硫酸塩浴からの Zn-鉄族金属合金電析に及ぼす チオシアン酸イオンの影響

矢野正明*, Win MAW SOE*, 大貝 猛*, 秋山徹也**, 福島久哲*

Effect of Thiocyanate Ions on the Electrodeposition Behavior of Zn-iron-group Metal Alloys in Sulfate Baths

Masaaki YANO*, Win MAW SOE*, Takeshi OHGAI*,
Tetsuya AKIYAMA** and Hisaaki FUKUSHIMA*

The electrodeposition of Zn-iron-group metal binary alloys, which has been applied in the production of highly corrosion-resistant alloy-plated steel sheet, was conducted in sulfate baths. The current density-dependence of the alloy composition demonstrated a typical feature of an anomalous codeposition in sulfate baths. As the present authors reported previously, the alloy deposition behavior was divided with respect to the current density into four regions. The presence of thiocyanate (SCN^-) ions in the baths changed the alloy deposition behavior both in lower current density region I where normal codeposition occurred with extremely poor current efficiency and in the region II where anomalous codeposition occurred with high current efficiency. The partial current efficiency of iron-group metal was found to increase in regions I and II. The boundary current density between these two regions, which was also known as the transition current density, was also found to increase. It was concluded that the catalytic action of SCN^- ions served to explain well the changes in the electrodeposition behavior.

Key Words: Electrodeposition, Catalytic Thiocyanate Ion, Zn Alloy, Transition Current Density, Iron-group Metal

1. 緒 言

Zn-鉄族金属合金電析は、北米での融雪剤による塩害対策として採用が進んだ自動車用表面処理鋼板の製造に利用されている^{1)~3)}。Zn-鉄族金属系合金は、要求される性能、被めっき材の形状等により硫酸塩浴、塩化物浴、青化物浴、アンモニア性浴、カ性アルカリ浴、ピロリン酸浴、ホウフッ化物浴など、様々な種類の浴から電析されている^{4)~9)}。単純な形状である鋼帯に高電流密度で高速めっきする場合には、主として硫酸塩浴が採用されている¹⁰⁾。

硫酸塩浴からの Zn-鉄族金属合金電析においては卑な Zn の優先析出が広い電解条件下で起こることが知られている^{4), 9)}。この異常性を説明するために種々の機構が提案されているが、水酸化物抑制説^{11)~15)}が最も有力である^{9), 16)~19)}。この機構によると、水素および鉄族金属の電析は、熱力学的には電析可能な電位域において速度論的に大きく抑制された状態にあり、その抑制作用は電析開始に最小過電圧を要するという水素および鉄族金

属に特有な属性と、陰極で生成し、それらの電析活性点に吸着して抑制剤として作用する Zn 水酸化物によって生じる過電圧により生じる。従って、抑制されている鉄族金属の電析速度を促進する触媒が浴中に存在すると、合金の電析挙動が大きく変わると考えられる。本研究においては、触媒が存在しない硫酸塩浴と鉄族金属の電析に対し触媒作用を有すると報告されているチオシアン酸イオン (SCN^-)²⁰⁾ を含有する硫酸塩浴から合金を電析させ、その合金電析挙動を比較することによって SCN^- イオンの効果を検討した。

2. 方 法

各金属の硫酸塩を 0.5mol/L、酢酸ナトリウムを 0.2 mol/L、NaSCN を 0, 0.01, 0.1, 1 および 10mmol/L となるように蒸留後イオン交換した純水に溶解し、種々の SCN^- イオン濃度の電解浴を作製した。浴の pH は硫酸で 3 に調整した。Zn-Fe 合金電析浴の場合、3 価 Fe の生成防止のため少量 (6.80×10^{-3} mol/L) のクエン酸ナトリウムを添加した。Pt 陽極を用い、40℃の静止浴から Cu 陰極 ($1 \times 2 \text{ cm}^2$) 上へ定電気量 (100 kC/m²)、定電流条件下で合金を電析させた。電流密度は $1 \sim 50000 \text{ A/m}^2$ の範囲で変化させた。Zn-Ni, Zn-Co 合金電析にはビーカー型電解槽を、Zn-Fe 合金電析には陰極室と陽極室をガラスフィルターで隔離した H 型電解槽を用いた。得られた電析物は硝酸で溶解し、原

