スズ—亜鉛合金メッキの耐食性とハンダ付ケ性†

青谷 薫*・西本一瑞雄**・石井賢司*・坂手 勇***

Corrosion Resistance and Solderability of Tin-Zinc Alloy Deposits

Studies on Electrodeposited Alloys (Part 14)

Kaoru AOTANI, Kazuo NISHIMOTO, Kenji ISHII and Isamu SAKATE

Various compositions of tin-zinc alloy deposits were obtained from tetrafluoroborate baths. The corrosion resistance and solderability of these deposits were studied and the following results were obtained:

(1) The deposit on steel substrate containing about 80% of Sn, which had been obtained from the bath containing a brightener, had the highest corrosion resistance; and the same deposit of 10μ in thickness, which had been treated with chromate solution, did not tend to rust after 3000~4000 hrs. of continuous salt spray test.

(2) The alloy deposit on steel or copper plating substrate containing about 60~80% of Sn, which had been obtained from the same bath, had the highest solderability; and the same deposit treated with chromate solution had a slightly less solderability.

(3) The composition of these alloy deposits from these baths depended upon the ratio of metallic ion concentrations between the components and concentration of tetrafluoroboric acid in the bath and current density. However, there was not a great change in the composition when the deposits had been obtained from a bath containing 70~80% of Sn in which the concentration of tetrafluoroboric acid and current density were kept constant. Accordingly, it was known that the alloy deposits containing about 80% of Sn and having highest corrosion resistance and solderability were obtained from the above bath.

1. 緒 言

スズ—亜鉛合金メッキの研究は、はじめ Cuthbertson と Angles^{1)~3)} によってスズ酸塩とシアン化亜鉛を含むアルカリ浴を用いて行なわれたが、さらに Löwenheim⁴⁾, Lainev^ら⁵⁾ Heinemann⁶⁾, Fedot'ev⁷⁾, 青谷⁸⁾ らによって研究されている。その他 Davies^ら⁹⁾, Cohen¹⁰⁾ によるハウフッ化浴, Davies^ら⁹⁾ によるケイフッ化浴, Rama Char^ら¹¹⁾ によるピロリン酸浴の研究がある。これらの研究によって75~80% Sn 組成範囲の合金メッキがすぐれた耐食性を示すほか、ハンダ付ケ性など種々の有用な特性を有することが示された。

著者らは先の研究¹²⁾によってカドミウム—スズ合金メッキの耐食性をたしかめ鉄鋼防食メッキ皮膜として耐食効果のすぐれていることを認めたが、カドミウムメッキの排液処理が困難なためカドミウム合金メッキの実用化が容易でない実情であるので、著者らは耐食性とハンダ付ケ性にすぐれた合金メッキとして本合金メッキの再検討を行なった。

この合金メッキ浴としてはハウフッ化浴が比較的管理条件も容易で使用しやすいと考え、本研究ではこの浴を選んだが、ハウフッ化浴の電解条件についてくわしい報告が少ないため、これらの点も合わせて検討した。

2. 実験方法

2-1 メッキ浴

メッキ浴は45%Sn(BF₄)₂, Zn(BF₄)₂および42% HBF₄液をそれぞれ所定量用いてハウフッ化浴を調製し、これに光沢剤として先報¹²⁾と同様のp-フェノールスルホン酸ナトリウム、市販のアルデヒド—アミン系光沢剤および著者らの合成した有機化合物をそれぞれ添加して用いた。

† 電着合金に関する研究 (第14報), 前報 (第13報): 金属表面技術, 22, 496 (1971)

* 日本技術開発(株) (東京都小平市津田町)
Japan Engineering Developments Co., Ltd.

