- (8) L.Trieb and G.Veith : Acta Met., **26**(1978), 185.
- (9) 岡田亜紀良, 田中和裕, 中江 仁 : 日本金属学会講演概要, (1975・10 月), 171; (1976・10 月), 213.
- (10) W. B. Hutchinson, F. M. C. Besag and C. V. Honess : Acta Met., **21**(1973), 1685.
- (11) E. Nes : Aluminium, **52**(1976), 560.
- (12) J. Duckiewicz : Met. Trans. A, **8A**(1977), 751.
- (13) W. H. Hildebrandt : Met. Trans. A, **10A**(1979), 1045.
- (14) J. D. Livingston : J. Appl. Phys., **31**(1960), 1070.
- (15) A. L. Ward and D. E. Mikkola : Met. Trans., **3**(1972), 1479.
- (16) W. B. Hutchinson : Met. Science, **8**(1974), 185.
- (17) F. Haessner, G. Hoschek and G. Tölg : Acta Met., **27**(1979), 1539.
- (18) L. E. Tanner : Acta Met., **20**(1972), 1197.
- (19) R. S. Irani and R. W. Cahn : Acta Met., **21**(1973), 575.

日本金属学会誌 第 45 巻 第 2 号 (1981) 117~125

ジメチルアミンボランを還元剤として得た無電解 Ni-B 非晶質状メッキ膜の結晶化過程と磁氣的性質

須 田 英 男* 渡 辺 徹**
見 崎 吉 成** 田 辺 良 美**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 2(1981), pp. 117~125

Crystallization Process and Magnetic Property of Amorphous-like Ni-B Alloy
Films Deposited by Electroless Plating Method Using DMAB as Reducing Agent

Hideo Suda*, Tohru Watanabe**, Yoshinari Misaki** and Yoshimi Tanabe**

In previous papers, we reported that increasing the reducing agent (NaBH_4) added into a plating bath resulted in an increase of boron content in the electroless plating Ni-B alloy film, and the structure of the obtained plating film changed continuously as follows :

(1) crystal (aggregation of fine crystals) → (2) quiet fine crystals + amorphous phase → (3) amorphous phase + quiet fine crystals → (4) amorphous phase. The microstructure of the Ni-B alloy film deposited by using dimethylamine borane (DMAB) as the reducing agent was also dependent upon concentration of reducing agent in a plating bath. Even in the alloy film with the highest boron concentration, however, it was not a homogenous amorphous phase and contained a very small amount of quiet fine crystals. We called this structure the "amorphous-like structure".

In this investigation, the crystallization process by heat treatment and the magnetic properties of these Ni-B alloy films were studied. The crystallization temperature of Ni_3B from the amorphous phase was 583 K, but below this temperature fine nickel crystals which already existed in the as-deposited amorphous-like phase were grown by annealing. Annealing at 623 K crystallized the retained amorphous phase under the nucleation process. The final stable structure of this alloy film was the aggregation of nickel and Ni_3B crystals. Furthermore, the amorphous-like Ni-B alloy film showed the anomalous magnetic phenomena as reported in our previous paper that the magnetization vs temperature curve cannot be fitted to the Brillouin function but can be described as a linear or smooth curve which is concave upwards, although the Ni-B alloy film is ferromagnetic.

(Received April 21, 1980)

* 東京都立大学工学部工業化学科, 現在: 日本歯研工業株式会社 (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, Tokyo. Present address: Nippon Shiken Dental Co. Ltd., Tokyo)

