塩化亜鉛浴によるめっきについて——①

—— アルカリ浴との基本的特性の比較 ——

Zinc Chloride Bath : Part 1

—A Comparison with Alkaline Zinc Bath—

亜鉛めっきの基本的特性（電流効率、均一電着性など）について、塩化浴とアルカリ浴とを研究室規模の実験で比較し、その差がどの程度であるかを述べる。

愛鍍工組活路開拓委員会*（略称）

1. ま え が き

愛知県鍍金工業組合が中心となって、「塩化亜鉛めっき浴の実用化」というテーマで活路開拓調査指導事業を実施した。その報告書の内容から技術的事項を、次のような3回に分けて記述する。

（上）アルカリ浴との基本的特性の比較

（中）工場実験におけるアルカリ浴との比較

（下）塩化浴採用工場の実状

本稿では、次のような点について研究室規模の実験で、塩化浴とアルカリ浴を比較した結果について述べる。

(1)電流効率	(2)浴電圧
(3)均一電着性	(4)被覆力
(5)かたさ	(6)光沢剤の消耗
(7)鱗片状はく離	(8)クロメート処理性

この他、塩化浴に関連した特性として

(9)水素ぜい性	(10)高炭素鋼へのめっき

(11)排水処理

などがあげられるが、実験を実施していないので、ここでは採りあげない。なお、それぞれの浴種の呼び方は、正式ではないが報告書で用いたままを使用する。

2. めっき浴組成

実験には、4種類の亜鉛めっき浴を用いたが、その組成は表1に示すとおりであり、光沢剤はそれぞれ市販品を用いた。濃度は、メーカーの指定濃度とした。

塩化浴の亜鉛濃度は、表1のほかにその1/2および2倍のものを塩化亜鉛の添加量を変えて作ったので、塩素濃度も亜鉛濃度の変化にしたがって変化している。

3. 電 流 効 率

電流効率については、データが多数報告さ

*愛知県鍍金工業組合活路開拓調査指導事業委員会

文責：小谷 勇 Isamu Kotani

愛知県工業指導所 表面処理課主任研究員

〒464 名古屋市中千種区花田町3-58 ☎052 (733) 1841

*Industrial Research Institute, Aichi
Prefectural Government

3-58, Hanada-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464

表1 めっき浴組成 (研究室実験)

浴 種	記 号	浴 組 成
塩化アンモニウム浴	N 浴	ZnCl ₂ 30 g/l NH ₄ Cl 200 g/l 光 沢 剤 指 定 濃 度
塩化カリウム浴	K 浴	ZnCl ₂ 80 g/l KCl 200 g/l H ₃ BO ₃ 30 g/l 光 沢 剤 指 定 濃 度
ジ ン ケ ー ト 浴	ジンケート	ZnO 10 g/l NaOH 120 g/l 光 沢 剤 指 定 濃 度
シ ア ン 浴	シアン	ZnO 20 g/l NaCN 40 g/l NaOH 70 g/l 光 沢 剤 指 定 濃 度

れているので、これらのデータを用いて比較した結果を図1に示す。

図1から、塩化カリウム浴や、塩化アンモニウム浴で亜鉛濃度が高い場合には、電流効率はほぼ100%に近い値となることがわかる。しかしながら、後述するように均一電着性を改良するために、亜鉛濃度を下げて使用する場合には電流効率が少し低下し80~90%程度になるとみられる。

一方、アルカリ浴は、電流密度が高くなるとともに電流効率は大きく低下する傾向にある。この高電流密度において電流効率の低い

図1 電流効率の比較

ことが、均一電着性がよくなる第1の原因と考えられる。

4. 浴電圧

塩化浴による亜鉛めっきで浴電圧の低いことがその特徴のひとつと考えられる。ハルセルで総電流2A (平均電流密度約4A/dm²) でめっきを行った際の電圧を図2に示す。ジンケート浴は途中から電圧が大きく変わるので、最終電圧と初期電圧とを示す。また、参考のためにめっき工場での静止浴の浴電圧を併記する。図2の傾向

は、各浴の電力費の比較結果(次稿)と似た傾向を示しており、電力費に対して浴電圧の寄与の大きいことがわかる。

各浴のめっき液の電気伝導率を測定すると、

塩化アンモニウム浴	145mS/cm
塩化カリウム浴	116 "
ジンケート浴	196 "
シアン浴	131 "

となり、ジンケート浴は電気伝導率が最も大

図2 浴電圧の比較

きいにもかかわらず、浴電圧は最も高くなっている。すなわち、シンケート浴では、液抵抗による電圧降下は小さいにもかかわらず、それ以外の分極抵抗などによる電圧降下が大きいために、総計としての浴電圧が高くなる。これは、陽極での電圧降下の増加があることから次の実験からわかる。シンケート浴でめっき中、浴電圧が高くなった陽極の亜鉛を取り出して塩酸で洗った後、再びめっきを行うと、めっき電圧は初期電圧にもどることが観察される。このことから、途中より電圧が上がるのは、陽極表面に不活性な層が生じて抵抗を増大させるためであり、塩酸によってこの層を除去すると、電圧はもとにもどるとみられる。同時に、浴の電気伝導率などの変化が主原因でないこともわかる。塩化浴において浴電圧が低いのは、このような不活性な層の生じないことが主たる原因と考えられる。

