ジンケート浴に添加された両性の Sn (IV) および In (III) イオンが 亜鉛電析に及ぼす影響

矢野 正明^{a,*}, 古賀 弘毅^b, 津留 豊^c

^a 久留米工業高等専門学校 材料システム工学科 (〒 830-8555 福岡県久留米市小森野 1-1-1)

^b 福岡県工業技術センター 機械電子研究所 (〒 807-0831 福岡県北九州市八幡西区則松 3-6-1)

^c 九州工業大学 シニアアカデミー (〒 804-0015 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1-1)

Effect of Amphoteric Sn (IV) and In (III) Ions Added in an Alkaline Zincate Bath on Zinc Electrocrystallization

Masaaki YANO^{a,*}, Hiroki KOGA^b and Yutaka TSURU^c

^a Department of Materials System Engineering, National Institute of Technology, Kurume College
(1-1-1, Komorino, Kurume-shi, Fukuoka 830-8555)

^b Mechanics and Electronics Research Institute, Fukuoka Industrial Technology Center
(3-6-1 Norimatsu, Yahatanishi-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 807-0831)

^c Senior Academy, Kyushu Institute of Technology (1-1, Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804-0015)

Zinc deposits in an alkaline zincate bath were investigated using scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis. Zinc deposits obtained from an alkaline zincate bath were electrocrystallized under -0.5 A/dm^2 , 30 min at 25°C , which always showed the usual spongy or dendritic structure. In cases where the amphoteric Sn(IV) ion was added to zincate bath, the dendritic structure was shown. However, the amphoteric In(III) ion was added to the bath, which produced deposits comparable to the block-like structure. Both the amphoteric Sn(IV) ion and In(III) ion were added to the bath, which also produced deposits comparable to the block-like structure. Effects of the In(III) ion were especially evident on zinc crystallization, which caused the preferred orientation with the $\{10\cdot2\}$ and $\{10\cdot3\}$ planes of zinc deposits. These phenomena occurred by differences in the effects of cemented Sn or In on zinc deposition.

Keywords : Zincate Bath, In (III) Ion, Zinc Crystallization, Preferred Orientation

1. 緒 言

無添加のアルカリ亜鉛酸塩浴(以下ジンケート浴と略称)から作製した亜鉛めっき(以下亜鉛電析と略称)は、樹枝状の結晶成長を示す。一方、ジンケート浴に有機光沢剤を添加した電析物は、光沢性を有しており、ボルト、ナットおよび電気・電子部品用ケースなどの鋼製加工品の防錆用めっきとして利用されている¹⁾。ところで、ジンケート浴から有機光沢剤を添加した電析物は、亜鉛析出と共に顕著な水素発生が起こる²⁾。このため、高強度鋼などへの亜鉛電析物では、その後ベーキングを行うなどの水素脆化割れ対策が取られている^{3)~5)}。

インジウム上での最小水素過電圧は 0.533 V であり、亜鉛の 0.482 V よりも大きく水素析出反応が起こりにくい⁶⁾。亜鉛の析出反応は水素析出反応との競争反応であり、水溶液系の電解において水素発生反応の影響は大きい。そこで、身近な元素の中で有害でなく、最も最小水素過電圧が大きいインジウムを極微量添加することによって、亜鉛電析反応を制御することを目的にしている。また、錫はインジウムと周期律

表で隣接する元素で物性も似ており、インジウムよりも安価なので錫にも同様の作用があると実用化に近づく可能性が高いと考え、錫についても検討した。つまり、本研究は、ジンケート浴に無機添加剤として両性の Sn (IV) および In (III) イオンを添加し、亜鉛電析物の結晶成長に及ぼす影響を検討したものである。

2. 実験方法

亜鉛電析浴は、表 1 の低濃度ジンケート浴を基本浴 ($0.123 \text{ M ZnO} \cdot 2.50 \text{ M NaOH}$) とし、無機添加剤として両性の Sn (IV) イオン ($\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ で添加) 或いは In (III) イオン ($\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で添加)、および両イオンを濃度 1.0 mM 添加した溶液である。

Table 1 Chemical composition of the amphoteric Sn (IV) and In (III) ions were contained in an alkaline zincate bath.

