アルカリ性亜鉛メッキにおける陽極の挙動†

小 西 三 郎*・芳 片 敏 之**

Anodic Behavior of Zinc and Iron in Alkaline Zinc Plating Baths

Bright Zinc Plating From Zincate Bath (Part 4)

Saburo KONISHI and Toshiyuki YOSHIKATA

Studies were made on anodic behavior of each or together of zinc and iron in various kinds of alkaline zinc plating baths.

The results obtained were as follows :

- 1) The polarization of zinc anode was decreased with the decrease in concentration of OH or CN ions and was increased with the increase in concentration of Zn ions in plating baths.
- 2) In activated state, anodic current efficiency of zinc was 100%. A film corresponding to $\text{Zn}(\text{OH})_2$ grew at the potential between critical passivity and Flade ; and a film corresponding to ZnO grew at the potential for retaining passivity. The anodic current efficiency of zinc was decreased under these conditions. However, the current efficiency for zinc both contained in the films and dissolved was about 100%.
- 3) When both of zinc and iron were used together for anode, only anodic behavior of zinc was indicated at the initial stage ; and then, the bath was led to potential for generating oxygen from iron when the current passed through the critical passivity of current density of zinc. At this stage, zinc anode was electrolyzed at the potential for retaining passivity.

The problems mentioned above are important in controlling of anode and plating bath in practice of alkaline zinc plating.

1. ま え が き

従来までは、光沢亜鉛メッキはシアン化亜鉛メッキ浴からメッキされていたが、近年シアン公害の見地からシアン化ナトリウム濃度の低い低シアン亜鉛メッキ浴、シアンをまったく使用しないジンケート浴からの光沢亜鉛メッキが研究され、一部で工業的に実施されている。現在、われわれもこれらの浴からの光沢亜鉛メッキについて検討しているが、これらの浴から亜鉛メッキを行なった場合、明らかに、その陽極の挙動が異なっていることに気づく。

最近では、シアン化亜鉛メッキ浴の低シアン浴ないし

ジンケート浴への転換、メッキ液または陽極亜鉛の管理のために、亜鉛陽極の代わりに鉄陽極を使用したり、両者を併用したり、あるいは、鉄網製のバスケットに亜鉛陽極を入れて使用することもある。このような場合には、その陽極の挙動をよく知っておくことが必要である。シアン化亜鉛メッキ浴において亜鉛と鉄陽極を併用した場合の浴組成の変化については川崎らの発表¹⁾があり、筆者も以前に一部を発表^{2),3)}している。また、亜鉛の陽極挙動については、電池の条件として水酸化カリウ

第1表 使用亜鉛メッキ浴の代表的浴組成

	シアン化亜鉛メッキ浴		低シアン亜鉛メッキ浴		ジンケート浴	
	g/l	M/l	g/l	M/l	g/l	M/l
亜鉛	32	0.5	8	0.125	8	0.125
シアン化ナトリウム	98	2.0	9.8	0.2	—	—
全水酸化ナトリウム	80	2.0	8.0	2.0	80	2.0

† ジンケート浴からの光沢亜鉛メッキの研究(第4報), 前報(第3報): 金属表面技術, **20**, 315 (1969)

*大阪府立工業奨励館東大阪分館(大阪府東大阪市高井田中1) Industrial Research Institute Osaka Prefecture

**奥野製薬工業(株)(大阪府大阪市城東区放出中) Okuno Chemical Industry Co., Ltd.

I 定電位電解装置 II 定電流電解装置

① セレン整流器 75V	⑧ 電解槽
② 高抵抗	⑨ 陽極
③ 精密電流計	⑩ キャピタリ
④ 真空管単位差計	⑪ 陰極
⑤ ポテンショスタット	⑫ 寒天ブリッジ
⑥ レコーダー	⑬ 飽和塩化カリウム溶液
⑦ 電量計	⑭ 飽和甘コウ電極

