

# ピロリン酸浴からの Cu—Sn 合金の電析

坂本 芳一\*, 西村 孝昭\*\*

## Electrodeposition of Copper-Tin Alloys from the Pyrophosphate Bath

by

Yoshiichi SAKAMOTO

(Department of Materials Science and Engineering)

Takaaki NISHIMURA

(Tōyō Denka Industry Co., Ltd., Kochi)

Copper-tin electrodeposits are used in protective and decorative finishing of metals. For the commercial electroplating of copper-tin alloys, the stannate-cyanide bath is broadly employed but it is not desirable to use the cyanide baths in respect of pollution control. The reference to the use of the pyrophosphate bath containing no cyanides is poor except for Rama Char's works. In the present work, studies on the electrodeposition of copper-tin alloys from the pyrophosphate bath containing no cyanides were undertaken with a view to establishing: 1) the effect of concentration of sodium pyrophosphate and ammonium oxalate on the cathodic polarization 2) the effect of plating variables on the composition, current efficiency and the structure of deposits. 3) the relations between tin content in deposits and lattice constant, macro stress and microstrains of electrodeposited  $\alpha$ -Cu alloys.

### 1 緒 言

耐食性、平滑性の良好なことおよび装飾用の応用などから有用である青銅メッキの歴史は古く、1862年に Miller<sup>1)</sup> によって初めてシアン浴から青銅メッキが行なわれた。その後多くの浴<sup>2)-6)</sup>が開発されたが電析物の優良性からシアンを含む浴が今日の実用面での主流を占めている。しかしながら公害問題に関して生体に有害であるシアンの使用は避けることが望しい。シアンを全く含まない青銅メッキ浴については 1953年に Vaid & Rama Char<sup>7)</sup> によってピロリン酸塩と多量のピロリン酸ナトリウムを含む浴からの銅—錫合金メッキの可能性が提案された。しかしこの浴からの電析については学問的に不明点が多く、また実用的にも広く到っていない。本研究ではピロリン酸塩浴からの銅—錫合金の電析機構の解明の一環として両金属の全濃度比範囲にわたって各種組成の電解浴を調製し所定の条件下で、先ず陰極分極挙動を検討し、次いで電析物

の組成、電流効率、組織、格子定数、巨視的応力および微視的歪に及ぼす電析条件の影響を検討することとした。

### 2 実験方法

#### 2-1 電解浴の調製

本研究に用いた基本ピロリン酸塩電解浴は市販一級試薬、 $Cu_2P_2O_7 \cdot 5H_2O$ ,  $Sn_2P_2O_7$ ,  $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ ,  $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$  を用い、 $Cu+Sn=0.4mol/l$ ,  $P_2O_7^{4-}(Na)=0.8mol/l$ ,  $(P_2O_7^{4-}(Na)/(Cu+Sn)=2.0)$ ,  $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O=20g/l$ ,  $pH=9.0$  ( $NaOH$  で調製) になるように温度  $60^\circ C$  で調製した。それらの電解浴組成を Table 1 に示す。この基本浴は Rama Char<sup>7)</sup> が提案した浴組成 ( $Sn: 23.6g/l$ ,  $Cu: 9.5g/l$ ,  $P_2O_7(Na): 167g/l$ ,  $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O: 20g/l$ ,  $pH=9.0$ , 温度:  $60^\circ C$ ) を参考にしたが、 $pH$  の調整試薬に関して記載を欠くために別に  $NH_4OH$  水で調整した 9 種類の電解浴についても陰極分極挙動の差異を検討した。

\* 材料工学科

\*\* 東洋電化工業 (株) 高知

Table 1 Bath composition for electrodeposition of Cu-Sn alloys from pyrophosphate solution

BATH NO.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cu (mol/L)	0.40	0.35	0.30	0.25	0.20	0.15	0.10	0.05	—
Sn (mol/L)	—	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40
$P_2O_7^{4-}(Na)$	0.8 mol/L								
$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	20 g/L								

## 2-2 陰極電位—電流密度曲線の測定

陰極電位—電流密度曲線の測定は定電位電解装置(北斗電工(製)HA-101型)と電位自動加減装置(北斗電工(製)HB-101型)とを併用して陰極電位を480 sec/Vの電位走査速度で分極せしめ、その際の陰極電位と電流密度とをX-Yレコーダー上に記録させた。その測定装置の結線図をFig.1に示す。浴温度は60℃、測定に用いた電解浴量は0.6ℓとした。なお電解浴の攪拌はマグミキサーで行なった。陰極は10mm角の白金板であり、片面はエポキシ樹脂で絶縁してある。陽極は10mm角の白金板である。陰陽両極間距離は5cmとした。

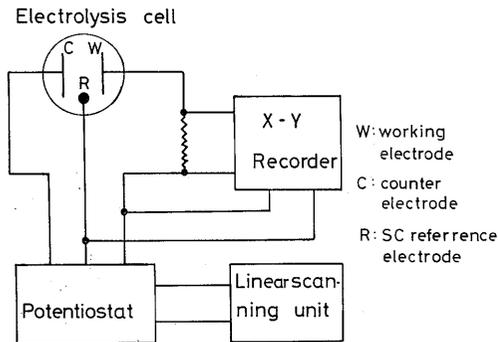


Fig. 1 Block diagram of the apparatus for measurement of cathode potential vs. current density curve

