

令和 6 年 4 月 17 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01672

研究課題名(和文)次世代型高耐食性鋼板の開発を目的とした組成変調型Zn系複合電析膜の創製

研究課題名(英文)Creation of composition-modulated Zn-based composite films electrodeposited on steel sheets for next generation high corrosion resistance

研究代表者

中野 博昭(Nakano, Hiroaki)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：70325504

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：ZrO₂+を含む非懸濁液から各種電解法によりZn系複合電析膜を作製し、その微細構造および耐食性を調査した。定電流電解では、Zr化合物を含む電析物が粗大化しており、その析出は不均一であったが、高電流と低電流を繰り返すダブルパルス電解では、Zr化合物を含む細かな粉状結晶が析出した。Zr化合物は、電析膜の表層に濃化したが、ダブルパルス電解では、電析膜の内部にも共析した。3 mass% NaCl水溶液中における腐食電流密度はダブルパルス電解により作製した皮膜が最も小さかった。ダブルパルス電解では、Zr化合物の表面被覆率が高くなり、溶存酸素の還元反応が低下するため、腐食電流密度が低下した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、難溶性の固形分散粒子を含まない非懸濁液から定電流電解、パルス電解、ダブルパルス電解法において電析条件を変化させることにより、電析Zn膜中の活性金属水酸化物の分布状態を制御するものであり、従来の複合電析とは全く異なり新規性が高い。表層に活性金属水酸化物を濃縮させれば表面硬度を上昇させ、耐食性のみならず耐摩耗性、摺動性、潤滑性、加工性、耐傷付性、抗菌性など新たな膜特性の発現も期待できる。塩害環境下においても高価な高耐食性材料の代替材として安価な鋼板を使用することが可能となる点、また電解法により低コストで製造できる点で産業界へのインパクトが大きい。

研究成果の概要(英文)：Zn-Zr composite deposited films were produced by each electrolysis method from an insoluble particle-free solution containing ZrO₂+ ions, and the micro structure and corrosion resistance were investigated. In constant electrolysis, the deposits containing Zr compounds became coarse and un-uniform, while in double pulse electrolysis which the electrolysis was repeated at high and low current densities, the fine-particle deposits containing Zr compounds were observed. Although Zr compounds were usually concentrated at the upper regions of the films, regardless of the electrolysis method, they have co-deposited with Zn even in the inner regions under double-pulse electrolysis. The corrosion current density in 3 mass% NaCl solution is the smallest for the films produced by double-pulse electrolysis. This can be attributed to the suppression of the reduction reaction of dissolved oxygen due to increase in surface coverage of Zr compound.

研究分野：材料電気化学

キーワード：亜鉛 ジルコニウム 電析膜 複合膜 耐食性 パルス電解 電解 腐食電流

1. 研究開始当初の背景

(1) 酸化物や有機物の微粒子を金属と共析させる複合電析は、素材に耐食性、耐摩耗性および潤滑性などの機能を付与することができるため、これまで多数の研究が行われている。従来の複合電析では、難溶性の固形微粒子を含む懸濁溶液から粒子を電析膜に共析させる。しかし、微粒子は電解液中で凝集し易いため、電析膜に微細な状態で共析させることは困難であり、また、凝集した粒子は液中で沈降するため配管等の目詰まりを起こすなど電解作業上の問題点も多い。

(2) 著者らは、 Zn^{2+} イオンよりも低 pH で加水分解する ZrO^{2+} イオンを Zn 電解液中に添加して、定電流電解法により ZrO^{2+} イオンの加水分解反応生成物を Zn と共析させることを試みたが、Zr 水酸化物あるいは酸化物が表面に均一に分散した Zn 膜は得られなかった。この要因としては、定電流電解法では、 ZrO^{2+} イオンの加水分解反応($ZrO^{2+} + 3H_2O \rightarrow Zr(OH)_4 + 2H^+$ または $ZrO^{2+} + H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H^+$)が Zn 電析膜の表面の一部でしか進行していないことが考えられる。 ZrO^{2+} イオンの加水分解反応は、 H_2 発生反応サイトで生じると仮定すれば、 H_2 発生反応を均一にすることで ZrO^{2+} イオンの加水分解反応を均一にできると考えられる。

