

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月 25日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560725

研究課題名（和文） 自己修復作用を持つ高耐食性亜鉛-ナノ微粒子複合電析

研究課題名（英文） Electrodeposition of Zn-nano particle composites alloy with self-repairing function.

研究代表者

大上 悟（SATOSHI OUE）

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：90264085

研究成果の概要（和文）：

亜鉛マトリックス中に自己修復機能を持つ可能性のある高原子価金属酸化物を分散添加した亜鉛複合めっきの作製をおこなった。分散添加する方法として研究者が採用した方法は陰極近傍にて水素発生による pH 上昇を利用して金属酸化物を「その場生成」する方法である。

研究成果の概要（英文）：

Authors obtained Electrodeposits of Zn metal and some high-valent metal oxides composite that consist of element with anti-corrosion function using method of “in-situ” producing composite on cathode.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：亜鉛、複合電析、セリウム

## 1. 研究開始当初の背景

EUによるRoHS指令で指定された物質はEU圏内で販売される機器において上限含有量を超えてはならないとされた。鋼板の防錆処理として広く利用されているZnめっき鋼板においては塗料密着性ならびに耐食性向上のために使用されていた6価クロムも規制対象に含まれた。世界各国で6価クロムに代わる耐食性付与法が研究されていた。

## 2. 研究の目的

6価クロム化成処理法による耐食性皮膜の高い耐食機構の特長は3価クロムによる酸化皮膜層の耐食性の他に、その皮膜中に残存する6価クロムイオンが、皮膜の損傷部に流動し3価クロム酸化物に還元される「自己修復機能」を有する点である。

研究者はクロム以外にも安定な複数の原

子価をもつ金属においても同様の機能が期待されるのではないかと考えた。また亜鉛電析における陰極近傍での pH 上昇を利用した複合めっき皮膜の形成法の研究をしていたため、その手法を用いて自己修復機能をもつ亜鉛複合めっきの開発を目的とした。

### 3. 研究の方法

複数の原子価をもつ金属元素としてセリウムを選択した。セリウムは+4, +3の原子価を持ち、Al等の化成処理膜として使用されている。

セリウムの亜鉛複合電析が可能であるかを確認するために、それぞれのイオン 0.08mol/L を ZnSO<sub>4</sub> 0.52mol/L 溶液に溶解した。浴温 40℃、電流密度を 20~1000A/m<sup>2</sup> まで変化させ、定電流定電流電解した。電解中の陰極電位を Ag/AgCl 参照電極基準で測定した。電解後の電析物の表面性状を目視・FE-SEMにより、また亜鉛、セリウムの定量を ICPにより行った。また必要に応じて第4級アンモニウム塩の一種である塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムを添加した。

得られた電析物の内、セリウムが混入していることが確認できたものについては、ウルトラマイクローム法により断面出しを行い、それをFE-SEMにて観察した。

### 4. 研究成果

図1に3価のセリウムイオンを添加した硫酸亜鉛浴から得られた分極曲線を示す。

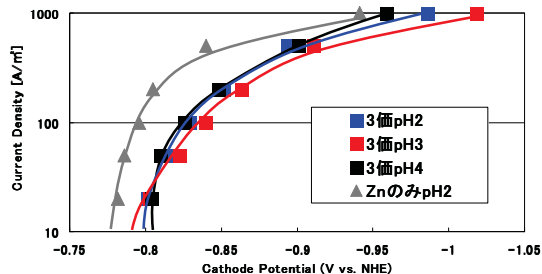


図1. Ce<sup>3+</sup>を添加した硫酸亜鉛浴の全分極曲線

セリウムイオンを添加していない硫酸亜鉛浴からの電析物の結果も示しているが、それに比べて3価セリウムイオンを添加することでそれらの分極曲線は卑に移行しており、亜鉛の電析を抑制している事がわかる。また pH 変化による分極曲線の相違はほとんど見られなかった。

図2に3価のセリウムイオンを添加した硫酸亜鉛浴から得られた電析中のセリウム含有率ならびに亜鉛の電流効率を示す。セリウムの含有率はどの pH においてもほぼ 0 と考えられた。すなわち亜鉛めっき中に混入していないと考えられる。これはセリウムの金属

