

## ポリエチレンイミンと活性金属を共析させた高耐食性電気亜鉛めっき鋼板の開発

研究代表者 九州大学大学院 工学研究院 教授 中野 博昭

共同研究者 九州大学大学院 工学研究院 助教 大上 悟

### 1. 緒言

複合電析では、通常、難溶性の固形微粒子を電解液に懸濁させ、電析の際にその微粒子をマトリックス金属と共析させる。微粒子を共析させた電析膜は、素材に耐摩耗性<sup>1)</sup>、潤滑性<sup>2)</sup>、耐食性<sup>3)</sup>などの機能を付与することができる。しかし、従来の複合電析プロセスでは、微粒子が電解液中に放置されている際および電析時の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は、電解装置内で沈降するため製造上の問題点も多い<sup>4)</sup>。

一方、酸化還元電位が低い Zn などの卑な金属は、水溶液からの電析において、副反応である水素イオンの還元反応が生じるため、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が共存すれば、その金属イオンが加水分解反応により水酸化物あるいは酸化物となりその場で電析膜中に共析する可能性がある<sup>5)</sup>。この加水分解反応を利用した電析は、電解液に固形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、粒子が超微細な状態で共析する可能性があり、また電解液が懸濁していないため微粒子の沈降が無く、従来の複合電析の製造上の問題点も解決出来る。本研究では、Zr<sup>4+</sup>を電解液に添加し、その加水分解反応を促進させるため、Zn 電析時の陰極界面の pH を上昇させる添加剤の影響について調査した。添加剤としては、ポリエチレングリコール(PEG)を選定した。PEG は Zn 電析の分極効果による H<sup>+</sup>還元増加により Zn 電析時の陰極界面の pH を上昇させることが予想される。

また、有機物を非懸濁溶液から複合電析させる研究は、これまでほとんど検討されていない。有機物を電析膜に共析させることができれば、電析膜の硬度、潤滑性の増大、および塗装前処理工程の簡略化が期待される。例えば、ポリエチレンイミンはエチレンイミンが重合した水溶性のポリマーで、構造中に 1 級アミン、2 級アミン部位を多く持つため、カチオン密度が大きく、高い反応性を持つ。また、ポリエチレンイミンは、Zn 電析時に陰極界面の pH が上昇すると脱プロトン化されて N 原子の孤立電子対が増加するため、陰極面への吸着能が増加し、Zn と共析することが期待される。

そこで、本研究では、Zn-Zr 酸化物複合電析における Zr 酸化物の共析量、電析膜の分極特性、微細構造に及ぼす PEG 添加の影響について調べると共に、有機物としてポリエチレンイミンを選定し、Zn-ポリエチレンイミンの複合電析挙動について検討した。

### 2. 実験方法

Zn-Zr 酸化物複合電析の電解液は市販の特級試薬を用い、ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 0.52 mol·dm<sup>-3</sup>、

$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ を純水に溶解させて作製した。添加剤として、PEG(分子量 6000)  $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ を添加した。pH は硫酸により 2 に調整した。一方、Zn-ポリエチレンイミンの複合電析の電解液は市販の特級試薬を用い、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   $1.84 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ を純水に溶解させて作製した。pH は硫酸により 1.8 に調整した。この溶液に有機添加剤としてポリエチレンイミン (分子量 2000, 70000) を総濃度が  $4 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ となるように添加した。なお、ポリエチレンイミンの単位重量あたりの 1 級, 2 級, 3 級アミンの割合は、分子量 2000 の場合が 38.5% : 38.5% : 23% であり、分子量が 70000 の場合は 25% : 50% : 25%であった。

電析は、定電流電解法により電流密度  $10 \sim 5000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , 通電量  $10^5 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ , 浴温 313 K において無攪拌で行なった。Zn-Zr 酸化物複合電析においては、陰極には Cu 板(2 cm × 1 cm), 陽極には Pt 板(2 cm × 1 cm) を, Zn-ポリエチレンイミン複合電析では、陰極には Fe 板(2 cm × 3 cm), 陽極には Pb 板(5 cm × 2.5 cm) をそれぞれ用いた。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。分極曲線を測定する際は定電流で電解を行い、通電量が  $10^5 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ 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。電位は標準水素電極基準に換算して表示した。

電析膜に共析しているポリエチレンイミンの量を評価するため、C, N, Zn, Fe 濃度を高周波グロー放電発光分析法 (rf-GDOES) により、分析径:  $\phi 2 \text{ mm}$ , アルゴン圧力: 600 Pa, 出力: 40 W, パルス周波数: 2000 Hz, デューティサイクル: 0.125 の条件により測定した。電析膜の表面形態は SEM により観察し、光沢は、デジタル変角光沢計(スガ試験機株式会社製 UGV-5)を用いて、入射角  $20^\circ$ にて測定した。

