合金鍍金の研究(第1報)銅錫合金析出

乾 忠 孝* 松 尾 茂 樹*

Tadayoshi Inui and Shigeki Matsuo : A Study of the Alloy Plating (I) Electro-plating of Cu-Sn Alloy.

We got the following results' in our experiments on bronze plating in oxalate bath: (1) Current-density-voltage curves of the Cu plating differ according to the metal ion concentrations and the temp. of the bath, but current-density-voltage curves of the Sn differ very little. (2) Current density-voltage curves of the bronze differ very little according to the metal ion concentrations and temp. of the bath, but they are peculiar to the bronze plating and very different from those of pure Cu or Sn plating. (3) The Cu contents of the deposits are increased as the metal ions are increased, and the values of Cu/Sn increase hyperbolically against the metal ion concentrations of the bath. (4) The values of Cu/Sn increase hyperbolically against the temp. (5) The deposits are rich in Cu at low current density and the values of Cu/Sn decrease as the current densities rise. They are related hyperbolically with each other.

(Received December 3, 1952)

I. 緒 言

合金鍍金の研究は F. Spitzer⁽¹⁾, S. Field⁽²⁾, A. Honig⁽³⁾ 等によつて始められて以来、個々の析出条件、液組成、鍍金方法等につき多数の研究が行われた。著者等は合金鍍金の基礎的な研究を企て、單獨金属および合金について析出電流電圧曲線を求め、これにより相互の關聯性、析出理論の検討、析出物の組成等を探究し、もつて合金鍍金を平易ならしめ、その實用化の促進を試みた。先づ銅-錫鍍金について試みたのでこゝに報告する。

鍍金浴は著者の實驗によると蓆酸浴が最も良好であると考えられるのでこれを用い、その組成は Curry⁽⁴⁾の提案したものを使用した。

II. 實 験

1. 装置および方法

陰極、陽極共に白金板を使用し、各その中央に 1 cm² の金属面を残し、周囲はサボンエナメルを塗布して鍍金を防止し、尖端電流による影響を防いだ。鍍金条件は一定にし、特定条件の變化によつて生ずる析出物の變化の狀況をのべた。鍍金液の量は 1 L とし、極間距離は 4.5 cm に保ち、陰極板と陽極板を平行に吊した。實驗方法は一定温度において種々の濃度の鍍金浴について電流密度を一定づつ變化せしめながら電壓を読み、單獨金属および合金析出の際の電流電圧曲線を求めた。次に銅と錫の比を一定に保ちつゝ濃度を變化させた場合の曲線の變化を調べ、更に温度を變化させた場合の曲線の變化を検討した。

2. 鍍金液の濃度の變化に對する電流電壓曲線の測定

鍍金浴の金属イオンの濃度を種々變化せしめた場合の電

Fig. 1 Effect of Iron Concentration on the Current Density-Voltage Curves.

流電圧曲線は Fig. 1 のごとくである。Fig. 1 で明らかごとく銅の析出曲線のみが濃度に非常に影響せられ、濃度が大となるに従つて曲線の様相まで變化するのは銅錯鹽は

* 九州工業大學

(1) F. Spitzer, Z. Elektrochem., **11**(1905), 172.(2) S. Field, Trans. Faraday Soc., **9**(1909), 172.(3) A. Honig, Z. Elektrochem., **22** (1916), 286.(4) Curry, Trans. Amer. Electrochem. Soc., **23** (1913), 251.

錯度が大きく、溶液が稀薄になるほど析出電位は高くなるが、解離部分割合が多くなることに歸因すると考えられる。錫の場合には濃度による曲線の變化が極めて僅少である。

合金の場合には圖のごとく 1.5~2.3 V の範圍においては濃度が高くなるほど曲線は左方に移り、それ以上の高電圧では濃度が高くなるほど曲線が右方に移る。これは低電圧においては銅の析出は錫に比して多いので液が濃厚になつてイオンが増加しても銅イオンは小さいから液中の移動が液中に存在するイオンによつて妨害されることが少く、各金屬單獨に存在する場合と同様にイオン濃度が高くなるほど曲線は左方によるが、高電圧においては錫の析出が多くなり、錫イオンは大きいから移動が液中のイオンによつて妨害され、従つて液が濃くなるほど曲線は右方によると考えられる。

