

© 1986 ISIJ

# 微量 Ni 被覆を施した鋼板上の錫電析および 初期錫合金形成

論文

斎藤隆穂\*・江連和哉\*・林 知彦\*<sup>2</sup>・坂田茂雄\*<sup>3</sup>

## Behavior of Tin Electro-deposition and Spontaneous Tin Alloy Formation on Nickel Flash-coated Steel Surface

Takao SAITO, Kazuya EZURE, Tomohiko HAYASHI and Shigeo SAKATA

## Synopsis :

The behavior of  $\beta$ -Sn electro-deposition and successive spontaneous Ni-Sn alloy formation on Ni flash-coated steel surface were studied for the development of low tin plated steel sheet for the welded can production. The results are as follows :

- 1) The crystal orientation of deposited  $\beta$ -Sn on Ni flash-coated steel surface shows a very strong preference for  $\beta$ -Sn(200) plane.
- 2) The Ni-Sn alloy formation occurs spontaneously at Sn/Fe interface during the electro-deposition. After the deposition, the alloy formation proceeds during aging at room temperature and reaches a saturated amount.
- 3) The chemical composition of the saturated Ni-Sn alloy shows the Sn/Ni mass ratio of 6.5.
- 4) From the stoichiometric examination and the crystallographic determination it is concluded that the saturated Ni-Sn alloy is composed of  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  and amorphous  $\beta$ -Sn.

### 1. 緒 言

近年、各種の利点からシーム溶接により缶胴接合を行う 3 ピース溶接缶が普及し、これに伴い溶接缶用の薄錫めつき鋼板の開発が活発に行われている。これらの溶接缶用薄錫めつき鋼板では缶用材料としての性能を確保するために各種の工夫がなされているが、なかでも鋼板に Ni めつき系前処理を施した後に錫めつきを施す方法<sup>1)~4)</sup>や Ni めつき後焼鈍した鋼板に錫めつきを施す方法<sup>5)</sup>などが提案されている。これらの方法は手法上の差異はあるものの、錫めつき層の下地の鋼板表面に微量の Ni 被覆を有する点で共通している。しかし、鋼板表面の微量の Ni 被覆が錫電析などの基本挙動に与える影響は必ずしも明らかにされていない。

そこで本報では錫電析および初期錫合金形成に及ぼす鋼板表面の微量 Ni 被覆の影響について検討した結果、興味ある知見が得られたので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料の調製

Table 1 に示す組成の連铸 Al キルド鋼を板厚 0.21

mm に冷間圧延し、焼鈍後調質圧延を施して供試鋼板とした。供試鋼板を常法により電解脱脂、酸洗し、Table 2 に示す電解浴および電解条件でそれぞれのフラッシュめつきを施した。フラッシュめつき量は ICP 分析 (Inductive Coupled Plasma Analysis) および蛍光 X 線分析により定量して 100 mg/m<sup>2</sup> 以下の各種水準に作り分けたが、Ni 系合金フラッシュめつきについては Ni として水準を設定している。次いでフェロスタン浴中で Table 2 の条件で 900 mg/m<sup>2</sup> の薄錫めつきを施して供試料とした。

また、比較試料として供試鋼板に直接薄錫めつきを施した試料も上記工程に準じて調製した。この中には Ni フラッシュめつき後焼鈍を施した供試原板も含んでいる。この場合鋼板に Ni フラッシュめつき後、H<sub>2</sub>(5%) - N<sub>2</sub> 雰囲気中で赤外線加熱し、700°C、30 s 均熱後ガス冷却し、次いで薄錫めつきを施した。

#### 2.2 錫の電析状態

フェロスタン浴から電析する  $\beta$ -Sn の電析状態を X 線反射回折 (Co ターゲット、40 kV、30 mA) により特に  $\beta$ -Sn の結晶配向に着目して調査した。 $\beta$ -Sn の主な方位は (200)、(101)、(211) の各面であるが、この内

昭和 59 年 4 月・昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 10 月 11 日受付 (Received Oct. 11, 1985)

\* 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)

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

\*<sup>3</sup> 新日本製鉄(株)分析研究センター (現:システム・デザイン研究所) (Analysis Research Lab., Nippon Steel Corp., Now System design Institute Ltd.)

Table 1. Chemical composition of base steel.  
(wt%)

Steel	C	Mn	Si	P	S	Sol. Al	Total O
CC-Al.K, T4CA	0.06	0.21	0.02	0.019	0.022	0.048	0.007

Table 2. Conditions for flash coatings and Sn plating.

Treatment	Bath composition	Plating condition	Notes
Flash coating	Ni NiSO <sub>4</sub> 6H <sub>2</sub> O: 200g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> : 40g/l	50°C 5A/dm <sup>2</sup>	
	Ni-Zn NiSO <sub>4</sub> 6H <sub>2</sub> O: 200g/l ZnSO <sub>4</sub> 6H <sub>2</sub> O: 5~30g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> : 40g/l	50°C 5A/dm <sup>2</sup>	Zn conts. 5~90 wt%
	Ni-Fe NiSO <sub>4</sub> 6H <sub>2</sub> O: 80g/l FeSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O: 150g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> : 40g/l	50°C 5A/dm <sup>2</sup>	Fe conts. ~80 wt%
	Ni-P NiSO <sub>4</sub> 6H <sub>2</sub> O: 80g/l H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> : 15g/l H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> : 10g/l	50°C 5A/dm <sup>2</sup>	P conts. ~10 wt%
	Co CoSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O: 300g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> : 60g/l	50°C 5A/dm <sup>2</sup>	
	Zn ZnSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O: 200g/l Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 100g/l	50°C 5A/dm <sup>2</sup>	
	Sn plating	Sn <sup>2+</sup> : 25g/l free acid: 10g/l additives: 8g/l	40°C 15A/dm <sup>2</sup>

