速報論文

3 価の鉄イオンを含むスズ-鉄合金めっき浴からの電析

園田 司*, 安藤 直行**, 藤平 善久**

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

**日鉱商事(株) 高槻工場技術センター(〒 569-0036 大阪府高槻市辻子 3-2-1)

Electrodeposition from Tin-Iron Alloy Plating Baths Containing Ferric Ion

Tsukasa SONODA*, Naoyuki ANDO** and Yoshihisa FUJIHIRA**

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

**Takatsuki Technical Center, Nikko Shoji Co., Ltd(3-2-1, Zushi, Takatsuki-shi, Osaka 569-0036)

Keywords : Tin-Iron Alloy Plating, Neutral Gluconate Bath, Ferric Ion

1. 緒 言

現在、スズ合金めっき皮膜は、弱電・電子部品をはじめ、各種工業製品、装飾品などさまざまな用途に利用され、工業製品の表面処理として不可欠となっている。これまで、工業的に利用されてきたスズ合金めっき皮膜の合金元素として、銀、コバルト、ニッケルなどの高コスト金属、鉛のように ELV 指令および RoHS 指令の施行により使用禁止になっている有害金属、銅、亜鉛などの低コスト金属がある。

一方、安価で環境負荷が少なく、資源が豊富な鉄を合金元素とするスズ-鉄合金めっき皮膜は、環境対策および低コスト化が期待でき、これまでにリチウム二次電池用負極特性¹⁾および耐食性²⁾について報告した。しかし、2 価の鉄イオンを含有するスズ-鉄合金めっき浴および鉄めっき浴では、放置時間の経過または電析の進行にともない、2 価の鉄イオンが酸化され、3 価の鉄イオンが生成する。

すなわち、2 価の鉄イオンの酸化は、めっき浴の変色、皮膜中铁含有量の低下、電流効率の低下につながるため、犠牲酸化剤および酸化防止剤の添加が必要であるが、これらの化合物の添加は、不純物の蓄積による浴寿命の低下および浴管理の複雑さにつながる。

本研究では、犠牲酸化剤および酸化防止剤等による 2 価の鉄イオンの酸化防止が不要となる 3 価の鉄イオンを用いたスズ-鉄合金めっき浴を作製し、電析皮膜中の鉄含有量およびめっき浴中の 3 価の鉄イオン濃度の変化を 2 価の鉄イオンを用いたスズ-鉄合金めっき浴と比較した。

2. 実験方法

2. 1 めっき皮膜の作製

基本浴として、硫酸第 1 スズ 0.1 mol/dm³、硫酸第 1 鉄 0.1 mol/dm³、グルコン酸ナトリウム 0.6 mol/dm³ を含む浴(以下 A 浴と略す)および硫酸第 1 スズ 0.1 mol/dm³、硫酸第 2 鉄 0.05 mol/dm³、グルコン酸ナトリウム 0.6 mol/dm³ を含む浴(以下 B 浴と略す)を用い、添加剤として界面活性剤 1×10⁻⁴ mol/dm³ を添加した。アノードにスズ板、カソードに銅板を用い、pH 3~6、浴温 35°C で合金めっき皮膜を 5~10 μm 電析させた。皮膜中の鉄含有量は、銅板上に電析させた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 3 価の鉄イオン濃度の分析

めっき浴中の 3 価の鉄イオン濃度は、めっき浴に発色剤としてドータイロン指示薬を添加した後、560 nm 付近における紫外・可視吸収スペクトルの測定により求めた。また、A 浴および B 浴について、浴の pH を 3~6 まで変化させ、大気中 168 h 放置後におけるめっき浴中の 3 価の鉄イオン濃度を求め、めっき浴の安定性を比較した。

3. 結果および考察

3. 1 2 価または 3 価の鉄イオンを含むめっき浴からの電析

図 1 に、2 価または 3 価の鉄イオンを含むスズ-鉄合金めっき浴からの電析皮膜中の鉄含有量に及ぼす電流密度の影響を示す。A 浴および B 浴は、電流密度の増大にともない、皮膜中の鉄含有量が增大する傾向を示したが、pH 5~6 において、B 浴では A 浴よりも鉄含有量が大きく低下する傾向を示した。すなわち、3 価の鉄イオンを含むめっき浴においてもスズ-鉄合金めっき皮膜を得ることが可能なことがわかった。

3. 2 めっき浴中の 3 価の鉄イオン濃度の分析

スズ-鉄合金めっき浴中の鉄イオンの価数変化に及ぼす pH の影響を調べるため、紫外・可視吸収スペクトル測定を利用した 3 価の鉄イオン濃度の分析法について検討した。A 浴および B 浴を希釈し、紫外・可視吸収スペクトルを測定した結果、290 nm 付近に吸収ピークが確認されたが、3 価の鉄イオンの吸収ピークとの同定が困難なため、発色剤としてタイロン指示薬を添加した。

Fig. 1 Effects of ferrous or ferric ion on iron content of deposits.

Fig. 2 UV-Vis spectrum of ferric ion in tin-iron alloy plating baths.

図2に、3価の鉄イオン濃度を変化させためっき浴をpH 4.8に調整後、タイロン指示薬を添加した場合の紫外・可視吸収スペクトル測定の結果を示す。タイロン指示薬の添加により、溶液の色調は青紫色に変化し、290 nm付近の吸収ピークが、560 nm付近にシフトすることが確認された。

さらに、タイロン指示薬を添加して得られた吸収ピークの面積と浴中の3価の鉄イオン濃度との検量線を作成したところ、0.9996の直線相関係数が得られ、めっき浴中の3価の鉄イオン濃度の分析が可能になったことがわかった。

図3に、めっき浴の作製直後および大気中168 h放置後の2価または3価の鉄イオンを含むめっき浴中の3価の鉄イオン濃度を測定した結果を示す。なお、めっき浴は、pH 3～6に調整した。

A浴では、大気中168 h放置後、pHの上昇にともない3価の鉄イオン濃度が増大した。一方、B浴では、pH 3～4において、3価の鉄イオン濃度が大きく減少したが、pH 6ではほとんど変化しなかった。これより、A浴では大気によ

Fig. 3 Ferric ion concentration in tin-iron alloy plating baths containing ferrous or ferric ion after 168 h in atmosphere.

り2価の鉄イオンが酸化されるが、B浴では、3価の鉄イオンが還元されることがわかった。

B浴の色調を観察したところ、pH 3～4では、放置時間の経過にともない、色調が褐色から黄色に変化した。pH 5～6では、あまり変化しなかった。以上のことから、pH 3～4では(1)式により、3価の鉄イオンから2価の鉄イオンへの還元反応が進行する³⁾ことが推測される。一方、pH 6では、(1)式の反応速度が低下するため、皮膜中の鉄含有量が大きく低下したと推測される。

すなわち、B浴では、共存する2価のスズイオンにより、3価の鉄イオンから2価の鉄イオンへの還元反応が進行し、スズ-鉄合金めっき皮膜が電析すると推測されるが、詳細については今後の課題である。

4. 結 言

3価の鉄イオンを含むめっき浴を作製し、電析皮膜組成および大気中168 h放置後の3価の鉄イオン濃度の変化を調べた結果、大気酸化の影響が少ない3価の鉄イオンを含むめっき浴から、スズ-鉄合金めっき皮膜が作製可能であることが明らかになった。

(Received July 31, 2008 ; Accepted September 3, 2008)

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 112 th Annual Conference of SFSJ, p. 17 (2005).
- 3) N. M. Martyak and R. Seefeldt ; *Trans. Inst. Met. Fin.*, **82**, 150 (2004).