

複合対極と薄層セルを用いた合金コーティング組成の高度制御

研究代表者 北海道大学大学院工学研究院 安住和久

共同研究者 小泉 均, 田地川浩人, 金子直樹

1. 研究背景および研究目的

鉄鋼等に耐食性や耐摩耗性, 装飾性の外観, 撥水性, 防汚性, 殺菌性など様々な機能を付加する手段として, 金属(合金)コーティングが用いられている。近年, イオン液体によるめっき法が開発され新規な応用が検討されている。イオン液体は常温で液体状態の有機塩で, 水を含まない電解質系を構築でき, 高い電導性, 高い金属イオン溶解度, 広い温度領域(～200℃程度)での安定性, 広い電位窓, 分子設計により諸特性が調整できるテーラーメイド性, などの特徴を持つため, 水系浴では不可能な卑金属の電析浴としても着目されてきた。研究代表者らも Mg 合金に対する EMIC-AlCl₃浴からの Al コーティング法の開発を行い, 良質なコーティングを実現してきた。また研究代表者らは, イオン液体浴を用い卑金属電析, イオン供給源としての複数対極の任意切替え, および物質移動を効率的に行うための薄層セル構造を組み合わせた Double Counter Electrodes Electrodeposition System (DCEES)を開発し, 電析膜組成をよりフレキシブルに制御可能なことを示した。本研究では, この DCEES をさらに多電極に拡張した Multi-Counter Electrodes Electrodeposition System (以下 MCEES)に拡張し, 通常の単金属対極/浴組成制御/電位制御では不可能な組成の合金コーティングを実現することを目的とした。具体的な系として Al-Zn-Zr めっき系を構築し, 電析膜の作製と組成調整自由度の拡大を実証した。

2. 実験方法

Fig.1に本研究で用いた MCEES の概要を示す。一般的な電析系 (Fig.1(a)) では, 溶液に含まれる金属イオン, あるいは対極金属をアノード溶解してイオン源とし, 電解質溶媒を介して対象物であるカソード上に電析する。合金電析においては, 浴中の金属イオン濃度と電析電位が電析物の組成を決める主要なパラメータとなる。しかし金属の電析電位は基本的にそれぞれの金属の酸化還元電位 E_{Redox} で決まるため, E_{Redox} が大きく異なる金属を共析させることは難しい。また浴中の金属イオン濃度は, 有意の電析速度が得られる下限と溶解度の上限が規制され, 結果的に共析物の組成はこの範囲で制限されたものになる。本研究では, こうした制限を打ち破るために, 複合対極と薄層セルによる電析法を開発した。一般的な単金属による対極では, 電析に伴い浴中の複数の金属イオンの濃度がそれぞれ変動し, 試薬の追加による濃度管理といった対応しかできない。これに対し複合対極 (Fig.1(b)) では, 浴に対する金属イオンの供給源として種類の異なる金属対極を複数用意し, これらを切り替えることで浴中の金属イオン濃度を制御する。しかし浴量が多い場合, 対極からの金属イオン溶解による浴組成の変化には大きな遅延がある。このため本

研究では、Fig.1(c)に示す薄層セル構造を用いた。すなわち作用極と対極間に薄い電解質層を設け、浴量を極めて少なくすることで対極金属溶解が迅速に浴組成に反映することを意図した。また薄層セル中での金属イオンの均一化を図るため、複合対極は異なる金属薄板を交互に積み重ねるラミネート構造とした。以上の方策により、対極から溶解した異なる金属イオンを効率的に作用極に輸送して電析させることで、めっき膜組成制御の自由度を高めることを目指した。

本研究では対象金属として高耐食めっき材である Al などの卑金属も想定しているため、浴として EMIC イオン液体浴を使用した。イオン液体浴は電位窓が広いため卑金属の電析電位でも分解することなく使用でき、金属イオンの溶解度が極めて高いためめっき浴に適する。例えば Al 電析に用いられる浴組成が EMIC:AlCl₃=1:2 の場合、電析可能な Al₂Cl₇⁻ 錯体が浴の分子比で 50%に達することになる。

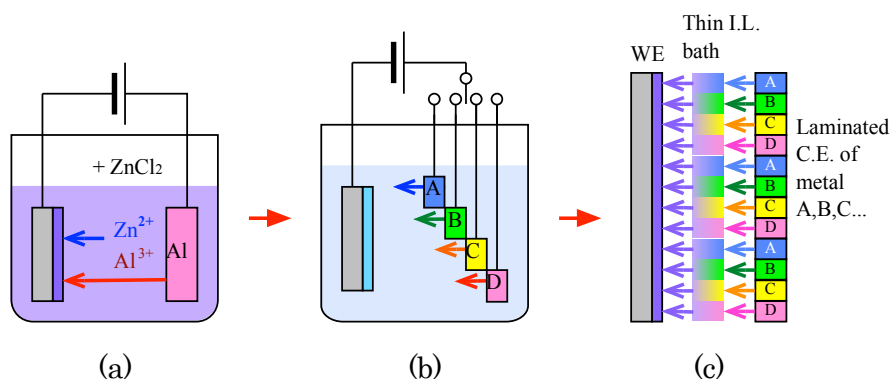


Fig. 1 Multi-Counter Electrodes Electrodeposition System (MCEES) の概要

Fig.2 に本研究で使用した系の構成を、Fig.3 に作製したセルの構造と複合対極の写真を示す。複合対極は測定系に応じて複数種類の金属板を積層し、同一金属同士を結線してエポキシ樹脂に埋め込み、外部配線として引き出した。3 電極測定の場合は、任意の電極 1 枚を擬似参照電極とした。この複合対極面に向かい合う形でホルダに固定した作用極をスペーサーを介して固定した。スペーサー（ここでは 2mm とした）で規定される対極と作用極間の空隙が浴室となる。電気化学操作には電気化学分極装置（北斗電工社製 HAB-151 型）とデータロガー（グラフテック社製 GL220 型）を用いた。

