

電流分布・熱流体解析による電気めっきの「やけ」シミュレーションの検討 ーニッケルめっきのハルセル試験ー

中野 賢三^{*1} 古賀 文隆^{*1} 大内 崇史^{*1} 山本 圭一朗^{*1} 村田 顕彦^{*1} 奥田 龍之介^{*1}

Estimation of Burnt Deposit in Electroplating by Numerical Simulations of Current Distributions and Fluid Dynamics

- Nickel Plating Using Hull-Cell -

Kenzo Nakano, Fumitaka Koga, Takafumi Ouchi, Keiichiro Yamamoto, Akihiko Murata and Ryunosuke Okuda

めっき不良の一つに、拡散限界電流を超過したことにより生じる「やけ」がある。本研究では、電流分布解析と熱流体解析を併用して、ニッケルめっきにおける「やけ」のシミュレーションを検討した。チャンネルフロー電極を用いた分極測定によりめっき液流速と限界電流の関係式を算出した。熱流体解析により試験片表面近傍のめっき液流速を推定し、関係式を用いて限界電流に換算した。電流分布解析から求めた電流密度と熱流体解析から求めた限界電流密度の差から「やけ」推定のための限界電流超過判定コンター図を得た。ハルセル試験では、無攪拌、7Aの電解により解析結果と同様「やけ」が発生したが、一部で一致しない箇所が見られた。一方、限界電流より低い2Aの電解では、膜厚の実測値は解析値と概ね一致した。

1 はじめに

一般に、電気めっきではワークの凸部や端部に電流が集中して電析速度が大きくなりやすいため、陽極やワークの形状、配置、電解槽の設計を工夫して電流密度を制御することで、膜厚の均一化が図られる。これらの設計において、電流分布解析はワーク上の電流分布やめっき膜厚分布を推定する有効な手段である^{1),2)}。

また、生産性の点から、膜品質や電流効率に問題ない範囲で高電流の電解が望ましいが、高速めっきや低濃度浴のめっきにおいて、攪拌が不十分な場合、陰極表面への金属イオンの拡散が電析反応速度に追いつかない拡散限界電流域に達し、「やけ」と呼ばれる品質不良が発生する。そのため、「やけ」のシミュレーションには、めっき液の流れも考慮した電流分布解析が必要となる。本研究では、汎用の電流分布解析ソフトと熱流体解析ソフトを併用し、ニッケルめっきにおける「やけ」のシミュレーションを検討した。また、めっき膜厚について解析値と実測値を比較した。

2 研究、実験方法

2-1 ハルセル試験

ニッケルめっきはハルセル試験器を用いて実施した。ハルセル試験では、試験片（陰極）の左側ほど陽極と

の距離が近く、電流密度が高くなる³⁾。ニッケルめっき液は NiSO_4 、 NiCl_2 、 H_3BO_3 、 SDS をそれぞれ 0.91mol/L、0.19mol/L、0.56mol/L、5mg/L 添加して調製し、pH3.9、浴温 50℃とした。ハルセル試験は、陽極板（ニッケル）、試験片（銅）を所定位置に設置して10秒後、めっき浴を全電流7Aで2分間、あるいは2Aで10分間電解した。なお、めっき浴を十分攪拌することで限界電流は高くなることが予想されたが、本実験では「やけ」発生を目的として無攪拌とした。得られた試験片の表面観察および成分分析には SEM-EDX（日本電子株式会社、JSM-7001F）を用いた。めっき膜の厚みは、断面 SEM 観察および XRF（アメテック株式会社、Orbis）により評価した。

2-2 分極曲線の測定

めっき液の流速が電流分布に与える影響を調査するため、チャンネルフロー電極セルを用い、ポンプによりセル内にめっき液を流しながら陰分極曲線を測定した。図1にセルの模式図を示す。チャンネルの深さ $2b$ は1mm、チャンネルの幅 d は10mm、作用極の幅 w と長さ x_1 はそれぞれ4mm、0.3mmとした。なお、対極には Pt 電極を用い、セル出口側に設置した。チャンネルを流れる平均流速 V_m と作用極表面から0.5mm離れた位置 ($y=0$) における流速（最大流速 V_0 ）には $V_0=1.5V_m$ の

^{*1} 機械電子研究所

関係が成立する。

2-3 電流分布解析, 熱流体解析

電流分布解析ソフトには Femtet (ムラタソフトウェア株式会社) を使用し, 限界電流到達前の分極曲線データを取り込み, 限界電流付近以降を外挿して, ハルセル試験片の電流分布解析を行った。また, 熱流体解析ソフトには scFLOW (株式会社ソフトウェアクレイドル) を使用し, 無攪拌のハルセル試験浴槽の解析を行った。

