

© 1991 ISIJ

論 文

硝酸ナトリウム添加浴からの亜鉛-シリカ
分散めっきの析出挙動とその皮膜特性

塩原幸光*・岡戸昭佳*・阿部雅樹*・鷺山 勝*

The Deposition Behavior of Electrodeposited Zinc-Silica
Composite Coating from a Sodium Nitrate-added Bath and
the Coating Characteristics

Yukimitsu SHIOHARA, Akiyoshi OKADO, Masaki ABE and Masaru SAGIYAMA

Synopsis:

The deposition behavior and the coating characteristics of an electrodeposited Zn-SiO₂ composite coating have been studied. SiO₂ particles were maintained in good suspension in the plating bath without any special agitation. The SiO₂ deposition rate was increased when sodium nitrate was added to the plating bath. The amount of sodium nitrate required for SiO₂ deposition was mainly determined by the pH of the plating bath. When the pH was low, sodium nitrate was required in relatively large amounts for SiO₂ deposition.

SiO₂ particles were distributed uniformly in the coating except for the extreme surface. The extreme surface layer consists of SiO₂-rich phase. The grain size is fine and the orientation of the deposit is random for the Zn-SiO₂ composite coating. The coating contains small amounts of an oxidized zinc, probably zinc hydroxide.

The Zn-SiO₂ deposition mechanism has been proposed as follows:

(1) Nitrate is electrochemically reduced at the cathode and raises the pH of the electrolyte at the cathode-solution interface.

(2) The increase in pH makes the SiO₂ particles coagulate and, at the same time, zinc hydroxide precipitates on the surface of the SiO₂ particles.

(3) The cathode is covered with those co-precipitates and the deposition occurs through them. We have speculated that, according to "the Adsorption mechanism" proposed by GUGLIELMI, the SiO₂ deposition rate is high for the nitrate-added bath because the cathode is adsorbed by the SiO₂-rich precipitate.

Key words: electrodeposition; composite coating; zinc; silica; particles; nitrate; deposition rate; coating characteristics.

1. 緒 言

金属めっき皮膜に酸化物等の非金属微粒子を複合化させたいわゆる分散めっきは、耐熱性、耐磨耗性、潤滑性などの優れた機能を母材に付与する手段として Ni 系を中心に広く研究され¹⁾、その一部は既に実用化されている²⁾。また Zn めっき分野でも合金めっきに続く次世代の防錆鋼板として、耐食性^{3)~7)}、溶接性⁸⁾、成形性³⁾⁹⁾などの改善を意図した Zn 系分散めっき鋼板の検討が行われている。

Zn 系分散めっきは、Ni 系分散めっきに比べて粒子の析出効率が低いと言われており⁵⁾、連続大型めっきプロ

セスでの製造は粒子の均一分散化及び粒子含有率の制御に困難が予想される。さらに、多量の不溶性粒子を添加した場合には、めっき液中でのこれら粒子の凝集、沈殿も問題になる。

著者らは、良好な耐食性が期待できる Zn-シリカ分散めっきに注目し、シリカ粒子を効率良く、しかも均一に皮膜中に析出させる方法を検討してきた。その結果、硝酸イオンをめっき液中に微量添加することによりシリカ粒子の析出効率が飛躍的に向上することを見出した。本報では、硝酸イオン添加浴を用いた Zn-シリカ分散めっきの析出挙動とそのめっき皮膜の微細構造について述べる。

平成元年 10 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 11 月 21 日受付 (Received Nov. 21, 1990)

* NKK 福山研究所 (Fukuyama Research Laboratories, NKK Corporation, 1 Kokan-cho Fukuyama 721)

2. 実験方法

2.1 めっき条件

Table 1 にめっき浴組成とめっき条件を示す。ベース浴は硫酸亜鉛浴、シリカ粒子は酸性域で安定な水系シリカゾル(日産化学工業(株)スノーテックス-O)を用いた。

シリカ粒子の平均粒径は 10~20 nm である。このシリカゾルをあらかじめ pH 4 以下に調整されためっき液(ベース浴)に所定量添加した後、硫酸を用いて pH を再調整して目的のめっき液を作製した。めっき液中のシリカ粒子の分散状態を知るため、粒度分布計(HIAC Co. サブミクロン粒子径アナライザー)を用いて平均粒子径を求め、これより粒子の凝集程度を推定した。本実験での硝酸イオン源は硝酸ナトリウムを用いた。

めっき装置はフローセル(液循環式めっきセル(めっき液流速 2 m/s))を使用した。被めっき板(カソード)には 175 mm × 68 mm × 0.7 mm 厚の冷延鋼板、アノードには同面積の亜鉛板を用いた。カソード-アノード極間距離は約 10 mm である。本実験では電流密度を変化させる実験も行っているが、めっき量は 40 g/m² 一定になるように通電時間を調整した。カソード電解効率は、所定のめっき量を得るために要した実際の通電量と理論通電量の比より求めた。この際シリカ粒子の析出は計算の対象外とした。得られためっき皮膜中のシリカ含有率はめっき皮膜を希塩酸に溶解し、その ICP 分析(高周波プラズマ発光分光分析)により求めた。

