光沢ニッケル鍍金の添加剤に就いて

浅 田 幸 作*・清 水 輝 夫

Bright Nickel Plating with Some Additives

Kosaku ASADA and Teruo SHIMIZU

A series of experiments on the bright nickel plating with saccharin, ethylencyanhydrin, and formaldehyde is carried out. When saccharin alone is added to the usual bath of nickel sulfate 150 g/l, ammonium chloride 15 g/l, and boric acid 15 g/l the ammonium ions in the bath become effective to help deposit brighter film. Addition of saccharin and formaldehyde together to the Watt's bath is quite effective to get brighter film, at even relatively low temperature and high current density. Ethylencyanhydrin is also a good additional reagent to the ordinary bath or Watt's bath with saccharin for bright nickel plating.

此の報告の中、サッカリン使用に関しては、鍍金技術研究会（於名工試）に於て昭和28年8月3日に発表したものである。ニッケル鍍金の光沢理論については、粒子の大きさ、orientation等につき論じられていて、⁽¹⁾⁽²⁾ 光沢剤も多数ある。現在我が国で実用化されている光沢ニッケル鍍金中、非常に秀れていると云われているワイズベルグ法⁽³⁾は、高価な点と液管理の困難等の欠点があるので、こゝにサッカリン⁽⁴⁾⁽⁵⁾を主とした一、二の添加剤即ち、エチレンシアンヒドリン⁽⁶⁾、ホルマリン⁽⁷⁾の併用につき実験した結果を報告する。

実験方法

鍍金浴は、ワット浴 ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 240 g/l, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 45 g/l, H_3BO_3 30 g/l) と普通浴 ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 150 g/l, NH_4Cl 15 g/l, H_3BO_3 15 g/l) を使用し、液容量は 1 l で、ビーカーを使用、水浴中でガス加温、温度差 $\pm 2^\circ\text{C}$ 、試験片は厚さ 0.2 ㎜、巾 5 ㎝平方鉄板に銅鍍金して、バフ研磨したものを使用、反射率40%前後、拡散反射率7.5%前後、極間距離約3.5 ㎝、反射率の測定はサッカリン単独使用の場合とエチレンシアンヒドリン併用の場合は、N.F. 粗度計を使用した。第1図に略図を示す。Aを上下する事により、入射光線と試料面との角度が 45°C の時、指示器に最大の値 (μA) を示す。この時の μA と標準板の最大の値 (μA) とを比較する。標準板はカメラのフィルター用硝子にアルミニウムを蒸着させたものを使用し、これを 100% 反射率とした。即ちアルミニウム蒸着させたものの最大値が $10\mu\text{A}$ になる様調節した時試料の最大値が $4\mu\text{A}$ を示せばこれを40%とした。

$$\text{反射率} = \frac{\text{試料 } \mu\text{A}}{\text{アルミニウム蒸着 } \mu\text{A}} \times 100$$

サッカリンとホルマリン併用の場合は、第2図に示す Photvolt 光電反射計を使用して、試料の中央部の拡散反射率を測定し、光沢の良否を調べた。標準板は酸化マグネシウムが 100% で常用標準として白色ペイント板 70.5% を示すものを使用した。即ち白色ペイント板にて指針が 70.5 を示す様に調節し、第2図に示す search unit を試料の上にのせれば、指針の示す目盛が直ちに拡散反射率を示す。アルミニウム蒸着板は拡散反射率は 2% であり、無光沢ニッケル鍍金をバフ研磨したもの の N.F. 粗度計に依る反射率は 50~60% で、拡散反射率は 7.5~6.5% であった。pH の調節は、硫酸と水酸化ニッケルを使用した。

第1図 反射率測定器

第2図 拡散反射率の search unit

A; 光源
B; レンズ
C; 試料
D; 光電池
E; 指示器

A; 光源
B; レンズ
C; ガラスフィルター
D; 試料
E; 光電池
M; 拡散反射率指示器

A) サッカリン単独使用した場合

1) 添加量 (第3図参照)

0.5 g/l で反射率は普通浴で44~45%, ワット浴で40

* 名古屋市立研究所

%前後の反射率を示し、それ以上添加しても更に光沢を
する事はなかつた。同一陰極電流密度の場合は、ワ
ット浴よりも普通浴の方が光沢は良好であるが、これは
アンモニウムイオンの影響と考える。

第3図 サッカリンの添加量と反射率との関係

2) 温度の影響 (第4図参照)

