《解 説》

スズ—亜鉛合金の電気めっき法について[†] —皮膜特性とめっき方法

五十嵐 周 二*

耐食性にすぐれているスズ—亜鉛合金電気めっきについて、特に皮膜特性を中心に、各種分析、試験データを示しながら解説する。

1. はじめに

産業界における金属表面処理、とりわけ、めっきの応用領域は従来の単なる装飾・防食めっきの分野に加えて、めっき皮膜の特性そのものに着目した機能めっきの発達によって近年著しく拡大してきている。

機能めっきで得られる薄膜は、製品の軽量化、薄型化、経済性、耐久性といった現代の工業指向に合致するところが多く、今後更に脚光を浴びるものとなろう。

本稿では、機能めっきの代表でもある合金めっきに着目し、数年前に実用化に成功した高耐食性のスズ—亜鉛合金の電気めっき法について、皮膜特性とめっき方法を中心にその概要を述べる。

2. スズ—亜鉛合金めっきとは

スズ—亜鉛合金電気めっきは、スズと亜鉛が適当な配合比率で析出されたもので、おのおのスズおよび亜鉛の単一金属では有しえな

い特性をもつ皮膜を得ることができる。

この合金の電気めっき法は、1952年に英国の錫研究所より、シアンアルカリ浴についての技術解説書が出版されたのをきっかけに、その後数多くの特許や論文が発表されている。現在知られているめっき浴は、シアンアルカリ浴、ホウフッ酸浴、ピロリン酸浴、グルコン酸浴、スルフォネート浴であるが、いずれも実用化までにはいたっていない。

当社で開発しためっき浴は、有機カルボン酸塩をベースとした中性浴（pH 5.5～7.0）で、電着合金皮膜はほぼスズが70%、亜鉛が30%であり、耐食性、半田付け性、延展性の各機能にほどよくマッチしている。

参考までに、図1に金属学上のスズ—亜鉛合金の状態図を示す。図中、スズが91%、亜鉛が9%付近に共晶点があり、その融点は199°Cであることが読み取れる。

3. スズ—亜鉛合金めっきの主な特長とその用途

3-1 主な特徴

[†]Tin-Zinc Alloy Electroplating

*いがらし・しゅうじ ディップソール(株)研究所、開発研究室 第5開発グループリーダー

〒124 東京都葛飾区西新小岩3-8-10 ☎03(697)1191

*Shuji Igarashi Dipsol Chemicals Co., Ltd

3-8-10, Nishishinkoiwa, Katsushika-ku, Tokyo 124

図1 スズ-亜鉛合金状態図

本合金めっき浴の主な特長としては、皮膜の特長と浴自身が持つ特長の2つがある。

以下、両者の特長を示す。

- ① 耐食性能に優れている。特に、塩水噴霧亜硫酸ガスなどに対しては強い耐食性を示す。
- ② 半田付け性が良好で、めっき後、長期間放置しても付着性能に大きな劣化が見られない。
- ③ 皮膜が軟らかく、折り曲げ、カシメなどの二次加工によく耐え、耐食性もほとんど劣化しない。
- ④ 浴が中性付近のため、特殊ガラスを主成分とする複合部品などへのめっきが可能である。
- ⑤ カバーリングパワーに優れて、鋳物上にも容易にめっきができる。
- ⑥ 浴に毒性がなく、作業環境が良い。さらに活性剤を含まないので発泡性がない。

3-2 主な用途

現在までのスズ-亜鉛合金めっきの主な用途は、耐食性、半田付け性を目的とした自動車関係部品および耐亜硫酸ガス性を目的とし

た報知機部品などであるが、延展性に優れていることや皮膜が軟らかいことなどから、めっき後に加工する部品や、なじみ、すべり性が要求される部品にも適用が検討されつつある。

以下、具体的な用途例を示す。

- ① 耐塩水性を目的とした防食めっき
航空機、船舶、海洋機器、鉄道車輛、自動車の塩害対策など
- ② 耐亜硫酸ガス性を目的とした防食めっき
電気部品、通信機、電子部品、自動車部品、織機、消防用機器、報知機部品など
- ③ 半田付け性を目的としためっき
電気部品、電子部品、自動車部品、精密機械部品など
- ④ 二次加工性、なじみ性を目的としためっき
電気部品、精密機械部品、自動車部品、車輛軸受け、ボルトナット類