5. 均一電着性

均一電着性の測定方法には何種類かの方法があるが、ここでは簡便な方法として、ハルセル試験片のめっき厚さから計算によって求める方法を用いた。

まず最初に、ハルセルを用いて各めっき浴でめっきを行い、そのめっき厚さを測定してみると、図3のようになる。

このようにして得られた2cmと8cm位置のめっき厚さを、次の式に代入して均一電着性を求めた結果を図4に示す。

$$\text{均一電着性}(\%) = \frac{P - M}{P + M - 2} \times 100$$

図3 ハルセル試験片のめっき厚さ分布

図4 浴電圧の比較

$$P = \frac{2\text{cm位置の一次電流密度}^*}{8\text{cm位置の一次電流密度}^*} = \frac{5.76}{1.00}$$

$$M = \frac{2\text{cm位置のめっき厚さ}}{8\text{cm位置のめっき厚さ}}$$

アルカリ浴の均一電着性は、高電流密度部での電流効率が低い（図1参照）ために、ハルセル試験片の高電流密度部のめっき厚さが塩化浴よりもはるかに薄くなり（図3参照）、計算上均一電着性がよくなる。

塩化浴においても、亜鉛濃度を低くした場合（N浴 Zn 15g/l, K浴 Zn 20g/l）には、高電流密度部のめっき厚さが薄くなり、同様に計算上均一電着性がよくなる。

このように、亜鉛濃度を低くすることによって均一電着性は改良できるが、亜鉛濃度を低くした場合、塩化カリウム浴では高電流密度部にヤケが出るというマイナス面がみられた。

6. 被 覆 力

被覆力の試験方法についてもいろいろな方法が提唱されているが、ここでは鉄パイプにめっきを行って、パイプ内面にめっきがついた長さから判断することとした。内径10mm, 外径12mm, 長さ7cmの鉄パイプ（炭素0.25%以下）を垂直につるして上端をめっき液面から少し出し、下端のみから電流が入るようにして、外面について電流密度 2A/dm^2 でめっきを行った。めっき後パイプをたてに切断し、有色クロメート処理を行って、クロメート色の出た部分を亜鉛のついた部分と判定し、入口からの長さを測った。クロメート処理は 20°C , 25秒とした。亜鉛めっきの終わった段階では、内面には図5の約2倍の長さまで亜鉛が付着したようにみえたが、クロメート処理によって溶解されるために半減した。

図5にみられるように被覆力については、塩化浴はアルカリ浴よりも良い値を示すことがわかる。均一電着性が悪いのに反して被覆力が良いのは、塩化浴中の亜鉛とアンモニウムあるいは亜鉛と塩素との錯イオンが、アルカリ浴中のジンケート錯イオンよりも不安定なためである。すなわち、塩化浴中の亜鉛錯イオンはアルカリ浴のそれよりも不安定なために、パイプ内面のような低電流密度部分においても容易に還元されて電解初期の段階で亜鉛が析出し、結果的に被覆力が良くなるわけである。しかし、高電流密度においても容易に還元されるために、高電流密度部のめっきが厚くなり（図3参照）、結果として均一電着性が悪くなる。

図5 被覆力の比較（パイプ内径10mm）

電流密度（外面）： 2A/dm^2
めっき時間：20分

7. か た さ

めっき皮膜の表面かたさを、ビッカース圧子を用いて10gの荷重で測定した。ヌーブ圧子でも一部測定したが、バラツキが大きかったので中止した。試験片へのめっきは、均一な電流密度となるようにハーリング型のめ

*一次電流密度は、ワトソンの式を用いて求めた。

き槽を用いて、電流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$ で30分間めっきを行った。めっき厚さは $12\sim 16\mu\text{m}$ となった。この試験片を $10\sim 12$ 日間放置後かたさ測定を行った。

図6にみられるように、ジンケート浴を除くめっき皮膜のかたさはHv80前後であり、3浴はほぼ同程度となった。また、光沢剤の添加量を半分（第1，第2とも）にした場合には、かたさも少し減少する傾向となった。

8. 光沢剤の消耗

めっきにともなう光沢剤の消耗をみるために、時間を変えてハルセルテストを行った。めっき時間と外観との関係を図7に示す。

いずれの浴においても消耗はみられたが、消耗程度は光沢剤量の多い浴ほど大きい傾向がみられた。いまハルセルでの電流量を 1000l のめっき浴に換算してみると次のようになる。

めっき10分	1.3KAH/1000l
20分	2.5 "
30分	3.7 "

