

塩化物溶融塩浴からの非晶質 Al-Mn 合金電析

論文

内田 淳一*・津田 哲明*・山本 康博*
 瀬戸 宏久*・阿部 賢*・澁谷 敦義*²

Amorphous Al-Mn Electroplating in Molten Salt Bath

Jun-ichi UCHIDA, Tetsuaki TSUDA, Yasuhiro YAMAMOTO,
 Hirohisa SETO, Masaru ABE and Atsuyoshi SHIBUYA

Synopsis:

Although molten salt electroplating is interesting method to develop new pre-coated steels, there has been little commercial exploitation because of powdery and/or dendritic deposits. In this study, the electroplating of Al, especially Al-Mn alloy on steel sheet in $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ molten salt bath is focused. High speed fluid flow of molten salt and deposition of Al-Mn alloy were found to be most effective to smooth-faced deposition at high current density. Consequently, ultra-smooth lustrous deposit with amorphous structure was generated.

Key words: amorphous electroplating; Al-Mn alloy; molten salt; mass-transfer; smooth deposit; flowing cell.

1. 緒 言

溶融塩浴を用いる電解では、原理的にすべての金属や合金を電析させることが可能であり、Al, Ti, Ta など水溶液からは本質的に電析が不可能な金属の電析ができる。これを表面処理に応用できれば、従来めっき技術領域では考えられなかったような新規なめっきを創出することができる。しかし、実際溶融塩浴からのめっきが工業化された例はほとんど見られない。これは水溶液系と比べると、一般に溶融塩は高温で、また不活性雰囲気保持する必要があるなど製造技術が容易でないこと、溶融塩からの電析ではその析出性状がデンドライト、パウダー状となりやすいという問題によるものである。例えば、Al や Mg の電解採取は溶融塩電解法によるものであるが、これらはいずれも液体金属として析出させることで電析性状の問題が回避されている。めっきの分野では平滑性は重要なファクターである。さらに生産性を考えて、高電流密度でいかに平滑性を確保するかがこのプロセス最大の課題である。

最近我々は塩化物溶融塩浴を用いる Al 系のめっきの

開発研究を行ってきた^{1)~5)}。基本浴となる AlCl_3 -ハロゲン化アルカリ混合溶融塩は蒸気圧が高く取扱いが困難である欠点があるものの、融点が 100°C 前後と低いことから Al の電解採取浴やめっき浴としてこれまで多くの研究が行われてきた。しかし、実用的な電流密度で平滑な電析 Al を得ることは極めて困難であった。ところが、この浴に Mn イオンを添加し、Al-Mn 合金として電析させることによって光沢のある平滑電析が可能であり、さらに流動等のめっき条件の最適化によっては水溶液系と遜色ない高い電流密度での平滑電析も可能であることが明らかとなってきた。興味あることには、得られる Al-Mn 合金電析皮膜は非晶質構造を有し、耐食性を始め耐熱性、加工性、溶接性などめっき皮膜として必要な要件を具備している。本報ではこの Al-Mn 合金電析についてその共析挙動を中心に述べる。

2. 実験方法

2.1 溶融塩浴

試薬特級の AlCl_3 , NaCl, KCl を共融組成 (質量比 = 77:14:9) で混合してセルに投入し、窒素ガスを通入

平成元年 9 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 11 月 16 日受付 (Received Nov. 16, 1990)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

しながら昇温して溶解させた。不純物の除去は Al 粉を 5 mass% 添加し、200°C にて 3~7 日間静置することにより行った。得られる浴は無色透明である。なお、NaCl および KCl は 350°C で 48 h 減圧乾燥を行ったが、無水 AlCl_3 は試薬をそのまま用いた。水分の混入等による浴中の初期酸素イオン濃度はカールフィッシャー滴定法による測定で約 0.2 mass% であった。合金成分の Mn イオンは試薬特級の $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を 250°C で 24 h 減圧乾燥させ、無水塩としたものを所定量添加した。

2.2 実験装置

Fig. 1(a)に電析サンプルの作成に用いた平行平板流動セル、(b)に電気化学測定に用いた回転円盤電極実験セルの概略図を示す。いずれも自作によるものである。流動セルは容量が 2 l で、ポンプ部と矩形的の電極部分からなり、平行に対向した陽極と陰極の間に所定の流速で溶融塩浴を循環させながら陰極基板上に電析させることができる。陽極は純度 99.8 mass%、2 mm 厚の Al 板、陰極は 0.8 mm 厚の冷間圧延鋼板を用いた。電極寸法はいずれも 100 × 100 mm、極間は 15 mm である。回転円盤電極は直径 5 mm のグラッシーカーボンを用い、円周部は外径 9 mm のアルミナ管で絶縁した。参照極は上記共融組成の 3 元系溶融塩を保持したガラス管中に純度 99.99 mass% の Al 線を浸漬させて用いた。

セル内はいずれも窒素雰囲気にしたが特にグラブボックス等は用いていない。

2.3 電析方法

上記冷間圧延鋼板に前処理としてアルカリ電解脱脂、

塩酸酸洗を行った後、温風乾燥し、速やかに矩形電極部に挿入して溶融塩の流動を付与した。電析皮膜の密着性を確保するため、まず電流密度 1000 A/m^2 、2~5 s の陽極通電によって溶融塩浴中で鋼板表面を活性化させ、続いて極性を反転して所定の通電を行った。通電終了後は速やかにセルより抜き出して水洗した。なお、標準の電析条件は浴温 200°C、浴流速 0.7 m/s、電流密度 4000 A/m^2 とした。

