

トリポリリン酸ソーダを含む硫酸塩浴からの Cu-Zn 合金の電析

材料工学科 坂本芳一, 森田裕昭, 高尾慶蔵

Electroplating of Copper-Zinc Alloys from Sulfate Solutions Containing Sodium Tripolyphosphate

Yoshiichi SAKAMOTO, Hiroaki MORITA and Keizo TAKAO

(Department of Materials Science and Engineering)

Electroplating of Cu-Zn alloys from sulfate solutions containing sodium tripolyphosphate was investigated with a view to clarifying a) the relation between the cathode potential and bath composition, and b) the effect of plating variables on the current efficiency, composition and crystal structure of the deposit, along with the lattice parameter and micro strain of α -Cu in the deposit. Sodium tripolyphosphate brought the deposition potential of copper closer to that of zinc, and the possibility of alloy deposition from tripolyphosphate baths was confirmed. It was found that with increases in current density and Zn concentration in the bath, the current efficiency of deposition of Cu decreased, but that of Zn increased, and the Zn content of the deposit also increased. The lattice parameter and micro strain of α -Cu in the deposit increased with increasing Zn content.

1. 緒言

銅-亜鉛の単純塩溶液からの同時析出は両金属の析出電位の差が大きいため不可能であることがわかっている。このような場合には通常、合金メッキ浴中に金属錯イオンを形成させて各金属イオンの活量を変えるか、分極電位を高める添加剤を加えるかして両金属の析出電位を可及的に近づけて同時析出を行なっている。従来、実用の黄銅メッキ浴としては電着性の良好さからシアン浴が用いられてきた。しかしシアン浴は生体に対してきわめて毒性が強く工業廃水やメッキ作業時の安全性など公害問題からシアンの使用が問題になっている。本研究ではシアンを全く含まない新しい黄銅メッキ浴の開発研究¹⁾²⁾の一つとして Galinker³⁾らが用いたトリポリリン酸ソーダを含む電解浴を基本とした硫酸塩浴からの Cu-Zn 合金の電

析を試みた。先づ各組成の浴において陰極分極挙動を調べ、次いで電析物の電流効率、組成、組織、格子定数、微視的ひずみおよび表面外観に及ぼす電解浴組成、電流密度および浴温度など電解条件の影響について検討することとした。

2. 実験方法

2.1. 電解浴の調製

電解浴は市販の特級試薬： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ および NaOH (pH 調整用) を用いて室温で $\text{C}_u + \text{Z}_n = 0.2$ mol/l、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} = 0.6$ mol/l、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = 20$ g/l および pH=7.5 となるように調製した。それらの電解浴組成を Table 1 に示す。

Table 1 Composition of the tripolyphosphate baths prepared from copper and zinc sulfates
pH=7.5

No. of Bath	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cu (mol/l)	0.200	0.175	0.150	0.125	0.100	0.075	0.050	0.025
Zn (mol/l)	0.025	0.050	0.075	0.100	0.125	0.150	0.175	0.200
Na ₅ P ₃ O ₁₀	220.7 g/l								
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	20 g/l								

2.2. 陰極分極曲線の測定

陰極分極曲線の測定はポテンショスタットと設定電位自動加減装置とを併用し、飽和カロメル電極を照合電極として陰極電位を 480 sec/v 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 レコーダで記録して行なった。この際陰極および陽極は白金板を用い、その有効表面積は10および 20mm² とした。浴温度は40および 60℃ とした。

2.3. 電解装置および電解条件

電解は電解回路に直列に銅電量計を結び、浴温度40および 60℃ で電流密度10, 30, 50 および 70mA/cm² に設定して攪拌下で一定電流量 10mA·hr/cm² だけ通電して行なった。電析物組成の分析用の陰極には白金板 (20×30 mm²) を使用し、電析物の結晶構造および格子定数の測定用の陰極には軟鋼板 (20×40 mm²) を化学研磨したものを使用した。陽極は電析物組成の分析用陰極と同一寸法形状の白金板を使用した。

