

# 硫酸浴におけるスラッジの抑制と電気すずめっき

伊達 博充\*

Prevention of Sludge Generation in Sulfuric Acid Bath and  
Electrolytic Tin Plating by Sulfuric Acid Bath

Hirimitsu DATE

**Synopsis :** As for the electrolytic tinning bath used in tinplate manufacturing lines, the phenolsulfonic acid bath has been the mainstream in the world for many years. In recent years, some tinplate makers have applied the methanesulfonic acid bath. The author studied the sulfuric acid bath in order to develop a better plating bath. Although the problem of the sulfuric acid bath was sludge quantity caused by easy oxidation of stannous ion into stannic ion in the solution with the dissolved oxygen, it was found that only a small amount of sludge generated in the sulfuric acid bath in which specific phenolic antioxidants such as hydroquinone was added. The behavior of hydroquinone was discussed to be a radical scavenger. The tinplate obtained with the sulfuric acid bath stood comparison with that with the phenolsulfonic acid bath over a wide current density range.

**Key words:** tinplate; antioxidant; sludge; sulfuric acid.

## 1. 緒言

電気すずめっきラインにおけるすずめっき浴は、長年わたってフェノールスルホン酸浴が最も広く用いられてきたが、近年はメタンスルホン酸浴の使用も検討され、一部で実用化されている<sup>1-4)</sup>。酸成分として有機スルホン酸の代わりに硫酸を使用すれば、環境対策やコストの点で有利であることは明らかであるが、めっき浴中のスズ(II)イオンが不安定で酸化されやすく、スズ(IV)の酸化物を主成分とする沈殿(スラッジ)が多量に発生するという問題があった。本報告では、電気すずめっき浴としての硫酸浴のスラッジ発生を抑制する検討をおこない、酸化防止剤として特定の多価フェノールをめっき液に少量添加することで目的を達成できることを明らかにした。また、硫酸浴を用いてすずめっき鋼板を作製し、その性能がフェノールスルホン酸浴から得られたすずめっき鋼板に劣らないことを示した。

## 2. 実験方法

### 2.1 酸化防止剤によるスラッジ抑制の検討

#### 2.1.1 スラッジの生成を抑制する酸化防止剤の検討

容量250 mlのガラス瓶に試験液を150 ml入れ、恒温槽で45°Cに保った。マグネティックスターラーで溶液を攪拌しながら、ガラスフィルターを通して空気を1時間バブリングした。試験液中のスズ(II)イオン濃度は20 g/l、硫

酸17 g/l、酸化防止剤は0.01 g/lまたは0.1 g/lとした。生じた沈殿をあらかじめ秤量したガラス繊維ろ紙を用いて吸引ろ過、水洗、乾燥後、重量測定して、スラッジ量を求めた。

#### 2.1.2 ヒドロキノン(1,4-ジヒドロキシベンゼン)の実用性能の検討

電気すずめっきの不溶性陽極システム<sup>5,6)</sup>を小型化したモデル装置(Fig. 1)を用い、電気すずめっき、金属すず粒の溶解によるスズ(II)イオン補給を連続的におこなった。金属すず粒500 gを内径30 mmの円筒状の流動槽に装入し、ポンプによる試験液の流れによって流動させた。この部分には酸素ガスを吹き込むとともに、140 kPaの圧力をかけて溶存酸素濃度を高め、金属スズの溶解を促進した。試験液のスズ(II)イオンは20 g/l、硫酸17 g/l、有機光沢添

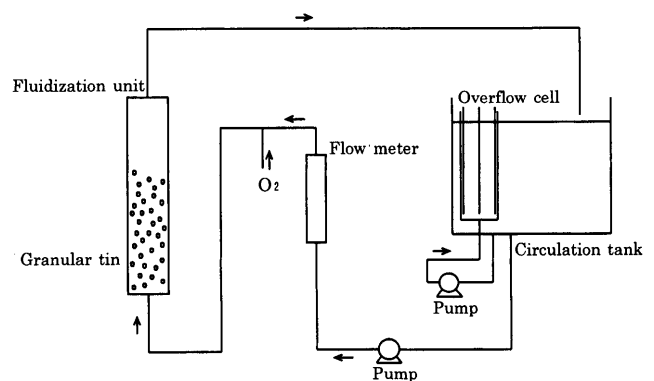


Fig. 1. Schematic diagram of tin dissolving apparatus.