45°C 以上になると光沢は悪くなる。30°C 以下では1
A/dm² で試験片の角が灰色 (電流の強い部分) となり、
ビリ易い。

第4図 温度と反射率との関係

3) pH の影響 (第5図参照)

普通浴では5.6~5.8が良く、特に酸性が強くなるに従
いビットが多数生じ、ワット浴では4.5~5.0が良い。

第5図 pH と反射率との関係

4) NH₄ イオンの影響 (第6図参照)

NH₄ イオンの光沢鍍金に及ぼす影響については、サ
ッカリン単独使用した場合は、アンモニウムイオンが光
沢を助長させる為にある程度必要であると考えられる。
これは普通浴よりもワット浴の方が光沢が悪いため、ワ

ット浴に種々のアンモニウム塩 (塩化アンモン、酢酸ア
ンモン、硫酸、シウ酸アンモン、重磷酸アンモン) を添
加して実験を行つた結果、シウ酸アンモンは溶解度悪く、
重磷酸アンモンは、鍍金面が不良になつたが、前三者は
光沢を7~8%高上させた。但しアンモニウムイオンが
多量になると、硫酸ニッケルアンモン (青緑色 (NH₄)₂
SO₄·Ni(SO₄)₂·6H₂O) が結晶沈澱して来る故、アンモ
ニウムイオンは1~5 g/l が良い。

第6図 NH₄ イオンと反射率との関係

B) サッカリンとエチレンシアンヒドリンの併用

しかしながらサッカリン単独添加のみでは、反射率が
40~45%の光沢しか得られないが、エチレンシアンヒド
リンを併用すると、55%前後の光沢を得る事が出来る。
エチレンシアンヒドリンは、エチレンクロロヒドリンと
青化ソーダとより合成し、107~109°C (12mmHg) の
部分を使用した。このものは粘着性のある液体で bp
221°C である。

1) 添加量 (第7図参照)

エチレンシアンヒドリンは多量加えると、ビリを生じ
易いのであるが、適量を併用すると非常に光沢を得て、
0.1cc/l で55%の反射率を示す。エチレンシアンヒドリ
ンは、サッカリンと併用する事により光沢を良好ならし
めるのであるが、このもの単独使用は余り光沢が得られ
なかつた。

第7図 エチレンシアンヒドリンの添加量と
反射率との関係

2) 温度の影響 (第4図参照)

温度の影響はサッカリン単独使用程顕著ではなく、むしろ40~50°Cの高温の方が良好である。また普通浴、ワット浴でも、同じ程度の光沢が得られるが、ワット浴は普通浴よりも電流を多く洗す事が出来る。

3) pHの影響 (第5図参照)

普通浴で5.6~5.8, ワット浴で4.5~5.0

4) 全面光沢範囲 (第1表参照)

エチレンシアンヒドリンとの併用は、エチレンシアンヒドリン一定の時、サッカリンの量と温度と陰極電流密度が全面光沢 (試験片5種平方全面光沢の事) に影響する。サッカリンの量が不足した時、温度が低い時、陰極電流密度が大きい時等に試験片の角が灰色無光沢となる。同一陰極電流密度の場合には、サッカリンの量が増加するに従い、全面光沢を出し得る温度が下り、又同一サッカリンの場合、陰極電流密度が大きくなるに従い、全面光沢を出し得る温度は上昇する。この事はサッカリン不足を調べる一つの手段ともなる。

第1表 全面光沢範囲 (試料5種平方鉄板)

(普通浴)			(ワット浴)		
サッカリン量 g/l	D_K A/dm ²	温度 °C	サッカリン量 g/l	D_K A/dm ²	温度 °C
0.1	0.5~1.0	40~50	0.3	0.5~1.0	35~50
0.2~0.3	0.5	35~50		1.5	45~50
	1.0	40~50		2.0	50
0.4~0.5	0.5	30~50	0.5	0.5~1.0	30~50
	1.0	40~50		1.5~2.0	45~50
0.6~1.3	0.5	25~50		0.5~1.0	25~50
		35~50	0.7~0.9	1.5	35~50
	1.0	30~50		2.0	40~50
1.4~1.5	0.5	25~50	1.2~2.0	0.5~1.0	25~50
	1.0	30~50		1.5~2.0	30~50

