

メタンスルホン酸錫めっき浴の開発

久保 啓*・市場 幹之*・鈴木 威*・山下 嗣人*2

Development of Methane Sulfonic Acid Tinplating Bath

Hiroshi KUBO, Mikiyuki ICHIBA, Takeshi SUZUKI and Tsugito YAMASHITA

Synopsis : This paper describes the development and the performances of a new tin electroplating bath, which greatly reduces environmental loads and also improves the productivity. The conventional tin electroplating bath had a problem of heavy environmental loads. On the contrary, the methane sulphonic acid (MSA) based bath, which is used for soldered can material productions, has a merit of light environmental loads, but it is difficult to apply to the production of general tin electroplated steels because of the differences in required properties. Based on the MSA bath of light environmental loads, a new electroplating bath has been developed by finding new polyethylene glycol (PEG) contained additives, which make possible the balance of light environmental loads and productivity. The main characteristic of the new additive is that it contains two kinds of PEGs of high and low molecular weight, which dramatically improve the performance in a high current density range, although the bath containing either of the two PEGs is inferior to the conventional halogen based bath. This new tin electroplating bath containing two kinds of PEGs has been used in National Steel Corporation in US and has shown high performances.

Key words: tinplating; MSA; methane sulfonic acid; environmental risk; high productivity; halogen bath; ferrostan bath; industrialize.

1. 緒言

ぶりきの製造には、主として電気めっき法が用いられているが、近年の地球環境保全意識の高まりに伴い、廃液処理などにかかる環境コストは増大の傾向にある。

ぶりき製造に適用する錫めっき浴は、Table 1に示す2種類の浴（ハロゲン浴、フェロスタン浴）が約70年前に欧米で開発され、世界各国で使用されてきた¹⁾。錫めっき浴の環境負荷は、浴の種類に大きく依存する。鉄鋼プロセスで実績のある従来錫めっき浴の構成と特性をTable 2に示す。ハロゲン浴は塩化第一錫を主成分とする浴であり、高電流密度で良好なめっき皮膜を得ることができ、高速生産性に優れるが、めっき槽に堆積するスラッジの量が多く、添加物として弗化物成分を含み、廃棄処理コストが高いなど、環境面の課題が大きい。一方、フェロスタン浴はフェノールスルホン酸 ($\text{HOC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) を主成分とする浴であり、環境負荷はハロゲン浴より低いものの、フェノール基の化学的酸素要求量 (COD) が高いため、低環境負荷型とは言えない。また、ぶりきに要求される光沢表面を得ることができる電流密度領域が、ハロゲン浴に比較して低電流密度側にあるため、めっき速度の上限がハロゲン浴に比較して低い。これらに対し、はんだめっきに用いられるメタンスルホン酸 (MSA: $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) は、塩化物や弗化物を含まず、フェノールスルホン酸に比較してCODが小さいため、環境負荷が小さいという利点がある。しかしながら、従来

のはんだ用MSA浴をそのままぶりき製造に適用した場合、耐食性などのぶりきの厳しい要求特性を満足することができず、MSA浴をぶりき用に改良する必要がある^{2,3)}。

ぶりきに要求される高い耐食性と美しい表面光沢を得るためには、電析した錫の結晶が微細で緻密なものとなる必要がある^{2,3)}。電析に際して、錫イオンが供給律速となる高電流密度域では、樹枝状（デンドライト）の粗大結晶が成長しやすく、微細で緻密な電析形態を得ることが難しい。しかし、工業的なぶりき生産を考えると、高速めっきが必要であり、そのためには、高電流密度で錫を微細で緻密に電析させることと、その電流密度範囲（光沢電流密度領域）が十分に広いことが要求される。これらの特性は、ベースとなる錫めっき浴の特性に加えて添加剤の影響が大きい

Table 1. Characteristics of conventional tinplating bath.

Bath	Characteristic		Start of commercial use
	Environmental load	Productivity	
Halogen-based	Heavy (Fluoride waste)	High	1930-
Ferrostan	Slightly heavy (High COD)	Low	1940-

Table 2. Chemical compositions of conventional tinplating baths and MSA-based bath.

