クエン酸浴からのコバルトメッキ†

永井淑晴*・杉山卓之輔*・柳原 護*
 斉藤昭三*・矢作 充由*

Cobalt Platings from Citrate Baths
Studies on Improvement in Corrosion Resistance of
Decorative Platings from Cobalt baths with Insoluble Anode (Part 4)

Yoshiharu NAGAI, Takunosuke SUGIYAMA, Mamoru YANAGIHARA,
 Shozo SAITO and Mitsuyuki YAHAGI

In order to solve the faults of electrodeposited cobalt described in the previous papers, the authors studied a new type of bath containing cobalt sulfate and sodium citrate.

The following conclusions were reached.

1) Components and conditions suitable for plating were as follows :

- (a) Concentration of cobalt sulfate was above 0.5 mol/l.
 - (b) Ratio of concentration in mol between cobalt sulfate and sodium citrate was 1 : 0.5~1 : 1.3.
 - (c) The value of pH was 4~7, and preferably 5~6 in practice.
 - (d) Ammonium sulfamate and 2. butyne-1.4 diol were possible to be used as additive agents.
- 2) The plating baths mentioned above contained complex ions and excess of cations.
- 3) These baths were suitable for being used for insoluble anode, because they had a wide range of controlling conditions as mentioned above.

1. 緒 言

第1報¹⁾および第2報²⁾では複塩型のコバルトメッキ液について検討し、第3報ではグルコン酸浴からのコバルトメッキを用いた場合の耐食性について述べたが、前者についてはpHを維持するために陽極の鉛を消費するなど、メッキ条件維持のために無理な手段を取る必要がある。

後者は材料のグルコン酸アンモニウムの入手が困難であり、酸とアンモニア水を用いた代用品では水洗時に加水分解を起こして密着不良を生ずることがある。両者とも電気化学的な測定による耐食性はほとんど同じであり、腐食条件が非常にきびしいときには、腐食の進行中に微小なフクレを発生することがある。これらの欠点を解決するために入手しやすいカルボン酸類を用いて、コバルトメッキを行なうことを試みた。予備実験に用いた

酸類では、第3報に用いたグルコン酸塩以外のものはアルカリ性領域で満足する電着物を得ることはできなかった。しかし、それらのうちクエン酸塩は弱酸性領域で適当な濃度範囲の場合に、比較的高い電流効率でコバルトメッキを行なうことがわかった。そこでクエン酸塩を用いたメッキ液の性質を調べることににより、新しいコバルトメッキ液の組成を開発するために本実験を行なった。実験はハルセルによる電着物の外観や膜厚の分布を測定し、同時に極曲線や光学的方法を用いて、浴中に含まれる錯イオンの状態を調べることににより、適当なクエン酸塩の濃度を求め、管理範囲を求めた。

2. 実験方法

2-1 ハルセル試験

a. 膜厚の分布；メッキ液は硫酸コバルト 1.0mol/l にクエン酸ナトリウムをモル比で0.5~3倍加えたものを基本とし、これらを原液のままもしくは適当な濃度に希釈して用いた。装置は山本商店製ハルセル試験器セットを用いた。電解条件は $24 \pm 1^\circ\text{C}$ の室温で無カクハン、全電流 2 A、電着時間 10 min とした。膜厚分布は中央製作所製電解式膜厚計のニッケルメッキ測定法を用い、光波干渉顕微鏡により校正した。測定点は槽の底面から 5 cm の位置で 1 cm 間隔に選び、ハルセルの電流密度の

† 不溶性陽極を用いたコバルトメッキによる装飾メッキの耐食性向上に関する研究(第4報)、前報(第3報)：金属表面技術、23, 136 (1972)

* 静岡県工業試験場(静岡県静岡市駒形通 5—9—3)
 Prefectural Industrial Research Institute,
 Shizuoka

