

明 細 書

発明の名称： 亜鉛合金めっき方法

技術分野

[0001] 本発明は、亜鉛合金めっき方法に関する。詳細には、鋼部材などに防食性にすぐれたアルカリ性亜鉛合金めっきを施す際に、簡易な陽極分離設備により、めっき浴性能を維持しながら長期に使用できるめっき方法に関する。

背景技術

[0002] 亜鉛合金めっきは、亜鉛めっきに比べて優れた耐食性を有することから、自動車部品などに幅広く使用されている。亜鉛合金めっきの中でも、特にアルカリ性亜鉛ニッケル合金めっきは高い耐食性が要求される燃料部品や高温環境下に置かれるエンジン部品に使用されている。アルカリ性亜鉛ニッケル合金めっき浴は、Ni共析率に適したアミン系キレート剤を選定してニッケルを溶解させ、めっき被膜に亜鉛とニッケルを共析させるめっき浴である。しかし、アルカリ性亜鉛ニッケル合金めっきを実施する場合、通電時の陽極近傍でのアミン系キレート剤の酸化分解が問題となる。アミン系キレート剤の酸化分解は、陽極で発生する活性酸素によって起こる。ニッケルイオンや鉄イオンなどの鉄系金属イオンが共存する場合、これらが酸化触媒となりさらにアミン系キレート剤の酸化分解が促進される。よって、アルカリ性亜鉛ニッケル合金めっき液が陽極と接触するとアミン系キレート剤は急速に分解して、めっき性能が低下することになる。この分解物の蓄積により電流効率の低下、浴電圧の上昇、めっき膜厚の減少、めっき被膜中のニッケル含有率の低下、めっき可能な電流密度範囲の縮小、光沢の低下、CODの上昇など多くの問題が発生する。このため、めっき液を長期に使用することができず、めっき液を交換しなければならなかった。

[0003] これを改善するための方法として、これまでにいくつかの方法が知られている。例えば、特表2002-521572号公報にはアルカリ性亜鉛-ニッケル浴の陰極液と酸性の陽極液を、ペルフルオロポリマからなる陽イオン

交換膜で分離する方法が開示されている。しかしながら、陽極液に酸性液を用いる場合、陽極には白金めっきされたチタン等の高価な耐腐食性部材を使用しなければならない。また、隔膜が破損したときには、陽極側の酸性溶液と陰極側のアルカリ性溶液が混ざり合って急激な化学反応を起こす事故の可能性もある。一方、酸性液に代えて、陽極液にアルカリ性液を用いた場合、通電によって陽極液が陰極液に急激に移動し、陽極液の液面低下と陰極液の液面上昇が同時に発生することが、本発明者らのめっき試験によって明らかとなった。

特開2007-2274号公報には、前記問題点を解決する方法として、カチオン交換膜を用い、アルカリ性の陽極液にアルカリ成分を追加補給する方法が記載されている。しかしながら、この方法は追加の設備や液管理等が必要であり、操作が煩雑になる。

また、特表2008-539329号公報には、陰極と陽極の電極間をろ過膜によって分離した亜鉛合金めっき浴が開示されている。しかし、本発明者らが確認したところ、開示のろ過膜では陰極液と陽極液の移動を防止することはできず、陽極でのキレート剤の分解を防止することはできないことが判明した。また、陽極液にも亜鉛合金めっき液を使用するため、陽極液の分解が非常に促進される。したがって、陽極液の交換が必要になり、交換しない場合は分解物が陰極のめっき液中に移動する。このため液寿命を実質的には延ばすことにならないことが解った。

発明の概要

[0004] 本発明は、経済的で、簡易な陽極分離を達成し、液面管理が容易な設備により、亜鉛合金めっき浴性能を維持して長寿命化を達成することができるめっき方法を提供すること課題とする。

[0005] 本発明は、陰極と陽極を備えたアルカリ亜鉛合金電気めっき浴において、陰極を含む陰極領域と陽極を含む陽極領域とが通電可能な電解質ゲルを含むセパレータで互いに分離することにより、めっき液の移動、特に4級アンモニウム塩系光沢剤、アミン系キレート剤の移動を抑制又は防止することがで

