写真 3

第9図 油番号 210 の諸性質の変化

物がかなり多くならない限り、光輝性の変化は主として徐々に進行する酸化が大きな原因のように思われる。油脂においては熱分解が著しく、その熱分解生成物と銅との反応によって光輝度が著しく低下するものと考えられる。これは酸化重合の場合よりも著しい。その他諸性質のうち、鉱物油、油脂とも引火点が低下することは実用上注意しなければならない。

(昭和35年6月9日、金属表面技術協会第21回研究発表東京大会にて発表)

(1960-8-4 受理)

文 献

- (1) 多賀谷正義, 田村今男, 本誌, **7**, 261 (1956)
- (2) 多賀谷正義, 田村今男, 本誌, **9**, 127 (1958)
- (3) 多賀谷正義, 田村今男, 本誌, **9**, 448 (1958)
- (4) 黒木宣彦, 化学評論, **10**, 282 (1944)

エタノールアミン錯塩浴よりのニッケル, 銅, 鉄の 電 着 層 の 構 造†

中 川 融*

Structure of Bright Deposit from Nickel -, Copper -, and Iron - Ethanolamine Bath

Akira NAKAGAWA*

The crystal structure of various deposits were analysed by the X-ray diffraction method, and the surface was examined electromicroscopically. The cross-section structure was also investigated.

Baths used for the preparation of the deposits are as follows: Ni: Ni-TEA bath, Watts type bath, bright Ni plating bath, leveling and bright Ni plating bath; Cu: Cu-MEA bath, Cu cyanide bath, bright Cu cyanide bath, leveling and bright Cu cyanide bath; Fe: Fe-TEA bath, acid Fe plating bath.

Of the various deposits above mentioned, the bright deposit from Ni-TEA bath possessed a band structure, while the bright deposit from Cu-MEA bath showed a fine grain structure both having no preferred orientation of crystals. And the bright deposit from Fe-TEA bath exhibited a preferred

† 「有機金属錯塩浴よりの電着」(第4報)

* 大阪市立工業研究所(大阪市北区北扇町38) Osaka Municipal Technical Res. Inst.

orientation structure with finer grain than that from an acid bath.

However, so far as the present experiments are concerned, there seemed no general relationship or rule between the preferred orientation (or the cross-section structure) and the surface brightness of the deposits.

1. 結 言

金属のエタノールアミン錯塩を主成分とする光沢電着浴よりのニッケル電着、銅電着および鉄電着についてはすでに報告した¹⁾。これらの電着の機構については明確に決定しえないが、無機塩浴よりの電着層とは相異があるかもしれないので、その結晶構造、結晶粒子の大きさ、断面組織および微細な表面状態などについて比較検討を行なった。

実験に供した電着層はニッケル、銅および鉄の各金属を10種の電着浴より、それぞれ適当と思われる浴組成および電着条件で電着したものである。

これらの電着層について、電子顕微鏡写真による層表面の微細な状態の観察、X線回折による結晶構造の解析および層の切断面の観察を行なった。

2. 実験方法および結果

2-1 電着試料の調製

電着素地は大キサ 25mm×40mm×0.3mm の真チユ板および軟銅板を用い、表面はトリポリ研摩剤および青棒研摩剤で十分バフ研摩して平滑な面とした。X線回折および層の切断面の観察を行なう場合、電着層と素地とを容易に識別するため、銅電着では鉄素地を、ニッケル電着および鉄電着では真チユ素地をもちいた。

各電着浴の組成および電着条件は第1表のとおりである。電着層の厚サは各実験について適宜に定めた。

2-2 電着面の微細な表面状態

電着層の表面状態は、電着層の厚サによっていくぶんの相異があ

るから、結晶核の生成の観察を行なう場合などでは極小電流密度でごく短時間電着を行なう必要がある。しかし、光沢電着を行なうためには所定の電流密度範囲があるから、本研究では第1表に示した電着条件で厚サ1~2μ程

