pH 6 のクエン酸浴による Ni-W合金めっきの組成と電流効率および皮膜特性

小見 崇*, 西土和宏*, 松本英幹*, 山本 久*

Composition, Current Efficiency and Film Properties of Ni-W Alloys Electroplated from a Citrate Bath of pH6

Takashi OMI*, Kazuhiro NISHIDO*, Hideki MATSUMOTO* and Hisashi YAMAMOTO*

A high temperature bath of pH8 to 9, continuously supplied with ammonia water, has long been believed optimum for tungsten alloy plating. However, since ammonia is volatile and harmful to both working personnel and peripheral devices, we have formulated a citric acid-ammonia Ni-W alloy plating bath of pH6, which is free of ammonia smell even on boiling. On the basis of the data on alloy composition and current efficiency, we selected a bath temperature of 70°C as optimum. Baths of high nickel concentrations of pH6, 70°C yielded alloys of high tungsten content with relatively high current efficiencies, eg. 44wt%W alloy at 49% CCE. The highest tungsten content obtained was 61wt%, which corresponds to Ni₂W stoichiometry. The tungsten content of the deposits did not show any abrupt change on variation of nickel concentration in the bath, and remained almost constant at current densities exceeding 8A/dm². The room temperature hardness of 44 and 51wt%W alloys was about Hv 1350 after heating at 650°C for 1 h. Dilation measurements showed that the alloys were more densely deposited than those plated at high temperature/pH conditions. On the basis of these encouraging findings, studies on metal ion replenishment were also conducted. The methods recommended are the addition of ammonium para-tungstate solution for tungsten, and the use of a soluble nickel anode for nickel.

Key Words: Nickel-Tungsten Plating, Plating at pH6, Ni₂W Stoichiometry, Hard Alloy, Replenishment

1. 緒 言

W含有率の高いNi-W合金めっきは良好な耐食性や耐酸性、硬さ、耐摩耗性などを示すことが知られており¹⁾、特に最近では高温で使用されるガラス鋳型の表層被覆として離型性が良いこと、また耐摩耗性と耐薬品性の要求されるコンダクターロールへの最終処理被覆として実機テストで良好な特性を示すなど、工業用クロムめっきに代わるもの²⁾として注目されている。

W合金めっきについてはBrennerらが広範な検討を行っている^{3), 4)}。それによるとW含有率が高く、欠陥の少ない、電着応力の低いW合金めっきを電流効率良く得るためには、クエン酸浴または酒石酸浴へアンモニア水を大量に添加して浴pHを8~9の高pHとし、80~95°Cの高温で使用するべきことが必須条件として挙げられている。そこで著者らも前報^{1), 5)}のNi-W合金めっきについての検討ではpH7.5~9、浴温80°Cのアンモニアアルカリ性クエン酸浴を使用した。しかし、このようなアンモニアアルカリ性の高温浴を工業用の開放型浴槽で使用するとアンモニアの揮発が激しく、作業環境、設備および浴管理上の問題が生じる。

クエン酸浴へのアンモニア水の添加は、ニッケルクエ

ン酸錯体⁶⁾に配位されている水分子をアンミン基で置換して、放電反応性の高いニッケルクエン酸アンミン混合錯体⁷⁾を形成し、電流効率を増すために必要と考えられる¹⁾。しかし上述のアンモニアの揮発による問題を回避するため、試みに浴へのアンモニア水添加量を削減したところ、pH6以下ならば浴を煮沸してもアンモニアの揮発は生じないことがわかった。そこでpH6のクエン酸浴からのNi-W合金めっき⁸⁾では、どのような合金組成や電流効率を得られるか、報告がないので調べた。またpH6はBrenner⁴⁾の推奨値よりもかなり低く、欠陥の少ない皮膜が得られるかどうか不明なので皮膜の特性についても調べた。その結果、pH6のクエン酸浴はアンモニアの揮発がないだけでなく、種々のめっきパラメータ変化に対する合金組成の安定性や、W含有率の高い合金めっきにおける電流効率、および皮膜のち密さなど種々の点でpH7.5~9の高pH浴^{1), 5)}よりも優れていることが明らかになった。そこで実用に適すると考え、浴管理についても検討を加えた。本報ではこれらの結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 合金めっき条件および供試料の作製

WO₄²⁻とクエン酸⁹⁾、Ni²⁺とクエン酸⁶⁾がそれぞれモル比1:1の錯体を形成することに基づいて、めっき浴は特にことわりのない限り、金属塩 (Na₂WO₄ · 2H₂Oお

*大阪府立大学工学部 (〒591 大阪府堺市百舌鳥梅町4-804)
College of Eng., Univ. of Osaka Pref. (804, Mozu-Umemachi 4-cho, Sakai-shi, Osaka 591)

Table 1 Bath compositions, operating conditions and yielded alloy compositions.

