

パルスめっきによる酸性クエン酸浴からの Ni-Mo合金の電着歪みについて

蓮覚寺 聖一, 向畠 眞一郎, 中村 優子, 平田 貴之

1. 緒 言

高耐食性Ni-Mo合金をめっき法で得ようとするとき電着歪みによって電着物表面に亀裂を生じ耐食性を損なう。

近年、新しいめっき技術として、電着応力が低減できるパルスめっき法が注目されている。この手法によれば、交換電流密度の小さい金属に対しては短時間の電流密度（大きな過電圧）を用いることにより結晶粒の微細なめっきが、また交換電流密度の大きい金属に対してはオフタイムのとき濃度分極が減少させられることに基づく平滑めっきが可能となる。したがって、パルスめっきによりピンホールが少なく電着応力の低い電着物が得られる。¹⁾例えば、CrとRe電着物では電着応力（電着歪み）の低減により電着表面の亀裂が減少したと報告されている。²⁾³⁾

本研究では、Ni-Mo合金にパルスめっき法を採用すれば電着応力の低い高耐食性薄膜を得られることが期待できるので、酸性クエン酸浴を用いてパルス電流が合金組成や電着応力（電着歪み）、そして表面形態に及ぼす影響について直流の場合と比較検討した。

2. 実 験

2.1 パルスめっき条件

パルスめっき条件は以下の式で定義される4つの変数によって決定される。

$$I_a = I_p \times T_{on} / (T_{on} + T_{off}) \quad \dots (1)$$

ここで I_a は平均電流密度、 I_p はピーク電流密度、 T_{on} はオンタイム、 T_{off} はオフタイムである。このとき、パルス周波数 f とデューティーサイクル θ は

$$f = 1 / (T_{on} + T_{off}) \quad \dots (2)$$

$$\theta = T_{on} / (T_{on} + T_{off}) \quad \dots (3)$$

と定義されるので(1)式は以下の式で表せる。

$$I_a = I_p \times T_{on} / (T_{on} + T_{off}) = I_p \times T_{on} \times f = I_p \times \theta \quad \dots (4)$$

本実験でのパルスめっき条件はデューティーサイクルを0.5に固定し、ピーク電流密度を5, 10および20A/dm²、パルス周波数を1, 10および20Hzと変化させた。またパルスめっきと直流めっきで得られる電着歪みを比較するため、直流めっきの電流密度はパルスめっきでのピーク電流密度 ($I_p = 5A/dm^2$) と対応する5A/dm²とした。

2.2 めっき液組成および電極の前処理

めっき浴は2回蒸留水に0.01~0.20Mモリブデン酸ナトリウム, 0.36M硫酸ニッケル, および0.30Mクエン酸ナトリウムとなるように溶解させ硫酸でpH3.5に調整し3日間熟成させた後, 浴温度25℃無攪拌で使用した。

めっき基体金属には, アルカリ溶液(水酸化ナトリウム15g, 炭酸ナトリウム40g, リン酸水素ナトリウム30g/dm³) 80℃にて15分, 次に酸溶液(硫酸400ml, 硝酸100ml, 塩酸1ml/dm³)で1分間の洗浄を施した銅板(40×20×0.3mm)を縦型静止状態で用いた。

2.3 電着歪み測定, 電着物分析およびそのX線解析

電着歪みはめっき膜の電着応力が基体基板のたわみとして反映されるので, 試料銅板の片面に歪みゲージ(株式会社東京測器研究所製CY-10)を貼りその面をバリアー(BLH Electronics製SR-4)と絶縁塗布剤(elf atochem(株)製ターコ5980-1A)で完全に被覆し, めっきの進行につれて変化する電着歪みを動歪み計(ミネベア(株)製DSA-10)とアナライジングレコーダー(横河製model 3655)により測定した。⁴⁾

得られた電着物の組成分析は波長分散X線分光法(島津製作所製EPMA-1500)によって行い, その結果からNiを2価, Moを6価として電流効率を算出した。不均一歪みと結晶子サイズはX線回折法(理学電機製RAD-1C)で, 表面観察は走査型電子顕微鏡(島津製作所製EPMA-1500)により行なった。

