分散粒子を含まない溶液からの高流速攪拌下における Zn-V 酸化物複合電析

中野 博昭^{1)*}・大上 悟¹⁾・案浦 康德²⁾・永井 啓明³⁾・大穂 元人⁴⁾・福島 久哲⁵⁾

Electrodeposition of Zn-V Oxide Composite from Strong Agitated Solution without Dispersed Particles

Hiroaki NAKANO, Satoshi OUE, Yasunori ANNOURA, Takaaki NAGAI, Naoto OHO and Hisaaki FUKUSHIMA

Synopsis : Electrodeposition of Zn-V oxide composite was examined from an agitated sulfate solution without dispersed particles containing Zn^{2+} and VO^{2+} at pH 2 and 40 °C under galvanostatic conditions. Although V content in deposits decreased for the moment with increasing current density regardless of flow rate of electrolyte, the further increase in current density brought about the increase in V content in deposits. The curves, which shows the relationship between the V content in deposits and current density, shifted to the higher current density region with increasing flow rate of electrolyte. Agitation of the electrolyte decreased the V content of the deposits but reduced the segregation of V oxide. EDX point analysis of cross section of deposits revealed that the V oxide concentrated at the surface of deposits. It was found from the polarization curves in 3% NaCl solution that the corrosion potential of deposited Zn-V oxide films depended on the V content in deposits regardless of the flow rate of electrolyte and it shifted to more noble direction with codeposition of V oxide at V contents in deposits below 2 mass%. At V contents of < 4 mass%, the corrosion current density of deposits decreased with increasing V contents in deposits. The corrosion current densities of deposits obtained from agitated solutions were smaller than that from un-agitated solutions.

Key words : electrodeposition; Zn with V oxide; polarization curve; corrosion potential; corrosion current density; composite; agitate; dispersed particle.

1. 緒言

高耐食性薄目付けのZn系電析膜の共析元素としては、ドライプロセスで作製されたZn系合金膜の調査結果からMg, Al, Tiなどの標準単極電位がZnより卑な活性金属が有望である¹⁻¹⁰⁾。Vもその標準単極電位が -1.186 V (vs. NHE)とZn (-0.76 V)より卑な活性金属の一種であり、Zn膜中にVを含有させれば耐食性の改善が期待される。そこで著者らは、 Zn^{2+} より低いpHで加水分解する VO^{2+} を電解液に添加し、静止浴でZn-V系電析の検討を行ない、その電析挙動と得られた電析膜の構造、分極特性を前報にて報告した¹¹⁾。Vは VO^{2+} の加水分解反応により酸化物の形で電析膜に取り込まれ、Zn板状結晶のエッジ部に偏析していることが分かった。

一方、Zn系の合金電析においては、液流速により各合金元素の拡散限界電流密度が変化することにより、合金組成、電流効率、表面外観等が大きな影響を受けることが報告されている¹²⁻¹⁵⁾。本研究のZn-V系電析においても高流速攪拌下で電析を行えば、その電析挙動、V酸化物の分布

状態、分極特性は液流速の影響を受けることが予想される。そこで本研究では、高流速攪拌下において、Zn-V酸化物複合電析の検討を行なった。本研究では電析を行う際、円柱状の陰極を回転させて陰極表面の相対液流速を変化させた。V酸化物の共析に及ぼす電流密度、液流速の影響を調べた。また、V酸化物を含有した電析Zn膜中のVの分布状態および分極特性を調べた。

2. 実験方法

電解液組成および電解条件をTable 1に示す。電解液は市販の特級試薬を用い、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.52 mol/L, $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.21 mol/Lを純水に溶解させて作製した。pHは硫酸により2.0に調整した。電析は、Fig.1に示すような円柱状のCu陰極 ($\phi 4\text{ cm}$, 長さ2 cm, 25.1 cm²)をテフロンリングで固定し、速度500, 1000, 2000, 3000 rpmで回転させながら、定電流電解法で電流密度500~7000 A/m², 通電量 10^5 C/m^2 , 浴温40 °Cにおいて、その柱面に行なった。なお、500, 1000, 2000, 3000 rpmは、それぞれ陰極面に対する液の相対流速

