

© 1991 ISIJ

論 文

熱拡散法による Ni-Sn-Zn 合金めっき鋼板
の特性和氣亮介*・吉原良一*・兼田善弘*・山本正弘*²Characteristics of Ni-Sn-Zn Alloy Coated Steel Sheet by Thermal
Diffusion Method

Ryousuke WAKE, Ryoichi YOSHIHARA, Yoshihiro KANEDA and Masahiro YAMAMOTO

Synopsis:

The alloy plating method by the thermal diffusion was developed in order to get the Ni-Sn-Zn alloy plated steel. This new method consists of two processes, at first, Ni, Sn and Zn triple layers are electroplated on the steel in this order and then, the electroplated layers are heated for the diffusion. The structure of this Ni-Sn-Zn alloy consists of the multi-component alloy layers, the surface side consists of Sn-Zn eutectic alloy and the steel base side consists of Zn-Ni and Sn-Ni alloys. The diffused multi-alloy layers on the steel have some interesting properties, such as a good corrosion resistance in the salt spray test and the humidity test, an excellent solderability and the suppression for the occurrence of tin whiskers. Therefore, this thermal-diffused Ni-Sn-Zn alloy coated steel sheets (Ni = 0.4, Sn = 3.0, Zn = 0.5 g/m²) are commercially used for the components of electric appliances.

Key words: electroplating; alloy; diffusion; steel; tin; zinc; nickel; corrosion; solderability; whisker.

1. 緒 言

各種の合金めっき鋼板が耐食性向上、装飾性改善の観点から注目されている。鋼板の表面処理法としても自動車、家電用防錆鋼板として Zn-Ni 合金めっき¹⁾²⁾ Zn-Fe 合金めっき³⁾ 等が実用化されて久しい。また、電気めっき、あるいは、溶融めっきで鋼板上に施した Zn を熱拡散によって素地の鉄と合金化させ Zn-Fe 合金めっき層を形成することで、Zn めっき層の品質改善を達成した表面処理鋼板も実用化されている⁴⁾⁵⁾。一方、電気 Sn めっき鋼板（電気ぶりき）は、Sn めっき後に実施する Sn 溶融工程で、素地鉄と Sn を合金化することにより食品容器としての電気ぶりきの外観のみならず、耐食性も向上することが知られている⁶⁾⁷⁾。このように、単独めっきでは達成不可能な高い防食機能や塗装性能の向上を目的として各種の合金めっき鋼板や熱拡散合金化技術を活用した表面処理鋼板が開発されている。

家電分野の中でも電子部品用としては、現在、はんだ付け性の優れた電気ぶりきが多用されているが、二つの大きな欠点があるとされている。第一の欠点は、大気雰囲気中で鋼板素地に対して、犠牲防食性能が弱いことであり、第二の欠点は、長期間の経時で Sn の針状単結晶

ホイスカー（Whisker）の発生することである。第一の欠点に対しては、めっき量の増加、第二の欠点に対しては Pb と合金化すること等が検討され実用化されている。

著者らは、熱拡散法を活用して、Sn と他金属との合金化により、上記二つの欠点を改善する手段として、多層めっき後に熱拡散を行う方法について検討した。その結果、鋼板上に、Ni, Sn, Zn を逐次めっきした後、電気ぶりきラインの Sn 溶融装置で加熱し、Ni, Sn, Zn の多めっき層を拡散合金化することにより、上記した Sn めっき鋼板の欠点を改善することが可能であることを確認した。

本報ではこれら三層にめっきされた各金属の熱拡散時における挙動について考察し、形成される皮膜構造並びに本材料の耐食性、はんだ性能、ホイスカー発生状況について検討を行った。

2. 実 験 方 法

2・1 めっき浴組成及びめっき条件

本実験に使用した Ni めっき浴、Zn めっき浴とも通常の硫酸浴を使用し、その浴組成並びにめっき条件を Table 1 に示す。めっき浴は Table 1 の組成で作製後、

平成元年 4 月表面技術協会第 79 回講演大会にて一部発表 平成 2 年 11 月 9 日受付 (Received Nov. 9, 1990)

* 新日本製鉄(株)広畑技術研究部 (Hirohata R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Fuji-cho Hirohata-ku Himeji 671-11)

*2 新日本製鉄(株)表面処理研究センター (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp.)

Table 1. Bath composition and plating conditions.

Plating metal		Nickel	Tin	Zinc
Bath composition (g/l)		NiSO ₄ ·6H ₂ O : 200 H ₂ SO ₄ : 10	Sn ²⁺ : 30 PSA* : 160	ZnSO ₄ ·7H ₂ O : 200 H ₂ SO ₄ : 10
Plating conditions	Current density (A/dm ²)	5	2	2
	Temperature (°C)	50±5	45±5	50±5

* Phenol sulphonic acid

分析によって浴組成の確認を行った後、金属イオン、並びに遊離酸濃度の調整を行った。

めっきは、実験室のめっき槽を使用し静止浴の状態で行った。また、実験に使用した鋼板は、低炭素冷延鋼板であり、めっきに先立って、通常の方法で、脱脂、酸洗の前処理を行った。電極には、Ti 基材に Pt めっきしたものを用い、Ni²⁺ イオン、並びに Zn²⁺ イオンの補給は、それぞれの塩基性炭酸塩を使用した。また、Sn²⁺ イオンの補給は、酸化第一すずを使用して行った。めっきの順位は、まず、前処理（脱脂、酸洗）した鋼板に Ni めっきを行い、次いで水洗後に Sn めっき、さらに、水洗後 Zn めっきを行った。

