酸性フッ化アンモニウム添加のスルファミン酸浴 による鉄電着応力[†]

上野 浩*・高木終司*・三輪 滋*・林 禎一**

Internal Stress of Iron Electrodeposited from Sulfamate Baths Containing Ammonium Bifluoride

Electrodeposition of Iron from Sulfamic Acid Baths (Part 3)

Hiroshi UENO, Shushi TAKAGI, Shigeru MIWA and Teiichi HAYASHI

This study was made of the effects of saccharin sodium, p-toluene sulfonamide (hereinafter referred to as "PTS"), naphthalene 1,3,6-trisulfonic acid trisodium salt (hereinafter referred to as "NTS") as stress-reducing agents on the bath composed of ferrous sulfamate, ammonium bifluoride, and sulfamic acid.

The addition of saccharin sodium to the acid sulfamate bath had a striking stress-reducing effect. A rapid decrease of stress was observed up to 0.2 g/l of concentration of saccharin sodium, and the rate of decrease was less rapid up to 0.3 g/l of the concentration. Finally, the stress tended to reach a constant value. The surface of the deposit from the bath containing 0.2 g/l of saccharin sodium was not different from that from the bath containing no saccharin sodium; but the deposit from the bath containing 0.5 g/l of saccharin sodium had a blackish gray surface.

The stress was reduced with the increase in concentration of PTS. However, it was increased with the increase in concentration of NTS from 10 to 20 g/l, and then was reduced with the further increase of its concentration to 40 g/l.

1. ま え が き

前報¹⁾では、スルファミン酸およびスルファミン酸第一鉄を主成分とし、これに酸性フッ化アンモニウムを添加する浴について、電流効率および均一電着性の測定を行ない、硫酸銅浴にほぼ近い均一電着性と約80%の電流効率を有する浴組成を報告した。この浴は、100 μ /h 以上の電着速度を有しており、浴の酸化による第二鉄の沈殿の生成がなく、無光沢ではあるが、ピットやクラックのない均一な組織の電着物を与え、摩耗部品の肉盛り用や電鍍用としてきわめて有望な特性を具備している。

しかしながら、薄い銅板の片面に電着したとき、銅板が引張応力の方向に湾曲し、かなり大きい電着応力を有

することを認めた。応力減少剤としてサッカリン・ナトリウム塩（以下、サッカリンと略す）の添加を試みたところ、添加量 0.1 g/l で上記の湾曲を防止することができた。しかし、サッカリンの添加は電流効率を低下させたり、0.5 g/l 以上の添加では電着物の表面を黒灰色にするなどの欠点を認めた。

本報では、サッカリンの添加が電着応力に及ぼす影響の詳細を明らかにし、その最適条件を決定することを目的とした。サッカリンはニッケル電着の応力減少剤として広く実用されているものであるが、第一鉄浴にサッカリンを添加する報告はみあたらない。

また、より広範囲での浴組成の変動に伴う応力の変化を観察するとともに、スルファミン酸ニッケル浴の応力減少剤として報告されている1・3・6ナフタリン・トリスルホン酸ナトリウム（以下、NTSと略す）、1・5ナフタリン・ジスルホン酸ナトリウム（以下、NDSと略す）、パラトルエンスルホンアミド（以下、PTSと略す）の効果も検討した。

2. 電着応力の測定

2-1 実験方法

[†] スルファミン酸浴による鉄電着（第3報）、前報（第2報）：金属表面技術，21，253（1970）

* 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

** 工業技術院四国工業技術試験所（香川県高松市花ノ宮町）
Government Industrial Research Institute,
Shikoku

第1図 厚サ，電流密度による電着応力の変化
(浴組成 Fe^{2+} 95g/l, NH_4HF_2 10g/l, pH 3.0, 浴温 70°C)

2-1-1 供試浴と電着条件

スルファミン酸第一鉄，スルファミン酸，サッカリン，酸性フッ化アンモニウムからなる基本浴の調製法は前報1)と同様である。

供試浴はつぎの組成を基準とし，これにサッカリン，NTS，NDS，PTSをそれぞれ添加した。なお，pH は 3.0 を基準とし，補足的に pH 2.0, 2.5 の浴についても実験を行なった。pH は酸性フッ化アンモニウム添加前にガラス電極によって測定した値である。

