

複数陽極を用いる無廃浴合金めっきプロセス — Ni-W および Ni-W-P 合金めっきへの適用 —

Closed Process of Alloy Plating Using Multi Anodes - Application to Ni-W and Ni-W-P Alloy Plating -

中出 卓男* 左藤 眞市* 森河 務*
Takuo Nakade Shinichi Satou Tsutomu Morikawa

横井 昌幸*
Masayuki Yokoi

(2006年6月5日 受理)

キーワード：イオン交換膜，複数陽極，クローズドプロセス，Cr 代替めっき，Ni-W-P 合金めっき

1. はじめに

Ni-P あるいは Ni-W 合金めっきは，熱処理することにより硬化し¹⁻⁶⁾，また耐食性あるいは耐薬品性にも優れることから⁷⁻⁹⁾Cr 代替めっきとして耐熱，耐摩耗性が要求される用途において適用されている。しかし，これらの合金めっき浴には，浴成分としてクエン酸塩などの有機錯化剤および複数の金属イオンが含まれており，その濃度変動は大きく，さらに副生成物の蓄積があるため浴管理は容易ではない。そのため，高濃度の金属イオンを含むめっき液を定期的に廃棄しなければならず環境，コストの両面から解決すべき課題となっている¹⁰⁾。例えば，Ni-W 合金めっきでは，陽極として不溶性陽極（以降 DSA と呼ぶ）が用いられており，めっき反応で消費される Ni や W などの金属成分は，硫酸ニッケルやタンゲステン酸ナトリウムなどの薬剤により補給されている。この薬剤補給法では，硫酸ナトリウムなどの無関係塩が浴に蓄積され，液粘度の増加，沈殿物の形成などが起こり，ピット等のめっき欠陥の原因となる。また，錯化剤として加えるクエン酸塩は，DSA 上において酸化分解され，不溶性化合物の生成，電着応力の増加などの問題が発生する¹¹⁻¹³⁾。

これらの課題を同時に解決する手段として，Ni と W の金属成分を補給する 2 つの金属陽極およびイオン交

換膜で隔離した DSA 陽極をめっき槽に導入するプロセス（以降 3 陽極プロセスと呼ぶ）が有効である。陽イオンを選択的に透過させるカチオン交換膜を用い，これによって DSA 上での有機物の分解を抑制できるとともに，陽極で発生する H⁺ イオンをめっき槽に透過供給する。2 つの陽極を用いる電気 Ni-P 合金めっきにイオン交換膜を適用した連続めっきプロセスについては，すでにその有効性が確認され¹⁴⁾，実用化されている。3 陽極プロセスは以下のような特徴を持つ。

- DSA とめっき液をイオン交換膜で分離することによって，浴成分の DSA 上における酸化分解を抑制する。
- DSA と可溶性金属陽極への電流配分を調整することによって，めっき浴 pH および金属イオン濃度を長期間にわたり一定に保つことができ，無関係塩を蓄積しない。

Ni-W 合金めっきの場合，金属イオンの補給には Ni と W 陽極を，水素イオンの補給にはカチオン交換膜によってめっき液から隔離した DSA を用い，これらの電流配分を調整することによって無廃浴めっきプロセスが可能になる。

本報告では，3 陽極プロセスの原理について解説するとともに，中規模めっき装置（めっき液量 180 L）を用いた実証実験の結果について述べる。さらに，Ni-W 合金めっきの耐変色性を改善する目的で P を合金化させた Ni-W-P 合金めっき¹⁵⁻¹⁶⁾ に対して本プロセスを適

* 機械金属部 金属表面処理系

用した結果およびめっき皮膜特性（高温硬さ、摩擦摩耗特性、耐食性）について、その概要を報告する。

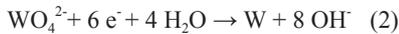
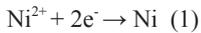
2. Ni-W 合金めっきへの3陽極システムの適用

(1) Ni-W 合金めっきの3陽極システム

3陽極システムを用いたNi-W合金めっきプロセスの電極配置およびイオン移動の模式図を図1に示す。可溶性金属陽極のNiおよびW陽極はめっき室内に設置し、不溶性陽極はカチオン交換膜でめっき液から隔離したアノードボックス内に設置する。アノードボックス内の電解液には、0.2 M 硫酸を用いる。

