る場合には、メッキ面の外観に影響を与えることはもちろんであるが、硫酸第一鉄として 0.1 g/l の混入ですらメッキ浴に混濁を生じさせる原因となる。

3) 銅イオンのメッキ浴中の存在はメッキ面に黒色条コンを生じ、銅イオンの含有量の増加に伴ない、赤銅色を呈しめるようになる。メッキ浴の状態は鉄イオンの混入による浴の混濁ほどではない。

4) 亜鉛イオンの影響については、亜鉛イオンのメッキ浴中への混入により、メッキの効率はきわめて低下する。このことは化学メッキにおいては亜鉛上にニッケルメッキを施すことができないと言うことに関係している

ものと考えられる。

5) 非鉄材料、特に銅および銅合金に対する化学メッキの密着性はメッキ初期において鉄またはアルミニウムの金属片を材料に接触させることにより電池作用を励起させることによって改善される。

本研究は硬化クロムKKと大森クロムKKの援助によったものであることを付記し、感謝の意を表したい。

(1961.1.16 受理)

文 献

(1) 著者, 本誌, 11, 681 (1960)

(2) “, “ 投稿中

シアン化銀メッキ浴の陰極分極現象に及ぼす

添加剤の影響†

林 忠 夫*・石 田 武 男*

Effect of Addition Agents on the Cathode Polarization in the Cyanide Silver Plating Bath

Effect of Addition Agents on the Electrodeposition of Metals (Part 4)

Tadao HAYASHI* and Takeo ISHIDA*

Formation of bright deposits and cathode polarization in cyanide silver plating bath were studied.

Current density-cathode potential curves were determined for the deposition of silver from a solution of $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 0.2 N , KCN 0.6 N , K_2CO_3 20 g/l , in the presence of various addition agents.

The results obtained are as follows:

- 1) Addition of sulfur compounds, such as $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2\text{K}$, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{NHCSNH}_2$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{NCS}$, mercaptbenzothiazole and mercaptbenzoimidazole decreases the cathode polarization and the surface of deposit is usually fine and bright.
- 2) Butyne-diol (1, 4), propargylalcohol, coumarin and heliotropine are found to be ineffective in the formation of bright deposit and generally result in the higher polarization.
- 3) Commercial brighteners, such as K-Sb-tartrate , Sb_2O_3 -glycerin, acrolein-urea-hexamethylenetetramine and acrolein- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2\text{K}$ decrease the cathode polarization.
- 4) That the cathode potential becomes less negative with the addition of sulfur compounds seems to be due to the activation of the electrode by adsorption of colloidal substances derived from the addition agents or their reaction products.

1. 緒 言

銀メッキは非常に古くから行なわれているが、最近工業的需要が増加して、そのメッキ法も改良され、とくに、硬度の高い、光沢のよい、しかも展性に富んだ銀メッキが電子工業部門に広く用いられるようになった。

† 金層電着における添加剤の作用 (第4報)

* 大阪府立大学工学部 (大阪府堺市百舌鳥梅町)
(Univ. of Osaka Pref., College of Eng.)

銀メッキには通常シアン化浴が用いられ、その添加剤として各種の化合物が用いられている¹⁾。

著者らはすでに、シアン化浴を用いる光沢メッキ生成における添加剤の作用に関して、カドミウムメッキ²⁾および亜鉛メッキ³⁾について報告したが、良好な光沢メッキを与える添加剤は分極の増加をもたらすとともに、析出金属の結晶の微細化と結晶の配向性を強めることが認められた。

従来研究⁴⁾によると、シアン化銀メッキ浴の光沢剤

の作用の特質は、亜鉛およびカドミウムメッキ浴の場合と異なり、光沢剤によって陰極分極が減少することで、その作用機構については明らかにされていない。

本研究では、シアン化銀メッキ浴の添加剤の光沢作用を検討するため、前報にしたがって、陰極分極曲線の測定を行ない、光沢生成機構について考察した。

2. 実験方法

2-1 試薬

AgCN, KAg(CN)₂: 総房化学 K K 製* 特級品を用いた。

KCN, K₂CO₃: いずれも特級試薬を用いた。

銀陰極: 純銀板 (直径 15 mm, 厚さ 0.2 mm) を空气中, 400~450°C, 3 h, 焼ナマシしたものを用いた。なお、定電流電解による陰極・陽極分極電位の測定には ϕ 1 mm, 純銀線 (0.3 cm²) を回転電極型に作製して使用した。

