

交直ハイブリッド電解法による アルミニウム上Ni-W合金めっきの成膜プロセス

藤野隆由*・酒井 陽*

1. はじめに

アルミニウムは軽量かつ安価であるため、現在、日本国内だけでも年間2,700万トン以上が消費されており、その消費量は年々増大する傾向にある。また、アルミニウムは両性金属であり、反応性に富むため化学的な加工が施しやすい。一般に用いられているアルミニウム材は、機械的特性及び化学的特性など向上させる目的で種々の金属を不純物として含有し、アルミニウムと局部電池を形成するため、耐食性が低下するといった問題を生じ、表面処理を行うことで機能性を補うだけでなく様々な物性を付加することが可能であり、用途の拡大が期待されている。そこで、表面処理の一つであるめっき処理法において、20世紀初頭からニッケルめっきが盛んに行われ、自動車部品や食器などに見られるように、装飾用、防食用¹⁾として日常生活で多く使用されてきた。近年、工業材料において、より高い性能が要求され単一ニッケルめっきだけでは対応できない状況が多くなった。そのため、6価クロムを使用し機能性を補ってきたが、環境問題に対する関心が高まり、人体や環境に及ぼす負荷が大きい6価クロムに代わる代替めっきが必要となってきた²⁾。そこで、めっき中にクロムと同族であるタングステンやモリブデン等を含有させためっきについての研究が盛んに行われている。一般に、タングステン、モリブデン、リン、硫黄などは水溶液から単独で電析することが困難である³⁾⁴⁾。しかし、ニッケルや鉄などを用いてアルミニウム上に誘起共析させることによりめっきの作製を行うことができ、得られためっきは優れた耐食性、耐薬品性、電極触

媒活性などの機能性が期待されており、中でもタングステンの優れた物性や応用への期待からその電析手法が注目されている^{5)~8)}。そこで本研究では、Ni-W合金めっきを対象として、均一な電着性を有するNi-W合金めっきの作製法について浴組成と電解方法の2面から検討を行った。めっき浴中では錯体形成により異なる金属の酸化還元電位を対応させることで、2種類以上の金属を析出させるために、くえん酸三アンモニウムを添加している^{9)~11)}。そこで、めっき浴中におけるくえん酸三アンモニウムの添加量を随時変化させ、ニッケルイオン、タングステン酸イオンからなる錯体組成比について、電気伝導度測定および紫外可視吸収スペクトル測定法にて測定を行い、比較検討を行った。また、電解めっき処理を施す段階においてNi-W合金めっき中のタングステンとニッケルの含有比率を任意に変化させることにより、用途に応じた機能変化を得ることを目的とし、電解浴の組成や電解条件を変化させ、交直ハイブリッド電解法にてNi-W合金めっきを作製した。得られたNi-W合金めっきについては、電解条件の変化に伴うNi-W合金めっき表面形状の変化を追究するために電解放射型走査電子顕微鏡にて表面観察を行った後、Ni-W合金めっき中のニッケルとタングステンの含有比率を比較するために誘導結合プラズマ発光分析装置にて組成分析を行った。また、Ni-W合金めっき表面のニッケルおよびタングステンの存在形態を確認するためにX線光電子表面分析装置にて分析を行い、更に、Ni-W合金めっきの硬度、酸やアルカリに対する耐食性を硬度試験および耐食性試験にて測定を行

* 近畿大学理工学部

— 論 文 —

い、比較検討を行った。並びに、電解条件を変化させ作製したNi-W合金めっきの分布挙動について検討を行うために二次イオン質量分析装置にて深さ方向分析を行った後、Ni-W合金めっき皮膜の膜厚を触針式表面形状測定装置にて測定を行った。

1. 装置および試薬

1.1 装置

バイポーラ電源 (BOP36-6M 株KEPCO 製)
電気伝導度測定装置 (CM-40S 東亜電波工業株製)
分光光度計 (U-4000 株日立製作所製)
電解放射型走査電子顕微鏡
(S-4800 株日立製作所製)
誘導結合プラズマ発光分析装置
(ICP-7500 島津製作所株製)
X線光電子分析装置 (ESCA-850 島津製作所株製)
二次イオン質量分析装置 (IMS-6F CAMECA 株)
引っ掻き硬さ試験機 (マルテンス式 今井試験製)
ビッカース硬度計 (MVK-E 明石製作所株製)
触針式表面形状測定装置
(DEKTAK3 日本真空技術株製)

1.2 試薬

Nickel plate (純度 99.99 %)
Aluminum plate (A1085材, 純度99.85 %)
DL-Malic Acid (特級 関東化学株製)
tri-Ammonium Citrate (特級 関東化学株製)
Ammonium Acetate (1級 関東化学株製)
Nickel(II) Chloride Hexahydrate (1級 関東化学株製)
Sodium Phosphinate Monohydrate
(1級 関東化学株製)
Nickel(II) Sulfate Hexahydrate
(1級 関東化学株製)
Ammonium Tungstate (ナカライテスク株製)
Sodium Hydroxide (1級 関東化学株製)
Nitric Acid (特級 関東化学株製)
Sulfuric Acid (特級 関東化学株製)
Ammonia Solution (特級 関東化学株製)
Hydrochloric Acid (特級 関東化学株製)

