軟鋼面上の酒石酸塩浴からの W-Co メッキ の構造について*

山 本 久**

Hisashi Yamamoto: On the Structure of W-Co Electrodeposits Obtained from Tartrate Bath. The influence of bath composition and current density on the crystal structure, microscopic structure, W content, hardness and current efficiency of W-Co deposits obtained from tartrate bath was studied. The W content, the microscopic structure and the crystal structure of W-Co deposits were correlated with one another and could be classified into three groups with the increase of W/Co weight ratio in plating solution and of current density. The three groups were as follows: Group A) 20~35 wt% W, angular microscopic structure, preferred orientation of hexagonal α Co solid solution exhibiting the (10 $\bar{1}$ 0) or the (10 $\bar{1}$ 1) plane being parallel to the surface; Group B) 36~42 wt% W, intermediate microscopic structure, preferred orientation different from that in group A; Group C) 43~52 wt% W, granular microscopic structure, diffused X ray diffraction pattern in the range of $d=2.25$ to $1.89 \text{ \AA}$. The cause of this diffuseness of diffraction lines observed in high W deposits may be explained in terms of the increase of strain in α Co lattice owing to the supersaturation of W atoms in the lattice.

(Received December 28, 1960)

1. 緒 言

水溶液電解によつて得られる W-Co メッキの硬度がかなり高いことに着目してこれを軟鋼の表面硬化に利用し、このメッキの加熱或いは浸炭による硬化ならびに酸化現象を前に報告した⁽¹⁾⁽²⁾。ところがこのメッキの結晶構造については Brenner ら⁽³⁾、Hoar ら⁽⁴⁾の研究結果があるがま

だ十分に明らかにされておらず、またメッキ浴濃度および陰極電流密度と結晶構造との関連や結晶構造とメッキの W 含有量、顕微鏡組織、硬度との関係についても研究されていない。著者は従来報告されているものと多少違った浴成分のメッキ浴を用いてこれまで実験を行つてきたが、引続きこのメッキ浴からの W-Co メッキについて浴成分濃度ならびに陰極電流密度をかえた時の結晶構造の違いを X 線回折、電子線回折によつてしらべ、さらに顕微鏡組織、W 含有量、電流効率、硬度との関連を明らかにしたいと思つた。

** 大阪府立大学工学部

* 1960 年 4 月本会東京大会に発表; 軟鋼面上の W-Co メッキの構造について (第 3 報)

(1) 吉岡, 山本, 星野: 本誌, **23**(1959), 132.

(2) 山本: 本誌, **24**(1960), 421.

(3) A. Brenner, P. Burhead, E. Seegmiller: J. Res. Natl. Bur. Stand., **39**(1947), 351.

(4) T. B. Hoar, I. A. Bucklow: Trans. Inst. Metal Finishing, **32**(1955), 186.

II. 実験方法

メッキの下地としては 0.06% C の鋼板 (18×14×1 mm) を用いた。メッキ浴として Table 1 のように酒石酸塩浴

Table 1 Bath composition and plating condition.

No.	CoSO ₄ · 7 H ₂ O	Na ₂ WO ₄ · 2 H ₂ O	Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ · 2 H ₂ O	NH ₄ Cl	W/Co (g/L)
T1	40 g/L	45 g/L	126 g/L	50 g/L	3
T2	〃	60	160	〃	4
T3	〃	75	300	〃	5
T4	20	45	60	〃	6
T5	〃	60	〃	〃	8
T6	〃	75	〃	〃	10
T7	10	40	〃	〃	12
T8	〃	60	〃	〃	16
T9	〃	75	〃	〃	20

D_E : 30, 100, 200 mA/cm² pH: 8.5
Temp.: 80° Anode: Pt Air agitation

中の W および Co 量をかえた 9 種の液を作り、それぞれの液について陰極電流密度を 30, 100, 200 mA/cm² とかえた合計 27 種類のメッキ条件で軟鋼板上に 40~60 μ の厚みのメッキをつけた。いずれも新しい液からの 1 回目のメッキについてその顕微鏡組織、結晶構造、W 含有量、電流効率、硬度をしらべた。また出来るだけ組織を細かくするためにメッキ液の空気攪拌を行った。T1, 2, 3 浴の酒石酸ソーダの量が他に比べて多いのは、浴中の Co 量が多くこれを溶かすために余分に入れたのである。

