高電流密度下における 硫酸酸性浴からの Zn-Ni 合金析出挙動

安藤 聡

JFE スチール株式会社スチール研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 79, No. 8 (2015), pp. 398–403
© 2015 The Japan Institute of Metals and Materials

Electrodeposition Behavior of Zn-Ni Alloys Produced from Sulfate Solutions at High Current Densities

Satoru Ando

Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation, Chiba 260-0835

The electrodeposition behavior of Zn-Ni alloys produced from acidic sulfate solution were investigated via the partial polarization curves produced during alloy electrodeposition. The current density at which the co-deposition of Zn-Ni alloy produced anomalous results, we found that the Zn deposition is polarized and affected by the bath Zn concentration and flow rate. This indicates that at high current densities the Zn deposition is controlled by diffusion. Under the conditions to increase Zn deposition we found that Ni deposition was not suppressed, even in the region of anomalous co-deposition. At low pH bath condition Ni concentration in deposit was not increase under high current density, because of strong suppression of Ni deposition under low pH condition. [doi:10.2320/jinstmet.J2015024]

(Received April 2, 2015; Accepted May 28, 2015; Published August 1, 2015)

Keywords: zinc-nickel alloys, electrodeposition, anomalous co-deposition, high current density

1. 緒 言

Zn-Ni 合金電析皮膜は、これまで自動車や家電用途などの防錆鋼板に適用されており、工業的に重要な合金皮膜系である¹⁾とともに、その特異な析出機構に関する基礎的な多くの検討がなされており、学術的にも重要な合金皮膜系である。

Zn-Ni 合金電析を含む Zn-鉄族系合金電析は、より卑な金属である Zn が鉄族金属に比べ優先析出する変則型共析となることが知られている。変則型共析機構に関する検討は、Zn-Ni 合金電析系においても活発になされており、水酸化物抑制説²⁻⁹⁾が最も有力であるが、この他にも、多核中間錯体説^{10,11)}、アンダーポテンシャルデポジション (UPD) 説^{12,13)}、複合水酸化物説¹⁴⁾などが提案されている。さらに、形成される合金相の交換電流密度の違いに起因するとする説¹⁵⁾や、Zn を含む各種の析出中間体が吸着しこれが析出機構に関与するとした説^{16,17)}などが提案されている。

一方、防錆鋼板製造では、電流効率を向上させ、電解ガスの影響を除去する目的から、電解浴は鋼板に対し高流速で流れており、高い物質移動下での電解が行われている。さらに生産性の観点から、高電流密度での電解が行われており、高い過電圧のもとで Zn-Ni 合金皮膜が電析される。このような高流動浴、高電流密度条件下での析出挙動の検討例はあるが^{18,19)}、Zn, Ni それぞれの部分電流密度を求め、その変化から基礎的な析出挙動を検討した例はほとんどない。

本研究では、防錆鋼板製造に適用される浴の一つである硫酸酸性浴について、高流動浴、高電流密度条件下での Zn-Ni 合金電析挙動について、電流密度と皮膜中の Ni% および電流効率の関係をもとめ、Zn, Ni それぞれの部分電流密度を比較することで、その挙動について考察した。さらに、亜鉛濃度および pH を変化させた場合の析出挙動も比較し、従来から提案されている析出機構と関連付けて考察した。

2. 実験方法

高流動浴条件を再現するために、電解にはアノードとカソードが平行に配置され、電解浴が電極間を流動するセルを用いた。Fig. 1 に装置の概略を示す。浴の流れに影響を及ぼ

Fig. 1 Experimental apparatus.

Table 1 Electrolysis conditions.

Cathode potential, E/V vs. NHE	$-0.7 \sim -1.6$
Amount of charge, $Q/C \cdot m^{-2}$	9.87×10^4
Cathode	Cu
Anode	Ti (Ir oxide coated)
Temperature, $T/^\circ C$	50
Flow rate, $v/m \cdot s^{-1}$	0.5, 2.0

Table 2 Solution compositions.

