

金属粉末微粒子へのメッキ技術開発

山形県立山形中央高等学校 化学部

I はじめに

2014.7.28 産業技術総合研究所主催「材料フェスタ in 仙台」で発表した「高速亜鉛メッキと銅酸化皮膜の構造色について」について、八戸で塗装工場を営む中村氏より「黒い鉄粉に亜鉛メッキし、亜鉛や亜鉛華で白くできないか」と依頼を受けた。中村氏の工場では、塗料に磁性体を混合して塗ることで、古い学校などに多い木やコンクリートの壁をスチールの壁のように使えるよう施工しておられた。(図1)



図1

仕上げを良くするため、産業廃棄物の鉄粉にメッキしたいとの申し出に最初私達は、なんでこんな簡単なお依頼をと思ったが、金属粉にはメッキできないとお聞きし驚いた。後日、ボルトナット卸の方にお伺いした所、「小さな物へのメッキは、熟練工でも1mmが限度」と伺った。理由はメッキ対象が小さすぎて電極が付けられず、電気を流せないからだ。中村氏は本校化学部のメッキが、電気を流さないでもできること、また無電解メッキ触媒としてロジウムやパラジウムといった貴金属の触媒を使わなくてもできることに目をつけられ、依頼に来られた。

II 本校の亜鉛メッキ液について

15年前開発した亜鉛メッキ液は、炭酸カリウムに亜鉛を亜鉛酸錯体として溶かしたただけのものだが、短時間に堅牢なメッキを形成する。これはかつて「青少年のための科学の祭典」の実験で銅貨を金色にするため、子供の目の前で亜鉛末を水酸化ナトリウムで煮沸するという実験を見、昔から用いられてきた比較的安全な草木灰成分の炭酸カリウムで同等の実験ができるよう先輩と先生で開発したものだ。この亜鉛メッキ液は、無電解メッキ液としての働きもあり、液中では銅板表面を亜鉛が薄く覆うまで反応が続く。

本校のメッキ液は、反応温度が高くてもメッキムラや剥がれがない特徴をもつ。嫌気的な塩基性環境で行うため、少々の手油はケン化し石鹼に変え、表面のわずかな酸化物は還元するからと考えられる。また、高温環境は酸化還元反応を促すためか短時間でメッキ皮膜を完成する。科学工作教室では市販の銅板をそのまま使え、酸や蒸留水、アセトンによる洗浄が要らない。成分比較を表1に示す。