W in deposit (wt%)	NiSO ₄ · 6 H ₂ O (g/L)	Na ₂ WO ₄ · 2 H ₂ O (g/L)	Citric acid · H ₂ O (g/L)
9.7	50	8	120
20.3	50	16	100
30.1	50	30	90
39.2	50	60	80
41.2	50	70	120
44.4	40	70	80
51.4	20	70	75

Conditions ; pH 6 (by NH₄OH), 70°C, 10A/dm², no agitation.

よびNiSO₄ · 6 H₂O) および金属塩と等モルのクエン酸 (Cit) から作製した。浴のpHはアンモニア水添加により30°Cで6に設定した。

めっき浴温は30, 70または80°C±0.1°Cに保った。電解槽としては前報¹⁾と同じE型のガラスセルを主に用いたが、267cm³ハルセルおよび2.5L容量の亚克力セルも用いた。溶液のかく拌は行ななかった。陰極板としては主に1.5cm×2cmのSUS 304ステンレス板を用いた。陽極⁸⁾としてはSUS 304ステンレス板を20~30A/dm²の負荷電流密度で用いた。

熱膨張一収縮の測定および硬度測定用の合金めっき試料作製に用いた浴組成と合金めっき組成の分析値を表1に示す。この場合、浴中のクエン酸/金属塩のモル比は1/1ではなく、予備実験の結果から1.02~2.66までの種々の値とした。このようなクエン酸配合比では皮膜が強靱になることが認められた。

熱膨張一収縮測定用試料は、外径4mmの銅パイプにめっき後、銅パイプを熱濃硝酸で除去して得たNi-W合金めっきのパイプで、肉厚約100μm、長さ5cmである。

硬さ測定用試料はSUS 304ステンレス板上に厚さ約50μmのNi-Wめっきを行い、5°C以下に保ったCH₃OH/H₂SO₄/HF=840/150/13の混液中で浴電圧約10Vで電解研磨後、めっき皮膜を下地から機械的にはく離して作製した。

2. 2 電着物の分析と電流効率

600クーロンの定電量電解で得られた合金めっきをHNO₃/HF=1/1の混液に溶解し、重量法¹⁰⁾によってWを分析した。電流効率は600クーロン電解による析出量と分析値から、WとNiの電極反応価をそれぞれ6, 2として求めた。

2. 3 電着応力測定

㈱山本鍍金試験器のスパイラル電着応力計を用いて測定した。

2. 4 硬度および熱膨張の測定

硬度測定は、試料を約10mPaの真空炉中で100~900°Cの所定温度に急速加熱し、1h保持後、真空炉内の未加熱部に移して放冷し、室温で荷重100gでビッカース硬さを測定した。

熱膨張測定には差動トランスを利用した出力2.52V/cmの手製の熱膨張計と記録計を用い、室温と900°Cの間の、1°C/minの昇温、降温に伴う試料の熱膨張一収縮を測定した。

3. 結果と考察

3. 1 浴pHと浴温の低下の影響

図1に浴温80°C、陰極電流密度15A/dm²での合金めっきについて、浴のNi濃度およびpHを変えて得られた合金めっきのW含有率 (図中W) および電流効率 (図中E) の測定結果を示した。pH9および7.5についての結果は前報¹⁾の結果を比較のために示した。

図1から、浴pH9および7.5から6への低下によって、合金めっき組成は浴中Ni濃度の変化に対して安定になり、W含有率の高い合金めっきが高Ni濃度の浴から得られるようになることがわかる。したがって、浴のNi濃度管理は容易になるものと考えられる。また、W含有率が40wt%W以上と高い合金めっきにおける電流効率も、pH6浴の方がpH7.5浴よりも高く、この点でもpH6浴は優れている。

図2に浴pHを6に保ち、浴温を80°C、70°C、60°Cと変化させて得られた合金組成(W)と電流効率(E)の浴中Ni濃度による変化を示す。80°Cから70°Cへの浴温低下による電流効率とW含有率の低下はわずかである。また70°C浴は80°C浴にくらべてろ過器など周辺機器使用上有利と考えられる。したがって、以下では70°CのpH6浴について検討を行った。

Fig. 1 Effect of bath pH and nickel concentration on alloy composition (W) and current efficiency (E).

