電析法による非晶質 Fe-Ni-P合金の作製

李 明*, 小 若 正 倫*

Preparation of Amorphous Fe-Ni-P Alloys by Electrodeposition

Ming LI* and Masamichi KOWAKA*

Amorphous Fe-Ni-P alloys were prepared by electrodeposition from a 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid bath. The effects of bath composition on alloy composition and on the range of alloys obtainable in amorphous form were investigated. Because of the surface active property of 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid, the surface of the deposited alloy was smooth and bright, and the critical concentration of phosphorus in alloys in amorphous form was relatively low. The critical P concentration was also lowered from 7.6% by weight to some 5% when the iron content of the deposit was increased to 60% by weight.

Key Words : Electrodeposition, Fe-Cr-Ni-P Alloys, Amorphous

1. 緒 言

非晶質 Ni-P合金めっき膜は塩酸中で優れた耐食性を示し¹⁾, また良好な耐摩耗性²⁾や, 被覆下地の疲労強度を向上させる³⁾などの特性を有し, 古く⁴⁾から良く研究され, 応用されてきた。しかし非晶質 Fe-P及び Fe-Ni-P合金めっきに関する研究報告は極めて少ない。奈賀ら⁵⁾は液体急冷法によって作製した Fe-Ni-C非晶質合金が不動態化できず, また化学反応活性のために腐食速度が純鉄より大きくなることを示している。これが Fe-P非晶質合金めっきに関する研究が少ない理由と思われる。しかし, Fe-Ni合金めっき膜は高い平滑性と硬さを有し, また Niめっき膜に匹敵する耐食性を示すことが分かっており, 光沢 Niめっきの代替として応用されている⁶⁾。一方, Fe-Ni合金系, 特にパーマロイがコンピュータの記憶素子や, 磁気ヘッド材料などの軟磁性材料として使われていることは広く知られている。また高保磁力を有する Co-Ni-P非晶質めっき膜はコンピュータの外部記憶装置用のめっきディスクとして利用されているが, そのめっき浴中には, 鉄イオンが100ppm程度存在すれば Co-Ni-P皮膜の保磁力は急激に低下することが報告されている⁷⁾。換言すれば, Fe-Ni-P非晶質合金めっき膜中低保磁力(軟磁気特性)を有するかもしれない。すなわち Fe-Ni合金中に Pを加えれば, めっき膜は非晶質化し, 耐食性と機械的性質の両方を向上させるばかりではなく, 磁気特性を変更することも可能であると考えられる。これが本研究で Fe-Ni-P非晶質合金めっき膜の作製について検討する理由である。

従来, クエン酸や酒石酸を含む酸性浴が Fe-Ni 及び

Fe-Ni-P合金めっきに用いられている⁸⁾が, Fe-Ni合金陽極による溶液組成の制御が難しく, また二価鉄イオンの酸化が避け難い。しかしアルカリ性浴の場合には不溶性陽極が使用でき, 三価鉄イオンから直接電析し, かつ皮膜の非晶質化が容易である。また Fe-Niめっきではめっき浴中の錯化剤によって得られた皮膜の構造, 光沢性, 非晶質化の条件などが異なる。たとえば, 界面活性を有する錯化剤の使用はめっき膜の結晶を微細化し, 皮膜の光沢性と非晶質化条件を改善するようになる。

本報告では, 1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸(以後 HEDPと称する)を錯化剤とするアルカリ性浴での Fe-Ni-P合金めっきを試み, 皮膜の作製条件と非晶質化の範囲を明らかにした。

2. 実験方法

用いた電解浴組成は $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を 10~40g/L, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 20~40g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を 2~25g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を 80g/L, HEDP を 40~60g/L 添加したものである。いずれの試薬も一級試薬をイオン交換水に溶解してめっき浴を調整した。KOH を浴に加えて所定の pH 値に調節した。電解条件は, 浴温度は 30~80℃ で, カソード電流密度を 2~30A/dm², そして浴 pH を 4~9 の範囲で変化させた。また必要に応じて浴中の塩化第一鉄と次亜リン酸ナトリウムの代わりに塩化第二鉄と亜リン酸を用い, 皮膜組成に及ぼすそれらの影響について調べた。陰極試料として厚さ 0.2mm, 直径 25mm の円形銅板を脱脂, 酸洗して用いた。また白金被覆チタン網を不溶性陽極として使用した。電解槽を恒温槽中に設置し, 定電流法でめっきをおこなった。種々の電解条件で得られた合金膜の構造を X 線回折 (CuK α) 法によって検討し, その内ブロードな回折図形の得られるものを非晶質構造と判定した。合金膜の組