	A	B	C	D	($mol \cdot dm^{-3}$)
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.52	0.26	0.10	0.10	
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	1.33	1.33	0.20	0.20	
Na_2SO_4	0.42	0.42	—	—	
pH	1.3	1.3	1.2	0.6	

さずにカソード電位の測定を行うため、カソード中央に穴をあけ背面よりキャピラリーを配した。Zn-Ni 合金電析挙動を明らかにするために、カソード部分分極曲線を測定した。カソード部分分極曲線は、電位を変化させ、定電位条件下にて所定クーロン量の電析を行い、得られた電析皮膜を塩酸水溶液に溶解させ、水溶液中の Zn, Ni 量を ICP 発光分光分析により定量し、電析皮膜の Ni 含有率を算出した。さらに、電析皮膜の Zn, Ni 量より、各電位におけるカソード部分電流密度を算出して求めた。各電位のトータルの電流密度は、所定クーロン量の電析に要した時間より算出した。参照電極は飽和 Ag/AgCl 電極(飽和 KCl, 0.199 V vs. NHE, 25°C)を用いたが、実験結果は標準水素電極基準に換算し表示した。アノードは Ti 板に酸化イリジウムを被覆した市販の不溶性アノードを用い、カソードは Cu 板を使用した。アノード・カソードは幅 35 mm × 長さ 65 mm の板に直径 25.4 mm (1 インチ)の部分が露出するようにシールして使用した。部分分極曲線を測定した際の電気めっき条件の詳細を Table 1 に示す。

電解浴は基本浴として硫酸亜鉛、硫酸ニッケル、硫酸ナトリウムよりなる pH 1.2 の硫酸酸性の浴を使用した。さらに、基本浴に対し亜鉛濃度のみを変えた浴、流速の影響を調査するために浴濃度を低くしたものや、pH の異なる浴も使用した。Table 2 に本検討に使用した浴組成を示した。

3. 実験結果および考察

3.1 亜鉛濃度の影響

3.1.1 Ni 含有率および電流効率の比較

Fig. 2 に亜鉛濃度のみを変えた浴 A および浴 B における電流密度とめっき皮膜中 Ni 含有率の関係を示す。いずれの浴の場合にも、電流密度の増加に従い Ni 含有率がやや低下するが、電流密度が 10 A/dm² を超える領域で Ni% は 9 ~ 12 mass% の値を示しほぼ同レベルの値となった。電流密度 50 A/dm² 以上の条件で A, B 浴間の Ni 含有率の差が顕著となり、電流密度に対する Ni 含有率の増加が B 浴のほうが A 浴と比較し大きい。A 浴では、100 A/dm² を超える高い電流密度においても Ni 含有率の増加は少なく、13 ~ 14 mass% の値であった。

Fig. 2 Effect of current density on Ni content of Zn-Ni alloy deposition from different Zn concentration solutions.

Fig. 3 Effect of current density on the current efficiency for Zn-Ni alloy deposition from different Zn concentration solutions.

液中の Ni 濃度、および Zn 濃度から換算した Ni 比率は浴 A の場合、70 mass%、浴 B の場合、82 mass% となる。Fig. 2 の図中の破線は Ni についてその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。電析皮膜の Ni 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 Ni が優先析出する正常型共析であり、下部に位置していれば、卑な Zn が優先析出する変則型共析となることを意味する。いずれの電流密度域でも CRL よりも下部となる Zn リッチな皮膜組成を示しており、変則型析出の領域であることがわかる。特に浴 B の電流密度 140 A/dm² で得られている最も高い Ni = 45 mass% の値でも浴組成より皮膜中 Ni 組成が低い結果となっており、この様な高電流密度域でも変則型析出の領域であった。

Fig. 3 に電流密度と電流効率の関係を示す。電流密度が 10 A/dm² を超えると急激に析出が顕著となり、水素発生が抑制され、電流密度の増大とともに電流効率が低下する傾向を示した。秋山らは亜鉛-鉄族系合金電析における電析皮膜の鉄族金属含有率および電流効率と電流密度の関係において、一定の関係があり以下に述べるように I ~ IV の領域があることを示している⁴⁾。

