

Zn-Ni 合金電析挙動に及ぼす Pb の影響

矢野 正明*・福島 久哲*²・中野 博昭*²・秋山 徹也*³

Effect of Pb on the Electrodeposition Behavior of Zn-Ni Alloy

Masaaki YANO, Hisaaki FUKUSHIMA, Hiroaki NAKANO and Tetsuya AKIYAMA

Synopsis : The effect of Pb in the bath on the electrodeposition behavior of Zn-Ni alloys in sulfate type baths was investigated for the hydroxide suppression mechanism. In the presence of Pb in the bath, the transition current density where codeposition behavior changes from normal type to anomalous type was increased. This increase can be explained by the following two factors, one is the current density which is equal to reduction rate from Pb^{2+} ion to Pb as metal, another is the increase of apparent current density because of rough deposits on the electrode surface. The Ni content in deposits increased in the region II where anomalous type codeposition occurred with high current efficiency. This phenomenon appears to have been caused by the metal Pb electrodeposition continuously supplying activation sites for electrodeposition of Ni, which is not blocked in Zn hydroxides, thus accelerating the rate of electrodeposition of Ni, compared to that of Zn.

Key words : electrodeposition; Zn-Ni alloy; zinc hydroxide; transition current density; morphology.

1. 緒言

Zn-Ni 合金電析は、北米における冬季の融雪剤に対する自動車用鋼板の耐食性向上の手段のひとつとして開発された^{1,2)}。溶融亜鉛めっきの付着量の増加により高耐食性を得るプロセスも存在するが、合金めっきは亜鉛単独めっきよりも一般的に耐食性が高いので、同等の耐食性を得るのに膜厚を比較的薄くすることができる。また、電析によりめっきを得ることにより、製造条件を選べば緻密で密着性の良い皮膜が得られる。そのため自動車用鋼板特有のプレス加工性、スポット溶接性の点で有利である³⁾。

一方、Zn-Ni および Zn 電気めっきの製造において、各種不純物がめっき浴に混入すると電析挙動が変化することが知られている⁴⁻⁶⁾。その中でも実操業で通常使用される不溶性 Ag-Pb 合金アノードからの Pb は、Zn-Ni めっきの組成を変化させるため製品の耐食性に大きく影響を与えるが、電析挙動に及ぼすメカニズムに関しては不明な点が多い。そこで、本研究では Pb をめっき浴中に添加し、その電析挙動の変化を検討し作用機構を解明することを目的とした。

2. 実験方法

硫酸亜鉛および硫酸ニッケルを各 0.5 mol/l、酢酸ナトリウムを 0.2 mol/l、硝酸鉛を 0, 0.03, 0.3, 1, 3 mmol/l となるように蒸留後イオン交換した純水に溶解し、種々の Pb 濃度

の電解浴を作成した。Pb²⁺ イオンの一部は PbSO₄ を形成し電解槽の底に沈殿した。浴の pH は硫酸で 3 に調整した。Pt 陽極を用い、40°C の静止浴から Cu 陰極 (1×2 cm²) 上へ定電流量 (100 kC/m²)、定電流条件下で合金を電析させた。電流密度は 1~5000 A/m² の範囲で変化させた。電析にはビーカー型電解槽を用いた。得られた電析物は硝酸で溶解し、ICP 発光分析より Zn, Ni および Pb を定量し、合金組成 (wt%)、電流効率および各金属電析の部分電流密度を求めた。また、分極曲線を測定する場合には飽和 Ag/AgCl 電極を参照電極として合金電析時の陰極電位を測定したが、分極曲線を表示する際には電位を NHE 基準に換算して示した。また析出物の化学状態を評価するために X 線光電子分光法 (XPS) を用いた。

3. 実験結果

Fig. 1 は種々の濃度となるように Pb を添加した場合の陰極電流効率と析出物中 Ni 含有率に及ぼす電流密度の影響を示した。Pb を含まない硫酸塩浴からの電析挙動は、すでに著者らが報告しているように、電流密度の変化に対して以下の 4 つの領域に分けられる⁷⁾。すなわち、領域 I の低電流密度では、合金の Ni 含有率は組成参照線の上部に位置し、正常型共析が極めて低い電流効率で進行する。しかしながら、電流密度がほぼ 10 A/m² 前後で合金の Ni 含有率は大きく減少し、正常型共析から変則型共析へと変化する。この電流密度は転移電流密度と呼ばれ、変則型共析を

