HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	高速電鋳ニッケル中に含有される水素の引張り電着応力に対する影響
Author(s)	山本, 正興; 山下, 博史; 井上, 肇 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 120, 45-52
Issue Date	1984-03-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41868
Type	departmental bulletin paper
File Information	120_45-52.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第120号（昭和59年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 120 (1984)

高速電鋳ニッケル中に含有される水素の引張り電着応力に対する影響

山本正興　山下博史*　井上肇**
木本美津男***　佐藤敏一

（昭和58年11月30日受理）

Effects of Hydrogen Contained in High Speed Electroformed Nickel on Stresses in the Nickel in Tensile State

Masaoki YAMAMOTO, Hiroshi YAMASHITA, Hajime INOUE,
Mitsuo KIMOTO and Toshikazu SATO

(Received November 30, 1983)

Abstract

High speed nickel electroforming can be carried out by flowing electrolyte with a high current density. The electroformed nickel from normal Watt's electrolyte has toughness but has a demerit of high internal stress in tensile state as compared with sulfamate nickel electrolyte. Practically low internal stress are observed in the nickel electroformed by some high current densities and modulated currents. The detailed generation processes of the internal stress are not revealed, however, hydrogen contained in the nickel is considered as a fairly effective origin in tensile state.

In this paper, it is determined whether the hydrogen contained in the high speed electroformed nickel contributes to the origin of the internal stress in tensile state by means of quantitative analysis of hydrogen. Internal stress in a tensile state decreases as the hydrogen content increases. After aging at room temperature, the hydrogen content decreases but the stress and hardness increase. From these results, the hydrogen discharge from the electroformed nickel contracts the lattice of the nickel crystal, and as a result tensile stress occurs.

1. 緒　　言

スルファミン酸ニッケル液を電解液として使用した場合の電鋳ニッケルは低い電着応力を示すが，0.01%以上含有されるイオウのため，硫酸ニッケルを主成分とするワット浴使用の場合に比較して耐熱性が劣る[1]。ワット浴に応力減少剤添加の場合も低電着応力となるが，イオウが含有されるため著しく靱性が低下する。ワット浴単独使用の場合，電鋳ニッケル中に含有されるイオ

精密工学科　精密加工学第二講座
*日本オイルシール
**住友電気工業
***三菱電機

ウは少なく，靱性低下の欠点はない。このため多少の電着応力の存在が許容されるような形状の電鋳加工品で，靱性あるものを必要とする場合にはワット浴単独使用の場合が多くなってきた。ワット浴を使用してイオウ含有量を低くし，かつ低い電着応力のニッケル電鋳加工の開発がなされるならば，ニッケル電鋳加工の応用範囲も拡大されるものと考えられる。さらに流動電解液方式により高電流密度を適用しての高速電鋳加工への応用も有用なものとなりうる。

低電着応力のニッケル電鋳加工をおこなうために応力減少剤添加の他に変調電流の使用が提唱されている。直流に交流を重畳した変調電流使用により電着応力が軽減されることは報告[2]されている。その原因については十分検討されていないが電着ニッケル中に含有される水素量が少なくなるためと推定されている[2]。

本研究においては，硫酸ニッケルを主成分とするワット浴使用の場合の電鋳ニッケルの引張り状態の電着応力の発生原因の一つとして考えられている含有水素に注目して，直流および変調電流を使用して得られた電鋳ニッケルの電着応力と含有される水素量との関係を検討した。

