

電析亜鉛-鉄合金の表面性状

論文

安谷屋武志*・原 富啓*・福島 久哲*²・東敬*²

Surface Appearance of Electrodeposited Zn-Fe Alloys

Takeshi ADANIYA, Tomihiro HARA, Hisaaki FUKUSHIMA, and Kei HIGASHI

Synopsis :

Zn-Fe alloys were electrodeposited on a rotating cylindrical copper electrode from the sulfate bath, and the surface appearance of the alloys were observed. The alloys electrodeposited under certain plating conditions demonstrated a characteristic striated patterns which followed the direction of flow of the solutions. The reason of appearance of this striation was considered on the basis of the anomalous electrodeposition mechanism of Zn-Fe alloys proposed so far by the authors. In addition, several attempts were made in order to diminish the striated pattern.

1. 緒 言

電気 Zn めつきは鉄鋼の防食用として広く用いられているが、近年ますます厳しさを加える資源・エネルギー危機を背景に使用環境の劣悪化もあいまって自動車用鋼板を中心に皮覆 Zn 層の合金化^{1)~3)}、多層化⁴⁾、複合化⁵⁾による皮膜特性の改良が検討されている⁶⁾。この中で、Zn-Fe 合金めつき皮膜は耐食性、溶接性、塗装性、加工性など自動車用鋼板として具備すべき諸特性を満足できるものとして注目されている⁷⁾。従来、本合金系のめつきには主として硫酸塩浴が使用されているが、連続ストリップめつきを行つた場合、ある電解条件においてストリップの流れの方向に表面条痕が発生し、このことが本合金系電気めつき鋼板の工業的生産に対し大きな障害となつている。

一方、Zn-Fe 合金電析は BRENNER の分類⁸⁾によると、異常型共析 (Anomalous Codeposition) に属し、電気化学的に卑な Zn が貴な Fe に比べ優先析出するという特異性を示す。この異常性は Zn-Fe 系に限らず、Zn-鉄族金属系において一般的に出現するが、著者らはその原因について従来より種々検討を加え、電解時における陰極層 pH の上昇およびそれに伴う Zn 水酸化物析出を考慮した異常型合金電析機構を提案している⁹⁾¹⁰⁾。本報告は上記表面条痕発生原因をこの合金電析機構に基づいて推定し、更にその推定に従つて条痕発生防止の対策について検討した結果をまとめたものである。

2. 実験方法

実験で採用した基本浴組成、電解条件を次に示す。電解浴は $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.9 mol/l (259 g/l), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.9 mol/l (259 g/l), Na_2SO_4 0.21 mol/l (30 g/l), $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.09 mol/l (12 g/l) の組成で、市販特級試薬をイオン交換水を蒸留した純水に溶解させ、硫酸で pH 3.0 に調整して作成した。なお浴調製、電解時ともに浴中の Fe^{2+} の酸化を防ぐため N_2 ガスを吹き込んだ。陰極は直径 2 cm の Cu 円柱 (電着面 18.85 cm^2) で、電極回転装置により種々の回転数で回転させ、連続ストリップめつきの状況を模擬的に再現した。陽極は電流分布が均一になるように円筒状 Zn 板 (直径 13 cm, 高さ 6 cm) を用い、浴温 40°C, 電流密度 50 A/ dm^2 で定電流電解を行つた。通電量は 10 C/ cm^2 で、これは電流効率 100% で Zn 電析が起こるとすると約 40 g/ m^2 の電着量に相当する。

得られた電着物は表面観察のため写真撮影後、希塩酸で分解し、Fe および Zn を原子吸光法により定量して電析合金組成を決定した。

次に、めつき表面条痕抑制対策として、超音波照射、パルス電解、界面活性剤および添加剤の添加、浴 pH の低下といった電解条件の変更をそれぞれ単独に、または 2 つを組み合わせるで実行した。

3. 結果および考察

3.1 めつき表面条痕発生条件

本系におけるめつき表面条痕は常に発生するわけではなく、浴に流れがある状態で流れの方向に発生しやすいことが経験的に知られている。そこでまず条痕が発生す

昭和 57 年 8 月 13 日受付 (Received Aug. 13, 1982)

* 日本鋼管(株)技術研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K.K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

