吸引流法によるニッケル高速電着の研究

沖 猛雄*, 尾崎 孝美**, 興戸 正純*

An Investigation on High Speed Electrodeposition of Nickel by Suction Flow Method

Takeo OKI*, Takayoshi OZAKI**, and Masazumi OKIDO*

The high-speed electrodeposition of nickel in a fundamental Watt bath was investigated using a device in which the electrolyte was moved up perpendicularly by a suction pump through a nozzle to the cathodic surface. This made it possible to obtain a normal deposit at current densities as high as 350A/dm^2 using one nozzle, and as high as 200A/dm^2 using three nozzles. It is considered that high speed deposition on large cathode areas is possible using this multi-nozzle suction flow method. Polarization behavior on the cathodic surface, electrolyte flow and other factors were investigated and discussed.

1. 緒 言

最近, 金属皮膜の持つ機能的因子そして経済性を目的とした電気めっきや, 精密成形法としての電鍍が注目されている。しかし, 現在の電着法ではめっき速度が通常 $1\mu\text{m/min}$ 程度であり, 溶融めっきや他の金属皮膜成形法に比べ遅く, 生産性向上の目的から電着速度を上げることが望まれている。

電着速度を上げるには, 電解液濃度を上げたり電解温度を上昇させる方法の他に, カソード表面上の電解液を強制流動させ拡散層を減ずる方法があり, すでに平行流法, ジェット流法が開発され実用化に至っているものもある^{1),2)}。ジェット流法では $200\sim 300\text{A/dm}^2$ の高電流密度での電着が可能とされているが, その適用は部分めっきに限られており, 電子部品など小さな材料に応用されているが, 一般の電鍍のような大きな材料への適用には問題がある^{3)~5)}。

本報においては, カソード表面の電解液をノズルを通して吸引し強制かく拌を行なわせる「吸引流法」(Suction Flow Method)を用いて, 電気めっきや電鍍に用途の多いニッケルを電着金属に選んで高速電着性能を調べた。

ニッケルの正常電着物が得られる最大電流密度と, 吸引流装置の形状, 溶液の流速等の関係について検討した。

さらに, 吸引ノズルの本数を増すことによる電着面積

の拡張の可能性について検討した。

2. 実験方法

2-1 電解装置

ニッケルの吸引流法による高速電着装置の基本型は図1に示すようなノズル1本を用いたものであり, カソード表面の電解液はノズルから吸引されることによりかく拌される。ノズルには本研究ではガラス管を用い, 電解液吸引部は塩化ビニール製のパイプを用いた。電解液は, マグネット式遠心ポンプによって強制循環させた。ノズル内の溶液の流速 (V_0) はニードルバルブにて, 浴温は恒温槽を用いて調整した。アノードには白金線 ($1\text{mm}\phi$) をガラス外壁にまきつけたものを, カソードにはバフ研磨仕上げ後脱脂を施した銅板 ($25\times 25\text{mm}$) を用いた。溶液の流れを図1のようにするために, カソード面の周囲は高さ 20mm の塩化ビニールパイプで側壁を設けた。これはカソード表面の溶液のかく拌を十分行なわせるためであり, またノズル数を増した場合, 他のノズルの側壁を考慮して液の流れ方がこのようになると考えられるからである。

電源には $120\text{V}-50\text{A}$ の直流電源 (中央製作所製, AB 10005C型) を用いた。

2-2 浴組成および電解条件

電解浴組成は, 硫酸ニッケル 240g/l , 塩化ニッケル 45g/l , ホウ酸 30g/l の標準ワット浴を使用した。浴温は 70°C , $\text{pH}4$ とした。

電解条件は, 電着物とカソードの銅板との密着性を良くするために, 電着初期に低電流密度 (25A/dm^2) にて 1450C/dm^2 (Ni 電着厚さ $5\mu\text{m}$ に相当) の電着を施した後, 所定の電流密度において 29000C/dm^2 (Ni 厚さ 100

*名古屋大学工学部 (〒464 名古屋市千種区不老町)
Fac. of Eng., Nagoya Univ. (Furou-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464)

**名古屋大学大学院 (同上)
Graduate School, Nagoya Univ. (ditto)

Fig. 1 Electrolytic apparatus for high speed deposition by the Suction Flow Method (a) and for measurement of polarization curve (b).

