グリコール酸塩浴からのニッケル-チタンめっき

清水 輝 夫*

Electrodeposition of Nickel-Titanium from Glycolate Baths

Teruo SHIMIZU*

Electrolytic conditions and bath composition have been investigated for obtaining Ni-Ti from the bath containing nickel chloride, titanium sulfate, boric acid, sodium glycolate, and glycine. Sodium glycolate prevented the precipitation of Ti ions, while a 1 : 2 complex of Ni and glycolate was formed. With increasing concentration of glycolate the cathode current efficiency of Ni decreased ; the current efficiency of Ti increased in the high current density range. Addition of glycine caused an increase in the current efficiency of Ti with a maximum efficiency at a concentration of 0.2 mol/l of the additive. In the deposition, increasing either Ti or Ni ions in the bath resulted in an increase in current efficiency for both Ti and Ni. The electrodeposits obtained from the bath at low temperatures and high current densities are fine-grained and lustered, but cracks due to the stress were observed.

1. 緒 言

本研究の目的はフッ素化合物を使用しないめっき浴を開発することである。A.Krohn, C.W. Bohn¹⁾はニッケル-チタン合金めっきは耐食性に優れていると報告し、多くの文献を紹介しているが、これらの浴は強酸性でフッ化物が含有されているものが多い²⁾。本実験は塩化ニッケル、硫酸チタン(IV)、ホウ酸及びチタンの加水分解を防ぐための錯化剤としてグリコール酸ナトリウム、またチタンの電流効率を増加させる目的でグリシンを添加した浴から、良好なニッケル-チタンめっきが得られる浴組成と電解条件の検討を行なった。

2. 実験方法

チタンは強酸の水溶液でないと加水分解しやすく、強酸性ではニッケルの電流効率が悪い。したがって、弱酸性あるいは中性溶液中でチタンの沈殿を防ぐために、錯化剤としてグリコール酸ナトリウムを使用した。グリコール酸ナトリウムは、ニッケルとも錯塩を形成する³⁾ので、グリコール酸ナトリウムと塩化ニッケル及び硫酸チタン(IV)との錯体について実験した。すなわち、試料を試験管に入れ密栓し、1カ月間放置後、沈殿の有無を調べた。また日立製 PES 型自記分光光度計を使用し、吸光度を測定した。実験はすべて室温で行なった。

上記結果をもとにして、沈殿を生じないでしかもめっきに適した浴組成とめっき条件を求めた。めっき浴は、塩化ニッケル 0.2~0.6mol/l、硫酸チタン(IV)0.05~0.3

mol/l、グリコール酸ナトリウム 0.4~1.2mol/l、ホウ酸 0.4mol/l で建浴後 pH を調節し、1 日放置後 3A/cm²、約 30min 空電解した。またこのようなめっき浴からは、チタンの電流効率が低いため、これを改良する目的でグリシンを添加し、その影響を調べた。

陰極は 40mm×15mm×0.3mm の白金板、陽極は同面積のニッケル板 2 枚を使用した。チタンの電流効率は析出物を硫酸と硝酸の混合溶液に溶解したのち、ジアンチピリルメタン法⁴⁾によって分析し、四価のチタンから電析したとして計算した。ニッケルの電流効率は析出物重量より、先に分析したチタン重量を差し引いた重量がすべてニッケルであるとして計算した。電気量の測定は北斗電工製の HF-102 のクーロンメーターを使用した。電着物の表面状態は、日本電子製の走査電子顕微鏡 JSM-35 により調べた。

3. 実験結果と考察

3-1 ニッケル-グリコレート錯体

塩化ニッケル 0.2mol/l に対してグリコール酸ナトリウムを 0~0.4mol/l 配合して pH を 4 に調製した溶液の吸収曲線は図 1 であり、いずれも 395nm に吸収極大がみられたので吸光度の測定はこの波長で実験した。ニッケルとグリコール酸ナトリウムの錯体は、図 2 に示すように pH が高くなるほど高濃度になっている。また図 3 の連続変化法によれば、ニッケルとグリコール酸塩との結合比は 1 : 2 であることを示し、A. Fischinger, A. Sarapu, A. Companion⁵⁾の報告に近い結果を示した。

