

論文

電析 Ni-W 合金めっき膜の微細構造と磁気特性

伊藤 清*¹⁾ 王 峰*²⁾ 渡辺 徹*³⁾

Microstructure and magnetic properties of Ni-W alloy films formed using electrodeposition

Kiyoshi ITOH, Feng WANG and Tohru WATANABE

Abstract The electrodeposited Ni-W alloy films were obtained from Nickel Sulfate baths containing Na_2WO_4 . The crystallographic structure and magnetic properties of electrodeposited Ni-W alloy films were studied by using XRD, SEM and Vibrating Sample Magnetometer.

The X-ray diffraction patterns of Ni-W alloy films with various W contents gradually changed from sharp peaks to broad peaks with increasing W contents in electrodeposited films.

HRTEM observation revealed that the crystallographic structure of electrodeposited Ni-W alloy film with 24.4at%W content was crystalline and its crystal size was about 5nm. Otherwise, there was no crystalline structure of Ni-W alloy film with 27.7at%W content.

Therefore, it can be concluded that the microcrystalline phase existed up to 26at%W in electrodeposited Ni-W alloy film and the amorphous phase existed from 26at%W to 35at%W.

Films at low W contents had magnetic properties and films at high W contents had no magnetic properties.

Keywords Nickel-Tungsten, Electrodeposition, Amorphous, Microstructure, Magnetism

1. はじめに

Ni-W合金めっき膜は耐食性、耐磨耗性および耐酸性に優れており、また、高硬度であるので、表面保護膜として広く使用されている。この論文においては、機能性材料として磁性と非磁性を交互に層状した高感度磁気センサーや、筐体の磁気シールド、非磁性の下地めっき膜の作成を行うためNi-W合金めっき膜の作成条件と微細構造、磁性との関係を求めた。一般にNi-W合金めっき膜はW濃度の高い領域においてはアモルファスであると言われている¹⁾。しかし、その解析はX線回折のみによるものであり、NiとWの組成比ははっきりしない。そこで、高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)を用いて原子の配列を観察し、結晶相とアモルファス相との境界組成を決定した。また、膜の磁気特性を測定し、膜の作成条件、めっき膜の微細構造との関係を考察した。

2. 実験方法

電析Ni-Wめっきは表1に示す浴組成と電析条件で行った。浴のpHはアンモニア水溶液を加えて6.0に調整した。陰極(基板)は2mm×2mm×35μm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50mm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。

めっき膜中のNiとWの組成比は走査型電子顕微鏡(JEM-6100)に装着したEDS分析(JEM-2001)により行った。めっき膜の構造解析はX線回折装置(MX Labo2)によった。X線の線源はCu-Kα線を用い、35kV、20mAで行った。組織観察にはHRTEM(JEM-2000FE)を用い、その薄膜試料の作製はジェットポリッシング装置(JET-N)を用いた。めっき膜の磁性は振動試料型磁力計(VSM-5-18 auto)を用いた。

表1 電析Ni-Wの浴組成と電析条件

浴組成		電析条件	
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	(0.32-x)mol/L	温度	70℃
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	x mol/L	電流密度	250~1500 A/m ²
クエン酸	0.32 mol/L	電析時間	30分
		攪拌	有
		基板	銅箔

3. 結果および考察

3.1 めっき膜の状態図と熱平衡状態図の関係

3.1.1 めっき膜の組成

NiとWの組成を種々変えた浴から得られる電析Ni-W合金めっき膜中のW濃度を図1に示す。この時の電流密度は1500A/m²である。浴中W濃度の増加とともに膜中

*¹⁾ 城南地域中小企業振興センター(現電子技術グループ) *²⁾ 信州大学 *³⁾ 東京都立大学

のW濃度は増加した。さらに、浴中のNiとW濃度の組成を一定にし、電流密度を250~1500 A/m²と変化させた時の膜中W濃度を図2に示す。電流密度の上昇とともに膜中のW濃度は高まるが、750A/m²でピークを示し、その後低下している。これらの方法により、W濃度が3.7~35.1at%の皮膜を得ることができた。

