研 究

スズ-ニッケル合金めっきの熱安定性に及ぼす 合金組成の影響

榎本 英彦*, 藤原 裕*, 伊崎 昌伸*, 尾野 博三**

Relationship between Thermal Stability and Alloy Composition of Metastable Tin-Nickel Electrodeposits

Hidehiko ENOMOTO*, Yutaka FUJIWARA*, Masanobu IZAKI*, Hiromitsu ONO*

Transformation upon heating of electrodeposited metastable tin-nickel alloys, prepared from pyrophosphate baths, was studied by means of differential thermal analysis and X-ray diffraction. Metastable tin-nickel alloys were obtained as a single phase (NiSn) in the composition range from 40 to 55at.% Sn. Alloys containing 49-55at.% Sn were transformed exothermically into mixed or single equilibrium phases of $\text{Ni}_3\text{Sn}_2 + \text{Ni}_3\text{Sn}_4$ or Ni_3Sn_4 . Tin-nickel alloys with higher tin content had lower transformation temperature; e.g., they were transformed at below 100°C for 55at.% Sn, whereas at 340°C for 49at.% Sn. Tin-nickel alloys containing 40-44at.% Sn were transformed to a single phase of Ni_3Sn_2 at ca. 300°C with no distinct heat evolution, corresponding to the transformation. Tin-nickel alloys (47at.% Sn) electrodeposited from fluoride baths were transformed at 360°C into another supersaturated metastable phase. The intermediate metastable phase was decomposed into mixed equilibrium phases of $\text{Ni}_3\text{Sn}_2 + \text{Ni}_3\text{Sn}_4$ at 600°C.

1. 緒 言

スズ-ニッケル合金めっき皮膜は優れた耐食性を持ち、装飾用、防食用、電子部品用として広く用いられている。現在、スズ-ニッケル合金めっき浴としてはフッ化物浴およびピロリン酸浴が工業化されており、標準的な浴組成、電解条件のフッ化物浴からはニッケル：スズが重量比で35：65(原子比ではほぼ1：1)¹⁾、ピロリン酸浴からは28：72(原子比ではほぼ3：4)²⁾の電着物が得られる。これらの電着物は、ともに六方晶 NiAs 型結晶構造を持つ単一の中間相 NiSn である^{3),4)}。

NiSn 相は平衡状態⁵⁾にはあらわれない準安定相であるため、熱処理によって平衡相への変態を起こす。フッ化物浴から得られた $\text{Ni} : \text{Sn} = 1 : 1$ 組成の電着物の熱安定性についてはいくつかの報告がある⁶⁾⁻⁹⁾。また、Wynne ら¹⁰⁾は $1 : 1$ よりニッケル含有率が高い $\text{Ni} : \text{Sn}$ 組成範囲について、Augis ら¹¹⁾は $1 : 1$ 組成の近傍について、それぞれ準安定相の熱安定性と合金組成の関係を報告している。しかし、ピロリン酸浴からの電着物の熱安定性に関する研究、および $\text{Ni} : \text{Sn} = 1 : 1$ よりス

ズ含有率が高い場合の熱安定性と合金組成の関係についての研究はみられない。

本報では、ピロリン酸浴を用いて種々の組成のスズ-ニッケル合金電着物を作成し、 NiSn 相が単相で得られる全組成範囲について、その熱安定性と合金組成の関係を示差熱分析とX線回折によって検討した。さらに、フッ化物浴からの電着物との比較を行なった。

2. 実験方法

試料の作製に用いたスズ-ニッケル合金めっき浴の浴組成を表1に示した。合金組成の異なる試料を得るために、塩化スズと塩化ニッケルの合計濃度を0.25Mとして、これらの濃度を变化させた種々の組成のピロリン酸浴を調製した。F浴が工業的に用いられている標準的な組成のピロリン酸浴である。

浴温度をピロリン酸浴では50°C、フッ化物浴では70°Cとして、無かくはん、電流密度0.5A/dm²で電解した。陽極には、ピロリン酸浴では白金めっきタタン板を用い、フッ化物浴ではスズ板とニッケル板を分離させて用いた。陰極には、銅板またはあらかじめ10vol%の硝酸に浸せきして不動態化させたステンレス板を用いた。ステンレス板上に、電解時間4時間30分として電着させためっき皮膜を、折り曲げることによって素地からはく離した後、めのう乳鉢で粉碎し、組成分析、示差熱分析、

* 大阪市立工業研究所 (〒536 大阪市城東区森之宮1-6-50)

Osaka Municipal Technical Research Institute (6-50, Morinomiya-1chome, Joto-ku, Osaka 536)

** 同所受託研究員

Table 1 Composition of tin-nickel alloy plating baths.

