

亜鉛めっきの機能性向上に関する研究

中 村 知 彦*

中 西 貞 博*

【要 旨】

亜鉛めっきへの光触媒活性付与による高付加価値化を目的とし、亜鉛めっき後に表面の陽極酸化による酸化亜鉛処理を行ない、印加電圧、亜鉛めっき浴種、陽極酸化での浴温度および電解時間が酸化亜鉛層の光触媒活性に与える影響について検討した。ジンケート浴、シアン浴、酸性浴の各浴でめっきした亜鉛膜を 0.5MNaOH 中、印加電圧 5V~17.5V で陽極酸化することにより表面に結晶性の酸化亜鉛層が形成された。光触媒活性上、最適な印加電圧はジンケート浴、酸性浴で 12.5V、シアン浴では 10V であった。また最も高い光触媒活性はジンケート浴で得られた。酸化膜の膜厚は光触媒活性の挙動と良い一致を示し、その要因であると推定された。また電解時間が 15 分で光触媒活性は最大となった。浴温度を 20℃と 0℃で比較した結果、0℃の場合 10 分以上の電解時間で光触媒活性が高く、光触媒活性は浴温度 0℃、電解時間 15 分で最大であった。陽極酸化後に 3 価クロム化成処理による層内亜鉛めっき界面の複合酸化物処理を行った結果、処理を行わなかった場合と比較して防錆性は大きく改善したが、光触媒活性の低下が認められた。

1. はじめに

亜鉛めっきは代表的な防錆めっきとして工業的に広く用いられているが、近年、環境規制強化により後処理であるクロメート処理の 3 価クロム化成処理への転換や、排水処理の高度化の実施など、製造コストは増大しているのが現状である。その一方で防錆以外の機能・用途開発はこれまで行われておらず、高付加価値化が課題となっている。一方、酸化亜鉛は酸化チタンとほぼ同程度のバンドギャップを持つ半導体であり¹⁾、ITO 膜に替わる透明導電膜としての関心から湿式法をはじめとして様々な研究が進められている²⁾。さらに酸化

亜鉛は紫外線照射により酸化チタンと同様の光触媒活性の発現が知られており³⁾、亜鉛板の陽極酸化による作製および光触媒活性について、吉原や山口らによる一連の研究が行われている^{4)・8)}。また Zhang らは陽極酸化によるナノロッドアレイの作製について報告している⁹⁾。しかし電析亜鉛めっき膜についての陽極酸化に関する検討は行われていない。そこで本研究では光触媒活性付与による亜鉛めっきの新たな機能性付与による高付加価値化を図るとともに、前述のとおり亜鉛めっきの基本的な機能である防錆特性についても併せて保持することを目的とした。そのため亜鉛めっき後に表面の陽極酸化による酸化亜鉛化処理を行ない、印加電圧、亜鉛めっき浴種や陽極酸化時の

* 応用技術課 主任研究員

浴温度などの陽極酸化条件が酸化亜鉛層の光触媒活性や防錆特性に与える影響について検討した。

2 実験方法

2. 1 亜鉛めっきおよび陽極酸化処理

めっき基板は20mm×50mmのSPCC板を用い、前処理として酸洗、アルカリ脱脂した後に供試した。

めっき浴はジンケート浴（ZnO:10g/L, NaOH:115g/L）、中濃度シアン化物浴（ZnO:20g/L, NaCN:35g/L, NaOH:56g/L；以下シアン浴と称す）、酸性浴（ZnCl₂:40g/L, NH₄Cl:75g/L, KCl:75g/L）に市販光沢剤を規定量添加して作製した。90mm×90mm×130mmのポリエチレン製矩形槽に容量800mLのめっき液を入れ、浴温を21±1℃とし、電流密度3A/dm²でゆるい攪拌下、平均膜厚8μmの亜鉛めっきを試験片両面に行った。さらに0.5vol%硝酸に10秒浸漬しためっき試料を20±1℃また低浴温実験の場合0±1℃に調整した容量1Lの水酸化ナトリウム0.5M水溶液中で液を流動させながら標準時間で5分陽極酸化を行なった。この際印加電圧を5V、7.5V、10V、12.5V、15V、17.5Vと変化させた。

