

# 亜鉛フリー化を目指したアルミニウム合金電解めっきによる鉄鋼材料の防食

研究代表者 北海道大学大学院工学研究院材料科学部門 准教授 上田幹人

## 1. 緒言

Al-Zn 合金は高い耐食性を持つ Al と犠牲防食効果をもつ Zn の両方の特徴がバランスした合金めっきである。この Al-Zn 合金めっきは加工性、耐熱性にも優れるため、自動車、建物の屋根や構造材料にも用いられている。この Zn は、閃亜鉛鉱から生産され、その鉱石の埋蔵量は南・北米大陸、中国、カザフスタン、オーストラリアに存在し、鉱石の生産量は 1999 年において中国が第 1 位となり、世界の全生産量の 18.4%を占めている<sup>1)</sup>。しかし、この Zn 資源の可採年数を算出すると約 21 年程度と算出でき、Zn 資源が枯渇することが認識できる。このような状況より Zn めっきや Zn 合金めっきにおいても Zn を減らしためっきや Zn そのものを代える代替材料の開発が望まれている。

著者はこの問題に対して、耐食性に富み、資源としては豊富に存在する Al（可採年数は 100 年以上）または Al 合金に亜鉛代替策の可能性があると考えている。鋼板の耐食性めっきの中で過去には渋谷らが Al-Mn 合金めっきについても検討された事がある。Al-Mn 合金めっきは耐食性のほかに耐熱性そして下地との密着性にも優れる特性が見出された。また、光沢のある美しい外観になることから、建材などの構造材料などの分野への応用が考えられた。また Al-Mn の他に Mo や Mo 合金も耐食性の観点から魅力的なものであり、表面の硬さが向上し傷が付きにくいめっきが形成できる事が津留らによって検討されている<sup>2)</sup>。

Al-Zn 合金の鋼板へのめっきには溶融めっき法が用いられているが、Al-Mn や Mo の場合には融点が高くなるため、溶融めっき法では対応が難しくなる。Zn のみの場合には水溶液から電解めっきすることが出来るが、Al が関与する場合には、水溶液中では水素発生が起こるため電解めっきは不可能である。そこで非水系の溶融塩を使う事が考えられる。

著者はこれまで  $AlCl_3$  を含む  $150^{\circ}C$ 前後の比較的低温の溶融塩を用いて、電解めっき法により Al-Cr 合金、Al-Ni 合金またこれらを組み合わせた Al-Cr-Ni 合金めっき、Al-Pt 合金めっきの研究により Al 合金電析の合金電析メカニズムについて明らかにしてきた<sup>3,4)</sup>。そこで本研究では、Zn をより少なく含有する Al-Zn 合金の中に Mn または Mo を含む 3 元系合金を電解めっきで作製し、そのめっき形態や一部については耐食性について検討した。

## 2. 実験方法

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。熔融塩を入れる電解層には約 300cm<sup>3</sup> のセパブルフラスコを用いた。電解液となる AlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl 熔融塩は、モル比で 61:26:13 の割合で混合し、電解槽に投入し 150℃で熔融し、不純物を除去するための予備処理後に使用した。Al-Mn-Zn 合金めっき実験には、AlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl 熔融塩に Mn 源として MnCl<sub>2</sub> を添加し、Al-Mo-Zn 合金めっき実験には MoCl<sub>3</sub> を添加した。また、めっき物の表面形態の改善のために KF (フッ化カリウム) についても添加剤として検討を行った。電気化学測定には 3 電極式電解セルを用い、作用極がグラッシーカーボンまたは軟鋼板、対極はその軟鋼板を挟む形で 2 枚の Zn 板を用いた。参照極には Al ワイヤを用いた。めっき実験時に用いた軟鋼板は、エメリー紙で研磨した後、アセトンにより超音波洗浄後に使用した。

電解めっき実験には、ポテンシオスタット (北斗電工 HZ-5000) を用いて行った。Al 合金めっき物の表面観察、組成および化合物の同定には、SEM (走査電子顕微鏡)、蛍光 X 線分析装置および X 線回折装置を用いた。

