

電気Znめっき皮膜の結晶形態制御に関する研究

中野, 博昭
九州大学工学材料材料プロセス

<https://doi.org/10.11501/3159095>

出版情報 : 九州大学, 1999, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

電気Znめっき皮膜の結晶形態制御に関する研究

1999年

中野博昭

電気 Zn めっき皮膜の結晶形態制御 に関する研究

1999年

中野博昭

目次

第1章 序論	1
1. 1 緒言	1
1. 2 本研究の背景と位置付け	4
1.2.1 電気 Zn めっき鋼板の家電用部材への適用の変遷	4
1.2.2 電気 Zn めっき鋼板のめっき結晶形態に関する従来の研究と 本研究の位置付け	10
1. 3 本研究の構成	15
第2章 電析 Zn 皮膜のエピタキシャル成長挙動	18
2. 1 緒言	18
2. 2 実験方法	18
2.2.1 めっき条件	18
2.2.2 鋼板面方位と Zn 結晶形態の関係調査	19
2.2.3 Zn の結晶配向性調査	21
2.2.4 Zn 結晶基底面と鋼板表面の角度測定	21
2. 3 実験結果および考察	22
2.3.1 鋼板結晶粒と Zn 結晶形態の関係	22
2.3.2 Zn 結晶形態に及ぼす鋼板面方位の影響	22
2.3.3 Zn の結晶配向性	24
2.3.4 Zn のエピタキシャル成長に及ぼす鋼板面方位の影響	25
2.3.5 Zn のエピタキシャル成長からランダム成長への移行過程	27
2. 4 結言	30
参考文献	31
第3章 電析 Zn 皮膜の結晶形態と電解因子の関係	32
3. 1 緒言	33
3. 2 実験方法	33
3.2.1 めっき条件	33
3.2.2 Zn/鋼板のエピタキシー程度の定量化	34
3.2.3 Zn 皮膜の評価方法	35
3. 3 実験結果および考察	35
3.3.1 基本電解因子の影響	35
3.3.1.1 Zn の結晶形態	35

3.3.1.2 Zn/鋼板のエピタキシーの程度	37
3.3.1.3 Znの結晶配向性	37
3.3.1.4 めっき深さ方向のZn結晶配向性	41
3.3.2 超高電流密度の影響	44
3.3.2.1 Znの結晶形態, 配向性	44
3.3.2.2 Zn皮膜の1次物性	47
3.4 結言	50
参考文献	51
第4章 めっき原板の表面状態および浴中微量添加物による電析Zn皮膜の結晶形態変化	53
4.1 緒言	53
4.2 実験方法	53
4.2.1 めっき条件	53
4.2.2 レーザー顕微鏡によるZn皮膜の表面粗度測定	54
4.2.3 陰極電位の測定	54
4.2.4 無機添加物の共析量調査	55
4.2.5 EPMA, AES, SEMによる原板表面の分析	55
4.3 実験結果および考察	55
4.3.1 Niプレめっきおよび浴中有機添加物の影響	55
4.3.1.1 Znの結晶形態	56
4.3.1.2 Zn/鋼板のエピタキシーの程度	56
4.3.1.3 Znの結晶配向性	57
4.3.1.4 Znの結晶形態に及ぼす初期めっき層の影響	62
4.3.1.5 Niプレめっきと微量有機物添加の比較	64
4.3.2 浴中無機添加物の影響	69
4.3.2.1 Znの結晶配向性	69
4.3.2.2 Znの結晶形態	72
4.3.2.3 微量無機添加物の共析量	75
4.3.2.4 Znの析出電位	77
4.3.2.5 Zn結晶の配向性, サイズとめっき過電圧, エピタキシャル成長の関係	79
4.3.3 めっき原板の影響	82
4.3.3.1 原板汚れの影響	82
4.3.3.2 原板酸化皮膜厚の影響	84
4.3.3.3 原板表面の結晶粒径の影響	86

4. 4 結言	88
参考文献	89
第5章 電気 Zn めっき鋼板の外観と Zn 結晶形態の関係	91
5. 1 緒言	91
5. 2 実験方法	91
5.2.1 供試材	91
5.2.2 白色度, 光沢度の測定	91
5. 3 実験結果および考察	93
5.3.1 白色度, 光沢度と Zn 結晶配向性の関係	93
5.3.2 白色度, 光沢度と Zn/鋼板のエピタキシー, めっき過電圧 の関係	97
5.3.3 白色度と光沢度の関係	99
5.3.4 白色度, 光沢度におよぼすクロメート処理, 有機樹脂被覆処理 の影響	101
5. 4 結言	104
参考文献	104
第6章 実機プロセスへの適用	105
6. 1 緒言	105
6. 2 工業化の検討	105
6.2.1 品質設計	105
6.2.2 製造条件	108
6.2.2.1 原板の表面性状	108
6.2.2.2 プレめっき	110
6.2.2.3 めっき過電圧	110
6.2.2.4 微量添加物の共析	111
6.2.2.5 化成処理	112
6. 3 結言	113
参考文献	113
第7章 総括	114
謝辞	117

第1章 序論

1.1 緒言

Zn系めっき鋼板は、Feに対するZnの犠牲防食作用により優れた耐食性を示すことから自動車、建材、家電、容器等の用途に幅広く使用されている。Fig.1-1にZn系めっき鋼板（Znめっき鋼板、Zn合金めっき鋼板、塗装鋼板）の生産量推移を示す¹⁾。1980年代は年とともにその生産量は大幅に増加し、1991年をピークにその後はやや減少しているものの、1996年の生産量の合計は、約1,100万トンにも達している。1996年度の品種別では、電気Znめっき鋼板の生産量は、320万トンであり、溶融Zn系めっき鋼板には及ばないものの全体の29%の割合を占めている¹⁾。Fig.1-2に示す1995年度の表面処理鋼板の国内用途別分野では電気機械用が15.3%となっており²⁾、このうち家電用表面処理鋼板としては、年間約100万トン³⁾ないし約130万トン⁴⁾が使用されていると言われている。

家電用向けの電気Znめっき鋼板は、特に最近では、ユーザーにより様々な特性が要求されるため、大部分はZnめっきの後処理として、インラインにて種々

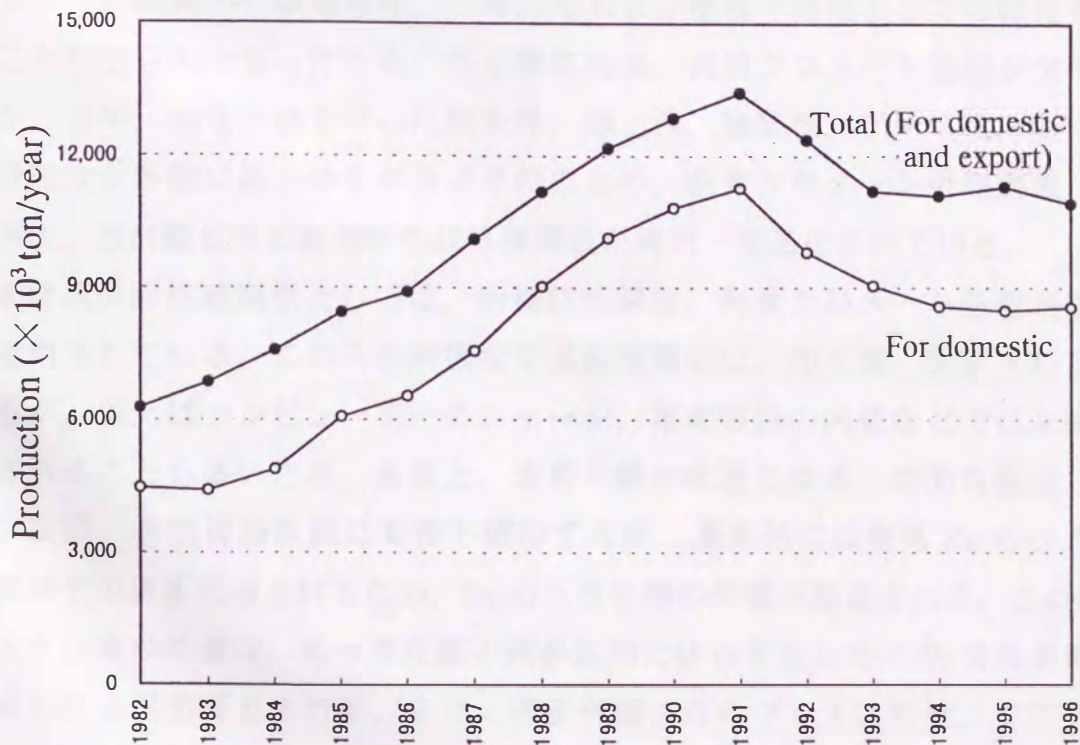


Fig.1-1 Production of Zn coated steel sheets in Japan¹⁾.

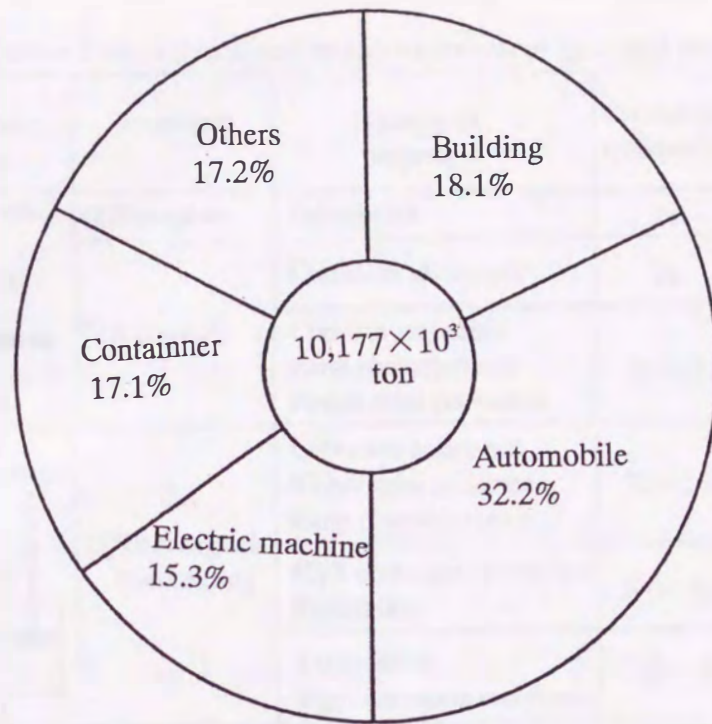
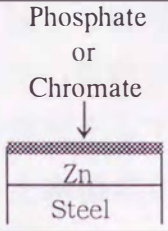
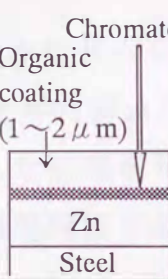


Fig.1-2 Ratio of surface coated steel sheets used in Japan²⁾.(1995)

の化成処理が施されている。代表的な化成処理鋼板の皮膜構成と特徴を Table 1-1 に示す⁵⁾。従来の化成処理は、一時防錆および塗装下地用としての特性を付与することが主目的であったため、りん酸塩処理、汎用クロメート処理が主体であったが、近年、家電製品を中心に耐食性、加工性、塗装性、アース性、耐指紋性、潤滑性など多岐に渡る特性が要求されるため、耐食クロメート処理鋼板、耐指紋性鋼板、潤滑鋼板等の高機能化成処理鋼板が開発・商品化されている。

家電用表面処理鋼板としては、耐指紋性鋼板、耐食クロメート処理鋼板が多量に使用されている。これらの高機能化成処理鋼板は、加工後、塗装されることもあるが、例えばコンピューターのシャーシ、家電機器の内板などでは未塗装で使用されることも多いため、品質上、表面外観が重要となる。表面外観は、クロメート皮膜、有機樹脂皮膜にも若干依存するが、基本的には電気 Zn めっき皮膜の外観がそのまま反映されるため、Zn めっき自体の外観が重視される。この電気 Zn めっき皮膜の外観は、めっき皮膜の結晶形態に依存するため、Zn の結晶形態を制御することが必要とされる。また、表面外観以外のプレス成形性、クロメート処理性等のめっき特性においても、めっき結晶形態の影響を受けるため、結晶形態

Table1-1 Various kinds of functional surface treatments of Zn coated steel sheets⁵⁾

Schematic drawing	Treatment	Feature of property	Corrosion resistance*	Name
	(1)Phosphate	Paintability	24	Phosphate
	(2)Chromate	Corrosion resistance	24	Conventional chromate
		Corrosion resistance Earth characteristics Finger print resistance	72~150	High corrosion resistant chromate
	(3)Thin organic film coating	Corrosion resistance Finger print resistance Earth characteristics	72~150	Anti-fingerprint coating
		High corrosion resistance Paintability	300~600	High corrosion resistant coating
		Lubrication High corrosion resistance	200~300	Lubricant coating

*) Period(hr) until 1% of white rust observed in salt spray test. (unpainted)

の制御はより一層重要となっている。

電気 Zn めっき皮膜の結晶形態は、めっき電解条件、浴組成に依存し変化することがこれまでに報告されている^{6,7)}。しかし、鋼板への電気 Zn めっきでは、めっき初期は Zn がエピタキシャル成長し、めっき条件によってはその成長が実用レベルのめっき膜厚まで継続するが、エピタキシャル成長を考慮した総括的なめっき条件の検討は十分になされていないのが実情である。また、めっき皮膜の外観と結晶形態の関係についても、めっき皮膜の配向性の観点からいくつか報告されているが^{8~12)}、不明な点が多い。

従って、本研究では、電気 Zn めっき皮膜の結晶形態に及ぼすエピタキシャル成長を考慮した製造条件の影響を明らかにするとともに、めっき皮膜の結晶形態と外観の関係を明確にすることを目的とした。

1. 2 本研究の背景と位置付け

1.2.1 電気 Zn めっき鋼板の家電用部材への適用の変遷

電気 Zn めっき鋼板は、自動車用途以外はほとんどが、先の Table 1-1 に示す化成処理を施して使用されている。1970 年代は、一般塗装用のりん酸塩処理鋼板、一時防錆用の汎用クロメート処理鋼板のみであったが、1980 年代以降は、家電用表面処理鋼板としてめっき鋼板に耐指紋性、潤滑性、アース性などの特殊な機能を付与した高機能化成処理鋼板が隆盛である。以下に高機能化成処理鋼板の概要を示す。

(1) 耐食クロメート処理鋼板

Cr^{3+} 比率の高いクロム酸溶液にコロイダルシリカとりん酸など種々のアニオンを添加した処理液を Zn めっき鋼板表面に塗布するいわゆる塗布型タイプのクロメート処理鋼板である。Fig.1-3 に示すように従来の反応型クロメート（汎用クロメート）に比べ、Zn めっき鋼板の耐食性は明らかに向上する^{13,14)}。クロム酸溶液中のコロイダルシリカは、クロメート皮膜の造膜性を向上させるとともに、外観および色調を安定化させる。また、クロメート皮膜中のシリカは、Zn めっきの腐食生成物として、非導電性の $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ 生成を促進する作用があり、耐食性を向上させる¹⁵⁾。さらに、塗膜密着性、加工部耐食性を向上させるため、水系の有機樹脂を含有したクロメート皮膜も開発されている¹⁶⁾。

(2) 耐指紋性鋼板

耐指紋性鋼板は、近年ユーザーからの多様な機能要求に対応するために著しく発展している。耐指紋性鋼板の化成皮膜は、下層にクロメート皮膜、上層に有機樹脂皮膜の 2 層から成る。下層のクロメートは、反応型（汎用型）または電解型のクロメートが用いられ、上層には一般にシリカを含有した水溶性の有機樹脂が $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 塗布・焼き付けされる。耐指紋性は、Fig.1-4 に示すように有機樹脂を塗布することにより、かなり改善される¹⁷⁾。また、上層の有機皮膜は、そのバリアー性と共に下層クロメートの溶出を抑制するため、Fig.1-5 に示すように耐食性を大幅に向上させる¹⁷⁾。

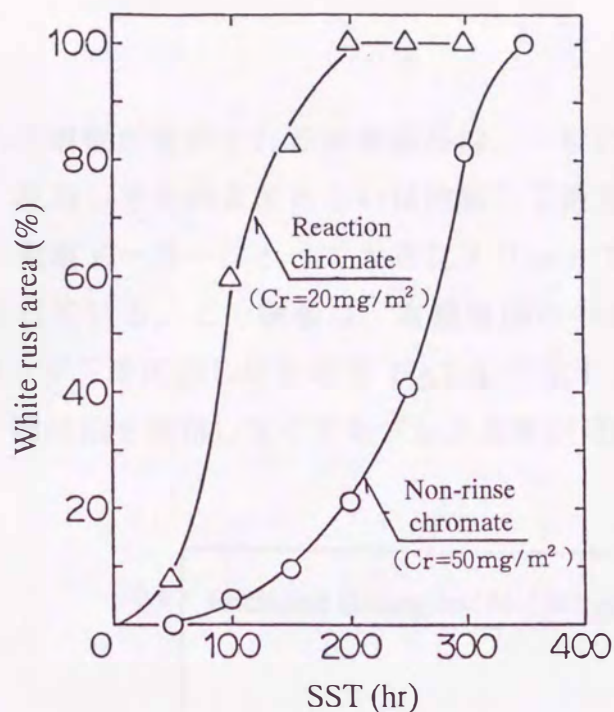


Fig.1-3 Comparison of corrosion resistance between chemical reaction type chromate and non- rinse type chromate¹³.
(EG: 20g/m²)

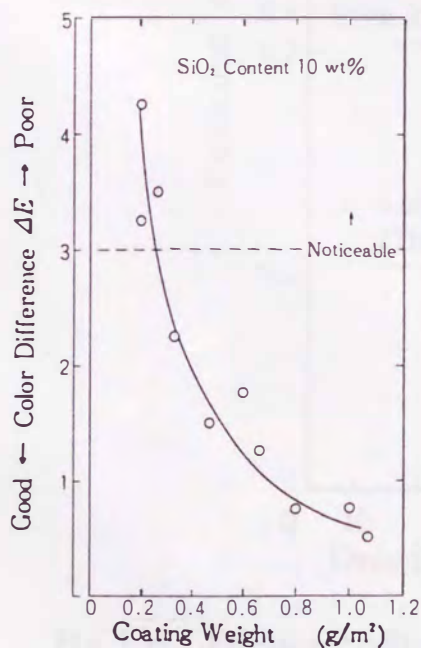


Fig.1-4 Effect of resin coating weight on fingerprint resistance¹⁶.

