青化銅鍍金における陽極現象の研究 (第 5 報) 鍍金度と電流能率の時間的变化について

安 房 信 輝*

Nobuteru Awa: Studies On Performance of Anode in Electroplating of Copper Cyanide (5th Report). On Plating Degree and Current Efficiency as Function of Time.

The plating degree and the current efficiency are varied in continuous and intermittent plating process. The value of the plating degree as well as the current efficiency usually diminishes with the lapse of time, unless the bath voltage is controlled at the outset of the experiment below a certain bath voltage, that is below the decomposition voltage in most cases. The report deals with the case of a plating bath of low concentration at the temperature of 45° and 2.2 volt. The results showed that the plating under such conditions, continued for a period of time would make the surface of the anode. Changeless and eventually produce a state where no variation of the voltage and the current is observable.

(Received August 9, 1957)

* 日本大学工学部

I. 緒 言

浴電圧と鍍金度、浴電圧と電流能率の関係についてはすでに報告⁽¹⁾⁽²⁾したが、これは流電時間に制限を加えた場合の結果である。鍍金度と電流能率は陽極皮膜の強弱によって変り、皮膜の強弱は流電時間によって変化する⁽³⁾⁽⁴⁾。この研究は流電時間による鍍金度と電流能率の変化の関係を明らかにすると共に、青化銅鍍金に関する浴電圧管理法⁽⁵⁾が流電時間に関係なく適用されるものであるか否かの点について検討する。

II. 実験装置および方法

第3報⁽¹⁾の場合と同じ装置を用い、すでに好結果が得られた初当浴電圧 2.2 V、電流密度 0.8 A/dm² および浴温 45±0.5° を条件として実験した。実験値は適当な時間だけ流電してそれを 1 hr に換算した値と、*n* hr と *n*+1 hr の間の各 1 hr における値の二つで表わした。以下、前者を連続法、後者を断続法と記す。なお陽極皮膜を加算したと

きの値を () の中に附記した。

III. 実験結果および考察

1. 電流密度の変化

10 A/cm² の電流密度を与えて 500 hr 電解したときの電流密度の時間的变化は Fig. 1 に示す通りである。すなわち電流密度は流電の始めから 2 min の間で特に小さくなり、5 min 後には 0.8 A/cm²、15 min 後には 0.6 A/cm² となる。しかし 300 hr 後には 0.7 A/cm² となり、その後は陽極が切断するまで変化しない。

Fig. 1 Change of a current density as function of the time at galvanization.

Fig. 2 The relations between dissolved amount of the anode and time at galvanization.

Table 1 Changes of the electrolytic reaction by the continuous method and the uncontinuous methode.

The method of the observation	Current density (A/dm ²)	Amperage (Coulomb)	The theoretical values of dissolved and deposited amounts (g)
1 hr from the beginning	0.8	605	0.398
2 nd "	"	1185	0.780
3 rd "	"	1830	1.200
4 th "	"	2395	1.572
1 hr from the beginning	"	605	0.398
1 hr between the first and the second 1 hr	"	580	0.380
" the second and the third 1 hr	"	645	0.426
" the third and the fourth 1 hr	"	565	0.372

- (1) 安房：本誌，20 (1956)，12。
 (2) 安房：本誌，20 (1956)，192。
 (3) 安房：本誌，19 (1955)，266。
 (4) 安房：本誌，19 (1955)，270。

2. 陽極溶解量および陰極電着量の変化

陽極溶解量と流電時間の関係を Fig. 2 に示す。なお同図のⅡは 1 hr に換算した場合の陽極溶解量、Ⅲは各

1 hr の間における陽極溶解量で、点線は陽極皮膜を加算した場合の陽極溶解量である。陰極電着量の時間的変化をまとめれば Fig. 3 および Fig. 4 のようである。Table 1 にそのときの電流量および理論溶解・電着量の関係を示す。以上の実験結果を総括して次のことがいえる。

●—● Deposited amounts as function of time.
○—○ The values are founded on a conversion of 1 hr.

Fig. 3 The relations between deposited amounts of the cathode and time at galvanization.

Fig. 4 The relations between deposited amounts as function of each 1 hr and time at galvanization.

(1) 陽極溶解量と陰極電着量は時間の経過につれて略々直線的に増加する。増加率は陽極溶解量に較べて陰極電着量の方が幾分高く、その差は流電の始めから 2 hr の間にかけて大きい。(2) 陽極溶解量は流電の始めほど多い。すなわち 1 hr では 1.3 g/cm^2 , 2 hr では 2.05 g/cm^2 の如くである。(3) 着色陽極皮膜は流電初期によく生成し、ある時間を経過すると生成は止む。すなわち皮膜重量は 1 hr では 0.10 g/cm^2 , 2 hr では 0.15 g/cm^2 となり、以後変化しなくなる。(4) 陽極が溶けるほど陰極電着量も増す。(5) 4 hr 後における陰極電着量を 1 hr に換算すると約 $1.23 \text{ g/cm}^2/\text{hr}$ となる。(6) 陽極皮膜の色彩は流電時間によつて変り、概して茶褐色 黒色あるいは緑色に変色する⁽⁶⁾。

3. 鍍金度の変化

(1) 連続法の場合

(5) 安房, 山本: 日大工研彙報, 14 (1956), 172.

