パルスめっきによる亜鉛の電析形態

ラム・チュー・ラン*, 小池 旭**, 大野 淳***, 春山 志郎***

Morphology of Pulse-Plated Zinc Deposit

Trieu Lan LAM*, Akira KOIKE**, Izumi OHNO***, Shiro HARUYAMA***

The morphology of pulse electrodeposited zinc from acidic zinc sulfate baths without the presence of additives has been studied by means of scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The zinc deposit exhibited a bright smooth surface at an appropriate pulse condition. The current efficiency of this pulse plating increased beyond that of d-c plating with increasing the average current density at low duty cycles. The grain size of zinc deposit was also dependent on the average current density and pulse time. It decreases with increasing the average current density. At constant average current density and pulse width, the grain size decreased with decreasing the duty cycle. The reduction of grain size at appropriate pulse condition was explained in terms of an enhanced nucleation rate resulting from high overpotential attainable in pulse plating. The preferred orientation of the zinc deposit changed with increasing the average current density in the order $[0001]$, $[11\bar{2}0]$ and $[10\bar{1}0]$, which is consistent with that of Pangarov's theory based on nucleation energetics.

1. ま え が き

前報においてパルスめっきによるスズの電析形態について報告し^{1),2)}, 良好なめっき膜は, 適当なパルス幅の時, 小さい duty cycle (小さい on-time (t_{on})/off-time (t_{off})比)で得られ, その特徴は 1) 添加剤の存在なしで樹枝状晶が発生せず, 2) 平滑な, 3) porosity の少ない, 4) 結晶粒の小さい皮膜が, 場合によっては, 5) 高い電流効率で得られることを報告した。

この種の研究では, Ibl³⁾らは銅, パラジウム, カドミウムならびに金のパルスめっきにおける析出形態について報告し³⁾, 析出物の表面形態に及ぼす on-time, off-time の影響は金属によって異なるが, パルス電流密度を上げると, すべての金属に共通に析出結晶粒子は微細化する傾向があると述べている。さらに Krivtsov⁴⁾はパルス電解では短い on-time を用いることにより電流密度を高くすることができるので, ニッケル, 鉄, 銅および亜鉛の平滑めっきが得られると報告している。最近, 福本⁵⁾は亜鉛のパルスめっきによる粒子の微細化に対する過電圧と吸着の役割について検討し, on-time 中および off-time 初期のカソード過電圧がパルスめっき結晶粒子の微細化にもっとも強く影響する因子であろうと述べている。

パルス電解によって得られる析出層の特長は, 主としてパルスの on-time に形成された拡散層が off-time 中に緩和することによると考えられ, その考え方に沿った解析が Cheh⁶⁾, Popov⁷⁾ らによって行なわれている。しかし上に述べたパルスめっきの特徴である結晶粒微細化効果については, 拡散の取扱いから説明するのは困難である。パルスめっきでは, 実質的に極めて高いパルス電流 (したがって高過電圧) が用いられるので, その電析形態には第 1 に溶液内拡散, 第 2 には結晶核の発生, 第 3 にはその成長の過程が大きな影響を持っていると考えられる。これらの現象の理論的解析は別に報告することとし, 本報告では, 酸性浴からの亜鉛の電析についてパルス条件の電流効率, 分極特性, 析出形態ならびに結晶配向性に与える影響について報告する。

2. 実験方法

電解液は試薬特級の硫酸亜鉛 0.5M ならびに硫酸 0.01M の混合溶液を活性炭処理して, 添加剤なしで用いた。分極測定の際には, 電導度を上げるために 1 M の硫酸ナトリウムを加えた液を使用した。陰極は $1 \times 5 \text{ cm}^2$ の長方形リン青銅板を用い, 極面積 1 cm^2 を残して他の部分は絶縁して使用した。電流効率の測定ならびに表面観察をする場合には, 前処理としてエメリー #1500 研摩後, 電解脱脂, 電解研摩したのちめっきを施した。

