高流動浴条件下での Zn-Fe 合金電析に及ぼす Zn イオン濃度, pH, 流速の影響

安 藤 聡*, 鷺 山 勝**

*NKK 総合材料技術研究所 (〒721-8510 広島県福山市鋼管町 1)
**NKK 技術開発本部 (〒721-8510 広島県福山市鋼管町 1)

The Influence of Zinc Concentration, pH and Flow Velocity on the Electrodeposition of Zn-Fe alloy Under the High Electrolyte Flow

Satoru ANDO* and Masaru SAGIYAMA**

*Materials & Processing Research Center, NKK Corporation (1, Kokan-cho, Fukuyama-shi, Hiroshima 721-8510)
**Research and Development Division, NKK Corporation (1, Kokan-cho, Fukuyama-shi, Hiroshima 721-8510)

The electrodeposition behavior of Zn-Fe alloy has been investigated by the partial polarization curves for alloy electrodeposition. The deposition of Fe was revealed to be suppressed under conditions such as a high concentration of Zn ions or a high electrolyte flow. Both of the conditions accelerate Zn electrodeposition. These results can be explained by the hydroxide (of Zn) suppression mechanism. In the case of solution pH, the change of pH to a lower value proved to suppress the deposition of both metals. This indicates the suppression of Fe is possible without an acceleration of Zn deposition. In addition to this, the suppression of Fe deposition under conditions with high electrolyte flow or lower pH was also observed in Fe single deposition. From these results, in addition to the hydroxide suppression mechanism, the mechanism of Fe single deposition was also proven to affect the deposition behavior of Fe when in a Zn-Fe alloy.

Key Words : Electrodeposition, Zn-Fe Alloy, Co-Deposition, High Electrolyte Flow

1. 緒 言

Zn-Fe 合金電析皮膜はその優れた耐食性と塗装後性能により、複層系あるいは合金化溶融亜鉛めっき鋼板の上層として自動車用防錆鋼板に適用され、実用化されてきた¹⁾。
Zn-Fe 合金電析反応は、より卑な金属である Zn が貴な金属である Fe に比べ優先析出する合金系として異常型共析に分類され、構成金属単独の電析挙動からは予測し難い特異な挙動を示すことが知られている²⁾。その電析挙動を解明するため、従来より多くの基礎的な検討がなされている^{3)~9)}。ところが、実際の自動車用防錆鋼板の製造条件下における電析挙動に対する検討例は少ない。実操業では、電流効率を向上させるなどの目的から、電解浴は鋼板に対しかなりの高流速で流れており、高い物質移動下で、高電流密度による電解が行われている。このような高流動浴、高電流密度条件下における Zn-Fe 合金電析についての基礎的な検討例⁹⁾はほとんどなく、現象が十分に解明されているとはいえない。
そこで、本報告ではこのような条件下での Zn-Fe 合金電析において、Zn イオン濃度, pH, 流速を変化させて Zn, Fe それぞれのカソード部分分極挙動を測定し、合金電析時の Zn, Fe 析出および水素発生反応がどのように変化するかを検討し、合金電析機構に関する基礎的な考察を行った。

