電析による Pd-Ni-P 金属ガラス薄膜の作製

望月 千裕, 千賀 崇史, 柴田 正実*

山梨大学大学院 医学工学総合研究部 (〒 400-8511 山梨県甲府市武田 4-3-11)

Electrodeposition of Pd-Ni-P Metallic Glass Films

Chihiro MOCHIZUKI, Takashi SENG, and Masami SHIBATA*

Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering, University of Yamanashi (4-3-11, Takeda, Kofu 400-8511, Japan)

Received November 1, 2010 ; Accepted January 18, 2011

In the present study, the electrodeposition of Pd-Ni-P metallic glass films has been investigated. The composition of the electrodeposited Pd-Ni-P films were controlled by adjusting the current density from 0.2 A dm^{-2} to 2.5 A dm^{-2} . The results of DSC analysis demonstrated that the electrodeposited Pd-Ni-P films were metallic glass. The composition of the electrodeposited Pd-Ni-P films at 2.5 A dm^{-2} was close to bulk metallic glass. The T_g and T_x of electrodeposited films were in good agreement with bulk metallic glass. The electrodeposition is able to fabricate the Pd-Ni-P metallic glass, which is close to bulk metallic glass.

Key Words : Electrodeposition, Pd-Ni-P Alloy, Metallic Glass, Current Density

1 緒 言

アモルファス合金の一種である金属ガラスは、過冷却液体領域が安定なためアモルファス合金と異なり、昇温過程でガラス転移が見られる。また、金属材料と比較して、高強度、軟磁性、耐食性という優れた特性を持っている。このような特徴のある金属ガラスを金属、セラミックスなど様々な材料表面にコーティングすることができれば、従来から使用されてきた材料に新しい機能性を付与することが期待できる。金属ガラスを表面にコーティングする方法としては、溶射、蒸着などが挙げられる¹⁾。溶射法では高速溶射フレーム法による Fe 基金属ガラスの報告があり、蒸着法では高周波マグネトロンスパッタ法による Pd-Cu-Si 金属ガラスの報告がある。

一方、アモルファス合金薄膜の電析法による作製については、よく知られているが²⁾、金属ガラス薄膜の電析に関する報告は見あたらない。数多くのバルク金属ガラスのうち、本報では、基礎研究材料として数多く研究されている Pd-Ni-P³⁾に着目し、電析法を用いた Pd-Ni-P 金属ガラス薄膜の作製を検討した。また、電析を行う際の電流密度を変化させることで、電析 Pd-Ni-P 合金めっきの組成、金属ガラス形成の有無に影響があるかを合わせて検討した。

2 実 験

カソードに銅板 (67 mm × 15 mm × 0.3 mm) を、アノードには純ニッケル板を用いて電析を行った。銅板の裏面をエポキシ樹脂で封止し、アルカリ電解脱脂、酸エッチングを行った後、電析した。塩化パラジウム 0.03 mol dm^{-3} 、硫酸ニッケル 0.05 mol dm^{-3} 、亜リン酸 0.5 mol dm^{-3} 、エチレンジアミン 0.4 mol dm^{-3} 、塩化ナトリウム 0.06 mol dm^{-3} からなる溶液を pH 4.0 に調整して、めっき浴とした。浴温 40°C 、

電流密度 $0.2, 0.8, 1.0, 1.5, 2.5 \text{ A dm}^{-2}$ の条件で電析を行った。エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (XRF : JEOL 製 ELEMENT ANALYZER JSX-3201) を用いて、めっき薄膜中の Pd, Ni 及び P の含有量を測定した。X 線回折装置 (XRD : Rigaku 製 SmartLab 2080B202 type3 kW) を用いて、めっき薄膜の構造解析を行った。X 線の線源として Cu-K α 線を用い、40 kV, 30 mA で測定した。また、機械的にはく離しためっき薄膜 10 mg を試料とし、示差走査熱量計 (DSC : マックサイエンス製 DSC-3100S) を用いて、昇温速度 20 K/min で熱分析を行った。

3 結果と考察

3.1 Pd-Ni-P 電析皮膜組成

Fig. 1 に電流密度 $0.2 \sim 2.5 \text{ A dm}^{-2}$ の条件で作製した Pd-Ni-P 薄膜の組成分析結果を示す。電流密度 0.2 A dm^{-2} では $\text{Pd}_{46}\text{Ni}_{34}\text{P}_{20}$ 、 0.8 A dm^{-2} では $\text{Pd}_{50}\text{Ni}_{28}\text{P}_{22}$ 、 1.0 A dm^{-2} では $\text{Pd}_{52}\text{Ni}_{28}\text{P}_{20}$ 、 1.5 A dm^{-2} では $\text{Pd}_{49}\text{Ni}_{32}\text{P}_{19}$ 、 2.5 A dm^{-2} では $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{42}\text{P}_{18}$ の組成となることが分かった。

電流密度 0.2 A dm^{-2} から 1.0 A dm^{-2} の範囲では、電流密度が高くなるほど Pd 量がわずかに増加し、Ni 量がわずかに減少、P 量はほぼ一定である。一方、電流密度 1.0 A dm^{-2} から 2.5 A dm^{-2} の範囲では、電流密度が高いほど Pd 量が減少し、Ni 量が増加、P 量はほぼ一定であった。電流密度 2.5 A dm^{-2} では、バルク金属ガラスとして報告されている $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ に最も近い組成になることが分かった。また、組成分析を行った Pd-Ni-P 薄膜の電析時間と膜厚は、電流密度 0.2 A dm^{-2} では 300 min で $5 \mu\text{m}$ 、 0.8 A dm^{-2} では 60 min で $7 \mu\text{m}$ 、 1.0 A dm^{-2} では 60 min で $10 \mu\text{m}$ 、 1.5 A dm^{-2} では 60 min で $13 \mu\text{m}$ 、 2.5 A dm^{-2} では 60 min で $16 \mu\text{m}$ であ

Fig. 1 Relationship between the composition of the electrodeposited Pd-Ni-P films and current density.

