

平成22年5月25日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19360340
 研究課題名（和文）クロメート処理フリーの高耐食性合金めっきの開発—価数揺動による自己修復性の付与—
 研究課題名（英文）Development of alloy plating with high corrosion resistivity without chromate treatments - Addition of self healing property by valence fluctuation
 研究代表者
 平藤 哲司 (HIRATO TETSUJI)
 京都大学・大学院エネルギー科学研究科・教授
 研究者番号：70208833

研究成果の概要（和文）：新しい非水溶媒を用いる Al 合金電気めっきと熱処理による微細組織制御により、環境に優しい新しい表面処理法の開発を目指した。非水溶媒としてジメチルスルホン-AlCl₃-ZnCl₂浴を用いる電解により、Al-Zn 合金の析出に成功した。また電解浴に MnCl₂ を添加し電解することにより平滑な Al-Zn-Mn 合金が得られた。Mn が Al に固溶して析出しており、結晶粒の微細化および Zn の単体析出を抑制する効果が認められた。

研究成果の概要（英文）：A new environmentally-friendly surface finishing process has been developed by combining electrodeposition and heat treatment. By using AlCl₃-ZnCl₂-dimethylsulfone (DMSO₂) molten electrolytes, Al-Zn alloys were obtained. By addition of MnCl₂ to the electrolytes, Al-Zn-Mn alloy deposits with smooth surface were obtained. Codeposition of Mn led to finer grain size and inhibited Zn metal deposition.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2008年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2009年度	3,000,000	900,000	3,900,000
年度			
年度			
総計	15,600,000	4,680,000	20,280,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：表面処理, 合金電析, 非水溶媒, アルミニウム合金, 電気めっき

1. 研究開始当初の背景

鉄鋼に施される亜鉛めっきは、亜鉛が鉄鋼に優先して腐食する犠牲防食性を有することから、鉄鋼の防食処理として広く用いられている。しかし、亜鉛の耐食性を向上させるため、有害な6価Crを用いるクロメート処理

を必要とした。この処理により形成される皮膜は自己修復性を具備し、大変優れた特性を有するが、近年、環境保護の観点から6価Crの使用が規制され、クロメート処理フリーの表面処理法の開発が盛んに行われている。これまでに開発された技術は、主に、亜鉛めつ

き表面に有機樹脂薄膜を形成する方法であるが、表面の導電性に問題がある。これに対し、めっきプロセス単独で、クロメート処理フリーで高耐食性かつ、犠牲防食性および自己修復性を具備する金属合金皮膜を形成できれば、低環境負荷で良好な導電性など機能性をもつ皮膜を形成する新しい簡略なプロセスとなる。

一方、Znはコモンメタルのひとつであるが、その地球表層部での存在量（クラーク数）は40ppmとCu(100ppm)やCr(200ppm)に比べても小さく、潜在的に資源枯渇の危険性を有する。また、近年、中国での需要増大により価格も高騰しており、代替材料の備えを怠る訳にはいかない。代替材料の候補となりうるのは、耐食性、防食性、資源の豊富さを考慮すると、Al、Ti、Siなどであるが、Ti、Siは融点が高く溶融めっき法が適用できず、また電気めっき法による製膜もほぼ不可能である。従って、現実的にはAlもしくはAl合金が候補となる。なかでも、Al-Zn系合金は、亜鉛の犠牲防食性とアルミの耐食性を併せ持つことが期待でき、第一に考慮すべき合金系である。これまでに、溶融めっきについてはすでに研究されており。建材に使用される溶融55%Al-Zn合金めっきはその代表である。Al-Zn合金は電気めっき法によっても形成できる可能性がある。電気めっき法では、溶融めっきで得られる凝固組織とは異なる組織を得ることが期待できる。Al-Zn二元系合金には、高温部に大きな固溶相が存在し、電気めっき法を適用すれば、幅広い合金組成において、これまでにない組織をもつめっき膜を得ることが期待できるが、これまで、Al-Zn合金電気めっきに関する系統的研究は行われていない。これに関し研究代表者はこれまでに非水溶媒を用いる電気Alめっき法を開発しており、この技術が応用できる。

