シアン化銅メッキのナトリウム塩浴とカリウム塩浴の 静止およびカクハン状態の分極について†

桑 義 彦*・林 繁*・老田 昌弘*

Electrolytic Polarization of Copper in Cyanide Plating Baths Consisting of CuCN-NaCN-Na₂CO₃ and of CuCN-KCN-K₂CO₃ under Stirred and Unstirred Conditions Electrodeposition of Copper from Cyanide Bath and Polarization Phenomena (Part 2)

Yoshihiko KUWA*, Shigeru HAYASHI* and Masahiro OITA*

The present study was to investigate the behavior characteristics of the cathode polarization in the plating baths consisting either of CuCN-NaCN-Na₂CO₃ or of CuCN-KCN-K₂CO₃.

When the solution was kept unstirred, the cathode current densities of the hydrogen evolution were found to be greater in the solution of potassium salt than that of sodium salt. Consequently, cathode polarization was less in the potassium salt solution than the corresponding sodium salt at the low current density range.

The cathode polarization of copper deposition decreased considerably when the solution was stirred, and the current densities of the hydrogen evolution increased. In the potassium salt solution, more pronounced effect was observed than in the sodium salt solution.

The marked influence of the stirring in reducing cathode polarization suggests that the polarization is solely controlled by diffusion. In all cases, however, the change of the mole ratio, [CN]/[Cu], of the constituents in the vicinity of the cathode must be taken into account.

The fact that the effect of stirring in reducing the polarization was more pronounced in the bath of potassium salts than that of sodium salts led us to the following conclusion:

There seem to exist the characteristic differences in the mechanism of the electrode processes during the deposition of copper on the cathode depending on the constituent of copper cyanide solution of sodium or potassium salt.

1. 結 言

前報¹⁾の分極測定で取扱った溶液の一部分は、既に、シアン化銅メッキの実用浴とみなされるものであったが、さらに進んで溶液の組成を CuCN-NaCN-Na₂CO₃、および CuCN-KCN-K₂CO₃ のようにしたときの実用浴について、分極がどのように異なるかを調べることにした。これは一般にシアン化銅メッキのとき、浴成分にナトリウム塩を用いるかカリウム塩を用いるかによって、いろいろの点で異なった特徴を示すことが経験的に知られているので、これを今は分極現象について確かめてみたいと思ったからである。

2. 実 験 方 法

供試溶液としては、CuCN=30, 60, 80 g/l の3種を実用浴の基本濃度と考え、遊離 NaCN を5および10

g/l の標準(遊離 KCN の場合は6.5および13 g/l)で存在させるようにした。ナトリウム塩浴は0.2 M-Na₂CO₃ の溶液を溶媒に用い、これに計算量の NaCN と CuCN を溶解し、カリウム塩浴は0.2 M-K₂CO₃ の溶液を用いて KCN と CuCN を溶解した。これら炭酸塩の

第1表 ナトリウム塩浴 (CuCN-NaCN-Na₂CO₃)

溶液番号	2 1	2 2	2 3	2 4	2 5	2 6
CuCN g/l	28.4	28.6	58.8	60.0	80.5	79.6
遊離 NaCN "	3.95	8.02	4.92	9.92	5.76	10.41
$\frac{[CN]}{[Cu]}$	3.3	3.5	3.2	3.3	3.1	3.2
pH	11.6	11.9	12.1	12.1	12.1	11.9

第2表 カリウム塩浴 (CuCN-KCN-K₂CO₃)

溶液番号	2 7	2 8	2 9	3 0	3 1	3 2
CuCN g/l	30.3	29.2	61.1	58.4	82.5	80.8
遊離 KCN "	7.03	13.13	7.30	13.09	7.64	13.90
$\frac{[CN]}{[Cu]}$	3.3	3.6	3.2	3.3	3.1	3.2
pH	11.7	11.7	11.3	11.6	11.6	11.8

† シアン化銅メッキと分極現象(第2報)

* 大阪府立大学工学部(堺市百舌鳥梅町)

