電析法によるFe-W合金皮膜の非晶質化機構の考察

阮 永豊*, 小若 正倫*, 姚 素薇**

On the Mechanism of Amorphization of Fe-W Alloy Film by Electrodeposition Method

Yongfeng RUAN*, Masamichi KOWAKA* and Suwei YAO**

Fe-W alloy films were prepared by electrodeposition. Both amorphous and crystalline structure can be formed by controlling electrodeposition conditions. The effects of bath temperature and current density on their amorphization were investigated. Films with W content beyond a certain critical value W_L were amorphous in structure, and the value of W_L was affected by both bath temperature and current density. The Fe-W crystalline films prepared by electrodeposition were found to be substitutional solid solutions. The Fe-W amorphous films were subjected to annealing and DTA analysis, and information about amorphous structures and their energy states were obtained. A mechanism for the amorphization of Fe-W alloy films by electrodeposition is suggested based on the experimental results obtained.

Key Words: Fe-W, Amorphous, Electrodeposition, Mechanism

1. 緒 言

電析法で非晶質Fe-W合金皮膜を作製できることはすでに報告されている^{1), 2)}。われわれは比較的低温の浴より優れた皮膜を作製することができることを報告した^{3), 4)}。しかし、電析法による非晶質構造形成の機構はあまり明らかではない⁵⁾。

ここに電析法による非晶質Fe-W合金皮膜作製条件とその機構について考察を試みた。

2. 実験方法

Fe-W合金めっき浴の組成は0.13mol/Lの $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ および0.13mol/L $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、酒石酸アンモニウム0.26mol/Lを用いた。浴pHは8.5に一定にした。電着膜の組成はICP法と蛍光X線法を併用して決定した。皮膜構造はX線回折法 ($\text{Cu} \cdot \text{K}\alpha$) により判定した。

電着膜は窒素ガス雰囲気中で200~800℃の温度範囲でDTAを行った。なお、熱処理の前後で硬度測定とX線回折法による構造解析を行った。

3. 実験結果と考察

3. 1 電着膜組成におよぼす浴温度および電流密度の影響

図1に電着膜中のW含有量におよぼす浴温度、電流密度の影響を示す。低温浴の方が高温浴よりも、また低電

Fig. 1 Effects of bath temperatures and current densities on W content in Fe-W alloy films.

流密度の方が高電流密度よりも電着膜中のW含有量が増加する傾向があり、低温浴の方が非晶質化しやすいことがわかる。

図2は電流効率におよぼす浴温度の影響を示す。電流効率は浴温度の影響をあまり受けないで、約40~50%程度である。

3. 2 電着膜の構造

非晶質構造は、結晶粒の微細化の極限状態と考えることができ、結晶子サイズを D とし、 D が20Å以下の場合を非晶質構造と考えた。X線回折図形における半価幅 β と D の関係はつぎのようになる。

$$D = K \lambda / \beta \cdot \cos \theta \cdots \cdots (1)$$

* 上村工業株式会社中央研究所 (〒573 大阪府枚方市出口1-5-1)
Central Res. Lab., C. Uyemura & Co., Ltd. (5-1, Deguchi
1-chome, Hirakata-shi, Osaka 573)

** 中国天津大学応用化学系 (中国天津市七里台)
Tianjin Univ., China (Qilitai, Tianjin, China)

Fig. 2 Effects of bath temperatures and current densities on current efficiencies of electrodeposition.

ここに $\lambda(\text{Cu} \cdot \text{K}\alpha) = 1.54 \text{ \AA}$, $2\theta = 43.5^\circ$ とし、結晶子を球形と仮定すれば $K = 0.9$ となる。

図3に浴温度30°C、電流密度4 A/dm²にて電析した皮膜の結晶子サイズと膜中W含有量の関係を示す。電析膜中のW含有量が40wt%以上で非晶質構造となる。この値が W_L なる臨界値である。電析膜中のW含有量が W_L より多ければ結晶子サイズが20Å以下になり、非晶質構造となる。

種々の条件下の実験の結果得られた非晶質構造としての電着膜中の最低のW含有量、 W_M は図4に黒丸で示し、結晶質構造としての最高のW含有量は白丸で示す。図4A, B, Cの3点は結晶質と非晶質構造の混合したものである。各温度の W_L は図4における斜線で示される。例えば、浴温度30°Cの場合 W_L は約40wt%で W_M は43~46wt%である。図4に示すように W_L は電流密度にも依存している。すなわち、電流密度が小さくなると電着膜中のW含有量は増加し、非晶質化し易くなるように見えるが、電流密度の大きい方は W_L が小さくなるため、結果的には同一浴温度（たとえば60°C）の場合には高電流密度の方が非晶質化し易くなる。図において、あるW含有量（たとえば55wt%）の電着膜は非晶質構造にもなるし、結晶質構造にもなり、また両者混合構造となる場合もある。したがって電着膜の構造は一義的に皮膜組成によってのみ決定されるものではなく、同時に電析条件（浴温度、電流密度）の影響を受けることがわかる。換言すれば、皮膜中のW含有量が W_L より大きければ非晶質構造になるが、 W_L は浴温度と電流密度に関係している。

