シアン化銅メッキ液添加剤の陰極分極に及ぼす 影響について†

藤 野 武 彦*

Effects of Additives on the Cathode Polarization in Copper Cyanide Baths Studies on Bright and Leveled Copper Deposits from Cyanide Bath (Part 2)

Takehiko FUJINO*

In the previous paper, the author reported the relationship between additives and their brightening effects on copper cyanide plating baths. The results showed that the additives yielding bright copper deposits included the compounds containing sulfur such as thiosulfate, thiocyanide, xanthogenate, etc. and the inorganic compounds containing Pb, Te, etc.

In this paper, for the purpose of investigating the brightening mechanism of these additives, the effects of the above additives, bath compositions, and operating conditions on the cathode polarization were determined.

The results were summarized as follows:

1) The cathode polarization of copper deposition decreased with the increase of metallic copper concentration, decrease of free cyanide concentration, elevation of bath temperature, and with agitation. However, little effects were given by employing PR (Periodic Reverse) current on the cathode polarization. Then, there would be very little cathode polarization in reverse current.

2) In the baths containing lead compound, the cathode polarization increased at low current density. Then, the deposition potential of copper would be elevated owing to the deposition of lead. On the other hand, in the baths containing a large amount of tellurium, the cathode polarization slightly decreased. Hence, the effects of these additives on brightness would be due to the deposition of these elements together with copper.

3) In the baths containing the above sulfur compounds, the cathode polarization remarkably decreased and more and more decreased with air agitation and employing of PR current at high operating temperature. Hence, the beneficial brightening effects of sulfur compounds would be due to the grain refining of crystals by the deposition of a small amount of sulfur together with copper.

4) The addition of organic compounds had little effects on the cathode polarization. However, the addition of a large amount of nonion surface active agents exerted a slight decrease in cathode polarization and somewhat improved the brightness of copper deposits.

1. 結 言

前報[†]において、シアン化銅メッキ液に約 60 種の有機機、無機化合物を添加し、それら化合物の銅メッキに対する光沢効果を種々検討したことについて述べたが、これら添加剤のうち、光沢効果が優れている化合物としては、チオ硫酸塩、キサントゲン酸塩、チオシアン酸塩などのような、容易にイオウを遊離すると考えられる化合

物および鉛、テルルなどの無機化合物であり、またこれら添加剤においても、その光沢効果は電解条件によって種々の影響を受けることが分った。

従来よりメッキの光沢などに影響を及ぼす添加剤、電解条件などの作用機構は、これらが電解時の電極電位に影響を及ぼすためであるとされ、電解時の陰極分極と光沢度などとの関係についての研究が種々なされている²⁾。すなわち桑³⁾らは、シアン化銅メッキの場合には、銅の電析により陰極近傍の液に CN-濃度が増加するため、電解の進行にともない著しい分極を生じるとし、この分極は、被還元錯イオンの拡散支配による濃度分極

† 光沢平滑シアン化銅メッキに関する研究 (第 2 報)

* K K 金属化工技術研究所 (東京都墨田区立花)
Kinokukakō Gijitsu Kenkyusho Co., Ltd.

によるものであるが、同時に CN/Cu 比の変化により著るしく影響を受けるものであると述べており、また中村⁴⁾は、このような分極を小さくせしめる作用のある遊離シアン化物濃度の減少、浴温の昇上、電流密度の低下、PR 法の採用および分極を小さくする添加剤の添加などは、すべて光沢効果を高めるとしている。しかしながら、著者が前報においても報告したように、単に電解条件を種々変えたことのみでは、十分な光沢効果は得られず、また添加剤においても、特定な化合物においてのみ光沢効果が現われた。

そこで著者も、銅メッキ時の陰極における電位を浴組成、電解条件および添加剤の種類、添加量を種々変化させて測定した。本報においては、添加剤などこれらの諸因子が銅メッキの陰極分極に与える影響を調査し、さらにこの陰極分極と、前報で述べた添加剤の光沢効果との関係を検討したことについて報告する。

2. 実験方法

2-1 平衡電位および陰極電位の測定方法

本実験に使用した装置は、第1図に示すようなもので、電解槽の形状は Harring cell と同様のものである。

平衡電位は、後述する電解条件に従って、浴温を 25°C, 50°C, 70°C, カキマゼの有無などの条件を変化させ、各浴組成について行なった。電位が一定値に達するまでに約 15~20min を要したため、電極を浸セキしてから約 20min 後に、一定値となった値を飽和甘コウ電極を照合電極として測定した。

