研 究

硫酸塩浴からの鉄メッキ†

川崎元雄*・水本省三*

Iron Plating from Sulfate Baths

Studies on Iron Plating (Part 1)

Motoo KAWASAKI*, Shozo MIZUMOTO*

The investigation for iron electroplating from sulfate baths at 45°C, pH 2.2 and without stirring was carried out. From Machu's bath, at high current densities, very lustrous deposits were obtained. The percentage of throwing power was negative and the hardness of deposits increased with current density (above 700 VHN at 10 A/dm²). It was possible by an appropriate pH control, to keep Fe²⁺ in bath not so remarkably oxidized, and Fe³⁺ formed was gradually reduced to Fe²⁺ with electrolysis and anode dipping. Deposits from the bath containing boric acid, sugar and glycerin were flat, not fully lustrous, and of high hardness. The simple ferrous sulfate bath was easily oxidized and gave soft, gray deposits.

1. 緒 言

鉄メッキについてはこれまでに多くの浴組成¹⁾²⁾が検討されており、そのうち鉄イオンを第一鉄の硫酸塩、塩化物、ホウフッ化物などの形で加えた酸性浴が大多数をしめている。第一鉄塩の水溶液は一般に空気中では不安定で容易に Fe³⁺ が生成する。しかし溶存酸素による Fe²⁺ の酸化の速度は液の pH が低いほど遅いから、鉄メッキの浴の pH は、電流効率や電着物の諸性質に悪い影響を及ぼさない範囲内で、できる限り低くすることが望ましいと考えられる。

Machu ら¹⁾によれば、硫酸第一鉄水溶液中でメッキするとき、pH 2.2 以上では十分に高い陰極電流密度でメッキができる。彼らは硫酸第一鉄にホウ酸と大量の尿素を加えた浴から、pH 2.1~2.3 で光沢のある緻密、平滑な電着面を得た。この浴はこれまで報告されている他の浴にくらべて pH が低く、浴の安定性がすぐれていると思われたので、著者らはまず Machu らの浴について、浴の経時変化、陰極電流効率、カタサ、NF アラキ、均一電着性などを検討した。また、硫酸第一鉄浴、およびこれにホウ酸、砂糖、グリセリンを加えた浴についても若干の検討を行なった。

2. 実験の方法

2-1 浴の作製

† 鉄メッキに関する研究 (第1報)

* 甲南大学理学部 (神戸市東灘区本山町)

Faculty of Science, Konan Univ.

次の3種類の浴を作製し検討を行なった。

- (1) FeSO₄·7H₂O 139 g/l, ホウ酸 25 g/l, 尿素 180 g/l
- (2) FeSO₄·7H₂O 139 g/l, ホウ酸 25 g/l, 砂糖 30 g/l, グリセリン 80 g/l
- (3) FeSO₄·7H₂O 139 g/l

試薬はすべて一級試薬を用い、場合により特級試薬をも用いた。はじめに、硫酸第一鉄以外の試薬を純水に溶解し、少量の硫酸を加えてから硫酸第一鉄を溶解させた。ただちに pH を調節して、密栓したガラス容器中に数時間ないし 24 h 保存してから使用した。浴 (3) は作製後ただちに使用した。pH の調節は 1:1 の硫酸を、加え過ぎないように注意しながら滴下して行なった。実験には各回新しく作製した液を使用した。

浴 (1) については、Fe³⁺ の影響を調べるため、硫酸第二鉄を加えた浴を作製した。尿素とホウ酸および Fe₂(SO₄)₃·nH₂O (Fe³⁺ 含量 8.6%) の一級試薬を純水に溶解し、やや過剰のアンモニア水を加え、よくかきまぜながら FeSO₄·7H₂O を溶解させ、その後硫酸で pH を調節し、Fe²⁺ と Fe³⁺ の分析を行なった。

