青化銅鍍金における陽極現象の研究 (第2報) 陽極の表面變化と受働態化皮膜の性質

安 房 信 輝*

Nobuteru Awa : Studies on Performance of Anode in Electroplating of Copper Cyanide (2nd Report). States of Anode in Action and Qualities of Passive Film.

The typical figure of an A-V curve for the solution of copper cyanide plating is shown, the character of whose tracing is that a passivation phenomenon regularly occurs twice through each experiment. The A-V curve, however, is not always constant since its tracings have a different path in accordance with slight changes of the various factors involved in the experiment. Among them, there is the matter of the velocity to increase the bath voltage, which influences the shape of an A-V curve to some extent. It can be observed by making a thorough investigation of passive films that no rigid films composed of some higher oxides are formed on the anode, so that either the formation or the peeling-off of the passive films is easy enough. The passive film formed on the anode is probably composed of either CuCN or CuO. One of the characters of an A-V curve is a simultaneous expression for the amount of the anode dissolved by galvanizing and that of the metal deposited on the surface of the cathode. For copper cyanide plating, between 1.8 volts and 2.0 volts is the bath voltage at which the amount of the anode dissolved becomes equal to that of the metal deposited on the surface of the cathode.

(Received October 27, 1954)

I. 緒 言

青化銅鍍金液中における銅陽極の表面變化を電流-浴電壓曲線から判斷すると、液に對して抵抗を有する陽極上の保護皮膜は安定な中級高級酸化物ではなくて、生成や剝離が比較的容易な固形物か、さもなければ鹽基性の低級酸化物であるように考えられる。陽極や鍍金液の簡易試験法の一つは、標準となる陽極と鍍金液とで作られる電流-電壓曲線

と比較することであるので、青化銅鍍金液によつて作られる曲線は一般に勾配や受働態化の數などが不規則であるために基準曲線を求めることがなかなか困難であつた。そこで本報は曲線中にみられる陽極の舉動を系統的にしらべて、代表的曲線を定め、それに対する結果の考察を行い、陽極の受働態化皮膜の生成と剝離に關する一連の性質と、陽極の溶解と陰極の析出の量的關係をしらべ、併せて受働態

* 日本大學工學部

(1) 安房, 鍍金情報, 144.

化皮膜の抵抗性について究明することを企圖して遂行したものである。

II. 研究装置および方法

実験方法のあらましは第1報の場合とほとんど同じである。まず目盛付特製ピーカーに実験1および3では15×50 mmの平板、実験2では0.15 dm²の同じ平板を浸漬し、そして実験1および3では3 cm、実験2では5 cmの距離に陽極と陰極を対立せしめ、規定された電圧上昇速度のもとで電流-浴電圧曲線をつくるようにした。電圧の上昇速度ならびに陽極溶解と陰極析出の量的関係の実験方法および条件などについては、各々その項に記載するようにする。

III. 実験結果および考察

1. 電流、浴電圧曲線の形態

青化鍍金における電流-浴電圧曲線の勾配は、電極の浸

面積が小さい場合には非常に複雑で、受働態化現象が2回あるいはそれ以上にわたって観測され、低濃度、中濃度の浴でも6 Vまでに受働態化現象が規則的に2回現われる。(以後は假に受働態化現象の最初のものを第一段受働態、2回目を第二段受働態とする)。液中に含まれる金属銅の量によつて分類された四つの浴の代表的な電流-浴電圧曲線の一例を挙げると Fig. 2 の如くである。しかし電流-浴電圧曲線の勾配と曲線上にみられる受働態化の回数は液の濃度だけでは必ずしも確定される性質のものではなくて、前述のように電圧の上昇速度が非常に大きく影響する。たとえば Fig. 1 は低濃度浴におけるその一例で電流-浴電圧曲線は type 1, type 2, および type 3 に分類して考えることが出来る。(圖における電圧の上昇は平均速度ではなく、0.1 V ずつ所定時間毎に上昇させ、passive film の剥脱状態をみるために受働態化直後に1分間そのままに放置しておくようにした。この条件は第二段受働態の時にも同じように適用する)。第二段受働態は type 1 と type 2

Fig. 1 A-V curves brought about by the changes of velocity to increase the bath voltage electrode: 1.5×5.0 cm copper plate. Soln: CuCN 20 g/L, NaCN 30g/L, Na₂CO₃ 15 g/L, free-NaCN 5 g/L.