きて、浴中のアミン系キレート剤、4級アンモニウム塩系光沢剤の酸化分解が抑制されるとの知見に基づいてなされたものである。また、陽極領域の電解液も陰極領域への移動もなく両領域の液面変動がないため、液面管理も問題ないことがわかった。すなわち、本発明は、陰極と陽極を備えたアルカリ亜鉛合金電気めっき浴において通電することを含む亜鉛合金電気めっき方法であって、陰極を含む陰極領域と陽極を含む陽極領域とが通電可能な電解質ゲルを含むセパレータで互いに分離されている、亜鉛合金電気めっき方法を提供する。

[0006] 本発明によると、経済的で、簡易な陽極分離を達成し、液面管理が容易な設備により、亜鉛合金めっき浴性能を維持して長寿命化を達成することができるめっき方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]実施例1及び2、並びに比較例1のめっき試験結果（めっき外観）を示す。

[図2]実施例1のめっき試験結果（めっき膜厚分布）を示す。

[図3]実施例2のめっき試験結果（めっき膜厚分布）を示す。

[図4]比較例1のめっき試験結果（めっき膜厚分布）を示す。

[図5]実施例1のめっき試験結果（Ni共析率分布）を示す。

[図6]実施例2のめっき試験結果（Ni共析率分布）を示す。

[図7]比較例1のめっき試験結果（Ni共析率分布）を示す。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明の方法は、陰極と陽極を備えたアルカリ亜鉛合金電気めっき浴において通電することを含む亜鉛合金電気めっき方法であって、陰極を含む陰極領域と陽極を含む陽極領域とが通電可能な電解質ゲルを含むセパレータで互いに分離されている。

亜鉛合金めっきとして亜鉛と組み合わせられる金属としては、例えばニッケル、鉄、コバルト、スズ、マンガンから選ばれる1種類以上の金属が挙げられる。具体的には、亜鉛ニッケル合金めっき、亜鉛鉄合金めっき、亜鉛コバ

ルト合金めっき、亜鉛マンガン合金めっき、亜鉛スズ合金めっき、亜鉛ニッケルコバルト合金めっきなどがあるが、これらの合金めっきに限定されるものではない。好ましくは、亜鉛合金めっきは亜鉛ニッケル合金めっきである。

セパレータは、好ましくは通電可能な電解質ゲルと、支持体とを含んでいる。セパレータは、より好ましくは通電可能な電解質ゲルの膜と、支持体とが積層した複合膜を含む。セパレータは、さらに好ましくは支持体と、通電可能な電解質ゲルの膜と、支持体とがこの順に積層した3層の複合膜を含む。

通電可能な電解質ゲルは、好ましくは電気伝導度 $140000 \mu S/cm$ 以上である、より好ましくは電気伝導度 $300000 \mu S/cm$ 以上である吸水性の合成高分子電解質ゲルである。また、通電可能な電解質ゲルは、好ましくは電解液として水酸化ナトリウム水溶液を、例えば体積膨張率が100%以上、好ましくは150~300%となるように吸収して膨潤した吸水性の合成高分子電解質ゲルである。吸水性の合成高分子としては、本発明に係る電解質ゲルの機能を損なわないものであれば特に限定されないが、例えばポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリカルボン酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルアセタール及びこれらの変性体、例えばナトリウム塩、カルボキシ基、スルホン基、カチオン官能基導入変性体などが挙げられる。好ましくは、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリカルボン酸、及びこれらの変性体である。また、これらの合成高分子は、例えばボロン酸エステル化合物等の架橋剤により架橋されて用いられてもよい。これらの合成高分子は単独で使用してもよく、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0009] 支持体としては、セパレータに含まれる電解質ゲルの機能を損なわないものであれば特に制限はないが、例えばイオン交換膜、ろ過膜などが挙げられる。

イオン交換膜としては、陰イオン交換膜、陽イオン交換膜などが挙げられ

る。

陰イオン交換膜としては、炭化水素系陰イオン交換膜が好ましく、特に炭化水素系4級アンモニウム塩基型陰イオン交換膜が好ましい。またその形態についても特に制限はなく、イオン交換樹脂自体の膜であっても、オレフィン系などの微多孔フィルムの空隙に陰イオン交換樹脂を充填させた膜、又は微多孔フィルムと陰イオン交換膜の積層膜であってもよい。

