

# アンモニア性クエン酸塩浴からの鉄族金属-Wめっきの電析挙動とその皮膜特性

久保田 昭\*・田代 康典\*・山崎 和彦\*・中野 博昭\*<sup>2</sup>・大上 悟\*<sup>2</sup>  
小林 繁夫\*<sup>3</sup>・秋山 徹也\*<sup>3</sup>・福島 久哲\*<sup>2</sup>

Electrodeposition Behavior and Properties of Iron-group Metal Alloys with W from Ammoniacal Citrate Baths

Akira KUBOTA, Yasunori TASHIRO, Kazuhiko YAMASAKI, Hiroaki NAKANO, Satoshi OUE,  
Shigeo KOBAYASHI, Tetsuya AKIYAMA and Hisaaki FUKUSHIMA

**Synopsis** : Electrodeposition behavior of iron-group metal alloys with W was studied in ammoniacal citrate baths of various compositions at 50°C under galvanostatic conditions. The wear and corrosion resistances of iron-group metal alloys with W were also investigated by sliding wear test of ring-on-plate type at 300°C and dipping test in HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HF solutions. The results obtained were as follows:

- (1) The relationship between the alloy composition and the cathode current efficiency showed the existence of two characteristic alloy compositions, i.e., the one appeared at a maximum partial current efficiency of W and the other corresponded to the limiting W content.
- (2) Electrodeposition behavior of iron-group metal alloys with W was explainable by the mechanism that the intermediate W<sup>4+</sup> oxide electrochemically formed was reduced by atomic hydrogen held on freshly deposited iron-group metals.
- (3) The wear resistance of iron-group metal alloys with W was improved with increasing W content in the deposit and showed the best performance at 30~40 mass% W. When W content in the deposit was high, hardness of the film was increased to prevent adhesive wear between the film and press ring. Hardening of the film due to the frictional heat also seemed to be contributed to the improvement of wear resistance.
- (4) The corrosion resistances of the films were improved with increasing W content in the deposit, especially in HNO<sub>3</sub> solutions.

**Key words**: iron-group metal alloys with W; electrodeposition behavior; wear resistance; hardness of the film; corrosion resistance.

## 1. 緒言

鉄族金属-W合金めっきは、耐食性、耐酸性<sup>1,2)</sup>、耐摩耗性<sup>2,3)</sup>等に優れているため、古くから数多くの研究が行われている。特に近年、電解により本合金が容易に非晶質化し、均質で強固な不動態膜を形成することにより顕著に耐食性が向上することが見出され<sup>4,5)</sup>、現在でも活発な研究が続いている<sup>6-8)</sup>。WはMo同様、水溶液から金属として単独では電析せず、鉄族金属との合金としてのみ共析可能である誘導型共析<sup>9,10)</sup>の挙動を示す。

福島ら<sup>11-13)</sup>は従来より、主としてアンモニア性酒石酸塩浴からの鉄族金属-Mo合金電析挙動に関する研究を行い、Mo誘起共析機構として電気化学的に中間段階まで還元された不溶性のMo低級酸化物が鉄族金属上に吸着した原子状水素により金属状態まで還元されるとの仮説を提唱している。しかし、鉄族金属-W合金の電析挙動については、まだ十分には明らかにされていない。

一方、Ni-W合金めっき皮膜の耐摩耗性については、熱処理を施すことにより皮膜が硬化し、Crめっき皮膜と同

等レベルになることが報告されている<sup>2)</sup>が、W共析による耐摩耗性改善のメカニズムについては不明な点が多い。同様に、耐酸性についても、各種酸溶液に浸漬させて外観を定性的に評価した報告<sup>1,2)</sup>あるいはアノード分極曲線にて評価した報告<sup>4,5)</sup>は行われているが、皮膜組成の影響など詳細については不明である。

そこで、本研究では、アンモニア性クエン酸浴からの鉄族金属-W合金電析挙動を、福島らが提案した上記のMo共析機構に基づき検討した。また、鉄族金属-W合金めっき皮膜の耐摩耗性、耐酸性に及ぼす皮膜組成の影響を調査するとともに、摩耗試験の際のめっき皮膜硬度、摩擦係数を調べることにより、W共析による耐摩耗性改善の要因を明らかにした。

## 2. 実験方法

### 2.1 基本浴組成および基本電解条件

Ni-W, Co-W, Ni-Co-W合金電解浴は、アンモニア性クエン酸塩浴である。その組成および電解条件をTable 1に

平成11年9月22日受付 平成11年11月11日受理 (Received on Sep. 22, 1999; Accepted on Nov. 11, 1999)

\* 三島光産(株)技術開発部 (Technical Development Department, Mishima Kosan Co., Ltd.)

