 研 究

スルファミン酸浴による鉄電着応力におよぼす 異種イオンの影響 (その2)[†]

上野 浩*・高木終司*・三輪 滋*・林 禎一**

Effects of Foreign Ions on Internal Stress of Iron Electrodeposited from Sulfamate Baths (Part 2)

Electrodeposition of Iron from Sulfamic Acid Baths (Part 5)

Hiroshi UENO, Shushi TAKAGI, Shigeru MIWA and Teiichi HAYASHI

Samples were selected out of metallic ions, anions, and organic compounds having one of the following five properties and their effects on the internal stress were investigated.

(a) Corresponding to compounds, commonly added to the plating bath for buffer action of pH in operation.

(b) Corresponding to compounds, acting as reducing agents to prevent oxidation of ferrous ion.

(c) Corresponding to compounds, producing complexes with ferrous ion.

(d) Corresponding to compounds, indicating possibility of codeposition with iron.

(e) Corresponding to impurities introduced during the employment of mild steel as an anode.

The results obtained were summarized as follows:

1) Cobalt linearly increased the internal stress at a rapid rate. The stress was rapidly increased with the increase in Ni^{2+} concentration and decrease in Fe^{2+} concentration.

2) The internal stress was decreased with the increase in concentration of urea or E.D.T.A.

3) The stress value was lower with the rise of temperature. The value was also lower with the increase in Fe^{2+} concentration at a definite temperature.

4) The stress value was higher with the increase in NH_4HF_2 concentration in the concentration range of 2~20 g/l. Addition of a very small amount of saccharin rapidly decreased the stress.

1. ま え が き

前報¹⁾においては、工業的に実施したとき混入を予想される陽イオン、陰イオンおよび有機物が電着応力におよぼす影響について報告した。すなわち、陽イオンではスズ(2価)および亜鉛が著しく電着応力を増大するが、

銅、ニッケル、クロム(3価)などによる電着応力の増大は微弱である。また、陰イオンについては、塩素イオンによる電着応力の増加はきわめて大きい、ホウ酸イオンや硫酸イオンはわずかしき増加させるにすぎない。一方、尿素は電着応力を 300 kg/cm² 程度低下させるとともに電着面の平滑化に効果があることなどの知見を得た。その結果から、とくに尿素が添加剤として有望であることを認めた。

本報では、つぎの5種の目的に対応する陽イオン、陰イオンあるいは有機物を選び、それらを添加した場合、電着応力および電着物の外観におよぼす影響を検討した。

- 1) 電着浴の pH 調節に用いるアルカリ類および緩衝作用を有するもの。 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、クエン酸。
- 2) 第一鉄イオンの酸化を防止するための還元剤として作用するもの。ハイドロキノン。

[†] スルファミン酸浴による鉄電着 (第5報)

前報(第4報): 金属表面技術, 23, 72 (1972)

* 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 Na⁺, K⁺, NH₄⁺ 各濃度と電着応力の関係
(浴組成 Fe²⁺ 95g/l, サッカリン 0.2 g/l, NH₄HF₂ 10g/l, pH 3.0; 浴温 70°C; 電流密度 5A/dm²; 厚サ 30μ.)

第2図 Co²⁺ 濃度による電着応力の変化
(浴組成 Fe²⁺ 95g/l, サッカリン 0.2 g/l, NH₄HF₂ 10g/l, pH 3.0; 浴温 70°C; 電流密度 5A/dm²; 厚サ 30μ.)

- 3) 第一鉄イオンと錯体を生じるもの。これは電着物の平滑化および均一電着性の向上を予期したものでもある。EDTA, 尿素, シュウ酸。
- 4) 鉄と合金となって析出する可能性のあるもの。Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, WO₄⁻, Mo₇O₂₄⁶⁻。
- 5) 経済性の点から陽極に軟鋼を使用した場合, 混入を予想される不純物。Al³⁺, TiF₆²⁻, SiF₆²⁻ (Ti, Si が F と反応して)。
- 6) 第二鉄イオンと錯体を生じる可能性のあるもの。ZrF₆²⁻, BF₄⁻, BeF₄²⁻, 酒石酸。

スルファミン酸第一鉄浴に, 上記の目的に対応する化合物を添加して, 電着応力におよぼす影響を検討する報告はみあたらない。一方, 尿素添加の効果さをさらに詳細に検討した結果を報告し, さらに尿素添加浴にニッケルイオンを添加して, 鉄-ニッケル共析物の電着条件が共析物組成におよぼす影響について検討した。

