 研 究

無電解 Ni-P メッキ皮膜の熱処理による相変化

三谷 裕 康*・庄司啓一郎*・神戸 徳 蔵**

Phase Changes in Electroless Ni-P Deposits during Heat Treatment

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

It is well known that the hardness of electroless Ni-P deposit remarkably increases after heating at about 400°C. However, the knowledge of the above mechanism has scarcely been reported.

In these experiments, the metallographical phase changes of electroless Ni-P deposit were investigated by thermal and crystallographical analyses in comparison with the corresponding changes of Ni-P powder compacts.

The results obtained were as follows:

- (1) In the curves for thermal analysis of electroless Ni-P deposit and Ni-P compact, endothermic and exothermic changes could be observed.
 - (2) Judging from the X-ray diffraction patterns for both electroless Ni-P deposit and powder compact, it was possible to confirm that nickel phosphide had been formed at the temperature of the exothermic change. It could be explained that the exothermic changes would be attributed to the heat of formation of nickel phosphide.
- Consequently, it was concluded that the Ni-P deposit would be the mixture of Ni and P, and the remarkable increase of hardness would be due to the formation of nickel phosphide.
- (3) It was considered that the endothermic changes would be the heat of vaporization of yellow phosphorus in Ni-P deposit or the heat of sublimation of red phosphorus in Ni-P powder compact.

1. 結 言

無電解ニッケルメッキ皮膜は、ニッケル中にリンを含含有するものであり、熱処理によりきわめて高いカタサがえられる。

無電解ニッケルメッキ皮膜の構造と性質については、2, 3 の研究があり¹⁾²⁾、筆者の一人も加熱時のカタサの変化についてすでに報告したが³⁾、無電解ニッケルメッキ還元析出時におけるリン分布状態が不明なため、熱処理による状態変化を追求することが不可能であった。

本研究では、ニッケル—リン混合粉末圧粉体の焼結時における現象と対比して、熱分析およびX線解析により、無電解ニッケルメッキ皮膜の熱処理による硬化現象の本質を解明せんとした。

2. 試料および実験方法

無電解ニッケルメッキ還元析出には、1 mm×10 mm×20 mm の軟鋼板を用い、メッキ浴の組成は第1表に示す。

浴の調整は、水 1 l を加熱しながら、NiCl₂・6H₂O、Na₃C₆H₅O₇・2H₂O、NaC₂H₃O₂・3H₂O を順次溶解させ、浴温を 40°C に上げてさらに NaH₂PO₂・H₂O を加え、完全に溶解させたのち、同温度にて 1 h 静置後、浴温を 80°C に上げ、NaH₂PO₂・H₂O によるニッケルの還元析出を

第1表 浴 組 成

NiCl ₂ ・6H ₂ O	30 g/l
NaH ₂ PO ₂ ・H ₂ O	10 "
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ・2H ₂ O	15 "
NaC ₂ H ₃ O ₂ ・3H ₂ O	5 "
pH	4.2 ~ 5.4
浴 温	80 ± 3°C

* 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.

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

2 h 継続した。

カタサ測定については、素地の影響を受けないように、皮膜の厚さが 8μ 以上³⁾ のものを試料とし、各温度に 10 min 保持後、徐冷してマイクロビッカースカタサ計 (荷重 100 g) で測定した。

示差熱分析試料は、0.3 g のカーボニル鉄粉 (平均粒度 3μ) を核として、上記とまったく同様条件の 2 h 還元析出を行なった後、空気にふれないように少量 (約 $\frac{1}{10}$ 量) の液を残し、浴温が低下しないように 80°C の新しい浴を加え、繰返し 2 h 還元析出をして、合計 100 h で 35 g をえた。この還元析出物を -100 メッソに粉碎後、 5 t/cm^2 の加圧で $3\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ の圧粉体を作成した。なお圧粉体の組成は、リン 8.56%, 鉄 0.86%, 残ニッケルであった。

比較実験に使用したニッケル-リン混合粉末圧粉体は、カーボニルニッケル粉末 (平均粒度 3μ) と赤リン微粉末を所定の割合に混合して、上記と同様の条件で圧粉体を作成した。示差熱分析における加熱速度は、水素気流中で 10°C/min であり、中性体として、上記と同じ大きさのカーボニルニッケル粉末圧粉体を用いた。

X線解析には、試料を微粉末にして Cu target を使用することにより、Geigerflex で粉末回折図形を求めた。

3. 実験結果

3-1 熱処理によるカタサの変化

無電解ニッケルメッキ皮膜を、水素気流中、窒素気流中、真空中にて熱処理後常温カタサを測定した。その結果を第1図に示す。ただし、メッキ浴中ですでに 80°C に加熱されているので、熱処理温度は 80°C 以上にした。雰囲気のかんにかかわらず、いずれも 200°C 付近と 400°C に2つのカタサの極大点が認められた。なお、水

