■ 小特集／めっきにおける不純物の影響とその対策

亜鉛めっきにおける不純物の影響とその対策

大 町 光 寛*，青 江 徹 博*

Problems and Remedys for Impurities in Zinc Plating Solution

Mitsuhiro OHMACHI* and Tetsuhiro AOE*

Key Words : Impurities, Zinc Plating

現在、市場において使用されている光沢亜鉛めっき浴は、シアン化亜鉛浴、ジンケート浴、酸性塩化アンモン浴に大別される。これらの浴に対する不純物混入時の不具合発生状況とその対処方法をまとめた。

1. はじめに

現在、市場で使用されている光沢亜鉛めっき浴種を大別すると、シアン化亜鉛浴、ジンケート浴、酸性塩化アンモン浴の3種にわけられる。この3種の浴への不純物混入による不具合やその対処方法は数多く公表されている。これらの処方を基本にして、不純物対策の作業基準を個々にきめて使用しているのが現状であり、亜鉛めっき全般に適用できる不純物混入時の判定方法は見当たらない。また、微量の不純金属等の管理は分析機器を必要とし、これを利用できない一般のめっき業者にとって、ことさら不純物に対する関心を薄くしているものと思われる。

機器分析による不純物濃度の測定は浴管理上の基本であり、これを軽視するわけにはいかないが、前に述べた状況を総合して考えると、より現実的な不純物混入の判定方法と対処方法が必要である。

本稿では、このような考えをもとに、現場的な不純物対策について一つのアプローチを試みた。

* 日本表面化学(株)研究所 (〒253 神奈川県茅ヶ崎市萩園 1136)

Nippon Hyomen Kagaku K. K. (1136, Hagizono, Chigasaki-shi, Kanagawa 253)

2. 不純物の分類とその影響

亜鉛めっき浴中の不純物とその影響は、表1に示したとおりの3種に大別することができる。亜鉛めっき液に不純物として混入する物質は数多くあり、一般に知られている不純物以外に基本的に必要な成分でも適正管理範囲以上になれば、めっきに悪影響を与える。

たとえば光沢剤もその一つで、過剰添加は有機不純物となり、悪影響としては皮膜物性の悪化、電流効率の低下等の原因となる。

このように現場では数多くの不純物によるめっき液の汚染が考えられ、ほとんどの場合、単一不純物による汚染ではなく、必ずいくつかの不純物が共存する複合汚染となっていることが普通である。このような状況の中で個々の不純物がめっき液にどのような影響を与えるかだけではなく、浴中に含まれる不純物全体の影響を知ることと、その対処方法こそ最も重要であると思われる。

表1 不純物の分類とその影響

分 類	物質名(例)	一 般 的 な 影 響
重 金 属	銅, ニッケル, 鉄	硝酸浸せき, クロメート処理で黒色化(めっき皮膜中に共析する)
	クロム, 鉛	つきまわり不足, 光沢低下(極端に電流効率を低下させる)
有 機 物	油, 光沢剤分解物等	1. 光沢, つきまわり不良 (光沢剤の効果を悪くする) 2. 密着不良 3. 油ジミ
無機塩類	炭酸根 アルカリ浴中の塩素根	1. レベリング, 光沢性低下 2. 光沢剤の溶解が困難

3. めっき液への不純物混入の経路

めっき液への不純物の混入経路は大きく分けて次の4つの場合が考えられる。

- (1) 前処理からの持込み（油、鉄分など持込）
- (2) 被めっき物の溶解（例：めっき液中に落下した被処理物の鉄、銅、鉛などの溶解）
- (3) めっき装置からの溶解（例：ブスバーからの銅の混入、めっき槽等の設備からの金属または、樹脂類混入）
- (4) 建浴、補給薬品中の不純物

(1)～(3)については設備、作業条件等を適切に維持することにより解決できるが、本稿ではめっき液の建浴、そして適正な浴組成を維持管理するために常に使用する補給薬品の不純物（特に問題が多いと思われるカ性ソーダ、酸化亜鉛、塩化亜鉛、陽極亜鉛板）についてふれる。