また電解時における陰極電解電位は、陰極電流密度範囲を 0~20 A/dm² にわたって変化させ、各電解条件に従って直接法により、真空管式電圧計（横河電機製）にて平衡電位の測定と同様に飽和甘コウ電極を照合電極として測定した。この場合、Luggin 毛管と陰極表面との間のオーム損をできる限り小さくするため、Luggin 毛管の先端を 0.3 mmφ とし、軽く陰極表面に接触させて測定を行なった。

2-2 電極の形状および前処理

陰極および陽極に使用した極板は、硫酸銅 (CuSO₄·5H₂O) 255 g/l, 硫酸 60 g/l, エタノール 50 cc/l の

A: 電流計 (0.01mA~30A) B: 鉛蓄電池 (6V-12Ah, 2個接続)
AC: 交流電源 C: 試験槽 (メッキ槽)
EC: 陰極 EA: 陽極
F: 試験槽フタ H: 保温槽 (温度調節器付)
L: ルギン毛細管 R: 撓動抵抗 (0.35A, 1400Ω)
P: 真空管電圧計 SB: 塩橋
a: 空気カキマゼ用の孔

第1図 分極測定装置

酸性銅メッキ浴により、2 A/dm² の陰極電流密度で、陽極電解により不働態化した 18-8 ステンレス鋼板上に、0.5~0.7 mm 程度の厚さに銅を電着させた電鍍銅板を使用した。

電極の前処理は、#2000 までエメリー紙で表面を研磨し、常法により陰極電解脱脂、10% HCl 溶液浸セキ、50 g/l NaCN 溶液に浸セキした後、電解浴に浸セキし、電位の測定を行なった。電極の形状は陰極表面積 20 mm × 25 mm で、陽極表面積 20 mm × 50 mm とした。

2-3 浴組成および電解条件

メッキ浴組成は第1表に示したようなもので、基本浴は表中 [] に示された組成である。その他のものは、浴組成の電位に与える影響を調べるための組成変化を示したものである。建浴に際しては、各成分ともすべて試薬一級を使用し、常法により成分を溶解後は 0.5 A/dm² の陰極電流密度で 5 Ah/l の割で電解を行ない、活性炭処理後、分析により各成分の補正を行なった。

電解時の陰極電位の測定における電解条件としては、

第2表 実験に使用した電解条件

液 温 (°C)	25, [50], 75,
電 流 密 度	0~20 A/dm ²
カ キ マ ゼ	空気カキマゼ, [カキマゼなし]
通 電 方 法	[直流], PR 法, Cut 法
アノード種別	[電気銅]
PR 比 (s)	[15:3],
陽・陰極面積	陽極=20×50mm ² , 陰極=20×25mm ²

[]……標準電解条件

第1表 実験に使用した銅メッキ浴の浴組成

成分	浴 種	カリウム 浴	ナトリウム 浴	混 合 浴
Cu		20, [50], 70,	50	50
Free-MCN		0.5, [13], 26,	10	10(=NaCN)
M ₂ CO ₃		3, [34], 69, 104,	26	26(=Na ₂ CO ₃)
MOH		0, [7], 37,	5	7(=KOH)

M……Na⁺ または K⁺

[]……基本浴組成

第2表のような条件を採用した。すなわち、浴温 50°Cでカミゼを行なわない条件を基本電解条件とし、他の条件は、電解条件の変化によって陰極電位の受ける影響を検討する目的で行なった。PR 法、断続法などの電流波形の使用にあたっては、正常な電流方向、すなわち被メッキ電極が陰極となる時間 15 s に対し、逆電または電

PR法 (15 : 3)

Cut 法 (15 : 3)

第2図 PR 法、Cut 法の電流変化時の浴電圧、電流密度と時間の関係〔直記式ビシグラフ(三栄測器製)に記録させたもの〕

流が断たれた時間 3 s を 1 週期とした条件を採用した。またこの場合の電極電位の測定は、正常な電流の方向に電流が流れ始めてより、10 s 後の陰極電位の値をその陰極電流密度に対応する電位の値とした。すなわち、第2図に示したように、PR が行なわれている場合の電流密度と浴電圧との関係のオシログラフ波形を検討すると、PR 法においては、電流が逆電された時より、正常に切換えられた後 0.5 s 後には一定した電流、電圧を示しており、正常電解 15 s に対して、逆電により電流、電圧が受ける特異な形状を示す値はきわめて短かいため、陰極電位においても、これらの影響を一応無視して測定を行なった。さらにカクハンにおいては、陰極電位の測定に浴中の溶存酸素の影響が大であるが、前報において示した光沢効果の測定において、空気によるカミゼを採用したため、本測定においても、溶存酸素の影響を加味し、空気によるカミゼ法を採用した。しかし、浴中に炭酸イオンが蓄積されることおよび浴温の低下を防止する目的で、空気は 50 g/l KOH の 60°C 溶液を通して