クロメート処理におけるCrの自己修復性には、皮膜に異なる価数をもつCrの存在が重要な役割を果たしていると考えられるが、本研究では、特定元素の価数揺動がめっき膜に自己修復性を発現させているとの仮説から、Crと同様に酸化されやすく、かつ複数の価数を取り得る元素（Mo, W, Mn, Tiなど）を付加し、自己修復性を発現させることを試み、Cr以外の元素を用いて、クロメート処理をしためっき膜と同等の構造と同等あるいはそれ以上の機能を有する皮膜形成の実現を目指した。

2. 研究の目的

本研究では、研究期間内に以下のことを明らかにする。

- (1) 電気めっき法により得られるAl-Zn合金の組成、微細組織の決定
- (2) 電気めっき法によるCrに代わる自己修復

性を発現させる元素のAl-Zn合金への付加法の開発

(3) Al-Zn系合金めっき膜の性能評価とその微細組織との関係

(4) クロメート処理皮膜におけるCr(III)とCr(VI)の存在位置のナノスケールでの解析

3. 研究の方法

(1) ジメチルスルホン溶媒からのAl-Zn合金電析

非水溶媒には、ジメチルスルホン浴を用いた。この浴は、安価で揮発性、引火性が無く取り扱いやすい。ジメチルスルホンと $AlCl_3$ および $ZnCl_2$ 無水塩からなる電解浴を用いて、サイクリックボルタンメトリーにより、金属イオンの酸化還元挙動を調べた。定電流あるいは定電位電析プロセスにより、電析を行い、電析物の組成および表面性状と電析電位および電析電流との関係を明らかにした。

(2) 電析Al-Zn合金膜への価数揺動元素付加法の確立

電気めっき法によるCrに代わる自己修復性を発現させる元素の付加法を確率する。候補となる元素としてMnをとりあげ電析Al-Zn合金膜への共析を試みた。

4. 研究成果

(1) Al-Zn合金電析

非水溶媒からの新しい合金めっき法として、イオン液体を用いる銅基板のCu-Sn合金化を検討するとともに非水溶媒を用いるAl合金電析について、Alの耐食性とZnの犠牲防食性を具備する可能性のあるAl-Zn合金について検討した。イオン液体を用いることにより、温度150℃付近の中温域での電解が可能であり、銅基板のCu-Sn合金化が可能であることが明らかとなった。非水溶媒としてジメチルスルホン- $AlCl_3$ - $ZnCl_2$ 浴を用い、温度110℃、電流密度40~100mA/cm²で電析することにより、Al-Zn合金の析出に成功した。得られた電析物の主成分はZnであるが、1~8at%のAlの共析が認められた。X線回折によりZnの回折ピークは確認できたが、Alの回折ピークは認められなかった。Znの回折ピークは電流密度の増大とともに減少した。電流密度100mA/cm²の定電流電解で得られた電析物にはZnおよびAlの回折ピークがともに認められず、SEM画像でも明瞭な結晶は見られなかった。これは、電流密度の増大により、Znとともに金属Alが析出し、過飽和固溶体もしくは非晶質相を形成した物と考えられる。以上のことからジメチルスルホン浴を用いてAl-Zn合金の電析物を得られるが、これは従来の溶融めっき法により得られる合金とは異なる性質を持っていると考えられる。

Al含有量のより大きいAl-Zn合金の電析を

めざし、定電流電解における電解浴組成の影響及び定電位電解を検討した。

ジメチルスルホン-塩化アルミニウム-塩化亜鉛浴の電解浴組成を $\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3 : \text{ZnCl}_2 = 10 : 1.5 : 0.1$ から $10 : 1.5 : 0.3$ に変化させ、電流密度 30 mA/cm^2 から 100 mA/cm^2 の範囲で定電流電解を行った。電極周縁部でデンドライトの生成が認められた。デンドライトの生成は ZnCl_2 量の減少と電流密度の増大とともに顕著になった。これは電流密度が大きいほど、電極周縁部の電流密度が大きく、中央部が小さくなる電流分布がより顕著になり、また、 ZnCl_2 量が小さいほど拡散限界電流密度が小さくなるためである。中央部には比較的平滑な電析物が得られた。以下では電析物の中央部について議論する。