	Bath A	Bath B	Bath C	Bath D
ZnO /M	0.12	0.12	0.12	0.12
NaOH /M	2.50	2.50	2.50	2.50
$\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /mM	-	1.00	-	1.00
$\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /mM	-	-	1.00	1.00

mM : 10^{-3}M

$i_c = -0.5 \text{ A/dm}^2$, 30min, 25°C

* E-mail : yano@kurume-nct.ac.jp

電析は、ポテンショ／ガルバノスタット(株東方技研製 PS-14)を用いて定電流密度(-0.5 A/dm^2)、浴温 25°C 、無攪拌の条件下で30分間実施した。電極電位は自作した $\text{Zn(Hg)}/0.123\text{M ZnO-}2.50\text{M NaOH}$ 照合電極を利用して測定した。

Zn 電析への Sn 、 In のみの影響を見るために、他の金属上への結晶核生成の起こりやすさの変化、他の金属による XRD のピークが影響しないように、電析の素地金属には、市販の多結晶亜鉛板($1 \times 2 \text{ cm}^2$)を用いた。亜鉛板はその裏面を塗料で絶縁被覆し、#1500 の耐水研磨紙および平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子でバフ研磨し、イオン交換水で洗浄、乾燥させたものである。対極には多結晶亜鉛板($1 \times 5 \text{ cm}^2$)を使用した。EDX による成分分析用には、りん酸水溶液中で電解研磨した多結晶銅板上へ電析させた。電析膜の表面形態は走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製 JCXA-733)を、EDX による成分分析は走査型顕微鏡(エリオニクス(株)製 ERA-8900FE, AMETEK 製 EDAX Apollo X)を、膜の結晶構造は X 線回折分析装置(日本電子(株)製 JXD-3500K)を用いて調査した。

3. 結果および考察

3. 1 表面形態

図 1、図 2 に電析膜の表面形態を走査型顕微鏡で観察した結果を示す。添加剤を含まないジンケート浴では、図 1 A、図 2 A のような樹枝状⁷⁾の形態を示す。また Sn(IV) イオンを添加した浴でも、図 1 B、図 2 B のような樹枝状の形態を示す。

一方、 In(III) イオンを添加した浴では、樹枝状形態が大きく抑制され、図 1 C、図 2 C のような塊状を示す。さらに、両方の Sn(IV) および In(III) イオンを添加した浴から得られた図 1 D、図 2 D では、図 1 C、図 2 C に類似した塊状結晶を示す。

目視による観察では、いずれの電析物も無光沢であった。A、B 浴から得られた電析物は、デンドライトの凹凸が影響して、黒っぽく剥離しやすいものが得られた。また、C、D 浴から得られた電析物は、SEM 像から予想されるとおり、光を反射しやすいので、明るい灰色の均一な表面を呈していた。

Fig. 1 Influence of amphoteric Sn(IV) and In(III) ions on the surface morphology of the Zn and Zn alloy deposits. (higher magnification)
A : Bath A, B : Bath B, C : Bath C, D : Bath D

3. 2 結晶構造

図 3 に電析膜に対して X 線回折分析を行った結果を示す。図 3 S は、粉末亜鉛結晶構造(Hexagonal)の標準回折強度⁸⁾から作成したものである。無添加の亜鉛電析浴から多結晶亜鉛板の素地上へ析出させた膜(図 3 A)は、粉末亜鉛結晶の場合と類似した回折強度を示す。また Sn(IV) イオンを添加した浴から得られた膜(図 3 B)は、 Sn(IV) イオンを添加していない浴から得られた膜(図 3 A)と類似であることを示している。

一方、 In(III) イオンを添加した浴から得られた膜(図 3 C)は、電析した亜鉛の構造がインジウムの影響を受け $00\cdot2$ 面が減少し、やや $10\cdot2$ 面、 $10\cdot3$ 面および $11\cdot0$ 面に配向した膜に変化していることを示している。さらに、 Sn(IV) および In