\* 2 九州大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812-8581)

\* 3 九州産業大学 (Kyushu Sangyo University)

Table 1. Standard electrolysis conditions.

Bath composition		Operating condition	
Ni(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0.3mol/L	Temperature	50°C
Co(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O		Current density	10~5000A/m <sup>2</sup>
5(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> O·12W O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O		Amount of charge	100kC/m <sup>2</sup>
Citric acid	0.3mol/L	Cathode	Cu(1×2cm <sup>2</sup> )
pH	6.5	Anode	Pt, Ni, Co

示す。電解液の調整には、市販特級試薬を用い、これらの所定量を純水に溶解させて作製した。なお、Ni-Co-W合金浴の場合、Ni<sup>2+</sup>とCo<sup>2+</sup>の浴中イオン濃度比が1:1となるようにした。pHは、アンモニア水で6.5に調整した。全ての浴において、錯化剤としてクエン酸を0.3mol/Lとなるように添加し、鉄族金属イオンとタングステン酸イオン濃度の和を0.3mol/lと一定にして、これらイオンの濃度比を変化させた。

電解は、電流密度規制下で行い、陰極には片面をエポキシ系樹脂で絶縁被覆したCu板(1×2cm<sup>2</sup>)を用いた。なお、電析挙動を調査する際は陽極にはPt板を使用し、静止浴にて通電した。一方、めっき皮膜の硬度および耐摩耗性評価用の供試材を作製する際には、陽極にNi板(Ni-W, Ni-Co-W合金浴)またはCo板(Co-W合金浴)を使用し、空気攪拌を行いながら通電した。得られた電着物は、HNO<sub>3</sub>/HF=1/1の混酸で溶解し、誘導結合高周波プラズマ分光分析(ICP)にてNi, Co, Wを定量し、合金組成および陰極電流効率を決定した。なお、分極曲線測定の際には、参照電極として、Ag/AgCl電極(0.199V vs. NHE, 25°C)を使用した。電位は標準水素電極に換算して表示した。

## 2.2 めっき皮膜の状態分析

W単独浴において、電流密度1000A/m<sup>2</sup>の条件で析出した電着物の状態分析をX線光電子分光装置(ESCA, Mg-K $\alpha$ 線)により行った。

## 2.3 めっき皮膜の硬度測定

電流密度500A/m<sup>2</sup>にて、厚さ0.1mmのめっき皮膜を作製した。その皮膜の表面硬さを、マイクロピッカース硬度計を用いて、荷重2.9N、保持時間15sの条件にて測定した。

## 2.4 めっき皮膜の摩耗試験

供試材は、2mm厚の銅板に各組成の合金めっきを0.2mm施した後、マイクロカッターにて30mm×30mmのサイズとし、600番のエメリーペーパーで表面研磨して作製した。高温での摩耗を想定して、供試材を300°C×5min間保持後、引き続き300°Cの条件にて摩擦摩耗試験機を用い、リングオンプレート型の摺動摩耗試験を実施した。固定させたプレート(供試材)に、S45C製の外径25.6mm、肉厚2.8mmのリングを50mm/sで回転させながら0.98MPaの力で押し付け、摺動時間が20minに達した時点のプレートの重量減により摺動摩耗性を評価した。また摩擦係数( $\mu$ )は、摩耗試験時の回転トルク( $T$ )を測定することにより下記(1)の式より算出した。

$$\mu = T / (f \cdot r) \dots \dots \dots (1)$$

$f$ : リング押し付け荷重,  $r$ : リング半径

なお、リング表面のピッカース硬さはHv250であり、参考までに、摩耗によるリング側の重量減も測定した。また、摩耗時の摩擦熱によりめっき皮膜が硬化するかどうかを確認するため、摩耗試験後の供試材について、リングと接触した摩耗部と接触していない非摩耗部の2箇所において皮膜硬度を測定した。

## 2.5 めっき皮膜の耐酸性試験

2.4項と同一の供試材について、試験面(15×15mm<sup>2</sup>)以外は、埋め込み樹脂にてシールして、30vol%, 20°Cの硫酸、硝酸、フッ酸各溶液に各々500h, 45h, 500h浸漬した。溶解したNi, Co, WをICPにて定量分析した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 鉄族金属-W合金の電析挙動

