

論文

硫酸塩浴からの Zn-Fe 合金電析挙動に 及ぼす pH, 攪拌の影響

秋山徹也*・李 蘭桜*²・福島久哲*
東 敬*・渡辺 勉*³・原 富啓*³

Effect of pH and Stirring on the Electrodeposition Behavior of Zn-Fe Alloys from Sulfate Solutions

Tetsuya AKIYAMA, Lanying LI, Hisaaki FUKUSHIMA,
Kei HIGASHI, Tsutomu WATANABE and Tomihiro HARA

Synopsis :

Zn-Fe alloys were electrodeposited from sulfate solutions under galvanostatic conditions (0.01-250 A/dm²) to investigate the effects of pH and stirring of the solution on the deposition behavior of the alloys. With a decrease in pH, the current density-alloy composition curve was shifted to higher current density region while the current efficiency of the alloys decreased over a wide range of current densities. Stirring of the solutions shifted the curves of both the current density-alloy composition and the current density-current efficiency to higher current density region. These phenomena are explained by considering the change in polarization curves for the alloy deposition by the effects of variation of pH and stirring.

Key words : protective coating ; Zn-Fe ; electrodeposition ; pH ; stirring ; sulfate solution ; polarization curve.

1. 緒 言

近年、亜鉛-鉄族金属合金めつきは得られる合金皮膜の優れた耐食性のため自動車用鋼板の表面処理法として多くの研究開発が行われ、現在では鉄鋼各社により工業化されるに至っている¹⁾。しかしながら、この亜鉛-鉄族金属合金電析反応は、より卑な成分金属である Zn が貴な金属である鉄族金属に比べ優先析出する合金系として異常型共析²⁾と呼ばれ、成分金属単独の電析挙動からは予測し難い特異な挙動を示すことが知られている³⁾。

ところで、上記異常型 Zn 合金めつきのひとつである Zn-Fe 系においては、pH 3 程度の硫酸塩浴から得られる皮膜の表面に浴の流れの方向に表面条痕が発生するという現象があり、この対策のひとつとして浴の pH を低くするという方法がある⁴⁾。しかしながら、もともと硫酸酸性浴からの Zn 電析反応は浴の酸性度に極めて敏感であり、高酸性浴からの硫酸亜鉛溶液においては Fe, Ni 等の鉄族金属は Zn 析出の電流効率を低下させる有害元素として作用するようになる⁵⁾⁶⁾。

そこで、本報告においては、電解因子のひとつとして pH を選び、定電流密度下において pH を変動させた時の合金組成および電流効率の変化に対して考察を加え、さらに浴の攪拌の影響についても若干の検討を加えた。

2. 実験方法

実験に用いた電解浴は、酢酸ナトリウムを含む硫酸酸性の Zn-Fe 合金めつき浴である。浴調整に際しては、市販特級の硫酸第一鉄、硫酸亜鉛および酢酸ナトリウムの所定量を純水に溶解し、硫酸で pH を 3.0, 2.0, 1.5 および 1.0 に調整した。浴組成としては Table 1 に示したように、著者らが従来より用いてきた⁷⁾ Zn²⁺, Fe²⁺ をそれぞれ 0.5 mol/l 含む浴、およびこれらの金

Table 1. Composition of baths used for electrodeposition.

Standard bath		Low concentration bath	
Zn ²⁺	0.5 mol/l	Zn ²⁺	0.05 mol/l
Fe ²⁺	0.5 mol/l	Fe ²⁺	0.05 mol/l
Sodium acetate	0.2 mol/l	Sodium acetate	0.02 mol/l
pH	1.0-3.0	pH	1.0-3.0

昭和 61 年 12 月 12 日受付 (Received Dec. 12, 1986)

* 九州大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812)

*² 吉林工業大学 (Jilin University of Technology)

*³ 日本鋼管(株)鉄鋼研究所福山研究所 (Fukuyama Research Laboratories, Steel Research Center, Nippon Kokan K. K.)