College of Eng., Univ. of Osaka Prefecture

0.2 M 溶液を溶媒とした理由は、実用のメッキ浴がこの程度 (0.2 M- Na_2CO_3 は 21 g/l Na_2CO_3 に相当) の炭酸塩を含んでいることと、もう一つにはこれが緩衝作用をもっているので実験に好都合なためであった。pH メーターを用い、あらかじめ室温で実測した結果、0.2 M- Na_2CO_3 は pH=11.69, 0.2 M- K_2CO_3 は pH=11.82 であり、メッキ液に作製した後も pH は 11.3~12.1 の範囲で実験中よく一定に保つことができた。

使用した薬品類は前実験と同様であり、供試溶液を作製ののち、Cu と遊離 NaCN、あるいは KCN を分析し、 $[\text{CN}]/[\text{Cu}]$ を計算し、また、実験の直前に pH を測定するなど、みな前と同様に行なった。第 1, 2 表にそれらの供試溶液を一括して示す。

電流密度一陰極電位の測定に用いた装置は前報に示したものと同じで、実験の方法も前と同様であるが、ただ、今回は静止浴とカクハン浴の両方について実験を行なうことにしたので、カクハンの場合に窒素ガスを導通したことだけが異なっている。測定はすべて 50°C の恒温槽中で行なった。実用浴の場合には、ことに $\text{CuCN}=60\sim80\text{ g/l}$ の濃度では、60~65°C の温度でメッキ作業をするのが普通であるが、この装置では飽和甘コウ電極、塩橋などの取り扱い上から、温度は 50°C 以上に上げることは無理であると考えた。

3. 実験結果

第 3, 4 表に静止浴、第 5, 6 表にカクハン浴の場合の測定結果を示す。

飽和甘コウ電極の電位 E_h を $E_h=0.2359-0.00069(t-40)=0.2290\text{ V}$ 50°C とし、表中に記した電位はすべて標準水素電極電位に換算してある。

4. 考察

まず、これらの表で電流密度 0 に対応する電位 (銅極の平衡電位) を前報における 30°C のときの結果と比較すると、その値が一層卑に移っていることに気付く。これは温度が前よりも高く、pH も大となったためである。ナトリウム塩浴でもカリウム塩浴でも、同一溶液についての平衡電位は、静止およびカクハンの場合で多少異なっているが大差はない。また、ナトリウム塩浴とカリウム塩浴をくらべても、 CuCN の同じ濃度の液では平衡電位はあまり変わらないように見られる。すなわち、平衡電位に関する限りは、静止、カクハン、ナトリウム塩かカリウム塩かなどの条件による相違はほとんど認められない。

$\text{CuCN}-\text{NaCN}$ 、あるいは $\text{CuCN}-\text{KCN}$ 系の溶液中における銅極の平衡電位に関しては Walker, Sorrels

and Breckenridge の研究²⁾ があり、それによれば、 CuCN 濃度の小さいときは平衡電位はナトリウム塩浴とカリウム塩浴とで異なり、カリウム塩浴中における方が一層卑であるが、 CuCN 濃度を増すにしたがって、その相違はしだいに減少するといわれている。

第 3 表 ナトリウム塩浴の電流密度と陰極電位 (50°C, 静止)

溶 液	溶 液 番 号	2 1	2 2	2 3	2 4	2 5	2 6
	CuCN g/l	28.4	28.6	58.8	60.0	80.5	79.6
	遊離 NaCN "	3.95	8.02	4.92	9.92	5.76	10.4
電 流 密 度	$\frac{[\text{CN}]}{[\text{Cu}]}$	3.3	3.5	3.2	3.3	3.1	3.2
	A/dm ² ×10 ²	0	-0.7710	-0.8571	-0.6817	-0.7598	-0.6618
	0.4	7793	8787	6882	7624	6652	7222
	0.6	7871	8814	6899	7647	6705	7298
	0.8	7987	8834	6973	7710	6773	7434
	1.0	8066	9010	7050	7762	6828	7547
	2.0	8388	9327	7163	7933	7004	7737
	3.0	8632	9727	7290	8058	7098	7797
	4.0	8950	1.0075	7407	8152	7138	7811
	5.0	9360	1.0505	7500	8275	7188	7860
	6.0	9884	1.0870	7615	8415	7226	7956
	7.0	1.0428	1.1282	7770	8618	7320	8061
	8.0	1.0780	1.1532	7897	8902	7390	8153
	9.0	1.1046	1.1800	8145	9376	7515	8313
	10.0	1.1280	1.2041	8433	9906	7575	8485
	15.0	1.1954	1.2666	1.0305	1.1173	8182	9380
	20.0	1.2461	1.3232	1.1623	1.1784	8911	1.0675
	25.0	1.2895	1.3566	1.2113	1.2231	1.0411	1.1582
	30.0	1.3281	1.3849	1.2736	1.2572	1.1902	1.2007
	35.0	1.3470	1.4078	1.3191	1.2791	1.2188	1.2073
	40.0	—	1.4398	1.3473	1.3066	1.2261	1.2130
	50.0	1.4118	1.4853	1.3898	1.3378	1.2351	1.2392