Fig. 1に、Ni-W, Co-W, Ni-Co-W各合金浴において浴中のNi<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, W<sup>6+</sup>の全イオン濃度を一定として金属イオン濃度比を変化させ、1000A/m<sup>2</sup>の定電流密度下で電解した際の電着合金組成を示す。皮膜中W含有率は、いずれの合金でも浴中のW濃度比の増加に伴い高くなっているが、その絶対値は各合金ごとに大きく異なっている。全体的にはCo-W合金が最も高く、次にNi-Co-W合金でNi-W合金が最も低い。これは、鉄族金属の1原子当たりの不対電子数(Ni: 0.6, Co: 1.6, Ni-Co: 0.6~1.6)<sup>14)</sup>の大きさの順序と対応しており、福島らが提供した不対電子に保持された原子状水素によるW中間種の還元説の妥当性を予想させる。また、皮膜中W含有率は、Ni-W合金では32%付近で、Co-W合金では48%付近で浴組成の影響を受け難い安定な領域が存在する。

各合金系において、浴中のW濃度比を変化させた場合の合金析出の電流効率および各金属析出の部分電流効率と合金組成の関係をFig. 2に示す。合金析出の電流効率は、Ni-W系ではW含有率の増加とともに徐々に低下し、また

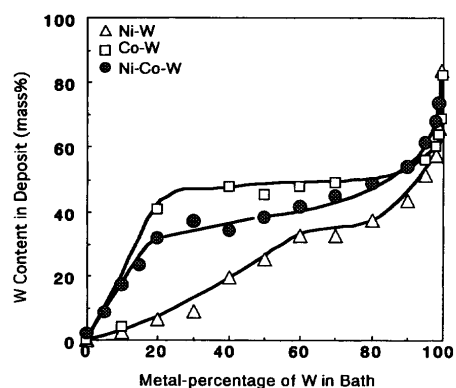


Fig. 1. Relationship between bath composition and alloy composition of iron-group metal alloys with W.

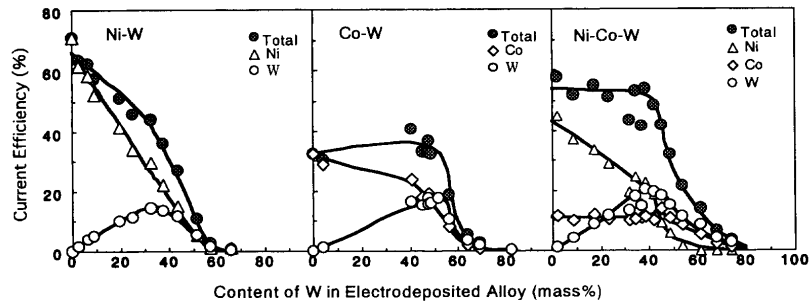


Fig. 2. Relationship between alloy composition and partial cathode current efficiency during electrodeposition of iron-group metal alloys with W.

Co-W, Ni-Co-W 系では、W 約40%以上で急激に低下している。一方、Wの部分電流効率は、いずれの合金系においても、合金中のW含有率の増加とともに最初は増加するがW含有率がある値を越えると低下し零となる。合金組成と電流効率の間には電流密度などの他の電解因子を変化させても Fig. 2 と類似の関係が得られる。すなわち、高W含有合金の電析では、電流効率が低下するために、Wには析出限界が存在する。また、Wの部分電流効率に着目すると、2つの特徴的な合金組成、すなわちW部分電流効率が最大となる時の合金組成とWの析出限界の合金組成が存在することになる。このW部分電流効率が最大となる時の合金組成は、Ni-W系ではW約32%であり、Co-W系ではW約48%である。この合金組成は、Fig. 1においてW含有率が浴組成にかかわらずほぼ一定となる値に一致している。

Fig. 3 に、Ni-W 系において浴組成を変化させた時のNi析出の部分分極曲線を示す。Niの析出は、浴中にタングステン酸イオンを添加することにより、Ni単独浴の場合に比べて大きく復極している。しかし、浴中W濃度比が80%になるとNiの析出は逆に卑な方向へ大きく分極する。このように、タングステン酸イオンはNi析出に対し、低い濃度での復極作用と、高い濃度での分極作用という相反する効果を有していることがわかる。

次に、W単独浴から析出した電着物の ESCA スペクトルを測定した。電着したままの表面の状態、およびアルゴンスパッタリングを行った場合の試料について W4f スペクトルを測定した結果を Fig. 4 に示す。電着したままの状態に着目すると、結合エネルギー約 38, 36, 34 eV の位置に3つのピークが認められる。W4f<sub>5/2-7/2</sub>対は、約 2 eV の間隔を有していることから、36 eV では2つのピークが重なり 38 と 36 eV, 36 と 34 eV のピークがそれぞれ W4f<sub>5/2-7/2</sub>対を形成しているものと思われる。前者は6価Wの結合エネルギーの値にほぼ一致したが、後者の W4f 対に対応するWの価数については現在不明である。しかし、6価Wと0価Wの間に位置していることから6価未満の低級水和酸化物であると言える。