2.2 熱処理条件

加熱処理は、電気抵抗加熱法を採用した。すなわち、鋼板に電流を流した際に発生する抵抗発熱で加熱し、加熱温度、並びに加熱速度は、電圧を調整することで行った。また、加熱は大気雰囲気で行った。加熱後、鋼板は直ちに水冷（冷却水の温度は 30～40°C）した。本報告中での、加熱時間とは、鋼板の室温から最高到達温度までの時間、加熱温度とは、最高到達温度を意味する。すなわち、加熱温度 300°C、加熱時間 5 s とは、加熱の最高到達温度が 300°C、300°C までの加熱に要した時間が 5 s であることを示している。また、鋼板温度の測定は、鋼板に熱電対（アルメル-クロメル）を溶接し、この起電力から温度を測定した。Fig. 1 に加熱例を示した。

2.3 自然電極電位および分極曲線の測定

自然電極電位、及び分極曲線の測定は、25 mm×25 mm の試料の裏面、並びに端面を蜜蝋でシールし、測定面積を 20 mm×20 mm として行った。測定には定電流定電圧発生装置（北斗電工(株)製）を用いた。

2.4 熱拡散合金層の分析

Ni-Sn-Zn 熱拡散合金めっき層の解析は、GDS (Glow Discharge Spectroscopy: Analymat 社製 2504 型), AES (Auger Electron Spectroscopy: 日本電子(株)社製 JAMP-10S 型), SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry: Cameca 社製 IMS-3F 型), X 線ディフракトメーター (Cu ターゲット, Co フィルター, 40 kV 250 mA Rint 社製 1000 型) 等を使用して行った。また、各金属のめっき付着量は、理学電機(株)製蛍光 X 線分析装置を用いて、あらかじめ、作成した検量線を用

いて求めた。

2.5 耐食性

(1) 塩水噴霧試験 (SST)

作製した試料の塩水噴霧耐食性評価として JIS に示される 35°C、5% 食塩水溶液を噴霧し、各時間ごとの発錆面積を評価した。

(2) 耐湿試験 (HCT)

また、家電製品に対する一般的な耐食性評価試験として 60°C、相対湿度 90% 雰囲気における長時間暴露試験も併せて行った。

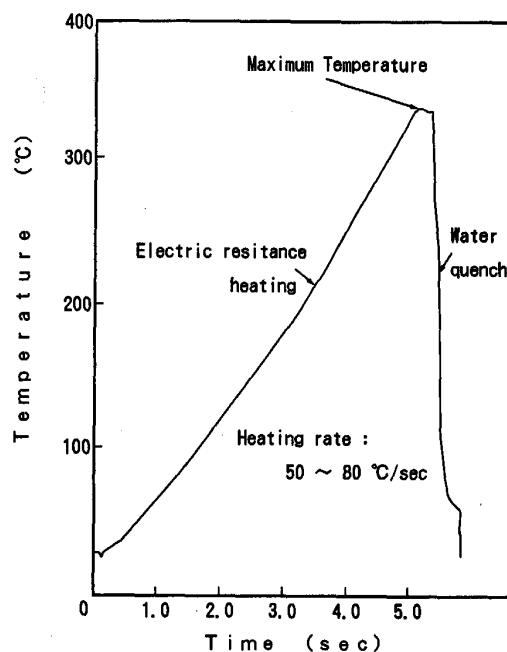


Fig. 1. Example of flow-melting heat pattern.

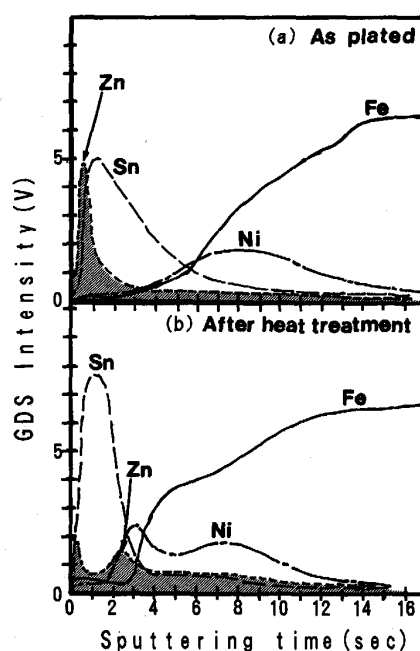


Fig. 2. GDS profiles of Ni-Sn-Zn coated steel before (a) and after (b) heat treatment.

2・6 はんだ性能評価

(1) はんだ濡れ性

はんだ濡れ性については Rhesca 社製溶剤チェッカー装置 (SAT-2000 型) を用いて濡れ開始時間 (ゼロクロスタイム) を測定した。使用したはんだは JIS Z3282 規定の H63A はんだ並びに、フラックスはロジン-メタノール混合液を用いて 230°C, 5 s, 浸漬深さ 2~3 mm の条件にて行った。

(2) はんだ拡がり性

はんだ拡がり性は試料を 230°C に加熱し、その上に一定量の H63A はんだ (フラックス入り) を置いて、所定時間後のはんだ拡がり面積を測定した。

2・7 ホイスター発生評価

ホイスターの発生状況は発生促進のため、めっき鋼板を直径 5 cm, 深さ 3.3 cm のカップ状に加工して内面に加工圧縮応力をかけ、更に 2・5(2) に示した耐湿試験を行い、3~6 か月の長期暴露後、表面を SEM にて観察した。