電解槽に送った。

2-4 添加剤

銅メッキ液に添加した添加剤は、前報で得られた光沢効果を考慮して、第3表に示したような無機、有機化合物をそれぞれの添加量に従って添加した。これら添加剤は、いずれも試薬一級以上の純度のものを採用した。

3. 実験結果

3-1 平衡電位

第4表に、基本浴、銅濃度、遊離シアン化物、炭酸塩、水酸化カリウムなどの浴組成を変化させた浴および基本浴を使用して、浴温、カクハンなどの条件を変化させた場合、および基本浴に添加剤を添加した浴における平衡電位を示した。こ

第3表 実験に使用した添加剤の種類

分類	添加剤	化学式	添加量(g/l)
無機化合物	酸化カドミウム	CdO	0.002
	一酸化鉛	PbO	0.0025
	フェロシアン化カリウム	$K_4Fe(CN)_6$	0.05
	亜セレン酸ナトリウム	Na_2SeO_3	0.0025
	リン酸水素カリウム	K_2HPO_4	0.005
	亜テルル酸カリウム	K_2TeO_3	0.0005
イオウ化合物	チオシアン酸カリウム	KCNS	15.0
	ベンゼンスルフォイミド	$C_6H_4 \cdot CO \cdot SO_2NH$	0.03
	チオ硫酸ナトリウム	$Na_2S_2O_3$	0.3
	キサントゲン酸カリウム	$C_2H_5OCS_2K$	0.05
	アルシアンブルー 8 G X (染料)	銅フタロシアン系	0.01
	チオシアン酸鉛	$Pb(CNS)_2$	0.0025
有機化合物	エチレンシアンヒドリン	$HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$	0.02
	ブチンジオール	$HOH_2C \cdot C \equiv C \cdot CH_2OH$	0.15
	ポリエチレングリコール	$-(CH_2OH \cdot CH_2OH)_n$ #1000	0.025
	酒石酸カリウム	$K_2C_4H_4O_6$	40.0
	アレックス O・T・P	$C_8H_{17}OOC \cdot CH \cdot SO_3Na$	0.005
	エマール・40	$R \cdot O \cdot SO_3Na$	0.001
界面活性剤	ディスパー SV	RO	0.005
	エレクトロストリッパー N	$RO > P \cdot O \cdot OMe$	0.005
合剤	ブリッジー 35	ポリオキシエチレンラウリルアルコール	0.001
	ソルボン T-20	$R(CH_2OH \cdot CH_2O)_nH$	0.01
	ナイミーン #207	$R \cdot N(CH_2OH \cdot CH_2O)_nH$	0.005
	ブルロニックス L・62	ポリオキシエチレングリコールとプロピレンオキサイド縮合物系	0.01

の表より分るように、基本浴においてはナトリウム浴とカリウム浴を比較した場合、カリウム浴の方が貴な平衡電位を示した。銅濃度の影響は、銅濃度が増加するほど貴となり、遊離シアン化物濃度が増加するほど卑となった。

また炭酸アルカリ、水酸化アルカリは、濃度が増加するほど卑になる傾向を示し、浴温の上昇は卑に、カキマゼは貴に平衡電位を移動させる傾向にあった。また各種添加剤においては、系統的な傾向は示されていない。

第3図 陰極分極に及ぼす比較

3-2 陰極電位

3-2-1 浴組成および電解条件の影響

(a) Na 浴, K 浴および K+Na 浴の比較

これら基本浴の陰極分極の状態を示したものが、第3図である。この図より分るように、濃度分極が生ずる電流密度、すなわち限界電流密度は、ナトリウム浴がもっとも低く、 0.1 A/dm^2 より始まり、カリウム浴においては、 0.2 A/dm^2 より始まっている。混合浴においては、 0.15 A/dm^2 で両者の中間の電流密度であった。また、