2.2 めっき皮膜の構造解析

めっき皮膜の構造解析のための供試材には、pH 2、電流密度 50 A/dm² の条件で作製した、シリカ含有率約 5 wt% のものを用いた。比較のため、シリカを添加しない純亜鉛めっきを作製した。得られためっき皮膜の表面組織を SEM で観察し、結晶構造を X 線回折により同定した。めっき皮膜の深さ方向組成分布は AES により測定し、さらに、電子顕微鏡用ウルトラマイクロームでめっき皮膜の断面方向の薄片を作製して TEM による観察もおこなった。TEM 観察のためのめっき皮膜作製には、観察を容易にするために特別に粒径が 100 nm のシリカ粒子を使用した実験を追加した。また、XPS によ

りめっき皮膜中の Zn の存在状態を分析した。

3. 実験結果

3.1 めっき析出挙動

3.1.1 めっき液中のシリカ粒子の分散状態

シリカ濃度を 20 g/l とした pH 1.5~4 のめっき液の室温における粒度分布測定から求めたシリカ粒子の平均粒径を Fig. 1 に示す。これらのめっき液中でのシリカの平均粒子径は 10~25 nm であり、原料シリカゾルの粒子径(一次粒径)とほぼ等しい。このことから、めっき液内においてシリカ粒子は大部分が単独または数個単位の凝集体を形成しているものと考えられる。いずれのめっき液でもシリカの沈殿は観察されなかった。

次に、これらの pH の異なるめっき液を 50°C に保持して粒径の経時変化を測定した結果を Fig. 2 に示す。pH 3, 4 のめっき液では時間と共に粒径は拡大する傾向にあるが、これはシリカ粒子の凝集が進んでいるものと考えられる。めっき液間の比較では pH が低いほど凝集は進みにくく、シリカ粒子が安定であることがわかる。

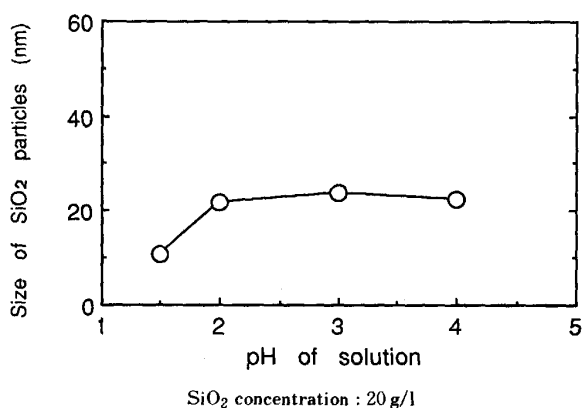


Fig. 1. Average size of SiO₂ particles in the plating solutions.

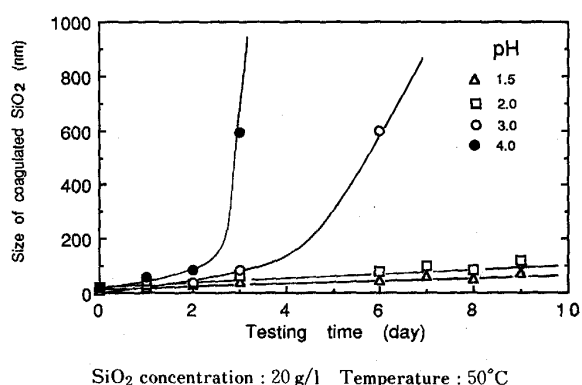


Fig. 2. Coagulation behavior of SiO₂ particles in the plating solutions with different pH.

Table 1. Plating conditions.

ZnSO ₄ ·7H ₂ O	300 g/l
Na ₂ SO ₄	30 g/l
CH ₃ COONa	12 g/l
SiO ₂	0~100 g/l
NaNO ₃	0~5 g/l
pH	1.5~4
Temperature	40°C
Current density	50~100 A/dm ²

3.1.2 硝酸イオン濃度と pH の影響

めっき液中のシリカ濃度とめっき皮膜中のシリカ含有率との関係を Fig. 3 に示す。めっき液は pH 2, 40°C, 電流密度 50 A/dm² である。硝酸ナトリウムを添加しない場合, めっき液中のシリカ濃度を 100 g/l にしてもめっき皮膜中のシリカ含有率は 0.1 wt% 以下にすぎない。一方, 硝酸ナトリウムを微量添加しためっき液からは, 低シリカ濃度でもめっき皮膜中へのシリカ粒子の析出が起こり, 10 g/l のシリカ濃度でのめっき皮膜中のシリカ含有率は 5 wt% に達する。

次に, めっき液への硝酸ナトリウムの添加量とめっき皮膜中のシリカ含有率との関係を Fig. 4 に示す。パラメーターとしてめっき液の pH を 2, 3, 4 と 3 水準とった。めっき液は, シリカ濃度 20 g/l, 電流密度は 50 A/dm² である。図より明らかなように, シリカを析出させるためには一定量 (臨界濃度) 以上の硝酸ナトリウム濃度が必要であり, この臨界濃度はめっき液の pH によって決まることがわかる。pH が低いほど硝酸ナトリ