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<sup>6)</sup>を作製した。実験は、静止液において  $300 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 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。なお、参照電極のルギン管の先端と、Sb 電極の先端は、陰極に水平な方向に 2mm 隔たっており、カソード面からのそれぞれの距離が等しくなるように互いに固定した。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。めっき膜の硬度は、マイクロビッカース硬度計を用いて、表面から荷重 0.05 kg, 保持時間 15 s の条件にて測定した。電析物の分極曲線は、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  $1.0 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  の速度で卑な電位から貴な電位に移行させ測定した。

### 3. Zn-Zr 酸化物複合電析に及ぼすポリエチレングリコール添加の影響

溶液中の Zr 濃度が  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の場合、Zr イオンの活量係数を 1 と仮定すると、Zr-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図<sup>7)</sup>より、pH 1.74 以下の電解液では Zr は  $\text{ZrO}^{2+}$ または  $\text{Zr}^{4+}$ として存在する

が、pHが1.74より高くなると、Zrイオンは加水分解反応を起こしZrO<sub>2</sub>が安定となることが分かる。ただし、本研究ではpH2の電解液においても沈殿物は認められなかった。その要因としては、電解液の電解質濃度が高いためZrイオンの活量係数が1より小さくなり、Zrイオンが加水分解反応を起こす臨界pHが2より高くなっていることが考えられる。本研究の水溶液からのZn電析では、陰極においてH<sup>+</sup>がH<sub>2</sub>に還元されるため、陰極界面のpHが上昇する。このpHがZrイオンが加水分解反応を起こす臨界値を越えると陰極界面ではZrイオンは加水分解反応によりZrO<sub>2</sub>として安定に存在することが予想される。

Fig. 1に電流密度を変化させて得られた電析膜のZr含有率に及ぼすPEG添加の影響を示す。電析膜のZr含有率は、PEGを添加すると、電流密度が1000 A・m<sup>-2</sup>以上において急激に増加し、電流密度が高くなるほど増大した。電析膜のZr含有率増加に対するPEG添加の効果は、電流密度1000 A・m<sup>-2</sup>以上において顕著となった。

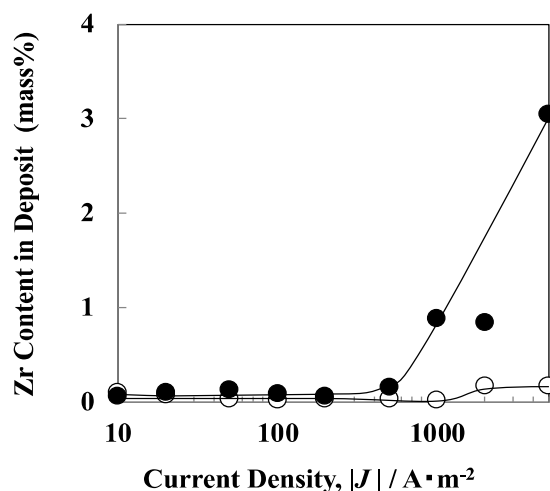
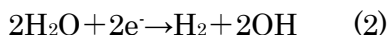
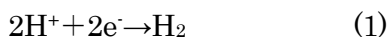


Fig.1 Zr content in deposits obtained at various current densities in Zn-Zr solutions with and without PEG

[○Without PEG, ●With 1000 mg · dm<sup>-3</sup> PEG]

Fig. 2にZn<sup>2+</sup>, Zrイオンを含む電解液からのZn析出の部分分極曲線に及ぼすPEG添加の影響を示す。Zrイオンの影響を明らかにするためZn<sup>2+</sup>のみを含む電解液からの部分分極曲線も併せて示す。Zn-Zr溶液からのZn析出の部分分極曲線は、PEGを添加すると大きく分極した。Zn単独液からのZn析出の部分分極曲線もPEG添加によりほぼ同程度、分極しており、Zrイオンの有無にかかわらず、PEG添加によりZnの析出が大きく抑制されることが分かった。PEGを添加した溶液では、Zn析出の部分電流密度が1000 A・m<sup>-2</sup>近傍になる時、陰極電位は-1.2Vより卑な電位域まで大きく分極していた。pH2の水溶液からの水素発生反応は、陰極電位が-1.2Vより卑になると、下記(1)式より(2)式の反応が主になることが報告されている<sup>8)</sup>。



