シアン浴からの Ag-Zn 合金電着物の表面形態に対する 電解電流波形の効果

加来久幸*, 原 賢治*, 八百周作*, 福島久哲**, 東 敬**

Effects of Applied Current Wave Forms on The Surface Appearance of The Electrodeposited Ag-Zn Alloys from Cyanide Bath

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

Scanning electron microscopic studies were carried out in connection with the surface appearance of the Ag-Zn alloys electrodeposited from cyanide bath with various kinds of current forms. In the direct current plating, the needle-like deposits were obtained at lower current densities, which changed to granular in shape at higher current densities. In the pulsed current plating at on-time/off-time ratio of 0.25, the surface appearance of the alloys was similar to that obtained with direct current at the same alloy composition. Significant alteration of the current modulation in the pulsed plating resulted in a change in surface appearance, that is, the smoother deposit was obtained by increasing the pulse off-time. In the periodically reversed current plating at a given average cathodic current density, the rounded granular deposits were obtained, regardless of the pulse cycle and duty of anodic current pulse. The displacement reaction and a chemical or electrochemical dissolution of the deposited metals were estimated to bring about the changes in the surface appearance observed in these periodical electrodeposition by measuring the alloy composition, cathode current efficiency and the depositing potential of the alloys.

1. 結 言

一般に, on-off パルス電解 (以下パルス電解と略す) や周期的反転電流電解法 (以下 PR 法電解と略す) によって電着物表面の平滑化や有孔度の減少など, 電着物の物性を向上できることが数多く報告されている^{1)~5)}。これらの効果は単一金属の電着物に対してばかりでなく, Ag-Sn⁶⁾ や Ag-Cu⁷⁾ などの合金電着物についても認められている。しかしながら, シアン浴からの Ag-Zn 合金電着においてはパルス電解や PR 法電解を適用しても, 肉眼で見る限り電着物の外観は改良されず, Zn 含有率が高い場合には直流電解と同じく灰色で無光沢の電着物しか得られなかった⁸⁾。そこで, 本研究では走査型電子顕微鏡による電着物表面の観察をもとに, Ag-Zn 合金電着物の表面形態に及ぼすパルス電解や PR 法電解の効果を微視的な観点から調べた。また, パルス電解時の電位および電着物組成と陰極電流効率を比較すること

によって, パルス電解の off-time 時に電着物に生じる変化についても検討した。

2. 実 験 方 法

2-1 電着試料の作製

電着試料の作製方法は前報⁹⁾と同様である。すなわち陰極は 3cm×3cm の銅板を用い, PR 法電解の場合のみ電着に先立って Ag ストライクめっきを行なった。Ag-Zn 合金電着浴の組成は, AgCN 8g/l, Zn(CN)₂ 100g/l, NaCN 160g/l, NaOH 100g/l とし, 電解槽および電解電源も前報と同じものを使用して大気開放下で電着を行なった。電着量は 10C/cm² とし, 浴のかくはんはマグネチックスターラーを用いて 920rpm の回転数で行なった。直流電解では浴のかくはんを行なった場合と行わない場合について電流密度を 0.1~3A/dm² の範囲で変化させた。パルス電解では on-time を 0.6~25ms, off-time を 100~400ms, ピーク電流密度を 1~86A/dm² まで変化させた。PR 法電解はカソード電流パルス (i_c) とアノード電流パルス (i_a) の大きさが等しい条件で, 平均カソード電流密度 ($\bar{i}_c$) を 0.4A/dm², パルス繰返し周期を 0.5~500ms, パルス繰返し周期に占めるアノードパルスの比率 (θ'_2/θ'_1) を 10~40% の範囲で変化させた。この場合, (1)式が成立する。

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

* (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-6 chome, Higashi-ku, Fukuoka-shi 812)

