セキ法では、レモン色に着色したが、皮膜には、硫化カドミウムの存在するのを認めた。

なお、末尾ではあるが、この研究を遂行するに際して、種々、御指導をいただいた、浅田太平博士に厚く御礼を申し上げる。

(1969—1—29 受理)

(昭和43年5月、本協会第37回学術講演大会および昭和43年11月、本協会第38回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 宮田, 鰐原, 電気化学, **3**, 60 (1935)
- 2) 森田, 日本特許, 245502

3) 浅田, 日本特許, 310401

4) C. Giles, H. Mehta, S. Rahman & C. Stewart, J. Appl. Chem., **9**, 457 (1959)

5) 上田, 木村, 粒子線回折, p. 12 (1950, 朝倉書店)

6) J. Edwards & F. Keller, Trans. Electrochem. Soc., **79**, 135 (1941)

7) F. Keller, M. S. Hunter & D. L. Robinson, J. Electrochem. Soc., **100**, 411 (1953)

8) 浅田, アルミニウム表面処理研究調査報告, 本誌 **16**, 1, (1967)

無電解ニッケル—ホウ素メッキ皮膜の熱処理による相変化[†]

神 戸 徳 蔵*

Phase Changes in Electroless Ni-B Deposits during Heat Treatment

Tokuzo KANBE*

The phase changes in electroless Ni-B deposits during heat treatment are reported in this paper.

The experiments were conducted by thermal and X-ray analyses in nearly the same method as in the previous reports.

The results obtained were as follows:

1) The hardness after heat treatment of electroless Ni-B deposits exhibited its maximum at about 400°C as shown in the curves.

2) Exothermic change was observed at about 270°C in the curves plotted by thermal analysis of electroless Ni-B deposits.

3) It was possible to confirm the formation of nickel boride at the temperature of exothermic change, judging from the X-ray diffraction pattern of electroless Ni-B deposits.

1. 緒 言

無電解ニッケルメッキにおいて、還元剤に次亜リン酸ナトリウムを使用する研究はすでに数多く報告されており、メッキ皮膜中に含まれるリンが 300°C 以上の温度で化合物を形成し、それが硬化に寄与すると考えられている^{1),2),3)}。

今回は近年発表⁴⁾された還元剤に水素化ホウ素ナトリウムを使用するアルカリ性無電解ニッケルメッキについて、浴温と析出量の関係、熱処理後の無電解析出皮膜の

カタサ変化、X線回折による熱処理後の構造変化、示差熱分析による熱的变化などについて検討した結果を報告する。

2. 試料および実験方法

無電解ニッケル—ホウ素メッキ皮膜の析出には、第1表に示す浴組成のニボダー浴⁴⁾を用いた。

浴の調製は純水 600 cc に塩化ニッケル、エチレンジアミン、水酸化ナトリウム、フッ化ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、塩化鉛を順次溶解させ、最後に純水を加えて全量を 1 l とした。

上記の調製浴を用い、浴量 500 cc 一定のもとにおける浴温と析出量の関係を、浴を更新した場合およびしな

[†] 無電解ニッケル—ホウ素メッキ皮膜の性状について (第1報)

* 産業工業試験所 (東京都大田区下丸子)
Industrial Arts Institute

い場合について実験した。

まず浴を更新しない場合は、50, 60, 70, 80, 90°Cに保った浴中に 30 cm² のスチールハク (厚サ約 35 μ) を 9 枚浸セキし、所定時間 (0.5, 1, 2 h) 経過後とり出して重量測定を行ない、浸セキ前後の重量差の平均から析出量を求めた。

浴更新のものについての浴量は前記同様で、新液流入量を 0.5 l/h とし、スチールハク 30 cm² のものを 9 枚浸セキして、所定時間 (0.5, 1, 2 h) 経過後その内の 3 枚ずつを取り出し重量の測定を行ない、浸セキ前後の重量差の平均から析出量を求めた。

つぎにカタサ測定に用いた試料は、素地の影響をさけるため 90°C の浴温中で軟鋼板上に厚サ 10 μ 以上の皮膜を析出させたのち、真空中 (10⁻² mmHg) および水素気流中 (流量 1 l/min) において、それぞれ所定の温度に処理したもので、このときの加熱冷却速度は 200°C/h とした。また、カタサ測定は荷重 100 g で行なった。

無電解析出皮膜の組成の検討には、スチールハクを試料とし、浴温 90°C において 1 h 浸セキ処理したものをうい、ジクロロエタン抽出光度法でホウ素量を分析したのち、その残分をニッケル量とした。

熱処理後の構造解析については、カタサ測定と同一試料を用い、X線回折法により無電解析出時および熱処理後の回折線の変化から求めた。

示差熱分析の試料には、銅板上に浴温 90°C で無電解析出させた皮膜を 10% クロム酸と 10% 硫酸を含む水溶液に浸セキし、銅板のみを溶解させたのち、その析出物を取り出して 100 メッシュ程度の粉末状としたものを 0.6 g 採取して試料とした。また、測定の際の中性体には α -Al₂O₃ を使用し、真空中 (10⁻² mmHg) で 5°C/min に昇温させながら起電力の変化を示差熱テンビンにより測定した。