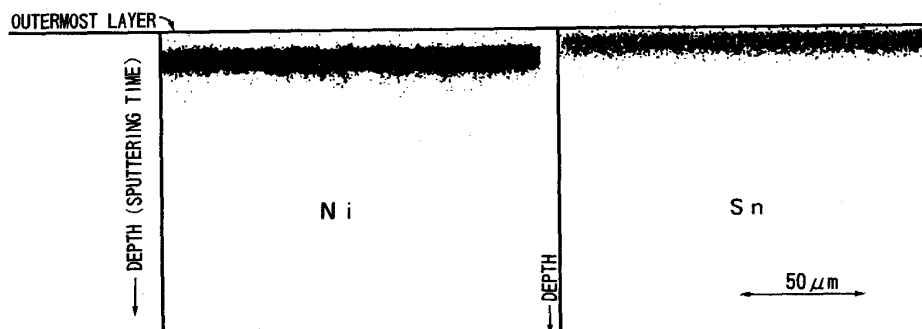
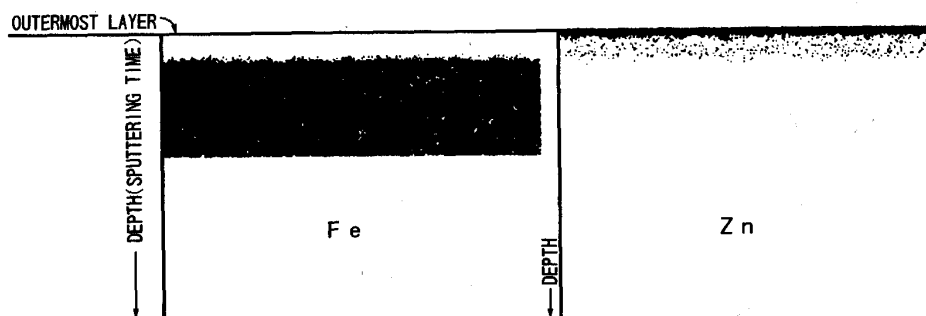


Fig. 3. SIMS images of Ni-Sn-Zn coating before melting.

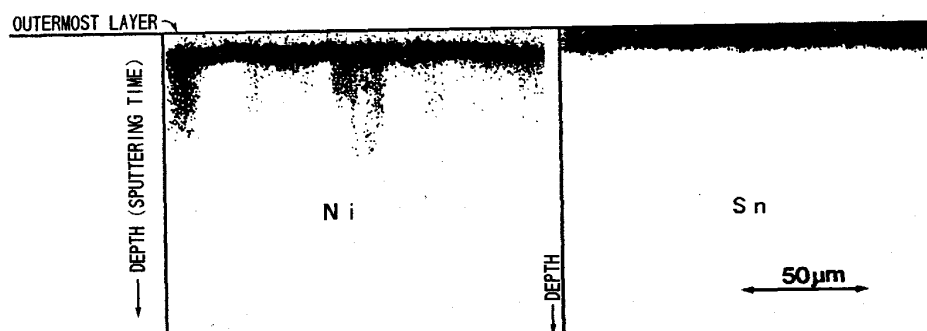
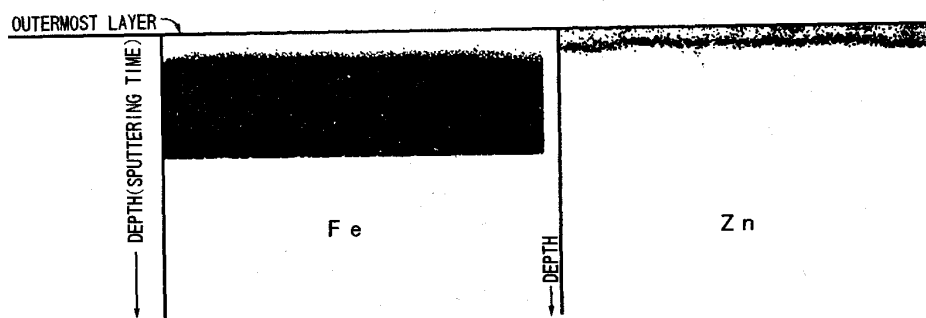


Fig. 4. SIMS images of Ni-Sn-Zn coating after melting.

3. 結果および考察

3.1 めっき皮膜の断面構造

Fig. 2 に、熱拡散処理前後の Ni-Sn-Zn 三層合金めっき鋼板の GDS による断面方向の構造解析結果を示す。この試料に適用した熱拡散処理条件は、Fig. 1 の加熱冷却曲線で示される。図から明らかなように、熱拡散処理前の状態 (a) では、各めっき層間の界面は不明確ながらも、表面から順番に、Zn, Sn, Ni の三層構造が認められる。一方、熱拡散処理後 (b) では、その構造が (a) とは大きく異なり、特にめっきの最表層にあった Zn が中間層の Sn を通り越して、下層の Ni 層にまで拡散していることがわかる。また、熱拡散処理後は、Sn の分光強度が極めて高くなっていることも特徴的である。また、Fig. 3, 4 は SIMS による熱拡散前後のめっき層近傍の断面方向の元素分析解析結果を示す。これらにより、

熱拡散前後の Zn のめっき層断面方向の二次イオン分光強度分布変化を比較すれば、めっき時に最表層側に高い強度分布を示していたもの (Fig. 3) が、熱拡散後は逆にめっき層内部の Ni めっき近傍に Zn が集中している様子が明白である (Fig. 4)。

