放射性同位元素 ^{64}Cu による銀メッキ浴中不純物銅の 吸着挙動について†

久保田 昇*・盛光 亘**

The Adsorption Behavior of Copper in Electrodeposition of Silver by Using Radioisotope ^{64}Cu

Studies of Silver Plating Obtained from Cyanide Baths (Part 6)

Noboru KUBOTA and Wataru MORIMITSU

The adsorption behavior of a trace of copper as impurity in cyanide baths for silver plating was studied by means of a radioactive tracer. The authors selected $^{64}\text{CuCN}$ as a labelled compound and added it in the cyanide baths for silver plating.

The following results were obtained for the adsorption behavior of copper on the cathode surface in electrode reaction process :

- (1) The adsorption of copper in stationary baths increased with the increase in copper concentration.
- (2) The adsorption abruptly increased at a current density of 2 A/dm^2 , and it was about 100 times as large as that of at 1.5 A/dm^2 .
- (3) The adsorption increased with the rise in bath temperature.
- (4) The adsorption occurred within the thickness of about $8000\text{ \AA}$ of the electrodeposited silver; accordingly, it was not occlusion in the electrodeposited silver, nor incorporation with the crystal structure.

1. 緒 言

シアン化銀メッキ浴中に共存している不純物の銅は、浴中の遊離シアン化カリウムと錯イオンを生成し、銀の電着に影響をおよぼすことが認められている¹⁾。既報¹⁾における分光分析の結果では、実用シアン化銀メッキ浴中に共存する不純物の銅は、不純物全体の80%以上を占めることがわかった。またこれらの銅共存浴から得られた銀メッキ面は無光沢で、しかもその電顕像からも明らかに共存銅の影響が認められた。

このようなことから、シアン化銀メッキ浴中に共存する不純物の銅は、銀の電着に吸着あるいは共析して何らかの影響を与えることがわかったが、これら電着物中の銅の確認は、ごく微量のため一般的な分析方法では検出が困難であり、したがってその量ならびに分布状態については明らかでない。

本報告では放射性同位元素 ^{64}Cu を用い、シアン化銀メッキ浴中に共存する不純物銅の銀電着時における挙動についてのトレーサー実験を行ない、メッキ条件によって吸着あるいは共析する銅の確認ならびにオートラジオグラフィにより、その分布状態などについて検討した。

2. 実験方法

実験に供した銀メッキの基本浴の組成はつぎのようなものである。

Ag	30g/l
Free KCN	60g/l
K_2CO_3	30g/l

電解槽は容量約 220 ml の透明アクリル樹脂製を用いた。おのおのの陰極試片は 0.3 mm 厚サの金属板をバフ研摩→トリクレン洗浄→電解脱脂を行なったのち、 $10\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ の面を残して絶縁塗料を塗布して用いた。

不純物としての銅は CuCN を用い、原子炉中で $5 \times 10^{11}\text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ の熱中性子線束密度で 6 h 照射を行なった。放射された放射性同位元素 ^{64}Cu は半減期 12.8 h である。これを基本浴に溶解し、電解前の一部を希釈して標準液として、他を実験に供し、 24 h 以内にメッキならびに放射能測定を行なった。またこの標準液により検量

† シアン化銀メッキの研究 (第6報), 前報(第5報)
: 金属表面技術, **23**, 157 (1972)

* 宇都宮大学工学部 (栃木県宇都宮市石井町2753)
Faculty of Engineering, Utsunomiya University.

** 神奈川工業試験所 (神奈川県横浜市金沢区昭和町3173) Ind. Res. Ins. Kanagawa Pref.

第1図 陰極分極におよぼす温度およびカクハンの影響線を作成し、さらに試料の測定時間による減衰補正を行なった。

電解後、陰極に共析した電着銀中の銅の確認は主としてガスフロー型ローバックグランドカウンタおよび5 cmφの端窓型GM管によるβ線測定により行なった。また井戸型2"×2"φNaI(Tl)シンチレーションカウンタによる測定も行なった。

オートラジオグラフィに使用したフィルムはnon-Screen TypeのX線フィルムで試料とフィルムの間には分離膜を用いた。

その他の条件は既報¹⁾と同じである。

3. 実験結果

3-1 陰極分極曲線

銀電着の電極反応過程では、温度、カクハンなどの物理的要因によって影響を受けることが考えられる。そこ

第2図 検量線

第3図 銅の吸着におよぼす共存銅濃度の影響

第4図 銅の吸着におよぼす電流密度の影響

で、これらについて電流-電位曲線を求めて検討した。

第1図に銅を添加しない基本浴について、静止およびカクハンと温度を変化させた状態で得られた陰極分極曲線を示す。第1図より、25°Cおよびカクハン状態における電流の立ち上がり電位は-0.88V付近にあるが、カクハン状態では静止のときの0.0027A/dm²より0.069A/dm²と大きく、電流効率も大きくなっている。また40°Cでは電位は貴に移動した。