低電流密度域では電気化学的に貴な Ni が Zn より優先析

出する正常型共析となるが、水素発生電流が高く、電流効率は低い(領域Ⅰ)。さらに電流密度が増大すると鉄族金属含有率が大きく低下し、正常型から変則型に変化するとともに水素発生電流も抑制され、電流効率が増加する(領域Ⅱ)。引き続き、電流密度に対し、鉄族含有率と電流効率がほぼ一定となる領域(領域Ⅲ)を経て、さらに高電流密度域で、鉄族含有率が再び上昇し、電流効率が低下する(領域Ⅳ)。本実験結果と比較すると、今回の条件では、電流密度が 10 A/dm^2 未満で領域Ⅱ、 $10 \sim 50 \text{ A/dm}^2$ で領域Ⅲ、さらに高電流密度で B 浴の場合に領域Ⅳに相当すると考えられる。

3.1.2 合金析出時の全電流密度および Zn, Ni 部分電流密度比較

Fig. 4 に合金電析時のカソード電位とトータルの電流密度および Zn, Ni それぞれの部分電流密度の関係を示した。トータル電流密度が 10 A/dm^2 となる電位は -0.8 V より卑な電位となっており、Zn 析出が可能となる電位に相当する。Fig. 2 において領域Ⅲとして認められた電流密度が $10 \sim 50 \text{ A/dm}^2$ の条件では、Fig. 4 からわかるように、A, B 浴とも析出過電圧が大きく上昇している。また、Fig. 4 b) に示した Zn 部分電流密度において、浴 A, B 間の挙動を比較すると、Zn 濃度の高い浴 A の値が高くなっていることがわかる。これらのことから、高電流密度域では、陰極近傍への Zn イオン供給が律速となり、浴中 Zn 濃度の影響を受けやすい条件下であると考えられる。一方、Fig. 4 c) に示すように、Ni の部分電流密度の値は同一析出過電圧であれば A, B 浴ともほぼ同等の値を示した。

Zn-Fe 合金の硫酸酸性浴中での Zn および Fe 析出の場合、Zn 濃度を高くすると Fe 析出が抑制されることが報告されており、 Zn(OH)_2 のような析出中間体による Fe 析出抑制がそのメカニズムとして推定されている²⁰⁾。しかしながら、Zn-Ni 合金析出の場合には、A, B 浴の間のように Zn 濃度を高くすることで、Zn 析出を促進させた条件下でも Ni 析出への影響が小さいことが Zn-Fe 合金析出の場合と異なる。

Fig. 2 において 50 A/dm^2 を超える高電流密度域では、A, B 浴間で電流密度に対する Ni 含有率の影響が異なり、浴 B の場合に Ni 含有率の電流密度による増大が顕著となった。秋山らによる分類で領域Ⅳに相当する本電流密度域では、低

濃度の Zn が先に拡散律速となることで電流密度が大きくなっても Zn 析出が促進されないため、結果的に鉄族金属の含有率が增大するとしている⁴⁾。Fig. 4 の結果はこれを裏付けるものであり、さらなる高過電圧域において、Zn が Ni より先に拡散律速となることを示していると考えられる。

3.2 流速の影響

3.2.1 Ni 含有率および電流効率的比較

次に流速を変えた部分分極曲線の比較により、Zn, Ni それぞれの流速の影響を検討した。流速の影響をより顕著に得るため、Zn, Ni 濃度をそれぞれ 0.1 M , 0.2 M と薄くした浴 (Table 1 C 浴) を用い、流速 0.5 m/s , 2.0 m/s と変化させた場合の Zn, Ni それぞれの部分電流密度を比較することとした。

Fig. 5 および Fig. 6 に、Fig. 2, Fig. 3 と同様に、電流密度とめっき皮膜中 Ni 含有率および電流効率の関係を示した。Fig. 2 の高濃度浴と比較し、Ni 含有率が低くなる領域Ⅱの電流密度値が Fig. 2 の結果と比較してやや高くなるものの、領域Ⅲに相当する電流密度が $20 \sim 70 \text{ A/dm}^2$ の領域では、Ni 含有率の値は $10 \sim 15 \text{ mass}\%$ の値を示し、A, B 浴の結果とはほぼ同等の値を示した。流速の影響についてみると、低濃度浴としさらに流速を $0.5 \sim 2.0 \text{ m/s}$ と大きく変化させたにもかかわらず、この電流密度域では Ni 含有率の差は小さい。

一方、領域Ⅳに相当する高電流密度域では Ni 含有率に対

Fig. 5 Effect of current density on Ni content of Zn-Ni alloy deposition from different flow rate.