平成 11 年 8 月 27 日受付 平成 11 年 12 月 6 日受理 (Received on Aug. 27, 1999; Accepted on Dec. 6, 1999)

* 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293-8511)

* 2 九州大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Kyushu University)

* 3 九州産業大学 (Kyushu Sangyo University)

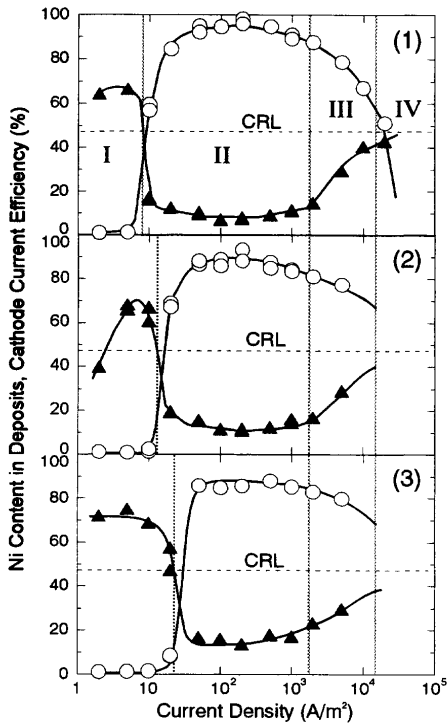


Fig. 1. Effect of current density on the Ni content in deposits and on the cathode current efficiency for the alloy deposition.
 ○: CCE, ▲: Ni content
 (1) Pb-free (2) Pb 0.03 mmol/l (3) Pb 0.3 mmol/l

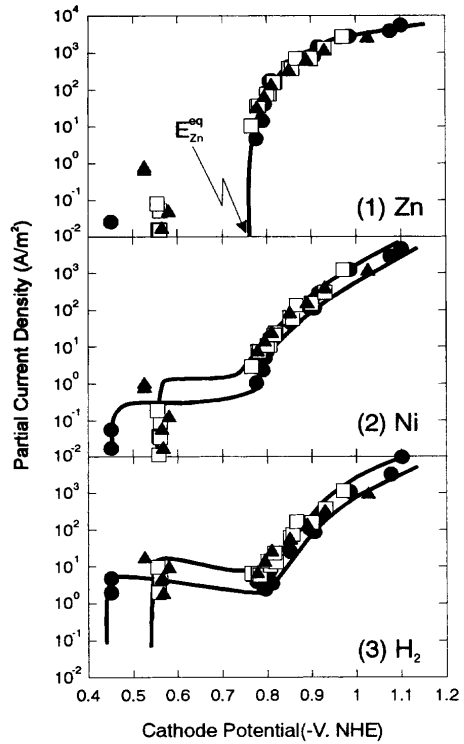


Fig. 2. Partial polarization curves of each metal and hydrogen during the alloy deposition from Pb-free and Pb-containing baths.
 ●: Pb-free, □: Pb 0.03 mmol/l, ▲: Pb 0.3 mmol/l

示す系を特徴付けるパラメーターのひとつとなっている。そして、転移電流密度以上の領域IIでは高電流効率でZnの優先析出を示す領域が存在し、その後、Znの析出が限界電流に近づくとともにNi含有率は再び上昇し(領域III)、さらに高電流密度でNiの析出も限界になると合金組成は浴中の金属イオン濃度比に等しくなる(領域IV)。

図より、浴中にPbが0.3 mmol/l添加されると、領域IIにおいて、析出物中のNi含有率が約7wt%上昇し、このときの陰極電流効率は約10%減少した。また、領域Iと領域IIの境界である転移電流密度は高電流密度側へ移行した。転移電流密度は水素の発生により陰極表面がZn水酸化物形成の臨界pHまで上昇し陰極の活性点にZn水酸化物が吸着することにより出現する電流密度なので、水素発生速度に大きく依存している⁷⁾。そのためPb添加が領域Iでの水素発生を促進しているか、あるいはPbが金属として析出しているとすると、その析出に消費された電流密度分だけ転移電流密度が増加している可能性も考えられる。