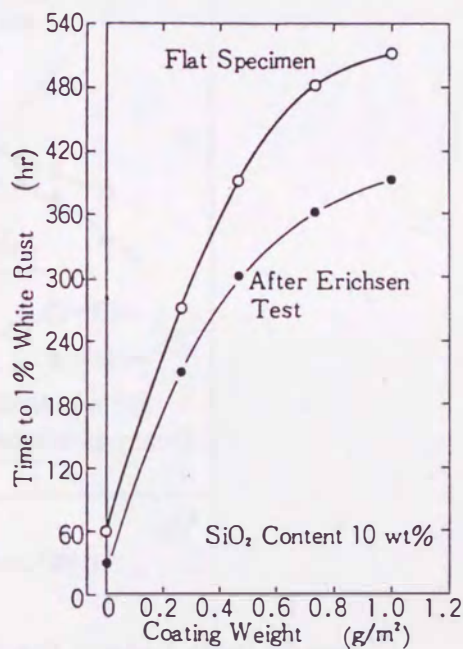


Fig.1-5 Effect of resin coating weight on corrosion resistance¹⁶.(SST)

(3) 潤滑鋼板

高機能化成処理鋼板が使用される家電製品は、一般に潤滑油を塗布してプレス成形をした後、脱脂してそのままあるいは塗装して使用される。塗油工程、脱脂工程の省略は、家電メーカーにとって大きなメリットであるため、塗油不要の潤滑鋼板が開発されている。この鋼板は、有機樹脂の中にポリオレフィン系、フッ素系等の有機ワックスを添加したもので Fig.1-6 に示すように潤滑性が著しく改善されるため¹³⁾、潤滑油を塗布しなくてもプレス成形が可能となる。

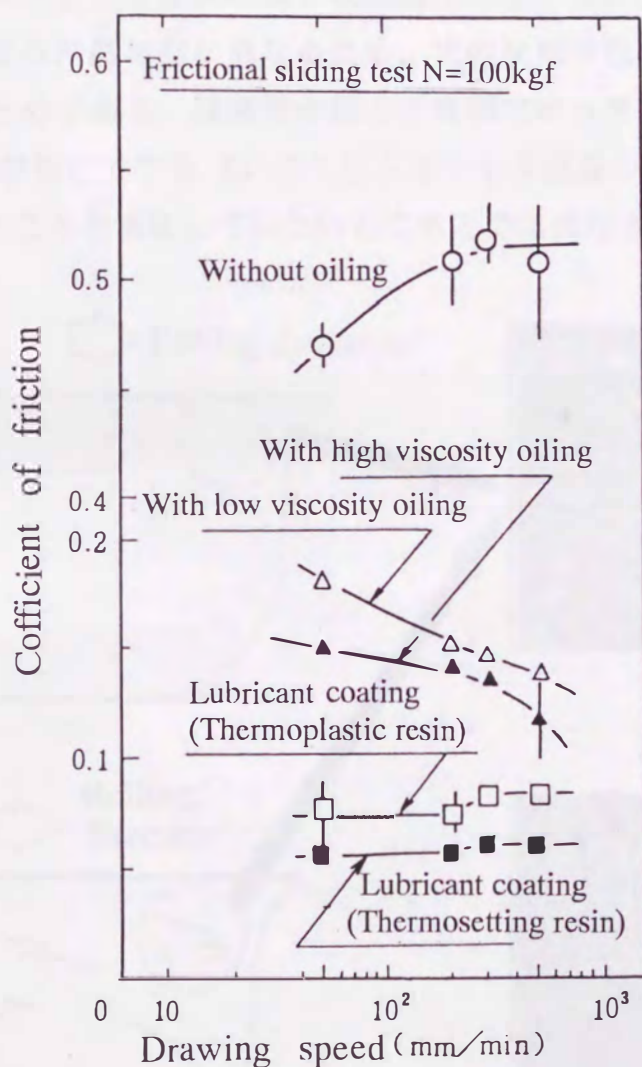


Fig.1-6 Friction coefficient of lubricant coated steel sheets¹¹⁾.
(EG : 20g/m²)

前記の高機能化成処理鋼板は、プレス加工後、塗装して使用されることもあるが、その場合でも、塗装前の表面外観の影響を受けることがある。まして、コンピュータ、音響機器のシャーシ、フレーム、家電機器の内板等は、未塗装で使用されることが多いため、表面外観は重要な品質の一つとなる。この高機能化成処理鋼板の表面外観には、Zn めっき皮膜の外観がそのまま反映される。Zn めっき皮膜の表面外観で問題となるのは、大きく分けて下記の2点に集約される。

① 表面欠陥

めっきの原板表面に不純物の濃化層が生じると、その濃化層に対応して Fig.1-7 に示すように、帯状あるいは線状にムラ状模様が発生する。これは、模様発生部と正常部ではめっきの結晶形態が異なるため、光の反射特性が変化し、表面の色調、光沢が異なるためである。模様発生部と正常部でめっきの結晶形態が異なる原因としては、Fe 原板に対する Zn のエピタキシャル成長の程度が、原板に不純物が濃化しているところと濃化していないところとでは異なるためと考えられる。

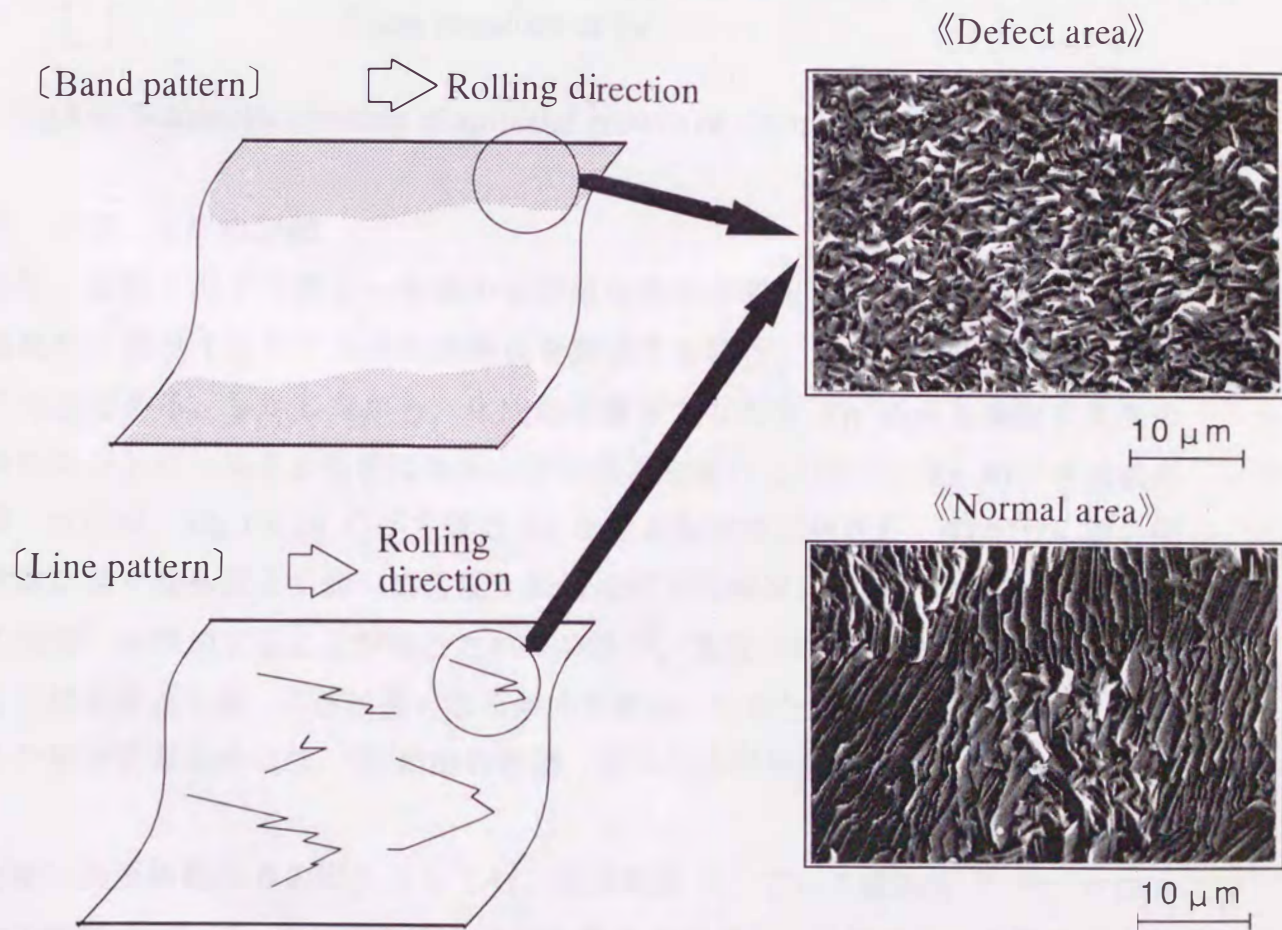


Fig.1-7 Example of surface defect of electrodeposited Zn.

もうひとつの表面欠陥としては、電気 Zn めっき鋼板に特有の表面のギラつき感がある。これは、Fig.1-8 に示すように、Fe 原板表面の一つの結晶粒内で、Zn 結晶が一定の方向性を持って大きく成長した場合に、可視光を特定の方向に強く反射するために生じる現象である。この現象も、Fe 原板に対する Zn のエピタキシャル成長に起因している。

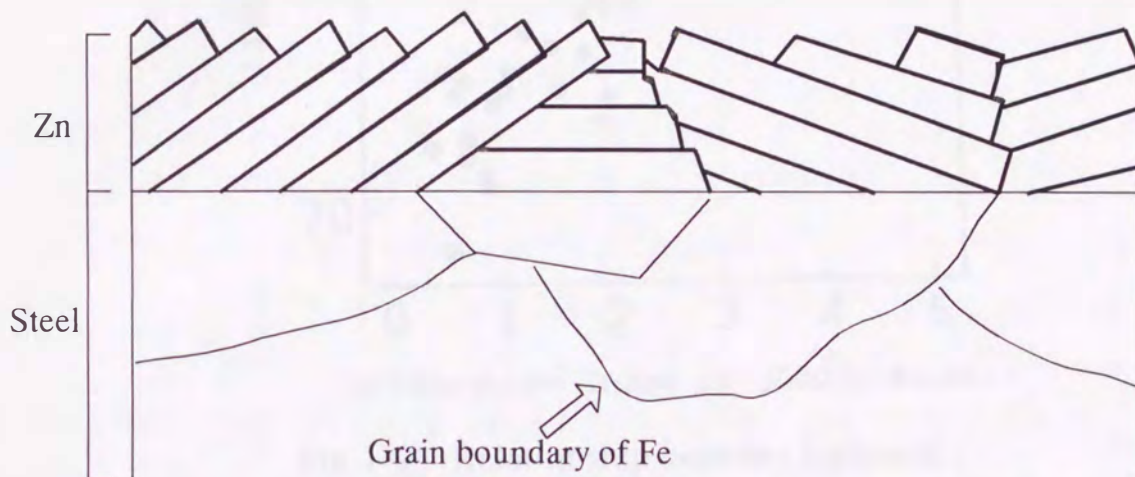


Fig.1-8 Schematic drawing of epitaxial growth of electrodeposited Zn.

② 色調・光沢の制御

近年、家電分野では明るい色調の化成処理鋼板が要求されている。また、複数の電気めっきラインにて化成処理鋼板を製造する場合、ライン間での外観の統一は不可欠である。しかしながら、化成処理鋼板すなわち Zn めっき鋼板の色調の明暗をコントロールする技術は現状十分には確立されていない。Zn めっき皮膜の色調、光沢は、Fig.1-9,10 に示す様に Zn 結晶の配向性に依存し、(0002)Zn 面の配向指数が高くなるほど L 値（白色度：拡散反射光の強度）、G 値（光沢度：正反射光の強度）が増加することが報告されている⁸⁾。また一般に、Zn の結晶サイズが小さくなるほど L 値、G 値は高くなる傾向がある。このため、めっき皮膜の色調、光沢を制御するためには、Zn 結晶の形態、配向性を管理する必要がある。

上記の表面外観以外の特性としても、表面粗度⁹⁾、プレス成形性^{18~20)}、クロメート処理性²¹⁾は、Zn 結晶の配向性に依存することが知られており、外観以外の性能の観点からも Zn の配向性を制御することは重要な課題となっている。

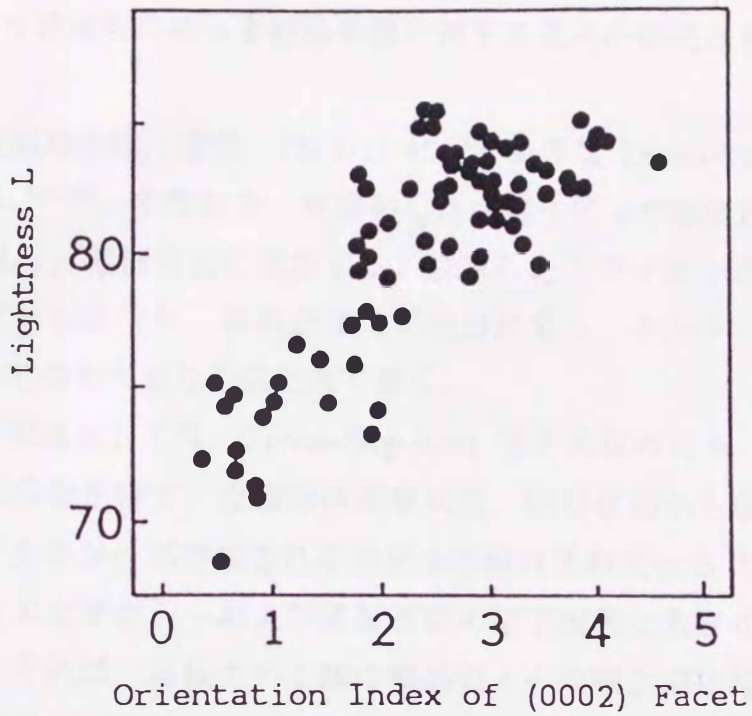


Fig.1-9 Relationship between lightness and (0002) facet⁸.

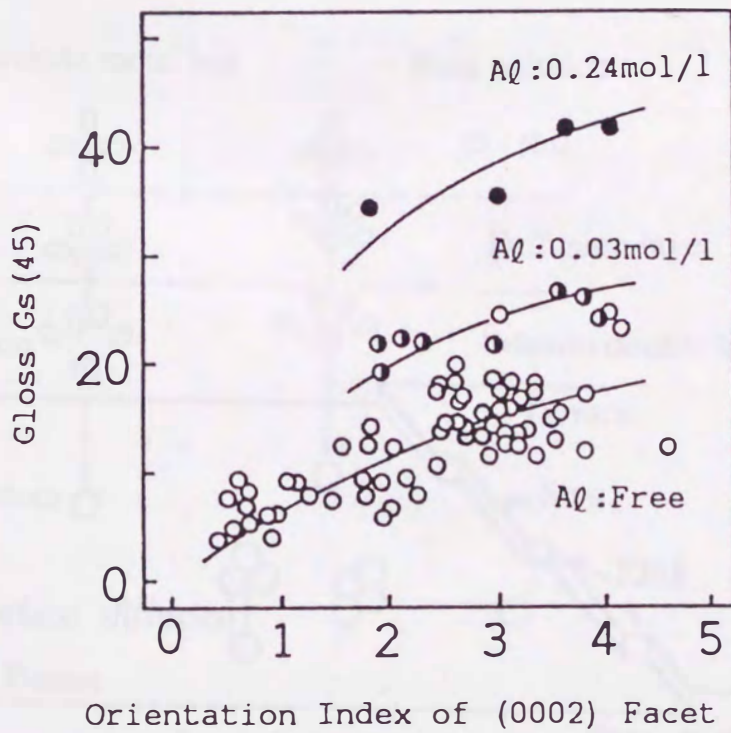


Fig.1-10 Relationship between gloss and (0002) facet⁸

1.2.2 電気 Zn めっき鋼板のめっき結晶形態に関する従来の研究と本研究の位置付け

電析における析出過程は、通常、Fig.1-11 に示すような Terrace-Step-Kink モデルで説明されている^{22~25)}。すなわち、溶媒和した金属イオンが陰極近傍に引き寄せられると、脱溶媒し、電極表面に吸着する。吸着したアトイオンは電極より電子を受け取りアトアトムとなり、素地表面上で表面拡散し、キンク、ホールまたは新たな結晶核の中で最も安定な位置に落ち着く。

めっき膜の成長機構としては、Terrace-Step-Kink モデル以外にも、Fig.1-12 に示すように、核生成段階を経て、皮膜結晶が島状晶、網目状晶から板状晶へと成長し、基板とのエピタキシーが形成されるモデルが報告されている²⁶⁾。めっき皮膜組織は、基板とのエピタキシーおよび基板表面の原子配列に大きく依存する。エピタキシーが存在すれば、基板中の1個の結晶粒上の皮膜表面にはほぼ周期的組織が観察され、基板の結晶粒界を境としてその周期の方向および皮膜組織自体が変化する。 α -Fe 基板(bcc)上の Zn めっき皮膜(hcp)との間には、以下に示す Burgers の方位関係が存在する^{27~29)}。

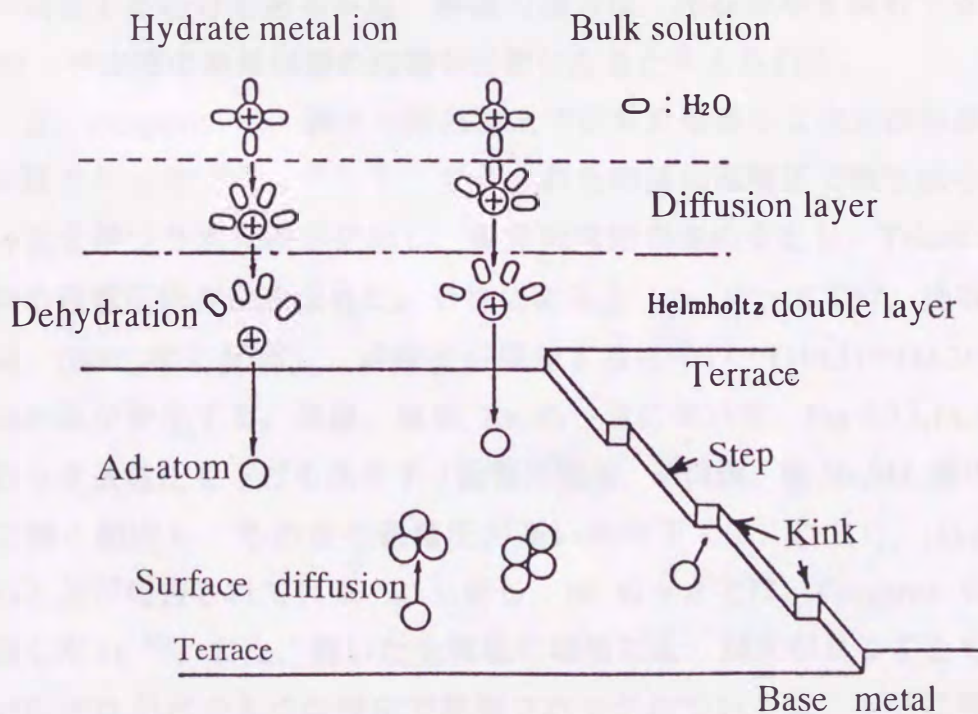


Fig.1-11 Terrace-Step-Kink model for initial electrodeposit²⁵⁾.

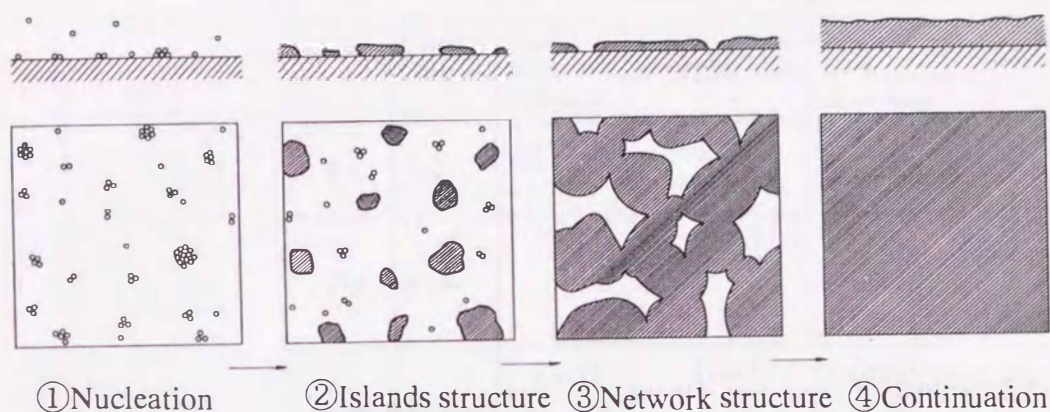


Fig.1-12 Growth model for electrodeposit²⁶⁾.