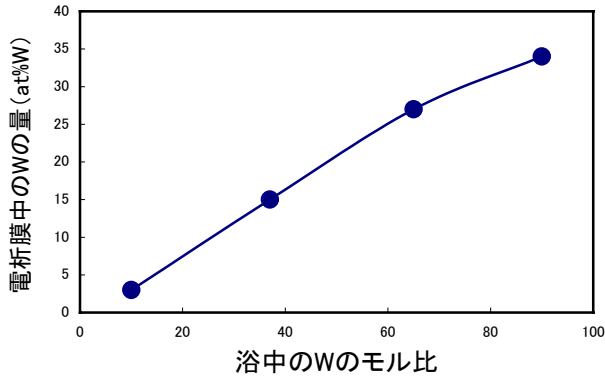


図1 浴中のW比と電析膜中のW量との関係

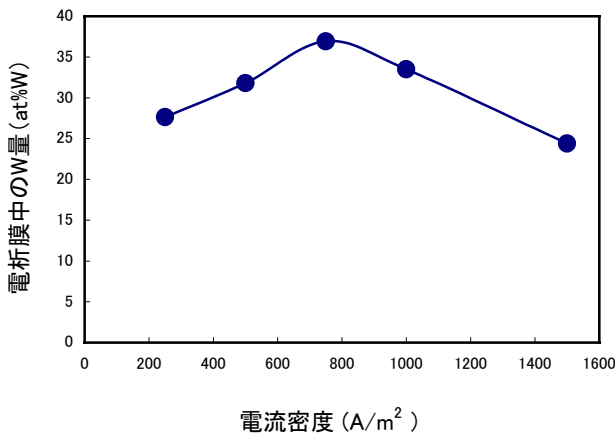


図2 電流密度と電析膜中のW量との関係

3.1.2 膜中W濃度変化によるX線回折図形の変化

W濃度が5.8~35.1 at%の皮膜のX線回折図形を図3に示す。12.5at%W、14.9at%Wおよび19.7 at%Wのものは、かなりシャープな{111}Ni回折ピークを示し、Niの結晶質のめっき膜であると判断できる。また、それよりW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¹⁾と同様にW濃度の上昇とともにNiの結晶は微細化し、アモルファスに至ることが分かる。しかし、どの組成までが結晶質の膜で、どの組成から完全なアモルファス(微結晶の存在しない膜)となったかは、これらのX線回折図形からは判断できない。

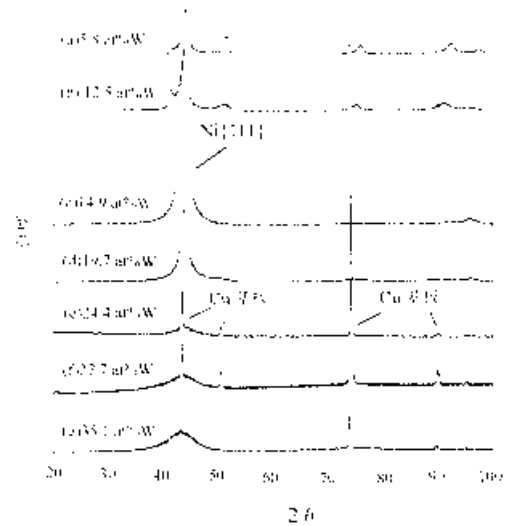


図3 W濃度の変化による電析Ni-W合金めっき膜のX線回折パターンの変化

ところで、図3に示したX線回折図形におけるNiの{111}面の回折ピークは、膜中のW濃度の上昇とともに、JCPDSカード²⁾にあるNiのものより、低角度側、すなわち、面間隔が広がる方向にシフトしている。これを結晶の最近接原子間距離として計算し図に示すと、図4のようになる。しかるにNiは面心立方格子(fcc)でありWは体心立方格子(bcc)であるためそれぞれの面間隔として比較することはできない。そこでfccのNiとbccのWの最近接原子間距離を比較した。すなわち、fccのNiにおいては<110>方向の原子間距離を図3から計算し、bccのWにおいては<111>方向の原子間距離を示した。この図から、W濃度の増加とともにNi結晶における最近接原子間距離は直線的に大きくなり、W(bcc)の最近接原子間距離の値に向かっている。そのため、この合金めっき膜はfccであるNiの結晶にW原子が置換して固溶した置換型固溶体であると考えられる。しかし、熱平衡状