Chemicals	Conventional tinplating bath		MSA-based bath (used for soldered can material production)
	Halogen-based bath	Ferrostan bath	
Cation	Sn^{2+}	Sn^{2+}	Sn^{2+}
Main electrolyte	Chloride	Phenol sulfonic acid	Methane sulfonic acid
Additive	Fluoride	Aromatic sulfonic acid	Organic brightener, Organic anti-oxidant
Environmental load	Heavy	Slightly heavy	Light

平成14年4月30日受付 平成14年7月26日受理 (Received on Apr. 30, 2002; Accepted on July 26, 2002)

* NKK 総合材料技術研究所 (Materials & Processing Research Center, NKK Corp., 1 Kokan-cho Fukuyama 721-8510)

*2 関東学院大学工学部 (College of Engineering, Kanto Gakuin University)

い^{4,5)}。例えば、添加剤を加えないMSA浴では、電析錫が粒状に析出してしまう傾向があり、通常の操業条件下では光沢電流密度領域が得られない。

そこで、我々は、環境負荷の低いMSAをベースとし、MSA浴での高速生産性を達成するために、新しい添加剤の開発を試みたので報告する。

2. 実験方法

錫めっき用の原板として、アルミキルド極低炭素冷延鋼板を用いた。錫めっき浴は、錫濃度 60 g/l, MSA 溶液 200 ml, 酸化防止剤からなる MSA 浴をベースに、添加剤として、ポリエチレングリコール (PEG, 分子量 500~20000, 添加量 2.5 g/l) を用いた。PEG を用いた理由は、芳香族系の添加剤に比較して、脂肪族系の添加剤がより微細で緻密な電析特性を示したためである⁶⁾。錫めっきは、流速 5m/s のサーキュレーションセルを用い、浴温 45°C, アノードとして、チタン-イリジウムオキサイド不溶性電極を用い、5000~35000 A/m² の電流密度で、50 C/dm² の電気量を投与し、サンプルを作製した。

作製されたサンプルについて、錫の電析形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察し、結晶配向を X 線回折法にて解析した。配向指標の計算に際しては下式を用いた。

$$\text{Relative Intensity} = 100 \times I_{\text{obs}} / \sum I_{\text{obs}} \dots\dots\dots (1)$$

I_{obs} : βTin の主要な結晶配向*の測定強度

$\sum I_{\text{obs}}$: 全方位の強度の和

* (200), (220), (101), (112), (211), (321)

さらに、めっき時の過電圧を、攪拌浴、3電極法にて、3000~8000 A/m² の電流密度範囲で測定し、添加する PEG の分子量による過電圧の変化を調査した。

3. 実験結果および考察

3.1 PEG 添加 MSA 浴の電析形態と配向挙動

Fig. 1 に、分子量 2000 の PEG 添加 MSA 浴から電析した錫めっきの配向強度の変化に及ぼす電流密度の影響を示す。低電流密度 (5000~10000 A/m²) の領域で良好な光沢めっきが得られた (一方、PEG 無添加の系では、いずれの電流密度でも光沢めっきを得ることができなかった)。錫めっきの配向は、電析形態と密接な関係があることが知られており⁷⁾、分子量 2000 の PEG を添加した浴でめっきされた皮膜の場合、粗大な電析形態となる皮膜では、(200) が強く配向しているが、微細で緻密な電析形態となる皮膜では、(200) の配向が弱まり、相対的に (101) の配向が強まることがわかる。Fig. 2 に、5000 A/m² と 20000 A/m² における錫の電析形態の SEM 像を示す。5000 A/m² では、微細で

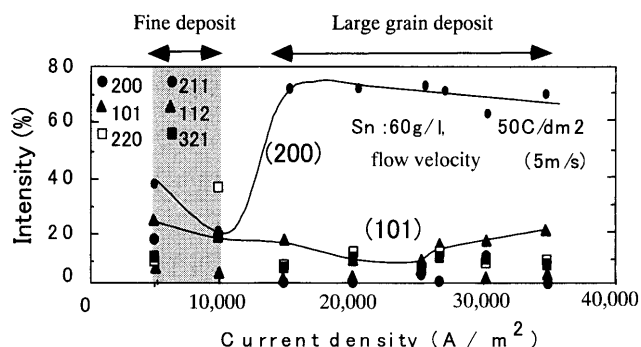


Fig. 1. Change of tin crystal orientation over current density for MSA-based bath with PEG additive (molecular weight=2000).