μm に相当)の電解を行ない、電着表面状態を観察した。

2-3 装置条件

電解装置条件としては、ノズルカソード間距離(h)、電解液のノズル内流速(V_0)、ノズル比(R_n)を変化させた。 R_n 値は、カソード面積からノズル外径面積を引いた面積 S_1 と、ノズル内断面積 S_2 との比とした。

$$R_n = S_1/S_2 \quad \dots\dots(1)$$

すなわち、電解液のカソード面上での流入面積と流出面積との比であり、 R_n 値が大きい程、1つのノズルで受け持つカソード面積が大きいことになる。

$h=3, 6, 9, 12\text{mm}$, $V_0=2, 4, 6, 8\text{m/s}$, $R_n=3.5, 11.1, 22.7$ に変化させた。 $R_n=3.5, 11.1$ の場合には内径 $5.5\text{mm}\phi$ 外径 $8\text{mm}\phi$ のガラス管を用い、カソード面は $20\text{mm}\phi$ を対象とし、 $R_n=22.7$ の場合は内径 $4\text{mm}\phi$ 外径 $6\text{mm}\phi$ のガラス管により $13\text{mm}\phi$ のカソード面を対象とした。

2-4 分極曲線

分極曲線はカソード位置をノズル直下点(center)と、ノズルから最も離れた点(edge)との2点についてそれぞれ測定した(図1)。

カソードにはバフ研磨仕上げした $1.75\text{mm}\phi$ のニッケル線を使用し、ルギン管とともに樹脂内に埋め込んだ。電位走査速度は 0.5V/s とし、電解装置条件による分極曲線の変化を測定した。

2-5 電着厚さ分布

電着後の試料をカソード中央部を通るように切断し、断面を顕微鏡観察して厚さ分布を測定した。厚さ分布 T_R は(2)式により表わし、カソード面の中心からの距離 r による T_R 変化を測定した。

$$T_R = r \text{ 点の電着厚さ} / \text{平均電着厚さ} \times 100 \quad \dots\dots(2)$$

3. 実験結果

3-1 電着物の表面状態

表1にノズルカソード間距離 h 、電解液のノズル内流速 V_0 、およびノズル比 R_n を変化させた時の電流密度と表面状態の関係を示す。電解液には、電着応力除去剤等の添加剤を加えていないため試料周辺部には若干の電着物のはがれがみられたが、この異常は無視して評価した。添加剤を加えた場合の効果については4-3に述べる。電着厚さは試料表面に異常がみられない場合は、 $100\mu\text{m}$ であり、電流効率ほとんど 100% であった。

h が $6, 9\text{mm}$ では 200A/dm^2 まで正常電着を示した。 h が 3mm ではカソード中央部は正常電着であったが端部にデンドライトが多くみられ、 h が小さい程カソード端部の電解液のかく拌はカソード中央部に比べ不十分になるといえる。

V_0 が大きくなればカソード表面のかく拌は良くなるため高い電流密度まで電着可能である。 V_0 が 8m/s では 350A/dm^2 まで正常電着が得られた。

R_n は小さい程高電流密度まで正常電着可能となる。つまり、ノズル内断面積を一定にすれば、カソード面積は小さい程、高電流密度まで正常電着が得られる。しかし、カソード面積を拡張するためノズル数を増やす場合には、 R_n を小さくする程ノズル数は増加させなければならない。

3-2 分極曲線

カソード位置をcenter部とedge部の2点で測定したカソード分極曲線を図2に示す。

電位を下げればカソード電流は増加し、 -2.5V 付近で急激な減少を示した。さらに電位を下げると電流はブレ

Table 1 Effects of nozzle height (h), flow rate in nozzle (Vo), nozzle ratio (Rn) and current density on appearance of deposits.

