Ni-W 合金めっきの皮膜クラックに及ぼすめっき内部応力の影響

石井一也^{a,*}, 高山 透^b, 土井教史^b, 木本雅也^a, 林 秀考^c, 岸本 昭^c

^a 新日鐵住金(株) 鉄鋼研究所 (〒 660-0891 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8)

^b 新日鐵住金(株) 先端技術研究所 (〒 660-0891 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8)

^c 岡山大学 大学院自然科学研究科 (〒 700-8530 岡山県岡山市北区津島中 3-1-1)

Influence of Internal Stress on Plating Crack in Ni-W Alloy Electroplating

Kazuya ISHII^{a,*}, Toru TAKAYAMA^b, Takashi DOI^b, Masanari KIMOTO^a, Hidetaka HAYASHI^c and Akira KISHIMOTO^c

^a Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, Steel Research Laboratories(1-8, Fuso-cho, Amagasaki-shi, Hyogo 660-0891)

^b Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, Advanced Technology Research Laboratories(1-8, Fuso-cho, Amagasaki-shi, Hyogo 660-0891)

^c Graduate School of Science and Technology, Okayama University(3-1-1, Tsushima-Naka, Kita-ku, Okayama-shi, Okayama 700-8530)

Ni-W alloy plating has been considered for application to various industrial fields as a substitute for hard Cr plating. However, by plating conditions, the plating crack on Ni-W alloy film might occur and cause difficulties in industrial use. In this study, we elucidated the plating crack behavior of Ni-W alloy films with various W contents. We also investigated the influence of the internal stress of Ni-W alloy film on the plating cracks. Results show that the number of the plating cracks changed by W content in the range of 27.3–51 wt%W. At approximately 40 wt%W, plating cracks did not occur. Moreover, the change of the internal stress of Ni-W alloy film in the range of 30–46 wt%W showed a convex-downward curve against the W content, which indicated the least internal stress in approximately 40 wt%W. Furthermore, the influence of the misfit between the Ni-W alloy film and that substrate was small, which suggests that the internal stress of the film itself changed. Therefore, the internal stress was regarded as a direct factor affecting the plating crack. Furthermore, from results of X-ray diffraction patterns of Ni-W alloy films with various W contents, the change of the internal stress was inferred to have resulted from the change of the crystalline state.

Keywords : Ni-W Alloy Plating, Plating Crack, Internal Stress, Crystalline State

1. 緒 言

Ni-W 合金めっきは、耐摩耗性^{1)~3)}、耐酸性^{4),5)}および耐熱性⁶⁾などの諸特性を有する。さらに、高い皮膜硬度^{5),7),8)}も安定して得られることから、硬質 Cr めっきの代替めっきとして、主にガラス成型用金型、ロール表面材料、自動車摺動部品など様々な工業分野・製品への適用^{9)~11)}が進められている。しかしながら、Ni-W 合金めっきは、めっき浴および電解条件によって、めっき皮膜にクラックの生じる場合がある^{11),12)}。めっき皮膜にクラックが生じると、例えばクラックから腐食因子等が浸入し、下地材料を腐食させる、あるいはそれに伴ってめっき剥離が生じるなどして、諸性能を劣化させる可能性がある。

めっき皮膜のクラック発生要因として、めっき材への熱応力の影響、すなわち環境温度変化がもたらすめっき皮膜と基材との膨張・収縮差による影響が考えられるが、環境温度変化を考慮しない場合には、高いめっき内部応力が主因と考えられる。めっき内部応力の発現理由には、これまでに諸説^{13)~16)}がある。例えば、共析した水素の Cr 格子からの離脱説¹³⁾、結晶合体説¹⁴⁾が考えられている。この他、過剰エネルギー説¹⁵⁾および格子欠陥説¹⁶⁾なども提案されている。Ni-W 合金めっきは、め

き電流効率が 50 ~ 60%¹⁾と低く、且つ Ni, W 共に放電の交換電流密度が小さく、金属の電析表面での拡散速度も小さいため、結晶成長よりも核生成優先となり易い¹⁷⁾。従って、上述の共析水素離脱説および結晶合体説に従う挙動により、めっき引っ張り応力の生じ易いめっき種であることは推測される。

本論文では、工業利用上問題となり得る Ni-W 合金めっき皮膜のクラックに関し、W 含有量によるクラック発生の挙動把握、さらにその発生要因と考えられるめっき内部応力の影響について調査した結果を述べる。

