 研 究

ニッケルメッキの性質に及ぼすピリジン誘導体の影響

清水 泰*・上野 浩*・高木終司*

Effects of Pyridine Derivatives on the Properties of Electroplated Nickels

Toru SHIMIZU, Hiroshi UENO and Shushi TAKAGI

The effects of substituents and their positions in pyridine rings on the properties of electroplated nickels were studied. The crystal microstructure, brightness, cracks, and hardness of deposits obtained from Watts bath containing 24×10^{-3} mol/l of saccharin and 10^{-3} or 10^{-4} mol/l of pyridine derivatives were explained. When the electrolysis was carried out at a current density of 2 Amp/dm² in the presence of 10^{-4} mol/l of pyridine derivatives, the following results were obtained: The deposit obtained from the addition of 3-aminopyridine or 3-cyanopyridine was laminar and bright, while that obtained from the addition of 3-methylpyridine, 3-hydroxypyridine, or 3-pyridine carboxylic acid was columnar and dull. The deposit obtained from the addition of 3-pyridine carbaldehyde was granular and semi-bright. The decreasing order of hardness of the deposits obtained from the addition of these 3-substituted pyridines was as follows: cyano>amino>aldehyde>hydroxyl>methyl>carboxyl. The microstructures and brightnesses of the deposits obtained from the addition of 2-, 3-, and 4-aminopyridines were similar one another. The hardness of the deposits obtained from the addition of these aminopyridines was arranged in decreasing order of 2- $\geq$ 3->4-. No cracks were observed in the deposits mentioned above.

1. 緒 言

ニッケルメッキ浴に添加される有機化合物は、その作用によって第1種および第2種光沢剤に区別され、それらに属する官能基の種類についてはすでに明らかにされている¹⁾。ニッケルメッキの性質は、これら2種類の添加剤の相互作用²⁾によって影響をうけるが、第2種光沢剤の作用にもとづくところが大きい。

本実験では、ワット型ニッケルメッキ浴に 24×10^{-3} M/l の溶性サッカリンとピリジン誘導体を同時に添加した浴から得られるニッケルメッキの2, 3の性質を調べることにより、置換基の種類およびその位置の特徴を追求すると同時に、結晶組織と光沢、クラック、断面カタサとの関連性についても検討した。

2. 実験方法

2-1 メッキ浴組成および電着条件

メッキ浴の基本浴組成は、硫酸ニッケル 1.17M/l, 塩

化ニッケル0.19M/l, ホウ酸0.49M/l, 溶性サッカリン 24×10^{-3} M/l とした。電着条件は、電流密度 2 A/dm² および 5 A/dm², pH 4, 浴温 45°C, 空気カクハン (通気量約 1,000 cc/min) で行なった。

供試したピリジン誘導体は、2-, 3-, 4-アミノピリジン; 2-, 3-, 4-メチルピリジン; 2-, 3-, 4-ヒドロキシピリジン; 2-, 3-, 4-ピリジンカルバルデヒド; 2-, 3-, 4-ピリジンカルボン酸; 2-, 3-, 4-シアノピリジンの18種類を用いた。これらの試薬の品位は、市販の特級または1級で、使用に際しては精製せずにそのまま用いた。これらの添加濃度は、 10^{-4} M/l および 10^{-3} M/l で行なった。

2-2 測定方法

試料は、銅棒 (直径 5 mm, 長さ 63 mm) 上に厚さが約 100 μ になるようにニッケルメッキを行なった。試料の下方から約 10 mm の断面について結晶組織およびカタサを調べた。ニッケルメッキの結晶組織は、70% 硝酸1部+50% 酢酸1部の混液でエッチングを行なった後、倍率 40 $\times$ 7 で顕微鏡観察を行なった。光沢は肉眼で判定した。クラックは倍率 10 $\times$ 7 で顕微鏡観察を行なった。断面カタサの測定は、ライツ社製の微小カタサ試験機を使用し、測定荷重は 50 g を用いた。

* 名古屋工業技術試験所 (愛知県名古屋市北区平手町 1)

Government Industrial Research Institute, Nagoya. 1, Hirate-machi, Kita-ku, Nagoya-shi, Aichi.