Fig. 4 Total or partial polarization curves for Zn-Ni alloy deposition from different Zn concentration solutions. a) total, b) Zn (partial), c) Ni (partial).

Fig. 6 Effect of current density on the current efficiency for Zn-Ni alloy deposition from different flow rate.

する流速の影響が顕著となり、低流速側(0.5 m/s)で Ni 含有率が大きく上昇した。

Fig. 6 に電流密度と電流効率の関係を示した。高流速条件の電流効率が低いことから、高流速条件で Zn, Ni 析出が促進されていると考えられる。

3.2.2 合金析出時の全電流密度および Zn, Ni 部分電流密度比較

Fig. 7 に合金電析時のカソード電位とトータルの電流密度および Zn, Ni それぞれの部分電流密度の関係を示した。Zn, Ni いずれの部分電流密度にも高過電圧側で流速の影響が認められ、流速が高い場合に電流密度が高くなる傾向が認められた。硫酸浴中での Zn-Fe 合金電析の場合、高流速側で Zn 析出が促進される一方で、Fe 析出が抑制される²⁰⁾。これは、Fe が合金析出時でも Fe 単独浴の場合と同様の機構により析出するが、高流速側で Zn 析出が促進される結果、Zn(OH)₂ のような析出中間体により Fe の析出サイトが減少するためと推定されている²⁰⁾。3.1.2 において、Zn 濃度を高くした場合でも Ni 析出に対する影響がほぼ認められないことを示したが、流速の影響においても、Zn-Ni 合金電析の場合、Zn-Fe 合金電析とは異なり、やはり Zn 析出が促進される条件下で Ni 析出が抑制されないことを示している。

Fig. 5 より、電流密度が 20 A/dm² 以上の領域でその差は小さいが、低流速の場合に Ni 含有率がやや高い。流速を低くすることにより Ni 含有率が高くなる傾向は従来知見とも一致している¹⁸⁾。Fig. 7 a) よりトータルの電流密度が 20 A/dm² 以上となる電位域は -1.0 V より卑な領域であるが、Fig. 7 b), c) によれば、この電位域ですでに Zn, Ni 双方の部分電流密度が流速による影響を受けている。変則型析出の領域のため Zn の部分電流密度が Ni よりも高いものの、流速の影響は浴濃度の低い Zn の方が Ni より顕著なため、低流速側での Ni 含有率が高くなったと考えられる。

一方、Fig. 5 よりさらに高電流密度となる 70 A/dm² を超える領域では、流速の影響がより顕著になる。この電流密度域は、Fig. 7 a) より析出電位が -1.6 V より卑な領域に相当する。Fig. 7 b) および c) より、-1.6 V 近傍の Zn, Ni 部分電流密度それぞれを比較すると両者とも流速の影響を受けている。その影響度の違いは十分明らかでないが、やや Ni 部

分電流密度の流速影響が卑な電位になるほど小さくなる傾向が認められる。C 浴は、浴中 Zn 濃度が 0.1 M と A 浴や B 浴と比較しさらに低いため、やはり Zn が先に拡散律速となると考えられ、一方で Ni 析出のほうは Zn による析出抑制が緩和される結果、高過電圧側での流速影響が現れにくくなり、結果的に低流速の場合に Ni 含有率がより高くなったものと考えられる。