第1図 定電位および定電流電解装置

ム溶液における活性化から Flade 電位まではよく研究されている^{4),5)}。しかし、メッキ浴中における亜鉛の陽極挙動についてはあまり報告されていない。

そこでわれわれは、シアン化亜鉛メッキ浴、低シアン亜鉛メッキ浴およびジンケート浴などのアルカリ性亜鉛メッキ浴中での亜鉛、鉄および両者を併用した場合の陽極の挙動について検討した。

2. 実験方法

2-1 使用メッキ浴の組成と陽極

本実験に使用したメッキ浴は、第1表に示した組成を標準とし各成分を変化した。なお、浴温は 30°C 一定とし、カキマゼは行なわなかった。

亜鉛陽極としては、メッキ工場で問題なく使用していた公称99.99%の亜鉛陽極を20×10×5mmの大きさに加工し、側面は樹脂でマスキングしたものを試料とした。鉄陽極についても同様の大きさのものを用いた。前処理としては、0/6 エメリー紙と酸化マグネシウムで研磨したのち、5 vol% 塩酸で活性化し、5%水酸化ナトリウム溶液中で中和した。

2-2 分極の測定

分極の測定は第1図に示した装置で行なった。定電位電解による分極は、飽和甘コウ電極を照合電極とし、柳本製ポテンショスタット1001型、自動印加電圧装置と記録計 PJ-1 型を使用し、150mV/min で測定した。定電

第2図 ジンケート浴での亜鉛、鉄の単独（左）および両者を併用した場合（右）の定電位電解による電流-電位曲線

流電解による分極は、高電圧電源に高抵抗をそう入する方法⁶⁾を用い、電流は抵抗器で手動で規制し、電位は横河電機製真空管抵抗電位差計 VM51 で読み取り、電流-電位曲線を描いた。

2-3 陽極の電流効率と皮膜の分析

通常の電解による亜鉛陽極の電流効率は横河電機製 EAH-11 型積算電量計を用いて、0.1 Ah における陽極亜鉛の重量減から求めた。また定電位電解における電流効率はポテンショスタットと積算電量計を組み合わせ、各電位における0.1Ah当たりの電流効率を測定した。なお、この場合における電流効率は、メッキ液中に溶出した亜鉛のみの効率と表面に生成した皮膜中の亜鉛を次の方法で求めた値を加味した効率の両方について測定した。

表面に生成した皮膜中の亜鉛の分析方法については、いろいろ検討したが次に述べる方法で行なった。すなわち、皮膜が生成した亜鉛陽極を pH 9~10 のアンモニア-塩化アンモニウム緩衝溶液で皮膜を溶解したのち、亜鉛を BT 指示薬を用いて 0.01M. EDTA で定量した。この場合に使用した pH 9~10 のアンモニア緩衝溶液は皮膜の溶解に比べて金属亜鉛の溶解はほとんど無視できるものであった。

3. 実験結果と考察

3-1 定電位電解による電流-電位曲線

第2図は、ジンケート浴における水酸化ナトリウムの濃度変化による亜鉛、鉄の単独および両者を併用した場合の定電位電解による電流-電位曲線の変化を示している。高シアンおよび低シアン浴においても、これとほぼ

第3図 各種浴組成による臨界不働態電流密度

第4図 各種浴組成における不働態保持電流密度 (最高)

同様の分極曲線が得られる。

一般に、アルカリ性亜鉛メッキ浴における亜鉛の自然電極単位は -1.5 V 、臨界不働態化電位は -1.3 V 、Flade電位は -1.1 V 、そして酸素発生電位は 1.5 V 付近であり、浴組成で大きく変化しない。しかしながら、電流は浴組成により大きく変化する。これは、第2図からも明らかであるが、第3図と第4図に各種浴組成における臨界不働態化電流と不働態化保持電流の最高電流密度をプロットした。すなわち、これらより明らかなように、亜鉛陽極の臨界不働態化電流密度と不働態化保持電流は、メッキ浴中の水酸化ナトリウムとシアン化ナトリウム濃度とともに大きくなり、亜鉛濃度の増加により減少することがわかる。

