九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

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

豊國，想太
九州大学大学院工学府

大上，悟
九州大学大学院工研究院

谷ノ内，勇樹
九州大学大学院工研究院

中野，博昭
九州大学大学院工研究院

https://hdl.handle.net/2324/7172656

出版情報：Tetsu-to-Hagane. 109 (8), pp.684-964, 2023-08-01. Iron and Steel Institute of Japan
バージョン：
権利関係：© 2023 The Iron and Steel Institute of Japan

KYUSHU UNIVERSITY

Tetsu-to-Hagané
Journal of the Iron and Steel Institute of Japan

Tetsu-to-Hagané Vol. 109 (2023), No. 8, pp. 684-694
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2023-013

Regular Article

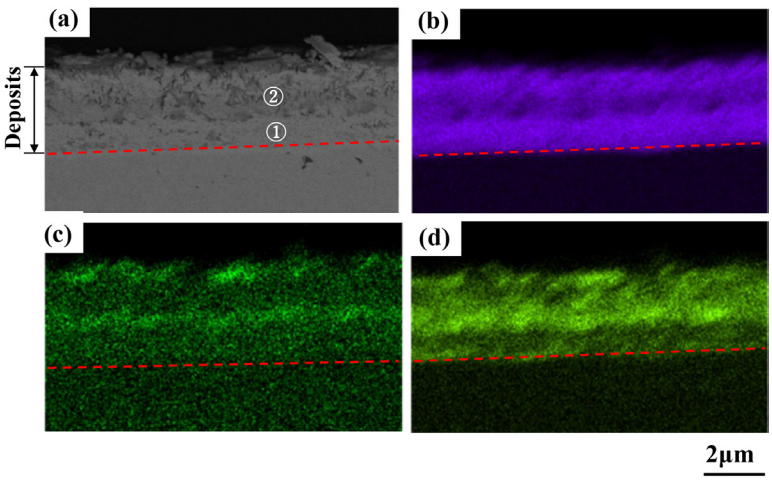
Micro Structure and Corrosion Resistance of Zn Composites Films Produced by Pulse Electrolysis from a Insoluble Particle-free Solution Containing Zr Ions

Sota Toyokuni[1)], *Satoshi* Oue[2)], *Yu-ki* Taninouchi[2)] and *Hiroaki* Nakano[2)*]

1) Graduate School of Engineering, Kyushu University
2) Faculty of Engineering, Kyushu University

Abstract: Electrodeposition of Zn–Zr compound composite was performed under pulsed and double pulsed current conditions at 313 K on unagitated pH 2 sulfate solutions containing Zn^{2+}, ZrO^{2+} ions and a polyethylene glycol (PEG). At constant current density of 5000 A·m^{-2} , the coarse granular deposits containing Zr compound existed partially. Meanwhile, in pulse electrolysis, the coarse deposits were rarely seen and the both areas of deposited films containing Zr compound and its films being exfoliated were observed. On the contrary, in double pulse electrolysis of high current density (5000 A·m^{-2}) and low current density (500 A·m^{-2}), the coarse deposits were not observed and the fine particle deposits containing Zr compound were present. In double pulse electrolysis, since at low current density, the rate of hydrogen evolution decreases and Zn deposits without co-deposition of Zr compound, the continuous hydrogen evolution is suspended in some areas and the area of hydrogen evolution seems to become random. Although Zr compound concentrated at upper area of deposited films regardless of electrolytic method, it codeposited even at inner part with double pulse electrolysis. The corrosion current density in 3 mass% NaCl solution was the smallest for the films produced by double pulse electrolysis, comparing with films obtained by pulse electrolysis and constant current electrolysis. This is attributed to reduction reaction of dissolved oxygen being suppressed.

Keywords: electrodeposition; zinc; Zr compound; pulse electrolysis; double pulse electrolysis; corrosion potential; corrosion current density; polyethylene glycol; composite films; hydrolysis.



Received on Mar. 3, 2023; Accepted on Apr. 3, 2023

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

© 2023 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/).

論文

鉄と鋼 Tetsu-to-Hagané Vol. 109 (2023), No. 8, pp. 684-694
https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.TETSU-2023-013

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

豊國 想太[1)]・大上 悟[2)]・谷ノ内 勇樹[2)]・中野 博昭[2)]*

Micro Structure and Corrosion Resistance of Zn Composites Films Produced by Pulse Electrolysis from a Insoluble Particle-free Solution Containing Zr Ions

Sota Toyokuni, *Satoshi* Oue, *Yu-ki* Taninouchi and *Hiroaki* Nakano

1. 緒言

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[1–6]，耐摩耗性[7–10]および潤滑性[11–16]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[17]。

酸性溶液からのZn電析では，競争反応としてH^+イオンの還元反応（$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$）が生じ，陰極界面のpHが上昇する[18,19]。そのため，Zn^{2+}イオンよりも低pHで加水分解する金属イオンを第二元素として添加すれば，その金属イオン（M^{n+}）が加水分解反応（$M^{n+} + nH_2O \rightarrow M(OH)_n + nH^+$）により水酸化物または酸化物となりZn電析膜に取り込ませることが可能となる[20–30]。すなわち，電析時に生じる加水分解反応を利用すれば，難溶性の固形微粒子を電解液に添加しなくても，複合電析を行うことが可能となる。

過去に著者らは，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[25–30]。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。

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，腐食反応における溶存酸素の還元反応は，基板の材質により異なることが報告されている[31]。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[29,30]，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。

以上の背景より本研究では，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調査した。

2. 実験方法

電解液組成および電解条件をTable 1に示す。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 mol·dm^{-3},

Table 1. Electrolysis conditions.

Bath composition	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	0.52 mol·dm^{-3}
	$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	0.1 mol·dm^{-3}
	pH	2
	Polyethylene glycol (M.W.6000)	1 g·dm^{-3}
Operating conditions	Current density	500, 5000 A·m^{-2}
	Amount of charge	10^5 C·m^{-2}
	Temperature	313 K
	Cathode	Cu (2 cm×1 cm)
	Anode	Pt (2 cm×1 cm)
	Quiescent bath	

2023年3月3日受付 2023年4月3日受理（Received on Mar. 3, 2023; Accepted on Apr. 3, 2023）
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）
* Corresponding author. E-mail: nakano@zaiko.kyushu-u.ac.jp, Address: Kyushu University, 744 Motooka Nishi-ku Fukuoka 819-0395

© 2023 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).

$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 0.10 mol·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 g·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。一部の実験では，Zr化合物を含まないZn電析膜を作製したが，その際の液組成は，上記の電解液から$Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 0.10 mol·dm^{-3}を抜いたものである。

微細構造および耐食性を評価する供試材を作製するための電析は，電流オン／オフのパルス電解，高電流密度／低電流密度のダブルパルス電解，および比較のため定電流電解により行った。Fig.1に各電解法における電流波形を示す。パルス電解における電流オン時の電流密度（i_{on}）は5000 A·m^{-2}，ダブルパルス電解における高電流密度（i_H）は5000 A·m^{-2}，低電流密度（i_L）は500 A·m^{-2}，また，比較のため行った定電流電解の電流密度（i_{const}）は5000 A·m^{-2}とした。なお，Znの電流効率，電析膜のZr含有率を評価する際は，500 A·m^{-2}でも定電流電解を行った。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。

