亜鉛電着の均一性

加納源太郎*・堀田紀好*・岡崎守男*

Throwing Power in Electrodeposition of Zinc

Gentarō KANO*, Kiyoshi HORITA*, and Morio OKAZAKI*

This study was undertaken to examine the throwing power in electrodeposition of zinc onto mild steel for several typical baths containing zinc sulfate and cyanide complex by means of hull cell method and fluorescent X-ray analysis.

The results obtained were summarized as follows.

(1) It was confirmed by experiments that the throwing power in cyanide bath was much higher than that in sulfate bath, though the latter was fairly improved by addition of some agents, particularly dextrin.

(2) Much difference was found in polarization characteristics between sulfate and cyanide baths. Namely, a remarkable polarization was observed in the latter and the addition of dextrin promoted the polarization in the former.

(3) The throwing power practically observed agreed well with the calculated values, which had been estimated from Blum's equation on the basis of the slope of polarization curve and specific conductivity in the individual solutions.

1. 緒 言

本研究は、亜鉛の代表的な硫酸塩浴とシアン錯塩浴について、ハルセルとケイ光X線分析との組み合わせによる厚サの分布、ならびに電析時における分極特性の測定に基づいて、その均一電着性を検討し、ついで析出亜鉛の物理的性質、耐食性などを上述の事柄との関連において、比較考察することを試みたものである。

本報では、硫酸塩浴とシアン錯塩浴との均一電着性を主として電析時の分極特性に基づいて検討した結果について報告する。

2. 実験方法

2-1 電解浴組成

本実験に使用した硫酸塩、シアン錯塩の浴組成を第1表および第2表に示す。No.1およびNo.2を除いて他のすべての浴組成は、文献^{1),2),3)}を参照して選ばれた亜鉛メッキの代表的な組成である。試薬は市販1級品を使用した。素地金属として鉄板(圧延軟鋼板)を用い、常温エマルジョン型脱脂洗

浄剤浸セキ10min、水洗イ、10% HCl 溶液浸セキ5min、水洗イ、脱脂 5 min、水洗イ、微シアン化電解除セイ 5 min、水洗イ、アルコール乾燥の順に前処理を行ない実験に供した。陽極には、純亜鉛板を使用した。

2-2 均一電着性の測定

ハルセル試験は、電源として6Vバッテリーを用い、すべての浴組成について $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 、全電流 0.25A、電解時間30minとした。試験鉄板は、横100mm、縦65mm(浸セキ部 100mm×45mm)で、裏面は絶縁塗料によってシールした。この試験における亜鉛析出の電流効率には大差がなかったので、ほぼ同一量の亜鉛が試料鉄板上に電着したものとみなすことができる。電着後、亜鉛の析出重量を測ったのち、第1図に示すように試料を5等

第1表 硫酸塩浴組成

種 類 (No)	1	2	3	4	5	6
添加物 (g/l)						
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	431.3	311.8	410.0	287.5	360.0	299.3
Na ₂ SO ₄		59.2	75.0		15.0	
Al(SO ₄) ₃			25.0	5.0		24.9
NaCl ^{a)} , NH ₄ Cl ^{b)}		120.4 ^{c)}			30.0 ^{b)}	12.5 ^{a)}
MgSO ₄ ^{c)} , H ₃ BO ₃ ^{d)}						18.7 ^{b)}
デキストリン				5.8		12.5
ブドウ糖					120.0	

(注) 空欄は無添加, a), b), c), d), はそれぞれ該当する塩の添加量を示す。

* 福井大学工学部(福井市文京)
Faculty of Engineering,
Fukui Univ.

第1図 試料鉄板および厚サ測定用試料片の番号 (位置)

分し、各試片(斜線部分、1～5)について亜鉛の厚サを市販ケイ光X線装置を用いて次の方法により求めた^{4),5)}。厚サ測定には種々の方法が用いられているが⁶⁾、ケイ光X線分析法は非破壊的、正確かつ迅速であり、工程管理などにも広く利用されており⁷⁾、最も信頼しうる方法と考えられる。

さて、厚サ x を通過した後のX線強度 I_x は、
$$I_x = I_0 \exp [-(\mu_1 \csc \theta_1 + \mu_2 \csc \theta_2) \rho x]$$

ここに、 μ_1 、 μ_2 ：入射X線の波長とケイ光X線の波長に対する質量吸収係数、 θ_1 、 θ_2 ：試料表面と入射X線あるいはケイ光X線とのなす角度、 ρ ：金属薄層の密度である。本実験においては、 $\theta_1 = 70^\circ$ 、 $\theta_2 = 20^\circ$ 、素地金属は鉄、薄層は亜鉛で $\rho = 7.14 \text{ g/cm}^3$ であり、またX線の操作条件(タングステン管球、20 kVp、5 mA、分光用単結晶 LiF の設定角度 $= 57.49^\circ$)が一定であるので、上式の()内の項は一定となり、これを K とおくと、

$$I_x/I_0 = \exp [-K\rho x]$$

となる。厚サ既知の標準試料について、上述の条件下で被覆重量 ρx とFe K α 線の強度比 I_x/I_0 、すなわち、電着層からのFeK α 線強度 I_x と裏面の素地鉄板自体からのFeK α 線強度 I_0 の比との関係を求めた結果は第2図のようで、上式の関係が成立することがわかる。そこで第1図の各試験片について、電着層および裏面の素地鉄板からのFeK α 線強度をそれぞれ測定し、第2図の結果に基づいて各試片上の電着亜鉛の被覆重量あるいは厚サを決定した。なお、X線強度の計数は定時間法により、表裏ともに3回の計数値の平均を採用した。