亜鉛陽極の表面は、臨界不働態化電位までは金属色を呈しているが、それ以後のFlade電位までは白色の皮膜が生成し、Flade電位以後の不働態化保持電位ではカ

第5図 ジンケート浴での定電流電解による分極

ッ色～黒カッ色の皮膜が生成し、酸素発生電位においては黒色皮膜となる。この現象は、浴中のシアン化ナトリウムと水酸化ナトリウムの濃度が低く、また、亜鉛濃度が高いほど著しい。

鉄陽極の自然電極電位は飽和甘コウ電極を規準として約 -0.7 V であり、分極しても活性化溶解電流および不働態化保持電流は亜鉛陽極に比べて非常に微少であり、 0.6 V 付近ではじめて酸素を発生して電流が流れる。この電位および電流は浴組成を変化してもほとんど変化は認められない。

亜鉛と鉄の併用電極においては、初期の電位は亜鉛の自然電極電位を示し、電位の上昇とともに亜鉛単独と同様の臨界不働態化電

流、Flade電位および不働態化保持電流を示すが、鉄の酸素発生電位の 0.6 V 付近にいたり、鉄陽極から酸素を発生する。さらに電位を上昇せしめても鉄陽極から盛んに酸素を発生するのみで、亜鉛の酸素電位には至りにくい。すなわち、亜鉛、鉄併用陽極の電流電位曲線は、亜鉛と鉄のそれぞれの単独極の電流電位曲線を幾何学的に合成したものと同一である。

3-2 定電流電解による電流—電位曲線

定電流電解における代表的な電流—電位曲線は第5図に示したようになる。

亜鉛陽極においては、自然電極電位から臨界不働態化電位までは定電位電解と同様の挙動を示すが、この臨界不働態化電流に達すると亜鉛の表面は黒カッ色の皮膜でおおわれ、急激に酸素発生電位に達し、盛んに酸素ガスを発生する。すなわち、定電流電解では定電位電解でみられたようなFlade電位および不働態化保持電流は観

第6図 亜鉛の陽極電流効率

察されない。

鉄単独極においても同様であり、 -0.7V の自然電極電位より電解と同時に急激に酸素発生電位に至り、酸素を発生しながら電流が流れる。

亜鉛と鉄を併用した場合には、初期は亜鉛単独と同様の挙動を示し、亜鉛の臨界不働態化電流に至ると急激に電位は変化し、鉄の酸素発生電位に達し、鉄陽極にも電流が流れる。この場合、亜鉛に流れていた電流は低下し、両極に流れた電流の合計が亜鉛の臨界不働態化電流と同様になる。さらに、電流を増加すれば、鉄陽極のみに多くの電流が流れ、亜鉛陽極に流れる電流はやや低下する傾向にある。すなわち、この場合の亜鉛陽極は、鉄の酸素発生電位である 0.6V 以上付近の電位で定電位電解されていることになり、亜鉛陽極には定電位電解における不働態化保持電流が流れている。

3-3 亜鉛陽極の電流効率と皮膜の生成

第6図は代表的な浴組成での亜鉛の陽極電流効率の変化を示している。この図からも明らかなように、低電流密度においては電流効率は100%である。水酸化ナトリウムおよびシアン化ナトリウム濃度が濃いほど高い電流密度でも電流効率は大きいことがわかる。これは、水酸化ナトリウムおよびシアン化ナトリウム濃度の増加によって、臨界不働態化電流密度が高くなるという上述の結果とよく一致している。また、それ以後の電流効率の低下も水酸化ナトリウム濃度の濃いほど少ないことがわかる。これらは、すでに酸素発生条件ではあるが、不働態化保持電流に相当していると考えられる。

