アルミニウム上への置換スズめっき — アルスタン60プロセスの特性と応用 —

堀 切 靖 晃*

Immersion Tin Plating of Aluminum Alloys

Seikoh HORIKIRI*

Key Words : Immersion Tin Plating, Operating Conditions, Maintenance and Control

スズ酸カリウムをベースにしたアルミニウム合金への置換スズめっきアルスタン60プロセスの特性と応用について述べる。

1. はじめに

アルミ合金への置換スズめっきとしては、フッ化物を含んだ硫酸第一スズ浴、酢酸亜鉛、クレゾールスルホン酸を含むスズ酸カリウム浴などの報告があり、古くからジーゼルエンジン用のアルミニウム合金製ピストンに初期なじみ性の向上を目的に用いられている。今日ではガソリンエンジン用のピストンにも用いられている。従来スズ酸ソーダとスズ酸カリがこの目的に使用されてきたが、近年は沈殿が起りにくいなど安定性に優れているため、スズ酸カリの使用が一般化している。

ここでは一般のスズ酸カリウム浴、スズ酸ソーダ浴での作業につきまとう問題点—作業量の増加に伴う浴中の遊離アルカリ濃度の上昇、それに伴う定期的な浴更新—を解決した置換スズめっき法（アルスタン60プロセス）の特性と応用について述べる。

表1 置換スズめっきの組成

浴組成および条件	スズ酸カリウム浴	アルスタン60浴
スズ濃度	15～30g/L	15～22g/L
水酸化カリウム	0～4g/L	1～2g/L
添加剤	—	適量
作業温度	55～60℃	57～63℃
時間	3～4分間	3～4分間

2. 置換スズめっき

2.1 置換スズめっきの組成

置換スズめっきの組成を表1に示す。

2.2 置換スズめっきの反応機構

スズ酸カリウム水溶液にアルミニウムを適当な条件下で浸せきすると下記の反応でアルミニウム上にスズが析出する。

スズ酸カリウムの代わりにスズ酸ナトリウムを使用すると、カリウムとナトリウムを置き換えるだけで同様の反応式が成立する。

アルミニウムを浸せきすると、反応(I)と反応(II)が同時に進行し、反応(I)でスズが析

*アトテック・ジャパン(株) (〒141 東京都品川区西五反田 1-18-9)

Atotech Japan K. K. (18-9, Nishi-Gotanda 1-chome, Shinagawa-ku, Tokyo 141)

図1 浸せき時間とめっき厚

図2 遊離アルカリ濃度とめっき速度

出し、アルミン酸カリウムと水酸化カリウムが生成する。またアルミン酸カリウムが蓄積して、ある濃度に達すると加水分解して、反応（Ⅲ）で水酸化カリウムと水酸化アルミニウムの沈殿を生成する。

2. 3 置換スズめっき工程とめっき条件

アルミニウム製ピストンの置換スズめっきは一般に次の工程で行われる。

めっき工程

脱脂		
↓		
水洗	室温	15～30秒
↓		
硝酸浸せき	室温	15～30秒
↓	(62.5%硝酸	10～20v%)
水洗	室温	15～30秒
↓		
置換スズめっき	57～63℃	3～4分間
↓	(スズ濃度	15～22g/L)
	(遊離水酸化カリウム	1～2g/L)
↓		
水洗	室温	15～30秒
↓		
湯洗	70℃以上	
↓		
乾燥		

2. 4 作業管理

2. 4. 1 めっき速度

通常適用される条件でのめっき速度は、浸せき3～4分で2.5～3μmである。浸せき時間とめっき厚の関係を図1に示す。

遊離アルカリの濃度の増加とともにめっき速度

図3 処理面積と遊離水酸化カリウム濃度

は増加する。遊離アルカリ濃度とめっき速度の関係を図2に示す。

2. 4. 2 遊離水酸化アルカリの影響

置換スズめっきは化学的反応であるので、初期の浸せきは反応が激しく、次第に弱まってスズイオンは減少し、遊離のアルカリは増加する。遊離のアルカリ量は密着性に大きく影響を及ぼすために、スズイオン、遊離アルカリの分析が必要となる。

めっき液の単位容積あたりの処理面積と遊離水酸化カリウムの濃度の関係を図3に示す。

A-B 反応（Ⅰ）が反応（Ⅱ）より優勢に進行し、遊離水酸化カリウムが増加。

B-C ある程度の水酸化カリウムとアルミン酸カリが蓄積してくると反応（Ⅰ）と（Ⅱ）平衡に達し、水酸化カリウムの濃度は一定となる。

C-D アルミン酸カリ濃度が、ある一定の濃度

表2 スズ酸カリウム濃度と遊離 KOH 許容濃度

スズ酸カリウム (g/L)	遊離 KOH 許容濃度 (g/L)
23	2
45	4
68	5

に達すると反応（Ⅲ）が起こり遊離の水酸化カリウムが増加する。

遊離水酸化カリウムの濃度は1～2 g/Lが最適である。濃度が1 g/L以下になると、スズ酸カリウムが分解し水和したスズの酸化物が沈殿する。

また遊離水酸化カリウムの濃度の増加とともに密着性は劣化する。通常0～4 g/Lが使用可能な濃度範囲であるが、スズの濃度の増加とともに許容濃度は高くなる。この関係を表2に示す。

