

Fe-W 合金めっきにおける Fe(Ⅲ)の影響と イオン交換膜—複数陽極システムを用いた連続めっき

石田 幸平^{a,c}, 森河 務^b, 三宅 正男^c, 平藤 哲司^{c,*}

^a (株)野村鍍金 (〒729-0114 広島県福山市柳津町 3-3-19)

^b (地独)大阪府立産業技術総合研究所 (〒594-1157 大阪府和泉市あゆみ野 2-7-1)

^c 京都大学 大学院エネルギー科学研究科 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

Influence of Fe(Ⅲ) in Fe-W Alloy Plating and Continuous Plating Using Ion Exchange Membrane-Multiple Anode System

Kohei ISHIDA^{a,c}, Tsutomu MORIKAWA^b, Masao MIYAKE^c and Tetsuji HIRATO^{c,*}

^a Nomura Plating Co., Ltd(3-3-19, Yanaizu-cho, Fukuyama-shi, Hiroshima 729-0114)

^b Technology Research Institute of Osaka Prefecture(2-7-1, Ayumino, Izumi-shi, Osaka 594-1157)

^c Graduate School of Energy Science, Kyoto University(Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8501)

We investigated the feasibility of long-term, continuous electroplating using an Fe-W alloy bath. When an Fe-soluble anode was used for Fe-W alloy plating, the W content of plating films decreased concomitantly with the plating time. Furthermore, precipitation, which is expected to be iron hydroxide, was observed in the bath after 10 hr operation of the plating. These results were ascribed to the increase in the Fe(II) concentration, which was the result of dissolution of the Fe anode. When a Pt insoluble anode was used instead, oxidation of Fe(II) ions and organic complexing agents occurred at the anode. Cracks and delamination were also observed in plating films. Furthermore, after precipitation was observed in the bath after 48 hr, the bath was abandoned. Oxidation of Fe(II) to Fe(III) occurred even when the bath was kept in air. Immersion of an Fe plate in the bath was effective to suppress the generation of Fe(III) ions. Stress measurements revealed that a bath with high Fe(III) concentration generated tensile stress in the plating films, which can be expected to cause cracks and delamination. To alleviate the stress, we investigated a system using an ion-exchange membrane and multiple anodes. This system provides long-term, continuous, and stable electroplating of Fe-W alloy.

Keywords : Fe-W Alloy Plating, Ion Exchange Membrane, Multiple Anode, Oxidation of Fe(II), Continuous Plating

1. 緒 言

タングステン(W)あるいはW合金は、熱膨張特性、耐熱性、硬さなどの機械的特性に優れ、ダイキャスト金型部品、半導体部品、機械部品、各種電極、ウエイトなどに使用されている¹⁾。また、高密度で放射線の遮蔽能力も有することから鉛に変わる放射線遮蔽材料としても期待されている²⁾。このような特性に優れたW合金薄膜を各種部材上に形成できれば、耐熱性、耐摩耗性が要求される工業用めっきとしての活用が期待できる。

単金属のWを水溶液から電析法で得ることはできないが、電解液に鉄族金属イオンが共存すると、鉄族金属の電析過程でWが誘起共析され合金皮膜が得られる³⁾。特にFeとの合金めっきは約60%と高いW含有量を有している。Fe-W合金めっきの開発としては、析出機構の検討^{4)~6)}、得られた皮膜の特性^{7),8)}や耐熱用途への活用⁹⁾が進められてきた。

