

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：

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

4.1 緒言

第2章, 3章にて, Zn の結晶形態に及ぼす鋼板の面方位, 基本電解因子の影響について調査し, Zn の結晶形態は, Zn がエピタキシャル成長しているか否かで大きく異なることがわかった^{1,2)}。Zn のエピタキシャル成長に及ぼす実操業上重要な他の因子としては, めっき原板の表面状態, めっき浴中の微量添加物がある。

前章までは, めっき原板, めっき浴組成は, 一部を除き同一の条件で調査を行った。そこで本章では, Zn の結晶形態, 配向性に及ぼすめっき原板の表面状態, めっき浴中微量添加物の影響を調査した。めっき原板の表面状態としては, Ni プレめっき, 防錆油付着による汚れ, 酸化皮膜厚, 表面結晶粒径の影響を, また, めっき浴中の添加物としては有機物, 無機物の微量添加の影響を各々 Zn のエピタキシャル成長, めっき過電圧の観点から考察した。

4.2 実験方法

4.2.1 めっき条件

めっき原板としては, 2.2.1 項で述べたものと同じのものを用いた。電気 Zn めっきは, 3.2.1 項と同一の循環式めっき装置を用いて行った。Table 4-1 に Zn めっきの標準条件を示す。めっき浴は, 特級試薬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 (オルソ珪酸ナトリウム, 60°C, カソード電解 10A/dm²×30s) および酸洗(10%硫酸, 3 s 浸漬)を行った。

Table 4-1 Standard Zn plating conditions.

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
	Flow rate(m/s)	1.3
	Temperature (°C)	60
	Coating weight (g/m ²)	20 (2.8 μm)

Ni プレめっきは、ワット浴($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 0.91\text{mol/l}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 0.19\text{mol/l}$, $\text{H}_3\text{BO}_3 : 0.49\text{mol/l}$)を使用し、電流密度 5A/dm^2 , 浴温度 60°C , 無攪拌, 付着量 $10 \sim 200\text{mg/m}^2$ の条件にて行った。また、めっき浴中の有機物は、カルボン酸系, アミン系, ケトン系, オキシエチレン系化合物を各々 $5 \sim 1000\text{ppm}$ 添加した。

めっき浴中の無機物は、Fe, Ni, Co, Cu, Cr(6価), Al, Mg, Mn, Sn, Pb, Ge, Sb, Cd, Ag, W, Mo, Zr, In の 18 種を選び各無機添加物の硫酸塩または酸化物を $4.8 \times 10^{-6} \sim 4.1 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ となるよう基本浴に溶解した。

また、原板表面汚れの影響調査は、鋼板に防錆油(日本パーカラライジング(株)製ノックスラスト 530)を 2g/m^2 塗油後、トリクロロエチレン蒸気脱脂を行い、その後のアルカリ電解脱脂有り無しを比較することにより行った。原板の表面酸化皮膜厚, 結晶粒径の影響は、実ラインにて製造した冷延鋼板(低炭素 Al キルド鋼箱焼鈍材, 連続焼鈍材)のサンプル数を増やすことにより調査した。なお、酸化皮膜厚の影響調査に際しては、めっき前の酸洗は行わなかった。

Zn の結晶形態は SEM にて、Zn の結晶配向性は 2.2.3 項で述べた Willson と Rogers の方法により、また Zn/鋼板のエピタキシーの程度は 3.2.2 項と同一の方法にて求めた。

4.2.2 レーザー顕微鏡による Zn めっき皮膜の表面粗度測定

Zn は、軟らかい金属であるため通常の触針式表面粗さ計では、めっき皮膜に傷がつき、正確な粗度が測定できなかつたので、本研究では、株式会社レーザーテック製走査型レーザー顕微鏡(1LM21)にて、Zn めっき皮膜表面の中心線平均粗さ Ra を測定した。なお、測定面積は $180.9 \times 180.9 \mu\text{m}$ である。

4.2.3 陰極電位の測定

Zn 電析時の陰極電位に及ぼす Ni プレめっきおよび浴中の有機物添加の影響を調査する際は、Table 4-1 の条件にてめっきを行い、めっき付着量 20g/m^2 時点での陰極電位を飽和甘コウ電極基準($\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2$, 0.241Vvs.NHE)で測定した。ただし、めっきはビーカーめっき装置を用い、スターラー攪拌(600r.p.m.)を行い実施した。

一方、無機添加物の影響調査においては、無機物を $1.0 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ となるよ

う Table 4-1 に示す基本浴に溶解後、電流密度 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 、浴温 60°C 、静止浴にてめっきを行い、めっき付着量 $20\text{g}/\text{m}^2$ 時点の陰極電位を銀-塩化銀電極基準 (Ag/AgCl , 0.197V vs. NHE) で測定した。

4.2.4 無機添加物の共析量調査

各種無機添加物を $1.0 \times 10^{-4}\text{mol/l}$ となるよう基本浴に溶解後、Table 4-1 に示す条件にてめっきを行った。無機添加物が Zn めっき皮膜中に共析しているかどうかを日本電子(株)製 X線マイクロアナライザー(EPMA, 電圧: 15kV , 電流: $5 \times 10^{-8}\text{A}$, ビーム径 $20\mu\text{m}$) による点分析にて調査した。また、一部の元素については、誘導結合高周波プラズマ分光分析(ICP)を行った。

4.2.5 EPMA, AES, SEM による原板表面の分析

アルカリ脱脂後の鋼板表面の防錆油残存量の程度を評価するため、X線マイクロアナライザー(電圧: 15kV , 電流: $2 \times 10^{-7}\text{A}$, ビーム径 $20\mu\text{m}$)にて、C の点分析を行った。また、鋼板表面の酸化皮膜厚を PHI 社製走査型オージェ電子分光装置(AES, PHI670)にて測定した。なお、酸化膜厚は、AES による深さ方向の O 濃度が、ピーク強度値の $1/2$ になるまでのスパッター時間を FeO 厚さに換算して求めた。次に、鋼板表面の結晶粒径は、表面をナイタールにてエッチング後、SEM 観察により一定面積内の結晶粒の数をカウントし、結晶粒を円と仮定して粒径を算出した。

4. 3 実験結果および考察

4.3.1 Ni プレめっきおよび浴中有機添加物の影響

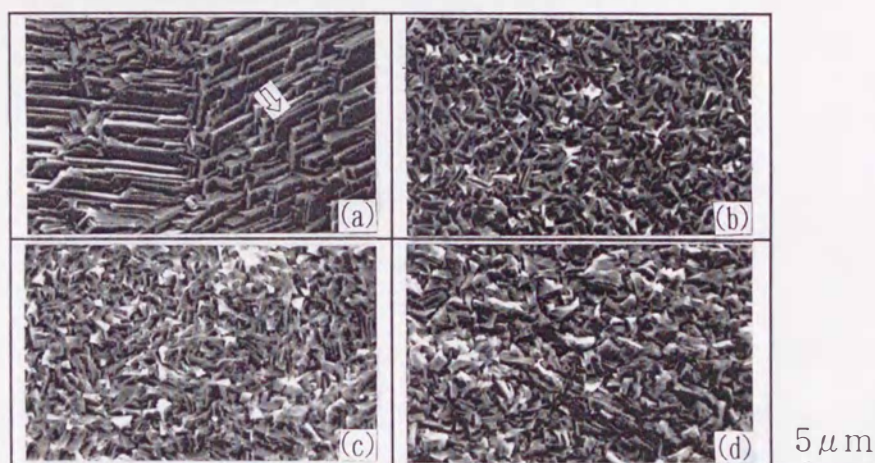
本節では、めっき原板の表面状態は Ni プレめっきにより、めっき浴中添加剤は有機物添加により各々変化させ、Zn の結晶形態に及ぼすその影響の度合いを比較した。また、Zn の配向性について、従来より用いられている Willson と Rogers の方法を応用して、配向面をグルーピングし、Zn/鋼板のエピタキシーの程度との関係を調査した。更に、表面粗度と Zn 結晶形態の関係についても若干の考察を行った。

4.3.1.1 Znの結晶形態

Fig.4-1 に Zn 結晶形態に及ぼす Ni プレめっき、めっき浴中へのオキシエチレン系有機物添加の影響を示す。標準条件の場合、図中矢印で示すように、Zn 結晶は、薄い板状結晶が揃って積層し、大きく成長している。板状結晶が揃っているのは、第2章、3章でも述べたように鋼板の結晶粒毎に、Zn がエピタキシャル成長しているためである。

Ni プレめっきを行うと、Zn は、結晶が微細となり、ランダムに成長するようになる。また、標準条件でみられるような板状結晶の積層は認めらず、表面が平滑化している。

有機物を 10ppm 添加した場合も、Zn 結晶は、Ni プレめっき付与の場合同様、微細となっており、成長方向もランダムである。添加量が 1000ppm と多くなると、Zn 結晶は、細かい粒状結晶となり、10ppm 添加に比べ、表面がやや粗くなっている。



(a) Standard condition (b) With Ni precoating (10mg/m²)
(c) Oxyethylene additive(10ppm) (d) Oxyethylene additive (1000ppm)

Fig.4-1 Effect of plating factors on morphology of electroplated Zn.

4.3.1.2 Zn/鋼板のエピタキシーの程度

前章にて Zn/鋼板のエピタキシーの程度の定量化を試みた²⁾が、それと同一の方法にて、Zn/鋼板のエピタキシーの程度におよぼす Ni プレめっき、有機物

添加の影響を調査した。Fig.4-2 に示すように、Zn/鋼板のエピタキシーの程度は、Ni プレめっきを 10mg/m² 行うのみで急激に低下し、その後、Ni プレめっき付着量の増加と共に徐々に低下する。言い換えると、Ni プレめっき 10mg/m² で、鋼板結晶粒毎の Zn のエピタキシャル成長を阻害する効果が認められる。

有機物添加の影響については、エピタキシーの程度は有機物の種類を問わず著しく低下する。ただし、低下の程度は、有機物の種類により異なり、カルボン酸系の添加では、緩やかに低下しているのに対して、オキシエチレン系では、極少量の添加で急激に低下している。一般に、有機物は、めっき結晶の成長点（キンク）に吸着し、通常の成長を妨害し、二次結晶の生成を促すことにより、めっき皮膜の結晶を微細化することが報告されている³⁾。今回検討した4種の有機物においても、めっき時のめっき結晶の成長点、あるいはめっき直前の鋼板表面に吸着し、通常の成長を妨害したため、Zn/鋼板のエピタキシーの程度が低下したと考えられる。エピタキシーの程度が、有機物の種類により異なるのは、有機物の吸着量が有機物の種類により異なるためと考えられる。

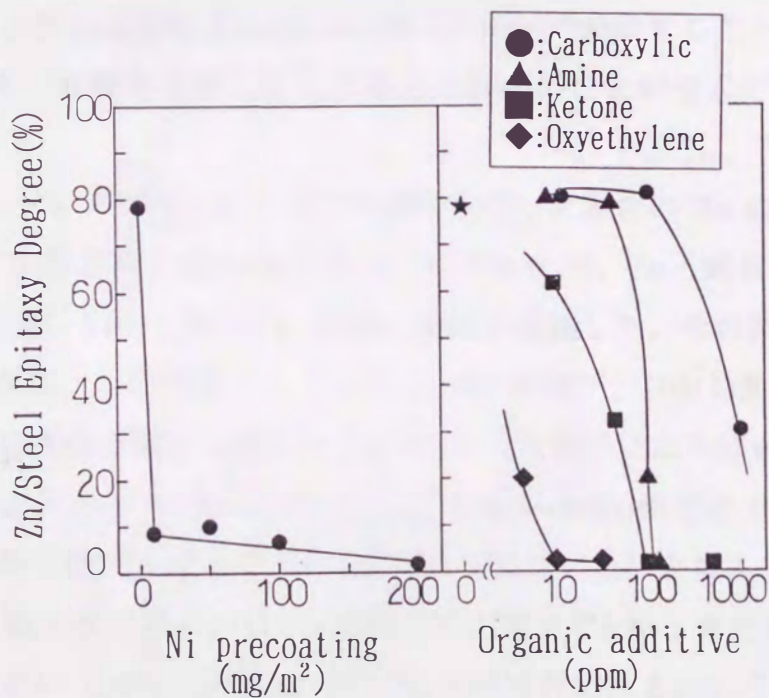


Fig.4-2 Effect of plating factors on Zn/steel epitaxy degree.

4.3.1.3 Zn の結晶配向性

Fig.4-3 に、Zn 結晶の配向性に及ぼす Ni プレめっき、有機物添加の影響を示

す。面指数としては、(0002)面から(11 $\bar{2}$ 2)面まで測定したが、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)面についてのみ示す。

Ni プレめっきを行うと、(0002), (10 $\bar{1}$ 3)面の配向指数が大きく減少し、それに伴い(10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0)面の指数は増加している。また、有機物を添加した場合も Ni プレめっきを行った場合と同様の傾向を示している。ただし、有機物の添加量が1000ppm と多くなると、(10 $\bar{1}$ 0)面〔Zn 基底面が鋼板に対して直立している〕の指数が、Ni プレめっきを行った場合よりかなり高くなっている。

上記のめっき因子に対する配向指数の増減の傾向は、Zn/鋼板のエピタキシーの程度と対応している。すなわち、Ni プレめっき、有機物添加を行うと、4.3.1.2項で述べたように Zn/鋼板のエピタキシーの程度が低下し、それに対応して、(0002), (10 $\bar{1}$ 3)面の配向指数が減少、(10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0)面の指数は、増加している。第3章にて、Znの配向性に及ぼす基本電解因子（電流密度、流速、浴温）の影響を調査し、Znが鋼板に対して、エピタキシャル成長する際は、(0002), (10 $\bar{1}$ 3)面に配向し、ランダム成長時は、(10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0)面等に配向することを示したが²⁾、Ni プレめっき、有機物添加を行った場合も同様のことが生じていると推測される。

そこで次に、Ni プレめっき、有機物添加を行った場合の Zn のエピタキシャル成長、ランダム成長時の配向性を明らかにするため、Zn/鋼板のエピタキシーの程度と(0002)面、(10 $\bar{1}$ 1)面の配向指数の関係を整理した。その結果を Fig.4-4 に示す。(0002)面は、エピタキシーの程度と正の相関が、(10 $\bar{1}$ 1)面は、エピタキシーの程度と負の相関が僅かに認められるが、めっき因子によるばらつきが大きい。これは、エピタキシャル成長の際に配向する面が(0002)面だけではなく、また、ランダム成長時に配向する面が(10 $\bar{1}$ 1)面だけではないためと考えられる。

ところで、既に述べたように Fe 原板上での電気 Zn めっきにおいては、Fe 原板表面に最も近い {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報告されている^{4~6)}。鋼板表面と鋼板表面に最も近い {110} Fe 面との傾斜角は、45° 以内であるから、バーガースの方位関係に基づき、Zn がエピタキシャル成長している場合、鋼板表面に対する Zn 基底面〔(0001)Zn 面〕の傾斜角は 45° 以内と考えられる。そこで、Fig.4-5 に示すように Zn 結晶面を Zn 基底

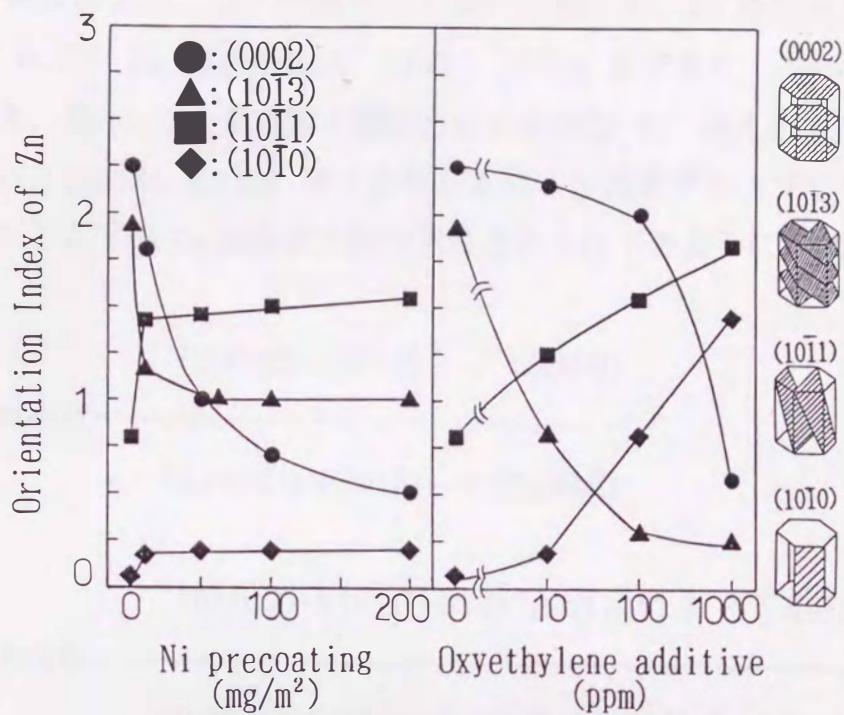


Fig.4-3 Effect of plating factors on orientation index of electrodeposited Zn.