3 結果と考察

3-1 ハルセル試験片の表面分析

図 2 に, 全電流 7A および 2A で電解した試験片の外観写真を示す。7A では左端から 28mm 付近までの高電流域に黒みを帯びた「やけ」が見られたのに対し, 2A ではこのような「やけ」は観察されなかった。7A で電解した試験片(図 2(1))の各位置における表面 SEM 像を図 3(a)および(b)に, 図 3(a)の各位置における EDX

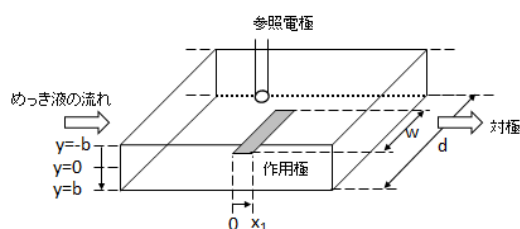


図 1 チャンネルフロー電極の模式図

点分析のプロファイルを図 3(c)および(d)にそれぞれ示す。図 3(b)より, 7A の電解では左端から 40mm の低電流部 (図 2(1)-b) は微細かつ平坦な表面構造であったのに対し, 図 3(a)より, 「やけ」のある図 2(1)-a は凹凸の大きな表面であった。また, EDX プロファイルより, 凸部 (図 3(a)-c) では Ni のみが検出され, 凹部 (図 3(a)-d) では O ピーク ($K\alpha : 0.525\text{keV}$) が高い強度を示した。これは「やけ」のある高電流部において陰極表面への Ni イオンの拡散が律速となり, 金属 Ni が突起状に成長するとともに, 水素ガスの発生が顕著になり陰極近傍の pH が上昇した結果, 水酸化ニッケル等が形成したことを示唆している。

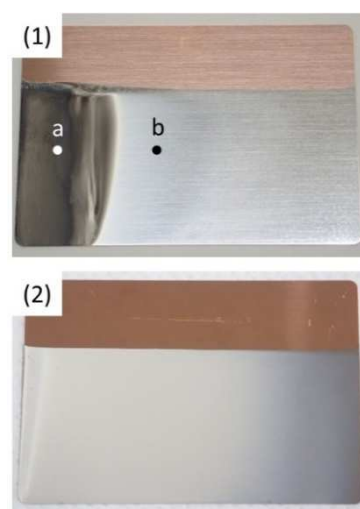


図 2 各電解条件で電解した試験片の外観;
(1) 7A, 2 分間, (2) 2A, 10 分間

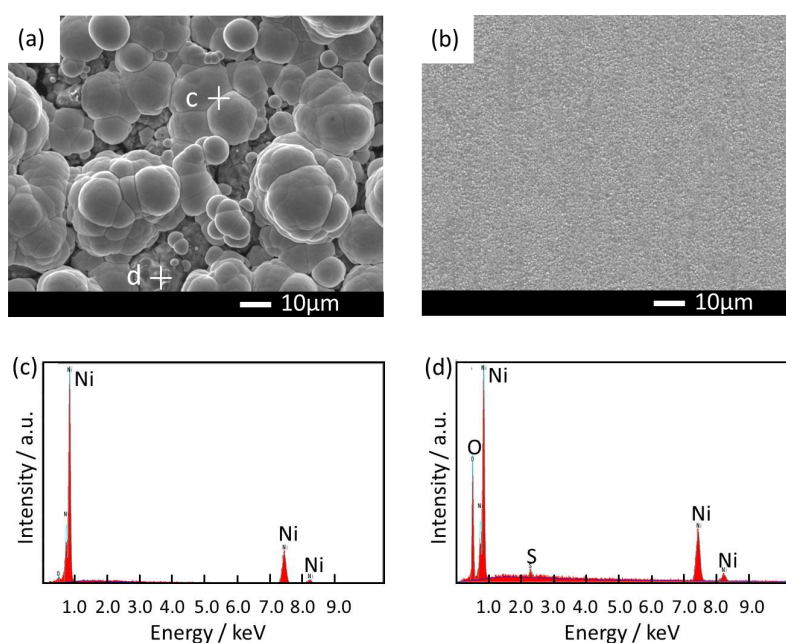


図 3 7A で電解した試験片の SEM 像および EDX プロファイル; 左端から (a) (c) (d) 10mm, (b) 40mm

3-2 分極曲線に及ぼす流速の影響

平均流速 V_m が 0.833mm/s, 1.67mm/s, 3.34mm/s における分極曲線を図 4 に示す。いずれの流速においても、電流密度は -1.25V(vs. Ag/AgCl) 付近で最大に達した後、より卑な電位になるにつれて低下した。これはニッケル電析が限界電流に到達して以降、水酸化ニッケルの形成等により抵抗が増加したことによるものと考えられる。チャンネルフロー電極を流れる拡散限界電流 i_{lim} は以下の Levich の理論式で表され、 $V_m^{1/3}$ と比例関係にある^{4),5)}。

