Regular Article

Effect of Reaction Product of Epichlorohydrin and Imidazole on the Electrodeposition Behavior of Zn-Ni Alloy from Alkaline Zincate Solution

Seonghwa BAE¹⁾, Satoshi OUE²⁾, In-Joon SON³⁾ and Hiroaki NAKANO^{2)*}

1) Graduate School of Engineering, Kyushu University

2) Faculty of Engineering, Kyushu University

3) Department of Materials Science and Metallurgy, Kyungpook National University

Abstract: Electrodeposition of Zn-Ni alloy was performed on a Cu electrode at a current density of 10–5000 A·m⁻² and a charge of 5×10^4 C·m⁻² in an unagitated zincate solution at 293 K containing the reaction product of epichlorohydrin and imidazole as brightener. The effect of brightener on the deposition behavior of Zn-Ni alloy was investigated. The transfer current density at which the deposition behavior shifts from the normal type to anomalous was 50 to 100 A·m⁻² in brightener-free solution, while it became 10 to 20 A·m⁻² with an addition of brightener, indicating that the brightener greatly decreased the transfer current density. The transfer current density corresponded to the current density at which the potential of total polarization curve significantly shifted from the more noble region than the equilibrium potential of Zn to less noble region. With an addition of brightener, the decrease in transfer current density is attributed to suppression of hydrogen evolution, and the current efficiency for alloy deposition at high current density region decreased due to suppression of both Zn and Ni deposition. The Ni content of deposited films decreased with brightener, indicating that Ni deposition was more suppressed with brightener. With increasing current density, the crystals of films deposited from the solution containing brightener became smooth and showed the significant brightness. The oxidation reaction of films deposited from the solution containing brightener is suppressed, as a result, the corrosion potential shifted to noble direction.

Keywords: zincate; zinc-nickel alloy; electrodeposition; brightener; anomalous codeposition; polarization curve; current density; transfer current; current efficiency; corrosion potential.

Received on Oct. 9, 2020; Accepted on Oct. 29, 2020

* Corresponding author. E-mail : nakano@zaiko.kyushu-u.ac.jp Address : Kyushu University, 744 Motooka Nishi-ku Fukuoka 819-0395

© 2021 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

アルカリジネート浴からのZn-Ni合金電析挙動に
及ぼすエピクロロヒドリン-イミダゾール反応物の影響裴 聖和^{1)*}・大上 悟²⁾・孫 仁俊³⁾・中野 博昭^{2)*}Effect of Reaction Product of Epichlorohydrin and Imidazole on the Electrodeposition Behavior of Zn-Ni alloy
from Alkaline Zincate Solution

Seonghwa BAE, Satoshi OUE, In-Joon SON and Hiroaki NAKANO

1. 諸言

電気Zn-Ni合金めっきは、耐食性に優れているため、自動車部品、家庭電化製品、建材用部品などにおいて適用されている¹⁻³⁾。特に、耐熱防食性能が要求される自動車エンジン回りの部品に多く使用されている。Zn-Ni合金めっきは、通常、硫酸塩浴、塩化物浴から行われるがシアン化物浴、ジネート浴等のアルカリ性浴からの方が均一電着性に優れている^{4,5)}。しかし、シアンは有毒物質であるので、環境問題の観点からジネート浴の方が望ましい。硫酸塩浴、塩化物浴からのZn-Ni合金電析は、電気化学的に卑なZnが貴なNiより優先析出する変則型共析挙動を示すことが知られている⁶⁻¹⁰⁾。

一方、ジネート浴からのZn-Ni合金の電析挙動は、電析条件に応じて正常型を示す場合と変則型を示す場合が報告¹¹⁻¹⁶⁾されており、硫酸塩浴、塩化物浴からの場合に比べて不明な点が多い。そこで著者らは、Ni²⁺の錯化剤としてトリエタノールアミン、エチレンジアミンを添加したジネート浴からのZn-Ni合金電析挙動について調査し、ジネート浴においても低電流密度域では正常型共析となり、電流密度が増加すると変則型共析となることを報告した¹⁷⁻²⁰⁾。ジネート浴からの電析においては、光沢剤が添加されており、それらが電析挙動に影響を及ぼしている可能性もあるが、電析挙動に及ぼす光沢剤の影響については明らかにされていない。そこで、本研究では、ジネート浴からのZn電析において、光沢効果のあることが報告されているエピクロロヒドリンとイミダゾールの反応物²¹⁾を光沢剤として選定し、Zn-Ni合金電析挙動に及ぼす光沢剤の影響をZn, Ni析出および水素発生の部分分極曲線により考察した。