一般式 $i=I(a-b \log x)$ に従って対数目盛に表示した。ハルセルの一次電流密度分布を示す式は、上式の a, b の値により数種類のものが用いられているが、いずれが真の電流密度を表わしているのかが明らかでない。そこでハルセルを用いた文献中に多く用いられている $i=I(5.12-5.26 \log x)$, $i=I(3.96-3.88 \log x)$, および $i=I(4.08-3.96 \log x)$ の3つを選び、光沢ニッケルメッキ、硫酸銅メッキなどの測定値と比較した。その結果はいずれの式も部分的に一致するのみで、どの式がもっとも近似式として適しているか明らかでなかった。しかし光沢ニッケルメッキとコバルトメッキの結果で見ると、各部分で3式のいずれかに近い値となるので、高電流密度側の $x=1 \text{ cm}$ の部分で3式のうち中間の値となる $i=I(4.08-3.96 \log x)$ を、電流効率100%の場合の析出量を示す式と仮定して、各測定点での厚みのこの式に対する効率を計算した。

b. 添加剤による外観の変化; メッキ液は硫酸コバルト 0.6 mol/l , クエン酸ナトリウム 0.7 mol/l の組成で pH 5 のものを用いた。電解条件は室温 ($24 \pm 1^\circ \text{C}$) で空気カクハンを行ない、総電流 3 A , メッキ時間 5 min である。陽極は SUS 27 ステンレス鋼、陰極は鏡面研磨した黄銅板である。添加剤は中間メッキ層として用いるという点から考え、半光沢ニッケルメッキ用のものから①酢酸 3 ml/l と 2・ブチン $1.4 \text{ ジオール } 0.1 \text{ g/l}$, ②市販半光沢ニッケルメッキ用添加剤, ③クマリン 0.1 g/l とホルマリン 1 ml/l の3種を、さらに次報に述べる電位差減少用の添加剤スルファミン酸アンモニウム 10 g/l と 2・ブチン $1.4 \text{ ジオール } 0.1 \text{ g/l}$ の組み合わせを用いた。外観の判定は常法に従い、中央付近を目視によって観察した。

2-2 分極曲線

ハルセルによる試験における高効率の電着を得るものと、電着量の少ないものとの違いを検討する目的で、分極曲線の測定を行なった。測定装置は柳本製作所製 VAP 型ポテンシオスタットおよび同社製ポーログラフ用加電圧装置で検出機は東亜電波製 EPR-3T 型 記録計である。陽極は SUS 27 ステンレス鋼で直径 3 cm のガラス管の内面に円筒形に取りつけたものであり、液中の表面積は約 10 cm^2 である。陰極は直径 1 mm の黄銅線で 0.1 cm^2 を残してポリエステルテープでマスクしたものである。陰極面は測定に先立って、試験液から 5 mA で約 2 min コバルトを電着してから用いた。照合電極は飽和甘コウ電極を用いた。試験液はハルセル試験に用いた各種濃度、濃度比の溶液および 1.0 mol/l の硫酸コバルト溶液, 1.0 mol/l のクエン酸ナトリウムの pH 5 と pH 12 の溶液である。溶液の pH は硫酸および水酸化ナトリウムで調節した。測定は $24 \pm 1^\circ \text{C}$ で空気を吹き込

第1図 ハルセル試験における電着厚サと理論式に対する効率

みながら行なった。

2-3 吸光光度法による錯イオンの状態

分極曲線の場合と同様、電着効率の違いを液の成分の面からとらえるために、pH と組成比を変えた場合の吸光度と吸収波長を測定した。測定機はボッシュロム島津光電比色計スペクトロニック20型を用い、対照は蒸留水を用いた。

試験液は pH の影響の場合は硫酸コバルト $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, クエン酸ナトリウム $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の溶液を pH 3~8 の範囲で変えて吸収曲線を作り、そのピークの位置、 $510 \text{ m}\mu$ での吸光度を測定した。組成の影響については、 $2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の硫酸コバルト溶液にクエン酸ナトリウムを加え、pH 6 に調節したものについて波長 $510 \text{ m}\mu$ の吸光度を測定した。

3. 実験結果

3-1 ハルセル試験

硫酸コバルトの濃度を 1.0 mol/l とし、pH 4.2 でクエン酸ナトリウムの濃度を変えるとモル比で、1:1.3 付近までは理論式に近い電着量を得る。第1図はモル比 1:1 の場合の膜厚分布と理論式を、効率100%と仮定したときの電着効率である。膜厚は低電流密度側から4~5 cm の部分で直線の傾きが変わるが、図に示したように理論式に対する平均効率は92.9%であり、実用電流密度と考えられる $3 \sim 4 \text{ A/dm}^2$ では、100% 近い効率となった。