3. 実験結果

3-1 浴温と析出量の関係

浴を更新しない (浴を補充しない) 場合、浴温の変化に伴う浸セキ時間と析出量の関係を第 1 図に示す。

第 1 表 浴 組 成

NiCl ₂ · 6H ₂ O	30 g
NaOH	40 〃
エチレンジアミン (Sp. gr. 0.9)	60 〃
NaF	3 〃
NaBH ₄	0.5 〃
PbCl ₂ · aq (2 g/l)	30 cc
全 量	1,000 〃

第 1 図 浴温の相違による析出量の経時変化

第 2 図 浴温の相違による析出量の経時変化

すなわち、無電解析出量は浸セキ時間、1 h 以内において浴温の上昇に比例して増加しているが、1 h 以上になると 80, 90°C の場合、水素化ホウ素ナトリウムの還元能力が低下して、単位時間当りの析出量の増加割合に減少傾向が認められた。この現象は浴温が高くなるにしたがい、水素化ホウ素ナトリウムそれ自体の分解反応が急激に起こり、ニッケルイオンを還元析出する浴の能力が低下したものと考えられる。

上記の実験結果から、水素化ホウ素ナトリウムそれ自体の分解を考慮して、浴中のニッケルイオンを還元析出させる能力を低下させないようにするには、浴の更新速度を 0.5 l/h に調整するのが適当である。そこでこの条件を考慮した場合の実験を行なった。

第 2 表 浴温とホウ素含有量の関係

浴 温 (°C)	ホウ素分析値 (%)
50 (±2)	7 ± 0.5
60 (〃)	6 ± 0.5
70 (〃)	4 ± 0.3
80 (〃)	3 ± 0.2
90 (〃)	2 ± 0.2

第3図 熱処理温度とカタサの関係

第2図はこの結果を示したものでいずれの場合も浴温の高いものは、低いものに比較して析出量が多く、また、浸セキ時間と析出量の間には一次関数的な関係が成立することを認めた。

つぎに各種浴温にて、1 h 浸セキ処理した試料のホウ素含有量の分析値を第2表に示す。

この結果において、分析値にかなりのバラツキを生じたのは浴温の誤差による影響と思われる。したがって、浴温の誤差範囲を $\pm 2^\circ\text{C}$ より少なくすれば、分析値のバラツキを小さくすることが可能であろう。

3-2 熱処理後のカタサ変化

真空中および水素気流中で熱処理をおこない、そのときのメッキ皮膜のカタサ測定結果を第3図に示した。

第3図より真空中、水素気流中ともに 400°C 付近にカタサのピークが認められた。

第4図 熱処理による構造変化

3-3 熱処理による構造変化

熱処理温度とカタサの関係に使用した試料をX線回折により構造解析したのが第4図である。

これによると、メッキのまま（無電解析出時）のものは、diffuse な回折図形を示すことが認められる。しかし、これを熱処理すると 300°C 付近まではNi (111)に相当する回折線の成長がみられ、より高温側においてNi線以外にニッケル—ホウ素の化合物と思われる回折線が見出されるようになり、この傾向は熱処理温度が高くなるほど鮮明となることが認められた。

3-4 熱的性質

無電解析出皮膜の加熱時の熱的性質を示差熱分析法により測定した。

第5図はこの結果を現わしたもので、メッキ皮膜は 270°C 付近から急激に発熱を起こすことが確認された。

以上の熱的变化と第4図のX線回折図形とを比較検討すると、ニッケル—ホウ素化合物の析出が認められた熱処理温度と一致している。

なお、 410°C 付近における発熱については、現在検討中である。

4. 考 察

無電解ニッケル—ホウ素メッキ皮膜は熱処理を施すことにより、 400°C 付近にピークを持つカタサ変化を示すことが認められた。

この硬化は第4図のX線回折図形からニッケル—ホウ素化合物の生成に起因すると思われる。そこで、ニッケ

第5図 無電解ニッケル—ホウ素メッキ皮膜の示差熱分析

第6図 ニッケル-ホウ素状態図

第7図 Ni, B 混合粉末圧粉体の焼結後のX線回折図形

ル-ホウ素化合物として予想される Ni_3B について考察を試みた。

金相学的には Ni-B 系は 第6図 に示すように固溶度は非常に小さく、ホウ素 6 Wt % 以下では Ni_3B という化合物が認められている⁵⁾。

しかしながら、X線回折図形上に Ni_3B のどのような格子面が強く現われるかについての文献が見当らず、検討方法として、 Ni_3B と非常によく似た構造を持つ Co_3B のデータ⁶⁾ をもとに、 Ni_3B の回折線が強く現われるであろう格子面の面間隔 (d) を 第3表 に示す方法にて求め、これを Ni_3B calculate として表中に示した。

第3表中に示した Ni_3B が、はたして生成するものか否かを検討するため、粉末や金法によりニッケルとホウ素を Ni_3B 組成割合に混合して 5 t/cm^2 のもてで圧粉