このため、遊離の水酸化カリウム濃度の測定が液の管理のポイントとなるが、多量のアルミン酸カリウムを含む溶液では非常にむずかしい。

連続的に作業すると、水酸化カリウムが増加するため、これを中和するのに酢酸を用いるが、しかし水酸化カリウムの濃度の正確な分析が困難なため、過剰に添加することがしばしばである。中和のための酢酸の過剰な添加は、スズのスズ酸化物としての沈殿を引き起こし液寿命を短縮しかねない。このため反応（Ⅰ）と反応（Ⅲ）で生成される水酸化カリウム、反応（Ⅱ）で消費される水酸化カリウムのバランスをとることがポイントとなる。

すなわち、水酸化カリウムの濃度をある一定に保ち、析出により消費されるスズの補給をおこなえば、たとえ正確な水酸化カリウムの分析をすることなく、継続的に作業が可能である。

上述の観点から、浴中の水酸化カリウム濃度を適切な濃度範囲に浴自身が自動的にコントロールし、遊離水酸化カリウム濃度の高すぎに起因する密着性の低下、また低すぎに起因するスズ酸カリウムの分解によるスズの損失と多量のスラッジの発生を回避するために開発されたプロセスがアルスタン60プロセスである。このアルスタン60プロセスでは、スラッジの発生も僅かで更新の必要がなく半永久的に使用することができる。

図4 アルスタン60ライフテスト

表3 スラッジの組成分析

成分	スズ酸カリウム浴	アルスタン60浴
Sn	6.19%	0.41%
Al	4.66%	13.7%
Cu	0.17%	0.07%

3. アルスタン60プロセス

3. 1 液の管理

3. 1. 1 遊離水酸化カリウム

添加剤によりほぼ一定に保たれるので特に分析の必要はない。

3. 1. 2 スズ濃度

スズ濃度が低すぎると、すじ状の暗色の析出になったり、スラッジの生成量も多くなるので、分析による管理が必要となる。

次に、このアルスタン60プロセスのライフテストの結果について図4に示す。このテストはスズ酸カリウムの補充1回を1サイクルとして7サイクルおこなわれた。1サイクル毎に遊離の水酸化カリウムの濃度が測定され、1.3～1.7 g/Lの範囲に保たれていることがわかった。

次にアルスタン60浴とスズ酸カリウム浴とから生成するスラッジの組成分析の結果の一例を表3に示す。

アルスタン60浴から生じるスラッジはスズ酸カリウム浴から生じるスラッジに比較してスズの含有率が著しく低く、スズ酸カリウムの分解によ

るスズの損失が少ない。

3. 1. 3 液温

液温が低すぎると、反応がにぶく析出皮膜の厚み不足につながり、高すぎると、ふくれや、黒色の析出になるため、管理を必要とする。

適用もすすめられている。

以上、アルミニウム上への置換スズめっき法、アルスタン60プロセスについて概説したが不備な点については、引用文献などを御参照いただきたい。

(1997-3-12 受理)

4. おわりに

アルスタン60プロセスは初期なじみ性の向上を目的にエンジンピストンのスカート部への表面処理として広く用いられてきたが、最近では、新規用途として、長期にわたり優れた摺動特性を維持する目的で、エアコンディショナー部品への

文 献

- 1) 呂 戊辰; アルミと合金めっき(開発社)
- 2) 興水 勲; 実務表面技術(1980年6月)「アルミニウムピストンの浸せきスズめっき」
- 3) アトテック; アルスタン60技術資料

電解法による酸化皮膜

馬 場 宣 良 著

120 ページ ￥2,678 (本体 2,600 円)

本協会の研究会の一つに、俗称“ARS”と呼ばれる会がある。Aluminum Research Subgroup の略と聞くと、最近では新たな仲間もふえ、Aluminum Research Society へと成長したとのもっばらの評判である。

このARSを長年引張ってこられた著者が、今回表記の本を出版された。「電解法による酸化皮膜」のタイトルがつけられているが、著者が序文で触れているようにアルミニウムの陽極酸化がその基礎にある。

四十年にわたって著者が手がけてこられたアルミニウムの陽極酸化に関する研究成果と、国内のみならず世界各国の研究者たちとの交友関係から生まれた著者の幅広い知識が、さりげない言葉でコンパクトにまとめられている。決してりきむことなく、平易な言葉をつかって書かれているので、アノード酸化をこれから

始めようとする初学者にとって、また他の分野の研究者にとって格好の読み物である。もちろん、アノード酸化に携っている研究者・技術者にとっても、示唆に富んだ内容は、仕事に行きづまった時、また新しい発想が必要とされる時などに大きな手助けとなるのはいうまでもない。

アルミニウムのアノード酸化、とくに多孔質アノード酸化皮膜の特異な構造に魅せられ、その有効利用に情熱を注いでこられた著者の熱い思いが随所にみられる好書である。読者諸氏の一読をお推す。

(北海道大学工学研究科 高橋 英明)

* 棋書店 (〒104 東京都中央区八重洲2-8-11, ☎ 03-3281-3608)