	h /mm				Vo /ms ⁻¹				Rn /-		
	3	6	9	12	2	4	6	8	35	11.1	22.7
Current density / Adm ⁻²											
400								⊙	○		
350			×	×				⊙		×	
300	×	×	⊙	⊙			⊙	○	○	⊙	×
250	○	○	○	○			○	⊙		○	×
200	○	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙	⊙	○	⊙	○
150	○			⊙	○	○	○	⊙			○
100	⊙			⊙	×	⊙	⊙		⊙		⊙
50		Vo = 7m/s Rn=11.1				⊙	h =9mm Rn=11.1				h =9mm Vo =7m/s

⊙ Normal

○ Almost normal

⊗ Pits

⊙ Burnt deposits

× Dendrite

を生じながら増加した。この電流の急激な減少は、水素ガス発生によりカソード有効面積が減少したためであると考えられる。そこで、水素発生直前の最大電流密度 (I_M) がニッケル電着の限界電流密度に相当すると考えられる。 h , V_o , R_n を変化させた場合の I_M 値を図3に示す。 Center 部では h が小さい程 I_M は大きくなり、 Edge 部では $h=9\text{mm}$ の場合に I_M は最大となった。 また、 center 部、 edge 部ともに V_o は大きい程、 R_n は小さい程、 I_M は大きくなる傾向を示した。

3-3 電着厚さ分布

図4に電着厚さ分布とノズル高さ h の関係を示す。本装置では吸引ガラスノズルが $r=0.28\sim0.4$ の位置にあり、 h を小さくする程ガラスノズルによってアノードとカソード中央部 ($r=0$) 間に流れる電流線が遮られるため、カソード中央部の電着厚さは薄くなる。 h が 3mm ではこの傾向を明らかに示しているが、 h を 9mm 以上にすればこの影響は小さく、ほぼ平滑な電着が得られた。

V_o , R_n の変化に対しては電着厚さ分布には顕著な傾向のちがいはみられなかった。

3-4 浴電圧

浴電圧はカソード電流密度の増加に伴いほぼ直線的に増加した。 $h=9\text{mm}$, $V_o=8\text{m/s}$, $R_n=11.1$ の場合、電流密度 100A/dm^2 の時の浴電圧は 13V , 400Ad/m^2 の時 44V であった。また、 V_o , R_n が大きい程、 h が小さい程、浴電圧は減少した。

4. 考 察

4-1 限界電流密度について

還元されるニッケルイオンのカソード面上への物質移動過程が問題となる場合を考えると、物質移動式は次の

Fig. 2 Cathodic polarization curves at high speed electrodeposition by suction flow method.

ように表わされる^{9)~10)}。

$$\text{Nu} = k R_e^n S_c^{1/3} \quad \dots \dots (3)$$

$$\text{Nu} \text{ (Nussent 数), } R_e \text{ (Reynolds 数), } S_c \text{ (Schmidt 数)}$$

はそれぞれ次のように表わされる。

$$\text{Nu} = ix / ZFD(C^* - C^\circ) \quad \dots \dots (4)$$

$$R_e = U^* x / \nu \quad \dots \dots (5)$$

$$S_c = \nu / D \quad \dots \dots (6)$$

ここで、 i : 電流密度、 x : 特性長さ、 U^* : 電極表面での電解液の流速、 ν : 動粘性係数、 D : 拡散定数、 C^* : バルク濃度、 C° : 電極界面濃度である。
 n は $0.5 \leq n \leq 1$ の定数であり、電解液の流れが層流の

Fig. 3 Effects of nozzle height (h), flow rate in nozzle (V_o), nozzle ratio (R_n) on maximum current density (I_M).

Fig. 4 Distribution of deposits thickness (T_R) vs. distance from nozzle center (r).