** 東京都立大学工学部工業化学科 (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, Tokyo)

I. 緒 言

これまで著者等は、水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) を還元剤とした無電解メッキ法によって Ni-B 非晶質合金メッキ膜を得、その結晶学的形態⁽¹⁾や磁気的性質⁽²⁾について検討してきた。その結果、メッキ浴に添加する還元剤の量を増加させると、析出するメッキ膜は混入ホウ素(B)濃度を増加させ、それとともに①結晶質(微細結晶粒の集合体)→②微細結晶粒+非晶質→③非晶質+微細結晶粒→④非晶質メッキ膜へと連続的に構造を変化させることを明らかにした。さらにこの Ni-B 非晶質メッキ膜の磁化の温度特性がブリルアン曲線には乗らず、下に凸となる異常特性を示すことも明らかにした⁽²⁾。しかし、これまで検討してきた水素化ホウ素ナトリウムを還元剤としたメッキ浴は浴の安定剤として硫酸タリウムの如き重金属塩を用いているため、メッキ膜中に TI が混入したり、さらに高温、高アルカリ浴でメッキを行なうことから非晶質膜を得るためのメッキ条件としては浴の不安定性が懸念されていた。そこで本研究では出来るだけメッキ膜中に不純物が混入しないよう単純浴であり、また浴の pH がより低く、安定性の高いジメチルアミンボラン(DMAB)を還元剤とした無電解メッキ浴⁽³⁾から得られる Ni-B 合金メッキ膜を得てそれらの性質を調べた。この DMAB を還元剤とした無電解メッキ浴の開発および得られたメッキ膜の形態に関しては、すでに前報で報告した⁽⁴⁾。すなわちジメチルアミンボランを還元剤とした場合も還元剤の添加量増加によってメッキ膜中に混入する B 量が増加し、それとともに結晶粒が次第に微細化した。本研究ではこのように連続的に構造を変化させる各種メッキ膜の熱処理による結晶化過程と磁気特性について検討した。しかし、DMAB を用いて得られるメッキ膜の内、B 濃度の最も高いメッキ膜も均質非晶質(上記④)にはならず、わずかに極微細なニッケル結晶を含み、上記③の不均質な構造であった。本報ではこのようなメッキ膜を非晶質状メッキ膜と呼んでいる。

II. 実験方法

本研究で用いたメッキ浴組成と各浴から得られるメッキ

膜の混入 B 濃度を Table 1 に示す。浴は 6 種であるが、これらメッキ浴は還元剤のジメチルアミンボラン(以降 DMAB と略記)の添加量が異なるのみで他の浴組成はすべて同一である。硫酸ニッケルの錯化剤として当量のグリコール酸を用い、浴の pH は水酸化アンモニウムで 5.5 に調整した。またメッキ中の浴の pH 変動をさけるために緩衝剤として無水酢酸ナトリウムが添加されている。さらにメッキ膜の厚さ増加に伴って増加する内部応力に起因するマイクロクラックの発生をおさえるため 2-メルカプト・ベンゾチアゾール(以降 2-MBT と略記)を添加した。メッキ温度は 343 K である。素地金属には純銅多結晶板 (20 mm×50 mm×0.25 mm) の完全焼なまし材を用い、表面を電解研磨によって鏡面とした。還元剤はメッキ液が所定の 343 K になったあと添加した。メッキの開始には素地銅に自己触媒作用がないので、ガルバニックイニシエーションを行なった。ガルバニックイニシエーションにはニッケルメッキをほどこした銅線を 0.5 秒間素地銅に接触する方法をとった。6 種のメッキ浴は DMAB の添加量増加とともにメッキ膜を構成する微細結晶粒はさらに微細化し、非晶質状になる。

メッキ膜の結晶化過程の検討には、先ず走査示差熱分析(DSC)を行なった。試料は 3600 s (1 時間) メッキして得たメッキ膜を素地より剥離し、その 10~20 mg を用いた。剥離方法はメッキをほどこした銅板を剥離液(無水クロム酸 2.5 kmol/m³, 硫酸 0.38 kmol/m³ 水溶液の 6 倍希釈液)に浸漬し、素地銅のみを化学的に溶解することによって行なった。この方法はメッキ膜を化学的にも物理的にも変質させることなく剥離することができる。DSC の加熱は窒素雰囲気中で昇温速度は 1/3 K/s である。透過電顕観察用試料は各メッキ浴に対し、加速電圧 100 kV の電顕で観察可能な厚さにメッキを施し、上記の剥離液に浸漬して得た。X 線回折用試料は 3600 s (1 時間) メッキし、素地金属より剥離せずそのまま用いた。なお、いずれの試料も熱処理は熱分析実験の場合と同様の真空度および昇温速度で行ない、所定の温度に達したのちただちに急冷した。

磁気測定用試料は 3600 s メッキを施した後、素地銅より剥離して得た。素地銅に着いたままの試料も磁気測定

Table 1 Bath composition and plating conditions for electroless plating of Ni-B alloys and their boron concentrations.

