出亜鉛純度を示した。陽極電位の高いものは当然酸素過電圧も大きく、この場合できうれば、圧延加工したものはあまり使用しない方がよいように思われた。しかし、この際、加工度の回数にも影響するようである。

4. 結 論

以上の実験結果を総括して硫酸亜鉛電解液における不溶性陽極としての純鉛および各種鉛合金はつぎのように考えられた。

- 1) 一般的に陽極電位と腐食減量は密接なる関係があり、陽極電位の低いものほど、腐食減量は小さい。
- 2) サルフェーションの時間の長短は腐食減量に大約比例する。
- 3) 低酸法の場合に比し、高酸法は全般に再現性が乏しい。
- 4) 電解液中の硫酸濃度の増加に比例して陽極電位・腐食減量は高い値を示す。
- 5) 純鉛に比し、鉛一銀、鉛一カルシウム、鉛一テルルはいずれも有効な酸素発生極となり、析出亜鉛純度もまた良好である。
- 6) 鉛一ヒ素、鉛一アンチモンなど、とくに鉛一ヒ素

のように電解溶出をともない、再溶解の現象を示すものは電解採取には不適である。

7) 圧延加工せる試料は加工度合により陽極電位を高くする。

8) 不純物として電解液に添加せるコバルト・イオン 5mg/l までは良好な酸素過電圧を示し、腐食度合をきわめて低下せしめる。

9) 塩素イオン 100~150mg/l、マンガ・イオン 50 mg/l までは一般に純鉛、鉛一銀、鉛一アンチモンの陽極電位を低下せしめ、鉛一カルシウム、鉛一テルルの陽極電位を高めるが、いずれも腐食量は増大せしめる。

終りにのぞみ実験に協力された当所・穴戸昭治君、横浜国立大学学生・小沢一夫君に感謝する。(本稿は昭和31年10月11日、日本金属学会講演大会発表、昭和32年10月14日、日本金属学会講演大会発表のもの。)

(1958. 7. 30 受理)

文 献

- (1) H.E.Haring, U.B.Thomas, Trans. Electrochem. Soc., **68**, 13 (1953)
- (2) J.J.Lander, J. Electrochem.Soc., **98**, 213 (1951)

光沢カドミウムメッキにおける光沢生成に 及ぼす添加剤の影響について

林 忠 夫*・石 田 武 男*

Study on the Bright Cadmium Plating (Effect of Addition Agents on the Formation of Bright Deposits)

Tadao HAYASHI*, Takeo ISHIDA*

Effect of addition agents on the formation of bright cadmium deposits from the cadmium cyanide baths has been studied.

Cathode polarisation measurements were carried out in the presence of several addition agents and, at the same time, the deposits obtained from these baths were analyzed by electron diffraction method and also by microscopic method, in order to elucidate the characteristics of the crystal structures with respect to the formation of bright deposits.

The results obtained are as follows:

- 1) The presence of very small amounts of metallic salts, such as Ni, Co, Fe, Cu, Zn and Hg, in the cadmium cyanide baths, did not remarkable affect the deposition potentials of cadmium, while they gave more positive values of hydrogen deposition potentials in the case of Ni, Co and Fe.
- 2) Addition of organic compounds, such as gelatin, peptone, dextrine, turkey red oil, heliotropine and coumarin, generally resulted in higher polarisation potentials of cadmium to give 30~100 mV. at 1 amp./dm².
- 3) Addition of organic compounds in conjunction with metallic salts usually made the cathode

* 大阪府立大学工学部 (大阪府堺市百舌鳥東之町) University of Osaka prefecture, College of Eng.

potentials more negative to give 70~150 mV. at 1 amp./dm².

- 4) In the absence of addition agents, cadmium cyanide baths gave the matt deposits which usually have no preferred orientation of the crystals. Metallic salts were ineffective in changing the grain size or the preferred orientation of the crystals.
- 5) Most organic compounds tested had an effect on the crystal growth of the deposits as revealed by the ability to reduce the grain size and to change the type and/ or degree of the preferred orientation of the crystals.
- 6) Use of organic compounds in conjunction with metallic salts had a marked effect on the crystal growth to bring the bright deposits which have the specific preferred orientation of the crystals.