3.3 pH の影響

3.3.1 Ni 含有率および電流効率の比較

Fig. 8 に pH の異なる浴 C および浴 D において、流速 0.5 m/s で得られた電流密度とめっき皮膜中 Ni 含有率の関係を示す。pH が 0.6 と極端に低くしたにもかかわらず、Zn が優先析出する結果となっている。電流密度領域が 20~60 A/dm² の領域では Ni 含有率は 11~17 mass% の値を示したが、pH 0.6 と pH 1.2 浴間での大きな違いが認められない。一方、高電流密度域では、高 pH 条件の場合に Ni 含有率の増大が顕著となる傾向を示した。

Fig. 9 に電流密度と電流効率の関係を示す。pH の低い浴の場合、水素発生が顕著となり、明らかに電流効率が低くなっていることがわかる。また、Fig. 8, 9 より、このような低 pH 浴でも、正常型から変則型に変化するとともに水素発生電流も抑制され電流効率が增加する領域Ⅱや、電流密度に対し、鉄族含有率と電流効率がほぼ一定となる領域Ⅲが認め

Fig. 8 Effect of current density on Ni content of Zn-Ni alloy deposition from different pH solutions.

Fig. 7 Total or partial polarization curves for Zn-Ni alloy deposition from different flow rate. a) total, b) Zn (partial), c) Ni (partial).

Fig. 9 Effect of current density on the current efficiency for Zn-Ni alloy deposition from different pH solutions.

Fig. 10 Total or partial polarization curves for Zn-Ni alloy deposition from different pH concentration solutions. a) total, b) Zn (partial), c) Ni (partial).

られることがわかる。

3.3.2 合金析出時の全電流密度および Zn, Ni 部分電流密度比較

Fig. 10 に浴 C, D で得られた Zn-Ni 合金電析時の析出電位と電流密度の関係を示す。Zn, Ni いずれも低 pH の場合に析出が大きく抑制されている。一方, Fig. 10 a) に示すように, 全電流密度は低 pH 浴の方が同一析出過電圧においても高いことから, 水素発生電流が大きくなっていることがわかる。

Fig. 8 で異なる pH 間での Ni 含有率に大きく差が認められなかった電流密度域 $20 \sim 60 \text{ A/dm}^2$ は Fig. 10 における -1.0 V よりも卑な析出過電圧の領域に相当する。Ni 含有率に大きな差が認められなかったことから, この領域では低 pH 浴化による Zn, Ni 析出抑制がほぼ同レベルであると考えられる。

Fig. 8 では 70 A/dm^2 を超える高電流密度域で Ni 含有率の差が顕著となり, 高 pH 浴の場合に Ni 含有率が高い。高電流密度域で Ni 含有率の差が顕著になるのは Fig. 2, Fig. 5 と同じであるが, Ni 含有率が顕著に増大するのは, 低 Zn 濃度, 低流速といった, Zn 析出が抑制される条件である。これに対し, 高 pH 条件は Zn 析出が促進される (Fig. 10 b)) ことから, Fig. 8 の場合は Fig. 2 や Fig. 5 の場合と異なる。このことから, 3.1.2 や 3.2.2 で述べた, 高電流密度域で Zn が Ni より先に拡散律速となることに加えて, 低 pH 浴の場合に Ni 含有率に及ぼす他の影響因子を考慮する必要があること示している。

Ni 部分電流密度の比較から, Ni 析出に対する Zn 濃度の影響をみると, Fig. 4 c) より, Zn 濃度を高めても Ni 析出への影響は小さい。また, 流速影響を示す Fig. 7 c) と pH 影響を示す Fig. 10 c) を比較すると, 流速影響よりも低 pH 化による Ni 析出抑制の方が顕著である。これらの比較より, 0.6 という低 pH 化条件では, 高電流の場合, Zn が先に拡散律速となるような高過電圧条件下であっても, Ni 析出抑制の影響が大きいと, Ni 含有率が増加しないものと考えられる。

3.4 Zn-Ni 合金析出機構と本実験結果の対比

硫酸酸性浴からの Zn-Ni 合金電析において変則性が生じる機構として有力な説として水酸化物抑制機構²⁻⁹⁾が提案されている。この機構によれば, Ni 析出は水酸基を有する中間体 (NiOH_{ad}) を経由するが, 電解中の水素発生に伴う陰極近傍の pH 上昇により生成, 吸着した $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が NiOH_{ad} の吸着サイトを封鎖するため, Ni 析出が抑制されるとしている。