(110)Fe // (0001)Zn, $[\bar{1}11]$ Fe // $[11\bar{2}0]$ Zn この Burgers の関係では方位のずれは 1° 以下と言われている²⁹⁾。なお, (110)Fe, (0002)Zn の面間隔は, 各々 2.0268 Å, 2.475 Å (ASTM カードより抜粋) である。

Zn めっき皮膜がエピタキシャル成長する場合, 基板である鋼板と一定の方位関係が成立するわけであるから, 鋼板の面方位, 結晶粒径を制御することにより, Zn めっき皮膜の結晶形態の制御も可能になると考えられる。

一方, Pangarov は, 種々の結晶面上での電析金属の 2 次元核形成仕事の相対値の計算を行った^{30,31)}。そして, 与えられた結晶化過電圧で核生成の仕事の最も小さい面を持つ 2 次元核が生成し, 優先配向軸を決めるとし, Table 1-2 に示す優先配向の過電圧依存性を求めた。それによると, Zn めっきでは, 過電圧が小さい場合は, (0001)面に配向し, 過電圧が増加するに伴い, $(10\bar{1}1) \Rightarrow (11\bar{2}0) \Rightarrow (10\bar{1}0)$ 面へと配向面が変化する。実際, 電気 Zn めっきにおいて, Fig.1-13,14,15 に示すようにめっき過電圧を下げる条件下 (低電流密度, 高流速, 低 Na_2SO_4 濃度) では (0002)面に強く配向し, その逆の過電圧が高い条件下では, $(10\bar{1}1)$, $(11\bar{2}0)$ 面に配向し易いことが報告されている⁹⁾。しかし, Ni めっきでは, Pangarov の理論通りには配向しない³²⁾。また, 用いた金属塩の種類により傾向が異なることもあり, 電析金属の配向性がどのような理由で制御されるかについては, 十分に解明されたとは言いがたい。何れにしても, 析出する金属結晶面の表面エネルギーの大小が配向性に影響を及ぼしていると考えられる。

Table 1-2 Preferred orientation of deposits for some metals at different overpotentials³¹⁾.

Metal	Crystal lattice	Low over-potential	Intermediate overpotential	High over-potential
Fe	b.c.c.	[110]	[112] [310]	[111]
Ag	f.c.c.	[111]	[100]	[110] [113] [210]
Cu	f.c.c.	[111]	[100]	[110] [113] [210]
Zn	h.c.p.	[0001] [10 $\bar{1}$ 1]	[11 $\bar{2}$ 0]	[10 $\bar{1}$ 0] [11 $\bar{2}$ 2]
Co	h.c.p.	[0001] [10 $\bar{1}$ 1]	[11 $\bar{2}$ 0]	[10 $\bar{1}$ 0] [11 $\bar{2}$ 2]
Sn	tetrag.	[100]	[110]	[101]

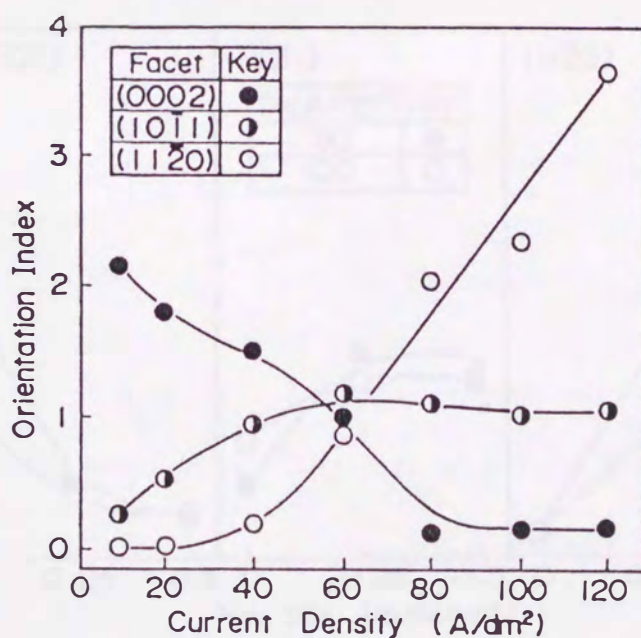


Fig. 1-13 Effect of current density on orientation index of zinc electrodeposits from sulfate bath⁶⁾.

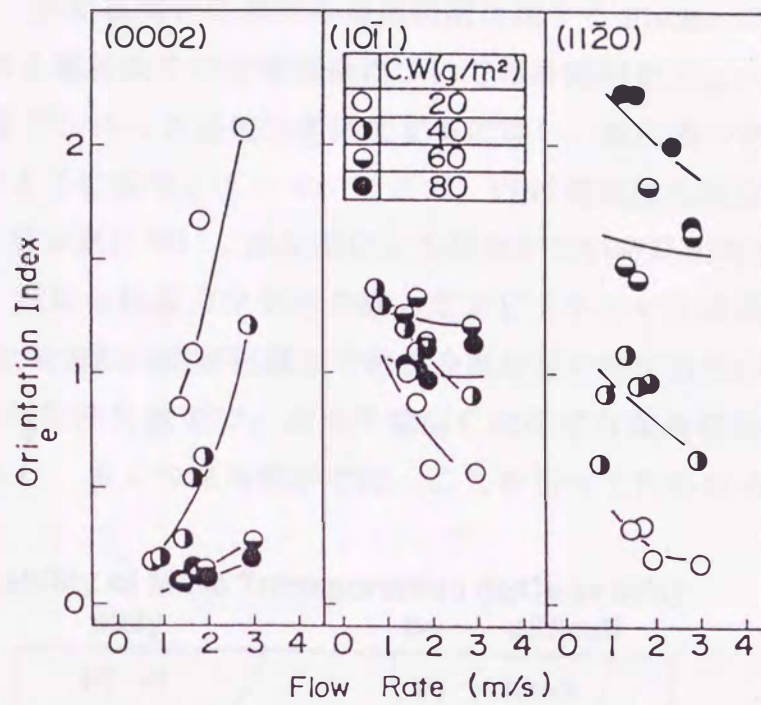


Fig.1-14 Effect of flow rate and coating weight on orientation index of zinc electrodeposits from sulfate bath⁶⁾.

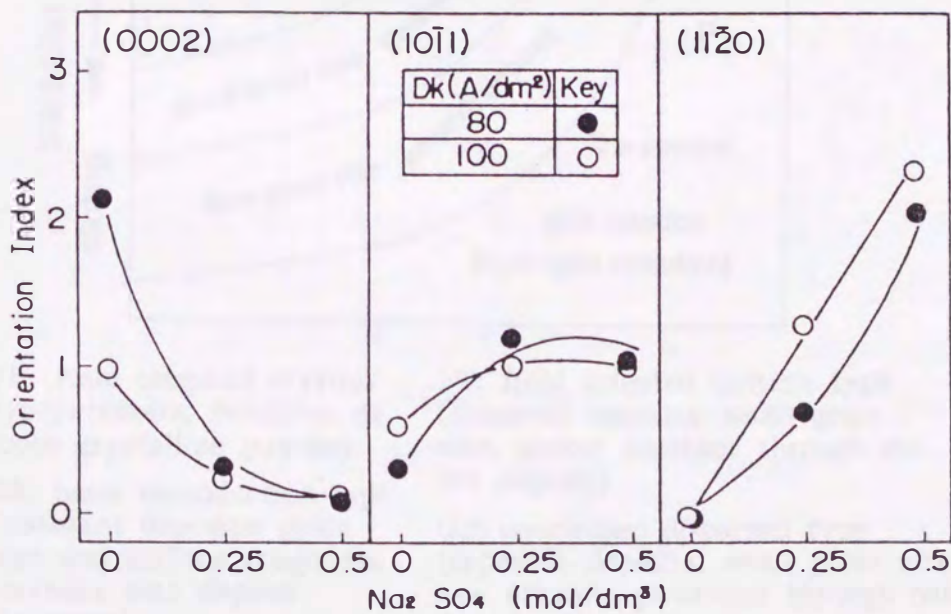
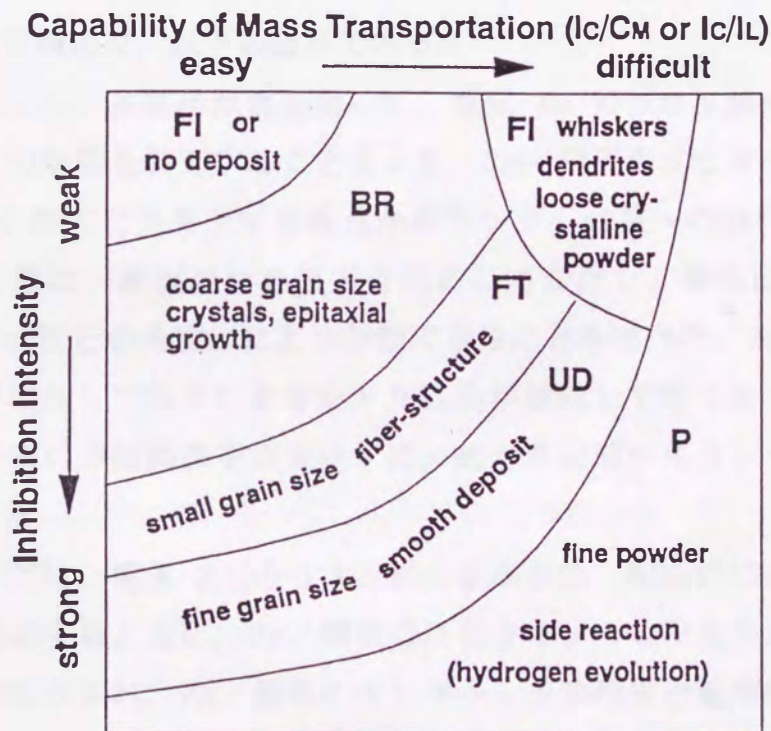


Fig.1-15 Effect of sodium sulfate on orientation index of zinc electrodeposits from sulfate bath⁶⁾.

また、Winand は、多結晶電析における金属組織に関する Fischer の類型をもとに、金属の電析形態と電着条件の相関関係についての経験則を Fig.1-16 に示す状態図にまとめている³³⁾。めっき過電圧が増加するに従い、電析物の形態は、FI→BR→FT→UD→P のように変化していく。ここで、FI は電場配向孤立型と称され Cu, Zn, Cd などの正常金属において添加剤による抑制がない時に出現する。BR は素地配向再生型で、素地の結晶方位を引き継いだエピタキシャル成長を行い、粗大結晶となる。FT は電場配向繊維組織型で電析金属結晶の特定方位が電場の方向に一致する。UD は無配向分散型で、素地や電場に無関係な微細結晶が分散した最も平滑な電析であり、多くの実用電析では、ここを狙って行われる。P は粉末



FI: field oriented crystals type (whiskers, dendrites or loose crystalline powder)

BR: basis reproduction type (coherent deposits; grain size and surface roughness increase with deposit thickness)

FT: field oriented texture type (coherent deposits; small grain size, almost constant through out the deposit)

UD: unoriented dispersed type (coherent deposits; small grain size; new crystals generated through out deposit thickness)

P: Powder type

Fig.1-16 Winand morphology diagram of electrodeposits³³⁾.

電析で水素析出など目的金属電析以外の副反応も起こる。

以上のように、電気 Zn めっき鋼板においては、Zn/鋼板のエピタキシーに関する結晶学的な研究と、電析条件と結晶形態に関する電気化学的な研究が個別になされてきた。しかし、実用上の電気 Zn めっき鋼板を考えた場合、Zn はめっき初期では、鋼板上にエピタキシャル成長し、鋼板の面方位に応じて成長するが、めっきの膜厚増加とともに、一部電解条件に応じたランダム成長へと移行するため、結晶学的な研究と電気化学的な研究の融合が必要不可欠と考えられる。

1. 3 本研究の構成

本論文の構成は、以下の通りである。

第2章では、多結晶原板を用いて、電気 Zn めっき皮膜の結晶形態に及ぼす鋼板面方位の影響を調査することにより、Zn/鋼板のエピタキシーと鋼板面方位の関係、Zn のエピタキシャル成長からランダム成長への移行状況を検討した。Zn の結晶形態は、鋼板表面の面方位に応じて変化し、鋼板面と鋼板面に最も近い {110} Fe 面との角度 α により分類できることを述べた。Zn は、 α が小さいと、付着量が増加してもエピタキシャル成長が継続して生じ易く、 α が大きくなるとバーガースの方位関係を満足せずに、めっき初期からランダム成長となり易いことを示した。

第3章では、電気 Zn めっき皮膜の結晶形態、配向性に及ぼす基本電解因子の影響を調査すると共に、Zn/鋼板のエピタキシーの程度を定量化するための新たな手法を取り入れ、Zn/鋼板のエピタキシーの程度と電解因子、配向性の関係、めっき膜厚方向での配向性の変化の状況について明らかにした。なお、電解因子としては、電流密度、流速、浴温を変化させたが、その中でも電流密度については、現状の実機プロセスより遥に高い 3000A/dm^2 の超高電流密度の影響についても検討した。

第4章では、めっき結晶形態に及ぼすめっき原板の表面性状、めっき浴中微量添加物の影響について述べた。めっき原板の表面性状としては、Ni プレめっき、防錆油による汚れ、酸化皮膜厚、原板結晶粒径の影響を、また、浴中微量添加物としては、有機物、無機物添加の影響を各々検討した。Zn めっき皮膜の結晶形態、

配向性に及ぼすめっき原板，浴中微量添加物の影響は，めっき過電圧，Zn/鋼板のエピタキシーの両面から説明できることを示した。

第5章では，Znの結晶形態，配向性の変化（第3章，第4章）がめっき外観（色調，光沢）に及ぼす影響をまとめた。まず，めっき外観とZn結晶の配向性の関係を整理し，白色度，光沢度は，(0002)Zn面の配向指数とある程度相関関係を有するがバラツキがあることを明らかにした。この原因としては，外観を決定するめっき表面の微細な凹凸は，Zn結晶の配向性以外に，結晶形態にも依存しているためであることを説明した。また，白色度と光沢度に及ぼす因子の違いについても考察した。

第6章では，実験室レベルで明らかにした基本的考え方を実機プロセスに適用し，Zn/鋼板のエピタキシー，Zn結晶の微細凹凸をコントロールすることにより，表面外観を改善できることを実証した。

第7章は，総括であり，上記の各章で得られた結果を要約し，本研究によってZnの結晶形態制御に指針が得られたことを述べた。

参考文献

- 1) 亜鉛めっき鋼板生産推移：亜鉛鉄板，41(No11)(1997).
- 2) 鉄鋼統計要覧（鉄鋼統計委員会編）：（社）日本鉄鋼連盟，(1996), P82.
- 3) 田中：鉄鋼界報，1633(1994), P7.
- 4) 塩田俊明，福本博光：鉄と鋼，81(1994), P405.
- 5) 山下正明：第167・168回西山記念講座，伸びゆく薄鋼板／表面処理鋼板，日本鉄鋼協会編，東京，(1998), P160.
- 6) 鷺山 勝，川辺正樹，渡辺 勉：鉄と鋼，76(1990), P1301.
- 7) H.Ohtsubo, T.Matsumoto, K.Nakai and Y.Ohmori : ISIJ Int., 34(1994), P1002.
- 8) 鷺山 勝：材料の組織と特性部会 表面処理鋼板の皮膜構造解析制御技術フォーラム電気めっき, 溶融めっきの皮膜構造解析と制御技術の最近の進歩，日本鉄鋼協会編，東京，(1997), P30.
- 9) 川辺正樹，鷺山 勝，渡辺 勉：材料とプロセス，3(1990), P1533.
- 10) 栗栖 智，浦川隆之，鷺山 勝，野呂寿人，佐藤 馨：材料とプロセス，

- 5(1992), P679.
- 11)池田 聡, 川西義博, 鈴木信和 : 材料とプロセス, 4(1991), P602.
 - 12)K.Ishii, M.Kimoto and A.Yakawa : Proc.of GALVATEC'98, Chiba, Japan, (1998), P547.
 - 13)増原憲一 : 第 138・139 回西山記念講座, 表面処理技術の進歩と今後の動向, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1991), P211.
 - 14)武津博文, 鈴木 勝, 中川善隆, 出口武典 : 日新製鋼技報, 58(1988), P74.
 - 15)海野 茂, 大岸英夫, 安田 顕, 大和康二 : 材料とプロセス, 3(1990), P686.
 - 16)仲澤直人, 米野 寛, 羽田隆司 : 材料とプロセス, 2(1989), P657.
 - 17)堺 裕彦, 三木賢二, 中元忠繁, 中村雅哉, 宮本一史 : 神戸製鋼技報, 40, No.3, (1990), P93.
 - 18)S.J.Shaffer, W.E.Nojima, P.N.Skarpelos and J.W.Morris,Jr : Zinc-Based Steel Coating Systems, Metallurgy and Performance, Pennsylvania, (1990), P251.
 - 19)尾野 忠, 由田征史 : 材料とプロセス, 4(1991), P1533.
 - 20)G.J.Wenzloff, C.J.Van Tync and D.K.Matlock : The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel Edited by A.R.Marder, The Minerals, Metals & Materials Society, 1993.
 - 21)矢川敦久, 木本雅也, 津田哲明 : 材料とプロセス, 2(1989), P615.
 - 22)W.Kossel : Nachr. Ges. Wiss. Gottingen, (1927), P135.
 - 23)L.N.Stranski : Z.Phys. Chem. (Leipzig), 136(1928), P259.
 - 24)L.N.Stranski : Ergebnis d.exakt Naturwiss., 26(1950), P383.
 - 25)渡辺 徹 : 表面技術, 40(1989), P1221.
 - 26)渡辺 徹 : 表面技術, 37(1986), P440.
 - 27)Y.Ohmori, K.Kondo, K.Kamei and S.Hinotani : Proc.of Mat.Res.Soc.Symp., MRS, 122(1988), P553.
 - 28)K.Kamei and Y.Ohmori : J.Appl.Electrochem.,17(1987), P821.
 - 29)T.Furuhara, N.Sugita and T.Maki : ISIJ, International, 36(1996), P584.
 - 30)N.A.Pangarov : Electrochim. Acta, 9(1964), P721.
 - 31) N.A.Pangarov : Electrochim. Acta, 7(1962), P139.
 - 32)金子紀男, 篠原直行, 伊藤康彦, 根津弘幸 : BUNSEKI KAGAKU, 40(1991), P655.
 - 33)R.Winand : J.Appl.Electrochem., 21(1991), P277.

第2章 電析 Zn 皮膜のエピタキシャル成長挙動

2.1 緒言

近年、電気 Zn めっき鋼板は、クロメート処理、有機樹脂コーティング処理を施され、耐食性、耐指紋性等に優れた表面処理鋼板として無塗装で使用されることが多い^{1~3)}。この場合、電気 Zn めっき皮膜の外観が、有機樹脂コーティング後もそのまま反映されるため、めっき自体の外観が重視される。電気 Zn めっきの外観は、めっき皮膜の結晶形態、配向性に依存するため、結晶形態、配向性を制御することが必要とされる。

めっき皮膜の結晶形態、配向性は、めっき電解条件、浴組成に依存し変化することがこれまでに報告されている^{4,5)}。また一方では、電気めっきされた η -Zn(hcp) は、 α -Fe(bcc) 基板上でエピタキシャル成長し、下記に示すバーガーズの方角関係が存在するといわれている^{6~8)}。

$$(110)\alpha // (0001)\eta, [\bar{1}11]\alpha // [11\bar{2}0]\eta$$

すなわち、電気 Zn めっきの電析初期では、鋼板上に Zn がエピタキシャル成長し、鋼板の面方位に応じて成長するが、めっきの膜厚増加とともに、電解条件に応じたランダム成長へと移行すると考えられる。しかし、電気 Zn めっき皮膜のエピタキシャル成長からランダム成長への移行過程については、これまで報告されていない。また、電気 Zn めっき皮膜のエピタキシャル成長については、鉄の単結晶原板を用いた研究が主体であり、実用されている鉄多結晶原板についての報告は、非常に少なく⁹⁾、Zn の結晶形態と鋼板面方位の関係については不明な点が多い。

本章では、鉄多結晶原板を用いて、電気 Zn めっき皮膜の結晶形態に及ぼす鋼板面方位の影響を調査することにより、めっき皮膜/鋼板のエピタキシーの程度と鋼板面方位の関係、エピタキシャル成長からランダム成長への移行状況等を検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 めっき条件

めっき原板としては、Table 2-1 に示すような実ラインにて製造した多結晶体である低炭素 Al キルド鋼箱焼鈍材を使用した。原板の結晶粒度は、JIS 規格の

フェライト粒度 No.7 である。電気 Zn めっきは、Pt 陽極板(20×20mm)と Fe 陰極板(20×20mm)を平行に立て、その間で液をスターラー攪拌するビーカーめっき装置を用い、Table 2-2 の条件にて行った。めっき付着量は、耐食性等の観点から実用レベルとなっている 20g/m² とした。めっき浴は、試薬特級とイオン交換水とにより調整した。めっき前処理としては、アルカリ脱脂 (3% オルソ珪酸ナトリウム, 60℃, カソード電解 10A/dm² × 30 s) および酸洗 (10% 硫酸, 3s 浸漬) を行った。

Table 2-1 Chemical composition of specimen (%).