めっき物の耐食性を評価するために Al 合金によって被覆された試料を中性の 3.5% NaCl 溶液中に浸漬し、赤錆びが発生するまでの浸漬中のめっき試料表面の電位を Ag/AgCl 電極基準で測定した。

## 3. 結果および考察

### 3-1-1 Al-Zn-Mn 合金の電解めっき

まず、Al-Mn-Zn 合金めっき実験の電解電位を調べるために、AlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl 熔融塩中に Mn イオンを含む場合と含まない場合のボルタモグラム測定を行った。この場合の試験極にはグラッシーカーボン電極を用いた。その結果、MnCl<sub>2</sub> の添加していない AlCl<sub>3</sub>-NaCl-KCl 熔融塩のみの場合では、参照電極の Al に対して 0V 付近から Al イオン

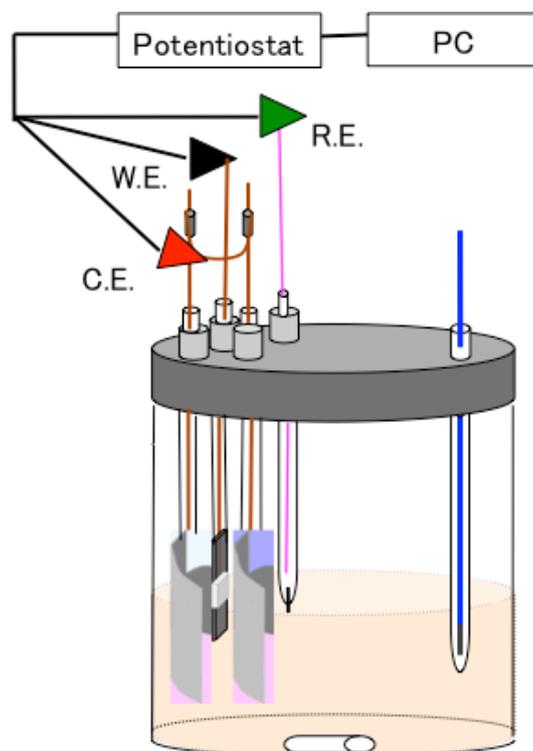


Fig. 1 電解装置の模式図

の還元に対応するカソード電流が観察された。一方、 $MnCl_2$ を添加している熔融塩では、Al イオンの還元に対応するカソード電流よりも卑側である $-0.05V$  付近から急激なカソード電流の増加があった。そのため、このボルタモグラム結果から、以降の実験では $-0.05V$  よりも卑な電位を電解電位に選択した。

軟鋼板上へ平滑で外観に光沢のある Al-Mn-Zn 合金の電析を目指し、電析実験を行うこととした。

$AlCl_3$ - $NaCl$ - $KCl$  熔融塩中の  $MnCl_2$  の添加量は  $110mM$ 、 $ZnCl_2$  を  $2mM$  添加させた熔融塩のボルタモグラムを Fig. 2 に示す。

この図から、 $ZnCl_2$  を添加させた熔融塩については約  $0.2V$  付近からカソード電流の増加が見られ、約  $0.15V$  にピークがみられる。この電位は、 $Zn(II)$  から金属  $Zn$  への還元電流であると考えられる。このため  $ZnCl_2$  の添加量を変化させることで Al-Mn-Zn 合金の電析物組成を制御することにした。

電解電位  $-0.3V$  で  $ZnCl_2$  濃度を  $2 \sim 32mM$  まで変化させた際のめっき物の組成を Fig. 3 に示す。

この図からもわかるように  $ZnCl_2$  濃度の変化によってめっき物中の  $Zn$  濃度を制御する事ができた。 $Mn$  濃度は約  $10\%$  で変化せず、 $Zn$  濃度の増加分は Al 濃度が減少する事に対応している。

