ポリエチレンジイミンを含む酸性浴からの 光沢スズ-鉄合金めっき皮膜の電析

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)

Electrodeposition of Bright Tin-Iron Alloy Films from Acid Baths Containing Polyethyleneimine

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)

Keywords : Tin-Iron Alloy, High Current Density, Bright Plating, Acid Bath, Polyethyleneimine

1. 緒 言

ニッケルめっきは、その優れた外観と物性から、装飾用下地や電子部品用として広く使用されている。しかし、現在はニッケルアレルギーが問題視され、特に欧州ではその使用が厳しく規制されている¹⁾。そのため、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-鉄合金めっきはニッケルめっきに匹敵する外観を有しており、耐食性にも優れることから、ニッケル代替めっきの有望なプロセスと考えられている²⁾。また、リチウム二次電池用負極としての充放電特性も検討されている^{3),4)}。しかし、スズ-鉄合金めっきは高電流密度において平滑な光沢外観を得ることが困難であり^{5)~7)}、連続めっきに適用出来ないという問題があった。我々は電流密度7~12 A/dm²で光沢スズ-鉄合金めっきが可能な浴組成およびめっき条件を見出したが⁸⁾、工業化にはさらに広範囲の電流密度で使用可能なめっきプロセスを考案する必要がある。

本研究では、光沢剤として新たな水溶性高分子を使用することにより、スズ-鉄合金めっきにおける光沢皮膜が得られる電流密度範囲の拡張を検討した。その結果、光沢剤成分としてポリエチレンジイミンを選定することにより、従来よりも広範囲の高電流密度領域において光沢スズ-鉄合金めっきが可能となった。本研究では、めっき外観に及ぼす添加剤の影響、めっき皮膜中の鉄含有率、めっき速度、表面形態および結晶構造を調べた。

2. 実験方法

2. 1 スズ-鉄合金めっき浴の作製

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 0.3 mol/

dm³、尿素 0.5 mol/dm³、NTA 0.05 mol/dm³、塩化アンモニウム 0.45 mol/dm³を基本組成とし、この浴へ光沢剤として水溶性高分子を添加した。使用した光沢剤の種類及び濃度は、ポリエチレングリコール(以下 PEG と略記、平均分子量 4000 または 20000, 1 g/dm³)、ポリビニルピロリドン(以下 PVP と略記、平均分子量 10000 または 40000, 2 g/dm³)、ポリエチレンジイミン(以下 PEI と略記、平均分子量 10000 または 60000, 2 g/dm³)である。浴の pH は、硫酸または水酸化カリウムを用いて pH 3.0 に調整した。

2. 2 ハルセル試験

陽極にスズ板、陰極に真鍮板を使用し、液量 250 ml、全電流 5 A、めっき時間 40 秒、浴温 45℃、棒攪拌有り(3.5 m/分)の条件でハルセル試験を行った。比較として、水溶性高分子を含まない無添加浴についても、同様の試験を行った。なお、ハルセル板上の電流密度は、一次電流分布で示した。

2. 3 めっき皮膜の鉄含有率および膜厚の測定

陽極にスズ板、陰極に真鍮板(20 mm × 25 mm)を使用し、電流密度 5~30 A/dm²、めっき時間 40 秒、揺動攪拌有り(3.5 m/分)の条件でスズ-鉄合金めっき皮膜を作製した。光沢剤には PEI (平均分子量 60000)を使用し、浴温は 45℃とした。

作製しためっき皮膜の鉄含有率(wt%)および膜厚は、蛍光 X 線膜厚計(日立ハイテクサイエンス製 SEA6000VX)により測定した。

2. 4 めっき皮膜の表面観察および結晶構造の解析

2.3 と同様の方法で作製したスズ-鉄合金めっきを、表面観察および結晶構造の解析に使用した。ただし、ここではめっき時間を変更し、スズ-鉄合金めっきの膜厚が 5 μm となる様に調整を行った。

作製した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)を用いて観察した。また、めっき皮膜の結晶構造は、X 線回折装置(リガク製 SmartLab9kW : CuKα線, 40 kV, 200 mA)を用いて解析した。

