電析Ni-P膜の非晶質化過程

渡 辺 徹*, 金 山 孝 範**

Process of Amorphous Formation in Electroplated Ni-P Alloy

Tohru WATANABE* and Takanori KANAYAYA**

Ni-P electroplating is widely used as a corrosion prevention technique, but the fact that the high corrosion resistance of Ni-P film is due to its amorphous structure is not well known. A detailed investigation was therefore conducted on the process by which the film become amorphous as more and more P is added. Electroplated Ni film is crystalline, with a preferred orientation of 220. When 5 at% P is mixed into this Ni film, the orientation is changed to 111 and the crystals in the film assume an elliptical or columnar shape about 50 Å in diameter and 100 Å or less in length, perpendicular to the surface of the film. When the concentration of P reaches about 10 at%, the crystals assume a needle shape, and at higher P concentrations, the needle length decreases and the film becomes amorphous. It is concluded that the direct cause of the amorphous structure of the film is P concentration, not multiple nucleation. It further seems that the amorphous formation is related to the adsorption of P atoms to Ni atom and to the obstruction of nucleation and grain growth—What we term the theory of obstruction of nucleation or obstruction of grain growth.

Key Words : Ni-P, Crystal, Amorphous, Electroplating, Structure

1. 緒 言

前報¹⁾でワット浴より析出したニッケルめっき膜の微細構造について詳細に検討し、報告した。本報はそのワット浴に垂リン酸を添加することによってめっき膜にPを混入させ、その時の膜の構造変化について結晶学的に検討したものである。

電析Ni-Pめっきは非晶質めっきとして最も一般的であり、耐食めっきとしてすでに広く実用化されている。この合金に関する研究論文は多いが、Pがめっき膜中に混入することによって膜の構造がいかに変化するかにについての詳細な報告を行ったものは少ない^{2), 3)}。

本報告は非晶質化過程についてであるが、この『非晶質』の構造について現在明確な定義付けをする研究者⁴⁾や、非晶質といえども種々の形態があり、一義的に構造を定義づけない研究者⁵⁾もいる。本報告でもPが多量に入り、電子線やX線回折図形がブロードになった時、その構造が正しく非晶質になっているかどうか等について詳細に述べることはできない。しかし、本研究ではPが多量に入りX線回折図形がブロードになっためっき膜を非晶質状または非晶質と呼ぶことにした。ただ、この

Ni-Pめっき膜でP濃度が高くなったものが非晶質構造をとることについて賛成する者はいても否定する者はいない。

2. 実験方法

用いた基本浴はワット浴であり、その組成は硫酸ニッケル ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.9mol/L, 塩化ニッケル ($\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 0.1mol/L, ホウ酸 (H_3BO_3) 0.5mol/Lである。この浴にリン(P)を混入させるために垂リン酸 (H_3PO_3) を添加した。浴のpHは硫酸によって2に調節した。めっき条件としてはめっき膜に混入するP濃度を变化させる目的で、垂リン酸の添加量と、析出電流密度を各種の段階で変化させた。めっき条件としては定電流めっきである。めっき浴温度は30℃, 陽極として白金板を用いた。素地としては多結晶の純銅板(0.3mm厚)を焼鈍し、電解研磨によって表面の加工変質層を除去するとともに鏡面としてその上にめっきを行った。また電析電流密度を試料全体で均一にするために、めっきを行う10×10mmを残して素地の縁部をエナメルで被覆した。

めっき膜中のP濃度の測定は蛍光X線分析法を用いたが、その濃度補正はジメチルグリオキシム重量法でNiを分析し、100%から差し引くことによりPwt%を求め、それを検量線として補正した。また、厚さ補正についても行った。

めっき膜の結晶配向性はWillsonの式^{6), 7)}によった。この式によると、配向指数 $X \{hkl\}$ がすべての回折面

* 東京都立大学工学部 (〒158東京都世田谷深沢2-1-1)
Fac. of Tech., Tokyo Metropolitan Univ. (1-1, Fukazawa
2-chome, Setagaya-ku, Tokyo 158)

** 芝浦工業大学 (〒108東京都港区芝浦3-9) (現: 昭和アルミニウム㈱)
Shibaura Inst. of Tech. (3-9, Shibaura, Minato-ku,
Tokyo 108) (Present: Showa Aluminum Co.)

