光 沢 化 機 構 の 一 考 察

光沢シアン化銅メッキの研究 (第4報)

中 村 実*

One Consideration on Mechanism of Brightening Studies on Bright Copper Cyanide Plating Bath (4)

Minoru NAKAMURA*

As a means of clarifying the mechanism of brightening, the upper and lower limits of the range of brilliance were investigated.

As a result, it was qualitatively proved that the upper limit coincided with the potential of hydrogen gas generation and the lower limit with that of brightener crystallization.

From the above, an observation on the mechanism of brightening was done summarizing all the results in the Reports 1-4.

1. 緒 言

光沢シアン化銅メッキ浴の光沢範囲については、第1報に示す通りであるが、光沢範囲の上限と下限、すなわち、光沢の出る電流密度の上限と下限がいかなる点であるかを考えてみることは、光沢化の機構を知る一つの手段となる。

まず光沢範囲の上限については、次の点が考えられる。銅金属のシアン化銅メッキ浴における電位を正確に測定することはかなりむずかしいのであるが、二三の文献から実用浴で平衡時に約 -0.6 V であることがわかる。静置浴における銅析出の極限は第2報¹⁾に示すように、光沢範囲の上限では約 0.4 V であるから、上限の析出電位は約 -1.0 V となる。

これに対して、水素の放電々は、実用浴においては銅が同時に電着するために、水素についてのみは測定できない。浴の pH とかに銅の最小水素過電圧を適用すると pH 11.0 で -0.85 V 、pH 13.0 で -0.97 V となり、銅の析出電位と接近していることがわかる。

したがって金属イオン濃度が少なくなり、電流密度が高くなれば、水素の放電があることは当然予想されることである。どの辺で起るかということを正確に知ることには、かなりむずかしい問題であるが、定性的には実際に極面から水素ガスの発生する点を肉眼で観察することにより知ることができる。その結果、光沢範囲の上限が、水素の放電する電位に一致するように考えられた。

光沢範囲の下限については、電解電位曲線と、各電流密度におけるメッキ断面の顕微鏡組織から、光沢剤が析出し始める点であるということがわかった。

以上の2点を基礎にし、第1報より第3報⁵⁾までの結果を総合して理論的な考察を行った。

2. 実 験 方 法

異なった次の4種類の液について、電解電位曲線、光沢範囲、水素ガス発生電位および各電流密度における析出断面の金属顕微鏡観察などにより比較検討した(第1表)。

カリウム錯塩浴とナトリウム錯塩浴においては、遊離シアン化アルカリの CN^- を当量にした。

これらの浴はかならずしも最適の組成のものではない。電解電位曲線にかなりひらきがあるだろうと想像された比較しやすい液を選んだ。またメッキ条件も比較しやすいように、温度は 70°C 、カクハンを行わず静置浴で実施した。カクハン速度の違いは、すべての点にかなりの影響を与える。

平衡時の電位測定は、実用浴では温度が高く、対極補助電極に適當なものがなく、飽和甘コウ電極を使用した。温度補正ができないために、その値は正確なものではないが、同一条件で測定するならば、本研究のように比較値で十分な時にはさしつかえないと考えた。水素標準電位の値とは若干異なるわけである。

電解電位については、第2報で述べたように Luggin 細管を用いる直接法より、筆者の改良した Haring Cell

第 1 表

浴 種 類	カリウム錯塩浴		ナトリウム錯塩浴	
浴 No.	I	II	III	IV
metallic Cu	45.0	45.0	45.0	45.0
遊離 KCN	7.5	20.0		
遊離 NaCN			5.7	15.0
KOH	20.0	20.0	20.0	20.0

* 関東学院大学工学部 (横浜市金沢区六浦町)
Kantogakuin Univ., Faculty of Eng.

の方が、シアン化銅メッキ浴においては一致した値を得ることができるので、この両方を組合わせて、各電流密度における電位曲線をつくった。

水素ガスは、肉眼で極の表面から気泡の発生を認めた点を記録した。したがって実際にはさらに低い電流密度において放電していることになる。

別に電解電位の測定と同時に調製した液を使用して、第1報の方法を用いて光沢範囲を決定した。

顕微鏡観察には光沢範囲の決定に使用した試料の断面を第3報の処理にしたがって行った。なお試料はエッチングの差による誤差をなくするために、全試料を一度に同一樹脂に埋め、全部が観察しやすい点までエッチングを行ったために、エッチング過剰により境界ははれてしまったものもある。