属イオン濃度を 1/10 とした浴の二種類を使用した。ここでは、前者の浴を標準浴、後者のそれを低濃度浴と呼ぶことにする。

電解槽は陰極室と陽極室をガラスフィルターで隔離したものをを用い、定電流密度定電流量電解を行った。陽極は可溶性 Zn 板、陰極は片面を被覆した Cu 板 (2×2 cm²) を用いた。基本電解条件は浴温 40°C, 電流量 10 C/cm² である。なお、浴調整および電解実験を通じて溶液中に N₂ ガスを吹き込み、浴中の Fe²⁺ の酸化を抑えた。

得られた電着物は王水で溶解し、原子吸光法により電着合金中の Fe および Zn の双方を定量し、電着合金組成および電流効率を決定した。

3. 結果および考察

3.1 電流密度規制下において得られた電着合金の組成および電流効率に及ぼす pH の影響

pH 3.0, 2.0, 1.5 および 1.0 の標準浴を用い、基本電解条件において種々の電流密度下で電解を行った際に得られた電着物の Fe 含有率およびその時の合金析出の電流効率をそれぞれ Fig. 1, 2 に示す。Fig. 1 中の破線は

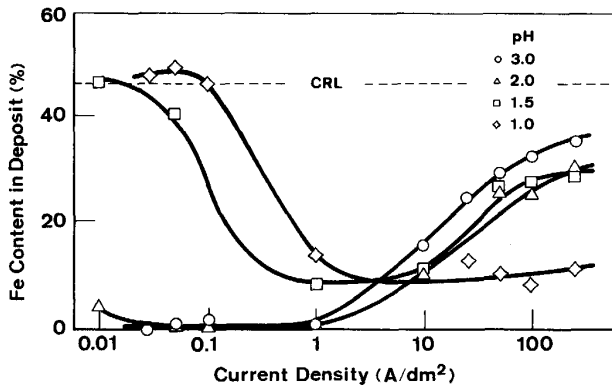


Fig. 1. Effect of pH on the current density-alloy composition curves (standard bath).

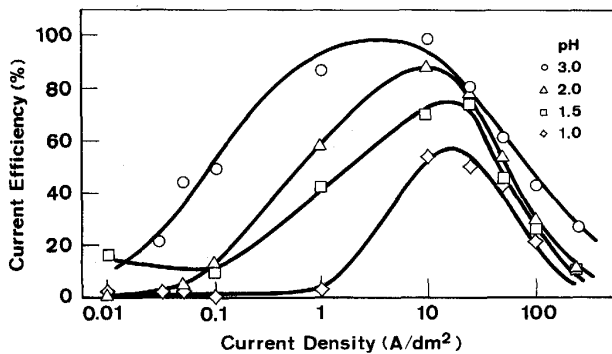


Fig. 2. Effect of pH on the current density-current efficiency curves (standard bath).

組成参照線であり浴中の金属イオン濃度比と合金組成が等しい場合を示している。すなわち、電着物の Fe 含有率がこの線の上部に位置する場合はより貴な金属である Fe が優先析出する正常型共析、下部に位置する場合は Zn が優先析出する異常型共析である。Fig. 1 より、浴の pH が 3.0, 2.0 と比較的高い場合は、測定した全電流密度範囲にわたり電着物の Fe 含有率は組成参照線の下部に位置し異常型共析挙動を示したが、低電流密度域で低く電流密度の上昇と共に増加する傾向を示した。しかしながら、酸濃度が高い pH 1.0 の浴では逆に低電流密度域で Fe 含有率は高く正常型共析挙動、高電流密度域で Fe 含有率は減少し異常型共析となった。一方、合金析出の電流効率はいずれの pH の浴においても 10 A/dm² 前後の電流密度で最大値を示したが、pH の低下と共に電流効率は低くなる傾向を示した。

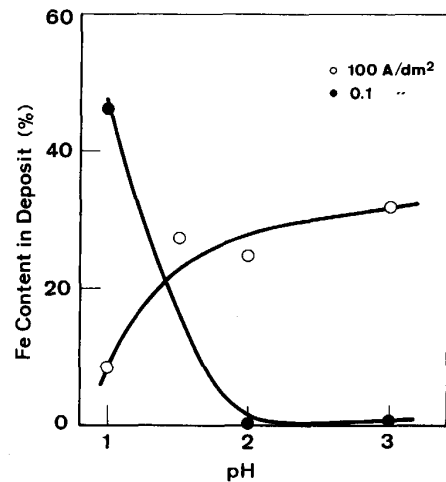


Fig. 3. Effect of pH on the composition of alloys deposited from the standard baths.

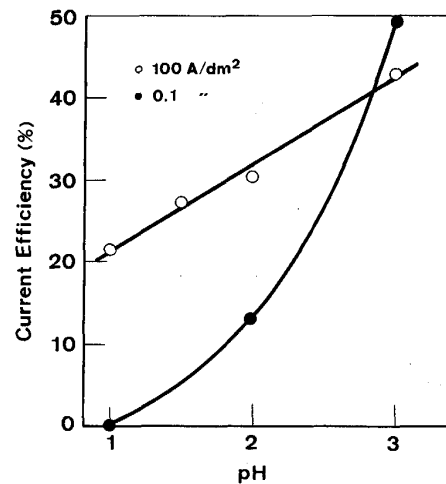


Fig. 4. Effect of pH on the current efficiency for alloy deposition from the standard baths.