に対して1である時そのめっき膜は何ら特異な配向をしていないことになり、1より高い時その方向に配向していることになる。

結晶粒が微細化した時の平均粒径についてはX線回折図形からSherrerの式^{7), 8)}によった。しかし、この式によって計算できる最低結晶径は約10Åとされており、より微細化すると回折線がブロード化し、結晶の大きさとして計算することができなくなる。Ni-PめっきにおいてもPの混入とともに回折ピークはブロード化し、Sherrerの式では計算できなくなる。本研究ではその延長上に非晶質があるとして検討している。Sherrerの式を用いるに当たって、粒径の補正として、素地銅の回折ピークの半価幅を用いた。

3. 実験結果

3. 1 めっき膜のP濃度と成長速度

図1はワット浴へ添加する亜リン酸の量および電流密度の変化によるめっき膜中のP濃度の変化を示している。めっき時間は各々の電流密度に対して電気量をすべて一定(45クローン/mm²)となるようにそれぞれ変化させた。この図の点線部分はP濃度がバラついたので平均値をとっている。この図より、亜リン酸の添加量の増加及び、電流密度の低下によって混入P量は増加すること

Fig. 1 Relationship between current density and concentration of H_3PO_3 in bath and P concentration in deposited Ni film.

Fig. 2 Relationship between current density and concentration of H_3PO_3 in bath and thickness of deposited Ni-P alloy film.

が分かる。これらのことはこれまでにしばしば報告されていたこと⁹⁾に一致する。この実験によって得られた最高のP濃度は約28at% (約17wt%)であった。

次に亜リン酸の量及び電流密度の変化によるめっき膜の厚さ変化に関する実験結果を図2に示した。本実験も電気量を一定(45クローン)にするために電流密度の変化に対してめっき時間を変化させている。(図2では亜リン酸の添加量の軸が図1とは逆になっていることに注意。)この図ではすべてのめっきに対して電気量を一定にしているので、析出量は同一になるはずである。しかし、亜リン酸の添加量の増加及び電流密度の低下はめっきの析出量を添加させる結果になっている。即ち、これらのめっき条件はNiの析出の電流効率を大きく低下させることを意味している。図1と図2からめっき膜中のPの混入は電流効率の大きな低下につながっている。

3. 2 P濃度とめっき膜の配向性

次にめっき膜中のP濃度と配向性の関係について検討した。図3(a), (b), (c), (d)はそれぞれ亜リン酸の添加量の異なるめっき浴で、各電流密度で得られためっき膜の配向性を示している。パラメーターはX線回折図形における4種の回折ピークの相対強度をWillsonの式によって計算した値をとっている。また、各電流密度で得られるめっき膜中のP濃度も図1からとって同時に示した。

これまでに報告した¹⁾亜リン酸を添加しないワット浴より得たNiめっき膜の配向性は、めっき膜が薄い時は素地金属の結晶と整合成長し、素地の結晶の影響を強く受け、いずれのめっき条件でも220配向となる。しかし、膜が厚くなるとめっき膜独自の配向をとるようになる。図3のNiめっき膜は最低でも約5at%のPを混入させており、この時のNiの結晶はすべて111配向を示し、220配向は全く消失している。111配向の傾向は電流密度の低下、即ち、P濃度の増加に従い、わずかに強まり、P濃度がさらに高くなると200, 220, 311の回折強度を大きく低下させている。この低下はむしろこのめっき膜の配向を111配向に際だたせる結果になっている。さらに図3のいずれの図も電流密度の極端に低い側、即ちP濃度が約10at%を越えた領域の配向の状態はプロットされていない。これは{111} Ni面からのものを除いて、他の回折ピークの強度が極端に弱くなり、計算できなくなったためである。また、P濃度がさらに上昇し、20at%を越えると{111} Niのピーク強度も弱くなり、配向は計算できなくなる。このことは後で述べるP濃度の上昇による結晶の微細化から非晶質の方向に向かうことに関係している。

3. 3 P濃度と結晶粒の大きさ

Niの結晶粒の大きさについてX線回折図形のピークからScherrerの式を用いて計算した。しかしこの時ど

Fig. 3 Orientation index ($X_{\{hkl\}}$) and P concentration of electroplated Ni-P alloy film. Concentration of H_3PO_3 in bath is 0.05mol/L(a), 0.1mol/L(b), 0.15mol/L(c), and 0.2mol/L(d) respectively.