Ni-W合金めっきの電極反応は、(1)～(3)式で示される。陰極上では(1)および(2)式に従ってNi-W合金めっきが析出し、同時に(3)式に示す水素発生が起きる。一方、NiおよびW陽極では(4)、(5)式に従って Ni^{2+} および WO_4^{2-} イオンが生成し、めっき槽に供給される。DSA上では(6)式に従って水分解が起き、酸素発生とともに H^+ イオンが生成し、カチオン交換膜を通してめっき室に供給される。ここで消費した水は定量ポンプ等により補給される。

(陰極上での反応)



(各陽極上での反応)

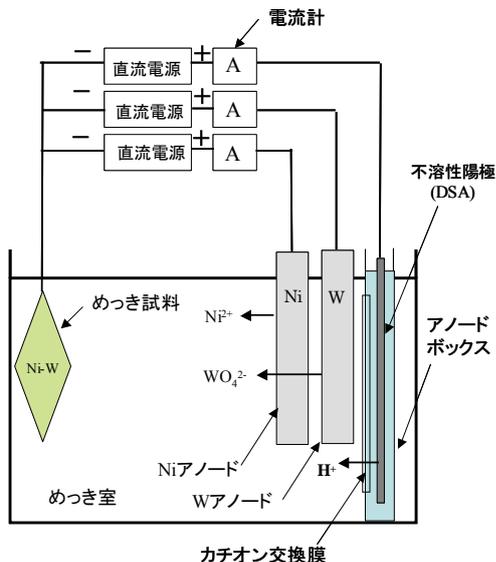
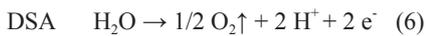
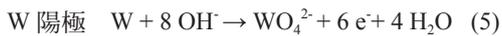
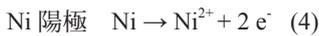


図1 Ni-W合金めっきのイオン交換膜プロセスの概略図

(2) 3陽極への電流配分

このシステムでは、めっき反応で消費した金属イオンと H^+ イオンを3つの陽極反応で補う。このため各電極に電源および電流計を接続し、めっきの析出電流効率と皮膜組成から計算した電流配分を行う。各イオンの供給量は、各電極への電流量に比例するため、各陽極への電流配分を最適化することによって、めっきで消費した金属イオンおよび水素イオンの補給ができ、めっき浴組成を長期間にわたり一定に保つことが可能となる。それぞれの電流配分率(R とする)は、Ni含有率 $X(\text{at}\%)$ 、W含有率 $Y(\text{at}\%)$ および析出電流効率 $E(\%)$ をパラメータとする次式で表される。

$$R_{\text{DSA}}(\%): 100 - E \quad (7)$$

$$R_{\text{Ni}}(\%): 25X / (25X + 75Y) \times E \quad (8)$$

$$R_{\text{W}}(\%): 75Y / (25X + 75Y) \times E \quad (9)$$

Ni-W合金めっきの基本浴組成およびめっき条件を表1に示す。本めっき条件で得られるNi-W合金めっき皮膜の平均的な組成はNi 82 at%、W 18 at%であり、析出電流効率は、約55%である。これらの値を(7)～(9)式に代入し各電極への電流配分を求めると、 $R_{\text{DSA}}: 45\%$ 、 $R_{\text{Ni}}: 33\%$ および $R_{\text{W}}: 22\%$ となり、この配分率に従って電流を調整すると浴組成を一定に保つことができる。このことを実証するために行った連続実験の結果を次節で述べる。

表1 Ni-W合金めっきのめっき浴組成および条件

硫酸ニッケル	0.2 M
タングステン酸ナトリウム	0.2 M
クエン酸水素二アンモニウム	0.45 M
ギ酸ナトリウム	0.2 M
浴 pH	6
温度	65 °C
電流密度	10 A/dm ²