ここで、 θ'_1 , θ'_2 , θ' はそれぞれカソード電流パルスの幅、アノード電流パルスの幅およびパルス繰返し周期を示す。(1)式からわかるように、平均カソード電流密度が一定の条件でアノードパルスの比率を変えるためにはピーク電流密度を変化させなければならない。本実験においては、ピーク電流密度は 0.5 から 2A/dm^2 の値となった。

パルス電解条件による電着物組成の変化の傾向からすると、パルス電解においては off-time の間に電着物中の Zn 成分と浴中の Ag 錯イオンとの置換が生じていると思われることを前報⁹⁾において報告した。本実験では、この確認と off-time 時の電着物の化学溶解について調べるために合金浴中でパルス電解条件による陰極電流効率の変化を調べるとともに、合金浴組成から Zn 成分を除いた Ag 単独浴中でパルス電解を行い、陰極電流効率を合金電着の場合と比較した。

2-2 電着合金の分析と観察

電着後の試料は水洗後乾燥し、原子吸光法による組成分析と走査型電子顕微鏡による表面観察を行なった。

2-3 パルス電解時の陰極電位測定

電位測定用の電解槽には容量 250ml の H 型セルを用い、飽和カロメル電極に対する陰極の電位の時間変化をオシロスコープ上へ描かせた。陰極には $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ の銅板を使用し、陽極には $2.5\text{cm} \times 4\text{cm}$ の白金板を使用

した。液のかくはんは電着試料の作製の場合と同じく、マグネチックスターラーを用いて行い、回転数は 620rpm とした。

3. 実験結果および考察

3-1 直流電解

浴のかくはんを行なった条件で電流密度を種々変えた時に、得られた電着物の代表的な表面形態と組成を図 1 に示す。電着物は条件によっては液のかくはん方向に沿った条痕やデンドライトを生じて部分的に組成が異なっていると思われるものもあったが、電着物組成としては一試料全体の平均値を用いた。浴のかくはんを行なった場合、 0.2A/dm^2 まで Zn をほとんど含有しない白色の電着物が得られた。これらの析出物の表面には針状結晶が認められ、その結晶の径と長さは電流密度とともに増大した〔図 1 (a), (b)〕。電流密度が 0.3A/dm^2 では電着物には Zn が 7% 程度含まれるようになり、外観は黄色がかった灰色となったが、電着物の表面には非常に大きな針状結晶が認められた〔図 1 (c)〕。この試料については、大きな針状結晶とそれから成長した小さな針状結晶の組成が異なることが予想されたので、EPMA を用いて Ag と Zn の分布を調べたが、いずれにおいても Ag と Zn の偏在はなかったさらに、電流密度を上げると電着物の Zn 含有率が上昇し、外観は灰色となった。この時の電着物

Fig. 1 Surface appearance of electrodeposited Ag-Zn alloys from agitated bath with direct current and amount of Zinc containing in the electrodeposits

の表面には針状結晶は認められなくなり、図1(d)の素地部分に見られるような粒状の析出物が生じた。電流密度が高くなると、かくはんによって液が当たる側の試料面に黒色のデンドライトが生成し[図1, (d)], このデンドライトは電流密度とともに成長が著しくなり、発生数も増加した[図1(e)]。素地部分の粒状結晶は、 0.6A/dm^2 から 3A/dm^2 (Zn 含有率55%) まで電流密度を上げてても形状に変化は認められなかった。

浴のかくはんを行わなかった場合の電着物の表面形態は、Zn 含有率が同じであればかくはん浴から得られたものと変わらなかった。なお、かくはん浴からは Zn 含有率が最大55%の電着物しか得られなかったのに対し、無かくはん浴からは Zn 含有率が最大69%までのものが得られたが、電着物の表面形態は Zn 含有率が40%程度のものから60%を越えるものまでほとんど変化せず、図1(e)に示すような粒状結晶と大きなデンドライトが認められた。

