

## ニッケル電着時の水素透過に及ぼす添加剤の影響

坂本 芳一\*・丸田 明\*・高尾 慶蔵\*

Effect of Addition Agents on Hydrogen  
Permeation into Steel Substrate  
During Plating

Yoshiichi SAKAMOTO, Akira MARUTA and Keizo TAKAO

(Department of Materials Science and Engineering)

The effect of brighteners added to Watt's nickel plating bath on the permeation of hydrogen through steel substrate during plating was investigated by means of an electrochemical permeation technique. The additions of 1,5 naphthalene disulfonic acid, o-benzosulfimide, sodium formate, thiourea, Cu and Fe(III) etc., increase the hydrogen permeation with the amount of their agents, while additions of p-toluenesulfone amide, formalin, Cd, Fe(II), Co, Se and S etc., when present in relatively small concentrations have a marked effect in increasing hydrogen entry during plating. The additions of propagyl alcohol, gelatin and Zn etc., do not affect a remarkable change on the permeation. The nickel deposits from baths contained these additives have relatively a high porosity. The apparent correspondences among the behavior of hydrogen permeation, current efficiency, lattice parameter and half value breadth of x-ray diffraction line of the deposits are not necessarily observed.

## 1 緒 言

電着金属中に共析して吸蔵された水素によって基板金属、特に鋼板の延性が著しく低下したり脆性的な破壊を生ずることが知られている。このめっき脆性の機構を知る上に必要な基礎的問題として電着時における水素の拡散および吸蔵能が考えられる。古くは電着時の水素吸蔵能を精度よく評価する方法もなく、水素脆性の少ないめっき浴を経験的に見出して用いてきた。最近、めっき脆性の観点からカドミウム<sup>1)</sup>、亜鉛<sup>2),3)</sup>、錫<sup>4),5)</sup>およびクロム<sup>6)~8)</sup>などの電着時における水素の吸蔵能の評価を Devanathan ら<sup>9)</sup>が開発した電気化学的透過法を用いて簡便に、かつ精度よく行な

た報告が見られようになった。しかしニッケル電着時における水素吸蔵能を電気化学的透過法によって評価した研究は少ない<sup>10)</sup>。

本研究はニッケルめっきのワット浴からの電着時における水素透過に及ぼす各種光沢添加剤の影響を電気化学的透過法を用いて調べ、同時に電着ニッケルの電流効率、格子定数および微視的格子歪などを測定することによって水素吸蔵能との関係を検討した。

## 2 実験方法

## 2-1 基板試片の調製

供試材は市販の厚さ 0.24 mm のブリキ鋼板であり、

その化学成分は  $C < 0.13$ ,  $Si < 0.01$ ,  $Mn < 0.6$ ,  $P < 0.020$ ,  $S < 0.050$  (wt%) である。先ず  $30\text{mm}$  角に切出した後、トリクレンで脱脂洗浄後、温度  $800^\circ\text{C}$ ,  $1\text{h}$  間真空焼鈍した。水素の透過測定の前日に化学研磨を施して光沢面とし、次いで透過測定時に陽極となる面には不動態化防止と表面条件を一定にするために厚さ  $0.2\ \mu\text{m}$  の Pd めっきを施した。なお最終的に試片の厚さは  $0.22 \sim 0.23\text{mm}$  とした。

### 2-2 ニッケルの電着条件

ニッケル電着浴としてワット浴を用いた。その浴組成は  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 240\text{g/l}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 45\text{g/l}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3 : 30\text{g/l}$ , pH値 :  $3.7 \pm 0.2$  である。浴温は  $50^\circ\text{C}$ , 陰極電流密度は  $40\ \text{mA/cm}^2$  とし、陽極には金属ニッケル板を使用した。

