

Fe イオン共存下での電気 Zn めっきにおける 不純物の共析挙動

中野 博昭*・大上 悟*・久野 彰士*²・小林 繁夫*³・福島 久哲*

Codeposition Behavior of Impurity during Electroplating in Sulfate Bath in the Presence of Fe Ions

Hiroaki NAKANO, Satoshi OUE, Shoji HISANO, Shigeo KOBAYASHI and Hisaaki FUKUSHIMA

Synopsis : The codeposition behavior of impurity Fe with Zn was investigated galvanostatically over the current density range from 1 to 1000 A/m² at 40°C in zinc sulfate solution of pH 3 containing 5000 ppm of Fe²⁺ and the other organic or inorganic impurity. Fe hardly codeposited with Zn in the solution containing both Fe and Mo or Ni as impurity. The codeposition of Fe seems to be strongly suppressed in the presence of Zn²⁺ ions due to the adsorption of Zn hydroxide preferentially formed on the cathode. However, in the solution containing Fe and Cu, Fe evidently codeposited with Zn. The Fe content in deposit decreased with increasing the current density. The role of codeposited Cu is considered to promote Fe deposition by providing an active sites free from adsorbed Zn hydroxide. On the other hand, in the solution containing Fe and stearyl benzyl ammonium chloride (C18-Benzyl) as impurities, the codeposition of Fe was significantly recognized. The cathode potential for Zn deposition was greatly polarized by addition of C18-Benzyl and the Fe content in deposit increased with increasing the current density.

Key words: electroplating; Zn deposition; codeposition; impurity; Zn hydroxide.

1. 緒言

鋼板への Zn 電析プロセスでは、電析浴中に鋼板から溶出した Fe イオンが不純物として数千 ppm のオーダーで含まれている。この Fe が一方の合金成分となる Zn-鉄族金属の合金電析は、卑な Zn が貴な鉄族金属より優先析出する変則型共析として良く知られている¹⁻³⁾。Zn-鉄族金属合金の変則型共析は、貴な鉄族金属の電析が陰極上に吸着した Zn(OH)²により大きく抑制されるという Zn 水酸化物抑制機構により生じることが報告されている¹⁻³⁾。この変則型共析のため、鉄族金属である Fe が Zn 電析浴中に不純物として数千 ppm 程度存在しても Fe は電析物中にほとんど共析しない。しかし、電析浴中には、Fe 以外にも無機、有機の様々な不純物が含まれており、それらの不純物が Fe の共析挙動に影響を及ぼす可能性がある。

電気 Zn めっき鋼板は、薄膜有機被覆処理が施され、耐食性、耐指紋性等に優れた高機能化成処理鋼板として、家電分野において幅広く使用されている。Zn 電析物中に不純物である Fe が共析すると高機能化成処理鋼板の外観、耐食性などに悪影響を及ぼすことが予想される。そこで本研究では、Zn 電析浴中に Fe および無機、有機系の不純物を共存させ、Fe 以外の不純物が Fe の共析挙動に及ぼす影響を調べた。Fe と共存させる無機系不純物としては、Fe

より貴な Cu、鉄族金属の析出に対して触媒作用のあることが福島ら⁴⁾により報告されている MoO₄²⁻、Fe と同じ鉄族金属で、Fe との共析では卑な Fe が優先電析する変則型共析となる Ni について検討した。また、有機系の不純物としては、陰極面への吸着効果が大きい第四級アンモニウム塩⁵⁾の界面活性剤について調べた。

2. 実験方法

Table 1 に Zn 電析の基本浴組成および電解条件を示す。電解浴の調製には、市販の特級試薬を用い、これらの所定量を純水に溶解させて作製した。不純物として Fe を FeSO₄ の形で 5000 ppm となるよう添加し、更に無機金属系不純物として Cu、Mo、Ni をそれぞれ CuSO₄、Na₂MoO₄、NiSO₄ の形で 100 ppm 添加した。また有機系不純物として第四級アンモニウム塩である塩化ステアシルジメチルベンジルアンモニウム [C₆H₅CH₂N(CH₃)₂C₁₈H₃₇Cl, 以下 C18-Benzyl と略す] を 10 mmol/L 添加した。電析は、定電流電解法により電流密度 1~1000 A/m²、通電量 10 C/cm²、浴温 40°C において、無攪拌で行なった。陰極は、Zn 電析プロセスでは Fe であるが、本研究では共析した Fe を ICP により定量分析するため Al 板 (1×2 cm²) を使用した。陽極には Pt 板 (1×2 cm²) を用いた。電解時、不溶性 Pt 陽極において Fe²⁺ が酸化さ

平成 18 年 7 月 10 日受付 平成 18 年 9 月 11 日受理 (Received on July 10, 2006; Accepted on Sep. 11, 2006)

* 九州大学大学院工学研究院 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 744 Motoooka Nishi-ku Fukuoka-shi 819-0395)

* 2 九州大学大学院工学府 (現: (株) 神戸製鋼所) (Graduate School of Engineering, Kyushu University, now Kobe Steel Co., Ltd.)

