研 究

シアン浴からの Ag-Zn 合金の析出挙動

加来久幸*, 原 賢治*, 八百周作*, 福島久哲**, 東 敬**

Electrodeposition of Ag-Zn Alloys from Cyanide Baths

Hisayuki KAKU*, Kenji HARA*, Shusaku YAO*, Hisaaki FUKUSHIMA*, Kei HIGASHI*

Direct, pulsed or periodically reversed current was applied to the electrodeposition of Ag-Zn alloys from cyanide baths. In the direct current plating, the electrodeposition behavior of each metal showed the regular type codeposition in which the deposition of less noble Zn proceed only in the limiting current region of noble Ag. In the pulsed or periodically reversed current plating the reasonable explanation of the trends of change in alloy composition was made by mainly considering the recovery of Ag concentration in the vicinity of the cathode on the basis of above deposition mechanism. In these periodical electrodeposition, the composition of alloys was determined by the average cathodic current density, and it was estimated that the replacement reaction of deposited Zn with Ag ions occurred at the off-time of pulsed current plating and the same amount of deposited Ag and Zn dissolved in the anodic current pulse period of periodically reversed current plating. Further, the effect of pulsed or periodically reversed current on the surface appearance of the alloys was discussed.

1. 緒 言

Ag-Zn 合金電着はすでに1930年代終り頃から試みられているが、両金属の標準単極電位の差が約1.5Vと大であるため酸性浴からはZn含有率4%以下の合金しか得られないとされている¹⁾。そこで、錯化による単極電位の接近を期待して、シアン浴からの合金電着がMenzel²⁾, Raub³⁾, Roy^{4), 5)}により行われているが、満足できる外観の電着物は得られ難く、有機添加剤による表面状態の改善効果もあまり大きくない²⁾と報告されている。一方、従来からAg-Zn合金は耐変色性が優れていることが知られている⁶⁾ため、著者らは導電部を対象とした電着Ag-Zn合金皮膜の実用化を目的として、近年電着物の形態に大きな変化をもたらすことが知られている⁷⁾電解電流の種類を変えることによって、電着合金の外観改善の可能性を検討した。すなわちシアン浴からのAg-Zn合金電着に対して直流電解、on-offパルス電解（以下パルス電解と略す）、周期的反転電流電解法（以下PR法電

解と略す）を適用し電着物の外観と組成を調べた。本報ではこの過程で明らかとなった、それぞれの電解法を適用した場合のAg-Zn合金の析出挙動について報告する。

2. 実験方法

2-1 電着試料の作製

陽極には白金板(2.5×4cm²)、陰極には3×3cm²を除いてエポキシ系樹脂で被覆した銅板を用いた。陰極はバフ仕上げ後、脱脂、酸洗して電着を行なったが、この前処理により電着皮膜の密着性が確保できない場合は電解に先立ちAgストライクめっきを行なった。基本浴組成はMenzelの特許²⁾を参考にしてAgCN 8g/l, NaCN 160g/l, NaOH 100g/l, Zn(CN)₂ 100g/lとし、Zn(CN)₂を除き全て市販特級試薬の所定量を純水に溶解させることにより浴の作成を行なった。電解槽は容量500mlの円筒型を使用し、大気開放下浴温25°Cで10C/cm²電着させた。浴のかくはんにはマグネチックスターラーを使用し、かくはんありの条件は回転子が空転しない最大の回転数(920rpm)、弱かくはんでは80rpmとした。

直流電解には直流定電圧定電流電源を、パルス電解にはカレントインターラプターと自製のパルス電源（最大ピーク電流10A、最大出力電圧20V）を使用し、定電流条件で電着を行なった。PR法電解はファンクションジ

* (株)安川電機製作所開発研究所 (〒812 北九州市八幡西区藤田2346)
Research Lab., Yaskawa Electric Mfg. Co., Ltd.
(Fujita 2346, Yahata-nishi-ku, Kitakyushu-shi 812)

**九州大学工学部 (〒812 福岡市東区箱崎6-10-1)
Fac. of Eng., Kyushu Univ. (10-1, Hakozaki-6chome, Higashi-ku, Fukuoka 812)

エネレーターによりガルバノスタットを駆動させて行なった。

パルス電解と PR 法電解における電解電流波形を図 1 に示す。パルス電解では on-time θ_1 , off-time θ_2 およびピーク電流密度 i_p を, PR 法電解ではカソード電流 i_c とアノード電流 i_a の大きさが等しい条件でパルス繰返し周期 θ' , アノード電流パルス幅の比率 (θ'_2/θ') および (1) 式で示される平均カソード電流密度 $\bar{i}_c$ を種々変化した。

$$\bar{i}_c = i_c \cdot (\theta'_1 - \theta'_2) / \theta' \quad \dots\dots\dots (1)$$