3. 実験結果

各種浴の電解電位曲線は第1図の通りである。○印は肉眼視察により水素気泡が出はじめた点である。太い実線は電解電位曲線の測定と同一条件で実施した場合の光沢範囲である。しかしこの場合は静置浴であり完全な光沢を望むことはむずかしく、第1報のように反射像の鮮明度より決定したものでその境界は若干不明瞭である。

しかし、光沢範囲の上限と水素の発生電位とが、4浴ともほぼ近い値を示していることから判断して、これらは一致するものと見なしてもよいと考える。

次に下限も曲線からみて、正確ではないが、ある電位に達しなければ光沢が出ないように考えられる。

これは第3報のように光沢剤の析出が予想されるからカリウム錯塩浴Iとナトリウム錯塩浴IIIと2浴について

第1図 電解電位曲線と光沢範囲

各電流密度における断面の顕微鏡組織の観察した結果を写真1にあげる。

これによると光沢の出ない点においては、面に垂直の繊維状組織になっているが、光沢が出る点でわずかなであるが、その垂直方向の析出を妨害するように面に平行の組織がみられる。光沢範囲の上限ではこれが層状組織の出現となる。しかしこの層状組織は光沢がなくなり、焼けの現象を生じて存在している。これらの関係はカリウム錯塩浴に明瞭に出ている。

以上は電解電位曲線と比較する関係上光沢の出にくい静置浴であったため組織の明瞭度を欠いているが、この関係をカクハン浴にみると写真2のようになる。この浴の光沢範囲は1.5~2.5 A/dm²である。

これらの結果を総合すると、光沢範囲の下限は光沢剤

写真1 電着断面の組織 $\times 800 \left(\times \frac{3}{5} \right)$

写真2 カクハン浴における電着断面
の組織 $\times 400 \left(\times \frac{3}{5} \right)$

の析出により、面に垂直方向の析出が阻害されるためであり、その結果として層状組織があらわれる。これは光沢がなくてもあらわれている。したがって上限は水素の放電により結晶の正常なる発達に阻害されるためで光沢剤の析出とは無関係である。

4. 考 察

以上の実験結果を基礎に、第3報までの報告を含めて、光沢シアン化銅メッキの光沢化機構について考えてみる。

1) シアン化銅メッキ浴における銅の電位から判断して、浴中における銅イオン濃度が少ないことは認められる。しかし現在ではシアン化浴からの電着機構は明らかにされていないので、銅イオンの放電にはかなり問題があるが、分極の大きさから考えて、放電すべきイオン濃度が少ないか、その補給速度が遅いのかのいずれかである。このような場合には、結晶の成長は面に垂直方向の方が盛んであることは発表もされている⁵⁾、実験結果からも認めることができる。

このように垂直方向の成長が盛んになると、その微視的尖端部は他の部分より電流密度が高いから、電位は卑となり、水素の放電位に達する。したがって水素の吸蔵や塩基性物質の混入によりその面の平滑度は失われる。

面の平滑度を維持するためには、電着面において他の副反応が生じないようにすることがまず第一である。

これは光沢化ではない、光沢を維持する消極的な方法である。また光沢範囲の上限を上げて広くする方法である。

すでに述べた光沢を改善する次の諸因子は、いずれも水素の放電をむずかしく、銅の析出を容易にするものである。

- 金属塩の増加
- 遊離シアン化アルカリの減少
- 温度の上昇

d. カクハン速度をはやくする

などであり、これらは第2報に示すように銅析出の分極を減少している。

また週期的に電流の方向や波形を変化する P. R. 法、交流法、断続法、不完全整流法を適用すると光沢およびその範囲が改善される理由について、筆者は既に発表⁷⁾しているが、これは電流中断時にイオンの放電が一時中止され、この間に陰極付近にイオンが補給される。

イオンの補給には拡散、対流、移動、機械的カクハンなどがあるが、この場合には電着面の溶解によって行われるもので、次の段階において最も早く電着される陰極に最も接近したところに補給される理想的な補充である。これはいかなる強力なカクハンにも勝るものであり、濃度分極をいちじるしく減少せしめ銅の析出を容易ならしめる。したがってこの際の平滑化減少は溶解による電解研摩現象よりも、放電すべきイオン濃度の増大による効果の方が大であると考えの方が合理的である。

事実同一溶液で上記4方法を採用してみると、溶解量の多い順に光沢範囲の上限が変化している（これは実用上の利害を意味するものではない）。

かくして光沢範囲の上限は銅析出の能率が100%になるところと解釈してもさしつかえないと考える。

2) しからば光沢化に直接寄与するのはなにかを考えなければならない。

かりに複反応がなく、銅の電着が100%になっていても垂直方向の成長をそのまま放置するならば、やがては面の平滑度は失われる。たとえば素地が鏡面光沢で、これに弱い電流密度（もちろん陰極能率100%であるような）でメッキをすると、初めは光沢があるが、やがて光沢がなくなるのはこの現象である。