ウムの臨界濃度は高い。

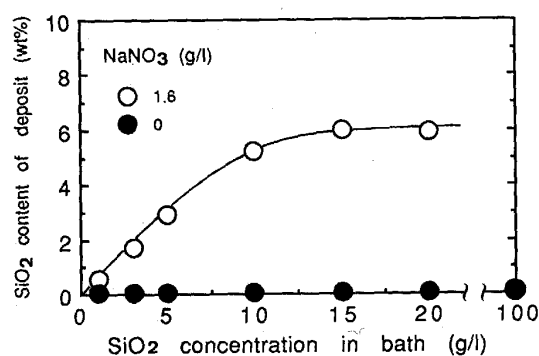
Fig. 5 には, 一定量の硝酸ナトリウムを添加しためっき液の pH とめっき皮膜中のシリカ含有率との関係を示す。硝酸ナトリウム濃度, pH を除く条件は Fig. 4 と同一である。硝酸ナトリウムと同様にめっき液の pH にもシリカ粒子を析出させるための臨界 pH が存在することがわかる。

3.1.3 電流密度の影響

Fig. 6 に電流密度とめっき皮膜中のシリカ含有率の関係を示す。一定のめっき液条件のもとでは, 電流密度が高いほどめっき皮膜中のシリカ含有率は低下する傾向にある。さらに, Fig. 7 に示すように, 高電流密度ほどシリカ粒子の析出のために必要な硝酸ナトリウム濃度は高くなる傾向が認められた。

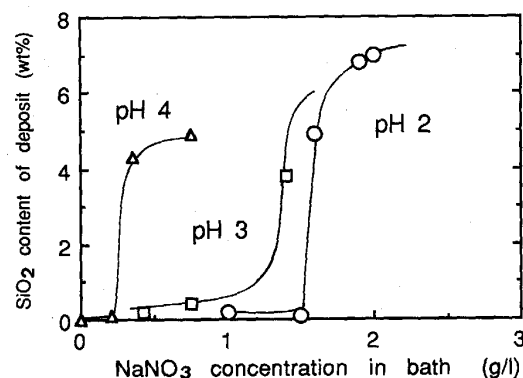
3.1.4 カソード電解効率

カソード電解効率 (η) はめっき浴の pH, 電流密度によって変化するが, pH 2.0, D_k 50 A/dm² の時, η は



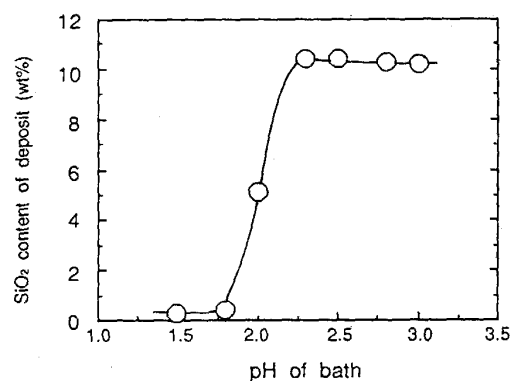
D_k : 50 A/dm² Temperature: 40°C pH 2

Fig. 3. Relation between the SiO₂ concentration in baths (with and without NaNO₃) and the SiO₂ content of deposit.



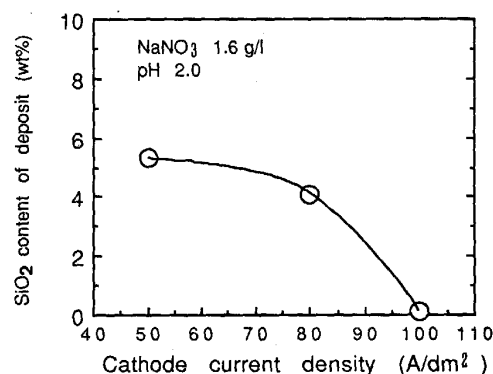
SiO₂ concentration: 20 g/l D_k : 50 A/dm² Temperature: 40°C

Fig. 4. Relation between NaNO₃ concentration in baths and the SiO₂ content of deposit.



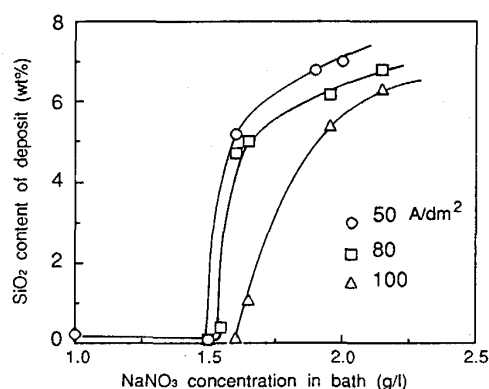
SiO₂ concentration: 20 g/l NaNO₃: 1.6 g/l D_k : 50 A/dm²
Temperature: 40°C

Fig. 5. Relation between pH of bath and the SiO₂ content of deposit.



SiO₂ concentration: 20 g/l NaNO₃: 1.6 g/l pH 2.0
Temperature: 40°C

Fig. 6. Relation between cathode current density and SiO₂ content of deposit.



SiO₂ concentration : 20 g/l pH 2 Temperature : 40°C

Fig. 7. SiO₂ content of versus NaNO₃ concentration behavior at different current densities.