素気流中で、 $300\sim 500^\circ\text{C}$ の熱処理を施こしたものは、窒素気流中、真空中のものより高い値を示した。

3-2 加熱中の熱的变化

無電解ニッケルメッキ粉末圧粉体を水素気流中で加熱しながら、示差熱分析を行なった結果を第2図に示す。まず吸熱が 230°C にはじまり、 280°C から発熱に転じ、 315°C を極大点とする。

つぎに、カーボニルニッケルと 6~9% 赤リンとの混合粉末圧粉体を水素気流中で示差熱分析を行なった結果が、第3図に示されている。無電解ニッケルメッキ粉末圧粉体と同様に、吸熱と発熱とが連なっているけれど、それぞれ温度は第2図の場合より約 80°C 高くなっている。吸熱量は、赤リンの含有量 (6~9%) に関係なくほぼ一致する。しかるに発熱量は、赤リンの含有量が増加するに従って増大する。赤リン 9% 以上のものについて、 400°C における発熱上昇温度の変化を示したのが第4図である。赤リン含有量 9~14% の範囲では、発熱上昇温度がほぼ一定となり、それ以上の赤リン含有量では、しだいに増加する。

前述のように、第2図の無電解ニッケルメッキ粉末圧粉体は、一般にリン 8% 前後を含有するものであり、第3図中この組成に近いものは、赤リン 8% を含有する混合粉末圧粉体である。両者の発熱量は、第2図および第3図に示すように、きわめてよく一致することが分る。加熱中に現われる混合粉末圧粉体の発熱は、ニッケルと赤リンの合成によるニッケルリン化合物の生成熱によるものと考えられるので、ほぼ同量の発熱を示す無電解ニッケルメッキ粉末圧粉体についても、同じよう加熱中に現われる発熱は、ニッケルとリンの合成によるニッケルリン化合物の生成熱と予想される。つぎに、これを確認するためにX線解析実験をこころみた。

第1図 熱処理の相違によるカタサの変化

第2図 無電解ニッケルメッキ粉末圧粉体の示差熱分析

第3図 ニッケル-リン混合粉末圧粉体の示差熱分析

第4図 ニッケル-リン混合粉末圧粉体の 400°C における発熱による温度上昇

3-3 加熱温度による相変化

第5図 (a), (b) および (c) は、無電解ニッケルメッキ粉末圧粉体の熱処理による変化を示すものである。(a) は、熱処理を施さないままのものであり、(b) は、吸熱完了温度 275°C より徐冷したものである。(c) は、発熱完了温度 350°C より徐冷したものを示した。

これらの回折図形より、加熱にともなう相変化を推定することが可能となる。すなわち、(a) の回折線は、Ni (111) をピークとする大きな山形の曲線を示し、還元析出時の複雑なる内部応力により、回折線が不鮮明になったものと思われる。

(b) は Ni 線のほかに、面間隔 $d=2.1759$ と 1.9609 に回折線のピークを示し、これらのピークを計算すると、それぞれ Ni_3P (Unit Cell は体心立方晶) の (321) と (411) に相当することが分った⁴⁾。(c) は、上記 Ni_3P の回折線の二つのピークが成長しているにすぎない。

第6図 (a), (b), (c) および (d) は、92% カーボニルニッケルと 8% 赤リンの混合粉末圧粉体の焼結による相変化を、X線回折図形で示したものである。

(a) は圧粉直後のもの、(b) は吸熱完了温度 350°C より徐冷したものであり、(c) は、発熱完了温度 420°C より徐冷したものである。なお (d) は (c) のものを 850°C (Ni_3P -Ni 共晶点は 880°C) で 3 h 熱処理後徐冷したものを示す。

この回折図形より、焼結にともなう相変化を推定することが可能となる。すなわち (a) では、ニッケル線の二つのピークのほかに、 $2\theta = 28^\circ \sim 35^\circ$ までをピークとする山形の赤リンの回折線が存在する。(b) では、二つのニ

第5図 無電解ニッケルメッキ粉末の熱処理による X線回折図形変化 (8.5% P)

ッケル線と二つの Ni_3P 線のほかに、 $d = 2.2378$ および 1.8697 に回折線があり、それぞれ Ni_2P (111) および Ni_7P_3 (332) に相当することが分った⁵⁾。(c) では、 Ni_2P 線と Ni_7P_3 線の成長が著しい。(d) では、 Ni_2P 線、 Ni_7P_3 線が消えて Ni_3P 線が成長する。

4. 考 察

無電解ニッケルメッキ皮膜の熱処理による硬化現象に関して、皮膜はそれ自体非晶質 (あるいは準安定) の状態にあり、熱処理により結晶化 (あるいは安定化) に移行する時に硬化するという説がある¹⁾。しかるに、皮膜はリンを過飽和に固溶した単相の微結晶質であり、加熱により Ni_3P を析出して硬化するという、析出硬化説が最近発表された²⁾。

