尿素および NTA を含む酸性グルコン酸浴から電析した 光沢スズ-鉄合金めっき皮膜の特性

大 谷 祐 介^{a,*}, 園 田 司^b

^a (株)ムラタ (〒 651-0071 兵庫県神戸市中央区筒井町 2-2-8)

^b 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)

Properties of Bright Tin-Iron Alloy Plating Films from Gluconic Acid Baths Containing Urea and Nitrilotriacetic Acid

Yusuke OHTANI^{a,*} and Tsukasa SONODA^b

^a MURATA Co., Ltd. (2-2-8, Tsutsui-cho, Chuou-ku, Kobe-shi, Hyogo 651-0071)

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

Results show that bright tin-iron alloy deposits were obtained by polyoxyethyleneglycol (average molecular weight 4000) to gluconic acid baths containing 0.05 mol/dm³ SnSO₄, 0.1 mol/dm³ FeSO₄·7H₂O, 0.15 mol/dm³ potassium gluconate, 0.05 mol/dm³ NTA, 0.5 mol/dm³ urea, and 0.45 mol/dm³ NH₄Cl. The optimum operating conditions were pH 3, bath temperature 45° C, and current density 7-12 A/dm². Tin-iron alloy films were superior in corrosion resistance to bright nickel plating films because of the formation of tin-iron intermetallic compounds.

Keywords : Tin-Iron Alloy, Gluconic Acid Bath, Bright Plating, Corrosion Resistance

1. 目 的

ニッケルめっき皮膜は、その優れた外観と物性から、装飾用の下地めっきや電子部品用として広く使用されている。しかし、ニッケルはアレルギーを引き起こす問題があるため、特に欧州ではその使用が厳しく規制されている¹⁾。さらに、ニッケル化合物は発がん性を有し、排水中のニッケル濃度も一部の地域では規制されている。これらのことから、ニッケル代替めっきプロセスの開発が強く望まれている。

スズ-鉄合金めっきは、これまでリチウム二次電池用負極の特性について報告されてきた^{2),3)}が、その色調はニッケルめっきに近いことから、ニッケル代替めっきとしての可能性も考えられる⁴⁾。本めっきプロセスは、安価で環境にやさしい鉄を合金成分として使用することから、環境対策と低コスト化が期待出来る。しかし、従来のプロセスでは平滑な光沢めっき皮膜が得られる電流密度は 5 A/dm² 以下と低いため、連続めっきへの適用は困難であった^{5),6)}。高電流密度での酸性浴からのスズ-鉄合金の電析については、O. P. Gupta らの報告⁷⁾があるが光沢めっき皮膜の特性については検討されていない。

本研究では、従来よりも高い電流密度での電析が可能な光沢めっきプロセスの開発を目的とし、2 価の鉄イオンとスズイオンを含有するグルコン酸浴に尿素および NTA を添加し

た酸性浴からのスズ-鉄合金めっき浴を選定するとともに、本プロセスで作製しためっき皮膜の組成、結晶構造及び耐食性を調べた。

2. 方 法

2. 1 使用したスズ-鉄合金めっき浴及び基本めっき条件

スズ-鉄合金めっき浴は、硫酸第 1 スズ 0.05 mol/dm³、硫酸第 1 鉄・7 水和物 0.1 mol/dm³、グルコン酸カリウム 0.15 mol/dm³、NTA 0.05 mol/dm³、尿素 0.5 mol/dm³、塩化アンモニウム 0.45 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 4000) 1.0 g/dm³ を添加した。浴の pH は、硫酸を用いて pH 3 に調整した。陽極にスズ板、陰極に真鍮板または銅板を使用し、電流密度 2 ~ 20 A/dm²、浴温 45 °C、無攪拌の条件で、スズ-鉄合金めっき皮膜を作製した。めっき時間は、所定の膜厚となる様に調整した。

2. 2 めっき皮膜の表面形態及び鉄含有率の分析

スズ-鉄合金めっき皮膜の表面形態は、走査型電子顕微鏡 (日立ハイテクノロジーズ製 S-3400N) により観察した。また、皮膜中の鉄含有率は、蛍光 X 線分析装置 (日立ハイテクサイエンス製 SEA6000VX) により測定した。測定には、真鍮板上へ 5 μm めっきした試料を使用した。

2. 3 結晶構造解析

スズ-鉄合金めっき皮膜の結晶構造を、X 線回折装置 (リガク製 SmartLab9kW : CuKα線, 40 kV, 200 mA) により測定した。測定には、銅板上へ 5 μm めっきした試料を使用した。

* E-mail : ootani@muratanet.co.jp

2. 4 アノード分極測定

30℃の0.05 mol/dm³硫酸水溶液中にスズ-鉄合金めっき皮膜を浸漬し、ポテンシostatにより自然電位から500 mVまで、アノード方向へ1 mV/sで走査させてアノード分極測定を行った。参照電極には、銀/塩化銀電極を使用した。アノード分極曲線における電流密度を比較することにより、各めっき皮膜の耐食性を評価した。測定には、銅板上に片面被覆した膜厚10 μmの試料を使用した。また、比較として、光沢ニッケルめっき(市販スルファミン酸ニッケル浴を使用、20 A/dm²の条件で10 μm電析)および銅素地も、同様の方法で測定した。