浴の分析は Fe²⁺、Fe³⁺ について行なった。Fe²⁺ の分析は浴を 2~5 ml とり、2N 硫酸を加えて 0.1N 過マンガン酸カリウムで滴定した。Fe³⁺ については浴から適当量を取り、塩酸-酢酸アンモン緩衝液を加えバリアミンブルー B を指示薬として 0.01 M EDTA で滴定した。これらの方法は特級試薬から作製した標準組成の浴を分析して、十分適用できることを確かめた。Fe³⁺ の分析には、場合によりヨウ素滴定法をも併用した。

2-2 実験方法

大キサ 20×50×0.31 (mm) の銅板に次の順序でメッキした。

研摩—トリクレン脱脂—水洗—浸セキ脱脂 (PS 250, 50°C)—水洗—電解脱脂 (PSE-A3, D_K 8~10 A/dm², 50°C, 1 min)—水洗—5% NaCN 浸セキ—水洗—5% 硫酸浸セキ—水洗—メッキ—水洗—乾燥

ただし、均一電着性測定のための陰極には 50×80 (mm) の銅板を用い、脱脂後 50×50 (mm) を残して上部と裏面をビニル塗料で絶縁し、メッキがつかないようにした。

陽極には大キサ 50×70 (mm) の低炭素鋼板 2 枚を脱脂し、陽極電流密度 2 A/dm² であらかじめ電解処理をしたものを陽極袋に入れて使用した。ただし、均一電着性測定には 50×80 (mm) の銅板に直径 2.5 mm の孔を約 6 mm 間隔にあけたものを陽極袋に入れずに用いた。

メッキ温度はとくにことわらぬ限り 45±0.5°C である。浴の pH は電解の前に 2.20~2.25 に調節し、電解中には調節しなかった。また、カクハンは行なわなかった。電解槽は 500 ml のビーカーで、電源はベルトロー整流器である。

浴 (1), (2), (3) について電流密度を変えて陰極電流効率を測定し、同じ試料についてカタサと NF アラサを測定した。メッキ時間は電流効率が 100% のとき平均厚さが 30~35 μ となるように調節した。カタサの測定は島津微量カタサ計を用い、試料の表と裏のおのおの 2 点につき荷重 50 g で測定した。NF アラサは NF アラサ計で測定した。均一電着性は Haring-Blum cell を用い、浴 (1) について浴温と電流を変え、10 min 間電解した結果から

Blum の式 $(P-M)/P \times 100 \%$

Field の式 $(P-M)/(P+M-2) \times 100 \%$

P : Primary Current Ratio

M : Metal Ratio

を用いて計算した。なお、極間隔は 125 mm と 25 mm ($P=5$) である。

3. 結果と考察

3-1 浴組成の経時変化

主に浴 (1) について保存時の浴組成の変化を調べた。あらかじめ浴 (1) の pH を 2.20 に調節して室内に保存したとき、密栓したガラス容器内では 60 day 間に Fe^{3+} 量 1.4 g/l、ビーカー中に放置すれば 3 day 間に Fe^{3+} 0.15~0.25 g/l となった。保存中鉄板または鉄粉を容器の底に沈めておけば Fe^{3+} はできないが、 Fe^{2+} が多少増加するから実験では新しく作製した浴を密閉容器中に 1 day 保存して使用した。浴 (3) は不安定で 1 昼夜ビーカー中に放置すれば黄濁した。浴 (2) は pH の調節に留意すれば安定であることがわかった。

浴 (1) 中で電解を行ない浴組成の変化をしらべ第 1 図

液量 500 ml, 陰極全面積 20 cm², 陽極全面積 140 cm²,
 $D_K=2$ ~10 A/cm²

第 1 図 電解時の Fe^{2+} 増加

に示す結果を得た。 Fe^{3+} の生成は認められなかった。なお、pH は 2.40 より高くなぬよう適時調節した。陽極袋を使用しない場合 Fe^{2+} の増加は主として電解時間に関係し、電流密度の影響はこの場合特に著しくないように思われた。また、陽極袋を使用して Fe^{2+} がほぼ一定となったのは、陽極室内での Fe^{2+} の増加による陽極の溶解の抑制、陽極袋により拡散が妨げられるなどの理由によるものと考えられる。したがって実際の作業時の浴組成 (Fe^{2+}) を一定に保つためには、浴組成の管理を行ない、pH の調節などの手段を講じる必要がある。なお陽極が空気と接触する部分は著しく酸化されるから、陽極を液面から外に出さないようにするのがよいと思われる。