電析皮膜および溶融塩浴の組成分析はサンプリング後溶解させて水溶液とし、ICP 発光分光分析法により行った。

3. 実験結果

3.1 流動セルによる Al-Mn 合金電析

実用電気めっきを背景に置いてまず高電流密度での平滑電析を検討した。Fig. 2 に平滑電析限界の最大電流密度に及ぼす浴流速の影響を純 Al および Al-Mn 系で検討した結果を示す。静止から 1.0 m/s まで 0.1 m/s ごとの各流速条件にて電流密度を 500 A/m^2 ごとに变えて電析を行い、パウダー電析領域と平滑電析領域とに区分したものである。ここに示したパウダー状電析とは電気めっきで一般に“コゲ”と呼ばれる黒色もしくは灰色の粉状や海綿状の電析と同様のものであるが、本報では光沢度 5% の基準サンプルに対し目視優劣評価で区分した。一般に電析付着量が多くなるほど、平滑性は損なわれることから通電量は $2.4 \times 10^5 \text{ C}/\text{m}^2$ に統一して評価した。平滑限界電流密度におよぼす浴流動および Mn

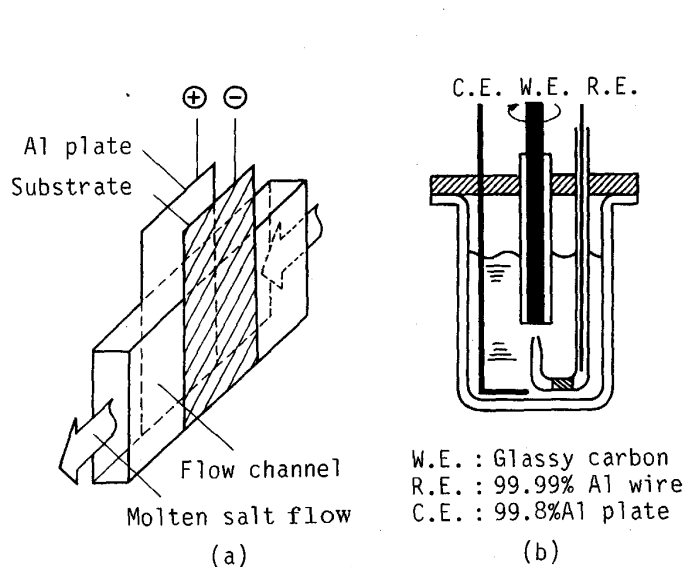


Fig. 1. Experimental apparatus for electroplating of Al and Al-Mn alloy in molten salt bath.

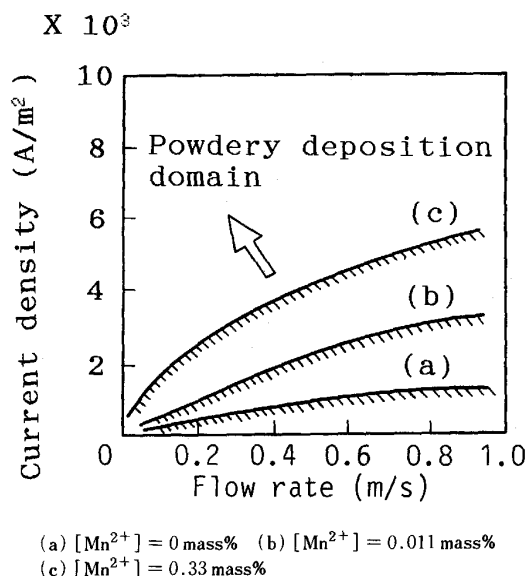


Fig. 2. Effect of flow rate of molten salt bath and addition of Mn^{2+} on current density for smooth deposits.

添加の効果は顕著で、流速 1.0 m/s においては純 Al 浴で 1000 A/m²、浴中 Mn イオン濃度 0.011 mass% で 3000 A/m²、浴中 Mn イオン濃度 0.33 mass% で 6000 A/m² まで平滑電析が可能であった。このときの皮膜中 Mn 含有量は Mn イオン濃度 0.011 mass% で 2.2 mass%、Mn イオン濃度 0.33 mass% で 25.8 mass% であり、後者では銀光沢のある外観を呈した。

Fig. 3 には電析皮膜中の Mn 含有量と皮膜の光沢度の関係を示す。測定は入射角、反射角とも 60 度で行った。電析皮膜の光沢度は Mn 含有量がほぼ 10 mass% から 15 mass% に至る間で増加し、15 mass% を超えた組成で急激に減少した後、再び徐々に増加し、Mn 含有量が 37.7 mass% では光沢度 75% まで達した。さらに