定電位電解による各電位での電流効率は第7図に示したようになる。活性化範囲においては、いずれの浴にお

第7図 定電位電解での亜鉛の電流効率

いても皮膜の生成はみられず、その電流効率は100%である。臨界不働態電位以後においては、亜鉛の溶解効率は低下する。この場合の亜鉛の溶解効率とは、前にも述べたように、実験前後の試料の重量差より求めたものであり、皮膜中の亜鉛を無視したメッキ液中に溶解した亜鉛の電流効率である。シアン化亜鉛メッキ浴では、不働態化保持電流においても、ほぼ100%に近い電流効率を示すが、低シアン浴では、Flade電位以後で減少しはじめて約70%、ジネート浴では臨界不働態電位以後より減少し、不働態化保持電流では約55%の電流効率となっている。いずれの浴においても酸素発生電位以上では、さらに電流効率は低下しているが、これは当然のことである。

臨界不働態電位以上 Flade電位までに発生した皮膜は白色であるが、この皮膜中の亜鉛の含有量は分析の結果では約63%である。また、Flade電位以後の不働態化保持電位および酸素発生電位において発生したカッ色ないしは黒色皮膜中の亜鉛の含有量は約80%である。これらの皮膜中の亜鉛をも含めた亜鉛の電流効率は、第7図に示したように、いずれの浴においても100%となる。

3-4 アルカリ性亜鉛メッキ液における陽極亜鉛の溶解

アルカリ性亜鉛メッキ液における陽極の溶解は活性化範囲においては皮膜は生成していないので、亜鉛は、

$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ などで代表されるジンケート²⁾、またはシアン錯塩として溶解していることは明らかであり、この溶解の最高電流密度、すなわち、不働態化電流密度は水酸化ナトリウムとシアン化ナトリウム濃度とともに増加し、亜鉛濃度の増加とともに減少している。

臨界不働態電位から Flade 電位の間においては、高シアン浴や低シアン浴のようなシアン化合物を含んだメッキ浴では皮膜の生成はほとんど見受けられず、また、多少発生しても、電解を中止し溶液中より引きあげる間に溶解してしまう。ジンケート浴では、白色ないし灰白色の皮膜が生成し、この皮膜中の亜鉛の含有量は前にも述べたように63%前後であることから、これは $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の組成に相当するので、この間の亜鉛の溶解反応は、

ではないかと考えられる。

この電位における電解においては、電流は大きく振動し、皮膜の生成と溶解がくり返されていることがわかる。また、この皮膜はシアン化ナトリウムにはよく溶解するので、シアン化ナトリウムを含んだメッキ浴では皮膜は生成しにくいと考えられる。

不働態化保持電位および酸素発生電位で発生するカッ色ないし黒色皮膜中の亜鉛の含有量は80%前後の値を示すので、その組成は ZnO ではないかと考えられる。したがって、この間の反応は、

が考えられる。この場合、一定の電位で電解していると電流はしだいに減少するので、皮膜は電流量の増加にしたがって厚くなっていることがうかがわれる。この皮膜は水酸化ナトリウム溶液よりもシアン化ナトリウム溶液に溶けやすく、また、酸化亜鉛は水酸化ナトリウムの濃度が濃いほどジンケートとして溶解しやすい²⁾ので、これらの条件における不働態化保持電流は大きくなると考えられる。

一般に、Flade 電位以上の不働態範囲における金属の溶解は、不働態酸化皮膜を通して一定の速度で溶解する。電位を増加しても皮膜の厚さは皮膜内の電場を一定に保つように増加するので、その溶解速度はほとんど一定である。また、この不働態化電流が一定であるのは、化学的に溶解する不働態皮膜の置き換えられる速度が一定であるためであるといわれている⁷⁾。

この実験においては、皮膜中の亜鉛の含有量は EDTA による分析によって求めて考察したが、一般に不働態皮膜酸化物は多くの場合、化学量論的な組成から少しずれている⁸⁾といわれているので、さらに詳しく検討してみる必要があることは事実である。

