

論文

## 電析 Ni-P 合金めっき膜の微細構造と磁性

伊藤 清\*<sup>1)</sup> 王 峰\*<sup>2)</sup> 渡辺 徹\*<sup>2)</sup>

Microstructure and magnetic property of electrodeposited Ni-P alloy film

Kiyoshi ITOH, Feng WANG and Tohru WATANABE

**Abstract** The electrodeposited Ni-P alloy films were obtained from Watts baths containing H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>. The crystallographic structure and morphology of electrodeposited Ni-P films were studied by using XRD, SEM and Vibrating Sample Magnetometer. The X-ray diffraction patterns of Ni-P electrodeposited films with various P contents gradually changed from sharp peaks to broad peaks with increasing P content in the electrodeposited films. SEM images of low NiP films at high P content were flat and ductile, otherwise those at low P content were brittle. Films at low P content had high magnetic force, residual magnetization, and saturated magnetization. Otherwise, films at high P content had no magnetic properties.

**Keywords** Nickel-Phosphorus, Electrodeposition, Amorphous, Microstructure, Magnetism

## 1. はじめに

Ni-P めっき膜は光沢性が良く、また、耐食性および耐磨耗性に優れており<sup>1)</sup>、一般に広く使用されている。また、その結晶学的構造についてはX線回折法によって解析され、P濃度の上昇とともにシャープな回折ピークから連続的にブロードな回折に変化する。このことから、P濃度が低い領域のめっき膜はNiの微結晶の集合体のめっき膜であり、P濃度が高くなるに従って結晶が微細化し、微結晶とアモルファスの混合組織を経て、ある濃度以上でアモルファスになるといわれてきた<sup>2-8)</sup>。

めっき膜はしばしばアモルファスや準安定相を形成させるが、これらの構造は熱処理を行うとすべて熱平衡状態図に示めされている安定相に変化する<sup>9-11)</sup>。めっき膜がこのようなアモルファスや準安定相を形成するのは、めっき膜の成長の最表面では数eVという過電圧の高い放電のエネルギーによって高温の原子が析出し、それが固体(めっき膜)になる時、めっき溶液や基板材料によって急冷され、過冷却固体が形成されるためであると著者らは考えている<sup>12-25)</sup>。

そこで、本実験では、種々の組成を持つNi-P電析めっき膜を作成し、X線回折により構造解析を行い、めっき膜の破断面を走査型電子顕微鏡によって観察し、それらの破断様式を考察した。さらに、めっき膜の磁性を磁力計により測定し、Ni-Pめっき膜の微細構造と磁性との関係を考察した。

Table 1

Ni-P electroplating solution and deposition conditions.

Solution Composition		Deposition Conditions	
Component	Concentration	Parameter	Value
NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.95 mol/L	Temperature	60 °C
NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0.17 mol/L	Current Density	200 ~ 1200 A/m <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub>	0.32 mol/L	Deposition Time	30min
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	0.04 ~ 0.5 mol/L	Agitation	Yes
		Substrate	Cu foil

## 2. 実験方法

電析 Ni-P めっきは Table1 に示す組成と電析条件で行った。浴の pH は建浴したままでめっきを行ったが、その時の pH は 1.0 であった。陰極(基板)は 4mm×3mm×35 μm の銅箔を用い、陽極は同面積の純ニッケル板を用いた。両極の間隔は 50 mm とした。めっきを行う銅箔の面はリン酸溶液(リン酸:水 = 2:1)で電解研磨し、鏡面を得た。めっき膜の表面および破断面を走査型電子顕微鏡(JEM - 6100)で観察した。めっき膜中の Ni と P の組成比は SEM に装着した EDS 分析(JEM-2001)結果より求めた。めっき膜の構造解析は X 線回折装置(MX Labo2)で行った。X 線の線源は Cu - K 線を用い、35 kV, 20mA で行った。

めっき膜の磁性測定は振動試料型磁力計(VSM-5-18 auto)を用いた。試料の大きさは 6mm×8mm とし、磁化方向は試料の長手方向で膜面に沿った方向に行った。したがって、L/D は  $8/\sqrt{6 \times 0.01} = 58$  となり、反磁界の補正は無視できると思われる。