また、ろ過膜としては、好ましくは細孔径が0.1～10 μ m程度のセラミックス、PTFE、ポリスルホン、ポリプロピレンなどのUF膜、NF膜、RO膜などが挙げられる。

セパレータは、より好ましくは合成高分子電解質ゲルの膜と、イオン交換膜及び／又はろ過膜とが積層した複合膜を含む。セパレータは、さらに好ましくは陰イオン交換膜と、合成高分子電解質ゲルの膜と、陰イオン交換膜とがこの順に積層した3層の複合膜を含む。

陽極としては、好ましくは鉄、ステンレス、ニッケル、カーボンなどが挙げられるが、白金めっきチタン、パラジウムスズ合金のような耐腐食性金属であってもよい。

陰極は、亜鉛合金めっきが施される被めっき物である。被めっき物としては、鉄、ニッケル、銅などの各種金属、及びこれらの合金、あるいは亜鉛置換処理を施したアルミニウムなどの金属や合金の板状物、直方体、円柱、円筒、球状物など種々の形状のものが挙げられる。

[0010] 本発明において、陰極領域に含まれる陰極液はアルカリ性亜鉛合金めっき液である。

アルカリ性亜鉛合金めっき液は亜鉛イオンを含有する。亜鉛イオンの濃度は、2～20g/Lが好ましく、さらに好ましくは4～12g/Lである。亜鉛イオン源としては、 $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ 、 $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ 、 ZnO などが挙げられる。これらの亜鉛イオン源は、単独で使用してもよく、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、アルカリ性亜鉛合金めっき液は、ニッケルイオン、鉄イオン、コバ

ルトイオン、スズイオン、マンガンイオンから選ばれる1種類以上の金属イオンを含有する。前記金属イオンの総濃度は、0.4～4 g/Lが好ましく、さらに好ましくは1～3 g/Lである。金属イオン源としては、硫酸ニッケル、硫酸第一鉄、硫酸コバルト、硫酸第一錫、硫酸マンガンなどが挙げられる。これらの金属イオン源は、単独で使用してもよく、又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。アルカリ性亜鉛合金めっき液は、好ましくは前記金属イオンとしてニッケルイオンを含有するアルカリ性亜鉛ニッケル合金めっき液である。

また、アルカリ性亜鉛合金めっき液は、好ましくは苛性アルカリを含有する。苛性アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。苛性アルカリの濃度は、60～200 g/Lが好ましく、さらに好ましくは100～160 g/Lである。

また、アルカリ性亜鉛合金めっき液は、好ましくはアミン系キレート剤を含有する。アミン系キレート剤としては、例えばエチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン等のアルキレンアミン化合物、前記アルキレンアミンのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物；N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、2-ヒドロキシエチルアミノプロピルアミンなどのアミノアルコール；N-2-(1-ヒドロキシエチル)-N,N',N'-トリエチルエチレンジアミン、N,N'-ジ(2-ヒドロキシエチル)-N,N'-ジエチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)プロピレンジアミン、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミンなどのポリ(ヒドロキシアルキル)アルキレンジアミン；エチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミンなどから得られるポリ(アルキレンジアミン)、エチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、エタノールアミン、ジエタノールアミンなどから得られるポリ(アルキレンアミン)又はポリ(アミノアルコール)などが挙げられる。これらのアミン系キレート剤は、単独で用いてもよく、又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。アミン系キレート剤

の濃度は、5～200 g/Lが好ましく、さらに好ましくは30～100 g/Lである。

[0011] 本発明で用いられるアルカリ性亜鉛合金めっき液は、さらに光沢剤、平滑剤等の補助添加剤、及び消泡剤からなる群より選ばれる1つ以上を含んでもよい。本発明で用いられるアルカリ性亜鉛合金めっき液は、光沢剤を含むのが好ましい。