2. 実験方法

実操業における高流動浴条件を再現するために、電解にはア

ノードとカソードが平行に配置され、電解浴が電極間を流動するセルを用いた。浴の流れに影響を及ぼさずにカソード電位の測定を行うため、カソード中央には直径 5.5mm の穴を設け、背面よりキャピラリーを配した。Zn-Fe 合金電析挙動はカソード部分分極曲線を測定することにより解析した。まず、各カソード電位において定電位電解により、所定クーロン量のめつきを行い、得られた電析皮膜を塩酸水溶液に浸漬して溶解させ、原子吸光法により Zn, Fe を定量した。得られた Zn, Fe 量より、電析皮膜の Fe 含有率を算出した。つぎに、電析皮膜中の Zn, Fe 量より、Zn, Fe それぞれが 2 価のイオンから金属に還元されたと仮定して、各電位におけるカソード部分電流密度を算出した。さらに、電解したクーロン量を電解に要した時間で割ることにより、各電位におけるトータルのカソード電流密度を求め、この電流密度から Zn, Fe それぞれの部分電流密度を差し引き、水素ガスの発生に要した部分電流密度とした。分極曲線の測定に使用した参照電極は飽和 Ag/AgCl 電極である。通常の操業における電流密度がほぼ $10^3 \sim 10^4$ A/m² の範囲であるため、電解時の電流密度がおおよそこの範囲となるように、印加するカソード電位は -1.0 ~ -2.0 V vs Ag/AgCl (以下単に V と表記) の範囲とした。
各電位の IR ドロップの補正は以下のようにして行った。まず、静止浴状態において定電流電解を行い、電解中にキャピラリー位置を平行移動させて電位を測定し、キャピラリー位置を変位させた場合に生じる IR ドロップとカソード電流密度の関係を求めた¹⁰⁾。この関係が分極曲線測定時にも成立しているとし、各プロットで観測されたトータルのカソード電流密度の値とカソード

に対するキャピラリー位置から IR ドロップを算出し、印加した電位を補正した。

電解浴は、硫酸ナトリウム、酢酸ナトリウムを含む硫酸酸性の Zn-Fe 合金めっき浴である。浴調整は、硫酸亜鉛および硫酸第一鉄、および前記 2 種類のナトリウム塩を所定量イオ交換水に溶解した後、硫酸で pH を調整した。表 1 に検討に使用した電解浴組成を示す。Zn イオン濃度 0.12 mol/dm³、Fe イオン濃度 0.24 mol/dm³、pH=1.2 となる浴を基本浴とし、この浴に対し、Zn イオン濃度を 0.24 mol/dm³ と 2 倍とした浴、pH を 0.6 とした浴を調整し、これらの浴における Zn-Fe 合金電析挙動を比較した。考察の過程で、これらの電解浴以外にも基本浴から Zn イオンを除いた浴を使用した⁹⁾が、詳細は結果を述べる際に示す。

アノードは Ti 板に酸化イリジウムを被覆した市販の不溶性アノードを、カソードは Cu 板を使用した。アノード、カソードサイズは幅 35 mm×長さ 65 mm であるが、いずれも直径 1 インチの円が露出するようにシールを施した。本報で示す電解浴の流速は、単位時間あたりの浴流量を矩形のセル断面積で割って求めた平均流速である。

3. 実験結果

3. 1 電流密度と鉄含有率、電流効率の関係

図 1 に、基本浴において流速を 0.5 m/s とし、カソード電位を -1.0 ~ -2.0 V の範囲で電析した Zn-Fe 合金の Fe 含有率、電流効率とカソード電流密度の関係を示した。電流密度が 10³ A/m² 付近までは電流密度に対する Fe 含有率の変化は小さく、ほぼ一定であるが、10³ A/m² を超えると電流密度の増大に従い Fe 含有率が高くなる傾向が認められた。また、電流効率についても 10³ A/m² 付近を境に電流密度の増大にともない、高電流密度側で電流効率が低下する傾向を示した。

福島らは、Zn-鉄族金属の合金電析挙動が、電流密度の関数として、以下の四つの領域に分類されることを示した⁹⁾。低電流密度域で正常型共析が起こる第 I の領域、転移電流密度を経て異常型共析に移行するが、合金組成がほとんど変化しない領域 II、Zn の析出が限界電流に近づき合金の鉄族金属含有率が増加する領域 III、そして Zn および鉄族金属の双方の析出が限界電流密度下で起こり、合金組成が浴中の金属イオン濃度比に等しくなる領域 IV である。電析皮膜の Fe 含有率はいずれも 50% 未満であり、浴中 Fe イオン濃度の、Zn と Fe 合計イオン濃度に対する比率を質量比に換算した値 (=0.63、図中に組成参照線 (C.R.L.) とし破線で示した) より小さいことから、本実験条件では、すでに転移電流密度を超えた領域 II 以降の異常型共析の領域に相当することがわかる。図 1 の結果からわかるように、電流密度が 10³ A/m² 付近までは、Fe 含有率がほとんど変化していないので領域 II に相当し、10³ A/m² 付近を超えた電流密度域は、Fe 含有率