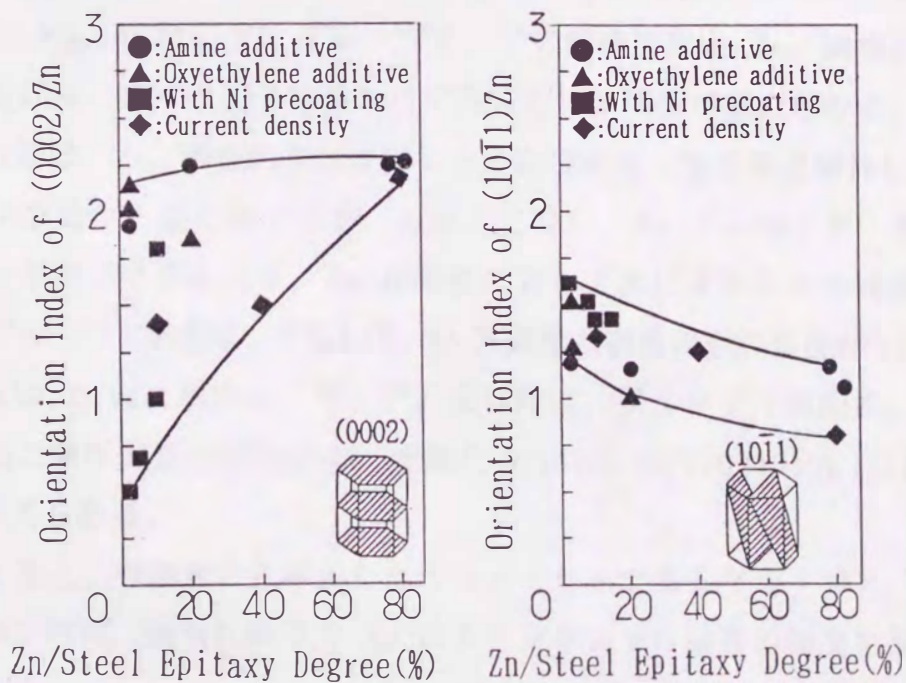


Fig.4-4 Relationship between Zn/steel epitaxy degree and orientation index of electrodeposited Zn.

面と鋼板表面の角度により、45° を境界に2種に分類した。Zn 基底面と鋼板表面の角度が45° 以下の Zn 結晶面には、(0002), (10 $\bar{1}$ 3) 面があり、これらの面をグループXとする。他方、Zn 基底面と鋼板表面の角度が45° 越えの Zn 結晶面は、(10 $\bar{1}$ 2), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0) 面であり、これらの面をグループYとする。ここで、グループXとYの Zn 結晶面の配向指数を各々以下のように定義した。

$$\text{グループXの配向指数} = \frac{\{I(0002)+I(10\bar{1}3)\} / \Sigma I(hkil)}{\{I_0(0002)+I_0(10\bar{1}3)\} / \Sigma I_0(hkil)}$$

$$\text{グループYの配向指数} = \frac{\{I(10\bar{1}2)+I(10\bar{1}1)+I(10\bar{1}0)+I(11\bar{2}0)\} / \Sigma I(hkil)}{\{I_0(10\bar{1}2)+I_0(10\bar{1}1)+I_0(10\bar{1}0)+I_0(11\bar{2}0)\} / \Sigma I_0(hkil)}$$

$I(hkil)$: (hkil) 面のX線回折強度, $I_0(hkil)$: ASTM 記載の標準回折強度

上記のように定義したグループX, Yの配向指数と Zn/鋼板のエピタキシーの程度との関係を Fig.4-6 に示す。グループX, Yの配向指数と Zn/鋼板のエピタキシーの程度には、めっき因子に係わらず明瞭な相関関係が認められる。グループXの配向指数は、Zn/鋼板のエピタキシーの程度が高くなるほど増加し、グループYの配向指数は、逆に減少する。このことから、Ni プレめっき、有機物添加などのめっき因子に係わらず、Zn が鋼板に対してエピタキシャル成長する際には、Zn はグループXの配向、すなわち、Zn 基底面と鋼板表面の角度が45° 以下の、(0002), (10 $\bar{1}$ 3) 面に配向し、ランダム成長時は、グループYの配向、すなわち、Zn 基底面と鋼板表面の角度が45° を超える(10 $\bar{1}$ 2), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0) 面に配向すると考えられる。

また、言い換えると、今回新たに導入したパラメーターであるグループX, Yの配向指数を評価すれば、鋼板に対する Zn のエピタキシャル成長の程度を推定できると考えられる。

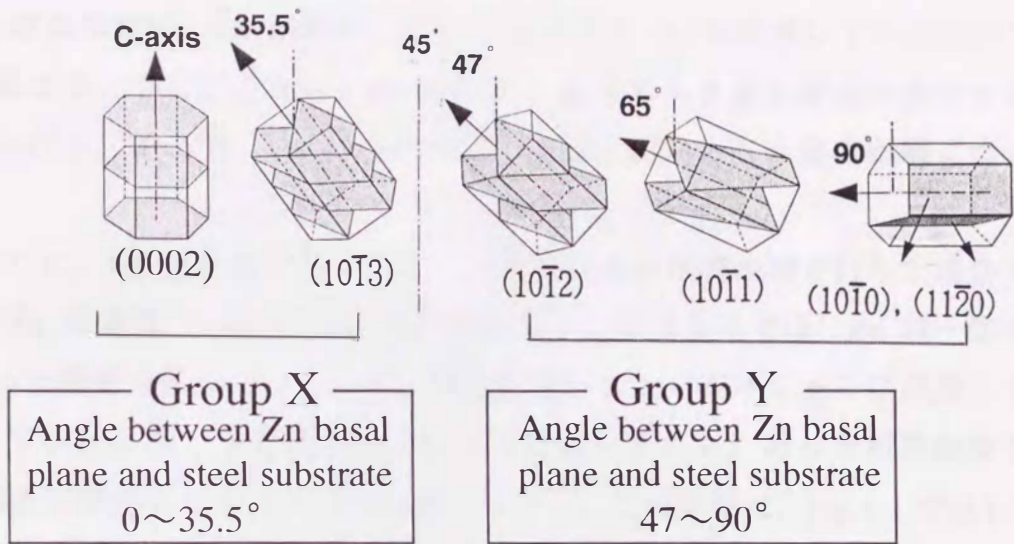


Fig.4-5 Classification of Zn crystal plane.

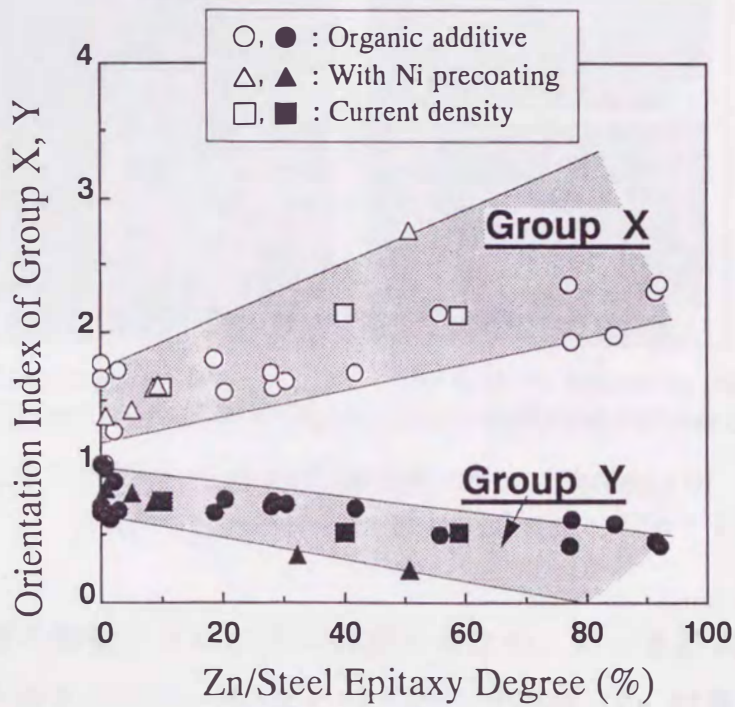
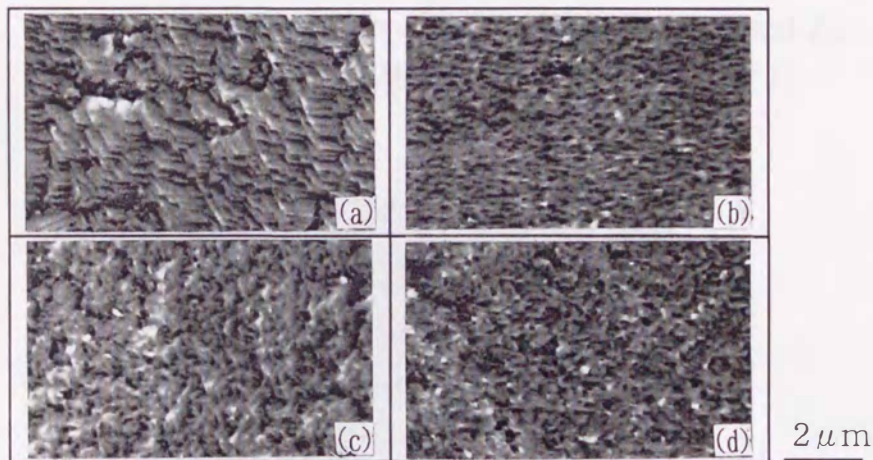


Fig.4-6 Relationship between Zn/Steel Epitaxy Degree and orientation index of zinc electrodeposits (Angle between zinc basal plane and steel substrate, Group X: 0 - 35.5°, Group Y: 47 - 90°)

4.3.1.4 Znの結晶形態に及ぼす初期めっき層の影響

Znの結晶形態は、Znが鋼板に対してエピタキシャル成長しているかどうかで大きく異なる。このことから、Zn結晶は、初期めっき層の形態に依存することが予想される。そこで、Znの結晶形態に及ぼす初期めっき層の影響について調査した。

Fig.4-7に、Niプレめっき、オキシエチレン系有機物添加を行った場合の初期Zn層（Zn付着量： $1.0\text{g}/\text{m}^2$ ）の結晶形態を示す。標準条件では、Znは一定の方向性を持った積層組織となっており、鋼板に対してエピタキシャルに成長しているが、Niプレめっき、有機物添加の条件下ではいずれも、めっき初期段階で、既にZn結晶は微細かつランダムに成長している。この結果は、Fig.4-1で示したZnめっきの最終段階（Zn付着量： $20\text{g}/\text{m}^2$ ）の結果と良く対応している。



(a) Standard condition (b) With Ni precoating ($10\text{mg}/\text{m}^2$)
(c) Oxyethylene additive (10ppm) (d) Oxyethylene additive (1000ppm)

Fig.4-7 Effect of plating factors on morphology of electrodeposited Zn at initial stage. (Zn : $1.0\text{g}/\text{m}^2$)

初期めっき層の影響を更に詳細に調査するため、めっき初期段階とそれ以降のめっき条件を変化させた。Fig.4-8は、めっき初期（Zn付着量： $1.0\text{g}/\text{m}^2$ ）のみ浴中にオキシエチレン系有機物を1000ppm添加し、その後引き続き有機物無添加浴でめっきした最終状態（Zn付着量： $20\text{g}/\text{m}^2$ ）の結晶形態を、またFig.4-9は、標準浴を用い、めっき初期のみ $200\text{A}/\text{dm}^2$ で行い、その後引き続き $50\text{A}/\text{dm}^2$ でめっきした結晶形態を示したものである。Fig.4-8のZn結晶は、有機物添加浴にて

めっきした場合 (Fig.4-1 (c),(d) 参照) 同様に微細となり, ランダムに成長している。また, Fig.4-9 の Zn 結晶も, 50A/dm²にてめっきした場合 (Fig.4-1(a)参照) とは大きく異なり, エピタキシャル成長が消失しランダムな成長となっている。



Fig.4-8 Effect of oxyethylene additive at initial stage on morphology of electrodeposited Zn. [1000ppm(1.0g/m²)⇒0ppm(19.0g/m²)]

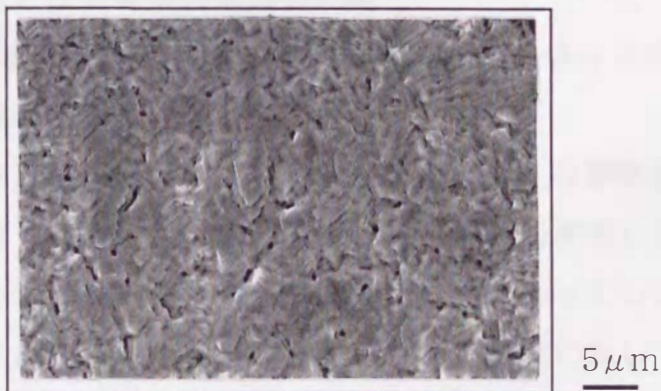


Fig.4-9 Effect of current density at initial stage on morphology of electrodeposited Zn. [200A/dm²(1.0g/m²)⇒50A/dm²(19.0g/m²)]

次に, Zn 結晶の配向性も Table 4-2, 3 に示すように, めっき初期のみ有機物を添加し, その後有機物無添加浴でめっきしたものは, 有機物添加浴でめっきした場合に近い配向指数となり, めっき初期のみ 200A/dm²で行い, その後引き続き

50A/dm² でめっきしたものは、最初から 200A/dm² でめっきした場合に近い配向指数になっている。これらの結果から、最終の Zn 結晶形態および配向性は、めっき初期段階の結晶形態の影響を強く受けていることがわかる。

Table 4-2 Orientation index of group X*).

Standard condition (20g/m ²)	Oxyethylene additive, 1000ppm (20g/m ²)	Oxyethylene additive, 1000ppm (1g/m ²)	Standard condition (19g/m ²)
2.3	1.0		1.3

*)group X : (0002)+(10 $\bar{1}$ 3)Zn

Table 4-3 Orientation index of group X*).

50A/dm ² (20g/m ²)	200A/dm ² (20g/m ²)	200A/dm ² (1.0g/m ²)	50A/dm ² (19.0g/m ²)
2.3	1.6		1.7

*)group X : (0002)+(10 $\bar{1}$ 3)Zn

4.3.1.5 Ni プレめっきと微量有機物添加の比較

Ni プレめっき、有機物添加の各因子を比較するため、各々の条件下でのめっき過電圧、めっき皮膜の表面粗さを調査した。

Fig.4-10 は、めっき過電圧におよぼす Ni プレめっき、有機物添加の影響を調査するため、電流密度 50A/dm² で Zn 析出時の陰極電位を測定した結果である。陰極電位がマイナス側にシフトするほど、過電圧は高くなっていると言える。Ni プレめっきを行っても過電圧は全く変化していない。それに対して、オキシエチレン系の有機物添加では、添加量が 10ppm と少ない場合は、過電圧は、無添加とほぼ同一であるが、添加量が多くなると、かなり増大している。

ところで、前述のように Zn の配向性は、過電圧に応じて変化することが Pangarov⁷⁾ により報告されている。Pangarov の報告によれば、Zn の面方位は、過電圧の増加に伴い、(0001)→(10 $\bar{1}$ 1)→(11 $\bar{2}$ 0)→(10 $\bar{1}$ 0)面に変化する。Fig.4-3 にて述べたように、オキシエチレン系有機物の添加量が 1000ppm と多くなると、(10 $\bar{1}$ 0)面 [Zn 基底面が鋼板に対して直立している] の指数が大きくなっている。これは、めっき過電圧が高くなったためと考えられる。

Fig.4-11 に、めっき皮膜の表面粗度におよぼす各めっき因子の影響を示す。Ni

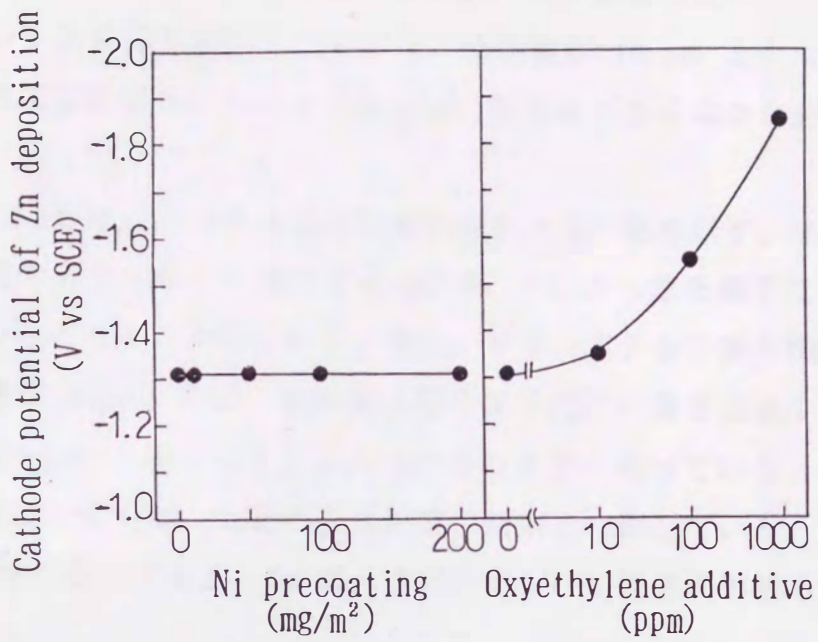


Fig.4-10 Effect of plating factors on cathode potential of Zn electrodeposition at 50A/dm².