また電解電位によっても各成分の組成比を変化させる事は可能であるが、その変化の幅は非常に小さく、表面の外観の方に差異があった。従って、めっき物の組成をある程

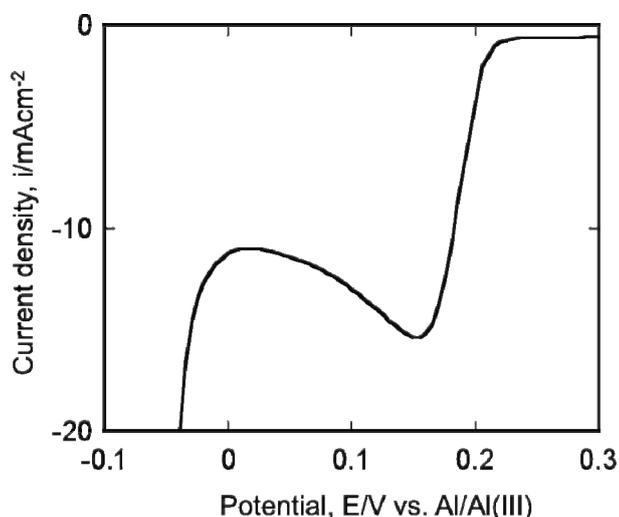


Fig. 2  $MnCl_2$  および  $ZnCl_2$  を含有する  $AlCl_3$ - $NaCl$ - $KCl$  熔融塩中におけるカソードのボルタモグラム

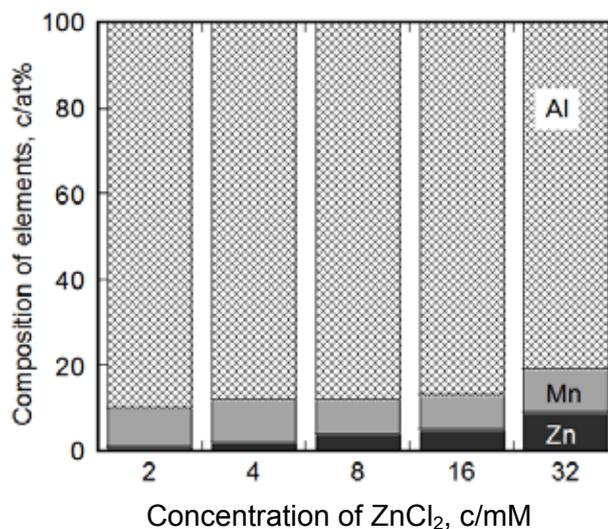


Fig. 3 電解電位  $-0.3V$  における電解液中の  $ZnCl_2$  濃度と電析物組成

度決定するには、電解液中の Zn の濃度を決めて、表面形態を変化させる時に電解電位を制御するのが効果的である事がわかった。

16mM の  $ZnCl_2$  濃度で  $-0.3V$  および  $-0.4V$  の電解電位でめっきした際のめっき資料の表面外観は、 $-0.3V$  のときに光沢のある表面となり、 $-0.4V$  のときに均一な表面であるが光沢の無い表面になった。

これらの試料の表面 SEM 像を Fig. 4 に示す。 $-0.3V$  の電解電位における Fig. 4 (a) は、電析物粒子の粒界があまり明確に観察できないのに対して、 $-0.4V$  のときの Fig. 4 (b) は、細かい粒子が詰まっている様子が観察できる。100mV の電解電位の差で表面形態が大きく異なったが、これは電析物組成が同じでない事も原因であると考えられる。 $-0.3V$  の電析物組成は 89at%Al-10%Mn-1%Zn で、Al-Mn のアモルファスが出来やすい組成域であったのに対して、 $-0.4V$  の組成は、91at%Al-8%Mn-1%Zn で、アモルファスの出来やすい領域よりも僅かに異なる。また  $-0.4V$  での電解中に流れる電流値も  $-0.3V$  の時よりも大きな値である事も表面形態に影響しているものと考えられる。

