



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高速ニッケル電鍍加工に関する研究 : 流動電解液流速の電着応力におよぼす影響について
Author(s)	山本, 正興; Yamamoto, Masaoki; 佐藤, 敏一 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 78, 25-31
Issue Date	1976-02-16
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41334
Type	departmental bulletin paper
File Information	78_25-32.pdf



高速ニッケル電鍍加工に関する研究

— 流動電解液流速の電着応力におよぼす影響について —

山本正興 佐藤敏一

(昭和50年6月30日受理)

Study on High Speed Nickel Electroforming

— Effects of Flow Speed of Electrolytes on Internal Stress
of Electroformed Nickel —

Masaoki YAMAMOTO Toshikazu SATO

(Received June 30, 1975)

Abstract

The purpose of this paper is to investigate the effects of flow speed of flowing electrolytes on internal stress of high speed electroformed nickel with high current density and practical limiting current density. The high speed nickel electroforming is carried out with the flowing electrolyte method at high current density. As the electrolyte, Watt's bath, Watt's bath with saccharine and nickel sulfamate bath are used. The results obtained are as follows;

- 1) The practical limiting current density is raised by increasing the flow speed of electrolytes.
- 2) Using Watt's bath with saccharine and nickel sulfamate bath, high current density can be used at low flow speed of electrolyte.
- 3) Considering the cleaning effect and cooling effect of flowing electrolyte, the effects of flow speed of the electrolyte on the stress of high speed electroformed nickel can be explained.

1. 緒 言

流動電解液方式によりニッケルの高速電鍍加工の可能性について前報¹⁾において報告した。その結果では、高電流密度によるニッケルの高速電鍍加工は十分可能であり、特に電解液の液温を高くすることにより、十分実用に耐えうる低電着応力の高速電鍍ニッケルを得ることが明らかとなった。特に電流密度の値は従来使用されてきたものの10倍~20倍の値を使用しうることが明らかとなった。前報においては上記の諸特性に対する主として電解液温度の影響について検討した。本報においては流動電解液方式により高電流密度によるニッケルの高速電鍍加工をおこなう、その場合の液流速の主として電着応力に対する影響を検討することを目的とした。

2. 実験

使用した実験装置、電着応力測定方法は前報の場合と同じである。電解液も前報と同じく、ワット浴、ワット浴に応力減少剤としてサッカリンを添加したもの、およびスルファミン酸ニッケル浴を使用した。組成を表1に示す。液流速の制御は流速に応じて内径の異なるプラスチック製のバルブを導管途中に装入することによりおこなった。電解液の温度はいずれの電解液についても 60°C とした。使用した液流速は陰極表面流速として約 $1\text{ m/s}\sim 6\text{ m/s}$ である。

表1 電解液組成 (g/l)

薬品	浴名	ワット	ワット+サッカリン	スルファミン酸ニッケル
$\text{NiSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$		350	350	
$\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$		45	45	5
H_3BO_3		30	30	40
$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$				600
サッカリン			0.1	

3. 実験結果および検討

3.1 実用上の電流密度の上限と流速の関係

前報¹⁾においても述べたように、ニッケル電鍍加工における電着応力の存在は原則として有害であり、小さい程望ましい。実際には目的によって電着応力の許容限度を決め、電鍍条件を操作することにより電着応力が許容限度内になるようにする。したがって電着応力の大きさによって実際に使用できる電流密度が決定される。このような電流密度の上限は電気化学的な限界電流密度よりは小さいが、それにかなり近い値まで使用できることが明らかにされている¹⁾。電着応力の上限を設定した場合の電流密度の上限と流速の関係を図1~図3に示す。図1はワット浴、図2はワット浴にサッカリン添加、図3はスルファミン酸ニッケル浴の場合である。ワット浴およびスルファミン酸ニッケル浴の場合には流速増加にともない実用的な意味での電流密度の上限は上昇し、ワット浴では電着応力の上限を 20 kg/mm^2 とした場合、流速 4 m/s 以上あれば電流密度は 120 A/dm^2 まで使用可能であり、スルファミン酸ニッケル浴では電着応力の上限を 5 kg/mm^2 とした場合、ワット浴とほぼ同じく流速 4 m/s 以上であれば電流密度は 120 A/dm^2 まで使用可能

