以上の点からガス法の方がより優れていると判断した。

さらにガス法の精度をあげるためには温度制御装置、ガスビュレットなどの改良を行わなければならない。なお両方法について共通の欠点は試料中に ZnO 以外の不純物が含まれている場合には定量が不可能となることである。それゆえにさらに研究を行なう必要がある。

最後に本実験にあたってご援助下さった東京メタリコン、東洋メタリコン、小松川化工機、三井金属鉱業の各社に謝意を表する。

(昭和36年5月、金属表面技術協会春期大会で一部発表)

(1961.9.20 受理)

光沢銀メッキの結晶構造について†

林 忠 夫*・石 田 武 男*

Structure of Bright Silver Electrodeposit

Effect of Addition Agents on Electrodeposition of Metals (Part 5)

Tadao HAYASHI* and Takeo ISHIDA*

Silver deposits obtained from cyanide bath with various addition agents were studied by electron diffraction analysis and also by photomicroscopy to elucidate the characteristics of the crystal structure of bright deposit formation.

Addition of inorganic sulfur compounds such as, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and KSCN resulted in a semi-bright deposit, however, no preferred orientation of the crystals was observed in the deposit.

Organic sulfur compounds, such as thiourea, allyl thiourea, phenyl thiourea, allyl isothiocyanate, mercapto-benzimidazole, mercapto-benzothiazole, etc., gave rise to bright deposits with a moderate or strong preferred orientation of crystal.

Organic unsaturated compounds, such as coumarin, heliotropine, etc., used as effective brightener in Zn or Cd cyanide bath, produced a rough and matte deposit without preferred orientation of crystal.

It was found that there was no direct relationship between the degree or type of preferred orientation and the brightness of the surface.

Addition agents in the Ag cyanide bath seemed to make the deposit bright and smooth due to the fine grain formation rather than the preferred orientation of crystal.

1. 緒 言

シアン化銀メッキ浴における添加剤の作用として、その陰極分極現象に及ぼす影響についてはすでに報告した¹⁾。本研究では、光沢メッキ生成における結晶構造について調べた結果を報告する。

シアン化浴を用いる銀メッキの結晶構造については、Finch²⁾、Wilman³⁾、Halfaway⁴⁾、Finch, Layton⁵⁾らによって、電子回折法による表面結晶構造の検討が行なわれており、Wilman³⁾によると、各種の添加剤によって銀メッキの結晶生長が阻害されることが認められている。また Finch, Layton⁵⁾によると、シアン化銀メッ

キ浴に CS_2 を添加するとき、電着銀の結晶粒子の大きさには変化がないが、結晶の配向性が異なり、無添加浴では (111) の結晶の配向性が認められる場合にも、 CS_2 の添加によってその配向性が失なわれるといわれる。

銀メッキ浴の添加剤として用いられる有機化合物の構造と光沢作用との関係については、ある程度解明されており、Egeberg, Promisel⁶⁾によると、少なくとも N, S または O 原子が直接 C 原子に結合しているような化合物が光沢銀メッキの生成に適しているといわれる**。

光沢メッキの生成については、従来から非常に多くの

** Egeberg, Promisel は光沢作用の因子として、つぎの一般形を考えた。

† 金属電着における添加剤の作用 (第5報)

* 大阪府立大学工学部 (堺市百舌鳥梅町)

Univ. of Osaka Prefecture

報告があり、その光沢性と結晶構造についてはいろいろ議論があり⁷⁾、現在においても、光沢と微粒子構造、また、光沢と繊維構造との関係についても明らかにされていない。

本研究では、シアン化浴を用いる銀メッキの各種添加剤の光沢生成に及ぼす影響をしらべるために、銀メッキの表面構造を電子回折法により、また、断面結晶組織を顕微鏡写真によりしらべ、光沢生成に寄与する結晶構造の特質について検討した。