パルス電源は北斗電工製 (HC-113型, 最大出力 20A) を使用し, on-time 1~100ms, off-time 100~400ms,

* 現) 東新工業株式会社 (〒226 横浜市緑区川和町638) Toshin Ind. Co. Ltd. (638 Kawawa, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 226)

** 現) 協栄産業株式会社 (〒143 東京都大田区平和島6-1-1) Kyoei Sangyo Co. Ltd. (6-1-1 Heiwajima, Ootaku, Tokyo 143)

*** 東京工業大学総合理工学研究科 (〒227 横浜市緑区長津田町4259) Tokyo Institute of Technology, The Graduate School at Nagatsuta (4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 227)

duty cycle 1~100% の範囲で、これらのパルス条件と、平均電流密度(i_{av}) $0.005 \sim 0.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の組み合わせにより電流量を30クーロンと一定として電解を行なった。電流効率 はめっき前後の陰極試片の重量測定から計算して求めた。表面観察は日本電子製走査電子顕微鏡(JEOL, 15S型) およびユニオン光学製干渉コントラスト顕微鏡(ME-1807型) を用いて電極中央部を写真撮影して行なった。

分極測定は直径0.3cmの白金円盤電極を電解脱脂後あらかじめ亜鉛めっきした電極を陰極とし、前報と同様にカレントインタラプタ法により随時 ohmic loss を測定して電極電位を補正した。陽極には白金線スパイラルを用いた。

さらに電析物の結晶配向性を日本電子製X線回折装置(JEOL, JDX-8S)により調べた。X線はNi フィルターによる $\text{CuK}\alpha(36\text{kV}, 16\text{mA})$ 線を使用した。電析物の優先配向は前報²⁾ に述べた Wilson らの方法により求めた。

3. 結果および考察

3-1 電流効率に及ぼすパルス条件の影響

亜鉛のパルスめっきにおいて、duty cycle を20%と一定にして、平均電流密度(i_{av}) を $0.005 \sim 0.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、on-time を 1, 10, 100ms とした時の電流効率を直流めっきの場合と比較して図1に示す。

平均電流密度が $0.005 \sim 0.05 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の範囲では、直流めっきにおける電流効率はほぼ一定であるが、パルスめっきの場合は直流めっきの場合より低く、平均電流密度の増加にともない電流効率は多少増加する。これは平均電流密度が低い場合は、パルスめっきでは off-time の間に析出した亜鉛の腐食が起こるためであると考えられる。とくに、めっき初期には陰極表面は完全に被覆されないため off-time の間に局部電池により亜鉛の再溶解が促進されるものと思われる。パルス電流が電気二重層を充電することによる電流効率の低下は、本研究におけるパルス条件では無視できる。

平均電流密度が $0.05 \sim 0.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の範囲では、直流めっきでは限界電流密度に達し、水素発生が起こるので電流密度は低下するが、パルスめっきでは一定 duty cycle で on-time を短かくすると濃度分極が抑制できるので電流効率は減少しない。

次に、平均電流密度を $0.02 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ と一定とし、duty cycle を 1~40% と変化させた時の電流効率を図2に示す。Duty cycle が10%以上では、電流効率はパルス幅にほとんど依存しない。Duty cycle が10%以下になると、すなわち off-time を長くすると、前項で述べたように電流効率は低下する。

パルス電流密度を $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、on-time を 1, 10, 100

Fig. 1 Effect of average current density on current efficiency of zinc pulse plating, duty cycle 20%.

Fig. 2 Effect of duty cycle on current efficiency of zinc pulse plating at average current density $0.02 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Fig. 3 Effect of off-time on current efficiency of zinc pulse plating at average current density $0.05 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Fig. 4 Effect of average current density on orientation index of pulse-plated zinc. (a) direct current plating, (b) pulse plating (on-time 10ms, duty cycle 20%).

