

## 技術解説

固形分散粒子を含まない溶液からの  
亜鉛系複合電析Zinc Composite Electrodeposition from  
Solid Particle-free Solution九州大学大学院  
工学研究院  
材料工学部門  
教授博士 (工学) 中野 博昭  
Hiroaki Nakano

## 1. はじめに

複合電析は、素材に耐摩耗性<sup>1)</sup>、潤滑性<sup>2)</sup>、耐食性<sup>3)</sup>などの機能を付与することができる。従来の複合電析では、SiC, MoS<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>等の難溶性の固形微粒子を電解液に添加した懸濁溶液から粒子を電析膜に共析させる。

しかし、微粒子は電解液中で凝集し易いため、電析膜に均一に分散した状態で微粒子を共析させることは困難であり、また、凝集した粒子は沈降するため電解プロセス上の問題点も多い<sup>4)</sup>。一方、Znの様な平衡電位が卑な金属の水溶液からの電析においては、副反応としてH<sup>+</sup>イオンの還元反応が生じ、陰極界面のpHが上昇する。そのため、低pHで加水分解する金属イオンを第二元素として添加すれば、その金属イオンが加水分解反応により酸化物となりZn電析膜に共析させることが可能となる。この様に電析時に生じる加水分解反応を利用すれば、難溶性の固形微粒子を電解液に添加しなくても、複合電析を行うことが可能となる。

Mg, Al, Tiなどの標準単極電位がZnより卑な活性金属がZn膜に含有されると耐食性が向上することが分かっている<sup>5)</sup>。本研究では電析Zn膜中への分散材として、V<sup>6)</sup>, Al<sup>7)</sup>, Mg<sup>8)</sup>, Zr<sup>9)</sup>, Ce等の活性金属について検討したが、ここでは紙面の都合上、V, Zrについて報告する。なお、Zrイオンを添加した溶液においては、その加水分解反応を促進させるため、更にポリエチレングリコール(PEG)を添加した。PEGはZn電析の分極効果によるH<sup>+</sup>イオン還元増加によりZn電析時の陰極界面のpHを上昇させ、Zr酸化物の共析量を増加させることが期待される。

## 2. 固形分散粒子を含まない溶液からの Zn 系複合電析

図1に従来の複合電析と本研究における複合電析の模式図を示す。本研究では、電解液に微粉末を添加することなく、従来の複合電析とは異なる手法にて電析を行なう。

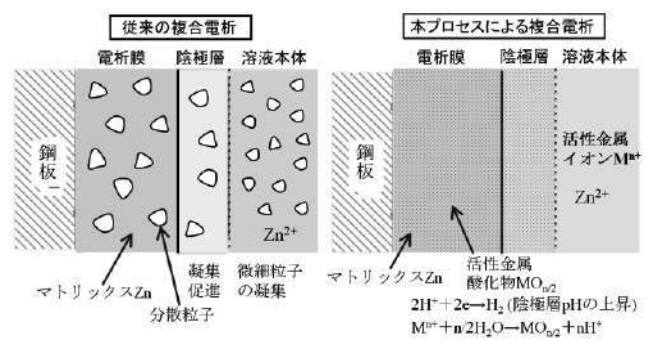
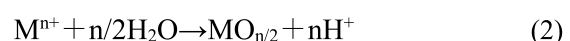


図1 従来の複合電析と本研究による複合電析の模式図

Zn電析においては、副反応として(1)式に示すH<sup>+</sup>イオンの還元反応が起こり、陰極界面のpHが上昇する。pHが上昇すると加水分解しやすい金属イオンM<sup>n+</sup>は、(2)式により酸化物MO<sub>n/2</sub>を形成するので、この酸化物を電析Znに取り込むことができれば、Zn-MO<sub>n/2</sub>の複合電析が可能となる。



Znはその水酸化物を経由して電析することが報告されている<sup>10)</sup>。分散材のZnとの共析挙動を予測するために、各分散材(0.05 mol/L)が加水分解し始める臨界pH(pH<sub>crit</sub>)、この臨界pHから推定したZn電析時の陰極界面における各金属イオンの形態、また、