2. 実験方法

Table 1にジネート浴の電解浴組成および電解条件を示す。電解浴は市販の特級試薬を用い、ZnO 0.15 mol·dm⁻³, NiSO₄·6H₂O 0.016 mol·dm⁻³, N(CH₂CH₂OH)₃ 0.34 mol·dm⁻³, NaOH 2.5 mol·dm⁻³を純水に溶解させて作製した。一部、合金成分を含まない浴からの水素発生挙動を調査したが、その際の浴組成は、上記の浴からZnO 0.15 mol·dm⁻³とNiSO₄·6H₂O 0.016 mol·dm⁻³を抜いたものである。エピクロロヒドリンとイミダゾールの反応物は、既報^{21,22)}に従い作製した。エピクロロヒドリンとイミダゾールの反応物(以下、光沢剤と称す)の構造式をFig.1に示す。電析は、定電流電解法により電流密度10~500 A·m⁻²、通電量5×10⁴ C·m⁻²、浴温293 Kにおいて無攪拌下で行なった。陰極にはCu板(1 cm×2 cm)、陽極にはPt板(1 cm×2 cm)を用いた。得られた電析物は硝酸で溶解し、ICP発光分光分析法によりZn, Niを定量し、電析合金組成、Zn, Ni電析の電流効率を求めた。Zn, Ni, H₂の部分電流密度は、全電流密度にそれぞれの電流効率(%) /100を乗じて算出した。水素発生電流効率は、100からZn, Niの電流効率(%)を差し引いて求めた。分極曲線を測定する際、参照電極としてAg/AgCl電極(飽和KCl, 0.199 V vs. NHE, 298 K)を使用した。電位は標準水素電極基準に換算して表示した。

Table 1. Solution compositions and electrolysis conditions.

ZnO (mol · dm ⁻³)	0.15	Current density (A · m ⁻²)	10~500
NiSO ₄ · 6H ₂ O (mol · dm ⁻³)	0.016	Temperature (K)	293
N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃ (mol · dm ⁻³)	0.34	Amount of charge (C · m ⁻²)	5×10 ⁴
NaOH (mol · dm ⁻³)	2.5	Cathode	Cu (1×2 cm ²)
Reaction product of epichlorohydrin and imidazole (ml · dm ⁻³)	0~5	Anode	Pt (1×2 cm ²)
		Quiescent bath	

2020年10月9日受付 2020年10月29日受理 (Received on Oct. 9, 2020; Accepted on Oct. 29, 2020)

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

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

3) 慶北大学工科大学 (Department of Materials Science and Metallurgy, Kyungpook National University)

* Corresponding author. E-mail : nakano@zaiko.kyushu-u.ac.jp Address : Kyushu University, 744 Motoooka Nishi-ku Fukuoka 819-0395

© 2021 The Iron and Steel Institute of Japan. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.ja).

電析膜の表面形態は走査型電子顕微鏡 (SEM) により、また構造はX線回折装置 (Co-K α , 管電圧40 kV, 管電流36 mA) により調べた。電析膜の結晶子のサイズは、X線の1011反射の半値幅からScherrerの式²³⁾を用いて算出した。電析膜の耐食性を評価するための分極曲線は、酸素を飽和させた313 Kの3 mass% NaCl水溶液中において、電位掃引法により $1.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ の速度で卑な電位から貴な電位に移行させ測定した。

3. 結果および考察

3・1 電析膜の外観に及ぼす光沢剤の影響

Fig.2に光沢剤有り無しの浴において種々の電流密度で得られたZn-Ni合金電析膜の外観を示す。光沢剤が無い場合、何れの電流密度域においても電析膜は灰色で無光沢であったが、光沢剤を $2 \text{ ml} \cdot \text{dm}^{-3}$ 添加すると $20 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ にて若干光沢が生じ、 $50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 以上では光沢のある銀色となり電流密度が高くなるほど光沢が顕著となった。

3・2 Zn-Ni合金の電析挙動に及ぼす光沢剤の影響

Fig.3にZn-Ni合金電析における全分極曲線およびZn, Niの部分分極曲線を示す。なお、純Znが析出すると仮定した場合のZn電析の平衡電位 $E_{\text{Zn}}^{\text{eq}}$ は -1.27 V である。また、Niイオンにはトリエタノールアミンが2配位しており、その錯安定化定数²⁴⁾ $K = 10^{4.74}$ を元に純Niが析出すると

Fig. 1. Structural formula of reaction product of epichlorohydrin and imidazole.

