

非水溶媒浴を用いた亜鉛系合金の電析機構の検討

中野 博昭*・小林 繁夫*²・秋山 徹也*²・津留 壽昭*²・福島 久哲*

Verification of Deposition Mechanism of Zinc Alloys Using Non-aqueous Plating Solutions

Hiroaki NAKANO, Shigeo KOBAYASHI, Tetsuya AKIYAMA, Toshiaki TSURU and Hisaaki FUKUSHIMA

Synopsis : Electrodeposition of Zn alloys with iron-group metals, Cr and Mn was conducted in non-aqueous solutions such as methanol and N,N-dimethylformamide and the alloy deposition behavior was compared with that in aqueous sulfate solutions. The results obtained are described as follows:

- 1) The electrodeposition behavior of Zn-iron-group metals and Zn-Cr alloys, in which the formation of Zn hydroxide due to pH rise in the cathode layer plays an important role during the codeposition process in aqueous solutions, was quite different between the non-aqueous and aqueous solutions.
- 2) The deposition of Zn-iron-group metal alloys in the non-aqueous solutions showed the typical feature of normal type codeposition, in which electrochemically more noble iron-group metal deposits preferentially over most plating conditions.
- 3) In the codeposition of Zn with Cr, the deposits of about 90 mass% Cr was obtained in the non-aqueous solutions containing 80–90 mol% of Cr³⁺, while the maximum Cr content was about 40 mass% in aqueous solutions.
- 4) Since Zn hydroxide was not involved in the codeposition of Zn with Mn in aqueous solution, the deposition behavior of Zn-Mn alloy in the non-aqueous solutions was almost the same as that in aqueous solution.

Key words: electrodeposition; non-aqueous solution; Zn alloys; Zn hydroxide; methanol; iron-group metal.

1. 緒言

鋼板は高強度で、成型性に優れ、かつ安価であるという特性を有することから、自動車車体や建材などに多量に使用されている。しかし、鋼板はそのままでは錆びやすいという欠点を有するため犠牲防食作用を有するZnめっきを施して使用するのが一般的である。ところが、冬期に多量の融雪塩を道路に散布する北米などの寒冷地において1980年代後半より車体腐食が社会問題となった¹⁾。これを契機に、めっき皮膜を合金化することにより耐食性を格段に向上させるという対策がとられるようになり、現在までに、Zn-鉄族金属²⁻⁷⁾、Zn-Cr⁸⁻¹¹⁾およびZn-Mn¹²⁻¹⁴⁾などZn系合金を硫酸塩水溶液から鋼板上へめっきした表面処理鋼板が開発されている。一方、これらの合金めっき鋼板の防食能を始めとする諸特性は電析合金組成に大きく依存することから、一定組成の合金が安定して得られる操業条件を確立するため、Zn系合金の電析機構に関しても精力的に研究が行われた。

Zn-鉄族金属合金電析は鉄族金属より電気化学的に卑で電析し難いZnが優先電析するという特異な共析挙動を示すことが知られているが、この変則型共析機構としては水素析出に伴う陰極層pHの上昇によりZn水酸化物が生成し、鉄族金属の電析を抑制するという水酸化物抑制説^{5,15)}

が有力視されている。また、Zn-Cr合金電析は陰極電位を大きく卑に分極させるある種の有機添加剤の存在下でのみ可能であり、陰極近傍のpH上昇により生成したZnとCrの複合水酸化物を経由した共析機構が提案されている^{10,11)}。一方、Zn-Mn合金電析は、貴なZnが限界電流密度で電析する条件下で可能になるという正常共析であることが知られている¹⁴⁾。

水以外のアルコール、N,N-ジメチルホルムアミド(以下DMFと略す)を溶媒として用いると、電解浴中の水酸化物イオンの活量を変化させることができる。従って、水溶液からの合金電析過程がZn水酸化物を経由したものとなるZn-鉄族金属およびZn-Cr合金電析を非水溶媒浴で行わせると、その電析挙動は異なった様相を呈することが予想される。本研究においては、プロトン性のアルコールまたは非プロトン性のDMFを溶媒とした浴からZn-鉄族金属、Zn-Cr、Zn-Mn系2元合金を電析させ、各合金の電析挙動を水溶液系硫酸塩浴と比較することによって、水溶液からの上記Zn系合金の電析機構の検証を試みた。

2. 実験方法

Table 1にZn-鉄族金属、Zn-Cr、Zn-Mn合金電析の基本浴組成を示す。電解浴の調製には、市販の特級試薬を用い、

平成14年4月19日受付 平成14年7月9日受理 (Received on Apr. 19, 2002; Accepted on July 9, 2002)

* 九州大学大学院工学研究院 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812-8581)

*² 九州産業大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University)

Table 1. Bath composition adopted for alloy deposition.