Fig. 2はこのときの部分分極曲線を示した。Fig. 1の領域Iに相当する低電流密度域では、Pbの添加によりNiと水素の析出が約100 mV分極した。また、領域IIに相当する電流密度域においてはZnの析出は変化が見られないが、Ni、水素の析出が復極しておりこれらの析出が促進されていることがわかる。

Fig. 3は、領域I, IIにおける析出物中のPbの化学状態をXPSにより評価した結果である。領域Iに相当する

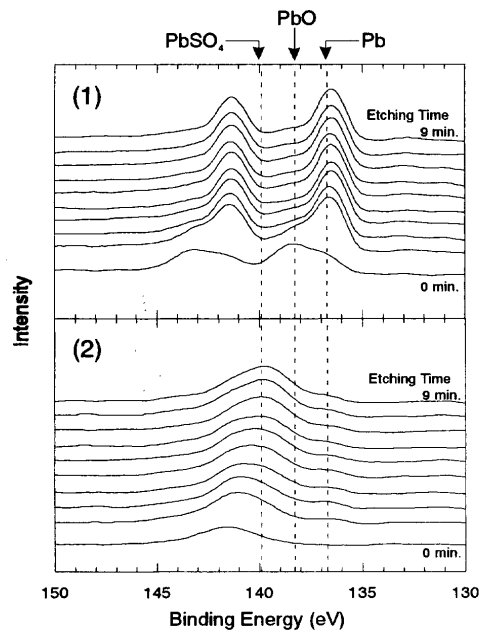


Fig. 3. XPS-spectra of Pb in deposits from Pb containing baths.
 (1) 10 A/m², (2) 200 A/m²

10 A/m²で電析させたZn-Niめっき中のPbはそのほとんどが金属として析出している。一方、領域IIに相当する200 A/m²で電析させたZn-Niめっき中のPbは主にPbSO₄として存在し、一部が金属として存在していることがわかる。Pb上での水素析出に対する最小水素過電圧はかなり

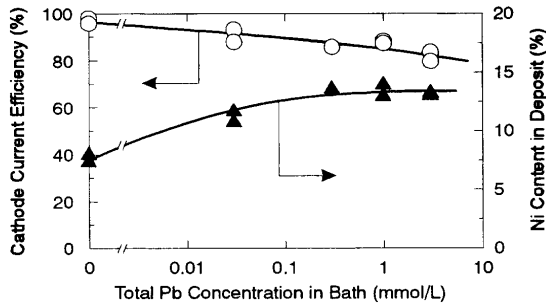


Fig. 4. Effect of total Pb concentration in baths on Ni content in deposits and cathode current efficiency at 200 A/m².
○: C.C.E., ▲: Ni content

大きな値をとるので⁸⁾、この析出金属Pbが全体の合金電析挙動に影響を与えていることも考えられる。一方、PbSO₄のPbへの還元標準単極電位は-0.3588 V vs. NHEなので電気化学的に比較的容易にPbに還元される。そのため、溶液中に懸濁したPbSO₄も電析物中のPbの供給源となり得る。

Fig. 4は領域IIに相当する200 A/m²における析出物中のNi含有率および陰極電流効率に及ぼす浴中全Pb濃度の影響を示したものである。Pb濃度の上昇に伴いNi含有率が上昇し電流効率は若干減少した。

4. 考察

4.1 転移電流密度に及ぼすPbの影響

Fig. 1で示したように浴中にPbを添加することにより、転移電流密度は増大した。この原因について以下考察する。硫酸塩浴からのZn-Ni合金電析においては、卑なZnの優先析出が広い電解条件下でおこる。この異常性出現の機構としては、水酸化物抑制説が最も有力である。この機構によると、水素およびNiの電析は、熱力学的には電析可能な電位域において速度論的に大きく抑制された状態にあり、その抑制作用は電析開始に最小過電圧を要する水素およびNiに特有な属性と、陰極で生成しそれらの電析活性点に吸着して抑制剤として作用するZn水酸化物(Zn(OH)₂)による過電圧により生じる。このZn水酸化物の生成により出現するのが、硫酸塩浴からの純Zn電析における臨界電流密度であり、Zn-鉄族金属合金電析における転移電流密度である。これらは電気化学的に同一の現象として説明でき、陰極がZnの平衡電位まで分極しZn析出が本格的に開始する電流密度である。そして、著者らは特徴的電流密度は、次式を満足する水素析出に対する過電圧 η_H^{inh} を生じさせる電解電流に対応することを既に報告している⁷⁾。

$$\eta_H^0 + \eta_H^{inh} = E_H^{eq} - E_{Zn}^{eq} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 E_H^{eq} 、 E_{Zn}^{eq} はそれぞれ水素およびZnの平衡電位であり、電解浴組成と浴温が与えられると一義的に決まる定