C	Si	Mn	P	S	Al
0.05	0.01	0.20	0.015	0.015	0.045

Table 2-2 Bath composition and operating conditions.

Item		Range
Bath composition (mol/l)	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	1.20
	Na ₂ SO ₄	0.56
	H ₂ SO ₄	0.31
Operating conditions	Current density (A/dm ²)	50, 150 [50]
	Stirrer(r.p.m)	600
	Temperature (°C)	60
	Coating weight (g/m ²)	20 (2.8 μm)

[] : Standard condition

2.2.2 鋼板面方位と Zn 結晶形態の関係調査

鋼板に電解研磨 (氷酢酸 + 過塩素酸 [質量比 100 : 5], アノード電解 25A/dm² × 30 s) を施し、カッターナイフにてけがきを入れ、けがき近傍の鋼板の面方位を日本電子(株)製電子線チャンネルリングパターン装置(ECP, JSM-840A, 管電圧 25kV)にて数十箇所測定後¹⁰⁾, Table 2-2 に示す条件にて、電気めっきを行った。その後、けがきを目印に、鋼板の面方位を測定した箇所の Zn 結晶を、日本電子(株)製走査型電子顕微鏡(SEM, JSM-T200) を用いて観察した。

ここで、ECP の原理について以下簡単に述べる。多結晶の鋼板表面を鏡面仕上げにして、走査電子顕微鏡にて、結晶に対して入射する電子線を、ある結晶面の Bragg 角の付近で入射角を変化させると、電子がチャンネルング現象を起こし、CRT ディスプレイ上に結晶面と平行な菊池線のペアが現れる(Fig.2-1)。結晶の内部には、多数の結晶面が存在するが、入射電子線に対して、Bragg の回折条件($\lambda = 2d \sin \theta$, λ : 電子線の波長, d : 面間隔, θ : 電子線の回折角)を満足する結晶面からは、それぞれの回折線が生じる。この場合、CRT 上に生じた各結晶面の回折線の交差する角度は、対応する結晶面の間の角度と等しいという特徴がある¹⁰⁾。Fig.2-2 に電子線チャンネルングパターン(菊池線)の一例を示す。電子線チャンネルングパターンの中で、一つの結晶面に対応する像として現れる平行な2本の線の間隔は、 $D \propto 2\theta = n\lambda/d$ となる。したがって、面間隔の大きい結晶面、すなわち、低指数面ほど平行線の間隔は小さくなる。

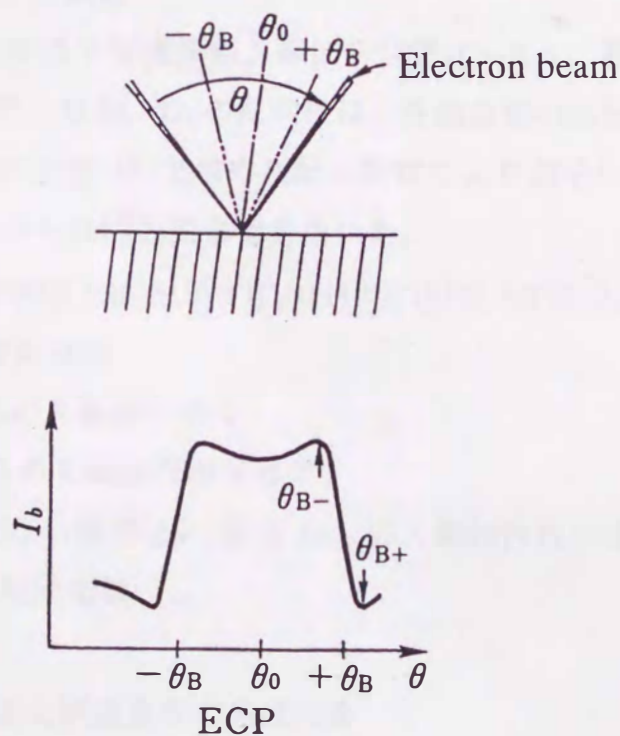


Fig.2-1 Signal change of ECP.

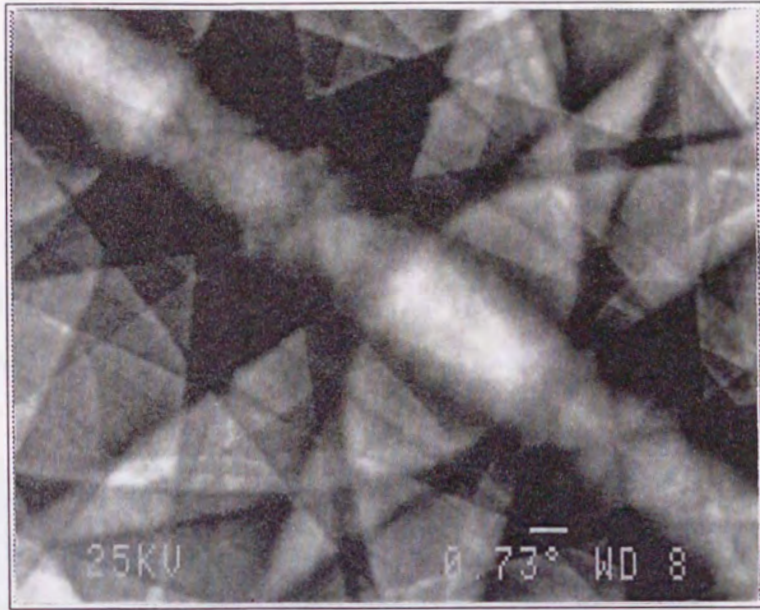


Fig.2-2 Example of ECP image of steel substrate.

2.2.3 Zn の結晶配向性調査

Zn の結晶配向性を理学電機(株)製 X 線回折装置(Cu-K α , 管電圧 40kV, 管電流 20mA) にて測定した。なお, Zn の配向性は, 各結晶面の回折強度を測定した後, Willson と Rogers の方法¹⁾ で求めた配向指数により表示した。回折強度のデータとしては(0002)面から(11 $\bar{2}$ 2)面までを用いた。

$$IF(hkil) = I(hkil) / [I(0002) + I(10\bar{1}0) + I(10\bar{1}1) + I(10\bar{1}2) + I(10\bar{1}3) + I(11\bar{2}0) + I(11\bar{2}2)]$$

$$IO(hkil) = IF(hkil) / IFR(hkil)$$

I(hkil) : (hkil)面からの X 線回折強度

IF(hkil) : (hkil)面からの X 線回折相対強度

IFR(hkil) : 配向性のない標準 Zn (粉末 Zn) の X 線回折相対強度

IO(hkil) : (hkil)面の配向指数

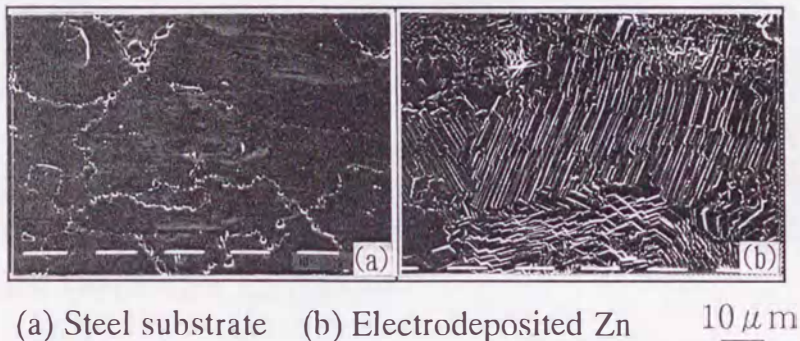
2.2.4 Zn 結晶基底面と鋼板表面の角度測定

SEM にて, Zn 結晶を観察しながら, 試料台を傾斜させ, Zn 結晶基底面の稜の角度が 120 ° になる時の試料台の傾斜角を測定した。

2. 3 実験結果および考察

2.3.1 鋼板結晶粒と Zn 結晶形態の関係

Fig.2-3 は, Zn 結晶(Zn 付着量: 20g/m^2 , 膜厚: $2.8\mu\text{m}$)とめっき層を溶解後の鋼板の同一箇所を観察したものである。Zn は, 薄い六角板状結晶の積層から成っており, 鋼板の結晶粒毎に, 積層方向が変化している。言い換えると, Zn の結晶は, 鋼板の結晶粒毎に, 一定の方向性をもって成長する傾向がある。なお, 薄い六角板状結晶の板面は, Zn 六方稠密晶の基底面 [(0001)Zn 面] であり, 以下, 基底面と称す。



(a) Steel substrate (b) Electrodeposited Zn $10\mu\text{m}$
Fig.2-3 Surface morphology of steel substrate and electrodeposited Zn. (50A/dm^2 , 20g/m^2)

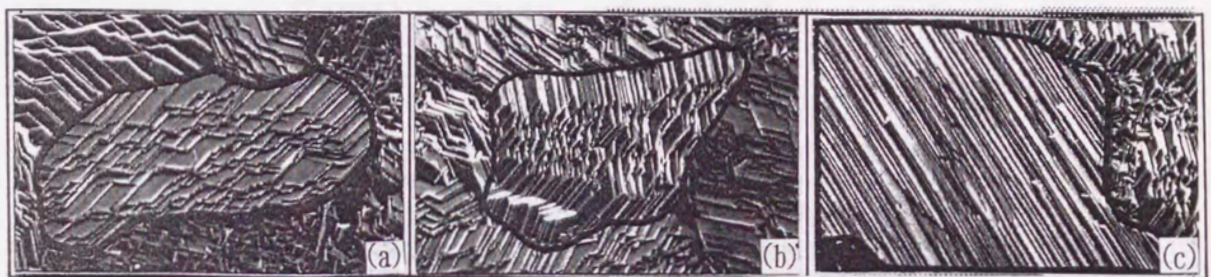
2.3.2 Zn 結晶形態に及ぼす鋼板面方位の影響

鋼板の面方位を予め ECP にて測定後, Zn めっきを行い, Zn 結晶形態を SEM にて観察した。Fig.2-4 は, (211)Fe 面上 (太線内の結晶粒) での Zn 結晶形態を示したものである。いずれも, Zn 六方稠密晶の柱面である $(10\bar{1}0)$ Zn 面 (図中矢印で示す) が, 線状に多数, 並列しているのが観察される。



(a)~(c) : (211)Fe $10\mu\text{m}$
Fig.2-4 Surface morphology of Zn electrodeposited on (211)Fe plane. (50A/dm^2 , 20g/m^2)

Fig.2-5 は, (221), (554), (211) Fe 面上の Zn の結晶形態を示したものである。本研究では, 鋼板の結晶粒毎に Zn の板状結晶が揃って成長している場合は全て, Zn がエピタキシャル成長していると定義した。(221), (554), (211)Fe 面上では, いずれも, めっき付着量 $20\text{g/m}^2(2.8\mu\text{m})$ まで, Zn はエピタキシャル成長している。しかし, Zn の成長方向は, 鋼板の面方位毎に異なっている。Zn の基底面と鋼板表面の角度は(221)Fe 面では小さいが, (554), (211) Fe 面では大きくなっている。



(a) (221)Fe (b) (554)Fe (c) (211)Fe

$10\mu\text{m}$

Fig.2-5 Surface morphology of Zn electrodeposited on steel substrate.
($50\text{A/dm}^2, 20\text{g/m}^2$)

ところで, $\alpha\text{-Fe}(\text{bcc})$ 原板上での $\eta\text{-Zn}(\text{hcp})$ 電気めっきにおいては, (110)Fe 面と(0001)Zn 面が平行であるというバーガスの方角関係が報告されている^{7,8)}。そこで, めっきされた Zn がエピタキシャル成長していることが観察された(221), (554), (211) Fe の各面について, これらの面とバーガスの方角関係が指摘されている(110) Fe 面との傾斜角度を計算で求めた。また, (221), (554), (211) Fe の各面上に成長した Zn 基底面の鋼板表面に対する傾斜角度を測定した。その結果を Table 2-3 に示す。なお, 前述のように Zn 基底面の鋼板面に対する傾斜角度は, SEM の試料台を傾斜することにより, Fig.2-6 に示す写真中の軸のまわりに結晶を回転させ, Zn 基底面の稜 (図中矢印で示す) の角度が 120° になる際の回転角を測定することにより求めた。

Table 2-3 に示すように, Zn がエピタキシャル成長した場合には, 鋼板面に対する Zn 基底面の傾斜角は, 鋼板表面の面方位と(110) Fe 面との傾斜角に等しいと思われ, 実用される鉄多結晶鋼板においてもバーガスの方角関係が成立して

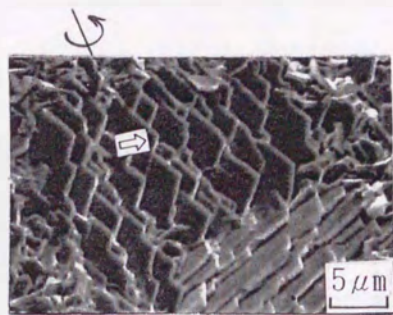


Fig.2-6 Method to measure angle between (0001)Zn plane and steel substrate.

Table 2-3 Angle between (0001)Zn plane and steel substrate.

Substrate	Angle between (110)Fe and substrate (degree)	Angle between (0001)Zn and substrate (degree)
(221)Fe	19.5	15~20
(554)Fe	29.5	25~30
(211)Fe	30.0	30~35

いると考えられる。

以上のように、Zn がエピタキシャル成長している際には、Zn の成長方向は、鋼板の結晶粒毎に異なっており、そのため、Zn の結晶形態も鋼板の結晶粒毎に異なっているように観察されるが、鋼板の面方位が同一であれば、めっきの成長方向すなわち、めっき皮膜の結晶形態も同一となることがわかる。

2.3.3 Zn の結晶配向性

Zn の結晶配向性を Fig.2-7 に示す。電流密度 $50\text{A}/\text{dm}^2$ 、付着量 $20\text{g}/\text{m}^2$ の条件下では、(0002), $(10\bar{1}3)$ Zn 面に優先配向しており、 $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$ Zn 面等への配向は少ない。本条件では、Zn めっき皮膜は、ほぼ最表面までエピタキシャル成長しており、エピタキシャル成長面は、(0002), $(10\bar{1}3)$ Zn 面に配向していると予想される。

体心立方格子である Fe 結晶には、(110)Fe 面と同等な格子面が 6 面存在するため、Fe 結晶がいかに傾いても、鋼板面との傾斜角が 45° 以内の $\{110\}$ Fe 面

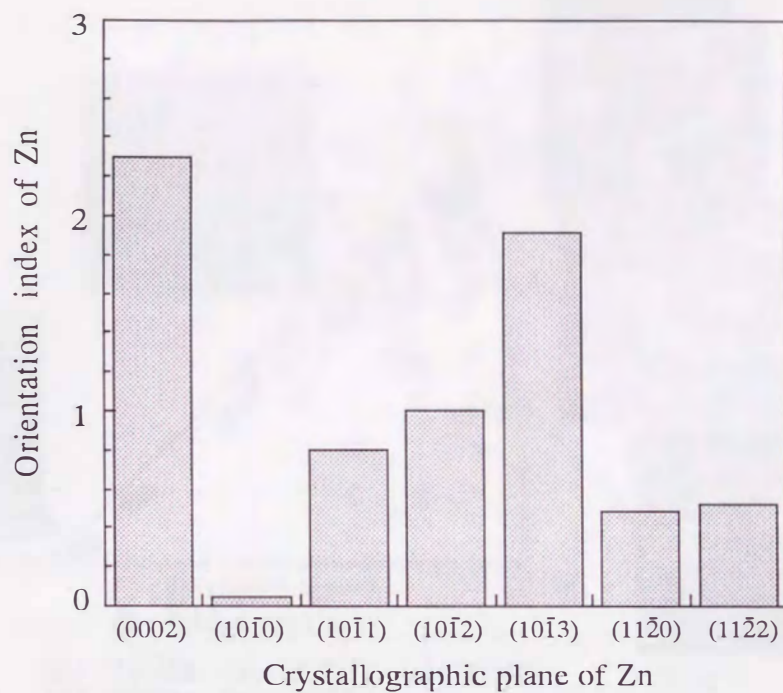


Fig.2-7 Orientation index of Zn electrodeposited on steel substrate. (50A/dm², 20g/m²)

が必ず存在する。従って、鋼板面に最も近い {110} Fe 面と(0001)Zn 面が平行であるというバーガースの方位関係が成立していると仮定すると、鋼板面に最も近い {110} Fe 面と鋼板表面の傾斜角は 45° 以内であることから、鋼板表面と Zn 基底面の傾斜角も 45° 以内と考えられる。(0002), (10 $\bar{1}$ 3)Zn 面に配向した場合の鋼板表面と Zn 基底面の傾斜角は、それぞれ 0, 35.3° であるのに対して、(10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 2)…Zn 面に配向した場合の Zn 基底面の傾斜角は、45° を越えることから、エピタキシャル成長時の Zn の優先方位は、(0002), (10 $\bar{1}$ 3)Zn 面である可能性が高い。

2.3.4 Zn のエピタキシャル成長に及ぼす鋼板面方位の影響

Fig.2-8 に、Zn の結晶形態に及ぼす鋼板面方位（ステレオ三角形表示）の影響を示す。Zn の結晶形態は、大きく分けて次の2つのタイプに分類される。1つは、Zn の基底面が鋼板の結晶粒毎に、揃って積層しているもの、いわゆるエピタキシャル成長しているものと、もう一つは、鋼板の結晶粒には関係なく、ランダムな方向性をもって成長しているタイプである。以下、本研究では、エピタキ

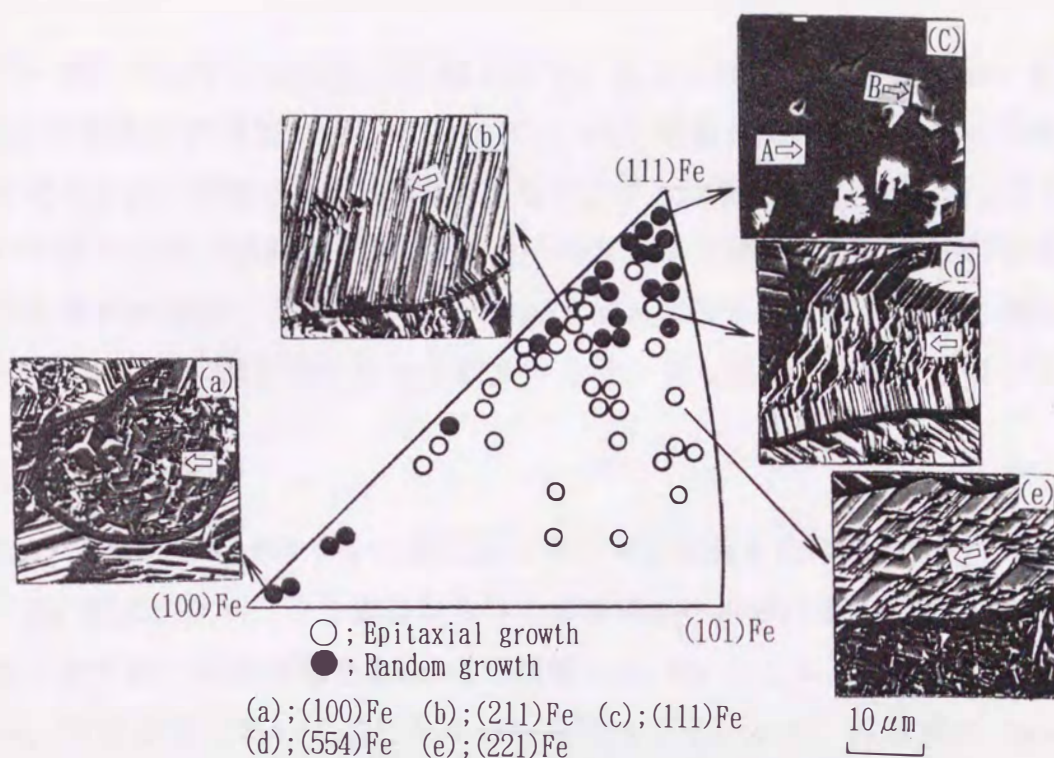


Fig.2-8 Effect of crystal orientation of steel substrate on morphology of electrodeposited Zn. (50A/dm^2 , 20g/m^2)