第2表 シアン錯塩浴組成

種類 (No)	7	8	9	10
添加物 (g/l)				
Zn(CN) ₂	49.8	66.1		
NaCN	34.9	31.2	76.7	87.3
NaOH	65.5	96.6	31.2	46.1
ZnO			34.9	46.8

鉄板上の亜鉛の被覆重量、 ρx (mg/cm²)

第2図 亜鉛の被覆重量とX線強度比との関係

第3図 亜鉛の析出状態 (硫酸塩浴)

2-3 電極電位の測定

ハルセル試験と同一の鉄板を用い、これを100×25mmに切断し、前述の予備処理を行なったのち、電極面の直径が20mmの円形となるように、他の部分を絶縁塗料でシールした。電極電位はルギン毛管の先端を軽く試験片の中心に接触せしめ、3.3N甘コウ電極を参照電極としてポテンシオメーターにより、定電流法に基づいて測定した。この場合、電極電位の経時変化は、電解後、約10minで一定値を示したので、この時の値をもって後述の電位—電流密度曲線を決定した。また、セル定数0.54の容器を用い、電解浴の電導度を測定した。上述の測定はいずれも25±0.1℃で行なった。

3. 実験結果および考察

3-1 均一電着性

電着状態を観察すると、硫酸塩浴からの析出物は、一般に白色あるいは銀白色を呈し、外観は粗大となる傾向を示し、シアン錯塩浴からの析出物は淡灰(淡黄)色、結晶粒は微細となる。ただ、デキストリン添加の硫酸浴No.6からの析出物は、その性状がシアン錯塩浴からの

第4図 鉄板上の亜鉛厚サの分布
(硫酸塩浴)

第5図 鉄板上の亜鉛厚サの分布
(シアン錯塩浴)

ものにきわめて類似していることが認められる。第3図は硫酸塩浴からの析出亜鉛のハルセル試験板上の外観を示す。図からみられるように、No. 1およびNo. 2ではメッキ不完全部分が現われ、したがって均一電着性は明らかに劣り、No. 3およびNo. 5では、わずかにメッキ不良部分が見られ、また、電流密度が大きいところでは粗大な析出部がかなり認められることから、均一電着性は良好とはいえない。No. 4およびNo. 6は比較的均一な電着面を示している。すなわち、試験片の外観から判

第6図 亜鉛析出時の分極曲線
(硫酸塩浴)

第7図 亜鉛析出時の分極曲線
(シアン錯塩浴)

断すると、均一性は No. 1 および No. 2 が最も劣り、No. 4, No. 6 が比較的良好であるといえる。しかし、これはあくまで定性的な観察にすぎず、厚サの実測に基づいて均一電着性が比較されねばならない。

そこで、硫酸塩およびシアン錯塩浴からの電析亜鉛について、その厚サの分布を前記の方法により測定した。その結果は第4図および第5図に示されている。図において、横軸は試験片の番号(位置)、縦軸は比メッキ厚サである。ここに比メッキ厚サは第1図の試料片4の厚サを基準とし、これに対する比として、他の部分の厚サを表わしたものである。なお、第4図において表示を明瞭にするため No. 2~No. 5 についての測定点は省略した。図から、単純塩 No. 1 では試料片1と5を比較すると、30倍以上の分布を呈し、したがって均一電着性は最も劣る。No. 2, No. 5, ついでNo. 4, No. 6 の順に均一電着性は改善されており、デキストリンを添加したNo. 6では、試料片1と5では約10倍の

分布にすぎず、実験の範囲では最良の均一電着性を示している。このことは第3図の観察結果とも一致する。一方、シアン錯塩浴では、外観はいずれも良好な均一電着面を呈し、また、第6図に見られるように、一般に試料片1と5では約5倍の分布を示すにすぎず、硫酸塩浴に比べ、均一電着性はきわめて良好といえる。なお、ハルセル試験において、全電流を1Aとした場合についても、ほぼ上述と同様の傾向が認められた。

3-2 分極曲線および電導度

硫酸塩浴およびシアン錯塩浴について、電位—電流密度曲線を求めた結果は第6図および第7図に示すようである。図から、個々の硫酸塩浴については、単純塩よりも添加剤を加えた浴において、電位の電流密度依存性が