2. 実験方法

基本浴組成は前報¹⁾と同様である。すなわち, (Fe²⁺ 95 g/l, サッカリン 0.2 g/l, NH₄HF₂ 10g/l, pH 3.0) であって, この浴につぎのような異種イオンを添加した。pH の調節はスルファミン酸, あるいはアンモニア水で行なった。

陽イオン: Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Al³⁺

第3図 電着応力におよぼす Ni²⁺, Fe²⁺ 濃度の影響
(浴組成 Fe²⁺+Ni²⁺ 95g/l, 尿素 30g/l, サッカリン 0.2g/l, NH₄HF₂ 10g/l, pH 3.0; 浴温 70°C; 電流密度 5A/dm²; 厚サ 30μ.)

陰イオン: TiF₆²⁻, SiF₆²⁻, BF₄⁻, ZrF₆²⁻, BeF₄²⁻, WO₄⁻, Mo₇O₂₄⁶⁻

有機物: シュウ酸, 酒石酸, クエン酸, ハイドロキノン, EDTA (2Na 塩), 尿素

電着応力の測定は, 米国のカメラス・インストルメント社製のブレンナー・センドロフ式の電着応力計を用い, 前報¹⁾と同様の方法で測定した。

電着条件は浴温 70°C, 陰極電流密度 5 A/dm² を基準とした。ただし, 尿素添加浴については, 浴温および電流密度を変化させて検討した。浴温は 50, 60, 70°C で, 電流密度は 2, 5, 10 A/dm² である。

電着応力の測定は電着開始直後から電着厚サ 60~70μ まで連続して測定し, 30μ の厚サのときの電着応力によって異種イオンの添加量が電着応力にどのように影響するかを示した。

3. 実験結果および考察

Na⁺ : NaOH を Na⁺ として 1.0~5.0g/l 添加した。添加による pH の上昇はスルファミン酸によって調節したので, スルファミン酸ナトリウムの形で添加することになる。5.0 g/l の添加で電着応力は約 300 kg/cm² 増加した。

NH₄⁺ : スルファミン酸アンモニウムの形で 5g/l まで加えた電着応力はほとんど変化がなかった。

K⁺ : KOH を K⁺ として 1.0~5.0 g/l 添加した。K⁺ は Na⁺ の場合のように, スルファミン酸によ

第4図 電流密度による電着物 Ni 含量の変化

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

第6図 SiF_6^{2-} , Ti , BF_4^- , BeF_4^- , Al^{3+} 各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 ; 電流密度 5A/dm^2 ; 厚さ 30μ)

り中和して、pH を調節した。1g/l の添加で電着応力は 600 kg/cm^2 まで増加するが、1g/l 以上 5g/l まで電着応力はほとんど一定値であって、 600 kg/cm^2 近傍の値を示す。 Na^+ より電着応力の増加は少ないが、 NH_4^+ よりは大きい増加となる。電着に用いられるたいの給水は、いろいろな量のアルカリ類を含み、長い期間操業するとそれらの相当量が蓄積すると考えられる。 Na^+ , K^+ , NH_4^+ の3種のアルカリのうち、 NH_4^+ が電着応力の増加が最小であるから、浴の pH の調節にはアンモニア水がもっとも適していることとなる。結果を第1図に示す。

Co^{2+} : 硫酸コバルトの形で Co^{2+} として 20g/l まで添加した。前報¹⁾ で SO_4^{2-} はわずかに電着応力を増加すると述べたが、この場合は SO_4^{2-} の影響も加わった結果である。10g/l の添加で応力は約 650 kg/cm^2 まで増加する。(無添加のときの応力は 480 kg/cm^2) 10g/l

第5図 Cd^{2+} , Mo, W 各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 ; 電流密度 5A/dm^2 ; 厚さ 30μ)

第7図 ハイドロキノン, シュウ酸根, 酒石酸根, クエン酸根各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 ; 電流密度 5A/dm^2 ; 厚さ 30μ)

以上では添加量が増加しても応力の増加はゆるやかで、20g/l の添加で約 700 kg/cm^2 になる。 Co^{2+} 添加量が増すと電着面が白っぽくなっていく。電着物を塩酸に溶かすと Co^{2+} のピンク色が検出されるので、Co が共析することは確実である。結果を第2図に示す。

Ni^{2+} : Fe^{2+} と Ni^{2+} との合量が 95g/l になるように Ni^{2+} の添加量に応じて Fe^{2+} の量を減少させた。