2.4. 電析物組成の分析、結晶構造および格子定数の決定法

電析物の組成の分析はポーラログラフ法で行なった。先づ電析物を 6N-HNO₃ に溶解させ煮沸して酸化窒素を追い出し、次いで蒸発乾固寸前まで加熱後アンモニア緩衝液 (1N-NH₄OH, 2N-NH₄Cl, 0.05%ゼラチン) で稀釈した溶液をポーラログラフ法で分析した。なお電析物の組成は Cu, Zn の酸化物、水酸化物が一部分存在していても硝酸溶液に溶解して分析された金属 Cu および Zn のみから構成されていると仮定した。電析物の組織の同定は自記X線回折法で行なった。その条件は次のようである。対陰極: Cu, フィルター: Ni, 管電圧: 30 kV, 管電流: 15mA, 走査速度: 2°/min, 時定数: 2 sec, スリット巾: 1°-0.15mm-1°, チャート速度: 20mm/min, 電析物の Cu 側のα固溶体の格子定数は X 線回折線ピーク位置を半値巾法によって決定して算出した。またα固溶体の微視的ひずみの評価は X 線回折線の半値巾比

から行なった。

3. 結果および考察

3.1. Cu-Zn 同時析出の可能性の確認

各浴組成について浴温度 40℃ における陰極分極曲線を Fig. 1 に示す。浴温度40および 60℃ における陰極分極曲線上の電流の立ち上がり点から求めた析出電位と浴組成との関係を Fig. 2 に示す。Cu 0.2mol/l

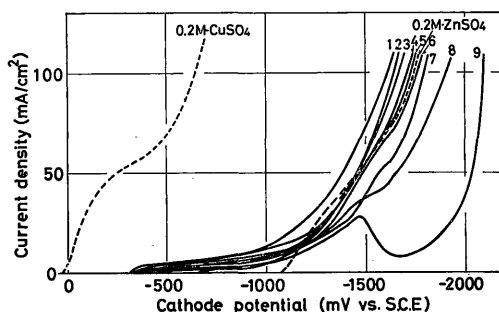


Fig. 1 Cathode potential vs. current density curves in various baths at 40°C Figures show No. of bath

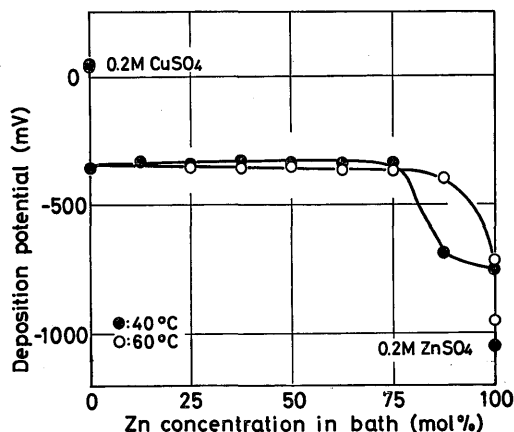


Fig. 2 Relation between deposition potential and Zn concentration in bath for Cu-Zn alloy deposition

の単純塩浴にトリポリリン酸ソーダを添加すると析出電位はいずれの浴温度の場合も Zn 濃度 0~75 mol% の浴では約 390mV 卑に移行し、かつ陰分極が増す。また Zn 0.2mol% の単純塩浴にトリポリリン酸ソーダを添加すると析出電位は逆に約 320mV 貴に移行する。それゆえ単純塩浴における Cu と Zn の析出電位の差が約 1100mV であったのがトリポリリン酸ソーダを添加することによって析出電位の差が 390mV となり析出電位は著しく接近する。したがってトリポリリン酸ソーダを含む硫酸塩溶液からの Cu-Zn 合金の電析の可能性が確認された。Cu の単純塩浴にトリポリリン酸ソーダを添加することにより Cu の析出電位が卑に移行することは Cu イオンがトリポリリン酸ソーダと pH=7.5 付近で安定な錯体を形成して Cu イオンの活量が減少したためと考えられる。しかしその錯体の構造については明らかでない。また Zn の単純塩浴にトリポリリン酸ソーダを添加すると Zn の析出電位が貴の方向に移行することはトリポリリン酸ソーダを加えた浴の方が単純塩浴に比較して Zn イオンの安定性が悪く放電にあずかる Zn イオンの濃度が増した結果であると考えられる。なお陰極分極曲線において浴温度 40, 60°C とともに No. 9 の浴の場合は陰極電位-1500mV 付近で大きな電流密度の降下を示した。これは浴中に存在するトリポリリン酸ソーダが陰極的または陽極的に被膜を生成し、抵抗として作用するためと考えられる。