2. 実験方法

2. 1 めっき電解浴組成および電解条件

めっき基板には極低炭冷延鋼板を用い、溶剤脱脂後、電解脱脂 (5 wt%NaOH, 50 ℃, 陰極電解: $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 10 s 電解) および酸洗 (4 vol%H₂SO₄, 50 ℃, 5 s 浸漬) の前処理の後、電気 Ni-W 合金めっきに供した。尚、脱脂および酸洗等の薬液調製には、全て市販特級試薬 (液体試薬の H₂SO₄ および HCl は、純度 97 % および 35 % 液を使用) を使用した。めっきは、図 1 に示すフローセルにより、めっき液を液流速 $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ の条件で循環させながら行なった。めっき電解浴組成および電解条件を表 1 に示す。Ni-W 合金めっき電解浴は、市販特級試薬の硫酸ニッケル、タンゲステン酸二ナトリウムおよびクエン酸三アンモニウムをイオン交換水に所定量溶解させて作

* E-mail : ishii.34z.kazuya@jp.nssmc.com

製した。錯化剤として、電流効率確保の観点¹⁸⁾から、クエン酸三アンモニウムを用い、浴中金属成分であるNiイオンとタングステン酸イオン(WO_4^{2-})は、各々クエン酸と1:1で錯形成¹⁹⁾することから、金属塩添加量は合計で錯化剤と同量とした。めっき浴のpHは H_2SO_4 および NaOH を用い、pH 5.0に調整した。浴中の全金属塩濃度は $0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ で一定とし、全金属塩濃度に対するタングステン酸二ナトリウム濃度の比を適宜変更することにより、種々のタングステン含有量のNi-W合金めっきを作製した。

2.2 めっき内部応力の測定

めっき皮膜の内部応力の測定には、スパイラルコントラクトメーター(株山本鍍金試験器製)を用いた。基材には螺旋帯状に加工したSUS304を用い、脱脂(5 wt% NaOH , 50℃, 陰極電解: $4 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 30 s 電解)および酸洗(10 vol% HCl , 常温, 10 s 浸漬)の前処理を行った後、めっき密着性確保のためにウッド浴²⁰⁾(NiCl_2 240 $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$, HCl 125 $\text{mL} \cdot \text{dm}^{-3}$)によるNiストライク処理($5 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$, 30 s 電解)を施した。この後、全金属塩濃度に対するタングステン酸二ナトリウム濃度の比を適宜変更した各Ni-W合金めっき浴により、めっき電解時間が25 min. となるまで連続してめっきを行い、その際のめっき内部応力変化を追跡した。尚、電流密度は $20 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 一定の条件下で実験を行った。めっき皮膜の内部応力は、Brenner-Senderoffの導出式^{21), 22)}に従い、螺旋帯状基材へのめっきに伴う回転変位により算出し、正をめっき引張り応力、

Fig. 1 Experimental plating equipment of solution flow type cell.

Table 1 Bath composition and plating condition for Ni-W alloy plating.

Composition of solution	
Nickel sulfate hexahydrate	$0.18\text{--}0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
Sodium tungstate dihydrate	$0.3\text{--}0.42 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
$[\text{WO}_4^{2-}] / ([\text{Ni}^{2+}] + [\text{WO}_4^{2-}])$	0.5-0.7
Triammonium citrate	$0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
Substrate	
Al-killed cold rolled steel sheet	
Plating condition	
Current density	$5 \sim 30 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$
pH	5.0
Bath temperature	60℃
Solution flow rate	$1 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1}$

負をめっき圧縮応力として、数値化した。

2.3 めっき皮膜の物性評価

得られたNi-W合金めっき皮膜に対し、NiおよびWのめっき含有量は、めっき表面からのSEM/EDX分析により求めた。めっき皮膜のクラック状況の把握には、めっき皮膜の断面埋込み試料を作製し、SEMにより観察した。また、めっきクラック数は、めっき表面からの光学顕微鏡観察視野内での長さ500 μm の線分を横切るクラック数(視野数2, 線分数は各視野毎に3本)を計数し、これを1 cm 当りに換算した数と定義し、数値化した。さらに、めっきの結晶性は、各W含有量におけるめっき材のCo管球によるX線回折図形を求め、評価した。

3. 結果および考察

3.1 W含有量とめっき皮膜のクラックとの関係

W含有量を変化させたNi-W合金めっき皮膜の断面SEM観察像を図2に示す。めっき皮膜のクラック状態はW含有量によって変化し、W含有量が40 wt%前後(39.5および42.4 wt%)ではクラックは認められなかった。また、図3には、

Fig. 2 Scanning electron micrograph of a cross section of Ni-W film with various W content.