が増加しているので領域 III に相当する。また、福島らによれば、領域 II では電流効率は電流密度によりほとんど変化しないが、領域 III では Zn 析出が限界電流に近づき、Fe および水素イオンの放電サイトが解放されることから、水素発生電流が徐々に増加し、電流効率が低下するとしている⁹⁾。図 1 の結果も同様に領域 III に相当する電流密度域において電流効率が低下する傾向を示しており、彼らの結果と一致している。

3. 2 Zn イオン濃度の影響

Zn-鉄族金属の異常型合金電析機構については従来より多くの検討がなされているが、その中で最も有力な説として Zn 水酸化物抑制説^{9)~9)}があげられる。この説によれば、異常型共析領域では、水素発生にともなう陰極近傍の pH 上昇により生成した Zn の水酸化物が陰極上に吸着する。その結果、鉄族金属が放電の活性点を奪われて分極するために、電気化学的に Zn より貴な鉄族金属の析出が抑制される一方で、卑な金属である Zn の析出が高電流効率で進行する。図 1 に示したとおり、本研究における電解条件は異常型共析の領域であり、浴中の Zn と Fe の濃度比と比較して Zn が優先的に析出し、かつ析出効率が高い。Zn 水酸化物抑制説に基づく析出機構により Zn-Fe 合金電析が進行しているものとすれば、合金電析はめっき浴中の Zn イオン濃度、pH の影響を大きく受けるものと考えられる。そこで、まず、Zn イオン濃度の合金電析に及ぼす影響を明らかにするために、基本浴および基本浴に対し Zn イオン濃度のみを 2 倍とした電解浴において、流速を 0.5 m/s とした場合の Zn-Fe 合金電析時のカソード部分分極曲線を測定し、それらの電析挙動を比較した。

図 2 に結果を示す。図より、Zn 濃度を 2 倍とすることにより、Zn 析出が促進されるが、Fe 析出は逆に抑制されていることがわかる。Zn 析出の部分分極曲線は、-1.1 V 付近より卑な電位域で大きく分極しているが、この領域における Zn の部分電流密度は高 Zn 濃度浴の方が基本浴におけるよりも高くなっていることがわかる。一方、Fe 析出の部分分極曲線は、いずれの Zn イオン濃度の場合にもターフェル勾配に比べ大きく分極している。とりわけ、-1.3 V 付近より卑な電位領域域での分極が顕著である。浴中 Zn 濃度の増加によりその程度はさらに増大する。

3. 3 浴 pH の影響

つぎに電解浴の pH の影響について検討した結果を図 3 に示す。図 3 では、浴組成は基本浴と同一で pH のみ基本浴の 1.2 に対し 0.6 に変えた浴において、流速が 0.5 m/s における Zn-Fe 合

Table 1 Composition of the standard bath.

Standard bath composition	
ZnSO ₄ ·7 H ₂ O	0.12 mol/dm ³
FeSO ₄ ·7 H ₂ O	0.24 mol/dm ³
Na ₂ SO ₄	0.04 mol/dm ³
CH ₃ COONa·3 H ₂ O	0.03 mol/dm ³
pH	1.2
Temperature	50°C

Fig. 1 Effect of current density on the Fe content in deposit and current efficiency.

Fig. 2 Effect of Zn concentration in the bath on the partial polarization curves of Zn, Fe and hydrogen obtained during the electrodeposition of Zn-Fe alloy.

(Flow velocity : 0.5 m/s)

Fig. 3 Effect of pH of the bath on the partial polarization curves of Zn, Fe and hydrogen obtained during the electrodeposition of Zn-Fe alloy.

