研 究

タングステン—コバルトメッキ層の 電子顕微鏡による直接観察

吉岡正三*・山本 久*・目良光男*・重松信一**

Observation of Electrodeposited Tungsten-Cobalt Alloys under Transmission Electron Microscope

Shozo YOSHIOKA*, Hisashi YAMAMOTO*, Mitsuo MERA* and Nobukazu SHIGEMATSU**

Structure and configuration of lattice defects in tungsten-cobalt electrodeposits were examined under transmission electron microscope. The layer as deposited contained numerous stacking faults and twin faults in each grain, giving martensitelike structure.

As the results of electron diffraction analysis, it was found that the crystal structure of the deposits consisted of hexagonal α -Co solid solution oversaturated with tungsten and that after heating at 600°C for 2 hr., precipitation of Co_3W appeared in α -Co phase. However, the appearance of Co_3W phase was not evidently detected under electron microscope, even though it was determined by electron diffraction.

Hardening of the deposits after heating seemed to be attributed to the precipitation of Co_3W .

1. 緒 言

著者らは、従来より軟鋼板の表面硬化処理の一方法として、タングステン—コバルト合金メッキの研究を行なってきた。このメッキの硬度の高いこと、耐摩耗性のよいことを知った^{1)~6)}。35 wt % W 合金メッキの場合、メッキのままでは 740 Hv のカタサを示し、これを 600°C に 2 h 加熱すると、さらに硬化して 1020 Hv に達する。一方 Sykes⁷⁾、戸田⁸⁾によると、溶製法で作った同種合金も、焼入れ後 600°C で焼戻すと同時に硬化するが、硬化最高カタサは 750 Hv 程度にとどまる(第1図)。

このようにメッキの硬度の高い原因としては、メッキ液から混入してくる不純物、ガスの影響も一応考えられるが、メッキ特有の結晶構造、組織が主として関与しているであろう。しかし硬化の微視的様相やメッキ組織の特異性は、まだ十分分っていない。

著者の知る限りにおいては、合金メッキについての電顕直接観察の報告はまだない。著者らは、上記の問題を説明する手段として、このメッキ層の薄片作製を試み、

† タングステン—コバルトメッキの研究(第8報)

* 大阪府立大学工学部金属工学教室(大阪府堺市百舌鳥梅町) College of Engineering, Univ. of Osaka Pref.

** 鉄鋼短期大学鉄鋼科(兵庫県尼崎市西昆陽) Iron and Steel Technical College

メッキ層および加熱したメッキの電顕観察を行なった結果を報告する。

2. 実験方法

実験方法の順序を第1表に示す。ステンレス鋼を下地にしたのは、メッキ層のハク離が非常に容易で、メッキ層にヒズミを与えることなくハク離できるからである。

電着の際に、陽極として Co 板を使つたため、電着の進行とともに浴組成が変わるので、一回毎にメッキ液を新しくした。800 cc のメッキ浴より 2.5 cm × 3.5 cm の両面に厚さ約 10 μ の W-Co 合金メッキ(35 wt % W)を

つけた。これから周辺部の電流密度の不均一部分を取除き、そのまま、あるいは 600°C にて真空加熱後、 HNO_3 - HF - CH_3COOH 浴にて、window method で両面から電解研摩して薄膜にした後、電子線回折(50 kV)および電子顕微鏡(100 kV)で透過観察を行なった。両面

第 1 図

第1表 実験方法

1) 下地準備	18-8 stainless steel 板を0/5 エメリ ー紙で研摩								
2) 電解脱脂									
3) Co-W メッキ	30mA/cm ² で1h 電着して厚さ約10 μの Co-35 wt% W 合金メッキ層を得 る。								
浴組成	<table> <tr> <td>塩化アンモン</td><td>50g/l</td></tr> <tr> <td>酒石酸ソーダ</td><td>100g</td></tr> <tr> <td>タングステン酸ソーダ</td><td>60g</td></tr> <tr> <td>硫酸コバルト</td><td>20g</td></tr> </table>	塩化アンモン	50g/l	酒石酸ソーダ	100g	タングステン酸ソーダ	60g	硫酸コバルト	20g
塩化アンモン	50g/l								
酒石酸ソーダ	100g								
タングステン酸ソーダ	60g								
硫酸コバルト	20g								
	浴の pH=8.5, 80°C, 空気カクハン, 陽極はCo								
4) ハク離	ふちをヤスリで切りハク離								
5) 加熱処理	600°C にて真空加熱(0,1,2,4,20 h)								
6) 電解研摩	HNO ₃ +HF+CH ₃ COOH (5:1:6)								
7) 透過観察	電子線回折装置ならびに電子顕微鏡 (100kV)								