2. 研究の目的

電流オン/オフを繰り返すパルス電解では、電流オフの際に H_2 発生反応を一旦遮断し、同一箇所での水素の連続発生を抑制することが期待される。また、高電流密度/低電流密度のダブルパルス電解においても低電流密度での電解時に H_2 発生速度が低下するため、同一箇所での H_2 発生反応が弱まる可能性がある。また、定電流電解において得られた電析膜について、Zn に Zr 水酸化物または酸化物を共析させると溶存酸素の還元反応が抑制されることが報告されており、Zn-Zr 系複合電析膜の耐食性は Zr 化合物の共析状態により異なることが予想される。本研究の目的は、 ZrO^{2+} イオンを含む非懸濁溶液からパルス電解法、ダブルパルス電解法により Zn 系複合電析膜を作製し、その微細構造および耐食性を明らかにすることである。

3. 研究の方法

(1) 電解浴は市販の特級試薬を用い、常温にて $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ $0.52 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ を純水に溶解させて作製した。添加剤として分子量 6000 のポリエチレングリコール (PEG) を $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 添加し、pH は少量の硫酸または水酸化ナトリウム水溶液により 2 に調整した。パルス電解における電流オン時の電流密度は $5000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、ダブルパルス電解における高電流密度は $5000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、低電流密度は $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、また、比較のため行った定電流電解の電流密度は $5000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ とした。パルス電解、ダブルパルス電解は共にパルス周期 100 ms、デューティ比 50% とした。電析膜の Zr 含有率(mass%)は、電析膜の Zr および Zn 濃度より $[Zr/(Zn+Zr)] \times 100$ により算出した。各電析は、通電量 $10^5 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ 、浴温 313 K において無攪拌で行なった。陰極には Cu 板(2 cm×1 cm)、陽極には Pt 板(2 cm×1 cm) を用いた。

(2) 電析膜表面の形態と元素分布を低加速電圧 SEM(Zeiss ULTRA55, 加速電圧 2~10 kV)の二次電子像と EDX により解析した。また、電析膜に Zr 化合物が共析すると H_2 発生反応が促進されるかどうかを調べるため、 ZrO^{2+} イオン有り無しの溶液から $5000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ での定電流電解により電析膜を作製した。その供試材を用いて、313 K、pH2 の H_2SO_4 水溶液中において、電位掃引法により $2.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ の速度で浸漬電位から卑な電位に移行させ分極曲線を測定した。更に、Zr 化合物の共析挙動を調査するため、 $5000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の定電流電解により Zn-Zr 複合電析 (通電量 $10^5 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$, Zn 膜厚 $3.0 \mu\text{m}$ 狙い, Zr 含有率 5.3 mass%) を先ず行ない、引き続き ZrO^{2+} イオンを含まない溶液から $5000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の定電流電解により純 Zn 電析 (通電量 $7.5 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$, Zn 膜厚 $2.0 \mu\text{m}$ 狙い) を行った試料を作製し、その断面について EDX を用いて線分析を行った。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 $2.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ の速度で卑な電位から貴な電位に移行させ測定した。

4. 研究成果

(1) 図 1 にダブルパルス電解($5000/500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$)により得られた複合電析膜表面の SEM 像および EDX による点分析結果を示す。複合電析膜の表面(図 1(a))には、SEM 像では白く見える粉状結晶と傾斜した板状結晶が見られた。粉状結晶の箇所からは、Zn, Zr, O が検出されており(図 1(b))、Zr 化合物を含む Zn 電析物と考えられる。一方、板状結晶の箇所からは主に Zn が検出されており(図 1(c))、六方稠密晶の Zn が析出していると考えられる。

