ニッケルめっき膜カソード電極への水素吸収に及ぼす塩化物イオンの影響

津留 豊^{a,*}, 江川 裕之^b, 矢野 正明^c

^a九州工業大学 シニアアカデミー(〒 804-8550 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1-1)

^b九州工業大学 [現所属: 大学生協同組合] (〒 804-8550 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1-1)

^c久留米工業高等専門学校(〒 830-8555 福岡県久留米市小森野 1-1-1)

Effects of Chloride Ions on Hydrogen Absorption into Nickel Deposits Used as a Cathode Electrode in Acid Electrolyte

Yutaka TSURU^{a,*}, Hiroyuki EGAWA^b and Masaaki YANO^c

^a Senior Academy, Kyushu Institute of Technology(1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804-8550)

^b Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology(1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804-8550)

^c Department of Materials Science and Engineering, Kurume National College of Technology(1-1-1, Komorino, Kurume-shi, Fukuoka 830-8555)

Chloride ion effects on the contents of hydrogen absorbed in nickel deposits used as an electrode during cathodic electrolysis of H₂O were investigated. Time-variation of the internal strain occurring in nickel electrode during electrolysis was measured *in situ* using a resistance wire-type strain gauge placed on the reverse side of the copper substrate. Based on the buoyancy produced by the hydrogen gas bubble, the amounts of hydrogen absorbed into the nickel electrode and evolved during electrolysis were evaluated quantitatively using an electric balance. The current density for nickel electroplating was 30 mA/cm². The conditions for cathodic electrolysis of H₂O were electric charges of 0.20 C and current density of 2 mA/cm².

The tensile stress in nickel deposits was enhanced greatly with increased concentration of chloride ions in the electroplating baths beyond 33 mol% by $[Cl^-] \times 100 / ([SO_4^{2-}] + [Cl^-])$. However, during cathodic electrolysis of H₂O on the nickel deposits used as the cathode electrode, the buoyancy attributable to hydrogen gas bubbles started after the elapsed time of 19 s from application of electrolysis, which resulted from hydrogen absorption into the nickel electrode. Gas bubble formation continued for some time after the current was turned off, which was associated with hydrogen coming from the electrode. Hydrogen contents absorbed in the nickel electrode increased linearly with increasing concentration of chloride ions described as $[Cl^-] \times 100 / ([SO_4^{2-}] + [Cl^-])$ in the acid electrolyte.

Keywords : Nickel Deposits, Cathode, Chloride Ions, Hydrogen Absorption, Residual Stress

1. 緒 言

ニッケルめっきに際し、陽極として電解ニッケル、硫黄含有ニッケル、不溶性の貴金属酸化物などが利用されている。このうち、電解ニッケルなど比較的純度の高いニッケルを利用する場合は、Watt 氏浴で代表されるように、塩化物イオンが浴に添加される。これはニッケルが、ステンレスと同様ヒドロキソ錯体¹⁾からなる不動態皮膜を形成して溶解し難くなるので、塩化物イオンを添加することで不動態皮膜の形成を抑制するためである。一方、過剰な塩化物イオンの添加は、ニッケルめっき膜の引張応力を高め²⁾、ニッケルめっきの反応機構にも影響を及ぼす^{3),4)}。

ところで、塩化物イオンは電極上の水酸化物イオンと交換吸着しやすく^{5),6)}、その濃化は SUS304 など鋼の応力腐食割れおよび水素脆化割れと密接に関連する⁷⁾。このことはニッケルに吸着した塩化物イオンが、不動態皮膜の破壊とともに、電極への水素侵入を促進することを示唆している。

本研究は、塩化物イオンがニッケルめっき膜作製に及ぼす影響、ならびに水のカソード電解におけるニッケルめっき膜電極への水素吸収に及ぼす影響について検討したものである。

2. 実験方法

2. 1 ニッケルめっき

ニッケルめっき浴には、ニッケルイオンの総濃度が 1.0 mol/dm³ で、硫酸イオンと塩化物イオンの濃度が各々異なる表 1 組成の溶液を利用した。とくに、Bath III は Watt 氏浴に類似組成の溶液である。めっきは無攪拌、浴温度 50 ℃、電流密度 30 mA/cm² の条件下に実施し、めっき電気量は断らない限り 30 C/cm² とした。対極は高純度ニッケル板である。また、ニッケルめっきにともなう膜残留歪みの測定は、裏面に歪みゲージを貼った銅板(厚み 0.6 mm × 長さ 25 mm × 幅 8 mm)を素地電極に用いて実施した⁸⁾。得られためっき膜の表面形態は高分解能の SEM (株式会社日立ハイテクノロジー製 S-2380N)で観察し、その構造は XRD 装置(日本電子株式会社 JDX-3500K)を用いて調べた。