溶液中の  $\text{H}_2\text{O}$  の濃度は  $\text{H}^+$  の濃度に比べると遥かに高いため、(2)式の反応が主になると陰極界面の pH は、上昇し易いと考えられる。このため、PEG を添加すると、Zr イオンの加水分解反応が起こり易くなり、電析膜の Zr 含有率が増加したと考えられる。電析膜の Zr 含有率の増加に対する PEG 添加の効果は、電流密度  $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  以上において顕著となっており(Fig.1)、これは、 $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  以上において(2)式による水素の発生速度が増加、すなわち、OH<sup>-</sup>の生成速度が増加したためと考えられる。

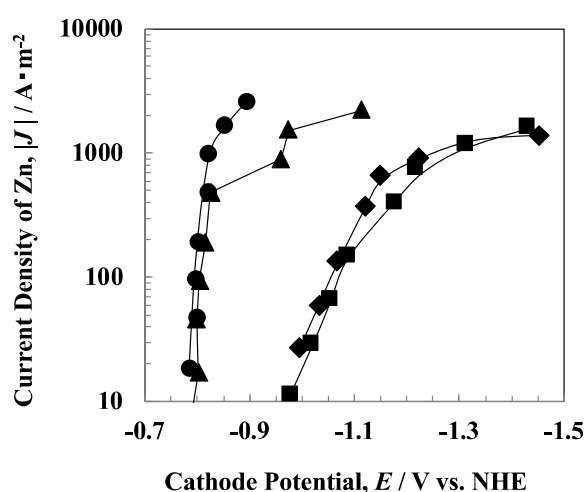


Fig.2 Partial polarization curve for Zn deposition in Zn and Zn-Zr solutions with and without PEG

[●Zn without PEG, ▲Zn-Zr without PEG, ■Zn-Zr with  $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  PEG, ◆Zn with  $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  PEG]

Fig. 3 に PEG 濃度  $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  の溶液から  $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  で電析させた Zn-Zr 酸化物表面の二次電子像、反射電子像および EDX スペクトルを示す。反射電子像(SEM-EsB 像)では、軽い方の元素が黒く検出される。反射電子像(b)には、部分的に黒い箇所(図中①の箇所)が見られ、この箇所を EDX にて解析したところ(c)、Zn, Zr, O が検出され、Zr 酸化物が存在していると考えられる。

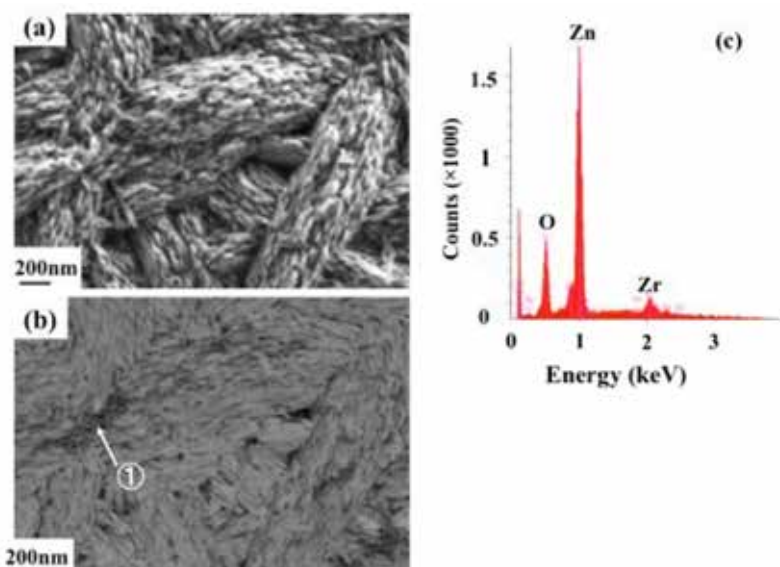


Fig.3 SEM images and EDX spectrum of surface of deposits obtained at  $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  in Zn-Zr solutions containing  $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  of PEG

[(a) Secondary electron image, (b) Backscattered electron image (EsB), (c) EDX of ①]

Fig. 4 に 3 mass% NaCl 水溶液中における Zn-Zr 酸化物および純 Zn 電析膜の分極曲線を示す。PEG を添加していない Zn-Zr 溶液から得られた電析膜と純 Zn 電析膜の分極曲線はほぼ同一であったが、PEG を添加した溶液から得られた Zn-0.9 mass% Zr 酸化物の腐食電位は大きく卑側に移行した。Zn-0.9 mass% Zr 酸化物では、溶存酸素が還元するカソード反応の電流密度が純 Zn 電析膜のそれに比べて小さくなっており、その結果、腐食電流密度は純 Zn 電析膜の場合より小さくなった。Zr イオンを含まない溶液に PEG を添加した場合も、溶存酸素が還元するカソード反応の電流密度が若干減少した。Zn-0.9 mass% Zr 酸化物のカソード反応の電流密度が純 Zn 電析膜のそれに比べて小さくなる要因としては、電析膜に Zr 酸化物が含有されること、および電析膜の表面粗度が変化していることが考えられるが、詳細は不明であり、今後更なる検討が必要である。