Zn 濃度を変えた浴や流速を変化させた場合の析出挙動比較において, Zn が Ni より先に拡散律速となり, Ni 含有率が增大するという高電流密度域の挙動は, 水酸化物抑制機構によれば, Zn が限界電流密度に到達し, 陰極近傍の $\text{Zn}(\text{OH})_2$ による封鎖サイトが減少し結果的に NiOH_{ad} を介した Ni 析出が増大するとして説明できる。Fig. 2 や Fig. 5 の高電流密度側で高 Zn 濃度および高流速条件の場合に Ni 含有率の増大が抑制された結果は, これら条件は, いずれも陰極近傍への Zn 供給が促進されるため, 高電流密度域での $\text{Zn}(\text{OH})_2$ による封鎖サイトの減少が抑制されたためであると考えられる。

一方, 領域Ⅲに相当するこれらより低い電流密度域 (Fig. 2 での $10 \sim 50 \text{ A/dm}^2$, Fig. 5 での $20 \sim 70 \text{ A/dm}^2$) では Zn 濃度や流速を変化させても Ni 含有率の変化が小さいうえ, Fig. 4 c), Fig. 7 c) に示した Ni 部分分極曲線の比較からわかるように, Zn 析出を促進させる条件にもかかわらず Ni 析出は抑制されない。水酸化物抑制機構が成立しているとすれば, この領域では高 Zn 濃度化や高流速による Zn 析出促進にもかかわらず $\text{Zn}(\text{OH})_2$ による Ni 析出サイト封鎖の変化が小さいということになる。

一方で, 3.1.2 でも述べたように Zn-Fe 合金電析での同様の解析では, Zn 析出が促進される条件で Fe 析出が抑制される結果が得られており²⁰⁾, この場合は, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ による Fe 析出サイトの抑制が Zn-Ni 合金電析よりも顕著であると考えられる。さらに Zn-Fe 合金電析では, Fe 単独浴における以下の析出機構²¹⁾も同時に成立していることが示唆されており, 中間体である FeOH^+ 濃度の変化が大きく Fe 析出に影響する²⁰⁾。

Fe-Ni 合金電析では貴な Ni 析出が Fe により抑制される変則型を示すが, これは FeOH^+ の解離定数が NiOH^+ のそれよりも極端に小さく, 陰極近傍に FeOH^+ が NiOH^+ よりも高濃度で存在し, 優先的に析出中間体 FeOH_{ad} として吸着するため Ni 析出が抑制されることが示されている⁹⁾。

Zn-Ni および Zn-Fe 合金電析を比較した場合にも FeOH^+ および NiOH^+ では解離定数が異なるため, 陰極近傍の NiOH^+ の濃度は FeOH^+ と比較して低いと推定される。

これらを踏まえると, Zn-Fe 合金電析と比較し, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ による Ni 析出サイト封鎖の変化が小さくなった理由として, pH 上昇に伴う陰極近傍の FeOH^+ および NiOH^+ の濃度の違いが影響している可能性がある。

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ による析出サイト封鎖と析出中間体の吸着の競合という観点から FeOH^+ および NiOH^+ の両者を比較した場合、 FeOH^+ は硫酸浴での形成 pH が 6.3~7.0 であり⁹⁾、同じく硫酸浴での形成 pH が 6.0~6.5¹⁴⁾である $\text{Zn}(\text{OH})_2$ と競合する。

これに対し、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が形成する pH 域では、 NiOH^+ の濃度が極めて低いため、析出中間体として NiOH_{ad} が吸着するサイトが Zn-Fe 合金電析の場合と比較し少ないことが予測される。このことが、Zn-Ni 合金電析の場合、Ni 析出が $\text{Zn}(\text{OH})_2$ による析出サイト封鎖の変化への影響を受けにくい要因と考えられる。