* E-mail : yutsuru3@smile.ocn.ne.jp

Table 1 Bath composition for nickel electroplating and mole percentage of chloride ions described as $[Cl^-] \times 100 / ([SO_4^{2-}] + [Cl^-])$ in the plating baths

	Sulfate	Bath I	Bath II	Bath III	Bath IV	Bath V	Chloride
NiSO ₄ ·6H ₂ O / M	1.00	0.95	0.90	0.80	0.50	0.25	—
NiCl ₂ ·6H ₂ O / M	—	0.05	0.10	0.20	0.50	0.75	1.00
H ₃ BO ₃ / M	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
pH	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
$[Cl^-] \times 100 / ([SO_4^{2-}] + [Cl^-])$ / mol%	0	9.5	18.2	33.3	66.7	85.7	100

2. 2 水のカソード電解

2. 2. 1 膜歪みの測定

ニッケルめっき膜電極への水素吸収にともなう歪み測定は、表1のBath IIIおよびChloride浴からニッケルめっきして得られた膜を電極に用い、カソード電流密度2.0 mA/cm²で実施した。電解浴には、電極への水素吸収を促進すると考えられているチオ尿素を含む、pH3.0の硫酸ナトリウム溶液(1.20M Na₂SO₄–0.50M H₃BO₃–0.38M NaCl–1.32mM CS (NH₂)₂)を、浴温度30℃、無攪拌で使用した⁹⁾。

2. 2. 2 水素吸収量の測定

ニッケルめっき膜電極への水素吸収量は、塩化物イオン濃度の割合を変化させた表2の酸性電解浴を用い、天秤に吊した電極による浮力測定法で評価した⁹⁾。対極は直径0.5mmで長さ30cmの白金線とした。この方法は、水素発生にともなう水素気泡が生み出す浮力が、その気泡が排除した溶液の質量に相当することを利用したものである。水素気泡によって誘起された浮力は、30℃の恒温室に静置した感度±0.1mgの電磁バランス式天秤(株A&D製HX-100)を利用して測定した¹⁰⁾。使用したニッケルめっき膜電極は、表1のChloride浴を用い、めっき電流密度30 mA/cm²、めっき電気量10 C/cm²で作製したものである。ニッケルめっきのための素地金属は、直径10mmの銅棒から切り出し、その断面上へまずBath IIIを用いて厚み3μmのニッケルめっき、さらに市販の金めっき浴(EEJA(株)製テンプレックス401)を用いて厚み5μmの金めっきを施したものである。

2. 2. 3 分極曲線の測定

水のカソード電解にともなう分極測定は、表2の酸性電解浴を用い、浴温度30℃、無攪拌の条件下、定電流電解法で実施した。使用したニッケルめっき膜電極は、浮力測定の場合と同様の条件で、表1のChloride浴から銅板(厚み0.6mm×長さ25mm×幅8mm)上にめっきして作製したものである。電極電位はAg/AgCl sat.KCl 照合電極を基準に測定し記録した。

3. 結果および考察

3. 1 ニッケルめっき膜の作製

3. 1. 1 めっき膜の応力

各ニッケルめっき浴におけるめっき膜歪みの経時変化を

図1に示す。めっき膜歪みは、いずれの場合も引張歪みであり、塩化物イオン濃度33 mol%のBath III付近を境に大きく増加し、Chloride浴において 92×10^{-6} に達した。図2は、電気量30 C/cm²めっき直後におけるニッケルめっき膜の内部応力(σ)と浴中の $[Cl^-] \times 100 / ([SO_4^{2-}] + [Cl^-])$ (以後塩化物イオン濃度の割合(mol%)と略記)の関係を示す。図の内部応力は、図1のデータを元に既報⁸⁾の式[1]を用い、計算によって得られたものである。

$$\sigma = \frac{E_d}{(1-\mu_d)\mu_s r} \times \left[\frac{E_s T_s \left\{ (1-\mu_s \mu_d) \frac{W_s}{W_d} C_\sigma - (1-\mu_s^2) C_e \right\}}{E_d T_d (1-\mu_s^2)} + C_\sigma - C_e \right]$$