銀陽極: 陰極と同一種類の純銀板 (20 mm × 45 mm × 5 mm) を用い、ナイロン製のアノードバッグを使用した。

2-2 メッキ液の作成および分析方法

上記 AgCN または KAg(CN)₂ を用い、KCN, K₂CO₃ を加えて、銀メッキ液をつくり、各成分を所定の濃度に調製して実験に使用した。

メッキ液の分析は常法⁵⁾により、金属銀、遊離のシアン、および炭酸塩を定量した。

2-3 メッキ試料の前処理

陰極に使用する銀板は、アルカリ脱脂後、つぎの組成の電解液を用いて電解研磨⁶⁾し、水道水で洗ったのち、最後に蒸留水で洗い、ただちにメッキを行なった。

電解研磨溶液

AgCN	30 g/l	温度	20~25°C
KCN	45 "	浴電圧	1.2~1.4 V
K ₂ CO ₃	38 "	電解時間	約 10 min

2-4 陰極・陽極電位の測定

陰極・陽極電位の測定には、メッキ液 100 cc を用い、直接法により、Luggin 毛细管を電極の中心にかかるく接するようにして、飽和甘コウ電極 (S. C. E.) を照合電極として測定を行なった。この場合、メッキ液中に Cl⁻ の混入をさけるために、塩橋には 13% KNO₃-寒天を用いた。なお微小銀電極を用いる陰・陽電極電位-時間曲線の測定には、柳本製ポーラロレコーダー** (P-RI 型)

* 分析値, AgCN; Ag 80%, CN 19%, K なし
KAg(CN)₂; Ag 54%, CN 26%, K 19%

** 柳本ポーラロレコーダー P-RI 型

感度: 最大 0.2 mV/mm, ペンフルスケール: 5 s/20 cm, 記録紙速度: 20 cm/min および 2 cm/min

を使用した。第 1 図に電位測定回路の結線図を示す。

2-5 添加剤の種類

次に、本実験に使用した添加剤の種類を示す。

- 1) チオシアン酸カリウム KSCN
- 2) チオ硫酸ナトリウム Na₂S₂O₃
- 3) キサントゲン酸カリウム KS₂COC₂H₅
- 4) チオ尿素 NH₂·CS·NH₂
- 5) アリルチオ尿素 C₃H₅·NH·CS·NH₂
- 6) フェニルチオ尿素 C₆H₅·NH·CS·NH₂
- 7) アリルイソチオシアネート C₃H₅·NCS
- 8) マーカプトベンゾチアゾール C₇H₄·SN·SH
- 9) マーカプトベンゾイミダゾール C₇H₅·N₂·SH
- 10) プロバルギルアルコール CH·C≡C·CH₂OH
- 11) ブチンジオール (1, 4) HO·CH₂·C≡C·CH₂·OH
- 12) クマリン C₉H₆O₂
- 13) ヘリオトロピン C₆H₃(CHO)(O₂CH₂)₂
- 14) 酒石酸アンチモニルカリウム C₄H₄O₆KSbO + 1/2 H₂O
- 15) 酸化アンチモン+グリセリン
<U. S. P. 2735808 (1956)>
- 16) 尿素+ヘキサメチレンテトラミン+アクロレイン (K-8)
<D. B. P. 924489 (1955)>
- 17) キサントゲン酸カリウム+アクロレイン (ASK-2)
<D. B. P. 1008079 (1957)>

A: 銀測定電極
B: 対極 (銀または白金板)
C: 飽和甘コウ電極 (S. C. E.)
S₁, S₂: 切換スイッチ

第 1 図 過電圧測定回路

3. 実験結果

3-1 AgNO₃-KCN 系の電位差滴定

シアン化銀溶液においては銀はシアン錯イオンを形

成し、KCN の濃度によって Ag(CN)₂⁻, Ag(CN)₃²⁻ および Ag(CN)₄³⁻ が存在するものと考えられている。

実用シアン化銀メッキ浴における銀シアン錯イオンの組成をしるるために、AgNO₃ (0.2 N) 溶液 50 cc を用い、KCN (1 N) 溶液による電位差滴定を

