

合金めっき膜の結晶学的構造と熱平衡状態図との関連性

渡 辺 徹*・清 水 保 雄*²

Relationship between Crystallographic Structure of Plating Alloy Films and Thermal Equilibrium Diagram

Tohru WATANABE and Yasuo SHIMIZU

1. はじめに

めっき法によって得られる合金膜の組織や形態についてはめっきをするたびに变化し、再現性がない、まためっき膜には不純物が入りやすいなどの悪評が高く、結晶学的には不明な点が多かった。しかし、著者はこれまでの多くの実験結果から『めっき膜の結晶学的構造を決める最大の要因はめっき膜の組成とめっき温度である』との見解を得、最近そのような見方でめっき膜の構造を系統的に整理している¹⁾²⁾。

これまでめっき法によって析出する合金膜の組織や形態は種々のめっき条件によって制御できると考えられ、例えば析出の過電位、パルス、電流密度、pH、錯体の形、浴温度、超音波による攪拌、添加剤、等を変化させ、それによって構造を制御しようとしてきた。しかし実際には、それらの条件はめっき中にしばしば変化してしまうために、現実にはめっき膜の構造を制御することは極めて困難であると考えられてきた。そのためであるとも考えられるが、めっき膜の微細構造については今日までそれほど厳密に検討されてきたとは思えない。

しかし、著者は最近種々の合金めっき膜の断面構造等を透過電子顕微鏡によって詳細に観察する¹⁾³⁾と同時に、得られためっき膜の組成と構造について整理してみると、めっき膜の結晶学的構造は合金の熱平衡状態図に密接に関係していることが明らかになってきた²⁾⁴⁾。めっき技術は電気化学的手法を用いた金属固体の作製技術の一つである。著者はめっきの研究においては、溶液からの原子の析出については化学反応や、電気化学反応によって論じられなければならないが、固体としての膜の

形成や構造については原子間の結合論や、固体の熱力学によって議論されるべきものであると考えている。そしてめっきに関する研究もこれまでのような電気化学的な取扱いの外に、得られた膜の構造について詳細に検討することによって、めっきに関する新しい科学や技術が開けると考えている。

本解説は種々の形の二元合金熱平衡状態図を照合しながら、めっき法によっていかなる組織の合金膜が形成されるかを検討し、めっき法によって得られる膜の構造制御の可能性について検討したものである。

2. 電析膜の形成

電析における析出過程はしばしば図1(a)のように説明されている¹⁾⁵⁾。すなわち、溶媒和した金属イオンは過電圧のもとで陰極方向に引きよせられて分極、脱溶媒を経て電極表面に到達し、アダイオンとなる。アダイオンは陰極素地から電子を受けとり中性の原子となり、素地表面上で表面拡散して素地結晶の表面の最も安定な位置に落ち着く。ただし、アダイオンがどの時点で電子を受けとるかは現在のところまだ明らかではない。

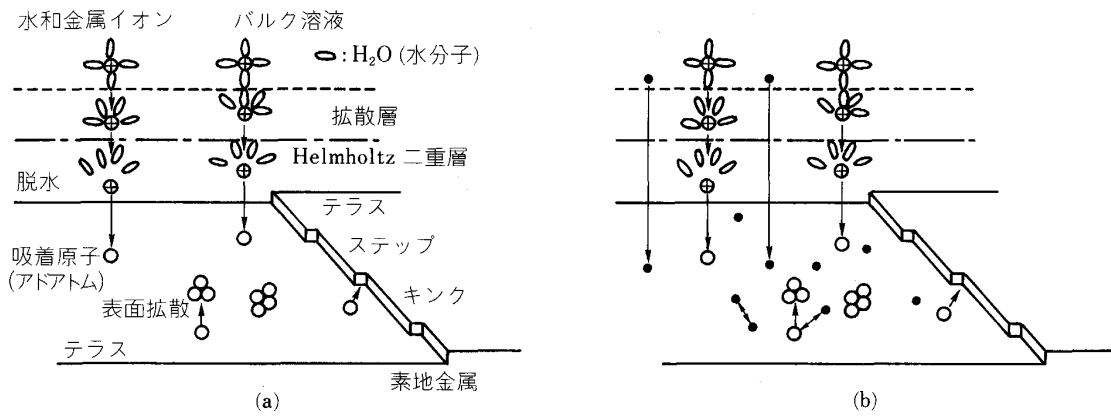
単一金属の電析においてはおおむねこのような現象が次々と起こり、しだいに結晶質のめっき膜が形成されてゆくと考えてよいだろう。しかし、ここで実際の電析金の初期成長過程を観察してみると写真1のごとくである⁶⁾。この写真では素地に純銅の単結晶(結晶面は{100} Cuまたは{110} Cu)を用いており、(a)~(d)はそれぞれめっきの時間経過をとっている。(a)は最も初期で金粒子は粒径約5~30 nmの大きさで観察される。写真1(a)の状況を見ると表面拡散した原子の落ち着く位置

平成2年3月6日受付 (Received Mar. 6, 1990) (依頼解説)

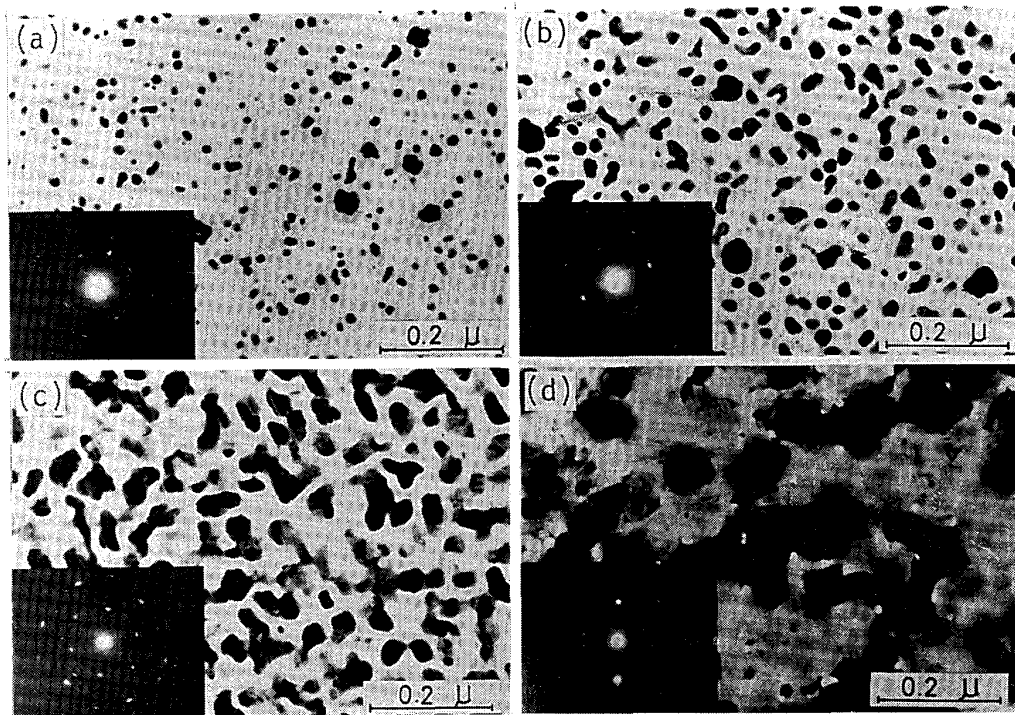
* 東京都立大学工学部助教授 工博 (Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, 2-1-1 Fukasawa Setagaya-ku, Tokyo 158)

