シアン化銀めっき浴の厚付け特性*

右 田 泰 治**, 齊 藤 明 夫***

Characteristics of Cyanide Baths for Heavy Electrodeposition of Silver

Yasuharu MIGITA* and Akio SAITO**

Characteristics of silver cyanide baths for heavy electrodeposition were studied in terms of bath composition, cathodic polarization curves and the appropriate range of current densities.

It was found that cathodic overpotential increased with increases in the content of potassium carbonate, and increased remarkably with the addition of 5 g/L of potassium hydroxide. The addition of more than 20 g/L potassium hydroxide, however, reduced the cathodic overpotential.

When silver cyanide and potassium cyanide concentrations were both higher, there was a wide range of appropriate current densities. The addition of potassium hydroxide raised the covering power, and also increased the range of appropriate current densities. Potassium carbonate also broadened the range of appropriate current densities.

Using a bath composed of AgCN : 125 g/L, KCN : 180 g/L KOH : 20 g/L and K₂CO₃ : 20 g/L and a current density of 2-3 A/dm², it was possible to obtain silver deposits of 2700 μm or more.

Key Words : Heavy Silver Deposit, Silver Cyanide Baths, Cathodic Overpotential, Covering Power

1. 緒 言

銀は電気抵抗が小さく、接点として優れた性質を有し、またはんだ付け性が良好なことなどから、銀めっきは電子工業用機能部品などに広く利用されている¹⁾。また、銀の厚付けめっきは機械軸受、あるいは化学反応槽のステンレス製かくはん機軸受等にも特殊の用途がある。更に、電気部品の肉盛電鍍などの特殊用途においては、有機添加剤を用いない高純度の銀厚付けめっきに対する要望があるが、公表されたもので、この要望を満たす適当なめっき浴は現在まだ見当たらない。

筆者らは、1-10 mm の単層銀めっきが可能な厚付け銀めっき浴の開発を目標に研究を開始し、まず最初に、各種組成のシアン化銀浴について、その厚付けめっき特性を中心にめっき浴の検討を行った。

2. 実 験 方 法

2.1 電 解 液

使用した電解液の組成を表1に示す。表中Aの電解液

は、通常添加剤を加えて高速厚付け銀めっき浴として使用されているもので、B浴はA浴に比ベシアン化カリウムを高濃度に含有するのを特徴とする。C浴はいわゆる普通浴に水酸化カリウムを加えた浴。D浴はシアン化銀とシアン化カリウムのみからなり、A浴から炭酸カリウムと水酸化カリウムを除いたものに相当する。EとF浴は、電析や分極特性に及ぼすシアン化銀やシアン化カリウムの影響を検討するために使用したもので、その特徴は後ほど述べる。

2.2 ハルセル試験

容量 267 mL のヒーター組み込みエアーかくはん用のアクリル樹脂製ハルセル水槽を使用した。試験温度は30℃とした。かくはんは、飽和水酸化カリウム水溶液を通過させて炭酸ガスを除去した空気によるエアーかくはんを行った。ハルセル試験では、陰極試片として SUS 304 ステンレス鋼板を使用した。陰極試片は、湿式研磨、水洗、アセトンによる脱脂、乾燥の前処理を施して実験に供した。陽極には、銀板を使用した。

Table 1 Bath compositions.

Symbol of baths	AgCN (g/L)	KCN (g/L)	K ₂ CO ₃ (g/L)	KOH (g/L)
A	100	120	20	20
B	125	185	20	20
C	31	50	30	30
D	100	120	—	—
E	125	100	20	20
F	100	185	20	20

* 厚付け銀めっきに関する研究 (第1報)

** 福岡県北九州工業試験場 (〒807 福岡県北九州市八幡西区則松3-6-1)

Kitakyushu Industrial Research Institute of Fukuoka Prefecture (6-1, Norimatsu 3-chome, Yahatanishi-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 807)