第4図 陰極分極に及ぼす銅濃度の影響

第4表 平 衡 電 位

組 成 ・ 電 解 条 件 の 影 響			添 加 剤 の 影 響			添 加 量 の 影 響		
項 目		平衡電位 (V)	種 類		平衡電位 (V)	添加剤	添加量	平衡電位 (V)
基 本 浴	Na ⁺	0.666	無 機 化 合 物	酸化カドミウム	0.673	チ酸	2g/l	0.561
	K ⁺	0.621		一 酸 化 鉛	0.655	オカリ	5g/l	0.581
	Na ⁺ +K ⁺	0.648		フェロシアン化カリウム	0.675	シアウ	[15]g/l	0.612
				リン酸水素カリウム	0.647	ンム	60g/l	0.581
Cu	20g/l	0.741		亜セレン酸ナトリウム	0.648	亜カリウム酸	[0.0005]g/l	0.567
	70g/l	0.505		亜テルル酸カリウム	0.676		0.01g/l	0.561
Free-KCN	0g/l	0.446	イ オ 化 合 物	チオシアン酸カリウム	0.696		0.1g/l	0.562
	5g/l	0.551		ベンゼンスルフォイミド	0.656		0.5g/l	0.570
	26g/l	0.657		チオ硫酸ナトリウム	0.694	一 酸 化 鉛	[0.0025]g/l	0.551
				キサントゲン酸カリウム	0.681		0.015g/l	0.604
K ₂ CO ₃	3g/l	0.634	有 機 化 合 物	アルシアンブルー 8 G X (染料)	0.683		0.09g/l	0.538
	104g/l	0.620		チオシアン酸鉛	0.675		0.50g/l	0.449
KOH	0g/l	0.557		エチレンジアミンヒドリン	0.661	ナ # イ 207 ミ ン	[0.005]g/l	0.597
	37g/l	0.632		ブチンジオール	0.676		0.01g/l	0.581
温 度	25°C	0.549		ポリエチレングリコール	0.671		0.1g/l	0.564
	75°C	0.643		酒石酸カリウム	0.659		0.5g/l	0.584
空 気 カ キ マ ゼ		0.584	合 物	ア界面活性剤	ペレックス O・T・P	[]……光沢度の試験で行なった標準添加量		
				エ マ ー ル 40	0.674			
				デイスパー SV	0.678			
				エレクトロストリッパー N	0.678			
				ノ界面活性剤	ブリッジ-35			
				ソルボン T-20	0.665			
				ナイミン # 207	0.667			
				プルロニックス L-62	0.664			
					0.681

第5図 陰極分極に及ぼす遊離シアン化カリウム濃度の影響

これら浴における水素発生電位は1.1 V 前後で、これ以上の電位においては、銅析出の過電圧に水素過電圧が混った電位となる。

(b) 銅濃度の影響

銅濃度を変化させた場合の陰極分極曲線は、第4図に示した。この図より分ることは、銅濃度が低い20 g/l程度の浴においては、濃度分極はほとんど現われず、 $\log D_K$ に対して過電圧は、この電流密度範囲では直線を示している。

50 g/l以上の銅濃度においては、銅濃度の増加に従って低電流密度における分極は小さくなり、濃度分極が生ずる電流密度は高くなっている。しかしながら、1 A/dm²以上の電流密度においては、逆に銅濃度が高くなるほど過電圧は大となっている。

(c) 遊離シアン化物濃度の影響

遊離シアン化物濃度の陰極分極に及ぼす影響を第5図に示した。この図より分ることは、遊離シアン化物濃度

第7図 陰極分極に及ぼす水酸化カリウム (KOH) 濃度の影響

第9図 陰極分極に及ぼす電解条件の影響 (空気カキマゼ, 通電法)

第6図 陰極分極に及ぼす炭酸根 (K_2CO_3) 濃度の影響

が増大するに従って、曲線の形状は第4図に示した銅濃度の影響の場合の濃度低下の場合と類似したものとなっている。

(d) 炭酸アルカリ, 水酸化アルカリ濃度の影響

炭酸アルカリ, および水酸化アルカリの濃度を変化させた場合の陰極分極に及ぼす影響を、第6, 7図に示した。これらの図より分ることは、他の成分の濃度変化に比して両者ともその影響は比較的少なく、水酸化アルカリ濃度変化においてはほとんど影響を見わせず、炭酸アルカリにおいては、炭酸塩の増加による濃度分極の生ずる電流密度が多少低く現われた。

(e) 浴温度の影響

浴温度の陰極分極に及ぼす影響を、第8図に示した。この図より、浴温が低くなるほど全電流密度範囲にわたって分極は大となり、また、濃度分極が生ずる電流密度も小さくなった。

(f) 空気カキマゼおよび通電法の影響

第8図 陰極分極に及ぼす電解条件の影響 (温度)

第10図 陰極分極に及ぼす無機化合物添加剤の影響 (I)

