

酸性スズメッキ浴におけるホルマリン添加の効果と 界面微分容量との関係について

花田 祐策*・田中 良枝**・松田 好晴**

Corelation between the Additional Effect of Formalin and Differential Capacity in Acidic Tin Plating Bath

YUSAKU HANADA, YOSHIE TANAKA, YOSHIHARU MATSUDA

ABSTRACT

Effects of formalin on tin plating in acidic tin plating bath were studied through measurements of the differential capacity. The addition of 0.3 g/l benzalacetone and 5 ml/l formalin into the plating bath showed the finest brightening effect. By increasing the additional amount of formalin, the desorption potential on differential capacity—potential curves was shifted to possitive potential, and the potential range which indicated the adsorption was narrowed. Formalin behaved as the assistant of the brightening agent in acidic tin plating.

1. 緒 言

電気スズメッキにおいて、結晶の急激な成長を抑制し、良好な電析面を得るために、メッキ浴に有機添加剤の添加が不可欠であると言われている¹⁾。こうした有機添加剤を含む酸性浴中でのスズメッキはアルカリ性メッキ浴によるそれと比較すると光沢性・耐食性・経済性などの点で優れている。Discher ら²⁾、土肥ら³⁾⁻⁵⁾および松田ら⁶⁾はこのような光沢剤としての有機添加剤について、Meibuhr ら⁷⁾は非イオン性界面活性剤について報告している。

他方、電荷をもたない物質の多くは電極—溶液界面に吸着される傾向をもち、このような中性物質が含まれると、界面近傍のイオンや溶媒分子はこれら中性物質分子に一部置換されるために電極表面上の電荷が減少し、界面張力や電気二重層容量が減少すると言われている^{8),9)}。

ところで、一般に酸性スズメッキ浴では良好なメッキ面を得るためにホルマリンが浴中に含まれているが、これは不必要な有機物質の洗殿除去を容易にするような効用をもつためと言われている¹⁰⁾。また、土肥ら⁴⁾もこの問題にふれ、ホルマリンはメッキに対して

使用する光沢剤の補助剤としての働きをもつと述べている。しかし、このホルマリンは健康上害となり、蒸気圧も高いために、現在では、作業環境上に問題が生じている。そこで、これらの問題を解決するための基礎的研究の一つとして、種々の有機化合物を添加した酸性スズメッキ浴中でのスズメッキに対して、中性物質（本報の場合、有機添加剤およびホルマリン）の吸着のパラメーターの一つである界面微分容量を測定し、ホルマリン添加量とこの界面微分容量との相関性を中心に、スズメッキにおけるホルマリンの挙動を考察した。

2. 実験方法

使用した水酸化ナトリウム、硫酸、硫酸第一スズ、ホルマリン、ベンザルアセトン ($C_6H_5CH=CHCO-CH_3$)、ベンズアルデヒド (C_6H_5CHO)、クミンアルデヒド ($C_6H_4[CHO][i-C_3H_7]$)、シンナムアルデヒド ($C_6H_5CH=CHCHO$) は市販特級を用いた。また、クレゾールスルホン酸 ($C_6H_4[CH_3]-[OSO_3H]$) は石原薬品(株)製のもので、界面活性剤は KAO エマルゲン 409 P ($C_{18}H_{35}O[CH_2CH_2O]_6H$) を使用した。

メッキ浴は、1 l 中に硫酸 1 mole, 硫酸第一スズ

* 工業化学科研究生

** 工業化学科

40g, 界面活性剤 2g, クレゾールスルホン酸 10g から成る溶液で, これに所定濃度になるように有機添加剤およびホルマリン液 (30%) を添加させた. なお, 水はすべて再蒸留水を使用した.

電解槽は, メッキ後微分容量測定がすぐに行えるような二槽式から成り, 一方の電解槽は内径 6 cm のビーカー型で試料極や対極を挿入し, 他方の電解槽は内径 5 cm のビーカー型で別の対極を挿入し, 塩橋で接合させたものから成る. 電解液量は両槽合計で 250ml である.