*² 信州大学工学部助教授 工博 (Faculty of Engineering, Shinshu University)

Key words : plating ; structure ; crystal ; amorphous ; thermal equilibrium diagram ; phase ; metastable phase ; alloy ; electroplating ; electroless plating.



(a) 単一金属めっきの場合 (b) 二元合金めっきの場合
 図 1 電析における原子の析出と膜形成初期過程のモデル

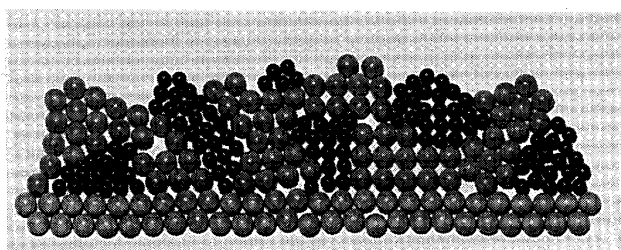


(a)~(d) は時間経過を示す
 写真 1 電析金膜の成長過程

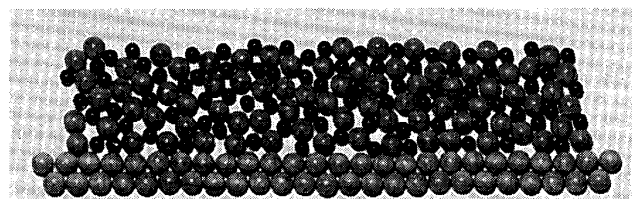
は素地のステップやキンク位置というよりも、析出した原子同士が凝集する方が優先するようである。写真 1 から明らかなように、通常のめっき膜ではそのような形態は観察されないが、もしすべての原子がステップやキンク位置に落ち着くならば、単相成長し、幾何学的な形態が見られるはずである。析出した結晶粒子はめっきの時間経過とともに大きさを増加させ、素地の結晶方位の影響を受け始める (b), (c)。そして (d) は析出した金が素地表面をすべて覆った状態である。写真 1 のめっき膜の成長過程は結晶の核生成成長の機構としてしばしば蒸着やスパッタリング等、ドライシステムにおける膜形

成の過程で見られており、湿式のめっき膜の形成もそれらのものと同様に考えてよいのではないだろうか。以降で述べる結晶質の合金めっき膜の形成様式もほとんど写真 1 のような島 (アイランド) の形成による結晶核形成機構によるものであった。めっき膜の形成過程については、析出の過電圧や結晶化過電圧を用いて電気化学的に論じられている⁷⁾が、著者は湿式のめっきにおける膜形成もドライシステムにおける膜形成とほとんど同様で、電気化学的に論じる必要はないのではないかと考えている。

次に合金めっき膜の形成過程について述べる。図 1 (a)



(a) 原子間の親和力: 黒-黒または灰-灰 > 黒-灰



(b) 原子間の親和力: 黒-黒または灰-灰 < 黒-灰

図 2 二元合金めっきにおける結晶質めっき膜 (a) と非晶質めっき膜 (b) の構造モデル

の単一金属のめっきの現象にさらに2種以上の原子が同時に析出することになる (b)²⁾。このような状態において原子のアレンジメントや合金としての固体形成がどのように行われるかが問題である。図 1 (b) のモデルで、それぞれ異種原子を表す白丸の原子と黒丸の原子間の相互作用が問題である。すなわち、白丸の原子同士、または黒丸の原子同士の親和力が白丸原子と黒丸原子との結合の親和力より大きい時は同種原子同士の凝集が起こり、その結果として共晶型の結晶質のめっき膜が形成されることになるであろう。これを模式的に描いたものが図 2 (a)²⁾ である。逆に同じ原子同士より異種原子間の親和力の方が大きいと異種原子の混合しためっき膜となり、この時は非晶質のめっき膜となる可能性がある。これを模式的に示したものが図 2 (b) である。これがめっき法による非晶質の形成機構であると考えている⁸⁾。そしてこの非晶質が形成される組成は、熱平衡状態図において金属間化合物が形成される組成付近であることも既に熱力学的に説明した⁸⁾。

さらに、この非晶質が形成される組成付近から組成がはなれていくと図 3 のようになる。(a) は白丸の原子と黒丸の原子比が 50 : 50 の時で、非晶質構造となった時、(b) は原子比が 80 : 20 の時、(c) は 95 : 5 のものを示している。このように (a) から (c) へと構造変化をするに伴い、X 線回折図形はハローな回折図形からしだいにシャープな回折図形を示すようになって考えられる。事実金属-メタロイド系のめっき膜でこのような回折図形の連続変化が見られている¹⁾²⁾⁹⁾。このような状態においてどの構造から非晶質といい、どの構造から結晶質と呼ぶべきであるか見解の異なるところであろう。

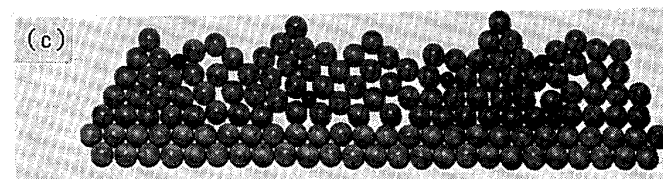
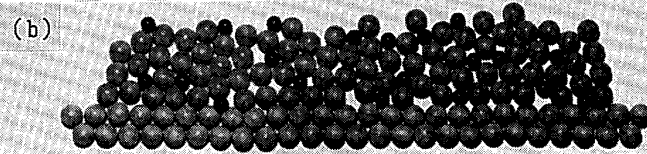
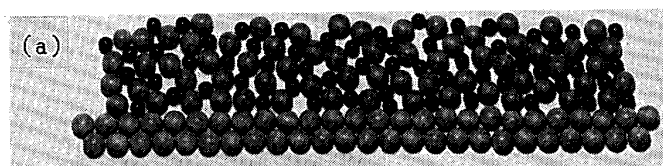
(a) 原子比: 50 : 50
(b) 原子比: 80 : 20
(c) 原子比: 95 : 5