4. 結 言

高流動浴、高電流密度条件下で、Zn 濃度、流速、pH を変化した場合の Zn-Ni 合金電析挙動について Zn, Ni それぞれの部分電流密度を比較した結果以下のことが明らかとなった。

(1) 本研究で検討した高流動浴、高電流密度条件下では変則型を示しており、この電流密度域では、陰極近傍への Zn イオン供給が律速となっており、Zn 析出が Zn 濃度、流速影響を受けやすい。

(2) このため、Zn 析出へのイオン供給が影響を受けやすい高電流密度域では、Zn 濃度や流速の変化による Ni 含有率の差が大きくなる。

(3) 高 Zn 濃度、高流速により Zn 析出が促進される条件であっても、Zn-Ni 合金電析時の Ni 析出はその影響を受けず、抑制されない。

(4) 低 pH 化により Ni 析出が大きく抑制されるため、低 pH 浴では、Zn が拡散律速となるような高電流密度条件で

も Ni 含有率の顕著な上昇は認められない。

文 献

- 1) T. Kanamaru: *No. 138-139th Nishiyama Kinen Kouza*, (in Japanese), (ISIJ, Tokyo, 1991) pp. 165-210.
- 2) H. Fukushima, T. Akiyama, J.-H. Lee, M. Yamaguchi and K. Higashi: *Kinzoku Hyomen Gijutsu* **33**(1982) 574-578.
- 3) H. Fukushima, T. Akiyama, K. Higashi, R. Kammel and M. Karimkhani: *Metall* **42**(1988) 242-247.
- 4) T. Akiyama, L. Lanying, H. Fukushima, K. Higashi, T. Watanabe and T. Hara: *Tetsu-to-Hagane* **74**(1988) 130-136.
- 5) K. Higashi: *Hyomen Gijutsu* **42**(1991) 1134-1139.
- 6) K. R. Baldwin, C. J. E. Smith and M. J. Robinson: *Trans. IMF* **72**(1994) 79-88.
- 7) S. S. Abd El Rehim, E. E. Fouad, S. M. Abd El Wahab and H. H. Hassan: *Electrochim. Acta* **41**(1996) 1413-1418.
- 8) H. Nakano, S. Kobayashi, T. Akiyama, T. Tsuru and H. Fukushima: *Tetsu-to-Hgane* **89**(2003) 64-70.
- 9) H. Nakano, M. Matsuno, S. Oue, M. Yano, S. Kobayashi and H. Fukushima: *J. Japan Inst. Metals* **69**(2005) 548-554.
- 10) Y. Iamai, T. Watanabe and M. Kurachi: *Denki Kagaku* **46**(1978) 202-207.
- 11) M. Kurachi and A. Sakoda: *Kinzoku Hyomen Gijutsu* **31**(1980) 512-522.
- 12) M. I. Nicol and H. I. Philip: *J. Electroanal. Chem.* **70**(1976) 233-237.
- 13) T. Ohtsuka and A. Komori: *Electrochim. Acta* **43**(1998) 3269-3276.
- 14) H. Hayashi, Y. Goto and I. Tari: *Hyomen Gijutsu* **51**(2000) 612-616.
- 15) S. Swathirajan: *J. Electroanal. Chem.* **221**(1987) 211-228.
- 16) F. J. Fabri Miranda, O. E. Barcia, O. R. Matos and R. Wiart: *J. Electrochem. Soc.* **144**(1997) 3441-3448.
- 17) F. J. Fabri Miranda, O. E. Barcia, O. R. Matos and R. Wiart: *J. Electrochem. Soc.* **144**(1997) 3449-3457.
- 18) A. Shibuya and T. Kurimoto: *Kinzoku Hyomen Gijutsu* **33**(1982) 544-549.
- 19) T. Kurashige and A. Shibuya: *Kinzoku Hyomen Gijutsu* **37**(1986) 55-61.
- 20) S. Ando and M. Sagiya: *Hyomen Gijutsu* **52**(2001) 687-692.
- 21) J. O'M. Bockris, D. Drazic and A. R. Despic: *Electrochim. Acta* **4**(1961) 325-361.