常温型溶融塩からのアモルファス Zn-Ni 合金の電析

小浦延幸*, 鈴木靖庸*, 井手本 康*, 松本 太*

*東京理科大学 理工学部 (〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

Electrodeposition of Amorphous Zn-Ni Alloy from Ambient Temperature Molten Salt Electrolyte

Nobuyuki KOURA*, Yasunobu SUZUKI*, Yasushi IDEMOTO* and Futoshi MATSUMOTO*

*Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science (2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510)

The electrochemical depositions of Zn-Ni alloy from ambient temperature molten salt electrolytes (ZnCl_2 - NiCl_2 -1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC)-ethanol system) were investigated. The Ni content in the Zn-Ni alloy deposits could be controlled continuously from 18.8 to 93.0 mol% by changing the bath composition and current density. In order to confirm the presence of amorphous structures on Zn-Ni alloy, X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) were used. The X-ray diffraction patterns of the alloy, in which Ni content was from 40.7 to 71.7 mol%, showed a very broad peak indicating the presence of amorphous structure. The surface of the Zn-Ni deposits was very smooth and uniform. Moreover, the results of DSC measurements for the alloys showed exothermic peaks which are considered to be due to the amorphous-to-crystalline transformation and crystal growth. From these experimental results, it was confirmed that amorphous Zn-Ni alloys could be deposited electrochemically from ambient temperature molten salt electrolyte containing ethanol.

Key Words : Amorphous Zn-Ni Alloy, Electrodeposition, Molten Salt

1. 緒 言

Zn-Ni 合金電析皮膜は、優れた耐食性を有することから自動車用鋼板などの表面処理として、さまざまな分野においてすでに実用化されている^{1),2)}。近年、合金をアモルファス化することで、高耐食性³⁾、強靱性⁴⁾、磁気的性質⁵⁾の向上などの複数の機能を持つ高機能化材料の開発が期待されている。電析によるアモルファス合金の作製は、スパッタリング法、蒸着法、液体急冷法などに比べて、極めて容易に行うことができることから、さまざまな条件における電析が試みられている⁶⁾。この中で、Zn-Ni 合金の電析は、その多くが水溶液系において検討されている⁷⁾。この電析過程は、電気化学的に卑な金属である Zn が、より貴な Ni に比べて優先的に析出する異常共析型に分類される⁸⁾。その原因は、一般的に亜鉛イオンが水酸化亜鉛として共析し、Ni 金属の析出が阻害される説⁹⁾が受け入れられている。そのため得られる合金の組成がある限られた値のものしか得られない問題が存在する。そこで、水溶液系においては、たとえば塩化物イオンを含む溶液が用いられ、塩化物イオンとの錯体を形成させることで水酸化亜鉛の生成を防ぐことにより、正常共析が実現されている¹⁰⁾。この電析で得られた電析物は、正常共析の領域に分類される Ni 含有率が約 40~70 mol% においてアモルファス構造の生成を示すことが X 線回折、透過電子顕微鏡の観察結果から報告されている。しかし、この電析は低電流密度の条件に限られ、電析操作の効率に問題が残る。一方、非水系である溶融塩を用いることにより、異常共析は抑制され、正常共析型に基づく電析が可能になること

が考えられ、電析物の合金組成を容易に制御できることが期待される。

そこで本研究では、常温型溶融塩である ZnCl_2 - NiCl_2 -1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC と略記) にエタノール (EtOH) を添加した電析浴を用い、さまざまな条件で電析を行うことによって Ni 組成を幅広く変化させた合金を作製し、その合金の構造および熱的特性を X 線回折および示差走査熱量測定法を用いて詳しく検討することにより、アモルファス Zn-Ni 合金が形成される電析条件を明らかにした。

2. 実験方法

2.1 電析浴の作製

使用した ZnCl_2 , NiCl_2 , EMIC は特級試薬相当品を 80°C で 72 時間減圧乾燥、十分に脱水したものを用いた。

溶融塩は、これらを所定のモル比で混合し、80°C に加熱、溶融させることにより作製した。この溶融塩を凝固しない程度まで放冷し、その後 EtOH (特級試薬) を所定量添加したものを電析浴とした。なお、電析浴の作製は、すべて乾燥窒素雰囲気グローブボックス内で行った。

2.2 電析

電極はカソードに 99.99% Cu 板 (面積: 1 cm²) を、アノードに 99.99% Ni 板 (大きさ: 20×50 mm を 2 枚) を用いた。浴温を 40°C とし、モーターかく拌のもと、種々の電流密度を用い、電析通電量を 6.0×10⁵ C・m⁻² の一定条件で、合金皮膜を作製した。なお、実験は、すべて乾燥窒素雰囲気グローブボックス内で