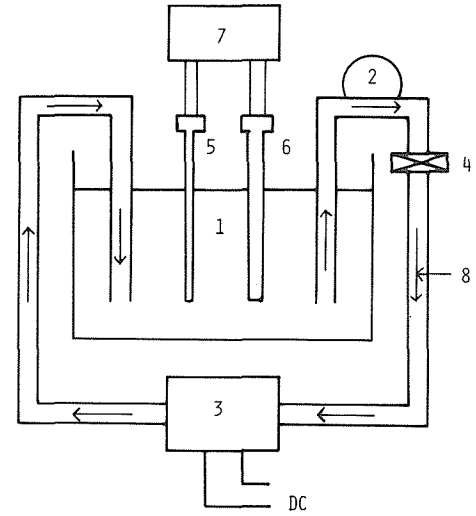
2. 実　験　方　法

2.1　電解液

本研究で使用した電解液組成を表1に示す。所定の組成に調製後，低電流密度（0.1 A/dm^2）で電解処理により金属不純物の除去，活性炭処理による有機不純物の除去およびろ過による不溶性不純物の除去をおこなった。液量は20 ℓ である。

Table 1　Composition of electrolyte

$NiSO_4\ 6H_2O$	$NiCl_2\ 6H_2O$	H_3BO_3	pH	Temperature of electrolyte
330g/l	45g/l	30g/l	4.0−4.5	60℃



1 Electrolyte
2 Pump
3 Electroforming cell
4 Flow control
5 Thermo regulater
6 Heater
7 Relay
8 Flowing electrolyte (5.4 m/s on the substrate)

Fig.1　Shematic diagram of experimental apparatus.

2.2　電解装置

本研究では電解液を強制的に両極に対し平行に流す方式により高電流密度を使用できるようにした[3]。実験装置概要を図1に，電鋳セル部を図2に示す。極間距離は10mmで，この間を電解液を平行に送る。電鋳基板は市

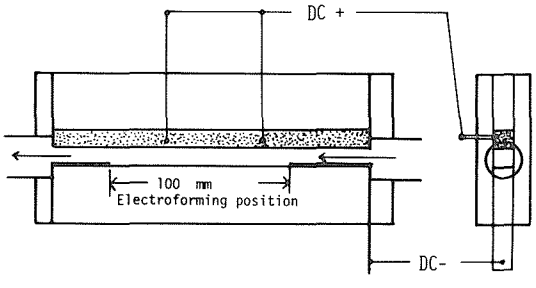


Fig.2　Electroforming cell

販の厚さ0.4mm圧延銅板を10mm×210mmに切断し電鋳部分を10mm×100mmに設定した。陽極には電解ニッケルを10mm×10mm×150mmに切り出しセル中に装着した。電鋳ニッケルの厚さは200μm～300μmである。

2.3　電着応力測定

本研究では電鋳基板をrigid strip contractmeter[3]として利用することにより電着応力を測定した。電着応力による電鋳基板の変形を半径Rの円の円弧に相当するものと仮定して，次式[4]により電着応力σを計算した。引張り状態の電着応力とは電鋳ニッケルを収縮させるような応力である。

$$\sigma=\frac{1}{R}\left\{\frac{E_2}{2}(t_1+t_2)+\frac{t_1^3+(E_2/E_1)t_2^3}{6t_1t_2\dfrac{t_1+t_2}{E_1t_1+E_2t_2}}\right\}$$

ここで，σ：電着応力，t_1：電鋳基板厚さ，t_2：電鋳ニッケル厚さ，E_1：電鋳基板の弾性率（本研究では圧延銅），E_2：電着金属の弾性率（本研究ではニッケル）。

2.4　変調電流

本研究において一部変調電流を使用した。変調電流は直流に対して正弦波電流，矩形波電流を重畳したものである。変調電流発生のための回路図を図3に示す。重畳する電流の波形，周波数を信号発生器側で，直流成分，重畳電流成分を増幅型電源側でコントロールできる。図4に変調

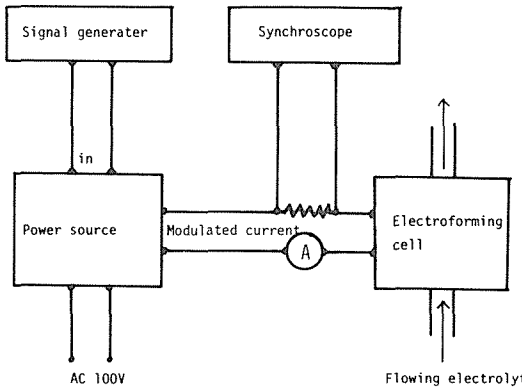


Fig.3　Power source of modulated current by superimposing sine and rectangular currents to direct current.

