

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 30 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25420768

研究課題名(和文) 粉体使用量を最小化した複合めっきプロセス確立のための複合めっきメカニズム解明

研究課題名(英文) Study on the co-deposition mechanism aimed at minimizing powder concentration in electroplating bath

研究代表者

佐伯 功 (SAEKI, Isao)

室蘭工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：50235090

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：複合めっきとはめっき金属と粉体を同時に電析する技術だが、これまでそのメカニズムが明らかではない。本研究はZn-各種粉体での電析機構を解明するとともに、粉体濃度を最小化することを目指した。その結果、以下の結論を得た。

(1) いずれの粉体を用いた場合でも、亜鉛イオン吸着はpHの増加とともに増加。(2) 粉体のカソードへの吸着はpHとともに減少(3) めっき膜への粉体取り込みはそれぞれのPZC付近で最大。(4) めっき浴中の粉体使用量最小化のためには浴pHは低い方が有利。(5) 複合めっき挙動はGuglielmiの式に従い、粉体表面の酸塩基特性と、粉体へのめっきイオン吸着が重要なファクターである。

研究成果の概要(英文)：Co-deposition of metals and particles is used to create a hard surfaces. Although some mechanism of co-deposition had been proposed so far, they are not satisfactory explain how the co-deposition proceed. This study aimed at establishing a co-deposition mechanism and minimizing the use of particle concentration in the plating baths. For Zn - alumina, chromia, rutile co-deposition system, the following conclusion was drawn.

(1) Adsorption of Zn ion on these particles increased with the solution pH. (2) Adsorption of the particles onto cathode surface was enhanced with decreasing the solution pH. (3) The maximum content of the particles in co-deposition was achieved at their PZC (point of zero charge) in the solution. (4) The minimum concentration of the particles in co-deposition baths was achieved with low pH. (5) Co-deposition was well explained by Guglielmi's equation. Acid-base property of the particles and adsorption of metal ion on the particles is important.

研究分野：材料工学

キーワード：電気めっき 複合めっき

1. 研究開始当初の背景

複合めっきとは粉末粒子を分散させた電気めっき浴を用い、めっき膜に粒子を共析させる手法である。これによりセラミックス、テフロン等を含み優れた耐摩耗性や褶動特性を有する膜が得られ、エンジンシリンダーをはじめとして種々の工業製品に応用されている。

実用化されている複合電気めっき浴の粉体粒子濃度は10-50 g/L程度である。このように濃厚な懸濁液では粉体が凝集し浴の攪はんや送液に際しトラブルが生じる。この問題を解決するため、生産現場では界面活性剤を多用して粉体粒子の凝集を防いでおり、界面活性剤の効果を検討した研究が盛んに行われている(最近の表面技術協会126回講演大会において複合めっきに関する研究発表13件中5件が相当)。しかし界面活性剤の利用はポンプやエア攪はんがひきおこす浴の発泡、浴の汲み出しによる排水中のCOD増加といった副作用を生じるため問題である。従って、十分な膜中粉体含有量を得るためには本質的に複合めっきプロセスを最適化し、複合めっき浴中の粉体粒子濃度を可能な限り低減するべきであり、本研究はそれを達成することを目指している。

めっき変数と膜中粉体粒子含有量の数式化、すなわち複合めっきメカニズムは未だ完全に解明されていないが、Guglielmiの式(J. Electrochem. Soc., 119, 1009(1972)), およびその類似式が実験結果に適合すると報告されている。この式は「粉体粒子含有量はめっき過電圧の増加とともに増加する」ことを示している。粉体を単に粒子として捉えた場合、過電圧によって被めっき物表面近傍に発生する電場と粉体は相互作用しないため、実際には粉体表面の電荷もしくは粉体表面に吸着したイオンが電場と相互作用し複合めっき膜中の粉体含有量に影響を及ぼしていることを示唆している。また近年、林らは(例えば、表面技術, 57, 466(2006)), いわゆる「非懸濁複合めっき」の研究において、粉体粒子表面に吸着したイオンの種類と結合状態が複合めっき膜中の粉体粒子含有量に影響することを明らかにしている。これらの例から、複合めっき膜中の粉体粒子含有量は粉体粒子表面の吸着イオンに影響されることは明らかであり、複合めっきを理解し含有量を制御するためには粉体表面とめっき浴の間の化学的相互作用を取り入れた新しいモデルの確立が必要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、複合めっき浴中粉体粒子濃度を現在用いられている数値から大幅に低減しためっき浴を開発し、その浴を用いた複合めっきプロセスを確立することである。