光沢剤としては、亜鉛系めっき浴において公知の光沢剤であれば特に制限はないが、例えば（１）ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー、アセチレングリコールEO付加体等の非イオン系界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩等のアニオン系界面活性剤；（２）ジアリルジメチルアンモニウムクロライドと二酸化硫黄の共重合体などのポリアリルアミン；エチレンジアミンとエピクロルヒドリンとの縮合重合体、ジメチルアミノプロピルアミンとエピクロルヒドリンとの縮合重合体、イミダゾールとエピクロルヒドリンとの縮合重合体、1-メチルイミダゾールや2-メチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体とエピクロルヒドリンとの縮合重合体、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等のトリアジン誘導体などを含む複素環状アミンとエピクロルヒドリンとの縮合重合体などのポリエポキシポリアミン；3-ジメチルアミノプロピル尿素とエピクロルヒドリンとの縮合重合体、ビス（N，N-ジメチルアミノプロピル）尿素とエピクロルヒドリンとの縮合重合体等のポリアミンポリ尿素樹脂、N，N-ジメチルアミノプロピルアミンとアルキレンジカルボン酸とエピクロルヒドリンとの縮合重合体等の水溶性ナイロン樹脂などのポリアミドポリアミン；ジエチレントリアミン、ジメチルアミノプロピルアミン等と2，2'-ジクロルジエチルエーテルとの縮合重合体、ジメチルアミノプロピルアミンと1，3-ジクロルプロパンとの縮合重合体、N，N，N'，N'-テトラメチル-1，3-ジアミノプロパンと1，4-ジクロルブタンとの縮合重合体、N，N，N'，N'-テトラメチル-1，3-ジアミノプロパンと1，3-ジクロルプロパン-2-オールとの

縮合重合体などのポリアルキレンポリアミン；などのポリアミン化合物類；
(3) ジメチルアミン等とジクロロエチルエーテルの縮重合体；(4) ベラトルアルデヒド、バニリン、アニスアルデヒドなどの芳香族アルデヒド類、安息香酸又はその塩；(5) 塩化セチルトリメチルアンモニウム、塩化3-カルバモイルベンジル、ピリジニウムなどの4級アンモニウム塩類などが挙げられる。中でも、4級アンモニウム塩類及び芳香族アルデヒド類が好ましい。これらの光沢剤は、単独で用いてもよく、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。光沢剤の濃度は、芳香族アルデヒド類、安息香酸又はその塩の場合、好ましくは1～500mg/L、さらに好ましくは5～100mg/Lであり、その他の場合は、好ましくは0.01～10g/L、さらに好ましくは0.02～5g/Lである。

[0012] また、本発明で用いられるアルカリ性亜鉛合金めっき液は、含窒素複素環4級アンモニウム塩である光沢剤を含有するのが好ましい。前記含窒素複素環4級アンモニウム塩光沢剤は、より好ましくはカルボキシ基及び／又はヒドロキシ基置換含窒素複素環4級アンモニウム塩である。前記含窒素複素環4級アンモニウム塩の含窒素複素環としては、例えばピリジン環、ピペリジン環、イミダゾール環、イミダゾリン環、ピロリジン環、ピラゾール環、キノリン環、モルホリン環等が挙げられ、好ましくはピリジン環であり、特に好ましくはニコチン酸又はその誘導体の4級アンモニウム塩である。前記4級アンモニウム塩化合物においてカルボキシ基及び／又はヒドロキシ基は、例えばカルボキシメチル基のように置換基を介して含窒素複素環に置換していてもよい。また、前記含窒素複素環は、カルボキシ基及び／又はヒドロキシ基以外に、例えばアルキル基等の置換基を有してもよい。また、光沢剤含有効果を阻害しない限り、複素環4級アンモニウムカチオンを形成するN置換基は、特に限定はなく、例えば置換、非置換のアルキル基、アリール基、アルコキシ基などが挙げられる。また、塩を形成する対アニオンとしては、例えばハロゲンアニオン、オキシアニオン、ボレートアニオン、スルフォネートアニオン、フォスフェートアニオン、イミドアニオンなどを含む化合物