Fig. 5 に、1N 塩酸中で、定電流電解を行った時、表面電位が途中で大きく変化する変曲点 (Fig. 6(a) 参照) で電解剥離を中断してめっき上層部のみを剥離したサンプルと電解剥離前の表層 X 線回折結果を示す。図より、地鉄とめっき層との界面近傍には、Zn-Ni 合金の回折ピークが顕著であり、一部、Sn-Ni 合金の回折も見られる。Photo. 1 はめっき上層のみを電解剥離した後の試料表面の電子顕微鏡による 2 次電子像とエネルギー分散型元素分析結果 (EDX) を示す。写真より、Ni-Sn-Zn 三層熱拡散合金めっき皮膜の地鉄界面に存在する合金層は、通常のふりきの合金層 (柱状晶) とは全

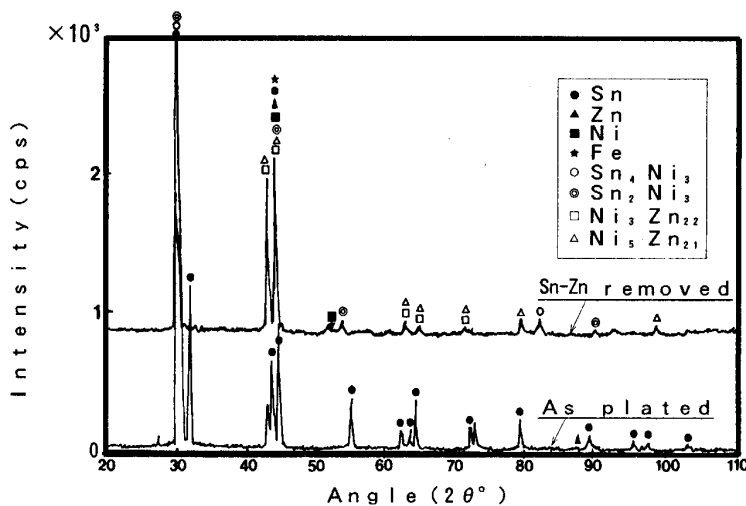


Fig. 5. Structure of the Ni-Sn-Zn coating by thin film X-ray diffraction analysis.

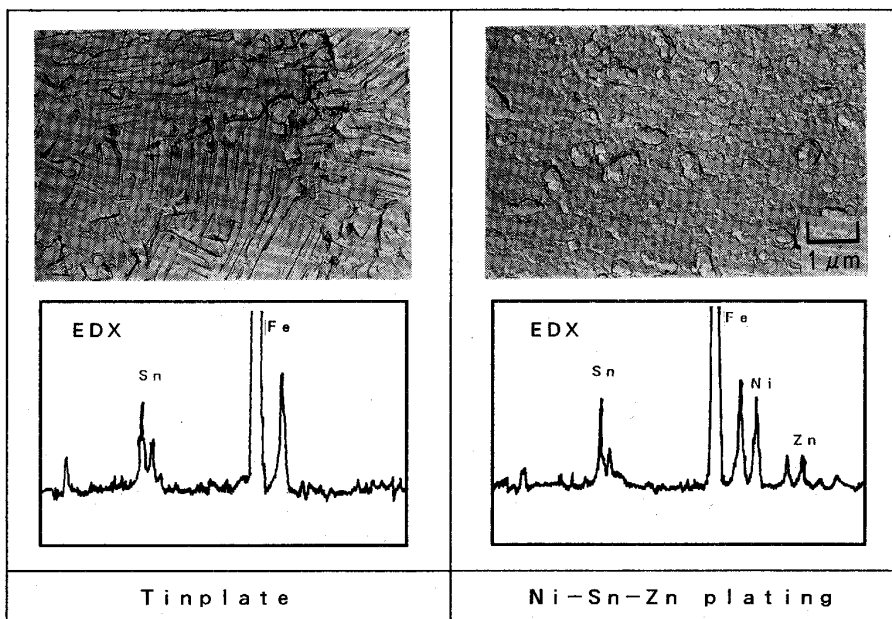


Photo. 1. Comparison of alloy layer by SEM and EDX spectra.

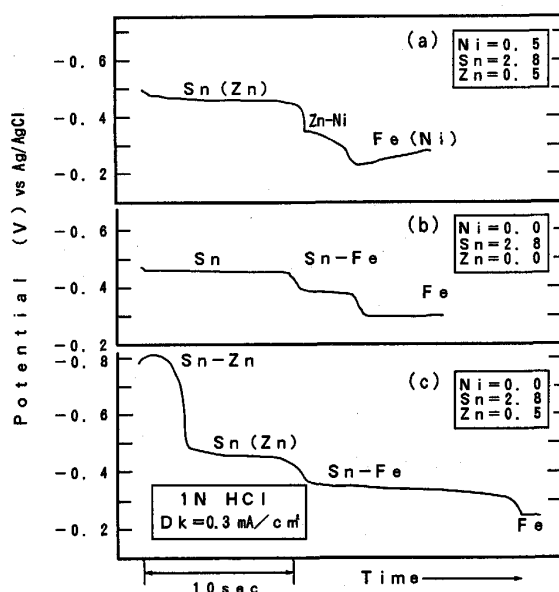


Fig. 6. Potential changes of various coated steel sheets in the electro-stripping method.