Even though there was no direct relationship between the degree or the type of the preferred orientation and the brightness of the deposits, the main effect in promoting brighter deposits appears that the crystal habits are altered so as to lead to the development of the smooth surface which has fine grains and the preferred orientation of crystals in the deposits.

1. 緒 言

カドミウムはシアン化カドミウム浴から粒子の細かい、緻密なメッキが得られ、かつ適当な添加剤を用いるときは光沢のよいメッキが得られることはよく知られている¹⁾。しかし、その光沢生成の機構については未解決の点が多く、電着条件、添加剤の作用、また結晶構造については研究が少ないので、これらの点について検討するために本研究を行なった。

シアン化カドミウム浴における各種添加剤の光沢作用を検討するために、陰極分極曲線の解析を行ない、同時に、電着金属の結晶構造を電子回折法および顕微鏡写真により詳細にしらべた。

2. 実験方法

2-1 メッキ液の作成および分析方法

メッキ液は高純度金属 Cd* をシアン化ナトリウム(またはシアン化カリウム)溶液中で陽極的に溶解し、各成分を所定の濃度に調製し、実験に使用した。溶解条件の一例を示すとつぎのとおりである。

NaCN 100g/l 温度、室温
 液量 500cc
 陽極 Cd板 (99.996%) 陽極電流密度 2~5A/dm²
 陰極 Fe板 陰極 " " 20~50A/dm²

メッキ液の分析は常法²⁾により、カドミウムは EDTA 法、また全シアン化ナトリウムは Liebig 法を用いて行なった。

2-2 陰極電位の測定

a. 装置 第1図のような電解槽を用い、陰極電位の測定にはメッキ液 250cc を用いた。シアン化カドミウム

* 三井金属鉱業 K K 製品 分析値, Cd; 99.996%, Pb; 0.001%, Cu; 0.0005%, Fe; 0.001%, Zn; 0.001%

浴における陰極電位は、ある電流密度範囲においていちじるしい振動現象を起すので、その電位の測定に便利なるように真空管電位差計を用いた。照合電極は飽和甘コウ電極 (S.C.E.) を用い、温度 25±0.1°C の恒温槽中で測定を行なった。

b. メッキ試料の前処理 電着金属の結晶構造はメッキを施す素地金属の性質によって影響をうけやすいので、本実験ではすべてつぎの前処理工程を用いた。

表面積 3.54cm² の円形圧延銅板 (厚さ 0.3mm) をエメリーペーパーで 0/4 まで仕上げ、ベンゼンで油脂類を除き、電解脱脂**、水洗、5% NaCN 溶液浸セキ、水洗、5% H₂SO₄ 浸セキ、水洗し、ただちにメッキ操作を行なった。

2-3 電子回折写真

各種条件で得られたメッキ試料は、常法により電子回

第1図 陰極電位測定装置

A: 陽極 (カドミウム) B: 電池 C: 陰極
 D: 中間液 (電解液) E: 飽和 KCl 溶液
 F: KCl-寒天橋 P: 真空管電位差計
 S.C.E.: 飽和甘コウ電極

**電解脱脂条件

電解脱脂液	電解条件
NaOH 2g/l	温度 70~80°C
Na ₃ PO ₄ ·12H ₂ O 25g/l	電流密度 5A/dm ²
Na ₂ CO ₃ 25g/l	時間 30~60sec
表面活性剤 0.1g/l

$R=5.28$

T: 電位振動の周期 (sec)

第2図 陰極分極曲線

折写真を撮り、その回折像から結晶の配向性、粒子の大きさなどを比較した。回折写真の撮影条件は 50 kV, 反射法による。なお、標準試料としては TiCl_3 を用いた。

2-4 顕微鏡写真

Cd メッキの断面構造をしらべるために、各試料を常法により研磨し、2% HNO_3 —EtOH 溶液を用いてエッチングを行ない、その顕微鏡写真を撮影した。

3. 実験結果

第1表 浴 組 成

Cd (g/l)	NaCN (g/l)	R
15	38	2.57
15	54	3.57
15	68	4.54
20	55	2.75
20	77	3.75
20	95	4.75
20	105	5.30
20	97 (KCN)	4.75 (KCN)
25	70	2.83
25	95	3.80
25	116	4.65
25	132	5.30
27	125	4.60
28	100	3.60
30	86	2.83
30	116	3.87
30	142	4.73
30	152	5.10