## 2-3 電解

電解は電解回路に直列に銅電量計を入れ、陰極電流密度30, 50および70mA/cm<sup>2</sup>、浴温60℃で所定の陰極板に一定電流量だけ電解し、電析物の組成の分析用および電析物の組織の同定用の試料を得た。用いた浴量は1ℓとし、陰陽両極間距離は5cmとした。陰極は電析物の組成の分析用には0.6×20×30mmの白金板を用い、電析物の組織の同定、格子定数、巨視的応力および微視的歪の測定には1.0×20×40mmの冷間圧延鋼板を用いた。その表面処理はエメリー紙で02まで研摩後化学研摩して光沢面として実験に供した。陽

極にはいずれの場合も0.6×15×20mmの白金板を用いた。電解浴の攪拌はマグミキサーで行なった。

## 2-4 電析物組成の分析

分析試料は所定の電流密度で電気量1100 coulombに統一して電析させて得た。その試料を白金陰極板と共にビーカーに入れ、6N-HNO<sub>3</sub>約40ml加えて加熱溶解後、濾別により得た沈殿(H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>)を磁性ルツボに移し乾燥、強熱してSnO<sub>2</sub>にして秤量し、電析物中のSn量を算出した。他方Cuの分析は濾液を加熱してHNO<sub>3</sub>を追出した後アンモニア緩衝液(1N-NH<sub>4</sub>OH, 2N-NH<sub>4</sub>Cl, 0.05%ゼラチン)で稀釈した溶液をポラログラフ法で分析した。

## 2-5 電流効率の測定

電流効率の測定には銅電量計を用い、CuおよびSnが共に2価から析出すると仮定してそれぞれ求めた。全電流効率は両者の和とした。

## 2-6 電析物の組織の同定

電析物の組織の同定用試料は所定の電流密度で電気量1400 coulombに統一して電析させて得た。それらの試料の組織はX線回折によって同定した。X線回折条件は次の通りである。対陰極: Cu, フィルター: Ni, 管電圧: 30kV, 管電流: 15mA, スリット巾: 2°-0.15mm-2°, 走査速度: 2°/min, 時定数: 2 sec, 記録紙送り速度: 20mm/minである。

## 2-7 電析α-Cuの格子定数の決定

電析α-Cuの格子定数は組織の同定に用いた同一試料についてX線回折法によって決定した。X線回折条件は走査速度: 1/2°/min, 時定数: 8 sec以外の条件は2-6で示したそれと同一である。計算方法は半価巾法によって回折ピーク位置を求め、Nelson-Riley関数<sup>9)</sup>を用いて最小2乗法で算出した。

## 2-8 電析α-Cuの巨視的応力および微視的歪の測定

電析α-Cuの巨視的応力は{420}面についてCuKα線を用いてSin<sup>2</sup>ψ法で測定した。各角度ψの回折線のピーク位置の決定は定時間計数法と3点放物線近似法を併用して行ない、cosecθ<sub>ψ</sub> vs. Sin<sup>2</sup>ψ線図から巨視的応力を算出した。ここでθ<sub>0</sub>=72.47°, E=12500kg/mm<sup>2</sup>, ν=0.34なる値を用い、ψ<sub>0</sub>=-γ°、15°, 30°および45°とした。電析α-Cuの微視的歪の評価はX線回折線の半価巾が微視的歪のみに依存すると仮定して各回折線の半価巾の大小によって行なった。

3 結 果

3-1 Cu-Sn 同時析出の確認

Vaid & Rama Char<sup>9)</sup> が報告したピロリン酸塩浴からの Cu-Sn 同時析出の可能性を確認するためにピロリン酸銅単一塩浴の組成として  $Cu=0.4 \text{ mol/l}$ ,  $P_2O_7^{4-}(Na)=0.8 \text{ mol/l}$ , ピロリン酸錫単一塩浴の組成としては  $Sn=0.4 \text{ mol/l}$ ,  $P_2O_7^{4-}(Na)=0.8 \text{ mol/l}$  を用い、いずれの浴も  $pH=9.0$  に  $NaOH$  で調整した浴について陰極電位-電流密度曲線を測定した。その結果を Fig.2 に示す。両者の陰極電位-電流密度曲線は約  $-0.9V$  で交叉し、ピロリン酸塩浴からの Cu-Sn 同時析出の可能性が確認された。なおピロリン酸錫およびピロリン酸銅単一塩浴のいずれにおいても分極が増大すると分極曲線に振れあるいはピークが現われる。これは電解的に生成したある化学種のピロリン酸塩の付着とその脱離によるものと考えられる。

