ニッケルメッキ浴における 各種ニッケル陽極の分極現象

林 忠 夫*・石 田 武 男*

Electrochemical Polarization of Various Nickel Anodes in Nickel Plating Baths

Tadao HAYASHI* and Takeo ISHIDA*

Both galvanostatic and potentiostatic methods have been applied for the measurement of the electrochemical polarization effects at various nickel anodes in nickel sulfate, nickel chloride, nickel sulfamate and also Watts type nickel solutions in order to determine the anodic dissolution reactions involved.

The nickel plates tested are as follows:

1) Electrolytic nickel (SP)	2) Carbonized nickel (CP)
3) Neo-carbonized nickel (NP)	4) Depolarized nickel (DP)

In chloride-free nickel sulfate and nickel sulfamate solutions, all the nickel anodes studied except DP nickel tend to become passive at low current densities.

The addition of chloride ions to the nickel sulfamate bath had the remarkable effects of raising the minimum current density required to passivate nickel anodes such as SP, NP and CP nickels.

In nickel chloride and also Watts type nickel solutions, the smooth current-voltage curves were obtained for all nickel anodes studied showing any passivation effect in these solutions.

The potentiostatic measurements revealed that the various types of anode potential-current density curves were observed for the different kinds of anode examined. The DP nickel plate was found to have the smaller passive regions corresponding to the high reactivity of the nickel surface in sulfate and sulfamate solutions.

1. 緒 言

最近における光沢ニッケルメッキは高速度メッキが要求され、高電流密度におけるニッケル陽極のスムーズな溶液が重要になってきた。また、スルファミン酸ニッケル浴ではとくにニッケル陽極の不働態化の現象が問題になっている。

このような使用条件を考えて、すでに各種のニッケル板が開発され、その使用に際してすぐれた成果が得られている。しかし、浴組成、作業条件によるニッケル陽極の異常溶解、不働態化現象などについては不明な点も多く、なお検討の余地があるものと考えられる。

本研究においては、各種ニッケルメッキ浴における種々のニッケル板の溶解現象を調べるために、その陽極分極特性を(i)定電流法ならびに(ii)定電位法により測定し、あわせてニッケル陽極の不働態化現象について検討した。

ニッケルメッキ浴における各種ニッケル板の陽極挙動については、すでに Raub ら¹⁾、加瀬²⁾の報告があり、

陽極の種類によってそれぞれ特徴ある分極現象が認められている。

また、ニッケルの酸性溶液中における不働態化機構については、岡本ら³⁾、Vetter ら⁴⁾の詳しい報告もあるが、ニッケル中に存在する不純物金属の影響については十分検討されていない。

本実験においては、不純物含量の異なる8種類の市販ニッケル板について、ワット浴、塩化ニッケル浴、硫酸ニッケル浴、およびスルファミン酸ニッケル浴におけるニッケル陽極の溶解について検討した。

2. 実 験

2-1 ニッケル試料

ニッケル試料としては、第1表に示す8種類の市販ニッケル板(志村化工KK)を用いた。なお、純ニッケル試料として、a)ワット浴、b)塩化ニッケル浴、c)硫酸ニッケル浴から白金線上にニッケルメッキ**を行なったものを使用した。

** ニッケルメッキは $\phi 1\text{mm}$ の白金電極 (0.3cm^2) に分極電位測定と同じ浴組成のメッキ浴から電流密度 1A/dm^2 、 60min メッキを行ない、十分水洗後直ちに分極電位の測定を行なった。

* 大阪府立大学工学部(堺市百舌鳥梅町)
University of Osaka Prefecture

第1表 ニッケル陽極の種類

名 称	記 号	Fe	Cu	C	S	Si	Ti
電 解 ニ ッ ケ ル	S P	0.020	0.018	—	—	—	—
ネオカーボ ナイズドニ ッケル	NP-1			0.31	<0.001	0.41	0.08
〃	NP-2			0.22	—	0.16	0.10
〃	NP-3	0.010	0.012	0.25	<0.003	0.23	0.11
カーボナ イズドニ ッケル	CP-1			0.23	—	0.21	—
〃	CP-2			0.16	—	0.17	—
デボライ ズドニ ッケル	DP-1			—	0.004	—	—
〃	DP-2	0.010	0.017	—	0.008	—	—