2. 実験方法

2.1 めっき浴の分析

2.1.1 錯体の組成比と安定性

めっき浴中におけるニッケルイオンとくえん酸イオンとの錯体組成比を求めるために、室温下で0.01 M硫酸ニッケル50 mLに0.05 Mくえん酸三アンモニウムを滴下し、電気伝導度の測定を行った。同様に、タングステン酸イオンとくえん酸イオンとの錯体組成比を求めるために、室温下で0.83 mMタングステン酸アンモニウム50 mLに0.05 Mくえん酸三アンモニウムを0.5 mLずつ滴下し、電気伝導度の測定を行った。また、めっき浴のpH変化による錯体組成反応について探究するために、室温下で硫酸ニッケルとくえん酸三アンモニウム1:1の混合溶液、並びに、タングステン酸アンモニウムとくえん酸三アンモニウム1:1の混合溶液に酸性側には10 %硫酸、アルカリ性側には10 %アンモニア水を滴下し、それぞれのpH領域における電気伝導度の測定を行った。

2.1.2 紫外可視吸収スペクトル測定

0.01 M硫酸ニッケル、または、0.83 mMタングステン酸アンモニウムに、0.01 Mくえん酸三アンモニウムの割合を任意に変化させ混合溶液を調製し、その吸収スペクトルの測定を行い、吸光度変化について比較検討を行った。また、0.01 M硫酸ニッケルと0.83 mMタングステン酸アンモニウム1:1の混合溶液にくえん酸三アンモニウムの割合を任意に変化させた浴の吸収スペクトルの測定を行い、吸光度変化について比較検討を行った。測定条件として、光源にはWランプを用い、500～800 nmの波長領域で測定を行った。

2.2 Ni-W合金めっきの作製

2.2.1 基板および前処理

母材には、アルミニウムを用い、10 %水酸化ナトリウム水溶液で脱脂・エッチング処理を2分間行った後、10 %硝酸で酸処理を行った。アルミニウムは自然酸化膜を生成し易く、直接めっき処理を施すことが困難であるため、ジンケート処

- 論 文 -

理浴にて1分間浸漬させた後、10 %硝酸にて亜鉛剥離を行い、再度1分間浸漬させ、ダブルジンケート処理（亜鉛置換処理）を行い、無電解めっき処理(Table 1)を施した。

2.2.2 Ni-W合金めっきの作製

無電解めっき処理を施した基板の上に、電解めっ

き浴(Table 2)で、各電解条件(Table 3)にて電解を行い、Ni-W合金めっきを作製した。液性は酸性側には10 %硫酸、アルカリ性側には10 %アンモニア水を用いて調整し、陰極には作製した無電解Ni-Pめっき、陽極にはニッケル板とした。

Table 1 Bath compositions and conditions of the electroless Ni -P plating
(Unit : mol / L)

NiSO ₄	0.2
CH ₃ COONH ₄	0.11
NaP ₂ H ₂	0.16
DL-Malic Acid	0.11
tri-Ammonium Citrate	0.04

Bath temperature : 353 K
Dipping time : 10 min

Table 2 Bath compositions of the Ni-W alloy platings

(Unit : mol / L)

NiSO ₄	0.02
5(NH ₄) ₂ O · 12WO ₃ · 5H ₂ O	1.66 × 10 ⁻³
tri-Ammonium Citrate	0.06

Table 3 Electrolytic conditions of the Ni-W alloy platings
(AC-DC hybrid electrolysing)

Sample area (dm ²)	0.3
Bath temperature (K)	298
Frequency (Hz)	1 ~ 1000
Base current (A)	0 ~ 2.0
Amplitude (A)	1.0 ~ 2.0
Quantity of electricity (C)	360 ~ 1440
pH	5.0 ~ 8.0
Wave form	Square wave
Counter electrode	Ni plate

2.3 Ni-W合金めっきの電析挙動

2.3.1 電解放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) による表面観察

各条件にて作製したNi-W合金めっきの表面状態を観察するために、Ni-W合金めっき表面にPt-Pd蒸着を9 μm 行った後、電解放射型走査電子顕微鏡にて表面観察を行い、比較検討を行った。

2.3.2 誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) による組成比分析

各条件にて作製したNi-W合金めっき中のタングステンとニッケルの含有比率を求めるために、誘導結合プラズマ発光分析装置にて元素分析を行った。この結果より、各条件により作製したNi-W合金めっき中のニッケルおよびタングステンの含有比率を算出し、比較検討を行った。

2.3.3 X線光電子表面分析装置 (ESCA) による存在形態の確認

基底電流を変化させ作製したNi-W合金めっき表面のニッケルおよびタングステンの存在形態を確認するために、X線光電子表面分析装置にて分析を行い、ニッケルおよびタングステンの存在形態について比較検討を行った。

2.3.4 引っ掻き硬さ試験

電気条件を変化させ作製したNi-W合金めっきの硬度を測定するためにマルテンス引っ掻き硬さ試験装置にて測定を行った。測定条件を加重25 g重として、Ni-W合金めっき表面の3点の測定を行い、平均値を引っ掻き硬さとした。膜厚変化によるNi-W合金めっきの硬さへの影響を考慮した。

2.3.5 耐食性試験

各条件により作製したNi-W合金めっきの耐食性を評価するために酸性側では10 %硫酸、アルカリ性側では10 %水酸化ナトリウムに浸食させ溶解するまでの時間の測定を行い、電解条件の変化によるNi-W合金めっきの耐食性への影響について比較検討を行った。

2.3.6 二次イオン質量分析装置 (SIMS) による深さ方向分析

電気量を変化させ作製したNi-W合金めっき中のニッケルおよびタングステンの分布挙動を確認するために、二次イオン質量分析装置にて深さ方向分析を行った。測定領域は、Ni-W合金めっき表面から素地までスパッターを行った。また、Ni-W合金めっきの膜厚測定するために触針式表面形状測定装置にて測定を行い、電解条件の変化により作製したNi-W合金めっきの分布挙動について検討を行った。