2-2 電着試料の分析

電着後の試料は水洗乾燥後, 濃硝酸に溶解し, 原子吸光法によって Ag と Zn の電着量を求めた。

2-3 分極曲線の測定

基本浴組成で液のかくはん条件を変えた場合の陰分極曲線を市販銀板 ($1 \times 1 \text{ cm}^2$) を用い定常法によって測定した。この際には容量 250 ml の H 型電解槽を用いたが, 電着試料の作製の際に使用したものよりも形状が小さいため, かくはんありの条件における回転子の回転数は 620 rpm となった。

3. 実験結果および考察

3-1 直流電解

0.1~4 A/dm² の範囲で電流密度を変えた場合の電着物組成の変化を図 2 に示す。浴のかくはんの有無によらず電着物の Zn 含有率は電流密度とともに上昇した。同一電流密度で比較すると, 静止浴からの電着物の方が Zn 含有率が高く, 同系のシアン浴について Raub⁸⁾ らによって報告されている結果と一致した。静止浴の場合, 高電流密度域で Zn 含有率の低下が見られるのは陰極で同時に発生する水素ガスのかくはん効果によるものと考えられる。浴中の Zn の金属濃度比 ($[\text{Zn}/(\text{Zn} + \text{Ag})] \cdot 100$) は 90% であり, 析出合金の Zn 含有率は実験した範囲においては全てこの値以下であるので, 本浴からの合金析出は規則型である。

電着物外観は Zn 含有率 1% 以下では白色, それ以上 10% 程度までは黄色がかった灰色を呈した。電着物の Zn 含有率がさらに高くなると外観は紫がかった灰色となり, 浴のかくはんを行なった場合にはめっき液が当たる部分, 静止浴では水素ガスの発生が激しい陰極の端部に黒色の脱落しやすいデンドライトが生成した。また, 陰極における水素発生が激しくなる条件下 (かくはん浴で 3 A/dm², 静止浴で 1.5 A/dm² 以上の電流密度域) では, この黒色デンドライトが全面を覆った。これらのデンドライトと素地部分を別々に組成分析した結果によると, デンドライトの Zn 含有率は素地部分よりも低いことがわかった。これよりデンドライトの生成原因は, Ag イオンの析出が限界に達している状況下において水素ガスの気泡やかくはんにより陰極面への Ag イオンの

供給が局部的に行われるためであると推定される。このように電着物の組成は部分的に異なる場合があるが, 本論文においては全体の平均値を用いた。

Ag-Zn 合金電着における Ag と Zn の部分電流効率をもとに全電流中で Ag と Zn の析出に用いられた部分電流密度を求めた結果を図 3 に示す。かくはん浴においては全電流密度の増大に伴い Zn の部分電流密度は徐々に増大したが, Ag の部分電流は低電流密度領域で限界に達している。また, Zn の析出は Ag の析出が限界に達した後に始まっていることがわかる。この場合の Ag 析出の限界電流の値は 0.5 A/dm² となった。静止浴における Ag と Zn の析出電流の変化の傾向もかくはん浴と同

(a) Pulsed current

(b) Periodically reversed current

Fig. 1 Schematic diagram of applied current.

Fig. 2 Effect of direct current density on the composition of Ag-Zn alloys electrodeposited from the agitated or quiescent bath.

Fig. 3 Partial cathodic current density for the electrodeposition of Ag-Zn alloys.

Fig. 4 Polarization curves for the deposition of Ag-Zn alloys.
curve 1, agitated; curve 2, weakly agitated;
curve 3, quiescent.

Fig. 5 Effect of the peak current density on the composition of Ag-Zn alloys.
on-time: 25ms, off-time: 100ms. curve 1, agitated; curve 2, weakly agitated; curve 3, quiescent.