加剤 6 g/l であり、酸化防止剤としてはヒドロキノンを用い、濃度は 1 g/l とした。さらに、製造ラインでは鋼板の溶解によってすすめっき浴に鉄イオンが混入することから、試験液に鉄イオンを含有させ、その濃度とスラッジ生成量との関係を検討した。めっきの陽極には白金めっきを施したチタン板を用いた。めっき電流は、浴中のスズイオン濃度および遊離酸濃度が一定になるように制御したが、平均的には約 20 A であった。試験時間は 6 時間とした。鋼板は、めっきが厚くなった際に、適宜交換した。金属スズ溶解量は、試験前後の金属スズ粒の重量差とした。スラッジ量は、あらかじめ秤量したガラス繊維ろ紙を用いて吸引ろ過、水洗、乾燥後、重量測定して求めた。フェノールスルホン酸（以下、PSA）浴でも同様の試験をおこない、結果を比較した。

### 2.1.3 ヒドロキノンによるスラッジ抑制機構の検討

容量 500 ml のテフロン瓶に試験液を 400 ml 入れ、恒温槽で 45°C に保った。マグネティックスターラーで溶液を攪拌しながら、ガラスフィルターを通して気体を 2 時間バブリングした。気体は、酸素、空気、窒素、またはこれらの混合ガスで、ガス種や比率によって試験液の溶存酸素濃度を変化させた。試験液中のスズ(II)イオン濃度は 20 g/l、硫酸は 17 g/l とし、酸化防止剤は 0~1 g/l の範囲で変化させた。生じたスラッジをあらかじめ秤量したガラス繊維ろ紙を用いて吸引ろ過、水洗、乾燥後、重量測定した。

### 2.2 硫酸浴のめっき性

厚さ 0.18 mm の缶用冷延鋼板を試験に用いた。電解アルカリ脱脂、希硫酸酸洗後、横型循環セルで電気すすめっきをおこなった。めっき液の流速は、3.3 m/s であった。めっき浴組成は、スズ(II)イオン 20 g/l、硫酸 17 g/l、有機光沢添加剤 6 g/l、ヒドロキノン 0.1 g/l とした。比較のため、PSA 浴でのめっきもおこなった。電解電気量は 50 C/dm<sup>2</sup> と 200 C/dm<sup>2</sup> の 2 水準おこない、後者はさらにめっき液の 10 倍希釈液に浸漬、乾燥後、通電加熱によってリフロー、クエンチを施した。すすめっきの付着量の測定は、1 mol/l の希塩酸中での電解剥離法 (JIS G3303 附属書 1) によった。めっきの外観は、60° 正反射の鏡面光沢度 (Gs 60°) で評価した。光の入射方向は、鋼板の圧延方向とした。

低付着量のすすめっきにおける鋼板表面が露出する欠陥の程度を Iron Exposure Value<sup>7)</sup> (IEV) で評価した。試験片を蜜蝋でシールして、測定面積を 1 cm<sup>2</sup> とし、電圧印加開始から 2 分後の電流値を IEV とした。高付着量のすすめっきについては、Alloy-Tin カップル電流 (ATC) 試験、鉄溶出 (ISV) 試験をおこなった。これらは、ASTM の方法に準拠した。