3-2 パルス電解

パルス電解においては、on-time 25ms, off-time 100 ms を標準条件とした。この条件で得られた電着物の表面形態は、Zn 含有率が同程度であれば直流電解で得られたものとほとんど変わらなかった[図1(a)と図2(a)]。一方、以下に示すように得られた電着物の Zn 含有率が同じであっても、パルス条件が大きく異なる場合には析出物の表面形態が変化した。図2と図3にはかくはん条件下で平均電流密度をほぼ同じ条件とし、パルス条件を変えた場合に得られた電着物の表面形態を示す。この場合の平均電流密度($\bar{i}$)は(2)式で示される。

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

ここで、 i_p はピーク電流密度、 θ_1 , θ はそれぞれ電流パルスの幅とパルス繰返し周期を示す。

図2は平均電流密度が約 0.2A/dm^2 の条件で得られた Zn 含有率が低く、純銀に近い電着物の表面形態を示すが、(a)から(c)へと off-time に対する on-time の比が小さく、ピーク電流密度が大きくなるほど析出物の結晶の角が取れて滑らかとなっているのがわかる。図3は平均

Fig. 2 Surface appearance of Ag-Zn alloys obtained from agitated bath with pulsed current at average current density of 0.2A/dm^2 .

Fig. 3 Surface appearance of Ag-Zn alloys obtained from agitated bath with pulsed current at average current density of 0.5A/dm^2 .

Table 1 Cathode current efficiency and the depositing potential for pulsed current plating.

Zn in deposit (wt %)	Peak current density (A/dm ²)	On-/Off-time (ms)	Average current density (A/dm ²)	Cathode current efficiency (%)	Electrode potential (V vs SCE)	
					E off-time	E on-time
0.6	1	25/100	0.20	99.5	-0.95	-1.43
0.3	4	25/400	0.24	91.6	-0.90	-1.62
0.2	20	1/100	0.20	89.1	-0.99	-1.71
9.1	4	25/200	0.44	91.7	-1.08	-1.66
9.2	50	1/100	0.50	87.1	-1.13	-2.16
11.1	86	0.6/100	0.51	87.8	-1.15	-2.18

電流密度を約 0.5A/dm² とした時に得られた Zn 含有率約 10% の電着物の表面形態を示す。この場合も on-time/off-time の値が小さく、ピーク電流密度が大きくなるほど針状の析出物の結晶が丸くなっており、析出物が溶解しているように見える。

シアン浴からの Ag-Zn 合金の析出は規則型析出であって、Ag の析出が拡散支配となる状況下で Zn の析出が起ること、およびこの合金析出の機構がパルス電解や PR 法電解においても変化しないことを既に報告した⁹⁾。このような合金析出の機構が成立しているとする、Ag-Zn 合金電着物中の Zn 含有率は電着が行われている電位が卑になるほど高くなると考えられる。そこで、パルス電解において実際に電着が行われている電位をオシロスコープを用いて測定し、その電位から予想される電着物組成と電解後に得られた電着物の組成とを比較することにより、上記のような off-time 時における電着物の変化について以下検討した。

表 1 には図 2, 3 に示した電着物の陰極電流効率および電着時の電位を示す。電着時の電位 E on-time は電流パルスの立下り直前の電位からオーム損による電位降下分を除いた電位であり、E off-time は電流パルス立上り直前の電位である。平均電流密度が同じであっても、実際に電着が起っている電位 (E on-time) はピーク電流密度が大きくなるほど卑になっている。この電位の移行はピーク電流密度が大きい場合、一部濃度過電圧の増加分を含むが、ピーク電流密度の増大に伴い Zn 析出の過電圧も増大すると考えられ、合金の Zn 含有率は高くなると予想される。ところが実際に得られた電着物は、平均電流密度が同じ場合にはほぼ同じ組成となった。これは Ag に比べて卑な金属である電着物中の Zn が off-time の間に浴中の Ag 錯イオンおよび溶存酸素の還元をカソード反応して酸化溶解すると考えれば理解できる。また同じ平均電流密度での陰極電流効率は、on-time/off-time 比が小さく (従ってピーク電流密度が大きくなるほど低下している。これは電極電位がより卑になるほど水素ガスの発生が著しくなることも原因の

Fig. 4 Effect of off-time on the cathode current efficiency for the electrodeposition of silver.
Peak current density : 1A/dm², agitated.
○ : silver deposition. ● : silver-zinc alloy deposition.