第 2 図 AgNO₃-KCN 電位差滴定曲線 (AgNO₃ (0.2 N) 50 cc 使用)

行ない、当量点における平衡電位から溶液中に存在する銀シアン錯イオン形について検討した。

得られた電位差滴定曲線を第2図に示す。図から明らかなように、 $\text{Ag}:\text{CN}=1:1$ の当量点において、滴定曲線は急激に上昇し（電位はより卑な値となる）、その後、 $\text{Ag}:\text{CN}=1:2$ の点まで曲線は徐々に上昇する。しかし、2当量点をこえると、再び電位は急に卑な値となり、滴定曲線は $\text{Ag}:\text{CN}=1:3$ の点までゆっくり上昇する。3当量点をすぎた後の電位の変化はごくわずかで、このような液組成で、溶液中に $\text{Ag}(\text{CN})_3^{--}$ より高次のシアン化銀錯イオンが安定な状態で存在することは疑わしい。

したがって、実用メッキ浴においても、液中には主として $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ が存在し、 $\text{Ag}(\text{CN})_3^{--}$ （または $\text{Ag}(\text{CN})_4^{---}$ ）がわずかに存在するものと考えられる。

3-2 $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 溶液における陰極分極現象

純粋なシアン化銀溶液における銀電着の陰極分極現象をしらべ、とくに、遊離の KCN の影響を検討するために 0.2N $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 溶液に KCN ($0.05\sim0.6\text{N}$) を添加したときの分極電位を測定した。

第3図 電位—時間曲線

第4図 陰極分極曲線

第1表 $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 溶液における陰極過電圧

電解液: $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 0.2N 遊離 KCN ($0.05\sim0.6$); 25°C

遊離 KCN (N) 過電圧 (mV)	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	$0.2+\text{K}_2\text{CO}_3$ 20g/l
電流密度 (mA/cm^2)							
1	— (2)	32 (—)	12 (4)	18 (11)	19 (12)	14 (8)	22 (—)
2	50 (16)	48 (27)	24 (12)	38 (18)	38 (22)	28 (19)	30 (—)
4	82 (34)	76 (44)	60 (27)	73 (32)	68 (38)	90 (48)	59 (21)
5	96 (39)	95 (46)	78 (32)	89 (40)	102 (48)	146 (70)	—
6	120 (40)	108 (52)	101 (36)	116 (48)	149 (60)	192 (100)	142 (46)
8	170 (48)	186 (64)	210 (52)	200 (67)	246 (86)	272 (156)	256 (76)
10	298 (64)	312 (76)	274 (72)	279 (97)	312 (130)	316 (198)	318 (130)
平衡電位*	-520 (-520)	-562 (-548)	-623 (-623)	-643 (-642)	-671 (-668)	-722 (-720)	-618 (-618)

* mV . (vs. S.C.E.). () 内の値はすべて、 N_2 カクハン下における測定値。

分極電位の測定には、銀微小電極 (0.3cm^2) を用い、柳本製ポーラロレコーダーを用いて陰極および陽極分極電位を交互に測定した。

定電流電解における代表的な電位—時間曲線を第3図に示す。また、 KCN 濃度の変化による過電圧の相異を第1表に示す。

第1表から明らかなように、遊離の KCN 濃度が小さいときは、電解によってごくわずかの銀が陰極に析出しても、電極界面における Ag/CN の比が変化し、陰極電位は急に卑な値となる。すなわち、このような場合にはかなり大きな濃度分極が認められる。電流密度 (C.D.) の上昇とともに、この傾向は一層強められる。

しかし、溶液中に過剰の KCN が存在するときは、陰極電位はより卑な値となり、ちょうど $\text{AgNO}_3\text{—KCN}$ の滴定曲線の水平部に相当するような濃度では(第2図参照)低C.D.においては、銀電着による Ag/CN のわずかな変化では、陰極電位はほとんど影響を受けなく、したがって、濃度分極も小さい。電流密度が大きくなると、濃度分極ならびに化学分極の結果、過電圧は増大する。