Bath	Pyrophosphate								Fluoride#
	A	B	C	D	E	F	G	H	
SnCl ₂ ·2H ₂ O	0.025M	0.038M	0.050M	0.075M	0.100M	0.125M	0.150M	0.175M	50 g/l
NiCl ₂ ·6H ₂ O	0.225M	0.212M	0.200M	0.175M	0.150M	0.125M	0.100M	0.075M	250 g/l
glycine	0.450M	0.425M	0.400M	0.350M	0.300M	0.250M	0.200M	0.150M	—
K ₄ P ₂ O ₇	0.500M	0.500M	0.500M	0.500M	0.500M	0.500M	0.500M	0.500M	—
NH ₄ ·HF ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	50 g/l

pH=2.5, adjusted with NH₄OH

Table 2 Alloy composition of deposits.

Bath	Alloy composition(at, %)		Symbol of deposit
	Ni	Sn	
Pyrophosphate			
A	64	36	36 Sn
B	60	40	40 Sn
C	56	44	44 Sn
D	51	49	49 Sn
E	48	52	52 Sn
F	45	55	55 Sn
G	42	58	58 Sn
H	39	61	61 Sn
Fluoride	53	47	47 Sn

X線回折のための試料とした。また、銅板上に1時間電着させた板状試料のX線回折を行なった。

粉末にした試料を濃塩酸-過酸化水素水混合溶液に溶解し、ジメチルグリオキシム法によるニッケルの定量を行い、残量をスズとみなして合金組成を決定した。

示差熱分析は、熱分析装置(島津製作所製、20B型)を用い、窒素気流中で行なった。参照物質にはα-アルミナを用い、昇温速度は10°C/minとした。

X線回折は、理学電機製D3C-SG7型を用い、FeKα線(30kV, 10mA, Mnフィルター)によるディフラクトメータ法で行なった。

3. 実験結果および考察

3-1 合金組成と電着合金相

得られた電着物の合金組成を表2に示した。以下の文中では、表2に示したようにそれぞれの合金組成に対応させて、たとえば64at% Ni-36at% Sn組成の電着物を36Snなどと略記した。

電着物の代表的なX線回折パターンを図1および図2に示した。図にはニッケル、準安定相NiSnおよび平衡相Ni₃Sn₂、Ni₃Sn₄の主な回折線(相対強度30以上)の位置^{12)~15)}をあわせて示した。図1は粉末にした試料、図2は銅板上にめっきしたままの板状試料の回折パターンである。粉末試料と板状試料の両方のX線回折パターンを考慮して電着合金相を同定した。

36Snには粉末試料ではNiSnのブロードな回折線のみがみられるが、板状試料では64.9°にも強い回折線がみられる。この回折線がニッケル(200)面のものであるとして計算したニッケルの格子定数は3.61Å^{注)}であった。この計算値から求められるニッケル(111)面の回折角は55.4°であり、55.5°付近のブロードな回折線はニッケル

注) S I 単位への換算 1Å=10⁻¹⁰m

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of electro-deposited tin-nickel in powder form.

の(111)と、NiSnの(102), (110)回折線が重なったものであると考えられる。平衡状態ではニッケル中に固溶するスズは500°C以下では1at%以下であるが⁵⁾、田辺ら¹⁸⁾は電着合金ではスズはニッケル中に10at%まで固溶すると報告している。本実験でニッケルの格子定数として純ニッケルの格子定数、 $3.5238\text{\AA}$ ¹⁷⁾より大きい値が得られたのは、このような過飽和固溶相が形成されたためと思われる。36Snはスズを過飽和に固溶したニッケルとNiSnの混合相であると考えられる。

40-55at% Snの組成範囲の電着物(40Sn, 44Sn, 47Sn, 49Sn, 52Sn, 55Sn)では、粉末試料からも板状試料からも同様にNiSnのみが同定された。図1および図2には49Snおよび55Snの回折パターンを示した。55Snは工業的に用いられている標準組成のピロリン酸浴からの電着物に相当する。粉末試料では、NiSnの(101)回折線と(102), (110)回折線の相対強度はASTMカードのデータ¹⁹⁾と同じ傾向を示した。しかし、板状試料では、スズ含有率が52at%以下の場合(40Sn, 44Sn, 47Sn, 49Sn, 52Sn), (102)(110)回折線のみが見られ、(101)回折線は現われなかった。一方、55Snでは逆にASTMのデータで相対強度80である(101)回折線の強度が、相対強度100である(102)(110)回折線の強度より大きい。このことからNiSnが単相で得られる合金組成範囲においても、電着物の配向性は合金組成によって変化していることがわかる。

