硫酸亜鉛浴からのアルミナ複合めっきにおける 拡散層の平均厚み

近藤一雄*, 津留 豊*, 松野儀三*, 細川邦典*, 山田隆裕**

Average Thickness of the Diffusion Layer in Composite Deposition from Zinc Sulfate Solution with Suspended α -Alumina Particles

Kazuo KONDO*, Yutaka TSURU*, Yoshizou MATSUNO*,
Kunisuke HOSOKAWA* and Takahiro YAMADA**

The average thickness of the diffusion layer in composite deposition was studied by means of atomic absorption analysis of the cadmium content of deposits obtained as zinc-cadmium alloy from a zinc sulfate solution containing both suspended α -alumina particles and 10^{-3} mol/dm³ cadmium sulfate. Plating was performed using a circular coplanar concentric cell consisting of a copper cathode 36cm² in surface area around a columnar zinc anode, under stirred conditions.

Use of this cell resulted in superior reproducibility of the α -alumina particle content of the deposits and in uniformity in their appearance. Average diffusion layer thickness decreased with increasing stirring velocity until the solution began a whirlpool flow, and was independent of the concentration of the α -alumina particles suspended in the plating solution at constant stirring velocity.

Key Words : Composite Deposition, Suspended Particle, Diffusion Layer, Electrolysis Cell

1. 緒 言

複合めっき膜は、高硬度、耐摩耗性、潤滑性を付与するための機能表面処理として活用されるようになってきた。これは、めっき法がプラスチックからセラミックスまで金属マトリックスへの複合化が可能で、量産性に優れる材料表面の特殊機能付与処理法であることによる¹⁾。このようなニーズに対し、安定した品質の複合めっき膜を供給するには、複合めっき膜の物性、めっき浴の組成と管理、めっき条件として複合めっき膜の形成機構を明らかにしておく必要がある。

複合めっきは一般に方形の陰極板を用いて研究されている。しかし、共析した分散粒子の定量のため陰極板の表面積を大きくする必要のある場合、このような電極では陰極板が溶液の流れを干渉するので、複合めっき膜の再現性が悪くなる。そこで本研究では、陽極の周りに陰極を同心円状に配置した電解槽を採用し、このような電解槽での拡散層の平均厚み、及び分散粒子濃度が拡散層厚みに及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

分散粒子にはアルミナ粒子(BUEHLER社製、平均粒径 1 μ mの研磨用 α -Al₂O₃粒子)を選び、粒子は蒸留水 0.20dm³に分散後、それぞれ30分間の煮沸処理と超音波による処理を行った。この溶液にさらに硫酸亜鉛、硫酸カドミウム及びホウ酸を溶解し全容 0.25dm³の粒子分散合金めっき液(0.5mol/dm³ ZnSO₄ + 1.0mmol/dm³ CdSO₄ + 0.5mol/dm³ H₃BO₃ + Xg/dm³ α -Al₂O₃)を調製した。溶液 pHの調整は硫酸あるいは水酸化カリウムを用いて行った。電解は浴温度 50℃、電気量 30C/cm²とし、図1の容積が 0.3dm³のピーカ型電解槽を用いて実施した。陽極には直径が 1.0cmで純度 99.99%の亜鉛棒を、陰極には厚みが 0.3mm 高さが 1.5cmで、その面積が 36cm²の円筒状銅板を用いた。陰極の上下端部への電流の偏りは、電極の上下に設置した厚み 3mm 高さ 3mmの円筒状のプラスチックにより抑制した。溶液のかく拌はマグネチックスターラ(iuchi社製、HS-3E型)によった。スターラの回転速度は、昇圧器の電圧をデジタル電圧計で読みとり制御した。拡散層の平均厚み(δn)は、Nernstの拡散式(1)に従い評価した。

$$\delta n = nFD_{cd}C_{cd}/I_1 \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 D_{cd} はカドミウムイオンの拡散定数で 7.2×10^{-6} cm²/s²⁾、 C_{cd} はカドミウムイオンの濃度 (mol/cm³)、 I_1 はカドミウムイオンの拡散限界電流密度である³⁾。こ

* 九州工業大学工学部(〒804 福岡県北九州市戸畑区仙水町1-1)
Fac. of Eng., Kyushu Inst. of Tech. (1-1, Sensui-cho,
Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804)

** 山口県工業技術センター (〒753 山口県山口市大字朝田湯垣
585-1)
Ind. Tech. Center of Yamaguchi Pref. (585-1, Ooaza
Yugaki Asada, Yamaguchi-shi, Yamaguchi 753)

Fig. 1 Schematic illustration of electrolysis cell for composite deposition.

a ; zinc counter electrode, b ; plastics for electric shield, c ; copper working electrode, d ; stirrer.

Fig. 2 Vertical sectional view of equipotential contours of the electrolytic cell cross section obtained by a conducting paper under the applied voltage of DC 10V.

A ; working electrode, B ; counter electrode.

