



# 第4級アンモニウム塩を含む水溶液からのめっき用 Mg含有Znの電析

中野 博昭\*・大上 悟\*・小林 繁夫\*<sup>2</sup>・福島 久哲\*・荒賀 邦康\*<sup>3</sup>  
奥村 和生\*<sup>4</sup>・茂 博雄\*<sup>4</sup>

Mg-contained Zn Electroplating from Aqueous Solution Containing Quaternary Ammonium Salt

Hiroaki NAKANO, Satoshi OUE, Shigeo KOBAYASHI, Hisaaki FUKUSHIMA, Kuniyasu ARAGA, Kazuo OKUMURA and Hiroo SHIGE

**Synopsis :** Electrodeposition of Zn with Mg was tried using the rotating cylindrical cathode in sulfate solutions containing  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  and quaternary ammonium salt at 60°C under galvanostatic conditions. Mg was codeposited with Zn when the Zn deposition was significantly suppressed by the addition of stearyl benzyl ammonium chloride (C18-Benzyl) to the solution. The content of Mg in deposits was increased with an increase in the polarization of Zn deposition by additive C18-benzyl. The content of Mg in deposits was related to the content of C18-benzyl in deposits. XPS spectra of the deposits showed that Mg element in the deposits existed in bivalent state at low flow rate. However, in the deposits at high flow rate, the peak of Mg2s spectrum existed between bivalent and metallic Mg, suggesting that the chemical state of Mg may be changed depending on the flow rate. The duration to red rust occurrence in salt spray corrosion test was five times longer in Zn-0.4%Mg electroplated steel sheet than in electrogalvanized steel sheet.

**Key words:** Electrodeposition; Zn with Mg element; polarization; Zn deposition.

## 1. 緒言

Zn-Mg合金めっきは、溶融めっき法<sup>1-3)</sup>、蒸着めっき法<sup>4-7)</sup>のようなドライプロセスにより鋼板へのコーティング膜としての利用が検討され、その耐食性が優れていることが報告されている<sup>1)</sup>。Zn-Mgめっき鋼板は溶融めっき法では既に実用化されているが、この合金膜を薄目付けが可能で外観が美しい電気めっき法により製造することができれば、更に用途が広がることが期待される。しかし、Mgは、その標準単極電位が-2.36 V (vs. NHE)と水素の0 Vに比べ極めて卑であることから、水溶液からは電析しない。水溶液からMgをZnと合金電析させるためには、陰極電位を大きく卑に分極させる必要があり、そのためには水素析出反応を抑制することが必須となる。水素析出反応においては、反応過程の途中で生じる吸着中間体 $H_{ad}$ が吸着できるサイト(析出活性点)が制限されているため、水素は平衡電位で析出を開始しない<sup>10)</sup>。この析出活性点に優先的に吸着する異物質が存在すると水素の析出電位はさらに卑に移行すると考えられる。そこで、この異物質として、カチオン系、アニオン系、ノニオン系の各種界面活性剤を検討したところ、カチオン系の第4級アンモニウム塩を添加すると水素析出反応は大きく抑制されることが判明した。本

研究では、先ず水素析出反応に及ぼす第4級アンモニウム塩の疎水基および親水基の影響を調べ、次に水素析出を最も抑制する疎水基および親水基を有する第4級アンモニウム塩をZn-Mg電解液に添加し、Zn-Mg合金電析膜が得られるかどうかを調べた。また、電析物の表面形態、組成を分析するとともに耐食性も評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1 水素の析出挙動の調査

水素の析出挙動を調べるための電解液は、市販の特級試薬を用い、 $Na_2SO_4$  1 mol/L,  $H_2SO_4$  0.2 mol/L, 界面活性剤 5 mmol/Lを純水に溶解させて作製した。界面活性剤としては、予備実験において水素析出の抑制に効果が認められた第4級アンモニウム塩である塩化ジメチルベンジルアンモニウム $[C_6H_5CH_2N(CH_3)_2C_nH_{n+1}Cl]$ 、塩化トリメチルアンモニウム $[(CH_3)_3NC_nH_{n+1}Cl]$ を用い、それぞれアルキル基のCの数を1(メチル)、12(ラウリル)、14(ミリスチル)、16(セチル)、18(ステアリル)と変化させた。電解は、60°Cの静止浴にて、陽極、陰極に白金(1×2 cm<sup>2</sup>)を用い、掃引速度20 mV/sの電位掃引法により行なった。

平成16年4月9日受付 平成16年7月4日受理 (Received on Apr. 9, 2004; Accepted on July 4, 2004)

\* 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)

\* 3 (株) 神戸製鋼所鉄鋼部門 (Iron & Steel Sector, Kobe Steel, Ltd.)

