

電気亜鉛めっき時の色調の変化

北海道旭川東高等学校 化学部

2年 上田 華凜



1. 概要

電気亜鉛めっきを ZnO が添加されていない状態で行ったところ、陽極表面では黄色の光沢、陰極表面では亜鉛板と向き合っているかどうかによって色調の違いが現れた。黄色の光沢は XPS 分析の結果より ZnO の干渉色の可能性が高く、陰極の色調の差は透過電子顕微鏡での観察結果より何らかの影響で生じた凹凸によるものであると考えられる。

2. 目的

ZnO が添加されていない状態でめっきされた陽極になぜ黄色の光沢が現れた原因および陰極表面での色調の差の原因を調べる。

3. 実験方法・結果・考察

金属板は全て 1000 番のやすりで表と裏を 100 回水中研磨した。記述がない場合は全て陽極に実験用亜鉛板（ケニス製 純度 99.4 %）、陰極に実験用鉄板（ケニス製 純度 99.84 %）を用いた。

【実験 1】 ZnO の有無による違い

【方法】 1.0 mol/L NaOH aq と 1.0 mol/L ZnO が加えられた NaOH aq に両極とも 8.0 cm² ずつ水溶液に入れて、9 V 150 秒間めっきを行った。その後、0.10 mol/L KOH aq、0.10 mol/L HCl aq、約 11 mol/L 濃 HNO₃ aq で溶解するかを確認した。

【結果】 ZnO が添加されていない溶液では、陰極は鉛直方向に線が入るように黄色の光沢が現れ、KOH aq HCl aq ではわずかに溶け残り、それは HNO₃ aq に溶解した。ZnO が添加された溶液では、陰極は黒色物質が現れ、KOH aq、HCl aq を加えると全て溶解した。また、陽極は ZnO の有無に関わらず陰極と向き合っている面は白っぽく向き合っていない面は黒っぽかった。(Figure 1)

〈実験 1 の考察〉 KOH aq、HCl aq に溶ける物質があることから、亜鉛はめっきできていると考えられる。陰極表面上の黄色の光沢は、ZnO の干渉色または濃 HNO₃ aq にのみ溶ける物質があることから銅が現れた可能性があると考えた。陽極表面の色調は、何らかの影響で表面の凹凸に差が生じたのではないかと考えた。

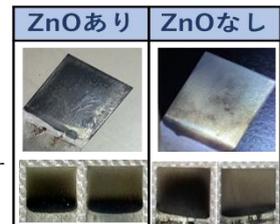


Figure 1 実験 1
陰極(上)と陽極(向かい合わない(右下)向かい合う(左下))の様子

【実験 2】 黄色の光沢の生成に関与している物質の特定

【方法】 陰極を実験用鉄板から実験用ニッケル板（ケニス製 純度 99 %）にまたは陽極を亜鉛板から炭素棒、実験用銅板（ケニス製 99.96 %）、高純度亜鉛板（ナリカ製 99.99 %）に変え、1.0 mol/L NaOH aq に両極とも 8.0 cm² ずつニッケル板は 9 V 150 秒間、炭素棒は 9 V 150 秒間、1000 秒間、銅板は

9 V 100 秒間（Ⅲ）、高純度亜鉛板は 9 V 150 秒間でそれぞれめっきを行った。そして、銅板を使用したもののみ濃 HNO₃ aq で溶解するかを調べた。

【結果】 純度に関わらず陽極に亜鉛が使用されている陽極をニッケル板変更時、陰極を高純度亜鉛板に変更時は相変わらず黄色の光沢が現れていた。また、陰極を銅板に変更時は赤褐色の光沢が現れ、濃 HNO₃ aq に溶解した。(Figure2)

〈実験 2 の考察〉 亜鉛板が使用されている場合でない黄色の光沢が見られないことから、亜鉛板中の成分



Figure 2 実験 2 陽極及び陰極変更時の陰極の様子

が黄色の光沢の生成には影響していると言える。また、銅のめっきができていることから、今回の方法で銅のめっきが行われている可能性ある。一方、高純度亜鉛板使用時に黄色の光沢が見られていることから ZnO の干渉色が見える可能性も高いと言える。

【実験 3】銅について

[方法] 陽極を亜鉛板から実験用銅板（ケニス製 99.96 %）に変え、1.0 mol/L NaOH aq に 1.0 mol/L ZnO を加えたものに両極とも 8.0 cm² ずつ入れて、9 V 100 秒間めっきを行った。その後、色調を確かめ、0.1 mol/L KOH aq、0.1 mol/L HCl aq、約 11 mol/L 濃 HNO₃ aq で溶解するかを確認した。

