亜すず酸ナトリウム添加浴からの無電解ニッケル- すず-りん合金めっきについて

青 木 公 二*・鷹 野 修*

Electroless Nickel-Tin-Phosphorus Alloy Plating from Baths Containing Sodium Stannite

Koji AOKI* and Osamu TAKANO*

A study of electroless nickel-tin-phosphorus alloy plating from ammonia alkaline citrate bath (A-C bath) and from caustic alkaline citrate bath (C-C bath) containing sodium stannite has been made with reference to the effect of the tin content on deposition condition and the corrosion behavior of the alloy. It was found that the deposition rate increased with increasing amount of sodium stannite in A-C bath, but this effect was very small in C-C bath. The tin content in the deposits increased up to 19.2% in A-C bath and 12.4% in C-C bath. In a 0.5M sulfuric acid solution at 30°C, however, the tin content in the deposits from A-C bath increased about more than 7% and that from C-C bath increased more than 12%. Severe corrosion of the alloy in the solution is due to the formation of metastable phase Ni_3Sn_4 . The corrosion resistance of the deposits, containing 2.8% tin and 4.4% phosphorus, from A-C bath, and of the deposits containing 8.4% tin and 8.3% phosphorus, from C-C bath was excellent.

1. 緒 言

電着ニッケル-すず合金めっきではすずが65%含有する皮膜が得られることが知られており^{1),2)}, また, すずを20%含有するニッケル-すず合金めっきがヒドラジン還元による無電解めっきで得られるという報告もある³⁾。これらの合金めっき皮膜はいずれも耐食性に優れている。一方, 次亜りん酸塩還元による無電解ニッケルめっき皮膜は数%から十数%のりんを含有し, りん含量の多いものは耐食性は良いといわれる。著者らは無電解ニッケルめっき皮膜中にすずを含有させることにより, さらに耐食性の良い皮膜を得ることを目的として酸性浴またはアンモニアアルカリ性浴について検討し, この目的をある程度達成するニッケル-すず-りん合金めっきが得られる浴条件を既に報告した^{4),5)}。しかしながらこれらの皮膜では最高1~3%程度のすずを含有させるに止まり, より高すず含有皮膜を得られる浴の出現が望まれていた。本研究は亜すず酸塩を使用した無電解ニッケル-すず-りん合金めっき浴について検討した結果, 前記の浴に比べはるかに高すず含有皮膜の得られる浴条件を決定した。さらに得られた皮膜の希薄硫酸に対する溶解

特性についても検討したので以下にその詳細を報告する。

2. 実験方法

2-1 めっき浴の選定

めっき浴には表1に示すような亜すず酸ナトリウム^{注)}を含むアンモニアアルカリ性クエン酸浴(A-C浴と略

Table 1 Basic bath compositions and plating conditions

(M) Bath	A-C	C-C
NiCl_2	0.1	0.1
NaH_2PO_2	0.2	0.2
Na_2SnO_2	0.004	0.003
Na-Cit	0.12	0.12
pH	with NH_4OH with NaOH	
bath temp.	$90^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$	
(volume/area)ratio	$200\text{cm}^3/10\text{cm}^2$	
plating time	10min.	

注) Na_2SnO_2 の作成方法; SnCl_2 溶液に NaOH 溶液を滴下し, 最初に生じた白沈が溶けて透明になったところで止め, 濾過後使用した。この溶液は長く放置すると加水分解を起こすため, 実験直前に作成した。反応式は次のとおりである。

* 姫路工業大学 (〒671-22 姫路市書写2167)
Himeji Institute of Technology (2167, Syosya,
Himeji 671-22)

す)とカセイアルカリ性クエン酸浴(C-C浴と略す)の二種の基本浴で、浴成分濃度及び条件を変化させて浴の安定性、析出速度、皮膜の表面状態及びすず含量、りん含量に及ぼす影響を調べその好適浴条件を決定した。なお析出速度は素地銅板 10 cm^2 あたり10分間の析出重量(mg)で表わした。浴温はすべて $90^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ で行った。