Type of Alloys	Zn-Iron-group metal	Zn-Cr	Zn-Mn
ZnCl ₂	0.25 mol/L	0.2 mol/L	0.15 mol/L
MCl ₂ ·6H ₂ O*	0.25 mol/L	-	-
CrCl ₃ ·6H ₂ O	-	0.8 mol/L	-
MnCl ₂	-	-	0.15 mol/L
H ₃ BO ₃	1.0 mol/L	-	-
CH ₂ ClCOOH	-	-	0.1 mol/L
Solvent	Methanol, Ethanol, DMF		

*) M : Iron-group metal

これらの所定量をメタノール、エタノールおよびDMFに溶解させて作製した。Zn²⁺、Mn²⁺は無水の塩化物の形で供給したが、その他の金属イオンは溶解度の関係から6水塩の形で添加した。このため、結晶水から持ち込まれる水は微量浴中に存在した。この基本浴の他に、浴組成を変化させた浴、各金属単独浴および水の役割を調べるために意図的に水を添加した浴を使用した。詳細は結果を述べる際に示す。

電解は定電流電解法により所定の電流密度(20~2400 A/m²)で、浴温30°Cの静止浴において行なった。陽極にはPt板、陰極には片面をエポキシ系樹脂で絶縁被覆したCu板を用いた。Zn-Mn電析の際には陽極室と陰極室をガラスフィルターで隔離したH型電解槽を用いた。

得られた電析物は王水で溶解し、誘導結合高周波プラズマ分光分析(ICP)により各元素を定量し、電析合金組成および陰極電流効率を求めた。分極曲線測定においては、参照電極としてAg/AgCl電極(0.199V vs. NHE, 25°C)を使用した。電位は標準水素電極基準に換算して表示した。また、電析物中のCrの状態分析を5 min間Arスパッタした後、X線光電子分光法(ESCA, Mg-K α 線)により行った。さらに、Zn-Cr合金浴中のCr³⁺の溶存状態を調べるために、分光光度計により可視吸収スペクトルを測定した。

3. 結果および考察

3.1 非水溶媒浴からの合金電析挙動

3.1.1 Zn-鉄族金属合金

メタノール浴において浴中の全金属イオン濃度を0.5 mol/l一定として、鉄族金属イオンの濃度比を変化させた際の電析合金組成を水溶液系硫酸塩浴からの結果⁷⁾と共にFig. 1に示す。図中の破線は、浴組成と合金組成が等しい場合を示す組成参照線(Composition reference line, 以下CRLと略す)である。合金の鉄族金属含有率がこの線の上部に位置していれば、電気化学的に貴な鉄族金属が優先析出している正常型共析であり、下部に位置していれば卑なZnが優先析出している変則型共析である。図からわかるように、メタノール浴および水溶液から得られる電析合金の鉄族金属含有率は、いずれの合金系においても浴中の

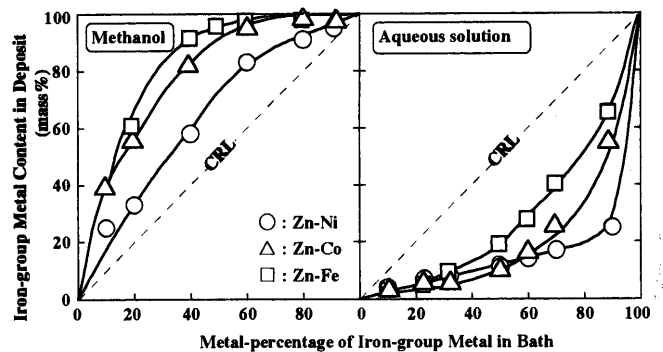


Fig. 1. Effect of metal-percentage of iron-group metal in bath on the composition of alloys deposited at 1000 A/m² from the methanol and aqueous baths.

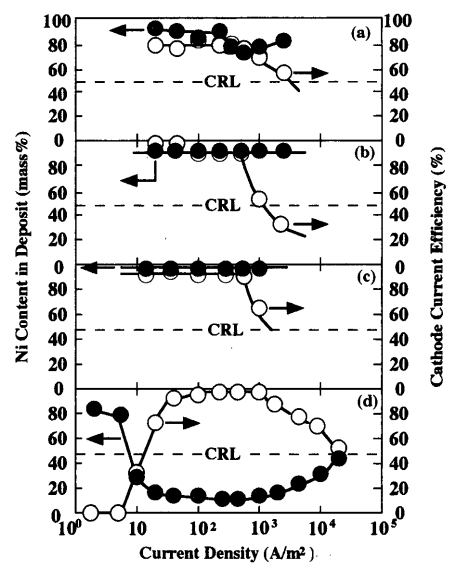


Fig. 2. Effect of current density on the alloy composition and the current efficiency for Zn-Ni alloy deposition from the methanol (a), ethanol (b), DMF (c) and aqueous (d) baths.