が挙げられ、好ましくはハロゲンアニオンである。このような4級アンモニウム塩は、分子内に4級アンモニウムカチオンとオキシアニオンを共に含んでいるので、陰イオンとしての挙動も示すので好ましい。含窒素複素環4級アンモニウム塩化合物の具体例としては、例えば、N-ベンジル-3-カルボキシピリジニウムクロリド、N-フェネチル-4-カルボキシピリジニウムクロリド、N-ブチル-3-カルボキシピリジニウムブロミド、N-クロロメチル-3-カルボキシピリジニウムブロミド、N-ヘキシル-6-ヒドロキシ-3-カルボキシピリジニウムクロリド、N-ヘキシル-6-3-ヒドロキシプロピル-3-カルボキシピリジニウムクロリド、N-2-ヒドロキシエチル-6-メトキシ-3-カルボキシピリジニウムクロリド、N-メトキシ-6-メチル-3-カルボキシピリジニウムクロリド、N-プロピル-2-メチル-6-フェニル-3-カルボキシピリジニウムクロリド、N-プロピル-2-メチル-6-フェニル-3-カルボキピリジニウムクロリド、N-ベンジル-3-カルボキメチルピリジニウムクロリド、1-ブチル-3-メチル-4-カルボキシイミダゾリウムブロミド、1-ブチル-3-メチル-4-カルボキシメチルイミダゾリウムブロミド、1-ブチル-2-ヒドロキシメチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド、1-ブチル-1-メチル-3-メチルカルボキシピロリジニウムクロライド、1-ブチル-1-メチル-4-メチルカルボキシピペリジニウムクロライドなどが挙げられる。これらの含窒素複素環4級アンモニウム塩は、単独で用いてもよく、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。含窒素複素環4級アンモニウム塩の濃度は、好ましくは0.01~10 g/L、さらに好ましくは0.02~5 g/Lである。

[0013] 補助添加剤としては、例えば有機酸類、ケイ酸塩、メルカプト化合物などが挙げられる。これらの補助添加剤は、単独で用いてもよく、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。補助添加剤の濃度は、好ましくは0.01~50 g/Lである。

消泡剤としては、例えば界面活性剤などが挙げられる。これらの消泡剤は

、単独で用いてもよく、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。消泡剤の濃度は、好ましくは0.01～5 g/Lである。

[0014] 本発明において、陽極領域に含まれる陽極液はアルカリ性水溶液である。

アルカリ性水溶液としては、例えば苛性アルカリ、無機酸のナトリウム塩、カリウム塩、及びアンモニウム塩、並びに水酸化テトラアルキル4級アンモニウムからなる群より選ばれる1つ以上を含む水溶液が挙げられる。苛性アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。無機酸としては、硫酸などが挙げられる。水酸化テトラアルキル（好ましくは炭素数1～4のアルキル）4級アンモニウムとしては、例えば水酸化テトラメチル4級アンモニウムなどが挙げられる。アルカリ性水溶液が苛性アルカリを含む水溶液の場合、苛性アルカリの濃度は、0.5～8 mol/Lであるのが好ましく、さらに好ましくは2.5～6.5 mol/Lである。アルカリ性水溶液が、無機酸のナトリウム塩、カリウム塩、又はアンモニウムを含む水溶液の場合、無機酸塩の濃度は、0.1～1 mol/Lであるのが好ましく、さらに好ましくは0.2～0.5 mol/Lである。アルカリ性水溶液が水酸化テトラアルキル4級アンモニウムを含む水溶液の場合、水酸化テトラアルキル4級アンモニウムの濃度は、0.5～6 mol/Lであるのが好ましく、さらに好ましくは1.5～3.5 mol/Lである。アルカリ性水溶液は、好ましくは苛性アルカリを含む水溶液であり、より好ましくは水酸化ナトリウムを含む水溶液である。

[0015] 亜鉛合金めっきを施す際の温度は、好ましくは15℃～40℃であり、さらに好ましくは25～35℃である。亜鉛合金めっきを施す際の陰極電流密度は、好ましくは0.1～20 A/dm²であり、さらに好ましくは0.2～10 A/dm²である。

また、本発明の亜鉛合金電気めっき方法は、好ましくはアルカリ性水溶液にアルカリ成分を添加してアルカリ濃度を制御することを含む。

次に、実施例及び比較例により本発明を説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

実施例

[0016] (実施例 1)