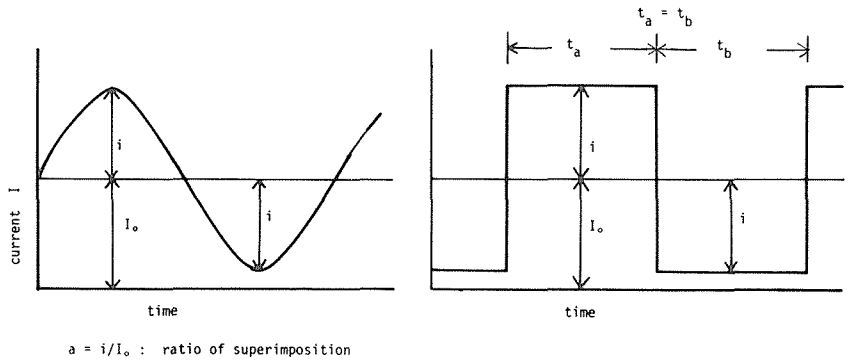


Fig.4　Shape of modified current by superimposing sine and rectangular current.

電流波形を示す。I_0は直流成分であり，電着量を決定する。重畳比は，$a = i/I_0$で定義され，今回はa=0.5～0.8とした。極性の逆転はない。

2.5　電鋳ニッケル中の水素含有量測定

電鋳ニッケル中に含有される水素の定量分析は真空加熱抽出法によった。昇温速度20℃/minで500℃まで昇温し，この温度に10分保持した。放出された水素による一定容量容器の圧力変化をピラニーゲージで測定し，水素量を計算した。ピラニーゲージにより感知される気体は水素であることを質計分析計により確認した。図5に電鋳ニッケル中に含有される水素の定量分析装置を示す。

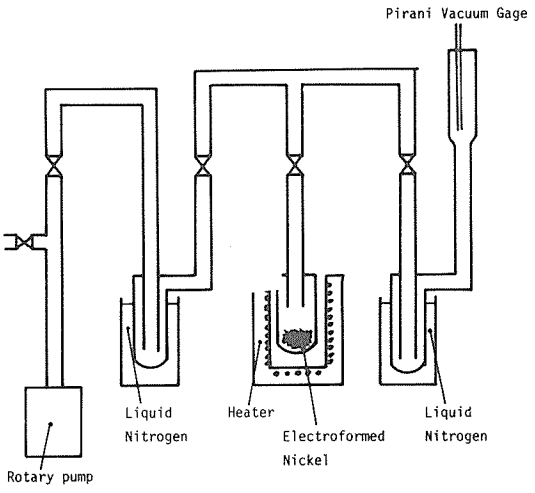


Fig.5　Shematic diagram of hydrogen analysis contained in electroformed nickel.

3. 実　験　結　果

3.1　電着応力に対する変調電流の効果

電着応力と変調電流の周波数の関係を図6に示す。正弦波重畳の場合，いずれの平均電流密度

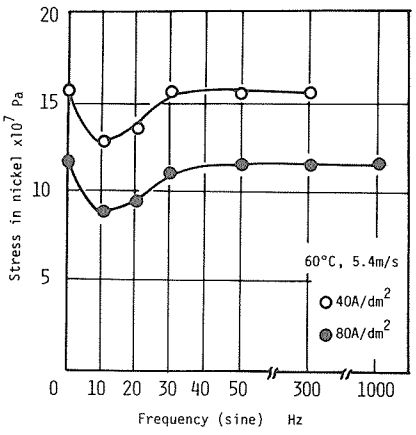


Fig.6(a)　Relation between stress in nickel and frequency... superimposed sine.