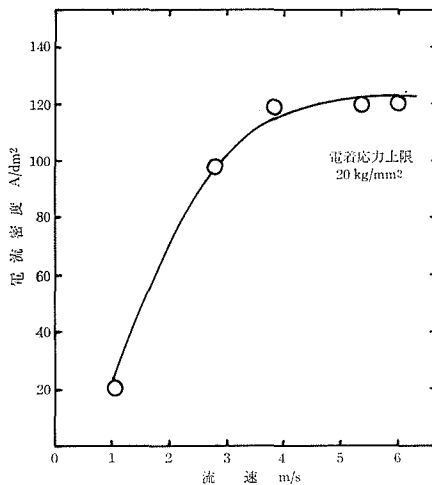


図1 実用上の電流密度の上限
—ワット浴—液温 60°C

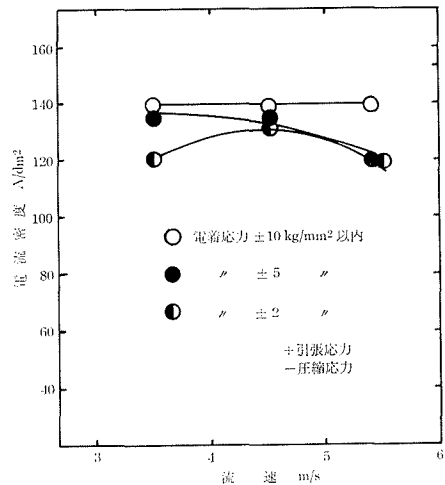


図2 実用上の電流密度の上限
—ワット浴+サッカリン
0.1 g/l—液温 60°C

である。スルファミン酸ニッケル浴のワット浴に比較した場合の大きな利点は低電着応力を示すと同時にそのための実用上の電流密度の上限が、図3に示すように低い流速においても高い値（図3で流速0.8 m/s 電流密度の上限 80 A/dm²）を示すことである。ワット浴に応力減少剤としてサッカリンを添加した場合、本実験の条件の流速範囲では電流密度の上限として120 A/dm²~140 A/dm²が使用できる。

3.2 電着応力と流速，電流密度の関係

電着応力と電流密度の関係を流速をパラメータとして図4~図6に示す。図4はワット浴，図5はワット浴に応力減少剤としてサッカリンを添加した場合，図6はスルファミン酸ニッケル浴の場合である。

ワット浴の場合には流速2.7 m/s~5 m/sの範囲においては電流密度の変化にともなう電着応力の大きな変化は認められず，電着応力は引張応力で15 kg/mm²~20 kg/mm²である。本実験のワット浴についての最低流速1.1 m/sおよび最高流速6 m/sの場合に電着応力は他の流速の場合に比較して低く，10 kg/mm²~18 kg/mm²である。

ワット浴に応力減少剤としてサッカリンを添加した場合，電着応力は流速の変化にほとんど関係なく電流密度増加にともない圧縮応力の状態からしだいに引張応力の方向への変化を示し，電流密度100 A/dm²~120 A/dm²で電着応力はほぼ0 kg/mm²，それ以上の電流密度において引張応力の状態となる。電着応力が流速にほとんど影響されないということは実際作業にあたり電鍍母型上において流速に多少の相違があっても電着応力の大きな変化がないことを意味するものであり，大きな利点となりうる。