Fig. 5 Effect of duty cycle on orientation index of pulse-plated zinc at on-time 10ms. (a) average current density $0.02 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, (b) $0.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Fig. 6 Effect of duty cycle on electrode potential in zinc pulse plating at average current density (— $0.02 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $0.05 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Fig. 7 Effect of pulse current density on orientation index of pulse-plated at on-time 10ms. (a) duty cycle 10%, (b) 1%.

msとした時の電流効率と off-time の関係を図3に示す。一定の off-time では、on-time を短くすると電流効率は減少する。これは前に述べたように、off-time の間に析出物の溶解が進むからである。

3-2 パルス条件と優先配向

亜鉛の電析物の配向指数と平均電流密度 (i_{av}) の関係を直流めっきの場合(a)ならびにパルスめっき (on-time 10ms, duty cycle 20%) の場合(b)について図4(a)(b)に示す。このパルス条件では直流めっきの場合と大きな差異はないが、いずれの場合も電流密度を上げると(1120)面の強い配向性がみられる。

次に、on-time を 10ms と一定にして、平均電流密度を 0.02 , $0.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の条件における配向指数と duty cycle の関係を図5(a)(b)に示す。Duty cycle が大きい場合は(0002)面と(1120)面に配向性がみられ、duty cycle が小さくなるに従って(0002)面の配向性が弱くなり、

(1120)面の配向性が強くなる。Duty cycle が10%以下になると(1120)面の配向性は減少し、(1010)面の配向性が現われてくる。さらに duty cycle が1%の場合には、平均電流密度が大きい程(1010)面の配向性が強くなる(図5-b)。

平均電流密度一定で duty cycle が小さいということは、パルス電流密度が大きいことを意味しており、したがって析出の過電圧も高い。図6に duty cycle を変化した時の過電圧の変化を平均電流密度 $0.02 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (a) と $0.05 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (b) の場合について示す。Duty cycle が小さい程過電圧は高く、また平均電流密度の増加によって過電圧は増大するので図5に示す配向性の変化は duty cycle の変化の効果によるものというよりむしろ過電圧の変化によるものと思われる。

On-timeを10msおよび duty cycle を1あるいは10%と一定にし、パルス電流密度(I_p)を $0.2 \sim 1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の範囲で変化させたときの配向指数と I_p の関係を図7に示す。これらの結果から優先配向軸は、スズの場合と同様に²⁾パルス電流密度に依存することがわかる。すなわち、低いパルス電流密度域($I_p = 0.2 \sim 0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)では電析物は $[11\bar{2}0]$ 軸と $[0001]$ 軸方向に配向性を示し、 $I_p = 1 \sim 5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の範囲では $[0001]$ 軸方向の配向性が弱くなり $[11\bar{2}0]$ 軸方向の配向性が強くなる。さらに高いパルス電流密度域($I_p = 5 \sim 10 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)では、 $[10\bar{1}0]$ 軸方向に配向性を持つ電析物が現われてくる。

エネルギー論に基づく Pangarov⁸⁾の説によると、六方晶である亜鉛の優先配向軸は、過電圧の増加とともに $[0001] \rightarrow [11\bar{2}0] \rightarrow [10\bar{1}0]$ のように変化すると述べているが、本実験で得られた結果はスズの場合と同様に、Pangarovの理論と定性的によく一致することがわかる。

4. 電析物の表面観察

亜鉛のパルスめっきにおいて、物質移動の電析形態に及ぼす影響を回転電極を用いて検討した。図8に on-time, duty cycle 及び回転数を変化させ、それぞれの限界電流密度条件で得られた析出形態の顕微鏡写真を示す。ここでパルス電解での限界電流密度とは、パルス末端で反応物質の表面濃度が0になる電流密度をいう。

写真(a), (b)は、亜鉛の直流めっきにおいて回転効果について調べたものであるが、回転数を500から5000rpmに上げると、粗い結晶の析出が多少抑制できることがみられる。写真(c), (d)はパルスめっきにおいて回転数, on-time を一定としたときの duty cycle の影響を示す。Duty cycle が大きい場合には、素地全面に細かい樹枝

	on-time (10^{-3} s)	off-time (10^{-3} s)	duty cycle (%)	i_{av} ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	i_p ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
a	d. c.	---	100	0.02	---
b	10	15	40	0.02	0.05
c	10	1000	1	0.02	2
d	100	50	---	---	0.5
e	100	300	---	---	0.5
f	1	50	---	---	0.5

Fig. 8 Microscopic photographs of zinc deposit.

