

平 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：若手(B)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19760510
 研究課題名(和文) 自己修復作用を有した次世代型高耐食性ナノ微粒子複合電析

研究課題名(英文) Next Generation of Electrodeposition of Nano-grained Composites with self-repairing function

研究代表者

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

研究成果の概要(和文)：

クロメート化成処理膜に代わる高耐食性の亜鉛めっきを開発すべく、耐食性を期待される元素を、電解中の陰極近傍において「その場生成」させる手法により、複合電析物を得た。

研究成果の概要(英文)：

Instead of chromate treatments, author obtained Electrodeposits of 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
2007年度	2,000,000	0	2,000,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009年度	300,000	90,000	390,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	420,000	3,820,000

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：バナジウム, Zn-V, 複合電析物

1. 研究開始当初の背景

2003年2月交付, 2006年7月に施行されたEUのRoHS指令(Restriction of Hazardous Substances)により, EU加盟国内で販売される電子・電気機器において指定された物質が指定値を超えて含まれてはならないこととなった。その中で耐食性・塗料付着性向上のためにZnの化成処理膜として常用されていた六価クロメートが規制され, 実質使用できなくなった。EU以外での使用は可能ではあるが, 市場シェアや自然環境負

荷への関心が高まる中, 世界各国で六価Crに代わる耐食性付与法が研究されていた。

2. 研究の目的

上記状況の中, いくつかの耐食性付与法が研究されている。

- (1) 酸化Cr浴からの化成皮膜生成
 - (2) Cr以外の無機物質による化成皮膜形成
 - (3) 有機皮膜塗布による皮膜生成
- (1)については, 6価Crの化成処理皮膜が

Znの酸化により3価Cr皮膜へ還元されることにヒントを得て、3価Cr皮膜を3価Cr浴から形成する方法である。密着性が悪いことや、そもそもCrを使用すること自身が将来的に問題になる可能性がある。

(2)については、CeやZrなどがAlの化成処理膜として使用されているが、Znでの適用はあまり聞かれない

(3)については、いわゆる塗装である。

上記3つの方法では、6価クロメートの特性の一つ、「皮膜の自己修復作用」が起こらない。6価クロメート皮膜は微小キズによる皮膜の破壊が起こった場合、3価Cr皮膜の内部に残存する6価Crが、キズ底部のZnと反応し、3価Cr皮膜を新生する事によって皮膜の「自己修復」を行う。

この作用はCrが6価と3価という二つの原子価を持つことが主因であり、(1)や(3)ではこの作用を付与することはできない。

研究代表者は、Zn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。これを応用し、Cr以外の多価数元素を使用した複合めっき皮膜を形成させることにより、めっき皮膜自身が自己修復を行う新しい手法開発を目的とした。

3. 研究の方法

多価数元素としてVを選択した。Vは+5, +4, +3, +2の原子価を有し、製鋼添加剤としてもよく使用されているため、環境負荷も小さいと考えられる。

電解浴は硫酸酸性浴で、ZnSO₄を0.52mol/l、VOSO₄を0.79mol/l添加した。pHを硫酸ならびに水酸化ナトリウムにより0~3まで変化させた。浴温は40℃として無撹拌とした。

一部の実験においてはV元素の共析に及ぼす撹拌の影響を調査するためにマグネチックスターラーによる撹拌を行った。

一部の実験において添加剤として塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムを0.5~50mmol/l添加した。

電極として、陰極をCu(面積2cm²)、対極を白金(面積2cm²)、参照極としてAg/AgCl電極を使用した。

電解条件は定電気量定電流電解法を用い、電流密度は1000~8000A/m²、通電量は5 x 10⁵C/m²とした。

上記条件で、電解中の電位変化を測定した。また得られた電析物は硝酸で溶解し、ICP-AESにより、定量分析を行った。SEM, EPMA, ESCAを用いて、電析物の表面観察、元素分布、化学状態などを調査した。また電析物を動電位法によるアノードスキューンを行い、耐食性を評価した。

