銀メッキの性状におよぼす電源波形の影響†

久 保 田 昇*

Effects of Rectified Waves on Properties of Electrodeposited Silver

Studies of Silver Plating Obtained from Cyanide Baths (Part 8)

Noboru KUBOTA

The effects of rectified waves on properties of platings obtained from silver cyanide baths were studied. The rectified waves applied were smoothed direct current ($F=1.0$), single-phase full-wave rectification ($F=1.22$), and single-phase half-wave rectification ($F=1.73$). The following results were obtained by examination. (1) It was found that the throwing power largely depended upon the variation of polarization after discussing the relation between the form factor and the bath voltage. (2) Orientation was not observed by X-ray diffractometry in brightless silver platings deposited in smoothed direct current, single-phase full wave rectification, and single-phase half-wave rectification. (3) Orientation was observed on (220) and (200) faces of the bright silver platings obtained in single-phase full-wave rectification under current densities of 0.5 and 3 Amp/dm², respectively. The appearance of the plating obtained in smoothed direct current or single-phase full-wave rectification under a current density of 1 Amp/dm² showed mirror-like luster; while, the appearance of that obtained in single-phase half-wave rectification showed mirror-like luster under higher current densities. (4) it was shown by electron microscopy that hexagonal pyramids were observed in the brightless silver platings obtained in single-phase full-wave rectification under low current densities; while, the platings obtained in single-phase half-wave rectification showed triangular pyramids under low current densities and hexagonal pyramid layer, under high current densities, on which cubic deposits were observed.

1. 緒 言

本研究は電源波形によって影響を受ける電析銀の性状を検討し、要求に応じた精密な銀メッキを得るための工業的利用を目的とした。従来、電析におよぼす電源波形の影響については、種々の研究^{1)~8)}がなされているが、系統立てて検討された例はほとんど見られない。前報において、電源波形によって変化する電着銀のカタサを検討したが、本報告においてはシアン錯塩浴より電着した無光沢および光沢銀メッキの均一電着性、X線回折ならびに電子顕微鏡観察を行なって検討した。

2. 実験方法

電源から流れた電流の測定について、直流成分は可動線輪型電流計を用い、交流成分は交流用可動鉄片型電流計を用いて測定し、その比によって波形因子を決定し

た。単相全波および単相半波整流における電流の平均値は、平滑直流で示される電流と同じであるので、ハルセル試験における総電流ならびに電流密度は可動線輪型電流計に示される値を採用した。実験に用いたシアン化銀メッキ浴組成、試料作成用の陰極試片および前処理、そのほかは前報と同じである。電子顕微鏡観察ならびにX線回折の方法は既報⁴⁾に準じた。

3. 実験結果と考察

3-1 均一電着性におよぼす波形因子の影響

図1と2に均一電着性と波形因子の関係を示す。均一電着性の表示は、いわゆるFieldの式にしたがった。すなわち、

$$T(\%) = \frac{P-M}{P+M-2} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

ただし T = 均一電着性

P = 一次電流分布比

M = 金属析出比

(1)式より明らかなように、均一電着性が最悪のとき-100%、最良で100%、金属分布と一次電流分布が等しいと

† シアン化銀メッキの研究(第8報), 前報(第7報)
: 金属表面技術, 24, 381 (1973)

* 熊本県庁(熊本県熊本市水前寺6-12-1)

KUMAMOTO Prefecture Office.

図1 均一電着性におよぼす波形因子の影響

き0となる。

図1より、無光沢銀メッキでは波形因子が大きくなるにしたがって、均一電着性は小さな値が得られた。一方光沢銀メッキは図2より、無光沢銀メッキに比べて全体的に均一電着性は小さく、 T_2 においては波形因子が大きくなるにしたがって小さくなっている。 T_3 ではほぼ逆の傾向がみられ、 T_4 では波形因子1.22でもっとも小さい値が得られた。このように光沢銀メッキでは、波形因子とのはっきりした関連は見られなかった。このことから波形因子そのものが均一電着性に影響する主要な因子であるとは考えられない。そこで波形因子と浴電圧の関係を求め、均一電着性との関連を検討した。