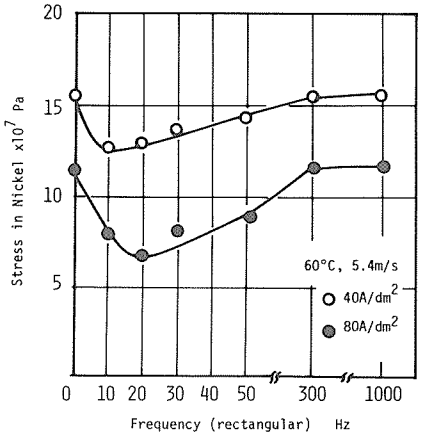


Fig6.(b)　Relation between stress in nickel and frequency... superimposed rectangular.

の場合も，周波数10HZにおいて電着応力は最低値を示し，以後周波数増加にともない増大し30HZ以上の周波数において直流の場合にほぼ等しくなる。矩形波重畳の場合，周波数10～20HZにおいて電着応力は最も低くなり，以後正弦波重畳の場合と同じく周波数増加にともない電着応力も増大の傾向を示す。しかしその度合は正弦波重畳の場合に比較して小さい。矩形波重畳の場合，周波数100HZまで電着応力軽減の効果が認められ，それ以上の周波数においては直流の場合に等しくなる。正弦波重畳，矩形波重畳の場合を比較すると，得られる低い電着応力値，それに必要な周波数の範囲の点で，矩形波重畳の場合の方が電着応力軽減の効果は大きいといえる。

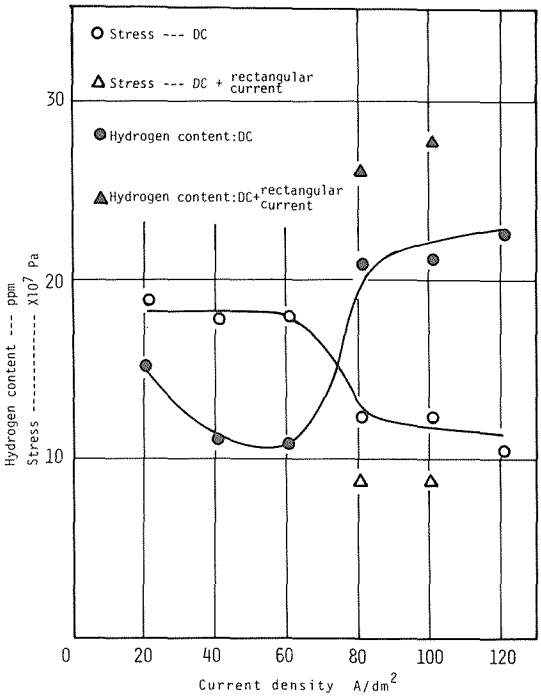


Fig.7　Relation between current density and hydrogen content, and relation between current density and stress.

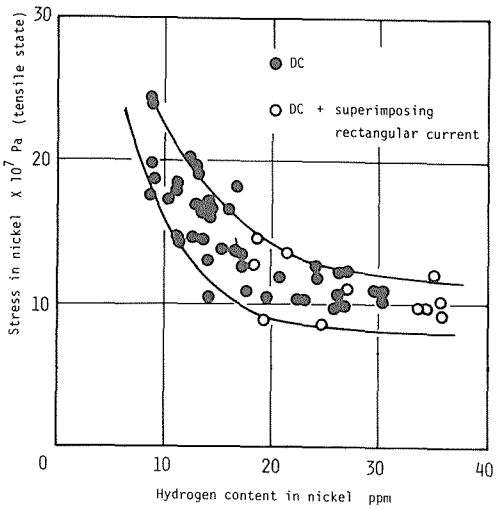


Fig.8　Reation between stress and hydrcgen content in nickel.

