パルスめっきの応用 —非晶質めっき—

尾形 幹 夫*

Application of Pulse Plating—Amorphous Alloys—

Mikio OGATA*

Amorphous alloys can be electrodeposited by direct or pulsed current. According to electrocrystallization theory, a high crystallization overpotential produces microcrystalline structure in the deposits. Thus if the amorphous phase consists of microcrystals, pulsed current is preferable for preparing amorphous alloys. However, another newly proposed theory holds that the amorphous phase structure is microcrystalline but icosahedral. This would mean that future study is needed effect of pulsed current.

Key Words Pulsed Electrodeposition, Amorphous Alloy

1. はじめに

近年非晶質合金がその機械的、電磁氣的、化学的性質の特異性から新材料として注目されている。現在非晶質金属として製作可能なものは、(1)遷移金属 (Fe, Co, Ni) と半(非)金属 (B, C, Ge, Si, P, S) との合金で半金属が約20原子%の組成のもの、(2)金属-金属合金系で原子半径が大きく違うか、あるいは共晶組成付近のもの、(3)希土類-鉄族合金系、の3種類である¹⁾。これらの非晶質合金は液体状態からの急冷、スパッタリング、めっき等の方法で作られているが、ここではめっきで得られる金属-半(非)金属系の非晶質合金についてパルス電解との関係を中心に述べる。

山本ら²⁾によると、非晶質相とは物質の構造として原子配列に結晶のような並進対称性がなく、長距離秩序もない固体、ということであるが、その部分構造は金属-半(非)金属合金の場合直径の異なる剛体球の無秩序充てんではなく、特定の化学的短範囲秩序を保持した構造である³⁾。小見⁴⁾によると非晶質合金の構造(原子配列)は4面体の集合体であり、統計学的平均構造は図1に示すように中心原子(半金属)に12個の原子が配位した歪んだ20面体である。三次元構造を考えたとき、多数の粒子が集まったとき安定な構造はfccやhcp, bccであるが、少数個(特に13個の場合)の粒子でエネルギー的に一番安定になるのは正20面体クラスターである。従って液体を急冷したとき、各粒子は自分の近くだけを見てより安定な構造を取ろうとするから、局所的な構造ができ

Fig. 1 Distorted icosahedral⁴⁾.

やすい。正20面体クラスターは周期的な構造を作ることができないから系全体はアモルファス状態となる、という解説が能勢ら⁵⁾により行われている。一方鈴木⁶⁾によると、Ni-B系非晶質合金ではB原子の周りのNi原子配位数が18~40 a/o 組成領域ではほぼ6の一定値を有し、このB原子組成領域に存在する3つの化合物結晶Ni₃B, Ni₂B, Ni₄B₃中のB原子の周りのNi原子配置は図2に示すように、それぞれ3角プリズム型6配位、ねじれ4角柱8配位、そして3角プリズム型6配位であるということであるが、そのことはNi-B非晶質合金の構造が3角プリズム型構造単位を適当に組み合わせたものであるということかも知れない。

2. パルス電流と非晶質合金

現在非晶質合金の析出挙動が詳しく研究されているのは、Ni-P, Ni-Bの無電解めっき、Ni-P, Co-P, Ni-W, などの電気めっきであるが、これらは合金がA₃B, A₂Bなどの化学量論的組成を中心とした組成域にあるとき非晶質合金になる⁷⁾。従って析出物全体が結晶部分を含ま

* 製品科学研究所 (〒305 茨城県つくば市東1-1-4)
Industrial Products Research Institute (1-4, Higashi 1-chome, Tsukuba-shi, Ibaraki 305)

Fig. 2 Ni-B phase diagram⁹⁾.

