Quadrol を含むピロリン酸浴からの銅-亜鉛合金めっき

藤原 裕*, 榎本 英彦*

Electrodeposition of Cu-Zn Alloys from Pyrophosphate Baths Containing Quadrol

Yutaka FUJIWARA* and Hidehiko ENOMOTO*

The effects of pH and the addition of Quadrol on the electrodeposition of Cu-Zn alloys from pyrophosphate baths were studied. Copper was preferentially deposited from the baths without Quadrol. Addition of Quadrol up to 0.3M and KOH caused a decrease in the Cu content of the deposits and a less noble shift in deposition potential. Consequently, deposits containing 70-80% Cu were obtained over a wide range of bath composition at pH of 11.0. The relation between the composition of deposits and deposition potentials was discussed on the basis of a potential-pH diagram for Zn in Cu 70%-Zn 30% alloy. Preferential deposition of Cu was suppressed when the deposition potential was sufficiently less noble for Zn to exist in the metallic form.

1. 緒 言

銅-亜鉛合金（黄銅）めっきは、黄金色の装飾めっきとして広く用いられている。また、ラジアルタイヤ用鋼線のゴムとの接着性を向上させるためにも使われている。しかし、工業的に用いられている黄銅めっき浴はほとんどがシアン化物浴であり、その毒性が問題である。シアン化合物を含まない黄銅めっき浴についての研究は多いが¹⁾、大規模な工業化の例はない。たとえば、Sree および Rama Char²⁾ は、ピロリン酸浴がシアン浴に匹敵すると報告している。しかし、ピロリン酸浴では銅が著しく優先析出するため、Rama Char らが最適としている浴組成は、銅イオン濃度が亜鉛イオン濃度に比べてきわめて小さいものである（Cu : 0.025M, Zn : 0.3M）。したがって、優先析出する銅の制御が困難であり、工業的に使用できない。ノーシアンの黄銅めっき浴を工業的に使用可能なものにするためには、銅の優先析出を抑えなければならない。

筆者らは、ノーシアン黄銅めっき浴の実用化を目的としてピロリン酸浴を検討し、N,N,N',N'-テトラキス-2(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン（以下、Quadrol と略称する。）の添加によって銅の優先析出を抑制できることを見出した。本報では、Quadrol を加えたピロリン酸浴の浴組成と電析物組成の関係について調

べ、電流電位曲線から Quadrol の作用について考察した。

2. 実験方法

用いた溶液の基本組成および電解条件を表1に示す。Quadrol は旭電化工業製アデカオドロール、ピロリン酸カリウムは半井化学製1級相当試薬、それ以外は全て特級試薬を用いた。pH の調整には KOH または H₂SO₄ を用いた。電析合金組成の検討には、表1の合金浴を用いて、変動因子のみを目的に応じて変化させ、白金めっきチタン板を陽極として金板上に電析させた。200C/dm² 電解して得られた電析物を 50vol% の HNO₃ に溶解し、原子吸光法によって合金組成を決定した。

電流電位曲線の測定は、定電流法によって行い、液温度50℃、無かくはんとした。電流を設定して数分以内に、定常値に落着いた電位を読みとり、設定電流値を順次上昇させた。作用極には銅板、対極には金板、参照電極

Table 1 Bath composition and operating conditions

	Alloy Bath	Zn Bath	Cu Bath
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.1M		0.1M
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.1M	0.1M	
K ₄ P ₂ O ₇	0.5M	0.5M	0.5M
Quadrol	0 or 0.1M	0 or 0.1M	0 or 0.1M
pH	as prepared or 11.0		

50℃, 0.5A/dm², no agitation

* 大阪市立工業研究所 (〒536 大阪市城東区森之宮1-6-50)
Osaka Municipal Technical Research Institute (6-50,
Morinomiya 1-chome, Joto-ku, Osaka 536)

には Luggin 管、塩橋を介した飽和 KCl 中の銀-塩化銀電極を用いた。作用極は有効表面積 1cm^2 を残してマスキングしたものであり、パフ研磨、電解脱脂を行った後、混酸 ($\text{HCl } 20\text{ml/l}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 80\text{ml/l}$, $\text{HNO}_3 \text{ } 100\text{ml/l}$) に1分間浸せきして化学研磨し、水洗して実験に供した。

3. 実験結果

3-1 電析物の合金組成

溶液中の硫酸銅および硫酸亜鉛の合計濃度を 0.2M に固定して両者の濃度比を変え、得られる電析物の合金組成を調べた。銅イオン濃度比と電析物の銅含有率の関係を図1に示す。図中の破線は、溶液中の金属濃度比と電析物の合金組成が等しいことを示す composition reference line (C.R.L.)³⁾ である。プロットはいずれも composition reference line よりも上方にあり、これらの溶液からの電析過程は、貴な金属である銅が卑な金属である亜鉛より優先的に析出する正常型共析⁴⁾であることを示している。

