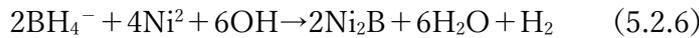


【Ni-B (B-in@処理) 無電解ニッケル-ホウ素合金メッキ】

(1) メッキ浴とホウ素の共析

テトラヒドロホウ酸ナトリウムを還元剤とするニッケル-ニッケルホウ素合金メッキは、1957～1958年にかけて Du Pont 社として Bayer 社で全く別個に研究開発が進められ、1965年に初めてニボダー法として公表された。この無電解ニッケルメッキ浴から次式にしたがってホウ素含有が6～7mass%のニッケル-ホウ素合金が析出する。このニッケル-ホウ素合金は非晶質で析出したままの状態でもかなり高い硬さ (Hv500～750) を示すことが知られており、熱処理出来ない部品に硬さあるいは耐摩耗性を付与するために使用される。大乗的な無電解ニッケルメッキ浴の組成とメッキ条件を以下の表に示す。



テトラヒドロホウ酸塩およびDMABを還元剤とする
無電解ニッケルメッキ浴の組成とメッキ条件

浴種		1	2	3	4
硫酸ニッケル	(g/L)	30	30	30	30
エチレンジアミン	(g/L)	60	—	—	—
コハク酸ナトリウム	(g/L)	—	55	—	—
マロン酸ナトリウム	(g/L)	—	—	34	—
ホウ酸	(g/L)	—	30	30	30
塩化アンモニウム	(g/L)	—	30	30	30
ロシエル塩	(g/L)	—	—	—	60
水酸化ナトリウム	(g/L)	40g/L	pH5～7	pH5～7	pH5～8
テトラヒドロホウ酸ナトリウム	(g/L)	0.6	—	—	—
ジメチルアミンボラン	(g/L)	—	3.4	3.4	3.4
浴温	(°C)	90～95	50～70	50～70	60～80

*塩化ニッケル

しかし、この無電解ニッケルメッキ浴は錯化剤として60g/Lのエチレンジアミンおよび還元剤として、0.6g/Lのテトラヒドロホウ酸ナトリウムを含み、NaOH濃度が40g/Lという強アルカリ性で90～95°Cの条件下で操作されるため、浴管理が難しく、メッキされる部品の種類もかなり限定される。Gorbunovaらは、この無電解ニッケルメッキ浴における安定剤の影響について検討し、その種類によってメッキ速度およびホウ素含有量が大きく変化することを明らかにしている。

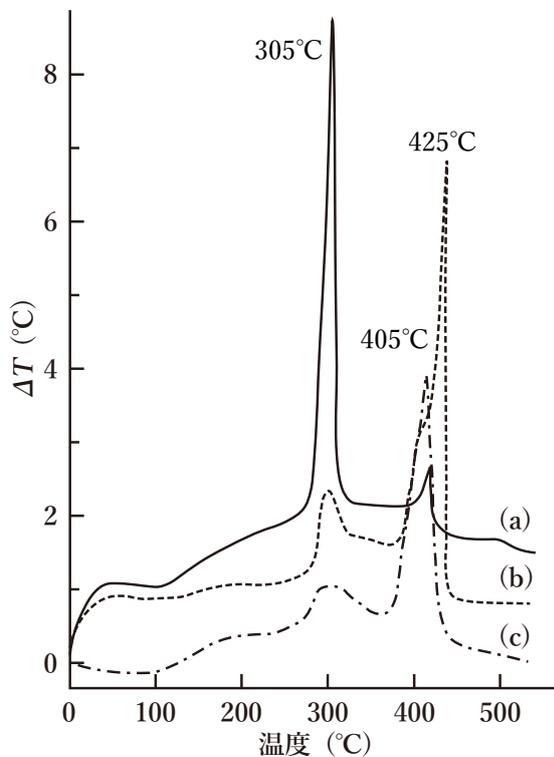
安定剤を使用しない場合には、5.7mass%のホウ素を含有するニッケル-ホウ素皮膜が10μm/hの速度で析出するが、0.1g/Lの硝酸タリウムを添加するとメッキ速度は25μm/hに増大し、ホウ素含有量が4.3mass%まで減少する。

このニッケル-ホウ素合金は、ホウ素と水素(2cm³/g)を固溶した両心立法のニッケル相と非晶質相の2相から構成されるが、0.04g/Lの塩化鉛と0.005g/Lnの2-MBTを添加し