*² 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

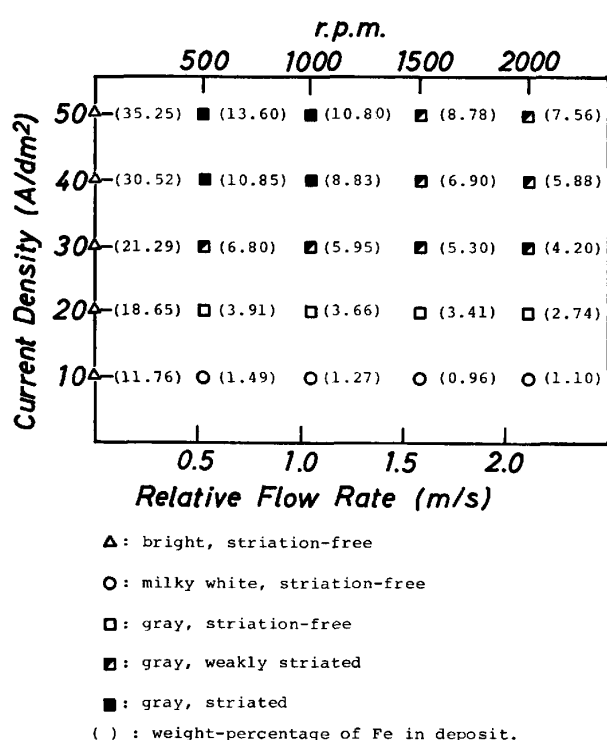


Fig. 1. Effects of relative flow rate and current density on the surface appearance of the electro-deposited Zn-Fe alloys.

る条件を調べた。陰極の回転速度すなわち陰極面に対する浴の相対流速および電流密度を種々変化させて、めつき表面観察を行った結果を電析合金組成と併せて Fig. 1 に示す。なお合金電析の電流効率はいずれも 90~95% 程度であつた。またこの際、現在実施されている工業的 Zn めつきの電解条件⁷⁾を考慮して電流密度は 10~50 A/dm²、陰極回転速度 0~2000 rpm (相対流速 0~2.1 m/s) とした。

Fig. 1 より以下のことがわかつた。

(1) 静止浴では条痕はほとんど発生しない。Photo. 1(a) は電極を回転させると条痕が発生する電解条件において、回転を止めてめつきした表面であるが、条痕発生は認められない。

(2) 陰極表面を電解液が連続的に移動する場合、つまり流れがある場合は、電流密度が大きい程条痕は発生しやすい。また、高電流密度領域においては相対流速が大になる程条痕は濃くなるが、更に相対流速を増大させるとうすくなる傾向がある。

(3) 流れがある状況では Table 1 に示すように電析合金組成と条痕発生には相関がみられ、合金の Fe 含有率の増大により条痕が発生しやすくなっている。ただし、(1) で述べたように、静止浴では流れがある場合に条痕発生が起こる合金組成でも条痕は発生しない。

Table 1. Relationship between the alloy composition and the surface appearance of the alloy electrodeposited in the presence of flow.

Weight-percentage of Fe in deposit	Surface appearance
~ 2	milky white, striation-free
2 ~ 4	gray, striation-free
4 ~ 9	gray, weakly striated
9 ~	gray, striated

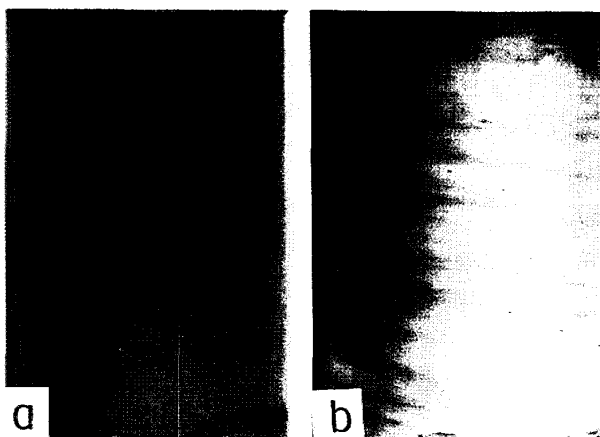
Photo. 1 (b) に相対流速 1.05 m/s, 50 A/dm² で電着させた場合の表面状態を示す。かなり濃い条痕が発生しており、以後条痕の程度を表わす場合はこれを基準として用いることにする。

3.2 めつき表面条痕発生機構の推定

一般に硫酸塩浴からの Zn-鉄族金属合金の電析挙動は電流密度の増加に対し貴な鉄族金属が優先析出する正常型から卑な Zn が優先析出する異常型へ移行し、更に電流密度を増加させると異常性が弱くなるという特徴ある変化を示す。著者らが提案している機構⁹⁾¹⁰⁾によるとこれは以下のように説明される。

低電流密度領域のように水素発生速度が遅く、陰極界面 pH が Zn 水酸化物生成の臨界値に達しない場合、合金電析には各金属の貴度が直接反映され、電気化学的に貴な鉄族金属が優先析出する正常型共析となる。この状態より電流密度を増大させると、水素発生速度が大となり、陰極界面 pH が Zn 水酸化物生成の臨界値に達すると陰極上に Zn 水酸化物皮膜が形成され、Zn はこれより電析する。しかし、Zn 水酸化物生成による緩衝作用により陰極層 pH は鉄族金属の水酸化物が生成する臨界値までは到達しないので、鉄族金属はイオン状態で存在し、Zn 水酸化物皮膜を通過して陰極上で放電することになる。従つて、鉄族金属の有する電気化学的優位性が Zn 水酸化物皮膜抵抗により相殺、逆転され、卑な Zn が優先析出する異常型共析となる。従つて、電流密度を十分小さい値から徐々に増大させていくとある電流密度 (転移電流密度) で合金電析は正常型から急激に異常型へ移行する。異常型共析が起こっている場合の合金の鉄族金属含有率は Zn 水酸化物皮膜の厚さに依存するが、この皮膜厚さは加水分解により皮膜が化学的に生成する速度と Zn 電析により電気化学的に消費される速度の兼ね合いで決まると考えられる。そこで、更に電流密度を増大させていった場合、電流密度は Zn 電析速度と直接対応しているため、皮膜生成速度より消費速度が大となり、皮膜厚さが減少すなわち異常性が減少する。