電解浴として、組成 $\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3 : \text{ZnCl}_2 = 10 : 1.5 : 0.3$ のジメチルスルホン-塩化アルミニウム-塩化亜鉛浴を用いて、電流密度を変化させて電析した。電流密度 30 mA/cm^2 および 80 mA/cm^2 で得られた電析物において亜鉛結晶の析出が明瞭に認められる一方、電流密度 100 mA/cm^2 で得られた電析物には、明瞭な結晶は見られなかった。

集中光学法で測定した XRD において、電流密度 30 mA/cm^2 および 60 mA/cm^2 で得られた電析物には Zn の回折ピークが認められるが、Al の回折ピークは認められなかった。また一方、電流密度 100 mA/cm^2 で得られた電析物には、基板の Cu 以外の回折ピークは認められなかった。そこで、平行光学法にて XRD にて測定した。平行光学法の X 線回折結果から、Zn の回折ピークが認められ、金属亜鉛が析出したと思われるが、これらは集中光学法の測定では基板の Cu のピークに比べて非常に小さく、電析物の膜厚は非常に小さいと思われる。

前述の定電流電解の場合、亜鉛の析出による電流が拡散限界電流に達していると思われる範囲において、電流密度の増加とともに Al の含有量が増加すると考えたが、その傾向は見られなかった。それは、周縁部にデンドライト状の析出物が出たため、電析物の表面積が増加し、結果として電析表面の電位が貴な方向にシフトしたためだと考えられる。また、電析条件と電析物の組成の関係を明らかにするには一定電位での電解が望ましい。

そこで、今度はガラス隔膜つきサンプルホルダー内部に DMSO_2 と ZnCl_2 のモル比が $10 : 1$ となるように入れて溶解させ、そこに Zn 線を浸漬させたものを参照電極として用い、ジメチルスルホン-塩化アルミニウム-塩化亜鉛浴における分極曲線を測定することで、Al と Zn の析出挙動を測定するとともに、Al が析出する電位よりも卑な領域において定電位で電析を行うことで、定電流電解で得られた電析物に比べ、より Al-rich な電析物を

得られると考えた。

また、先ほどの AlCl_3 と ZnCl_2 の濃度比では、Zn が優先的に析出してしまったため、 AlCl_3 と ZnCl_2 のモル比を定電流電解時の $1/10$ 程度から $1/100$ 程度にした。

分極曲線より、Zn の析出が約 -0.2 V 付近で起こり、その後 Zn イオンの拡散限界に達し電流が一定値になり、再び約 -0.8 V 付近で Al の析出による電流の増加がみとめられた。

このことから、ジメチルスルホン浴においてジメチルスルホン-塩化アルミニウム-塩化亜鉛浴における電解では、Zn 電析と Al 電析は互いに独立して生じており、誘起共析は認められないということが言える。

分極曲線より、Al の析出電位は約 -0.8 V であるので、より Al-rich な電析物を得るために、 -1.6 V 、 -1.4 V 、 -1.2 V 、 -1.0 V の順に定電位によって電析を行った。

電析物は上述の定電流電解と同様に、電析後デンドライトが成長したのが見られた。 -1.0 V ~ -1.4 V までの電析物の SEM 画像から平滑な部分が少なく、膜全体がデンドライト成長をしていた。そのため凹凸が多く、電析物の外観は全体的に黒っぽく見えた。しかし、 -1.6 V の電析物はデンドライトのあとは見られたものの、比較的平滑な表面であった。また、SEM 画像上の粒子も細かかった。Al がかなり多く出る析出する電位では、デンドライト成長のもととなる亜鉛の析出による影響が少なくなるため、電析面が平滑になったのだと思われる。

電析物を EPMA により分析し、電析物はすべて Al と Zn からなっているとして組成を求めた。電析物は Al と Zn が共析しており、CV 測定から予測されるとおり、Al-rich な組成の電析物が得られることがわかった。また、電析電位をより卑にすることによって、Al の含有量はさらに多くなった。