3.2. 電流効率

Cu および Zn の電流効率に及ぼす浴組成、電流密度の影響を Fig. 3 に示す。

Cu の電流効率は一定電流密度では浴中の Zn 濃度の増大とともに減少し、また同一の浴組成では電流密度の増大とともに減少する。Zn の電流効率は同一電流密度では浴中の Zn 濃度の増加とともに増大し、浴中の Zn 濃度が 87.5 mol% 付近で低電流密度の場合を除き極大を示す。Zn の電流効率に及ぼす電流密度の影響は明らかでない。浴温度の影響についてはいずれの電流密度の場合も Cu の電流効率は浴温度 60°C の方が高く、Zn の電流効率は低電流密度では浴温度 40°C の方が高いことがわかった。同一組成の浴で電流密度の増大とともに Cu の電流効率が減少することは電流密度の増大とともに陰極電位がより卑な電位に移行して、この合金電析がほぼ Zn の電流密度-電位曲線上で行なわれるためと考えられる。⁴⁾

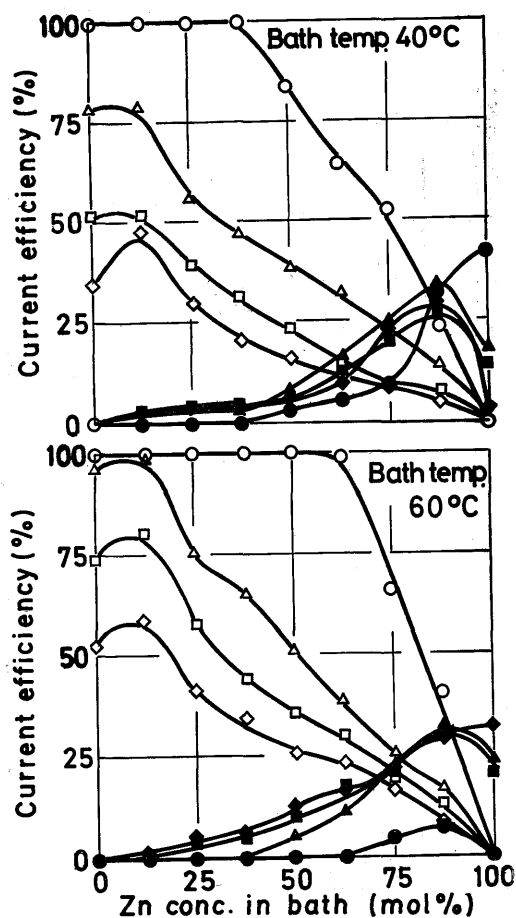


Fig. 3 Relation between current efficiency of Cu-Zn alloy deposit and Zn concentration in bath for different current densities

Cu ○ : 10 mA/cm² △ : 30 mA/cm²
 □ : 50 mA/cm² ◇ : 70 mA/cm²
 Zn ● : 10 mA/cm² ▲ : 30 mA/cm²
 ■ : 50 mA/cm² ◆ : 70 mA/cm²

3.3. 電析物の組成および結晶構造

電析物の組成に及ぼす浴組成と電流密度の影響を Fig. 4 に示す。電析物中の Zn 含量は同一電流密度では浴中の Zn 濃度の増大とともに増加し、同一浴組成では電流密度の増大とともに増加することがわかる。またいずれの電流密度においても浴温度 40°C の方が 60°C の場合より Zn は析出し易い傾向がある。電流密度の増大とともに析出物中の Zn 含量が増大することは 3.2 で述べた⁴⁾ ように高電流密度であるほど陰極電位が卑の方向に移行し実質的には Zn の分極曲線上で電析が行なわれるためと考えられる。電析物