	D-0.5	D-1	D-3	D-6	D-9	D-12
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (kmol/m ³)	1.14×10^{-1}	1.14×10^{-1}	1.14×10^{-1}	1.14×10^{-1}	1.14×10^{-1}	1.14×10^{-1}
HOCH_2COOH (kmol/m ³)	3.42×10^{-1}	3.42×10^{-1}	3.42×10^{-1}	3.42×10^{-1}	3.42×10^{-1}	3.42×10^{-1}
CH_3COONa (kmol/m ³)	1.22×10^{-1}	1.22×10^{-1}	1.22×10^{-1}	1.22×10^{-1}	1.22×10^{-1}	1.22×10^{-1}
2-MBT ($\text{C}_7\text{H}_5\text{NS}_2$) (kmol/m ³)	1.08×10^{-2}	1.08×10^{-1}	1.08×10^{-1}	1.08×10^{-1}	1.08×10^{-1}	1.08×10^{-1}
DMAB ($(\text{CH}_3)_2\text{HNBH}_3$) (kmol/m ³)	8.50×10^{-3}	1.70×10^{-2}	5.10×10^{-2}	1.02×10^{-1}	1.53×10^{-1}	2.04×10^{-1}
	(0.5 kg/m ³)	(1 kg/m ³)	(3 kg/m ³)	(6 kg/m ³)	(9 kg/m ³)	(12 kg/m ³)
pH : 5.5 (adjusted with NH_4OH)						
Bath temperature : 343±1 K						
Boron concentration in a deposited film (at%)	4.0	5.2	8.5	12.7	15.0	16.2

を行なったが測定結果に変化はなかった。磁気測定は試料振動型磁力計を用い、窒素ガス雰囲気中で行なった。用いた試料は 2~5 mg であり、測定はメッキ膜の膜面に平行方向の磁場中に行なった。なお磁化の値は種々の組成を持つ Ni-B 合金の比重を正確に測定することができなかったため Wb·m/kg 単位で示した。

1. メッキ膜の熱処理による結晶化過程

(1) 熱分析および X 線回折

混入 B 量の異なるメッキ膜の熱的安定性および結晶化過程について検討した。Fig.1 は各種メッキ浴から得た B 濃度の異なる試料の X 線回折図形である。D-1 浴から得た 5.2 at%B 合金の回折図形は幅の広い (111)Ni および (200)Ni ピークを現わし、ニッケル・ホウ化物等の回折ピークは認められない。メッキ膜の B 濃度増加に伴い (200)Ni ピーク強度は次第に低下し、同時に (111)Ni ピークと重なりブロードとなる。D-12 浴から得た B 濃度の高い非晶質状メッキ膜の回折は $2\theta \approx \pi/4$ 付近に最大強度を持つハローパターンとなっている。

Fig.1 X-ray diffraction patterns of various Ni-B alloy films.

Fig.2 に各種メッキ膜の DSC による熱分析結果を示した。いずれの試料も約 590 K 付近に鋭い発熱ピークを現わすが、この温度以前に弱い発熱がある。このピークに関しては、あらかじめ DSC 装置の特性としてのベースラインのずれを測定しており、これらの曲線はさらに発熱側にずれていた。増井ら⁽⁵⁾もこの発熱反応について詳しく論述している。DSC 曲線はさらに 600~630 K にかけ第三の発熱反応を示す。すなわち Fig.2 の熱分析曲線は大別して 3 種の発熱現象に分類できる。これらの発熱反応に対する相変化について X 線回折を行なって検討した。Fig.3(a)~

Fig.2 D.S.C. curves of various Ni-B alloy films.

