

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 23 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289274

研究課題名(和文)分散粒子を含まない溶液から活性金属微粒子を共析させた高耐食性複合電析膜の開発

研究課題名(英文) Development of High corrosion-resistant electrodeposited composite films with fine active metals from Dispersed-Particle-Free Solution

研究代表者

中野 博昭 (NAKANO, Hiroaki)

九州大学・工学(系)研究科(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) 10,100,000円

研究成果の概要(和文)：Zn²⁺、Zrイオンを含む硫酸塩水溶液からZn-Zr酸化物の複合電析を行い、電析挙動と得られた電析膜の構造を調査した。電析膜のZr含有率は、pH2の溶液からの方がpH1からより高く、電流密度が高くなると増加した。微小Sb電極法により測定した陰極界面のpHはZrO₂生成の臨界pHに近い2.2前後となっていることが分かった。SEM、EDXよりZrはZn板状結晶の板面上および板状結晶と板状結晶の隙間部に粒状の酸化物として共析することが分かった。3%NaCl水溶液中では、Zn-1.1mass%Zr酸化物の腐食電位は純Znより貴となり、腐食電流密度は純Znより低下した。

研究成果の概要(英文)：Electrodeposition of Zn-Zr oxide composite from an unagitated sulfate solution containing Zn²⁺ and Zr ions was investigated. The Zr content was higher in deposits formed from the solution at pH 2 than in those formed from the solution at pH 1 and, when the current density was increased, the Zr content in the deposits increased. The pH in the vicinity of the cathode, as measured using an Sb microelectrode, was approximately 2.2, which is similar to the critical pH for the formation of ZrO₂. Scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy point analysis of the deposits revealed that granular Zr oxide was deposited at the surfaces of the Zn platelet crystals and in the voids between the crystals. Polarization curves in 3 mass% NaCl solution revealed that the corrosion potential of the deposited Zn-1.1 mass% Zr oxide films was more noble than that of Zn films and that the corrosion current density of the Zn-1.1 mass% Zr oxide films was lower than that of Zn films.

研究分野：材料電気化学

キーワード：電析 亜鉛 ジルコニウム酸化物 分極曲線 複合酸化物 耐食性 腐食電流 微小アンチモン電極

1. 研究開始当初の背景

(1) 複合電析は、素材に耐摩耗性、潤滑性、耐食性などの機能を付与することができる。複合電析では、通常、分散材として微粒子を電解液中に懸濁させ、電析の際にその微粒子を皮膜中に取り込む。微粒子は、電解液中および陰極界面で凝集し易いため、電析膜に微細な状態では共析し難い。また、電解液中で凝集した微粒子が沈降するため製造プロセス上の問題点も多い。

(2) 水溶液からの Zn など卑な金属の電析では、陰極反応で水素が発生するため、陰極界面の pH が上昇する。そこで、低 pH で加水分解する金属イオンを液中に添加すると、その金属イオンが水酸化物あるいは酸化物となり電析膜中に共析する可能性がある。この加水分解反応を利用した電析は、電解液に分散粒子を添加することなく金属イオンの状態からスタートできるため、nm レベルの超微細粒子を共析させる可能性があり新たな電析膜の特性が期待できると共に、従来の複合電析の製造上の問題点も解決出来る。

2. 研究の目的

鉄鋼の Zn 系表面処理膜は、溶融めっき法および電気めっき法により製造されている。これまでに溶融めっき、ドライプロセスで作製された Zn 系合金膜の評価結果から、Mg, Al, Ti などの標準単極電位が Zn より卑な活性金属が Zn 膜に含有されると耐食性が向上することが分かっている。Zr もその標準単極電位が -1.53 V(vs. NHE)と Zn(-0.76 V)より卑な活性金属であり、Zn 膜中に Zr 酸化物を含有させれば耐食性の改善が期待されるが、Zr 酸化物の共析についてはこれまでにほとんど報告されていない。そこで、本研究では、Zn²⁺より低い pH で加水分解する Zr⁴⁺を電解液に添加し、Zn-Zr 酸化物複合電析の検討を行なった。Zr 酸化物の共析量に及ぼす電析条件の影響、電解液の pH 滴定曲線および電析時の陰極界面の pH を調べ、Zr 酸化物の共析挙動を検討した。また、Zr 酸化物を含有した電析 Zn 膜中の Zr の分布状態および分極特性を調べた。