\* 4 (株) 神戸製鋼所加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)

### 2.2 Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>を含む浴からの電析挙動の調査

電解浴組成および電解条件を Table 1 に示す。電解浴は、ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.33 mol/L, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.67 mol/L, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.2 mol/L および界面活性剤を純水に溶解させて作製した。界面活性剤としては、水素析出の抑制に最も効果の認められた塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>Cl] を 0~5 mmol/L (標準条件: 1 mmol/L) 添加した。電析は、Fig. 1 に示すような装置を用いて行なった。電解液量 500 mL のビーカーにおいて、陰極表面の液流速を均一にするため、円柱状の Cu 陰極 (6.28 cm<sup>2</sup>) をテフロンリングで固定し、速度 5000 rpm (液

Table 1. Electrolysis conditions.

Bath composition	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (mol/L)	0.33
	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (mol/L)	0.67
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mol/L)	0.2
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> Cl (mmol/L)	0~5.0[1.0]
Operating conditions	Current density (kA/m <sup>2</sup> )	0.05~5[5]
	Amount of charge(kC/m <sup>2</sup> )	1000
	Temperature (°C)	60
	Rotating speed(r.p.m)	5000
	Cathode	Cu(6.28cm <sup>2</sup> )
	Anode	Pt

[ ]: Standard conditions

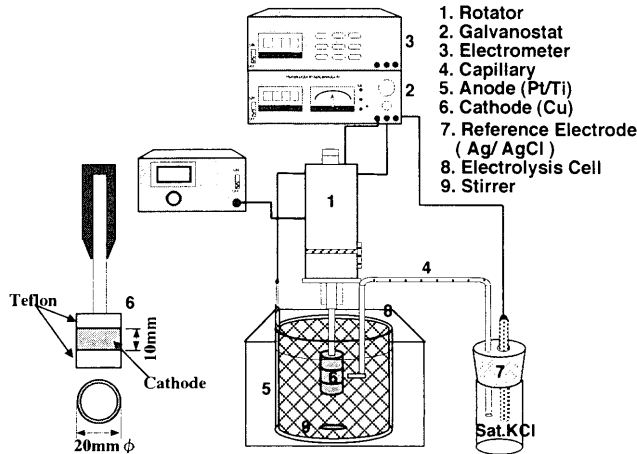


Fig. 1. Apparatus for electrolysis.

流速 5.2 m/s に相当) で回転させながら、定電流電解法で電流密度 0.05~5 kA/m<sup>2</sup> (標準条件: 5 kA/m<sup>2</sup>)、通電量 1000 kC/m<sup>2</sup>、浴温 60°C において、その柱面に行なった。陽極には Pt めっきを施した網状 Ti (28 cm×10 cm) を用い、陰極の周囲に配置した。

得られた電析物は塩酸で溶解し、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、電析物組成および陰極電流効率を求めた。なお、水素の電流効率(%)は、100 から Zn の電流効率(%)および Mg の電流効率(%)を差し引いて算出した。Mg の電流効率は、Mg が金属として析出していると仮定して計算した。電析物中の第 4 級アンモニウム塩は、クロロホルムへの抽出を利用したオレンジ II 法<sup>8)</sup>により測定した。分極曲線を測定する際、参照電極として Ag/AgCl 電極 (0.199 V vs. NHE, 25°C) を使用したが、電位は標準水素電極基準に換算して表示した。Zn および水素の部分分極曲線は、全電流密度にそれぞれの電流効率を乗じて部分電流密度を算出して作成した。

### 2.3 電析物の化学状態および形態の観察

電析物中の Zn, Mg の化学状態分析を 10 分間 Ar スパッタした後、X線光電子分光法 (XPS, Mg-Kα線) により行なった。電析物中の組成分布、形態は、グロー放電発光分析 (GDS) および走査型電子顕微鏡 (SEM) により調べた。

### 2.4 耐食性の評価

Mg 元素の含有率を変化させた付着量 20 g/m<sup>2</sup> の電析膜を銅板に施し、その耐食性を塩水噴霧試験 (JIS Z2371) により評価した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 水素の析出挙動

Fig. 2 に種々の C 数の第四級アンモニウム塩を含有した硫酸ナトリウム水溶液において、電位掃引法により全分極曲線を測定した結果を示す。第四級アンモニウム塩を添加しない浴では、水素は -0.1 V で析出を開始し、-0.3 V 付近で H<sup>+</sup> からの水素析出が拡散限界に達し、その後約

