鉄-タングステン系合金めっき膜の非晶質化に及ぼす コバルトおよびニッケルの影響

李 明*, 盛満 正嗣*, 松永 守央*

Cobalt and Nickel Effects on Electrodeposited Iron-Tungsten-Based Alloy Film Amorphization

Ming LI*, Masatsugu MORIMITSU* and Morio MATSUNAGA*

We used X-ray diffraction to study the effects of cobalt and nickel on electrodeposited iron-tungsten-based alloy film amorphization. The minimum tungsten content required for amorphization decreased from ca 13at% in iron-tungsten binary alloys to ca 4at% or ca 7at% in ternary alloys with cobalt or nickel. A ternary alloy structure with a tungsten content less than that required for amorphization tends to be influenced by the substrate surface structure and to be stable only at low temperature. This appears to be why ternary alloys with cobalt or nickel with lower tungsten content become amorphous than iron-tungsten binary alloy.

Key Words: Fe-W-Based Alloys, Electrodeposited Film, Amorphization

1. 緒 言

合金の結晶構造を制御して非晶質化することにより、その機械的、電気的、化学的特性が変化し、特異な機能が得られることが知られている。また、非晶質構造の製造方法の進歩に伴って、様々な機能性を有する新たな非晶質材料が見つかりつつあり、それらの応用も広がっている。

電気めっき法でも、合金中にリン、硫黄、モリブデン、タングステンなどの元素を添加すると、非晶質構造が得られることが知られている。しかし、非晶質構造を得るためには、このような特定の元素が含まれている必要があり、その元素の含有率にも制限がある。これらの制限は、非晶質構造を有する皮膜の性質や応用を限定したり、新しい材料の開発を抑制することになる。したがって、新しい非晶質材料の開発やその応用を進展させるためには、めっき膜の非晶質化に及ぼす諸因子の影響や、非晶質構造の形成機構を解明することが重要と考えられる。

筆者らは、リンもしくはタングステンと鉄族元素との二元系合金めっき膜中に、さらに第二の鉄族元素を添加すると、合金の非晶質化範囲が広がることを既に明らかにした^{1), 2)}。本研究では、このような現象の本質を究明するため、Fe-W二元系合金めっき膜の非晶質化に対するコバルトおよびニッケルの添加効果を詳細に検討した。さらに、非晶質化する直前のめっき膜の構造を解析することにより、添加元素の効果と非晶質化のメカニ

ズムについて考察を試みた。

2. 実験方法

2.1 合金めっき

電解浴は、 FeCl_2 と K_2WO_4 の二成分を基本として、これに CoCl_2 または NiCl_2 を加えたものとした。各試薬を $0 \sim 0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の濃度範囲で適宜混合して、Fe-W合金、Fe-Co-W合金、Fe-Ni-W合金の各々のめっきに用いる電解浴を調製した。また、電解浴には錯化剤として1-ヒドロキシエタン-1, 1-ビスホスホン酸(HEBP)とクエン酸水素二アンモニウムを添加し、これらの錯化剤の総モル濃度と金属イオンの総モル濃度が同じとなるようにした。電解浴のpHは、アンモニア水を加えて7に調整した。

作用極の銅板(1cm×1cm)は、500番、1000番、1500番、2000番の順に研磨紙で研磨した後、水酸化ナトリウム $30 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ とラウリル硫酸ナトリウム $2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ の混合水溶液中で電解脱脂し、10vol%塩酸溶液中で5分間酸洗いしてから使用した。また、合金めっき膜の組成を決定するために、作用極には白金板(1cm×1cm)も使用した。対極には2枚の白金板(3cm×4cm)を用い、作用極の両側に対向して配置した。合金めっきは、浴温50℃、無かく拌で電流密度 $-6 \sim -10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ で行った。

2.2 組成および構造解析

白金板上にめっきした合金皮膜は、 $20 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ のクエン酸水素二アンモニウムおよび $20 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ のアンモニア水(25vol%)を含む溶液中で定電流法によりアノード電解した後、ICP発光分光分析装置(株式会社島津製作所製、ICPS-500型)を用いて組成を決定した。

*九州工業大学 工学部 (〒804-0015 福岡県北九州市戸畑区仙水町1-1)

Fac. of Eng., Kyushu Inst. of Technology (1-1, Sensui, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804-0015)

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Fe-W alloy deposits with different tungsten contents.