3. 研究の方法

(1) 電解液は市販の特級試薬を用い、ZnSO₄・7H₂O 0.52 mol・dm⁻³, Zr(SO₄)₂・4H₂O 0.1 mol・dm⁻³ を純水に溶解させて作製した。pH は硫酸により 1, 2 に調整した。電析は、定電流電解法により電流密度 10 から 5000 A・m⁻², 通電量 10⁵ C・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。得られた電析膜は硝酸で溶解し、ICP 発光分光分析法により Zn, Zr を定量し、電析合金組成, Zn 電析の電流効率および Zn 析出の部分電流密度を求めた。

(2) 電析膜の表面および断面を低加速電圧 SEM の二次電子像および反射電子像により解析した。電析膜の Zn の結晶配向性を X 線回折装置(Cu-Kα, 管電圧 40 kV, 管電流 20 mA)により測定した。電解液の加水分解挙動を調べるため、NaOH を用いて pH 滴定曲線を測定した。各々 0.05 mol・dm⁻³ の ZnSO₄ と Zr(SO₄)₂ の混合液およびそれぞれの単独液にビュレットを用いて 5.0 mol・dm⁻³ の NaOH を滴定した。また、電析時の水素発生による陰極近傍の pH 変化を調べるために、微小 Sb 電極を作製した。実験は、静止液において 300 A・m⁻² で電解する際、マイクロメータに取り付けた微小 Sb 電極を陰極面に接触するまで近づけ、陰極から所定の距離における Sb 電極の電位を測定した。測定前にあらかじめ求めた電解液の pH と Sb 電極の電位との関係(pH-電位校正曲線)を利用して、電解時における陰極層の pH を求めた。分極曲線は、酸素を飽和させた 313 K, 3 mass% NaCl 水溶液中において、電位掃引法により 1.0 mV・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) 電析膜の Zr 含有率に及ぼす電流密度、電解液 pH の影響を調べた。なお、本報告における電析膜の Zr 含有率(mass%)は、電析膜の Zr, Zn 濃度より [Zr/(Zn+Zr)]×100 により算出したものである。図 1 に示すように電析膜の Zr 含有率は、何れの pH においても電流密度が 10 A・m⁻² から高くなるほど一旦減少し、100 A・m⁻² 以上になると電流密度の増加に伴い徐々に増加した。また、何れの電流密度においても、pH 2 の方が pH 1 の場合より Zr 含有率は高くなった。高電流密度の領域において、電流密度が高くなるほど電析膜の Zr 含有率が増加したのは、電流密度の増加に伴い水素発生速度が速くなり陰極界面で pH が上昇し Zr イオンが加水分解し易くなるためと考えられる。同様に、電解液の pH が高い方が Zr イオンが加水分解し易く Zr 含有率が増加したと考えられる。

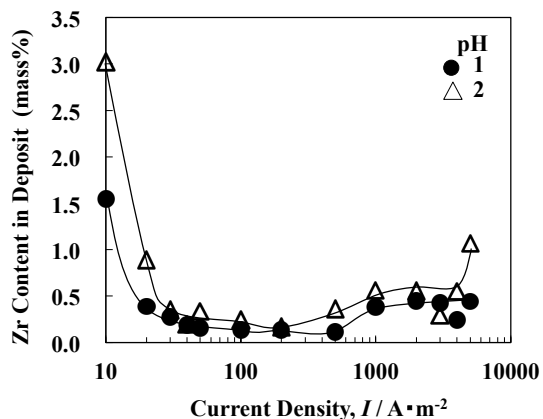


図 1. 電析膜の Zr 含有率に及ぼす電流密度、電解液 pH の影響

(2) Zn-Zr 酸化物複合電析における Zn の電流効率に及ぼす電流密度と pH の影響を調査した。図 2 に示すように、Zn 析出の電流効率は、何れの pH においても、電流密度が $10 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ から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。一方、Zr イオンの影響を見ると、 $50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下の低電流密度および pH2 の $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 以上の高電流密度密度の領域において、Zr イオンが共存すると Zn の電流効率は若干、低くなった。同様に pH が低くなると、 $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 以下で Zn の電流効率は少し低くなった。ところで、図 1 に示すように低電流密度域では、何れの pH においても電流密度が低下するほど Zr 含有率が増加したが、この一因として、図 2 に示すように電流密度が低下するほど Zn の電流効率が低下することが考えられる。