浴組成

Fe^{2+}	95 g/l
NH_4HF_2	10 g/l
pH	3.0 (スルファミン酸にて調節)

電着条件

浴温	50~70°C
電流密度	2~15 A/dm²
カクハン	行なわず
電源	蓄電池

2-1-2 測定方法

米国のカメラス・インストルメント社製のスパイラル・コントラクトメーターにより電着応力を測定した。スパイラルは同器に付属している銅スパイラルを用い，その上に直接鉄を電着した。電着浴 2 l を用い，2 l 容量のビーカーを電着槽とした。陽極は純鉄棒から削り製作

第2図 厚サ，電流密度と電着応力の関係
(浴組成 Fe^{2+} 95g/l, サッカリン 0.1g/l, NH_4HF_2 10g/l, pH 3.0, 浴温 70°C)

した円筒状のもので，水玉模様状に多数の円形の穴をあけてある。この円筒形陽極の中心に，同心円となるようスパイラルを挿入して電着した。陽極袋は使用しなかった。

つぎの式を用いて，電着応力を計算した。

$$S = \frac{2K}{Pt} + \frac{D}{d}$$

内訳

S = 電着応力	(kg/cm²)
K = ラセンの振レ恒数	(in · lbs/度)
D = 目盛盤の針の振レ角	(度)
P = ラセンのピッチ	(cm)
t = 素地の厚サ	(cm)
d = 電着物の厚サ	(cm)

電着応力はつぎの9項目について測定した。

1) 電着厚サ，電流密度の影響

応力減少剤を加えないで5，20，25μの厚サの電着応力を測定した。

2) サッカリンの添加および pH，浴温の影響

添加量は 0.1, 0.2, 0.3 g/l とした。

3) 浴の濃縮および希釈の影響

サッカリン添加標準浴組成の比率はそのままとして， Fe^{2+} 濃度が 70g/l, 95g/l および 120 g/l の浴について応力を測定した。

4) 酸性フッ化アンモニウムの添加量の影響

サッカリン添加標準浴組成のうち NH_4HF_2 以外の量は固定し， NH_4HF_2 を 5, 10, 15, 20g/l 添加した浴の応力を比較した。

5) 硫酸アンモニウムの添加量の影響

次式

のようにスルファミン酸の一部は高温，低 pH で加水分

第3図 電着応力に及ぼす厚さ、電流密度の影響

(浴組成 Fe^{2+} 95g/l, サッカリン 0.2g/l, NH_4HF_2 10g/l, pH 3.0, 浴温 70°C)

解し、酸性硫酸アンモニウムが浴中に生成することが考えられるので、硫酸アンモニウムを添加してその影響を調べた。添加量は 10 および 20 g/l である。

6) NTS 添加の影響

添加量は 10, 20, 30, 40 g/l とした。この添加のときにはサッカリンを加えなかった。

7) PTS 添加の影響

添加量は 0.5, 1.0, 2.0 g/l とした。この添加のときにはサッカリンを加えなかった。

8) サッカリンと NTS を共存させたときの効果

サッカリンは 0.2g/l, 後者は 10g/l および 20g/l を加えた。

9) サッカリンと NDS を共存させたときの効果

サッカリンは 0.2g/l, 後者は 5g/l および 10g/l を加えた。

2-2 実験結果および考察

2-2-1 応力減少剤を添加しない浴の電着応力

無添加浴の電着応力を測定した結果を、第1図に示す。初期電着応力は大きく、厚さ 5 μ の電着では 1700~2000 kg/cm² を示す。電着厚さが増すとともに急な傾斜で低下し、20~25 μ からは低下がゆるやかとなる。電着初期においては銅素地の影響を受けて、電着応力は大きく、電着厚さが増すと銅素地から遠くなるため応力は小さくなるものと考えられる。また、高電流密度になるほど電着応力は大きい。

2-2-2 サッカリン添加の影響

サッカリン 0.1g/l を添加すると、電着応力は急激に低下するが、その結果を第2図に示す。これはサッカリ

第4図 厚さ、電流密度による電着応力の変化

(浴組成 Fe^{2+} 95g/l, サッカリン 0.3g/l, NH_4HF_2 10g/l, pH 3.0, 浴温 70°C)