(211) 面は素地鋼板の (110) 面と重なり分離が困難である。そこで (200) 面および (101) 面の X 線回折強度の比を ASTM カードの記載値と比較し、電析 β-Sn の結晶配向性の指標とした。

2.3 初期錫合金形成

5%NaOH 溶液中で供試料を陽極とし、極間距離 25 mm, 極間電圧 0.2 V の条件で試料電位に変化が認められなくなるまで電解し、電解脱錫後の試料表面の残留物を初期錫合金とした。初期錫合金に含まれる Sn と Ni は ICP 分析および蛍光 X 線分析により定量したが、初期錫合金の量は 1 N・HCl 中での電解脱錫によっても変わらぬことを確認している。初期錫合金の形態はレプリカ観察のほかに高圧電顕による直接観察も行った。この場合、脱錫した試片を折り曲げ、5% ピクリン酸で 30 s 鋼素地をエッチし、曲げ部分の初期錫合金をアセチルセルロースフィルムにより剝離抽出した。

試薬一級の金属 Ni, 金属 Sn を用いて Ni-Sn 合金を溶製し炉冷後研磨して検鏡下に区別される Ni-Sn 金属間化合物各相の組成を EPMA 分析により求め、次いでそのまま粉末試料として X 線回折した。この結果と脱錫後の試料表面の X 線回折結果を照合して初期錫合金の相を同定した。更に剝離抽出した初期錫合金の 1000 kV 高圧電顕による透過電子線回折により最終的に確認した。

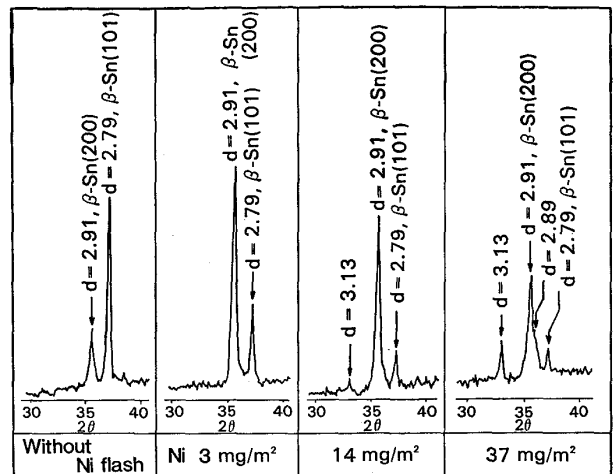


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of electro-deposited β-Sn.

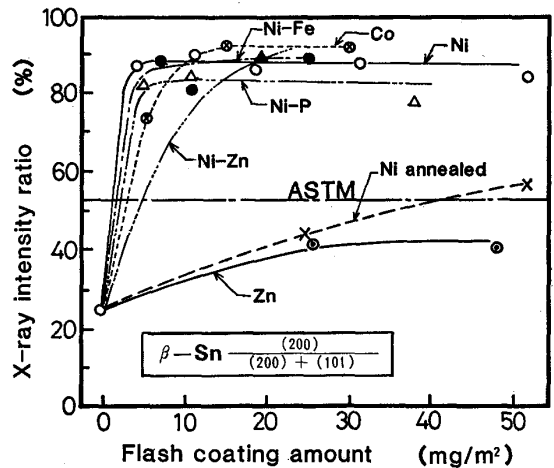


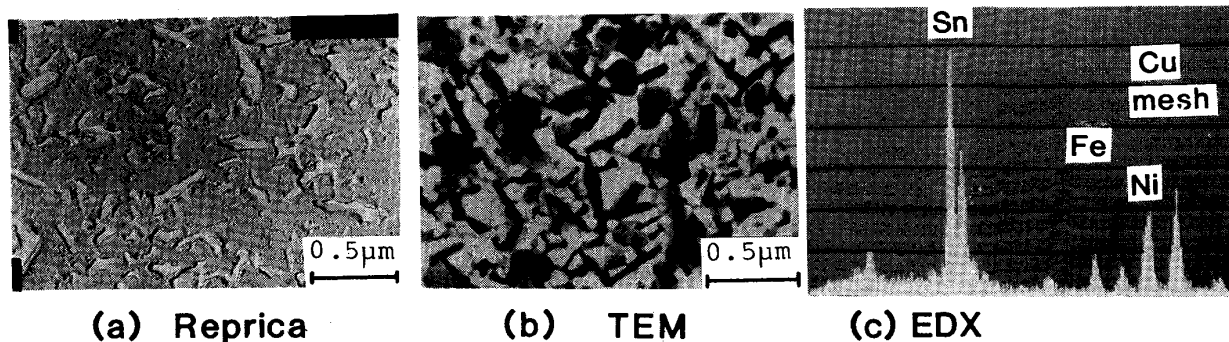
Fig. 2. Influence of flash coating amount on electro-deposited β-Sn orientation.