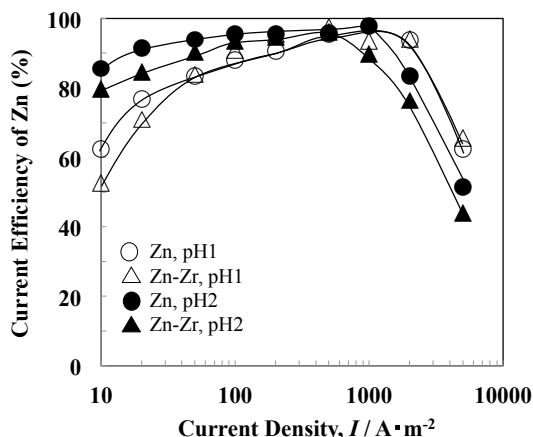


図 2. Zn-Zr 酸化物複合電析における Zn の電流効率に及ぼす電流密度と pH の影響

(3) Zn^{2+} , Zr イオンを含む電解液からの Zn 析出の部分分極曲線を調べた。Zr イオンの影響を明らかにするため Zn^{2+} のみを含む電解液における部分分極曲線も調査した。電解液に Zr イオンを含む場合と含まない場合を比較すると、Zr イオンを含む方が $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 以上の電流密度域において分極することが分かった。(図 3)この傾向は、pH 2 の電解液で特に顕著であった。 $200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 以上での大きな分極は、陰極表面において Zr イオンの加水分解により形成される Zr 酸化物の皮膜抵抗に起因するものと考えられる。なお、図 2, 3 より、pH2 の Zn-Zr 溶液以外では、Zn 電析は $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 付近で、 Zn^{2+} イオンの拡散限界に到達しているのに対して、pH2 の Zn-Zr 溶液では、 $500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 付近で Zn^{2+} イオンの拡散限界に到達していることが分かる。pH2 の Zn-Zr 溶液で Zn の拡散限界電流密度が低下する要因としては、Zr イオンの加水分解により形成され

る Zr 酸化物の皮膜により、 Zn^{2+} イオンの拡散が抑制されることが考えられる。

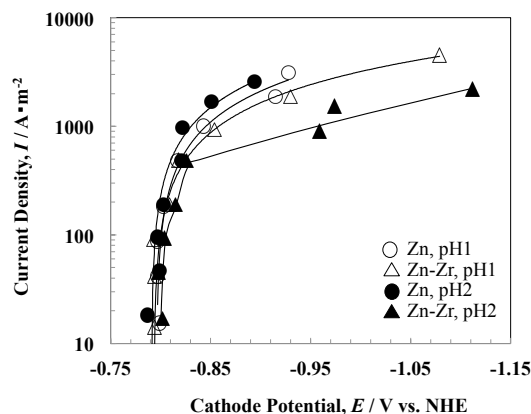
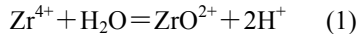