$\text{KAg}(\text{CN})_2$ 溶液に K_2CO_3 を添加するときは、

分極の増加が認められ、高電流密度においてその傾向がいちじるしい(第1表参照)。

3-3 分極現象に及ぼす添加剤の影響

実用のシアン化銀メッキ浴にしたがって、つぎの組成のメッキ液をつくり、分極現象に及ぼす添加剤の作用を検討した。

標準メッキ浴

$\text{KAg}(\text{CN})_2$	0.2N
遊離 KCN	0.6N
K_2CO_3	20g/l

3-3-1 $\text{KAg}(\text{CN})_2$ 標準浴における陰極分極曲線

添加剤を含まない上記標準浴の銀電着における陰極分極曲線を第4図に示す(横軸は電流密度を対数目盛で表わしてある)。

第4図から明らかなように、電流密度 $0.1\text{A}/\text{dm}^2$ までは分極値は小さいが、 $\text{C.D. } 0.2\text{A}/\text{dm}^2$ 以上において、分極はかなり増大する。分極値が約 100mV 以上における陰極電位— Log. C.D. 曲線は直線となり、いわゆるTafel式が成立するこ

とがわかる。静止浴においては濃度分極の影響がいちじるしく、陰極電位の測定値は必ずしも再現性が良好とはいえないが、 N_2 ガスカクハン下の値は比較的再現性がよい。分極曲線の直線部から求められる Tafel 常数 b (直線の傾斜) は、数回の平均値として $b = 0.301$ が得られた。この値は遊離の KCN を含まない場合もほとんど同じ値を与え、両者の電極反応は全く同じ形式によるものと考えられる*。

3-3-2 各種添加剤の分極曲線に及ぼす影響
前述のシアン化銀メッキ標

準浴に各種の添加剤を加え陰極分極曲線の測定を行なった。添加剤による陰極電位の変化を、その析出金属の光沢性ととも第 2 表に示す。

(a) 無機イオウ化合物

シアン化銀メッキ浴にチオ硫酸塩 ($(NH_4)_2S_2O_3$, $Na_2S_2O_3$ など) を加えるときは良好な光沢メッキがえられることはよく知られているが、 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (0.1g/l) を加えるときは、全電流密度範囲にわたって、無添加浴にくらべ分極値の減少が認められた。また、この場合電流密度 $1 \sim 2 A/dm^2$ において、カクハン下で良好な光沢メッキが得られた。

KSCN の添加については、すでに、Egeberg, Promisel⁷⁾ により検討され、かなり良好な光沢メッキがえられると報告されているが、上記標準浴に KSCN (5g/l) を添加するときは、カクハン浴では、C. D. $0.2 A/dm^2$ 以上では無添加浴よりかえって分極値は増大することがわかり、光沢メッキは得られなかった。代表的な分極曲線を第 5 図に示す。

(b) 有機イオウ化合物

有機イオウ化合物として、キサントゲン酸カリウム、チオ尿素、アリルチオ尿素、フェニルチオ尿素、アリルイソチオシアネート、マーカプトベ

第 2 表 陰極電位に及ぼす添加剤の影響

添 加 剤 (g/l)		陰極電位 (-mV. vs. S.C.E.)				析 出 金 属	
		0.4 A/dm ²		0.8 A/dm ²		C. D. (A/dm ²)	外 観
		静止浴	カクハン浴	静止浴	カクハン浴		
—		844	782	1015	889	1	無光沢・粗
$Na_2S_2O_3$	(0.1)	741	717	776	738	2	光 沢・平 滑
KSCN	(5.0)	775	780	922	935	1	無光沢・粗
$C_2H_5 \cdot OCS_2K$	(0.1)	789	768	850	866	1	無光沢・平 滑
$CS(NH_2)_2$	(1.0)	757	727	941	834	2	光 沢・平 滑
"	(5.0)	756	729	801	736	1	半光沢・平 滑
$C_6H_5NH \cdot CS \cdot NH_2$	(1.0)	798	755	1001	876	3	光 沢・平 滑
$C_6H_5 \cdot NCS$	(0.25)	757	730	781	737	1	光 沢・平 滑
$C_7H_5 \cdot N_2 \cdot SH$	(1.0)	852	830	988	840	1	光 沢・平 滑
$C_7H_4 \cdot SN \cdot SH$	(1.0)	841	810	968	860	1	半光沢・平 滑
$CH \cdot C \equiv C \cdot CH_2OH$	(1.0)	768	768	810	794	1	無光沢・粗
$HO \cdot CH_2C \equiv C \cdot CH_2OH$	(1.0)	817	808	1013	927	1	無光沢・粗
Coumarin	(1.0)	858	777	1076	903	1	無光沢・粗
H liotropine	(1.0)	837	777	1030	912	1	無光沢・粗
K-Sb-tartrate	(Sb: 1g/l)	790	750	816	771	2	半光沢・平 滑
Sb-glycerin	(Sb: 1g/l)	871	808	996	908	1	半光沢・平 滑
K-8	(10)	802	760	969	885	1	半光沢・平 滑
ASK-2	(0.15)	834	776	975	880	3	光 沢・平 滑