W content : (a) 10.4at%, (b) 12.0at%,
(c) 12.7at%, (d) 17.0at%

合金めっき膜の結晶構造は、X線回折法および薄膜X線回折法により決定した。X線源にCu($\lambda=154.05\text{pm}$)を用い、電圧30kV、電流30mA、走査速度 $2^\circ/\text{min.}$ 、入射角 5° の条件で、 2θ が $5\sim 140^\circ$ の範囲で測定した。この時、ブロードな回折像を呈したものを非晶質構造と判定した³⁾。また、一部の合金めっき膜については、窒素ガス雰囲気電気炉内で 200°C または 350°C で6時間熱処理した場合の構造変化も解析した。

3. 実験結果

3. 1 Fe-W系合金の組成と構造

本研究では、Fe-W系合金めっき膜に第三成分として加えるコバルトおよびニッケルの影響を検討する前に、Fe-W二元系合金めっき膜の構造と組成の関係を調べた。図1に組成の異なるFe-W合金めっき膜のX線回折像を示した。この図から明らかなように、合金中のタングステン含有率が10.4at%以下では、bcc構造の α 相からなる結晶質のめっき膜が得られた。これに対して、12.7at%以上では 2θ が約 44° の回折ピークがブロードとなり、測定した $5\sim 140^\circ$ の範囲において、このブロードなピーク以外に明瞭な回折ピークは認められなかった。したがって、タングステン含有率が12.7at%以上のめっき膜は、非晶質構造を形成していると考えられる。また、タングステン含有率が12.0at%のめっき膜は、その回折像にシャープなピークとブロードなピークが見られることから、結晶質と非晶質が共存する過渡的な構造であると推定される。一方、Fe-W合金では、めっき膜の構造は析出電位には影響されないことを始めて見出した¹⁾。さらに、合金皮膜中のタングステンの含有率に強く依存することも分かった。

次に、 FeCl_2 、 K_2WO_4 、 CoCl_2 を含む電解浴中で、

Fig. 2 Relation between the composition and the structure of Fe-Co-W alloy deposits.

Symbols : (●) amorphous, (○) crystalline,
(◐) mixture of amorphous and crystalline.

各金属イオン濃度と電流密度を変化させて、種々の組成のFe-Co-W合金めっき膜を作製した。図2はこの三元系合金めっき膜の組成とX線回折法により決定した構造との対応関係を示している。この合金めっき膜において、コバルト含有率が低い領域では、コバルト含有率が増加するとともに、非晶質構造を形成するのに必要なタングステン含有率が減少し、コバルト含有率が60at%付近では、約4at%のタングステンが含まれると非晶質構造となることが分かった。しかし、コバルト含有率がさらに増加すると、非晶質化に必要なタングステン含有率は再び増加する傾向が認められた。一方、タングステン含有率が低いために、非晶質とならないめっき膜の構造に興味ある傾向が観察された。図3に、約60at%のコバルトを含むめっき膜のX線回折像に及ぼすタングステン含有率の影響を示した。この結果から、めっき膜が非晶質化に至る直前の組成のX線回折像(図3中のaとb)には、Fe-W二元合金の場合と異なり、hcp構造と 2θ が 39.2° に未知の回折ピークを示す相が共存することが分かった。

Fe-Ni-W合金めっきの場合にも、図4に示したように、めっき膜の組成と構造との間にコバルトを添加した合金系と同様の傾向が得られた。すなわち、コバルトの代わりにニッケルを含む三元系合金でも、めっき膜中のニッケル含有率が大きくなるとともに、非晶質化に必要なタングステン含有率は一旦減少し、再び増加することが分かった。また、図4より、Fe-Ni-W合金では約36at%のニッケルが含まれると、タングステンが7at%程度まで低下しても非晶質構造となることが分かる。しかし、コバルトを加えた場合と比較すると、ニッケルを含む三元系合金では、非晶質化に必要なタングステン含有率は大きくなると言える。また、ニッケルを含む三元系合金でも、非晶質とならないめっき膜には、fcc構造に

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Fe-Co-W alloy deposits with different tungsten contents.