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

Table 1. Electrolysis conditions.

Bath composition	ZnSO ₄	(mol/L)	1.2
	Na ₂ SO ₄	(mol/L)	0.56
	FeSO ₄	(mol/L)	0.08
	Cu, Mo, Ni	(ppm)	100
	C ₆ H ₅ CH ₂ N(CH ₃) ₂ C ₁₈ H ₃₇ Cl	(mmol/L)	10
	pH		3
Operating conditions	Current density	(A/m ²)	1~1000
	Amount of charge	(C/cm ²)	10
	Temperature	(°C)	40
	Cathode		Al (2cm ²)
	Anode		Pt (2cm ²)
	Qeiescent bath		

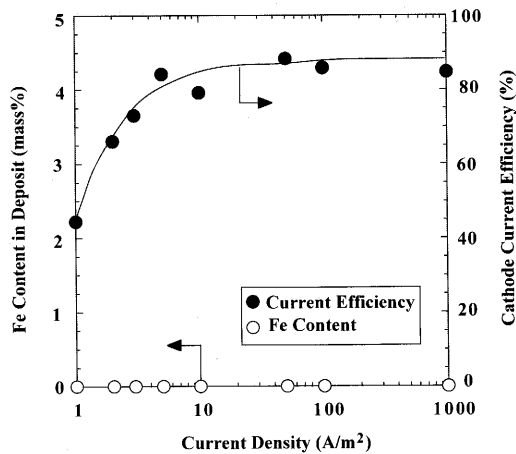


Fig. 1. Effect of current density on Fe content in deposit and the cathode current efficiency for metal deposition.

れFe³⁺が形成されるため、電解槽には陽極室と陰極室をガラスフィルターで隔離した密閉型のH型セルを用いた。浴中のFe²⁺の空気酸化を防ぐため、建浴時から電析終了まで微量のArガスを電解浴中に吹き込んだ。電析物は希硝酸で溶解し、誘導結合高周波プラズマ分光分析(ICP)により各成分を定量し、電析物の不純物含有率、陰極電流効率、Znおよび不純物の部分電流密度を求めた。陰極電位は、参照電極としてAg/AgCl電極(0.199 V vs. NHE, 25°C)を用いて測定したが、分極曲線の電位は標準水素電極基準に換算して表示した。共析した不純物の化学結合状態はESCAにより調べた。

3. 結果及び考察

3.1 不純物としてFeのみが存在した場合のFeの共析挙動

Fig. 1に、不純物としてFeのみを含む浴からZn電析を行った場合の電析物のFe含有率および金属析出の電流効率を示す。Feの析出量は、全ての電流密度範囲において0.001%以下であり、不純物レベルで存在するFeはほとんど共析しないことが確認された。硫酸塩浴からのZn-鉄族金属変則型合金電析では、陰極上に加水分解反応によって生成吸着したZn(OH)₂が鉄族金属の電析を抑制するという

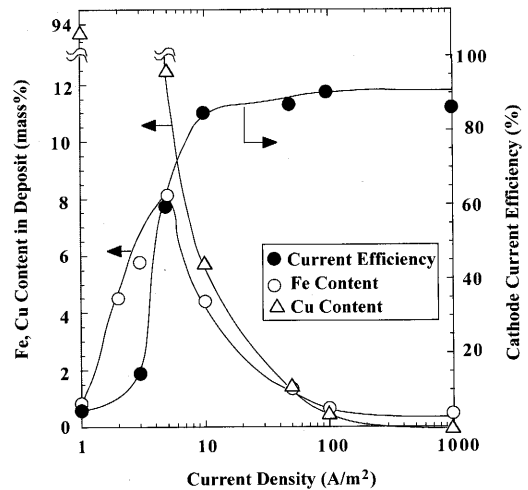


Fig. 2. Effect of current density on the impurity content in deposit and the cathode current efficiency for metal deposition.