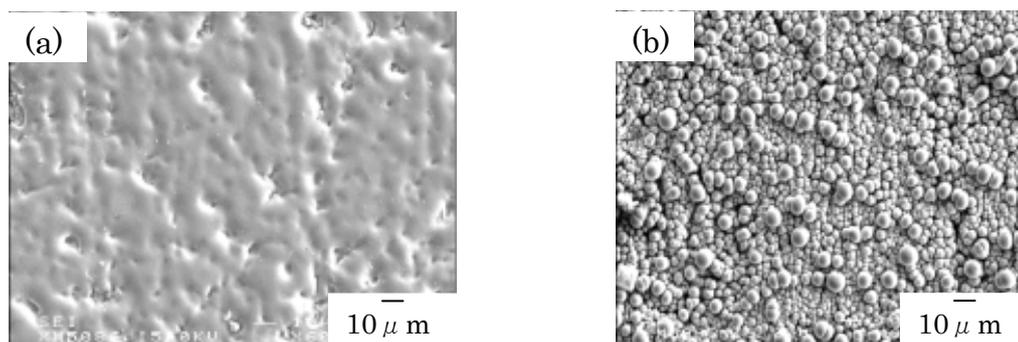


Fig.4 めっき物表面の SEM 像 ; (a)電解電位  $-0.3V$ 、(b)電解電位  $-0.4V$ .

### 3-1-2 Al-Zn-Mn 合金電析物の結晶性

得られた電析物の結晶性を調べるため、外観に光沢のある 89at%Al-10%Mn-1%Zn、外観に光沢のない 91at%Al-8%Mn-1%Zn の電析物について XRD 分析を行った。光沢のある電析物では、低角度側にブロードな回折パターンと Al の回折が見られた。このブロードなパターンは、Al-Mn 合金が非晶質構造を有しているため現れた回折パターンであると考えられる。また光沢のない電析物の回折パターンでは、Al の回折が強く現れ、その他に Mn の回折がみられた。したがって、SEM 像の Fig. 4 (a)に見られる粒界がよく見えない表面はアモルファス構造になっているためと考えられる。

### 3-1-3 めっき物の塩水浸漬試験

得られためっき物の耐食性を評価するために、3.5mass% NaCl 溶液中での浸漬実験を行った。得られた電析物はすべて-0.4V の電解電位で定電位電解によって軟鋼板上にめっきした試料である。めっき物組成はそれぞれ、90at%Al-Mn、91at%Al-8%Mn-1%Zn、80at%Al-10%Mn-10%Zn の3種類である。これらのめっき試料は、NaCl 溶液中における浸漬電位の測定のほか、下地からの鉄錆が発生するまでの時間についても調べた。

実験結果より、軟鋼板上にめっきした Al-Mn-Zn 合金は比較的 Zn 含有量が多い電析物より、Zn 含有量の少ない電析物の方が発錆までの時間が遅い事が確認された。80at%Al-10%Mn-10%Zn のような比較的 Zn 含有量が多い電析物は、浸漬から約 5 日後に発錆が確認できたのに対し、91at%Al-8%Mn-1%Zn の組成である Zn 含有量の少ない電析物は、浸漬から約 11 日後に発錆が確認でき、より長時間塩水環境下においてもめっき物が保持されていた。また、参考資料の Zn を含まない 90at%Al-Mn の電析物においても浸漬から約 12 日後に発錆が観察されており、Zn を全く含まない電析物でも長時間めっきとして保持していたことがわかった。

各試料の浸漬時における浸漬電位の経時変化のグラフを Fig. 5 に示す。

これらの電析物の浸漬電位変化は浸漬後から電位が卑側にシフトし、その約 4 時間程度で電位が貴側に推移していることがわかる。この結果より Zn の有無による電位の変化には殆ど違いがないことがわかった。

また 10% の Zn を含むめっき膜では、あまり優れた耐食性とは言えないが、ほかの 2 試料については、ある程度の耐食性があると判断できる。もしめっき膜中に膜厚が薄い部分があった場合には、そこから優先的に腐食が進行するため、より均

