速報論文

中性グルコン酸浴からの新規スズ-鉄-亜鉛3元合金めっき

園 田 司*

*兵庫県立工業技術センター(〒654-0037 兵庫県神戸市須磨区行平町3-1-12)

Newly Developed Tin-Iron-Zinc Ternary Alloy Plating from Neutral Gluconate Baths

Tsukasa SONODA*

*Hyogo Prefectural Institute of Technology (3-1-12, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe-shi, Hyogo 654-0037)

Keywords: Tin-Iron-Zinc, Neutral Gluconate Bath, Ternary Alloy Plating, Cathodic Polarization, Anodic Polarization

1. 緒 言

欧州では、電気・電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関する指令(RoHS 指令)が2006年7月に、廃車指令(ELV 指令)が2007年7月に施行され、今後、六価クロム、鉛、水銀、カドミウムなどの有害物質の使用が禁止される。このため、従来使用されてきた亜鉛めっき後のクロメート処理代替法として、三価クロム化成処理が実用化されているが、排水処理工程およびめっき皮膜の加熱により六価クロムに酸化される懸念があり、最終的には、クロムフリーめっきプロセスの開発が望まれる。さらに、亜鉛は貝類などの水生生物に有害なことから水質規制が強化されており、亜鉛めっきおよびクロム化成処理に代わる環境調和型めっきプロセスの開発が望まれる。著者は、これまでに、環境に優しく資源が豊富で安価な鉄を合金化元素としたスズ-鉄合金めっき皮膜を作製し、リチウム二次電池用負極特性¹⁾およびめっき皮膜の耐食性²⁾について報告した。本研究では、スズ-鉄合金めっき皮膜に亜鉛を共析させた新規スズ-鉄-亜鉛3元合金めっき皮膜³⁾を作製し、合金皮膜組成、添加剤が合金元素のカソード分極挙動に及ぼす影響および合金皮膜のアノード分極挙動について検討した。

2. 実験方法

2.1 めっき皮膜の作製および分析

硫酸第一スズ 0.1 mol/dm³、硫酸第一鉄 0.1 mol/dm³、硫酸亜鉛 0.05 mol/dm³、グルコン酸ナトリウム 0.6 mol/dm³を基本浴とし、添加剤としてポリエチレングリコール(平均分子量 6000) 1 g/dm³を含むめっき浴を作製した後、アノードにスズ板、カソードに銅板または鉄板を用い、pH 6、浴温 35°Cで電析させ、めっき外観および合金皮膜組成を調べた。合金皮膜中の鉄および亜鉛含有量は、銅板上に電析させた3元合金めっき皮膜をエネルギー分散型X線分析装置により分析した。

2.2 カソード分極測定

直径 2 mm の白金円板に、スズ、鉄および亜鉛の各単一

金属めっき浴から 1 A/dm² で 600 s めっきした後、浴温 35°C の各めっき浴中、参照電極として銀/塩化銀電極を用い、ポテンシostatにより自然電位からカソード方向に -1900 mV まで 5 mV/s で走査させ、各金属の電析に及ぼす添加剤の影響を調べた。

2.3 アノード分極測定

片面被覆した鉄板上スズ-鉄-亜鉛3元合金めっき皮膜を 30°C、0.05 mol/dm³ 硫酸水溶液中に浸漬し、参照電極として銀/塩化銀電極を用いて、ポテンシostatにより自然電位からアノード方向に 500 mV まで 1 mV/s で走査させ、アノード分極曲線を測定した。

3. 結果および考察

3.1 3元合金めっき皮膜組成に及ぼす電流密度の影響

図1に、基本浴におけるスズ-鉄-亜鉛3元合金めっき皮膜中の鉄および亜鉛含有量に及ぼす電流密度の影響を示す。0.5 A/dm² では、皮膜中の鉄含有量は約 8% であったが、1~5 A/dm² においては、鉄含有量は大きく変化しなかった。

Fig. 1 Effects of current density on iron and zinc content of deposits.