浴 (1) の pH 管理は容易であり、電解中は 30 min~1 h に 1 回、電解休止時は 1 day 1 回の調節で十分であった。浴 (2) は電解中に pH が上昇すると沈殿を生じたので pH の調節には特に注意する必要がある。

3-2 陰極電流効率、カタサ、NF アラサ

第 2 図の結果から、どの浴も陰極電流効率は良好で、十分実用できることがわかった。浴 (1) については Machu らの 50°C での結果よりもかなり高い値を示したり。浴 (2) の高電流密度側で電流効率が急に低くなる原因は明らかではないが、樹枝状電着の著しくはがれ落ちるのも原因の一つであろうと思われる。なお、測定値の再現性は 4~5 個の試料について ±5% 以内であった。

同じ試料についてカタサ、NF アラサを測定した結果を第 3 図、第 4 図に示した。カタサ測定の場合素地の影

第 2 図 電流密度と電流効率の関係

第3図 電流密度とカタサの関係

第4図 電流密度とNFアラサの関係

響を調べるため特にカタサの低い場合には 25 g 荷重の結果と比較し、前記の誤差範囲内で第2図の結果とよく一致することがわかった。NF アラサ測定の結果は、高電流密度で光沢が良好となる傾向と一致した。

3-3 電着の外観

浴(1)からの電着は平滑で特に D_K 8~12 A/dm² で深みのある鏡面光沢を呈したが、高電流密度では試料のふちに樹枝状の析出が起り、また全面的に割れが生じるのが認められた。割れの成長したものはカッ色で肉眼でも容易に認められ、顕微鏡で調べると、割れの上に黄カッ色の沈殿が盛りあがっていて、その周辺が帯状に変色しているのが認められた。同様な沈殿生成物は樹枝状電着の部分にもあるから、これは水素が発生し、pH が上昇して生じたものと思われる。低電流密度では周辺部に微細な割れが多数、中心部に向かって並行して生じた。メッキの厚さが 10~15 μ の場合割れはほとんど認められなかった。

浴(2)よりの電着は平滑であるが浴(1)にくらべ面のクモリが大きく、 D_K 6 A/dm² 以上では光沢は改善されるが割れが生じやすく、また著しい樹枝状電着物の成長があった。浴(3)よりの電着は灰色無光沢で、電流密度の大きいほど結晶は細くなるが樹枝状電着物が周辺で著しく生じた。

3-4 均一電着性

浴(1)について温度、電流密度を変えて実験し第5図、第6図の結果を得た。陰極の平均電流密度が高く、また温度の高いほど均一電着性はよくなるが、なお負の値を示した。60°C以上の温度では浴の酸化、pH の変化が速く、電

第5図 電流密度と均一電着性の関係

第6図 温度と均一電着性の関係

着面にガラツキが生じやすい傾向がみられた。40°C以上では均一電着性にはあまり大きい差がないから、高温でメッキを行なっても利点はないと思われる。また、電解槽の高電流密度側は浴組成がかわりやすく、平均電流密度 7 A/dm² 以上では電着面への酸化物の付着が次第に著しくなった。

3-5 Fe³⁺の影響

浴中に Fe³⁺ が蓄積された場合を予想し、その影響と対策を調べた。浴(1)に大量の

硫酸第二鉄を加えた浴をつくり、電解しながら組成の変化を調べた。液量、陽極陰極温度は 2-2 に記したとおりであるが、陽極袋は使用しなかった。pH は 2.40 より高くないよう、適時 2.20 に調節した。電流効率は Fe³⁺ を含まない場合より低く、Fe³⁺ の多いほど低くなる傾向を示したが電着は良好で D_K 8 A/dm² 以上で鏡面光沢を得た。電解中の組成の変化を第7図に示した。別に Fe³⁺ 2.8 g/l (0.05 g-ion/l) で電流密度を変えて実験し、Fe³⁺ を含まない場合より陰極電流効率は数%低下した。