第3表 Co_3B と Ni_3B 構造

化合物 格子 常数	Co_3B	Ni_3B	Co_3B , Ni_3B is orthorhombic, iso-type with cementite, Fe_3C
a	4.408 Å	4.389 Å	
b	5.225 Å	5.211 Å	
c	6.629 Å	6.619 Å	

orthorhombic

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Co_3B			Ni_3B calculate
d Å	I/I ₁	hkl	d Å
2.430	20	021	2.425
2.363	40	112	2.357
2.247	20	120	2.241
2.128	50	121	2.122
2.051	70	022	2.047
2.031	70	210	2.023
1.975	100	103	1.971
1.942	70	211	1.934
1.860	60	122	1.855
1.848	50	113	1.844
1.732	60	212	1.726
1.687	30	023	1.684
1.657	20	004	1.655
1.620	70	130	1.615

第4表 Ni_3B の実測値と計算値との関係

hkl	Ni_3B calculate	Ni_3B observe
021	2.425 Å	2.424 Å
112	2.357	2.357
120	2.241	2.239
121	2.122	2.124
022	2.047	2.048
210	2.023	2.022
103	1.971	1.970
211	1.934	1.934
122	1.855	1.857
113	1.844	1.842
212	1.726	1.724
023	1.684	—
004	1.655	—
130	1.615	1.616

体を作成し、水素気流中において、 850°C —50 h 焼結した。第7図 はこのX線回折図形を示したものであり、

第5表 600°C (1h) 熱処理後のニッケル—ホウ素メッキ皮膜中に現われた Ni_3B の格子面

hk l	Ni_3B calculate	Ni_3B observe
021	2.425 Å	2.424 Å
112	2.357	2.357
120	2.241	2.243
121	2.122	2.124
022	2.047	2.048
210	2.023	2.022
103	1.971	1.970
211	1.934	1.934
122	1.855	1.854
113	1.844	1.845
212	1.726	1.727
023	1.684	1.683
004	1.655	—
130	1.615	1.616

焼結条件は上記の熱処理に伴うカタサ変化を求めた実験と同じである。

第7図より Ni_3B と思われる格子面は図中に示した通りである。この Ni_3B の実測値 (observe) と第3表に示した Ni_3B の calculate を比較すると第4表に示すようになる。

第4表から calculate と observe は小数点以下3ケタ目が多少異なる程度でほとんど一致していることを認めた。したがって、 Ni_3B についても Co_3B と同様な格子面が強い回折を示すものと判断される。

つぎに無電解ニッケル—ホウ素メッキ皮膜について粉末X線法のニッケル—ホウ素と同様な方法で比較した結果を第5表に示す。

この結果から Ni_3B の calculate と observe がそれぞれの格子面について良く一致することが認められた。

以上の結果に基づき、無電解ニッケル—ホウ素メッキ皮膜は 300°C 以上の温度で熱処理することにより Ni_3B を形成するものと思われる。また、熱処理温度 400°C 以上における軟化については、Ni および Ni_3B 結晶粒子の成長と内部ヒズミの軽減などに基づくものと考ええる。

5. 結 言

無電解ニッケルメッキに還元剤として水素化ホウ素ナトリウムを使用すると、メッキ皮膜中にニッケル以外にホウ素が含まれる。この皮膜を熱処理すると 400°C 付近にカタサのピークが現われることが認められた。

また、このメッキ皮膜は 270°C 付近から急激な発熱を伴って、 Ni_3B を形成することが認められる。

最後にこの研究に協力していただいた、新潟県工業技術センターの菊池考之氏に深く感謝します。

(1969—2—4 受理)

(昭和43年11月本協会第38回学術講演大会にて発表)

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) 三谷, 庄司, 神戸, 本誌, **17**, 379 (1966)
- 4) K. Lang, Elec. plating & Metal finishing, **3**, 86 (1966)
- 5) R. P. Elliot, Constitution of Binary alloys, p. 127 (1965)
- 6) R. Fruchart and A. Michel, Bull. Soc. chem., France, p. 422 (1959)

次 号 予 告

<研 究>

- ジンケート浴からの光沢亜鉛メッキ(第3報).....小 西 三 郎(阪府工奨)
(他2名)
- プラスチック上の電気メッキのエッチング機構に関する一考察.....本 間 英 夫(関東学院大)
(他1名)
- アミノ酸錯塩浴よりの銅メッキ.....乾 忠 孝(九州工大)
(他2名)
- ゲルマニウム—インジウム合金形P—N接合素子の
アルカリ性電解および酸性化学エッチング.....川 田 淳一郎(富士通)
- 無電解コバルト—ニッケルおよびコバルト—ニッケル—リン
合金メッキ皮膜の磁気特性.....鷹 野 修(姫路工大)
(他1名)
- 低マンガン溶着鋼の乾燥・すべり摩耗特性について.....竹 内 栄 一(都工奨)
(他1名)

<アカデミック研究会シリーズ>

(講演) 固体の表面と複合材料

(討論) 固体の表面エネルギーについて.....久 保 輝一郎(東工大)