た浴から $13\mu\text{m/h}$ の速度で析出する $6.4\text{mass}\%$ のホウ素を含有するニッケル-ホウ素合金および無添加浴から得られる $5.7\text{mass}\%$ ホウ素のニッケル-ホウ素合金は単一の非晶質相になる。このニッケル-ホウ素皮膜は柱状構造を示し、ニッケル-リン皮膜の場合とはかなりの相違が認められる。

(2) 皮膜特性

非晶質構造の熱安定性をヘリウム雰囲気中で $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の加熱速度で示差熱分析した結果、下記のグラフに示すように 305°C 、 405°C および 425°C で発熱ピークが認められ、X線回析から 305°C のピークは Ni_3B 、 405°C のピークは Ni_7B_3 の生成に対応し、 425°C では Ni_2B が生成することが確かめられた。 Ni_3B のようなホウ化物が生成する温度は皮膜中のホウ素含有量が高くなるに従って高温側にシフトすることから非晶質構造の熱安定性はホウ素含有量が高くなるほど向上すると考えられる。



無電解ニッケル-ホウ素合金の示差熱分析
ホウ素含量 (mass%) : (a) 4.3、(b) 5.7、(c) 6.4

無電解ニッケル中にはホウ素含有量とは無関係に約 $2\text{cm}^3/\text{g}$ の水素が含有されているが、 $100\sim 500^\circ\text{C}$ の範囲で皮膜から水素が放出される速度は皮膜の相変化を反映し、ホウ素含有量によって水素の放出速度は異なる。

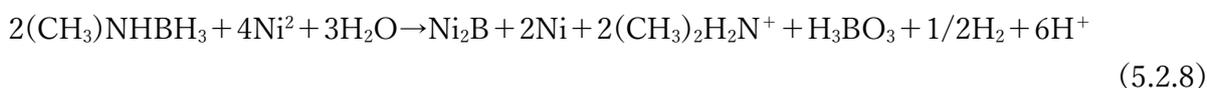
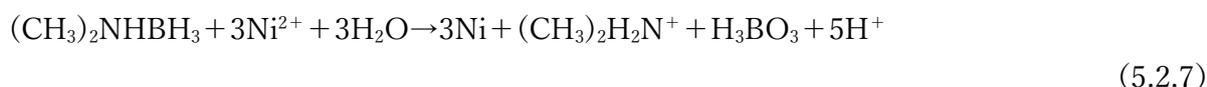
このような熱処理による結晶構造の変化に対応して、 300°C で熱処理したニッケル-ホウ素合金では、 Ni_3B の析出硬化に起因して皮膜の硬さは $\text{Hv}1000\sim 1300$ に増大し、ニッケル-リン皮膜（無電解ニッケル）よりも優れた耐摩耗性が得られる。ニッケル-ホウ素合金の磁性性もホウ素含有量によって変化し、ホウ素含有量が $6.4\text{mass}\%$ の非晶質構造のニ

ニッケル-ホウ素合金は析出したままの状態では非磁性で、250°Cで熱処理を行うと磁性が生ずるが、さらに高温で熱処理すると再び磁性が消失することが報告されている。

Schmeling および Lanzoni らはニッケル-ホウ素皮膜の形態並びに微細構造については走査電子顕微鏡により詳細な検討を行い、ニッケル-リンとニッケル-ホウ素皮膜では結晶成長の仕方がかなり異なり、前者が層状構造を取るのに対して後者は柱状組織になりやすいため、これらの皮膜では耐食性および耐摩耗性が相違することを指摘している。

Hedgecock らは 0.1 μm 以下のニッケル-ホウ素およびニッケル-リン合金の電気抵抗性の測定からニッケル-ホウ素合金が 0.025 μm 以上の膜厚で連続皮膜を形成するのに対してニッケル-ホウ素合金では、0.05 μm までは不連続被膜となることを見いだしており、基板に対する垂直方向への成長速度はニッケル-リン合金に比較してニッケル-ホウ素合金の方がかなり速くなる。このようにニッケル-リンとニッケル-ホウ素では結晶成長の仕方が本質的に異なっており、これが被膜特性に反映されると考えられる。