本系では複合電極に埋め込んだ種類の異なる複数の対極を切り替えるため、Fig.4 に示すスイッチング回路を作製した。この回路は、電気化学分極装置の対極の配線を、任意の間隔（タイミング）で最大 4 つの対極に電子リレーを用いて振り分けることができ、各対極はパルス電解されることになる。制御にはマイクロコントローラ (Arduino) を用いた。

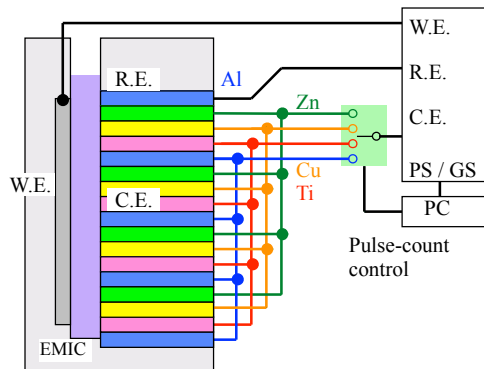


Fig. 2 MCEES用に構築した分極系の構成

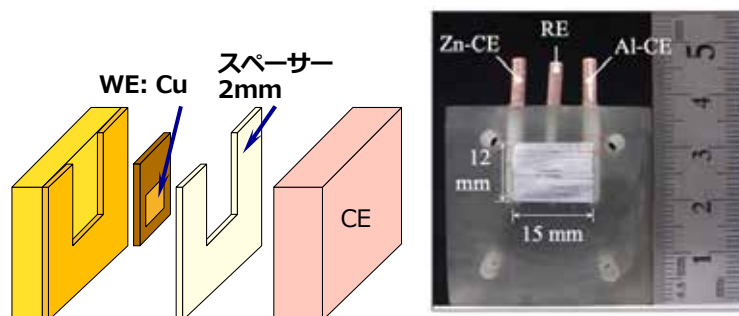


Fig. 3 電気化学セルの構成

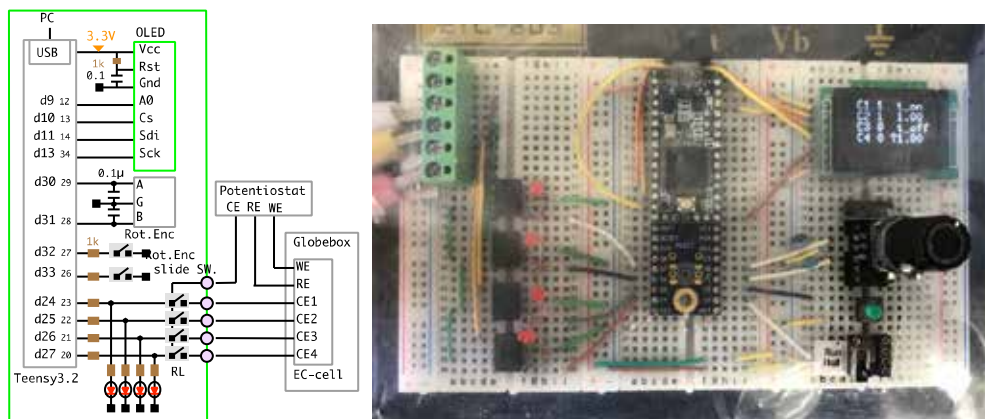


Fig. 4 パルス制御装置

3. 結果および考察

鋼に対する耐食めっきとして溶融AlZnめっき系がよく用いられている。Znはそれ自身が環境中で高い耐食性を示すが、めっき膜が破れた場合はFeに対して酸化還元電位が卑なZnが犠牲溶解してFeをカソード防食し、この間溶出したZnの腐食生成物（塩基性炭

酸亜鉛など)が基材表面を被覆して防食を持続させる。Alを添加するとAlの不動態皮膜によりめっき膜自身の腐食速度が低下しめっき膜の寿命が延長する。さらにAl-ZnにZrを添加した三元系めっきでは、粒の微細化およびアモルファス化により表面の平滑化ならびに腐食起点となる結晶粒界が減少し耐食性が向上するとされる。そこで本研究では、MCEESをAl-Zn-Zr3元系の電析に適用した結果について述べる。