この目的達成のために、複合粉体表面へのめっきイオンの化学吸着に着目し、(1)表面イオン吸着量を大きく変えるために必要な、広いpH領域で作動可能なめっき浴を見出し、(2)見出された浴を用いて複合めっき膜組成に対するめっきイオン濃度とpHの影響を詳細に検討し、(3)温度、電流密度、粉体濃度、粉体の表面物性、めっきイオンの種類と濃度、およびpHを変数として複合めっき制御を数式化する。最終的に式を用いて目的とする粉体使用量を低減した複合めっきプロセスを確立する。

低pHにおいて水溶液中の粉体表面には水素イオンが吸着しているが、pHの増加とともに水素イオンはめっきカチオンとイオン交換する。このように粉体表面に吸着するイオンの種類と濃度を変えることによって複合めっき膜中の粉体粒子含有量が変化すればGuglielmi, 林らが示唆した粒子表面の化学状態とめっき過電圧の関係が証明でき、含有量とpHの関係から新しい複合電析モデルが確立できると考えた。粉体粒子に $\alpha$ -アルミナを、めっき浴にZn-グリシンを用いた実験の結果を図1に示す。挙動は単純ではないが、粉体粒子の含有量はpHにより変化することが明らかで、pHの調整によって

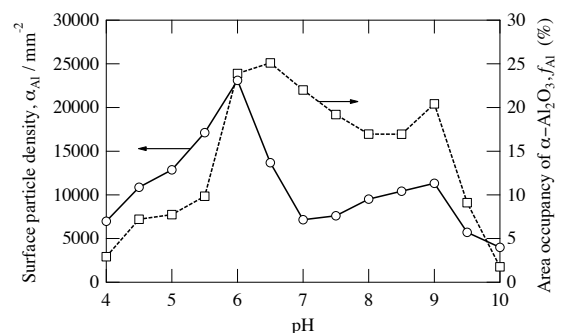


図1  $\alpha$ -アルミナ添加したZn-グリシン錯体浴からの複合めっき膜中粒子濃度に対するpHの影響

含有量は5倍程度変わることがわかった。これより、さらに研究を推進すれば目標を達成できることが期待される。

3. 研究の方法

本研究の期間では、複合めっき膜の構造と形態の制御可能性を、主にめっき浴の電析可能化学種の種類と溶液pHをパラメータとして検討する。具体的にはめっき金属として既に検討を進めてきたZn, Niに加えてめっき可能なSn, Pb, Bi, Agをとりあげ、それぞれ弱酸性から弱アルカリ性のpHでめっき可能な浴を見出す。同時並行して粉体粒子のゼロ電荷点(PZC)測定を主として共析固体粒子粉末の特性評価を実施し、実験的に意味のある電気めっき浴と固体粒子の組合せを考案する。その後、実際に複合めっきを行い、めっき浴およびめっき操作パラメータとめっき膜の構造や形態を詳

細に検討することにより、複合めっき膜の生成メカニズム、構造形態制御方法を総括し粉体使用量を最少とした複合めっきプロセスを提案する。

#### 4. 研究成果

##### 4-1 広 pH 領域で電析可能な Zn-グリシン錯体浴の検討

本研究は複合めっきに対する pH の影響を明らかにすることを主たる目的として行った。このため、広い pH 範囲で同様な Zn めっきが可能なめっき浴を探索した。基本的な考え方は Zn 化学種に対する錯化形成剤を種々試行し、(1) 可用性錯体が形成できるか、(2) その錯体から電析が可能か、(3) 電析の電流効率は pH によって変化しないか、(4) 電析物の形態に対する pH の影響を調査する。これらの項目に対する pH の影響が無いか、小さい範囲を複合電析可能 pH と決定することにした。