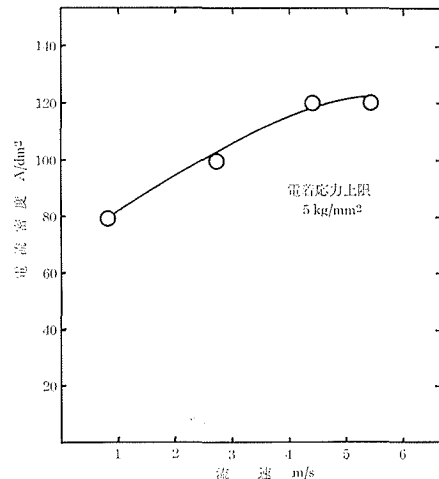


図3 実用上の電流密度の上限
—スルファミン酸ニッケル浴—液温60°C

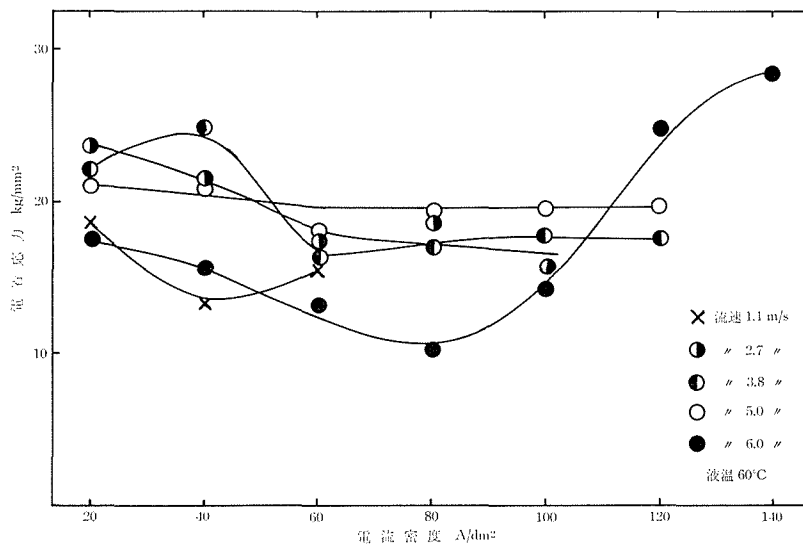


図4 ワット浴における電着応力と電流密度の関係

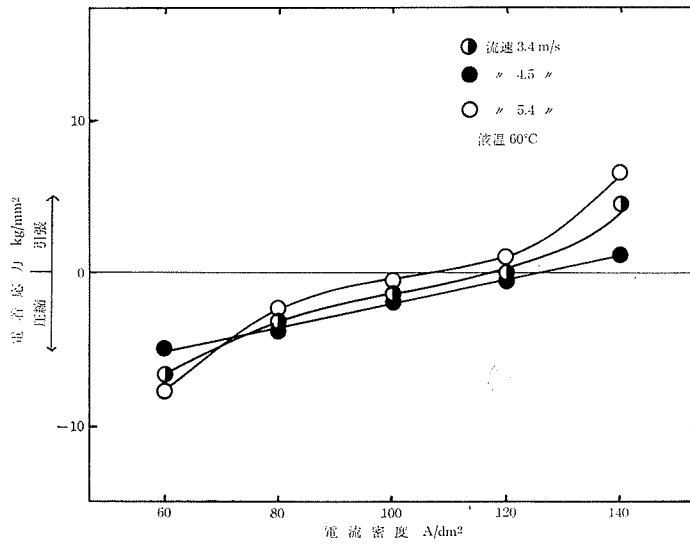


図5 ワット浴+サッカリンにおける電着応力と電流密度の関係

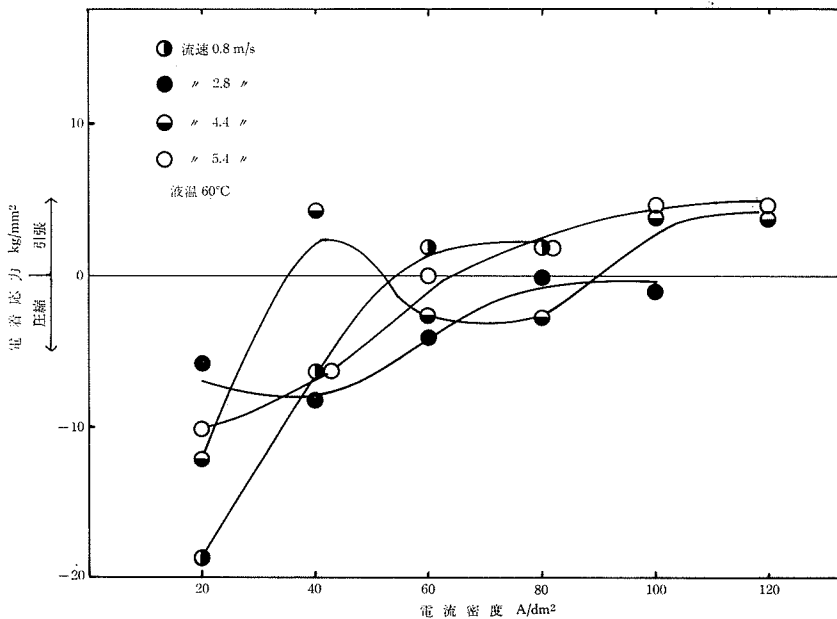


図6 スルファミン酸ニッケル浴における電着応力と電流密度の関係

スルファミン酸ニッケル浴の場合、電流密度変化にともなう電着応力の変化はいずれの流速においても電流密度増加にともない圧縮応力の状態からしだいに引張応力の方向への変化を示し、本質的な変化の様相はワット浴にサッカリン添加の場合と類似したものといえる。スルファミン酸ニッケル浴の場合には本実験の条件下ではいずれの流速においても電流密度 $60 \text{ A/dm}^2 \sim 120 \text{ A/dm}^2$ のかなり広い範囲の電流密度にわたり $\pm 5 \text{ kg/mm}^2$ (+は引張応力、-は圧縮応力) 内の電着応力を示し、実用的意味において十分低い電着応力を得ることができる。

本実験の基本的な方法である流動電解液の電極反応に与える影響について検討する。電極表面を流れる電解液は陰極(母型)の電気化学的反応界面近傍に発生した水素をはじめとする電着

応力発生原因物質¹⁾を積極的に除去する作用(清浄作用)と高電流密度により発生した多量のジュール熱による電気化学的反応界面の温度上昇を抑制する作用(冷却作用)²⁾をもつものと考えられる。