第 4 表 カリウム塩浴の電流密度と陰極電位 (50°C, 静止)

溶 液	溶 液 番 号	2 7	2 8	2 9	3 0	3 1	3 2	
	CuCN g/l	30.3	29.2	61.1	58.4	82.5	80.8	
	遊離 KCN "	7.03	13.1	7.30	13.1	7.64	13.9	
電 流 密 度	$\frac{[\text{CN}]}{[\text{Cu}]}$	3.3	3.6	3.2	3.3	3.1	3.2	
	A/dm ² ×10 ²	0	-0.7799	-0.8911	-0.6821	-0.7495	-0.6553	-0.7070
	0.4	7830	8972	6859	7523	6638	7177	
	0.6	7860	9002	6882	7600	6695	7203	
	0.8	7903	9062	6943	7625	6718	7272	
	1.0	7960	9117	6980	7660	6738	7326	
	2.0	8092	9305	7055	7750	6807	7452	
	3.0	8231	9521	7130	7825	6873	7455	
	4.0	8360	9674	7185	7911	6926	7492	
	5.0	8447	9922	7237	7970	6981	7520	
	6.0	8543	1.0282	7286	8035	7052	7545	
	7.0	8683	1.0803	7360	8083	7098	7583	
	8.0	8887	1.1101	7415	8172	7110	7608	
	9.0	9143	1.1431	7492	8203	7205	7653	
	10.0	9585	1.1705	7556	8350	7235	7703	
	15.0	1.1282	1.2277	7936	8913	7535	7992	
	20.0	1.1999	1.2935	8345	1.0175	7791	8230	
	25.0	1.2470	1.3671	9141	1.1202	8098	8528	
	30.0	1.2975	1.4127	1.0305	1.1780	8464	9130	
	35.0	1.3554	1.4434	1.1449	1.2277	9045	1.0060	
	40.0	1.4173	1.4658	1.2050	1.2468	9980	1.0862	
	50.0	1.4658	1.4991	1.2748	1.3088	1.1542	1.1931	

次に、50°C、pH=11 で水素の可逆平衡電位を計算するときは -0.71 V と得られ、また、50°C、pH=12 では -0.77 V になる。銅極上での水素発生 の最小過電圧は 30°C のときよりも低くなることは確かである。しかし、その温度係数をどれほどに見積るのかについては、従

第5表 ナトリウム塩浴の電流密度と陰極電位 (50°C, カクハン)

溶	溶 液 番 号	2 1	2 2	2 3	2 4	2 5	2 6
	CuCN g/l	28.4	28.6	58.8	60.0	80.5	79.6
	遊離 NaCN "	3.95	8.02	4.92	9.92	5.76	10.4
液	$\frac{[CN]}{[Cu]}$	3.3	3.5	3.2	3.3	3.1	3.2
	A/dm ² ×10 ³	0	-0.7662	-0.8678	-0.6849	-0.7607	-0.6595
電 流	0.4	7828	8855	6930	7731	6788	7350
	0.6	7903	8988	6987	7802	6941	7550
	0.8	8014	9057	7038	7860	7065	7640
	1.0	8120	9187	7095	7932	7081	7676
	2.0	8424	9405	7240	8095	7008	7620
	3.0	8467	9520	7378	8210	7017	7622
	4.0	8648	9665	7328	8298	7038	7656
	5.0	8648	9833	7310	8391	7041	7672
	6.0	8915	1.0164	7348	8395	7058	7702
	7.0	8980	1.0424	7377	8467	7056	7723
	8.0	9210	1.0595	7403	8607	7083	7756
	9.0	9545	1.0788	7452	8855	7099	7796
	10.0	9820	1.0928	7521	9127	7118	7837
	15.0	1.0820	1.1427	7742	1.0260	7261	8087
	20.0	1.1608	1.1830	7973	1.0977	7406	8391
密 度	25.0	1.1953	1.2197	8257	1.1425	7553	8770
	30.0	1.2293	1.2478	8537	1.1728	7764	9660
	35.0	1.2624	1.2661	8909	1.1996	8037	1.0660
	40.0	1.2778	1.2794	9235	1.2253	8318	1.1132
	50.0	1.2987	1.3047	1.0143	1.2572	8960	1.1610