3-2 波形因子と浴電圧の関係

平均直流密度 1 A/dm^2 、 20°C における浴電圧と波形因子の関係を図3に示す。図3より、光沢浴に比べて、無光沢浴が浴電圧よりは高いことがわかるが、無光沢浴では平滑直流 ($F=1.0$) でもっとも大きい値を示した。浴電圧が大きいことは、分極が大きいことを意味する。一般に電析時の陰極分極を大にすると均一電着性は良好になることが知られているが、図1の結果はよくこのことと一致する。しかし、図2の光沢浴に見られるように、均一電着性は波形因子と浴電圧のみでは説明できない。このことについては、光沢剤と波形因子の関係からつぎのように考察した。

金属の電析反応で光沢メッキを得る場合は、添加剤が電極表面に吸着し、結晶の生長に異常な抑制作用を示すと考えられている。林ら²⁾はシアン化銀メッキの光沢剤について、陰極分極現象から光沢化機構を検討し、光沢剤としてアンチモン化合物を添加した場合、電流密度 0.2 A/dm^2 以上では分極値が減少することを認めている。前述の平均直流電流密度 1 A/dm^2 における浴電圧は、無光沢浴より光沢浴が低く、このことから波形因子の影響は小さく、むしろ浴電圧の低下すなわち分極値

図2 均一電着性におよぼす波形因子の影響

図3 浴電圧と波形因子の関係 1 A/dm^2 、 20°C

の減少が光沢銀メッキの均一電着性に、より大きく影響しているものと考えられる。

3-3 X線回折ならびに外観

おのおのの電源波形により、無光沢および光沢銀メッキ浴から、電流密度を変えて得られた試料について、X線回折ならびに外観の観察を行なった。それらの結果を表1に示す。無光沢浴からの銀メッキ面は、平滑直流、単相全波整流、単相半波整流のいずれも[111]面の回折強度が大きく、同じような傾向を示した。外観はいずれの場合も電流密度 1 A/dm^2 が最も良好で、さらに高電流密度になると、平滑直流でブツを、単相全波整流で焼ケを生じ、非常に密着性が悪くまた単相半波整流では光沢ムラが観察された。

結晶学的に一定の体積中の格子点の数は決まっているから、面間隔が大きいほど面上の格子点は密になる。したがって格子点の密度の高い面は大きい面間隔、つまり指数の小さい面に対応する。面心立方格子である銀の最も安定な面は[111]面であり、X線回折図形から観察された限りでは、いずれの電源波形から得られた無光沢銀メッキも析出した結晶の状態は良好に思われた。

平滑直流による光沢銀メッキは、X線回折強度では無光沢銀メッキと比べて変化は認められなかったが、外観は 0.5 A/dm^2 で白色光沢を呈し、 1 A/dm^2 で鏡面光沢であった。さらに 3 A/dm^2 になるとひどい焼ケを生じ、密着性も悪く実用に耐えないもので、この試料からはレプリカをとることができず、後で述べる電子顕微鏡観察は不能であった。

単相全波整流では電流密度 0.5 A/dm^2 で[220]面の配向性が認められ、外観は白色光沢で上部と下部に鏡面光沢が観察され、さらに 1 A/dm^2 では平滑直流と同じ傾向を示した。 3 A/dm^2 になると[200]面の配向性が認められ、表面はブツ状の析出で白いシマが観察された。

単相半波整流では結晶の配向性はとくに認められなかったが、比較的高電流密度で鏡面光沢が得られたことが注目される。

ここで単相全波および単相半波整流における電流の平

均値は、平滑直流で示される電流と同じである。電気化学的作用は主として、純直流成分のみが有効であるので、平均値の等しい電流波形は同じ結果を示すはずである。しかし表1より明らかなように、X線回折、外観ならびに後で述べる電子顕微鏡観察において相違がみられた。ここで電流波形についてみてみると、単相全波整流では電圧が0となる瞬間がある。また単相半波整流では一周期の半分は電着が行なわれ、つぎの半周期は電流が断たれる。この場合前に述べたように浴電圧が低下し、したがって分極が減少することが確認されたが、電流波形の影響は光沢剤と電流密度とも組み合わさって複雑で

