各種陽極による 電解コバルト—リンメッキ皮膜の性状について†

神戸徳蔵*・三谷裕康**・庄司啓一郎**

Studies on Properties of Electrolytic Co-P Deposits for Several Kinds of Anodes Phase Change in Electrolytic Co-P Deposits during Heat Treatment (Part 2)

Tokuzo KANBE*, Hiroyasu MITANI** and Keiichiro SHOJI**

In the previous paper, the authors reported the phase changes in electrolytic Co-P deposits of high phosphor content during heat treatment.¹⁾

This paper reports the changes in electrolytic Co-P deposits of low phosphor content and the following results were obtained.

- 1) The change in hardness of these deposits during heat treatment showed a similar behavior to that of the deposits of high phosphor content.
- 2) Electrolytic Co-P deposits were composed of hexagonal (α -) cobalt and face centred cubic (β -) cobalt, and they exhibited stronger orientation, particularly in α -Co (100) plane.
- 3) Judging from the X-ray diffraction pattern, it was confirmed that heat-treated electrolytic Co-P deposits had longer space distance than the deposits of no treatment.

1. 緒 言

著者は、すでにリン濃度の高い電解コバルト—リンメッキ皮膜の熱処理による相変化について報告した¹⁾。

今回は、リン濃度の低い電解浴を用いて、陽極を不溶解性(炭素)極、可溶性(コバルト、電解法によるコバルト—リン、粉末や金法によるコバルト—リン)極の2種類の極に変化させて得られる電解析出皮膜の性状および熱処理によるカタサ変化を、X線的に検討を試みた。

2. 試料および実験方法

電解コバルト—リンメッキ皮膜のカタサおよびリン含有量は、浴組成によって影響されるので、本研究においては、第1表に示す²⁾亜リン酸濃度の低い電解浴を使用した。

浴の調整は、水 1 l を加熱しながら塩化コバルト、塩基性炭酸コバルト、亜リン酸、リン酸を順次溶解させ、浴温を 75°C で 1 h 電解析出を行なった。

電解に使用した陽極は、陰極の 1.5 倍以上の表面積を有するものを用い、不溶解性炭素極については炭素板を

使用し、可溶性極については、下記に示すような方法にて作成した極を使用した。

①コバルト極；ショットコバルトを熱間圧延した後、600°C で 3 h 熱処理したものを用いた。

②電解コバルト—リン極；本誌 18 巻 4 号発表の浴¹⁾にて銅板上に析出させたものを用いた。

③粉末や金法によるコバルト—リン極；平均粒度 1 μ のコバルトと赤リン微粉末 (11.5%) を共晶配合³⁾にして 2 t/cm² の圧力で圧粉体を作り、390°C で焼結 (390°C より急激な発熱があり、試料温度 1020°C まで達した) した後、600°C で 3 h 熱処理を施したものを使用した。

メッキ皮膜中の組成は、リン含有量をモリブデン酸アンモニウム法 (JIS-D 1214) にて定量分析し、残分をコバルトとした。

第 1 表 電解コバルト—リンメッキ浴の組成と電解条件

成分および条件	重 量
塩 化 コ バ ル ト	210 g
塩 基 性 炭 酸 コ バ ル ト	33 〃
亜 リ ン 酸	2 〃
リ ン 酸 (Sg 1.7)	40 cc
水	1000 〃
pH	0.8±0.2
浴 温	75.±2°C
電 流 密 度	10A/dm ²

† 電解コバルト—リンメッキ皮膜の熱処理による相変化 (第 2 報)

* 工業技術院産業工学試験所 (東京都大田区下丸子)
Industrial Arts Institute

** 大阪大学工学部冶金学教室 (大阪市都島区東野田)
Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Osaka Univ.

カタサ測定は、軟鋼板上に1h電解析出させたものを昇降速度200°C/hにて真空中(10^{-2} mmHg)で所定の温度に1h保持後徐冷し、熱処理後の常温カタサをマイクロビカースカタサ計(荷重100g)で測定した。

X線回折は、カタサ測定と同一試料を用い、コバルトターゲット、鉄フィルターで熱処理前と熱処理後の変化を比較検討した(Sf 2, Multiplier 1, Time constant 1 Goniometerの送り速度1°/min, 25 kV, 10 mA)。

3. 実験結果

3-1 メッキ皮膜の組成と形状

第1表に示す電解浴にて得られたメッキ皮膜は、第2表に示すような組成と形状を有しており、メッキ皮膜に与える陽極の影響は、陽極よりリンを補うことのできる、電解コバルト—リン極および粉末ヤ金法によるコバルト—リン極はリンを補うことのできない炭素極およびコバルト極よりリン含有量が多いことが認められた。

形状については、第2表に示すように、炭素極使用のメッキ皮膜は、電解析出粒子が荒く、無光沢である。つぎに粒子の荒いのは、粉末ヤ金法によるコバルト—リン極使用のもので、形状は半光沢であった。形状の良好な状態を示したのは、コバルト極使用のもと、電解コバルト—リン極使用のもので、いずれも優れた光沢を示した。