3. 実験結果

3.1 電析 β-Sn の配向

(1) Ni フラッシュめつき面の電析 β-Sn  
供試鋼板に Ni フラッシュめつきに引き続き薄錫めつきを施した表面の X 線回折像の変化を Fig. 1 に示す。電析 β-Sn の結晶配向は鋼板に直接薄錫めつきした場合には (101) 面に強く配向するが、Ni フラッシュめつきを施すと (200) 面に強く配向することがわかる。この関係を X 線回折強度比で整理した結果を Fig. 2 に示すが、Ni 付着量が 3 mg/m<sup>2</sup> の極微量域ですでに配向性の変化が起こっている。供試鋼板をキャップド鋼板に変えてもこの関係は変わらなかつた。また、低炭素金属 Ni 板 (JIS H 4561) に薄錫めつきを施した場合にも電析 β-Sn は (200) 面に優先配向することがわかつた。

このように鋼板表面の微量金属 Ni の存在により電析



(Ni : 14 mg/m<sup>2</sup>)

Photo. 1. Electron micrographs and EDX analysis of spontaneous alloy formed at Sn/Fe interface.

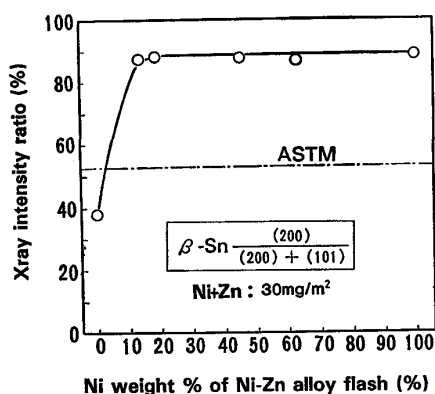


Fig. 3. Influence of Ni weight % in flash-coated Ni-Zn alloy on electro-deposited  $\beta$ -Sn orientation.

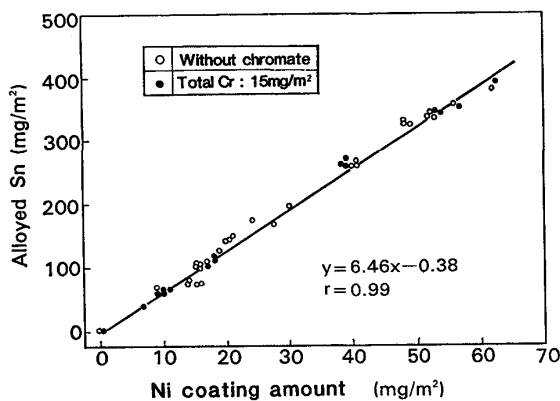


Fig. 4. Spontaneous alloy formation on Ni flash-coated steel surface.

$\beta$ -Sn は (200) 面が表面に平行になるように優先配向する。

(2) Ni 系合金フラッシュめつき面の電析  $\beta$ -Sn

Table 2 に示す Ni-Zn, Fe-Ni, Ni-P など Ni 系合金フラッシュめつき面でも電析  $\beta$ -Sn の配向性は変化し, Fig. 2 に示すように (200) 面に優先配向する。Ni フラッシュめつき後焼鈍した鋼板表面に薄錫めつきを施した場合にも電析  $\beta$ -Sn の配向性は変化し, Ni 付着量の増加に従い (200) 面への配向の割合が増加した。Ni フラッシュめつき後焼鈍した鋼板表面の Ni 濃度は Ni 付着量, 焼鈍温度, 時間によつて異なる<sup>6)</sup>ので, 電着した合金中の Ni 濃度の影響が考えられた。

そこで, Ni-Zn 合金の場合についてフラッシュめつき量を 30 mg/m<sup>2</sup> とし, 電着合金中の Ni 濃度を変化させてその上の電析  $\beta$ -Sn の配向性を調査した。結果を Fig. 3 に示すが, 電着した Ni-Zn 合金中の Ni 濃度が 10 wt% 前後から (200) 面への顕著な優先配向が認められる。

(3) Co, Zn 単体フラッシュめつき面の電析  $\beta$ -Sn  
Ni 以外の単体金属として Sn と金属間化合物をつくり Ni と同様な挙動を示すと考えられた Co と, 金属

間化合物をつくらぬ Zn を選択して電析  $\beta$ -Sn の配向性に及ぼす影響を調べた。結果を Fig. 2 に示すが Co フラッシュめつき面では予想されたように極微量付着域から (200) 面への優先配向が認められる。一方, Zn フラッシュめつきの場合はランダム配向値に到達せずに飽和した。

3.2 初期錫合金

(1) Ni フラッシュめつき面の初期錫合金

Ni フラッシュめつき面に薄錫めつきを施したときに界面に Ni-Sn 合金が形成され, この合金を本報では初期錫合金と呼ぶ。初期錫合金の形態は電顕観察によれば Photo. 1 に示すように針状に近い細い柱状晶である。

Ni フラッシュめつき面の初期錫合金形成について Ni 付着量と合金化する Sn 量の関係を調べると Fig. 4 に示すように極めて良好な直線関係がある。このことはフラッシュめつきにより電着した Ni が実験範囲内ですべて合金化することを意味しており, Fig. 4 の直線の傾斜から初期錫合金の平均組成を求めることができる。回帰分析により得られた直線の傾斜から Ni 量の 6.5 倍の Sn 量が初期合金として固定されている。この値は Ni 対 Sn 原子比では約 1 対 3 に相当し, 剝離合金の

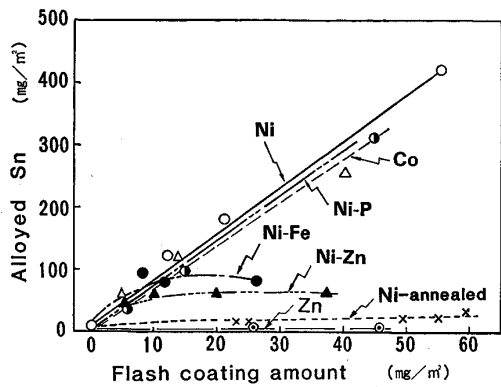


Fig. 5. Spontaneous alloy formation on various flash-coated steel surface.

