グステンの電流効率の和を示す。タングステンの含有率は、無添加浴より添加浴の方が良く、フッ化アンモニウム浴、フッ化ナトリウム浴、硫酸アンモニウム浴の順に良い。しかし、ニッケル、タングステンの電流効率の和は、フッ化ナトリウムが良い。

4. 結 論

ロジェル塩を用いるニッケル—タングステン合金メッキ浴について、メッキ条件を検討して次の結論を得た。

①タングステン酸ナトリウム 20 g/l の時のロジェル塩添加量は 30 g/l が良い。

②ニッケル、タングステンは、pH が高く (pH 5.0)、高温になると多量電着する。

③この浴に硫酸アンモニウム、フッ化アンモニウム、

フッ化ナトリウムを添加したものの、ハルセルテストでは強電部までメッキされ、ニッケル、タングステンの電着量は、低電流密度の時は非常に多く、電流密度を高くすると減少する。

④アンモニウム塩の添加は、ニッケルの電着量を減少する。
(1967.8.14 受理)

〔昭和42年5月18日、金属表面技術協会第35回学術講演大会(東京、科学技術館)にて発表〕

文 献

- (1) F.R. Morral, *Plating*, **50**, 732 (1963)
- (2) B.S.R. Sartry, *Metal Finishing*, **60**, No. 10(1965)
- (3) W. H. Saframex and L. E. Vaalar, *Plating*, **46**, 133 (1959)
- (4) L. Domnikov, *Metal Finishing*, **62**, No. 4, 68 (1964)

ニッケル—タングステン合金メッキ層のX線的研究[†]

椎 尾 一*・清水 輝 夫*

X-ray Diffractometric and Polarimetric Studies on Ni-W Electrodeposits Studies on Electroplating of Tungsten Alloys (Part 2)

Hajime SHIIO* and Teruo SHIMIZU*

X-ray diffractometric measurements were made on Ni-W deposits. The composition of plating bath consisted of 250 g/l of nickel sulfate, 30 g/l of nickel chloride, 30 g/l of boric acid, and various amounts of Rochelle salt and sodium tungstate. The study was carried out at pH 5.0 of the bath.

The lattice constants of the deposits obtained at 50°C agreed well with those of normal alloys of the same chemical composition and it was considered that the deposits were Ni-W alloys. However, the constants of the deposits obtained at 80°C were somewhat different from those of normal alloys.

Polarimetric investigations on mixed solution of sodium tungstate and tartaric acid showed that complex ion was formed when the ratio between the both substances was 1 : 1. However, measured value of optical rotary power slightly decreased with the lapse of time, which would suggest a gradual change in the constitution of complex ion. Perhaps, it would be concerned with the appearance of stress crack in the deposits obtained at 50°C with the lapse of time after the preparation of bath.

1. 緒 言

ニッケル塩とタングステン酸塩との混合溶液より電着されたメッキ層には、(1) ニッケルとタングステンの両金属が別々の粒子を作って混合している、(2) ニッケル金属粒子とタングステン化合物粒子が混合している、(3) ニッケルとタングステン化合物 (WO_4^{2-} など) が単一相をなす、(4) ニッケルとタングステンの合金相ができて

いるなどの場合が考えられる。(1)、(2)の場合は、そのまま、または加熱処理後にX線回折図形を測定すれば、各相に相当する回折図形が得られ、(3)、(4)の場合は単一相に相当するもののみが得られる。Pearson¹⁾によれば、ニッケル—タングステンの合金は、純ニッケルから Ni_4W の組成までは、タングステン原子がニッケルの結晶中に固溶し、タングステンの含有量 (mol %) に比例してニッケルの格子常数がわずかに大きくなる。したがって、ニッケル—タングステンの合金ができていようかどうかは、メッキ層の格子常数をX線回折により精密測定することにより決められると考えられる。

[†] タングステン合金メッキに関する研究 (第2報)

* 名古屋市工業研究所 (名古屋市熱田区六番町)
Industrial Research Institute, Nagoya

第1図 X線回折図形 (W: タングステン酸ナトリウム, R: ロッセル塩 各 g/l)

なお、X線回折によりメッキ層中におけるタングステンの状態が明らかになると、メッキ浴中のタングステン酸イオンから電着層に入るまでの過程を推測しようとも考えられるが、この一つの試みとして、タングステン酸と酒石酸の錯イオン形成状態を旋光度の測定より求めた。

2. 実験および実験結果

2-1 X線回折測定

X線回折測定試料は25mm×50mmの軟鋼板に、電流密度2.5 A/dm²、pH 5.0、液温50°C、80°Cで各3h電着した。浴組成は硫酸ニッケル250 g/l、塩化ニッケル30 g/l、ホウ酸30 g/lの浴を基として、これに種々の割合でタングステン酸ナトリウム、ロッセル塩を添加した。

X線回折は、理学電機製自記X線回折装置を使用し、ゴニオメーターの角度補正は、十分なました市販銅粉末を標準に用い、銅の格子常数は3.6074 Å³を採用した。照射X線は、銅管球からの銅K α 特性線を用いた。