パルス電解，ダブルパルス電解に先立ち，定電流電解による予備実験を行ない，電析膜のZr含有率（Fig.2），Znの電流効率（Fig.3）を測定した結果，5000 A·m^{-2}では，電析膜のZr含有率が高く，また，500 A·m^{-2}では，Znの電流効率が高く，且つZr含有率が低くなっており，水素発生を抑制できることが期待された。また，定電流電解法にて得られたZn複合電析の全分極曲線，Zn析出の部分分極曲線よりダブルパルス電解の低電流密度として設定した500 A·m^{-2}は，Zn析出の部分分極曲線においてターフェルの直線関係が成立している領域にあり（Fig.4），Zn電析は電荷移動過程が律速になっていると考えられた。一方，パルス電解，ダブルパルス電解，定電流電解における電流密度5000 A·m^{-2}はターフェルの直線則から外れた領域にあり（Fig.4），Zn^{2+}イオンの拡散限界電流密度に近づいており，Zn電析ではZn^{2+}イオンが拡散律速になっていると考えられた。以上の定電流電解による予備実験の結果（Figs.2-4）を基に各電解法における電流値（i_{on}，i_H，i_L，i_{const}）を設定した。なお，本論文における電析膜のZr含有率（mass%）は，電析膜のZrおよびZn濃度より［Zr/(Zn＋Zr)］×100により算出したものである。

各電析は，通電量10^5 C·m^{-2}，浴温313 Kにおいて無撹拌

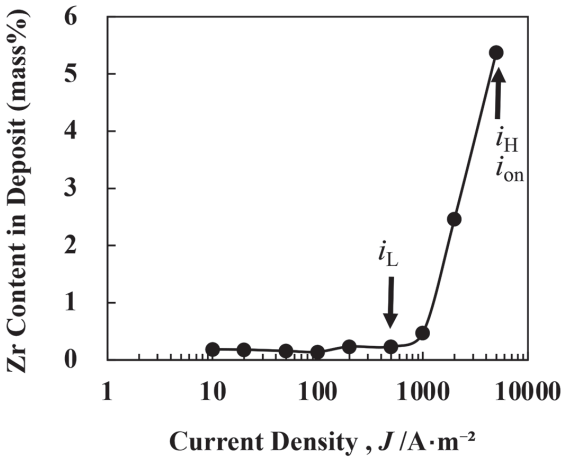


Fig. 2. Zr content in deposits obtained by electrolysis at constant current in Zn-Zr solution.

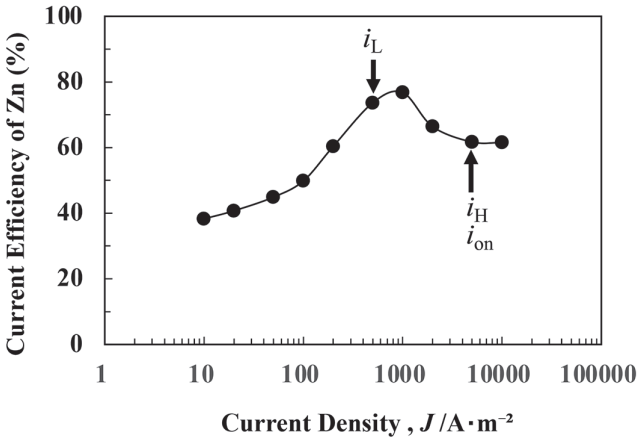


Fig. 3. Current efficiency for Zn deposition by electrolysis at constant current in Zn-Zr solution.

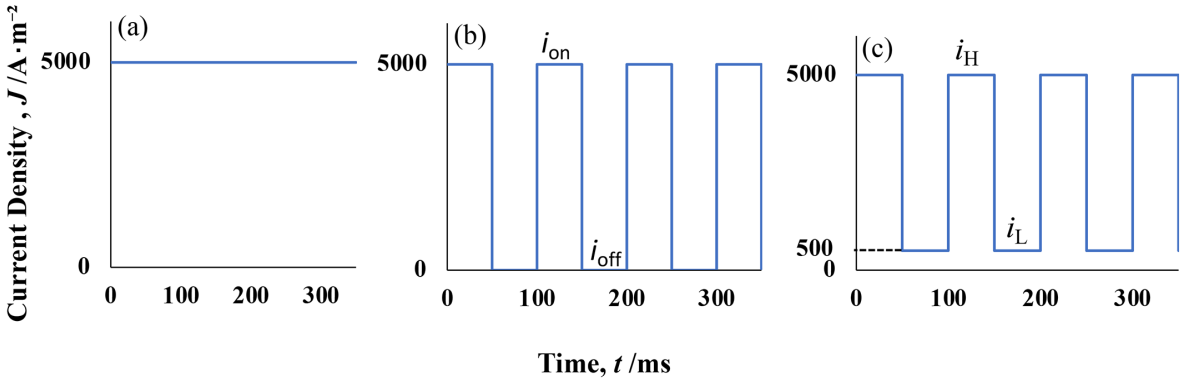


Fig. 1. Current waveforms of each electrolysis to produce the films for evaluating micro structure and corrosion resistance. (a) Electrolysis at constant current, (b) Pulse electrolysis, (c) Double pulse electrolysis. (Online version in color.)

で行なった。通電量10^5 C·m^{-2}は，電流効率100%で純Znの電析を仮定すると膜厚4.7 μmに相当する。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（SHIMADZU，ICPS-1000Ⅳ）によりZn，Zrを定量し，電析膜組成，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。予備実験において分極曲線を測定する際は定電流で電解を行い，通電量が10^5 C·m^{-2}になった時の電位を測定した。電位測定の際，参照電極としてAg/AgCl電極（0.199 V vs. NHE，298 K）を使用したが，電位は標準水素電極基準に換算して表示した。

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 A·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 mV·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。

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，Zr化合物の共析挙動を調査するため，5000 A·m^{-2}の定電流電解によりZn－Zr複合電析（通電量10^5 C·m^{-2}，Zn膜厚3.0 μm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 A·m^{-2}の定電流電解により純Zn電析（通電量7.5×10^4 C·m^{-2}，Zn膜厚2.0 μm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 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。

3. 結果

3・1　複合電析挙動に及ぼす電解法の影響

Fig.5に各電解法にて得られたZn複合電析膜のZr含有率を示す。Zr含有率は，定電流電解における電流密度5000 A·m^{-2}の時が最も高く，500 A·m^{-2}の時が最も低かった。パルス電解（5000/0 A·m^{-2}），ダブルパルス電解（5000/500 A·m^{-2}）で得られた電析膜のZr含有率は，定電流電解における5000 A·m^{-2}と500 A·m^{-2}の場合の間であった。ダブルパルス電解で得られた方が，パルス電解の場合よりZr含有率はやや高くなった。

ZrO^{2+}イオンの加水分解反応は，下記の（1）または（2）により進行する。

$$ZrO^{2+} + 3H_2O \rightarrow Zr(OH)_4 + 2H^+ \quad \cdots\cdots (1)$$

$$ZrO^{2+} + H_2O \rightarrow ZrO_2 + 2H^+ \quad \cdots\cdots (2)$$

陰極面でのH^+イオンの消費速度すなわちH_2発生速度が速くなるほど，Zrイオンの加水分解反応は進行し易いため，電流密度が高くなるほど電析膜のZr含有率は高くなると考えられる。パルス電解では，電流オフの際，H_2発生反応が一旦遮断されるため，電流オンに切り替えた際もZrO^{2+}イオンの加水分解反応が定電流電解に比べると減少しZr含有率は低下したと考えられる。ダブルパルス電解においても低電流電解（500 A·m^{-2}）の際，H_2発生反応が一旦遅くなるため，高電流電解（5000 A·m^{-2}）の際もZrO^{2+}イオンの加水分解反応が定電流電解の場合より少なく，Zr含有率は定電流電解に比べ低下したと考えられる。

Fig.6に各電解法にてZn複合電析を行なった際のZnの電流効率を示す。Zn電析の電流効率は，定電流電解における電流密度500 A·m^{-2}の時が最も高く，電流密度を5000 A·m^{-2}と高くすると低下した。Fig.4に示すように電流密度5000 A·m^{-2}では，Zn電析ではZn^{2+}イオンの拡散律速に

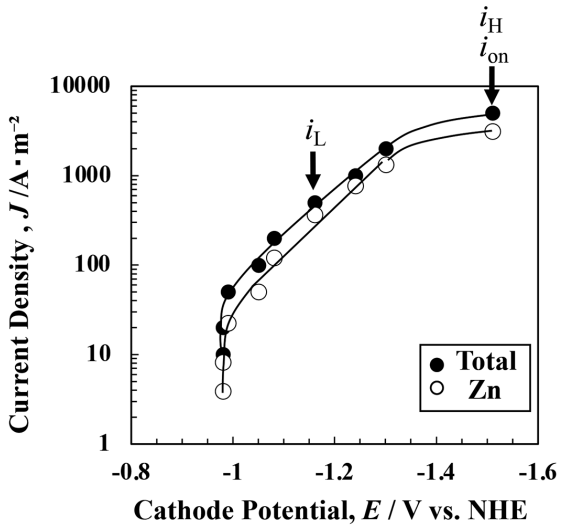


Fig. 4. Total and partial polarization curves by electrolysis at constant current in Zn-Zr solution.