ところで、鉄族金属と Mo の誘導型共析機構としてはす

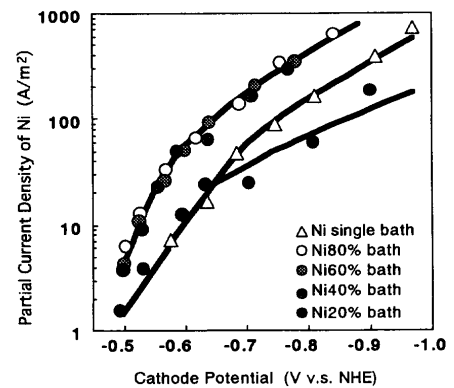


Fig. 3. Effect of bath composition on partial polarization curves for Ni deposition from Ni-W alloy baths.

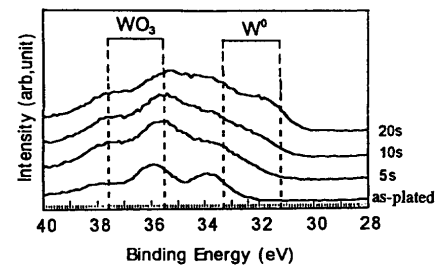


Fig. 4. XPS W4f spectra of electrodeposit from W single bath. (as-plated and after 5, 10, 20 s of argon sputtering)

で種々の仮説が提唱されており、多くの場合 Mo 還元の間段階として不溶性 Mo 低級水和酸化物の関与が示唆されている<sup>15,16)</sup>。福島らも電気化学的に4価まで還元された Mo の低級酸化物が、電析鉄族金属の d-軌道に存在する不対電子を利用して保持された原子状水素によって金属 Mo まで還元され、合金が析出するという原子状水素還元機構を提案している<sup>11-13)</sup>。そこで、この鉄族金属-Mo 共析機構に基づき、本研究の鉄族金属と W の共析機構を以下に検討した。

鉄族金属である Ni, Co は、それぞれ金属状態で1原子当たり 0.6 および 1.6 個の不対電子を有している<sup>14)</sup> ので、保持できる原子状水素の数はそれぞれの不対電子数と一致する。 $n$  価 W 水和酸化物を金属状態まで還元するには1個の W 当たり  $n$  個の原子状水素が必要である。従って、不対電

子数  $N$  個の鉄族金属 1 原子の存在に伴って析出する W は  $N/n$  個であるので、合金中の W 含有率は、以下の式で与えられる。

$$\% \text{ of W} = [(183.9 mN/n)/(M+183.9 mN/n)] \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

( $M$ : 鉄族金属の原子量,  $N$ : 鉄族金属の有する不対電子の数,  $m$ : 鉄族金属 1 個が  $W^{n+}$  水和酸化物還元に関与する回数,  $n$ : W 低級酸化物における W の価数)

ここで、W 低級酸化物における W の価数については、現状明らかでないが、Mo と同様に 4 価と仮定して、上式を用い、Fig. 2 に示した合金についての結果を W 電流効率と  $m$  の関係に直すと Fig. 5 が得られる。W の部分電流効率は、いずれの合金系でも  $m=1$  近傍で最大となり、 $m=1$  以上では急激に低下している。つまり、W 低級酸化物の還元鉄族金属原子が 1 回だけ寄与する場合に W の部分電流効率は最大となり、1 回を越えるとその回数が増えるほど電流効率は低下し、寄与する回数が最大となる時の合金組成が W の析出限界を示すと推定される。

低 W 濃度比浴からの合金電析の場合は、鉄族金属の電析速度が W 低級水和酸化物生成速度に比べて大きく、電析鉄族金属の存在下で連続的に W が析出しており、浴の W 濃度比 (W 低級水和酸化物生成速度) の増大とともに W の部分電流効率も増大することになる。一方、浴中の W 濃度比が高くなり、W 低級水和酸化物の生成速度が大きくなると、生成した W 低級水和酸化物を全て金属まで還元するためには鉄族金属原子は何回も還元に寄与しなければならなくなる。このような状況では、W 低級水和酸化物の還元が遅れが生じ、未還元水和酸化物が陰極上に残

存するようになり、W 電析を誘起している鉄族金属の析出を抑制する (Fig. 3) ことから、合金電析の電流効率が急激に低下することになる。

上述のように鉄族金属と W の共析挙動は、福島らが鉄族金属-Mo 誘導型合金電析挙動において提案した原子状水素還元機構によって良く説明することができる。

### 3.2 耐摩耗性とめっき皮膜組成の関係

Fig. 6 に Ni-W, Co-W, Ni-Co-W 合金めっき皮膜の 300°C での耐摩耗性に及ぼす皮膜中 W 含有率の影響を示す。いずれの合金皮膜ともその摩耗量は、W 含有率の増加に伴い減少し、W30~40% の領域で最も少なくなり、W50% 以上ではやや増加している。なお、W20% 以下の領域では、Co-W 合金皮膜の摩耗量が 3 種類の中では最も少ない。また、供試材に押付けているリング (S45C) 側の摩耗量は、いずれも皮膜側の摩耗量より少なく、皮膜中 W 含有率が 10% 以上ではほぼゼロとなっている。