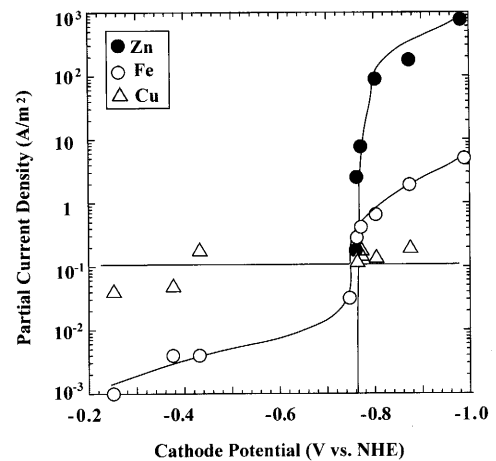


Fig. 3. Partial Polarization curves for Zn, Fe and Cu deposition in zinc sulfate solution containing Fe and Cu as impurity.

Zn水酸化物抑制機構が報告されている¹⁻³)。本研究で、不純物のFeがほとんど共析しなかったのは、Zn水酸化物抑制機構に従い、Feの共析が抑制されたためと考えられる。一方、Zn電析の電流効率は、電流密度が高くなるほど増加した。

3.2 Feおよび無機金属不純物が共存した場合のFeの共析挙動

Zn電析浴中に不純物としてFeとCuが共存した場合の電析物の不純物含有率および金属析出の電流効率をFig. 2に示す。不純物としてFeとCuが共存すると、測定した全電流密度域においてFeが明らかに共析した。電析物のFe含有率は、5 A/m²前後の低電流密度で高く、電流密度がそれ以上に高くなると徐々に低下した。一方、電析物のCu含有率は、1 A/m²で93.7%と高く、その後電流密度の増加に伴い急激に低下した。

Fig. 3に不純物としてFeとCuを添加した浴からのZnおよび不純物析出の部分分極曲線を示す。Znはその平衡電

位(-0.76 V vs. NHE)近傍から析出を開始した。それに対してCu電析は、測定した全電位域でほぼ一定の部分電流密度を示し、拡散限界に達していることが分かる。FeはZnの平衡電位より卑な電位域より析出しているが、Znの析出開始と共にZn(OH)₂の吸着サイトが一部解放されるため、その析出速度が更に増加した。Fig. 2に示すように、電析物のCu含有率が電流密度の増加に伴い急激に低下したのは、Cu電析が拡散限界に達しているためと考えられる。

Zn電析浴に不純物としてCuが含まれると、CuはZn電析の臨界電流密度（Zn電析を開始させるに要する最小の電流密度）が達成される以前の低電流密度域において限界電流密度で電析しているため⁶⁾、陰極上では連続的に新しいCu面が形成されると想定される。著者らは、前報⁷⁾にて、Cu-Zn接合電極上へ鉄族金属の電析を行い、鉄族金属はZn上よりCu上の方が電析しやすいことを報告している。鉄族金属であるFeの電析は、Znが共存するとZn水酸化物抑制機構¹⁻³⁾に従い抑制されるが、CuはZn(OH)₂が吸着していないFeの析出サイトを与える作用があると考えられる。このため、Zn電析浴に不純物としてCuとFeが共存すると、Zn(OH)₂によるFe析出の抑制が緩和され、Feが共析したと考えられる。このような現象は、Zn電解採取浴の金属Zn末による清浄過程において既に報告されており、Zn末による鉄族金属の還元析出時においてZn(OH)₂がZn末に吸着するため、Zn末のみでは鉄族金属の還元除去が困難であるが、Cu²⁺添加により、連続的に還元される金属CuがZn(OH)₂に覆われていない反応活性点を供給し、その上に不純物である鉄族金属イオンが還元されることが示されている^{6,8)}。Fig. 2に示すように、電析物のFe含有率が5 A/m²以上では電流密度の増加に伴い低下したのは、Cu共析率の低下によりZn(OH)₂が吸着していないFeの析出サイトが減少したためと考えられる。なお、実機プロセスの電析浴に含まれるCu濃度は、本研究で検討したものより遥かに少ない。Cuは拡散限界電流密度で析出しているため、その析出速度は、浴中のCu濃度に比例する。そのため、Zn(OH)₂が吸着していないFeの析出サイトは、浴中のCu濃度に比例すると仮定して、実機プロセスでのFe共析の悪影響は浴中のCu濃度を測定することにより把握することができる。

