 研 究

Co-W および Ni-P 合金めっきの構造について —熱力学的消極作用説に対する反論—

小 見 崇*・山 本 久*

On the Structure of Electrodeposited Co-W and Ni-P Alloys —A Rebutal to the Thermodynamical Depolarization Theory—

Takashi OMI* and Hisashi YAMAMOTO*

A structural study of $\text{Co}_{75}\text{W}_{25}$ (atomic %) and $\text{Ni}_{100-x}\text{P}_x$ ($x=16-25$) alloys both prepared from aqueous solutions has been made to see whether they have nonequilibrium structures. Their structural models were constructed and examined by the correlation method. The model for the Co-W alloy consists of close packed tetrahedra, each composed of four hard spheres of equal size. The tetrahedron contains three Co atoms and one W atom of 2.55 Å in diameter. In modeling the Ni-P alloys, however, Ni and P atoms were treated as non-hard spheres of different mean diameters; 2.61 Å and 1.88 Å, respectively. Furthermore, Ni-P alloys, irrespective of their alloy compositions, were treated as the mixture of structural units Ni_2P and isolated Ni atoms. These units and atoms were randomly deposited on a plane surface of (100) in the bcc structure. Interference functions calculated from the above models agree quite well with x-ray diffraction data of these alloys. The atomic arrangement in these models forms distorted icosahedra which forbid crystallinity in the alloys, indicating that they indeed have nonequilibrium structures. It should be noticed that the present result violates the thermodynamical depolarization theory, which does not allow the deposition from aqueous solutions of nonequilibrium tungsten or phosphorus alloys.

1. 緒 言

合金めっきの組成はめっきの材料特性に著しい影響を及ぼすので、その制御は工業技術的にも重要な問題の一つとなっている。

合金めっきの組成はA—B 2元合金めっきを例にとれば、AとBについて流れる分担電流の比によって決まっているため、初期の研究¹⁾が分担電流と外的に設定される電解条件との関係をAとBの単独析出で表わそうと試みたのは合金めっきの近似モデルとしては自然なものであったと思われる。

ところが、この試みによって、両成分が合金として析出する速度や電位域は各成分の単独析出とは異なること、また電解条件と合金めっきの組成を関係づけるためには2成分共存による相互作用を考慮する必要があることがはっきりと認識された。以来、溶液中および電極上における2成分の相互作用について多数の考察がなされ、それらは最近のいくつかの成書にもまとめられている²⁾。しかし、そのすべてが実験的にも立証されている

わけではない。

このような意味から本報では、何らかの相互作用によって合金が析出するとみなされてきた系でえられた合金めっきの構造解析によって合金めっきにおける相互作用を検討した。その結果を報告する。検討の第1の対象には化学量論的 Co-W 合金めっきを選んだ。また Co-W 合金では Co と W 原子のサイズがほぼ同一であることから、新たな問題点（後述）が生じたので、これを解消する目的で非化学量論的な Ni-P 合金めっきについても同様の検討を行なった。

2. 合金めっきの構造と消極作用説

Wなど水溶液から単独では電析しない元素が他金属とともに合金として析出する、いわゆる誘起共析³⁾の機構に関する諸説の中でW合金めっきについて年代的に後になって提出された説は、化合物や固溶体めっき電極の消極作用によってWが電析するというものであった⁴⁾。

一方、W-Co 合金めっきは固溶体結晶としてだけではなく広く拡散したX線回折像を示す特異相としても電着することが知られていたが、その構造ははっきりと知られていなかった⁵⁾。

熱力学的消極作用説²⁾によれば非平衡合金相の電析は

* 大阪府立大学工学部 (〒591 堺市百舌鳥梅町4-804)
College of Eng., Univ. of Osaka Prefecture
4-804, Mozuume-machi, Sakai, Osaka 591

単独電析より困難であるとされる。したがって、もともと単独で電析できないWは非平衡相として析出することはできない。ところが上記の特異相はめっきの厚さに依存せず固有の回折像を示し金属合金として安定な結晶相とは考えられなかったが、22~25 at %のWを含んでいた⁹⁾。(結晶相ならば原子面によって成長速度が異なり、特定面の優先成長が生じる)このような矛盾は特異相が結晶であるか否かを知ることによって打開されると考えられる。