一つと考えられるが、一方では析出した Ag が浴中へ化学溶解したためとも考えられるので、Ag 単独浴を用いてこの効果を調べた。

Ag 単独浴でピーク電流密度を 1A/dm², on-time を 25 ms 一定とし、off-time を 100~400ms の範囲で変化した時の陰極電流効率の変化を図 4 に示す。Ag 単独浴においても off-time が長くなるほど陰極電流効率は低くなった。off-time が長くなるほど on-time 時に陰極近傍で生じた Ag イオン濃度の減少が回復される効果が大きいと考えられるので、この結果は一度析出した Ag が off-time の間に化学溶解することを示している。これより、Ag-Zn 合金電着物において on-time/off-time 比が小さいほど析出物が丸んでいたのは、off-time の間に析出物の化学溶解および Ag の置換析出が生じたためであると考えられる。また図 4 中の黒丸は、Ag 単独浴と同一のパルス電解条件で合金浴から得られた電着物の陰極電流効率を示す。この時得られた電着物の組成は、Zn が 0.6% とほぼ純銀に近いものであったので、これと Ag 単独浴で得られた電着物の陰極電流効率の差

(約10%)は off-time 時における Zn 成分と Ag 錯イオンとの置換の程度を示すものと考えられる。このようにパルス電解の off-time 時に電着物中の卑金属成分が浴中の貴金属イオンと置換したり、析出物が化学溶解するという現象は、Ag-Sn 合金のパルスめっき⁹⁾やシアン浴からの Au のパルスめっき⁹⁾の際にも認められることが報告されている。

3-3 PR 法電解

PR 法電解は、パルス電解で認められた off-time 時における電着物の化学溶解の代わりにアノード電流パルスを加えて析出物をアノード溶解し、これによって電着物表面を平滑化することを目的として Ag-Zn 合金電着へ適用したものである。図 5 (a)に PR 法電解で得られた電着物の表面形態を示す。PR 法電解においては、平均カソード電流密度が同じであれば、パルス繰返し周期やパルス繰返し周期に対するアノード電流パルスの比率 (θ_a/θ_c) を変化させても電着物組成がほとんど変化しないことはすでに報告した⁹⁾。PR 法電解によって得られた電着物は、表面形態についても組成と同じ傾向を示し、平均電流密度が等しい条件であれば、アノード電流パルス幅の比率を 10%から 40%、パルス繰返し周期を 0.5ms から 500ms まで変化させても表面形態は図 5 (a)と同様で、小さな粒状の析出物と大きな球状の析出物が認められた。また図 5 には PR 法電解で得られた電着物とほぼ同じ Zn 含有率を有する直流電解とパルス電解で得られた電着物の表面形態を比較のために示す。前述のように、on-time/off-time 比が 0.25 となるパルス電解条件で得られた電着物の表面形態は、電着物中 Zn の含有率が同じであれば直流電解と変わらない。しかしながら、PR 法電解で得られた電着物には、直流電解やパルス電解と似た形状を有する小さな粒状析出物の他にアノ-

ード溶解して丸くなったような析出物が数多く存在している。このように微視的に観察すれば、アノード電流パルスによって析出物を溶解するという試みに対する効果はあったことになるが、肉眼による観察では、PR 法電解で得られた電着物も直流電解やパルス電解で得られた電着物も、Zn 含有率が同じならば外観は同じであった。これより、アノード電流パルスやパルス電解が電着物の表面形態に及ぼす効果は、肉眼で判別できるほどには大きくないと言える。