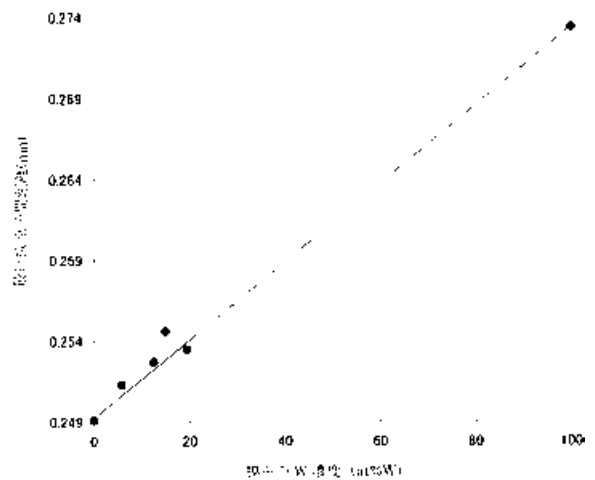


図4 電析Ni-W合金めっき膜におけるW濃度と最近接原子間距離の関係

態図³⁾(図 5(a))から分かるように、高温 (1495°C) では Ni 結晶中に W を 17.5at%まで固溶させることができるが、常温では 12.5at%までしか固溶することはできない。そのため、12.5at%から 19.7at%までの電析膜の結晶は W の過飽和固溶体 (準安定相) であると考えられる。

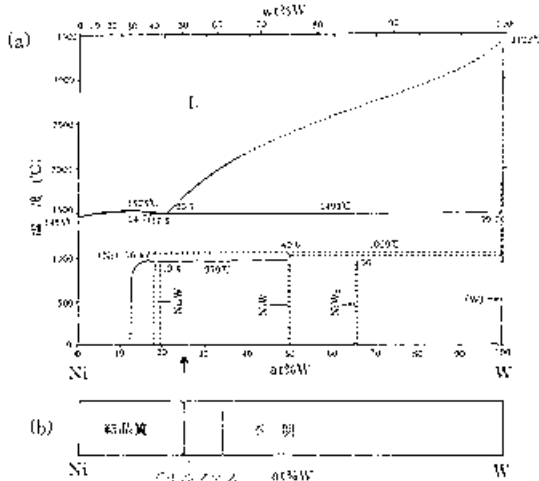
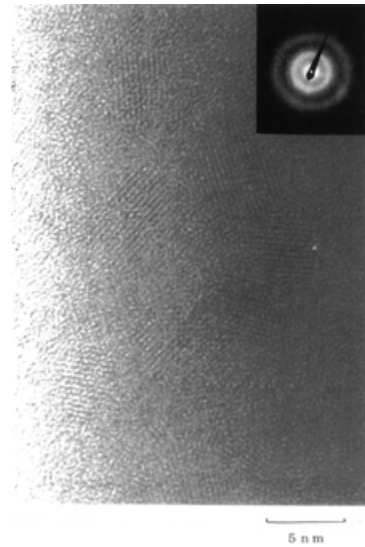