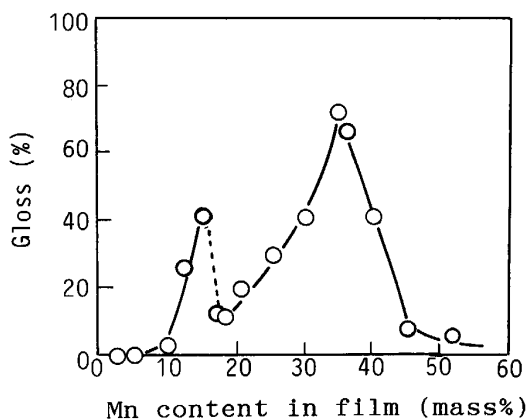
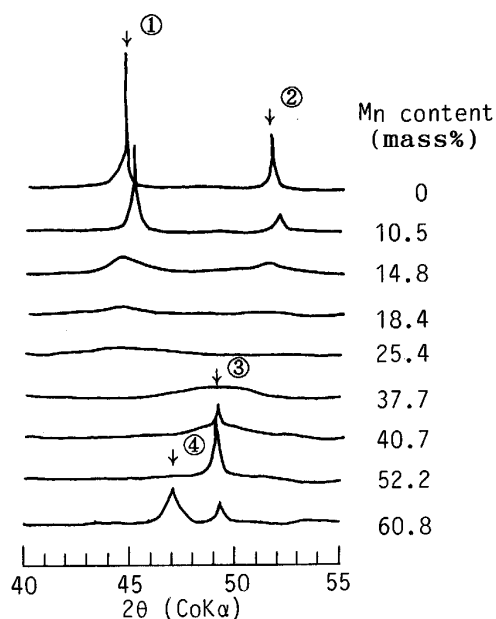


Fig. 3. Relation between gloss of Al-Mn alloy electroplated steel and Mn content in films.



① Al (111) ② Al (200) ③ Al₆Mn (202) ④ Al₃Mn (035)

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of electro-deposited Al-Mn alloy films.

Mn 含有量が増加すると光沢度は減少し、45 mass% 以上ではほとんど光沢外観は呈さなかった。このときの皮膜の X 線回折像を Fig. 4 に示す。Al に Mn が含有されることによって fcc Al (111) 面および (200) 面の回折ピークがブロードになり、25~40 mass% では非晶質を示すハローパターンのみ現れた。さらに Mn 含有量を増加させると斜方晶の Al₆Mn (202) 面、Al₃Mn (035) 面のピークが観察された。Fig. 3 の光沢度の増加はこのブロードニングと対応している。また、透過電子顕微鏡 (TEM) と超高分解能分析電子顕微鏡 (HR-AEM) を用いて局所観察を行った結果、皮膜の Mn 含有量が 15 mass% の段階ではすでに、局所的に非晶質相が混在することが確認された⁶⁾。これらの結果は非晶質電析と皮膜の平滑光沢化が密接な関係にあることを示唆している。

次にこの Al-Mn 合金の共析挙動について調査した。

Fig. 5 には浴中 Mn イオン濃度と皮膜中 Mn 含有量の関係を示す。浴中 Mn イオン濃度の増加に対してほぼ直線的に皮膜中 Mn 含有量が増加している。また、浴中 Mn イオン濃度と Al イオン濃度の比率から見て、Mn は Al よりかなり優先的に濃縮されて電析していることがわかる。次に皮膜中 Mn 含有量に及ぼす電析条件の影響を調査した。Fig. 6 (a), (b), (c), (d) にはそれぞれ皮膜中 Mn 含有量に及ぼす電流密度、浴流速、溶融塩浴の AlCl₃ 組成、浴温度の影響を示す。(a) に示すように、電流密度の影響は小さく、電流密度を 10 A/m² から 6000 A/m² まで大きく変化させても皮膜中 Mn 含有量は 19 mass% から 21 mass% まで増加したのみであった。また、(b) に示すように、溶融塩浴の流動の影響も比較的小さく、流動がほとんどない状態を除けばほぼ一定の Mn 含有量となった。一方、(c) に示すように AlCl₃ 浴組成の影響は顕著であり、AlCl₃ を 70

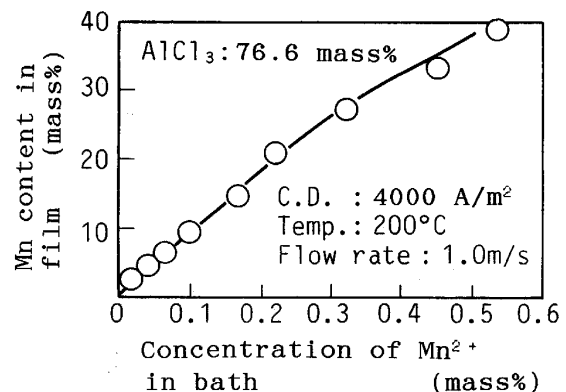


Fig. 5. Relation between concentration of Mn²⁺ in bath and Mn content in electrodeposited Al-Mn alloy films.