$$C_\sigma = \frac{T_s}{6(1 + \frac{T_d}{T_s})}$$

$$C_e = \frac{C_\sigma \left\{ 1 + (1-\mu_s) \frac{W_s}{W_d} \frac{E_s T_s (1+\mu_d)}{E_d T_d (1-\mu_s^2)} \right\} - \frac{\mu_s T_s}{2} (1 + \frac{T_d}{T_s})}{1 + \mu_s + \frac{(1+\mu_d) E_s T_s}{E_d T_d}}$$

..... [1]

Fig. 1 Relationship between the electroplating baths and time-variation of the internal strain formed in nickel deposits during electroplating at current density of 30 mA/cm².**Table 2** Composition of acid electrolyte for cathodic hydrogen evolution and mole percentage of chloride ions described as $[Cl^-] \times 100 / ([SO_4^{2-}] + [Cl^-])$ in the acid electrolyte

	Sol.A	Sol.B	Sol.C	Sol.D	Sol.E
HCl / M	—	0.10	0.10	0.10	0.10
H ₂ SO ₄ / M	0.05	—	—	—	—
NaCl / M	—	0.50	1.10	1.50	1.90
Na ₂ SO ₄ / M	1.95	1.40	0.80	0.40	—
Density / gcm ⁻³	1.217	1.184	1.136	1.106	1.071
$[Cl^-] \times 100 / ([SO_4^{2-}] + [Cl^-])$ / mol%	0	30	60	80	100

Fig. 2 Influence of chloride ions concentration described as $[Cl^-] \times 100 / ([SO_4^{2-}] + [Cl^-])$ on the tensile stress formed in nickel deposits electroplated at conditions of 30 C/cm² and 30 mA/cm² in the electroplating baths.

ここで、記号は各々 T_d , T_s はめっき膜および素地金属の厚み, μ_d , μ_s はめっき膜および素地金属のポアソン比, E_d , E_s はめっき膜および素地金属のヤング率, そして W_d , W_s はめっき膜および素地金属の幅, r は素地金属の撓みから得られる曲率半径である。

本実験では応力計算のために、素地銅のヤング率を 12,500 kgf/mm² およびポアソン比を 0.34, ニッケルめっき膜のヤング率を 20,500 kgf/mm² およびポアソン比を 0.31 とした。

図には Brenner ら²⁾のデータをも併せて示しており、彼らの測定結果を再現したことが分かる。まためっき膜の内部応力は、Watt 氏浴の塩化物イオン濃度の割合 (ca.31 mol%) に近い値を境に、塩化物イオン濃度の増加にともない引張り側へと大きく増加し、Chloride 浴では 50 kgf/mm² と Sulfate 浴の概ね 2.5 倍に達した。

3. 1. 2 結晶構造と表面形態

図 3 は、ニッケルめっき膜の XRD のデータを元に、塩化

Fig. 3 Influence of chloride ions concentration described as $[Cl^-] \times 100 / ([SO_4^{2-}] + [Cl^-])$ on the orientation index of nickel deposits electroplated at conditions of 30 C/cm² and 30 mA/cm² in the electroplating baths.

物イオン濃度の割合と配向指数¹¹⁾の関係にまとめたものである。めっき膜の配向性は、塩化物イオン濃度の割合が 33 mol% 以下で 200 面への優先配向であったものが、その増加にともない粉末ニッケルに近い無配向へと変化した。このことは、めっき表面の SEM による観察結果の図 4 において、浴中塩化物イオン濃度の増加にともないめっき表面が、Bath III の塊状から Chloride 浴の微粒子集合体へと漸次変化した様子からも示唆される。つまり、ニッケルめっきに際して塩化物イオンは、福島ら¹²⁾が報告したようにめっき表面に吸着し、析出ニッケルの優先配向成長を抑制したものと考えられる。

3. 1. 3 電極電位

電流密度 30 mA/cm² でニッケルめっきした際の電極電位と浴中塩化物イオン濃度の割合との関係を図 5 に示す。電極電位は、塩化物イオン濃度の割合が 33 mol% を超えると、その濃度増加にともない大きく貴な側へと変化する、Chloride 浴では Sulfate 浴の電位に比べ 0.14 V 程貴となった。このような結果は、塩化物イオンがニッケルめっきの反応機構に影響を及ぼし、電極電位を大きく貴な側へ変化させるとしたこれまでの報告^{4),12)}を裏付けるものであった。

Fig. 4 Influence of the electroplating baths on the surface morphologies of nickel deposits.