り、電流効率はそれぞれ 37.3, 64.3, 71.2, 62.6, 48.6 %であった。電流密度 1.0 A dm^{-2} の場合に最も電流効率が高いことが分かった。

3.2 Pd-Ni-P 電析皮膜構造

Fig. 2 に電流密度 $0.2, 1.0, 2.5 \text{ A dm}^{-2}$ の条件で作製した Pd-Ni-P 薄膜の XRD 測定結果を示す。測定した試料は、3.1 で組成分析を行ったものと同じ試料である。全ての電流密度条件で、Pd, Ni, P 及び、それぞれの化合物に由来する回折ピークはみられなかった。 $2\theta = 35^\circ$ から 50° の範囲にブロードなピークが確認できたため、Pd-Ni-P 合金化によりアモルファス状態になっていることが分かった。なお、 $2\theta = 38, 40, 53, 70^\circ$ のピークは Cu 基板によるものである。

3.3 Pd-Ni-P 電析皮膜のガラス転移温度

Fig. 3 に電流密度 $0.2, 1.0, 2.5 \text{ A dm}^{-2}$ の条件で作製した Pd-Ni-P 薄膜の DSC 測定結果を示す。金属ガラスが形成できている場合は、過冷却液体状態が安定なため、DSC 測定の昇温過程でガラス転移点を確認することができる。電流密度 0.2 A dm^{-2} の場合には、ガラス転移温度 (T_g) = 564 K、結晶化温度 (T_x) = 641 K であり、金属ガラスであることが確認できた。電流密度 1.0 A dm^{-2} については、 $T_g = 586 \text{ K}$ 、 $T_x = 636 \text{ K}$ であり、金属ガラスであることが確認できた。電流密度 2.5 A dm^{-2} については、 $T_g = 578 \text{ K}$ 、 $T_x = 642 \text{ K}$ であり、金属ガラスであることが確認できた。バルク $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 金属ガラスでは、 $T_g = 580 \text{ K}$ 、 $T_x = 643 \text{ K}$ ⁴⁾ であると報告されているので、電析で作製した金属ガラス薄膜の T_g 、 T_x はバルク金属ガラスに近い温度であった。特に、電流密度 2.5 A dm^{-2} で作製しためっき薄膜の T_g 、 T_x が、共にバルク金属ガラスのそれらとほぼ同温度であることが分かった。

また、電流密度 1.0 A dm^{-2} の場合では、 0.2 A dm^{-2} 、 2.5 A dm^{-2} と比較して結晶化ピークの立上りが鋭くなく、幅広ピークである。DSC 測定で見かけ上、単一に見える結晶化ピークについては、複数の結晶が同時に析出していることがバルク金属ガラスの結果から明らかにされている⁵⁾。電流密度 1.0 A dm^{-2} で作製した Pd リッチな金属ガラスでは、 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ に近い組成の金属ガラスに比べて、この傾向が顕著に現れ、

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the electrodeposited Pd-Ni-P films.

Fig. 3 DSC curves of the electrodeposited Pd-Ni-P films at a heating rate of 20 K/min .

幅広のピークとして観察されたものと考えられる。

4 結論

電析法による Pd-Ni-P 金属ガラス薄膜作製について検討を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) 電流密度 $0.2, 1.0, 2.5 \text{ A dm}^{-2}$ で電析を行うと、Pd 40 ~ 52 at %, Ni 28 ~ 42 at %, P 18 ~ 22 at % の範囲でめっき薄膜組成を変化させることができた。
- (2) XRD 測定結果から、作製した Pd-Ni-P めっき薄膜はアモルファスであることが分かった。さらに、DSC 測定結果から、作製した Pd-Ni-P めっき薄膜は金属ガラスであることが分かった。
- (3) 作製した金属ガラス薄膜は $T_g = 564 \sim 586 \text{ K}$ 、 $T_x = 636 \sim 641 \text{ K}$ であり、バルク $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 金属ガラスで報告されている $T_g = 580 \text{ K}$ 、 $T_x = 643 \text{ K}$ に近い結果であった。電析法を用いて、バルク金属ガラスと同等の金属

ガラス薄膜を作製できることが分かった.

謝 辞

本研究は科研費 (21550188) の助成を受けたものである.

文 献

- 1) A. Inoue, *Kinzoku-garasu no sangyou heno ouyou*, CMC shuppansha (2009) [in Japanese].
- 2) K. Masumoto and T. Watanabe, *Amorufasu-mekki-hou to*

sono ouyou, Nikkankougyou-shinbunsha (1990) [in Japanese].

- 3) S. Mizumoto, H. Nawafune, T. Okada, and M. Haga, *Hyomen-kagaku*, **45**, 219 (1994) [in Japanese].
- 4) T. Ohkubo, S. Shoji, Y. Kawamura, and K. Hono, *Scripta Materialia*, **53**, 493 (2005).
- 5) O. Haruyama, M. Tando, H. Kimura, N. Nishiyama, and A. Inoue, *Funtai-oyobi-funmatsuyakin*, **49**, 958 (2005) [in Japanese].