時は $n=0.5$, 乱流では $n>0.5$ となる。理論限界電流密度を i_l とすれば, (4)式は次のようになる。

$$Nu = i_l x / ZFDC^* \quad \dots\dots\dots (7)$$

$K = ZFDC^* \cdot k$ とおけば k は定数となり, i_l/k は次のように表わされる。

$$i_l/k = Re^n Sc^{1/3} \quad \dots\dots\dots (8)$$

h と V_o をそれぞれ変化させた場合, (8)式で表わされる i_l/k を求めると図5, 図6になる。この場合 $C^* = 1.1 \text{ mol/dm}^3$, $\nu = 0.587 \times 10^{-4} \text{ dm}^2/\text{s}$, $D = 1.2 \times 10^{-7} \text{ dm}^2/\text{s}$, $x=1$ を用いた。また電極表面上の流速 U^* は, 単位時間当りに流れ込む溶液の流量を図7に示す断面積 (BP_1 , CP_2 , AP_3) で割ったものをそれぞれ P_1 , P_2 , P_3 点の U^*

とした。 U^* は次のように表わされる。

$$U^* = \frac{hd_1^2 V_o}{(d_1+r)\{h^2+(d_1-r)^2\}} \quad (0 \leq r < d_1) \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$U^* = \frac{d_1^2 V_o}{2rh} \quad (d_1 \leq r < d_2) \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$U^* = \frac{hd_1^2 V_o}{(d_1+r)\{h^2+(r-d_2)^2\}} \quad (d_2 \leq r \leq d_3) \quad \dots\dots\dots (11)$$

図5より, いずれの n 値においても i_l/k は center 部では h の増加とともに減少し, edge 部では $h=6 \text{ mm}$ で最大を示している。これは分極曲線から求めた I_M が, $h=9 \text{ mm}$ 付近で最大を示すことや, 電着表面状態も $h=9 \text{ mm}$ の場合が高電流密度まで正常電着を示したことと一致する傾向である。

つまり, ノズル高さ h は小さすぎても, また, 大きすぎてもノズルから離れた場所での電解液のかく拌はノズル直下に比べ小さくなり, 陰極表面全体のかく拌は有効に起こらないといえる。

V_o が増加すると図6よりかく拌効果は増大し, また図3にみられる分極曲線の結果からも増大するといえる。実際の電着状態においても同様の傾向がみられ(表1), V_o を大きくすることは正常電着域を増大させるのに明らかに有効であるといえる。

R_n については, R_n 値が小さい程正常電着域が増し, これは分極曲線および実際の電着状態からの結果と同様の傾向を示した。

4-2 アノード材および電着応力除去添加剤

アノード材には白金を使用した他に溶性アノードとしてニッケルの使用が考えられる。溶性アノードの場合にはアノードが溶解するために装置形状が変化する。ノ

Fig. 5 Relation between i_l/K and nozzle height (h).

Fig. 7 Illustration of cross section near the cathode surface.

ズル上方に大型アノードを設置した場合は浴電圧が大きくなり、オーム損による液温の上昇が起こる。ノズル本体を溶性アノードにして常にアノードとカソード間距離を一定に保つようにしても、アノードの溶解が均一ではない点に問題がある。特に、溶性アノードの場合には電着物中へのアノードスライムの巻き込みが起こり適当ではないといえる。

添加剤が浴中にないために起こる電着物のはがれについては、サッカリンナトリウムを添加した場合について検討した結果、はがれは生じなくなり内部応力は除去できた。通常の電着速度においては、0.5～2g/l 程度の添加量のものが多く使用されている。高速電着では、200 A/dm² において0.1g/l の添加量で正常な電着物を得られたが、300A/dm² においてはデンドライトが生じた。つまり、高流速になる程添加剤の吸着が良く起こり、ニッケル電着時のサッカリンの効果から考えて、高速電着法においては添加剤は少量でよいことが推定される。この点についてはさらに検討が必要であると考えられる。

Fig. 6 Relation between i_l/K and flow rate in nozzle (V_0).

Fig. 8 Distribution of deposits thickness at $h=6\text{mm}$, $V_0=2\text{m/s}$, $R_n=3.5$ and current density= 200A/dm^2 with three nozzles.