陽極酸化中の電圧－電流曲線を、面積1cm²の白金陰極および各めっき浴種で膜厚8μmにめっきした陽極を用いて0.5Vずつ昇圧し、各電圧で30秒間保持後の電流値を計測して求めた。

2. 2 光触媒活性の評価

光触媒活性はガスバッグ中で初期濃度100ppmに調製した容量1Lのアセトアルデヒドガス中で試料に強度1mW/cm²の紫外線を照射し、1時間ごとに3時間ガスクロマトグラフによりアセトアルデヒド濃度を測定し、その分解反応速度より評

価した。この分解反応をアセトアルデヒド濃度に関する見かけ上の1次反応と仮定すると以下の関係が成立する。

$$\ln(c_0/c_t)=kt$$

（ c_0 ：試験開始時の濃度、 c_t ： t 時間後の濃度、 k ：反応速度定数、 t ：紫外線照射時間）

濃度比の対数 $\ln(c_0/c_t)$ と紫外線照射時間 t とをプロットし、直線の傾きから反応速度定数 k を求めて光触媒活性の大きさを表す数値とした。

またアセトアルデヒド分解反応による光触媒活性については光触媒製品技術協議会のガスバッグA法¹⁰⁾についても実施した。

2. 3 酸化膜構造の評価

酸化処理層の結晶相の確認および配向性評価はθ－2θ光学系により集中法X線回折で評価した。

クロスセクショナルポリッシャーで膜の断面を研磨後、SEMの組成像観察により膜厚を測定した。

2. 4 塩水噴霧試験

試料の防錆特性評価はJIS Z2371に規定される塩水噴霧試験により評価した。この際試料を鉛直方向に対し20度傾斜して保持した。

2. 5 3価クロム化成処理

陽極酸化した試料を0.5%硝酸中で中和後、pH2.0に調整した日本表面化学㈱製3価クロム化成液TR-175中で30℃、40秒間攪拌しながら浸漬し、水洗および乾燥した。

2. 6 抗菌性評価

試料の抗菌性評価については抗菌製品技術協議会の光照射フィルム密着法¹¹⁾に従い、大腸菌*Escherichia coli*を使用菌株とし、強度0.5mW/cm²でブラックライトより紫外線照射し

て24時間後の生菌数を測定した。

2. 7 防汚性評価

防汚性評価については光触媒製品技術協議会の液相フィルム法¹²⁾により初期濃度 10ppm のメチレンブルー水溶液の2時間紫外線照射後の脱色性確認により行なった。

3 実験結果および考察

3. 1 めっき浴種と印加電圧の検討

陽極酸化後の外観は、酸性浴、ジンケート浴ではほぼ同様の傾向を示し、印加電圧 5V では干渉色を示し、7.5V 以上では灰白色であるのに対して、シアン浴では 5V で黒色、10V で薄い干渉色、15V で灰白色を呈した。

図1に各めっき浴で作製した亜鉛めっき膜の陽極酸化での印加電圧と反応速度定数との関係を示

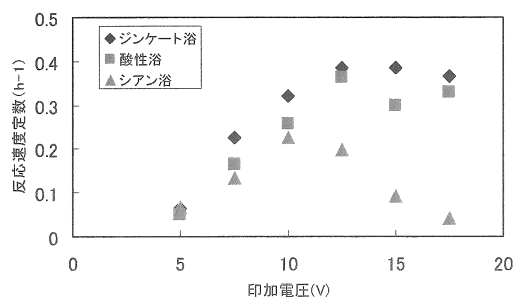


図1 印加電圧とアセトアルデヒド分解反応速度定数との関係

す。ジンケート浴および酸性浴の場合は印加電圧が5Vから12.5Vまで反応速度定数は単調に増加し、この後はほぼ一定となったのに対して、シアン浴では10Vで極大値を示した後、単調に減少しておりめっき浴種によりその後の陽極酸化による光触媒活性の印加電圧に対する挙動が異なっていた。