ンゾチアゾール、マーカプトベンゾイミダゾールをそれぞれ単独に加えたが、分極の減少が認められる場合が多く、とくに、チオ尿素、アリルイソチオシアネートを添加する場合は分極の低下がいちじるしく、そのような場合には良好な光沢メッキが得られた。

マーカプトベンゾチアゾール、マーカプトベンゾイミダゾールを添加するときは、カクハン浴で C. D. $1 \sim 2 A/dm^2$ において光沢メッキが得られたが、その分極作用は他の有機イオウ化合物と異なり、低 C. D. においては無添加浴より分極値がかなり大きく、C. D. の増加するにつれてしだいに無添加浴の値に近づき、C. D. の高いところでは無添加浴よりかえって分極値が減少することが認められた (第 6 図参照)。

(c) 有機不飽和化合物

ブチンジオール (1, 4), プロパルギルアルコールは分

浴組成 $KAg(CN)_2$ 0.2N
遊離 KCN 0.6N
 K_2CO_3 0.15N
温度 25°C

第 5 図 無機イオウ化合物の影響

第 6 図 有機イオウ化合物の影響

* ここで、シアン化銀メッキ浴からの銀電着の電極反応の律速段階が $Ag(CN)_2^- \rightleftharpoons AgCN + CN^-$ にあり、その過電圧が活性化支配であると仮定すると、常法によって、電極反応のパラメーターとして移動係数 α 、および交換電流密度 i_0 を求めることができる。すなわち、 $b=0.301$ の値から、 $\alpha=0.20$ 、 $i=2.73 mA/cm^2$ が得られた。

(浴組成は第5図と同じ)

第7図 有機化合物の影響 第8図 アンチモン化合物の影響

子内に三重結合を有し、アルカリ溶液中で銀陰極により電解還元をうける⁹⁾。

シアン化銀メッキ浴にプロパルギルアルコール (1 g/l) を加えるときは、C. D. の高いときは分極の減少が認められたが、C. D. の低いときは分極の増加が認められた。また、ブチンジオール (1, 4) (1 g/l) を加えるときは、カクハン浴でいずれも分極値が増大した。これらの場合には、光沢メッキは得られなかった。

また、ヘリオトロピン、クマリンはシアン化亜鉛およびシアン化カドミウム浴においては良好な光沢剤であることは前報²³⁾に報告したが、これらの化合物をシアン化銀メッキ浴に加えるときは、全電流密度範囲において分極値の増加が認められ、しかもいずれの場合も光沢メッキは得られないことがわかった。

分極曲線の代表的なものを第7図に示す。

(d) アンチモン化合物

酒石酸アンチモンカリウム⁹⁾および Sb_2O_3 -グリセリン縮合物¹⁰⁾はシアン化銀メッキ浴の光沢剤としてしばしば用いられている。シアン化銀メッキ浴に K-Sb-tartrate (Sb: 1 g/l) を加えるときは、C. D. の低いところではわずかに分極値は増加するが、C. D. 0.2 A/dm^2 以上では、分極値はいちじるしく減少する。この場合、

C. D. 2 A/dm^2 において、カクハン下で良好な光沢メッキが得られた。

また、 Sb_2O_3 +グリセリン縮合物を加えるときは、静止浴、カクハン浴においても、無添加浴にくらべて分極値が増大することが認められた。この場合、C. D. $1 \sim 2 \text{ A/dm}^2$ において半光沢メッキが得られた。