2-2 皮膜組成の分析

皮膜中のすず及びりん含量の分析は予め作成した検量線を用いてけい光X線分析法で行った。

2-3 腐食試験

2-3-1 浸せき試験による自然溶解量の測定

膜厚約 $40\mu\text{m}$ のすず含量の異なる各めっき皮膜につい

て0.5M硫酸溶液(30°C)中における自然溶解量の経時変化を測定し、溶解量よりファラデーの法則から溶解時の腐食電流密度を求めて皮膜の溶解性を比較した。

2-3-2 外部分極曲線の測定

外部分極曲線はポテンシオスタットを用いて 125 mV/min の電位走査速度で分極し、電流を対数変換後、XYレコーダで自動記録して求めた。電解液は 30°C の0.5M硫酸溶液を使用し、膜厚約 $40\mu\text{m}$ の試片を $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 残してフロンマスクでおおった。参照電極には飽和カロメル電極を使用した。試片を設置した後30分間窒素ガスで脱気後、分極曲線を得た。得られたカソード、アノード外部分極曲線からターフェル線を描き、腐食電流密度及び腐食電位を求めた。

2-4 X線回折曲線の測定

CoK α 線を用いて各皮膜のX線回折曲線を求め、皮膜物質の同定及びその半価値からシェラー式により結晶粒子径の値を概算した。

3. 実験結果及び考察

3-1 好適浴組成及び条件の決定

3-1-1 pH変化による影響

表1に示した基本浴条件下でpHを変化したときの影響を調べた結果は図1に示すようにA-C浴、C-C浴ともpH9以下ではめっきは析出しなかった。A-C浴ではpHの増加に伴い析出速度は増加した。しかしpH12以上では浴は不安定となった。表面状態はpHの低いところでは半光沢で、pHの上昇とともに光沢性のある良好な皮膜となった。C-C浴ではpH10のときに析出速度は最高値を示し、さらにpHが増加すると析出速度は減少した。析出速度の減少はニッケル-クエン酸錯体がより安定度を増すためと考えられる。表面状態はいずれのpHにおいてもすべて灰白色であった。以上の結果より、析出速度、表面状態から見てA-C浴ではpH11、C-C浴ではpH10が好適条件と思われる。

3-1-2 NaH_2PO_2 濃度の影響

次に基本浴条件下でA-C浴のpHを11、C-C浴のpHを10と一定して次亜りん酸塩濃度を0.12Mから0.32Mまで変化させたときのめっき速度及び析出皮膜組成の分析結果を図2に示した。A-C浴では次亜りん酸ナトリウム濃度の増加に伴い、析出速度は直線的に増加した。一方すず含量は次亜りん酸ナトリウム濃度0.2Mまではほぼ7%から8%と一定で、さらに濃度が増加するとすず含量は12%まで増加した。りん含量はほぼ5%と一定であった。表面状態は次亜りん酸ナトリウム濃度が0.2Mまで光沢性であるが、0.20Mから0.24Mで灰白色、0.24M以上で黒色を示した。以上の結果より次亜りん酸ナトリウム濃度は特に表面状態の面から0.2M以下が好適と思われる。次にC-C浴では次亜りん酸濃度が0.24Mで

Fig. 1 Deposition rate vs. pH

Fig. 2 Effect of concentration of NaH_2PO_2 on the deposition rate and Sn or P content

析出速度は最高値を示す。0.24Mまでは還元力が増し、これ以上になると浴が不安定となり析出速度が減少するものと考えられる。すず含量は析出速度の変化と類似の傾向を示し、0.24Mで最高値8.5%であった。りん含量は次亜りん酸ナトリウム濃度が0.24Mまではほぼ9%と一定で、さらに増加するとりん含量も15%まで増加した。表面状態はすべて灰白色であった。以上の結果より、析出速度が大きいくすず含量の多い皮膜を得るため、次亜りん酸ナトリウム濃度は0.24M付近が好適と思われる。

3-1-3 Na₂SnO₂ 濃度の影響

以上の検討結果から表2に示す好適条件を決定した。この条件下でA-C浴で亜硫酸ナトリウム濃度を0から0.01Mまで、C-C浴では0から0.005Mまで変化させたときの析出速度、析出皮膜組成及び表面状態に及ぼす影響を調べその結果を図3に示した。図からわかるようにA-C浴では亜硫酸ナトリウム濃度0.004Mまでは析出速度は35mg/10cm²・10minとほぼ一定であるが、それ以上では80mg/10cm²・10minまで急激に増加する。一方、すず含量は0%から19%まで増加した。また、りん含量は3%から5%とあまり変らなかった。表面状態は亜硫酸ナトリウム濃度が0.004M以下で光沢めっきであるが、0.004Mから0.006Mで黒色、0.006M以上で黒色光沢めっきとなった。次にC-C浴の場合には亜硫酸ナトリウム濃度0.003Mのときに析出速度は最高

Table 2 Bath compositions and plating conditions (A-C)

Bath No. (M)	1	2	3	4	5
NiCl ₂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
NaH ₂ PO ₂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Na ₂ SnO ₂	0.000	0.002	0.004	0.006	0.010
Na-Cit	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
pH temp.	11 with NH ₄ OH 90°C ± 1°C				