X 線回折結果において、集中光学法で得られた測定された回折ピークは基板である Cu と Al のピーク、そしてわずかではあるが Zn のピークも確認できた。全体的に Al の (111) 面のピークは大きいですが、電析電位が卑になるほど (111) 面のピークに対してほかの (200) (220) (311) 面のピークが大きくなった。Zn のピークは電析電位が卑になるほどピークも目立たなくなっている。これは Zn の含有量が、電析電位が卑になるほど少なくなることと一致している。また一方、平行光学法で測定された X 線回折結果からは、Al および Zn の回折ピークがはっきりと認められた。このことから、電析物表面には Al を母相とする電析物と Zn を母相とする電析物が混在していると考えられる。X 線回折においては、Al の回折ピークに対し、Zn のピークはかなり小さいものであった。また、Al と Zn ともに電析電位による配向性の違いは見られな

かった。Al-Zn 2 元系状態図から読み取れるように、高温相において Zn は Al にかなり固溶する形をとる。このことから、電析物中の Zn は Al の中に固溶している可能性がある。Al-Zn 合金状態図から判断すると、Zn 母相への Al の固溶限は 3% 未満である。これらの結果は、Al は Zn 母相に過飽和に固溶していると考えられる。定電流電解で得られる電析物の Al 含有量は最大で 8at% 程度であった。

Al-Zn 合金めっき膜の断面を SEM にて観察した。-1.4V で定電位電析した電析物は基板から結晶がデンドライト成長をしていることがわかる。また、厚さ方向に対してアルミニウム含有量のライン分析を行った。電析物がデンドライト成長をしているため凹凸があり、SEM で陰になってしまう場所があるためうまくとれなかった部分もあるが、おおよそ膜の厚さ方向に対して Al の含有量はほぼ一定であると考えられる。

-1.6V で定電位電析した電析物は比較的断面は綺麗な膜となって成長していることがわかる。これは、Al はジメチルスルホン浴からほぼ平滑な電析物が得られること、また Zn の組成に占める割合が小さく電析物に与える Zn のデンドライト析出の影響が小さくなったと考えられる。膜の厚さは SEM 画像から判断して約 20 μm である。電流効率を 100% とすると、予想される電析物の膜厚は約 35 μm であり、そのことから全電流の約 6 割が電析物になっていることがわかる。また、厚さ方向に対してアルミニウム含有量のライン分析を行った結果、膜の厚さ方向でアルミニウムの含有量は変化しないということがわかった。

以上のことから、析出状態がどうであれ、電析物は膜の上層部から下層部までほぼ同じ組成で析出していると言うことができる。

(2) Al-Zn-Mn 合金電析

ジメチルスルホン-塩化アルミニウム-塩化亜鉛浴において分極曲線に基づけば、亜鉛の析出電位は約 -0.2V であり、アルミニウムの析出電位は約 -0.8V である。アルミニウムと亜鉛の析出電位差は約 0.6V あり、非常に大きい。そこで、過去にジメチルスルホン浴から Al-Mn 合金電析がなされていたこと、また水溶液中で Mn の標準酸化還元電位は -1.18V であり、Al の標準酸化還元電位 -1.67 と Zn の標準酸化還元電位の -0.76 のちょうど中間に位置するということを加味し、Al-Zn 合金の発展として Al-Zn-Mn 3 元系合金電析を試みた。

ジメチルスルホン-塩化アルミニウム-塩化亜鉛-塩化マンガン浴において電解したときに Al, Zn, Mn の析出挙動を知るために様々な組成の合金浴中で分極曲線を測定した。

作用電極には 6.0 \times 3.0mm グラッシーカーボン電極、対電極には純 Zn 板、参照電極に

は $\text{DMSO}_2 : \text{ZnCl}_2 = 10 : 1$ の Zn/ZnCl₂-DMSO₂ 参照電極を使用した。

$\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3 : \text{MnCl}_2 = 10 : 2.0 : 0.02$ の浴の濃度で固定し、ZnCl₂ をモル比で 0.02、0.04、0.10、0.50 と濃度を変えて、ZnCl₂ の濃度による影響を調査した。Zn の析出に関して、浴中の ZnCl₂ 濃度が大きくなると析出電位は貴な方向にシフトすることがわかった。これは、ネルンストの式から、活量係数が一定だとすると ZnCl₂ 濃度が多くなれば Zn イオンの活量は大きくなり、析出電位が貴な方向にシフトすることと一致している。