Ni-W 皮膜において、W 含有率が 2% と 38% の供試材の摩耗試験後の表面および供試材に押付けているリング側表面の EPMA 観察像を Fig. 7, 8 に示す。W 含有率 2% の供試材では、供試材表面、リング表面とも起伏の激しい荒れた凹凸外観を呈している。Ni, Fe の特性 X 線像より、供試材側に Fe の付着が、リング側に Ni の付着が認められることから、めっき皮膜とリング表面が凝着摩耗を起こし、めっき皮膜、リング表面ともに剥離し、接触している相手側に移行していると考えられる。

これに対して、W 含有率 38% の供試材では、供試材表面、リング表面とも比較的平滑なままである。供試材表面の Fe の特性 X 線像に着目すると、ほとんど Fe が検出され

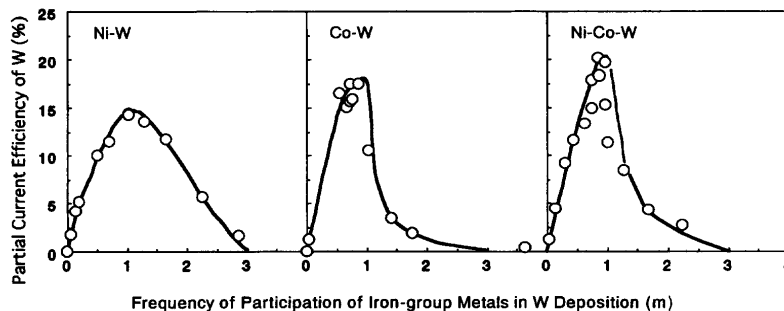


Fig. 5. Relationship between partial current efficiency of W deposition and frequency of participation of iron-group metals in W deposition.

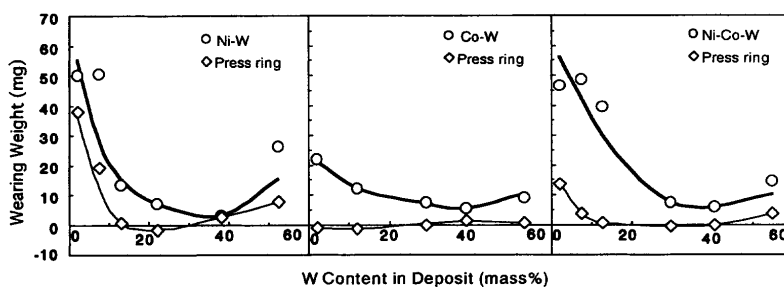
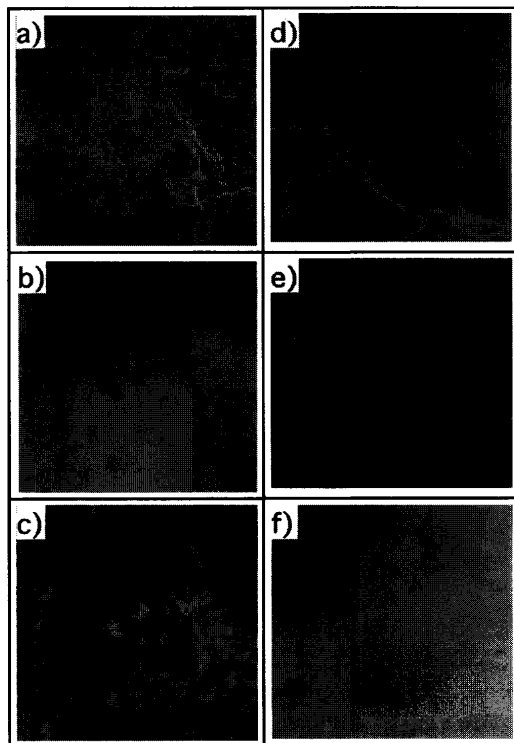
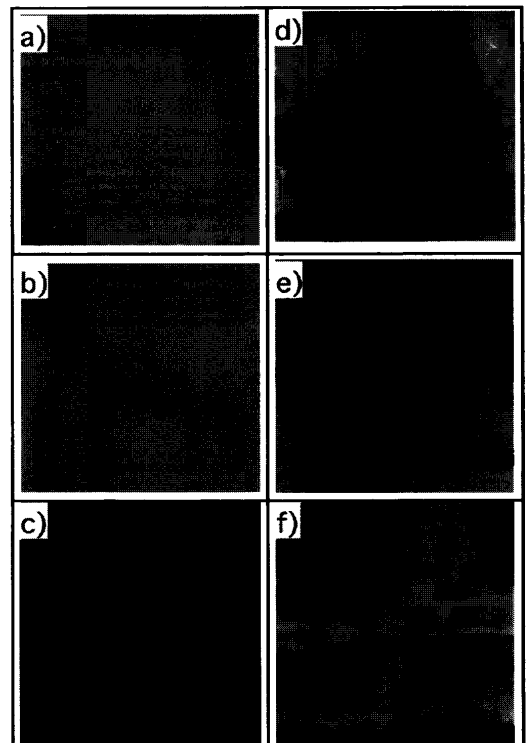


