電析 Ni-P 非晶質合金の結晶化過程

増井 寛二*・山田 敏夫*・久松 敬弘**

Crystallization Processes in the Electrodeposition of Ni-P Amorphous Alloys

Kanji MASUI*, Toshio YAMADA*, Yoshihiro HISAMATSU**

The crystallization processes and kinetics of amorphous Ni-9.4wt%P, Ni-11.5 wt%P and Ni-14.4 wt%P alloys were studied by differential scanning calorimetry, electron microscopy, and optical microscopy. Hardness measurements were also performed to follow the crystallization process. The crystallization mechanism of Ni-9.4 wt%P and Ni-11.5 wt%P alloys is a heterogeneous nucleation of tetragonal Ni₃P in an amorphous matrix and its spherical growth, and that of Ni-14.4 wt%P alloy is a heterogeneous nucleation of a metastable crystal and its stacking lamellar growth. The apparent activation energies for the crystallization were 240 kJ/mol(Ni-9.4 wt%P), 249 kJ/mol(Ni-11.5 wt%P), and 201 kJ/mol (Ni-14.4 wt%P). The values of the Johnson-Mehl-Avrami's time index, *n*, for the crystallization were about 3.1 (Ni-9.4 wt%P), 3.2 (Ni-11.5 wt%P), and 2.5 (Ni-14.4 wt%P). The experimentally observed relationship between hardness of the alloy and aging time and temperature was in good agreement with the calculated one using the kinetic parameters, that is, activation energy and frequency constant for the crystallization.

1. 結 言

電気化学的方法で作製した Ni-P 合金めっき皮膜は、りんを約 8 wt%以上含有すると非晶質になり、優れた耐食性や光沢を有すること、さらに加熱して結晶化させると Hv1100 に達する高い硬さを有するようになることから、Cr めっきの代替めっきとして注目されている^{1)~5)}。この合金めっきは結晶化により著しく硬化するので、その結晶化反応を速度論的に解析し、最適熱処理温度・時間の予測を行なうことは重要であるが、速度論的に Ni-P 非晶質合金の結晶化を調べた論文は見当たらないようである。本論文では、りん含有量の異なる 3 種の電析 Ni-P 非晶質合金の結晶化速度を 示差走査熱量計 (DSC) で調べ、結晶化反応の活性化エネルギー、頻度因子等を決定し、これらと顕微鏡観察結果を対比させて、本合金の結晶化過程を速度論的に考察した。本実験に供した試料は Ni-9.4wt%P, Ni-11.5 wt%P および Ni-14.4 wt%P 合金 (以後 14.4 P 合金と略記する) の 3 種である。

2. 試料作製および実験方法

試料作製法は前報^{5),6)}と同様にワット浴 (NiSO₄・6

H₂O 245 kg/m³, NiCl₂・6 H₂O 45 kg/m³, H₃BO₃ 30 kg/m³) を基本浴とし、垂りん酸添加量 (4~20 kg/m³) を変化させて上記試料を作製した。浴温 333 K (60°C), 電流密度 500 A/m² 一定の条件で、7 cm×7 cm の銅板上に厚さが約 30 μm になるように時間を調節して合金を電析させた。なお銅基板はクロム酸・硫酸混液で除去処理した。

DSC 恒温熱分析には 30~100 mg の試料を用い、Ar ガス中で行なった。その測定法は試料を 0.33 K/s (20°C/min) の昇温速度で加熱し、所定の温度に達した後その温度に保持し、試料の結晶化にともなう発熱量の時間変化を記録した。昇温熱分析には 1~10 mg の試料を用いて行ない、昇温速度を 0.083~1.33 K/s (5~80°C/min) の範囲で種々変えた。

200 kV 透過電顕用試料の熱処理は、恒温結晶化反応の途中で試料を DSC 炉中より取り出して急冷する方法で行なった。試料の研磨は、ジェット研磨 (50% HCl_{aq}, 電圧 80 V) および仕上げ電解研磨 (23% HClO₄+77% CH₃COOH, 電圧 40 V) により行なった。

3. 実験結果および考察

3-1 DSC 昇温熱分析と硬さ測定

図 1 に 3 種の電析合金の熱分析結果(a)と、ビッカース硬さ変化の結果(b)を示す。熱分析結果より、9.4 P 合金では 520 K 前後に小さくてブロードな発熱⑧があり、その後 640 K 付近に斜線で示す鋭い発熱が見られる。11.5 P 合金では 570 K 前後に小さくてブロードな発熱⑨があり、その後すぐに斜線で示す鋭い発熱が見られ