Fig. 3, 4 には定電流電解において得られる合金の組成およびその時の電流効率に及ぼす pH の影響をより明瞭に表すため、電流密度 0.1, 100 A/dm² でのこれらの値を浴の pH に対してプロットした。これらの図よりわかるように、合金析出の電流効率はいずれの電流密度で電解しても浴の pH が低いほど低い値を示すが、電着物の Fe 含有率は高い電流密度を採用した場合浴の pH が低くなるほど減少し、低電流密度で電解を行うと pH の低下により合金の Fe 含有率は増加することになる。このように Zn-Fe 合金の電析は、電流密度を変化させた場合の電着合金の Fe 含有率が浴の pH によつて逆の傾向を取るなど、特異な異常型共析挙動を反映した複雑な電析挙動を示す。

著者らは、従来より亜鉛-鉄族金属合金電着において種々の実験を行い、同様の組成を有する浴から得られた電着合金の組成および合金析出の電流効率と電流密度との間に一定の関係があることをすでに報告している⁷⁾。その関係を模式的に Fig. 5 に示す。図より、電着物の鉄族金属含有率は低電流密度域では高く、正常型共析挙動(領域 I)を示すが、転移電流密度で電着合金の鉄族金属含有率は大きく減少し正常型から異常型へと共析挙動は変化する(領域 II)。その後、合金組成が一定である電流密度域(領域 III)がしばらく続くが、さらに電流密度が上昇すると再び電着物の鉄族金属含有率は上昇する(領域 IV)。合金析出の電流効率はほぼ電着物の鉄族金属含有率と逆の傾向を示し、高鉄族金属含有率の時低く、鉄族金属含有率の低下と共に上昇する。

この事実を考慮にいれて Fig. 1 に示した電流密度と Fe 含有率の関係のみをみると、pH 3.0 および 2.0 の浴においては Fig. 5 の一定合金組成およびその後の電着物の Fe 含有率が上昇する領域(III, IV)のみが現れ、

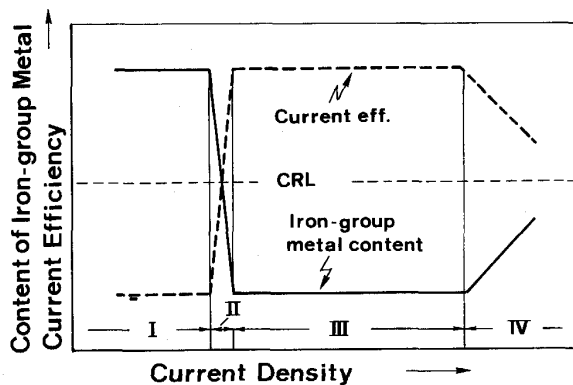


Fig. 5. Schematic representation of the current density-alloy composition and current density-current efficiency curves for the electrodeposition of Zn-iron-group metal alloys.

pH 1.0 の浴においては転移電流密度付近とその後の一定合金組成領域(II, III)のみが現れている可能性がある。

3.2 電流密度-電着合金組成、電流密度-電流効率曲線と分極曲線との対応

著者らは、硫酸塩浴からの亜鉛-鉄族金属異常型共析機構として水素発生に伴う陰極近傍の pH 上昇の結果生成した Zn 水酸化物が鉄族金属イオンの放電サイトを覆い、鉄族金属の放電が抑制された結果、Zn の優先析出が起こるものと推定している³⁾⁷⁾。したがって、浴の pH は異常型共析挙動に大きく影響を与えるものと思われる。浴の pH の低下により転移電流密度は上昇するものと思われる。しかし、ここで問題にしている電着合金組成は Zn と Fe の析出速度の比を、合金析出の電流効率はさらに水素の発生速度の全電流密度に対する割合を反映したものであり、浴の pH の変動による Zn-Fe 合金析出挙動への影響を的確に予測するためには、これらの析出速度が pH によつてどのように変化するかを把握しておく必要があると思われる。