各形態の化学種から金属電析が熱力学的に可能となる平衡電位を Paurbaix<sup>11)</sup> の熱力学的データを用いて求めた。その結果を表 1 に示す。

表 1 金属イオンが加水分解し始める臨界 pH と Zn 電析時の陰極界面における金属イオンの形態および金属電析の平衡電位

(各金属イオンの濃度: 0.05mol/L)

金属	価数	pH <sub>crit</sub>	溶液本体における形態	金属電析の平衡電位(V)	Zn電析時の陰極界面での形態
Zn	2	6.3	Zn <sup>2+</sup>	-0.77	Zn(OH) <sub>2</sub>
Zr	4	1.9	ZrO <sup>2+</sup>	-1.53	ZrO <sub>2</sub>
V	4	3.1	VO <sup>2+</sup>	-1.18	V <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Al	3	3.8	Al <sup>3+</sup>	-1.67	Al(OH) <sub>3</sub>
Ce	3	7.9	Ce <sup>3+</sup>	-2.48	Ce(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
Ce	4	10.3	Ce(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-2.48	Ce(OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
Mg	2	9.2	Mg <sup>2+</sup>	-2.37	Mg <sup>2+</sup>

V, Al, Zr イオンが加水分解する臨界 pH は、Zn イオンのそれより低い。電析時の陰極界面の pH が加水分解反応を起こす臨界値を越えると陰極界面では V, Al, Zr イオンは加水分解反応により V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> や Al(OH)<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> といった形態で安定に存在することが予想される。Mg, Ce イオンはその加水分解反応の臨界 pH が Zn より高いため、Zn 電析時においても、陰極界面では Mg<sup>2+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, Ce(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>イオンとして存在すると考えられる。一方、本研究で用いた分散材の酸化還元平衡電位は、何れも Zn より大きく卑であり、金属状態で Zn と共析することは考えられない。以上のことから、V, Al, Zr イオンは、電析の際、酸化物となり Zn 電析膜に共析することが期待されるが、Mg, Ce の複合電析は難しいことが予想される。

## 2. 1 Zn-V 酸化物複合電析

図 2 に Zn-V 複合電析膜の V 含有率に及ぼす電流密度、電解液流速の影響を示す。なお、本報告における電析膜の V 含有率(mass%)は、電析膜の V, Zn 濃度より  $[V/(Zn+V)] \times 100$  により算出したものである。電析膜の V 含有率は、何れの流速においても電流密度が高くなるほど一旦減少し、更に電流密度が高くなると増加に転じた。高電流密度の領域において、電流密度が高くなるほど電析膜の V 含有率が

増加したのは、電流密度の増加に伴い水素発生速度が速くなり陰極界面で pH が上昇し VO<sup>2+</sup>イオンが加水分解し易くなるためと考えられる。次に、流速の影響に着目すると、流速が速くなるほど、電析膜の V 含有率と電流密度の関係を示す曲線が高電流密度側にシフトすることが分かった。高電流密度の領域においては、電析膜の V 含有率は、流速が速くなると低下した。これは、流速が速くなると陰極界面への H<sup>+</sup>の拡散が促進されるため、陰極界面の pH が上昇し難くなり、すなわち、VO<sup>2+</sup>イオンの加水分解が起こり難くなるためと考えられる。