Fe-W合金めっきにおいてFe陽極を使用した場合、Fe濃度

の増加などが起こり、液中の有効成分のバランスが大幅に崩れることが考えられる。一方、不溶性陽極を用いた場合^{10)~12)}には、めっき液中のFe(Ⅱ)や有機錯化剤の酸化分解が発生し、良好なFe-W合金めっき皮膜を安定して得ることが困難であると考えられる。Fe-W合金めっきの工業的な利用を進めるには、液成分の分解による廃浴を生じさせることなく、めっき皮膜を安定に形成させることが重要となる。我々は不溶性陽極上でのめっき液の有効成分の酸化防止法として、イオン交換膜を用いためっきプロセスを提案し、単金属めっきならびに合金めっきに適用し、廃液を発生させることなく安定しためっき皮膜が得られることを報告してきた^{13)~15)}。Fe-W合金めっきへの適用としては、イオン交換膜で仕切ったアノード室をめっき槽に設け、不溶性陽極とめっき液との直接接触を防ぎ、めっき液成分の酸化分解を防ぐ。これに併用して、FeおよびWの金属陽極を可溶性極とし、3陽極への電流制御を行うことで、めっき液中の有効成分を安定化させるものである。

本稿では、Fe-W合金めっきの長期連続操業を確立するため、めっき液の安定性に注目して検討を行った。特に、Fe-W合金めっき時の液中のFe(Ⅲ)発生とめっき皮膜への影響の把

* E-mail : hirato.tetsuji.2n@kyoto-u.ac.jp

握, 連続めっき時のめっき液および得られた皮膜の状態, めっき液の保管時の溶存酸素による Fe(III) への酸化防止策, さらに連続めっきにおけるイオン交換膜と, 不溶性陽極, 鉄およびタングステンの複数陽極を用いたシステムの有効性について検証を行った。

2. 実験方法

2.1 連続めっき実験

Fe-W 合金めっきは, 0.1 M 硫酸鉄(II), 0.2 M タングステン酸ナトリウム, 0.4 M クエン酸アンモニウムからなるめっき液を用い, めっきは, 素地に圧延銅板(面積 0.5 dm^2)を用いて皮膜を形成させた。合金めっき皮膜の組成分析には, 蛍光 X 線分析装置(セイコーインスツルメンツ製 SEA5120 型)を用いた。析出電流効率は, めっき前後における試料の重量変化ならびに合金組成から算出した。

Fe-W 合金めっき液の劣化を検討するため Fe 陽極と不溶性 Pt 陽極を単独陽極として連続めっき実験を行った。その場合, めっき槽は液量 5 dm^3 のガラス製角型槽を用い, 液温 60°C , 通電流量 4 A で行った。めっき液中の Fe および W 濃度の減少に応じて, 硫酸鉄(II)ならびにタングステン酸ナトリウムを適宜めっき液に補給し, 硫酸およびアンモニア水を用いて pH を 7 に調整した。

2.2 めっき液の分析およびめっき皮膜の評価

めっき液中の全 Fe 濃度の測定には, 原子吸光光度計(セイコーインスツルメンツ製 SAS7500A 型)を用いた。めっき液中の Fe(II) 濃度変化については, Fe(II) および Fe(III) は複雑な錯形成をしており, 化学的な測定が困難であったため, めっき液中に浸漬した Pt 電極の測定電位から以下のように見積もった。全 Fe 濃度一定で Fe(II) と Fe(III) の濃度比を変えためっき溶液を調整し, 各溶液中における Pt 電極の電位測定を行った。測定時のめっき液の温度は 60°C とした。

図 1 に, その結果を示す。Fe(III) 濃度比を増加させると Pt 電極の電位は貴側へ移行する。この関係を近似式で求めることで, めっき液中の全 Fe 濃度中の Fe(III) の比率を測定電位から推定した。

