Zn-Co-Mo めっき組成に及ぼす電解条件の影響

神田 勝美*, 西條 謹二*

Effects of Plating Variables on the Composition of Zn-Co-Mo Plating

Katsumi KANDA*, Kinji SAIJO*

Effects of plating variables on the composition of Zn-Co-Mo plating were investigated. The influence of additives such as CoSO_4 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in a plating bath was discussed with the aid of polarization measurement and ESCA. The results were summarized as follows: 1) The Co content of the deposit increased with the increase of CoSO_4 and $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ in the solution, and the Mo content in the deposit also increased with increased amount of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. With an increase of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in the solution, both Co and Mo contents of the deposit decreased. 2) Increased current density caused an increase of the Co content in the deposit, however, Mo content decreased. Either increase in temperature or strong agitation caused the Co content to decrease, but the Mo content to increase conversely. 3) The effects of additives, current density, temperature and agitation of the bath on the formation of Zn-Co-Mo deposit may be attributed to the pH of the electrolyte in the vicinity of cathode surface during plating.

1. 緒 言

電気亜鉛めっき鋼板の耐食性を改善する方法の一つに Zn めっき皮膜中に異種金属を添加する方法がある。著者らは、Zn めっき鋼板の耐食性および塗膜密着性が、Zn めっき皮膜中に Co, Ni, Fe, Mo, W などを添加することによって著しく向上することを明らかにした¹⁾。また、これらの添加元素を組み合わせることによって、めっき鋼板の表面特性も向上することを見出した²⁾。その一つに Zn-Co-Mo めっき鋼板がある。

Zn-Co-Mo めっき鋼板の生産ラインにおいて鋼帯に連続めっきを行い得られる製品の品質管理を検討するとき、Zn-Co-Mo 皮膜の組成に及ぼすめっき条件を知る必要がある。そこで、めっき皮膜組成および外観とめっき浴組成、浴温、電流密度、かく拌との関係を検討した。また、Zn-Co-Mo めっきの析出機構に関する知見を得るために、Zn めっき浴を基本浴とした種々のめっき浴中における Fe および Zn 電極の分極曲線を測定し、Zn の析出に及ぼす、Co, Mo および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 添加の影響を調べた。

2. 実験方法

2-1 めっき用原板

原板には C: 0.043, Mn: 0.32, P: 0.013, S: 0.011,

Si<0.01, N: 0.0023 (%) を含む通常の Zn めっきに用いられる冷延鋼板(板厚0.25mm)を用いた。

2-2 処理条件

めっき処理は、脱脂→水洗→酸洗→水洗→めっき→水洗→乾燥の順序で行い¹²⁾、めっき条件は図の脚注に記した。

2-3 めっき皮膜の分析

蛍光 X 線分析法(装置: 理学電気製蛍光 X 線 KG-3 型, W 管球, 35kV, 20mA)により合金成分を測定した。

2-4 分極曲線

分極曲線はポテンシオスタット(日亜計器製 HPV-100 型)を用い、照合電極: Ag/AgCl 電極、分極速度: 50 mV/min, 浴温: 45°C で求めた。

2-5 ESCA による測定

測定に用いた装置は国際電気製電子分光装置(ES-200 型)で、励起源として Al K α 線(12V, 25mA)を用いた。測定試料室内の真空度は 2×10^{-8} Torr 以下に保った。

また、測定試料のイオン衝撃は、 2×10^{-8} Torr 以下の真空室内に高純度 Ar ガス(純度 99.9999 以上)を Ar 圧 8×10^{-5} Torr で供給し、イオンビーム電圧 1kV、イオンビーム電流 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で Ar⁺ イオンを用いて行った。

スペクトルのエネルギーの補正は、測定試料表面汚染物質である C の C 1s の運動エネルギーを 1197.2eV として行った。

3. 結果および考察

3-1 めっきの皮膜組成に及ぼす処理条件の影響

3-1-1 浴組成と電流密度の影響

* 東洋鋼鉄技術研究所(〒744 下松市東豊井1296) Toyo kohan Co., Ltd., Technical Research Laboratory (1296 Higashi toyoi, Kudamatsu-shi, Yamaguchi 744)

Fig. 1 Effects of the concentration of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in bath on Co or Mo content in deposit.