図 3 図 2 (b) の場合で組成が変化した場合

3. めっき膜の組織と熱平衡状態図との関係²⁾⁴⁾

以下本解説で示す一連の図において (a) にはその合金の熱平衡状態図、(b) には電析によって得られためっき膜の格子定数または組織 (相) を示すことにする。また電析膜の格子定数や組織を示した図は種々なめっき条件で得られたものも膜の組成を基準にして図中に記入している。

また合金めっき膜の構造を解析する際に注意しなければならないことは、合金電析においてはめっきの初期にめっき浴に添加した金属の内どちらか一方の金属 (しばしば貴な金属) の方が優先的に析出し、ある一定のめっき時間の後、定常な合金組成のめっき膜が形成されるようになることである¹⁰⁾。換言すればめっき膜の素地に近い部分ではその金属の濃度の高いめっき膜が形成される。この初期に形成される層は初期層と呼ばれ、合金めっきを静止浴で行うと必ずこの初期層が形成される。その厚さは 50~60 nm に達することもある。この初期層の存在は X 線回折法によってめっき膜の構造を解析しようとする時の混乱の原因となるものである。

3.1 全率固溶型 (Pd-Au)

Pd-Au 合金は全率固溶型である (図 4 (a))。この合金めっき膜はいずれの合金組成のものも結晶質であり、固溶体としてのめっき膜が得られた。図 4 (b)¹¹⁾ では2種類の電流密度で得られためっき膜の格子定数を組成を基準に同時に記入してある。そしてその固溶体の格子定数は図のように組成の変化に比例し、ほぼ Vegard の法

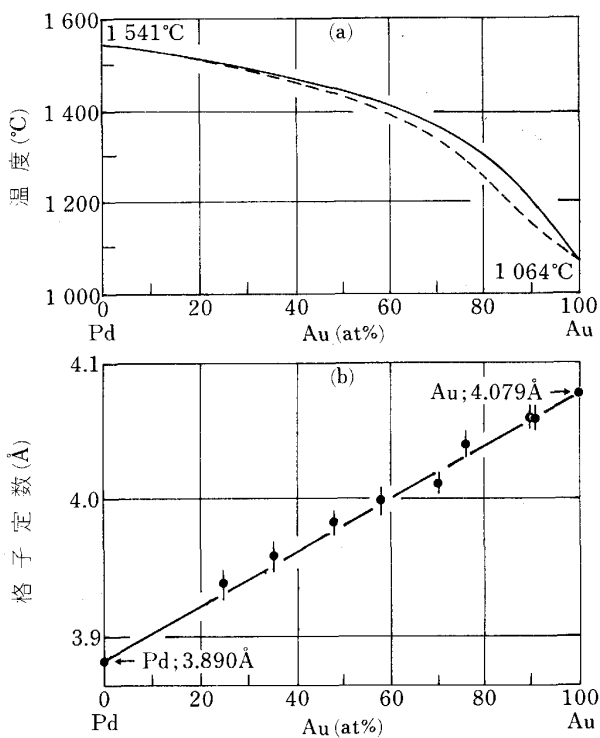


図4 Pd-Au合金の熱平衡状態図(a)と電析合金膜の格子定数(b)

則に一致している。析出電流密度には関係なく膜の組成によって格子定数が決まっていた。

透過電顕写真では析出する結晶はめっき初期から固溶体を形成し、それらは極めて微細(2~4 nm)な結晶として析出する。しかし、この場合も析出初期にはAu濃度の高い固溶体となっていた。

3.2 全率固溶体に二相分離型を持つもの(Au-Ni)

Au-Ni合金めっき膜の組成と組織、およびおのおの結晶の格子定数の関係は図5(b)のようである¹²⁾。すなわち、それぞれの濃度の高い側でそれぞれの固溶体が析出する。それぞれの固溶量はAuに対しては50数at%までNiを固溶し、Niに対しては5at%近くまでAuを固溶する。固溶体の格子定数は固溶量とともにAu側では低下し、Ni側では増加している。しかし、Vegardの法則に乗るような比例的ではない。固溶量による格子定数の変化についてK. KOSTERら¹³⁾は焼入れして得た合金の場合にはVegardの法則に従うと報告しているが、本結果はそれよりも小さい。この事実はやはり電析で得た合金に関するE. RAUB¹⁴⁾や川合¹⁵⁾の結果と一致する。

この合金において特に注目する点は約50~95 at% Niまでの合金において準安定相であるAu-Ni(M)(MはMetastable phaseの意味で付記した)相が析出していることである。このAu-Ni(M)相の格子定数も合金組成とともに変化する。Au-Ni(M)相の構造について

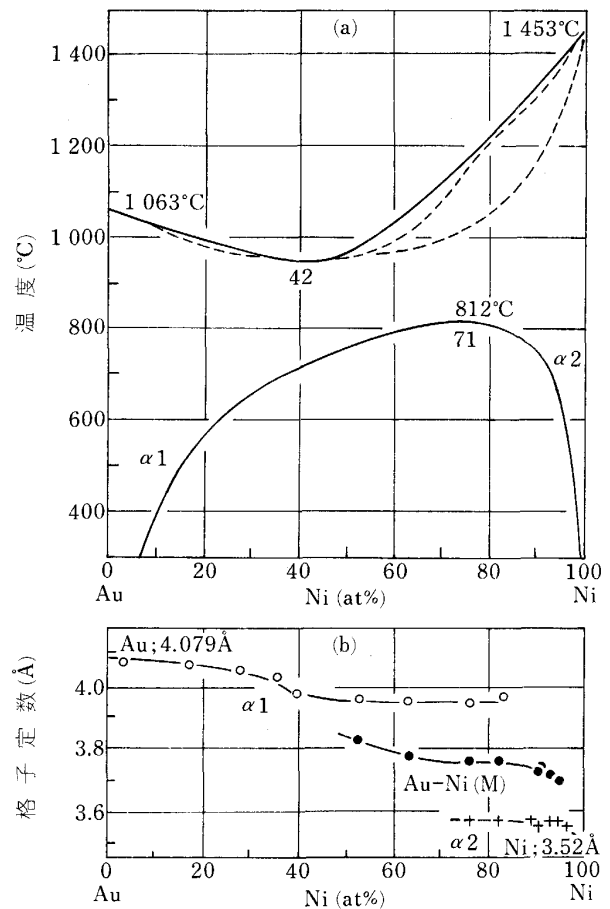


図5 Au-Ni合金の熱平衡状態図(a)と電析合金膜の格子定数(b)