鉄族金属イオンの濃度比の増加と共に高くなっている。しかし、水溶液から得られる合金の鉄族金属含有率はCRLの下部に位置しているのに対して、メタノール浴においてはCRLの上部に位置している。すなわち、水溶液からの電析では電気化学的に卑なZnが貴な鉄族金属より優先析出する典型的な変則型共析を示しているのに対して、メタノール浴からの電析では貴な鉄族金属が優先析出する正常型共析現象が出現した。Brenner¹⁶⁾の分類によると、メタノール浴からのように、合金中の貴な金属の含有率が浴中のその金属イオン濃度比の増加と共に100%に向かって急激に増加する現象は、正常型共析の中の規則型共析の典型的な特徴とされている。

Fig. 2に各種非水溶媒浴からのZn-Ni合金電析において電流密度を変化させた場合の電析合金組成および合金電析の電流効率を水溶液系硫酸塩浴からの結果⁶⁾と共に示す。水溶液(d)からの電析では、電流密度が低い領域では貴なNiが極めて低い電流効率で優先析出するが、電流密度が

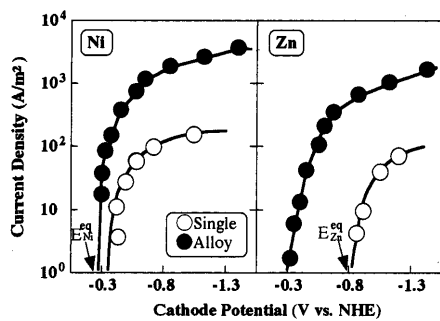


Fig. 3. Partial polarization curves of Ni and Zn in single and alloy deposition from the methanol bath.

上昇して転移電流密度に達すると、合金のNi含有率は浴のCRLの下部まで急激に減少し、以後卑なZnが高い電流効率で優先析出している。これに対して、メタノール(a)、エタノール(b)およびDMF(c)の各非水溶媒浴からの電析では、電析物中のNi含有率はすべての電流密度範囲でCRLの上部に位置しており、水溶液における変則型共析とは異なり、各金属本来の貴度が反映された正常型共析挙動が出現した。特に、非プロトン性溶液であるDMFを用いた場合、Ni含有率はほぼ100%とより高くなった。また、いずれの非水溶媒浴においても、合金電析の電流効率は、500 A/m²以下の広い電流密度範囲において80~90%の高い値を示し、高電流密度域で次第に低下した。

Fig. 3にメタノール浴からのZn-Ni合金電析およびZn, Ni単独電析の際の各金属析出の部分分極曲線を示す。水溶液からのZn-Ni合金電析では、Niの析出開始電位はZnの平衡電位まで大きく分極されることが知られている^{6,7)}。それに対して、メタノール系合金浴からのNi電析は、Ni単独浴からの場合とほぼ同じ-0.3 V付近より始まり、Zn²⁺共存による抑制は全く認められなかった。一方、合金浴からのZnの析出開始電位は、その単独浴からの場合に比べ平衡電位より貴な領域まで大きく復極し、水溶液からの鉄族金属との共析の際に認められるZnのunderpotential deposition¹⁷⁾が生じていた。

鉄族金属は、元来それらが有する電析過電圧のためにその平衡電位では電析を開始せず、平衡電位よりかなり卑な電位になって初めて電析を開始するという属性がある⁶⁾。鉄族金属の電析では、NiOH_{ad}のようなOH基を含む反応中間体を経由した多段階電析機構^{18,19)}が提案されており、遅い素過程の存在がこの属性出現の原因とされている。反応中間体の吸着サイトすなわち鉄族金属の電析活性点が制限されているため、この活性点に吸着し、その数を減らす異物質（電析抑制剤）が存在すると、鉄族金属の電析はさらに大きく抑制される。水溶液からのZn-鉄族金属系変則型合金電析機構として提唱されている水酸化物抑制説^{5,15)}は以上の考えに基づくもので、この説によると水素析出による陰極近傍の水素イオンの枯渇により生成したZn水酸化物が電析抑制剤として作用し、鉄族金属の電析が抑制され

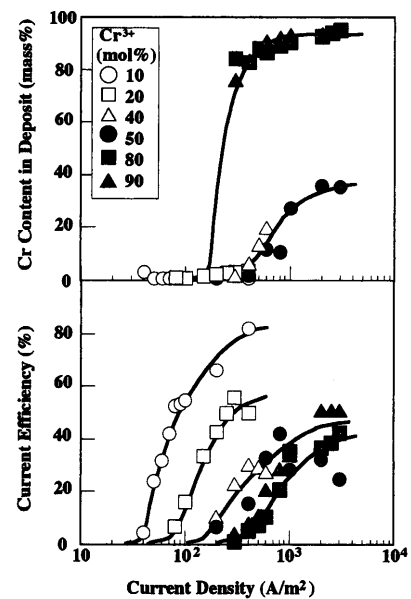


Fig. 4. Effect of current density on the alloy composition and the current efficiency for Zn-Cr alloy deposition from the methanol baths of various compositions.