く異なった形態をしている（緻密な正方晶）ことがわかり、合金層の形成元素も EDX 結果より、Sn, Ni, Zn が確認できる。

以上の結果より、Ni-Sn-Zn 三層熱拡散合金めっき皮膜は、上層部分が Sn-Zn 共晶合金、下層部が Zn-Ni および Sn-Ni 金属間化合物から成る構造であると推定される。

このようなめっき層構造が形成されるメカニズムを考察するため、通常ののりき（Sn の単層めっき）、Sn-Zn 二層めっきを用いてこれらのめっき層構造と比較検討を行った。Fig. 6 は Fig. 5 と同じ条件で各種熱拡散型めっき鋼板を定電流電解剥離した結果を示す。図より、のりき、Sn-Zn 二層めっきはいずれもめっき基板との界面に Sn-Fe 合金層が形成されているのが明白であり、この点が Ni-Sn-Zn 三層熱拡散合金めっきと大きく異なる。Sn-Fe 合金層の形成は一般に地鉄の粒界部における Sn-Fe の粒界拡散が支配的であるため、拡散速度が非常に早く、めっき Sn 層が溶融した瞬間に Sn-Fe 合金層もほぼ同時に形成されるものと推定される。一方、Ni-Sn-Zn 三層めっきの場合は、Sn-Fe 界面に Ni 層が存在するために、これが拡散のバリエーとなるため Sn-Fe 合金の形成を抑制すると考えられる。Fig. 3 の SIMS 解析結果の中で特に Ni について注目すれば、熱拡散後の Ni の元素分布は鋼板 (Fe) 側への広がりが顕著であり、部分的に下向きのピークを形成している。このピーク間隔は鋼板の結晶粒径とほぼ同サイズ（ $\sim 20 \mu\text{m}$ ）であることから、Ni は熱拡散によって Fe の粒界に拡散していることが明白である。

ところで、熱拡散処理の温度域（ 250°C から 350°C ）では Sn は溶融しており、この Sn 溶融層への Ni 及び

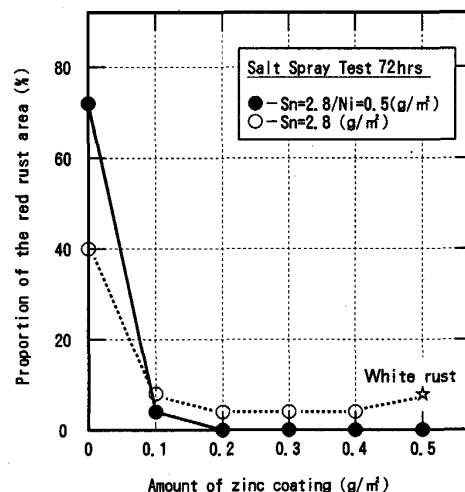


Fig. 7. Relationship between corrosion resistance and zinc coating amount.

Zn の溶解が起こっていると考えられる。Sn-Ni 及び Sn-Zn 二元合金状態図⁸⁾より、Ni はこの温度域では、ほとんど Sn 液相中に溶解しないが Zn はかなり溶解することがわかる。Sn-Zn 二元合金状態図⁸⁾より、 300°C では Sn 液相中に 35 原子%の Zn が溶解することがわかる。この値は、本報告中の Ni-Sn-Zn 三層めっきの標準めっき付着量（Ni=0.5/Sn=2.8/Zn=0.5 各 g/m^2 ）の場合、Sn 液相中にすべての Zn が溶解する割合に相当する。

熱拡散処理時には最初に、Sn-Zn の溶融層が形成され、その後、この Sn-Zn 溶融層と下地 Ni めっき層との反応が開始する。前述したように、Sn めっき層と Fe 母材との反応は Ni めっき層により抑制されており、その結果、Sn-Zn 溶融層～Ni 界面には Zn-Ni 合金並びに Sn-Ni 合金相が形成されることとなる。Sn-Zn 溶融層の大部分は冷却過程で Sn と Zn の共晶となって凝固する。このため、めっき時に最外層であった Zn が中間層の Sn を超えて最下層の Ni 層まで拡散し、Zn-Ni 合金が形成されるものと考えられる。

3.2 耐食性試験結果

Fig. 7 に、Zn めっき量が塩水噴霧試験の錆発生に及ぼす影響を示した。図から明らかなように、Zn めっき量の増加とともに、耐錆性は著しく向上し、とりわけ、下地に Ni めっきを施したものの方が錆発生に対しては効果的であり、わずかに $\text{Zn}=0.2 (\text{g/m}^2)$ で錆発生はなくなる。下地 Ni 層がない場合でも、同様の錆抑制効果は見られるが、後述するめっき皮膜の均一被覆性が劣るために微量の赤錆が見られ、また、Zn 量が増加すると白錆の発生も見られるようになる。

Fig. 8 は耐湿試験 (HCT) 前後の Ni-Sn-Zn 熱拡散合金めっき（Ni=0.5/Sn=2.8/Zn=0.5 g/m^2 ）の AES 表面分析結果を示す。Ni-Sn-Zn 熱拡散合金めっきは、長時間の耐食性試験後、最表層にごく微量（ $\sim 500 \text{\AA}$ ）の

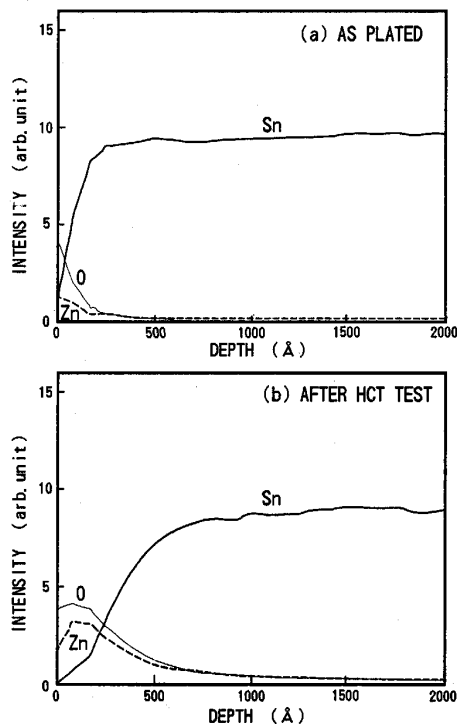


Fig. 8. AES spectrum change of Ni-Sn-Zn coating before and after HCT testing.