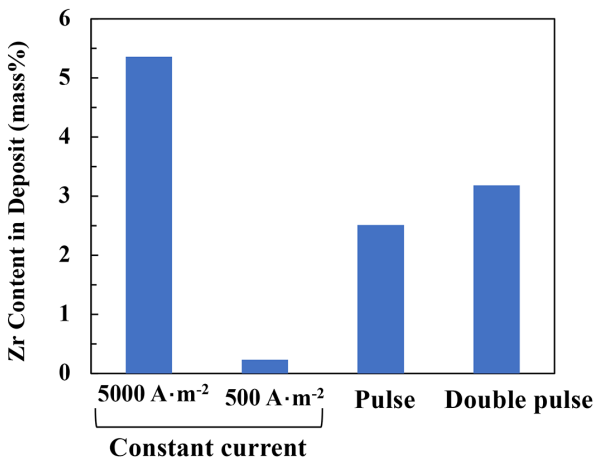


Fig. 5. Zr content in deposits obtained by each electrolysis method in Zn-Zr solution. (Online version in color.)

なっており，陰極表面でのZn^{2+}濃度の低下が予想され，Znの電流効率が低下したと考えられる。パルス電解（5000/0 A·m^{-2}）では，5000 A·m^{-2}での定電流電解の場合より更に電流効率が低下した。パルス電解では電流オフの際，電析したZnが一部溶解することが考えられる。一方，5000/500 A·m^{-2}のダブルパルス電解では，Znの電流効率は，定電流電解における電流密度500と5000 A·m^{-2}での値の間となったが，5000 A·m^{-2}での値に近かった。本研究のダブルパルス電解では，500, 5000 A·m^{-2}の通電時間が同一のため，通電量は5000 A·m^{-2}での電解時の方が500 A·m^{-2}でのそれの10倍となる。このため，Znの電流効率は，定電流電解における5000 A·m^{-2}での値に近くなったと考えられる。

3・2　複合電析膜の構造に及ぼす電解法の影響

3・2・1　表面組織

Fig.7に5000 A·m^{-2}の定電流電解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（Fig.7 (a)）には，サイズが1～5 μm程度の多数の粒状物と平坦部が見られた。粒状部の箇所（Fig.7 (a) の①）からは，Zn, Zr, Oが検出されており（Fig.7 (b)），Zrの水酸化物または酸化物がZnと共析していると考えられる。一方，電析膜の平坦部の箇所（Fig.7 (a) の②）からは主にZnが検出されており（Fig.7 (c)），Znが析出していると考えられる。このように5000 A·m^{-2}の定電流電解では，Zr化合物を含む電析物が一部粗大化しておりその析出は不均一であった。

Fig.8にパルス電解（5000/0 A·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（Fig.8 (a)）には，クラックの入った薄膜状の箇所（Fig.8 (a) の①）と薄膜が剥離したような箇所（Fig.8 (a) の②）が見られた。薄膜状の箇所にはクラックが多数存在しており，Zn以外にZrとOが検出されていることから（Fig.8 (b)），Zrの水酸化物または酸化物を含む複合膜が形成されていると考えられる。薄膜が剥離したような箇所からは主にZnが検出されており（Fig.8 (c)），Zn

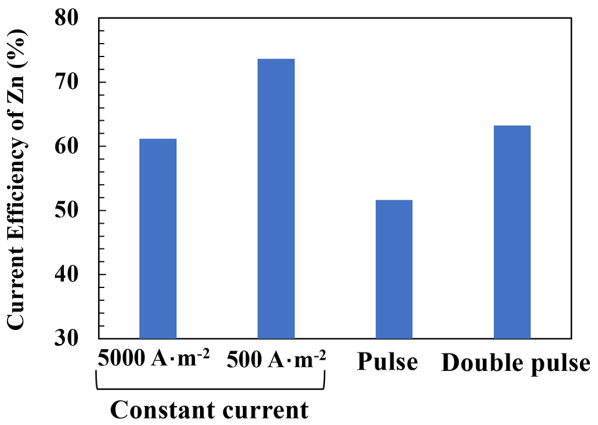


Fig. 6. Current efficiency for Zn deposition by each electrolysis method in Zn-Zr solution. (Online version in color.)

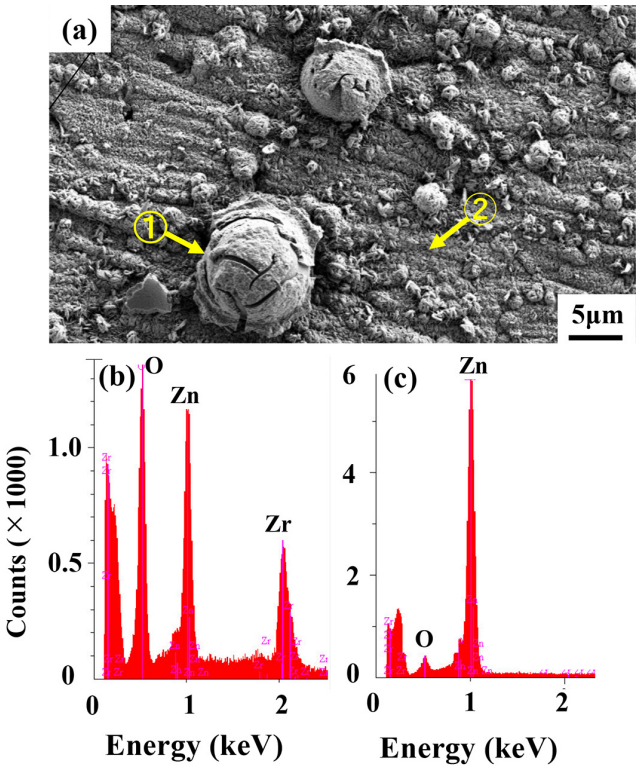


Fig. 7. SEM image and EDX spectra of surface of deposits obtained by electrolysis at constant current of 5000 A·m^{-2} in Zn-Zr solution. [(a) SEM, (b) EDX of ①, (c) EDX of ②]. (Online version in color.)

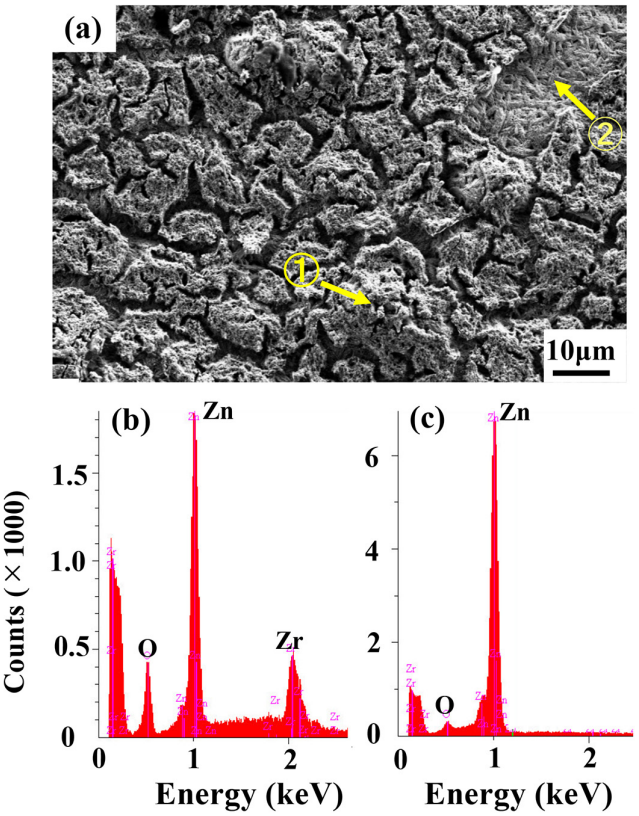


Fig. 8. SEM image and EDX spectra of surface of deposits obtained by pulse electrolysis of 5000 and 0 A·m^{-2} in Zn-Zr solution. [(a) SEM, (b) EDX of ①, (c) EDX of ②]. (Online version in color.)