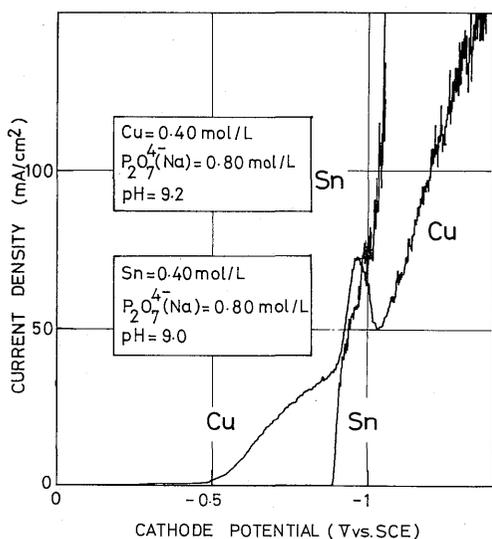


Fig. 2 Cathode potential vs. current density curves in copper and stannous pyrophosphate bath

3-2 陰極電位-電流密度曲線に及ぼすピロリン酸ナトリウムおよびシウ酸アンモニウムの添加の影響

陰極分極挙動に及ぼすピロリン酸ナトリウムの添加の影響を検討するために組成  $Sn=0.4 \text{ mol/l}$ ,  $P_2O_7^{4-}(Na)=0.4 \text{ mol/l}$ ,  $pH=9.0$  の浴にピロリン酸ナトリウムを  $0.4 \text{ mol/l}$  ずつ添加した浴について陰極電位-電流密度曲線を測定した。その結果を Fig. 3 に示す。ピロリン酸ナトリウムの添加によって分極が増大することがわかる。同様のことがピロリン酸銅浴についても観察され、また報告されている<sup>10)</sup>。Fig.4 には組成

$Cu=0.1 \text{ mol/l}$ ,  $Sn=0.3 \text{ mol/l}$  を含むピロリン酸塩浴の陰極分極挙動に及ぼすピロリン酸ナトリウムの添加の影響を示す。混合塩浴において確かに分極が増大することがわかった。次に陰極分極挙動に及ぼすシウ酸アンモニウムの添加の影響を検討するためにピロリン酸錫浴およびピロリン酸銅浴にシウ酸アンモニウムを添加して調べた。Fig.5 は組成  $Sn=0.4 \text{ mol/l}$ ,

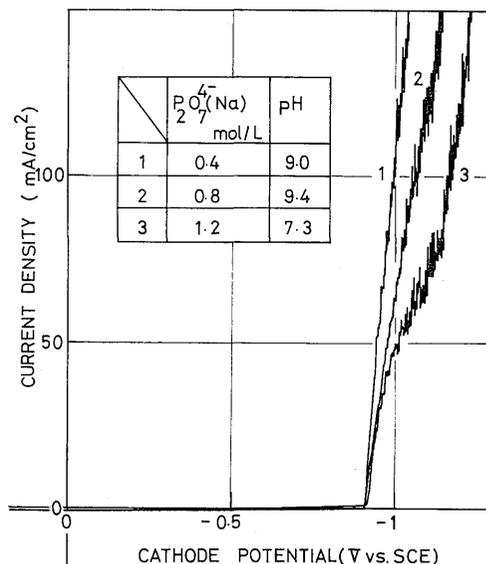


Fig. 3 Effect of concentration of sodium pyrophosphate on the cathodic polarization curve in stannous pyrophosphate bath

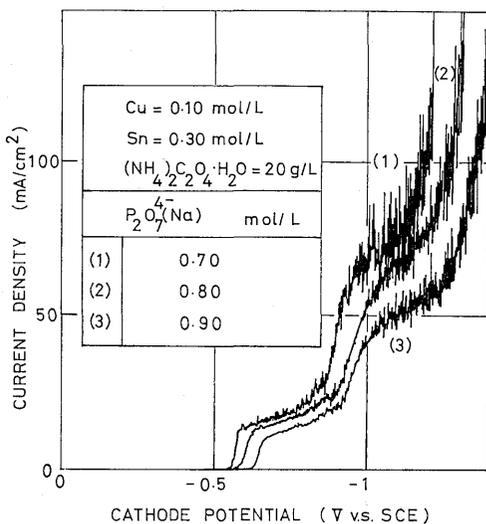


Fig. 4 Effect of concentration of sodium pyrophosphate on the cathodic polarization curve in the mixed bath of copper and stannous pyrophosphate bath

$P_2O_7^{4-}(Na)=0.8 \text{ mol/l}$ ,  $pH=9.0$  になるように調製したピロリン酸錫浴にシユウ酸アンモニウムを添加した場合の陰極分極曲線の変化を示している。シユウ酸アンモニウムの添加により分極が増大することがわかる。Fig.6には組成  $Cu=0.4 \text{ mol/l}$ ,  $P_2O_7^{4-}(Na)=0.8 \text{ mol/l}$ ,  $pH=8.0\sim 9.2$  となるように調製したピロリン酸銅浴にシユウ酸アンモニウムを添加した場合の陰極分極曲線の変化を示す。ピロリン酸錫浴の場合とは逆にシユウ酸アンモニウムの添加により分極が

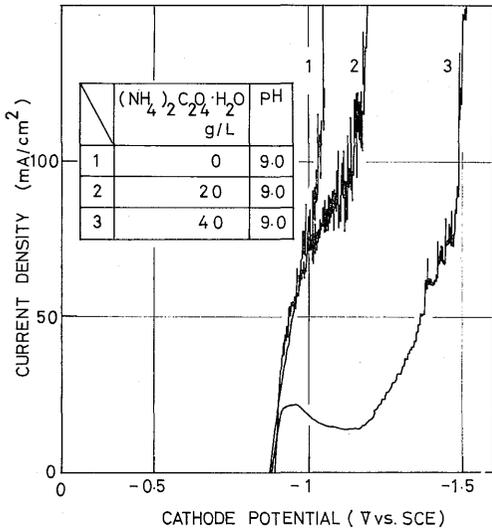


Fig. 5 Effect of concentration of ammonium oxalate on the cathodic polarization curve in stannous pyrophosphate bath