4-3 陰極面積の拡張

実際の広い面での高速電着のために、陰極面積を拡張した。図8に示すような3本のガラスノズルを用いカソードを正三角形として電着を行なった結果、200A/dm² の電流密度において正常な電着物を得ることができた。電着物の厚さ分布については、三角形の頂点付近では溶液がかく拌が十分に行なわれずデンドライト状になり厚さが増加しているが、その他の部分ではほぼ平滑となっ

ている。ノズル数をさらに増やしたマルチシステムにおいては、カソード面積の拡張が可能であり、1本のノズルを使用した際にみられる edge 部での不十分にかく拌もノズル数を増やせば十分に行なわれるため平滑性は良くなると考えられる。

吸引流法に対しジェット流のように溶液をノズルから吸き出す方法が考えられるが、ジェット流の場合は溶液がカソード表面上で衝突し合い、背圧を生じめっき液の抵抗が増大して流速の損失が大きくなる。つまり、マルチシステムの場合は吸引流法が適していると考えられる。吸引流法においてもノズル以外の場所では溶液がカソード面に衝突する挙動を示すが、ノズルから溶液を強制吸引することによってノズル内が減圧され、スムーズな溶液の流れが進行するものと考えられる。

本報に使用した装置においては浴電圧、電力消費量について、またアノードの配置法についてさらに検討する必要がある。長時間の電解には、浴温、浴組成、pH、さらにノズル高さのコントロールを行なう必要がある。

5. 結 論

1) 1本のガラスノズルによる吸引流法では、ノズルと陰極間距離：9mm、ノズル内流速：8m/s、ノズル比：11.1の条件では、電流密度が350A/dm²において平滑な正常電着が得られた。

2) 電着物の表面平滑性に及ぼす因子については、ノズルとカソード間距離は9mmにおいて、ノズル内流速は大きい程、ノズル比は小さい程、高電流密度域まで正常電着物を得ることができる。

3) カソード分極曲線と物質移動の計算式から求めた各因子の効果は2)と一致した結果を示し、分極挙動から求めた最大電流密度 I_M と正常電着可能な最大電流密

度との間にはほぼ一致した傾向がみられた。

4) 本報においては絶縁性のガラスノズルを用いたため、カソード中央部の電流がノズルによって遮られ、電着厚さが中央部で薄くなった。しかし、ノズルをカソードから9mm以上離せば平滑な電着が得られた。

5) 吸引流法による高速電着では、ノズル数を増すことでカソード面の拡張が可能である。

(昭和58年3月、本協会第67回学術講演大会にて発表)

(1984-4-11 受理)

本論文中的非 S I 単位 of S I 単位に対する換算表

量	単位記号	S I 単位に対する換算率
電流密度	A/dm ²	1A/dm ² =10 ⁻² A/m ²
電荷密度	C/dm ²	1C/dm ² =10 ⁻² C/m ²
速 度	μm/min	1μm/min=1.67×10 ⁻⁸ m/s
濃 度	g/l	1g/l=1kg/m ³
長 さ	mm, μm	1mm=10 ⁻³ m, 1μm=10 ⁻⁶ m

文 献

- 1) U.S. Patent, 3276983 (1966)
- 2) 特公 昭49-24775, 昭58-37189, 昭57-210990
- 3) 川崎元雄, 水本省三; 金表誌, **21**, 119 (1970)
- 4) 川崎元雄, 水本省三, 繩舟秀美; 金表誌, **24**, 196 (1973)
- 5) G.L. Schnable and W.M. Liken, *Electrochem. Tech.*, **1**, 203 (1963)
- 6) 吉沢四郎; 電気化学, **25**, 584 (1958)
- 7) 川崎元雄; 金表誌, **27**, 355 (1976)
- 8) 川崎元雄; 金表誌, **26**, 208 (1975)
- 9) 星野重夫, 呂成辰; 金表誌, **21**, 263 (1972)
- 10) 星野重夫; 金表誌, **26**, 302 (1975)