3-1 Al-Zn 電析

3元系の電析に先立ち、MCEESによる2成分系めっき析出の調査を行った。浴組成 $\text{AlCl}_3/\text{EMIC} = 1.1 \sim 2.0$ の範囲で定電流パルス電析によりFig. 5に示す電析物が得られた。パルス条件は $t_{\text{on}} = t_{\text{off}} = 1 \text{ s}$ 、電流密度 -5 mA cm^{-2} 、分極時間60 min、通電電気量9 Cであり、対極金属の種類はon, offそれぞれ5パルス毎に入れ替えた。浴組成が $\text{AlCl}_3/\text{EMIC} = 1.1, 1.3$ のときは AlCl_4^- が優勢であり、 $\text{AlCl}_3/\text{EMIC} = 1.5 \sim 2.0$ では Al_2Cl_7^- が優勢である。Alの電析には後者の錯状態が必要であるとされ、実際Fig.5に示すように $\text{AlCl}_3/\text{EMIC} > 1.5$ の条件で電析物が確認された。 $\text{AlCl}_3/\text{EMIC}$ が大きくなるにつれ、電析物の色がAl由来と思われる白色からZn由来と思われる銀色へと変化した。






$\text{AlCl}_3/\text{EMIC}$	(a) 1.1	(b) 1.3	(c) 1.5	(d) 1.7	(e) 2.0
Photo					
Al(at%)	no-deposits	no-deposits	77.8	60.8	35.0
Zn(at%)	no-deposits	no-deposits	22.2	39.2	65.0

Fig. 5 各種の $\text{AlCl}_3/\text{EMIC}$ 比のEMIC浴中でAl, Zn複合対極を用いて定電流パルス分極した銅電極表面と、EDSで評価した元素濃度

定電流パルス分極により得られた電析物のSEM像をFig. 6に示す。またEDS元素解析により得られた電析物中のAl/Znの相対濃度をFig.5にまとめた。 Al_2Cl_7^- が十分に存在する $\text{AlCl}_3/\text{EMIC} = 1.5, 1.7, 2.0$ においてはAl-Znの二元系の電析物が得られ、 $\text{AlCl}_3/\text{EMIC}$ 比の増加とともに電析物中のZn濃度が増加した。このことは、Zn対極から溶解した Zn^{2+} の錯形成、ならびに電析に Al_2Cl_7^- が関与していることを示唆している。例えば $\text{Zn}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_n$ のような錯体の形成が推定される。

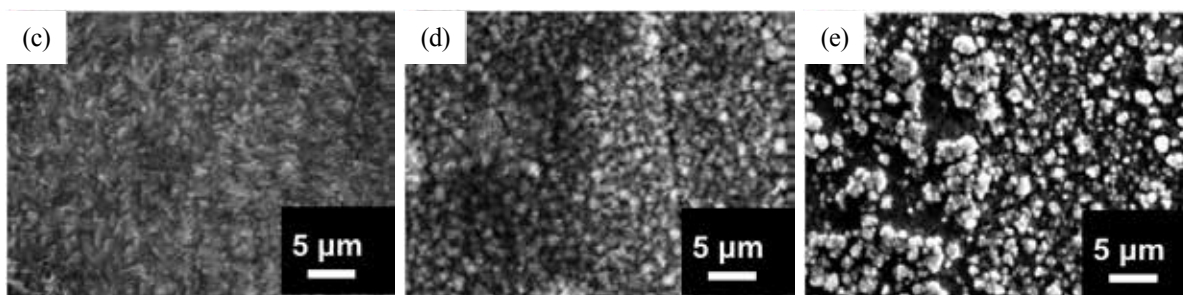


Fig. 6 Fig.5 の電析物の SEM 像 ($\text{AlCl}_3/\text{EMIC} =$ (c)1.5, (d)1.7, (e)2.0)

電析物の XRD パターンを Fig. 7 に示す。基板の Cu 由来のピーク以外に, Al, Zn の鋭いピークが得られ, Al と Zn がそれぞれ単独相として共析したことが確認された。この共析物は, 熱処理により合金化を進めることができる。

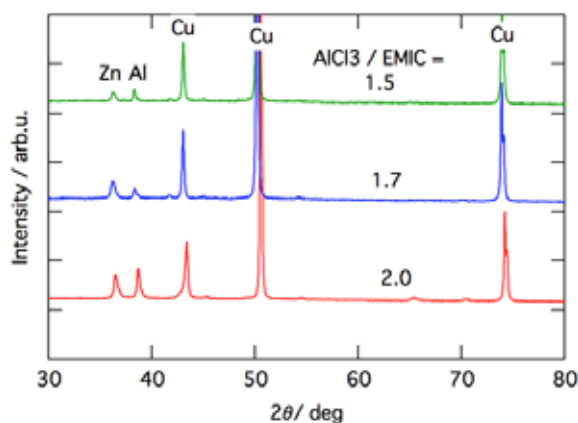


Fig. 7 Al, Zn 複合対極系で得られた電析物の XRD

3-2 Al-Zr 電析

Al-Zn-Zr の 3 元系電析に先立ち, EMIC- AlCl_3 浴中における Zr 単体の電解挙動を調査した。まず薄層セルではなく通常の 3 電極電気化学セルを用い, Zr 作用極, Al 対極, Al/EMIC 参照極を用いて Zr の CV 曲線を測定し, アノード溶解挙動を調べた。Fig. 8 は $\text{AlCl}_3/\text{EMIC} = 1.5, 2.0$ の浴中で電位掃引を 3 サイクル行った結果である。いずれの CV 曲線でも 0.8V 以上で Zr のアノード溶解電流が見られた。アノード電流はサイクル数とともに増大し, CV 測定後の SEM 像 (Fig. 9) より表面粗化が見られたことから, サイクル数とともに電極表面の粗化により溶解反応が活性化することがわかる。 $\text{AlCl}_3/\text{EMIC} = 1.5$ の方が 2.0 よりもアノード溶解電流が大きいことから, AlCl_4^- が Zr 溶出に関与していること, 例えば $\text{Zr}(\text{AlCl}_4)_n$ 錯体の形成などが推定される。また SEM 像でも $\text{AlCl}_3/\text{EMIC} = 1.5$ の浴のほうが表面が荒れていることが確認できる。アノード溶解電流が大きくなると 1.6V 付近にアノード電流ピークが現れるようになるが, これは電極表面付近で配位子が枯渇し溶解反応が抑制されたことによるものと推定される。