### 2-3 添加剤

使用した添加剤は一般に光沢剤として考えられているもの<sup>11)</sup>で、その種類および添加量を Table 1 に示す。第1種光沢剤としては  $\text{C}-\text{SO}_2$ -の構造を有している1,5ナフタリンジスルホン酸ナトリウム、p-トルエンスルホンアミドおよびo-ベンゾスルホンイミドを用い、第2種光沢剤としては有機化合物と金属塩とがあり、前者は  $\text{C}=\text{O}$  の構造を有するものとしてホルマリン、ギ酸ナトリウムおよびゼラチンを用い、 $\text{C}\equiv\text{C}$  の構造を有するものとしてプロパギルアルコール、また  $\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$  をもつものとしてチオ尿素を用いた。さらに金属塩の第2種光沢剤としては Zn, Cd, Se および S を用いた。なお比較検討のために故意に Fe (II), Fe (III), Co および Cu を添加した。

### 2-4 水素透過の測定

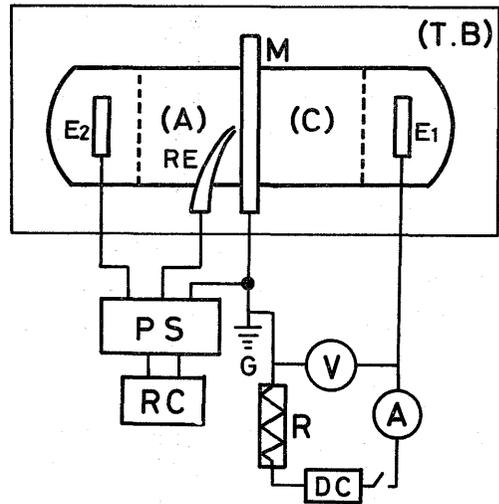
Table 1 Addition agents used in this study.

	Brighteners	Concentration
1 st type	1.5 Naphthalene disulfonic Acid, Disodium Salt : $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3\text{Na})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.5 - 7.5 g/l
	p-Toluenesulfone amide : $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$	0.1 - 1.5 g/l
	o-Benzosulfonamide : $\text{OCC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}$	0.1 - 1.0 g/l
2 nd type (Org.)	Formalin : HCHO	0.5 - 2.0 ml/l
	Sodium Formate : HCOONa	1.0 - 10.0 g/l
	Thiourea : $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$	0.001 - 0.004 g/l
	Propagyl Alcohol : $\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{OH}$	0.01 - 0.1 g/l
	Gelatin	0.001 - 0.020 g/l
2 nd type (Metal ion)	Zn : $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$10^{-6} - 10^{-2}\ \text{mol/l}$
	Cd : $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$	$10^{-6} - 10^{-2}\ \text{mol/l}$
	Co : $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$10^{-6} - 10^{-2}\ \text{mol/l}$
	Cu : $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$10^{-6} - 10^{-2}\ \text{mol/l}$
	Fe(II) : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$10^{-6} - 10^{-2}\ \text{mol/l}$
Fe(III) : $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$10^{-6} - 10^{-2}\ \text{mol/l}$	
Se : $\text{H}_2\text{SeO}_3$	$10^{-6} - 10^{-2}\ \text{mol/l}$	
S : $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$10^{-6} - 10^{-2}\ \text{mol/l}$	

電着時に共折し、吸蔵された水素の透過量の測定回路を Fig. 1 に示す。透過セルは2-1で述べた軟鋼板試片を境として陽極室と陰極室とを止め金で締めて分離した。次いで陽極室に  $0.1\text{N}-\text{NaOH}$  を注入した後、水素をイオン化するための陽極電位をポテンショスタットを用いて飽和カロメル電極に対して  $-450\text{mV}$  に設定した。なお  $0.1\text{N}-\text{NaOH}$  水溶液は予め  $8\text{h}$  間水素ガスを吹き込んで溶存酸素を除去したものをを用いた。陽極回路を流れるバックグラウンド電流が一定となった後、めっき液を陰極室に注入し、定電流回路によってニッケル電着を行なった。この時共折して吸蔵された水素は陽極側へ透過し、陽極面に達してイオン化される。このイオン化電流を水素透過電流として高感度記録計で記録した。なお電着ニッケルの電流効率の測定は銅電量計を用いて水素透過測定とは別に行なった。