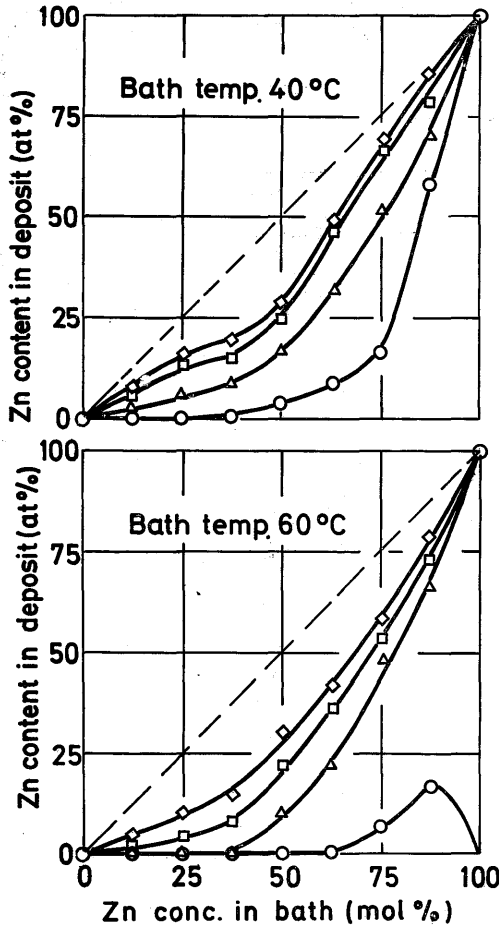


Fig. 4 Relation between Zn content in deposit and Zn concentration in bath for different current densities
 ○ : 10 mA/cm² △ : 30 mA/cm²
 □ : 50 mA/cm² ◇ : 70 mA/cm²

の組織に及ぼす浴組成と電流密度の影響を Fig. 5 に示す。

Zn 濃度の低い浴からの電析物の組織は α 相であり、低電流密度では浴中の Zn 濃度の高い浴からでも析出する。Zn 濃度の高い浴からは $(\beta' + \beta_1)$ 相が析出し、この $(\beta' + \beta_1)$ 相は高電流密度であるほど析出し易い。なおこの $(\beta' + \beta_1)$ 相はポリリン酸塩電解浴¹⁾、エチレンジアミン電解浴²⁾ からの Cu-Zn 合金電析の場合にも認められている。また X 線回折法で調べた結果 $(\beta' + \beta_1)$ 相の表面には黒灰色の粉末状の CuO, Cu(OH)₂, Zn(OH)₂ など認められた。さらにこの電析 $(\beta' + \beta_1)$ 相が高い Zn 濃度の浴で高電流密度ほど析出し易いことは次のように考えられる。銅-亜鉛合金は高温すなわち高いエネルギー状態では β

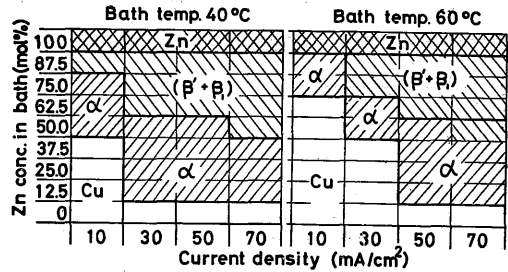


Fig. 5 Effect of the current density and Zn concentration in bath on the crystal structure of deposit

相が熱力学的に安定である。⁵⁾ さらに電気2重層を通過しておけるイオンの移動は非常に高い過電圧を必要としている。つまり合金析出時の過電圧の高い電位で析出した銅-亜鉛合金では先づ熱力学的に高温で安定な β 相が析出し、その後 β 相が分解して $(\beta' + \beta_1)$ 相が電着するものと考えられる。

電析物の表面外観についてはいずれの浴温度においても Zn 濃度の低い浴から低電流密度で析出したものは赤銅色を呈している。Zn 濃度の高い浴から高電流密度で得られる析出物は粉末色の灰色を呈している。その他の条件では全体的に光沢性のよい黄銅色の領域が広く、赤銅色の領域は狭いことがわかった。なお光沢性のよい領域は浴温度 40°C の方が広いこともわかった。

3.4 電析 α 相の格子定数

電析 α 相の格子定数と Zn 含量との関係を Fig. 6 に示す。 α 相の格子定数は電析物中の Zn 含量の増大とともにほぼ直線的に増大し、 α 相中の Cu の固溶範囲内においては Vegard の法則が成立することがわかる。浴温度 60°C で析出した α 相の格子定数は浴温度 40°C の場合のそれに比して同一 Zn 含量において小さいことがわかった。また電流密度 10 mA/cm² の場合は 3・3 で述べたように Zn 濃度の高い浴から α 相の析出は可能であるが、その固溶限は必ずしも大きくないことがわかる。