$\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3 : \text{MnCl}_2 : \text{ZnCl}_2 = 10 : 2.0 : 0.02 : 0.02$ の浴と $\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3 : \text{MnCl}_2 : \text{ZnCl}_2 = 10 : 2.0 : 0.02 : 0.02$ の浴に関して、分極曲線を見ると、亜鉛が析出し、その後一度亜鉛イオンの拡散限界になり、-0.5V 付近でマンガンの析出による電流の増加が見られ、さらにマンガンイオンも拡散限界に達し、最終的に -0.8V 付近で Al の析出による電流の増加が見られる。

マンガンの析出電位を知るために、ジメチルスルホン-塩化マンガン浴によって、分極曲線を測定した。ジメチルスルホン-塩化アルミニウム-塩化亜鉛-塩化マンガン浴における電解でも、Al 電析と Zn 電析と Mn 電析は互いに独立して生じており、誘起共析は認められない。

さらに Zn の濃度をあげると、限界電流に達しなくなり、またカソード方向に振ったときと、アノード方向に振ったときの電流が 0 になる電位がほとんど変わらないことから、電位を卑にしても、ほとんど Zn の析出以外はおこらなくなっていると思われる。

このことから、Al-Zn の合金電析の時と同様に、合金浴中の Zn の濃度を低くしないと、Zn の析出が優先的に起こってしまうと考えた。

次に Mn の濃度に対する影響を調べるため、 $\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3 : \text{ZnCl}_2 = 10 : 2.0 : 0.02$ で固定し、MnCl₂ 濃度を 0.02、0.04、0.10 と変化させた。分極曲線を見ると、Zn、Mn、Al とも先ほど示した析出電位とほぼ一致し、Mn を添加することによって、Mn の拡散限界電流密度のみが増加するという結果になった。

電解浴組成 $\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3 : \text{ZnCl}_2 = 10 : 2.0 : 0.02$ の浴に添加する MnCl₂ を mol 比で 0.02、0.04 と変化させた。また、対極には純 Zn 板を用いて電析を行った。電析は同じ電解浴を用いて、電析電位を -1.6V、-1.4V、-1.2V、-1.0V の順で変化させて行った。電析後、電極表面は周縁部にデンドライト状の電析物が生成しており、大半は水洗で流れ落ちたが、残存した電析物は比較的平滑であった。

$\text{DMSO}_2 : \text{AlCl}_3 : \text{ZnCl}_2 : \text{MnCl}_2 = 10 : 2.0 : 0.02 : 0.02$ の浴において、電析電位 -1.0V で得られた電析物は電析物全体にデンドライト成長

した結晶が多少見えているが、全体的に見える斜めの線は基板の Cu を研磨したときにできた傷だと思われる。このことから、 $-1.0V$ で得られた電析物は膜厚があまりないと思われる。また電析電位が $-1.2V \sim -1.6V$ で得られた電析物の SEM 画像は、全体にデンドライト成長した結晶が見られた。また、そのために全体的に凹凸が多い。しかし、 $DMSO_2 : AlCl_3 : ZnCl_2 : MnCl_2 = 10 : 2.0 : 0.02 : 0.02$ の浴で得られた電析物は、周縁部には $DMSO_2 : AlCl_3 : ZnCl_2 : MnCl_2 = 10 : 2.0 : 0.02 : 0.02$ の浴で得られた電析物と同じようなデンドライト状の結晶が見られたが、中央部は粒状の塊が密に詰まっていることがわかる。

$DMSO_2 : AlCl_3 : ZnCl_2 : MnCl_2 = 10 : 2.0 : 0.02 : 0.02$ で得られた電析物は CV から予想されるとおり、より卑な電位で得られた電析物は Al の含有量が多くなっている一方、Zn や Mn は含有量が少なくなった。また、どの電析物も周縁部ではほぼ Al しか確認できなかった。