Fig. 3 An example of calculation method of the number of surface crack.
(Sample: 27.3 wt%W)
The number of crack :
 $(8 + 8 + 7) / 3 \times 20 = 153 \cdot \text{cm}^{-1}$

27.3 wt%W のめっき材について、めっき表面の光学顕微鏡観察によりクラック数を計数した一例を示す。本例では、クラック数はおよそ $150 \cdot \text{cm}^{-1}$ と計数された。これと同様の方法により、27.3 wt%W ～ 51 wt%W のめっき材についてクラック数を求め、W 含有量で整理した結果を図 4 に示す。W 含有量に対するクラック数の変化は、W 含有量の増加と共に減少し、40 wt%W 前後 (38 wt% ～ 42 wt%W) では発生せず、その後再び増加する下に凸形状の変化を示した。

Ni-W 合金めっき皮膜に生じるクラックについて、Matsuda ら¹¹⁾は、クラックとめっき内部応力との関係を調査し、W 含有量が 42 wt%W 以上ではめっき引張り応力が著しく減少しクラックが抑制されるが、34 wt%W までは高いめっき引張り応力が働き、クラック発生の原因となることを推定している。筆者らの得た結果は、本知見の傾向とほぼ符合するものであるが、40 wt%W よりも大きい W 含有量範囲で再びクラック数の増加することを示した点では異なっている。また、Alimadadi ら²³⁾は、W 含有量の変化に伴うめっき皮膜表面のクラック密度の変化を調査し、図 4 の結果と同様に、

Fig. 4 Relationship between the number of crack on Ni-W alloy plating surface and W content in film.
(film thickness: 10.2–14.3 μm)

Fig. 5 Relationship between internal stress and W content in Ni-W alloy film (film thickness: 10 μm).

40 wt%W 前後でのクラック密度の減少を認めている。クラック発生については共析水素の脱離に伴うめっき引張り応力の上昇によると推定しているが、W 含有量とめっき内部応力との関係については詳細に言及していない。そこで、このようなめっき皮膜のクラック発生の直接的な要因と考えられるめっき内部応力について、W 含有量との関係ならびにクラックとの関係を、以下調査した。

3. 2 W 含有量とめっき内部応力との関係

Ni-W 合金めっき皮膜のクラック発生要因と考えられるめっき内部応力について、W 含有量との関係を、スパイラルコントラクトメーターを用いた系統的な実験により求めた。結果を図 5 に示す。W 含有量は、めっき浴条件の変更により、30～46 wt%W の範囲で変化させたが、めっき内部応力は全て正值を示し、めっき引張り応力として検出された。また、W 含有量に対するめっき内部応力の変化は、下に凸形状の変化を示し、W 含有量が 40 wt%W 前後で最小のめっき内部応力を示した。これらの変化は W 含有量に対するクラック数の変化(図 4)と良く一致し、めっき内部応力の高い場合にクラックの発生していることが分かる。さらに、めっき内部応力がクラックの原因であると仮定すると、図 5 の結果から、めっき皮膜のクラックの発生が認められなかった 40 wt%W 前後 (38 wt% ～ 42.4 wt%W) でのめっき内部応力は $40 \sim 45 \text{ kgf} \cdot \text{mm}^{-2}$ を示し、この応力値がクラック発生の臨界の内部応力であることも示唆された。

W 含有量によるめっき内部応力の差異を明確にするために、各 W 含有量のめっき形成過程でのめっき内部応力変化を調べた。結果を図 6 に示す。図中○および△で示した W 含有量が 40 wt%W までの Ni-W 合金めっきにおいて、めっき内部応力はめっき形成初期から高い結果を示した。本めっき材は、下地処理に Ni ストライクめっきを施しているため、金属 Ni 上に Ni-W 合金めっきが析出している。金属 Ni は fcc 構造であり、Ni-W 合金めっきは(後述のように) fcc 構造の Ni 結晶に W 原子が置換固溶した置換型固溶体と考えられる。従って、観測

Fig. 6 Change of internal stress during electrodeposition of Ni-W alloy film with various W content.
(Current density for plating: $20 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$)
○: 33.0 wt%W, △: 35.7 wt%W, □: 40.1 wt%W,
◇: 42.9 wt%W, ×: 46.0 wt%W

されためっき形成初期からの高いめっき内部応力は、下地との不整合、すなわちミスフィットの影響²⁴⁾は小さく、めっき皮膜自体の応力が検出されていると考えられる。また、図中□および◇で示したW含有量が40 wt%W前後(40.1 wt%Wおよび42.9 wt%W)のNi-W合金めっきにおいては、いずれもめっき初期から低いめっき内部応力を示した。さらに、W含有量が46 wt%WのNi-W合金めっきでは、40 wt%W前後のそれに比較し、高いめっき内部応力を示した。