### 2-5 電着ニッケルの格子定数および微視的格子歪の測定

X線ディフラクトメーター (理学電機(製)2035型) で  $\{311\}$ ,  $\{220\}$ ,  $\{200\}$ ,  $\{111\}$  面について得たX線回折線プロファイルの回折線ピーク位置を半価法で決



- (T.B) : Thermostat bath  
 (C) : Cathodic compartment  
 (A) : Anodic compartment  
 M : Steel membrane  
 E<sub>1</sub> : Nickel electrode  
 E<sub>2</sub> : Platinum electrode  
 DC : D.C. power supply  
 RE : Saturated calomel reference electrode  
 PS : Potentiostat, RC : Recorder

Fig. 1 An experimental cell assembly.

定し、Nelson-Reley 関数<sup>12)</sup>を用いて格子定数を算出した。また微視的格子歪および微細粒子径の尺度としては上記回折線プロフィルの半価巾Bの大きさより定性的に評価した。X線回折条件は対陰極：CuK $\alpha$ 、フィルター：Ni、管電圧：30kV、管電流：15mA、スリット巾： $2^{\circ}$ - $0.15\text{mm}$ - $2^{\circ}$ 、走査速度： $1/2^{\circ}/\text{min}$ 、時定数：4 secである。

### 3 結果および考察

#### 3-1 水素透過曲線

水素透過曲線 ( $I_a$  vs.  $t$ ) に及ぼす第1種光沢剤の添加の影響を Fig. 2 に示す。1,5ナフタリンジスルホン酸ナトリウムおよび *o*-ベンゾスルホンイミドの場合は添加量とともに水素透過量が増大するが、*p*-トルエンスルホンアミドの場合は極めて少量添加において透過量が最も大きく、さらに添加量とともに次第に減少することがわかる。Fig. 3 には透過曲線に及ぼす有機化合物系の第2種光沢剤の影響の例としてホルマリンおよびチオ尿素添加の場合を示す。ホルマリンは少量添加の時に透過量が大きく、添加量とともに減少するが、チオ尿素は添加量とともに透過量はますます増大する。したがって Fig. 2 と 3 の比較からわかるように水素透過に対する有機化合物の構造の差異は本研究で用いた添加量の範囲内では明らかでない。

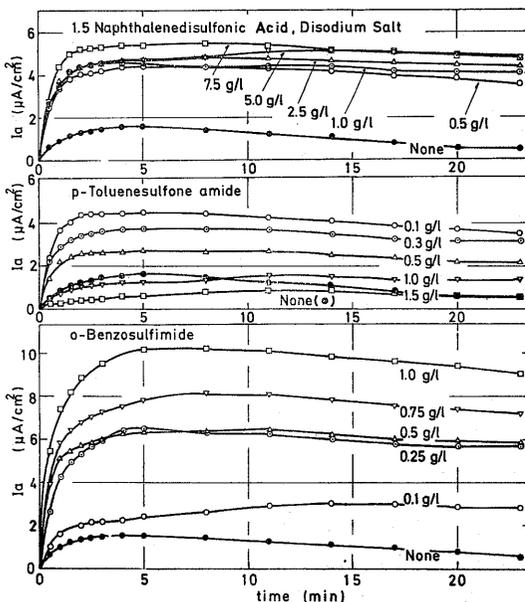


Fig. 2 Effect of 1,5 Naphthalenedisulfonic acid, Disodium Salt, *p*-Toluenesulfone amide and *o*-Benzosulfimide on the hydrogen permeation curves