3. 結果および考察

3.1 めっき浴の分析結果

3.1.1 錯体形の組成比と安定性

硫酸ニッケルとくえん酸三アンモニウム、タングステン酸アンモニウムとくえん酸三アンモニウムとの錯体組成比を求めるために電気伝導度の測定を行い、その結果をFig.1に示した。滴定値10.10 mLと9.95 mLで変曲点が確認できたことから、くえん酸イオンはニッケルイオンとモル比1:1で錯体を形成することが確認、くえん酸イオンはタングステン酸イオンとモル組成比1:1で錯体を形成することが確認できた。

また、硫酸ニッケルとくえん酸三アンモニウム1:1の混合溶液50 mLに酸性側には10 %硫酸、アルカリ性側には10 %アンモニア水を滴下し、pHを変化させたときの電気伝導度の測定を行い、その結果をFig.2に示した。pH 5以下では、電気伝導度が高い値を示したことから、くえん酸イオンとニッケルイオンは単独で存在しており錯体を形成していないと考えられる。しかし、pH 6以上では、電気伝導度が低い値で安定していることから、くえん酸イオンとニッケルイオンが錯体を形成していると考えられる。また、pH 11以上では電気伝導度が急激に上昇したことから、くえん酸イオンとニッケルイオンの錯体が解離し、ニッケルイオンがアンモニウム錯体および水酸化物を形成するため電気伝導度が上昇したと考えられる。

— 論 文 —

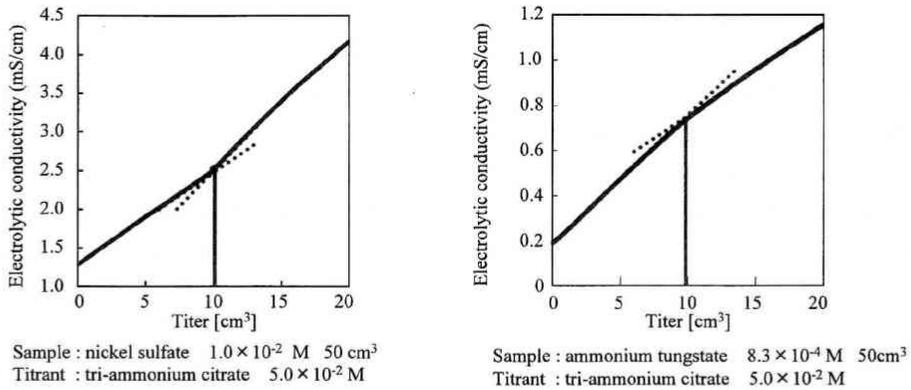


Fig. 1 Conductometric titration curve of nickel sulfate or ammonium tungstate with tri-ammonium citrate

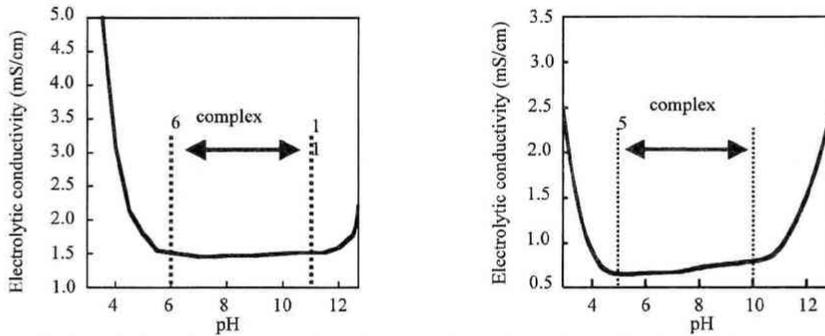


Fig. 2 Relationships between electrolytic conductivity and pH of nickel sulfate or ammonium tungstate with tri-ammonium citrate

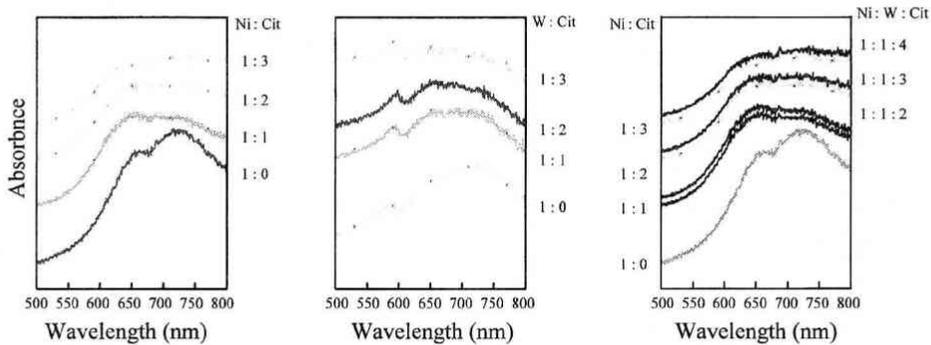


Fig. 3 Visible absorption spectra at wavelength 500 ~ 800 nm

このことから、くえん酸イオンとニッケルイオンが錯体を形成するのはpH 6 ~ 11であることが確認できた。また、タングステン酸アンモニウムとくえん酸三アンモニウム1 : 1の混合溶液50 mLに酸性側には10 % 硫酸、アルカリ性側には10 % アンモニウム水を室温下で滴下し、pHを変化させ

たときの電気伝導度の測定を行った。pH 4以下では、電気伝導度が高い値を示したことから、くえん酸イオンとタングステン酸イオンは単独で存在しており錯体を形成していないと考えられる。しかし、pH 5以上では、電気伝導度が低い値で安定したことから、くえん酸イオンとタングステ