Fig. 2 Effect of bath temperature and nickel concentration on alloy composition (W) and current efficiency (E).

Fig. 3 Effect of nickel concentration in the bath on alloy composition (W) and current efficiency (E).

3.2 浴中のNi濃度、W濃度および電流密度の影響

図3に浴中Ni濃度による合金組成(W)と電流効率(E)の変化を示す。図中に記入した $\text{Na}^+ = 0.424 \text{ mol/L}$ は、後出の図7において電流効率が高いことから選んだ値であって、浴中の $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 濃度を70g/Lとしたことを意味している。図3より、pH 6の70°C浴では電流効率も合金組成も、浴中Ni濃度に対して図1の高pH浴についてみられたような急激な変化を示さないことがわかる。

前報¹⁾では Ni_3W に相当する51wt%Wまでの合金めっきがpH7.5~9の80°C浴から得られることを報告したが、pH 6の70°C浴(図3)からは、 Ni_2W の組成に相当する61wt%Wまでの合金めっきが得られた。Co-W系およびFe-W系の合金めっきで得られている最高W含有率も CO_2W 相当組成¹¹⁾および Fe_2W 相当組成¹²⁾の約62wt%Wである。したがって、Ni、CoおよびFeなどの鉄族元素とWの合金めっきにおいて得られている最高W含有率は、等しく M_2W (M=Ni, Co, Fe)の化学量論的組成で表わされることになる。このことからみると、W含有率

Fig. 4 Effect of current density and WO_4^{2-} concentration on alloy composition (W) and current efficiency (E).
○ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 70g/L, $\text{Cit} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 100g/L
● $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 60g/L, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 6g/L, $\text{Cit} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 88g/L

の報告値が一般にNi-W、Co-W、Fe-Wの順に高くなることから推論されてきたW合金析出の電子論的機構¹³⁾は成立しえないものと考えられる。

図4に、浴中Na濃度を0.424mol/L、Ni塩濃度を70g/Lと一定にし、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 濃度を60g/L、70g/Lと変えた2つの浴についての、電流密度による合金組成(W)と電流効率(E)の変化を示した。約8 A/dm²以上の高電流密度域では、電流密度や浴中 WO_4^{2-} 濃度によらず、ほぼ一定組成のW合金が析出することがわかる。

3.3 析出硬化と熱膨張

以上のようにpH 6の70°C浴から、W含有率の高いNi-W合金めっきが、浴管理の容易な高Ni濃度の浴から高い電流効率で、浴中の WO_4^{2-} 濃度や電流密度の変化に対して組成変化少なく、安定して得られることがわかった。

しかしながら、pH 6、70°CはBrenner⁴⁾が欠陥の少ない皮膜が得られると述べた高pH、高温の条件から外れている。そこで、本実験のpH 6、70°C浴から得られる合金めっきの析出硬化や熱膨張などの特性を測定し、前報^{1), 5)}の高pH、高温浴による合金めっきのそれと比較した。

図5にpH 6の70°C浴から得られた10~51wt%W合金めっきの1h加熱処理後の室温硬さを示した。図5より、20wt%W以上のW含有率のめっきはすべて加熱により硬化することが確認されるが、著者ら⁵⁾はその原因として20wt%W以上のNi-W合金めっきの熱安定化過程で特異な中間相が生じ、硬化の主因となることを見出している。

前報¹⁾ではpH7.5の80°C浴から得られた38、44および51wt%Wの合金めっきについて図5と同様な測定を行った。その場合、44wt%W合金めっきは550°C加熱により

Fig. 5 Room temperature hardness after heating the alloys for 1h.