結晶構造: X 線回折の試料メッキ面はエメリー紙 05 でみがいて平滑にしたもの、電子回折の試料面はメッキのままである。X 線回折は X ray diffractometer のほかに X 線をメッキ面に小角度で入射させて反射法でフィルム撮影を行った。回折条件は X 線回折; Cu Kα, Ni filter, 30kV, 15 mA, 電子線回折; 反射法, 50 kV, カメラ長, 40cm, W 分析法: 塩酸シンコニン法による重量分析法を用いた。電流効率の計算: W と Co の電気化学当量が殆んど等しいのでその平均値 1 A·hr 当り 1122 mg をとって次式を用いた。電流効率(%) = (1 A·hr 当りのメッキ重量 mg/1122) × 100。

III. 実験結果および考察

1. 顕微鏡組織

酒石酸塩浴から得られた W-Co メッキの組織は種々の形があり、その中で角状組織や丸粒状組織は一見して分けられるが、その他のものは角状の崩れかかったものや丸粒状に近いものがある。そこでこれを一応中間状態として扱い、顕微鏡組織の種類を角状、中間状態、丸状の 3 種にわけて、浴中の W/Co 比および電流密度に対する分布状態を示したのが Fig.1 である。またその写真を Photo.1 a~c に示す。これによると、W/Co 比の増加および電流密度の増加に伴って角状→中間状態→丸粒状と変化し、その分布は図中の線で区分したようになる。平均的なメッキ粒の大きさは中間状態のものが最も細かく、角状、丸粒状の順に大きくなっている。

2. 結晶構造および W 含有量

X-ray diffractometer による回折図形は大別して 4 種

□ Angular type △ Intermediate type
○ Granular type

Fig.1 Microscopic structure of W-Co deposits.

(a) (b) (c)

(a): Angular (b): Intermediate (c): Granular
Photo.1 Microscopic structure of W-Co deposits. (×240)

りの違ったものが現われ、Fig.2 a~d に示すように 1 peak のみ非常に強い回折線を示すもの、2 peaks, 3 peaks, diffuse reflection pattern の 4 種がある。これらは浴中の W/Co 比および電流密度の増加に伴って上記の順序に移行している。その分布状態は Fig.3 のようになり、顕微鏡組織の分布とほぼ一致する。次にこれらのメッキの W 含有量を示したのが Fig.4 であって 21~52.5 wt% に亘って分布している。ここでこれらのメッキの W 含有量、X 線回折像、顕微鏡組織の 3 者を比較すると、多少の不一致はあるが Table 2 のような関係が得られる。すなわち Fig.3 の中の 3 区分にわかれてこの 3 者の間には平行的関係が見られ、メッキの W % に比例して結晶構造および顕微鏡組織が変化していることが知られる。

(1) W-Co メッキ方位配列構造

上述の回折図形は peak の数が少なく方位配列構造が予想されたので同じ試片について反射法フィルム撮影による X 線回折像および反射法電子線回折像をとってみた。一例として Photo.2 a~d に電子線回折写真を示したが、a は 1 peak, b は 2 peaks, c, d は 3 peaks pattern のものである。これらによると、3 peaks のものが試片によって写真 d のように無方位構造を示す場合があるほかはすべて

α Co (Hex.) 1 相の方位配列構造であり平衡状態図から考えられるような 2 相状態でない。平衡状態は Sykes⁽⁵⁾ によ

(a) 1 Peak Pattern
 α Co s.s. (10 $\bar{1}$ 1) // surface
(W/Co=5, 30mA/cm²)

(b) 2 Peaks Pattern
 α Co s.s. (10 $\bar{1}$ 0) // surface
(W/Co=3, 100mA/cm²)

(c) 3 Peaks Pattern
(W/Co=20, 30mA/cm²)

(d) Diffuse Pattern
(W/Co=16, 100mA/cm²)

(f) show W/Co weight ratio in plating bath and current density
Fig.2 X ray diffraction chart of W-Co deposits as plated. Target; Cu, K α Ni filter.