— 論 文 —

ン酸イオンが錯体を形成していると考えられる。また、pH 11以上では電気伝導度が急激に上昇することから、くえん酸イオンとタングステン酸イオンの錯体が解離し、タングステン酸イオンがアンモニア錯体および水酸化物を形成するため電気伝導度が上昇したと考えられる。このことから、くえん酸イオンとタングステン酸イオンが錯体を形成するのはpH 5～10であることが確認できた。

3.1.2 紫外可視吸収スペクトル測定結果

硫酸ニッケルに対し、くえん酸三アンモニウムのモル比を1～3倍にまで変化させた浴の紫外可視吸収スペクトル測定を行い、その結果をFig.3に示した。硫酸ニッケル単独浴では、735 nm, 660 nmに強い吸収ピークが確認できたが、くえん酸三アンモニウムの添加量が増加するに伴って、660 nmの吸収が低波長側にシフトした。これは、(a)式に示すように、くえん酸三アンモニウムの添加に伴い、ニッケルイオンがくえん酸イオンと錯イオン $[\text{NiCit}]^-$ を形成し、さらに、くえん酸イオンが増加すると、(b)式に示すように、 $[\text{NiCit}_2]^{4-}$ の形をした錯イオンが生成するためと考えられる。



また、タングステン酸アンモニウムに対し、くえん酸三アンモニウムのモル比を1～3倍にまで変化させた浴、硫酸ニッケルとタングステン酸アンモニウムのモル比1:1の混合溶液にくえん酸三アンモニウムの割合を任意に変化させた浴の紫外可視吸収スペクトル測定も行った。ニッケルイオンとくえん酸イオンのモル比1:1の場合の吸収スペクトルとニッケルイオン、タングステン酸イオン、くえん酸イオンのモル比が1:1:2の場合の吸収スペクトルが重なることから、混合液においてもくえん酸イオンはニッケルイオン、タングステン酸イオンと錯体を形成していると考えられる。くえん酸イオンはニッケルイオンと錯体構造をとるほか、タングステンも同様な錯体構造をとる考えられる。以上のことより、ニッケルイオ

ンとタングステン酸イオンがくえん酸とそれぞれ1:1のモル比で錯体形成し、その含量以上のくえん酸量の添加が必要であることが確認できた。

3.3 Ni-W合金めっきの電析挙動

3.3.1 電解放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) による表面観察結果

めっき浴のpH並びに周波数、電気量、基底電流、振幅を変化させて作製したNi-W合金めっきの表面にPt-Pd蒸着を9 μm行った後、電解放射型走査電子顕微鏡にて観察を行い、その結果をFig.4, Fig.5, Fig.6, Fig.7に示した。めっき浴のpHを変化させたことによるめっき皮膜の変化は見られなかった。また、高周波になることにより、粒子が緻密化しているが、凝集することで間壁が大きくなっていることが確認できた。電気量を360 C～1440 Cまで変化させたことにより、電気量の増大に伴って粒子が緻密化し平滑になっていることが確認できた。電気量の増大に伴い粒子が成長し緻密化したと考えられる。基底電流0.5 A、振幅1.0 Aにおいて、Ni-W合金めっき表面の粒子が均一であることが確認できた。しかし、基底電流0 A、振幅1.0 Aにおいて、Ni-W合金めっき表面が不均一になっていることが確認できた。これは、一時的に基板が陽極になることにより、Ni-W合金めっき中のニッケル及びタングステンがめっき浴中に溶出し、表面が不均一化したと考えられる。また、振幅を増大させることにより粒子の成長が早くなり、粒子間の孔がなくなり緻密化した。これらの結果より、pH 7、周波数1 Hz、振幅1.0 A、基底電流0.5 Aが、Ni-W合金めっき表面の粒子が最も細かく、緻密化し、密着性も最適であった。

3.3.2 誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-AES) による組成比分析結果

各条件より作製したNi-W合金めっき中におけるニッケルとタングステンの含有比率変化を比較するために誘導結合プラズマ発光分析装置にて組成分析を行った。その結果より、算出したニッケ

— 論 文 —

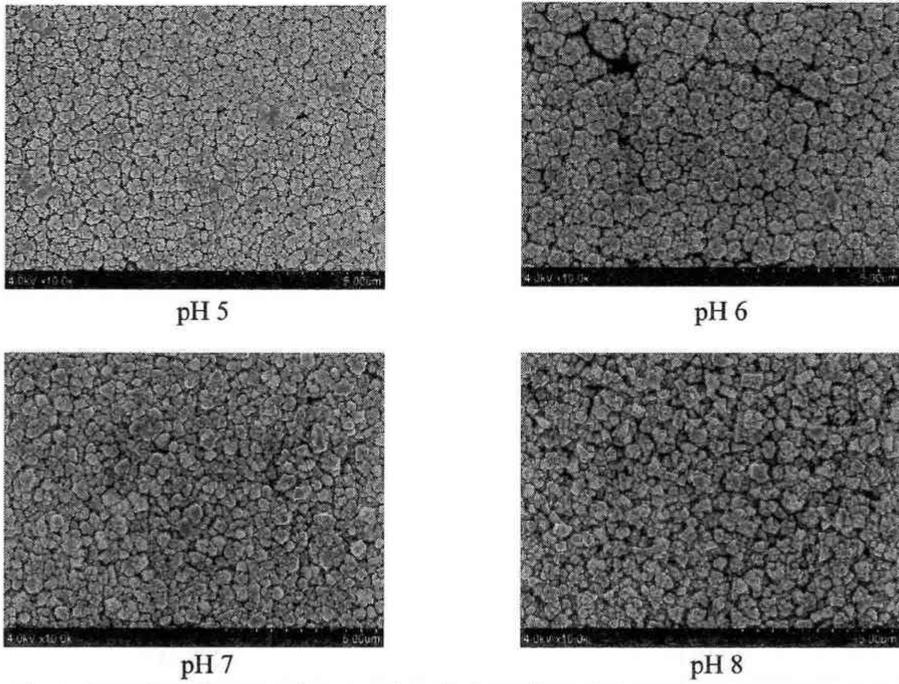


Fig.4 Scanning electron micrographs of Ni-W alloy platings at square wave, 298 K, 1 Hz, 0~1.0 A,1440 C