清浄作用は流動する電解液により薄くなった拡散層を通して電解液の沖合への電着応力発生原因物質の拡散を助長するが、これは拡散層の厚さが小さくなれば、すなわち流速が大きくなれば効果も大きくなる。したがって電着応力は低下の傾向を示すものと考えられる。冷却作用の効果も流速が大きいかほど大きくなり電極反応界面近傍のジュール熱による温度上昇は抑制される。流速の小さい場合に電極反応界面近傍の温度は上昇の傾向を示すものと考えられ、電解液温度を上昇させた場合と同じ効果をもたらすことになり、そのため前報¹⁾で述べた理由により電鍍ニッケル中に固溶する水素量が少なくなるため電着応力は低下の傾向を示すものと考えられる。また電極反応界面近傍の温度上昇は水素をはじめとする電着応力発生原因物質の拡散能力を高めることにもなるから、これらの物質の電解液沖合への拡散は容易となり、電着応力低下の傾向を助長する。以上の考え方は図7に示したワット浴の場合の電着応力と流速の関係(電流密度をパラメータとして示した)に認められる。すなわち流速の小さい場合(1.1 m/s)には電極反応界面近傍の温度上昇のため電着応力は低く、流速が増すとともない冷却作用効果があらわれて電着応力は増加の傾向を示す。さらに流速が増すと冷却作用による電着応力増加の傾向よりも清浄作用効果の方が優勢となり電着応力は低下の傾向を示し、流速の大きい場合(6 m/s)に清浄作用効果が顕著にあらわれている。図7において、電流密度の小さい場合(20 A/dm², 40 A/dm²)と大きい場合(80 A/dm², 100 A/dm²)を比較した場合、電流密度の小さい場合の方がいずれの流速においても電着応力は高く、電流密度の高い場合の方が電着応力は低い。このことは高電流密度によるジュール熱の発生が電着応力に大きく影響することを示すものである。電極反応界面近傍の温度上昇については星野、呂らの報告²⁾がある。それによると電極反応界面の温度上昇は電解液の流れが層流の場合には次式で示されるとしている；