の I_1 は、電解により得た亜鉛-カドミウム合金膜を酸に溶解し、メンブランフィルターで吸引ろ過の後、そのろ液に含まれるカドミウム量を原子吸光分光法により分析して得た値から評価した。限界電流密度の直接測定には亜鉛めっき溶液 ($0.01\text{mol/dm}^3 \text{ZnSO}_4 + 0.6\text{mol/dm}^3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.5\text{mol/dm}^3 \text{H}_3\text{BO}_3$, pH 5.21) を用い、照合電極は Ag/AgCl sat. KCl とした。電解槽内の一次電流分布は、電解槽の断面を均一抵抗紙を用いてモデル化し、その等電圧線分布から推定した⁴⁾。

3. 結果及び考察

3. 1 電解槽内の一次電流分布

陰極の銅板が陽極の亜鉛棒を中心に同心円状に対称性良く配置されているので、図1に示す電解槽内の電流分布測定は、槽断面の半分について実施すれば良い。また、

Fig. 3 Appearance of composite deposit obtained at current density of 2.0A/dm^2 from the composite plating solution ($0.5\text{mol/dm}^3 \text{ZnSO}_4 + 0.5\text{mol/dm}^3 \text{H}_3\text{BO}_3 + 40\text{g/dm}^3 \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, pH 5.21).

Fig. 4 Influence of both applied AC voltage for stirrer and concentration of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ suspended in the solution on an average thickness of diffusion layer during composite deposition.

得られた等電圧線が陰極に平行であれば電流分布は均一であるとみなせる⁶⁾。両極間に直流 10V を印加して得た等電圧線の測定結果を図2に示す。これより電流は陰極の上下でやや不均一となるが、他の部分では均一に分布しており遮へい板が有効に作用していることが分かる。

このような電解槽を用い、スターラの印加電圧 60V で、アルミナを 40g/dm^3 分散した pH 5.21 のカドミウムイオンを含まない合金めっき液から、電流密度 2.0A/dm^2 で得た複合めっき膜一部の表面写真を図3に示す。この複合めっき膜のアルミナの共析量は、体積分率で平均 8.0v/v% であった。これより、電極の上下端部へのめっきの偏りが少なく、また周方向に均一なめっき膜が、図1のような電解槽を利用して得られることが明らかになった。

3. 2 拡散層の平均厚み

図4に、アルミナの分散濃度 40g/dm^3 でスターラに印加した交流電圧が拡散層厚みに及ぼす影響、そしてス

ターラへの印加電圧 AC55Vでアルミナ分散濃度が拡散層厚みに及ぼす影響をまとめて示す。図より拡散層の平均厚みは印加電圧の上昇にともない、静止状態での94 μm から印加電圧 AC60Vでの48 μm にまで減少した。しかし、印加電圧がAC70Vを越え電解槽の中心に渦流を生じるようになると、めっき膜に再現性がなくなった。

ところで、亜鉛めっき溶液を用いて、実測される印加電圧 AC60Vでの亜鉛析出の限界電流は、電極電位 -1.12V 付近で $0.50 \pm 0.02\text{A}$ となる。これは電流密度で $1.39 \pm 0.06\text{A}/\text{dm}^2$ に相当する。一方、図4から印加電圧 AC60Vでの拡散層の平均厚みは48 μm である。この値と亜鉛イオンの拡散定数 $7.2 \times 10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$ ²⁾を用いると、亜鉛析出の拡散限界電流密度は、Nernstの拡散式から $1.41\text{A}/\text{dm}^2$ となり実測値に近いものであった。以上のことより拡散層の平均厚みが、合金めっき浴を用い析出したカドミウム量から評価できることが分かる。

アルミナ分散濃度が拡散層の平均厚みに及ぼす影響では、スターラへの印加電圧がAC55Vとかく拌条件が一定の時、拡散層の厚みは誤差 $\pm 10\%$ 以内でほぼ一定値の56 μm を示した。このことは、図1の電解槽における拡散層の平均厚みが、アルミナ粒子の分散量に依存しないことを示唆する。

4. ま と め

陽極の周りに陰極を同心円状に配置した電解槽を用い、微小濃度の硫酸カドミウムを含む硫酸亜鉛溶液から、亜鉛-カドミウムの合金複合めっきを行い、めっき膜に含まれるカドミウムの分析値から、拡散層の平均厚みを検討し以下の結果を得た。

- (1) 同心円状の電解槽を利用すると、大面積の陰極にもむらのないめっきができ、共析した微粒子濃度の再現性に優れためっき膜が得られる。
- (2) 平均の拡散層厚みは、かく拌速度にともない減少し、かく拌速度が一定であれば、溶液内に懸濁したアルミナ粒子の量に依存することなくほぼ一定値を示す。

(1992-10-8 受理)

文 献

- 1) 松村宗順; 金属表面技術, **36**, 442 (1985)
- 2) 日本化学会編; 化学便覧・基礎編II, p.1045 (丸善, 1966)
- 3) A. Weymeersch, R. Winand, L. Renard; *Plating and Surface Finishing*, **68**, 56 (1981)
- 4) 高橋正雄, 増子 昇; 工業電解の化学, p.269 (アグネ, 1979)
- 5) 小西三郎, 横井昌幸; 金属表面技術, **34**, 183 (1983)