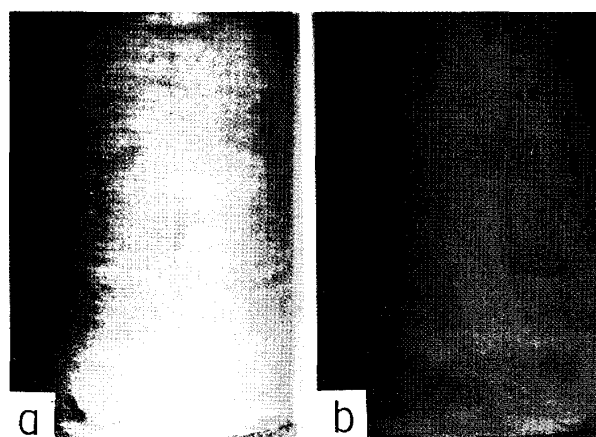
Fig. 1 に示した電析合金の Fe 含有率はいずれも浴の Fe 濃度比 ($[Fe/(Fe+Zn)] \times 100$) 46% より低く、



(Fe 35.25 %)

(Fe 10.8 %)

Photo. 1. Surface appearance of the alloy electrodeposited in the absence(a) or presence(b) of flow (1.05 m/s) at current density of 50 A/dm².



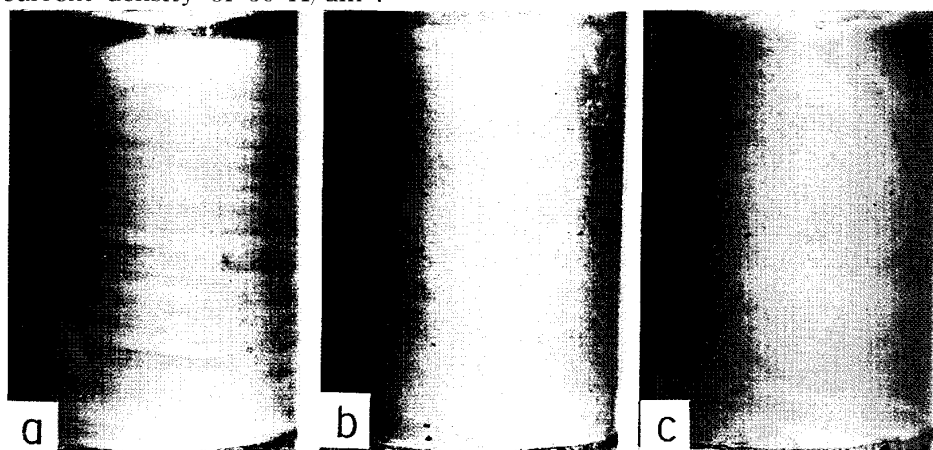
50 A/dm²

30 A/dm²

(Fe 4.6 %)

(Fe 2.5 %)

Photo. 2. Effect of the supersonic radiation on the appearance of the alloys.

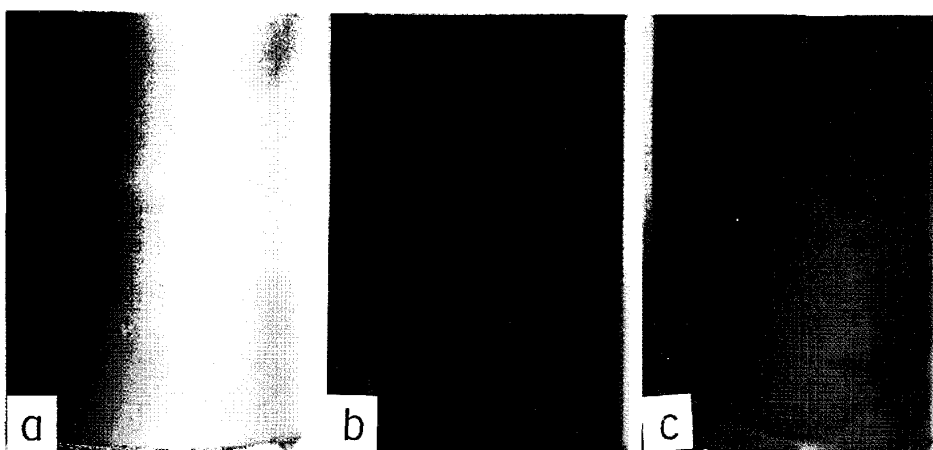


duty 80 %
(Fe 4.5 %)

duty 50 %
(Fe 2.9 %)

duty 10 %
(Fe 1.2 %)

Photo. 3. Effect of the duty factor of the pulsed current on the appearance of the alloys.