3-2 銅-カウント数の検量線

第2図に放射線測定によるCu重量とカウントの検量線の一例を示す。第2図より、測定範囲内では非常によい直線性を示している。したがって定量の場合の誤差は、放射線崩壊による統計誤差と実験操作によるもののみと考えられる。

3-3 銅の吸着におよぼす共存銅濃度の影響

メッキ浴中の共存銅の濃度変化により、電析銀に吸着される銅の検討を行なった。電流密度1A/dm²、メッキ時間5min、浴温25°Cでメッキ厚さは3μとし、静止浴およびカクハン浴より電析した。

実験結果を第3図に示す。第3図より、静止浴では浴中の銅共存量が増加するにしたがって、試験片への銅の吸着量は急激に増大し、一方カクハン浴ではわずかな増大していることが認められた。

3-4 電流密度の影響

シアン浴からの銀電着において銅の吸着は、電流密度によって影響をうけると考えられる。そこで電流密度を0.5A/dm²~3.0A/dm²の範囲で変化させ静止浴中で3μ厚さに銀を電着し、銅の吸着量を検討した。第4図にその結果を示す。第4図より0.5A/dm²~1.5A/dm²ならびに2.0A/dm²~3.0A/dm²の範囲で逐次銅の吸着量の増加が認められ、とくに1.5A/dm²から2.0A/dm²の間では急激に増加した。

3-5 オートラジオグラフィ

写真1はオートラジオグラフィによる銅の吸着の分布状態である。試料は3-4と同一で、1.5A/dm²以下の

第5図 銅の吸着におよぼす温度の影響

試験片については、ほとんど感光されず、したがってその分布状態を観察することはできなかったが、 $2.0\text{A}/\text{dm}^2$ 以上では試験片のエッジつまり二次電流密度の集策が大きいのと思われる部分に銅が多く吸着されていることがわかった。

3-6 銅の吸着におよぼす浴温の影響

$1\text{A}/\text{dm}^2$ 、 5min で銀の電着を行なった場合の銅の吸着量と浴温の関係を第5図に示す。第5図より、銅の吸着量は浴温の上昇につれてほぼ直線的に増大した。

3-7 メッキ時間と銅の吸着量の関係

$0.5\text{g}/\text{l}$ 、 $1.0\text{g}/\text{l}$ および $2.0\text{g}/\text{l}$ の銅の共存浴について、メッキ時間と銅の吸着量の関係を検討した。陰極試験片は銅板を用い、電流密度 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 、メッキ時間 5min 、浴温は常温とした。その結果を第6図に示す。第6図より、メッキ時間 1min で銅の吸着量はほぼ飽和することがわかった。また図には示さなかったが、 10min および 15min のメッキ時間でも銅の吸着量は 5min とほとんど

第6図 銅の吸着量とメッキ時間の関係 ($1\text{A}/\text{dm}^2$ 、常温)

同じ値を示した。

3-8 素材金属による銅の吸着量の変化

上記の実験ではいずれも陰極試験片には銅板を用いたが、浴中からの銅の吸着電析は陰極に用いる素材金属によって影響を受けることが考えられる。そこでニッケル-鉄合金、モリブデン、モリブデンにニッケルメッキをした試験片に銅濃度が $1.0\text{g}/\text{l}$ 、電流密度が $1.0\text{A}/\text{dm}^2$ 、電解時間が 5min の電解条件で銀メッキを行ない検討した。その結果を第7図に示す。第7図より、銅素材に比べてニッケル-鉄合金は銅の吸着量がわずかに小さいが、モリブデン-ニッケルメッキおよびモリブデンでは銅の吸着量は増大した。

以上のことにより、銅の吸着は銀メッキ厚サで約 $8000\text{\AA}$ までに起こり、その量は浴中の共存銅濃度、浴温および素材金属によって影響を受けることがわかった。