テトラヒドロホウ酸ナトリウムを還元剤とする無電解ニッケルメッキ浴は高温、高アルカリ性に浴条件で操作されるためプラスチック部品などのメッキには好ましくないため、これに代わるものとしてジメチルアミンボランを還元剤とする無電解ニッケルメッキが開発されている。この無電解ニッケルメッキ浴は弱アルカリ性から弱酸性領域において、50~70°Cで操作できるのでテトラヒドロホウ酸塩の場合と比較して作業性がよい。この場合にも次式にしたがって、ニッケル-ホウ酸塩合金メッキが得られるが、浴組成および操作条件に応じてホウ素含有量は約 0.1~0.6mass%の範囲で変化する。



増井らは、ホウ素含有量が 2.0mass%以下のニッケル-ホウ素合金は両心立方のニッケル結晶中にホウ素が過飽和固溶した状態に戻り、ホウ素含有量が 3.14~5.78mass%のニッケル-ホウ素合金は非晶質になるが、3.98mass%ホウ素の共晶組成を境にして熱的構造変化の挙動が著しく異なることを明らかにしている。すなわち、ホウ素含有量が非晶組成よりも少ないときには 200°C付近で微細な両心立方のニッケルが析出し、残りの非晶質相が 300~400°Cで結晶化して Ni+Ni₃B を形成するが、ホウ素含有量の高い場合には 300~350°Cで Ni+Ni₃B 相が析出する。ニッケル-ホウ素合金のホウ素含有量は pH の低下および浴温の上昇に伴って増加するが、DMAB 濃度を変化させた場合には、0.2mol/L 付近でホウ素含有量が極大(3.5mass%)を生じる。ニッケル-ホウ素合金の皮膜特性もホウ素含有量によって変化し、ホウ素含有量が増加するとニッケル-ホウ素合金は非晶質化し、比抵抗が大きくなるのに対して、融点は低下する傾向を示す。ホウ素含有量が 0.23mass%のニッケル-ホウ素合金では融点が 1450°Cであるのに対してホウ素含有量が 4.3mass%に増加すると 1350°Cまで低下するが、7.9mass%のニッケル-リン合金（融点 890°C）に比較するとニッケル-ホウ素合金の方が熱安定性に優れている。

無電解ニッケル合金の機能性

機 能 性	無電解ニッケルメッキの種類
耐摩耗性	酸性浴/Ni-P
耐食性	酸性浴/Ni-P 多元合金：Ni-Sn-P、Ni-Sn-B、Ni-W-P、Ni-W-B、Ni-W-Sn-P、 Ni-W-Sn-B、Ni-Cu-P
硬さ	熱処理/酸性浴/Ni-P、Ni-B (>3mass%B)
耐薬品性	酸性浴/Ni-P：多元合金
はんだ付け性	Ni-B (<1mass%B)：多元合金
ボンディング性	Ni-B (<1mass%B)：多元合金
非磁性	多元合金、Ni-P
磁気記録	Ni-Co-P、Ni-Co-B、Co-P、Ni-Co-Fe-P
電気伝導性	Ni-B (<0.3mass%B)
電気抵抗	多元合金、Ni-P (高P含有率)
代替ロジウム	Ni-B (<1~3mass%B)
代替金	Ni-B (<0.1~0.3mass%B：はんだ付け) Ni-B (高B含有率：コンタクト) PおよびB含有率が0.5mass%以下の多元合金

このようにニッケル-ホウ素合金は、ニッケル-リン合金の場合と基本的に皮膜特性が異なっているが、無電解ニッケル-ホウ素メッキはランニングコストが高いためニッケル-リンメッキに比較してその仕様が制限されている。しかし、最近では、ニッケル-ホウ素合金の機能性を活かして付加価値の高い用途がプリント基板などで見いだされており、その使用量は次第に増加している。例えば、ボンディング性およびはんだ付け性が要求される部品に対してはホウ素 1mass%以下のニッケル-ホウ素合金が使用され、さらにホウ素含有量が低いニッケル-ホウ素合金(0.1~0.3mass%)は代替金メッキとしての用途がある。また、ニッケル-リンあるいはニッケル-ホウ素合金は相互拡散を防止するバリアーとして電析ニッケルよりもその特性が優れていることが指摘されている。

このようにニッケル-リンおよびニッケル-ホウ酸皮膜にはその皮膜特性に応じて上記の表に示すような各種の用途がある。