第 2 表

	(1)	(2)	(3)
陰極電位 (C.P.) (V vs. S.C.E.)	-1.245 V $\longleftrightarrow$ -2.240 V	-1.250 V $\longleftrightarrow$ -2.245 V	-1.250 V $\longleftrightarrow$ -2.250 V
電流密度 (A/dm ²)	2.4 $\longleftrightarrow$ 1.7	2.6 $\longleftrightarrow$ 2.0	3.0 $\longleftrightarrow$ 2.3
電位振動の周期 (sec)	22.2	20.1	16.1

第3図 R比の変化による分極曲線

3-1 分極曲線の解析

Cd の濃度 15, 20, 25, 25, 30 g/l の 4 種について、それぞれ R 比 [全 CN (NaCN として) (g/l)/Cd (g/l)] 2.75, 3.75, 4.75, 5.3 のメッキ浴をつくり、その析出電位を測定した。第1表に、その浴組成を示す。

さらに、上記浴のうち代表的なものについて、つぎのような各種の添加剤を加え、分極曲線を作成した。使用した添加剤はつぎのとおりである。

- (i) 金属塩 1) $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2) $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
 3) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 4) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 5) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 6) HgSO_4
 (ii) 有機化合物 1) ゼラチン 2) ペプトン
 3) デキストリン 4) ロート油
 5) ヘリオトロピン 6) クマリン

3-1-1 シアン化カドミウム浴における分極曲線

代表的なシアン化カドミウム浴における分極曲線を第2図に示す。図から明らかなように、電流密度 (C.D.) 2.0 A/dm² までは分極の小さい、なめらかな曲線が得ら

第3表 限界電流密度*

Cd (g/l)	J_L (A/cm ²)	J_L/C
14.5	0.010	0.00069
19.8	0.015	0.00076
24.3	0.018	0.00074
29.6	0.022	0.00075
平 均		0.000735

* Glasstone は M/10 Cd 濃度におけるシアン化カドミウム溶液における J_L/C の値として 0.00053 A/cm² を得ている。(S.Glasstone, J. Chem. Soc., 1930, 1)