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

3. 結果および考察

3. 1 ハルセル試験

図1に、ハルセル試験後のめっき外観を示す。無添加浴では、光沢領域は全く見られなかった。それに対して、水溶性高分子を添加した浴では、いずれも光沢めっき領域が現れた。ただし、PEGおよびPVPを使用した場合は光沢範囲が狭く、ハルセル板の高電流密度側においてコゲが発生した。これらの添加剤を用いた場合、平均分子量が高くなると光沢めっき領域にザラの発生が見られた。一方、PEIは光沢範囲に若干の差はあるものの、平均分子量10000と60000のどちらも類似しためっき外観となった。PEIではコゲやザラの発生が無く、7～30 A/dm²の広範囲の電流密度において、光沢めっき領域が現れた。

上記の結果より、添加剤にPEIを使用することで、従来のプロセスよりも広範囲の電流密度領域において、光沢スズ-鉄合金めっきを作製可能であることが明らかとなった。なお、PEIが作用するメカニズムについては、今後の課題である。

Fig. 1 Effects of additives in Sn-Fe alloy plating baths on the appearance of Hull cell test panels.

Fig. 2 Effects of current density on Fe content and thickness of Sn-Fe alloy films from acid baths containing polyethyleneimine.

3. 2 めっき皮膜の鉄含有率および膜厚の測定

図2に、スズ-鉄合金めっき皮膜の鉄含有率および膜厚を示す。電流密度の増大に伴い、皮膜中の鉄含有率は増大する傾向を示した。光沢めっきが得られる7 A/dm²以上の電流密度において、鉄含有率は16～23 wt%であった。また、めっき時間40秒における膜厚は、電流密度10 A/dm²以上で1 μmを超え、電流密度30 A/dm²では約2 μmとなった。従来の低電流密度における光沢スズ-鉄合金めっきプロセス⁶⁾では、めっき速度は0.5 μm/分以下であったため、従来よりも高速度でのめっきが可能となった。

これらの結果より、本プロセスを用いることにより、鉄含有率約20 wt%の高速度スズ-鉄合金めっきを実施可能であることが明らかとなった。

3. 3 めっき皮膜の表面観察および結晶構造の解析

図3に、スズ-鉄合金めっき表面のSEM画像およびX線回折パターンを示す。電流密度5 A/dm²で作製しためっき皮膜は、表面が粗い形態となっていた。一方、光沢めっきとなる下限の電流密度7 A/dm²で作製しためっき皮膜では、表面の粗さが低減した。さらに高電流密度の10 A/dm²、20 A/dm²、25 A/dm²、30 A/dm²では、めっき表面がさらに平滑緻密な形

Fig. 3 SEM images and X-ray diffraction patterns of Sn-Fe alloy films deposited at various current densities from acid baths containing polyethyleneimine. (a) 5 A/dm², (b) 7 A/dm², (c) 10 A/dm², (d) 20 A/dm², (e) 25 A/dm², (f) 30 A/dm².

態となった。 25 A/dm^2 および 30 A/dm^2 で電析した平滑緻密なめっき皮膜を X 線回折測定したところ、何れも Sn や Fe 単体の回折線は見られず、金属間化合物 FeSn_2 の回折線のみが確認された。

これらの結果より、従来のプロセスよりも高い電流密度領域において、 FeSn_2 の結晶構造を有する平滑緻密な光沢スズ-鉄合金めっき皮膜を作製可能であることが明らかとなった。

4. 結 言

めっき浴の光沢剤として水溶性高分子である PEI を使用することにより、従来よりも広範囲の高い電流密度領域において、光沢スズ-鉄合金めっきの作製が可能となった。さらに、このプロセスから得られためっき皮膜は、平滑緻密な表面形態であり、鉄含有率は約 20 wt% であることが明らかとなった。なお、PEI の光沢作用およびめっき皮膜の物性については、

今後の課題である。

(Receive October 19, 2016 ; Accepted November 2, 2016)

文 献

- 1) M. Kobayashi ; *Hyomen Gijutsu*, **45**, 907 (1994).
- 2) 園田 司 ; 第123回講演大会要旨集, p. 219 (表面技術協会, 2011).
- 3) T. Sonoda, H. Kobayashi, K. Koumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi ; *Electrochemistry*, **71**, 1096 (2003).
- 4) 宇井幸一, 工藤尚範, 門磨義浩, 竹口竜弥 ; 第130回講演大会要旨集, p. 161 (表面技術協会, 2014).
- 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 ; 特開2006-274346 (2006).
- 7) 園田 司 ; 第130回講演大会要旨集, p. 63 (表面技術協会, 2014).
- 8) 園田 司, 大谷祐介 ; 第133回講演大会要旨集, 22B-23 (技) (表面技術協会, 2016).