これら基本成分薬品に含まれる不純物がめっきに与える影響は大きく、無視することはできない。

3. 1 カ性ソーダ

カ性ソーダ中に含まれる不純物の影響は、浴種によって異なるが、今回は6銘柄のカ性ソーダを選

表2-1 カ性ソーダ

	不 純 物 (表 示) (max %)	判 定 結 果 (ハルセル試験による)
試薬一級 (比較対象)	塩素根(Cl) 0.01, 鉛(Pb) 0.003 硫酸根(SO ₄) 0.006, 鉄(Fe) 0.002 硅酸根(SiO ₂) 0.04, アルミ(Al) 0.005	良
A 社	炭酸ナトリウム(Na ₂ CO ₃) 0.06 塩化ナトリウム(NaCl) 0.0067 酸化第2鉄(Fe ₂ O ₃) 0.0006	↑
B 社	—————	↑
C 社	炭酸ナトリウム(Na ₂ CO ₃) 0.9 塩化ナトリウム(NaCl) 0.15 酸化第2鉄(Fe ₂ O ₃) 0.005	↑
D 社	炭酸ナトリウム(Na ₂ CO ₃) 1.0 塩化ナトリウム(NaCl) 2.2 酸化第2鉄(Fe ₂ O ₃) 0.006	不 適 (灰色のクロムのよう な不良が認められる)
E 社	炭酸ナトリウム(Na ₂ CO ₃) 1.0 塩化ナトリウム(NaCl) 2.2 酸化第2鉄(Fe ₂ O ₃) 0.002	↑
F 社	—————	↑

表2-2 カ性ソーダ (JIS K 1208)

項 目	種 類			
	1 号	2 号	3 号	4 号
水酸化ナトリウム (NaOH)%	98以上	97以上	96以上	94以上
炭酸ナトリウム (Na ₂ CO ₃)%	2以下	2以下	2以下	2以下
塩化ナトリウム (NaCl)%	0.15以下	1.0以下	2.8以下	3.2以下
酸化第2鉄 (Fe ₂ O ₃)%	0.005以下	0.005以下	0.008以下	0.008以下

表3 酸化亜鉛 (JIS K 1410-62)

	外観	酸化亜鉛	水分	水溶分	Pb	Cd	フイ残分	判定
特号	白色	99.5以上	0.3以下	0.1以下	0.005以下	—	0.1以下	○
1号	↑	↑	↑	↑	0.03 以下	—	0.2以下	○
2号	↑	98.5以上	↑	0.7以下	0.3 以下	0.1以下	↑	×
3号	—	99.0以上	↑	0.1以下	↑	↑	↑	×

定し、ジンケート浴に対する不純物の影響を調べた。

その結果、6銘柄中3銘柄は使用不適當であった（表2-1参照）。このことは、カ性ソーダをめっき用として使用する場合に、めっきに重要な影響を与えるクロム、鉛等の限界値に関する規格がないため（表2-2参照）、不純物に敏感なジンケート浴に使用するカ性ソーダの使用銘柄には特に注意が必要であることを示している。

一方、ジンケート浴で不適當としたカ性ソーダでも、シアン化亜鉛浴には十分に使用できることもある。これはシアンの錯化力に負うところが多いものと考えられる。

3. 2 酸化亜鉛 (表3参照)

酸化亜鉛は、重金属含有量の少ない特号、1号を使用すべきである。2、3号は不純金属である鉛の含有量が多くトラブルの原因となる。

3. 3 塩化亜鉛 (表4-1、4-2参照)

塩化亜鉛は他の金属を腐食する力が大きく、そのため、不純金属が含まれるケースが多い。また、ロットごとのバラツキもかなりあるためJIS 規格1号の高い純度のものでもトラブルを起こすケースがある。このため、最も純度の高い塩化亜鉛を使用すべきである。また、不良塩化亜鉛の使用によりトラブルをおこした場合、大部分は亜鉛末処理によりその悪影響を除去できるため、やむをえず品位の低い塩化亜鉛を使用しなければならない時は、亜鉛末処理が必要条件となる。

表 4-1 塩化亜鉛 (T社規格)

成分他	種 別		
	赤 印	黄 印	緑 印
性 状 (外觀)	白色粉末	白色粉末	白色粉末
塩 化 亜 鉛 (ZnCl ₂)	99.0% 以上	95.0% 以上	90.0% 以上
塩 基 性 塩 (ZnO)	2.0% 以下	2.0% 以下	2.0% 以下
アンモニウム (NH ₄ ⁺)	0.1% 以下	1.5% 以下	3.3% 以下
鉄 (Fe)	0.0003%以下	0.0003%以下	0.001%以下
重 金 属 (Pb)	0.0003%以下	0.001% 以下	0.05% 以下
銅 (Cu)	0.0003%以下	0.001% 以下	0.05% 以下
硫 酸 塩 (SO ₄)	0.01% 以下	0.01% 以下	0.1% 以下
不 溶 分	0.01% 以下	0.01% 以下	0.03% 以下
判 定	○	△	×