(c)は DSC 曲線の各発熱ピーク前後の温度にメッキ膜を加熱し X 線回折を行なった結果である。DSC 曲線の鋭い第二発熱反応直前 (553 K または 523 K) まで加熱するといずれの回折ピークも加熱前に比して強度を高め、よりシャープになっている。特に低 B 濃度のメッキ膜 (a) では顕著で、非晶質相を含まない多結晶体としての回折図形となっている。また高 B 濃度の非晶質状メッキ膜 (c) では (111)Ni 回折線をわずかに高くすると同時に (200)Ni の位置にも新たに弱いピークを現わしている。しかし、いずれも Ni 結晶の回折位置にのみピークが認められ、ニッケルホウ化物による回折線はない。さらに DSC 曲線の鋭い第二発熱ピークを越えた温度 (それぞれ 603, 593 および 598 K) に加熱すると、いずれの試料も Ni の回折強度を増加させ、同時に新たに Ni_3B 結晶の回折線を現わしている。次に第三の発熱ピークを越えた温度 (673 K) に加熱すると、Ni の回折強度はさらに増加する。しかし Ni_3B 結晶からの回折強度には大きな変化はない。

以上の X 線回折実験の結果から、DSC 曲線を考察すると、室温から鋭い第二発熱ピークまでのわずかな発熱反応は新たな結晶の析出生成ではなく、むしろ内部歪の緩和や、メッキしたままの状態に既に存在していた微結晶粒の成長に起因したと考えられる。特に低 B 濃度メッキ膜はメッキしたままの状態でも Ni 微結晶粒の集合体であり、これらの結晶粒が 553 K までの加熱によってより安定な結晶へと成長したと考えるのは妥当であろう。また高 B 非晶質状メッキ膜も同様で、非晶質相中にわずかに存在する微結晶粒が比較的低温加熱でわずかに成長し、(111)Ni および (200)Ni の回折ピークを現わしたと考えられる。増井ら⁽⁵⁾

Fig.3 X-ray diffraction patterns of various Ni-B alloy films aged at three different temperatures.

は電析 Ni-P メッキ膜の研究において、この発熱反応は非晶質相が Ni-rich zone と P-rich zone の 2 相に分離するスピノーダル分解であるとし、この分解は Ni-rich なメッキ膜においてより顕著であると報告している。この点に関し、われわれは Ni-rich 側ではメッキしたままの膜はもともと均質非晶質ではないとの立脚点に立っているのと対照的である。DSC 曲線の第二ピークを越えた温度に加熱すると Ni の回折強度をさらに高くするが、むしろ新たな Ni_3B 結晶からの回折線の存在が特徴的であり、 Ni_3B 結晶の核生成を伴う結晶化によると結論づけられる。第三の鋭い発熱ピークでは X 線回折に新たな種類の結晶生成が認められないことから Ni の核生成を伴う結晶化と考えるのが妥当であろう。すなわち Ni_3B 結晶の粒界または粒内に過飽和に固溶していた Ni 原子はこの温度において Ni 結晶として生成する。さらに高温加熱を行っても DSC および X 線回折に大きな変化はない。従ってこの時点では安定相に至ったと考えられる。ここで各種メッキ膜の DSC 曲線 (Fig. 2) の発熱ピーク強度を比較すると、低 B 濃度メッキ膜では Ni_3B の発熱ピークは低く、逆に Ni 結晶の析出による発熱ピークは高くなっている。また高 B 濃度のメッキ膜では Ni_3B 結晶の析出による発熱ピークは高く、逆に Ni 結晶の析出による発熱ピークは低くなっている。それぞれの発熱ピーク高さが析出量に比例するとすれば化学量論的に良い一致を見る。またこのことは X 線回折 (Fig. 3) の強度比においても良く一致している。Gorbunova⁽⁶⁾ の NaBH_4 を還元剤とした無電解 Ni-B 合金メッキ膜の熱分析実験においても B 濃度の変化に対してはほぼ同様の結果を報告してい