(C-C)

Bath No. (M)	1	2	3	4
NiCl ₂	0.1	0.1	0.1	0.1
NaH ₂ PO ₂	0.24	0.24	0.24	0.24
Na ₂ SnO ₂	0.000	0.002	0.003	0.005
Na-Cit	0.12	0.12	0.12	0.12
pH temp.	10 with NaOH 90°C ± 1°C

Fig. 3 Effect of concentration of Na₂SnO₂ on the deposition rate and Sn or P content

値を示し、さらに増すと析出速度は減少していき、0.006Mではほとんど析出は起こらなかった。これはめっき皮膜中にすずが含有されるとめっき反応の触媒毒としてすずが作用し析出速度を減少させるものと思われる。すず含量は0.005Mで最高値12.4%を示した。りん含量は亜硫酸ナトリウム濃度の増加に伴って10.8%から7.7%と減少し、すず含量と逆の傾向を示した。表面状態はすべて灰白色であった。

3-2 X線回折曲線

A-C浴、C-C浴において亜硫酸ナトリウム濃度を

Fig. 4 X-ray diffraction curves for each deposited films ; target Co, filter Fe

変化させて得たすず含量の異なる各皮膜のX線回折曲線を図4に示した。図からわかるようにA-C浴からの皮膜はX線的に微結晶質であるが、C-C浴からの皮膜はすべてブロードパターンを示しX線的に非晶質で粒子は小さくなっている。次に回折曲線から測定した回折角を表3に示して析出物を同定し、さらに半値値を測定しシェラー式から結晶粒子径を求め併せて表3にまとめた。その結果、A-C浴とC-C浴とを比較するとC-C浴の方が粒子径が小さいのはC-C浴からの皮膜にはりん含量が8%から11%とA-C浴からの皮膜の3%から5%にくらべて多く含まれるため粒子径がより小さくなって

Table 3 Diffraction angle, materials, half width and particle sizes

sample No.	Diffraction angle: 2θ (deg)	Material	Half width (radian) $\times 10^2$	Particle size ($\text{\AA}$)
A-C 1	52.2	Ni	2.09	86
2	52.0	Ni	2.44	73
3	51.4	Ni_3Sn_4	2.62	68
4	51.4	Ni_3Sn_4	4.89	37
5	51.5	Ni_3Sn_4	4.54	39
C-C 1	52.2	Ni	11.9	15
2	52.0	Ni	12.9	14
3	51.9	Ni	13.6	13
4	51.5	Ni_3Sn_4	12.2	14

Fig. 5 Weight loss-immersion time curves for each deposited films

いるものと考えられる。

A-C浴からの皮膜では回折角はすず含量の増加に伴って、ニッケルの回折角 $2\theta=52.2$ から低角度側にシフトしていき、すず含量約7%から19%の試料3, 4, 5で $2\theta=51.4\sim 51.5$ の回折線があらわれ、これは Ni_3Sn_4 に一致している。したがって皮膜中のすず含量が増加すると、すずは Ni_3Sn_4 と思われる化合物として析出しているものと考えられる。そして粒子径はすず含量の増加とともに小さくなっている。C-C浴からのものでも回折角はすず含量の増加に伴って低角度側にシフトしてすず含量約12%の試料4で $2\theta=51.5$ の Ni_3Sn_4 の析出があるものと思われる。しかし粒子径にはあまり差は認められない。

3-3 浸せき試験による腐食特性

各皮膜を0.5M硫酸溶液(30°C)中に浸せきし、その時間に対する腐食溶解量との関係を図5に示した。図からわかるようにA-C浴からの皮膜とC-C浴からのものとを比較すると全般的にC-C浴からの皮膜の方が耐食性が良い。これはC-C浴からの皮膜の方がりん含量が多く、粒子が小さくなったためにそのような影響が現われたものと思われる。次にA-C浴から皮膜では試料1, 3, 4, 5, 2の順に溶けにくい。試料3, 4, 5はすず含量が7.2%から19.2%とすず含量2, 8%の試料に比べて多いにもかかわらず溶けやすくなっているのは、これは試料3, 4, 5の皮膜中にX線回折から推定された金属間化合物(Ni_3Sn_4)が析出し、この擬安定相の Ni_3Sn_4 は NiSn よりも耐食性において非常に劣っているため⁶⁾、溶けやすくなったものと考えられる。そして Ni_3Sn_4 が析出した場合、粒子径が小さいほど溶けにくい傾向にある。C-C浴からの皮膜では試料1, 4, 2, 3の順に溶けにくくなっている。すず12.4%を含有する試料4もめっき皮膜中に Ni_3Sn_4 が存在し、その上りん含量も少ないため試料2, 3のすず含量3.6~8.4%の皮膜より溶解しやすくなったものと思われる。試料1, 2, 3においてはすず含量が増加するにしたがって溶けにくくなっていた。A-C浴、C-C浴とも皮膜中に Ni_3Sn_4 が析出しない場合、すず含量の増加に伴い耐食性が良好となることがわかった。以上の結果、溶解特性も粒子径、皮膜組成から関連づけると、A-C浴、C-C浴とも皮膜中のすず含量が増加すると粒子径は小さくなり溶解しにくくなる。またC-C浴からの皮膜のように粒子径の小さいほど溶けにくい。しかしA-C浴ですず含量約7%以上、C-C浴ですず含量約12%以上では Ni_3Sn_4 と思われる化合物が析出すると、皮膜はかえって溶けやすくなり、そのときは粒子径が大きいほど溶けやすい傾向がある。