* 名古屋工業大学, 材料開発研究施設 (〒466 名古屋市昭和区御器所町)

Materials Research Lab., Nagoya Institute of Technology (Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466)

** 東京大学, 工学部 (〒113 東京都文京区本郷 7-3-1) Fac. of Eng., Univ. of Tokyo (3-1, Hongo 7-chome, Bunkyo-ku, Tokyo 113)

Fig. 1 (a) Differential scanning calorimetry (DSC) traces of the electrodeposited Ni-P amorphous alloys. (b) Effect of heating on the hardness of the Ni-P alloys. (load; 100 g, 15 s)

る。これら両合金において発熱②および③に対応する構造変化は、非晶質相がそれぞれスピノーダル分解および均一核生成・成長機構により Ni-rich 相と P-rich 相に相分離するものであり⁶⁾、同図(b)より相分離が合金の硬さに及ぼす影響は小さい。一方、斜線で示した発熱は P-rich 非晶質相が Ni_3P に結晶化する時のものであり⁵⁾、その時点で合金が著しく硬化することが(b)に示される。14.4 P 合金の熱分析結果では、570K 前後に斜線で示した鋭い発熱と、その後 700 K 前後に小さくて非対称な発熱②が見られる。この斜線部の発熱は、非晶質相が結晶化して単相の準安定結晶に変化するさいのものであり、②の発熱はその準安定結晶が安定相である Ni_3P と少量の Ni に分解するさいのものである⁵⁾。本合金の硬さ変化もその結晶化過程を反映して二段階で起こることが(b)に示される。本論文では、主として斜線で示した発熱に注目して速度論的検討を行なった。

3-2 DSC 恒温熱分析

図2に3種の合金の恒温熱分析結果を示す。図の縦軸は合金の発熱速度 $dH(t)/dt$ 、横軸は時間 t である。9.4 P 合金と 11.5 P 合金では、図1(a)の②と③で示した発熱が昇温途中あるいは恒温過程初期に出現するが、結晶化の発熱とは分離しているので図では省略した。これらの結果より 9.4 P 合金や 11.5 P 合金では発熱ピークを中心として左右対称なプロファイルであるのに対し、14.4

Fig. 2 DSC thermograms obtained by isothermal operation at various temperatures for the electrodeposited Ni-P alloys.

P 合金では左右非対称なプロファイルになり、また結晶化開始までの潜伏時間 (t_{ld}) も、14.4 P 合金は他の二合金より短いことがわかる。

一般に非晶質金属の結晶化過程は小さな核が発生してそれが生長する過程であり、その恒温結晶化速度については次の Johnson-Mehl-Avrami 式 (J-M-A) 式が成立することは良く知られている⁷⁾。

$$1-C = \exp \{ -(kt)^n \} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで C は反応率 (結晶化率)、 k は反応速度定数、 n は核生成とその成長様式に依存する J-M-A 指数である。(1)式の数値をとって書き直すと(2)式になる。

$$\log [-\log (1-C)] = n \log t + n \log k - \log 2.303 \quad \dots\dots\dots (2)$$

DSC 測定で得られる発熱速度 $dH(t)/dt$ は、反応速度 (結晶化速度) にはほぼ比例するので、反応率 (結晶化率) C と発熱速度、および DSC に記録された全発熱量を積分法により求めた全結晶化熱 ΔH_c との間には(3)式が成立する。

$$1-C = \frac{\int_{t_{ld}}^t \frac{dH(t)}{dt} dt}{\Delta H_c} \quad \dots\dots\dots (3)$$

本実験では(3)式を用いて図2の発熱速度を反応速度に変換した。図3にその結果を示す。(a)、(b)および(c)は、9.4 P 合金、11.5 P 合金および14.4 P 合金の、反応率 C とその時間変化の関係を各温度に対してまとめたものであり、(d)、(e)および(f)はその J-M-A プロットの結果である。(a)、(b)、(c)に示されるように、各合金の反応率

の時間変化曲線はそれぞれ平行移動によりほぼ重ね合わせが可能であり、これらの合金の結晶化が等速度論的 (isokinetic) 反応であることを示唆している。また(d), (e), (f)に示すように、各合金の反応率の J-M-A プロットは直線となり、これら合金の結晶化が(1)式に示す J-M-A の速度式を満足する形で進行することがわかる。9.4 P 合金(d), 11.5 P 合金(e)および 14.4 P 合金(f)に対して得られた J-M-A の時間指数 n はそれぞれ、 3.1 ± 0.1 , 3.2 ± 0.2 および 2.5 ± 0.1 であった。これらの n の値の意味については後で考察する。