第11図 陰極分極に及ぼす無機化合物添加剤の影響(Ⅱ)

これら電解条件の陰極分極に及ぼす影響について、第9図に示した。この図より分るように、カキマゼを行わず、単にPR法、断続法を併用した場合には、直流でカキマゼを行なわないで電解を行なった場合の分極よりも、多少減少する傾向が示されたにすぎなかった。

直流にカキマゼを併用した場合には、濃度分極を生ずる電流密度より低い電流密度範囲における過電圧はほとんど変りないにもかかわらず、濃度分極を生ずる電流密度は高まり、0.7 A/dm² 位より始まっている。

さらに、これにPR法を併用することによって、濃度分極を生ずる電流密度は1 A/dm² まで高まった。

3-3 添加剤の影響

第2表に示した各種無機、有機化合物の添加は、陰極電位に種々の影響を及ぼすことが分った。

3-3-1 無機添加剤

各種無機添加剤を添加した浴における陰極分極状態を測定したものを、第10, 11図に示した。これらの図より

第13図 陰極分極に及ぼす一酸化鉛添加量の影響 (PR, 空気カキマゼ)

第14図 陰極分極に及ぼす亜テル酸カリウム添加量の影響(直流, カキマゼなし)

第12図 陰極分極に及ぼす一酸化鉛添加量の影響 (直流, カキマゼなし)

分ることは、直流カキマゼなしの条件においては、無添加の基本組成浴の場合のそれとほとんど変化がないか、または多少高い過電圧が示されていることである。なおこれら無機添加剤のうち、光沢効果などに特異な影響を与えた一酸化鉛、および亜テル酸カリウムについて、さらに添加量、電解条件を変えて陰極分極状態を調べたものが第12～15図である。これらの図より分ることは、一酸化鉛添加浴においては、カキマゼを行なうことによって濃度分極を生ずる電流密度は、無添加浴の場合に比して高くなるが、この電流密度より低い電流密度範囲において、陰極過電圧はきわめて増大している。これは、さらにPR法とカキマゼとを併用することによって大きくなる傾向にあった。

亜テル酸カリウム添加浴においては、その添加量を増すことによって、濃度分極を生ずる電流密度範囲は高まっているが、PR法とカキマゼとを併用した場合には、この分極を減少させる効果は、無添加の基本浴に対し直流のみの場合に比して少ないことが示された。

3-3-2 イオウ化合物

前報で、特に光沢効果の優れていたイオウを含んだ化合物(第3表に分類)を添加した浴における陰極分極の状態を示したのが、第16, 17図である。これらの図より分ることは、チオシアン酸塩、チオ硫酸塩およびキサンテン酸塩など、特に光沢効果がきわめて大であったイオウ化合物ほど、濃度分極を生ずる電流密度がきわめて高くなっていることであり、この傾向は、チオシアン

第15図 陰極分極に及ぼす亜テル酸カリウム添加量の影響 (PR, 空気カキマゼ)

第16図 陰極分極に及ぼすイオウ化合物添加剤の影響 (I)

第18図 陰極分極に及ぼすチオシアン酸カリウム添加量の影響 (直流, カキマゼなし)

酸塩を例として第18, 19図に示したように, カキマゼおよびカキマゼとPR法を併用した場合のような電解条件の採用によって, きわめて増大されることが分った。

3-3-3 有機化合物

前報第3表に示した有機化合物および界面活性剤の陰極分極に及ぼす影響を, 第20～22図に示した。これらの図より分ることは, 第10, 11図に示した無機添加剤

第20図 陰極分極に及ぼす有機化合物添加剤の影響 (I)

第21図 陰極分極に及ぼす有機化合物添加剤の影響 (II) (アニオン系界面活性剤)

第17図 陰極分極に及ぼすイオウ化合物添加剤の影響 (II)

第19図 陰極分極に及ぼすチオシアン酸カリウム添加量の影響 (PR, 空気カキマゼ)

添加浴と同様, ほとんど基本浴の陰極分極の状態と変わりなく, 粘性を示すポリエチレングリコール, 極性を有するカルボキシル基, 水酸基, 二重, 三重結合を有する化合物, 表面張力に変化を与える界面活性剤などの添加は, ほとんど陰極分極には影響を与えないことである。

しかしながら, ナイミン #207 のような界面活性剤においては, 第23, 24図に示すように, その添加量の増加によって多少過電圧は低く現われ, この傾向は第24図に示すように, PR, 空気カキマゼの併用によって強められる傾向にあった。