第5図 サッカリン添加浴の電着応力

(浴組成 Fe^{2+} 65g/l, サッカリン 0.2g/l, NH_4HF_2 10g/l, 厚さ 30 μ)

ン分子中の S の微量が電着物中に入る²⁾ ためではないかと思われる。高電流密度のときほど電着応力の大きいことは無添加のときと同様である。

サッカリン 0.2 g/l の添加のとき、電着応力はさらに低下する。その結果を第3図に示す。

サッカリン 0.3 g/l の添加のとき、電着応力は 0.2 g/l 添加のときとほとんど同じ値を示す。その結果を第4図に示す。0.3 g/l 以上の添加は電着応力の減少には効果がない。また、予備実験のとき、サッカリンの添加量を増すと、電流効率が低下したり、0.5 g/l 以上添加すると、電着物の表面を黒灰色にするなどの欠点を認めた。

以上の結果を総合して、サッカリンの添加適量は 0.2 g/l となる。

第6図 電着応力に及ぼす浴の濃縮および希釈の影響
(pH 3.0, 浴温 70°C, 厚サ 30μ)

第7図 NH₄HF₂ 濃度による電着応力の変化
(浴組成 Fe²⁺ 95g/l, サッカリン 0.2g/l, pH 3.0, 浴温 70°C, 厚サ 30μ)

第8図 電着応力に及ぼす (NH₄)₂SO₄ 濃度の影響
(浴組成 Fe²⁺ 95g/l, サッカリン 0.2g/l, NH₄HF₂ 10g/l, pH 3.0, 浴温 70°C, 厚サ 30μ)

2-2-3 浴温, pH の影響

第5図にサッカリン 0.2g/l のときの, 電着応力の測定結果の一例を示した。これによると, 高い浴温, 低い pH, 高い電流密度で最高の電着応力を示すことがわかる。最高 665 kg/cm² である。pH 2.0 以下にするとスルファミン酸イオンの加水分解がはげしく, また, pH 3.0 以上にすると第1鉄イオンから第2鉄イオンへの酸化が多くなるので, pH 2.0~3.0 に限定した。浴温 70°C 以上にしてもスルファミン酸イオンの加水分解が多く, また, 塩ビその他の装置に悪影響があり, 50°C 以下にすると電着鉄の表面が黒くなるので, 50~70°C に限定した。

2-2-4 浴の濃縮および希釈の影響

Fe²⁺ 95g/l, NH₄HF₂ 10g/l の浴に pH 試験紙を浸して, その試験紙の色と各浴の pH 試験紙の色を一致させるために, 各浴にスルファミン酸溶液あるいはアンモニア水を加えた。浴を濃縮したとき電着応力は減少し, 希釈したときには増大する。その結果を第6図に示す。Fe²⁺ 120g/l の浴は 95g/l の浴に比して, 100~150kg/cm² 程度応力が減少する。70g/l の浴は 95g/l の浴より同程度応力が大きくなる。

2-2-5 酸性フッ化アンモニウムの添加量の影響

2-2-4の場合と同様に, NH₄HF₂ 10g/l の浴に各浴の pH を合わせた。

酸性フッ化アンモニウムの添加量を増すと電着応力は大きくなる。電流密度の大きいときほどこの傾向は顕著になる。その結果を第7図に示す。しかし応力の増加の

程度は比較的少なく, たとえば, 10A/dm² において, 添加量 5g/l の浴と 20g/l の浴の応力の差は 200kg/cm² 前後である。(電着初期における電着応力の差が大きく, 厚サの増加とともにその差は減少する。この傾向は, この場合に限らず, ほとんどの場合に共通している。)

2-2-6 硫酸アンモニウムの添加量の影響

硫酸アンモニウムの増加は, 電着応力を大きくする。しかし, その増加の程度は微少である。その結果を第8図に示す。10A/dm² の場合についてみると, 20g/l の添加は, 無添加の浴に比して 50~80 kg/cm² 程度大きくなるに過ぎない。硫酸第一鉄として添加しても, 同様の結果を得た。