そこで、本節においてはまず電流密度-電着合金組成、電流密度-電流効率曲線と合金析出の際の分極曲線の対

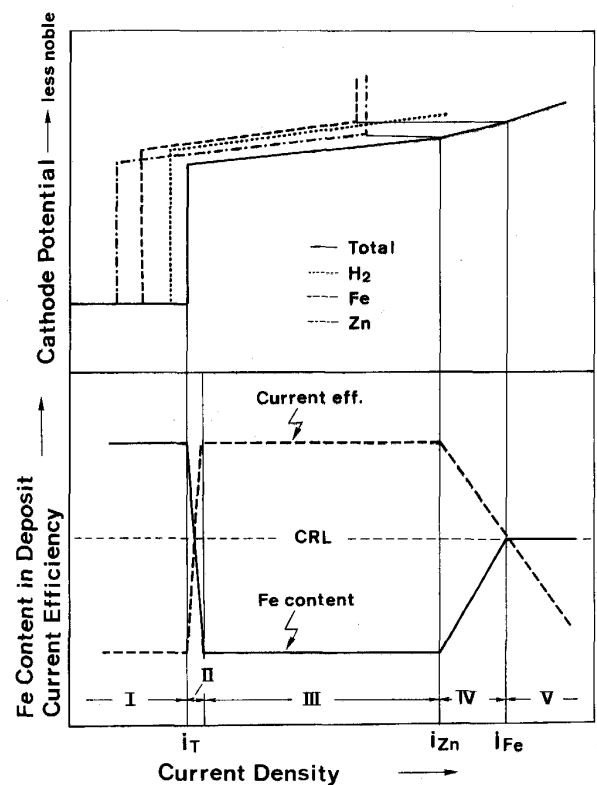


Fig. 6. Correspondence of the current density-alloy composition and current density-current efficiency curves to the polarization curve for the electrodeposition of the alloys.

応について考えてみることにする (Fig. 6). 上述したように、電流密度が低い領域 I (全電流密度 i_T 以下, i_T : 転移電流密度) においてはより貴な金属である鉄族金属が優先的に析出する正常型共析が進行するが、この領域では陰極電位はまだ Zn の平衡電位に達していない。したがって、ここでは最も貴な元素である水素の発生が全電流の大半を占め、Fe の析出がそれに続く。また Zn の析出もわずかであるが認められるが、これは Zn がその平衡電位より貴な電位で析出するいわゆる Zn の Underpotential deposition が⁸⁾ 起こっていることを示している。

電流密度が上昇し i_T に達すると、合金の Fe 含有率は急激に低下し、正常型から異常型へと共析挙動は変化する (領域 II) が、この時合金析出の電流効率が大きく上昇することはすでに述べたとおりである。この電流密度 i_T においては、陰極における水素発生反応のため陰極-溶液界面の pH が Zn 水酸化物生成 pH まで上昇し、もともと其の析出に際し大きな過電圧を有する Fe 析出および H_2 発生が生成した Zn 水酸化物にその放電サイトを奪われることによりさらに分極し、陰極電位は Zn の平衡電位まで達することになる。すると陰極上に吸着した Zn 水酸化物からの金属 Zn の電析がまず起こり異常型共析となる。いつたん、異常型共析が起こり始めると、いままでほとんどの活性点を覆っていた Zn 水酸化物の金属 Zn への還元により Fe^{2+} および H^+ の放電サイトが開放されることになり、電流密度 i_T 以上の領域 III では全電流密度の増加に伴う Zn の析出速度の増加により、 Fe^{2+} , H^+ の放電サイトも増大する。この放電サイトの増加と共に Fe 析出および H_2 の発生の速度も増加し、低 Fe 含有率の合金が高電流効率で安定に得られることになる。

この異常型共析領域においては、見かけ上 Zn が最も貴な金属として挙動しており、全電流密度の増加と共にまず Zn が限界電流密度に達するものと思われる。Fig. 6 に示した i_{Zn} が限界電流密度に達した時の全電流密度を表しており、この電流密度を超すと全電流密度の増加により Fe 析出および H_2 発生の速度は増加するが Zn のそれは一定である。したがって、合金の Fe 含有率は増加し電流効率は減少することになる (領域 IV)。

一方、さらに全電流密度が増加し i_{Fe} (Fe が限界電流密度に達した時の全電流密度) を超える (領域 V) と、Zn とともに Fe 析出の部分電流密度は一定すなわち合金組成は一定となりその値は組成参照線とほぼ一致するものと思われる。しかしながら、 H_2 発生は全電流密度の増加と共に依然増加し、合金析出の電流効率は減少す

る。

以上述べたように、電流密度-電着合金組成、電流密度-電流効率曲線の pH による変化、ひいては定電流電解において pH を変化させた場合の合金組成、電流効率の変化を的確に予測するためには、Fig. 6 に示した i_T , i_{Zn} , i_{Fe} が pH によりどのように動くかを知ることが必要である。