3. 実験結果および考察

3-1 ニッケルメッキの結晶組織について

基本浴から得られたニッケルメッキの断面結晶組織は図1に示すように柱状である。電流密度を増加すると組織は微細化し、電流密度の影響を受けることが認められる。

3-1-1 置換基の種類による影響

ニッケルメッキの結晶組織は、添加剤として用いた有機化合物の分子中の置換基の種類やその位置、添加量、また、電流密度によって影響されると考えられる。

図2に、ピリジン環の3位に各種置換基をもつ化合物を基本浴に添加して得られたニッケルメッキの断面結晶組織を示す。図2にみられるように、ピリジン誘導体を 10^{-4} M/l 添加した場合、結晶組織を柱状から層状へと変化させる化合物に3-アミノピリジンおよび3-シアノピリジンがある。3-ピリジンカルバルデヒドの場合は、結晶組織を粒状に変化させる。そのほかの化合物を添加して得られたメッキの結晶組織は、基本浴と同じ柱状である。

添加量を 10^{-3} M/l に増加すると、3-ピリジンカルバルデヒド、3-メチルピリジン、3-ヒド

ロキシピリジンの場合においても層状組織へと変化する。

以上のように、結晶組織を柱状から層状へと変化させる添加量がピリジン誘導体の種類によって異なることが認められ、置換基の種類の影響があることがわかった。その効果の大きい順に並べると、次のようである。

なお、本実験ではカルボキシル基の効果はきわめて小さかった。

3-1-2 置換基の位置・電流密度による影響

図3に、2-, 3-, 4-アミノピリジンをそれぞれ 10^{-4} M/l, 2-, 3-, 4-ピリジンカルバルデヒドをそれぞれ 10^{-3} M/l 添加して得られたニッケルメッキの断面結晶組織を示す。電流密度 2 A/dm^2 において、ピリジン環の2-位または3-位にアミノ基をもつ化合物を添加して得

Fig. 1 Microstructures of electroplated nickels from Watts type bath containing 24×10^{-3} M/l of saccharin

Fig. 2 Effects of the substituents on microstructures of electroplated nickels from Watts type baths containing 24×10^{-3} M/l of saccharin and 10^{-4} M/l or 10^{-3} M/l of the pyridine derivatives. Current density 2 A/dm^2

られるメッキの結晶組織は層状を示し、4-位の場合においては柱状に層状が混入した結晶組織を示す。ピリジンカルバルデヒドグループの場合は、置換基の位置に無関係に層状組織を示す。電流密度を 5 A/dm^2 に増加すると、置換基の位置の影響は、両グループとも認められない。

また、アミノピリジングループについて、4-位は、2-, 3-位に比べて電流密度の影響を大きくうけることが図3からわかる。すなわち、4-アミノピリジンを添加した場合、結晶組織は電流密度 2 A/dm^2 では、柱状に層状が混入した状態であり、 5 A/dm^2 では層状である。

表1に、基本浴に各種ピリジン誘導体を添加して得ら

Fig. 3 Effects of positions of substituents in pyridine ring and current densities on microstructures of electroplated nickels from Watts type baths containing $24 \times 10^{-3} \text{ M/l}$ of saccharin and 10^{-3} M/l or 10^{-4} M/l of pyridine derivatives

れたニッケルメッキの組織を記号で示した。表からメチル基、ヒドロキシ基、シアノ基をもつグループについても結晶組織への置換基の位置の影響が、低電流密度側 (2 A/dm^2) で認められる。また、置換基の位置によっては、結晶組織の差異が電流密度の違いによって生ずることがわかる。一般に、ピリジン環の3-位に置換基をもつ化合物は、結晶組織への電流密度の影響は小さい。

3-2 ニッケルメッキの表面状態について

基本浴から得られたニッケルメッキは、光沢はなく、クラックも認められなかった。

3-2-1 置換基の種類による影響

表2に、ピリジン環の3-位に各種置換基をもつ化合物を基本浴に添加して得られたニッケルメッキの表面状態を示す。

添加量 10^{-4} M/l において、光沢効果のある化合物として3-アミノピリジンと3-シアノピリジンとがある。3-ピリジンカルバルデヒドの場合は半光沢で、そのほかの化合物の場合は無光沢である。添加量を 10^{-3} M/l に増加すると、3-ピリジンカルバルデヒド、3-メチルピリジンおよび3-ヒドロキシピリジンの場合においても光沢が得られる。