仮定した場合に算出されるNi電析の平衡電位 $E_{\text{Ni}}^{\text{eq}}$ は -0.41 V である。光沢剤が無い場合 (Fig.3 (a)), 全分極曲線は、 -0.85 V 前後で立ち上がり、電流密度が $50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ を超えると、電位が急激に卑な方に移行した。電位が約 -1.3 V より卑になると、再度電流密度の増加が見られた。一方、Znの部分分極曲線では、 -0.9 V 前後よりZnの部分電流密度が検出され、その後、全分極曲線と同様に大きく卑な電位に移行し、Zn電析の平衡電位 -1.27 V より卑になると部分電流密度が急激に増加した。このように、合金電析においてもZn電析が本格的に始まるのは、Znの平衡電位より、卑な領域になってからであることが分かる。なお、Zn-Ni合金電析では、Zn電析の電流密度はその平衡電位より貴な -0.9 V 前後においても若干検出されており、見掛け上Znのunderpotential depositionが生じていることが分かった。次に、Niの部分電流密度は、 -0.9 V 前後で増加し始め、その後Znの平衡電位付近まで約 $6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ と一定となり、Znの平衡電位より卑になるとやや増加した。

光沢剤を $1 \text{ ml} \cdot \text{dm}^{-3}$ となるように添加した浴からの電析では (Fig.3 (b)), 全分極曲線、Zn, Niの部分分極曲線の何れも光沢剤が無い場合に比べ大きく分極した。全分極曲線では、電流密度が $10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ を超えると、電位が急激に卑な方に移行した。この電位が大きく卑な方に移行する電流密度は、光沢剤が無い場合より低くなった。一方、Zn, Niの部分分極曲線は、Znの平衡電位より卑な電位域で立ち上がり、 -1.5 V より卑な電位で部分電流密度が一定に近づいた。 -1.5 V より卑な電位域でのZn, Ni析出は、 Zn^{2+} , Ni^{2+} イオンの拡散限界に近づいていることを示している。ところで、光沢剤が無い場合、Znの平衡電位より貴な -0.9 V 前後においてもZnが析出しており、見掛け上Znのunderpotential depositionが生じていたが、光沢剤を含む溶液においては、そのような現象は見られなかった。Zn-Ni合金電析におけるZnのunderpotential depositionは、電析により安定な金

Fig. 2. Appearance of Zn-Ni alloy films deposited at various current densities from the solutions with and without brightener. (Brightener $2 \text{ ml} \cdot \text{dm}^{-3}$) (online version in color).

属間化合物 $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ が形成され、電析膜のZnの活量係数がかなり小さくなるため生じることが報告されている^{17,19)}。すなわち、Znのunderpotential depositionが生じるためにはNiの共析が必須となるが、本研究の添加剤を含む浴では、Niの析出が大きく抑制されており、Znの平衡電位より貴な電位域ではNiが析出しないためZnのunderpotential depositionが生じなかったと考えられる。

光沢剤を $3\text{ ml}\cdot\text{dm}^{-3}$ となるように添加した浴からの電析 (Fig.3 (c)) では、光沢剤 $1\text{ ml}\cdot\text{dm}^{-3}$ (Fig.3 (b)) の場合とほぼ同様の傾向を示した。詳細に見ると、Zn, Niの部分電流密度は、光沢剤を $3\text{ ml}\cdot\text{dm}^{-3}$ とすると、 $1\text{ ml}\cdot\text{dm}^{-3}$ の場合より低下することが分かった。光沢剤を $5\text{ ml}\cdot\text{dm}^{-3}$ に増加すると (Fig.3 (d)), Zn, Niの部分電流密度は光沢剤 $3\text{ ml}\cdot\text{dm}^{-3}$ の場合より更に低下した。特に -1.4 V より卑な電位域では、Zn, Niの析出は、 Zn^{2+} , Ni^{2+} イオンの拡散限界に到達しており、光沢剤により Zn^{2+} , Ni^{2+} の拡散が抑制されることを示唆している。