*** 九州工業技術試験所 (〒841 佐賀県鳥栖市宿町)

Government Industrial Research Institute of Kyushu (Shuku-machi, Tosu-shi, Saga 841)

2.3 厚付け特性の検討

陰極試片として2×4 cm, 0.5 mm 厚のステンレス板を、陽極に銀板を用い、500 mL ビーカーを電解槽として、30度、かくはん条件下で厚付けめっきを行い、各種めっき浴の厚付け特性を調べた。

この場合、電析物の厚みは数 mm に達する場合もあり、陰極試片の片面のみを電解面とした場合、エッジ部への電流の集中が過大になり望ましくない。そこで、陰極試片は全面を電解面とした。また、電析物の厚みが大きいため、電解の進行に伴って陰極試片の面積は少なからず増加していく。従って、電流密度を厳密に一定に保つには、この面積変化に伴って電解電流を変化させる必要がある。しかし、この面積変化は、枝状やこぶ状析出などのため正確には追跡できない。そこで、時間の経過に伴う面積変化は無視し、電解は、一定電流で行った。

2.4 分極曲線の測定

前もって銀めっきを施した直径6 mm, 長さ20 mm の SUS 304 ステンレス鋼棒を分極測定用の陰極として使用した。銀めっきは、湿式研磨したステンレス鋼棒を20%の熱硫酸中に浸せきしてその表面を活性化した後、水洗し、表1のA浴中で5 A/dm²の電流密度で銀めっきを行った。この銀めっきを施したステンレス鋼電極を電解液に浸せきし10分間放置後、分極曲線の測定を行った。液温は30℃とし、前記と同様の方法で炭酸ガス除去の空気によるエアークハンをを行った。電位走査速度は25 mV/min であった。アノード室とカソード室はガラスフィルターで隔離した。対極には銀板を使用し、照合電極には飽和カロメル電極を使用した。分極測定には北斗電工製ポテンショスタット PS-1000 と自動電位設定装置 LS-1 DM を使用した。

3. 実験結果及び考察

3.1 ハルセル試験結果

長時間のハルセル試験を行って、各種シアン化銀浴の厚付けめっきにおける、電流密度と電析物の表面状態の関係を調べた。即ち、かくはん条件下で、電流2 A, 2

Fig. 1 Results of Hull Cell Test.

時間電解し、電析物表面の観察を行った。結果を図1に示す。

A浴では、4.5 A/dm²の電流密度まで白色の平滑良好なめっき面が得られたが、それ以上の電流密度では、粗な面となった。B浴では、10 A/dm²の電流密度まで銀白色の金属光沢を持った平滑良好なめっき面が得られたが、それ以上の高電流密度では金属光沢ではあるが半球粒状の突起が散在する面となった。このB浴が、試験した4種のシアン化銀浴の中で、平滑良好なめっき面が得られる電流密度範囲が最も広がった。また、このB浴からの電析物のみが銀白色の金属光沢を示した。C浴では、3 A/dm²の電流密度まで、白色の平滑良好なめっき面が得られた。D浴では、0.6~2.6 A/dm²の電流密度範囲で、白色良好なめっき面が得られ、検討しためっき浴の中で、良好なめっき面が得られる電流密度範囲が最も狭かった。また低電流密度領域にめっきが付かない部分が存在した。

以上の結果から、水酸化カリウムと炭酸カリウムを含有する浴では、高濃度シアン化銀浴の方が、めっきが良好で電流密度領域が広いことが分かった。また、遊離シアンが多過ぎると析出物の性質が悪くなるとされており、事実、100~150 g/Lの高シアン化銀を使用する実用的高速めっきにおいても、シアン化カリウムの添加はせいぜい150 g/L以内に抑えられている²⁾。しかし、本実験結果から、シアン化銀濃度が125 g/Lのような高濃度シアン化銀浴では180 g/L程度のシアン化カリウムの高濃度の添加は、適正電流密度範囲を拡大するのみならず、銀白色のめっきが得られるなど、析出物の性質を著しく改善することが明らかになった。