** 愛工電化(株) (東京都目黒区緑ヶ丘)
Aiko Denka Co., Ltd.

*** (株)東京鍍金 (東京都目黒区下目黒2丁目)
Tokyo-Mekki Electroplating Co., Ltd.

メッキ槽は1.5 l 槽を用い、浴温は室温または所定の温度、カクハンはスターラーカクハンまたは無カクハンとし、陽極は80% Sn 合金陽極、直流電源は单相全波整流を用いた。

2-2 分析方法

メッキ液の Sn および HBF_4 の分析法は先報¹²⁾により、Zn はエリオブラック T を指示薬として EDTA 滴定法によった。メッキ層の分析方法も先報¹²⁾と同様に行なった。

2-3 耐食性試験

鉄素地上に合金メッキした試料について、主として JIS 方法による塩水噴霧試験（板橋理化特製塩水噴霧試験機使用）により、5% 塩水を用いて連続噴霧を行ない赤サビの発生するまでの時間を求めて耐食時間とした。試料は同一条件によるものを10個ずつ作成し、それぞれ10個の耐食時間の平均をとってその組成の耐食時間を求めた。その他 CASS 試験、35% 過酸化水素水および水道水中への浸セキ試験も行なった。

2-4 ハンダ付ケ試験

鉄素地上にメッキした試料について、ハンダヌレ試験¹²⁾によってハンダ付ケ性を比較した。すなわち0.15 g の市販芯入りハンダ線（60% Sn）を切り取り、これを試料板上の中央部にのせてあらかじめ所定温度に加熱した電気炉中に所定時間装入した後、得られたハンダヌレ面積を面積計によって測定した。試料は同一条件によるものを3個ずつ作成し、それぞれ3個のヌレ面積の平均をとってハンダ付ケ性の比較を行なった。

3. 実験結果

3-1 p-フェノールスルホン酸ナトリウム添加浴

3-1-1 電解条件 添加剤を用いないメッキ浴によって得られたメッキの外観は無光沢で良好な耐食性が得られなかったため、まず先報¹²⁾と同様の p-フェノールスルホン酸ナトリウムを光沢剤とする浴について検討した。

用いたメッキ浴はつぎの範囲の浴組成のものである。全金属濃度 (Sn+Zn) 50~150g/l, 金属比 (Sn/Sn+Zn) 20~90%, ホウフッ酸 30~200g/l, ホウフッ化アンモニウム 0~100g/l, ホウ酸 0~50g/l。これに p-フェノールスルホン酸ナトリウムとゼラチンをそれぞれ 0~5g/l の範囲に添加した。また電解条件は Dk 2~5 A/dm², 浴温 15~35°C の範囲で、カクハンは無カクハン、空気カクハン、スターラーカクハンとした。

得られた合金組成とメッキ外観とによぼす浴組成の影響についてみると、浴中の金属比によって合金組成はほとんど直線的に変化するので合金組成は浴中の金属比によってきまるが、合金中の亜鉛含有量が増すと外観は灰色から灰黒色となりついに粉状析出を伴うようになる。金属濃度によっては合金組成に大きな影響はないが、金属濃度が 100g/l 以上になると外観は灰黒色となる。ホウフッ酸を増すと合金中のスズ含有量を増す傾向

があるが、30g/l 以下、150g/l 以上で外観は灰黒色となる。またホウフッ化アンモニウム、ホウ酸、p-フェノールスルホン酸ナトリウム、ゼラチンなどの添加量によっては合金組成にほとんど変化は認められないが、外観はホウフッ化アンモニウムが 50g/l 以上で悪くなり、p-フェノールスルホン酸ナトリウム、ゼラチンは 5g/l まで添加量を増していくと灰色光沢状になり光沢作用を示す。

つぎに Dk の増加とともに合金組成中のスズ含有量を増すが、Dk 5 A/dm² 以上になるとヒゲ成長が著しくなる。浴温の影響は小さいが 30°C 以上では外観は灰黒色を帯びる。カクハンはいずれの方法でも粉状析出とヒゲの成長を伴うので無カクハンのほうがむしろ望ましい状態が得られた。