(Flow velocity : 0.5 m/s)

金電析時のカソード部分分極曲線を測定し、基本浴のそれと比較した。pH を 1.2 から 0.6 に低下させることにより、Zn, Fe いずれの部分分極曲線も分極が増大した。これより浴 pH の低下により、Zn, Fe 両金属の析出が抑制されることがわかる。

3. 4 流速の影響

以上示したように、Zn-Fe 合金電析では Zn イオン濃度, pH の変化が Zn, Fe それぞれの析出に大きな影響を及ぼす。一方、Zn-Fe 合金電析では浴のかく拌により Fe 含有率が変化することが知られている⁶⁾。浴のかく拌は、カソード近傍の Zn イオン濃度, Fe イオン濃度, 水素イオン濃度を変化させる。これが Zn, Fe それぞれの析出に影響を与える結果、鉄含有率が変化すると考えられる。そこで、合金電析時に対する流速の影響を明らかにするために、基本浴 (pH=1.2) において、流速を 0.5, 2.0 m/s と変えてカソード部分分極曲線を測定した。図 4 に結果を示す。

図 4 より、流速を高くすることにより、Zn 析出は促進されるが、Fe 析出は抑制されることがわかる。Zn 析出の部分電流密度によれば、カソード電位が -1.2 V 付近より卑な領域で Zn 析出が大きく分極しており、この領域で流速の影響が顕著となる。一方、Fe 析出の部分分極曲線は、カソード電位が -1.0 ~ -1.3 V 付近では流速による差は小さいが、-1.3 V 付近より卑な領域でその差が顕著となり、流速が高い場合に分極する。

4. 考 察

4. 1 異常型析出機構に関する従来説

先にも述べたように、Zn-Fe 合金電析における異常型共析の発現機構としては、Zn 水酸化物抑制説^{5)~9)}が有力である。一方、異常型共析挙動を示す Fe-Ni 系や Zn-Ni 系では、水酸化物抑制説^{11),12)} 以外に、種々の異常型共析の発現機構が提案されている^{13)~18)}。ここで、本実験により得られた Zn-Fe 合金電析挙動を考察するにあたり、従来の異常型共析機構のいずれを適用すべきかについて検討する。

Tobias らは、Fe-Ni 合金電析では、カソード近傍の pH 上昇により FeOH^+ , NiOH^+ が生成するが、平衡定数から計算される FeOH^+ 量が NiOH^+ に比べ多くなることから、Ni に比べ卑な金属である Fe が優先析出するとした (中間生成物の pH 依存説)¹³⁾。これに対し、Talbot らは、 FeOH^+ , NiOH^+ の平衡定数はさまざまな報告値があるため、採用する値によっては必ずし

Fig. 4 Effect of electrolyte flow velocity on the partial polarization curves of Zn, Fe and hydrogen obtained during the electrodeposition of Zn-Fe alloy.

(pH of the bath : 1.2)

も FeOH^+ の濃度が NiOH^+ 濃度 に比べ高くないと指摘している¹⁴⁾。Talbot らは、下記 1) 式で示される FeOH^+ 生成の平衡定数として $\log k = 4.6$ ¹⁵⁾ を採用した場合、計算により得られる皮膜組成が実験結果と良い一致を示すとしている。この値は、Tobias の採用した FeOH^+ の平衡定数 $\log k = 7.7$ よりはるかに小さく、Tobias, あるいは Talbot がそれぞれ採用した、 NiOH^+ の平衡定数 $\log k = 4.34$ ¹⁹⁾ または 4.1 ²⁰⁾ に近い。

ところで、Zn-Fe 合金電析において ZnOH^+ の生成を仮定する。下記 2) 式で示される ZnOH^+ 生成の平衡定数は $\log k = 4.3$ ²¹⁾ であるため Talbot の採用した FeOH^+ の平衡定数 $\log k = 4.6$ に近い。