次に非晶質金属の結晶化は熱活性化過程であるので、結晶化が始まってからその結晶化率が $1/2$ になるまでの時間 $t_{1/2}$ と絶対温度 T の間には、次に示すアレニウスの関係式が成立する。

$$1/t_{1/2} = A_0 \exp(-\Delta E/RT) \quad (4)$$

ここで A_0 は定数、 ΔE は結晶化のみかけの活性化エネルギーである。図 3(a), (b), (c)の結晶化率の時間変化曲線より求めた各合金の $t_{1/2}$ と温度の関係は図 4 に示すように(4)式のアレニウスの関係を満足する。直線の勾配から求めた結晶化の活性化エネルギーは 9.4 P 合金, 11.5 P 合金および 14.4 P 合金に対し、それぞれ、240, 249 および 201 kJ/mol であった。非晶質 Ni-P 合金の結晶化反応は核生成・成長機構により律速され、その素過程の内の 1 つは非晶質固体を構成する Ni あるいは P 原子の拡散過程と考えられる。*fcc*Ni の自己拡散の活性化エネルギーは 281 kJ/mol⁸⁾、また *fcc*Ni 中の P の拡散の活性化エネルギーも Fe(δ) 中の P の拡散の活性化エネルギー値 (293 kJ/mol) から類推してほぼ 290 kJ/mol 程度と推定できるのでこれらの値と比較すると電析 Ni-P 非晶質合金中の原子の拡散は、結晶中のそれよりかなり容易なことがわかる。

3-3 顕微鏡組織観察

図 5 は、9.4 P 合金(A)および 11.5 P 合金(B)の結晶化途中の透過電顕写真で、図中の電子線回折像は球状結晶中央部から得たものである。両合金共その明視野像は、非晶質母相中に数 μm の結晶が成長する様子を示している。結晶には、わずかに方位が異なることにより生じた花卉状コントラストが見られるが、回折像よりその球状結晶は Tetragonal Ni_3P 単結晶であることがわかつ

(a) Ni-9.4 wt%P (b) Ni-11.5 wt%P (c) Ni-14.4 wt%P.
(d) Ni-9.4 wt%P (e) Ni-11.5 wt%P (f) Ni-14.4 wt%P.

Fig. 3 Fraction crystallized vs. the time in second for the electrodeposited Ni-P alloys, and Johnson-Mehl-Avrami's (J-M-A's) plots of the isotherm at various temperatures.

Fig. 4 The dependence of half-crystallization time ($t_{1/2}$) of the electrodeposited Ni-P alloys vs. reciprocal temperatures.

た。回折像には Ni_3P の他に *fcc*Ni の net pattern (A) あるいはデバイリング(B)が認められるが、これらはスピノーダル分解または均一核生成・成長などの相分離により、 Ni_3P の結晶化に先だって生成したものである⁹⁾。 Ni_3P 結晶が明瞭な晶癖面を示さず球状であることは、その結晶成長が沿面成長でなく付着成長の形で進むことを示している¹⁴⁾。すなわち、これら両合金の結晶化に対する J-M-A の時間指数が 3.1 (9.4 P 合金) および 3.2 (11.5 P 合金) であることと合わせ、合金の結晶化は Ni_3P の不均一核生成とその球状成長 (3 次元成長) の形で進むことが示された。

図 6 に 14.4 P 合金の結晶化途中の光学顕微鏡写真(A)と、結晶化終了後の電顕観察結果(B)を示す。本合金の結晶化は(A)より、数 $10 \mu\text{m}$ のシダ状 (あるいは針状) をし

(A) Ni-9.4 wt%P aged at 573 K for 2.4 ks (x15000).
(B) Ni-11.5 wt%P aged at 563 K for 1.8 ks (x20000).

Fig. 5 Transmission electron micrographs (TEM) of the electrodeposited Ni-P alloys and electron diffraction patterns (EDP) obtained from the spherical crystal.

(A) Optical micrograph (x1500) of the alloy aged at 523 K for 1.8 Ks. (etchant; aqua regia, 5 s). (B) Bright-field image (x50000) and EDP of the alloy aged at 523 K for 5.4 ks.

Fig. 6 Microphotographs of the electrodeposited Ni-14.4 wt%P alloy.