2. 実験方法

シアン化銀メッキ浴としては前報¹⁾にしたがって、つぎの組成のメッキ浴を用いた。

KAg(CN) ₂	0.2N	温度	25°C
遊離 KCN	0.6N		
KCO ₃	20g/l		

上記メッキ浴に各種の添加剤を加え、電解研磨した純銀板* (3.5 cm², 厚さ 0.2 mm) 上に約 10 μ の銀メ

第1表 添加剤の種類

1) チオシアン酸カリウム	KSCN	2) キサントゲン酸カリウム	KS ₂ COC ₂ H ₅
3) チオ尿素	NH ₂ •CS•NH ₂	4) アリルチオ尿素	C ₃ H ₅ •NH•CS•NH ₂
5) フェニルチオ尿素	C ₆ H ₅ •NH•CS•NH ₂	6) アリルイソチオシアネート	C ₃ H ₅ •NCS
7) マーカプトベンゾチアゾール	C ₇ H ₄ •SN•SH	8) マーカプトベンゾイミダゾール	C ₇ H ₅ •N ₂ •SH
9) プロパルギルアルコール	H•C≡C•CH ₂ OH	10) ブチンジオール (1, 4)	HO•CH ₂ •C≡C•CH ₂ OH
11) クマリン	C ₉ H ₆ O ₂	12) ヘリオトロピン	C ₆ H ₃ •(CHO)•(O ₂ CH ₂) ₂
13) 酒石酸アンチモニルカリウム	C ₄ H ₄ O ₆ •KSbO•½H ₂ O	14) 酸化アンチモン+グリセリン	<U.S.P. 2735808(1956)>
15) 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)>	16) キサントゲン酸カリウム+アクロレイン (ASK-2)	<D.B.P. 1008079(1957)>

第2表 銀メッキの光沢性と結晶構造
(浴組成, KAg(CN)₂ 0.2N, 遊離 KCN 0.6N, K₂CO₃ 20g/l, 25°C)

添 加 剤 (g/l)	電 流 密 度 (A/dm ²)	銀 メ ッ キ		備 考***
		光 沢 性	結晶の配向性**	
な し	0.1	無 光 沢, 粗	な し	
〃	1.0	〃	〃	
Na ₂ S ₂ O ₃ •5H ₂ O (0.1)	2.0	光 沢	〃	
KSCN (5.0)	1.0	無 光 沢	〃	静 止 浴
C ₆ H ₅ O•CS ₂ K (0.1)	1.0	半 光 沢	(110) WW	
CS (NH ₂) ₂ (1.0)	0.5	光 沢, 粗	な し	静 止 浴
〃 〃	2.0	光 沢, 平滑	(111) WW	
CS (NH ₂) ₂ (5.0)	1.0	半 光 沢	な し	静 止 浴
C ₃ H ₅ •NHCS•NH ₂ (1.0)	1.0	〃	(220) W	
〃 〃	3.0	光 沢	(311) W	
Ph•NHCS•NH ₂ (1.0)	1.0	半 光 沢	(200)	
C ₃ H ₅ •CNS (0.35)	1.0	光 沢	(200) WW	
C ₇ H ₅ •N ₂ SH (1.0)	1.0	〃	(111) + (311) S	
C ₇ H ₄ •SN•SH (1.0)	1.0	半 光 沢	(111)	
HC≡C•CH ₂ OH (1.0)	1.0	無 光 沢	(111) WW	
HO•CH ₂ •C≡C•CH ₂ OH (1.0)	1.0	〃	な し	
C ₆ H ₃ •(CHO)•(O ₂ CH ₂) ₂ (1.0)	1.0	〃	〃	
C ₉ H ₆ O ₂ (1.0)	1.0	〃	〃	
C ₄ H ₄ O ₆ •KSbO•½H ₂ O (Sb, 1.0)	1.0	〃	〃	
〃 〃	2.0	半 光 沢	(111)	
SbO ₂ +グリセリン (Sb, 1.0)	1.0	〃	(111) W	静 止 浴
K-8 (10.0)	0.1	〃	な し	
〃 〃	1.0	〃	〃	
ASK-2 (0.15)	2.0	〃	〃	

** 配向性, WW (非常に弱い), W (弱い), S (強い), 記号のないものは中位の強さを示す。

*** 静止浴以外のものはすべて窒素カクハン下においてメッキしたもの。

* 純銀板を空气中, 400~450°C, 3 h 焼ナマシしたものを用いた。

キを行なって電子回折用試料とした。また、銀メッキの断面組織をしらべるために、電解研磨した銅板 (3.5 cm^2 , 厚サ 0.3 mm) 上に約 $30\text{ }\mu$ のメッキを行なったのち、その上に、シアン化銅メッキ浴を用いて約 $10\text{ }\mu$ の銅メッキを施し、顕微鏡写真用試料とした。この場合、試料をエポラック樹脂に埋め込み、常法により研磨仕上げをして、 CrO_3 (2%) - H_2SO_4 (2%) 溶液を用いてエッチングを行ない、顕微鏡写真を撮影した。