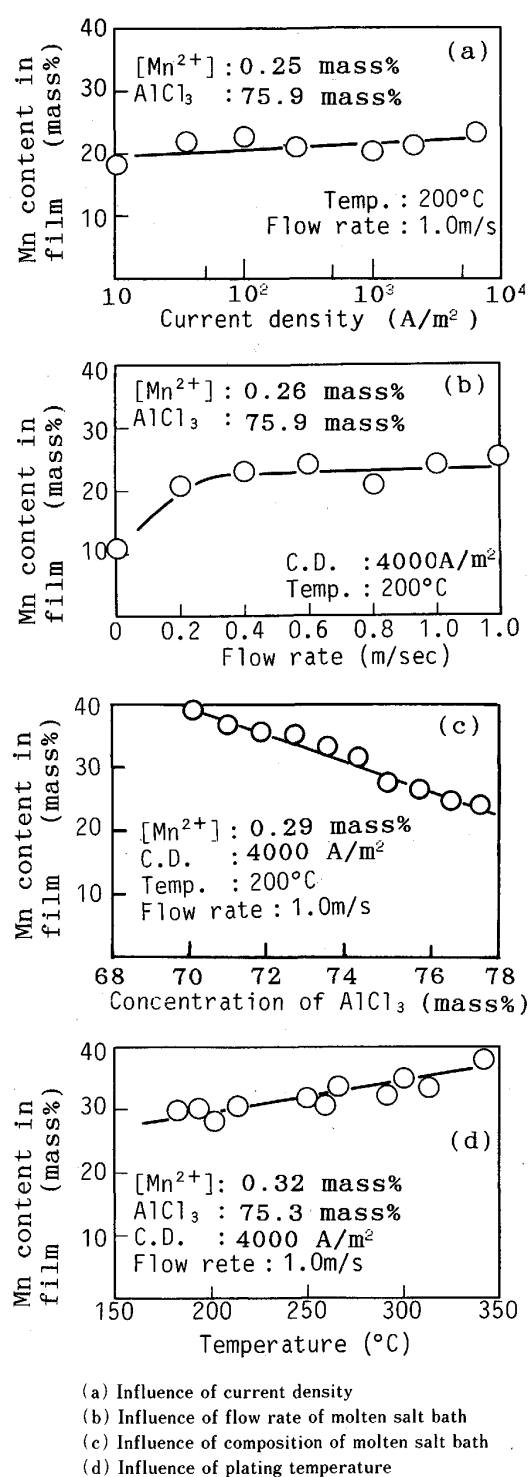


Fig. 6. Influence of plating conditions on Mn content in electrodeposited Al-Mn alloy films.

mass% から 78 mass% まで変化させることによって皮膜中 Mn 含有量は 39 mass% から 22 mass% まで減少した。温度の影響も比較的大きく、(d) に示すように、温度が 180°C から 340°C まで上昇することによって皮膜中 Mn 含有量は 29 mass% から 39 mass% まで増加した。Fig. 5 で見られた Mn が浴中イオン濃度に比例

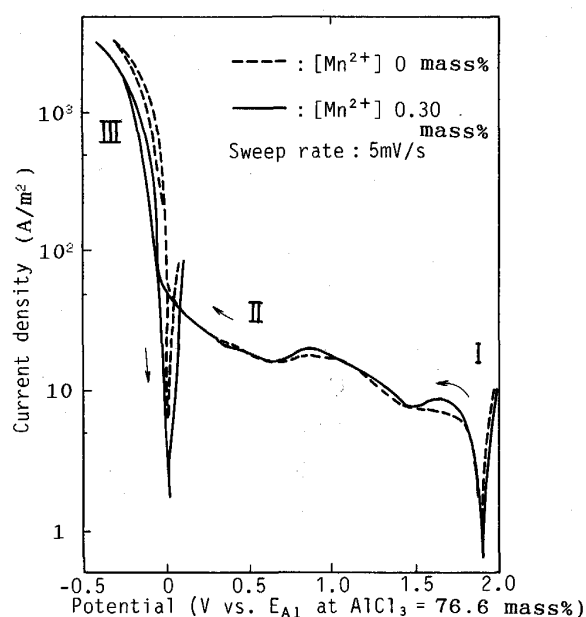


Fig. 7. Polarization curves obtained on a glassy carbon electrode in AlCl₃-NaCl-KCl bath and AlCl₃-NaCl-KCl-MnCl₂ bath.

して Al より優先的に電析する傾向は、2 元合金電析において析出電位の貴な方の金属イオンの濃度が低く電析反応が浴中イオン拡散に律速され、卑な方の金属イオンは十分高濃度である場合の傾向と現象的には同じである。しかしこの場合、拡散に律速された方の金属の皮膜中含有量は電流密度の増加によって減少し、流動の付与によって増加する。ところが、Fig. 6 (a) および (b) で見られるように皮膜中 Mn 含有量は電流密度の影響や流動の影響をほとんど受けないことから、Al-Mn 合金電析系はこのタイプには属しないと考えられる。なお、AlCl₃ 系溶融塩では Al イオンはアニオン錯体の形に解離して存在し、AlCl₃ 浴組成や温度の変化によってその錯イオン濃度が大きく変化することが知られている。Fig. 6 (c) および (d) の結果はこうした Al の錯イオン濃度が電析合金組成に関与していることを示していると考えられ、詳細は後述する。

3.2 回転円盤電極による電気化学測定結果

Mn イオンの添加が AlCl₃-NaCl-KCl 溶融塩浴中の電気化学反応にどのような影響を及ぼすかを調査した。回転円盤グラシーカーボン電極を用い、電位走査法によって各種条件での電流電位曲線を測定した。回転数は 800 rpm を標準とした。純 Al 浴および Al-Mn 合金電析浴における電流電位曲線を Fig. 7 に示す。2.0 V (vs. E_{A1} at AlCl₃ = 76.6 mass%) から卑側に -0.5 V まで走査した後、反転して貴側に 0.1 V まで走査した。図中 I で示したアノード電流は Cl₂ 発生であり、III で示