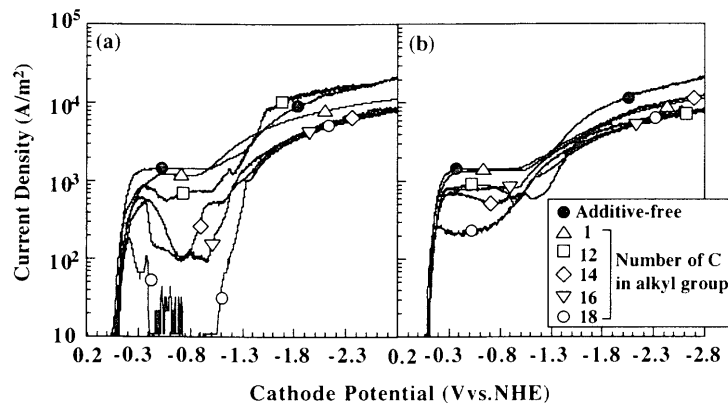


Fig. 2. Polarization curves for hydrogen deposition in the solution containing dimethyl benzyl ammonium cation (a) and trimethyl ammonium cation (b) with various number of C in alkyl group.

-1.0Vで溶媒である水の分解による析出が始まった。ベンジル系第四級アンモニウム塩を添加した浴(Fig. 2(a))では、疎水基のC数が多いほど、すなわち疎水基が長くなるほど、-0.3~-1.0Vにおける $H^+$ からの水素析出反応は大きく抑制された。-1.0Vより卑な電位領域で生じる水の分解による水素析出もベンジル系第四級アンモニウム塩を添加すると、無添加の場合に比べ若干抑制された。一方、親水基にベンゼン環のないトリメチル系の第四級アンモニウム塩を添加した浴(Fig. 2(b))においても、水素の析出は無添加の場合に比べ抑制され、疎水基のC数が多くなるほど $H^+$ からの水素析出反応は抑制された。しかし、抑制の程度はベンジル基のある第四級アンモニウム塩に比べ小さかった。

一般に、界面活性剤は電析物の析出サイトに優先析出し、インビターとして作用することが知られている<sup>9)</sup>。第四級アンモニウムイオンは、その $N^+$ の箇所では陰極面に吸着し、疎水基であるアルキル基を溶液側に向けていると考えられる。Fig. 2に示した水素析出の分極曲線より、第四級アンモニウム塩は、水素の析出において、電荷移動過程のみならず $H^+$ の拡散過程をも抑制していることが推察される。以上のことから、電解浴に疎水基が長いベンジル系の第四級アンモニウム塩を添加すれば、水素析出が大きく抑制されるため、水素よりかなり卑な金属も析出することが期待される。そこで本研究では、以下 $Zn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ を含む浴にアルキル基のC数が18個で親水基にベンゼン環のある塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム〔以下C18-Benzylと略す〕を添加して電析挙動を調査した。

### 3.2 $Zn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ を含む浴からの電析挙動

Fig. 3, 4にC18-Benzylを添加した $Zn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ を含む浴および無添加浴からの水素およびZn析出の部分分極曲線を示す。 $Zn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ を含む浴からの水素析出も、C18-Benzylを添加することにより若干抑制された。一方、Znの析出はC18-Benzylを添加することによりその立ち上がりが大きく卑な方向に移行した。C18-Benzylの添加濃度が高くなるほど、Zn電析の分極の程度は大きくなり、5mmol/Lの添加で約0.5V卑な方向に移行した。

Fig. 5に $Zn^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ を含む浴において電析物中のMg含有率の電流密度依存性に及ぼすC18-Benzyl添加の影響を示す。なお、本論文における電析物中のMg含有率(mass%)は、電析物中のMg、Zn濃度より $[Mg/(Zn+Mg)] \times 100$ により算出したものである。C18-Benzylを添加していない浴からの電析物中には何れの電流密度においても、Mgは共析しなかった。それに対して、C18-Benzylを添加して電流密度を増加させると、数mass%のMg元素が共析した。また、C18-Benzylの添加濃度が高いほど、また電流密度を高くするほどMg含有率は高くなる傾向を示した。

