

# 鉄 - タングステン合金めっき皮膜の作製

松田喜樹<sup>\*1</sup>、野口裕臣<sup>\*1</sup>

## Formation of Fe-W Alloy Plating

Yoshiki MATSUDA and Hiroomi NOGUCHI

Industrial Technology Division, AITEC<sup>\*1</sup>

単独では水溶液中から析出しないタングステンを、鉄族金属の中から鉄を選び誘起共析させ、鉄 - タングステン合金めっき皮膜を作製した。浴 pH7 ではめっき浴中の鉄塩とタングステン塩の割合を変化させてもめっき皮膜中のタングステン量はあまり変わらず約 50 ~ 60wt% となり、電流効率は約 15% と低かった。pH を下げてもめっきを行ったところ、電流効率は pH5 で約 60% まで上昇したが、タングステン量は 34wt% 程度まで減少した。めっき皮膜の硬さは pH6 以上で作製したものが高く、平均でおよそ 400HV0.002 であった。

### 1. はじめに

これまで表面処理業界では有害な物質であっても優れた特性を得るためこれらを多く用いる傾向があった。最近では環境意識の高まりから、有害物質を使用しない、もしくは環境に負荷を与えない水準まで有害物質の使用量を削減した表面処理技術が求められている。その中で、各種の摺動部に安価で耐磨耗性を保持させることができる工業用クロムめっきは、めっき浴に有害な 6 価のクロム酸を多量に含んでいるため、その使用が将来規制されることも考えられる。そのため、環境に優しい表面処理技術の確立とクロムめっきに代わる耐磨耗性に優れた皮膜の開発が緊急な課題となっている。

筆者らは、金属中最高の融点を持ち、優れた耐磨耗性を有し超硬合金の主成分であるタングステンをめっき皮膜の成分の 1 つとして用いて耐磨耗性の向上を図るため、タングステン合金めっき皮膜の形成を検討してきた<sup>1,2)</sup>。タングステン自体は単独では水溶液中から析出しないが、鉄族金属（鉄、コバルト、ニッケル）とは誘起共析するという報告がある<sup>3)</sup>。そこで、鉄族金属のうち、ニッケルを用いた電気めっきによりニッケル - タングステン合金皮膜を形成させ、その耐磨耗性の評価を行い、優れた特性を見いだした。しかし、ニッケルは、金属アレルギーの問題や、ニッケル塩が環境汚染物質排出移動登録 (PRTR) の対象物質になるなど使用環境が限定されつつある。

そこで、本研究では、鉄族金属の中から身近な金属で構造材にも用いられている鉄を取り上げ、タングステンと誘起共析させるめっき浴組成とタングステン析出量の関係を調べ、鉄 - タングステン合金めっき皮膜の耐磨耗

性を検討した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 浴組成

これまで研究してきたニッケル - タングステンめっきの浴組成<sup>1,2)</sup>を参考にし、ニッケル塩を鉄塩に変更してめっきを行った。しかし、建浴中及びめっき中にめっき液の色が変化し易く、電流効率もばらつき、めっき浴中の  $Fe^{2+}$  が  $Fe^{3+}$  へ酸化していると考えられる。このため、めっき浴に還元作用のあるアスコルビン酸ナトリウムを添加し、 $Fe^{2+}$  から  $Fe^{3+}$  への酸化防止を図った。

めっき槽は 100 × 40 × 80mm のものを用い、めっき液量は 200mL とした。陽極には白金箔クラッドチタン板を用い、陰極側の真鍮板試験片 (80mm × 40mm) に皮膜を析出させた。

#### 2.2 鉄 - タングステン合金めっき皮膜の分析

試験片上に作製しためっき皮膜について、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザ (EDX) を用いて鉄とタングステンについて分析して皮膜組成を求めた。また、めっき前後の試験片の質量変化からめっきの析出量を求め、これと皮膜組成の分析結果より電流効率を求めた。ただし、鉄は 2 価として、またタングstenは 6 価として計算した。

#### 2.3 皮膜硬さ測定

耐磨耗性皮膜の形成を目標としており、その評価の一つとしてめっき皮膜の硬さを測定した。

試験片の上に鉄 - タングステン合金めっき皮膜を析出させて作製した試料の表面からマイクロピッカーズ微小硬度計を用いて硬さを測定した。なお、素材の影響を少なくするため測定荷重は  $2.0 \times 10^{-2}$  N で行った。

\*1 工業技術部 加工技術室

表 浴組成及びめっき条件

金属塩に対するタングステン酸ナトリウムの割合(mol%)	17	33	50	67	83
硫酸アモニウム(mol/L)	0.25	0.20	0.15	0.10	0.05
タングステン酸ナトリウム(mol/L)	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
クエン酸3アンモニウム	0.3mol/L				
アスコルビン酸ナトリウム	0.3mol/L				
pH	7				
浴温度	40				
電流密度	5 A / dm <sup>2</sup>				