図 3. Zn^{2+} , Zr イオンを含む電解液からの Zn 析出の部分分極曲線

(4) Zr イオン、 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。 ZrO_2 生成の臨界 pH は、その溶解度積 $10^{-25.5}$ (25°C) より、 $[\text{ZrO}_2^{2+}] = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ では 1.9 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°C) より、 $[\text{Zn}^{2+}] = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ では 6.3 である。図 4 に Zn^{2+} , Zr イオンを含む溶液に $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 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 pH 6.5 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。それに対して、Zr イオンのみを含む溶液では初期の pH が 1.2 であり滴定初期に pH の上昇が停滞し、pH 2.2 付近で沈殿が生成し始め、その後 pH が上昇した。Zr イオンと Zn^{2+} を含む溶液では、pH 1.2 から 2.2 と 5 から 6.5 付近で、pH の上昇が停滞しており、 Zn^{2+} のみまたは Zr イオンのみを含む溶液から得られた pH 滴定曲線を重ね合わせたものに近い結果となったが、2 段階目の pH 上昇の停滞 (pH 5 から 6.5) が Zn^{2+} のみを含む溶液よりやや低い pH で始まった。これらの沈殿が形成し始める pH は、それぞれの金属酸化物の溶解度積より求めた ZrO_2 , 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 Zr の方が Zn よりも低いため、陰極界面では ZrO_2 が優先して形成されると考えられる。Fig. 5 には、 Zn^{2+} と Zr イオン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 Zr イオンの濃度も併せて示す。pH 2.2 付近では、Zr イオンのみの濃度が低下し、次に pH の上昇が停滞した pH 5 付近では Zn^{2+} の濃度が低下しており、それぞれの pH で ZrO_2 と Zn(OH)_2 の沈殿が生じていることを裏付けている。なお、Zr イオンを含む溶液では、滴定初期の pH 1.2 から 2.0 の領域では ZrO_2 の沈殿が形成されていないにもかかわらず pH の上昇が停滞した。下記(1)の反応は、

pH が-1.03 の時、平衡となるので、本研究の pH 1, 2 の条件下では Zr イオンは、 ZrO^{2+} として存在すると考えられる。



しかし、pH 1.2 から 2.0 の領域では ZrO_2 の沈殿が形成されていないにもかかわらず pH の上昇が停滞していることから、一部の Zr イオンは Zr^{4+} の形で存在し、pH 1.2 から 2.0 で上記(1)の加水分解反応が生じていることが考えられる。

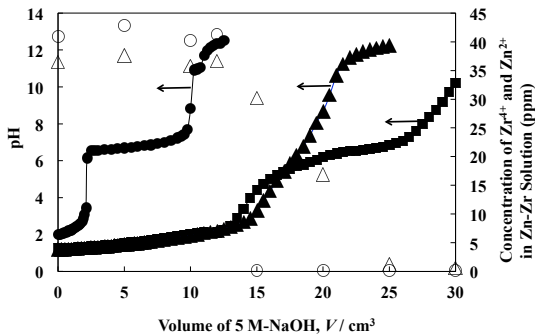


図 4. Zn^{2+} , Zr イオンを含む溶液に $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の NaOH 溶液を滴定した際の pH 変化

(5) Zr イオンと Zn^{2+} を含む pH 1.6 の溶液および Zn^{2+} のみを含む pH 2 の溶液から攪拌無しで電析の際、微小 Sb 電極法により陰極界面の pH を直接測定した。図 5 に電流密度 $300 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 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溶液本体よりかなり高い 5.6 まで上昇しているのに対して、Zr イオンを含む溶液では 2.2 程度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

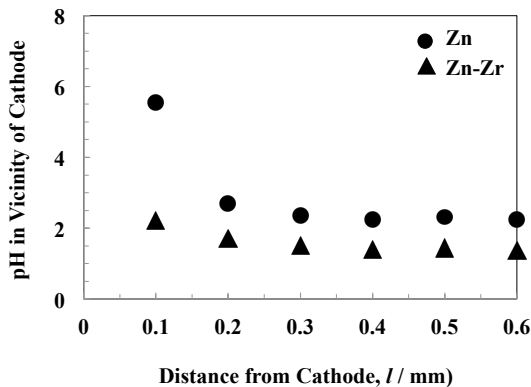


図 5. 電流密度 $300 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ で電析した際の陰極近傍の pH

$Zn(OH)_2$ 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、Zr イオンを含む溶液では $Zn(OH)_2$ 生成の臨界 pH より低い pH でその上昇が停滞した。これは、pH 2.2 付近での Zr イオン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、Zr イオン、 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 ZrO_2 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 ZrO_2 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 ZrO_2 層を通過して Zn に還元され、その際に ZrO_2 が Zn と共析すると推察される。