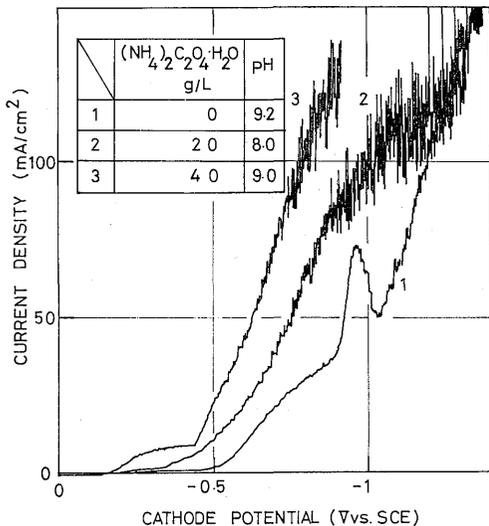


Fig. 6 Effect of concentration of ammonium oxalate on the cathodic polarization curve in copper pyrophosphate bath

減少することがわかる。それゆえシユウ酸アンモニウムの添加はピロリン酸浴中の  $Cu$  を復極させ、 $Sn$  を卑に分極させる。その結果 Fig.3 に示した  $Cu$  および  $Sn$  の陰極分極曲線は高電流密度の部分でますます接近し、同時折出がさらに増強される。さらに Table 1 に示した9種類の基本電解浴の  $pH$  値を  $NH_4OH$  水で調整した浴について同様に陰極電位-電流密度曲線を測定した。その結果 Nos.1~7 の浴では  $pH$  値を  $NH_4OH$  水で調整した浴の方が分極が小さく、No.8 および No.9 の浴では逆に  $NaOH$  で  $pH$  値を調整した方が分極が小さいことがわかった。それゆえアンモニア水の添加はシユウ酸アンモニウムの添加の効果と同様の挙動を示すことが明らかとなった。

### 3-3 電析物組成と浴組成および電流密度との関係

電析物組成と浴組成および電流密度との関係を Fig.7 に示す。電析物中の  $Sn$  含量は何れの電流密度の場合も浴中の  $Sn$  含量の増加とともに増大する。しかし浴中の  $Sn$  含量が約 80 mol% までは  $Cu$  の析出割合が非常に大きく、特に浴中の  $Sn$  含量が約 50mol% までは電析物中の  $Sn$  含量は 10 at% 以下である。電流密度の影響は電流密度の増加とともに電析物中の  $Sn$  含量は増大する傾向がある。

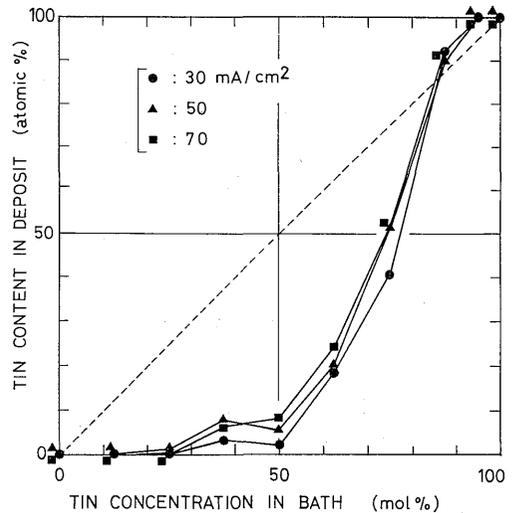


Fig. 7 Relation between tin content in deposit and tin concentration in bath

### 3-4 電流効率と浴組成および電流密度との関係

電流効率と浴組成および電流密度との関係を Fig.8 に示す。Nos.2~4 の浴では低電流密度の電解ほど  $Cu$  の電流効率が 100%を大巾に越える。同時にこれらの浴では  $Sn$  の電流効率が極めて低く 10%以下であ

る。No. 7 の浴で Cu および Sn の電流効率は両者とも大よ50%となる。それゆえ全電流効率に及ぼす浴組成と電流密度との関係は低電流密度の場合の方が電流効率が大きく、Nos. 5~6 の浴で電流効率が極小となることがわかる。