あり、一義的に結論できないように思われる。そこで電源波形と結晶構造の関係を検討するため、銀メッキ表面の電子顕微鏡観察を行なった。

3-4 電着面の電子顕微鏡観察

平滑直流、単相全波および単相半波整流により、無光沢および光沢浴から電流密度を変化させて得られた銀メッキ表面の電子顕微鏡観察を行なった。結果を写真1、2、3、4、5、6に示す。

写真1の平滑直流によって得られた無光沢メッキは、低電流密度で少し丸みをおびたステップ状層を呈し、凹凸が明らかに観察された。このことは面に垂直方向の成

表1 銀メッキのX線回折結果および外観

電源波形	メッキ浴種類	電流密度 (A/dm ²)	銀メッキ	
			X線回折	外観
平滑直流 (F=1.0)	無光沢浴	0.5	(111) (220) (222) (331)	無光沢
		1	(111) (220) (311) (222)	半光沢
		3	(111) (200) (311) (422) (220) (331) (420)	半光沢・ブツ状
	光沢浴	0.5	(111) (220) (311) (331) (200) (420) (222)	白色光沢
		1	(111) (311) (222) (200)	鏡面光沢
		3	(111) (200) (220) (311) (331)	焼ケ
単相全波整流 (F=1.22)	無光沢浴	0.5	(111) (311) (222) (200)	光沢
		1	(111) (311) (200)	無光沢
		3	(111) (200) (311) (220) (222) (400)	焼ケ
	光沢浴	0.5	(200) (111) (331) (420) (311) (200) (422)	白色光沢
		1	(111) (311) (222) (200)	鏡面光沢
		3	(200) (111) (311) (220) (222) (422) (400) (331)	白色シマのブツ状
単相半波整流 (F=1.73)	無光沢浴	0.5	(111) (200) (311) (222) (422) (220)	半光沢
		1	(111) (222)	半光沢
		3	(111) (200) (311) (220) (222) (331) (422) (420)	半光沢
	光沢浴	0.5	(111) (220) (200) (311) (422) (331) (420) (222)	半光沢
		1	(111) (311) (222) (200)	鏡面光沢
		3	(111) (311) (200) (222) (422) (400) (331)	鏡面光沢

(X線回折強度の強いほうと中ぐらいのものを上、弱いほうを下に、その順に記した)

写真1 平滑直流による無光沢銀メッキ面の電顕像 2段レプリカ法 (40 μ)

長が盛んであることを示している。電流密度が高くなるとステップ状層が乱れ、比較的粗大な結晶粒群に生長し、さらに高電流密度になると比較的平滑度の良い面となっている。光沢メッキは写真2に見られるように、塊状の結晶とさらにサイコロ状結晶への生長段階と思われる部分があり、1 A/dm²になると平滑度に変化が生じ、中央部に盛り上がった結晶粒群があって、この結晶粒群からリョウがサイコロ状結晶に沿って生成しているのが観察された。

写真3は無光沢浴から単相全波整流によって得られた電子顕微鏡像であるが、0.5 A/dm²で丸みをおびた六角形ピラミッドが観察され、1 A/dm²では塊状の結晶となり平滑度も悪かった。写真4の光沢メッキでは、0.5 A/dm²で比較的凹凸があって塊状の結晶がみられ、1 A/dm²ではサイコロ状結晶がランダムに観察された。3 A/dm²になると大きなイボ状結晶の盛り上がりの一部が観察された。

このようにシアン錯塩浴からの無光沢銀メッキと光沢銀メッキでは、無光沢メッキで垂直方向の生長が顕著であるのに対して、光沢メッキは垂直方向の成長が阻害され平滑度が良好である。また光沢メッキにおいていずれも電流密度1 A/dm²で鏡面光沢が得られ、ともにサイコロ状結晶が観察された点が注目される。このサイコロ状結晶が現われる電流密度は1 A/dm²で、より低電流密度になると平滑度が低下して外観の光沢度も良好ではなかった。このように光沢剤が入っていても平滑直流および単相全波整流では、光沢の出る電流密度範囲は小さいことが明らかとなった。