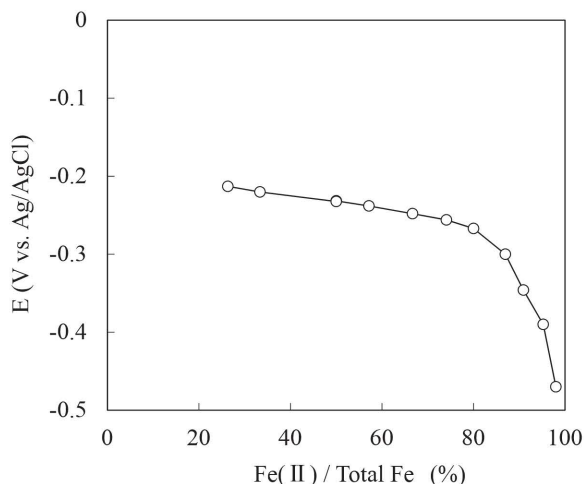


Fig. 1 Relationship between immersion potential of platinum electrode and Fe(II) concentration ratio in Fe-W plating solution.

めっき皮膜の応力測定は, スパイラルコントラクトメーター(株式会社山本鍍金試験器製, JIS H 8626 に準拠)を用いた。

2.3 めっき液への金属のアノード溶解性

イオン交換膜-複数陽極システムの導入に際して, めっきで使用する Fe, W, Pt, Ti 金属のめっき液中でのアノード溶解性を電気化学的に検討した。電気化学測定にはポテンシオスタット(北斗電工(株)製 HZ5000)を用い, Fe-W 合金めっき液中で各金属のアノード分極を測定した。測定条件としては, 対極 Pt 極, 参照電極 Ag/AgCl (飽和 KCl), 走査速度 5 mV/s , 溶液 pH 7, 温度 60°C とした。

3. 結果と考察

3.1 Fe および Pt 単独陽極による連続めっき

Fe 陽極および Pt 陽極をそれぞれ単独で用いて連続めっきを行った場合のめっき皮膜組成と析出電流効率の経時変化を図 2 に示す。Fe 陽極のみを使用した場合, めっき時間の経過とともにめっき皮膜の W 含有率は低下し, 析出電流効率は増加した。連続めっきを 10 時間行った時点で, めっき液に Fe を主成分とする水酸化物と思われる沈殿が生成し廃浴に至った。予備実験によると Fe 陽極の溶解効率は約 100% であるのに対し, 合金めっきの Fe 析出効率は約 20% であった。このため, めっき反応が進むにつれて Fe(II) 濃度が次第に増加したことにより沈殿が生成したと考えられる。また, めっき皮膜の W 含有率の低下も Fe(II) の増加に起因していると考えられる。

不溶性陽極として Pt 陽極を使用した場合, めっき初期では電流効率ならびに合金組成は概ね一定値であった。しかし, めっき液は次第に褐色へ変化した。12 時間の電解後では, めっき液からエステル臭が発生するとともに形成しためっき皮膜にクラックやはく離が認められた。さらに電解を進めると, 析出電流効率の低下, 皮膜中の W 含有量の増加が起こり, 48 時間後に沈殿が生成し廃浴に至った。電解に伴うめっき液の変色状態から, Fe(II) から Fe(III) への酸化が起こったことが推察される。また, エステル臭の発生は有機錯化剤であるクエン酸の酸化分解が起こったことを示している。このことより, Fe-W 合金めっきで不溶性陽極を用いる場合には,

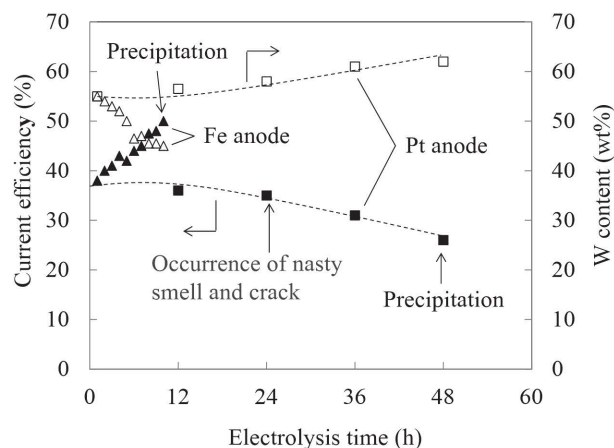


Fig. 2 Changes in the deposition current efficiency (▲, ■) and W content in deposit (△, □) during the continuous plating using single alone anode of Fe or Pt.