第6表 カリウム塩浴の電流密度と陰極電位 (50°C, カクハン)

溶	溶 液 番 号	2 7	2 8	2 9	3 0	3 1	3 2
	CuCN g/l	30.3	29.2	61.1	58.4	82.5	80.8
	遊離 KCN "	7.03	13.1	7.30	13.1	7.64	13.9
液	$\frac{[CN]}{[Cu]}$	3.3	3.6	3.2	3.3	3.1	3.2
	A/dm ² × 10 ³	0	-0.7800	-0.8855	-0.6802	-0.7408	-0.6550
電	0.4	7860	8943	6845	7453	6620	7115
	0.6	7893	8993	6908	7572	6690	7247
	0.8	7973	9080	6955	7622	6742	7355
	1.0	8036	9161	6985	7848	6766	7388
	2.0	8153	9357	7063	7910	6880	7472
	3.0	8250	9592	7143	7957	6905	7485
	4.0	8367	9707	7140	8002	6907	7482
	5.0	8367	9815	7140	8032	6907	7487
	6.0	8368	9932	7142	8016	6907	7487
	7.0	8382	1.0060	7158	8041	6910	7488
流	8.0	8400	1.0180	7165	8079	6912	7491
	9.0	8435	1.0257	7165	8088	6922	7492
	10.0	8456	1.0423	7173	8091	6923	7492
	15.0	8618	1.0900	7265	8092	6998	7557
	20.0	9012	1.1505	7317	8092	7072	7593
	25.0	1.0557	1.2135	7360	8100	7117	7590
	30.0	1.1283	1.2337	7388	8114	7164	7605
	35.0	1.1727	1.2503	7400	8119	7220	7632
	40.0	1.2234	1.2698	7430	8120	7245	7660
	50.0	1.2528	1.3244	7552	8137	7395	7762
密							
度							

米の研究資料から見ても区々の値が報ぜられ一定はしないが³⁾、大体 2mV/°C くらいのもので、とにかく、温度による過電圧の減少はあまり著しいものではない。さらに、供試溶液の種類によって pH も 11.3~12.1 の範囲で異なっているので、今はごく概略の目安として、陰極電位が -0.85~-0.90 V よりも卑となったときに水素ガスの発生が始まるものとする。

このような考察を念頭において第3~6表を見るときは、CuCN 約 30 g/l の液では遊離 NaCN が 5 g/l 前後 (KCN ならば 6.5 g/l の前後) のものでもかなりの低電流密度から既に水素ガスの同時発生が起こり、遊離 NaCN が約 10 g/l (KCN ならば 13 g/l) とになれば、通電のはほとんど当初から水素ガスを発生すると思われる。これに反し、CuCN 60~80 g/l の場合であれば、水素ガスの発生を見る電流密度はしだいに上昇し、これをナトリウム塩浴とカリウム塩浴とで比較するときは、カリウム塩浴の方が静止、カクハンのいずれの場合にも水素ガス発生 の電流密度は一層大きいことが分かる。