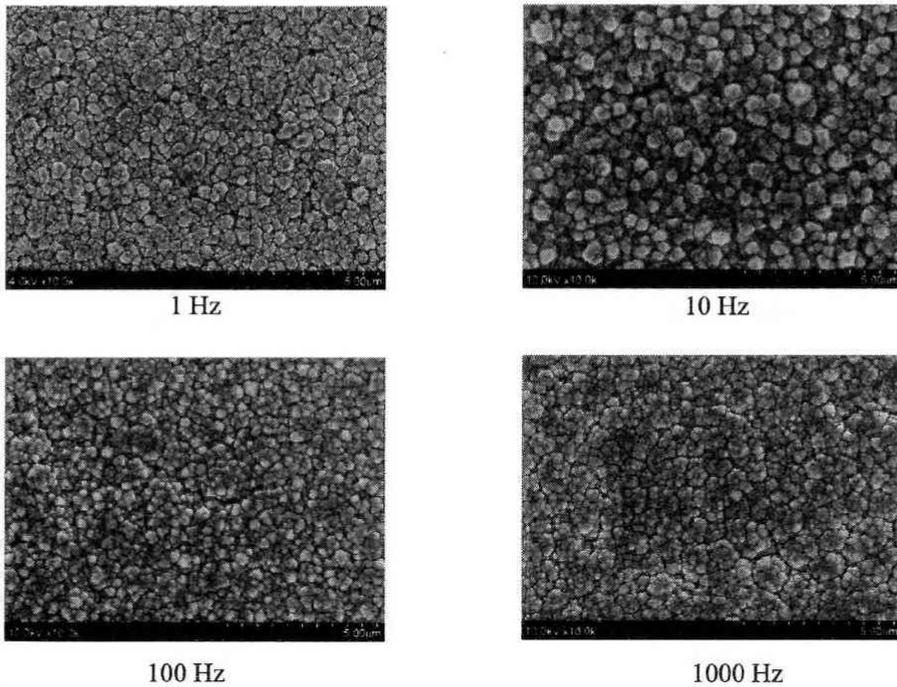


Fig.5 Scanning electron micrographs of Ni-W alloy platings at square wave, 298 K, 0~1.0 A, pH7, 1440 C

— 論 文 —

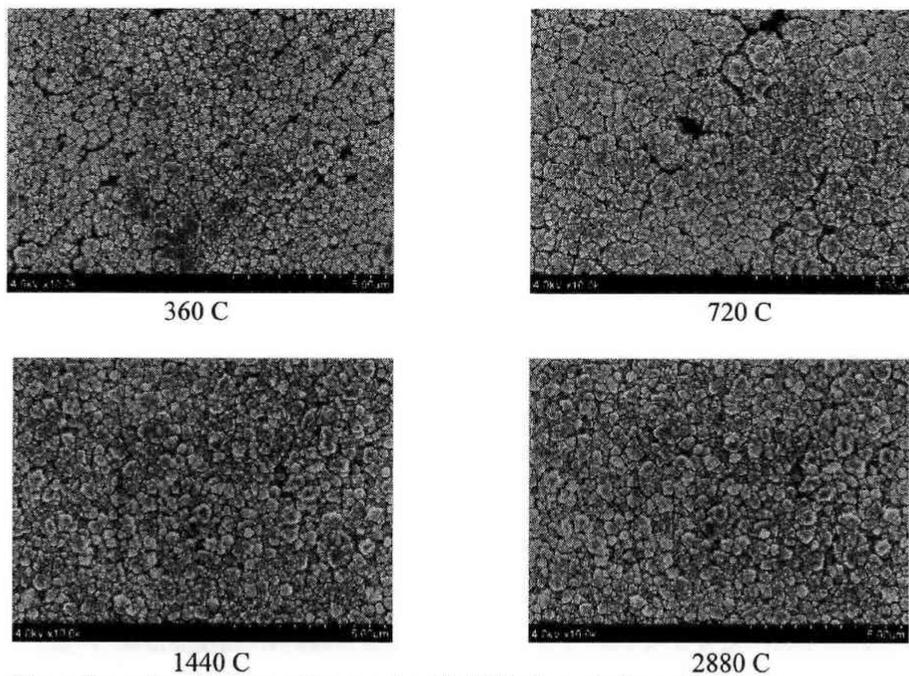


Fig.6 Scanning electron micrographs of Ni-W alloy platings at square wave, 298 K, 1 Hz, 0~1.0 A, pH 7