それ故、ときどき面に垂直方向の結晶の成長を中断させ、面に平行方向への成長をもすすめなければならない。この作用をなすのが光沢剤である。週期的にメッキを中断するのもその一つであるかもしれない。もちろん今日も光沢剤がいかなる形で析出するかは説明できないのであるが、光沢剤が電流密度の強いところに析出することは写真2をみると、同一条件で電流密度を上げると層状の幅が狭くなっていることから理解できる。

層状組織は析出した銅と光沢剤がエッチングによって腐食の程度がちがうためによってあらわれる。

そこで垂直方向の尖端部に光沢剤が析出すると、この部分と他の部分との電位が異なり、銅は他の部分に析出しやすくなる。これが繰返されるわけであるが、その電位の差は必ずしも大きくない。微視的な面の一次電流分布に影響を与えるほどのものではない。したがって研摩の目を平滑にするほどの作用はない。

これを平滑にするには、その一次電流分布を変化させ

写真3 P. R. 法使用の際の層状組織 $\times 400 \left(\times \frac{3}{5} \right)$

る程度に分極を生じさせる他の平滑剤を添加しなければならぬ。本研究の添加剤である亜セレン酸塩、亜ヒ酸塩、ロタン塩などはいずれも分極を減少させるくらいで一次電流分布を変化させる能力はない。

3) 光沢剤の析出は垂直方向の成長を阻害すると共に成長を中断するために結晶の粒子を微細化する。その大きさは写真3から判断できる。この写真は 3 A/dm^2 で陰極 90 sec, 陽極 3 sec の 93 sec の週期の P. R. 法でメッキした場合の断面の層状であるが、一定間隔の明瞭な層の中に不明瞭な層が2層ずつ入っているのがわかる。

明瞭な層は陽極にした際に銅と光沢剤との溶解の差によって生じたものであり、不明瞭な層は直流の際に光沢剤が析出して生じた層である。したがってこの場合には 30 sec 毎に層ができていると考えてさしつかえない。この間結晶が連続的に成長し核の発生がなかったと仮定してもその大きさ 3 A/dm^2 で 30 sec で析出するメッキ厚になるから、約 $6 \times 10^{-5} \text{ cm}$ となり、光の波長と等しいかそれ以下になる。

かくして光沢シアン化銅浴から析出する結晶の粒子の大きさは光沢の一つの条件である結晶の粒子が小さいことを満足することになり、光沢剤の入っていない場合には考えられないことである。

4) 次に層状組織と光沢との関係であるが、以上の説明で略理解できるわけであるが、層状は光沢剤の析出に

よってあらわれる一つの現象であって、層状組織があっても、電流密度が大で他の反応が起れば面の平滑度は失われ光沢はなくなる。またかりに層状がなくとも光沢の条件をそなえていればさしつかえない。

また光沢剤を加えなければ、かりに P. R. 法や交流法などの特別の方法を用いても、第3報に述べたように面に垂直方向の成長があらわれ層状組織があらわれないことから考えて、これらの方法も光沢剤を加えなければ光沢を出すことはできない。

層状組織出現の状態から判断しても、どのような因子が光沢化に寄与するかは理解できる。すなわち第3報の結果を総合すると、陰極界面において放電すべきイオンと光沢剤が常に均合が保たれなければならないことである。そのためには温度、カクハン、金属塩濃度、遊離シアン化アルカリおよびカリウムイオン濃度が最も重要な因子であることがうなずける。

5) 以上で光沢剤が吸着によるものか電着によるものか、また陰イオンが陰極でいかなる形で析出するかということに若干の疑問はあるが、光沢化の機構に一応の解釈はできる。

ただ既に各報において述べたように、カリウムイオンが光沢化に大いに効果のある理由については説明をしていない。

これには現在までのところ次のことは明らかである。すなわち写真4, 5にみられる通り同じ条件でもカリウム錯塩とナトリウム錯塩は結晶の成長状態が違う。すなわちカリウム錯塩においてはカリウム塩増加により層状組織の幅が狭くなり光沢剤の析出が容易であるかのように出ているが、ナトリウム塩においてはその傾向がみられないばかりか、光沢剤の析出がないようにみられる。