同じ電析電位の電析物で比べると、Mn の含有量は $MnCl_2$ 濃度を上げると、多くなることがわかった。

また、 $DMSO_2 : AlCl_3 : ZnCl_2 : MnCl_2 = 10 : 2.0 : 0.02 : 0.02$ 浴で得られた $-1.0V$ と $-1.2V$ の電析物と、 $DMSO_2 : AlCl_3 : ZnCl_2 = 10 : 2.0 : 0.02$ で得られた同じ電位の電析物の Zn の含有量を比べてみると、かなり Zn の含有量は減っていた。Al-Zn 合金電析で Zn の含有量が多い電析電位では、Mn が間に入ることによって、Zn の析出を抑制している可能性がある。

X線回折結果において、集中光学法と平行光学法ともに基板である Cu のピークと Al のピークのみが確認された。このことから、Mn および Zn は Al の中に固溶していると考えられる。

配向性についても、圧延した Cu 板を使っているため、基板の銅による配向性の違いはあっても、そのほかの元素に関して配向性の違いは見られなかった。また、Al のピークの大きさの違いはおそらくめっきの膜厚の違いからくるものであると思われる。

Al-Zn 2 元系合金では、高温相において Zn は Al の中に大きく固溶する形をとる。しかし、Mn は Al の中にせいぜい 2% までしか固溶しないし、Zn の中にもせいぜい 2% しか固溶しない。このことから、Mn は Al の中に過飽和に固溶していると考えられる。

また、Al-Zn 合金電析の際には Al を母相とするピークと Zn を母相とするピークの両方が確認できた。しかし、Al-Zn-Mn 3 元系合金になると Al を母相とするピークのみしか確認できない。よって、Mn を添加することによって、Al-Zn 合金の構造は大きく変化したと考えられる。

定電位電析にはすべて参照電極には $DMSO_2 : ZnCl_2 = 10 : 1$ の Zn/ $ZnCl_2$ - $DMSO_2$ 参照電

極を使用した。100°C 以上の温度に保ち保存しなければならぬため、常にこの参照電極を保存しておくことは困難である。そこで電位を簡単に測定するために、ジメチルスルホン-塩化アルミニウム-塩化亜鉛-塩化マンガン浴に直接亜鉛線を浸漬し、それが擬参照電極として用いることができるかどうかを検討した

浴は $DMSO_2 : AlCl_3 : MnCl_2 = 10 : 2.0 : 0.02$ と固定し、 $ZnCl_2$ の濃度を 0.02、0.04、0.10、0.50 と変化させた。その結果と、活量係数が浴の組成により変化しないと仮定してネルンスト式から得られる理論値と合金浴中の $ZnCl_2$ 濃度と参照電極中の $ZnCl_2$ 濃度の比の常用対数をとった値との関係を調べた。

$ZnCl_2$ 濃度が低い浴ほど亜鉛線の電位の変動は大きかったが、どの合金浴中の亜鉛線の電位も比較的安定しており、電位の変動もせいぜい 10mV 弱程度しか見られなかった。このことから、亜鉛線はジメチルスルホン-塩化アルミニウム-塩化亜鉛-塩化マンガン浴において擬参照電極として用いることができると考えられる。

合金浴に浸漬した亜鉛線の電位は、どれもネルンスト式から得られる理論値より小さい値をとったが、合金浴中で測定された亜鉛線の電位と、合金浴中の $ZnCl_2$ 濃度と参照電極中の $ZnCl_2$ 濃度の比の常用対数をとった値との間には直線関係があると思われる。

電解浴組成をモル比 $DMSO_2 : AlCl_3 : ZnCl_2 : MnCl_2 = 10 : 1.5 : 0.005 \sim 0.01 : 0.005$ としたところ、電流密度 40~100mA/cm² で定電流電解することにより、平滑な電析物が得られた。電析物の組成は Al で 80~90at%、Zn 4~15at%、Mn 1~3at% であった。Mn が Al に固溶して析出しており、結晶粒の微細化および Zn の単体析出を抑制する効果が認められた。

(3) 有機溶媒からのアルミニウム電析と熱処理を利用する耐酸化表面処理

ニッケルおよびニッケル合金の高温酸化を防ぐには表面に Ni-Al 合金層を形成することが有効である。本研究では、有機溶媒からの電析によりニッケル基材表面にアルミニウム層を成膜し、さらにそれを熱処理することにより、表面に Ni-Al 合金層を形成させることを試みた。

