研 究

塩化物浴からのスズ-ニッケル合金電析

田 村 隆 之*・細 川 邦 典**

Electrodeposition of Tin-Nickel Alloys from Chloride Bath

Takashi TAMURA* and Kunisuke HOSOKAWA**

The electrodeposition of tin-nickel alloys from acidic baths containing stannous and nickel chlorides, was investigated in relation to the effects of several addition agents on the appearance and composition of the deposits as well as on the cathode current efficiency. Synergistic use of a combinations of thiourea and either cresol sulfonic acid or 1,5-sodium naphthalenedisulfonate as addition agents above 65°C produced the best alloy deposit with respect to brightness. The cathode current efficiency and the tin content of the deposit, however, decreased with decreasing the current density below 1 A/dm². A bright and adherent Sn-Ni alloy coating was obtained at 65°C and above 1 A/dm² with a high current efficiency, from the bath containing 30 g/l SnCl₂·2H₂O, 300 g/l NiCl₂·6H₂O, 132 g/l NaCl, 10 vol% HCl and the addition agents as mentioned above; the atomic ratio of Sn to Ni of the alloy was kept to be 1 to 1.

1. 結 言

スズ-ニッケル合金めっきは電気器具、電子部品を始めとし、耐食性を要求される部品及び装飾用に広く用いられている。スズとニッケルのほぼ同数の原子の同時析出によって得られる合金であり、その重量比はスズ67、ニッケル33である。外観は美しく、耐食性はそれぞれの単独金属よりもはるかにすぐれている。現在、工業的にはフッ化物を含む Parkinson の浴^{1),2)} が用いられており、遊離のフッ化物から加水分解によってフッ化水素酸及びその蒸気を生じるため、取扱いは健康上危険であり、排水処理においても大きな問題を含んでいる。その後、フッ化物を含まないめっき法が数種報告されているが、塩酸酸性浴については R. Taylor and R.R. Phillips の特許³⁾が出て以降、実用化に対する報告がない。

著者は先に、両金属塩化物の塩酸酸性溶液に食塩を加えて電析を行ない、電流密度 1A/dm² 以内で密着性がよく、フッ化物浴から得られるものと同程度の光沢あるめっき面が得られることを報告した⁴⁾。本研究ではこの塩

酸酸性浴の開発を更に進め実用化を図る目的で、これに種々の添加剤を加え、添加剤がめっきの光沢並びに諸性質に及ぼす効果を検討したが、有効な添加剤を見いだしたので、ここに報告する。

2. 実 験 方 法

2-1 基本浴組成

塩酸酸性浴の場合、次の条件に近づけることによってその光沢範囲は広くなることを既に確認した⁴⁾。

- (1) 塩素イオン濃度は高くする。塩酸濃度を 30vol % にした場合最適であるが、塩酸の一部をこれに当量の食塩にて置き換えてもよい。
- (2) ニッケル塩濃度はより高くし、第一スズ塩の濃度はできるだけ低くする。
- (3) 浴温は65°Cとする。

以上の条件を満足するように、基本浴組成は表1のとおりとした。試薬はいずれも特級品を使用した。

2-2 ハルセル試験

Table 1 Composition of standard bath.

Components	Concentration
SnCl ₂ ·2H ₂ O	30 g/l
NiCl ₂ ·6H ₂ O	300 g/l
NaCl	132 g/l
HCl	10 vol%

* 大分工業大学工業化学科 (〒870-03 大分市坂の市一木) Oita Institute of Technology
Ichiki, Sakano-ichi, Oita

** 九州工業大学工業化学科 (〒804 北九州市戸畑区仙水町) Kyushu Institute of Technology
Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu

試験片は所定寸法の銅板を使用し、#500エメリー紙による研磨とバフ研磨を行ない、50%リン酸浴で15A/dm² 60～90秒の電解後、5%硫酸に浸せき、水洗いして直ちにめっきを行なった。上記組成の基本浴に添加剤を、その種類、組合せ、添加量を変えて加え、恒温槽中で浴温を65°Cに保ち、1A、10分間の電析を行ない、光沢面積を比較した。光沢面積は鏡面光沢を100%、かすかなくもり面を50%、はん点やむらのない様なくもり面を25%に評価して試験片全面積に対する百分率 (percentage brightness; 以下 P.B. と略記する) で示した。陽極はニッケル板を使用した。