3-2 チタンに対するグリコール酸ナトリウムの作用

ニッケル-チタンめっき浴の添加剤としてアルコール類が使用されている⁶⁾が、水溶液中の結合状態についての詳細な報告はない。またチタンはアルコール類とエー

* 名古屋市工業研究所 (〒 456 名古屋市熱田区六番町 3-24)

Nagoya Municipal Ind. Research Inst.
3-24, Rokuban-cho, Atsuta-ku, Nagoya

Fig. 1 Relation between absorbance and sodium glycolate concentration in Ni^{2+} .

Fig. 2 Relation between absorbance and sodium glycolate concentration in Ni^{2+} or Ti^{4+} .

Fig. 3 Serial ratio method.

テル化合物を生成することが知られている⁶⁾。しかし、チタンとグリコール酸塩との錯体についての報告はないので検討した。硫酸チタン(IV)溶液にグリコール酸塩を適当な条件のもとで添加すると、沈殿しないことがわかった。その結果は表1に示したように、チタン濃度が低いときはpHが高い範囲でも沈殿せず、チタン濃度が高いときは酸性にすると沈殿しなかった。またグリコール酸ナトリウムを多量添加すれば、チタン塩の加水分解を防ぐことができる。pH 1～5の広い範囲で沈殿を発生させないためには、チタン1モルに対して6モルのグリコール酸ナトリウムの添加が必要であることがわかった。また試料のpH調製時に水酸化ナトリウムを添加するとガスの発生がみられた。1週間放置後試験管中の水溶液の下部が紫色に変化している試料が観察されたが、発生したガスをガスクロマトグラフで調べた結果、炭酸ガスであったことから、グリコール酸ナトリウムはチタンイオンのもとでは分解し、四価チタンが還元されて三価チタンが生成したものと推察される。

3-3 ニッケル、チタン共存下におけるグリコール酸ナトリウムの作用

Table 1 State of the solution including titanium and sodium glycolate.

Ti mol/l	* Gl/Ti	pH & conditions of solution				
		1	2	3	4	5
0.05	1	×	×	×	⊙	×
	2	×	×	○	○	⊙
	3	△	×	○	○	⊙
	4	△	×	○	○	⊙
	6	○	○	○	⊙	⊙
0.1	1	×	×	□	□	□
	2	×	×	○	○	○
	3	×	□	□	□	□
	4	×	○	○	○	○
	6	○	○	○	○	⊙
0.2	1	×	△	⊙	□	□
	2	×	△	△	□	○
	3	△	○	○	○	×
	4	○	○	○	×	×
	6	○	○	○	○	○
0.3	1	×	△	△	□	×
	2	×	□	□	×	×
	3	○	○	△	×	×
	4	○	○	○	×	×
	6	○	○	□	□	□

○:clear, □:clear and slightly blue, ⊙:slightly brown precipitate
 △:slightly blue and precipitate, △:white muddiness
 ×:white precipitate, *:sodium glycolate

表1の溶液に、塩化ニッケル 0.2mol/l を加えて沈殿の有無を調べた結果を表2に示した。ニッケル塩が存在しないときは、チタン0.05mol/l, pH 3~5, glycolate/Ti が3以上になると沈殿が生じないのに対して、ニッケル塩が存在すると、pH 3で glycolate/Ti が4以上、またpH 4, 5では glycolate/Ti 10以上で沈殿しないことがわかった。以上の結果、チタン低濃度のとき沈殿を生じさせないためには、グリコール酸ナトリウムを多量増加する必要がある。図2にpH 3においてニッケル0.2 mol/l にチタンを添加した場合の吸光度を示したが、チタン塩濃度の増加とともに吸光度が減少している。このことは、ニッケルと錯化していたグリコール酸イオンがチタンと錯化して吸光度が減少したものと考えられ、チタンの沈殿を防ぐためには、ニッケルとチタンの共存の場合は、グリコール酸塩の増量が必要であることを示している。