めっき液の有効成分の酸化分解が生じ、液の安定性が損なわれるとともに、めっき皮膜にはクラックや剥離といった悪影響が現れることが確認できた。

以上のことから、Fe-W 合金めっきにおいて、一般に用いられるFe極や不溶性極を単独で陽極として使用した場合には、安定しためっき皮膜を連続的に得ることは難しく、一定時間後に廃浴に至ることがわかった。

3. 2 めっき液の大気放置によるFe(II)の酸化

大気雰囲気下でFe-W 合金めっき液を放置すると、めっき液は薄い水色から数時間で褐色、そして黒褐色へ変化する。これは大気中からめっき液に溶け込む溶存酸素によるFe(II)のFe(III)への酸化反応によると考えられる。Fe-W 合金めっきを長期的に連続操業させるためには、この酸化も大きな問題となる。ここでは、大気雰囲気下でのFe(III)の生成状況ならびにめっき液中のFe(III)濃度のめっき皮膜への影響を調べた。

Fe-W 合金めっき液を大気雰囲気下で放置した場合のPt電極電位の経時変化を図3に示す。放置時間の経過とともに電位は貴側へ移り、数時間で、めっき液中のFe(III)は15%程度まで増加することがわかった。

めっき液中のFe(III)濃度の増加は、めっき皮膜の析出状態にも影響を及ぼす。Fe(III)濃度比を変えためっき液から得られるめっき皮膜の内部応力を図4に示す。皮膜厚さ8 μ mにおいて、Fe(III)の濃度比5%の場合、応力は-68 MPaの圧縮応力であったが、Fe(III)濃度比が25%に上昇すると+167 MPaと大きな引張り応力を示した。引張り応力の増加は、めっき皮膜のクラックや剥離の要因となり避けなければならない問題である。なお、これは不溶性陽極を用いた連続実験で認められた皮膜のクラックや剥離の発生にも一致する。

次に、Fe(III)濃度比を変えためっき浴を用い、銅電極のカソード分極曲線の測定を行った。その結果を図5に示す。カソード分極では、約-1 V近傍の電流の立ち上がり前の電位領域(-0.8 V付近)で電流停滞が認められた。この停滞電流値は、めっき液中のFe(III)濃度比に比例したことからFe(III)からFe(II)への還元に基づくものと判断した。このことから、

めっき液中のFe(III)濃度が高い場合には、低電流密度領域でのめっきの未着や、Fe(III)によって素地がエッチングされる可能性が高くなると考えられる。

以上の結果から、Fe-W 合金めっきにおいては、めっき液中のFe(II)の酸化を防止し、Fe(III)濃度を上昇させないことが、長期的に安定しためっき皮膜を得るためには不可欠と判断した。

そこで、大気雰囲気下でのめっき液中のFe(II)の酸化を抑制する方法について検討を進めた。鉄めっきにおいては、Fe(II)の酸化を抑制するためにアスコルビン酸のような還元剤が使用される¹⁶⁾。しかし、この方法では、還元剤が合金めっき反応に影響を及ぼす懸念が大きい。一方、溶液中のFe(III)を還元する方法としては、鉄を共存させる方法がある¹⁷⁾。この方法は、めっき液成分として新たな成分を添加するものではなく、Fe系合金めっきの酸化防止策として簡便で有効な方法と考えられた。そこでFe-W 合金めっき液へ鉄板を浸漬させた場合の、めっき液中でのFe(III)生成状況を検討した。図6に大気放置した場合におけるめっき液中の全Fe量に対するFe(III)濃度比の経時変化を示す。鉄板を共存させない