から研摩しているの、厚みのはば中間、すなわち下地から5μぐらいの所を見ていることになる。

なお、ここで試料作成に用いた W-Co 合金の電解研摩法は、著者らの開発によるものである。この方法について、以下に少しくわしく述べる。

方法(1): 10°C 程度に保った HClO₄ + CH₃COOH (2:1) 浴を用い 10 V ぐらいで電解を行ない、その間浴のカクハンを静かに行なう。試料表面が一様な不溶性反応生成物(おそらく W と HClO₄ との反応により生成すると思われる白色半透明の物質)の膜に覆われた状態で研摩が進む。この不溶性塩は、水洗イによって容易に除かれ、平滑美麗な研摩面が得られる。このように、不溶性塩を発生しながら研摩が行なわれるのは特異なケースであろう。しかしこの方法で得た薄膜は、電子顕微鏡で観察すると、肉眼では分らないが、まだ薄い不溶性塩膜をかぶっており、試料にヒズミを与えずにこの表面層を取除く方法が見つからなかったの、電子顕微鏡の透過観察用試料の作成法としては、この研摩法を利用することはできなかった。

方法(2): 5°C 程度に保った HNO₃ + HF + CH₃COOH (5:1:6) 浴を用い、7 V 位で電解を行なうが、その間は浴のカクハンを行なわない。浴の酸食力が非常に強いので、電解終了後の洗浄は迅速を要する。この浴で電解研摩を行なえば、メッキのままのもの、600°C にて各時間加熱した試料でも平滑美麗な研摩面が得られる。しかし加熱硬化したメッキでは、電子線の透過し得る厚みの部分で結晶粒界が優先腐食され、この部分の観察ができな

かった。

3. 実験結果および考察

3-1 メッキのままおよび加熱したメッキの結晶構造

メッキのまま、および 600°C, 2h 加熱したメッキから得た電子線回折像を写真1-a, b に示す。メッキのままの状態は、α-Co (c.p.h.) の固溶体の一相であり、加熱して硬化の進んだものでは、母相の α-Co の回折 ring に加わって Co₃W の回折 ring が出ている。

ここで参考として、従来発表されている Co-W 系状態図を第2図に示す。この系については多くの発表があるが、研究者によってかなり異なっており、また各状態図中には点線で表わした不明部分が多い。ここには、もっとも新しいと思われる Hansen のものを記した⁹⁾。51 wt % W の所に Co₃W の存在が書かれてあるが、これは Magneli ら¹⁰⁾ によって X 線回折結果から確かめられたものであり、その構造が Mg₂Cd 型の規則格子(c.p.h.)であると報告されている。この状態図によると、35 wt % W 合金の常温状態は α-Co + Co₃W のはずであるが、実際に得たメッキは、上記のように W を過飽和に含む α-Co 固溶体一相である。

この固溶相の格子常数の膨張をより精密に調べる目的で、同じ試片について X-ray diffractometer (CuKα 線) で調べた結果を第2表に示す。(1010) 面と (0002) 面の回折線位置より格子常数を算出して、純 Co あるいは Co₃W の格子常数と比較した値を表の下欄に示す。これによると、メッキのままの α-Co 固溶相は、純 Co に比べて a 軸方向に 2.0%, c 軸方向に 1.3% 膨張している。これを加熱すると、Co₃W の回折線が重なって現われる。Co₃W と α-Co の両者が同じ c.p.h. 構造であるので、両者の主軸方向の (1010), (0002) 回折線の位置が重なっていて、両者の区別がつかない。この場合 W 含有量から考えて、α-Co 固溶相の一部が規則化して α-Co

a メッキのまま

b 600°C, 2h

写真1 W-Co メッキ

第 2 表 X 線 回 折 結 果 (X-ray diffractometer, CuK α 線)