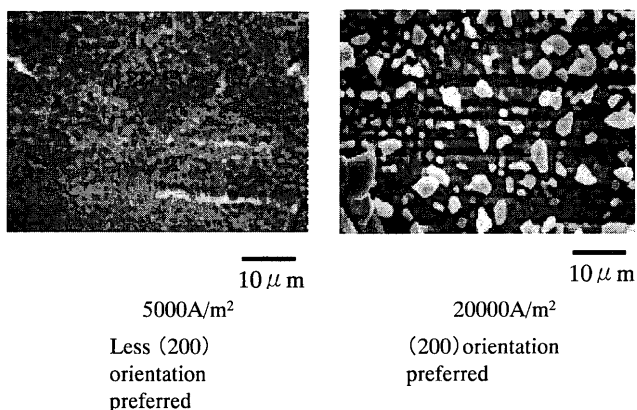


Fig. 2. SEM images of tin deposit from MSA-based bath with PEG additive (molecular weight=2000) at electroplating current density of 5000 A/m² and 20000 A/m².

緻密な電析形態をとるが、20000 A/m² では粗大な電析形態となっている。

さらに検討を進めて行くと、微細で緻密な電析形態を示す光沢電流密度は、添加する PEG の分子量と相関があることがわかった。光沢電流密度範囲は、分子量が小さいほど高電流密度側へ、大きいほど低電流密度側へシフトする傾向にあった。

3.2 PEG 複合添加による効果の検討

単独分子量の PEG を添加した浴 (以後、単独添加浴と称す) において、添加量、浴温、錫濃度を変えて調査を行ったが、高電流密度で広い光沢電流密度範囲を得ることができなかった。添加量については、1 g/l 以上 10 g/l 以下の範囲で変化させたが、電析形態はほとんど変化せず、添加剤の効果は、1 g/l 以上で飽和していると考えられた。そこで、分子量の異なる PEG を複合添加することを検討した。その結果、低分子量および高分子量 PEG を複合添加した浴 (以後、複合添加浴と称す) では、光沢電流密度範囲が広がることを見出した。Fig. 3 は、低分子量 (分子量 500, 2.5 g/l) と高分子量 (分子量 20000, 2.5 g/l) を混合添加した場合の配向挙動を示したものである。(200) 配向強度が低下し、(101) 配向強度が強まる光沢電流密度領域が、

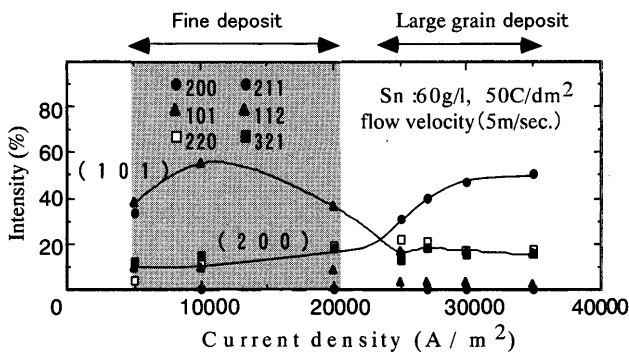


Fig. 3. Change of tin crystal orientation over current density for MSA-based bath with molecular weight 500 and 20000 PEG mixed additives.

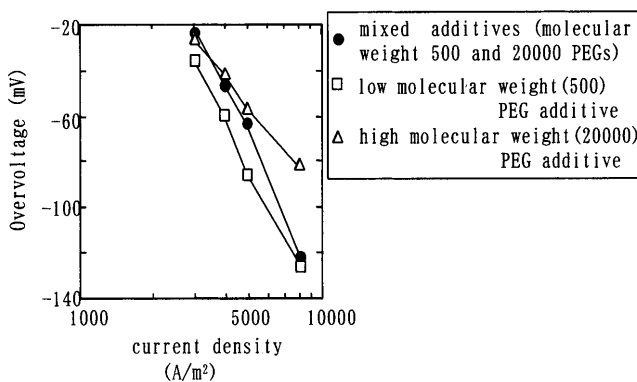


Fig. 4. Effect of additives in MSA-based bath on overvoltage in tin electroplating.