Fig.4にZn-Ni合金電析における析出金属全体の電流効率に及ぼす電流密度の影響を示す。光沢剤が無い場合、合金電析の電流効率は、 $10\sim 50\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ の低電流密度域では $15\sim 25\%$ 程度と低かったが、電流密度が $50\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ を超えると急激に増加し、 $100\sim 200\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ で最大となり、更に電流密度が増加すると電流効率は低下した。Fig.3 (a) の分極曲線と対比すると、 $10\sim 50\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ は、Znの平衡電位より貴な電位となっており、このため電流効率は低いと考えられる。電流密度が $50\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ を超えると電位がZnの平衡電位より卑な電位域に移行しており (Fig.3 (a)), このため電流効率が急激に増加したと考えられる。電流密度が $500\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ になると電流効率が低下したのは、Zn, Ni析出が、 Zn^{2+} , Ni^{2+} イオンの拡散限界に近づくためと推察される。一方、光沢

剤を添加すると、その添加量に関わらず、電流効率は電流密度 $10\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ではほぼゼロであったが $10\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ を超えると急激に増加し、 $20\sim 50\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ で最大となり、 $50\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ を超えると大きく低下した。光沢剤を含む浴では、 $10\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ を超えると電位がZnの平衡電位より卑な領域に移行しており (Fig.3 (b-d)), このため電流効率が増加し、 $20\sim 50\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ では無添加の場合よりかなり大きくなったと考えられる。一方、全電流密度が $100\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ を超えるとZn, Ni析出が Zn^{2+} , Ni^{2+} イオンの拡散限界に到達または近づいており (Fig.3 (b-d)), 電流密度が高くなるほど電流効率が低下したと考えられる。 $100\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上の領域では、電流効率は光沢剤を添加した方が低くなっており、総じて光沢剤の添加量が多くなる程低下した。光沢剤の添加量が多くなる程、Zn, Niの析出がより抑制されることを示している。

Fig.5にZn-Ni合金電析膜のNi含有率に及ぼす電流密度の影響を示す。図中の破線は、Niについてその浴組成と合金組成が等しい場合を示す組成参照線 (Composition

Fig. 4. Current efficiency for Zn-Ni alloy deposition from the solutions with and without brightener. [● Brightener-free, ▲ Brightener $1\text{ ml}\cdot\text{dm}^{-3}$, ■ $3\text{ ml}\cdot\text{dm}^{-3}$, ◆ $5\text{ ml}\cdot\text{dm}^{-3}$]

Fig. 3. Polarization curves for Zn-Ni alloy deposition from the solutions with and without brightener. [(a) Brightener-free, (b) Brightener $1\text{ ml}\cdot\text{dm}^{-3}$, (c) $3\text{ ml}\cdot\text{dm}^{-3}$, (d) $5\text{ ml}\cdot\text{dm}^{-3}$]

reference line, 以下CRLと略す)である。合金のNi含有率がこの線の上部に位置していれば、電気化学的に貴なNiが優先析出する正常型共析であり、下部に位置していれば卑なZnが優先析出する変則型共析となることを示す。Fig.5 (a) に示すように、光沢剤が無い場合、Ni含有率は50~100 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ の領域で大きく変化した。50 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 以下ではNi含有率は90 mass%前後と組成参照線より上部にあり、正常型共析となるのに対して、100 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上では組成参照線を下回り変則型共析となった。電析挙動が正常型から変則型へ移行する電流密度は転移電流密度と称される²⁵⁾。この転移電流密度は、Fig.3 (a) に示す全分極曲線の電位が急激に卑な領域に移行する電流密度および電流効率が大きく変化した電流密度 (Fig.4) と対応している。一方、光沢剤を添加すると、その添加量に関わらず、Ni含有率は10~20 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ の領域で大きく変化した。20 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上では組成参照線を下回り変則型共析となった。この転移電流密度は、Fig.3 (b-d) に示す全分極曲線の電位が急激に卑な領域に移行する電流密度および電流効率が大きく変化した電流密度 (Fig.4) と一致しており、光沢剤が無い場合より低くなっている。20 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上で変則型共析となる領域のNi含有率を拡大した図をFig.5 (b) に示す。変則型共析となる領域のNi含有率は、光沢剤を添加すると低下しており、また総じて光沢剤の添加量が多くなるほど低下した。