はFEDOTEV¹⁶⁾らはその形成域が約74~77 at% NiであったことからLow orderのAuNi₃であると推定しているが、回折データは明らかにしていない。V. V. SANADZA¹⁷⁾らは冶金学的に溶解凝固して得たAu-Ni合金を各温度で焼鈍する過程で種々の準安定中間相を形成することを報告しているが、それらのうち規則構造をもつものとしてAu₃Ni, AuNi, AuNi₃の3種の相の構造を明らかにしている。本合金めっき膜中に形成された中間相がこのような規則構造を有する相であるならば回折像中に禁制回折線が現れるはずであるが、それに相当する回折線は確認されなかった。しかしその格子定数はAuNiのものとかなり近く、また高Ni組成側ではAuNi₃にも接近した値を示した。従って、Au-Ni(M)はAuNiまたはAuNi₃に類似した構造をとっているものと考えられる。この相がAB typeの面心正方構造(f. c. t.)をもつAuNiに属するものか、AB₃ typeの面心立方(f. c. c.)構造をもつAuNi₃に属するものであるかは両者の回折図形から判定できなかった。

3.3 共晶型(Ag-Cu)¹⁸⁾

共晶型の典型であるAg-Cu合金は、平衡状態図においては高温では多少の固溶範囲は認められるものの、い

ずれの金属も常温ではほとんど相手側の元素を固溶することはできない(図6). このような合金のめっき膜ではいずれの組成のめっき膜も, Ag と Cu は別々に結晶化してちょうど図2(a)の構造のめっき膜になると考えられる. しかし, 実験¹⁸⁾では Ag 濃度の高い側では約 21 at% Cu まで Ag の結晶が析出し, Cu の結晶は識別できなかった. 逆に Cu 側では約 10 at% まで Ag を混入しても Cu の格子定数を持つ結晶だけが析出しているように見られた. 本合金の熱平衡状態図においては 200°C においてさえそれぞれ 0.35 at% Cu, 0.06 at% Ag までしか固溶できない. それゆえ, これまでこのような状態のものは過飽和固溶体と解釈されてきた. しかし実際には, 結晶中に過飽和に固溶されているものもあるかも知れないが, むしろ結晶粒界にも多くの原子が偏析している可能性も考慮する必要がある. というのは図6(b)において, それぞれの固溶体の格子定数は, 純 Ag や純 Cu のものからわずかに変化しているが, 見積もられるそれらの元素の過飽和量の割には極めて小さい. さらにここでは示さないが, これらのめっき膜の結晶は合金化によって極めて微細化されているのが電顕写真で観察されている. この結晶の微細化は粒界の増加を意味し, 偏析の可能性を示唆するものとも推察される. 偏析量がある規準を超えれば必然的に本来熱力学的安定相である第2相が形成されるはずである. Ag 側での

Cu の結晶, また Cu 側での Ag の結晶が識別できなかったのは, それらの結晶は析出してはいるが X 線回折で検出できるほどの大きさのものでなかったためであろう.

3.4 偏晶型 (Cu-Pb)¹⁹⁾

偏晶型は液相で2相分離する型であり Cu-Pb 合金がある(図7). この系ではいずれの金属も面心立方構造をとり, 常温における熱平衡では Cu は Pb をほとんど固溶しないし, Pb 中へも Cu を 0.2% 程度しか固溶しない. このような合金のめっきでは, Cu 側では約 6 at% の Pb を混入させたものまで Cu の回折ピークだけが解析され, 逆に Pb 側では約 18 at% まで Cu を混入させたものまで Pb の回折ピークだけが現れた¹⁹⁾. ただし, Pb 単独浴から得られたものですでに純 Pb の結晶格子定数よりわずかに大きな値を示している. この結果はめっき膜中に既に何らかの不純物を固溶させている可能性がある. 一方 Cu 側では Pb の混入によって格子定数の上昇が見られる. これは Cu 結晶中への Pb の過飽和固溶があり, それによる格子定数の上昇と解することができる. この結果を Vegard の法則から計算するとその固溶量は約 3 at% までと算定される. この上限値は RAUB らの結果²⁰⁾とほぼ一致する. またそれ以上の Pb

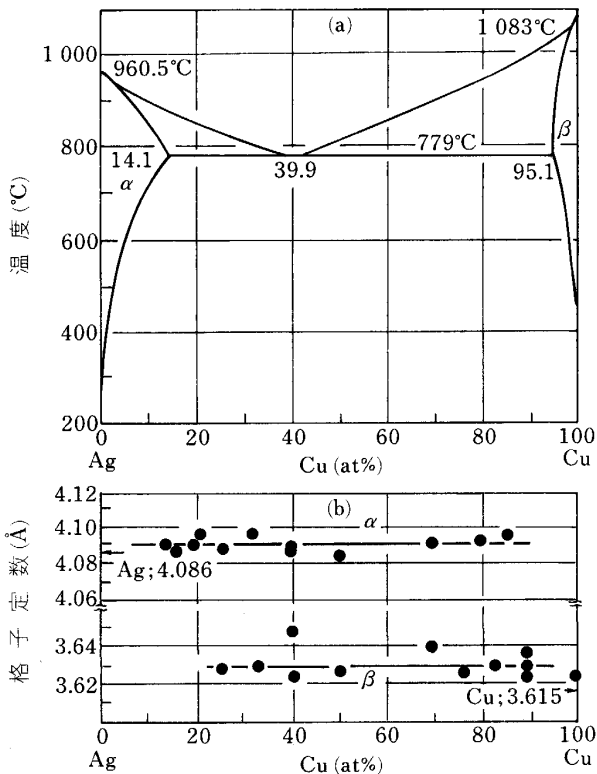


図6 Ag-Cu合金の熱平衡状態図(a)と電析合金膜の格子定数(b)

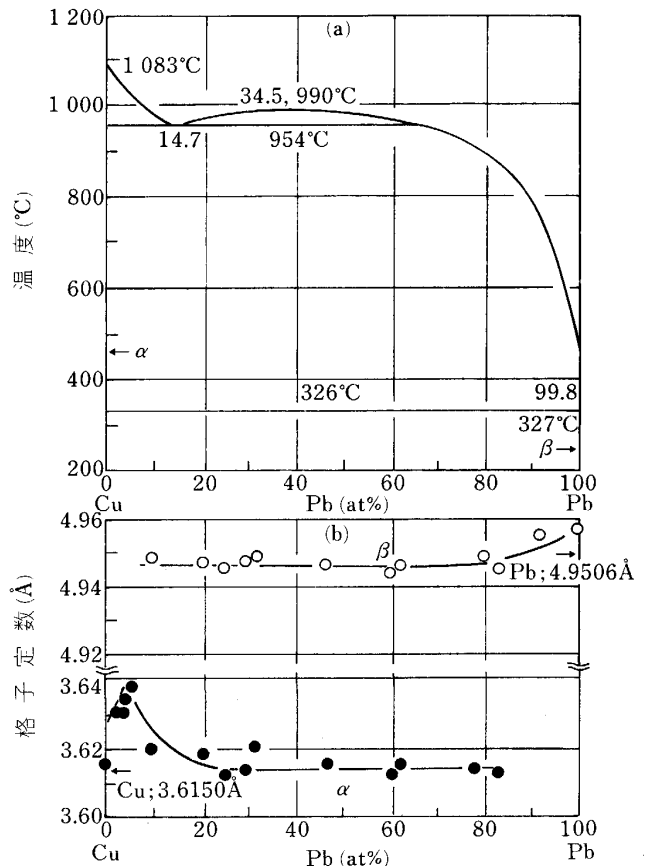


図7 Cu-Pb合金の熱平衡状態図(a)と電析合金膜の格子定数(b)