た準安定結晶の成長により進行する。この準安定結晶の微細構造は、約 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ の厚さの板状結晶が層状に積み重なったもので(B)、板状結晶の方位が random なことから回折像はデバイリングになる。これらの観察結果と本合金の J-M-A 時間指数 $n=2.5$ より、結晶化は準安定結晶の不均一核生成とその板状成長(2次元成長)で進むことが示され、9.4 P 合金や 11.5 P 合金のそれとは異なっている。

3-4 動力学的因子の決定とその応用

3-2 節では定温動力学的の方法(恒温法)により DSC を用いて反応の活性化エネルギー等を決定したが、この方法は (i) 試料が比較的多く必要、(ii) 測定に長時間を要する、(iii) 小さい発熱反応では測定困難、等の実験上の難点を有する。そこで、この節では DSC を用いる非定温動力学的の方法(定速昇温法)により反応の動力学的因子を求め、3-2 節の結果と比較してみる。非定温動力学的に反応の動力学的因子を求める多くの方法が提案されているが⁷⁾、ここでは取り扱いの簡便さを考慮して、Kissinger の方法を拡張した小沢の方法で解析した¹⁰⁾。

図 7 に、本実験で用いた 3 合金の DSC 発熱曲線の昇温速度依存性(昇温速度 ϕ : $0.083 \sim 1.33 \text{ K/s}$)を調べた結果をまとめて示す。合金の各発熱ピークは顕著な昇温速度依存性を有し、昇温速度が大きいほどそのピークは高温側に移動する。昇温速度 ϕ と発熱ピーク温度 T_m との間には次の関係式が成立する¹⁰⁾。

$$\ln \phi / T_m^2 = -\Delta E / R \cdot T_m +$$

$$\ln(A \cdot R / \Delta E) \dots \dots \dots (5)$$

ここで ΔE は反応の活性化エネルギー、 A は頻度因子である。図 8 にその Kissinger プロットの結果と、(5)式より求めた活性化エネルギー ΔE と頻度因子 A の値をまとめて示す。ここで得られた各合金の反応の活性化エネルギー値は、恒温法の結果とはほぼ一致しており、この解析法の有効性が示された。

次にここで得られた動力学的因子を用いて、各合金の最適熱処理温度および時間(合金が結晶化を完了し、最大硬さに達するのに必要な温度および時間)を求める方法について検討する。ある反応に対する温度と時間を一義的に結びつけるものとして、小沢は次のような換算時間 θ を定義した¹⁰⁾。

$$\theta = \int_0^t \exp(-\Delta E / RT) dt \dots \dots \dots (6)$$

(a) 0.083 K/s, (b) 0.17 K/s, (c) 0.33 K/s, (d) 0.67 K/s, and (e) 1.33 K/s.

Fig. 7 DSC traces of the electrodeposited Ni-P alloys scanned at different heating rates.

一定温度で反応が進む場合には, (6)式は

$$\theta = t \cdot \exp(-\Delta E/RT) \dots\dots\dots (7)$$

となる。 θ は時間の次元を持つので, $A \cdot \theta$ は無次元数となり, その数値が反応の進行度を示す。例えば, 図2の結果より得られた各合金の結晶化完了に対応する $A \cdot \theta$ の値は, 9.4 P 合金, 11.5 P 合金および 14.4 P 合金でそれぞれ 0.6, 1.4 および 1.1 であった。図8に示した活性化エネルギー²⁾, 頻度因子の値とこの $A \cdot \theta$ の値から, 各合金に対して 図9(a)に示す温度-時間-変態図 (T-T-T 図) が得られた。

また, (b), (c), (d)は 9.4 P, 11.5 P, 14.4 P 合金の各時効温度における硬さの変化と時効時間の関係を示したものである。9.4 P 合金の場合に, Hv 750 → 900 の硬さの増加は相分離によるものであり, ここでは速度論的考察は行なわない。Hv 900 → 1150 の硬さの増加は結晶化によるものであり, 各時効温度において硬さの増加する時間は, T-T-T 線図(a)の結晶化を示す直線とほぼ一致している。同様に 11.5 P 合金の場合(c)も, 各時効温度における硬さの増加する時間は, T-T-T 線図(a)の結

Fig. 8 Kissinger plots of $\ln(\phi/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ for the electrodeposited Ni-P alloys. (ϕ ; heating rate, T_m ; exothermic peak temperature).

Fig. 9 (a) Temperature-time-transformation (T-T-T) diagram of the electrodeposited Ni-P amorphous alloys. (b), (c), (d) Hardness of the alloys vs. time and temperature of heat treatment.