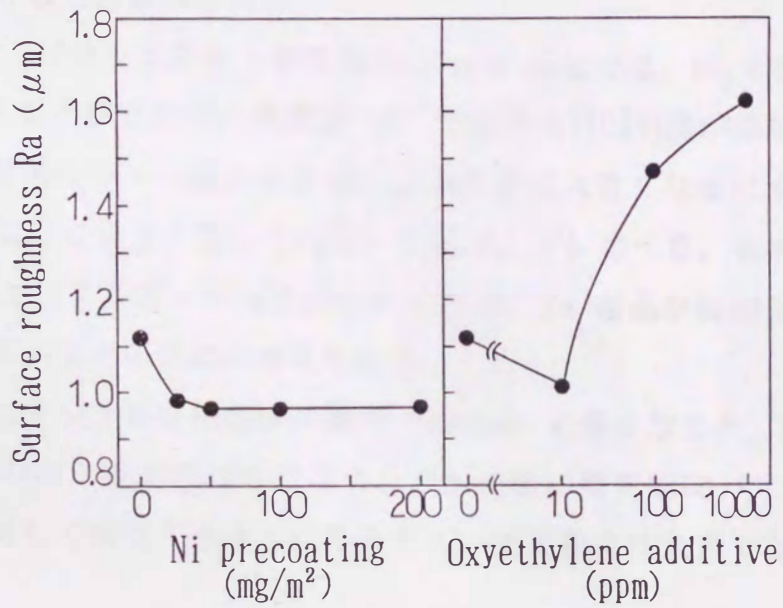


Fig.4-11 Effect of plating factors on surface roughness of electrodeposited Zn.

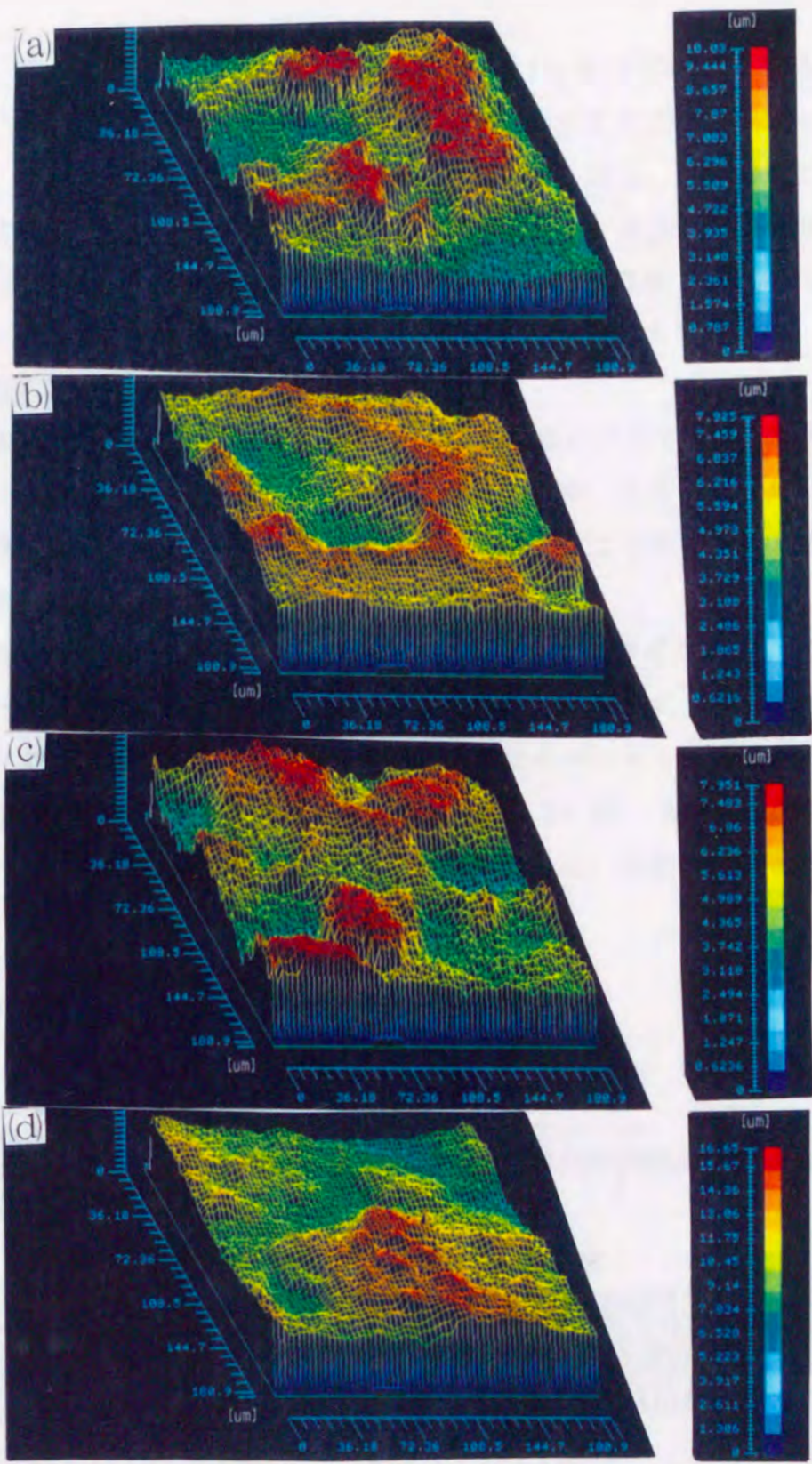
プレめっきの影響については、Ni 付着量が極少量の $10\text{mg}/\text{m}^2$ で、表面粗度は、小さくなり、それ以上の付着量では、プレめっきの影響は飽和している。一方、オキシエチレン系有機物添加については、添加量が 10ppm と少ない場合は、表面粗度は、無添加の場合より小さくなるが、添加量が多くなると逆に大きくなっている。

次に、Fig.4-12 に、めっき皮膜のマクロな3次元形態を示す。マクロな凹凸の高さ（図中右のスケール）に着目すると、Ni プレめっきを施すことにより凹凸の高さは減少していることがわかる。また、オキシエチレン系有機物添加については、添加量が 10ppm では、無添加の場合より凹凸の高さは減少しているが、添加量が 1000ppm と多くなると凹凸はかなり大きくなっている。めっき因子による凹凸の変化の状況は、上記の表面粗度の結果と一致している。このように、Zn の結晶形態が変化すると、Zn めっき鋼板のマクロな表面形態も変化していくことがわかる。

Zn の配向性と表面粗度の関係について、鷲山ら⁸⁾は、Zn 基底面[(0002) 面] が鋼板と平行に近い状態であれば、表面粗度は小さく、Zn 基底面が、鋼板に対して、直立すれば、表面粗度は大きくなることを報告している。このことから、Zn の結晶サイズが同等であれば、Zn 基底面と鋼板表面の角度が大きくなるほど、表面粗度は大きくなると推察される。

Ni プレめっき、オキシエチレン系有機物 10ppm 添加では、Fig.4-3 にて示したように、Zn 基底面と鋼板表面の角度が 45° を超える $(10\bar{1}1)$ 面が増加している。よって、Zn の配向性のみの観点からは、表面粗度は大きくなるはずであるが、実際は前述したように小さくなっている。これは、プレめっき、有機物添加により、Zn/鋼板のエピタキシーの程度が小さくなり、Zn 結晶が微細化することによる平滑化の効果が大きいためと考えられる。

一方、オキシエチレン系有機物添加量が 1000ppm と多くなると、Zn 結晶は微細化しているものの、過電圧増加により、 $(10\bar{1}0)$ 面に優先配向、すなわち、Zn 基底面が鋼板に対して直立するようになるため、表面粗度は大きくなると考えられる。



(a) Standard condition (b) With Ni precoating (10mg/m²)
(c) Oxyethylene additive(10ppm) (d) Oxyethylene additive (1000ppm)

Fig.4-12 Effect of plating factors on macroscopic surface morphology of electrogalvanized steel sheets.

以上より、各めっき条件下での Zn の結晶形態は Fig.4-13 のようになると考えられる。Ni プレめっきを行った場合、Zn は、鋼板に対するエピタキシャル成長が阻害され、めっき初期段階よりランダム成長し微細となる。いわゆるエピタキシャル成長遮蔽タイプの形態となる。Zn の配向性は、Zn 基底面と鋼板表面の角度が 45° を超える $(10\bar{1}2)$, $(10\bar{1}1)$ 面などが増加し、Zn 基底面と鋼板の傾斜角は大きくなる。ただし、Zn 結晶微細化による平滑化の効果が大きいいため、表面粗度は小さくなる。

めっき浴中へ有機物を添加した場合は、その添加量に応じて、Zn の結晶形態は変化する。添加量が少ない場合は、有機物が鋼板表面、あるいは、めっき途中の Zn 上に吸着し、Ni プレめっきを行った場合と同様にエピタキシャル成長遮蔽タイプの形態となる。

一方、添加量が多くなると、エピタキシャル成長遮蔽タイプより、めっき過電圧を上げたタイプの形態となる。すなわち、Zn の配向性は、 $(10\bar{1}0)$ 面 [Zn 基底面が鋼板に対して直立している] が増加し、エピタキシャル成長遮蔽タイプに比べ、Zn 基底面と鋼板の傾斜角はより大きくなる。Zn は、ランダム成長し、微細となるが、Zn 基底面の傾斜が非常に大きくなるため、結果的に表面粗度は大きくなる。

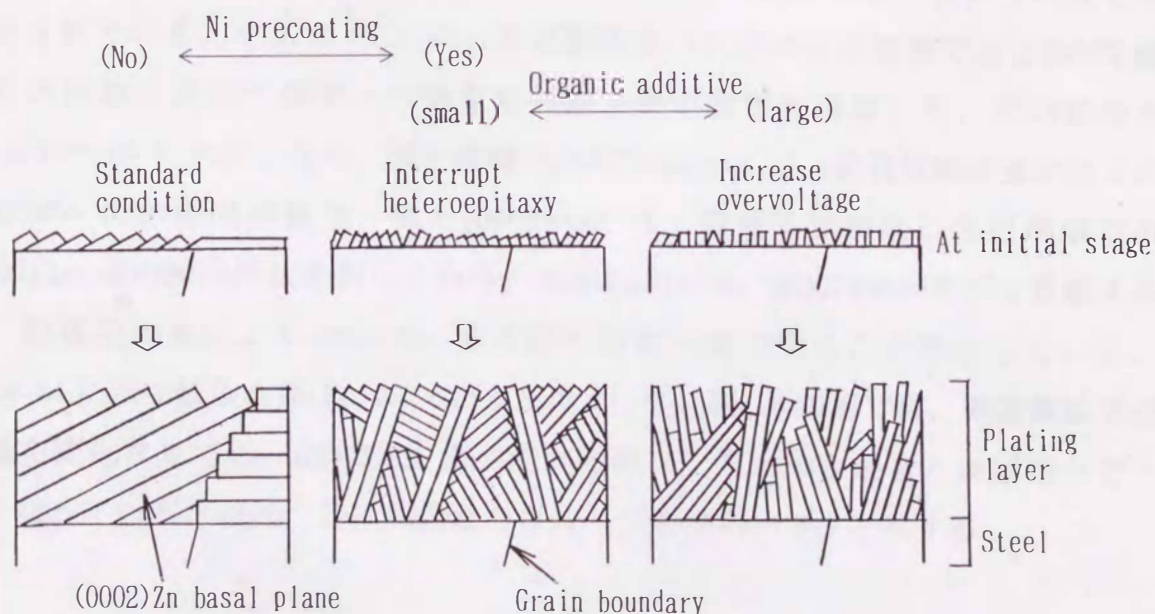


Fig.4-13 Schematic drawing of morphology of electrodeposited Zn under each plating factor.

4.3.2 浴中無機添加物の影響

実機プロセスでは、電析 Zn の結晶形態に及ぼす重要な因子として、めっき浴中の微量無機添加物の影響が考えられる。Zn の結晶形態、配向性に及ぼす無機添加物の影響については、これまでに、はんだ特性⁹⁾、各種めっき性能¹⁰⁾の観点から一部報告されているが、特に添加量が微量な領域については、不明な点が多く、また、多種類の無機添加物について、系統的に検討されている例はない。

そこで本節では、めっき浴中の各種無機添加物について、微量領域で添加量を変化させ、Zn の結晶形態、配向性に及ぼす影響を調査し、その影響の度合いに応じて、無機添加物を3種類にグループ分けした。また、鋼板上にめっきされる Zn の配向性、結晶サイズは、めっき過電圧⁷⁾および Zn/鋼板のエピタキシーの程度²⁾に依存することから、Zn の析出電位および Zn のエピタキシャル成長に及ぼす無機添加物の影響についても調査し、めっき過電圧、エピタキシャル成長の両面から、無機添加物の影響を考察した。

4.3.2.1 Zn の結晶配向性

電気 Zn めっき鋼板の表面粗度⁸⁾、プレス成形性¹⁰⁾、クロメート反応性¹¹⁾は、Zn 六方稠密晶の基底面である(0002)面の配向指数に依存することがこれまでに報告されている。そこで、Zn めっき皮膜結晶の代表的な面指数である(0002)面の配向指数に及ぼす浴中への微量無機添加物の影響を調査した。その結果を Fig.4-14~16 に示す。なお、図中縦軸の(0002)additive は、微量無機物添加浴での(0002)Zn 面の配向指数を、また(0002)free は、微量添加物なしの標準浴での(0002)Zn 面の配向指数を表しており、(0002)additive/(0002)free 比が1を超えると、無機物添加により(0002)Zn 面の配向指数が増加することを示している。Fig.4-14 に示す鉄族金属(Fe, Ni, Co)または Al, Mg, Mn 添加浴では、微量領域で添加量を変化させても、(0002)Zn 面の配向指数は、無添加の場合とほぼ同一で一定となっている。以下、この無機物のグループをグループ I と称する。

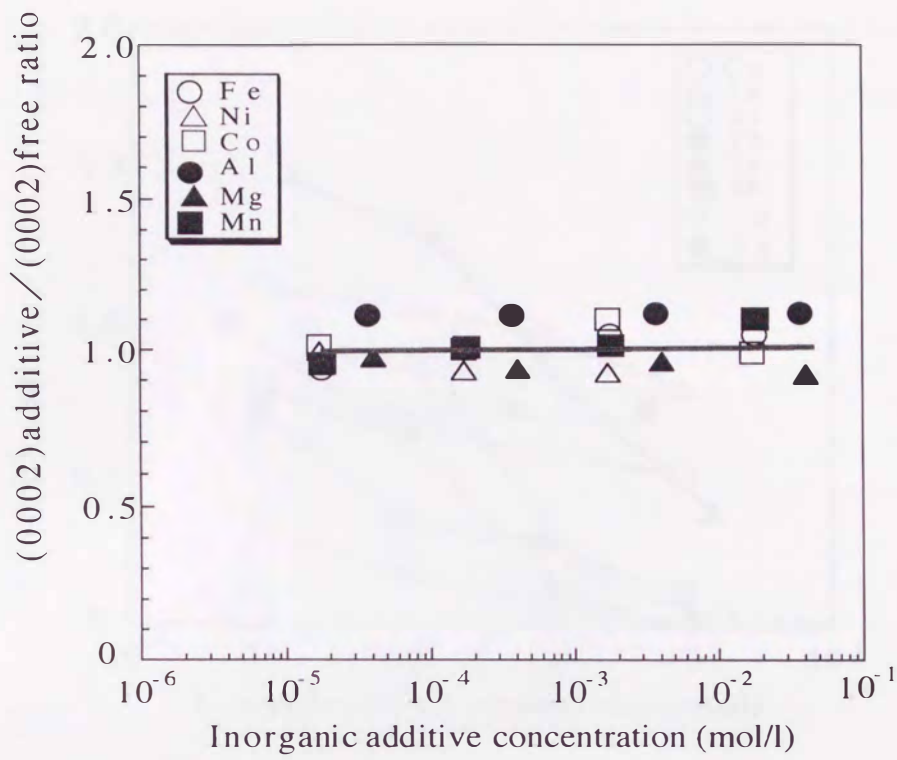


Fig.4-14 Effect of inorganic additive on orientation index of electrodeposited Zn.