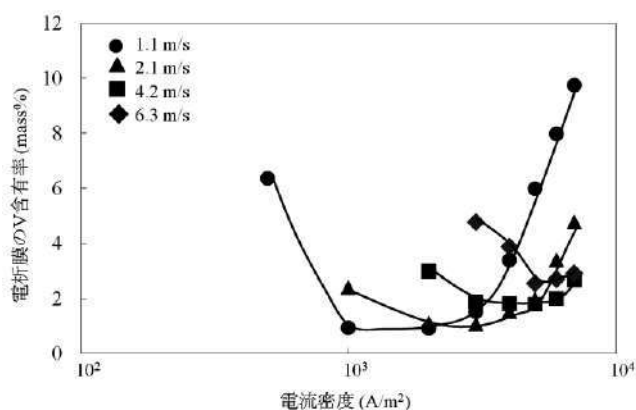


図 2 Zn-V 複合電析膜の V 含有率に及ぼす電流密度、電解液流速の影響 (ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 0.52mol/L, VOSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 0.21mol/L, pH 2, 40°C)

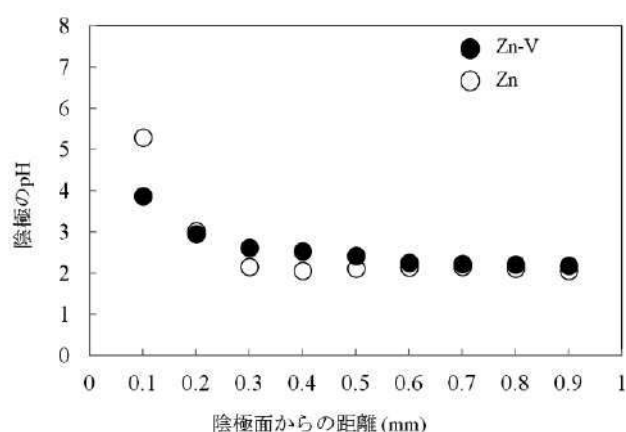


図 3 電流密度 200A/m<sup>2</sup> で Zn, Zn-V 複合電析を行なった際の陰極近傍の pH

VO<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>を含む溶液および Zn<sup>2+</sup>のみを含む静止溶液から電析の際、微小 Sb 電極法により陰極界面の pH を直接測定した。図 3 に電流密度 200A/m<sup>2</sup> で

電析した際の陰極近傍の pH を示す。陰極表面の pH は、 $Zn^{2+}$ のみを含む溶液では、浴本体よりかなり高い 5.3 まで上昇しているのに対して、 $VO^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ を含む溶液では、3.8 までしか上昇しなかった。 $Zn^{2+}$ のみを含む溶液では、電解時の水素発生により  $Zn(OH)_2$  生成の臨界 pH まで pH が上昇していると考えられる。それに対して、 $VO^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ を含む溶液では  $Zn(OH)_2$  生成の臨界 pH より低い pH でその上昇が停滞した。これは、pH4 付近での  $VO^{2+}$ の加水分解反応による緩衝作用が生じるためと考えられる。以上の結果より、 $VO^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ を含む溶液からの電析では、水素発生により陰極表面の pH が上昇するものの  $V_2O_4$  形成による緩衝作用のため、 $Zn(OH)_2$  生成の臨界 pH までは pH が上昇せず、陰極界面では  $V_2O_4$  のみが形成されると考えられる。 $Zn^{2+}$ は、 $Zn(OH)_2$ を経由しないで  $V_2O_4$ 層を通過して Zn に還元され、その際に  $V_2O_4$ を電析膜に取り込むと推察される。

流速 1.1, 2.1, 4.2 m/s において  $5000 A/m^2$  で電析させた Zn-V 酸化物を EPMA にて観察したところ、流速を増加させると、V 含有率は低下するものの V の分布状態は、均一になることが分かった<sup>6)</sup>。攪拌を行うことにより V の分布が均一になっていることから、 $VO^{2+}$ イオンの加水分解反応が攪拌により陰極界面でより均一に生じていることが推察される。