3. 結果および考察

3.1 パルスめっき条件が電着物組成と電流効率に与える影響

3.1.1 ピーク電流密度が電着物組成に与える影響

一定のパルス周波数($f=10\text{Hz}$)で, ピーク電流密度を変化させた時にめっき浴中のモリブデン酸イオン濃度が電着合金中のMo含有率に及ぼす影響をFig.1に示す。モリブデン酸イオン濃度が高くなるにつれMo含有率は増加した。また増加傾向はピーク電流密度によって異なり, 他のパルス周波数

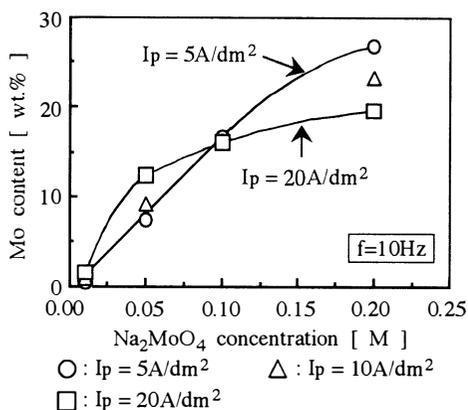


Fig.1 The changes of molybdenum contents with molybdate ion concentration at different peak current densities under the condition of 10Hz pulse frequency.

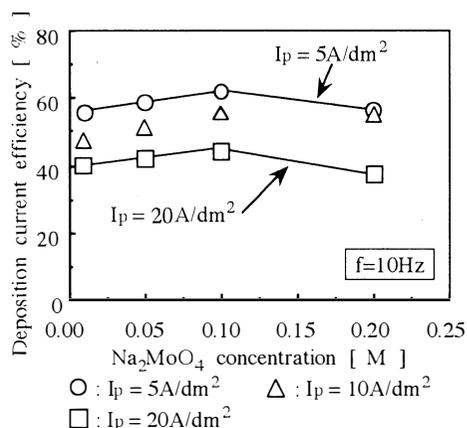


Fig.2 The changes of deposition current efficiency with molybdate ion concentration at different densities under the condition of 10 Hz pulse frequency.

($f = 1, 20\text{Hz}$)でも上述と同様な傾向を示した。これらの傾向は直流めっきで得られた結果と同様であり、ピーク電流密度が電着物組成に与える影響は直流の場合の電着電流密度と組成との関係と同じであった。

Fig. 1での縦軸(Mo含有率)を合金の全析出電流効率に変換したグラフをFig.2に示す。合金の全析出電流効率はモリブデン酸イオン濃度が0.10Mの時に最大となった。いずれのパルス周波数でもモリブデン酸イオン濃度が0.05M~0.10Mで最大を示した。このような最大を生じたのはモリブデン酸イオン濃度が0.05M~0.10M以降ではNiの部分析出電流効率が減少したために生じたと考えられる。

3.1.2 パルス周波数が電着物組成に与える影響

一定のピーク電流密度($I_p=5\text{A}/\text{dm}^2$)で、パルス周波数を変化させた時にめっき浴中のモリブデン酸イオン濃度が合金中のMo含有率に及ぼす影響を直流めっきの場合($I_a=5\text{A}/\text{dm}^2$)とあわせてFig. 3に示す。合金中のMo含有率はモリブデン酸イオン濃度が高くなるにつれ増加し、その増加傾向は直流めっきの場合とほとんど変わらなかった。他のピーク電流密度($I_p=10, 20\text{A}/\text{dm}^2$)でも同様な結果が得られ、直流めっきと比較するとパルス周波数による電着物組成への影響は見られなかった。

Fig. 3での縦軸(Mo含有率)を合金の全析出電流効率に変換したグラフをFig.4に示す。合金の全析出電流効率はパルス周波数を10, 20Hzと変化させた場合、直流めっきの場合よりも向上することがわかった。この向上は他のピーク電流密度($I_p=10, 20\text{A}/\text{dm}^2$)でも見られた。これはパルス周波数が10, 20Hzの時はオンタイムとオフタイムがそれぞれ50, 25msecであり、本実験でのピーク電流値で析出した合金の組成に見合う物質補給が可不足なく行なわれたためだと思われる。すなわち、濃度分極が直流めっきやパルス周波数1Hzの場合に比べて小さくなったために電流効率が向上したと推測される。