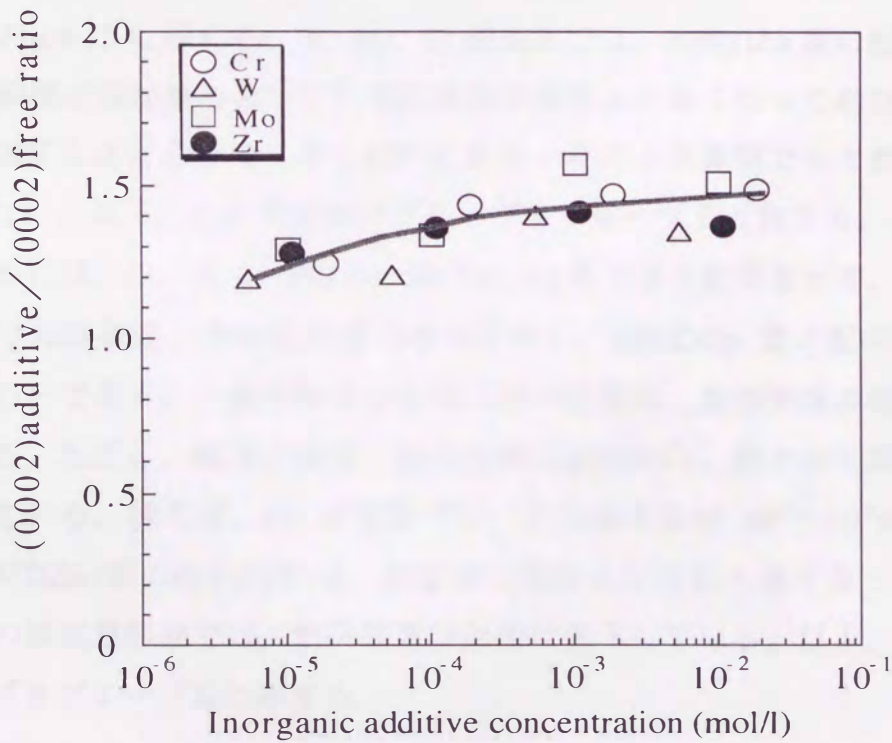


Fig.4-15 Effect of inorganic additive on orientation index of electrodeposited Zn.

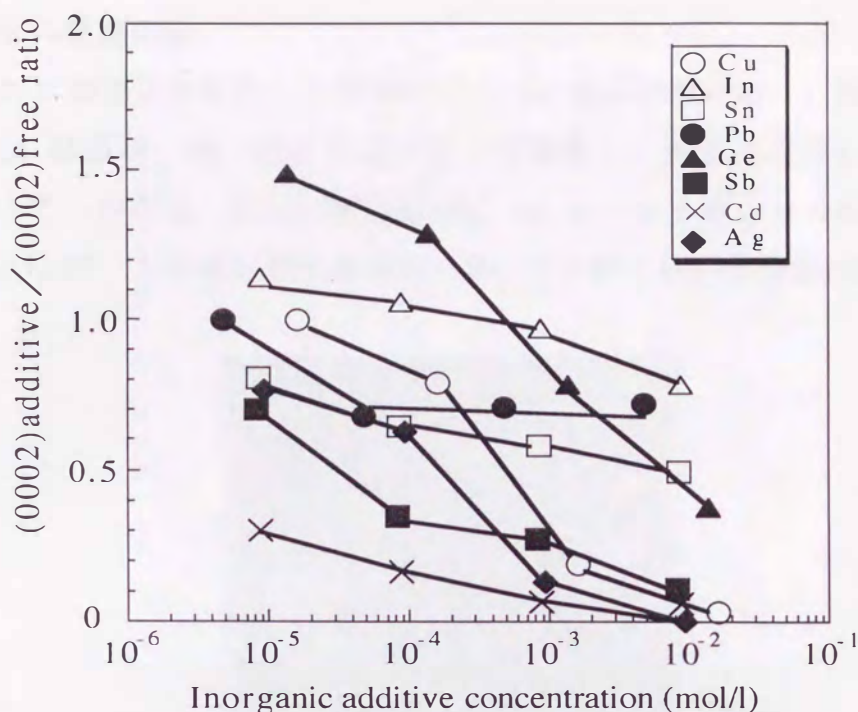


Fig.4-16 Effect of inorganic additive on orientation index of electrodeposited Zn.

次に、Fig.4-15 に示す Cr, W, Mo, Zr 添加浴では、(0002)Zn 面の配向指数は、 10^{-5} mol/l 前後の添加量においても無添加浴の場合より高くなっており、さらに添加量が増加するほどより高くなる傾向にある。この4元素間での大きな差は特に認められない。以下、この無機物のグループをグループIIと称する。

Fig.4-16 には、Cu, In, Sn, Pb, Ge, Sb, Cd, Ag 添加浴の結果を示す。これらの無機添加浴での特徴は、その添加量の増加に伴い、(0002)Zn 面の配向指数が低下していることであり、一部を除き全体的に配向指数は、無添加浴の場合より低くなっている。ただし、低下の程度、配向指数の絶対値は、個々の元素により大きく異なっている。例えば、Ge 添加浴では、その添加量が $10^{-5} \sim 10^{-4}$ mol/l の範囲では、(0002)Zn 面の配向指数は、無添加の場合よりむしろ高くなっているが、それ以上の添加量範囲では、配向指数は急激に低下している。以下、この無機物のグループをグループIIIと称する。

4.3.2.2 Zn の結晶形態

Fig.4-17 に微量添加物なしの標準浴での Zn 結晶形態を示す。図中矢印で示すように、Zn 結晶は、薄い板状結晶が揃って積層し、大きく成長している。板状結晶が揃っているのは、鋼板の結晶粒毎に Zn がエピタキシャル成長しているためである。なお、この薄い板状結晶は、Zn 六方稠密晶の基底面(0002)Zn 面である。

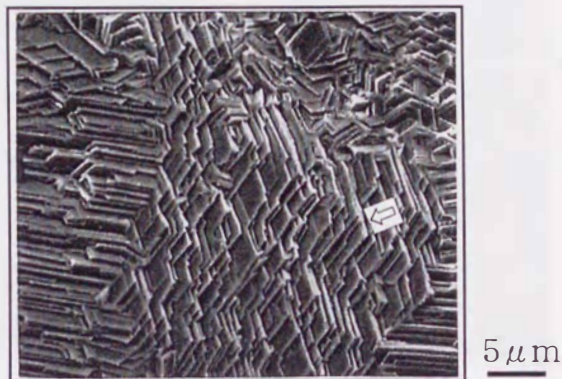
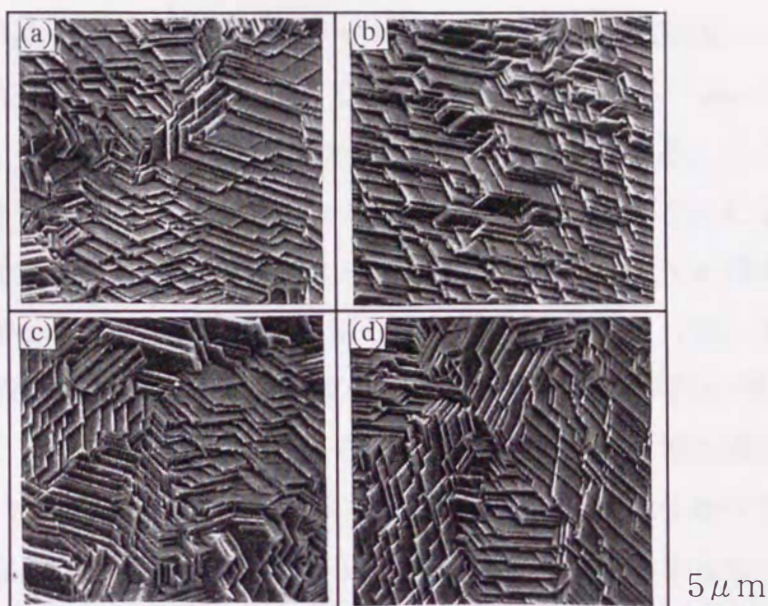


Fig.4-17 Morphology of electrodeposited Zn without inorganic additive.

Fig.4-18 に、前項にて定義したグループ I に属する Fe, Mn 添加浴での Zn の結晶形態を示す。いずれの添加浴、添加量においても、Zn の結晶形態、結晶サイズは、Fig.4-17 に示す無添加浴の場合とほぼ同一であり、大きな板状結晶が一定の方向に揃って積層している。グループ I に属する Fe, Mn 以外の無機物を添加した浴についても同様の結果が得られた。すなわち、グループ I に属する無機物は、Zn のエピタキシャル成長に特に影響を及ぼさないと考えられる。

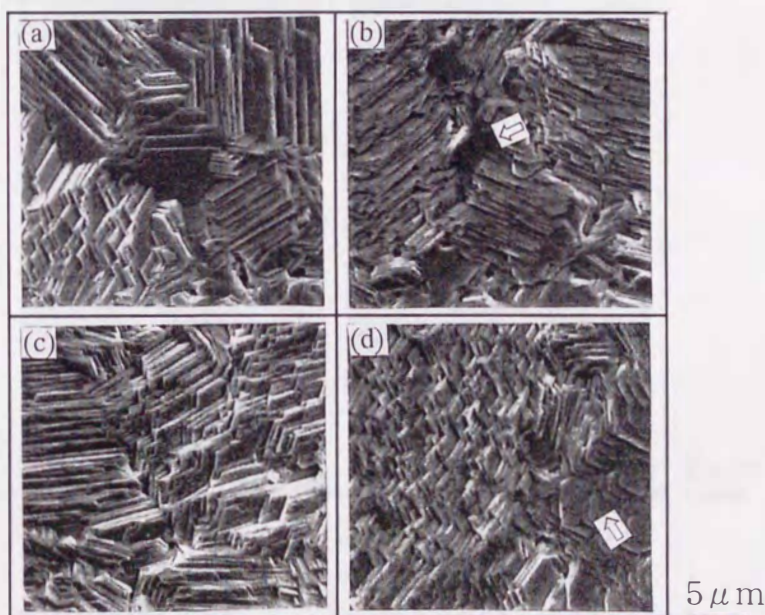
次に、グループ II に属する Cr, Mo 添加浴からの Zn の結晶形態を Fig.4-19 に示す。両元素とも添加濃度が 10^{-5} mol/l オーダーと少ない場合は無添加浴の場合と同様に、Zn の板状結晶が一定の方向性を持って積層しており、Zn はめっき最表面までエピタキシャル成長している。しかし、添加濃度が 10^{-3} mol/l オーダーになると、板状結晶のシャープさがなくなりエッジがやや丸みを帯びたような形状となる。また、積層方向も無添加浴に比べると僅かにランダムになっている。さらに、Zn の基底面 [(0002)Zn 面] が鋼板と平行に析出し、表面が平滑化している (図中矢印で示す) 箇所が観察される。これは、先の Fig.4-15 で Cr, Mo 添加浴では、(0002)Zn 面の配向指数が高くなっていることと一致している。なお、

グループⅡの W, Zr 添加浴についても Cr, Mo 添加浴と同様の結果が得られた。



(a)Fe: 1.8×10^{-5} mol/l (b)Fe: 1.8×10^{-3} mol/l
(c)Mn: 1.8×10^{-5} mol/l (d)Mn: 1.8×10^{-3} mol/l

Fig.4-18 Effect of inorganic additive on morphology of electrodeposited Zn.



(a)Cr: 1.9×10^{-5} mol/l (b)Cr: 1.9×10^{-3} mol/l
(c)Mo: 1.0×10^{-5} mol/l (d)Mo: 1.0×10^{-3} mol/l

Fig.4-19 Effect of inorganic additive on morphology of electrodeposited Zn.

次に Fig.4-20 に、グループⅢに属する Cu, Ge 添加浴からの Zn 結晶形態を示す。Zn の結晶形態は、Cu と Ge の添加浴ではかなり異なっているが、共通しているのは、添加濃度が 10^{-3} mol/l オーダーになると、Zn 板状結晶の一定方向に揃った積層がほとんど認められなくなることである。すなわち、Zn のエピタキシャル成長は、Cu, Ge の添加量が多くなると著しく阻害されることがわかる。また、Zn 結晶のサイズは、エピタキシャル成長が阻害されることにより微細化している。一方、添加濃度が 10^{-5} mol/l オーダーと低い場合は、Cu 添加浴では、無添加浴と同様の形態になっているのに対して、Ge 添加浴からは、丸みを帯びたサイズの小さい Zn の板状結晶 [(0002)Zn 面] が鋼板とほぼ平行に積層している。この Ge 添加浴での Zn の結晶形態は、Fig.4-16 において Ge 添加濃度が 10^{-5} mol/l オーダーでは、(0002)Zn 面の配向指数が、無添加の場合より高くなっていることと対応している。グループⅢに属するその他の無機添加浴からの Zn 結晶形態については、In, Pb 添加浴では Cu 添加浴と類似の結晶形態を、Sn, Sb, Cd, Ag 添加浴では Ge 添加浴と同様の結晶形態を示すことがわかった。

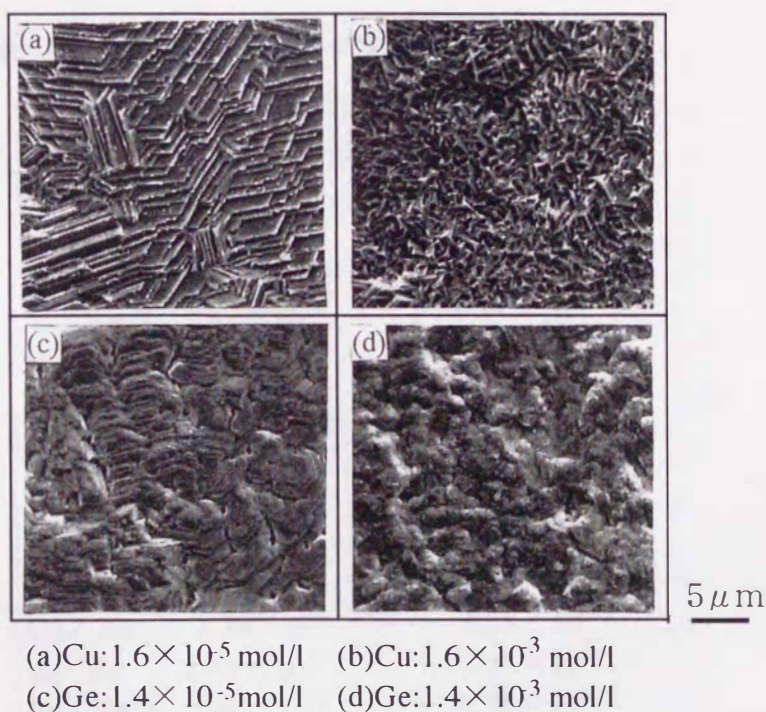


Fig.4-20 Effect of inorganic additive on morphology of electrodeposited Zn.

4.3.2.3 微量無機添加物の共析量

各種微量無機添加浴からの Zn めっき皮膜の結晶形態，結晶配向性は，無機物の種類により大きく異なる。この一因としては，微量の無機添加物が Zn と共析するかどうかに関係していると考えられる。そこで，無機物のグループ毎に，共析の有無を EPMA の点分析にて調査した。

Table 4-4 に，微量無機物を添加していない浴と 10^{-4} mol/l 添加した浴でのめっき皮膜中の無機添加物と Zn の強度比を示す。微量無機物を添加していない浴からの添加物の強度比をブランク値として考え，添加浴と無添加浴での強度比を比較することにより無機添加物の共析の有無を判定した。グループ I の添加浴では，いずれも添加していない浴との差がないことから，ほとんど共析していないと考えられる。グループ II の添加浴についても，グループ I の無機物同様，無添加浴との差がないことから，ほとんど共析していないと思われる。一方，グループ III の添加浴からは，いずれも明らかに添加物の共析が認められる。ただし，共析の程度は，無添加浴と添加浴との差から判断すると，In, Sn, Ge, Sb, Pb は少なく，Cu,

Table 4-4 EPMA intensity ratio of additive element to electrodeposited Zn.