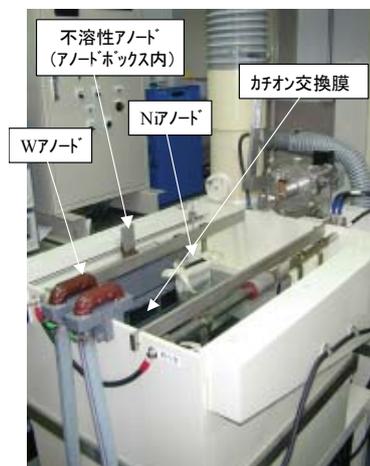


図2 小型めっき装置 (180L) の外観

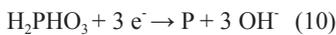
(3) Ni-W 合金めっきの連続めっき実験

液量 180 L のめっき槽で連続めっき実験を約 6 週間(総通電量約 30000 AH) にわたって行い, 3 陽極プロセスの有効性を確認した. 図 2 にめっき装置の外観写真を示す. 実験期間中, 循環ポンプの圧力変化はなく, また, めっき液中の沈殿物形成や浮遊物あるいは液の濁りは認められなかった. めっき浴 pH, 浴中の成分濃度の経時変化を図 3 に示す. いずれもほぼ一定に維持されていることがわかる. このことは, Ni および W 陽極が, 不動態化することなく, ほぼ 100 % の溶解効率を維持すること, さらに, 各陽極へ電流配分を適正に調整することにより, 基本浴組成を一定に維持できることを示している. 得られた Ni-W 合金めっき皮膜の析出電流効率および W 含有率の変化を図 4 に示す. 析出電流効率は, 約 55 % で一定であり, また W 含有率についても 18-19 at% でほぼ一定であった.

本プロセスで得られた Ni-W 合金めっきについて, 断面写真および厚さ方向の皮膜組成変化を図 5 に示す. めっき厚さ約 1000 μm の欠陥のない緻密な皮膜が得られ, また皮膜組成についてもほぼ一定であった.

3. Ni-W-P 合金めっきへの 3 陽極システムの適用

Ni-W-P 合金めっきは, Ni-W 合金めっきの中性湿潤環境における耐食性を改善するために開発された皮膜であり^{15,16)}, Ni-W 合金めっき浴に亜リン酸を添加した浴から得られる. 表 2 にその浴組成とめっき条件を示す. めっきプロセスは Ni-W 合金めっきと同様に 3 陽極システムを用いる. 亜リン酸は鉄族金属の存在下, すなわち, ここでは Ni の存在下においてのみ^{17,18)}, (10) 式に従って P に還元され, 合金化される.



Ni-W-P 合金めっきでは, W も同様に Ni の存在下においてのみ共析し, P の析出反応は W の析出反応と競合することになる. その析出割合は浴 pH, 電流密度などのめっき条件により制御でき, 浴成分濃度や浴 pH を一定に維持するため 3 陽極への電流配分もそれに合わせて調整する必要がある.

(10) 式に示した通り, 亜リン酸の還元による反応生成物は, P と OH⁻ イオンのみであり, OH⁻ イオンを中和するために必要な H⁺ イオンは DSA への電流配分を調整することにより制御可能である. したがって, Ni-W-P 合金めっきにおいても, P の共析によって消費した分だけ亜リン酸を浴中へ補給するとともに 3 陽極への電流配分を調整することにより, 廃浴を発生しない