行った。

2. 3 電析皮膜の分析

電析皮膜の構造は、X線回折装置(理学電機(株)製 RAD-C SYSTEM, CuK α , 40 kV, 25 mA)により同定を行った。表面形態は、走査電子顕微鏡(SEM, 日本電子(株)製 JSM-T 330 A, 25 kV)を用いて観察し、電析皮膜の合金組成は、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP, 島津 ICPS-7500)により分析した。電析皮膜の加熱による状態変化は、示差走査熱量測定装置(DSC, 理学電機(株)製 DSC-8230)を用いて行った。

3. 結果および考察

3. 1 電析結果および結晶構造

電析浴は、金属塩化物(ZnCl₂, NiCl₂)と EMIC のモル比を 0.58 : 0.42 とし、金属塩化物物中における ZnCl₂ と NiCl₂ の混合比を変化させることにより調製した。EtOH 無添加浴では浴の粘性が非常に高く、得られた電析皮膜は黒色泥状を示した。この理由は、析出電位が早にシフトしたため、EMI⁺ カチオンが共析されたためと考えられる。さらなる無添加浴による Zn-Ni 合金のアモルファス電析については、現在検討中である。浴の粘性を低下させるため、本研究においては、比較的取り扱いの容易な EtOH を添加した浴を用いて電析を行った。図 1 に電析浴中の Ni 組成と電析合金中の Ni 含有率の関係を示す。これらの結果から、浴中の Ni 濃度と電流密度をコントロールすることにより、電析合金組成を広い範囲で、連続的に制御できることがわかり、溶融塩浴中における電析および EtOH の添加が、Zn-Ni 合金電析のための有効な手段であることが明らかとなった。また、いずれの電析物においても電気化学的に貴な金属である Ni の含有率が浴中の Ni 組成よりも大きな値を示したことから、正常共析が起きていることが確認された。

次に、さまざまな Ni 含有率の電析皮膜の X 線回折測定結果

を図 2 に、それら皮膜の電析条件を表 1 に示す。電析皮膜中の Ni 含有率の違いにより、さまざまな結晶構造を示す X 線回折測定結果が得られた。Ni 含有率が 93.1 mol% 以上では Ni 金属の回折ピークが、31.9 mol% 以下では金属間化合物である Ni₅Zn₂₁ の回折ピークが見られ、40.7~71.7 mol% では基板のピークが見られるもののアモルファス構造の生成を示すブロードな回折ピークが観察された。このような結果は図 1 におけるその他の条件において電析された皮膜においても観察された。このブロードなピークが観察された Ni 含有率の範囲は、上述した塩化物イオンを含む水溶液からの正常共析においてアモルファス構造の生成が観察された Ni 含有率の範囲¹⁰⁾と一致する。このことから Zn-Ni 合金電析においてアモルファス構造が形成される条件は、水酸化亜鉛などの共析が起こらず、正常共析に基づく反応が進行することにあると考えられる。また、アモルファスと考えられる電析皮膜(図 2 -c)表面を SEM を用いて観察(図 3)した場合、クラックが見られるものの、塩化物イオンを含む水溶液から得られたアモルファス金属電析表面において見られる¹⁰⁾、均一で平滑な表面形態を示した。

Fig. 2 Change of X-ray diffraction patterns of Zn-Ni alloys deposited at 40°C.

Table 1 Bath compositions and conditions for the electroplating of Zn-Ni alloy in the experiments of Fig. 2.

	Ni content in bath /mol%	Current density /A·m ⁻²
a	17.5	10.0
b	10.5	10.0
c	17.5	50.0
d	17.5	100.0
e	7.0	50.0
f	7.0	100.0
g	3.5	100.0

Fig. 1 The relationships between Ni contents in the electrolyte bath and those of the deposit obtained at various constant current electrolysis. Bath temperature : 40°C, Electricity : 6.0×10⁵C·m⁻², EtOH : 66.7 vol%.
○ : 10.0 A·m⁻², □ : 50.0 A·m⁻², △ : 100.0 A·m⁻².

Fig. 3 Surface morphology of Zn-Ni alloy deposit (Ni content : 71.7 mol%, Fig. 2 c) obtained in the electrolysis at 40°C.