めっき浴の基本条件として、Zn 化学種は  $ZnCl_2$  とし、濃度は 0.1 M に固定し、さらにアノード溶解促進と浴電気伝導度向上のために NaCl を 0.1 M 添加した。これに EDTA 2Na, クエン酸ナトリウム, 酒石酸, グリシンを最大 0.3 M になるように加えた。NaOH 粉体および濃 HCl を適宜加え、pH を 2-10 の範囲で変えた。めっき陽極は 3N 亜鉛板、陰極は銅板、攪拌はマグネットで行った。電解はハルセル装置を用い、全電流 1 A, 15 min とした。

いずれの錯形成試薬を用いた場合でも沈殿生成は無く、pH2-10 で溶液が生成できた。一方、電析物の外観は錯化剤の種類により大きく異なり、グリシンを用いた場合広い pH 範囲で平滑なめっきが得られることが分かった(図2)。

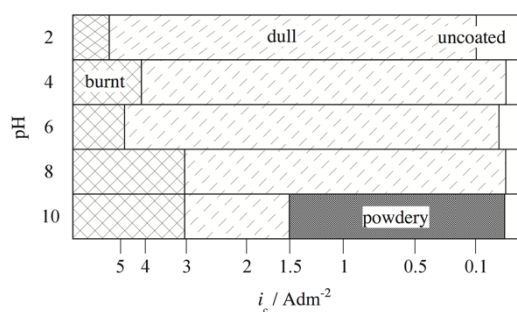


図 2 Zn-グリシン錯体浴からの Zn めっきのハルセル試験結果

図3には各 pH において、カソード電流密度  $2 A dm^{-2}$  で  $10 \mu m$  めっきした表面微細構造を示す。pH が 4 未満の場合、めっきは針状で密着性は低かった。また、pH=10 の場合、表面は不均一で、平滑な粒子と、Zn 凝集体からなっていた。pH=4-9 の範囲では酸性側で針状結晶が生成し表面は平滑、アルカリ性では粒状のめっき粒子が見られたが pH=8, 9 では平滑と言える表面が得られた。

この浴組成で pH を変えた場合、 $Zn^{2+}$  イオンとグリシンの配位数が異なる種々の錯体が生成

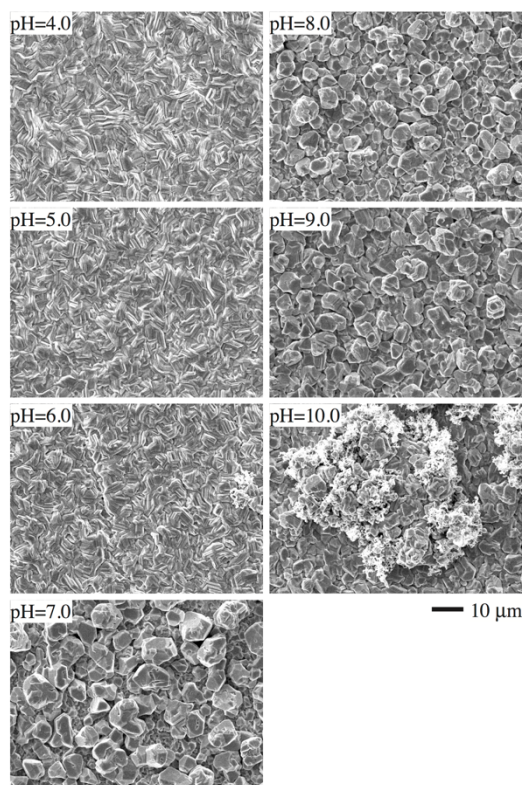


図 3 Zn-グリシン錯体浴から  $2 A dm^{-2}$  の定電流で  $10 \mu m$  めっきした試料の表面形態

する。その様子を図4に示す。図3で針状結晶が得られた場合、浴中には 1:1 錯体が、粒状結晶が見られたアルカリ浴の場合には 1:3 錯体が支配的であることがわかる。図5は種々の pH, 電流密度でめっきした際の Zn めっき電流効率を示す。pH=4 の場合には電流密度によらず高い電流効率が得られた一方、pH が 5 以上では電流密度の増加とともに電流効率は減少した。しかし  $2 A dm^{-2}$  の場合ではいずれの条件でも 90%以上の効率を示した。