(2) 図 2 に $5000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の定電流電解により得られた複合電析膜断面の反射電子像および EDX による分析結果を示す。図 2(a) に示す電析膜断面の反射電子像の①, ②, ③の箇所において組成の相違が見られた。①は粒状物の断面に相当する箇所である。粒状物①の箇所からは Zn, Zr, O が検出されており, 粒状物は Zn と Zr 化合物から構成されていると考えられる。②の箇所では, Zr, O が濃化しており, Zr 化合物が存在していると考えられる。電析初期の③の箇所からは, 主に Zn が検出された。以上の様に, 定電流電解による複合電析では, Zr 化合物は電析膜の下部よりも中部, 上部で濃度が高くなる傾向が見られた。

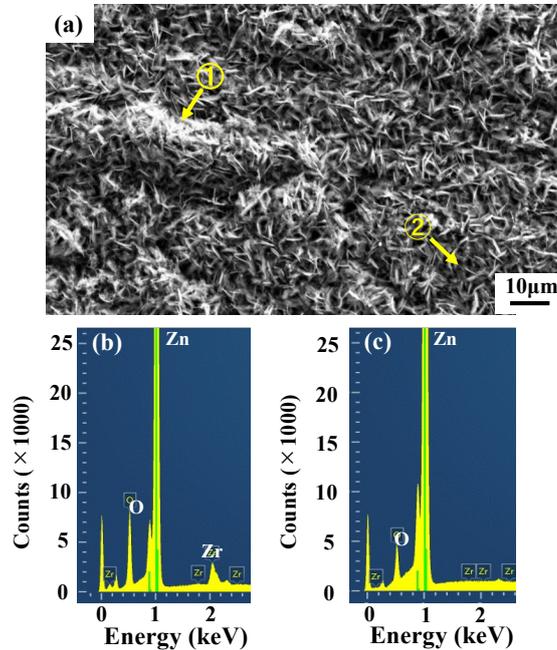


図 1 ダブルパルス電解($5000/500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$)により得られた Zn-Zr 複合電析膜表面の SEM 像および EDX による点分析結果
[(a) SEM, (b) EDX of ①, (c) EDX of ②]

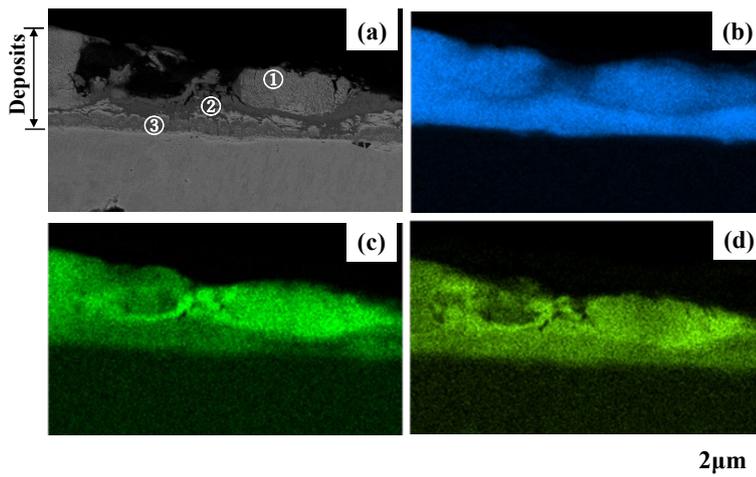


図 2 $5000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の定電流電解により得られた Zn-Zr 複合電析膜断面の反射電子像および EDX による分析結果
[(a) BEI image, (b) Zn-K_α image, (c) Zr-L_α image, (d) O-K_α image]

(3) 図 3 にダブルパルス電解($5000/500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$)により得られた複合電析膜断面の反射電子像および EDX による分析結果を示す。図 3(a) に示す電析膜断面の反射電子像の①, ②の箇所では結晶形態に大きな相違が見られた。電析前半の①の箇所では比較的緻密な結晶となるのに対して電析