NiSnの単相形成範囲は文献によって多少異なり、Cuthbertsonら⁸⁾は57-75wt% Sn(40-60at% Sn)、Duttaら⁷⁾は40-53at% Sn、田辺ら¹⁸⁾は40-56at% Snという値を得ている。めっき浴と電解条件の違いを考慮すれば本実験の結果(40-55at% Sn)はこれらの文献値とよい一致を示しており、準安定相の単相形成範囲はほぼNi₃Sn₂に相当する組成からNi₃Sn₄に相当する組成までに及んでいる。したがって、これらの電着合金が熱処理によって変態すると、Ni₃Sn₂, Ni₃Sn₄, またはそれらの混合相に変化することが予想される。

58Snの粉末試料には、NiSnの回折線以外にNi₃Sn₄によると考えられる回折線が現われた。一方、板状試料では、NiSnの回折強度が大きいためNi₃Sn₄の回折線はみられず、55Snと同様に(101)面に優先配向したNiSn単相の回折パターンを示している。また、61Snは粉末、板状ともに複雑な回折パターンを示しているが、これはNiSnの回折線とNi₃Sn₄の回折線が重なったものであると考えられる。これらの試料は、その合金組成が平衡状態におけるNi₃Sn₄と β -Snの2相領域に相当しているが、NiSn+Ni₃Sn₄混合相であると同定された。以上の結果をまとめて、電着合金相と合金組成の関係を平衡相とともに図3に示した。

3-2 熱安定性

NiSnが単相で得られた電着物(40-55at% Sn)の示差熱分析(DTA)を行なった。代表的なDTA曲線を図4に示す。スズ含有率47at%以上の電着物(47Sn, 49Sn, 52Sn, 55Sn)のDTA曲線には発熱ピークがみられた。これらの試料の合金組成は、平衡状態でのNi₃Sn₂とNi₃Sn₄の2相域またはNi₃Sn₄の単相域に相当している。発熱ピーク温度は、47Snでは360°C、49Snでは340°C、52Snでは300°C、55Snでは240°Cであり、試料のスズ含有率が大きいかほど低温で発熱が認められた。一方、Ni₃Sn₂の組成に近い40Snと44SnのDTA曲線には明確な発熱ピークはみられなかった。

これらの発熱ピークが電着物のどのような変化によるものかを調べるため、発熱ピーク前後の種々の温度で熱処理した粉末試料のX線回折を行なった。DTA曲線と対応させるため、熱処理には、DTA装置を用いて窒素気流中昇温速度10°C/minで加熱し、所定の温度に達した後ただちに試料セルから炉を取りはずして急冷した。また明確な発熱ピークのみられなかった40Snと44Snについても300°C、400°C、600°Cの熱処理後のX線回折を行なった。300°Cと400°Cは、それぞれ49Snの発熱ピークの前後の温度に相当する。

55Snの熱処理後のX線回折パターンを図5に示した。

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of electro-deposited tin-nickel in film form.

* ; NiSn(102), (110) line due to Fe K β

Fig. 3 Structure of electrodeposited and equilibrium tin-nickel alloys.

Fig. 4 DTA curves of electrodeposited tin-nickel.

55Sn の DTA 曲線は100°C から260°Cにかけて立ち上がりの温度が不明確なブロードな発熱ピークを示したが、X線回折パターンは100°Cで変化している。熱処理によって新たに現われた回折線は熱処理温度の上昇とともにシャープになり、この組成の平衡相である Ni_3Sn_4 が生成したことを示している。

49Sn の熱処理後の X線回折パターンを図6に示した。DTA 曲線に発熱ピークが現われる直前の熱処理温度(300°C)で NiSn 単相の回折パターンに変化はみられないが、熱処理温度が発熱ピークの温度より高い、400°C、600°Cでは回折パターンは変化している。それぞれの回折線は、400°Cでは明瞭ではないが熱処理温度を600°Cまで上昇させるとシャープになり、 Ni_3Sn_2 と Ni_3Sn_4 が重なった回折パターンを示した。52Sn でも49Snと同様に400°Cの熱処理で回折パターンの変化がみられ、平衡状態である $\text{Ni}_3\text{Sn}_2 + \text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 混合相への変態を示した。