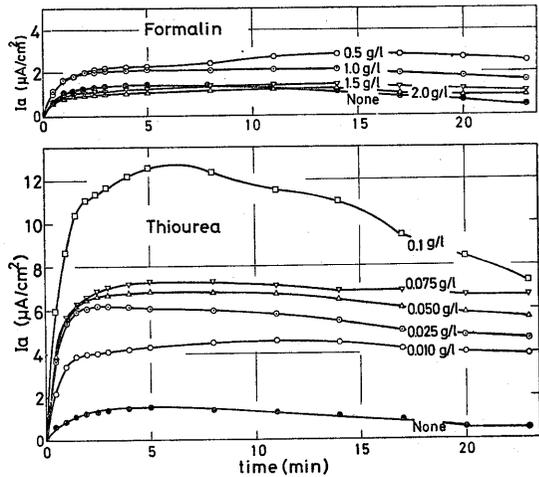


Fig. 3 Effect of Formalin and Thiourea on the hydrogen permeation curves

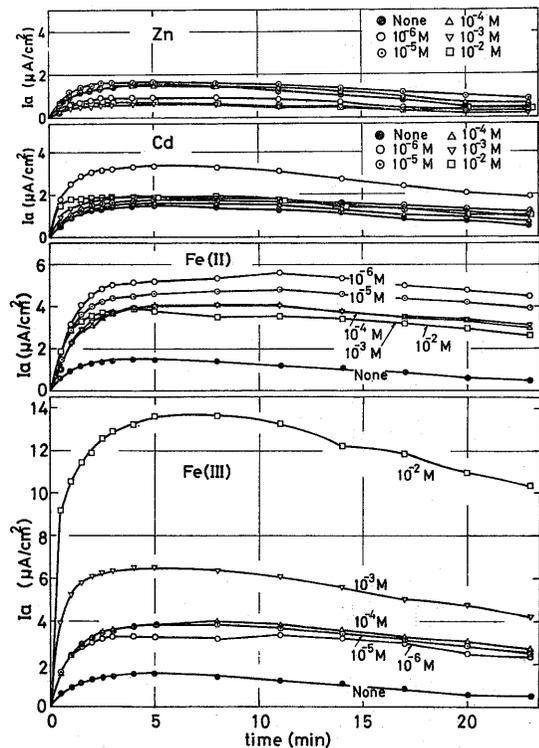


Fig. 4 Effect of Cd, Zn, Fe(II) and Fe(III) on the hydrogen permeation curves.

Fig. 4には透過曲線に及ぼす金属塩の影響としてZn, Cd, Fe(II)およびFe(III)の添加の場合を示す。水素過電圧が高いZn, Cd添加の場合は透過量が低く、特にZnの場合は添加の効果が明らかでない。しかしFeの場合は透過量が大きい。特にFe(III)の多量添加の場合は次節で述べる電流効率および表面状態からわかるように水酸化物粒子の生成と関連しているものと考えられる。

一般に水素透過曲線の形状は共析水素の陰極面上での被覆度 (hydrogen coverage) と電析物の多孔性 (porosity) とによって決まる<sup>2)</sup>。例えば被覆度が大きく、多孔性が低いと透過曲線は電着開始時に最大透過電流を生じ、電着時間とともにそれは急激に減少する。つまり透過曲線は高水素被覆度—低多孔性型となる。またこれと逆の場合も考えられ、透過曲線の形状はDevanathanら<sup>2)</sup>が提案している四つのタイプに分類できる。本実験で用いたワット浴の場合はいずれの光沢剤を添加した浴においても水素透過電流は極大に達するが、その後急激に減少しないことから電着ニッケルは多孔性が高く、水素を透過し易いものと考えられる。したがって一定電着時間内における水素透過量は被覆度に依存していることがわかる。以上、水素透過量に及ぼす光沢剤の影響をまとめると次のようになる。a) 添加量とともに透過量が増大するもの：1,5ナフタリンジスルホン酸ナトリウム、*o*-ベンゾスルホンイミド、ギ酸ナトリウム、チオ尿素、Cu, Fe(III)。b) 微量添加によって透過量が増大し、さらに添加量が増すと再び減少するもの：*p*-トルエンスルホンアミド、ホルマリン、Se, S, Co, Fe(II)。c) 水素透過量に大きく影響しないもの：プロパギルアルコール、ゼラチン、Zn。