以上の結果より、合金組成に対しては浴中の金属比、ホウフッ酸濃度および Dk の影響は大きい、その他の浴成分や電解条件によっては変化は大きくない。外観が良好で 70% Sn 前後の合金組成を与える浴組成は全金属濃度 50~70g/l, 金属比 70~85% Sn, HBF_4 70~150g/l, NH_4BF_4 20~50g/l, H_3BO_3 20~30g/l, p-フェノールスルホン酸ナトリウム 1~2g/l, ゼラチン 1~2g/l で、電解条件は Dk 3~5 A/dm², 浴温 20~30°C, 無カクハンであった。

この浴による陰極電流効率は、Dk 3 A/dm² でほぼ 100% が得られるが、Dk 5 A/dm² では 70% 程度に低下する。均一電着性は良好ではなく先報¹²⁾のカドミウム—スズ合金メッキと同程度またはそれ以下である。また低電流密度では合金中のスズ含有量が極端に減少するが、それ以外の電流密度ではほぼ一様な組成を与える。

3-1-2 耐食性 耐食性試験試料として 5 cm × 6 cm 軟鋼板上に上記の浴組成および条件範囲で、15~80% Sn 組成範囲の合金メッキを各組成について 3 枚ずつ作成した。メッキ厚さは 1 μ とし磁力式膜厚計でたしかめた。この試料を塩水噴霧試験にかけ 5 h 後に取り出して試料周辺 5 mm 幅の部分を除いた 20 cm² の表面積について、先報¹²⁾にしたがって赤サビハン点数を数えた。この結果は合金組成 40~80% Sn の範囲で 15~20 個/cm² の間にあり、スズメッキのハン点数よりは少ないが、亜鉛含有量の高い合金メッキのほうがむしろハン点数が少なくなり合金メッキとしての耐食効果が表われなかった。このことからメッキ層の結晶を微細化してピンホールを防がなければ合金メッキによっても耐食性の向上は期待されることがわかり、この添加剤によってはなお不十分であった。

3-2 光沢剤添加浴

3-2-1 電解条件 上記の結果により、つぎに光沢剤添加浴の検討を行なった。光沢剤にはアルデヒド—アミン系光沢剤と分散剤よりなる市販の光沢剤（石原薬品特製ユニコンテインブライト）を用いた。

メッキ浴はつぎの範囲の浴組成のものである。全金属濃度 40~150g/l, 金属比 20~90% Sn, ホウフッ酸 40~

第1図 浴中の金属比による合金組成の変化

(全金属濃度 60g/l, HBF₄140g/l, 室温, スターラーカクハンによる)

第2図 HBF₄濃度による合金組成の変化

(全金属濃度60g/l, 金属比70%Sn, Dk 3 A/dm², 室温, スターラーカクハンによる)

第3図 Dk による合金組成の変化

(全金属濃度60g/l, 金属比70%Sn, HBF₄140g/l, 室温, スターラーカクハンによる)

200g/l。これにホルマリソ(37%) 10ml/l と上記の光沢剤, 分散剤をそれぞれ30および40ml/l 添加した。また電解条件は Dk 0.1~10A/dm², 浴温17~40°Cの範囲を用い, カクハンは無カクハンおよびスターラーカクハンによった。これらの条件によってそれぞれ5 min 電着させ, 得られたメッキ層の合金組成を分析によって求めた。

この結果, 得られた合金組成におよぼす浴組成の影響についてみると, 浴中の金属比によって第1図のようにほぼ40% Sn までは合金中のスズ含有量は直線的に増加するが, 50~90% Sn 範囲において合金組成に変曲点が表われる。しかしこの範囲では金属比の変化によって合金組成に影響を受けることは少ない。金属濃度によっては大きな変化はなく, ホウフッ酸濃度に対しては第2図のように合金中のスズ含有量にわずかに変化を与える。

また電解条件の影響については, Dk によって第3図のように Dk 5 付近で合金中のスズ含有量は最大となる。浴温に対しては大きな変化は認められない。またカクハンによっても大きな影響はないが, 無カクハンのほうがややスズ含有量を増す傾向がある。