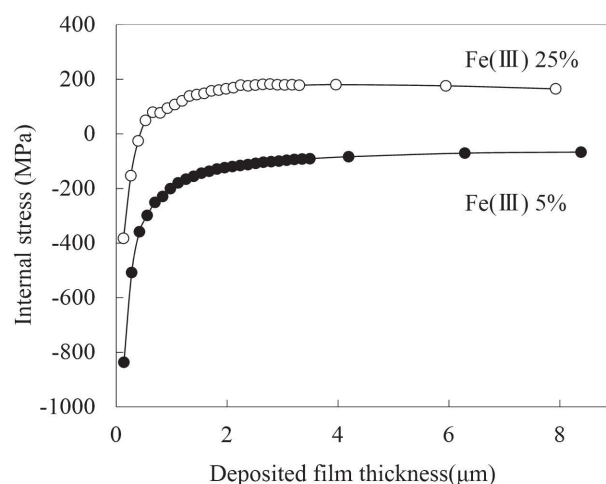


Fig. 4 Effect of Fe(III) concentration ratio on the film internal stress.

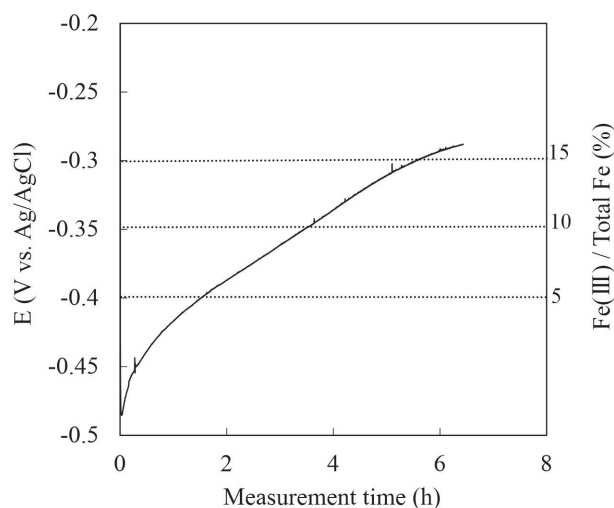


Fig. 3 Changes in immersion potential of platinum electrode in the Fe-W plating solution.

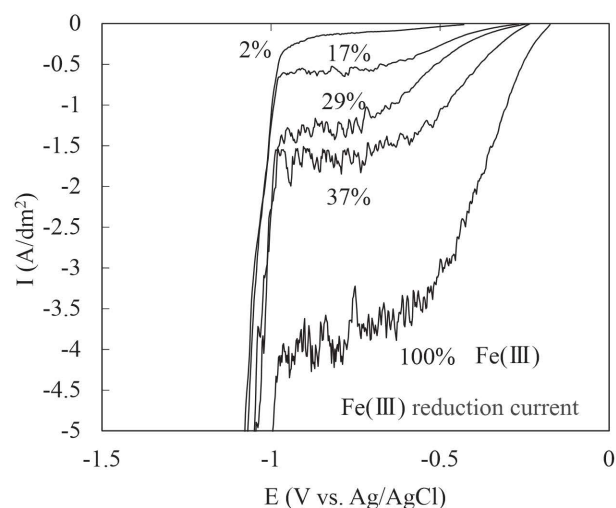


Fig. 5 Polarization curves on copper cathode with different Fe(III) concentration ratio.

場合にはFe(Ⅲ)濃度は、50時間まで41%へ直線的に増加し、その後は緩やかに上昇し、300時間後に63%を占めた。一方、鉄板をめっき液に浸漬した液では、Fe(Ⅲ)の濃度上昇は著しく抑制され、長期間にわたってFe(Ⅲ)濃度比を約5%以下に維持できた。