3-4 電着物に及ぼす浴組成とめっき条件の影響

上記の実験結果より、表2の沈殿しない浴組成で、しかもめっきに適した浴組成とめっき条件を検討した。

3-4-1 グリコール酸ナトリウムの影響

Table 2 State of the solution including titanium and sodium glycolate in nickel 0.2 mol/l.

Ti mol/l	※Gl/Ti	pH & conditions of solution				
		1	2	3	4	5
0.05	4	×	×	○	×	×
	6	△	△	○	×	×
	8	△	○	○	×	—
	10	△	○	○	○	○
	12	△	○	○	○	○
0.1	2	×	×	○	△	—
	3	—	—	—	×	—
	4	×	×	○	×	—
	6	△	○	○	△	×
	8	×	○	○	○	○
0.2	2	×	×	×	△	△
	3	—	○	○	△	—
	4	×	○	○	×	—
	5	—	○	○	×	—
	6	×	○	○	○	×
0.3	2	×	△	△	×	—
	3	×	○	○	×	—
	4	×	○	○	×	—
	5	×	○	○	○	○
	6	×	○	○	○	○

○:clear, △:slightly blue and precipitate, ×:white precipitate
※:sodium glycolate

錯化剤として使用したグリコール酸ナトリウムが、ニッケル及びチタンの電流効率にどのように影響するかを調べた。ニッケルの電流効率は、図4に示すようにグリコール酸ナトリウム濃度に影響され、濃度が高くなるほど、また電流密度が小さくなるほど低下している。グリコール酸濃度が低い場合には、高電流密度で電解すると焦げを生じやすくなるので、高電流密度を必要とする場合は、濃度を高くする必要がある。チタンの電流効率は、低電流密度でグリコール酸ナトリウムが増加するにしたがい低下したが、高電流密度になると錯化剤の増加とともに上昇し Brenner の結果⁷⁾と同じ傾向を示した。

3-4-2 グリシンの影響

Kadyieneら⁸⁾は、ニッケル-チタン合金めっきについて、乳酸とグリシン、またはトリエタノールアミン添加浴を発表しているが、本浴にグリシンを添加して電解す

Fig. 4 Effect of sodium glycolate concentration on current efficiency of nickel or titanium deposition.

Fig. 5 Effect of glycine concentration on current efficiency of nickel and titanium content in deposits.

ると、光沢が良好な電着物が得られ、チタンの電流効率も増加した。図5はグリシンのニッケル及びチタンの電流効率に及ぼす影響を示した。グリシンの添加量を増加するとニッケルの電流効率は減少したが、チタンの電流効率は、無添加浴に比べて非常に増大し、0.1%から最高0.5%に増加し、析出物中のチタン含有率も1%近くにまで達した。また電流密度を大きくすれば、チタンの電流効率が上昇したのは、無添加浴と同じ傾向であった。ニッケルの電流効率の減少は、ニッケル-グリシンの錯体が形成されるためと考えられる。電着面の光沢は、グリシンの添加量の増加とともによくなったが、ク

Fig. 6 Effect of nickel concentration on current efficiency of nickel and titanium.

Fig. 7 Effect of titanium concentration on current efficiency of nickel and titanium or titanium content in deposits.