以上の結果より, 浴中の金属比, ホウフッ酸および Dk によって合金組成の変動は大きい, それ以外の条件による影響は小さいことが認められた。光沢面は Dk 10A/dm² まで, またメッキ厚さを増しても緻密な結晶で得られた。外観良好で70% Sn 前後の合金組成を与える浴組成は金属濃度 50~150g/l, 金属比60~90% Sn, HBF₄80~150g/lで, 電解条件は Dk 2~10A/dm², 浴温15~35°Cであった。

この浴による陰極電流効率は, 上記の条件範囲では第4図のように浴中の HBF₄ 濃度によってやや変動するが, Dk によっては 5 A/dm² まで増すと 30%からほぼ100%まで急激に増加する。これはスターラーカクハンによる値であるが, 無カクハンの場合にはやや低い値となる。

3-2-2 耐食性 耐食性試験は連続塩水噴霧, CASS 試験によって亜鉛メッキと比較し, また過酸化水素水, 水道水への浸セキ試験も行なった。

試験試料は上記のメッキ浴組成および条件を用いて, 6cm×5cm軟鋼板上に60~100%Sn組成範囲の合金メッ

キを厚サ10μ 施し, これを CrO₃250g/l, H₂SO₄10g/l, HNO₃5g/l よりなる液に浸セキしてクロメート処理を行なったものを用いた。試料はそれぞれの条件で12枚ずつ作成し, その中1枚を分析試料として合金組成を求め, また他の1枚の中央部のメッキ厚さを電解式膜厚計によって求めた。

塩水噴霧試験は各組成の試料について, 10枚ずつを連続噴霧にかけ, 明らかに赤サビの発生した試料を取り除いて残りは継続し, 各試料の赤サビ発生までの時間を求めて耐食時間とした。クロメート処理を行なった試料は赤サビ発生の時点で白サビの発生は観察されず, また初め微小な赤サビハシ点が発生しても, これをさらに500h もそのまま試験を継続しておいてほとんど赤サビの拡大が認められないので, 明らかな赤サビハシ点となるまで継続させた。そして赤サビ発生までの時間を試料10枚についてそれぞれ求め, その平均をとってその組成の合金メッキの耐食時間としたものである。この結果を第5図に示す。またクロメート処理を行なわない試料についても, 同時に試験を行なって比較した結果, 赤サビ発生時間は著しく低くクロメート処理によって耐食性が著しく向上することが認められた。耐食時間は各試料10枚についてかなりバラツキのあるものが認められたが, 第5図から70~90% Sn 組成の合金メッキがもっとも耐食性が高く, 塩水噴霧により赤サビ発生まで3000~4000h におよぶことがみられる。これを前報¹²⁾による亜鉛メッキクロメート処理試料の平均時間730h と比較するとはるかに高い値であり, カドミウムメッキの平均4780h に匹敵する値であった。またこの試料の中には6000h 以上を示したものも含まれているので, カドミウムメッキをしのぐ条件もあることが示される。

しかし上記試料の CASS 試験結果は亜鉛, カドミウムメッキよりも劣り, 最高8h で赤サビを発生し, 白サビは2h で発生した。

また35%過酸化水素水の70°C中に6min 浸セキしても重量変化は認められず, 水道水中に20day 放置しても何ら変化は認められなかった。

以上の結果から, 80% Sn 前後の組成の合金メッキがもっとも耐食性が高く, 厚サ10μ のクロメート処理合金

第4図 電流効率におよぼす HBF₄ 濃度と D_k との影響

(全金属濃度60g/l, 金属比70%Sn, HBF₄ 140g/l, D_k 3 A/dm², 室温, スターラーカクハンによる)

第5図 合金組成による耐食時間の变化

第6図 銅メッキ面のハンダスレ面積の変化

メッキは塩水噴霧試験の結果亜鉛メッキよりはるかに高く、カドミウムメッキに匹敵する耐食性を示した。とくにこの耐食性の特長は塩水噴霧によって一旦赤サビハン点が発生しても、これが容易に拡大しないことであり、合金メッキと素地鉄との間に生じた局部電池の起電力がきわめて小さいために腐食の進行が抑制されるものと考えられる。