の混入はむしろ Pb の結晶化をうながし、Cu と Pb のそれぞれの結晶が分かれて結晶化することを示唆する。その結果として図 2(a) のような共晶型の組織のめっき膜となると考えられる。この時の両結晶は格子定数がそれぞれの純金属のものと変わらないことから他の原子をほとんど固溶していないか、固溶していても極めて少量であろう。

3.5 包晶反応型 (Co-Cu)

Co-Cu は包晶反応型の合金である (図 8(a)). 熱平衡では Cu 中には常温ではほとんど Co を固溶させないが、図 8(b) に示すように合金めっき膜²¹⁾では Co の合金化量の増加とともにその格子定数を低下させ、Co 混入量の増加とともに過飽和固溶体が析出しているようである。しかし格子定数の変化は固溶量に対して比例的ではなく、約 20 at% Co 程度で変化しなくなっている。合金めっきでは約 31 at% Co 合金までこの β 相 (f.c.c.) が単独で存在し、約 60 at% の Co 合金まで存在した。図 8(b) には SUBRAHMANYAM²²⁾ の結果も \times 印で同時に記しているが、本実験のものとはほぼ一致している。

一方 Co 側では α 相も存在するが、通常高温で存在する h.c.p. 構造をとる ϵ' 相も存在し、共存状態であった。 α 相の格子定数は Cu の混入により増加し、約 15 at% Co で飽和し、それ以上合金化量が増加しても変化しなくなる。この時の格子定数は 0.358 nm であり、前

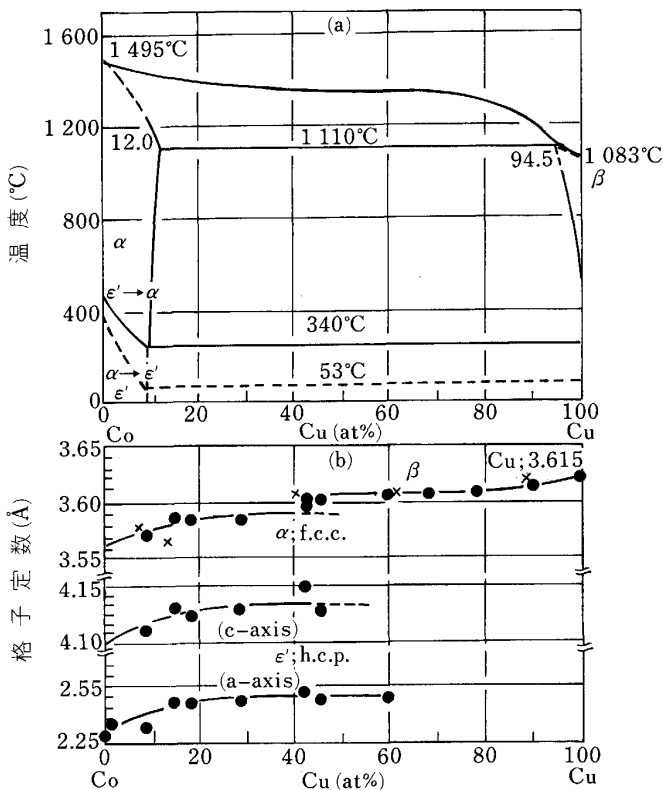


図 8 Co-Cu 合金の熱平衡状態図 (a) と電析合金膜の格子定数 (b)

述の β 相とは明らかに異なっていた。SUBRAHMANYAM²²⁾ は 9~94 at% Co 合金組成で f. c. c. 相の存在を認め、また W. KLEMENT²³⁾ は融液から急冷して得た準安定 Co-Cu 合金が 0~15 at% Co 組成まで Cu 側の f. c. c. 相のみを、また 75~100 at% Co では Co 側の f. c. c. 固溶体のみを形成し、中間組成域の 15~75 at% Co の範囲で両者が共存すると述べている。状態図では 53°C 以上で f. c. c. 相が存在することになっているが、本合金のめっき温度は 50°C であり、温度のゆらぎなどから 92 at% Co めっき膜で f. c. c. 相が存在する可能性はないことはない。しかし、99 at% Co 合金でも f. c. c. 相が存在している。これはわずかな Cu の固溶で Co の積層欠陥エネルギーが低下し、多量な積層欠陥が導入され、あたかも f. c. c. 相が存在するかのような形になったと考えられる。f. c. c. 相の存在に関する研究では素地に f. c. c. 構造を持つ金属を用いると Pseudomorphic growth をし、素地付近に f. c. c. 相を形成するので解析には注意を要する。

3.6 金属間化合物を形成する状態図

3.6.1 Au-Sn

Au-Sn 合金は熱平衡では 4 種類の金属間化合物を形成し、またそれぞれの金属への固溶量は常温付近で Au へは Sn を約 4 at%, Sn には Au をほとんど固溶しない (図 9(a)). 図 9(b) には $1 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ でめっきしたものと $5 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ でめっきしたものとを別個に記して

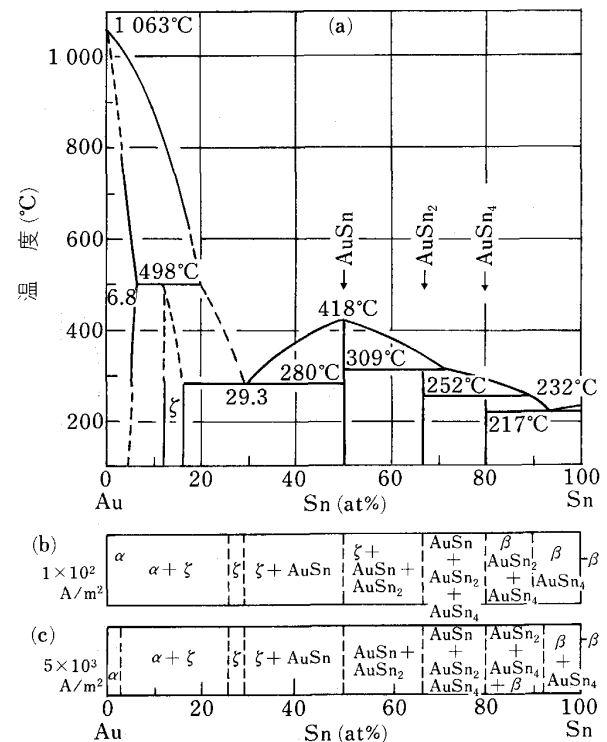


図 9 Au-Sn 合金の熱平衡状態図 (a) と電析合金膜の相 (b)