4. 皮膜特性について

4-1 めっき皮膜の外観と皮膜構造

本浴からのめっき皮膜の外観は、スズや銀金属に似た銀白色の落ちついた独特の色調である。

EPMA (X線マイクロアナライザー) による皮膜表面と断面のSEM像および線分析結果から、この合金めっき皮膜はスズと亜鉛が非常に均一に分布した、どちらかといえば、分散めっきに近い皮膜構造になっているものと思われる。

写真1および図2は皮膜表面のSEM像とEPMAのスペクトル分析結果であるが、両者の結果より、皮膜表面は、亜鉛含有率の高いほうが平滑で緻密になることがわかる。

4-2 皮膜硬さと二次加工性

膜厚 $30\mu\text{m}$ としためっき皮膜をビッカース

Sn/Zn=70/30

Sn/Zn=90/10

写真1 スズ-亜鉛合金めっき皮膜表面（銅素地上）

硬さ計により測定した結果を表1に示す。この結果によれば、合金皮膜のビッカース硬さ(Hv)は、ほぼHv=13となり、金属のめっき皮膜としては非常に軟らかい部類に属する。

写真2は、エリクセン試験機によるクラックの入り具合を顕微鏡により亜鉛めっきと比較したもので、合金めっきの皮膜には全くクラックの発生がない。

以上のように、皮膜硬さが低く、そのうえ柔軟性に富んでいるので、カシメ、まきじめ、折り曲げなど、かなりきびしい二次加工に耐える皮膜特性を有する。

4-3 防錆機構と耐食性

(1) 防錆機構

スズ-亜鉛合金めっき皮膜の防錆機構についての詳細は不明であるが、基本的には亜鉛の場合と同様なメカニズムによるものと推定される。

5 w/v %一塩化ナトリウム水溶液および5 w/v %一亜硫酸水溶液中における自然電位(v.s. S.C.E)は鉄に対して、亜鉛とはほぼ同じように負(-V)、すなわち陽極的な電位を示す。

これらの結果から推察すると、現象的には合金皮膜の自己犠牲的な溶解による鉄の保護

図2 X線マイクイアナライザーによる皮膜表面のスペクトル分析結果

表1 スズ-亜鉛合金めっきの皮膜硬さ(Hv)

Sn/Zn	Dk(A/dm ²)		純スズ金属	純亜鉛金属
	1.0	4.0		
	80/20	70/30		
めっき直後	12.1	13.5	5.5<	35.0
1週間後	14.5	14.9	—	—

注) テストピース膜厚=30μm, 荷重=25g

が主たる防錆機構だと考えられる。

しかし、その支配因子となるものは亜鉛の存在で、スズはこれら亜鉛の溶出を律速する効果を有しているものと思われる。

亜鉛めっき(ジンケート)

スズ-亜鉛合金めっき (Sn/Zn=70/30)

写真2 エリクセン試験の顕微鏡比較写真(条件—エリクセン押し出し5mm, 素材0.25mmミガキ鋼板SPC, めっき厚10μm)

図3 5 w/v%—NaCl 水溶液中での自然電位変化の比較

図3は、5 w/v%—塩化ナトリウム水溶液中における自然電位の時間経過を測定したものである。この図から推察できるように、腐食ふんい気中で、合金皮膜はほぼ亜鉛と同じ電位を保ち、皮膜中の亜鉛がほとんど溶出されるまで維持される。その後は皮膜中の残存

スズにより、次第にスズの電位に接近する。したがって、初期の防錆効果は合金皮膜の鉄に対する陽極的な挙動によるもので、脱亜鉛完了後の第二期防錆効果は残留するスズによって得られることになる。ただし脱亜鉛後の合金皮膜は、微視的にはポーラスな状態であ

図4 スズ-亜鉛合金と亜鉛めっきの耐食性比較モデル

るために、完全な防錆効果を期待することは難しい。

また、他の加速腐食試験において観察されているように、合金皮膜上に点錆が発生しても、その後の進行スピードが極めて遅いことは、以上のような、両者の効果によるものと推定できる。