3.2　電鋳ニッケル中の水素含有量

図7に電鋳ニッケル中の水素含有量と電流密度の関係を電着応力と併記して示す。電着応力が高い場合に水素含有量は低く，電着応力が低い場合に水素含有量は高い。矩形波重畳の場合も電着応力は低くなり，水素含有量は高くなる。図8に電着応力と水素含有量の関係を示す。明らかに水素含有量増加にともない電着応力は低下の傾向が認められる。

3.3　水素含有量，電着応力，かたさの室温時効

図9に室温時効による水素含有量，電着応力，かたさの変化を示す。時間経過にともない水素含有量は低下するが，電着応力，かたさは増加する。いずれの変化も時効時間が100時間程度で平衡に達する。含有水素量の低下が電着応力およびかたさの増加の原因と考えうる結果といえる。

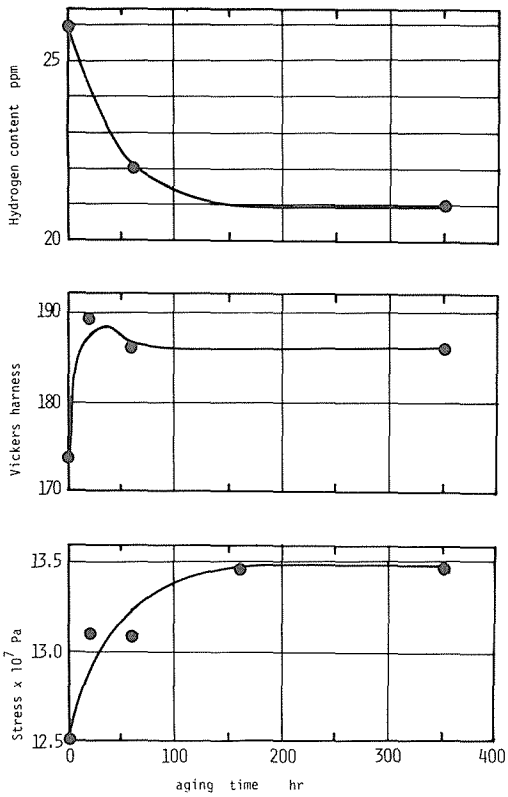


Fig.9　Aging effects of stress, hardness and hydrogen content at room temperature.

4. 考　　察

変調電流使用により電着応力は引張り状態であるが低下の傾向が認められ，含有水素の定量分析結果から平均電流密度が同じ純直流の場合と比較して含有水素量の多いことが明らかにされた。変調電流使用の場合，従来の説[2]では含有水素量が低くなるため電着応力は低下するものとしている。ニッケルの電着では電流効率は98～99%であって，残りの電流は水素イオンの還元に使われる。すなわちカソード表面では次の二つの反応がおこっているものと考えられている。

$$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni \quad (1)$$

$$H^{+} + e \rightarrow H \quad (2)$$

この反応で生じた水素の一部がニッケル結晶格子中に固溶されるものと考えられる。上記の反応の内容は次のようなものであると考えられている[5]。

$$H^{+} + e \rightarrow MH \quad (3)$$

$$H^{+} + MH + e \rightarrow H_2 + M \quad (4)$$

ここでMHはニッケル表面に吸着した水素を示す。ニッケルと共析した水素の多くは反応式(4)にしたがって水素ガスとなってニッケル結晶外へ放出されるものと考えられ，ニッケルに固溶する水素は共析した水素の一部であると考えられる。共析水素量のうちニッケルに固溶するのは1～10%の範囲と考えられる。変調電流使用の場合，図4に示したように，その電流の最高値は平均電流密度の1.5～1.8倍である。本研究の条件下でのニッケル電着の限界電流密度は160 A/dm^{2}程度であって，変調電流の最高電流密度はこの値以下であるから急激な水素の発生はない。しかし平均電流密度よりかなり高い電流密度であるから，共析する水素量も多くなり，したがってニッケルに固溶する水素量も多くなるものと考えられる。純直流使用の場合にも電流密度が高い場合に水素含有量が多く，電着応力が低くなる傾向が認められることから，変調電流使用の場合の電着応力の低下は，新たな因子が作用した結果ではなく，純直流使用の場合の低電着応力出現の因子が強く作用した結果であるものと解釈される。その因子として共析した水素か電鋳ニッケル中に含有された水素と考えるのが妥当であろう。電着応力の発生原因として考えられるのは水素のみではなく，転位，結晶の整合性，水酸化物の吸蔵が引張り状態の電着応力の発生原因として考えられ，それぞれの根拠が与えられている。すなわち電着応力発生原因は複数と考えられ[6]，それらが同時に作用するものと思われる。本研究で測定している電着応力はその発生原因のすべてが作用した結果であるが，共析して含有された水素の電着応力への寄与の度合を正確に測定あるいは計算することは困難である。しかし結果から，共析し含有された水素が引張り電着応力の有力な発生原因となりうるものと考えられる。