後半の②の箇所では粗な柱状結晶となった。電析膜の表層部と中央部において Zr, O が多く検出された。つまり、表層部および結晶の形態が変化する中央部に Zr 化合物が濃化していると考えられる。

(4) 図 4 に 3 mass% NaCl 水溶液中におけるダブルパルス電解(5000/500 A · m⁻²)により得られた複合電析膜および純 Zn 電析膜の分極曲線を示す。複合電析膜の腐食電位は純 Zn 電析膜のそれに比べ卑に移行したが、腐食電流密度は大きく低下した。複合電析膜の方が純 Zn 電析膜に比べ、腐食反応のカソード反応である溶存酸素の還元反応が減少しており、その結果、腐食電流密度が低下した。

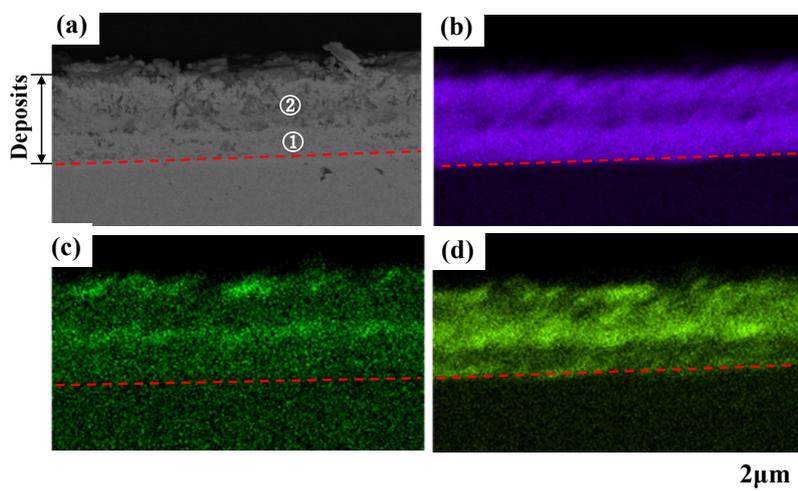


図 3 ダブルパルス電解(5000/500 A · m⁻²)により得られた複合電析膜断面の反射電子像および EDX による分析結果
 [(a) BEI image, (b) Zn-K_α image, (c) Zr-L_α image, (d) O-K_α image]

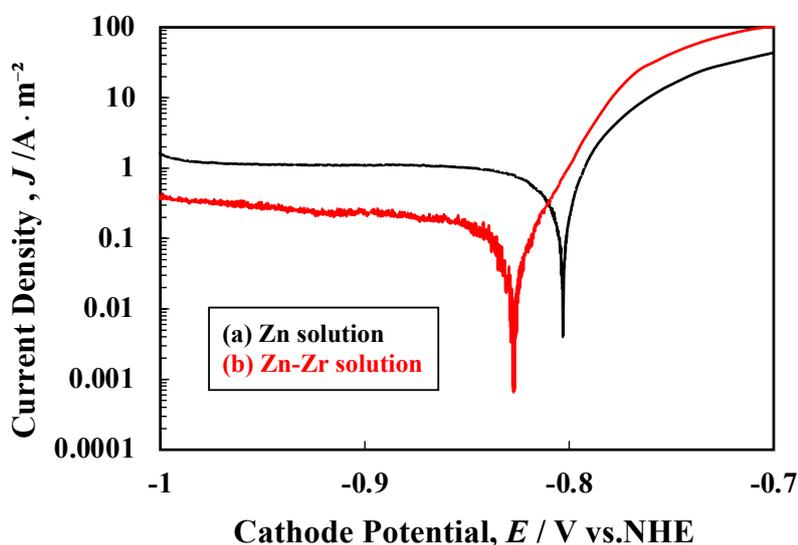


図 4 3 mass% NaCl 水溶液中におけるダブルパルス電解(5000/500 A · m⁻²)により得られた複合電析膜および純 Zn 電析膜の分極曲線
 [(a) Zn solution, (b) Zn-Zr solution]