$$\Delta t = K \cdot i\eta / \sqrt{u}$$

ここで Δt : 温度上昇度, K : 電解液の物性値および装置により定まる定数, i : 電流密度, η : 過電圧, u : 流速である。この式で $i\eta$ は電極単位面積で発生するジュール熱であり、星野らのデー

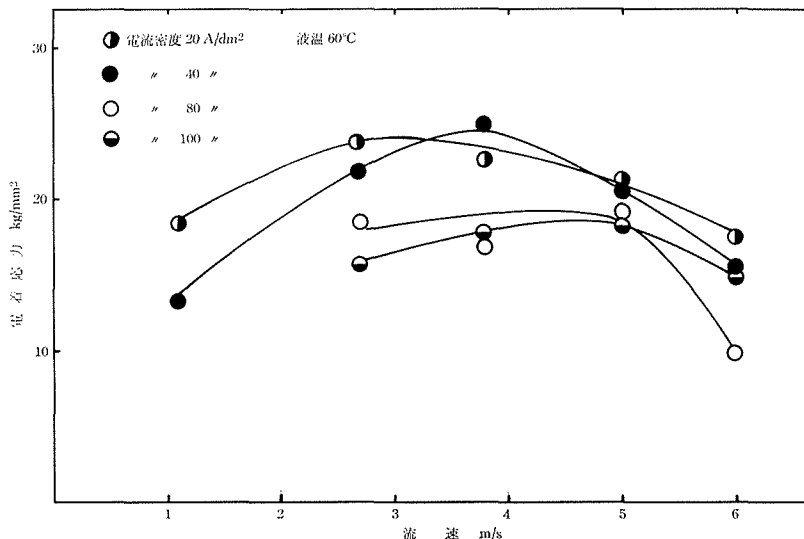


図7 ワット浴における電着応力と流速の関係

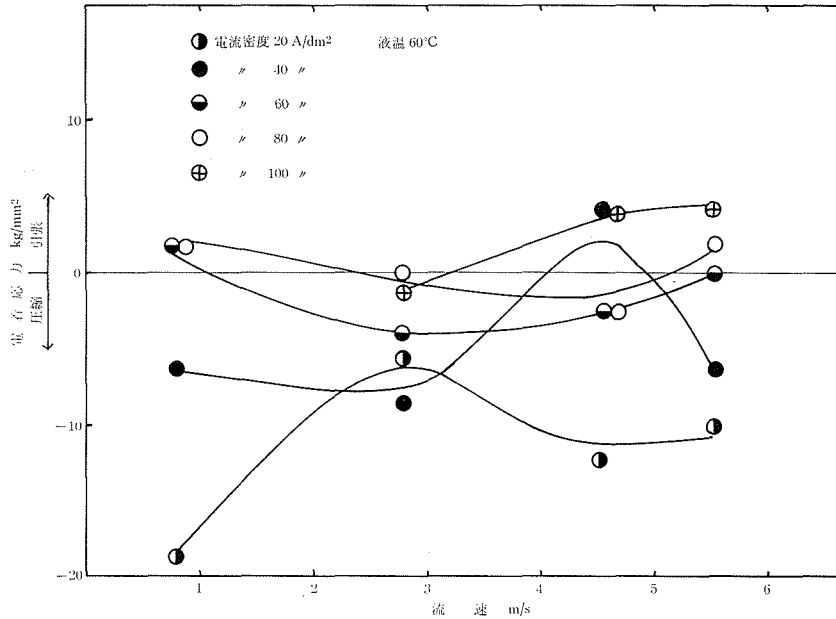


図8 スルファミン酸ニッケル浴における電着応力と流速の関係

タに基づき、 Δt 、すなわち温度上昇を本実験の場合について計算すると、冷却作用の最も大きい場合の流速 6 m/s、ジュール熱発生量の最も少ない電流密度 20 A/dm² の場合には、 $\Delta t \approx 1^\circ\text{C}$ 、冷却作用の小さい低流速 2.7 m/s、ジュール熱発生量の大きい高電流密度 100 A/dm² の場合には、 $\Delta t \approx 20^\circ\text{C}$ となり、本実験のように流動する電解液中における電鍍でも、高電流密度によるジュール熱の発生により流動電解液の冷却作用を考慮しても条件によっては電極反応界面近傍の温度は電着応力に影響を与えるに十分だけ上昇すると結論できる。ニッケルの電着時の静止浴における電極表面の温度上昇³⁾ は電流密度 10 A/dm² でも 1°C 以下であることもこのことを裏付けるものである。図8にスルファミン酸ニッケル浴の場合の電着応力と流速の関係を電流密度をパラメータとして示す。スルファミン酸ニッケル浴の場合にはワット浴の場合に比較して一定電流密度では流速の影響は大きくないが、これは前報¹⁾において述べたように、電着応力に大きく影響を与えるスルファミン酸イオンの陽極反応生成物で応力減少剤と同じ機能を持つアゾ・ジ・スルホネイトイオンが電極反応に関与し、イオンを電鍍ニッケル中に含有させることにより電着応力を圧縮方向に変化させるためであり、その影響のし方が流速に大きく影響されないプロセスをたどるものと考えられる。