2-3 電析物の組成及び陰極電流効率の測定

ハルセル試験によって調べた添加剤の中で光沢効果のあるものを選び、添加量一定のもとで電流密度を変化し、析出金属の組成、陰極電流効率に及ぼす影響を基本浴との比較において調べた。浴を100ml ビーカーにとり65°Cの恒温槽に入れて電量計を回路に入れ、陰極は2×5cmの白金板、陽極はニッケル板を白金板の両側に対極させた。電析物の組成は20～30mgを濃硫酸10mlに溶かして後、スズの量をポーログラフによって測定した。電流効率は析出物重量より分析したスズ量を差し引いた重量をニッケルとし、金属全量に対する効率として計算した。電気量の測定は津田特殊電気精製の TC105型クロンメーターを使用した。

2-4 分極曲線

北斗電工製ポテンシオスタット (PS 1000型) を用いて陰極分極曲線を測定した。容量200mlの電解槽を恒温槽に入れて温度を65°Cに保った。陽極は白金板を使用し、陰極は樹脂中に銅片を埋込み、その一面をバフ研磨して0.25cm²の測定面を出す。参照電極は飽和甘こう電極を用い、その保持部から出ている側管の先端を陰極表面に接触させて両極間の距離を一定に保つようにした。

3. 実験結果

3-1 ハルセル試験

3-1-1 各種添加剤の影響

スズ及びニッケルの各純金属のめっき浴に用いられている光沢剤の系列から数種を選び、それらを単独又は組合せて添加し、P.B.%を計算した結果を表2に示す。実験結果から分子中にスルホン酸を含む添加剤及びチオ尿素が有効であることがわかり、(1)クレゾールスルホン酸とチオ尿素、(2)1,5-ナフタリンジスルホン酸ナトリウムとチオ尿素の組合せを用いた場合、最もよい結果が得られた。これら添加剤の量についての検討を次に行なった。

3-1-2 スルホン酸の濃度の影響

チオ尿素の一定量0.075g/lを共存させ、スルホン酸濃度を変えた場合にP.B.に及ぼす影響を図1に示す。両ス

ルホン酸とも5g/lまでは添加量の増加につれて光沢範囲は広くなり約65%にまで達しているが、10g/l以上の濃度ではほとんど変わらず、50%付近を示した。

3-1-3 チオ尿素の濃度の影響

スルホン酸量は両者ともおのおの5g/lに保ち、チオ尿素の濃度を変えた場合の影響を図2に示す。0.075g/lまでは濃度増加とともに急激に光沢範囲が広がっているが、それ以上の濃度では変化は少ないか、やや低下している。チオ尿素の量が少ない場合ハルセル試験片の高電流密度無光沢部分に条こんの発生がみられたが、0.2g/lの濃度では光沢範囲は変わらない上、条こんはなくなり全面にわたって密着性のよいめっき層が得られた。

3-1-4 浴温の影響

図3に示すように浴温は65～70°Cが最適であり、65°C以下では急激にP.B.が低下した。

3-2 電析物の組成と電流効率

図1、図2の結果からP.B.が高くなったところの添加剤の量を用いて、その影響を無添加の基本浴と比較した結果を、電析物の組成については図4、電流効率については図5に示す。電析物中のスズ含有量は電流密度1

Table 2 Effect of addition agents on the percentage brightness (P.B.) of the deposit obtained by using Hull Cell.

Addition agents	Concentration (g/l)	P.B.(%)
No additive (standard bath)		25
1,5-Sodium naphthalenedisulfonate	5	42
2-Butyne-1,4-diol	0.2	23
Coumarin	0.2	5
Saccharin	2	15
Thiourea	0.075	48
Formalin	1 (ml/l)	5
Cresol sulfonic acid	5	30
1,5-Sodium naphthalenedisulfonate	5	25
2-Butyne-1,4-diol	0.2	
1,5-Sodium naphthalenedisulfonate	5	65
Thiourea	0.075	
Saccharin	2	42
Thiourea	0.075	
Cresol sulfonic acid	5	67
Thiourea	0.075	

Operating conditions

current 1A
temperature 65°C
time 10 min

Fig. 1 Effect of concentration of sulfonic acid on the percentage brightness (P.B.) of the deposit obtained by using Hull Cell.