モル濃度比を変え、クエン酸ナトリウムの添加量を減ざると少しずつ電着厚みが増し、1:0.5 まで下げると第2図の(1)で示すような厚サ分布となる。この場合は低電流密度端から4~7 cm の間で理論式の値より電着量が5~10%多くなる。直線はやはり5 cm 付近で傾きが変わる。この場合の平均効率は95.7%である。これ以下のクエン酸ナトリウムでは第1報の場合のようにpH が少しずつ低下するので厚サ分布の再現性を悪くする。

第2図 ハルセル試験における電着面の厚サ分布

逆にクエン酸ナトリウムの添加量を増すと、1:1.3程度までは1:1とあまり変わらないが、やや厚みが薄くなるくらいであるが、1:1.5になると急に電着量を減じ第2図の(2)ように低電流密度側から、3 cm 以上で1~2μしか電着しなくなる。式に対する効率 は全体の平均で、44.5%，低電流密度側3 cmの平均が86.5%，それ以外の部分の平均は23.5%である。

これらの液をモル比, pH をそのままにして 硫酸コバルトの濃度を下げると, 低電流密度側の直線は変わらず, ほぼ 4 cm より高電流密度側の側きが少しずつゆるやかになり, 硫酸コバルト 0.5 mol/l で高電流密度端より 1 cm の点の厚さが 1.0 mol/l の場合より 10% 低下する。

硫酸コバルト 1.0 mol/l, モル濃度比 1:1 の浴について pH を変化させると, 4 以上の酸性側では厚サ分布がほとんど変わらない。しかしアルカリ側では第 3 図のように厚サのスケールを変えなければ記録できないほどわずかしが電着しない。

外観は第4図の(a)に示すように中央付近から高電流密度部分にガスビット状の析出があり、低電流密度側は半光沢状である。この状態は液の濃度が $\frac{1}{2}$ になってもあまり変わらない。半光沢ニッケルメッキ用の光沢剤は図の(b), (c), (d)のように低電流密度側の外観を向上する。しかし、この場合は高電流密度側がカッ色になりやすい。これらの中では(c)の市販品がもっとも無難な外観を得る。スルファミン酸アンモニウムと2・ブチン1・4・ジオールを加えた(e)はほとんど全面が光沢メッキ

第4図 ハルセル試験における電着面の外観

- a) 添加剤なし b) { 2・ブチン1・4ジオール 0.1g/l }
 { 酢酸 3 ml/l } 添加
c) { 市販半光沢ニツケル用 } d) { フォルマリン 1 ml/l }
 { 添加剤 } { クマリン 0.1 g/l }
- e) { スルファミン酸アンモニウム 10 g/l }
 { 2・ブチン1・4ジオール 0.1 g/l }

となる。この場合の光沢はニッケルメッキの光沢に比べると幾分弱く、少しかすみのかったような外観である。スルファミン酸アンモニウムの添加は次報に述べるように、腐食液中での自然電極電位を変える目的で行なったものであるが、光沢剤としても用いるとの結果を得た。適当な添加量については、外観よりも電位の変化のほうが重視するべきであるから次報で報告する。

3—2 分極曲線

第5図は硫酸コバルトとクエン酸ナトリウムをともに 1.0 mol/l 含む場合の分極曲線である。図中で細い線は硫酸コバルトまたはクエン酸ナトリウムのみしか含まない場合の曲線である。酸性領域のメッキ液はクエン酸ナトリウムと硫酸コバルトのおおの単独の場合の中間程度の分極曲線を得る。塩基性の液ではより貴な点から分極曲線がはじまり、曲線の傾きはやや水平に近づく。これらの曲線からはヘルセル試験のような大きな差は認められない。これらの曲線をターフェルの式 $\pi = b + a \log i$ に当てはめ、その定数項を求めると、酸性の浴は -0.82V , $3.5\text{ mA}/0.1\text{ cm}^2$ までは $a=0.36$, $b=0.62$ を得るがその後は $a=0.71$, $b=0.44$ と変わる。塩基性の場合には最初から酸性浴の後半と同じ $a=0.75$, $b=0.44$ の直線となり、 -1.07V , $7\text{ mA}/0.1\text{ cm}^2$ の点から $a=0.61$, $b=0.56$ と変わる。液の濃度や組成は影響が小さくあまり明らかな差が認められなかった。