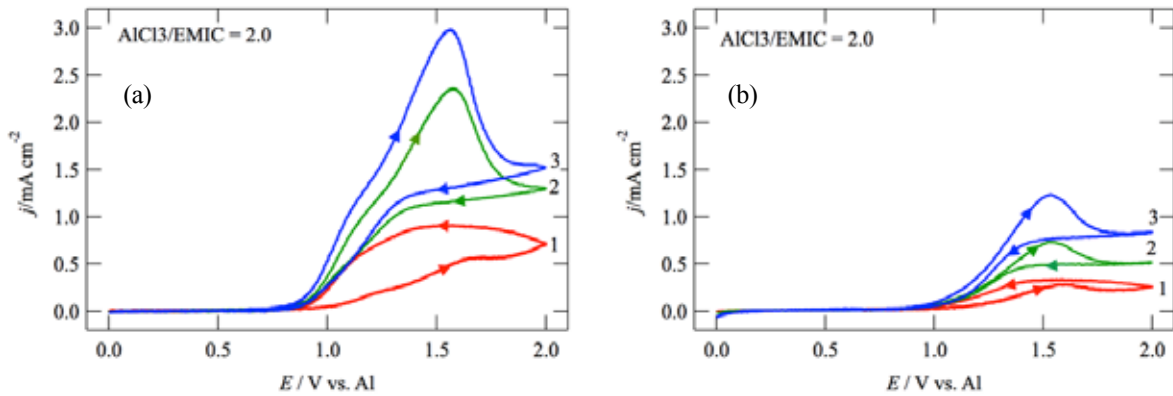


Fig. 8 $\text{AlCl}_3/\text{EMIC} = 1.5$ (a), 2.0 (b) の浴中における Zr の CV 特性(掃引速度は 100 mV/s)

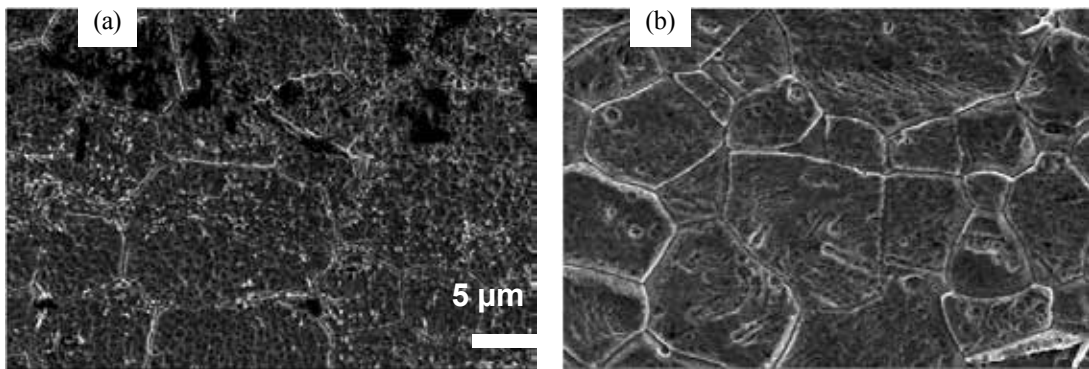
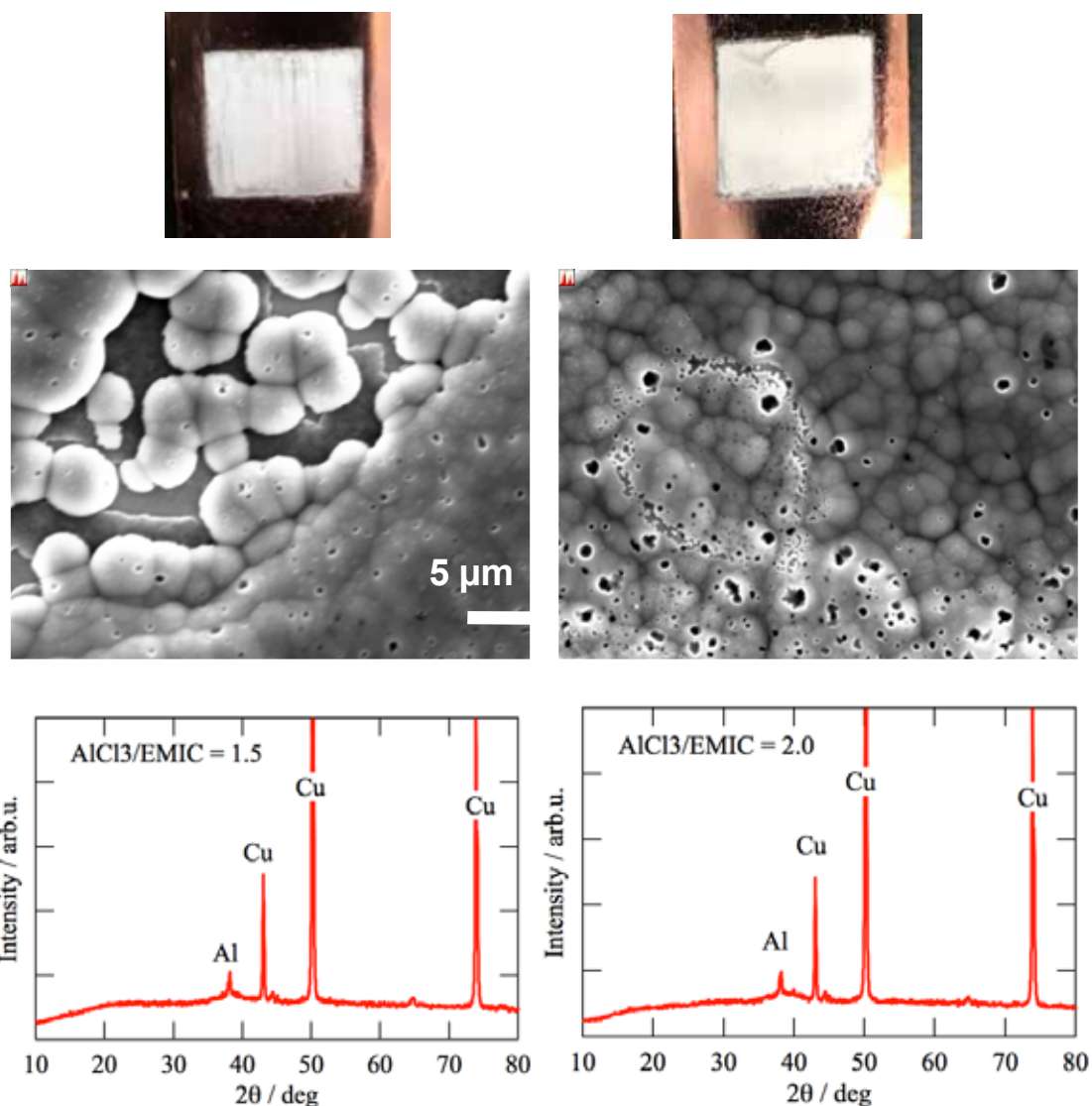