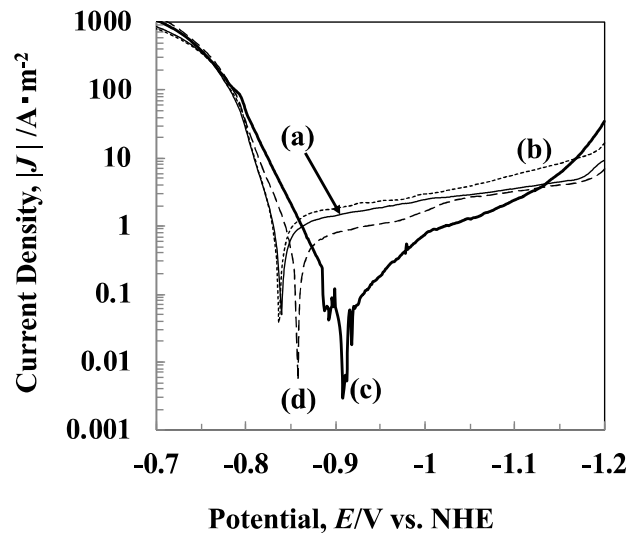


Fig.4 Polarization curves in 3 mass% NaCl solution for deposits obtained at  $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  in Zn and Zn-Zr solutions with and without PEG  
 [(a) Zn without PEG, (b) Zn-Zr without PEG, (c) Zn-Zr with  $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  PEG, (d) Zn with  $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  PEG]

#### 4. Zn-ポリエチレンイミンの複合電析

Fig.5 に分子量の異なるポリエチレンイミンを含む溶液から種々の電流密度で得られた電析膜の外観を示す。ポリエチレンイミンを添加していない溶液から得られた電析膜は、電流密度に係わらず何れも Zn 電析膜特有のグレーの色調を有していた。それに対して、ポリエチレンイミンを添加した溶液からの電析では、電流密度が  $4000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  以上になると光沢のある外観が得られた。ポリエチレンイミンの分子量の相違に着目すると、光沢は、分子量の大きい 70000 のものを添加した場合、最も明瞭になった。しかし、分子量 70000 のポリエチレンイミン添加では、部分的に薄灰色のムラが見られた。分子量 2000 のポリエチレンイミン添加では、光沢が不明瞭で、薄灰色のムラが多くなった。一方、分子量 2000 と 70000 のポリエチレンイミンを混在させた溶液から得られた電析膜では、光沢は、分子量 70000 のものほど明瞭ではなかったが、薄灰色のムラは見られず均一な外観となっていた。

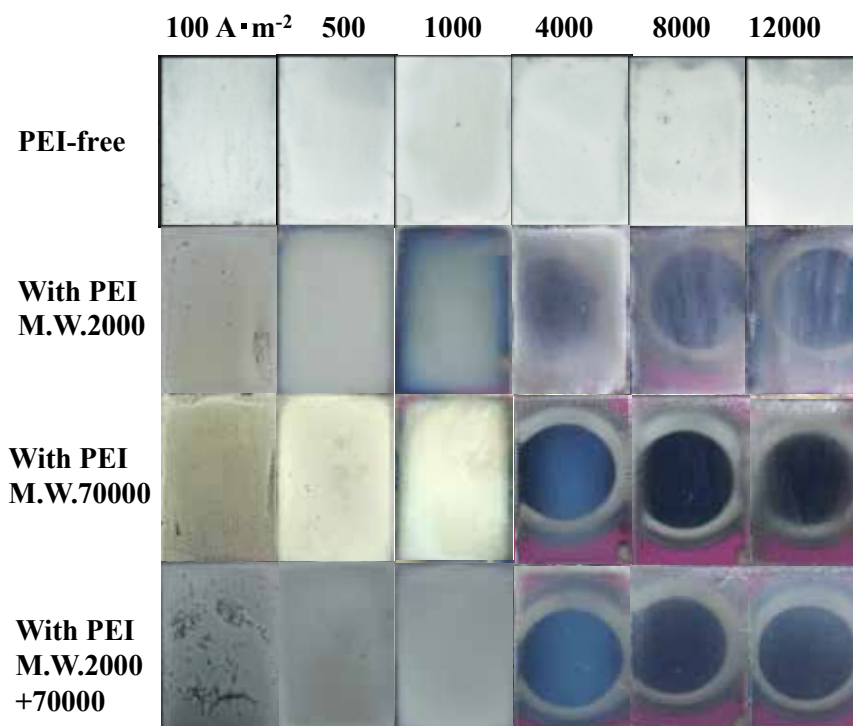


Fig.5 Appearance of films deposited at various current densities from the solutions containing polyethyleneimine(PEI) of different molecular weight

