青化銅鍍金における陽極現象の研究 (第3報)

浴温の變化に伴う鍍金度と浴電壓の関係について

安 房 信 輝*

Nobuteru Awa: Studies On Performance of Anode in Electroplating of Copper Cyanide (3rd Report). On the Relations between Plating Degree and Bath Voltage by Changes of the Liquid Temperature.

The plating degree, as calculated by the formula (deposited amount on the cathode)/(dissolved amount of the anode)×100(%), appears to be smaller than 100% at the bath voltage below 2.0 V, comes up approximately to 100% between 2.0 V and 2.2 V, and rises above 100% at a bath voltage than 2.2 V. The bath voltage degree gets its 100% in full is of about the same value at which the plating as the decomposition voltage. The curve of plating degree-bath voltage is hardly effected by the temperature of the bath. The plating degree-bath voltage curves for all kinds of alkaline plating a striking resemblance to each other. A representatives one of such is shown in Fig. 7.

(Received July 28, 1955)

I. 緒 言

青化銅鍍金浴の温度を高くしたときに陽極の受働態化傾向がどの程度に防止されるか、また陽極溶解量と陰極析出量とのバランスがどのように改良されるかという点については未だ明らかにされていない。本報は各浴温における浴電壓と鍍金度の相互關係を系統的に調べると共に、上記のことからを明らかにすることを目的として行つた。

II. 實驗裝置および方法

實驗裝置は第1報⁽¹⁾に使用したものと殆んど同じである。

縦 10.5 cm, 横 14.5 cm, 高さ 16.0 cm の角槽に CuCN 20 g/L, NaCN 30 g/L, 遊離 NaCN 5~10 g/L, Na₂CO₃ 15 g/L の低濃度鍍金液を 1500 cc 満し, 80×20 mm (厚さ 0.35 mm) の銅板を 50 mm だけ浸し, その2片を 30mm の鉅りをおいて垂直に對立させて陽極と陰極にした。試片の前處理方法は第1報に準ずる。

電源は 15 V, 20 A のスライダック式セレン整流器 1 基で 6 V までの電壓が用いられるようにし, 浴温は恒温槽により 5° 間隔で 15~45° の間に變え約 60 min 流電した。

…方法 (I)。

また 6 V, 48 AH の蓄電池を電源とし 100 cc ビーカーに高さ 50 mm の鍍金液を満し, 浴温 25±0.5° で 20 min 流電する實驗を行つて上記の實驗結果と比較した。…方法 (II)

陽極溶解量は皮膜の附着のまゝおよび除去した場合の両方について検討した。皮膜は變色性で可視的な皮膜である。

實驗値は陰極析出量の陽極溶解量に対する比の百分率を以つて鍍金度⁽²⁾⁽³⁾ (Plating degree) と名づけ, 浴電壓また

は電流密度による鍍金度の變化として表した。すなわち陽極と陰極の電流能率が等しいときを鍍金度 100% と定めた。

時間の経過につれて浴電壓と電流密度の變動があり, その他に皮膜の除去方法などの問題もあるので, 鍍金度を實驗室的に系統的に測定することは仲々面倒であるが, 電氣鍍金の基礎理論を導出するための手がかりは鍍金度の正確な調査によつて得られると考えこの實驗を行つた。また濃厚よりも稀薄な金屬塩水溶液の方が陽極と陰極の電流能率に差をつけて, 鍍金度に著しい變化を與える性質があることを經驗したので, この實驗では最も低濃度な浴を使つて鍍金度の變化の状態を正確に調査することにした。

III. 實驗 結 果

1. 浴電壓の時間的變化

浴電壓が時間の経過と共に變化する様子を 15°, 30° および 45° の各浴温のもとで觀測して Fig. 1, Fig. 2 および Fig. 3 の結果を得た。浴電壓を各圖に附記してあるように 0.4~2.8 V 間のいろいろな値に保つてその時間的變化を觀測すると低電位の場合には初めわずかではあるがたゞちに上昇して一應は安定になるか臨界値 (Fig. 1 と Fig. 2 では約 0.8 V, Fig. 3 では約 1.2 V) 以上の高電位をかけた場合には受働態化のために浴電壓は急激に上昇して陽極の溶解は著しく減少する。しかし浴電壓はたちまちのうちに一定値まで降下してその後は變化しない。なおこの一定値は最初にかけた浴電壓が高いほど高い。

電流密度の時間的變化は浴電壓の變化に伴つてそれとは逆の方向に起る。實驗方法 (II) によつて得られた結果の一例は Fig. 4 の通りである。方法 (II) によると圖の左側に示すように浴電壓上昇に伴つて受働態化が 3 段に表われるが, その各々受働態に移る前の一定電流密度について時間的變化を觀測したのが右側の曲線である。

以上の結果から, はじめに支える浴電壓をある臨界値以

* 日本大學工學部

(1) 安房, 本誌, 19 (1955), 263.