Fig. 4 Particle size calculated from each diffraction peak. (a): {111}, (b): {200}, (c): {220}, (d): {311}

の結晶面の回折ピークを用いて計算するかによってその大きさは異なって計算される。また、他の結晶面からの回折強度を見ることによって結晶の形状をある程度推測できる。そこで本実験では4種の回折ピークのそれぞれから計算を行った(図4)。パラメーターは亜リン酸の添加量と電流密度をとっている。また図4の(b), (c), (d)は三次元的に示したが、(a)のみは図が混乱して見にくいので二次元的に示した。これらの図より {200} Ni及び {311} Niピークから計算されたもの(それぞれ

図4(b), (d))はピーク強度が低く、粒径は40~50Åと計算される。また、これらのピークではめっき条件による粒度の変化はあまり見られない。{220} Niピークではめっき条件による粒度変化が多少現れており(図4(c)), 50~100Åと計算される。以上{200} Ni, {220} Ni, {311} Ni面からの粒度計算はP濃度が約10at%以下の時のみ可能であった。{111} Niピークからの粒径の計算はP濃度の高いものまで可能で、めっき条件による変化が見られる。図4(a)をさらに詳細に検討するために、

Fig. 5 Relationship between particle size calculated from {111} peak and P concentration in deposited film and current density. Concentration of H_3PO_3 in bath is 0.05mol/L (a), 0.10mol/L (b), 0.15mol/L (c), and 0.20mol/L (d) and 0.25mol/L (e) respectively.

各亜リン酸添加量毎にグラフを分け、さらに各電流密度で得られるめっき膜中のP濃度との関係において図5 (a), (b), (c), (d), (e)に示した。P濃度は図1からとったものである。これらの図から分かることはP濃度が5~10at%Pの時、[111] Ni方向の粒度は100~150 Åと計算できる。また、他の回折面から計算された粒度が50 Å以下であることから、この結晶の形状は、長さが100~150 Åで太さは50 Å以下の防錘状か円柱状であることが分かる。また、111配向であることからこの防錘状か円柱状の結晶の長さ方向は膜面に垂直にそろっている。

ここで興味あることは、P濃度が高まり結晶粒が微細になる直前に一時粒径が大きくなる結果を示していることである。P濃度としては10at%前後の時である。この一時粒径を大きくする点に関しては実際に粒径を大きくしているのかどうか不明であるが、少なくともScherrerの式による粒径の測定限界は1,000 Åから10 Åといわれており、これらの粒径はその範囲内にある。この点についてはさらに詳細な検討が必要である。(d), (e)では、150mA/cm²のめっきですでに10at%Pに近いめっき膜の傾向はみられないが、さらに高い電流密度で実験すればそれらの図の右側に(a), (b), (c)のように一時粒径が

大きくなる領域が見られるものと考えられる。

P濃度が10at%を越えると結晶は針状となり、長手方向は[111] Ni方向で膜に垂直、針の長さは100 Å前後となり、太さは10 Å以下となる。P濃度がさらに高まると針の長さは次第に短くなり、遂には非晶質構造となる。

以上のようにこのめっき膜の結晶状態はめっき膜中のP濃度に直接関係しており、Pの混入がNiめっき膜の非晶質化の直接的要因であることは明白である。

4. 非晶質化過程に関する考察

4. 1 非晶質合金の状態図における位置について

ここでNi-Pめっき膜の構造について熱平衡状態図¹⁰⁾にあてはめて考察する。3. 1で述べたように本実験で得られためっき膜でP濃度の最も高いものは約28at%であった。図6で太線で記した位置が本実験で得られためっき膜のP濃度範囲である。3. 3で述べたように10at%前後までは111方向を垂直に立てた紡錘状または針状の結晶として考えることができる。しかし、それ以上のP濃度のものはP濃度の上昇とともに非晶質状態の良いものになっていると考えられる。そこで表示も点線から実線に変化させてある。どの濃度のものから非晶質と呼ぶべきであるか明らかではない。また、P濃度の高い領域のも

Fig. 6 Equilibrium state diagram of Ni-P and P concentration of deposited film in this experiment which is marked by ...
The position of the mark is in dependent of the Level of temperature.

ものを非晶質と呼ぶとすれば、非晶質合金の得られる領域は少なくとも28at%にまで及び、Ni₃Pの金属間化合物形成領域を越えている。以前、著者はNi-P合金等、金属-メタロイド系の合金で非晶質が得られる領域はほぼ共晶点組成ではないかと推論した¹¹⁾。しかし、それは現在では修正されなければならないと考えている。以前の解説書¹¹⁾では著者の実験結果から解説したものではなく、多くの文献から統計的に処理した結果であり、それらの文献は『非晶質めっき』といった概念のない古いものばかりであった。そのため、非晶質の構造解析やPの濃度分析などに不備があったのではないかと考えている。