への還元電位は亜鉛に比べて圧倒的に卑であり、金属としての析出は考えられないこと、3価セリウムの水酸化物生成 pH が亜鉛のそれよりもかなり大きいことから水酸化物生成による巻き込みの可能性が少ないことから妥当と考えられる。電流効率においても 200A/m<sup>2</sup> まではどの pH においてもほぼ 100% で pH による相違は見られなかった。

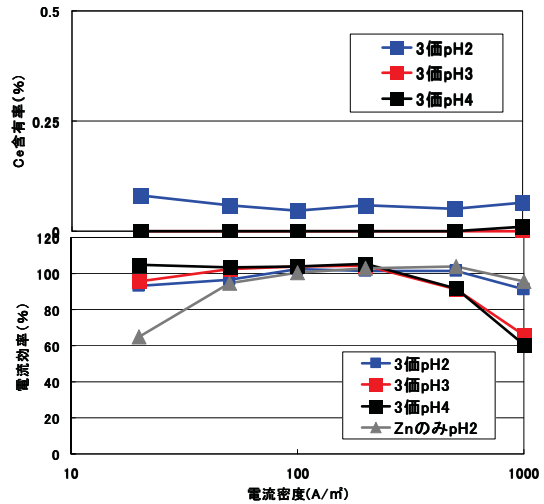


図2. Ce<sup>3+</sup>を添加した硫酸亜鉛浴のCe含有率とZnの電流効率のpH依存性

図3に得られた電析物の目視による観察においては、20~50A/m<sup>2</sup>の低電流密度域では黒色の電析物が得られた。またそれ以上の電流密度においては明灰色の電析物が得られた。pHによる相違はほとんど確認できなかった。

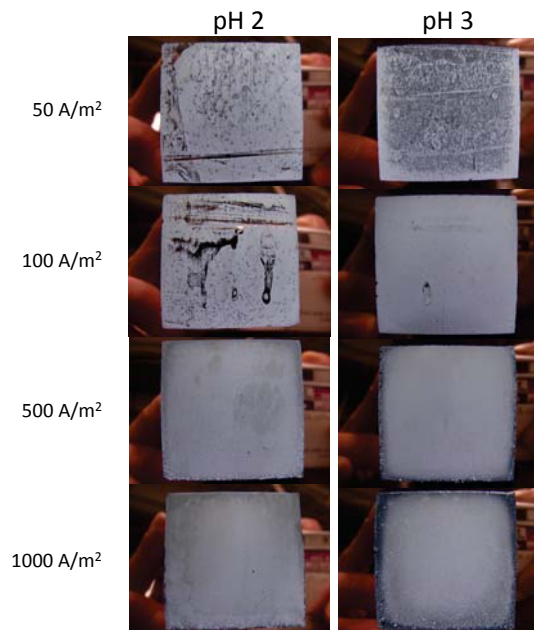


図3. Ce<sup>3+</sup>を添加した硫酸亜鉛浴のから得られた電析物の目視観察結果

図4に3価のセリウムイオンを添加した硫酸亜鉛浴から得られた電析物の表面性状をFE-SEMにて観察した結果を示す。pH2, 3のどちらの浴においても50A/m<sup>2</sup>では紐状の組織の下に亜鉛の電析物特有の六角板状の組織が観察された。これは亜鉛電析に關与する過電圧が小さいため成長しきれなかった亜鉛がこのような組織になったと考えられる。また100~1000A/m<sup>2</sup>では明確な六角板状の組織が観察され、電流密度の増加と共に六角板の大きさが小さくなっていった。しかしながらpHによる電析組織の変化はほとんど見られなかった。

