云々される既知の事実と共通した多くの現象が認められた。然しながら極めて高温において行われる製鋼反応と比較し、本実験は900°C以下の温度でしかも外部よりC

又はNが拡散作用した現象であるからその反応機構は自ら異なる。然し結果的には同一傾向である事を認めた。

(1955.7.26 受理)

カドミウム鍍金について

藤 森 明・灰田 豆 太 郎

Cadmium Plating

Akira FUJIMORI・Mametaro HAIDA

From our experimental study of the behavior of electrodes in cadmium plating, it has been found that the current density must be controled from 1.5A to 2A for relatively wide range of concentration of plating solution.

The defect usually found on the surface of cadmium layer kept in wet air for several days after plating, is that many little black stains by electro-chemical corrosion appear in the neighbourhood of local cell which consists of pits on the surface.

The peeling of the cadmium deposited layer from the base metal is one of the main troubles in the plating process.

This study leads to the conclusion that the poor adhesion of plated cadmium layer to the metal is occurred by the hydrogen gas diffused from the plating solution into the boundary of both metals through the cadmium layer.

緒 言

カドミウム鍍金はそのすぐれた防錆性と銀に似た光沢の故に通信機部品其の他鉄素地に対して亜鉛と共によく利用される。カドミウム鍍金浴は酸性でも可能であるが、鍍金面が結晶性になり易く、均一性もおとるからアルカリ浴、シアン錯塩浴が実際には使用されている。この場合、鍍金現場においてしばしば経験される困難には次のようなものがあり、著しく美観をそこなう。

- i) 鍍金面に素地と剝離した膨れを生じる。
- ii) 鍍金後空气中に放置した場合に黒色斑点が出る。
- iii) 鍍金面に指跡がつき易い。
- iv) 均一鍍金性が悪く、鍍金面にヤケが生じる。

以下カドミウム電鍍電極反応ならびに不良原因の解明について行つた実験及び其の考察事項を報告する。

実験及び其の考察

1. 鍍 金 液

シアン錯塩よりの析出物が単純塩よりのそれに比して一般に緻密平滑な電着面を与える事は周知の通りである。カドミウムのシアン錯塩電鍍液は通常酸化カドミウムをシアンソーダ溶液に溶解する事により容易につくる事が出来る。この場合の反応は、

故に鍍金液はCdとNaのシアン複塩、苛性ソーダとこれに過剰の遊離シアン及びある種の添加剤が加わる。

金属の析出が単イオンからのみ行われるとすれば、錯塩よりの析出は錯イオンより単イオンに解離する速度が析出の過電圧を左右して、析出金属の状態及び表面の粗密に大きな影響をもつ。カドミウムの場合はその錯イオンの解離恒数はかなり大きく、それが析出金属に及ぼす影響は比較的小さい。したがつて鍍金液中のシアン錯塩と遊離シアンの量は比較的広範囲にとれる。

2. 陰極における電極反応

陽極にカドミウムを使用した場合の極間電圧と陰極電位、陰極電位と電流密度の関係を第1, 2図に示す。

第 1 図

* 神戸工業株式会社

第 2 図

図が示すように極間電圧の或る範囲では陰極電位はひどく上下に振動し、また極間電圧がある値に達するとある範囲においてそれ以上電圧を上げて陰極電位は殆んど変化しない。

この陰極電位の定常現象は陽極における不動態の生成を意味し、不動態の生長と共に陽極電位のみ上昇して陰極電位の変化は一時的に停止する。陰極電位の振動する点においては、その低い場合に電流は減少し、水素の発生がみられる。又電位の高い所では電流は増加して水素の発生は止まる。この振動部分は第2図の曲線②、③に相当し曲線③は大体①の延長にある。

