 亜硫酸ガス試験

有機不純物を含む浴から得られるニッケル・クロムメッキの亜硫酸ガス試験結果は第3図に示す。亜硫酸ガス試験は3,4サイクルの結果である。耐食性試験に亜硫酸ガス試験を用いた場合は、CASS試験を行なった場合に

第2表 ニッケル浴中に有機不純物が蓄積した場合のCASS試験結果

No.	有機添加物の種類	添加量 mg/l	CASS. R.N.		
			1サイ クル	2サイ クル	3サイ クル
1	2-ブテン1・4ジオール	200	9.0	7.5	5.5
		100	8.0	7.2	6.2
		200	8.5	7.0	6.4
		300	9.2	7.6	6.0
2	2-ブタン1・4ジオール	400	8.0	5.4	4.0
		100	8.5	6.6	5.0
		200	7.6	6.0	5.5
		300	9.3	8.0	4.7
3	2-ブテン1・4ジオール	400	9.1	7.8	6.7
4	アセチレンジカルボン酸	50	9.5	9.0	7.5
		100	9.0	7.3	5.5
		150	9.5	9.0	7.5
5	酒石酸	50	8.0	5.5	4.5
		100	〃	5.8	5.5
		200	〃	6.5	6.0
		300	7.3	6.3	5.5
6	グリコール酸	100	8.9	7.3	5.8
		150	9.3	8.7	6.9
		200	8.9	7.0	5.8
		250	8.4	7.5	6.7

(注) R.N.結果はテストピース3枚の平均値である。

(1)

(2)

(3)

(4)

(5)

第3図 ニッケル浴中に有機不純物の蓄積した場合のニッケル・クロムの亜硫酸ガス試験

(注) R.N. 結果はテストピース3枚の平均値である。

比べて、有機不純物の影響は顕著にあらわれており、酸系物質のアセチレンジカルボン酸、酒石酸およびグリコール酸を含む場合、ともに標準ニッケル・クロムメッキに比べて耐食性は低下しており、とくに酒石酸およびグリコール酸の影響がかなり大きい。ところが還元生成物である2-ブタン 1・4 ジオールと2-ブテン 1・4 ジオールの影響は小さく、2-ブテン 1・4 ジオールではやや R.N. が低い値を示しているが、2-ブタン 1・4 ジオールではほとんど影響を受けていないことを示している。J. Edwards⁵⁾ によるとニッケル・クロムメッキに亜硫酸ガス試験を行なった場合、メッキの crack や pore をたやすくあらわし、大気暴露したときの腐食状態にもっとも類似した腐食ビツが観察されたことを報告しているが、本実験でも標準ニッケル・クロムメッキの亜硫酸ガス試験による表面腐食状態はこれに近いものと思われた。

4-1-3 光沢性

有機不純物を含むニッケル浴から得られたニッケル・クロムメッキ表面の光沢性については第4図に示すようである。光沢性の低下のもっとも著しいのはアセチレンジカルボン酸を含む場合であり、添加量が増加するにつれて 50 mg/l 付近より急激に光沢を失い、100mg/l 以上では半光沢状を呈した。ついで酒石酸およびグリコール酸による低下が大きく、酒石酸では 50 mg/l、またグ

リコール酸では 150 mg/l 付近より光沢を失いはじめ半光沢状に変化する。還元生成物の2-ブタン 1・4 ジオールおよび2-ブテン 1・4 ジオールでは酸化生成物に比べて添加量が増大してもその光沢の低下はゆるやかであり、2-ブテン 1・4 ジオールでは標準ニッケル・クロムに比べてもわずかに光沢が低下するのみである。つまり、ニッケル・クロムの光沢を問題とする場合にはニ

(1) 2-ブタン 1・4 ジオール (4) 酒石酸
(2) 2-ブテン 1・4 ジオール (5) グリコール酸
(3) アセチレンジカルボン酸

第4図 有機不純物を含む浴から得られるニッケル・クロムの光沢性結果

第5図 亜鉛混入の影響

第7図 マンガン混入の影響

第6図 銅混入の影響

場合 0.15 g/l 付近より影響があらわれ、はじめに白色あるいは灰色のハン点が観察される。銅では微量の混入で敏感に電着状態に影響があらわれる。すなわち、0.025 g/l 付近でB面に局部的に灰色ないし黒色ハン点状の銅電着が認められ、0.3 g/l 以上になるとA面、B面とも表面積の $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{3}{4}$ が黒色微粉末状の電着状態を呈した。マンガン(II)の影響は前2者に比べると少なく、5 g/l の範囲までの結果では外観にほとんど変化は認められなかった。