2-2 ニッケルメッキ浴

ニッケル陽極の分極電位の測定には第2表に示す4種のニッケルメッキ浴を用いた。なお、スルファミン酸ニッケル浴については塩素イオンの影響についても検討した (NaCl 使用)。

2-3 測定法

各種ニッケル陽極の分極特性を調べるために、

(i) 定電流法 (Galvanostatic method)

(ii) 定電位法 (Potentiostatic method)

により、電流—電位曲線を測定した。

定電流法では、電源として100V蓄電池を用い、高抵抗により電解電流を調節した。陽極電位はLuggin毛細管を使用し、直接法により、真空管電圧計(VTVM)を用い、飽和甘コウ電極(S.C.E.)を参照電極として測定した。また、陽極電位の振動現象など電位の時間的変化を調べるために、自記記録計(大倉電気製)を用いた。

Potentiostat: 日亜計器製

全電子管式ポテンショスタット

応 答 速 度 0.001 s

電 解 電 流 ±150 mA

Recorder:

大倉電気KK製

高速度記録計(直流電位差計式)

ペンスピード 0.7 s (全目盛幅の90%)

S. C. E.:

飽和甘コウ電極

第1図 測定装置

第2表 ニッケルメッキ浴組成

	ワットニ ッケル浴	塩化ニ ッケル浴	硫酸ニ ッケル浴	スルファ ミン酸浴
NiSO ₄ ・7H ₂ O	240	—	240	—
NiCl ₂ ・6H ₂ O	45	240	—	—
Ni(NH ₂ SO ₃) ₂	—	—	—	300
H ₃ BO ₃	30	30	30	30
pH	2&4	2&4	2&4	3.5—4.0

定電位法においては、ポテンショスタット(日亜計器製)を用い、設定電位を50mV/minの速度で連続的に変化させ、電位—電流曲線を自記記録計を用いて記録した。

測定は30±0.2°Cの恒温槽中で行なった。なお、一部の実験は25±0.2°Cで行なった。測定装置の配置図を第1図に示す。

2. 実験結果

3-1 定電流法による分極特性

純粋なニッケル試料についての分極特性を調べるために、とくに精製したニッケルメッキ浴を用いて白金陰極上にニッケルメッキを行ない、前記ニッケルメッキ浴中で定電流法によるニッケル陽極の分極曲線を測定した。得られた結果を第2図に示す。

第2図から明らかなように、ワット浴、塩化ニッケル浴、硫酸ニッケル浴から得られた構造因子⁵⁾の異なるニッケル試料についても分極挙動には著しい差異は認められない。

硫酸ニッケル浴においては、いずれの試料も低電流密度において不動態化現象が認められ、電流密度の増加によって電位は急激に酸素発生電位に達する。

塩化ニッケル浴においては、いずれの試料も分極が小さく、不動態化現象は認められない。電流密度(C.D.)が5~6A/dm²になってはじめてニッケル陽極の電位は

× Ni from NiSO₄ 浴
○ Ni " NiCl₂ "
△ Ni " Watts "

第2図 定電流法による分極曲線

第3図 定電流法による分極曲線

酸素発生電位に達する。

ワット浴におけるニッケル試料の分極挙動は塩化ニッケル浴の場合に類似し、塩素イオンの存在がニッケル陽極の不働態化の阻止に重要な役割を果していることがわかる。

また、ワット浴中では、定電流分極下で、ある電流密度においてニッケル陽極の電位に振動現象が認められ、しかも、ニッケルメッキの作成条件（メッキ浴の組成など）によって振動現象を起こす電流密度範囲が異なることがわかった。

この陽極電位の振動現象については、すでに Raub¹⁾、加瀬²⁾の報告にも見られるが、ニッケル陽極の不動態皮膜の生成、破壊が塩素イオンの電極への補給により周期的に起こるものと考えられる。

各種の市販ニッケル板について定電流法により得られた陽極分極曲線を第3図に示す。

電解ニッケル (SP)、ネオカーボナイズドニッケル

(NP)、カーボナイズドニッケル (CP)、デポラライズドニッケル (DP) の四者を比較すると、DP 板は他のニッケル陽極と異なり、不働態化現象を起こす傾向が少ないことがわかる。DP 板は硫酸ニッケル浴においてもほとんど不働態化現象が認められない。