(2) 安房, 金屬表面技術, 1 (1950) No. 3, 4, 25.

(3) 安房, 金屬表面技術, 2 (1951) No. 2, 25.

Fig. 1 Change of a bath voltage as function of the time at galvanization. An example of the low temperature plating (15°).

Fig. 2 Change of a bath voltage as function of the time at galvanization (30°).

Fig. 3 Change of a bath voltage as function of the time at galvanization. An example of the plating performed by an ideal temperature of liquid (45°).

Fig. 4 A-V curves and current density as function of time ($25 \pm 1^{\circ}$) increase velocity: 20 sec/0.1V.

下にすれば長く操作を續けても陽極は受働態化せず、順調に溶解することが了解される。たとえば 150 min の観測結果によると 15° では 1.1 V , 30° では 1.2 V , 45° では 1.65 V 以下の浴電壓にすれば陽極は皮膜を生じないで一律によく溶解する。

2. 鍍金度と浴電壓の關係

鍍金度と浴電壓の關係を圖示する

Fig. 5 The relations between plating degree and bath voltage. The anode with a film on it is weighed in full.

のに方法 (I) の實驗の場合には時間的變化が認められなくなつた 60 min 後の浴電壓 (たとえば Fig. 1~3 の變化曲線の最後の値) を、また、方法 (II) による實驗の場合には初當浴電壓をとつて、その時の鍍金度を表わした。

方法 (I) による實驗の際の鍍金度は陽極に皮膜が附着したまゝで求めた Fig. 5 とその皮膜を除去した場合の Fig. 6 にわけて考えた。この皮膜は略々 1.0 V で生成する多色變性の粗雜物質で、その多くは $15\% \text{-HCl}$ に可溶性であるが、 $1.5 \sim 2.5 \text{ V}$ の範圍、 $3 \sim 3.5 \text{ A/dm}^2$ 以上で生ずる黑色皮膜と長時間流電した際に生ずる綠色の混じた皮膜は $15\% \text{-HCl}$ にすこぶる難溶性である。Fig. 6 において難溶性皮膜の生成する $1.9 \sim 2.4 \text{ V}$ の間の實際の鍍金度は圖の値よりもわずかに低くなるものと思われる。

方法 (II) の實驗による Fig. 7 は電流-浴電壓曲

線と初當浴電壓に對する鍍金度曲線がいかにか類似しているかを検討するために作つたものである。この圖によると電

Fig. 6 The relations between plating degree and bath voltage. The dissolved amounts of the anode exclusive of the film formed on the anode.

Fig. 7 Relative curves of the current density-bath voltage and the plating degree-bath voltage plating time: 20 min.

流-浴電壓曲線は A_2 , B_2 および C_2 を頂點とし、鍍金度-浴電壓曲線は A_1 , B_1 および C_1 を頂點としてその曲線形態が非常によく似ていることが示されている。屈曲點の多少のズレは流電時間の影響によるものである。以上の實驗結果を陽極の正確な溶解量を表わす Fig. 6 を中心として總括すると次の如くである。

(1) 浴電壓の變化の影響

(1) 2.0 V 以下の浴電壓では陽極に皮膜が生成しないので Fig. 5 と Fig. 6 の曲線はこの間で全く一致する。

(2) 2.0~2.2 V の間で鍍金度は 100% を示す。この値はその浴の分解電壓に大體等しい。

(3) 陽極皮膜が附着したままで計算した鍍金度は除去した場合の鍍金度よりも 5~10% 高い値を示す。

(4) 初當浴電壓に對する鍍金度の變化曲線は電流-浴電壓曲線に似た形になる。

(5) 反應熱が生じて陽極皮膜が剥脱し溶解が著しくなり、あるいは陰極上のガス發生が盛んになつたりすると析出量は減少して鍍金度は急に下る。低濃度浴におけるこの臨界點は浴温には関係なくおよそ 3.0 V 附近である。

(6) 2.2~2.4 V 以上の浴電壓において鍍金度が 100% を越えるのは、陽極の受働態化と浴の電解が旺盛になつたことを意味する。

(7) 鍍金度が 100% に納まる範圍は低濃度浴では 2.0~2.2 V, 高濃度浴では 1.8~2.0 V であるが、長時間に亘つて流電すると低濃度浴では 1.8~2.0 V, 高濃度浴では 1.6~1.8 V に變る。このような現象は陽極表面の時間的變化あるいは Na_2CO_3 増加などによる浴の變化によつて起る。