\*<sup>1)</sup>城南地域中小企業振興センター\*<sup>2)</sup>東京都立大学大学院 工学研究科

### 3. 結果および考察

#### 3.1 めっき膜の組成

Fig.1 に浴中の亜リン酸濃度および電流密度の変化に対する膜中のP濃度の変化を示す。亜リン酸濃度の増加とともに膜中のP濃度は増加する。また、亜リン酸の濃度を一定とした時、電流密度を200 ~ 1200A/m<sup>2</sup>と変化させると、電流密度の増加とともに膜中のPの濃度は低下した。これらの方法により、P濃度が2.9 ~ 31.0 at%の皮膜を作成した。

#### 3.2 膜中P濃度変化によるX線回折図形の変化

P濃度が2.9 ~ 31.0 at%の皮膜のX線回折図形をFig.2に示す。18.5 at%Pまでは、かなりシャープな回折図形となり、Niの結晶質のめっき膜であると判断される。また、それよりP濃度が高い領域では、いずれもブロードな回折図形となる。このことから本実験でも、これまで報告されたもの<sup>3)</sup>と同様にP濃度の上昇とともにアモルファスになることが分かる。これらの結果はこれまでに報告<sup>2)-8)</sup>された結果と同様であった。

我々は、これまで、これらの膜の微細構造を高分解能TEMにより格子像として観察して比較するとともに、これらの合金皮膜の熱処理を行い、その構造変化について検討を行ってきた<sup>26)</sup>。その結果、Ni-Pめっき膜は低P濃度側で結晶質、高P濃度側でアモルファス構造をとり、その境界組成は約19 at%Pであると判定している。

#### 3.3 めっき膜の表面形態及び破断面の観察

各種P濃度を持つめっき膜を基板に付いたままで引っ張り破断し、SEMにより表面と破断面を観察したものを、Fig.3に示す。これらの写真から、いずれのめっき膜の表面も平滑で光沢がある。そして、微結晶質のめっき膜である低P濃度のめっき膜は、脆性破面を呈し、アモルファスである高P濃度のめっき膜は延性的な破断面を呈している。アモルファスの破断機構については、非ひずみ硬化性材料といわれ、液体から急冷されたアモルファス合金にも見られる筋状模様を示している<sup>27)</sup>。P濃度の低い微結晶のめっき膜は粒界破断し、そのために脆性破壊をしたと考える。

#### 3.4 めっき膜の磁性

電析NiP膜において、Ni濃度を变化させ磁性を測定した。高透磁率になる皮膜の磁性測定の一例をFig.4に示す。これらの結果から、種々のP濃度における保磁力、残留磁化、飽和磁化の変化を、それぞれ、Fig.5 ~ 7に示す。

電析NiP膜においては、P濃度が18at%以上で保磁力、

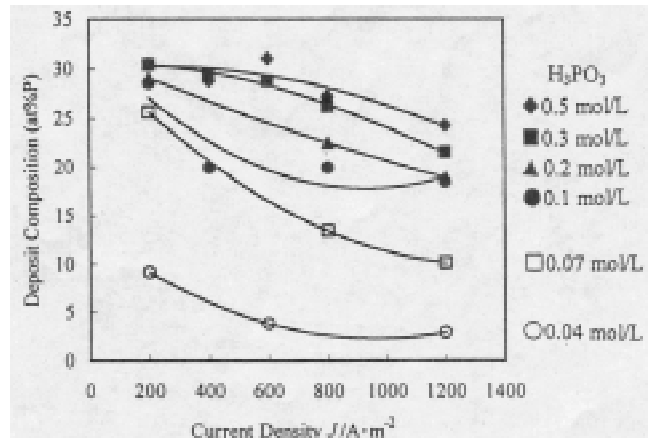


Fig.1 Effect of current density on composition of deposited Ni-P alloy film from the baths with various contents.