3-2-3 ハンダ付け性 合金メッキ面を電気部品として使用する場合ハンダ付け性が重要な問題となるが、とくに耐食性向上のためにクロメート処理を施すとハンダ付け性は一般に低下する。また密着性のためあるいは耐食性のためなどに銅メッキ下地処理を行なうとその影響を受けることが予想されるが、これらのことは定量的に明らかでない。そこでハンダ付け性の良好な銅メッキおよびスズメッキ面と比較して検討を行なった。

スズメッキ試料は4cm×5cm軟銅板上にハウフ化浴によって6~25μのスズメッキを行なったもの、合金メッキ試料は同様に上記のメッキ浴によって種々の組成の合金メッキを10μの厚サ施したものを使用し、いずれもこれらをクロメート処理の有無のもの、3~14μの範囲で下地銅メッキ厚サを変化させたものを組み合わせて試料を作成した。クロメート処理液には上記したものをを用いた。合金メッキの厚サは10μのみとしたが、これは上記耐食試験も10μ厚サで行なっているため同一の厚サとして比較するためである。メッキ厚サがそれ以上あるいはそれ以下の場合については、スズメッキの場合の結果より推定できるものと考えた。

まず銅メッキおよびスズメッキ面に対しては、炉温200°C、加熱時間1minで得られたハンダスレ面積を示すと第6, 7, 8図のようになる。

第6図は鉄素地上に銅メッキを行ない、この上に直接ハンダスレ試験を行なったもので、銅メッキ厚サによってハンダスレはほぼ直線的に向上することが認められる。

第7図(b)~(e)曲線は銅メッキ上のスズメッキで、その

第7図 スズメッキ面のハンダスレ面積の変化

第8図 スズメッキクロメート面のハンダスレ面積の変化

相互の影響がみられる。銅メッキのないスズメッキ面では(a)曲線によって明らかなように鉄素地直接に得られたハンダスレの値よりもスズメッキ12μ厚サまで急激に上昇して最高に達した後、それ以上の厚サではかえって低下しているが、第6図の銅メッキ面の値よりも高い。

鉄素地に下地銅メッキを行なうと、スレ面積は低下し、銅メッキが3~10μの厚サの間はほぼ一様な値を示す。しかしハンダスレの変化はスズメッキ厚サにも関係し、下地銅メッキのある場合は(b)~(e)に示されるように

第9図 合金組成とハンダヌレ面積との関係

スズメッキの厚さがほぼ6~12μの間で最高を示すが、銅メッキを行なわない場合にはおおよそ一定である。

このことからスズメッキ面のハンダ付け性は銅メッキを行なわないでスズメッキ12μの厚サで最高を示し、(a)銅メッキを行なうと急激に低下するため、銅メッキを必要とするときはストライク銅メッキ程度の薄い厚サのメッキが望ましい。

つぎにスズメッキのクロメート処理の影響については第8図のようにハンダヌレは一樣に低下し、銅メッキによる差は大きくはないが、銅メッキ14μ厚サで一段と低い値を示している。しかしクロメートを行なわないスズメッキの場合と比べると大差のない程度を示している。

これらのことからスズメッキのハンダヌレは銅メッキとスズメッキの厚サに関係し、両方のメッキ厚サの大きいほうがハンダヌレを低下させる要因となることが認められ、銅メッキを行なわないかまたは薄い銅メッキ上にスズメッキを10μ程度施したものが最高であった。

つぎに合金メッキ面に対しては、炉温160°C、加熱時間2minで得られたヌレ面積を示すと第9、10図のようになる。第9図は種々の厚サの銅メッキ面に行なった合金メッキの組成とハンダヌレとの関係で、測定値のバラツキはかなり認められるが、全般に60~80% Sn 組成範囲でヌレが最高であることがみられる。スズメッキの場合には銅メッキの厚サが増すとヌレは低下することがみられたが、この場合にも同様の傾向がみられるので、下地銅メッキの厚サによってハンダヌレの優劣が異なってくる。この影響はスズメッキの場合ほど大きくないが、しかし全体としては銅メッキの厚サの増加とともにヌレはやや減少の傾向を示すことがみられる。