3. 実験方法

上記の特異相のようないわゆる無定形相の構造解析には動径分布法が広く用いられている。これは実測された回折強度に含まれる干渉関数をフーリエ変換して動径分布関数(原子配列の一表示)を求め、原子配列を推定する方法であって、誤差と仮定をさけ確度の高い動径分布を得る方法が最近知られるようになった¹⁰⁾。しかしながら動径分布は直接にはそれが結晶であるか否かを示さないため本研究の目的には適していない。また仮に動径分布から構造モデルが推定されても、モデルの信頼性は結局次のような強度比較法によらねば評価できないと考えられる。

原子の配列方向に全体として規則性のない散乱体の1原子あたり電子単位(eu/atom)の干渉性回折強度は、動径分布法の根拠でもあるDebye式によって表わされ、

中でも散乱体の原子配置に依存する回折強度は次の2重和で表わされる。

$$I_M(k) = \frac{1}{N} \sum_{i \neq j}^N f_i(k) f_j(k) \frac{\sin(kr_{ij})}{kr_{ij}}$$

$k = 4\pi \sin \theta / \lambda$ (2θ は回折角, λ は入射ビーム波長), r_{ij} は N 原子集団に属する i 番原子と j 番原子の作る2原子の対の長さ, $f_i(k)$, $f_j(k)$ はその原子対を作る原子の散乱因子である。2重和は集団内の i 番原子を交互に原点とし、他の全原子($i \neq j$)との距離を測定してえられる r_{ij} の集合、すなわち系内のすべての原子対の間隔のフーリエ合成として計算される。

実測回折強度に補正をほどこすと $I_M(k)$ の実測データがえられる⁹⁾。一方、何らかの構造モデルを作り、モデルについて計算した $I_M(k)$ が実測データと一致すれば合金構造はモデルという既知構造と同定できる。これが強度比較法である。本研究ではX線回折によって合金試料の $I_M(k)$ を求め、これを以下のようにして作製したモデルについてX線に対する原子散乱因子を用いて計算した $I_M(k)$ と比較した。

4. モデルと結果および考察

4-1 Co-25at%W 合金めっきの構造

モデル作製の基礎は次の2つの事実においた。

1. Wは単独では水溶液から電析しないが、Co-W合金は電析する。
2. 合金組成は Co_3W に相当し、回折像はめっき厚さによって変化しない。

2からこの合金は4原子集合体(Co_3W)の堆積体であると考えられる。

CoとW原子の直径は同組成の規則格子結晶と等しく2.55Åの平均原子直径で良く近似できるとし、また安定な原子配列は配位数最大の配列である(剛体球近似)と考えて以上を総合すると、4原子集合体 Co_3W は正四面体であり、Wは3個のCo原子が下地に正三角配列を形成後このCo3原子に定着することになる。またこの3原子のCoはそれぞれの下地となる3原子に正四面体的に配列することにもなり、Wに配位する原子種はCoのみとなる。

以上の方法で下地として1個の Co_3W 正四面体を用いて作製した構造モデルの計算回折強度と実測データ(60kV, 100mAの回転Moターゲット, LiF結晶モノクロメータ使用)からとり出した $I_M(k)$ の対比を図1に示す。曲線a, bはそれぞれ25, 22at%W合金めっきの実測によるデータ, c, dはそれぞれやややすき間の多くなった276原子モデルと最稠密充填モデル(104原子)による計算値である。なお、 $I_M(k)$ の計算に含まれる $\sin(kr_{ij})/kr_{ij}$ は k とともに減衰する振動関数で、減衰

Fig. 1 Comparison of calculated model interference functions (curves c, d) with experimental interference functions (curves a, b). The circles are the fluctuations at low angles for curve c (○) and d (●).

は r_{ij} が大きいほど速い。このため高い k ($\text{\AA}^{-1}$) 値における $I_M(k)$ は小さな r_{ij} 値に支配される。一方、大きな r_{ij} 値をもつ原子対はその数が多いため低い k 値の $I_M(k)$ に寄与する。

実測と計算の一致は全般にわたり、特に高い k 値でかなり良い。低い k 値ほどくい違いが大きいのはモデルが実際の散乱体よりも小さいことによるものと考えられる。高い k 値での良い一致はモデルの短距離配列が正しいことを示している。

これらのモデルでは13原子の構成する20面体的配列が原子配列の基本となっており、結晶特有の並進性、対称性は存在しなかった。つまり合金は非晶質であり、非平衡相である。W合金が非平衡相として電着していること及び2で述べたことから、非平衡相に関する熱力学的な消極作用説は成立していないことがわかる。