試料極は銅板 (幾何面積: 約 0.2 cm²) を用い, 前処理として 1000, 1500, 2000 番のエメリーペーパーで順次研磨した後, 20% 水酸化ナトリウムで 15 分間脱脂を行い, 十分に水洗した後に希硫酸で酸洗いをを行った. 水洗後, リン酸の電解液中で直流 2V により 1 分間電解研磨した. 対極には 5.0 × 4.0 cm² のスズ板 (純度: 99.999%) を用いた. また, 参照極には飽和カロメル電極を用い, 以後電位はすべてこの参照電極を基準として表示する.

微分容量測定はこの試料極を所定のメッキ浴中で電流密度 10 mA/cm², 温度 25°C で 15 分間メッキした後, 直ちに周波数 1 kHz で容量性インピーダンス法を使用して行った.

また, メッキ表面は別の試料 (銅板: 1.0 × 1.0 cm²) に, 同じメッキ浴中で 15 分間メッキした後に直ちに水洗し, 走査電子顕微鏡で観察した.

3. 実験結果および考察

所定量のメッキ浴にベンザルアセトン (0.3g/l) を添加し, ホルマリン添加量を変化させた場合のメッキ表面の様子を Fig. 1 に示す. ホルマリン無添加の場合, 非常に粗雑な結晶が析出していることがわかる. 1 ml/l 添加してもメッキ表面は無添加の場合とほとんど同様に粗雑な結晶が析出している. しかしながら, 3 ml/l 添加の場合, かなり密なメッキ面となり, 5 ml/l 添加では非常に緻密なメッキ面が得られた. なお, 走査電子顕微鏡によるメッキ表面観察においては, 5 ml/l 添加で得られたようなメッキ表面状態が光沢性のある良好なメッキと考えるとよい. また, メッキ中の試料の電位は -980 (0 ml/l) ~ -790 (5 ml/l) mV とホルマリン添加量の増加と共に貴な電位となるが, メッキ終了後のメッキ浴中の試料の静止電位は約 -440 mV と一定であった. メッキされた後の各試料がメッキ浴に浸された状態で容量性インピーダンス法による界面微分容量-電位曲線を測定すると Fig. 2

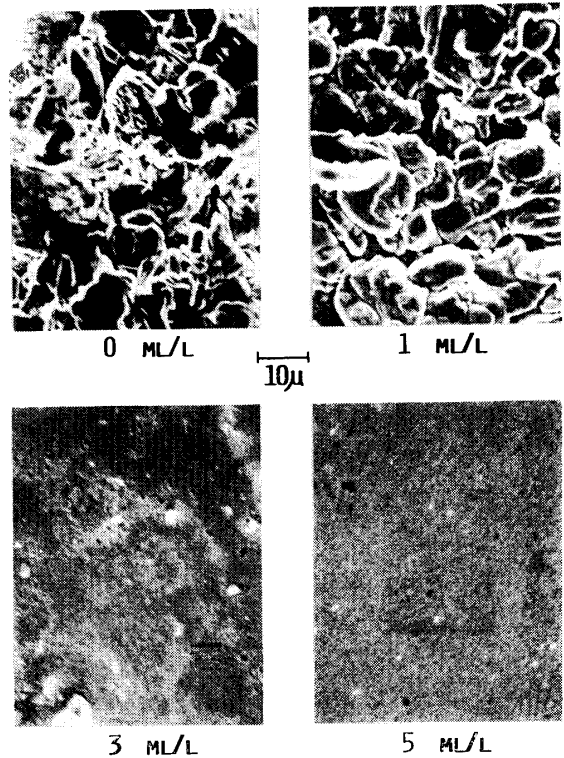


Fig. 1 Scanning electron micrographs of tin plated in the electrolyte containing 0.3 g/l benzalacetone with some additional amounts of formalin. Electrolyte: 1 mole/l H₂SO₄ + 40 g/l SnSO₄ + 2 g/l Emulgen + 10 g/l Cresol Sulfonic Acid + 0.3 g/l Benzalacetone + Formalin, Current density: 10 mA/cm², Temperature: 25°C.