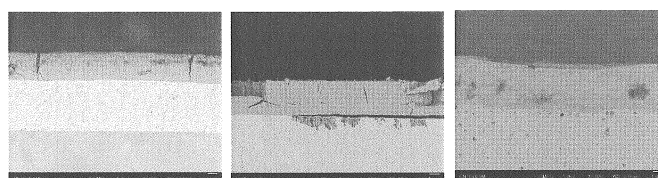


図2 酸化層の断面走査電子顕微鏡像 (印加電圧 10kV)

図2 酸化層の断面走査電子顕微鏡像 (印加電圧 10kV)

図2に印加電圧 10V で陽極酸化した試料の断面走査電子顕微鏡像 (compo 像) を示す。いずれのめっき浴種についてもめっき層上に相対的に暗く、原子番号の小さい物質から構成されている層が明瞭に存在しており、陽極酸化により生成した酸化層であると考えられる。

めっき浴種についてもめっき層上に相対的に暗く、原子番号の小さい物質から構成されている層が明瞭に存在しており、陽極酸化により生成した酸化層であると考えられる。

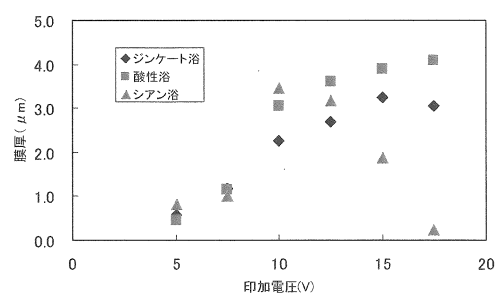


図3 印加電圧と酸化物膜厚との関係

図3に亜鉛めっき膜の陽極酸化での印加電圧と電子顕微鏡像から計測した酸化膜の厚さとの関係を示す。ジンケート浴、酸性浴では10Vまで大きく増加し、これ以降でジンケート浴は15Vまで漸増し17.5Vで減少した。また酸性浴では17.5Vまで漸増していた。これに対しシアン浴では5Vから10Vまで膜厚は増加し、10Vを最大として以降、印加電圧増加に伴い膜厚は単調に減少した。以上のように印加電圧に対する膜厚の挙動は図1に示したアセトアルデヒド分解反応速度定数の挙動と良い一致を示した。一般に光の侵入深さ以内で膜厚が大であれば触媒と反応ガスとの接触点が増加し、分解速度が向上すると考えられる。

実際に Kusakari らは酸化亜鉛層の厚みと光触媒活性との間に相関性があることを報告している⁸⁾。

図4に印加電圧10Vで陽極酸化した亜鉛めっき

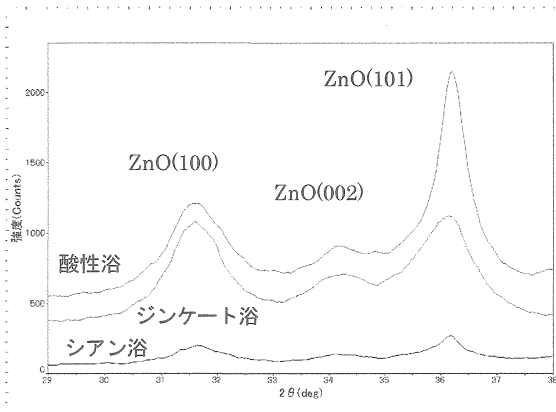


図4 陽極酸化した亜鉛めっき表面のX線回折パターン (印加電圧15kV)

表面のX線回折パターンを示す。全てのめっき浴種について酸化亜鉛の回折線が認められているが、この他の条件で作製した全ての試料についても酸化亜鉛の回折線が認められ、結晶性酸化亜鉛の生成が確認された

Yamaguchi らは亜鉛板の陽極酸化において、生成した酸化亜鉛の(100)面と(002)面の強度比すなわちa軸配向性と光触媒活性との間に相関性を認め、(100)は酸素原子と亜鉛原子が交互に並