Int. Ratio	Without Additive	With Additive	
I	Fe/Zn	7.65×10^{-2}	7.66×10^{-2}
	Ni/Zn	1.08×10^{-2}	1.08×10^{-2}
	Co/Zn	8.46×10^{-3}	8.45×10^{-3}
	Al/Zn	1.47×10^{-1}	1.45×10^{-1}
	Mg/Zn	7.49×10^{-2}	7.51×10^{-2}
	Mn/Zn	5.76×10^{-3}	5.75×10^{-3}
II	Cr/Zn	4.85×10^{-3}	4.84×10^{-3}
	W/Zn	1.66×10^{-2}	1.64×10^{-2}
	Mo/Zn	3.43×10^{-3}	3.42×10^{-3}
	Zr/Zn	2.31×10^{-3}	2.31×10^{-3}
III	Cu/Zn	1.38×10^{-2}	1.78×10^{-2}
	In/Zn	1.49×10^{-2}	1.55×10^{-2}
	Sn/Zn	1.62×10^{-2}	1.75×10^{-2}
	Pb/Zn	2.36×10^{-2}	2.51×10^{-2}
	Ge/Zn	2.07×10^{-2}	2.16×10^{-2}
	Sb/Zn	1.82×10^{-2}	1.93×10^{-2}
	Cd/Zn	1.10×10^{-2}	1.46×10^{-2}
	Ag/Zn	1.05×10^{-2}	1.28×10^{-2}

Additive metal ; 10^{-4} mol/l

Ag, Cd は、多いと予想される。なお、グループ I と II の無機物については、ICP 分析も行ったが、何れも検出限界($5 \times 10^{-3}\%$)以下であった。

ところで、Zn 電解においては、Zn はその水酸化物を経由して電析を開始する。福島らは¹²⁾、不純物を含有した電解採取浴からの Zn 電析の臨界電流密度の報告で、不純物の挙動を検討するために化学および電気化学データを文献値^{13,14)}を用いて計算している。その手法に従い本研究の電気 Zn めっきについても、各無機添加物(濃度 1×10^{-4} mol/l)が加水分解し始める pH_{cri} 、この pH_{cri} から推定した Zn めっき時の陰極層における各無機添加物の形態、また、各形態の化学種から金属電析が熱力学的に可能となる平衡電位を求めた。その結果を Table 4-5 に示す。

Table 4-5 Chemical and electrochemical data at current density for Zn deposition.

	M ^{*1)}	n ^{*2)}	pH _{cri}	Form	E _{eq} (v vs.NHE)
	Zn	2	5.44	Zn(OH) ₂	-0.761
I	Fe	2	8.65	Fe ²⁺	-0.558
	Ni	2	8.09	Ni ²⁺	-0.368
	Co	2	8.30	Co ²⁺	-0.395
	Al	3	4.55	Al(OH) ₃	-1.793
	Mg	2	10.48	Mg ²⁺	-2.481
	Mn	2	9.66	Mn ²⁺	-1.297
	II	Cr	6	—	HCrO ₄ ⁻
W		6	5.03	WO ₄ ²⁻	-0.419
Mo		6	—	MoO ₄ ²⁻	-0.394
Zr		4	2.41	ZrO ₂	-1.874
III	Cu	2	6.61	Cu ²⁺	0.219
	In	3	4.22	In ₂ O ₃	-0.494
	Sn	2	2.75	SnO	-0.413
	Pb	2	10.72	Pb ²⁺	-0.356 ^{*3)}
				PbSO ₄	-0.477
	Ge	4	—	H ₂ GeO ₃	-0.523
	Sb	3	1.68	Sb ₂ O ₃	-0.155
	Cd	2	9.20	Cd ²⁺	-0.521
	Ag	1	15.95	Ag ⁺	0.563

M^{*1)} ; Additive metal (10^{-4} mol/l)

n^{*2)} ; Valency of additive metal

*3) ; Values for Pb²⁺ which is in equilibrium with insoluble PbSO₄

グループ I の鉄族金属(Fe, Co, Ni)は、その平衡電位が Zn の平衡電位より貴であるため熱力学的には金属状態で析出できると考えられるが、硫酸塩浴からの Zn-鉄族金属合金電析は、広い電解条件下で卑な Zn が優先析出する異常型共析となることが報告されており¹⁵⁾、本研究の微量添加浴では、ほとんど共析が認められない。Al, Mg, Mn は、その平衡電位が Zn の平衡電位より卑であるため共析していないと考えられる。

同様に、グループ II の Cr, Zr は、その平衡電位が Zn の平衡電位より卑であるため共析していない。W, Mo は、平衡電位は Zn の電位より貴であるが、不活性金属であり、鉄族金属とは誘導型合金電析¹⁶⁾により析出するものの、Zn とは共析しないと考えられる。

グループ III の添加物は、いずれもその平衡電位が Zn の平衡電位より貴であるため、金属状態で共析していると考えられる。

このように、グループ I, II の添加物は、Zn と共析せず、グループ III の添加物のみ共析しているが、これは、Fig.4-18~20 について述べた Zn のエピタキシャル成長に及ぼす添加物の影響と対応している。すなわち、グループ I, II の添加物は共析しないため、Zn のエピタキシャル成長にも影響を及ぼさないが、グループ III の添加物は、共析することにより、Zn のエピタキシャル成長を抑制すると考えられる。

なお、Zn めっき時には、陰極界面の pH は、Zn の加水分解が生じる 5.44 に保持されていると予想される。そのため、加水分解し始める pH_{cri} が 5.44 以下の無機添加物は加水分解して、酸化物の形態で陰極層に存在すると考えられる。例えば、Al, W, Zr, In, Sn, Sb は Table 4-5 に示すような酸化物の形態になっていると予想される。また、Cr, Mo, Ge は、各々可溶性酸化物の形態であると考えられる。

4.3.2.4 Zn の析出電位

第 3 章で示したように Zn の結晶形態、配向性は、めっき過電圧により変化する^{2.7)}。そこで、微量の無機物添加により、めっき過電圧が変化するかどうかを調査した。Table 4-6 に、無機物を 10^{-4}mol/l となるように添加した浴において電流密度 10A/dm^2 で Zn が析出する際の陰極電位を示す。なお、陰極電位が貴側に

シフトするほど、めっき過電圧は小さくなっていると言える。グループ I の添加浴では、陰極電位は無添加浴とほぼ一致しており、めっき過電圧は変化していない。それに対して、グループ II の添加浴では、いずれも陰極電位は約 10mv 貴側にシフトしておりめっき過電圧が小さくなっている。また、グループ III の添加浴では、無機物の種類により傾向が異なり、めっき過電圧は、Cu, Pb, Cd 添加浴では無添加浴と同等、In, Sn, Ge, Sb, Ag 添加浴では約 10~20mv 低下している。

次に、グループ II の添加物について、添加濃度と陰極電位の関係を Fig.4-21 に示す。いずれの添加物についても、程度に差はあるものの添加量が増加するほど陰極電位は貴側にシフトしており、めっき過電圧を低下させる作用を有していることがわかる。

このように、グループ II の Cr, W, Mo, Zr およびグループ III の In, Sn, Ge, Sb, Ag 添加浴において、Zn 析出過電圧の減少が認められる。これらの元素に共通しているのは、Table 4-5 から分かるように、Ag 以外は Zn めっき時に、陰極界面では酸化物の状態で存在していると予想されることである。MoO₄²⁻, ReO₄⁻などの O-

Table 4-6 Effect of inorganic additive on cathode potential.

Additive		Cathode potential (V vs. NHE)
	Free	-0.782
I	Fe	-0.778
	Ni	-0.782
	Co	-0.781
	Al	-0.783
	Mg	-0.780
	Mn	-0.779
II	Cr	-0.773
	W	-0.768
	Mo	-0.772
	Zr	-0.772
III	Cu	-0.779
	In	-0.764
	Sn	-0.762
	Pb	-0.783
	Ge	-0.761
	Sb	-0.761
	Cd	-0.785
	Ag	-0.773

Additive metal ; 10⁻⁴ mol/l

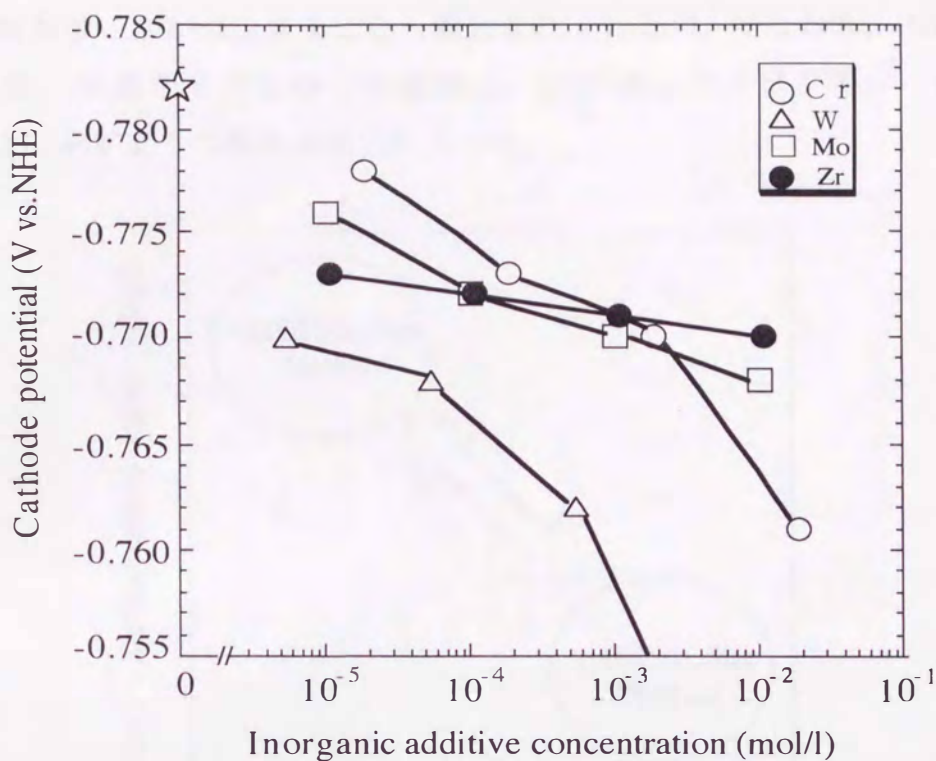


Fig.4-21 Effect of inorganic additive on cathode potential of electrodeposition.

化合物は、水素析出に対して、触媒作用を有することが知られている^{17,18)}。陰極界面に形成されるグループⅡ、Ⅲの酸化物も酸素を含有したO-化合物であり、水素の析出を促進させると推察される。水素の析出が促進されることにより、陰極反応 Total の分極曲線が貴側にシフトし、結果的に Zn 析出の過電圧も低下すると考えられる。なお、Ag については、Zn に比べ水素過電圧が低いことが知られている¹⁹⁾。このため、Zn 皮膜中に共析した Ag は、水素析出を促進し、酸化物と同様の作用により、めっき過電圧を減少させると考えられる。

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

Pangarov⁷⁾によると、Zn めっきの場合、過電圧が高くなると基底面である(0002)Zn 面の配向指数が低下する。実際、電気 Zn めっきにおいて、過電圧が高くなると、(0002)Zn 面の配向指数が低くなることが報告されている^{2,8)}。また、市販の鋼板への電気 Zn めっきにおいて、めっき過電圧が高くなると Zn の結晶サイズが小さくなり、Zn/鋼板のエピタキシーが低下すると(0002)Zn 面の配向

指数，結晶サイズが減少することも報告されている²⁾。すなわち，(0002)Zn 面の配向指数，結晶サイズとめっき過電圧，Zn/鋼板のエピタキシーの間には，Fig.4-22 に示すような関係が成立している。

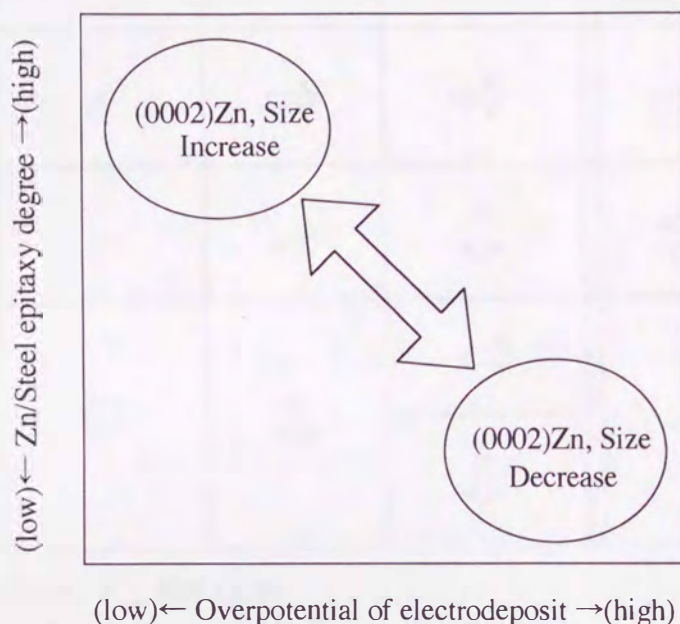


Fig.4-22 Schematic drawing of effect of overpotential and Zn/steel epitaxy degree on (0002)Zn orientation index and crystal size of electrodeposited Zn.

そこで，Zn 結晶の配向性，サイズに及ぼす微量無機添加物の影響を，めっき過電圧，Zn/鋼板のエピタキシーの観点から Table 4-7 に整理した。グループ I の鉄族金属(Fe, Ni, Co)および Al, Mg, Mn 添加浴では，添加物が Zn めっき皮膜中にはほとんど共析しないため，Zn/鋼板のエピタキシーが変化しない。また，めっき過電圧も無添加浴とほぼ同一である。従って，グループ I の無機物は微量添加しても，(0002)Zn 面の配向指数，結晶サイズとも変化させない。

一方，グループ II の Cr, W, Mo, Zr 添加浴では，添加濃度が 10^{-3} mol/l オーダー以上になると，Zn 板状結晶の積層方向が僅かにランダムになっているものの，グループ I の添加浴同様，添加物が Zn めっき皮膜中に共析しないため，基本的には Zn/鋼板のエピタキシーはほとんど変化しないと考えられる。また，グループ II の添加浴では，めっき過電圧が低下している。このように，Zn/鋼板のエピタキシーを変化させず，めっき過電圧のみを低下させるため，(0002)Zn 面

Table 4-7 Summary of effect of inorganic additive on (0002)Zn orientation index and crystal size of electrodeposited Zn.

	Additive	Codeposition of additive*1)	Zn/Steel epitaxy*2)	Overpotential of deposit*3)	(0002)Zn orientation index*4)	Crystal size of Zn*5)
I	Fe,Ni Co,Al Mg,Mn	×	⇒	⇒	⇒	⇒
II	Cr,W Mo,Zr	×	⇒	↓	↑	⇒
III	Cu,Pb Cd	○	↓	⇒	↓	↓
	In,Sn Ge,Sb Ag			↓		

* 1) ○: Exist, × : Not exist

* 2,3,4,5) ⇒:Not change, ↑ :Increase, ↓:Decrease

の配向指数は増加する。Zn 結晶のサイズは、めっき過電圧が低下していることから大きくなると予想されたが、過電圧低下による影響が小さすぎるためか、ほとんど変化していない。

次に、グループⅢの添加浴では、いずれの添加物とも Zn めっき皮膜中に共析するため、添加量が増加するほど Zn/鋼板のエピタキシーは低下する。一方、めっき過電圧は、添加物の種類により異なり、Cu, Pb, Cd 添加では変化がなく、In, Sn, Ge, Sb, Ag 添加では減少する。(0002)Zn 面の配向指数は、Zn/鋼板のエピタキシー低下の影響を強く受け、めっき過電圧が低下している In, Sn, Ge, Sb, Ag 添加浴でも減少している。ただし、Ge, In 添加浴では Fig.4-16 に示したように、添加量が少ない領域では、無添加浴の場合より(0002)Zn 面の配向指数は高くなっている。これは、添加量が少ない領域では、Zn/鋼板のエピタキシーの低下が少なく、エピタキシー低下の影響よりもめっき過電圧低下の影響をより強く受けたためと考えられる。よって、めっき過電圧を低下させる Sn, Sb, Ag 添加浴においても、添加量が今回検討した領域より更に微量な領域では、(0002)Zn 面の

配向指数が無添加の場合より高くなる可能性がある。なお、グループⅢの添加浴での Zn 結晶サイズは、Zn のエピタキシャル成長が抑制されるため、めっき過電圧を下げる添加浴においても、全体的に小さくなる傾向がある。

4.3.3 めっき原板の影響

電気 Zn めっき皮膜の結晶形態、配向性は、Zn が鋼板に対してエピタキシャル成長しているかどうかで大きく異なる。Zn/鋼板のエピタキシーと電解因子、めっき浴中微量添加物の関係については、第3章および 4.3.1 項、4.3.2 項でも述べたように、めっき過電圧が高くなるほど、まためっき皮膜中に添加物が共析するほど Zn はエピタキシャル成長しにくくなる^{20,21)}。一方、Zn/鋼板のエピタキシーとめっき原板との関係については、鋼板の面方位¹⁾、Ni プレめっき²⁰⁾の影響を受けることを、第2章および 4.3.1 項で述べたが、それら以外にも、原板の表面汚れ（防錆油付着）²²⁾、原板表面の酸化皮膜厚、原板結晶粒径の影響を受けることが予想される。そこで、本節では、Zn の結晶形態、配向性に及ぼす上記の原板表面性状の影響について Zn/鋼板のエピタキシーとの観点から検討した。