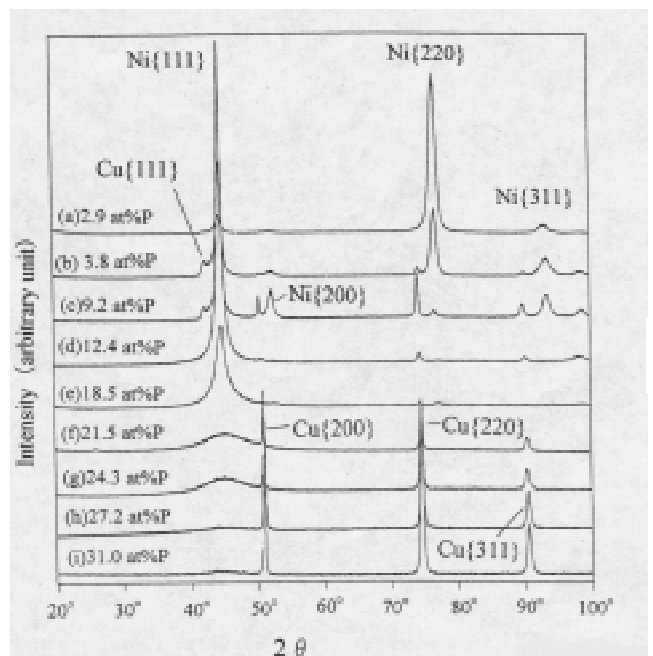


Fig.2 X-ray diffraction patterns of deposited Ni-P films with various P contents.

残留磁化、飽和磁化ともに0となり、非磁性となった。FeNiB系アモルファス磁性材料とは異なり、アモルファスの領域において、非磁性となっている。しかも、FeNiBアモルファス磁性材料がBの組成増加とともに徐々に磁気モーメントが減少するが<sup>29)</sup>、電析NiP膜はアモルファスの領域において、急激に非磁性となっている。これは、この膜のアモルファス領域ではNiとPの組成比がほぼ3:1であり、Ni<sub>3</sub>Pの金属間化合物の状態に近い<sup>ため、Niの交換相互作用が生じないことによると考えられる。</sup>

一方、18at%以下においては、磁性を生じている。これは、電析NiP膜がNiの結晶であり、その結晶粒界にPが存在しているため、Ni結晶の磁性により電析NiP膜として磁性が生じたと考えられる。

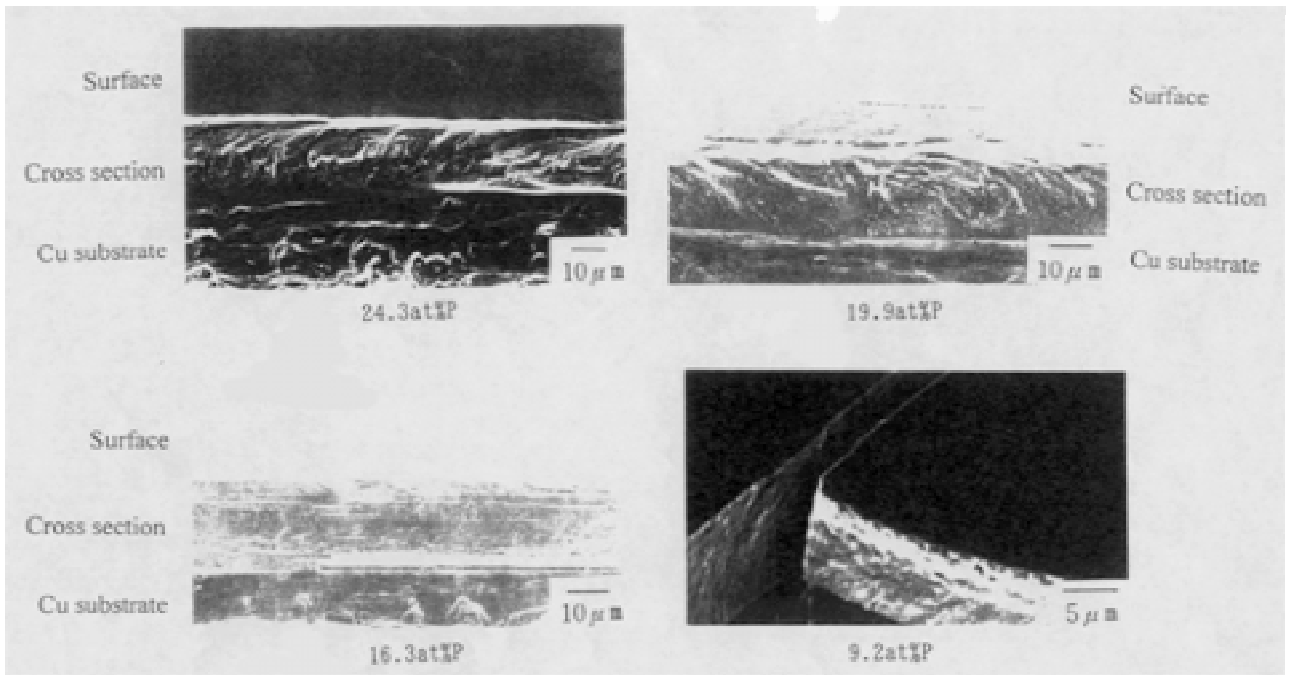


Fig.3 SEM images of deposited Ni-P films with various P contents.