3・3 電析膜の微細構造に及ぼす光沢剤の影響

Fig.6に光沢剤の濃度を変化させた浴から50, 100, 500 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ で得られた電析膜のSEM観察像を示す。50 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ で得られた電析膜 ((a) - (d)) は、光沢剤の有無に関わらず電析膜は粒状となっており、電析膜の形態に及ぼす光沢剤の影響は特に見られなかった。次に、100 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ で得られた電析膜については、光沢剤を含まない場合 (e) は滑らかな粒状の形態を示したが、光沢剤を1 $\text{ml}\cdot\text{dm}^{-3}$ 添加すると (f) 粒状が少なくなり、平滑となった。しかし、光沢剤を3 ml 添加すると (g)、平滑な面上に粒状の結晶が多数存在し、光沢剤を5 $\text{ml}\cdot\text{dm}^{-3}$ に増加すると (h)、粒状の結晶が減少し平滑な箇所が増加した。一方、500 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ で得られ

た電析膜については、光沢剤を含まない浴から得られた電析膜 (i) は基板に対して直立した板状の結晶から構成されたが、光沢剤を1 $\text{ml}\cdot\text{dm}^{-3}$ 添加すると (j) 板状結晶が消失し平滑となった。光沢剤の添加量を3, 5 $\text{ml}\cdot\text{dm}^{-3}$ と増加すると (k,l), 100 nm程度の微細な粒状結晶が見られたが全体的により平滑となった。

Fig.7に500 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ で得られた電析膜のX線回折図形を示す。光沢剤の有無に関わらずZn中にNiが固溶している η 相と基板のFeに由来するピークのみが検出された。光沢剤が無い浴から得られた電析膜 (a) の η 相は、主に $\{10\bar{1}1\}$, $\{0001\}$ 面に配向しているのに対して、光沢剤を1 $\text{ml}\cdot\text{dm}^{-3}$ 添加すると (b), $\{10\bar{1}1\}$, $\{0001\}$ 面への配向が減少した。光沢剤の添加量を3, 5 ml と増加すると (c,d), $\{10\bar{1}1\}$, $\{0001\}$ 面への配向が更に減少し、無配向の状態に近づいた。通常の金属電析では、分極が大きくなると電析膜の結晶配向性が無配向分散型となり、皮膜の形態は素地および電場に関係ない微細結晶が分散した平滑面となることが知られている²⁶⁾。本研究においても、光沢剤の添加により分極が大きくなると電析膜は無配向分散型に近づいた。なお、硫酸塩浴からのZn-Niの合金電析においては、Ni含有率4.8 mass%の皮膜には γ 相 (NiZn_3 , $\text{Ni}_3\text{Zn}_{21}$ の金属間化合物) が存在することが報告されているが²⁷⁾、本研究のジネート浴からの電析では、 γ 相は検出されなかった。

Fig.8に500 $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ で得られた電析膜の結晶子径を示す。電析膜の結晶子径は、光沢剤の添加量が多くなる程小さくなった。一般に電析の過電圧が大きくなると、電析膜の核形成速度がその成長速度より相対的に速くなるため電析膜の結晶子径は小さくなる²⁸⁻³¹⁾。本研究において、光沢剤の濃度が高くなるほど電析膜の結晶子径が小さくなったのは、濃度が高くなるほど過電圧が増加したためと考えられる。

3・4 電析膜の耐食性に及ぼすに及ぼす光沢剤の影響

Fig.9に3 mass% NaCl水溶液中における電析膜の分極曲線を示す。光沢剤を添加して得られた電析膜は、酸化反応が抑制されており、その結果、腐食電位が貴な方に移行した。腐食電位の貴側への移行の程度は、光沢剤の添加量が

Fig. 5. Ni content in Zn-Ni alloys deposited at various current densities from the solutions with and without brightener. (b) shows the magnified view of the area of 0-10 mass% of Ni content. [● Brightener-free, ▲ Brightener 1 $\text{ml}\cdot\text{dm}^{-3}$, ■ 3 $\text{ml}\cdot\text{dm}^{-3}$, ● 5 $\text{ml}\cdot\text{dm}^{-3}$]

多くなるほど大きくなった。一方、腐食反応のカソード反応である溶存酸素の還元反応は、光沢剤の有無でほとんど変化しておらず、その結果、腐食電流密度に及ぼす光沢剤添加の影響はほとんど認められなかった。光沢剤を添加すると電析膜の溶解反応が抑制される要因については現状不明であるが、電析膜の微細構造の変化、光沢剤の電析膜への共析等が影響を及ぼしていると推察される。

4. 考察

ジンケート浴からのZn-Ni合金電析挙動に及ぼすエピクロルヒドンとイミダゾールの反応物の影響について以下考察する。硫酸塩浴からのZn-Niの合金電析においても、本研究の場合と同様に電流効率の高い実用的な合金が得られる電流密度領域では、電気化学的に貴なNiより卑

Fig. 6. SEM micrographs of the surface of Zn-Ni alloys deposited at various current densities from the solutions containing brightener at different concentrations.

