鉄めっき初期における発生水素量とめっき膜内部応力の評価

津 留 豊*, 川 本 実 加*

*九州工業大学 工学部 (〒804-8550 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1-1)

Evaluation of Internal Stress in Deposits and the Amount of Hydrogen Evolved at the Beginning of Iron Electroplating

Yutaka TSURU* and Mika KAWAMOTO*

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

An internal strain in deposits and amount of hydrogen evolved at the beginning of iron electroplating were evaluated, and the influence of hydrogen evolution on the internal strain was also discussed. The internal strain was measured using resistance wire type strain gauge put on the reverse side of copper electrode. On the other hand, the amount of hydrogen gas evolved during iron electroplating was *in-situ* evaluated from its buoyancy produced by hydrogen gas using electromagnetic balance.

The hydrogen evolved during iron electroplating influenced greatly on the formation of internal strain in iron deposits. Especially, a part of hydrogen codeposited with iron spontaneously leaked from the iron crystal to the outside, which caused an internal tensile strain in iron deposits. The measurement of buoyancy produced by the hydrogen gas using electromagnetic balance also enabled us to evaluate the amount of atomic hydrogen that incorporated in iron deposits during electroplating and then released after anodic dissolution of the iron deposits.

A large portion of hydrogen evolved at the beginning of the electroplating was included in iron deposits and the hydrogen content was ca 16 mol.% at current density of 30 mA/cm². However, after consecutive iron electroplating of only 1.3 C/cm² the hydrogen content in deposits decreased greatly to ca 5 mol.%.

Key Words : Iron Electroplating, Hydrogen Evolution, Hydrogen Absorption, Internal Tensile Stress, Buoyancy by Hydrogen

1. 緒 言

鉄およびその合金めっきは、概ね 150~500 Hv にも達する硬度を生かし、印刷鉛版のめっき、摩耗した鋼製品の補修、耐摩耗性が求められるアルミニウム合金の表面処理などに利用されてきた^{1),2)}。近年、このような鉄系合金めっき膜は、これら合金の磁氣的性質を利用して、ハードディスクなどの記録媒体およびヘッド材料として幅広く適用されている³⁾。

ところで、鉄およびその合金めっきでは、水素が発生するとともにめっき膜に大きな引張応力が生じる。これら引張応力は、めっき膜に亀裂およびめっき膜と素地間での密着強度の低下をもたらすとともに、膜の磁氣的性質にも大きな影響を及ぼす⁴⁾。一方、めっきにともなう水素発生とその共析および脱離は、鉄めっき膜の引張応力形成要因の 1 つであると考えられている⁵⁾。

本研究では鉄めっきとともに発生した水素が、めっき中に共析した後、その一部が脱離するなどの現象を繰り返すことで、めっき膜に引張応力をもたらすものと考え、共析水素の脱離とめっき膜の引張応力形成の関係を、めっき膜ひずみと微量水素ガス量の測定を通して、実験的に評価することを試みた。

2. 実験方法

使用しためっき浴を表 1 に示す。本溶液の 30℃における密度は、ピクノメータを用いた測定において、1.15 gcm⁻³であった。めっきは定電流電解法により浴温度 30℃無かく拌の条件で行った。試験電極には、真空中 350℃で 2 時間ひずみ取り焼き鈍しを行った後、50 v/v% リン酸溶液中で電解研磨した長さが 25 mm、幅が 8 mm で厚みが 0.4 mm の銅板を用い、対極には純度 99.9% の鉄板(㈱ニラコ製)を利用した。電位測定のための照合電極には Ag/AgCl sat.KCl 電極を使用した。めっき鉄量は、めっき膜を酸に溶解した後得られた溶液を用い、原子吸光分光分析装置(㈱日立製作所製 170-10 型)で評価した。めっき膜ひずみの測定は、裏面にひ

Table 1 Bath composition for iron electroplating.