### 2.3 めっき液の化学的酸素要求量 (COD)

めっき液を 10 倍希釈し、JIS K0102.17 にしたがって COD を測定し、値を 10 倍して原液の COD 値に換算した。

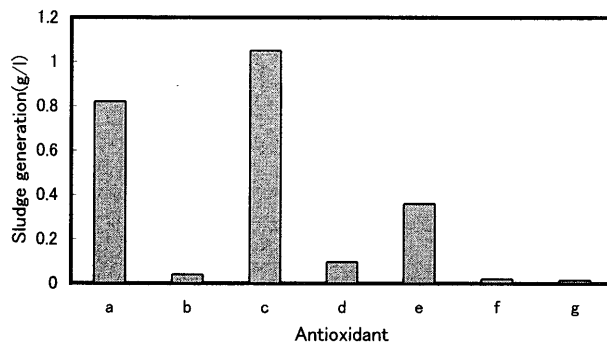


Fig. 2. Effect of various antioxidants on reduction of sludge generation. Antioxidants are EDTA disodium salt (a), sodium isoascorbate (b), isopropyl citrate (c), L-cysteine hydrochloride (d), dl- $\alpha$ -tocopherol (e), 3-tert-butyl-4-hydroxyanisole (f), n-propyl gallate (g) and concentrations used are 0.1 g/l.

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 酸化防止剤のスラッジ抑制効果

#### 3.1.1 各種酸化防止剤によるスラッジ抑制の検討

すすめっき液中のスラッジ生成は、スズ(II)イオンが溶存酸素によって酸化されてスズ(IV)となり、スズ(IV)イオンは溶解性が低いため酸化物または水酸化物の形で沈殿する現象である。したがって、スラッジ生成量を減少させるには、スズ(II)からスズ(IV)への酸化を防止する物質の添加が望ましい。酸化反応の抑制について広くスクリーニングするために、さまざまな分子構造を有する酸化防止剤のスラッジ抑制効果を比較検討した (Fig. 2)。検討した 7 種の酸化防止剤のうち、tert-ブチルヒドロキシアニソール、没食子酸 n-プロピルのスラッジ抑制効果が特に優れていた。しかし、tert-ブチルヒドロキシアニソールは疎水性の tert-ブチル基を有するため、溶解性が劣っており、また、没食子酸 n-プロピルはエステル結合での分解が懸念される。これらに共通しているのは、-OR 基 (R は H または CH<sub>3</sub>) を有するフェノール類であるということである。そこで、このような分子構造を持つ、より単純な物質のスラッジ抑制効果を検討した。

#### 3.1.2 フェノール系酸化防止剤の置換基効果

スラッジ生成の抑制に対するフェノール系酸化防止剤の置換基効果について詳細に検討した。置換基効果として着目したのは、i) 置換基の種類 (電子吸引性、電子供与性) の効果、ii) 置換基の位置 (o-, m-, p-) の効果の 2 点である。Fig. 3 より、スラッジ生成の抑制に効果のある置換基の種類は、-OH、-OCH<sub>3</sub>、-NH<sub>2</sub> のように芳香環の炭素原子と直接結合する原子が、酸素原子や窒素原子のように非共有電子対を有し、その電荷を芳香環に供与し、電子の非局在化を引き起こすものである。一方、-COCH<sub>3</sub> のような電子吸引性置換基を有するフェノール類には、スラッジ生成を抑制する効果が認められない。スラッジ抑制に効果を現す置換基の位置は、-OH 基の o-位または p-位であった。

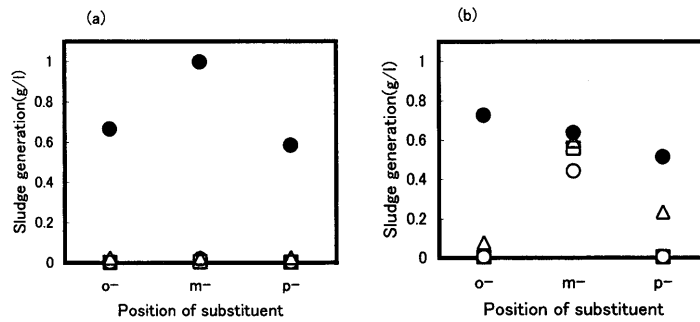


Fig. 3. Substituent effects of phenols on reduction of sludge generation. Concentration of phenols are (a) 0.1 g/l and (b) 0.01 g/l. Substituents are -OH (○), -OCH<sub>3</sub> (□), -NH<sub>2</sub> (△) and -COCH<sub>3</sub> (●).