以上のように、光沢を生ずるに必要な添加量がピリジン誘導体の種類によって異なることから、置換基の種類が光沢に影響することが認められる。その効果の大きい順に並べると、次のようである。

なお、本実験ではカルボキシル基の光沢効果は認められなかった。クラックは、3-アミノピリジンおよび3-シアノピリジンをそれぞれ 10^{-3} M/l 添加した場合に認められた。

3-2-2 置換基の位置による影響

表3に、各種ピリジン誘導体を基本浴に添加し、電流密度 2 A/dm^2 でメッキを行なった場合の表面状態を示す。

光沢への置換基の影響がシアノピリジングループ（添加量 10^{-4} M/l）およびヒドロキシピリジングループ（添加量 10^{-8} M/l）に認められる。すなわち、2-シアノピリジンの場合は無光沢であり、3-および4-シアノピリジンの場合は光沢を生ずる。また、2-および4-ヒドロキシピリジンの場合は無光沢で、3-ヒドロキシピリジンの場合は光沢を生ずる。

クラックの生成に及ぼす置換基の位置の影響がメチルピリジングループおよびシアノピリジングループを 10^{-8} M/l 添加した場合に認められた。すなわち、2-および3-メチルピリジンの場合はクラックが生じないが、4-メチルピリジンの場合には生ずる。また、2-シアノピリジンの場合にはクラックが生じないが、3-および4-シアノピリジンの場合には生ずる。なお、電流密度 5 A/dm^2 の場合も以上の結果とほぼ同様であった。

また、Bettorelle³⁾ は、ニッケルメッキ浴に *o*-ヒドロキシベンズアルデヒドを添加した場合は光沢を生ずるが、*m*-および *p*-ヒドロキシベンズアルデヒドの場合は光沢を生じないこと、また、*o*-, *m*-, および *p*-ヒドロキシベンズアルドキシムを添加する場合は乳白状光沢を得る濃度はそれぞれ 600 mg/l , 200 mg/l および 200 mg/l となることを報告していることから、光沢への置換基の位置の影響があることがわかる。

3-2-3 表面状態と断面結晶組織との関係

本実験の結果から、一般にニッケルメッキの結晶組織が柱状の場合は無光沢であった。柱状に層状組織が混入したり、粒状組織を示した場合は半光沢を生じた。層状組織のときは光沢を生じた。図4に示すような粒状組織の場合は、ニッケルメッキは光沢を示すが、クラックが生じた。

3-3 ニッケルメッキの断面カタサについて

基本浴から得られたニッケルメッキの断面カタサの値は、電流密度が 2 A/dm^2 の場合 Hv 515 で、 5 A/dm^2 の場合 Hv 540 であり、電流密度が大きいほうがカタサが大きいことがわかった。

3-3-1 置換基の種類による影響

Table 1 Microstructures of electroplated nickels from the Watts type baths containing 24×10^{-8} M/l of saccharin and 10^{-4} M/l or 10^{-8} M/l of the pyridine derivatives

C : columnar, G : granular, L : laminar
C&L : the columnar mixed with the laminar
C&G : the columnar mixed with the granular
L&G : the laminar mixed with the granular

Compound	Concentration			
	10^{-4} M/l		10^{-8} M/l	
	Current density 2 A/dm^2	Current density 5 A/dm^2	Current density 2 A/dm^2	Current density 5 A/dm^2
2-aminopyridine	L	L	—	—
3- "	L	L	G	L
4- "	C & L	L	G	G
2-methylpyridine	C	C	L	L
3- "	C	C	L & G	L
4- "	C	C & L	G	G
2-hydroxypyridine	C	C	C	C & L
3- "	C	C	L	L
4- "	C	C	C	C & G
2-pyridinecarbaldehyde	C & G	C & G	L	L
3- "	G	C & L	L	L
4- "	G	C & G	L	L
2-pyridinecarboxylic acid	C	C	C	C & L
3- "	C	C	C & L	C & L
4- "	C	C	C	C & L
2-cyanopyridine	C & G	C & L	L	L
3- "	L	L	L	L & G
4- "	L & G	L	L	L & G

Table 2 Effects of the substituents on the appearances of electroplated nickels from the Watts type baths containing 24×10^{-8} M/l of saccharin and 10^{-4} M/l or 10^{-8} M/l of the pyridine derivatives
Current density 2 A/dm^2