3.2 厚付け特性の検討

それぞれのめっき浴について、前章のハルセル試験で良好な厚付けめっきが得られた電流密度範囲において、一定電流密度で長時間の電解を行い、厚付け可能な厚みの検討と電析物の機械的性質を調べて、めっき浴の厚付け特性を検討した。即ち、A及びB浴の場合、その電流密度範囲が広いので、数点の電流密度で、電流密度範囲が比較的狭いC浴では二つの電流密度で、電流密度範囲が非常に狭いD浴では一つの電流密度で厚付け特性を検討した。また、電析物の機械的性質は、電析物をステンレス板陰極よりはく離して、180度の屈曲を行って調べた。即ち、屈曲により割れが生じるか、折れる場合を脆いとし、割れも折れも生じない場合を良好と評価した。結果を表2に示した。

A浴の場合、1 A/dm²の電流密度では、電解71時間後においても、エッジ部に枝状あるいはこぶ状などの異常電析は現れず、白色の良好な電析物が得られた。しかしながら、エッジ部付近の電析物厚みは平面部のそれよりわずかに厚かった。平面部での電析物の厚みは2500

Table 2 Heavy electrodeposition properties of silver cyanide baths.

Symbol of baths	Current density (A/dm ²)	Period (hour)	Thickness (μm)	Strength	Appearance of deposits
A	1	71	2500	Good	Good
	3	20	1500	Brittle	Abnormal deposits at the edge
	4.5	20	1300	Brittle	Abnormal deposits at the edge
B	2	45	2700	Good	Good
	3	45	4000	Good	Good
	6	45	1400	Brittle	Abnormal deposits at the edge
	10	2	—	Brittle	Abnormal deposits at the edge
C	1	20	300	Good	Abnormal deposits at the edge
	2.5	4	300	Brittle	Abnormal deposits at the edge
D	1	45	1000	Brittle	Good
E	1	45	1000	Brittle	Good
F	2	45	2500	Good	Crak on the surface
	3	45	4000	Brittle	Crak on the surface
	6	45	3500	Brittle	Abnormal deposits at the edge

μm を示した。もちろん、71時間以上の電解の継続は可能であり、この 2500 μm が最大厚みということではない。電析物の機械的性質も良好であった。しかし、電流密度 3 及び 4.5 A/dm² では、エッジ先端部（長方形試片の角部分）に枝状の電析が起こるようになり、20時間後には、その枝状電析物の発達が著しく、また、その平面部の電析物も脆かった。

B 浴の場合、2 及び 3 A/dm² の電流密度では、エッジ部での異常析出もなく、良好な電析物が得られ、電解 45 時間後で、それぞれ 2700 及び 4000 μm の厚みを持つ電析物が得られるとともに、いずれの場合もその電析物の機械的性質は良好であった。しかし、6 A/dm² の電流密度では、エッジ先端にこぶ状の析出が起こり、また平面部の電析物も脆かった。10 A/dm² の電流密度では、2 時間後で既に枝状析出と電析物表面の黄変が著しく、電析物も脆かった。

C 浴の場合、電流密度 1 A/dm² の場合、平面部の電析物の機械的性質は良好であったが、エッジ部の枝状析出が著しく、20 時間後でも平面部の電析物の厚みは 300 μm に過ぎなかった。電流密度 2.5 A/dm² では、電析物表面は著しく粗い面を呈し、電析物も脆かった。

D 浴の場合、1 A/dm² の電流密度で、枝状やこぶ状の析出は起こらず、24 時間後で、1000 μm の電析物が平面部で得られたが、電析物は脆かった。

以上の結果から、A 及び B 浴では、機械的性質も良好な 1000 μm を越える厚めっきが可能になったことが明らかになった。但し、前者では、白色の、後者では銀白色の電析物が得られた。C 浴の場合、1 A/dm² のような低電流密度では、機械的性質が良好な電析物は得られるが、エッジ部での枝状析出が激しく、1000 μm を越えるような