電鋳ニッケルの含有水素量，電着応力およびかたさの室温時効の結果，含有水素量の低下が電着応力およびかたさの増加の原因となることを示唆するものと考えた。このことは図8に示した含有水素量が高くなると電着応力は低下し，含有水素量が低い場合に電着応力は高いという一般的傾向に合致する。電鋳ニッケル中に含有された水素の存在形態は結晶格子間に固溶した状態であるものと考えられている。図10に電鋳ニッケルの加熱による含有水素の放出時の活性化エネルギーを示す。放出のための活性化エネルギーは9.4kcal/molであり，この値はニッケル中を拡散する水素の拡散のための活性化エネルギーの値に相当するものである。すなわち応力減少剤等を

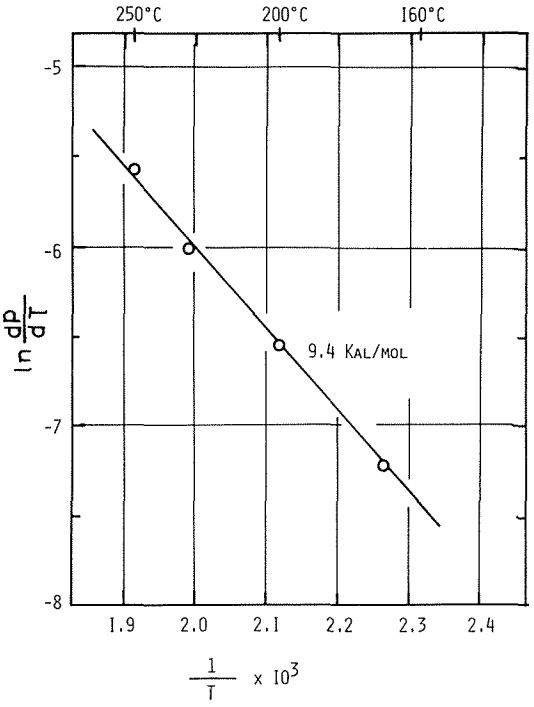


Fig.10　Activation energy of hydrogen discharge contained in electroformed nickel.

添加しないワット浴使用した場合の電鋳ニッケルに含有される水素の存在形態は結晶格子間に固溶した状態であり，含有水素の室温時効による結晶外への拡散放出による結晶格子の収縮により引張り状態の電着応力の増加およびかたさの増加がおこるものと考えられる。一般に水素固溶によりニッケルの結晶格子は膨張の傾向を示し，かたさが低下するとされている[7]ことから，室温時効の結果は含有水素の拡散放出によるものとの考えは妥当である。