(6) 安房: 金属表面技術, (投稿中)

流電時間が 1 hr 前後の場合は陽極表面の曇りはわずかで電着される銅は光沢を有し、鍍金度は 99% (107%) である。ところが 2 hr 流電すると陽極は斑点状の黒色皮膜で覆われて溶け難くなり、銅の電着は粗雑になり鍍金度は 125% (137%) に上る。鍍金度は時間が経つにつれてその後順次に小さくなる。鍍金度の著しい変化は流電の始めから 2 hr にかけてであり、陽極皮膜はその間で最もよく生長する。

Fig. 5 The relations between plating degree and time at galvanization.

NaOH や Na_2CO_3 などの生長の影響も勿論考えられる⁽⁷⁾ が、鍍金度を支配する最大の因子は陽極皮膜である。流電時間に対する鍍金度の変化曲線は Fig. 5 に示す通りである。

(2) 断続法の場合

1 hr 流電したときの鍍金度は 99% (107%) であるが、次の 1 hr の間に 161% (188%) に上り、次の 1 hr では 137% (137%) に下つてしまう。Fig. 6 がその結果である。

上記の (1) および (2) の結果から鍍金時間略々 1 hr で鍍金度が 100% になるが、鍍金時間がそれより長くなると 100% を越え、2 hr 以上鍍金をつづけると逆に順次低下する傾向があることがわかる。

このように鍍金度は鍍金時間に影響して変化がはげしいので鍍金度を 100% に維持す

Fig. 6 Change of plating degree as function of each 1 hr.

(7) 安房: 本誌, 19 (1955), 267.

るための浴電圧は一概には判定し難いが、鍍金度は長時間鍍金をつづける間に最早変化しなくなる。変化しなくなったときの鍍金度を定常鍍金度と仮称する。鍍金の管理上必要なのは定常鍍金度が 100% を保つときの浴電圧ということになる。2.2 V の初当浴電圧で鍍金度が 100% になると別の報告⁽⁸⁾に述べたが、これはある実験条件のもとにおいてだけのことで、これが実用的な浴電圧とは考えられないことがわかった。Fig. 7 に示すように定常鍍金度が 100% にするためには初当浴電圧を 1.8~2.0 V にすることが実用上必要である。

Fig. 7 The relations between plating degree and time at galvanization.

4. 電流能率の変化

陽極と陰極の電流能率は当初浴電圧が 2.2 V のときに同一になり、2.2 V 以上では陽極、以下では陰極の電流能率がそれぞれ大きくなると考えた⁽¹⁾⁽²⁾が、2.2 V を与えたときの電流能率は鍍金時間の経過するにつれておよそ次のように変化する。

(1) 連続法の場合

陽極電流能率は流電後 1 hr において陰極電流能率と同様 63% となるが、2 hr 后には 51% (46%) に下り、その後においては時間変化をしなくなる。陰極電流能率は流電時間を変えてもあまり変らない。流電時間が 2 hr 以上の場合には陽極電流能率に較べて陰極電流能率は常に 15%

Fig. 3 The relations between current efficiency and time at galvanization.

程度高くなる。以上の結果は Fig. 8 に示す通りである。

(2) 断続法の場合

陽極電流能率は流電後 1 hr では 63%、1 hr から 2 hr の間では 38% (35%)、2 hr から 3 hr の間では 48% (48%) となり、その後の時間的変化は殆んどなくなる。陽極皮膜を加算した場合と加算しない場合の陽極電流能率の差は 2 hr までの流電において約 4% であるが、3 hr 以上の流電では差がなくなる。陰極電流能率の時間変化は陽極電流能率のそれに較べて小さい。Fig. 9 はその結果である。

Fig. 9 Change of current efficiency as function of each 1 hr.

IV. 結 言

陽極と陰極の浸漬表面積を 20×50 mm、初当浴電圧を 2.2 V、電流密度を 0.8 A/cm^2 として、鍍金度と電流能率におよぼす流電時間の影響について実験した結果を要約すればおよそ次の如くである。

- (1) 鍍金度は流電時間が 1 hr の場合に浴電圧 2.2 V で略々 100% になるが、1 hr 以上流電する場合は初当浴電圧を 1.8~2.0 V に保たないと 100% にならない。
- (2) 陽極電流能率は流電時間が短いほど高くなる。
- (3) 鍍金度は流電初期において著しく変化する。これは陽極皮膜が流電初期に生成するためである。
- (4) 陽極電流能率の時間的変化についても鍍金度と大体同じことがいえる。
- (5) 陰極電流能率は流電時間が変わっても殆んど変らない。

(6) 陽極皮膜を加算したときの鍍金度と加算しないときの鍍金度の差は時間が経過するにつれて小さくなり、ある限界を越す以上の時間では差がなくなる。2.0 V 以下の浴電圧では陰極に皮膜を生成しないので、この差は始めからない。

(7) 陽極電流能率についても (6) の場合と全く同じことがいえる。

(8) 鍍金度を 100% におさえ、電流能率を高い値に保つて、その後の時間的変化がないように鍍金するには初当浴電圧を 1.8~2.0 V、高濃度浴では 1.6~1.8 V に管理して操作する必要がある。

本研究の遂行に当り御指導をいただいた山本洋一教授に感謝の意を表する次第である。

(8) 安房：日大工研彙報，11 (1955)，60。