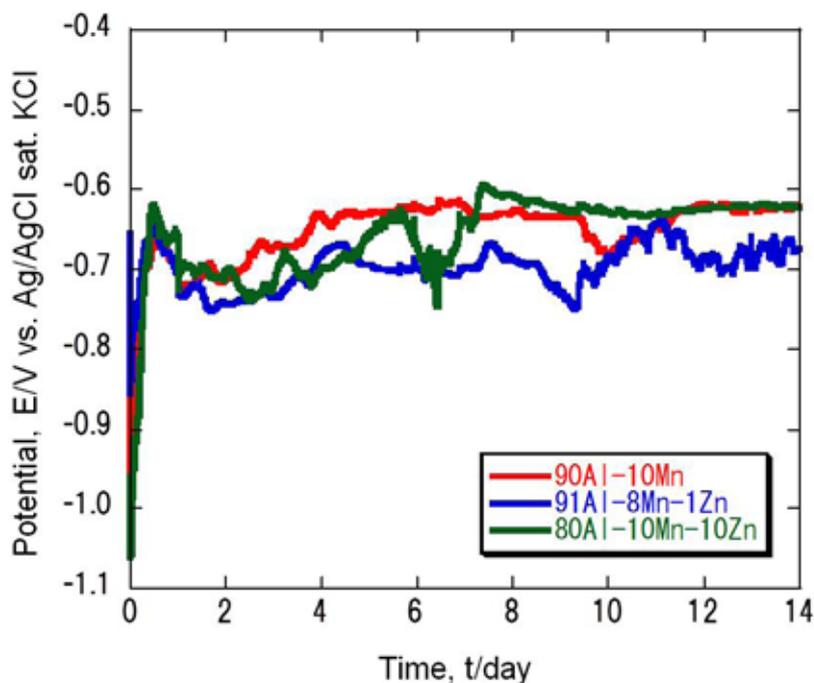


Fig. 5 各種めっき試料を食塩水中に浸漬した際における浸漬電位の経時変化

一なめっき膜を形成する事がこの系において重要になると考えられる。したがって、今回よりもより厚いめっき膜の場合には、更に高い耐食性を示すことが期待できる。

80at%Al-10%Mn-10%Zn のめっき物においては、5 日目に錆が確認されたが、その後はその錆があまり増えていないことや、91at%Al-8%Mn-1%Zn のめっき試料においても、発錆後の錆があまり多くないことから、Al-Mn 合金の防食に対する効果についても今後更に検討する必要がある。

### 3-2-1 Al-Mo-Zn 合金の電解めっき

Al-Mo-Zn 合金は、予備実験の結果、塩化物のみの熔融塩では、Mo 成分を電析させることが困難であったので、塩化物フッ化物混合熔融塩を用いて Mo の電析を試みた。まず、熔融塩電解液として  $\text{AlCl}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$ - $\text{KF}$  を電解液として用い、この中に  $\text{MoCl}_3$  および  $\text{ZnCl}_2$  を添加した。ここで、 $\text{MoCl}_3$  と  $\text{ZnCl}_2$  の添加量は、60mM と 16mM である。

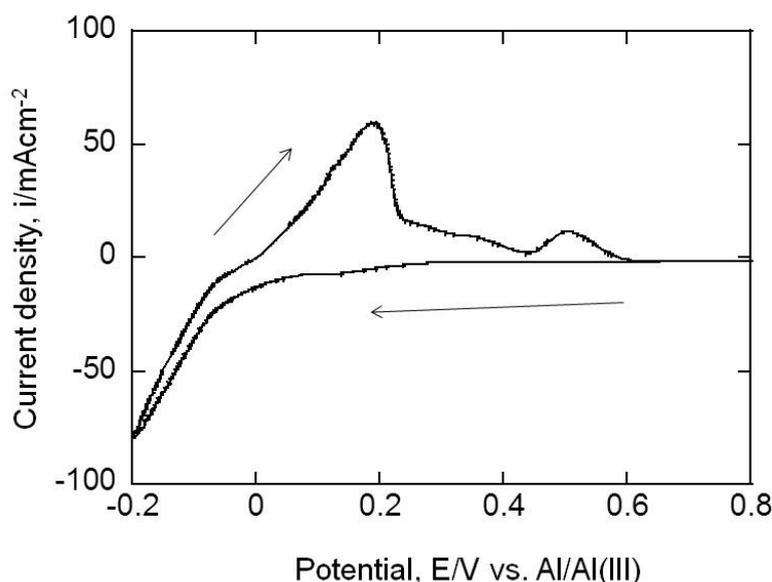


Fig. 6  $\text{MoCl}_3$  および  $\text{ZnCl}_2$  を含有する  $\text{AlCl}_3$ - $\text{NaCl}$ - $\text{KCl}$ - $\text{KF}$  熔融塩中におけるカソードのボルタモグラム