	(A)	(B)
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30g/l	30g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300g/l	300g/l
NaCl	132g/l	132g/l
HCl	10vol %	10 vol %
Cresol sulfonic acid	0-25g/l	
1,5-Sodium naphthalene-disulfonate		0-25g/l
Thiourea	0.075g/l	0.075g/l
Current	1 A	1 A
Temperature	65°C	65°C
Time	10min	10min

Fig. 2 Effect of concentration of thiourea on the P.B. of the deposit obtained by using Hull Cell.

	(A)	(B)
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30g/l	30g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300g/l	300g/l
NaCl	132g/l	132g/l
HCl	10vol %	10vol %
Cresol sulfonic acid	5g/l	
1,5-Sodium naphthalene-disulfonate		5g/l
Thiourea	0-0.5g/l	0-0.5g/l
Current	1 A	1 A
Temperature	65°C	65°C
Time	10min	10min

A/dm²以上においてはスズ：ニッケル＝1：1原子比にほぼ近い組成を示し、添加剤の有無による差異が認められないが、1A/dm²未満においては添加剤を加えた場合、スズの析出が著しく抑えられる傾向を示した。電流効率についても全く類似した傾向を示し、1A/dm²を境として高電流密度部では80%以上であるが、低電流密度部は40%以下になり、添加剤の影響を著しく受けていることがわかる。

3-3 陰極分極曲線

図6は基本浴の浴組成からスズ又はニッケル塩の一方を除いた浴、すなわち金属単塩浴にした場合の分極曲線である。それぞれの浴について添加剤を含まない浴とクレゾールスルホン酸及びチオ尿素を加えた浴とを対比した。スズ浴の場合分極は少なく、錯イオン形成によってニッケルより卑電位を示しているが、添加剤を加えてもその位置は全く変わらない。ニッケル浴の場合は添加剤を加えることにより分極は小さくなり貴の方へ移行していることがわかる。図7は基本浴で合金電析が行なわれる状態の分極を示すものであるが、その動向はニッケル単塩浴の場合に近い。

4. 考 察

スズはニッケルに比してその標準単極電位は約0.11V貴であり、しかもニッケルの分極が大きいと単純塩のみでは同時電着は困難とされているので、フッ化物を加えてスズとの錯体を作り同時析出を可能にした浴が一般に用いられている。著者は先に高塩素イオン溶液中においては Sn^{2+} が Cl^- と次式のように反応して、

Fig. 3 Effect of bath temperature on the P.B. of the deposit obtained by using Hull Cell.

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300g/l
NaCl	132g/l
HCl	10vol %
Cresol sulfonic acid	5g/l
Thiourea	0.075g/l
Current	1 A
Time	10min

SnCl_3^- の錯イオンを生じ、スズの析出電位が大きく卑に移行してニッケルとの同時析出が可能になることを報じた⁴⁾。C.E. Vanderzee and D.E. Rhodes⁵⁾によれば45°Cにおける SnCl_3^- の生成定数は約90であるとされているが、塩素イオン濃度を高くすれば還元電位はさらに卑になるので、分極曲線は卑方向へ移動する⁴⁾。一方、

ニッケルについてはR.H. Herber and J.W. Irvine⁶⁾によれば、11N HCl 濃度においても NiCl^+ の存在が予想される程度である。本浴の塩化物濃度で安定なニッケル錯体を作ることとはほとんどなく、塩化イオン濃度が高くなった場合えってニッケルの析出を促すような分極曲線の挙動を示すことが認められている⁴⁾。

上記のような性質を持つ本めっき浴から得られた合金

Fig. 4 Effects of current density and addition agents on the tin content of deposit at 65°C.

	(A)	(B)	(C)
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30g/l	30g/l	30g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300g/l	300g/l	300g/l
NaCl	132g/l	132g/l	132g/l
HCl	10vol%	10vol%	10vol%
Cresol sulfonic acid		5g/l	
1,5-Sodium naphthalene-disulfonate			5g/l
Thiourea		0.075g/l	0.075g/l

Fig. 5 Effects of current density and addition agents on cathode current efficiency at 65°C.

	(A)	(B)	(C)
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30g/l	30g/l	30g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300g/l	300g/l	300g/l
NaCl	132g/l	132g/l	132g/l
HCl	10vol%	10vol%	10vol%
Cresol sulfonic acid		5g/l	
1,5-Sodium naphthalene-disulfonate			5g/l
Thiourea		0.075g/l	0.075g/l

Fig. 6 Cathodic polarization curves at 65°C.