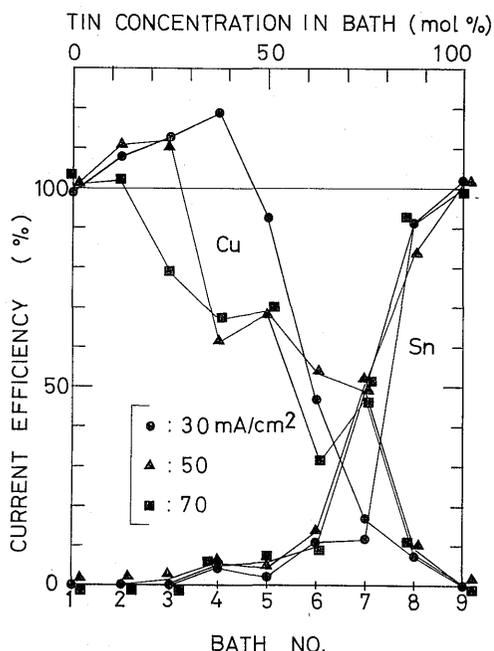


Fig. 8 Relation between current efficiency and tin concentration in bath

### 3-5 電析物の組織と浴組成および電流密度の関係

電析物の組織と浴組成および電流密度との関係を Table 2 に示す。表中に RC と記してあるのは Rama Char<sup>9)</sup> の電解浴である。α-Cu は低電流密度であるほど Sn 含量の高い電解浴からでも析出する。電析物の組織は浴中の Sn 含量の増大につれて α-Cu, β',

Table 2 Relation between structure and bath composition R C: Rama Char's bath composition

BATH No	RC	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30 mA/cm <sup>2</sup>	β''	Cu	α-Cu	α-Cu	α-Cu	α-Cu	β' + β''	η	β-Sn	β-Sn
50	β''	Cu	α-Cu	α-Cu	α-Cu	β'	β''	η	β-Sn	β-Sn
70	β'' + η	Cu	α-Cu	α-Cu	β'	η	η	η	β-Sn	β-Sn

β'', η, β-Sn の順に析出する。さらに η 相の析出する浴組成は高電流密度で拡大することがわかる。

Rama Char<sup>9)</sup> の浴は浴中の Cu と Sn の割合が No.6 と No.7 の浴の中間に位置しており、また得られた電析物の組織も No.6 と No.7 の中間の相を示す。電析物の外観はいずれの電流密度で電析した析出物も組織が α-Cu および β' 相であるものは赤色青銅に近い光沢ないしは半光沢を呈す。スペキュラム青銅の組成に近い β'', η 相は電析後、スポンジ状の被膜に被われているが、それを取除くと緻密な銀白色を呈している。β-Su は白色の半光沢を呈している。次に電析物の組織および組成と Cu-Sn 2元系平衡状態図<sup>11)</sup> との比較を Fig.9 に示す。電流密度 30mA/cm<sup>2</sup> の場合は Nos.1~5 の浴からは α-Cu が析出し、No.6 の浴からは β 相の焼入れで得られる β'+β'' 相が析出する。No. 7 の浴からは η 相が析出し、No. 8 および No. 9 浴からは β-Sn が析出している。電流密度 50 および 70mA/cm<sup>2</sup> の場合も同様の相が析出するが高電流密度での電解ほど低い Sn 含量の浴からでも β'', および η 相が析出することがわかる。特に電流密度 70mA/cm<sup>2</sup> の場合、Nos. 5~6 の浴からでも η 相が析出する。

また全ての電析相について興味深いことは平衡状態図での存在組成範囲が極めて狭い β 相および η 相が優先的に電析することである。

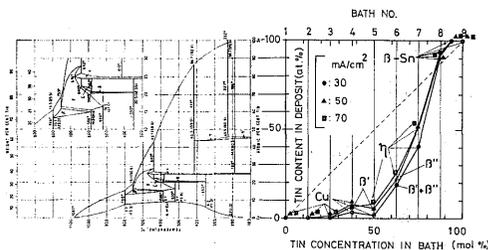


Fig. 9 Comparison of structure and equilibrium phase diagram<sup>11)</sup>

### 3-6 電析 α-Cu の格子定数、巨視的応力および微視的歪と浴組成および電流密度の関係

電析物の格子定数および巨視的応力と浴組成および電流密度との関係を Fig.10 に示す。何れの電流密度の場合も Sn 含量の低い浴から析出した α-Cu の格子定数は無応力状態の Cu の格子定数 (a<sub>0</sub>) よりも小さく、浴中の Sn 含量の高い浴から電析した α-Cu の格子定数は浴中の Sn 含量の増加につれて増大する。電析 α-Cu の格子定数に及ぼす電流密度の影響は 30 mA/cm<sup>2</sup> で析出した場合の格子定数が他の電流密度で析出したものより大きい、50mA/cm<sup>2</sup> と 70mA/cm<sup>2</sup>

との相違は明らかでない。Fig.11 に電析  $\alpha$ -Cu の格子定数と電析物組成との関係を示す。電析  $\alpha$ -Cu の格子定数は Sn 含量の増加とともに増大し、Vegard の法則が成立する。次に巨視的応力については電析  $\alpha$ -Cu の格子定数が無応力状態の Cu の格子定数 ( $a_0$ )