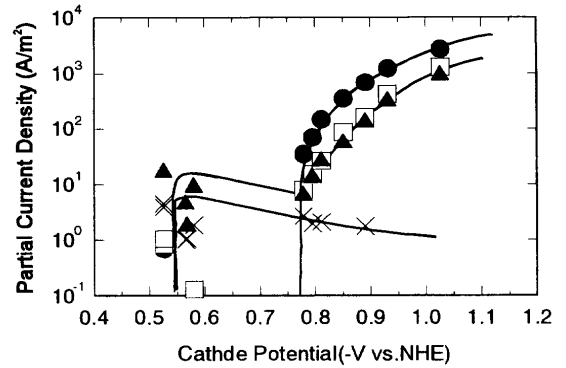


Fig. 5. Partial polarization curves of each metal and hydrogen during the alloy deposition from Pb 0.3 mmol/l containing baths.
●: Zn, □: Ni, ▲: H₂, ×: Pb

数である。 η_H^0 は水素析出の最小過電圧であり主に電極素地金属の種類に依存した定数である。 η_H^{inh} は陰極面での水素発生のために加水分解により生成したZn水酸化物によって陰極活性点が封鎖されることによる水素過電圧の増加分であり、その大きさはZn水酸化物の活性点への吸着率に依存する。この吸着率はZn水酸化物の化学的生成速度と金属Znへの電気化学的消費速度の差に比例するので、 η_H^{inh} は電流密度に依存することとなる。つまり、転移電流密度の大きさはZn水酸化物の形成されやすさを、さらには、水素発生のしやすさを表現している。

ここで、Pbの添加により領域Iにおいて生じると思われる現象を列挙すると以下ようになる。1) Pb上での水素発生の最小過電圧(η_H^0)はかなり大きいので⁸⁾、析出したPb上では水素析出は抑制される。2) Pbが金属として析出した速度に対応して転移電流密度は増加する。3) Pbの共析により、電析物の性状が変化し陰極表面積が増大した結果、見掛けの転移電流密度が増加する。

Fig. 2において既に示したように、領域IにおいてPb添加により水素析出の陰極電位は大きく分極している。Pb上での水素析出における最小水素過電圧(η_H^0)はCu上のそれよりも非常に大きいので、少量のPbによっても η_H^0 は容易に増大すると考えられる。水素発生の最小過電圧(η_H^0)が増加すると、式(1)を満たすためのZn水酸化物による過電圧(η_H^{inh})の値は小さくて済み、これを引き起こすための水素発生速度も小さくなるので、転移電流密度は減少するはずである。ところが実際には、転移電流密度はPbの添加により増加しており、上記、1)の現象では実験事実を説明できないことになる。

さらに、Fig. 3からわかるように、領域IではPbは金属まで還元されている。Pb添加量0.3 mmol/lの場合の各析出金属および水素の部分分極曲線(Fig. 5)より、転移電流密度に対応する電位に移行する直前のPbの部分電流密度を読みとると約5 A/m²であった。これはPb添加による転移電流密度の増加分約17 A/m²よりもかなり小さい。した

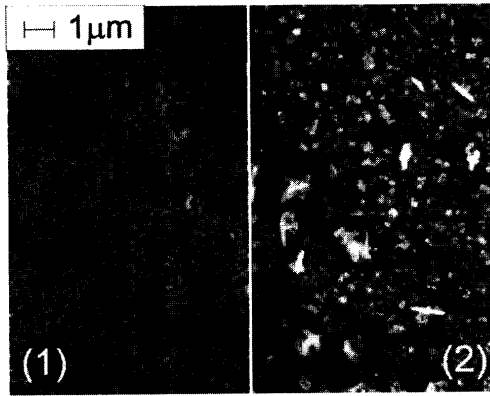


Fig. 6. Surface morphology of deposit from Pb containing bath and un-containing bath.
(1) Pb-free (2) Pb 0.3 mmol/l