A: Bath III, B: Bath IV, C: Bath V, D: Chloride bath

Fig. 5 Influence of chloride ions concentration described as $[Cl^-] \times 100 / ([SO_4^{2-}] + [Cl^-])$ on the electrode potential during electroplating at current density of 30 mA/cm² in the baths of Table 1.

3. 1. 4 めっき反応機構

Watt 氏浴からのニッケルめっき反応機構は、十分に明らかとなっていない³⁾。これは浴 pH が4前後と比較的高いこと、および反応過程で生じる $(\text{NiOH})_{\text{ad}}$ のようなニッケル水酸化物中間体によって、反応に有効な表面積が電極電位にともない変化するためである。現在、Epelboin ら¹³⁾の研究による反応式 A が、Watt 氏浴からのニッケルめっき反応機構として利用される場合が多い。ここで下付の ad は吸着を意味する。

[反応式 A]

ところで、めっき浴中塩化物イオン濃度の割合が 33 mol% を超えるようになると、電極への塩化物イオン吸着の影響が、(1)めっき膜引張応力の増加、(2)表面形態および結晶配向性の変化、(3)めっき電位の貴な側への変化などに現れた。また、電流効率は Chloride 浴において $99.8 \pm 0.1\%$ と Watt 氏浴¹⁴⁾と同様概ね 100% であった。一方、塩化物イオンは電極上で水酸化物イオンとともに吸着する^{5),6)}、およびニッケルめっきに際して生じた水素は膜の引張応力形成に関わる^{15),16)}ことが知られている。

このような結果とこれまでに報告された反応機構を併せて考えると、浴中塩化物イオン濃度の割合が 33 mol% を超える条件下では、反応過程の一部にニッケル塩化物中間体^{4),17)~19)}の形成をともなう、下式のような反応式 B および反応式 C が、反応式 A に平行して生じたことが示唆される。ここで反応式 B は、 $(\text{NiOHCl})_{\text{ad}}$ のような中間体^{4),17)}の形成、およびめっき膜への発生水素の吸着¹⁸⁾と吸着水素によるニッケル水酸化物中間体の還元をともなうものである。一方、反応式 C は、 NiCl^+ および $(\text{NiCl})_{\text{ad}}$ のような中間体¹⁹⁾の形成をともなうものである。

[反応式 B]

[反応式 C]

ところで、Armyanov ら¹⁵⁾によると、めっきにともない発生する水素の吸収と脱離は、ニッケルめっき膜の引張応力形成に深く関わる。このことは、第2光沢剤の2-ブチン-1,4-ジオールを添加した浴からのニッケルめっきにおいて、2-ブチン-1,4-ジオールがめっき中に電析直後のニッケルから水素を引き抜き、触媒的に水素付加を受けるとともに、膜に強い引張応力を誘起することからも分かる¹⁶⁾。また、めっき継続中におけるめっき膜への水素の吸収とその脱離は、膜に多くの欠陥を生み出すことが明らかになっており^{20),21)}、ニッケルめっきに際して塩化物イオンは、めっき膜への水素吸収と脱離を促進するとともに、このような水素の働きを通して、膜の欠陥形成を誘起した可能性がある。

とくに、発生水素の吸着と吸着水素によるニッケル水酸化物中間体の還元をともなう反応式 B は、水素発生による電

流効率の低下を招くことなく、水素がめっき膜の応力形成に密接に関与した可能性を示唆する。しかし、Watt 氏浴における反応機構を含め、塩化物イオンがニッケルめっき反応機構に及ぼす影響については、不明な部分が多く今後さらなる検討が必要である。

3. 2 水のカソード電解

3. 2. 1 圧縮歪み

ニッケルめっき膜電極への水素吸収にともなう膜歪みと電解時間の関係を図6に示す。電解液は、チオ尿素を含む pH 3.0 の硫酸ソーダ溶液 ($1.20 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 - 0.50 \text{ M H}_3\text{BO}_3 - 0.38 \text{ M NaCl} - 1.32 \text{ mM CS}(\text{NH}_2)_2$) であり、電極は各々表1の Bath III から得られた膜(図中の A)および Chloride 浴から得られたニッケル膜(図中の B)である。水素吸収し易いニッケルめっき膜ほど大きな圧縮歪みを示すことから⁹⁾、Chloride 浴から得られためっき膜は、Bath III からの膜に比べ、水素吸収しやすい状態にあることが分かる。