3.3 低濃度浴を用いた電流密度-電着合金組成、電流密度-電流効率曲線の測定

もし、電流密度を変化させた場合の合金組成あるいは電流効率が分極曲線と Fig. 6 に示したような対応があるとすると、Zn あるいは Fe の限界電流密度以上の合金の電着挙動を調べるためには、これらの限界電流密度を低電流側に移行させればよいことになる。その方法のひとつは浴中の金属イオンの濃度を低下させることである。また、この金属イオン濃度の低下により Zn 水酸化物生成の pH が上昇することにより、転移電流密度も上昇し、Fig. 1 では示されていない高電流密度側あるいは低電流密度側の電流密度-電着合金組成、電流効率曲線も測定可能となる。したがって、次に金属イオン濃度

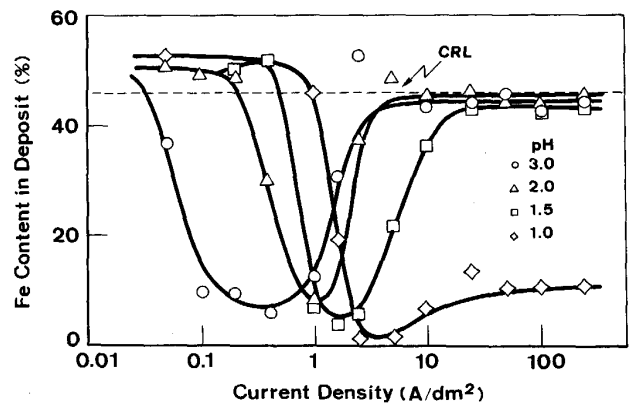


Fig. 7. Effect of pH on the current density-alloy composition curves (low concentration bath).

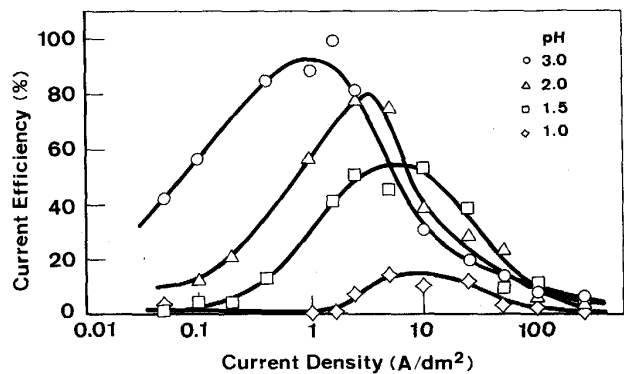


Fig. 8. Effect of pH on the current density-current efficiency curves (low concentration bath).

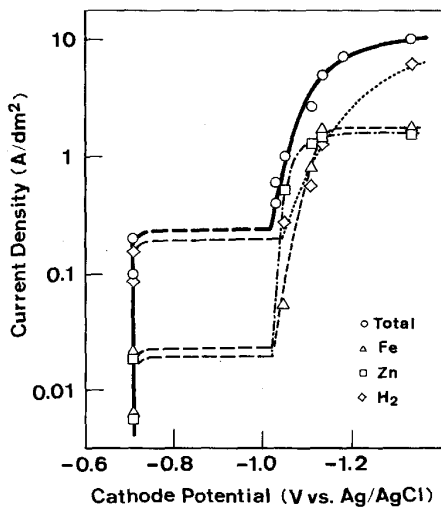


Fig. 9. Polarization curves for the electro-deposition of Zn-Fe alloys from the low concentration baths (pH 2).

を標準浴の 1/10 にした低濃度浴を用いて実験を行った。

Fig. 7, 8 には、種々の pH の浴を用いて電流密度-電着合金組成および電流密度-電流効率曲線を測定した結果を示す。浴中の金属イオン濃度を低くすることにより、 i_{Zn} , i_{Fe} は低下し i_T は増加した。また、pH の低下により電流密度-電着合金組成曲線は高電流密度域へと移行しているのが認められた。しかしながら、pH 3.0, 2.0 および 1.5 の浴においてはいずれも高電流密度域で Zn, Fe の限界電流からの析出が進行しているのに対し、pH 1.0 の浴では電流密度が 100 A/dm² になつても合金組成は組成参照線に近付かず低い Fe 含有率を示した。一方、合金析出の電流効率は、全体の傾向としては標準浴の場合と似ているが、最大の電流効率を示す電流密度が pH の低下と共に高電流密度側へ移行した。

Fig. 9 には pH 2 の低濃度浴を用いて電流密度規制下において分極曲線を測定した結果を示す。Fig. 6 において予測したように、電流密度を増加するにつれ転移電流密度において陰極電位の卑な方向への大きな飛躍が認められ、さらに異常型共析領域では電流密度の増加によりまず Zn、そして Fe の析出が限界となつた。