Fig. 2 Influence of amphoteric Sn(IV) and In(III) ions on the surface morphology of the Zn and Zn alloy deposits. (lower magnification)
A : Bath A, B : Bath B, C : Bath C, D : Bath D

Fig. 3 Influence of amphoteric Sn(IV) and In(III) ions on the X-ray diffraction pattern of the Zn and Zn alloy deposits.
S : Zn powder, Data from ICDD, A : Bath A, B : Bath B, C : Bath C, D : Bath D

(III) イオンを添加して得られた膜(図 3 D)は, In(III) イオンを添加した浴から得られた膜(図 3 C)と類似であることを示している。このことから, 表面形態と同様 In(III) イオンが, 電析した亜鉛の結晶構造に大きく影響を与えていることが分かる。

3. 3 Sn(IV) および In(III) イオンが結晶配向指数に及ぼす影響

Willson の方法⁹⁾による配向指数(Orientation index)の決定については, 例えば $\{00\cdot2\}$ 面について相対強度 IF は, 次式となる。

$$IF \{00\cdot2\} = I \{00\cdot2\} / SI \{hk\cdot l\} \quad \cdots \cdots \cdots (1)$$

(1) 式において, $I \{00\cdot2\}$ は $\{00\cdot2\}$ 面による回折強度, $SI \{hk\cdot l\}$ は, 回折を示した全ての $\{hk\cdot l\}$ 面からの回折強度の和である。また, ICDD における標準試料亜鉛粉末⁷⁾の $\{00\cdot2\}$ 面についての相対強度は次式となる。

$$IFR \{00\cdot2\} = IR \{00\cdot2\} / SIR \{hk\cdot l\} \quad \cdots \cdots \cdots (2)$$

(2) 式において $IR \{00\cdot2\}$ は, 標準試料亜鉛粉末の $\{00\cdot2\}$ 面による回折強度, $SIR \{hk\cdot l\}$ は, 標準試料亜鉛粉末における回折を示した全ての $\{hk\cdot l\}$ 面からの回折強度の和である。(1) 式と (2) 式を用い, 配向指数は (3) 式として定義され。

$$\text{配向指数 } \{00\cdot2\} = IF \{00\cdot2\} / IFR \{00\cdot2\} \quad \cdots \cdots \cdots (3)$$

ここで, 配向性指数=1 のとき無配向で, 1 より大きいとその面が多く, 1 より小さいとその面が少ないことを意味する。

素地上へ析出させた膜の図 3 A, B, C および D のピーク強度から得られた配向指数を図 4 に示す。A 浴から得られた膜は,

Fig. 4 Effect of the amphoteric Sn(IV) and In(III) ions on the orientation index (O.I.) of $\{hk\cdot l\}$ faces of deposits.
A: Bath A, B: Bath B, C: Bath C, D: Bath D

配向指数が大凡 1 となり無配向のランダム結晶であることを示している。B 浴から得られた膜は, $00\cdot2$ 面および $10\cdot0$ 面の配向指数が減少, $10\cdot2$ 面, $10\cdot3$ 面および $11\cdot2$ 面が増加している。一方, C 浴から得られた膜は, $10\cdot3$ 面に大きく配向している。D 浴から得られた膜は, $00\cdot4$ 面に配向している。この様に, Sn, In の添加により結晶配向性が変化している。

3. 4 亜鉛電析時の電位 (E_c)

電析浴 A, B, C および D における電流密度 ($i_c = -0.5 \text{ A/dm}^2$) のときの電位 (E_c) は, $E_c (\text{Bath B}) = -1.287 \text{ V} > E_c (\text{Bath C}) = -1.290 \text{ V} > E_c (\text{Bath D}) = -1.292 \text{ V} > E_c (\text{Bath A}) = -1.295 \text{ V}$ の順であった。