(2) 耐食性

各種加速腐食試験の結果、塩水噴霧試験、亜硫酸ガス試験、恒温恒湿試験、キャス試験などでは総体的に亜鉛めっきより優れた性能を示している。一方、大気暴露試験においては、2年経過した時点で、亜鉛とほぼ同程度の結果であるが、スズの多い皮膜 (Sn/Zn=90/10>)は、むしろ亜鉛よりも劣る傾向を示した。

図4は、これらの傾向をモデル的に示したものである。また、図5は特に優れた耐食性を示す塩水噴霧試験について、合金皮膜組成と赤錆発生までの時間の関係を示してある。この図5では、合金比率がスズ55~85%の有色クロメート処理したもので、めっき膜厚が5~6 μm あればほぼ1,000時間 (赤錆発生ま

図5 合金組成変化と耐塩水性

で)の高耐食性を有することを示している。

4-4 半田付け性

スズ-亜鉛合金めっきのもう一つの特長は、比較的半田付け性に優れていることである。機能めっき部品には半田付け性を重視するものが多くあり、特に電子工業界における半田付け性は非常にシビアなものが要求される。

半田付け性の測定法は種々あるが、ここではごく一般的な浸せき法による試験データを図6に示す。この結果は、合金皮膜のスズ含有率が増加するのに比例して、半田付け性も上昇することを示している。また、クロメート処理により半田付け性が低下することを表わしている。

4-5 ホイスカー

スズ-亜鉛合金めっきのホイスカーについては、発生しないという報告が多いが、C. S. Britton のように14年後に短かいホイスカーを観察したとの報告もある。

本合金浴を用いて、異なる素材上にめっき

図6 合金組成と半田付け性

を行ない、約600日放置した結果を表2に示す。表中、特に鉄素地上の合金めっきにはホイスカーの発生は見られなかったが、他の事例も考慮すると、発生しないとは断言できず、むしろ「非常に発生しにくい」という事が結論とされよう。

5. めっき方法

5-1 標準めっき法

通常、合金めっきと聞くと非常に難しいめっき方法であるとの先入感を持つ傾向にあるが、本合金浴については、その心配はさほどなく、比較的簡単な浴管理でめっきできる。

表2 スズ-亜鉛合金めっきのホイスカー発生

素材	めっき種類	経過日数			
		50日後	100日後	600日後	
銅合金	酸性スズめっき	群生	—	—	
	亜鉛めっき	一部発生	群生	—	
	スズ-亜鉛合金めっき	90/10	一部発生	一部発生	一部発生
		70/30	発生せず	発生せず	コブ状突起物 一部発生
鉄		70/30	発生せず	発生せず	発生せず

表3 標準浴組成及び作業条件一覧表

		静止浴	回転浴
浴組成	金属スズ (g/l)	20	10
	金属亜鉛 (g/l)	8	10
	有機カルボン酸塩 (g/l)	120	130
	電導性無機塩 (g/l)	80	100
	光沢剤 (cc/l)	8	8
Sn/Zn		70/30	50/50
作業条件	浴温度 (°C)	25	22
	陰極電流密度 (A/dm ²)	2	0.5
	浴pH	6.0	6.5
	陽極電流密度 (A/dm ²)	4	2
	めっき速度 (μm/min)	0.6 (2A/dm ² で)	0.2 (0.5A/dm ² で)
	かくはん, 炉過, 冷却	要	要

注) 陽極はスズ-亜鉛合金板 (Sn/Zn=75/25) を使用する

例えば、作業工程の場合、一般的な亜鉛めっきやスズめっきなどとほとんど同じであり、特殊な前処理や装置は必要としない。ただ、浴が有機系であるため、油分、界面活性剤など、前処理工程の汚染物を持ち込まないよう水洗を充分行なう必要がある。また、めっき作業上の基本的な条件であるろ過器や温度管理のための熱交換器などは必要となる。

表3に、本浴の標準浴組成と作業条件を示す。表中、有機カルボン酸塩は亜鉛めっきシアン浴におけるシアンと、また電導性無機塩は苛性ソーダと同様な役目をするものと仮定すれば、さらに管理面での感覚が明りようになると考える。

