《読者投稿》

低濃度塩化亜鉛めっき浴について[†]

久保元伸*

最近、公害問題および省資源の面から低濃度化された塩化亜鉛めっき浴が開発された。従来の塩化亜鉛めっき液にくらべて、光沢、レベリング、均一電着性、硬さなどにすぐれた特徴を持つこの液について紹介する。

1. はじめに

塩化亜鉛めっき浴が工業化されてから約10年ほどになるが、他のシアン浴やジンケート浴に比べて生産性が大であること、水素ぜい性が起きにくいなど多くの長所があることから、広く、自動車、航空機、弱電、建築部品、線材、鋼材などのめっきに用いられてきた。しかし、従来の塩化亜鉛浴では、均一電着性や硬さの面で、シアン浴などと比べると劣る面もあった。

しかしながら、最近、公害問題および省資源の面から低濃度化されてきた塩化亜鉛めっき浴の開発により、従来の塩化浴の欠点であった均一電着性や硬さの面でも非常に優れためっき浴が完成されたのでここに紹介する。

2. 低濃度塩化亜鉛浴の特徴

低濃度塩化亜鉛浴の組成および使用条件を

表1に示す。

2-1 陰極電流効率

図1は各種浴の陰極電流効率を、図2は浴組成の変化と陰極電流効率の関係を示す。効率は硫酸銅めっきとの比較から求めた。塩化亜鉛浴の陰極電流効率は、電流密度が高くなっても、シアン浴やジンケート浴のように急激に低下しない。

塩化アンモニウムの濃度が高くなるにつれ

表1 標準浴組成および使用条件

	使用範囲	標準
塩化亜鉛	20~80g/l	40g/l
塩化アンモニウム	150~250g/l	200g/l
ST-L	20~60ml/l	30ml/l
A-L	0.5~2.5ml/l	1.5ml/l
pH	5.0~6.5	5.8
温度	15~40℃	27℃
陰極電流密度	0.5~7A/dm ²	2A/dm ²
陽極電流密度	1~10A/dm ²	2A/dm ²
浴電圧	3~10V	

[†] Low Concentration Chloride Bath for Zinc Plating

*くぼ・もとのぶ 上村工業(株)中央研究所

〒573 大阪府枚方市出口1-5-1 ☎0720(32)0161

*Motonobu Kubo C. Uyemura & Co., Ltd
1-5-1, Deguchi, Hirakata-shi, Osaka 573

図1 各種浴の陰極電流効率

て、陰極電流効率は除々に低くなるが、塩化亜鉛の濃度が40g/l以上では、ほとんど影響はない。

このように、塩化亜鉛浴は陰極電流効率がいたため、めっき速度が大であり生産性が向上することになる。

2-2 均一電着性

ハーリング・ブラム法により距離比3:1で測定した。計算は距離比に関係なく、同じ重量の析出物が得られたときを100%とするフィールドの式を用いた。図3は各種浴の均一電着性、図4は塩化亜鉛の濃度変化による

図3 各種浴の均一電着性

図2 浴組成の変化と陰極電流効率 (陰極電流密度—1 A/dm²一定)

均一電着性である。

従来の高濃度塩化亜鉛浴は、シアン浴、ジンケート浴に比べると均一電着性はやはり劣っている。しかし、低濃度塩化亜鉛浴は、シアン浴、ジンケート浴の均一電着性とほとんど同等で、むしろ、2.5A/dm²以下ではジンケート浴、シアン浴に比べてかなり良くなる傾向にある。

塩化亜鉛の濃度が40g/l以下、すなわち低濃度塩化亜鉛浴では均一電着性は非常によくなっている。

2-3 水素ぜい性

スプリングワッシャーの捻回試験から水素

図4 塩化亜鉛の濃度変化による均一電着性 (NH₄Cl 200g/l一定)

ぜい性の程度を類推した。低濃度塩化亜鉛浴、ジンケート浴、シアン浴とも10A/kgでスプリングワッシャーをめっきし、めっき厚 $8 \pm 1 \mu\text{m}$ のものをを用いて、これらのワッシャーを $80^\circ \sim 250^\circ$ の間で捻回し折れた時点の角度を測定した。

その結果、角度の分布を調べると素材自身で 202° で折れの分布のピークが現われ、低濃度塩化浴で 193° 、ジンケート浴 175° 、シアン浴 186° となった。このように塩化亜鉛浴からのめっきは、シアン浴、ジンケート浴からのめっきに比べて水素ぜい性が起きにくいことがわかる。