第5図 陰極分極曲線

3-3 吸光度の変化

硫酸コバルトのみの溶液の吸収は $510\text{ m}\mu$ に極大を持ち、その吸収強度はほぼ 0.12 である。この液にモル比で 1:1 となるように、クエン酸ナトリウムを加えると第6図の曲線 (b) のように極大を示す波長は $510\text{ m}\mu$ と同じであるが、強度が約2倍となる。pH を 3.0 まで下げると、(a) のように硫酸コバルトのみの溶液と同じ吸収強度となる。この液の pH を上げると、中性よりもややアルカリ側で曲線 (d) のように $530\text{ m}\mu$ にも極大を生じ始める。ハルセル試験において、メッキ速度の小さくなった液のうち塩基性浴の場合に相当する液の吸収曲線は、(e) のように $530\text{ m}\mu$ の吸収のみになる。酸性液ではいつも $510\text{ m}\mu$ に極大を生じるので、メッキ液として必要な pH 範囲を求めるために第6図を $510\text{ m}\mu$ での吸収強度と pH の関係に書き改めたものが第7図である。図によると pH 4.0 ~ 7.0 の範囲での吸収強度がほぼ一定となる。

ハルセル試験において、メッキ速度が低下した今一つの場合である硫酸コバルトとクエン酸ナトリウムの濃度比について調べるため、モル比法の手法に従って pH 6.0 での吸収度を測定したものが第8図である。図のようにモル比 1.0 以下の場合と 4.0 以上で直線が得られ、4.0 以上で吸収強度は一定となる。2つの直線を外挿するとモル比 1.5 の点で交わり、ハルセル試験における電着速度低下の限界とほぼ一致する。

4. 考 察

ハルセル試験の結果によると、pH が酸性側にあり、かつ硫酸コバルトとクエン酸ナトリウムの濃度比が 1:1 前後にあるときに、良好な電着を得ることがわかる。しかし、1:1.5 以上の濃度比やアルカリ側では電着の効率が急激に低下する。このことを実用面から考えると、管理できる幅が十分に取れないと厚さ不足による不良品を

第6図 種々の pH における吸収

生じるおそれがある。限界を超えると急に不良品を生じるので、これをうまく検出することができれば液組成の変化を追跡できる可能性もあるが、厚さ不良は検出が作業中に行えないので、液組成には十分気をつける必要がある。したがって、このメッキ液を用いる場合には液組成の分析管理が不可欠なメッキ手法を用いるほうが望ましい。不溶性陽極を用いる場合には、必ず組成の管理を行なわねばならないのでこの条件を満している。ことに不良品を生じる限界がモル比および pH の上限にあるので、不溶性陽極を用いた場合に補給するコバルト塩の加えすぎに対する許容範囲が広く、1:0.5 になってもさしつかえない点は、不溶性陽極を使用するにあたって有利であると考えられる。

ハルセル試験の結果と分極曲線や吸光度の測定結果を比べると、このメッキ液は通常の錯イオンからのメッキとは性質を異にしている。すなわち、通常錯イオンからのメッキは安定な錯イオンを形成し、さらに過剰の配位子を含む液からメッキされるのに対し、この液の場合は錯イオンと過剰のカチオンから成る場合に良好なメッキを得ることができるように思われる。本実験は錯イオンの状態を知ることが主旨ではないので、測定結果に対する裏付けに乏しいが、実験結果のみから推定を行なうと、以下に述べるようなことが考えられる。酸性領域でもアルカリ領域でもともに錯化合物を生じるが両領域の錯イオンはそれぞれ型が異なる。なぜならば、酸性領域ではその浴組成、pH にかかわらず溶液の色調が赤色で $510\text{ m}\mu$ に吸収波長を示す。この波長は硫酸コバルト溶液と同じであるが、吸光度はより大きい。一方、アルカリ側では濃度比 1:1 以下では水酸化物と思われる沈殿を生じるが、1:1 以上で赤紫色を呈し、最大吸収波長は $530\text{ m}\mu$ となる。配位数はアルカリ性領域では 1 であろうと考えられるが、酸性領域では安定な錯イオンの配位数が 1.5 であるような結果を得た。本実験の結果のみからは 1.5 配位であると言えるかどうか疑問ではあるが、1:1.5 という値はハルセル試験において電着しにくくなる濃度と一致している。このことは酸性領域でも