観 測 値				計 算 値					
メッキのまま		600℃, 2 h 加熱のもの		α-Co (c.p.h.)			Co ₃ W (c.p.h.)		
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	hkl	d(Å)	I	hkl
		3,028	W				3,024	80	101
2,220	W	2,217	m	2,177	60	100	2,222	80	200
2,080	W	2,062	VS	2,052	40	002	2,064	80	002
1,957	VS	1,953	VS	1,924	100	101	1,956	100	201
		1,610	W				1,679	40	210
a	+2.0%	a	+1.8%	α-Co との比較値					
c	+1.3%	c	+0.6%						
a	−0.1%	a	−0.2%	Co ₃ W との比較値					
c	+0.8%	c	0						

W...weak, m...medium, VS...very strong.

第 2 図 Co-W 状態図

+Co₃W の混合物になっていると考えてよいだろう。この時の格子常数は、メッキ時より a 軸方向に 0.2%, c 軸方向に 0.7% 収縮しており、また Co₃W と比べるとほとんど等しくなっている。このように加熱によって収縮する原因としては、次の 3 点が考えられる。

1) メッキに吸蔵されている H₂ などのガスや、メッキ液から混入した不純物がガスとして逃出すること (0~800°C 加熱間にメッキ中より放出されるガス量は、メッキ 1g につき 0.84 cc であって、4.3 at % に相当する⁴⁾)。

2) W 原子の不規則配置が規則的になること。

3) Co₃W の析出にともなって、 α -Co 母相中に含まれる W 原子数が減ること。

上記の 3 点について、いずれが主原因であるかは現在検討中である。

3-2 電子顕微鏡像

3-2-1 メッキのままの状態

写真 2 は、加熱を行なわないメッキのままの試片から得た電顕像である。一つの結晶粒には、1 方向の細かい平行縞が走り、多くの結晶粒は白い線で三つの部分 (明

写真 2 メッキのまま (7,500 $\times$ 0.5)

るい一つと暗い二つ) に分けられている。結晶粒界は、試料面に垂直なのか、幅のせまい一本の線に見える。これらの結晶粒の一部分を拡大したのが写真 3 である。1 方向の細かい平行縞が走り、白線で明るい一つと暗い二つの領域に分けられていることがはっきりする。平行縞は、位相の変化などから積層欠陥と判断される。この積層欠陥による縞が、中央を横に走る白線を境にして少し折曲っていることから、この白い線の両側では、結晶方位が少し (1°~2°) 異なるのでであろうと推定されるので、白い線は sub-boundary であろうと考えた。積層欠陥の縞がこの sub-boundary のところでくびれている。このことから、また一般に粒界が腐食されやすいと同様に sub-boundary も腐食されやすいだろうと考え合せ、この部分で膜が薄くなっており、薄いことが白く見える原因に関与していると思われる。平行縞部分の制限視野

写真3 メッキのまま (50,000×0.5)

写真4 メッキのまま (30,000×0.5)

回折像には、main spot とともに twin spot が現われている。なお、三叉状の白線の形は magnet domain wall の形に似ているので、電子顕微鏡の対物レンズの焦点をずらして検討してみたが、domain wall でないことが分った。

写真3の平行縞のようすは単純であったが、写真4のような様相を示す所もある。電顕像だけでは、平行縞が積層欠陥によるものか、微細双晶によるものなのかを判断することはできないが、その制限視野回折像には twin spot が現われている。streak が観察されないのは、その結晶方位が不適当なためである。