なお、図1 a, b の $I_M(k)$ には合金組成の違いにかかわらず大差はみられない。このことについては4-2で述べる。

ところで $I_M(k)$ の実測値がモデルで近似されたことから、モデルの作製過程と同様に実際にも Co の3原子集合体(クラスター)が存在し、このクラスターにWだけが析出するので、合金は化学量論的となったと考えられる。

このようにWが析出できる析出サイトがあるとき、そのサイトに Co は析出せずWのみ析出する条件として次のようなものが考えられる。すなわち Co の3原子クラスターは、たぶん析出した Co の表面拡散過程で形成されるため電極のどこに生成するかは確定できない。このような Co の3原子クラスターに Co は析出できず、Wだけが析出できる条件としては、全電極面上で Co イオン濃度ゼロ、Wイオン濃度が有限であればよいと考えられる。つまり Co の析出だけが拡散に支配されるととき、 Co_3W は析出できる。

以上の考察は、Co とWを例にとって特定数の原子からなるクラスターに相手原子だけが析出できる条件を考えたものともみなされるので、原子の種類によらず、クラスター構成原子数にもよらず、溶液による析出についてはある程度の合金系について成り立つものと考えられる。すなわち AnB なる化学量論的な $(n+1)$ 原子クラスターの堆積構造をとる結晶または非晶質の均一合金は、少なくとも次の2条件が満たされれば析出できると考えられる。

- α. Bは電極に存在するAのn-原子クラスターには析出できる。
- β. B種イオンの表面濃度 C_B^s に関し $C_B^s > C_A^s \approx 0$ が成立する。

ただし、条件αの成立(合金の構成単位 AnB の存在)

にはクラスターとB種原子の相互作用が反発的でないこと(もしくは両者に親和力があること)が当然必要である。また親和力が強い場合には条件βの厳密な成立は必ずしも必要でないようにも思われる。これらの点の検討は次報にゆずるが、2条件αβの成立はAnB合金が確実に析出する条件である。

4-2 Ni-P 合金めっきの非晶質構造

以上のW-Co系では図1, a, bにみられるように、合金が Co_3W 組成から外れて22at%Wとなっても回折像の形は変わらなかった。このことは Co_3W 四面体の集合モデルの成長とともに生じた構造のすき間を少数のCo原子がうめたためとも考えられる一方、次のような大きい問題を提起するものと考えられる。

すなわち合金組成が変わっても回折像の形が変わらないのはCoとW原子のサイズがほぼ等しいため、つまり立体構造が正四面体的となるために組成変化によって原子の相対座標が変わらないことによると考えられる。このような場合には組成変化に伴う原子散乱因子効果($I_M(k)$ の振幅変化)しか現われず、原子の堆積順序が変わっても $I_M(k)$ の形は変化しない。したがって前節の検討は合金が正四面体の堆積構造をとる非晶質であることを示したにすぎず、3原子のCoにWが析出することを証明したことにはなっていない。

このような実験的障害にもかかわらず、前節でモデル作製に採用した原子の堆積順序には必然性があると思われる。そこで、Wと同様に単独では水溶液から電析しないPを含むNi-P合金について前節と同じ考え方で構造モデルを作ることによって前節の考察の妥当性も検討することにした。Ni-P系では原子のサイズ、原子散乱因子ともに著しく異なるので $I_M(k)$ が原子配置に敏感であると期待できるからである。

Ni-P合金めっきは非晶質合金構造の研究の中心にあって多くの構造モデルが提出されていたが、その後それらは妥当でなく^{9,10)}、新しいモデルとして前節と同様に原子を剛体球で近似し、球形の原子配列を計算機で作製したモデルが示されるようになった¹⁰⁻¹²⁾。しかしそれらは比重の実測値や $I_M(k)$ の形を正しく再現していない。

このことからNi-P合金に剛体球近似は成り立たないと考えられる。また非晶質合金はすべて何らかの基板上に、いわば方向性凝固で作製されるため板状であることを以上の計算は考慮していないことも注目される。

これらのことと以下の事実を総合して、いろいろな組成の電着Ni-P合金の構造モデル作製を計算により行なった。計算法の要点とモデルの基礎は以下のようなものとした。

1. Pは単独では水溶液から電析しないがNi-P合

金は電析する

2. 電着 Ni-P 合金の上限組成は Ni_2P 相当であった¹³⁾

3. 強い X 線小角散乱はない¹⁴⁾

2 は前節の化学量論的合金の析出条件に関する考察によれば、この電着合金も無電解 Ni-P 合金¹⁵⁾と同様に Ni_2P と (組成に依存する不特定数の) Ni の混合堆積物であること、したがって 1 は P が Ni の 2 原子クラスター (ペア) 形成後ペアにのみ析出して 3 角クラスターを形成すること、さらに 3 はこの合金中には Ni_2P だけ、あるいは Ni 原子群だけからなる大きな塊りも大きな空孔もあってはならないことを示すものとみなされる。