1.5~2.3 V では合金の色は次第に變じて銅赤色より漸次黄色味を帶び、橙黄色の青銅色に變化する。すなわち α 組成青銅より $\alpha+\delta$ 組成、あるいは β 組成青銅に變化するものと推定される。しかし 2.3 V 以上になると錫の大變多い析出物になる。また Fig. 1 より明らかなごとく、錫は浴の濃度によりその析出曲線が變化しないのに較べ、銅は濃度によつて大きく影響せられ、析出合金の組成につ

曲線より析出物の概略を判斷することが出来る。

3. 温度の變化に對する電流電壓曲線の測定

浴組成を一定(硫酸銅 7.5 g, 蔭酸錫 9 g, 蔭酸アンモ

Fig. 2 Current Density-Voltage Curves.

Table 1 Effect of Current-density & Bath Concentration on the Metallic Ratio of the Deposit.

Series	Sol. No.	Cu concen- tration in Bath N	Sn concen- tration in Bath N	Time min	Temp (°C)	Volta- ge V	Cathoden Curr. Density A/dm²	Analytical Results of Deposit					
								wt. of deposited Cu		wt. of deposited Sn		Rp(Cu mol/Sn mol)	
								I	II	I	II	I	II
I	a	0.040	0.058	120	30	2.27	0.25	0.0326	0.0326	0.0421	0.0433	1.398	1.408
	b	0.060	0.087	120	30	2.31	0.25	0.0625	0.0589	0.0554	0.0531	2.109	2.073
	c	0.080	0.116	120	30	2.33	0.25	0.0432	0.0409	0.0229	0.0213	3.609	3.590
	d	0.120	0.174	120	30	2.16	0.25	0.1025	0.0994	0.0163	0.0160	11.408	11.612
II	e	0.040	0.058	120	30	2.40	0.50	0.0647	0.0704	0.1191	0.1308	1.015	1.007
	f	0.060	0.087	120	30	2.36	0.50	0.0991	0.0978	0.1278	0.1265	1.449	1.445
	g	0.080	0.116	120	30	2.43	0.50	0.0677	0.0766	0.0647	0.0681	1.956	2.101
	h	0.120	0.174	120	30	2.30	0.50	0.1595	0.1564	0.0556	0.0564	5.365	5.187
III	i	0.040	0.058	120	30	2.57	0.75	0.1011	0.0969	0.1955	0.1908	0.948	0.949
	j	0.060	0.087	120	30	2.55	0.75	0.1048	0.0869	0.1731	0.1405	1.131	1.155
	k	0.080	0.116	120	30	2.60	0.75	0.0595	0.1032	0.0707	0.1379	1.574	1.398
	l	0.120	0.174	120	30	2.43	0.75	0.0607	0.1592	0.0344	0.0926	3.246	3.214
IV	m	0.040	0.058	120	30	2.97	1.00	0.1120	0.0958	0.1813	0.1735	1.153	1.032
	n	0.060	0.087	120	30	2.80	1.00	0.1040	0.1115	0.2104	0.2238	0.923	0.931
	o	0.080	0.116	120	30	2.75	1.00	0.1451	0.1557	0.2826	0.3104	0.959	0.936
	p	0.120	0.174	120	30	2.58	1.00	0.1844	0.1301	0.1665	0.1218	1.806	1.997

いては後に述べるが、Table 1 に示すごとく銅イオンと錫イオンの比は同一でも鍍金液の濃度の大きい液であるほど、同一電流密度にて大體銅に富んだ青銅析出が得られる。電流密度および電圧の變化が合金の組成に著しい影響を與えない浴組成、すなわち鍍金操作上極めて都合な鍍金液組成は硫酸銅 10 g, 蔭酸錫 12 g の鍍金浴であることも判る。

水素の發生し初める點が Fig. 1 の曲線の折點に近い點にあり、析出した合金の色の變化も 0.5 A/dm² 邊りより急激に變化してくる。このことは圖の合金の曲線の急激に變化し初める附近にほぼ對應しており、それ故に電流電壓

ン 55 g, 蔭酸 2.5 g) に保ち、溫度を 30, 50, 70° と變化させたときの電流電壓曲線は Fig. 3 のごとくである。

Fig. 3 に明らかなように溫度による銅曲線の影響は非常に大きく、高温になると漸次曲線が立つて左による。錫および合金の曲線は溫度による影響は銅の場合に比し極めて小さい。すなわち蔭酸銅は高温になると二次的に解離して銅イオンを生成する傾向が大きいためであると解される。

かくのごとく種々の濃度、溫度における銅、錫およびその合金析出物の電流電壓曲線を描き、併せてこれら析出物の外觀、色、光澤および密着性等を求めて置けば、鍍金液組成、電流密度、電壓等の調節により、任意の希望する合金

鍍金を容易に析出せしめることが出来、工業的利用價值が大變大きい。

Fig. 3 Effect of Temperature on the Current Density-Voltage Curves.