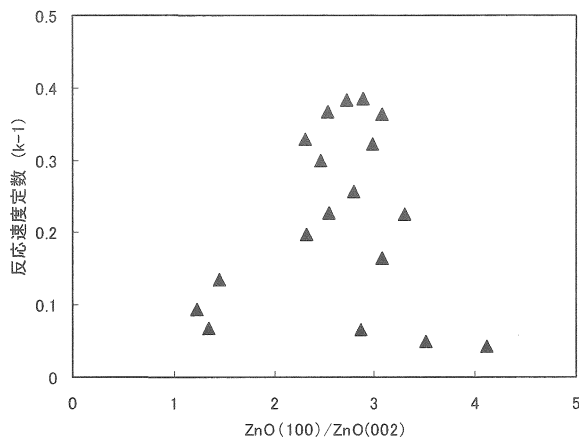


図5 生成したZnOの(100)/(002)強度比とアセトアルデヒド分解反応速度定数との関係

んでおり、酸素原子のみが並んでいる(002)面より触媒活性が高いと考察している⁷⁾。そこで今回行った全ての実験条件について酸化亜鉛の(100)面と(002)面の回折強度比と反応速度定数との関係をプロットした結果を図5に示したが、a軸配向性と反応速度定数との間に明確な相関は認められなかった。従って今回印加電圧およびめっき浴種による光触媒活性膜厚変化については生成した酸化亜鉛層の厚みが要因であると考えられた。

以上のように光触媒活性および酸化亜鉛膜の膜厚についてはめっき浴種により異なっており、陽極酸化過程での酸化層の成長に違いがあることを

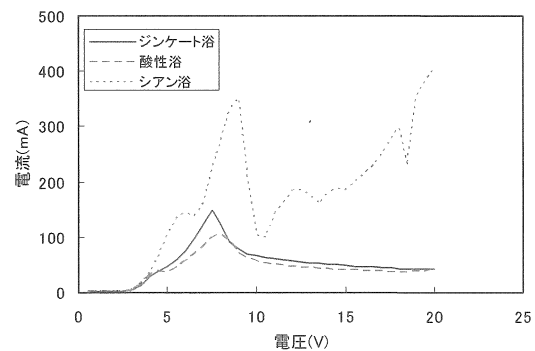


図6 陽極酸化での電流－電圧曲線

示している。

図6に各めっき浴種でのめっきの陽極酸化時の電圧－電流曲線を示す。ジンケート浴、酸性浴では7.5V付近で電流値は最大となった後、以降減少し、10V以上ではほぼ一定となっており不働態領域であると考えられる。一方シアン浴では電流の最大値はより高電圧側にあるとともにその値も350mAと他の浴と比べ3倍程度大きい。またジンケート浴、酸性浴に見られた不働態領域は存在せず、電流値は約8Vで最大となったのち一旦減少するが、10V付近で最小値を取った後に電流は増加しており、過不働態領域であることを示している。ここでは酸化膜生成よりもめっき膜の溶解が優先的であることを示唆している。そこで印加