がって、転移電流密度の増加は、Pb無添加の場合の転移電流密度にPbの析出速度が加算されたことだけでは説明できないことになる。

また、領域Iにおいては、流れる電流はわずかであるが、 Pb^{2+} イオンの溶解度も分析の結果4 ppm程度であることがわかった。したがって、この領域におけるPbの析出は限界電流密度下で進行しているものと考えられる。一般に、拡散律速下で得られた電析物は、樹枝状あるいは粉末状を呈することが多い⁹⁾。Fig. 6には、Pb無添加およびPbを0.3 mmol/l含有する浴を用いて、領域Iに相当する電流密度 $5 A/m^2$ で得られた電析物のSEM像を示した。これよりわかるように、Pb添加浴から得られた電析物はPb析出に伴う粉末状析出が認められる。したがって、Pb添加による転移電流密度の増加には、Pb共析による電析物の表面形態の荒れの結果、陰極の表面積が増大し、その結果見掛けの電流密度（この場合転移電流密度）が増加した影響も含まれているものと考えられる。

また、Fig. 2より領域Iに相当するNi析出も水素と同程度分極していたが、これはNiは、OH基を含む吸着反応中間体 $NiOH_{ad}$ を経由した多段階還元機構（Bockris機構）によって電析することが知られており、Pbの添加により水素発生が抑制されると陰極界面のpHの上昇も抑制されるので、 $NiOH_{ad}$ 形成に遅れが生じ、Ni析出も分極すると考えられる。

4・2 領域IIでのNi含有率に及ぼすPbの影響

領域IIでのNi含有率上昇が、Znの析出速度の減少あるいはNi析出速度の増加のいずれによるものかを調べるために、 $200 A/m^2$ でのZn、Ni析出量のPb添加量による変化をFig. 7に示す。この図より浴中Pbが増加するとNi析出量は増加し、Zn析出量は減少しているのがわかる。この範囲ではNi析出量の方が変化の割合が大きいので、領域IIでのNi含有率上昇は主にNi析出挙動が変化したことによると考えられる。

Fig. 8は基本浴から Zn^{2+} イオンを除いたNi単独浴および

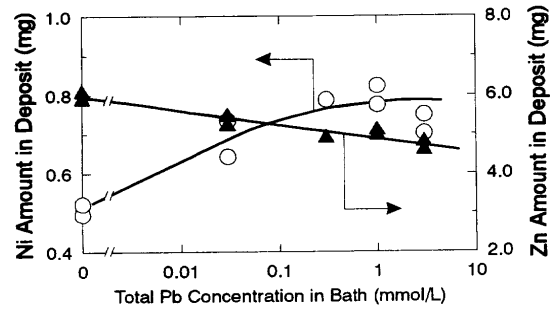


Fig. 7. Effect of total Pb concentration in baths on Ni and Zn amount in deposits at $200 A/m^2$.
○: Ni, ▲: Zn

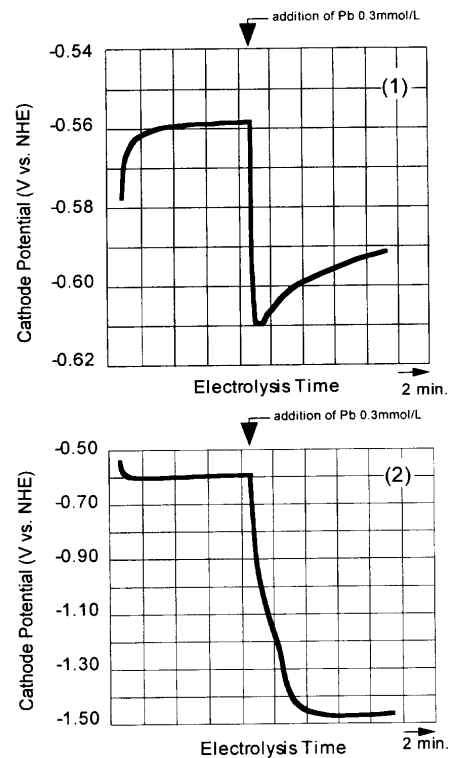


Fig. 8. Effect of Pb on cathode potential at $100 A/m^2$.
(1) $NiSO_4$ 0.5 mol/l, (2) Na_2SO_4 1.0 mol/l