Quadrol を含まない溶液では、銅の優先析出が特に著しく認められた。図には pH 調整を行わない場合の結果を示した。これらの溶液の pH は $9.3\sim 9.7$ の範囲であり、銅濃度の小さい溶液の方が pH 値は大きい。また、これらの溶液では、pH を 7.5 から 11.2 まで変化させても電析物の合金組成はほとんど変化せず、銅の著しい優先析出は溶液の pH によらずに認められた。

Quadrol を 0.1M 含む溶液では、溶液の pH を調整しない場合、Quadrol を含まない溶液と同様に、著しい銅の優先析出が認められた。これらの溶液の pH は、

Fig. 1 Relation between composition of bath and composition of deposit.

$[\text{CuSO}_4] + [\text{ZnSO}_4] = 0.2\text{M}$, $[\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7] = 0.5\text{M}$

Quadrol を含まない場合より $0.2\sim 0.4$ 上昇し、 $9.5\sim 10.1$ の範囲であった。銅濃度の小さい方が高 pH であった。

一方、pH 11.0 に調整すると銅の優先析出はかなり抑制され、溶液中の銅イオン濃度比が $20\sim 60\%$ の広い範囲で、実用黄銅に近い、銅含有率 $70\sim 81\%$ の電析物が得られた。

基本組成の溶液で Quadrol 濃度を变化させた場合の電析物の合金組成の変化を図2に示す。pH 調整を行わない場合、Quadrol 濃度を 0 から 0.3M まで変化させると、溶液の pH は 9.3 から 9.7 まで変化した。これらの溶液からは、Quadrol 濃度によらずに著しい銅の優先析出がみられ、電析物の銅含有率は $93\sim 95\%$ であった。

それに対して、pH 11.0 に調整した場合には、溶液中の Quadrol 濃度の増加とともに電析物の銅含有率は低下した。Quadrol 濃度 0.1M 以上では、亜鉛含有率 $20\sim 30\%$ の電析物が得られた。

以上の結果から、錯化剤としてピロリン酸カリウムのみを含む溶液では銅が著しく優先析出するが、Quadrol を加え、さらに pH を 11.0 に調整することによって、銅の優先析出をかなり抑制できることがわかった。そこで、電流電位曲線を測定し、Quadrol の作用機構について検討した。

3-2 電流電位曲線

Zn 浴の電流電位曲線を図3に示す。全電流電位曲線は Quadrol の添加によって貴な方向に移行した。これらの電流電位曲線は、pH を $9\sim 12$ の範囲で変化させてもほとんど変化しなかった。Zn 浴では電流効率が小さい

Fig. 2 Effect of Quadrol concentration on the composition of deposits.

$\text{CuSO}_4 \text{ } 0.1\text{M}$, $\text{ZnSO}_4 \text{ } 0.1\text{M}$, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 \text{ } 0.5\text{M}$

ため、Quadrol 添加による電流電位曲線の貴な方向への移行は、亜鉛の析出速度の増大によるのか、水素発生量の増大などの副反応によるのかは全電流電位曲線からは判断できない。そこで、一定電気量電解後の電析量から亜鉛電析についての部分電流を求めた。図3には、亜鉛電析についての部分電流電位曲線を破線で示した。亜鉛の析出電位は、Quadrol の添加によって貴な方向へ移行したことがわかる。Purin⁹⁾は、ピロリン酸浴へのエチレンジアミンまたは塩化アンモニウムの添加によって亜鉛の析出電位が貴な方向へ移行することを報告し、これは、添加物の吸着により不動態皮膜の形成が妨げられたためであると推論している。Quadrol もピロリン酸浴からの亜鉛電析に対してエチレンジアミンなどと同様の作用を持つと考えられる。

Cu 浴 (表1) の電流電位曲線を図4に示す。電流密度が 0.2 A/dm^2 以下の場合には、Quadrol 添加および pH の上昇によって銅の析出電位は卑に移行した。Quadrol は強アルカリ溶液中で銅イオンと安定な錯体を形成することが知られており⁶⁾、析出電位の移行は銅-Quadrol 錯体の形成によるものと思われる。しかし、本研究で電析実験を行った 0.5 A/dm^2 では、銅の析出電位は、Quadrol の添加および pH の上昇によってほとん

ど変化しなかった。これは、低電流密度で濃度分極の寄与が小さい場合には溶液中の銅錯体の安定度に対応して析出電位が移行するが、濃度分極が支配的な領域では、そのような析出電位の移行が大きく現れなかったためであろう。