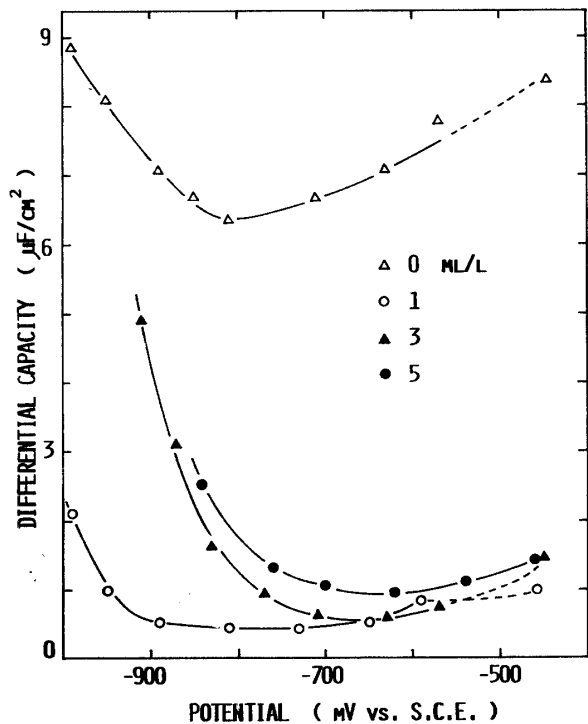


Fig. 2 Differential capacity-potential curves of tin plated in the electrolyte containing 0.3 g/l benzalacetone with some additional amounts of formalin. Electrolyte: 1 mole/l H₂SO₄ + 40 g/l SnSO₄ + 2 g/l Emulgen + 10 g/l Cresol Sulfonic Acid + 0.3g/l Benzalacetone + Formalin, Current density: 10 mA/cm², Temperature: 25°C.

となる。この図より、ホルマリン添加量の増加によって、有機物の吸着により界面微分容量が小となる電位範囲は狭くなる。すなわち、脱着を示す電位は貴な電位方向に移行することがわかる。ホルマリン無添加の場合、全体に微分容量は大きいのが、ホルマリンを添加するとその値は急激に小さくなった。所定量のメッキ浴にベンザルアセトンのみ添加（すなわち、ホルマリン無添加）した場合、およびホルマリンのみ添加（すなわち、ベンザルアセトン無添加）した場合の微分容量は両方とも大きく、メッキ面は粗雑なものであった。このことより、ホルマリンは有機添加剤（この場合にはベンザルアセトン）と何らかの相関性を持ち、微分容量を減少させるものと考えられ、光沢スズメッキの補助剤として必要であると考えられる。

シナムアルデヒド (0.1g/l) を添加し、ホルマリン添加量を変化させた場合のメッキ表面を Fig. 3 に、またメッキ後測定した微分容量-電位曲線を Fig.