第1表 電着浴と電着条件

電着層 番号 (No.)	浴の名称	浴の組成 g/l	pH	浴温度 ℃	陰極電 流密度 A/dm ²	電着物 の外観
1	Ni-TEA浴	NiSO ₄ ・6H ₂ O 250 H ₃ BO ₃ 30 TEA 250 NiCl ₂ ・6H ₂ O 25	8.4	22	1	光 沢
2	ワット型 ニッケル 浴	NiSO ₄ ・6H ₂ O 240 NiCl ₂ ・6H ₂ O 45 H ₃ BO ₃ 30	4.2	45	4	無光沢
3	ワット型 光沢ニッ ケル浴	NiSO ₄ ・6H ₂ O 240 NiCl ₂ ・6H ₂ O 45 H ₃ BO ₃ 30 DNS 7	3.8	45	4	光 沢
4	ワット型 光沢ニッ ケル浴	NiSO ₄ ・6H ₂ O 240 NiCl ₂ ・6H ₂ O 45 H ₃ BO ₃ 30 DNS 7 2-ブチン-1,4- ジオール 0.4	3.8	45	4	光 沢、 平 滑
5	Cu-MEA 浴	CuCO ₃ ・Cu(OH) ₂ 84 MEA 92	10.8	20	1	光 沢
6	シアン化 銅浴	CuCN 67 遊離の NaCN 5.3 KOH 15	12.4	65	2	無光沢
7	セレン添 加浴	CuCN 67 遊離の NaCN 5.3 KCNS 15 Na ₂ SeO ₃ 1 KOH 15	12.0	65	2	光 沢
8	サルチル 酸添加浴*	CuCN 67 遊離の NaCN 5.3 KCNS 10 サルチル酸 10 クエン酸カリウム 5	12.0	60	5 (PR法, 正電流 3 sec, 逆電流 1 sec)	光 沢、 平 滑
9	Fe-TEA 浴	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 50 TEA 90 NaOH 40	12.6	20	1	光 沢
10	酸性鉄浴**	FeCl ₂ ・4H ₂ O 300 NaCl 100 グリセリン 80 砂糖 30 HCl(conc.) 0.8	強酸性	95	40	粗

* 平滑化作用の強いと思われる銅電着浴 (大阪市経済局研究報告, 1959)

** Petrov の浴 (Metal Finishing, 57, 10, 72 (1959))

TEA: トリエタノールアミン, MEA: モノエタノールアミン,

NDS: 1,5-ナフタレン-ジスルホン酸ナトリウム

写真1 Ni-TEA 浴よりの電着面
〔 $\times 20,000(\times \frac{7}{10})$ 〕

写真2 ワット光沢ニッケル浴（平滑化作用のある浴）よりの電着面
〔 $\times 20,000(\times \frac{7}{10})$ 〕

写真3 ワット型光沢ニッケル浴よりの電着面（DNS 添加浴）
〔 $\times 20,000(\times \frac{7}{10})$ 〕

写真4 ワット型ニッケル（無光沢）よりの電着面
〔 $\times 6,000(\times \frac{7}{10})$ 〕

写真5 Cu-MEA 浴よりの電着面
〔 $\times 12,000(\times \frac{7}{10})$ 〕

写真6 光沢シアン化銅浴（サルチル酸添加浴）よりの電着面
〔 $\times 20,000(\times \frac{7}{10})$ 〕

写真7 光沢シアン化銅浴（セレン添加浴）よりの電着面
〔 $\times 12,000(\times \frac{7}{10})$ 〕

写真8 シアン化銅浴よりの電着面
〔 $\times 6,000(\times \frac{7}{10})$ 〕

度の電着を行ない、その電着面について比較を行なった。

電子顕微鏡写真の撮影は Triafol-Al 二段レプリカ法によって行なった。その結果は写真1～10のとおりである。

2-3 X線回折

電着試料は第1表に示した条件で電着を行ない、電着層は素地と分離しないで測定を行なった。素地金属の加工面、電着層などについては、X線ディフラクトメータによる回折強度の測定のみでは配向性の確認は不可能であるから、いわゆる反射法によるX線回折写真の撮影をも行なった。すなわち、電着試料を平面フィルムより約6cm離して、電着面がフィルム面に垂直な軸と22～23°の傾きをなすように置き±15°の振動を与えつつ、X線を振動の中心部にフィルム面に垂直に照射した。使用したX線はニッケルの薄ハクで透過したCu K β 線で出力38kV-mA、照射時間は1hrである。この反射法のみでは、電着層が薄いから電着層よりの回折線像以外に素地金属よりの回折線像、および微弱であるがCu K β 線の回折線像が現われることもあるから、これらについては、X線ディフラクトメータ（GE社製、XRD5型自記式）による回折強度曲線を求めて識別した。得られた回折線像および回折強度曲線の例をエタノールアミン錯塩浴よりのニッケル、銅、鉄について掲げると第1～3図およ