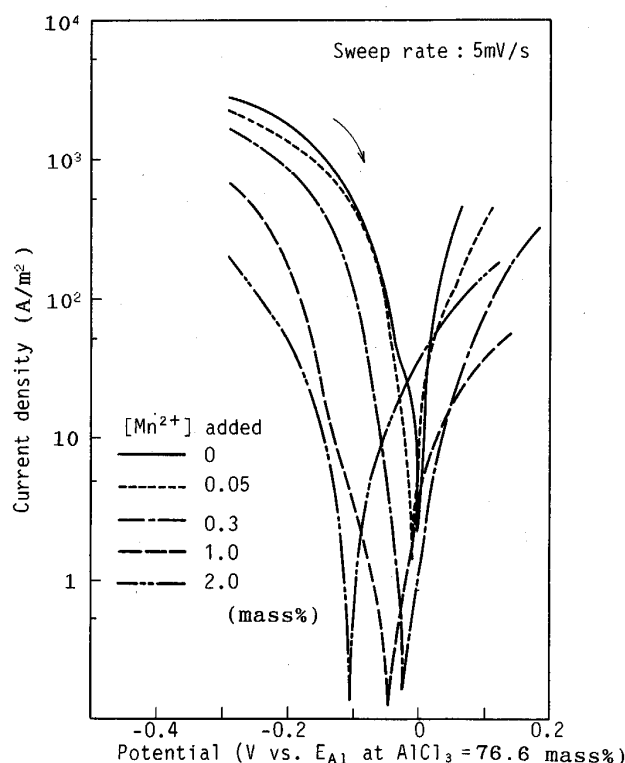


Fig. 8. Influence of addition of Mn^{2+} on polarization curves in AlCl_3 -NaCl-KCl bath.

したカソード電流は Al および Al-Mn の電析である。また、II 近傍で見られるカソード電流のプラトーは浴中水分によるものと思われる⁷⁾。純 Al 浴と Al-Mn 浴の場合で比較すると電析、溶解の分極が Al-Mn 系で小さくなっている他はほとんど差が見られなかった。また、水溶液系で見られるような Mn イオンの高原子価状態はこの電位範囲内では存在しないと見られ、Mn イオンの酸化もしくは還元を示すような電流ピークは観察されなかった。

Fig. 8 には Mn の添加が電析、溶解の分極挙動に及ぼす影響を示す。浴中 Mn イオン添加量を 0, 0.05, 0.3, 1.0, 2.0 mass% と増加させ電位を -0.3 V から貴側に 0.1 V まで走査した。Mn イオンの添加によって平衡電位が卑側にシフトする傾向があり、Mn イオンの添加によって電析に関与する Al イオンの活量が変化したと考えられる。また、Mn イオンの添加によって析出および溶解の過電圧が増大化した。この過電圧の増大化は Mn イオン添加量 0.3 mass% と 1.0 mass% で最も顕著であり、添加量 2.0 mass% では再び過電圧が小さくなる傾向がみられた。Fig. 9 は -100 mV の一定過電圧条件で温度を変化させ、温度の逆数に対して電流密度をプロットした結果である。電流密度を反応速度とすると Arrhenius の式によってこの直線の勾配から電析反応の

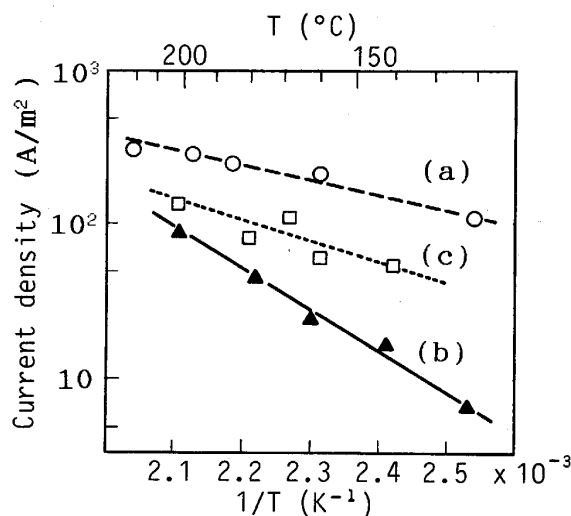


Fig. 9. Temperature dependence of cathodic current density at $\eta = 100$ mV and apparent activation energies of Al and Al-Mn electrodeposition.

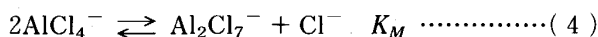
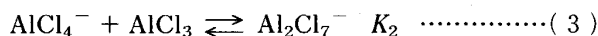
みかけの活性化エネルギー (ΔH) を算出することができる。浴中 Mn イオン濃度 0, 0.3, 2.0 mass% の条件で ΔH はそれぞれ 2.1×10^4 , 5.1×10^4 , 3.3×10^4 J/mol であった。なお、浴中 Mn イオン濃度 0.3 mass% および 2.0 mass% は上記流動セルを用いた標準条件でそれぞれ皮膜中 Mn 含有量約 25 mass%, 60 mass% に対応し、純 Al および Al-60% Mn が結晶質、Al-25% Mn が非晶質であり、非晶質電析では ΔH が大きな値となったことがわかる。

4. 考 察

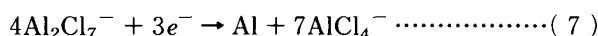
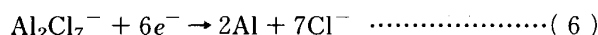
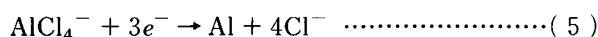
4.1 流動付与の効果