厚めっきには適さないと判断された。D 浴からは、機械的性質が良好な 1000 μm を越える厚めっきはできないことなどが明らかになった。

なお、表 2 の電解時間は非常に長く、従ってまた電析量も多く、電解に伴う電解液中の銀濃度の変化が懸念された。そこで、実験毎に陰極試片での電析量と陽極銀板の溶解量を測定し、（電析量-溶解量）/電解液中の銀量×100、即ち電解に伴う電解液中の銀イオン濃度の変化率を算出して、その点をチェックした。その変化率は、A 浴の 1 A/dm² の場合の 10% を除きすべて 5 % 以内であり、電解液中の銀イオン濃度の変化はすべて許容範囲（10%）内であった。

3.3 電析物の顕微鏡観察

B 浴から得られる電析物のみが銀白色であり、他の浴からのそれは白色である。この電析物の色の相違の原因を明らかにするために、電析物の表面状態を顕微鏡観察により比較検討した。結果を図 2 に示す。

図に示すように、B 浴からの電析物は、他の浴からのそれに比べ著しく微細である。B 浴からの電析物のみが銀白色を示す原因は、この著しく微細な電析物にその原因がある。従ってまた、めっき浴としては、微細な電析物が得られる B 浴の方が A 浴よりも望ましい。

3.4 シアン化銀及びシアン化カリウムの濃度の検討

以上の検討結果から、1000 μm を越すような厚付け銀めっきには A あるいは B 浴のような高シアン化銀、高シアンの浴が適することが明らかになった。そこで、シアン化銀濃度とシアン化カリウム濃度について更に詳しく検討を行った。即ち、A 浴に更に 25 g/L のシアン化銀を添加した E 浴、及び A 浴に更に 65 g/L のシアン化カリウムを添加した F 浴について、それらの厚付けめっき特

A~D; Symbols of bath
Fig. 2 The surface appearance of silver deposits.

性を検討した。なお、EとB浴とはシアン化カリウム濃度のみが異なり、FとB浴とはシアン化銀濃度のみが異なる。結果を表2に示す。

シアン化銀をA浴より多く含むE浴は、厚付け特性はA浴より悪化する。一方、A浴に比べシアン化カリウムを多く含むF浴は、白色面が得られるA浴やE浴とは異なり、B浴と同様に銀白色面の電析物が得られた。しかしながら、B浴では良好な厚めっきが得られる2及び3 A/dm²の電流密度で、F浴では、45時間電析後の電析物表面にはクラックが入っており、F浴はB浴より劣った。このように、シアン化銀濃度のわずかの差により電析物に大きな差異が生じるのは、これらの電解浴が添加剤を含んでいないことにその原因があると考えられる。

以上の結果から、銀白色の1000 μmを越える銀厚めっきを得るためには、125 g/Lという高濃度シアン化銀で、かつ高濃度シアン化カリウムが必要ではあるが、過大な遊離シアン化カリウムは望ましくないことがわかる。ちなみに、B浴の遊離シアン化カリウムは117 g/Lであり、F浴のそれは160 g/Lである。

3.5 水酸化カリウム及び炭酸カリウムの添加効果

炭酸カリウムはめっき液の電気伝導度を高め、過電圧を増加させて均一電着性を高めると言われている。また、水酸化カリウムはpH調整に使用されるが、それら2つの銀析出に及ぼす影響については明確な検討が見られない。そこで、ハルセル試験槽を用い、電極に0.3 mm

No.	(g/L)			
	AgCN	KCN	KOH	K ₂ CO ₃
1	100	120	—	—
2	100	120	5	—
3	100	120	10	—
4	100	120	10	20
5	100	120	30	20

Fig. 3 Effect of KOH K₂CO₃ on covering power.