Fig. 6に電析物中に含まれるMg含有量とC18-Benzyl含有量の関係を示す。浴中のC18-Benzyl濃度が同一であれ

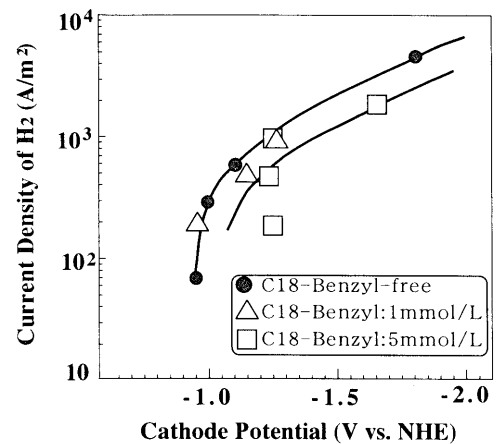


Fig. 3. Effect of additive surfactant on the partial polarization curves for  $H_2$  deposition from Zn-Mg plating bath.

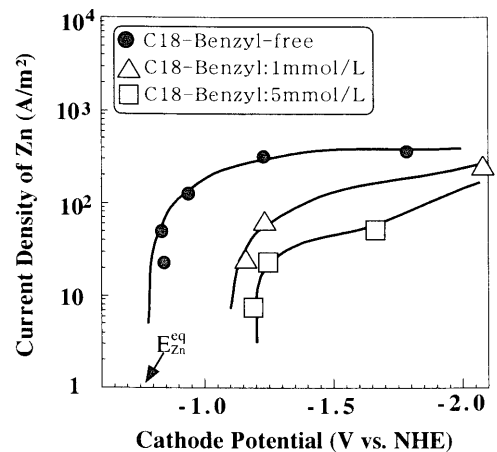


Fig. 4. Effect of additive surfactant on the partial polarization curves for Zn deposition from Zn-Mg plating bath.

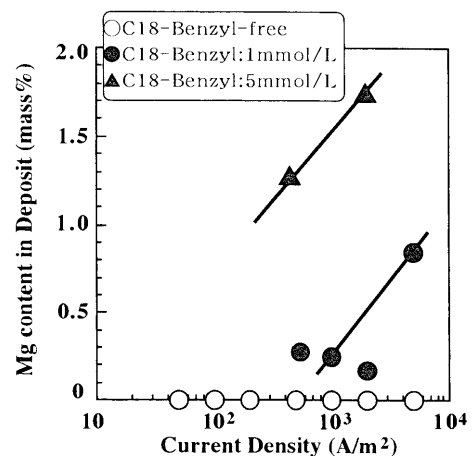


Fig. 5. Effect of additive surfactant and current density on the Mg content in deposit.

ば、Mg含有量とC18-Benzyl含有量の間には相関関係が認められ、Mg含有量が多くなるに伴い、C18-Benzylの含有量も増加した。しかし、同一のMg含有量で比較すると、電析物中に取り込まれるC18-Benzyl量は、その浴中濃度

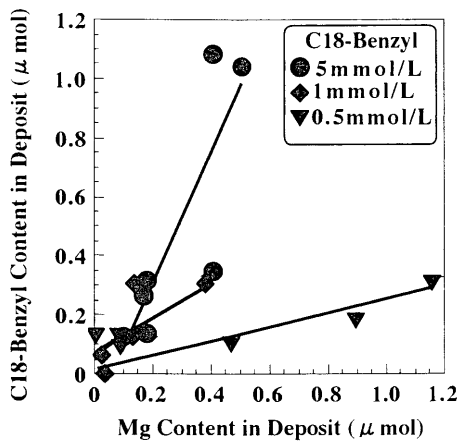


Fig. 6. Relationship between the amounts of Mg and C18-Benzyl contained in deposits.

が高いほど多くなった。この結果から、一定の組成から成るMgとCの化合物が共析しているとは考え難い。Fig. 5に示すようにMg元素は、浴中にC18-Benzylを添加しなければ共析しない。C18-Benzylを添加するとZnの析出が大きく抑制されていることから、Mg元素の共析に及ぼすC18-Benzylの効果については、C18-Benzylの陰極面への強い吸着が関与していると考えられる。C18-Benzylは、Mg含有量が0の場合でも若干含まれているが、その含有量はMg含有量の増加に伴い多くなっている。また、 $Zn^{2+}$ 単独浴にC18-Benzylを添加した場合でも、C18-Benzylは若干、電析膜に取り込まれるが、 $Mg^{2+}$ が共存するとC18-Benzylの含有量は大幅に増加することが確認された。よって、Mg元素とC18-Benzylは、C18-Benzylが吸着しているサイトで共に電析物中に取り込まれている可能性も考えられる。