第4表 添 加 剤 の 影 響

浴 組 成			添 加 剤		陰極電位 (V.vs.S.C.E)		析 出 物		
Cd (g/l)	NaCN (g/l)	R	金属塩 (g/l)	有機物 (g/l)	1 A/dm ²	4 A/dm ²	電流密度 (A/dm ²)	外 観	配 向 性 ⊗
20	105	5.3	—	—	-1.315	-2.213	2 3	無 光 沢	な し
20	"	"	Co 0.2	—	-1.325	-2.185	2 3	無 光 沢	な し
20	"	"	Zn 0.5	—	-1.290	-2.205↔-2.220	2	無 光 沢	な し
20	"	"	Co 0.2	クマリン 1.0	-1.325	-2.245	1 2	半 光 沢	(1122)WW (1122)W
20	"	"	Co 0.2	ペプトン 2.0	-1.465	-2.175	2 3	光 沢	(1124)W (1124)W+(1011)W
20	"	"	Zn 0.5	ペプトン 2.0	-1.375	-2.205	2	光 沢	(1124)
20	(KCN) 97	3.7	—	—	-1.255	-2.170	2	無 光 沢	な し
20	"	"	Co 0.2	—	-1.265	-1.320↔-1.830	2	無 光 沢	な し
20	"	"	Co 0.2	ヘリオトロ ピン1.0	-1.325	-1.500↔-2.070	2 4	光 沢	(1124)S (1011)S
23	100	4.4	—	—	-1.300	-1.333↔-2.155	3	無 光 沢	な し
23	"	"	—	ゼラチン 0.1	-1.406	-2.265	3	光 沢	(1011)S+(1124)S
25	132	5.3	—	—	-1.278	-1.300↔-2.230	2 4	無 光 沢	な し
25	"	"	Ni 0.5	—	-1.340	-1.412↔-1.910	2 4	無 光 沢 半 光 沢	な し (1122)W
25	"	"	Co 0.5	—	-1.285	-1.395↔-1.740	2	無 光 沢	な し
25	"	"	Ni 0.5	ヘリオトロ ピン1.0	-1.385	-1.900	4	光 沢	(1122)S
25	"	"	Co 0.5	ロート油 4.0	-1.425	-1.545↔-2.305	2 3	光 沢 完全光沢	(1011) (1122)+(1011)
25	"	"	—	ペプトン 1.0	-1.355	-1.420↔-2.267	2 3	半 光 沢 光 沢	(1124)W (1122)
25	"	"	—	デキストリ ン 2.0	-1.310	-1.395↔-2.195	3	半 光 沢	(1122)W
27	125	4.6	—	—	-1.300	-1.310↔-2.200	2 3	無 光 沢	な し
27	"	"	Cu 0.5	—	-1.285	-1.290↔-2.200 (-1.308*)	2 3	無 光 沢	な し
27	"	"	Fe 0.5	—	-1.305	-1.320↔-2.255 (-1.385*)	2 3	無 光 沢	な し
27	"	"	Hg 0.5	—	-1.305	-1.315↔-2.142 (-1.342*)	2 3	無 光 沢	な し
27	"	"	Cu 0.5	ヘリオトロ ピン1.0	-1.372	-1.415↔-1.2380 (-1.400*)	2 3	半 光 沢 光 沢	(1124)W (1124)+(1011)
27	"	"	Fe 0.5	"	-1.328	-1.365↔-2.370 (-1.390*)	2 3	半 光 沢 光 沢	(1124)W (1124)
28	100	3.6	—	—	-1.335	-1.455	4	無 光 沢	(1124)WW
28	"	"	—	ヘリオトロ ピン1.0	-1.366	-1.577	4	光 沢	(1124)
28	"	"	Co 0.2	"	-1.400	-1.520↔-2.010	4	完全光沢	(1124)S
30	152	5.0	—	—	-1.320	-1.335↔-2.295	2 3	無 光 沢	な し
30	"	"	—	ロート油 4.0	-1.430	-1.469↔-2.282	—	—	—
30	"	"	Co 0.2	"	-1.416	-1.540↔-2.300	2 3	光 沢	(1122)S (1122)+(1011)
30	"	"	Ni 0.5	"	-1.387	-1.872	2 3	光 沢 完全光沢	(1013) (1122)

脚注 * 窒素ガスによるカクハン時の電位

⊗配向性の強さを便宜上 a) 強(S) b) 中 c) 弱(W) d) 非常に弱い(WW) に分ける。

第5表 有機化合物による分極電位

浴 組 成		R	添 加 剤 (g/l)	1 A/dm ² における 分極の増加 (mV)	メッキ の外観
Cd(g/l)	NaCN(g/l)				
20	105	5.3	クマリン 1.0	10	無光沢
28	100	3.6	ヘリオトロピン 1.0	31	半光沢
25	132	5.3	デキストリン 2.0	32	"
25	132	5.3	ペプトン 1.0	77	光 沢
23	100	4.4	ゼラチン 0.1	106	"
30	152	5.0	ロート油 4.0	110	"

れるが、それ以上においては電位は急に上下に振動する。(この振動を起す電流密度はカドミウム析出の限界電流密度に相当する。)振動現象は C.D. 約 3.5 A/dm²まで続き、さらに、C.D.を増加すると、振動は停止し、電位はより卑な値に移行し、水素共析電位に達して定常化する。この電位の振動現象はシアン化カドミウム浴における Cd 析出に寄与する錯イオンの陰極への補給速度と Cd 析出速度の相対的大きさによって起るもので、Cd 陽極の不働態化³⁾によるものではないと考えられる。このことは、白金陽極を用いるときも同様な電位振動現象が認められることにより立証された。電位振動を起す C. D. 範囲においては、C.D. の比較的小さいときは、その振動の周期は長く、C.D. の増加にしたがって、その周期も短縮される。たとえば、Cd; 24.3g/l, NaCN; 95.3 g/l, R=3.8 のメッキ浴においては、電位振動の周期は第2表のように変化する。

シアン化カドミウム浴における分極現象をさらに検討するために、つぎの2点について考察した。すなわち
i) Cd 濃度を一定にしたときの R 比の変化による分極現象。