### 3.1.3 ヒドロキノンの実用性能の検討

Fig. 1 の装置により、電気すずめっきと、金属スズの溶解によるスズ(II)イオン補給を連続的に起こさない、このときに生じるスラッジの量を検討した。めっき液中に鉄イオンが混入する、製造ラインのめっき浴、めっき条件に近い条件での硫酸浴とPSA浴とのスラッジ生成量を比較した。一般にフェノール性 -OH は鉄(III)との親和性が高く、錯形成しやすいため<sup>8)</sup>、鉄(III)が高濃度になるほどフリーのフェノール系酸化防止剤の濃度は低くなると考えられる。さらに、鉄(III)イオンは酸化力が強く、液中のスズ(II)を酸化する傾向がある。すなわち、 $Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$  の標準電極電位 0.771 V (25°C) と  $Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$  の標準電極電位 0.15 V (25°C)<sup>9)</sup> とから、 $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} = Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$  の平衡定数は  $10^{21}$  (25°C) と求められ、この反応の平衡は著しく右に偏っている。しかし、ヒドロキノンを添加した硫酸浴は、鉄イオンの存在下でもPSA浴を凌ぐスラッジ抑制効果があることが確認された (Fig. 4)。

### 3.1.4 フェノール系酸化防止剤の作用機構

以下、ヒドロキノン等、フェノール系酸化防止剤のスラッジ抑制に対する作用機構について考察する。固液2相を含む系では、反応の定量的な解釈が困難になるため、金属スズを添加せず、液相での酸化反応についての試験をおこなった。

酸素ガスをバブリングしたときのスラッジ生成量のヒドロキノン濃度依存性を Fig. 5 に示す。ヒドロキノンが 0.003 g/l 以上になるとスラッジ生成量が急激に減少し、0.1 g/l 以上ではほとんどスラッジは生成していない。ヒドロキノンの 0.1 g/l は、モル数ではスズ(II)イオンの 1/185 に相当することから、スズ(II)-ヒドロキノン錯体など、安定な化学量論的化合物が生成することによって、スズ(II)イオンの酸化が抑制されているのではないことは明らかである。

Fig. 6 は、スラッジ生成量の溶存酸素濃度依存性を示したものである。ヒドロキノンを 0.01 g/l 添加した浴では、スラッジ生成量は溶存酸素濃度とともに緩やかに増加するが、0.001 g/l 添加浴では、溶存酸素 5 ppm 以上でスラッジが急激に増加し、10 ppm 以上ではヒドロキノン無添加浴

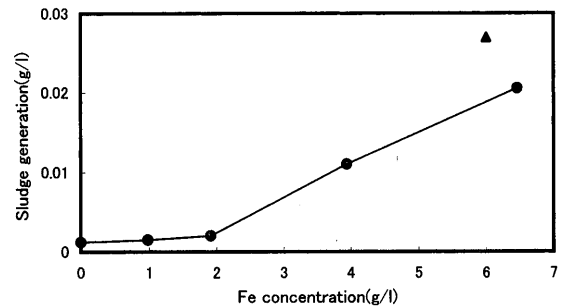


Fig. 4. Sludge generation of tin plating bath. Plating baths are sulfuric bath (●) and PSA bath (▲).