陰極電流効率は、いずれも90%前後で、リン濃度の高いコバルト—リンメッキ皮膜の電解析出時のように、陰極よりの盛んな水素発生が見られなかった。

3-2 熱処理温度によるカタサ変化

電解コバルト—リンメッキ皮膜を、真空中にて熱処理を施し、その常温カタサを測定した結果を第1図に示す。いずれの電極を使用して得られたメッキ皮膜も、

第1図 熱処理温度とカタサ変化

第2表 メッキ皮膜組成と形状

陽極の種類	電流効率	コバルト	リン	形状
	%	%	%	
炭素	94.0	98.97	1.03	無光沢
コバルト(99.9%)	89.4	99.0	1.00	光沢
電解Co-P(10%)	89.4	98.23	1.77	光沢
粉末ヤ金Co-P(7%)	89.7	98.35	1.65	半光沢

380°C付近にカタサの最大点が存在し、この温度におけるカタサは、すでに報告した¹⁾リン濃度の高いメッキ皮膜におけるカタサより低いことが認められた。

電解析出時におけるカタサは、可溶性極使用の場合は不溶性極使用の場合よりも高いカタサを示した。

3-3 加熱温度による相変化

電解極のX線回折図形とカタサ測定に使用したのと同試料のX線回折図形を、第2図、第3図-(a), (b), (c), (d)に示す。

第2図は、電解に使用した陽極のX線回折図形で、ショットコバルト極は、チュー密六方晶の α -Coと面心立方晶の β -Coとの2相より成っている。

次に電解コバルト—リン極については、本誌18巻4号に報告したメッキ皮膜¹⁾と同様に、 β -Co(111)を中心とするdiffuseな回折線が得られた。

粉末ヤ金法によるコバルト—リン極については、熱処理温度600°C, 1050°Cともに β -Co(111), α -Co(101)と一面心斜方晶 Co_2P (211, 021)の回折線が現われている。

第3図-(a)は、炭素極を使用して得られたメッキ皮膜の熱処理温度の相違による回折線の変化を示したものである。

無処理のものは、48.7°付近の α -Co(100), α -Co(101)

第2図 各種電極のX線回折図形

が強く、 β -Co(111)は弱く、熱処理温度の上昇に伴ない β -Co(111)、 β -Co(200)の回折線が成長していることが分かる。

第3図-(b)は、ショットコバルト極を使用したメッキ皮膜の熱処理温度の相違によるX線回折図形である。

無処理のものは、 α -Co(100)に非常に強い回折線が現われており、このメッキ皮膜は、 α -Co(100)方向に配向していることが分かる。熱処理温度が上昇するにつれて、 α -Co(100)と α -Co(101)は弱くなり、熱処理温度が500°C以上では、 α -Coから β -Coへの変態³⁾⁴⁾が起こ

り、 α -Coの回折線が弱くなって β -Coの回折線が強くなることが認められた。

第3図-(c)は、電解コバルトーリン極使用のメッキ皮膜の熱処理温度の相違によるX線回折図形を示した。

無処理のものは、第3図-(b)同様、 α -Co(100)に配向を示している。熱処理温度500°Cでは、 β -Co(111)が成長して α -Coの回折線が弱くなり、さらに600°Cでは α -Co回折線が弱くなって、 Co_2P (211)の成長が認められる。

第3図-(d)は、粉末ヤ金法によるコバルトーリン極を使用したメッキ皮膜の、熱処理温度の相違によるX線回折図形である。

(a) 炭素極使用のメッキ皮膜のX線回折図形

(c) 電解コバルトーリン極使用のメッキ皮膜のX線回折図形

(b) ショットコバルト極使用のメッキ皮膜のX線回折図形

(d) 粉末ヤ金法によるコバルトーリン極使用のメッキ皮膜のX線回折図形

(a) 炭素極使用のメッキ皮膜の熱処理温度と面間隔 (Å) の関係

(b) コバルト極使用のメッキ皮膜の熱処理温度と面間隔 (Å) の関係

(c) 電解コバルト—リン極使用のメッキ皮膜の熱処理温度と面間隔 (Å) の関係

無処理のものについては、すでに述べた回折図形と同様に α -Co と β -Co の 2 相から成り、熱処理温度 400°C では変化が認められない。しかし 500°C になると、 β -Co の回折線が成長し、600°C 以上では特に、 α -Co の回折線が弱くなり、 Co_3P (211) が認められた。

4. 考 察

すでに報告したリン濃度の高い電解コバルト—リンメッキ皮膜は、X 線的には diffuse な回折線しか得られず、熱処理による回折線のズレについて報告することができなかったが、今回実験を行なったリン濃度の低い電解コバルト—リンメッキ皮膜は、第 3 図-(a), (b), (c), (d) に示すように明瞭な回折線をうることができたので、熱処理を施すことにより、おのおのの結晶面の面間隔のズレを X 線的に検討することが可能となった。