4. 銅-錫合金析出物の分析

析出物の物理的性質と相俟つて、析出物の分析成分を明らかにすることは必要であるので、電流電圧曲線上の各点における析出物の銅および錫の含有量を分析によつて求める。すなわち種々の條件で析出せしめた合金を分析して電解條件と析出物の關係を明らかにする。

得るために極の表面積を表裏總計 20 cm² にした。錫の分

(1) 分析方法

析は合金を硝酸(1:1)に溶し、これを蒸發乾固してメタ錫酸として分離し、灼熱し SnO₂ として秤量した。その際少量の銅が包含されて誤差を生ずることが豫想されるが、既知試料について試験した結果その銅含有量は全鍍金量に對して微量であつたのでその影響は無視した。銅は電解分析によつて定量した。

しかして析出物の組成は影響の大きい浴の金属イオン濃度、温度、電流密度について調べた。

(2) 鍍金浴中の金属イオン濃度の影響

浴中の金属イオン濃度の變化により析出物組成が如何に變化するか、銅イオンの量に應じて銅含有量が増減し、錫イオンの量に應じて錫含有量が増減することは前の曲線より了解せられるのでこれを省き、硫酸銅と硫酸錫の比を一定に保ちながら、1 L 中の兩者の g 数がそれぞれ 5:6, 7.5:9, 10:12, 15:18 と漸次増加せしめた時の析出物を分析した値が Table 1 のごとくである。

銅と錫の比が一定でも浴中の銅の絶対値が高くなると Cu/Sn の比は段々大きくなる。すなわち銅の析出割合が増加する。ところが電流密度を高くすれば銅の含有量が増加しても Cu/Sn の値が大きくなる。すなわち高電流密度であれば相當に銅含有量が高くても良く錫が析出する。

Id を除いては析出した合金は暗褐色を呈した粗な粒狀表面であつた。色および光澤は部分的な差異はなく全面に亘つて一様である。特に析出物の表面は陰極電流密度が増加するにつれて粗面となり益々粒狀になつてくる。また同一系列においては、金属イオン濃度が小となるほど同様な様子を示す。このことより陰極に析出する合金の銅に對する錫の比が増加するほど表面が粗となることが判つた。

Table 1 より銅イオン濃度が 0.02 N 増加するにつれ析出する青銅の Cu/Sn の値は約 1.5 倍になり、すなわち拋物線的に増加する。

(3) 温度の影響

次に温度による析出物の組成の變化を試みた。すなわち

Table 2 Effect of Temperature & Current Density Upon the Metallic Ratio of Deposit.

Series	Sol No	Cu concentr. in Bath N	Sn concentr. in Bath N	Time min	Temp °C	Voltage V	Cathode C. D A/dm ²	Analytical results of deposit		
								wt. of deposited Cu	wt. of deposited Sn	Rp (Cu mol / Sn mol)
V	b	0.040	0.058	120	30	2.31	0.25	0.0625	0.0554	2.090
	f	0.040	0.058	120	30	2.36	0.50	0.0991	0.1278	1.4492
	j	0.040	0.058	120	30	2.55	0.75	0.1048	0.1731	1.1313
	n	0.040	0.058	120	30	2.80	1.00	0.1250	0.2104	0.9237
VI	q	0.040	0.058	120	50	2.23	0.25	0.0907	0.0128	13.2489
	r	0.040	0.058	120	50	2.35	0.50	0.0967	0.0724	2.4968
	s	0.040	0.058	120	50	2.47	0.75	0.1172	0.1728	1.2678
	t	0.040	0.058	120	50	2.63	1.00	0.1721	0.1723	1.8681
VII	u	0.040	0.058	120	70	2.13	0.25	0.1031	0.0019	101.4718
	v	0.040	0.058	120	70	2.27	0.50	0.1880	0.0215	16.3512
	w	0.040	0.058	120	70	2.43	0.75	0.0780	0.0165	8.8390
	x	0.040	0.058	120	70	2.48	1.00	0.1439	0.0394	6.8171