Tobias によるカソード近傍中間生成物の pH 依存性説を Zn-Fe 系に適用する場合、Talbot が指摘した様に、 ZnOH^+ と FeOH^+ 生成の平衡定数が近いことから、必ずしも卑な成分である Zn の中間生成物 ZnOH^+ が優先的に存在するとは言えない。したがって、本実験結果の考察に中間生成物の pH 依存説を採用するのは妥当でないと考えられる。

一方、Matlosz¹⁵⁾, あるいは Pritzker ら¹⁶⁾ は、析出中間体が陰極に吸着しこれを経て還元されるという二段階析出機構に基づき、卑な Fe の析出中間体がより優先的に陰極表面に吸着するこ

とが、異常型共析発現のメカニズムであるとしている(中間生成物の競争吸着説)。本説では析出過電圧の比較的低い電荷移動律速過程における検討が中心である。本機構に基づく Matlosz の計算によれば、高過電圧領域において、Fe 析出が拡散律速となる条件で、Fe による Ni 析出抑制効果が得られなくなるとしている¹⁵⁾。一方、本実験では、高電流密度条件での電解であり、ほぼ拡散支配となる析出過電圧が高い条件であるにもかかわらず、異常型共析現象が生じている。このことから、実験結果の考察に適用する機構として本説は対象外とした。

一方、同じ Zn-鉄族系である Zn-Ni 合金電析では、陰極近傍にバルクの組成より Zn 比率の高い複合水酸化物が形成され、これを経由することにより、複合皮膜の組成を反映した合金皮膜が析出するとする説(複合水酸化物説)¹⁷⁾、Zn がアンダーポテンシャルデポジションすることにより優先析出するとする説(アンダーポテンシャルデポジション説)¹⁸⁾などが提案されている。本系では、図2のように、Zn イオン濃度の変化が Zn, Fe 析出の双方にそれぞれ逆の影響を及ぼしている。この現象を、複合水酸化物説により説明するのは困難である。

さらに、本実験における合金電析は、いずれも Zn 析出がすでに可能な高過電圧条件下での結果であり、アンダーポテンシャルデポジション説の適用はできない。

ところで、本実験条件のような高過電圧条件では、カソード近傍の pH が水酸化物の生成し得る値まで高くなることが知られている。東らは Zn-Fe 合金電析において、硫酸塩をそれぞれ 0.5 mol/l、酢酸ナトリウムを 0.2 mol/l 含む本実験に近い浴条件において、異常型共析が発現する電解条件下でのカソード近傍(カソード面より約 10 μm)の pH が Zn 水酸化物の生成し得るおよそ 5 程度にまで達するとしている⁷⁾。このような知見、および上述した他の析出機構の検討より、本実験の条件下では、カソード近傍の pH 上昇による水酸化物生成を前提とすべきであり、以下 Zn 水酸化物抑制説に基づき考察をすすめる。

4. 2 水酸化物抑制説による合金析出挙動の考察

図1で示したとおり、本研究における電解条件は異常型共析の領域であり、水酸化物抑制説に基づく析出機構を前提に Zn-Fe 合金電析が進行しているとするができる。そこで、図2～図4で得られた結果に対し、水酸化物抑制説に基づき考察を行う。

まず、図2の Zn 析出の部分分極曲線によれば、-1.1 V 付近より卑な電位域において、Zn 析出が大きく分極しており、Zn イオン濃度の影響が認められる。このことから、同電位域では、Zn 析出は大きく濃度分極された状態にあることがわかる。このため、カソード近傍の Zn イオン濃度は非常に低く、カソードに吸着する水酸化物の被覆率は、供給される Zn イオン量により支配されると考えられる。高 Zn イオン濃度浴、あるいは高流速条件では、Zn イオンの供給量が大きくなり、Zn 水酸化物の被覆率が高くなるものと考えられる。水酸化物抑制説では、Zn 水酸化物が Fe 析出の放電点を封鎖する結果、Fe 析出が大きく分極するとしており、Zn 水酸化物の被覆率が高くなる条件では、Fe 析出が抑制されるものと考えられる。Zn 濃度を高くする、あるいは流速を高くすることにより Fe 析出が抑制された図2、および図4の結果は上記の考察に一致しており、いずれも水酸化物抑制説による説明が可能である。