Chemicals	Concentration(mol/dm ³)
FeSO ₄ ・7 H ₂ O	0.90
FeCl ₂ ・4 H ₂ O	0.21
NH ₄ Cl	0.37
pH	2.0

Solution density (g/cm³) : 1.153 at 30℃

ずみゲージ(株共和電業製 FKC-10-Cl-16)を貼った銅板電極と動ひずみ計(株共和電業製 DPM-613 B)を用いて実施した。鉄めっき膜の応力は、ひずみ測定で得られた膜ひずみを用い計算により評価した⁶⁾。計算では銅のヤング率に 12.3×10^4 MPa およびポアソン比に 0.34 を、鉄のヤング率に 21.3×10^4 MPa およびポアソン比に 0.28 をそれぞれ利用した⁷⁾。

発生水素ガス量は、30°Cの恒温器内に設置した電磁バランス式の水素ガス量連続測定装置を用いて測定した⁸⁾。このときの試験電極には、直径 10 mm の銅丸棒から切り出し、丸棒断面の 78.5 mm^2 を残し他を絶縁したものを用いた。この装置の原理は、鉄めっきにともない発生する水素ガスが、水平に設置した電極に浮力を与えることを利用したものである。水素ガス量の検出感度は、用いた天秤(株エー・アンド・デイ製 HX-100)の感度が $\pm 0.1 \text{ mg}$ であることから、めっき浴の密度 1.15 g cm^{-3} を用い、容積換算で $8.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$ であった。

3. 結果および考察

3. 1 めっき膜ひずみ

図 1 は、電流密度 30 mA cm^{-2} で得られた鉄めっき膜のひずみとその内部応力および流した電気量の関係を示す。図には電流遮断後、そのままめっき液に浸漬状態で得られた膜ひずみの変化をも示している。図から、めっき膜ひずみとその引張応力が、めっき厚みで概ね $1 \mu\text{m}$ に至るめっき初期に大きく増加すること、さらに電流遮断の後も増加することなどが分かる。Weil ら⁹⁾ は、めっき膜断面の電子顕微鏡による観察を通して、素地とめっき膜の結晶格子間に不整合がある場合、大きな応力がめっき膜に生じることがあると述べている。ここでも、めっき開始直後に膜ひずみの増加が認められたことから、銅素地とめっき鉄結晶格子間の不整合が、膜ひずみ形成およびその後の水素吸蔵と密接に関わっているものと考えられる。一方、Armyanov ら⁵⁾ は、めっき膜ひずみが図のように電流遮断の後でも増加する原因を、めっきの間に膜に共析した水素が、膜から徐々に脱離するためであると説

Fig. 1 Relationships between the internal strain in iron deposits and quantity of electricity during electroplating at current density of 30 mA cm^{-2} .

Fig. 2 Relationships between the internal strain in iron deposits, current density and quantity of electricity for electroplating.

明しており、同様の現象を他の鉄族金属のニッケルおよびコバルトめっきにおいても見いだしている。

図 2 は、電気量 2.6 C cm^{-2} までのめっき初期における膜ひずみと電流密度の関係を示す。図から以下のことが分かる。(1)めっき膜ひずみはめっき電流密度の増加とともに大きくなる、さらに(2)いずれの電流密度においても、めっき膜ひずみが電流遮断の後でも増加し、その程度はめっき電流密度が大きい場合ほど顕著となる。

ところで、電気量 2.6 C cm^{-2} めっき後の鉄量分析から得られた平均電流効率、電流密度 4, 6, 12, 20, 30 mA cm^{-2} において、それぞれ 66.4, 72.4, 82.8, 86.0, 87.7%と、いずれも 100%を下まわるものであった。このような結果は、めっきにともなう水素発生が、本溶液からの鉄めっき反応のメカニズムおよび膜ひずみ形成に密接に関わっていることを示唆する。

3. 2 水素発生電流密度と膜ひずみ

図 3 は、鉄めっきにおける水素発生のための分担電流密度と図 2 で得られた電流遮断直後の膜ひずみ(A)、および電流遮断から 10 分間放置後の膜ひずみ(B)の関係を示す。ただし、水素発生のための分担電流密度は、各々の電流密度に鉄めっきのための電流効率を乗じて得た値を、各々の電流密度から差し引いたものである。図から、(1)水素発生のための分担電流密度とめっき膜ひずみとの間には直線関係が成り立つ、また(2)水素発生電流ゼロへのめっき膜ひずみの外挿値は $4 \times 10^{-4} \%$ となることなどが分かる。とくに(2)の結果は、たとえば電流密度 30 mA cm^{-2} でめっき電気量 2.6 C cm^{-2} (めっき厚み概ね $0.7 \mu\text{m}$ に相当)において、水素発生が抑制できれば、その膜ひずみが電流遮断直後での値 $18 \times 10^{-4} \%$ の僅か 20%程度にまで減少することを示唆する。つまり、本鉄めっきにおける水素発生が、めっき膜の引張応力形成に大きく関与したことを示している。