る。10.2 at%B を含むメッキ膜では第三の発熱ピークが低温側にずれている。この点に関して三度実験を行なったが、同様の結果を得た。その理由については明らかではない。

(2) 透過電顕観察

Photo.1 (a)~(f) は D-1 浴から得た低 B メッキ膜を各温度に加熱した透過電顕像および電子線回折図形である。加熱条件はいずれも DSC による熱分析実験と同様である。熱処理前のメッキしたままの組織 (Photo.1(a)) は粒状として見られるが、電子線回折図形は 2 本のブロードな回折環を現わしている。しかし、X 線回折 (Fig.1) では内側のブロードな回折環も (111) Ni および (200) Ni の回折線として分離しており、このメッキ膜は結晶質であることを前述した。このメッキ膜を 523 K に加熱しても電顕像ではほとんど変化ない。しかし電子線回折図形では (220) Ni と (311) Ni 回折線は完全に分離し、さらに [100] 晶帯の回折斑点も現われている。この方位配列はメッキを行なった時にランダムな方位で析出した Ni 粒子の一部に素地金属の結晶学的方位の影響を受けて方位配列をとっていたものもあり⁽⁷⁾、それらが熱処理によって凝集粗大化し、X 線回折図形に現われたものである。次に 583 K まで加熱すると (Photo.1(c)) 一部に白っぽいコントラストを示す領域 (A) で示すが現われる。この領域の制限視野回折像は Ni の回折環および回折斑点の他に多くの Ni_3B 結晶の回折斑点が解析できる。しかし (B) の領域にはまだ拡張しておらず、回折図形も Ni の回折環および回折斑点のみが解析された。従ってこの温度で新たに析出した白っぽいコントラ

Photo.1 Microstructure of the Ni-5.2 at%B aged at various temperatures.
(a) as-deposited, (b) 523 K, (c) 583 K, (d) 608 K, (e) 673 K and (f) 873 K.

トで観察される領域は内部に Ni の結晶粒を存在させる Ni_3B 結晶である。また、この Ni_3B 結晶が拡張していない領域 (B) は微細な Ni 粒子の集合体となっている。608 K まで加熱した組織 (Photo.1(d)) では Ni_3B 結晶の存在する領域がメッキ膜全面に広がり新たな粒状組織を示している。電子線回折図形はブロード性を失い Ni の回折環および回折斑点の他に Ni_3B の回折斑点から成っている。さらに DSC 曲線の第三ピークを越えた 673 K まで加熱すると (Photo.1(e)) 明視野像中で観察される結晶粒子はより粗大化し、回折図形は Ni_3B による回折斑点および回折斑点の連続した Ni の回折環が観察される。前述した如くこの温度での反応は核生成を伴う Ni 結晶の生成である。873 K 以上の加熱 (Photo.1(f)) においては大きな組織変化はなく、ただ結晶粒の粗大化があるのみである。従ってこの組織が D-1 浴から得られたメッキ膜の熱処理による安定組織であるといえる。これらのモザイク状結晶は Ni 結晶と Ni_3B 結晶から成っている。

次に D-12 浴から得た B 濃度の最も高い非晶質状メッキ膜の熱処理による組織変化を **Photo.2(a)~(f)** に示す。メッキしたままの組織 (Photo.2(a)) は粒状性はなく均質な状態で観察される。電子線回折図形もブロードな 2 本の回折環が現われている。この状態は 523 K に加熱 (Photo.2(b)) してもほとんど変化していない。しかし、573 K の加熱では (Photo.2(c)) メッキ膜中に多くの放射状コントラストを持つ結晶が析出する。析出分布はメッキ膜中で均一である。この結晶は電子線回折図形の解析から、 Ni_3B 結晶であり、また一つの放射状結晶は単結晶であることがわかった。析出方位もメッキ膜の厚さ方向には無関係でランダムであった。**Photo.3(a)~(c)** は一つの Ni_3B 結晶の形態を示す写真である。Photo.3(a) は明視野像であり、(b) は Ni_3B による回折斑点から得た暗視野像である。 Ni_3B 結晶のマトリックス部分が明るく輝き、結晶の周囲では全く輝く部分はない。また Photo.3(c) は Ni の回折環の一部から得た暗視野像であり、Ni 結晶粒がメッキ膜全体に