4.3.3.1 原板汚れの影響

原板汚れとしては、無機質（金属粉、砂じん等）、有機質（圧延油、防錆油等）など各種の汚れがあるが²²⁾、本研究ではその中でも特に、電気 Zn めっき鋼板製造時の代表的な汚れである防錆油付着の影響について調査した。防錆油付着の程度は、めっき前処理の脱脂工程数にて変化させた。Fig.4-23 に、トリクロロエチレンを用いた溶剤脱脂のみを行った場合とプラスして更にアルカリ電解脱脂を行った場合の鋼板表面の C 分析結果を示す。溶剤脱脂のみを行った場合に比べ、更にアルカリ電解脱脂を行うと、C 強度は 1/2 以下に減少しており、電解脱脂により防錆油付着の程度はかなり低くなっていると予想される。

次に、Fig.4-24 に各脱脂後に電気 Zn めっきを行った場合の Zn 結晶形態を示す。溶剤脱脂のみの場合では、鋼板の結晶粒を反映した Zn 結晶の階段状クラスターは、ほとんど認められず、結晶は微細となっている。この Zn 結晶形態は、4.3.1 項で述べた Ni プレめっき後の形態と非常に類似している。これは、溶剤脱脂の

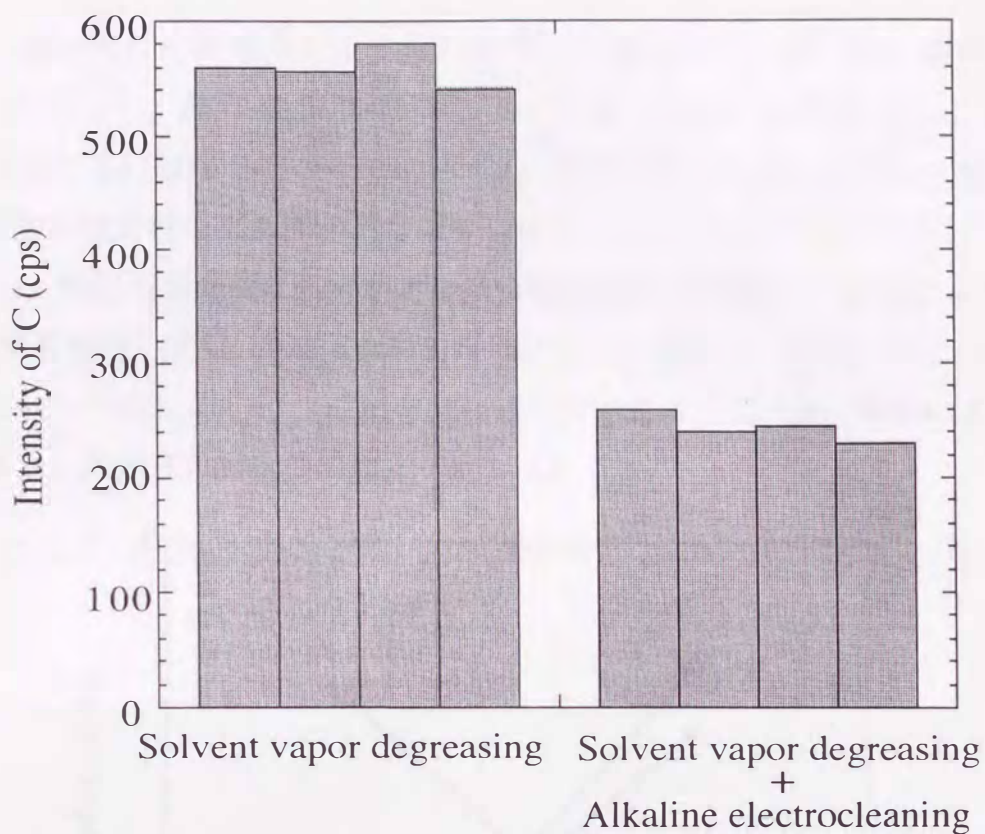
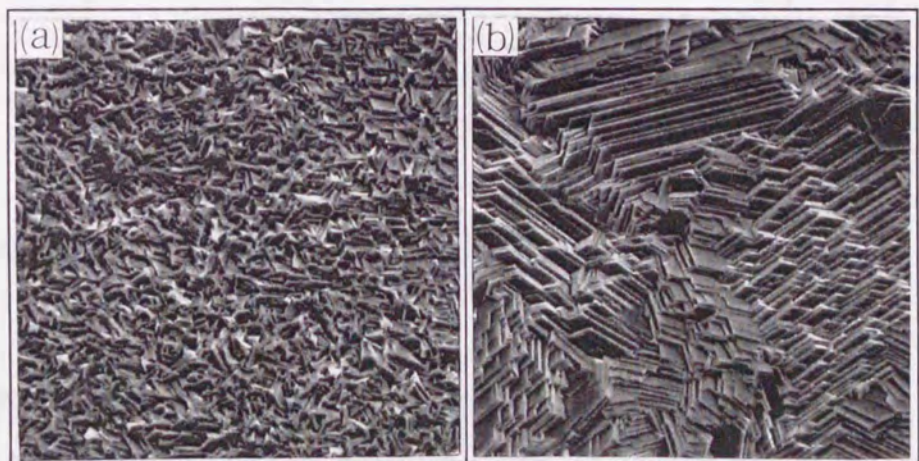


Fig.4-23 Effect of degreasing process on cleaning property of steel sheet surface.



(a) Solvent vapor degreasing
 (b) Solvent vapor degreasing + Alkaline electrocleaning 5 μm

Fig.4-24 Effect of degreasing process on morphology of electrodeposited Zn.

みでは、原板表面に防錆油による汚れが僅かに残存するため、Zn/鋼板のエピタキシーが低下し、Znの成長方向がランダムになったためと考えられる。一方、更にアルカリ電解脱脂を施したものは、Znがエピタキシャル成長し、板状結晶が一定の方向性を持って大きく成長している。

また、Zn結晶の配向性に及ぼすアルカリ電解脱脂の影響は、Fig.4-25に示すように、電解脱脂なしでは、(0002)、(10 $\bar{1}$ 3)Zn面が大きく減少し、逆に(10 $\bar{1}$ 1)、(10 $\bar{1}$ 0)Zn面が増加している。これは、前節までに述べてきたようにZn/鋼板のエピタキシーが低下した場合の配向の挙動と一致している。

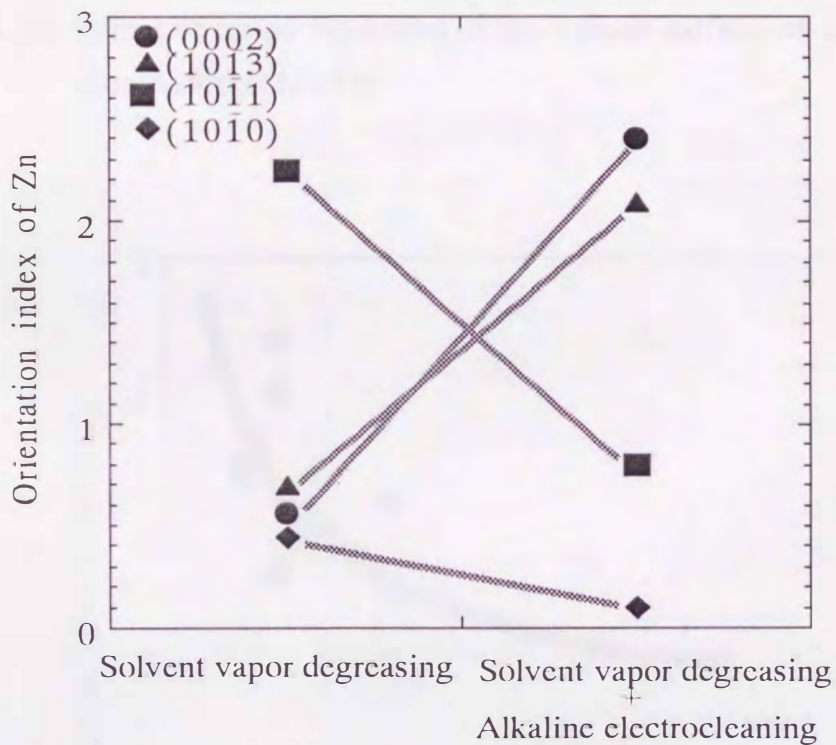
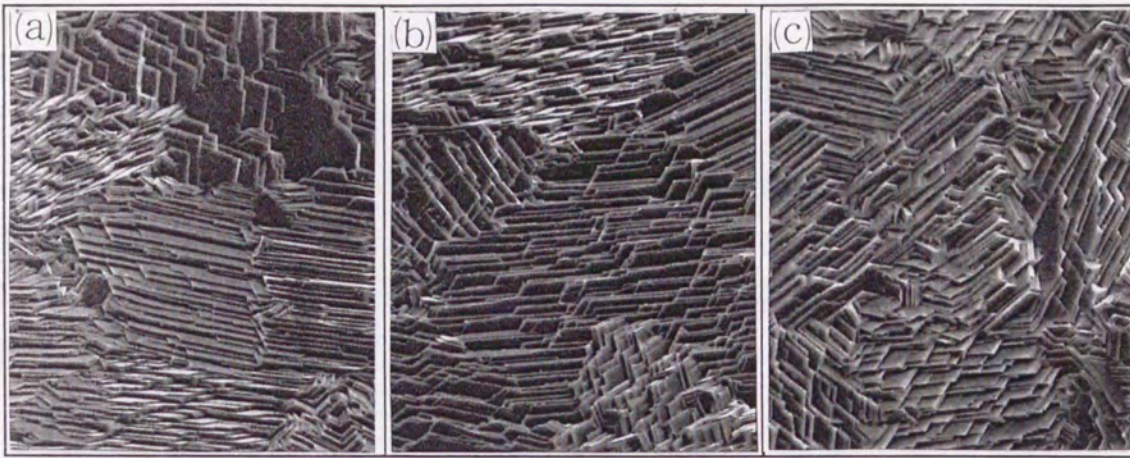


Fig.4-25 Effect of degreasing process on orientation index of electrodeposited Zn.

4.3.3.2 原板酸化皮膜厚の影響

鋼板表面の酸化皮膜厚をAESにて測定後、電気Znめっきを行い、Znの結晶形態を観察した。Znの結晶形態は、Fig.4-26に示すように酸化皮膜厚が200Å以下の範囲ではその厚さにかかわらずほぼ同様であり、結晶形態からはZn/鋼板のエピタキシーに特に有意差は認められない。しかし、鋼板表面の酸化皮膜厚と(0002)Zn面の配向指数の関係からは、Fig.4-27に示すように、(0002)Zn面の配



(a) Oxide: 50\AA (b) Oxide: 100\AA (c) Oxide: 200\AA $5\ \mu\text{m}$

Fig.4-26 Effect of oxide thickness of steel sheet surface on morphology of electrodeposited Zn.

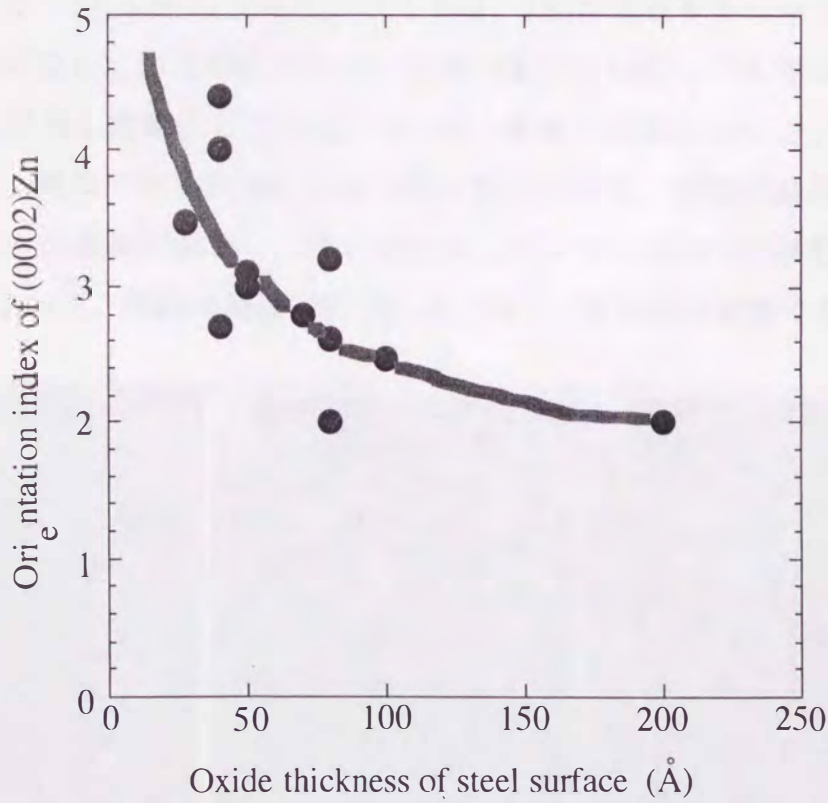
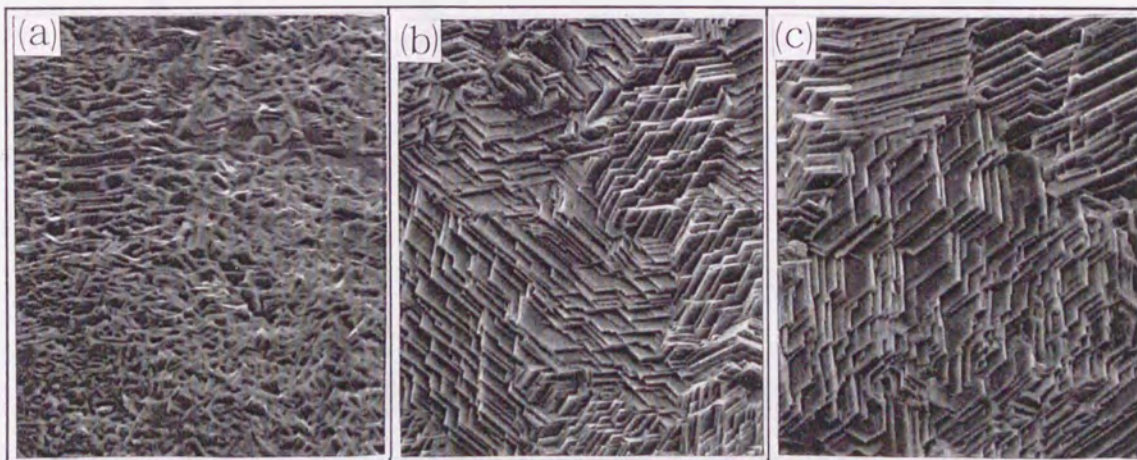


Fig.4-27 Effect of oxide thickness of steel sheet surface on orientation index of electrodeposited Zn.

向指数は、バラツキはあるものの酸化皮膜が厚くなるほど、僅かに低下する傾向が認められる。(0002)Zn 面が低下する原因としては、鋼板表面の酸化皮膜厚の増加により Zn/鋼板のエピタキシーが低下することが考えられる。以上のように、酸化皮膜厚が 200 Å 以下の範囲では、酸化皮膜が厚くなるほど Zn/鋼板のエピタキシーが低下するものの、その低下の程度が僅かであるため、Zn の結晶形態にはほとんど差が認められないと考えられる。しかし、酸化皮膜が 200 Å 以上と更に厚くなると、Zn/鋼板のエピタキシーが大きく低下し、Zn 結晶サイズは小さくなることが予想される。

4.3.3.3 原板表面の結晶粒径の影響

Zn の結晶形態に及ぼす鋼板表面の結晶粒径の影響を Fig.4-28 に示す。鋼板結晶粒径が $8.8\mu\text{m}$ と $15.6\mu\text{m}$ 以上のサンプルでは、Zn の結晶形態は大きく異なっている。鋼板粒径 $15.6\mu\text{m}$ 以上のサンプルでは、Zn がエピタキシャル成長し、階段状に大きく成長しているのに対して、粒径 $8.8\mu\text{m}$ のサンプルでは Zn の結晶はランダムに成長し微細化している。Zn は、鋼板の結晶粒毎にエピタキシャル成長し、通常、鋼板の結晶粒毎に成長方向が異なるため、鋼板の結晶粒界上では、隣接する Zn の成長が競合し、そこを起点にランダム成長へと移行することが考えられる。よって、鋼板の結晶粒径が小さいほど、結晶粒界が多くなるため、



(a) Grain size: $8.8\mu\text{m}$ (b) Grain size: $15.6\mu\text{m}$ (c) Grain size: $39.0\mu\text{m}$ $5\mu\text{m}$

Fig.4-28 Effect of crystal grain size of steel sheet on morphology of electrodeposited Zn.