このボルタモグラム測定の結果を Fig. 6 に示す。このグラフの約 0.3V 付近から見られるカソード電流は  $\text{Mo(III)}$  の還元反応に対応すると考えられる。さらに、卑側への掃引を進めると約 0.15V でカソード電流が見られる。このカソード電流値は  $\text{ZnCl}_2$  の添加量の増加に従ってカソード電流も増加していることが確認できたので、 $\text{Zn(II)}$  から金属  $\text{Zn}$  への還元電流であると判断できる。さらに電位を 0V まで掃引すると、カソード電流は急激に増加した。この反応は主に Al の還元反応に対応するものと考えられ、同時に  $\text{Zn(II)}$  や  $\text{Mo(III)}$  の還元反応も起こるものと考えられる。

電位を -0.2V で貴側へ反転させると 0.2V 付近、また 0.5V 付近でアノード電流のピークが確認された。このアノード電流のピークは 0.2V 付近では Al-Mo-Zn 合金の溶解、そして、0.5V 付近では金属 Mo の溶解反応に対応する電流と考えられる。以上の結果から、

フッ化物を含む熔融塩電解液からは、Al-Mo-Zn 合金めっきの可能性が考えられるため、以下の実験において定電位電解で軟鋼板上にめっき被覆を試みた。

### 3-2-2 電解電位と電析物組成の関係

上述のボルタモグラム結果より、Al-Mo-Zn 合金をめっきするためには、 $-0.1\text{V}$  付近の電解電位が適当であると考え、熔融塩電解液中の  $\text{ZnCl}_2$  電解浴の組成を調整し電析実験を行った。その結果から、種々の組成の Al-Mo-Zn 合金を得ることが出来た。熔融塩電解液中の  $\text{ZnCl}_2$  濃度と電析物組成との関係を Fig. 7 に示す。この組成の中に Mo の濃度が示されていないが、どの  $\text{ZnCl}_2$  濃度においても 1at%含まれていた。また電解電位を変化させても Al-Mo-Zn 合金中の Mo の濃度が 1at%以上になることはなかった。Al と Mo の共電析は起こりにくい系であると考えられる。Al が電析しない 0V よりも貴側の電位では、Mo が 10at%程度含有する Mo-Zn の析出物が得られることがわかった。電析物中の Zn 濃度については、熔融塩電解液中の Zn 濃度に依存して変化していることから、濃度の制御は可能であると考えられる。

