TEM-EDX による電析 Ni-Sn 合金の微細構造観察^{*1}

大上 悟¹ 中野博昭¹ 黒田 亮^{2,*2}
小林繁夫³ 福島久哲¹

¹九州大学大学院工学研究院材料工学部門

²九州大学大学院工学府物質プロセス工学専攻

³九州産業大学工学部物質生命化学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 70, No. 10 (2006), pp. 804-808

© 2006 The Japan Institute of Metals

TEM-EDX Observations of the Microstructure of Electrodeposited Ni-Sn Alloys

Satoshi Oue¹, Hiroaki Nakano¹, Ryo Kuroda^{2,*2},
Shigeo Kobayashi³ and Hisaaki Fukushima¹

¹Department of Materials Science & Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

²Department of Materials Process Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

³Department of Applied Chemistry and Biochemistry, Kyushu Sangyo University, Fukuoka 813-8503

The microstructure of Ni-Sn alloys electrodeposited at 65°C and in 50–5000 A/m² from acidic aqueous solutions containing 1.25 mol/L NiCl₂ and 0.03–0.41 mol/L SnCl₂ were examined by TEM-EDX. In the Ni-Sn alloy deposition, Ni and Sn were codeposited at an atomic ratio of 1 : 1 under the wide ranges of solution compositions and current densities. EDX mapping images of a cross section of Ni-50 at%Sn alloy deposited at current densities more than 1000 A/m² revealed a lamellar phase parallel to the interface between substrate and deposit. The lamellar phase were identified as Ni₃Sn₄ and Ni₃Sn₂ by EDX line analysis. It was concluded that the Ni-50 at%Sn alloys were not composed of the metastable-phase NiSn single alloy reported previously, but consisted of two Ni₃Sn₄ and Ni₃Sn₂ alloy phases in a thermodynamically stable instead.

(Received June 19, 2006; Accepted August 1, 2006)

Keywords: nickel-tin alloys, electrodeposition, microstructure, transmission electron microscopy, energy dispersive X-ray, stable phase, metastable

1. 緒 言

電析 Ni-Sn 合金は光沢があり、耐食性が良いことから装飾用、防食用に使用されている。このため電析 Ni-Sn 合金に関するフッ化物浴^{1,2)}、ピロリン酸浴³⁻⁷⁾、塩化物浴⁸⁻¹⁵⁾からの研究が古くから多数報告されている。この電析合金の組成は、種々の電解浴および広い電析条件下において Ni, Sn の原子比で 1 : 1 となる特徴がある^{5,9,10)}。この組成の金属間化合物は熱平衡状態図¹⁶⁾には存在せず、NiSn の準安定相が存在するのではないかと考えられている^{5,9,10)}。しかし、準安定相である NiSn と、熱平衡状態図に存在する安定相である Ni₃Sn₄, Ni₃Sn₂ の X 線回折パターンは極めて類似しているため、これまで電析物相の同定を行うことが困難であった。そこで、本研究では、EDX 機能を持つ透過型電子顕微鏡を用いて、Ni-Sn 電析物の特定微小部における組成分析を行うことにより、原子比で 1 : 1 の組成となる電析物相の同

定を試みた。

2. 実 験 方 法

電解浴は、NiCl₂·6H₂O 1.25 mol/L, SnCl₂·2H₂O 0.03–0.41 mol/l, HCl 3.39 mol/l となるように市販の特級試薬を純水に溶解させて作製した。電解液の pH は -0.5 前後であった。本研究では、浴組成は、イオンの質量%で表した。すなわち Sn イオン濃度比(%) = [mass Sn/Total mass (Ni + Sn)] × 100 である。電析は、定電流電解法により電流密度 50～5000 A/m²、通電量 10⁵ C/m²、浴温 65°C において無攪拌で行った。陰極には Cu 板 (1 cm × 2 cm)、陽極には Pt 板 (1 cm × 2 cm) を用いた。電解時、陽極で Sn²⁺ が Sn⁴⁺ に酸化されるため、陽極室と陰極室をガラスフィルターで隔離した密閉型電解槽を用いた。得られた電析物は 2 倍希釈した王水で溶解し、ICP により Ni, Sn を定量し、電析合金組成および陰極電流効率を求めた。

TEM を用いて電析合金断面の微細構造を観察した。そのため厚さ 10–15 nm の薄膜試料をウルトラミクロトームにより作製した。また、電析合金断面の EDX による元素マッピングを行い、Ni, Sn の 2 次元組成像を得た。電子線の照射

^{*1} Mater. Trans. 47 (2006) 1550–1554 に掲載

^{*2} 九州大学大学院生、現在：JR 九州㈱ (Graduate Student, Kyushu University. Present address: JR Kyushu Co., Ltd., Fukuoka, 812-8566, Japan)