EDX 分析 (Energy Dispersive X-ray Analysis) 結果からも確認できた。Photo. 1 に EDX 分析例を示す。ただし、Photo. 1 に認められる Fe は、初期合金抽出に際してのコンタミネラントである。

(2) Ni 系合金フラッシュめつき面の初期錫合金

Ni 系合金フラッシュめつき面の初期錫合金形成について検討した結果を Fig. 5 に示す。Ni-P (10%) 合金の場合は実験範囲内で Ni フラッシュめつきと同等の初期錫合金形成が認められる。一方、Fe-Ni (20%) 合金および Ni(15%)-Zn 合金では初期錫合金として固定される Sn 量はおのの一定の値に飽和した。また、Ni フラッシュめつき後 700°C, 30 s 焼鈍した鋼板表面では Ni 付着量が 50 mg/m<sup>2</sup> 程度になると初期錫合金の生成が明瞭に認められる。

(3) Co, Zn 単体フラッシュめつき面の初期錫合金

Fig. 5 に示すように Sn と金属間化合物をつくる Co のフラッシュめつき面では予想したように初期錫合金が形成され、かつ Co 付着量の増加に伴い固定される Sn 量は直線的に増加した。一方、Zn の場合は初期錫合金は形成されない。

4. 考 察

4.1 初期錫合金の相

KOKORIN<sup>7)</sup>は金属 Ni 板に電気錫めつきを施して生成する金属間化合物は Ni<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> および Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> としている。Ni フラッシュめつき後薄錫めつきした鋼板の場合、MORIYAMA<sup>8)</sup>は Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> および NiSn が時々検出されるとしている。3.2 節に示した初期錫合金の平均組成とこれらの報告とは大きな隔たりがあり、その帰属について詳細検討した。

Ni フラッシュめつき後薄錫めつきした試料の脱錫後の X 線回折像は Fig. 6 に示すように格子面間距離  $d$  が 3.13 Å, 2.95 Å, 2.89 Å の各面で特徴づけられ、Ni 付

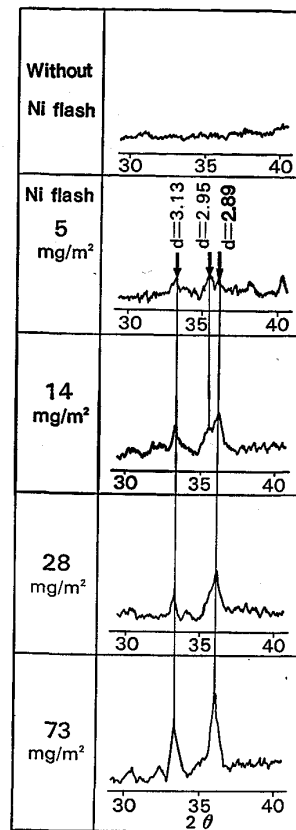
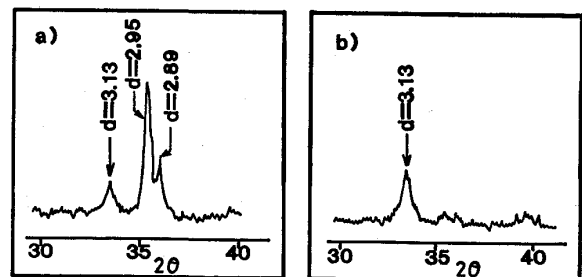


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of spontaneous alloy on detinned surface.



Observed phase	Experimental Sn wt.%	Experimental Ni wt.%	Experimental formula
	43.3	56.7	Ni <sub>3</sub> Sn
	55.8	44.2	Ni <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>

Observed phase	Experimental Sn wt.%	Experimental Ni wt.%	Experimental formula
	40.2	59.8	Ni <sub>3</sub> Sn
	18.0	82.0	Ni <sub>3</sub> Sn

a) Sn 50 : Ni 50 wt.%      b) Sn 30 : Ni 70 wt.%

Fig. 7. Results of EPMA analysis and X-ray diffraction of Ni-Sn alloy prepared by hot melt method.

