の順位を示すことが認められた。また、添加剤としてチオ尿素を用いた場合は、これらの過電圧の差は減少することが認められた。

電着の結晶形については、低電流密度 (1 mA/cm^2) では、(100) 面ではステップおよびピラミッド型、(110) 面ではリッジ型、(111) 面では三角形、および六角形の層状結晶を示した。高電流密度 (10 mA/cm^2) では、(100) および (110) 面については、低電流密度の場合と類似した形態を与えたが、(111) 面では結晶形態が異なり、ほとんど無定形に近い結晶形を示し、電子回折像により双晶の形成が認められた。

終りに、電子回折写真について有益なご助言を賜った本学金属工学科 吉岡教授、山本、目良阿氏に感謝する。
(1965. 10. 19 受理)

文 献

- (1) J. O'M. Bockris, Transactions of the Symposium on Electrode Process, p. 161 (1959)
- (2) R. Piontelli, G. Poli and G. Serravalle, Transactions of the Symposium on Electrode Process p. 67 (1959)
- (3) S. C. Barnes, Electrochim. Acta, **5**, 79 (1961)
- (4) N. A. Economou, H. Fischer and D. Trivich, Electrochim. Acta, **2**, 207 (1960)
- (5) 木下, 林, 石田, 本誌, **17**, 184 (1966)
- (6) 山本美喜雄, 物理学講演集 (3) p. 193 (1943, 丸善発行)
- (7) J. Mindowicz, Electrochim. Acta, **6**, 135 (1962)
- (8) G. Wranglén, Acta Chem. Scand., **9**, 661 (1955)
- (9) N.A. Pangarov, Electrochim. Acta, **7**, 139 (1962)
- (10) N.A. Pangarov, Electrochim. Acta, **9**, 721 (1964)
- (11) 木下, 林, 石田, 電化, **34**, 42 (1966)
- (12) B. Ke, J.J. Hoekstra, B.C. Sison and D. Trivich, J. Electrochem. Soc., **106**, 382 (1959)

尿素およびホウ酸を添加剤とする スルファミン酸浴による鉄電着†

林 禎一*・上野 浩*・高木 終司*

Electrodeposition of Iron from Sulfamate Baths Containing Urea and Boric Acid as Additives

Teiichi HAYASHI*, Hiroshi UENO* and Shushi TAKAGI*

The effects of urea and boric acid were studied being added as brighteners to the bath composed of ferrous sulfamate and sulfamic acid. The additives were effective for buffers as well as brighteners.

It was examined on the effects of ferrous ion concentration, pH, amounts of additives, temperature, and current density on current efficiency and surface imperfections. As the result, a bright deposit was obtained with no cracks or pits under the following conditions:

Bath composition	ferrous ion	28 g/l
	urea	180 "
	boric acid	25 "
	pH	2.2
Temperature		50°C
Cathode current density		7~10 A/dm ²

The Current density under the above conditions was ranged between 80 and 90%.

Formation of ferric ion by oxidation caused many troubles such as decrease of current density, growth of surface imperfections, and poor adhesion. On the other hand, sulfate ion formed by hydrolysis of sulfamic acid had no harmful effects on the deposit even if its concentration was as high as 20 g/l.

1. ま え が き

スルファミン酸浴によって鉄電着を初めて行なったの

† スルファミン酸浴による鉄電着 (第1報)

* 工業技術院名古屋工業技術試験所 (愛知県名古屋市中区平手町) Government Industrial Research Institute, Nagoya

は Piontelli ら¹⁾²⁾ で、1939年のことである。この浴は、スルファミン酸第1鉄とスルファミン酸を主成分とするもので、添加剤としてグリセリンを用いている。これからの約20年間の空白を経て、1960年に Barrett³⁾ が改良浴を報告している。これは第1鉄が酸化されて第2鉄になるのを防止するために、還元剤としてホルマリンあ

るいはハイドロキノンを追加するものである。また浴に緩衝作用を持たせるために、スルファミン酸アンモニウムも同時に添加している。この浴に続いて Misra⁴⁾も、スルファミン酸アンモニウム添加浴を報告している。