カドミウム錯イオンの解離速度はかなり速く、わずかの陰極電位の変化で電流密度は大きく変化し、陰極界面では Cd 単イオンを補給すると同時に CN⁻ イオン濃度が急激に増大する。ところで HCN は解離恒数 $K=7.2 \times 10^{-10}$ というきわめて小さい弱酸であるから、界面に生成した CN⁻ はそのままであり得ないで大部分は HCN となる。その程度は液の pH に依存するのであるから陰極電位は HCN の解離恒数と界面の水素イオン濃度に関係して下り、そこで水素を発生する事により水素イオン濃度を減ずると同時に HCN 濃度を減じて陰極電位は上昇して再び Cd⁺⁺ のみの析出を行う。この繰返しが陰極電位の振動となつて表われるのであろう。極間電圧が大きくなり陰極電位がその液の水素過電圧に達し、水素の発生が著るしくなれば攪拌作用も大きくなつて、もはやこのような振動は超らず第2図の曲線④のような共折曲線が得られる。

3. 陽極における電極反応

カドミウム陽極を使用して電解した場合の陽極主反応は、

で、その場合の陽極電位はおのの

$$E_{\text{Cd}} = E_{\text{Cd}^{++}} + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cd}^{++}} + \pi_{\text{Cd}}$$

$$E_{\text{O}_2} = E_{\text{O}_2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{OH}^-}} + \pi_{\text{O}_2}$$

a は活量, π は過電圧

で、この場合 E_{O_2} は E_{Cd} に比して大きく、電解電圧を徐々に上げて行けば最初 Cd の溶解のみ起り、次いで陽極電位が E_{O_2} に達すれば O_2 が析出しはじめる。ところがシアン錯塩溶液においてカドミウム金属は不動態を形成し、この不動態は厚く生長する性質のものであつて、陽極電位がある点に達すると陽極表面は厚い黒化層に覆われて Cd の溶解は極めて微々たるものとなる。端子電圧と陽極電位の関係を図示した第3図の曲線②において、始めは Cd の溶解が起り、点(イ)において不動態の形成が始まり、漸次成長して電極は全く不動態としての性質を示し、端子電圧に対し陽極電位は急上昇する。点(ロ)に到り不動態表面より酸素を発生し始め、なおも電圧を上昇して行くと遂に不動態膜は機械的に剝離して再び Cd の

第 3 図

第 5 図

第 6 図

溶解が起る。端子電圧と Cd 溶解量の関係を第 5 図に図示する。

この不働態は一種の酸化物と考えられ、液の NaOH 濃度と不働態化陽極電位の関係を示した第 6 図で見られるように、液の OH⁻ イオン濃度の高い程不働態は形成され易い。鍍金液の調製に際して前述の如く、自動的に NaOH が生成されるが、酸化物のかわりに焦性磷酸カドミウムを使用した場合には NaOH は生成しない。

よつてこの場合には、第 4 図に示すように不働態は形成し難く、あまり厚く生長せず、Cd はかなりよく溶解する。この意味でこの鍍金液調製法は推奨される。

液中の CN⁻ 濃度が高ければ Cd 溶解量は増大し、不働態生成物が NaCN にかなりよく溶ける性質のもので

第 4 図

第 7 図

ある事が示される。過剰の NaCN が存在しておれば不働態生成反応と同時にその溶解もともなつて起る。

(第 3 図, 第 5 図, 第 7 図参照)

なお陽極の不働態化する電流密度は種々の条件によつて左右され、常に一致した値は得られない。低い電流密度で電解した場合においても、その電流密度で長時間電解を続けた場合には次第に陽極は不溶性となる。

4. 鍍金状態と諸条件

鍍金としては素地との密着性が良く、析出物が緻密でピンホール等の欠陥が無く、しかも光沢を有する事が要求される。

密着力は一般に電流密度に関係し、その低い場合には弱く、適度に高い場合に強い。この性質は高度の密着性を要求される場合に、瞬間的に高電流密度で素地に鍍金するストライク法としてしばしば利用される。カドミウム鍍金の場合には電流密度は 1~5 A/dm² の範囲にとられる。1 A/dm² 以下では密着性は悪く、漸次電流密度を増加して行けば強くなる。

均一電着性は陰極電位の変化に対する電流密度の変化の割合が小さい程よい。この割合が大きくなれば、極面の突起部に過電流が流れ易く、その部分の電流密度が高くなつて表面は粗となる。カドミウム鍍金の場合には 1.5 A/dm² 程度が良い。(第 2 図参照) 2 A/dm² 以上となれば相当粗鬆な面となる。(写真 1, 2, 3 参照)