X線回折測定結果は第1図に示すごとくで、ピーク位置のズレ、強度比の差異はあるが、みなニッケルの回折像に近いものである。ただし(d)、(e)では41.7°(面間かく2.16 Å)付近に不明ピークが現われたが、600°C、2hの真空加熱で消失した。

第1図において、(a)は硫酸ニッケル250 g/l、塩化ニ

ッケル30 g/l、ホウ酸30 g/lの浴で電着したものの値で、ASTM、X線データの純ニッケル標準値に一番近い値を示し、ただ[200]の面指数に相当するピークが少し小さくなっている。

第2図 ニッケル-タングステン合金格子常数

これにロッセル塩30 g/lを加えた浴によるメッキ層(b)は各ピークの位置は標準値に等しいが、強度比が相当異っており、最強線が低くなり、[220]のピークが少し大きくなり、全体にヤマが低く、幅が広がっている。

このような強度比の変化は、タングステン含有のメッキ層全般に現われ、50°Cの浴温で行なったものは[220]のピークが強くなり、80°Cで電着したものは、[200]のピークが強くなっている。そしてどちらの液温のものでも、浴中のタングステン酸ナトリウムの濃度が多くなるにつれて、しだいに正常な値にもどっている。

第1図の回折図形は、電着後そのまま測定したものであるが、この試料を600°C、2h真空加熱した結果は、各ピークの強度比が少し正常な値にもどり、ピークの位置が多少移動するていどで、新しい化合物に相当する回折線は現われなかった。

格子常数の測定は、銅K α 特性X線、Divergence スリット、Scatter スリット各1°、Receiving スリット0.2 mm、Time constant 2 s、ゴニオメーター送り速度0.5°/min、チャート速度1 cm/minで、X線加速電圧30 kV、15 mAで行ない、標準銅粉の値と比較した。

測定ピークは2 θ で90°付近が精度が良いので、[220]、[311]に相当するピークで行ない、平均をした。ただし

第1表 電着層の格子常数 (Å)

試料		電着物	焼ナマン物	分析値	合金	
W	R	浴温(°C)	格子常数	格子常数	重量%	推定値
0	0	50	3.525	3.529	0	3.524
0	30	50	3.525	3.524	0	3.524
10	0	50	3.536	3.539	12.2	3.541
30	20	50	3.549	3.548	17.6	3.550
30	27.5	50	3.558	3.553	18.2	3.551
30	40	50	3.580	3.569	15.9	3.547
30	20	80	3.571	3.567	15.1	3.545
30	27.5	80	3.573	3.570	16.1	3.547
30	30	80	3.567	3.566	15.5	3.546

どちらかのピークが低くて、測定精度が悪い時は一方のみの値を用いた。ピークの位置は半幅の $\frac{1}{2}$ を使った。

第1表にこの結果を示す。第2列は、電着後そのまま測定した値、第3列は、これを600°C、2h真空加熱したもののである。

第4列は、電着層中のタングステン化学分析値(重量%)で、この値を使って、ニッケル-タングステン合金の格子常数とmol%の測定値¹⁾をグラフにした第2図から求めた格子常数値を第5列に示す。

タングステンなし、またはタングステンを含む50°C電着物の格子常数はだいたい合金の値と一致しているが、80°C電着物の値は少し大きくなっている。

2-2 旋光度測定

測定試料は、酒石酸1mol水溶液5ccに、タングステン酸ナトリウム1mol液を種々の割合で加え、塩酸または水酸化ナトリウム水溶液でpHを5.0にした後、水で全容を50ccにして調製する。

旋光度の測定は、日立製旋光度計PO-B形を使い、試料管20cm、D線で行なった。

結果は第3図に示すごとく、タングステン酸ナトリウムを5cc加えたところ(酒石酸とタングステン酸がmol比で1:1)で最高となり、以後少し減少して横ばいとなる。

タングステン酸と酒石酸は、水溶液中で1:1の錯塩を作るといわれているが²⁾³⁾、第3図の結果もこれと一致する。しかし、試料液調製後経過日時とともに値が少し変わり、錯イオンの形が時間とともに少し変化するようである。

3. 考 察

X線回折の結果によると、ニッケルとタングステンまたはその化合物が別々の相をなさず、一つの相になっていることを示している。次に、格子常数の測定結果によると、50°C電着物は合金の値とよく一致しているので、タングステンが金属状態で固溶していると思われる。

80°C電着物は、X線回折の結果でも50°Cと明らかに異なる配向を示しており、格子常数の値も合金のそれより少し大きくなっている。この原因は、特定の格子位置

第3図 旋光度の変化

にタングステン原子が入ったなどのために、通常の合金の値と異なったのか、タングステンが WO_4^{2-} などの化合物で合金中に入っているのか、または600°C、2hの加熱でまだメッキヒズミが十分とれていないのか、これだけの結果ではどれとも断定できない。