Fig. 6. Effect of alloy composition on sliding wear resistance of electrodeposited iron-group metal alloys with W.



a)SEM image of Ni-W film  
 b)Composition image of Ni on Ni-W film  
 c)Composition image of Fe on Ni-W film  
 d)SEM image of press ring  
 e)Composition image of Ni on press ring  
 f)Composition image of Fe on press ring

Fig. 7. SEM and composition images of surface of electrodeposited Ni-W film and press ring after sliding wear test. (W content: 2 mass%)



a)SEM image of Ni-W film  
 b)Composition image of Ni on Ni-W film  
 c)Composition image of Fe on Ni-W film  
 d)SEM image of press ring  
 e)Composition image of Ni on press ring  
 f)Composition image of Fe on press ring

Fig. 8. SEM and composition images of surface of electrodeposited Ni-W film and press ring after sliding wear test. (W content: 38 mass%)

ないことから、基本的にリングとの凝着摩耗が起り難くなっていると考えられる。ただし、リング側には、若干Niの付着が認められることから、めっき皮膜が一部リング側表面に移行していることがわかる。その結果、供試材とめっき皮膜に覆われたリングとの摩耗、すなわち、硬質のめっき皮膜どうしが接触した摩耗となり、凝着摩耗が抑制されている。供試材に押付けているリング側の摩耗量がW含有率10%以上ではほぼゼロとなっている (Fig. 6) のは、リング表面にめっき皮膜が一部移行し、リング表面を保護しているためと考えられる。

めっき皮膜の耐摩耗性に及ぼす因子については、従来より、1) 皮膜の硬さ<sup>17)</sup>、2) 皮膜表面の潤滑性<sup>17)</sup>が報告されている。そこで、これらの因子と皮膜組成の関係を調査した。Fig. 9 にめっき皮膜硬度と皮膜組成の関係を示す。めっき皮膜の硬度はいずれも、W含有率の増加に伴い上昇し、W40%前後で最大となり、W50%以上でやや低下している。これは、Fig. 6 に示した皮膜摩耗量の組成に対する変化の状況と良く対応しており、個々の合金皮膜においては、その硬度が高くなるほど摩耗量は減少していることがわかる。

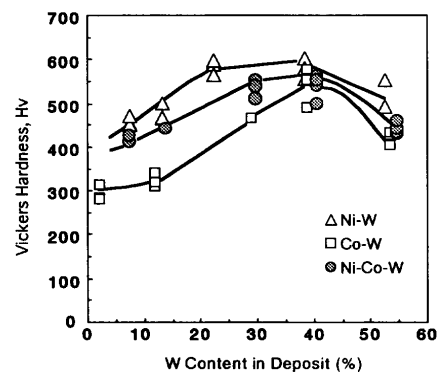


Fig. 9. Effect of alloy composition on vickers hardness of electrodeposited iron-group metal alloys with W.

次に Fig.10 に各合金皮膜の摩擦係数と皮膜組成の関係を示す。Ni-W皮膜については、摩擦係数に及ぼす皮膜組成の影響はほとんど認められないが、Co-W皮膜では、W含有率が20%以下になると摩擦係数は明らかに低下している。Co系の合金皮膜では、Co含有率が高くなるほど酸化皮膜が厚く形成され潤滑性が向上することが報告されており<sup>18)</sup>、Co-W皮膜においても同様の理由で、Co含有率の高い領域では、摩擦係数が低下すると考えられる。Co-W

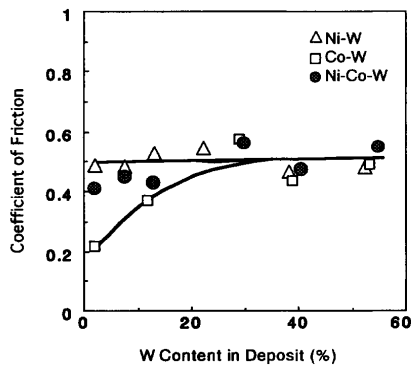


Fig. 10. Effect of alloy composition on friction coefficient of electrodeposited iron-group metal alloys with W.