Co and W contents :

- (a) 58.0at%, 0 at%, (b) 61.0at%, 1.7at%,
(c) 59.2at%, 2.8at%, (d) 58.0at%, 3.9at%,
(e) 58.6at%, 4.9at%.

Fig. 4 Relation between the composition and the structure of Fe-Ni-W alloy deposits.

Symbols : (●) amorphous, (○) crystalline,
(◐) mixture of amorphous and crystalline.

相当する回折パターンとともに 2θ が 38.1° と 41.4° に未知の回折ピークが現れた。

3. 2 非晶質化する前のめっき膜の構造

以上の結果より, Fe-W 二元系合金に, 第三成分としてコバルトあるいはニッケルが含まれると, 非晶質化に必要なタングステン含有率が低下するとともに, 非晶質化する前のめっき膜の構造が変化し, 未知の回折ピークが現れることが分かった。この未知相が生成する原因と非晶質化に及ぼす第三成分の影響との関係を解明するために, 次のような実験を行った。

まず, Fe-Co, Co-W および Fe-W の三種類の二元系

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Fe-Co, Co-W, and Fe-W alloy deposits.

Symbols : (△) hcp, (○) bcc, (◇) unknown phase.

合金について, めっき膜の構造を比較した。図5に示したこれらの二元系合金めっき膜の回折像を比較すると, Fe-Co-W 三元系合金のめっき膜で観察された未知の回折ピークは, Fe-Co 合金のみに現れることが分かる。すなわち, この未知相は Fe-Co 合金に起因していると推定される。

Fe-Co 合金めっき膜については, bcc 構造と fcc 構造のみが報告されており⁴⁾, 図5に示したような未知相は報告されていない。そこで, Fe-Co-W および Fe-Co 合金めっき膜での未知相の形成に対する下地の影響を検討するため, 薄膜X線回折法により入射角を変えて, めっき膜の深さ方向の構造について調べた。Fe-Co-W 合金めっき膜に対する結果の一例を図6に示す。入射角を大きくするにつれて, 2θ が 39.2° の回折ピークの強度は強くなったことから, この相は下地の影響を強く反映していることが示唆された。そこで, 下地の基板を fcc 構造の銅板から同様な前処理をした bcc 構造の鉄板に変えて Fe-Co 合金をめっきした。その結果, 図7に示したように, 鉄板にめっきされた皮膜からは未知相が消失し, 銅板の場合に見られた hcp 構造が bcc 構造に変化した。すなわち, 2θ が 39.2° の回折ピークは, fcc 構造である下地の銅板の影響を受けて形成した鉄とコバルトの合金相に起因するとの結論に達した。

次に, 未知相を含む Fe-Co-W 合金膜を熱処理して, hcp 構造と未知相の安定性について検討した。図8に示したX線回折像から明らかのように, 350°C で6時間熱処理すると, 39.2° の未知の回折ピークは完全に消失し, hcp 構造も Fe-Co 合金の平衡状態図に一致する bcc 構造に変化した。したがって, この未知相および hcp 構

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of Fe-Co-W alloy deposits (Co : W=61.0 : 1.7at%) measured at different incident angles.

Symbols : (Δ) hcp, (○) bcc, (◇) unknown phase.

Fig. 8 Changes in X-ray diffraction patterns of Fe-Co-W alloy deposits (Co : W=61.0 : 1.7at%) after annealing at 200°C and 350°C for 6 hours.

Symbols : (Δ) hcp, (○) bcc, (◇) unknown phase.

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of Fe-Co alloys (58.0at% Co) deposited on mild steel and Cu substrates.

Symbols : (Δ) hcp, (○) bcc, (◇) unknown phase.

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of Fe-Ni-W alloy deposits (Ni : W=68.9 : 5.1at%) measured at different incident angles.

Symbols : (□) fcc, (◇) unknown phase.