(浴組成は第5図と同じ)

a: 標準浴 (静止)
b: " (カクハン)
c: ASK-2 (0.15 g/l) (静止)
d: " (カクハン)

第9図 ASK-2 の影響 (カクハン効果)

(e) アクロレイン縮合物

アクロレインと尿素およびヘキサメチレンテトラミンとの縮合物 (K-8)、また、アクロレインとキサンゲン酸カリウムとの縮合物 (ASK-2) は、シアン化銀メッキ浴の光沢剤として特許に記載されている。

シアン化銀メッキ標準浴に K-8 (10 g/l) を単独で加えるときは、静止浴、カクハン浴においてわずかに分極の減少が認められた。この場合は半光沢メッキが得られた。

さらに ASK-2 (0.15 g/l) を添加するときは、C. D. 0.2 A/dm^2 以下においては、わずかに分極の増加が認められたが、 0.3 A/dm^2 以上では、静止浴、カクハン浴とも分極の減少が認められ、とくに高電流密度においてその傾向がいちじるしい。第9図に ASK-2 を添加した場合の分極曲線を示す。この場合 C. D. $2 \sim 3 \text{ A/dm}^2$ においてカクハン下で良好な光沢メッキが得られた。

4. 考 察

4-1 シアン化銀メッキ浴からの銀電着機構

Glasstone¹¹⁾は 0.1 N NaAg(CN)_2 溶液について銀電着における分極現象を詳しくしらべ、銀電着は中間過程として $\text{Ag}_2(\text{CN})^+$ の生成が起きることを提案した。また Gardam¹²⁾はシアン化銀メッキ浴の陰極分極曲線の測定から、分極現象を陰極上における Ag^+ の濃度分極から説明しようとしたが、理論値に対し満足すべき結果はえられなかった。

Raub¹³⁾もシアン化銀メッキ浴における遊離の CN の濃度による活性化過電圧の増加を認め、さきに Glasstone の提案した $\text{Ag}_2(\text{CN})^+$ のような錯陽イオンからの銀電着説を否定し、 Ag^+ 単イオンからの電着機構を強調した。しかし、最近の報告¹⁴⁾によると、この反応律速段階はつぎの反応式 (1)

に相当することを認めている。

さらに、Gerischer¹⁵⁾は純理論的な立場から、定電位電解法による過渡現象の解析によって、 Ag(CN)_3^{2-} の電極反応についてしらべ、溶液中の遊離の CN の存在量によって、反応の律速過程が異なることを見出し、このような場合にも、電極反応には溶液中に存在する錯イオンより CN の配位数の少ない錯イオンが関与することを明らかにした。すなわち、溶液中において CN 濃度が大きいときは、 Ag(CN)_2^- がまた、CN 濃度が小さいときは AgCN が電極反応の律速過程に関与することを見出した*。

* Gerischer らは、溶液中に存在する錯イオンとして Ag(CN)_3^{2-} の存在を仮定し、電極反応を解析した。

実用シアン化銀メッキ浴においては、遊離のシアンが過剰に存在するので、溶液中には主として $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ が存在するものと考えられ ($\text{Ag}(\text{CN})_3^{--}$ の存在は少ない)、したがって電極反応の律速過程は (1) 式で与えられるものと考えられる。

4-2 銀メッキの光沢生成と分極現象

一般に、有機の添加剤を用いる光沢メッキの生成に際しては、添加剤の電極表面への吸着によって、結晶生成を阻害するとともに、金属析出の過電圧を高める場合が多く、シアン化メッキ浴を用いる場合にも、亜鉛およびカドミウムメッキにおいては、光沢メッキの生成に際して陰極分極値の増加が認められることは前報²⁾³⁾で報告した。しかし、本実験におけるシアン化銀メッキ浴においては、一般にイオウ化合物の添加によって良好な光沢メッキが得られたが、このような場合には、いずれも分極の減少が認められた。

すでに、Egeberg, Promisel¹⁾ はシアン化銀メッキ浴に CS_2 を加えるときは、光沢メッキを生ずるが、分極は減少することを認めており、さらに同じような分極値の減少が、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 KSeO_3 およびキサントゲン酸カリウム—アクロレイン縮合物 (ASK) などの添加によって起ることが報告¹⁶⁾されている。