る。しかし、本研究のように、非水系溶媒を用いた場合には、Zn²⁺共存による鉄族金属電析の抑制効果はほとんど認められない。本研究で用いた非水系溶媒浴では、試薬の結晶水から持ち込まれる微量の水分は含まれるものの、溶媒自身に由来する水酸化物イオンは存在しない。従って、本研究の非水系溶媒浴においては、水溶液の場合に比べて水酸化物イオンの活量が極めて小さく、鉄族金属の電析抑制剤であるZn水酸化物が生成され難いため、正常型共析になると考えられる。

3.1.2 Zn-Cr合金

Fig. 4にメタノール浴において、浴中のCr³⁺濃度比を種々変化させた場合の電析物組成および電流効率の電流密度依存性を示す。なお、本論文におけるCr³⁺濃度比とは、Zn²⁺とCr³⁺イオン濃度の和に対するCr³⁺イオンの濃度の割合である。電析物中のCr含有率は、電流密度が高くなると急激に上昇し、Cr³⁺濃度比が50 mol%以下の浴では40 mass%付近まで、Cr³⁺濃度比が80および90 mol%の浴では90 mass%前後にまで到達した。電流効率も電流密度が高くなるほど増加したが、Cr³⁺濃度比の高い浴では全体的に低くなった。メタノール浴から電流密度1000 A/m²で得られた電析物中のCrのXPSスペクトルをFig. 5に示す。浴中のCr³⁺濃度比が50 mol%以下の浴より得られたCrはCr³⁺の状態が存在し、浴中Cr³⁺濃度比が80 mol%以上の浴からのCrは金属状態まで還元されていることがわかる。水溶液を用いたZn-Cr合金電析においては、ポリエチレングリコールを浴に添加した場合でも、Crが金属として含有されるのは40 mass%程度までであり、これ以上Cr含有率を増加させるとCrは酸化物として存在するようになる^{10,11)}。

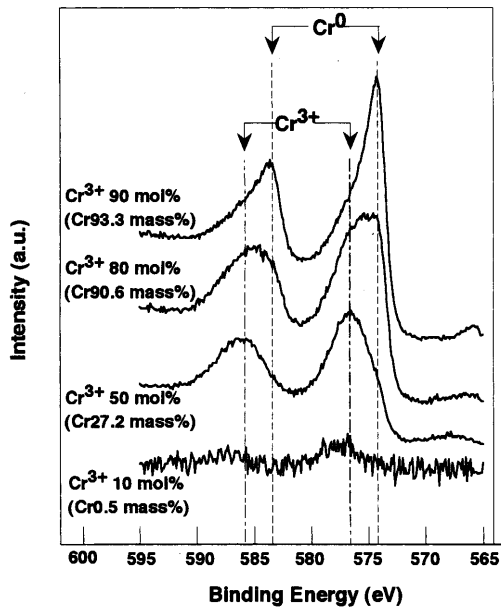


Fig. 5. XPS spectra of Cr in deposit obtained from the methanol baths of various composition.

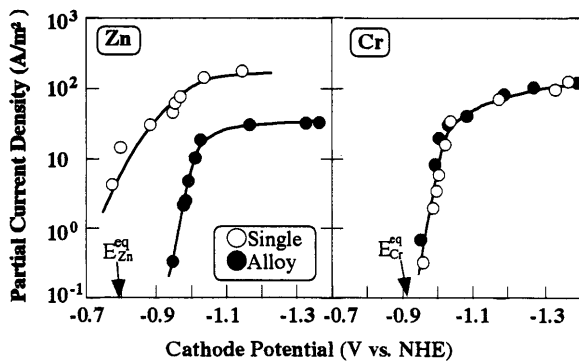


Fig. 6. Partial polarization curves of Zn and Cr in single and alloy deposition from the methanol bath.