ラックも多くなり、内部応力の増加を示した。

3-4-3 ニッケル濃度の影響

ニッケルの濃度の影響を調べるために、ニッケル以外の浴組成、めっき条件を一定にして実験した。合金電着の場合、正常電着は浴のイオン濃度が増加すると電着金属も増加するが、ニッケル-チタンめっきの場合は図6に示したように、ニッケル濃度を増加すると、ニッケルとチタンの電流効率がともに上昇した。これはニッケル濃度の増加により、ニッケル-グリコール酸錯体が形成され、遊離のグリコール酸イオンが減少したものと考えられる。ニッケル塩を増加すれば、高電流密度でもこげを生じなくなった。チタンの含有率はニッケルの濃度変化にはあまり影響されない。これはチタンの電流効率はよくなるが、ニッケルの電流効率もよくなるので電析物中のチタンの含有量は増加しないためである。

3-4-4 チタン濃度の影響

チタン以外の浴組成、めっき条件を一定にして、チタン濃度変化の影響を調べた結果を図7に示した。ニッケルの電流効率は低電流密度でよくなく、チタン濃度により影響されないが、高電流密度ではチタン濃度が増加するとともに上昇した。チタンの電流効率も低電流密度のときは、ニッケルの電流効率と同様にチタン濃度に影響されず、高電流密度ではチタン濃度が0.2 mol/lまでは上昇した。しかしそれ以上チタン濃度を増加しても変化がなく、ニッケル塩濃度を高くにしたときのチタンの電流効率と同じ傾向を示した。これは図3に示したように、チタンの電着には、ある一定濃度以上のグリコール酸塩が存在してもチタンの電流効率は上昇せず、ニッケルの電流効率のみが減少していることから、ニッケル-

Fig. 8 Effect of cathode current density and pH on current efficiency of nickel and titanium.

Fig. 9 Effect of temperature on current efficiency of nickel and titanium.

チタンめっきの電流効率は、めっき浴の各金属イオンの濃度のみに影響されず、錯化剤の濃度に影響されることが大きいと考えられる。チタンの含有率は、低電流密度のときはその濃度が高くなると大きくなったが、高電流密度のときは 0.2 mol/l 以上では減少した。

3-4-5 pHの影響

pH 3 以上で電解すると、めっきが黒色無光沢になり、ざらつき、粗面になった。また pH が 4 になると高電流密度では試料の角部にこげが生じ、良好なめっきが得られなかった。図 8 は電流密度と pH の影響を示したが、ニッケルの電流効率は通常のニッケルめっきと同様に、酸性になるにしたがい低下した。チタンの電流効率は pH 1.5~2 の酸性では電流密度の上昇とともに良好になったが、pH 3~4 では低下した。チタンの含有率は pH が低いほど大きい、ニッケルの電流効率が低く、したがってめっき厚みが薄く、全体としてのめっきの効率が低下する。

3-4-6 浴温の影響

浴温を上昇させると、めっきに光沢がなくなり、クラックが少なくなった。これは内部応力が減少したためと考えられる。図 9 に示すように、ニッケルの電流効率は浴温 30°C 以上ではあまり変化がなかった。チタンの電流効率については、Brenner⁷⁾ は高温になるほど低下すると報告しているが、本実験結果は高電流密度でわずかに低下したに過ぎない。析出物中のチタンの含有率は浴温 30°C 以下の低温の場合増大するが、30°C 以上ではあまり変化がみられなかった。

3-5 めっき表面の状態

めっき表面の状態を走査電子顕微鏡で観察した結果、

Fig. 10 Scanning electron micrographs of the surfaces of Ni-Ti electrodeposited from glycolate bath.

光沢のあるめっきは結晶粒子が細かく、クラックが生じていることがわかった。めっき条件と走査電子顕微鏡で観察した結果とを比較検討した結果、図 10 に示すように電流密度を高くすると、めっき表面は析出結晶粒子が細かく、光沢面が得られたが、クラックが生じた。また浴温の影響も大きく、高温で電解すると結晶粒子が粗になり、光沢がなくなり、クラックも少なくなった。すなわち光沢めっきを得るためには、低温、高電流密度で電解すればよいが、クラックは多数発生する。これは内部応力が大きいためであると考えられる。

4. 結 論

以上の研究を総括して次の結論が得られた。

1) フッ素化合物を使用しない硫酸チタン(IV)、塩化ニッケル、ホウ酸、グリコール酸ナトリウムを含むめっき浴よりニッケル-チタンめっきの電着を可能にすることができた。