が析出していると考えられる。パルス電解により得られた複合電析膜には，Zr化合物を含む複合膜が薄膜状に析出している箇所とその複合膜が剥離したような箇所が見られたため（Fig.8（a）），低倍率で更に表面の観察を行った。その結果をFig.9に示す。Fig.9（a）の①の黒い領域では，ほぼ全面に渡りZr化合物を含む複合膜が薄膜状に析出しているのに対して（Fig.9（b）），Fig.9（a）の②の白い領域では，ほぼZnのみが析出していることがEDXにより確認された（Fig.9（c））。

Fig.10にダブルパルス電解（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（Fig.10（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（Fig.10（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（Fig.10（c）），六方稠密晶のZnが析出していると考えられる。

3・2・2　断面組織

Fig.11に5000 A·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。Fig.11（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，Fig.7（a）に示す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

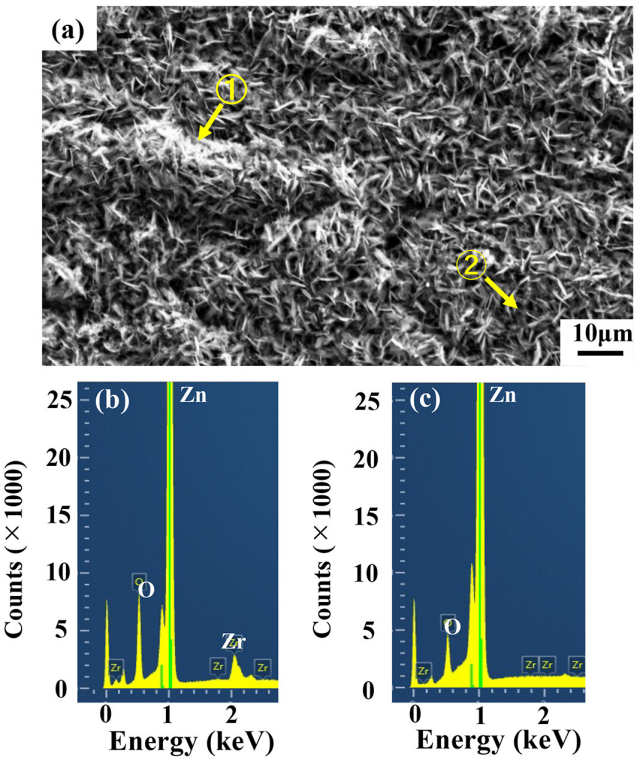


Fig. 10. SEM image and EDX spectra of surface of deposits obtained by double pulse electrolysis of 5000 and 500 A·m^{-2} in Zn-Zr solution. [(a) SEM, (b) EDX of ①, (c) EDX of ②]. (Online version in color.)

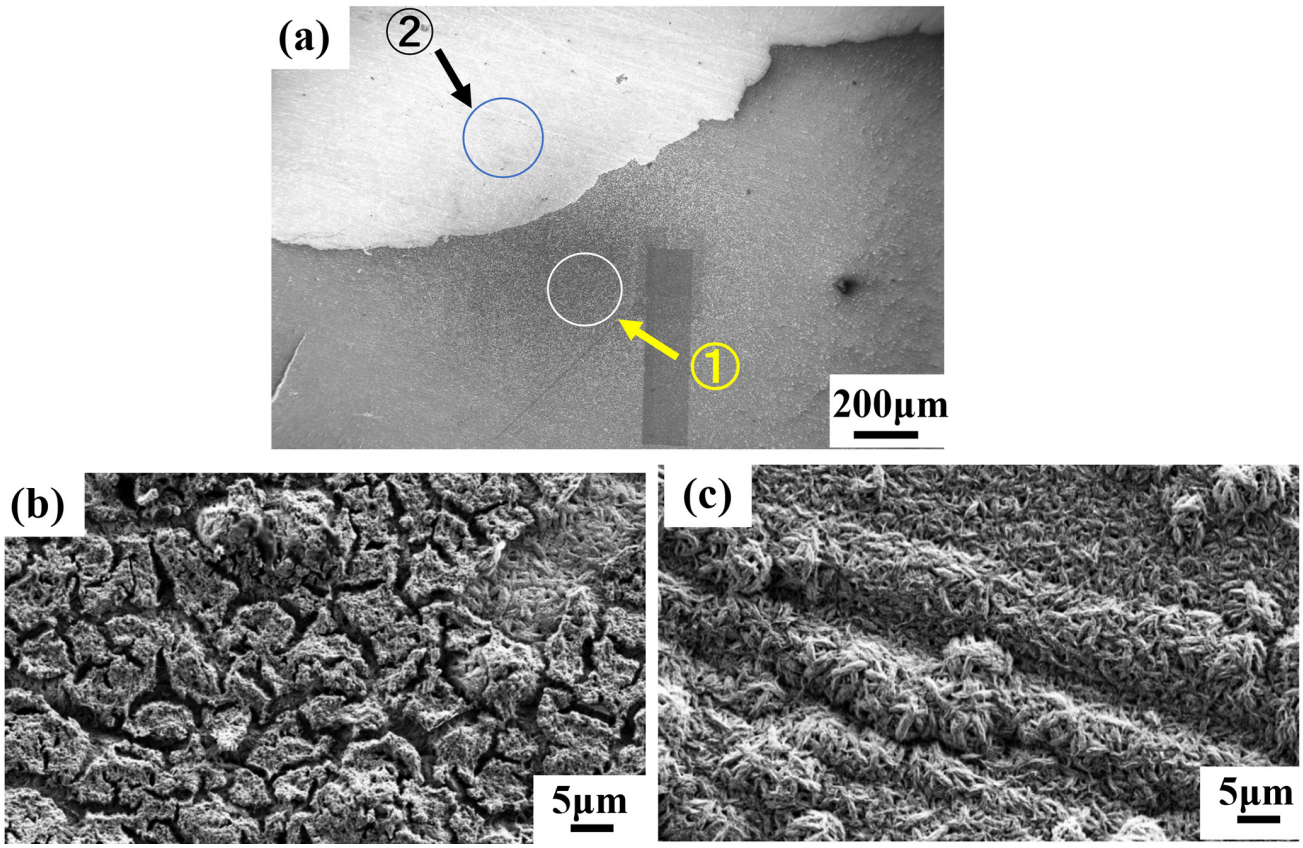


Fig. 9. SEM images of surface of deposits obtained by pulse electrolysis of 5000 and 0 A·m^{-2} in Zn-Zr solution. [(b) Magnification of ①, (c) Magnification of ②]. (Online version in color.)