一方、光沢剤（第2）の消耗をカタログなどにある補給量から計算すると、塩化浴では3KAH/1000lの通電量で3～4割の光沢剤が消耗されることになる。したがって、図7はこの程度の光沢剤の消耗を示しているものとみられる。

塩化アンモニウム浴とジンケート浴においては条痕とピットの発生がみられた。このうち塩化アンモニウム浴の条痕による不良について、似たような記述が特許¹⁾の中にみられる。それによれば、不良は“油痕”と表現されており、その原因として光沢剤に使われるベンジリデンアセトン（ベンザル

アセトン）の還元があげられている。すなわち、ベンジリデンアセトンの二重結合部に水素が付加して生じるベンジルアセトンが不溶性となり、油痕を生じさせるとされている。この防止方法として等モルのヒドロキシアルミンの添加が提案されている。

30分間めっきした液に指定量の補給を行ったところ、塩化カリウム浴以外は元の外観にもどった。したがって、光沢剤などの変成物の影響は少ないものとみられるが、塩化カリ

図6 かたさの比較（電流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$ ）

図7 めっきにともなう光沢剤の消耗
ハルセル総電流 2A

(左上) 塩化アンモニウム浴

(右上) 塩化カリウム浴

(左下) ジンケート浴

(右下) シアン浴

写真1 亜鉛めっき皮膜の曲げ割れ面 (電流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$)

ウム浴の場合には高電部の一部に、もろいめっきが生じた。

9. 鱗片状はく離

塩化浴の欠点のひとつとして、場合によっては後加工の段階でめっき皮膜が鱗片状にはく離することもあることがあげられる。この点を確認する目的で、みがき鋼板にめっきを行って、この試験片を180度に折り曲げ、曲面の頂点を走査型電子顕微鏡で撮影した。その結果を写真1に示す。

塩化浴においても、めっき層そのものは垂直方向に破断されており、鱗片状はく離から予想されるような層状の破断は起こらなかった。鱗片状はく離がバレルめっき品に多いことから、バレルめっき中にめっきされる品物

が品物層の内部に入って個々の品物に流れる電流が微弱化あるいは中断された際に、密着性の悪い層が生じてはく離の原因となっているようにも考えられる。したがって、一定電流でめっきした写真1の試験片の場合には、層状の破断がみられないのかも知れない。アルカリ浴においても、バレルめっきの際には同様に電流の微弱化や中断をとまなうのであるから、これだけが原因ではなく塩化浴の光沢剤やその変成物などが同時に作用して、はく離しやすいめっき層を形成するものと考えられる。また、塩化浴では鑄鉄製品のような重量物にバレルめっきが行われ、お互いのぶつかり合いの衝撃などが大きいこともひとつの要因とみられる。この点については、今後の検討と改善が望まれる。

図8 有色クロメート処理液 pH の影響
(処理: 20°C, 25秒)

10. クロメート処理法

市販の有色クロメート処理液の pH を、カセイソーダと硝酸で種々に変化させて、クロメート処理を行った場合の外観の変化を図8に示す。ここで、「不良」はクロメート色に異状なむらがあるものから、クロメート色のないものまでを含めている。「一部はく離」は接点ではなく離、液だまりではなく離をさす。

塩化アンモニウム浴の場合は、良好なクロメート皮膜の得られる pH がシアン浴の場合よりも高いことから、塩化アンモニウム浴からのめっき皮膜は、クロメート処理液との反応性がシアン浴からのそれよりも良いとみられる。したがって、クロメート処理にあたっては、液の pH を高くするかまたは処理時間を短くすることが考えられる。反面、長い処理時間を必要とする黒色クロメートの場合には、より短い時間で処理が行なえる。また、良好なクロメート皮膜が得られる pH 範囲が狭いことから、緩衝剤などを添加して使用す

ることも考えられる。

11. おわりに

アルカリ浴と比較した塩化浴の長所として、電流効率の高いこと、浴電圧の低いこと、被覆力の良いこと、また短所としては、均一電着性の悪いこと、時によって鱗片状のはく離が起こることなどを述べた。このように長所、短所が見られたが、全体としてはいま少し改良の余地のある浴という感想をもった。次回は、ここで述べたうちから、めっき電圧の最も関連する電力費、めっき厚さのバラツキ、均一電着性などについて、工場実験において比較した結果を述べる。なお、塩化浴の内容について平易に説明したものとして、後のような文献があげられる。

今回の実験は、短期間で行ったこともあって、不備点が多々あるかと思われるので、読者諸賢の御批判をお聞かせいただきたい。最後に、実験に当たって御教示、御協力いただきました方々に、深くお礼を申し上げます。

文 献

- 1) W.E. ローゼンバーク; 特許公報, 昭53—18171
- 2) 林田; 本誌, 1975 (12) p. 528
- 3) 西川; 本誌, 1976 (1) p. 12
- 4) 久保; 本誌, 1978 (9) p. 431
- 5) めっき実務 No. 31 ('79年6月), No. 32 ('79年7月)
- 6) 樽本; 金属表面技術協会, 愛知地区講演会テキスト