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 浴組成の影響

表に示す組成でめっき浴を建浴し、作製した皮膜中のタングステン量及び電流効率を計算から求めた結果を図1に示す。浴中の鉄とタングステンの割合が変わっているにもかかわらず、めっき皮膜中の鉄とタングステンの割合はそれほど変わらず、タングステン量は約50~60wt%となった。電流効率も14~17%であり変化はなかった。

#### 3.2 浴 pH による影響

浴中の金属塩に対するタングステン酸ナトリウムの割合を33mol%とした時の浴pHがめっきの皮膜組成及び電流効率に与える影響を図2に示す。ただし、アスコルビン酸ナトリウムが表の量では鉄イオンが安定化し、還元しにくくなると考えられるため、電流効率向上のため濃度を0.1mol/Lまで低下させた。また、錯化剤にクエン酸3アンモニウムを用いると、pH調整前の浴pHは7前後となり、pH調整に希硫酸を多く必要とする。そこで、錯化剤にクエン酸水素2アンモニウムを用い、pH調整剤の低減を図った。その結果、皮膜のタングステン量はpHの低下とともに減少する傾向を示し、pH5で34wt%程度となった。一方、pHを下げることにより電流効率が上昇し、浴pH5における電流効率は約60%となった。

#### 3.3 皮膜の硬さ

各pHにおける皮膜の硬さの測定結果を図3に示す。測定圧痕が小さいため、図には測定データのばらつき範囲を示した。皮膜の硬さはpH6以上で硬いめっき皮膜が得られ、平均で約400HV0.002であった。pH5以下で作製した皮膜は硬さが低くなった。すなわち電流効率の上昇が皮膜中のタングステン量を減少させ、硬さが低下したと考えられる。

### 4. 結び

鉄-タングステン合金めっきの浴組成を検討し、得られためっき皮膜を硬さ試験により評価した。

浴組成を選択することによりタングステン含有量の高い皮膜の形成が可能となった。皮膜中のタングステン含有量が40wt%以上であれば比較的高い硬さを示した。しかしながら、この程度の硬さでは現有の耐摩耗性皮膜の

代替としては不十分であり、さらなる改善が必要である。浴中のタングステン塩含有量を高くすると皮膜形成時の電流効率は低下し、電流効率の上昇を図ると皮膜中のタングステン含有量が下がり、逆に硬度が低下する。耐摩耗性向上と電流効率の向上が相反する結果となった。

### 文献

- 1) 松田, 吉野, 野口: 愛知県産業技術研究所研究報告, 1,45(2002)
- 2) 松田, 野口: 愛知県産業技術研究所研究報告, 2,40(2003)
- 3) 秋山, 福島, 東: 鉄と鋼, 72, 918(1986)

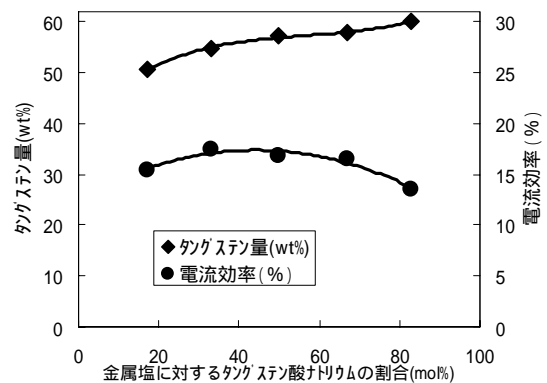


図1 浴組成が皮膜中のタングステン量・電流効率に及ぼす影響

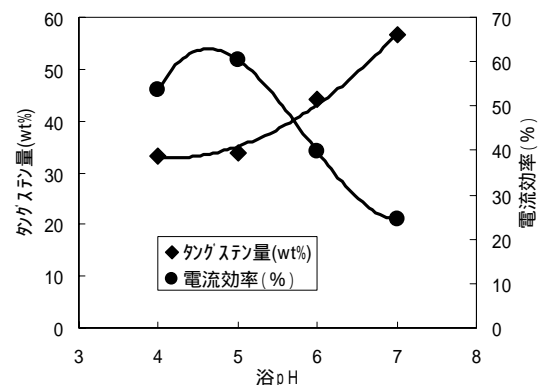


図2 浴 pH が皮膜中のタングステン量・電流効率に及ぼす影響

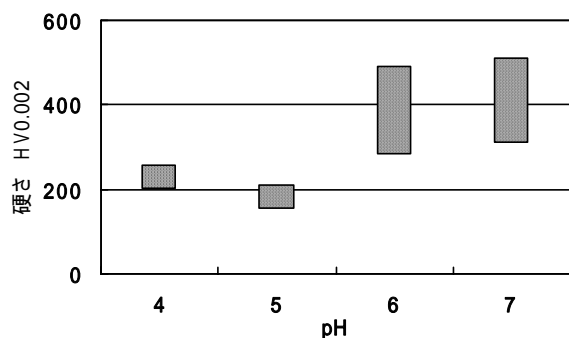


図3 鉄-タングステンめっきの硬さ