第3図に示すように、 Ni^{2+} の増加とともに電着応力はかなり急傾斜で上昇する。一方、尿素添加浴について、電着物中の Ni 重量%を検討した。その結果を第4図に示す。浴中の Ni^{2+} が増して Fe^{2+} が減るほど、また電流密度が小さいほど電着物中の Ni 重量%は増し、現在 Ni 約37%のものが得られている。 Ni^{2+} はスルファミン酸ニッケルで添加した。

Cd^{2+} : 酸化カドミウムを Cd^{2+} として 0.15g/l まで加えた。電着応力の増加は著しく、添加量に比例してほぼ直線的に増加し、0.15g/l では $1,200\text{ kg/cm}^2$ の増加に達した。Cd が共析すると思われる。

WO_4^{2-} : タングステン鉄の共存の下では、合金として電着することが知られている。 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の形で W として 0.5g/l まで添加した。電着応力は添加

第8図 電着応力におよぼすEDTA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; 電流密度 5A/dm²; 厚サ 30 μ)

第10図 電着応力におよぼす浴温の影響
(浴組成 Fe^{2+} 95g/l, サッカリン 0.3g/l, 尿素 30g/l, NH_4HF_2 10g/l, pH 3.0; 電流密度 5A/dm²; 厚サ 30 μ)

量とともにほぼ直線的に増加し、添加量 0.5 g/l で約 330 kg/cm² の増加を示す。この場合、 WO_4^{2-} と同時に Na^+ を添加したことになり、 Na^+ の影響も加わった結果である。以下の陰イオンについても同様である。

$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を Mo として 0.15 g/l まで添加した。電着応力は約 270 kg/cm² 増加する。電着物は黒ずんでくる。

Cd, W, Mo を一まとめにした結果を第5図に示す。

Al^{3+} : 硫酸アルミニウムを Al^{3+} として 1.0 g/l まで加えた。0.2 g/l の添加で電着応力は 250 kg/cm² 増加し、それ以後はゆるやかに増加し、1.0 g/l の添加で無添加のときに比し、電着応力は約 270 kg/cm² 増加する。 Al^{3+} は陽極に軟鋼を使用した場合、混入を予想される不純物として検討したものである。

BF_4^- : アンモニウム塩を加えた。 BF_4^- として 0.5 g/l まで加えたが、電着応力は添加量とともにほぼ直線的に増加する。0.5 g/l で約 210 kg/cm² の増加となる。

TiF_6^{2-} : フッ化チタンカリウムを Ti として 0.35 g/l まで加えた。0.15 g/l の添加で電着応力は約 200 kg/cm² 増加し、それ以後の添加量の増加にともなう電着

第9図 pH 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, 尿素 30g/l, NH_4HF_2 10g/l, 浴温 70°C; 電流密度 5A/dm²; 厚サ 30 μ)

第11図 Fe^{2+} 濃度による電着応力の変化
(浴組成 尿素 30g/l, サッカリン 0.3g/l, NH_4HF_2 10g/l, pH 3.0; 浴温 70°C; 電流密度 5A/dm²; 厚サ 30 μ)

力の増加はゆるやかである。

SiF_6^{2-} : ケイフ化ナトリウムの形で、 SiF_6^{2-} として 0.25 g/l まで加えた。0.05 g/l の添加で電着応力は約 180 kg/cm² 増加し、それ以後の電着応力増加はわずかである。

ZrF_6^{2-} : カリウム塩を加えた。Zr として 1.0 g/l まで加えたが、0.1 g/l で電着応力は約 80 kg/cm² 増加したが、それ以後は電着応力はほとんど増加しない。

BeF_4^{2-} : カリウム塩を BeF_4^{2-} として 1.0 g/l まで加えた。0.5 g/l まで電着応力は直線的に増加し、増加は約 200 kg/cm² であるが、それ以後はほとんど増加しない。

以上、6個のイオンを一まとめにした結果を第6図に示す。 Al^{3+} 、 TiF_6^{2-} 、 SiF_6^{2-} のグループと BF_4^- 、 BeF_4^{2-} のグループと ZrF_6^{2-} と3つに分かれる。

シュウ酸 : 第一鉄イオンと錯体を生じるものとして、シュウ酸イオンを加えた。アンモニウム塩をシュウ酸イオンとして 1.0 g/l まで加えた。0.5 g/l で 250 kg/cm² 増加する。それ以後の電着応力はほとんど変化しない。電着面が平タンで粒子がこまくなる。