その結果を第 4 図-(a), (b), (c), (d) に示す。比較のために用いたコバルト粉末と赤リン微粉の混合圧粉体 (5t/cm² の加圧で 3 mm×10 mm×30 mm) を、水素気流中で熱処理して用いた。すなわち先に記したメッキ皮膜の真空熱処理を水素気流に置換え、他は同一条件とした。水素圧 3.0 kg/cm² で水素ガスを電気炉に流入し、流出口は開放状態とした。その結果を第 5 図-(a), (b) に示した。なお第 5 図-(b) は、水素気流中で行なった熱処理後、拡散(浸入)したと思われる水素を除去するため、真空中 (10⁻² mmHg) で加熱 (加熱温度 400°C, 1 h) 処理した。

リン濃度の低い電解コバルト—リンメッキ皮膜は、第 4 図-(a), (b), (c), (d) に示すように、いずれの陽極を使用したものも無処理のものは面間隔が小さく、これを熱処理すると、いずれの結晶面についても面間隔が大きい

第 4 図

(d) 粉末コバルト—リン極使用のメッキ皮膜の熱処理温度と面間隔 (Å) の関係

方向にわずかにずれることが分かった。

金属中にリンが固溶した場合の格子常数のズレに関する研究については、銅中にリンが固溶した場合の格子常数のズレについての報告⁵⁾と、鉄 (α -Fe) 中にリンが固溶した場合⁶⁾がある。

銅—リン系は、銅およびリンの原子半径は 1.28Å⁷⁾でほぼ同一であるが、リンが固溶することにより、格子常数の大きい方向にズレを生じている。

鉄 (α -Fe)—リン系では、 α -Fe およびリンの原子半径は、銅およびリン同様にほぼ同一であるが、 α -Fe 中にリンが固溶することにより、格子常数の小さい方向にズレを生じており、銅—リン系の場合とまったく逆の結果が示されている。

コバルト—リン系については、リンの固溶度が非常に小さく³⁾比較に値する文献は見当らず、コバルト—リン

混合圧粉体の熱処理および急冷によるデータ第5図-(a), (b)より比較検討しながら、考察を試みた。

コバルト-リン混合圧粉体の無処理の(リンをまったく固溶していない)ものは、熱処理および急冷(水焼入れ)により多少リンを固溶していると思われるものに比較して面間隔が小さく、これを熱処理することにより、面間隔が大きい方向にわずかにずれることが分かった。以上の結果から、コバルト中にリンが固溶すると、 α -Co および β -Co の原子半径 $1.25 \text{ \AA}^{78)}$ にリン $1.28 \text{ \AA}^{79)}$ が置換型固溶をするため格子常数が大きくなり、その結果面間隔が大きい方向にずれたものと考えられる。

よって、第4図-(a), (b), (c), (d)に示すリン濃度の低い電解コバルト-リンメッキ皮膜についても、熱処理を施すことにより面間隔が大きい方向にずれるため、メッキ皮膜中のリンは、コバルト中にミクロな状態で分布して、加熱より化合物を形成するものと考えられる。

4. 結 言

リン濃度の低い電解コバルト-リンメッキ皮膜は、すでに報告したリン濃度の高い電解コバルト-リンメッキ皮膜と同様に、熱処理温度 380°C 付近にカタサの最大点が存在した。

X線回折図形からは、いずれの陽極を使用したものも α -Co (100) に配向しており、これを熱処理すると、いずれのものも結晶の面間隔が大きい方向にわずかにズレを生じた。なお、固溶については、磁氣的に検討をこころみる予定である。(1967. 8. 11 受理)

〔昭和42年5月18日、金属表面技術協会第35回学術講演

第 5 図

大会 (東京・科学技術館) にて発表]

文 献

- (1) 神戸, 根本, 三谷, 庄司, 本誌, **18**, 142 (1967)
- (2) A. Brenner, D. E. Couch & E. K. Williams, J. Research N.B.S., **44**, 109 (1950)
- (3) M. Hansen, Constitution of Binary Alloys (2nd Ed.) 488 (1958)
- (4) 橋本, 日本金属学会誌, **2**, 67 (1938)
- (5) W.B. Pearson "A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals" p. 594, p. 602 Pergamon Press, London (1958)
- (6) V. N. Svechnikov, V. M. Pan, and A. K. Shurin, Fiz. Metal i Metalloved 6, 1958, 662; Phys. Metals Metallog, 6 (4), 80 (1958)
- (7) R. P. Elliot, Constitution of Binary Alloys, 1st ed., p. 874, McGraw-Hill Book Co., New York (1965)
- (8) W.B. Pearson, A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals, p. 124, Pergamon Press, London (1958)