亜鉛酸化物が形成され、さらにその内層約 1000 Å まで Zn の濃化が見られる。これは Sn 中の Zn の選択酸化による犠牲防食作用が生じた結果を示すものと考えられる。

以上、熱拡散合金めっきの耐食性能について述べたが、電気化学的測定では自然電極電位は、電気ぶりきと同等、若しくは若干貴であり、電気ぶりきと同様に素地鉄に対して犠牲防食能を有することは期待できなかったが、実

際の腐食促進試験においては、明らかに犠牲防食能を発揮しており、Sn めっきのみに比べ著しく耐食性が向上している。これは、Fig. 8 の腐食生成物の分析から明らかのように Zn の選択腐食が生じているためと考えられ、熱拡散の結果、中間層の Sn と固溶体となっていた Zn が、腐食環境において表層に拡散することで素地鉄に対して犠牲防食能を発揮していると考えられる。また、純 Zn めっきで問題となる Zn の自己腐食による白錆発生も Sn/Zn 比率を適性に保つことで軽減できる。更に、Fig. 9 に示したカソード分極測定において、電気ぶりきと比較すると、Ni-Sn-Zn 熱拡散合金めっき鋼板は分極抵抗が大きく、 $-0.35 \sim -1.2$ V vs. SCE 近傍まで電流値の増加は少ない。一般的に、電気ぶりき上の -1.0 V vs. SCE の電流は、鉄表面での O_2 の還元によるものとされているが、Ni-Sn-Zn 熱拡散合金めっき鋼板において、この電流値増加が見られないのは、Ni-Sn-Zn 熱拡散合金めっき層が均一被覆性に優れており、ピンホール等のめっき皮膜の欠陥が少ないことに対応していると考えられる。

Photo. 2 に Ni-Sn-Zn 三層熱拡散合金めっき鋼板及び Photo. 3 に Ni 下地めっき層を省略した Sn-Zn 二層型熱拡散合金めっき鋼板について表層からの EPMA 分布元素分布写真を示す。これらの写真より、Sn-Zn 二層型のめっき皮膜に比べ、Ni-Sn-Zn 三層型熱拡散合金めっき鋼板の方が、はるかに均一被覆性に優れることがわかり、Fig. 7 に示した耐食性の差を説明することができる。Sn めっきの下層に Ni めっき層が存在する場合、均一性に優れることは、市田⁹⁾によっても確認されているが、加熱により Sn が溶融した際、鋼板素地に比べ、下地に Ni 層が存在する場合は溶融 Sn の下層に対する濡れ性が改善されるためと推定される。

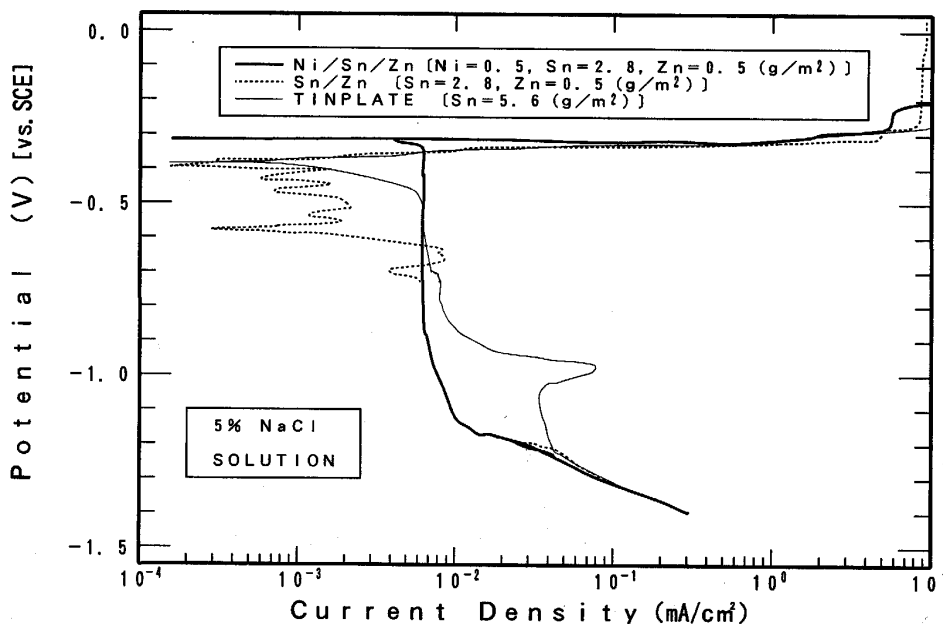


Fig. 9. Comparison of polarization curves for various coatings.

