青化銅鍍金における陽極現象の研究 (第4報) 電流能率と浴電圧に関する基本的圖形について

安 房 信 輝*

Nobuteru Awa: Studies on the Performance of Anode in Electroplating of Copper Cyanide (4th Report). Diagram of Fundamentals in Current Efficiency and Bath Voltage. Systematic experiments on the current efficiency in a dilute copper cyanide plating solution produced the following results: (1) The current efficiency at the anode was of such high values as about 95% at the bath voltages lower than 2V. The current efficiency at the cathode was 60~80% in the vicinity of 0.7V and became about 50% at 1~3V. (2) The two current efficiencies given above fell on the same value at 2.0~2.2V with a 100% plating degree. (3) The curve of the current efficiency versus the bath voltage showed little variation with change of liquid temperatures.

(Received October 31, 1955)

I. 緒 言

陽極と陰極の電流能率を浴電圧の關係について統一した圖表や浴温の影響などについて系統的に調査した文献はいまだに見ることができない。本報は各浴温に對する兩極の電流能率と浴電圧の基本的關係を明らかにすることによつて鍍金度の確信性を吟味し、併せて浴電圧管理の根據を追究する目的をもつて行つた。

II. 實驗裝置および方法

陽極と陰極の電流能率の關係を明確にするために第3報と同じ低濃度浴⁽¹⁾を用い、まず0.1V/20 secの速度で4.0Vまで電壓を上げて電流-浴電壓曲線を作り、次に曲線上のある値で30~60 min 流電したときの時間的變化を記録し、電極の増減量を求めそれより電流能率を算出した。實驗裝置は第3報に使用したものと同様である。實驗はすべて(I)[セレン整流器(15V, 20A), 浴容量 1500cc, 試片の浸漬面積 50×20 mm, 極間距離 30 mm, 流電時間 60 min; 定常浴電圧または定常電流密度について表わす]にて行い、比較實驗の目的で Fig. 12 だけは(II)[蓄電池(6V, 48 AH), 浴容量 100 cc, 試片の浸漬面積 50×20 mm, 極間距離 30 mm, 流電時間 30 min; 初當浴電圧について表わす]で行つた。理論上の陽極溶解量と陰極析出量を決めるための電流量は圖横々分によつて求めた。

III. 實驗 結果

(1) 陽極溶解量および陰極析出量と浴電圧との關係

各電壓に對して陽極溶解量(皮膜除去)は Fig. 1, そのときの陰極析出量は Fig. 2 のように變化する。曲線の形は電流-浴電壓曲線⁽²⁾⁽³⁾によく似ていて、共に陽極の受働態

化點で曲線が降下する。

Fig.1 The relations between dissolved amounts of the anode and bath voltage. (The dissolved amounts of the anode exclusive of the film formed on the anode).

Fig.2 The relations between deposited amounts on the cathode and bath voltage.

(2) 陽極溶解量および陰極析出量と電流密度との關係

同様にして實驗した陽極溶解量(皮膜除去)は Fig. 3, そのときの陰極析出量は Fig. 4 に示す通りである。Fig. 1~4 により電極の増減量は浴温に對して規則的に變化する

* 日本大學工學部

(1) 安房, 本誌, 20(1956),

(2) 安房, 本誌, 19(1955), 265, 268.

(3) 1954年4月本會東京大會において一部發表

ことと受働態化皮膜は陽極に限らず陰極の電着量にも影響

Fig. 3 The relations between dissolved amounts of the anode and current density. (The dissolved amounts of the anode exclude of the film formed on the anode).

Fig. 4 The relations between deposited amounts on the cathode and current density.

を興えることなどの點が明らかになった。

(3) 陽極溶解および陰極析出の實驗量と理論量

Fig. 5 The relations between dissolved amounts of the anode, deposited amounts on the cathode and bath voltage. Bath temperature: $35 \pm 0.5^\circ$

各浴電圧に対する陽極溶解および陰極析出の實驗量と理論量の一例は Fig. 5 の如くである。陽極溶解の實驗量は浴電圧 2.0 V 以下では理論量と大體等しく、陰極析出量よりも常に大きい、2.0~2.2 V では陰極析出量と殆んど同じになつて

Fig. 6 The relations between current efficiency and bath voltage. Bath temperature: 15° anodic film : exclude

理論値の約半分に下り、2.2 V 以上では陰極析出量よりも低く理論量よりかなり小さくなる。この関係は浴温に殆んど影響しない⁽⁴⁾。したがつて實驗量と理論量の差だけ小さくしてしを出来るかも高能率で鍍金操作を行うには浴電圧を 2.0 V 以下 (高濃度浴では 1.8 V 以下) に管理する必要がある。

アルカリ性鍍金の陰極電流能率が酸性鍍金に較べて全般的に低いのは實にこのような傾向の現われである。

(4) 電流能率と浴電圧との關係

兩極の電流能率と浴電圧との關係

は各浴温に對して陽極皮膜を除去した場合は Fig. 6~Fig. 9、附着のままの場合の陽極電流能率と浴電圧の關係は Fig. 10 のようになる。皮膜は第 3 報と同様に有色變性で 15%-HCl に可溶性なものだけを對象に考える。