(6) 図 6 に $5000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ で電析させた純 Zn および Zn-Zr 酸化物表面の SEM 観察像および EDX スペクトルを示す。純 Zn の電析膜(a)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。また、平滑な板面上には、多数のステップが見られた。Zr を含有した電析膜(b)でも、純 Zn の電析膜と同様に Zn の板状結晶が大きく成長して積層したが、板状結晶のエッジが不規則に変化し歯車状となった。また、板状結晶の平面上(図中ⓐ)および板状結晶と板状結晶の隙間部(図中ⓑ)に粒状の結晶が見られた。これら粒状の結晶((b)のⓐ, ⓑ)を EDX にて解析したところ(c, d)、Zn のピーク以外に Zr と O のピークが検出され、Zr は Zn 板状結晶の板面上および板状結晶と板状結晶の隙間部に粒状の酸化物として共析することが分かった。なお、Zn-Zr 酸化物で板状結晶のエッジが歯車状となったのは、Zn 板状結晶基底面[$\{0001\}$ 面]の沿面成長が正常に生じていないことを表している。Zn 板状結晶の板面に析出した Zr 酸化物が Zn の沿面成長を抑制している可能性もある。

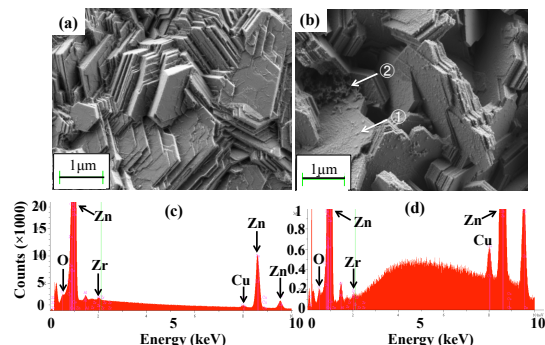


図 6. $5000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ で電析させた純 Zn および Zn-Zr 酸化物表面の SEM 観察像および EDX スペクトル

(7) 3 mass% NaCl 水溶液中における Zn-1.1 mass% Zr 酸化物および純 Zn 電析膜の分極曲線を調べた。図 7 に示すように腐食電位は、Zn-1.1 mass% Zr 酸化物の方が純 Zn に比べ貴であった。Zr 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。また、アノード反応は Zn-1.1 mass% Zr 酸化物の方が純 Zn に比べ抑制されており、その結果、腐食電流も Zn-1.1 mass% Zr 酸化物の方が小さくなった。これは Zr 酸化物の導電率が極めて小さいためと考えられる。

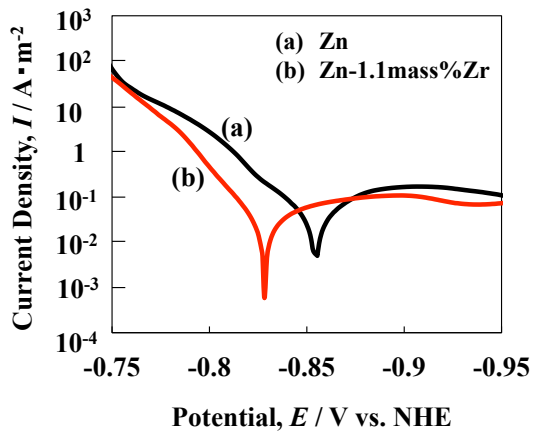


図 7.3 3 mass% NaCl 水溶液中における Zn-1.1 mass% Zr 酸化物および純 Zn 電析膜の分極曲線

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 4 件)

① Hiroaki Nakano, Yosuke Hara, Satoshi Oue, Shigeo Kobayashi, Electrodeposition of Zn-Zr Oxide Composite from Dispersed-Particle-Free Solution, MATERIALS TRANSACTIONS, vol.57, No.7(2016) pp.1165-1170, 査読有 doi:10.2320/matertrans.M2016084