Hv1350の極大値を示し、51wt%Wのものは600℃加熱によりHv1200の極大硬さを示した。それに対して図5の44および51wt%W合金めっきの硬さの極大値はともに650℃加熱により生じ、約Hv1350である。

このように、pH 6、70℃浴による合金めっきでは、加熱硬化極大の出現温度がpH 7.5、80℃浴によるものにくらべて50～100℃高くなり、また51wt%W合金めっきの極大硬さもHv1200¹⁾から約1350に上昇している。これらのことは析出した合金がよりち密になり、構造や硬さの耐熱安定性も増したためと考えられる。

このことを確認するために行ったNi-W合金めっきの熱膨張－収縮の測定結果を図6に示す。図6の室温から900℃への加熱、室温への降温による熱収縮の値は、51wt%Wめっきについて0.63% (別報⁵⁾)のpH 7.5、80℃浴によるものは0.72%)、44wt%Wめっきについて0.58% (0.77%⁵⁾)、39wt%Wめっきについて0.33% (40wt%Wめっきで0.52%⁵⁾)であり、いずれも本報の熱収縮が小さい。すなわち、pH 6、70℃浴からのめっきはpH 7.5、80℃浴からのめっきよりもち密にめっきされていることが確認された。

3. 4 浴管理について

以上のようにpH 6、70℃のクエン酸浴は、種々の点において、アンモニアの揮発の激しいアンモニアアルカリ性的高温浴よりもNi-W合金のめっき浴として優れていることが明らかになった。そこで実用に適すると考え、電解により浴中濃度の低下するWとNiの補給について検討した。

Fig. 6 Dilation curves of electroplated Ni-W alloys during heating and cooling at a rate of 1 °C/min.

Fig. 7 Effect of sodium concentration in the bath on alloy composition (W) and current efficiency (E).

3. 4. 1 Wの補給について

金属Wは10A/dm²の陽極電流密度でも効率100%でアノード溶解することが認められた。しかし、金属Wは高価であり、またアノードとしてめっき工業に使用できる形状では入手しにくい。そこで、薬品によるWの補給を検討した。

図7にW補給用の薬品としてNa₂WO₄・2H₂Oを用いる場合に、WO₄²⁻とともに浴中に導入されるNa⁺の濃度による合金組成(W)と電流効率(E)の変化を示した。この場合、浴中のNiSO₄・6H₂O濃度は40g/L、WO₄²⁻濃度は0.18mol/L一定に保った。0.18mol/LのWO₄²⁻はNa₂WO₄・2H₂O濃度としては60g/Lに相当

するが、60g/Lの $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ による Na^+ 濃度は0.36mol/Lである。 Na^+ 濃度0.36mol/L以上の浴はクエン酸とクエン酸ナトリウムの混合使用により、また Na^+ 濃度0.36mol/L以下の浴は $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とパラタングステン酸アンモニウムの混合使用により調整した。

図7より、電流効率は Na^+ 濃度が0.424mol/Lで最高値をとるが、 Na^+ 濃度の変化により合金組成と電流効率は変動し、 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ はW補給用の薬品としては使用できないことがわかる。

しかしながら、図7の実験に用いたパラタングステン酸アンモニウム溶液はW補給用薬品として使用できることがわかった。一方、パラタングステン酸アンモニウムと同様に Na^+ を含まず、溶解度のより高いメタタングステン酸アンモニウムをW補給用薬品として使用すると、ハルセルテストにおいて外観の不均一および電着引張応力の増加が生じ、補給用薬品として不適当であることがわかった。

3. 4. 2 Niの補給について

金属Ni（住友金属鉱山㈱、電気ニッケルアノード）は5 A/dm²のアノード電流密度では約3%の陽極電流効率で溶解することが認められた。しかし効率3%は低すぎるので、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ によるNiの補給を検討してみた。

図8に $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の添加により浴中に導入される SO_4^{2-} の濃度による合金組成(W)と電流効率(E)の測定結果を示した。この場合、 SO_4^{2-} は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の形で添加し、浴pHは NH_4OH の添加により6に保持した。図8の上のスケールにみられるように、浴中Ni濃度の約5倍分を $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ で補給することによって浴中に導入される SO_4^{2-} 量である約100g/L SO_4^{2-} までは、電流効率も合金のW含有率もゆるやかに単調減少するだけである。しかし、 SO_4^{2-} が100g/L以上では電流効率が急減し、めっき皮膜も茶褐色に着色した。したがって、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ はNi補給用の薬品としては使用できな

Fig. 8 Effect of SO_4^{2-} concentration in the bath on alloy composition (W) and current efficiency (E).

Fig. 9 Residual stress of Ni-W alloys as a function of current density and Cl^- concentration.