このように、本実験によるW含有量範囲において、Ni-W合金めっきのめっき内部応力は、全てめっき引張り応力が検出され、W含有量に応じて大きく変化した。下地とのミスフィットの影響は小さく、W含有量の変化に伴って、めっき皮膜自体のめっき内部応力が変化しているものと考えられた。次節では、これらのW含有量による内部応力変化の作用因子として、めっき皮膜の結晶性変化に着目し、めっき内部応力への影響を述べる。

3.3 W含有量によるめっき皮膜の結晶性変化

W含有量を変化させたときのNi-W合金めっき皮膜の結晶性を、図7に示すX線回折図形により評価した。W含有量が27 wt%W、30 wt%Wのめっき皮膜は、シャープなNi (111)ピークを示し、Niの結晶質のめっき皮膜と判断される。これよりもW含有量の高いめっき皮膜では、徐々にブロードな回折図形へと変化した。45 wt%Wおよび51 wt%Wのめっき皮膜では、Ni (200)、(220)のピークは消失し、Ni結晶の微細化、さらには非晶質へと移行していることが推察される。Itohら²⁵⁾は、Ni-W合金めっき膜の微細構造と熱平衡状態図との関係を詳細に調査し、常温でのW固溶限が31 wt%W程度であることから、W含有量がそれ以上の43.5 wt%Wまでのめっき皮膜は、Wの過飽和固溶体(準安定相)であることを示した。さらに、Kimotoら²⁶⁾は、Wが過飽和となる31 wt%W程度から40 wt%W前後のW含有量範囲において、Ni-W合金めっきが結晶質と非晶質との混相皮膜であり、W含有量の増加に伴い、非晶質の体積比率が大きくなることを示した。これらが示す皮膜結晶性の変化は、定性的にはあるが、

図7のX線回折図形の変化にも表れており、Ni-W合金めっきは、W含有量の増加に伴って、結晶質の皮膜から非晶質との混相皮膜へ、さらに非晶質の皮膜へと移行していくことが推察される。

これらのW含有量の増加に伴う皮膜結晶性の移行変化と図5に示しためっき内部応力の変化を対応させて考えると、めっき皮膜中の非晶質(の体積比率の増加)がめっき内部応力の増加に寄与している可能性が考えられる。すなわち、Wが過飽和となる31 wt%W程度から40 wt%W前後まで(皮膜中の非晶質の体積比率がほぼ50%²⁶⁾まで)の混相皮膜ではW含有量の増加と共に非晶質の寄与影響が現れ始め、めっき内部応力の減少は次第に抑制された変化を示し、それ以上のW含有量(皮膜中の非晶質の体積比率は50%よりも大)の皮膜では非晶質の寄与影響がさらに強くなり、めっき内部応力は増加の変化に転じたことが推測される。また、40 wt%W前後の皮膜では、これらのめっき内部応力の減少と増加の変化が相殺され、最小のめっき内部応力を示したと考えられる。尚、上記の31 wt%W程度から40 wt%W前後までの混相皮膜におけるめっき内部応力の減少変化、並びに非晶質によるめっき内部応力の増加寄与の要因については、本検討で明らかに出来なかった。これらの明確化には、例えばWatanabeら²⁷⁾の示した多結晶スケール領域での力学挙動再現モデルを応用し、混相皮膜におけるめっき内部応力変化や非晶質のめっき内部応力への寄与度を数値解析により推定する方法が考えられる。この他、各結晶性の皮膜に対し、その粒径や共析水素など、従来より議論されてきためっき内部応力発現因子の作用を精査し、考慮していくことも有効と考えられ、今後の検討課題として進めたい。

以上のように、Ni-W合金めっきの結晶性は、W含有量が31 wt%W程度から、結晶質と非晶質との混相、さらに非晶質へと移行し、めっき内部応力の変化に影響を及ぼすことが考えられた。また、皮膜中の非晶質は、めっき内部応力の増加に寄与している可能性が考えられ、その体積比率の大小がめっき内部応力の増減変化を引き起こしていることが推測された。

4. 結 言

工業利用上問題となり得るNi-W合金めっき皮膜のクラックについて、各W含有量におけるクラック発生の挙動把握、さらにその発生要因と考えられるめっき内部応力の影響について調査した。以下に知見を要約する。

- 1) Ni-W合金めっき皮膜に発生するクラック数は、W含有量により変化した。クラック数は、W含有量が25～51 wt%の範囲において、40 wt%前後で極小数(クラックなし)となる変化を示した。
- 2) Ni-W合金めっきのめっき内部応力は、W含有量が40 wt%前後で最小となる変化を示し、W含有量によるめっき皮膜のクラック数変化とほぼ一致した。めっき内部応力の高い場合にクラックが発生しており、両者の因果関係が考えられた。
- 3) Ni-W合金めっきのめっき内部応力は、30～46 wt%WのW含有量範囲において、全てめっき引張り応力が検出され、

Fig. 7 X-ray diffraction profile of Ni-W alloy film with various W content.