第1~12図は、第3~6表の値を電流密度一分極曲線として図示したものである。

これらの中、第1~3図は静止状態のナトリウム塩浴についてのものであるが、水素ガスの発生が起こる電位 (-0.85~-0.90 V) に対応する電流密度を第3表から求めてみると、第1図の分極曲線では、概略で Δ 印 $3\sim4\times10^{-2}$ A/dm²、 $\circ$ 印 $<0.8\times10^{-2}$ A/dm² となる。同様に第2図の曲線では、 Δ 印 10×10^{-2} A/dm²、 $\circ$ 印 7×10^{-2} A/dm²、また、第3図では、 Δ 印 20×10^{-2} A/dm²、 $\circ$ 印 10×10^{-2} A/dm² のように概略の目安がつく。すなわち、これらの電流密度以下では銅の電析のみが起こり、各々の曲線でいえば、低電流密度のところでも最初の立ち上りを示す部分がこれに相当する (第1図では明瞭でない)。CuCN 濃度が増すほど水素ガス発生が始まる電流密度は上昇し、曲線の立ち上り部分は長くなる。各図で Δ 印曲線と $\circ$ 印曲線とが交差する位置が、CuCN 濃度を増すほど高い位置になるのはこのためであり、水素ガス発生以後の曲線部分について見てゆけば、いずれの図でも曲線の形はほとんど同一である。

第4~6図は、静止のときのカリウム塩浴についてのもので、これを前の第1~3図と比較するときは上に述べたような曲線の傾向は同様であることが分かる。しかし、第4表と対照しつつこまかく見てゆくと、第4図の分極曲線では水素ガスの発生が起こる電位に対応する電流密度は前の第1図の場合よりも大であり、このことは第5図を第2図と、また第6図を第3図と比較するときにも同じようにいえる。すなわ

ち、カリウム塩浴では分極曲線の立ち上がり部分が長く、銅の電析のみが行なわれる電流密度の上限が大きくなる。

第7～9図は、カクハンを行なったときのナトリウム塩浴についての分極曲線で、その浴組成は第1～3図の静止の場合のものと同じである。第5表と対照しつつこれらの図を見てゆくと、まず、第7図では水素ガスの発生が起こる電流密度が上昇し、第1図のときには不明瞭であった曲線の立ち上がり部分が、この図では低電流密度のところで明瞭に現われてくる。水素ガス発生以後の分極もカクハンのためにいくぶん減少している。第8図になると水素ガス発生を起こす電流密度はさらに上昇し、さらに第9図では、△印は銅の電析だけの分極曲線を示し、○印は概略 $25 \times 10^{-2} \text{ A/dm}^2$ のあたりでようやく水素の同時発生が起こるようになる。

第7～9図から、カクハンが分極におよぼす影響について少し考察をしてみよう。

ここで認められる現象としては、(1) 水素ガス発生を起こす電流密度が上昇し、分極曲線の形でいえば曲線の立ち上がり部分が長くなる。この傾向は CuCN 濃度がなるほど、また、遊離 NaCN が小なるほど顕著である。(2) 水素ガス発生以後の分極も静止の場合にくらべるといくぶん減少する。

これらの現象の中、(1)は銅の電析に伴う分極がカクハンによって分極が著しく減少したことによるものである。カクハンによって分極が著しく減少するというのは、一般には、分極が主として濃度分極から成っている場合であるが、今はその事情が少し異なっている。すなわち、今のような溶液の濃度、pH、温度などの条件の下で銅が電析するのは