合金浴 (表1) の電流電位曲線を図5に示す。図中には、比較のために、それぞれの溶液から硫酸亜鉛だけを除いた Cu 浴についての電流電位曲線 (図4と同様) を破線で示した。(A)は Quadrol を含まない溶液、(B)は Quadrol 濃度 0.1 M の溶液で pH 調整しない場合、(C)は Quadrol 濃度 0.1 M の溶液で pH 11.0 に調整した場合の電流電位曲線である。(A)および(B)の溶液の pH はそれぞれ9.3および9.5であった。(A)では、合金浴の電流電位曲線は Cu 浴に比べてわずかに貴であった。この差は遊離ピロリン酸イオン濃度の差として説明できる。すなわち、金野ら⁷⁾は、他の成分 (アンモニアなどの錯化剤や添加剤) を含まないピロリン酸銅溶液の電流電位曲線は遊離ピロリン酸イオン濃度が小さいほど貴な方向に移行することを指摘している。本実験では、溶液中に亜鉛イオンが共存する場合、亜鉛-ピロリン酸錯体の生成によって遊離ピロリン酸イオン濃度が減少し、電流電位曲線は、わずかに貴に移行したものと考えられる。また、(B)では合金浴の電流電位曲線は、Cu 浴にほぼ一致した。このように pH 9.5 前後の銅-ピロリン酸錯イオン溶液に硫酸亜鉛を添加した場合、溶液中の Quadrol の有無によらず、電析機構の変化によると考えられる析出電位の変化は認められなかった。また、図1に示したように、電析物中への亜鉛の共析量は溶液中の亜鉛イオン濃度に比べてひじょうに小さかった。

Fig. 3 Current density-potential curves of Zn baths.
solid symbols : total current
open symbols : partial current of Zn deposition

Fig. 4 Current density-potential curves of Cu baths

一方、(C)では、合金浴の電流電位曲線は Cu 浴に比べて卑な方向に移行した。すなわち、Quadrol を含む銅-ピロリン酸鉛イオン溶液の pH を 11.0 に調整した場合、硫酸亜鉛を添加すると、分極が増大するとともに、電析物中の亜鉛の共析量は、pH 調整しない場合に比べて著しく増大した。この場合の析出電位は Zn 浴と Cu 浴の電流電位曲線の重ね合わせでは説明できず、銅-亜鉛合金の電析過程において両成分間に何らかの相互作用があることを示唆している。

これらの実験結果より、Quadrol は、(1)亜鉛の析出電位を貴な方向に移行させること。(2)亜鉛イオンを含む pH 11.0 の溶液において銅の析出電位を卑な方向に移行させ、亜鉛の共析を可能にすること、がわかった。このように合金浴からの亜鉛の共析量の大小が分極の増減と対応づけられたので、亜鉛についての電位-pH ダイアグラムにより、この対応関係の考察を試みた。

4. 考 察

溶液中の Zn^{2+} 濃度を 0.1M とした場合の電位-pH ダイアグラムを図 6 に示す。破線は純亜鉛の電極電位である。一方、実線は、同様の水溶液における Cu 70% Zn 30% 合金電極中の亜鉛の電位に相当する。この電位は向坊⁸⁾のデータ (25℃, Cu 70% Zn 30% 合金について +0.105 V) によって純亜鉛の電極電位を補正したものである。補正值は、合金の生成自由エネルギーから求めた亜鉛の活量変化を電極電位の変化に換算したものである。この電位よりわずかに貴な電位では Cu 70% Zn

Fig. 6 Potential-pH diagram for Zn-H₂O system.
[Zn²⁺]=0.1M

30% 合金中の亜鉛が選択的に溶解、または水酸化物を形成する⁹⁾。逆に、 Zn^{2+} 濃度 0.1M の溶液から Cu 70% Zn 30% 合金として亜鉛が電析するためには、析出電位は、この電位より卑でなければならない。すなわち、実線は、平衡論的な観点からの、溶液の pH と Cu 70%

Fig. 5 Current density-potential curves of alloy baths.
Broken lines indicate current density-potential curves of Cu baths.