一方、図2で Chloride 浴からのめっき膜は、Bath III からのそれに比べ大きな引張応力を示した。このような結果は、ニッケルめっき膜の引張応力と得られためっき膜の水素吸収性の間には、密接な関係があることを示唆している。

以上のようにめっき膜の性質は、その作製条件によって大きく異なる。このため以下の実験では、ニッケルめっき膜に優先配向性が認められず、かつ細かい微粒子の集合体が再現良く得られる Chloride 浴から作製した膜を電極として利用した。

3. 2. 2 分極曲線

表2の酸性電解液を用いて得られた、水のカソード電解における電極電位と電流密度の関係を図7に示す。電極電位は、塩化物イオン濃度の割合が 60 mol% まで概ね変化することはないが、60 mol% を超える濃度では貴な側へと変化した。このような結果から塩化物イオンは、ニッケルめっきにおけるニッケル析出促進に及ぼす影響ほど顕著ではないものの、

Fig. 6 Influence of the nickel deposits on the compressive strain introduced by hydrogen absorbed in the nickel deposits used as an electrode during cathodic electrolysis at 2 mA/cm^2 in the test solution ($1.20 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 - 0.50 \text{ M H}_3\text{BO}_3 - 0.38 \text{ M NaCl} - 1.32 \text{ mM CS}(\text{NH}_2)_2$) of pH 3.0.

A: nickel deposit electroplated in Bath III,

B: nickel deposit electroplated in chloride bath.

Fig. 7 Relationship between the acid electrolyte listed in Table 2 and the potential - current density curves for hydrogen evolution.

ニッケルめっき膜電極上における水のカソード電解に際して、水素発生を促進することが分かる。

3. 2. 3 浮力測定

図 8 は、表 2 の全硫酸浴 (Sol.A) および全塩化物浴 (Sol.E) を用い、カソード電流密度 2.0 mA/cm^2 で電気量 0.20 C の水素を発生させて得られた天秤の読みの変化 (以後浮力と略記) を示す。図で水素気泡形成による浮力が、塩化物イオンを含まない Sol.A では電解開始から約 19 秒後に、塩化物イオン濃度が最も高い Sol.E になると約 34 秒後に現れた。

一方、カソード電解前の浸漬状態において、天秤の読みは初期の値を保ち変化することはなかった。このことは、表 2 溶液への単なる浸漬のみでは、ニッケルめっき膜の水素発生をともなう酸溶解が、極めて小さいかあるいは発生しないことを示している。

ところで、水のカソード電解によって生じた水素は、浴中に酸化剤がない限り (1) 気泡として系外へ脱離する水素、(2) 電極に吸着される水素、および (3) 電極の内部へと侵入する水素に分かれる。従って、電解開始から浮力出現までに誘導時間を要した結果は、この間に発生した水素がニッケルめっき膜電極へ吸着および吸収されたことを示している。一方、誘導期間の後、浮力が徐々に増加した結果は、ニッケルめっき膜電極への水素吸収が、先に吸収された水素の影響を受けて次第に困難となり、発生水素の一部は電極表面で気泡にまで成長したことを意味する。

図で Sol.A の場合、水素気泡の浮力によって誘起される荷重の変化が、電解開始から約 19 秒後に現れ、その後水素気

Fig. 8 Influence of Sol.A and Sol.E in Table 2 on the buoyancy caused by the hydrogen gas bubble evolved during cathodic electrolysis at 2 mA/cm^2 .