○ : bright, △ : semi-bright, × : dull
○ : no crack, × : crack

Compound	Conc. $\times 10^{-8}$ M/l	Bright- ness	Crack
3-aminopyridine	0.1 1.0	○ ×	○ ×
3-methylpyridine	0.1 1.0	×	○ ○
3-hydroxypyridine	0.1 1.0	×	○ ○
3-pyridinecarbaldehyde	0.1 1.0	△ ○	○ ○
3-pyridinecarboxylic acid	0.1 1.0	×	○ ○
3-cyanopyridine	0.1 1.0	○ ○	○ ×

Table 3 Effects of the positions of substituents in pyridine ring on the appearances of electroplated nickels from the Watts type baths containing $24 \times 10^{-3} \text{ M/l}$ of saccharin and 10^{-4} M/l or 10^{-3} M/l of the pyridine derivatives. Current density 2 A/dm^2

○ : bright, △ : semi-bright, × : dull
○ : no crack, × : crack

Compound	Conc. $\times 10^{-3} \text{ M/l}$	Bright- ness	Crack
2-aminopyridine	0.1	○	○
	1.0	×	×
3- "	0.1	○	○
	1.0	×	×
4- "	0.1	○	○
	1.0	×	×
2-methylpyridine	1.0	○	○
3- "	1.0	○	○
4- "	1.0	○	×
2-hydroxypyridine	1.0	×	○
3- "	1.0	○	○
4- "	1.0	×	○
2-pyridinecarb- aldehyde	0.1	△	○
	1.0	○	○
3- "	0.1	△	○
	1.0	○	○
4- "	0.1	△	○
	1.0	○	○
2-pyridinecarb- oxylic acid	1.0	×	○
	1.0	×	○
4- "	1.0	×	○
2-cyanopyridine	0.1	×	○
	1.0	○	○
3- "	0.1	○	○
	1.0	○	×
4- "	0.1	○	○
	1.0	○	×

(a) 2 A/dm^2

(b) 5 A/dm^2

Fig. 4 Granular structures of electroplated nickels from Watts type bath containing $24 \times 10^{-3} \text{ M/l}$ of saccharin and 10^{-3} M/l of 4-methylpyridine

図5に、ピリジン環の3-位に各種置換基をもつ化合物を基本浴に添加して得られたニッケルメッキの断面カタサを示す。これらの代表例より比較してみると、3-ジアノピリジンまたは3-アミノピリジンを添加した場合、カタサは非常に大きい。また、3-ピリジンカルバルデヒド、3-ヒドロキシピリジン、3-メチルピリジン、3-ピリジンカルボン酸の順にカタサは低下している。

以上のことから、カタサへの置換基の種類の影響があることがわかる。カタサを増加させる順に置換基を並べると、次のようになる。

$-\text{CN} > -\text{NH}_2 > -\text{CHO} > -\text{OH} > -\text{CH}_3 > -\text{COOH}$

3—3—2 置換基の位置・電流密度による影響

図6に、各種ピリジン誘導体を添加して得られたニッケルメッキの断面カタサを示す。各種置換基について、カタサに及ぼす置換基の位置の影響を以下に記す。

アミノ基：図6 a) に、2-, 3-および4-アミノピリジンをそれぞれ 10^{-4} M/l 添加して得られたニッケルメッキのカタサを示す。電流密度 2 A/dm^2 で比較すると、4-アミノピリジンを添加した場合のみが他より小さい値を示し、アミノ基の位置による影響が認められる。しかし、 5 A/dm^2 では、その影響は認められない。また、4-アミノピリジンの場合、電流密度 2 A/dm^2 および 5 A/dm^2 で得られたカタサの差が他の位置の場合よりも大きく、電流密度の影響をより大きくうけている。なお、添加量 10^{-3} M/l の場合については、表3に示したようにクラックが生じたために測定は行っていない。

メチル基：図6 b) に、2-, 3-および4-メチルピリジンをそれぞれ 10^{-4} M/l および 10^{-3} M/l 添加した場合について示す。添加量 10^{-4} M/l では、4-メチルピリジンの場合が他より大きい値を示し、メチル基の位置による影響を示している。同様に、添加量 10^{-3} M/l においても、メチル基の位置の影響が認められる。また、カタサへの電流密度の影響が、3-メチルピリジンを 10^{-3} M/l 添加した場合に認められた。なお、4-メチルピリジンを 10^{-3} M/l 添加した場合は、表3に示したように、クラックが生じたので測定は行っていない。