ない均一な非晶質合金となるためには、P、B、Wなどが20~27 at. % 含まれることが必要である。例えば無電解Ni-P非晶質合金はNi₂PとNiが弱く結合し、しかもそれが凍結されているのである（これを熱処理するとNi₃Pの結晶になる）。ところでP、B、W、Moなどは単独では析出しないが鉄族金属などと共析する元素である。そこでこれらの元素が化学量論的組成(A_nB)に析出する機構を考えなければならないが、小見ら^{8),9)}はA元素の拡散支配下でB元素を電析させることにより化学量論的組成の合金を析出させるというメカニズムを発表している。

パルスめっきによる非晶質合金の析出については、Ni-P^{10),11)}、Co-P¹²⁾、Ni-S¹³⁾が報告されている。これらの論文で問題になるのは析出物の全体が均質に非晶質か（超微細結晶であったり、非晶の中に結晶化した部分がないか）ということである。上記の論文には電子線回折のハローパターンが記載されているが、電子線回折図は析出の初期段階の薄膜で得られるものであるから、数10 μmの厚さの析出物についてはX線回折によって非晶質の程度を判定することになる。上記の論文でNi-S合金以外のものはX線回折図の第1ピークのみからそれらの合金を非晶質と判定しているが、第1ピークだけから判定したものは信用できない、という発言がある⁹⁾。その理由は図3⁹⁾に示す干渉関数図において、(b)のAg-Cu filmは16 Åのfcc微結晶の集合体ということであるが、第1ピークだけでは他の非晶質構造と見分けがつかないからである。そこで今後X線回折図から非晶質合金と判定するためには、図4¹⁴⁾に示すように少なくとも第2ピークまで測定することが必要ではないだろうか。他の例として図5に無電解めっきで得られたNi-P、Ni-B非晶質合金と市販のNi₈₈P₁₁箔のX線回折図を示す。ただしここで注意すべきことは、CuKα線で測定すると2θ=40°から140°までも測定しなければなら

Fig. 3 X-ray diffraction patterns alloys⁹⁾.
Co-W, Ni-P, Gd-Co : amorphous
Ag-Cu : microcrystalline

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Ni-S films(Mo-Kα)¹⁴⁾.

ないが、MoKα線で測定すると2θ=15°から55°までで十分であるということである。

さてパルス電析は高電流密度（高結晶化過電圧）の条件で行われるので、結晶析出理論からすると析出物は微細結晶粒子になるはずである。従って条件を選べば微結晶の極限としての非晶質合金がパルス電析により析出しやすくなるという考えのもとで実験がなされてきた（筆者もその1人）。結晶析出理論によると¹⁴⁾、吸着原子の集合した微小クラスターが生き続けて臨界半径の大きさにまで成長できればそれは安定な結晶核となり得るが、

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of amorphous alloys(Mo-K α).

そのクラスターが臨界半径にまで成長できなかったものはいずれ消滅してしまう。そして臨界半径の大きさは結晶成長面における吸着原子の過飽和度で決まり、過飽和度が大きければ小さくなる。電析の場合は結晶化過電圧 η のもとでの吸着原子濃度を c 、平衡状態における吸着原子濃度を c_0 とすると過飽和度 S は

$$S = \frac{c - c_0}{c_0} = \exp \frac{zF}{RT} \eta - 1 \quad \text{.....(1)}$$

与えられる。一方理論的考察によると¹⁵⁾ 臨界半径 ρ_c は

$$\rho_c = \frac{V\sigma}{zF\eta} \quad \text{.....(2)}$$

与えられる。ここで V は分子容、 σ は表面エネルギー

である。 $V \approx 10 \text{ cm}^3, \sigma \approx 5 - 10^{-5} \text{ J/cm}^2, z=2$ とすると $\eta = 0.1 \text{ V}$ のとき $\rho \approx 2 \text{ \AA}$ となる。

さらに蒸着の場合、過飽和度が10の数10乗になると臨界核中の原子数は数個になるという報告¹⁶⁾があるのでこれを水溶液の場合にも適用してみると、(1)式において $S=10^{80}, Z=2, T=298 \text{ K}$ とすると $\eta=0.6 \text{ V}$ が得られる。従って上記の結果から、数 100 mV の結晶化過電圧を与えれば理論的には数原子から成る安定な結晶核を得ることができるのである。そこで非晶質合金は微結晶の極限であるという立場からすれば、パルスめっきは非晶質合金を得るための有力な手段ということになる。