以上の考察から，ワット浴使用の場合の電鋳ニッケルの引張り状態の電着応力と含有水素量との間には強い相関関係があり，さらに室温時効の結果から，共析した水素のニッケルへの固溶，およびその後の挙動が電着応力に対して強く影響することが明らかになった。電着するニッケルと共に還元された水素の大部分は水素ガスとなって気泡状で電解液中に放出されるが，一部はニッケル結晶格子中に固溶されるものと考えられる。この場合，ニッケルの結晶格子は成長しつつある状態であり，反応式(3)に示すように共析水素は成長しつつあるニッケル表面に吸着するものと考えられるから，一時的には成長しつつあるニッケルの結晶面の水素の存在密度は高いものと仮定できる。しかし，つづいて反応式(4)で示されるような反応がおこり，水素の大部分は結晶外へ放出されるものと考えられる。この時点でニッケルの結晶格子が収縮した状態となり，電鋳完了後，電着応力を測定する段階では引張りの電着応力を示すものと考えられる。電流密度が高くなるとニッケルの結晶成長速度および共析水素量も増加するが，それに比較してニッケル結晶外に放出される水素量が少なければ，ニッケルに含有される水素量は増加し，結果として結晶格子の収縮の度合が小さくなり，引張り状態の電着応力が低くなる可能性は十分考えられる。本研究において高い電流密度の場合に電着応力は低く，また変調電流使用では高い電流密度の部分が存在し電着応力が低く，この両方の場合については含有水素量が高いことはこのような考えが妥

当であることを示すものである。

電鋳ニッケルの電着応力の発生原因として水素の他に複数の原因が考えられているが，本研究で検討した共析し含有された水素の定量分析と電着応力の関係から，少なくとも引張り状態の電着応力の発生に関してはこの水素が深く関与しているものと推定しうる。他の電着応力発生原因をも解明することにより，電着応力値を具体的に計算できるようになれば，そのコントロールの可能性も考えられる。

5. 結　　言

硫酸ニッケルを主成分とするワット浴を使用し，直流および直流に矩形波電流を主として重畳した変調電流により高速ニッケル電鋳加工をおこない，含有水素と電着応力の関係を検討した結果，次の事項が明らかにされた。

(1) 平均電流密度が同じ場合，変調電流使用の場合の方が純直流電流使用の場合よりも電着応力が低くなる傾向が認められる。その効果は短形波重畳電流の方が大きい。

(2) 電鋳ニッケル中に含有される水素量と電着応力との間には強い相関関係があり，水素含有量が低い場合に電着応力は高く，水素含有量が高い場合に電着応力は低くなる。変調電流使用の場合も電鋳ニッケル中の含有水素量と電着応力の関係も上記の関係を満足する。

(3) 室温時効により，電着応力およびかたさは増加するが含有水素量は低下し，時効時間約100時間でこれらの変化は平衡に達する。

(4) ニッケル電着時に共析する水素がニッケル中に固溶するが，短時間にその大部分は結晶格子外へ拡散放出され，結晶格子の収縮がおこり，その結果引張り状態の電着応力を示すものと考えられる。その場合の拡散放出される水素量が少なければ，引張り状態の電着応力は低くなり，含有水素量は多くなる。逆の場合には，引張り状態の電着応力は高くなり，含有水素量は少なくなる。変調電流使用の場合，平均電流密度よりかなり高い電流密度の状態が存在し，共析する水素量も多く，かつ含有される水素量も多くなることから，電着応力は低くなる。直流使用で高い電流密度での比較的低い電着応力の場合も同様な機構と考えられる。

参 考 文 献

1) 川上賢蔵，木下直治，電鋳ニッケルの機械的性質（第2報），理化研究所報告，第37巻，第3号，1961.
2) 馬場宣良，金属の電析に及ぼす電源波形の影響，金属表面技術，**22** (1971), 535.
3) 山本正興，佐藤敏一，高速電鋳加工に関する研究（第1報），精密機械，**41** (1975), 948.
4) F. J. Schmit, Measurement and cotrol of Electrodeposition Stress, Plating, **56** (1969) 395.
5) 電気学会通信教育会編，電気化学（電気学会大学講座），電気学会，1976.
6) 山本正興，佐藤敏一，高速電鋳ニッケルの電着応力，電気加工学会誌，**11** (1977), No. 21.
7) 稲葉　章，金属水素化物，現代化学，No. 133 (1982), 22.