Fig. 2 Typical A-V curves for four different solutions classified by the amounts of copper contained in each solution. Electrode: Cu-Cu 1.2 mm ϕ wire (Immersion depth 4 cm) increase velocity: 40 sec/V.

漬表面積、浴の組成および温度などに直接関係するものであるから、必ずしも規定出来るものではないし、測定の条件によつても変化する。そしてその最も大きな条件の一つは電圧上昇速度の影響で、低濃度浴⁽³⁾について測定したものの一例を挙げると Fig. 1 のようになる。

また電流-浴電圧曲線は高濃度浴でしかも電極の浸漬表

の 0.1 V/20 sec にみられるだけで type 3 では全く現われない。そしてこの第二段受働態の有無の限界は大體 0.1 V/15 sec である。第一段受働態化直後において時間と共に陽極の變化をみると type 1 では全く變化がなくて安定であり、type 3 では浴電圧降下に伴

う電流上昇の現象(いわゆる逆起電力として働く)が表われるが、この變化はおそらくは皮膜の剥脱と液の濃淡の平衡などが意味されているに相異なる。また電圧上昇速度が早いほど受働

態化電圧とそれに伴う電流が高くなるのは當然であつて、この點は第二段受働態の場合にも共通性がある。その結果を總括すると Fig. 3 の如く 2 次曲線的に表わされる。

しかしこのような電圧上昇度の実験では、passive film が厚く生成する条件の場合にないから、陽極の完全な受働態化現象を観察することは不可能であるが、酸化皮膜の生成による陽極の抵抗には差がないはずである。陽極と鍍金液の簡易試験法⁽⁴⁾に用いられる電流-浴電圧曲線の基

(2) 安房, 本誌, 第1報を参照。

(3) (第1報) Table 1 を参照。

準となるものについては以上の如くに多様であるから非常に定め難いが、数多くの青化銅鍍金液によつて作られる關

× The first peaks of passivation phenomenon. ● The second peaks of passivation phenomenon. Electrode: 1.5×5.0 cm copper plate.

Fig. 3 Values of passivation voltage and passivation current density obtained from A-V curve, whose varieties come from the changes of velocity the bath voltage.

Fig. 4 Typical A-V curve for copper cyanide plating.

Fig. 5 Consumed states of the anode.

に歸納する。

2. 受働態化された陽極と陰極との極間電位差の關係

Fig. 1 と Fig. 2 でうかがわれるように青化銅鍍金液中における陽極表面の passive film は可溶性である。ところが可溶性の程度は陽極表面の部分部分によつて大變に異なつていて、たとえば高濃度浴による陽極の溶解状態を 10 hr 毎に記録した消耗状況の概要圖を挙げると Fig. 5

のよになつて、陽極の溶解順序は a, b, 次に c というように定められる。これからみて陽極の溶解をさまたげる

passive film は陽極の全面に對して均衡したものではないことがうかがわれる。

次に Fig. 6 に示す装置によつて、所定電流を與えて後、中斷スイッチで電流を絶つて兩極とも浸漬のまま、電壓計を通じて短絡し同一鍍金液中で微電壓電池を形成した陽極と陰極との mV (内部抵抗 10,000 Ω at

Fig. 6 Apparatus for the test.