従って、 Cr^{3+} 濃度比が80 mol%以上のメタノール浴において極めて高いCr含有率のZn-Cr合金が得られることは興味深い現象と言える。

Fig. 6にメタノール浴からのZn-Cr合金電析およびZn, Cr単独電析の際の各金属析出の部分分極曲線を示す。Crの部分分極曲線は、単独電析と合金電析ではほぼ一致したが、Znの部分分極曲線は合金電析からの方が大きく分極した。水溶液からのZn-Cr合金電析においては、ポリエチレングリコール等の有機化合物の添加により金属Crの共析が可能となる。ポリエチレングリコールはZnの電析電位を金属Crの還元電位まで移行させる分極剤として作用し、合金電析を可能にするものと考えられている^{10,11)}。メタノール浴からのZn-Cr合金電析においても、高 Cr^{3+} 濃度の浴では、ポリエチレングリコールを含む水溶液の場合と同様に、Znの電析電位が大きく分極しており、その原因は不明であるが、そのため金属CrがZnと共析していることがわかった。なお、エタノール浴およびDMF浴においても、Zn-Cr合

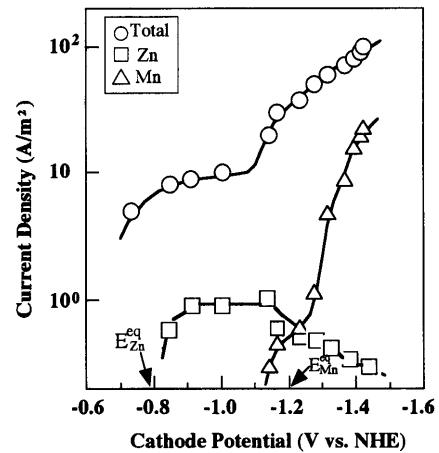


Fig. 7. Polarization curves for Zn-Mn alloy deposition from the DMF bath.

金の電析挙動はメタノール浴からのものとほぼ同様であることが確認された。

3・1・3 Zn-Mn合金

メタノール浴、エタノール浴およびDMF浴からのZn-Mn合金電析における全分極曲線およびZn, Mnの部分分極曲線を測定した。その結果、いずれの浴においてもほぼ同様の結果が得られたので、ここではDMF浴における結果をFig. 7に示す。陰極電位が卑に移行すると共に、まずより貴なZnが電析を開始し、その電析は -0.9V で直ちに限界電流に到達した。Zn電析が限界電流に到達することにより陰極電位が急激に卑に分極すると、Mnの平衡電位 -1.2V に達し、Mnが電析を開始し、以後Mnの電析電流は急激に増加した。なお、 -1.2V より卑な電位域でのZnの電析電流の減少は、粉末状電析による電析物の剥落のためと思われる。このようにDMF浴からのZn-Mn合金電析は、貴なZnの限界電流密度下で進行するという典型的な規則型共析となった。

錯化剤としてクエン酸を加えた硫酸塩水溶液からのZn-Mn合金電析では、陰極電位が卑に移行すると共にZnの電析が始まり、Znの電析が限界になった後、Mnの電析が始まるという規則型共析挙動となることが報告されている¹⁴⁾。MnはZn水酸化物などの異物質が吸着しても電析開始電位は影響を受けない。特にZn-Mn合金電析の場合、Zn電析の拡散限界下におけるMn電析となるため、Zn水酸化物は陰極上にもはや存在しない。

以上のように、Zn-Mn合金電析においては、Zn水酸化物がMn電析に影響を及ぼす要因が存在しないので、水溶液と非水溶媒浴における合金電析挙動が一致した。一方、水溶液からの合金電析がZn水酸化物を経由して起こるZn-鉄族金属系とZn-Cr系においては、非水溶媒浴での合金電析挙動が水溶液とは全く異なるものとなった。そこで以下において、Zn-鉄族金属およびZn-Cr系合金を非水溶媒と水の混合浴から電析させ、それらの電析挙動の変化を

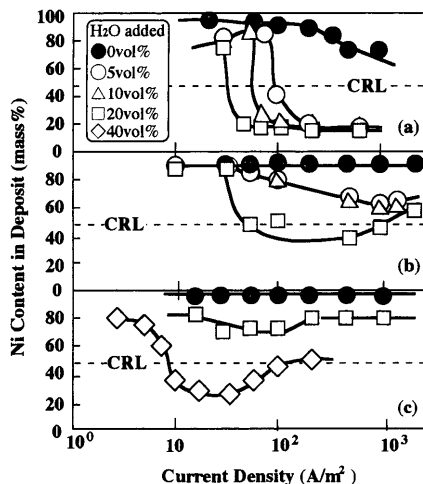


Fig. 8. Effect of water added on the current density-dependence of Ni content in deposit in the methanol (a), ethanol (b) and DMF (c) baths.