により X 線が発生する領域の径は $4\text{ nm}\phi$ である. 2 次元組成像が層状組織を示した一部の試料については EDX の線分析も行った. Ni-Sn 合金の組成は, 下記式(1)より算出した¹⁷⁾.

$$C_{\text{Sn}}/C_{\text{Ni}} = k(I_{\text{Sn}}/I_{\text{Ni}}) \quad (1)$$

上記式(1)の C_{Sn} , C_{Ni} は Sn, Ni の濃度 (mass%), I_{Sn} , I_{Ni} は Sn, Ni の特性 X 線強度を表す. k は k -factor と呼ばれる係数で, 本研究では, Ni_3Sn_4 の溶製合金を標準試料として用い, その値を 1.8502 とした. このような Ni-Sn 合金の組成決定の誤差は, X 線量から約 2% と推定された.

3. 結果および考察

3.1 Ni-Sn 合金の電析挙動

Fig. 1 に種々の浴組成において電流密度を変化させた場合の電析合金組成の変化を示す. 浴中の Sn イオン濃度比が 20% 以上の場合, 電析合金組成は電流密度を変化させても 50 at% Sn 前後ではほぼ一定となった. Sn イオン濃度比が 5, 10% と低い場合は, 電流密度が高くなると, Sn イオン濃度が低いため Sn イオンの拡散限界に近くなり, 電析物の Sn 濃度は 50 at% より大きく低下した. しかし, 100 A/m^2 前後の低電流密度域では 50 at% Sn に近くなった. このように, Ni-Sn の合金電析では, 広い浴組成, 電流密度の範囲で Ni, Sn の原子比が 1 : 1 の電析物が得られた. この事実は, 50 at% Sn の電析物が熱力学的に極めて安定であることを示唆しており, これまでの Ni-Sn 準安定相の存在の報告と一致する^{5,9,10)}.

Fig. 2 に種々の浴組成において電流密度を変化させた場合の合金電析の電流効率の変化を示す. 何れの浴組成においても電流効率は電流密度域 $10^2 \sim 10^4\text{ A/m}^2$ で最大となり 70~80% 程度であった. Sn イオン濃度比が 5% の場合, 電流密度が高くなると電流効率が低下したのは Sn イオンの拡散限界に近づいたためと考えられる.

Fig. 1 Effect of current density on the composition of Ni-Sn alloys electrodeposited from acidic aqueous NiCl_2 - SnCl_2 solutions with various compositions at 65°C .

3.2 Ni-Sn 電析合金の TEM 観察

Fig. 3 に Sn イオン濃度比 10% の浴から種々の電流密度で得られた電析物断面の TEM による明視野像, 暗視野像および制限視野電子線回折図形を示す. 暗視野像より, Ni-Sn 電析物の結晶粒径は, 電流密度 $50, 500\text{ A/m}^2$ で $10\sim 30\text{ nm}$ 程度であるが, 5000 A/m^2 では 10 nm 以下と微細になること

Fig. 2 Effect of current density on the current efficiency in the electrodeposition of Ni-Sn alloy from acidic aqueous NiCl_2 - SnCl_2 solutions with various compositions at 65°C .

Fig. 3 Bright-field images, dark-field images and electron diffraction patterns of Ni-Sn alloys electrodeposited at various current densities from an acidic aqueous $1.25\text{ kmol/m}^3\text{ NiCl}_2$ - $0.07\text{ kmol/m}^3\text{ SnCl}_2$ solution.

が分かった．電子線回折図形は 500 A/m^2 の条件下で一部粗大な結晶粒の存在を示唆しているが全体的に微細結晶粒からなり，結晶の配向もランダムであることが分かった．

報告されている Ni-Sn の合金相は，平衡状態図に示されている Ni_3Sn_4 , Ni_3Sn_2 , Ni_3Sn と電析で得られる^{5,9,10)} 準安定相 NiSn がある．また，電析 Ni-Sn 合金は NiSn 単相であると報告されている^{5,9,10)}．しかし，これら 4 種の Ni-Sn 合金の回折パターンは，Fig. 4 に示すように，お互い重なり合っており，Fig. 3 に示す電子線回折図形から相の同定を行うことはできなかった．

3.3 Ni-Sn 電析合金の EDX 分析

電析 Ni-Sn の合金相を同定するため，TEM に装着されている EDX により，電析物の極微小領域の Ni, Sn の組成分析を行った．Fig. 5 に Sn イオン濃度比 10% の浴から種々の電流密度で得られた電析物断面の明視野像および Ni, Sn の 2 次元組成像を示す．2 次元組成像は，当該元素の濃度が高いほど白くなる．何れの像も左端に銅基板と電析物の界面があり，電析物は右方向に成長している．低電流密度域 $50 \sim 500 \text{ A/m}^2$ では電析物断面は均一であるが，電流密度が 1000 A/m^2 より高くなるに従い，基板界面と平行な縞模様が観察された．縞模様の中では，Ni と Sn のコントラストが反転しており，Ni の濃度が高い所では Sn の濃度が低く，Ni の濃度が低い所では Sn の濃度が高くなっていった．すなわち，Ni, Sn の組成変動が縞模様を呈していることが分かった．