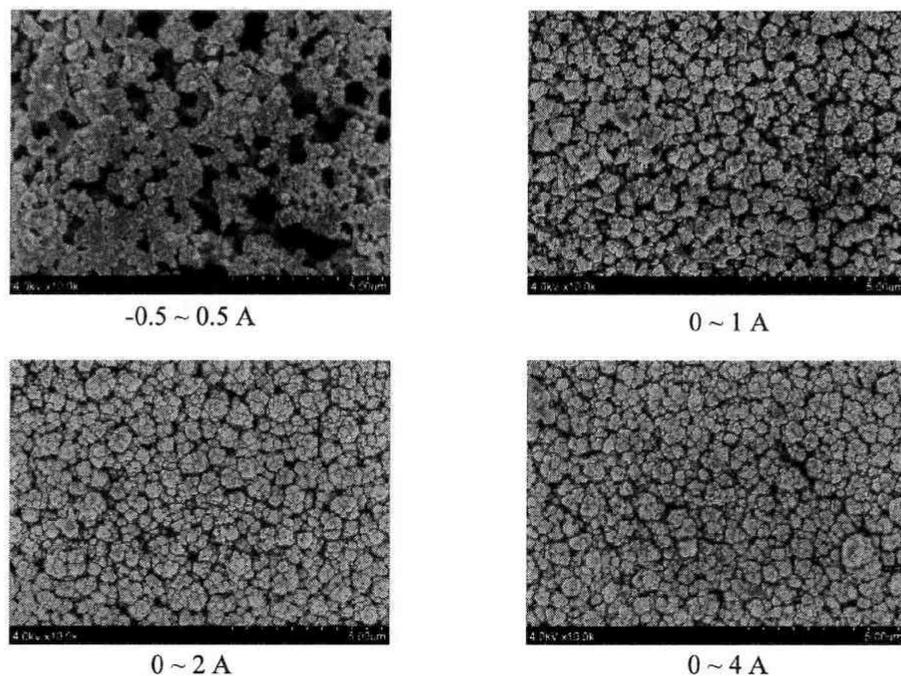


Fig.7 Scanning electron micrographs of Ni-W alloy platings at square wave, 298 K, 1 Hz, pH7, 1440 C,

— 論 文 —

ルとタングステンの含有比率をFig.8に示した。pH変化においては、タングステンとニッケルの含有比率の変化はあまり見ることができないが、中性下 (pH 7) においてニッケルおよびタング

ステンの電析量が増加していた。周波数変化においては、高周波になるにつれ、ニッケルの含有比率が上昇し、タングステンの含有比率が減少した。よって高周波ではタングステンの電析自体が

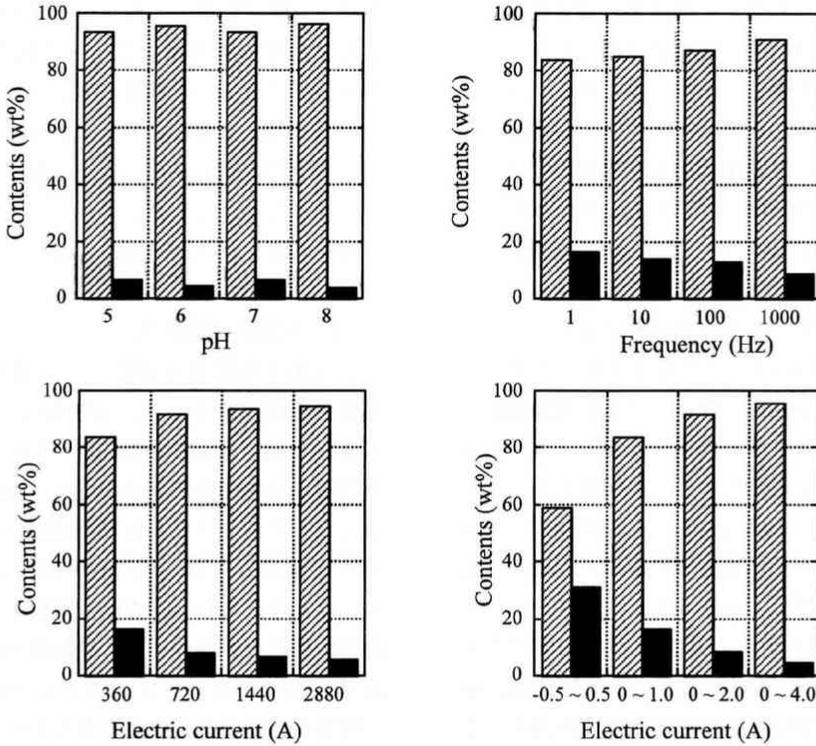


Fig.8 Relationships between Ni and W of Ni-W alloy platings at square wave, 298 K, 1 Hz, pH 7, 1440C, 0 ~ 1A

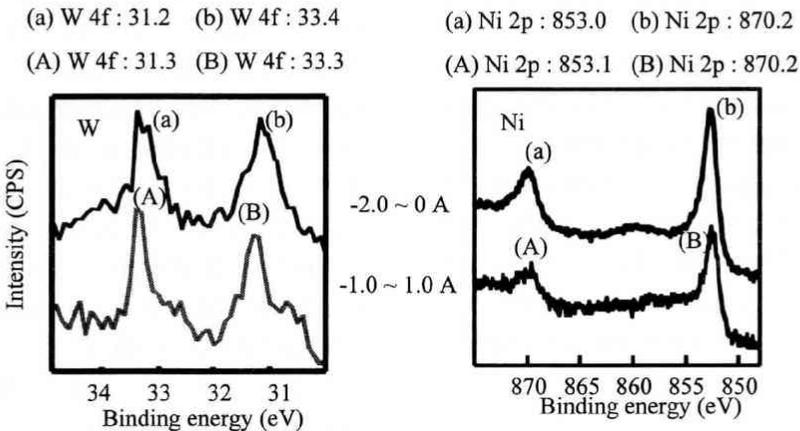


Fig.9 XPS of W 4f and Ni 2p electron binding energy of the Ni-W alloy platings at 1440 C.