このようにメッキのままの状態は、W を過飽和に含む α -Co 固溶体で、高密度の積層欠陥および双晶を含んでいる。

3-2-2 加熱硬化した状態

次に、600°C で加熱処理を行なって硬化が進んだメッキについて述べる。写真5は、1 h の加熱を行なったメッキ試片の電顕像である。まず最初に、加熱硬化した試片全般に共通している点を述べる。一つの結晶粒内には、一方向に積層欠陥による平行縞が走り、多くの場合に sub-boundary で三つの部分に分れている。これらの点は加熱の前と変わらない。また粒内の平行縞の細部のようすも、ほとんどのものはメッキのままの試片の場合と同じで、析出物粒子と判定できるものは見当らない。このように粒内のようすは加熱の前後においてほとんど変わらないが、大きく変っているのは粒界であって、この部分は電解中に腐食されて、その腐食生成物によって各結晶粒が保持されている状態を作る。電解研磨法を種々くふうしたが、透過観察できる程度の厚みに薄くした時には、どうしても粒界が優先腐食されて腐食生成物に覆われていた。このように粒界が優先溶解されるのは、熱処理にともなう拡散によって、粒界（付近）が粒内と異なる

写真5 600°C h, 1 h 加熱後 (30,000×0.5)

る組成になったためと思われる。

この粒界の腐食生成物の制限視野回折像(写真5左下)は、方位配列の著しい ring であるが、どのような物質であるのかは同定できなかった。

600°C で加熱した試片から得られた電顕像の一般的な様相は、写真5を例にとって上に述べたごとくである。しかし、上述とは異なった様相を示す部分も観察されたので、以下それを述べる。

写真6も、1 h 加熱の試片から得られたものである。

写真2, 3, 4, 5と比べると分るように、粒内の平行縞の線が乱れており、またその一部が太くなっている。しかし、析出物粒子らしいものは見当らない。粒内部分の制限視野回折像(左下)には、薄いけれどもはっきりと Co_3W の spot を示しているから、平行縞の乱れやその一部が太くなっているのは、 Co_3W の析出に関連があるのかもしれない。

写真7は4 h 加熱のもので、平行線の一部が太くなる

写真 6 600°C, 1 h 加熱後 (25,000×0.5)

写真 7 600°C, 4 h 加熱後 (38,000×0.5)

写真 8 600°C, 4 h 加熱後 (45,000×0.5)

写真 9 600°C, 20 h 加熱後 (40,000×0.5)
(上部層は粒界の腐食生成物)

現象が著しい。前図と同様に、析出物粒子らしいものは判然と認められないが、制限視野回折像には Co_3W の spot がよりはっきりと出ている。写真 8 も 4 h 加熱のものである。積層欠陥の縞に交叉して、斜の方向にブツブツしたものが分布している。前の場合と同様に、析出の影響によるものでないかと考えられる。

写真 9 は、20 h 加熱の試片の粒界およびその付近であるが、腐食された粒界の付近に粒内とは明るさの異なる部分が見られる。積層欠陥の平行縞は、この境を貫いて走っている。この粒界付近にできる明るさの異なる部分が、粒内とは異なる組成であって、このような部分が腐食されやすく、粒界の観察できない原因となっているのではないかと、あるいはまた、このような部分は 20 h 加熱のものだけに見られるから、overaging による軟化の原因になるのではないかと考えた。この二つの部分(明るい粒内と暗い粒界付近)では、回折像には違いは

見られなかった。

これまでの写真は、すべて厚い試片を加熱してから電解で薄くして観察したものであるが、写真 10 は、加熱を行なう前に透過観察可能な薄膜としてから、600°C, 2 h 加熱したものである。加熱の際の contamination (黒い大きな斑点) がついている。このように、薄膜にしてから加熱を行なったものでは、厚いままで加熱を行なった場合とは異なる機構で変化が起こる可能性も十分あるわけであるが、この粒界には何も変わったものは見られず、その粒界の制限視野回折像には、2組の $\alpha\text{-Co}$ と Co_3W の spot のみで変わったものは何も出ていない。

3-3 メッキのカタサおよび加熱硬化について

第 1 図に示すように、W-Co メッキのカタサは溶製合金と比べてかなり高い。硬い理由については、この場合次の諸点が考えられる。

1) 結晶粒度の微小

写真 10 薄膜にした後 600°C, 2 h 真空中加熱(60,000×0.5)