Fig. 6 に Sn イオン濃度比 20% の浴から種々の電流密度で得られた電析物断面の明視野像および Ni, Sn の 2 次元組成像を示す．Sn イオン濃度比 10% の浴からの場合と同様に電流密度が高くなると Ni, Sn の組成変動を示す縞模様が観察された．電流密度 $1000, 2000 \text{ A/m}^2$ では，縞模様のコントラストが 5000 A/m^2 の場合ほど強くないが，全面に薄い縞状組織が認められた．Fig. 5, Fig. 6 から分かるように，電析物の縞状組織は，Sn イオン濃度比の低い方が，また電流密度が高くなるほど，より明瞭となった．なお，Fig. 5, Fig. 6 の明視野像および Ni, Sn マッピング像中の電析物成長方向に観察されるしわは，ウルトラマイクロトームによる薄膜作製時の変形によるものである．

Sn イオン濃度比 20% の浴から 1000 A/m^2 で得られた組成 50 at%Sn の Ni-Sn 合金断面の線分析を EDX にて行った．Fig. 7 に電析物の成長方向における縞状組織の組成分布を示す．図中には， Ni_3Sn_4 , Ni_3Sn_2 , NiSn の組成ラインも示し

Fig. 4 JCPDS data of NiSn , Ni_3Sn_2 and Ni_3Sn_4 .

た．電析物の組成は，成長方向に沿って一定ではなく，変動しており，Fig. 6 に示す EDX 像の縞模様と対応した．測定された組成は全体的に Ni_3Sn_4 あるいは Ni_3Sn_2 の組成に近いことが分かる．

Fig. 8 に Sn イオン濃度比 20% の浴から 5000 A/m^2 で得られた組成 45.1 at%Sn の Ni-Sn 合金の同様な線分析結果を示す．電析物の組成は，成長方向に沿って大きく変動しており， Ni_3Sn_4 , Ni_3Sn_2 , NiSn , Ni_3Sn の 4 種に近いものが認められた． 1000 A/m^2 で得られた Sn 50 at% の Ni-Sn 合金に比べ，組成の変動がより激しかった． 5000 A/m^2 の電析物の方が縞模様のコントラストがより鮮明になったのは (Fig. 6)，合金組成の変動が大きかったためと考えられる．

電析 Ni-Sn 合金は，広い電析条件下で Ni, Sn の原子比が 1:1 となると考えられている．しかし，Fig. 9 に示した熱平衡状態図¹⁶⁾ から分かるように， NiSn 相は状態図に存在しない．本研究で，電流密度 1000 A/m^2 で得られた組成 50 at%Sn の Ni-Sn 合金の EDX 分析結果により，電析物中に Ni_3Sn_4 , Ni_3Sn_2 が存在することが分かった．これより，50 at%Sn の電析 Ni-Sn 合金は，従来より報告されている NiSn

Fig. 5 Bright-field images and Ni and Sn EDX mapping images for the cross section of Ni-Sn alloys electrodeposited at various current densities from an acidic aqueous $1.25 \text{ kmol/m}^3 \text{ NiCl}_2$ - $0.07 \text{ kmol/m}^3 \text{ SnCl}_2$ solution.

Fig. 6 Bright-field images and Ni and Sn EDX mapping images for the cross section of Ni-Sn alloys electrodeposited at various current densities from an acidic aqueous $1.25 \text{ kmol/m}^3 \text{ NiCl}_2$ - $0.15 \text{ kmol/m}^3 \text{ SnCl}_2$ solution.

Fig. 7 Profile of Sn content in the thickness direction of Ni-50 at%Sn alloy electrodeposited at $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ from an acidic aqueous $1.25 \text{ kmol/m}^3 \text{ NiCl}_2$ - $0.15 \text{ kmol/m}^3 \text{ SnCl}_2$ solution.

Fig. 8 Profile of Sn content in the thickness direction of Ni-45.1 at%Sn alloy electrodeposited at $5000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ from an acidic aqueous $1.25 \text{ kmol/m}^3 \text{ NiCl}_2$ - $0.15 \text{ kmol/m}^3 \text{ SnCl}_2$ solution.

Fig. 9 Equilibrium phase diagram of Ni-Sn binary system.