### 3.3 電析物の化学状態および耐食性

電析物中のMg, Znの化学状態を調べるため、C18-Benzylを1 mmol/L添加した浴から電流密度5 kA/m<sup>2</sup>で流速を変化させて得られた電析物のXPSを測定した。その結果をFig. 7, 8に示す。Fig. 7に示すように、Mgのスペクトルのピークは、流速1.1 m/s (回転速度1000 rpm) では、 $Mg^{2+}$ に一致しており、Mg元素は非金属の状態電析物中に巻き込まれていることが分かる。しかし、Mgスペクトルのピークは、流速が大きくなるに従い低結合エネルギー側に移行し、流速5.2 m/s (回転速度5000 rpm) では金属Mgと $Mg^{2+}$ の間に位置した。このため、高流速で得られた電析物のMgの化学状態については現状明らかでない。なお、電析物中のMg含有率は、流速1.1, 2.6, 5.2 m/sの場合それぞれ1.52, 0.90, 0.83%であり、流速の増加に伴い低下した。一方、Znのスペクトルは、流速1.1 m/sでは $Zn^{2+}$ , Znの双方のピークが認められるが、流速が増加するにつれて金属Znのピークが大きくなった(Fig. 8)。すなわち、Znも流速が低いと電析物中に一部非金属の状態巻き込まれていることが分かる。

Fig. 9, 10にC18-Benzylを1 mmol/L添加した浴から流速

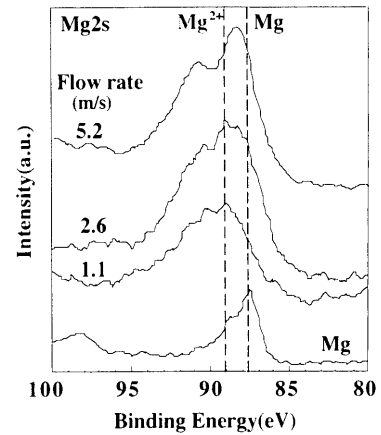


Fig. 7. XPS spectra of Mg in deposit obtained at various flow rates from Zn-Mg plating bath containing 1 mmol/L of C18-Benzyl. (5 kA/m<sup>2</sup>)

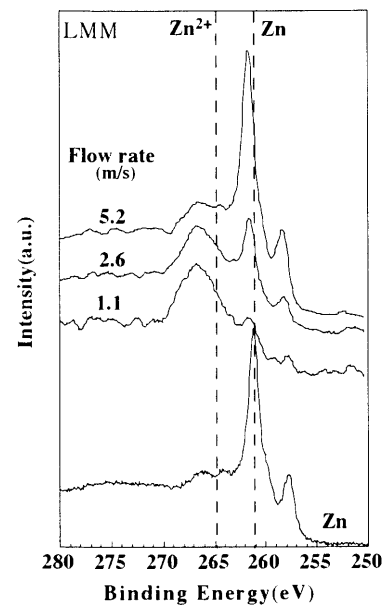


Fig. 8. XPS spectra of Zn in deposit obtained at various flow rates from Zn-Mg plating bath containing 1 mmol/L of C18-Benzyl. (5 kA/m<sup>2</sup>)

5.2 m/s, 電流密度5 kA/m<sup>2</sup>で得られた電析物のGDSプロフィールおよび表面SEM観察像を示す。Mg元素は電析物の深さ方向に対してほぼ均一に析出していることが分かる(Fig. 9)。また、電析物の形態は、Znに特有な板状の結晶が見られず、平滑となった。これは、C18-Benzylの添加により電析Znの結晶粒が微細になるためと考えられる。

Fig. 11にMg元素を含有したZn電析鋼板の裸耐食性を塩水噴霧試験により評価した結果を示す。赤錆発生までの時間は、電析物中Mg含有率が高くなるほど増加した。赤錆発生までの時間は、Mg含有率0.4%で純Znめっきの5倍程度となった。蒸着法あるいは溶融めっき法により作製されたZn-Mgめっき鋼板は、めっき層中から溶解した $Mg^{2+}$ イオンが塩基性塩化亜鉛 $[ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2]$ からなる腐食生成物を安定に形成させるため優れた耐食性を示すことが報告されている<sup>1,4)</sup>。本研究の電析鋼板におけるMg元素の作用