表 4-2 塩化亜鉛 (JIS K 1428-58)

成分 (%)	種 類		
	1 号	2 号	3 号
水 溶 分	0.01以下	0.05以下	0.05以下
塩 基 性 塩 (ZnO)	2.0 以下	2.0 以下	2.0 以下
硫 酸 塩 (SO ₄)	0.01 以下	0.2 以下	0.2 以下
鉛	0.003以下	—	—
銅	0.001以下	—	—
鉄	0.003以下	0.01以下	0.1 以下
アルカリ土類およびアルカリ (硫酸塩として)	1.0 以下	1.0 以下	—
塩 化 亜 鉛	96.0 以上	96.0以上	90.0以上

3. 4 亜鉛板 (表 5 参照)

ジンケート浴、酸性塩化アンモン浴に使用する陽極亜鉛の純度は、99.99%の特殊亜鉛の使用が望ましい。

なお、シアン化亜鉛浴においては、亜鉛の溶解速度を抑制する目的で、異種金属を添加した陽極板も販売されているが、その使用は不純物という観点から好ましくない。

4. 不純物の確認方法

めっき業者にとって、理想的な不純物管理とは、めっき液に混入する可能性があり、また悪影響を与える不純物について、定期的な分析を行いその濃度を常に許容濃度以下に管理することである。

しかし、それを実施するためには、分析機器とそのための管理者が必要となり、めっき作業に追われる一般のめっき業者にとって、実際にはこれらの分析管理が実施不可能なことが多い。

この確認のためには、古くから行われているハルセルめっき試験が最も手軽で判断しやすい方法

表 5 亜鉛板 (亜鉛地金 JIS H 2107)

種 類	成 分 (%)					評価
	亜鉛	鉛	鉄	カドミウム	スズ	
最 純 亜 鉛	99.995以上	0.003以上	0.002以下	0.002以下	0.001以下	○
特 種 ↑	99.99	0.007	0.005	0.004	—	○
普 通 ↑	99.97	0.02	0.01	0.005	—	×
特種	99.6	0.3	0.02	0.1	—	×
蒸留亜鉛1種	99.8	1.3	0.025	0.4	—	×
2種	98.0	1.8	0.1	0.5	—	×

である。

この方法では、被試験めっき液を通常25℃、1 Aで10分間ハルセル試験を行い、このハルセル試験片の下半分を1～3 mL/L程度の硝酸で30～120秒浸せし、(かくはんしない)その変色の度合から判定するのが最も効果的な方法である。

しかし、ハルセル試験による確認は、使用する浴組成、光沢剤の種類によって、その結果が異なるので、ふだん問題の生じていない時からハルセルめっき試験を定期的に行い、その標準の状態を記憶しておく必要がある。

この方法の一つの問題点として、めっき浴組成の変動によるハルセルめっきパターンの変化があるが、これは基本的な問題であり、十分に管理された浴では通常おこらない。もし、この浴変動によるパターン変化の問題があるのなら、薬品補給のタイミングを見て定期的に分

5. ハルセル試験と不純物の確認方法

5. 1 試験方法

ハルセルめっき試験は、一般的なめっき液の試

図 1 ハルセルめっき試験方法

験方法であるが、そのめっき条件については実験者それぞれの判断により各種の方法がある。ここでは一般性があると思われる図1の条件を基準として話を進める。

5.2 ハルセルめっき試験片の観察方法

前に述べた試験方法にしたがって作製したハルセルめっき試験片は、使用しためっき液の特性に応じたパターンを示す。その中でも、特に注意すべき観察箇所について図2に示した。

a. ガス溜り通り部分

ガス溜り部分は高電流部分から発生するガスのため、めっき液がかくはんされて理論的な電流密度より低くなっている。このため、この部分の光沢は低電流密度部分の光沢と比較的よく一致し、特にバレルめっき物の光沢性と関連が深い。

b. ハルセルめっき試験片表面右端上部の液の立ち上がり部分

めっきがめっき液表面より上部に電着していれば正常。液面と同一レベルにしか電着しない場合、つきまわり、低電流部膜厚不足が考えられる。

c. ハルセルめっき試験片裏面の光沢めっきつきまわり

特に、ハルセル裏面低電流密度部への光沢めっきのつきまわりがあれば、低電流密度部光沢は良好、これが無い場合は、低電流密度部光沢不足といえる。

図2 ハルセルめっき試験における注意すべき観察箇所

5.3 代表的な不純物混入のハルセルめっきパターン

これまで、ハルセルめっき試験方法と、試験片観察の注意について述べてきたが、ここでは一般的なハルセルめっきパターンの具体例を写真によって示した。

5.3.1 写真撮影方法

ハルセルめっき試験片をそのまま真上から撮影すると、光沢の無い部分は、比較的そのまま写すが、光沢のあるめっき面は、黒くしか写らない。この問題を解決するため図3のようにハルセルめっき試験片にストライプ模様を写し、この模様を撮影することにより試験片表面の光沢状態が判別できるような工夫をした。この方法によれば、ハルセルめっき試験片の光沢部分は白黒の縞模様となって見ることができる。