さらに詳細に検討した。

3.2 Zn-鉄族金属系合金電析における水の影響

Fig. 8にメタノール、エタノールおよびDMF溶液に所定量の水を添加した浴からZn-Ni合金電析を行なった際の合金組成の電流密度依存性を示す。電析合金のNi含有率は、いずれの浴においても水の添加率が増加するに従い低下した。各溶媒における電析挙動を比較すると、メタノール浴(a)の場合、水添加率5 vol%で電流密度が高くなるとNi含有率はCRLの下部に位置し変則型共析挙動を示した。水の添加率が高くなるほど、正常型共析から変則型共析へ移行する転移電流密度が小さくなり変則型共析の領域が広がった。また、エタノール浴(b)の場合、水添加率20 vol%で、DMF (c) 浴の場合、水添加率40 vol%で変則型共析挙動を示す領域が出現した。変則型共析が生じる水の添加率は、溶媒の種類により異なるが、いずれにせよこのような水の添加により異常性が出現し始める現象は、溶媒中の水酸化イオンの供給能が大きくなる、すなわち水酸化物が生成しやすい条件になると、貴なNiの優先電析が抑えられ、NiとZnの貴度の逆転が起こることを示している。

そこで次に、Zn-Ni合金電析の分極曲線を測定し、添加された水の作用機構を検討した。Fig. 9に水を20 vol%添加したメタノール浴からの合金電析におけるNiおよびZnの部分分極曲線を水無添加の場合と比較して示す。Ni電析は、水を添加した場合もしない場合もほぼ同じ-0.3 V付近から始まるが、水を添加した場合は-0.5~-0.75 Vの領域で電析速度が大きく低下した。一方、Zn電析も水の添加にかかわらず-0.3 V近傍より始まり、水添加の場合Niの電析同様-0.5~-0.75 Vの領域で析出速度が低下した。前述したように、鉄族金属の電析では、多段階還元過程においてNiOH_{ad}のような反応中間体が吸着できるサイトが制限されているため、Zn水酸化物が生成するとそれはNiOH_{ad}の吸着サイトに優先吸着し、その結果鉄族金属の

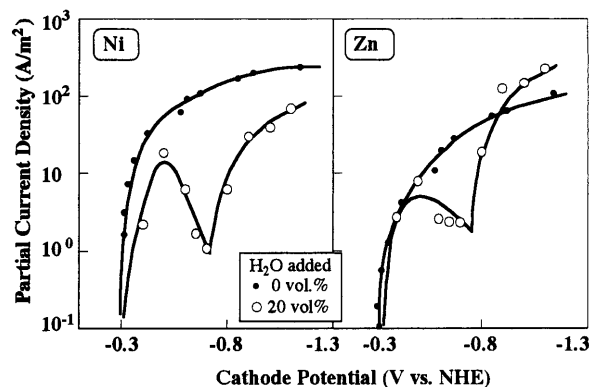


Fig. 9. Effect of water added on the partial polarization curves of Ni and Zn in Zn-Ni alloy deposition from the methanol bath.

電析が抑制される。このような鉄族金属の属性を考慮するとFig. 9に示す水を添加した場合のNiの電析挙動は次のように説明できる。-0.5 Vより貴な電位領域では水素析出速度が遅く、陰極界面pHがZn水酸化物生成域まで上昇しないため、電位の卑側への移行と共にNi電析および水素析出速度が順調に増加する。しかしながら、水素析出速度の上昇に伴い陰極界面pHがZn水酸化物生成の臨界値に達すると、Ni²⁺の放電サイトをZn水酸化物が封鎖し、その被覆率の増加と共にNiの電析速度は低下する(-0.5~-0.75 V)。電位がさらに卑に移行し、Zn水酸化物からのZn電析が拡散に支配されるようになると、陰極上でZn水酸化物により封鎖されていたNi²⁺の放電サイトが開放され始め、Znと共にNiの電析速度も再び増加し始める。一方、Znの電析では、水添加の有無にかかわらず、その平衡電位より貴な電位域でunderpotential depositionが生じているが、その電流密度は水を添加した方が低くなった。これは、Znのunderpotential depositionがNiとの共析によるものであるため、Niの電析速度が水添加により低下したため、Znのunderpotential depositionの速度も低下したと考えられる。水添加浴では、Znはその平衡電位に達すると析出速度が増加した。

このようにZn-Ni合金電析におけるNiの析出電位は、非水溶媒浴ではZn²⁺共存による影響を受けないのに対し、その浴に水を添加するとZn²⁺共存の影響を受け大きく分極することがわかった。これはZn水酸化物の形成に寄与する水が共存すると鉄族金属の電析が抑制されることを示すものであり、言い換えると、水溶液からの本合金系の電析機構として提案されているZn水酸化物抑制説の妥当性を証明するものである。