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。

Fig.12にパルス電解（5000/0 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による分析結果を示す。先に述べたように，パルス電解により得られた電析膜には，Zr化合物を含む複合膜が薄膜状に析出している箇所（Fig.9 (b)）とその複合膜が剥離したような箇所（Fig.9 (c)）が見られたが，Fig.12はZr化合物を含む複合膜が薄膜状に析出している箇所（Fig.9 (b)）の断面を観察したものである。Oは皮膜の下部に比べ，中部，上部で濃度が高くなっており，Znは下部の方が濃度が高かった。それに対して，Zrは，下部の方が若干濃度が低下していた。以上の結果より，Zr化合物は電析膜の中部，上部で濃度が高くなっていると判断した。

Fig.13にダブルパルス電解（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による分析結果を示す。Fig.13 (a) に示す電析膜断面の反射電子像の①，②の箇所で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。

3・3　複合電析膜の耐食性に及ぼす電解法の影響

Fig.14に3 mass% NaCl水溶液中における各電解法により得られた複合電析膜の分極曲線を示す。本研究における腐食電位，腐食電流密度は，アノードおよびカソード反応の分極曲線におけるターフェル領域の直線部分を外挿してその交点より求めた。各電解法により作製した複合電析膜の腐食電位には大きな相違は見られなかったが，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く，その次にパルス電解により作製した皮膜が小さかった。ダブルパルス電解により作製した皮膜において，溶存酸素の還元反応が最も小さくなっており，その結果，腐食電流密度が最も小さくなった。

Fig.15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。

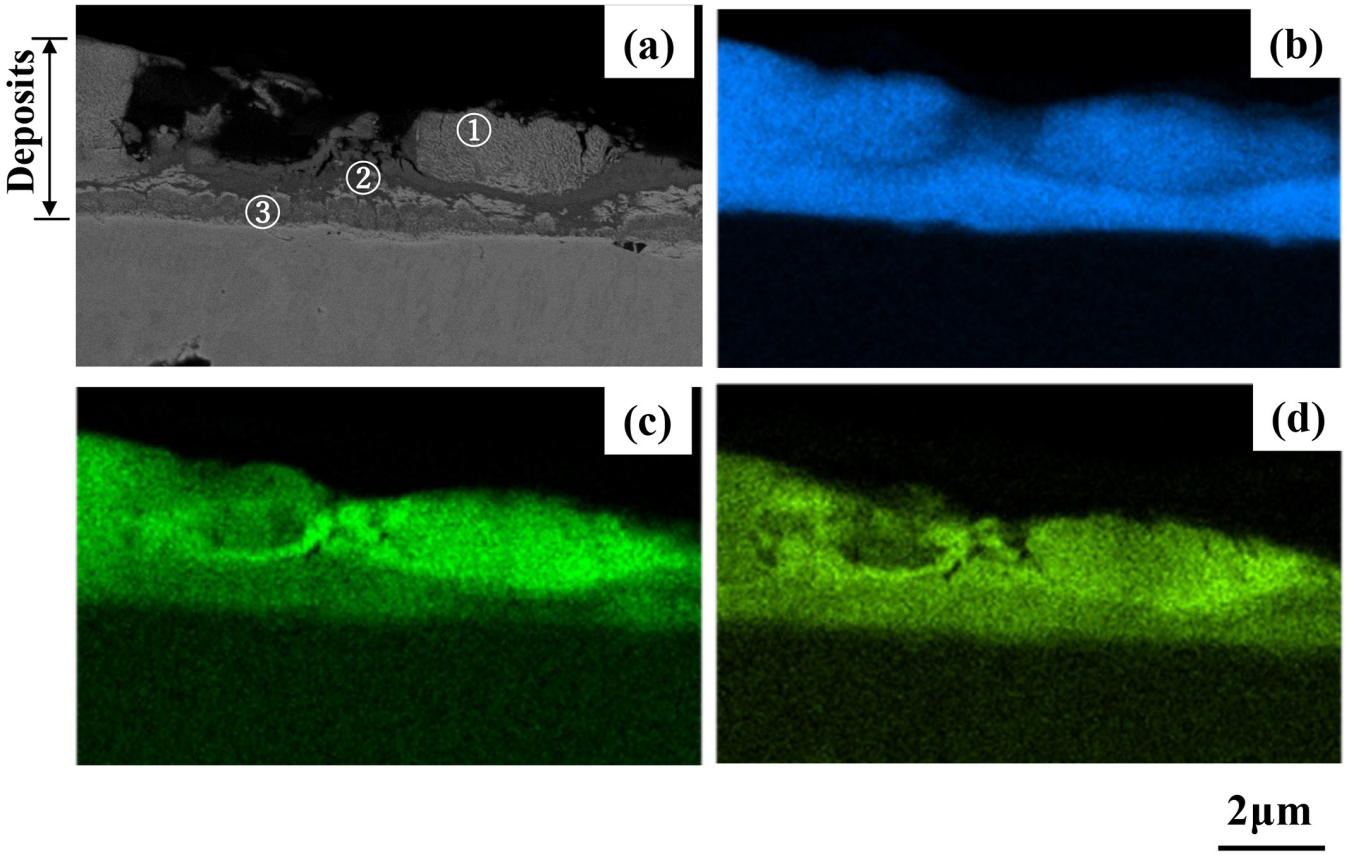


Fig. 11. (a) BEI image and (b–d) EDX mappings of a cross-section of the deposits obtained by electrolysis at constant current of 5000 A·m^{-2} in Zn-Zr solution. [(a) BEI image, (b) Zn-K$_\alpha$ image, (c) Zr-L$_\alpha$ image, (d) O-K$_\alpha$ image]. (Online version in color.)