1 V なる精密電壓計)を時間とともに觀測して極間電位差の變化を記録してみた。こゝに passive film を有する極と Cu 析出面の極との電位差は液の濃淡による差をも合成したもので、Cu 析出面の近邊は電解質成分が減少しているために不通電時と異なり、passive film を有する極においても逆に同様ながいえる。時間の経過に伴う極間電位差の變化は passive film の剥脱ないしは液の濃淡が平衡に達することにつれて (從來のいわゆるイオン活量に比例して)、變化されるものであると考えられる。

まず第1報 Table 1 の四つの液について 2.5 A/dm² を與えた後の極間電位差を記録した場合の結果をみると Fig. 7 のようになる。

Fig. 7 Traces of electrode potential - time curve after reaching 2.5 A/dm².

以上の検討實驗において明らかな事實は、電流中斷の直後に電壓計を通じて短絡した場合の時間的影響が液の濃度によつて大變に違ふことである。

低濃度浴では短絡と同時に極間電位がたちまち變化して、2分50秒に達すると一應安定になり、後0にむけて次第に接近し、中濃度浴および Rochelle salt を含む浴でも平衡に接近する状態が低濃度浴のそれにほとんどよく似ているが、Rochelle salt 系浴だけは短絡直後の動きがやゝ緩慢であり、CuCN を含有していない中濃度浴では2分35秒で負の値をとるようになる。低濃度浴と Rochelle salt 系浴の合流點は約8分である。しかるに高濃度浴における電位の變化は時間には全く無關係に 1060 mV を 15分10秒まで保持する。このことは少なくと

も高濃度浴中の passive film が液に對して安定な證據で、CuCN の過飽和が原因しているのに他ならないと考察される。そこで高濃度浴によつて與える電流密度をいろいろに變えて同じ實驗を繰返して極間電位差による passive film の強弱を檢討してみたところ、高濃度浴中で生成される passive film は低濃度のそれよりもはるかに

Fig. 8 Electrode potential-time curves of large concentration solution (Example of experiment made by changing current density).

安定ではあるが、初めに與える電流密度によつて相異なるものであることがわかつた。その結果は Fig. 8 に示す通りである。この圖中で明かなように比較的高電流密度で形成される passive film は低電流密度の場合のそれにくらべてはるかに安定である。そしてそれは電解質成分の陽極表面への移動という作用によつて一層顯著に現われる。

この皮膜は後報 X-rays diffraction の結果によると、おそらくは CuCN の皮膜であろうと推定される。そしてこの見解はさらに高濃度浴中の陽極に可視的の白色の CuCN か赤色の $\text{CuCN} + \text{CuCN}_2$ 複鹽が固着していることからでも了解される。しかし不溶鹽による被覆受働態は初期の現象であつて、不溶性鹽にもしも小孔があると、その部分が次第に酸化されてしまうようになる。そのときの酸化物は CuO である。

以上のように高濃度浴において生成する皮膜が安定であるということは、陽極表面の CuCN がより濃厚であることに等しい。また、passive film として認められるものは少なくとも 2.3 A/dm^2 以上 (高濃度浴の場合) の陽極電流密度を通じた場合にしか適用されない。高濃度浴において passive film が剥脱するか、あるいは液の濃淡が平衡に達するかの時間は、電流密度に無關係に短絡後約 21 min までに行われた。以上において陽極表面に生成される皮膜は中級高級酸化物のようなものではなくて、剥膜が比較的容易な金屬鹽の固着か、あるいは鹽基性の低級酸化物であることが推定される。

3. 陽極溶解と陰極析出の關係

前述の實驗 1 および 2 において一連の陽極現象と passive film の性質が明かになつた。陽極の溶解量が與えられる浴電壓によつてどの程度に影響されるかを検討す

ると電流-浴電壓曲線上の受働態化現象の意義が一層はつきりするので次の實驗を試みた。

まず 0.1 V/20 sec の電壓上昇速度による電流-浴電壓の關係曲線を作つて、基準曲線 (Fig 9) とし、陽極の舉動より一連の曲線を格印のように 4 種にわけて、20 min における陽極溶解量と陰極析出量を求めた。しかるに陽極