2-2-7 NTS 添加の影響

NTS を添加すると予想に反して, 電着応力は大きくなる。その結果を第9図に示す。添加量 20g/l のとき最大の電着応力を示し, 添加量が 30, 40g/l と増加すると電着応力は減少する。しかし, 無添加の浴よりは大きい値を示す。

2-2-8 PTS 添加の影響

PTS を添加すると, 電着応力は小さくなる。その結果を第10図に示す。2.0g/l を添加すると, 無添加の浴に比して約 500 kg/cm² 小さくなる。

2-2-9 サッカリンと NTS を共存させたときの効果

サッカリン 0.2g/l を添加したうえに, さらに NTS を添加すると電着応力はむしろ上がる傾向がある。その結果を第11図に示す。20g/l で最高を示し, 10g/l, 30g/l でも無添加のときと同じぐらいの値を示す。

第9図 NTS濃度と電着応力の関係

(浴組成 Fe^{2+} 95g/l, NH_4HF_2 10g/l, pH 3.0, 浴温 70°C, Dk 5A/dm², 厚サ 30μ)

第11図 サッカリン共存下のNTS濃度と電着応力の関係

(浴組成 Fe^{2+} 95g/l, サッカリン 0.2g/l, NH_4HF_2 10g/l, pH 3.0, 浴温 70°C, 厚サ 30μ)

第12図 電着応力に及ぼすNDS濃度の影響

(浴組成 Fe^{2+} 95g/l, サッカリン 0.2g/l, NH_4HF_2 10g/l, pH 3.0, 浴温 70°C, 厚サ 30μ)

第10図 PTS濃度による電着応力の変化

(浴組成 Fe^{2+} 95g/l, NH_4HF_2 10g/l, pH 3.0, 浴温 70°C, Dk 5A/dm², 厚サ 30μ)

2-2-10 サッカリンとNDSを共存させたときの効果
サッカリン 0.2 g/l を添加したうえに、さらに NDS を添加すると電着応力はあまり変わらないが、5 g/l の添加は無添加の浴に比して若干応力が大きくなる。その結果を第12図に示す。

3. ま と め

スルファミン酸浴によって電着した鉄がかなり大きな電着応力を有していることを認めた。具体例をあげると電着層の厚サが 30μ のとき約 1400kg/cm² の電着応力となる。この値は塩化物浴や硫酸塩浴の場合の電着応力に比べるとかなりの低い値ではあるが、鉄電鍍を対象として考える場合さらに電着応力を低下させる必要がある。そこで、応力減少剤として、サッカリンや各種ナフタレンスルホン酸誘導体について検討を続けた。その結

果、サッカリンが最良であることを認めた。

サッカリン 0.2 g/l 添加した場合、電着応力は厚サ 30μ のとき、300~500 kg/cm² であるが、サッカリン無添加浴よりは約 1,000 kg/cm² 以上電着応力が低下する。得られた電着鉄は、ト石による研削などの加工、およびさらに表面硬化法としてのクロムメッキなどに耐える。

いろいろな組成浴中において、鉄を電着した場合の電着応力をスパイラル・コントラクトメーターを用いて測定した。その結果はつぎの通りである。

1) サッカリン 0.2 g/l まで添加すると応力は低下するが、0.3 g/l の添加のとき、電着応力は 0.2 g/l 添加のときとほとんど同じ値を示すので、サッカリンの添加適量は 0.2 g/l となる。

2) 立体図によると、高い浴温、低い pH、高い電流密度で最高の電着応力を示すことがわかる。

3) 浴を濃縮したとき電着応力は減少し、希釈したときには増大する。

4) 酸性フッ化アンモニウムあるいは硫酸アンモニウムの添加量を増すと、電着応力は少し増加する。

5) NTS を添加すると電着応力は大きくなるが、PTS を添加すると応力は小さくなる。

6) サッカリン 0.2 g/l を添加したうえに、さらに NTS あるいは NDS を添加すると、応力は上がる傾向がある。

(1971-7-7 受理)

(昭和41年6月、本協会第33回学術講演大会、昭和41年11月、本協会第34回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 林, 上野, 高木, 三輪, 本誌, 21, 253 (1970)
- 2) J.L. Marti, Plating, 53, 61 (1966)