電析条件の相違により電着膜中のW含有量が12~48

Fig. 3 Relation between the content W in deposits and crystallite size.

Fig. 4 Effects of W content in deposits and electrodeposition conditions on film structures.

wt%で結晶質構造の電着膜が得られる。図5に数種のFe-W結晶質電着膜のX線回折図形を示す。図においてX線回折角度 2θ の値はW含有量の増加とともに小さい方に移動する。そして、結晶体の格子常数は大きい方に移動する。図6にこれらの結晶体の格子常数とW含有量(wt%)の関係を示す。格子常数は、両成分元素の原子比(at%)に比例して直線的に変化することはVegardの法則によって知られており、電析法にて得られた結晶質合金皮膜はFeとWの置換型固溶体であることが推定できる。

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of various crystalline Fe-W alloy films with different W content.

Fig. 6 Change in lattice constant with W contents.

3. 3 電着膜の熱処理による硬さおよび構造の変化

電析にて得られた非晶質合金皮膜 (W=41.0wt%) を窒素ガス中にて200~800℃にて各々1時間加熱処理した。熱処理前後の硬さを測定した結果を図7に示す。図8に熱処理後のX線回折プロファイルを示す。図中の①, ②, ③はそれぞれ α -Feの(110), (200), (211)に対応している。図7の500~700℃の熱処理による硬さの増加は、図8に示すように種々のFe-W金属間化合物の生成が関係していると思われる。図8における室温(RT)の

Fig. 7 Effects of annealing temperatures on hardness of Fe-W alloy films.

Fig. 8 X-ray diffraction profiles of amorphous films after annealing.

ものはめっきしたままの状態でW含有量が41.0wt%の非晶質構造であり、X線回折角度 2θ は図6に示されたW含有量が41.0wt%の結晶質合金のX線回折角度(43.5°)とよく対応している。とくに α -Feの(110)ピーク、44.6°より移動していることが図8より明瞭にわかる。

このことから、非晶質構造が多くの小さい結晶子の集合であると考えられる。結晶子は小さくてもそれぞれは置換型固溶体からなっている。また、格子常数はVegardの法則によって変化する。それゆえ、図8よりX線回折法による非晶質構造は微結晶モデルより説明される。

図9にW含有量41.5wt%の非晶質Fe-W電着膜のDTAのプロファイルを示す。図8に対照して450~500℃の範囲のピークは α -Feの結晶化の放熱ピークで500~

Fig. 9 DTA data of amorphous Fe-W alloy films.

650°Cの幅の広いピークは、多くの小さいピークの集合したものと思われる。すなわち、種々のFe-W金属間化合物の放熱ピークと推定される。図9における放熱ピークの位置 (T_0) は昇温速度 (α) によって変化する。そして、つぎのKissingerの式⁹⁾を用いて α -Feの結晶化の活性化エネルギー (ΔE_a) を求めることができる。

$$\ln(\alpha^n/T_0^2) = -(m\Delta E_a/R) \cdot (1/T_0) + C \cdots \cdots (2)$$

ここに、 $R \sim 2 \text{ cal/mol}$, m , n は結晶化の機構によって決まる常数である。結晶が3次元的成長をし、結晶核の数が一定とすれば、 $m=n$ で3とすることができる。W含有量が35.5, 41.5, 62.7wt% (すなわち16.3, 17.8, 33.8at%) の三個の試料のDTAデータとこれらを計算した ΔE_a を図10に示す。図10から(1)非晶質合金皮膜 (W : 41.5wt%と62.7wt%) は結晶質合金皮膜 (W : 35.5wt%) より結晶化の活性化エネルギー ΔE_a が小さいことが分かる。これは、エネルギー的見地から非晶質構造は結晶質構造よりも高いエネルギー状態であるといえる。(2)W含有量の多い非晶質構造はW含有量の少ない非晶質構造より ΔE_a が小さくなる。これは、W含有量が多い場合、非晶質形成が十分で、原子配列が十分にランダムになっていてFe原子が結晶化するための活性化エネルギーは小さくてもよいと考えられる。このように、非晶質皮膜中のW含有量によって、非晶質のエネルギー状態も異なることが分かる。そして、電析にて得られたFe-W非晶質合金皮膜の構造と特性は合金中のW含有量と関係することが分かる。すなわち、添加された合金元素の量が臨界値 (W_L) を越えると非晶質化するが、その特性およびエネルギー状態などはW含有量にも依存する。

4. 電析法による非晶質皮膜の形成機構

非晶質構造の形成機構はすでに多くの人によって議論

Fig. 10 The activation energy of crystallization of Fe-W alloy films with different W contents.