第12図 電着応力におよぼす NH_4HF_2 濃度の影響
(浴組成 Fe^{2+} 95g/L, 尿素 30g/L, サッカリン 0.3g/L, pH 3.0; 浴温 70°C; 電流密度 5A/dm²; 厚サ 30 μ)

酒石酸 : カリウム塩を酒石酸イオンとして 0.5g/l まで加えた。電着応力は直線的に増加し、0.5 g/l で約 380 kg/cm² の増加となる。電着面は光沢を生じるが黒味を帯びる。

クエン酸 : ナトリウム塩をクエン酸イオンとして 0.1 g/l まで加えた。電着応力は著しく増加し、電着面が黒色になり、ザラつく。

ハイドロキノン : 1 g/l の添加で約100kg/cm² 増加するが、電着面の粒子がこまかい。

以上、4つの有機物を1つにまとめた結果を第7図に示す。

EDTA (エチレンジアミン・テトラ酢酸) : 電着応力減少に効果がある。0.1 g/l 添加すると電着応力は、無添加時の 480 kg/cm² から 390 kg/cm² まで減少する。その結果を第8図に示す。電着面の平滑度はよくなるが、黒色を帯びようになる。添加剤としては適さない。EDTA は金属イオンと錯体を造る。

3-1 尿素

前報¹⁾において、基本組成浴への添加は 30 g/l が最適と認めたので、30 g/l の添加浴について、pH, 浴温, Fe^{2+} 濃度, NH_4HF_2 , サッカリンの添加量などが電着応力および電着物の表面状態におよぼす影響を検討した。予備実験の結果、一般に電流密度が低いほうが電着応力は減少した。電解条件は pH 3.0, 浴温 70°C, 厚サ 30 μ で 5 A/dm² が良好であったので、電流密度は 5 A/dm² に一定にした。

3-1-1 pH

pH は 2.5 から 3.0 の範囲内では、pH 2.5 のときの応力は 500 kg/cm² であるが、pH を高くすると電着応力は直線的に下がり、pH 3.0 で最小の約 200kg/cm² となる。ただし pH を 3.0 以上に高くすると、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿を生じやすくなる。その結果を第9図に示す。

第13図 サッカリン濃度による電着応力の変化
(浴組成 Fe^{2+} 95g/L, 尿素 30g/L, NH_4HF_2 10 g/L, pH 3.0; 浴温 70°C; 電流密度 5A/dm²; 厚サ 30 μ)

3-1-2 浴温

結果を第10図に示す。浴温50~70°Cの範囲内では、浴温 70°C のときの電着応力は 200 kg/cm² であるが、浴温を低くすると電着応力は上がり、浴温 50°C で最大の約 700 kg/cm² となる。浴温 80°C にすると塩ビ、その他の装置に悪影響がある。また、スルファミン酸イオンの加水分解がはげしくなる。

3-1-3 Fe^{2+} 濃度

結果を第11図に示す。 Fe^{2+} 濃度 35 g/l のときの電着応力は約 500kg/cm² であるが、 Fe^{2+} 濃度 115 g/l で 200 kg/cm² 近い値となる。 Fe^{2+} は濃度の高いときのほうが電着応力は小さであるが、115 g/l のときの表面は黒ずんでくるので 95 g/l が適している。

3-1-4 NH_4HF_2 の添加量

前報²⁾のように NH_4HF_2 10 g/l 添加のときの pH を pH 試験紙で調べ、 NH_4HF_2 添加量が多いあるいは少ない場合は、 NH_4HF_2 10 g/l 添加の pHになるまでスルファミン酸あるいはアンモニア水を加えた。

結果を第12図に示す。 NH_4HF_2 無添加のときの電着応力は約 600 kg/cm² であるが、 NH_4HF_2 2 g/l のときは約100kg/cm²に下がる。 NH_4HF_2 は 2~15 g/l の範囲では添加量が多くなるほど、電着応力は大となるが、5 g/l のときと 15 g/l のときの電着応力の差は 100 kg/cm² 程度である。 NH_4NF_2 添加量を少なくすると、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が沈殿しやすくなるので 10 g/l が適当である。 NH_4HF_2 添加量が多いと、 $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{NH}_4\text{HF}_2 = (\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ のように FeF_6^{3-} の錯イオンを造り $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿は生じない。

3-1-5 サッカリンの添加量

結果を第13図に示す。サッカリン無添加のときの電着

応力は約 1700 kg/cm² であるが、サッカリン 0.2 g/l 添加すると、電着応力は約 20 kg/cm² に下がり、0.3 g/l 以上加えても電着応力はほとんど変わらない。安全性を見込めばサッカリン 0.3 g/l が適当である。