3. 3 水素ガス発生と浮力

鉄は、水素発生のための過電圧が比較的小さく、また水素原子を吸収しやすくそして透過しやすい金属で知られる¹⁰⁾。Yoshimura ら¹¹⁾ は、鉄めっき中に発生した水素の一部が

Fig. 3 Relationships between the internal strain in iron deposits and partial current density for hydrogen evolution.
A : the internal strain at just current off,
B : the internal strain after 10 minute immersion of deposits

めっき膜に含有されて残り、その量はめっき電流密度、浴 pH および温度に強く影響されることを報告している。

図 4 は、電流密度 30 mAcm^{-2} で電気量 0.5 Ccm^{-2} における鉄めっきの間に生じた膜ひずみと発生した水素ガスに因って生み出された浮力の関係を示す。図中の Cathodic current off (a) がめっき電流の遮断、そして Anodic current on (b) が設定電位 -0.35 V (vs Ag/AgCl sat.KCl) におけるめっき鉄の電気化学的な定電位陽極溶解の開始を意味する。図から以下のことが分かる。(1)めっき電流遮断の後電極に浮力と引張ひずみが同時に生じたことから、めっき鉄に共析した水素の一部が自然に脱離して水素ガスが形成され、そしてこれと同時にめっき膜に引張ひずみが誘起される、および(2)めっき鉄が陽極溶解されることで、めっき膜ひずみは初期のゼロに向かうが、マトリックスのめっき鉄に共析の後、そのまま含有されていた水素が解放されることで電極に浮力が生じる。

表 2 は、図 4 と同様の測定を電流密度 30 mAcm^{-2} で各めっき電気量毎に行い、各電気量での鉄めっき量 ($Q(\text{Fe})$)、めっきにともない発生した水素ガスに因って生み出された点 a での浮力 ($B(\text{H}_2)$)、そしてめっき鉄に共析された水素が、

Fig. 4 Relationships between the internal strain in iron deposits and buoyancy by hydrogen gas bubble evolved during electrolysis. Electroplating current of 30 mA/cm^2 was turned off at point a and anodic dissolution of the iron deposit at -0.35 V vs. Ag/AgCl sat.KCl was started at point b.

その後脱離して生み出す点 a と点 c 間での浮力 ($B(\text{H}_{ab})$) の関係にまとめたものである。ただし、本測定ではめっき鉄から自然に脱離してくる水素による浮力と、めっき鉄を電気化学的に溶解することで遊離された水素に因って生み出された浮力の両者の区別が不十分であるので、これらを合わせたものを $B(\text{H}_{ab})$ として示している。表から、鉄めっき開始直後に発生した水素の大部分は、ガスとして系外に失われるよりも、マトリックスのめっき鉄内に吸蔵水素として留まることが分かる。

図 5 は、表 2 の結果を電流効率 ($C.E.$) に換算した後、めっき電気量と $C.E.(\text{Fe})$ 、 $C.E.(\text{H}_2)$ 、および $C.E.(\text{H}_{ab})$ の関係にまとめたものである。ここでは、液温 30°C で 1 気圧下の水素ガスに因って生み出された浮力 1 mg が、Faraday の法則から電気量換算で 6.7 mC の水素量に相当することを利用して。図から、鉄めっきにともない発生した水素の大部分は、めっき開始直後にマトリックスのめっき鉄内へ吸蔵水素として留まる。一方、鉄めっきの進展にともない水素発生が抑制されるようになり、めっき電気量が 0.6 C (めっき厚み概ね $0.1\mu\text{m}$ に相当) になると、めっき鉄内への吸蔵水素量は、全発生水素の約 50% にまで減少することなどが

Table 2 Relationships between quantity of electricity for iron deposition and buoyancy produced by hydrogen gas evolved during electroplating at current density of 30 mA/cm^2 .