種々の流速下で得られた V 含有率の異なる電析膜の腐食電流密度を分極曲線より求めた。その結果を図 4 に示す。電析膜の腐食電流密度と V 含有率の関係にはバラツキが見られるものの、V 含有率が 4mass%以下の領域では、V 含有率が増加するほど腐食電流密度は低下した。これは、V 酸化物のバリアー効果により、アノード反応、カソード反応が抑制されるためと考えられる。著者らは、静止液から得られた電析膜の腐食電流密度にはバラツキが多く、V 含有率と腐食電流密度との間に明確な相関関係が認められないことを報告した<sup>6)</sup>。静止液から得られた電析膜の腐食電流密度と図 4 に示す腐食電流密度を比較すると、本研究の電解液を攪拌して得られた電析膜は静止液からの場合に比べその腐食電流密度が小さくなる傾向が見られた。電析膜の V 酸化物の分布状態は電解液を攪拌した方が均一に

なっていることから、V 酸化物の均一性が腐食電流密度に影響を及ぼしている可能性がある。

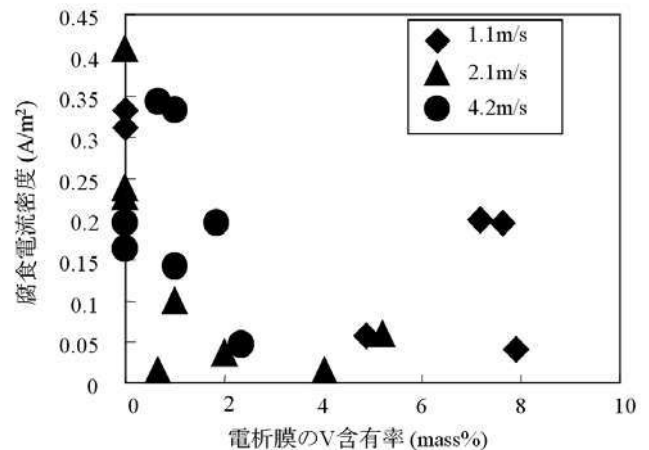


図 4 種々の流速下で得られた Zn-V 酸化物複合電析膜の 3%NaCl 水溶液中における腐食電流密度と V 含有率の関係

## 2. 2 Zn-Zr 酸化物複合電析

図 5 に電流密度を変化させて得られた電析膜の Zr 含有率に及ぼす PEG 添加の影響を示す。電析膜の Zr 含有率は、PEG を添加すると、電流密度が  $1000 A \cdot m^{-2}$  以上において急激に増加し、電流密度が高くなるほど増大した。電析膜の Zr 含有率増加に対する PEG 添加の効果は、電流密度  $1000 A/m^2$  以上において顕著となった。

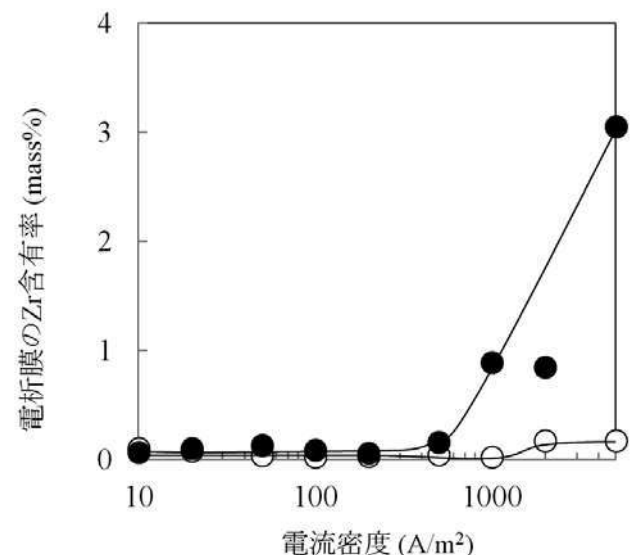


図 5 Zn-Zr 複合電析膜の Zr 含有率に及ぼす電流密度、PEG 添加の影響

[ $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  0.52 mol/L,  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  0.1 mol/L, pH2, 40°C, 無攪拌

○ PEG 無し、● PEG(1 g/L) 添加]