上述したように非晶質構造のめっき膜が得られる濃度域は金属間化合物まで広がったことになる。以上のことから非晶質の形成機構について次のように考察することができる。即ち、めっき法による金属固体の形成はほとんど常温付近であり、液体金属に比べて原子個々の持つ熱エネルギーは全く低く、電極表面上に析出したアドアトムは表面拡散することは困難であり、拡散距離は小さいと考える。また、そのアドアトムの析出及び厚さ方向への積層速度はPのないNiのみの場合、例えば、50 mA/cm²の時27nm/秒であり、{220} Ni面の積層として67層/秒と計算された。本実験の場合、非晶質構造をとるめっきではPが多く混入し、さら析出速度は遅くなっている。非晶質形成については次に考察するP濃度とも関係するが、その非晶質形成領域が金属間化合物形成領域であることも問題である。

4. 2 Pの吸着と非晶質化過程

本実験のNiめっきにおいて亜リン酸(H₃PO₃)をめっき液に添加するとめっき膜中にPが混入する。Ni-P電析におけるNiおよびPの析出素過程はあまり良く分かっていないが、

といわれている³⁾。この式によると電流密度の高い時Niの析出は多く、前報で示したように電気量と析出量は比例関係にあることは理解できる。また、H⁺濃度が高い時(pHが低い時)Pの析出は多いことも理解できる。しかし、これらの式から本実験のように電流密度が低い時にP濃度が高まる(図1)結果を説明することはできない。さらに少なくとも本研究ではめっきはワット浴を基本浴としており、亜リン酸の添加によるPの析出((2)式)はNiの電析反応自身((2)式)には直接関係のないことは事実である。また、たとえ関係しているとしても一般に合金めっきにおいては単なる金属の析出は電流密度が高い時に多くなるはずであり、このPの場合は逆になっている。

以上のことを考える時、Pの混入は一般的な合金めっきの理論では解釈できない。そこで著者はPの混入は、(2)式によって遊離したPがすでに析出したNiへ吸着することに関係していると考えた。(Pは単体で吸着すると考えるよりもPH₃²⁺として吸着し、吸着した時点でHを離し、PがNiと化学結合すると考えた方が妥当かもしれない。)即ち、電流密度が低く、Niの析出が遅いとそのつど電極表面上および溶液中に存在するPは析出したNi原子に吸着してゆき、合金化される。逆に電流密度が高い時Niの析出は速く、そのためPの吸着量は少なくなる。また、この現象は当然溶液中の亜リン酸濃度に関係し、亜リン酸濃度が高い時、即ち電極表面近くのP濃度が高い時、Pの合金化が多くなる(図1)。Ni-S合金めっき¹²⁾においても同様のことが考えられ、またパルスを用いたNi-S合金で、off timeが長いとS濃度が高い結果を示している¹³⁾ことも示唆的である。以上が電流密度および亜リン酸濃度と膜中P濃度の関係の説明である。

次に、このP濃度が高い時めっき膜は非晶質化するが、非晶質の構造は原子の周期的な規則性を持たない構造であると考え、このめっき膜の非晶質構造はNiの結晶(FCC)か、もしくはNiとPとの金属間化合物結晶(Ni₃P)としての周期構造を持たないことを意味する。このことから、Ni原子とP原子が同時に3:1の割合で析出し、積層すればNi₃Pの結晶となってしまうべきである。しかしそれが結晶とはならず非晶質構造をとることを考えると、Ni₃P結晶としての構造をとるまでの原子の拡散と結晶化へのアレンジメントができなかったと

考えるべきであろう。 Ni_3P の結晶構造¹⁴⁾は単位胞でさえ複数のNiとPがある一定の規則で配列した複雑な正方晶で、その格子定数は $a=8.954\text{\AA}$ 、 $c=4.386\text{\AA}$ と極めて大きなものである。さらにそれが結晶となるには、この単位胞がいくつか集まった形にならないといけない。しかし、膜形成においてめっき温度が低い(30°C)ため、 Ni_3P の結晶の核生成のための活性化エネルギーに達し得ないと考えられる。これがNiとPが3:1で析出してもこのめっき膜が結晶とはならず非晶質化する原因である。この合金の非晶質化の理由を過冷却現象と結びつけ、『非晶質化は結晶核生成のためのアレンジメントの時間的余裕がなかったため』との理由は成り立たない。というのは電流密度を低くし、析出速度を遅くすればそれだけ逆に非晶質状態が良くなっているからである。本合金の非晶質化は一義的にPの混入量に関係している。