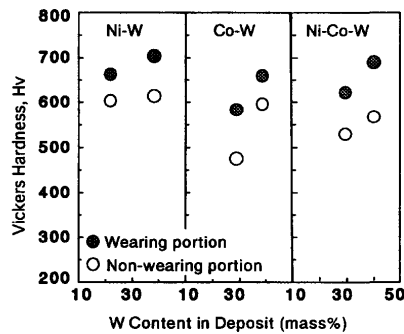


Fig. 11. Vickers hardness of wearing portion and non-wearing portion of electrodeposited iron-group metal alloys with W.

皮膜において、W20%以下の領域で皮膜硬度が低いにもかかわらず、皮膜摩耗量が3種類の中で最も少ないのは、皮膜の潤滑性が良好であるためと考えられる。一方、Co-W皮膜のW20%以下の領域以外では、3種類の組成の皮膜ともほぼ同様の摩擦係数となっていることから、これらの合金皮膜の耐摩耗性は主に皮膜硬度により決まり、硬度が高くなるほど凝着摩耗が起り難くなると考えられる。

ところで、Ni-W合金皮膜の皮膜硬度については、加熱硬化することが森岡<sup>19)</sup>らにより報告されている。小見らはその原因として20%W以上の皮膜組成において熱安定化過程で特異な中間相が生じ、硬化の主因となっていることを示している<sup>20)</sup>。摩耗試験の際には、摩擦時に発生する摩擦熱によっても合金皮膜の温度が上昇することから、皮膜の硬度が増加している可能性も考えられる。そこでこの確認のため、300°Cにて20 min 摩耗試験を行った後の供試材について、リングと接触した摩耗部と接触していない非摩耗部の2箇所において皮膜硬度を測定した。その結果をFig.11に示す。いずれの合金皮膜においても摩耗部の方が非摩耗部の方より硬度は、ピッカース硬度で50~100程度高くなっており、明らかに摩擦熱による皮膜の硬化が認められる。このことから、鉄族金属-W合金皮膜では、摩擦熱による皮膜の硬化も耐摩耗性改善に寄与していると考えられる。

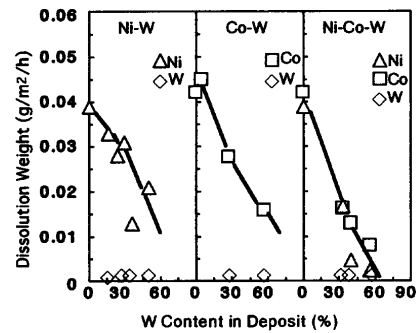


Fig. 12. Effect of alloy composition on corrosion resistance of electrodeposited iron-group metal alloys with W in 30 vol%  $H_2SO_4$  solution at 20°C for 500 h.

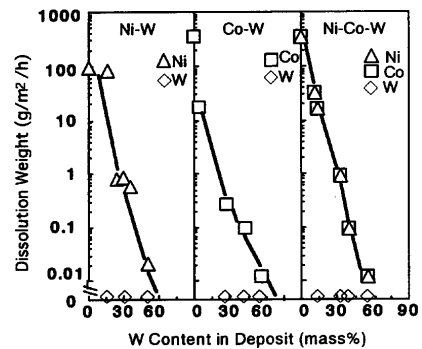


Fig. 13. Effect of alloy composition on corrosion resistance of electrodeposited iron-group metal alloys with W in 30 vol%  $HNO_3$  solution at 20°C for 45 h.

### 3・3 耐酸性とめっき皮膜組成の関係

Ni-W, Co-W, Ni-Co-W合金皮膜の硫酸、硝酸溶液に対する溶解試験結果をFig.12, 13に示す。非酸化性の酸である希硫酸溶液に対しては、いずれの合金皮膜とも、Wの溶解は全く認められず、またNi, Coの溶解量も非常に少ない。Ni, Coの溶解量は、W含有率が高くなるほど更に減少している。

これに対して、酸化力のある硝酸溶液に対しては、Fig.13に示すように、3種類の皮膜ともWの溶解は認められないが、Ni, Coはかなり溶解している。しかし、その溶解量は、W含有率が高くなるほど激減し、W60%前後では硫酸溶液に対する溶解量とほぼ同レベルにまで低下している。鉄族金属-W合金めっき皮膜においては、W含有率10 mol%以上で非晶質構造となり、強固な不動態皮膜を作ることが報告されている<sup>4)</sup>。W含有率の増加により硝酸への溶解量が極度に減少したのは、均質で強固な不動態皮膜が形成されたためと考えられる。