AlCl_3 系熔融塩からの Al 電析において陰極表面に流動を付与し、電析性状の改善をはかる検討は幾例か見られる⁸⁾。これらは本報のようにポンプによって直接熔融塩を流動させたものではないが、電極を回転させるなどの手段によって相対的に陰極表面に流動を付与したものであり、いずれもその効果はある程度確認されている。一方水溶液系の電析では高流動付与によって陰極表面における電析金属イオンの拡散層の厚さを減少させ、高速平滑電析を可能にしている例は多い。熔融塩は水溶液と比べて一般に高温で、電析金属イオンも極めて高濃度であり、拡散層は十分薄いと思われることから、流動を付与するという行為は一見不要に思われる。ところが、Fig. 2 の結果からも浴流動の効果は明らかである。これはこの浴における Al イオンがすべて次の平衡による

錯アニオンの形で存在することに起因すると考えられる⁹⁾。すなわち、



の平衡において 200°C での平衡定数は $K_0 = 9.40 \times 10^6$, $K_1 = 3.2 \times 10^{11}$, $K_2 = 1.3 \times 10^4$, $K_M = 2.23 \times 10^{-7}$ とされており¹⁰⁾, Cl^- はほとんど浴中に存在しない。一方, Al の電析反応は, 例えば,



が考えられる。ここで, (5) または (6) の反応が起これば (4) によって速やかに AlCl_4^- を生成しない限り陰極表面の過剰の Cl^- は NaCl または KCl となって, 200°C の浴中では固相析出し, 以後の正常な電極反応を妨げてしまう。このため良好な電着となるためには (7) によって電析が起こるか, あるいは (5) または (6) によって電析が起こる場合も, (4) の平衡で Al_2Cl_7^- によって Cl^- が除去される必要がある。したがって Al_2Cl_7^- がこの AlCl_3 系溶融塩からの Al 電析に関与する実質的なイオン種となる。ところが上記の平衡定数から算出される Al_2Cl_7^- 濃度は共融組成の浴で約 20 mol% であり, 必ずしも高くない。また大きな錯イオンであり, さらにアニオンのため電気泳動が逆方向に働くなど Al_2Cl_7^- の陰極表面への供給を不利にしている因子が多い。これが流動の付与を必要とする理由と考えられる。

水溶液系, 溶融塩系に限らず電析金属イオンの拡散層を薄くするための流動の付与が良好な電着を得るための必要条件となることは自明である。しかし, Al_2Cl_7^- の拡散を論じるだけでは, Fig. 2 の結果すなわち, 同じ流速条件で Al-Mn 合金電析が純 Al 電析より平滑性に優れる点を説明することはできない。純 Al 電析と Al-Mn 電析の違いは Fig. 9 から得られる電析のみかけの活性化エネルギー (ΔH) からある程度評価することができる。純 Al 電析では ΔH は 2.1×10^4 J/mol である。 ΔH が 2×10^4 J/mol 程度の場合過電圧の大部分は濃度過電圧であるとされていることから¹¹⁾, この電析では反応の律速過程は物質移動と考えられる。一般に電気抵抗や物質移動が支配的となる電析成長過程では沖側の反応が優先しておこるため電極表面の不均一性がより助長され, 平滑な析出物は得にくい¹²⁾。一方, 浴中 Mn イオン濃度 0.3 mass% の Al-Mn 電析系では ΔH は 5.1

$\times 10^4$ J/mol であり電極反応の律速過程が純 Al 電析系とは異なっていることがわかる。 ΔH が大きくなることは, 反応抵抗の増大を意味し, 電極反応の局在化すなわち不均一化を妨げる効果があると考えられる。これが純 Al 電析と Al-Mn 電析の平滑性の差となっていると考えられる。

4.2 Al-Mn 非晶質電析

READ ら¹³⁾ は電析 Al-Mn 合金皮膜の構造解析を行い, 過飽和固溶体と結論した。また最近, STAFFORD¹⁴⁾ は非晶質構造であることを指摘している。一般に電析皮膜が非晶質であるか微細結晶であるかの確認は容易ではない。X 線回折パターンで見ると Fig. 4 のように電析法ではその組成によって連続的にブロードニングが起こり, 中間的な構造が存在することもより複雑化している¹⁵⁾。我々は上述の TEM, HR-AEM による局部構造解析の他, 広域 X 線吸収微細構造解析 (EXAFS) を用いて動径分布関数を求め, 電析 Al-Mn 合金が長距離秩序を有しないことも確認し, 非晶質構造と結論した⁶⁾。

電析非晶質膜は水溶液系で Ni-P や Fe-W など多くの例が知られているが, 非晶質電析メカニズムについてはまだ結論を得るに至っていない。また, 非晶質化には高い過電圧が必要であるともいわれているが, この Al-Mn 合金系では, 10 A/m^2 という低い電流密度で低い過電圧下で電析させた場合も皮膜構造は非晶質であった。Al-Mn 合金系でみるかぎり電析条件と非晶質化は関連が認められず, 非晶質形成能は合金組成によってある程度決定されるものと考えられた。

急冷凝固法によって, Al-Mn 系では非晶質をはじめ準安定相が多く存在することが知られており¹⁶⁾, 正 20 面体構造の準結晶も Al-Mn 系で発見されている¹⁷⁾。これらの事実は Al-Mn 合金系が本来的に有する非晶質形成能を裏付けるものであろう。