陰極と陽極を、ポリビニルアルコールに 130 g/L 水酸化ナトリウム水溶液を吸収させ膨潤させた（体積膨張率 200% ）導電率が約 $380000\text{ }\mu\text{S/cm}$ の通電可能な電解質ゲルを充填した細孔径 $3\text{ }\mu\text{m}$ のポリオレフィンフィルムで分離し、下記に示すアルカリ性亜鉛ニッケル合金めっき液を陰極室の陰極液として使用し（ 500 mL ）、 130 g/L （ 3.3 mol/L ）の苛性ソーダ水溶液を陽極室の陽極液として使用して（ 50 mL ）、 400 Ah/L 通電により亜鉛ニッケル合金めっきを得た。陰極電流密度は 4 A/dm^2 であり、陽極電流密度は 16 A/dm^2 であり、めっき浴温は 25°C である。めっき液は、冷却して 25°C を維持した。陰極には鉄板を使用し、陽極にはニッケル板を使用した。尚、通電中 16 Ah/L 毎に陰極の鉄板を交換した。陰極液の亜鉛イオン濃度は、金属亜鉛を浸漬溶解させることにより一定に維持した。ニッケルイオン濃度は、 $25\text{ wt}\%$ の硫酸ニッケル 6 水和物と $10\text{ wt}\%$ の I Z-250YB を含有する水溶液を補給して一定に維持した。陰極液及び陽極液の苛性ソーダ濃度は、定期的に分析し濃度が一定になるように補給した。光沢剤は、ポリアミン系の I Z-250YR1 （ディップソール製）及び含窒素複素環 4 級アンモニウム塩系の I Z-250YR2 （ディップソール製）を其々補給率 15 mL/kAh 及び 15 mL/kAh で補給してめっきした。アミン系キレート剤 I Z-250YB は、 I Z-250YB の補給率 80 mL/kAh で補給してめっきした。 200 Ah/L 通電毎に陰極液中のアミン系キレート剤濃度及び含窒素複素環 4 級アンモニウム塩系光沢剤濃度を分析した。また、 20 cm の鉄板を陰極とするロングセルを用いて、ハルセル試験に準ずるめっき試験を行い、めっき外観、膜厚分布、及び Ni 共析率分布を測定した。なお、めっき試験条件は、 4 A-20分 、 25°C である。

めっき液組成：

Zn イオン濃度 8 g/L （ Zn イオン源は $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ ）

Niイオン濃度 1.6 g/L (Niイオン源はNiSO₄ · 6H₂O)

苛性ソーダ濃度 130 g/L

アミン系キレート剤 (アルキレンアミンのアルキレンオキサイド付加物)

I Z-250YB (ディップソール製) 60 g/L

光沢剤 I Z-250YR1 (ディップソール社製) 0.6 mL/L (ポリアミン 0.1 g/L)

光沢剤 I Z-250YR2 (ディップソール社製) 0.5 mL/L (ニコチン酸の4級アンモニウム塩 0.2 g/L)

[0017] (実施例2)

陰極と陽極を、ポリビニルアルコールに130 g/L水酸化ナトリウム水溶液を吸収させ膨潤させた(体積膨張率200%)導電率が約380000 μS/cmの通電可能な電解質ゲルを充填した陰イオン交換膜セレミオン(旭硝子製、炭化水素系4級アンモニウム塩基型陰イオン交換膜)で分離し、下記に示すアルカリ性亜鉛ニッケル合金めっき液を陰極室の陰極液として使用し(500 mL)、130 g/Lの苛性ソーダ水溶液を陽極室の陽極液として使用して(50 mL)、400 Ah/L通電により亜鉛ニッケル合金めっきを得た。陰極電流密度は4 A/dm²であり、陽極電流密度は16 A/dm²であり、めっき浴温は25℃である。めっき液は、冷却して25℃を維持した。陰極には鉄板を使用し、陽極にはニッケル板を使用した。尚、通電中16 Ah/L毎に陰極の鉄板を交換した。陰極液の亜鉛イオン濃度は、金属亜鉛を浸漬溶解させることにより一定に維持した。ニッケルイオン濃度は、25 wt %の硫酸ニッケル6水和物と10 wt %のI Z-250YBを含有する水溶液を補給して一定に維持した。陰極液及び陽極液の苛性ソーダ濃度は、定期的に分析し濃度が一定になるように補給した。光沢剤は、ポリアミン系のI Z-250YR1 (ディップソール製) 及び含窒素複素環4級アンモニウム塩系のI Z-250YR2 (ディップソール製) を其々補給率15 mL/kAh及び15 mL/kAhで補給してめっきした。アミン系キレート剤I Z-250YBは、I Z-250YBの補給率80 mL/kAhで補