第9図(a)は銅メッキのない場合で、合金の亜鉛含有量が増すとともにヌレも低くなるが、60% Sn 付近でピークがみられる。銅メッキのある場合はスズメッキのハンダヌレが低下するので、(b)~(e)がいずれもピークを示す60~80% Sn 含有量の合金組成においてはスズメッキよ

第10図 クロメート処理を行なった合金メッキの組成とハンダヌレ面積との関係

りもハンダヌレは概して高くなっている。

第10図はクロメート処理したもので、第9図と同様に合金組成によってハンダヌレにピークがみられるが、その組成範囲は50~70% Sn で第9図とはほぼ同様とみられる。クロメート処理した場合にはスズメッキのハンダヌレは銅メッキの厚サにかかわらずかなり低下するので、第10図より明らかに50~70% Sn の合金メッキのほうがスズメッキよりもハンダヌレがよいことがみられる。クロメート処理した合金メッキもハンダヌレは一樣に低下しているが、スズメッキのクロメート処理による著しい低下量に比べるとピークを示す組成の合金のクロメート処理による低下量は比較的少ないので有利である。

以上のことから、合金メッキでは60~70% Sn 範囲がハンダヌレのもっとも良好な組成であることが認められた。スズメッキが銅メッキによって著しい影響を受けることに比べると合金メッキではその影響は一般にそれより大きくないので、銅メッキを行なった場合には、上記組成の合金メッキのほうがハンダヌレは良好となる。クロメート処理によってもスズメッキほどその影響が大きくないので、ハンダヌレはあまり差を生じないことが認められた。

また上記の組成範囲60~70%は耐食性の良好な組成範囲とほぼ一致する。

3-3 光沢剤の検討

以上の研究によって、ピンホールのない高密度メッキ膜によって十分な耐食性が得られるのでメッキ浴には添加剤を必要としたが、P-フェノールスルホン酸ナトリウムでは十分でなかった。そこで市販の光沢剤を使用して光沢メッキを得、耐食性、ハンダ付け性において所期の結果を得ることができたが、この光沢剤は30ml/lのような高濃度で使用するために分散剤も40ml/lの高濃度を必要とし、光沢剤および分散剤の分解物が多量生成蓄積し光沢の劣化を生じやすく、また低電流密度範囲に

において光沢が十分でなかった。またその他の市販光沢剤についても試みたが、著者らの目的に対して十分なものが少なかったので光沢剤の検討を行なった。

スズメッキ浴の有機添加剤については土肥¹³⁾らによる研究の他特許文献によってもみられるが、アセトアルデヒドと α -トールイジンのような飽和アルデヒドとアミン化合物との反応生成物による光沢剤は上記光沢剤と同様の欠点が認められた。芳香族アミン、異種環状アミン化合物あるいはメチル化異種環状化合物と不飽和アルデヒドまたは芳香族アルデヒド化合物との反応生成物も同様に光沢作用があるが、光沢剤の量に対して分散剤の量が多くないと、実際には分解生成物の発生が多いように思われる。

著者らは光沢剤研究過程において、多数のアルデヒド化合物の中クロトンアルデヒドが単独で光沢効果を示すことを認め、60ml/l 程度の添加によって光沢メッキが得られた。しかしクロトンアルデヒドの臭気が非常に強く、これのみでは実用的でないので、この光沢作用を助長するとともにこれを使用可能な状態に変える必要があったが、クロトンアルデヒドと他の物質との多数の反応生成物の中鎖状アミン化合物との反応生成物の中のある種のものが光沢作用を示すことを認め、この反応生成物を合成して添加実験を行なった。この化合物は界面活性剤を適量使用すると、容易に安定な状態に分散されるが、光沢剤としての添加量は0.1~4g/l の低濃度で使用するために界面活性剤は特別のものを必要とせず、市販の非イオン型活性剤を添加するのみで十分であった。