Fig.6 に分子量の異なるポリエチレンイミンを含む溶液から種々の電流密度で得られた電析膜の光沢を示す。電析膜の光沢は、分子量 70000 のポリエチレンイミンを添加した場合が最も高く、分子量 2000 と 70000 を混在させた場合が次に高く、分子量 2000 で最も低くなった。また、何れの分子量においても光沢は電流密度 8000 A·m<sup>-2</sup> で最も高くなった。分子量 2000 と 70000 のポリエチレンイミンを混在させた場合、電流密度 8000 と 12000 A·m<sup>-2</sup> で光沢の差が小さく、この電流密度の領域では電流密度の依存性が小さいことが分かる。

Zn-ポリエチレンイミンの複合電析挙動を調べるため、ポリエチレンイミンと Zn<sup>2+</sup>を含む溶液および Zn<sup>2+</sup>のみを含む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。Fig. 7 に電流密度 300 A·m<sup>-2</sup> で電析した際の陰極近傍の pH を示す。陰極表面の pH は、Zn<sup>2+</sup>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、ポリエチレンイミンを含む溶液ではその分子量に応じて 4.8~5.2 までの上昇となり Zn<sup>2+</sup>のみを含む溶液より低くなった。Zn<sup>2+</sup>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。Zn(OH)<sub>2</sub> 生成の臨界 pH は、その溶解度積  $2 \times 10^{-17}$  (25°C)<sup>9)</sup> より、 $[Zn^{2+}] = 1.84 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  では 5.5 である。Zn<sup>2+</sup>のみを含む溶液では、電解時の水素発生により Zn(OH)<sub>2</sub> 生成の臨界 pH まで pH が上昇していると考えられる。一方、ポリエチレンイミンを含む溶液ではわ

ずかではあるが、pHの上昇が抑制されており、pH緩衝作用が見られた。これは、pHが上昇すると、第1級、2級アミンの箇所からH<sup>+</sup>が脱離するためと推察される。

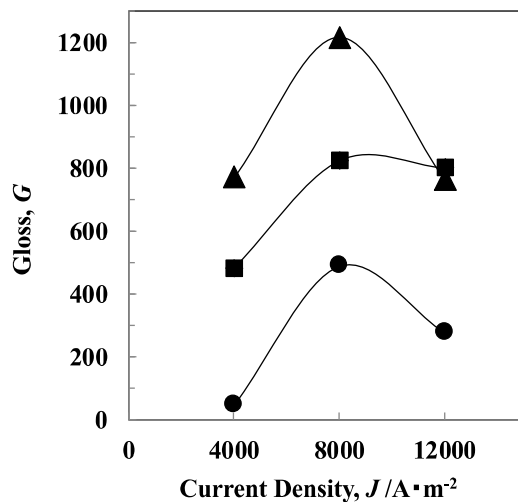


Fig.6 Gloss of films deposited at various current densities from the solutions containing polyethyleneimine of different molecular weight  
[Molecular weight of polyethyleneimine ●2000, ▲70000, ■2000+70000]

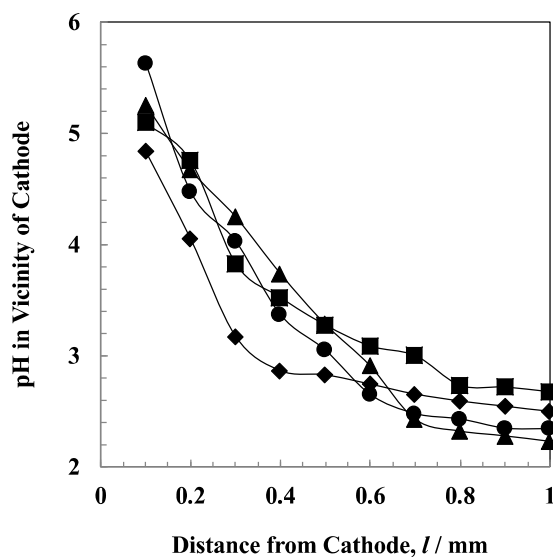


Fig.7 pH profiles in vicinity of cathode during Zn-PEI and Zn deposition at  $300 A \cdot m^{-2}$  in solutions containing polyethyleneimine of different molecular weight  
[Molecular weight of polyethyleneimine ●PEI-free, ▲2000, ■70000, ◆2000+70000]