前者の非晶質説で、結晶化により安定な状態になる時に硬化すると考えるのは矛盾であり、安定化する時に逆に軟化する場合が多い。したがって、硬化の本質の説明とはなりえない。後者の析出硬化説では、リンがニッケル中に過飽和に固溶されていると解釈しているのであるが、金相学的には固体ニッケル中にリンの固溶度がなく⁶⁾、いかに過飽和であっても、数%のリンがニッケル中に固溶される可能性はありえない。また、熱処理による硬化が析出によるものであるならば、相変態による潜熱はき

わめて徐々に放出されるものであり、われわれの熱分析実験に示されるごとき、迅速にして巨大なる発熱を示すものではない。

ニッケルとリンの混合圧粉体と無電解ニッケルメッキ皮膜の発熱量の一致から、この発熱は当然ニッケルリン化合物の合成による生成エンタルピーと解するのが妥当と考える。粉末や金学的にこのような合成反応が常に起こりうるものではなく、異種の固体粉末がいかに微細に混りあっても、第一に化合物の生成エンタルピーが大きいこと、第二に粒子と粒子との反応を容易にするような界面における相変化が必要であることが、最近確認された⁷⁾。

第一の条件として、ニッケルリン化合物は、第2表に示すごとく⁸⁾、生成エンタルピーが比較的に大である。

また第二の条件として、リンは容易に気化し、ニッケル粒子への反応が容易となり、二つの条件を満足する。以上のごとくニッケルリン化合物の生成を肯定するならば、リンは当然単体として無電解ニッケルメッキ皮膜中に混在すべきものであり、熱処理により、はじめてニッケルリン化合物が合成されたものと解せざるをえない。

無電解ニッケルメッキ皮膜粉末圧粉体、およびカーボニルニッケルと赤リンの混合粉末圧粉体に関する熱処理前のX線回折図形によると、無電解ニッケルメッキ皮膜

第2表 ニッケルリン化合物の生成エンタルピー

化学記号	$-\Delta H_{298} \text{kcal/atom}$
Ni_3P	13.1 ± 1.0
Ni_5P_2	14.8 ± 0.7
Ni_2P	14.7 ± 1.0
NiP_2	13.3 ± 1.0
Ni_7P_3	12.0 ± 0.75

粉末圧粉体(第5図(a))では、ニッケルの(111)をピークとする不鮮明な回折線がえられるにすぎなかったが、混合粉末圧粉体(第6図(a))では、ニッケルの(111)と(200)の二つの回折線が鮮明に現われており、図形には示さなかったが、さらに 2θ が 30° から 35° にわたってリンの回折線が不鮮明ながら認められた。

無電解ニッケルメッキ皮膜粉末圧粉体の回折線が不鮮明なのは、前述のごとく微結晶構造のためといわれているのであるが、皮膜の高いカタサより推察すると、ミクロな内部応力によるとも考えられるので、いずれとも判断しにくい。吸熱完了温度まで加熱後徐冷した回折図形は、無電解皮膜(第5図(b))および混合圧粉体(第6図

(b))ともニッケルリン化合物が生成しはじめていることを示す。

さらに発熱変化終了温度より徐冷したものについては、いずれの場合も(第5図(c)、第6図(c))ニッケルリン化合物の回折線が顕著に成長している。なお、無電解ニッケルメッキ皮膜中に形成されるリン化合物は Ni_3P であるが、混合圧粉体ではさらに Ni_2P および Ni_7P_3 が形成され、高温では Ni_3P (第6図(d))となる。以上X線解析の結果から、加熱中にニッケルリン化合物が形成されることが確認され、前述のニッケルリン化合物の生成による発熱説を支持する有力な手がかりとなる。

無電解ニッケルメッキ皮膜におけるリンの回折線が不鮮明なことより、皮膜中リンがきわめて微細に分散していると思われるので、加熱中におけるNi-P系の拡散を考慮する必要がなく、安定なリン化合物が形成されやすい。したがって、皮膜組成本来の Ni_3P が加熱中にえられ

第6図 カーボニルニッケル(8%)、赤リン混合粉末圧粉体の焼結によるX線回折図形変化

たものとする。

しかるに混合圧粉体の場合には、リン粒子が比較的に粗大であり、Ni-P 系の拡散過程において濃度傾斜が生じやすく、リン濃度の高い化合物を過渡的に形成する可能性がある。したがって、第6図

第7図 リンの蒸気圧曲線

(b) から (c) の変化に示されるごとく、 Ni_2P および Ni_3P_2 が発熱時に形成されたものとする。さらに高温になると、第6図 (d) に示すごとく、安定な Ni_3P へ移行する傾向が見られ、圧粉体本来の組成に近い化合物となる。