鉄合金を、スルファミン酸浴によって電着することも試みられている。鉄—コバルト、鉄—亜鉛などの合金については Misra⁵⁾⁶⁾の報告があり、緩衝剤として酢酸ナトリウムを添加している。鉄—ニッケル合金については、大野ら⁷⁾および戸田ら⁸⁾の最近の報告がある。

合金電着は別として、上述の各浴を追試してみると、電着面に巨視的なでこぼこを有していたり、粗面であったり、ヒビ割レやピットを有していたりといった状態で、実用に適するものがない。しかしスルファミン酸浴の特色として、電着物が靱性に富み、内部応力が小さいこと、低い浴温を使用できることなどの利点が予想される。したがって、これらの長所を生かして、電着物の表面状態を改善するような添加剤を追求する必要がある。

Machu ら⁹⁾は、硫酸浴に尿素およびホウ酸を添加する方法を報告しており、川崎ら¹⁰⁾は、その浴の特性と電着物の物理的性質について検討している。筆者らも追試を行ない、尿素は緩衝作用および浴の酸化防止に有効であり、さらに光沢剤としても効果があること、ホウ酸は緩衝作用は微弱であるが、電着物に生じるヒビ割レを抑制する作用があることを認めた。そこで尿素およびホウ酸をスルファミン酸浴に添加してみたところ、上述のような長所も認められ、かつ電流効率も高く、光沢ニッケルメッキに近い光沢のある電着物を得ることができたので、それらの結果を報告する。しかし 10 A/dm² 以上の高電流密度において、ヒビ割レを生じる欠点を改善することはできなかった。

2. スルファミン酸浴の基本的特性

添加剤を加えないで、スルファミン酸第1鉄とスルファミン酸のみからなる浴について、第1鉄の濃度、pH、浴温、および電流密度が電流効率および電着物の外観に及ぼす影響を検討した。

2-1 実験方法

2-1-1 浴の調製

スルファミン酸第1鉄は市販されていないので、次のようにして浴を調製した。スルファミン酸 500 g/l の溶液に電解鉄粉を加え、室温のままかきまぜて溶解させた。溶解の進行とともに pH が上昇し、3.0 前後になったときろ過して鉄粉を除去する。液中の第1鉄を定量し、これを原液とした。第1鉄の濃度が、100~120 g/l のものが得られた。この原液を分光分析にかけ、鉄以外の金属イオンの存在を検したが、検出されなかった。電着浴を調製するときには、原液を所定の濃度にまで希釈

し、さらにスルファミン酸を加えて所定の pH に調節した。電着浴は、すべて供試前に活性炭 3 g/l を加え、活性炭処理を行なった。

2-1-2 実験装置

電解槽には 1 l 容量のビーカーを用い、1 l の電着浴を入れる。陽極には電解鉄を用い、浴に浸セキする部分の寸法は 100 mm×30 mm×10 mm である。ビーカーの両端の壁に接してこの陽極を 1 枚づつつし、両陽極間の中央に試験片を垂直につるして電着した。試験片は直径 3.2 mm の銅棒で、浴中に浸セキする長さは 100 mm である。銅棒は油性研摩材により鏡面に仕上げ、加熱脱脂、電解脱脂など慣行の脱脂処理を行なったのち、試験に供した。直流電源には蓄電池を使用した。浴は静止状態のまま電着し、カクハンは行なわなかった。電着厚さは 10~20 μm になるようにした。すなわち、2 A/dm² 以下で電着するときは電着時間は 30 min とし、3~9 A/dm² では 20 min、10 A/dm² 以上では 10 min とした。

2-2 実験結果および考察

2-2-1 第1鉄濃度の影響

浴温 45°C、pH 2.2 の条件で Fe²⁺ 25~95 g/l の範囲内で、Fe²⁺ の濃度が電流効率に及ぼす影響を検討した。結果を第1図に示す。Fe²⁺ の濃度が増すとともに電流効率は上昇し、95 g/l では 85% 以上に達する。また高濃度では、低電流密度において電流効率が低下する傾向が少なくなる。電着物の表面状態を観察すると、電流効率の高いときには粗面となる傾向が強く、とくに Fe²⁺ 95 g/l の場合に著しい。他方、電流効率の低いときにはピットの発生が多くなる。