4. 研究成果

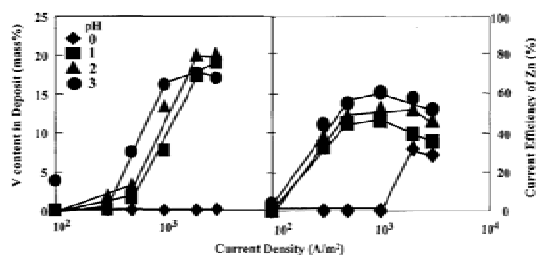


Fig.1 V元素含有率とZnの電流効率のpH依存性

Fig.1にpHを0~3まで変化させた電解浴におけるV元素の含有率、Zn電流効率の変化を電流密度に関してプロットしたものを示す。pH0ではほとんど電析物が着着せず、電極素地の銅板のみであった。従って、V元素含有率はほぼ0%となり、高電流密度域を除きZn電流効率も同様であった。またpH1以上ではV元素含有率が電流密度と比例する形で増大し、最大20mass%に達した。またpHの大きな電解浴の方がV元素含有率の上昇し始める電流密度がより小さいことがわかった。Znの電流効率についてはpHが上昇するにつれ向上し、最大60%に達することがわかった。

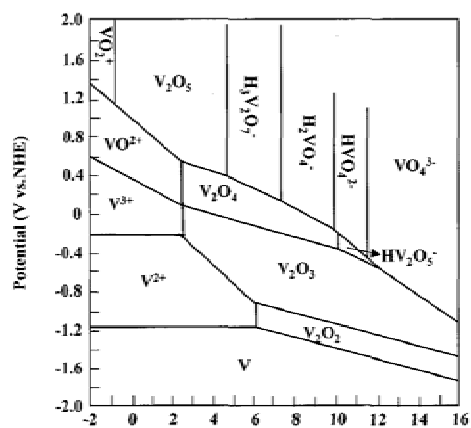


Fig.2 V-H₂O系の電位-pH図(a_v=0.8)

Fig.2にV-H₂O系における電位-pH図を示す。pH2.5付近でVO₂⁺、V³⁺は加水分解し、それぞれV₂O₄、V₂O₃になることがわかる。実際の電解浴においてpH3の浴では加水分解による浴の懸濁は見られなかったが、これは電解質濃度が非常に高いためVイオンの活量係数が1より小さくなり、加水分解開始pHが大きくなっているためだと思われる。V元素の共析挙動についてFig.1の挙動を説明するために以下の様な仮説を立てた。

Vの浴中の安定イオン種はVO₂⁺である。電解中陰極上ではVO₂⁺のV³⁺への還元や水素発生、Zn²⁺の還元が起こりえる。水素発生により、陰極近傍のpHはバルクに比べて大きく上昇する。従ってVイオン種はV₂O₄、V₂O₃などの

酸化物粒子として陰極近傍にその場生成し、電析する Zn マトリクスに組み込まれる。

pH0 の浴ではそもそも陰極近傍での pH 上昇が大きくなく、V 元素はイオン状態の方が安定していると考えられる。従って、V は析出しなかったと考えられる。また Zn 析出は V の還元並びに水素発生によって電流が消費され、高電流密度域でのみわずかに析出したものと考えられる。

pH1~3 の浴では、電流密度が上昇するにつれ、水素発生量が増加し、陰極近傍の pH が V 元素の加水分解開始 pH を突破し、酸化物状態での析出が見られたと考えられる。また Zn 電析の際に必要なとされる Zn(OH)₂ の生成 pH にも到達し、低電流密度域でも Zn の電析が見られたと考えられる。

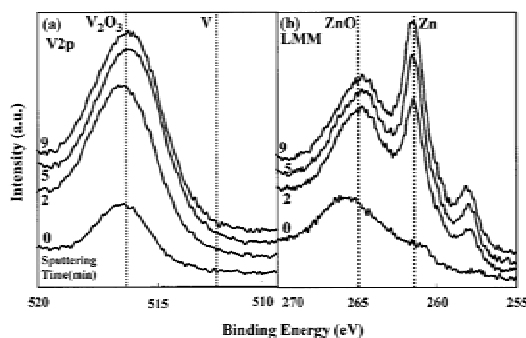


Fig.3 Zn-V 電析物の ESCA プロファイル (V 元素含有率約 20mass%)