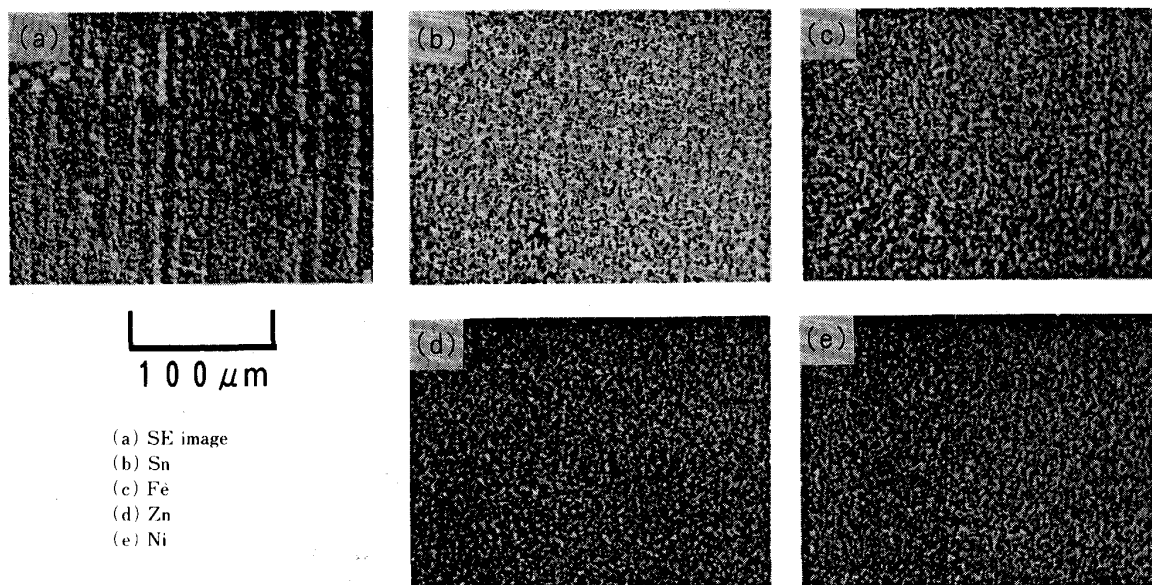


Photo. 2. Elements distribution of Ni-Sn-Zn coating by EPMA X-ray mapping method.

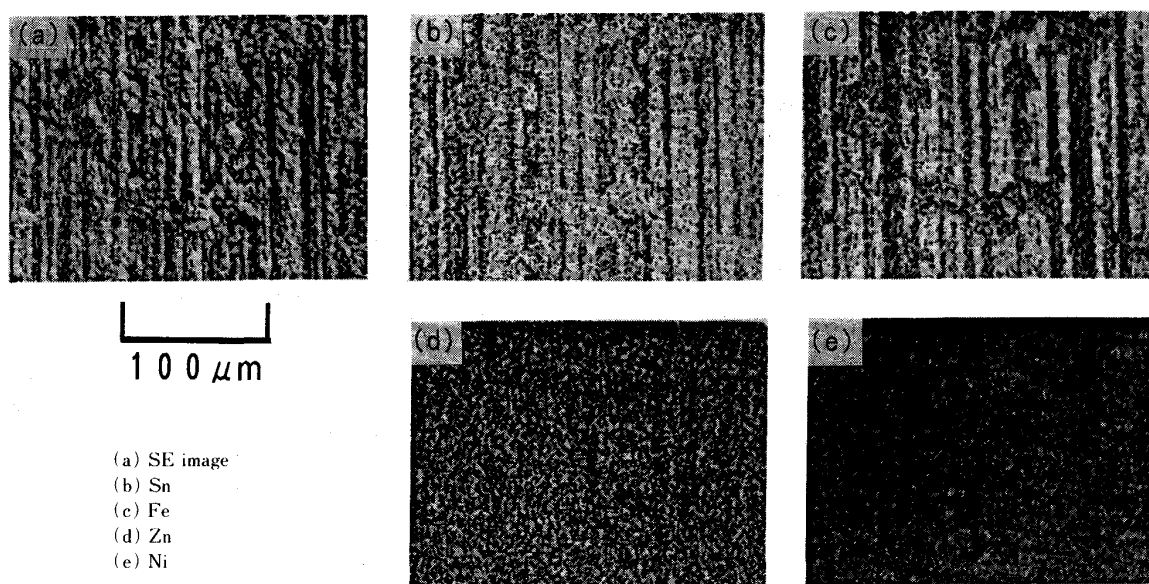


Photo. 3. Elements distribution of Sn-Zn coating by EPMA X-ray mapping method.

以上のとおり、Ni-Sn-Zn 熱拡散合金めっき鋼板は、第一には Sn, または、Ni と合金化した Zn が素地鉄を犠牲防食すること、第二には均一被覆性に優れること等から、同一めっき量の電気ぶりきに対して非常に優れた耐食性を示すと考えられる。

3・3 はんだ性の評価

電子部品材料として重要な特性としてはんだ性がある。Fig. 10 にはんだ濡れ性およびはんだ拡がり試験の評価結果を示した。比較材としては、現在、電子部品用途に多く使用されている電気ぶりき、並びに電気 Sn-Pb 電気合金めっき鋼板 ($\text{Sn}=3.5 \text{ g/m}^2$) を使用した。

Fig. 10 から明らかなごとく、Ni-Sn-Zn 熱拡散型合

金めっきは、現行使用されている材料と同等もしくはそれ以上のはんだ性を有している。熱拡散型合金めっきの特徴として、はんだ拡がり性に優れることである。これは、Sn-Zn 二元状態図⁸⁾ から明かなように、Zn/Sn の比率が 10.0 wt% の融点が 198°C と Sn (232°C) および Sn-Pb 合金 (10 wt% Pb で約 220°C) に比べ低いためであると推定される。

3・4 耐ホイスカー性の評価

電子部品材料としての重要な特性の一つに、耐ホイスカー性がある。特に、最近では電子部品が小型化しており Sn ホイスカーが発生した場合、回路の短絡を生ずる確率が高くなっている。Sn めっき鋼板、Sn を含む合金めっき鋼板の耐ホイスカー性については、従来から詳