(Fe 7.5 %)

supersonic
(Fe 5.4 %)

pulse
(Fe 3.1 %)

Photo. 5. Effect of supersonic radiation or of pulse-plating on the surface appearance of the alloys obtained from the bath containing 5 g/l of dextrin.

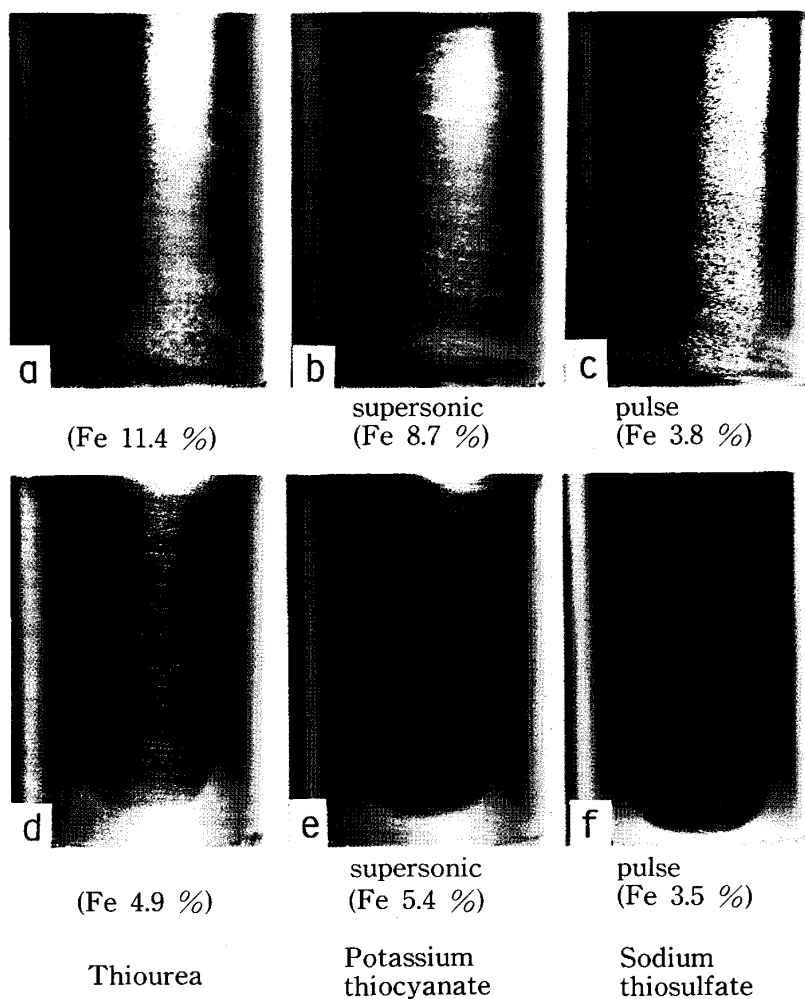


Photo. 4.
Effect of supersonic radiation or of pulse-plating on the surface appearance of the alloys obtained from the bath containing 2 ml of polyethlen glycol stearylamine [(a)–(c)] or 0.5 g/l of dodecyltrimethylammonium chloride [(d)–(f)].

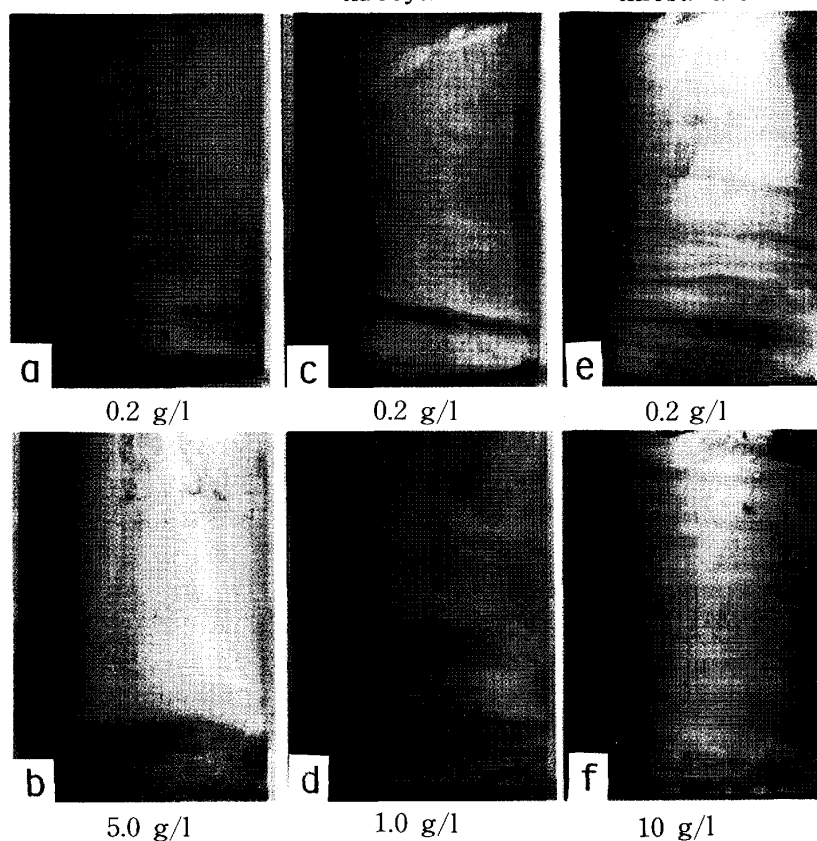


Photo. 6.
Surface appearance of the alloys electrodeposited from the bath containing the additive S-compounds.

