 研 究

硫酸酸性浴からのニッケル-カドミウム合金の 電解析出について

金 慶 喆*・倉 知 三 夫*

Electrodeposition of Ni-Cd Alloys from Sulfate Bath

Tomoyoshi KIM and Mitsuo KURACHI

The effects of composition and concentration of sulfate bath on the cathodic polarization curves and on the internal stress of Ni-Cd electrodeposit have been investigated. Limiting current density (l. c. d.) for Cd^{2+} deposition is influenced by Ni^{2+} discharge, if $[\text{Cd}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}] > 12 \times 10^{-2}$. In the bath concentration range where Ni^{2+} discharge has no influence on l. c. d. of Cd^{2+} , the internal stress of electrodeposited alloys shows deflection of expansion, which is a typical property of Cd. In the concentration range where Ni^{2+} discharge has an influence on l. c. d. of Cd^{2+} , on the other hand, the internal stress of electrodeposited alloys shows deflection of contraction, which seems to be interpreted in terms of an interaction between Cd^{2+} and Ni^{2+} . However, in the case that $[\text{Cd}^{2+}]/[\text{Ni}^{2+}] = 12 \times 10^{-2}$ the electrodeposited alloys show no deflection.

1. 結 言

合金の電解析出に関して、19世紀末より熱力学的平衡論の立場から理論的説明が試みられた。その後、二種金属イオン間相互作用に関する重要性も指摘された。A. Brenner¹⁾は、1960年までの合金の電解析出に関する進歩を要約した。さらに近年は金属および合金の構造や物性の研究が発展しつつあり、金属組成と結晶構造との関係について論じられている。

ニッケル-カドミウム合金は金属の装飾用、防食用およびエンジン部品など工業用途の上で有望と考えられる。この合金を溶融によって作ることは、カドミウムの揮発性が大きいために困難であり、電解析出で得るのがよいと思われる。ニッケル-カドミウム合金の電解析出については、陰極電流密度と陰極電位との関係²⁾、電着合金のX線解析³⁾および電解析出過程における熱力学的安定相と結晶構造との関係⁴⁾などが報告されている。また近年は R.P. Dambal ら^{5)~7)}が基礎的電解条件について研究を進めている。

しかし、合金析出機構を解明するにあたり、金属学的知見と電極反応に関する電気化学を統合することが重要であると論じられているにもかかわらず、それらが十分

になされておらず、二種金属イオン間相互作用についての文献も少ない。よって本研究においては、ニッケル-カドミウム合金の電解析出機構を調べるために、陰極電流密度-陰極電位曲線に及ぼす浴濃度、浴組成の影響を調べ、さらに電解析出合金の内部応力について検討することにした。

2. 実験方法

陰極電流密度-陰極電位曲線と定電流密度電解および定電位電解時には、図1に示す Linear Scanning Unit および Potentiostat (北斗電工製)を用いた。

陰極には片面を絶縁した幅10mm、長さ30mm、厚サ0.23mmの圧延銅板を用いた。陽極は幅10mm、長さ30mm、厚サ0.5mmの白金板を用いた。有効電着面積が0.1dm²になるような位置に保持し、陰陽両極の面間距離が5cmになるように設置した。なお、照合電極には硫酸水銀電極を用いた。

電解析出合金の内部応力は、初め陰極電流密度-陰極電位曲線を調べながら所定の電位になった時、定電位電解に切り換え測定した。この時から電解析出物の内部応力によって生ずる陰極板先端の振れの大きさを読み取り望遠鏡で測定した。ヒズミの方向は陽極方向に振れる場合を収縮方向(引張応力)とし、+で示した。また反対方向に振れる場合を膨脹方向(圧縮応力)とし、-で示すことにした。

電解析出物の分析は、島津製作所 原子吸光/フレー

* 京都大学 工学部 (京都市左京区吉田本町)
Fac. of Tec., Kyoto Univ.
Yoshida Hon-machi, Sakyo-ku, Kyoto

分光光度計を用い、検量線法で行なった。なお、電解浴には市販の特級硫酸ニッケルおよび特級硫酸カドミウムを用いた。電解浴の基本組成およびカドミウム添加量を表1に示す。実験はすべて浴温度 40°C 、 $\text{pH } 4$ を一定に保ち、静置状態で電解を行なった。