4. まとめ

電析 NiP めっき膜について、電流密度や浴濃度を変化させることによってP濃度が2.9 ~ 31.0at%の皮膜を作成することができた。これらのめっき膜のX線回折を行ったところ、電析条件によらず9.2 at%以下ではシャープな回折となり、18.5 at%まではややシャープな回折となり、21.5 ~ 31.0at%Pにおいてはいずれもブロードな回折を示した。

また、各P濃度におけるめっき膜を破断し、SEMにより表面と断面の観察を行った結果、22at%P以上のアモルファス膜においては、表面は鏡面となっており、破断時

に延性を示した。リン濃度が低いものでは、破断面がシャープであり、脆性を示した。

一方、NiP電析皮膜において磁性を測定したところ、リン濃度が18at%以上で保磁力、残留磁化、飽和磁化ともに0となり、非磁性となった。18at%P以下の皮膜においては、磁性を示した。

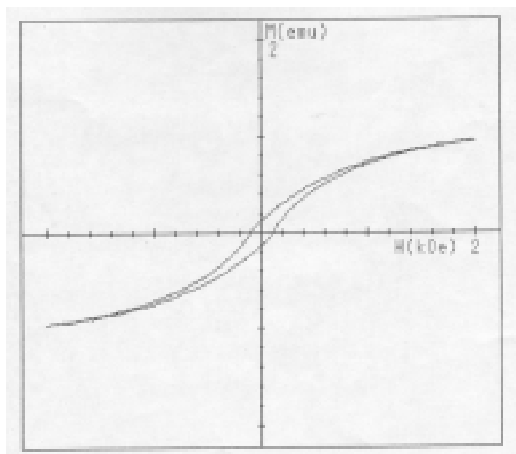


Fig.4 One of magnetic curves at NiP films.

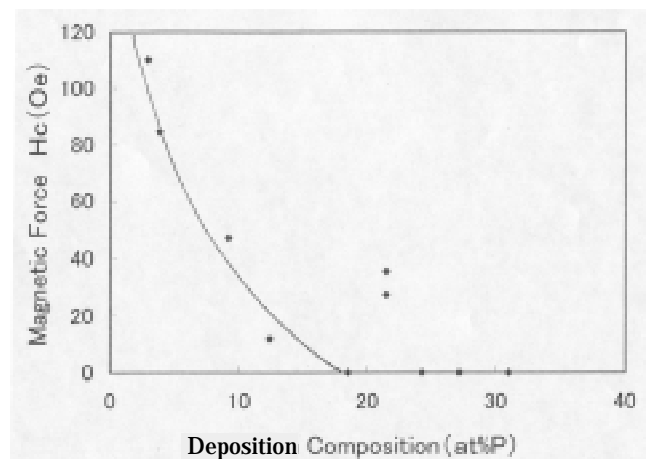


Fig.5 Relationship between residual magnetic force of NiP films and P content.

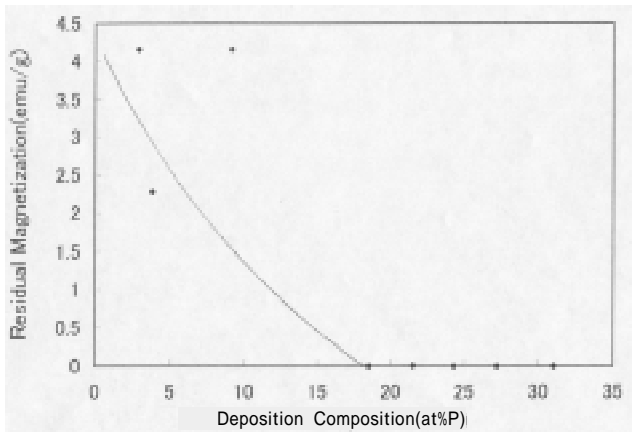


Fig.6 Relationship between residual magnetization of NiP films and P content.