様であったが, Ag 析出の限界電流の値は 0.1 A/dm^2 と低下した。全電流密度が 3 A/dm^2 , 4 A/dm^2 では発生した水素ガスのかくはん作用のために Ag 析出電流が増加した。

次に 2-3 の手順に従い, 浴のかくはん条件を変化させて, 自然電位から陰分極した際の分極曲線の測定結果を図 4 に示す。基本浴組成からそれぞれ Ag 成分と Zn 成分を除いた Zn と Ag の単独浴における陰分極曲線と比較すると, -1.3 V 付近から現われている限

界電流が Ag の析出によるものであり, Zn の析出は Ag の析出が限界に達した後, -1.5 V 付近から始まることがわかった。また, 水素ガスの発生はこの電位よりも卑な -1.9 V 付近から認められた。図 4 より Ag 析出の限界電流の値は浴のかくはん条件が緩やかになるほど小さくなり, かくはん浴で 0.48 A/dm^2 , 静止浴で 0.1 A/dm^2 となった。この値は先に Ag と Zn の部分電流効率をもとにして求めた Ag 析出の限界電流の値にほぼ一致した。

3-2 パルス電解

on-time 25ms, off-time 100ms として, ピーク電流密度と浴のかくはん条件を変えた時の電着物組成を図 5 に示す。図 2 に示した直流電解の結果と比較すると, 同じ電流密度ではパルス電解の方が電着物の Zn 含有率は低くなった。これは on-time 時に電極近傍に生じた Ag イオンの濃度減少が off-time の間に回復されるためであると考えられる。ピーク電流密度が $1 \sim 4 \text{ A/dm}^2$ の範囲で off-time を 100ms 一定とし, on-time を変えた時の電着物組成の変化を図 6 に示す。各ピーク電流密度において on-time が長くなるほど Zn 含有率が上昇した。また, 同じピーク電流密度で on-time を 25ms 一定とし, off-time を変えた場合の電着物組成の変化を図 7 に示す。off-time が長くなるほど Zn 含有率は低下した。図 5~7 よりパルス電解においても電着物の Zn 含有率は, 電極面への Ag イオンの供給が少なくなる状況下でのみ増加しており, Ag-Zn 合金電着の機構は直流電解の場合と同じであると考えられる。

on-time と off-time の比を 0.25, ピーク電流密度を 1 A/dm^2 として, (2) 式で示される平均電流密度 $\bar{i}$ の値が 0.2 A/dm^2 一定となる条件でのパルス繰返し周期と電着物組成の関係を図 8 に示すが, パルス繰返し周期が 5ms から 250ms まで広範囲で Zn 含有率はほぼ一定のとなった。

$$\bar{i} = i_p \cdot (\theta_1 / \theta) \quad \dots \dots \dots (2)$$

図8と同じくはん条件の直流電解で電流密度が 0.2 A/dm^2 の時に得られた電着物は Zn 33.7%であったのに対して、同じ平均電流密度におけるパルス電解で得られた電着物の Zn 含有率は28%と低かった。従って、off-time における Ag イオンの補給の他に、電着物中の Zn 成分と浴中の Ag 錯イオンとの置換反応もパルス電解の際の Zn 含有率低下の要因として加わると考えられる。

パルス電解によって得られた電着物の外観は、Zn 含有率が等しければ直流電解のものとはほぼ同じとなり、パルス電解による電着物の平滑化は認められなかった。

3-3 PR法電解

平均カソード電流密度 0.4 A/dm^2 、パルス繰返し周期 5 ms の時のアノード電流パルス幅の比率 (θ'/θ) と電着物組成との関係を基本浴組成。基本浴組成より AgCN 量を2倍、および NaCN を $\frac{1}{2}$ 倍とした3種類の浴を用いて調べた結果を図9に示す。これよりアノード電流パルス幅の比率が Zn 含有率に及ぼす影響は小さいことがわかる。また、基本浴において PR 法電解で得られた電着物の Zn 含有率は、アノードパルス幅の比率が0、すなわち直流電解に比べ5%ほど低かった。これはパルス電解と同様、電極近傍での Ag イオン濃度の回復に起因していると考えられる。平均カソード電流密度 0.4 A/dm^2 、アノード電流パルスの比率20%で、パルス繰返し周期を 0.5 ms から 500 ms まで変化させた場合についても調べたが、電着物組成に及ぼすパルス繰返し周期の影響は小さかった。この3種類の浴についても陰分極曲線の測定を行なったが、AgCN 量の増加は Ag 析出の限界電流の値を大きくし (基本浴の2倍の 0.2 A/dm^2)、NaCN 量を減らした場合は Ag 析出の限界電流の値は基本浴と同じとなるものの、Ag と Zn の析出電位の差が拡大し、いずれの場合も Ag が析出しやすい条件となっていた。このことにより図9における浴組成の変化による Zn 含有率低下の原因が説明できる。なお、今回の浴を使用してゆくにつれて浴中へ蓄積すると考えられる炭酸塩の影響

Fig. 8 Effect of pulse cycle on the composition of Ag-Zn alloys.

on-/off-time ratio: 0.25. Peak current density i_p : 1 A/dm^2 , quiescent bath.