3-4 外部分極曲線

図6に各浴から得られたすず含量、りん含量の異なるニッケル-すず-りん合金めっき皮膜の外部分極曲線を

示した。図からわかるように A-C 浴ではカソード分極曲線において、 -0.3V から -0.6V の範囲において試料 3, 4, 5, 2, 1 の順に水素過電圧は大きくなっている。試料 3, 4, 5 において試料 1, 2 より水素発生が多いのは、めっき皮膜中に金属間化合物が析出して表面状態が粗になっているためと思われる。一方、アノード分極曲線において、すべて不動態は形成されず、最も溶けにくい試料 2 で -0.1V から 0.2V の範囲で電流密度が一定となる疑似不動態があらわれている。C-C 浴ではカソード分極曲線において -0.4V から -0.7V の範囲では水素過電圧は試料 4, 3, 2, 1 の順に大きくなっていた。

ここですず含量 0% の試料 1 の水素過電圧が小さくなっているのはりん含量が多いためと思われる。アノード分極曲線ではすべての試料で -0.1V から 0.2V の範囲において A-C 浴の試料 2 のごとき疑似不動態の挙動を示し、その電流密度は溶けにくい皮膜ほど小さくなっている。

3-5 腐食電流密度と腐食電位

浸せき試験から自然溶解量を測定しフェラデー則から求めた腐食電流密度と外部分極曲線からターフェル線を描き求めた腐食電流密度と腐食電位の値を表 4 に示した。

表からわかるように A-C 浴、C-C 浴両浴からの皮膜の溶解量から求めた腐食電流密度とターフェル線から求めたものと必ずしも一致しないがその値は傾向は一致している。そして溶けにくい皮膜ほど腐食電流密度は小さく、腐食電位は貴となっていた。

4. 結 言

以上の実験結果より亜硫酸ナトリウム添加浴からの無電解ニッケル-すず-りん合金めっきについて次のことが明らかとなった。

- (1) めっき浴に添加する亜硫酸ナトリウム濃度変化による析出速度はアンモニアアルカリ性クエン酸浴 (A-C 浴) とカセイアルカリ性クエン酸浴 (C-C 浴) とは異なっており、A-C 浴では亜硫酸ナトリウム濃度の増加で析出速度は大きくなるが、C-C 浴ではあまり変化はない。
- (2) 皮膜中のすず含量は A-C 浴から最高 19.2%、C-C 浴からは 12.4% の皮膜を得ることができた。
- (3) 皮膜の 0.5M 硫酸 (30°C) に対する溶解特性は A-C 浴ではすず含量 2.8%、りん含量 4.4% の皮膜、C-C 浴ではすず含量 8.4%、りん含量 8.3% の皮膜が最も溶けにくいことがわかった。
- (4) 溶解特性を X 線回折からの結果と関連づけると、両浴ともすずが皮膜中に含有すると溶けにくくなる。
- (5) しかし A-C 浴ですず含量約 7% 以上で Ni_3Sn_4 が析

Fig. 6 Anodic and cathodic polarization curves for each deposited films.