この方法ではFe(Ⅲ)の生成は抑制されるものの、めっき液中の全Fe濃度が増加する。しかし、本研究におけるイオン交換膜-複数陽極システムでは、後に述べるように複数陽極に分担させる電流を制御することでめっき液中の金属イオン成分を一定に維持管理する。Fe陽極への分担電流を抑制することで保存時の鉄板浸漬によるFe濃度の増加分を低減でき、Fe濃度を一定に保つことは十分に可能である。

3.3 めっき液中での各金属のアノード溶解特性

めっき時に使用する金属としては、金属イオン成分補給のための可溶性金属(Fe, W)、可溶性金属を保持するTiバスケット、Ptなどの不溶性陽極がある。これらの金属は、その使用目的に応じたアノード特性が要求される。

可溶性金属であるFe, Wでは不動態化させることなく安定溶解できる陽極電流密度内での作業、不溶性陽極やTiバ

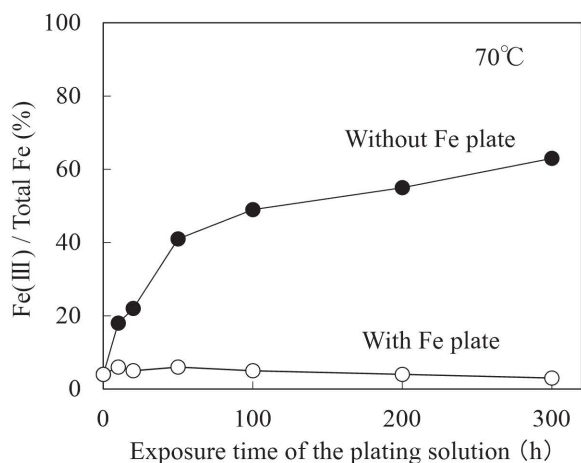


Fig. 6 Changes in Fe (III) concentration of the plating solution with and without Fe plate.

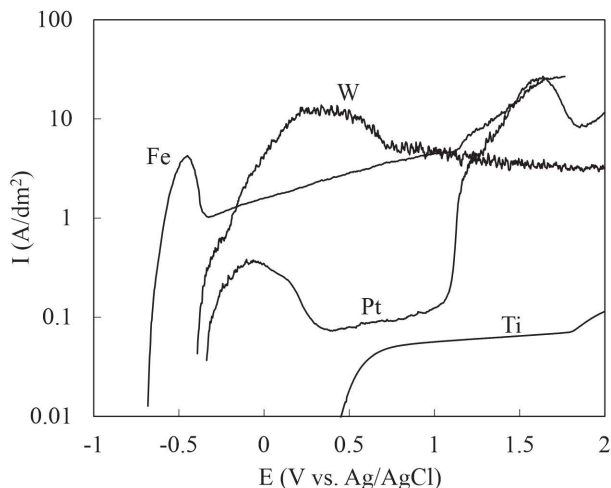


Fig. 7 Anodic polarization curves of various anodes in Fe-W plating solution.

スケットには不溶解と浴成分の有効成分を分解させないことが必要である。そこで、Fe-W合金めっき液中でのこれら金属のアノード分極特性を検討した。その結果を図7に示す。不溶性陽極であるPt極では、電流が-0.2V付近で極大を示した後、低下し、約+1Vで酸素発生によるものと考えられる電流の上昇が認められた。初期の極大は、Fe(Ⅱ)のFe(Ⅲ)への酸化反応によると考えられる。電位が+1.5Vと高くなると電流の極大が認められた。これは、酸素発生反応に加えてめっき液中の錯化剤であるクエン酸の酸化分解が関係したためと思われる。

可溶性Fe陽極では約6A/dm²までは溶解反応によるスムーズな電流密度の上昇があり、それ以上の電流密度では不動態化現象が見られた。W陽極もFe陽極同様に10A/dm²までは溶解反応によるスムーズな電流密度の上昇が確認され、それ以上の電流密度では不動態化現象が認められた。これらのことより、Fe-W合金めっきにおいては、FeおよびW金属を可溶性極として用いることは十分に可能であり、電流密度を不動態化電流密度以下に維持することで、約100%に近い電流効率で溶解できることがわかった。