泡形成にともなう浮力の増加によって、マイナス側 (以後荷重減と略称) へと大きく変化した。また、この浮力にともなう荷重減は、電解停止後も 3 分程度継続し、全荷重減は 30.0 mg となった。このような水素気泡による浮力の結果と図 6 の圧縮歪み形成を併せて考えると、電解初期における約 19 秒にも及ぶ荷重減の遅れは、ニッケルめっき電極への水素吸収によって気泡が形成されず、浮力発生に至らなかったこと⁹⁾、また電解停止後も浮力による荷重減がしばらく継続する現象は、ニッケル内部へと侵入した水素が、電解停止後徐々に表面へと移動して、気泡を形成したことを示している。

3. 2. 4 吸収水素量

ところで、カソード電気量 0.20 C における理論発生水素量は、溶存酸素の還元によって失われた電流を除いた電流効率 98.9% を考慮すると、 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ なる反応から、浴温度 30°C で $25.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ となる。従って、電極への水素吸収が無い場合、これらの気泡によって生み出される理論浮力は、Sol.A の密度 1.217 g/cm^3 を用いて 31.0 mg となる。

表 3 は、各浴でのカソード電解における水素気泡形成までの誘導期間、電解停止から 3 分後の全荷重減、この全荷重減から評価された吸収水素量 (mol)、電析ニッケルに占める吸収水素の割合 ($N(\text{H}_{\text{ab}}) \times 100 / (N(\text{Ni}) + N(\text{H}_{\text{ab}}))$)、および膜への水素吸収が無い場合の理論浮力をまとめたものである。ここで、 $N(\text{Ni})$ は電析ニッケルの原子数、 $N(\text{H}_{\text{ab}})$ は電解の間に吸収された水素の原子数である⁹⁾。また、水のカソード電解による水素発生の際に、素地のニッケルめっき膜電極中に吸収

Table 3 Influence of the acid electrolyte on the induction period elapsing before commencement of buoyancy caused by hydrogen gas bubble, the total buoyancy and amounts of hydrogen absorbed in the nickel deposits used as an electrode during cathodic electrolysis

	Sol.A	Sol.B	Sol.C	Sol.D	Sol.E
Induction period / s	19	26	32	33	34
Total buoyancy / mg	30.0	26.7	22.9	19.0	16.8
$N(\text{H}_{\text{ab}}) \times 10^7 / \text{mol}$	0.66	2.34	4.29	6.69	7.85
$N(\text{H}_{\text{ab}}) \times 100 / (N(\text{Ni}) + N(\text{H}_{\text{ab}})) / \text{mol}\%$	0.16	0.58	1.05	1.64	1.93
Calculated buoyancy / mg	31.0	30.1	28.9	28.2	27.3

$N(\text{H}_{\text{ab}})$: Amounts of hydrogen absorbed in nickel deposits during cathodic electrolysis

Fig. 9 Relationship between concentration of chloride ions described as $[Cl^-] \times 100 / ([SO_4^{2-}] + [Cl^-])$ and contents of hydrogen absorbed in the nickel deposits used as an electrode during cathodic electrolysis at 2 mA/cm^2 in the acid electrolyte of Table 2.

された水素量の評価には、以下に示す関係式 [2] を利用した。単位は mg である。

吸収水素の浮力換算値

= 理論浮力 - 水素気泡によって誘起された全荷重減 [2]

例えば Sol.A の場合、水素発生による全荷重減は図 8 から 30.0 mg である。従って、このときの吸収水素量は浮力換算で $31.0 - 30.0 = 1.0$ (mg) 相当となる。この値を用いると、カソード電解による水素発生の際に、素地のニッケルめっき膜電極に吸収された水素の物質量は、次式から $0.66 \times 10^{-7} \text{ mol}$ が得られる。

吸収水素の物質量；

$$\frac{1.0 \times 10^{-3} \text{ g}}{1.217 \text{ g cm}^{-3}} \times \frac{273 \text{ K}}{303 \text{ K}} \times \frac{2}{22.4 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.66 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

一方、流した電気量が 10 C/cm^2 で電極の面積が 0.785 cm^2 、およびニッケルめっきの電流効率が Chloride 浴の場合 $99.8 \pm 0.1\%$ と概ね 100% ¹²⁾ であるので、素地ニッケルの物質量は $4.07 \times 10^{-5} \text{ mol}$ となる。以上の結果から、水のカソード電解の際にニッケルめっき膜電極へ吸収され、電解停止から 3 分後においても残留する水素の素地ニッケルに占める割合 ($N(H_{ab}) \times 100 / (N(Ni) + N(H_{ab}))$) は、 $0.16 \text{ mol}\%$ となる。