3. 実験結果および考察

3-1 陰極電流密度-陰極電位曲線に及ぼす浴組成の影響

図1の装置を用い、表1に示した条件と浴組成で電解を行ない、分極曲線に及ぼす浴組成の影響を調べた。結果を図2および図3に示す。

図2において分極曲線①②は、それぞれニッケル単味浴、カドミウム単味浴での分極曲線である。③はカドミウム単味浴からカドミウムを析出させ、その陰極板を用い、ニッケル単味浴でニッケルを析出させた時の分極曲線である。図2に示すように、ニッケル濃度一定にもかかわらず、添加カドミウム濃度の増加にしたがって電解析出電位は、より貴な電位を示した。また、いかなるカドミウム濃度においても、限界電流密度は約 -0.55V の陰極電位ではば一致した。

$\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 比が 18×10^{-2} までの分極曲線は、限界電流密度に達した後、①で示すニッケルの分極曲線より卑な

電位を示した。また、電流密度が $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ 以上においては、それぞれの分極曲線は一致し、 $1.0\text{A}/\text{dm}^2$ になるとニッケルの分極曲線と一致した。

$\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 比が 18×10^{-2} 以上になると、それぞれの分極曲線は、限界電流密度に達した後、①で示すニッケルの分極曲線より貴な電位を示した。また、ニッケルの分極曲線とは少なくとも $3\text{A}/\text{dm}^2$ まで一致することがなかった。また $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 比が 36×10^{-2} 以上になると、スムーズな1本の分極曲線となる。

ニッケル濃度を $0.114\text{mol}/\text{l}$ 、 $0.228\text{mol}/\text{l}$ および $0.342\text{mol}/\text{l}$ とし、それぞれ表1で示したカドミウム濃度の浴を用いて、電解析出させた場合の限界電流密度の変化を調べた。その結果を図3に示す。

図3において、ニッケル濃度が異なっているにもかかわらず、 $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 比が 12×10^{-2} までの限界電流密度は、カドミウム濃度に比例する。また、カドミウム濃度ゼロの点で限界電流密度もゼロの点に外挿できる。しかし、 $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 比が 12×10^{-2} 以上になると、限界電流密度はカドミウム濃度に比例するが、ゼロの点には外挿されず、カドミウムとニッケルのイオン比によって放電機構が異なっていることを示している。

放電機構が $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 比 12×10^{-2} を境にして異なった傾向を示しているため、カドミウム濃度を2水準にて

Fig. 1 Apparatus

Table 1 Bath Composition

NiSO_4	Ni^{2+}	$0.228\text{ mol}/\text{l}$	H_3BO_3	$6.66\text{ g}/\text{l}$
CdSO_4	Cd^{2+}	$x\text{ mol}/\text{l}$	NH_4Cl	$4.66\text{ g}/\text{l}$

Variation of Cd^{2+} concentration for each bath *		
No.	$\text{Cd}^{2+}(\text{mol}/\text{l})$	$\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}\text{ratio}$
1	—	—
2	22.800×10^{-2}	—
3	0.205×10^{-2}	0.89×10^{-2}
4	0.342×10^{-2}	1.50×10^{-2}
5	0.685×10^{-2}	3.00×10^{-2}
6	1.370×10^{-2}	6.00×10^{-2}
7	2.055×10^{-2}	9.34×10^{-2}
8	2.740×10^{-2}	12.0×10^{-2}
9	3.42×10^{-2}	15.0×10^{-2}
10	4.11×10^{-2}	18.0×10^{-2}
11	5.48×10^{-2}	24.0×10^{-2}
12	6.85×10^{-2}	30.0×10^{-2}
13	8.22×10^{-2}	36.0×10^{-2}
14	9.59×10^{-2}	42.0×10^{-2}
15	13.00×10^{-2}	57.0×10^{-2}