実験した範囲においては異常型共析となつていことがわかる。また、電流密度の増加により合金の Fe 含有率が増大、すなわち異常性が減少しており、上述の高電流密度域における合金の電析挙動を示している。なお、浴の相対流速の増大に伴い合金の Fe 含有率は始めは急激に、以後ゆるやかに減少しているが、これは浴かくはんによる Zn イオンの供給などにより、律速となつている皮膜生成速度が増大したためであると考えられる。

前節で示したように条痕は陰極表面における電解液の流れにより誘起されるものであるから、上述のような合金の電析過程において電解液の流れにより条痕が出現することを説明できる機構を推定し、内容を以下検討した。

仮説(1)：陰極表面での浴の流動の不均一に起因する流れと直角方向での電析合金組成のゆらぎ………流速によつて電析合金組成が変化することは Fig. 1 に示したが、陰極表面での浴の流速分布が不均一であると、流れと直角な方向での電析合金組成にゆらぎが生じ、これが肉眼では流れの方向に条痕としてみえる。この原因で条痕が発生するなら、流速の変化に対し合金組成が変動しやすい電解条件下で条痕が発生しやすいことになる。しかし、実際に条痕が発生する相対流速ではこれの多少の変動によつて生じる合金組成の変化はそれ程大きくない。例えば、条痕発生が起こりやすい電流密度 50 A/dm^2 において、相対流速ゼロから 0.5 m/s の変化に対しては合金の Fe 含有率は 35% から 13.5% へと著しく減少するが、条痕発生の起こりやすい 1.05 m/s を中心として $0.5 \sim 1.5 \text{ m/s}$ と相対流速を変化させても Fe 含有率は $2 \sim 3\%$ しか変動しない。従つて、浴の流動状態の不均一といった比較的単純な原因がただちに条痕発生につながるという考え方のみによつては現象の説明が困難である。

仮説(2)：水素発生点の固定化………本合金系の電析電流効率は 100% とならず、必ず水素の共析を伴う。前述の合金電析機構によると電解開始直後においては陰極界面 pH は Zn 水酸化物を生成する臨界値に達せず、従つて電解初期においては陰極上に電気化学的に貴な Fe がまず電析する。しかし、この上の水素過電圧は小さいので水素発生も盛んに起こり、界面 pH が上昇すると Fe の上に Zn 水酸化物皮膜が生成し、Zn の共析が始まりその後異常型共析が定常的に進行する。本合金の電析の際、電解開始直後に Fe 単独浴からの Fe 電析の場合に極めて類似した光沢を有した表面が形成され、電解の進行に伴いだちにその上を灰白色もしくは乳白色の皮膜が覆つていくといった状況が肉眼によつても観

察されることから上記合金電析過程の妥当性がうかがえる。

この機構で合金が電析するならば、電解初期に Fe 面が Zn 水酸化物でしだいに覆われてくる時、水素発生は未被覆部分に集中し、このような場所では激しく発生する水素気泡のかくはん効果による水素イオンの供給と同時に初期 Fe 面の保護、つまり Zn 水酸化物による被覆の阻害が起こり、電解の進行によつてもここが水素発生の活性点として固定されてしまう。このような状況において陰極上を電解浴がかなりの速度で一定方向に流れる場合、発生する水素気泡は活性点を起点として連続的に流れの方向に表面上を移動することになり、その軌跡は溝になる。水素発生の活性点は陰極表面上に相当数存在すると思われるので、これらを起点とした溝の集合がめづき表面条痕としてみえる。

この仮説によると 3.1 に示した条痕発生条件(1)～(3)がうまく説明できる。まず条件(1)は相対流速ゼロでは水素気泡の移動はその浮力により上方へゆるやかに起こるため、溝を作るに到らない、条件(2)は高電流密度では発生水素の単位時間当りの量が増すために条痕が発生しやすくなる、また相対流速が極めて大きい場合は遠心力により気泡の離脱が容易となり、表面を移動する距離が小さくなつて条痕がうすくなるというように解釈できる。また条件(3)については、本合金の電析機構によると合金の Fe 含有率が増加することは Zn 水酸化物皮膜がうすくなることに対応するが、皮膜がうすい程 Fe または Fe-rich 面が水素発生の活性点として露出されやすいことを考えると理解できる。