3.4 電流密度-電着合金組成、電流密度-電流効率曲線に及ぼす pH の影響

本節では、浴の pH の変動による合金組成および合金析出の電流効率の変化を分極曲線をもとにして定性的にはあるが説明を試みる。Fig. 10 には pH の変化による電流密度-合金組成、電流密度-電流効率曲線の動きを分極曲線のそれと対応させて図示した。Zn, Fe および

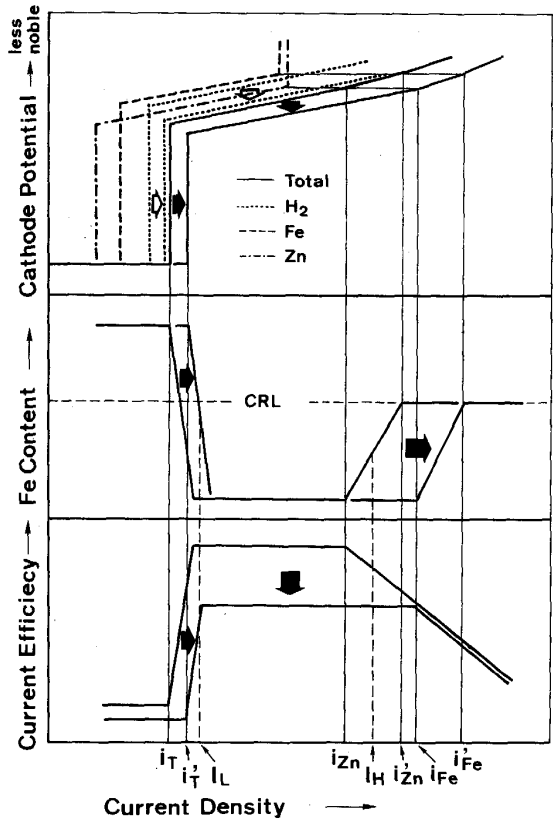


Fig. 10. Schematic representation of the changes in the current density-alloy composition, current density-current efficiency and polarization curves with a decrease in pH of the solution.

H₂ のなかで浴の pH を変化させることにより最も影響を受けるのは H₂ の発生であると思われる。したがって、 i_T 以下の正常型共析領域においても H₂ の発生は pH の低下により促進され、合金析出の電流効率は減少する。また、異常型共析へと移行するためには Zn 水酸化物を生成させるための pH 上昇の駆動力が必要であるが、これは浴の H⁺ イオン濃度が増加するほど大きなものとなり、したがって正常型から異常型へと変化する転移電流密度 i_T も pH の低下と共に上昇する。一方、 i_T を超えた異常型共析領域においても、浴の pH の低下は H₂ 発生を促進させ、H₂ の部分分極曲線(点線)を復極させる(矢印の方向)ものと思われる。すると、全電流密度も H₂ 発生が促進された分だけ増加し、全分極曲線(実線)も同様に図中の矢印で示したように復極することになる。

このような H₂ 発生の部分分極曲線およびそれに伴う全分極曲線の動きにしたがって、電流密度-合金組成、電流効率曲線は次のように変化するものと考えられる。まず、先程述べたように転移電流密度は i_T から i_T' へと増大する。その後、Zn, Fe の部分分極曲線が立ち上

がつていく領域ではこれらの部分分極曲線に浴の pH は影響を与えず, 合金組成もそれほど変化しないと考えられる. さらに全電流密度を増加させると Zn 析出の限界電流密度に達するが, しかしこの Zn の限界電流密度の値そのものは pH の変化により変わらないものの, H₂ の発生速度が増加した分だけ Zn が限界電流に達したときの全電流密度 i_{zn} は i_{zn}' へと高電流密度側へ押し上げられる. 同じ理由で i_{Fe} は i_{Fe}' へと増加し, 結果的には電流密度-電着合金組成曲線は pH の低下により高電流密度域へと動くことになる. 一方, 電流効率は水素発生速度が増加した分だけ全体的に低下することになるが, 異常型共析領域において電流効率が最大を示す電流密度域は, pH の低下により $i_T \rightarrow i_T', i_{zn} \rightarrow i_{zn}'$ の増加にともない高電流密度側へと移行するものと考えられる. 以上のことから, 転移電流密度付近の低い電流密度 I_L で電解を行うと浴の pH の低下により電流効率は減少し, 電着物の Fe 含有率は増加する. 一方, 高電流密度 I_H では Fe 含有率は減少するが, 電流効率は H⁺ イオン濃度の増加により H₂ 発生が促進された程度によるが, 高い酸濃度の浴では当然低下してくるものと予想される.