3.5 電析 α 相の微視的ひずみ

電析 α 相の微視的ひずみを調べるために α 相の {200} 面の X 線回折線の半価巾比と電析物中の Zn の含量との関係を調べた。その結果を Fig. 7 に示す。ここで B₀ は浴中の Zn 濃度が 0 mol% の浴から析出した Cu の半価巾である。 α 相の微視的ひずみは析出物中の Zn 含量の増加とともに大きくなり、また析出物中の Zn 含量が同一であれば低電流密度は

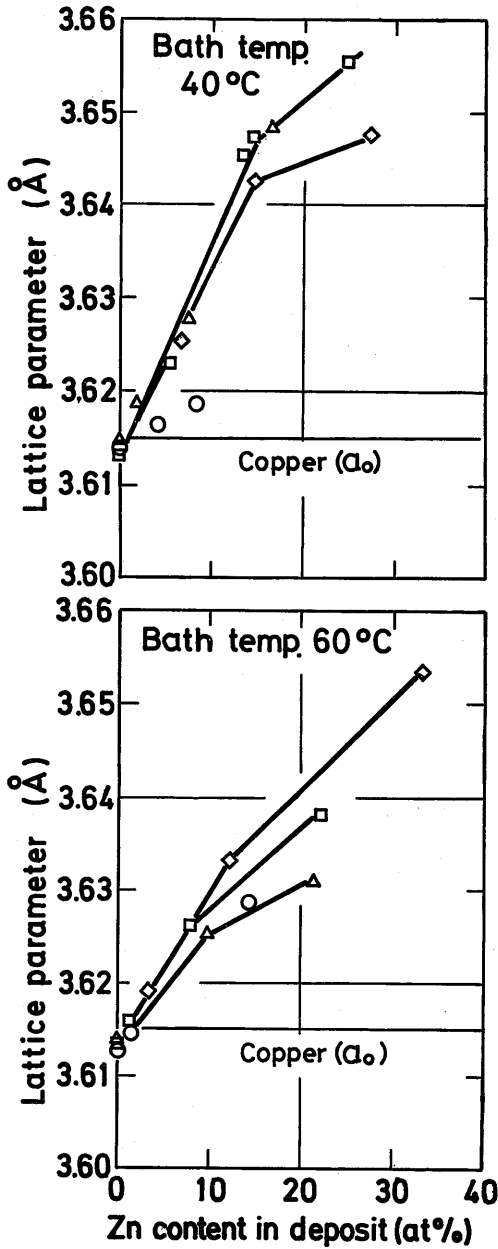


Fig. 6 Relation between lattice parameter and Zn content in electrodeposited α -Cu
 ○ : 10 mA/cm² △ : 30 mA/cm²
 □ : 50 mA/cm² ◇ : 70 mA/cm²