Ni-PめっきにおいてNi原子の析出が多く、混入するP濃度が低いと、Ni原子同士の会合の機会が多くNiの結晶核形成が可能となり、また結晶成長もあり得ることになる。Ni結晶の構造はNi原子だけの稠密構造(FCC)で複雑ではない。そのためNiの核生成及び成長も容易であろう。さらにP濃度が低く、Niの結晶が粗大である時、非晶質部分は粒界とよばれ、微細結晶粒の集合体としてのめっき膜となる。逆にP濃度が高く、非晶質領域が大多数を占め、結晶が存在しても極めて小さくその量も少ない時、その構造を『非晶質状』と著者は呼んでいる⁸⁾。

以上のようにPの混入によって非晶質化が促進されることから、PとNiとの親和性は高く、きわめて吸着し易いと考えられる。Pは析出したNiに吸着する時、Niの結晶成長の活性点に吸着し、結晶の成長または、核生成をさまたげると考えるべきである。本実験ではPが混入した時配向性は111となり、結晶の形は針状となった。このことからP原子は{111}面以外の高指数面に吸着し、結晶の成長をさまたげると考えられる。

即ち、めっきの非晶質化過程は、結晶の成長よりもいかに多くの結晶核を発生させるかといった『多核発生理論』というよりも、異種原子の吸着による『結晶成長阻止理論』と考えるべきである。極端にいうと『結晶の核生成阻止理論』ともいえる。

5. まとめ

ワット浴に亜リン酸を添加することによってNiめっき膜中にPを混入させ、その時の膜の構造変化について検討した。なお、亜リン酸の添加量が多い時、および電流密度が低い時に混入するP濃度は高く、また析出量は

低下するといった結果についてはこれまでに報告された結果⁹⁾と同様であった。

- 1) ワット浴より析出するNiめっき膜は結晶質であり、配向は220であるが、めっき膜にPを混入させると配向性は111となる。Pの混入量が約5at%となると結晶の形は約 $100\times 50\text{\AA}$ の紡錘状か円筒状となり、さらにP濃度が高く約10at%となると結晶は針状となり、それらの長手方向はいずれもめっき表面に対して垂直であり、[111]方向である。よりP濃度が高くなると針状の結晶は長さ方向も縮小してゆき、非晶質へと変化してゆく。
- 2) 電析Ni-PめっきにおけるP濃度と構造に関して考察したが、 Ni_3P の金属間化合物組成付近で最も非晶質状態の良いものとなる。また、非晶質化過程は『多核発生理論』より異種原子の吸着による『結晶核生成阻止理論』、『結晶成長阻止理論』と考えられた。

(1988-11-30 受理)

文 献

- 1) 渡辺 徹, 金山孝範; 金属表面技術協会第76回講演大会講演要旨集, p.200 (1987)
- 2) G. S. Cargil III; *J. Applid Physics*, **41**, 12 (1970)
- 3) 大野 淑, 大古殿秀穂, 春山志郎; 本金属学会誌, **50**, 1075 (1986)
- 4) 榎本英彦, 小見 崇(共著); 合金めっき **20**, 130 (日刊工業新聞社, 1987)
- 5) 鈴木謙彌; 固体物理, **20**, 602 (1985)
鈴木謙彌; *NEW GLASS TECHNOLOGY*, **5**, 8 (1986)
市野瀬英喜; 日本金属学会報, **25**, 24 (1986)
- 6) K. S. Willson and J. A. Rogers; *Tech. Proc. American Electroplaters Soc.*, **51**, 92 (1964)
- 7) 渡辺 徹; 表面技術, **40**, 280 (1989)
- 8) B. G. カリティ著, 松村源太郎; X線回折要論, p.101 (アグネ, 1980)
- 9) A. Brenner; *Electrodeposition of Alloys*, **2**, 461 (1963)
- 10) Max Hansen; *CONSTITUTION OF BINARY ALLOYS*, p.1027 (1958)
- 11) 渡辺 徹, 田辺良美; 金属表面技術, **32**, 600 (1981)
- 12) A. Narita, T. Watanabe and Y. Tanabe; *Proc. Fifth Int. Conf. Rapidly Quenched Metals*, p.133 (Würzburg, 1984)
- 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) W. B. Pearson; *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, PERGAMON PRESS Vol. 2 (1967) 336, Vol. 4, 781 (1964)
J. D. H. Donny and H. M. Ondik; *Crystal Data Determination Tables Inorganic Compound*; U. S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, and the Joint Committee on Powder Diffraction Standards, T-15 (1973)