平成25年7月18日受付 平成25年10月24日受理 (Received on Jul. 18, 2013 ; Accepted on Oct. 24, 2013)

1) 九州大学大学院工学研究院 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 744 Motoooka Nishi-ku Fukuoka-shi 819-0395)

2) 九州大学大学院工学府 (現: 日本タングステン (株)) (Graduate School of Engineering, Kyushu University, now NIPPON TUNGSTEN CO., LTD.)

3) 九州大学大学院工学府 (現: 住友金属鉱山 (株)) (Graduate School of Engineering, Kyushu University, now SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.)

4) 九州大学大学院工学府 (Graduate School of Engineering, Kyushu University)

5) 九州大学大学院工学研究院 (Faculty of Engineering, Kyushu University)

* Corresponding author : E-mail : nakano@zaiko.kyushu-u.ac.jp

DOI : <http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.100.376>

流速が速くなるほど、電析膜のV含有率と電流密度の関係を示す曲線が高電流密度側にシフトすることが分かった。高電流密度の領域においては、電析膜のV含有率は、流速が速くなると低下した。これは、流速が速くなると陰極界面への H^+ の拡散が促進されるため、陰極界面のpHが上昇し難くなり、すなわち、 VO^{2+} イオンの加水分解が起こり難くなるためと考えられる。

Fig.4にZn-V複合電析におけるZnの電流効率に及ぼす電流密度と流速の影響を示す。Zn析出の電流効率は、何れの流速においても、電流密度が高くなるほど増加し、最大値を示した後、更に電流密度が高くなると低下した。低電流密度の領域で、電流密度が高くなるほどZn析出の電流効率が増加したのは、Zn電析の過電圧が増加するためであり、高電流密度域で、電流密度が高くなるほどZnの電流効率が低下したのは Zn^{2+} イオンの拡散限界に到達したためと考えられる。次に、流速の影響を見ると、流速が速くなるほど、Zn析出の電流効率と電流密度の関係を示す曲線は高電流密度側にシフトし、全電流密度域において流速が速くなるほどZn析出の電流効率は低下した。流速が速くなるほど H^+ イオンの拡散が促進されるため、Zn析出の電流効

率は低下したと考えられる。また、高電流密度域では、流速が速くなるとZnの電流効率が低下し始める電流密度が高電流密度側にシフトしたが、これは、流速が速くなるほど、 Zn^{2+} イオンの拡散限界に到達し難くなるためと考えられる。ところで、Fig.3に示すように低電流密度域では、何れの流速においても電流密度が低下するほどV含有率が増加したが、これは、Fig.4に示すように電流密度が低下するほどZnの電流効率が低下したためと考えられる。

VO^{2+} , Zn^{2+} を含む溶液からの電析では、水素発生により陰極近傍のpHが上昇し、加水分解反応により金属酸化物が生成される。 V_2O_4 生成の臨界pHは、その溶解度積 $10^{-23.1}$ (25℃)¹⁸⁾より、 $[VO^{2+}] = 0.05 \text{ mol/L}$ では3.1となる。同様に、 $Zn(OH)_2$ 生成の臨界pHは、その溶解度積 2×10^{-17} (25℃)¹⁹⁾より、 $[Zn^{2+}] = 0.05 \text{ mol/L}$ では6.3である。

Fig.5に Zn^{2+} , VO^{2+} を含む溶液に5規定のNaOH溶液を滴定した際のpH変化を示す。 Zn^{2+} のみを含む溶液ではpH6.5付近で、 VO^{2+} のみを含む溶液ではpH4付近でpHの上昇が停滞すると同時に溶液が懸濁し沈殿が生成し始めた。 Zn^{2+} と VO^{2+} をとともに含む溶液では、pH4と6.5付近で、pHの上昇が停滞しており、 Zn^{2+} のみまたは VO^{2+} のみを含む溶液か

Fig. 3. Effect of current density and flow rate on the V content in deposit.