Co₃W の割合と異なる状態といえる。

各 X 線回折図形について説明すると, 1 peak pattern に

れば α Co + Co₇W₂, Magneli and Westgren⁽⁶⁾ によれば α Co + Co₃W である。従つてこの合金メッキの結晶構造は W を過飽和に含む不安定状態であろう。また次の報告で述べるようにこのメッキを加熱すると α Co 固溶体 (C. P. H.) から Co₃W (規則格子, Hex. 50.9 wt% W) の析出が見られるので, メッキ状態の構造は丁度 50.9% W のものは Co₃W 格子の不規則状態, それ以外のメッキはその不規則状態での格子点を占める Co 原子或いは W 原子の数が

は $d=2.212\text{\AA}$ あるいは $d=1.949\text{\AA}$ のところに強い peak を示す 2 種があり, 同試片の X 線回折像(反射法)あるいは

□ One peak of $d=1.96\text{\AA}$
△ Two peaks of $d=2.23\text{\AA}$, $1.96\text{\AA}$
× Three peaks of $d=2.23\text{\AA}$, $2.09\text{\AA}$, $1.96\text{\AA}$; α Co (10 $\bar{1}$ 0), α Co (0002), α Co (10 $\bar{1}$ 0)
○ Diffuse reflection

Fig.3 Crystal structure of W-Co deposits (Diffraction pattern by X ray diffractometer)

Fig.4 W content of W-Co deposit.

Table 2 Relationship between W content, X ray diffraction pattern and micro-structure of W-Co deposits.

Plating, condition		W wt %	Diffr. pattern	Microstructure
W/Co	D_K mA/cm ²			
3~8	30	21~35	1 peak	Angular
10~20	30	36~42	2~3 peaks	Intermediate
3~5	100			
6~20	100, 200	43~52	diffuse pattern	Granular

或いは無方位状態 (Photo.2d) を示す場合がある。

このようにメッキ条件によつて方位面の種類が変化することについては他の単体金属メッキの場合と対比して次のように考えた。著者が CoSO₄ 浴から 50 mA/cm² で得た 30 μ の厚さの Co メッキは (11 $\bar{2}$ 0) 方位配列を示した。また同じ稠密六方品の Zn および Cd の 10 μ の厚さのメッキについての実験結果では, 電流密度の増加に伴つて方位配列面が (10 $\bar{1}$ 0) 或いは (10 $\bar{1}$ 1) $\rightarrow$ (11 $\bar{2}$ 4) $\rightarrow$ (11 $\bar{2}$ 2) $\rightarrow$ (11 $\bar{2}$ 0) と変化することを知り, この変化が主としてメッキ中における陰

電子回折像 (反射法, Photo.2a) よりそれぞれ α Co, (10 $\bar{1}$ 0) あるいは (10 $\bar{1}$ 1) 面が試片面に平行な方位配列構造であることを知つた。2 peaks pattern になると Photo.2b のように方位配列の程度が弱まり, さらに 3 peaks pattern になると Photo.2c のように (11 $\bar{2}$ 4) // 試片面のほか試片によつては (21 $\bar{3}$ 0) // 面

(5) W.P.Sykes: Trans. ASST, 21 (1933), 385.

(6) A.Magneli, A.Westgren: Z.Anorg. Chem., 238 (1938), 268.

極面近傍の diffusion layer 中の金属イオンの減少に伴うと考えた。このことは W-Co メッキについてもメッキ中の

(a) α Co s.s. (10 $\bar{1}$ 0) // surface (b) α Co s.s. (10 $\bar{1}$ 0) // surface

(c) α Co s.s. (11 $\bar{2}$ 4) // surface (d) Random distribution
Photo.2 Electron diffraction patterns of W-Co deposits.