一方、シアン化銀メッキ浴に、ブチンジオール (1, 4), プロパルギルアルコール, クマリン, ヘリオトロピンなどを添加するときは、光沢メッキは得られなく、かつ、そのような場合には、いずれも分極の増加が認められた。

このように、シアン化銀メッキ浴の光沢剤としては、有機および無機イオウ化合物が多く、とくに、チオ尿素類、キサントゲン酸カリウム、アリルイソチオシアネートなどの添加によっては、溶液中に明らかに Ag_2S の黒色沈殿を生ずることから、このようなイオウ化合物 (コロイド状 Ag_2S も含む) が電極に吸着して、結晶析出を阻害するものと考えられる。この場合、電極に吸着したイオウ化合物は電極反応の進むにつれて銀メッキ層内に吸蔵されることになり、結晶粒子の微細化を促し、光沢メッキの生成に役立つものと思われる。

金属電着反応において、添加剤を加えた場合、分極の減少が認められる理由としては、

(i) 添加剤が電極表面に吸着することによって、インヒビターとして作用していた水分子または他の配位子 (たとえば CN^- など) あるいは金属水酸化物などを電極表面から追いや、電極の活性度を高める場合、

(ii) 添加剤自身の還元によって、全電極反応の過電圧を低下させる場合、

(iii) 水素析出反応を伴う場合 (あるいはその可能性のあるとき) は、添加剤によって水素過電圧の低下をもたらす、金属析出反応の占める割合が変化する場合、

などが考えられるが、シアン化銀メッキ浴に加えらるる有機イオウ化合物の添加量は少なく ($0.1 \sim 1 \text{ g/l}$)、添加剤自身の還元によって金属析出の過電圧が低下するものとは考えられない。

また、水素過電圧の低下による影響については、一般に、シアン化銀メッキ浴においては、低電流密度ではほとんど水素の析出は認められなく、電極にイオウが共析してもその影響はほとんどないものと考えられる。しかし、高電流密度においては、明らかにその電流効率も低下し、分極値が増大して水素の析出が起きることから、このような場合には水素過電圧の低下が重要な役割を果たすものと考えられる。

水素イオンはその電析における過電圧が小さいので、添加剤の吸着によって銀極における水素過電圧が小さくなればなるほど、シアン化銀メッキ浴からの銀電着においては、水素析出の影響が大きくなり、陰極分極曲線は、水素および銀の共析反応に相当するものとなる。

したがって、シアン化銀メッキ浴においては、添加剤による分極の低下の理由としては、(i) の添加剤の吸着による電極の活性度を高める場合について考える必要がある。

シアン化銀メッキ浴においては、銀電極界面においては Ag^+ 単イオンの存在する確率は非常に少なく、電極表面は吸着性の強いシアン化物 (あるいは水和物) によりおおわれているものと考えられる。

有機イオウ化合物などの添加は、 Ag_2S の生成などにより、シアン化物の吸着効果を弱め、電極反応を促進するものと考えられる。

シアン化銀メッキ浴における金属電着機構が十分解明されていないので、添加剤の作用について結論を導くことはできないが、有機イオウ化合物などの添加による分極の低下の理由としては、添加剤の吸着による銀電極の活性化がもっとも妥当なものと思われる。

5. 結 論

シアン化銀メッキ浴における添加剤の分極作用と光沢生成について検討したところ、つぎのことが明らかにされた。

i) シアン化銀メッキ浴に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、キサントゲン酸カリウム、チオ尿素、アリルチオ尿素、アリルイソチオシアネート、マーカプトベンゾチアゾール、マーカプトベンゾイミダゾールを添加するときは、分極の減少が認められる場合が多く、かつ、そのような場合には、良好な光沢メッキが得られた。

ii) ブチンジオール (1, 4), プロパルギルアルコール, クマリン, ヘリオトロピンなどを加えるときは、いずれも分極の増加が認められ、しかも、光沢メッキは得