ここで, アルカリ亜鉛酸塩溶液, アルカリ錫酸塩溶液およびアルカリインジウム酸塩溶液における電極反応の標準電位 (E_0 , 25°C)¹⁰⁾ は下記の通りである。

これらより, 電析時の電位はアルカリ浴における Sn, In, Zn の析出電位の順序 $E_{\text{Sn}} > E_{\text{In}} > E_{\text{Zn}}$ と同様の傾向を示すことが分かる。このことは, 亜鉛の反応①と錫の反応②③が起こり得る浴 B では, $2\text{Zn} + \text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Sn} + 2\text{ZnO}_2^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ の総括反応が起こり得ることを示している。一方, 亜鉛の反応①とインジウムの反応④が起こり得る浴 C では, $3\text{Zn} + 6\text{OH}^- + 2\text{In}(\text{OH})_3 \rightarrow 2\text{In} + 3\text{ZnO}_2^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$ の総括反応が起こり得ることを示している。

3. 5 元素分析 (EDX)

図 5 に C 浴から得られた電析膜を走査型電子顕微鏡付属の EDX で面分析した結果を示す。In の位置に微小なピークは見られることから In の存在を確認できたが, その含有量が少ないためにマッピング表示しても In の分布状況は確認できなかった。なお, B 浴から得られた電析膜の面分析結果からは, Sn の存在を検出できなかった。

3. 6 反射電子像解析 (BSE)

図 6 に電析膜を走査型電子顕微鏡で観察した反射電子像を示す。錫を添加した B 浴から得られた電析物(図 6 B)は, A 浴の場合(図 6 A)には存在しない少々幅が広く灰色の樹枝状

Fig. 5 Influence of amphoteric In(III) ions on the element analysis by EDX of the Zn alloy deposits from bath C.

Fig. 6 Influence of amphoteric Sn (IV) and In (III) ions on the surface analysis by backscattered electron images of the Zn and Zn alloy deposits.
A : Bath A, B : Bath B, C : Bath C, D : Bath D

電析物(白楕円で囲んだ範囲)がある。錫は亜鉛に比べ原子番号が大きいため、この灰色部分には錫が多く存在している可能性がある。

一方、インジウムを添加したC浴(図6C)、D浴(図6D)の場合は、全体に灰白色の電析物となっている。インジウムも錫と同様に亜鉛に比べ原子番号が大きいが、B浴の場合(図6B)ほど亜鉛部分とのコントラストが出ていない。これは、インジウムは原子番号のより小さい元素と結合した状態で存在している可能性がある。そこで、電位-pH図¹¹⁾を参照すると、錫に比べてインジウムの方が酸化物($\text{In}(\text{OH})_3$)で安定な領域が広く、インジウムの方が酸化物として存在しやすいことが分かる。つまり、原子番号の小さい酸素原子(O)の存在により、全体に灰白色となっていると考えられ、亜鉛がインジウム酸化物で覆われた塊状の結晶として成長したことを示唆している。しかし、この様な水酸化物¹²⁾の存在はまだ確認されておらず、今後の課題である。

3. 7 Sn(IV)イオンおよびIn(III)イオンが表面形態に及ぼす影響

ジンケート浴から亜鉛電析させると、樹枝状に成長しやすい。電析物の成長点はその先端になるので、亜鉛電析は微小樹枝状亜鉛結晶の先端が電極となって進行している。このとき、Sn(IV)イオンを添加したB浴においては、微小樹枝状電極付近でSn(IV)イオンの移動が拡散支配⁷⁾になり、Sn(IV)イオンは電析した亜鉛と置換析出反応を起こすが、錫を含む亜鉛合金は純亜鉛同様に樹枝状に成長する。そのため、形態上はほとんど変化していないように見える。