第4図 Cd 濃度の変化による分極曲線

I : Cd; 25g/l, NaCN; 132g/l, R=5.3,
II : I + 0.5g/l Ni,
III : I + 0.5g/l Co, 温度; 25°C

第5図 金属塩の影響

メッキ液の R 比が増加すると、一般に平衡電位は、わずかに卑な値を示し、析出電位も相対的に卑な電位にずれる。しかし、その相異は少ない。電位の振動現象は R 比の変化によってはいちじるしい変化は認められない。第3図に、代表的な例を示す。

ii) R 比を一定にしたときの Cd 濃度変化による分極現象。

当然期待されることであるが、Cd 濃度の増加によって、Cd 析出の限界電流密度が大となり、また、電位振動の C.D. 範囲が拡大される。この限界電流密度 (J_L) とそのときの Cd 濃度 (c) から J_L/c を計算すると第3表に示す値となり、 J_L は濃度に比例することを示している。

3-1-2 添加剤の影響

第4表に各種添加剤による分極電位、ならびに、析出物の物理的性質などを一括して示す。

(a) 金属塩

Ni, Co, Fe, Cu, Zn, Hg のような金属塩を少量シアン化カドミウム浴に加えるときは、Cd 析出電位にはいじりしい変化は認められない。しかし、水素析出電位は、Ni, Co, Fe などの添加によって、かなり貴な値を示し、とくに Ni の場合は、電位振動の周期が非常短くなる。この様子を第5図に示す。この場合、析出物中に Ni の共析が認められることから、水素過電圧の低下によって、水素析出がより貴な電位で起るものと考えら

I : Cd; 23g/l, NaCN; 100g/l, R=4.4,
II : I + 0.1g/l ゼラチン, 温度; 25°C

第6図 有機化合物の影響

I : Cd ; 25g/l, NaCN ; 132g/l, R=5.3,
II : I +0.5g Ni+2.0g/l ヘリオ
トロピン, III ; I +0.5g/l Co+4.0g/l ロート油,
温度 ; 25°C

第7図 金属塩+有機化合物による影響

れる。Cu, Zn, Hg を添加するときはこの傾向が認められない。

(b) 有機化合物

メッキ浴にゼラチン、ペプトン、デキストリン、ロート油、ヘリオトロピン、クマリンのような有機化合物を単独で加えるときは、一般に分極曲線は卑な方向に移行する。ここに用いた添加剤のうちクマリンを除いた他の化合物はいずれも分極をかなり高める性質を有し、光沢メッキを与える場合が多い。第6図にゼラチン(0.1g/l)を添加した場合の分極曲線の変化を示す。

また、第5表に有機化合物による分極電位の大きさを示す。

(c) 金属塩+有機化合物

メッキ浴に、金属塩と有機化合物を同時に添加するときは、その分極曲線はいちじるしく変化する。たとえば、第7図に示すように、曲線II, III, いずれの場合も、Cd析出の分極はいちじるしく高められ、かつ、電位振動のC.D. 範囲が高電流密度に移行する。また、Ni 添加の場合

第6表 電流密度による光沢性の変化

浴の種類	電流密度 (A/dm ²)	光沢性	結晶の配向性
(A) Ca ; 23 g/l NaCN ; 100 〃 R=4.4 ゼラチン、 0.1g/l 添加 温度 ; 25°C	1.0	半光沢	(1011)W
	2.0	光沢	(1011)
	2.5	完全光沢	(1011)
	3.0	〃	(1011)+(1124)
	4.0	無光沢 灰白色	—
(B) Cd ; 30 g/l NaCN ; 152g/l R ; 5.0 Ni ; 0.5 g/l ロート油 ; 4.0g/l 温度 ; 25°C	0.5	灰白色	(1013)
	1.0	〃	(1013)
	1.5	半光沢	(1013)
	2.0	光沢	(1013)
	2.5	〃	(1013)+(1122)
	3.0	完全光沢	(1122)
	3.5	〃	(1122)
	4.0	光沢	(1122)
	4.0	〃	(1122)