いことがわかった。

一方、金属Niは 5×10^{-3} mol/Lと微量の Cl^- (NH_4Cl)添加により20 A/dm²の高電流密度でも約100%の効率でアノード溶解することがわかった。しかし、総電流4 Aのハルセルテストで、 Cl^- 添加に伴い、低電流部で電着引張応力によるクラックの発生が認められた。そこで、 Cl^- 濃度と電流密度をパラメーターとして電着応力を測定した（図9）。5 A/dm²における引張応力 σ は2.5 μmのめっき厚さのもの、また10 A/dm²以上における σ は20 μmのめっき厚さのもので測定した値である。

図9より、5 A/dm²の低電流密度では引張応力が著しく大きく、また Cl^- 添加量の増加とともに引張応力は増すことがわかる。したがって、Niアノード溶解用の Cl^- は、できるだけ低濃度に抑制する必要がある。

また図4と合わせると、合金組成一定の低応力のNi-W合金めっきを得るための適正電流密度は、10 A/dm²程度以上と高いことがわかる。

4. 結 言

Ni-W合金めっき用のクエン酸—アンモニア浴へ添加するアンモニア水の量を制限し、浴pHを6に設定すると浴からのアンモニアの揮発がなくなった。アンモニアの揮発がない場合、浴のアンモニア濃度管理は不要になり、またアンモニアガスによる作業環境の悪化、設備の腐食などの問題も解消される。そこで、pH 6のクエン酸—アンモニア浴によるNi-W合金めっきについて、めっきパラメーターおよび浴組成の変化による合金めっき組成と電流効率の変化、めっき皮膜の析出硬化と熱膨張—収縮、および浴管理などについて調べた。その結果、以下のことが明らかになった。

1. 浴pHを6とすることで、40wt%W以上の高W含有率のNi-W合金めっきを、pH 7.5～9の高pH浴によるよりも高い電流効率で、浴中Ni濃度変化に対して組成変化少なく、浴管理の容易な高Ni濃度浴から得る

ことができる。

2. 浴温としては70℃が適当である。

3. pH 6, 70℃浴において, 電流密度および浴中 WO_4^{2-} 濃度の変化に対して組成変化少なく, 引張応力の低い合金めっきを得るための適正電流密度は10A/dm²程度以上である。

4. Ni-W合金めっきの最高W含有率として, Ni₂Wに相当する61wt%Wが得られた。

5. pH 6, 70℃浴から得られた40~51wt%Wの合金めっき皮膜はpH7.5, 80℃浴によるものよりもち密であり, 硬さの耐熱安定性も高いことが認められた。

6. 浴管理についての検討から, めっき浴へのWの補給はパラタングステン酸アンモニウム溶液の添加によるのがよいこと, またNiの補給には, 微量のCl⁻を浴中に添加し, 可溶性に保ったNiアノードを用いるのがよいことがわかった。

(1989-7-18 受理)

文 献

- 1) 小見 崇, 中村雅彦, 山本 久; 金属表面技術, 39, 809 (1988)
- 2) E. C. Groshart; AESF SUR/FIN '88 Tech. Conf. Proc., L 6, (Los Angels, U. S. A., June 1988)
- 3) A. Brenner, P. Burkhead, E. Seegmiller; *J. Res. N. B. S.*, 39, 351 (1947)
- 4) A. Brenner; *Electrodeposition of Alloys*, vol. 2, p. 345 (Academic Press, 1963)
- 5) 小見 崇, 馬立 勝, 山本 久; 表面技術, 40, 311 (1989)
- 6) M. Bobtelski, J. Jordan; *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1824 (1945)
- 7) 石橋 知; 姫路工業大学研究報告, 12, 49 (1960)
- 8) 小見 崇; 特開昭60-135592 (1985)
- 9) 椎尾 一, 清水輝夫; 金属表面技術, 20, 105 (1969)
- 10) 木村健二郎; 無機定量分析法, p. 335 (共立出版, 1950)
- 11) T. P. Hoar, I. A. Bucklow; *Trans. Inst. Metal Finishing*, 32, 186 (1955)
- 12) T. Omi, H. Glass, H. Yamamoto; *J. Electrochem. Soc.*, 123, 341 (1976)
- 13) J. S. Sallo, R. D. Fischer; *J. Electrochem. Soc.*, 107, 277 (1960)