銀メッキ試料は、常法により電子回折写真を撮影し、その回折像から、結晶粒子の大きさ、配向性を比較検討した。

本実験に用いた添加剤の種類を第1表に示す。

3. 実験結果

3-1 電子回折法による表面結晶構造

各種の添加剤による銀メッキの光沢性とその表面構造を電子回折法で調べた結果を第2表に示す。

ここで検討を加えた添加剤は良好な光沢メッキを与えるものが多いが、添加剤の種類、析出条件によってその光沢性および結晶の配向性も異なり、銀メッキの光沢生成と結晶構造との関係は複雑である。

i) 添加剤を加えない、純粋なシアン化浴から得られる銀メッキは銀白色を呈し、電流密度の低いときは、素地結晶を受けつぐ傾向が強く、無光沢で、表面も粗く、電子回折像にスポット状の回折リングが認められ、結晶粒子がかなり大きいことを示している。また、このような場合には結晶の配向性は認められない(写真1-a参照)。

ii) メッキ浴に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.1 g/l) を添加するときは、カクハン下で、電流密度 (C. D. と略記する) $1\sim 2\text{ A/dm}^2$ において光沢メッキを生ずるが、結晶の配向性は認められない。また、 KSCN (5.0 g/l) を添加するときは、結晶の配向性がなく、かつ、無光沢メッキが得られた。

写真1 銀メッキの電子回折写真

写真2 銀メッキの電子回折写真

iii) メッキ浴に有機イオウ化合物を加えるときは、光沢メッキを与える場合が多く、結晶の配向性が認められることがある。

チオ尿素、アリルチオ尿素、フェニルチオ尿素などのチオ尿素化合物は、C. D. の低いときは無光沢メッキを与えるが、C. D. $1 \sim 3 \text{ A/dm}^2$ 、カクハン下、半光沢ないし光沢メッキを与え、そのような場合には結晶の配向性が認められた。

アリルイソチオシアネート ($0.25 \sim 0.35 \text{ g/l}$)、マーカプトベンゾイミダゾール (1.0 g/l)、マーカプトベンゾチアゾール (1.0 g/l) の添加によって、カクハン下、C. D. $1 \sim 2 \text{ A/dm}^2$ において良好な光沢メッキが得られ、特に、マーカプトベンゾイミダゾールの場合は、光沢メッキに結晶の配向性がはっきり認められた。ただし、このような場合でも、光沢性と結晶の配向性は必ずしも一致しておらず、半光沢メッキにおいても非常に強い配向性が認められた (写真1-b~f, 写真2-a参照)。

iv) 銀メッキ浴に有機不飽和化合物、ブチンジオール、プロパルギルアルコール、ヘリオトロピン、クマリンなどを加えるときは、いずれも無光沢メッキを与え、かつ、結晶の配向性が認められないことがわかった。これらの有機化合物は、シアン化浴からの銀の電着において、その過電圧を高めることが認められており¹⁾、これらの添加剤の分極現象に及ぼす影響と光沢メッキ生成とが、同じ吸着作用によるものと推測できる (写真2-b参照)。

v) 銀メッキの光沢剤として特許に記載されてある、酒石酸アンチモニルカリウムおよび Sb_2O_3 +グリセリン縮合物をメッキ浴に添加するときは、C. D. $1 \sim 2 \text{ A/dm}^2$ において、半光沢ないし光沢メッキを与え、かつ、結晶

の配向性が認められた (写真2-c参照)。

vi) 光沢剤としてアクロレイン縮合物、K-8、ASK-2を添加するときは、カクハン下、C. D. $1 \sim 2 \text{ A/dm}^2$ で光沢メッキが得られたが、結晶の配向性ははっきり認められなかった。しかし、このような光沢メッキ試料では電子回折像に、いわゆるハローパターンを生ずる場合が多く、表面に微粒子構造を有する皮膜が存在することを示している (写真2-d, e参照)。

このように、シアン化銀メッキ浴においては、有機イオウ化合物の添加によって、かなり良好な光沢メッキが得られるのに対し、亜鉛およびカドミウムメッキの有効な光沢剤であるクマリン、ヘリオトロピンの添加によっては光沢メッキが得られないことがわかった。しかし、光沢メッキにおいても、結晶の配向性は必ずしも明瞭でなく、銀メッキにおいては、亜鉛、カドミウムの場合と異なり、結晶の配向性が光沢を左右するものとは思われない。

また、電子回折像にあらわれるスポット状の回折リングから、結晶粒子の微細化を定性的に比較すると、無光沢メッキと光沢メッキの間にはっきりした相異は認められない。ただ、一般的に光沢メッキにおいてやや結晶粒子が細かいことが推測できる。

3-2 顕微鏡写真による断面結晶組織の観察

各種の添加剤による銀メッキの断面結晶組織を顕微鏡写真により調べ、光沢生成と断面構造について検討し、つぎの点が明らかにされた。

i) 添加剤を加えないシアン化銀メッキ浴から得られる銀メッキの断面結晶構造は、亜鉛、カドミウムメッキの場合と異なり、結晶成長が不規則で、繊維構造、あるいは層状組織は全く認められない。また、析出条件の相