陰極、陽極共に白金板を用い、分析に可能な析出量を
得るために極の表面積を表裏總計 20 cm² にした。錫の分

硫酸銅 7.5 g/L, 硫酸錫 9 g/L の溶液について各温度
において得られた結果を Table 2 に示した。この場合に

も Cu/Sn の値は温度に對して拋物線的に増加することが判る。

また温度が高くなるほどすなわち析出物の Cu/Sn の値が大きくなるほど密着性が良くなり、70°, 0.25 A/dm² においては錫の析出はほとんど無視し得る程度のものであった。温度が低くなるにつれて Cu/Sn の値が小さくなることおよび温度が低くなるほど電流密度の變化による Cu/Sn の値の變動が少なくなることが判つた。

(4) 電流密度の影響

Cu/Sn の値と電流密度の關係を求めるのに Table 1 のごとく電流密度が高くなるに従つて Cu/Sn の値は小さくなる傾向である。

前記のごとく低電流密度で得られた析出面は 1 A/dm² にて得たものに比し、遙に滑かで、暗黒色が消えてくる。Cu/Sn の値と電流密度との關係も拋物線をもつて表わされ、高電流密度になるに従つてその値は濃度の影響を受けないような傾向になる。

(5) 實驗結果の考察

金屬の析出比と電流密度との關係は拋物線を描くと考えられるので Stout⁽⁶⁾が銅-ニッケル合金鍍金について得た (1) 式によつて表わされ得るものと假定して考えよう。

$$R_p = \frac{(a-bQ)(c+Q)}{RQ} \dots\dots\dots (1)$$

a, b, c, R : 常數 Q : 電流密度

この假定の正確さを檢べるために、 $R_p Q$ を Q の値に對して描くと拋物線の曲線が得られ、(1) を展開した (2) 式がその曲線の方程式であるべきである。

$$R_p Q = \frac{ac}{R} + \frac{(a-bc)Q}{R} - \frac{bQ^2}{R} \dots\dots\dots (2)$$

(2) において $Q=0$ と置けば $\frac{ac}{R}$ の値は曲線が $R_p Q$ 軸を截る際の縦軸の長さで表わされる。

(5) Stout, Trans. Electrochem. Soc., 57 (1930), 113.

(2) の $\frac{ac}{R}$ の項を他邊に移し Q で除して (3) を得る。

$$\frac{R_p Q - ac/R}{Q} = \frac{a-bc}{R} - Q \frac{b}{R} \dots\dots\dots (3)$$

(3) において ac/R は既知であり、 $\frac{a-bc}{R}$ は一定であるから實測値より計算した $\frac{R_p Q - ac/R}{Q}$ の量を Q に對して描くことが出来、豫期した直線關係がほぼ満足されており、拋物線的關係が明らかとなり、かつその方程式も判つた。

Cu/Sn の金屬イオン濃度および温度に對する關係も拋物線を描いていることはすでに判つたが、Stout が銅-ニッケル合金鍍金の際は Cu/Ni の温度變化に對する關係が直線關係であることを提出しているのに對し、青銅鍍金においては Cu/Sn の温度變化の關係は明らかな拋物線になることは著しい相違點である。

III. 總 括

硫酸浴より青銅を析出せしめ次の結論を得た。

(1) 銅の析出曲線は浴の金屬イオン濃度、温度に著しく影響せられるが、錫は影響せられることが無い。

(2) 青銅の析出曲線は浴の金屬イオン濃度、温度によつてあまり影響せられないが、合金獨特の析出曲線となり銅、錫單獨の場合とは異なる。

(3) 浴の金屬イオン濃度が増大するにつれ析出物中の銅の量が増加し、Cu/Sn の値は濃度に對して拋物線的に増加する。

(4) 浴の温度が上昇するにつれ Cu/Sn の値は拋物線的に大きくなる。

(5) 低電流密度においては銅の多い析出物となり、高電流密度になるに従つて析出比が小さくなり、拋物線的關係がある。