4. 考 察

4-1 無添加浴

4-1-1 浴組成の影響

カリウム浴は, ナトリウム浴に比して濃度分極の生ずる電流密度が高いことが示されており(第3図), また, 平衡電位においてもカリウム浴の方がナトリウム浴より

第22図 陰極分極に及ぼす有機化合物添加剤の影響 (III) (ノニオン系界面活性剤)

第23図 陰極分極に及ぼすナイミン 207 添加量の影響 (直流, カキマゼなし)

第24図 陰極分極に及ぼすナイミン #207 添加量の影響 (PR, 空気カキマゼ)

も貴な電位を示したが(第4表), これらのことは, カリウム浴はナトリウム浴に比して, シアン化銅錯イオンの解離が大であるためと考えられる。また前報でも述べたように, カリウム浴においては, ナトリウム浴に比して電着物の光沢効果が最大となる電流密度は高いことが示されたが, 無添加浴においては, 限界電流密度以上の電流密度において, 水素の過電圧の影響を受け, 水素の発生電流密度に達することによって, 析出銅の結晶が微細化されるため, 半光沢ではあるが反射率が多少高まるようになったものと考えられる。

また基本浴において, 銅濃度の減少, 遊離シアン化物濃度の増加は, 銅析出の陰極電位に同じような影響を与えているが(第4, 5図), このことは, 遊離シアン化物濃度の増加は, シアン化銅錯イオンの解離を抑制して銅イオンの濃度を減少させたと同じ効果を表わすものと考えられる。このことは平衡電位にも現われ, 銅濃度の減少, 遊離シアン化物濃度の増加により, 平衡電位は卑に移動する。また銅濃度の減少, 遊離シアン化物濃度の増加に従って, 高電流密度における過電圧は小さくなっているが, これは, この電流密度範囲では水素の放電が大となるために, その過電圧の影響の占める割合が大きくなったためと考えられる。すなわち低銅濃度, 高遊離シアン化物浴ほど水素の発生が大であり, 水素過電圧の影響を大きく受けやすくなる。また上記したように, 無添加浴においては, 銅の析出の濃度分極が生じやすいほど, 低電流密度で比較的光沢度の高いメッキが得られる傾向があったが, 事実低濃度, 高遊離シアン化物浴においては, 前報で示したようにこのようなメッキが得られた。

炭酸イオン, 水酸イオンの濃度による陰極分極は, 炭酸イオンの増加により多少増加し, 水酸イオンはほとんど影響を受けなかった。特に限界電流密度以下の電流密度においては, ほとんど変化は認められなかった(第6, 7図)。このことは, これらイオンのこの程度の濃度変化においては, 銅陰極面およびシアン化銅錯イオンに対し, その影響が比較的少ないためと考えられ, また光沢にもほとんど影響を及ぼさなかった。

4-1-2 電解条件の影響

浴温の高まりにより, 濃度分極を生ずる電流密度が高くなっている(第8図)。このことは, シアン化銅錯イオンの解離, 拡散が大となり, 陰極近傍の銅イオンの補給が容易になるためと考えられ, また活性化過電圧も低くなるためか, 全体的に分極の大きさは小さくなっている。

カキマゼにより濃度分極の生ずる電流密度が高まることは, 陰極近傍の濃度がカキマゼにより均一にされ, 濃度分極が生じにくくなったためと考えられる。しかし, PR法を用いた場合, PR法のみでカキマゼを併用しない場合には, 分極は直流のみで, カキマゼを行なわない場合より僅かに小さくなることが認められたが, カキマゼのように大きな変化は現われない。このことは, 逆電時における被メッキ電極面での銅溶解による復極作用が, あまり大きなものでないと考えられる。これらの事柄と前報の光沢度との関係を検討して見るに, 浴温の上昇, カキマゼの併用により, カリウム浴においては光沢度が低下している事実より, 無添加浴においては, 陰極分極の増大, すなわち銅イオン析出の濃度分極が生じやすいほど結晶が微細化されやすく, 比較的光沢度の高い電着物が得られるものと考えられる。また, PR法を併用することにより光沢度が高まることは, PR法の効果によって陰極の分極が復極されるためよりも, むしろPR法の逆電時における電解研磨と結晶の微細化効果によるもので, また断続法による場合には, 電流が断たれることによる結晶の連続的成長が中断されることにより, 結晶が微細化されやすいためであると考えられ, 中村ら⁴⁾が指摘している, 陰極分極の低下だけが光沢化をもたらすということとは異なった結果が得られた。