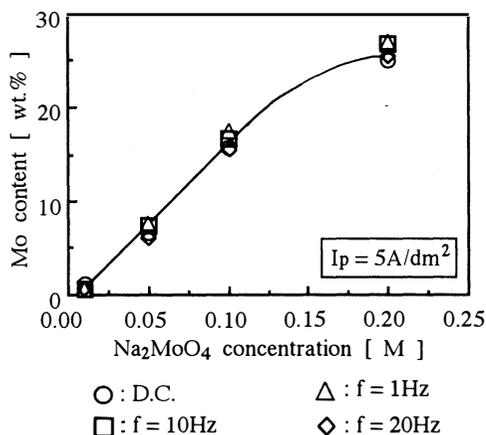


Fig.3 The changes of molybdenum contents with molybdate ion concentration at different pulse frequencies .

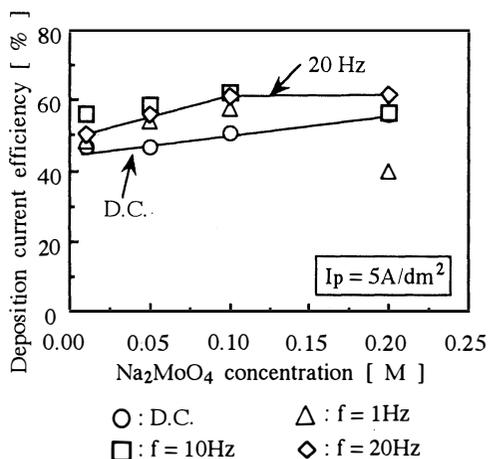


Fig.4 The changes of deposition current efficiency with molybdate ion concentration at different pulse frequencies .

3.2 パルス周波数が電着歪みに与える影響

得られためっき物の電着歪みを歪みゲージ法により測定した。浴組成を0.10Mモリブデン酸ナトリウム-0.36M硫酸ニッケル-0.30Mクエン酸ナトリウム, pH3.5とし、パルスめっきでのピーク電流密度と直流めっきでの電流密度が5 A/dm²の条件下、合金の全析出電流効率と通電量の積、すなわち電着に実際使われた電気量(以後は有効電気量と記す)と歪みの関係をFig. 5に示す。このめっき条

件ではMo含有率はほぼ一定でその変動量は約1～2 wt.%である (Fig. 3)。すなわち、Mo含有率のほぼ同じ電着物については、電着歪み曲線はほぼ同じで、その歪み変化は約1250C/dm²まで直流<1 Hz<10Hz<20Hzの順であった。パルスめっきは直流めっきに比べて電着応力を低下させるとする一般則と一致しなかった。特に、パルス周波数が10Hz、20 Hzの場合では電着歪みは有効電気量の増加とともに直流めっきよりも増した。パルス周波数が1 Hzと直流めっきの場合、それぞれ約1,875、3,750 C/dm²で歪みに最大を生じ、パルス周波数が1 Hzの場合では1,875C/dm²を超える有効電気量では直流めっきに比べて電着歪みが大きく低減した。このような歪みの急激な変化は電着物にクラックが発生したため、基体金属に電着歪みが伝わらなくなり歪みが大きく低減したように測定されたものと考えられる。以上の結果から、歪みゲージ法による電着歪み測定だけからクラックの発生を抑制するめっき条件を決定することには無理があると思われる。言い換えれば表面形態や結晶子自体の歪みを考慮すべきであるのでこの点については次節で述べる。