不純物としてFeとMoが共存した場合の電析物の不純物含有率およびZn析出の電流効率をFig. 4に示す。Moが共存しても全電流密度域においてFeの共析は認められなかった。鉄族金属はその平衡電位から電析を開始せず、その電析開始には、ある大きさの最小過電圧が必要であるが^{9,10)}、MoO₄²⁻、ReO₄⁻などのO-化合物はその最小過電圧を減少させる触媒として作用することが報告されている^{4,11)}。そこでMoを添加するとFeが共析することも予想されたが、Zn(OH)₂による抑制作用の方が強くFeは共析し

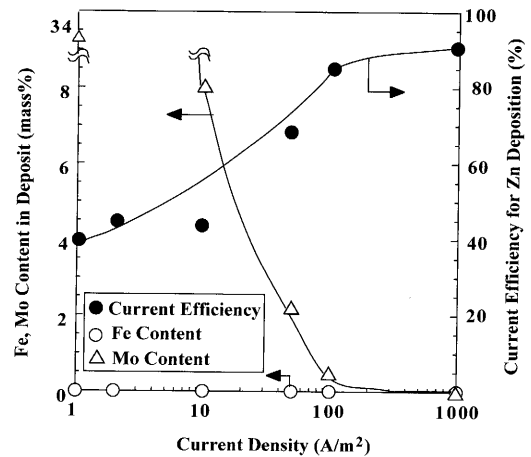


Fig. 4. Effect of current density on the impurity content in deposit and the current efficiency for Zn deposition.

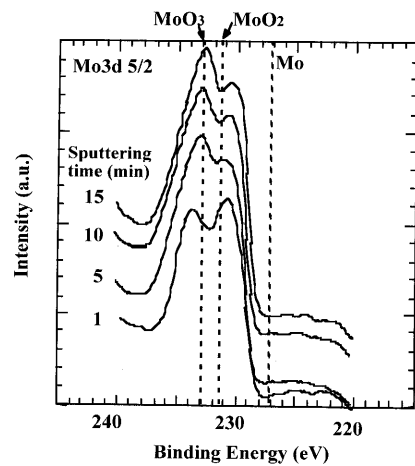


Fig. 5. XPS spectra of Mo in deposits obtained at 1 A/m² from zinc sulfate solution containing Fe and Mo as impurity.

なかった。陰極上に吸着したZn(OH)₂のため、MoO₄²⁻の吸着サイトが奪われたものと考えられる。一方、Moは明らかに共析しておりその含有率は電流密度が低くなるほど高くなった。Moの含有率が高い10 A/m²以下の低電流密度域ではZnの電流効率は不純物としてFeのみが含まれる場合(Fig. 1)より低下した。

電析物中のMoの化学結合状態をESCAにより調べた。Fig. 5に不純物としてFeとMoを含む浴から1 A/m²にて得られた電析物のESCAプロフィールを示す。Moは、酸化物の状態で共析していることが分かる。水溶液中のMoO₄²⁻は4価Mo低級酸化物MoO_{2-n}(OH)_{2n} (n: 0~2)まで電気化学的に還元されることが報告されており¹²⁾、本研究ではこのMo低級酸化物が電析物に取り込まれたものと考えられる。また、MoO₄²⁻がMoO_{2-n}(OH)_{2n}まで還元されるため、10 A/m²以下の低電流密度域ではZnの電流効率がMoを含まない場合より低下したと考えられる。

不純物として同じ鉄族金属であるNiがFeと共存した場

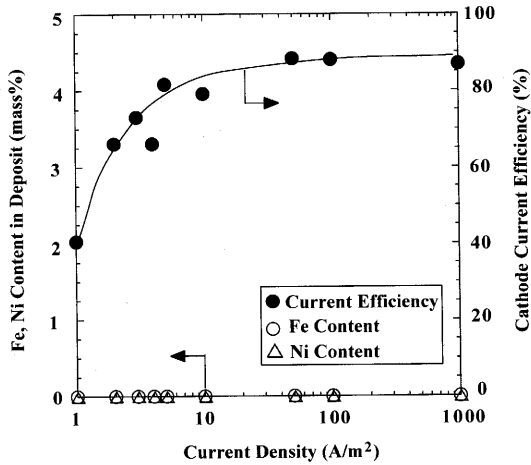


Fig. 6. Effect of current density on the impurity content in deposit and the cathode current efficiency for metal deposition.

