



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of New Electrodeposition Methods for Corrosion Resistive Less-noble Metal Alloy Coatings [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	佐藤, 祐輔
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12336号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/61862
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Yusuke_Sato_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 佐藤 祐輔

学 位 論 文 題 名

Development of New Electrodeposition Methods for Corrosion Resistive Less-noble Metal Alloy Coatings

(卑金属合金耐食性コーティングの新規電析法の開発に関する研究)

自動車用鋼板や鉄筋コンクリート構造物など、現代文明を支えるハードウェアの中核を担う鉄鋼材料は、酸素を含む地球環境中での酸化反応による腐食は避けられず、各種の防食技術により長期にわたる健全性を確保している。鉄鋼の防食技術で最も多用されているものは溶融亜鉛めっきで、亜鉛の国内総消費量のうちおよそ半分が亜鉛めっき鋼板のための原料となっている。このように大量消費される亜鉛だが、可採埋蔵量は数十年程度と見積もられており、また亜鉛めっき膜厚は数十 μm 程度と薄く、防食期間中は消耗してゆくため、リサイクルも難しい。このため、亜鉛はその重要性に鑑み、いわゆる「元素戦略」上の重要な金属資源と考えられている。耐食性を維持・向上させつつ亜鉛消費量を削減するためには、亜鉛めっき膜を資源量の豊富な他金属材料と合金化する手法が有効である。亜鉛とアルミニウムを主要なめっき膜組成とする溶融めっき鋼板も広く用いられており、代表的な溶融 Zn55Al めっき膜は下地鋼に対する防食性能を維持しつつ自身の消耗速度も低下させることで長期間にわたる防食機能を維持している。溶融亜鉛合金めっき法は比較的単純な製膜法であるが、めっき膜厚の精密な制御が難しく複雑な形状には対応できないこと、高温プロセスであるため下地への影響が避けられない、等の課題もあり、より汎用的な表面処理技術とするためには、電気化学的な合金電析が有望であると考えられる。そこで本研究では、電気化学的な耐食性合金膜の製膜技術をさらに発展させることを目指し、亜鉛-アルミニウム系を調査対象として、その腐食モニタリング法の検討、イオン液体浴からの亜鉛-アルミニウム系析出に関する基礎的な調査、これらの結果をベースに新たな合金電析法の開発を行なった。

第1章「研究背景」では、本研究課題の社会的背景、従来から提案されている亜鉛めっきによる鉄鋼の防食機構、産業における亜鉛めっき製膜法の概観、亜鉛消費量を低減するための合金めっき化を実現するための電気化学的手法に関するまとめと課題提起、本研究の目的について述べている。

第2章は、申請者が所属する研究室で開発された 100 チャンネルカップリング電流モニタリング装置を、大気腐食環境における亜鉛めっき鋼板の腐食挙動解析に適用し、亜鉛めっきによる下地鋼板の防食機構に関して検討した結果を述べている。10 × 10 のマトリックス状に配置した直径 0.5mm の鉄電極のうち中央の 4 × 4 電極に亜鉛めっきを施し、大気腐食模擬環境中における腐食進行中のめっき部と周辺部のカップリング電流 2 次元マップの経時変化を調査した結果、腐食前期における亜鉛の犠牲防食効果と、金属亜鉛消失後の亜鉛腐食生成物被覆による腐食抑制効果が確認された。また、顕微ラマン分光測定により電流マップと腐食生成物との関係を調査した。

第3章は、イオン液体浴を用いた亜鉛-アルミニウム系の電気化学的共析に関する基礎的な検討結果について述べている。アルミニウムは水溶液系のめっき浴からは電析できないため、 $\text{AlCl}_3\text{-ZnCl}_2\text{-EMIC}$ (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride) イオン液体浴を用い、定電位カソード還元により共析した亜鉛-アルミニウム膜の微細形態および組成解析を行なった。めっき膜は電析電位が貴になるほど亜鉛が濃化し、 $\text{Zn}=30\%\sim 100\%$ の範囲で制御することが可能であった。SEM による表面観察および EDX ならびに XRD による構造組成解析より、電析物は単一合金層ではなく、亜鉛とアルミニウムの単元素微粒子が分散した状態であった。この析出膜に対して窒素雰囲気下で 350 $^{\circ}\text{C}$ 、1 時間程度熱処理することで亜鉛とアルミニウムのピークが消失し、亜鉛-アルミニウム合金層のピークのみが見られるようになった。このように、電気化学的に電析した共析膜を熱処理することで合金膜が得られることを示した。

第4章では、第3章で述べた亜鉛-アルミニウム系析出膜の組成設計により自由度を持たせるため、新たに「ダブルカウンター電極電析法」を開発し、イオン液体浴からの亜鉛-アルミニウム系析出膜の組成制御に適用した結果について述べている。通常の浴組成と電析電位制御による合金めっき組成制御では、析出進行とともに浴組成が変化すること、電析電位による組成制御可能範囲は反応速度論

的な制約があること、3 元系以上の共析ではこれらの因子間の相互関係がさらに複雑化すること、などの問題により、電析時の組成制御の自由度が小さい。本章で新たに提案している電析法では、対極を電析浴に対するイオン供給源として考え、異なる金属対極を用意してアノード溶解する対極を随時切り替えることで、浴へのイオン供給の制御を通して膜組成を制御しようとする考えである。モデル実験として亜鉛－アルミニウム 2 元系での電析を行ない、電解条件と電析膜組成との関係を調査した。アノード溶解由来の浴中金属イオン濃度変化は浴体積に逆比例するため、浴体積を減らすための薄層セル、薄層セル中での均一電析のための亜鉛－アルミニウム積層複合対極、ならびに対極切替え回路を作製し、銅基板上にパルス電解により共析膜を作製した。膜表面および断面の形態を SEM で、膜の深さ方向の組成を EDX より評価した。膜組成の制御因子として異種金属対極のアノード溶解電気量比、薄層セル厚さ、電流密度との関係を調査した。特に薄層セルの厚さに関しては組成制御に適した範囲が存在し、対極－作用電極間の亜鉛イオン移動機構との関係で説明された。これらの結果より、本手法を用いての皮膜組成制御因子を明らかにした。

第 5 章「結論」では、以上の結果を総括している。

以上、本論文研究では、構造材の保全に重要な役割を担う亜鉛合金めっきの防食機構に関して、100ch カップリング電流測定法という新規な方法を用いて大気腐食下における亜鉛めっき被覆鋼の腐食進行の可視化に成功するとともに、その耐食機構に関する知見を得た。また、イオン液体浴からの亜鉛－アルミニウム系電析膜に関する基礎的な知見を元に、合金組成制御の自由度を向上させるための新規な電析法を開発し、その制御因子を明らかにした。材料の長期的な保全と健全性維持は、持続可能な社会実現のためのキーテクノロジーであり、実環境における腐食の機構解明と新たな耐食性コーティングの開発はこのためのコア技術である。本論文で示された成果は、これらの発展に寄与するものである。