このことにより、自動車部品、航空機部品のめっきに塩化亜鉛浴が広く用いられているわけである。

2-4 硬 さ

ビッカース硬さ計で、試料はめっき厚 $20 \mu\text{m}$ にし、荷重25gで測定した。表2は各種浴の標準組成での硬さ、および低濃度塩化浴での光沢剤の添加量変化における硬さを示した。

従来の高濃度塩化浴の場合、ジンケート浴と同様に、やはりシアン浴に比べると硬かった。しかし、低濃度塩化浴の場合、ビッカース硬さで50~70と、ほとんどシアン浴と同等の硬さである。

従来、硬さの面でどうしてもシアン浴を用いなければならなかった場合でも、この低濃度塩化亜鉛浴を用いることによりノーシアン

表2 各種浴の硬さ

低濃度塩化浴					ジ ン ケ ー ト 浴	シ ア ン 浴
SFL	30 ml/l	30	30	1.5	60	
A-L	1.5 ml/l	0.75	3	1.5	1.5	
硬 さ	58 (Hv)	56	72	76	70	90~ 130
						30~ 70

化することが可能となったわけである。また、光沢剤の添加量が多くなると少し硬くなり、陰極電流密度が高くなると若干硬くなる傾向にある。

2-5 エリクセン試験

めっき皮膜の物性を比較するものとしてエリクセン試験があるが、これはめっき皮膜の脆さを比較するために、めっき厚 $8 \mu\text{m}$ の鉄板をエリクセン試験器により5mm押し出し、金属顕微鏡で割れを拡大し観察した。低濃度塩化亜鉛浴は、シアン浴と同等で割れは不規則であり、ジンケート浴のようにめっきが剥がれてしまうことがない。光沢剤添加量との関係は、多くなると若干脆くなる傾向がある。

2-6 起 泡 力

従来の塩化亜鉛浴の場合、光沢剤による浴の泡立ちが多くめっきおよび廃水処理で問題となることがあったが、低濃度塩化亜鉛浴の光沢剤の場合ほとんど泡立ちがない。起電力の試験として100mlの有栓メスシリンダーに、めっき液を50ml入れ、20秒よく振り泡立ちの高さの経時変化を調べた。従来の浴と比較して、全く泡立ちがないことを示している(図5参照)。

図5 めっき浴の起電力試験

3. 低濃度塩化亜鉛浴の

管理上の留意点

3-1 めっき浴の管理

めっき浴を管理する上で重要な塩化亜鉛の濃度、塩化アンモニウムの濃度、光沢剤の添加量、浴の温度、pHがめっきの諸性質である光沢、つきまわり、電流効率、高電流のコゲ、パレルの斑点、浴のにごり、硬さに対してどのような傾向にあるかとまとめてみると以下ようになる。

光沢は、光沢剤の添加量に比例して光沢は増すが、浴温が35℃以上になると光沢作用が低下し、そのぶん、光沢剤の消耗が多くなる。つきまわりは、塩化亜鉛の濃度が80g/l以上、塩化アンモニウムの濃度が150g/l以下の場合つきまわりが低下し、また光沢剤の添加量が少ない場合も低下する。電流効率は、塩化亜鉛の濃度が30g/l以下、塩化アンモニウムが250g/l以上になると効率が低下する。

高電流部のコゲは、光沢剤ST-Lの添加量が影響大であり、添加量が少ないとコゲやすい。パレル斑点は、光沢剤ST-L、温度、pHの影響を多少受けるが、むしろ不純物の影響のところで述べるが、めっき液中の鉄イオンの影響が大である。浴のにごりは、塩化亜鉛の濃度が80g/l以上で温度が37℃以上の場合、浴がにごりやすくなる。硬さは、2-4項の硬さのところでも述べたが、ST-Lの添加量が多い場合めっきが硬くなる傾向にある。

3-2 不純物の影響

表3は、低濃度塩化亜鉛浴への不純物の影響を示した。金属不純物で、6価クロム、3価クロム、ニッケル、銀などのイオンは、めっき後、クロメート後ともそれほど大きな影響は受けない。銅、鉛、鉄イオンは影響大である。特に塩化浴の場合、鉄イオンが増えや

すいため注意しなければならない。

鉄イオンはパレルめっきの場合、品物にパレル目の斑点が出るので、定期的に過酸化水素水処理により鉄を除去することが必要である。金属不純物が許容濃度以下であっても、管理上、亜鉛未処理および活性炭処理を汙過機に少量詰めて連続汙過を行なうことが必要である。これにより、光沢の均一化、光沢剤の消費量を減少させることに好ましい結果を与える。