* 上村工業(株)中央研究所 (〒573 大阪府枚方市出口1-5-1)
Central Res. Lab., C. Uyemura & Co., Ltd. (5-1, Deguchi
1-chome, Hirakata-shi, Osaka 573)

Fig. 1 Effect of the HEDP concentration on the surface brightness of alloy deposits.

成は原子吸光法と蛍光X線分析法を併用して分析した。皮膜の表面光沢度は日本電色工業(株)製装置を用いて評価した。

3. 実験結果と考察

3.1 皮膜の光沢性

図1に皮膜の表面光沢度に及ぼすHEDP添加量の影響を示す。この実験での電流密度は 10 A/dm^2 で $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が 10 g/L 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{O}_7\text{H}_5$ が 80 g/L であり、pHを8に固定し、HEDPの濃度のみを変化させた。その結果、図1からHEDP含有量の増加につれて皮膜の表面光沢性が著しく向上することが分かる。

HEDPの性質はピロリン酸と類似するが、高温、高pH浴中で安定であり、分解しない。また有機ホスホン酸のHEDPは分子の中に $-\text{CH}_3$ を含み、多少の界面吸着特性を持っている⁹⁾。従って、浴中のHEDP濃度が増加すれば、陰極表面上に $-\text{CH}_3$ が吸着し、電析物の平滑度が良くなり、結晶粒子が微細化し、皮膜の表面光沢性を向上させると考えられる。

本実験でHEDPの添加しない浴は、二価金属イオンとHEDPとの形成した錯体が結合しやすい⁹⁾から、電解とともに沈殿が生じる。その防止のため、浴中に第二錯化剤としてクエン酸を添加しなければならない。更に、その錯体と浴pHを安定にするために、 K_2CO_3 (pH = 7~9 場合) も添加した。

3.2 合金膜組成におよぼす電解浴組成の影響

図2に示すように、Niの共析にとって NH_4^+ の存在は重要である。もし NH_4^+ がなければ、電流効率は低くなるとともに、皮膜の光沢性も悪くなる。浴pHが高い場合、HEDPによって形成されたNi錯体の安定性が悪く、そのため電析し難くなるが、 NH_4^+ が存在すると NH_4^+ のサイズが小さいため、 Ni^{2+} は放電しやすいアンミン混合体を形成し¹⁰⁾、皮膜中のNi含有量が増加する

Fig. 2 Effect of the NH_4^+ concentration on the nickel content in deposited alloy and the current efficiency ($\zeta = \zeta_{\text{Fe}} + \zeta_{\text{Ni}}$).

Fig. 3 Effect of the concentrations of sodium hypophosphite (1) and phosphorus acid (2) in the bath on the phosphorus content in deposited alloy.

と思われる。従って、本めっき浴では NH_4^+ の添加が必要である。図2に示す結果から浴中の NH_4^+ 濃度が 0.4 mol/L 以上になれば、皮膜組成はほぼ一定になる。この結果から浴中のクエン酸の代わりに、クエン酸水素二アンモニウムを用いることにした。

図3は合金中のP含有量に及ぼす浴中の次亜リン酸ナトリウム及び亜リン酸濃度の影響を示す。亜リン酸は酸性浴 (pH = 2~4) 中で使用される¹⁰⁾が、図3に示すように、アルカリ性 (pH = 7~10) 浴の場合、亜リン酸の還元性が次亜リン酸塩より低下し、皮膜中にPが入り難く、 $1 \text{ wt\%}$ 以下に限る。そのためアルカリ性浴ではリンの合金化剤として次亜リン酸塩を選んだ。