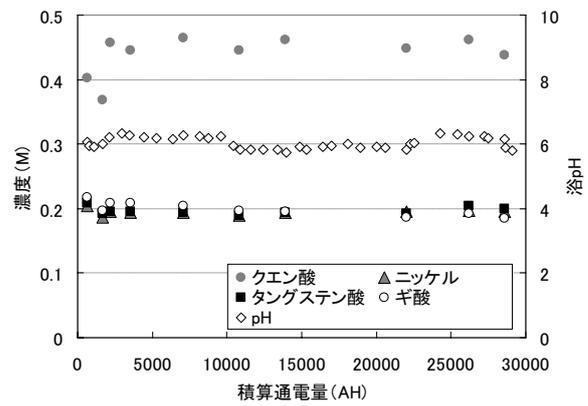


図 3 連続めっき実験におけるめっき浴成分の濃度変化

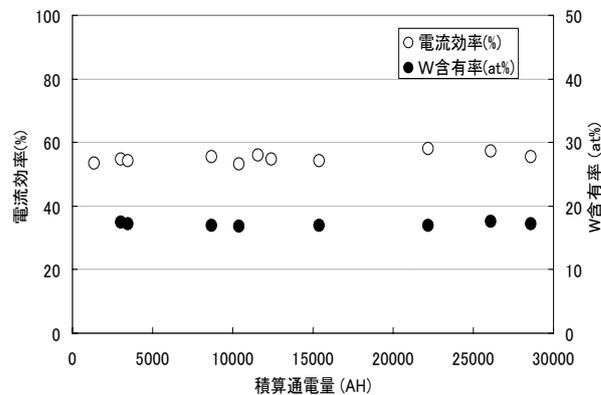


図 4 連続めっき実験におけるめっき皮膜の電流効率ならびに W 含有量の変化

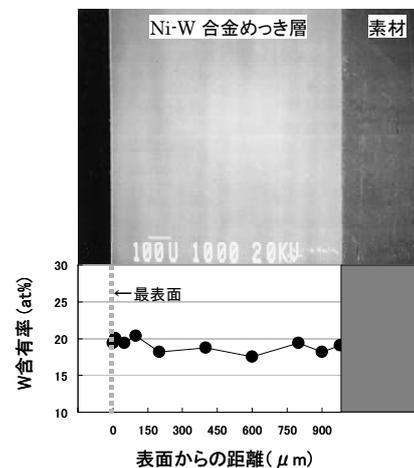


図 5 Ni-W 合金めっきの断面写真および組成変化

表 2 Ni-W-P 合金めっきのめっき浴組成および条件

硫酸ニッケル	0.2 M
タングステン酸ナトリウム	0.2 M
亜リン酸	0.05 M
クエン酸水素二アンモニウム	0.45 M
ギ酸ナトリウム	0.2 M
浴 pH	4.5
温度	65 °C
電流密度	5 A/dm ²

めっきプロセスが可能である。亜リン酸の補給は、一定濃度の水溶液とし、(10)式に従って消費される量を定量ポンプで添加することによって行う。

Ni-W-P合金めっきについては、めっき液量60Lのめっき装置を用いて3陽極システムを適用し、約22000 AHの連続めっき実験を実施した。その結果、リン酸等の副生成物の発生は認められず、Ni-W合金めっきと同様にめっき浴組成、浴pHをほぼ一定値に維持することができ、安定した皮膜組成のめっきが得られている。

4. Ni-W-P合金めっきの皮膜特性

(1) 硬さ

Ni-W-P合金めっきの皮膜組成による高温硬さの変化を図6に示す。比較のためにCrめっき、Ni-PおよびNi-W合金めっきについても同図上にプロットした。Crめっきの硬さは、めっきしたままでは900 HV以上の高い値を示すが、雰囲気温度の上昇とともにほぼ直線的に軟化し600℃でその硬さは450 HVまで低下する。一方、Ni-W合金めっきは、めっきしたままでは約600 HVとCrめっきよりも低い値であるが、雰囲気温度の上昇とともにその硬さは増し、600℃において約900 HVの極大値を示す。さらにそれ以上の温度領域では低下しはじめ800℃で450 HVとなる。また、Ni-P合金めっきについては400℃までは硬さが増加する傾向が見られるが、400℃以上では低下し、600℃以上においてはCrめっきよりも軟化する。

これらに対し、Ni-W-P合金めっきは、その皮膜組成に応じてNi-WとNi-P合金めっきとの中間的な高温硬さ特性を示した。その傾向としては、W含有率の増加とともに高温硬さの極大値を示す温度が上昇し、一方P含有率の増加とともに高温硬さの極大値および極大値が得られる温度が低下した。