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Zn-Ni alloy films deposited at $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ from the solutions with and without brightener. [(a) Brightener-free, (b) Brightener $1 \text{ ml} \cdot \text{dm}^{-3}$, (c) $3 \text{ ml} \cdot \text{dm}^{-3}$, (d) $5 \text{ ml} \cdot \text{dm}^{-3}$]

なZnが優先析出する変則型共析が生じることが報告されている⁶⁻¹⁰⁾。硫酸塩水溶液において変則性が生じる原因としては、1) 水とイオンからのNi電析が水酸基を含有した吸着中間体 NiOH_{ad} を経由した多段階還元機構により進行し、 NiOH_{ad} が吸着できるサイトが制限されている、2) 電解中の水素発生に伴う陰極近傍のpH上昇により生成、吸着した $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が NiOH_{ad} の吸着サイトを封鎖しNi電析の抑制剤として作用する水酸化物抑制機構⁶⁻¹⁰⁾が提唱されている。アルカリジネート浴からのZn電析は、界面インピーダンス測定に基づき、下記の式(1)～(3)の多段階反応により進行することが報告されている³²⁻³⁴⁾。

電流密度が高い時、上記の式(1)～(3)の多段階反応によりZn電析が生じ、陰極界面に形成される $\text{Zn}(\text{OH})_2$ がNi電析を抑制し、変則型共析となると考えられる。

Zn-鉄族金属(Ni, Fe, Co)合金電析において、電析挙動が正常型から変則型へ移行する転移電流密度は、純Zn電

Fig. 8. Crystallite size of Zn-Ni alloy films deposited at $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ from the solutions containing various amounts of brightener.

Fig. 9. Polarization curves in 3 mass% NaCl solution for deposits obtained at $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ from the solutions with and without brightener. [(a) Brightener-free, (b) Brightener $1 \text{ ml} \cdot \text{dm}^{-3}$, (c) $3 \text{ ml} \cdot \text{dm}^{-3}$, (d) $5 \text{ ml} \cdot \text{dm}^{-3}$] (online version in color).

析においてZn電析が開始する臨界電流密度と同一の意味を持つものであることが報告されている³⁵⁾。本研究のZn-Ni合金電析における転移電流密度は、光沢剤が無い場合は $50 \sim 100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ であるのに対して、光沢剤を添加した場合は $10 \sim 20 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ となり、光沢剤の添加により大きく低下した。(Fig.5 (a)) 先に述べたように転移電流密度は、全分極曲線の電位がZnの平衡電位より貴な領域から卑な領域に急激に移行する電流密度と対応しており、純Zn電析における臨界電流密度と類似している。ここで、純Zn電析における臨界電流密度は、水素発生が抑制されるほど低くなることが報告されている³⁶⁻³⁸⁾。そこで、Zn-Ni合金電析における水素発生の部分分極曲線をFig.10に示す。比較のため、 Zn^{2+} , Ni^{2+} イオンを含まない浴からの水素発生の部分分極曲線を示す。Zn-Ni合金電析浴からの水素発生は、Znの平衡電位より貴な領域では、光沢剤の有無に関わらず電位が卑な方向に移行するにも関わらず一旦減少し、Znの平衡電位より卑な領域になると増加した。 Zn^{2+} , Ni^{2+} イオンを含まない浴からの水素発生は、電位が卑になるほど増加しており、Znの平衡電位近傍での低下は見られなかった。 H^+ の還元反応は吸着中間体 H_{ad} を経由した多段階還元機構により進行し、 H_{ad} が吸着できるサイトが制限されているため、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が形成されると水素発生が抑制されることが報告されている^{35,36)}。このため、Zn-Ni合金電析における水素発生は、Znの平衡電位近傍で電位が卑な方向に移行するにも関わらず一旦減少したと考えられる。ここで、水素発生に及ぼす光沢剤の影響に着目すると、Znの平衡電位より貴な領域では水素発生は、光沢剤により抑制されていることが分かる。これは、 H_{ad} が吸着できるサイトが制限されているため $\text{Zn}(\text{OH})_2$ と同様に光沢剤が水素発生を抑制すると考えられる。以上のことから、Zn-Ni合金電析において光沢剤を添加すると水素発生が抑制されるため、転移電流密度は低下したと考えられる。