Photo.2 Microstructure of the Ni-16.2at%B amorphous-like alloy film aged at various temperatures. (a) as-deposited, (b) 523 K, (c) 573 K, (d) 598 K, (e) 673 K and (f) 873 K.

均一に分散しているのがわかる。この輝く Ni 結晶粒は Ni_3B 結晶粒内にも分散している。これは Ni_3B 結晶が析出する前に存在していた Ni 粒子(メッキしたままの状態ですでに存在していた微細 Ni 粒子が低温時効で成長したもの)が新たに析出した Ni_3B 結晶の成長時に結晶内部にとり込まれていったものと考えられる。DSC 曲線の第二ピークを越した 598 K まで加熱(Photo.2(d))すると, Ni_3B 結晶はメッキ膜全体に拡張し, 回折図形はほとんどが Ni_3B 結晶からの回折斑点となった。しかし弱い Ni の回折環も存在している。この B 混入量の最も多い非晶質状メッキ膜の DSC 曲線では第三発熱ピークは弱い, このピークを越した 673 K まで加熱(Photo.2(e))しても組織的にはほとんど変化しない。さらに 873 K まで加熱(Photo.2(f))すると,

Ni_3B 結晶は放射状の形態を消失させ, より安定な粒状となり, 成長粗大化する。この形態は Photo.1(f) と全く同様の組織である。しかし Ni 結晶と Ni_3B 結晶との量の比は Photo.1(f) の場合とは異なると考えられる。なお NaBH_4 を還元剤とした無電解メッキによる均質非晶質 Ni-B 合金では熱処理を行なうと, 第二発熱ピークで Ni_3B 結晶が析出するが, この結晶内には Ni の結晶は存在しておらず, Ni_3B 単相であることを報告した⁽⁴⁾。しかし, その Ni_3B の結晶内部には Ni 原子を過飽和に固溶しており, さらに高温または長時間熱処理によって Ni_3B 結晶粒内に Ni 結晶を析出させる形態変化を経て最終的には本実験の場合と同様な粒状結晶の集合体としてのモザイク状安定組織となった。この組織はいわゆる Ni と Ni_3B 結晶との共晶組織である。

Photo.3 Bright field image (a) and dark field images obtained from the diffraction spot of Ni_3B crystal (b) and from diffraction rings of Ni crystals (c) for Ni-B amorphous-like alloy aged at 573 K.

2. 磁気的性質

Fig.4に6種のメッキ浴から得たメッキ膜の混入B量と、液体窒素温度における飽和磁化(M_s)との関係を示した。B含有量が0at%の場合の M_s 値は純Niの値である。5at%Bまでは M_s のBによる減少はきわめて少なく、8.5at%以上のB混入で M_s 値は急激に低下し、16.2at%Bを含む非晶質状メッキ膜では $12.7 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m} \cdot \text{kg}^{-1}$ となり、純Niの値の約 $\frac{1}{4}$ まで減少した。また図中には前報⁽²⁾で報告した非晶質Ni-B合金(18.4at%B)の M_s 値

Fig.4 Relation between boron content and saturation magnetization at 77 K (○) in the deposited alloy films and saturation magnetization of amorphous Ni-18.4at%B alloy film deposited from the electroless plating bath contained NaBH_4 as reducing agent (×).