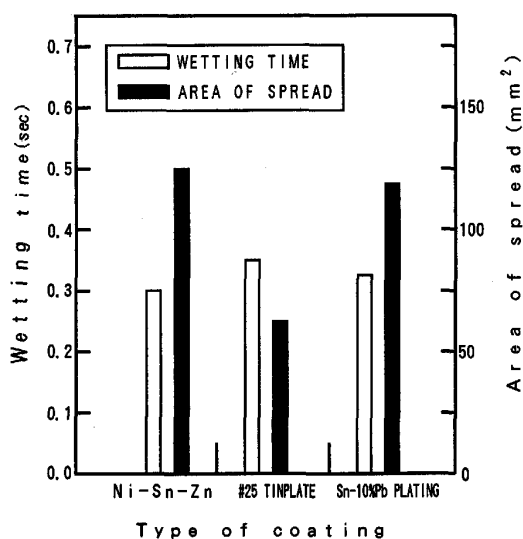


Fig. 10. Comparison of solderability for various coated steel.

しく研究されており^{10)~12)}、一般的には、めっき層の厚みを厚くする、熱処理によってめっき層中の応力を解放する、合金化する等々の改善が提案され、また、発生機構についても種々の検討がなされている。

Photo. 4 に、ホイスカー性について評価した結果を、比較材と共に示した。写真から明らかなように Ni-Sn-Zn 熱拡散型合金めっき鋼板には、電気ぶりきで見られるような、回路の短絡を引き起こす原因となる針状のホイスカーは発生しなかった。これは一般に言われるように Sn が Zn との合金化によりホイスカー発生および成長に対して必要な Sn の拡散が抑制される結果¹²⁾と考えられる。

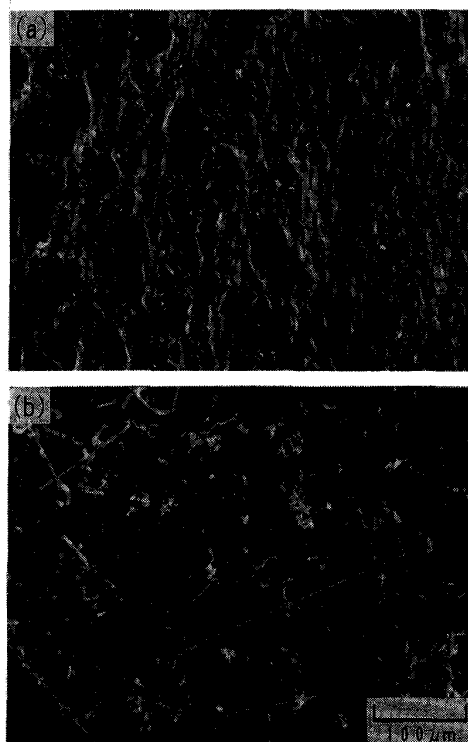
4. 結 言

熱拡散法による Ni-Sn-Zn 合金めっきの皮膜構造と、その特性について調査した結果、以下のことが判明した。

1) 鋼板側から Ni, Sn, 次いで Zn をこの順序でめっきした後、Sn が溶融する温度にまで鋼板を加熱することによって得られた熱拡散型合金めっきは下層(鋼板側)に、Zn-Ni 合金、及び Sn-Ni 合金から成る層とその上層には、Sn-Zn 固溶体を主成分とする層から成っている。

2) Ni-Sn-Zn 合金めっき鋼板は、同一めっき量の Sn めっき鋼板(電気ぶりき)に比べ、耐食性に優れる。この理由としては、第一に、Sn 中に固溶し、一部は Ni と合金化した Zn の犠牲防食性の寄与が、第二に、下地 Ni めっき層を付与したことにより Sn の均一被覆性が向上した結果と考えられる。

3) はんだ性に関しては、電気ぶりきより優れたはんだ濡れ性、並びにはんだ拡がり性を有しており、これは、



(a) Ni-Sn-Zn (b) Tinplate

Photo. 4. Comparison of whisker occurrence (surface appearance by SEM).

Ni-Sn-Zn 合金皮膜の表層が融点の低い Sn-Zn 共晶となっているためと推定される。

4) 耐ホイスカー性については電気ぶりきと比較してホイスカーの発生は全く見られず、これは、Sn-Zn 合金の形成による Sn の拡散抑制効果と考えられる。

文 献

- 1) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路功二: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 771
- 2) N. MIURA, T. SAITO, T. KANAMARU, Y. SHINDO and Y. KITAZAWA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **23** (1983), p. 913
- 3) 福塚敏男, 梶原和一, 三木賢二: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 814
- 4) 日黒 明, 山本 司, 相川 潤: トヨタ技術, **27** (1978), p. 555
- 5) 苗村 博, 庄司政浩, 安谷屋武志: 鉄と鋼, **65** (1979), S944, S945
- 6) A. R. WILLEY, J. L. KRICKEL and R. R. HARTWELL: Corrosion, **12** (1956), p. 433
- 7) A. R. WILLEY, R. E. BEESE and J. L. KRICKEL: Corrosion, **84** (1961), p. 17
- 8) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys (1958), p. 1042, p. 1217 [McGRAW-HILL]
- 9) 坂本安平, 矢野三男, 国分淳子, 市田俊郎: 特開昭 59-41495
- 10) 土肥信康: 実務表面技術, **12** (1980), p. 609
- 11) 川中龍介: 日本結晶成長学会, **8** (1981), p. 145
- 12) 山部恵造: 金属, **49** (1979), p. 2