造は、低温でのみ安定に存在する構造であることが分かった。

Fe-Ni-W 合金めっき膜についても、非晶質化に至らない構造について解析した。薄膜X線回折法により、入射角を変えてめっき膜の深さ方向の構造について調べた結果の一例を図9に示す。入射角が大きくなるとともに、 2θ が 41.4° の回折ピークの強度は増大するが、 38.1° の回折ピークは逆に減少する。したがって、この二つの回折ピークは異なる構造に起因していると予想され、Fe-Ni-W 合金めっき膜においても、下地の影響およびこの三元系合金に特有の結晶構造が、このような新しい相の形成につながっていると推測される。さらに、

熱処理による影響について検討した結果、図10に示したように、fcc 構造は変化しないが、2つの未知の回折ピークは熱処理により共に弱くなる傾向にあることが分かった。

4. 考 察

図1に示したように、Fe-W 二元系合金のめっき膜については、非晶質化に必要なタングステンの最低含有率

Fig. 10 Changes in X-ray diffraction patterns of Fe-Ni-W alloy deposits (Ni : W = 68.9 : 5.1 at %) after annealing at 200°C and 350°C for 6 hours.
Symbols : (□) fcc, (◇) unknown phase.

は約13at%であることが分かった。一方、酒石酸アンモニウム浴からの Fe-W 合金めっきでは、非晶質化に必要なタングステンの最低含有率は、16.8at%⁵⁾あるいは22at%⁶⁾であると報告されている。このようなタングステン含有率の違いは、浴組成や電解条件が異なるためと考えられるが、本研究で使用した HEBP とクエン酸水素二アンモニウムを錯化剤として含むめっき浴を用いる方が、より低いタングステン含有率で、非晶質構造となるめっき膜が得られることが判明した。

非晶質合金の形成条件および形成機構については、既に多くの研究者によって議論されている^{7)~10)}。例えば、水谷は液体急冷法で非晶質合金を作製する際の二つの条件として、原子間の親和力に關係する混合のエンタルピー変化が負であることと、合金を構成する異元素原子の半径比が0.85以下であることを報告している⁷⁾。しかし、これらの条件をめっき法で得られる非晶質合金に対して当てはめると、後者の条件は必ずしも必要ではないことが、Fe-W合金を例に挙げて指摘されている⁵⁾。

一方、新宮はメカニカルアロイング法を用いる場合に、金属間化合物を形成する組成付近で非晶質構造の合金が得られやすいことを熱力学的に説明した⁸⁾。このような非晶質合金の形成条件については、渡辺によってめっき法の場合にも応用可能であることが指摘され、同時にめっき法による非晶質合金の形成機構は、金属-金属系、金属-メタロイド系に関わらず、結晶成長および核生成の阻止によるものであると提案されている⁹⁾。この結晶成長や核生成を抑止する効果を持つのが、非晶質構造のめっき膜が得られる合金系の構成元素となっているリン、硫

黄、モリブデン、タングステンなどであると考えられる。このような観点から、本研究における Fe-Co-W および Fe-Ni-W 合金めっき膜が非晶質化する前の未知相の存在や非晶質化のメカニズムについては、以下のように考察される。

通常めっきは室温に近い温度で行われるため、表面拡散によって結晶化する吸着原子の運動エネルギーは低い。特に、タングステンのように高融点元素が存在すると、拡散の効果はより小さくなると考えられる。さらに、電極表面に吸着する分子や酸化物が存在する場合には、吸着原子が安定な結晶サイトに移動するのに必要な活性化エネルギーはさらに高くなる。本研究において、基板の構造の影響により熱力学的に安定な構造とは全く異なる三元系合金めっき膜が得られた原因は、タングステンを含む合金が、上記のような拡散などによる結晶化を妨害する性質をもっているためであると考えられる。また、長距離規則性をもたない非晶質構造の形成も、同じ理由によることが本研究の結果から推測される。