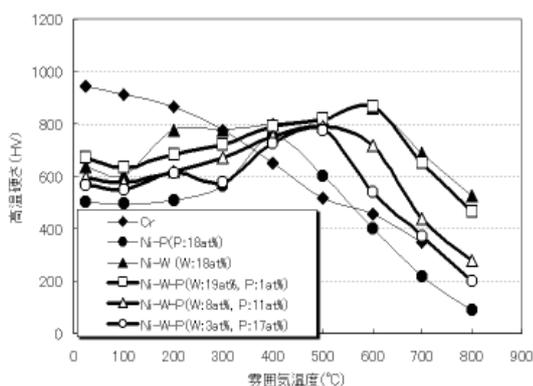


図6 めっき皮膜の高温硬さ変化

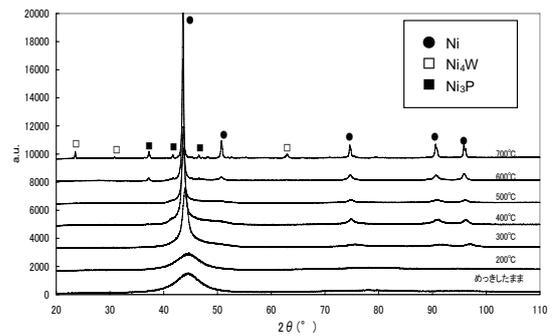


図7 熱処理温度によるXRDパターンの変化

図7に熱処理温度によるNi-W-P合金めっき皮膜のX線回折パターンの変化を示す。めっきしたままの状態では、 $2\theta = 45^\circ$ 付近にブロードなピークのみが観察され非晶質構造であると考えられる。熱処理を行うことにより、Ni、Ni₄WおよびNi₃Pの形成が確認され、非晶質構造から結晶構造へと変化することがわかる。熱処理による非晶質構造から結晶構造への変化はNi-WあるいはNi-P合金めっきにも見られた。したがって、図6に示した雰囲気温度によるNi系合金めっき皮膜の硬化現象は、非晶質構造からのNiあるいはNi化合物の析出に起因する。

(2) 摩擦摩耗特性

往復しゅう動型の摩擦・摩耗試験機を用いてCr、Ni-P、Ni-WおよびNi-W-P合金めっきの相対湿度による摩擦係数および摩耗量（摩耗痕断面積）について評価した結果を図8に示す。CrめっきおよびNi-W合金めっきの摩擦係数は0.6~0.7の範囲にあり、雰囲気湿度の影響はほとんど見られなかった。しかし、摩耗量は、雰囲気湿度の影響を受けやすく、低湿度雰囲気において減少する傾向にあり、特にCrめっきの場合は10%RHにおいて、ほとんど摩耗は見られなかった。一方、Ni-W-PおよびNi-P合金めっきは、摩擦係数および摩耗量のいずれも雰囲気湿度の影響を受けやすい。すなわち、

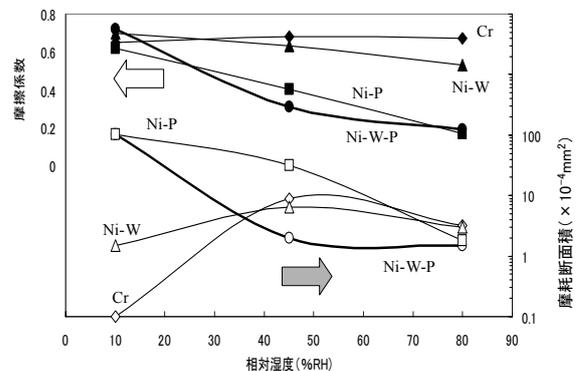


図8 Ni-W-P合金めっきの雰囲気湿度による摩擦係数および摩耗量の変化

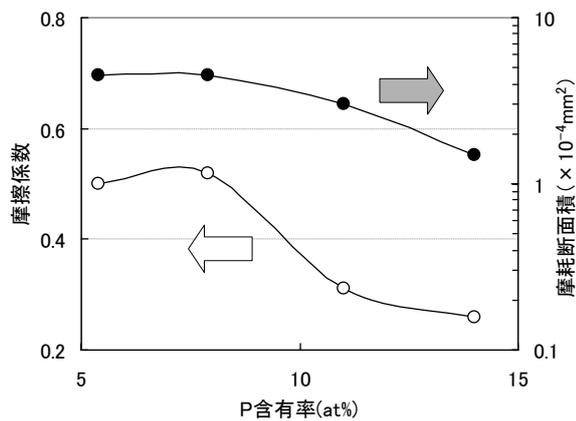


図9 Ni-W-P合金めっきのP含有率による摩擦係数および摩耗量の変化 (雰囲気湿度: 50%RH)