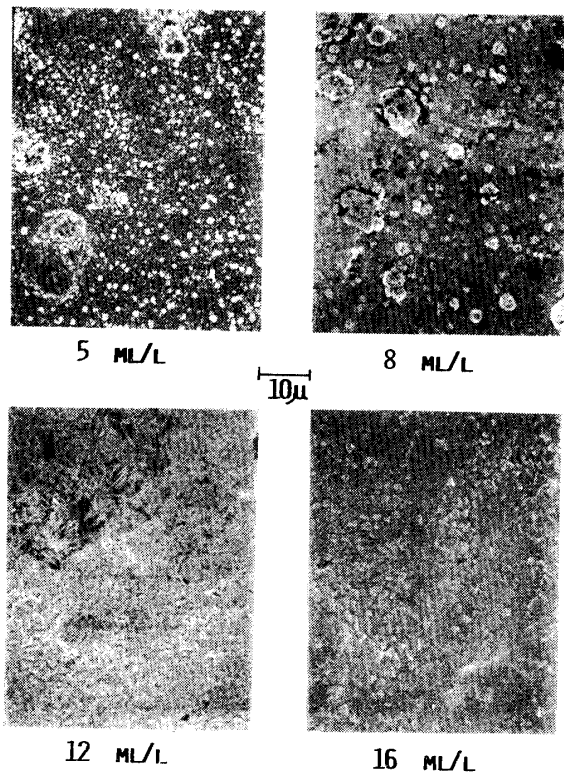


Fig. 3 Scanning electron micrographs of tin plated in the electrolyte containing 0.1 g/l cinnamic aldehyde with some additional amounts of formalin.

Electrolyte : 1 mole/l H_2SO_4 + 40 g/l $SnSO_4$ + 2 g/l Emulgen + 10 g/l Cresol Sulfonic Acid + 0.1 g/l Cinnamic aldehyde + Formalin, Current density : 10 mA/cm², Temperature : 25°C.

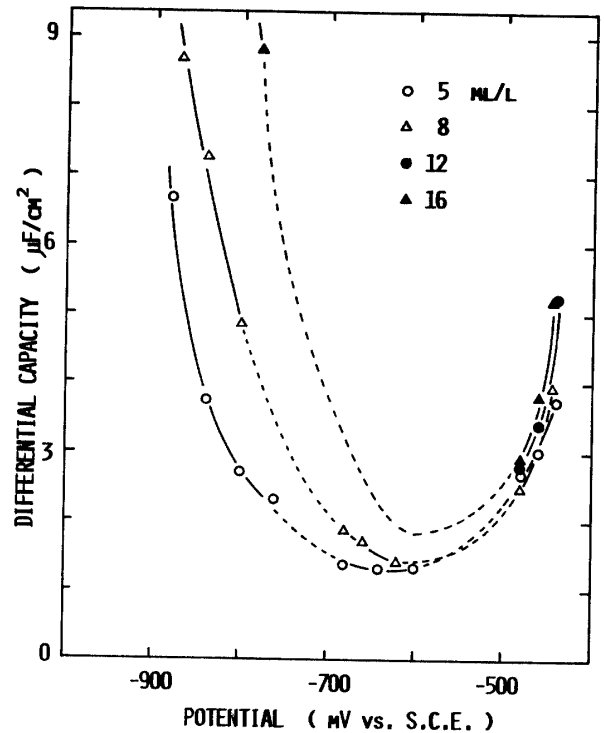


Fig. 4 Differential capacity-potential curves of tin plated in the electrolyte containing 0.1 g/l cinnamic aldehyde with some additional amounts of formalin.

Electrolyte : 1 mole/l H_2SO_4 + 40 g/l $SnSO_4$ + 2 g/l Emulgen + 10 g/l Cresol Sulfonic Acid + 0.1 g/l Cinnamic aldehyde + Formalin, Current density : 10 mA/cm². Temperature : 25°C.

4に示す。ホルマリンを5 ml/l 添加した場合の微分容量-電位曲線において吸着を示す電位範囲が比較的広いため、ベンザルアセトンの結果よりホルマリン添加量を増加させて実験を行った。8 ml/l から16 ml/l の範囲の添加量ではメッキ面はかなりの光沢性を示し、中でも12 ml/l の場合が最も良好な光沢メッキが得られた。しかしながら、ベンザルアセトンで得られたメッキ面より光沢性は悪かった。これは脱着電位が貴な電位方向に寄りすぎたために十分な抑制がされなかったものと考えられる。なお、メッキ中の試料の電位は8 ml/l 以下の添加量で-750~-800mV、8 ml/l 以上の添加量で約-700mV であった。

クミンアルデヒドを浴に添加した場合、0.3g/l 以上の添加量ではほとんどメッキされず、また0.05g/l 以上では被メッキ面上の所々に大粒の結晶が見られるにとどまっていたため0.03g/l を添加量としてメッキ浴を調製した。この場合のホルマリン添加量変化に伴