以上の検討の結果、錯化剤にグリシンを用いること、pH によってめっき結晶形態に少し違いはあるものの、pH 範囲 4-9 として電流密度を  $2 A dm^{-2}$  とすれば、目的とする複合伝世に対する pH の影響を明らかにするためのめっき浴として用いることができることが明らか

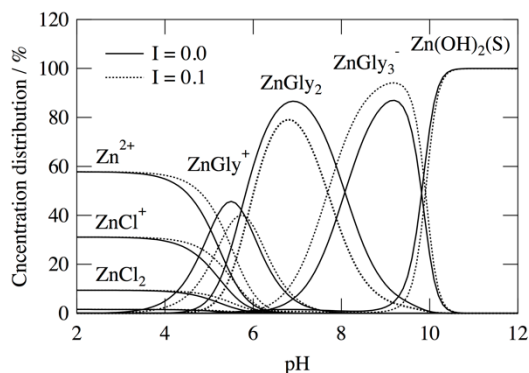


図 4 Zn-グリシン錯体浴の錯体化学種存在確率に対する pH の影響

かになった。

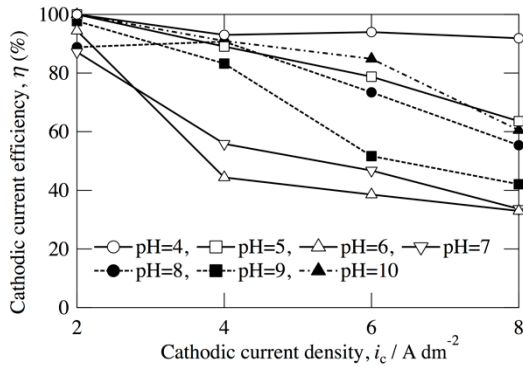


図 5 Zn-グリシン錯体浴からの Zn めっき電流効率に対する電流密度の影響

4-2 Zn-グリシン浴-各種粉体浴からの複合めっきに対する溶液 pH の影響

4-2-1 Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系

図 6 は 0.1 M ZnCl<sub>2</sub>-0.3 M グリシン浴に種々の量の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を添加した浴を用いて複合めっきした試料の SEM 表面観察結果を示す。ここでは反射電子像を示しており、黒く映る粒子が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、明るいのが Zn めっきである。いずれの pH でも両者が均一に分布していることがわかり、複合めっきはどの条件でも可能であることが確かめられた。

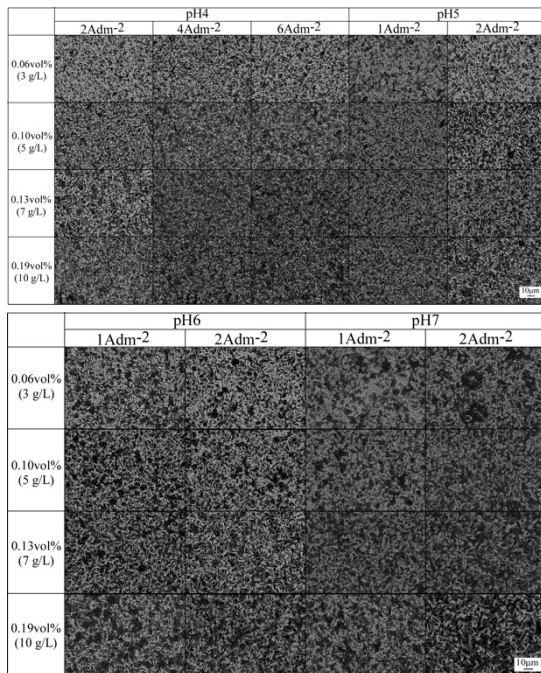


図 6 Zn-グリシン錯体浴からの複合めっき微細構造に対する浴中粉体濃度の影響

図 7 は複合めっき膜に取り込まれた Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の体積分率  $\beta$  を浴中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 濃度  $C$  に対してプロットした結果を示している。pH=4 の場合、 $\beta$  は  $C$  の増加とともにはじめ急速に増加し、 $C=0.1$  程度から穏やかに増加した。また電流密度の増加とともに  $\beta$  は大きくなった。pH=7 の