(a) 陽極電流能率

(1) 2.0 V 以下では浴温に關係なく 95% あ

るいはそれ以上の高率を示す。2.0 V はその浴の分解電壓に相當する。(2) 2.0 V 以上になると急激に減少して 2.2~2.4 V の間では 50~55% となり陰極電流能率と大體等しくなる。2.4 V 以上では陰極電流能率よりもかえつて低くなる。(3) 2.7~3.5 V では 20~30% 位に下つて極小値を示し、それよりも高い浴電圧を興えると逆に増加する。(4) このよ

Fig. 7 The relations between current efficiency and bath voltage. Bath temperature: 30° Anodic film : exclude

Fig. 8 The relations between current efficiency and bath voltage. Bath temperature: 35° Anodic film : exclude

Fig. 9 The relations between current efficiency and bath voltage. Bath temperature: 45° Anodic film : exclude

りな規則的変化は陽極皮膜に關係して表われるものと考えられる。すなわち陽極電流能率は受動態化皮膜が殆んど生

Fig. 10 The relations between anodic current efficiency and bath voltage, but the anode with a film on it is weighed in full.

(b) 陰極電流能率

(1) 浴電壓に對する變化は陽極電流能率の場合に較べて遙かに小さく 1.3~2.5 V の間では $55 \pm 5\%$ 程度であり、0.7 V で 65~80% の最高率、3.0~3.5 V で 30~40% の最低率を示す。(2) 浴

温の影響は比較的小さい。

(c) 陽極と陰極の電流能率の比較

(1) 約 2.2 V を境にしてそれ以下では陽極、それ以上では陰極の電流能率がそれぞれ高い。(2) 陰極電流能率は Cu^+ と H^+ の放電率に基くもので、最低率を示す 2.5~3.5 V では H_2 gas の發生が最も盛んである。それと同時に陽極の受動態化皮膜はこのときに最も安定である。(3) 陽極電流能率は皮膜が生成しない 2.0 V 以下、陰極電流能率は H_2 gas が殆んど認められない 0.7 V 附近でそれぞれ最高率にな

Fig. 11 Typical current efficiency curve for low concentration solv. copper cyanide plating.

Fig. 12 Relative curves of the current density-bath voltage and the current efficiency-bath voltage. Plating time: 20 min

る。(4) 電流能率-浴電壓曲線を總括して代表的な曲線にまとめると Fig. 11 のようになる。この曲線の形は實驗條件によつて多少は變るけれども根本的には變らない。(5) 方法 (II) によつて求めると受動態化現象が一つの電流-浴電壓曲線に3回現れるが、その場合には Fig. 12 の如くに變化し、電流能率はやはり受動態化の起る A_3 , B_3 および C_3 點のところで急變する。

(5) 電流能率と電流密度または電流量との關係

電流量が一定であつても電流密度と流電時間の大小によつて金屬表面や電解狀態が様々に變るから、電流能率や受動態化時間などを電流量できめることは出来ない。しかし

Fig. 13 The relations between current efficiency and current density.

兩極の電流能率と 60 min 流電後の定常電流密度の關係を求めると Fig. 13 と Fig. 14 のようになる。これによると電流能率-電流密度曲線は電流能率-浴電壓曲線の場合と同様に規則的で浴温による曲線の形の

變化も殆んど無いことがわかる。

Fig. 14 The relations between current efficiency and current density.

IV. 結 言

表面積の等しい陽極と陰極の電流能率と浴電壓との關係を低濃度浴を用いて系統的に調べたところ次の結果を得た。

(1) 陽極電流能率はその浴の分解電壓(低濃度浴の場合は略 2.0 V) より低い浴電壓の場合には常に 95% 前後の高率を示す。

(2) 陰極電流能率は浴電壓約 0.7 V で最高率 65~80% を示し、1.0~3.0 V の間では殆んど一定で $55 \pm 5\%$ を示す。

(3) 電流能率に對する浴温の影響は小さい。

(4) 2.0~2.2 V 以下では陽極、それ以上では陰極の電流能率がそれぞれ高い。

(5) 陽極電流能率, 陰極電流能率, 陽極溶解量と陰極析出量, 鍍金度, 陽極皮膜, ガス發生などの影響を總括すると, 低濃度浴は浴電壓を 2.0 V 附近に管理することが最も有効である.

(6) しかし流電時間などによる浴電壓の變化を考慮すれば初當浴電壓を低濃度浴では 1.8~2.0 V, 高濃度浴では

1.6~1.8 V とすることが望ましい.

(7) 低濃度アルカリ性鍍金浴による電流能率-浴電壓曲線および電流-浴電壓曲線と鍍金度變化の關係は Fig. 11 の如くに總括できる.

本研究の遂行に際して御指導を賜つた山本洋一教授に對し厚く謝意を表する次第である.