このようなモデルを具体化する計算に用いたパラメータとして、 Ni_2P クラスターを構成する原子の直径は Ni_2P 結晶の平均結合間隔から $\sigma_{\text{Ni}}=2.61\text{\AA}$, $\sigma_{\text{P}}=1.88\text{\AA}$ ($\sigma_{\text{P}}/\sigma_{\text{M}}=0.72$) とし、また単独で析出して合金組成を制御する Ni 原子 (Ni-E 原子) の直径も $\sigma_{\text{Ni-E}}=2.61\text{\AA}$ とした。

また Ni_2P 結晶内の原子は、上記の平均結合間隔からほぼ $\pm 0.03\sigma_{\text{Ni}}$ の間に分布しているので、原子のサイズをこの範囲内で任意可変量とし、さらに以下のポテンシャルの使用によって剛体球の概念を完全に排除した。

P の析出サイトとなる Ni 原子のペアも Ni-E 原子もそれらが最も安定となる位置に定着すると考え、定着サイトを有効半径 $2\sigma_{\text{Ni}}$ の Lennard-Jones (6, 12) 型ペア原子間ポテンシャルの総和値から決定した。

Ni_2P と Ni-E 原子の析出順序は一様乱数で定めた。

Fig. 2 Calculated model interference functions for aggregates of different phosphorus concentrations.

以上によって合金組成の制御とともに 3 にも矛盾しない Ni-P 合金電着の計算機シミュレーションを行ない、それぞれ約 260 原子からなる 20, 25, 30, 33at % P 合金のモデル原子座標を、bcc 格子 (100) 面配列をもつ平面下地座標に 1 原子ずつ析出、成長させた。

モデルから計算した $I_M(k)$ (図 2) は $I_M(k)$ の X 線による実測データ $I_E(k)$ (図 3, 60kV, 200mA の回転 Mo ターゲット, Graphite わん曲結晶 モノクロメータ使用) の重要とされている次の特徴をよく再現している。すなわち $I_E(k)$ の形は合金組成によらずほぼ一定であり、第 2 ピーク高角側 ($k \approx 6.1$) に常に shoulder を持つ⁹⁻¹²⁾。

$I_M(k)$ にはモデルのサイズ効果 (低角でのピークの幅広がり) と強度不足) がみられるが、内部原子の平均占有空間はモデルのサイズとは関係しない。平均占有空間¹³⁾ から比重を求めると、例えば 25at % P モデルの比重は 7.80g/cm^3 となり同組成の合金めっきの実測値 7.73g/cm^3 ⁹⁾ と 1 % 以内の誤差で一致し、非晶質 Ni-P 合金のモデルとして妥当であると考えられる。

さらにクラスターの形あるいはまた原子直径およびその比を上記のモデルよりわずかに変えた場合、および上記のモデルでは平面下地への原子の析出位置はランダムであったが他の計算¹⁰⁻¹²⁾ と類似して平面下地に密集成長するように指示した場合など約 40 例のモデルを作製した。しかしいずれの $I_M(k)$ も実測データを再現しなかった。このことは本節の冒頭に述べた理由でモデルとその回折強度が原子の相対配置のわずかな誤りにも鋭敏であることを示している。 $\sigma_{\text{P}}/\sigma_{\text{M}}$ を著者らと同一であるが独自に 0.72 とした最新の Boudreaux¹²⁾ のモデルでも、

Fig. 3 Experimental interference functions for alloys of different phosphorus concentrations.