シャル成長以外の成長は全てランダム成長と称する。Fig.2-8 中の○印は、Zn 付着量 20g/m^2 の時点でも、Zn がエピタキシャル成長している鋼板の面方位を示しており、●印は Zn がランダム成長している鋼板面方位を示す。Zn は、(112), (554), (221)Fe 面上では、エピタキシャル成長しているが、(110)Fe 面 [Fig.2-8 では、同等の(101)Fe 面] との傾斜が大きい(111), (100)Fe 面近傍では、ランダム成長となっている。

Zn は、(100)Fe 面上では、成長方向が不均一であり、結晶が微細化しているのに対して、(111)Fe 面上では2段階の結晶成長が認められる。第1段階では、Zn の基底面が鋼板と平行に析出し、表面が平滑化している (Fig.2-8(C)の矢印Aで示す)。第2段階では、平滑化した Zn めっき上に、Zn の薄い六角形の結晶がやや傾斜して、ランダムな方向に成長を開始しており (Fig.2-8(C)の矢印Bで示す)、あたかも電析初期のような形態を示している。この第1段階では、鋼板結晶表面 // (0001)Zn のような方位関係が認められる。

(111), (100)Fe 面は、(110)Fe 面とは、それぞれ、 35.3° 、 45° 傾斜しており、

バーガースの方位関係通りに Zn が析出するとすれば, (111), (100)Fe 面上では, Zn の基底面が鋼板に対して, 35.3° , 45° 傾斜してエピタキシャル成長するはずであるが, 実際には, 上記のようなランダム成長に変化している。このことは, バーガースの方位関係に従うと, Zn の基底面と鋼板表面の角度が大きくなるような鋼板結晶面上, すなわち, (110)Fe 面との傾斜が大きいような鋼板結晶面上では, Zn は, エピタキシャル成長からランダム成長へと移行し易いことを示唆している。

2.3.5 Zn のエピタキシャル成長からランダム成長への移行過程

Zn のエピタキシャル成長からランダム成長への移行過程を明らかにするため, めっき初期の結晶形態を SEM にて観察した。Fig. 2-9 より, Zn は付着量 3g/m^2 では, ほぼ全面においてエピタキシャル成長しているが, 付着量が 5g/m^2 になると, 表面が平滑化している箇所ではランダム成長の起点になると思われる核 (図中矢印で示す) が認められる。このように, いったん平滑部を形成している箇所では, めっきの初期から Zn のランダム成長が始まると考えられる。

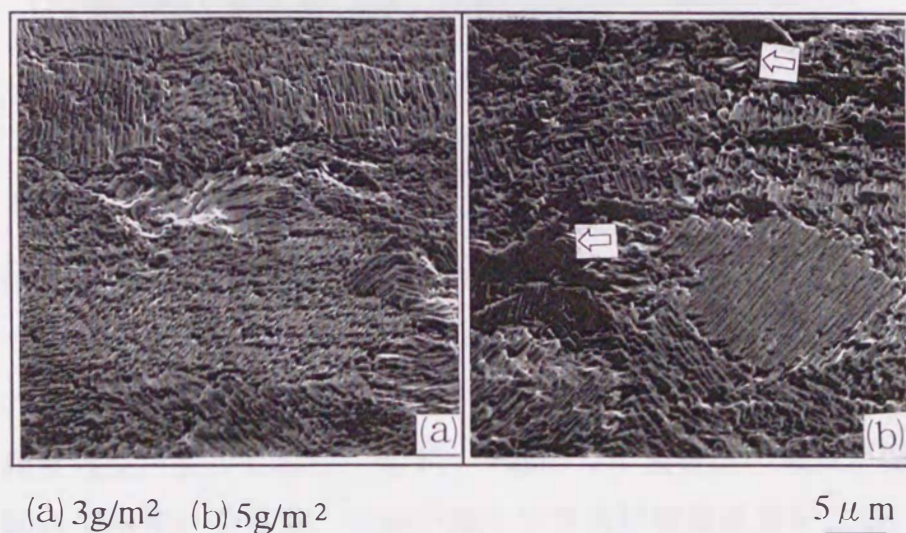


Fig.2-9 Effect of coating weight on morphology of electrodeposited Zn. (50A/dm^2)

以上の実験結果は、電流密度 $50\text{A}/\text{dm}^2$ についての結果であるが、エピタシャル成長からランダム成長への移行過程をより明確にするため、電流密度 $150\text{A}/\text{dm}^2$ についての Zn の結晶形態を観察した。その結果を Fig.2-10, 11 に示す。Fig.2-10 は、(877)Fe 面（太線内）、(776)Fe 面上の Zn 結晶形態を示す。いずれも、第1段階で、Zn 基底面が鋼板と平行になるように析出し、平滑部を形成、第2段階でその平滑部の上に、個々の Zn 基底面が傾斜してランダム成長を開始している。(877)、(776)Fe 面と(110)Fe 面の傾斜角は各々、 33.6° 、 31.2° であるため、バーガースの方位関係に従うと、(877)、(776) Fe 面上では、第一段階で Zn 基底面がそれぞれ、 33.6° 、 31.2° 傾斜してエピタキシャル成長するはずである。しかし、Zn 結晶形態からは、Zn 基底面の傾斜は 0° と考えられ、バーガースの方位関係を満たしていない。

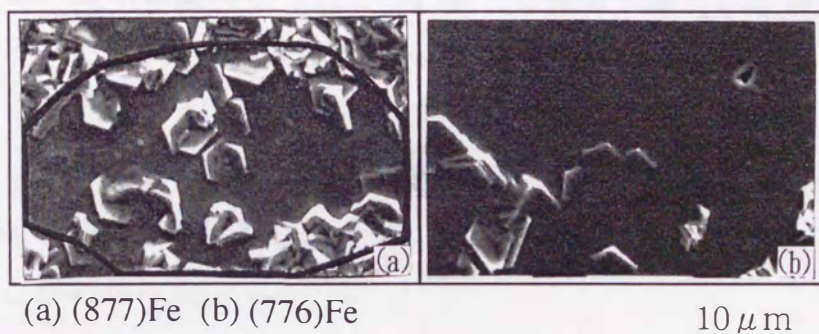


Fig.2-10 Surface morphology of Zn electrodeposited on steel substrate. ($150\text{A}/\text{dm}^2$, $20\text{g}/\text{m}^2$)

Fig.2-11 は、(544)、(221)Fe 面上の Zn 結晶形態（太線内）を示したものである。いずれも Zn 基底面が揃って積層しているが、基底面のエッジ部で電流集中によると思われる異常成長（図中矢印で示す）が観察される。特に、(544)Fe 面では 2 段階の異常成長が生じており、まず、一部の Zn 基底面の成長が促進され凸部（図中矢印 A で示す）を形成、この凸部上でさらに異常成長が生じ、新たな Zn 基底面（図中矢印 B で示す）がランダムに成長している。(544)、(221)Fe 面とも、これらの異常成長部を起点にして、ランダム成長となり、以後めっき条件に応じたランダム配向をとると考えられる¹²⁾。なお、(544)、(221)Fe 面と(110)Fe の傾斜角は、各々、 32.5° 、 19.5° である。

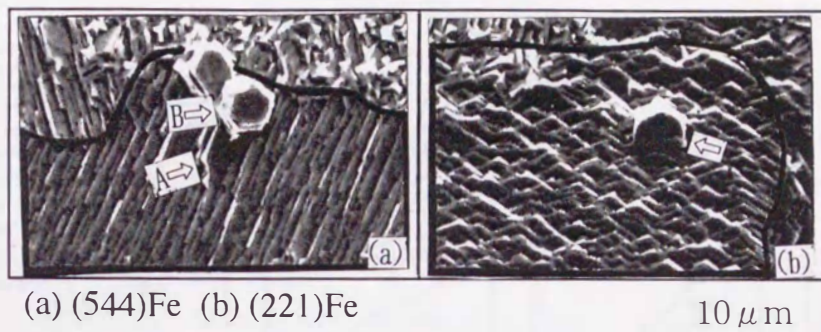


Fig.2-11 Surface morphology of Zn electrodeposited on steel substrate. ($150\text{A}/\text{dm}^2$, $20\text{g}/\text{m}^2$)

以上より、Zn めっき皮膜の結晶成長は、鋼板面と鋼板面に最も近い $\{110\}$ Fe 面との角度 α により Fig.2-12 に示すような3つのタイプに分類できる。

タイプ I は、鋼板結晶面と $\{110\}$ Fe 面との傾斜が最も小さいタイプであり、Zn は、バーガースの方位関係通りに、Fe 原板上にエピタキシャル成長し、付着量が増加してもエピタキシャル成長が継続して生じ易い。先の Fig.2-6 より、Zn がエピタキシャル成長していることが観察された鋼板面とその鋼板面に最も近い $\{110\}$ Fe 面との角度を計算した結果、特に、 $\alpha < \text{約 } 20^\circ$ の場合、タイプ I の成長となることがわかった。

タイプ II は、(544), (221)Fe 面のように、 $\{110\}$ Fe 面との角度 α が、 $\text{約 } 20^\circ < \alpha < \text{約 } 30^\circ$ とタイプ I と III の中間のケースである。この場合には、バーガースの方位関係通りに Zn 基底面が傾斜してエピタキシャル成長し、積層している Zn 基底面のエッジ近傍で、異常成長が起こり、そこを起点にランダム成長するタイプである。Zn 基底面の傾斜が大きいほど、めっき皮膜の最表面に微細な凹凸が多くなり、凸部で電流集中が起こるため、ランダム成長の起点となる異常成長が生じ易いと推察される。

タイプ III は、(877), (776)Fe 面のように、 $\alpha > \text{約 } 30^\circ$ と $\{110\}$ Fe 面との傾斜が大きい鋼板結晶面上で起こり易いと考えられる。このタイプでは、Zn 基底面が鋼板と平行になるように析出し、いったん平滑部を形成、その平滑部上に、個々の Zn 基底面がランダムに傾斜して成長する。タイプ III では、バーガースの方位関係を満足していないが、この原因としては、次のことが考えられる。めっ

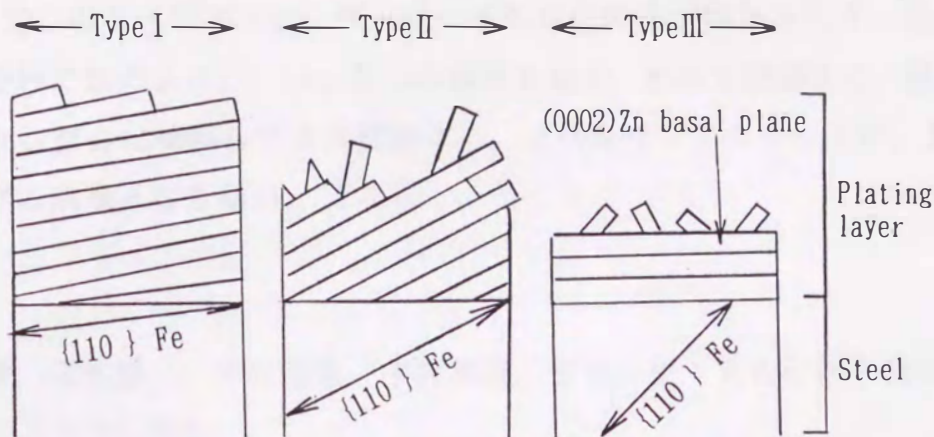


Fig.2-12 Schematic drawing of transform from epitaxial growth to random growth.

き開始直後においては、濃度分極が小さく¹³⁾、活性化分極主体であるため、全体のめっき過電圧は小さい。めっき過電圧が小さいと、(0002)Zn面に配向し易い(Zn基底面が鋼板と平行になる)ことが報告されており⁴⁾、{110}Fe面との傾斜が大きい鋼板結晶面では、バーガースの方位関係よりめっき条件の影響が優先されたと考えられる。しかし、めっき皮膜/鋼板の整合歪みは、バーガースの方位関係を満足した場合が最も小さく、タイプⅢのケースでは、整合歪みが大きくなるため、めっき初期よりランダム成長が生じ易いと考えられる。

2. 4 結 言

鉄多結晶原板に硫酸塩浴を用いて電気めっきを行い、Znめっき皮膜の結晶形態に及ぼす鋼板面方位の影響を検討し、以下の結果を得た。

Znの結晶は、鋼板結晶粒の面方位に応じて変化し、鋼板面と鋼板面に最も近い{110}Fe面との角度 α により次の3つのタイプに分類できる。

$\alpha < \text{約 } 20^\circ$ のタイプⅠでは、Znは、バーガースの方位関係〔(110)Fe // (0001)Zn〕どおりに鉄原板上にエピタキシャル成長し、付着量が増加してもエピタキシャル成長が継続して生じ易い。

約 $20^\circ < \alpha < \text{約 } 30^\circ$ のタイプⅡでは、Znは、バーガースの方位関係に従い成長するが、付着量が増加すると、傾斜して積層しているZn基底面のエッジ近傍で、異常成長が起こり、そこを起点にランダム2次成長を始める。

$\alpha > \text{約 } 30^\circ$ のタイプⅢでは、バーガースの方位関係が満たされず、Zn 基底面が鋼板と平行になるように、いったん平滑部を形成、その平滑部上に、個々の Zn 基底面がランダムに傾斜して 2 次成長する。このタイプⅢのケースが、最も初期からランダム成長となり易い。

参考文献

- 1) 堺 裕彦, 三木賢二, 中元忠繁, 中村雅哉, 宮本一史 : R & D 神戸製鋼技報, 40, No.3, (1990), P93.
- 2) 中元忠繁, 三木賢二, 堺 裕彦 : 材料とプロセス, 3(1990), P685.
- 3) 高杉政司, 渡辺秋男, 岡 襄二 : 鉄と鋼, 71(1985), S462.
- 4) 鷺山 勝, 川辺正樹, 渡辺 勉 : 鉄と鋼, 76(1990), P1301.
- 5) H.Ohtsubo, T.Matsumoto, K.Nakai and Y.Ohmori : ISI.JInt., 34(1994), P1002.
- 6) Y.Ohmori, K.Kondo, K.Kamei and S.Hinotani : Mat.Res.Soc.Symp.Proc., MRS, 122(1988), P553.
- 7) K.Kamei and Y.Ohmori : J.Appl.Electrochem., 17(1987), P821.
- 8) Y.Ohmori, K.Nakai, H.Ohtsubo, T.Yagi and T.Matsumoto : ISIJ Int., 33(1993), P1196.
- 9) 関 彰, 亀井一人 : 鉄と鋼, 77(1991), P892.
- 10) 小原嗣朗 : 軽金属, 33(1983), P491.
- 11) K.S.Willson and J.A.Rogers : Tech.Proc.Amer.Electroplaters Soc., 51(1964), P92.
- 12) N.A.Pangarov : Electrochimica Acta, 9(1964), P721.
- 13) 玉虫伶太 : 電気化学, 東京化学同人, 東京, (1967), P241.

第3章 電析 Zn 皮膜の結晶形態と電解因子の関係

3. 1 緒言

電気 Zn めっき鋼板の外観（色調，光沢），表面粗度，クロメート反応性，加工性等は，めっきされた Zn の結晶形態，配向性に依存するため^{1)~5)}，外観を始めとした各種品質を改善していく上で，Zn 結晶形態の制御が重要なポイントになっている。前章では，電気 Zn めっき皮膜の結晶形態に及ぼす鋼板面方位の影響について調査を行い，Zn めっき皮膜の結晶は，鋼板結晶粒の面方位に応じて変化し，鋼板面と鋼板面に最も近い {110} Fe 面との角度 α により3つのタイプに分類できることを明らかにした⁶⁾。その際，電解因子は一定で調査を行ったが，Zn の結晶形態と配向性，Zn/鋼板のエピタキシーは，電解因子の影響を受けることが知られている⁷⁾。しかし，電解因子との関係については，まだ分からない点が多々あり，また，Zn の結晶形態，配向性と Zn/鋼板のエピタキシーの関係については，これまで報告されていない。

そこで，本章では先ず，電気 Zn めっき皮膜の結晶形態，配向性に及ぼす基本電解因子（電流密度，流速，浴温）の影響を調査すると共に，Zn/鋼板のエピタキシーの程度を定量化するための新たな手法を採り入れ，Zn/鋼板のエピタキシーの程度と電解因子，配向性の関係，めっき膜厚方向での配向性の変化の状況等について検討した。

一方，1960年代に，日本で初めて連続電気 Zn めっきラインが完成して以来，電気 Zn めっきの製造技術は大きく進歩し続けている。めっき電流密度も，当初こそ $30\text{A}/\text{dm}^2$ 程度であったが，めっきセル等の改良により，現在では $100\sim 200\text{A}/\text{dm}^2$ での操業が行われている。今後，更なる高電流密度めっきが可能になれば，めっきセルのコンパクト化，生産能力の向上等のメリットがある。また，結晶析出理論によると^{8~12)}，めっき過電圧（電流密度）を更に上昇させると Zn の極微細結晶が得られることが予想される。微細結晶の極限として非晶質めっきに近いものが得られる可能性もある。しかし， $200\text{A}/\text{dm}^2$ を超えるような高電流密度で Zn めっきを行った場合の Zn の結晶形態，皮膜性能については，まだ充分には明らかにされていない^{13~19)}。そこで，電流密度を最大 $3000\text{A}/\text{dm}^2$ まで上げた場合の Zn の結晶形態，配向性およびめっき密着性を始めとした一次物性についても調査を行った。

3. 2 実験方法

3.2.1 めっき条件

めっき原板は、2.2.1 項で述べたものと同じのものを使用した。電気 Zn めっきは、Fig.3-1 に示すように、Pt めっき Ti 陽極板と Fe 陰極板を極間距離 6mm で平行に立て、その間に液を循環させる循環式めっき装置を用いて行った。なお、陽極および陰極のサイズは、基本電解因子の影響を調査するための実験では、100mm 幅×50mm 長さとし、3000A/dm²までの超高電流密度の影響調査では、50mm 幅×30mm 長さとした。めっき条件は Table 3-1 に示す通りである。超高電流密度めっき用の浴組成、電解条件は、予備実験によりめっき焼けが生じないような条件を探索して決定した。めっき付着量は、皮膜硬度測定用のみ 80g/m²(11.22 μm)とし、それ以外は全て、耐食性等の観点から実用レベルとなっている 20g/m²(2.8 μm)とした。めっき浴は、試薬特級とイオン交換水とにより調整し、めっき前処理は 2.2.1 項と同一の条件にて行った。めっきによる浴組成の変動は無視できるレベルであるため、浴の補給は行わなかった。

また、一部の実験では、Zn の結晶配向性に及ぼす Zn/鋼板のエピタキシーの影響を排除し、めっき条件のみの影響を調査するため、めっき原板として、

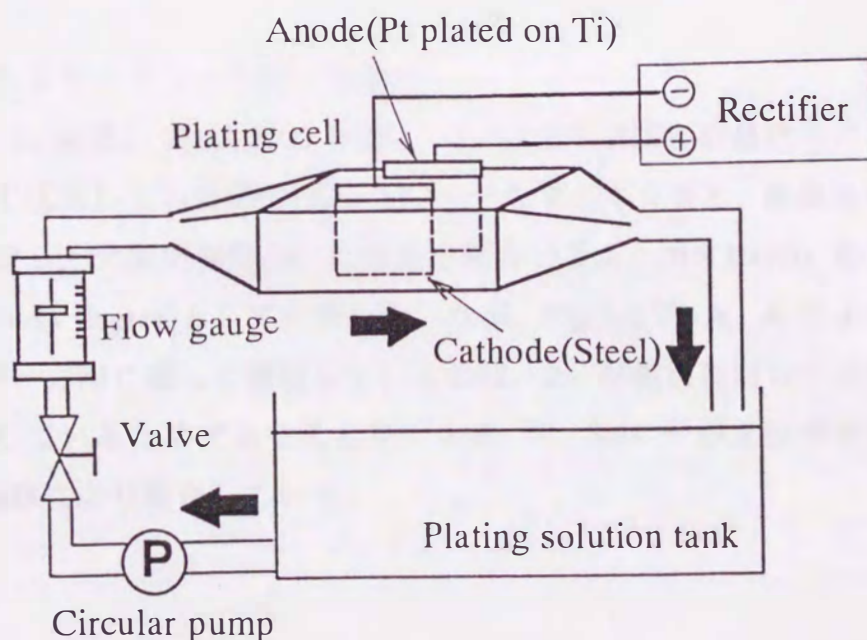


Fig.3-1 Schematic diagram of electroplating apparatus.