給してめっきした。200Ah/L通電毎に陰極液中のアミン系キレート剤濃度及び含窒素複素環4級アンモニウム塩系光沢剤濃度を分析した。また、20cmの鉄板を陰極とするロングセルを用いて、ハルセル試験に準ずるめっき試験を行い、めっき外観、膜厚分布、及びNi共析率分布を測定した。なお、めっき試験条件は、4A-20分、25℃である。

めっき液組成：

Znイオン濃度 8g/L (Znイオン源は $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$)

Niイオン濃度 1.6g/L (Niイオン源は $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

苛性ソーダ濃度 130g/L

アミン系キレート剤 I Z-250YB (ディップソール製) 60g/L

光沢剤 I Z-250YR1 (ディップソール社製) 0.6mL/L

光沢剤 I Z-250YR2 (ディップソール社製) 0.5mL/L

[0018] (比較例1)

陰極と陽極を分離しないで、下記に示すアルカリ性亜鉛ニッケル合金めっき液を使用して(500mL)、400Ah/L通電により亜鉛ニッケル合金めっきを得た。陰極電流密度は4A/dm²であり、陽極電流密度は16A/dm²であり、めっき浴温は25℃である。めっき液は、冷却して25℃を維持した。陰極には鉄板を使用し、陽極にはニッケル板を使用した。尚、通電中16Ah/L毎に陰極の鉄板を交換した。亜鉛イオン濃度は、金属亜鉛を浸漬溶解させることにより一定に維持した。ニッケルイオン濃度は、25wt%の硫酸ニッケル6水和物と10wt%のI Z-250YBを含有する水溶液を補給して一定に維持した。苛性ソーダ濃度は、定期的に分析し濃度が一定になるように補給した。光沢剤は、ポリアミン系のI Z-250YR1 (ディップソール製) 及び含窒素複素環4級アンモニウム塩系のI Z-250YR2 (ディップソール製) を其々補給率15mL/kAh及び15mL/kAhで補給してめっきした。アミン系キレート剤I Z-250YBは、I Z-250YBの補給率80mL/kAhで補給してめっきした。200Ah/L通電毎にアミン系キレート剤濃度及び含窒素複素環4級アンモ

ウム塩系光沢剤濃度を分析した。また、20cmの鉄板を陰極とするロングセルを用いて、ハルセル試験に準ずるめっき試験を行い、めっき外観、膜厚分布、及びNi共析率分布を測定した。なお、めっき試験条件は、4A-20分、25℃である。

めっき液組成：

Znイオン濃度 8g/L (Znイオン源は $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$)

Niイオン濃度 1.6g/L (Niイオン源は $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

苛性ソーダ濃度 130g/L

アミン系キレート剤 IZ-250YB (ディップソール製) 60g/L

光沢剤 IZ-250YR1 (ディップソール社製) 0.6mL/L

光沢剤 IZ-250YR2 (ディップソール社製) 0.5mL/L

[0019] 表1 アミン系キレート剤濃度と含窒素複素環4級アンモニウム塩系光沢剤濃度推移

[表1]

通電量(Ah/L)	実施例 1		実施例 2		比較例 1	
	IZ-250YB (g/L)	IZ-250YR2 (mL/L)	IZ-250YB (g/L)	IZ-250YR2 (mL/L)	IZ-250YB (g/L)	IZ-250YR2 (mL/L)
0	60	0.6	60	0.6	60	0.6
200	59	0.6	61	0.6	51	0.4
400	56	0.6	57	0.6	32	0.1
400 (IZ-250YB濃度を 60g/Lに補正)	-	-	-	-	60	0.1

[0020] 実施例1及び2は、比較例1に比べ以下の効果が認められる。

- (1) アミン系キレート剤の分解が抑制されている。
- (2) めっき外観の低下が抑制される。
- (3) 含窒素複素環4級アンモニウム塩系光沢剤の分解が抑制される。
- (4) 低電流部のNi共析率の低下が抑制される。

本発明により、含窒素複素環4級アンモニウム塩系光沢剤含有のアルカリ性亜鉛合金めっき液、特にアルカリ性亜鉛ニッケル合金めっき液の長寿命化が可能となった。また、アルカリ性亜鉛合金めっき液、特にアルカリ性亜鉛