4. 低濃度塩化浴の特異性

表4(38ページ)は低濃度塩化浴、シアン浴とジンケート浴を種々のことがらについて比較したものである。まず生産性を比較した場合、陰極電流効率が高いため、めっき速度が大であり、生産性は他の浴に比べて大である。また、ランニングコストも安価である。光沢電流密度範囲も広く、光沢レベリングは他の浴に比べて非常に優れている。均一電着性、つきまわり、硬さに関してもシアン浴と同等で非常に良い。さらに水素ぜい性が他の浴に比べて、ほとんど起こらないことも重要な特徴の一つである。

また、鋳物、高炭素鋼などシアン浴、ジンケート浴では、直接めっきすることが困難な品物に、塩化浴では普通の軟鋼と同じような工程でめっきができる。熱処理後の光沢、有色・黒色クロメートの色調がよい。ジンケート浴からのめっきではかなり悪くなる。浴は安定であり、管理も非常に楽である。温度に対しても、かなり強く、浴温40℃でも光沢は維持できる。また浴電圧が、シアン浴、ジンケート浴に比べて約1/2である。これは電気代が約1/2になることであり、コストダウンになることになる。廃水処理もpH調整のみで非常に簡単である。以上のように、種々の面で低濃度塩化浴は優れた性質を持っている。

表3 低濃度塩化亜鉛めっき浴への不純物の影響

不純物と使用薬品	許容濃度	クロメート前 の状態	クロメート後 の状態	結果と処置方法
6価クロム 10g/l CrO_3 溶液	3mg/l	高電流密度部 分コゲを生ず る。	異状なし	高電流部分にスターダスト状の コゲを生ずる。極端には悪影響 はない。還元する。
3価クロム 5g/l $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液	9mg/l	異状なし	異状なし	めっき浴で黄緑色の沈殿を生じ る。汙濁により除去する。ステ ンレスの溶解により混入する。
ニッケル 10g/l $\text{NiCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液	0.5g/l	灰白色の縦縞 を生ずる。	異状なし	ニッケルに非常に強く少量では やや光沢もよくなる。弱電解 ($0.5 \sim 1\text{A}/\text{dm}^2$) か亜鉛未処理
銅 10g/l $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液	30mg/l	異状なし	硝酸 クロメートに より高電流お よび低電流部 が黒くなる。	かなり有害な不純物である。弱 電解、亜鉛未処理を行なう。
鉄 50g/l FeCl_3	0.5g/l	灰白色の縦縞 が生じ、高電 流部がコゲや すくなる。	異状なし	めっき浴が赤褐色となり0.5g/l 以上とけない。過酸化水素水処 理により沈殿除去。
鉛 5g/l PbCl_2 溶液	3.3mg/l	低電流部が若 干黒くなり、 つきまわりが 低下する。	異状なし	最も有害な不純物であり0.5~1 A/dm^2 で長期弱電解か亜鉛未処 理を行なう。
銀 5g/l AgNO_3 溶液	10mg/l	異状なし	硝酸、クロメ ート浸せきで 低電流部分が 黒くなる。	$0.5 \sim 1\text{A}/\text{dm}^2$ で弱電解か亜鉛未 処理を行なう。
硝酸根 NO_3^- 10 10g/l NaNO_3 溶液	0.5g/l	低電流部分の 光沢がやや低 下する。	異状なし	極端な悪影響はない
シアン CN^- 10g/l NaCN 溶液	1.5mg/l	陽極スライム が発生する。	異状なし	陽極スライムが発生し、ザラツ キの原因となる。
硫黄 S^{2-} 10g/l $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液	40mg/l	光沢がややま す。	クロメートに より青色がや やなくなる。	亜鉛未処理
硫酸根 SO_4^{2-} 100g/l Na_2SO_4 溶液	20g/l	高電流部にコ ゲが生ずる。	異状なし	前処理に硫酸を使用した場合混 入され蓄積すると悪影響がある ので前処理は塩酸を使用する。