写真9 Fe-TEA 浴よりの電着面
〔 $\times 20,000(\times \frac{7}{10})$ 〕

写真10 酸性鉄浴よりの電着面
〔 $\times 6,000(\times \frac{7}{10})$ 〕

び写真11～13のとおりである。これらによって得た構造上の因子を比較すると第2表のようである。なお、この場合、電着層は焼ナマシ、素地よりの分離などを行っていないから、ふつうの電着状態のままの構造と言いうる。第2表中結晶粒子の大キサは回折強度曲線図よりシェーラ（Scherrer）の式をもちいて算出²⁾したが、電着試料6～10などは配向性が認められるので、結晶粒子の大キサの値は正確といい難いが一応記載した。

2-4 電着層の断面組織の観察

各電着試料の切断片を低融点合金中に埋め、研磨後、エッチングを行なって断面組織を観察比較した。その結果は、写真14～23のようである。なお、電着層のエッチ

第1図 Ni-TEA 浴よりの電着層のX線回折像

第2図 Cu-MEA 浴よりの電着層のX線回折像

第3図 Fe-TEA 浴の電着層のX線回折像

エッチング時間は同一種の電着金属でも、電着浴が異なると、もっとも明瞭に組織が観察される時間がやや異なるから、それぞれの電着層について、もっとも適当と思われる時間を選んだ。

3. 考 察

3-1 各電着層の微細な表面状態および結晶構造の関係

一般的に電着面が光沢を有している場合には、その原因として電着金属の結晶粒がきわめて微細であるという説と、結晶粒子が大きくても、配向性をもっていてその結晶の一定の面が電着面に平行に並んでいるという二つの説が知られている。

両説のうち、いずれを支持する場合にも、電着面の微細な状態は可視光線の散乱が少ないような平滑面となっていることが予想できる。

最近 Weil³⁾は、光沢ニッケル電着層について結晶粒子が微細でも表面に平行な反射面（一定の結晶面）をもたぬ場合は光沢面とならないことを報告している。また笠井⁴⁾の研究によると、光沢電着は結晶粒子の配向性があることよりも結晶粒子の微細化が主因であって、光

写真11 第1図の矢印方向の強度曲線

写真12 第2図の矢印方向の強度曲線

写真13 第3図の矢印方向の強度曲線

ング液の組成は次のようである。なお、エッチング温度はいずれも常温である。

銅電着層に対して： { 過酸化水素水(3%) 20cc
濃アンモニア水 80cc

ニッケル電着層に対して： { 濃硝酸 50cc
水酢酸 50cc

鉄電着層に対して： { 濃硝酸 5~10cc
エチルアルコール 90~95cc

第2表 電 着 層 の 構 造

電着層番号 (No.)	電 着 浴 の 名 称	面間隔 Å	結晶粒子の大きさ Å			配向性	備 考
			(111)	(110)	(200)		
1	Ni-TEA 浴	2.01	57			なし	
2	ワット型ニッケル浴	2.03	—*			[110]	
3	ワット型光沢ニッケル浴 (NDS 添加浴)	2.03	—*			[112]	配向性が強くない
4	ワット型光沢ニッケル浴 (光沢, 平滑作用のある浴)	2.03	90			なし	粒子が細かい
5	Cu-MEA 浴	2.09	219		—*	なし	粒子が細かい
6	シ ア ン 化 銅 浴	2.09	305		244	[111]	粒子が大きい
7	セ レ ン 添 加 浴	2.09	305		—*	[110]	粒子は No. 6 に比して大きい
8	サルチル酸添加浴	2.09	—*		156	[112]?	配向性の識別やや困難
9	Fe-TEA 浴	2.05		42		[110]	
10	酸 性 鉄 浴	2.03		171		[110]	