3.3 Zn-Cr合金電析における水の影響

Fig. 10にメタノール系のZn-Cr合金浴に種々の割合で水を添加した場合の電析物中Cr含有率と電流密度の関係を示す。電析物中のCr含有率は、浴中に水を添加すると全電流密度域において大きく低下した。また、電流密度2

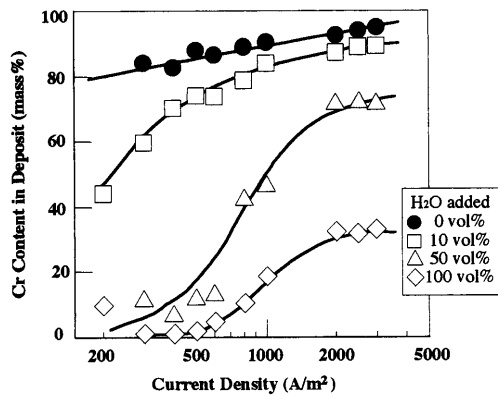


Fig. 10. Effect of water added on the current density-dependence of Cr content in deposit in methanol bath.

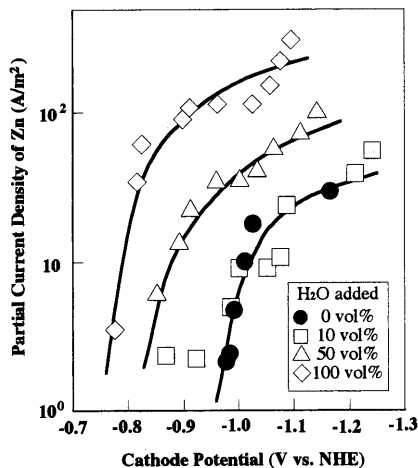


Fig. 11. Effect of water added on the partial polarization curves of Zn in Zn-Cr alloy deposition from the methanol bath.

kA/m²で得られた電析物中のCrの化学状態をXPSで調べたところ、Crは水の添加率が30 vol%以下の浴からでは金属として存在したが、それ以上の水を添加した浴からではCr³⁺の状態が存在することが確認された。

メタノール浴に水を添加してZn-Cr合金電析を行なった際のZnの部分分極曲線をFig.11に示す。Znの部分分極曲線は、水添加率が0および10 vol%ではCrの電析電位まで分極しているが、水添加率が50, 100 vol%と多くなるにしたがい貴な方へ大きく移行した。すなわち、浴中の水含有率が高い場合には、Zn電析が金属Crの電析電位より貴な電位で起こるため、Crが共析し難くなる。

Zn-Cr合金電析における水の役割をさらに検証するため、合金浴の可視吸収スペクトルを測定し、Cr³⁺錯体の構造を調査した。CrCl₃·6H₂Oを水溶液およびメタノール溶液に溶解させた場合、Cr³⁺は水溶液中では407および575 nmに極大吸収波長を持つ[Cr(OH₂)₆]³⁺を形成するが、メタノール溶液中では460および640 nmの波長に吸収ピークを有する[Cr(OH₂)₄Cl₂]⁺の形態で存在することが報告されて

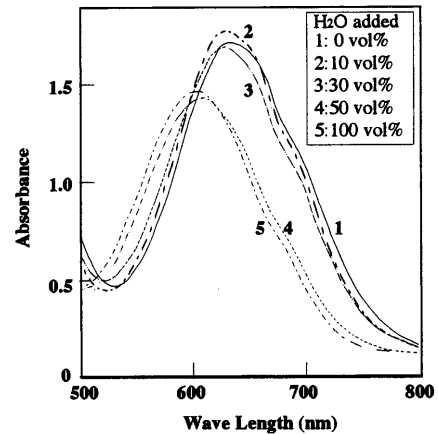


Fig. 12. Effect of H₂O content in Zn-Cr methanol bath on the absorption spectra of Cr³⁺.

いる²⁰。メタノール浴からのCr単独電析においてCrが金属として電析するのは浴中のCr³⁺が[Cr(OH₂)₄Cl₂]⁺として存在するためであると考えられている²⁰。そこで、メタノールを溶媒としたZn-Cr合金浴に種々の割合で水を添加した後、浴の可視吸収スペクトルを測定した結果をFig.12に示す。Cr³⁺は配位子交換速度が極めて遅いため、水50, 100 vol%を添加した溶液においても[Cr(OH)₆]³⁺の吸収スペクトルとは一致せず、605 nm付近に吸収ピークを示した。一方、Crが金属状態まで還元される水添加率30 vol%以下のメタノール浴では、いずれも630~640 nm付近の波長で吸収を示すことから、[Cr(OH₂)₄Cl₂]⁺が生成していると考えられる。このように溶媒中の水の存在は、Cr³⁺のイオン種の形態を変化させることにより、Cr³⁺イオンの電気化学的活性度に影響を及ぼし、Zn-Cr合金の電析挙動を変化させることが考えられる。一方、水溶液からのZn-Cr合金電析では、電析過程の中間段階としてZn²⁺とCr³⁺の複合水酸化物が生成し、この複合水酸化物を経由して電析が進行していることが報告されている^{10,11}。非水溶媒浴においては、このような水酸化物は形成されないと予想され、このことが電析挙動に影響を及ぼしている可能性もあり、今後更なる検討が必要である。