3. 2 熱処理による評価

アモルファス状態は、熱力学的に準安定状態であり、加熱により相分離や結晶析出によるいくつかの準安定状態を経て、安定状態になる。そこで、この現象に着目し、熱処理を施すことで電析皮膜のアモルファス性の評価を行った。

はじめに、熱処理前後の結晶構造の変化を X 線回折により評価を行った。図 4 に、電析皮膜を各種温度で 30 min 加熱し、その後、X 線回折測定を行った結果を示す。加熱温度を高くするに従い、回折ピークのブロードな傾向は小さくなり、150°C 以上では Ni 金属の回折ピークが見られた。また、300°C 以上では NiZn の回折ピークが観察され、熱処理を施すことにより結晶化していることが確認された。なお、150°C 以上において観察された 2θ が 30~40° 付近の 3 つのピークについての帰属は、現在検討中である。そこで、結晶化をより詳しく検討するため、DSC 測定(図 5)を試みた。昇温速度 20 K/min で加熱した場合、150°C 付近に鋭く、大きな発熱ピークが、200°C、350°C 付近にブロードなピークが観察された。さらに、同じ試料を用いて 2 回目の加熱を行ったところ、これらの発熱ピークは観察されなかった。これらの結果は図 4 の結果と一致しており、150°C 付近のピークはアモルファス状態から Ni が単独で結晶化した準安定状態、200°C 付近のピークは、NiZn が結晶化した準安定状態、350°C 付近のピークは、それに続く NiZn が結晶成長する安定状態への変化と考えられた。同様の結果がブロードな X 線回折ピークを示すその他の電析皮膜においても観察された。

よって、Ni 含有率 40.7~71.7 mol% の電析皮膜においてアモルファス構造が生成していることを示すデータが得られた。現在、透過電子顕微鏡を用い、アモルファス構造の生成についてのさらなる確認を行っている。

4. 結 言

EMIC 系常温型溶融塩に EtOH を添加した電析浴を用い、アモルファス Zn-Ni 合金の電析を検討した結果、次のことが明らかとなった。

(1) $\text{ZnCl}_2\text{-NiCl}_2\text{-EMIC}$ 常温型溶融塩に EtOH を添加した電析浴からの電析は、正常共析型であり、浴組成および電流密度により、電析皮膜の組成を任意に制御できることが示唆された。また、塩

Fig. 4 Change of X-ray diffraction patterns of Zn-Ni alloy (Ni content : 71.7 mol%, Fig. 2 c) after various heat treatments.

Fig. 5 DSC curves of Zn-Ni alloy deposit (Ni content : 71.7 mol%, Fig. 2 c) obtained in the electrolysis at 40°C. Solid line : 1st scan, dotted line : 2nd scan.

化物イオンを含む水溶液におけるアモルファス合金の電析¹⁰⁾に比べ、本法は高電流密度で電析が可能となることから、電析時間の大幅な短縮が期待される。

(2) X 線回折測定結果は、電析皮膜中の Ni 含有率が 40.7~71.7 mol% において、アモルファス特有のブロードなピークを示した。これらの電析皮膜がブロードなピークを示す条件は、電析皮膜中の組成に強く依存することが明らかとなった。

(3) DSC 測定により、ブロードな X 線回折ピークを示す電析皮膜中において、アモルファス状態が生成していることが示唆され

た。また、アモルファス Zn-Ni 合金の結晶化温度は 150°C 付近であることが明らかとなった。

(Received July 4, 2000 ; Accepted November 6, 2000)

文 献

- 1) 倉重輝明, 渋谷淳義; 金属表面技術, 37, 55 (1986)
- 2) M. Sagiya, T. Adaniya, T. Hara; *Nippon Kokan Tech. Bull.*, No. 242-055 (1985)
- 3) 小岩正倫; 表面技術, 40, 387 (1989)
- 4) 泉 久司, 砂田久吉, 近藤幸夫, 山崎 徹; 日本金属学会誌, 44, 829 (1980)
- 5) 中村健彦, 井上明久, 増本 健; 日本金属学会講演概要集, p. 628 (1988)
- 6) 渡辺 徹, 田辺良美; 金属表面技術, 32, 600 (1981)
- 7) たとえば, 林 秀考, 五藤佳子, 田里伊佐男; 表面技術, 51, 612 (2000)
- 8) A. Brenner; *Electrodeposition of Alloys*, 1, 2 (Academic Press, 1963)
- 9) 小林繁夫, 都留壽昭, 柳ヶ瀬 勉; 表面技術, 40, 138 (1989)
- 10) G. Roventi, R. Fratesi, R. A. Della Guardia, G. Barucca; *J. Appl. Electrochem.*, 30, 173 (2000)

~~~~~