着量の増加に伴い回折強度も増加するので初期錫合金の回折像である。初期錫合金の回折像はほかに認められない。この帰属をはつきりさせるために溶製 Ni-Sn 合金の EPMA 定量分析および粉末 X 線回折結果と対比した。Fig. 7 に示す結果から格子面間距離  $d=3.13$  Å には Ni<sub>3</sub>Sn が対応し、 $d=2.95$  Å および  $d=2.89$  Å には

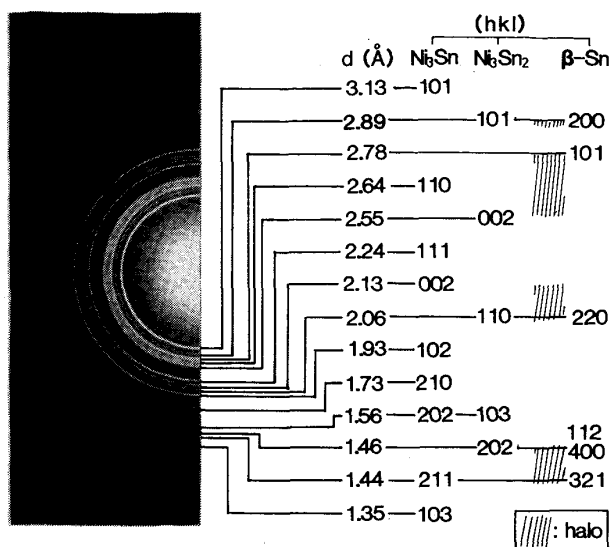


Photo. 2 Transmitted electron diffraction pattern of spontaneous alloy extracted from steel substrate.

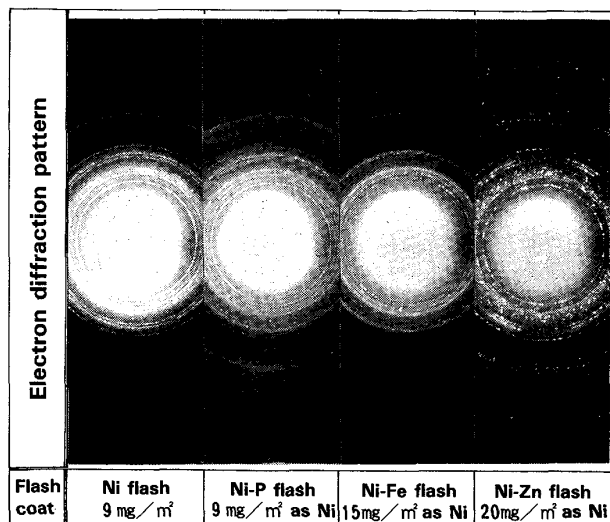


Photo. 3. Transmitted electron diffraction pattern of spontaneous alloy formed at Sn/Fe interface with various Ni alloy flash-coated substrate.

$Ni_3Sn_2$  が対応する。RAHLFS<sup>9)</sup>が与える  $Ni_3Sn$  の格子定数および HANSEN<sup>10)</sup>に示される  $Ni_3Sn_2$  の格子定数から格子面間距離を求めると  $d=3.13 \text{ \AA}$  は  $Ni_3Sn$  (101) 面に対応し,  $d=2.95 \text{ \AA}$  は  $Ni_3Sn_2$  (saturated with Ni), また  $d=2.89 \text{ \AA}$  は  $Ni_3Sn_2$  (saturated with Sn) のいずれも (101) 面に対応している。従つてX線回折で区別される初期錫合金の相はいずれも hexagonal な  $Ni_3Sn$ ,  $Ni_3Sn_2$  であり, (101) 面が鋼板表面に平行に配向している。

Photo. 2 に示す初期錫合金の 1000 kV 高分解能高圧電顕による透過電子線回折結果からも  $Ni_3Sn$  および  $Ni_3Sn_2$  に帰属する明瞭な回折像が確認できる。更にX線回折では  $\beta$ -Sn の回折像は認められないが, 透過電子

線回折では  $\beta$ -Sn の回折像に相当する位置が diffuse していることがわかつた。この現象は Ni 蒸着膜の上に Sn を蒸着した場合にも同様に認められるが, 次節に述べる理由から非晶質に近い  $\beta$ -Sn が存在すると考えた。

Ni 系合金フラッシュめつき面の初期錫合金の透過電子線回折結果を Photo. 3 に示す。X線回折結果と合わせ, 回折像は Ni フラッシュめつき面の初期錫合金の回折像と一致し, 初期錫合金の相は同一である。ただし,  $Ni_3Sn$  と  $Ni_3Sn_2$  の存在比は試料により異なるようである。

#### 4.2 初期錫合金の構成

X線回折および透過電子線回折により決定できた初期錫合金の相は  $Ni_3Sn$  および  $Ni_3Sn_2$  である。しかし, 3.2 節で示した Ni フラッシュめつき面の初期錫合金の平均組成は Ni 対 Sn 原子比で約 1 対 3 で  $NiSn_3$  なる実験式で示され, 化学量論的に定まる初期錫合金の組成は結晶学的に決定された初期錫合金の相よりも Sn 大過剰の状態にある。

$Ni_3Sn_4$  より Sn 過剰な金属間化合物の存在は報告されていないので,  $Ni_3Sn$  および  $Ni_3Sn_2$  以外にいわばフリーの金属 Sn の存在を考えないと化学量論的な知見と整合しない。しかも結晶学的な知見と整合するためにはこのフリーの金属 Sn はX線回折や電子線回折で明瞭には検出できない微結晶状態あるいは非晶質状態である必要がある。Photo. 2 に示した初期錫合金の透過電子線回折結果では  $\beta$ -Sn に相当する回折像が diffuse しており, 非晶質に近い  $\beta$ -Sn の存在に対応すると判断された。