3.3 条痕抑制対策の試行

前節で示したように条痕発生機構としては仮説(2)の方が条痕発生条件をよく説明できる。そこで仮説(2)に基づき条痕を抑制する対策を考えた。すなわち、陰極表面に存在する固定化された水素発生の活性点を封鎖し、水素発生点を無数に作ることによつて陰極上での水素発生を無秩序に行わせ、活性点の固定化を防止しようとした。この考えに従つて、次の5つの方法を試みた。

(a) 超音波照射………相対流速を著しく高めた場合と同様の効果をねらつたもので、超音波のキャビテーション効果により陰極表面の水素気泡をはじき飛ばし、水素発生点の固定化を防ごうというものである。

(b) パルス電解………パルス電流による電解を行うと、電流 off 時は水素発生は起こらないが、Zn 水酸化物生成反応は電気化学的反応でないので進行する。従つてこの時に活性点が Zn 水酸化物により封鎖される可能性がある。

(c) 界面活性剤の添加……陰極と浴の濡れ性を改善することにより、水素気泡の離脱を容易にする。

(d) 添加剤の使用……水素発生活性点への吸着により、その場所での水素発生を抑制する。

(e) 浴 pH の低下……発生水素の絶対量を多くしてやることにより、発生点の分散をねらったものである。

上記(a)~(e)の手法は単独に、または2つを組み合わせ実行したが、その結果を以下に示す。

3.3.1 表面性状に及ぼす超音波照射の効果

超音波照射 (28 kHz) を行いながら 1.05 m/s, 30 A/dm² および 50 A/dm² でめつきした時の表面状態を Photo. 2 に示す。Photo. 2 (a) は超音波照射を除けばその他の電解条件は標準状態 (Photo. 1 (b)) と同一であるが、条痕はかなりうすくなっていることがわかる。また Photo. 2 (b) に示すように電流密度 30 A/dm² では条痕は完全に消滅した。なお、この条件下では Fig. 1 によると超音波を照射しない場合条痕が発生している。このように超音波照射により条痕発生が抑制されることがわかる。

3.3.2 表面性状に及ぼすパルス電解の効果

on-time の長さを 10 ms と一定にし、off-time を 2.5, 10, 90 ms と変化させることによつてパルス利用率 80, 50, 10% となるようなパルス電流を用いて相対流速 1.05 m/s でめつきした時の表面状態を Photo. 3 に示す。

なおこの際、電流密度は on-time 時に 50 A/dm² となるようにした。Photo. 3 より、パルス電解も条痕発生に対し抑制効果を持つことがわかる。パルス利用率 80% でも条痕はかなりうすくなるが、パルス利用率の低下、すなわち off-time の増大により条痕は完全に消滅し、前述の予想と一致した。

3.3.3 表面性状に及ぼす界面活性剤の添加効果

陰極表面と浴の濡れ性を改善することにより、陰極からの水素気泡の離脱を容易にする界面活性剤として本系においては何が適当であるかあらかじめ推定することが困難であつたので、陽イオン系、陰イオン系、非イオン系界面活性剤の中から通常よく用いられているものを2種類ずつ選び、これらを浴に種々の濃度となるように添加し、電流密度 50 A/dm², 相対流速 1.05 m/s で電解した時の表面外観の変化を調べた。表面外観を条痕の程度、光沢性、色調の3点から肉眼で評価した結果を Table 2 に示す。ここで用いた外観評価でいうと Photo. 1 (b) に示した標準的状态は striated (条痕あり), matt (無光沢), milky white (乳白色) である。

Table 2 からわかるように、陰イオン系界面活性剤の添加により光沢性はかなりよくなるが、条痕を消滅させるに到らない。超音波照射またはパルス電解を併用すると光沢性良好で条痕のほとんどないめつきが得られた。


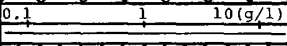
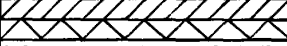
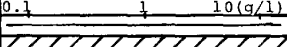
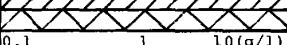
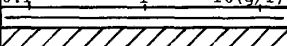
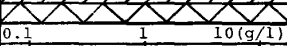
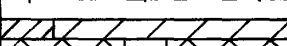
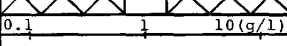
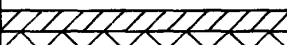
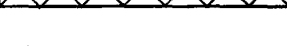
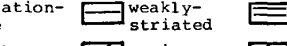
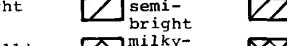
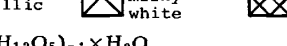
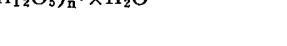
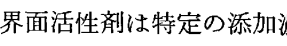
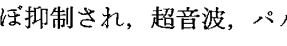
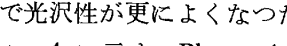
Surface-active agent		Conc. of agent				Supersonic radiation	pulse duty (%)		
		Striation					10	50	80
		Brightness							
		Hue							
anionic	sodium anthraquinon- -β-sulfonate (1)	0.01	0.1	1	5(g/l)	0.05(g/l)	0.05(g/l)		
anionic	dodecylsulfuric acid sodium salt (2)	0.01	0.1	1	5(g/l)	5(g/l)	5(g/l)		
cationic	polyethlene glycol stearylamine (3)	0.1		1	2(ml/l)	2(ml/l)	2(ml/l)		
cationic	dodecyltrimethylammonium chloride (4)	0.01	0.1	1	5(g/l)	0.5(g/l)	0.5(g/l)		
						Powder			
						Black			
nonionic	polyethlene glycol nonylphenyl ether (5)	0.1		1	2(ml/l)	—	—		
nonionic	polyethlene glycol monooctyl ether (6)	0.1		1	2(ml/l)	—	—		










