クロムを含有する亜鉛合金の電析

秋山 徹也*, 福島 久哲*, 浦川 隆之**

Electrodeposition of Zinc Alloys Containing Chromium

Tetsuya AKIYAMA*, Hisaaki FUKUSHIMA* and Takayuki URAKAWA**

Zn-Cr and Zn-Fe-Cr alloys were electrodeposited from sulfate baths. It was found that the Zn-Cr deposits contained extremely small amounts of Cr(III) compound. In Zn-Fe-Cr system, on the other hand, the Cr content in the deposits was considerably higher and the partial current density of Cr increased linearly with that of Fe. Cr(III) compound was present near the surface of the deposits and metallic Cr was co-present with Cr(III) compound in the bulk of the deposits.

The increase in the concentration of Cr^{3+} in the baths brought about an increase in the transition current density or critical current density at which massive Zn deposition began to occur, indicating that Cr^{3+} behaved as a buffering agent during the deposition of both alloys.

Key Words : Electrodeposition, Zn Alloy, Cr-containing Alloy

1. 緒 言

亜鉛合金系の高耐食性電気めっき鋼板製造には、現在 Zn-Ni, Zn-Fe系が主として使用されているが、その他にも Zn-Mn¹⁾, あるいは Zn-鉄族金属合金に Cr, Mo などの第三元素を加えた多元合金めっき鋼板の開発^{2), 3)}が試みられてきた。

Brenner⁴⁾は水溶液からの種々の系の合金析出を、合金成分金属の電気化学的性質から容易にその共析挙動を予測できる Normal type と極めて不可解な挙動を示す Abnormal type に分類した。Zn-鉄族金属合金電析は卑な金属である Zn が優先析出し、Abnormal type のなかの異常型共析として位置付けられている。一方、鉄族金属-Mo, W 合金電析は単独では電析しない Mo, W が鉄族金属との共析により電析する誘導型共析として知られている。同じく Cr は単独電析の場合低い電流効率を示すが、Mo および W と周期律表において同族に位置し、鉄族金属との共析により電流効率の改善の可能性がある。したがって、Zn-鉄族金属-Cr (あるいは Mo, W) 合金電析は異常型と誘導型共析の組み合わせとなり、その電析挙動は学問的にも興味深い。

そこで、本研究においては、鉄族金属の中から Fe を、不活性金属として Cr を選び、Zn-Fe-Cr 三元合金電析を試みた。また、この三元合金の電析実験とともに、Zn-Cr 合金の電析も行い、両者の共析挙動を比較した。

Table 1 Bath composition.

Zn-Cr		Zn-Fe-Cr	
Zn^{2+}	1.0mol/L	Zn^{2+}	0.3mol/L
Cr^{3+}	0.1-1.5mol/L	Fe^{2+}	0.7mol/L
Sodium acetate	0.2mol/L	Cr^{3+}	0-1.5mol/L
pH	1.2	Sodium acetate	0.2mol/L
		Sodium citrate	2g/L
		pH	1.2

Table 2 Standard plating condition.

Amount of charge	$2 \times 10^5 \text{ C/m}^2$ (Zn-Cr) $1 \times 10^5 \text{ C/m}^2$ (Zn-Fe-Cr)
Temperature	40°C
Anode	Pt
Cathode	Cu
Quiescent bath	

2. 実験方法

実験に用いた電解液の組成を、Zn-Cr および Zn-Fe-Cr 系につき表 1 に示す。Zn-Cr および Zn-Fe-Cr 系のいずれも硫酸塩浴を使用した。浴中にはこれらの硫酸塩のほかに酢酸ナトリウムを所定量加えた。さらに、Zn-Fe-Cr 三元合金電析の場合には、浴中での Fe^{3+} の生成を防ぐために、クエン酸ナトリウムを少量添加した。なお、浴の pH は硫酸により調整した。

Zn-Cr および Zn-Fe-Cr 合金電析の際の標準的な電解条件を表 2 に示す。電解は陰極室と陽極室をガラスフィルターで隔離した密閉型電解槽を用い、電流密度規制下で行った。得られた電着物は硝酸に溶解し、電析物中の Zn, Fe および Cr を原子吸光法により定量し、電析合金組成および電流効率などを決定した。なお、Zn-Cr 系の

* 九州大学工学部 (〒812 福岡県福岡市東区箱崎6-10-1)
Fac. of Eng., Kyushu Univ. (10-1, Hakozaki 6-chome,
Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 812)