厚の薄いステンレス板を使用することによりそれらの効果を明らかにすることを試みた。

すなわち、銀めっきのハルセル試験の場合、銅あるいはニッケル板では銀置換が起こり、低電流密度での電着状態即ちカバリングパワーの正確な判定ができない。しかし、ステンレス鋼の場合は銀置換が起こり難く、カバリングパワーの判定が可能になる。さらに、ステンレス鋼(SUS 304)は、銅と比べ、その電気伝導率は1/40と小さく、したがって、厚みが薄い電極板の使用によりステンレス板内でのIRドロップを利用してハルセル試験における電極面上の電流密度勾配をより強く、あるいは弱くすることが可能である。そこで、ハルセル試験槽での電流入入を高電流密度側にし、低電流密度側での電流密度勾配を緩くして、電着状態の判定をさらに容易にした。試験条件は1 A、1時間通電とした。結果を図3に示す。

シアン化銀とシアン化カリウムのみのD浴では、低電流密度側にはほぼ1 cmのめっきが付かない電着不良部分が生じた。この浴に水酸化カリウムを5 g/L添加することにより、電着不良域は変化しなかったが、めっき面の微細化が認められ、図に示すように白色の平滑良好なめっき面が拡大した。水酸化カリウム添加量が10 g/Lに増加すると、電着不良領域がわずかではあるが縮小するとともに、めっきの微細化が認められ、平滑なめっき面がわずかではあるが拡大した。10 g/Lの水酸化カリウムを含むこの浴に20 g/Lの炭酸カリウムを更に添加することにより、電着不良領域は変化しなかったが、めっきの微細化が認められ、良好なめっき面が拡大した。炭酸カリウムと水酸化カリウムを含むこの浴に更に水酸化カリウム10 g/Lを添加すると図示するように、電着

Fig. 4 Cathodic polarization curves in various cyanide baths.

不良領域が低電流密度方向に縮小した。

以上の結果から、水酸化カリウムは pH の調整のみならず、めっき面の微細化並びにカバリングパワーを増加させる効果があることが明らかになった。また、炭酸カリウムは、20 g/L の添加では、めっき面の微細化効果を示したがカバリングパワーの改善効果は示さなかった。

3.6 分極曲線による浴特性の検討

3.6.1 各種シアン化銀浴の分極特性

各種シアン化銀浴で測定した分極曲線を図 4 に示す。図に示すように、B 浴での分極が最も大きく、A 浴での分極が最も小さい。一般的に、シアン化銀浴からの電解においては過電圧が大きい方が微細な電析物が得られると言われており、B 浴において銀白色の最も平滑良好な電析物が得られる原因は、この大きな過電圧にあると考えられる。A 浴より非常に大きい B 浴のこの過電圧は、後述するようにシアン化カリウムの多量の添加によって

もたらされたと判断される。

C 浴は、A 浴に比べシアン化銀濃度が低く、かつ、遊離シアンが多いことから、C 浴は A 浴より分極は大きい。しかし、前述のように、A 浴の方が C 浴より適正電流密度範囲が広く、またより厚い電析物を得ることが可能である。このようなことから、分極（過電圧）が大きいことが、必ずしも、電析を改善するとは限らないことが分かる。このことは、A 浴と D 浴の分極曲線の比較からも明瞭である。即ち、A 浴は D 浴に炭酸カリウムと水酸化カリウムを添加した浴に相当し、シアン化カリウム及びシアン化銀は同濃度である。そして、D 浴は、A 浴より分極が大きいにもかかわらず、A 浴より適正電流密度範囲も狭く、また 1000 μm を越える良好な厚めっきはできない。

3.6.2 分極に対するシアン化カリウム、水酸化カリウム及び炭酸カリウムの影響

炭酸カリウム及び水酸化カリウムのいずれも含有しない D 浴にそれらを添加して、それらの分極曲線に対する効果を検討した。炭酸カリウムの効果を図 5 に、水酸化カリウムのそれを図 6 に示す。

図 5 に示すように、炭酸カリウムの添加により分極が増加し、添加量の増加に伴って分極は増加した。

一方、水酸化カリウムの場合、図 6 に示すように、5 g/L のようなわずかの添加により分極は著しく増すが、更に 20 から 100 g/L へとその添加量を増していくと、添加量の増加と共に今度は分極は減少していき、100 g/L 添加では、分極は無添加の場合より小さくなった。このような、分極曲線に対する水酸化カリウムの複雑な影響から、水酸化カリウムは、通常言われているように pH の調整効果のみならず電極反応機構に影響を与えている可能性が考えられる。

次に、E 及び F 浴での分極曲線を測定して、シアン化カリウム及びシアン化銀の分極に対する効果を調べた。

Fig. 5 Effect of K_2CO_3 on cathodic polarization curve.