本実験の場合、不溶性陽極である白金被覆チタン網を用いたので、電解に伴って浴中の Fe^{2+} が酸化し、皮膜組成に影響を及ぼす恐れがある。従って、 Fe^{2+} および Fe^{3+} を含む浴から得られた合金の組成に対する次亜リン酸塩濃度の影響を調べた。その結果を図4(a), (b)に

示す。この実験での電解条件と浴組成は図3と同じであるが、(a)は Fe^{2+} であり、(b)は Fe^{3+} のものである。これらの両方の浴から得られた皮膜の組成の差はあまり大きくない。実は、不溶性陽極を使用する場合、浴中の Fe^{2+} は不溶性陽極の表面で酸化し、 Fe^{3+} は陰極の表面で一部分は Fe^{2+} に還元し、電解するとともに、浴中の Fe^{2+} と Fe^{3+} 濃度の比は一定になる。但し、 Fe^{3+} を用いる時、還元性的な次亜リン酸塩の消費量を増加させるので、前者を用いる方が良好であろう。

3. 3 皮膜組成に及ぼす電解条件の影響

図5(a), (b)および(c)はそれぞれ陰極電流密度、浴温度および浴pHの皮膜組成に及ぼす影響を示す。2~7 A/dm^2 の範囲では電流密度の増加とともに、皮膜中のFe含有量が上昇し、またP含有量が低下するが、7 A/dm^2 以上になると、皮膜組成はほぼ安定する(図5(a)参照)。

図5(b), (c)に示すように、浴温度30~80℃、浴pH 4~9の広い範囲に渡り、皮膜組成はほとんど変化しない。また目視による皮膜の表面光沢性も保持されていた。しかし低pH浴の場合は、浴が沈殿する恐れがある⁹⁾のでpHは7.5~8.5である方が望ましい。

3. 4 皮膜の非晶質化条件

3. 4. 1 非晶質化と浴組成の関係

図6に浴中の金属イオンの総量及び鉄イオンの含有率 $[\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})]$ と合金皮膜の非晶質化の関係を示す。

Fig. 4 Effect of the sodium hypophosphite concentration on the alloy composition deposited from the ferric and the ferrous baths.

その他のめっき条件は陰極電流密度は $10 \text{ A}/\text{dm}^2$ 、浴温度は 40°C で、浴 pH は 8、浴中の次亜リン酸ナトリウム濃度は $10 \text{ g}/\text{L}$ である。浴中の金属イオン総量が増加するとともに、浴中の P 含有率が低下するため、皮膜中の P 含有量が減少し、皮膜は非晶質構造から結晶質構造に変化する。また浴中の Fe イオンの総含有率を 25 wt% より高くすれば、非晶質化の範囲は狭くなる。これは浴中の Fe イオン総含有率が高い場合、浴中の金属総濃度の増加に伴って、皮膜中の P 含有量がより速く減少するからである。従って非晶質合金を得るためには次亜リン酸ナトリウム濃度が $10 \text{ g}/\text{L}$ と一定の場合には、浴中の金属イオン総濃度を $20 \text{ g}/\text{L}$ 以下に抑えることが好ましい。

3. 4. 2 非晶質化と皮膜組成の関係

皮膜の合金組成は膜の構造を変化させる重要因子である。他の多くの因子は合金組成に影響するが、膜構造の

Fig. 5 Effect of the operating conditions on the alloy composition (a) cathodic current density, (b) temperature, and (c) pH.

Fig. 6 Relationship between the alloy structure and the bath composition.

Fig. 7 X-ray diffraction (Cu · Kα) patterns of Fe-Ni-P alloy deposits containing different amount of phosphorus.

変化に対しては間接的な影響である。ここでは非晶質化と皮膜組成の関係を中心に検討した。

図7に合金の構造に及ぼす皮膜中のP含有量を示す。24wt%Fe合金膜でP含有量を5.6wt%以上にすればX線回折像はブロードな図形となり、非晶質構造に向かうことを示す。この含有量はこれまでに報告されてきたNi-P合金めっき膜の非晶質化条件(8~10wt%)¹¹⁾より低い。このことは次の二つの原因によると思われる。すなわち、

- (1) HEDPは界面活性を有し、それらの結晶粒子微細化への役割があるので、皮膜が非晶質化しやすくなる。
- (2) Fe-Ni合金の場合はいずれのめっき条件で得られたものも結晶質構造であるにもかかわらず、鉄とニッケルの原子サイズの差、及びアルカリ性浴で鉄イオンの電析難易などの影響因子が存在するので、合金元素を増した三元合金めっきのみ、鉄により非晶質化が促進される。

この理由で、まず、同様の浴組成と電解条件で作製したNi-P合金膜の構造を調べた、その結果を図8に示す。

Fig. 8 X-ray diffraction (Cu · Kα) patterns of Ni-P alloy deposits containing different amount of phosphorus.