** 日本鋼管(株)鉄鋼研究所 (〒721 広島県福山市鋼管町1)
Steel Research Center, NKK (1, Kokan-cho, Fukuyama-shi,
Hiroshima 721)

場合、得られる電析物中のCr含有率が低く、Crの定量が困難であると思われたので、通電量をZn-Fe-Cr系の20倍とした。

3. 結果および考察

3.1 Zn-Cr二元合金電析挙動

まず、浴中の硫酸クロムの濃度を0.1, 0.5および1.5 mol/Lと変化させ、種々の電流密度で電解した場合の電析物のCr含有率および合金析出の電流効率を図1に示す。いずれの Cr^{3+} 濃度の浴においても、低い電流密度域で電流効率は極端に低いが、電流密度を増加させると急激に上昇した。一方、電析物のCrの含有率は低電流密度では60%以上の高い値を示しているが、上述のようにこのとき電流効率は極めて低く、事実上陰極面にはほとんど電析物は認められなかった。また、電流密度が上昇し電流効率が比較的高い領域になると電析物中にCrはほとんど含まれていないことがわかる。

また、浴中の Cr^{3+} 濃度を变化させた場合、合金組成および電流効率の電流密度依存性は同様の傾向を示したが、 Cr^{3+} 濃度の増加とともに合金のCr含有率が大きく減少する電流密度が高い領域へと移行した。電析物のCr含有率が低下する電流密度域は電流効率が増加する電流密度域と対応しているので、 Cr^{3+} 濃度の増加とともに電流効率が増加する電流密度も高い電流密度域に移行した。

図2には、図1において硫酸クロムを0.5 mol/L含有する電解浴において、 10 kA/m^2 の電流密度で得られた

Fig. 2 X-ray photoelectron spectrum of Cr 2p $3/2$, 2p $1/2$ levels of deposits obtained in Zn-Cr system after 30min of argon sputtering.

電析物中のCrの化学状態をESCAで測定した結果を示す。なお、試料はスペクトル測定前に表面の汚染および電解終了後に生成した酸化物層を取り除くために30分間アルゴンスパッタリングを行った。本図より明らかなように、得られた電析物中のCrは金属状態ではなく三価のCrであった。したがって、電解中に電解液中の、あるいは加水分解により生成した三価Crの水酸化物が電析物中に取り込まれたものと思われる。

Cr^{3+}/Cr 系の標準単極電位は -0.74 V vs. NHE でZnのそれ(-0.76 V vs. NHE)よりわずかに貴である。Znの電析は当然その平衡電位より卑な電位域で起こっているので、当然Crも金属状態まで還元される可能性を有している。しかし、図2に示したように、電析物中のCrは三価のままで存在している。これは三価Crの還元に対しなんらかの大きな反応抵抗が存在していることを示しており、ある種の触媒の存在により金属までの還元が起こる可能性がある。

3.2 Zn-Fe-Cr三元合金電析挙動

前節においては、 Zn^{2+} と Cr^{3+} イオンを共存させた浴において電解を行った場合、Znは金属状態まで還元されるのに対し、Crは三価のままで電析物中にわずかに取り込まれることを示した。本節においては、MoあるいはWなどの不活性金属を金属状態まで誘起還元する能力を有する鉄族金属の中からFeを選び、Zn-Fe-Cr三元合金電析を試みた結果を示す。

図3には、 Zn^{2+} 0.3 mol/L, Fe^{2+} 0.7 mol/Lおよび Cr^{3+} 0.5 mol/Lを含有する浴から種々の電流密度で得られた電析物のFe, Cr含有率および電流効率を示した。なお、同濃度の Zn^{2+} と Fe^{2+} を含有する浴からZn-Fe合金電析を行った際の電析物のFe含有率および電流効率も同時に示した。Zn-Fe合金電析は、よく知られているように、卑な金属であるZnが優先析出する異常型共析現象を呈する⁴⁾。図3の上図において示したように、電

Fig. 1 Effect of Cr^{3+} concentration in bath on Cr content in deposit and on cathode current efficiency.