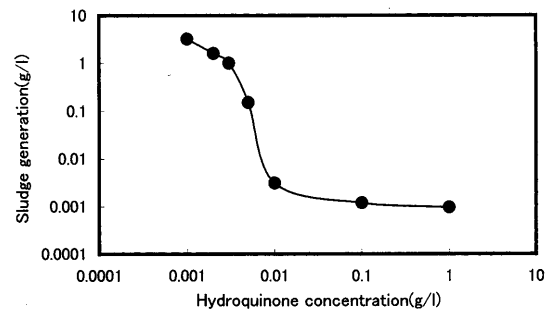


Fig. 5. Dependence of sludge generation on hydroquinone concentration at oxygen gas bubbling.

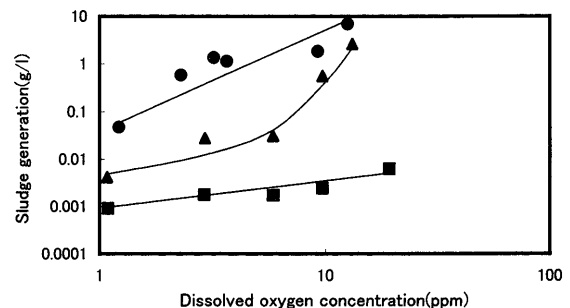


Fig. 6. Dependence of sludge generation on dissolved oxygen concentration at various gas bubbling rates. Hydroquinone concentrations are 0 (●), 0.001 (▲) and 0.01 g/l (■).

との差が小さくなっている。

スラッジ生成量を、ヒドロキノンと溶存酸素とのモル比に対してプロットした (Fig. 7) と、ヒドロキノン濃度、

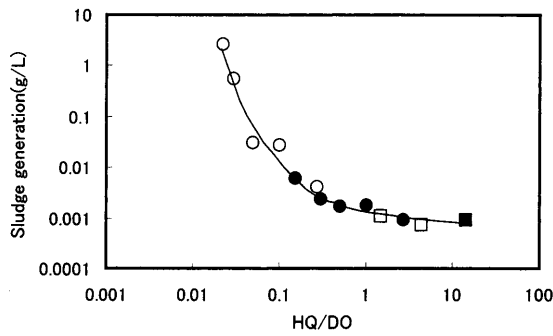


Fig. 7. Dependence of sludge generation on the ratio of hydroquinone (HQ) concentration to dissolved oxygen (DO) concentration at various gas bubbling rates. Hydroquinone concentrations are 0.001 (○), 0.01 (●), 0.1 (□) and 1 g/l (■).

溶存酸素濃度の変化に関係なく、同一曲線上に乗ることが判明した。ヒドロキノンが溶存酸素の1/10程度でスラッジ抑制効果が顕著となり、ヒドロキノンが当量以上となると効果が飽和している。このことから、ヒドロキノンによるスラッジ生成の抑制は、スズ(II)イオンとヒドロキノンとの相互作用ではなく、溶存酸素とヒドロキノンとの相互作用によるものであると考察される。恐らくは、酸素分子の酸化活性をヒドロキノンが抑制するものであると推定される。酸素分子の電子状態は、分子軌道法では、

$$O_2[(1s)^2(1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma 2s^*)^2(\sigma 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\pi 2p_z)^2(\pi 2p_y^*)^1(\pi 2p_z^*)^1]$$

と記述され、最高被占軌道(HOMO)が反結合性の $(\pi 2p_y^*)^1(\pi 2p_z^*)^1$ であるために、多分にフリーラジカル的な活性を持つものと理解される。ヒドロキノン等のフェノール系酸化防止剤による酸化防止の機構は、この活性な酸素を不活性化するものであると考えられる。Scott<sup>10)</sup>は、アルキルペルオキシラジカルによる有機物の自動酸化の抑制におけるフェノール系酸化防止剤の置換基効果として、以下の2点を挙げている。