Fig. 4. Effect of current density and flow rate on the current efficiency for Zn deposition.

Fig. 5. pH titration curves of Zn-V solution and concentration of VO^{2+} and Zn^{2+} in Zn-V solution.

ら得られたpH滴定曲線を単純に重ね合わせた結果となった。このpH上昇が停滞し始めた値は、それぞれの金属酸化物の溶解度積より求めた V_2O_4 、 $Zn(OH)_2$ 生成の臨界pHの理論値に近い値となった。このように、金属酸化物生成の臨界pHはVの方がZnよりも低いため、陰極界面では V_2O_4 が優先して形成されると考えられる。Fig.5には、 Zn^{2+} と VO^{2+} をともに含む溶液にNaOH溶液を滴定した際の、溶液中の Zn^{2+} と VO^{2+} の濃度も併せて示す。最初にpHの上昇が停滞したpH4付近では、 VO^{2+} イオンのみの濃度が低下し、次にpHの上昇が停滞したpH6.5付近では Zn^{2+} の濃度が低下しており、それぞれのpHで V_2O_4 と $Zn(OH)_2$ の沈殿が生じていることを裏付けている。なお、 V_2O_4 の沈殿が生じている時には溶液中の Zn^{2+} 濃度はほとんど変化しておらず、 Zn^{2+} が V_2O_4 と共沈するような現象は特に認められなかった。

VO^{2+} 、 Zn^{2+} を含む溶液および Zn^{2+} のみを含む静止溶液から電析の際、微小Sb電極法により陰極界面のpHを直接測定した。Fig.6に電流密度 200 A/m^2 で電析した際の陰極近傍のpHを示す。陰極表面のpHは、 Zn^{2+} のみを含む溶液では、浴本体よりかなり高い5.3まで上昇しているのに対して、 VO^{2+} 、 Zn^{2+} を含む溶液では、3.8までしか上昇しなかった。 Zn^{2+} のみを含む溶液では、電解時の水素発生により $Zn(OH)_2$ 生成の臨界pHまでpHが上昇していると考えられる。それに対して、 VO^{2+} 、 Zn^{2+} を含む溶液では $Zn(OH)_2$ 生成の臨界pHより低いpHでその上昇が停滞した。これは、pH4付近での VO^{2+} の加水分解反応による緩衝作用が生じるためと考えられる。以上の結果より、 VO^{2+} 、 Zn^{2+} を含む溶液からの電析では、水素発生により陰極表面のpHが上昇するものの V_2O_4 形成による緩衝作用のため、 $Zn(OH)_2$ 生成の臨界pHまではpHが上昇せず、陰極界面では V_2O_4 のみが形成されると考えられる。 Zn^{2+} は、 $Zn(OH)_2$ を経由しないで V_2O_4 層を通過してZnに還元され、その際に V_2O_4 を電析膜に取り込むと推察される。

3・3 電析膜の構造

Fig.7に静止液または流速 2.1 m/s において 5000 A/m^2 で電析させた純ZnおよびZn-V酸化物のSEM観察像を示す。

Fig. 6. pH profiles in the vicinity of cathode during Zn-V and Zn deposition.