Fig. 3 Effect of current density on alloy composition and on cathode current efficiency for Zn-Fe and Zn-Fe-Cr alloy deposition

流密度を増加するにつれ電析物のFe含有率は急激に低下し、合金析出挙動は正常型から異常型共析領域へと急激に移行する（この正常型から異常型共析へと急変する電流密度は転移電流密度と呼ばれている）。そして、このとき合金析出の電流効率も増加し始める。さらに、電流密度が増加すると再びFeの含有率は組成参照線⁴⁾（図中CRLとして示す）に向かって増加する。

一方、Zn-Fe-Cr系においては、やはりZn-Fe系と同様Fe含有率は低い電流密度域では比較的高いが、ある電流密度でFe含有率は急激に低下し、本合金系では最も貴な金属であるにもかかわらず200~500 A/m²の電流密度でFeはほとんど共析なくなることがわかった。そのとき、電流効率はFe含有率の低下とともに増加し、Zn-Fe異常型合金電析と同様の挙動を示した。このことは、Zn-Fe-Cr系においてFe含有率および電流効率が急変する電流密度はZn-鉄族金属異常型共析の転移電流密度に相当するものであることを示している。一方、このときのCrの含有率は低電流密度域では比較的高い値を示しているが、電流効率はほぼ零に近く事実上ほとんど共析していない。さらに、電流密度を増加すると、Cr含有率は電流効率の増加とともに減少するが、高電流密度域で再び増加し始めた。そして、測定した電流密度範囲では最大20%近くのCrを含有する電析物が比較的高い電流効率で得られることがわかった。前節において述べたように、Zn-Cr系においては、数%のCrを含有する電析物しか得られなかったため、Feが共析することによりCr含有率が大きく増加していることにな

Fig. 4 Effect of current density on alloy composition and on cathode current efficiency for Zn-Fe-Cr alloy deposition.

る。

図4には、浴中のCr³⁺濃度を0.1、0.5および1.5 mol/Lと変化させた際の、合金析出の電流効率および電析物のFeおよびCr含有率の電流密度依存性を示した。図よりわかるように、浴中のCr濃度が増加するにつれ、電流効率が上昇し始める電流密度は高電流密度域へと移行した。一方、電析物のFe含有率はこの転移電流密度に相当する電流密度で急激に低下するが、この電流密度は浴中のCr³⁺濃度の増加とともにやはり高電流密度域へと移行した。

Zn-鉄族金属異常型共析機構の通説とされている水酸化物抑制説⁵⁾においては、転移電流密度において陰極近傍のpH上昇の結果生成したZnの水酸化物が陰極表面の活性点に吸着し、鉄族金属の放電を抑制するとされている。この機構にしたがって異常型共析が起こるものとする、Znの水酸化物生成pHより低いpH域で作用するpH緩衝剤の浴への添加は転移電流密度に大きく影響すると容易に予測でき、現実には硫酸および酢酸などの添加は転移電流密度を大きく上昇させる⁵⁾。そのような観

点から Cr^{3+} の効果を考えると、 Cr^{3+} 1 mol/L含有する溶液においてその加水分解反応 ($\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$) は約pH 4で起こり、このような水酸化物生成反応は水素イオン生成反応であるので、pH 4近傍で Cr^{3+} はpHの変動に対し緩衝作用を示すことになる。一方、Zn水酸化物はpH 5以上で生成するので、 Cr^{3+} を浴中に加えることにより水素発生によるpH上昇が抑制され転移電流密度は上昇することになる。すなわち、 Cr^{3+} が異常型共析におけるpH緩衝剤として作用した結果が、図4に現れているものと解釈できる。また、Zn-鉄族金属異常型共析に限らず、硫酸塩浴からのZn電析においては、陰極近傍のpHがZn水酸化物生成のそれまで到達し、Znの析出が本格的に起こり始める電流密度は臨界電流密度と呼ばれ、その値は電解浴のpH緩衝能に依存する⁷⁾。前節で述べたように、 Zn^{2+} イオンのみを含有する溶液に Cr^{3+} を添加していくと合金の電流効率が增加し始める電流密度が増加するが(図1)、このことはやはり Cr^{3+} がpH緩衝剤として作用していることを示している。

また図4において、電析物のCr含有率は、比較的高い電流効率で電析物が得られる電流密度域で、浴中の Cr^{3+} 濃度の増加とともに増加し、 Cr^{3+} 1.5mol/Lの浴においては最大30%近くになった。

図5には、 Cr^{3+} を0.5mol/L含有するZn-Fe-Cr合金電析の際の分極曲線を示した。図中にはZn、FeおよびCrの部分分極曲線もあわせて示したが、Crは三価から金属状態まで還元されているものとして計算した。図より、Feの部分分極曲線はZnの電析電位域まで分極され、Znが見かけ上貴な金属として挙動する異常型共析の特徴が端的に現れている。さらに、Cr析出の部分電流密度は全電流密度の増加にともなって上昇し、あたかも電気化学的に還元されているかのような挙動を示した。

Fig. 5 Polarization curves for Zn-Fe-Cr alloy deposition.