雰囲気湿度の上昇とともに、摩擦係数および摩耗量は、大きく減少する傾向が認められ、80%RHにおける摩擦係数はいずれも0.2以下と非常に低い値を示した。また、図9に雰囲気湿度50%RHでのNi-W-P合金めっきのP含有率による摩擦係数および摩耗量の変化を示す。P含有率8at%以上では、P含有率とともに摩擦係数および摩耗量は大きく低下し、PがNi-W-P合金めっきの摩擦摩耗特性に対して大きな影響を及ぼしていることがわかる。XPS分析の結果、皮膜中のPは、湿度の高い摩擦雰囲気下においてめっき表面に薄いP酸化物層を形成することが確認できた。したがって、P含有率とともに、摩擦係数および摩耗量が減少するのは、摩擦がこのせん断抵抗の小さいP酸化物上で起きること

表3 塩水噴霧試験およびキヤス試験方法

項目	塩水噴霧試験	キヤス試験
塩化ナトリウム濃度 (g/L)	50 ± 5	50 ± 5
塩化第二銅濃度 (g/L)	—	0.26 ± 0.02
pH	6.5	3 (酢酸で調整)
噴霧量 (ml/80cm ² /h)	1.5 ± 0.5	1.5 ± 0.5
試験槽内温度 (°C)	35 ± 2	50 ± 2

によると考えられる。さらに、P酸化物の親水作用による吸着水膜の厚みが増加する¹⁹⁾こともその原因の一つであろう。

(3) 耐食性

表面処理材料の耐食性評価方法として塩水噴霧試験(JIS Z 2371)や主に装飾用Ni/Crめっき等に対して行われるキヤス試験(JIS H8502)がある。これらは表3に示すような5%塩化ナトリウムあるいは塩化ナトリウムを主成分とする水溶液を一定条件下において評価試料に噴霧し、腐食の発生し始める時間、あるいは一定時間噴霧後の腐食の程度や状況によって耐食性を評価する腐食促進試験である。

ここでは、光沢Niめっき上にNi-W-P合金めっきを施した試料(試料A)の耐食性についてキヤス試験と塩水噴霧試験によって評価した。その結果を表4に示す。比較のため、下地にNiめっきを施さない試料、Ni-W-P合金めっきの代わりにNi-W合金めっき、Crめっきを施した試料、および光沢Niめっきのみの試料をそれぞれ試料B, C, D, Eとし、これらの結果も示した。

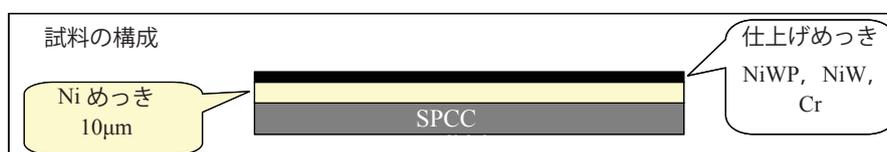
表4 キヤス試験および塩水噴霧試験の結果

試料 (めっき厚さ, μm)	キヤス試験 (h)					塩水噴霧試験 (h)				
	8	16	24	48	72	96	120	144	720	2000
A Fe / Ni / Ni-W-P (10) (5)	◎	◎	◎	◎	×	○	○	○	○	○
B Fe / Ni-W-P (5)	×	○	×
C Fe / Ni / Ni-W (10) (5)	●	●	●	●×	...	○	○	○	○	○
D Fe / Ni / Cr (10) (1)	◎	×	○	○	×
E Fe / Ni / (25)	×	×	○	×

- ◎ 光沢外観, 変色を認めず
- 赤さびなし, 干渉色外観
- 赤さびなし, 黒色変色を認める
- × 赤さび発生, 黒色変色を認める
- ×
- 赤さびを認める

Ni-W-P合金めっき組成: Ni; 81.4 at%, W; 4.7 at%, P; 13.9 at%

Ni-W合金めっき組成: Ni; 82.5 at%, W; 17.5 at%



Ni-W-P 合金めっきを施した試料 A は、キヤス試験 48 時間後においてもめっき外観に大きな変化は見られず、光沢外観を維持した。一方、Ni-W めっきを施した試料 C では、試験開始 4 時間後にめっき表面が黒く変色し、さらに 48 時間後には黒い変色とともに赤さびの発生が認められ、Ni-W-P 合金めっきよりもキヤス耐食性が大きく劣ることがわかる。また、塩水噴霧試験については、下地に Ni めっきを施した Ni-W および Ni-W-P 合金めっきのいずれも優れた耐赤さび性を示し、塩水噴霧 2000 時間後においても赤さびの発生は見られなかった。この結果から下地に Ni めっきを施し、仕上げめっきとして Ni-W-P 合金めっきを行うことにより、塩水噴霧試験、キヤス試験のいずれの試験に対しても優れた耐食性を示すことがわかる。