られなかった。

iii) 酒石酸アンチモニルカリウムを添加するときは、分極は減少し、光沢メッキが得られたが、 Sb_2O_3 -グリセリン縮合物の添加は分極をわずかに増大させた。しかし、この場合も光沢メッキが得られた。

iv) アクロレイン-尿素-ヘキサメチレンテトラミン縮合物 (K-8) および アクロレイン-キサントゲン酸カリウム縮合物の添加は分極の低下をもたらし、かつ、光沢メッキが得られた。とくに、後者において光沢作用がすぐれていた。

v) イオウ化合物などの光沢剤による陰極分極の減少する理由について考察したが、添加剤の吸着によって、あらかじめ電極上に存在していたインヒビター分子 (シアン化物など) を取り除き、電極の活性度を高め、電極反応を促進するためと考えた。

終りに、実験に終始協力された松村征吾君に感謝する。

(1961.1.19 受理)

文 献

(1) たとえば “Yahrbuch der Oberflächentechnik”,

p. 261 (1958)

- (2) 林忠夫・石田武男, 本誌, **10**, 26 (1959)
- (3) 林忠夫・石田武男, 本誌, **11**, 633 (1960)
- (4) B. Egeberg, E. Promisel, Trans. Electrochem. Soc., **59**, 287 (1931) など
- (5) たとえば, “Metal Finishing Guide Book”, p. 666 (1959); K. E. Langford, “Analysis of Electroplating and Related Solutions”, p. 147 (1958)
- (6) L. I. Gilbertson, O. M. Fortner, Trans. Electrochem. Soc., **81**, 199 (1942)
- (7) B. Egeberg, E. Promisel, Trans. Electrochem. Soc., **74**, 211 (1938)
- (8) 佐久間正敏・加藤二郎, 電化, **27**, 600 (1959)
- (9) W. P. Ruemmler, U. S. P. 2555375 (1951)
- (10) L. Greenspan, U. S. P. 2735808, 2735809 (1956); D. B. P. 1024305 (1958)
- (11) S. Glasstone, J. Chem. Soc., **131**, 690 (1929)
- (12) G. E. Gardam, Disc. Faraday Soc., **1**, 182 (1947)
- (13) E. Raub, Z. Metalkunde, **38**, 87 (1947); Z. Elektrochem., **53**, 142 (1949)
- (14) E. Raub, Metalloberfläche, **13**, 304 (1959)
- (15) W. Vielstich, H. Gerischer, Z. phys. Chem. N. F. **4**, 10 (1956)
- (16) R. Weiner, G. Klein, Metalloberfläche, **10**, 17 (1956); R. Weiner, ibid., **13**, 271 (1959)

酸性無電解ニッケルメッキ液の組成と寿命について†

石 橋 知*・折井正規*・手塚統雄*

On Composition and Life of Acid Electroless Nickel Plating Solution

Satoru ISHIBASHI*, Seiki ORII* and Norio TEZUKA*

As plating time passes, in the acid electroless nickel plating solution containing sodium hypophosphite, phosphite ions are produced and accumulated. When the amount of the ion is increased over a limiting value, nickel phosphite crystalline is formed and suspended in the solution, which cannot be used any more.

The limiting value of accumulation of the phosphite ions under various conditions was investigated from the solubility of nickel phosphite and the amount of sodium citrate added to prolong the life of the solution was also estimated, and the composition of the electroless nickel plating at pH 5.0 was determined. It was found that the life of the electroless plating solution could be estimated through the composition and the pH of the solution.

1. 緒 言

無電解ニッケルメッキ液の組成は使用するにつれて変化し、ニッケルイオンと次亜リン酸イオンの濃度が減少する一方、次亜リン酸イオンの酸化によって生成する亜リン酸イオンは液中に蓄積される。この蓄積量が一定の限度に達すると亜リン酸ニッケル微結晶 ($\text{NiHPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)¹⁾を生じ、液中に懸濁して、メッキ液は急激に発泡

分解して寿命が尽きる。この現象をメッキ液の自然分解と言うことにし、この分解が起きるに至るまでの時間をメッキ液の寿命とするならば、その寿命は亜リン酸イオンの蓄積量に関係する。一方、亜リン酸ニッケルの微粒の生成すなわち溶解度はメッキ液の組成、pH および温度によって規定されるので、これらの関連性について検討したのち、メッキ液の組成を定めた。

2. メッキ液の pH と亜リン酸イオンの蓄積限度

亜リン酸ニッケル沈殿は温度が高くなると溶解度が小

† 無電解ニッケルメッキに関する研究 (第4報)

* 姫路工業大学 (姫路市伊伝居)

Himeji Technical College