状晶の析出が見られ、直流の場合と同じように電極回転の影響が見られるが、duty cycle が1%では微細結晶の析出となり、回転の影響は殆ど見られない。写真(d), (e), (f)は duty cycle 1%, 回転数 500rpm と一定として on-time を20, 10, 1ms と変化させた場合の表面写真で、on-time が1ms と小さいときにもっとも一様な微細結

Table 1 Thickness of diffusion layer δ and δ_t .

rotation speed (r p m)	500	1000	3000	5000	
δ (10 ⁻⁴ cm)	21	15.2	8.80	6.84	
t_p (10 ⁻³ s)	0.1	0.5	1	5	10
δ_t (10 ⁻⁴ cm)	0.36	0.81	1.15	2.6	3.64

晶の析出が得られることがわかる。ここで on-time を小さくすると限界電流密度が上昇し、したがって高い活性化過電圧でめっきしていることになる。

パルスめっきにおける物質移動に関する解析は別に報告するが⁹⁾、一般に拡散層の厚さ δ が非常に薄い場合には、拡散層は電極表面の凹凸に沿って成長し、電極表面における電流線分布は均一になり、したがってめっき層も均一となるが、拡散層の厚さ δ が電極表面の凹凸と同程度であれば、球状拡散により電流線分布は凸部に集中して、その結果針状晶、樹枝状晶あるいは粉末状晶などが発生すると考えられている。

回転円盤電極における限界電流密度 $i_{d,1}$ および定常拡散層厚さ δ は次式の理論式で表わされる¹⁰⁾。

$$i_{d,1} = \frac{-0.554FD^{1/2}\nu^{-1/2}\omega^{1/2}C_0}{[0.893+0.316(D/\nu)^{0.86}]} \quad (1)$$

$$\delta = 1.80[0.893+0.316(D/\nu)^{0.86}](D/\nu)^{1/2}(\nu/\omega)^{1/2} \quad (2)$$

ただし、 ν : 動粘度、 ω : 回転速度

また、拡散律速条件では、電流印加と同時に非定常拡散層厚さ δ_t は(3)式に従って時間と共に成長する¹¹⁾。

$$\delta_t = \sqrt{2Dt_{on}}$$

したがって、on-time および duty cycle が共に小さい場合には、off-time の間に拡散層が緩和し、金属イオンの表面濃度はバルク濃度まで回復するので、パルス端末における δ_t は(3)式で与えられる。(2)および(3)式から求めた δ および δ_t を表 1 に示す。パルス電解では、duty cycle の十分小さい条件では、 $\delta_t < \delta$ となるような t_{on} を選べば、回転の影響は現われないはずである。表 1 からわかるように通常のパルス条件では、非定常拡散層 δ_t の最大厚さは、 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ cm の程度で、定常拡散層厚さ δ より 1 桁小さい。そのため、表面の凹凸化、デンドライトの発生などの原因となる球型拡散が抑制されることになる。このような条件で、添加剤を含まない酸性浴中で、パルスめっきにより極めて平滑な亜鉛めっきを行うことができた。

平均電流密度、on-time、off-time、duty cycle を広い範囲で変化させた時のミクロな析出形態を走査電子顕微鏡により観察した。その典型的な例を図 9 に示す。いずれの電析物も肉眼的には極めて平滑な面である。写真(a)

は、平均電流密度 $0.02A \cdot cm^{-2}$ の直流めっきの面である。直流めっきでは、大きい六角板状結晶の重なった析出面を示している。これに対し、同一平均電流密度 $0.02A \cdot cm^{-2}$ で on-time を 10ms と一定にし、duty cycle が 40 および 1 % のパルス条件で得られた表面写真を(b), (c)に示す。Duty cycle を減少させると、めっき面に現われる六角板状結晶は小さくなり、その厚さ