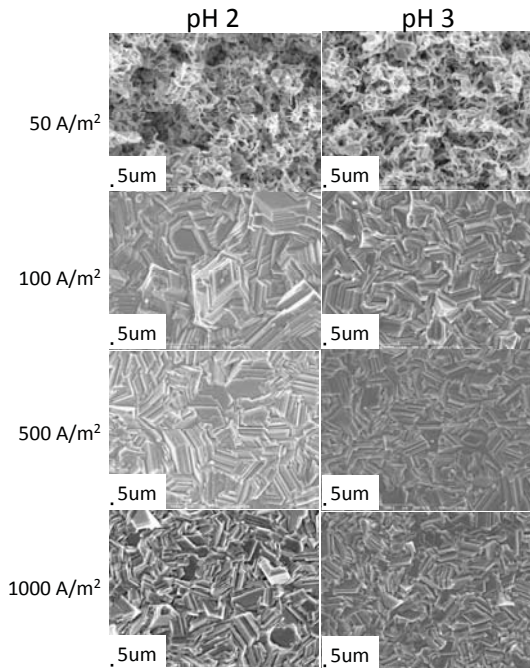


図4. Ce<sup>3+</sup>を添加した硫酸亜鉛浴のから得られた電析物のSEM観察結果

図5に4価のセリウムイオンを添加した硫酸亜鉛浴から得られた分極曲線を示す。比較のために3価のセリウムイオン添加のそれと比較すると復極しており、セリウムイオンが含まれていない硫酸亜鉛浴とほぼ同じ傾向を示した。またpHによる違いもほとんどなかった。

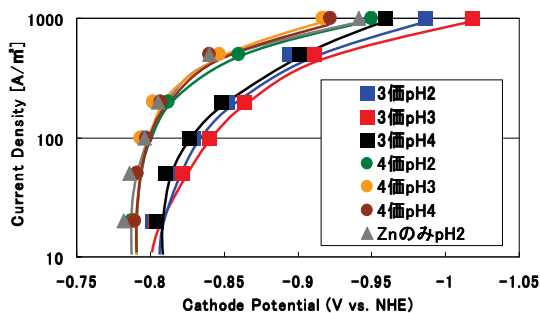


図5. Ce<sup>4+</sup>を添加した硫酸亜鉛浴の全分極曲線

図6に4価のセリウムイオンを添加した硫酸亜鉛浴から得られた電析物中のセリウム含有率と電流効率を示す。3価の時と異なり、セリウムの含有率は低電流密度ほど、またpHが大きいほど高く、電流密度が上昇するにつれ減少していった。電流効率についても低電流密度域においてpHとの相関が見られた。

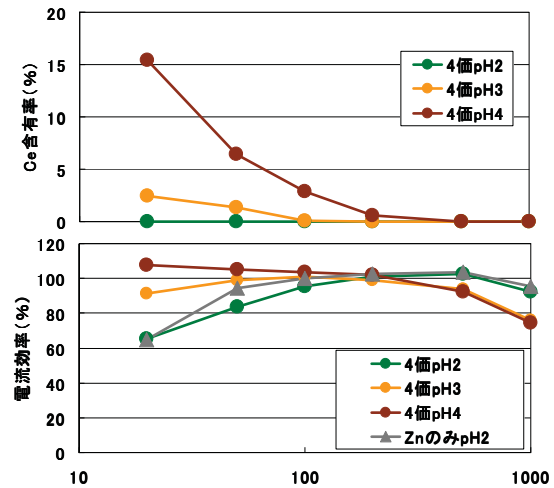


図6. Ce<sup>4+</sup>を添加した硫酸亜鉛浴の全分極曲線

図7に4価のセリウムイオンを添加した硫酸亜鉛浴から得られた電析物の目視観察の結果を示す。pH2では、3価の時と同様低電流密度域では暗灰色、高電流密度域では明灰色を呈していた。しかしながらpH4では低電流密度域にて暗黄色の析出が見られた。これは容易に剥離し、剥離した物質の色は黄色であった。