写真 1 SOL, A D_K 1 A/dm² 写真 2 SOL, A D_K 1.5 A/dm² 写真 3 SOL, A D_K 2 A/dm²

第 1 表

試料	不純物	Pb	Bi	Fe	Al	Cu	Zn	Ag	Tl	Mg	Cr
A		+	+	+	+	+	+			+	
B		卅	卅	+	+	+	卅	+	卅	卅	+

写真 4 SOL, B D_K 1.5 A/dm² 写真 5 SOL, A D_K 2 A/dm²
Bright Dip 20 sec

鍍金液の組成との関係は、Cd 濃度が大きすぎると均一電着性が悪い。これは化学分極の小さい事を意味するもので、反対に濃度が小さすぎると Cd^{++} の不足によって表面は暗色となる。しかし前述の如く、適当な濃度範囲はかなり広く $1/3 \sim 1/5$ mol/l で良い結果が得られる。

NaCN は少ない場合には Cd^{++} の増加により分極が小さくなり、表面は粗鬆となる。反対に多すぎる場合には水素気泡の発生過大で電流効率が落ちる。(第 8 図参照)

第 8 図

NaOH の濃度は光沢に影響する。 $1/2$ mol/l 程度が適当であるけれども、前述のように陽極溶解量に影響する故必ずしも必要ではない。

鍍金液中の不純物は密着性、鍍金面に大きな影響をもつ。材料として 99.5% 以上の CdO と 99% のものを使用して調製した液をつかつて同一条件で鍍金した場合の表面状態を比較してみると、この程度の差で均一電着性がいちじるしく異なることがわかる。(写真 2, 4 参照) 而 CdO の分光分析の結果を第 1 表に示す。

Tl, Pb, Bi, Cr, Ag は 0.1 % 程度混入しても表面均一性は悪く、色も灰黒化する場合が多い。

緻密な光沢面を得る手段として 0.2 % 程度のゼラチン又はペプトンの添加は良結果が得られるばかりでなく、後述のように膨れ防止の役割をも果たす。光沢は Ni 等の金属添加物によつても得られる。

なおカドミウムは鍍金後光沢浸漬 (Bright Dip) を行つて表面の平滑化、艶出しが行われる。通常クロム酸—硫酸溶液が使用される。この場合溶解によつて鍍金層の厚さは相当減少するが、その効果は大きい。写真 5 は 3 の表面を Bright Dip したものである。

5. 黒色斑点と其の成因

カドミウム鍍金品を空气中に放置すると黒い斑点があらわれ、いちじるしく美観をそこなう場合がある。この斑点は乾燥空气中ではあらわれないが、湿潤空气中では時に無数にあらわれる。其の大きさも時間と共に漸次拡大して遂には 2% 以上に達するものも少なくない。この黒点を顕微鏡で観察すると、ゼリー状堆積物を中心に輪状に黒色化が進行している。(写真 6)

写真 6 SOL, B D_K 1.5 A/dm²
400 hr.

黒色輪状部は表面だけのもの为重曹で軽く研磨すれば簡単に取り除くことができる。中心の堆積物を除くと下は 0.001% 程度のピンホールで、0.5% 以下の小さい黒点でもかなり深く進行している。1% 程度の黒点では厚さ $1/100$ % 程度の鍍金層では殆んどが素地金属に到達している。(第 9 図)

第 9 図

黒点の発生率は鍍金面の粗鬆度により、粗鬆性の多いもの程多く出る。鍍金後 Bright Dip を完全に行つた光沢滑面には殆んど発生しない。

鍍金條件及び Bright Dip と黒点発生率の試験結果を第2表に示す。試験は 30cm² の純鉄板に厚さ 1/100 % の鍍金を行い、水洗後底に水を入れたデシケーター中に懸垂し、密封して室温に放置し、一定時間後に取り出して発生した黒点をしらべる。発生率は同試料にあらわれた 0.1~1% の黒点の数を 10cm² に換算した値で示す。