Zn-Co-Mo めっき浴中の Mo 濃度を 変化させた場合のめっき皮膜中の Co および Mo 含有量の変化を 図 1 (a), (b) に示す。

皮膜中の Co 含有量は浴中の Mo 濃度が増加すると増加し、浴中に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を添加すると減少した。また、電流密度が高くなると皮膜中の Co 含有量は増加した。Zn と Fe, Co, あるいは Ni との二元合金の析出の場合、硫酸塩浴からのめっき皮膜組成が、低電流密度領域と高電流密度領域では異なることが報告⁴⁾ されており、本実験は高電流密度領域に相当する。

一方、Mo 含有量はめっき浴中の Mo 濃度が増すに従って増加するが、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の添加により減少した。更に、電流密度が高くなると皮膜中の Mo の含有量は減少した。すなわち、Mo の析出量は処理時間に支配されている。

3-1-2 浴温の影響

Zn-Co-Mo めっき浴の浴温と電流密度を変えた場合のめっき皮膜中の Co および Mo 含有量の変化を 図 2

Bath (g/l): $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 30, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.5
Current density: ●...20A/dm² (Deposit weight 10g/m²)
○...40A/dm² (Deposit weight 40g/m²)

Fig. 2 Effects of bath temperature on Co or Mo content in deposit.

(a), (b) に示した。皮膜中の Co 含有量は浴温が上昇すると減少した。この結果は、Kochergin⁵⁾ が同種の硫酸塩浴から求めたデータとは異なっている。しかし、同じ硫酸塩浴で異常析出を示す Zn-Fe 合金の析出では浴温が上昇すると皮膜中の Fe が減少することが報告⁶⁾ され、本実験と同じ挙動を示している。一方、めっき皮膜中の Mo 含有量は、浴温が上昇すると増加した。

3-1-3 かく拌の影響

めっき処理において、かく拌はめっきの核発生や拡散層の厚さなどに大きな影響を及ぼし、めっきの皮膜組成や外観に影響を与えることが一般に知られている^{7,8)}。

Zn-Co-Mo めっきにおいて、かく拌の影響を調べた結果を 図 3 (a), (b) に示した。なお、かく拌はマグネティックスターラ (三田村理研工業製) を使用した。

めっき皮膜中の Co 含有量はかく拌の程度が大きくなると減少する。この場合、めっき量が 10g/m², 40g/m² では電流密度依存性は、静止浴の場合とほぼ同じであるが、かく拌を行った場合の皮膜中の Co 含有量に及ぼす電流密度の影響はめっき量が多くなると小さくなる傾向を示している。

一方、皮膜中の Mo 含有量はかく拌の程度を大にする

Bath (g/l): $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 30, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 15, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.5
 Temp.: 45°C, Deposit weight: (a), (b) ... 10g/m².
 Agitation: △ ... Still. ○ ... 540(rpm).
 ● ... 1140(rpm)

Fig. 3 Effects of current density and agitation on Co or Mo content in deposit.

Bath(g/l): $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 30, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 15, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.5
 Temp.: 45°C

Fig. 4 Effects of current density and agitation on surface appearance of deposits.