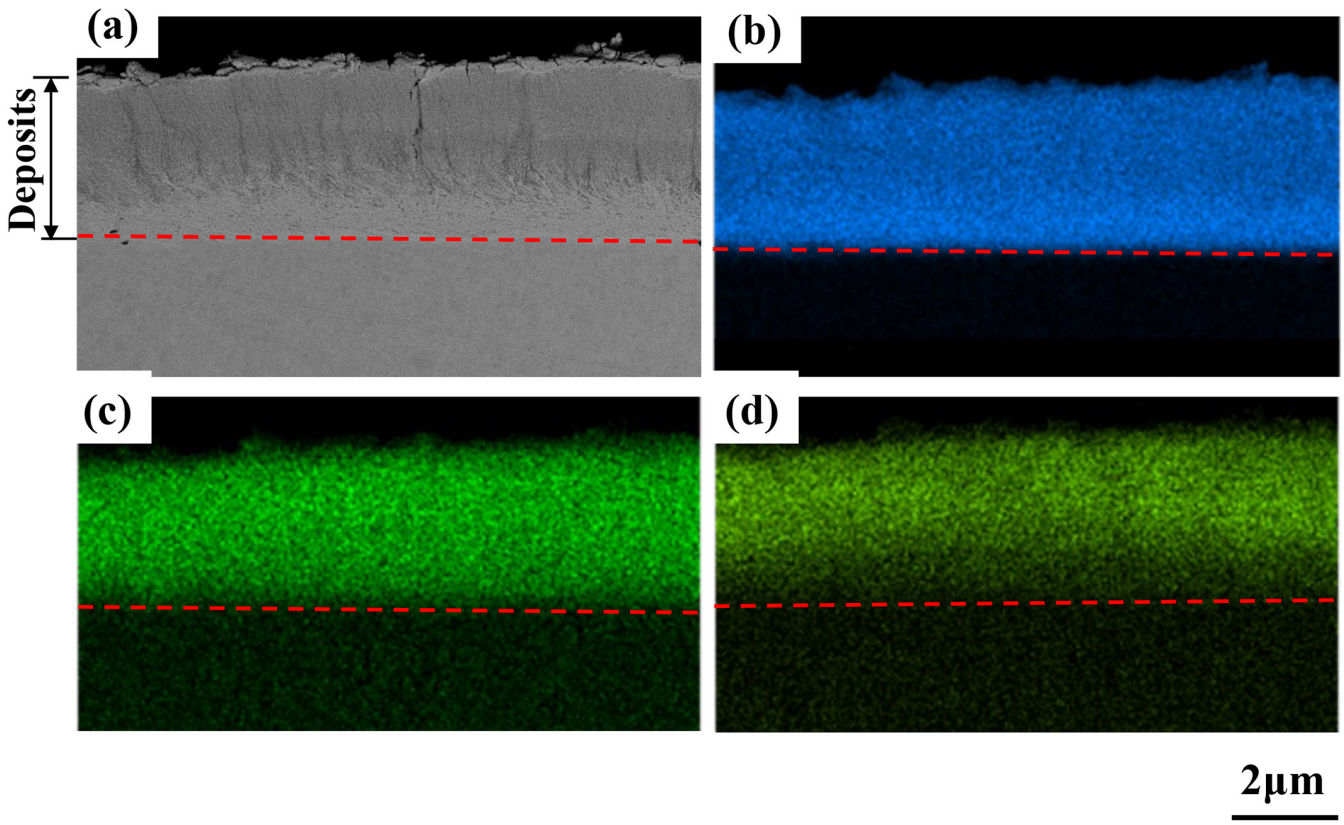


Fig. 12. (a) BEI image and (b–d) EDX mappings of a cross-section of the deposits obtained by pulse electrolysis of 5000 and 0 A·m^{-2} in Zn-Zr solution. [(a) BEI image, (b) Zn-K$_\alpha$ image, (c) Zr-L$_\alpha$ image, (d) O-K$_\alpha$ image]. (Online version in color.)

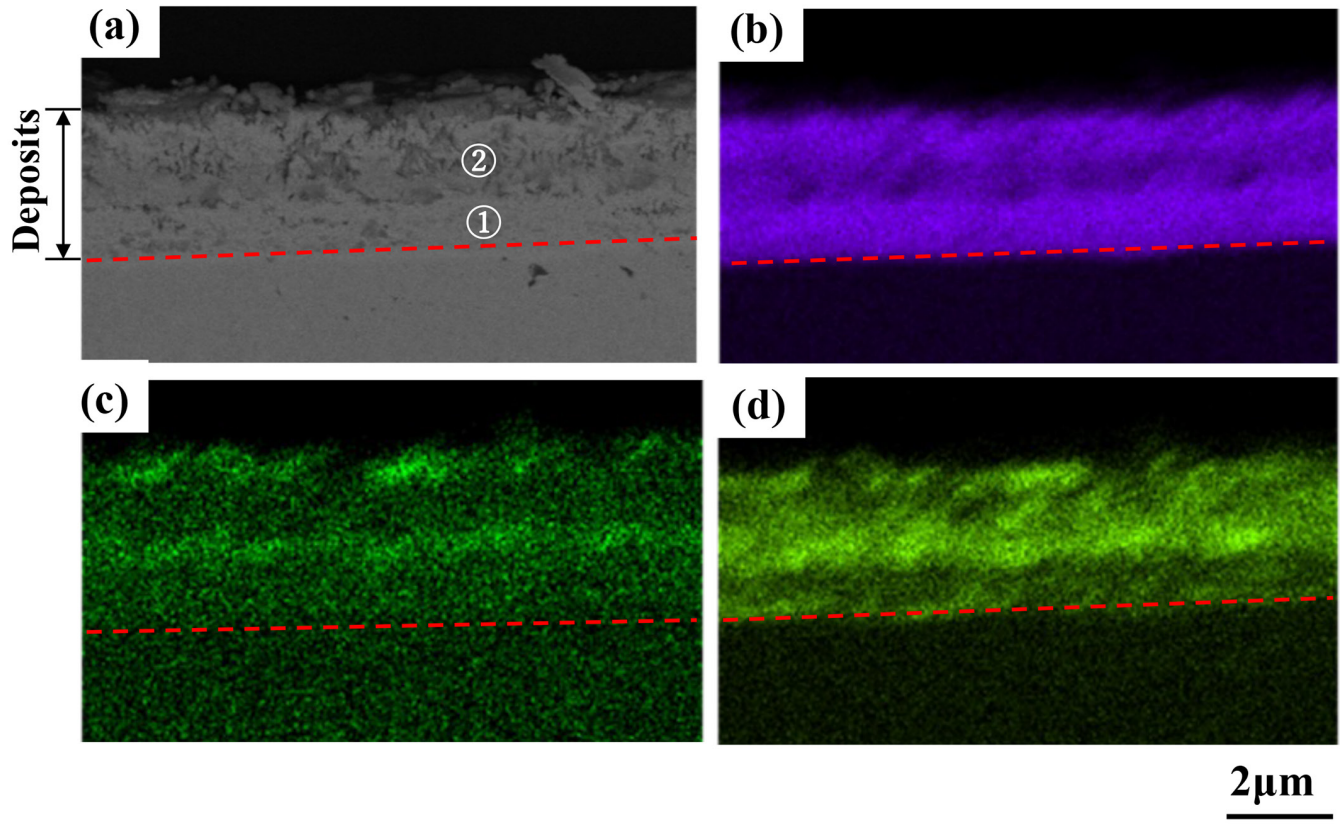


Fig. 13. (a) BEI image and (b–d) EDX mappings of a cross-section of the deposits obtained by double pulse electrolysis of 5000 and 500 A·m^{-2} in Zn-Zr solution. [(a) BEI image, (b) Zn-K$_\alpha$ image, (c) Zr-L$_\alpha$ image, (d) O-K$_\alpha$ image]. (Online version in color.)

4. 考察

4・1　複合電析膜の構造に及ぼす電解法の影響

各電解法にて得られた複合電析膜におけるZrの水酸化物または酸化物の共析状態について以下考察する。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H_2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る（Fig.7 (a)）。すなわち，ZrO^{2+}の加水分解反応とH_2発生がある特定の同一箇所で連続して生じていたと予想される。

ここで，Zr化合物がH_2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H_2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·m^{-2}での定電流電解により作製した。その結果をFig.16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。

一方，パルス電解により得られた複合電析膜には，粗大化した電析物は見られず，Zr化合物を含む複合膜が薄膜状に析出していた（Fig.8 (a)）。パルス電解では，電流オフの際，H_2発生反応が一旦遮断され，また，電析Znの微量溶解により表面状態が変化することにより，H_2の発生箇所，すなわちZrO^{2+}の加水分解反応の箇所が固定化されずランダムになった可能性がある。しかし，Zr化合物を含む薄膜状の箇所にはクラックが多数存在しており，また薄膜が剥離したような箇所も見られる（Fig.8 (a)）。それらについては電流オフ時のZn表面の微量溶解の影響を受けている可能性がある。

高電流密度と低電流密度のダブルパルス電解で得られた電析膜においても粗大化した電析物は見られず，Zr化合物を含む細かな粉状結晶が局所的に析出していた（Fig.10 (a)）。ダブルパルス電解では，低電流密度（500 A·m^{-2}）の時は高電流密度（5000 A·m^{-2}）の時よりZn電析の電流効率が高く（Fig.3），H_2の発生速度，発生量が低下する。また，低電流密度の時には，Zr化合物の析出量も少なくほとんどZnのみの析出となる（Fig.5）。先に述べた通り，Zn膜上に析出したZr化合物は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。ダブルパルス電解では，低電流密度の際，H_2発生反応が一旦減少し，また，ほとんどZnのみの析出となり表面状態が変化することにより，H_2の発生箇所，すなわちZrO^{2+}の加水分解反応の箇所が固定化されずランダムになった可能性がある。

次に，電析膜の膜厚方向でのZr化合物の共析状態について考察する。定電流電解，パルス電解，ダブルパルス電解

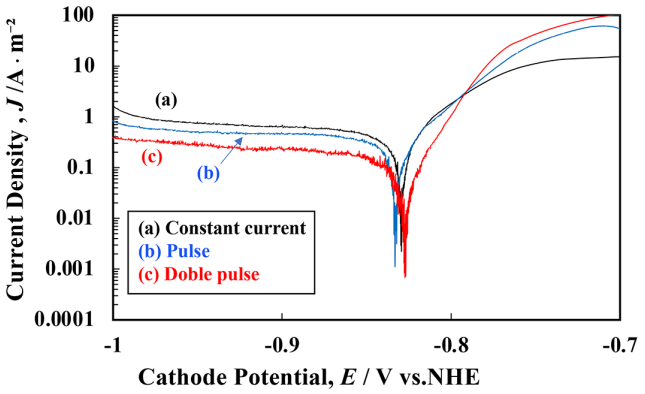


Fig. 14. Polarization curves in 3 mass% NaCl solution for deposits obtained by each electrolysis method in Zn-Zr solution. [(a) Constant current, (b) Pulse, (c) Double pulse]. (Online version in color.)