これはまたワット浴にサッカリンを添加した場合にもあらわれており、応力減少剤等の有機化合物の添加は電着応力の発生の機構に大きく影響することを意味するものである。

4. 結 言

- 1) 流動する電解液の流速を大きくすることにより実用上の電流密度の上限を大きくすることができる。
- 2) ワット浴ではいずれの流速においても電着応力は引張応力で 10 kg/mm²~30 kg/mm² である。スルファミン酸ニッケル浴では電流密度 60 A/dm²~120 A/dm² において流速のいかんにかかわらず $\pm 5 \text{ kg/mm}^2$ (+は引張, -は圧縮) 以内の電着応力を示す。ワット浴にサッカリンを添加

した場合、いずれの流速においても電流密度 $100 \text{ A/dm}^2 \sim 120 \text{ A/dm}^2$ で電着応力はほぼ 0 kg/mm^2 となる。

3) ワット浴における電着応力の流速による変化は、流動する電解液の清浄作用と冷却作用、および高電流密度によるジュール熱の発生と電極反応界面近傍の温度上昇を考慮することに大略説明できるが、スルファミン酸ニッケル浴とワット浴にサッカリン添加した場合には応力減少剤は電着応力の発生機構に強く影響するものと考えられ、ワット浴単独の場合のように流動電解液の清浄作用、冷却作用では電着応力と流速の関係は説明できない。

文 献

- 1) 山本正興, 佐藤敏一: 高速ニッケル電鍍加工に関する研究—液温の電着応力におよぼす影響について—, 北海道大学工学部研究報告 77 号 (1975).
- 2) 星野重夫, 呂 戊辰: 層流域における電極表面の温度上昇, 金属表面技術, Vol. 25, No. 9 (1974).
- 3) 星野重夫, 呂 戊辰: 静止浴における電極表面の温度上昇, 金属表面技術, Vol. 24, No. 10 (1973).