Fig. 6 Effect of on-time on the composition of Ag-Zn alloys.

off-time: 100 ms . peak current density i_p : curve 1, 1 A/dm^2 ; curve 2, 2 A/dm^2 ; curve 3, 4 A/dm^2 ; agitated. curve 4, 1 A/dm^2 ; quiescent.

Fig. 7 Effect of off-time on the composition of Ag-Zn alloys.

on-time: 25 ms . peak current density i_p : curve 1, 1 A/dm^2 ; curve 2, 2 A/dm^2 ; curve 3, 4 A/dm^2 ; agitated. curve 4, 1 A/dm^2 ; quiescent.

Fig. 9 Relationship between the duty of anodic pulse and the zinc content of Ag-Zn alloys from the baths of various composition.

$\theta' = 5 \text{ ms}$. $i_c = 0.4 \text{ A/dm}^2$. curve 1, standard bath; curve 2, NaCN 80 g/l ; curve 3, AgCN 16 g/l .

を見るために、NaOHの20%を炭酸ナトリウムと置き換えた浴についても調べたが、結果は基本浴と変わらなかった。

次にPR法電解におけるアノード電流パルスの効果を調べる目的で、図1(b)に示した電流波形の θ'_2 をoff-timeとするパルス電解を行い、PR法電解および直流電解の結果と比較した。基本浴を用い、パルス繰返し周期が5ms、カソードパルス幅に対するアノードパルス幅およびoff-time幅の比率をそれぞれ10%、20%とした時の平均カソード電流密度と電着物組成の関係を図10(a)に、また平均カソード電流密度を基に算出した電流効率の変化を図10(b)に示す。図10(a)によるとPR法電解とパルス電解で得られた結果はいずれもほぼ実線で示される曲線上に乗り、平均カソード電流密度とともにZn含有率が上昇した。直流電解と比較すると、これら2種類の電解方法によって得られた電着物のZn含有率は全般に5%ほど低かった。また、図10(b)に示すように、PR法電解の場合はパルス電解に比較して全平均電流密度範囲で電流効率が低下した。PR法電解では、アノードパルス印加時における析出金属の再溶解が考えられるが、図9および図10(a)に示したようにアノード電流パルス幅に依らず、析出合金のZn含有率がほぼ一定であることから、一旦析出したAgとZnのアノード溶解はほぼ同程度であると推定される。また、図10(b)に示したように

PR法電解の場合、パルス電解に比較して電流効率が低下していることは、アノードパルス印加時の金属溶解の電流効率が析出時より大きいことを示している。なお、平均カソード電流密度に対する析出合金組成の変化の傾向より、PR法電解においても合金析出機構は同じであると考えられる。

PR法電解で得られた電着物の外観は、基本浴については合金組成が同じであるならば直流電解と変わらず、電着物は平滑にならなかった。浴組成を変えてAgCN量を増したりNaCN量を減らしたものでは電着物の外観が黒化した。

3-4 Ag-Zn 電着合金表面の平滑化について

電解電流波形を変えることによってAg-Zn合金電着物の外観を向上させるという試みは、満足できる結果とならなかった。Iblら⁷⁻⁹⁾によると、パルス電解において平滑な電着物を得るには、off-timeに比べて非常に短いパルス幅で大きなピーク電流密度を有するパルスを加える必要がある。このような電解条件をAg-Zn合金電着へ適用すると、平均カソード電流密度が小さくなるため電着物にZnが含まれなくなる。また、一般に限界電流を越える電解条件では電着物表面が粗くなると言われている¹⁰⁾が、Ag-Zn合金の析出機構を考慮するとZnを含む電着物を得るためには、必ずAgの析出が限界に達している条件で電着しなければならない。本実験においてパルス電解やPR法電解によっても電着物の外観が平滑化しなかったのは、これらの理由によるものであると考えられる。

4. 結 言

シアン浴からのAg-Zn合金電着に対して直流電解、パルス電解、PR法電解を適用し、これらの電解方法の違いが電着物の組成と外観に及ぼす影響を調べた。シアン浴からのAg-Zn合金の析出は規則型析出で、Agの析出が限界に達した後Znが析出し始める。また、この析出機構は、浴組成を変えたりパルス電解やPR法電解を適用しても変化しない。