3.3 パルス周波数が表面形態に与える影響

パルス周波数が表面形態 (SEM 像) に与える影響を Fig. 6 によって示す。直流めっき(a)、パルス周波数1 Hz(b)、10Hz(c)、20Hz(d)の場合をそれぞれ示している。直流めっきの時に比べてパルスめっきでは電着表面が平滑となるがわかった。特に、パルス周波数が10Hz、20Hzの場合での電着物は直流めっきのそれよりも光沢があった。直流めっきでは細かなクラックが、パルス周波数が1 Hzでは大きなクラックが多く発生していたが、パルス周波数が10Hz、20Hzの場合では減少した。

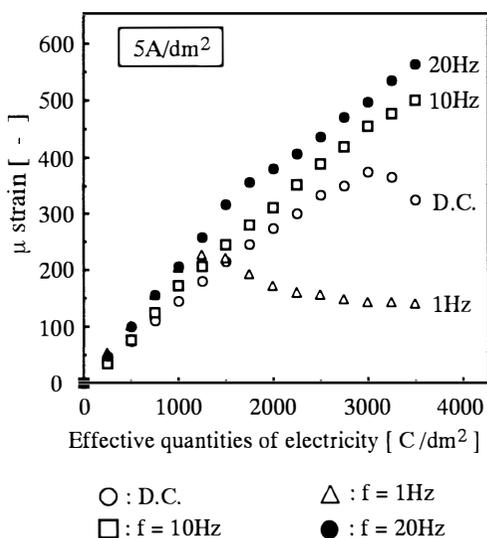
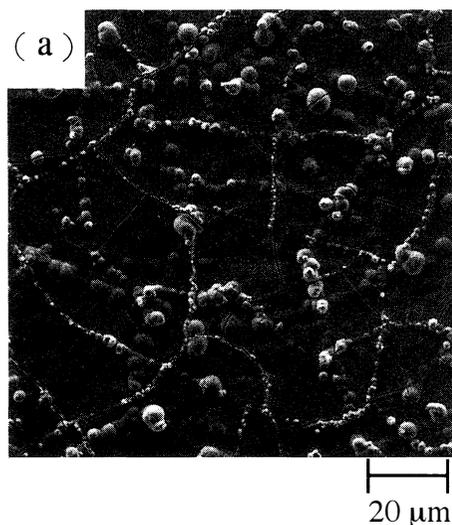
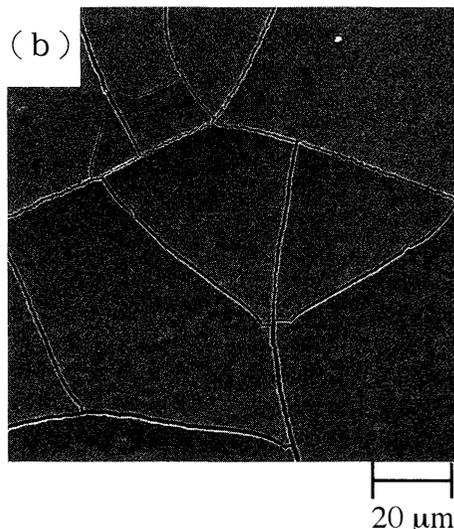


Fig.5 Influence of the pulse plating on the strains in Ni-Mo alloys deposited from the 0.36M nickel sulfate - 0.30M sodium citrate -0.10M sodium molybdate bath under the conditions of 5A/dm² and the duty cycle of 0.5 .