単相ではなく、熱力学的安定相である、50 at%Sn より高い Sn 濃度の Ni_3Sn_4 相と低い Sn 濃度の Ni_3Sn_2 相がある割合で混合したものであると考えられる。電析物の Sn 濃度が 50 at% より低下すると、 Ni_3Sn_4 相と Ni_3Sn_2 相に加えて、更に低 Sn 濃度の安定相である Ni_3Sn 相が含まれるようになると考えられる。

組成 50 at%Sn の電析 Ni-Sn 合金中に層状の Ni_3Sn_4 相と Ni_3Sn_2 相が現われた原因は、陰極界面近傍の浴中の Sn イオン濃度に揺らぎが生じたためと考えられる。すなわち、Sn イオン濃度比が十分に高ければ高 Sn 濃度の Ni_3Sn_4 が析出するが、その結果、陰極界面での Sn イオンの消費速度が Ni イオンのそれより大きいため、浴の Ni イオン濃度比が高くなり低 Sn 濃度の Ni_3Sn_2 の析出へと移行する。 Ni_3Sn_2 の析出が続くと陰極界面での、Sn イオン濃度が回復し、その結果 Sn イオン濃度比が高くなり、再び Ni_3Sn_4 の析出へ帰る。このようなサイクルが繰り返されて、 Ni_3Sn_4 相と Ni_3Sn_2 相が層状に析出すると考えられる。電析 Ni-Sn 合金の断面に縞状組織が観察されるのは、異なる合金相が交互に析出するためである。電流密度が高くなるほど、電析物の縞

模様のコントラストが明確となったのは、陰極界面近傍の浴の Sn イオン濃度比の揺らぎが大きくなり、Ni-Sn 合金相の組成変化が起り易くなったためと考えられる。一方、低電流密度 50, 500 A/m² では、電析物断面に縞模様は認められなかった。低電流密度条件下では、Ni₃Sn₄ 相と Ni₃Sn₂ 相のランダム析出の可能性もあるが詳細は不明であり、今後更に検討する必要がある。

4. 結 論

塩酸酸性の NiCl₂-SnCl₂ 水溶液から電析させた Ni-Sn 合金の微細構造を TEM-EDX により調べた。従来より報告されているように、広い浴組成、電流密度の範囲で Ni, Sn の原子比が 1 : 1 の電析物が得られた。電流密度 1000 A/m² 以上で得た組成 50 at%Sn の Ni-Sn 合金電析物の断面を EDX により面分析したところ、基板-電析物界面と平行に縞模様が観察され、これは異なる組成の合金層が交互に析出した結果であることが分かった。それらの合金組成を EDX により線分析したところ、Ni₃Sn₄ 相と Ni₃Sn₂ 相に近いことが判明した。この結果から、1000 A/m² 以上の電流密度で得られた組成 50 at%Sn の電析 Ni-Sn 合金は、従来より報告されている準安定相と言われている NiSn 単相ではなく、熱平衡状態図に存在する安定相である Ni₃Sn₄ 相と Ni₃Sn₂ 相の混合

相であると考えられる。

文 献

- 1) R. D. Srivastava, D. Tripathi and R. C. Mukerjee: DENKI KAGAKU **45**(1977) 11-15.
- 2) C. J. Evans: Corrosion Prevention & Control **34**(1987) 23-26.
- 3) H. Enomoto, Y. Fujiwara and M. Ishikawa: J. Met. Finish. Soc. Jpn. **32**(1981) 23-28.
- 4) H. Enomoto, M. Ishikawa and Y. Fujiwara: J. Met. Finish. Soc. Jpn. **33**(1982) 332-336.
- 5) M. Izaki, H. Enomoto and T. Omi: J. Met. Finish. Soc. Jpn. **38**(1987) 189-193.
- 6) M. Izaki, H. Enomoto and T. Omi: Plating and Surface Finishing **74**(1987) 84-88.
- 7) H. Enomoto and A. Nakagawa: Metal Finishing **76**(1978) 34-37.
- 8) E. B. Lehman and S. John: Surface Technology **15**(1982) 191-198.
- 9) T. Tamura and S. Yasuda: Metal Finishing **86**(1988) 51-56.
- 10) S. K. Jalota: Metal Finishing **84**(1986) 81-85.
- 11) T. Tamura and S. Yasuda: Metal Finishing **82**(1984) 17-23.
- 12) T. Tamura and S. Yasuda: J. Met. Finish. Soc. Jpn. **37**(1986) 406-410.
- 13) M. Antler, M. Feder, C. F. Horning and J. Bohland: Plating and Surface Finishing **63**(1976) 30-33.
- 14) J. M. Bowden: Product Finishing **43**(1990) 6-8.
- 15) D. E. Lay: Plating and Surface Finishing **75**(1988) 26-28.
- 16) M. Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, (McGRAW-HILL BOOK Co., New York, 1958) pp. 1042.
- 17) *Transmission Electron Microscope*, (Maruzen Co., Tokyo, 1999) pp. 159.