* Ni^{2+} concentration is kept constant at $0.228\text{ mol}/\text{l}$

一定に保ち、ニッケル濃度を变化させることにより、限界電流密度がいかに変化するかを測定した。結果を図4に示す。

カドミウム濃度 $2.395 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ において、 $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 比が 12×10^{-2} 以下の電解浴で電解析出を行なった時の分極曲線は、ニッケル濃度を増加させても限界電流密度には変化がなく、極小波高が低下するのみである。

一方、カドミウム濃度 $4.452 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ において、 $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 比が 12×10^{-2} 以上の電解浴で電解析出を行なった時の分極曲線は、ニッケル濃度が増加すると限界電流密度は低下し、前に述べた傾向と一致した。

3-2 電解析出合金の内部応力

本来、硫酸塩浴から電解析出したニッケルは収縮方向の振れを示し、同じくカドミウムは膨脹方向の振れを示すヒズミを持つことはよく知られている⁸⁾。そこで、ニッケル-カドミウム電解浴の $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 比の変化にしたがって電解析出機構が異なると思われるので、表1に示した各電解浴組成を用いて電解を行ない、定電流密度電解時に分極曲線が限界電流密度に達するまでの電着物のヒズミと、限界電流密度以上における電着物のヒズミを測定した。また、分極曲線が限界電流密度に達した時の電位で定電位電解を行なった時の電着物のヒズミを測定した。その結果を図5に示す。

電流密度 0.3 A/dm^2 を一定に保ち、表1に示す③～⑥の電解浴組成について定電流密度電解を行なえば、電着物のヒズミは収縮方向の振れを示した。一方、⑥～⑬の電解浴組成について電解を行なえば膨脹方向の振れを示

した。これを図2と対比してみると、電解浴組成③～⑥についての分極曲線は電流密度 0.3 A/dm^2 になるまでに限界電流密度に達し、ニッケルの析出を伴っているために電着物のヒズミは収縮方向の振れを示したと思われる。一方、電解浴組成が⑥～⑬においては、カドミウムの析出が支配的であるため膨脹方向の振れを示したと思われる。

Fig. 3 Relation between limiting current density and bath composition.

Fig. 2 Relation between cathodic polarization curves and bath composition.

Fig. 4 Relation between cathodic polarization curves and bath composition.

Fig. 5 Relation between cathode deflection and bath composition.

陰極電位 -0.55 V を一定に保ち、 $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 比が 12×10^{-2} までの電解浴組成について定電位電解を行なえば、カドミウム本来の傾向である膨脹方向の振れを示した。一方、 $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 比が 12×10^{-2} 以上の電解浴組成について電解を行なえば収縮方向の振れを示した。また、 $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 比が 12×10^{-2} においては、いかなる場合でも電着物の振れはみられなかった。

3-3 陰極電流密度-陰極電位曲線と電解析出物の内部応力および電解析出物組成との関係

分極曲線と内部応力および電解析出物組成との関係を調べた結果を図6に示す。分極曲線(図2—③)が限界電流密度に達するまでのヒズミは膨脹方向の振れを示し、その時の析出物はカドミウムだけであり、ニッケルは含まれていなかった。分極曲線が限界電流密度に達した後、低下するまでのヒズミは膨脹方向の振れを示し、その時の析出物はカドミウム濃度が徐々に減少して、同時にニッケル濃度が増加する傾向になった。これより限界電流密度に達した後にニッケルとカドミウムが同時析出することと思われる。

また、分極曲線の極小値におけるヒズミは膨脹および収縮のどちらの振れも示さず、ニッケルとカドミウムの析出量はほぼ同程度となる。さらに、分極曲線が陰極電位 -0.70 V 以上において急激な上昇を示すのは、ニッケルの電解析出が支配的になっていることを示している。しかし、 $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 比が 12×10^{-2} 以上の電解浴組成を用いて電解を行なうと、分極曲線が限界電流密度に達するまでに析出物中にはニッケルが含まれている。

以上の電着物組成についての原子吸光/フレイム分光光度計を用いた分析は、X線解析を行なった場合と同じ結果であった。

Fig. 6 A : Relation between cathodic polarization curve and internal stress.
B : Relation between amount of Cd and Ni deposit and cathodic potential.