5.3.2 ハルセルめっきパターン例

次に過剰で許容限度以上の不純物を添加した場合のハルセルめっき試験片の例を、前記方法により撮影した写真を示す。

図4-1, 2は代表的なジンケート浴不純物混入時のハルセルめっきパターンである。比較として不純物単独と、アルカリ浴中から必ず検出される炭酸ソーダおよび鉄が同時に混入した場合を想定した。

不純物単独で混入した時にくらべ、炭酸ソーダおよび鉄が同時に混入した場合、ハルセルめっきパターンは全体的にボケて均一化しやすくなり判定を困難する傾向がある。

6. 不純物の除去方法

ハルセル試験により不純物の混入が認められた場合、表6の不純物除去方法を実施することにな

図3 ハルセルめっき試験片の写真撮影法

図 4-1 ジンケート浴不純物混入時のハルセルめっきパターン

図 4-2 ジンケート浴不純物混入時のハルセルめっきパターン

表 6 不純物除去方法

除 去 方 法		目 的	備 考
ろ 過		めっき液中の懸濁粒子の除去	懸濁粒子の除去だけでなく、亜鉛末処理、活性炭処理等、不純物除去法の基本となる設備である めっき液量の2～3倍/時間以上のろ過能力を持つことが望ましい
吸 着 処 理		主に、活性炭による油、有機不純物の吸着処理	簡単には、ろ過機への活性炭プレコートによる処理 活性炭を多量に用いる必要がある場合には、別槽にて活性炭処理を行い、ろ過機を通してめっき槽に移す
亜 鉛 末 処 理		亜鉛の粉末を用いて重金属の置換除去（鉄、銅、ニッケル等） あるいはCr ⁶⁺ 等の還元処理	活性炭処理と同様の手順、ただし、ろ過機へプレコートした場合、ひんばんにガス抜きを行うこと また、使用した亜鉛末は、すぐに取り出すこと
化 学 処 理	シアン浴への硫化ソーダ添加	硫化物として沈殿除去	いずれの場合も過剰添加は、悪影響があるので、絶対に必要以上を添加しない事 また、添加後は、十分にろ過を行うこと
	シアン浴へのハイドロサルファイトソーダ	Cr ⁶⁺ をCr ³⁺ に還元し、影響を少なくする	
	ジンケート浴へのロッシェル塩の添加	Cr ⁶⁺ をCr ³⁺ に還元、鉄とキレートし影響を少なくする	
	酸性浴への過酸化水素水添加	Fe ²⁺ をFe ³⁺ に酸化、沈殿除去	
弱 電 解 処 理		めっき皮膜中の低電流部に共析し易い金属の除去 例：銅、ニッケル等	0.2～0.5A/dm ² で1昼夜以上行う（通常の作業と同じ陰極面積の場合は電流を1/10程度とする） また、ジンケート浴では弱電解後、陽極板の洗浄が必要な場合もある
冷 却 法		アルカリ浴中の、炭酸ソーダの除去	—
希 釈		不純物の影響が出なくなるまで希釈	—

るが、行うべき不純物除去方法が適正かどうかを判断するために、本めっき槽での除去処理にさきだってテーブルワークで不純物除去処理を予備的に行い、ハルセルめっき試験により確認したうえで、現場での除去処理を実施すべきである。

7. 不純物の影響と対処方法

次に、シアン化亜鉛浴、ジンケート浴、酸性塩化アンモン浴の不純物混入による現象とその対処方法を表7にまとめる。なお、ここに示した不純物の許容濃度は、厳密なものではなく、浴組成や使用する光沢剤によってことなる。

8. むすび

亜鉛めっきの不純物（特に重金属）による汚染とハルセルめっきパターンの変化について述べたが、ハルセルめっき試験は、これに習熟することにより浴組成の変化を知ることでもできるし、特に、新しい光沢剤を使用するときの予備的な試験等々にきわめて便利なものである。