V は多価金属であるため、電析物中の V 元素の化学状態を分析することは重要である。Fig.3 に pH1 の電解浴から得られた V 元素含有率 20mass% の Zn-V 電析物の ESCA(XPS) プロファイルを示す。V 元素のプロファイルより得られたピークは酸化物 V₂O₃ に一致した。ただし ESCA においては皮膜内部を観察するための Ar エッチングが V 元素を還元してしまうため、より V のより酸化した化学状態 (V₂O₄) が存在していたとしても V₂O₃ として検出されている可能性がある。当初の出發イオンである VO²⁺ が、陰極近傍の水素発生による pH 上昇により直接加水分解、もしくは VO²⁺ が陰極上で一度 V³⁺ に還元された後に同様に加水分解したと考えられる。

Fig.4 に電析中の電位から得られた全分極曲線を pH ごとに示す。比較のために V 元素を含まない Zn 電解浴からの全分極曲線も併記した。V を含まない Zn 電解浴と Zn-V 電解浴のそれとは形状が大きく異なった。Zn-V 電解浴の全分極曲線は非常に大きな範囲で緩やかな上昇をしている。一般的な金属電析の場合ではこのような幅広い形状になるものはなく、抵抗性の皮膜が形成され本来の電気化学的反応抵抗と重畳していると思われる。

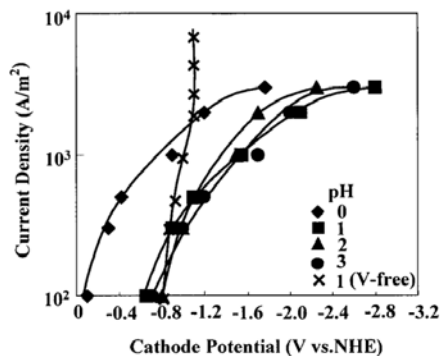


Fig.4 Zn-V 電析における全分極曲線の pH 依存性

pH0 の全分極曲線が他のそれに比べてかなり貴な電位から立ち上がっているが、通常の水素発生だけでは説明がつかず、VO²⁺ から V³⁺ や V²⁺ への還元反応の可能性が考えられる。

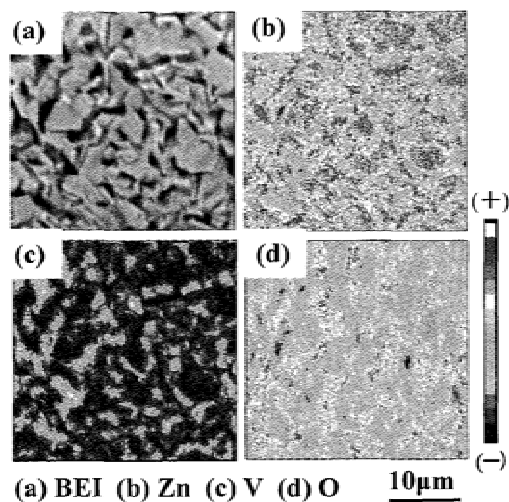


Fig.5 Zn-4.8mass%V めっきの反射電子線像と元素ごとの特性 X 線像

Fig.5 に pH2 の電解浴から得られた Zn-4.8mass%V の皮膜の反射電子線像ならびに特性 X 線像を示す。通常の Zn 電析物よりも小さいが特徴的な六角板構造が見られた。V の特性 X 線像より V 元素は Zn の六角板構造の縁部分に多く見られ、0 の位置関係とも一致するため、これが V 酸化物であると考えられる。またここでは示していないが S の存在も確認されており、電解浴からの混入が疑われた。

V 元素の分布が不均質であったため、浴を攪拌することで分布の均質化が可能であるか確認した。同じ電解条件で得られた電析物の V 元素含有率は 4.8mass% から 1.0mass% に低下した。これは浴攪拌によってバルクの H⁺ が陰極近傍に供給され、V の加水分解反応が阻害されたためと考えられる。得られた Zn-1.0mass%V 電析物においても電析 Zn の縁