第3表 電解浴の比電導度

電解浴(No)	比電導度(k)	電解浴(No)	比電導度(k)
1	5.53×10^{-2}	6	6.33×10^{-2}
2	6.59×10^{-2}	7	—
3	6.88×10^{-2}	8	2.09×10^{-1}
4	4.51×10^{-2}	9	2.42×10^{-1}
5	6.28×10^{-2}	10	2.09×10^{-1}

大となる傾向を示すが、添加剤の効果を比較しうるほど大きな差異が認められない。また、電流密度に対する電位の変化の割合は、硫酸塩浴に比べて、シアン錯塩浴において、はるかに大きい。すなわち、その析出時の過電圧に著しい差異がある。そこで、Tafel 式に基づいて、第6、7図の結果から、亜鉛析出時の遷移係数を、反応に関与する電子数を2と仮定して求めた。その結果、酸性浴については、No.1では遷移係数は約0.6、その他の浴では約0.2となり、一方、シアン浴では0.04を得た。このことは、硫酸塩単味では Zn^{2+} の金属亜鉛への還元が律速過程であることを示し、一方、シアン浴では、全く異った反応機構によることを示唆するものであるが、これらの問題については、ここでは触れない。

Blum⁹⁾によれば、均一電着性の良否は次式より比較することができる。

$$T = 1 - \frac{A_n}{A_f} \left\{ 1 - \frac{(\pi_n - \pi_f) \cdot K}{D_f \cdot L} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 T ；均一電着性、 A_n ；高電流密度での電流効率、 A_f ；低電流密度での電流効率、 π_n ；高電流密度での分極、 π_f ；低電流密度での分極、 K ；比電導度、 D_f ；低電流密度、 L ；極間距離、である。

上式において、 T の大きい方が均一性は良いとされている。硫酸塩、シアン錯塩の各浴の電流効率は、いずれも95%以上あり、また、電流密度にもほとんど依存しなかった。したがって、実験の範囲では、 $\frac{A_n}{A_f}$ の値は一定となる。また、 L も一定であるので、式を簡単にするため、 $L=1$ とし、式(1)を次のように近似した。

$$T = \frac{(\pi_n - \pi_f) \cdot K}{D_f} \dots\dots\dots (2)$$

第6図および第7図の分極曲線の傾斜および第3表に示されている各浴についての比電導度の結果を用いて、式(2)から T を算出した。その結果は第4表に示すようである。酸性浴ではNo. 1、3に比べ、No. 4、5、6の T の値は大きく、したがって、後者は前者に比べ、均一電着性が改善されることが推察される。また、シアン錯塩浴ではきわめて大きい T の値をとることから、酸性浴に比

第4表 式(2)を用いて求めたTの値

電解浴(No)	T	電解浴(No)	T
1	2.60×10^{-3}	6	1.21×10^{-2}
2	8.76×10^{-3}	7	—
3	3.44×10^{-3}	8	1.67×10^{-1}
4	9.29×10^{-3}	9	2.13×10^{-1}
5	1.09×10^{-2}	10	1.43×10^{-1}

し、均一電着性が著しく良好となることが期待される。これらの結果は、先に実験的に得た均一電着性についての知見(第4、5図)とよく一致し、厚サ測定に基づく均一電着性の良否を裏づけるものである。

4. 結 言

代表的な硫酸塩浴とシアン錯塩浴とについて、軟鋼板上への亜鉛の均一電着性を、厚サ分布の実測ならびに電析時の分極特性に基づいて検討した結果を要約すれば、次の通りである。

- 1. ハルセルとケイ光X線分析法による厚サ分布の測定から、シアン錯塩の均一電着性は硫酸塩浴のそれに比べきわめて良好であることを認めた。硫酸塩浴の均一電着性は添加剤、とくにデキストリンにより改善される。
- 2. 酸性浴とシアン錯塩浴とでは、分極特性に著しい差異が認められる。酸性浴の中ではデキストリンを添加した場合、分極が著しい。
- 3. 分極曲線の傾斜および比電導度から、Blumの式を用いて求めた均一電着性の順序は、実測値とよい一致を示した。

文 献

- 1) Metal Finishing Guide Book Directory, p. 372, p. 374 (1964, Metal & Plastics Pub. Inc.)
- 2) 鍍金技術便覧, p. 163 (1967, 日刊工業新聞社)。
- 3) 呂戊辰, 防触メッキと化学メッキ, p. 12 (1967, 日刊工業新聞社)
- 4) H.A. Liebhafsky, H.G. Pfeiffer, E.H. Winslow, P.D. Zemany X-ray Absorption and Emission in Analytical Chemistry, p. 146 (1960, John Wiley & Sons, Inc.)
- 5) 加納源太郎, 鍍金層の厚サの分布について (1965, 電気化学協会第32回大会)。
- 6) 吉沢四郎, 電気化学実験法, p. 113 (1964, いずみ書房)
- 7) A.F. Mohrnhelm, Plating, 50, No. 8 (1963)
- 8) 亀山直人, 電気化学の理論と応用, 中巻, p. 317 (1963, 丸善)