	(A)	(B)	(C)	(D)
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30g/l	30g/l		
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$			300g/l	300g/l
NaCl	132g/l	132g/l	132g/l	132g/l
HCl	10vol%	10vol%	10vol%	10vol%
Cresol sulfonic acid		5g/l		5g/l
Thiourea		0.075g/l		0.075g/l

Fig. 7 Cathodic polarization curves at 65°C.

	(A)	(B)
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30g/l	30g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	300g/l	300g/l
NaCl	132g/l	132g/l
HCl	10vol%	10vol%
Cresol sulfonic acid		5g/l
Thiourea		0.075g/l

はそのすぐれた特性を発揮し得る組成のものであるが、表2にみるように無添加剤の浴の場合、光沢範囲は狭く、ハルセルテスト(1A, 10分)の結果はP.B. 約25%にすぎなかった。対象にした添加剤はニッケルめっき浴の第一、第二光沢剤に使われているもの及びスズめっき浴に使われている一部のものである。ニッケルめっきの第二光沢剤であるチオ尿素は少量単独の添加によってP.B. 約50%に達し、第一光沢剤の1, 5-ナフタリンジスルホン酸ナトリウムの併用により相乗効果が現われ、約4%の光沢範囲に達した。(図1—(B), 図2—(B)) クレゾールスルホン酸は硫酸第一スズめっき浴に使われる補助添加剤⁷⁾であり、この単独使用の効果は低いが、チオ尿素と併用することにより前記の組合せと同じ効果が得られることがわかった。(図1—(A), 図2—(A)) 第一光沢剤のサッカリンはむしろ逆効果であり、チオ尿素との併用も期待するほどではなかった。第二光沢剤の中、2-ブチン-1, 4-ジオールについては全く変化はみられず、クマリン、ホルマリン類は全面的に光沢を失う状態になっている。

(表2)

分極曲線上においてこれら光沢剤の及ぼす影響は特にニッケルに対してみられる。図6のニッケル単塩浴の分極曲線(C)に対して、これにクレゾールスルホン酸及びチオ尿素を加えた分極曲線(D)は約0.1V貴電位へ移行しており、これは主としてチオ尿素とニッケルイオンとの相互作用によるものと考えられる。このように分極曲線が移動する場合、電析物の組成が著しく変化しスズの析出が抑えられることが予想されるが、実際には図4にみられるように1A/dm²以下の低電流密度部すなわちニッケルの分極曲線で傾斜(di/dE)の小さい部分に限定してその組成変化が現われており、1A/dm²以上になると原子比1:1の組成に近づく。図7の分極曲線において基本浴(A)及び添加剤を加えた浴(B)を比較すると、それぞれの位置はニッケル単塩浴の場合より約0.02~0.03V卑であり、分極挙動はニッケル(図6(C)(D))に全く類似している。両イオンの共存する浴においては安定な合金を生成するようにニッケルはスズの電析を促進し、自己の析出電位に近づけて共析出が行なわれているものと推察される。しかし、1A/dm²以下の電流密度になると双方の電位が大きく離れるため、スズの共析量は減少してくる。また更に、水素放電による電流効率の低下(図5)をもたらししている。

NiSnは電析によってのみ得られる準安定な化合物とされているが⁸⁾, Parkinsonのフッ化物浴¹⁾では[NiSnF₄]^{4-x}の架橋錯体が生成しており⁹⁾, このような錯体からの電析の場合、浴中のイオン濃度の影響を受けず常にNiSnが得られるものと理解される。添加剤を含まない塩化物浴の場合、上に類似の錯体が生成するかどうかは不明であるが、浴中のスズイオンのニッケルイオンに対

する濃度比を10~30モル%と変化させても合金中のスズは46~51%の範囲しか変化していない⁴⁾。また、ピロリン酸浴からの電析の場合でも、浴中の濃度比を20~80%と変化させても合金中のスズは34~65%しか変化しないことが報告されている¹⁰⁾。これらのことからみて、NiSn擬平衡相は安定であり、本塩化物浴ではニッケルとスズの単独の分極曲線がかなり離れている(図6参照、この場合スズの方が卑である)にもかかわらずニッケルの析出に誘起されてスズの析出が起るのであろう(図7参照)。榎本らのピロリン酸浴の分極曲線¹¹⁾は塩化物浴と全く逆になっており、単独浴ではスズに対してニッケルがかなり卑な挙動を示している。この場合、スズの析出に誘起されてニッケルの析出が起るのであろうと考えられる。