部分にVの濃縮が見られたが、V元素の含有率が低いため、縁部に存在するV酸化物領域の幅が無攪拌の時と比べて小さくなっていた。またZnの分布状況は均質となっていた。

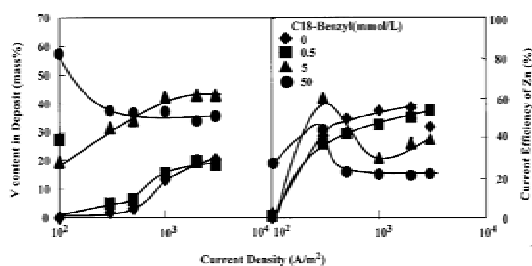


Fig.6 塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウム添加浴におけるV元素含有率とZn電流効率の添加剤濃度依存性

V元素の混入量を増大させることができないか検討するため、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。過去に同種の添加剤を添加することによりAl, Mg元素のZn皮膜内部への共析が報告されている。添加剤濃度0.5mmol/lまではほとんど無添加のものと大差なかったが、それ以上の添加において低電流密度域からV元素の共析が見られ、その含有率は最大60mass%に達した。しかしながらZnの電流効率は20%程度に落ち込んだ。塩化ステアリルジメチルベンジルアンモニウムは陰極鏡面に強力に吸着し、その分極曲線を大きく分極させる。電位が-1.0Vより卑になると溶媒である水野分解反応が起こり、水素発生が加速される。そのためVの加水分解反応も促進され、高い含有率になったものと思われる。

Fig.7に各種電解条件にて得られたZn-V電析物の3%NaCl水溶液中での腐食電位並びに腐食電流をV元素の定量分析結果により分類したものを示す。静止浴から得られた電析物の腐食電位はV元素含有率により変化し、5mass%以下の電析物では腐食電位が貴の方に移行している。これはV酸化物の導電率がきわめて小さいために一種のバリアー効果を発揮したためと考えられる。

電析物中のV元素含有率が5mass%以上になると腐食電位が卑になった。皮膜に深いクラックが生じ、表面性状が大きく劣化することが腐食電位に影響を及ぼしていると思われる。

また腐食電流密度のV元素含有率依存性については、明確な相関関係は認められなかった。しかしながら電解浴を攪拌した場合の腐食電流密度は静止浴のそれに比べて、小さくなる傾向が見られた。これは攪拌することでV元素の分布状態が均一化したことから、それが腐食電流密度に影響を及ぼしている可能

性がある。

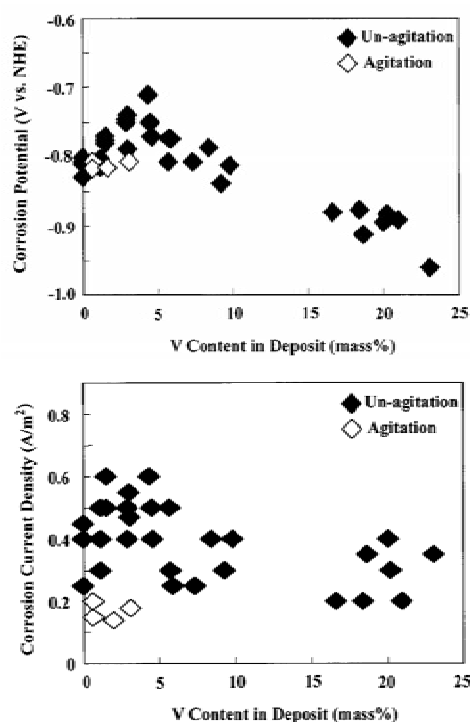


Fig.7 各種電解条件で得られたZn-V電析物の腐食電位ならびに腐食電流

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2件)

1. 中野博昭 大上悟 神崎大輔 小林繁夫 福島久哲, 硫酸塩水溶液からのZn-V酸化物複合電析, 鉄と鋼, 査読有り, Vol.93, No.11(2007)pp.703-708.

2. Hiroaki Nakano, Satoshi Oue, Daisuke Kozaki, Shigeo Kobayashi and Hisaaki Fukushima, Electrodeposition of Composites of Zinc with Vanadium Oxide from Sulfate Solution, ISIJ International, 査読有り, Vol.43, No.4(2008), pp.506-511

[学会発表](計1件)

中野博昭 大上悟 福島久哲, 硫酸塩水溶液からのZn-V酸化物複合電析, 鉄鋼協会第155回春季講演大会, 2008年3月

[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)

研究者番号：90264085

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：