

【亜鉛メッキの目的と浴の選択】

亜鉛メッキは鉄の防食用のメッキとして、一般に用いられている。亜鉛メッキは鉄に対して自己犠牲作用が働き、亜鉛自らが溶解し、鉄の腐食（赤さびの発生）を抑制する働きをする。しかし、亜鉛メッキ表面は大気中で比較的速く白さびが発生する。このための防止策として、亜鉛メッキ後に化成処理が行われている。これまで六価クロムによるクロメート処理が行われていたが、RoHS 規制により、三価クロムによる化成処理が行われるようになってきた。亜鉛メッキは化成処理との相乗効果により、白さびの発生と亜鉛溶解を抑制し、長時間にわたり、素地の鉄の腐食を防ぐ働きをする。

亜鉛メッキ浴には、シアン化亜鉛浴、ジンケート浴、塩化亜鉛メッキ浴が主に用いられている。それぞれのメッキ浴には、長所と短所があり、それを熟知してメッキ浴を選択しなければならない。

シアン化亜鉛浴は、

- ① 特に密着性が必要な場合
- ② 塗装下地として用いる場合
- ③ 2次加工が必要な場合
- ④ ウィスカが問題になる場合

に用いられる。

ジンケート浴は、

- ① 排水処理を問題にする場合
- ② 被覆力と均一電着性が要求される場合
- ③ 経済性を考える場合

に選択される。

塩化亜鉛浴は、

- ① 鋳物や高炭素鋼へメッキする場合
- ② 光沢とレベリング要求される場合

に用いられる。

それぞれのメッキ浴組成が異なるため、不良原因もそれぞれの浴で異なる。

(1) シアン化亜鉛浴の不良原因

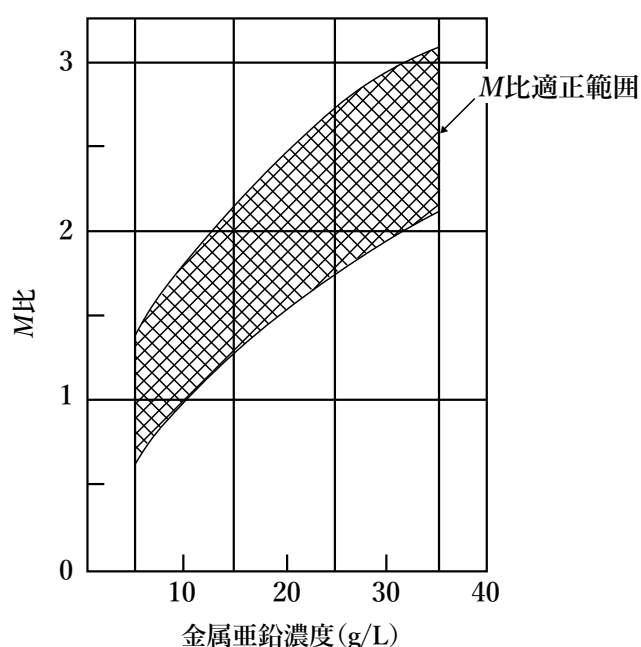
シアン化亜鉛メッキ浴の組成と作業条件を以下の表に示す。

アルカリ性亜鉛メッキの標準浴組成と作業条件

成分・条件	シアン化亜鉛浴			ジンケート浴
	高シアン浴	中シアン浴	低シアン浴	
金属亜鉛(g/L)	33(33~38)	20(15~25)	10(6~12)	10(5~15)
シアン化ナトリウム(g/L)	90(80~120)	45(35~60)	15(9~20)	-
水酸化ナトリウム(g/L)	80(65~90)	80(65~90)	110(100~120)	110(100~130)
M比(NaCN/Zn)	2.7(2.0~2.8)	2.3(2.0~2.4)	1.5(1.2~1.7)	-
光沢剤(ml/L)	1~2	2~4	4~6	6~8
温度(°C)	22~36	22~36	22~32	22~30
陰極電流密度(A/dm ²)	0.1~10	0.1~8	0.1~6	0.1~5

高濃度浴は光沢剤の添加量が少なく、作業範囲が広く扱いやすいが、シアン化物の量が多くなり、排水処理に負担が掛かる。一方、低濃度浴は光沢剤の使用量が多く、金属亜鉛の管理が難しいという欠点がある。したがって、最近は金属亜鉛が 20g/L 程度の中程度浴が多く用いられるようになってきた。

シアン化亜鉛メッキ浴の場合、M比の管理が大変重要である。M比とは、全シアン化ナトリウム (g/L) / 金属亜鉛 (g/L) である。以下のグラフは各金属濃度による M 比適正範囲を示す。



M比と亜鉛濃度の関係

M比が大きいと陰極電流密度が低下するが、緻密な皮膜が得られやすい。しかし、陽極が溶解しやすく、亜鉛濃度が高くなり、メッキ浴が高濃度化しやすくなる。そのため、金属亜鉛濃度の管理が必要である。