第8図 カクハンによる影響

合(曲線III)は、振動現象が認められないことが注目される。

3—1—3 液のカクハンによる影響

前述のように、陰極電位の振動現象は、電析に関与する Cd 錯イオンの陰極への補給速度と Cd 析出速度の相対的大きさによって支配されるので、液のカクハンによる効果を検討するため N₂ ガスによるカクハンを試みたが、期待されたように、電位振動現象はまったくなくなり、なめらかな分極曲線が得られた。第8図にその代表的な例を示す。

3—2 カドミウムメッキの物理的性質

(a) 電着金属の外観

一般に添加剤を加えないメッキから得られる Cd メッキは、白色または銀白色で無光沢である。Ni, Co, Fe, Cu, Zn, Hg などの金属塩を単独で加えるときは、その外観は白色または、灰白色でほとんど光沢を与えない。ただし、Ni 添加浴における高電流密度においては、光沢を生ずる場合がある。

これに対し、ゼラチン、ペプトン、ヘリオトロピン、ロート油などの有機化合物を単独で加えるときは、光沢を生じ、表面も平滑になる。とくに、ゼラチンのみの添加によって良好な光沢メッキが得られる。

さらに、上記金属塩と有機化合物とを同時に添加する場合は、光沢はいちじるしく向上し、適当な条件においては鏡面光沢を与える。

析出金属の光沢性は電流密度によってもいちじるしい影響をうける。代表的な例を第6表に示す。

(b) 電子回折法による結晶構造

一般に光沢メッキ生成の理由としては、(i) その結晶構造に特定の配向性を有すること、および、(ii) 結晶粒子が微細構造を有することが重要な因子として考えられている。

光沢 Cd メッキについては、従来、この点について詳しく検討されていないので、本実験では、電着金属の表面構造を電子回折法でしらべた。各種添加剤を用いる Cd メッキについて得られた結果は第4表に、析出物の

浴組成

Cd: 20g/l

NaCN: 105 "

R: 5.0

C.D.: 3A/dm²

温度: 25°C

1 - a

なし

なし

灰白色, 粗

なし

添加剤 { 金属塩
有機物
析出物の外観
配向性

1 - b

Co: 0.2g/l

なし

白色, 粗

なし

1 - c

Co: 0.2g/l

ペプトン: 2 "

光沢, 平滑

(1011)+(1124)

写真 1

浴組成

Cd: 25g/l

NaCN: 132 "

R: 5.3

C.D.: 1A/dm²

温度: 25°C

2 - a

なし

なし

白色, 粗

なし

添加剤 { 金属塩
有機物
析出物の外観
配向性

2 - b

Ni: 0.5g/l

なし

白色, 平滑

なし

2 - c

なし

ペプトン: 1g/l

半光沢

(1122)

写真 2

浴組成

Cd: 23g/l

NaCN: 100 "

R: 4.4

C.D.: 3A/dm²

温度: 25°C

3 - a

なし

なし

白色

なし

添加剤 { 金属塩
有機物
析出物の外観
配向性

3 - b

なし

ゼラチン: 0.1g/l

完全光沢

(1011)+(1124)

写真 3

浴組成

Cd: 20g/l

KCN: 97 "

R: 3.7

C.D.: 2A/dm²

温度: 25°C

4 - a

なし

なし

白色, 無光沢

なし

添加剤 { 金属塩
有機物
析出物の外観
配向性

4 - b

Co: 0.2g/l

なし

白色, 無光沢

なし

4 - c

Co: 0.2g/l

ヘリオトロピン: 1g/l

光沢

(1124)

写真 4

光沢性とともに入括して示す。この表からわかるように浴組成, 添加剤の種類, 析出条件などによって, その結晶構造はいろいろ異なり, 光沢性と配向性との間に簡単な関係は認められないが, 結果を総合するとつぎのようになる。

i) 添加剤を加えない浴から得られるメッキは, 一般に表面が粗く, 無光沢で, 電子回折写真の回折環にスポット状の像が認められ, 結晶粒子がかなり大きいことを示す。またこのような無光沢メッキには, 結晶の配向性が認められない。(写真1-a, 2-a, 3-a, 4-a 参照)

浴組成
Cd: 30g/l
NaCN: 152g
R: 5.0
Ni: 0.5g/l
ロート油: 4g
温度: 25°C

C.D. (A/dm²)
析出物の外観
配向性

5-a

0.5

灰白色, 半光沢
(1013) w

5-b

1.5

白色, 半光沢
(1013) w

5-c

2.0

光沢
(1013)