40Sn の熱処理前後の X線回折パターンを図7に示し

た。DTA 曲線に明確な発熱ピークのみられなかった40Sn の回折パターンは300°Cの熱処理後はほとんど変化しないが、400°Cで変化し始め、600°Cでは平衡相である Ni_3Sn_2 単相の回折パターンを示す。44Sn も同様に600°Cの熱処理後に Ni_3Sn_2 単相の回折パターンを示したが、変態温度は40Sn より低く、300°Cで、すでに回折パターンの変化がみられた。

以上の結果からピロリン酸浴から得られた NiSn 単相の電着物について、(1) $\text{Ni}_3\text{Sn}_2 + \text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 混合相または Ni_3Sn_4 単相への変態は明確な発熱を伴って起こること、(2)この場合の変態温度は合金のスズ含有率が大いほど低く、49Sn では約340°C、55Sn では100°Cですでに変態を起こすこと、(3) Ni_3Sn_2 単相への変態は約300°Cで起こるが、その際に明確な発熱はみられないことがわかった。

NiSn と Ni_3Sn_2 の結晶構造は、ともに六方晶 NiAs 型であり、格子定数の値も近い (NiSn ; $a = 4.15\text{\AA}$, $c = 5.10\text{\AA}^{13}$, Ni_3Sn_2 ; $a = 4.07\text{\AA}$, $c = 5.15\text{\AA}^{14}$)。また、Augis ら¹⁵は、準安定相 NiSn の生成と分解について次のような考え方を提唱している。すなわち、 NiSn は電気めっきのような低温析出過程で Ni_3Sn_2 の核生成が他の中間相 (Ni_3Sn , Ni_3Sn_4) より容易であるために組成範囲が広がった過飽和 Ni_3Sn_2 であり、その $\text{Ni}_3\text{Sn}_2 + \text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 混合相への分解は過飽和 Ni_3Sn_2 母相中における第2の平衡相 Ni_3Sn_4 の析出と成長であるとしている。本実験で NiSn から単相の Ni_3Sn_2 への変態の際に明確な発熱がみられなかったのは、変態の前後の構造変化が小さいためであり、 $\text{Ni}_3\text{Sn}_2 + \text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 混合相への分解の際の発熱は Ni_3Sn_4 の析出に対応しているものと思われる。また、 NiSn すなわち過飽和 Ni_3Sn_2 の合金組成が平衡組成 ($\text{Ni} : \text{Sn} = 3 : 2$) から大きくずれるほど平衡相への分解、すなわち Ni_3Sn_4 の析出を起こしやすくなるため、 NiSn のスズ含有率が大いほど変態は低温で観測され

たものと考えられる。

フッ化物浴からの電着物47Snの、300°C、400°Cおよび600°Cでの熱処理後のX線回折パターンを図8に示した。47Snの合金組成は平衡状態における $\text{Ni}_3\text{Sn}_2 + \text{Ni}_3\text{Sn}_4$ の2相域に相当する合金組成を持つピロリン酸浴からの電着物49Snと同様に、DTA曲線の発熱ピーク前の温度、すなわち300°Cの熱処理では変化せず単相のNiSnを示した。熱処理温度が発熱ピークより高温の400°Cの場合、回折パターンは変化した。ピロリン酸浴からの電着物とは異なって、平衡状態の $\text{Ni}_3\text{Sn}_2 + \text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 混合相ではなく単相の Ni_3Sn_2 を与えた。熱処理温度を600°Cにすると、 Ni_3Sn_4 によると考えられる新たな回折線が現われ

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of 55Sn after heat treatment.

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of 40Sn after heat treatment.

た。

Wynne ら¹⁰⁾は、(1) $\text{Ni}_3\text{Sn}_2 + \text{Ni}_3\text{Sn}_4$ の2相域に相当する合金組成の電着物は、急熱すると平衡相への分解に先だって、NiSnとは別の単相の準安定相に変化するこ

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of 49Sn after heat treatment.

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of 47Sn after heat treatment.

と、(2)この準安定相は NiSn および Ni_3Sn_2 と同じく六方晶 NiAs 型の結晶構造を持ち、その格子定数は Ni_3Sn_2 にきわめて近いこと、(3)この準安定相をさらに 450°C で 80 分熱処理すると Ni_3Sn_4 の析出がみられること、を報告している。本実験では、熱処理の際の加熱速度は比較的遅い $10^\circ\text{C}/\text{min}$ であったが、ここでみられた NiSn から単相の Ni_3Sn_2 への変化は、Wynne らの報告している準安定相の生成に対応していると思われる。