非晶質固体は超微粒子結晶の集合体というモデルを支持する人は超微粒子の研究者の間にいるが、微粒子結晶のサイズを段階的に小さくしたときの干渉関数と非晶質体のそれとを比較して詳しく検討したところ、非晶質体は微結晶の集りというモデルは不適当であったという解説¹⁷⁾や本協会非晶質めっき専門部会での討論によっても微結晶モデルは否定されつつあるように思う。

それでは上記の論文におけるパルスめっきの有効性は何によるものであろうか。パルスめっきの特徴は析出反応が拡散支配にならないような短時間の高電流密度(高活性化過電圧、高結晶化過電圧)での析出と休止時間の存在とにある。上記のパルス電析の論文の結論を統一的に扱うことはできないが、いずれの論文においてもパルス条件を適当に選べば直流電解よりも容易に非晶質合金が得られている。しかし直流電解による Ni-P, Co-P 電析¹⁸⁾においては電流密度を増加させると合金中の P 含有量は減少するということであるから、パルス電解では休止時間が有効に働いているのであろう。一般に電析(特に誘導析出)においては電極界面の pH, OH⁻ と結合した金属イオン中間体など複雑な問題が数多くかかわってくるので、パルス電解はそれらにうまく適合したときその効果を発揮するのであろう。さらにここで問題にしたいのは、電析の際発生する水素である。ニッケルめっき中の水素を分析すると 1.5 mL/g の水素や水酸化物が含まれていて、ある場合には NiH なる水素化物も存在している。従ってこの問題も検討するに値すると思う。

3. お わ り に

以上パルスめっきと非晶質合金について概説したが、この種の研究はまだ始まったばかりで研究内容は未だ現象論の段階にある。誘導析出が電極表面の触媒作用によって生じる⁴⁾とすると、非晶質合金を析出させるためにパルス電解が本質的に有効なのかどうかということとは更に検討を要する課題ということになる。

(1988-1-9 受理)

文 献

- 1) 矢崎武人；工業材料，**28**，(1)，85 (1980)
- 2) 山本 久，小見 崇；金属表面技術，**31**，294 (1980)
- 3) 福永俊晴，鈴木謙爾；フィジクス，**35**，209 (1984)
- 4) 小見 崇，榎本英彦；合金めっき，p.23 (日刊工業新聞社，1987)
- 5) 能勢修一，米沢富美子；固体物理，**23**，22 (1988)
- 6) 鈴木謙爾；非晶質めっきの作成法とその応用に関する専門部会第5回例会テキスト，p.1 (金属表面技術協会，1987)
- 7) 尾形幹夫，星野重夫 (監著)；特殊機能めっき，p.75 (シーエムシー，1983)
- 8) T. Omi, H. Yamamoto and H. L. Glass ; *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 168 (1972)
- 9) 小見 崇，山本 久；金属表面技術，**24**，612 (1973)
- 10) D. S. Lashmore, J. F. Weinroth ; *Plating and Surface Finishing*, **69**, 72 (1982)
- 11) 大野 淳，大古殿秀穂，春山志郎；日本金属学会誌，**50**，1075 (1986)
- 12) 常光幸美，大野 淳，春山志郎；日本金属学会誌，**51**，51 (1987)
- 13) 山川宏二，椿野晴繁，秋吉浩一，井上博之，吉本勝利；金属表面技術，**38**，285 (1987)
- 14) 日本金属学会編；薄膜・微粒子の構造と物性，p.27 (丸善，1974)
- 15) M. Fleischmann, H. R. Thirsk ; *Electrochim. Acta*, **2**，22 (1960)
- 16) L. Yang, C. E. Birchenall, G. M. Pound and M. T. Simnad ; *Acta Met.*, **2**，468 (1954)
- 17) 溝口 正；固体物理，**15**，82 (1980)
- 18) 増井寛二，山田敏夫，久松敬弘；金属表面技術，**31**，611 (1980)