あるが、この合金めっきでも電流密度が変化しても析出する相は全体としてほとんど変わらないことが分かる²⁴⁾。

まず、Au に Sn を 5.5 at% 混入させためっき膜では f. c. c. 構造の α 相のみが現れ、16.7 at% Sn めっき膜では α 相と ζ (Au-Sn) 相の共存を示した。26.5 at% Sn めっき膜では ζ (Au-Sn) 相²⁵⁾の回折線のみが現れていた。熱平衡状態における ζ (Au-Sn) 相の組成範囲は約 12~16 at% Sn であるが、電析合金ではこれが Sn 側にかなりずれていることを示している。36.9 at% Sn 合金めっきでは ζ (Au-Sn) 相と AuSn (B8 型六方晶) 相が共存しており、平衡状態と同じであった。73.7 at% Sn 合金では AuSn, AuSn₂, AuSn₄²⁶⁾²⁷⁾ の 3 相が共存し、平衡状態の低 Sn 濃度領域で存在する AuSn 相も存在した。しかしこの 3 相共存組織も膜厚増加とともに 2 相になる傾向にあった。この時消失する相は Sn 濃度の低い、すなわち Au 濃度の最も高い AuSn 相である。これは前述したようにめっき初期に貴な金属が優先析出されやすいことに由来しており、3 相の中で Au 濃度の高い相は定常なめっきとなった時点では析出されなくなると解釈される。94.7 at% Sn 合金では AuSn₄ と β (Sn)²⁷⁾ の 2 相が共存し、熱平衡状態と同様であった。

3.6.2 Ni-Sn 合金

Ni-Sn 合金は熱平衡状態で 3 種の金属間化合物を形成し、Ni および Sn は常温ではほとんど相手側の原子を固溶しない形の状態図を持つ。この実験²⁸⁾についてここでは図には示さないが、まず、10 at% Sn 合金めっき膜では Ni 結晶の回折線のみしか認められない。このめっき膜もやはり Sn は結晶粒界に偏析していると考えられるべきであろう。次に 25 at% の Sn を混入させためっき膜は、Ni 相と準安定相である Ni-Sn (M) 相からの回折線が重なって表れ、Ni-Sn (M) 相の存在が示唆された。この Ni-Sn (M) 相は熱平衡状態図にはなく、CUTHBERTSON は電析合金膜に現れ、六方晶構造であると記している²⁹⁾。40 at% Sn 合金膜では Ni 相は現れず、Ni-Sn (M) 相のみが形成されていた。本実験において Ni-Sn (M) 相だけが形成される領域は約 40~56 at% Sn の範囲であった。CUTHBERTSON によると 57~75 wt% Sn (40~50 at%) がその形成領域である²⁹⁾とされるが、文献によって多少異なっている。例えば、P. K. DUTTA ら³⁰⁾は電析において 40~53 at% Sn を得ている。これらの違いは電析条件による不純物の濃度やめっき温度の違いからくるものではないだろうか。63 at% Sn 合金めっき膜では Ni-Sn (M) 相と安定相である Ni₃Sn₄ (δ) 相が同定された。80 at% Sn 合金では Ni₃Sn₄ (δ) 相と ϵ 相の存在を示した。

以上の実験結果から電析合金めっき膜では Ni₃Sn₄ (δ) 相の存在は確認できたものの、Ni₃Sn (β) および Ni₃Sn₄ (γ) の存在は認められず、準安定相である

Ni-Sn (M) 相の存在を認めた。これらの現象については現在詳細に検討し直しているが、浴への添加剤からめっき膜へ微量な元素が混入し、膜構造に影響を与え、準安定 Ni-Sn (M) 相を形成させたり、安定化させている可能性があると考えている。

3.6.3 Ag-Sn 合金

この合金系の結果²⁷⁾もここに図としては示さないが、二つの金属間化合物を形成し、Ag には Sn を約 9 at% 固溶でき、逆に Sn には Ag をほとんど固溶しない形のものであった。この合金めっきで Ag に Sn を 1.0 at% 合金化させると α 相の析出と同時にすでに ζ (Ag-Sn) 相が現れた。この時の α 相の格子定数は純 Ag のものほとんど同じであった。このことから、この α 相には Sn はほとんど固溶していないと考える。58.2 at% Sn 合金では α 相と ζ (Ag-Sn) 相のほか、 β 相の存在も認めた。この組織における α 相は電析初期のいわゆる初期層¹⁰⁾が回折像中に同時に現れたものと考えられる。なお平衡状態図中に見られる ϵ 相はめっき膜中には現れなかった。78.5 at% Sn 合金は ζ (Ag-Sn) 相と β (Sn) 相の比較的微細な 2 相混合組織から成っており、 ϵ 相と β (Sn) 相の共晶型の組織ではなかった。

3.6.4 Fe-Mo, Co-Mo, Ni-Mo 合金

これらの合金めっき膜の結果(図 10)はこれまでに別報で詳細に述べた³¹⁾のでここでは概略を述べる。この合金は鉄族遷移金属と Mo との合金であるが、合金めっき膜ではいずれもほぼ金属間化合物組成域付近で非晶質構造をとった。また高 Mo 濃度のめっき膜は電析では膜とはならず、実験の対象からはずした。さらに低 Mo 側では結晶質のめっき膜となったが、回折図形が複雑で、詳細な解析はまだ行っていない。

3.6.5 Ni-P 合金

本合金系のようにメタロイドを合金化させると、そのメタロイド元素濃度の増加とともに結晶は微細化し、その究極としてめっき膜は非晶質に至る。その様子は図 3 (c)~(a)のごとくである。また非晶質構造を示す組織範囲を図 11 の平衡状態図に示す³²⁾が、P 濃度の最も高いものは金属間化合物 (Ni₃P) 形成の組成にまで至っている。図 11 に示した P 濃度以上のものは膜としては得られなかった。

3.6.6 Ni-S 合金

この合金めっき膜の構造⁹⁾³³⁾も金属-メタロイド合金であるので上述の Ni-P 合金と同様である。しかし、非晶質構造をとるめっき膜の S 濃度は金属間化合物 (Ni₃S₂) 組成の直前までであるようで、金属間化合物組成になるとめっき膜はその化合物の膜となる。これはめっき膜の S 濃度が Ni₃S₂ の金属間化合物組成に近いと析出した時点では非晶質構造をとるが、非晶質の結晶化温度がめっき温度に近く、すぐに化合物の結晶に変化するものと考えられる。S 濃度がそれより低下し、Ni₃S₂