場合、電流密度の影響は pH=4 の場合と同様であるが、初期の  $\beta$  の立ち上がりは緩やかになった。

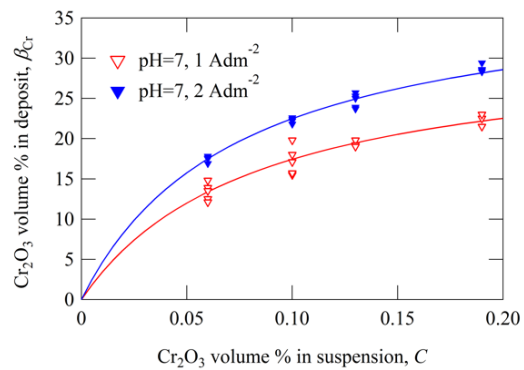
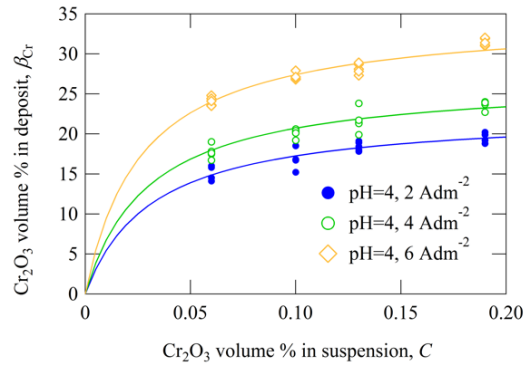


図 7 Zn-グリシン錯体浴からの Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合めっき膜中の Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含有量に対するめっき浴中 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体濃度の影響

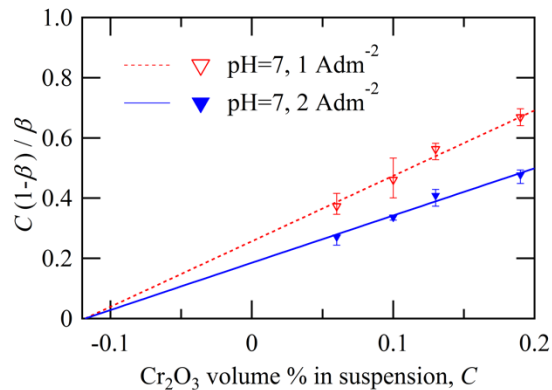
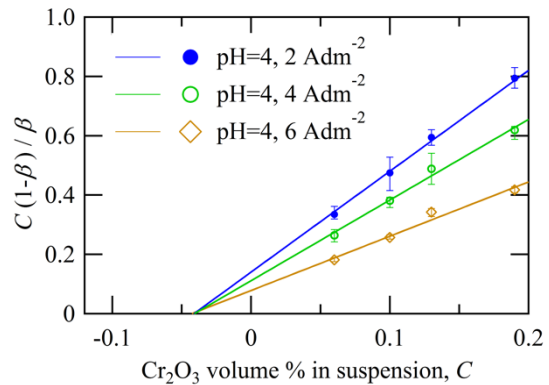


図 8 Zn-グリシン錯体浴からの Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合めっきに対する Guggelimi プロット

図 8 は Guglielmi の式に得られた  $\beta$  の値を代入して得た Guglielmi プロットである。いずれの pH でも直線関係が得られ、またそれぞれの pH で電流密度を変えて得た直線は横軸に共通切片を有する。この結果より、Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の複合電析挙動は Guglielmi の式でよく表されることがわかった。また、この切片は粉体のカソードへの吸着定数  $k$  の逆数であるから、図から  $k$  を求め pH に対してプロットしたところ (図 9), pH の増加とともに  $k$  の値は減少、すなわち粉体は pH が高くなるほどカソード表面に接近しにくいことがわかった。

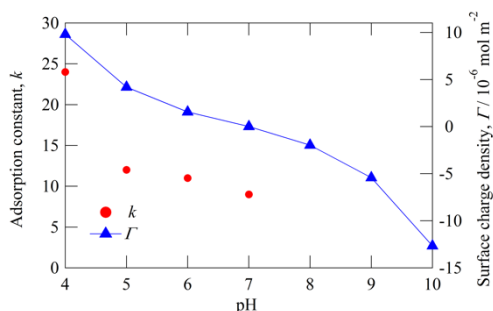


図 9 Zn-グリシン錯体浴からの Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 複合めっきにおける粉体のカソード吸着定数  $k$  および表面電荷密度  $\Gamma$  に対する pH の影響