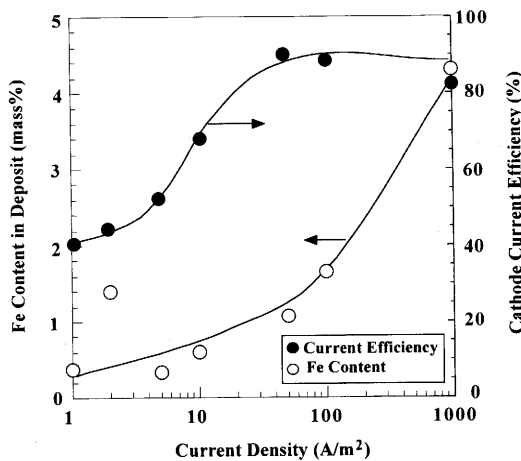


Fig. 7. Effect of current density on Fe content in deposit and the cathode current efficiency for metal deposition in the solution containing C18-Benzyl.

合の電析物の不純物含有率および金属析出の電流効率を Fig. 6 に示す。測定した全電流密度域において、Fe, Ni 共にほとんど共析しないことが確認された。Ni も Fe 同様に Zn 水酸化物抑制機構によりその析出が抑制され、Fe の析出に対して影響を及ぼさないことが分かった。Zn の電流効率も不純物として Fe のみが含まれる場合 (Fig. 1) とほぼ同様であり、Ni 共存の影響は特に認められなかった。

3.3 Fe および有機不純物が共存した場合の Fe の共析挙動

不純物として有機系の C18-Benzyl が Fe と共存した場合の電析物の Fe 含有率および Zn 析出の電流効率を Fig. 7 に示す。不純物として C18-Benzyl と Fe が共存すると、全電流密度域において Fe が明らかに共析した。電析物の Fe 含有率は、電流密度が高くなるほど増加しており、Cu が共存した場合と逆の電流密度依存性を示した。一方、Zn 析出の電流効率は、C18-Benzyl が共存することによりやや低下した (Fig. 1, 7)。

Fig. 8 に不純物として C18-Benzyl と Fe を添加した浴から

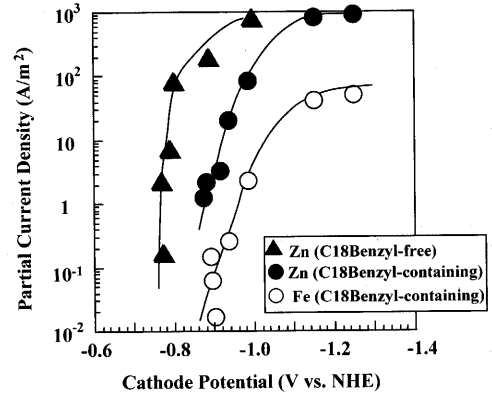


Fig. 8. Effect of C18-Benzyl on the polarization curves for Zn and Fe deposition in zinc sulfate solution containing Fe as impurity.

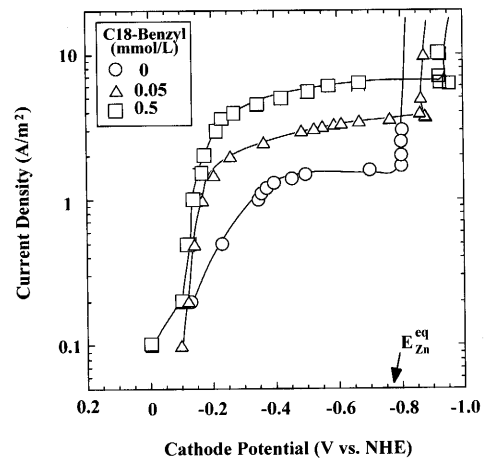


Fig. 9. Effect of C18-Benzyl on the total polarization curves from Zn electrowinning solution (ZnSO₄ 0.765 mol/L, H₂SO₄ 1.53 mol/L, Cathode Pt).