- (1) 芳香環に結合する電子供与性置換基は酸化防止能を向上させる
- (2) アリルオキシ基中の電子を非局在化する置換基は酸化防止能を向上させる

これらの傾向は、Tomiyamaらによる詳細な実験によっても裏付けられている<sup>11)</sup>。Scottによれば、アルキルペルオキシラジカルは、フェノール系酸化防止剤の-OH基のHと相互作用することで遷移状態となり、活性を失う。酸化防止剤の-OH基の電荷密度が高いほど活性化エネルギーが低く、遷移状態となりやすい。-OH基の電荷密度が高められるのは、-OH基のo-位またはp-位に電子供与性置換基が存在し、電子の非局在化が起こる場合である。これは、溶存酸素によるスズ(II)イオンの酸化防止におけるフェノール系酸化防止剤の挙動とよく一致しており、この場合におけるフェノール系酸化防止剤の作用も、反結合性

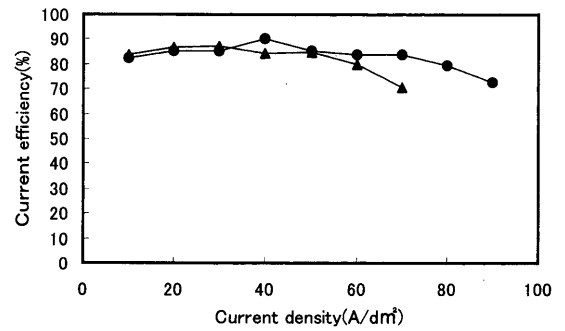


Fig. 8. Dependence of current efficiency of tin plating on current density. Plating baths are sulfuric bath (●) and PSA bath (▲).

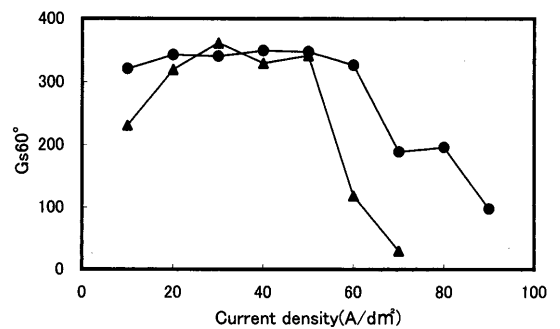


Fig. 9. Relation between current density and gloss (Gs 60°) of tinplate plated by sulfuric acid bath (●) and PSA bath (▲).

の電子を有する酸化剤の活性を抑制するラジカルスカベンジャーとしての作用であると推定される。この仮定によれば、ヒドロキノンがスズ(II)イオン量に対して極めて少量でも酸化抑制の効果があることを、理解することが可能になる。

### 3.2 硫酸浴を用いた電気すずめっき

#### 3.2.1 リフロー処理を施さない低付着量すずめっき鋼板の特性

Fig. 8は、めっきの電流効率を電流密度に対してプロットしたものである。横型循環セルを使用したために、すずめっき(約3g/m<sup>2</sup>)後、試験片を取り出すまでに電析したスズの一部分が溶解し、見かけ上電流効率が低くなっているが、PSA浴との相対評価では、硫酸浴からのめっきの電流効率は十分に高い。特に高電流密度域においては、PSA浴が60A/dm<sup>2</sup>以上で電流効率が落ちているのに対し、硫酸浴では70A/dm<sup>2</sup>でも高い電流効率を示している。硫酸浴ではめっき外観の良好な電流密度範囲も広く、低電流密度域においてもめっきの光沢不良(ローカレント性欠陥)が見られず、PSA浴よりも優れていた。また、PSA浴以上に高電流密度域まで良好な外観を維持した(Fig. 9)。鋼板面の露出程度の指標となるIEVは低く、広い電流密度範囲にわたって、良好であった(Fig.10)。以上のことから、硫酸浴から得られたすずめっきは、PSA浴から得られたすずめっきと比較して劣ることはなく、広い電流密度で良