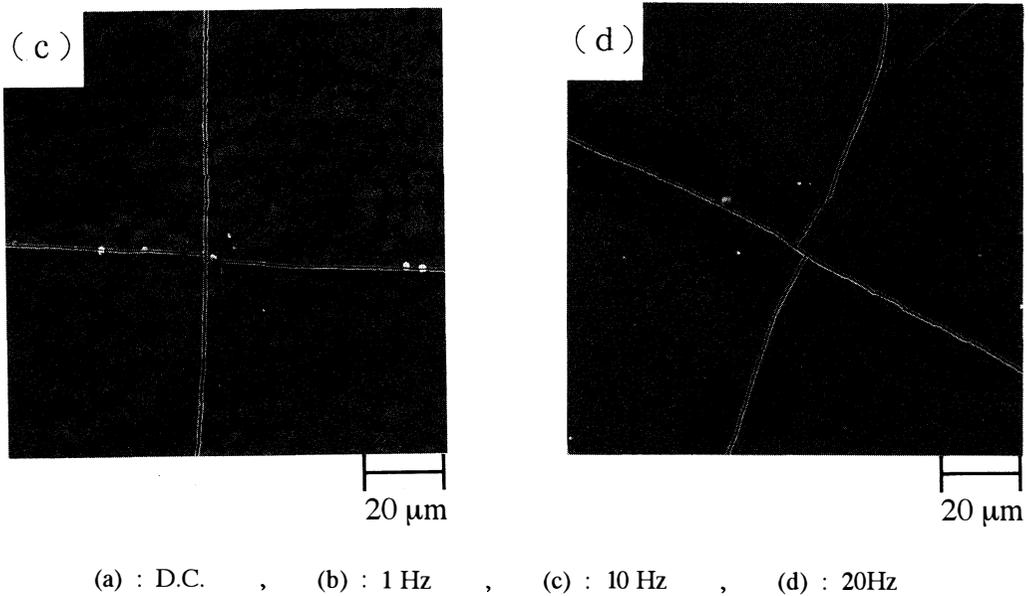


Fig.6 Influences of the pulse plating on the surface morphologies of Ni-Mo alloys deposited from the 0.36M nickel sulfate - 0.30M sodium citrate - 0.10M sodium molybdate bath at 5A/dm² (4375 coulomb/dm²) under the duty cycle of 0.5 .

3.4 パルス周波数が不均一歪みと結晶子サイズに与える影響

X線回折法とHallの方法により得られた結晶子サイズと不均一歪みの結果をTable. 1に示す。結晶子サイズは直流<1 Hz<10Hz<20Hzの順で、不均一歪みは20Hz<直流<1 Hz<10Hzの順であった。この序列は歪みゲージ法で得られた結果とは異なった。この違いは測定法の違いに基づくものと考えられる。すなわち、X線回折法では結晶性の良い部分が強調されて測定されるのに対して歪みゲージ法では電着物全体の歪みが検出されているために生じたと思われる。

これを明らかにするために、X線回折パターンの半価幅から結晶化度を考慮した。その結果をFig. 7に示す。直流めっき(a), パルス周波数1 Hz(b), 10 Hz(c), 20Hz(d)の場合をそれぞれ示している。直流めっきの場合に比べて、パルス周波数1 Hz<10Hz<20Hzの順で(1 1 1)面が優先成長しその他の面の回折パターンは大きく広がっていることから、電着物はアモルファス構造になっていることがわかった。特にパルス周波数が20Hzである場合はこのアモルファス化の傾向は著しくなり、(1 1 1)面以外の成長は見られなかった。

Table.1 Influences of the pulse plating on the strains and crystallite sizes

	Plating conditions			
	D.C	1Hz	10Hz	20Hz
strain	0.522	0.648	1.103	0.369
crystallite size ($\times 10^{-2}\mu\text{m}$)	0.948	0.979	1.138	3.600

Ni-Mo alloys deposited from the 0.36M nickel sulfate - 0.30M sodium citrate - 0.10M sodium molybdate bath at 5A/dm² under the duty cycle of 0.5 .