現象の繁雜なものについては適當な時間で實驗を止め、電流の小さいものについては 20 min 以上の實驗をつゞけ、それらを 20 min に換算するようにした。ところがある時間がたつと受働態化したりする場合があるので、一定浴電壓を保持することはかなりにむづかしい。このような理由から電流量は浴電壓に對して非常に不規則である。次に實驗したものゝうち 20 min 間における電流量の大きいものから順に列挙すると當初電壓に對して大體次のようであつた。

$$5.5 \text{ V} > 3.7 \text{ V} > 4.0 \text{ V} > 2.8 \text{ V} > 1.9 \text{ V} > 1.7 \text{ V} > 1.8 \text{ V} > 2.0 \text{ V} > 1.4 \text{ V} > 2.3 \text{ V} > 1.4 \text{ V} > 1.1 \text{ V} > 0.6 \text{ V}$$

Fig. 10 は以上のような實驗によつて求められた陽極溶解量と陰極析出量の綜合圖で、

(These place a standard upon the experiments for the observation of the amount of the anode dissolved and that of the metal deposited on the cathode). Electrode: $1.5 \times 5.0 \text{ cm}$ copper plate.

Fig. 9 Four examples of A-V curve classified by the states of the anode in action.

第二段受働態では析出量と溶解量がほぼ同量で、それ以後は溶解量よりも析出量の方が多くなるということである。

そして溶解と析出が同量になる點は、本實驗のような小規模な裝置と、測定條件のもとでは大體 $1.8 \sim 2.0 \text{ V}$ の間に納まつた。

IV. 結 言

本報は青化銅鍍金液中における銅陽極の表面變化と、それに先立つ passive film の生成に關する諸性質を電流-浴電壓の關係曲線と受働態化直後の陽極と陰極の極間電位差-時間曲線について検討し、あわせて各浴電壓における

陽極の溶解と陰極の析出の相互関係を追究したものである。電圧上昇速度の緩急によって電流-浴電圧曲線の勾配

Fig. 10 The experiments for the observation of the amount of the anode dissolved and that of the metal deposited on the cathode (electrode $15 \times 50 \text{ mm}$): $25 \pm 1^\circ$.

その例は高濃度浴による passive film の強弱についての実験において豫想される。

また高濃度浴における passive film は低濃度浴におけるそれにくらべて必らずしも安定であるとは限らない。そ

が變るのは, passive film (ある場合には過飽和層となつてゐる)の生成と剝脱が流電時間に影響されるためであらうと考えられる。

の一例は Fig. 8 にみられるよう高濃度といへども、ある電流密度以下では passive film としての價値は失われ、 2.3 A/dm^2 以上の電流密度を與えても短絡後 15 分 10 秒を経過すると液の濃淡の平衡という現象が手傳つて約 21 min 以内で電位差はほとんど零になつてしまうからである。

以上のように青化銅鍍金液中で生ずる passive film はさほど安定なものでないことが理解されたので、次に陽極の溶解と、それに伴う陰極の析出との量的相關性の觀測をこゝろみたところ、皮膜が安定なためにその後の陰極析出が溶液の電解作用によつてだけ行われるということの當つていないことがわかつた。すなわち陽極表面に生成する passible film は初期においては粗雑な固形物でしかも一般には可溶性である。CuCN の過飽和が機械的受働態として働く可能性がある。たとえば受働態化後に短絡させるようなことをすると皮膜は容易に剝脱して元の陽極常態に戻るから、最初に電流-浴電圧曲線は、浸漬のまで作成される次の第 2 回目の電流-浴電圧曲線は全く同一型になり、受働態後に電流を中斷してしばらくして再び鍍金作業をつづけてもその後の溶解は當初の溶解と殆ど同一になる。

本研究の遂行に際して御指導を賜つた山本洋一教授ならびに實驗 2 の最初の觀測に協力した石川 進君に對して謝意を表する次第である。