5-d

3.0

完全光沢
(1122)

5-e

3.5

完全光沢
(1122)

5-f

4.0

光沢
(1122)

写真 5

C.D. (A/dm²)
析出物の外観
配向性

6-a

行なわず

(1011)+(1122)

6-b

0.5% HNO₃

(1011)+(1122)

6-c

CrO₃ 100g/l
H₂SO₄ 5g
Diffuse ring

写真 6

光沢浸セキ処理

配向性

ii) メッキ浴に Ni, Co, Fe, Cu, Zn, Hg などの金属塩を加えるときは、メッキは灰白色を呈する場合が多く、平滑性は無添加浴の場合より良好であるが、なお結晶粒子はかなり大きく、光沢はない。この場合にも結晶の配向性はほとんど認められない。(写真 1-b, 2-b, 4-b 参照) しかし、Ni 添加浴における高電流密度で得られた試料は光沢を生じ、弱い配向性も認められる。このことは、Ni 添加浴の Cd メッキが高電流密度で光沢を生じ、その硬度が異常に高いという事実と一致する⁴⁾。

iii) 浴にゼラチン、ペプトン、ヘリオトロピンなどの有機化合物を加えるときは、メッキ表面の平滑性が増し、光沢を生ずる。電子回折像にはもはやスポットは認められなく、結晶粒子の微細化と、結晶構造に配向性が認められる。(写真 2-c, 3-b 参照)

iv) 金属塩および有機化合物を同時に添加するとき、メッキ表面の平滑性はいちじるしく向上し、良好な光沢メッキを与える。また、結晶の微細化も顕著で、このような場合には、結晶構造に明らかな配向性が認められる。(写真 1-c, 4-c, 5-a~f 参照)

v) 結晶の配向性はメッキの析出条件によって異なり、一般に、光沢メッキにおいて明瞭な配向性を示す。(写真 5-a~f 参照)

vi) 2, 3 の光沢メッキ試料について、常法により、a) 0.5% 硝酸溶液, b) クロム酸溶液 (CrO₃ 100g/l, H₂SO₄ 5g/l) による光沢浸セキ処理を行ない、その光沢性と配向性の変化についてしらべた。一般に、光沢処理によってメッキの光沢性はさらに向上し、耐食性が良好となる。また、光沢処理前後におけるメッキ表面の電子回折写真によると、その結晶の配向性には変化がなく、光沢浸セキによる表面の溶解には選択性のないことを示している。ただ、クロメート処理を行なった後のメッキ面の回折写真にはいわゆる "diffuse ring" が認められ、非常に粒子の細かい、クロメート皮膜の存在することを示している。(写真 6 参照)

(c) 顕微鏡写真による断面構造

メッキの断面構造をしらべるために、常法により、メッキの断面の顕微鏡写真を撮り、その結晶組織について検討した。写真 7 から明らかなように、無添加浴から得

って立証された。

このように、シアン化カドミウム浴からの Cd の析出に際しては、有機化合物のみならず、重金属塩のシアン錯イオンまたはコロイド状シアン化物、または、水酸化物などの相互作用が考えられる。

この重金属塩と有機化合物との共同作用はアルカリ性亜鉛メッキの場合⁹⁾にも認められている。

光沢銅メッキ¹⁰⁾および光沢ニッケルメッキ¹¹⁾においてはしばしば層状組織が認められているが、Ag, Zn, Cd などの金属においては、まだ層状組織の生成は明らかにされていない。しかし、本実験において得られた高光沢メッキの試料には、層状組織の認められるものがあり、光沢カドミウムメッキにおいても光沢生成と層状組織との間に密接な関係があることがわかる。

5. 結 論

シアン化カドミウム浴を用いる光沢メッキについて、光沢生成におよぼす添加剤の影響について検討したところ、つぎのような結果が得られた。

(i) Ni, Co, Fe, Cu, Zn, Hg などの金属塩を少量メッキ液に加えるときは、カドミウムの析出電位はほとんど影響をうけないが、Ni, Co, Fe などを添加するときは水素析出電位は貴となる。このような浴から得られたメッキは無光沢で、結晶粒子もかなり大きく、結晶の配向性は認められない。