アルミニウム電析にはジメチルスルホン ($DMSO_2$) 浴を用いた。 $DMSO_2$ に $AlCl_3$ を混合し、電解液とした。厚み 0.5mm のニッケル板(ニラコ製、99%)を作用極とし、対極にはアルミニウム板を用いた。電解は $DMSO_2$ の融点直上の 110°C で、一定電流で行った。処理温度は 700~1000°C に設定し、設定温度に保持する時間は 1 時間、2 時間とした。Al 電析は Ar 雰囲気グローブボックス内部で行い、熱処理は空気中で行った。

DMSO₂ 浴から Ni 板上に平滑なアルミニウムを電析することができた。また、Ni 板表面に電析により Al 層を形成した後、熱処理を施すことにより、表面に Al₃Ni や Al₃Ni₂ 等の金属間化合物相が形成された。

(4) まとめ

以上の研究により、有機溶媒からの電析により、金属表面上に高耐食性の Al、犠牲防食性を有する Zn、複数の価数を取り得る元素である Mn を含む合金被膜を作製することに成功した。また、当初の計画にはなかったが、純 Al の電析と熱処理を組み合わせることにより、Ni 基耐熱合金の耐酸化性表面処理に応用できることを見出した。これらはこれまでにない新しい表面処理技術であり、種々の金属表面処理への応用が期待できる。ただし当初目指した複数の価数を取り得る元素による自己修復性のメカニズムの解明には至らなかった。今後、本研究で得られた被膜の耐食性評価を通じてメカニズムの解明を目指したい。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

(1) Kazumi Takenaka, Yuji Mizuta and Tetsuji Hirato, Electrodeposition of Zn-Al Alloys from AlCl₃-ZnCl₂-Dimethylsulfone Molten Electrolytes, ECS Transactions, 25(2009)169-173

(2). K. Murase, R. Kurosaki, T. Katase, H. Sugimura, T. Hirato, and Y. Awakura Electrochemical Alloying of Copper Substrate with Tin Using Ionic Liquid as an Electrolyte at Medium-Low Temperatures *J. Electrochem.Soc.*,154(11), D612-D616 (2007).

[学会発表] (計 8 件)

- (1) 塩見卓他, 有機溶媒からのアルミニウム電析と熱処理を利用する耐熱表面処理, 日本金属学会, 2010/3/28, 筑波大学筑波キャンパス
- (2) Takenaka, Kazumiet al., Electrodeposition of Zn-Al Alloys from AlCl₃-ZnCl₂-Dimethylsulfone Molten Electrolytes, 216th ECS Meeting, 2009/10/6, Vienna, Austria
- (3) 平藤哲司, 非水溶媒を用いるアルミニウム電気めっき, 日本鉄鋼協会, 2009/9/16, 京都大学吉田キャンパス
- (4) 竹中和己他, ジメチルスルホン/ AlCl₃ / ZnCl₂電解浴から得られる電析物の構造, 日本金属学会, 2009/9/16, 京都大学吉田キャンパス,
- (5) 竹中和己他, 電析法による Al-Zn 非晶質合金薄膜の作製, 資源素材学会平成 20 年度秋季大会, 2009/10/8, 仙台国際センター
- (6) 竹中和己他, 電析法による Al-Zn 合金薄膜の作製, 表面技術協会, 2009/9/2,

近畿大学本部キャンパス

- (7) 水田雄二他, ジメチルスルホン-AlCl₃-ZnCl₂浴を用いる Al-Zn合金電析, 日本金属学会2008年春期 (第142回) 大会, 平成 20 年 3 月 26 日, 武蔵工業大学 世田谷キャンパス
- (8) 國重修平他, ジメチルスルホン浴からの Al-Zn 合金電析, 表面技術協会第 116 会講演大会, 平成 19 年 9 月 18 日, 長崎大学 文教キャンパス

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平藤哲司 (HIRATO TETSUJI)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・教授

研究者番号: 70208833

(2) 研究分担者

乾 晴行 (INUI HARUYUKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 30123135