クエン酸浴によるニッケル—タングステン合金 メッキの浴組成と表面状態について

宮 重 昂*・鈴木 良 一*

Compositions of Citric Acid Baths for Ni-W Alloy Plating and Surface Properties of Platings

Takashi MIYASHIGE, Ryoichi SUZUKI

The compositions of citric acid-ammonia baths for Ni-W alloy plating were studied for practical purposes as well as conditions of electrolysis, amount and component ratio of the alloy deposited.

The results obtained were as follows:

(1) The composition and amount of the alloy deposited were kept constant in a relatively wide range of variation in composition of the baths containing nickel sulfate, sodium tungstate, and citric acid, and a deposit of good quality, containing 35~40% of W, was obtained.

(2) A deposit of good quality was also obtained by the addition of ammonium citrate as a complexing agent. However, pH of the bath had to be adjusted to about 9.0 with sodium hydroxide.

(3) The addition of a small amount of hydrazine sulfate as a reducing agent was effective in the improvement of deposition efficiency.

(4) The hardness of Ni-W alloy deposit as plated was 500~600Hv. It was elevated to 900~1000 Hv by the heat treatment at 500~600°C in a vacuum furnace.

(5) Ni-W alloy plating was converted into Ni-W solid solution when it was heat-treated at 500~600°C.

1. ま え が き

著者らは、ミシン部品の耐摩耗性、耐焼付性を向上させる表面処理の検討を行なっているが、その一環として、カタサも高く、硬質クロムメッキより均一電着性もよい¹⁾とされているニッケル—タングステン合金メッキをとり上げた。

このニッケル—タングステン合金メッキ浴としては、クエン酸—アンモニア浴²⁾を選び、その浴組成、電解条件と電着量、合金比率の関係を実用上の目的から検討し、さらにこの浴で、蒸発しやすい不安定なアンモニア水にかわる錯化剤として、クエン酸アンモニウムを用いた場合の影響および、還元剤として硫酸ヒドラジンを添加した効果などについて実験を行なった。

そしてこれらの実験から得られた電着物のカタサ、結晶構造、そして熱処理の影響などについても検討を加えた。

2. 実 験 方 法

2-1 メッキ浴組成

本実験に使用したニッケル—タングステン合金メッキ浴は、硫酸ニッケル、タングステン酸ナトリウム、クエン酸を主成分としアンモニア水で浴のpHを調整した。

また錯化剤として、クエン酸アンモニウムを使用した場合と、還元剤として硫酸ヒドラジンを使用した場合の効果についても検討した。

電解浴としては容量2lのアクリル槽を用い、恒温槽中で温度を調節した。浴の中央に陰極板をおき、両側に陽極として100mm×150mm×0.3mmのニッケル板をおき、空気カクハンを行ないながら、陰極板両面に電着させた。電着物の分析用には白金板 30mm×50mm×0.2mm、電着量測定用には黄銅板 50mm×50mm×0.3mmの陰極板を用いた。なお、メッキの予備処理として黄銅板はアルカリ脱脂後、硝酸—リン酸—酢酸溶液で酸洗イしてからメッキを行なった。

2-2 電着物の分析法

所定の浴条件でメッキを行なった電着物の分析は、白

* 蛇の目ミシン工業(株)技術研究所(東京都八王子市狭間町1463) Janome Research Laboratory

硫酸ニッケル 20 g/l
クエン酸 60 g/l
電流密度 5 A/dm²
時間 30 min
第1図 タングステン酸ナトリウム濃度の影響

硫酸ニッケル 20 g/l
タングステン酸ナトリウム 60 g/l
クエン酸 60 g/l
pH 9.0 温度 60°C
時間 30 min
第2図 電流密度の影響

浴組成 第2図と同じ
pH 9.0 電流密度 5 A/dm²
時間 30 min
第3図 温度の影響

金板上のニッケル-タングステン合金メッキを硫酸 5 ml, 過酸化水素水 10 ml, 蒸留水 50 ml の混液で加熱分解し, 塩酸シンコニ溶液を加えて沈殿させる重量分析法³⁾によりタングステン含有量を求め, 全電着量よりタングステン量を引いた残りをニッケル含有量とした。