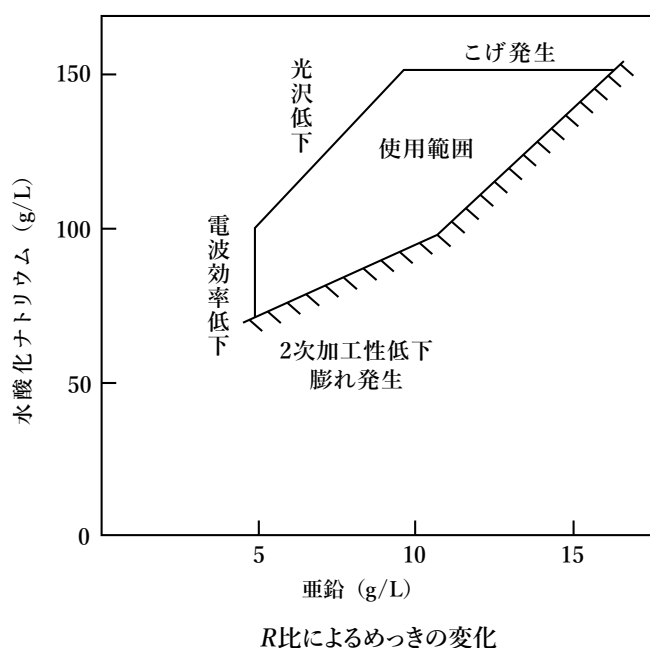
M比は、浴温が高くなると若干大きくなる。例えば、中濃度浴の場合 21~27°CではM比を2.3に、28~32°Cでは2.5にする。したがって、冬季はM比を低くして、夏季には高めに設定する。シアン化亜鉛浴では、適正なM比を維持していると不良が少なくなる。

(2) ジンケート浴の不良原因

ジンケート浴は、シアン化浴に代わるメッキ浴として、公害対策の観点で開発された浴である。均一電着性が優れ、三価の化成処理との相性もよいということで、かなり普及してきたが、メッキ皮膜が硬く、柔軟性に乏しい、シアン化亜鉛浴に比べて脱脂能力が低く、密着性が劣るといった欠点がある。

ジンケート浴の浴組成は、表 7.3.1 に示すように、金属亜鉛が6~13g/L、水酸化ナトリウム80~120g/Lと単純な浴組成であるが、R比により管理する。R比とは水酸化ナトリウム(g/L)/金属亜鉛(g/L)であり、10~13程度に保てばよい。

金属亜鉛濃度が高くなると、電流効率が良くなるが、低電流密度の光沢が低下する。水酸化ナトリウムが少ないと、陽極の溶解が悪くなり、低電流密度部の光沢が悪くなる。多すぎると陽極の溶解が促進され、メッキ浴中の亜鉛濃度が高くなりやすい。したがって、R比による管理を十分に行う。以下のグラフにR比によるメッキの変化を示す。



(3) 塩化亜鉛浴の不良原因

塩化亜鉛浴は、シアン浴やジンケート浴ではメッキが付かない鋳物や高炭素鋼にもメッキができるという優れた特徴がある。メッキ抑制と作業条件は以下の表に示す。また、電流効率が優れている、光沢、レベリング性が優れているという利点もあるが、均一電着性が悪い、メッキ浴が腐食性である、皮膜特性がよくないなどの欠点もある。

塩化亜鉛浴には塩化アンモニウム浴、塩化カリウム浴、塩化ナトリウム浴などがあるが、塩化アンモニア浴が最も多く用いられている。浴中の塩化アンモニウムは、pHの変動を抑制する。メッキ浴のくみ出しによる量を補給するようにする。

塩化アンモニウム浴は、浴中の鉄イオンが増加してくると、バレルメッキでは、孔目に沿って黒くなる現象が現れる。pH を 5.8 以上にして、過酸化水素を添付して三価の鉄として沈澱除去しないとイケない。

酸性亜鉛メッキ浴の組成とメッキ条件

	弱酸性 (塩化アンモニウム浴)	弱酸性 (塩化カリウム浴)	連続浴
塩化亜鉛 ZnCl ₂	31~104g/L	31~104g/L	
硫酸亜鉛 ZnSO ₄			200g/L
金属亜鉛 Zn	15~50g/L	15~50g/L	80g/L
塩化アンモニウム NH ₄ Cl	150~200g/L		
塩化カリウム KCl		210~280g/L	
全塩化物 Cl ⁻	105~150g/L	105~150g/L	
ホウ酸 H ₃ BO ₃		25~35g/L	
硫酸アンモニウム (NH ₄) ₂ SO ₄			30g/L
添加剤	1種、2種	1種、2種	
pH	4.5~6	4.5~5.5	3~4.5
浴温	20~35°C	20~35°C	40~55°C
電流密度	1~10A/dm ²	1~10A/dm ²	10~60A/dm ²

(4) 亜鉛メッキの化成処理

亜鉛メッキはイオン化傾向が大きく腐食しやすい金属である。そのままの状態では、亜鉛の白さびが出るので、それを防止するためにクロメート処理が行われていた。クロメート処理には、光沢クロメート、有色クロメート、黒色クロメート、緑色クロメート処理が行われている。ヨーロッパの RoHS 規制により、六価クロムを用いるクロメート処理ができなくなり、三価の化成皮膜処理が行われるようになってきた。

三価の化成処理は、クリアと呼ばれる光輝性皮膜、従来の有色皮膜、黒色皮膜がある。三価の緑色は開発されていない（現状は）。三価化成皮膜の耐食性は、使用される環境により異なるが、以下の表に示すように、白さび発生までの時間が塩水噴霧試験で 72 時間とされている。

三価クロム化成皮膜の塩水噴霧耐食性

環境	メッキ膜厚 (μm)	酸化皮膜破壊 (白さび発生h)	皮膜+亜鉛消滅 (赤さび発生h)
過酷	28	72	312 (Zn 28 μm)
	13	72	216 (Zn 13 μm)
酷	8	72	168 (Zn 8 μm)
普通	5	72	120 (Zn 5 μm)

三価化成皮膜中に六価クロムが検出されないかどうかの試験も行われている。