そこでこの光沢剤によって同様の試験を追加し耐食性等について上記と同様の結果が得られた。本研究についての詳細は追って報告する予定である。

4. 結 論

ハウフッ化浴によるスズ-亜鉛合金メッキを検討し、その浴組成と条件およびメッキの耐食性、ハンダ付け性について得られた結果は、つぎのように総括される。

1) スズ-亜鉛合金メッキの耐食性はスズメッキと同様にピンホールによって大きく影響されるので、添加剤によって結晶を精密微細化する必要がある。光沢浴によるメッキでは80%前後の合金組成でもっとも高い耐食性が得られ、10 μ 厚サのクロメート処理したメッキは連続塩水噴霧によって平均3000~4000hに耐えることが認められ、これは亜鉛メッキよりはるかに高い耐食性であった。また赤サビの拡大速度は遅く500h放置してもハンダ点の拡大はきわめて遅く、また白サビも認められなかった。

2) ハンダ付け性は60~80% Sn 組成でハンダヌレがもっとも高く、クロメート処理を行なってもわずかに低下するのみで大きな差はなかった。この組成範囲は上記の

耐食性を示す組成とはほぼ一致する。スズメッキ面のハンダヌレ面積は銅メッキ下地を施すと低下するのに対して、合金メッキではこの影響は小さく3 μ 程度の銅メッキによってはハンダヌレはさほど影響はなく、かえって耐食性の向上に役立つので下地に3 μ までの銅メッキを行なうと密着性と耐食性の向上に寄与することができる。

3) 合金メッキの耐食性とハンダ付け性はいずれも70~80% Sn 前後の合金組成でもっとも良好であることが認められたが、この組成の合金をメッキする条件は浴組成および電解条件の検討結果より管理条件は比較的容易で安定した合金組成を得ることができる。この組成の合金を得る条件は上に示したが、合金組成に対しては浴中の金属比、 HBF_4 濃度、Dkの影響が大きい。しかし HBF_4 濃度の影響はさほど大きくないので、 HBF_4 濃度とDkとを一定に保持すれば浴中の金属比が60~90%Sn範囲で合金組成に大きな変動を与えず、浴中の金属比と合金組成とはほぼ等しくなるので、耐食性、ハンダ付け性の良好な合金組成と浴中の金属比とが一致することが認められ浴管理上有利と考えられる。

(1972-4-11 受理)

文 献

- 1) J. W. Cuthbertson, R. M. Angles, Trans. Electrochem. Soc., **94**, 73 (1948)
- 2) R. M. Angles, J. Electrodepositions Tech. Soc., **21**, 45 (1946)
- 3) J. W. Cuthbertson, Metalloberfläche, **9**, 113 B (1955)
- 4) F. A. Löwenheim, J. Electrodepositions Tech. Soc., **27**, 115 (1951)
- 5) V. I. Lainev, E. S. Golovina, Shovnik Navhnykh Trudov, No. 29, NTO Tsuetnoi Metallurgiii Moskousskii Institut Tsvetnykh Metallov im M. I. Kalinin (1958)
- 6) H. Heinemann, Metalloberfläche, **8**, [3], 33 B (1954)
- 7) N. P. Fedot'ev, Zhurnal Prikladnoi Khimii, **32**, [5], (1959)
- 8) 青谷 薫, 金表, **3**, 160 (1952)
- 9) A. E. Davies, R. M. Angles, J. W. Cuthbertson, Trans. Inst. Metal Finishing, **29**, 235 (1953)
- 10) B. Cohen, Plating, **44**, 963 (1957)
- 11) T. L. Rama Char, J. Vaid, Metalloberfläche, **16**, 70 (1962)
- 12) 青谷 薫, 西本一瑞雄, 坂手 勇, 金属表面技術, **22**, 422 (1971)
- 13) 土肥信康, 高嶋四郎, 金属表面技術, **13**, 515 (1962)