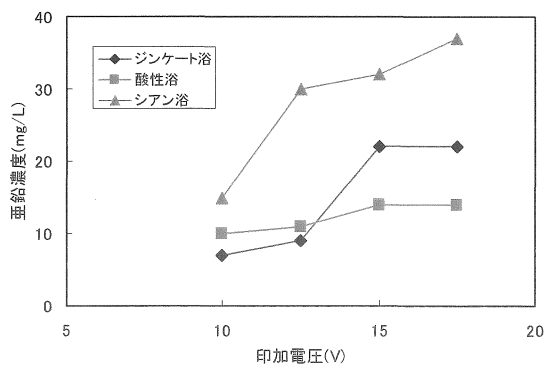


図7 陽極酸化処理後の浴中の亜鉛濃度

電圧が 10V から 17.5V の領域で 5 分間の陽極酸化処理後に測定した電解浴中の亜鉛濃度を図 7 に示す。酸性浴めっきでは印加電圧の増加によりわずかに亜鉛濃度は増大したが、その変化は他の浴に比べ最も小さく、15V、17.5V では 3 種の浴中で最小であった。またジンケート浴めっきでは印加電圧 12.5V から 15V で大きく増大したが、その後の変化は小であった。一方シアン浴めっきではすべての印加電圧で他のめっき浴と比較して亜鉛濃度は大きく、印加電圧の増加に従い単調に増大しており、図 6 に見られた電流値の増大挙動と一致し、この領域では酸化膜の成長が抑制されていることが予想される。そこで印加電圧 10V と 17.5V で各浴でのめっき膜上の陽極酸化時間と酸

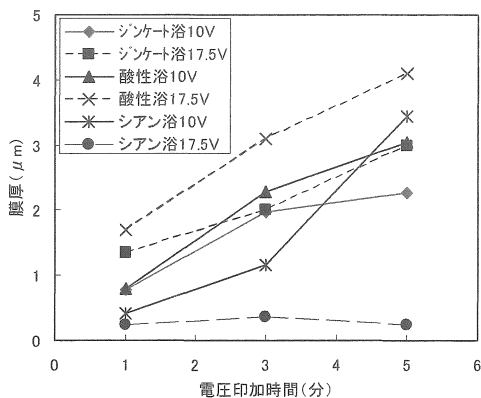


図8 印加電圧 10V および 17.5V での陽極酸化時間と酸化物膜厚との関係

化膜の膜厚との関係を図 8 に示す。ジンケート浴、酸性浴では時間経過とともに膜厚は増加したのに対し、シアン浴では 10V では同様な膜厚成長が見られたが、過不働態領域である 17.5V では酸化膜厚は陽極酸化時間に対しほぼ一定となっており、酸化膜の成長は停止していた。Yamaguchi らは亜鉛板での実験で、0.5MNaOH 水溶液中で 5V～30V の領域では陽極酸化により重量減少し、亜鉛の溶解が皮膜生成よりも上回っていると報告しており¹³⁾、シアン浴めっきでの陽極酸化では同様の挙動が確認された。一方、酸性浴、ジンケート浴では印加電圧と生成する酸化層厚みとの関係は、シアン浴や亜鉛板と異なっていた。各めっき浴から作製しためっき膜について燃焼法で求めた炭素含有量は、シアン浴で 0.048mass% であり、ジンケート浴での 0.324mass%、酸性浴での 0.663mass% と比べ桁少なかった。従ってシアン浴からのめっき膜は電気化学的にも亜鉛板に近い挙動を示すのに対して、酸性浴、ジンケート浴からのめっき膜では炭素含有量が多く、めっき膜中に不純物が多いためシアン浴めっきや亜鉛板と異なった酸化膜成長挙動を示したと推定される。

以上のようにめっき浴種および印加電圧を変えて作製した試料について塩水噴霧試験を行った結果、作製条件によらず全て 24 時間で全面に白錆が発生した。従って今回の条件での酸化亜鉛処理では下地の亜鉛めっき層に対する防錆特性は認められなかった。

3. 2 電解浴温度および電解時間の検討

これまでの検討結果から、印加電圧 12.5V ではめっき浴の種類によらず最も高い触媒活性を示すと共に活性も同程度であったため、めっき浴種をジンケート浴とし、印加電圧 12.5V とし、以降の実験を進めた。

アルミニウムの陽極酸化では浴温 0℃付近で行うことにより、酸化膜が緻密化し機械的特性が向上することが知られており¹⁴⁾、防錆特性の向上が期待される。また、低温での陽極酸化では浴温上昇による膜の溶出が抑制され、膜厚成長が促進されるものと推定される。また、陽極酸化時間が大であるほど酸化膜も成長するものと考えられる。そこで陽極酸化での 0.5M 水酸化ナトリウム浴温度 20℃と 0℃のそれぞれの場合について、陽極酸化時間を 5 分、10 分、15 分、20 分に設定し、得られた酸化膜について光触媒活性と防錆特性を比