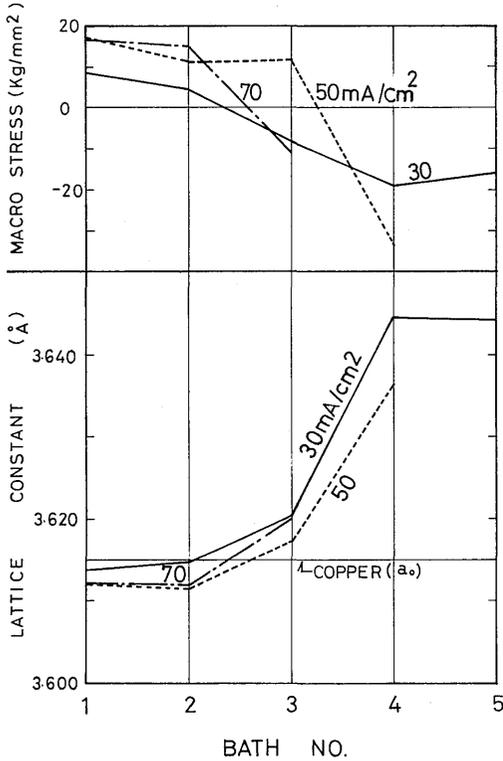


Fig. 10 Relation between lattice constant, macro stress of electrodeposited  $\alpha$ -Cu and tin concentration in bath

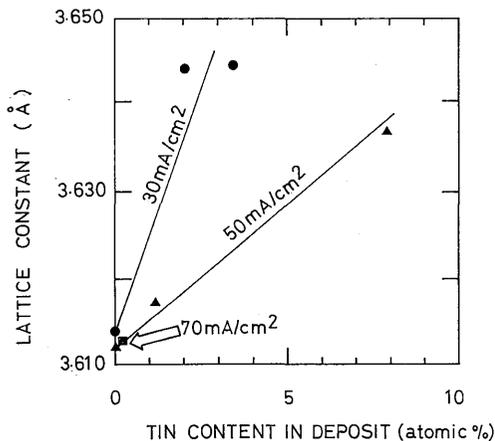


Fig. 11 Relation between lattice constant of electrodeposited  $\alpha$ -Cu and tin content in deposit

より小さい場合は巨視的応力は引張応力であり、大きい場合は逆に圧縮応力である。したがって巨視的応力の圧縮方向への増大は格子定数の増大を導くことがわかる。さらに電析  $\alpha$ -Cu の微視的歪と浴組成および電流密度の関係を検討するために X線回折線の拡がり微視的歪にのみ依存していると仮定して電析  $\alpha$ -Cu の各回折面の半価巾に及ぼす電析物組成および電流密度の影響を調べた。その結果を Fig.12 に示す。各回折面の半価巾すなわち微視的歪は電析物の Sn 含量の高いものほど大きく、また同一 Sn 含量の電析物では低電流密度の場合の方が電析物の微視的歪は大きいことがわかる。

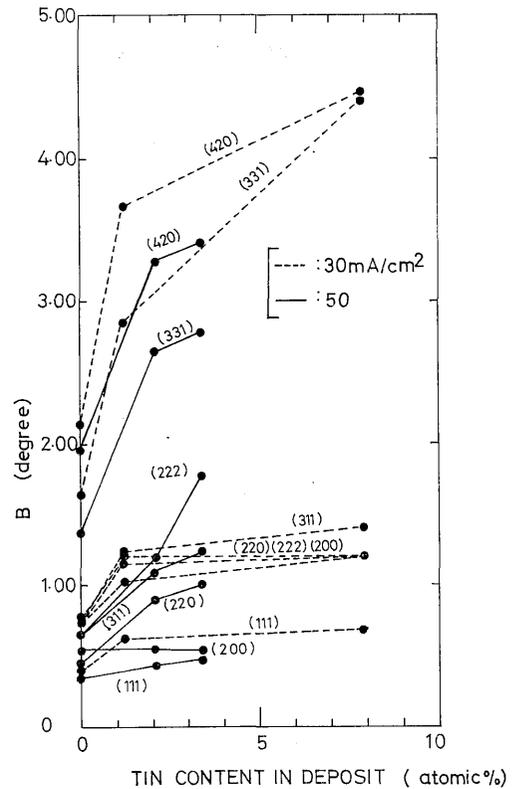


Fig. 12 Relation between half value breadth of electrodeposited  $\alpha$ -Cu and tin content in deposit

#### 4 考 察

##### 4-1 陰極分極挙動に及ぼす諸添加剤の作用と Rama Char<sup>7)</sup> の電解浴の意味について

3-2の結果から明らかなようにピロリン酸ナトリウムの添加の効果は Cu および Sn の分極を増すことにあり、またシウ酸アンモニウムの添加は浴中の Cu の分極を減じ、逆に Sn の分極を増すことにある。

アンモニアの添加の効果もシユウ酸アンモニウムのそれと同様の挙動を示す。これらの挙動は浴中のピロリン酸銅および錫が添加剤と錯体を形成することに起因すると考えられる。その錯体の構造は明らかでないが、ピロリン酸銅浴の陰極分極挙動に及ぼすピロリン酸ナトリウムの添加の影響については金野ら<sup>12)</sup>が次の報告をしている。溶液中の遊離の  $[P_2O_7^{4-}]$  が約  $0.12M$  よりも少ない場合は次の機構にしたがって銅が電析する。

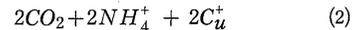
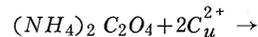
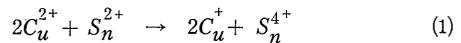