(ii) ゼラチン、ペプトン、デキストリン、ロート油、ヘリオトロピン、クマリンなどの有機化合物を添加するときは、一般に分極を高め、 $1A/dm^2$ で $30 \sim 100mV$ の電位の増加が認められる。このような場合に得られるメッキは半光沢ないし光沢で、結晶粒子の微細化と結晶の配向性が認められる。

(iii) 上記金属塩および有機化合物を同時に添加するときは、その分極をいちじるしく高め、 $1A/dm^2$ において $70 \sim 150mV$ の分極電位の増加が認められる。このような場合には高光沢メッキを与え、断面構造に明らかな繊維構造が認められ、とくに高光沢メッキにおいては層状組織が認められる場合もある。また、結晶の微細化と配向性も顕著である。

終りに、電子回折写真の撮影をしていただき、かつ、有益な御助言を賜った、本学金属工学科吉岡教授、山本、目良両氏に感謝する。高純度金属 Cd 試料をいただいた三井金属鉱業 K K に感謝する。

なお、実験に終始協力された赤阪、坂井両君に感謝する。
(1958. 8. 9 受理)

文 献

- (1) たとえば, "GALVANOTECHNIK" I, p.794 (1949); "Modern Electroplating", p.116 (1953)
- (2) "Metal Finishing Guide Book", p.544 (1957)
- (3) 灰田, 藤森, 本誌, 6, 179 (1955)
- (4) 福塚, 川崎, 大阪府立工業奨励館報告, 7-2, 37 (1955)
- (5) たとえば, H.Fischer, "Electrolytische Abscheidung und Elektrokrystallisation von Metallen", p.549 (1954)
- (6) R.Weiner, G.Klein, Metalloberfläche, 10, 17 (1956); 中村, 本誌, 8, 193 (1957)
- (7) 文献 5), p.544 参照
- (8) 文献 5), p.427 参照
- (9) H.Fischer, H.Bärmann, Z.Metallkunde 32, 376 (1940)
- (10) 中村, 本誌, 8, 231 (1957) など
- (11) Elze, J.Metall, 6, 5 (1952); 文献 5) p.546 参照

方法

(呂)

差厚メッキ鋼帯の表裏識別法

特公昭33-9260, 33-10-18 山口 幸夫

一般にメッキ板の表裏を識別するとき、そのときのメッキ操作によって識別できないことがある。とくにメッキ量の差のあるときは、これが必要となってくる。本願は特殊な装置によって、これを識別している。

すなわち間隔を調整しうるガイドホイールを介して板ないし、帯鋼を移動せしめ、該ガイドホイールと一体に設けた刃先により該鋼板また帯の両側縁の一定、僅少距離内(切代内)にマークを付すことを特徴とする差厚メッキ鋼板、帯の識別法 (呂)

電 着 装 置

特公昭33-9861, 33-11-15 大北 忠男

電着装置、とくに金属心線上に同種または異種の金属を厚く平滑に連続的にメッキする装置である。

すなわち電解槽内に多数の電極と心線通過口を有する隔壁とを、被電着物の通過方向にたいし交互に配置してなり、上記多数の電極は直流電源の陽極側および直流電源の陰極側ないしは交流電源にそれぞれ一つ置きに接続してなることを特徴とする電着装置 (呂)

特 許

定着廃液から金、銀、インジウム およびロジウムを回収する方法

特公昭33-9652, 88-11-6 小野 隆生

本発明は定着廃液にフォルマリン、酸、食塩を順次加えて処理した処理液中に鉄を一時沈せきすることによって金、銀、インジウム、ロジウムを回収する方法である。(呂)

金属腐食を防止する方法

特公昭33-9264, 33-10-18,

ジョセフ・アルバート・チェニセク

比較的少量の水と有機材料との結合によりなる金属表面の腐食を阻止する方法に関するものである。

すなわちN—アルキル—ジアミノアルカンのアルキル酸性オルトリン酸塩ならびにアルキル酸性ピロリン酸塩(アルキル酸性リン酸塩部分の少なくとも1個のアルキル基は少なくとも6個の炭素原子を含む)の群から選択したある塩を有機物中に溶けた状態で保持することと特徴とする水と有機物との存在の場合に金属腐食を防止する