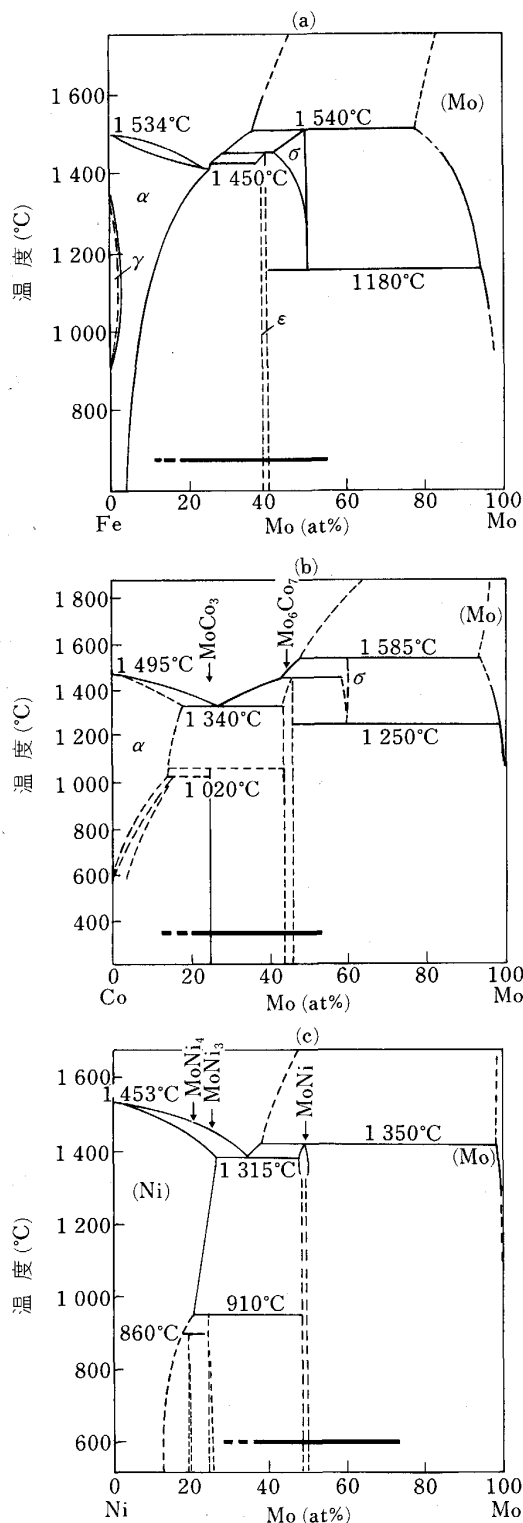


図10 Fe-Mo(a), Co-Mo(b), Ni-Mo(c)合金の熱平衡状態図と電析法による非晶質相の形成領域(-----)

組成からはなれる(図2(b)に示すようになる)と、むしろ結晶化しにくくなるものと考える。

高濃度のSを含むものは膜としては得られなかった。

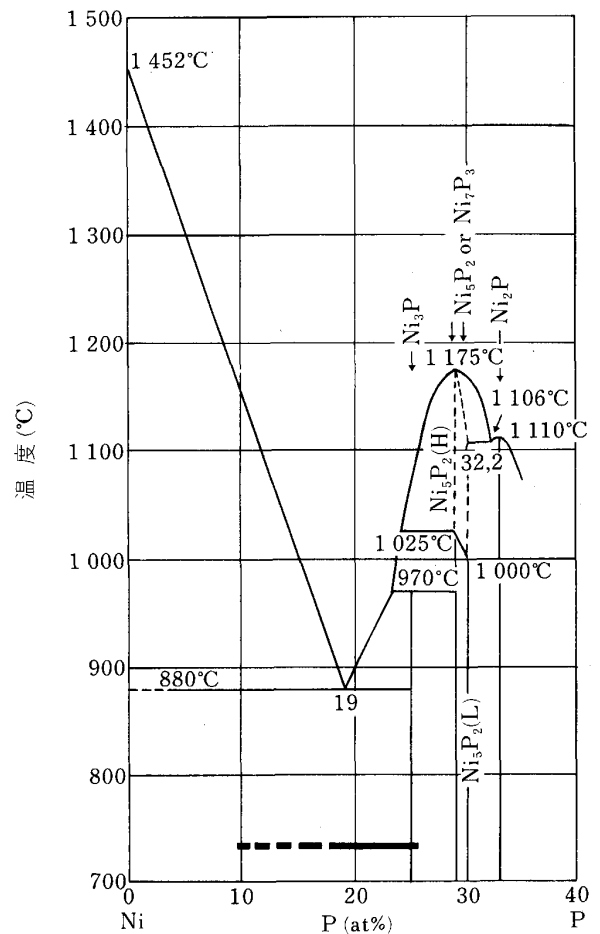


図11 Ni-P合金の熱平衡状態図と電析法による非晶質相の形成領域(-----)

4. 考 察

以上、種々の形の2元合金の熱平衡状態図についてめっき法でどのような組織を持つ合金が形成されるか述べてきた。本解説のデータについてはまだ精度の点で問題があるかも知れないが、これだけ多くの実験を統一的視点からまとめ上げていることには大きな意義があり、種々の示唆を与えている。ここで以上の結果をまとめて考察する。ここでは理解しやすいように結論的に箇条書きにするが、一応考察としたい。中には結論としてよいものもあると考える。

1)めっき膜は結晶質のめっき膜と非晶質構造をとるめっき膜に大別できる¹³⁾。そして、その混合状態のものもある。また、金属-メタロイド系の合金の場合のように結晶として周期構造を持つ相とランダム構造の非晶質相とが混在し、その量の比が連続的に変化するためどこから非晶質となったかその境界を明らかにすることができないものもある。

2)非晶質は必ず合金として得られる。純金属のめっきでは非晶質構造を持つものはなく、すべて結晶質であ

る。純金属のめっき膜は粗大な結晶から成り、しばしば膜厚の増加とともに凹凸が激しくなり、樹枝状成長となる。

3) 結晶質のめっき膜は素地金属の結晶に対して必ず何らかの整合をとる³⁴⁾。

4) 合金めっきでは全率固溶の合金、もしくは固溶範囲の広いものを除いて結晶は微細化する。その大きさは電子顕微鏡で分解できる大きさとして数 nm のものから数十 nm である。また固溶範囲の広いものでも固溶量を下げ、結晶を微細化させるものがある。結晶の微細化はめっき膜の表面の平滑化につながる。