パルス電解とPR法電解においては平均カソード電流密度によって電着物組成が決定される。同じ平均カソード電流密度では、パルス電解やPR法電解で得られた電着物のZn含有率は直流電解より低く、これは間欠的な電着による電極近傍のAgイオン濃度の回復効果のためであると考えられる。PR法電解におけるアノード電流パルス印加時には、一旦析出したAgとZnの双方がアノード溶解し、このアノード溶解の電流効率はカソードパルスによる析出時の電流効率よりも大きいと推定される。

パルス電解やPR法電解によって平滑なAg-Zn合金電着物は得られなかったが、これは本合金の析出機構を

Fig.10 Change in the composition of Ag-Zn alloys and cathode current efficiency with the average cathodic current density of pulsed or periodically reversed current.

考慮すると宿命的なものであると考えられる。

(昭和55年 5月, 本協会第61回学術講演大会および昭和56年 3月, 本協会第63回学術講演大会にて発表)

(1982—2—8 受理)

本論文中的非 S I 単位の S I 単位に対する換算表

量	単位記号	S I 単位による値
容 量	ml	1ml=10 ⁻⁶ m ³
濃 度	g/l	1g/l=1kg/m ³
電流密度	A/dm ²	1A/dm ² =10 ² A/m ²
電 着 量	C/cm ²	1C/cm ² =10 ⁴ C/m ²

文 献

- 1) F.C. Mathers, A.D. Johnson ; The Electrodeposition of Silver Alloys from Aqueous Solutions, *Trans. Electrochem. Soc.* **74**, 229 (1938)
- 2) E. Menzel ; Ger. Pat. 672696
- 3) E. Raub, B. Wullhorst ; Structure of Electrodeposited Alloys, 5. Silver-Zinc Alloys, *Metallforsch.*,

2, 41 (1947)

- 4) S. Roy, T. Banerjee ; Phase Transformation in Electrolytic Silver-Zinc Alloys, *Electrodepo. Surface Treat.*, **3**, 289 (1975)
- 5) S. Roy ; Controlled Potential Deposition of Silver-Zinc Alloys, *Surf. Technol.*, **6**, 191 (1978)
- 6) M. Pushpavanam, B.A. Shenoi ; Electrodeposited Silver and Its Alloys, *Finish. Ind.*, **1**, [3], 17 (1977)
- 7) N. Ibl, J.C. Puipe, H. Angerer ; Electrocrystallization in Pulse Electrolysis, *Surf. Technol.*, **6**, 287 (1978)
- 8) N. Ibl ; Knowledge of Metaldeposition by Pulse Electrolysis, *Metalloberfläche*, **33**, [2], 51 (1979)
- 9) N. Ibl ; Some Theoretical Aspects of Pulse Electrolysis, *Surf. Technol.*, **10**, 81 (1980)
- 10) N. Ibl, K. Schedegg ; Surface Roughness Effects in the Electrodeposition of Copper in the Limiting Current Range, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 54 (1967)

Metal Surface Treatment; chemical and Electrochemical Surface Conversions

(Chemical Technology Review No. 208)

404ページ, 1982年出版

Edited by M. H. Gutcho,

本書は、米国において1977年1月から1981年11月まで、約5ヶ年間に亘って公開された特許文献にもとづいて、化学的および電気化学的な化成処理に関する技術情報を集録したものである。それぞれの特許項目について、その内容をかなり詳細に、いわゆる特許文に特有な法律用語や表現を用いなくて解説しており、特に実施例を具体的なデータによって示しているの、これによって、原本によらずとも、十分な量の情報が吸収できるよう配慮されている。本文中の主な項目は次のようである。

Phosphatizing, Solvent Phosphatizing, Chromate Treatments, Surface Treatments of Aluminum, Ferrous Metals, Zinc and Zinc Plated Metals; Surface Treatment of Equipment and Manufactured

Articles Metal Coloring, Additional Metal Surface Treatment Processes.

本書中に集録された特許は“上記期間中に米国で公開された事実上すべてのものを含んでおり、この種の企画にありがちな偏った選択や重要な特許を欠くようなことはない”と述べられている。

それはともかくとして、化成処理に従事、あるいは関心を持たれる方々には、最近における米国の、この分野の技術情報を要領よくまとめた一冊として、御一読をすすめたい。

(東京工業大学 佐治 孝)

NOYES DATA CORPORATION, Publicity Department (Mill Road at Grand Ave., Park Ridge, NJ 07656 U. S. A)