2-3 カタサ測定

カタサ測定にはビッカース型微小カタサ計を用い, メッキ断面および表面を荷重25gおよび50gでダイヤモンド圧コンをつけ, これによってカタサを測定した。

2-4 熱処理法

熱処理に使用した試料は前記黄銅板上に50μ程度の厚さにメッキを行ない, これをハク離して用いた。

空气中で熱処理を行なうと酸化をうけるため, 真空炉中で100°C~800°Cの温度で3h加熱し, 炉中で徐冷した。

2-5 X線回折

X線によるニッケル-タングステン合金メッキの結晶構造の解析にはX線ディフラクトメータ(銅ターゲット, ニッケルフィルター, K_α, 30 kV, 20 mA)によりX線回折像をチャート紙に自記記録させ, ASTMカードと照合し, 構造の解析を行なった。

3. 実験結果

3-1 浴組成について

浴中のニッケル, タングステン, クエン酸の濃度がニッケル-タングステン合金メッキの組成, 電着量および電着状態におよぼす影響について実験を行なった。

3-1-1 ニッケル濃度の影響

タングステン酸ナトリウムおよびクエン酸の濃度をそれぞれ60 g/lとし, 硫酸ニッケル濃度を変えて60°C,

5 A/dm²で電解を行なった。

その結果, 硫酸ニッケル量が増えるにしたがって電着量もわずかず増加するが, 硫酸ニッケル濃度60 g/lでは電着面にクモリが発生した。またタングステン量は硫酸ニッケル濃度20 g/lの時最大を示した。

3-1-2 タングステン濃度の影響

硫酸ニッケルの濃度を20 g/l, クエン酸60 g/lとし, タングステン酸ナトリウムの濃度を40~100 g/lとして, 60°C, 5 A/dm²で電解を行なった結果を第1図に示した。

この結果, 電着量は60 g/lで最大を示し, タングステン量はタングステン濃度に比例して増加を示した。またこれらの実験範囲内では光沢のある良好な電着物が得られた。

3-1-3 クエン酸濃度の影響

硫酸ニッケル20 g/l, タングステン酸ナトリウム60 g/l, クエン酸の濃度を40~100 g/lとして, 60°C, 5 A/dm²で電解を行なった。

ここではクエン酸の濃度を60 g/l以上に増加しても, 電着量はほとんど変わらない。逆にクエン酸濃度100 g/lの条件では電着合金中のタングステン量は低下している。外観は光沢ある銀白色を呈している。

3-2 電解条件について

3-2-1 電流密度の影響

硫酸ニッケル20 g/l, タングステン酸ナトリウム60 g/l, クエン酸60 g/l, pH 9.0, 温度60°Cで電流密度1~10 A/dm²で30 min間電解を行なった結果を第2図に示した。

この結果, 1~10 A/dm²の範囲内においてタングステン量35~40%を含む光沢ある電着が得られた。また電

浴組成 第2図と同じ
電流密度 5A/dm² 温度 60°C
時間 30 min

第4図 pH の影響

硫酸ニッケル 20 g/l
タングステン酸ナトリウム 70 g/l
電着条件 第1図と同じ

第5図 クエン酸アンモニウム濃度の影響

浴組成 第2図と同じ
電着条件 第1図と同じ

第6図 硫酸ヒドラジン濃度の影響

着量は電流密度に比例して増加し、タングステン量はほぼ一定であった。

3-2-2 温度の影響

次に pH 9.0 電流密度 5 A/dm² とし、先の浴組成条件において浴の温度を常温から 90°C に上昇させた場合の電着量について検討を加えた結果を第3図に示す。

ここでは温度が上昇するに伴って電着量およびタングステン量は増加したが、60°C以上になると増加率が低下した。

90°C以上になると電解液の蒸発が激しく、浴の濃度を一定に保つことが困難であった。

3-2-3 pH の影響

電流密度 5 A/dm²、温度 60°C で pH を 6~10 に変えて、30 min 間電解を行なった結果を第4図に示す。

電着の状態は pH 8~9 が最も良く、pH 7 以下では浴中に沈殿を生じた。

合金中のタングステン量は同様に pH 8~9 が最大でその前後では減少していた。

3-3 錯化剤について

3-3-1 クエン酸アンモニウムの影響

さきに検討したクエン酸—アンモニア法では pH 調整に用いるアンモニア水の蒸発が心配されることから、ここでは錯化剤としてクエン酸アンモニウムを用いた場合の電着性能について検討した。