カリウム塩はこの他に銅析出の分極を減少し、水素の放電をむずかしくしていることも一つの効果である。また電導度を大にしてイオンの補給をすみやかにしている

写真4 カリウム錯塩浴 $\times 600 \left(\times \frac{3}{5} \right)$
添加の場合の組織

写真5 ナトリウム錯塩浴 $\times 600 \left(\times \frac{3}{5} \right)$
添加の場合の組織

写真6 光沢剤増量による
層状組織

こともある。しかし最も大きな効果は光沢剤がカリウムイオンによってその活動度を増したとみるべきであろう。すなわち写真4と光沢剤の量のみを変化せしめた写真6の二つを比較すると、いずれも量を増すと層の幅が狭くなり、光沢剤が多く析出していることになり、カリウムイオンの存在は光沢剤を増したと同様である。しかし光沢剤の活動度だけ増しても光沢によい影響を与えないことは前述のとおりで、おのずからカリウム塩の濃度にも限度がある。したがって水酸化カリウムはpHをあげるためのものではない。陰根さえ害のないものであれば他のカリウム塩、たとえば酒石酸カリウムなどの添加もさしつかえない。

6) 以上を要約すると、光沢シアン化銅浴からの電着は、結晶の粒子が光の波長以下の微粒子であるから光沢の第一条件を備えている。しかし放電すべきイオン濃度が少ないから面に垂直方向の成長も起りやすく、また水素の放電や塩基性物質の吸蔵などの現象が起りやすい。これを防止するためには、陰極効率の高くなるような組成条件を選ぶと同時に、光沢剤の析出により面に垂直方向の成長を中断し、平行方向の成長をも助けなければならない。しかしこの程度の作用では面の平滑度を維持する能力はあるが、研磨目を平滑にするような大きな平滑作用を望むことはむずかしい。これには微視的な面の一次電流分布を変化せしめるほどの大きな分極作用をもった平滑剤を添加する必要がある。

周期的に電流の方向および波形を変化させる方法は、一種の光沢改善の方法であり、厳密に光沢メッキ法とい

うことはできない。これらはいずれも分極を減少させ光沢範囲を電流密度の高い方に移動する。この際に生ずる若干の平滑化現象は放電すべきイオン補給の迅速さからくるものが少なくない。

最後にカリウム塩の存在は、光沢剤の活動度をあげるもので、この光沢剤と放電すべき金属イオン濃度とか常に陰極界面に一定の割合で存在することが望ましい。この働きをするのがカリウムイオンである。

なお光沢のもう一つの条件とされている結晶配位についてはX線による二三の実験からはみられなかったことを付記し、銅の電着機構と、光沢剤がいかなる形で析出するかということと、平滑剤に対する検討を保留のまま光沢化機構の結論としたい。

(注 写真2—6は説明のため第3報の結果を再掲したものである)

(本稿は昭和32年11月、本協会研究発表のもの)

(1958. 7. 14 受理)

文 献

- 1) 中村, 本誌, **8**, 100 (1957)
- 2) Smith & Brekenridge, Trans. of the Electrochem. Soc., **56**, 397 (1929)
- 3) Walker, Trans. of the Electrochem. Soc., **48**, 47 (1925)
- 4) 中村, 本誌, **8**, 193 (1957)
- 5) “ ”, **8**, 231 (1957)
- 6) Glazunov, Z. Phys. Chem. **167**, 399 (1933)
- 7) 中村, 本誌, **7**, 105 (1956)

Co-Ni 合金系光沢メッキにおける二三の実験について

江原三郎*・岸 善之**・丸山 清***・加瀬敬年****

Some Investigations on Co-Ni Alloy Bright Plating

Saburo EHARA*, Yoshiyuki KISHI**, Kiyoshi MARUYAMA***and Hirotohi KASE****

Behaviors of various plating solution of Co-Ni alloy series used in our country are investigated and properties of the electrodeposited alloys are examined.

The result obtained is as follows:

- (1) Formate is an effective buffer indispensable to the plating solution of low pH value. As a buffer for cathode film boric acid is also effective.
- (2) Hardness of the deposit of Co-Ni alloy bright plating is between 500 and 600 Vickers, and is not affected by the addition of organic brightener and magnesium sulphate.
- (3) Electron-diffraction examination reveals that the deposit of Co-Ni alloy plating has no clear orientation, but consists of fine grains.

* 江原メッキ工場 (東京都港区芝白金三光町) Ehara Plating Shop.

** 岸メッキ工場 (埼玉県所沢市山口) Kishi Plating Shop.

*** 王子職業訓練所 (東京都北区王子) Oji Vocational Training Station

**** 武蔵工業大学 (東京都世田谷区等々力町) Musashi Institute of Technology