4. 考 察

シアン化銀錯塩浴からの銀電着機構に関して、Gerisher ら^{2),3)} は定電位法による解析を行ない、反応機構をつぎのように明らかにした。

$\text{Ag}/\text{Ag}_3^{2-}$ の電極では全電極反応は、

で表わされるが、

が電極反応の律速過程であることを見出した。

ここで Gerisher らは $[\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}]$ の存在を仮定して上記の解析を行なったが、実用シアン化銀メッキ浴について林ら⁴⁾ は電位差滴定ならびに定電流電解による陰極分極電位の測定により、溶液中には主として $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ が存在し、電極反応の律速過程はつぎの式で与えられることを確認した。

第1図より、温度とカクハンによる分極の減少ならびに陰極電流効率の改善が明らかである。これらのことは銀の電着機構は拡散による補給が律速であることのうら

写真1 オートラジオグラフィ

- a. $2.0\text{A}/\text{dm}^2$
- b. $2.5\text{A}/\text{dm}^2$
- c. $3.0\text{A}/\text{dm}^2$

第7図 陰極素材による銅の吸着量の変化

づけとして説明できる。すなわち浴温の上昇によって金属イオンの拡散速度と対流速度が大きくなり、陰極拡散層内の金属イオン濃度が増大し分極が減少したものと考えられる。またカクハンにより分極の生ずる電流密度が高くなることは、陰極近傍の銀および銅イオン錯塩の解離状態や拡散層中のイオン濃度が均一にされ、分極が生じにくくなったためと考えられる。

一方シアン錯塩浴による銅電着の過程として、つぎのように考えられている⁹⁾。

電極平衡の標準電位は単純イオンの Cu^+/Cu , $E = +0.52\text{V}$ に比べてはるかに卑であり、しかも CN^- を強固に配位していると考えられる。また陰極近傍には $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ よりはるかに高濃度の $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ の放電によって生じた遊離 CN^- が蓄積されているものと思われる。このため陰極近傍の CN^-/Cu 比が高くなり、銅シアン錯イオンの安定度を増して解離度を小さくしているものと考えられる。このような安定度の高い銅シアン錯イオン種の銀錯塩中における電極反応において、 $\text{Cu}(\text{CN})_2$ が解離して Cu^{2+} イオンとして関与することは考えられず、したがって銅シアン錯イオンとして陰極面へ吸着していると考えられる。

このような銅の吸着は浴中の共存銅濃度、電流密度および浴温によって影響を受けることがわかった。すなわち第3図にみられるように、陰極面への銅の吸着は静止浴で浴中の共存銅濃度に依存し、一方カクハン浴ではその影響は小さかった。また静止浴にて電流密度の影響を検討した結果では、第4図にみられるように、その影響は $2\text{A}/\text{dm}^2$ で大きく表われた。第5図の温度の影響は、ほぼ直線的に温度の上昇とともに銅の吸着量を増大した。

シアン化銀メッキ浴に共存する比較的小量の銅が銀の電析中に吸蔵され、またその結晶配列に組み込まれることは考えられず、このことは銀-銅合金の状態図⁷⁾からも推論できるが、後で述べる銅の吸着量とメッキ時間の関係からも明らかである。

以上のことから、銀電析時における銅の吸着におよぼす因子としてメッキ浴中の共存銅濃度、電流密度ならびに浴温の影響は大きいことがわかった。

写真1によるオートラジオグラフィの結果は、電流密度 $2.0\text{A}/\text{dm}^2$ 以上で二次電流密度の集積が大きい部分に銅の吸着が確認できた。一般的にこのような試験片の銀電着厚さを測定すると、試験片の中心部からエッジにかけて、それも電解液に試験片を垂直に入れた場合、下の部分にかけて電着量が多いことが確認できる。このようなことから銅の吸着は、写真1(a, b, c)にみられるように巨視的には陰極面にほぼ均一に起こっていると考えていいようである。

第6図より、銅の吸着は約1min、銀メッキ厚さにして約8000Åまでに起こり飽和することが認められた。このような銅の吸着は第6図よりわかるように、浴中の銅濃度の変化により、また陰極の材質を変えても同じ傾向を示したが、吸着量はニッケル-鉄合金<銅<モリブデン<ニッケルメッキ<モリブデンの順であった。このようなことから、前にも述べたように銀メッキ層中への銅の吸蔵または銀の結晶配列への組み込みは認められない。一般にメッキ浴中の不純物は、電極反応過程で陰極表面の活性点に吸着され、結晶成長を阻害することが知られている。活性中心が具体的にどのような物理的内容を持つものであるか明らかでなく、また素材によってもその内容は異なると思われる。さらに各素材の電極面には、不純物、機械的なヒズミ、微量な割れ、電位などの欠陥が存在し、このようないろいろ複雑な要素を検討して銅の吸着現象を考察することが必要であろうと思うが、それらの点については今後の研究課題としたい。