*九州大学 大学院 工学研究科 (〒812-81 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1)

Graduate School of Eng., Kyushu Univ. (6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 812-81)

**九州産業大学 工学部 (〒813 福岡県福岡市東区松香台 2-3-1) Fac. of Eng., Kyushu Sangyo Univ. (2-3-1, Matsukadai, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 813)

子吸光分析法により Zn と鉄族金属を定量し、合金組成、電流効率および各金属電析の部分電流密度を求めた。また、分極曲線を得る場合には Ag/AgCl 電極を参照電極として合金電析時の陰極電位を測定したが、分極曲線を表示する際には電位を NHE 基準に換算して示した。

3. 結 果

図 1～3 に SCN^- イオンを含有しない浴および種々の濃度の SCN^- イオンを含有した浴からの Zn-鉄族金属合金系の電析の際の合金組成と電流効率の電流密度依存性を示す。図中の CRL は重量%で表わした合金組成が浴の金属濃度比に等しい場合を示す組成参照線である。合金の鉄族金属含有率が CRL の下部に位置すると、浴中よりも合金中に卑な Zn が濃化していることになり、変則型共析となる。また、図 4 には SCN^- イオンを含有しない浴および 1 または 10 mmol/L 含有した浴からの各合金系の電析の際の各金属および水素析出の部分分極曲線をまとめて示す。図 4-(1), (5) および (9) が SCN^- イオンを含有しない浴における各金属と水素の部分分極曲線、図 4-(2)～(4), (6)～(8) および (10)～(12) が SCN^- イオン含有 Zn-Ni, Zn-Co および Zn-Fe 系合金電析浴における各金属と水素の部分分極曲線である。なお、これらの図中には Zn の平衡電位位置も破線で示した。

3. 1 SCN^- イオンを含有しない浴における合金電析挙動

既に著者らによって報告されているように²¹⁾, SCN^- イオンを含まない硫酸塩浴からの本合金系の電析挙動は、電流密度（陰極電位）に関し低電流密度側から順に次の I～IV の領域に分けられる。即ち、図 1-(1), 図 2-(1), 図 3-(1) および 図 4-(1), (5), (9) から分かるように、Zn の平衡電位より貴な低電流密度領域 I では、電気化学的に最も貴な水素が優先析出し、正常型合金電析が極めて低い電流効率で起こる。なお、この領域では Zn の部分分極曲線から分かるように極く僅かながら Zn の電析が起こっている。この異常現象は、その原因は不明ながら Zn の underpotential deposition として知られており¹⁵⁾, 領域 I で得られる電析物の鉄族金属含有率が 100 % とならないことと対応している。次に、約 $-0.76 \sim -0.85 \text{ V}$ の電位域に対応した電流密度領域 II においては、陰極電位が不連続に Zn の平衡電位まで分極し、電流密度の増大とともに小さな過電圧を伴いながら、鉄族金属に比べ電気化学的に卑な Zn の電析が高電流効率で優先的に進行する。このとき Zn の部分電流密度の増大とともに鉄族金属のそれも増大するので、合金組成は変化し難い。領域 III では、Zn 電析の分極曲線は大きく卑に分極し始めるが、鉄族金属の部分電流密度は増大し続けるため、合金の鉄族金属含有率が増加し、電流効率はかなり高い値に保たれる。陰極電位が大きく卑に分極する高

Fig. 1 Effect of current density on the Ni content in deposits and on the cathode current efficiency for the alloy deposition.