本めっき浴中におけるSn²⁺は通電しない状態でも2~3%/dayの割合で酸化されることがわかったので、浴の安定性の改善及び界面活性剤使用によるめっき条件の改良について更に検討中である。

5. 結 論

塩化物浴からスズとニッケルを共析出させる場合、少量のチオ尿素にクレゾールスルホン酸又は1, 5-ナフタリンジスルホン酸ナトリウムを併用すると、その相乗効果により広い光沢範囲が得られることがわかった。浴温は65°Cとし、陰極電流密度は最低1A/dm²として適量の添加剤を用いれば、スズ含有量67~72% (原子比でおよそ1:1)の一定組成の光沢あるめっきが80%以上の電流効率で得られる。合金電析の分極曲線はニッケル単塩浴の析出電位に近い挙動を示しているが、チオ尿素などを加えると貴電位へ移行する。添加剤が析出物組成、電流効率に影響を与えるのはニッケルの分極曲線で傾斜(di/dE)の小さい1A/dm²以下の範囲に限られている。

終りに本研究に協力して下さった当時の九州工業大学学生山本久生君に謝意を表する。

(昭和51年11月, 本協会第54回学術講演大会にて発表)

(1977-1-24 受理)

文 献

- 1) N. Parkinson; The Electrodeposition of Bright Tin Nickel Alloy Plate, J. Electrodepositor's Tech. Soc., **27**, 129 (1951)
- 2) J.W. Cuthbertson, N. Parkinson and H.P. Rooksby; J. Electrochem. Soc., **100**, 107 (1953)
- 3) R. Taylor and R.R. Phillips; Tin Nickel Alloy Plating Process and Composition, U.S. Patent, 2,926,124 (1960)
- 4) 田村隆之; 錫-ニッケル合金電析に関する研究—第1報 塩化物浴の検討—, 大分工業大学紀要, **5**, [1], 172 (1976)

- 5) C.E. Vanderzee and D.E. Rhodes ; Thermodynamic Data on the Stannous Chloride Complexes from Electromotive Force Measurements, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3552 (1952)
- 6) R.H. Herber and J.W. Irvine ; Ni(II) in Aqueous Hydrochloric Acid and Lithium Chloride, J. Am. Chem. Soc., **78**, 905 (1956)
- 7) 土肥信康 ; 硫酸第一スズ浴における光沢剤に対する分散剤について, 本誌, **14**, 406 (1963)
- 8) J.E. Bennett and H.G. Tompkins ; Investigations of an Electrodeposited Tin-Nickel Alloy, J. Electrochem. Soc., **123**, 999 (1976)
- 9) R.L. Rau and J.C. Bailar, Jr ; Bridged Complexes and the Deposition of Tin-Nickel Alloys, J. Electrochem. Soc., **107**, 745 (1960)
- 10) 田辺良美, 清水保雄 ; 電析 Ni-Sn 合金の微細構造と相に関する電子顕微鏡的研究, 本誌, **26**, 406 (1975)
- 11) 榎本英彦, 中川融 ; ピロリン酸浴によるスズ-ニッケル合金めっき, 本誌, **27**, 569 (1976)

次 号 予 告

<巻 頭 言>

道 義

麻 田 宏 (東 京 大 学)

<総 合 論 文>

低濃度クロムめっき浴についての研究

小 西 三 郎 (大 阪 工 研)

<研 究>

ペーマイト皮膜の組成と食塩水溶液中の電気化学的挙動

糸 井 康 彦 (宇 都 宮 大)
他 2 名

アルコールによるアルミナ水和物の表面改質

伊 藤 征 司 郎 (近 畿 大)
他 3 名

アンモニアアルカリ性浴からの無電解ニッケル-スズ-リン合金めっきについて

青 木 公 二 (姫 路 工 大)
他 3 名

過酸化水素添加アルカリ性浴中で生成されたアルミニウム陽極酸化皮膜の電子顕微鏡的観察

廣 地 通 明 (勝 光 社)
他 1 名

アルカリ性陽極酸化皮膜の電子顕微鏡観察及び染色性

吉 村 長 蔵 (近 畿 大)
他 1 名

<アカデミック研究会シリーズ>

拡散被覆法の発展

上 田 重 朋 (早 大)

PVD

上 田 隆 三 (早 大)