静止液または流速 2.1 m/s から得られた純Znの電析膜 (a, c) では六方稠密晶であるZnの板状結晶が大きく成長して積層しており、その板状結晶のエッジ部が明瞭に認められた。一方、静止液または流速 2.1 m/s から得られたVを含有した電析膜 (b, d) では、Zn板状結晶の隙間部に平滑な結晶 (b) または粒状の結晶 (d) が埋まっており、明瞭なZnの板状結晶は見られなかった。

Fig.8に流速 1.1 、 2.1 、 4.2 m/s において 5000 A/m^2 で電析させたZn-V酸化物のEPMA観察像を示す。流速 1.1 m/s から得られたV含有率 $7.3\text{ mass\%}$ の電析膜の反射電子線像 (a) およびZn、Vの特性X線像 (b, c) ではZn濃度の高い箇所ではVの濃度が低く、Zn濃度の低い箇所ではVの濃度が高くなっており、VはZn板状結晶の境界部に高濃度で存在していることが分かった。また、Oの偏析が見られ (d)、Oの濃度が高い箇所は、Vの濃度も高くなっており (c)、Vが酸化物として共析していることを裏付けている。流速 2.1 m/s において得られた電析膜においても、VはZn濃度の低い箇所すなわちZn板状結晶の境界部に高濃度で存在しているが (g)、その分布状態は、流速 1.1 m/s からのものに比べ均一となった。VはZn板状結晶の境界部に高濃度で存在していることからFig.7 (d) のSEM像に見られたZn板状結晶隙間部の結晶はV酸化物であると考えられる。更に流速を 4.2 m/s に増加させると、V含有率は $1.8\text{ mass\%}$ まで低下したもののVの分布状態は、更に均一になった。攪拌を行うことによりVの分布が均一になっていることから、 VO^{2+} イオンの加水分解反応が攪拌により陰極界面でより均一に生じていることが推察される。

Fig.9に流速 2.1 m/s において各種電流密度で電析させた純Znの結晶配向性を示す。何れの電流密度においても $\{10\bar{1}3\}$ 面に優先配向しており、また $\{0001\}$ 面への配向も比較的強い。 $(10\bar{1}3)$ 面は他の結晶面に比べ、Zn六方稠密晶の基底面 (0001) 面に対する傾斜が小さい。すなわち、電析

(a) V-free, Non-agitation (b) 15mass%V, Non-agitation
(c) V-free, 2.1m/s (d) 2mass%V, 2.1m/s

Fig. 7. SEM images of deposits obtained at 5000 A/m^2 from the solutions with and without VO^{2+} ions.

Fig. 8. EPMA images of deposits obtained at 5000 A/m² and various flow rates from the solution containing VO²⁺ ions.

Fig. 9. Crystal orientation of Zn deposited at flow rate of 2.1 m/s and various current densities. [●(0002), ▲(10⁻12), ■(10⁻13), (11⁻22), ×(11⁻20)]

Znが{10⁻13}面に優先配向するということは、Zn板状結晶の基底面が銅板に対して平行に近い状態になっていることを意味しており、Fig.6 (c)に示すSEM観察像の結果と対応している。

Fig.10に流速2.1 m/sにおいて各種電流密度で電析させたZn-V酸化物のZnの結晶配向性を示す。何れの電流密度においても{11⁻22}面に優先配向しており、Fig.9に示す純Znの場合に比べて、{10⁻13}、{0001}面への配向が減少した。これはZn板状結晶の基底面が銅板に対して傾斜して成長していることを示しており、共析するV酸化物が{0001}面への配向となるZnの沿面成長を抑制していることが考えられる。

Fig.11に流速2.1 m/sにおいて5000 A/m²で電析させたZn-V酸化物およびZnの断面SEM観察像を示す。Zn-V酸化物(a)の最表面には、純Zn(b)には見られない薄い膜状の層が観察された。この薄い層は周辺の組織に比べ黒いこと

Fig. 10. Crystal orientation of Zn in Zn-V oxide deposited at flow rate of 2.1 m/s and various current densities. [●(0002), ○(10⁻10), ▲(10⁻12), ■(10⁻13), ◆(11⁻22), ×(11⁻20)]