Zn 30%合金の電析可能な電位との関係をあらわしている。合金電析可能な電位は、pH 9.5の場合には -1.09 V (vs. Ag/AgCl (sat. KCl)), pH 11.0 では -1.19 V である。

実際の析出電位は、次の因子の影響によって、これらの電位とは異なる。すなわち、

(1) 錯イオン形成による溶液中の亜鉛イオン活量の低下 (平衡論的因子)

(2) 活性化および濃度分極 (速度論的因子)

(3) H_2 発生による陰極近傍 pH の上昇 (副反応の因子)

これらの因子は、いずれも析出電位を卑な方向に移行させるようにはたらく。したがって、Cu 70% Zn 30% 合金が電析するためには、析出電位は、電位-pH ダイアグラムから求めた合金析出可能電位より卑でなければならない。本研究で電析実験を行った、電流密度 $0.5\text{ A}/\text{dm}^2$ における合金浴の析出電位は、図 5 の(A)では -1.03 V 、(B)では -1.04 V である。これらの、pH 9.5 前後の溶液では、析出電位は合金電析可能電位より貴であるため、30%程度の亜鉛を含む銅-亜鉛合金は電析し得ない。この場合の電析物の亜鉛含有率は5%であった。それにたいして、Quadrol 濃度 0.1 M 、pH 11.0 の溶液では $0.5\text{ A}/\text{dm}^2$ における析出電位は -1.22 V であった(図 5 の(C))。この電位は、上述の合金電析可能電位よりわずかに卑であり、それに対応して電析物の亜鉛含有率は23%まで増加した。しかし、電析物の色調は良好な黄金色ではなく、わずかに灰色がかかったものであった。

Vagramyan ら¹⁰⁾は、電析物の組成分析と格子定数測定の結果をグリセリン-ジンケート浴、ピロリン酸浴およびシアン浴について比較し、良好な銅-亜鉛合金めっきを得るためには、析出電位が、標準水素電極 (NHE) 基準で -1.3 V (Ag/AgCl (sat. KCl) 基準で -1.47 V) より卑でなければならない、としている。これは、実験結果にもとづいて分極などを考慮した条件であるため、電位-pH ダイアグラムの考察から求めた上述の条件よりきびしい。Quadrol を含む pH 11.0 の溶液からの析出電位は、電位-pH ダイアグラムから求めた条件を満たしているが、Vagramyan らの条件を満足していない。このことと、電析物の色調が良好な黄金色ではなかったことから電析物中に23%含まれる亜鉛は、完全に金属状態で固溶体を形成しているのではなく、部分的には、酸化物や水酸化物として電析物中にとりこまれているものと考えられる。したがって、良好な銅-亜鉛合金めっき

を得るためには、亜鉛が電析し得る条件を十分に満足するように、より卑な電位で電析させなければならないであろう。本研究に用いた溶液では、 $1\text{ A}/\text{dm}^2$ 以上の電流密度で電解すると析出電位は大きく卑に移行したが、限界電流密度を越えているため、平滑な電析物は得られなかった。装飾用黄銅めっき浴としての実用化のためには、さらに分極を増大させるような添加剤の検討が必要である。

5. 結 論

ノーシアン黄銅めっき浴としてピロリン酸浴について検討した。無添加のピロリン酸浴では、銅が著しく優先析出したが、Quadrol を添加し、さらに KOH を用いて pH 11.0 に調整することにより、銅の優先析出をかなり抑制できた。その結果、広い浴組成範囲で $\text{Cu} : \text{Zn} = 7 : 3$ に近い組成の電析物が得られた。銅の優先析出がみられる浴では、合金浴の析出電位は Cu 浴と比べてほとんど変化せず、黄銅中の亜鉛の電位-pH ダイアグラムから求めた、亜鉛が金属として存在し得る十分卑な電位に達していなかった。それに対して、Quadrol を含む pH 11.0 の溶液では、合金浴の電流電位曲線は Cu 浴より卑な方向に移行し、亜鉛が金属として存在し得る電位に達した。

終わりに、本研究は、中小企業庁技術開発研究費補助金によった。感謝の意を表する。

(昭和58年10月、本協会第68回学術講演大会で発表)

(1984-7-16 受理)

文 献

- 1) A. Brenner ; Electrodeposition of Alloys vol. 1, p.457 (1963, Academic Press)
- 2) V. Sree, T.L. Rama Char ; Electroplating and Metal Finishing, **12**, 326 (1959)
- 3) A. Brenner ; Electrodeposition of Alloys vol.1, p.80 (1963, Academic Press)
- 4) A. Brenner ; *ibid.*, p.41
- 5) B.A. Purin ; ピロリン酸塩めっき浴からの金属の電着, p. 65 (1981, 日・ソ通信社)
- 6) J.L. Hall, F.R. Jones, C.E. Delchamps, C.W. McWilliams ; J. Am. Chem. Soc., **79**, 3361 (1957)
- 7) 金野英隆, 後藤克巳, 永山政一 ; 日化誌, 226 (1974)
- 8) 向坊隆, 笛木和雄 ; 電気化学, **22**, 11 (1954)
- 9) 笛木和雄, 向坊隆 ; *ibid.*, **22**, 59 (1954)
- 10) T. Vagramyan, J.S.L. Leach, J.R. Moon ; Electrochim. Acta, **24**, 231 (1979)