されてきた。水谷⁷⁾は液体急冷法 (LQ) と気相急冷法 (VQ) について論じ、B. X. Liu⁸⁾はイオン・ミキシング法について、また新宮⁹⁾はメカニカル・アロイング法 (MA) について論じた。電析法については最近渡辺¹⁰⁾が論じている。

しかし、逆に電析法により生成する合金皮膜が、このような電析条件下で何故結晶化しないかと考えることもできる。実験の結果、電析法によって生成するFe-W合金皮膜の非晶質化はつぎのように考えられる。すなわち、電析Fe-W皮膜は、置換型固溶体を形成している。すなわち、合金系は自然にエネルギーがより小さい結晶化の方向に向かう。ただし、結晶化の条件が充たされていないと、長範囲規則化ができず短範囲規則化の非晶質構造になる。これらは、浴組成や電析条件と関係している。電着膜中に多量のWが混入され、結晶成長が困難となり、非晶質化しやすくなる。また、電流密度が高くなると、核が生成しやすく非晶質構造となりやすい。そして、電析浴温度が高くなると合金系は結晶化しやすくなる。したがって、電析合金皮膜が結晶化するか否かは上記の諸因子の強さに依存する。

水谷⁷⁾はLQ法について2つの非晶質構造の生成条件を指摘した。第一の条件は $\Delta H < 0$ である。この条件は異なる原子間の親和力と関係がある。第二の条件は異なる原子の寸法比 (原子半径比) が0.85以下であることである。しかし、LQ法の場合は原子は三次元方向へ拡散の自由度をもっているが、電析法の場合は二次元の自由度しかない。したがって電析法の方がLQ法よりも結

晶化能力が弱く非晶質化しやすいと考えられる。それゆえ電析法による非晶質化条件はLQ法より緩められる、すなわち原子寸法比が0.85以上でも非晶質化することができる。例えばFe-Cr系¹¹⁾では原子寸法比が0.98でも非晶質化することが報告されている。そして、 ΔH がわずかに正でも非晶質構造が得られることもある¹²⁾。なお、諸種の原子間の混合エンタルピー ΔH はすでに文献¹³⁾に示されている。

5. 結 言

電析によるFe-W合金皮膜の非晶質化条件を検討し、非晶質化の機構を提案した。すなわち、非晶質化は単に合金組成によるのみではなく、電析条件（浴温度と電流密度）に依存することを明らかにした。

なお本研究において貴重な参考文献を貸与していただいた京都大学新宮秀夫教授に、また、非晶質めっきの本質についていろいろご討議していただいた東京都立大学渡辺 徹助教授に謝意を表する。

(1990-4-16 受理)

文 献

- 1) 小見 崇, 山本 久; 金属表面技術協会第57回講演大会講演要旨集, p.116 (1978)
- 2) T. Watanabe and Y. Tanabe; Proc. 5th International Conference of Rapidly Quenched Metals, Würzburg, p.127 (1984)
- 3) 姚 素薇, 小若正倫; 金属表面技術協会第78回講演大会講演要旨集, p.10 (1988)
- 4) Y. Ruan, S. Yao and M. Kowaka; *J. Non-Crystalline Solids*, 117/118, 752 (1990)
- 5) 渡辺 徹; 金属表面技術, 38, 210 (1987)
- 6) 作花済夫; ガラス非晶質の科学, 内田老鶴圃 (1983)
- 7) 水谷宇一郎; 金属, (3), 29 (1989)
- 8) B. X. Liu; *Phys. Stat. Sol. (a)*, 94, 11 (1986)
- 9) 新宮秀夫; 日本金属学会会報, 27, 805 (1988)
- 10) 渡辺 徹; 表面技術, 40, 375 (1989)
- 11) 青柳義臣, 小若正倫; 表面技術, 40, 453 (1989)
- 12) 降屋 久, 見崎吉成, 田辺良美; 金属表面技術, 32, 631 (1981)
- 13) A. R. Miedma; *Philips Technical Review*, 36, 217 (1976)