つぎに、図3に見られた pH を低くすることによる Zn, Fe そ

れぞれの析出の抑制現象について考える。ここで、まず pH を低くすることによる析出抑制の効果が Zn, Fe のいずれに対して大きいかを明らかにするために、図3で得られたデータを、カソード電流密度と皮膜の Fe 含有率の関係としてプロットし直し図5に示した。

図5によれば、pH を低下させることで、さらに Fe 含有率が低くなっている。このことは低 pH とすることによる析出抑制効果が、Zn より Fe に対してより顕著であることを示している。また、Fe 含有率が浴中の Zn と Fe の組成比より低いことより、pH 0.6 の浴条件でも合金電析は異常型であることがわかる。

Zn 析出が低 pH 浴において抑制されるのはカソード近傍の pH が低くなる結果、Zn 水酸化物が生成し難くなるためであると考えられる。一方、Fe 析出について考えると、Zn 水酸化物に Fe 析出の放電点を奪われているのであれば、低 pH 浴では Zn 水酸化物の生成が減少することになるので、Fe 析出は促進されなければならない。ところが、図3、図5に示されるように、Fe 析出は逆に抑制されており、さらにその抑制効果は Zn に比べて大きい。このことから、低 pH 化における Fe 析出抑制現象は、Zn 水酸化物抑制説のみでは説明できないことがわかる。

4. 3 水素イオン濃度の影響に基づく析出機構

4. 3. 1 Fe 単独析出に及ぼす浴 pH の影響

低 pH 化にともなう Fe 析出挙動の変化が Zn 水酸化物抑制説のみでは説明できないので、つぎに Fe 析出に及ぼす pH の影響についてさらに詳しく検討する。基本浴に対し Zn イオン濃度をゼロとし、Zn の影響を除いた状態で Fe の析出挙動をカソード部分分極曲線により調査した。浴の pH は図3と同じく pH を 1.2, 0.6 とし、流速は 0.5 m/s とした。なお、Zn-Fe 合金電析のカソード部分分極曲線と比較するために、Fe 単独析出の場合にも印加する電位はほぼ同じ範囲とした。

図6に結果を示す。Fe 析出は単独析出の場合にも pH の影響を強く受け、低 pH の場合に Fe 析出反応が抑制されることがわかる。pH の影響は、カソード電位が -1.0 ~ -1.2 V の領域ではあまり顕著ではないが、-1.2 V 付近より卑な電位域でその差が顕著となる。

従来、Fe の電析あるいは溶解については、Bockris らによる以下の式に示すような FeOH^+ の吸着を介した機構²²⁾が知られている。

Fig. 5 Effect of pH on the Fe content in the deposits.
(Flow velocity : 0.5 m/s)

Fig. 6 Effect of pH of the bath on the partial polarization curves of Fe and hydrogen obtained during the electrodeposition of Fe.
(Flow velocity : 0.5 m/s)

Fig. 7 Effect of electrolyte flow velocity on the partial polarization curves of Fe and hydrogen obtained during the electrodeposition of Fe.
(pH of the bath : 1.2)

$\text{FeOH}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{FeOH} \cdots \cdots (2)$
 $\text{FeOH}^+ + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \cdots \cdots (3)$
これらのうち、(2)式が律速段階であることから、Fe析出はカソード近傍の水素イオン濃度の影響を強く受ける²²⁾。したがって、図6で認められた浴pHを変化させることによるFe析出抑制現象は、カソード近傍の水素イオンが変化し、その結果Fe析出の中間体濃度が変化したこと起因するものと考えられる。