Fig. 9 Fig.8 に示した CV 測定後の Zr 作用極表面 SEM 像 ($\text{AlCl}_3/\text{EMIC} = 1.5$ (a), 2.0 (b))

次に Zr イオン元としての Zr 対極を用い、 $\text{AlCl}_3/\text{EMIC} = 1.5, 2.0$ の浴中で 2 電極間電位差 ΔE (作用極-対極間) = -1.5V で Cu 電極を定電圧電解した結果を Fig. 10 にまとめた。 $\text{AlCl}_3/\text{EMIC} = 1.5, 2.0$ 浴それぞれにおいて白銀色の電析物が得られ、両者に外観上の差異は認められなかった。電析物の SEM 像より、電析物は球状粒子とこれらが集合して板状になった析出物からなることが確認できた。EDS 元素分析から電析物は Al が主体で数%の Zr を含むことがわかった。XRD パターンでは Al 結晶のピークが見られたが、濃度の低い Zn の単相ピークは見られなかった。しかし $35\sim 40\text{deg}$ 付近にベースラインの盛り上がりが見られ、Zr が一部の Al とともにアモルファス相を形成していることが示唆された。



AlCl ₃ /EMIC	(a) 1.1	(b) 1.5	(c) 2.0
Al(at%)	電析なし	89.0	96.1
Zr(at%)	電析なし	11.0	3.9

Fig. 10 Zr 対極系での定電圧電析により得られた電析物の外観写真, SEM 像, XRD パターンおよび EDS 元素分析結果 (AlCl₃/EMIC = 1.5(左), 2.0 (右))

3-3 Al-Zn-Zr 電析

以上の結果を踏まえ, 薄層セルと Al-Zn-Zr 複合対極を用いて定電流パルス分極により Cu 作用極上に電析を行った。得られた電析物の SEM 像および EDS 分析結果を Fig. 11 に示す。電析物は粒子状析出物から構成され, Al, Zn, Zr を含むことが確認された。しかし Fig. 12 の XRD パターンでは析出物としては Al 結晶のピークのみが見られ, Zn, Zr のピ

一クは確認できなかった。Fig. 7 で Zn が 20at%程度でも独立相として析出していたことから、本 3 元系では Zr, Zn は Al と混合したアモルファスとして存在している可能性がある。