フッ化物浴からの電着物が、熱処理の際に平衡状態である $\text{Ni}_3\text{Sn}_2 + \text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 混合相への分解に先だって準安定相に変化したことは、直接平衡相に分解したピロリン酸浴からの電着物 49Sn に比べて、 Ni_3Sn_4 の析出、成長の速度が遅いことを示している。めっき浴の違いによって電着物の変態過程が異なることは、Augis ら¹⁸⁾がスプッター析出したスズ-ニッケル合金と電着スズ-ニッケル合金の相違として指摘しているように、微視的応力、微細構造、不純物等に差異があることを示唆している。

4. 結 論

ピロリン酸浴から種々の合金組成のスズ-ニッケル合金電着物を作製し、電着準安定相 NiSn が単相で得られた 40-55at% Sn の電着物を窒素気流中、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱し、準安定相の熱安定性におよぼす合金組成の影響について検討した。また、フッ化物浴からの電着物(47at% Sn)との比較を行なった。

スズ含有率 40-44at% の電着物は約 300°C で単相の Ni_3Sn_2 に変化した。その DTA 曲線には明確な発熱はみられなかった。スズ含有率 49-55at% の電着物は、明瞭な発熱を伴って、平衡相である $\text{Ni}_3\text{Sn}_2 + \text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 混合相または Ni_3Sn_4 単相に変化した。分解温度はスズ含有率が大きいほど低温であった。フッ化物浴からの電着物の DTA 曲線には 360°C 付近に明瞭な発熱がみられたが、これは平衡相への分解ではなく Ni_3Sn_2 と同じ結晶構造を持つ準安定相への変化に対応していた。この準安定相は、熱処理温度を 600°C にすると平衡状態の $\text{Ni}_3\text{Sn}_2 + \text{Ni}_3\text{Sn}_4$ 混合相に分解した。

終わりに本研究を行うにあたり、いろいろ御教示くださった大阪府立大学工学部、林忠夫教授に厚くお礼申し上げます。

(1982-2-26 受理)

(昭和56年3月、本協会第63回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) N. Parkinson; The Electrodeposition of Bright Tin-Nickel Alloy Plate, *J. Electrodepositors' Tech. Soc.*, **27**, 129 (1951)
- 2) 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)
- 3) J.E. Cuthbertson, N. Parkinson and H.P. Rooksby; Electrodeposition of Tin-Nickel Alloy Plate from Chloride-Fluoride Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 107 (1953)
- 4) 榎本英彦, 石川正巳; ピロリン酸浴からのスズ-ニッケル合金めっきの耐食性, 本誌, **30**, 284 (1979)
- 5) M. Hansen and K. Anderko; Constitution of Binary Alloys, p. 1042, New York (1958, McGraw-Hill)
- 6) R.F. Smart and D.A. Robins; The Structural Stability of Tin-Nickel Electrodeposits, *Trans. Inst. Met. Fin.*, **37**, 108 (1960)
- 7) P.K. Dutta and M. Clarke; Structure and Thermal Stability of Tin-Nickel Alloys Electrodeposited from Acid Baths, *ibid.*, **46**, 20 (1968)
- 8) J.E. Bennett and H.G. Tomkins; Investigation of an Electrodeposited Tin-Nickel Alloys 1. Thermal Stability by Differential Thermal Analysis and X-ray Diffraction, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 999 (1976)
- 9) J. A. Augis and J.E. Bennett; Kinetics of the Transformation of Metastable Tin-Nickel Deposits 1. Determination of the Avrami Equation Parameter by DSC or DTA, *ibid.*, **125**, 330 (1978)
- 10) B.E. Wynne, J.E. Edington and G.P. Rothwell; The Transformation on Annealing of the Metastable Electrodeposits, NiSn_x , to its Equilibrium Phases, *Met. Trans.*, **3**, 301 (1972)
- 11) J.A. Augis and J.E. Bennett; Kinetics of the Transformation of Metastable Tin-Nickel Deposits 2. Formation and Transformation Mechanisms, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 335 (1978)
- 12) A.S.T.M. Powder Diffraction Data Card; No. 4—0850 Nickel.
- 13) *ibid.*; No. 7—256 Tin-Nickel Electrodeposits.
- 14) *ibid.*; No. 6—0414 Ni_3Sn_2 .
- 15) *ibid.*; No. 4—0845 Ni_3Sn_4 .
- 16) 田辺良美, 清水保雄; 電析 Ni-Sn 合金の微細構造と相に関する電子顕微鏡的研究, 本誌, **26**, 406 (1975)
- 17) 日本金属学会編; 金属 データブック, p. 44 (1974, 丸善)
- 18) J.A. Augis and J.E. Bennett; Sputter Deposition of a Metastable Equiatomic Tin-Nickel Alloy, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1455 (1977)