80~90%であった。電解効率のマイナス分は硝酸イオンの還元消費されたものと考えられる。

3.2 めっき皮膜の構造解析

3.2.1 めっき表面の組織観察

Photo. 1 にZn-シリカ分散めっきと純亜鉛めっきの表面のSEMによる観察結果を示す。純亜鉛めっきは粒径3~4 μm程度の結晶粒よりなることがわかるが、Zn-シリカ分散めっきでは結晶粒を明確に識別することができない。

3.2.2 めっき皮膜の結晶構造

Fig. 8 にZn-シリカ分散めっきと純亜鉛めっきのX線回折測定結果を示す。参考のため、JCPDSによる亜鉛のX線回折パターンを並べ、Table 2 に供試材と標

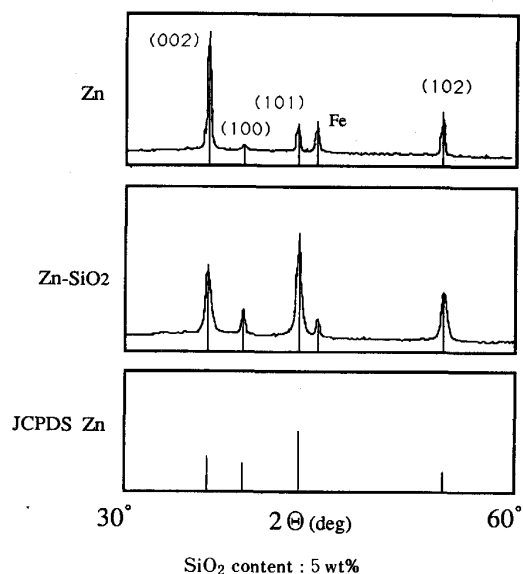
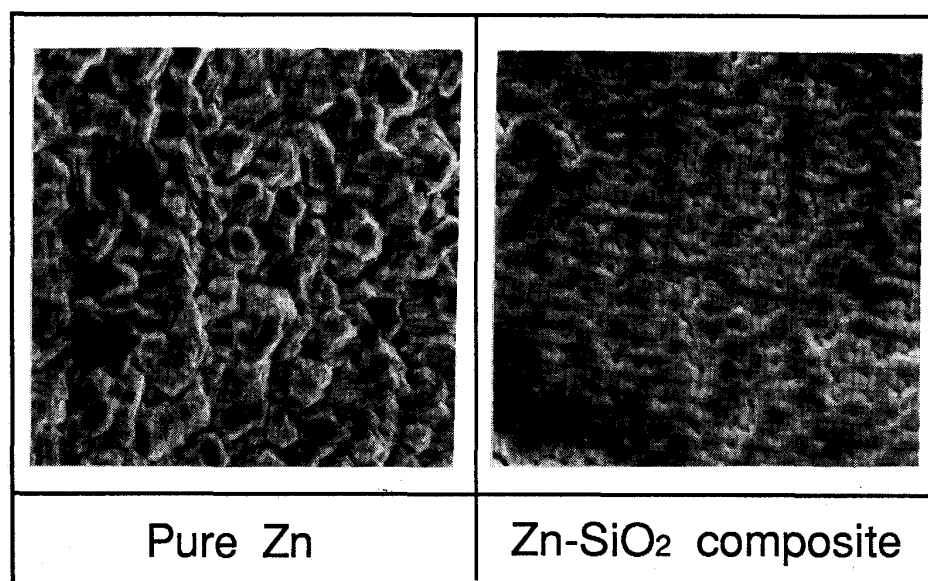


Fig. 8. X-ray diffraction patterns for pure Zn and Zn-SiO₂ composite coating.

Table 2. XRD peak ration.

	(002)	(100)	(101)	(102)
Zn	330	50	100	135
Zn-SiO ₂	74	36	100	50
JCPDS Zn	60	47	100	37

準粉末パターンのピーク強度比を数値化して示す。純亜鉛めっきでは(002)面の優先配向が観察される。一方、Zn-シリカ分散めっきでは各ピークの強度比がJCPDSの標準粉末パターンのそれに近い。このことからZn-



SiO₂ content : 5 wt%

Photo. 1. SEM images of the surfaces of pure Zn and Zn-SiO₂ composite coating.

シリカ分散めっきの亜鉛結晶はランダムな配向であると言える。また、ピーク幅が純亜鉛めっきのものと比べて広いので結晶粒は小さいと推定される。

3.2.3 めっき皮膜中のシリカ粒子分布

AES によるめっき皮膜の深さ方向分析結果を Fig. 9 に示す。Si および O の分布は最表層部を除き、極めて均一である。この時の Si のオージェピークを Fig. 10 に示す。ピークの形状は、Si が酸化状態（シリカ）にあることを示している。