酸素発生電位以上の過不働態範囲では、(4)の反応のは

かに OH^- および CN^- の分解反応が起こっていることはもちろんのことである。

3—5 アルカリ性亜鉛メッキ浴における陽極の使用方法和浴管理

現在一般に使用されているシアン化亜鉛メッキ浴はおもに陰極、すなわち、メッキに重点がおかれた浴組成である。普通使用されているシアン化亜鉛メッキ浴では、陰極の電流効率よりも陽極の電流効率の方がよく、加えるに亜鉛陽極は電流を流さなくても化学的に溶解されるので、メッキ作業中のメッキ液のくみ出しを考慮しても浴中の亜鉛濃度は増加する傾向にある。したがって、これを陽極的に考えた場合、上述の実験結果が示すように、水酸化ナトリウムやシアン化ナトリウム濃度を減少させるか、または、亜鉛濃度の増加が考えられるが、これでは良好なメッキは得られない。それで、従来までは浴中の亜鉛濃度を一定に保つ方法として、メッキ液の一部棄却やくみ出し量をあまり気にしないというような方法で管理されてきたが、これでは排水処理においても、経済的にも問題が多い。その他の方法としては、亜鉛陽極の量を少なくして、陽極の電流密度を高くして作業する方法もあるが、これは第6図からも明かなように相当の高電流密度で使用しなければならず、この方法ではメッキ厚さのパラツキが問題となる。したがって、不溶性陽極である鉄陽極と亜鉛陽極の併用が行なわれる。しかし、ここで注意しなければならないことはその使用方法である。いま、亜鉛と鉄陽極を併用した場合、もし、鉄陽極から酸素が発生していないような条件で使用するならば、上述の実験結果が示すように、鉄陽極はただ単にメッキ液中に吊り下げられているだけで、まったく陽極としては作用していないということになる。しかし、この方法はアルカリ性亜鉛メッキ浴において、鉄のブスパーやフックなどを浴中に沈めて亜鉛陽極との電氣的接触をよくするための方法や、鉄製のバスケット内に亜鉛陽極を入れて使用するような、鉄はただ単に電導的な役目をさせる場合にはこの方法は望ましい。このような条件においても鉄はいくぶん溶解するであろうけれどもシアン化ナトリウムの分解は起らない。

浴中の亜鉛濃度およびシアン化ナトリウム濃度を減少

第2表 各浴組成における亜鉛・鉄両陽極を併用した場合の電流密度、電位と亜鉛の電流効率

浴の種類	電流密度 (A/dm ²)		電位 (V)	亜鉛の電流効率 (%)
	鉄	亜鉛		
シアン浴	5.0	4.5	0.78	92.5
低シアン浴	5.0	2.5	0.86	76.5
ジンケート浴	5.0	1.1	0.96	50.2

させることを目的とする場合には、鉄陽極から酸素が発生している条件で使用しなければならない。この場合、亜鉛は定電位電解における不働態化保持電流で電解されている。ここで注意しなければならないことは前にも述べたように、不働態化保持電流密度は浴組成により変化し、また、鉄は鉄素発生電位での電流の立ち上がりが速いので、亜鉛陽極と鉄陽極に流れる電流密度を同一にすることは亜鉛と鉄の面積比を含めて非常に困難なことであるといわなければならない。第2表は、各標準浴組成のアルカリ性亜鉛メッキ浴で同一表面積の亜鉛と鉄陽極を併用し、鉄陽極の電流密度を $5A/dm^2$ と一定にした場合の亜鉛陽極の電流密度とその電位および亜鉛の陽極電流効率を示している。このような亜鉛と鉄併用陽極において、両極の電流密度を同一にしようとするれば、合金メッキにおける分離陽極の使用法のような別回路による各陽極の使用法を採用しなければならないだろう⁹⁾。

低シアン亜鉛メッキ浴においては、シアン化亜鉛メッキ浴よりも臨界不働態化電流密度、不働態化保持電流や陽極電流効率が急激に低下する電流密度、酸素発生範囲での電流効率は低い。したがって、浴中の亜鉛濃度の増加はシアン化亜鉛メッキ浴の場合より少ないようであり、この点有利であると考えられる。