第7図 pH と吸光強度の関係

第8図 モル比と吸光強度の関係 (510m μ)

錯イオンが大部分を占めるような場合には析出速度が低下することを示している。同様にアルカリ領域の錯イオンからも満足すべき析出速度が得られない。これらのことはクエン酸錯イオンからはメッキが得られず、電着は主に水和イオンまたは遊離のカチオンから行なわれており、錯イオンはその触媒のような働きをするものと推定できる。1:1の組成の場合について、吸収強度の比から遊離のカチオン量を求めてみると、ほぼ加えた全カチオンの2/5がクエン酸を配位していないとの値を得た。この濃度のカチオンのみの浴からは第1報のように低い電流効率しか得られないはずであるが、クエン酸錯イオンを含む場合はハルセルの結果から平均90%以上の電流効率であると思われ、錯イオンの存在によって効率の上昇があったものと推定できる。

分極曲線の結果からは吸光度法の場合のように明らかな影響は認めることができなかったが、少なくとも酸性の溶液とアルカリ側の溶液では電解の機構が異なっていることはわかる。すなわち、酸性領域の分極曲線は対数目盛で硫酸コバルト単独の場合と類似の形となり、ターフェル式の係数も $a = 0.36$ とほぼ似た値を得る。一方、アルカリ側の溶液ではむしろクエン酸ナトリウム単独の分極曲線に類似した形となり、ターフェル式の係数 a も 0.75 と大きな値となる。

以上の考察から、酸性の浴がメッキに適していることがわかるが、必要な pH 範囲を考えると以下ようになる。錯イオンと遊離カチオンが共存している必要がある

との条件から、遊離イオンが大部分を占められる pH 4.0 以下は、適当でないと考えられる。吸光度法の結果によると、pH 5.0 から中性付近まではほとんど pH の影響を受けないから、どこを利用してもよい。しかし、中性付近は pH 調節やカチオン補給のさいに炭酸塩を用いる場合にアルカリ側に移ったり、塩の溶解速度が低下したりするおそれがあるので5~6で管理するのがよいと思われる。カチオンの濃度は 0.5 mol/l ~ 1.0 mol/l の間で、実用電流密度範囲ではほとんど影響がなく、不溶性陽極を用いるのに適しているが、電気量に留意してクエン酸ナトリウムとのモル比が 1:1.5 以上にならないように維持しなくてはならないから、電着によって失われるカチオン量を考慮して濃度を決定する必要がある。クエン酸ナトリウム添加量の下限は、24時間電解による pH 低下が起こらない限界をとればよいから、硫酸コバルト量の0.5倍である。しかし、pH を6まで上げることがあるので、やや多く加えたほうが沈殿物の生成を防ぐ効果がある。

陽極は SUS 27 ステンレス鋼を用いて 24h 電解しても液の変色がないこと、陽分極曲線が広い範囲で不動態領域を保つこと、などから考えてなるべく広い表面を持つ SUS 27 鋼を用いるのがよいと考えられる。

添加剤は別途行なった光沢ニッケル用添加剤ではメッキを硬くし、割レを生じやすい。半光沢ニッケルメッキ用のものは実験結果にみられるとおり低電流密度側の外観を改善するにすぎない。本実験の結果ではスルファミン酸アンモニウムと 2・ブチン 1・4 ジオールが有効であったが、後述のようにアンモニウムイオンの存在が有害となる場合もあるので、さらにより光沢剤が存在することも考えられる。添加量は 2・ブチン 1・4 ジオールは 0.1 g/l で十分であり、スルファミン酸アンモニウムは次報にゆずるが、本実験結果では 10 g/l で良好な析出物を得た。