溶液中におけるタングステン酸イオンは、Baillie ら³⁾によると、タングステン原子は六配位アコ錯塩を作り、酸素4箇と、上下に水分子を配位する。酒石酸は二つの酸基の酸素で、この水分子の代わりに配位して1:1の錯塩を作る。第3図の旋光度測定結果は、だいたいこれと一致しているが、旋光度の値が液調製後しだいに減少する傾向を示している。この変化は、光学活性な酒石酸とタングステン酸の錯イオンの形が変化していることを示しており、タングステン酸が酸性側では重合しやすく、ポリ酸を作りやすいことから、次の変化が考えられる。

ただしTは酒石酸を表わす。

50°C電着物は、液が古くなるとビリを生じてくる現象があったが⁴⁾、旋光度測定で見いだされたこの経時変化とビリの発生が関係しているかどうか、まだ不明である。中古液を一度80°C、1h加熱した後、ふたたび50°Cで電着すると、ビリがかなり減少し、80°Cでの電着ではビリの発生がないことより考えると、ビリの原因となっているものは、熱に弱く、80°Cでかなり速く変化するものようである。

タングステン酸塩の水溶液は、酸により、熱液からは黄色のタングステン酸(H_2WO_4)が、冷液からは白色のかさばった沈殿が生ずることが知られている。

以上の旋光能の経時変化、タングステン酸の沈殿状態の温度変化と、ビリ発生状況との関連より考えると、ビリの原因は、タングステン酸のポリ酸ではないかと推定される。すなわちタングステン酸は、ナトリウム塩水溶液中ではpHが高いので WO_4^{2-} の形で存在するが、メッキ浴中に入ると、pHが5と低くなるので、しだいに重合が始まり、時間の経過とともにビリを発生するようになる。また、80°C以上に加熱するとポリ酸の分解が起こり、ふたたび単体の WO_4^{2-} にもどるので、ビリの発生も止まる。

この他に考えられるビリの原因としては、メッキ浴中のホウ酸と酒石酸との錯塩、ホウ酸とタングステン酸とのヘテロ酸の形成があるが、これらは加熱変化、経時変化がなく⁵⁾、ビリ発生の状況と一致しない。

次に、液中でのタングステン酸錯イオンから、50°C電着物の合金中金属タングステンになる過程については、触媒説⁶⁾が考えられる。すなわち、タングステンが単独

では電着されにくく、ニッケル、鉄、コバルトなどと合金メッキとしてなら電着されること、また pH により含有率が大きく支配され、たとえばロッセル塩添加ニッケルタングステンメッキにおいては、pH が 5.0 になると、タングステン含有率が急に大きくなる⁴⁾、ニッケルが水素添加の触媒に使用されている（ラネー触媒など）などのことを考え合せると、タングステン酸イオンが陰極より生成する水素により、金属状態に還元される反応で、電着直後の活性状態のニッケル、コバルト、鉄などが触媒作用をなしている。また pH が低いほど水素発生が多いにもかかわらず、pH 5.0 が一番タングステンの含有量の多いことの説明としては、電着ニッケルの触媒能が pH 5 付近で大きくなると考えられる。

(1967. 8. 14 受理)

〔昭和 42 年 5 月 18 日、金属表面技術協会第 35 回學術講演大会（東京・科学技術館）にて発表〕

文 献

- (1) W.B. Pearson, Handbook of Lattice Spacings & Structures of Metals, p. 794, Pergamon Press (1958)
- (2) Britton, Jackson, J. Chem. Soc., 1057 (1934)
- (3) M. J. Baillie, D. H. Brown, J. Chem. Soc., 3691 (1961)
- (4) 清水輝夫, 椎尾一, 本誌, 19, 59 (1968)
- (5) Kazunobu Kodama, Hajime Shiio, Anal. Chem., 34, 106 (1962)
- (6) B. S. R. Sastry, Metal Finishing, 63, Oct. 86 (1960)

次 号 (19 卷 3 号) 予 告

< 研 究 >

エチレンジアミン浴よりのニッケルメッキ.....乾 忠 孝 (九 工 大)
細 川 邦 典 ()
丹 生 国 彦 ()

亜鉛メッキ面の塗装性の研究 (第 1 報)市 岡 敏 (三島光産)
沢 村 稔 (八幡鋼管)
佐 藤 次 男 ()

タングステン-鉄メッキ法の改良について.....吉 岡 正 三 (阪 府 大)
山 本 久 ()
小 見 崇 ()

pH 6 水溶液中における溶融亜鉛メッキ鋼の

腐食特性に及ぼす浴中の鉄および鉛の影響.....宮 瀬 淳 (神 戸 大)
豊 田 勝 行 ()
嶋 谷 敬 夫 ()

硫酸塩浴よりの電着鉄の機械的性質 (第 2 報)嘉 納 毅 人 (甲 南 大)

< アカデミック (研) シリーズ >

金属表面のメカノケミカルアクティビティ