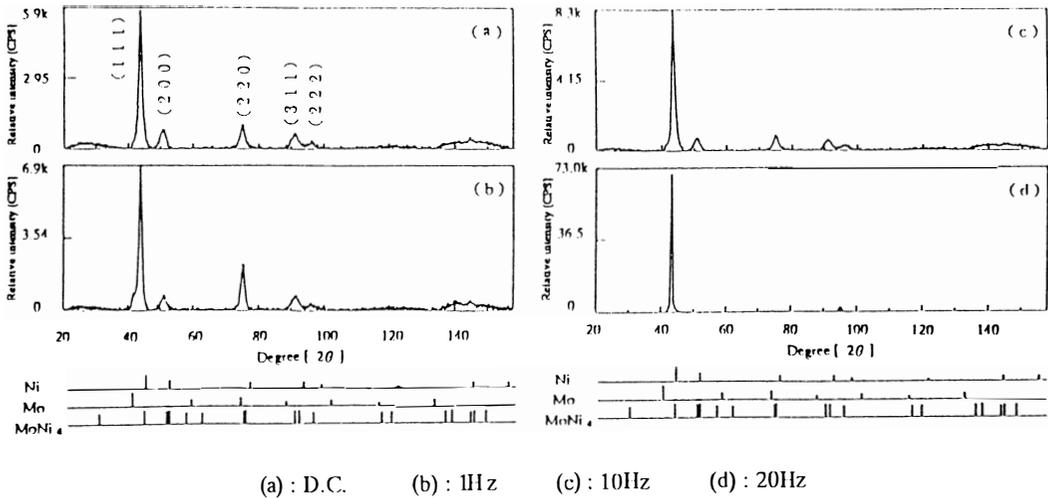


Fig. 7 Influence of the pulse plating on the X-ray diffraction patterns of Ni-Mo alloys deposited from the 0.36M nickel sulfate - 0.30M sodium citrate - 0.10M sodium molybdate bath at 5A/dm² under the duty cycle of 0.5 .

4. 結 論

酸性クエン酸浴からパルスめっきしたNi-Mo合金について検討した結果、次のことが明らかになった。

- 1) 合金中のMo含有率はモリブデン酸イオン濃度とピーク電流密度に依存し、パルス周波数に依存しない。
- 2) パルス周波数が10Hz, 20Hzの場合では直流めっきの場合よりも合金の析出電流効率が向上した。
- 3) 直流めっきの場合に比べ、パルスめっきでは電着表面が平滑になりパルス周波数が10Hzおよび20Hzの場合ではクラックが減少した。
- 4) パルスめっきによって酸性クエン酸浴から得られるNi-Mo合金は直流めっきで得られるそれよりも(111)面が優先成長した電着物であった。

参考文献

- 1) The Electrochemical Society of Japan , "Sentan Denkikagaku", 88 (1994)
- 2) A.Knoedler, American Electroplater's Society Pulse plating Symposium (1979)
- 3) K.Hosokawa, J.C.Piuppe, and N.Ibl, in "Proceedings of Interfinish 80", S.Harwyama, Editor, 58 (1980)
- 4) S. Rengakuji, Y.Nakamura, K.Nishibe, *Denkikagaku*, 58, 349 (1990)

平成7年電気化学協会北陸支部大会発表

Strain in Ni-Mo Alloys Pulse-Plated From An Acidic Citrate Bath

Seichi RENGAKUJI, Sinichirou MUKOBATA, Yuuko NAKAMURA
Takayuki HIRATA

ABSTRACT

The effect of the pulsing current on the composition and strain of Ni-Mo alloys pulse-plated from acidic citrate bath was investigated. The molybdenum content increased with increasing molybdate ion concentration in the bath, and the increasing tendency of molybdenum varied with a peak current density. The molybdenum content was not dependent on a pulse frequency, therefore the strain in deposits was not affect by pulse frequency. Comparing with the cracks in deposits obtained from D.C.-plating, the cracks were reduced by the applying pulse-plating conditions such as the pulse frequencies of 10 and 20Hz. The surface of deposits pulse-plated was smoother than that of D.C.-plated surface.

〔英文和訳〕

パルスめっきによる酸性クエン酸浴からの Ni-Mo合金の電着歪みについて

蓮覚寺 聖一, 向島 眞一郎, 中村 優子, 平田 貴之

酸性クエン浴から電着するNi-Mo合金の組成や電着歪みにパルス電流が及ぼす影響について検討した。Mo含有率はモリブデン酸イオン濃度が高くなるにつれ増加し、その増加傾向はピーク電流密度によって変化した。またMo含有率はパルス周波数に依存しなかった。それゆえ析出物中の電着歪みはパルス周波数によっても影響されなかった。パルス周波数10, 20Hzの条件下でパルスめっきを行なうと析出物のクラックは直流めっきの場合と比較して減少した。また、パルスめっきによって得られた電着物の表面は直流めっきのそれよりも平滑となった。