と増加し、Co含有量に及ぼす電流密度が浴温の影響とは逆の傾向を示している。

めっき皮膜の外観に及ぼすかく拌と電流密度の影響について調べた結果を図4(a), (b)に示した。図に示されるように、均一な外観を示す電着が得られるのは低電流密度側で、かく拌が強い場合であり、めっき量が増すと、均一電着領域が狭くなる傾向がある。かく拌が弱くなり、電流密度が高くなると電着状態は不均一になり、いわゆる色むらと称する外観となる。

3-2 めっき浴における分極曲線

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250g/lのZnめっき浴を基本浴 (pH3.8) に用いてFeおよびZn電極上でカソード分極曲線を測定し、Znの析出に及ぼすCo, Moおよび $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 添加の影響を調べた。

3-2-1 Fe上での分極曲線

Fe上での分極曲線の測定は、乾式の#800エメリー紙によって電極表面を仕上げ、速やかにめっき液中に浸せきして分極測定を行った。なお、浸せきにより置換析出するMo酸化物をできるだけ少なくするため、浸せき後速やかに分極を開始した。

分極曲線の測定結果を図5(a), (b)に示した。 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250g/lの浴では、カソード分極するとカソード電流密度は-0.75V(vs. Ag/AgCl)付近に極大を持ち、-0.95~-1.04Vまでの範囲ではカソード電流密度は約0.13 mA/cm²で停滞する。この停滞は主として水素の拡散限界電流と考えられ、また、-0.75V(vs. Ag/AgCl)付近の電流の極大はFe表面の酸化物の還元電流と推定され、試料によって若干の変動がみられる。

ここで、Znの析出電位は-1.04V(vs. Ag/AgCl)で、この値はZnの酸化還元電位 -1.05V(vs. Ag/AgCl)にほぼ一致する。この値から、硫酸塩浴からのZnの析出に関する研究で、 Zn^{2+} イオンの直接還元⁹⁾によって起ると推定される。

次に、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 20g/lのめっき浴の場合、-0.69V(vs. Ag/AgCl)にCoの析出と推定される変化が認められる。Coの酸化還元電位 -0.57V(vs. Ag/AgCl)に比べ、この値は約100mV卑な値になっている。これはカソード表面での水素発生によるpH上昇のため $\text{Co}(\text{OH})_2$ を形成し、分極されるため析出電位が卑に移行したものと推定され、析出物は海綿状のものとなっていた。

Fig. 5 Polarization curves on Fe.

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250g/l の浴に $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 20g/l 添加すると (Zn-Co めっき浴), 限界電流密度は増加し, Zn の析出電位は卑に移行し, Zn の析出を困難にする。Co 添加によるこのような現象は大山¹⁰⁾や江島¹¹⁾らの結果と同様である。ここで, Co 単独浴で認められた Co の析出によるものと考えられる電流の立ち上がりは Zn-Co めっき浴では認められない。硫酸塩浴 (pH4.5) からの Zn-Fe の共析において, 伊藤ら⁷⁾は, ある電流密度範囲で Zn と Fe の共析電位の逆転が起こることを確かめて

いる。このように, Zn-Co めっきでも, Zn と Co の析出電位が逆転していることを示唆している。

一方, 福島ら⁴⁾は異常型共析領域において, 水素発生に伴うカソード表面近傍の pH の上昇のために, Zn (OH)₂ 皮膜が形成され, 金属亜鉛への還元はこの皮膜の内側から順次進行すると考えている。また, Co 金属は水酸化物を形成する程 pH は上昇せず¹²⁾, イオン状態で存在し, この放電は Zn(OH)₂ を通して行われる。この際, Zn(OH)₂ 皮膜は Co²⁺ イオンの放電に対する一種の抵抗として作用し, Zn より析出しやすい Co の析出が抑制され, Zn との電析速度が逆転した結果, Zn の優先析出が起こるものと考察⁴⁾している。また, このことから, めっき皮膜中の Co の含有量は浴温の上昇やかく拌の強化により減少することが推測できる。