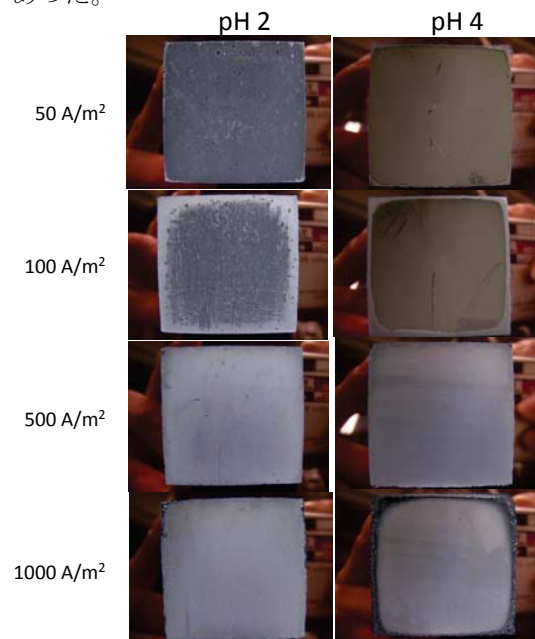


図7. Ce<sup>3+</sup>を添加した硫酸亜鉛浴のから

一般的な亜鉛電析において第二元素が共析する場合、電流密度が高い方が水素発生が多くなるために陰極近傍の pH が上昇し、水酸化物の生成も促進すると考えられる。しかしながら、4 価のセリウムイオン添加の硫酸亜鉛浴においては、それとは逆の挙動を示している。4 価のセリウム添加浴においてはセリウムが電解の水素発生による pH 上昇だけではなく、電解により生成した金属 Zn の一部を溶解させた事により OH<sup>-</sup>が生成し、それと 4 価のセリウムが化学反応を起こし、陰極表面に粒状の Ce(OH)<sub>4</sub> が生成したためと考えられる。

結果として 3, 4 価のセリウムイオンを添加した硫酸亜鉛浴からは亜鉛マトリックス中に分散する複合めっきを作製することは困難であった。しかしながら研究者らはアルミニウムイオンもしくはマグネシウムイオンにおいてそれらのイオンのみが硫酸亜鉛浴に存在する場合、電析物中にアルミニウムもしくはマグネシウムを含有しないが、第 4 級アンモニウム塩を添加することで、それらを含有させることができることを示していた。したがって今回の研究においてもほとんど含有が認められなかった 3 価のセリウムイオン添加浴に対して、第 4 級アンモニウム塩の一種である塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムを種々の濃度添加した硫酸亜鉛浴を用意し、同様の実験を行った。

図 8 に pH2 ならびに pH4 に調製した 3 価のセリウムを添加した電解浴から得られた電流密度とセリウム含有率の関係を示す。

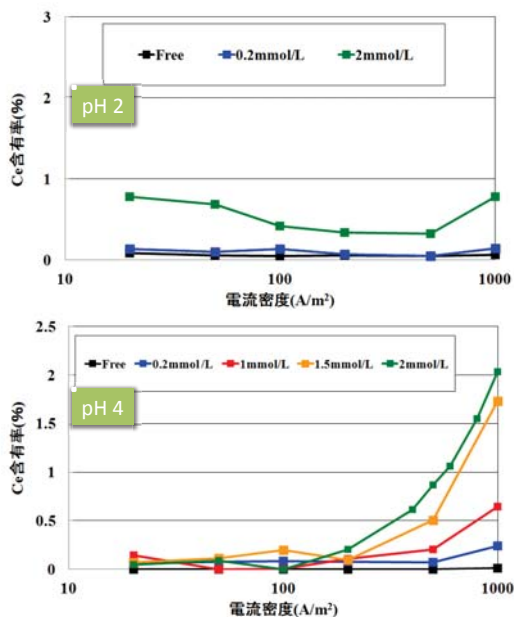


図 8 Ce<sup>3+</sup>を添加した硫酸亜鉛浴の Ce 含有率の

pH2 においては塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムの有無にかかわらずセリウムの含有はほとんど認められなかった。対して pH4 では塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムを添加していない浴からでは混入が認められなかったが、添加した浴ではその濃度に準じたセリウムの混入が認められ、最大で 2mass%であった。また 4 価のセリウムイオンの時とは異なり電流密度が増加するにつれ、セリウムの含有率は増加した。

図 9 にこの電解における亜鉛の電流効率を示す。添加剤が含まれていない浴では pH2, pH4 とともにほとんどの電流密度域で 100%近い電流効率を示したが、高電流密度域では若干減少した。これは高電流密度になると粗雑な樹枝状電析物となり、陰極面上から剥離するためであると考えられる。ほとんどセリウムの混入が認められなかった pH2 の電解浴においては塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムの添加により明らかに電流効率が低下していた。またセリウムの含有が認められた pH4 の電解浴においてはおおむね 70~80%の電流効率となっていた。