Fig. 6 Effect of KOH on cathodic polarization curve.

Fig. 7 Effect of AgCN and KCN on polarization curve.

結果を図7に示す。図には、比較しやすくするために、図4中のA及びB浴での分極曲線をも併せ示した。A浴よりシアン化カリウムが多いF浴での分極はA浴より著しく増加し、B浴と同程度になった。しかし、A浴よりシアン化銀が多いE浴での分極は、A浴のそれと大きな差異はなかった。このようなことから、B浴の大きな分極はシアン化カリウムの多量の添加によりもたらされていることが分かった。

4. 結 論

種々のシアン化銀浴について、1000 μm を越える厚付け銀めっきにおける電解液特性を把握することを目的に、ハルセル試験、厚付け特性、分極特性等を検討し、次のような結果を得た。

- (1) 高濃度シアン化銀かつ高濃度シアン化カリウムの下記めっき浴から2700~4000 μm 厚で、なおかつ機械的性質も良好な銀白色の銀厚めっきを得ることができた。

シアン化銀	125 g/L
シアン化カリウム	180 g/L
水酸化カリウム	20 g/L
炭酸カリウム	20 g/L
電流密度	2~3 A/dm ²

- (2) 高濃度シアン化銀、かつ高濃度シアン化カリウムの浴から、銀白色の平滑な表面の銀めっきを得ることができる。しかし、過大な遊離シアンは電析に悪影響を与える。
- (3) 水酸化カリウムはめっき浴のカバーリングパワーを高めるとともに、析出物を微細化する作用を持つ。また、その少量の添加(5 g/L)は、陰分極を著しく増大させるが、それ以上の添加(20~100 g/L)は、添加量の増加に伴って、一たん増大した分極を減少させる。このような複雑な効果から、水酸化カリウムは、pHの調整効果のみならず、銀析出の反応機構に影響を与えている可能性がある。
- (4) 炭酸カリウムは析出物を微細化する。また、陰分極を増大させる。

(1987-8-14 受理)

文 献

- 1) 佐藤日英雄, 久保田昇, 今井雄一; 金属表面技術, **38**, 29 (1971)
- 2) めっき便覧, p.283 (日刊工業新聞社, 1983)

鍍と防食のはなし

松 島 巖 著

B6版, 170ページ, ¥1,200

本書は、「Science & Technology」なる解説書のシリーズの中の一冊として書かれたものである。腐食および防食の問題は、極めて身近でかつ重要な問題であるにもかかわらず、これを正確に理解するには、物理化学や、とくに電気化学の知識を必要とするので、専門を異にする人には必ずしも馴染み易いものとは言えない。この点を配慮して、著者は、専門外の人にわかり易く、「電車の中でも読めるように」腐食および防食について解説している。

まず、著者の目で、身近にいかにより多くの腐食現象が潜んでいるかを示した導入部にはじまり、第2, 3章では

腐食現象とそのメカニズムが、第4章で、これを防ぐ手だてが、最終章で、種々の分野における腐食の問題点とその抑制の方策が述べられている。

いずれも、20年以上にわたる、この分野の第一線の研究者・技術者としての著者ならではの、問題のとらえ方が、平易、明快な表現によって示されており、これは、表面技術に携わるものにも多くの示唆を与えるものと思われる。

(慶応義塾大学 岸 富也)

日刊工業新聞社 (〒102 東京都千代田区九段北1-8-10,

☎03-263-2311)