も薄くなる。特に写真(c)に見られるように、duty cycle が 1 % では、小さく薄い六角板状結晶が重なり合い、不整境界を持つ大きい面を形成する傾向が見られた。また、平均電流密度を $0.5A \cdot cm^{-2}$ 、on-time を 100ms と一定にして、off-time が 50 および 300ms のパルス条件で得られた表面写真(d), (e)を見ると分るように、off-time が短い場合には、直流と同様に大きい六角板結晶を持つめっき面が現われる。しかし off-time を長くすると六角板状結晶は重なり合い、大きな段差のある不整境界を持つめっき面が現われる。さらに、off-time 50ms において、on-time を 1ms とした時の表面写真を(f)に示す。on-time を小さくすると、off-time を長くした場合と同様に結晶型がくずれる傾向が見られた。

以上の結果を考察すると、一定の平均電流密度では、duty cycle を減少させると図 6 に示したように過電圧が増大する。パルスめっきにおける核発生に関する研究¹²⁾によると、過電圧の増大とともに核発生の限界核半径および限界自由エネルギーは減少し、核発生速度は指数関数的に増大する。それ故、上に述べたパルス電流による電析物の微細化効果は電流密度の増加、すなわち過電圧の増大により、微細な結晶核がランダムに早い速度で発生することによるものと思われる。

5. ま と め

亜鉛のパルスめっきにおける電流効率、電析物の結晶配向性、表面形態について検討した結果、つぎの点が明らかとなった。

亜鉛パルスめっきの電流効率は低い平均電流密度域では直流めっきに劣るが、適当なパルス条件では、高平均電流密度での電流効率は直流に比しはるかに優れている。

電析物の優先配向性は直流めっきの場合と本質的には変わらず、Pangarov の説と良く一致し、パルス電流密度、すなわち過電圧に依存する。低い平均電流密度域では[1120]軸と[0001]軸方向に配向性を示し、中間の平均電流密度範囲では、[1120]軸方向の配向性が強くなり、さらに高い平均電流密度域では[1010]が優先配向軸となる。

走査電子顕微鏡観察による亜鉛めっきの表面形態は一定平均電流密度では、duty cycle を小さくする程結晶

粒径は小さくなる。すなわちパルス条件を選ぶことにより、パルス電流密度を増大させ、高い活性化過電圧でめっきすることにより、添加剤なしで微細結晶粒よりなる平滑亜鉛めっきが高電流効率で得られる。

(昭和57年3月、本協会第65回学術講演大会にて発表)

(1983-1-25 受理)

文 献

- 1) L.T. Lan, 大野 淳, 佐治 孝, 春山志郎; 金表誌, **32**, 64 (1981)
- 2) L.T. Lan, 大野 淳, 佐治 孝, 春山志郎; 金表誌, **33**, 29 (1982)
- 3) J. Cl. Puippe and N. Ibl; *Plating*, **67**, 68 (1980)
- 4) A.K. Krivtsov; Trudy Ivanosk. Khim. Technol. Inst., **7**, 87 (1958)
- 5) 福本幸男, 藤田実, 林忠夫; 金表誌, **33**, 584 (1982)
- 6) H.Y. Cheh; *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 551 (1971)
- 7) K.I. Popov, M.D. Maksimović and B.M. Ockoljić; *Surface Technology*, **11**, 99, 111 (1980)
- 8) N.A. Pangarov; *J. Electroanal. Chem.*, **9**, 70 (1965)
- 9) L.T. Lan, 大野 淳, 春山志郎; めっき技術研究会資料, 金属表面技術協会 (1982.7)
- 10) V.G. Lvich, "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall (1962)
- 11) P. Delahay, "New Instrumental Method in Electrochemistry", Interscience (1954)
- 12) L.T. Lan, 大野 淳, 春山志郎; 電気化学, **51**, 167 (1983)

	on-time (10^{-3} s)	duty cycle (%)	rotation speed (rpm)	i_p , lim & i_d , lim ($A \cdot cm^{-2}$)
a	d. c.	---	500	0.32
b	d. c.	---	5000	0.88
c	20	40	500	0.5
d	20	1	500	1.5
e	10	1	500	2.0
f	1	1	500	4.7

Fig. 9 Electron microscopic photographs of zinc deposit.