### 3-2 電流効率

3-1に述べた水素透過曲線に及ぼす添加剤の影響を調べた時と同一添加剤のもとで電着ニッケルの電流効率を測定した。その結果をFigs. 5, 6, 7に示す。*o*-ベンゾスルホンアミドの場合は添加量とともに電流効率が減少し、3-1に述べた水素透過の挙動と対応している。またFe(III)の高添加量の場合は電流効率が極度に減少し、それに対応して透過量は増大している。このFe(III)添加による電流効率の減少は鉄の水酸化物の生成によるものと考えられる。他の添加剤については電流効率の測定誤差が±0.3%であることを考えると、水素透過量と電流効率との関係は明らかであるとは云えない。例えばチオ尿素の場合は電流効率も水素透過量も添加量とともに増大している。つまり電流効率が約±0.3%の変化に対しては水素の透過量に影響しないと考えられる。電流効率に及

ぼす光沢添加剤の影響をまとめると次のようになる。a) 添加量とともに電流効率が増大するもの：*p*-トルエンスルホンアミド、ホルマリン、チオ尿素、Cd, S, Co, Cu, Fe(II)。b) 添加量とともに電流効率

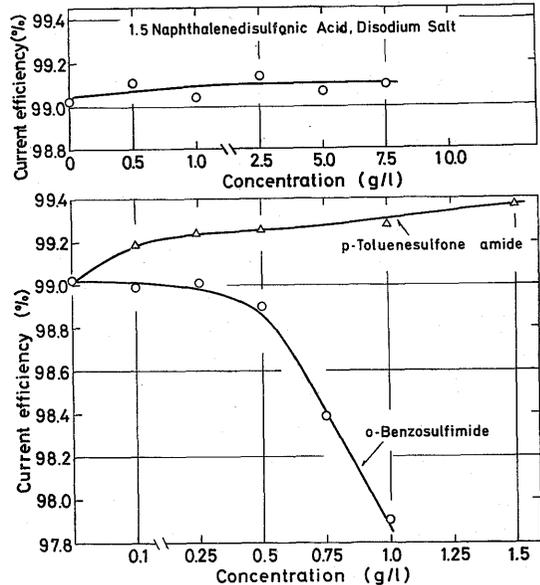


Fig. 5 Effect of 1,5 Naphthalenedisulfonic Acid, Disodium Salt, *p*-Toluenesulfone amide and *o*-Benzosulfimide on the current efficiency

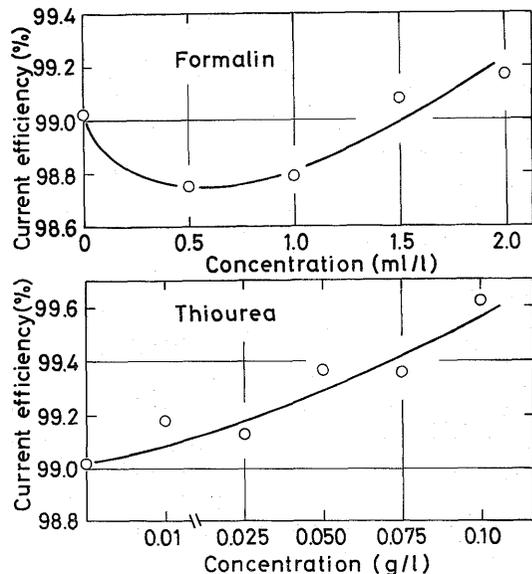


Fig. 6 Effect of Formalin and Thiourea on the current efficiency

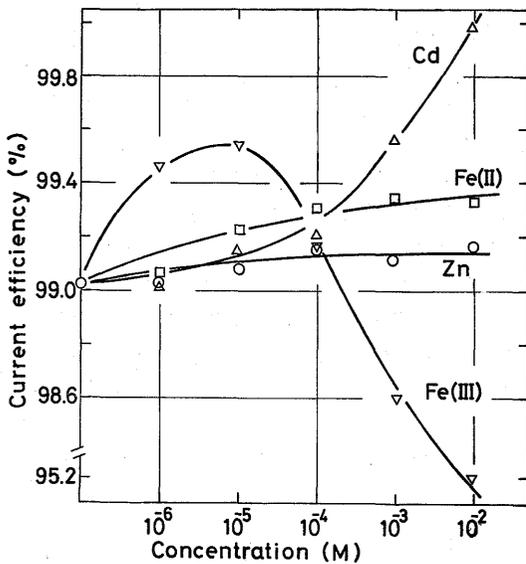


Fig. 7 Effect of Cd, Zn, Fe (II) and Fe (III) on the current efficiency

が減少するもの : o-ベンゾスルホンイミド, ギ酸ナトリウム, Se, Fe(III)。c) 添加量にかかわらず電流効率率がほぼ一定のもの : 1,5ナフタリンジスルホン酸ナトリウム, プロパギルアルコール, Zn。