Fig. 2 Effects of additives on cathodic polarization curves for tin, iron and zinc plating baths.

- 1 : SnSO_4 0.1 mol/dm³ + sodium gluconate 0.6 mol/dm³, pH 6
- 2 : 1 + PEG 1 g/dm³
- 3 : FeSO_4 0.1 mol/dm³ + sodium gluconate 0.6 mol/dm³, pH 6
- 4 : 3 + PEG 1 g/dm³
- 5 : ZnSO_4 0.05 mol/dm³ + sodium gluconate 0.6 mol/dm³, pH 6
- 6 : 5 + PEG 1 g/dm³

一方、亜鉛含有量は、0.5~5 A/dm² において、大きく変化せず、ほぼ一定の値を示した。すなわち、スズ-鉄-亜鉛3元合金めっきでは、0.5 A/dm² において鉄含有量が低下するが、1 A/dm² 以上では皮膜組成は大きく変化しないことがわかった。

3. 2 カソード分極曲線に及ぼす添加剤の影響

図2に、スズ、鉄および亜鉛の各単一金属めっき浴中でのカソード分極曲線に及ぼすポリエチレングリコール(以下PEGと略す)添加の影響を示す。添加剤無添加の場合、自然電位は、スズ、鉄、亜鉛の順に卑な電位を示し、-1300 mVより卑な電位において、鉄の電流値が最も増大した。これは、水の還元反応($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$)により水素過電圧の小さい鉄上において、水素発生量が増大したことに起因する。一方、PEG 1 g/dm³を添加した場合、何れの金属の自然電位も変化しなかったが、スズの電流値が最も大きく抑制され、亜鉛の分極曲線に接近した。

すなわち、鉄の電流値はあまり変化しなかったことから、PEGは、スズおよび亜鉛の析出を抑制することにより、スズ-鉄-亜鉛3元合金めっき皮膜が得られると考えられる。

3. 3 アノード分極測定による耐食性評価

図3に、鉄板、スズめっき皮膜、スズ-鉄-亜鉛3元合金

Fig. 3 Effects of iron and zinc content of deposits on anodic polarization curves for tin-iron-zinc ternary alloy plating films.

めっき皮膜の30°C、0.05 mol/dm³ 硫酸水溶液中でのアノード分極曲線を示す。基本浴中の鉄および亜鉛濃度を変化させて種々の組成を有する3元合金めっき皮膜を作製した。鉄含有量18.4%、亜鉛含有量7.0%の皮膜は、アノード分極における電流値が最も低い値を示した。すなわち、鉄の自然電位より貴な電位領域では、鉄含有量の増大にともない電流密度は低下することから、鉄の共析によりめっき皮膜の耐食性が改善されることを示唆する。一方、亜鉛含有量の増大に伴い、自然電位は、より卑な電位へ移行し、亜鉛の添加による犠牲防食効果が期待できる。以上のことから、鉄および亜鉛含有量を変化させることにより、種々の分極特性を有する3元合金めっき皮膜の作製が可能である。

4. 結 論

グルコン酸浴からの新規スズ-鉄-亜鉛3元合金めっきについて、皮膜組成に及ぼす電流密度の影響、カソード分極曲線に及ぼす添加剤の影響および皮膜のアノード分極挙動について検討した結果、鉄および亜鉛含有量を変化させることにより、種々の分極特性を有するスズ-鉄-亜鉛3元合金めっき皮膜の作製が可能であることがわかった。

(Received August 9, 2007; Accepted September 10, 2007)

文 献

- 1) T. Sonoda, H. Kobayashi, K. Koumoto, H. Sakaebe and K. Tatsumi; *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **54**, 528 (2003).
- 2) T. Sonoda; Proc. of the 112th Annual Conference of SFSJ, p. 17 (2005).
- 3) 園田 司; 特開 2006-274346 (2006).