一論 文一

困難になっていると考えられる。また、電気量においては、電気量の増大に伴い、ニッケルの含有比率が上昇し、タングステンの含有比率が減少した。これは、ニッケルの酸化還元電位がタングステンよりも高いため優先的に電析が起こることに起因すると考えられる。その結果、電気量の増大に伴い、タングステンの電析量は増大するが、ニッケルの電析量が著しく増大するため、ニッケルの含有比率が上昇し、タングステンの含有比率が減少した。一方、基底電流および振幅の変化においては、電流密度はあまり変化はなかったが、 $-0.5 \sim 0.5$ Aではニッケルの含有比率が約60%、タングステンの含有比率が約40%となった。これは、一時的にめっき基板が陽極になることで、Ni-W合金めっき中のニッケル及びタングステンがめっき浴中に溶出し、特に、イオン化傾向が大きいニッケルがより多く溶出したため、ニッケルの電析量が著しく減少したことに起因すると考えられる。しかし、Ni-W合金めっき中のニッケルとタングステンがめっき浴中に溶出したため、電析量が著しく減少し、 $0 \sim 1.0$ Aと比べ、ニッケルおよびタングステンの電析量が約10%になった。これらの結果より、pH 7、周波数1 Hz、電気量1440 C、電流 $0 \sim 1.0$ Aが、Ni-W合金めっき中のニッケルおよびタングステンの電析量、含有比率が目標に合致した。

3.3.3 X線光電子表面分析装置 (ESCA) による存在形態の確認

基底電流を変化させ作製したNi-W合金めっき表面のニッケルおよびタングステンの存在形態を確認するためにX線光電子表面分析装置にて分析を行った結果をFig.9に示した。Ni-W合金めっき表面のニッケルおよびタングステンは金属の形態で電析していることが確認できた。この結果より、Ni-W合金めっき表面に電析しているニッケルおよびタングステンは基底電流変化に関わらず、存在形態は変化しないと考えられる。

3.3.4 引っ掻き硬さ試験結果

電気量を変化させ作製しためっきの膜厚と硬度を触針式表面形状測定装置とマルテンス引っ掻き硬さ試験装置にて測定を行った結果をFig.10、Fig.11に示した。これらの結果より、電気量の増加により膜厚が増大し硬度の向上が確認できた。これは、電気量の増加によってNi-W合金めっきのタングステンの電析量が増加し皮膜が厚くなった要因と考えられる。また、周波数を上げることにより耐食性が下がることが確認できた。周波数を上げることによりタングステンの電析量が減少し皮膜が薄くなった理由によると考えられる。

3.3.5 耐食性試験結果

電気量を変化させ作製したNi-W合金めっきの耐食性を確認するために酸性側では10%硫酸、アルカリ側では10%水酸化ナトリウムに浸食させ溶解するまでの時間を測定した結果をFig.12に示した。アルミニウムや無電解Ni-Pめっきと比べNi-W合金めっきは溶解速度が遅く、耐食性が向上したと考えられる。また、電気量の増加により耐食性の向上が見られた。電気量の増加によってNi-W合金めっきのタングステンの電析量が増加し皮膜が厚くなったためと考えられる。

3.3.6 二次イオン質量分析装置 (SIMS) による深さ方向分析結果

電気量変化により作製したNi-W合金めっき中のニッケルおよびタングステンの分布挙動を確認するために、二次イオン質量分析装置にて深さ方向分析及び、触針式表面形状測定装置にて測定を行い、その結果をFig.13に示した。Ni-W合金めっきの主成分である184Wの二次イオンカウント数が減少している付近がNi-W合金めっきの界面だと判断でき、Ni-W合金めっきの膜厚は360 Cでは約 $0.15 \mu\text{m}$ 、720 Cでは約 $0.30 \mu\text{m}$ 、1440 Cでは約 $0.45 \mu\text{m}$ であることが確認できた。更に、基板である27Alのカウントが急激に上昇している付近が素地の位置であると判断できた。以上のことにより、電気量の増加に伴い、増膜したことが確認

— 論 文 —

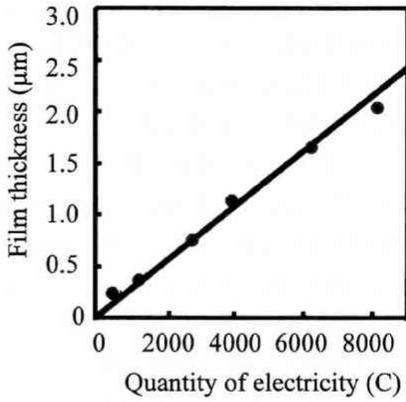


Fig.10 Relationships between film thickness and the quantity of electricity.

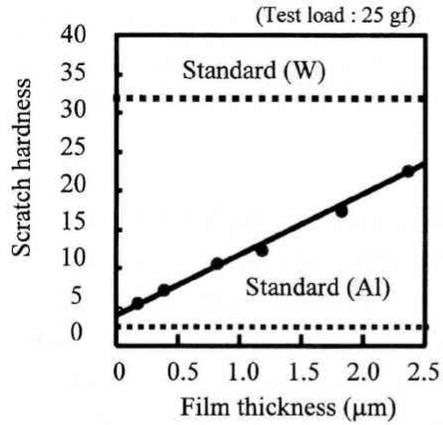


Fig.11 Scratch hardness test of the Ni-W alloy platings.