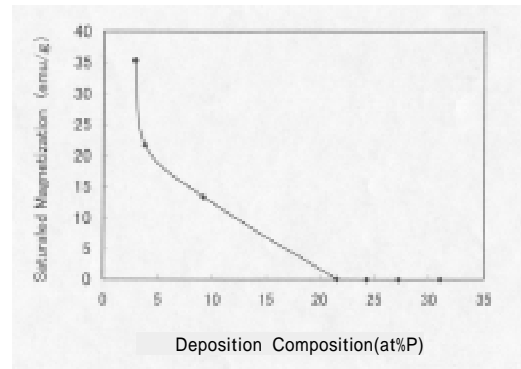


Fig.7 Relationship between saturated magnetization of NiP films and P content.

文献

- 1) J. L. Carbajal and R. f. White: J. Electrochem.Soc. 135, 2952-2957 (1988).
- 2) A. Brenner and G. Riddell: J.Res. Natn. Bur. Stand. 385, 39-47 (1947).
- 3) E. Bredael, B. Blanpain, J. P. Ceil and J. R. Roos: J. Electrochem. Soc.141, 294-299 (1994).
- 4) K. Shimizu, K. Kobayashi, G. E. Thompson and G. C. Wood: J. Surface finishing Society of Japan 42, 122-126 (1991).
- 5) R. L. Zeller, and V. Landau: J. Electrochem. Soc. 139, 3464-3469 (1992).
- 6) J. P. Bonino, P. Peuderoux, C. Rossignol, and A. Rousset: Plating and Surface Finishing April 62-66 (1992).
- 7) P. K. Ng, D. D. Snyder, and J. LaSala: Electrochem. Soc. 135, 1376-1381 (1998).
- 8) D. Mukherejee, and C. Rajagopal: Metal Finishing January 15-19 (1992).
- 9) I. Bakony, A. Cziraki, I. Nagy, and M. Mossoz: Metallkunde 7, H. 7, 425-432 (1986).
- 10) K. Masui, S. Maruno, and T. Yamada: J. Japan Inst. Metals 41, 1130-1136 (1977).
- 11) K. Masui, T. Yamada, and T. Hisamatu: J. Surface Finishing Society of Japan 31, 667-672 (1980).
- 12) T. Watanabe: 85th annual meeting of The Surface Finishing Society of Japan 224-234 (1992-3).
- 13) T. Watanabe: Seminar textbook for metals, (Thermodynamics on fabrication of materials, Japan Institute of Metals), pp.33-48 (1995).
- 14) A. Narita and T. Watanabe: J. Surface Finishing Society of Japan 42, 559-563 (1991).
- 15) S. Arai and T. Watanabe: Mater. Trans. JIM 39, 439-445 (1998).
- 16) I. Mizushima, M. Chikazawa and T. Watanabe: J. Electrochem. Soc. 143, 1978-1983 (1996).
- 17) K. Itoh, F. Wang and T. Watanabe: 126th Annual Meeting of Japan Institute of Metals, p.198 (2000-3).
- 18) F. Wang, K. Itoh and T. Watanabe: 126th Annual Meeting of Japan Institute of Metals, p.198 (2000-3).
- 19) H. Liang, M. Chikazawa and T. Watanabe: J. Japan Inst. Metals 63, 474-481 (1999).
- 20) T. Watanabe, T. Hirose, K. Arai, and M. Chikazawa: J. Japan Inst. Metals 63, 496-501 (1999).
- 21) T. Watanabe, K. Arai, T. Hirose, M. Chikazawa: J. of Japan Inst. Metals 63, 489-495 (1999).
- 22) X. Fu and T. Watanabe: J. Japan Inst. Metals 64, 234-241 (2000).
- 23) H. Suda, T. Watanabe, Y. Misaki, and Y. Tanabe: J. Japan Inst. Metals 45, 5-12 (1981).
- 24) H. Suda, T. Watanabe, Y. Misaki, and Y. Tanabe: J. Japan Inst. Metals 45, 118-125 (1981).
- 25) E. Toth-Kadar, I. Bakony, A. Solyom, J. Hering, and G. Konezos: Surface and Coatings Technology 31, 31-41 (1987).
- 26) K. Itoh, F. Wang and T. Watanabe: J. Japan Inst. Metals 65, 495-501 (2001)
- 27) Edited by K. Masumoto and K. Fukamichi: Amorphous Alloy, (AGNE), pp.299-300 (1981).
- 28) R. L. Zeller, and V. Landau: J. Electrochem. Soc. 137, 1107-1111 (1990).
- 29) H. Watanabe, H. Morita and H. Yamauchi: IEEE Trans. Magn. MAG-14, 944 (1978).

(原稿受付 平成13年8月1日)