Zn-Fe合金電析においても、図3および図5で示されたように、Fe析出に対する水素イオン濃度の影響は大きく、その影響はZnに比較して大きい。さらに、図3、図6のFe部分分極曲線を比較しても、Znの有無にかかわらず、両者におけるFeの部分電流密度は比較的近い値を示している。これらの結果から、合金電析におけるFe析出においても、カソード近傍の水素イオン濃度の影響による析出中間体の生成量変化が生じるという、Fe固有の析出機構が成立していることを示しているものと考えられる。

一方、合金電析におけるFe析出が、Znの影響を受けていることも図2、図4の結果より明らかであり、Zn水酸化物抑制説による析出機構が成立していることも疑いがない。これらのことから、Zn水酸化物の吸着によるFe析出抑制が成り立っている状況下でも、吸着により封鎖されていない放電点、あるいはZn析出の結果解放された放電点において、Fe析出が単独析出の場合と同様にカソード近傍の水素イオン濃度の影響を強く受けて進行していることを示唆している。

4. 3. 2 Fe単独析出に及ぼす流速の影響

図4に示したように、流速を高くした場合、Zn-Fe合金電析時のFe析出が抑制される。これについては、水酸化物抑制説に基づき、Znイオンの供給が促進され、Feの放電点を封鎖するZn水酸化物の量が増加するという機構で説明できる。しかし、流速の変化はカソード近傍のpHを変化させるので、流速の影響においてもFe固有の析出機構も考慮する必要がある。Fe析出機構によれば、カソード近傍の水素イオン濃度が流速を高めることにより増加し、これがFe析出の析出中間体生成を抑制し、Fe析出が抑制されるというメカニズムが考えられる。そこで、Fe単独析出に及ぼす流速の影響を明らかにするために、基本浴に対しZnイオン濃度をゼロとしたFe単独浴において、流速を0.5、

2.0 m/sと変化させ、Feおよび水素発生のカソード部分分極曲線を測定した。浴のpHは1.2とした。図7に結果を示す。図より明らかなように、Fe単独析出の場合にも、流速を高くすることによりFe析出が抑制される。図7によれば、水素発生電流は高流速条件で大きい。これは、カソード近傍への水素イオン補給が流速を与えることにより増大し、水素イオンからの放電が促進され、この差が流速の影響として現れたためであると推定される。すなわち、高流速の場合、カソード近傍の水素イオン濃度が高くなる。この結果、Feの析出速度を支配する FeOH^+ のようなカソード中間体の生成が抑制され、Fe析出が抑制されるものと考えられる。

上記の結果は、Zn-Fe合金電析において流速を高めることによるFe析出抑制が、単にZn水酸化物の放電点封鎖のみならず、Feそのものの析出機構に基づいた挙動変化が関与している可能性があることを示している。これらいずれの効果が支配的であるかについて、さらに考察を行う。図4によれば、Fe析出の抑制効果が現れる-1.3 V付近では、Znの析出がすでに流速の影響を受け促進されているのに対し、水素発生電流はむしろ高流速である2.0 m/sの条件の方が低くなっている。このことは、Zn-Fe合金電析におけるFe析出の抑制に対し、この領域ではZnの影響が支配的であることを示唆している。一方、-1.7 V付近より卑な電位域では、高流速条件で水素発生電流がやや大きくなっており、流速の効果によりカソード近傍の水素イオン濃度が増大したものと推定される。同時に、この電位域ではFe析出に対してZnイオン濃度も影響を及ぼしている。したがって、この領域におけるFe析出抑制に対しては、Zn水酸化物抑制機構に加えて、Fe単独析出でみられるカソード近傍の水素イオン濃度の影響に基づく機構が成立しているものと考えられる。

5. 結 言

高流動浴条件下でのZn-Fe合金電析において、Znイオン濃度、pH、流速を変化させてZn、Feそれぞれのカソード部分分極曲線を測定し、合金電析時のZn、Feそれぞれの析出挙動について検討した。その結果、Zn、Feそれぞれの析出は、水酸化物抑制説に基づく機構に従い、高Znイオン濃度、高流速のようなZn析出が促進する条件下でFe析出が抑制されることが明らかと