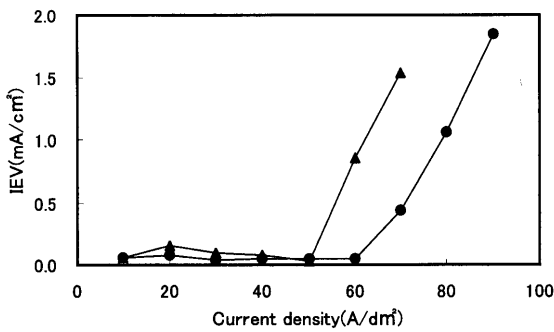


Fig. 10. Relation between current density and IEV of tinplate plated by sulfuric acid bath (●) and PSA bath (▲).

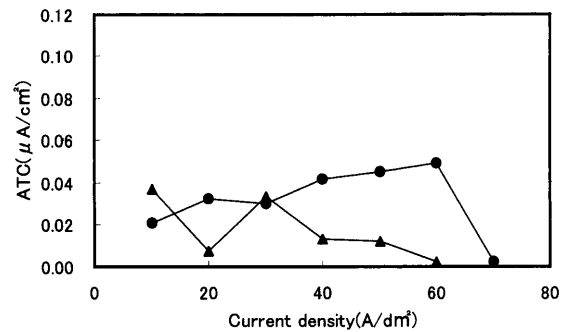


Fig. 13. ATC of tinplate plated by sulfuric acid bath (●) and PSA bath (▲).

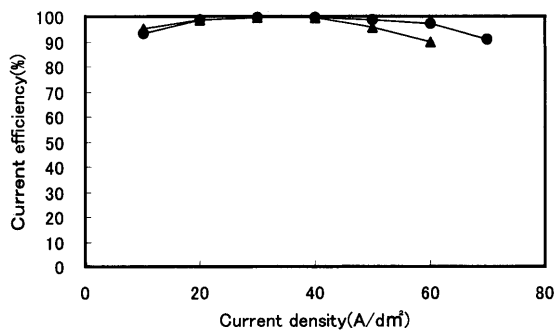


Fig. 11. Dependence of current efficiency of tin plating on current density. Plating baths are sulfuric acid bath (●) and PSA bath (▲).

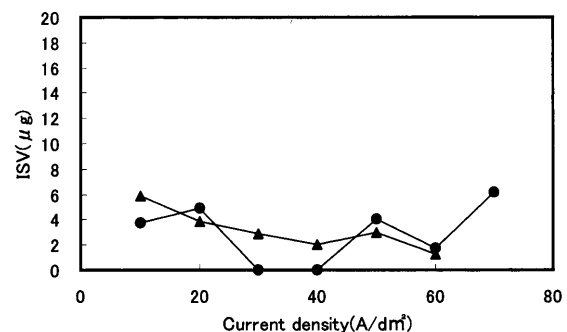


Fig. 14. ISV of tinplate plated by sulfuric acid bath (●) and PSA bath (▲).

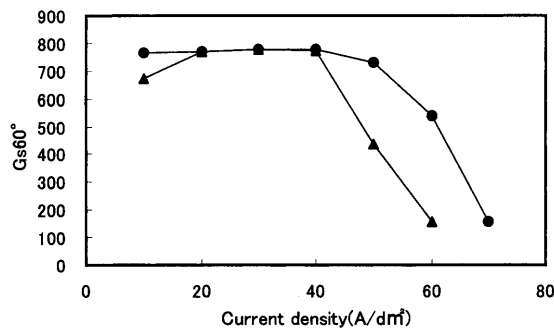


Fig. 12. Relation between current density and gloss (Gs60°) of melted tinplate plated by sulfuric acid bath (●) and PSA bath (▲).

Table 1. Chemical oxygen demand (COD) of sulfuric acid bath and PSA bath for electrolytic tinplating.