一方、フッ酸に対しては、Fig.14に示すようにNi-W皮膜の溶解量は硫酸浸漬の場合より僅かに多い程度であるが、W自体の溶解が認められる。これは、W(VI)がフッ化物イオンと錯体を生成する<sup>21)</sup>ことによるものと思われる。また皮膜の全溶解量はW含有率が高くなるほど減少している。

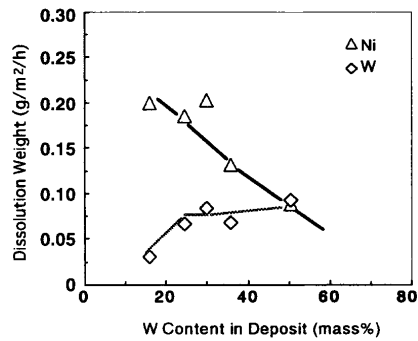


Fig. 14. Effect of alloy composition on corrosion resistance of electrodeposited Ni-W alloy in 30 vol% HF solution at 20°C for 500 h.

#### 4. 結言

アンモニア性クエン酸塩浴を用いて、鉄族金属-W合金電析を行い、電析挙動と得られた合金皮膜の耐摩耗性、耐酸性を調査した結果、以下のことがわかった。

(1) 電析合金の組成と電流効率の関係において、Wの部分電流効率に着目すると2つの特徴的な合金組成、すなわち、W部分電流効率が最大となる組成と、Wが析出限界となる組成が存在する。このW部分電流効率が最大となる組成は、皮膜組成が浴組成にかかわらずほぼ一定となる組成に一致している。

(2) 電析挙動は、電気化学的に4価まで還元されたWの低級酸化物が、電析鉄族金属のd軌道に存在する不対電子を利用して保持された原子状水素によって金属Wまで還元され、合金が析出するという原子状水素還元機構によって説明することができる。

(3) 耐摩耗性は、W含有率が高くなるほど改善されW30~40%の範囲で最も良好となる。その理由は、W含有率が高くなると皮膜硬度が上昇していることから、凝着摩耗が抑制されたためと考えられる。また、摩耗部での摩擦

熱による皮膜の硬化も耐摩耗性改善に寄与していると推察される。

(4) 硝酸、硫酸、フッ酸溶液に対する皮膜の耐食性は、W含有率が高くなるほど改善される。特に硝酸に対するW共析の耐食性改善効果は顕著である。

#### 文 献

- 1) T.Kudo and K.Mizuno: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **13** (1962), 162.
- 2) T.Misashige and R.Suzuki: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **22** (1971), 216.
- 3) E.Eskin, O.Berkh, G.Rogalsky and J.Zahavi: *Plat. Surf. Finish.*, **85** (1998), 79.
- 4) T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 2180.
- 5) 増本 健, 渡辺 徹: アモルファスめっき法とその応用, 日刊工業新聞社, 東京, (1990), 263.
- 6) 榎本英彦, 小見 崇: 合金めっき, 日刊工業新聞社, 東京, (1987), 130.
- 7) T.Omi and H.Takagi: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **40** (1989), 1432.
- 8) M.Li and M.Kowaka: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **44** (1993), 748.
- 9) A.Brenner: *Electrodeposition of Alloys*, vol. 2, Academic Press, New York, (1963), 399.
- 10) M.Sarojamma and T.L.Rama Char: *Met. Finish.*, **10** (1971), 56.
- 11) H.Fukushima and K.Higashi: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **29** (1978), 627.
- 12) H.Fukushima, T.Akiyama, S.Akagi and K.Higashi: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **20** (1979), 358.
- 13) T.Akiyama, H.Fukushima and K.Higashi: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 918.
- 14) C.Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, 2nd ed., John Wiley and Sons. Inc., New York, (1956), 335.
- 15) T.Akiyama and H.Fukushima: *ISIJ Int.*, **32** (1992), 787.
- 16) D.W.Ernst, R.F.Amlie and M.L.Holt: *J. Electrochem. Soc.*, **102** (1970), 461.
- 17) 機能めっき皮膜の物性, 電気鍍金研究会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1986), 19.
- 18) A.Kubota, Y.Tsubota, H.Nakano, S.Oue, S.Kobayashi, T.Akiyama and H.Fukushima: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 728.
- 19) S.Morioka, Y.Sawada and R.Shimada: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **16** (1965), 512.
- 20) T.Omi, M.Umatate and H.Yamamoto: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **40** (1989), 311.
- 21) G.Charlot 著, 曾根興三ら訳: 定性分析化学II, 共立出版, 東京, (1974), 436.