2-2-2 pH の影響

pH 1.8~2.2 の範囲内で、Fe²⁺ 65 g/l と Fe²⁺ 95 g/l の浴について、浴温 45°C において電流効率を測定した結果を第2図に示す。pH が高いときほど電流効率は高くなる。0.2 程度のわずかな pH の低下が、著るしく電流効率を低下させる。低 pH においては、電着物の平滑度はよいが、ピットの発生が多い。ピットの発生は、10 A/

(浴温 45°C、pH 2.2)

第1図 第1鉄の濃度と電流効率

dm² 以上の高電流密度において著るしい。

2-2-3 浴温の影響

30~80°C の範囲内で、Fe²⁺ 65 g/l, pH 2.2 の浴について電流効率を測定した。結果を第3図に示す。浴温が30~60°C の範囲内では、電流効率に及ぼす浴温の影響はきわめてわずかである。しかし70°C 以上になると、電流効率はかなり低下する。

2-2-4 電流密度の影響

第1~3図までで明らかのように、電流密度が低くなるほど電流効率は低下する。この傾向は、電流効率の低い浴ほど顕著である。一般に、電流密度対電流効率の曲線の傾斜が大きいものは、均一電着性が低下するので、この点からしても電流効率の高い浴が望ましいことになる。また、高電流密度でのピットの発生を考慮すると、4~10 A/dm² の電流密度が最適範囲とみなされる。

3. 添加剤の緩衝作用

スルファミン酸第1鉄とスルファミン酸のみからなる浴では、緩衝作用が微弱であって、電解中にpHが急速に上昇し、短時間の間に適正なpHの範囲を越える。pHの上昇は第1鉄の酸化を促進し、浴中に水酸化第2鉄が生成して浴が濁る。尿素およびホウ酸が、この緩衝作用にどのような効果を有しているか検討を加えた。

3-1 実験方法

Fe²⁺ 28.1 g/l および尿素とホウ酸の所定量を含む溶液を調製し、スルファミン酸を加えてpHを1.7にする。この溶液100 ccを採り、0.5N水酸化ナトリウム溶液を2 ccづつ加え、そのたびごとにガラス電極によってpHを測定した。液温は20 ± 1°Cであった。

3-2 実験結果および考察

結果を第4図に示す。尿素的緩衝作用は大きく、ホウ酸は比較的微弱である。両者の添加によって、pH 2.7以下で緩衝作用が大きくなる。スルファミン酸浴の好適pHが、前述のように2.0~2.7の範囲内にあることと考え合せて、両添加剤は緩衝作用の点からも有効なものと認められる。

(浴温 45°C)

第2図 pH と電流効率

(Fe²⁺ 65 g/l, pH 2.2)

第3図 浴温と電流効率

4. 尿素およびホウ酸を添加した浴の特性

4-1 実験方法

浴の調製方法および実験装置は、添加剤のない浴の場合と同様である。ただ浴中のFe²⁺の濃度は、28.1 g/lを基準とした。この濃度は、Machuら⁹⁾が硫酸浴に尿素とホウ酸を添加したときの最適濃度であって、その値に等しくしたものである。しかしスルファミン酸浴の場合、はたしてこの濃度が最適であるかどうかは検討する必要がある、これについては後述する。

4-2 実験結果および考察

4-2-1 ホウ酸共存での尿素添加量の影響

- ① 無添加液 (Fe²⁺ 28.1 g/l)
- ② 尿素 90 g/l, ホウ酸 25 g/l 添加液
- ③ 尿素 135 g/l, ホウ酸 25 g/l 添加液
- ④ 尿素 180 g/l のみ添加液
- ⑤ 尿素 180 g/l, ホウ酸 25 g/l 添加液
- ⑥ 尿素 180 g/l, ホウ酸 38 g/l 添加液

(試料 100 cc, 液温 20 ± 1°C)

第4図 尿素およびホウ酸の緩衝作用

(Fe²⁺ 28.1 g/l, ホウ酸 25 g/l, pH 2.2, 浴温 50°C)