4. 結 論

硫酸ニッケル-硫酸カドミウムの電解浴を用いて陰極電流密度-陰極電位曲線に及ぼす浴濃度および浴組成の影響、電解析出物の内部応力および電解析出物組成について検討した結果をまとめると次のとおりである。

(1) $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 比が 12×10^{-2} 以下の電解浴で電解析出を行なえば、限界電流密度はカドミウム濃度のみに比例し、ニッケル放電の影響を受けない。しかし、 $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 比が 12×10^{-2} 以上の場合には、限界電流密度はニッケル放電の影響を受け、その限界電流密度の低下は全ニッケル濃度にも比例する。

(2) $\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 比が 12×10^{-2} 以下の電解浴での限界電流密度時におけるヒズミは、カドミウム本来の性質である膨脹方向の振れを示す。

$\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 比がちょうど 12×10^{-2} での電解浴を用いて、限界電流密度で定電流密度電解ならびに定電位電解を行なえば析出物のヒズミがゼロになることは注目に値する。

$\text{Cd}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 比が 12×10^{-2} 以上の電解浴を用いた限界電流密度でのヒズミは、収縮方向の振れを示し、カドミウムとニッケルの合金的相互作用を生じている。

以上のように、硫酸ニッケル-硫酸カドミウム電解浴を用いて電解析出機構を調べた結果、分極曲線の形状と電解析出物組成、ならびに電解析出物のヒズミとはそれぞれ密接な関係があることが明らかになった。

(1975-7-31 受理)

文 献

- 1) A. Brenner; Electrodeposition of Alloys, Academic Press Volume I, II (1963)
- 2) D.P. Zosimovich, N.E. Nechayeva; Simultaneous Discharge of Cadmium and Nickel Ions, Dopovidi Akad, Nauk Ukr. R.S.R, 1075~1078 (1958)
- 3) A. Roux, J. Cournot; Sur Quelques Resultats d'essais Cristallographiques par Rayons X, Rev, me't, **26**, 655—661 (1929)
- 4) S.M. Kochergin, G.R. Pobedimskii; Application of Autoradio-Graphy to the Investigation of Cathodic Metal Deposits, Zhur. Priklad Khim, **31**, 1432 (1958)
- 5) R.P. Dambal; Ni-Cd Alloy Deposition from the Sulphate Bath, Chemistry and Industry, [1], 7 (1967)
- 6) R.P. Dambal; Electrodeposition of Cd-Ni Alloys from the Sulphate Bath, Plating, [12] (1972)
- 7) R.P. Dambal; Electrodeposition of Ternary Alloys of Cd-Ni-Co from the Sulphate Bath, Electro-plating and Metal Finishing, **25**, [4] (1972)
- 8) R. Subramanian, C. Balasingh and B.A. Shenol; Internal Stress in Electrodeposits, Metal Finishing, [3], 67 (1967); [4], 54 (1967); [5], 58 (1967); [6], 101 (1967)

James J. Licari 著 長坂秀雄訳

エレクトロニクスのための プラスチックコーティング

棋書店, 1974年, 355ページ (3600円)

塗装だとかライニングだとかいう有機被覆に関する書は多く出まわっている。ただし、本書の如く、エレクトロニクスのための……と題した書物は、これが初めてであり、訳者もこの点を強く推薦している。

内容は、コーティングの化学と性質について、いろいろな樹脂を第1章から第3章まで記述されており、化学的な解説である。第4章、コーティングの機能は、電気的性質が中心となっている。第5章、施工技術は、ほとんどすべての方法が記されている。ここまでは約半分を占めており、第6章より第9章まで各種エレクトロニクス部品および装置のコーティングに関する記述となって

いる。以下、各章のタイトルを列記する。

第6章、回路のコーティング。第7章、宇宙工学用電子装置のコーティング。第8章、ワイヤーおよびコイルのコーティング。第9章、電子素子および装置へのコーティング。第10章、仕様書、付録（電気特性の表が主）。

以上の如く、第4章および第6章以後に本書の特徴があり、電気技術者はもとより、化学技術者にも有意義な書である。一部に物足りなさを感じる記述もあるが、これは表および参考文献が補ってくれるであろう。

(黒田 孝一)