硫酸ニッケル 20 g/l、タングステン酸ナトリウム 70 g/l とし、クエン酸アンモニウムの濃度を 20~100 g/l とし、温度 60°C、電流密度 5 A/dm² で電解を行なった結果を第5図に示した。

クエン酸アンモニウムの濃度を 60 g/l にすると、ニッケル—タングステン合金の電着量は最大になるが、クエン酸—アンモニア法に比べ少なくなっている。浴の pH

はクエン酸アンモニウムの増加に伴って酸性となり、60 g/l では pH 6.8 であるが、100 g/l では pH 5.4 となり、表面にクモリを生じ、電着量も低下する。これに水酸化ナトリウムを加え、pH 8~9 に調整すると外観のよいメッキが得られ、電着量も増加した。

このことより電着の効率を増すには、pH を 8~9 に調整する必要があることがわかった。

3-4 還元剤の添加について

3-4-1 硫酸ヒドラジンの影響⁴⁾

3-1 で検討したクエン酸—アンモニア浴に、還元剤として硫酸ヒドラジンを 1~20 g/l 添加して得られた結果を第6図に示した。

硫酸ヒドラジンの添加量が 5 g/l までは電着量も増加するが、それ以上では減少している。また電着合金中のタングステン量は、硫酸ヒドラジンの増加に伴って減少する傾向にある。

また、電着合金の表面状態は硫酸ヒドラジンが 15 g/l までは光沢をもった電着物が得られたが、それ以上になると表面にクモリが発生する。

3-4-2 電解時間の影響

硫酸ヒドラジンの添加量を 5 g/l とし、電解時間を 120 min とし、電着量および電着状態を無添加浴と比較した。

無添加浴では電解時間が 90 min くらいで表面状態が悪くなり、クモリ、粒状、ハク離を生ずるが、硫酸ヒドラジンを添加すると、電解時間 120 min までは銀白色の光沢を有した表面状態を示し、電着量も時間とともに増加した。

3-5 電着物のカタサと熱処理の効果

硫酸ニッケル 20 g/l、タングステン酸ナトリウム 60 g/l、クエン酸 60 g/l、硫酸ヒドラジン 5 g/l の浴組成

浴組成 第2図と同じ
 電解条件 第1図と同じ
 熱処理 真空炉 3h

第7図 熱処理によるカタサの変化

第8図 電着合金の熱処理による
X線回折図形の変化

を用い、pH 9、温度 60°C、5 A/dm² で 60 min 電解した試料についてカタサを測定し、熱処理の影響を調べた。

カタサの測定には微小カタサ計を用い、荷重25gおよび50gとした。電着層の厚さは最少 28 μ とし、カタサ測定のために厚く電着したものをを用いた。

熱処理の条件としては真空炉中で 100~800°C の温度で 3 h 加熱、炉中で徐冷した。

第7図に示すように、ニッケル-タングステン合金電着層は電着のままではビッカースカタサ 500~600 の間にあるが、加熱によってカタサを増し、400~600°C の加熱条件では最高カタサ 1000 に達した。しかし、700°C 以上に加熱すると、逆に軟化する傾向が見られた。

3-6 電着物の結晶構造

ニッケル-タングステン合金電着物の結晶状態を熱処理の前後にX線回折によって分析し、その結果を第8図に示す。

この図からみると、電着したままの状態では(111)の

第9図 電着合金の格子常数

面指数に相当するピークがわずかに見られるだけである。しかし、400°C で熱処理した試料は(111)のピークが大きくなり、(200)、(220)のピークも現われてきている。600°C になるとさらにピークが大きくなる。このように、加熱することにより結晶粒子が大きくなり内部応力も除去されるので、ピークの幅がせまく、かつ高くなったのではないかと考えられる。

また、このニッケル-タングステン合金電着物の格子常数は第9図に示すように、純ニッケルの格子常数 $a = 3.52 \text{ Å}$ に比べ、わずかに異なっており⁵⁾、このことからこの合金はニッケルおよびタングステンの固溶体であると考えられる。

4. 結 論

クエン酸-アンモニア浴から得られるニッケル-タングステン合金電着物について、浴条件と熱処理の影響などを検討した結果、つぎのような結論が得られた。

(1) 硫酸ニッケル、タングステン酸ナトリウム、クエン酸からなる浴組成は、比較的広い範囲にわたって合金の組成、電着量が一定に保たれ、タングステン量として 35~40% を含む良好な電着物が得られた。