$Q_{\text{total}}/\text{C}$	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
$Q(\text{Fe}) \times 10^2/\text{C}$	3.4	7.5	16.0	25.2	34.6	43.9	53.2	62.6	71.8	81.0	90.2
$B(\text{H}_2)/\text{mg}$	0.0	0.1	0.4	1.0	1.5	2.0	2.6	3.1	3.6	4.2	4.7
$B(\text{H}_{ab})/\text{mg}$	0.5	1.0	1.6	1.9	2.1	2.4	2.7	2.9	3.2	3.4	3.7

$Q(\text{Fe})$: Quantity of electricity for iron deposition,
 $B(\text{H}_2)$: Buoyancy (point a) by hydrogen gas evolved during electroplating,
 $B(\text{H}_{ab})$: Buoyancy (point a to point c) caused by hydrogen included in iron deposits.

Fig. 5 Relationships between current efficiency for hydrogen evolution, current efficiency for iron deposition and quantity of electricity during electroplating at current density of 30 mA/cm².

分かる。

図6は、流した電気量と電極電位および図5の吸蔵水素量(C.E. (H_{ab}))とめっき鉄量(C.E. (Fe))の値を用い計算された鉄めっき膜中の水素含有量(Cont.H_{ab}(mol%))の関係を示す。図から、(1)めっき鉄中の吸蔵水素量は、めっき開始直後に16mol.%程度と大きいものの、その後急速に減少して、めっき電気量1.0Cでは概ね5 mol.%に至る、(2)電極電位は、素地の影響を受けめっき開始直後に大きく分極して下に凸となるが、すぐに復極した後めっき電気量1.0Cまで徐々に分極して一定値に至ることなどが分かる。以上の結果は、銅素地とめっき鉄結晶格子間の不整合の影響とともに、図6のような水素吸蔵量の大きな変化が、図1でのめっき開始直後からめっき厚み1 μmに至るめっき初期の膜応力の大きな増加に、密接に関わっていることを示している。

4. まとめ

鉄めっきにおけるめっき膜ひずみのひずみゲージによる測定、および電磁バランス式天秤を用いた発生水素ガス量の測定を同時に行い、以下のことが明らかになった。

- (1) めっきにともなう発生水素ガス量および鉄めっき膜に吸蔵された水素量は、これらの水素が生み出す浮力を、電磁バランス式天秤を用い計測することで評価できる。
- (2) 鉄めっきにともない発生する水素は、めっき膜の引張応力形成に大きく関与する。とくに、鉄めっき膜中に共析した水素の膜外への脱離は、めっき膜に引張応力を誘起する。
- (3) めっきにともない発生した水素の大部分は、めっき開始直後にマトリックスのめっき鉄内へ吸蔵水素として留まるが、めっき厚み概ね0.1 μmになるとその吸蔵水素量は、全発生

Fig. 6 Relationships between average content of hydrogen included in iron deposits, electrode potential and total quantity of electricity during electroplating at current density of 30 mA/cm².

水素の約50%にまで減少する。

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
電流密度	mA/cm ²	1 mA/cm ² = 0.1 A/dm ²

(Received May 15, 2003 ; Accepted September 26, 2003)

文 献

- 1) 表面技術協会編；“金属表面技術便覧”，p. 428 (日刊工業新聞社, 1987)
- 2) 梶野正樹，鈴木憲一，三浦房美；豊田中央研究所 R&D レビュー, 33(4) 51 (1998)
- 3) 大橋啓之；電気化学および工業物理化学, 70, 884 (2002)
- 4) W. H. Safranek；“The Properties of Electrodeposited Metal and Alloys”, 2nd p. 195 (AESF, 1986).
- 5) S. Armyanov and G. S. Sotirova-Chakarova；*Metal Finishing*, 91(4), 59 (1993)
- 6) 津留 豊，中村吉博，高上僚一，細川邦典；電気化学および工業物理化学, 60, 780 (1992)
- 7) 幸田成康；“金属物理学序論”，p. 355 (コロナ社, 1977)
- 8) 津留 豊，織田怜美；表面技術, 53, 771 (2002)
- 9) H. Feigenbaum and R. Weil；*Plating and Surface Finishing*, 66, 64 (1979)
- 10) 吉澤四郎，鶴田孝雄，山川宏二；防蝕技術, 24, 511 (1975)
- 11) S. Yoshimura, S. Yoshihara, T. Shirakashi and E. Sato；*Electrochimica Acta*, 39, 589 (1994)