4. 結言

非水系溶媒浴を用いてZn-鉄族金属、Zn-Cr、Zn-Mn合金電析を行い、各合金の電析挙動を水溶液系硫酸塩浴からの場合と比較することにより、水溶液からのZn系合金の電析機構を検証した。Zn-鉄族金属合金電析は、水溶液では卑なZnが優先析出する変則型共析を示すのに対して、非水溶媒浴では貴な鉄族金属が優先析出する正常型共析となった。非水溶媒浴では、水溶液の場合に比べて水酸化物イオンの活量が小さく、鉄族金属の電析抑制剤であるZn水酸化物が生成され難いため、正常型共析になると考えられ、水溶液からの電析機構として提案されているZn水酸

化物抑制説の妥当性が証明された。また Zn-Cr 合金電析は、水溶液では浴中 Cr³⁺ 濃度比を高くしても皮膜中 Cr 含有率は最大 40 mass% 程度であるのに対して、非水溶媒浴からは Cr 含有率 90 mass% の電析物が得られた。このように水溶液からの合金電析が Zn 水酸化物を経由して起こる Zn-鉄族金属と Zn-Cr においては、非水溶媒浴での合金電析挙動が水溶液からのものとは全く異なるものとなった。一方、Zn-Mn 合金電析では、Zn 水酸化物が Mn 電析に影響を及ぼす要因が存在しないので、水溶液と非水溶媒浴における合金電析挙動が一致した。

文 献

- 1) 金丸達也：第 138・139 回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(1991)，165.
- 2) A. Shibuya, M. Kurimoto, K. Korekawa and K. Noji: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 771.
- 3) T. Adaniya, T. Hara, M. Sagiya, T. Homma and T. Watanabe: *Plat. Surf. Finish.*, **72** (1985) Aug., 52.
- 4) D. W. Siitari, M. Sagiya and T. Hara: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23** (1983), 959.
- 5) T. Akiyama and H. Fukushima: *ISIJ Int.*, **32** (1992), 787.
- 6) H. Fukushima, T. Akiyama, M. Yano, T. Ishikawa and R. Kammel: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 1009.
- 7) H. Fukushima, T. Akiyama, L. Jae-ha, M. Yamaguchi and K. Higashi: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **49** (1998), 221.
- 8) A. Takahashi, Y. Miyoshi and T. Hada: *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994), 954.
- 9) S. Hashimoto, S. Ando, T. Urakawa and M. Sagiya: *J. Jpn. Inst. Met.*, **62** (1998), 9.
- 10) T. Akiyama, S. Kobayashi, J. Ki, T. Ohgai and H. Fukushima: *J. Appl. Electrochem.*, **30** (2000), 817.
- 11) Y. Lin, T. Ohgai, T. Akiyama, H. Fukushima and Y. Yamauchi: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **47** (1996), 868.
- 12) T. Hara, M. Sagiya, T. Urakawa, T. Adaniya, S. Fukuda and Y. Tsuchida: *NKK Eng. Rep.*, No. 144 (1990), 8.
- 13) T. Urakawa, S. Sugimoto, M. Sagiya and T. Watanabe: 1st Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '89), ISIJ, Tokyo, (1989), 51.
- 14) T. Akiyama, H. Fukushima, Y. Miyagawa, K. Higashi, M. Sagiya and T. Urakawa: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **39** (1988), 730.
- 15) D. E. Hall: *Plat. Surf. Finish.*, **70** (1983), 59.
- 16) A. Brenner: *Electrodeposition of Alloys*, Vols. 1, 2, Academic Press, New York and London, (1963).
- 17) H. Nakano, T. Akiyama and H. Fukushima: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **49** (1998), 1209.
- 18) K. E. Heusler: *Z. Electrochem.*, **62** (1958), 582.
- 19) J. O'M. Bockris and H. Kita: *J. Electrochem. Soc.*, **108** (1961), 676.
- 20) T. Tsuru, S. Kobayashi and T. Inui: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **33** (1982), 608.