上述のように, 高電流密度域では Zn, Fe のいずれも限界電流密度下の析出となるが, Fig. 11 には高電流密度域で Zn, Fe の部分電流密度が一定となつた値を浴の pH に対してプロットした結果を示す. 図より, pH 1.5 ~ 3.0 の領域においては Fe および Zn の限界電流密度は変化せずほぼ一定であり, これらの部分分極曲線には浴の pH は影響を与えないことが予想されるが, pH 1.0 の場合特に Zn, Fe の部分電流密度が小さいことがわかる. このことは pH 1.0 の浴においては H₂ 発生

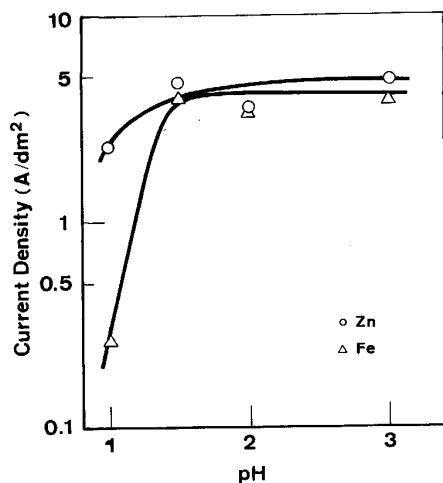


Fig. 11. Effect of pH on the limiting current densities of Zn and Fe.

部分分極曲線の復極の程度が著しく, 全電流密度を増加させても Zn, Fe の限界電流密度まで陰極電位が到達しないことを意味しているものと思われる.

3.5 電流密度-電着合金組成, 電流密度-電流効率曲線に及ぼす攪拌の影響

実際の Zn 合金めつきの操業においては, 溶液は陰極に対しかなりの相対速度で流れており, 激しい攪拌下における電解が行われている. この電着合金組成および電流効率に及ぼす攪拌の影響についても, 陰極反応に関与する元素の部分分極曲線を検討することによりある程度理解できるものと思われる.

Fig. 12 には, 浴の攪拌によつて電流密度-電着合金組成, 電流密度-電流効率曲線がどのように変化するかを模式的に示した. まず, 浴の攪拌により最も影響を受けるものは, イオンの拡散過程であると考えられる. 陰極の還元反応がイオンの拡散律速の場合, 溶液を攪拌することによつてイオンの補給は当然促進される. すなわち, 反応に関与する元素, 本系の場合は Zn, Fe および H₂ の限界電流密度は増加することになる. したがつて, Zn, Fe 析出が限界となる全電流密度 i_{zn}, i_{Fe} も高電流密度域 (それぞれ i_{zn}', i_{Fe}') へと移行する. 一方, 正常型共析領域においても, 浴の攪拌により陰極近傍における H⁺ イオンの補給が促進されるので, 陰極近傍の pH は上昇しがたくなるものと思われ, それに伴つて転移電流密度も i_T から i_T' へと変化する. このように考えると, Fig. 12 に示したように電流密度-電着合金組成, 電流密度-電流効率の曲線は全体的に高電流密度側に押し上げられることになる. したがつて, 電解電流に転移

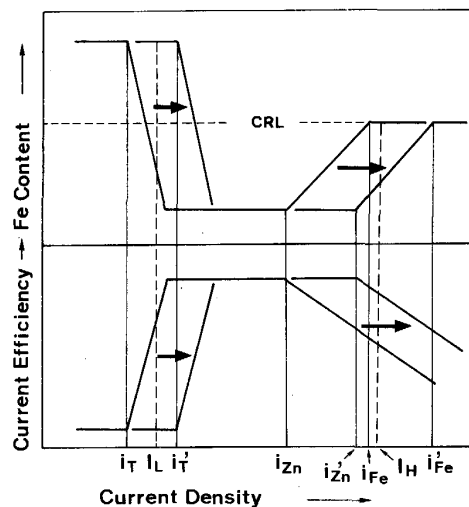


Fig. 12. Schematic representation of the changes in the current density-alloy composition and current density-current efficiency curves accompanied by stirring.

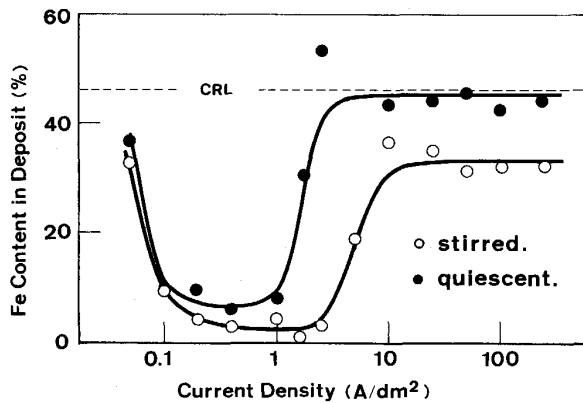


Fig. 13. Effect of stirring on the current density-alloy composition curves (low concentration bath, pH 3).