3. 結 果

3. 1 スズ-鉄合金めっき皮膜の作製

本めっき浴から高電流密度における光沢スズ-鉄合金めっきの作製が可能であった。その電流密度範囲は7～12 A/dm²であり、従来のプロセスよりも高い電流密度において、光沢めっきが得られることを明らかにした。錯化剤としてNTA、pH緩衝剤として尿素を使用することにより、高電流密度における鉄水酸化物の生成が抑制されるためめっき外観の改善に繋がったと推測されるが、これについては今後の検討課題である。

3. 2 めっき皮膜の表面形態および鉄含有率

図1に、スズ-鉄合金めっき皮膜の表面形態を示す。電流密度2 A/dm²および5 A/dm²においては、めっき表面は非常に粗い表面形態であった。この場合の鉄含有率は10 wt%未満であり、低電流密度における鉄の共析量は少なくなる傾向を示した。これに対して、10 A/dm²においては平滑緻密な表面形態が得られた。このめっき皮膜は光沢外観を示し、鉄含有率は31.1 wt%であった。電流密度15 A/dm²および20 A/dm²では、丸みを帯びた平滑性の低い表面形態であり、20 A/dm²の場合に鉄含有率は33.3 wt%となった。

これらの結果より、本プロセスで作製したスズ-鉄合金めっき皮膜は、表面形態が電流密度により大きく異なり、従来のプロセスよりも高電流密度である10 A/dm²において、鉄含有率30 wt%以上の平滑緻密な光沢めっき皮膜を得るこ

とが可能となった。

3. 3 めっき皮膜の結晶構造解析

図2に、スズ-鉄合金めっき皮膜のX線回折パターンを示す。2 A/dm²及び5 A/dm²で電析した皮膜には、主にβ-Snの回折線が現れた。一方、10 A/dm²以上で電析した皮膜では、主に金属間化合物FeSn₂の回折線が現れ、β-Snの回折線はほぼ消失していた。

これらの結果より、本プロセスで作製したスズ-鉄合金めっき皮膜は、高電流密度条件において、金属間化合物FeSn₂の結晶構造を有する皮膜であることが明らかとなった。

3. 4 アノード分極測定

アノード分極測定は、図2のX線回折パターンにおいて

Fig. 1 SEM images of Sn-Fe alloy films at various current densities. (a) 2 A/dm², Fe 2.6 wt%, (b) 5 A/dm², Fe 9.4 wt%, (c) 10 A/dm², Fe 31.1 wt%, (d) 15 A/dm², Fe 32.1 wt%, (e) 20 A/dm², Fe 33.3 wt%.

Fig. 2 XRD patterns of Sn-Fe alloy films at various current densities. (a) 2 A/dm², Fe 2.6 wt%, (b) 5 A/dm², Fe 9.4 wt%, (c) 10 A/dm², Fe 31.1 wt%, (d) 15 A/dm², Fe 32.1 wt%, (e) 20 A/dm², Fe 33.3 wt%.

Fig. 3 Anodic polarization curves of Sn-Fe alloy films, bright Ni film, and Cu substrate.

FeSn₂の結晶構造を示した電流密度条件(10 A/dm², 15 A/dm², 20 A/dm²)で作製した試料について行った。図3に、比較として同じ条件で測定した光沢ニッケルめっき皮膜および銅素地の分極曲線を併せて示す。スズ-鉄合金めっき皮膜は、何れもアノード分極電流値が光沢ニッケルめっき皮膜よりも低く、特に10 A/dm²で電析した皮膜は、0.5 Vの電位においても素地の銅よりも低い電流密度を示した。一方、スズめっき及び鉄含有率10%未満のスズ-鉄合金めっきは、今回と同条件のアノード分極測定において、より高い電流密度を示すことが示されている⁸⁾。したがって、めっき皮膜の耐食性が

向上する理由として、FeSn₂の形成が起因したと考えられる。

これらの結果より、本プロセスで作製したスズ-鉄合金めっき皮膜は、光沢ニッケルめっき皮膜よりも耐食性に優れていることが明らかとなった。

3. 5 結 言

本めっき浴を用いることにより、高電流密度領域における光沢スズ-鉄合金めっき皮膜の作製が可能であった。本プロセスから得られためっき皮膜は、電流密度10 A/dm²において平滑緻密な表面形態を示した。これは金属間化合物FeSn₂を主とした鉄含有率30 wt%以上の皮膜であり、光沢ニッケルめっき皮膜よりも耐食性に優れていることが明らかとなった。

(Received April 19, 2016 ; Accepted July 6, 2016)

文 献

- 1) M. Kobayashi ; *Hyomen Gijutsu*, 45, 907 (1994).
- 2) T. Sonoda, H. Kobayashi, K. Komoto, H. Sakaebé, K. Tatsumi ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, 54, 528 (2003).
- 3) 電気鍍金研究会編 ; 次世代めっき技術, p. 128 (日刊工業新聞社, 2004).
- 4) 園田 司 ; 第123回講演大会要旨集, p. 219 (表面技術協会, 2011).
- 5) 電気鍍金研究会編 ; 現代めっき教本, p. 245 (日刊工業新聞社, 2011).
- 6) 園田 司 ; 第130回講演大会要旨集, p. 63 (表面技術協会, 2014).
- 7) O. P. Gupta, R. Loomba, M. Chauhan ; *Surface Technology*, 22, 175 (1984).
- 8) 園田 司 ; 特開2006-274346 (2006).