硫酸浴からの Zn-Ni 合金めっきへの W 共析

佐藤徹哉^{a,*}, 神田勝美^b, 小林繁夫^c, 松本泰道^d

^a(株)熊防メタル(〒861-8037 熊本県熊本市長嶺西 1-4-15)

^b(株)ワールドメタル(〒744-0023 山口県下松市末武中 1349-1)

^c九州産業大学 工学部(〒813-8503 福岡県福岡市東区松香台 2-3-1)

^d熊本大学 大学院自然科学研究科(〒860-8555 熊本県熊本市黒髪 2-39-1)

Codeposition of W with Zn-Ni Alloy Electrodeposited from Sulfate Bath

Tetsuya SATO^{a,*}, Katsumi KANDA^b, Shigeo KOBAYASHI^c and Yasumichi MATSUMOTO^d

^a Kumabou Metal Co., Ltd.(1-4-15, Nagamine-nishi, Kumamoto-shi, Kumamoto 861-8037)

^b World Metal Co., Ltd.(1349-1, Suetakenaka, Kudamatsu-shi, Yamaguchi 744-0023)

^c Faculty of Engineering, Kyusyu Sangyo University(2-3-1, Matsukadai, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 813-8503)

^d Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University(2-39-1, Kurokami, Kumamoto-shi, Kumamoto 860-8555)

Keywords : Codeposition, W, Zn-Ni Alloy, Electrodeposition

1. 緒 言

電気 Zn めっきは安価で防錆効果が高く、めっき密着性、めっき均一性、加工性に優れ、比較的低温で処理できることから、鋼板の表面処理として多く用いられている。また、Zn めっきに Al, Ni, Co, Mo などの添加元素と合金化あるいは複合化することで、耐食性の向上に繋がることが報告されている¹⁾。実用化されている Zn 系めっき鋼板の一つに Zn-Ni 合金めっき鋼板があり、Ni 含有率が 13% の時、最も裸耐食性が優れている²⁾。

一方、W 元素は単独水溶液からは金属として析出せず、Fe 属金属との誘導型析出によって合金として析出する³⁾。得られた合金の特徴として、皮膜の非晶化質や不動態皮膜の形成により耐食性が向上するといわれている。また、タングステン酸塩はクロメート代替化成皮膜物質としても研究がなされている⁴⁾。

本研究では Zn-Ni 合金めっきの特性を改善するため、第三の添加元素として W に着目して、W の合金化あるいは複合化を検討する。本報告では、硫酸浴 Zn-Ni-W 電析膜の析出挙動および得られた皮膜の分析結果について報告する。

2. 実験方法

電解浴の金属塩として、市販特級試薬の $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.43 mol/L, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.10 mol/L, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.02 mol/L を純水に溶解させた。また錯化剤として、 $(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 0.11 mol/L を添加した。浴の pH は、 H_2SO_4 および NaOH を使用して pH4 に調整した。陰極には Fe 板を用い、電極面積は 1 cm^2 とした。電解条件として、定電流電解法を用い、電

流密度 $0.1 \sim 100\text{ A/dm}^2$ 、通電量 600 C/dm^2 、浴温 40°C の静置浴で行った。また対極には Pt 蒸着した Ti メッシュ板を使用した。

得られた電析膜は、ICP により Zn, Ni, W を定量し、皮膜組成を求めた。電析膜の断面観察による元素分布は EPMA を、また XPS により W の化学結合状態を評価した。

3. 結果および考察

3. 1 Zn, Ni, W の析出挙動

図 1 に Zn-Ni-W 3 元系電析膜のそれぞれの含有率および Zn 析出の電流効率に及ぼす電流密度の影響を示す。低電流密度 0.1 A/dm^2 において、Zn 電析の電流効率は極めて低く、Ni が優先的に析出した。 0.1 A/dm^2 以上の電流密度では、Zn 電析の電流効率は増加し始め、電析膜元素の含有率は逆転し

Fig. 1 Effect of current density on the Zn, Ni and W in deposit content and current efficiency of Zn.

(W: ○ Ni: □ Zn: ◇ Current efficiency of Zn: ▲)

* E-mail : sato@kb-m.co.jp

Fig. 2 Cross sectional EPMA image of deposit obtained at 10 A/dm² for 2400 C/dm².