単独添加浴の場合と比較して、大幅 (Fig. 1 に比較して3倍以上) に広がる事が判明した。

一方、電析の過電圧を測定したところ、Fig. 4 に示すように、複合添加浴の場合、2000 A/m²では分子量20000のPEG単独添加浴の過電圧に、8000 A/m²では、分子量500の単独添加浴の過電圧に、各々漸近する傾向が得られた。

この結果から、複合添加浴の場合、2000 A/m²では高分子量のPEGが、8000 A/m²では低分子量のPEGが電析に寄与していることが推定される。添加剤としてのPEGは、処理電流密度に応じて、電析面に吸着しやすい分子量範囲があり、複合添加浴においても、異なる分子量のPEGがそれぞれの電流密度範囲に応じて電析面に吸着し、光沢めっきを可能としているものと考えられる。結果的に複合添加浴で幅広い電流密度領域で光沢めっきが実現されるのは、幅広い分子量範囲のPEGが浴中に混在しても、異なる分子量のPEGのあいだで、お互いの効果を阻害するような副作用を持っていないためであると推定している。

3.3 実機製造特性

錫めっきの電析挙動は、浴組成の他、ライン速度、浴内対流状態と行った実環境因子にも影響を受ける。このため、最終的には、使用環境での品質確認が重要である。

本開発添加剤を使用したMSA浴は、米国ナショナルスチール社で、ハロゲン浴からの切り替えとして、工業化さ

Table 3. Industrialized performance.

Performance		Comparison to halogen-based bath	Reason
Environmental load	Generated sludge	1/50	
	Waste water treatment	Easier	Less sludge
Productivity	Line speed	5% UP	
	Yield	Increased	Less sludge caused failure

Table 4. Character of products.

bath	corrosion resistance		external appearance
	ATC*	ISV**	
Developed bath	0.07	0.0052	good
Halogen bath	0.08	0.0052	good

*Alloy-Tin Couple test good: under 0.12 μ A/cm²

**Iron Solution Value good: under 0.010 μ g/mm²

れた⁸⁾。開発浴の実機操業での性能をTable 3に示す。ハロゲン浴に比較して大幅に低環境負荷でありながら、高速生産性を両立することが実機でも確認された。

さらに、Table 4に示すように、実機製造にて得られたぶりきは、従来のハロゲン浴から製造したぶりきと同等の良好な各種性能が得られることが確認された。

4. 結言

以上、環境負荷低減と高速生産性の両立可能な錫めっき浴の開発を目的として、MSAめっき浴における添加剤の検討を行ってきたが、要約すると以下ようになる。

(1) PEGを添加剤したMSA浴を用いることにより、無添加では得られなかった光沢電流密度領域を得ることができた。

(2) 低分子量PEGと高分子量PEGを複合添加したMSA浴では、単独分子量添加浴に比較して、飛躍的に光沢電流密度範囲が拡大し、幅広い電流密度範囲で微細かつ緻密な電析を示すことを見出した。

(3) 本開発浴は実機製造において、ハロゲン浴に比較して、大幅な環境負荷の低減と、同等以上の高速生産性が得られ、米国ナショナルスチール社において工業化を達成した。

文 献

- 1) わが国における缶用表面処理鋼板の技術史、日本鉄鋼協会編、東京、(1998)、3。
- 2) M.Tsurumaru, A.Nunokawa and Y.Suzuki: Proc. 2nd Int. Tinplate Conf., ITRI, London, (1980), 348。
- 3) Ph.J.Aubrun: Proc. 1st Int. Tinplate Conf., ITRI, London, (1976), 397。
- 4) LeaRonald: Proprietary Grain Refiner, Patent Nos. 4, 994, 155, (1989)。
- 5) LeaRonald: Proprietary Grain Refiner, Patent Nos. 5, 174, 887, (1990)。
- 6) M.Ichiba, H.Kubo, Y.Yomura: Proc. 6th Int. Tinplate Conf., ITRI, London, (1996), 28。
- 7) G.B.Harris: *Philos. Mag.*, **43** (1952), 113。
- 8) 産業新聞、(2000.7.19)。