したがってピロリン酸銅浴中のピロリン酸イオン濃度を増せば浴中の  $ML_2$  錯体が増し、その結果電析に寄与する  $ML$  錯体が減少して浴中の銅イオンの活量が低下し、分極が増す。このことを拡大して考慮するとピロリン酸ナトリウムの添加により  $Cu$  および  $Sn$  の分極が増すのは浴中のピロリン酸イオン濃度が増し、その結果電析反応に不活性な錯体が増すために分極が増大すると考えられる。他方シユウ酸アンモニウムの添加の影響も同様に錯体の形成によると考えられる。ピロリン酸銅浴におけるエタノールアミンの添加の効果に関する金野<sup>12)</sup>らの研究によれば、ピロリン酸銅浴へのエタノールアミンの添加により浴中に電析に活性な錯体  $MLL'L'$  (但し  $M: Cu^{2+}$ ,  $L: P_2O_7^{4-}$ ,  $L': H_2NC_2H_4OH$ ) が生成し、その結果分極が低下する。本研究におけるシユウ酸アンモニウムおよびアンモニアの添加の効果も  $Cu$  に関しては同様に説明される。すなわちピロリン酸銅浴中に  $NH_2$  基を有する化学種を添加すると電析反応に活性な錯体が形成すると考えられ、ピロリン酸錫の場合は逆に不活性な錯体が形成すると考えられる。以上の結果から Rama Char<sup>7)</sup> の電解浴の意味を検討する。まずピロリン酸塩浴からの  $Cu-Sn$  両金属の同時析出は Fig. 2 から考えて十分に可能である。従って要求されることは有用な電析物が得られる浴組成を決定することである。この意味で Rama Char<sup>7)</sup> の電解浴はスペキュラム青銅の電析を目的としたものであると考えられる。このことは Table 2 から明らかのように  $\beta''$  および  $\eta$  相が析出していることから裏付けられる。従って Rama Char<sup>7)</sup> の浴組成はスペキュラム青銅の電析を目的とし、かつピロリン酸ナトリウムの添加により分極を増大させて電着の均一性を期待し、かつシユウ酸アンモニウムの添加により  $Cu$  および  $Sn$  の分極挙動の接近を期待したものであると考えられる。なお  $pH=9.0$  に設定したことは  $HP_2O_7^{3-}$  の解離定数が  $10^{-8.5}$  で

あることから  $pH=8.5$  付近で大きな緩衝作用を示し、浴中の両金属を十分に錯化することを期待したものであろう。浴温度を  $60^\circ C$  にしたことはピロリン酸ナトリウムの溶解度を増大させるためであると考えられる。

#### 4-2 電流効率の 100%超過と電析物の組成について

Nos. 2~4 の浴では電流密度 30 および 50mA/cm<sup>2</sup> の場合に電流効率が 100% を大巾に越えている。この原因として電量計の誤差が考えられたが電流値と電解時間とから算出した電着  $Cu$  量との比較から電量計の誤差ではないことが明らかとなった。そこで次に電流効率の算出法の誤りが考えられる。2-5 に示したように電流効率の算出において  $Cu$  および  $Sn$  が共に 2 価から放電析出すると仮定した。このことは電解浴の調製時に両金属を 2 価に加えただけにこの仮定を置いたのであるが、実験結果から考えて浴中の  $Cu$  イオンの一部は化学的に 2 価から 1 価に還元されていると考えられる。その還元反応として次の 2 式が予想される。



ここで(2)式の反応による還元であるとするれば No. 1 の浴においても電流効率の超過が観察されるはずであるが、実際には観察されない。Fig. 8 から明らかのように電流効率の超過は Nos. 2~4 の浴において浴中の  $Sn$  含量の増加と大比例的に増す。このことから(1)式の反応による還元であると考えられる。同様の還元作用は Nos. 5~8 の浴においても多かれ少なかれ起っていると考えられるが実験結果からは明らかでない。しかしこの予想の裏付けとして Fig. 7 からかなように Nos. 2~5 の浴からの電析物中の  $Sn$  at% は電解浴組成に比べて著しく低い値となっている。このことは 2 価の  $Sn$  が 4 価に酸化された結果、電析に際して 2 倍量の電気を要するための低下であると考えられ、全電流効率が Nos. 5~6 の電解浴で低下する原因の一つでもあると考えられる。

#### 4-3 電析物の組織および組成と平衡状態図の関係について

電析物は  $\alpha-Cu$  の他に  $\beta'$ ,  $\beta''$  および  $\eta$  相を優先的に析出している。このうち  $\beta'$ ,  $\beta''$  相は平衡状態における  $\beta$  相が高温からの焼入れにより得られる合金と類似しており、温度  $60^\circ C$  の電解浴から析出した合金が数  $100^\circ C$  からの急冷により得られる合金と類似していることは興味深い。このことは電子状態に着目