無電解ニッケルメッキ皮膜は最初から硬度が高く、ミクロな応力を貯えていることを既に述べたが、熱処理による硬化は、熱分析およびX線回折の結果からニッケルリン化合物の生成と対応するので、地質よりも硬いニッケルリン化合物の出現によるものと解釈する。なお、硬化(第1図)が二段になっているのは、熱分析(第2図)における二段の発熱と対応するのであるが、なぜ二段に変化するかということ、一応考察せねばならない。無電解ニッケル-リンメッキ皮膜中のリンは、次亜リン酸の水素還元によって析出したものであり、このように溶液から析出したリンは、通常黄リンと考えるのが妥当なようである⁹⁾。

まず黄リンの蒸気圧曲線を第7図⁸⁾に示す。約200°Cまで、蒸気圧の上昇はきわめて緩慢である。しかも無電解皮膜のX線解析によっても、200°Cまではニッケルリン化合物の存在を認めることができなかった。したがって、第2図に示す無電解皮膜の示差熱分析曲線における220°Cまでの上昇は、発熱によるものでなく、試料と中性体の温度差に基づくものとする。しかるに、200°C以上から黄リンの蒸気圧が急に高くなり、気化熱の発散による吸熱が認められるようになる。280.5°Cの沸点で黄リンが完全に気化すると、吸熱も停止し、気体リンが急にニッケルと反応して Ni_3P を合成する。その生成熱により、約300°Cから発熱のピークへ転じたものと解釈する。この生成反応はきわめて迅速であり、完了とともに発熱は停止する。

第3図の混合粉末圧粉体では、吸熱および発熱ピークが、ともに第2図の場合より約100°C高くなっている。圧粉体中では赤リンが混在しているのであるが、赤リンの蒸気圧曲線は不明なので、それに近い紫リンの蒸気圧曲線を黄リンに併行して第7図に示した⁸⁾。黄リンの蒸

気圧曲線とは、約150°Cの等圧温度差をもった相似形となっている。赤リンは、紫リンよりも蒸気圧が若干高いと考えられるので、黄リンとの等圧温度差150°Cよりも小さいと思う。したがって、第2図と第3図の約100°Cのズレにはほぼ対応するものと見てさしつかえない。赤リンの昇華点約400°Cに基づいて、第2図と同様の解釈が第3図にも適用できる。

無電解皮膜の400°Cにおける硬化は、上記の解釈より Ni_3P の形成によるものであるが、約200°Cから300°Cまでの軟化は、X線解析よりニッケルの結晶粒成長と内部ヒズミの軽減によるものとする。なお、200°Cまでの硬化を説明することは、本実験の範囲では不可能であるが、リン原子の移動にともなう内部ヒズミの増加に起因するものではないかと考える。

5. 結 言

無電解ニッケルメッキ皮膜を400°Cに加熱すると、常温カタサがビッカースカタサ計で1500にも達し、鋼のマルテンサイト、あるいは硬質クロムメッキ皮膜に勝るとも劣らない高い硬度がえられることは驚異に値する。

硬化の原因については、従来不明な点が多かったのであるが、粉末冶金学的な知見を対比することにより、無電解ニッケルメッキ皮膜中のリンがニッケルと遊離して混在し、熱処理中に合成された Ni_3P が硬化に寄与すると解釈したのである。示差熱分析曲線の吸熱は、Moiseevによればニッケルの磁気変態によると解釈しているが、筆者らは、むしろリンの気化説を提唱するものである。なおこの点については、電解Ni-Pメッキ皮膜を使用して続報で再検討するつもりである。

なお、リン分析にご協力いただいた大阪大学工学部西浦技官に深く感謝いたします。(1966.5.13 受理)

(本研究は昭和40年11月、金属表面技術協会第32回学術講演大会(大阪)において発表)

文 献

- (1) A.W. Goldenstein, W. Rostoker & F. Shossberger, J. Elec. Chem., **104**, 104 (1957)
- (2) A. H. Graham, R. W. Lindsay & H. J. Reed, J. Elec. Chem., **112**, 401 (1965)
- (3) 根本, 神戸, 丸谷, 本誌, **16**, 106 (1965)
- (4) V. P. Moiseev, Izv. Akad. Nauk SSSR., **26**, 386 (1962)
- (5) H. Nowotny & E. Henglein, Z. Phys. Chem., **B40**, 281 (1938)
- (6) M. Hansen, Constitution of Binary Alloys (2nd Ed.), 1027 (1958)
- (7) 三谷, 庄司, 粉体および粉末冶金, **12**, 152 (1965)
- (8) O. Kubaschewski & E. L. Evans, Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, 225 (1958)
- (9) 大橋, 無機化学全書 IV—6 リン, 丸善, 83 (1965)