て, Zn が優先的に析出した。Ni の含有率は急激に低下し, 0.2 ~ 5 A/dm² の範囲内では電流密度に影響することなく 2% と低レベルで一定となり, 5 A/dm² 以上の電流密度では増加した。一方, W の含有率は電流密度の増加とともに減少した。

硫酸塩浴からの Zn-鉄族金属合金電析の場合には, 広い電流密度範囲にわたり, 電気化学的に卑な金属である Zn が, 貴な金属である鉄族金属よりも優先電析するという異常性が出現する。また, 低い電流密度では, 電気化学的貴度にしたがい正常型共析が極めて低い電流効率で起こり, ある電流密度で貴な鉄族金属の含有率が急激に減少し, その後, 異常型共析が高い電流効率で進行すると報告されている⁵⁾。本系における Zn-Ni-W 浴においても, Zn および Ni の析出は同様な傾向を示した。W は電流密度の増加とともに含有率は低下したが, Zn-Ni 電析膜内に 1 ~ 3 wt% の W が共析していることが確認された。

3. 2 電析膜の断面構造と組成

共析した W の皮膜内分布を確認するため, EPMA により電析膜の断面方向からマッピング元素分析を実施した。その結果を図 2 に示す。サンプルは 10 A/dm² で 2400 C/dm² 通電して得られたものである。断面 SE 像から, 電析膜は粗な状態であり, また表面形態も微細な粒状結晶であった。硫酸塩浴からの純 Zn 電析膜の表面形態は, 六角柱の板状結晶が層状に積層した構造であった。Zn-Ni 合金系において, Ni 含有率が増加すると, 電析膜の結晶形態が変化することが知られている²⁾。また福島らによると, 硫酸塩浴に Na₂WO₄ · 2H₂O を添加することで Zn の板状結晶が消失することが報告されている⁶⁾。すなわち, Zn-Ni 合金化および W 添加により電析膜の結晶形態が変化したと考えられる。そして元素マッピング像から, Ni は素材とめっき皮膜の界面に一部偏析が認められるものの, 電析膜中に W は均一に分布していた。

3. 3 XPS による W の化学結合状態の評価

共析した W の化学結合状態を評価するため, XPS により W4f スペクトルの化学結合状態を調査した。その結果を図 3

Fig. 3 XPS spectra of W 4f in deposit obtained at 10 A/dm².

に示す。電析したままの表面状態では, W4f_{7/2} および 4f_{5/2} 電子に由来するダブルレットが観察され, それぞれ 36 eV (4f_{7/2}) と 38 eV (4f_{5/2}) 付近にピークが検出された。これより, WO₃ における W⁶⁺ のダブルレットのケミカルシフト (4f_{7/2}: 35.5 eV および 4f_{5/2}: 37.6 eV)⁷⁾ に近いことから, 酸化物であることが示唆される。また, Ar⁺ エッチングを行った場合もピークエネルギー値に大きなシフトが認められないことから, W は酸化物状態で存在していることが考えられる。ところで, 鉄族金属と W の誘導型共析機構としては, すでに種々の仮説が提唱されており, 多くの場合 W 還元の間段階として W 低級酸化物の関与が示唆されている⁸⁾。

すなわち, W は金属まで還元されずに酸化物として電析膜内に取り込まれたと推測される。W 酸化物の析出機構の詳細および耐食性評価に関しては, 今後の検討課題である。

4. 結 言

硫酸浴 Zn-Ni 合金めっきに, 第三の元素として W を添加することで, 電析膜中に W 酸化物として共析する。W 酸化物は低電流密度ほど多く析出し, 電析膜内に均一に分散していることがわかった。

(Received April 1, 2010 ; Accepted May 9, 2010)

文 献

- 1) K. Kanda ; *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **70**, 315 (1997).
- 2) A. Shibuya, T. Kurimoto, K. Korekawa and K. Noji ; *Tetsu-to-Hagané*, **66**, 771 (1980).
- 3) A. Brenner ; *Electrodeposition of Alloys*, Vol. 2, p. 347 (Academic Press, New York, 1963).
- 4) I. Kawafune and S. Yoshikawa ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **59**, 126 (2008).
- 5) H. Fukushima and H. Nakano ; *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **22**, 107 (2001).
- 6) H. Nakano, S. Oue, S. Taniguchi, S. Kobayashi and H. Fukushima ; *Tetsu-to-Hagané*, **93**, 763 (2007).
- 7) R. J. Colton, A. M. Guzman and J.W. Rabalais ; *J. Appl. Phys.*, **49**, 409 (1978).
- 8) A. Kubota, Y. Tashiro, K. Yamasaki, H. Nakano, S. Oue, S. Kobayashi, T. Akiyama and H. Fukushima ; *Tetsu-to-Hagané*, **86**, 116 (2000).