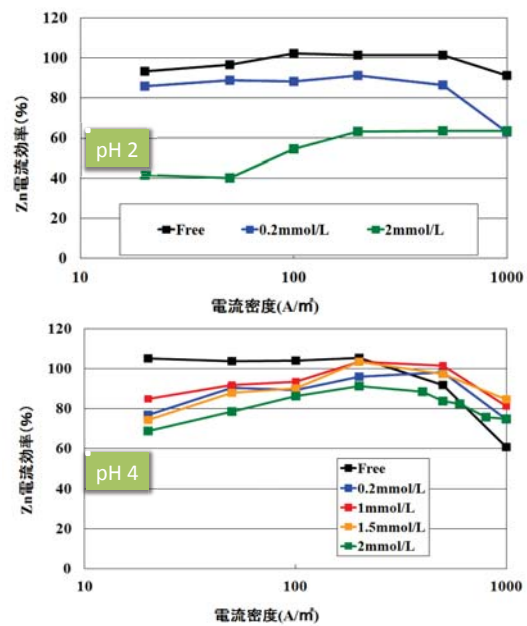


図 9 Ce<sup>3+</sup>を添加した硫酸亜鉛浴の Zn 電流効率の第 4 級アンモニウム塩の濃度依存性

このように塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムの添加によってセリウムの含有が認められたが、それが電析物のどのような場所に存在しているか確認するため、以下のような電解液を用意し、その表面性状ならびに断面を FE-SEM にて観察した(図 10)。

1. Ce<sup>3+</sup>なし、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムなし
2. Ce<sup>3+</sup>なし、塩化ステアリルジメチルベン

- ジルアンモニウム 2mmol/L 添加
- Ce<sup>3+</sup>0.08mol/L 添加、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムなし
  - Ce<sup>3+</sup>0.08mol/L 添加、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム 2mmol/L 添加

1. の電析物の表面性状は亜鉛の(0001)面の配向を示す六角板状結晶が良好に見える。また 3. の 3 価のセリウムイオン添加の電析物ではセリウムの含有は認められなかったものの六角板状結晶が陰極に対して傾斜を持っており、図 1 の分極曲線で示したように、過電圧の増大が電析組織に影響を与えたことがわかる。また塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムを添加したのみの電析物と 3 価のセリウムイオンと塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム添加の電析物の表面性状ならびに断面の組織は非常に似ていた。断面の組織観察より、電析物の結晶は非常に微細になっていること、結晶と結晶の間には水酸化物とおぼしきグレーコントラストを持つ組織が観察された。また電析物の表面付近の組織は金属ではなく亜鉛を主とした水酸化物であることが推測された。3 価のセリウムは水素発生による陰極近傍での pH 上昇により水酸化物となったが、塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム存在下ではそれが水酸化物の周囲に吸着し、陰極面上の水酸化亜鉛に巻き込まれながら電析物を形成していったものと考えられる。

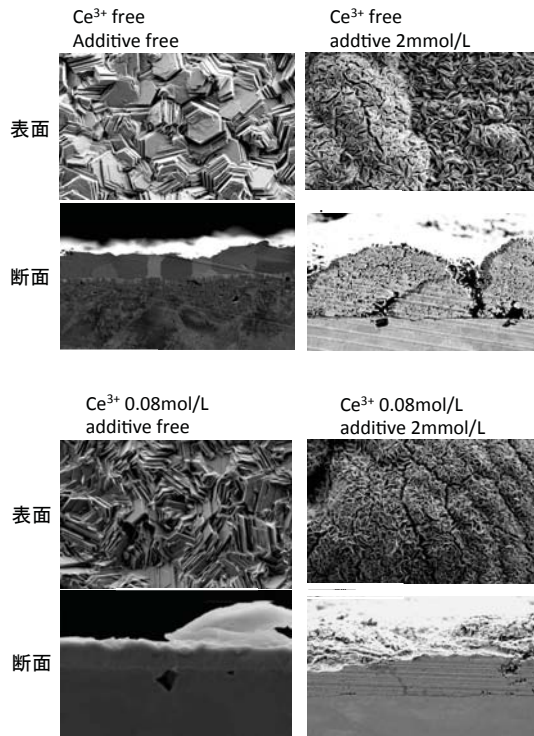


図 10. 各種条件の硫酸亜鉛浴からの表面性状ならびに断面観察結果

今回の実験において、第 4 級アンモニウム塩が通常の電解では含有されない金属種であったとしても、複合電析が可能であることが示された。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 0 件)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 出願年月日：  
 国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
 発明者：  
 権利者：  
 種類：  
 番号：  
 取得年月日：  
 国内外の別：

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

大上 悟 (SATOSHI OUE)  
 九州大学・工学研究院・助教  
 研究者番号：90264085

##### (2) 研究分担者

中野 博昭 (HIROAKI NAKANO)  
 九州大学・工学研究院・教授  
 研究者番号：70325504

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：