ど、また浴温度が高いほど微視的ひずみは大きいことがわかる。

4. 結 言

本研究はトリポリリン酸ソーダを含む硫酸塩溶液か

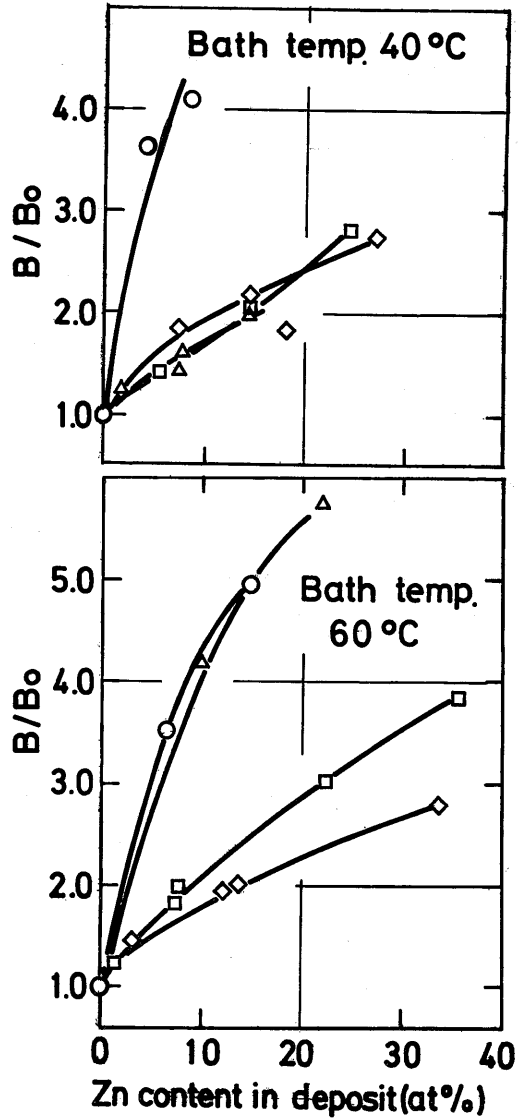


Fig. 7 Effect of Zn content on the half-value breadth of electro-deposited α -Cu
 ○ : 10 mA/cm² △ : 30 mA/cm²
 □ : 50 mA/cm² ◇ : 70 mA/cm²

らの Cu-Zn 合金の電析についてその両金属の全濃度比範囲にわたる電解浴を用いて先づ陰極分極挙動を調べ、次いで電析物の電流効率、組成、組織、格子定数および微視的ひずみなどに及ぼす電解条件の影響を検討した。その結果は次のように要約される。

1) Cu と Zn の単純塩浴の析出電位の差は約 1100 mV であるがトリポリリン酸ソーダを添加することによって Cu の析出電位は卑に移行し、逆に Zn のそれは貴に移行して両金属の析出電位の差は約

390mV と小さくなり、同時析出の可能性が確認された。

2) Cu の電流効率は一一定電流密度では Zn 濃度の高い浴ほど低く、同一組成の浴では電流密度の増大とともに Cu の電流効率は低下し、さらに浴温度が高くなると増大する。Zn の電流効率は一定電流密度では浴中の Zn 濃度の増加とともに増大し、Zn 濃度が 87.5 mol % で極大を示す。

3) 電析物中の Zn 含量は浴中の Zn 濃度の増大とともに増加し、同一組成の浴では電流密度の増大とともに析出物中の Zn 含量は増加する。さらに一定電流密度では浴温度の上昇とともに Zn 含量は減少する。

4) 電析物の組織は Zn 濃度の低い浴から析出したものは α 相であり、この α 相は低電流密度であれば高い Zn 濃度の浴からでも析出する。また α 相の固溶範囲内では Vegard の法則が成立つ。さらに Zn 濃度の高い浴からは $(\beta' + \beta_1)$ 相が優先的に析出し、この $(\beta' + \beta_1)$ 相は高電流密度であるほど析出し易い。 α 相の微視的ひずみは析出物中の Zn 含量の高いものほど大きい。

5) 電析物の表面外観については浴中の Zn 濃度の低い浴から析出したものは赤銅色を呈し、Zn 濃度の高い浴で高電流密度での析出物の表面は黒灰色の粉末

状を呈す。その他の条件では光沢性のよい黄銅色の析出物が得られる。なお光沢性のよい領域は浴温度 40°C の方が広い。

6) 本研究範囲における良好な電解条件は電析物の電流効率、組成、組織および表面の外観などを考慮して浴温度 40°C、電流密度 30~50mA/cm²、Zn 濃度 0.075~0.100mol/l の組成の浴が良好であると云える。

参考文献

- 1) 坂本芳一, 太田正史; 電気化学, **44** 472 (1976)
- 2) 坂本芳一, 山下文雄, 高尾慶蔵; 電気化学, **44** 524, (1976)
- 3) V. S. Galinker, M. V. Matsola, P. V. Savenko and O. K. Kudra; *Zashchita Metallov*, **8**, 350 (1972)
- 4) E. Raub and K. Müller; "Fundamentals of Metal Deposition" p. 87 (1967) Elsevier publishing Company
- 5) R. Hultgren, R. L. Orr, P. D. Anderson K. K. Kelley, "Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys", p.712 (1963), John Willey & Sons.