第 2 表

試料番号	試験時間 hor	発生率
a	400	4.3
b	400	2.0
c	400	3.3
d	400	19.0
e	400	12.7
f	400	20.0
g	1000	0

第2表中試料 a, b, c は鍍金液 A (第1表中の材料 A を使用せるもの) を使用し、電流密度各々 1A, 1.5A, 2A で鍍金せるもの、d, e, f は鍍金液 B (第1表 B を使用) を使用し、電流密度各々 1A, 1.5A, 2A で鍍金したもの、g は b を 10 秒間 Bright Dip したものである。

鍍金液の純度高く、平滑な鍍金面の得られた試料 a, b, c は純度の悪い液を使用した d, e, f に対して発生率は少ない。また電流密度の適当な b は Bright Dip を行つた試料 g を除けば最低を示している。

この黒点の成因としては、ゼリー状堆積物、斑点の拡状況より電気化学的な腐蝕と考えられる。今第10図(イ) 如く鍍金面に小さなピンホールのある場合、ここには水洗後も鍍金液電解質の残留、水洗不足または空気中の酸アルカリによる汚染等により電解質の残留附着はまぬがれないであろう。この電解質は鍍金層の乾燥しているうちは問題にはならないが、湿潤空気中にて表面の温度がその露点以下に下つた場合に水滴が附着して電解質を溶解して有害となる。この場合、鍍金面とピンホール内の電解質溶存酸素の差による局部電池が発生する。

第 10 図

電解液中に浸漬した金属の空気と接触した箇所と、そうでない箇所との電位が相違する事は古くから実験的に知られている。いまカドミウム鍍金液の主電解質である KCN 溶液に対するカドミウムの電位を測定してみると、溶液に酸素を一定時間通じた後と、そうでない場合とでは第3表に示すように N/10 KCN で約 0.04V の差が生ずる。勿論これは中性電解質にあらわれるもので、KCN も濃厚溶液の場合にはこのような差は示さない。

第 3 表

試料	溶 液	電 位 V/S. C. E	
		酸素流通前	酸素流通後
1	N/10 KCN	-1.1459	-1.1071
2	"	-1.1521	-1.1288
3	"	-1.1503	-1.1283

試料 1, 2 は各々 D_K, 1A, 2A で鍍金せるもの、3 は 2 を Bright Dip せるもの

ここで第10図(イ)のようなピンホールに、このような電解質溶液が存在するとすると、空氣に接するピンホール端部と底の間に電位差が生じ、-Cd/KCN/Cd·O₂+ なる局部電池が構成される。

この電池の陰極では

が起り、陽極では

で OH⁻ を生ずるから

となつて電池の陰極即ちピンホール上端部にこの水酸化物が堆積する。またこの水酸化物は吸水性であつて堆積物の周辺はこのために湿潤し電池の陰極として働くから、稀薄な NaOH 水膜となつて表面のカドミウムと反応して水酸化物として腐蝕される。

堆積物はピンホール上端をふさいで口を小さくするが、それによつて下端との酸素溶解量の差は大きくなる

から時間と共に内部に糸状に発達して遂に素地金属に到達する。

周辺の黒化部分は堆積物の増加と共にその範囲を増大する。その色が黒化するの、多分水酸化物が空气中で塩基性炭酸塩に変化するためであろう。

Bright Dip した場合には

第11図に示すようにピンホールの口が大きく拡がり、上記のような局部電池発生が困難となる。

黒点発生の防止方法としては、

- 1) 平滑な鍍金をする事
- 2) 適度の Bright Dip を行う事
- 3) 純度の高い洗滌水でよく洗うこと
- 4) 酸、アルカリで汚染された空气中に放置しない事
- 5) 湿度の高い空気中にながく放置しない事

である。5) の条件は使用目的によりやむを得ない場合が普通であるから、1), 2) の条件を適当に持つて行き、積極的に防止せねばならない。

6) 指 跡

カドミウム鍍金面を素手で触れると、指紋が附着し、長時間空気中に放置するとその部分が黒化する。湿度の高い場合には黒化部分は拡大し、鍍金層内部に進行する場合もある。(写真7)

写真7 SOL, A DK 2Amp/dm²
Bright Dip 5 sec.