晶化を示す直線とよく対応している。14.4 P 合金の場合(d), 準安定相の結晶化にともなう第1段階の硬化(Hv 600→900)と準安定結晶の Ni+Ni₃P への分解にともなう第2段階の硬化(Hv 900→1150)が見られる。合金の各時効温度における硬さの増加する時間と(a)図の T-T-T 直線は, かなり良い対応が認められる。このように, 非定温動力学的方法を用いて合金の反応に対する T-T-T 線図を求められること, また本合金のように結晶化と硬さの増加が対応している場合には, 上の T-T-T 線図より最適熱処理温度や時間の試算が可能であることがわかる。

4. 結 論

3種のりん含有量の異なる電析 Ni-P 非晶質合金の結晶化過程を DSC により調べ, 顕微鏡観察の結果と対比させてその結晶化を速度論的に考察し, 次の結論を得た。(1)9.4 P 合金および 11.5 P 合金の場合, 非晶質相中からの Ni₃P 結晶の不均一核生成とその球状結晶成長(3次元成長)により結晶化する。9.4 P 合金と 11.5 P 合金における結晶化のみかけの活性化エネルギーはそれぞれ 240 および 249 kJ/mol, また J-M-A の時間指数 n はそれぞれ 3.1 および 3.2 であり, その結晶化がほぼ同じ過程で進行することが明らかになった。(2)14.4 P 合金の場合, 準安定結晶相の不均一核生成とその板状結晶成長(2次元成長)により結晶化が進む。その結晶化のためのみかけの活性エネルギーは 201 kJ/mol, J-M-A の時間指数 n は 2.5 であった。(3)合金の硬さの変化と時効時間および温度の関係は合金の結晶化反応に対す

る活性化エネルギーや頻度因子等の速度論的パラメータを用いて計算した, 合金の結晶化反応の T-T-T 線図とよい対応関係が認められた。(1980-3-6 受理)

文 献

- 1) A.H. Graham, R.W. Lindsay and H.J. Read; The structure and Mechanical Properties of Electroless Nickel, J. Electrochem. Soc., **112**, 401 (1965)
- 2) 石橋知, 金属表面技術協会編; 無電解メッキ, 金属表面技術講座9, 朝倉書店, 1 (1968)
- 3) 三谷裕康, 庄司啓一郎, 神戸徳蔵; 無電解 Ni-P メッキ皮膜の熱処理による相変化, 本誌, **17**, 379(1966)
- 4) 田中道夫; Ni-P 電気メッキの機能と展望, 金属材料, **16**, 58 (1976)
- 5) 増井寛二, 丸野重雄, 山田敏夫; 電析 Ni-P 合金の加熱にともなう構造変化, 日本金属学会誌, **41**, 1130 (1977)
- 6) 増井寛二, 立原三樹, 山田敏夫, 辻本得蔵; 電析非晶質 Ni-P 合金の相分離挙動, 日本金属学会誌, **44**, 124 (1980)
- 7) 小沢丈夫, 神戸博太郎編; 熱分析, 講談社サイエンスフィック, 112 (1975)
- 8) 日本金属学会編; 金属データブック, 丸善, 25, 59 (1974)
- 9) 大川章哉; 結晶成長, 裳華房, **27**, [12], 77(1977)
- 10) T. Ozawa; Kinetic Analysis of Derivative Curves in Thermal Analysis, J. Thermal Anal., **2**, 301 (1974)

次 号 予 告

<巻 頭 言>

合金めっきと金属製錬

東 敬 (九 大)

<武井記念講演会シリーズ>

鉄鋼材料の表面と水素ぜい性

吉 澤 四 郎 (京 大)

<研 究>

無電解ニッケル-タンゲ-テンりんめっき浴と皮膜特性

逢 坂 哲 也 (早 大)
他 2 名

亜鉛の結晶電析に及ぼすエピクロルヒドリン・イミダゾール反応物の影響

根 津 弘 幸 (信 州 大)
他 3 名

ピロリン酸浴からのすず-ニッケル合金めっきにおける種々のアミノ酸の影響

榎 本 英 彦 (大阪市工研)
他 2 名

無電解溶融塩法による各種鋼上への Tic コーティング鋼中金元素 (Ni, Cr, V, Mn, Si) ならびに浴中 NaCN 添加の影響

小 浦 延 幸 (東京理科大)
他 1 名

アルミニウム・シュウ酸低電圧化成皮膜の NiSO₄+H₃BO₃ 浴での電解着色

水 木 一 成 (小 岩 五 中)
他 1 名

アルミニウム陽極酸化皮膜のバリアー層の欠陥と孔食

佐 藤 忍 (宇 都 宮 大)
他 3 名