水酸化ナトリウム濃度の低いジンケート浴では、すぐに陽極亜鉛は不働態化してしまう。本実験に使用したジンケート浴の基本浴組成においてもその傾向にある。一般に安定なジンケート溶液とは、 $2nZnO \cdot \alpha n\% Na_2O$ において α が10以上の組成であるといわれている²⁾。光沢ジンケート浴の組成としては、亜鉛7.5g/l、水酸化ナトリウム75g/lというようなもの¹⁰⁾もあるが、最近では、亜鉛13g/l、水酸化ナトリウム140g/l¹¹⁾~¹³⁾や亜鉛15g/l、水酸化ナトリウム180g/l¹⁴⁾などの比較的高濃度浴が用いられるようになってきている。これは、浴管理上重要なことである。水酸化ナトリウム濃度が110g/l以下になると、陽極亜鉛の溶解はきわめて悪くなるといわれている¹¹⁾。また、別の報告では¹²⁾、亜鉛13g/l、水酸化ナトリウム140g/lの光沢ジンケート浴で、低シアンおよび中シアンないし高シアン浴と比較実験を行なった結果、亜鉛陽極はジンケート浴では40~50%、低シアン浴では10~20%分極したのに対して、中ないし高シアン浴では分極はほとんどなかったといわれている。

低シアン浴では、この実験に使用した浴組成で、ほぼバランスがとれているようであるが、これは作業条件によっても異なるので、もし、亜鉛濃度が増加する傾向にあるならば、水酸化ナトリウム濃度を減少し、逆に亜鉛が減少する場合にはその濃度を増すべきである。ジンケート浴についても同様のことがいえるが、浴組成の変化は陰極の電流効率にも大きく関係する¹³⁾ので、光沢ジ

ンケート浴の浴組成は、能率よく光沢亜鉛メッキが得られる条件と浴組成を一定に保てるような陽極の条件の両方を考慮したものではなくてはならない。

4. おわりに

各種アルカリ性亜鉛メッキ液について、亜鉛および鉄とこれらを併用した場合の陽極の挙動について検討し次のような結果を得た。

1) アルカリ性亜鉛メッキ浴における亜鉛陽極の分極は、浴中の水酸化ナトリウム、シアン化ナトリウム濃度の濃いほど、また、亜鉛濃度がうすいほど小さい。

2) 活性化範囲においては、亜鉛陽極は100%の電流効率で溶解するが、臨界不働態化電位からFlade電位までは $Zn(OH)_2$ に相当する皮膜が生成し、それ以後の不働態化保持電位では ZnO に相当する皮膜が生成する。しかし、これらの皮膜中の亜鉛の含有量をも含めれば、その電流効率は100%となる。

3) 亜鉛と鉄とを併用した場合には、最初は亜鉛の陽極挙動を示すが、その後は鉄の酸素発生電位にいたり鉄陽極から酸素を発生し、亜鉛は不働態化電位で電解されている。

4) 以上のことから、アルカリ性亜鉛メッキを使用する場合の陽極とメッキ液の管理に重要である。

最後に、本研究は当館の公害対策研究としてのシアンを使用しない光沢亜鉛メッキ液の開発研究の一環として行なったものであることを申し添えておく。

(1971-4-19 受理)

(昭和45年11月、本協会第42回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) 川崎、水本、電気メッキ研究会講演資料(昭44. 6. 27)
- 2) 小西ら、本誌、20, 232 (1969)
- 3) 小西ら、本誌、20, 315 (1969)
- 4) M. N. Hull ら、J. Electrochemical Soc., 117, 192 (1970)
- 5) 加納ら、本誌、21, 60 (1970)
- 6) 前田、“電極の化学”p. 335 (1961, 技報堂)
- 7) J. M. West (岡本ら訳)“電析と腐食”p. 78 (1968, 産業図書)
- 8) 前田、“電極の化学”p. 238 (1961, 技報堂)
- 9) A. Brenner, “Electrodeposition of Alloys, Vol I, p. 64 (Academic Press)
- 10) Du Tone Chemical Co. Inc., Du Zinc NCN
- 11) Rea Ronal Inc., Zin-Al
- 12) R. R. Bair, Plating, 57, 349 (1970)
- 13) R. Ostrow, Plating 57, 354 (1970)
- 14) Schering A. G., CFK-W, CF-GT