(2) 錯化剤としてクエン酸アンモニウムを使用しても、良好な電着物が得られるが、この場合水酸化ナトリウムで pH を約 9.0 に調整する必要がある。

(3) 還元剤として少量の硫酸ヒドラジンの添加は電着効率の向上に効果があった。

(4) ニッケル-タングステン合金電着物はメッキのままで、カタサ 500~600 Hv を示し、これを 500~600°C の真空炉中で熱処理することによりカタサは 900~1000 Hv となった。

(5) ニッケル-タングステン合金メッキは、500~600°C で熱処理するとニッケルとタングステンの固溶体となることがわかった。

終りに本研究に対してご指導下さった武蔵工業大学・呂戊辰教授に深謝致します。（1970—10—20 受理）

文 献

1) たとえば, A. Brenner, Electrodeposition of Alloys Vol. II p.356 (1963), Academic Press; M.L. Holt, V.E. Vaaler, Trans. Electrochem. Soc., **94**, 50 (1948)

2) L.E. Vaaler, M.L. Holt, Trans. Electrochem. Soc., **90**, 43 (1946)
3) 木村健二郎, 無機定量分析法, p. 335 (1950, 共立出版)
4) 工藤, 水野, 本誌, **13**, 197 (1962)
5) W.B. Pearson, Handbook of Lattice Spacings & Structures of Metals, p.794(1958, Pergamon Press), 椎尾, 清水, 本誌, **19**, 64 (1968)

「研究」・「研究ノート」の投稿について

会誌の紙質が、22巻1号(1971年度)から良くなりました。図・写真など凸版が従来より鮮明になったと思います。同時に投稿規定(22巻1号に掲載)が大幅に改訂されました。

本協会では、「金属表面技術」(略称：本誌)ならびに「実務表面技術」(略称：実技)の充実に努力しておりますが、本年度より本誌を毎号平均62ページの10ページ増、実技は52ページの10ページ増として、3,600名をこす会員への還元を、より一層実のあるものとする考えです。

「金属表面技術」はご承知のとおり、巻頭言、総説、研究、研究ノート、技術解説、文献、特許の紹介および会告などの欄があり、ときに紀行欄を設けて海外諸学会の情報を載せております。編集委員会は毎月3～4ヵ月先の編集計画を立案しておりますが、なかでも最も重点を置くのが研究、研究ノートです。会員の研究成果をできるだけ迅速に、そして他の学会誌よりはすぐれた編集技術で掲載するように努めています。この点で、本年度から毎号平均10ページ増は大いに役立つことになります。同時に編集委員会は数多くの研究成果が発表され、近い将来また増ページになることを期待しております。

本年度より投稿規定が大幅に改訂されました。おもな点は下記のとおりです。会員の皆様から1編でも多くの投稿をお待ちしております。

- (1) 研究と研究ノートとの相違点は付表のとおりで、研究ノートには多分に実験研究の速報性があります。これらの掲載順序は受理月日に基づくことを原則としています。しかし表面技術は広い分野にまたがっているので、研究および研究ノートもそれぞれ各分野のものが毎月平均して載るよう立案しています。目下のところ研究ノートの数は比較的少ないので、編集上からも掲載が早いということになります。
- (2) 別刷を著者に30部無料贈呈する制度は表紙もなく製本もしていないため、事務局で人手がかかるわりに評判が悪いものでした。編集委員会では別刷について慎重に検討した結果、無料贈呈制度をやめ実費徴収とした次第です。ご了承願います。

	研 究	研 究 ノ ー ト
構 成	緒論・実験方法・実験結果・考察・結論・引用文献	実験目的・実験方法・実験結果・引用文献
英 文	英文抄録(和文抄録を添付したもの)必要	英文抄録 不要
本 文 字 数	10,000字以内を原則とする	5,000字 以内を原則とする
図・表・写真の合計	10個以内を原則とする	5 個以内を原則とする

◎いずれも本会指定の原稿表紙、原稿用紙を使用のこと。
◎投稿者は、本会会員および特別会員に所属するもの、ただし、会員外の協同研究者を含むことはさしつかえない。
（編集委員会）