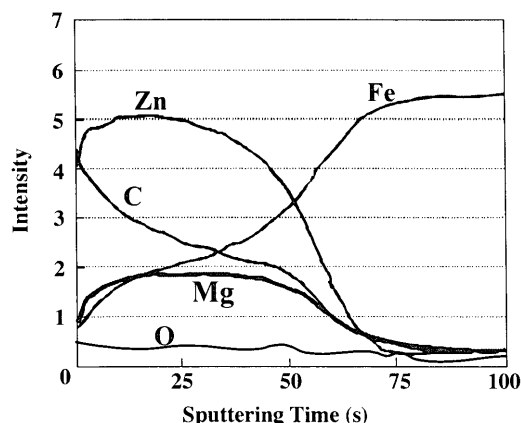


Fig. 9. GDS profile of deposit obtained at  $5 \text{ kA/m}^2$  from Zn-Mg plating bath containing  $1 \text{ mmol/L}$  of C18-Benzyl.

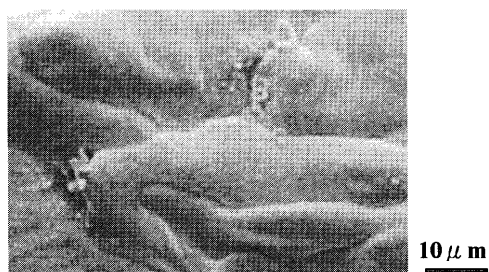


Fig. 10. SEM image of surface of deposit obtained at  $5 \text{ kA/m}^2$  from Zn-Mg plating bath containing  $1 \text{ mmol/L}$  of C18-Benzyl.

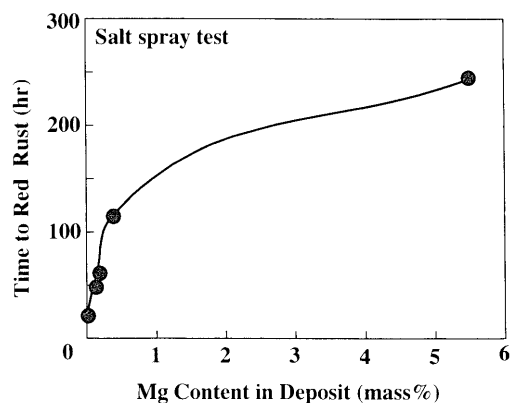


Fig. 11. Effect of Mg content in deposit on the corrosion resistance of Zn-Mg electroplated steel sheet. ( $20 \text{ g/m}^2$ )

機構については今後検討する必要がある。また、電析膜中のMg元素の状態は、電解条件により変化することが予想され、このMg元素の状態も耐食性に影響を及ぼす可能性があり、今後調べる必要がある。

### 3.4 $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ を含む浴からの電析挙動の考察

Fig. 7, 8に示したXPSスペクトルより、電析物中のZn, Mgの化学結合状態は、流速により異なることが分かる。そこで先ず、低流速 $1.1 \text{ m/s}$ における電析挙動について考察する。この流速では、Znは一部非金属の状態で析出して

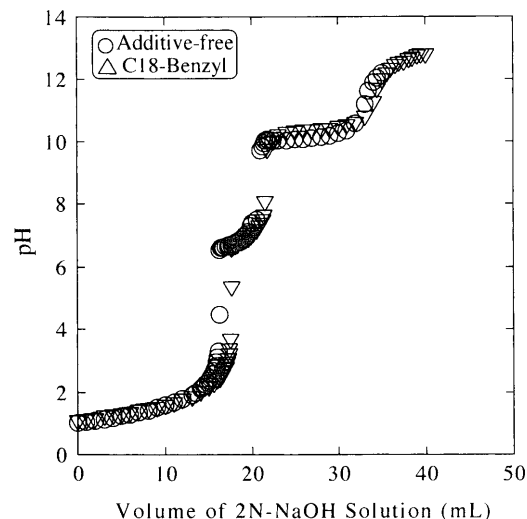


Fig. 12. pH titration curves of the Zn-Mg plating bath free from surfactant or containing  $1.0 \text{ g/L}$  of surfactant. ( $\text{Zn}^{2+} 0.05 \text{ mol/L}$ ,  $\text{Mg}^{2+} 0.12 \text{ mol/L}$ ,  $25^\circ\text{C}$ )