[結果] 黄色の光沢が現れた。また、KOH aq、HCl aq に溶解する物質がある一方で溶け残りが多く見られ、それは濃 HNO₃ aq に溶解した。(Figure3)

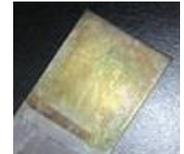


Figure 3 実験 3 陽極に銅板、溶液中に ZnO 添加時の陰極の様子

〈実験 3 の考察〉 KOH aq、HCl aq に溶解する物質があることから亜鉛のめっきはされており、また濃 HNO₃ aq に溶解する物質があることから銅のめっきもされていると言える。このことから、今回の方法で溶液中に銅と亜鉛がともに存在している時、亜鉛と銅は同時にめっきが行われると考えられる。

【実験 4】ZnO の干渉色が現れるのかについて

[方法 1] 熱水で 1.0 mol/L の NaOH aq に調整した溶液の温度を 30 °C から 50 °C まで 10 °C ずつ調整し、両極とも 8.0 cm² ずつ入れて、9 V 150 秒間めっきを行った。

[結果 1] 黄色以外の光沢は見られなかった。(Figure4)



Figure 4 実験 4-1 温度を 30°C~50°C に変更時の陰極の様子 30°C (左) 40°C (中央) 50°C (右)

[方法 2] 印加する電圧を 3 V から 7 V まで 2 V ずつ変化させて、1.0 mol/L の NaOH aq に両極とも 8.0 cm² ずつ入れて、150 秒間めっきを行った。

[結果 2] 黄色以外の光沢は見られなかった。(Figure5)



Figure 5 実験 4-2 電圧を 3V~9V に変更時の陰極の様子 3V (左) 5V (中央) 7V (右)

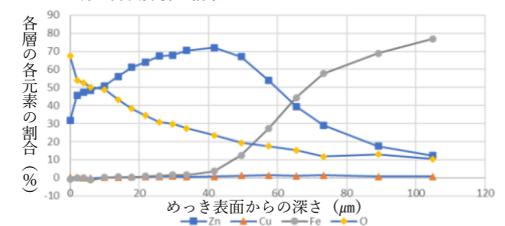
〈実験 4 の考察〉 温度は 50°C より高く、電圧は 9V より大きくすることで、黄色以外の色が見られる可能性はある³⁾ が、設備の都合上これより大きくする少なくとも 50°C 以下または 9 V 以下の時には黄色のみ見ることができないと言える。

【実験 5】XPS 装置を用いた分析

[方法] 北海道大学に依頼し、実験 1 と同様に ZnO が添加されていない状態でめっきしたものを XPS 装置で深さ方向分析をしていただいた。

[結果] 49.5 μm 以降は、銅が約 1 % 含まれる。その後、亜鉛の割合が低下し鉄の割合が増加する 89.1 μm までは 1 % を保っている。

Table 1 深さ方向分析の結果



〈実験 5 の考察〉 銅の割合が非常に低く、仮に ZnO の干渉色が見られなく透明の膜が生成できていたとしても、実験 3 のように黄色の光沢に見えるとは言い難いと考えられる。

【実験 6】亜鉛板の色調の変化

[方法] マグネチックスターラーを用いて攪拌した状態で 1.0 mol/L NaOH aq に両極とも 8.0 cm² ずつ入れて、9 V 150 秒、200 秒でめっきを行った。

[結果] 150 秒時は陰極と向き合っているかどうかに関わらず白っぽかったが、200 秒時のみと陰極と向き合っている面が白っぽく、陰極と向き合っていない面が黒っぽくなった (Figure6)。

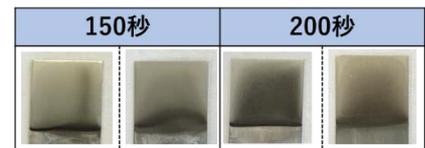


Figure 6 実験 6 攪拌時の陽極の様子 陰極と向き合わない (左) 陰極と向き合う (右)

〈実験 6 の考察〉 攪拌をしていない状態では 150 秒時点で亜鉛板の色調に差が生じていた (実験 1) が、攪拌をしている状態だと同じ現象が起こっているにも関わらず時間がかかっているということより、溶液が色調に影響しているのではないかと考えた。

【実験 7】亜鉛板と対流について

【方法 1】 1.0 mol/L NaOH aq に両極とも 8.0 cm²ずつ入れて、約 4 V (1.000 A) 450 秒間、約 7 V (3.000 A) 150 秒間めっきを行った。