4-2 添加剤添加浴

多くの無機化合物添加浴における陰極分極曲線の形状は, 無添加浴のそれとほとんど変りなかったが(第10, 11図), これらのことは, これら化合物およびその添加量の範囲においては, 陰極分極に影響を及ぼすほど作用していないためと考えられた。事実光沢においても, ほとんど効果が現われなかった。しかしながら, 一酸化鉛

の添加浴においては、浴のカキマゼまたはカキマゼとPR法とを併用した場合には、低電流密度における過電圧がきわめて高められた(第12, 13図)。このことは、カキマゼを行なうことにより鉛が陰極表面へ連続的に析出され、これによって銅または水素析出の活性化過電圧が高められたためと考えられた。このために鉛添加浴においては、カキマゼを併用することにより鉛の共析が多くなり、結晶組織に変化が起こるためか、電着面の光沢度は多少改善された。しかしPR法を併用することは、かえって光沢を低下させた。このことは、逆電時における電解研磨において、析出した鉛が有害な作用、すなわち電着面の均一な溶解を困難にするためか、または鉛の共析が少なくなるためと考えられる。

また、亜テル酸カリウムの添加浴においては、亜テル酸カリウムの添加量を増大させることにより、多少濃度分極を生ずる電流密度が高まり(第14, 15図)、また光沢面が得られるような傾向であったが、このことは、亜テル酸カリウムの添加量の増加によって、銅とテルが共析されやすくなったためと考えられる。この場合においては、直流でカキマゼを行なわない方が、PRカキマゼの併用の場合に比して、基本浴における分極曲線よりの低下割合が大きかったが、このことは、銅の分極が大であるとテルが共析されやすくなり、陰極電位に変化を与え、かつ光沢度にも影響したものと考えられる。事実前報でも報告したように、カキマゼなし、直流、低温ほど光沢効果は大であった。

4-2-2 イオウ化合物

光沢効果のきわめて良好なイオウを含んだ化合物を添加した添加浴においては、陰極の濃度分極を生ずる電流密度がきわめて高められた(第16, 17図)。このことは、これらイオウ化合物がシアン化銅メッキ液中で遊離のイオウイオンを生じさせ、これがシアン化銅錯イオンの解離を促進させるためではないかと考えられ、またこの遊離イオウイオンは銅イオンと結合し、陰極にイオウが共析されるものと考えられる。すなわち、イオウ化合物添加浴においては、カキマゼ、PR法を併用することによって濃度分極が生ずる電流密度はさらに高められているが(第19図)、これはカキマゼによってイオウの共析が高まり、均一に析出されて結晶を微細化し、またPR法においては、逆電時における銅電着物の溶解が、イオウが含まれているために促進され、電解研磨効果がより高められ、光沢度がきわめて改善されるようになったものと考えられる。

さらにイオウ含有化合物においても、陰極の濃度分極を抑制する作用のない化合物、たとえば染料のようなイオウを含む有機化合物においては、遊離イオウを生じにくいものと考えられ、陰極分極にはほとんど影響を与え

ないものの、添加においては光沢効果が現われないことより、イオウを含んだ化合物添加浴においては、陰極の濃度分極を減少させるような作用を有する化合物、さらにそれを促進させるような電解条件を採用することにより、光沢効果が現われるものであり、その作用は、無添加浴の場合とまったく異なったものであると考えられる。

4-2-3 有機化合物

多くの有機化合物添加浴においては、その陰極分極曲線の形状は、無添加浴のそれとほとんど変らなかった(第20~22図)。このことは、これら化合物およびそれらの添加量においては、陰極面およびシアン化銅錯イオンに対し、何らの作用も及ぼしていないものと考えられる。すなわち、シアン化銅メッキ液自体の分極がきわめて大であるため、粘性を示すような高分子化合物の添加、表面張力を低下させる界面活性剤においても、この程度の添加量においては、濃度分極には何らの影響をも現わさず、またこのことより、光沢効果に対してもほとんど影響を示さなかったものと考えられる。また二重、三重結合を有する化合物、カルボキシル基、水酸基などの極性を有する化合物なども、活性化過電圧にほとんど影響を及ぼさないことより、これら化合物は吸着も生ぜず、またシアン化銅錯イオンの濃度分極にも影響を与えず、光沢効果をもたらさなかったものと考えられる。しかし、ナイミーン #207 のようなノニオン系界面活性剤の多量の添加は、濃度分極を多少抑制し(第23, 24図)、また光沢効果を多少改善した。これは、多量の添加によってシアン化銅錯イオンの解離を促進させるためか、または銅イオンと陰極に多少共析されて結晶を微細化するためと考えられる。またこれらのことは、イオウ化合物と同様カキマゼ、PR法を併用することによって、これらの作用が促進されるものと考えられる。