② 中野博昭, 原洋輔, 大上悟, 小林繁夫, 分散粒子を含まない溶液からの Zn-Zr 酸化物複合電析, 日本金属学会誌 第 80 巻 第 2 号 151~156 頁 (2016 年 2 月), 査読有 doi:10.2320/jinstmet.J2015038

③ 中野博昭, 非懸濁水溶液からの複合電析防錆管理, Vol.59, No.2, pp54-60, 2015 年 2 月, 査読有

④ Hiroaki NAKANO, Satoshi OUE, Yasunori ANNOURA, Takaaki NAGAI, Naoto OHO and Hisaaki FUKUSHIMA, Electrodeposition of Zn-V Oxide Composites from a Strongly Agitated Solution without Dispersed Particles ISIJ, vol.54, No.8(2014) pp.1906-1912, 査読有 DOI:http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.54.1906

[学会発表] (計 11 件)

① 原 洋輔, 大上悟, 中野博昭, 小林繁夫, 分散粒子を含まない浴からの Zn-ZrO₂ 複合電析挙動に及ぼす添加剤の影響
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 185 回例会合同講演会, 2016 年 12 月 2 日, 九州工業大学 (北九州市)
② 分散粒子を含まない溶液からの Zn-Zr 酸化物複合電析とその構造
原 洋輔, 大上悟, 中野博昭, 小林繁夫
表面技術協会第 133 回講演大会, 2016 年 3 月 22 日, 早稲田大学 (東京都)

③ 原 洋輔, 大上悟, 中野博昭, 小林繁夫, 分散粒子を含まない浴からの陰極界面の pH 上昇を利用した Zn-ZrO₂ 複合電析

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 182 回例会合同講演会, 2015 年 12 月 4 日, 九州工業大学 (北九州市)

④ 原 洋輔, 大上悟, 中野博昭, 小林繁夫 陰極界面での水素発生反応を利用した Zn-ZrO₂ 複合電析挙動とその構造, 第 62 回材料と環境討論会秋季講演大会, 2015 年 11 月 4 日, 福岡工業大学 (福岡市)

⑤ 原 洋輔, 大上悟, 中野博昭, 小林繁夫 陰極界面の pH 上昇を利用した Zn-ZrO₂ 複合電析挙動とその構造, 日本鉄鋼協会秋季講演大会, 2015 年 9 月 16 日, 九州大学 (福岡市)

⑥ 原 洋輔, 大上悟, 中野博昭, 小林繁夫 分散粒子を含まない浴からの Zn-ZrO₂ 複合電析挙動とその構造, 資源・素材学会秋季講演大会, 2015 年 9 月 8 日, 愛媛大学 (松山市)

⑦ 原 洋輔, 大上悟, 中野博昭, 小林繁夫 非懸濁溶液からの Zn-ZrO₂ 複合電析挙動
資源・素材学会九州支部春季例会, 2015 年 6 月 12 日, 九州大学 (福岡市)

⑧ 原 洋輔, 大上悟, 中野博昭, 小林繁夫 陰極界面の pH 上昇を利用した Zn-ZrO₂ 複合電析挙動, 日本金属学会・日本鉄鋼協会九州支部合同学術講演会, 2015 年 6 月 6 日, 北九州国際会議場 (北九州市)

⑨ 原洋輔, 大上悟, 中野博昭
分散粒子を含まない浴からの Zr イオンの加水分解を利用した Zn-ZrO₂ 複合電析挙動
材料プロセス談話会, 2015 年 3 月 6 日, 熊本大学 (熊本市)

⑩ 原 洋輔, 大上悟, 中野博昭, 小林繁夫 分散粒子を含まない溶液からの Zn-ZrO₂ 複合電析, 表面技術協会第 131 回講演大会, 2015 年 3 月 4 日, 関東学院大学 (横浜市)

⑪ 中野博昭, 非懸濁液からの複合めっき
表面技術協会「将来めっき技術検討部会」, 2014 年 7 月 15 日, 産総研, 臨海副都心センター(東京都)

[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
<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K001417/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中野博昭 (NAKANO Hiroaki)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：70325504

(2) 研究分担者

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

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()