In(III)イオンを添加したC浴においても電析した亜鉛の微小樹枝状電極付近で、In(III)イオンの移動が拡散支配⁷⁾となる。インジウムも錫同様電析した亜鉛と置換析出反応を起こしていると考えられるが、インジウムの置換析出反応はその後進行せず、インジウムを多く含む亜鉛の樹枝状結晶は見られなかった。インジウムが置換析出すると微小樹枝状亜鉛電極の先端が成長しないため、亜鉛電析は樹枝状に成長せず、塊状の電析物が得られたと考えられる。このときのインジウムの存在場所は、反射電子像で見られたように酸素と結合し

た状態で亜鉛電析物中に分散して存在していると考えられる。つまり、In(III)イオンの濃度比 $[\text{In}(\text{OH})_3] \times 100 / ([\text{ZnO}_2^{2-}] + [\text{In}(\text{OH})_3])$ は0.8%と非常に低いものの、In(III)イオンが表面形態に及ぼす影響は、顕著であることが分かる。

Sn(IV)イオンとIn(III)イオンを添加したD浴においてもインジウムが同様の働きをするため、C浴同様に亜鉛電析は樹枝状に成長せず、塊状の電析物が得られたと考えられる。これらの現象は、錫に比べてインジウムの方が亜鉛の微小樹枝状結晶の成長を抑制するとともに、水素発生反応を抑制する効果が高いこと⁶⁾が原因として考えられる。

4. 結 言

- 1) In (III) イオンを添加すると、樹枝状結晶の成長が抑制され、比較的平滑な電析物が得られた。
- 2) Sn (IV) イオンを添加すると、00・2面、10・0面が減少し、10・2面、10・3面、11・2面が増加した。
- 3) In (III) イオンを添加すると、10・3面が増加した。
- 4) Sn (IV) イオン、In (III) イオンを添加すると、00・4面が増加した。
- 5) Sn (IV) イオンを添加した浴から得られた電析物の表面形態は、亜鉛の微小樹枝状電極付近で、Sn (IV) イオンは電析した亜鉛と置換析出反応を起こす可能性が高く、亜鉛の結晶成長には直接的に影響せず、錫を含んだ亜鉛も純亜鉛同様に樹枝状に成長したと考えられる。
- 6) In (III) イオンを添加した浴から得られた電析物の表面形態は、亜鉛の微小樹枝状電極付近で、In (III) イオンは電析した亜鉛と置換析出反応を起こす可能性が高いが、インジウムの置換析出により微小樹枝状亜鉛電極の先端が成長しないため、亜鉛は樹枝状に成長せず、塊状の電析物が得られたと考えられる。
- 7) インジウムは、酸素と結合した状態で亜鉛電析物中に分散して存在している可能性がある。

(Received December 14, 2018 ; Accepted May 31, 2019)

文 献

- 1) 金属表面技術協会編；金属表面技術便覧, p.318 (日刊工業新聞社, 1976)。
- 2) Y. Tsuru, M. Matsunaga, K. Hosokawa ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **35**, 144 (1984)。
- 3) J. A. Zehnder, J. Hajdu, J. Nagy ; *Plating and Surface Finishing*, **28**, 862 (1975)。
- 4) T. Fukamachi, K. Terashima ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **21**, 605 (1970)。
- 5) A. Yoshimi ; *Jitsumu Hyomen Gijutsu*, **71**, 477 (1971)。
- 6) 例えば、外島 忍；基礎電気化学, p.333, p.413 (朝倉書店, 1965)。
- 7) J.O'M. Bockris, A. K. N. Reddy ; *MODERN ELECTROCHEMISTRY* 2, p.1208, p.1216, p.1220 (Plenum Publishing Corporation, New York, 1977)。
- 8) ICDD ; Zn 04-0831。
- 9) K. S. Willson, J. A. Rogers ; *Tech.Proc.Amer.Electroplaters Soc.*, **51**, 92 (1964)。
- 10) 例えば、玉虫伶太；電気化学, p.311 (東京化学同人, 1967)。
- 11) M. Pourbaix ; *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, p.439, p.478 (NACE International Cebelcor)。
- 12) 例えば、伊藤伍郎；腐食科学と防食技術, p.157 (コロナ社, 1979)。