Table 3-1 Bath composition and operating conditions.

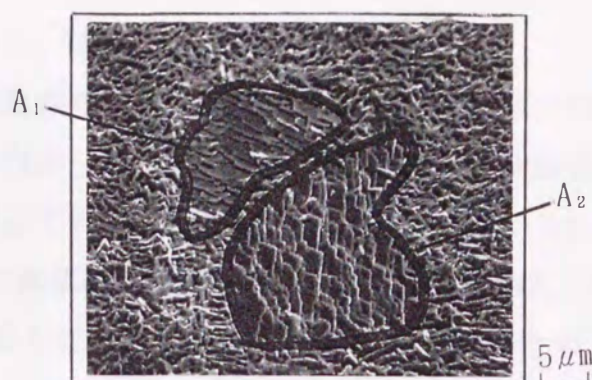
Item		Basic plating factors	High current density
Bath composition (mol/l)	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1.20	1.6
	Na ₂ SO ₄	0.56	-
	H ₂ SO ₄	0.31	0.61
Operating conditions	Current density (A/dm ²)	50~200 [100]	50~3000
	Flow rate (m/s)	1.0~2.0 [1.3]	5
	Temperature (°C)	50~70 [60]	60
	Coating weight (g/m ²)	3~80 [20]	20

[] : Standard conditions

Ni-10.6%P 非晶質めっきを施した鋼板を用いた。Ni-10.6%P 非晶質めっきは、ワット浴(NiSO₄ · 6H₂O : 0.91mol/l, NiCl₂ · 6H₂O : 0.19mol/l, H₃BO₃ : 0.49mol/l) にリン酸(H₃PO₃) を 0.37mol/l 添加して²⁰⁾ , 電流密度 5 A/dm² , 浴温度 70°C, 無攪拌, 付着量 20g/m² の条件にて行った。なお, Ni-10.6%P が, 非晶質になっていることは, X線回折の Ni(111) 面のピークがブロードになっていることにより確認した。

3.2.2 Zn/鋼板のエピタキシー程度の定量化

Fig.3-2 に示す Zn 結晶の SEM 写真を基に, Zn 結晶が鋼板の結晶粒毎に, 一定の方向性をもって成長している部分(A₁, A₂, ...) をマーキングし, 画像処理によりその面積を測定し, 全測定面積(B) に占める割合 ($\sum A_i / B \times 100\%$) をエピタキシーの程度(epitaxy degree)として計算した。なお, Fig.3-2 の A₁, A₂ のように, Zn の板状結晶が一方向に揃って積層しているのは, Zn が鋼板に対してエピタキシャル成長してしているためであることを, 大森²¹⁾, 亀井²²⁾が X線背面反射ラウエ法, TEM 観察により報告している。



$$\text{Epitaxy degree} = \frac{\sum A_i}{B} \times 100$$

(%)

B: observed area

Fig.3-2 Method to measure Zn/steel epitaxy degree.

3.2.3 Zn 皮膜の評価方法

Zn の結晶形態を SEM にて、また、Zn の結晶配向性を X 線回折にて調べた。Zn めっき皮膜の一次物性として、めっき密着性、皮膜硬度および白色度、光沢度を測定した。めっき密着性は、サンプルを 180° 密着曲げ後テープ剥離を行い、テープに付着しためっき層を原子吸光分析により定量することにより評価した。また、皮膜硬度は微小ビッカース硬度計（荷重 1g）を用いて、皮膜断面から 5 点測定し、平均値を算出した。皮膜の白色度（L 値）、光沢度（G 値）は 5.2.2 項に示す方法にて評価した。

3. 3 実験結果および考察

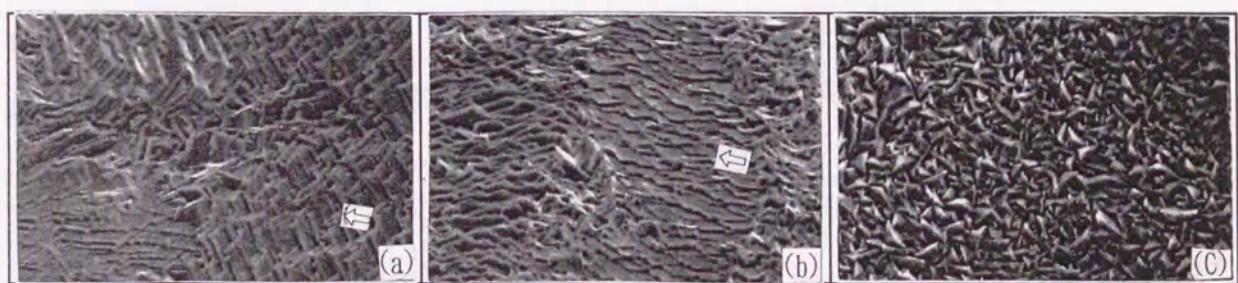
3.3.1 基本電解因子の影響

3.3.1.1 Zn の結晶形態

Fig.3-3, 4, 5 に、Zn の結晶形態に及ぼす電流密度、流速、浴温の影響を示す。Fig.3-3 より、50A/dm² では、Zn の結晶は、鋼板の結晶粒毎に薄い板状結晶が揃って積層し、大きく成長しているが、電流密度が 100, 200 A/dm² と高くなると、成長方向が不均一となり、また結晶サイズも微細化していることがわかる。Fig.3-3, Fig.3-4 に示すように、流速、浴温が低い場合も、電流密度が高い場合と同様、

結晶サイズが微細化し、成長方向が不均一となる。

なお、大森ら¹⁰⁾、亀井ら¹¹⁾は、X線背面反射ラウエ法、TEM 観察の結果から、めっき初期に鉄基板内の一つの結晶粒上には、Znの板状結晶が周期的に積層し、エピタキシャル成長していることを報告している。Fig. 3-3, 4, 5において、矢印で示すように、Znの板状結晶が揃って成長しているのは、前章の2.3.2項でも述べたようにZnが鋼板上でエピタキシャル成長しているためである。



(a)50A/dm² (b)100A/dm² (c)200A/dm²

5 μm

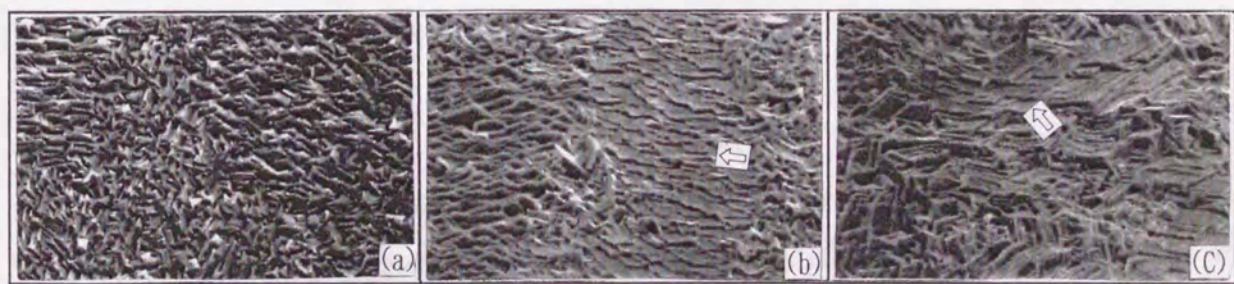
Fig.3-3 Effect of current density on morphology of electrodeposited Zn.



(a)1.0m/s (b)1.3m/s (c)2.0m/s

5 μm

Fig.3-4 Effect of flow rate on morphology of electrodeposited Zn.



(a)50°C (b)60°C (c)70°C

5 μm

Fig.3-5 Effect of bath temperature on morphology of electrodeposited Zn.

3.3.1.2 Zn/鋼板のエピタキシーの程度

本研究で定義したエピタキシーの程度は、めっき最表面での値であり、厳密には、めっき層全体について定量化したものではないが、簡易的には、この $\Sigma A_i/B$ が大きい程、Zn/鋼板のエピタキシーは高いと評価できる。

本方法で求めた Zn/鋼板のエピタキシーの程度とめっき因子の関係を Fig.3-6 に示す。Zn/鋼板のエピタキシーの程度は、電流密度が $50\text{A}/\text{dm}^2$ から $200\text{A}/\text{dm}^2$ まで上がると、急激に低下する。また、流速、浴温が上がると、エピタキシーの程度は高くなる。すなわち、めっきの過電圧を上げるような条件下〔高電流密度、低流速、低浴温度〕では、Zn/鋼板のエピタキシーの程度が低下する。

めっきの過電圧が高くなると、Zn 結晶が微細化し、成長方向、サイズが不均一となる一因としては、Zn/鋼板のエピタキシーの程度の低下が考えられる。

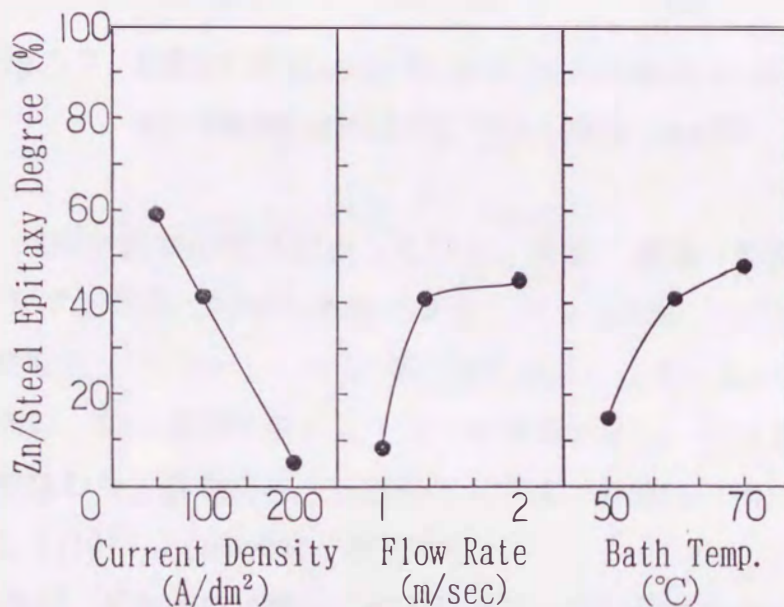


Fig.3-6 Effect of plating factors on Zn/steel epitaxy degree.

3.3.1.3 Zn の結晶配向性

Fig.3-7 に、Zn の結晶配向性とめっき因子の関係を示す。面指数としては、(0002)面から $(11\bar{2}2)$ 面までを測定したが、ここでは、めっき因子に応じて特徴的な挙動を示した(0002), $(10\bar{1}3)$, $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}0)$ 面についての結果のみを示す。電流密度を下げると、(0002), $(10\bar{1}3)$ 面の配向指数が顕著に増加しており、それに対応し

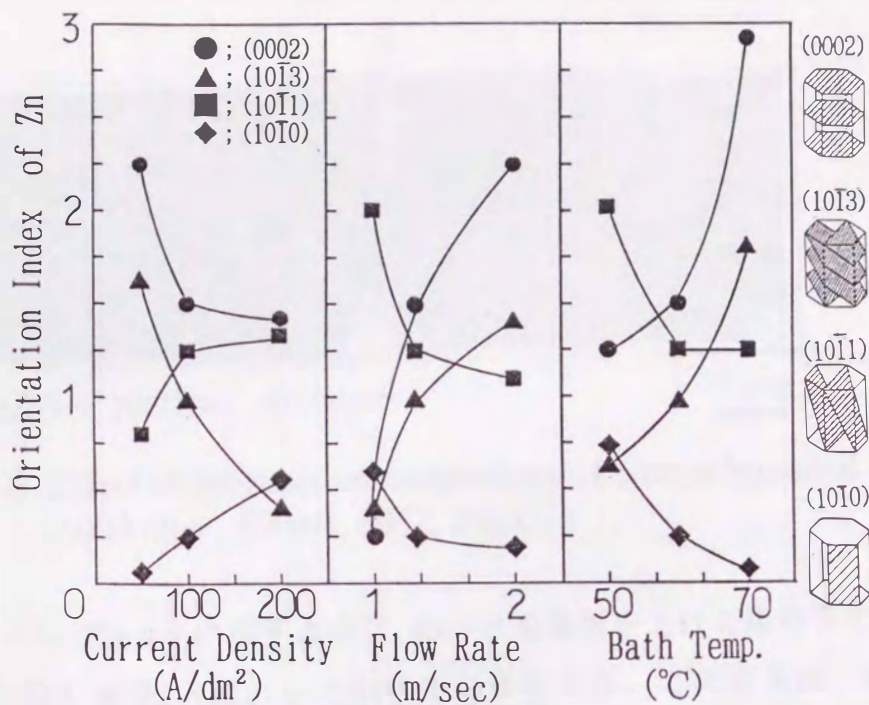


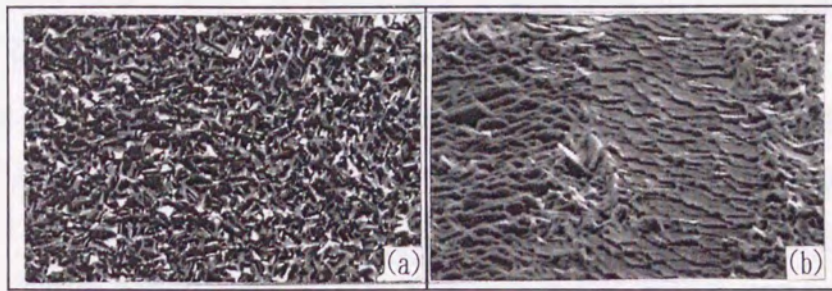
Fig.3-7 Effect of plating factors on orientation index of electrodeposited Zn. (Substrate : steel)

て、 $(10\bar{1}1)$ 、 $(10\bar{1}0)$ 面の指数は減少している。また、流速、浴温を上げた場合も電流密度を下げた場合と同様の傾向が認められ、 (0002) 、 $(10\bar{1}3)$ 面の配向指数が増加、それに対応して $(10\bar{1}1)$ 、 $(10\bar{1}0)$ 面の指数は減少している。

上記の傾向は、Zn/鋼板のエピタキシーの程度同様に、めっきの過電圧で整理できる。すなわち、過電圧を上げる条件下では、 (0002) 、 $(10\bar{1}3)$ 面が減少し、これに対応して $(10\bar{1}1)$ 、 $(10\bar{1}0)$ 面が増加する。

Znの配向性は、基本的には鋼板の面方位とめっき因子に依存する。すなわち、Znがエピタキシャル成長している間は鋼板の面方位に依存し、ランダム成長する際には、めっき因子に応じて変化すると考えられる。そこで、めっき因子のみの影響を調査するため、鋼板に予めNi-P非晶質めっきを行い、鋼板の面方位の影響を排除した状態でZnめっきを行った。その際のZnの結晶形態をFig.3-8に、結晶配向性をFig.3-9に示す。

Fig.3-8より、Ni-P非晶質めっき層上のZnの結晶形態は、鋼板上のものに比べて、結晶がランダム化かつ微細化していることがわかる。これは、Ni-P非晶質めっき上では、Znのエピタキシャル成長が生じないためと考えられる。



(a)Ni-P plating (b)Steel 5 μm

Fig.3-8 Effect of substrate on morphology of electrodeposited Zn.
(100A/dm², 1.3m/s, 60°C, 20g/m²)

Zn の配向性は、Fig.3-9 に示すように、めっき過電圧を上げる条件下では、(0002)、(10 $\bar{1}$ 3)面の指数が減少、(10 $\bar{1}$ 1)、(10 $\bar{1}$ 0)面が増加する。この傾向は、めっき原板として、鋼板を用いた場合と同一である。Zn の配向性に及ぼす過電圧の影響については、Pangarov^{23,24)}により報告されている。Pangarov の報告によれば、Zn 六

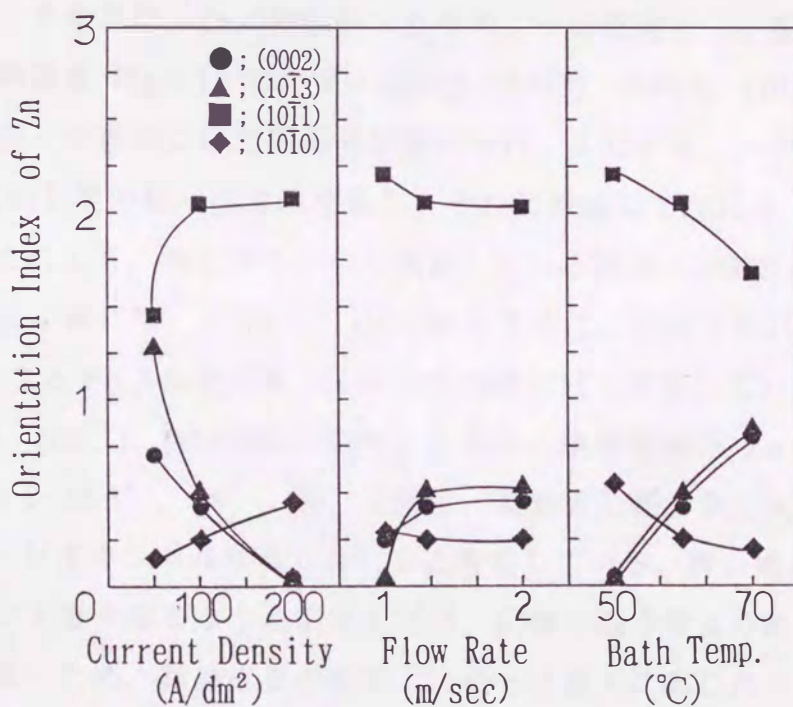


Fig.3-9 Effect of plating factors on orientation index of electrodeposited Zn.
(Substrate: plated amorphous Ni-P)

方稠密晶の優先方位は、過電圧の増加に伴い、 $(0001) \rightarrow (10\bar{1}1) \rightarrow (11\bar{2}0) \rightarrow (10\bar{1}0)$ 面へと変化する。今回の実験結果も Pangarov の結果と一致している。

しかし、Fig.3-7 と Fig.3-9 を比較するとわかるように、めっき原板に鋼板を用いた場合と Ni-P 非晶質めっきを用いた場合とでは、配向指数の絶対値に大きな差が認められる。鋼板を用いた場合の方が、 (0002) 、 $(10\bar{1}3)$ 面の指数が大きくなり、逆に $(10\bar{1}1)$ 面の指数は小さくなっている。この配向指数の変化は、Zn は Ni-P 非晶質めっき上では、ランダム成長しているのに対し、鋼板上ではエピタキシャル成長をし、鋼板面方位の影響を受けているためと考えられる。よって、エピタキシャル成長時は、 (0002) 、 $(10\bar{1}3)$ 面に配向し易いことが推察される。