第5図 ホウ酸共存で尿素的添加量と電流効率

(Fe^{2+} 28.1 g/l, 尿素 180 g/l, pH 2.2, 浴温 50°C)

第6図 尿素共存でホウ酸の添加量と電流効率

(Fe^{2+} 28.1 g/l, 尿素 180 g/l, ホウ酸 25 g/l, 浴温 50°C)

第7図 尿素およびホウ酸添加浴の pH と電流効率

(尿素 180 g/l, ホウ酸 25 g/l, pH 2.2, 浴温 50°C)

第8図 尿素およびホウ酸添加浴の第1鉄の濃度と電流効率

Fe^{2+} 28.1 g/l, ホウ酸 25 g/l, pH 2.2 の浴に尿素を 0~180 g/l 添加したとき、尿素的添加量が電流効率に及ぼす影響を検討した。浴温は 50°C である。結果を第5図に示す。尿素的量が増加するに従って電流効率は減少し、この傾向は、7 A/dm² 以下の低電流密度において特に著しい。電着物表面の平滑度は尿素的量が多いときほど良好であり、180 g/l のときが最良であった。

4-2-2 尿素共存でのホウ酸添加量の影響

Fe^{2+} 28.1 g/l, 尿素 180 g/l, pH 2.2 の浴にホウ酸を 0~37.5 g/l 添加したとき、ホウ酸の添加量が電流効率に及ぼす影響を検討した。結果を第6図に示す。ホウ酸量が 37.5 g/l のときには、無添加のときに比して電流効率は 5% 弱低下する。しかし、25 g/l 以下の添加ではほとんど影響がない。

電着物の表面状態を観察すると、ホウ酸を添加しない浴ではヒビ割れが多数発生するが、添加量の増加とともに減少する。25 g/l 添加したときは、10 A/dm² 以上の高電流密度の場合を除いて、ヒビ割れは認められない。なお 37.5 g/l では粗面となる。したがって、ホウ酸の添加量は電流効率および電着状態から見て、25 g/l が適量である。

4-2-3 pH の影響

Fe^{2+} 28.1 g/l, 尿素 180 g/l, ホウ酸 25 g/l の浴について、pH 1.7~2.7 の範囲内で pH が電流効率に及ぼす影響を検討した。浴温は 50°C である。結果を第7図に示す。pH の低下に従い電流効率は急激に低下すること、7 A/dm² 以下の低電流密度においてこの傾向が著しい。pH 2.7 では 95% 以上の高効率を示すが、第1鉄の酸化が急速に進み、水酸化第2鉄が懸濁するように

なる。pH 2.2 が最適である。このときの電着物の表面状態も最良である。

4-2-4 第1鉄の濃度の影響

これまでの浴は Fe^{2+} 28.1 g/l を基準としたが、この濃度の適否を確認する必要がある、第1鉄の濃度の影響を検討した。すなわち、ホウ酸 25 g/l, 尿素 180 g/l, pH 2.2, 浴温 50°C の条件は固定し、第1鉄の濃度を 24.1 g/l から 36.2 g/l の間で変化させ、電流効率を測定した。結果を第8図に示す。添加剤のない場合の第1図と比較すると、第1鉄の濃度の高いほど電流効率が高くなる傾向は同様であるが、添加剤を加えた浴では第1鉄の濃度がかなり低いにもかかわらず、高い電流効率を示す点で差異が認められる。また 7 A/dm² 以下の低電流密度で、電流密度対電流効率の曲線の傾斜が大きくなる点も異なっている。

電着物の表面状態は、第1鉄の濃度の増加にともない粗面となる傾向が強くなる。またヒビ割れは、濃度が減少するほど多く発生するようになる。

これまでの実験結果を総合して、次の浴を最適浴組成として選んだ。

第1鉄イオン	28 g/l
尿素	180 "
ホウ酸	25 "
pH	2.2

4-2-5 浴温の影響

上述の最適浴について、30~60°C の範囲内で検討した。結果を第9図に示す。浴温が高くなるとともに、電流効率が上昇する傾向を示している。この傾向は、7 A/dm² 以上の高電流密度において著しくなる。しかし、