Zn、Niの硫酸塩の代わりに硫酸ナトリウム1 mol/lを含む硫酸ナトリウム浴をマグネティックスターラーでゆっくり攪拌しながら（中心に渦ができない程度）、領域IIに相当する $100 A/m^2$ で電解中に、浴中全Pb濃度が0.3 mmol/lになるように Pb^{2+} イオンを添加した時の陰極電位の経時変化を示した。Fig. 8-(1)に示すようにNi単独浴の陰極電位は、Pb添加により急激に卑な方向へ分極した。すでに示したように（Fig. 2）、領域IIにおいて、Zn-Ni共析の場合はPb添加浴においてNi析出は復極しており、したがってNi析出はPbにより直接的に促進されているのではなく、Znが共存しているときのみ促進されることがわかる。

また、Fig. 8-(2)に示した硫酸ナトリウム浴においては当然水素発生のみが進行しているが、これに Pb^{2+} イオンを添加すると陰極電位は大きく卑な電位域に移行した。こ

これは、Pbが一部金属として析出した結果、陰極素地であるCuと電析したPbの η_{H}^0 の大きな相違から生じており、陰極に析出したPb上で局所的に水素発生が大きく抑制されたことによるものと考えられる。このような場合、当然析出Pb上のpH上昇もわずかなものとなり、電析抑制剤として作用するZn水酸化物の生成が起こり難くなることが予想される。その結果、 Ni^{2+} イオンは容易に析出Pb上の活性点に吸着しその上で放電することができる。また、Pb析出は限界電流密度で進行するので (Fig. 5)、陰極上に連続的に新しいPb面が形成されNiの優先的な析出が連続的に起こる。しかし一方、Ni上での η_{H}^0 は小さく水素発生も容易に起こるので、Pb上での水素抑制効果を相殺し、その結果として電流効率はむしろ低下する傾向を示す。ところで、Zn電解採取浴の金属Zn末による浄液過程においても、 Cu^{2+} イオン添加により、連続的に還元される金属CuがZn水酸化物に覆われていない反応活性点を供給し、その上で不純物である Ni^{2+} イオン、 Co^{2+} イオンが還元される¹⁰⁾。本実験においても、Pbは陰極上で、Ni析出のための活性点を連続的に供給することにより、結果として領域IIにおいてNiの含有率が上昇したのと考えられる。

5. まとめ

硫酸塩浴からのZn-Ni合金電析挙動に及ぼす浴中Pbの影響を、水酸化物抑制説に基づいて検討した。得られた結

果は以下のとおりである。

(1) 正常型から変則型と共析挙動が変化する転移電流密度が、Pb添加により、高電流密度側へと若干移行した。この転移電流密度の増加は、 Pb^{2+} イオンの金属Pbへの還元速度に対応する電流密度および電析物の荒れによる見掛けの電流密度の増加により説明できる。

(2) Pb含有浴においては、変則型共析が進行する領域IIにおいてNi含有率が増加した。この現象は、一部金属として析出したPbが、Zn水酸化物に封鎖されていないNi析出の活性点を連続的に供給するため、Zn析出に比べNi析出速度が増加したことによるものと思われる。

文 献

- 1) 金丸辰也：第138・139回西山記念技術講座、日本鉄鋼協会編、東京、(1991)、165.
- 2) T.Ichida: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **1** (1996), 868.
- 3) T.Hada: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **1** (1996), 543.
- 4) I.Kikuchi, H.Odashima and K.Nishimura: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 680.
- 5) T.Imokawa, S.Ando, T.Urakawa and M.Yamashita: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 663.
- 6) H.-M.Wang and T.J.O'keefe: 1993 AESF Continuous Steel Strip Plating Symp., American Electroplaters and Surface Finishers Society (AESF), Orlando, (1993), 199.
- 7) H.Fukushima, T.Akiyama, M.Yano, T.Ishikawa and R.Kammel: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 1009.
- 8) H.Fukushima, T.Akiyama and K.Kiyotani: *J. Min. Mater. Process. Inst. Jpn.*, **109** (1993), 861.
- 9) R.Winand: *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991), 377.
- 10) H.Fukushima, T.Akiyama, T.Ohgai and K.Tanabe: *J. Min. Mater. Process. Inst. Jpn.*, **110** (1995), 103.