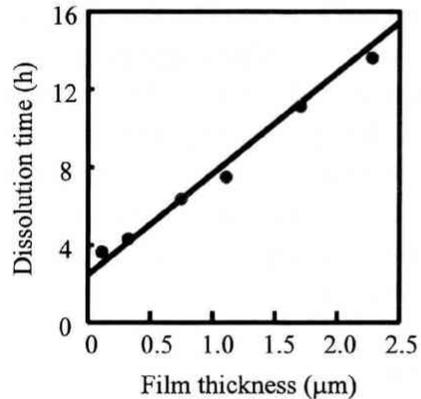
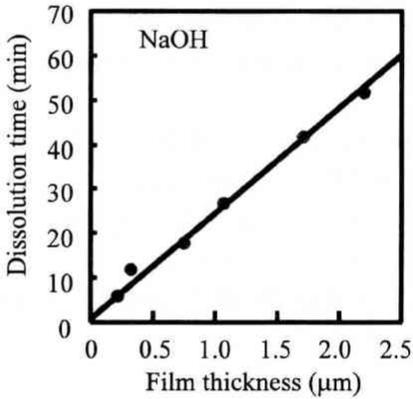


Fig.12 Corrosion resistance test of the Ni-W alloy platings by sulfuric acid and sodium hydroxide

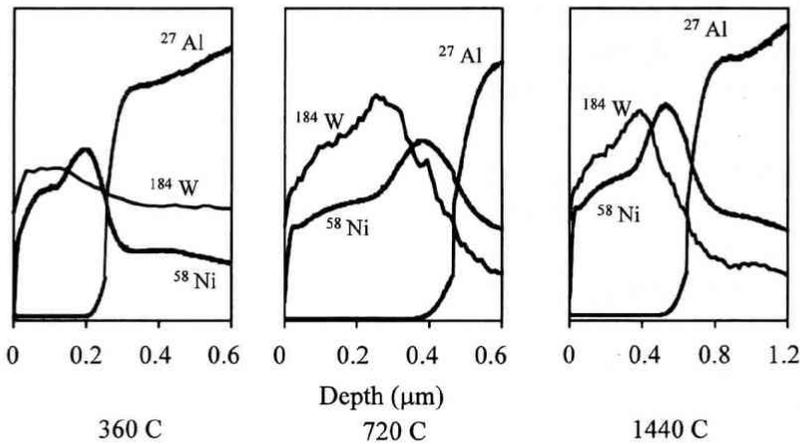


Fig.13 Depth profiles of the Ni-W alloy platings at square wave, 298 K, 1 Hz, 0 ~ 1.0 A, pH 7 by SIMS

— 論 文 —

できた。また、深さ方向分析の結果より、ニッケルとタングステンのカウントがほぼ同一挙動を示していることから、ニッケルの電析に伴いタングステンの誘起共析が起こっていることが確認できた。

3.3.7 Ni-W合金めっきの成膜プロセス

深さ方向分析の結果より、ニッケルとタングステンのカウントがほぼ同一挙動を示していることから、ニッケルの電析に伴いタングステンの誘起共析が起こり、Ni-W合金めっきが生成されていると考えられる。また、無電解Ni-PめっきとNi-W合金めっきとの二層になっているが、電解を行うことにより発熱するため一部が熱拡散していると考えられる。交直ハイブリッド電解法を用いることにより、一時的に電流が流れなくなり、粒子の成長が一時的にとまり、また、電流が流れることで、新たな粒子が成長し始め、粒子が細かくなると考えられる。さらに、一時的に電流が流れなくなることにより、電気二重層が薄くなり、電流密度の偏りが少なくなり、めっき皮膜が均一化したと考えられる。

4. まとめ

アルミニウム上のNi-W合金めっきにおけるニッケルとタングステンの電析挙動について比較検討を行った結果、以下の事項が明らかとなった。

- (1) 基底電流や振幅などの条件変化より、ニッケルおよびタングステンの含有比率がコントロールできた。
- (2) 電気量変化に関わらず、Ni-W合金めっき表面のニッケルおよびタングステンは金属としての形態で電析していた。
- (3) タングステンの電析量の増加により硬度、耐食性が著しく向上した。
- (4) Ni-W合金めっき中のタングステンは、ニッケルの電析に伴って誘起共析していた。

5. 参考文献

1) 川崎元雄, 榎本英彦: めっき教本 電気鍍金研究

会編 (日本工業新聞社)
 2) 林忠夫, 山本久: 機能めっき皮膜の物性 電気鍍金研究会編 p.160 (日刊工業新聞社).
 3) 佐々木良夫, 尾形幹夫, 武井厚: 表面処理—化学と技術 (大日本図書)
 4) 林 忠夫, 古川直治: 表面, 18 (1980) 152.
 5) O. Younes, E. Gileadi: *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3 (2000) 543.
 6) M. Obradovic, J. Stevanovic, R. Sstevanovic, A. Despic: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 491 (2000) 188.
 7) T. Yamasaki, P. SchoBmacher, K. Ehrlich, Y. Ogino: *Nano Structured Materials*, 10 (1998) 375.
 8) 小見崇 (大阪府大 工学部): 経営者と技術者のための21世紀のめっき技術, 特別講演テキスト p.8.
 9) 多賀光彦, 那須淑子, 菅正彦: 地球のすがたと環境 (三共出版) p.143.
 10) 土井正, 水元和哉, 茅島正資, 田中真一: 表面技術, 51 (2000) 718.
 11) 石橋知, 横山寛治, 牧岡健三: 日本化学雑誌, 82 (1961) 34.