5) 全率固溶体型の合金では全濃度範囲で固溶体のめっき膜となる。

6) 高温で全率固溶体型をとり、常温で2相分離する形の合金では Ni-Au 合金については明言できても、他の場合についての普遍的見解は現時点では出せない。

7) 共晶型、包晶型、偏晶型の合金系ではいずれもいわゆる共晶型の組織構造をとる。

8) 金属間化合物を形成する状態図の合金は非晶質構造をとる場合と金属間化合物を形成する場合とがある。それがどのような時にそれらの構造をとるかについてはまだ明らかではないが、著者なりに考察すると、

a. 金属間化合物の溶解温度(融点)の高いものはその組成付近で非晶質構造のめっき膜となりやすい。またその融点の高いものほど非晶質の結晶化温度が高く、常温において安定に非晶質構造を保つ。逆に融点の低いものは析出した時点では非晶質的な構造をとり得たとしても直ちに結晶化するものと考えられる。

b. 金属間化合物でも、その組成範囲が広いもの(組成に幅があるもの)は非晶質構造をとりにくい。

9) めっき法によって得られる合金膜にはしばしば熱平衡状態図にない準安定相が形成されることがある。これはめっき法は常温付近での固体形成であるために非晶質を形成するなど、準安定相を形成しやすい膜形成過程であることに関係しているかも知れない。

10) めっき膜ではしばしば固溶領域が拡大し、過飽和固溶体ができたとの報告を見るが、過飽和に固溶していると解すより、粒界に偏析していると考えの方が妥当である。

5. おわりに

合金めっき膜の組織構造については再現性がないなど不明な点が多いといわれてきた。しかし、以上のように膜の組成と構造について整理してみると、非晶質や準安定相が形成されることもあるが、それらは熱平衡状態図に密接に関係していることがお分かりになったことと思う。このような実験をより多く、また精密に行ってゆけば『めっき法によって得られる膜構造の状態図』が種々の合金系についてできるかも知れない。そうすればめっ

き膜の組成が分かると構造が分かり、そして物性がある程度推察できるようになるかも知れない。めっき膜について結晶学的に詳細に検討することはめっき技術の向上ばかりではなく、金属物理学的にも興味ある結果が多く得られるものと考え。めっき法は常温における固体形成という特殊性がある。それを生かした準安定相の形成には興味あるものが多い。めっき技術は化学屋だけの範疇のものでは決してなく、今後は固体物理や結晶学の専門の方々にもぜひ協力して研究していただきたいと切に願っている。ただめっき浴から水素をはじめ種々の元素が混入し、膜構造を変化させている可能性がある。膜の組成分析には大いに注意をはらいながら研究する必要がある。

文 献

- 1) 渡辺 徹: 表面技術, **40** (1989), p. 1221
- 2) 渡辺 徹: 表面技術協会機能性非晶質めっき専門部会例会テキスト No. 13, 非晶質めっき (1989), p. 30
- 3) 渡辺 徹: 表面技術, **40** (1989), p. 1355
- 4) 清水保雄: 東京都立大学工学部博士論文『電析二元合金の結晶成長と微細構造及び相に関する電子顕微鏡的研究』(1976)
- 5) H. GERISCHER: *Electrochem. Acta*, **2** (1960) No. 1~3, p. 50
- 6) 釜崎清治: 東京都立大学工学部博士論文『電析金膜の結晶成長と微細構造に関する電子顕微鏡的研究』(1974)
- 7) T. ERDREY-CRUZ and M. VOLMER: *Z. Phys. Chem.*, **157** (1931), p. 165
- 8) 渡辺 徹: 表面技術, **40** (1989), p. 375
渡辺 徹: 表面技術協会第 79 回講演大会要旨集 (1989), p. 128
- 9) 成田 彰, 渡辺 徹, 田辺良美, 高塩 博: 金属表面技術協会第 70 回講演大会要旨集 (1984), p. 38
- 10) 渡辺 徹: 表面技術協会機能性非晶質めっき専門部会例会テキスト, No. 14, 非晶質めっき (1989), p. 7
渡辺 徹: 表面技術, **40** (1990), p. 652
渡辺 徹: 表面科学, **11** (1990), p. 406
- 11) 田辺良美, 清水保雄: 金属表面技術, **26** (1975), p. 19
清水保雄, 田辺良美: 金属表面技術, **27** (1976), p. 574
- 12) 清水保雄, 田辺良美: 金属表面技術, **27** (1976), p. 21
- 13) W. KOSTER and W. DANNOHL: *Z. Metallkd.*, **28** (1936), p. 248
- 14) E. RAUP: *Metalloberflache*, **7A** (1953), p. 17
- 15) 川合 慧: 金属表面技術, **19** (1968), p. 487
- 16) N. P. FEDOTÉV, P. M. VYACHESLAVOV, O. G. LOKSHTANOVA and E. G. KRUGLOVA: *J. Appl. Chem. USSR.*, **40** (1967), p. 2167
- 17) V. V. SANADZE and G. V. GULYAEV: *Soviet Phys. Cryst.*, **4** (1960), p. 496
- 18) 清水保雄, 田辺良美: 材料科学, **13** (1976), p. 6
- 19) 清水保雄, 田辺良美: 金属表面技術, **29** (1978), p. 21
- 20) E. RAUB and A. ENGEL: *Z. Metallkd.*, **41** (1950), p. 485
- 21) 清水保雄, 田辺良美, 冨田秀雄, 掛川正幸: 金属表面技術, **29** (1978), p. 131
- 22) D. V. SUBRAHMANYAM and T. L. RAMA CHAR: *Electroplating and Metal Finishing*, **20** (1967), p. 44
- 23) W. KLEMENT: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **227** (1963), p. 965
- 24) 田辺良美, 長谷川直也, 小高 実: 金属表面技術, **34** (1983), p. 452

-
- 25) T. B. MASSALSKI and H. W. KING: *Acta Metall.*, **8** (1960), p. 677
- 26) K. SCHUBERT: *Z. Metallkd.*, **50** (1959), p. 146
- 27) K. SCHUBERT and U. ROSLER: *Z. Metallkd.*, **41** (1950), p. 298
- 28) 清水保雄, 田辺良美: *金属表面技術*, **26** (1975), p. 406
- 29) A. S. T. M. Powder Diffraction Data Card, No. 7-256
- 30) P. K. DUTTA and M. CLARKE: *Trans. Inst. Metal Finishing*, **46** (1968), p. 20
- 31) 渡辺 徹, 直江卓也, 三尾 淳, 勝又 哲: *表面技術*, **40** (1989), p. 104
- 32) 渡辺 徹, 金山孝範: *表面技術*, **40** (1989), p. 71
- 33) 成田 彰, 渡辺 徹: *表面技術協会第 79 回講演大会要旨集* (1989), p. 126
- 34) 渡辺 徹: *金属表面技術*, **37** (1986), p. 440
-