注) 鉄が0.2g/l以上になると、バレルめっきの場合、品物にバレル目が出るのでバレル浴では注意が必要である。

表4 各種浴の特徴の比較

比較項目	低濃度塩化浴 ST-L A-L	ジンケート浴	シアン浴
生産性	めっき速度が大であるため生産性は大	塩化浴に比べて生産性は悪い	塩化浴に比べて生産性は悪い
ランニングコスト	添加剤のコスト安価	添加剤のコスト高価	添加剤のコストは安価であるが廃水処理を入れたら高価
光沢電流密度範囲	0.5~7(A/dm ²) 1~5(A/dm ²) が最適	0.5~5(A/dm ²) 1~3(A/dm ²) が最適	0.5~7(A/dm ²) 1~5(A/dm ²) が最適
光 沢 レベリング	光沢レベリングが非常によい	ST-L A-L浴に比べレベリングが悪い	ST-L A-L浴に比べてレベリングが悪い
均一電着性	50~70%	60~70%	50~70%
つきまわり	非常によい	塩化浴およびシアン浴に比べ悪い	非常によい
硬さ (Hv)	50~70	90~130	30~70
水素ぜい性	めっき中には、ほとんど起こさない	めっき中に水素ぜい性を起こす	めっき中に水素ぜい性を起こす
鋳物黒皮上のめっき	直接めっきできる 酸洗いでめっきできる	銅めっき後でないと不可能、前操作してもつきにくい	銅めっき後でないと不可能、前操作してもつきにくい
ベーキング後のクロメート	クロメートの色調がほとんど変わらない	クロメートの色調が悪くなる	塩化浴に比べると落ちるが、ほとんど変わらない
浴の安定性	非常に安定	安定性にかける 薬品の補給に注意する	非常に安定
不純物の影響	非常に敏感に影響をうける	非常に敏感に影響をうける	影響を受けにくい
浴の管理	管理は非常に楽である	定期的な分析管理が必要 Zn NaOH添加剤の分析	管理は非常に楽である
浴 温	15~40℃	15~35℃	15~40℃
浴電圧	静止 3~5V バレル4~8V (電気料が安価)	静止 6~8V バレル 7~12V	静止 6~8V バレル 7~12V
廃水処理	pH調整のみ	pH調整のみ	シアン廃水処理設備が必要、鉄シアン錯塩の処理が困難

5. お わ り

亜鉛めっき浴として、低濃度塩化浴、ジンケート浴およびシアン浴があるが、おのおの長所あれば短所もある。その浴の特徴を生かすことが、最良の方法と言えよう。

低濃度塩化浴の長所として、前章でも述べたように、他の浴に比べてめっき速度が大で生産性が向上する。水素ぜい性が他の浴に比べて起きにくいと、自動車、航空機部品のめっきなどに非常に適している。シアン浴やジンケート浴では、直接めっきすることが困難な鋳物、高炭素鋼などに直接めっきするこ

とができる。

もう一つの利点で、ジンケートでめっき後ベーキング処理し、クロメート処理した場合、変色するという問題があるが、低濃度塩化浴の場合そのような問題は起こらない。

しかし、短所としてめっき装置がアルカリ浴に比べて腐食しやすいことがある。

以上のような点から、被めっき物の種類、材質、要求される性能によって低濃度塩化浴の長所を生かしうる工場も多く、また、従来の塩化浴に比べて均一電着性、硬さが非常に改良され、今後この低濃度塩化亜鉛浴が、公害問題、省資源の面からも広く用いられると考える。

「アルミニウムのもうひとつの顔」

—省資源省・エネルギー

発行 軽金属協会

軽金属協会では、「アルミニウムのもうひとつの顔」という小冊子を出している。アルミニウムは、光や熱を反射する、加工しやすい、熱を伝えやすい、電気をよく通す、さびにくい、軽い、美しい、強い、といった特性があることは御承知の通り。

このアルミニウムが、私達の暮らしや社会の中で省資源・省エネルギーの実現にも役立っている「もうひとつの顔」を紹介している。

内容を紹介しますと、▷アルミサッシに替えると、夏冬で約82リットルのエネルギーが節約 ▷自動車では、1年間で約20億リットルのガソリン節約 ▷地下鉄車両のアルミ化で約2,100世帯の1ヵ月分の電力を節約など。

〔問合先〕 (社)軽金属協会 〒103 東京都中央区日本橋2-1-3 日本橋朝日生命館 ☎03 (273) 3041

なお申し込みは、軽金属協会へ、無料。

叩 * 4,000台突破 *
めっき厚の品質管理に!!

金めっきまで測れます。

● **電解式めっき
厚さ測定器**

株式会社 **中央製作所**

本社・工場
営業所

(カタログ進呈)

名古屋市瑞穂区内浜町2丁目75番地
〒467 ☎ <052> 821-6111(大代表)
東京 <03> 432-1571
大阪 <06> 762-1901
福岡 <092> 522-1785
新潟 <02563> 4-8394