C) サッカリンとホルマリンとの併用

次にサッカリンとホルマリンとの併用をワット浴に就いて実験を行った。この光沢の測定法は Photvolt 光電反射計を使用して、拡散反射率を測定した。拡散反射率の値の小さい程光沢が良い事を示す。サッカリン単独の場合、ワット浴につき拡散反射率で測定すると第8図のようになる。但しN.F. 粗度計による反射率40%が大体拡散反射率8.5%に相当する。

1) ホルマリンの添加量 (第9図参照)

ホルマリンは35%を使用した。ホルマリン単独では光沢を出す事が出来ないが、サッカリンと併用すると、サッカリン単独の光沢をより良くして、完全光沢に近い (バフ研磨なしで、直ちにクロム鍍金を行える程度の光沢) 光沢を出す事が出来る。その量的変化を調べて見ると、少量の時、サッカリン単独添加の時よりも悪く、ホルマリンの増加と共に光沢を増し、3cc/lで最高の拡散反

第8図 温度(左), 陰極電流密度(右)と拡散反射率との関係

第9図 ホルマリンの添加量と拡散反射率との関係

第10図 温度(左), 陰極電流密度(右)と拡散反射率との関係

射率を示し、更に増加すると、又光沢を無くし、青乳白、乳白となり、無光沢に近づく。完全光沢に近い光沢

は、拡散反射率で7.5%以下である。

2) 温度、陰極電流密度の影響 (第10図参照)

この浴については、温度、陰極電流密度の光沢に及ぼす影響は非常に大きく、温度については同一陰極電流密度の時は一般に低温の方が光沢が良く、又同一温度の時は陰極電流密度が大きい程良い。低温高電流密度が最も光沢は良いのであるが、低温になるに従い電流は流れ難く、余り高電流を流すとコゲを生ずるので、良い光沢鍍金を得る為には限界がある。この限界を第12図に示す。

第11図 サッカリンの添加量と拡散反射率との関係

3) サッカリンの量的変化 (第11図参照)

ホルマリンを2 cc/l 添加して、サッカリンの量的変化を調べたが、サッカリンは0.5 g/l 以上で良好な光沢を出し得るのであるが、少量の時は、50°C以上になると、光沢にムラを生じ易く、又低温において、光沢を出す電流密度の範囲が狭い。サッカリンの量は3 g/l 前後が良い。

第12図 温度と陰極電流密度による光沢範囲

4) 温度と陰極電流密度による光沢範囲 (第12図参照)

光沢範囲は両線内であり、上線の限界は、試験片の焦げる限界であり、勿論拡散反射率は、6.5%の最高である。下線の限界は拡散反射8%を取った。即ち光沢を得る為には、高温になれば高電流を必要とし、低温の場合は比較的低電流密度でも光沢を出し得る。ある温度において流し得る最大の電流を流せば完全光沢に近い光沢を出す事ができる。

5) pH の影響

pH の調節は硫酸、水酸化ニッケルを使用したか、pH が5.0以上になると、光沢にムラが出易くなり、pH は3.5~4.5が良い。

結論として、サッカリン単独使用の場合は、アンモニウムイオンの存在を必要とし、反射率は45%前後であり、高温では光沢悪く、更にエチレンシアンヒドリンの併用は、それを0.1 cc/l 添加する事により、ワット浴、普通浴共に完全光沢に近い光沢を出し得るのであるが、0.2 cc/l 以上添加すると、ピリを生じ易く、添加量の範囲が比較の狭いため、実用化の時は、液管理が少々困難であると思う。最後のサッカリンとホルマリンの添加の場合は、アンモニウムイオンの存在しないワット浴について実験を行つたのであるが、低温になる程、又電流密度が大なる程光沢は良くなり、液管理は比較的容易であると思われる。アンモニウムイオンの存在する浴については、未だ結論は出ていないが、光沢を出すのはやゝ困難の様である。なおサッカリン単独使用はすでに実用化し、指導を行っている。(1955.1.12受理)

文 献

- (1) G. L. Clark, H. Simonsen; J. Electrochem. Soc., 98, 110 (1951)
- (2) H. Lidheiser, A. H. Gwathmg; " 98, 225 (1951)
- (3) British Patent, No. 464814
- (4) Metal Finishing Guidebook Directory 322 (1951)
- (5) J. Electrochem. Soc., November, 490 (1953)
- (6) (5)と同じ
- (7) (3)と同じ
- (8) 山口誠太郎著, 実験有機化学 111