Ti極はFe-W合金めっき液中でアノード分極を行っても、その電流密度は低く不動態化しており溶解しない。したがって、可溶性金属であるFeやWをTi製バスケット内に収納し、それらの金属を陽極として用いることは問題ないと判断した。

3.4 イオン交換膜-複数陽極システムの導入による連続めっき

イオン交換膜-複数陽極システムによるめっき装置の模式図を図8に示す。陽極は、カチオン交換膜(デュボン製ナフィオン)で仕切られたアノード室内の不溶性陽極とTiバスケットに収納された金属Feチップならびに金属Wチップの3極である。各陽極には、それぞれに電源を個別に接続し、電流を任意に制御できる構成とした。不溶性陽極としてはPtめっきしたTi電極を用いた。アノード室液は約5%硫酸溶液とした。連続めっき時における各陽極への電流値は、析出金属各成分の電流効率に基づきそれぞれ配分する。例えば、Fe-W合金めっきの電流効率が40%、皮膜中のW含有率が

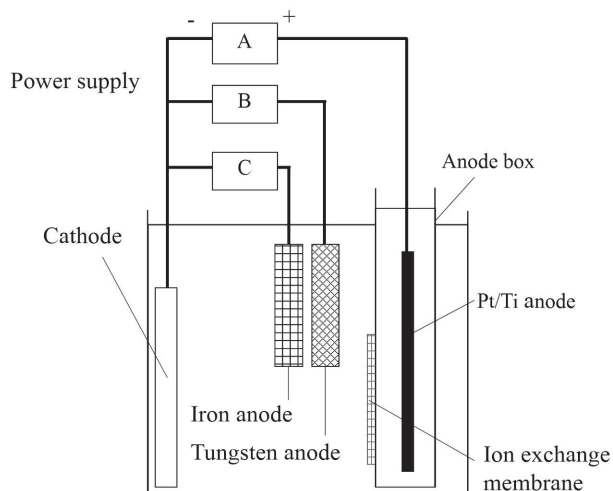


Fig. 8 Schematic view of an ion exchange membrane-multiple anode system.

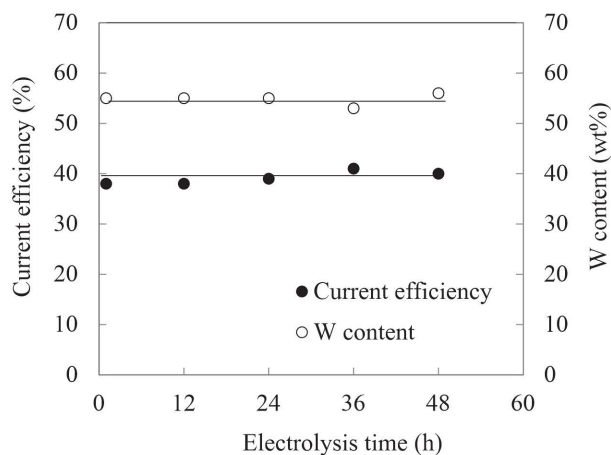


Fig. 9 Changes in the deposition current efficiency and W content of the film in continuous plating on ion exchange membrane-multiple anode system.

50 wt% の場合、不溶性陽極に 60% の電流を分配し、W と Fe の価数比が 3 : 1 であり、原子量比もおおよそ 3 : 1 であることから、Fe および W 陽極には各 20% の電流を分配する。なお、連続めっき時には、Fe と W チップを各バスケットへ適宜補給するとともにアノード液に蒸留水を補給した。