のような電極反応の結果によるもので⁴⁾、ここで遊離した CN^- イオンは、その一部は陰極から反発されて去

第1図 ナトリウム塩浴, 50°C, 静止

第2図 ナトリウム塩浴, 50°C, 静止

第3図 ナトリウム塩浴, 50°C, 静止

第4図 カリウム塩浴, 50°C, 静止

第5図 カリウム塩浴, 50°C, 静止

第6図 カリウム塩浴, 50°C, 静止

第7図 ナトリウム塩浴, 50°C, カクハン

第8図 ナトリウム塩浴, 50°C, カクハン

第9図 ナトリウム塩浴, 50°C, カクハン

陰極電流密度—分極曲線

てゆくものもあろうが、一部はふたたびその場でシアン錯イオンを形成してゆく。それゆえ、電解中、陰極近傍の溶液は溶液母体にくらべ $[\text{CN}]/[\text{Cu}]$ を増し、電位は卑にずれる。電流密度を増すほどこの傾向は著しくなり、これが分極となって現われるのである。もちろん、電析して消費された $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ は拡散によって補給されるから濃度分極も関与はするが、それよりも今は $[\text{CN}]/[\text{Cu}]$ の増大のために、銅電析の活性化分極に影響をおよぼすことの方が分極を支配する主要因子であろうと考える。カクハンを行なうときは溶液の濃度は均一化され、陰極近傍の $[\text{CN}]/[\text{Cu}]$ は溶液母体中のそれとあまり違わないようになるので、分極は減少するのである。(2)については、水素ガス発生以後のことになるから、これには銅電析に伴う分極と、水素ガス発生に伴う分極とが含まれている。そのうち銅の電析に伴う分極は、上述のようにカクハンによって著しく減少するが、水素ガス発生に伴う分極の方はそうはゆかない。この方の分極は水素過電圧によって生ずるものであり、水素過電圧は電流密度とともに増すが、また、よく知られているように、これは活性化過電圧を主としたものである。活性化過電圧はカクハンによってはほとんど影響を受けることがないので、この場合の分極は銅電析に伴う分極だけが著しく減少し、水素ガス発生に伴う分極はいくぶん減少する程度である。したがって、全体としての分極はいくぶん減少することになるのである。

最後に、第10～12図を見よう。このときは同時に第6表を参照する。これらはカクハンの場合のカリウム塩浴についてのものであり、その浴組成は第4～6図、第4表に記載したのと同じである。第10図では、△印曲線は $15 \sim 20 \times 10^{-2} \text{ A/dm}^2$ の電流密度で水素ガス発生の電位 ($-0.85 \sim -0.90 \text{ V}$) に達し、これに対応する第4図の静止の場合と比較すれば、銅の電析だけが行なわれる曲線の立ち上り部分が長くなっているばかりでなく、曲線全体としても立ち上っているのが目立つ。○印曲線は通電のほとんど当初から水素ガスを発生していると思われるが、第10図では第4図のものにくらべ、全体

として目立って立ち上っている。これはカリウム塩浴では、水素ガス発生の前後いずれの電流密度でも、カクハンによる分極減少の効果が特に著しいことを示している。

さらに、第11～12図では、分極曲線は極端に立ち上ってほとんど分極がない。この場合は、第6表からも分かるように、図上の電流密度の全領域にわたって水素ガスの発生は起こっておらず、曲線は銅電析に伴う分極だけしか含んでいない。いずれにせよ、第10～12図を第7～9図とくらべて直ちに気のつくことは、カリウム塩浴ではカクハンによる分極減少の効果が一層著しいということである。先にも述べたとおり、水素過電圧はカクハンによる影響をあまり蒙らないはずであるから、カリウム塩浴での分極が特に著しいカクハン効果を受けるということは、銅電析に伴う分極がシアン化銅錯塩のナトリウム塩とカリウム塩とで異なっていると考えよりほかない。

換言すれば、銅シアン錯塩がナトリウム塩かカリウム塩かによって、錯イオンから銅を電析するときの活性化過電圧の機構に差異があるのであろう。

5. 結 言

前報にひきつづき、シアン化浴から銅が電析する際の電流密度—陰極電位を測定し、これより陰極における分極曲線をえがいた。実験はナトリウム塩浴 ($\text{CuCN}-\text{NaCN}-\text{Na}_2\text{CO}_3$) とカリウム塩浴 ($\text{CuCN}-\text{KCN}-\text{K}_2\text{CO}_3$) に分け、 50°C で静止およびカクハンの場合について行なった。CuCN の濃度は $30 \sim 80 \text{ g/l}$ とし、実用のシアン化銅メッキの低濃度浴、中濃度浴、高濃度浴の各濃度と合致させた。pH は実験中 $11.3 \sim 12.1$ に保ち、次のような結果が得られた。

(1) 静止浴の場合には、カリウム塩浴の方が水素ガス発生を始める電流密度が大きく、したがって、低電流密度の部分では分極が小さい。水素ガスの発生が始まるようになって以後の分極はあまり変わらない。