これよりシリカ粒子はめっき皮膜中に均一に分布し、表層部に極薄い（100 nm 程度と考えられる）シリカリッチ層が存在することがわかる。

Photo. 2 に Zn-SiO₂ 分散めっき皮膜の断面 SEM 写真を示す。表層部に薄い連続層の存在が認められ、これ

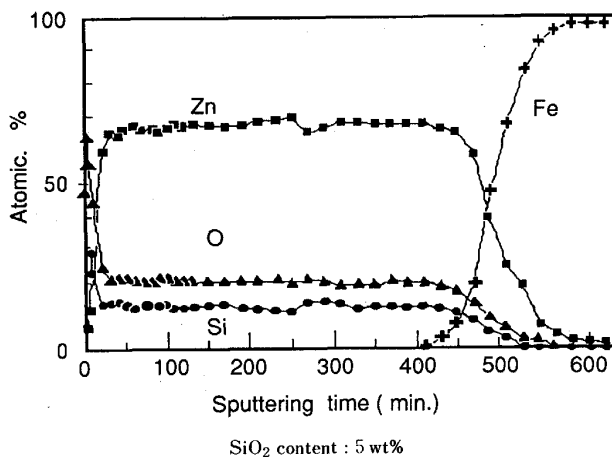


Fig. 9. Auger depth profile for a Zn-SiO₂ composite coating.

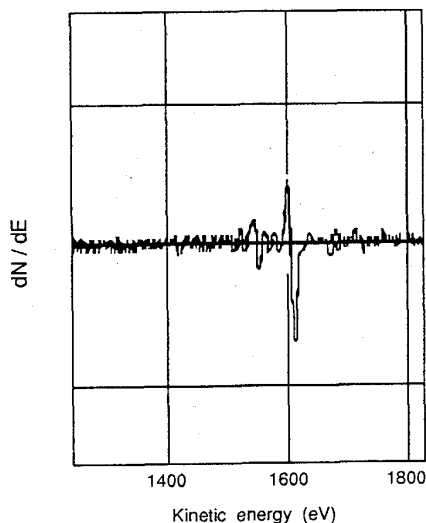


Fig. 10. Si Auger spectrum of Zn-SiO₂ composite coating.

が、AES で検出されたシリカリッチ層であると考えられる。断面 SEM 写真からはめっき層（表層シリカリッチ層も含む）にポアなどの欠陥は認められなかった。

AES の測定によるめっき皮膜中の Si および O 濃度が、化学分析値より高く現れている理由としては、Zn のスパッター速度がシリカのスパッター速度より大きいこと、本来の組成よりもシリカ濃度が高くなることが挙げられる。

Photo. 3 には粒径 100 nm のシリカ粒子を用いた Zn-SiO₂ 分散めっき皮膜の断面 TEM 写真を示す。めっき皮膜中のほぼ全体にわたってシリカ粒子を思わせる丸い粒子が観察される。同様に 10~20 nm のシリカ粒子を

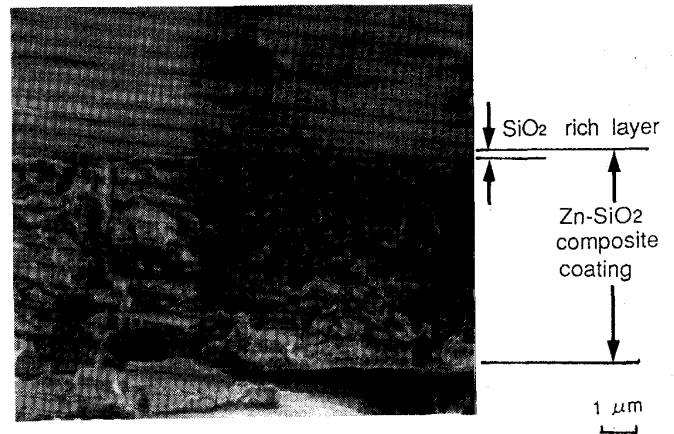


Photo. 2. Cross section of Zn-SiO₂ composite coating.