一方、Zn-Ni合金電析における合金組成、電流効率に及ぼす光沢剤の影響については、光沢剤は、Zn, Ni電析の両方を抑制しており (Fig.3), このため高電流密度域で電流効

Fig. 10. Partial polarization curves for H_2 evolution during Zn-Ni alloy deposition from the solutions with and without brightener. [● Brightener-free, ▲ Brightener $1 \text{ ml} \cdot \text{dm}^{-3}$, ■ $3 \text{ ml} \cdot \text{dm}^{-3}$, ▴ $5 \text{ ml} \cdot \text{dm}^{-3}$, ○ (Zn^{2+} , Ni^{2+} , brightener)-free]

率が低下したと考えられる。(Fig.4) 光沢剤によるZn, Ni電析の抑制効果の相違に着目すると, 変則型共析となる領域のNi含有率は, 光沢剤を添加すると低下している (Fig.5 (b)) ことからNiの方がより強く抑制されることが分かる。Ni電析において中間体 NiOH_{ad} が吸着できるサイトが制限されていると仮定すれば, 光沢剤を添加した場合, その吸着により限定された NiOH_{ad} の吸着サイトが封鎖され, Ni電析の方がより強く抑制されると推察される。このため, 電析膜のNi含有率は, 光沢剤を添加すると低下したと考えられる。

Zn-Ni合金電析膜の外観, 結晶形態に及ぼす光沢剤の影響については, 光沢剤を含む浴から得られた電析膜の結晶は, 電流密度が高くなるほど平滑となり (Fig.6), 光沢が顕著となった (Fig.2)。即ち, 電析膜の微細構造に及ぼす光沢剤の影響は, 電流密度が高いほど大きいと言える。本研究で用いた光沢剤は, 第四級アンモニウムカチオンが結合したポリマーであるため (Fig.1), 電流密度が高くなる程, 即ち陰極電位が卑になる程, 陰極への静電的な吸着力が大きくなるためその効果が大きくなると考えられる。

5. 結言

ジンケート浴からのZn-Ni合金電析挙動に及ぼす光沢剤の影響をZn, Ni析出および水素発生の部分分極曲線により調査した。光沢剤としては, エピクロールヒドリンとイミダゾールの反応物を用いた。電析挙動が正常型から変則型へ移行する転移電流密度は, 光沢剤が無い場合は $50 \sim 100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ であるのに対して, 光沢剤を添加した場合は $10 \sim 20 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ となり, 光沢剤の添加により大きく低下した。転移電流密度は, 全分極曲線の電位がZnの平衡電位より貴な領域から卑な領域に急激に移行する電流密度と一致した。光沢剤を添加すると水素発生が抑制されるため転移電流密度は低下したと考えられる。光沢剤を添加するZn, Ni電析共に抑制されるため高電流密度域で合金電析の電流効率が低下した。また, 電析膜のNi含有率は, 光沢剤を添加すると低下していることからNi電析の方がより強く抑制されることが分かった。光沢剤を含む浴から得られた電析膜の結晶は, 電流密度が高くなるほど平滑となり, 光沢が顕著となった。光沢剤を添加すると電析膜の酸化反応が抑制されており, その結果, 腐食電位が貴に移行した。