4.3 Al-Mn 合金光沢電析

Al-Mn 合金の光沢電着は 1963 年 AUSTIN ら¹⁸⁾ によって最初に報告された。なぜこの系で平滑光沢化が起こるかについてはその後も知られていない。ここでは非晶質化と関連付けて一考察を試みた。

光沢性をミクロな平滑性と考えるならば, 電析皮膜の光沢化現象はち密で微細な結晶が平滑に析出した状態を意味すると考えられる。したがって, 光沢電析を可能ならしめる因子は単純に考えてまず平滑化のために, 電析反応の集中と局在化を妨げるものであって, さらに結晶の成長増大化を妨げるものであると推察することができる。水溶液系の電析で活性点に吸着するタイプの添加剤が光沢化剤として用いられるのはこの例であろう。溶融

塩浴からの Al 電析における Mn イオンの添加もこの“成長抑制効果”があると考えられる。Fig. 8 で示した電析の過電圧の増大化と Fig. 9 で求めたみかけの活性化エネルギーの増大化は同一過電圧条件で考えれば、Mn イオンの添加によって Al の電析が純 Al 系と同じ反応速度では進行できなくなったことを意味する。この現象を Mn イオンの吸着に帰するのは早計に思われる。光沢化は明らかに皮膜中 Mn 含有量と非晶質構造の出現に依存しているからである。したがって、一つの仮定としてこの Al-Mn 合金電析系では非晶質電析構造自体が“成長抑制効果”を持つと推定される。すなわち、光沢添加剤が結晶の成長活性点に吸着して成長を抑制し結晶核を多く生成させる効果があるのと同様に、非晶質形成能が大である Al と Mn が共析することによって例えば 20 面体構造¹⁹⁾ のような周期的構造をとれない電析クラスターを形成しこれが安定に存在するならば結晶成長は抑制され、結果として多くの核生成が起こり、電析皮膜の光沢化に至ると考えられる。なお、完全な非晶質電析では原理的に表面の凹凸は起こらないから最も光沢のある皮膜となるという指摘もある²⁰⁾。

4.4 Al-Mn 合金の異常型電析

Fig. 5 および Fig. 6 で示した電析条件の影響や、Fig. 7 および Fig. 8 で示した電流電位曲線の測定結果からこの Al-Mn 合金電析における Al または Mn の個々の電析挙動を分類することはできないと考えられる。すなわち、 $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 系溶融塩浴中に Mn イオンを添加すれば Al と Mn は必ず合金となって共析し、単独で析出させることは不可能である。これは、水溶液系における誘導型と呼ばれる一種の異常型二元合金共析機構に近いと考えられる。YNTENA ら²¹⁾ によればこの溶融塩浴中での Mn の平衡電位は Al の平衡電位に対して 0.0 V で、やや卑であるとされている。この値は Al と Mn が同じ電位で析出することを裏付けるものであるが、Fig. 5 で Mn が Al より優先的に析出する理由は不明である。もし、Mn の析出過電圧が Al より小さいことにより優先析出が起こるならば合金電析の過電圧は純 Al 電析より小さくなるはずであるが、Fig. 8 では逆に合金電析のほうが過電圧が大きくなっている。

Fig. 5 でみるかぎり、皮膜中の Mn 含有量は浴中 Mn イオン濃度と対応している。Fig. 6(c)で AlCl_3 の浴組成が増加すると Mn 含有量が減少する傾向が見られたが、これはこの共析が浴中の Al および Mn の電析イオン種の存在比率を反映するものと推定できる。そこで、Al 電析のイオン種が先述の Al_2Cl_7^- であると考えて、浴中の $[\text{Mn}^{2+}]/([\text{Mn}^{2+}]+[\text{Al}_2\text{Cl}_7^-])$ モル比に対す

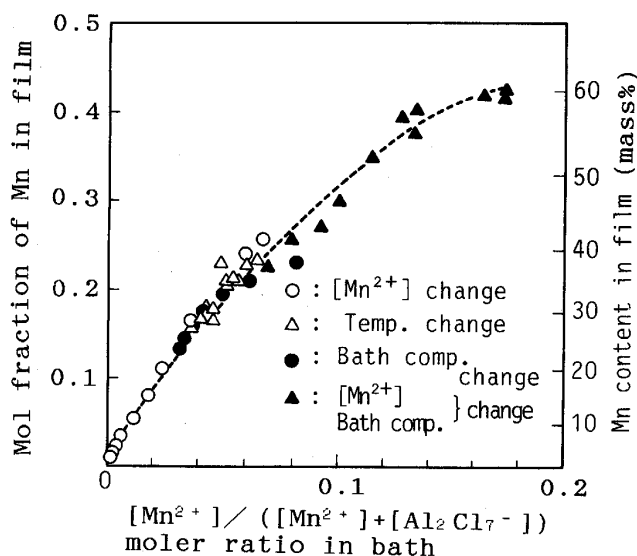


Fig. 10. Relation between $[\text{Mn}^{2+}]/([\text{Mn}^{2+}]+[\text{Al}_2\text{Cl}_7^-])$ molar ratio in bath and mol fraction of Mn in electrodeposited Al-Mn alloy films.