いる (Fig. 8)。水溶液からのZn電析では、水素が析出するので陰極層pHが上昇し、加水分解によって $\text{Zn(OH)}_2$ が生成吸着する。この $\text{Zn(OH)}_2$ を経由してZn電析が起るとされている<sup>10,11</sup>。陰極電位が $-1.0 \text{ V}$ より卑になると溶媒である水の分解が始まり、水素析出反応が促進される (Fig. 2)。C18-Benzylを添加した浴では、Znの電析が大きく抑制されるため、水が分解する割合が増加し、陰極層pHが上昇しやすい。そのため、 $\text{Zn(OH)}_2$ の形成速度が大きいと考えられる。その上、 $\text{Zn(OH)}_2$ からのZn電析がC18-Benzylの吸着により抑制されるため、 $\text{Zn(OH)}_2$ の消費速度が低下する。このような状況下では、 $\text{Zn(OH)}_2$ の還元が遅れが生じ、未還元 $\text{Zn(OH)}_2$ が陰極面に残存するようになり、電析物中に非金属状態で取り込まれると考えられる。一方、低流速ではMgも非金属状態で析出している (Fig. 7)。非金属Mgの析出についても、水素析出による陰極層のpH上昇、およびそれに伴う加水分解による $\text{Mg(OH)}_2$ の生成が予想される。しかし、 $\text{Mg(OH)}_2$ 生成の臨界pHは、その溶解度積 $1.1 \times 10^{-11}$  ( $25^\circ\text{C}$ )<sup>12</sup>より $\text{Zn(OH)}_2$ 生成 [溶解度積 $2 \times 10^{-17}$  ( $25^\circ\text{C}$ )<sup>12</sup>] の臨界pHよりかなり高いと予想される。Fig. 12にC18-Benzyl添加および無添加の $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ を含む溶液を2規定のNaOH溶液で滴定した際のpH変化を示す。なおここでは、pH滴定曲線を理想溶液に近い状態で測定するため、溶液中の $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ 濃度はそれぞれ $0.12$ ,  $0.05 \text{ mol/L}$ と電解浴の濃度に比べ低目に設定した。何れの溶液においてもpH 6.5付近でpHの上昇が停滞すると同時に溶液が懸濁し沈殿が生成し始めた。更に滴定を続けるとpH 9.7付近で再度pH上昇の停滞が認められた。このpH上昇が停滞し始めた値は、それぞれ金属水酸化物の溶解度積より求めた $\text{Zn(OH)}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ 生成の臨界pHの理論値6.3, 9.0とほぼ対応した。このように、 $\text{Mg(OH)}_2$ 生成の臨界pHは、 $\text{Zn(OH)}_2$ 生成のpHに比べてかなり高い。また、C18-Benzylを添加

しても、滴定曲線は変化していないことから  $Mg(OH)_2$  生成の臨界 pH に及ばず C18-Benzyl 添加の影響はないと考えられる。Zn-Mg 電析時の陰極層 pH は、現状明らかでないが、水素が析出しても  $Zn^{2+}$  の加水分解による pH 緩衝作用があるため  $Mg(OH)_2$  生成の臨界 pH までは到達し難いと予想される。そのため、加水分解により  $Mg(OH)_2$  が形成されて、それが電析物中に取り込まれるという機構は考え難い。ところで、沈殿が生じる場合にその溶液中に共存する他の物質が同時に沈殿するいわゆる共沈という現象が知られている。共沈は吸着作用によっても生じる。例えば、Zn 電解採取の前工程において、Zn 焼鋳浸出液から Fe を  $Fe(OH)_3$  として沈殿除去する際に電解に有害な As, Sb, Ge などのイオンが  $Fe(OH)_3$  に吸着共沈して除去される<sup>13)</sup>。本研究において、低流速の場合、Mg は非金属状態で析出していることから、 $Mg^{2+}$  が陰極界面で形成される  $Zn(OH)_2$  に吸着して電析物中に取り込まれている可能性も考えられる。溶液中に C18-Benzyl を添加すれば Zn の析出が大きく抑制されるので、加水分解による  $Zn(OH)_2$  の形成速度が大きくなり且つ  $Zn(OH)_2$  の消費速度が低下するため  $Zn(OH)_2$  が陰極面に残存し易い。仮に、 $Mg^{2+}$  が  $Zn(OH)_2$  に吸着して電析物中に取り込まれているとすれば、C18-Benzyl を添加することにより、Zn の析出が大きく抑制された場合にのみ Mg 元素が共析することが説明できる。