2) グリコール酸ナトリウムは、ニッケル及びチタンと錯化合物を形成し、ニッケルは高 pH になるほど錯化しやすく、チタンは低濃度の場合は高 pH で、また高濃度の場合は低 pH で錯化されやすい。

3) ニッケルの電流効率は、電流密度の増大とともに増加するが、グリコール酸ナトリウムの増加とともに減少する。

4) チタンの電流効率は、電流密度の増大とともに増加する。

5) ニッケル-チタンめっきの表面状態は、電流密度

を高くするほど平滑な面を得られるが、クラックの発生が多くなる。また高温になるほどめっき表面はあらくなる。

6) グリシンを添加することにより、析出物中のチタン含有率を高めることができる。

(1976-8-18 受理)

文 献

- 1) A. Krohn and C.W. Bohn; Electrodeposition of Alloys 1965—1970, Plating, **58**, 237 (1971)
- 2) N.T. Kudryavtsev, R.G. Golovchanskaya, N.K. Baraboshkina and L.V. Kosmodamianskaya; Electrodeposition of Titanium Iron and Titanium-Nickel Alloys from Aqueous Solution, Zh. Fiz. Kim., **39**, 870 (1965); Chem. Abstr., **63**, 6605 (1965)
- 3) A. Fischinger, A. Sarapu, A. Companion; Struc-

tural Studies on the Glycolate, Lactate and Mandelate Solid Complexes of Some Bivalent Iron Series Metals; Canad. J. Chem., **47**, 2629 (1969)

- 4) JIS M8219—1971; 鉄鉱石中の二酸化チタン定量方法
- 5) N.T. Kudryavtsev, R.G. Golovchanskaya and N.K. Baraboshkina; Electrochemical Deposition of Nickel-Titanium Alloy, U.S.S.R. Patent 184,092 (1966); Chem. Abstr., **66**, 43230 (1967)
- 6) チタン, ジルコニウム, ハフニウム, チタニウム懇話会編 (1965, アグネ社へ)
- 7) A. Brenner; Electrodeposition of Alloys, II, p. 189 (1963, Academic Press New York)
- 8) G. Kadziene and J. Bubelis; Effect of Some Additives on the Electrodeposition of Nickel-Titanium Alloys, Chem. Abstr., **72**, 27640 (1970)

次 号 予 告

<巻 頭 言>

賢い表面技術者となるために—MET SHOWへのお誘い

今 井 昇 (金属表面技術協会)

<武井記念講演会シリーズ>

九州における地熱発電

益 川 敏 雄 (九 州 電 力)

<技 術 解 説>—新しい塗料と塗装シリーズ(4)—

粉体塗料及びその塗装法の動向

板 橋 秀 雄 (東 亜 合 成)
他 1 名

<研 究>

無電解銅めっき廃液の電解酸化によるCOD除去

本 間 英 夫 (関 東 学 院 大)
他 1 名

臭化アルミニウム-クメン-エチルベンゼン浴からの
アルミニウムの電析

津 留 壽 昭 (九 州 産 大)
他 3 名

整流, コンデンサー両作用を持つ電極による交流電着塗装

新 藤 芳 雄 (新 日 鉄)
他 1 名

二塩基性亜リン酸鉛のポリ塩化ビニルに対する熱安定作用

沖 慶 雄 (東 洋 製 缶)
他 2 名

硫酸-シュウ酸溶液中におけるアルミニウムの
アノード酸化皮膜の生成と溶解

高 橋 英 明 (北 海 道 大)
他 2 名

接着性下地としての有機高分子粒子金属複合めっき

内 藤 邦 子 (上 村 工 業)
他 3 名

<資 料>

アルミニウム自然発色法についての私の見解

K. Wefers
馬 場 宣 良 (訳)

<読者の広場>

合金めっきの研究

小 西 三 郎