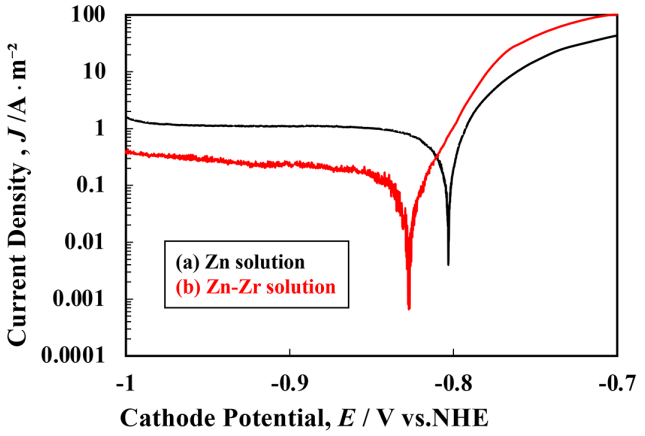


Fig. 15. Polarization curves in 3 mass% NaCl solution for deposits obtained by double pulse electrolysis of 5000 and 500 A·m^{-2} in Zn and Zn-Zr solutions. [(a) Zn, (b) Zn-Zr compound]. (Online version in color.)

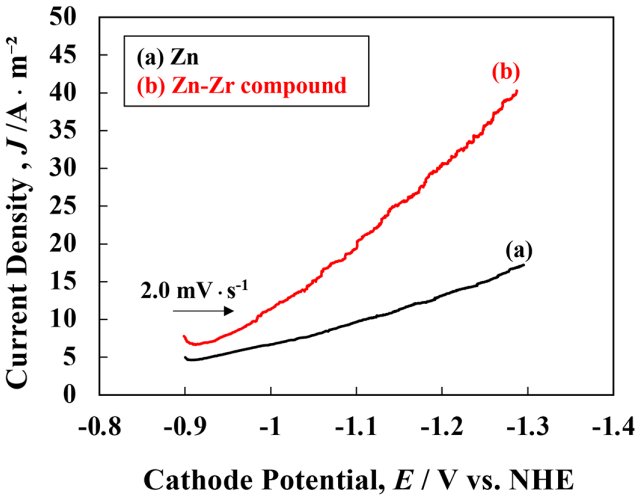


Fig. 16. Polarization curves in H_2SO_4 solution of pH2 for deposits obtained by electrolysis at constant current of 5000 A·m^{-2} in Zn and Zn-Zr solutions. [(a) Zn, (b) Zn-Zr compound]. (Online version in color.)

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（Fig.11-13）。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·m^{-2}での定電流電解により複合電析（Zn膜厚3 μm狙い，Zr含有率5.3 mass%）を行い，引き続き，ZrO^{2+}イオンを含まない溶液から5000 A·m^{-2}での定電流電解により純Zn電析（Zn膜厚2 μm狙い）を行なった。その試料断面のEDXプロファイルをFig.17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。

一方，ダブルパルス電解で得られた電析膜では，表層部以外に電析膜の中央部においてもZr化合物の共析が多く見られた（Fig.13）。先に述べた通り，ダブルパルス電解では，電析前半は比較的緻密な結晶となるのに対して後半は粗な柱状結晶となっており，その境界部にもZr化合物が濃化していた。このような特徴的な組織が得られる理由は，現時点では不明であるが，結晶形態が変化する境界部では，空隙が生じることが予想される。ダブルパルス電解において電析膜の中央部においてZr化合物が濃化したのは，その箇所に空隙が存在するためと考えられる。また，Znの結晶形態が前半と後半で大きく変化する理由についても明らかでないが，Zr化合物の存在形態が影響を及ぼしている可能性もあり，今後の検討課題である。

4・2　複合電析膜の耐食性に及ぼす電解法の影響

Fig.15に示すように複合電析膜の腐食電位は，純Zn電析膜に比べ卑に移行しているがその要因については現状不明である。通常，腐食反応のカソード反応が抑制されるか，あるいはアノード反応が促進される時に腐食電位は卑に移行する[32]。本研究においては，複合電析膜の方がカソード反応が抑制されており，それが腐食電位が卑に移行する一因として考えられる。ダブルパルス電解において得られた電析膜においては，溶存酸素の還元反応の値が最も小さかった（Fig.14）。溶存酸素の還元反応は，Zn上で進行すると考えられる。よって，Fig.14に示した溶存酸素の還元電流の差は，電析膜の最表面におけるZnの露出（Zr化合物による被覆）の面積差による可能性がある。定電流電解では，Zr化合物を含む電析物が一部粗大化しておりその析出は不均一であり，パルス電解では，Zr化合物を含む複合膜が薄膜状に析出しているものの主にZnが析出している箇所も見られた（Fig.8）。それに対して，ダブルパルス電解では，粒径1 μm程度の細かな粉状のZr化合物が表面に存在していた（Fig.10）。この粉状Zr化合物は表面全体を均一に被覆しているわけではないものの，膜中のZr濃度とZr化合物の形状を踏まえると，他の電解法で得られた膜と比べ，最表面において水溶液と直接接触している金属Znの正味の面積は小さい可能性が高い。つまりダブルパルス電解では金属Znの露出面積が比較的小さくなったため，溶存酸素の還元反応すなわち腐食電流密度が低下したと推察される。

5.　結言

ZrO^{2+}イオンを含む非懸濁溶液からパルス電解，ダブルパルス電解によりZn系複合電析膜を作製し，その微細構

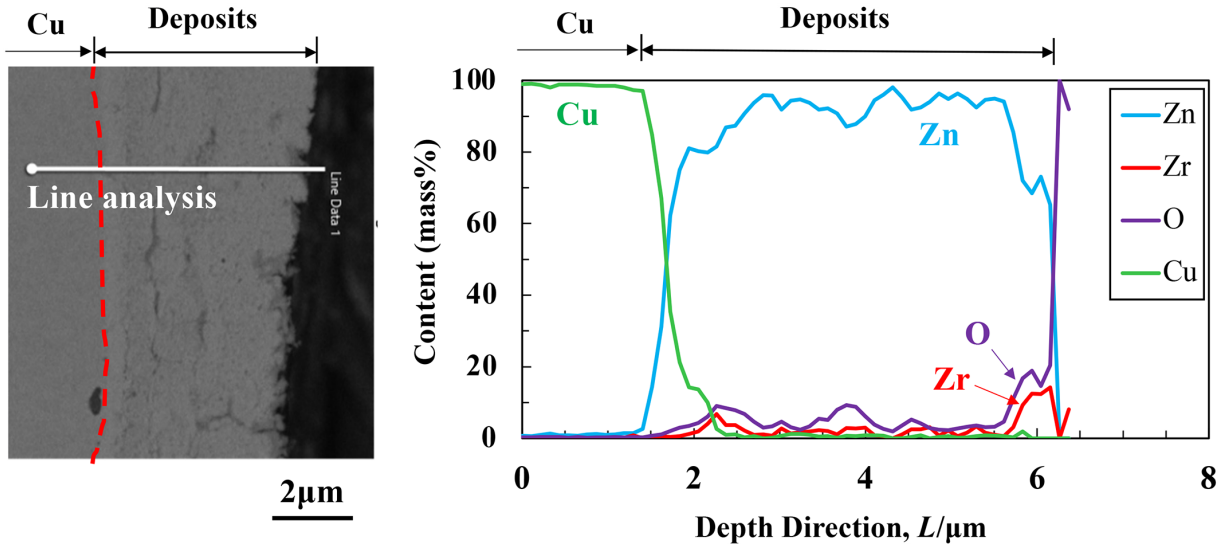


Fig. 17. Composition profile in the depth direction of deposits obtained by electrolysis at constant current of 5000 A·m^{-2} in Zn and Zn-Zr solutions. (The depositions were performed first with thickness of 3 μm in the Zn-Zr solution, and successively was performed with thickness of 2 μm in the Zn solution). (Online version in color.)