以上のことから初期錫合金は  $Ni_3Sn$ ,  $Ni_3Sn_2$  のほか非晶質に近い  $\beta$ -Sn から構成されると判断できる。KOKORIN<sup>7)</sup>は金属 Ni 板に電気鋳めつきを  $0.5\sim 0.8 \mu\text{m}$  ( $3.6\sim 5.8 \text{ g/m}^2$ ) 施した後に HCl 中で電解脱錫し, カーボン蒸着後酸化性の  $HClO_4$  溶液に約 1 h 浸漬して作成した抽出レプリカの電子線回折結果から界面に形成される金属間化合物の相は  $Ni_3Sn_4$  と  $Ni_3Sn_2$  であると報告している。本報の結果と異なるが, その理由は次のように推察される。

本報の結果によれば初期錫合金の量は NaOH 電解脱錫と HCl 電解脱錫とで量的な差はなく, 非晶質に近い  $\beta$ -Sn と判断される過剰の Sn は脱錫過程で安定である。KOKORIN の実験の場合にも電解脱錫後には過剰の Sn は残存していた筈であるが, KOKORIN の実験では固定された Sn と Ni の割合について化学量論的検討が行われていない。更に, 抽出レプリカ作成に際して酸化性の  $HClO_4$  溶液に長時間浸漬しているため, 非晶質に近い  $\beta$ -Sn が溶解除去された可能性がある。また, Koko-

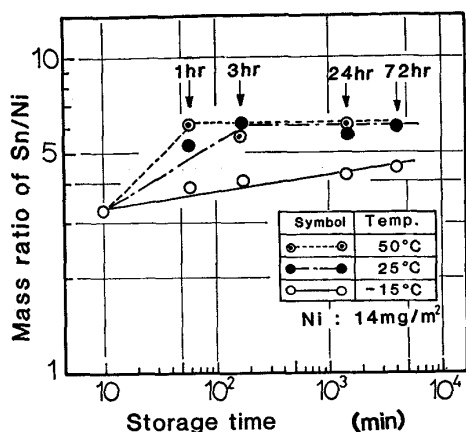


Fig. 8. Increase with storage time after electro-deposition of the Sn/Ni ratio of spontaneous alloy.

RIN は電子線回折のみに依存しているが、 $(\text{Ni}_3\text{Sn}_4 + \text{Ni}_3\text{Sn}_2)$  混合物と  $(\text{Ni}_3\text{Sn} + \text{Ni}_3\text{Sn}_2)$  混合物の回折像は良く類似している。本報においては初期錫合金のX線回折像に特徴的な  $d=3.13 \text{ \AA}$  と  $2.95$  および  $2.89 \text{ \AA}$  の回折像が  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  と  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  に対応することを溶製合金を用いて分離し、さらに初期錫合金の高分解能電子線回折により分離確認している。なお、 $d=3.13 \text{ \AA}$  の回折像は  $\text{Ni}_3\text{Sn}$  を特徴づける回折像であるが、KOKORIN が検出できなかった理由は定かでない。

#### 4.3 拡散現象としての初期錫合金

KOKORIN<sup>7)</sup>は金属 Ni 板に電気錫めつきを施した時に界面に形成される金属間化合物の成長を時系列的に観察し、常温経時で成長し、実験範囲内で飽和しないことを示した。本報の場合、Ni フラッシュめつき面に薄錫めつきを施した時の初期錫合金の成長を時系列的に調査した結果を Fig. 8 に示すが、薄錫めつき終了時点ですでに初期錫合金が形成されており経時により増加して飽和した。温度の影響は特に顕著で常温付近では薄錫めつき終了後 1~3h で飽和し、その後6か月常温で経時しても変化は認められない。初期錫合金の組成は Sn/Ni 質量比で薄錫めつき直後の 3.4 から飽和値の 6.5 に増加したが、これは Ni 対 Sn 原子比で、約 2 対 3 から約 1 対 3 に増加したことになり、薄錫めつき終了時点ですでに Sn 過剰となっている。このことは初期錫合金形成が  $\beta$ -Sn 電析時にすでにかかなりの速さで進行していることを意味している。このように、初期錫合金形成を Sn/Ni 対の拡散と考えた時、固相拡散としては極めて速い。

In や Tl, Pb や Sn など III<sub>B</sub>, IV<sub>B</sub> 族金属中の固相拡散に関して溶媒金属の自己拡散より  $10^3 \sim 10^5$  倍も速く拡散する金属不純物原子があり、高速拡散 (Fast Diffusion) として知られている。中嶋<sup>11)</sup>によれば不純物

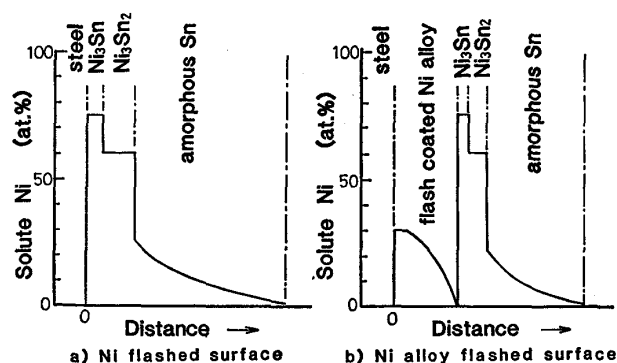


Fig. 9. Schematic distribution of solute Ni in spontaneous alloy at Sn/Fe interface.