- CCE, ▲ Ni content
 (1) SCN^- free (2) SCN^- 0.01 mmol/L
 (3) SCN^- 0.1 mmol/L (4) SCN^- 1 mmol/L
 (5) SCN^- 10 mmol/L

電流密度領域 IV では、両金属の電析とも限界電流密度に到達するため、合金組成が浴の CRL にほぼ一致し、電流効率が激減する。

Fig. 2 Effect of current density on the Co content in deposits and on the cathode current efficiency for the alloy deposition.

- CCE, ▲ Co content
 (1) SCN^- free (2) SCN^- 0.01mmol/L
 (3) SCN^- 0.1mmol/L (4) SCN^- 1mmol/L
 (5) SCN^- 10mmol/L

3. 2 各領域の境界電流密度に及ぼす SCN^- イオンの影響

図1～3から分かるように、 SCN^- イオンが存在すると領域Ⅰにおいて電流効率が增大した。このときの電析

Fig. 3 Effect of current density on the Fe content in deposits and on the cathode current efficiency for the alloy deposition.

- CCE, ▲ Fe content
 (1) SCN^- free (2) SCN^- 0.01mmol/L
 (3) SCN^- 0.1mmol/L (4) SCN^- 1mmol/L
 (5) SCN^- 10mmol/L

合金はその殆どが鉄族金属で占められているので、この電流効率増大は鉄族金属の部分電流効率が増加したことによる。浴中 SCN^- イオン濃度が増加すると、領域ⅠとⅡの境界電流密度が上昇した。一方、領域ⅡとⅢの境

Fig. 4 Partial polarization curves of each metal and hydrogen during the alloy deposition from the SCN⁻ ion-free and SCN⁻ ion-containing baths.
●, ■, ▲: SCN⁻ 1 mmol/L ○, □, △: SCN⁻ 10mmol/L

界電流密度は Zn-Ni 系で約 1000A/m², Zn-Co および Zn-Fe 系で約 600A/m² とほぼ一定の値であり, また領域ⅢとⅣの境界電流密度も全系において 20000A/m² 付近とほぼ一定の値になった。このように SCN⁻ イオンの存在によって領域ⅠとⅡの境界電流密度は上昇するが, 領域ⅡとⅢの境界電流密度は変化しないので, 領域Ⅱが狭まった。このように合金電析挙動は SCN⁻ イオンが存在するとかなり変化した。

図 4-(2), (6), (10) から分かるように, SCN⁻ イオンは underpotential 領域での Zn 電析を若干増大させるものの, Zn の平衡電位より卑な電位域における本格的な Zn 電析には影響を及ぼさない。一方, 図 4-(3), (7) に示すように, SCN⁻ イオンの存在により全電流密度域において Ni および Co の部分分極曲線が復極しており,

SCN⁻ イオンはこれらの電析に対し触媒作用を有することが分かる。なお, Zn²⁺ イオンの存在によりその電析が最も強く抑制される Fe に関しては, 図 4-(11) に示すように, Zn の平衡電位より卑な領域Ⅱ～Ⅳにおいて SCN⁻ イオンの触媒効果はほとんど見られなかったが, 領域Ⅰにおいては SCN⁻ イオンの存在により Fe 電析の部分電流密度が若干増大した。この Zn の平衡電位より貴な電位域における鉄族金属電析の部分電流密度の増大は, 領域Ⅰにおける電流効率の増大 (図 1～3) に対応している。また, 図 4-(4), (8), (12) に示すように, 水素析出の部分分極曲線も SCN⁻ イオンの存在によって復極した。