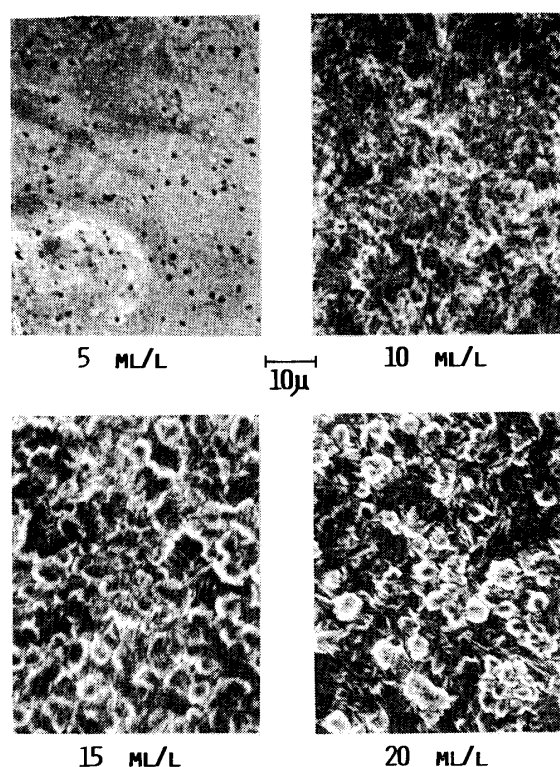


Fig. 5 Scanning electron micrographs of tin plated in the electrolyte containing 0.03 g/l cuminaldehyde with some additional amounts of formalin.

Electrolyte : 1 mole/l H_2SO_4 + 40 g/l SnSO_4 + 2 g/l Emulgen + 10 g/l Cresol Sulfonic Acid + 0.03 g/l Cuminaldehyde + Formalin, Current density : 10 mA/cm², Temperature : 25°C.

なうメッキ表面状態を Fig. 5 に、またメッキ後測定した微分容量-電位曲線を Fig. 6 に示す。ホルマリンを 5 ml/l 添加した場合、光沢性を示すメッキ面と非光沢性メッキ面の面積が等しく、また縦に筋が入っていた。写真はこの光沢性メッキ面部分を撮映したものである。10ml/l 以上では光沢性が全く見られないメッキとなった。これもシナナムアルデヒドの場合と同様に脱着電位が貴な電位方向に寄りすぎたため、その電位はシナナムアルデヒドの場合よりもっと貴な電位であることがわかる。メッキ中の試料の電位は 5 ml/l 添加の -910mV から 20ml/l 添加の -600mV と広い範囲にわたっていた。

所定量のメッキ浴にベンズアルデヒド (0.3g/l) を添加し、ホルマリン添加量を変化させた場合のメッキ

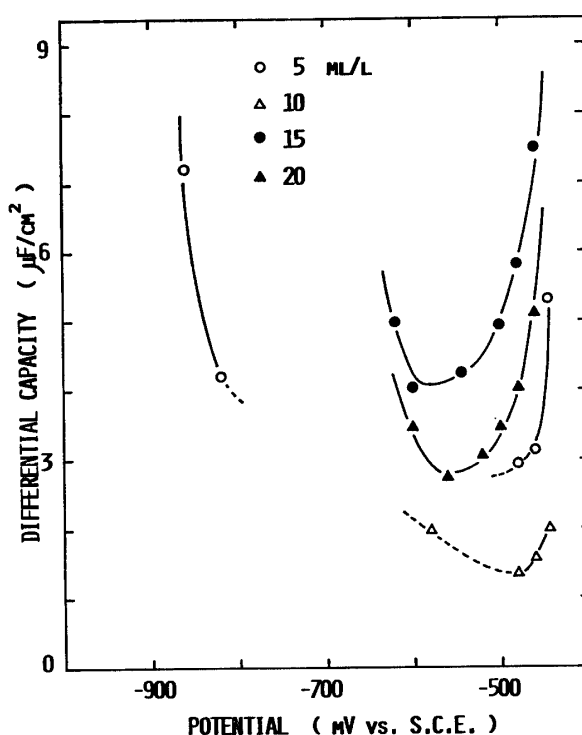


Fig. 6 Differential capacity-potential curves of tin plated in the electrolyte containing 0.03 g/l cuminaldehyde with some additional amounts of formalin.