3-3 格子定数

電着ニッケルの格子定数に及ぼす添加剤の影響を Figs. 8, 9, 10 に示す。ホルマリンおよび p-トルエンスルホンアミドの場合は添加量にかかわらずほぼ

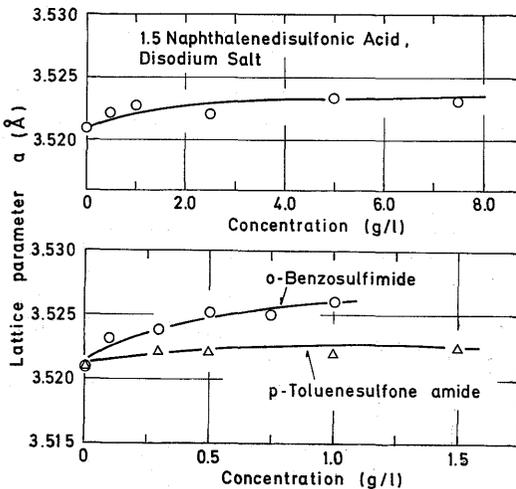


Fig. 8 Effect of 1,5 Naphthalenedisulfonic Acid, Disodium Salt, p-Toluenesulfone amide and o-Benzosulfimide on the lattice parameter

一定であるが、他の有機化合物の添加剤は添加量とともに格子定数は増大することがわかる。また金属塩の添加の場合はいずれも約  $10^{-4}$  M までわずかに減少し、その後増大する傾向がある。ここで焼鈍した純ニッケルの格子定数が室温で  $a_0=3.524$  Å であることを考えると無添加浴および低添加量の浴から電着したままのニッケルの格子定数は全て小さい値を示している。これは電着ニッケルに引張りの内部応力が存在しているためと考えられる。つまり金属塩の添加の場合は約  $10^{-4}$  M の浴までは引張りの内部応力が増大するためであると考えられる。また添加量とともに格子定数が増大することは水素が共析し、固溶したことのほかに発生する電着内部応力が引張り方向から圧縮方向に移行するためと考えられる。Cd, Zn の高添加量の場合はニッケル電析物中に Cd および Zn が一部分共析固溶しているため格子定数が増大したものの