$\text{Zn} \cdot \text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250g/l の浴に Mo を $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の形で, 1.0g/l 添加すると (Zn-Mo めっき浴), Fe の自然電極電位は貴方向へ移行し, Zn の析出電位は Zn-Co めっきの場合よりさらに卑になった。Fe の自然電極電位が貴方向へ移行するのは Mo 酸化物の置換析出によって Fe のアノード反応が抑制されるためと考えられ, この場合, Fe の有効電極面積が著しく減少していることを示している。Fe 表面に析出する Mo は図 6 に示すスペクトルから MoO_2 および MoO_3 と推定され, この酸化皮膜によって Zn の析出が抑制され, 析出電位が卑になったものと考えられる。

Zn-Co-Mo めっき浴では Fe の自然電極電位は Zn-Mo めっき浴の場合と同様に Mo 酸化物の析出によって貴方向へ移行する。ここで, Zn-Co-Mo めっき浴と Zn-Mo めっき浴の場合を比べると, 電位の貴方向への移行は同じ程度であり, Mo 酸化物の析出量がほぼ同程度と推定されるが, Zn の析出電位は Zn-Co-Mo めっき浴の方が貴であり, Co が共存すると, Zn-Mo めっきより Zn が析出しやすくなることを示唆している。

Zn-Co-Mo めっき浴に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を添加すると, 無添加のものよりも Fe の自然電極電位は卑になる。すなわち, Mo 酸化物の添加に伴う電位の貴方向への移行量が減少する。このことは, 浴中に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を添加することにより, MoO_4^{2-} イオンからの Mo 酸化物の析出量が減少するか, もしくは電極表面に形成される皮膜の状態に差異が生じたことを示唆している。また, Zn-Co-Mo めっき浴に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を添加することにより, Zn の析出電位も貴になり, Mo 酸化物皮膜による Zn 析出の抑制が緩和されていることが判る。

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の添加は Co の析出にも影響を及ぼす。これは, MoO_4^{2-} イオンからの Mo 酸化物の析出の効果が緩和されること, および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の緩衝作用が考えられる。前者の場合, 置換析出した Mo 酸化皮膜の量もしくは質的变化により有効電極面積が増加し, 実効電流

Fig. 6 Mo3d 3/2, 5/2 spectrum of Fe surface after immersion in solution containing $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_7 \cdot \text{O}_{24}$.

密度が減少する場合で、後者では、先に述べたように、カソード近傍の pH の上昇が $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ により抑制される場合である。図 1 (a) に示すように、浴中の Mo が増加すると Mo 酸化物の析出量が増加することは明らかであり、かつ、先に述べたようにカソード近傍の pH の上昇を抑えること、Co 含有量が減少することから、両方の効果が共に働いていると推定される。

3-2-2 Zn の分極曲線

分極曲線の測定は Fe 電極の場合と同様にして測定した。結果を図 7 (a), (b) に示す。

Zn 上での Zn の析出電位は、Zn 単独めっき浴では $-1.04\text{V (vs. Ag/AgCl)}$ で Fe の場合と同様であった。

Fe 電極の場合と最も異なる点は Zn-Mo めっき浴と Zn-Co-Mo めっき浴における Zn の析出電位が Fe の場合と逆の順序になっていることである。

Zn-Mo および Zn-Co-Mo めっき浴中における Zn の自然電極電位は、Fe の場合と同様に Mo 酸化物の析出により貴方向へ移行した。Zn 上に析出する Mo 酸化物は、図 8 に示したように Fe 表面 (図 6) とは異なり、Fe の場合よりさらに還元された状態の Mo(OH)_3 と推定される Mo(III) の酸化物を主体としたものであった。このように、Mo 酸化物の性質が Fe の場合とな異なるために Zn の析出電位に差が生じたものと推定される。

次に、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を添加すると、Zn 単独めっき浴の場合にも水素発生と考えられる変化が認められる。この

Fig. 7 Polarization curves on Zn.