W 含有量が約 40 wt% (=17.6 at%) 以下の時は同じような方位配列の変化が見られる。すなわち 30 mA/cm²、時メッキ浴中の Co 量が少なくなるにつれて (10 $\bar{1}$ 0) 或いは (10 $\bar{1}$ 1) 方位配列から (11 $\bar{2}$ 4) へと変化している。この合金メッキでは Co の方が W より析出しやすく、diffusion layer 中の Co イオンの方が欠乏しやすい。浴中の Co 量が極度に少なくなることはこの傾向を助長して上記の方位配列の変化を与えていると考えた。しかし以上述べたことはメッキ中の W % の少ない場合であつて、W の電着量が増えるとこの Co 自身の優先配列を乱し合金としての原子配列を強いることになり、3 peaks pattern では試片によつて無配列構造となる場合も生ずるのである。

(2) 格子の膨張について

この W-Co メッキが W を過飽和に含む固溶体であるならば格子の膨張が当然考えられる。そこで α Co と比した時のメッキの結晶格子の膨張度を Fig.2 a, b, c の diffractometer 回折図形から計算してみた。1~2 peaks pattern と呼んだものにも α Co 固溶体の (10 $\bar{1}$ 0) および (0002) の回折線が僅かに出ているのでこの両者の d 値から格子定数を算出した。その結果を Table 3 に示す。Table の下行に

Table 3 Lattice const. of W-Co deposits and its expansion % compared with α Co lattice.

	a (Å)		Expansion		W wt(%)
	a (Å)	c (Å)	a (%)	c (%)	
1 peak pattern	2.554	4.130	1.6	0.6	30
2 peaks pattern	2.563	4.160	2.0	1.3	37
3 peaks pattern	2.577	4.178	2.5	1.8	40.5
α Co (C.P.H.)	2.514	4.105	—	—	—
Co ₃ W (Hex.) $a/2=$	2.565	4.128	2.0	0.5	50.9

Co₃W 規則格子の大きさを付記した。

実際に得られるメッキは不規則状態であつて W 原子の位

置は Co₃W 規則格子のように整然としていない。そのために Table に見られるように a 軸に対する c 軸の膨張比が Co₃W のそれより大きい。また a 軸及び c 軸の膨張そのものもメッキ中の W % の増加につれて大きくなり、37 wt% で 50.9 wt% の Co₃W と同じ程度に膨張し 40.5% になると Co₃W よりかなり大きくなる。また後報で述べる予定のメッキに含まれるガスの定量分析結果からわかるように、メッキの内部にはかなりの量の水素、炭素化合物、窒素化合物が含まれており、これらの異物の存在も膨張の原因の一部をなしているけれど Co₃W よりも大きな格子膨張を示す主原因は W 原子の不規則配置にあると考えられる。

(3) Diffuse pattern

浴中の W/Co=6、 $D_K=100$ mA/cm² 以上の W/Co 比および電流密度でメッキされたメッキ (43 wt% W 以上) の diffractometer 図形は Fig.2 d の如く $d=2.25\sim 1.89\text{Å}$ 、中心 2.05Å のゆるやかな丘状を示すが、X 線をメッキ面に小角度で入射してフィルム撮影した場合にはこの回折像を確認出来なかつた。これは回折強度が弱いためである。Hoar ら⁽⁴⁾は X 線回折法 (粉末法写真) によつてしるべ高 W % メッキの格子構造を明らかにすることが出来なかつたと述べておる。その記述が簡単でどのような写真が得られたかわからないが、フィルム法ではこのような回折強度の弱い回折像は認めにくいおそれがあるだろう。著者は電子回折法も試みたが、diffuse pattern を与えるメッキは丸粒組織で表面の凸凹がかなりあつて電子回折には不適當である。そこで酸、アルカリによる腐食を試みたが結局よい写真が得られなかつた。また diffractometer で 2θ の大きい範囲 $2\theta=155^\circ$ ($d=0.789\text{Å}$) まで調べてみたが、第2、第3の diffuse ring も見えずその他何も認められなかつた。たとえハロー図形に相当するものがあつてもその強度が弱く back ground にかくれて認めにくいかもしれない。

(a) W/Co=20, $D_K=100$ mA/cm²
(b) W/Co=8, $D_K=100$ mA/cm²
Fig.5. X ray diffraction chart of W-Co deposits as plated. Target; Cu, K α Ni, filter.