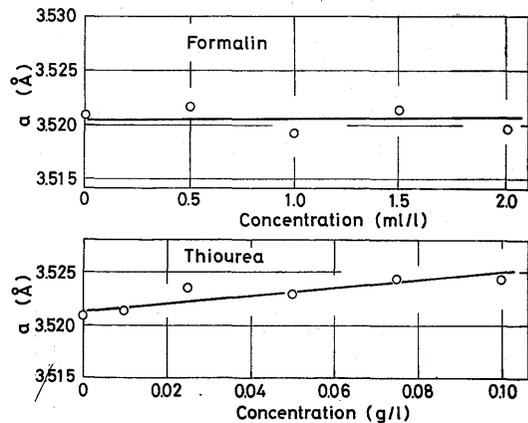


Fig. 9 Effect of Formalin and Thiourea on the lattice parameter

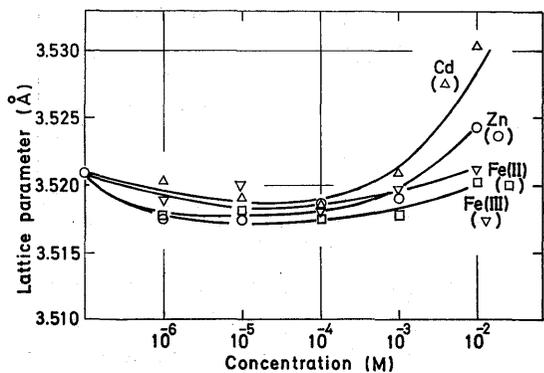


Fig. 10 Effect of Cd, Zn, Fe (II) and Fe (III) on the lattice parameter

と考えられる。以上、格子定数に及ぼす光沢添加剤の影響をまとめると次のようになる。a) 添加量とともに格子定数が増大するもの：1,5ナフタリンジスルホン酸ナトリウム、*o*-ベンゾスルホンイミド、チオ尿素。b) 添加量にかかわらず格子定数がほぼ一定のもの：*p*-トルエンスルホンアミド、ホルマリン、プロパギルアルコール、ギ酸ナトリウム、ゼラチン、Co, Cu。c) ある添加量まで格子定数は減少した後、再び増大するもの：Zn, Cd, Se, S, Fe(II), Fe(III)。

### 3-4 半価巾

電着ニッケルの微視的格子歪および微細粒子径の大きさを定性的に評価するためにX線回折線の半価巾を調べた。半価巾に及ぼす各種添加剤の影響を Figs. 11, 12, 13に示す。第1種光沢剤と金属塩の添加の場合は {311} の半価巾のみを示してあるが、他の {111}, {200}, {220} 面のそれと同様な傾向を示していた。第1種光沢剤およびホルマリンの添加の場合は微量添加で半価巾が著しく増大し、その後若干減少するかあるいは大略一定となる。ここで半価巾が急激に増大し始めると電着ニッケルは光沢を示し、半価巾と光沢性との間に密接な関係があることが認められた。これは添加剤がめっき面に吸着され、基地面に直角な方向への結晶の成長を妨げ、結晶粒を微細化するものと考えられる。この時、同時に微視的格子歪を発生さ

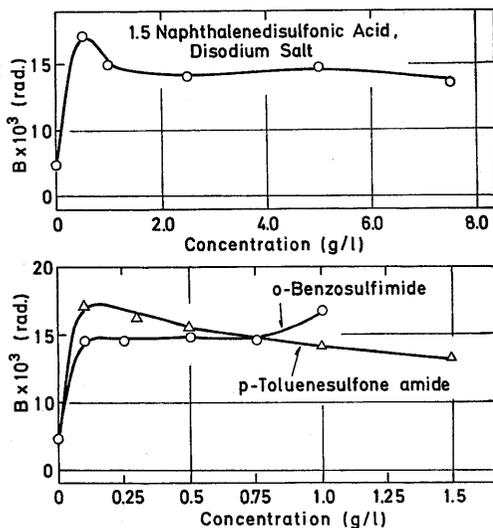


Fig.11 Effect of 1,5 Naphthalenedisulfonic Acid, Disodium Salt, *p*-Toluenesulfone amide and *o*-Benzosulfimide on the half-value breadth of {311}

せるものと思われる。またチオ尿素の場合は添加量とともに次第に半価巾が増大するが金属塩の場合はある添加量までは影響しない。一般にX線回折線の半価巾は転位などの格子欠陥に基づく微視的格子歪と微細粒子径とに起因するが、光沢性のよいことおよび結晶粒の優先配向が比較的小さいことを考えると第1種光沢剤の添加による半価巾の変化は主として微細粒子径に起因しているように考えられる。以上、半価巾に及ぼす添加剤の影響をまとめると次のようになる。a) 微量の添加で半価巾が著しく増大し、その後若干減少するかあるいはほぼ一定となるもの：1,5ナフタリンジスルホン酸ナトリウム、*p*-トルエンスルホンアミド、*o*-ベンゾスルホンイミド、ホルマリン。b) 添加量とともに次第に増大するもの：チオ尿素、ギ酸ナトリウ