ニッケル合金めっき液の長寿命化により、めっき品質の安定化、めっき時間の短縮化、排水処理の負担軽減化が可能となった。

請求の範囲

- [請求項1] 陰極と陽極を備えたアルカリ亜鉛合金電気めっき浴において通電することを含む亜鉛合金電気めっき方法であって、陰極を含む陰極領域と陽極を含む陽極領域とが通電可能な電解質ゲルを含むセパレータで互いに分離されている、亜鉛合金電気めっき方法。
- [請求項2] セパレータが、通電可能な電解質ゲルと、支持体とを含んでいる、請求項1記載の亜鉛合金電気めっき方法。
- [請求項3] 支持体がイオン交換膜及び／又はろ過膜である、請求項2記載の亜鉛合金電気めっき方法。
- [請求項4] 通電可能な電解質ゲルが、電気伝導度 $140000\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上である吸水性の合成高分子電解質ゲルである、請求項1～3のいずれか1項記載の亜鉛合金電気めっき方法。
- [請求項5] 通電可能な電解質ゲルが、電解液として水酸化ナトリウム水溶液を吸収して膨潤した吸水性の合成高分子電解質ゲルである、請求項1～4のいずれか1項記載の亜鉛合金電気めっき方法。
- [請求項6] 吸水性の合成高分子が、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリカルボン酸、及びこれらの変性体からなる群より選ばれる1つ以上を含む、請求項4又は5記載の亜鉛合金電気めっき方法。
- [請求項7] セパレータが、合成高分子電解質ゲルの膜と、イオン交換膜及び／又はろ過膜とが積層した複合膜を含む、請求項4～6のいずれか1項記載の亜鉛合金電気めっき方法。
- [請求項8] セパレータが、陰イオン交換膜と、合成高分子電解質ゲルの膜と、陰イオン交換膜とがこの順に積層した3層の複合膜を含む、請求項4～6のいずれか1項記載の亜鉛合金電気めっき方法。
- [請求項9] 陽極領域に含まれる陽極液がアルカリ性水溶液であり、アルカリ性水溶液が、水酸化ナトリウム、無機酸のナトリウム塩、カリウム塩、及びアンモニウム塩、並びに水酸化テトラアルキル4級アンモニウムからなる群より選ばれる1つ以上を含む水溶液である、請求項1～8

のいずれか1項記載の亜鉛合金電気めっき方法。

- [請求項10] アルカリ性水溶液が水酸化ナトリウム水溶液であり、その濃度が0.5～8 mol/Lの範囲である、請求項9記載の亜鉛合金電気めっき方法。
- [請求項11] アルカリ性水溶液にアルカリ成分を添加してアルカリ濃度を制御することを含む請求項9又は10記載の亜鉛合金電気めっき方法。
- [請求項12] 陰極領域に含まれる陰極液がアルカリ性亜鉛合金めっき液である、請求項1～11のいずれか1項記載の亜鉛合金電気めっき方法。
- [請求項13] アルカリ性亜鉛合金めっき液がアルカリ性亜鉛ニッケル合金めっき液である、請求項12記載の亜鉛合金電気めっき方法。
- [請求項14] アルカリ性亜鉛ニッケル合金めっき液が、亜鉛イオン、ニッケルイオン、苛性アルカリ、アミン系キレート剤、及び含窒素複素環4級アンモニウム塩系光沢剤を含有する、請求項13記載の亜鉛合金電気めっき方法。
- [請求項15] 含窒素複素環4級アンモニウム塩系光沢剤がニコチン酸又はその誘導体の4級アンモニウム塩を含む、請求項14記載の亜鉛合金電気めっき方法。
- [請求項16] アルカリ性亜鉛ニッケル合金めっき液が、さらに4級アンモニウム塩及び芳香族アルデヒドからなる群より選ばれる1つ以上を含む光沢剤；有機酸、ケイ酸塩、及びメルカプト化合物からなる群より選ばれる1つ以上を含む補助添加剤；並びに界面活性剤を含む消泡剤からなる群より選ばれる1つ以上を含む、請求項13～15のいずれか1項記載の亜鉛合金電気めっき方法。
- [請求項17] 陽極が、鉄、ステンレス、ニッケル、及びカーボンからなる群より選ばれる、請求項1～16のいずれか1項記載の亜鉛合金電気めっき方法。