も参考に示した。

Fig.5にD-12浴から得た非晶質状Ni-B合金膜と、これまでに報告した非晶質Ni-B合金膜の磁化温度曲線⁽²⁾を示した。測定する際は試料を窒素ガス雰囲気中で、いったん液体窒素温度(77 K)に冷却し、次に加熱しながら660 Kまで測定した。外部磁場は $40 \times 10^5 \text{ A/m}$ である。R 400浴から得た均質非晶質メッキ膜では顕著な下に凸な曲線を現わしている。一方D-12浴から得た非晶質状メッキ膜は77 Kから480 K付近まで下に凸な傾向をもつ曲線に変化している。しかし約500 K付近および590 K付近で磁化が急激に増加している。この温度について前述した如く、前者はメッキしたままの状態ですでに存在していたわずかな極微細なNi結晶粒の成長粗大化によるものであり、後者は Ni_3B 結晶の析出によるものである。 Ni_3B 結晶自身も弱い強磁性体である⁽⁶⁾。**Fig.6**はD-12浴から得た非晶

Fig.5 Magnetization vs temperature curves of amorphous (R 400) and amorphous-like (D-12) Ni-B alloy films.

質合金の室温および液体窒素温度における M-H 曲線である。いずれも明らかな強磁性体特有のヒステリシスを有し、外部磁場約 2.4×10^5 A/m で飽和している。このようにこの非晶質 Ni-B メッキ膜の磁化の温度曲線は強磁性体よりもむしろ常磁性体のものに類似しているが、M-H 曲線が各温度で強磁性体特有のヒステリシスを有し、また飽和現象を示すことから常磁性体とは考えられない。Berrade ら⁽⁸⁾はメッキ法で得た非晶質 Ni-P 合金の磁化温度曲線が下に凸となったと報告しているが、このメッキ膜は Ni 濃度の高い相が存在する不均一な組織であったと報告している。また Takahashi ら⁽⁹⁾は液体急冷法で得た Ni-18.5 at%B 非晶質合金は 4.2 K から約 100 K まで下に凸となり、それ以降直線的に低下したと報告している。しかし、M-H 曲線が飽和せず、常磁性的であり、また 30 μm 程度の Ni+Ni₃B 結晶を分散させた組織を示している。いずれも組織的には不均質非晶質で、本実験で用いた非晶質 Ni-B 合金メッキ膜に類似している。しかし著者らの研究⁽²⁾では不均質メッキ膜ではあまり下に凸とはならず、むしろ均質非晶合金でより下に凸となった。一方、無電解メッキ法で得た非晶質 Ni-P⁽¹⁰⁾および Co-P 合金⁽¹¹⁾の磁化温度曲線はいずれも上に凸なブリルアン関数にほぼあてはまる曲線であると報告されている。

Fig.6 M-H hysteresis curves of the deposited Ni-B amorphous-like alloy film at room temperature (a) and at 77 K (b).

次に、B濃度を異にする各種メッキ膜の磁化温度曲線を磁化および温度とも規格化して Fig.7 に示す。また Fig.7 にはこれまでに報告した均質非晶質 Ni-B 合金膜(R-400)⁽²⁾の特性についても同時に示した。規格化に際して縦軸の規準値は、測定した液体窒素温度までの磁化温度曲線を絶対零度まで外挿し、その時の磁化の値をとった。また横軸は Fig.5 の如く M_s 値が零となる温度を規準とした。この温度はいずれの試料とも Ni₃B の結晶化温度(後述す

る)を越えており、Fig.7 に示す如く高温側で不連続な曲線となった。R-400 の曲線は結晶化前の温度を規準点としているため、不連続点はない。Fig.7 から明らかなことは低B濃度メッキ膜は上に凸な曲線として現われているが、B濃度の上昇とともに下に凸な傾向を示す。しかし D-12 浴からの非晶質状メッキ膜は R-400 浴から得たメッキ膜ほど下に凸とはなっていない。これは前報⁽⁴⁾で報告した如く D-12 浴からのメッキ膜は均質な非晶質ではなく微細 Ni 結晶がわずかに共存しているためと考えられる。

以上の如く本実験で得た非晶質状 Ni-B 合金も磁化温度特性が下に凸となる傾向を有しており、前報⁽²⁾の実験結果と合わせ考え、磁化の温度特性が下に凸となる特性はメッキ浴の差異にかかわらず、無電解メッキ法によって得られる Ni-B 非晶質合金の特性であるといえる。しかし下に凸となる本質的な理由については未だ明らかではない。

Fig.7 Reduced magnetization vs reduced temperature curves of various Ni-B alloy films. A dotted line is for amorphous Ni-18.4at%B alloy film deposited from the electrolytic plating bath contained NaBH₄ as reducing agent.