W 含有量に応じて大きく変化した。下地とのミスフィットの影響は小さく、W 含有量の変化に伴って、めっき皮膜自体のめっき内部応力が変化しているものと考えられた。

- 4) Ni-W 合金めっきは、W 含有量の増加に伴い、結晶質の皮膜から非晶質との混相皮膜、さらに非晶質の皮膜へと移行するが、皮膜中に混在する非晶質がめっき内部応力の増減変化に影響を及ぼすことが推測された。

(Received September 30, 2013 ; Accepted June 7, 2014)

文 献

- 1) T. Morikawa, T. Nakade, Y. Sato, M. Yokoi, K. Ishida ; *Hyomen Gijutsu*, **50**, 1169 (1999).
- 2) K. Itoh, F. Wang, T. Watanabe ; *Bulletin of Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute*, **6**, 33 (2003).
- 3) T. Miyashige, R. Suzuki ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **22**, 216 (1971).
- 4) T. Kudou, K. Mizuno ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **13**, 162 (1962).
- 5) T. Omi, H. Takagi ; *Hyomen Gijutsu*, **40**, 1432 (1989).
- 6) T. Omi, M. Nakamura, H. Yamamoto ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **39**, 809 (1988).
- 7) N. Atanassov, K. Gencheva, M. Bratoeva ; *Plat.and Surf.Fin.*, **84**, 67 (1997).
- 8) T. Miyashige, R. Suzuki ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **22**, 170 (1971).
- 9) M. Yasui, M. Takahashi, S. Kaneko, Y. Hirabayashi, K. Sugimoto, R. Maeda ; *J.Surf.Finish.Soc.Jpn.*, **59**, 667 (2008).
- 10) 小濱 昭 ; 特開昭58-221298 (1983).
- 11) Y. Matsuda, H. Noguchi ; *Reports of Industrial Research Institute, Aichi Prefectural Government*, **2**, 40 (2003).
- 12) M. Itagaki, Y. Sakai, I. Shitanda, K. Watanabe, K. Yasuda ; *J.Surf.Finish.Soc.Jpn.*, **59**, 548 (2008).
- 13) T. Morikawa ; *J.Surf.Finish.Soc.Jpn.*, **56**, 308 (2005).
- 14) R. Weil ; *Plating*, **58**, 137 (1971).
- 15) H. Ise ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **15**, 19 (1964).
- 16) R. W. Hinton, L. H. Schwartz, J. B. Cohen ; *J.Electrochem.Soc.*, **110**, 103 (1963).
- 17) 春山志郎 ; 表面技術者のための電気化学第2版, p.73およびp.143 (丸善株, 2005).
- 18) Y. Matsuda, J. Yoshino, H. Noguchi ; *Reports of Industrial Research Institute, Aichi Prefectural Government*, **1**, 45 (2002).
- 19) H. Shiio, T. Shimizu ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **20**, 105 (1969).
- 20) 電気鍍金研究会編 ; めっき教本, p.82 (日刊工業新聞社, 1986).
- 21) A. Brenner, S. Senderoff ; *Proc.Am.Electroplaters'Soc.*, **35**, 53 (1948).
- 22) A. Brenner, S. Senderoff ; *Plating*, **36**, 810 (1949).
- 23) H. Alimadadi, M. Ahmadi, M. Aliofkhazraei, S. R. Younesi ; *Materials and Design*, **30**, 1356 (2009).
- 24) 春山志郎 ; 表面処理技術者のための電気化学第2版, p.144 (丸善株, 2005).
- 25) K. Itoh, F. Wang, T. Watanabe ; *J.Japan Inst.Metals*, **65**, 1023 (2001).
- 26) Y. Kimoto, A. Giga, T. Ohkubo, Y. Takigawa, K. Hono, K. Higashi ; *Mater.Trans.*, **48**, 996 (2007).
- 27) I. Watanabe, K. Terada, K. Matsui, M. Akiyama, A. Neishi ; *J.Applied Mechanics*, JSCE **6**, 239 (2003).