Electrolyte : 1 mole/l H_2SO_4 + 40 g/l SnSO_4 + 2 g/l Emulgen + 10 g/l Cresol Sulfonic Acid + 0.03 g/l Cuminaldehyde + Formalin, Current density : 10 mA/cm², Temperature : 25°C.

表面変化を Fig. 7 に、メッキ後測定した微分容量-電位曲線を Fig. 8 に示す。2 ml/l 添加の場合、被メッキ面上の所々に大粒の結晶が認められ、黒色メッキとなり、メッキ時には水素発生が認められた。

5 ml/l 添加の場合では比較的光沢性のあるメッキ表面となったが、ベンザルアセトンほどではなかった。

10ml/l 添加の場合では光沢性のない灰色メッキとなった。微分容量-電位曲線において、2 ml/l 添加の場合では光沢性のない灰色メッキとなった。微分容量-電位曲線において、2 ml/l の場合は全体に微分容量が大きく、5 ml/l, 10ml/l の場合は同じような値を示している。メッキ中の試料の電位は -900 (2 ml/l), -870 (5 ml/l), -470~-950 (10ml/l) mV であった。

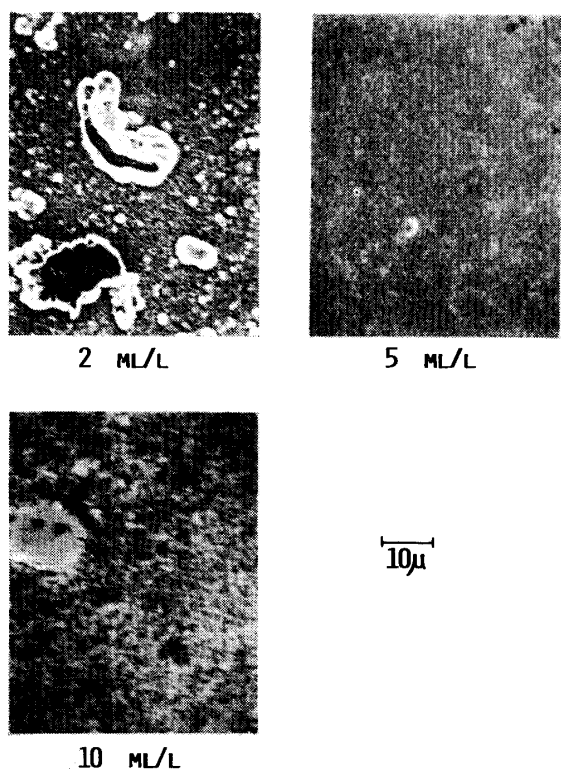


Fig. 7 Scanning electron micrographs of tin plated in the electrolyte containing 0.3 g/l benzaldehyde with some additional amounts of formalin.

Electrolyte : 1 mole/l H_2SO_4 + 40 g/l $SnSO_4$ + 2 g/l Emulgen + 10 g/l Cresol Sulfonic Acid + 0.3 g/l Benzaldehyde + Formalin, Current density : 10 mA/cm², Temperature : 25°C.