塩化亜鉛 g/L	90 ~ 60
塩化アンモニウム g/L	60 ~ 90
塩化カリウム g/L	60 ~ 90
光沢剤 mL/L	20 ~ 60

光沢剤：ゼラチンなど 浴温度：20~35℃
電気めっき加工技術全般に係わる技術テキスト (平成12年2月) P36 より抜粋

水酸化亜鉛 g/L	90 ~ 60
水酸化ナトリウム g/L	60 ~ 90
光沢剤	分量不明

光沢剤：イソキノリンジエチルなど
浴温度：15~35℃
http://www.k2.dion.ne.jp/~yohan/より抜粋

硫酸亜鉛 g/L	240
塩化アンモニウム g/L	15
硫酸アルミニウム g/L	30
酢酸ナトリウム	15
甘草エキス (光沢剤)	1

浴温度：20~30℃

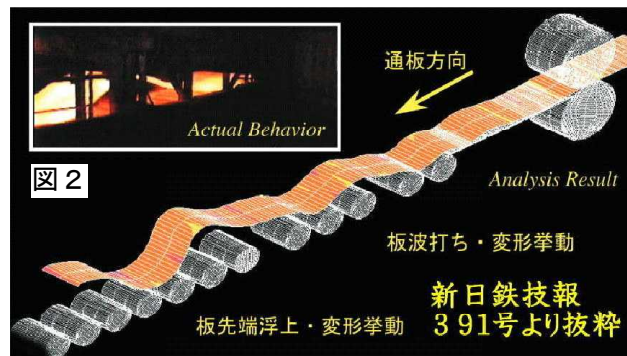
亜鉛華 (粒) g/L	任意
炭酸カリウム	3.0%

光沢剤：なし
浴温度：60~90℃

表1: http://www.k2.dion.ne.jp/~yohan/より抜粋

III 「黒い鉄粉」について

郵送されてきた「鉄粉」を受け取り驚いた。破碎しても断面に鉄が見あたらない。「産業廃棄物の鉄粉」であることを思いだし調べたところ、スケールであった。



スケールは溶鉱炉の冷間圧延プロセスで薄い鉄板を作るとき多量にできる。熔融鉄を酸で洗浄し、大きなローラーと水で冷ましながら平らな板にする。この時鉄板表面の酸化物が多量に飛び散る(図2)。これがスケールで身近ではホッカイロに使われる。成分はFeO(酸化鉄)、Fe₃O₄(四三酸化鉄)、Fe₂O₃(酸化第二鉄)の混合物に鉄鉱石由来のケイ素や硫黄などを微量成分とする。

主な問題点として、

- ① 酸化鉄を主体とした様々な混合物である。
- ② この混合物の電気抵抗が十分低いかと考えられた。

①については、どの程度の不純物が混入しているか問題であった。また、ほとんどが鉄酸化物と考えられ、亜鉛メッキ液で与えられるわずかな電子では、到底還元しきれないと考えられた。

②は本質的な問題で、電気が流れなければメッキはできない。調べて驚いた。小学校の教科書に絶縁体とあった。しかし純物質のFe₃O₄は抵抗 44×10^{-3} で、鉛筆などの黒鉛に匹敵するほど電気を通す。化学教育(1985)33巻260p「スチールウールの酸化反応」という記事で、小学校ではアルコールランプで熱するため、Fe₂O₃ 53%と、見た目には黒さびだが不導体であるFe₂O₃赤さびが多い。そのため電気を通さないことであった。スケールは赤熱した鉄板表面に高温で形成

されるため、導電性があるとわかり解決した。実際通電すると、電気が流れることが分かった。

IV 実験目標

- ① 350メッシュ 約44 μm の銅粉でメッキが起こるか観察する
- ② 80 μm のスケールでメッキが起こるか観察する

V 装置作成

本校はホットマ
グネチックスター
ラーがなく、その
作成から始まった。リサイクルショ
ップの焼き肉プレ



写真1



写真2

ートやポットウォーマー、
電気湯豆腐鍋からシー
ズヒーターやコントロー
ーなどの部品を取り試し
たが、特に防水性で不安
が残った(写真1)。

よって、

- ① 恒温水槽の外側に磁石の回転体を取り付けることとした。

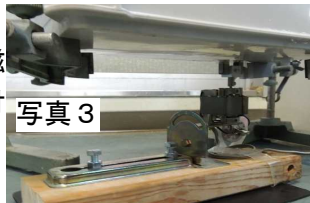


写真3

- ② 回転体はスターラーを分解し取り付けた(写真3)

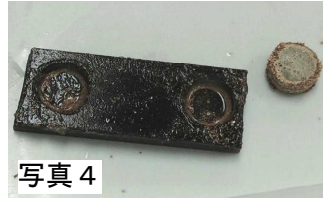


写真4



写真5

- ③ 攪拌子は従来のフェライトでは弱くほとんど動かなかったため、回転体・攪拌子共々ネオジウム磁石に換装した。ネオジウム磁石は犠牲メッキとしてニッケルメッキが表面を覆い腐食を防いでいる。しかし、亜鉛メッキ液はニッケルメッキごと腐食した(写真4右)。このためネオジウム磁石をアクリル板で覆ったが、破損した。最終的に回転軸も兼ねてプラスチックネジで締め付けている(写真5)。