の Zn および Fe 析出の部分分極曲線を示す。Zn の電析電位は、C18-Benzyl 添加により分極していることが分かる。C18-Benzyl は界面活性剤であり、陰極面に吸着することにより Zn の電析を抑制する。陰極上での Zn(OH)₂ の吸着サイトの一部は、C18-Benzyl に奪われていると考えられる。ここで不純物 Fe の析出は、陰極面に吸着する Zn(OH)₂ および C18-Benzyl の双方により抑制される。しかし、Fig. 7 に示すように不純物として C18-Benzyl と Fe が共存すると Fe が共析した。この結果は、Fe の析出に対する C18-Benzyl の抑制効果が、Zn(OH)₂ のそれより小さいことを意味している。これと類似の現象が、Zn 電析における水素の析出に対しても認められた。水素の析出は、Fe と同様に最小過電圧を必要とし、また Zn(OH)₂ の吸着により大きく抑制される¹³⁾。Fig. 9 に Zn 電解採取浴からの全分極曲線に及ぼす C18-Benzyl の影響を示す。Zn の平衡電位 (-0.76 V vs. NHE) より貴な電位域では水素のみが析出し、Zn の臨界電流密度において陰極電位が不連続に Zn の平衡電位まで分極して Zn の電析が始まる。この Zn 電析の臨界電流密度は、陰極電位を Zn の平衡電位まで分極させるに要する最小の

水素析出電流密度である¹⁴⁾。Fig. 9に示すように、Znの臨界電流密度、すなわち、水素析出電流密度は、C18-Benzylを添加すると高くなった。これは、水素の析出に対するC18-Benzylの抑制効果が、Zn(OH)₂のそれより小さいことを意味している。

Fe、水素の析出は、それらの活性点を制限するZn(OH)₂が陰極に吸着すると大きく抑制されることが知られている¹³⁾。C18-BenzylはZn(OH)₂によるFe、水素の析出抑制効果を緩和する作用があると考えられる。C18-Benzylはカチオン系の界面活性剤であるので、陰極電位が卑になるほど、すなわち電流密度が高くなるほど、その吸着能が大きくなる。そのため、電流密度が高くなるほどC18-Benzylの吸着効果が大きくなり、電析物のFe含有率が高くなったと考えられる(Fig. 7)。

4. 結言

Zn電析浴中にFeおよび無機、有機系の不純物を共存させ、不純物の共析挙動を調べた。不純物としてFeとMoまたはNiが共存しても、Feの共析は認められなかった。これはZn水酸化物抑制機構に従い、Feの析出が抑制されたためと考えられる。しかし、FeとCuが共存すると、明らかにFeが共析した。電析物のFe含有率は、電流密度が高くなるほど低下した。Cuは拡散限界で析出しており、

Zn(OH)₂が吸着していないFeの析出サイトを与える作用があると考えられる。一方、Feと有機系のC18-Benzylが共存した場合も、Feが共析した。Znの電析電位は、C18-Benzyl添加により分極しており、電析物のFe含有率は、電流密度が高くなるほど増加した。

文 献

- 1) A. Brenner: *Electrodeposition of Alloys*, Vols. 1, 2, Academic Press, New York and London, (1963).
- 2) T. Akiyama and H. Fukushima: *ISIJ Int.*, **32** (1992), 787.
- 3) T. Adaniya, T. Hara, M. Sagiya, T. Homma and T. Watanabe: *Plat. Surf. Finish.*, (1985), Aug., 52.
- 4) H. Fukushima, T. Akiyama, Y. Toyoshima and K. Higashi: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **36** (1985), 198.
- 5) S. Oue, H. Nakano, S. Kobayashi, T. Akiyama, H. Fukushima and K. Okumura: *J. Sur. Finish. Soc. Jpn.*, **53** (2002), 920.
- 6) H. Fukushima, T. Akiyama, T. Ohgai and K. Tanabe: *Shigen-to-Sozai (J. MMLJ)*, **111** (1995), 103.
- 7) H. Nakano, S. Oue, T. Noguchi, T. Akiyama and H. Fukushima: *Shigen-to-Sozai (J. MMLJ)*, **120** (2004), 39.
- 8) T. Ohgai, H. Fukushima, T. Akiyama and S. Heguri: *Shigen-to-Sozai (J. MMLJ)*, **116** (2000), 779.
- 9) K. E. Heusler: *Zeit. Elektrochemie*, **62** (1958), 582.
- 10) J. O'M. Bockris and H. Kita: *J. Electrochem. Soc.*, **108** (1961), 676.
- 11) H. Fukushima, T. Akiyama, H. Nakakoji and K. Higashi: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **30** (1979), 600.
- 12) K. Higashi, H. Fukushima and M. Kanda: *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, **92** (1976), 561.
- 13) H. Fukushima and T. Akiyama: *J. Sur. Finish. Soc. Jpn.*, **41** (1990), 888.
- 14) H. Fukushima, T. Akiyama, and K. Kiyotani: *Shigen-to-Sozai (J. MMLJ)*, **109** (1993), 861.