図 5 Ni-W 熱平衡状態図(a)と電析 Ni-W 合金めっき膜の相図(b)との関係

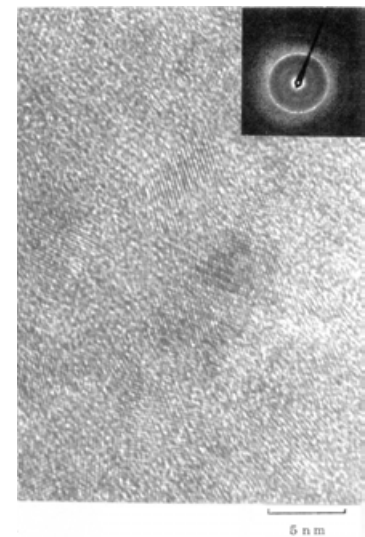
3.1.3 高分解能 TEM 観察とめっき膜の状態図

W 濃度が 12.5~24.4 at%の膜を高分解能 TEM により観察した結果を図 6(a)~(d)に示す。(a)は 12.5 at%W のめっき膜で、X 線回折図形 (図 3(b)) ではかなりシャープな回折図形を示すものである。図 6(a)の写真では、全面的に格子像が見られる。従って、このめっき膜は W を固溶した Ni の結晶質のめっき膜であると考えられる。(b) および(c)は、それぞれ 14.9 および 19.7at%W のめっき膜で、X 線回折図形 (図 3(c), (d)) ではいずれもシャープ

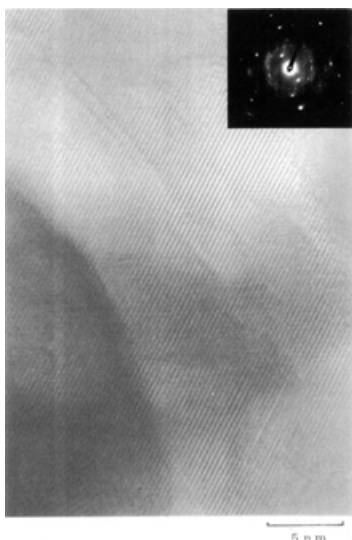
な回折図形を示している。図 6(b)および(c)の高分解能 TEM では、やはり全面的に格子像が見られ、結晶粒径と



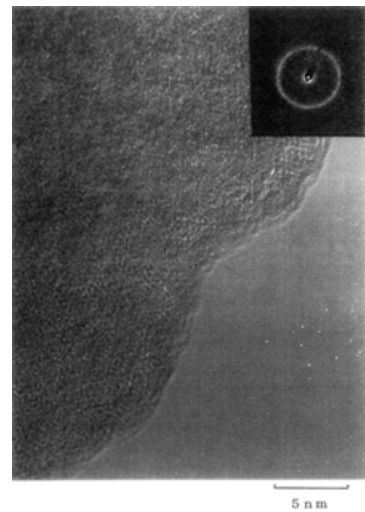
(b) 14.9 at%W



(c) 19.7 at%W



(a) 12.5 at%W



(d) 24.4 at%W

図 6 高分解能 TEM を用いた電析 Ni-W 合金めっき膜の格子像

しては5~10 nm および4~6nm の大きさであった。これは、X線回折図形の結果とほぼ一致する。(d)は24.4 at%W のもので、X線回折図形(図3(e))ではほぼNi{111}の位置のブロードな回折以外は見られない。しかし、図6(d)では格子縞が見られる領域があり、その大きさは約5 nm以下である。この格子縞の面間隔は約0.2 nmでNiの{111}面に対応している。また、27.7 at%Wの膜を高分解能TEMで観察した結果、格子縞はこの膜では全く見られなかった。

以上の実験から、W濃度が24.4at%と27.7 at%の間、すなわち約26at%Wを境界として、それ未満のW濃度のものは結晶質で、それ以上のW濃度のものはアモルファスであったと言える。そこで、この結果を図5のNi-W熱平衡状態図(a)に照合させて(b)に相図として示す。この相図に約26at%未満のめっき膜は結晶質であり、それ以上ではアモルファスであることを示した。

3.2 めっき膜の磁性

電析Ni-W合金めっき膜において、W濃度を変化させ磁性を測定した。これらの結果から、各種W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、図7~9に示す。

電析Ni-W合金めっき膜においては、W濃度が15at%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。一方、15at%W未満においては、磁性を生じている。