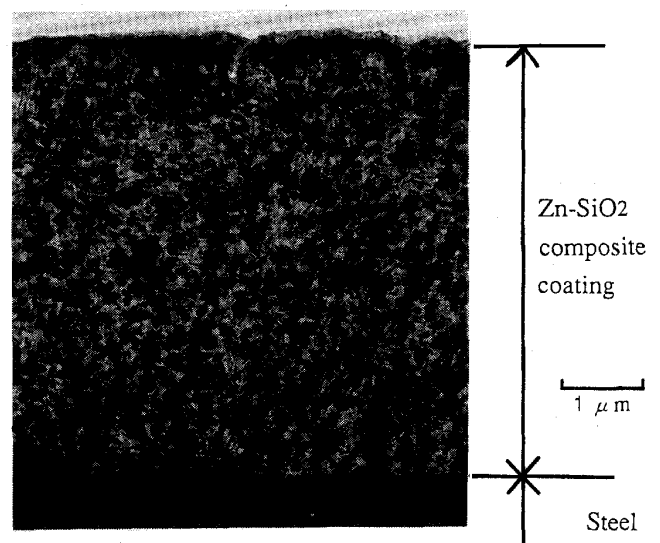
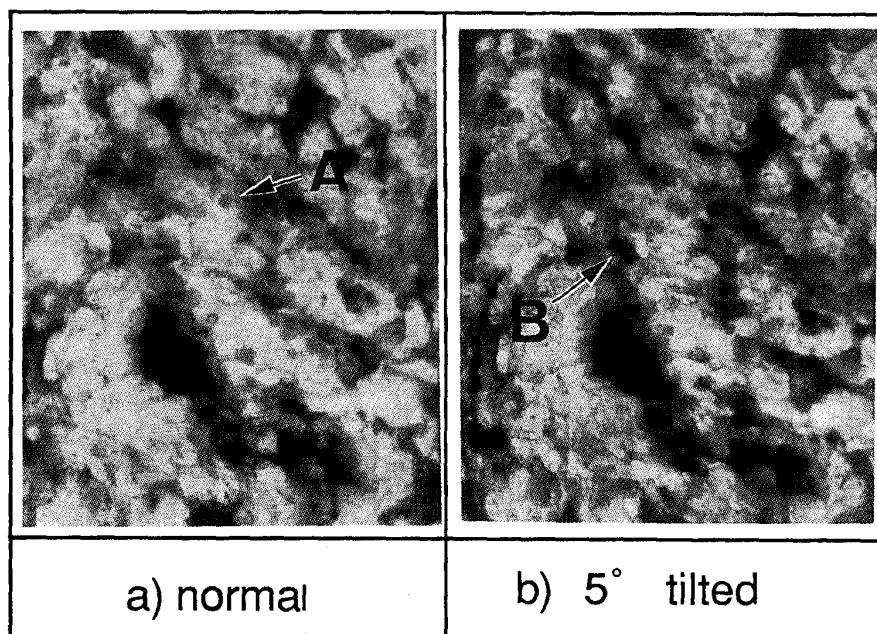


Photo. 3. Cross section of Zn-SiO₂ composite coating.



SiO₂ content : 5 wt%
Photo. 4. TEM image of Zn-SiO₂ composite coating.

0.2 μm

使用して作製した分散めっき皮膜の断面 TEM 写真を Photo. 4 に示す。Zn の結晶組織は不明瞭だが、シリカ粒子と見られる丸い粒が見られる (Photo. 4 a), 矢印 A)。この位置で試料を 5° 傾斜させたのが Photo. 4 b) で、矢印 B のところに干渉縞 (モアレ縞と考えられる) が見えている。この干渉縞は非晶質からは発生しえないので、この部分は亜鉛であると考えられ (シリカは非晶質)、このサイズより亜鉛の結晶粒径は数 10 nm 程度と考えられる。

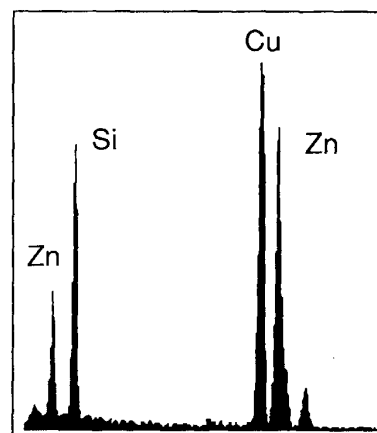
EDX 分析 (分析領域は 0.1 μm 程度) を行くと、どの場所でも Zn と Si がほぼ等しいピーク強度比で見られる (Fig. 11) ことから、シリカ粒子はめっき層中に均一に分布していると考えられる。

3.2.4 状態分析

XPS 分析による Zn-シリカ分散めっきの Ar スパッター 60 min および 420 min における Zn オージェピークを Fig. 12 に示す。前者は、めっき皮膜の表層部、すなわちシリカリッチ層に相当し、後者は主たるめっき層内に相当する。この結果はシリカリッチ層内、主たるめっき層内ともに Zn は金属状態および酸化状態の両方で存在することを示している。

4. 考察—シリカ粒子の析出メカニズム—

分散めっきによる不活性粒子 (Inert particles) の析出メカニズムについて、GUGLIELMI¹⁰⁾ は粒子がカソード



Cu is due to the mesh holding the specimen.
SiO₂ content : 5 wt%

Fig. 11. EDX spectrum of the composite coating.

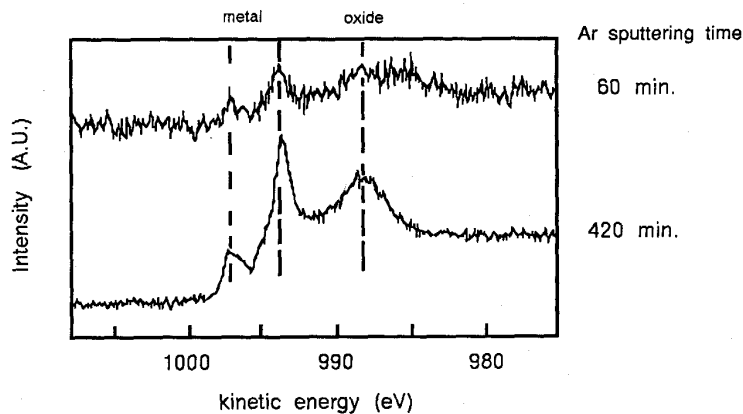
表面に対する弱い吸着 (Loose adsorption) と強い吸着 (Strong adsorption) という連続した二つの吸着プロセスを経て析出すると仮定した。この仮定と LANGMUIR の吸着理論に基づいて GUGLIELMI が導いたのが次式で示される不活性粒子の析出挙動を一般化した式である。

$$\frac{C}{\alpha} = \frac{W_{i0}}{nFdv_0} \cdot e^{(A-B)\eta} \cdot \left(\frac{1}{x} + C \right) \dots\dots\dots (1)$$

C: めっき液中の粒子濃度 (vol%)

α: めっき皮膜中の粒子含有率[†] (vol%)

[†] GUGLIELMI の論文によれば体積比 (Volume fraction) であるが、ここでは便宜上含有率 (vol%) とした。



SiO₂ content : 5 wt%
Fig. 12. Zn LMM spectra of Zn-SiO₂ composite coating.