次に、液流速が 5.2 m/s と高い場合、Zn はほとんど金属状態で析出している (Fig. 8)。陰極層で水素析出反応が生じて、液流速が高いとバルク中の  $H^+$  が陰極層に供給されやすいので、低流速の場合に比べ  $Zn(OH)_2$  の形成速度が小さいと考えられる。そのため  $Zn(OH)_2$  の還元が遅れが生じることもなく、金属状態まで還元されると考えられる。一方、電析物中の Mg の化学状態については Fig. 7 に示すように現状不明である。Mg の標準単極電位は  $-2.36$  V (vs. NHE) とかなり卑であることから Mg が金属として析出しているとは考え難いが、春山らは CdS, CdSe, GaAs, InP, ZnTe などの電析について、化合物生成反応の自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$  より成分元素の標準単極電位からのずれを計算すると、析出電位が標準単極電位より約 0.15~1.0 V 貴側へずれることを報告している<sup>14)</sup>。析出電位が大きく貴側へ移行するということは、析出元素の活量係数がその電位に相当するだけの極微小な値に保持されることを意味している。本研究の  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  を含む浴からの電析において Mg が C, Zn 等と安定な化合物を形成し得るのかどうかは、更に詳細に調べる必要がある。一方、高流速においても低流速の場合と同様に、Mg は非金属状態で巻き込まれている可能性もある。この場合の共析挙動は、基本的には低流速の場合と同じであると考えられる。Mg 含有率は、流速が高くなるほど低下している。 $Mg^{2+}$  が陰極界面で形成され

$Zn(OH)_2$  に吸着して電析物中に取り込まれていると仮定すると、液流速が高いとバルク中の  $H^+$  が陰極層に供給されやすいので、低流速の場合に比べ  $Zn(OH)_2$  の形成速度が小さいと考えられ、Mg 含有率の低下を説明することができる。しかし、XPS 分析における Mg2s スペクトルは、流速により明らかに変化しており、流速が Mg の化学状態に何らかの影響を及ぼしていることは間違いない。

#### 4. 結言

$Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  を含む硫酸塩水溶液から電析を行い、各元素の電析挙動と得られた電析物の化学状態を調べた結果、以下のことが明らかとなった。Mg 元素は、溶液中に第 4 級アンモニウム塩である塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムを添加し、Zn 電析を大きく抑制すると共析することが分かった。電析物中の Mg 含有率は、第 4 級アンモニウム塩による Zn 析出の分極が大きくなるほど多くなった。また、電析物中の Mg 含有量と 4 級アンモニウム塩量には相関関係が認められ、Mg 含有量が多くなるほど 4 級アンモニウム塩の含有量も多くなった。電析物の XPS 分析によると、液流速が低い場合 Mg は非金属状態で共析したが、液流速が高くなると Mg2s スペクトルのピークは金属 Mg と  $Mg^{2+}$  の間に位置し、Mg の化学状態は流速により変化していることが示唆された。Mg 元素を含有した Zn 電析鋼板の裸耐食性は、皮膜中に Mg 元素を 0.4% 含有させると、塩水噴霧試験による赤錆発生までの時間を純 Zn 電析鋼板の 5 倍程度に長くすることができた。

#### 文 献

- 1) K.Nishimura, H.Sindo, H.Nomura and K.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 174.
- 2) K.Nishimura and H.Sindo: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 1278.
- 3) K.Nishimura, S.Shimazu, H.Nomura, H.Shindo, K.Asai and H.Matsuda: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 1507.
- 4) J.Kawafuku, J.Katoh, M.Toyama, H.Nishimoto, K.Ikeda and H.Satoh: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 995.
- 5) 佐藤廣士: 第 138・139 回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1991), 101.
- 6) H.Nishimoto: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 1631.
- 7) K.Ikeda: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 1632.
- 8) 吉田時行, 進藤信一, 大垣忠義, 山中樹好: 界面活性剤ハンドブック, 工学図書 (株), 東京, (1987), 573.
- 9) J.M.West 著, 石川達雄・柴田俊夫 共訳: 電析と腐食, 産業図書, 東京, (1977), 126.
- 10) H.Fukushima, T.Akiyama and K.Kiyotani: *Shigen-to-Sozai*, **109** (1993), 861.
- 11) H.Nakano, T.Ohgai, H.Fukushima, T.Akiyama and R.Kammel: *Metal*, **55** (2001), 676.
- 12) Allen J.Bard 著, 松田好晴・小倉興太郎 共訳: 溶液内イオン平衡, 化学同人, 東京, (1993), 198.
- 13) 矢沢 彬: 非鉄金属製錬, 日本金属学会, 仙台, (1980), 190.
- 14) I.Ohno and S.Haruyama: *J. Jpn. Inst. Met.*, **30** (1991), 735.