(Fe^{2+} 28.1 g/l, 尿素 180 g/l, ホウ酸 25 g/l, pH 2.2)

第9図 尿素およびホウ酸添加浴の浴温と電流効率

4-2-6 電流密度の影響

第9図について見ると、1~9 A/dm²の範囲内では、電流密度の増加とともに電流効率は増加する。しかし9 A/dm²以上の高電流密度では、電流効率はほとんど増加せず一定値をとるようになる。他方、電着物の表面状態から見ると、12 A/dm²ではヒビ割れやピットの発生が認められる。以上の実験結果から、電着条件は次のものが最適である。

浴温	50°C
電流密度	7~10 A/dm ²

5. 不純物の影響

ここで対象とする不純物とは、もともと浴成分として加えられていたものが、電解中に変化して浴中に蓄積してくるものとす。この意味での不純物としては、第2鉄イオンと硫酸イオンが考えられる。第2鉄は、主成分である第1鉄の酸化によって生成し、硫酸イオンはスルファミン酸の加水分解によって生成する。

5-1 第2鉄の影響

第2鉄は次のようにして調製した。前述の原液調製法と同様にして、スルファミン酸酸性のスルファミン酸第1鉄溶液を調製する。この場合、第1鉄の濃度は50 g/l前後とし、第1鉄を定量しておく。またpHは1.0~1.5にする。この溶液に過酸化水素水を加え、第1鉄の大部分を第2鉄に酸化する。残留している第1鉄を定量し、さきに定量した第2鉄との差から第2鉄の量を求める。この溶液の所定量を電着浴に加えた。

第2鉄の量が電流効率に及ぼす影響を第10図に示す。なお第10図の電着浴のpHは1.7となっており、前述

第10図 第2鉄の量と電流効率

60°C以上の浴温では電着物の表面が粗面となり、ヒビ割れが発生する。50°Cを適温とした。

の最適pH 2.2より低い、これは、pH 2.2では第2鉄が沈殿し浴中に懸濁する場合があ

り、それを避けるために低いpHを用いたのである。第2鉄は微量で電流効率を低下させる。たとえば1.5 g/lで約10%、3 g/lでは約15%低下させている。第2鉄の生成は、このように電流効率を低下させるばかりではなく、電着表面の粗化および密着不良を起こさせる。第2鉄を還元するには、金属鉄粉を浴に投入し溶解させる方法が効果的である。

5-2 硫酸イオンの影響

硫酸イオンは、硫酸ナトリウムとして添加した。硫酸イオンの量が電流効率に及ぼす影響を第11図に示す。硫酸イオンは、電流効率にはほとんど影響がない。しかし、3 A/dm²以下の低電流密度では電着表面が粗面となる。この傾向は、硫酸イオン2.5 g/lの添加ですでに明瞭に認められ、添加量の増加にともないますます著るしくなる。前述のように、スルファミン酸浴の最適電流密度は7~10 A/dm²であり、3 A/dm²以下の低電流密度での粗面電着は実際的にはそれほど問題とならない。したがって硫酸イオンは、20 g/l存在しても無害と考えてよい。

6. ま と め

スルファミン酸第1鉄とスルファミン酸を主成分とする鉄電着浴を改善する目的で、Machura⁹⁾が硫酸浴において光沢剤として好結果を得た尿素およびホウ酸を、スルファミン酸浴に添加することを試みた。その結果、光沢が光沢ニッケルメッキに匹敵し、ヒビ割れおよびピットのない電着物を次のような条件で得ることができた。

浴組成	第1鉄イオン	28 g/l
	尿 素	180 g/l
	ホウ酸	25 g/l
	pH	2.2

電着条件 { 浴 温 50°C
電流密度 7~10 A/dm²

上記の条件下での電流効率は、電流密度によって変動するが、およそ 80 ないし 90% の範囲内にあり、高電流密度のときほど高い値を示す。

この浴の特性として、次のようなことがあげられる。

- 1) 浴に緩衝作用があり、pH の上昇が緩慢である。
- 2) 第 2 鉄へ酸化されにくい。
- 3) 尿素有添加は電流効率を減少させるが、光沢剤および緩衝剤として効果が大きい。
- 4) pH の低下は電流効率を大きく減少させ、pH の上昇は電着物の表面を粗面とする。
- 5) 10 A/dm² 以上の高電流密度ではヒビ割れが生じる。
- 6) 第 2 鉄の生成は、電流効率を低下させるばかりでなく、電着物が粗面となるので 2 g/l 以下に保つ必要がある。
- 7) スルファミン酸の加水分解により生成する硫酸イオンは、20 g/l に達しても無害である。