一方、Fe-W系合金の非晶質化に対しては、コバルトやニッケルも貢献している。例えば、図2と図4に示したように、Fe-W系合金めっき膜中に約60at%のコバルト、または約36at%のニッケルを添加すると、非晶質化に必要なタングステン含有率はそれぞれ4at%、7at%程度まで減少する。これらの結果は、コバルトやニッケルが非晶質化できる合金組成の範囲を拡大する効果を持ち、非晶質構造を制御するための有効な手段となることを示唆している。

さらに、非晶質化に至る前の構造の Fe-Co-W 合金や Fe-Ni-W 合金で認められた未知相や、Fe-Co-W 合金が示した hcp 構造は、いずれも基板の影響によるものであるとともに、熱処理によって変化する低温でのみ安定な構造であると言える。このような結果は、Fe-W 合金に第二の鉄族元素を添加することによって、合金めっき膜の形成過程で新たに生じるタングステンとコバルトもしくはニッケルとの相互作用が、結晶化をさらに阻害する効果を有することを示唆するものであると考えられる。また、Fe-Co-W および Fe-Ni-W 合金の非晶質化については、タングステンと鉄族元素間の関係だけでなく、鉄族元素同士の相互作用も考慮する必要があるかもしれない。特に、めっき法で得られる Fe-Ni 合金が幅広い組成範囲で bcc 構造と fcc 構造の混合相を形成するのに対して、Fe-Co 合金ではこのような混合相を生じないことが明らかとなっており¹⁾、このような観点からもコバルトとニッケルが及ぼす影響の違いについて検討する必要があると思われる。

しかしながら、Fe-W系の合金めっき膜の非晶質化に及ぼすニッケルやコバルトの効果については、本研究で得られた結果だけから、その機構を解明することは困難

である。特に、コバルトがニッケルよりも非晶質化に効果があることを説明するためには、めっき直後の原子配列を含めたさらに詳細な解析が必要であると考えている。

5. 結 言

鉄-タングステン系合金めっき膜の非晶質化に及ぼすコバルトおよびニッケルの影響について、非晶質化に必要なタングステンの最小含有率や、非晶質化に至る前の結晶構造を解析した結果、以下の結論が得られた。

- (1) 鉄-タングステン系合金にコバルトまたはニッケルが添加された三元系合金では、鉄-タングステン二元系合金に比べて、非晶質化に必要なタングステンの最小含有率が低下する。すなわち、二元系合金での最小含有率が約13at%であるのに対して、コバルトを含む場合には約4 at%，ニッケルを含む場合には約7 at%までに低減する。
- (2) 鉄-タングステン二元系合金へのコバルトまたはニッケルの添加は、非晶質化する組成範囲を拡大する効果を有するとともに、非晶質構造を制御するための有効な手段となる。
- (3) コバルトまたはニッケルを含む三元系合金において、

非晶質化に至らない組成のめっき膜は、下地の影響を受け易く、かつ低温でのみ安定な構造となっている。

- (4) 本研究で検討した鉄およびタングステンを含む三元系合金の非晶質構造の形成機構には、タングステンが合金の結晶化を抑止する作用とともに、第三成分として添加されるコバルトまたはニッケルが、さらに結晶成長を妨げる効果をもたらしていると考えられる。

(Received September 4, 1997; Accepted November 7, 1997)

文 献

- 1) 李 明, 小若正倫; 表面技術, **44**, 525 (1993)
- 2) 李 明, 小若正倫; 表面技術, **44**, 748 (1993)
- 3) 鈴木謙爾; 固体物理, **20**, 602 (1985)
- 4) 青谷 薫; 日本金属学会誌, **B14**, 55 (1950)
- 5) Y. Ruan, S. Yao, M. Kowaka; *J. Non-Crystalline Solids*, **117/118**, 752 (1990)
- 6) T. Omi, H. L. Glass, H. Yamamoto; *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 341 (1976)
- 7) 水谷宇一郎; 金属, (3), 29 (1989)
- 8) 新宮秀夫; 日本金属学会会報, **27**, 805 (1988)
- 9) 渡辺 徹; 表面技術, **40**, 375 (1989)
- 10) B. X. Liu; *Phys. Stat. Sol. (a)*, **94**, 11 (1986)
- 11) 李 明, 盛満正嗣, 松永守央; 未発表データ