図 10 は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体への Zn イオン吸着量に対する pH の影響を示す。表面吸着濃度  $\alpha$  は pH の増加とともに増加することがわかる。

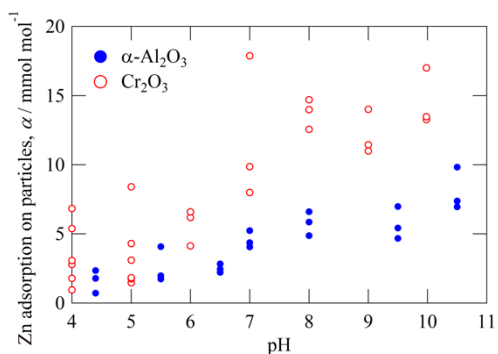


図 10 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子への Zn イオン吸着挙動に対する pH の影響

#### 4-4 複合電析メカニズム

まず、本研究によって、Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系および紙面の都合で示さなかったが Zn- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系、 $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系、Zn- $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> 系において、得られたデータは全て Guglielmi プロットにおいて共通切片を有する直線関係を示した。これより、複合電析は Guglielmi のメカニズムで説明できることがわかる。Guglielmi は複合電析が二段階逐次反応

- (1) 電極への粉体の弱い吸着
- (2) 電極への粉体の強い吸着

で進むと仮定したが、これら吸着の物理的意味を明らかにしていない。本研究の結果からステップ(1)の平衡定数はいずれの系でも pH

の増加とともに減少し、同時に表面電荷密度は正から負に転じることが分かった。これより  $k$  の物理的な意味はカソードと粉体の静電引力、斥力と理解することができる。

一方、粉体への Zn イオン吸着はいずれの系でも pH の増加とともに増加することがわかった。めっきの際、粉体に吸着した Zn イオンもフリーの Zn イオンも還元されるが、粉体に吸着した Zn イオンが還元されるときに粉体がめっき膜に取り込まれると考えるなら、Zn イオン吸着濃度が高いほど好都合と考えられる。すなわち強い吸着とはイオン吸着である。メカニズムは図 11 のように描くことができる。

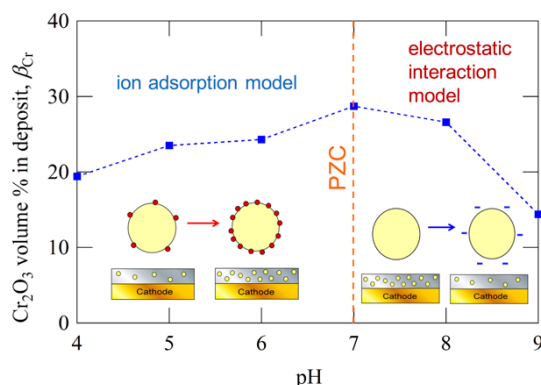


図 11 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子への複合電析メカニズム

#### 4-5 総括

本研究は Zn-各種粉体での電析機構を解明するとともに、粉体濃度を最小化することを目指した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) いずれの粉体を用いた場合でも、亜鉛イオン吸着は pH の増加とともに増加。
- (2) 粉体のカソードへの吸着は pH とともに減少する。
- (3) めっき膜への粉体取り込みはそれぞれの PZC 付近で最大。
- (4) めっき浴中の粉体使用量最小化のためには浴 pH は低い方が有利。
- (5) 複合めっき挙動は Guglielmi の式に従い、粉体表面の酸塩基特性と、粉体へのめっきイオン吸着が重要なファクターである。

#### 5. 主な発表論文等

- [雑誌論文] (計 0 件)
- [学会発表] (計 15 件)
- [図書] (計 0 件)
- [産業財産権]
- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)
- [その他]
- ホームページ等

#### 6. 研究組織

- (1) 研究代表者
  - 佐伯 功 (SAEKI Isao)
  - 室蘭工業大学・工学研究科・教授
  - 研究者番号：50235090