【結果】気体の発生量が少なかった 4 V では陰極と向き合う面も向き合わない面のどちらも黒っぽくなったが、気体の発生量が多い 7 V では鉄板と向き合う面は白っぽく、向き合わない面は黒っぽくなった。(Figure7)

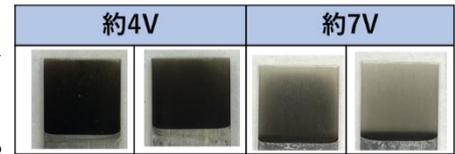


Figure 7 実験 7-1 電圧変更時の陽極の様子
陰極と向き合わない (左) 陰極と向き合う (右)

【方法 2】攪拌子を陽極の外側に置いて攪拌をし、鉄板と向き合わない面で対流が起こるようにして、1.0 mol/L NaOH aq に両極とも 8.0 cm²ずつ水溶液に入れて、9 V でめっきを行った。

【結果】実験 7-1 にて鉄板と向き合わない面が黒くなった 200 秒時点では明確な差は見られなかった。その後、さらに電圧を印加し続け、350 秒間めっきを行うと陰極と向き合う面が白っぽく、陰極と向き合わない面が黒っぽくなった。(Figure8)

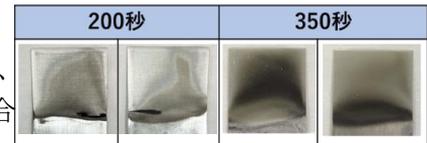


Figure 8 実験 7-2 攪拌時の陽極の様子
陰極と向き合わない (左) 陰極と向き合う (右)

〈実験 7 の考察〉ファラデーの法則を用いて、おおよその亜鉛板の溶出量を求めると、実験 7-1 では亜鉛板の溶出量はほぼ同じであるのにも関わらず、気体の発生が少ないと黒っぽくなったと言える。実験 7-2 より、鉄板と向き合わない面にも対流が生まれると色調の差が生じるのに時間がかかるようになり、鉄板と向き合う面との色調に大きな差が生まれにくいと言える。

【実験 8】透過電子顕微鏡を用いた解析

【方法】旭川医科大学にお願いして、1.0 mol/L NaOH aq に両極とも 8.0 cm²入れて 9 V 150 秒間めっきを行った後の亜鉛板を透過電子顕微鏡で観察し写真を撮り、その後 ImageJ で解析を行った。

【結果】陰極と向き合っている面は凹凸が少なく陰極と向き合っている面より穴の大きさが小さくなっていた。(Figure9, Table2)

〈実験 8 の考察〉陰極と向き合わない面は向き合う面より表面の凹凸が大きくなっており、陰極と向き合う面で生じている電気二重層など影響で陽極表面の凹凸に差が生まれ、色調が異なって見えるようになったと考えられる。

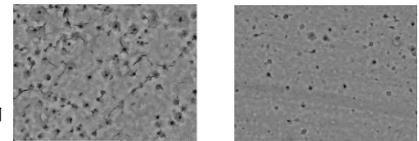


Figure 9 実験 8 透過電子顕微鏡での観察
陰極と向き合わない (左) 陰極と向き合う (右)

Table 2 陽極と向き合っているかどうかによる凹凸の差

	穴の大きさ	穴の面積
陰極と向き合わない面	1 4 7	0.87577551
陰極と向き合う面	1 1 7	0.29188889

4. まとめ

ZnO が添加されていない状態でめっきを行うと陰極に現れた黄色の光沢は ZnO の干渉色である可能性が高い。また、陽極表面の凹凸は溶液の影響で表面の色調の現れ方に時差が生じると考えられる。

5. 謝辞

本研究の一部は、文部科学省マテリアル先端リサーチ事業課題（課題番号 JPMXP1224HK0121）として北海道大学の支援を受けて実施されました。透過電子顕微鏡解析において、旭川医科大学の春見教授と甲賀准教授にご指導いただきました。深く感謝いたします。

6. 受賞にあたって

今回は日本化学会北海道支部研究奨励賞を頂き誠にありがとうございました。この受賞を励みに、本研究の改善点を見直し今後につなげていきたいと思っております。

7. 参考文献

- 1) 北浦一元 電気亜鉛めっきにおける電圧管理
- 2) 日建連/鉄骨専門部会 鉄骨工事 Q&A 溶解 Zn めっき めっき光沢
- 3) 黒田孝一 陽極酸化被膜の着色
- 4) R. W. Power and M. W. Breiter. J. Electrochem. Soc., 116, 719-729 (1969)