4-2-1 CASS 試験

ニッケル・クロムメッキの耐食性におよぼす金属不純物の影響については第5図、第6図および第7図に亜鉛、銅およびマンガン(II)のCASS試験の結果を示した。第5図に示すように亜鉛は0.15 g/l の添加量のところが各サイクルにわたってもっとも悪く、4サイクルになると、低電流密度側のB面がとくに悪化する。銅については第6図に示すように1サイクル、2サイクルでは銅の偏析した黒色のハン点部分のみ発セイがあり、他の部分は無添加のものとほとんど変わらないが、4サイクルになると明らかに無添加のものより耐食性が低下している。マンガン(II)は第7図のように無添加のものとほとんど変わらず高、低電流密度試片A、B面ともに、5 g/l の範囲までの混入ではニッケル・クロムメッキの耐食性に影響を与えないことがわかった。したがって耐食性および外観に限定して金属不純物の影響を考える場合には、亜鉛および銅のニッケル浴中での許容限界はそれぞれ0.05 g/l および 0.02 g/l までと考えられる。またマンガン(II)では5 g/l までの混入は許容できるものと思われた。

ニッケル浴中に酸系不純物が蓄積する場合の影響が大きいと考えることができる。酸系不純物を含んだ浴からの電着層は表面状態の肉眼観察においても、第2光沢剤である2-ブチン 1・4 ジオールの平滑化作用がほとんど認められず、素地仕上げ #320 のパフ目が明瞭に観察された。したがってこれら酸系不純物は2-ブチン 1・4 ジオールの効果を減少させる物質となっていると考えられる。

4-2 金属不純物の影響

ニッケル浴中に金属不純物を添加し、電着ニッケルの外観を肉眼で観察した。亜鉛がニッケル浴中に混入した

5. 結 論

ニッケル浴中に混入を予測される有機および金属不純物のニッケル・クロムメッキの耐食性および外観におよぼす影響を検討したところ、有機不純物の中では2-ブテン1・4 ジオールから生成を予測される還元生成物よりも、むしろ酸化生成物であるアセチレンジカルボン酸、酒石酸およびグリコール酸の影響がとくに著しく、これら酸化生成物がニッケル浴中に蓄積した場合には次のことが言える。

- (1) ニッケル・クロムメッキの耐食性は低下する。
- (2) ニッケルメッキのレベリングは低下する。
- (3) ニッケル・クロムメッキの外観は半光沢状を呈する。

また、金属不純物としてとりあげた亜鉛、銅およびマンガンの中で、亜鉛および銅の影響が大きく、耐食性お

よび外観を悪化させることがわかった。マンガンの影響は5 g/l の範囲まではほとんど認められなかった。ニッケル浴中での亜鉛および銅の許容限界は亜鉛では0.05 g/l、銅では0.02 g/l と考えられた。

終りにあたり、本研究に種々のご援助いただきました鈴木自動車㈱並びに静岡鍍金工業会に深謝の意を表します。

(1969—9—5 受理)

(昭和43年11月本協会第38回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) D.T. Ewing, A.E.S. Research Proj., No. 5 メッキ技術資料 808 (1958)
- 2) A.J. Smith, R.J. Rowe, A.E.S. Research Proj., No. 5 メッキ技術資料 1010 (1962)
- 3) 小竹無二雄監修, 大有機化学, 1巻～3巻 (1957, 朝倉書店)
- 4) 永井ほか, 本誌, 20, 558 (1969)
- 5) J. Edwards, Metal Fin., 55, No. 2 (1958)

次 号 予 告

<巻 頭 言>

<研 究>

- ピロリン酸銅メッキ液中のアンモニアの消耗……………小 島 隆 司 (上村工業)
- 破砕ヤシ殻活性炭による光沢ニッケルメッキ液中の有機物の収着除去……………永 井 淑 晴 (静岡県工試)
(他4名)
- 電気亜鉛メッキ鋼板
クロメート皮膜の表面電位と塗料の付着性……………金 子 秀 昭 (日本ペーカラ)
(他1名) (イジング)
- 金メッキの電解特性と耐食性……………野 崎 忠次郎 (横沢化学工業)
(他2名)
- フッ化水素酸中におけるチタンの活性化エネルギー……………安 田 享 子 (三浦市立岬陽)
(他1名) 小学校

<研究ノート>

- 水溶性有機フラックスの性質……………中 村 純 一 (富士通(研))
(他2名)

<技術解説>

- 接合素子のエッチング技術……………川 田 淳一郎 (富士通(研))

<アカデミック研究会シリーズ>

- 〔講 演〕 金属の溶解の機構……………村 川 享 男 (昭和電工)
- 〔講 演〕 インヒビターの抑制機構……………藤 井 晴 一 (慶応大学)
- 〔討 論〕 金属の酸洗浄