P の析出サイトを組成制御の乱数によって偶発的に決めていることもあって実験との一致はえられていない。

以上のことから P が Ni_3P として析出することの重要性がわかる。

5. 結 論

(1) P も W も特定数の共析原子に析出していると考えられる。したがって 4-1 で考察した化学量論的合金が析出するための必要条件の α は満たされており、非化学量論的 Ni-P 合金の電析は上記条件の β の不成立によるものとして理解できる。

(2) Co-W, Ni-P 合金めっきの構造をよく近似する非晶質構造モデルがえられた。これらの合金めっきが非晶質であることは 2 でも述べたように Polukarov, Gorbunova らの主張する熱力学的消極作用説とは反する。このことから共晶合金以外の合金めっきについては有効と考えられている熱力学的消極作用説を再検討すると次のようになる。

熱力学的には合金化による安定化(自由エネルギー解放量 $\Delta\phi$)とともに平衡電位, したがって析出可能な電位域は確かに $\Delta\phi = -\Delta\phi/zF$ だけ貴側に移る。しかし合金が形成され, ある元素の析出電位域が貴側に移るには, まずその元素が熱力学的には析出できない電位域で(何らかの経路で)析出しなければならない。すなわち消極作用説は消極現象が起こるという事実のいわば言い直してあって現象の原因を示していない。つまり熱力学的平衡論では非平衡相について何も説明できないということが出来る。さらに熱力学的平衡論では, 非平衡相ならば成分間の相互作用が反発的であると暗に仮定しているために, 非平衡相についての実験と両立しない結果がでてくるのである。

4-1 で化学量論的合金が析出するための必要条件の前提として漠然と親和力と表現したものは熱力学的消極作用説における自由エネルギー解放量と関係がある。しかし合金めっき反応の単位ともみられる表面の小數原子集団には, 非常に多数の原子集団の統計的平均特性としてえられる熱力学的データは必ずしもあてはまらないと考えられる。またこのために非平衡相も電着すると考えられる。このような意味からも上記の必要条件の内容はさらに検討を要するものと思われる。

(昭和45年5月, 本協会第41回および昭和49年5月, 本協会第49回学術講演大会で一部発表)

(1977-7-11 受理)

文 献

- 1) 亀山直人; 電気化学の理論及び応用, p. 426 (1938,
- 丸善) (R. Kremann (1914) と F. Förster (1923) の取り扱いを述べている)。
- 2) 例えば, K. M. Gorbunova and Yu. M. Polukarov; in *Electro-Deposition of Metals and Alloys*, Issue 1, N. E. Khomutov (Ed.), p. 28 (1969, IPST)
- 3) A. Brenner; *Electrodeposition of Alloys*, vol II, p. 345 (1963, Academic Press)
- 4) 例えば, Z. A. Solov'eva and A. T. Vagramyan; *Investigation of cathodic polarization during simultaneous discharge of ions of iron and tungsten*, *Izv. AN SSSR., Otd. Khim. Nauk*, No. 2, 230 (1954)
- 5) T. P. Hoar and I. A. Bucklow; *On the Electrodeposition of Tungsten-cobalt Alloys from Aqueous*, *Trans. Inst. Metal Finishing*, **32**, 186 (1955)
- 6) 吉岡正三, 山本久, 小見崇; タングステン-コバルト合金電着における陰極電位と析出構造との関係, 本誌, **20**, 172 (1969)
- 7) 鈴木謙爾; 液体金属の構造と物性, 日本金属学会報, **9**, 804 (1970)
- 8) T. Omi, H. Yamamoto and H. Glass; *Structure of Noncrystalline Co-25a/oW Electrodeposit*, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 168 (1972)
- 9) G. S. Cargill III; *Structuctural Investigation of Noncrystalline Nickel-Phosphorus Alloys*, *J. Appl. Phys.*, **41**, 12 (1970)
- 10) J. F. Sadoc, J. Dixmier and A. Guinier; *Theoretical Calcul-Ation of Dense Random Packings of Equal and Non-equal Sized Hard Spheres*, *J. Non-Cryst. Solids*, **12**, 46 (1973)
- 11) C. H. Bennett; *Serially Deposited Amorphous Aggregates of Hard Spheres*, *J. Appl. Phys.*, **43**, 2727 (1972)
- 12) D. S. Boudreaux and J. M. Gregor; *Structure Simulation of Transition-metal-Metalloid Glasses*, *ibid.*, **48**, 152 (1977)
- 13) T. Omi, S. Kokunai and H. Yamamoto; *Structure of Amorphous Ni-P Electrodeposits*, *Trans JIM*, **17**, 370 (1976)
- 14) B. G. Bagley and D. Turnbull; *Structure Study of an Amorphous Electrodeposited Nickel-Phosphorus Alloys*, *J. Appl Phys.*, **39**, 5681 (1968)
- 15) J.-P. Randin and H. E. Hintermann; *Evidence of Nickel Phosphide Ni_3P in As-Plated Electroless Nickel*, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 480 (1968)

1) 亀山直人; 電気化学の理論及び応用, p. 426 (1938,