5. 結 論

シアン化銀メッキ浴中に共存する不純物の銅について、放射性同位元素 ^{64}Cu を用いたトレーサー実験を行ない、電極反応過程における陰極表面への銅の吸着挙動について検討した。その結果つぎのことが明らかにされた。

- 1) 銅の吸着は静止浴において、浴中の共存銅濃度に依存してその量が増大した。
- 2) 電流密度の影響は、 $2\text{A}/\text{dm}^2$ で急激に大きく表われ、 $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ 以下に比べて銅の吸着量は約100倍増大した。
- 3) 銅の吸着におよぼす浴温の影響は顕著で、浴温の上昇とともに銅の吸着量はほぼ直線的に増大した。
- 4) 銅の吸着は、銀メッキ厚さに約8000Åまでに起こり飽和した。したがって銀の電析中に吸蔵され、また銀

の結晶配列に組み込まれることはない。

(1972—6—8 受理)

(昭和47年4月、本協会ほか41学協会第9回理工学における同位元素研究発表会にて発表)

文 献

- 1) 久保田 昇, 今井雄一, 本誌, **22**, 181 (1971)
- 2) W. Vielstich, H. Gerisher, Z. Physik. Chem. (N. F), **4**, 10 (1955)

- 3) H. Gerisher, Angew. Chem, **68**, 20 (1956)
- 4) 林 忠夫, 石田武男, 本誌, **12**, 3, 88 (1961)
- 5) R. Pernonman, L. H. Jones, J. Chem. Pys, **24**, 293 (1956)
- 6) W. M. Latimer, Oxidation Potential, II ed. P. 347 (prentice Hall 1964)
- 7) Hansen, Constitution of Binary Alloys II ed. P. 18, (McGRAW-HILL 1958)

電析クロムの集合組織におよぼす電析条件の影響†

稲垣 雅 一*・上 田 重 朋**

Effects of Plating Conditions on Preferred Orientation of Electrodeposited Chromium

Studies on Preferred Orientation and Internal Stress of Electrodeposited Chromium (Part 1)

Masakazu INAGAKI and Shigetomo UEDA

The preferred orientation, grain size, and visual appearance of chromium electrodeposited at 30~70°C and under current density of 20~60Amp/dm² of smoothed D. C were studied. The bath composition was as follows :

CrO ₃	250g/l
and H ₂ SO ₄	2.5

The determination of preferred orientation was conducted by X-ray pole figure method.

The following results were obtained :

- (1) The brightest deposits obtained at 40 and 50°C were characterized by a high preferred orientation of <111>, and they less depended on the current density rather than on the temperature.
- (2) A very close correlation was established between the brightness and grain size.

1. 結 言

電析金属のある特定結晶軸が陰極面の垂直方向に成長する¹⁾。これは一種の集合組織とみなすことができる。最近、線引、圧延などの変形加工金属の集合組織による機械加工の異方性は、工業的に問題となってきた。この集合組織を制御することが重要視されているが、電析金属においても同様と考えられる。

本報告では、電析金属の集合組織と応力に関する一連の研究として、電析クロムにおける浴温度、電流密度な

どの電析条件と集合組織との関係について検討した。すなわちサージェント浴および平滑直流を使用し、浴温度および陰極電流密度を変化させたとき、陰極面の垂直方向に成長するクロムの <111> 方向結晶軸の変化をX線回折法による極点図から求め、合わせて走査型電子顕微鏡による表面の観察を行なった。

2. 実験方法

2-1 クロムの電析

浴組成は無水クロム酸 (CrO₃)250g/l, 硫酸 (H₂SO₄) 2.5g/l, サージェント浴で、平滑直流を生じる定電流定電圧電源装置 (日本スタビライザー製 NC-120型) を用い、浴温度を30°Cから70°C、電流密度を20A/dm² から60A/dm² の範囲とし、液量は2.5lである。クロムの厚さは約14.5μ一定とした。電析速度は各浴温度および電流密度で異なるため、あらかじめ各電析条件におい

† 電析クロムの集合組織と内部応力に関する研究 (第1報)

* 早稲田大学鋳物研究所 (東京都新宿区戸塚 1—500) Castings Research Laboratory, Waseda Univ.

** 早稲田大学理工学部 (東京都新宿区戸塚 1—500) Waseda Univ., Fac of Science and Eng.