から、周辺の組織より軽いことを示しており、V酸化物と予想された。それを確認するために、Zn-V酸化物(a)の最表面を断面側からEDXにより点分析した。

Fig.12に流速2.1 m/sにおいて5000 A/m²で電析させたZn-V酸化物の最表面のEDXスペクトルを示す。Vが検出されており、電析膜の表面にはV酸化物が存在していることが確認された。なお、電析膜の膜厚方向の中央部、下部等の表面以外の箇所においてもEDXの点分析を行ったがVは検出されなかった。この結果より、V酸化物は電析膜の表面に濃縮していることが分かった。V酸化物が表面に濃縮する機構については現状不明であり、更なる検討が必要である。

3・4 電析膜の分極特性

Fig.13に3 %NaCl水溶液中におけるZn-2.1 mass%V酸化物および純Zn電析膜の分極曲線を示す。腐食電位は、Zn-2.1 mass%V酸化物の方が純Znに比べ貴であった。また、ア

Fig. 11. SEM images of cross section of deposits obtained at 5000 A/m² and 2.1 m/s from the solutions with and without VO²⁺ ions.

Fig. 12. EDX spectrum of cross section of deposits obtained at 5000 A/m² and 2.1 m/s from the solutions containing VO²⁺ ions.

Fig. 13. Polarization curves of Zn-V oxide composite in 3 % NaCl solution.

Fig. 14. Relationship between V content and the corrosion potential of Zn-V oxide composite in 3 % NaCl solution.

ノード反応、カソード反応ともにZn-2.1 mass%V酸化物の方が純Znに比べ電流密度が低下しており、その結果、腐食電流もZn-2.1 mass%V酸化物の方が小さくなった。3%NaCl水溶液中におけるカソード反応は、溶存酸素の還元反応であるので、Zn-2.1 mass%V酸化物では、酸素の還元反応が抑制されていると言える。V酸化物が溶液中の溶存酸素の拡散障壁となっている可能性も考えられる。

種々の流速下で得られたV含有率の異なる電析膜の腐食電位を分極曲線より求めた。その結果をFig.14に示す。Zn-V酸化物の腐食電位は、液の流速にかかわらずV含有率により変化し、V含有率が2 mass%以下の領域ではV酸

化物が共析することにより貴な方に移行したがV含有率が2 mass%を越えるとV含有率の増加に伴い卑な方に移行した。V含有率が2 mass%以下の電析膜ではV酸化物の共析によりZn溶解反応のアノード分極曲線が貴に移行しているため、腐食電位も貴に移行したと考えられる。これはV酸化物の導電率が極めて小さいため、一種のバリエー効果を発揮したと考えられる。V含有率が2 mass%を越えると腐食電位が卑になった原因については現状不明であるが、アノード反応が $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ から $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ に変化していると仮定すれば、腐食電位が卑に移行することが説明できる。

Fig. 15. Relationship between V content and the corrosion current density of Zn-V oxide composite in 3 % NaCl solution.

Fig. 16. Relationship between V content and the corrosion current density of Zn-V oxide composite in 3 % NaCl solution¹⁵).

Fig.15に分極曲線より求めた電析膜の腐食電流密度を示す。電析膜の腐食電流密度とV含有率の関係にはバラツキが見られるものの、V含有率が4 mass%以下の領域では、V含有率が増加するほど腐食電流密度は低下した。これは、V酸化物のバリアー効果により、アノード反応、カソード反応が抑制されるためと考えられる。著者らは、静止液から得られた電析膜の腐食電流密度にはバラツキが多く、V含有率と腐食電流密度との間に明確な相関関係が認められないことを前報にて報告した¹⁵) (Fig.16)。Fig.15とFig.16に示す腐食電流密度を比較すると、本研究の電解液を攪拌して得られた電析膜は静止液からの場合に比べその腐食電流密度が小さくなる傾向が見られた。電析膜のV酸化物の分布状態は電解液を攪拌した方が均一になっていることから、V酸化物の均一性が腐食電流密度に影響を及ぼしている可能性がある。

4. 結言

Zn²⁺, VO²⁺を含む硫酸塩水溶液から高流速攪拌下において、Zn-V酸化物複合電析を行い、その電析挙動と得られた電析膜の構造、分極特性を調査した結果、以下のことが明