これは主として附着した NaCl による表面の腐蝕と考えられる。

この場合の腐蝕反応は

で、吸湿性のカドミウム水酸化物が生じ、これが空气中で塩基性炭酸塩となつて黒化する。

NaCl は常に循環して作用するから、湿度の高い処に置けばその腐蝕は相当進行する。

指跡の附着した部分にピンホールがあれば前述のように電解腐蝕により内部に進行して遂に素地金属に達する

この場合、NaCl の付着量及び腐蝕内部進行は鍍金面の粗さ度に関係するから、平滑鍍金面、特に Bright Dip

第 11 図

を行つた場合に腐蝕が少なく、其の進行もおそい事は当然である。

7. 鍍金層の膨れとその成因

鍍金液、鍍金条件によつてカドミウム鍍金層一面に、または部分的に膨れの生ずる場合があり、その大きさは条件の悪いときには $1/100$ % 程度の鍍金で 5% にも達する。(写真8)

写真8 SOL, B DK 2A/dm²

膨れた部分は素地金属より剝離しており、鍍金時間と共に其の大きさは増大する。(第12図)

第 12 図

純度の異なる二種の鍍金液(材料AとBを使用)を使用して、電流密度を種々変えて厚さ $1/100$ % の鍍金をした場合の膨れの発生状況を試験した。この場合、純度の高い液を使用すると電流密度 $1 \sim 5\text{A}/\text{dm}^2$ で膨れは全然生じない。ところが純度の悪い液では $1\text{A}/\text{dm}^2$ 以下では生じないが、 $1.5\text{A}/\text{dm}^2$ 以上の高い電流密度では膨れが生じ、電流密度の大きい程拡大率は大きい。

その成因として電解の際金属表面に発生した水素の拡散による事が考えられる。

鋼を酸洗すると脆性を生じ、あるいは電解で得た金属が硬度の高い事はよく知られている。電解の際生ずる発生機の水素はそれが表面で作られる時すでに解離されており、容易に吸着される⁽¹⁾から、常温においても比較的拡散速度は大きい。拡散速度と電流密度との間には

$$D = k_1 I \quad D: \text{拡散速度} \quad I: \text{電流密度}$$

の関係があり²⁾、その速度はまた印加電圧に比例するという結果が報告されている。金属に拡散する水素は恐らく原子状水素であつて、したがつて逆圧力には影響されない。

二種金属の接合している場合、もしその間に小さな気泡が存在すれば水素の拡散によつてその部分の圧力が次第に増大して、両金属の接着が弱ければ周辺を剝離してその容積を増大するであろう。

鍍金の場合にはカドミウム、亜鉛のような析出物の硬

度の低い場合にはイボ状の膨れとなり、ニッケルの様に析出物の硬度が高い場合には全面的な剝離となつてあらわれる。

したがつて膨れは接着面積の不足、即ち接着面に剝離の存在する事、析出金属の状態の差異、析出金属面の差異による水素過電圧の相違等により、これはまた鍍金液の組成、純度及び鍍金条件によつて左右される。

前述のように例えば鍍金液に純度の高い CdO, A と純度の悪い B (第1表参照) とを使用し、同一条件で鍍金した場合、電流密度 2 A/dm^2 で A では膨れは生ぜず、B では無数の膨れが出る。B の A より多い不純物 Pb, Zn, Bi, Cr, Mg, Ag を 1.0~0.4 % 添加した場合の影響を試験してみると、Pb, Bi, Zn, Mg, Ag が各々単独で存在した場合には膨れは生じない。Cr は単独でかなり膨れを生ずる。しかし、ここで Pb, Zn, Bi が共存した場合も膨れは生じ、特定金属不純物が単独で何%以上存在した場合に膨れが生ずると一概に規定する事は出来ないし、また単独で膨れの生じた場合でも、その量に限度があつて、ある量以上存在した場合には膨れの止まる場合も起る。