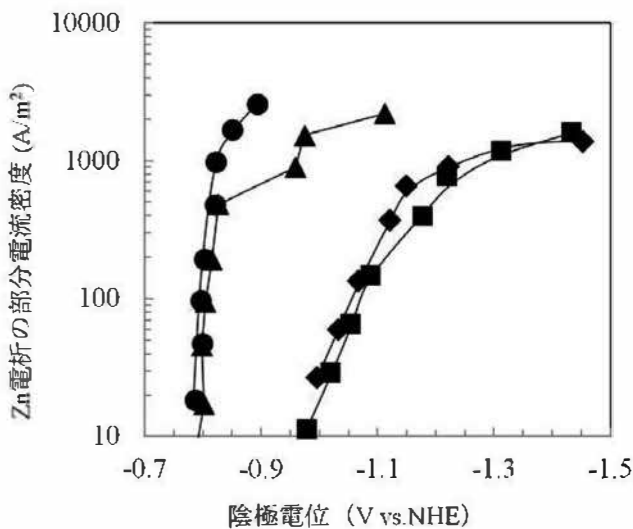


図 6  $Zn^{2+}$ , Zr イオンを含む電解液からの Zn 析出の部分分極曲線に及ぼす PEG 添加の影響  
 [●純 Zn, PEG 無し、▲Zn-Zr, PEG 無し、  
 ◆純 Zn, PEG(1 g/L)添加、●Zn-Zr, PEG(1 g/L)添加]

図 6 に  $Zn^{2+}$ , Zr イオンを含む電解液からの Zn 析出の部分分極曲線に及ぼす PEG 添加の影響を示す。Zr イオンの影響を明らかにするため  $Zn^{2+}$  のみを含む電解液からの部分分極曲線も併せて示す。Zn-Zr 溶液からの Zn 析出の部分分極曲線は、PEG を添加すると大きく分極した。Zn 単独液からの Zn 析出の部分分極曲線も PEG 添加によりほぼ同程度、分極しており、Zr イオンの有無にかかわらず、PEG 添加により Zn の析出が大きく抑制されることが分かった。PEG を添加した溶液では、Zn 析出の部分電流密度が  $1000 \text{ A/m}^2$  近傍になる時、陰極電位は  $-1.2 \text{ V}$  より卑な電位域まで大きく分極していた。pH2 の水溶液からの水素発生反応は、陰極電位が  $-1.2 \text{ V}$  より卑になると、下記(3)式より(4)式の反応が主になることが報告されている<sup>12)</sup>。溶液中の  $H_2O$  の濃度は  $H^+$  の濃度に比べると遥かに高いため、(4)式の反応が主になると陰極界面の pH は、上昇し易いと考えられる。



このため、PEG を添加すると、Zr イオンの加水分解反応が起こり易くなり、電析膜の Zr 含有率が増

加したと考えられる。電析膜の Zr 含有率の増加に対する PEG 添加の効果は、電流密度  $1000 \text{ A/m}^2$  以上において顕著となっており(図 5)、これは、 $1000 \text{ A/m}^2$  以上において(4)式による水素の発生速度が増加、すなわち、 $OH^-$  の生成速度が増加したためと考えられる。

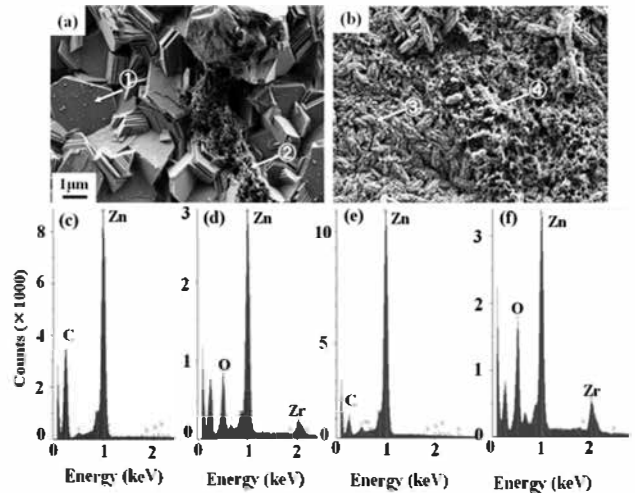


図 7 PEG 有り無しの溶液から得られた Zn-Zr 酸化物複合電析膜表面の SEM 像および EDX による点分析結果  
 [(a) SEM without PEG、(b) SEM with PEG、  
 (c) EDX of ①、(d) EDX of ②、(e) EDX of ③、  
 (f) EDX of ④ ]