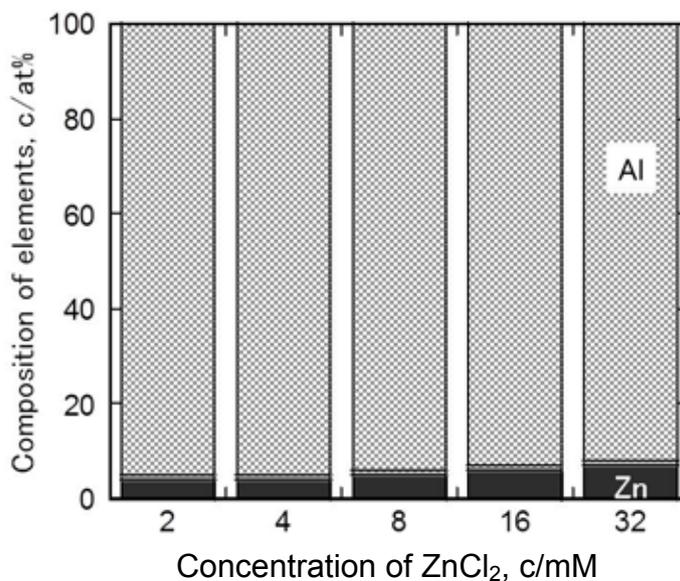


Fig. 7 熔融塩中の  $\text{ZnCl}_2$  濃度とめっき物組成との関係

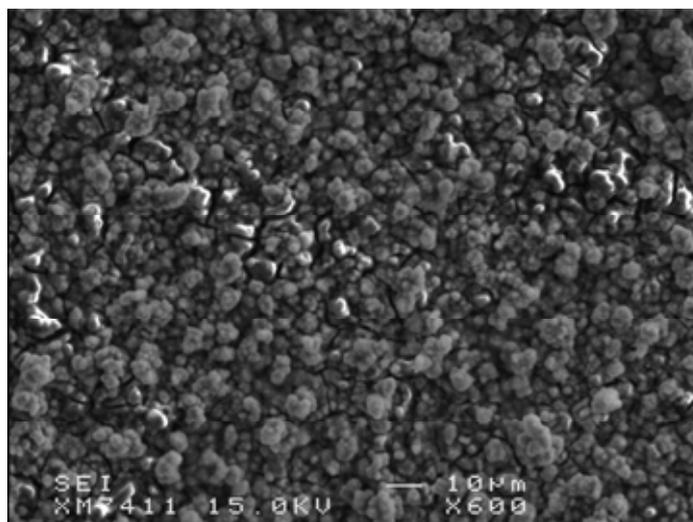


Fig. 8 Al-Mo-Zn めっき物の表面 SEM 像

各種電解条件におけるめっき物の表面は黒色であった。表面形態については、各組成においてスポンジ状の形態となり、一般的な薄い金属膜のめっき物を形成することは

きなかった。

次に電解電位が $-0.1\text{V}$ において得られた、 $93\text{at}\%\text{Al}-1\%\text{Mo}-6\%\text{Zn}$  電析物について、SEM 観察したものを Fig. 8 に示す。この SEM 像からもわかるように、 $2-10\mu\text{m}$  の粒子状の出析物が表面に存在していることがわかる。この SEM 像からはある程度緻密な電析物のように見えるが、電析物と電析物との間にクラックのような隙間が多く存在しており、めっき膜として不十分であると判断できる。

以上の事から、定電位電解によって得られた Al-Mo-Zn 合金は Al が主な電析物組成となり、電析物はクラックのような欠陥を多く含むため、耐食性を評価する事が困難であり、電析物形態の改善が必要であると考えられる。

#### 4 まとめ

Zn をより少なく含有する Al 合金として、添加合金元素として Mn または Mo を考慮した 3 元系合金を電解めっきで作製した。Al-Mn-Zn 合金については、熔融塩電解液中の  $\text{ZnCl}_2$  濃度を変化させることで三成分がさまざまな組成比に制御することが可能であり、 $89\text{at}\%\text{Al}-10\%\text{Mn}-1\%\text{Zn}$  でアモルファス状のめっき物が形成できた。塩水浸漬試験の結果は、10 日以上鉄錆が発生しない結果となったが、めっき物の厚みによっては、更に優れた結果が期待できることがわかった。

Al-Mo-Zn 合金については、Mo の電析量が極めて少なく、また電解条件を変化させてもめっき膜中に  $1\text{at}\%$  程度しか含有しない事がわかった。また、めっき膜中にクラックも多く観察されたため、耐食性めっき膜としてはあまり期待できないと考えられる。

#### 謝辞

本研究は、(財) JFE21 世紀財団 2010 年度技術研究助成のもとで行われた。関係者各位に心より謝意を表する。

#### 参考文献

- 1) 志賀美英, 鋳物資源論, P127-128(2003).
- 2) 津留, 小林, 旭野, 柳ヶ瀬, 表面技術, 43, 82(1992).
- 3) M. Ueda, H. Kigawa, and T. Ohtsuka, *Electrochimica Acta*, 52, 2515(2007).
- 4) M. Ueda, H. Hayashi, and T. Ohtsuka, *Surface and Coatings Technology*, 205, 4401(2011).