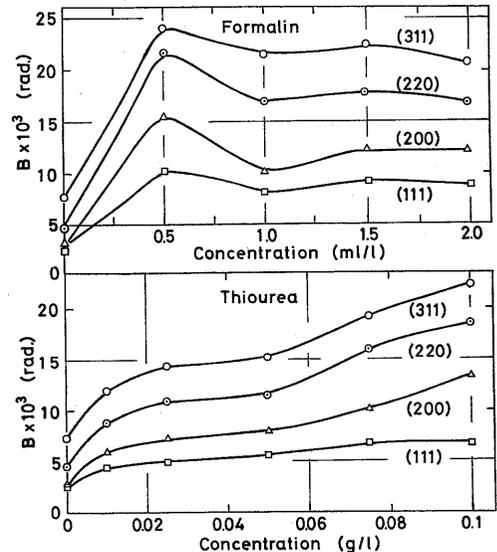


Fig.12 Effect of Formalin and Thiourea on the half-value breadth

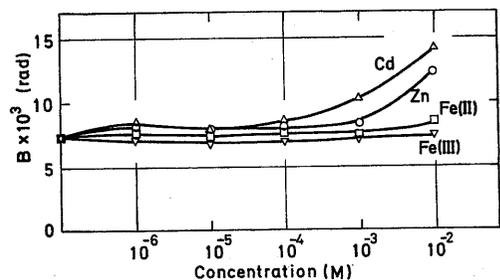


Fig.13 Effect of Cd, Zn, Fe (II) and Fe (III) on the half-value breadth of {311}

ム。c) ある添加量までは半価巾は変化しないが、高添加量では半価巾を増大させるもの：ゼラチン、プロパギルアルコール、Zn, Cd, Se, S, Co, Cu, Fe(II), Fe(III)。

#### 4. 結 言

ニッケルワット浴からの電着時における水素透過に及ぼす各種光沢添加剤の影響を電気化学的透過法を用いて調べ、同時に電着ニッケルの電流効率、格子定数および微視的格子歪などを測定することによって水素吸蔵能を検討した。その結果は次のように要約される。

水素透過量に及ぼす添加剤の影響は a) 添加量とともに透過量が増大するもの：1,5ナフタリンジスルホン酸ナトリウム、*o*-ベンゾスルホンイミド、ギ酸ナトリウム、チオ尿素、Cu, Fe(III)。b) 微量添加によって透過量が増大し、さらに添加量が増すと減少するもの：*p*-トルエンスルホンアミド、ホルマリン、Se, S, Co, Fe(II)。c) 水素透過量に大きく影響しないもの：プロパギルアルコール、ゼラチン、Zn。したがって水素透過量に対する添加剤の化学構造の差異については明確でない。また水素透過量と電着ニッケルの電流効率、格子定数および微視的格子歪との関係についても一義的関係は認められない。さらにいずれの添加剤を加えた浴の場合も水素透過電流は極大に達するが、その後急激に減少しないことから本電着ニッケルは多孔性が高いことがわかった。

#### 参 考 文 献

- 1) M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski, J. Electrochem. Soc., **110** 886 (1963).
- 2) S. Venkatesan, R. Subramanian and M. A. V. Devanathan, Metal Finish., May 1966, 50.
- 3) H. Zeilmaker, L. C. van den Boogaard und E. Barendrecht, Metaloberfläche, **31** 8 (1977).
- 4) J. P. Nityanandan and H. V. K. Udupa, Metal Finish., July 1973, 44.
- 5) J. P. Nityanandan, G. Prasanna and H. V. K. Udupa, Metal Finish., July 1974, 36.
- 6) N. V. Parthasaradhy, Metal Finish., May 1974, 88.
- 7) N. V. Parthasaradhy, Metal Finish., June 1974, 50.
- 8) H. Zeilmaker, Electrodepos. Surface Treat., **1** 109 (1972/73).
- 9) M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski, Proc. Roy. Soc., **A270** 90 (1962).
- 10) Y. Sakamoto and T. Morikawa, Denki Kagaku, **46** 463 (1978).
- 11) 例えば金属表面技術協会編, "金属表面技術便覧", p. 325 (1970) 日刊工業新聞社.
- 12) J. B. Nelson and D. P. Riley, Proc. Phys. Soc., **57** 160 (1945).