4. 考 察

4. 1 転移電流密度に及ぼす SCN^- イオンの影響

領域 I と領域 II の境界電流密度は変則型共析において転移電流密度といわれており⁴⁾, 図 4-(1), (5), (9) に示した部分極曲線において陰極電位が Zn の平衡電位まで不連続に移行するときの各部分電流密度の総和に対応する。著者らは, 既に, 平衡電位から直ちに電析を開始しないという水素および鉄族金属の属性に基づき, 触媒を含有しない硫酸塩浴からの純 Zn および Zn-鉄族金属合金の電析における臨界電流密度および転移電流密度について検討した。そこで, これらの特徴的な電流密度は電気化学的には同一のもので, 陰極が Zn の平衡電位まで分極し, Zn の電析が本格的に開始する電流密度であり, 次式を満足する水素析出に対する過電圧 η_H^{inh} を生じさせる水素析出電流に対応することを報告している^{21), 22)}。

$$\eta_H^0 + \eta_H^{\text{inh}} = E_H^{\text{eq}} - E_{\text{Zn}}^{\text{eq}}$$

ここで, E_H^{eq} , $E_{\text{Zn}}^{\text{eq}}$ はそれぞれ水素と Zn の平衡電位であり, 電解浴組成と温度が与えられると一義的にその値が決まる。 η_H^0 は水素析出の最小過電圧であり, これは主として電極素地金属の種類に依存する。 η_H^{inh} は陰極面での水素発生のため加水分解して生成した Zn 水酸化物によって水素析出サイトが封鎖されることによる水素過電圧の増加分であり, その大きさは Zn 水酸化物の被覆率で決まる。この被覆率は Zn 水酸化物の化学的生成速度と電析による電気化学的消費速度の差に比例するので, η_H^{inh} は電流密度に依存することになる。図 5 に $\eta_H^0 + \eta_H^{\text{inh}}$ (上式左辺) の電流密度依存性を著者らの報告^{21), 22)} から引用して模式的に示す。線分 a → b → c → d → e → f が Cu 電極上への純 Zn 電析に相当する。Cu 陰極を用い, 電流密度を a 点から徐々に増大させると水素析出電流が増大するため陰極界面 pH が上昇し, b 点において Zn^{2+} イオンの加水分解が始まる。

Fig. 5 Schematic representation of the current density-dependence of $\eta_H^0 + \eta_H^{\text{inh}}$.

Fig. 6 Relationship between the magnitude of transition current density and SCN^- ion concentration in the baths.

ここで生成, 吸着した Zn 水酸化物によって η_H^{inh} が出現し, 電流密度の増大とともに η_H^{inh} も増大するので, c 点において上式が満足され, Zn 電析が開始する。つまり c 点の電流密度が Zn 電析開始の臨界電流密度となる。Zn-鉄族金属合金電析の場合も, 図 4-(1), (5), (9) に示すように, 領域 I に対応する貴な電位域での, 電解電流密度はほとんど水素析出に使われているので, 図 5 の c 点が転移電流密度に対応すると見せる。

SCN^- イオン濃度を变化させた浴からの Cu 電極上への Zn-鉄族金属合金電析の際の転移電流密度の大きさと SCN^- イオン濃度との関係を図 1 ~ 3 より読み取って図 6 に示す。 SCN^- イオン濃度が増大すると, 転移電流密度は, Zn-Ni, Zn-Co 系では 1 mmol/L 前後で急激に増大し, Zn-Fe 系では 0.1 mmol/L まで徐々に増大し, その後一定となる傾向を示した。このような SCN^- イオンの効果を上述の図 5 に関する議論に基づいて, 以下考察する。

平衡電位から直ちに電析を開始しないという鉄族金属の属性は遅い電析素過程の存在に由来し, 鉄族金属は OH 基を含む吸着反応中間体 MOH_{ad} (M は鉄族金属) を経由した多段階還元機構によって電析することが報告されている^{23)~25)}。また, 塩化物浴からの鉄族金属の電析は硫酸塩浴からのそれより低い過電圧で進行することが知られており²⁶⁾, その理由として, 塩化物イオンは吸着中間体の組成をより還元速度が速い MCl_{ad} に変更させることによって鉄族金属の電析に対し触媒として作用することが報告されている^{27), 28)}。塩化物イオンと同じく陰イオンである SCN^- イオンによる鉄族金属の電析促進効果 (図 4-(3), (7), (11)) も塩化物イオンと同様アニオンブリッジ機構²⁹⁾ によってもたらされると考

Fig. 7 Effect of SCN^- ion concentration in the baths on the iron-group metal content in deposits at $200\text{A}/\text{m}^2$.