Fig.8 に分子量の異なるポリエチレンジイミンを含む溶液から  $1000, 8000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  の電流密度で得られた電析膜の rf-GDOES 深さプロファイルを示す。ポリエチレンジイミンを含まない溶液からの電析膜[(a), (b)]には、C, N がほとんど含まれていないが、ポリエチレンジイミンを添加した溶液からの電析膜[(c)~(f)]には明らかに C, N が含まれており、ポリエチレンジイミン由来の化合物が共析していることが分かる。電析膜中の C, N の含有量は、ポリエチレンジイミンの何れの分子量においても、 $8000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  で電析させた方[(d), (f)]が  $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  で電析させたもの[(c), (e)]より高くなっており、電流密度が高くなるほど、ポリエチレンジイミンの陰極面への吸着能が大きくなっていると考えられる。一方、ポリエチレンジイミンの分子量による相違に着目すると分子量 70000 の方[(e), (f)]が 2000 のもの[(c), (d)]より、電析膜中の C, N の含有量は多くており、分子量の大きい方が陰極面への吸着能が大きくなっていると考えられる。また、ポリエチレンジイミンを添加した場合、何れの条件下においても、基板 Fe と電析膜の界面で C の含有量が多くなった。これは、電析初期に C の共析量が多くなっていることを表しており、基板 Fe へのポリエチレンジイミンの吸着能が大きいことが予想される。

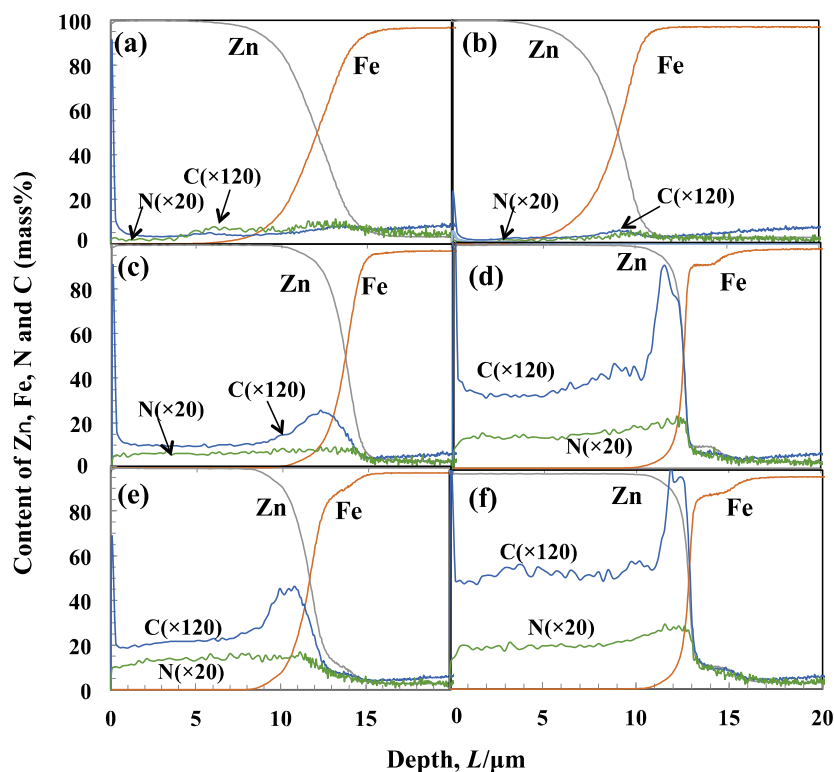


Fig.8 Rf-GDOES depth profile of films deposited at  $1000$  and  $8000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  from the solution containing polyethyleneimine of different molecular weight [(a)PEI-free,  $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , (b)PEI-free,  $8000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , (c) with PEI(M.W.2000),  $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , (d) with PEI(M.W.2000),  $8000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , (e) with PEI(M.W.70000),  $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , (f) with PEI(M.W.70000),  $8000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ]

Fig.9 に分子量の異なるポリエチレンイミンを含む溶液から  $1000, 8000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  の電流密度で得られた電析膜の表面 SEM 像を示す。ポリエチレンイミンを添加していない溶液から  $1000, 8000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  で得られた電析膜(a, e) では六方稠密晶である Zn の板状結晶が基板とほぼ平行に積層して大きく成長していた。電析 Zn が Zn 六方稠密晶の基底面 $\{0001\}$ Zn 面]に優先配向すると Zn の板面が基板と平行になる。Zn の表面形態からポリエチレンイミンを添加していない溶液からの電析 Zn(a, e)は $\{0001\}$ 面に優先配向していることが予想される。これに対して、ポリエチレンイミンを添加すると Zn の結晶形態は大きく変化した。分子量 70000 単独および分子量 2000 と 70000 のポリエチレンイミンを混在させて  $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  で得られた電析膜(c, d)は、Zn の板状結晶が基板に対して大きく傾斜して積層した。電流密度を  $8000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  と高くすると、Zn の板状結晶は、ポリエチレンイミンを添加すると何れの分子量(f, g, h)においても微細となった。分子量 70000 のポリエチレンイミンを添加した方(g)が、分子量 2000 のものを添加した場合(f)より、Zn の板状結晶はより微細となった。分子量 2000 と 70000 のポリエチレンイミンを混在させた場合(h)、Zn の板状結晶のサイズは、それぞれを単独で添加させた場合(f, g)の間となった。