Table 4 Corrosion current densities and corrosion potentials

sample No.	(From weight loss)	(From Tafel's line)	
	Corrosion current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Corrosion current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Corrosion potential (mV)
A-C 1	28.9	180	-180
2	17.3	2	170
3	25.0	100	-50
4	22.0	40	0
5	19.3	14	10
C-C 1	13.0	40	10
2	9.6	10	70
3	5.4	8	100
4	11.9	23	30

出し溶けやすくなり、またその粒子径が大きいほど溶けやすい。C-C 浴ではすず含量約 12% 以上で Ni_3Sn_4 が析出し、やはり溶解しやすくなる。(1980-6-30 受理) (昭和 52 年 5 月、本協会第 55 回講演大会にて講演発表)

本論文の非 S I 単位の S I 単位に対する換算表

量	単位記号	S I 単位による値
速度	$\text{mg}/10\text{cm}^2 \cdot 10\text{min}$	$1 \text{ mg}/10\text{cm}^2 \cdot 10\text{min}$ $= 1.7 \times 10^{-5} \text{ kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$
電流密度	mA/cm^2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$1 \text{ mA}/\text{cm}^2 = 10 \text{ A}/\text{cm}^2$ $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2 = 1 \times 10^{-2} \text{ A}/\text{cm}^2$
質量/面積	mg/cm^2	$1 \text{ mg}/\text{cm}^2 = 1 \times 10^{-2} \text{ kg}/\text{m}^2$
体積/面積	$200\text{cm}^2/10\text{cm}^2$	$200\text{cm}^2/10\text{cm}^2$ $= 2 \times 10^{-1} \text{ m}^3/\text{m}^2$
長さ	$\text{\AA}$	$1 \text{\AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
濃度	M	$1 \text{ M} = 1 \text{ mol}/\text{l}$

文 献

- 1) 榎本英彦, 中川融; ピロリン酸浴による スズ-ニッケル合金めっき, 本誌, **27**, 569 (1976)
- 2) J. E. Bennet and H. G. Tompkins; Investigation

of an Electrodeposited Tin-Nickel Alloy, (I. Thermal Stability by Differential Thermal Analysis and X-Ray Diffraction) J. Electrochem. Soc., **123**, 999 (1976)

- 3) В.Н. АНТИПОВ ; ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ОЛОВО МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ, 3 АЩИТА МЕГАЛЛОВ **5**, 210 (1973)
- 4) 青木公二, 鷹野修, 石橋知, 林忠夫; アンモニアアルカリ性浴からの無電解ニッケル-スズ-リン合金めっきについて, 本誌, **28**, 629 (1977)
- 5) 青木公二, 鷹野修, 石橋知, 林忠夫; 酸性浴からの無電解ニッケル-スズ-リン合金めっきについて, 本誌, **29**, 16 (1978)
- 6) 青谷薫; 合金めっき p. 63 (1970 榎書店)

本協会刊行物案内

- 第54回学術講演大会要旨集 (昭和51年)
1冊 1,500円 (発送手数料 300円)
- 第55回学術講演大会要旨集 (昭和52年)
1冊 1,500円 (発送手数料 300円)
- 第56回学術講演大会要旨集 (昭和52年)
1冊 2,000円 (送料込み)
- 第58回学術講演大会要旨集 (昭和53年)
1冊 2,000円 (送料込み) (会員外3,000円)
- 第59回学術講演大会要旨集 (昭和54年)
1冊 2,000円 (送料込み)
(会員外3,000円)
- 第61回学術講演大会要旨集 (昭和55年)
1冊 2,000円 (送料込み)
(会員外3,000円)
- メッキ技術資料集(3)「合金メッキおよび複合メッキ」
1冊 6,500円 (発送手数料 200円)
- メッキ技術資料集(4)「工業用めっき」
1冊 7,500円 (発送手数料 500円)
- メッキ技術資料集(5)「無公害めっきおよび排水処理」
1冊 7,000円 (発送手数料 500円)

- 第10回金属表面技術入門講座テキスト No. 1~No. 7
(昭和52年10月)
各1冊 1,000円 (発送手数料 1冊に付 200円)
 - 第5回サマーセミナーテキスト「これからのアルマイ
ト業界のあり方」
1冊 2,000円 (送料含む)
 - 第6回サマーセミナーテキスト「アルマイトの話題を
追う」 1冊 2,000円 (送料含む)
 - アルマイト電解着色への電気めっき技術の応用シンポ
ジウム・テキスト (昭和53年9月)
1冊 1,000円 (発送手数料 200円)
 - 硬い表面を作るセミナー・テキスト (昭和54年10月)
1冊 2,000円 (発送手数料 200円)
 - 電気めっき工場におけるリサイクル化ハンドブック
1冊 2,000円 (送料300円) (会員外 3,000円)
- <申込方法> 氏名, 送付先及び図書名を明記のうえ,
現金書留にて本協会あて, お申し込み下さい。
- <申込先> (社)金属表面技術協会
〒101 東京都千代田区神田岩本町 2 番地 共同ビル