$$i_{lim} = 1.165nFwDc(V_m X_i^2 / Db)^{1/3} \quad (1)$$

異なる流速における拡散限界電流 i_{lim} と $V_m^{1/3}$ の関係を図 5 に示す。図より原点を通る直線 $|i_{lim}| = 0.0439V_m^{1/3}$ が得られた。また、 $V_0 = 1.5V_m$ より拡散限界電流 i_{lim} と最大流速（作用極表面から 0.5mm 離れた位置） $V_0^{1/3}$ の関係式 (2) を算出した。

$$|i_{lim}| = 0.0383V_0^{1/3} \quad (2)$$

3-3 ハルセル試験の電流分布、熱流体解析

全電流 7A および 2A で電解した試験片の電流分布解

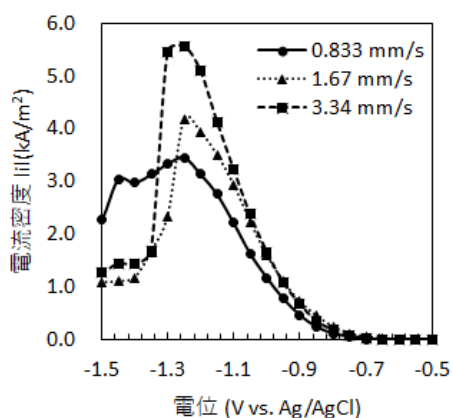


図 4 異なる流速における分極曲線

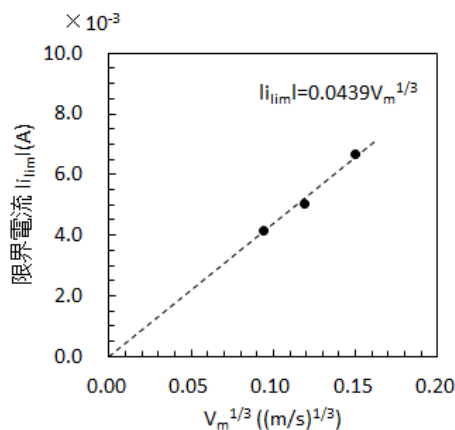


図 5 拡散限界電流 i_{lim} と $V_m^{1/3}$ の関係

析結果を図 6 に示す。「やけ」が見られた 7A の電解において、試験片左端付近が高い電流密度を示したのは、限界電流付近以降を外挿した分極曲線を用いて解析したためである。次に、熱流体解析により試験片表面の流速の推定、および各位置での流速における限界電流分布の算出を試みた。図 7(a) は試験片浸漬 1 分後における試験片表面から 0.5mm 離れた位置でのめっき浴の流速 V_0 の分布を示す。試験片浸漬直後、めっき浴との温度差により下降流が生じ、徐々に流れが弱まるものの、1 分後も緩やかな流れが残存した。また、流速 V_0 を用いて式 (2) より求めた限界電流密度分布 (図 7(b)) から、試験片中央付近において限界電流が高いことが示唆された。

図 8 は各電流における電流密度分布 (図 6) と限界電流密度分布 (図 7(b)) の差を示した限界電流超過判定のコンター図である。図の白色部およびその左側 (高電流部) は、それぞれ限界電流付近および限界電流を超過したことを意味する。図 8(a) において、7A の試験片では、上下側で広い限界電流超過域を示したが、中央付近では左端から 10mm 程度までが限界電流超過域であった。これは左端から 28mm 付近まで「やけ」が観察された実試験片の結果と異なる。実試験片では、限界電流超過域において水酸化物生成による抵抗増加が生じ、残った中央付近に電流が集中したため、時間経過とともに「やけ」領域が広がったものと推察される。また、無攪拌において時間経過とともにめっき液流速が変動すること、水素ガス発生に伴う流動の影響も不一致の要因として考えられる。一方、2A の電解では、図 8(b) に示すとおり試験片全面で限界電流以下であった。

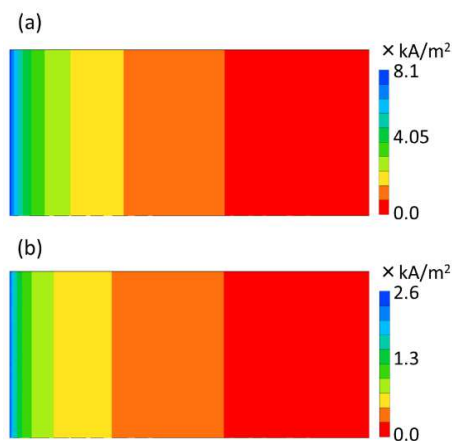


図 6 電流密度分布コンター図; (a) 7A, (b) 2A

3-4 ハルセル試験片の膜厚評価

「やけ」のない 2A の試験片における膜厚を測定し、電流分布解析結果を検証した。なお、電流効率は 100% と仮定した。めっき膜の断面 SEM 像を図 9(a) および図 9(b) に、電流分布解析結果から換算した膜厚分布および膜厚実測値を図 9(c) にそれぞれ示す。限界電流以下の 2A で電解した試験片において、膜厚分布は実測値と概ね一致した。