塩化ニッケル浴、ワット浴においてはいずれのニッケル板も陽極分極が小さく、とくに、DP 板は C. D. 4~5 A/dm² においてもわずか 150~200 mV の分極値を与えるにすぎない。

メッキ浴の pH の変化による分極挙動については、一般に pH 2 においては pH 4 より各種のニッケル陽極とも不働態化の傾向は少なく、硫酸ニッケル浴において C. D. 0.5~1.0 A/dm² でなお活性状態を保つことがわかった。

各種ニッケルメッキ浴における純粋なニッケル試料および市販ニッケル板の自然電極電位を第3表に示した。スルファミン酸ニッケル浴における定電流法によって得られた各種ニッケル陽極の分極電位を第4表に示した。

第3表 各種ニッケル陽極の自然電極電位 (30°C) (V. vs. S. C. E.)

電解液		NiSO ₄ 浴	NiCl ₂ 浴	Watts 浴
Ni陽極				
Ni from NiSO ₄ 浴		-0.208	-0.320	-0.400
Ni from NiCl ₂ "		-0.345	-0.340	-0.400
Ni from Watts "		-0.348	-0.344	-0.420
SP	Ni	-0.290 (-0.234) ^a	-0.320	-0.336 (-0.272) ^a
DP	"	-0.335 (-0.370)	-0.380	-0.315 (-0.284)
CP-1	"	-0.290 (-0.345)	-0.452	-0.380 (-0.300)
CP-2	"	-0.340	—	—
NP-1	"	-0.320 (-0.277)	-0.380	-0.285 (-0.249)
NP-2	"	-0.330	—	-0.302

a) ()内の値は pH=2 の値を示す。

第4表 各種ニッケル陽極の分極電位 (NiCNH₂SO₃)₂ 300 g/l, H₃BO₃ 30 g/l, pH 4, 25°C)

試料	C.D. (A/dm ²)		分 極 電 位 (V. vs. S. C. E.)						
	0	0.1	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	
SP	-0.175	1.29	—	1.40	1.44	1.50	1.52	1.54	
NP-1	-0.140	1.32	—	1.40	1.45	1.50	1.52	1.55	
NP-2	-0.145	0.12	1.33	1.37	1.41	1.44	1.46	1.47	
NP-3	-0.147	1.30	1.32	1.34	1.39	1.42	1.44	1.47	
CP-1	-0.130	1.30	1.34	1.36	1.40	1.44	1.46	1.47	
CP-2	-0.175	0.03	0.18	1.36	1.38	1.42	1.44	1.46	
DP-1	-0.237	-0.094	-0.080	-0.043	-0.017	1.46	1.48	1.49	
DP-2	-0.327	-0.162	-0.132	-0.111	-0.094	-0.090	-0.090	-0.090

第4図 陽極電位に及ぼす Cl⁻ の影響 (定電流法)

第4表から明らかなように、スルファミン酸ニッケル単独浴においては、DP板以外の陽極はかなり低い電流密度 (0.1~0.2 A/dm²) において不働態化現象を起こすことがわかる。NP ニッケル板においては Si 含有量の少ない試料 (NP-2) の方が NP-1 にくらべ不働態化しにくい。しかし C と Si の含有率による不働態化現象の変化はこの場合はっきりあらわれていない。

同じような傾向が CP ニッケル板についても認められた。DP ニッケル板がスルファミン酸ニッケル浴においても高電流密度でなお活性状態を保つことは主として S の含有量に依存するものと考えられる。

ニッケル陽極の不働態化現象に及ぼす塩素イオンの影響を検討するために、スルファミン酸ニッケル浴に NaCl (0.005~0.1 N) の添加による不働態化電流密度の変化を調べたが、NaCl の濃度によって不働態化電流密度が著しく上昇することが認められた。第4図にその代表的な結果を示す。