変化は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の緩衝作用によって電極近傍の pH の上昇が抑制され、Zn の溶解反応が起きやすくなっていることを示している。このため Zn の析出の過電圧は高くなっているものと思われる。また、Zn-Co-Mo めっき浴に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を添加すると Zn の析出電位は Zn 単独めっき浴に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を添加した場合より貴になった。このことは、 MoO_4^{2-} イオンから Mo 酸化物が析出し、Zn の溶解反応が抑制されることによるものと推

Fig. 8 Mo3d 3/2, 5/2 spectrum of Zn surface after immersion in solution containing $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$.

定される。

以上のことから、Zn-Co-Mo めっきに及ぼす処理条件の影響として、浴温の上昇、かく拌の強化、電流密度の上昇および $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 添加は主としてカソード表面近傍の pH の変化に関するものと推定される。なお、めっきの構造については次の機会で報告する。

4. 結 論

1) Zn-Co-Mo めっき皮膜中の Co 含有量は浴中の Co 添加量、または Mo 添加量が増すと増加し、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を添加することにより減少する。めっき皮膜中の Mo 含有量はめっき浴中の Mo 添加量が増すと増加し、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を添加すると減少する。

電流密度が増すと皮膜中の Co は増加するが Mo は減少する。かく拌の強化も同様に、Co 含有量の減少と Mo 含有量の増加をもたらす。

2) ZnSO_4 に CoSO_4 を添加すると (Zn-Co めっき浴)、

拡散限界電流密度は増加し、Zn の析出電位は卑に移行して Zn の析出を困難にする。

ZnSO_4 に $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ を添加すると (Zn-Mo めっき浴)、Fe の自然電極電位は貴方向へ移行し、Zn の析出電位は Zn-Co めっきの場合よりさらに卑になる。

Zn-Co-Mo めっき浴では、Fe の自然電極電位は Zn-Mo めっき浴の場合と同様に Mo 酸化物の析出によって、貴方向へ移行する。Zn の析出電位は、Zn-Mo めっきより Zn-Co-Mo めっきの方が貴であり、Co が共存すると Zn が共析しやすくなることを示唆している。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を添加すると Fe の自然電極電位は卑に移行する。このことは、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の添加により、 MoO_4^{2-} イオンからの Mo 酸化物の析出量が減少するか、もしくは電極表面に形成される皮膜の状態に差異が生じたことを示唆している。また、Zn の析出電位も貴になり、Mo 酸化物皮膜による Zn 析出の抑制が緩和される。

Fe 表面に析出する Mo 酸化物と Zn 表面に析出する Mo 酸化物ではその性質を異にしている。

(1983-3-18 受理)

文 献

- 1) 神田勝美, 有賀慶司; 金表誌, **34**, 24 (1983)
- 2) K. Ariga, S. Morishita, K. Kanda, T. Mizobe; USP 3,791,801 (1974)
- 3) 日本鉄鋼協会編; 鉄鋼便覧VI(第3版), 418 (1982) 丸善
- 4) 福島久哲, 秋山徹也, 李在夏, 山口雅彦, 東 敬; 金表誌, **33**, 574 (1982)
- 5) S.M. Kochergin, G.R. Pobedinskii; *Zhur. Priklad Khim*, **31**, 1432 (1958)
- 6) 青谷薫, 石田隆; 金表誌, **21**, 138 (1970)
- 7) 伊藤尚, 東 敬, 佐藤広士; *ibid.*, **20**, 595 (1969)
- 8) 渡辺勉, 大村勝, 登内明, 本間俊之, 安谷屋武志; *ibid.*, **33**, 531 (1982)
- 9) 佐藤栄一; *ibid.*, **22**, 532 (1971)
- 10) 大山繁; 学位論文, 東北大学 (1974)
- 11) 江島辰彦, 嶋影和宣, 武藤忠仁; 日本金属学会誌, **38**, 761 (1974)
- 12) 渋谷敦義, 栗本樹夫; 金表誌, **33**, 544 (1982)