らかとなった。電析膜のV含有率は、何れの流速においても電流密度が高くなるほど一旦減少したが、更に電流密度が高くなると増加した。流速が速くなるほど、電析膜のV含有率と電流密度の関係を示す曲線が高電流密度側にシフトした。電解液を攪拌すると電析膜のV含有率は低下したが、V酸化物の分布はより均一となった。また、電析膜断面のEDX点分析より、V酸化物は電析膜の表面に濃縮していることが分かった。微小Sb電極法により電析時の陰極界面のpHを測定したところ、V₂O₄生成の臨界pHに近いpH4前後となっていることが分かった。3 %NaCl水溶液中における電析膜の分極曲線より、Zn-V酸化物の腐食電位は、液の流速にかかわらずV含有率により変化し、V含有率が2 mass%以下の領域ではV酸化物が共析することにより貴な方に移行することが分かった。V含有率が4 mass%以下の領域では、V含有率が増加するほど電析膜の腐食電流密度は低下した。電解液を攪拌して得られた電析膜は静止液からの場合に比べその腐食電流密度が小さくなる傾向が見られた。

文 献

- 1) K.Nishimura, H.Shindo, H.Nomura and K.Kato: *Tetsu-to-Hagané*, **89**(2003), 174.
- 2) K.Nishimura and H.Shindo: *CAMP-ISIJ*, **9**(1996), 1278.
- 3) K.Nishimura, S.Shimazu, H.Nomura, H.Shindo, K.Asai and H.Matsuda: *CAMP-ISIJ*, **16**(2003), 1507.
- 4) J.Kawafuku, J.Katoh, M.Toyama, H.Nishimoto, K.Ikeda and H.Satoh: *Tetsu-to-Hagané*, **77**(1991), 995.
- 5) 佐藤廣士：第138・139回西山記念技術講座，表面処理技術の進歩と今後の動向，日本鉄鋼協会編，東京，(1991)，101.
- 6) H.Nishimoto: *CAMP-ISIJ*, **1**(1988), 1631.
- 7) K.Ikeda: *CAMP-ISIJ*, **1**(1988), 1632.
- 8) Y.Morimoto, M.Kurosaki, K.Honda, K.Nishimura, A.Takahashi and H.Shindo : *Tetsu-to-Hagané*, **89**(2003), 161.
- 9) T.Shimizu, F.Yoshizaki, Y.Miyoshi and A.Ando: *Tetsu-to-Hagané*, **89**(2003), 166.
- 10) T.Aoki, Y.Miyoshi and T.Kittaka: Proc. of 3rd Int. Conf. On Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'95), ISS, Walendale, PA, (1995), 463.
- 11) S.Ando and M.Sagiyama: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **52** (2001), 687.
- 12) T.Akiyama, L.Lanying, H.Fukushima, K.Higashi, T.Watanabe and T.Hara: *Tetsu-to-Hagané*, **74**(1988), 130.
- 13) T.Adaniya, H.Fukushima and K.Higashi: *Tetsu-to-Hagané*, **69**(1983), 959.
- 14) T.Tsuda, A.Shibuya, M.Nishihara, K.Yamada, M.Kato and K.Yanagi: *Tetsu-to-Hagané*, **72**(1986), 946.
- 15) H.Nakano, S.Oue, D.Kozaki, S.Kobayashi and H.Fukushima: *Tetsu-to-Hagané*, **93**(2007), 703.
- 16) K.S.Willson and J.A.Rogers: Tech. Proc. Amer. Electroplaters Soc., **51**(1964), 92.
- 17) H.Fukushima, T.Akiyama, J.Lee, M.Yamaguchi and K.Higashi: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **33**(1982), 574.
- 18) M.Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria, Pergamon Press, (1966), 234.
- 19) Allen J.Bard 著，松田好晴，小倉興太郎 共訳：溶液内イオン平衡，化学同人，京都，(1993)，198.