W : 析出金属の原子量

n : 析出金属の原子価

i_0 : 交換電流密度

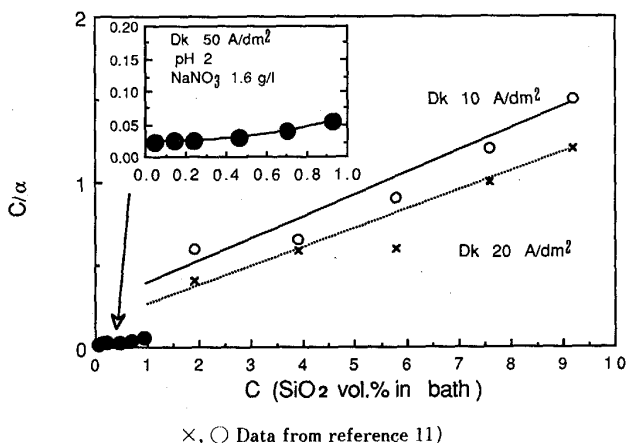
d : 析出金属の密度

A, B, v_0, κ : 定数

F : ファラデー定数

(1)式により C/α を C に対してプロットすると直線関係になることがわかるが、GUGLIELMI は Ni めっき液 (ワット浴) からの二酸化チタン、炭化けい素粒子の析出がこの関係で表されることを実験で確認した。また、西村ら¹¹⁾ は Zn-Ni 合金めっき液からのシリカ粒子の析出挙動が同様の関係で表せることを示した。

そこで Fig. 13 に、著者らが行った硝酸ナトリウムを添加しためっき液からのシリカ粒子の析出についても、西村らの結果と合わせてプロットしてみた。図より明らかとなり、同じシリカ粒子の析出でも両者の実験で析出率に大きな差があり、硝酸ナトリウムを添加しためっき液からのシリカ粒子の析出率が際だって高いことがわかる。これは GUGLIELMI の吸着理論から推定すると硝酸ナトリウムを添加しためっき液の場合、めっき液中のシリカ濃度が同一であってもカソード表面に吸着している



×, ○ Data from reference 11)
Fig. 13. Relation between C/α ratio and C .

シリカ粒子の量が多いということを意味する。換言すれば、シリカ粒子のカソード被覆率 (Coverage) が硝酸ナトリウム添加浴では高いということである。

3・1 節で述べたようにシリカ粒子はめっき液中への硝酸ナトリウムの添加によってめっき皮膜中に析出したが、その析出は硝酸ナトリウムの添加とともに徐々に生じるのではなく硝酸ナトリウムの濃度がある臨界値を超えたときに急激に始まる。同様に一定量の硝酸ナトリウム濃度を有するめっき液にはシリカ粒子の析出が生じる臨界 pH が存在する。このような挙動から推定すると、先に述べたシリカ粒子のカソード被覆率の増加は硝酸ナトリウム濃度と pH で決まる臨界線に境にして生じると考えられる。

ところで金属イオンを含む水溶液中に添加された酸化物粒子は、水溶液の pH 変化によってその表面に金属イオンやプロトンを吸着させることが知られている。BLEAM¹²⁾ らは二酸化チタン粒子上への Cu^{2+} および Mn^{2+} の吸着の pH 依存性を調べたが、その吸・脱着の急激な変化は本研究で観察された pH とシリカ粒子析出率関係 (Fig. 5) に似ている。従って上述のカソード被覆率の向上は、カソード近傍での pH 上昇によってシリカ粒子表面に Zn^{2+} または $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が吸着することによってもたらされるという仮説を考えてみる。シリカ粒子表面への吸着挙動を間接的に調べるため、 Zn^{2+} を含む硫酸酸性水溶液を 1MNaOH で pH 滴定した (Fig. 14)。シリカ粒子を含む水溶液では、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の析出を示すものと考えられる滴定曲線の肩が、シリカ粒子を含まない水溶液に比べ低 pH 側に移行していることが観察される。すなわち、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の析出はより低い pH 側で起きており、これはシリカ粒子が $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の析出サイトとして働いたためと推定される。