イオン交換膜-複数陽極システムを導入して連続めっきを行った。連続めっき時にはめっき反応で消耗する金属イオン量に応じて、各陽極への電流配分を行った。得られためっき皮膜組成と析出電流効率の経時変化を図 9 に示す。48 時間の連続めっきにおいて、皮膜の W 含有率は約 55 wt% で、電流効率も約 40% となり、概ね一定値を示した。また、長時間めっきしても、不溶性 Pt 陽極のみを使用した場合のようなめっき液の異臭や沈殿の形成は認められず、安定した Fe-W 合金めっきを連続して得ることができた。

4. 結 言

Fe-W 合金めっきの長期連続操業で問題となるめっき液の安定性について調べるとともに、その解決法としてイオン交換膜-複数陽極システムの適用化について検討し、以下の結果を得た。

- ① Fe-W 合金めっきにおいて、Fe 陽極や不溶性 Pt 陽極を単独で陽極として使用した場合には、安定しためっき皮膜を連続的に得ることは難しく、一定時間後に廃浴に至ることがわかった。

- ② めっき液の保管時には、溶存酸素により、Fe(II) の Fe(III) へ酸化が起こった。この生成を抑制するには、鉄板の浸漬が有効であった。
- ③ Fe(III) 濃度が高いと、Fe(III) の Fe(II) への還元反応が低電流密度領域で優先的に起こり、めっき皮膜の未析出状態が生じる可能性がある。
- ④ めっき液中の Fe(III) 濃度が増加すると、めっきの内部応力が大きな引張り応力となり、皮膜にクラックや剥離が発生した。
- ⑤ Fe-W 合金めっきにイオン交換膜-複数陽極システムを導入することにより、めっき液中の有効成分の酸化分解を抑制でき、鉄、タングステン、不溶性陽極の 3 陽極への電流配分を制御することで液中の金属イオン濃度を一定に保つことができ、安定した Fe-W 合金めっき皮膜を連続的に得ることができた。

(Received May 18, 2016 ; Accepted June 23, 2016)

文 献

- 1) 日本金属学会編；金属便覧, p. 1417 (丸善, 1982).
- 2) K. Tamura, H. Ohkuma, S. Takano, M. Masaki, A. Mochihashi ; *J. Vac. Soc. Jpn.*, **54**, (3), 13 (2011).
- 3) A. Brenner ; *Electrodeposition of Alloys*, vol. 2, p. 345 (Academic Press, 1963).
- 4) T. Omi, H. Yamamoto ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **24**, (11), 612 (1973).
- 5) T. Omi, H. Yamamoto ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **24**, (8), 428 (1973).
- 6) Y. Ruan, M. Kowaka, S. Yao ; *Hyomen Gijutsu*, **41**, (10), 1044 (1990).
- 7) T. Watanabe ; *Tetsu-to-Hagané*, **16**, 2180 (1987).
- 8) T. Watanabe, M. Watanabe ; *Hyomen Gijutsu*, **48**, (5), 549 (1997).
- 9) T. Morikawa, T. Nakade, M. Yokoi ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **58**, (1), 52 (2007).
- 10) Y. Matsuda, H. Noguchi ; 愛知県産業技術研究所研究報告, (4), 34-37, 2005-12
- 11) S. Yoshioka, H. Yamamoto, T. Omi ; *Kinzoku Hyomen Gijutsu*, **19**, (3), 95 (1968).
- 12) M. Li, M. Kowaka ; *Hyomen Gijutsu*, **44**, (9), 748 (1993).
- 13) T. Morikawa, T. Nakade, M. Yokoi ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **57**, (12), 882 (2006).
- 14) T. Hamada, T. Morikawa ; JP2006-213956
- 15) T. Morikawa, T. Nakade, M. Yokoi, T. Hamada, K. Ishida ; Abst. 112th Meet., p.35 (Surf. Finish. Soc. Jpn., 2005).
- 16) 電気鍍金研究会編；現代めっき教本, p.286 (日刊工業新聞社, 2011).
- 17) S. Matsubara, T. Omi ; *Hyomen Gijutsu*, **42**, (2), 253 (1991).