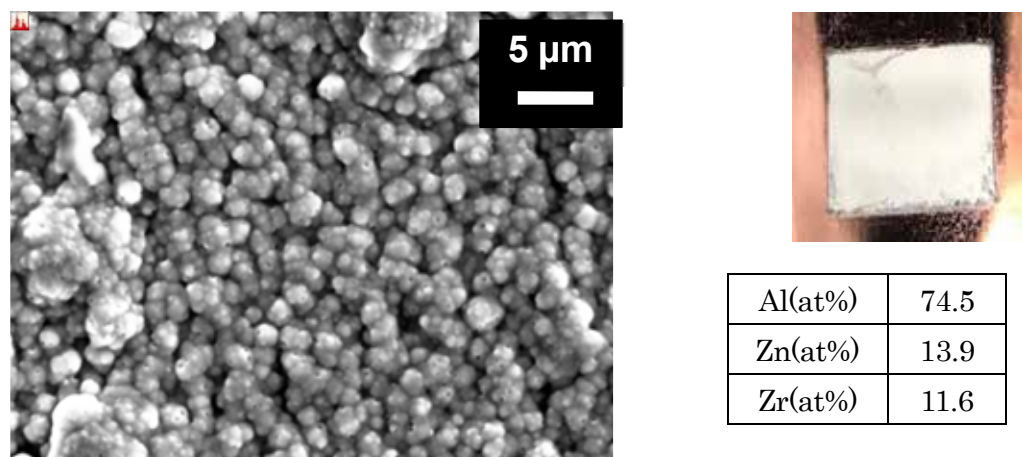


Fig. 11 Al-Zn-Zr 複合対極系で得られた電析物の SEM 像, 外観および EDS 元素分析結果

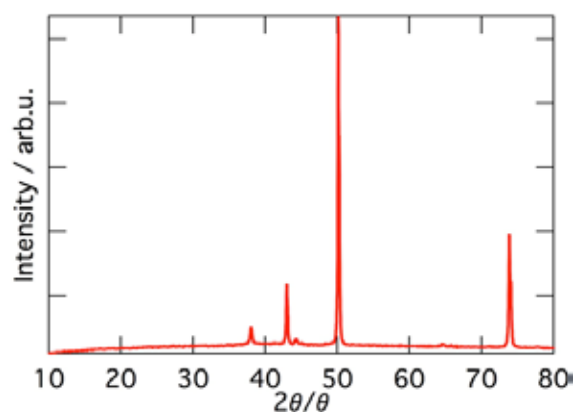
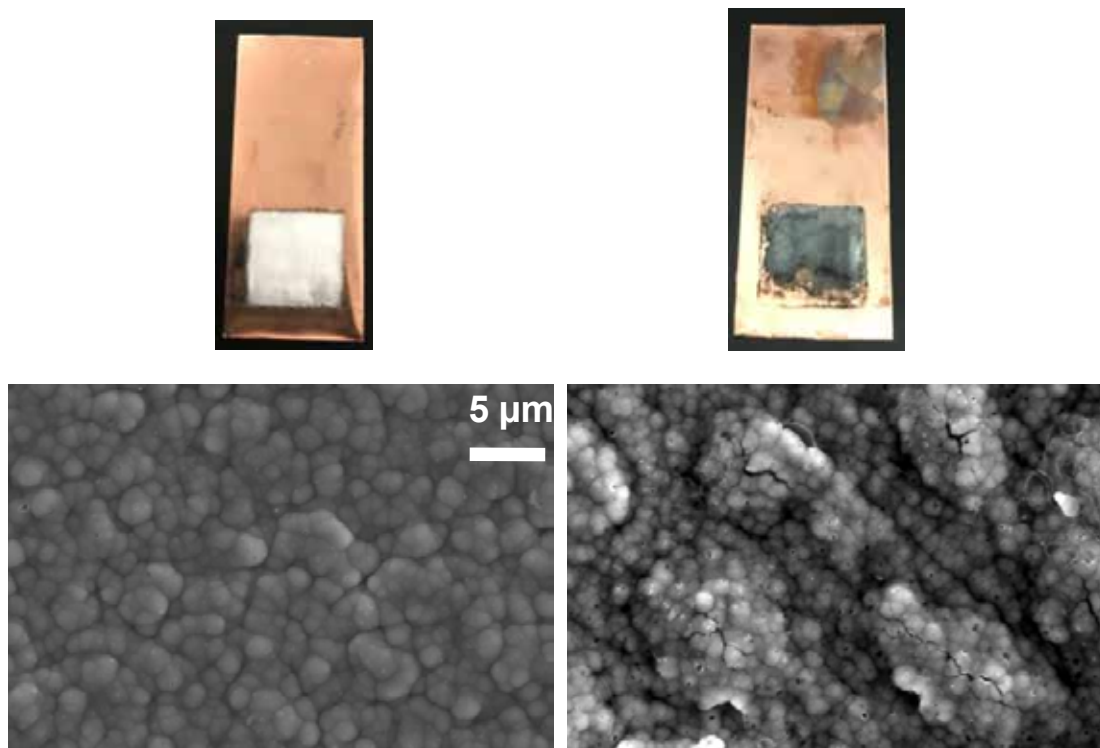


Fig. 12 Al-Zn-Zr 複合対極系で得られた電析物の XRD

次に、複合対極を構成する Al, Zn, Zr 各電極の溶解比（定電流パルス数の比）を変えて電析物の組成に与える影響を評価した。溶解比を $(\text{Al}:\text{Zn}:\text{Zr}) = (1:1:1)$, $(1:1:5)$ とした時の電析物の外観, SEM 像, および EDS 元素分析の結果を Fig. 13 に示す。析出物の外観および色は溶出比により異なり, $(\text{Al}:\text{Zn}:\text{Zr}) = (1:1:5)$ の場合はグレーの析出物が得られ, また作用極上に析出していない領域が見られた。SEM 像では電析物はいずれも粒子状析出物から構成されていたが, $(\text{Al}:\text{Zn}:\text{Zr}) = (1:1:5)$ では表面の凹凸が増大していた。また EDS 解析より, Zn の溶解比を増加することで析出物中の Zr 濃度も増加したことが確認できた。すなわち, 浴組成または電解電位（電流）を変えることなく, 複合対極のパルス数を変えるだけで電析物の組成を変えられることが実証された。