Fig.2 の c と d を比較するとわかるように diffuse pattern の強度極大の位置は丁度 3 peak pattern の極大の範囲に一致する。Fig. 3 中に diffuse pattern の現

われるメッキ条件を $\circ$ 印で示したが、その殆んどが Fig.2 d の如き丘状の回折像を与えるのに対して、メッキ条件によつては Fig.5 a, d の如き diffuse pattern に近い状態でありながらその中に peak の形を含み、丁度 3 peak pattern と diffuse pattern の中間状態に相当するものが見ら

れる。これらのメッキのW含有量はそれぞれ46,41%であつてW%の上では必ずしも3 peak pattern (36~42%W) diffuse pattern (43~52%W) の中間近くに位置しないが、前にも述べた如く全体の傾向としてメッキ中のW%が増すとともに3 peak から diffuse pattern に移行することと、このような中間的な回折像が見られることから考えて、diffuse pattern の生因は3 peaks のそれぞれが拡大して連続することによると思う。ところで、この回折線の拡大がメッキ粒の微細化によるものか、あるいは内部歪の増大によるものかは、はつきり断定出来ないが次のように考えた。この場合 diffuse pattern を与えるメッキは高電流密度のものに限られている。他種金属のメッキの実験から知られるように、非常に高い時は別として大体電流密度を高めるとメッキ粒は微細化する。しかしその微細化がこのような diffuse pattern を与える程になり得るかどうかが疑問である。何故なら、メッキの微細な代表例はCrメッキでありWood⁽⁷⁾によるX線回折、Brittain and Smith⁽⁸⁾による電子顕微鏡写真からCrメッキ粒の大きさは150Å程度といわれているが、それでもその時の回折像は単に各回折線の拡大した程度でこのW-Coメッキのように広範囲に拡がっていないからである。前述のTable 3の如くこのメッキのW%がますますつれてその格子膨張がますますことから、43%W以上では膨張度が異常に大きくこれに伴う歪の増大が回折線の拡大の主原因と考える方がより妥当であろう。

3. 電 流 効 率 お よ び 硬 度

各メッキの電流効率はW%と大体反比例している。W

- (7) W.A.Wood: Trans. Faraday Soc., **31** (1935), 31.
 (8) C.G.Brittain, G.C.Smith: Trans. Inst. Metal Finishing, **31** (1954), 146.

%の最高値52%の時は効率は30%であり、W40%以下では効率は70%以上になる。硬度は500~850Hvの範囲内に入るが、硬度値と浴中のW/Co比および電流密度との間には一貫した関係はなく、以上述べて来た他の性質と関連づけることはむづかしい。ただ浴中のW/Co比の低い場合は、組織的に見て中間状組織→角状組織→丸粒状組織の順に粒が大きくなつており硬度がこれに比例して低くなつていく。丸粒組織のメッキは他のメッキに比べてビットを含んでいる例が多かつたので、メッキの有孔度が硬度値に影響をおよぼしていると考えられる。

IV. 総 括

酒石酸塩浴からのW-Coメッキについて浴濃度および陰極電流密度の変化によるメッキの諸性質の変化をしらべた。

(1) W-Coメッキの結晶構造はいずれもWを過飽和に固溶した α Co固溶体(Hex.)であつて、W%の少ない時は位配列構造をとり鋭い回折線を示すが、43%W以上になると $d=2.25\sim 1.89\text{\AA}$ の範囲に拡散した広い回折線を示す。この回折線の拡散はWの過飽和度の増大に伴う α Co格子内の歪増加によると判断される。

(2) メッキ浴中のW/Co比および電流密度の増加に伴つてメッキのW含有量、顕微鏡組織、結晶構造の三つの間には平行的關係がみられる。また電流効率はW含有量と大体反比例するが、硬度値はまちまちであつて他の性質と関連づけることはむづかしい。

終りに臨み、本研究について終始御指導を賜つた大阪府立大学教授吉岡正三先生に厚く御礼申し上げます。また御教示を仰いだ同学石田武男教授、水野勝三講師、工藤俊之氏に感謝いたします。なお、本研究は文部省試験研究費によつて行われたのである。