2) メッキ中のガスおよびその他の不純物による格子ヒズミ

3) 含まれる格子欠陥の種類と分布

まず第1のメッキの結晶粒の大きさは、溶製合金についての報告のものと大差ない。第2の点は、さきに著者の実験結果から、 H_2 , O_2 などの吸蔵されているガスのほとんどが 400°C 以下の加熱で放出されるにもかかわらず、カタサはほとんど変化しない事実があるので、吸蔵ガスのカタサへの寄与は少ないと考えられる。ただし 600°C 加熱後でも、なお残留している少量の炭素化合物や酸化物の存在は影響を与えるかもしれない。第3の点に関連して、電顕像はこのメッキが高密度の積層欠陥、双晶を含む組織であることを示した。前述の不純物の存在が、格子ヒズミを作っていることは確かであろうが、そのことよりも、多数の積層欠陥および双晶を含み、マルテンサイトに似た組織であることの方が、より高硬度の主原因であろうと考える。

つぎに、加熱した時のカタサ上昇については、粒内での Co_3W の微小析出によるものであろうと考える。加熱した試片の粒内からの回折像は、 Co_3W の存在をはっきり示しているが、電顕像の上では、加熱によるかなりの変化は認められるものの、 Co_3W 相と断定できるものは見当らなかった。また粒界および粒界付近にも何らかの相変化が起こっており、これも硬化に寄与していると思われるが、確かなことは分らない。

溶製合金についての報告によれば、焼入れ状態は W 過飽和の $\beta-Co$ (f.c.c.) 1 相であって、これを 600°C で焼モドシすると、Sykes の場合は「粒界に新しい相ができて、これが粒界からある距離にまで成長する」としており、戸田の場合は「粒界にハケ状 $\alpha-Co$ が析出しはじめ、ついには生地全体がハケ状 $\alpha-Co$ となる」としている。溶製合金の焼入れ状態が $\beta-Co$ 固溶体であるのに対して、メッキは $\alpha-Co$ 固溶体である点がまず違っており、またその他の点でもかなり違っているので、加熱した際の硬化機構が異なるのも当然であろう。

4. 結 論

(1) W-Co 合金メッキ (35 wt % W) のカタサは、740 Hv であって、これは同組成の溶製合金を焼入れ焼モドシして得られる最高硬度にほぼ等しい。メッキを 600°C に加熱すると、硬化して 1020 Hv に達する。

(2) メッキのままの状態は、W を過飽和に含む $\alpha-Co$ 固溶相 (c.p.h.) であり、その電顕像は粒内を走る無数の平行縞を示し、高密度の積層欠陥や双晶を含み、マルテンサイトに似た組織である。このような組織が高硬度の主因と考える。

(3) 加熱して硬化したメッキの電顕像では、析出相と断定できるものは見当らなかったが、その制限視野回折像は、粒内に Co_3W が析出していることを示した。この Co_3W の析出が、加熱にともなう硬化の原因であろう。

(4) 加熱にともなって粒界にも何らかの相変化が起こっているらしいが、その詳細はつかめなかった。

本実験遂行に当たり、電子顕微鏡の使用について便宜を与えて下さった、本学中右太福宏教授、竹野下寛氏に御礼申し上げます。

(1966. 8. 10 受理)

(昭和41年4月日本金属学会講演大会(東京)にて発表)

文 献

- (1) 吉岡, 山本, 星野, 日本金属学会誌, **23**, 132 (1959)
- (2) 山本, 日本金属学会誌, **24**, 421 (1960)
- (3) 山本, 日本金属学会誌, **25**, 292, 296 (1961)
- (4) 山本, 日本金属学会誌, **25**, 354 (1961)
- (5) 吉岡, 山本, 本誌, **15**, 92 (1964)
- (6) 吉岡, 山本, 本誌, **15**, 129 (1964)
- (7) W. P. Sykes, Trans. ASST, **21**, 385 (1933)
- (8) 戸田, 日本金属学会誌, **28**, 72 (1964)
- (9) M. Hansen, Constitution of Binary Alloys 518 (1958, McGraw-Hill Co.)
- (10) A. Magneli & A. Westgren, Z. Anorg. Chem., **238**, 268 (1938)