造および耐食性について調べた結果，以下のことが分った。5000 A·m^{-2}の定電流電解では，Zr化合物を含む電析物が一部粗大化しており，その析出は不均一であったが，パルス電解により得られた複合電析膜には，粗大化した電析物は見られず，Zr化合物を含む複合膜が薄膜状に析出している箇所とその複合膜が剥離したような箇所が見られた。高電流密度と低電流密度のダブルパルス電解で得られた電析膜においても粗大化した電析物は見られず，Zr化合物を含む細かな粉状結晶が析出していた。パルス電解では，電流オフの際，H_2発生反応が一旦遮断され，また，電析Znの微量溶解により表面状態が変化することにより，また，ダブルパルス電解では，低電流密度の際，H_2発生反応が一旦減少し，また，ほとんどZnのみの析出となり表面状態が変化することにより，H_2の発生箇所，すなわちZrO^{2+}の加水分解反応の箇所が固定化されずランダムになった可能性がある。Zr化合物は，いずれの電解法においても，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く，その次にパルス電解により作製した皮膜が小さかった。ダブルパルス電解では，Zr化合物による表面被覆率が高くなることが予想され，溶存酸素の還元反応が低下したと推察される。

謝辞

本研究は，JSPS科研費JP21H01672により行なわれました。ここに謝意を表します。

文　献

1) Y.Shiohara, A.Okabe, M.Abe and M.Sagiyama: *Tetsu-to-Hagané*, **77**(1991), 878 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.77.7_878
2) K.Nishimura, Y.Miyoshi and T.Hada: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **38**(1987), 217 (in Japanese). https://doi.org/10.4139/sfj1950.38.217
3) I.Tari, H.Chen and H.Hayashi: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **47**(1996), 939 (in Japanese). https://doi.org/10.4139/sfj.47.939
4) I.Tari, H.Chen and H.Hayashi: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **47**(1996), 944 (in Japanese). https://doi.org/10.4139/sfj.47.944
5) H.Hayashi, I.Kawahara and I.Tari: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **51**(2000), 319 (in Japanese). https://doi.org/10.4139/sfj.51.319
6) H.Nakano, S.Oue, S.Kobayashi, H.Fukushima, K.Araga, K.Okumura and H.Shige: *Tetsu-to-Hagané*, **90**(2004), 801 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.90.10_801
7) S.Ishimori, M.Shimizu, S.Honda, S.Otsuka and M.Toyoda: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **28**(1977), 508 (in Japanese). https://doi.org/10.4139/sfj1950.28.508
8) H.Nakao: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **51**(2000), 1085 (in Japanese). https://doi.org/10.4139/sfj.51.1085
9) H.Matsubara: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **65**(2014), 88 (in Japanese). https://doi.org/10.4139/sfj.65.88
10) H.Matsubara, Y.Abe, Y.Chiba, H.Nishiyama, N.Saito, K.Hodouchi and Y.Inoue: *Electrochim. Acta*, **52**(2007), 3047. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.09.043
11) Y.Umeda, Y.Sugitani, M.Miura and K.Nakai: *Tetsu-to-Hagané*, **67**(1981), 1377 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.67.8_1377
12) I.Shitanda, S.Watanabe, T.Aikawa, S.Sasaki, Y.Hoshi and M.Itagaki: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **68**(2017), 165 (in Japanese). https://doi.org/10.4139/sfj.68.165
13) Q.Hong, G.Yao and S.Chen: *Met. Finish.*, **96**(1998), 16. https://doi.org/10.1016/S0026-0576(98)80003-2
14) M.Nishira, K.Yamagishi and O.Takano: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **44**(1993), 140 (in Japanese). https://doi.org/10.4139/sfj.44.140
15) H.Matsuda, Y.Kiyono, M.Nishira and O.Takano: *Trans. Inst. Met. Finish.*, **72**(1994), 55 (in Japanese). https://doi.org/10.1080/00202967.1994.11871023
16) S.Ankita and A.K.Singh: *Cent. Eur. J. Eng.*, **1**(2011), 234. https://doi.org/10.2478/s13531-011-0023-8
17) H.Enomoto, N.Furukawa and S.Matsumura: Fukugo Mekki (Composite Plating), Nikkan Kogyo Shimbun, Tokyo, (1989), 161 (in Japanese).
18) K.Fuchi, S.Oue, Y.Kikuchi, S.Akamatsu, Y.Kashiwa and H.Nakano: *Mater. Trans.*, **59**(2018), 1767. https://doi.org/10.2320/matertrans.M2018243
19) K.Fuchi, S.Oue, Y.Kikuchi, S.Akamatsu, Y.Kashiwa and H.Nakano: *J. Jpn. Inst. Met. Mater.*, **82**(2018), 281 (in Japanese). https://doi.org/10.2320/jinstmet.J2018020
20) H.Nakano, S.Oue, D.Kozaki, S.Kobayashi and H.Fukushima: *ISIJ Int.*, **48**(2008), 506. https://doi.org/10.2355/isijinternational.48.506
21) H.Nakano, S.Oue, Y.Annoura, T.Nagai, N.Oho and H.Fukusima: *ISIJ Int.*, **54**(2014), 1906. https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.1906
22) S.Oue, H.Nakano, S.Kobayashi, T.Akiyama, H.Fukushima and K.Okumura: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **53**(2002), 920 (in Japanese). https://doi.org/10.4139/sfj.53.920
23) H.Nakano, S.Oue, D.Kozaki, S.Kobayashi and H.Fukushima: *Tetsu-to-Hagané*, **93**(2007), 703 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.93.703
24) H.Nakano, S.Oue, Y.Annoura, T.Nagai, N.Oho and H.Fukushima: *Tetsu-to-Hagané*, **100**(2014), 376 (in Japanese). https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.100.376
25) H.Nakano, Y.Hara, S.Oue and S.Kobayashi: *Mater. Trans.*, **57**(2016), 1165. https://doi.org/10.2320/matertrans.M2016084
26) H.Nakano, Y.Hara, S.Oue and S.Kobayashi: *J. Jpn. Inst. Met. Mater.*, **80**(2016), 151 (in Japanese). https://doi.org/10.2320/jinstmet.J2015038
27) Y.Hara, D.Ueda, S.Oue and H.Nakano: *Mater. Trans.*, **60**(2019), 297. https://doi.org/10.2320/matertrans.M2018353
28) Y.Hara, D.Ueda, S.Oue and H.Nakano: *J. Jpn. Inst. Met. Mater.*, **82**(2018), 366 (in Japanese). https://doi.org/10.2320/jinstmet.J2018027
29) D.Ueda, S.Oue, T.Takasu and H.Nakano: *Mater. Trans.*, **61**(2020), 2170. https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2020164
30) D.Ueda, S.Oue, T.Takasu and H.Nakano: *J. Jpn. Inst. Met. Mater.*, **84**(2020), 50 (in Japanese). https://doi.org/10.2320/jinstmet.J2019031
31) G.Ito: Fushokukagaku to Boshokugizyutsu (Corrosion Science and Engineering), Corona Publishing, Tokyo, (2010), 90 (in Japanese).
32) H.H.Uhlig: Fushokuhannou to sono Seigyo (Corrosion and Corrosion Control), Sangyo Tosho, Tokyo, (1984), 48 (in Japanese).