Znのエピタキシャル成長が抑制され、Zn結晶が微細になると考えられる。

Fig.4-29に(0002)Zn面の配向指数と鋼板表面の結晶粒径の関係を示す。(0002)Zn面の配向指数は、鋼板粒径が $10\mu\text{m}$ 以上の領域ではほとんど変化していないが、 $10\mu\text{m}$ 以下になると明らかに低下している。鋼板粒径 $10\mu\text{m}$ 以下での(0002)Zn面の減少は、Fig.4-28で述べたように、粒径 $8.8\mu\text{m}$ のサンプルでZn/鋼板のエピタキシーが低下していることと対応している。ただし、鋼板粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の領域では、(0002)Zn面の配向指数がほとんど変化していないことから、Zn/鋼板のエピタキシーも変化していないと予想される。このように、鋼板粒径 $10\mu\text{m}$ 前後で、(0002)Zn面の配向指数が大きく変化しているが、この鋼板粒径の臨界点はZn付着量にも依存すると考えられる。すなわち、Zn付着量が少ない場合は、鋼板粒径が小さくてもエピタキシャル成長しているため、鋼板粒径の臨界点も小さい方にシフトすると予想される。

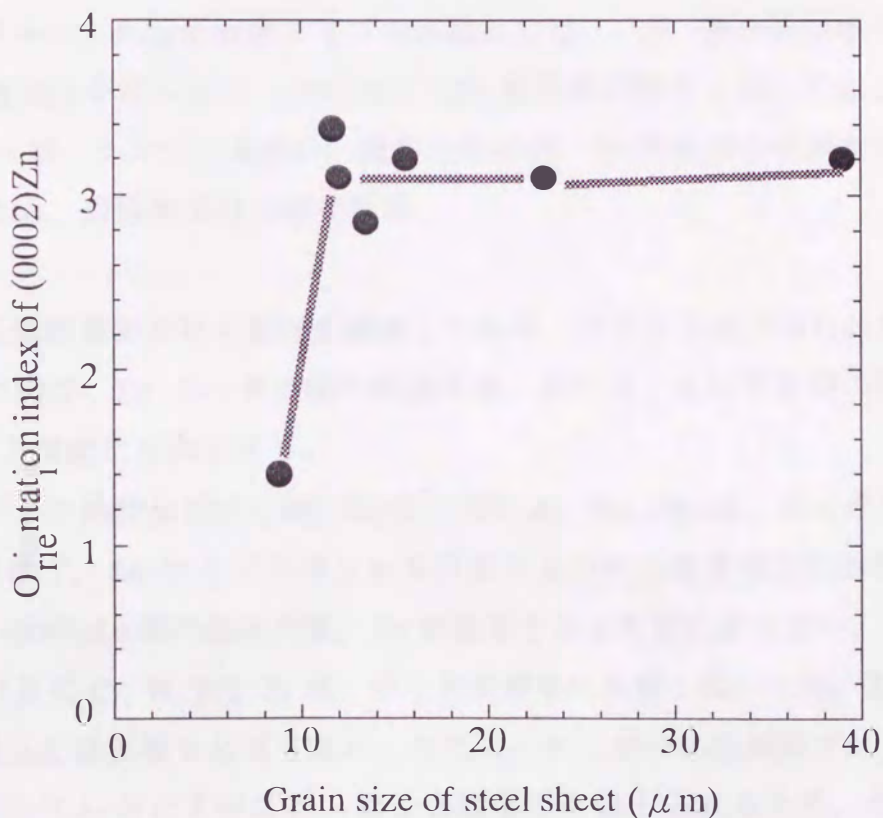


Fig.4-29 Effect of crystal grain size of steel sheet on orientation index of electrodeposited Zn.

4. 4 結 言

電気 Zn めっき皮膜の結晶形態、配向性におよぼす Ni プレめっき、めっき浴中への有機物添加の影響を検討し、以下の結果を得た。

- (1) Ni プレめっき、有機物添加などのめっき因子に係わらず、Zn が鋼板に対してエピタキシャル成長する際には、Zn は、Zn 基底面と鋼板表面の角度が 45° 以下の(0002), (10 $\bar{1}$ 3)面に配向し、ランダム成長時は、Zn 基底面と鋼板表面の角度が 45° を超える(10 $\bar{1}$ 2), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0), (11 $\bar{2}$ 0) 面に配向する。
- (2) Ni プレめっきを行った場合、Zn は、鋼板に対するエピタキシャル成長が阻害され、めっき初期段階よりランダム成長し、微細となる。鋼板に対する Zn 基底面の傾斜は大きくなるが、Zn 結晶微細化による平滑化の効果が大きいため、表面粗度としては小さくなる。
- (3) めっき浴中へ有機物を添加した場合は、その添加量に応じて、Zn の結晶形態は変化する。添加量が少ないと、Zn は、Ni プレめっきを行った場合と同様にエピタキシャル成長遮蔽タイプの形態となる。一方、添加量が多くなると、めっき過電圧が高くなり、(10 $\bar{1}$ 0)面〔Zn 基底面が鋼板に対して直立〕が増加する。Zn は、ランダム成長し、微細となるが、Zn 基底面の傾斜が非常に大きくなるため、表面粗度は大きくなる。

浴中の微量無機添加物の影響を調査した結果、以下の知見が得られた。

無機添加物は、Zn めっき皮膜の結晶形態、配向性に及ぼす影響の度合いに応じて以下の 3 種類に分類できる。

グループ I の鉄族金属(Fe, Ni, Co)ならびに Al, Mg, Mn は、めっき皮膜中にほとんど共析せず、Zn のエピタキシャル成長およびめっき過電圧に影響を及ぼさないため、(0002)Zn 面の配向指数、Zn 結晶サイズとも変化させない。

グループ II の Cr, W, Mo, Zr は、めっき皮膜中に共析しないため、Zn のエピタキシャル成長には影響を及ぼさない。ただし、めっき時に陰極層では、酸化物の形態で存在していると予想され、めっき過電圧を低下させるため、(0002)Zn 面の配向指数を増加させる。なお、Zn 結晶サイズはほとんど変化させない。

グループ III の Cu, Pb, Cd, In, Sn, Ge, Sb, Ag は、Zn めっき皮膜中に共析し、Zn のエピタキシャル成長を抑制するため、(0002)Zn 面の配向指数を低下させ、Zn

結晶サイズを小さくする傾向がある。

原板汚れ，原板酸化皮膜厚，原板表面の結晶粒径の影響を調査した結果，以下の知見が得られた。

- (1) 鋼板表面に防錆油が極微量残存すると Zn/鋼板のエピタキシーが低下し，(0002)Zn の配向指数は減少，Zn の結晶サイズは小さくなる。
- (2) 鋼板表面の酸化皮膜厚が 200 Å 以下の範囲では，酸化皮膜厚の増加により Zn/鋼板のエピタキシーが低下するものの，その低下の程度が僅かであるためか，Zn の結晶形態にはほとんど差が認められない。しかし，酸化皮膜がより厚くなると，Zn/鋼板のエピタキシーが大きく低下し，Zn の結晶サイズは，小さくなることが予想される。
- (3) 鋼板表面の結晶粒径が 10 μm 以下まで小さくなると，鋼板の結晶粒界上で隣接する Zn 結晶成長の競合が激しくなるため，ランダム成長となり易い。その結果，(0002)Zn の配向指数は減少し Zn の結晶サイズは小さくなる。

以上のように，Zn の結晶形態，配向性に及ぼす原板の表面性状（防錆油による汚れ，酸化皮膜厚，結晶粒径）の影響は，何れも Zn/鋼板のエピタキシーの観点から説明でき，Zn のエピタキシャル成長を抑制する条件下では，(0002)Zn 面の配向指数が低下し，Zn の結晶サイズが小さくなる傾向にある。

参考文献

- 1) 中野博昭，荒賀邦康，川福純司，岩井正敏：鉄と鋼，83(1997)，P635.
- 2) 中野博昭，荒賀邦康，川福純司，岩井正敏：鉄と鋼，83(1997)，P785.
- 3) J.M.West：電析と腐食，産業図書，東京，(1977)，P126.
- 4) Y.Ohmori, K.Nakai, H.Ohtsubo, T.Yagi and T.Matsumoto：ISIJ Int., 33(1993)，P1196.
- 5) K.Kamei and Y.Ohmori：Proc. of GALVATECH '89, Tokyo, ISIJ, (1989)，P449.
- 6) K.Kamei and Y.Ohmori：J.Appl.Electrochem., 17(1987)，P821.
- 7) N.A.Pangarov：Electrochimica Acta, 9(1964)，P721.
- 8) 鷺山 勝，川辺正樹，渡辺 勉：鉄と鋼，76，(1990)，P1301.
- 9) 小池一幸，藤本準一，矢崎勝仁，神田勝美：表面技術，45(1994)，P1047.

- 10) K.Ishii, M.Kimoto and A.Yakawa : Proc.of GALVATEC'98, Chiba, Japan, ISIJ, (1998), P547.
- 11) 矢川敦久, 木本雅也, 津田哲明 : 材料とプロセス, 2(1989), P615.
- 12) 福島久哲, 秋山徹也, 大貝 猛 : 資源と素材, 110(1994), P967.
- 13) A.J.Bard, 著, 松田好晴, 小倉興太郎 訳 : 溶液内イオン平衡, 化学同人, 東京, (1975), P194.
- 14) M.Pourbaix : Atlas of Electrochemical Equilibria, Pergamon Press, (1966).
- 15) 福島久哲, 秋山徹也, 李在夏, 山口雅彦, 東 敬 : 金属表面技術, 33(1982), P574.
- 16) 福島久哲, 東 敬 : 金属表面技術, 29(1982), P627.
- 17) 福島久哲, 秋山徹也, 中小路尚匡, 東 敬 : 金属表面技術, 30(1979), P600.
- 18) 福島久哲, 秋山徹也, 豊島義親, 東 敬 : 金属表面技術, 36(1985), P198.
- 19) 田村英雄, 松田好晴 : 現代電気化学, 培風館, 東京, (1977), P163.
- 20) 中野博昭, 荒賀邦康, 川福純司, 岩井正敏 : 鉄と鋼, 84(1998), P339.
- 21) 中野博昭, 荒賀邦康, 岩井正敏, 三木賢二 : 鉄と鋼, 85(1999), 投稿中.
- 22) 川崎元雄 : 実用電気めっき, 日刊工業新聞社, (1980), P28.

第5章 電気 Zn めっき鋼板の外観と Zn 結晶形態の関係

5.1 緒言

第1章でも述べたように、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、無塗装で裸のまま使用されることが多い。この場合、化成処理後の最終製品の外観は、電気 Zn めっき皮膜の外観がそのまま反映されるため、めっき皮膜自体の外観が重要となる。電気 Zn めっき鋼板の外観と結晶形態、配向性については、これまでもいくつか報告されており^{1~5)}、例えば、Zn 結晶の(0002)面の配向指数が高くなるほど、白色度、光沢度は増加することが述べられているが、そのバラツキはかなり大きい。また、Zn 表面の微細な形状、Zn 結晶の大きさ、結晶粒間の間隔や深さと外観との関係についても報告されている³⁾が詳細は不明であり、Zn 表面の形状と配向性の両者の観点から総合的に研究されている例はない。

そこで、本章では、Zn 結晶形態と配向性の両面からめっき外観との関係を詳しく調査した。また、白色度と光沢度の関係、外観に及ぼすクロメート皮膜、有機樹脂皮膜の影響についても光学特性の観点から検討した。

5.2 実験方法

5.2.1 供試材

供試材は、4.2.1 項に示す条件にて、めっき浴中に各種の微量無機物を添加して作製したものをを用いた。なお、一部の供試材については、外観とクロメート皮膜、有機樹脂皮膜の関係を調査するため、クロメート処理(反応型ディップ処理、Cr 付着量；15mg/m²)、有機樹脂コーティング処理(ロールコート処理、ポリエチレン系樹脂、樹脂付着量；0.55g/m²)を施した。

5.2.2 白色度、光沢度の測定

供試材の白色度を日本電色工業(株)製 SZS-Σ90 を用いて、JIS-Z-8722(物体色の測定方法)の0-d法にて測定した。0-d法では、Fig.5-1 に示すように、光トラップを用いることにより、正反射光成分は逃がして、拡散反射光成分のみを積分球により集める。この拡散反射光の量にて、白色度を評価した。

光沢度は、日本電色工業(株)製 VGS-300A を用いて、Fig.5-2 に示すように

60°での正反射光を測定することにより評価した。

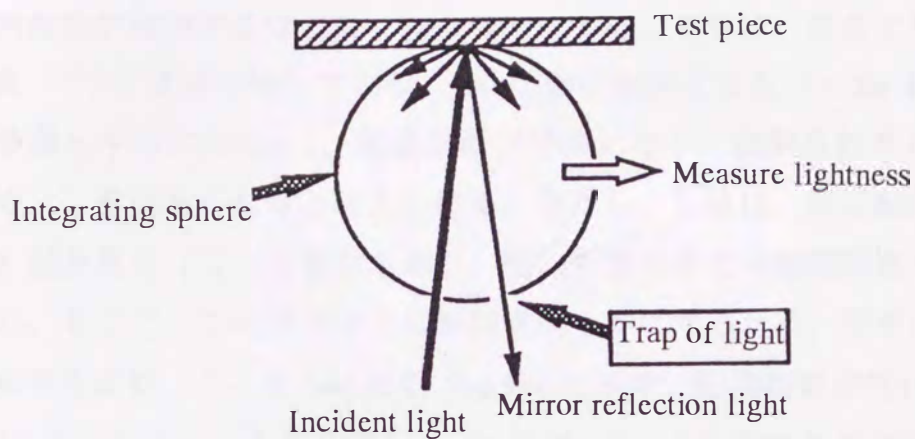


Fig.5-1 Measurement condition of lightness of electrodeposited Zn.

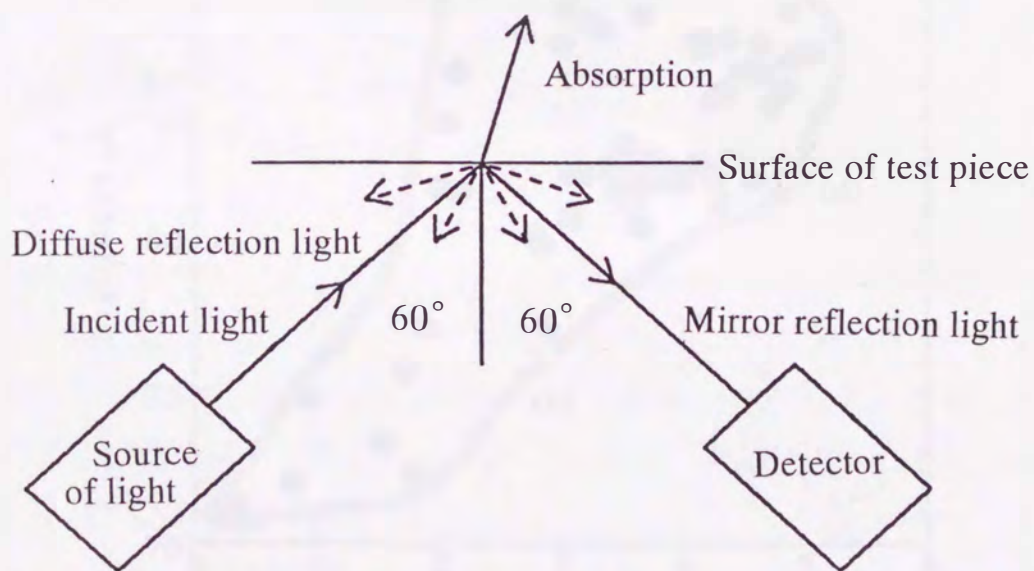


Fig.5-2 Measurement condition of gloss of electrodeposited Zn.