5. まとめ

これまで、“イオン交換膜の管理が容易ではない”などの理由でめっき浴へのイオン交換膜の導入は、一般的ではなかった。しかし、浴組成やめっき反応が複雑なめっき浴では逆に浴管理が容易になり、さらに、従来法では不可能であっためっきが可能になる。ここでは、イオン交換膜と複数陽極を適用しためっきプロセスの例として、Cr 代替めっきとしての Ni-W 合金めっきおよび Ni-W-P 合金めっきについて紹介した。これらは、従来技術では浴組成の変動が大きく、長時間安定してめっき皮膜を得ることができなかつたものである。現在、性能とコストをトータルで考えた場合、Cr めっきを超えるめっきは見当たらない。しかし、皮膜特性では Cr めっきを凌駕するめっきもいくつか開発されており、用途に応じてめっき皮膜を使い分けることが必要である。本プロセスによる Ni-W 合金めっきは高温硬さに優れ、すでに一部実用化されているが、湿潤環境下での耐食性に問題がある。これに P を合金化することにより、適度な高温硬さとすることができるとともに耐変色性を改善できる。Ni-W-P 合金めっきについても今後の用途展開を期待したい。

謝 辞

本内容は、NEDO 平成 11 年度地域コンソーシアム研究開発事業「環境にやさしい Cr 代替めっき技術開発とその実用化研究」および平成 15~16 年度近畿経済産業局地域新生コンソーシアム研究開発事業「6 価クロム代替 P 含有合金めっきの実用化研究」の一部であり、NEDO、近畿経済産業局、大阪府鍍金工業組合および本事業に参画された関係企業各位に心より感謝いたします。

参考文献

- 1) 増井寛二, 山田敏夫, 久松敬弘: 金属表面技術, **31** (1980) p.611
- 2) 来間清志, 山田克美, 佐藤 馨, 影近 博: 表面技術, **42** (1991) p.1013
- 3) 小見 崇, 山本 久: 表面技術, **40** (1989) p.311
- 4) N. Atanasov, K. Gencheva, M. Bratoeva: Plat. and Surf.Fin., **84** (1997) p.67
- 5) 長谷川和康, 高田秀夫, 山岡壮太郎, 伊藤喬志, 吉田幸一: 表面技術, **40** (1989) p.419
- 6) 松村宗順: 表面技術, **42** (1991) p.1104
- 7) 増井寛二, 山田敏夫, 久松敬弘: 金属表面技術, **32** (1981) p.410
- 8) 小見 崇, 高木博之: 表面技術, **40** (1989) p.1432
- 9) 影近 博, 柿原清貴, 上野泰弘: 表面技術, **40** (1989) p.481
- 10) 山田富重, 久保誠六, 永井周造, 征天 隆, 堀川精一: 昭和 53 年度技術開発費補助事業普及講習会テキスト, (1979) p.49
- 11) D. L. Snder: Metal Finishing Guidebook and Directory Issue for 94, (1994) p.185
- 12) 柳田和夫, 松本 剛, 五十嵐周二, 五十嵐敏夫: 特公昭 53-19935
- 13) 辻 秀徳, 畠山祐子, 上谷正明, 安藤茂和: 特公昭 56-112500
- 14) 森河 務, 横井昌幸, 中出卓男, 福本幸男, 岩倉千秋: 表面技術, **46** (1995) p.653
- 15) 中出卓男, 出水 敬, 森河 務, 横井昌幸, 太田清久: 表面技術, **54** (2003) p.417
- 16) 中出卓男, 森河 務, 横井昌幸, 太田清久: 表面技術, **56** (2005) p.215
- 17) A. Brenner: Electrode Position of Alloys Vol.II, Academic Press (1963) p.347
- 18) 藤原 裕: 次世代めっき技術, 電気鍍金研究会編, 日刊工業新聞社 (2004) p.16
- 19) 日野 実, 平松 実, 辻川正人, 川本 信, 出水 敬: 表面技術, **52** (2001) p.233