Solution	Contents	Free acid (g/l)	COD (mg/l)
Sulfuric acid bath	Sulfuric acid	20g/l	10800
	Stannous ion	20g/l	
	Hydroquinone	1g/l	
	Brightener	6g/l	
Sulfuric acid solution	Sulfuric acid	20g/l	0
PSA bath	PSA	90g/l	75200
	Stannous ion	20g/l	
	Brightener	6g/l	
PSA solution	PSA	90g/l	71100

好なめっきが得られることが判明した。

### 3.2.2 リフロー処理を施した高付着量すずめっき鋼板の特性

200 C/dm<sup>2</sup> の電流量で厚めっきをおこなった場合はめっき付着量が約 12g/m<sup>2</sup> と多いため、電析したスズの溶解による見かけの電流効率の低下は無視できるほど小さい。電流効率の良好域では100%近くになっている。3.2.1と同様、硫酸浴からのめっきの電流効率は、電流密度の広い範囲で高かった (Fig.11)。また、リフロー処理によって、極めて高い金属光沢を呈し、PSA 浴より高電流密度域まで良好であった (Fig.12)。めっき液の10倍希釈液をフラックスとしたが、PSA を含有していなくても、十分にフラックス

としての役割を果たすことが示された。ATC, ISV は硫酸浴、PSA 浴に大差はなく、硫酸浴からも高耐食性ぶりを製造できる可能性が示された (Fig.13, 14)。

### 3.3 硫酸浴の環境調和特性

めっき廃液の環境調和性の指標として、めっき液の化学的酸素要求量 (COD) を求めた (Table 1)。硫酸浴の COD は、PSA 浴の 1/6~1/7 であり、廃水処理において有利であることが明らかである。COD が 0 にならないのは、めっき液に有機光沢添加剤を含有するためである。有機光沢添加剤の量を減少させれば、COD をより減少させることが可能である。PSA 浴では主剤の PSA が COD の大部分を占める

ので、硫酸浴と同等のレベルにまで COD を下げることは不可能である。

#### 4. 結論

電気すずめっきに硫酸浴を適用する検討をおこない、以下の結果を得た。

(1) スラッジの生成を抑制するには、ヒドロキノンのように、電子供与性置換基を -OH 基の -o-位または -p-位に有するフェノール系酸化防止剤の少量添加が効果的である。

(2) ヒドロキノン添加硫酸浴のスラッジは、PSA 浴よりも少ないレベルである。

(3) 硫酸浴から得られたすずめっきの性能は、PSA 浴から得られたすずめっきに劣らず、良好なめっきが得られる電流密度範囲は広い。

#### 文 献

- 1) G.A.Federman: Proc. 5th Int. Tinplate Conf., International Tin Research Institute, London, (1992), 88.
- 2) K.Akao, T.Kikuchi, K.Mochizuki and H.Ogata: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1543.
- 3) M.Ichiba, H.Kubo and Y.Yomura: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 1243.
- 4) M.Ichiba, H.Kubo and Y.Yomura: Proc. 6th Int. Tinplate Conf., International Tin Research Institute, London, (1996), 88.
- 5) T.Saito: Proc. 1st Int. Tinplate Conf., International Tin Research Institute, London, (1976), 90.
- 6) K.Sakai, T.Saito and H.Nitto: Proc. 3rd Int. Tinplate Conf., International Tin Research Institute, London, (1984), 99.
- 7) M.Tsurumaru, A.Nunokawa and Y.Suzuki: Proc. 2nd Int. Tinplate Conf., International Tin Research Institute, London, (1980), 348.
- 8) S.Soloway and S.H.Wilen: *Anal. Chem.*, **24** (1952), 979.
- 9) 第5版電気化学便覧, 電気化学会編, 丸善, 東京, (2000), 93.
- 10) G.Scott: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61** (1988), 165.
- 11) S.Tomiyama, S.Sakai, T.Nishiyama and F.Yamada: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66** (1993), 299.