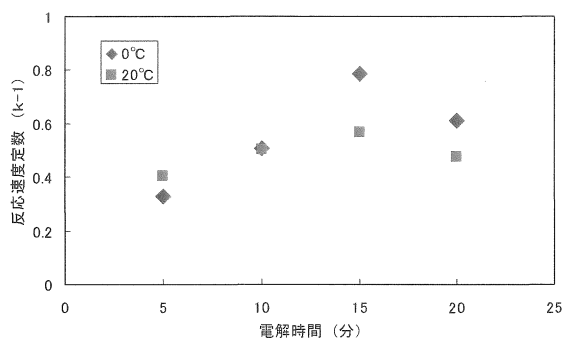


図9 浴温度 0℃および 25℃での電解時間とアセトアルデヒド分解速度定数との関係

較検討した。図 9 に電解時間とアセトアルデヒド分解反応速度定数との関係を示す。陽極酸化の浴温度が 20℃、0℃いずれの場合も 15 分までは電解時間の増加に従い反応速度定数は増大したが、20 分では逆に減少する傾向が認められた。また浴温度 0℃の場合、20℃の場合と比較して電解時間 15 分、20 分では反応速度定数がより高い値を示しており、光触媒活性が優れていた。

電解浴温度および電解時間を変えて作製した試料について塩水噴霧試験を行った結果、全て 24 時間で全面に白錆が発生し、電解浴温度および時間が防錆特性の向上には寄与しないことがわかった。

3. 3 酸化膜の 3 価クロム化成処理による防錆特性および光触媒活性の検討

塩水噴霧試験による陽極酸化により生成した酸化亜鉛膜の防錆特性評価結果では、いずれの条件でも白錆の発生が認められており、ポーラスな酸化亜鉛層中に塩水が浸入し、めっき界面で金属亜鉛が腐食しているものと考えられる。一方 3 価クロム化成処理はクロメート処理と異なり有毒性がなく環境負荷が低い複合酸化物処理として、現在亜鉛めっきの防錆特性付加処理として行われている。そこで 3 価クロム化成処理を酸化亜鉛表面から行うことによりポーラスな酸化亜鉛層を介して界面のめっきが化成処理され、防錆特性の向上が期待される。そこで浴温 0℃、15 分間の陽極酸化処理後に 3 価クロム化成処理を行ない、化成処理時間と防錆特性および光触媒活性について検討した。図 10 に 3 価クロム化成処理の有無による 0 時間、24 時間後および 72 時間後の外観写真を示す。24 時間後では 3 価クロム化成処理なしの場

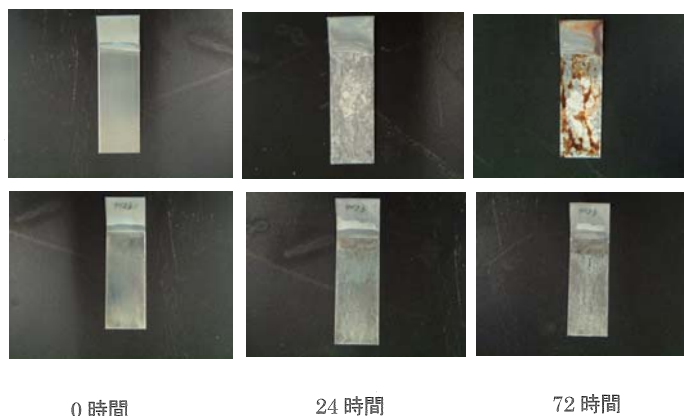


図 10 酸化亜鉛膜の塩水噴霧試験後の外観写真
(上段：化成処理無し 下段：化成処理有)

合、全面に白錆が発生しているのに対して、3 価クロム化成処理を行った場合は表面に発錆の前駆体は存在したが、白錆は発生していなかった。また 72 時間後では白錆および下地の鉄からの赤錆も発生したが、3 価クロム化成処理により白錆発