なお、Zn が Ni-P 非晶質めっき上でランダム成長する際は、Zn 結晶は無配向となり、全ての配向指数が 1 に近づくことも予想されたが、実際は、 $(10\bar{1}1)$ 面に配向し易くなっている。これは、先の Fig.3-9 において述べたように、ランダム成長時でもめっき条件に応じた特定面に配向するためと考えられる。

エピタキシャル成長、ランダム成長の際の配向性を明らかにするため、Fig.3-6 と Fig.3-7 のデータを基に、Zn/鋼板のエピタキシーの程度と Zn 配向性の関係を求めた。その結果を Fig.3-10 に示す。 (0002) 、 $(10\bar{1}3)$ 、 $(10\bar{1}1)$ 、 $(10\bar{1}0)$ 面の配向指数とエピタキシーの程度には相関関係が認められ、エピタキシーの程度が高くなる程 (0002) 、 $(10\bar{1}3)$ 面の配向指数は増加し、それに対応して $(10\bar{1}1)$ 、 $(10\bar{1}0)$ 面は減少している。これより、エピタキシャル成長している間は、 (0002) 、 $(10\bar{1}3)$ 面に配向し、多核成長の際には、主に $(10\bar{1}1)$ 面に配向することが考えられる。この結果は、先の Fig.3-7 と Fig.3-9 を比較して述べた内容と良く対応している。

(0002) 、 $(10\bar{1}3)$ 、 $(10\bar{1}1)$ 、 $(10\bar{1}0)$ 面に配向した場合の鋼板表面と Zn 基底面の傾斜角は、各々、 0 、 35.5° 、 65° 、 90° であり、基底面の傾斜角が大きくなるような配向では、エピタキシャル成長しないことを表している。言い換えると、Zn 基底面の傾斜角が大きくなるような鋼板上では、鋼板の面方位よりめっき因子の影響をより受け易いため、結晶成長の初期で、めっき条件に応じたランダム配向に変わり易いと言える。

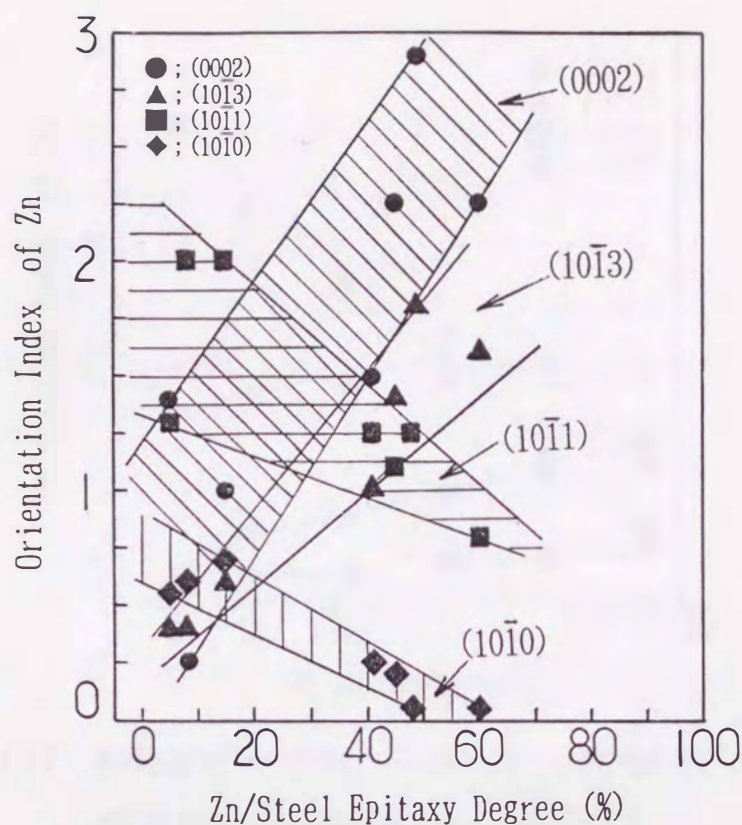


Fig.3-10 Relationship between Zn/steel epitaxy degree and orientation index of electrodeposited Zn.

3.3.1.4 めっき深さ方向の Zn 結晶配向性

Fig.3-11 に、めっき付着量と(0002), (10 $\bar{1}$ 3), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0)面の配向指数の関係を示す。Zn の配向性は、付着量によりかなり異なる。3 g/m² のめっき初期では、(0002)面、(10 $\bar{1}$ 3)面が優先的に配向しており、3g/m²を超えると(10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0)面の配向が認められるようになる。エピタキシャル成長の際には、(0002), (10 $\bar{1}$ 3)面に配向し、ランダム成長時には、(10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0)面が増加することから、めっき初期では鋼板に対してエピタキシャル成長し、めっき付着量の増加と共にランダム成長へ移行しているものと考えられる。

めっき初期は、濃度分極が小さく²⁵⁾、活性化分極主体であるため、全体のめっき過電圧も小さい。このため、エピタキシャル成長を促進し、また、Fig.3-9 で述べたように、エピタキシャル成長していない場合でも、過電圧が低いほど、(0002), (10 $\bar{1}$ 3)面への配向が増加することから、めっき初期は特に、(0002), (10 $\bar{1}$ 3)面に配向し易いと考えられる。

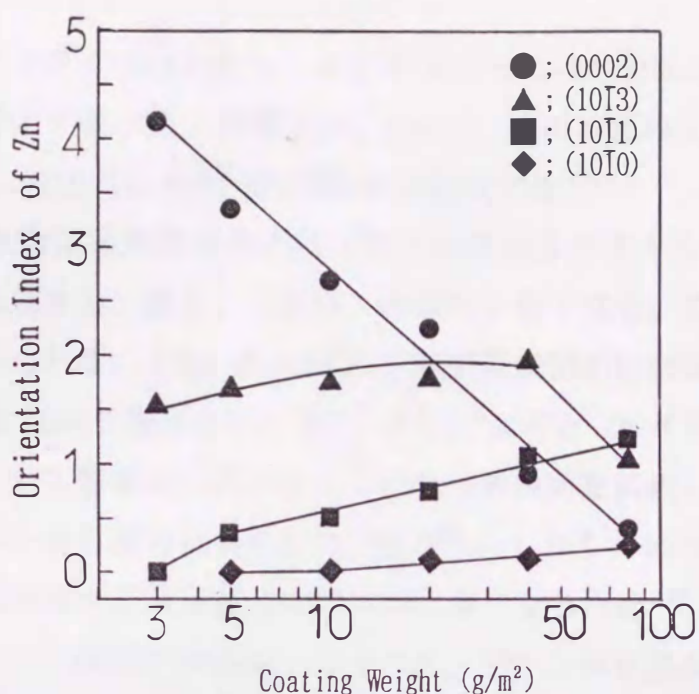


Fig.3-11 Effect of coating weight on orientation index of electrodeposited Zn. (50A/dm²)

また、めっき付着量変化に対する配向性変化の状況は、(0002)面が付着量の増加に伴い急激に減少しているのに対応して(10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0)面が増加している。これは、Znの基底面が付着量の増加と共に鋼板面に対して傾斜していくことを示している。ここで(10 $\bar{1}$ 3)面は、主にエピタキシャル成長の際に配向することから、(0002)面同様、付着量の増加に伴い減少することが予想されたが、3 ~ 50g/m²まではほぼ一定であり、それ以上で低下し始めている。これは、ランダム成長時にもかなり(10 $\bar{1}$ 3)面へ配向することを示している。すなわち、エピタキシャル成長した(0002)面上でランダム成長が始まり、エピタキシャル(0002)面⇨ランダム(10 $\bar{1}$ 3)面⇨ランダム(10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0)面へと変化しながら成長すると推察される。言い換えると、(0002)面から(10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0)面への配向(鋼板表面に対するZn基底面の傾斜角が0°から65°, 90°への配向)では、いったん、(10 $\bar{1}$ 3)面(Zn基底面の傾斜角35.5°)を経由することが考えられる。

以上のことから、Fig.3-12に示すような成長機構が考えられる。まず、第1段階(めっき初期)では、Znはエピタキシャル成長し、(0002), (10 $\bar{1}$ 3)面に配向する。第2段階で、(0002), (10 $\bar{1}$ 3)面上で一部ランダム成長が始まる。エピタキシャ

ル(0002)面⇨ランダム(10 $\bar{1}$ 3)面へ、エピタキシャル(10 $\bar{1}$ 3)面⇨ランダム(10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0)面へと変化する。第3段階では、(0002), (10 $\bar{1}$ 3)面のエピタキシャル成長面が全て消失し、(10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0)面等に優先配向する。

なお、めっき過電圧が高くなるほど第1段階のエピタキシャル成長膜厚が薄くなり、より初期から、第2, 3段階へと移行し易くなる。この原因としては以下の二点が考えられる。①Znめっきは、(0002)基底面の沿面成長により形成されることが Kossel により報告されており、それによると Zn イオンが、めっき表面にアディオオンとして吸着し、アディオオンがめっき表面を拡散して、単原子層厚さのステップのキンクに組み込まれ成長する²⁶⁾。しかし、めっきの過電圧が高くなると、核生成速度が成長速度より相対的に速くなるため²⁷⁾、新たなめっき成長の起点となる二次核生成速度が、アディオオンがキンクに組み込まれる速度より速くなり、ランダム成長となり易い。②Znめっきのエピタキシャル成長時は、(0002), (10 $\bar{1}$ 3)面に配向するが、めっき過電圧が高い場合には、3.3.1.3項で述べたように(10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0)面に配向し易い。このため、過電圧を上げると配向性の相違から、エピタキシャル成長がし難くなり、早期にランダム成長に移行する。

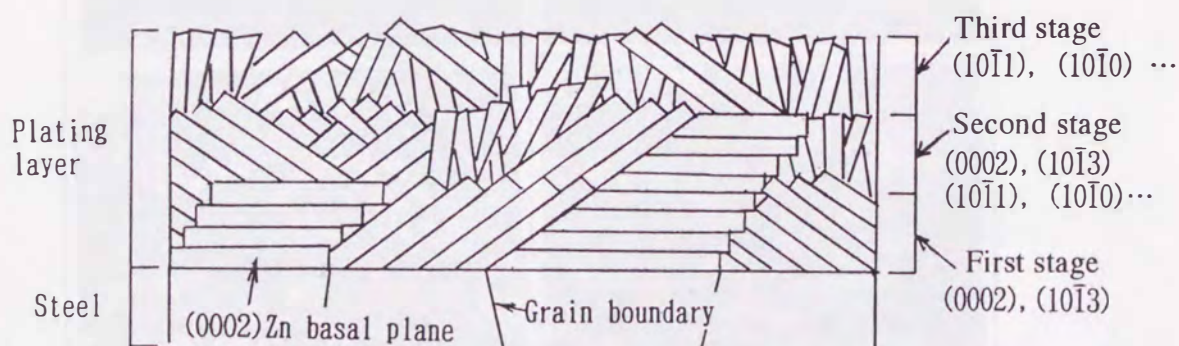
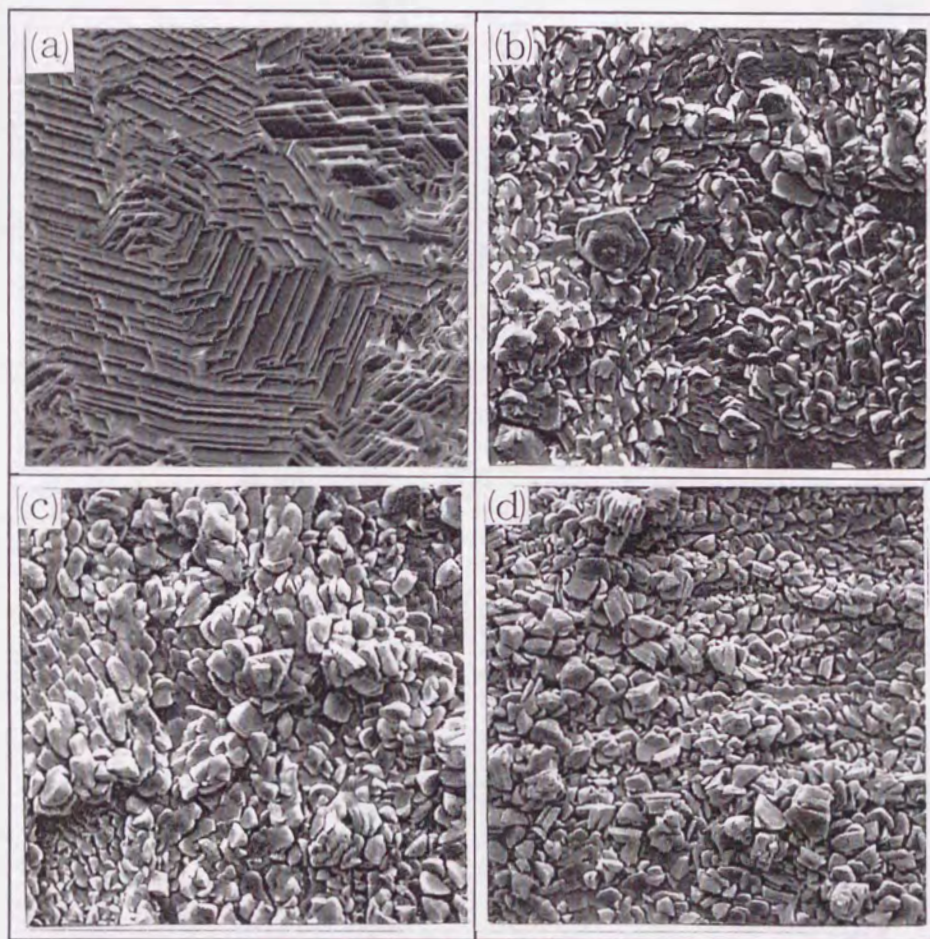


Fig.3-12 Schematic drawing of Zn deposition on steel.

3.3.2 超高電流密度の影響

3.3.2.1 Znの結晶形態, 配向性

Fig.3-13に, 各電流密度でのZnの結晶形態を示す。電流密度が $50\text{A}/\text{dm}^2$ では, 板面がZn六方稠密晶の基底面になっている板状結晶が揃って大きく成長しているが, $1000\text{A}/\text{dm}^2$ 以上になると, 板状結晶が消失し, サイズが不均一で微細な粒状結晶になる。 $1000\text{A}/\text{dm}^2$ 以上では, 下地鋼板の影響を受けたと思われるクラスター毎の結晶の規則性も認められないことから, 最表面ではランダム成長していると考えられる。また, $1000\text{A}/\text{dm}^2 \sim 3000\text{A}/\text{dm}^2$ の範囲では, 電流密度の高い方が僅かに結晶は微細になっているが, $3000\text{A}/\text{dm}^2$ まで上げてても顕著な差は認められない。



(a) $50\text{A}/\text{dm}^2$ (b) $1000\text{A}/\text{dm}^2$
(c) $2000\text{A}/\text{dm}^2$ (d) $3000\text{A}/\text{dm}^2$

$5\mu\text{m}$

Fig.3-13 Effect of current density on morphology of electrodeposited Zn.

次に、Fig.3-14, 15 に、Zn 皮膜の X 線回折チャートおよび Zn の配向指数を示す。Fig.3-14 より、電流密度を $3000\text{A}/\text{dm}^2$ まで上げてても Zn のプロフィールは、

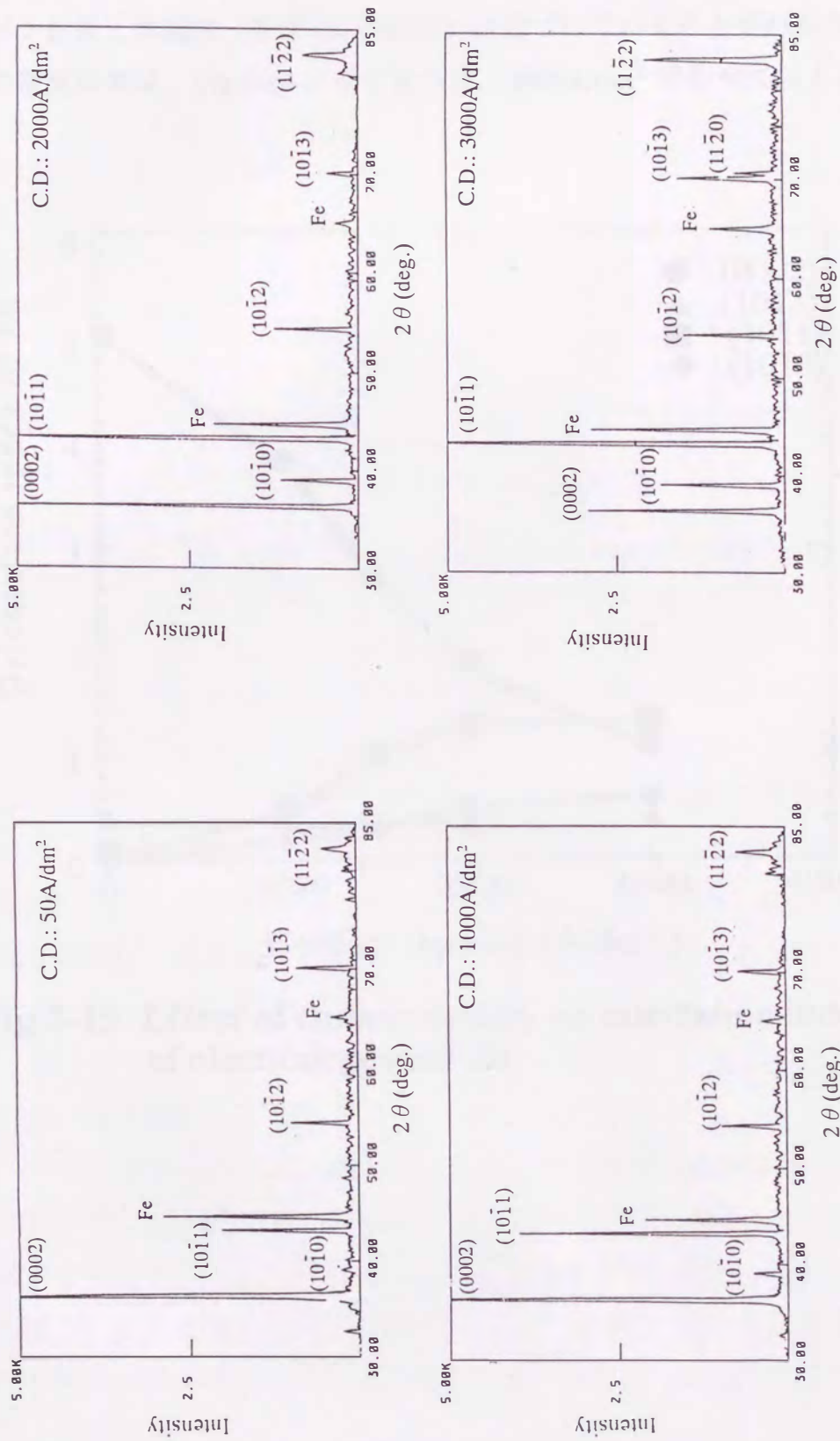


Fig.3-14 X-ray diffraction patterns of electrodeposited Zn.
(C.D.: 50, 1000, 2000, 3000 A/dm²)

鋭いピークを示しており明らかに結晶質のままであることがわかる。一方, Znの配向性は, Fig.3-15 に示すように電流密度の増加に伴い, (0002)面が大きく減少し, 逆に(10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1)面は増加している。その結果, 3000A/dm² では, 全配向指数が1前後と無配向(粉末Znの配向)に近づいていることがわかる。なお, めっきの電流効率は, Fig.3-16 に示すように, 3000A/dm² でも90%以上となっている。

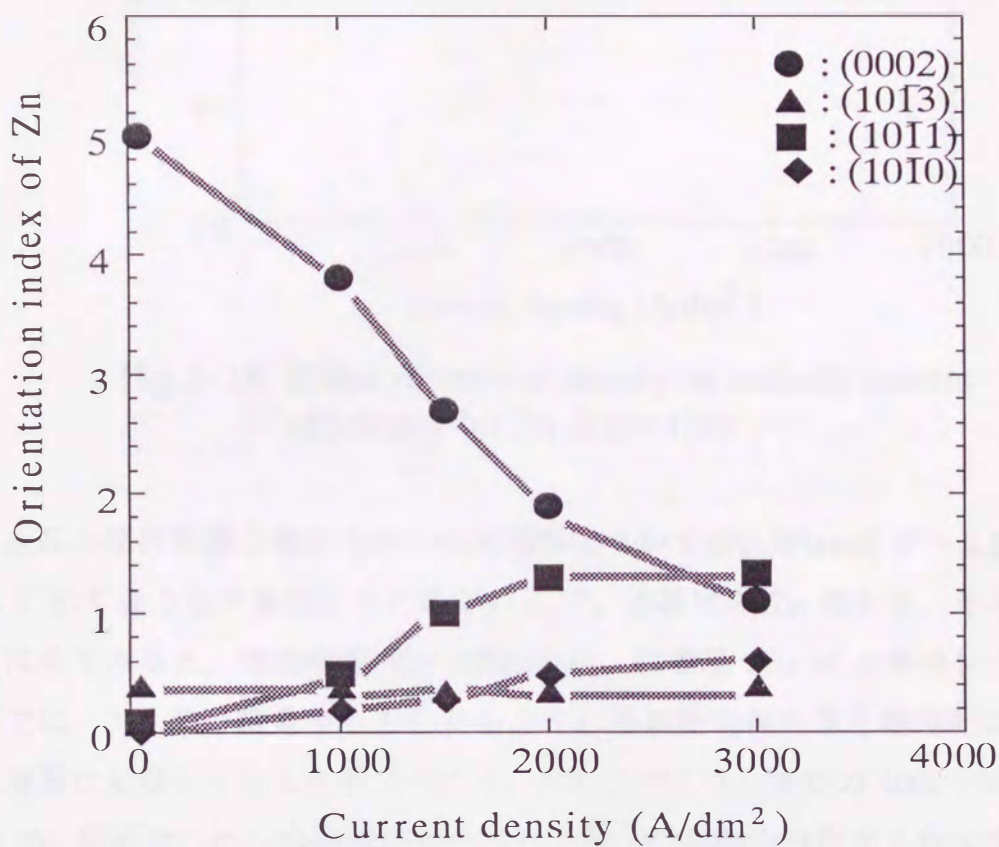


Fig.3-15 Effect of current density on orientation index of electrodeposited Zn.