なお、陽極には合金板 (Sn/Zn=75/25) を使用するの、金属分の補給は必要としない。

5-2 電着皮膜組成

合金めっき皮膜の各種機能を支配する主な因子は、皮膜の結晶構造を除外すれば、電着皮膜組成や皮膜厚

図7 各種条件による電着皮膜組成の変化

さ等であると考えられる。このうち、実作業においては、めっきされる皮膜の組成をいかにコントロールできるかが大きなファクターとなる。

本合金浴の場合、基本的には浴中の合金組成を変化させることにより電着物組成をコントロールできるが、現段階では平均皮膜組成 Sn/Zn=70/30 を得るような浴組成を標準としている。

図7は、本合金浴（静止浴の場合）の電流密度、浴温度、浴組成（浴中の合金比率）による電着物組成の変化を示したものである。

この図は、電着皮膜組成が陰極電流密度により連続的に変化（浴温度が25°Cで、スズ60～95%）し、浴組成によっても変動することを示している。

6. 廃水処理及び関係法規

本浴の場合、有機カルボン酸塩をベースと

した錯塩浴であるため、他の錯塩浴同様に中和処理のみでは金属類の沈降除去はむずかしく、適当な補助処理剤が必要となる。

例えば、消石灰などのカルシウム塩の添加や、イオウ系重金属除去剤、ポリ塩化アルミニウムなどを単独、または組合せて使用することにより十分に目的は達せる。

次に、関係法規については、劇毒物、労働安全法、消防法、危険物のいずれにも該当しない。なお、めっき液が皮膚等に付着した場合は、水でよく洗浄すれば問題はない。

7. おわりに

先に述べたように、合金めっきに関する研究は年々盛んになり、今後、その種類は更に増加し、多様化するものと考えられる。

こうした合金めっきは、時代の要請に応えるめっき方法であるには違いないが、他方、めっき工場側は、必然的に多様化を迫ら

れることになる。その導入にあたっては、目的、特長はいうまでもなく、特に管理方法については十分に検討をし、小型槽などでの予備試験をするなどの慎重さが望まれる。

更につけ加えるならば、いま開発されている合金めっきの多くは、代替めっきとしてのイメージがあまりにも強すぎる。合金めっきはもっと個性的であるべきはずである。スズ-亜鉛合金電気めっきも、それなりの新しい用途が見出されていくことを期待している。

文 献

- 1) F. A. Lowenheim & R. M. Macintosh ;
The development of tin-zinc alloy plating
in U.S.A., J. Electrodepositors' Jech. Soc.
Vol. 27 (1951)
- 2) 土肥, 小幡; グルコン酸浴からの Sn-Zn
合金めっき, 金属表面技術, **24**, No. 12
(1973) および **25**, No. 1 (1974)
- 3) 日本錫センター; 錫-亜鉛合金めっき,
日本錫センター技術資料 (1963年11月)

■ 次 号 予 告 <特集=高速処理>

☐ 今月のことば

黒田孝一 (黒田表面技術(事))

☐ 座 談 会

高速処理の意義と将来の展望 (上)

尾形 幹夫 (製品科学研究所)・新藤芳雄 (新日本製鉄)

荻 正勝 (都工技術センター)・岡村康弘 (三菱電機)

☐ 解 説

<めっき>

噴流による高速部分めっき 小原 勉 (ナイルス部品)

ジェットセルを用いた高速連続電気亜鉛めっき 岡 襄二 (新日本製鉄)

パルスを利用した高速めっきの応用 ロジャー・オールソン (ノヴァートラン社)
(訳) 梅村 明 (松下電器貿易)

<電解加工>

電解加工の高速性 荒井伸治 (三菱電機)

<アルマイト>

噴流による高速アルマイト 富永良一 (富永研究室)

回復現象を利用した高速アルマイト 横山一男 (横山表面工業)

超音波による高速アルマイト 石橋幹史 (菱三工業)・犬塚敬彦 (三菱電機)

連続方式による高速アルマイト 石塚利正 (勝川工業)

<化成処理>

亜鉛めっき鋼板の高速リン酸亜鉛皮膜処理 室 格郎 (日本ペーカラライジング)

<塗 装>

UV を利用した高速塗装 玉崎裕享・新井邦彦 (日本ペイント)

☐ 随 想

錆にとりつかれた男 上田益造 (金沢大学)

☐ 現場の知恵

接触不良陽極を簡単にチェックする方法