VI 実験結果

- ① 銅粉への亜鉛メッキ

亜鉛メッキ液内で、
2時間80°Cに保ち、24
時間放冷した結果を
示す。左の未処理の
銅粉に対し、全体が白
くなり薄く亜鉛に覆わ

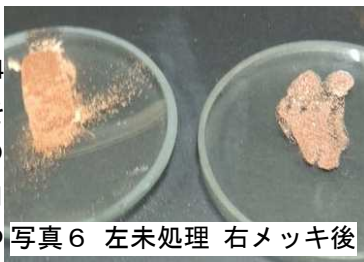


写真6 左未処理 右メッキ後

れていた(写真6)。

- ② スケールへのメッキ

予備実験として、釘を赤
熱して四三酸化鉄をつ
け、これを亜鉛瓶で通電し
た。四三酸化鉄は還元さ
れ、一部亜鉛に覆われて
いる。しかし、この状態に
なるまで、およそ10Vの電圧が発生するハンドジェネ
レーターで3分間の通電が必要であった。無電解メ
ッキではそのように多量の電子供給は望めない。

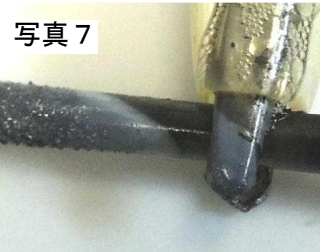


写真7

スケールを亜鉛メッキ液内で、2時間80°Cに保ち、2
4時間処理した結果を示す。

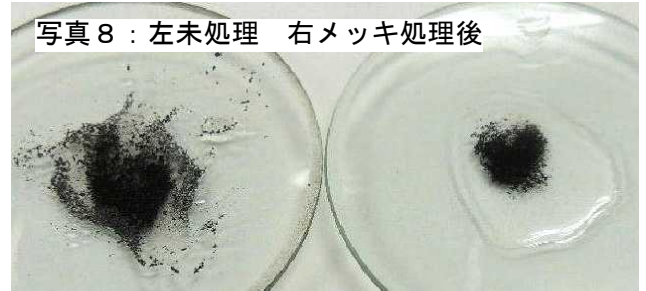


写真8: 左未処理 右メッキ処理後

見かけ上の変化はなかった。

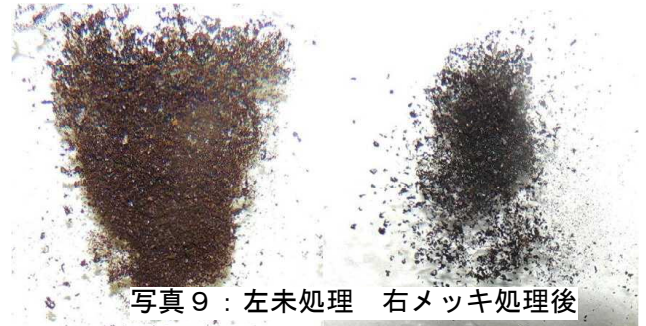


写真9: 左未処理 右メッキ処理後

しかし30分後、左の未処理スケールは水洗したこ
とで赤さびが発生していた。一方、処理後のスケール
に赤さびは発生せず、見た目の変化はほぼ無い。む
しろ白みがかって見えた。現在これが亜鉛皮膜による
犠牲メッキのような錆止めになったのかは不明だが、
まだ調べるべき課題ができた。

VII まとめ

- ① 炭酸カリウムで作成した亜鉛酸錯体液で、亜鉛
の無電解メッキは少なくとも銅粉で可能であった。
- ② スケールに対しては、色の変化はないが、表面に
おいては化学的に変化が起こったと考えられた。
残念ながら、初期の目標は達せられなかった。しか
し、工作技術は進展し、化学変化への具体的な経験
が得られた。最後に実験の貴重なヒントを戴いた八戸
の中村氏、メッキについて詳しくお教えいただいた海
和ネジの海和氏に御礼を述べたい。

参考文献:

「銅酸化皮膜の構造色について」山形中央高化学部
2013 2014、「高速可逆亜鉛鍍金」上山明新館高等
学校科学部 2004