(1965. 12. 6 受理)

(昭和 39 年 11 月 27 日 九州工業大学における 金属表面技術協会第 30 回学術講演大会にて発表のものである。)

文 献

- (1) R. Piontelli and A. Guilotto, *Chemica e Industria*, **21**, 478 (1939)
- (2) R. Piontelli, *Korr. Metallsch.*, **19**, 110 (1943)
- (3) R. C. Barrett, *Proc. Am. Electroplaters' Soc.*, **47**, 170 (1960)
- (4) S. S. Misra, *Indian J. Technol.*, **1**, 208 (1963)
- (5) S. S. Misra and T. L. Rama Char, *Plating*, **51**, 423 (1964)
- (6) S. S. Misra and T. L. Rama Char, *Metal Finishing*, **62**, No. 6, 38 (1964)
- (7) 大野 淑, 戸田崇文, 向 正夫, *金表技*, **16**, 52 (1965)
- (8) 戸田崇文, 大野 淑, 向 正夫, *金表技*, **16**, 241 (1965)
- (9) W. Machu und M. F. M. El-Ghandour, *Galvanotechnik*, **51**, 231 (1960)
- (10) 川崎元雄, 水本省三, *金表技*, **13**, 464 (1962)

<金属表面処理関連規格集 (JIS) 完成> !!

価格 1 部 2,500 円

〔掲載内容例〕

素材一覧, 電気メッキ用語, 電気メッキの記号による表示方法, 銀メッキ検査方法, 電気亜鉛メッキ, カドミウムメッキ, 鉄素地上のニッケルおよびクロムメッキ, 銅合金素地上のニッケルおよびクロムメッキ, 亜鉛合金素地上のクロムメッキ, 工業用クロムメッキ, 金メッキ, ニッケルメッキおよびニッケル・クロムメッキ作業標準, メッキ作業設備標準, 工業用クロムメッキ作業標準, 亜鉛合金素地上のクロムメッキ作業標準, 熔融亜鉛メッキ, 熔融アルミニウム, 熔融亜鉛メッキ作業標準, 亜麻羽布, ラミー羽布, 研磨材粒度, 研磨材・研削トイシおよび研磨布紙の用語および記号, 研磨布, 研磨紙, 耐水研磨紙, エンドレス研磨ベルト, 研磨ジスク, 金属前処理塗料, 航空機機体および機体部品の金属表面処理, 航空機機体部品の塗料ならびに防護被覆, エリクセン試験方法, ビッカースカサ試験方法, 曲ゲ試験方法, 塩水噴霧試験方法, サビ発生度測定方法, 塗料一般試験方法, 自動車部品の塗膜通則, ウェザーメーター(塩水噴霧試験を含む), 自動車部品のメッキ通則, キャス試験方法(コロドコート試験方法を含む), 熔融亜鉛メッキ試験方法, スズメッキ試験方法, 亜鉛溶射製品試験方法, 鉛溶射製品試験方法, アルミニウム溶射製品試験方法, 熔融アルミニウムメッキ試験方法, 金属表面のポリエチレン皮膜試験方法, 2 度視野における色の X, Y, Z 系による表示方法, 三属性による色の表示方法, 物体色の測定方法, 表面色の比較方法, 色名, 色に関する用語, キセノン標準白色光源, 光沢度測定方法。

型 式 B 5 版

頁 数 約 600 頁

定 価 一部 2,500 円

申 込 送付先, 氏名を明記のうえ, 代金を添えて現金書留にて下記へお申し込み下さい。

振替利用の方は東京 123987 番です。

東京都千代田区神田岩本町 2 共同ビル 社団法人 金 属 表 面 技 術 協 会