(2) カクハンの場合には、一般に分極はかなり著しく減少し、ナトリウム塩浴では、水素ガスの発生を始める

第10図 カリウム塩浴、 50°C 、カクハン

第11図 カリウム塩浴、 50°C 、カクハン

第12図 カリウム塩浴、 50°C 、カクハン

陰極電流密度—分極曲線

電流密度はかなり上昇し、この傾向は CuCN 濃度が増すほど、また、遊離 NaCN が少ないほど顕著になる。カリウム塩浴では、この傾向は同じであるがカクハンによる効果は一層著しくなり、そのため分極はさらに著しく減少し、CuCN=60~80 g/l の浴では、遊離 KCN 13 g/l まで、電流密度 $50 \times 10^{-2} \text{ A/dm}^2$ までの実験範囲では分極は認められない。

(3) 銅の電析に伴う分極がカクハンによって著しく減少することから、分極は濃度分極が支配的であると推測される。しかし、この濃度分極を生ぜしめる原因は、一般の拡散支配による場合とは少し事情が異なり、陰極近傍での $[\text{CN}]/[\text{Cu}]$ の変化に基づくものである。

(4) 銅の電析に伴う分極が、カリウム塩浴では特に著しいカクハン効果を受ける事実からすれば、シアン化

浴では銅シアン錯塩がナトリウム塩かカリウム塩かによって、シアン錯イオンから銅を電析するときの過電圧の中にその機構を異にする部分があるように思われる。

(5) シアン化銅メッキをナトリウム塩浴で行なう場合とカリウム塩浴で行なう場合とで、実際上いろいろの点で特徴を異にすることも、分極現象に見られる相違と関連性があるにちがいない。(1961.9.11 受理)

文 献

- (1) 桑義彦, 林繁, 本誌, 12, 438 (1961)
- (2) W. M. Walker, J. H. Sorrels and J. M. Breckenridge, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 48, 47 (1925)
- (3) 亀山直人, 電気化学の理論および応用, 上巻, p. 403 (1936, 丸善)
- (4) 桑義彦, 老田昌弘, 銅シアン錯塩のポーラログラフ的挙動, 電化投稿中

亜鉛溶射皮膜中の ZnO の定量法について

尾 島 輝 彦*・武 井 武*

Simple Methods for Determination of Zinc Oxide in Sprayed Zinc Coating

Takeshi TAKEI* and Teruhiko OJIMA*

Simple method for the determination of zinc oxide in the sprayed zinc coating is not yet provided, though it is quite important in the inspection of quality of coating. The authors' effort is, therefore, mainly focussed to obtain methods for practical use.

First, we tried to estimate the oxide content from the volume of hydrogen gas evolved when the coating was dipped in acid solution. The volume changed sensibly as was expected, with the change of oxide content. After many tests, it was found that, this method could be used for practice if the temperature of the gas was regularly controlled by proper apparatus.

Second, the coating was tried to dissolve in the potassium iodide solution containing iodine. By this treatment, not only the metal, but also a small amount of oxide are dissolved, which makes the determination not simple. Thus, it seems that, for practice, the first method is better than the second with respect to operation, accuracy and cost of analysis.

1. 緒 言

亜鉛溶射皮膜中にはある程度の ZnO が含有されている。この酸化物を定量することは溶射亜鉛利用上重要であるにもかかわらず、これの簡便な定量方法がまだ確立されていない。そこで著者らは亜鉛溶射皮膜中の酸化亜鉛を定量する簡便な方法について研究した。

まず第 1 の方法として亜鉛溶射皮膜を酸に溶解し、発生する水素ガスの容積から ZnO の量を算出した(この方法をガス法と呼ぶ)。

第 2 の方法はヨウ素溶液に亜鉛溶射皮膜を浸セキして

金属亜鉛を溶解し、ZnO を分別して直接これをヒョウ量するものである(この方法をヨウ素法と呼ぶ)。実験の結果このような方法で亜鉛溶射皮膜中の ZnO の定量が可能であることがわかった。そして普通の溶射皮膜では酸化物の量が 2 wt% 前後であることも明らかとなった。

2. 実 験 方 法

2-1 使用した亜鉛溶射皮膜

測定に使用した亜鉛溶射皮膜は專業の 3 社が提供したものである。このほかに溶射用粉末亜鉛および標準試料として純亜鉛(99.99%)を使用した。各溶射皮膜は薄片状で部分的に酸化物の含有量が異なることが推察されたので細かく砕いてできるだけ均一に混ぜあわせた。

* 慶応義塾大学工学部(東京都小金井市前原町)
Keio Univ.