図 7 に PEG 有り無しの溶液から得られた Zn-Zr 酸化物複合電析膜表面の SEM 像および EDX による点分析結果を示す。PEG を含まない溶液から得られた電析膜(図 7 (a))は、Zn の板状結晶が大きく成長し積層しており、板状結晶の隙間(図 7 (a)の②の箇所)に微細なスポンジ状の結晶が見られた。この微細なスポンジ状結晶の箇所からは、Zr と O が検出されており(図 7 (d))、Zr 酸化物が析出していると考えられる。PEG を添加した溶液から得られた電析膜(図 7 (b))は、Zn の板状結晶が消失し網状結晶(③)とスポンジ状結晶(④)を示した。網状結晶の箇所(図 7 (e))からは Zn が、スポンジ状結晶の箇所(図 7 (f))からは Zr と O が検出された。PEG を添加した方が Zr 酸化物の表面被覆率が増加した(図 7 (a, b))。Zr の共析率は、PEG 添加により増加しており(図 5)、このため、表面の被覆率も増加したと考えられる。

### 3. まとめ

表2に各種分散材のZnとの共析の状況をまとめた。V酸化物は添加剤無しでも共析したが、それ以外の分散材は、Zn電析を大きく抑制するような第4級アンモニウム塩を添加しないと酸化物として共析せず、分散材の共析のし易さは、その種類により異なった。何れの分散材とも陰極界面のpHが上昇するような電析条件下でその酸化物の含有率が増加した。加水分解する臨界pHが、Znイオンのそれより低いV, Al, ZrイオンとZnイオンより高いMg, Ceイオンとでは、酸化物の共析メカニズムが異なることが予想される。電析Znの耐食性は各種酸化物の共析により改善された。

表2 各種分散材のZnとの共析の状況

金属	価数	共析の有無	
		添加剤無し	添加剤有り
Zr	4	△	○
V	4	○	○
Al	3	×	○
Ce	3	×	○
Ce	4	×	○
Mg	2	×	○

○共析有り、△僅かに共析、×共析無し

### 参考文献

- 1) 石森 茂、清水 充、本田信一、大塚信治郎、豊田正義：金属表面技術、28(1977)508-512.
- 2) S. S. Tulsi : Trans. Inst. Met. Finish. 61(1983) 142-149.
- 3) 塩原幸光、岡戸昭佳、阿部雅樹、鷺山 勝；鉄と鋼、77(1991) 878-885.
- 4) 榎本英彦、古川直治、松村宗順：複合めっき、p161(日刊工業新聞社、1989)
- 5) 森本康秀、黒崎将夫、本田和彦、西村一実、田中 暁、高橋 彰、新頭英俊；鉄と鋼、89(2003) 161-165.
- 6) 中野博昭、大上 悟、案浦康德、永井啓明、大穂元人、福島久哲：鉄と鋼、100(2014)376-382.
- 7) 大上 悟、中野博昭、小林繁夫、秋山徹也、福島久哲、奥村和生：表面技術、53(2002)920-925.
- 8) 中野博昭、大上 悟、小林繁夫、福島久哲、荒賀邦康、奥村和生、茂 博雄：鉄と鋼、90(2004)801-806.
- 9) 原 洋輔、植田大樹、大上 悟、中野博昭：日本金属学会誌、82(2018)366-374.
- 10) 秋山徹也、福島久哲：鉄と鋼、81(1995)417-419.
- 11) M. Pourbaix : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press(1966)
- 12) M. Stern: J. Electrochem. Soc. 102 (1955) 609-616.