3-2 定電位法による分極特性

ポテンショスタットを用いる定電位分極法により、各種市販ニッケル陽極について電位—電流曲線を測定した。使用した装置は日亜計器製全電子管式ポテンショスタットでその応答速度は 0.001 s である。電流値の測定は標準抵抗 (10 Ω または 100 Ω) を測定セルに直列に挿入し、その電位降下を自記記録計 (大倉電機製、ペンスピード 0.7 s/25 cm) を用いて記録した。通常、設定電位自動加減装置により、電位を一定速度 (50 mV/min) で連続的に変化させ、電位—電流曲線を自動記録した。しかし、一部の実験においては、陽極電位を設定してから 2 min 後の電流値を読みとり、電位—電流曲線を作成した。

3-2-1 硫酸ニッケル浴における電位—電流曲線

第5図 定電位法による分極曲線 (NiSO₄ 浴)

第6図 定電位法による分極曲線 (定常法) (Watts 浴)

硫酸ニッケル浴 (NiSO₄·7H₂O 240 g/l, H₃BO₃ 30 g/l, pH 4, 30°C) における各種ニッケル陽極のポテンショスタットを用いた分極曲線の代表的なものを第5図に示した。

DP 板を除いて、いずれのニッケル陽極も硫酸ニッケル浴においては不働態化領域が認められ、しかもニッケル板の種類によって不働態化の傾向が異なることがわかる。

NP 板は SP 板および CP 板より活性領域が広く、不働態化しにくいことが認められた。

DP 板の場合は +0.5 V (vs. S. C. E.) まで不働態化現象が認められなく、定電流法によって得られた結果とよく一致することがわかる。

Ni(NH₂SO₃)₂ 300 g/l, H₃BO₃ 30 g/l, pH 3.7, 30°C

第7図 ポテンシオスタットによる電位—電流曲線

Ni(NH₂SO₃)₂ 300 g/l, H₃BO₃ 30 g/l, pH 3.7, 30°C

第8図 ポテンシオスタットによる電位—電流曲線

3-2-2 ワット浴における電位—電流曲線

定電流法による分極曲線からもわかるように、いずれの市販ニッケル板もワット浴および塩化ニッケル浴においては不働態化現象が認められないが、定電位法によって得られた結果も同じ傾向を示した。ただ、ニッケル板の種類によって活性領域の電位、電流密度範囲が多少異なることが認められた。

ワット浴における各種ニッケル板の定電位法による分極曲線を第6図に示した。

3-2-3 スルファミン酸ニッケル浴における電位—電流曲線

スルファミン酸ニッケル浴 (Ni(NH₂SO₃)₂ 300 g/l, H₃BO₃ 30 g/l, pH 3.7) における定電位法による各種ニッケル板について得られた電位—電流曲線を第7図および第8図に示す。

第7図および第8図から明らかなように、DP板以外のニッケル板においては、かなり広い範囲に不働態化領域が存在する。DP板は硫酸ニッケル浴の場合と同様に不働態化現象は認められず、+1.3V (vs. S.C.E.) まで活性状態を保つことがわかった。

スルファミン酸ニッケル浴における塩素イオンの添加によるニッケル陽極の不働態化現象を検討するため NaCl (0.005~0.1N) を添加し、分極曲線の測定を行

①: NaCl 0.005N (Ni(NH₂SO₃)₂ 300 g/l)
②: " 0.01 " (H₃BO₃ 30 ")
③: " 0.05 " pH 4.0, 30°C
④: " 0.1 "

第9図 Cl⁻の影響 (定電位法)

①: NaCl 0.005N " (Ni(NH₂SO₃)₂ 300 g/l)
②: " 0.05 " (H₃BO₃ 30 ")
③: " 0.1 " pH 4.0, 30°C

第10図 Cl⁻の影響 (定電位法)

なった。

DP板はすでに述べたように、スルファミン酸ニッケル単独浴においても不働態化の傾向が少ないことから、ここではSP板、CP-1、およびNP-2の3種のニッケル板についてNaCl添加の影響を調べた。

代表的な分極曲線を第9図および第10図に示す。

第9図および第10図から明らかなように、CP板、NP板においてもNaCl添加による電位—電流曲線の変化は活性領域から不働態領域への電位変化は比較的再現性が高いが、それに相当する電流値にはかなりのバラツキがあり、電極表面のごくわずかな変化によって増減する。