写真3 銀メッキの断面顕微鏡写真 ($\times 600$) ($\times \frac{1}{4}$)

異（たとえば、C. D. の大小）によっても電着物の構造はほとんど変化しない。

ii) KSCN (5.0 g/l) の添加によっても光沢メッキは得られず、結晶粒子もかなり大きい、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1.0 g/l) の添加によつては光沢メッキが得られ、その断面結晶構造は無添加浴に比べて結晶粒子が細かくなることが認められた。しかし、亜鉛メッキにおいて認められた層状組織の生成は全くないことがわかった（写真 3 参照）。

iii) 銀メッキの光沢生成に有効な有機イオウ化合物（たとえば、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など）を加えるときも、断面結晶組織には著しい変化は認められなく、わずかに、繊維組織の発達が認められるにすぎなかった。

iv) メッキ浴にヘリオトロビン、クマリン、ブチンジオール (1, 4) などを加える場合は、光沢メッキは得られず、結晶成長は無添加浴の場合より一層不規則になることがわかった。

このように、光沢銀メッキの生成に際しては、その断面結晶構造には、光沢メッキと無光沢メッキとをはっきり区別できる結晶構造の特質は見出されなかった。

4. 考 察

シアン化銀メッキ浴の添加剤としては、古くから二硫化炭素はじめ多くの有機イオウ化合物、さらにまた、アンチモン化合物が用いられており、良好な光沢メッキが得られることはよく知られているが、本実験に使用した有機イオウ化合物によつても、適当な条件で半光沢、ないし、光沢メッキが得られることがわかった。

しかし、光沢銀メッキの表面構造の電子回折法による検討では、光沢メッキにおいて必ずしも結晶の配向性は明らかでなく、また断面構造にも繊維組織あるいは層状組織がはっきり認められなく、亜鉛、カドミウムの場合と異なり、銀メッキにおいては、結晶の配向性あるいは繊維組織の発達が光沢メッキ生成に直接関与しているとは思われない。

亜鉛、カドミウムメッキの場合には、有機光沢剤とともに、重金属塩の添加、さらにまた、水素共析反応が光沢メッキの生成に重要な役割を果たしていることがわかったが、銀メッキにおいては、水素共析反応を考える必要がなく、この点についても添加剤の作用が、亜鉛、カドミウムメッキの場合^{8) 9)} と異なった意義を有するものと考えられる。

シアン化銀メッキ浴における有機イオウ化合物の添加による光沢メッキの生成は、このようなイオウ化合物あるいはその分解生成物（たとえば、AgS など）が電極に吸着し、結晶析出を阻害することによるためと考えられる。この場合、電極に吸着したイオウ化合物は電解の進行するにつれて、銀メッキ層内に吸蔵され、結晶粒子の微細化、光沢メッキ生成に役立つものと思われる。

5. 結 論

シアン化銀メッキ浴における添加剤の光沢作用を検討するために、各種の条件において得られた銀メッキの表面構造を電子回折法により、また、断面結晶組織を顕微鏡観察によりしらべ、つぎの点が明らかにされた。

i) シアン化銀メッキ浴に $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KSCN などを添加するときは、無光沢、あるいは半光沢メッキが得られるが、結晶の配向性は認められない。

ii) メッキ浴に有機イオウ化合物を加えるときは、光沢メッキを与える場合が多く、ある程度結晶の配向性が認められることがある。しかし、光沢性と結晶の配向性とは必ずしも一致しない。また、断面構造は繊維組織あるいは層状組織が認められない。

iii) 有機不飽和化合物はシアン化銀メッキ浴には光沢剤としては適当でない。

iv) シアン化銀メッキ浴におけるアンチモン化合物、あるいはアクロレイン縮合物は光沢剤としてはすぐれた作用が認められるが、いずれの場合にも光沢性と結晶構造との間には、はっきりした関係が認められない。

(1961.10.11 受理)

文 献

- (1) 林, 石田, 本誌, **12**, 88 (1961)
- (2) G. I. Finch, H. Wilman, L. Young, Discuss. Faraday Soc., **1**, 144 (1947)
- (3) H. Wilman, Trans. Inst. Met. Finish., **32**, 281 (1955)
- (4) M. Halfaway, Z. Physik. Chem. N. F., **11**, 196 (1957)
- (5) G. I. Finch, D. N. Layton, J. Electrodepositors' Soc., **27**, 215 (1951)
- (6) B. Egeberg, E. Promisel, Trans Electrochem. Soc., **59**, 287 (1931)
- (7) H. Fischer, "Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen", p. 544 (1954)
- (8) 林, 石田, 本誌, **10**, 26 (1959)
- (9) 林, 石田, 本誌, **11**, 644 (1960)