Fig. 9 X-ray diffraction (Cu · Kα) patterns of Fe-Ni-P alloy deposits containing different amount of iron.

この図からNi-P合金膜は非晶質化に必要なP含有量がだいたい7.6wt%で、Fe-Ni-P合金より2wt%高く、文献¹²⁾と比べ、まだ低い。

図9にFe-Ni-P合金膜の非晶質化に及ぼす皮膜中のFe含有量の影響を示す。図に示しているように、皮膜中のP含有量が一定の時Fe含有量が増加すると、Fe-Ni-P合金皮膜は非晶質化しやすくなる。

このように、Fe-Ni-P合金の場合、皮膜の非晶質化に必要なP含有量が減少することはHEDPの結晶微細化への促進とFeの合金化の二つの役割からであることが分かる。

更に、以上の結果並びにHEDP浴で得られた種々の組成のFe-Ni-P合金膜のX線回折図形から、合金組成と皮膜の非晶質条件との関係を図10にまとめて示す。この図から、アルカリ性HEDP浴で作製したFe-Ni-P合金膜は4~12wt%P、0~60wt%Feの範囲で非晶質構造を取ることが分かる。

Fig. 10 Relationship between the alloy structure and the composition.

4. 結 果

電析法により、HEDPのアルカリ性浴からの Fe-Ni-P非晶質合金膜の作製を検討した結果、次のことが明らかとなった。

- (1) 電析法により、HEDPのアルカリ性浴を用いて、広い範囲の電解条件下で良好な光沢性、均一性を有する Fe-Ni-P非晶質合金膜が作製できる。
- (2) 通常の鉄及び鉄合金めっきでは浴中の第二鉄が皮膜の光沢性及び組成に著しく影響するが、HEDP浴の場合、第一鉄浴と第二鉄浴のいずれでも得られた皮膜の光

沢性と組成はほぼ類似する。

(3) 実験した浴組成と電析条件の範囲で、浴中の金属イオン総量が 20g/L以内で非晶質皮膜を作製することができる。

(4) HEDPは表面活性があるので、結晶を微細化させ、皮膜の非晶質化に必要な P含有量が少し低下する。または皮膜の Fe含有量が 60wt%以下では、Fe-Ni-P合金膜の非晶質化の P限界含有量も 7.6wt%から 5 wt%程度まで減少する。

(1992-12-16 受理)

文 献

- 1) 増井寛二, 山田敏夫, 久松敬弘; 金属表面技術, 32, 410 (1981)
- 2) 田中道夫; 金属材料, 16, 58 (1976)
- 3) 泉 久司, 砂田久吉, 近藤幸夫, 山崎 徹; 日本金属学会誌, 44, 829 (1980)
- 4) A. Brenner, D. E. Couch and E. K. Williams; *Plating*, 37, 36 (1950)
- 5) 奈賀正明, 橋本功二, 増本 健; 日本金属学会誌, 38, 835 (1974)
- 6) 古川直治, 林 忠夫; 金属表面技術, 37, 67 (1986)
- 7) 菅沼葉二, 後藤文男, 逢坂哲彌; 金属表面技術, 34, 254 (1983)
- 8) 高 娟, 沼田博雄, 大野 淑, 春山志郎; 表面技術, 40, 431 (1989)
- 9) 方 景礼; 多元絡合物電鍍, p.273 (国防工業出版社, 1983)
- 10) 高 学鋒, 傅 燕雲, 小若正倫; 表面技術, 43, 160 (1992)
- 11) 増井寛二, 立原三樹, 山田敏夫; 日本金属学会誌, 44, 124 (1980)