Striation	□ striation-free	□ weakly-striated	▨ striated	▩ : deeply-striated
Brightness	□ bright	▨ semi-bright	▩ matt	
Hue	□ metallic	▨ milky-white	▩ gray	

Table 2. Surface appearance of the alloy electrodeposited from the bath containing the surface active agents.

- (1) $C_6H_4(CO_2)C_6H_3SO_3Na$
- (2) $C_{12}H_{25}OSO_3Na$
- (3) $H(OCH_2CH_2)_nNHC_{18}H_{37}$
- (4) $[C_{12}H_{25}N(CH_3)_3]Cl$
- (5) $C_9H_{19}-\langle \bigcirc \rangle-O-(CH_2-O-CH_2)_n-OH$
- (6) $HO(CH_2CH_2O)_nC_{18}H_{35}$

Table 3. Surface appearance of the alloy electrodeposited from the bath containing the addition agents.

addition agent	Conc. of addition agent		
	Striation		
	Brightness		
	Hue		
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.1	1	10 (g/l)
			
			
			
NaCl	0.1	1	10 (g/l)
			
			
			
Al ₂ (SO ₄) ₃	0.1	1	10 (g/l)
			
			
			
Dextrose*	0.1	1	10 (g/l)
			
			
			
Dextrin**	0.1	1	10 (g/l)
			
			
			
Gelatin	0.1	1	10 (g/l)
			
			
			

Striation  striation-free  weakly-striated  striated
 Brightness  bright  semi-bright  matt
 Hue  metallic  milky-white  gray

* C₆H₁₂O₆ ** (C₆H₁₂O₅)_n · xH₂O

次に、陽イオン系界面活性剤は特定の添加濃度範囲において条痕発生がほぼ抑制され、超音波、パルス電解の併用により、無条痕で光沢性が更によくなった。この場合の表面状態を Photo. 4 に示す。Photo. 4(a), (d) は界面活性剤添加のみ、(b), (e) および (c), (f) はこれに超音波照射およびパルス電解を併用した場合である。

なお、非イオン系界面活性剤は条痕発生を促進し、表面状態は浴の流れの方向にめつきが物理的にはぎ取られたような大きな凹凸を有した極めて悪いものとなった。

3.3.4 表面性状に及ぼす添加剤の影響

金属の電気めつきの際に通常用いられる添加剤からいくつかのものを選び、これらの添加による表面外観の変化を調べた結果を Table 3 に示す。めつきは電流密度 50 A/dm²、相対流速 1.05 m/s で行わせた。硫酸アンモニウム、塩化ナトリウム、硫酸アルミニウム、Dextrose の添加によつては条痕がわずかにうすくなる程度で、光沢性、色調もほとんど変化がなかったが、Dextrin は少量の添加により条痕が消滅した。ゼラチン添加も条痕を抑制する効果があるが、ゼラチンは本合金めつき浴に対しほとんど溶解度を持たず、添加とともに固化浮遊し、めつき表面に付着した。

以上より、Dextrin が条痕抑制に効果的であることが

わかったが、5 g/l 添加時の表面状態を超音波照射、パルス電解を併用した場合と併せて Photo. 5 に示す。超音波照射、パルス電解により光沢性が良くなるが、このことより条痕がやや強調される結果となった。

Table 3 に示した添加剤は金属めつきで一般的に使用されているものを適当に選んだものであつたが、次に本合金系における条痕発生の原因から考えて、その効果がある程度予測できる添加剤について検討した。一般に添加剤は陰極表面に吸着することによつて電析物形態、性質などに影響を及ぼすが、このような効果を有した成分は添加化合物そのものではなく、陰極近傍の強い電場の下で解離したり、還元された形態となつている。ところで 3d 帯に不対電子を有する鉄族金属に対し、溶液中で S, N 原子がむき出しになる添加化合物は、それらの有する孤立電子対を利用して一種の共有結合的な強い吸着を行うことが知られている^{11) 12)}。そこで本合金浴にこのような化合物を添加剤として加えると、水素発生活性点である Fe または Fe-rich 面に優先吸着すると思われる。このような添加剤としてチオ尿素 ((NH₂)₂CS)、チオシアン酸カリウム (KSCN)、チオ硫酸ナトリウム (Na₂S₂O₃) を選び、その表面状態に及ぼす影響を調べた結果を Photo. 6 に示す。Photo. 6 より、チオ硫酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム添加は条痕を消滅させるに到らないが、条痕はうすくなった。また、チオ尿素 5 g/l 添加では条痕発生はほぼ抑制されており、前述の予想を支持する結果となつた。

