

(439)

亜鉛・マンガンめっき液中の無機イオンの反応性

日本鋼管(株) 中央研究所 ○吉川裕泰 岩田英夫
福山研究所 浦川隆之 鷺山 勝
原 富啓

すぐれた耐食性を示す亜鉛・マンガン合金電気めっき鋼板が開発されているが、その安定生産のためにはめっき液の管理が重要なポイントの1つである。めっき液の管理には液の劣化状態を直接定量する方法を確立しておく必要があるが、そのためには事前にめっき液中で各種イオンがどのような状態、または反応を示すかといった基本的な事項を整理しておくことが重要である。

そこで、めっき液中で亜鉛イオンおよびマンガンイオンがどのような挙動を示すかを、水溶液中での比較的静的な状態の場合と、電極反応を伴う比較的動的な場合に大別して検討した。実験の結果、電子スペクトル測定が最も多くの知見を与えたことより、この測定結果を中心に整理して報告する。

1. 実験

(1) 水溶液中での反応 硫酸亜鉛、硫酸マンガンおよびクエン酸ナトリウム(以下Cit.と略す)の所定量をそれぞれ水に溶解して、亜鉛(II)イオンおよびマンガン(II)イオンとCit.との錯体生成反応、生成した錯体の酸素との反応性、マンガン(III)・Cit.錯体の還元反応などを調査した。スペクトル測定は日立製330型自記分光光度計を使用した。

(2) 電極反応を伴う場合 フローセル型電極を製作し、Fig. 1に示すような一連の装置を組み立てて電極による反応を調査した。実験は上記と同様の溶液を用いて、とくにマンガン(II)イオンとCit.との反応を中心に進めた。なお、液の連続的な変化を追跡するために検出器にはフォトダイオードアレイ検出分光光度計を用いた。

2. 結果 実験結果から以下のことがわかった。亜鉛(II)イオンおよびマンガン(II)イオンはCit.と反応して225nm付近に吸収を持つ錯体を生成する。マンガン(II)錯体は酸素で酸化されてマンガン(III)錯体を生成し、その生成速度は温度依存性が高い。生成したマンガン(III)錯体は金属亜鉛で還元される。電極反応に伴ってマンガン(II)錯体はマンガン(III)錯体に酸化される。同時にマンガン酸化物(MnO_2)も生成する。なお、 MnO_2 はCit.と反応しマンガン(III)錯体となる。

上記結果をFig. 2にまとめて示した。

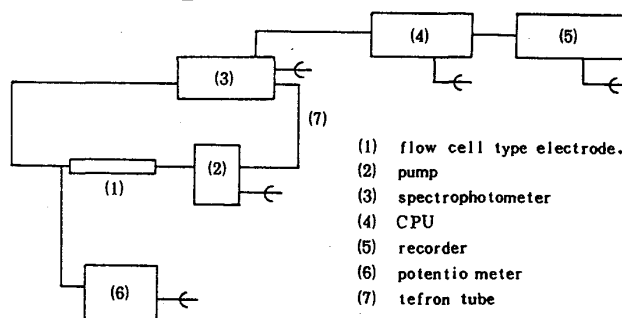


Fig. 1 Schematic diagram of apparatus

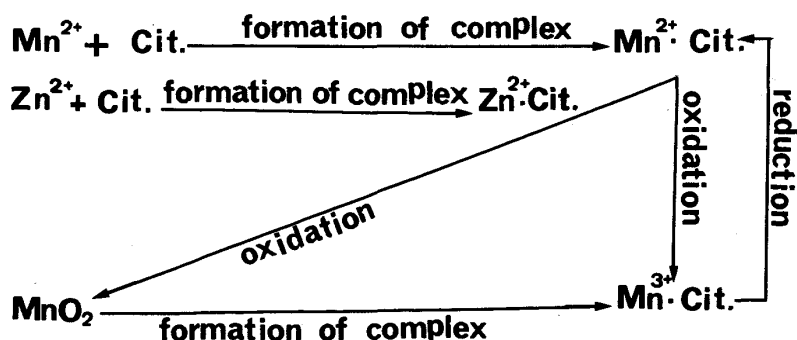


Fig. 2
Chemical reaction of Zn, Mn ion with citrate