(5) Zr 化合物の複合形態の違いは、局所 pH の上昇要因である電析膜上での H₂ の発生挙動の違いによるものと予想される。定電流電解により得られた複合電析膜には、Zr 化合物を含む粗大化した電析物が部分的に見られた。すなわち、ZrO₂ の加水分解反応と H₂ 発生がある特定の同一箇所連続して生じていたと予想された。ここで、Zr 化合物が H₂ 発生反応を促進するかどうかを確認するため、Zr 化合物有り無しの Zn 電析膜上での H₂ 発生反応を pH2 の硫酸酸性液にて調査

した。電析膜は、 ZrO^{2+} イオン有り無しの溶液から $5000 A \cdot m^{-2}$ での定電流電解により作製した。その結果を図5に示す。測定した全ての陰極電位においてZr化合物を含む電析膜の方が H_2 発生反応速度が速いことが判明した。従って、Zn膜上に析出したZr化合物が H_2 発生の触媒として作用し、その後の H_2 発生とZr化合物の析出位置を固定化していると考えられる。

(6) 定電流電解, パルス電解, ダブルパルス電解の何れにおいても, ZrO^{2+} の加水分解反応により形成されるZrの水酸化物または酸化物は, 皮膜の中部, 上部において濃度が高くなった。本研究における複合電析では, Znの析出は, ZrO^{2+} の加水分解反応により表層に形成されるZr化合物層とその直下の電析膜との界面で生じ, Zn析出に伴い, Zr化合物は電析膜の上部に押し上げられていると推察される。それを証明するために, $5000 A \cdot m^{-2}$ での定電流電解により複合電析 (Zn膜厚 $3 \mu m$ 狙い, Zr含有率 $5.3 \text{ mass}\%$) を行い, 引き続き, ZrO^{2+} イオンを含まない溶液から $5000 A \cdot m^{-2}$ での定電流電解により純Zn電析 (Zn膜厚 $2 \mu m$ 狙い) を行なった。その試料断面のEDXプロファイルを図6に示す。複合電析膜の表面に純Zn電析を行なったにも関わらず, 電析膜の表層にZr化合物が濃化しており, 上記の仮説, すなわちZn析出は金属Zn上で起こり (Zr化合物上では進行せず), 加水分解反応により形成されるZr化合物は電析膜の上部に押し上げられるという推察は妥当と考えられる。

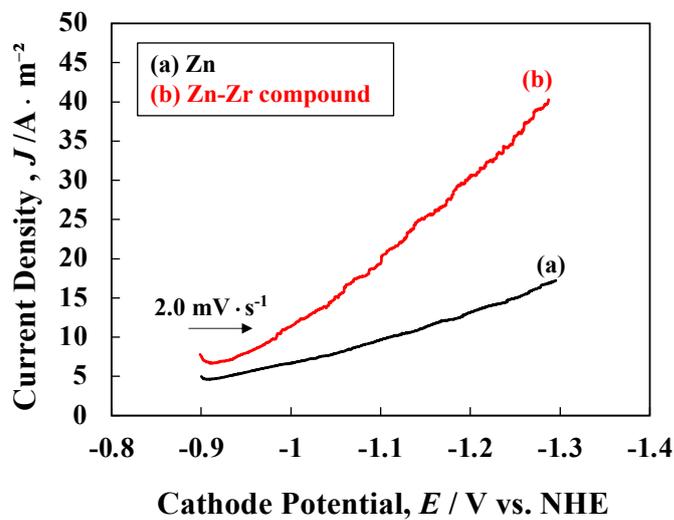


図5 pH2の硫酸酸性水溶液におけるZr化合物有り無しのZn電析膜上での H_2 発生反応 [(a) Zn, (b) Zn-Zr compound]