なった。一方、浴 pH を低くした場合には、Zn 析出が抑制されるにもかかわらず Fe 析出も同様に抑制されることから、Zn 水酸化物抑制説では説明できない機構が存在することが判明した。浴 pH を変えた場合の合金電析時の Fe 析出は、同じく浴 pH を変えた Fe 単独析出時の析出挙動と同様の変化を示す。この結果から、 FeOH^+ のような析出中間体を経るという単独析出における Fe 固有の機構が合金電析時においても成立しており、カソード近傍の水素イオン濃度変化が Fe 析出における中間体形成に影響を及ぼすものと推定した。Fe 単独析出では流速を高めることにより Fe 析出抑制が認められることから、合金電析において高流速時に Fe 析出が抑制される機構についても、Zn 析出促進による水酸化物抑制効果以外に、Fe 析出中間体に対するカソード近傍の水素イオン濃度変化の影響が示唆された。

以上のように、Zn-Fe 合金電析における Fe 析出では、析出活性点が水酸化物に封鎖されるという水酸化物抑制説に基づく機構に加え、カソード近傍の水素イオン濃度変化が Fe 析出に影響を及ぼすという Fe そのものの析出機構が関与するものと考えられる。

(Received October 23, 2000 ; Accepted September 3, 2001)

文 献

- 1) 金丸辰也；第 138 回, 第 139 回 西山記念講座, p. 167 (㈱日本鉄鋼協会, 1991)
- 2) A. Brenner ; Electrodeposition of Alloys, Principles and Practice, vol II, 194 (Academic Press, New York, 1963)
- 3) 伊藤 尚, 東 敬, 佐藤広士；金属表面技術, **20**, 149 (1969)
- 4) 福島久哲, 秋山徹也, 李 在夏, 山口雅彦, 東 敬；金属表面技術, **33**, 575 (1982)
- 5) 安谷屋武志, 原 富啓, 福島久哲, 東 敬；鉄と鋼, **69**, 959 (1983)
- 6) 秋山徹也, 李 蘭桜, 福島久哲, 東 敬, 渡辺 勉, 原 富啓；鉄と鋼, **74**, 130 (1988)
- 7) 東 敬；表面技術, **42**, 1134 (1991)
- 8) H. Fukushima ; Proceedings of The 4th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'98), 497 (1998)
- 9) H. Fukushima, T. Akiyama, M. Yano, T. Ishikawa and R. Kammel ; *ISIJ Int.*, **33**, 1009 (1993)
- 10) 吉沢四郎；電気化学実験法, p. 48 (いずみ書房 1964)
- 11) H. Dahms, I. M. Croll ; *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 771 (1965)
- 12) J. Horkans ; *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 45 (1981)
- 13) S. Hessami, C. W. Tobias ; *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3611 (1989)
- 14) W. C. Grande, J. B. Talbot ; *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 669 (1993)
- 15) M. Matlosz ; *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2272 (1993)
- 16) T. Krause, L. Arulnayagam, M. Pritzker ; *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 960 (1997)
- 17) 林 秀考, 五藤佳子, 田里伊佐雄；表面技術, **51**, 612 (2000)
- 18) T. Ohtsuka, A. Komori ; *Electrochimica Acta*, **43**, 3269 (1998)
- 19) R. M. Smith, A. E. Martell ; *Critical Stability Constants*, Vol. 6, Plenum Press, New York (1989)
- 20) The NBS Tables of Thermodynamic Properties ; *J. Phys. Chem.*, Ref. data, Vol. II, Suppl. 2 (1982)
- 21) M. Kolthoff, T. Kameda ; *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 832 (1931)
- 22) J. O' M. Bockris, D. Drazic and A. R. Despic ; *Electrochimica Acta*, **4**, 325 (1961)