して次のように考察できる。先ず高温からの焼入れについて考えると高温では熱エネルギーにより電子は活性化されてより高エネルギー準位の電子軌道に遷移している。原子間の結合は電子の入っている軌道の内の高エネルギー準位の軌道に属する電子の配置により決定されるために高温での組織は活性化された電子の入った状態で安定な結合により形成されている。急冷により電子はエネルギーを放出し、より低エネルギー準位の軌道に落ち込むが、原子核の移動が遅いために原子配置は高温の状態に留まり、非平衡な焼入れ組織が生成すると考える。他方電析の場合は陰極上で表面拡散移動している段階の金属原子は陰極上に過剰に存在する電子のために強制的に高エネルギー準位に電子が押し込まれた状態になっている。従って高エネルギー準位の軌道の電子状態は高温の場合と同様になっており、この状態で拡散移動して結晶格子形成点に組込まれるために生成する組織はこの電子配置に対応するものとなる。従って高温からの急冷と類似な非平衡組織を電析するものと考えられる。

#### 4-4 電析 $\alpha$ -Cu の格子定数、巨視的応力および微視的歪と浴組成、電流密度および電析物組成との関係について

電析した  $\alpha$ -Cu の格子定数は何れの電流密度の場合も Sn 含量の低い浴から析出したものは無応力状態の Cu の格子定数 ( $a_0$ ) よりも小さく、Sn 含量の高い浴から析出した  $\alpha$ -Cu ほど格子定数は大きい。

Fig. 11 に示したように格子定数は電析物中の Sn 含量に依存しており、電析  $\alpha$ -Cu においても Vegard の法則が成立つことが認められる。他方巨視的応力は No. 1 の浴からの電析 Cu には何れの電流密度の場合も引張応力が存在し、Nos. 2~5 の浴から析出した  $\alpha$ -Cu に存在する巨視的応力は浴中の Sn 含量の増加とともに圧縮応力方向に変化する。このことから電析  $\alpha$ -Cu の格子定数が電析物中の Sn 含量とともに増大することは Cu 中に Sn 原子が単に置換型に固溶したためばかりでなく、巨視的応力の発生と関連していることがわかる。次に微視的歪も電析物の組成と電流密度に依存することが Fig. 12 よりわかった。このことも Cu 格子中への Sn 原子の置換型固溶過程に起因していると考えられる。Cu 格子に Cu よりも原子半径の大きい Sn 原子が組入れて結晶格子が歪むために Sn 固溶量の多い電析物では結晶格子が不均一となり、その結果 X線回折線ピーク位置が不明瞭となって各回折線が拡がる。

## 5 結 言

本研究はピロリン酸塩浴からの銅-錫合金の電析機構の解明の一環として両金属の全濃度比範囲にわたって各種組成の電解浴を調製して先ず陰極分極挙動を検

討し、次いで電析物の組成、電流効率、組織、格子定数、巨視的応力および微視的歪に及ぼす電析条件の影響を検討した。その結果、次のことが明らかとなった。

(1) ピロリン酸塩浴ではピロリン酸銅単一塩浴の陰極電位-電流密度曲線とピロリン酸錫単一塩浴のそれとが交叉し、同時析出が明らかである。

(2) ピロリン酸ナトリウムの添加の効果は電解浴中の両金属の分極を増大し、シユウ酸アンモニウムおよびアンモニアの添加の効果は浴中の Cu の分極を減じ、逆に Sn の分極を増大する。その結果、浴中の両金属の析出電位の接近が期待できる。

(3) 電析物の Sn 含量は浴中の Sn 含量が約 80 mol% までは浴中の Sn 含量に比して著しく低い。その原因として浴中の  $S_n^{2+}$  が  $Cu^{2+}$  を還元して  $S_n^{4+}$  になっていることが考えられる。その結果 Cu の電流効率は Cu が 2 価として析出すると仮定して算出すると 100% を大巾に越える。

(4) 電析物の組織は  $\alpha$ -Cu,  $\beta'$ ,  $\beta''$ ,  $\eta$  および  $\beta$ -Sn の組織に限られ、このうち  $\beta'$  と  $\beta''$  相は焼入れ合金と類似な相である。Rama Char の電解浴からは  $\beta''$ ,  $\eta$  相の析出が観察される。

(5) 電析  $\alpha$ -Cu の格子定数および微視的歪は析出物中の Sn 含量とともに増大し、巨視的応力は析出物中の Sn 含量が少ないうちは引張応力であるが Sn 含量の増加とともに圧縮応力方向に変化する。

## 参 考 文 献

- 1) M. Miller: *U. S. P.*, 34,640 (1862)
- 2) H. M. Batten et al: *U. S. P.*, 1970,548~9 (1934)
- 3) R. M. Angles: *J. Electrodepositor's Tech. Soc.*, 21 19 (1946)
- 4) W. H. Safranek et al: *Steel* 133 102 (1953)
- 5) J. Vaid and T.L. Rama Char: *Current Sci.*, 22 170 (1953)
- 6) 総説として青谷 薫 "合金メッキ" (1966) 槇書店
- 7) T. L. Rama Char: *Electroplating and Metal Finishing* 10 392 (1957)
- 8) J. B. Nelson and D. P. Riley: *Proc. Phys. Soc.*, 57 160 (1945)
- 9) 例えば日本材料学会編 "X線応力測定法" (1966) 養賢堂
- 10) 金野英隆, 永山政一: 第20回防食腐食討論会要旨 (1973)
- 11) M. Hansen: "Constitution of Binary Alloys" (1958) McGraw Hill
- 12) 金野英隆, 後藤克己, 永山政一: 第40回電気化学協会講演要旨集 C116 (1973)