Al:Zn:Zr	(a) 1:1:1	(b) 1:1:5
Al(at%)	58.2	72.1
Zn(at%)	32.9	13.8
Zr(at%)	8.9	14.1

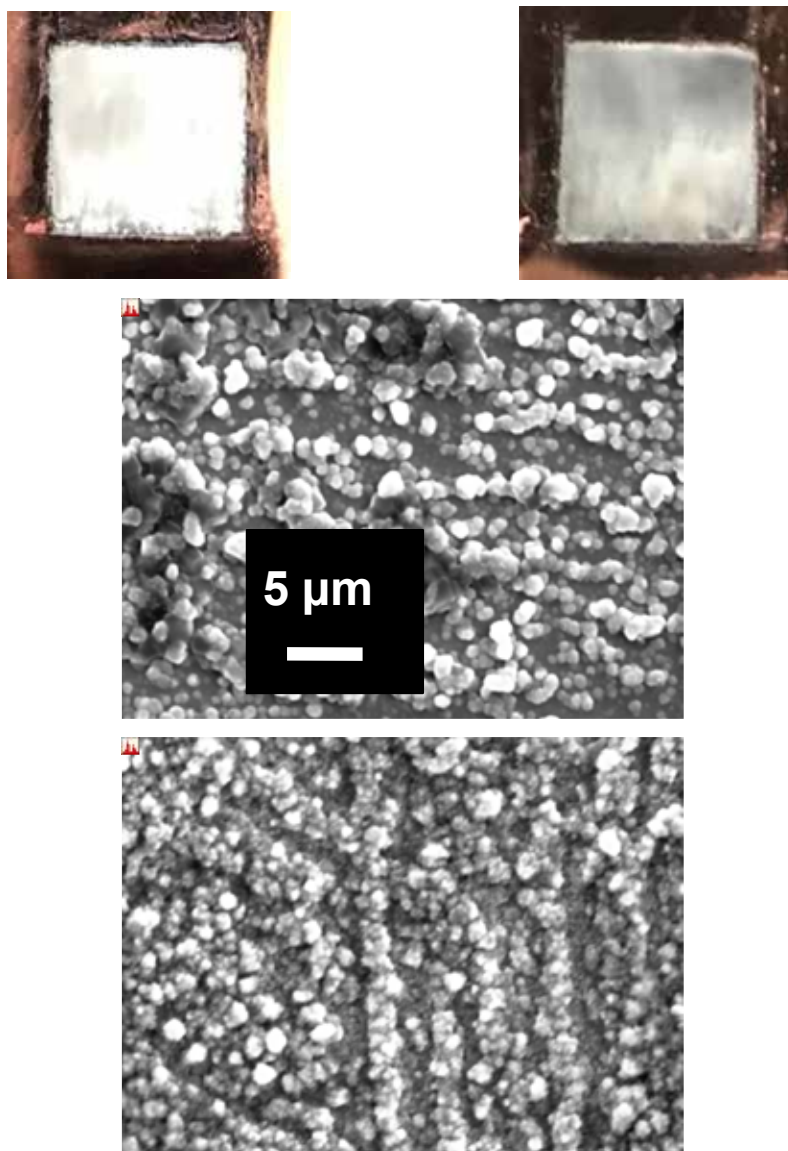
Fig. 13 Al-Zn-Zr 複合対極のパルス比を Al:Zn:Zr =1:1:1(左),1:1:5(右) に変えて Cu 作用極上に電析した析出物の外観, SEM 像および EDS 元素分析結果

3-4 組成傾斜電析膜の作成

MCEES を用いると、めっき膜の組成制御のみならずめっき膜の深さ方向で組成を変調する、いわゆる組成傾斜コーティングを作成することができる。ここでは、Al-Zn-Zr 対極の溶解順を(a)Zr→Al→Zn あるいは(b)Zn→Al→Zr とし、それぞれの金属の溶解電気量を 5C (合計電気量 15C) として析出させた電析膜を Fig. 14 に示す。膜の外観は、SEM 像から、溶解順が Zr→Al→Zn の場合には球状の電析物が、また Zn→Al→Zr の場合には Zn 電析と似た構造の電析物が得られた。また、EDS の結果から、Zr の溶出比を大きくした際に電析物中に存在する Zr の割合が大きくなったことが確認され、複合対極と薄層セルを用いた場合、電流操作のみによって電析物の組成比を変化させることができることが確認された。

GD-OES で測定された電析物の深さ方向元素プロファイルを図 15 に示す。GD-OES

の結果から、(a)Zr→Al→Zn と(b)Zn→Al→Zr の場合で深さ方向の元素組成が異なることがわかる。ただし、対極金属の溶解順と電析濃度が対応していないことから、さらに調査が必要である。