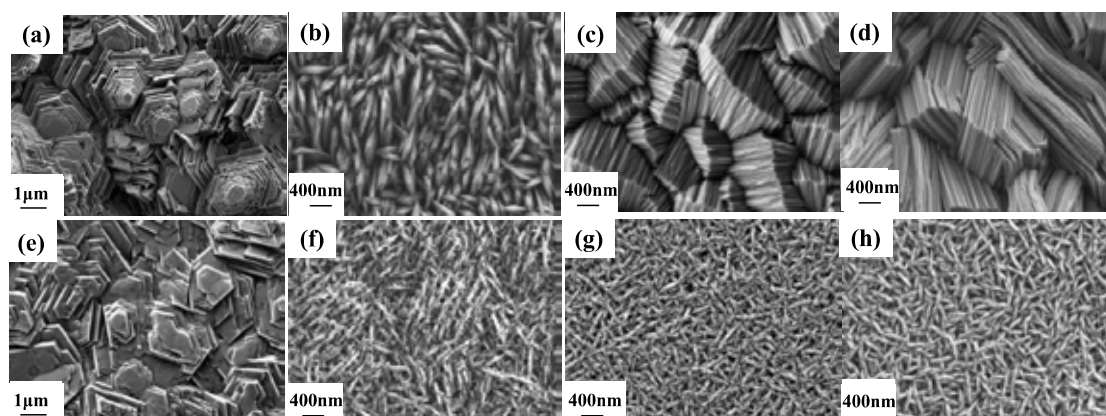


Fig.9 SEM images of surface of films deposited at  $1000$  and  $8000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  from the solution containing polyethyleneimine of different molecular weight [(a)-(d): $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , (e)-(h): $8000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ , (a)PEI-free, (b) with PEI(M.W.2000), (c) with PEI(M.W.70000), (d) with PEI(M.W.2000+70000), (e) PEI-free, (f) with PEI(M.W.2000), (g) with PEI(M.W.70000), (h) with PEI(M.W. 2000+70000)]

Fig.10 に分子量の異なるポリエチレンイミンを含む溶液から  $1000, 8000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  の電流密度で得られた電析膜の硬度を示す。電析膜の硬度は、ポリエチレンイミンを添加することにより大きく増大した。増大の程度は、分子量 70000 のものを添加した方が 2000 のものを添加した場合よりより顕著であった。ポリエチレンイミンの分子量 70000の方が 2000のものより、電析膜中の C, N の含有量は多くなっており(Fig.8)、このため、硬度はより大きくなったと考えられる。一方、電流密度の影響は、分子量 2000 のポリエチレンイミンを添加した場合、ほとんど見られなかったが、分子量 70000 のものを添加した場合およ

び分子量 2000 と 70000 を混在させた場合、 $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  で得られた電析膜の方が  $8000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  で得られたものより硬度は大きくなった。 $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  で得られた電析膜の方が  $8000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  で得られたものより電析膜中の C, N の含有量は低くなっており (Fig.8),  $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  で得られた電析膜の方が硬度が大きくなる原因を電析膜中の C, N の含有量では説明できない。電析膜の硬度は、分子量 70000 の単独添加および分子量 2000 と 70000 を混在させた溶液から、 $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  で得られたものが最も大きくなっており、この両方の表面では Zn の板状結晶が基板に対して大きく傾斜して規則的に積層している。[Fig.9 (c, d)] 詳細は不明であるが、この表面形態が、硬度の増大に寄与している可能性がある。