しかし、不働態化領域およびtrans-passive領域での電流値はNaClの濃度にはほぼ比例し、不働態皮膜の溶解がCl⁻イオンによって著しい影響をうけるものと考えられる。

NaCl 0.1Nの添加で不働態化領域が非常に減少することから、工業的にしばしば用いられているスルファミン酸ニッケル浴にNiCl₂·6H₂O (30 g/l, 0.2N NaClに相当)の添加がニッケル陽極の溶解に重要な役割を果たしていることがうなずける。

4. 結 論

ニッケルメッキ浴における各種ニッケル陽極の溶解現象を調べるために、その陽極分極特性を 1) 定電流法および 2) 定電位法により測定した結果、つぎのことが明らかになった。

電解ニッケル (SP), カーボナイズドニッケル (CP), ネオカーボナイズドニッケル (NP), デボライズドニッケル (DP) の陽極挙動を比較すると、硫酸ニッケル浴およびスルファミン酸ニッケル浴においては、DP 板以外のニッケル陽極はいずれの試料も定電流法ではかなり低い電流密度で不働態化することが認められ、また、定電位法では広い電位範囲に不働態化領域が存在することがわかった。このような不働態化現象は Cl^- イオンの添加により著しい影響をうける。

スルファミン酸ニッケル浴では、NP および CP 板とともに、Si の含有量の比較的少ない試料が不働態化しにくく、また、DP 板の溶解性は主として S の添加に原因しているものと考えられる。

塩化ニッケル浴およびワット浴では、ニッケル陽極の種類によってその分極現象は多少異なるが、いずれも不働態化現象は認められず、定電流法ならびに定電位法による分極曲線から、ニッケル陽極はかなり広い範囲で活性状態を呈し、スムーズな溶解が起こることがわかった。

終りにニッケル試料をいただいた志村化工 K K に対し厚くお礼申し上げる。また、本実験にご協力を得た永山耕一郎氏に感謝する。

(本稿の一部は昭和 36 年 11 月、本協会第 24 回大会および昭和 37 年 11 月、本協会講演会において発表した)
(1963. 6. 24 受理)

文 献

- (1) E. Raub, A. Disam, *Metalloberfläche*, **12**, 161, 193 (1958); E. Raub, *ibid.*, **13**, 308 (1959)
- (2) 加瀬敬年, 本誌, **11**, 335 (1960)
- (3) 岡本剛, 佐藤教雄, 金属学会誌, **24**, 130 (1960); G. Okamoto, et al., *Z. Elektrochem.*, **62**, 775 (1958)
- (4) K. J. Vetter, K. Arnold, *Z. Elektrochem.*, **64**, 244 (1960)
- (5) たとえば, H. Okada, I. Takamura, T. Ishida, *Bull. Univ. of Osaka Pref.*, **8A**, No. 1, 83 (1959)

EDTA による亜鉛およびカドミウムメッキの 厚サの測定方法

小 西 三 郎*

Thickness Measuring Process of Zinc or Cadmium Plating Using EDTA

Saburo KONISHI*

After a series of experiments the following solution was found to be suitable to dissolve zinc or cadmium film plated on iron base metal:

NH_4NO_3	100 g/l
conc. NH_4OH	550 cc/l
Tri ethanolamine	50 g/l

The solution is made to act as buffer at pH 10, and the mean thickness of zinc or cadmium film plated on the steel surface of certain area can be easily and precisely measured by means of titration with EDTA, using BT as indicator.

Slight amount of iron is dissolved into this solution but it does not interrupt the analytical process for the dissolved iron produces complex salt with tri ethanolamine.

1. ま え が き

メッキの厚さは、メッキの耐食性を論ずる場合最も重要なものの一つである。とくに、鉄素地上の亜鉛およびカドミウムメッキのような陽極被覆のときにはより重要

である。

メッキの厚サの測定方法にはいろいろの方法があり、また、便利な器具も市販されているがこれらの方法には一長一短がある。

筆者は、重量一面積法¹⁾を改良した方法で、一定表面積のメッキを適当な方法で溶解し、これを EDTA にて分析し、メッキの付着量よりそのメッキの厚サを求める

* 布施市立工芸指導所 (布施市高井田中)
Fuse Ind. Art Res. Inst.