対極溶出(各 5 C)	(a)Zr→Al→Zn	(b)Zn→Al→Zr
Al(at%)	76.8	48.8
Zn(at%)	15.3	50.8
Zr(at%)	7.9	0.3

Fig. 14 Al-Zn-Zr 複合対極を用いて析出した電析物の外観, SEM 像および EDS 解析結果 (対極の溶解順は(左)Zr→Al→Zn, (右)Zn→Al→Zr)

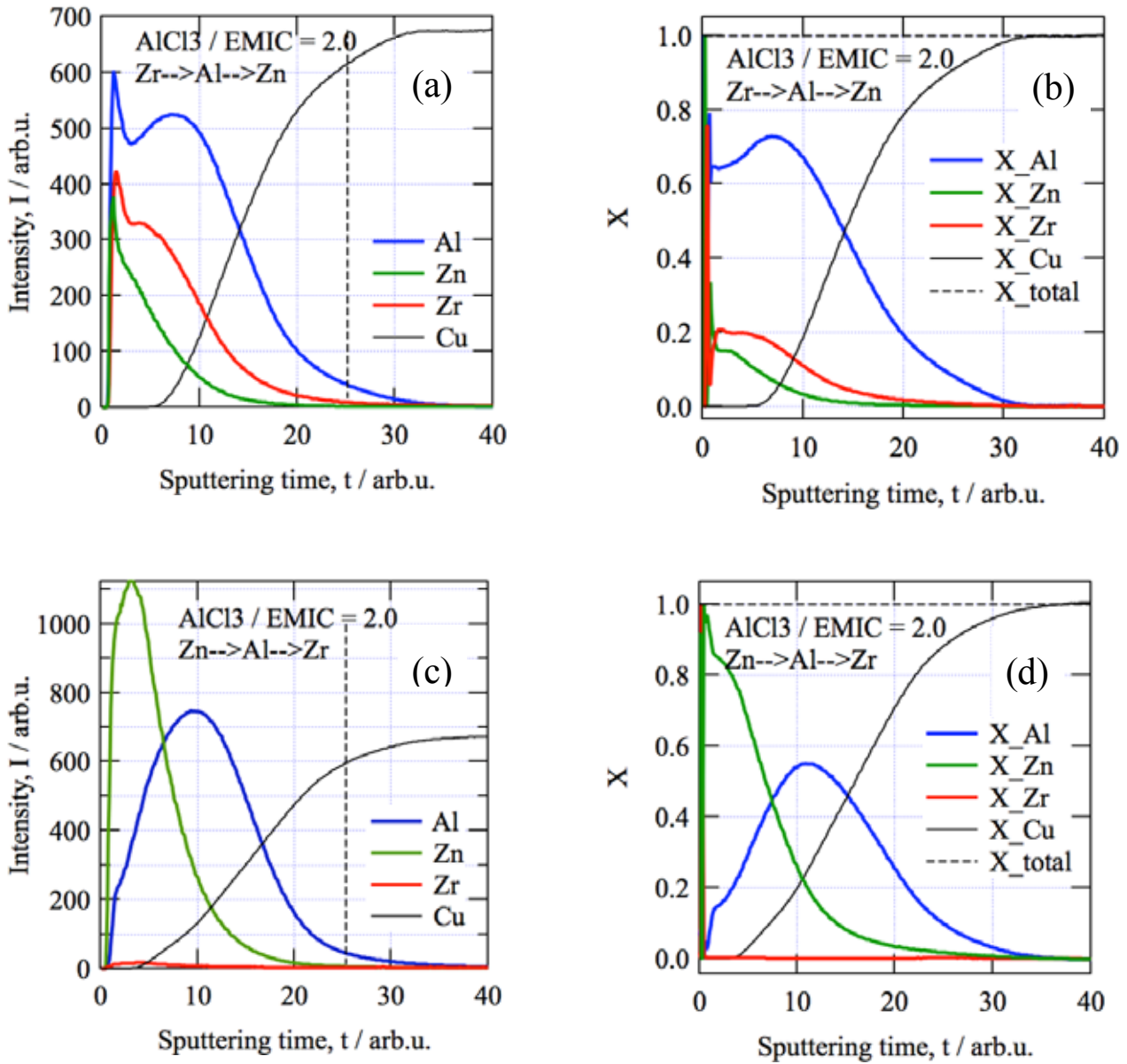


Fig. 15 Al-Zn-Zr 複合対極を用いて得られた電析物の GD-OES による深さ方向元素プロファイル (複合対極の溶解順序は(a,b)Zr→Al→Zn, (c,d)Zn→Al→Zr で各金属の溶解電気量 5C. (b,d)は Fig.14 の EDS 元素濃度を膜平均組成と仮定して計算された原子濃度プロファイル)

4. 結言

本研究では、Multi-Counter Electrodes Electrodeposition System (MCEES) と薄層セル、イオン液体浴を組み合わせて Al-Zn-Zr 電析系に適用し、従来の単純電析系における組成制御の制約を打ち破る組成自由度の高い新たな電析法を開拓した。本報告書では組成制御の実証に重きを置いているが、今後平滑性、均一性、密着性などめっき膜としての品

質に関しても最適化を進めて行く予定である。

謝辞

本研究は「公益財団法人 JFE21 世紀財団」からの技術研究助成により遂行されました。
ここに謝意を表します。