本実験に用いた試薬では、濃度などを変化させても何ら沈殿を生じなかったが、別途の実験途中沈殿物を生じることがあり、調べたところ多量のアンモニウムイオンを含んでいることがわかった。第1報に述べたようにアンモニウムイオンを多量に含むと複塩を生じ溶解が妨げられるので、薬品の選定には留意する必要がある。その意味からも添加剤にアンモニウムイオンを含むものは加えずにないように気をつける必要がある。

5. 結 論

硫酸コバルトとクエン酸ナトリウムから成るメッキ液は、錯イオンと過剰のカチオンを含むもののがもっとも適しており、以下のような管理範囲を選ぶのがよい。

1) 硫酸コバルトの濃度は 0.5 mol/l 以上とする。

2) 硫酸コバルトとクエン酸ナトリウムのモル濃度比は、1:0.5 ~ 1:1.3 とする。建浴時は 1:1 前後が最適である。

3) pH は 4 ~ 7 の範囲でよいが実用上は 5 ~ 6 にするほうがよい。

4) 電流密度は添加剤により異なると思われるが、平均 3 ~ 4 A/dm² でよい。

5) 添加剤はスルファミン酸アンモニウムと 2・ブチン 1・4 ジオールを用いることができる。

以上のように管理すべき幅が広いので、この浴は不溶性陽極を用いるのに適している。

終わりにあたり、本研究にご協力下さいました上村工業株式会社中央研究所の皆様にご感謝いたします。

(1971-10-11 受理)

(昭和46年5月、本協会第43回学術講演大会にて発表)

文 献

1) 筆者ら、本誌、投稿中

2) 筆者ら、本誌、投稿中

アルミニウム焼結体およびその陽極酸化について の 研 究

大 熊 貞 雄*・根 本 富 弘*

Studies on Aluminum Sintered Body and Its Anodic Oxidation

Sadao OKUMA and Tomihiro NEMOTO

In recent years, the sintered body of aluminum powder, which is very cheaper in price than tantalum, has been used as a dielectric material element; and a solid electrolytic condenser of sintered aluminum has been developed in industry.

Since 1965, the authors have studied on sintering mechanism of aluminum powder and the development of solid electrolytic condenser of sintered aluminum.

The sintering of aluminum for condensers had never been attempted, because aluminum has a considerably low melting point and easily be oxidized. Sauerwald (Germany) pointed out in 1922 that an oxide, which is hardly reduced by hydrogen, appears on the surface of aluminum powder so that its sintering is made impossible.

The authors considered that it would be possible to sinter the aluminum powder in vacuum and succeeded in its trial as expected. As the results of studies, the surface area of the sintered body was made larger to increase electric capacity.

The sintering mechanism of aluminum powder and characteristics of electrolytic condenser of sintered aluminum are discussed in this paper.

1. 緒 言

電解コンデンサの誘電体素子の製作は、金属表面処理の代表的な分野である。主にアルミニウム電解コンデンサはアルミニウム板かハクをエッチングした後化成してつくった酸化アルミニウム皮膜の誘電体を陽極素子としている。電解コンデンサの電気的容量は $C = \frac{\epsilon S}{4\pi d}$ (C …容量, π …円周率, d …誘電体の厚さ, ϵ …誘電率, S …表面積) の式によって決まり、誘電率は物質によってきま

る定数である。酸化アルミニウム Al_2O_3 の誘電率は約 10 である。いまアルミニウム電解コンデンサの陽極素子について、酸化アルミニウム皮膜の厚さが一定であるとすれば、表面積の増大によって容量を増加することができる。工業的には表面積の増大を図るため、電解エッチングを行ない、エッチングしない場合の約 10 ~ 20 倍の増大が得られる。この倍率にもとづく容量以上のものはアルミニウム電解コンデンサにおいては求められない。

一方、最近容量の大きい電解コンデンサとしてアルミニウム電解コンデンサより高価であるが、タンタル電解コンデンサが良く使用されるようになった。酸化タンタル Ta_2O_5 の誘電率は約 27 なので、タンタル電解コンデンサは同じ構造(表面積、厚さが同じ)をもったアルミニウム電解コンデンサの約 3 倍の容量をもたせることが

* 東京電機大学応用理化学科

(東京都千代田区神田錦町 2-2)

Department of Applied Science, Tokyo Electrical Engineering Collage