生は一部にのみにとどまり、防錆性は大きく改善され、陽極酸化後の3価クロム化成処理が有効であることが確認できた。

一方、クロム化成処理が光触媒活性に与える影響についてガスバグ試験法による光触媒活性、光照射フィルム法による抗菌性、フィルム密着法による防汚性について評価した結果を表1～表3に示す。

ガスバグ法では3価クロム化成処理なしの場合はアセトアルデヒド除去率100%であったのに対し、化成処理有りの場合は43%に低下していた。抗菌性については、紫外線照射を行なった明条件と同様の結果が紫外線照射を行なわなかった暗条件についても得られており、光触媒単独の効果確認が行えなかった。同様に防汚性では、3価クロム化成処理ありの場合は、2時間の紫外線照射後も着色しており効果が発現しなかった。以上のように3価クロム化成処理により光触媒活性が低下する傾向を示した。この原因として酸化亜鉛層内に化成処理液が残存、一部反応し表面積が減少したこと、および化成処理液中での膜厚減少が推定され光触媒活性の低下が起こったと考えられる。従って複合酸化物形成後、すみやかに残存する化成処理液の除去法の確立および酸化膜厚調整が課題である。

4 結論

亜鉛めっき後に表面の陽極酸化処理を行い、印加電圧、亜鉛めっき浴種が酸化亜鉛層の光触媒活性に与える影響について検討した結果、以下の知見が得られた。

1) ジンケート浴、シアン浴、酸性浴の各浴でめっきした亜鉛膜を0.5MNaOH中、印加電圧5V～17.5Vで陽極酸化することにより表面に結晶性の酸化亜鉛層が形成された。光触媒活性上、最適

な印加電圧はジンケート浴、酸性浴で12.5V、シアン浴では10Vであった。また最も高い光触媒活性はジンケート浴で得られた。酸化膜の膜厚は光触媒活性の挙動と良い一致を示し、その要因であると推定された。

2) ジンケート浴亜鉛めっきで陽極酸化での浴温度および電解時間を検討した結果、浴温度によらず15分で光触媒活性は最大となった。また浴温度を20℃と0℃で比較した結果、0℃の場合10分以上の電解時間で光触媒活性が高かった。最も高い光触媒活性は浴温度0℃、電解時間15分であった。また電解浴温度および電解時間条件の制御では防錆性の向上には寄与しなかった。

3) 陽極酸化後に3価クロム化成処理による層内亜鉛めっき界面の複合酸化物処理を行った結果、処理を行わなかった場合と比較して防錆性は大きく改善したが、光触媒活性の低下が認められた。

本研究の一部は(独)科学技術推進機構平成20年度シーズ発掘試験の委託を受けてとして実施したものである。

(参考文献)

- 1) 藤嶋 昭他；光触媒のしくみ, p134 (日本実業出版社, 2000)
- 2) 例えば M. Izaki, T. Omi, J. Electrochem. Soc., 144, 1949(1997)
- 3) 加藤民彦他；日本化学会誌, 784 (1989)
- 4) 山口靖英他；電気化学会講演大会講演要旨集, 121(1996)
- 5) 山口靖英他；電気化学秋季大会講演大会, 240(1996)
- 6) 山口靖英他；表面技術, 48, 364(1997)
- 7) Y. Yamaguchi et.al., J. Electroanal. Chem. 442, 1(1998)

- 8) S. Kusakari et. al., DENKI KAGAKU, 66, 595(1998)
- 9) H. Zhang et.al., Appl. Phys. A, 89,673(2007)
- 10) 光触媒製品技術協議会；光触媒性能評価試験法Ⅱa（2001年版）ガスバグ A 法
- 11) 抗菌製品技術協議会；抗菌加工製品の抗菌力評価試験法（1）試験法Ⅰ（1998年版）フィルム密着法
- 12) 光触媒製品技術協議会；光触媒性能評価試験法Ⅰ（2001年版）液相フィルム密着法
- 13) 山口靖英他：DENKI KAGAKU, 64, 373(1996)
- 14) 軽金属製品協会編：アルミニウム表面処理の理論と実務 p199（軽金属通信社,1977）