このような推定のもとにシリカ粒子の析出メカニズムを以下のように考察した。硝酸イオンはカソード界面で次式により還元されカソード近傍の pH を上昇させる。

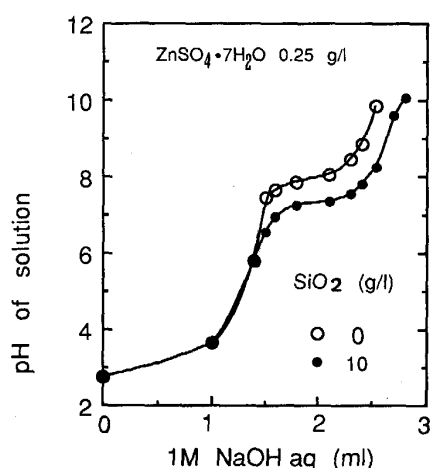
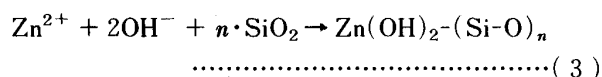


Fig. 14. pH titration curves for Zn^{2+} containing solutions with and without SiO_2 particles.



この pH 上昇はシリカ粒子上に $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を析出させ、同時にこれらのシリカ粒子の凝集をも促進する。



ここで、 $(\text{Si-O})_n$ は凝集したシリカ粒子を示す。

カソード表面は(3)式で示されるシリカ凝集皮膜で覆われており、金属 Zn の析出はこのシリカ粒子に富んだ皮膜を通じて進行する。つまり、GUGLIELMI の仮説で言えば、カソード上に吸着、存在しているシリカ粒子の割合がバルク溶液に比べて高められた結果、めっき皮膜中のシリカ粒子の析出率が向上したと推定することができる。

先に、3・2 節に記述しためっき皮膜の微細構造解析の中で、AES による皮膜の深さ方向分析 (Fig. 9) で観察された表層のシリカリッチ層は上記凝集層に相当するものと考えられる。また XPS で測定された酸化状態にある Zn もシリカ粒子に吸着した $\text{Zn}(\text{OH})_2$ と考えれば、上述推論の妥当性を支持することができる。

なおシリカ凝集皮膜は、カソード界面へのシリカ粒子の安定供給とともに、硝酸イオンの還元・消費に見合う同イオンの沖合からの供給バランスによって維持される。3・1・3 項に述べた電流密度の影響については、電流密度が上昇したとき硝酸イオンの供給が不足ぎみになることが一因であると考えられる。

5. ま と め

シリカゾルを含有する硫酸浴ベースの Zn-シリカ分

散めっき浴に硝酸ナトリウムを添加することにより、シリカ粒子のめっき皮膜中の析出効率には向上する。本研究では主としてめっき液の性状、めっきの析出挙動およびめっき皮膜の微細構造について調査した。得られた結果を以下に要約する。

1) めっき液中のシリカ粒子の分散性は良好で沈殿の発生はない。シリカ粒子は経時凝集する傾向が見られるが、低 pH 域 (pH 1.5~2.0) で比較的安定である。

2) シリカ粒子の析出に必要な硝酸ナトリウムの濃度は主としてめっき液の pH に依存し、低 pH ほど硝酸ナトリウムの必要量は高い。

3) めっき液中のシリカ濃度が高いほど、また電流密度は低いほどめっき皮膜中へのシリカ共析率は増加する。

4) 表層を除き、めっき皮膜中のシリカ粒子分布は均一である。表層にはシリカ凝集層と考えられる薄いシリカリッチ層が存在する。表層部を含むめっき皮膜には金属 Zn、シリカ粒子のほかに微量の酸化状態の Zn が含まれる。この酸化状態の Zn はシリカ粒子上に吸着して析出した $\text{Zn}(\text{OH})_2$ であると考えられる。

5) シリカ粒子の析出メカニズムとして、硝酸イオンの還元によるカソード界面 pH の上昇 → カソード表面上でのシリカ粒子の凝集・粒子表面への $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 吸着 → 析出という析出過程が考えられる。

文 献

- 1) 林 忠夫, 古川直治: 電気化学, **53** (1985), p. 51
- 2) 石森 茂, 大塚信次郎, 高間政善: 自動車技術, **38** (1984), p. 875
- 3) 塩原幸光, 阿部雅樹, 岡戸昭佳: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 1661
- 4) 塩原幸光, 阿部雅樹, 岡戸昭佳: 材料とプロセス, **5** (1990), p. 1661
- 5) 山崎文男, 和田幸一, 新藤芳雄: 鉄と鋼, **70** (1984), S1197
- 6) 山崎文男, 齊藤勝士, 新藤芳雄: 鉄と鋼, **71** (1985), S1266
- 7) 海野 茂, 大和康二, 木村 肇, 市村敏郎, 入江敏夫: 鉄と鋼, **73** (1987), S425, S426
- 8) 羽田隆司, 三吉康彦, 西村一実: 特開昭 62-224699
- 9) 久本 淳, 池田貢基, 山村なぎさ, 佐藤廣士: 材料とプロセス, **5** (1990), p. 1537
- 10) N. GUGLIELMI: J. Electrochem. Soc., **119** (1972), p. 1009
- 11) 西村一実, 北山 實, 三吉康彦: 金属表面技術協会第 72 回学術講演要旨集 (1985), p. 40
- 12) W. F. BLEAM and M. B. MCGRITE: J. Colloid Interface Sci., **110** (1986), p. 335