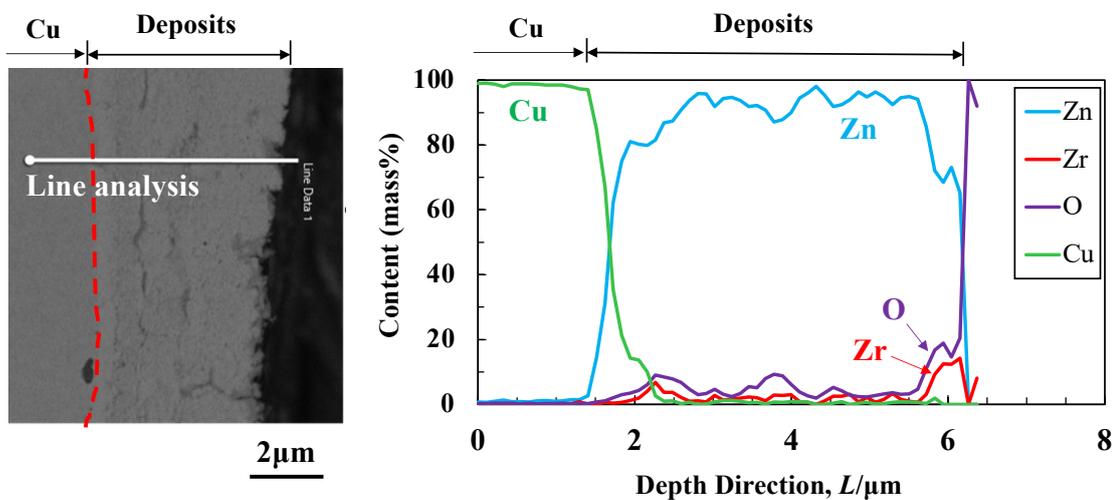


図6 Zn-Zr複合電析 (Zn膜厚 $3 \mu m$ 狙い, Zr含有率 $5.3 \text{ mass}\%$) を行い, 引き続き, ZrO^{2+} イオンを含まない溶液から純Zn電析 (Zn膜厚 $2 \mu m$ 狙い) を行ない作製した試料の断面のEDXプロファイル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 豊國想太, 大上悟, 谷ノ内勇樹, 中野博昭	4. 巻 109
2. 論文標題 Zrイオンを含む非懸濁溶液からパルス電解法により作製したZn系複合電析膜の微細構造と耐食性	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 鉄と鋼	6. 最初と最後の頁 684-694
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/tetsutohagane.TETSU-2023-013	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sota Toyokuni, Satoshi Oue, Yu-ki Taninouchi, Hiroaki Nakano	4. 巻 63
2. 論文標題 Micro Structure and Corrosion Resistance of Zn Composites Films Produced by Pulse Electrolysis from a Insoluble Particle-free Solution Containing Zr Ions	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ISIJ int.	6. 最初と最後の頁 1908-1918
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2023-270	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 豊國想太, 大上悟, 谷ノ内勇樹, 中野博昭
2. 発表標題 Zrイオンを含む非懸濁溶液からパルス電解法により作製したZn系複合電析膜の微細構造
3. 学会等名 日本鉄鋼協会秋季講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 豊國想太, 大上悟, 谷ノ内勇樹, 中野博昭
2. 発表標題 Zn-Zr酸化物複合電析膜の微細構造に及ぼすパルス電解の影響
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会九州支部合同学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 豊國想太, 大上悟, 谷ノ内勇樹, 中野博昭
2. 発表標題 分散粒子を含まない非懸濁液からのZn-Zr酸化物複合電析膜の微細構造に及ぼすパルス電解の影響
3. 学会等名 表面技術協会第144回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 豊國想太, 大上悟, 谷ノ内勇樹, 中野博昭
2. 発表標題 Zn-Zr酸化物複合電析膜のZr酸化物の分布に及ぼすパルス電解の影響
3. 学会等名 西日本腐食防食研究会・表面技術協会・腐食防食学会九州支部第198回例会合同講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	大上 悟 (Oue Satoshi) (90264085)	九州大学・工学研究院・助教 (17102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------