* 配向性のあるため、強度の極大部を測定した場合は回折強度曲線より数値が求められないことがある。

写真14 Ni-TEA 浴
よりの電着層
〔 $\times 600(\times \frac{7}{10})$ 〕

写真15 光沢ニッケル
浴よりの電着層
光沢平滑面
〔 $\times 600(\times \frac{7}{10})$ 〕

写真16 光沢ニッケル
浴 (DNS 添加
浴) よりの電着層
〔 $\times 200(\times \frac{7}{10})$ 〕

写真 17 ワット型
ニッケル浴よりの
電着層
〔 $\times 250(\times \frac{7}{10})$ 〕

写真18 Cu-MEA
浴よりの電着層
〔 $\times 400(\times \frac{7}{10})$ 〕

写真19 光沢シアン
化銅浴 (サルチル
酸添加浴) よりの
電着層
〔 $\times 250(\times \frac{7}{10})$ 〕

写真20 光沢シアン
化銅浴 (セレン添
加浴) よりの電着
層
〔 $\times 200(\times \frac{7}{10})$ 〕

写真21 シアン化銅
浴よりの電着層
〔 $\times 250(\times \frac{7}{10})$ 〕

写真22 Fe-TEA 浴
よりの電着層
〔 $\times 250(\times \frac{7}{10})$ 〕

写真23 酸性鉄浴よ
りの電着層
〔 $\times 600(\times \frac{7}{10})$ 〕

沢ニッケル電着層については配向性が全く認められなかったことを報告している。

その他の金属の光沢電着層については、あまり研究が行われていないが、亜鉛電着層やカドミウム電着層については Palatnik⁵⁾, Fisher ら⁶⁾, 林⁷⁾などは明らかに配向性の強さに応じて光沢が増すことを報告している。しかし、その他の光沢ニッケル電着層 (いずれも無機塩浴に有機質または無機質の光沢付与剤を添加したもの) についてのX線的研究の諸報告を総合しても、光沢電着層は必ずしも配向性を有していると断定できないし、逆に無配列細粒の場合にのみ光沢があるとも言えない。

この実験によるとニッケル電着においては、光沢および平滑性が増すにつれて配向性が減少し、Ni-TEA 浴による電着層、DNS および2-ブチン-1,4-ジオールを添加したワット型光沢ニッケル浴による電着層には配向性が全く認められず、その結晶粒子は明らかに微細になっている。すなわち、ニッケル電着の場合、配向性の存在は光沢の原因とならないという笠井らの研究結果に一致すると思える。

しかし、銅電着の場合、セレン化合物を添加したシアン化銅浴による銅電着層は光沢を有するにもかかわらず、結晶粒子が大きく、配向性を示しているが、さらに光沢および平滑性の強いサルチル酸添加浴による光沢電着層は配向性の有無の識別が困難であるし、Cu-MEA 浴よりの光沢電着層では配向性が全くない。鉄電着層の場合

Fe-TEA 浴よりの電着層も酸性鉄浴よりの、それとも配向性をもつが、前者は光沢面であり、後者はきわめて粗雑な面である。

これらのX線回折による知見と電子顕微鏡で観察した結果を総合すると、ニッケル電着の場合光沢面における成長した結晶はきわめて微細で、粒界は明瞭に識別できないが、面上に認められるシワ (皺) はきわめてこまかく、たとえば Ni-TEA 浴よりの電着面のシワの幅は 0.02μ 以下である。銅電着では無光沢シアン化銅浴による場合はきわめて粗大な結晶の成長が見られるが、光沢剤を添加すると、比較的大きな平板状の結晶粒子が電着面に平行に積み重なったような状態となり、粒界には裂目を生じている。この板状構造は当然配向性を示すものと考えられ、X線回折による解析の結果と一致している。これに反して、Cu-MEA 浴による電着面はきわめて微晶質の電着でシアン化銅浴よりの電着と全く異なった状態を呈している。すなわち、前者の場合は結晶粒子が方位配列しているために光沢があり、後者は結晶粒子が微細なために光沢面となるのであろう。