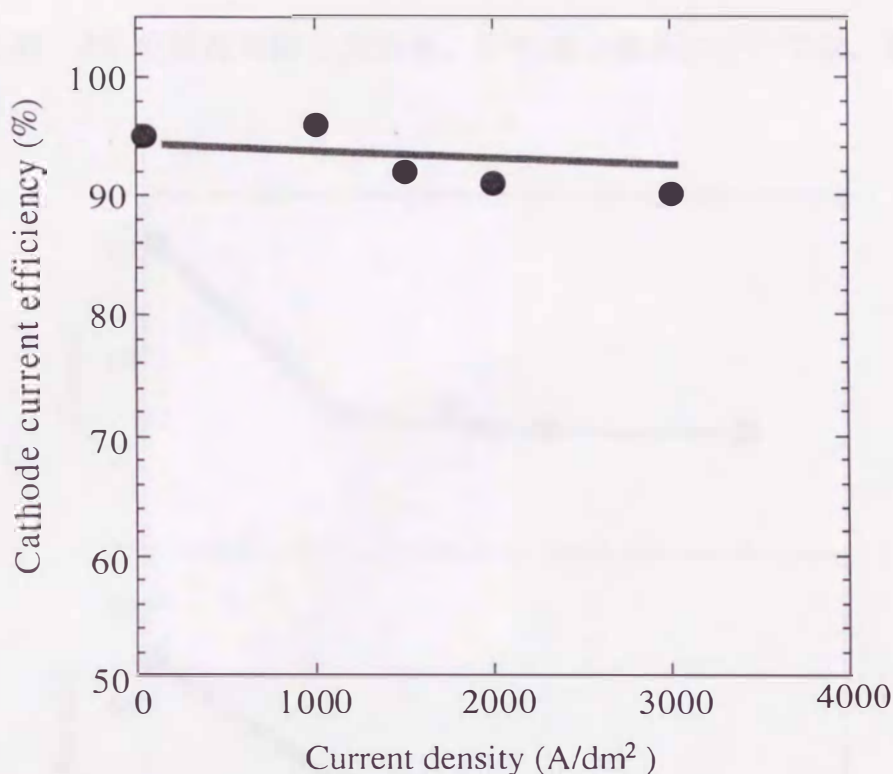


Fig.3- 16 Effect of current density on cathode current efficiency for Zn deposition.

金属の電析形態と電着条件の相関関係については、Winand が 1.2.2 項の Fig.1-16 に示すような状態図にまとめている¹⁵⁾。本研究の Zn 電析を、その状態図に当てはめてみると、電流密度 50~200A/dm²、付着量 20g/m² の実用レベルでの条件下では、3.1 節の結果からもわかるように素地配向再生型と電場配向繊維組織型の境界に位置していると考えられる。それに対して、本節の 1000~3000A/dm²での Zn 電析は、めっき過電圧がかなり上昇し、無配向分散型と粉末電析の境界付近まで移動していると思われる。

3.3.2.2 Zn 皮膜の 1 次物性

Fig.3-17 に、めっき皮膜の光沢度、白色度と電流密度の関係を示す。光沢度は、電流密度が 50A/dm² から 1000A/dm² に上がると大きく低下し、1000A/dm² 以上では一定となる。一方、白色度は、電流密度の増加に伴い、徐々に低下する。電流密度が上がると Zn 結晶は微細になるが、(0002)Zn 面の配向指数が減少するため、表面の微細な凹凸が増加し、その結果、光沢度、白色度が低下すると考えら

れる。なお、Zn の結晶形態と光沢度、白色度の関係については、第 5 章で詳細に述べる。

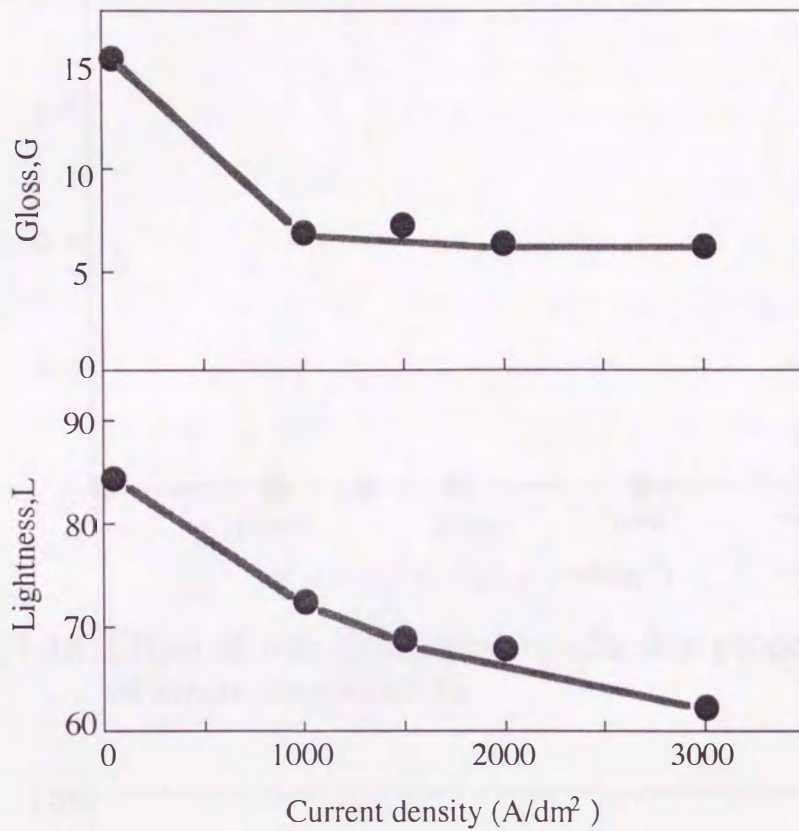


Fig.3-17 Effect of current density on gloss and lightness of electrodeposited Zn.

めっきの密着性は、Fig.3-18 に示すように 180° 密着曲げテープ剥離試験では、3000A/dm² からのめっきにおいても Zn の剥離は全く認められず、実用上問題ないことがわかる。また、皮膜の硬度は、Fig.3-19 に示すように、電流密度の増加にともない高くなる。一般に、めっき皮膜の硬度は、顕微鏡的微小領域（結晶粒内、結晶粒界部分など）において、不均一な応力（結晶格子の歪み）が存在すると上昇すると言われている²⁸⁾。電流密度の増加によりめっき皮膜の硬度が上昇したのは、この微視的不均一応力の増加および Zn 結晶粒子径の微細化によるものと考えられる。

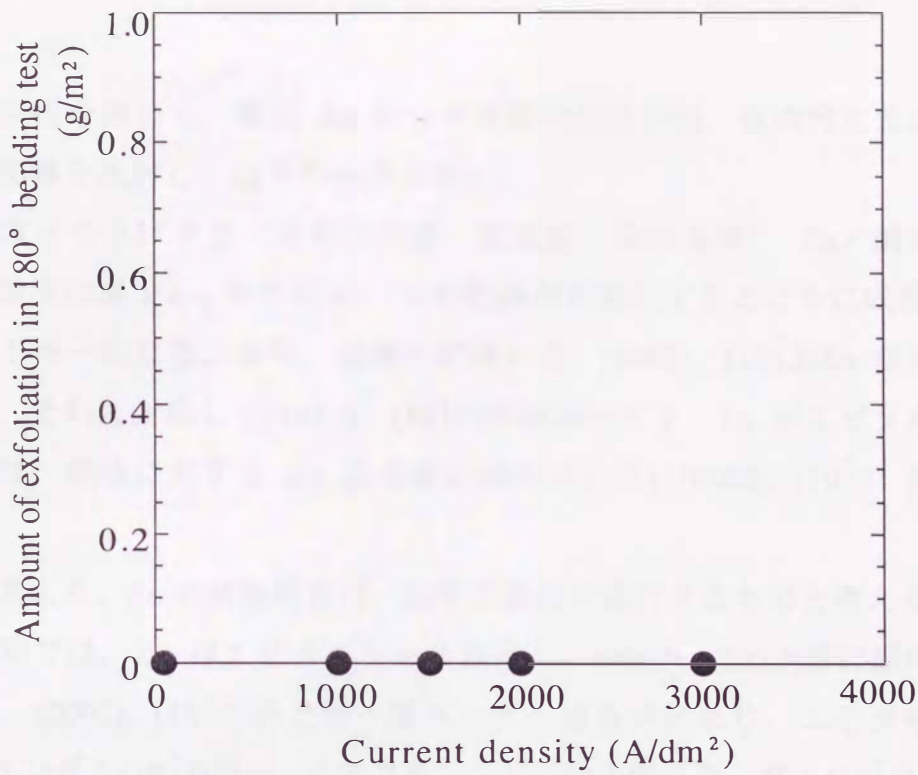


Fig.3-18 Effect of current density on adhesion property of electrodeposited Zn.

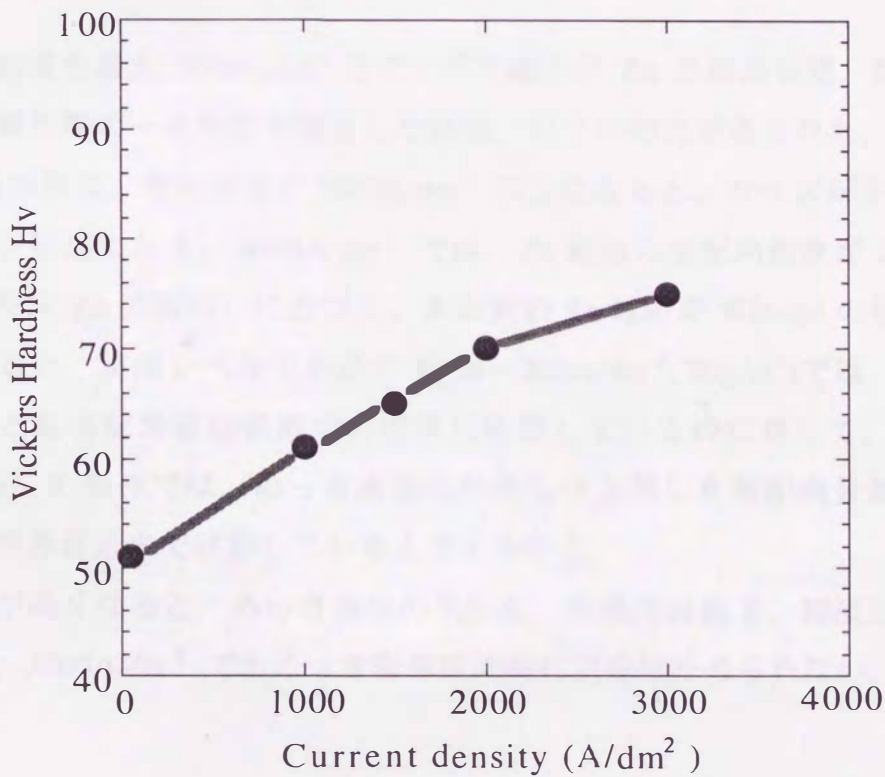


Fig.3-19 Effect of current density on vickers hardness of electrodeposited Zn.

3. 4 結 言

鉄多結晶原板を用いて、電気 Zn めっき皮膜の結晶形態、配向性に及ぼす基本電解因子の影響を検討し、以下の結果を得た。

めっき過電圧を上げると（高電流密度、低流速、低浴温度）、Zn/鋼板のエピタキシーの程度は減少し、その結果、Zn の結晶が微細化するとともに成長方向、サイズとも不均一になる。また、過電圧が高いと、(0002)、(10 $\bar{1}$ 3)Zn 面の配向指数が減少し、それに対応して(10 $\bar{1}$ 1)、(10 $\bar{1}$ 0)面は増加する。Zn がエピタキシャル成長する際は、鋼板に対する Zn 基底面の傾斜が小さい(0002)、(10 $\bar{1}$ 3)面に配向する。

以上の結果より、Zn の結晶成長は、以下の過程で進行するものと考えられる。

めっき初期では、Zn はエピタキシャル成長し、(0002)、(10 $\bar{1}$ 3)面に配向する。次の段階で、(0002)、(10 $\bar{1}$ 3)面上で一部ランダム成長が始まり、エピタキシャル(0002)面 \Rightarrow ランダム(10 $\bar{1}$ 3)面へ、エピタキシャル(10 $\bar{1}$ 3)面 \Rightarrow ランダム(10 $\bar{1}$ 1)、(10 $\bar{1}$ 0)面へと変化する。さらに次の段階で(0002)、(10 $\bar{1}$ 3)面のエピタキシャル成長面が完全に消失し、(10 $\bar{1}$ 1)、(10 $\bar{1}$ 0)面等に優先配向する。

次に、電流密度を最大 3000A/dm² まで上げた場合の Zn の結晶形態、配向性およびめっき密着性等の一次物性を調査した結果、以下の知見が得られた。

- (1) Zn の結晶形態は、電流密度が 1000A/dm² 以上になると、サイズが不均一で微細な粒状結晶になる。3000A/dm² では、Zn 結晶の全配向指数が 1 前後と無配向（粉末 Zn の配向）に近づく。本研究の Zn 電析を Winand の状態図に当てはめると、実用レベルでの条件下(50~200A/dm², 20g/m²)では、素地配向再生型と電場配向繊維組織型の境界に位置しているのに対して、1000~3000A/dm² の条件では、めっき過電圧がかなり上昇した無配向分散型と粉末電析の境界付近まで移動していると考えられる。
- (2) 電流密度が高くなると、めっき皮膜の光沢度、白色度は低下、硬度は上昇する。また、3000A/dm² でもめっき密着性に特に問題は認められない。

参考文献

- 1) 鷺山 勝, 川辺正樹, 渡辺 勉 : 鉄と鋼, 76(1990), P1301.
- 2) S.J.Shaffer, W.E.Nojima, P.N.Skarpelos and J.W.Morris,Jr. : Zinc-Based Steel Coating Systems, Metallurgy and Performance, (1990), P251.
- 3) 川辺正樹, 鷺山 勝, 渡辺 勉 : 材料とプロセス, 3(1990), P1533.
- 4) 尾野 忠, 由田征史 : 材料とプロセス, 4(1991), P1626.
- 5) 池田 聡, 川西義博, 鈴木信和 : 材料とプロセス, 4(1991), P602.
- 6) 中野博昭, 荒賀邦康, 川福純司, 岩井正敏 : 鉄と鋼, 83(1997), P635.
- 7) H.Ohtsubo, T.Matsumoto, K.Nakai and Y.Ohmori : ISIJ Int., 34(1994), P1002.
- 8) T.Erdey-Gruz and M.Volmer : Z.Phys.Chem., 152(1931), P165.
- 9) 春山志郎 : 金属電極の化学-電析と溶解, 化学総説 7, (1975), P43.
- 10) L.T.Lan, 大野 渌, 春山志郎 : 電気化学, 51(1983), P167.
- 11) 日本金属学会編 : 薄膜・微粒子の構造と物性, 丸善, (1974), P27.
- 12) 尾形幹夫 : 金属表面技術, 39(1988), P169.
- 13) D.Duffy, J.Ting and R.Y.Lin : MECHANICAL WORKING AND STEEL PROCESSING PROCEEDINGS, (1988), P451.
- 14) T.R.Roberts, F.H.Guzzetta and R.Y.Lin : PLATING AND SURFACE FINISHING, Sep, (1988), P53.
- 15) R.Winand : J.Appl.Electrochem., 21(1991), P277.
- 16) A.Weymeersch, L.Remerd, J.J.Conreur, R.Winand, M.Jorda and C.Pellet : Plating and Surface Finishing, (1986)July, P68.
- 17) R.Winand : Proc.Interfinish 88, P189.
- 18) E.Nagel Soepenber and B.K.Paramanathan : Proc.Interfinish 88, P179.
- 19) B.K.Paramanathan and E.Nagel Soepenber : Surface Modification Technologies II Edited by T.S.Sudarshan and D.G.Bhat, (1989), P175.
- 20) 川島朝日, 廬燕平, 幅崎浩樹, 浅見勝彦, 橋本功二 : Boshoku Gijutsu, 38(1989), P593.
- 21) Y.Ohmori, K.Nakai, H.Ohtsubo, T.Yagi and T.Matsumoto : ISIJ Int., 33(1993), P1196.
- 22) K.Kamei and Y.Ohmori : Proc. of GALVATECH '89, Tokyo, ISIJ, (1989), P449.

- 23) N.A.Pangarov : *Electrochimica Acta*, 9(1964), P721.
- 24) N.A.Pangarov : *Electrochimica Acta*, 7(1962), P139.
- 25) 玉虫伶太 : 電気化学, 東京化学同人, (1982), P241.
- 26) 近藤和夫 : 鉄と鋼, 77(1991), P886.
- 27) 春山志郎 : 薄膜材料の基礎と応用, 日本金属学会, 仙台, (1987), P37.
- 28) 電気鍍金研究会編 : めっき教本, 日刊工業新聞社, (1986), P28.

Table 4-1 Standard test conditions

Background level	2-20, 250	1.20
	Partly filled	1.14
	100%	1.11
Cathodic charge	Cathodic charge (A/cm ²)	20
	Flow velocity	1.5 m/s
	Temperature (°C)	25
	Cathodic weight ratio	20/80 (Pt/C)