4. ま と め

前述の 5 種の目的に対応する陽イオン、陰イオンあるいは有機物を添加して、鉄を電着した場合の電着応力をブレンナー・センドローフ式の電着応力計を用いて測定した。その結果はつぎのとおりである。

(1) Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Cd²⁺, Al³⁺ のような陽イオンは電着応力の低下には効果がない。

(2) 浴中の Ni²⁺ を増し、Fe²⁺ を減らすと電着応力はかなり上昇し、Ni²⁺ 60g/l, Fe²⁺ 35g/l では電着応力は約 1400kg/cm² に達した。鉄とニッケルは共析し、Ni 約 37% のものが得られている。

(3) コバルトはニッケル電着液中の普通の不純物であって、ニッケル塩とニッケル陽極から不純物として電着浴中に導入される。したがって、2) のニッケル-鉄共析物中にコバルトが不純物として存在する。不純物水準

を越えて Co²⁺ 10 g/l までは直線的に迅速に電着応力は増加するが、10g/l 以上は電着応力の増加がゆるやかである。

(4) 陰イオンについては、TiF₆²⁻, SiF₆²⁻, BF₄⁻, ZrF₆²⁻, BeF₄²⁻, WO₄²⁻, Mo₇O₂₄⁶⁻ は電着応力を上げる。

(5) 有機物については、シュウ酸、酒石酸、クエン酸、ハイドロキノンでは電着応力を上げるが、EDTA は錯化剤として加え、電着応力減少に効果があった。

(6) 尿素 30 g/l 添加浴について、以下の条件が電着応力におよぼす影響を検討した。電流密度は高いほど、pH、浴温、Fe²⁺ 濃度は低いほうが応力は高くなる。NH₄HF₂ 2~15 g/l の範囲内で添加量が多くなるほど電着応力は大となる。サッカリン 0.2 g/l までは電着応力は下がるが、それ以上加えても電着応力はほとんど変わらない。(1971-7-31 受理)

(昭和 42 年 11 月、本協会第 36 回学術講演大会、昭和 43 年 5 月、本協会第 37 回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 上野, 林, 高木, 三輪, 林, 本誌, 23, 72 (1972)
- 2) 上野, 高木, 三輪, 林, 本誌, 22, 575 (1971)

光 沢 ニ ッ ケ ル の 腐 食[†]

小浦延幸*・米田 登*・井筒 昇*

Corrosion of Bright Nickel

Studies on Electroformed Nickel (Part 2)

Nobuyuki KOURA, Noboru YONEDA and Noboru IZUTSU

The effects of sulfur co-deposits in a bright nickel on the corrosion were investigated by studying the corrosion behavior, hydrogen embrittlement, crystal structure, and polarization curves.

The results obtained were as follows :

1) The differences of the corrosion behavior of nickel in HCl, H₂SO₄, and HClO₄ were explained by the effects of anions on the co-deposited sulfur.

2) The bright nickel had twin boundaries of (111) and (200) orientations, and was subjected to a strong hydrogen embrittlement in HCl. The embrittlement was explained as follows :

(a) The co-deposited sulfur was converted into H₂S by the action of adsorbed hydrogen (active hydrogen) and was removed from the boundary.

(b) Hydrogen gas accumulated along the grain boundaries caused the embrittlement.

3) The hydrogen overvoltage of nickel in an acidic solution at pH = 3 was extremely high. Such a high value of voltage was theoretically interpreted by the evaluation of pH near the nickel electrode as functions of bulk pH, rate of hydrogen evolution, diffusion coefficients of ions, and buffer concentration.

1. 緒 言

[†] 電着ニッケルに関する研究 (第 2 報)

前報 (第 1 報) : 金属表面技術, 22, 161 (1971)

* 東京理科大学理工学部 (千葉県野田市山崎 2641)
Science University of Tokyo

前報¹⁾において、電着ニッケルの腐食に関する研究を行ない、ニッケル (以下、元素記号 Ni で表わす) 中にイオウ (以下、元素記号 S で表わす) が共析している光沢 Ni の場合、半光沢 Ni、圧延 Ni に比べ、ピットを伴う異常に大きな腐食量、水素ゼイ化など、Cl⁻ による特異な腐食現象の現われることを明らかにするとともに、その腐食機構をも考察した。そこで本研究では、共析して