えられる。

以上示したように、領域Ⅰでは SCN^- イオンの存在により鉄族金属が比較的高い電流効率で電析する。このことは、図5に示した Zn の電析開始条件に対し以下の効果をもたらすことが期待される。①電極面が η_{H^0} の大きい Cu から η_{H^0} の小さな鉄族金属へ変更されるので、図5における b 点が n 点へ移行する。②鉄族金属の電析に消費される電流密度分だけ全電流密度に占める水素析出電流密度の割合が減少するので、 Zn^{2+} イオンの加水分解を開始させる全電流密度が n 点から p 点へと増大する。従って、転移電流密度の大きさは SCN^- イオンの存在によって c 点から q 点へと増大することになる。以上述べたように、 SCN^- イオンによる転移電流密度の増大は、領域Ⅰにおいて鉄族金属の電析が促進されることによって説明できる。

4. 2 転移電流密度より高電流密度域における合金電析挙動

図1～3に示したように、領域Ⅱにおいては合金が高電流効率で電析する。この領域の電流密度から $200\text{A}/\text{m}^2$ を選び、このときの浴中 SCN^- イオン濃度と電析合金の鉄族金属含有率との関係を図7に示す。図7より、電析合金の Fe 含有率は SCN^- イオン濃度に依存していないが、Ni と Co 含有率は SCN^- イオン濃度の増大とともに増加しており、特に SCN^- イオン濃度が $1\text{mmol}/\text{L}$ 以上でその効果が顕著である。

図4から分かるように、図1～3で変則型 Zn-鉄族金属合金電析が高電流効率で進行する領域Ⅱに対応する電位域（約 $-0.76 \sim -0.85\text{V}$ vs. NHE）においては、 SCN^- イオンの存在の有無にかかわらず、各イオンは見かけ上 $\text{Zn} > \text{鉄族金属} \geq \text{H}$ の順に貴であるかのような電析挙動を示す。しかし、Ni, Co の電析部分電流密度は明らかに増大しており、 SCN^- イオンは領域Ⅰのみならず領域Ⅱにおいても触媒として作用することによりこの領域での合金組成を変化させる。なお、Zn-Fe 合金電析浴において SCN^- イオン濃度を増加させても電析合

金の Fe 含有率が変化しなかったのは、領域Ⅱにおいて SCN^- イオンの触媒効果が現れない（図4-(11)）ためである。

一方、前述のように、領域ⅡとⅢの境界電流密度は SCN^- イオンの存在によって変化しない。領域ⅡとⅢの境界電流密度は、Zn のカソード表面への拡散速度が限界に達し始めたときの電流密度であり、領域ⅢとⅣの境界電流密度は鉄族金属も拡散速度が限界に達したときの電流密度に対応する。各金属イオンの拡散速度はその浴本体のイオン濃度に依存する。従って、領域ⅡとⅢの境界電流密度以上での Zn-鉄族金属合金の電析挙動は浴中金属イオンの濃度に依存したものとなるため、 SCN^- イオン濃度に対する依存性は見られない。

5. まとめ

種々の濃度の SCN^- イオンを含む硫酸塩浴における Zn-鉄族金属合金の電析挙動を各金属の部分分極曲線によって検討した。 SCN^- イオンを含まない硫酸塩浴からの合金電析挙動は、電流密度に関し4つの領域に分割された。水素が優先的に析出し合金はほとんど電析しない領域Ⅰと、高電流効率でほぼ一定組成の合金の電析が変則的に進行する領域Ⅱにおいて、 SCN^- イオンの影響が見られた。浴中 SCN^- イオン濃度が増加すると領域ⅠとⅡにおいて、鉄族金属の部分電流効率が上昇した。また、転移電流密度が高電流密度側へ移行することによって、領域Ⅱの範囲が狭まった。これらの電析挙動の変化は鉄族金属の電析に対する SCN^- イオンの触媒効果により、うまく説明できた。領域ⅡとⅢ、ⅢとⅣの境界電流密度は、浴中の金属イオンの拡散限界電流密度に対応するので、 SCN^- イオンの濃度によらず、ほぼ一定の値を示した。