また、同様の条件で電解休止時の浴組成の変化を調べ第8図の結果を得た。

これらの結果から、Fe³⁺ が生成しても、電解中または休止時に pH の調節を行なうと容易に Fe²⁺ に還元されることがわかった。

4. 総 括

硫酸第一鉄を主成分とする3種の浴について、45°C、pH 2.2、カクハンを行なわない場合に得られた結果は次のようである。

第7図 電解時間と浴組成変化の関係

1. 浴 (1) からの電着面は高電流密度で鏡面光沢面であるが、厚メッキの場合には割レが生じた。カタサは電流密度とともに高くなり電流密度を適当に選べば任意のカタサが得られた。均一電着性は良好ではなかった。浴 (1) は空気酸化に対して十分に安定で、浴の管理も困難でなく、適時 pH を調節すれば Fe^{2+} の酸化をかなり抑制することができた。また、 Fe^{3+} が蓄積した場合にも電解または陽極の浸セキにより容易に還元されることがわかった。

2. 浴 (2) からの電着は平滑で非常にかたいが pH の調節に特に留意する必要がある。浴 (3) からは軟かい

第8図 陽極浸セキによる浴組成変化

灰色の無光沢電着面が得られ、浴の安定性は良くなかった。

終りにこの研究に助力された都築孝彦君に感謝の意を表する。

(金属表面技術協会主催、昭和37年6月14日開催の第25回講演大会で本報の一部を発表) (1962.8.7 受理)

文 献

(1) W. Machu, El-Ghandour, Galvanotechnik, **51**, 231 (1960)

(2) たとえば John Poor, U.S. Pat. 2,745,800 (1956); I. N. Petrov, Metal Finishing, **57**, 72 (1959); V.

P. Ravgakin, P. D. Myasnikov, Mashinostroeniya, **37**, No. 4, 64 (1957); A. L. Lisitskil, Automobil-Drozh, Inst., No. 11, 27 (1958); N. A. Solovév, Zhur. Priklad. Khim., **32**, 1377 (1959); J. G. Bech, Plating, **43**, 616 (1950); R. M. Schaffert, B. W. Gonser, Trans. Electrochem. Soc., **84**, 319 (1943); N. T. Kudryatsev, L. A. Yakovlena, U. S. S. R. Pat. 105,672 (1957); E. F. Folley, Plating, **40**, 887 (1953); 中川融, 本誌, **11**, 185 (1960) など。

自溶ニッケル合金溶射材の試作試験について

多賀谷正義*・浅村 均**・山中久彦**

Study on Making Self Fluxing Nickel Alloy for Trial

Masayoshi TAGAYA*, Hitoshi ASAMURA** and Kyuhiko YAMANAKA**

The purpose of this experiment is to make self fluxing nickel alloy for trial as a basis of eventual industrial production. Alloying elements were charged in a vacuum melting furnace, using Ni-B, Fe-B and metallic boron as boron source.

The melt was cast and then pulverized by atomizing process. The powder was sprayed to the coating 1~1.5 mm thick, which was investigated concerning self fluxing, and corrosion and heat resistivity, comparing with the Colmonoy No. 6, Metco 16 C and 14 C.

The result was as follows:

1) The specimens melted with Fe-B and Ni-B (thermit) were rather difficult in metallizing and its high aluminum content and made its melting point high.

2) The specimens melted with the metallic boron and Ni-B (deoxidization by silicon) were easy in metallizing.

* 大阪大学工学部 (大阪市都島区東野田) Osaka Univ. Faculty of Engineering

** 大阪府立工業奨励館 (大阪市西区江ノ子島上ノ町) Industrial Research Inst. Osaka Pref.