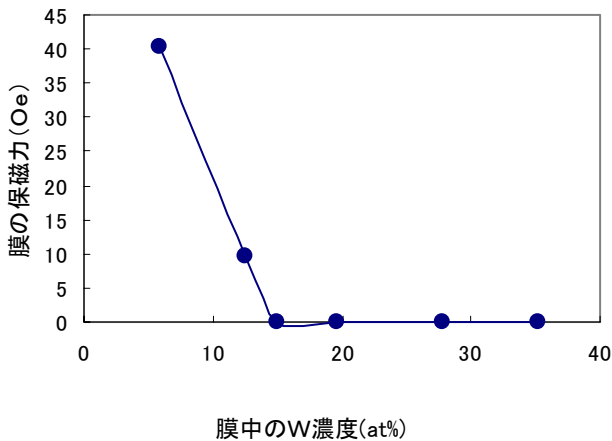


図7 電析Ni-W合金めっき膜の磁気特性(保磁力)

以上の磁性の測定結果と3.1で得られた電析Ni-W合金めっきの相図(図5(b))を照らし合わせると、アモルファス領域のW濃度以上においては磁性が無くなっていると言える。

4. まとめ

電析Ni-W合金めっき膜について、浴組成や電流密度を変化させることによってW濃度が3.7~35.1 at%のNi-W合金めっき膜を得ることができた。これらのめっき膜のX線回折を行ったところ、電析条件によらず低W濃

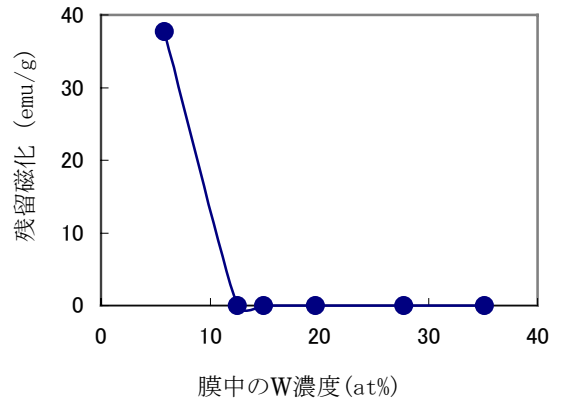


図8 電析Ni-W合金めっき膜のW濃度と残留磁化の関係

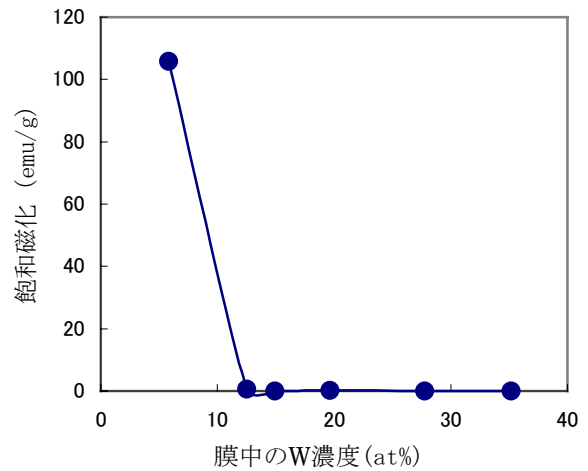


図9 電析Ni-W合金めっき膜のW濃度と飽和磁化の関係度のめっき膜ではシャープな回折となり、W濃度の上昇とともにブロードな回折を示した。また、これらの膜の微細構造をX線回折、および高分解能TEMにより格子像を観察比較し、その構造変化について検討を行った。その結果、電析Ni-W合金めっき膜は、低W濃度側で結晶質、高W濃度側でアモルファス構造をとり、その結晶質とアモルファスの境界組成は約26 at%Wであると判定した。

一方、電析Ni-W合金めっき膜において磁性を測定したところ、W濃度が15at%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。15at%W未満の皮膜においては、磁性を示した。このことより、アモルファス領域のW濃度以上において磁性が無くなっていると言えた。

参考文献

- 1) I. Bakony, A. Cziraki, I. Nagy, and M. Mossoz: Metallkunde 7, H.7, 425-432 (1986).
- 2) JCPDS Card:No4-0850.
- 3) T. B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd edition, Vol.2, 2882-2883 (1990).

(原稿受付 平成15年7月31日)