文 献

- 1) L.Fellou, R.Frattesi, E.Quadrini and G.Roventi: *J. Appl. Electrochem.*, **17**(1987), 574.
- 2) M.F.Mathias and T.W.Chapman: *J. Electrochem. Soc.*, **134**(1987), 1408.
- 3) S.Swathirajan: *J. Electroanal. Chem.*, **221**(1987), 211.
- 4) T.Fujigaya: *Electroplating, Chemical Plating & Engineering Guide*, Nippon Tokin Zairyo Kyodo Kumiai, Tokyo, (2004), 143 (in Japanese).
- 5) M.Kawasaki and H.Enomoto: Mekki Kyohon (Textbook for plating), Nikkan Kogyo Shimbun, Tokyo, (1988), 108 (in Japanese).
- 6) A.Brenner: *Electrodeposition of Alloys*, Vols.1,2, Academic Press, New York, (1963), 221.
- 7) H.Fukushima, T.Akiyama, J.Lee, M.Yamaguchi and K.Higashi: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **33**(1982), 574 (in Japanese).
- 8) H.Fukushima, T.Akiyama, M.Yano, T.Ishikawa and R.Kammel: *ISIJ Int.*, **33**(1993), 1009.
- 9) H.Nakano, S.Kobayashi, T.Akiyama, T.Tsuru and H.Fukushima: *Tetsu-to-Hagané*, **89**(2003), 64 (in Japanese).
- 10) H.Nakano, M.Matsuno, S.Oue, M.Yano, S.Kobayashi and H.Fukushima: *J. Jpn. Inst. Met.*, **69**(2005), 548 (in Japanese).
- 11) M.G.Hosseini, H.Ashassi-Sorkhabi and H.A.Y.Ghiasvand: *Surf. Coat. Technol.*, **202**(2008), 2897.
- 12) L.S.Tsybulskaya, T.V.Gaevskaya, O.G.Purovskaya and T.V.Byk: *Surf. Coat. Technol.*, **203**(2008), 234.
- 13) G.Y.Li, J.S.Lian and Z.H.Jiang: *Surf. Coat. Technol.*, **191**(2005), 59.
- 14) N.R.Short, S.Zhou and J.K.Dennis: *Surf. Coat. Technol.*, **79**(1996), 218.
- 15) C.Muller, M.Sarret and M.Benballa: *J. Electroanal. Chem.*, **519**(2002), 85.
- 16) H.Y.Lee and S.G.Kim: *Surf. Coat. Technol.*, **135**(2000), 69.
- 17) H.Nakano, S.Arakawa, Y.Takada, S.Oue and S.Kobayashi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **76**(2012), 443 (in Japanese).
- 18) H.Nakano, S.Arakawa, S.Oue and S.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **99**(2013), 425 (in Japanese).
- 19) H.Nakano, S.Arakawa, Y.Takada, S.Oue and S.Kobayashi: *Mater. Trans.*, **53**(2012), 1946.
- 20) H.Nakano, S.Arakawa, S.Oue and S.Kobayashi: *ISIJ Int.*, **53**(2013), 1864.
- 21) H.Nezu, S.Fujii, N.Kaneko and N.Ofuchi: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **32**(1982), 17 (in Japanese).
- 22) S.Konishi, S.Eguchi, N.Ozeki and M.Uesugi: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **20**(1969), 263 (in Japanese).
- 23) T.Watanabe: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **40**(1989), 280 (in Japanese).
- 24) D.D.Perrin: *Stability Constants of Metal-ion Complexes*, Part B, Organic Compounds, Pergamon Press, Oxford, (1979), 466.
- 25) T.Akiyama, H.Fukushima and K.Higashi: *Tetsu-to-Hagané*, **72**(1986), 918 (in Japanese).
- 26) R.Winand: *J. Appl. Electrochem.*, **21**(1991), 377.
- 27) A.Shibuya, T.Kurimoto, K.Korekawa and K.Noji: *Tetsu-to-Hagané*, **66**(1980), 771 (in Japanese).
- 28) S.Haruyama: *Hakumaku Zairyo no Kiso to Ohyo* (Foundation and application of thin film materials), The Japan Institute of Metals, Sendai, (1987), 37 (in Japanese).
- 29) H.Nakano, S.Oue, T.Miki, S.Kobayashi and H.Fukushima: *ISIJ Int.*, **46**(2006), 106.
- 30) H.Nakano, S.Oue, Y.Hamaguchi, S.Kobayashi, H.Fukushima: *ISIJ Int.*, **49**(2009), 1769.
- 31) H.Nakano: *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*, **19**(2009), 835.
- 32) T.Yamashita and S.Toshima: *Nippon Kagaku Kaishi*, **1980**(1980), 1824 (in Japanese).
- 33) K.Aotani: *Gokin Mekki VI* (Alloy plating VI), Nippon Plating Kyokai, Tokyo, (2005), 133 (in Japanese).
- 34) T.Yoshida: *New Engineering Review of Coating*, Sangyo Gizyutsu Service Center, Tokyo, (1987), 318 (in Japanese).
- 35) H.Fukushima and H.Nakano: *J. Surf. Sci. Soc. Jpn.*, **22**(2001), 107 (in Japanese).
- 36) H.Nakano, T.Ohgai, H.Fukushima, T.Akiyama and R.Kammel: *Metall.*, **55**(2001), 676.
- 37) H.Fukushima, T.Akiyama and T.Ohgai: *J. MMIJ*, **110**(1994), 967 (in Japanese).
- 38) H.Fukushima, T.Akiyama and K.Kiyotani: *J. MMIJ*, **109**(1993), 861 (in Japanese).