拡散係数は金属不純物原子の原子半径が小さいほど、また不純物原子の Pb への固溶度が小さいほど大きい。高速拡散原子 (very fast diffusers) として Pb 中では Cu, Ag, Au など I<sub>B</sub> 族金属, II<sub>B</sub> 族の Zn, 遷移金属の中から Pt, Pd などの貴金属および Ni, Co が、また Sn 中では Cu, Ag, Au, Zn が報告されている。これによれば Pb 中の高速拡散原子と Sn 中の高速拡散原子とは共通しており、かつ HANSEN<sup>10)</sup>に記載される範囲ではこれらの金属の Sn 中の固溶度は Pb 中と同程度に小さい。

Pb 中と Sn 中の高速拡散現象の類似性および初期錫合金の成長が極めて速やかなことから、Ni フラッシュめつき面の初期錫合金形成は金属間化合物形成を伴う高速拡散現象と考えられる。Ni と原子半径の近い Co も Pb 中の高速拡散原子であり、かつ Co-Sn 系では状態図に見る限り Sn 中にほとんど固溶せずまた金属間化合物を形成する。従って Co フラッシュめつき面に薄錫めつきを施しても初期錫合金が形成されると推定された。この推論に基づく実験結果は Fig. 5 に示すごとくであつて Ni フラッシュめつき面と同程度の初期錫合金が形成される。

固相 Sn 中の拡散挙動はなお詳細検討が必要であるが金属間化合物形成を伴う Ni の拡散を考えることにより初期錫合金の形成挙動を良く理解できる。Ni フラッシュめつき面の場合、電着した微量の Ni は Sn/Ni 対で Ni についての有限拡散として挙動する。拡散初期は拡散フロントは素早く前進するが有限な Ni 源の Ni 濃度低下に従い拡散フロントの前進は緩やかとなり、Ni 源最奥部の Ni 濃度が安定な金属間化合物組成に達した時点で前進は止む。一方、KOKORIN の実験は Sn/Ni 対の無限拡散モデルに近く、そのため実験範囲内で成長停止に至らなかった。本報において経時変化により飽和する理由はこのように考えることができ、界面における

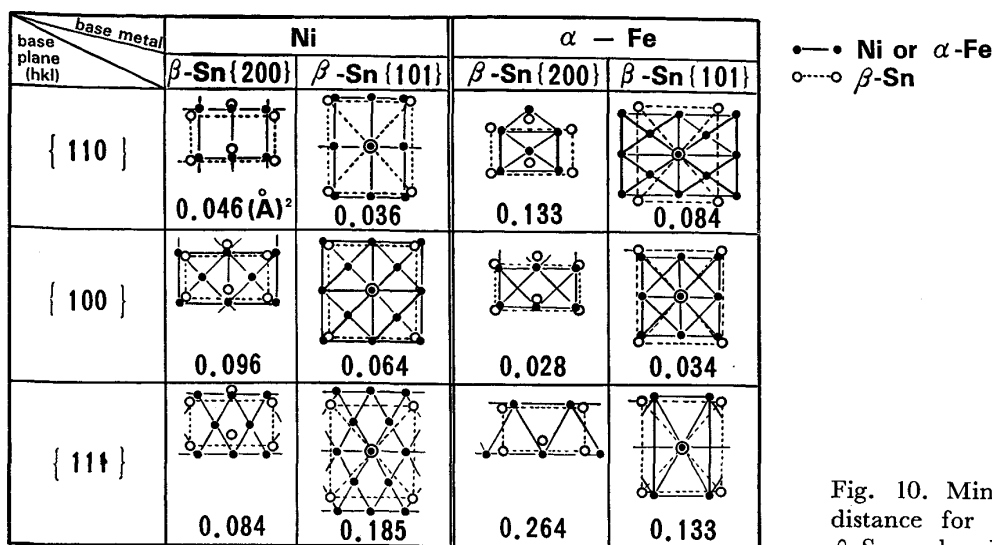


Fig. 10. Minimum variance of atomic distance for epitaxial fitting between  $\beta$ -Sn and  $\alpha$ -Fe or Ni.

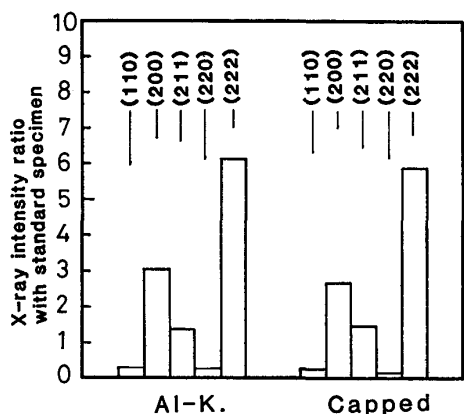


Fig. 11. Orientation of base steel compared with random oriented specimen.