5. 結 言

以上、シアン化銅メッキ液において、種々浴組成、電解条件を変え、かつ種々な無機、有機添加剤を添加した場合の陰極電位を測定し、前報で得られた光沢効果と比較検討したことについて要約すると次のようになる。

(1) 無添加浴においては、浴組成、電解条件は陰極分極、特に濃度分極に影響を与え、銅濃度の減少、遊離シアン化物濃度の増加、浴温の低下などは、銅析出の濃度分極を増大させた。この陰極分極の増大は、析出銅の結晶を微細化させるためか、電着面の反射率を多少改善した。またPR法の併用は、陰極分極に対して著るしい影響を与えないが、光沢効果を改善することより、PR法の利用は逆電による電解研磨作用と結晶の連続的な成長を止め、これを更新させる効果のためと考えられた。

(2) 無機化合物の添加は、ほとんど陰極分極曲線の形状に影響を与えなかった。しかし一酸化鉛、亜テルル酸カリウムの添加においては、電解条件、添加量を変えることによって陰極分極に変化が現われた。このことより、鉛、テルルは銅と共析されて結晶の組織を変え、光沢度を改善するものと考えられた。

(3) イオウ化合物添加浴においては、陰極における銅析出の濃度分極を抑制し、この効果はカクハン、PR法を併用することにより高まり、この効果の大なるほど光沢効果も大であった。このことより、イオウ化合物はシアン化銅錯イオンの解離を促進すると同時に、イオウが銅と共析され、結晶を微細化して光沢効果が現われるものと考えられた。

(4) 有機化合物添加浴においては、ほとんど陰極分極曲線の形状に影響を与えず、また光沢効果も現われなかった。このことより、各種有機化合物はほとんど銅陰極、シアン化銅錯イオンに対して影響を与えないものと

考えられた。しかしノニオン系活性剤においては、多量の添加によりイオウ化合物と同様な効果が陰極分極に多少現われ、また、光沢効果も同様多少改善された。

最後に本研究に当たり種々指導下さった武蔵工業大学教授呂戊辰博士ならびに実験に協力下さった金属化工技術研究所の小田原豊、大脇勝利、藤田 実の諸氏に感謝の意を表します。 (1966. 12. 16 受理)

(昭和41年11月25日金属表面技術協会第34回学術講演大会にて一部発表)

文 献

- (1) 藤野武彦, 金属表面技術, 投稿中
- (2) L. C. Pan, Trans. Electrochem. Soc., **68**, 471 (1935); S. Glasstone, *ibid.*, **59**, 277 (1931)
- (3) 桑 義彦, 電気メッキに関する研究(II) p. 63 (1962) 大阪府立大学工学部石田研究室
- (4) 中村 実, 金属表面技術, **7**, 105 (1956); **8**, 193 (1957)

~~~~~ 本 会 刊 行 物 ご 案 内 ~~~~~

本会では、会誌「金属表面技術」ならびに「現場パンフレット」のほかに、下記のような刊行物を発行いたしましたので、お知らせ申し上げます。ご希望の向きは残部がわずかしかございませんので、送付先を明記の上、代金(頒価は送料共)を添えて至急お申し込み下さるようお願いいたします。

■ライニング部会ライニング研究会資料

○昭和40年度分(40.1~40.12)全12冊

(内容) 電着した複合コーティング ▲防火性ポリエステル樹脂 ▲金属のポリエチレン塗装ほか、頒価 1,200円

○昭和41年度分(41.1~41.12)全12冊

(内容) 1965年における有機仕上り塗装の発達 ▲エポキシプラスチック ▲プラスチックの接着改善方法ほか、頒価 1,200円

■第34回学術講演大会講演要旨集(41.11.25 於: 中部科学技術センター)

(内容) 有色クロムメッキの研究, ▲ステンレス鋼のバフ仕上げ銀に及ぼす油脂性研磨剤の影響について, ▲耐候性鋼の塗装性についてほか26題 頒価 500円

■金属表面技術関連規格集(J I S)

(内容) 現行の金属表面技術に関する規格60種類, 金属記号一覧および表面処理用素材一覧 頒価 2,500円

■有機皮膜のウェザリングに関する文献・規格・資料類集

(内容) 塗料, プラスチック, ゴムなどについて促進試験ほか各項目にわたって詳述 頒価 1,000円