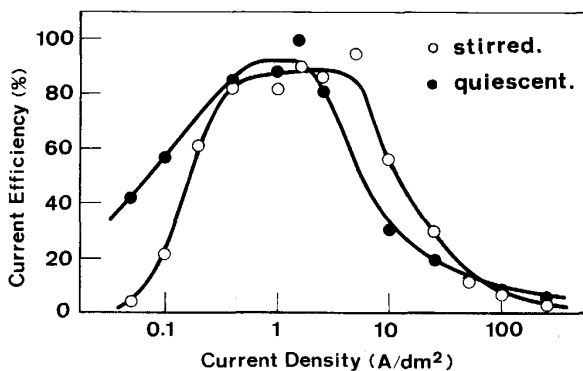


Fig. 14. Effect of stirring on the current density-current efficiency curves (low concentration bath, pH 3).

電流密度付近の低い値 I_L を採用すると、攪拌により電着物の Fe 含有率は増加し電流効率は減少することになる。一方、高電流密度 I_H では逆に Fe 含有率は低下し、電流効率は減少することが予想される。

そこで、低濃度浴を用い電着合金組成および電流効率に及ぼす浴の攪拌の影響について調べた。浴の攪拌はマグネチック・スターラを用いて行い、その回転速度を 700 rpm とした。その結果を pH 3.0 の浴につき Fig. 13, 14 に示す。まず電着合金組成に着目すると (Fig. 13), i_{Zn} , i_{Fe} は攪拌によりそれぞれ増加していると考えられ、高電流密度域の Fe 含有率が電流密度と共に上昇する領域および合金組成が組成参照線付近で一定となる領域は攪拌により高電流密度側へ移行した。しかしながら、転移電流密度は上述の予測と異なり攪拌によってもほとんど影響されないように思われた。また、 i_{Fe} 以上の一定合金組成領域においても攪拌によりその値が減少

した。このことは、攪拌による効果が H_2 , Zn, Fe 間で異なることを示しているものと思われる。一方、合金析出の電流効率は上述の予想とほぼ一致し、電流密度-電流効率曲線は攪拌により高電流密度側へと移行していることがわかる。

また、同様の実験を酸濃度の高い pH 1.0 の低濃度浴においても行つたが、攪拌の影響は電着合金組成、電流効率のいずれにもほとんど現れなかつた。このことは、もともと pH 1.0 の浴においては無攪拌下で i_{Zn} , i_{Fe} に相当する電流密度が現れていないこと、また電流効率が低いために特に高電流密度域においては H_2 発生に伴う攪拌の効果が無攪拌時においてすでに十分存在し⁹⁾、本実験の程度の攪拌はほとんど影響しなかつたことなどが考えられる。

4. 結 言

硫酸酸性浴からの Zn-Fe 合金電析を広範囲の電流密度域で行い、電着合金組成および合金析出の電流効率に及ぼす浴の pH の影響について検討した。その結果、pH の低下により電流密度-電着合金曲線は全体的に高電流密度側へ押し上げられ、また電流効率は減少した。これらの現象は、pH の低下による H_2 発生の部分分極曲線の復極およびそれに伴う全分極曲線の変化から理解できるように思われた。

さらに、浴を攪拌し同様の実験を行つたところ、浴の攪拌は特に Zn, Fe の限界電流密度を増加させることにより、電流密度-合金組成および電流密度-電流効率曲線を高電流密度域へと移行させる傾向を示すことがわかつた。

文 献

- 1) 原 富啓: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 1221
- 2) A. BRENNER: Electrodeposition of Alloys, 1, 2 (1963) [Academic Press]
- 3) 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
- 4) 安谷屋武志, 福島久哲, 東 敬: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 959
- 5) 福島久哲, 秋山徹也, 須田 亮, 東 敬: 日本鉱業会誌, 100 (1984), p. 687
- 6) 秋山徹也, 福島久哲, 中山 浩, 東 敬: 日本鉱業会誌, 102 (1986), p. 817
- 7) 秋山徹也, 福島久哲, 東 敬: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 918
- 8) 中野博昭, 秋山徹也, 福島久哲, 東 敬: 金属表面技術協会第 72 回講演大会要旨集 (1985), p. 72
- 9) 津田哲明, 渋谷敦義, 西原 實, 山田勝彦, 加藤光雄, 柳 謙一: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 946