しかし、稼動中のめっき液の状態を必ずしも100%表現しているわけではない。特に、バレルめっきの場合はその差が大きい。しかし、実際にめっきを行う試験方法としては、ハルセルめっき試験よりよい方法が見当たらないため、今後ともハルセルめっき試験はめっき液の試験方法の主流であり続けると思われる。

以上簡単に亜鉛めっきの不純物管理について述べたが本報告が現場めっき管理技術者の一助となれば幸いである。

(1989-4-3 受理)

文 献

1) B. Johonson ; *Metal Finishing*, June, p.53 1987
2) Dr. D. A. Swalheim ; *Plating*, May, p.60 1977
3) Herb Geduld, Columbia Chemical Corp ; *Metal Finishing*, Dec., p.50 1975
4) 最新表面処理技術総覧編集委員会編, 表面技術総覧 ; (株)産業技術 サービスセンター発行)
5) 日本表面化学(株) ; 技術ニュース5, p.1
6) 日本表面化学(株) ; 技術ニュース18, p.1

表7 不純物混入による現象と対処方法

項目 不純物	シアン化亜鉛浴				ジンケート浴				酸性塩化アンモン浴			
	許容濃度	現 象	対 策	ハルセルめっき外観	許容濃度	現 象	対 策	ハルセルめっき外観	許容濃度	現 象	対 策	ハルセルめっき外観
銅	75 (mg/L)	光沢不良 黒色化	弱電解 亜鉛末	光沢低下 低電流部黒色化	10 (mg/L)	黒色化	亜鉛末 弱電解(活性炭)	高電流部梨地 低電流部黒色化	10 (mg/L)	ビット 黒色化	弱電解 亜鉛末	ビット, 黒色部
鉛	50	光沢低下 つきまわり低下	弱電解, 亜鉛末 硫化ソーダ, 陽極洗浄	光沢低下 つきまわり低下	1.0	光沢低下 低電流めつき	亜鉛末 弱電解	高電流部かぶり 低電流部めつき	1.0	低電流部 めつき	弱電解 亜鉛末	低電流部めつき
ニッケル	100	レベリング低下 光沢向上	弱電解	光沢向上 黒色化	10	光沢向上 クロマト後黒色化	弱電解 亜鉛末	光沢向上 黒色化	10	ビット, 光沢向上	亜鉛末	ビット, 光沢向上
鉄	1000	レベリング低下	落下物除去	レベリング低下	50	全体的に黒色化	亜鉛末, 活性炭 弱電解	高電流部モヤ 低電流部かぶり	250	ビット, 黒色化	過水処理 亜鉛末	ビット, 異常光沢
三価クロム	50	低電流部より 光沢低下	ハイドロサルファイトソーダ または, 活性炭	低電流部かぶり	1	低電流部光沢 低下	亜鉛末	低電流部かぶり	—	—	—	—
六価クロム	5	光沢低下 アフレ	ハイドロサルファイトソーダ 亜鉛末(活性炭)	光沢低下	0.1	光沢低下 均一電着性低下	亜鉛末	低電流部光沢低下	1	コゲ 光沢低下	亜鉛末	コゲ 光沢低下
スズ	10	かぶり発生	弱電解 硫化ソーダ	光沢低下 白色化	20	低電流部白色化 電流効率低下	弱電解	低電流部白色化	—	—	—	—
マンガン	10	高電流部光沢低下 (少量では光沢向上)	弱電解	高電流部光沢低下 (少量では光沢向上)	10	光沢向上 黒色化	弱電解	光沢向上 黒色化	—	—	—	—
銀	1	低電流部黒色化 陽極にも置換	亜鉛末, 弱電解	低電流部黒色	—	—	—	—	—	—	—	—
硝酸根	10000	つきまわり低下	M比向上	光沢 つきまわり低下	100	光沢 つきまわり低下	希釈	光沢 つきまわり低下	500	光沢低下	希釈	光沢低下
硫酸根	10000	レベリング低下 密着不良	冷却法	レベリング低下	—	—	—	—	20000	コゲ	希釈	コゲ
硫化物	—	—	—	—	100	低電流部黒色化 陽極不動感化	弱電解	低電流部黒色化	40	光沢向上	亜鉛末	光沢向上
炭酸根	100000	レベリング低下, 皮膜物性低下	冷却法	レベリング低下	100	レベリング つきまわり低下	冷却法	レベリング つきまわり低下	—	—	—	—
有機不純物	—	—	活性炭	—	—	—	活性炭	—	—	曇点低下 ベタ発生	活性炭	中電流部くもり