III. 結 論

ジメチルアミンボランを還元剤とした無電解メッキ法によって微細結晶粒の集合体としてのメッキ膜から非晶質状メッキ膜へ連続的に構造を変化させる各種 Ni-B 合金膜を得、熱処理による結晶化過程および磁気的性質について検討した。得られた結果は次の如くである。ただし、最も B 濃度の高い(16.2 at%)のメッキ膜もわずかに極微細な Ni 結晶を含む不均質非晶質(非晶質状)メッキ膜であった。

(1) B濃度の変化に伴い構造を連続的に変化したメッキ膜の熱処理による組織変化は、いずれも次の過程を過て安定相に至った。すなわち約 523 K までの加熱で微細な Ni 結晶粒がわずかに成長する。次に 583 K で Ni₃B が結晶化し、放射状に成長する。この際すでに存在していた微細 Ni 結晶を粒内に包含させながら成長する。このような Ni₃B 結晶がメッキ膜全体をおおった後 623 K の加熱によ

って粒界および粒内に固溶していた Ni 原子は核生成を伴って結晶化する。さらに高温に加熱すると、 Ni_3B および Ni の結晶は粒状となり放射状の形態を消失させる。いずれのメッキ膜も最終安定組織は粒状の Ni および Ni_3B 結晶の集合体になる。

(2) 本実験で得た非晶質状メッキ膜は常温および 77 K においても磁化のヒステリシスを示し、強磁性体であった。この合金の 77 K における飽和磁化は純 Ni の約 $\frac{1}{4}$ である。

(3) 77 K における飽和磁化はメッキ膜中の B 量増加とともに連続的に低下する。

(4) 磁化の温度物性はメッキ膜中の B 濃度の増加とともにブリルアン関数に乗る上に凸な曲線から次第に直線化し、非晶質状メッキ膜では下に凸となった。この下に凸となる性質は無電解 Ni-B 合金膜の特性であることがわかった。

文 献

- (1) 渡辺 徹, 田辺良美: 金属表面技術, **25**(1974), 87.
渡辺 徹, 田辺良美: 日本金属学会誌, **39**(1975), 831.
- (2) 渡辺 徹, 田辺良美, 今村修武: 日本金属学会誌, **42**(1978), 562.
- (3) M. Lelental: J. Electrochem. Soc., **120**(1973), 1650.
二瓶公志, 逢坂哲弥, 沢井秀夫: 電気化学, **44**(1976), 402.
二瓶公志, 逢坂哲弥, 沢井秀夫: 電気化学, **44**(1976), 656.
- (4) 須田英男, 見崎吉成, 渡辺 徹, 田辺良美: 日本金属学会誌, **45**(1981), 5.
- (5) 増井寛二, 立原三樹, 山田敏夫, 辻本得蔵: 日本金属学会誌, **44**(1980), 124.
- (6) K. M. Gorbunova, M. V. Ivanov and V. P. Moiseev: J. Electrochem. Soc., **120**(1973), 613.
- (7) 渡辺 徹, 田辺良美: 金属表面技術, **25**(1974), 36.
- (8) A. Berrade, M. F. Lapierre, B. Loegel, P. Panissod and C. Robert: J. Phys. F., **8**(1978), 845.
- (9) M. Takahashi, C. O. Kim, M. Koshimura and T. Suzuki: Japan J. Appl. Phys., **17**(1978), 741.
- (10) A. W. Simpson and D. R. Branbly: Phys. Status Solidi, **49**(b) (1972), 685.
- (11) D. Pan and D. Turnbull: J. Appl. Phys., **45**(1974), 1406.