Ni の分配は Fig. 9 のごとく推定される。

Fe-Ni 合金や Ni-Zn 合金のフラッシュめつき面では電着合金の Ni 濃度が高ければ拡散の Ni 源として作用して拡散フロントは前進し Ni フラッシュめつき面と同様な初期錫合金形成が行われる。しかし、電着合金の系は高速拡散系でないため、Ni 拡散の進行に伴い電着合金の内部に Ni 欠乏層を生じてフロントの前進は停止する。従つて Fig. 5 に示したようにこれらの合金フラッシュめつき面での初期錫合金形成は付着量によらず一定となる。また、界面における Ni の分配を Fig. 9 に模式的に示した。

Ni-P (10%) 合金の場合は析出相が関与している。状態図から析出相は Ni および Ni<sub>3</sub>P の混相析出が期待されるが、Ni および Ni<sub>7</sub>P<sub>3</sub> という報告<sup>12)</sup>もある。従つて Ni 相の割合が多くなり、Ni フラッシュめつき面と同じ挙動となつた。

#### 4.4 電析 $\beta$ -Sn のエピタクシー

多くの金属電析に際してエピタクシーの存在が報告さ

れているのでこの点について検討を加えた。 $\alpha$ -Fe および Ni の主たる面と  $\beta$ -Sn (200) 面および  $\beta$ -Sn (101) 面との整合関係を調べると Fig. 10 のごとくなる。ただし Fig. 10 では二次元格子を重ねた場合に格子と格子のおおのこの原子間距離が最小となる重ね方を求め、原子間距離の最小分散で整合関係を示した。一方、供試鋼板の表層の集合組織は Fig. 11 のごとくであり、Fig. 10 と対比することにより鋼板に直接薄錫めつきを施した場合に  $\beta$ -Sn (101) 面に優先配向することが理解できる。鉄単結晶を用いた EVANS<sup>13)</sup> の報告でも  $\alpha$ -Fe (100) 面には  $\beta$ -Sn (100) 面が、 $\alpha$ -Fe (110) 面には  $\beta$ -Sn (110) 面が配向し格子の整合関係も極めて良好である。従つて鋼板に直接薄錫めつきを施したときの電析  $\beta$ -Sn の結晶配向は格子の整合性から説明できる。

しかし、Ni フラッシュめつき面や金属 Ni 板表面の電析  $\beta$ -Sn の配向は素地との格子整合性からは説明できない。Ni 付着量が 3 mg/m<sup>2</sup> の極微量域から電析  $\beta$ -Sn の急激な配向性変化が認められまた電析過程では Ni の高速拡散により初期錫合金形成が進行する。従つて初期錫合金形成を介して電析  $\beta$ -Sn の結晶配向が定まると考えるべきであろう。また、 $\beta$ -Sn 中の高速拡散は C 軸方向の拡散定数が特に大きい<sup>11)</sup>ことも考慮する必要がある。電気ぶりきの場合に地鉄と FeSn<sub>2</sub> 合金層、合金層と  $\beta$ -Sn 層の間にエピタクシャルな関係があるとする報告<sup>14)</sup>もあり、今後の課題である。

## 5. 結 言

Ni 系フラッシュめつきを施した鋼板表面の  $\beta$ -Sn 電析および初期錫合金形成について検討し以下の結論を得た。

(1) Ni, Ni 系合金フラッシュめつきにより電析  $\beta$ -Sn の結晶配向が変化し,  $\beta$ -Sn (200) 面が表面に平行に優先配向する.

(2) Ni, Ni 系合金フラッシュめつき面では  $\beta$ -Sn 電析時に初期錫合金形成が進行し, 電析終了後短時間の内に飽和する.

(3) 初期錫合金は hexagonal  $\text{Ni}_3\text{Sn}$ , hexagonal  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$  のほかに非晶質に近い  $\beta$ -Sn から成り立つと判断される.

(4) 初期錫合金形成は Sn/Ni 対での金属間化合物生成を伴う Ni の高速拡散現象 (Fast Diffusion) に基づくことを考察した.

(5) Ni フラッシュめつき面の電析  $\beta$ -Sn の配向は Ni との格子の整合性では説明できない. 初期錫合金形成を介して定まると推察した.

#### 文 献

- 1) 盛山博一, 藤本輝則, 斧田一郎, 乾 恒夫: 鉄と鋼, 69 (1983), S 1233
- 2) 斎藤隆穂, 江連和哉, 坂田茂雄, 林 知彦: 鉄と鋼, 70 (1984), S 327, S 328
- 3) 吉田光男, 東 光郎, 渡辺 孝, 羽田隆司: 鉄と鋼, 70 (1984), S 323
- 4) 樋口征順, 大賀智也, 水口俊則, 大八木八七, 山口康一, 梶原俊一: 鉄と鋼, 70 (1984), S 325
- 5) 望月一雄, 中小路尚匡, 国分淳子, 坂本安平, 市田敏郎: 鉄と鋼, 69 (1983), S 1231, S 1232
- 6) 緒方 一, 中小路尚匡, 望月一雄, 市田敏郎: 鉄と鋼, 71 (1985), A 85
- 7) G. A. KOKORIN: Élektrokhmiya, 18 (1982) 3, p. 349
- 8) H. MORIYAMA, N. SHIMIZU, T. FUJIMOTO and Y. NOMURA: Proc. 3rd International Tinplate Conference (1984), p. 214 [International Tin Research Institute]
- 9) P. RAHLFS: Metallwirtschaft, 14 (1937) 15, p. 343
- 10) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys (1958), p. 1044 [McGraw-Hill]
- 11) 中嶋英雄: 日本金属学会会報, 22 (1983), p. 480
- 12) 青木公二, 鷹野 修, 石橋 知, 林 忠夫: 金属表面技術, 28 (1977), p. 12
- 13) D. J. EVANS: Trans. Inst. Metal Finishing, 29 (1952), p. 355
- 14) G. A. KOKORIN and A. I. VITKIN: Sb. Tr. Tsentr. Nauchn. Issled Inst. Chernoi Met. (1962) 28, p. 190