写真5は単相半波整流による無光沢浴からの銀メッキ面であるが、0.5 A/dm²で三角のピラミッド形となり、1 A/dm²では六角形ピラミッド層にサイコロ状結晶の析出が観察された。この電流密度0.5 A/dm²から析出したピラミッドと1 A/dm²のそれを比べると、0.5 A/dm²でピラミッド層は三角形であるが、底辺の角が少し切断された形状で六角形に成長する過程が観察され、1.0 A/dm²に対して側面の傾斜が小さい。1 A/dm²ではピラミッドは六角形に成長してブロック層を呈し、その傾斜も大きくなっていることがわかる。さらに高電流密度に

なるとイボ状析出となったが、これは球状の粒子が陰極表面に付着し、イボ状突起の核となって成長したものと考えられる。

写真6は単相半波整流による光沢メッキ面であるが、電流密度が大きくなるにしたがって、平滑度が増していることが観察された。

4. 結 論

シアン錯塩浴から電源波形を変えて得られた無光沢および光沢銀メッキについて、均一電着性と浴電圧の測定、X線回折および電子顕微鏡観察を行なって検討した。その結果、次のようなことが明らかになった。

(1) 無光沢銀メッキでは波形因子の増大にしたがって、均一電着性は小さくなった。一方、光沢銀メッキでは波形因子とのはっきりした関連はみられなかったが、波形因子と浴電圧の関係から、分極値の変化がより大きく均一電着性に影響することが認められた。

(2) X線回折の結果、平滑直流、単相全波整流および単相半波整流から電着された無光沢銀メッキでは、とくに配向性は認められなかった。外観はいずれも電流密度1 A/dm²が良好で、さらに高電流密度では平滑直流でブツを、単相全波整流で焼ケを、単相半波整流で光沢ムラが観察された。

(3) 光沢銀メッキは平滑直流および単相半波整流で配向性は認められず、単相全波整流の電流密度0.5 A/dm²

写真2 平滑直流による光沢銀メッキ面の電顕像 2段レプリカ法 (40 μ)

写真3 単相全波整流による無光沢銀メッキ面の電顕像 2段レプリカ法 (40 μ)

で〔220〕面， 3 A/dm^2 で〔200〕面の配向性が認められた。外観は平滑直流および単相全波整流では電流密度 1 A/dm^2 で鏡面光沢が得られ，単相半波整流では高電流密度で鏡面光沢が得られた。

(4) 電子顕微鏡観察の結果，平滑直流によって得られた無光沢銀メッキは，低電流密度で面に垂直方向の成長が大きく，高電流密度になると粗大な結晶粒群から平滑度の良好な面となった。

(5) 単相全波整流によって得られた無光沢銀メッキでは，低電流密度で六角形ピラミッドが観察され，高電流密度で平滑度が低下した。光沢メッキでは電流密度が高くなるにしたがって，塊状の結晶からサイコロ状結晶，イボ状結晶となった。

(6) 単相半波整流による無光沢銀メッキでは，低電流密度で三角形ピラミッド，高電流密度で六角形ピラミッド層にサイコロ状析出が観察された。光沢メッキでは電流密度が大きくなるにしたがって平滑度が増した。

終わりに，本研究をすすめるに当たり終始ご指導ご支援いただいた宇都宮大学工学部 佐藤栄一教授に感謝いたします。また，実験にご協力いただいた松倉政道君に感謝いたします。

(1973-11-26受理)

(昭和47年11月，本協会第46回学術講演大会にて発表)

写真4 単相全波整流による光沢銀メッキ面の電顕像 2段レプリカ法 (40μ)

写真5 単相半波整流による無光沢銀メッキ面の電顕像 2段レプリカ法 (40μ)

写真6 単相半波整流による光沢銀メッキ面の電顕像 2段レプリカ法 (40μ)

文 献

- 1) F. P. Fehlner; J. Electrochem. Soc., **117**, 411 (1970)
- 2) A. R. Despic, K. I. Popor; J. Applied Electrochem., **1**, [4], 275 (1971)
- 3) A. Knödler; Galvanotechnik, **61**, 2 (1970)
- 4) 久保田昇，今井雄一；本誌，**22**, 468 (1971)
- 5) 林 忠夫，石田武男；本誌，**12**, 88 (1961)