4. 結 言

直流電解とパルス電解および PR 法電解によってシアン浴から得られた Ag-Zn 合金電着物の表面を走査型電子顕微鏡を用いて観察し、電着物の表面形態に及ぼすパルス電解や PR 法電解の効果について微視的な観点から調べた。またパルス電解時の電位および電着物組成と陰極電流効率を比較することによって、パルス電解の off-time の間に電着物に生じる変化について調べた。

直流電解で得られた Ag-Zn 合金電着物の表面には Zn 含有率が 10% までは大きな針状結晶、それ以上の Zn 含有率では粒状の析出物とデンドライトが認められる。パルス電解 (on-time/off-time=0.25) で得られた電着物の表面形態は、Zn 含有率が同じ場合には直流電解で得られたものと変わらないが、on-time/off-time 比を小さく (ピーク電流密度を大きく) するほど、off-time 時に電着物中の Zn 成分と浴中の Ag 錯イオンとの置換や析出物の化学溶解が進行する。平均カソード電流密度が等しい条件の PR 法電解によって得られた電着物は、パルス繰返し周期やアノード電流パルス幅の比率によらず、ほぼ同じような表面形態を示す。直流電解やパルス電解で得られた組成の等しい電着物と比較すると、PR

(a) PR plating Zn 47.8%
anodic pulse/cathodic pulse
=1ms/4ms
 $i_c=0.4\text{A/dm}^2$
 $i_c=i_a=0.67\text{A/dm}^2$

(b) DC plating Zn 47.3%
 0.3A/dm^2

(c) PC plating Zn 39.9%
on-time/off-time= 25ms/100ms
 $\bar{i}=0.4\text{A/dm}^2$
 $i_p=2.0\text{A/dm}^2$

Fig. 5 Change in the surface appearance of Ag-Zn alloys obtained from quiescent bath with various kinds of current.

法電解で得られた電着物にはアノード溶解によって丸くなったような析出物が数多く認められる。微視的に観察すると、パルス電解やPR法電解によって電着物の表面形態に変化を生じるが、この変化は肉眼で判別できるほどには大きくない。

(1982-2-8 受理)

(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)

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	$1\text{ml}=10^{-6}\text{m}^3$
濃 度	g/l	$1\text{g/l}=1\text{kg/m}^3$
電流密度	A/dm ²	$1\text{A/dm}^2=10^2\text{A/m}^2$

文 献

- 1) N.Ibl, J.C.Puippe, H.Angerer ; Electrocrystallization in Pulse Electrolysis, *Surf. Technol.*, **6**, 287 (1978)
- 2) P.C. Andricacos, H.Y.Cheh, H.B.Linford ; Application of Pulsed Plating Techniques to Metal Deposition, *Plat. Surf. Finish.*, [9], 44 (1977)
- 3) C.C. Wan, H.Y. Cheh, H.B. Linford ; The Application of Pulsed Plating Techniques to Metal Deposition, *Plating*, [6], 559 (1974)
- 4) ラム・チュー・ラン, 大野 淑, 佐治 孝, 春山志郎 ; 酸性浴におけるすずのパルスめっき, 本誌, **32**, 64 (1981)
- 5) 福本幸男, 北西弘幸, 林 忠夫 ; パルス電解法による銀の電析反応, 本誌, **32**, 302 (1981)
- 6) H. Leidheiser Jr., A.R.P. Ghuman ; Pulse Electroplating of Silver-Tin Alloys and the Formation of Ag₃Sn, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 484 (1973)
- 7) 丹野益男, 鈴木 隆 ; 銀-銅合金メッキ法, 公開特許公報, 昭54-141346
- 8) 加来久幸, 原 賢治, 八百周作, 福島久哲, 東 敬 ; シアン浴からの Ag-Zn 合金の析出挙動, 本誌, **33**, [11] 562 (1982)
- 9) H.Y. Cheh ; Electrodeposition of Gold by Pulsed Current, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 551 (1971)