図6には、同様にCrが金属状態まで還元されているものと仮定して、 Cr^{3+} イオンを1.0mol/L含有するZn-Fe-Cr合金浴からのCr析出の部分電流効率をFeの部分電流効率に対してプロットした結果を示した。Crの部分電流効率はFeの部分電流効率の増加にともない直線的に上昇し、Crの共析はFeの還元速度あるいはFeの含有率に依存しているように思われる。

しかしながら、以上の議論は電析物中のCrが金属状態で存在すると仮定したものである。そこで、次にZn-Fe-Cr電析合金中のCrの化学状態をESCAにより調べた。その結果を図7に示す。試料はCrおよびFeをそれぞれ15、20%含有する電析物である。図には種々の時間アルゴンスパッタリングした後のスペクトルを示した。スパッタリング時間0～60分までの試料は、電析物中のCrは三価の状態で存在しているが、さらにスパッタリングを行うと三価のCrとともに金属状態のCrも検出され、スパッタリング時間とともに金属Crのスペクトル線の強度は三価Crのそれに比べて強くなった。アルゴ

Fig. 6 Relationship between partial current efficiencies of Cr and Fe.

Fig. 7 Effect of sputtering time on X-ray photoelectron spectra of Cr 2p 3/2, 2p 1/2 levels of deposits obtained Zn-Fe-Cr system.

ンスパッタリングにより三価のCrが金属状態まで還元されることはないことから⁸⁾、電析物表面層ではCrは三価の状態が存在するが、内部では金属状態まで還元されているものと思われる。

前節で述べたように、平衡論的にはCrはZnが電析する電位域では十分金属まで還元され得る。しかしながら、Feイオンが存在しないZn-Cr系においてはCrは還元されず、その共析量も極めて微量である。一方、Zn-Fe-Cr系においてはFeの存在によりCrの一部が誘起共析されており、前述の異常型共析機構およびそれぞれの水酸化物生成pHを考慮するとCrはその水酸化物からの放電であると考えられる。鉄族金属-Mo系における誘導型共析の機構としては、電気化学的に生成したMoの低級酸化物が鉄族金属上に保持された原子状水素により還元されるとする説⁹⁾、あるいはこの低級酸化物と鉄族金属が電極近傍において複合酸化物を生成しこれが放電する説¹⁰⁾などがあるが、いずれにしても不活性金属の酸化物を経由した共析機構である。したがって、Zn-Fe-Cr系においても、Crは水酸化物を経由して還元され、本系におけるFeの役割は鉄族金属-Mo、W系誘起共析のそれと同様であると推定される。

4. 結 言

Cr³⁺を含有する硫酸塩浴からのZn-CrおよびZn-Fe-Cr合金電析を試みた。Zn-Cr系においては、浴中のCr濃度に関わらず、Crの共析量はわずかで、Crは三価の状態で存在する。

一方、Zn-Fe-Cr系においては、電析物のCr含有率は

Zn-Cr系のそれに比べかなり高く、またCr含有率はFeの共析挙動に依存した。さらに、電析物中のCrは表面層において三価、内部で金属状態まで還元されていることがわかった。このことはFeの共析によるCrの誘起共析が起こっていることを示している。

さらに、Zn-CrおよびZn-Fe-Crのいずれの系においても、浴中のCr³⁺はpH緩衝剤としても作用し、転移電流密度（あるいは臨界電流密度）を増加させる作用を有することがわかった。

(1991-4-24 受理)

文 献

- 1) 浦川隆之, 鷺山 勝, 安谷屋武志, 原 富啓; 鉄と鋼, 72, 968 (1986)
- 2) 松藤和雄, 安谷屋武志, 大村 勝, 小川正浩; 鉄と鋼, 66, 814 (1980)
- 3) 有賀慶司, 神田勝美; 鉄と鋼, 66, 797 (1980)
- 4) A. Brenner; *Electrodeposition of Alloys*, 1, 2 (Academic Press, 1963)
- 5) H. Fukushima, T. Akiyama, K. Higashi, R. Kammel and M. Karimkhani; *Metal*, 42, 242 (1988)
- 6) 福島久哲, 秋山徹也, 李 在夏, 山口雅彦, 東 敬; 金属表面技術, 33, 574 (1982)
- 7) 福島久哲, 秋山徹也, 須田 享, 東 敬; 日本鉱業会誌, 100, 687 (1984)
- 8) K. S. Kim and N. Winograd; *Surface Science*, 43, 625 (1974)
- 9) 福島久哲, 秋山徹也, 赤木 進, 東 敬; 日本金属学会誌, 42, 980 (1978)
- 10) 常光幸美, 大野 淳, 春山志郎; 日本金属学会誌, 52, 95 (1988)