(2) 浴温による影響

(1) 100% の鍍金度を示す浴電壓は浴温を 15~45° の範圍に變えても影響を受けない。すなわち鍍金度は 2.0~2.2 V にて 100%, それよりも低い浴電壓では 100% 以下、高い浴電壓では 100% 以上になる。120 回に亘る測定においてこの結果の一つとして例外を認めなかつた。

(2) Fig. 5 と Fig. 6 に觀られる各々の曲線は浴温を變えても極めて重複的で、1.3~2.5 V の間では特によく一致する。したがつてこの範圍内で浴電壓をきめれば鍍金度は浴温には関係なくきまるといえる。

(3) 分解電壓が浴温の影響を受けないと同様に、100% の鍍金度を示す浴電壓 2.0~2.2 V が浴温 (たゞし 15~55° について考える) によつて殆ど變化しないことは誠に興味深い。この點は電氣鍍金における浴電壓管理の理論を明確にする上に有力な手がかりともなるもので、その詳細は次報の電流能率の實驗においても明らかにされている。

(4) 浴電壓 1.3 V 以下および 2.5 V 以上では鍍金度は浴温によつて多少の差を生ずる。0.4~1.3 V の間では高温ほど鍍金度が高く、2.0~4.0 V の間では逆に高温ほど低くなる傾向があるが、その高低の差は 10% 内外である。

(5) 鍍金度は浴電壓が 1.3 V から 3.0 V に増すに従つて増加し、1.3 V で極小値、3.0 V で極大値を示す。しかし 0.4 V 以下ではさらに低くなる。

Fig. 8 The plating degree-bath voltage curves which set a standard for alkaline plating liquids.

3. 鍍金度と電流密度との關係

陽極上の皮膜を除去したときの鍍金度と電流密度の關係を方法 (1) の實驗で求めると Fig. 9 のようになるが、それ

について考察すると次の如くである。

(1) 鍍金度と電流密度の間には鍍金度と浴電壓の間にみられるような一律な関係は殆んど見られない。

Fig. 9 The relations between plating degree and current density.

(The plating degree is calculated for the anode without film on it.)

(2) たとえば 0.8 A/dm^2 の場合について考えてみると鍍金度は 45° では 60% (1.6 V), 35° では 128% (2.7 V), 30° では 166% (3.0 V) となつて相互に極端な変化を認める。これは 0.8 A/dm^2 を保つときの浴電圧が 1.6 V , 2.7 V , 5.0 V と互に異なっていることに直接の原因がある。

(3) 一方、浴電圧について比較すると、鍍金度は $15 \sim 55^\circ$ のあらゆる浴温に對してたとえば 2.0 V では $70 \pm 4\%$, 2.7 V では $130 \pm 5\%$ のように殆んど一定値を示す。

(4) 一例を 2.7 V にとつてそのときの電流密度の變化を浴温別に表わすと、 45° では 1.2 A/dm^2 , 35° では 0.9 A/dm^2 , 30° では 0.7 A/dm^2 , 15° では 0.5 A/dm^2 のように相互の差が大きくなる。すなわち電流密度をきめても鍍金度はきまらない。

したがつて陽極溶解と陰極析出の相互關係を最も理想的な状態にして鍍金を行うには適當な浴電壓に維持することが必要である。以上の鍍金度の測定により浴電壓管理の重要であることが明かになった。

IV. 結 言

表面積の等しい陽極と陰極とを用い、低濃度青化銅鍍金浴について鍍金度に關する實驗を行い次の結論を得た。

鍍金度と浴電壓の間には密接な關係がある。すなわち鍍金度は $2.0 \sim 2.2 \text{ V}$ の間で 100% になり、それ以下では 100% より小、それ以上では 100% より大になる。また 100% の鍍金度を示す浴電壓は浴温を $15 \sim 55^\circ$ の範圍に變えても影響を受けず大凡一定である。たゞ流電を長時間に亘つて行うような場合にはやや低率になる傾向があるから 100% の鍍金度を持續するには初當浴電壓を $1.8 \sim 2.0 \text{ V}$, 高濃度浴では $1.6 \sim 1.8 \text{ V}$ の範圍に管理する必要がある。この値はその浴の分解電壓よりもやや低い。

低濃度浴の代表的な鍍金度、浴電壓曲線は Fig. 8 のような圖形で表わされ、その曲線は他のすべての低濃度アルカリ性鍍金浴で得られる曲線に共通している。以上により鍍金度は陽極溶解と陰極析出の量的關係を示す尺度として利用するのに有効であることが判る。またこの實驗により電気鍍金における浴電壓管理の重要性が明かになった。

本研究の遂行に當り御指導を賜つた山本洋一教授並びに初期の實驗を手傳つてくれた内田 大君の 勞に對して感謝の意を表する次第である。