図 9 は、表 2 の電解液について、素地ニッケルに占める吸収水素の割合と浴中塩化物イオン濃度の割合の関係についてまとめたものである。ニッケルめっき膜電極への水素吸収量が、全硫酸浴の Sol.A で $0.16 \text{ mol}\%$ 程度であったものが、全塩化物浴の Sol.E では $1.93 \text{ mol}\%$ と約 12 倍程度増加し、浴中塩化物イオン濃度の増加にともない概ね比例して増加した。つまり、塩化物イオンは、ニッケルめっき膜への水素吸収を促進することが分かる。

4. 結 論

(1) ニッケルめっきに際して、ニッケルめっき膜の引張応力

は、めっき浴中の塩化物イオン濃度の割合 ($[Cl^-] \times 100 / ([SO_4^{2-}] + [Cl^-])$) が $33 \text{ mol}\%$ を越えるようになると、塩化物イオン濃度の増加にともない大きく増加する。これにともないめっき膜の表面形態は、200 面配向のブロック状から無配向の細かい粒状へと変化する。

(2) 水のカソード電解に際して、塩化物イオンはニッケルめっき膜電極上での水素発生を促進する。また、ニッケルめっき膜電極への水素吸収は、電解浴中の塩化物イオン濃度の割合 ($[Cl^-] \times 100 / ([SO_4^{2-}] + [Cl^-])$) の増加にともない概ね比例して増加する。

(Received February 21, 2013 ; Accepted July 5, 2013)

非 SI 単位の SI 単位に対する換算表

量	単位記号	SI 単位に対する換算率
応力	kgf/mm ²	1 kgf/mm ² = 9.81 MPa
密度	g/cm ³	1 g/cm ³ = $1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
電流密度	mA/cm ²	1 mA/cm ² = $1 \times 10^{-1} \text{ A/dm}^2$

文 献

- 1) 日本分析化学会 北海道支部編; 分析化学反応の基礎, p.67 (培風館, 1980).
- 2) A. Brenner, V. Zentner and C. W. Jennings; *Plating*, **39**, 889 (1952).
- 3) A. Saraby-Reintjes and M. Fleischmann; *Electrochimica Acta*, **29**, 557 (1984).
- 4) M. Yasuda, I. Oono and S. Haruyama; *J.Surf.Finish.Soc.Jpn.*, **41**, 312 (1990).
- 5) 伊藤伍郎; 改訂腐食科学と防食技術, p.153, p.164 (コロナ社, 1979).
- 6) 佐藤教男; 電極化学(下), p.366 (日鉄技術情報センター, 1994).
- 7) 小若正倫; 金属の腐食損傷と防食技術, p.325, p.477 (アグネ, 1983).
- 8) Y. Tsuru, Y. Nakamura, R. Takaue and K. Hosokawa; *DENKI KAGAKU*, **60**, 780 (1992).
- 9) Y. Tsuru, S. Kawahara, T. Shinozaki and M. Yano; *J.Surf.Finish.Soc.Jpn.*, **63**, 167 (2012).
- 10) Y. Tsuru and S. Oda; *J.Surf.Finish.Soc.Jpn.*, **53**, 771 (2002).
- 11) K. S. Willson and J. A. Rogers; *Tech. Proc. Amer. Electroplaters Soc.*, **51**, 92 (1964).
- 12) K. Higashi and H. Fukushima; *J. Jpn. Inst. Met.*, **40**, 765 (1976).
- 13) I. Epelboin and R. Wiart; *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1577 (1971).
- 14) H. Brown and B. B. Krapp; *Modern Electroplating 3rd ed.*, p.289 (John Wiley & Sons, New York, 1974).
- 15) S. Armanyanov and G. Sotirova-Chakarova; *Surface Technology*, **17**, 321, 329 (1982).
- 16) Y. Tsuru, T. Tokuda, K. Kunisaki and S. Inamori; *J.Surf.Finish.Soc.Jpn.*, **57**, 727 (2006).
- 17) A. Bengali and K. Nobe; *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1118 (1979).
- 18) O. O. Schauss, R. J. Gale and W. H. Gauvin; *Plating*, **58**, 801 (1971).
- 19) H. I. Philip, M. J. Nicol and A. M. Balaes; Report No.1796, National Institute for Metallurgy, Johannesburg, South Africa (1976).
- 20) Y. Fukai; *Nano-plating*, **72**, 31 (2003).
- 21) N. Fukumuro, T. Adachi, S. Yae, H. Matsuda and Y. Fukai; *Trans. Inst. Metal Finish.*, **89**, 198 (2011).