金属中への水素の拡散速度は、表面における水素原子の発生速度によつてきまるから、鍍金面の水素過電圧の小さいもの程大きく、膨れは出易い。一般に金属の水素過電圧は同一材料であつても表面の性質によつて異なり、表面の粗なるほど過電圧の小さいのが普通である。例えば Beyer によれば $1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$ 中のカドミウムにおいて、水素過電圧は第4表のように変化する。その差は高電流密度のときに著しい。この差は過電圧が原子状水素の吸着に関係し、結晶面の性質がその吸着に影響をもつためであろう。

第 4 表

D _K	0.01 A/cm ²	0.0024 A/cm ²
表面状態		
光 沢 面	1.05 Volt	0.74 Volt
無光沢、平滑面	0.96 "	0.68 "
灰 色 粗 面	0.67 "	0.59 "

鍍金液に光沢剤として使用されるゼラチン、ペプトンの類は、膨れ防止剤として有効である。これは光沢剤として表面を平滑化して水素過電圧を大とすると同時に拡散抑制剤としてのある効果を有するためであろう。例えば Morris³⁾ は 1% 枸橼酸を用い、拡散促進剤として亜硫酸ガスを、抑制剤としてゼラチンを少量溶解したものにつき鋼の発生水素量と拡散水素量を測定し同一発生量に対しゼラチン添加液では相当強い抑制作用のある事を認めた。カセイソーダを電解して得た Aten 及び Ziern⁴⁾ の実験も同様な傾向を示している。実際、カドミウム鍍

金液に 0.1~0.2% ペプトンを添加した場合においてその膨れに対する効果は大きい。

以上のように膨れは鍍金層の水素の拡散によるものと考えてよいから、一応電流密度を小さくすれば防止できるが、実際の場合、大きな品物の部分部分に流れる電流は必ずしも一様ではない。即ち、品物の突起部分の電流密度は必然的に過大で、膨れはこういう箇所を生ずる。この防止には、電解液の純度を上げ、更にペプトン等の添加剤を適量入れることにより密着力を上げ、析出金属の性質、表面の状態を改善せねばならない。

8. 結 言

以上述べた事を総括すれば下記の通りである。

1) Cd シアン錯イオンの解離恒数は比較的大きいから、鍍金液中の Cd、遊離シアン濃度はかなり広範囲にとり得る。

2) 端子電圧のある範囲で陰極電位は振動を起す。したがつてこの近傍の条件をとつた場合には、品物の形状により鍍金は均一性をかく。一般に電流密度として 1.5 A/dm^2 以上とする事が望まれる。

3) 液中の NaOH、遊離シアンの濃度は陽極の不働態化に影響し、前者がそれを促進するのに対し、後者は溶解する方向にはたらく。鍍金液調製材料とし酸化物のかわりに焦性磷酸カドミウムを使用すると陽極溶解性がよい。

4) 黒点の成因は表面の凹凸またはピンホールに附着する電解質による電解腐蝕である。したがつて、この防止には電解質の附着をさけ、乾燥状態におけばよいが、実際にはこの条件には保てないから純度の高い鍍金液を使用して平滑、均一な鍍金を行う事が必要である。なお Bright Dip を行う事もその防止効果は大きい。

5) 指跡は NaCl による腐蝕の進行せるもので、その対策としては黒点の場合と同様に光沢、均一な鍍金が望まれる。

6) 膨れの成因は、電解生成水素の拡散により素地と鍍金層の接着面の間隙が拡大するためである。この防止には析出物表面の水素過電圧を大きくするために平滑鍍金を行う事が必要で又ペプトン等の添加剤を入れる事も水素拡散抑制剤としての効果により良結果が得られる。

終りに臨み本研究に対し終始、御指導を賜つた当社材料部長、有住徹彌博士に厚く感謝する。

文 献

- 1) Farkas, Trans Faraday Soc., 1936, **33**, 1667
- 2) Bodenstein, Z. Elektrochem.
- 3) Morris, J. Soc. Chem. Ind., 1935, **54**, 7
- 4) Aten and Ziern, Rev. Trans. Chem., 1930, **49**, 641