鉄電着については、Fe-TEA 浴よりの電着層の結晶粒子は微細なため光沢を有するものと思える。

3-2 電着層の断面構造について

光沢のある電着層が得られる理由についてはいろいろの説⁷⁾があり、各種の電着について検討されたが、まだ完全な説はない。しかし、光沢電着層と無光沢電着層の

金属結晶組織には相異があろうことが予想される。

光沢剤を添加した無機塩浴よりのニッケル電着層⁹⁾および銅電着層¹⁰⁾については層状組織の生成が報告されており、本実験におけるニッケル電着層および銅電着層についても層状組織が認められる場合があったから、光沢電着と層状組織とは密接な関係があるようにも考えられる。層状組織のあらわれる原因については、陰極面上における光沢剤の吸着による結晶成長抑制説¹¹⁾などがあるが、機構の細部については不明の点も多く、あらゆる電着に適用できるかどうかわからない。層状組織の生成が光沢電着の必要条件であるならば、Cu-MEA 浴よりの光沢のある鉄電着についても層状組織が認められるはずであるが、その識別は不明瞭であり、また繊維組織も示していない。X線回折の結果によると、これらの電着層の結晶粒子は微細であるから、単純に微粒子組織であると考えられる。したがって、電着層の断面組織は各種金属の光沢電着層について、一定の組織を示すものではなく、個々の電着浴の特性あるいは電着機構によって異なるものと考えられる。

4. 結 論

以上の実験結果を総合すると、光沢のあるニッケル電着層はその光沢が増すにつれて結晶粒子は微細となり、配向性の強さは減少し、Ni-TEA 浴よりの光沢のある電着層では配向性が全くない。したがって、この場合光沢を生ずるのは配向性の強さよりも結晶の微細化が主な原因であろう。

銅電着の場合、光沢剤を添加した無機塩浴よりの光沢電着では、結晶粒子は比較的大きいが、板状構造をなして方位配列をするために光沢のある電着層が得られるであろう。しかし、Cu-MEA 浴による光沢電着層は無機塩浴よりの場合と異なり、配向性は全くなく、成長した結晶がコブ状あるいは樹枝状であっても、その大キサは

著しく小さく、微組結晶の集合した組織を示す。Fe-TEA 浴よりの電着層は配向性を有するが、これらの有機錯塩浴による電着層は、Ni-TEA 浴よりの電着層と異なり、層状組織は示さなかった。

電着面の光沢と金属結晶の配向性および光沢と断面組織との関係は同種の金属および異種金属について、一定の関連性がないことがわかった。これはそれぞれの場合の電着機構の相異あるいは結晶の成長過程の相異があるから、電着層の内部的な構造も異なってくるのであろう。

本研究に対しご指導を賜った石田教授(大阪府大・工)、角戸教授(阪大・工)ならびにX線回折に尽力下さった笠井氏(阪大・工)、電子顕微鏡写真の撮影に尽力された日高氏(大阪市立工研)に深く感謝する。

(本報は昭和35年6月9日、本協会日本化学会共催の研究発表講演大会で発表した部分をも含んでいる)

(1960-8-9 受理)

文 献

- (1) 中川, 本誌, **10**, 372 (1959); **11**, 55(1960); **11**, 185 (1960)
- (2) 日本化学会編, 実験化学講座, **4**, (1956年, 丸善刊) による
- (3) R. Weil, R. Paquin, J. Electrochem. Soc., **107**, 2, 87 (1960)
- (4) 笠井暢, 角戸正夫, 渡瀬武男, 電化, **21**, 215, (1953)
- (5) L. Palatnik, Trans. Farad. Soc., **32**, 939 (1936)
- (6) H. Fisher, H. Bürman, Z. Metallkunde, **32**, 376 (1940)
- (7) 林忠夫, 石田武男, 本誌, **10**, 26 (1959)
- (8) たとえば, 吉岡正三, 山本久, 本誌, **6**, 110 (1955)
- (9) A. W. Hotherhall, J. Electrodepositors' Tech. Soc., **14**, 127 (1939)
- (10) 中村実, 本誌, **8**, 7, 231 (1957)
- (11) たとえば, J.D. Thomas, Proc. Am. Electroplaters' Soc., **43**, 60 (1956)

次 号 予 定

(総 説)

陽極酸化の現況と将来.....宮 田 聰

(研 究)

酸性銅メッキ膜に及ぼす添加剤の影響について.....太田 重郎・山口宗五郎・石 川 強
 ピンホール試験の採点法.....太田 重郎・石 川 強
 光沢ニッケルメッキの電着応力.....小西 三郎
 化学メッキ液の調整の管理.....呂 戊 辰・松本 誠臣
 温水中におけるアルミナイズド鋼の耐食性.....伊佐 重輝・多賀谷正義・幡磨 治美

そ の 他