(Received August 4, 1997; Accepted September 16, 1997)

文 献

- 1) S. A. Watson; Internal Report of Inco Europe Ltd., London, England, Jan. (1982)
- 2) G. W. Bush; *JOM*, **41**, 34 (1982)
- 3) 浅村 峻; 鉄と鋼, **77**, 861 (1989)
- 4) A. Brenner; *Electrodeposition of Alloys*, Vols.1, 2 (Academic Press, 1963)
- 5) L. Domnikov; *Met Finish.*, **16**, 49 (1963)
- 6) D. V. Subrahmanyam, Rama Char; *Metalloberflaeche*, **21**, 200 (1967)
- 7) L. Domnikov; *Met Finish.*, **64**, 68 (1966)
- 8) A. F. Bogenschütz, U. George; *Galvanische Legierungsabscheidung und Analytik*, 2nd Ed., p.156 (Eugen G. Leuze Verlag, Salgau, 1982)
- 9) T. Akiyama, H. Fukushima; *ISIJ Int.*, **32**, 787 (1992)
- 10) 榎本英彦, 小見 崇; 合金めっき, p.112 (日刊工業新聞社, 1987)
- 11) K. Higashi, H. Fukushima, T. Urakawa, T. Adaniya,

- K. Matsudo ; *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2081 (1981)
- 12) H. Fukushima, T. Akiyama, J. Lee, M. Yamaguchi, K. Higashi ; *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **24**, 125 (1983)
- 13) H. Fukushima, T. Akiyama, K. Higashi, R. Kammel, M. Karimkhani ; *Metall.*, **42**, 242 (1988)
- 14) H. Fukushima, T. Akiyama, K. Higashi, R. Kammel, M. Karimkhani ; *Metall.*, **44**, 754 (1990)
- 15) K. Higashi, Y. Hayashi, H. Fukushima, T. Akiyama, H. Hagi ; NiDI Technical Series No.10036 (Nickel Development Inst. 1990)
- 16) 福島久哲, 秋山徹也, 柿原清貴, 安谷屋武志, 東 敬 ; 金属表面技術, **34**, 446 (1983)
- 17) D. E. Hall ; *Plat. Surf. Finish.*, **70**, 59 (1983)
- 18) 秋山徹也, 福島久哲, 東 敬 ; 鉄と鋼, **72**, 918 (1986)
- 19) 福島久哲, 秋山徹也 ; 表面技術, **41**, 888 (1990)
- 20) Ya. I. Tur'yan, O. N. Malyavinskaya ; *Electrochimica Acta*, **17**, 1181 (1972)
- 21) H. Fukushima, T. Akiyama, M. Yano, T. Ishikawa, R. Kammel ; *ISIJ Int.*, **33**, 1009 (1993)
- 22) 福島久哲, 秋山徹也, 清谷謙二 ; 資源と素材, **109**, 861 (1993)
- 23) K. F. Bonhoeffer, K. E. Heusler ; *Z. Electrochem.*, **61**, 122 (1957)
- 24) K. E. Heusler ; *Z. Electrochem.*, **62**, 582 (1958)
- 25) J. O'M. Bockris, H. Kita ; *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 676 (1961)
- 26) 東 敬, 福島久哲 ; 日本金属学会誌, **40**, 765 (1976)
- 27) 安田光宏, 大野 淑, 春山志郎 ; 表面技術, **41**, 312 (1990)
- 28) N. Sato, G. Okamoto ; *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 897 (1964)
- 29) R. Levie ; *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 185C (1971)
- ~~~~~