4. 結 論

硫酸酸性スズメッキ浴中に種々の有機化合物を添加し、ホルマリン添加量を変化させた場合の銅板へのメッキにおいてメッキ後の試料の微分容量-電位曲線と光沢メッキにおけるホルマリンの挙動を観察した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 所定量のメッキ浴にベンザルアセトン 0.3g/l およびホルマリン 5 ml/l 添加した場合に光沢性のあるスズメッキ面が得られた。これは他の場合と比較すると、微分容量-電位曲線において吸着を示す電位における微分容量が小さく、脱着電位が -800mV 付近であった。
- (2) ホルマリン添加量の増加と共にメッキ中の試料の電位は貴な電位方向にシフトし、この電位は 2, 3 の例外を除くと、微分容量-電位曲線における脱着電位とほぼ一致している。

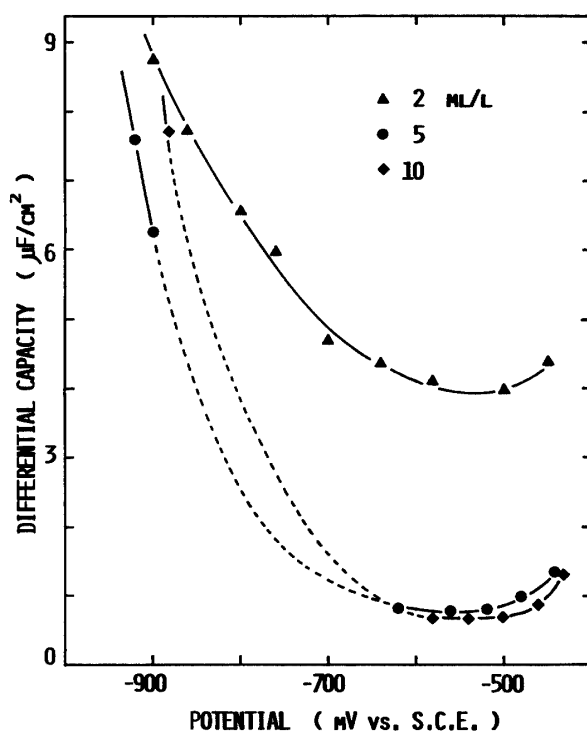


Fig. 8 Differential capacity-potential curves of tin plated in the electrolyte containing 0.3 g/l benzaldehyde with some additional amounts of formalin.

Electrolyte : 1 mole/l H_2SO_4 + 40 g/l $SnSO_4$ + 2 g/l Emulgen + 10 g/l Cresol Sulfonic Acid + 0.3 g/l Benzaldehyde + Formalin, Current density : 10mA/cm², Temperature : 25°C.

- (3) 脱着電位が貴な電位方向にシフトする場合には、微分容量-電位曲線の吸着を示す電位範囲は次第に狭くなり、良好なメッキ面は得られ難くなる。
- (4) ホルマリンは不必要な有機物質の沈殿除去を容易にするような効用をもつと言われているが、ベンザルアセトンの結果から推察して光沢剤の補助的な働きをしているものと考えられる。このことは土肥⁴⁾の結果と一致した。

おわりに、本研究を行うにあたり、ご協力いただいた森脇和郎君および剣持彰宏君に謝意を表します。

文 献

- 1) 石川達雄, 柴田俊夫共訳, J. M. ウェスト著, 電析と腐食 (第二版), 産業図書 (1977) p. 129
- 2) D. A. Discher, F. C. Mathers, J. Electrochem. Soc.

- 102, 387 (1955)
- 3) 土肥信康, 高嶋四郎, 金属表面技術, **13**, 515 (1962)
- 4) 土肥信康, *ibid.*, **14**, 406 (1963)
- 5) 土肥信康, 加門幹男, *ibid.*, **15**, 485 (1964)
- 6) 松田好晴, 高田和男, 池田功, 小森三郎, *ibid.*, **26**, 91 (1975)
- 7) S. Meibure, E. Yeagr, A. Kozawa, F. Hovarka, J. Electrochem Soc., **110**, 119 (1963)
- 8) 玉虫伶太, 佐藤政共訳, Bauer 著, 電極反応, 東京化同人 (1976) p 106
- 9) M. Breiter, P. Delahay, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 2938 (1959)
- 10) M. Clark, S. C. Britton, Trans. Inst. Metal Finishing, **39**, 5 (Spring 1962, part 1)

(昭和52年10月14日受理)