ヒドロキシ基：図6 c) に、2-, 3-および4-ヒドロキシピリジンをそれぞれ 10^{-4} M/l および 10^{-3} M/l 添加した場合について示す。添加量 10^{-3} M/l において3-ヒドロキシピリジンの場合が他より大きな値を示し、ヒドロキシ基の位置の影響を示す。また、2-および4-ヒドロキシピリジンの場合、添加量を増加するとカタサが低下している。このようなことは、他の置換基には認められなかった。なお、カタサへの電流密度の影響が、添加量 10^{-3} M/l において2-および4-ヒドロキシピリジンの場合に認められた。

アルデヒド基：図6 d) に2-, 3-および4-ピリジンカルバ

Fig. 5 Effects of substituents on hardness of electroplated nickels from the Watts type baths containing $24 \times 10^{-3} \text{M/l}$ of saccharin and 10^{-4}M/l of pyridine derivatives. Current density 2A/dm^2

ルデヒドをそれぞれ 10^{-4}M/l および 10^{-3}M/l 添加した場合について示す。添加量 10^{-3}M/l 、電流密度 2A/dm^2 で比べると、4-ピリジンカルバルデヒドの場合が他より小さな値を示し、アルデヒド基の位置の影響を示している。また、電流密度の影響が4-ピリジンカルバルデヒドの場合に認められる。

シアノ基：図6 e) に、2-, 3-および4-シアノピリジンをそれぞれ 10^{-4}M/l 添加した場合について示す。2-シアノピリジンを添加した場合が他に比べてカタサの値が小さく、シアノ基の位置の影響が認められる。また、電流密度の影響が2-シアノピリジンの場合に認められる。

3-4 断面カタサと断面結晶組織との関係

断面カタサと結晶組織との関連性は以下に示すように、同じ層状組織でも実験条件によってカタサの値が異なり、両者を一義的に結びつけることはむずかしい。添加量 10^{-4}M/l で層状組織を示した場合（たとえば、図2 3-アミノピリジン、3-シアノピリジン）、カタサはHv 700~750であった。一方、添加量 10^{-3}M/l で層状組織を示した場合（たとえば、図2 3-ヒドロキシピリジン、3-ピリジンカルバルデヒド）、カタサはHv 600~650であった。一般に、結晶組織が柱状→粒状または柱状+層状→層状と変化するにつれて、カタサは増加する。

4. 結 論

Fig. 6 Effects of positions of substituents in pyridine ring and current densities on the hardness of electroplated nickels from watts type baths containing $24 \times 10^{-3} \text{M/l}$ of saccharin and 10^{-4}M/l or 10^{-3}M/l of pyridine derivatives

ワット型ニッケルメッキ浴に溶性サッカリンとピリジン誘導体を併用して得られたニッケルメッキの性状について実験を行なった結果、置換基の種類およびその位置が異なると、メッキの性質に差異が生ずることがわかった。実験結果をまとめると、

a) ピリジン環にアミノ基またはシアノ基が置換された化合物を添加した場合、ニッケルメッキの性状への効果は大きく、結晶組織を柱状から層状に変化させ、光沢を生じ、カタサは著しく増大する。しかし、添加量をあまり増加するとクラックを生ずる。アルデヒド基、メチル基およびヒドロキシ基がついで効果がある。カルボキシル基は、本実験では添加効果は認められなかった。

b) ニッケルメッキの性状への置換基の位置による影響は、低電流密度 (2A/dm^2) で認められるが、電流密度が増加するとその差異は小さくなる。

特異な例として、2-および4-ヒドロキシピリジンは添加量の増加 ($10^{-4} \rightarrow 10^{-3} \text{M/l}$) にともなってカタサの低下が認められた。

(1974-8-10 受理)

(昭和48年5月 本協会第47回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) F. X. Carlin ; Nickel Plating, Metal Finishing Guidebook, p. 312 (1971)
- 2) 林 忠夫 ; RIを用いた電気メッキにおける添加剤の作用機構の解明, 本誌, 18, 30 (1967)
- 3) E. Bertorelle, I. R. Bellobono and C. Bordonali ; Bright Nickel and Levelling Power, Trans. Inst. Metal Finishing, 35, 231 (1958)