4 まとめ

本研究では、電流分布解析ソフトと熱流体解析ソフトを併用してめっき不良「やけ」シミュレーションを検討し、次の結果を得た。

- ・チャンネルフロー電極法により、ニッケルめっきの限界電流値 i_{lim} と試料表面近傍における流速 V_0 との関係式が得られた。
- ・熱流体解析により試験片表面近傍の流速分布を推定することで限界電流密度分布が得られ、解析した電流

密度分布との差から、「やけ」推定のための限界電流超過判定コンター図が得られた。

- ・ 7A 電解における「やけ」領域を解析できたが、実測値と一致しない箇所があった。2A 電解における膜厚は、解析値と実測値で概ね一致した。

5 参考文献

- 1) 小林和幸，川向博史：表面技術，Vol. 48，No. 9，pp. 873-878 (1997)
- 2) 小原勝彦：表面技術，Vol. 64，No. 10，pp. 537-542 (2013)
- 3) 小岩仁子，山本渡：表面技術，Vol. 63，No. 8，pp. 489-494 (2012)
- 4) 板垣昌幸，Electrochemistry，Vol. 74，No. 3，pp. 254-257 (2006)
- 5) 青木幸一，徳田耕一，DENKI KAGAKUE，53，No. 8，pp. 567-570 (1985)

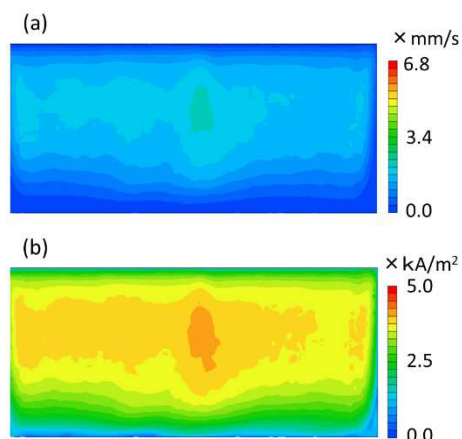


図 7 (a) 流速および(b)限界電流密度のコンター図

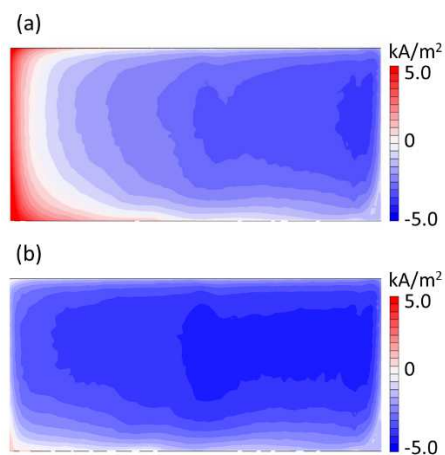


図 8 限界電流超過判定コンター図；(a) 7A，(b) 2A

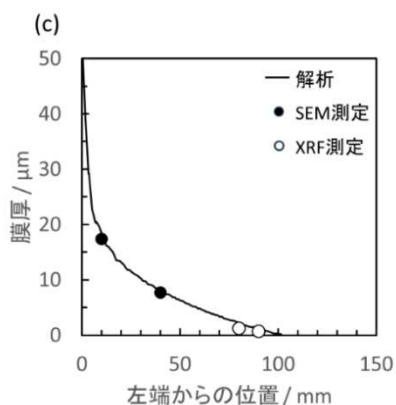
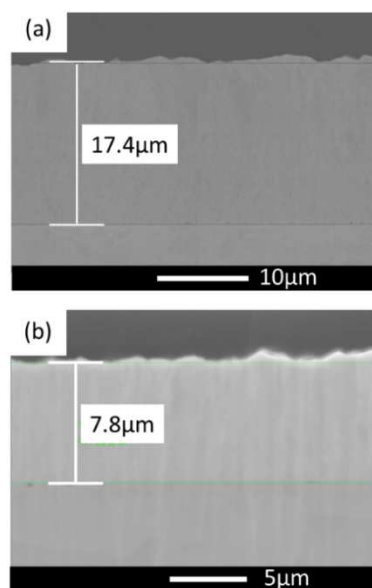


図 9 試験片の断面 SEM 像（左端から (a) 10mm，(b) 40mm）および(c)膜厚分布（解析値と実測値）