る皮膜の $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Al})$ モル比をプロットした。その結果が Fig. 10 である。なお、ここで Al_2Cl_7^- 濃度は BOXALL ら¹⁰⁾ の平衡定数を用いて各温度ごとに算出した⁹⁾。また、水分の混入等による浴中酸化物イオンは AlOCl_2^- として浴中に存在し、 Al_2Cl_7^- 濃度を下げることになることから AlOCl_2^- に相当する AlCl_3 組成成分を補正している。

Fig. 10 では各電着条件における皮膜中の Mn 含有量がほぼ一義的に整理できることがわかる。例えば、Fig. 6(d) で浴温が高くなると(3)式の平衡定数 K_2 が小さくなり、 Al_2Cl_7^- 濃度が減少する。この結果皮膜中の Mn 含有量が高くなったと解釈できる。なお、このプロットでも、やはり Mn は濃縮されて電析するがこの理由はこれまでの結果だけでは明確にはできない。ただ、浴中モル比は本来活量で表されるべきであり、また Al-Mn 合金電析のイオン種も必ずしも Al_2Cl_7^- と Mn^{2+} に断定はできない。例えば Fig. 8 で見られるように、Mn イオンの添加によって平衡電位が卑側にシフトすることから溶融塩浴中で Mn イオンは Al 錯イオンと配位していることが予想されるからである²²⁾。この異常型合金電析を説明するためにはこうした複雑な浴中イオンの挙動を詳細に検討する必要がある。

5. 結 言

$\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ 溶融塩浴からの Al-Mn 合金電析挙動の検討を行った。その結果は次のとおりである。

(1) 平滑電析には溶融塩浴の流動が必須である。これ

は浴中の Al_2Cl_7^- イオンの陰極表面への供給が平滑性に影響するためと考えられた。

(2) Mn は Al の平滑電析に極めて効果的な合金成分であり、皮膜中 Mn 含有量が約 25 mass% で流動条件下では最大 6000 A/m^2 まで平滑電析が可能であった。

(3) Mn 含有量 15~40 mass% では光沢電析がみられ、これと対応して非晶質相が出現した。非晶質形成能は準安定相を形成しやすい Al-Mn 合金に固有の特性と考えられ、非晶質化は電着条件によらず合金組成によってほぼ決定された。

(4) 非晶質析出に伴って電析過電圧の増大化とみかけの活性化エネルギーの増大化がみられ、このことが平滑光沢電着を可能とした一因と推定された。

(5) Al-Mn 合金電析では Al の電析と Mn の電析を個々に分離することはできなかった。また Mn の優先析出が起こるが、皮膜組成におよぼす電流密度や流速の影響は小さく、異常型の共析に分類され则认为られた。

文 献

- 1) T. TSUDA, H. SETO, J. UCHIDA, Y. YAMAMOTO, N. USUKI, T. SHIOTA, A. SHIBUYA and R. NOUME: SAE '90 Congress Paper No. 900719(1990)
- 2) Y. YAMAMOTO, H. SETO, J. UCHIDA, T. TSUDA, A. SHIBUYA, R. NOUME, S. FUJITA, T. TAGUCHI, J. YONEDA and K. YANAGI: AESF 6th Continuous Strip Plating Symposium (1990)
- 3) 渋谷敦義, 津田哲明, 山本康博, 内田淳一, 瀬戸宏久: 溶融塩および高温化学, **33** (1990), p. 129
- 4) 津田哲明: 金属, **59** (1990) 6, p. 25
- 5) 内田淳一, 渋谷敦義, 津田哲明, 山本康博, 瀬戸宏久: 住友金属, **42** (1990), p. 129
- 6) 高山 透, 瀬戸宏久, 日野谷重晴: 日本金属学会秋季大会講演概要 (1990), p. 349
- 7) 佐藤忠夫: 北海道大学工学部学位論文 (1973), p. 9
- 8) 例えば, B. NAYAC and M. M. MISRA: J. Appl. Electrochem., **9** (1979), p. 699
- 9) 佐藤忠夫, 石川達雄, 緑川林造: 電気化学, **41** (1973), p. 123
- 10) L. G. BOXALL, H. L. JONES and R. A. OSTERYOUNG: J. Electrochem. Soc., **120** (1973), p. 223
- 11) 佐藤忠夫, 石川達雄, 緑川林造: 電気化学, **41** (1973), p. 446
- 12) 川崎元雄, 小西三郎, 土肥信康, 中川 融, 林 忠雄, 光村武男: 実用電気めっき (1980), p. 14 [日刊工業新聞社]
- 13) H. J. READ and D. A. SHORES: Electrochem. Technol., **4** (1966), p. 526
- 14) G. R. STAFFORD: J. Electrochem. Soc., **136** (1989), p. 635
- 15) 渡辺 徹: 表面技術, **40** (1989), p. 375
- 16) 金子純一, 村上 雄, 古城紀雄: 軽金属, **39** (1989), p. 147
- 17) D. SHECHTMAN, I. BLECH, D. GRATIAS and J. W. CAHN: Physical Review Letters, **53** (1984), p. 1951
- 18) L. W. AUSTIN, M. G. VUCICH and E. J. SMITH: Electrochem. Technol., **1** (1963), p. 267
- 19) 尾形幹夫: 金属表面技術, **39** (1988), p. 169
- 20) 渡辺 徹: 表面技術, **40** (1989), p. 1221
- 21) R. VERDIECK and L. F. YNTEMA: J. Phys. Chem., **45** (1942), p. 268
- 22) M. EINARSRUD and E. RYTTER: Proc. Joint. Int. Symp. on Molten Salts (1987), p. 87