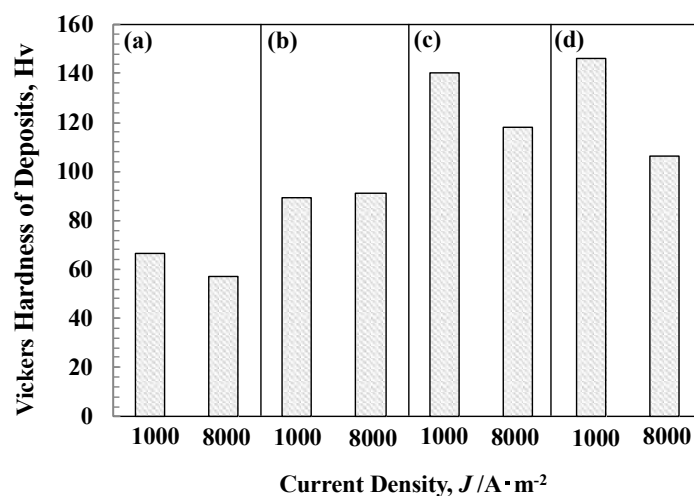


Fig.10 Hardness of films deposited at  $1000$  and  $8000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  from the solution containing polyethyleneimine of different molecular weight  
[ (a)PEI-free, (b) with PEI(M.W.2000), (c) with PEI(M.W.70000), (d) with PEI(M.W.2000+70000)]

## 5. 結言

分散粒子を含まない非懸濁硫酸塩水溶液において Zn-Zr 酸化物, Zn-ポリエチレンイミン複合電析を行い, Zr 酸化物, C, N の共析量, 電析膜の分極特性, 微細構造を調べた結果, 以下のことが明らかになった。Zn-Zr 酸化物複合電析において, PEG を添加すると, 電析膜の Zr 含有率は, 電流密度が  $1000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  以上において急激に増加し, 電流密度が高くなるほど増大した。PEG を  $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  添加すると, 電析膜は, Zn の板状結晶が消失し,  $\{10\bar{1}0\}\text{Zn}$  面に優先配向した微細な網目状結晶から構成され, 表面は平滑となった。PEG を添加して得られた Zn-Zr 酸化物は, 溶存酸素が還元するカソード反応の電流密度が純 Zn 電析膜のそれに比べ小さくなっており, その結果, 腐食電流密度は純 Zn 電析膜の場合より小さくなった。PEG 添加による電析膜の Zr 含有率の増加は, Zr イオンの加水分解反応を促進させるためと考えられる。

一方、Zn-ポリエチレンイミン複合電析では、電流密度が  $4000 \text{ A} \cdot \text{m}^2$  以上になると光沢のある外観が得られ、光沢は、分子量の大きい 70000 のものを添加した場合に最も高くなった。ポリエチレンイミンを添加すると、電析 Zn の優先配向面は  $\{0001\}$  面から  $\{11\bar{2}0\}$ ,  $\{10\bar{1}0\}$  面に変化し、ポリエチレンイミンの分子量および電流密度が高くなると、Zn の板状結晶がより微細となった。Zn 析出の部分分極曲線は、ポリエチレンイミンを添加すると分極しており、分極の程度は、分子量を 70000 と大きくすると高電流密度領域で特に大きくなった。ポリエチレンイミンの分子量、電流密度が大きくなるほど、電析膜中の C, N の含有量は増加しており、陰極面へのポリエチレンイミンの吸着能が大きくなると考えられる。ポリエチレンイミンは、電析中の陰極界面の pH の上昇を若干抑制し、pH 緩衝作用を示した。電析の際、陰極界面の pH 上昇により、ポリエチレンイミンから  $\text{H}^+$  が脱離することにより N 原子の孤立電子対が増加し陰極面への吸着能が大きくなると考えられる。

## 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団 2017 年度・技術研究助成により行ったものである。ここに謝意を表します。

## 参考文献

- 1) H. Matsubara: J. Surf. Finish. Soc. Jpn. **65** (2014) 88-93.
- 2) Y. Umeda, Y. Sugitani, M. Miura and K. Nakai: Tetsu-to-Hagane **67** (1981) 1377-1386.
- 3) K. Nishimura, Y. Miyoshi and T. Hada: J. Met. Finish. Soc. Jpn. **38** (1987) 217-222.
- 4) H. Nakano, S. Oue, S. Kobayashi, H. Fukushima, K. Okumura and H. Shige: Tetsu-to-Hagane **90** (2004) 801-806.
- 5) H. Nakano, S. Oue, Y. Annoura, T. Nagai, N. Oho and H. Fukusima: ISIJ Int. **54** (2014) 1906-1912.
- 6) H. Nakano, M. Matsuno, S. Oue, M. Yano, S. Kobayashi and H. Fukushima: Mater. Trans., **45**, (2004) 3130-3135.
- 7) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria, (Pergamon Press, New York, 1966). p.225.
- 8) M. Stern: J. Electrochem. Soc., 102 (1955) 609-616.
- 9) A. J. Bard, translated by Y. Matsuda and K. Ogura: Chemical Equilibrium (in Japanese, Kagaku Dojin, Kyoto, 1993), p198.