3.3.5 表面性状に及ぼす浴 pH の効果

浴 pH を 3 から 1, 0 と低下させた場合の表面状態を調べた。pH 1 の場合は相対流速 0~2.1 m/s、電流密度 10~50 A/dm² の範囲でめつきを行つたが、ほとんどの場合条痕は発生しなかつた。代表例として電流密度 50 A/dm²、相対流速 1.05 m/s でめつきした場合の表面状

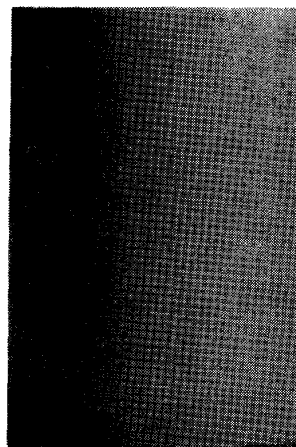


Photo. 7. Surface appearance of the alloy electrodeposited from the bath of pH 1.

Table 4. Fe content of the alloys having a striation-free or weakly-striated surfaces.

Bath	D. C.	Supersonic radiation 28 kHz	Pulsed current duty 50%
additive-free	10.8%* Photo.1 (b)	4.6% Photo.2 (a)	2.9% Photo.3 (b)
additive-free pH 1	1.85% Photo.7 (a)		
polyethyleneglycol stearylamine 2 ml/l	11.4% Photo.4 (a)	8.7% Photo.4 (b)	3.8% Photo.4 (c)
dodecyltrimethyl- ammonium chloride 0.5 g/l	4.9% Photo.4 (d)	5.4% Photo.4 (c)	3.5% Photo.4 (f)
dextrin 5 g/l	7.5% Photo.5 (a)		

* Standard plating condition (1.05 m/s, 50 A/dm², pH 3, 40°C)

態を Photo. 7 に示す。また、pH 0 の場合、流速 1.05 m/s で電流密度を 10~50 A/dm² と変化させたが、すべての場合黒色粉末状電着であつた。

以上めつき表面条痕抑制対策を種々試みたが、条痕発生がほぼ抑制された場合の電析合金組成をまとめて Table 4 に示す。なお、表には比較のため標準状態も示した (表中*印)。また、S-化合物のうちチオ尿素は条痕抑制効果があつたが、この添加により S 共析が起こり、電析物の性質の悪化をもたらすと予想されるので実用的ではないと考え、表から除外した。Table 4 より、条痕が抑制される場合、合金の Fe 含有率は低下しており、条痕発生条件(3)がここでも成立している。Polyethyleneglycol stearylamine 添加の場合のみ Fe 含有率の低下がみられないが、光沢性が増してガラガラした外観となる。Dextrin 添加の場合、それ程 Fe 含有率の低下もなく、超音波照射、パルス電解も必要ないので、実用的には望ましいと思われる。標準状態 (Photo. 1(b)) に光沢性、色調とも最も近く、かつ条痕発生が完全に抑制されるのは浴 pH を 1 にした場合のみであつた。

4. 結 言

硫酸塩浴からの Zn-Fe 合金電析の際に生じるめつき表面条痕につき、異常型合金電析機構に基づいてその原因を推定し、条痕抑制対策として超音波照射、パルス電解、界面活性剤および添加剤の使用、浴 pH の変更を試行した。その結果、これらの対策はほぼ予想どおりの効果を示したことより、仮定した条痕発生機構は概略において妥当であつたと考えられる。

本研究において実験条件の設定は限定的であり、陰極に対する浴の流動の状況も連続ストリップめつきの実ラインと異なるものと思われる。従つて、本研究の結果がそのまま実ラインでの対策とはなりにくい、条痕発生に関しては流速、電流密度、浴 pH が基本的に重要な因子であり、電析機構というものを念頭において現象に対処することの有用性が示されたと考えられる。

文 献

- 1) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路功二: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 771
- 2) 有賀慶司, 神田勝美: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 797
- 3) 松藤和雄, 安谷屋武志, 大村 勝, 小川正浩: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 814
- 4) 門 智, 鮎沢三郎, 渡辺 孝: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 790
- 5) 吉原敬久, 木村 肇, 原田俊一: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 779
- 6) 西原 實, 松野 亮: 日本金属学会々報, 21 (1982), p. 512
- 7) 福塚敏夫, 梶原和一, 三木賢二: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 807
- 8) A. BRENNER: Electrodeposition of Alloys, 1, 2 (1963) [Academic Press]
- 9) K. HIGASHI, H. FUKUSHIMA, T. URAKAWA, T. ADANIYA, and K. MATSUDO: J. Electrochem. Soc., 128 (1981), p. 2081
- 10) 福島久哲, 秋山徹也, 李 在夏, 山口雅彦, 東 敬: 金属表面技術, 33 (1982), p. 574
- 11) 末高 治: 日本金属学会々報, 12 (1973), p. 801
- 12) 東 敬, 福島久哲, 喜多村健治: 金属表面技術 28 (1977), p. 112