5. 3 実験結果および考察

5.3.1 白色度，光沢度と Zn 結晶配向性の関係

Fig.5-3 に白色度 (L 値) と(0002)Zn 面の配向指数の関係を示す。L 値は、(0002)面の配向指数が増加するほど高くなる傾向にある。これは、従来より報告されている結果^{1,2,4,5)}とほぼ一致しており、(0002)面に配向すると (=Zn 結晶の基底面が鋼板表面と平行になると)、結晶表面が平滑になり、拡散反射光の強度が強くなるため、L 値は高くなると考えられる。ただし、L 値は、同じ配向指数の場合でも 10 以上異なっている場合もあり、配向指数のみとの相関関係ではバラツキが大きい。そこで、このバラツキの要因を明らかにするため、図中(a)~(d)の Zn の結晶形態を比較した。その結果を Fig.5-4 に示す。配向指数が近い(a)と(b)および(c)と(d)を比べると、L 値の高い(a),(c)では、Zn の板状結晶が消失(a)、または Zn 板状結晶のエッジ部のシャープさが消失(c)しており、表面の微細な凹凸の深さが減少していると考えられる。また、L 値の低い(b)の結晶では、Zn 板状結晶の鋼板に対する傾斜が大きくなっており、凹凸は他の(a),(c),(d)に比べ深くなって

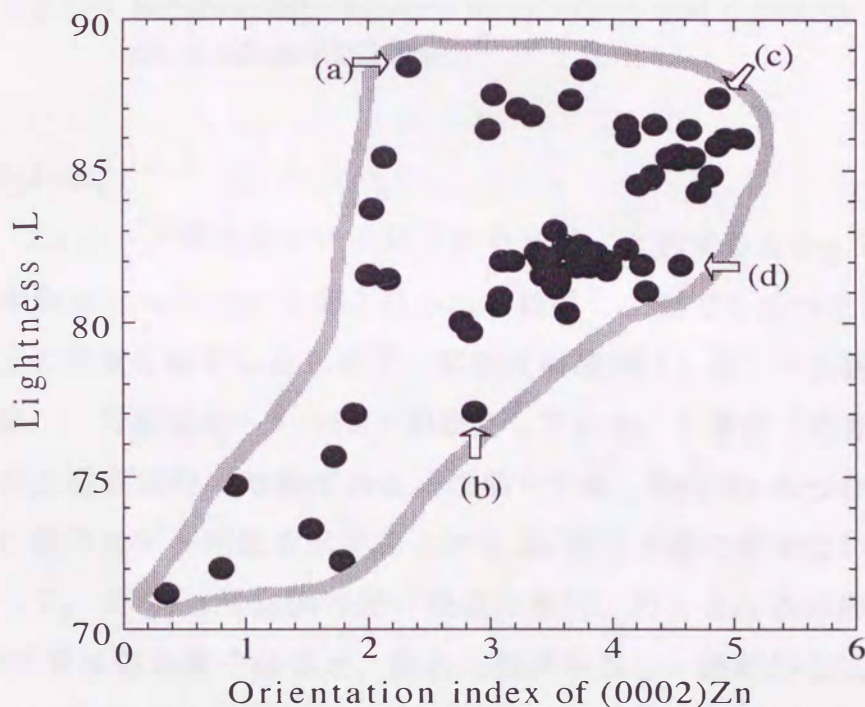
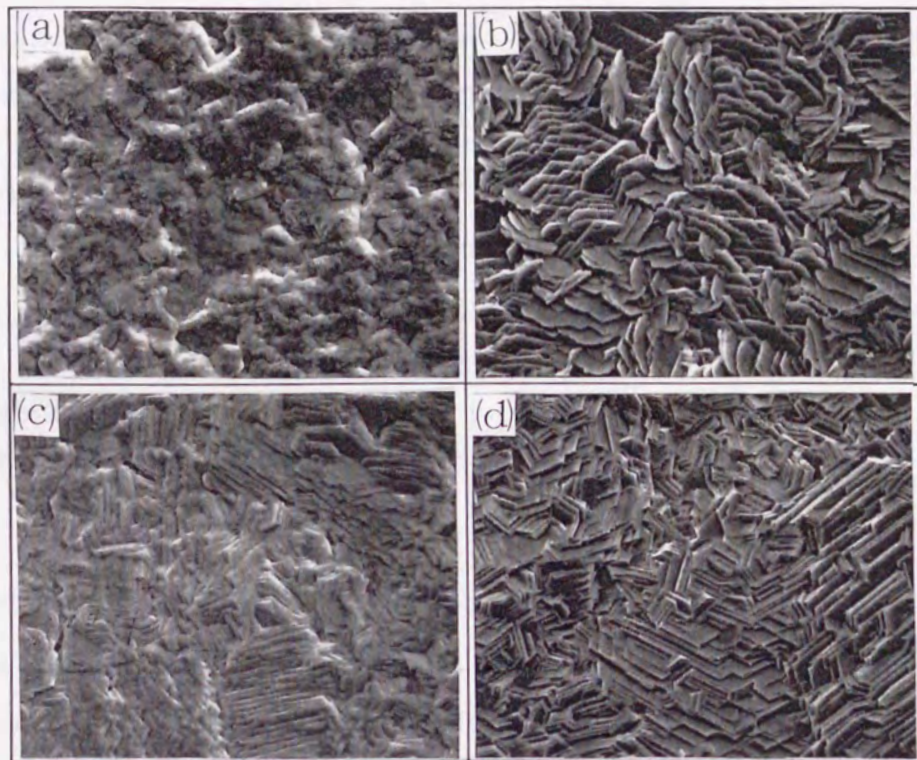


Fig.5-3 Relationship between orientation index of (0002)Zn and lightness of electrodeposited Zn.



(a) L:88.4, (0002)Zn:2.33 (b) L:77.1, (0002)Zn:2.87
 (c) L:87.4, (0002)Zn:4.87 (d) L:81.9, (0002)Zn:4.56

5 μm

Fig.5-4 Relationship between morphology and lightness of electrodeposited Zn.

いると思われる。

ここで、Znめっき鋼板表面に入射された光は、大別すると Fig.5-5 に示すような5つの挙動をとることが予想される。L値は、上記でも述べたようにii)の拡散反射成分の強度を測定したもので、拡散反射成分(L値) = 入射成分 - 正反射成分(G値) - 吸収成分……(1) が成立している。L値低下の要因としては、正反射成分と吸収成分の増加がある。栗栖ら³⁾は、電気Znめっき鋼板の分光曲線は波長に依存せず一定値を示すことからZnめっき面に色のないことを示している。よって、Znめっき皮膜の光の吸収の差は、めっき皮膜の形態にのみ依存し、iii)の多重反射が多くなると、吸収回数が増加し、最終的な拡散反射成分が小さくなると考えられる。Znめっき皮膜においては、表面凹凸の深さが深くなると、多重反射が多くなり、L値は低くなる。表面凹凸の深さは、Znの配向性

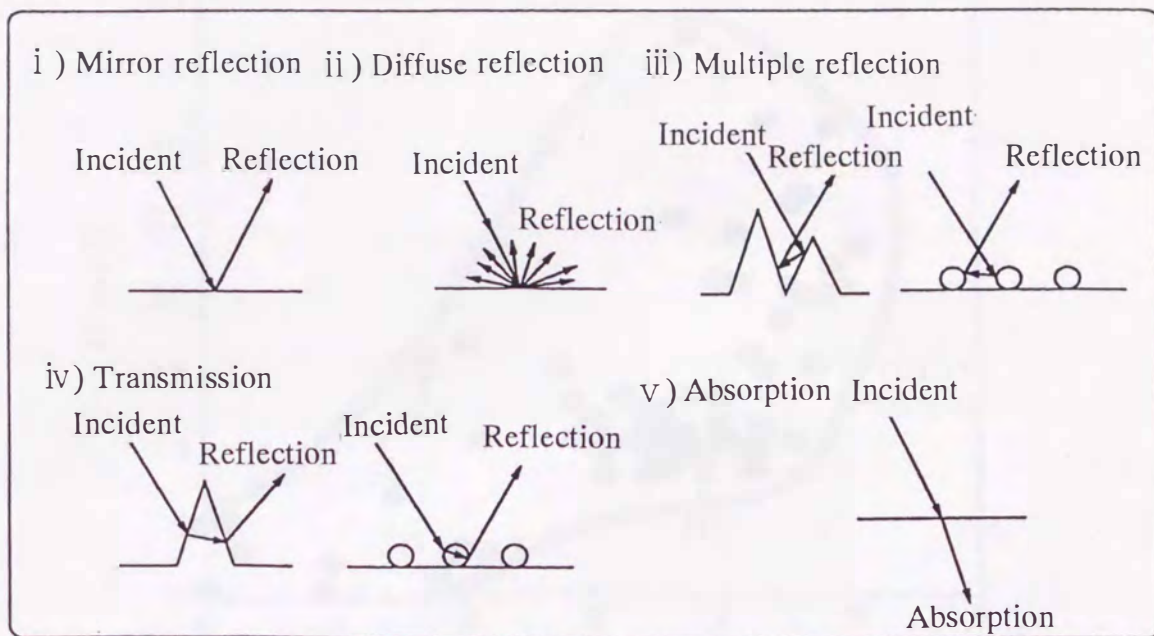


Fig.5-5 Reflection behaviour of incident light on surface of electrodeposited Zn.

と結晶形態の両方に依存し、(0002)Zn 面の配向指数が高くなるほど、また、Zn 板状結晶のエッジのシャープさが無くなり丸みを帯びるほど、浅くなり、その結果 L 値は高くなる。ただし、表面が平滑になりすぎると、正反射成分が非常に高くなるため、前記(1)式より拡散反射成分 (L 値) は、逆に低くなることが予想される。

次に、Fig.5-6 に光沢度 (G 値) と(0002)Zn 面の配向指数の関係を示す。G 値も(0002)Zn 面の配向指数が増加するほど高くなるが、L 値の場合同様にバラツキが大きい。G 値は、正反射成分の強度を測定したものであるので(0002)Zn 面に配向し結晶表面が平滑になるほど高くなる。配向性以外の G 値に及ぼす因子を明らかにするため、図中(c)~(h)の Zn 結晶形態を観察した。その結果を Fig.5-7 に示す。(c)と(f)は、(0002)Zn 面の配向指数はほぼ同一であるが、G 値は、(c)の方がかなり高くなっている。(c)の結晶形態は、Zn 板状結晶のエッジが丸みを帯びており、このため、結晶表面が平滑になって G 値が高くなったと考えられる。一方、(g)と(h)では、配向指数がかなり異なるにもかかわらず、G 値はほぼ同一となっている。この原因としては、(g)のサンプルでは(0002)Zn 面は少ないが、結晶粒が微細化することにより、(h)と同レベルまで表面が平滑になったためと

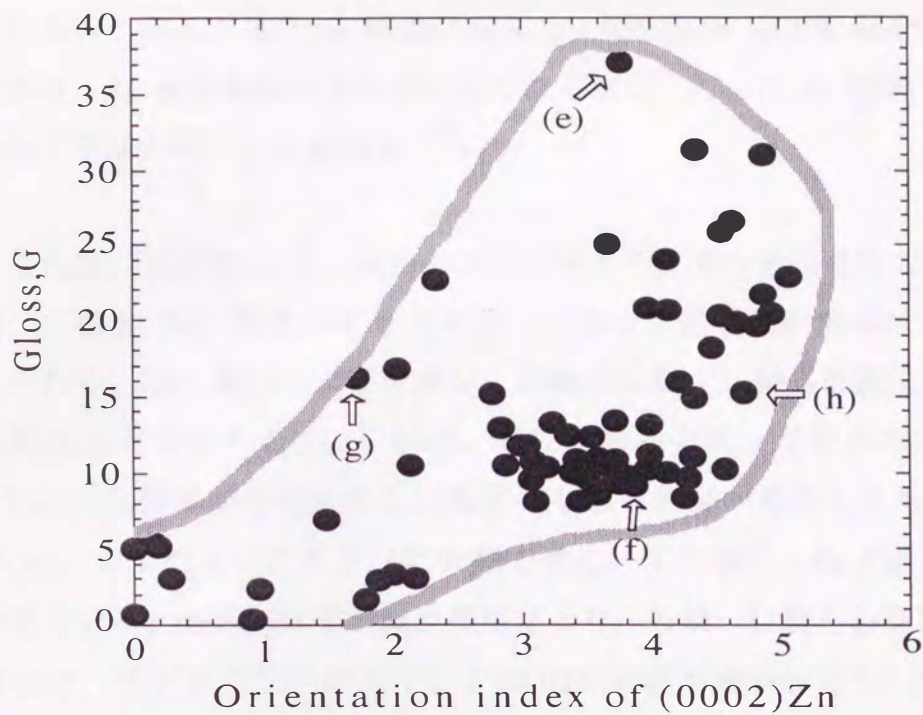
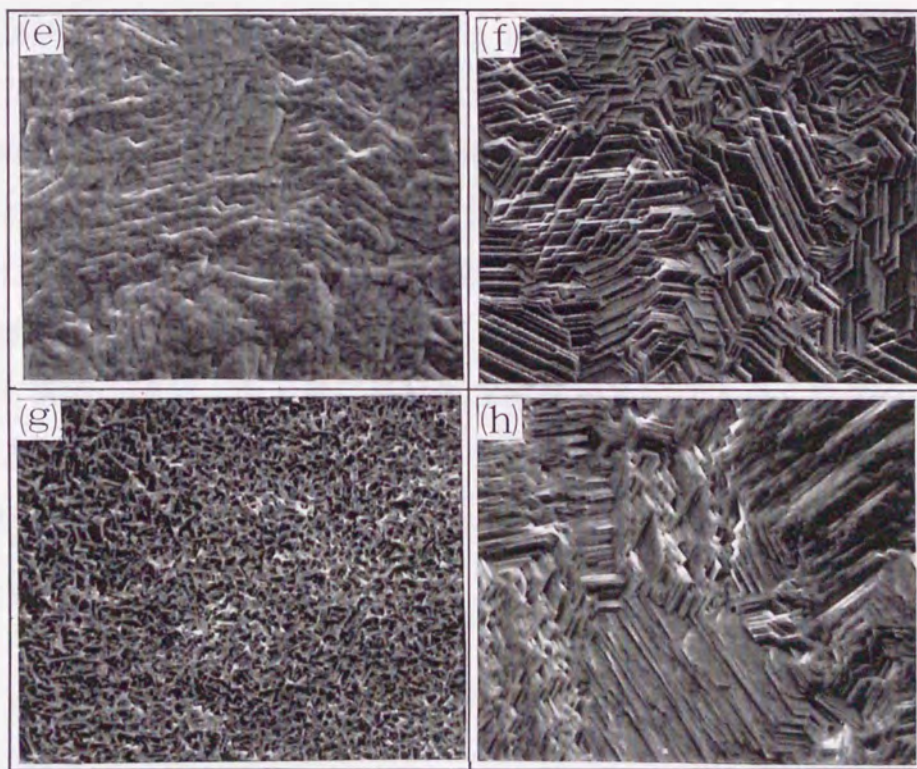


Fig.5-6 Relationship between orientation index of (0002)Zn and gloss of electrodeposited Zn.



(e) G : 37.1, (0002)Zn : 3.76 (f) G : 9.1, (0002)Zn : 3.86
 (g) G : 16.1, (0002)Zn : 1.71 (h) G : 15.2, (0002)Zn : 4.72

5 μm

Fig.5-7 Relationship between morphology and gloss of electrodeposited Zn.

考えられる。このように、Zn 結晶の表面は、(0002)Zn 面の配向指数が高くなるほど、また、Zn 板状結晶のエッジが丸くなるほど、さらに Zn 結晶サイズが小さくなるほど平滑となり、G 値は高くなる。

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

L 値、G 値と Zn/鋼板のエピタキシー、めっき過電圧の関係は、以下のように考えられる。Zn/鋼板のエピタキシーが低下した Zn 結晶形態は、①シャープな板状結晶を有するもの(Fig.5-4(b))、②板状結晶のエッジが丸みを帯びたもの(Fig.5-7(e))、③結晶が微細化または粒状化し板状結晶が消失したもの(Fig.5-4(a), Fig.5-7(g))、の主に3つのタイプに分類できる。①の場合、Zn/鋼板のエピタキシーが低下すると(0002)Zn 面の減少作用により、L 値、G 値とも低下する。②、③の場合は、エピタキシーが低下して(0002)Zn 面が減少しても、通常、表面が平滑化するので、L 値、G 値とも高くなる。このように、L 値、G 値は、Zn/鋼板のエピタキシーのみからは決まらない。

次に、L 値、G 値とめっき過電圧との関係を明らかにするため、L 値、G 値に及ぼす電流密度、流速、浴温の影響を Fig.5-8~Fig.5-10 に示す。めっき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、L 値、G 値とも低下する傾向が認められる。これは、電解因子によりめっき過電圧を高くすると 3.3.1.1 項および 3.3.1.3 項でも述べたように、Zn 結晶は小さくなるがシャープな板状結晶は存在し、且つ(0002)Zn 面が減少するためと考えられる。ただし、めっき浴へ微量無機物、有機物を添加することによりめっき過電圧を上げた場合は、無機物、有機物の種類、添加量に応じて Zn 結晶形態は大きく異なるので、上記①、②、③の Zn 結晶形態に応じて、L 値、G 値は変化し、過電圧と L 値、G 値の相関関係は認められなくなる。

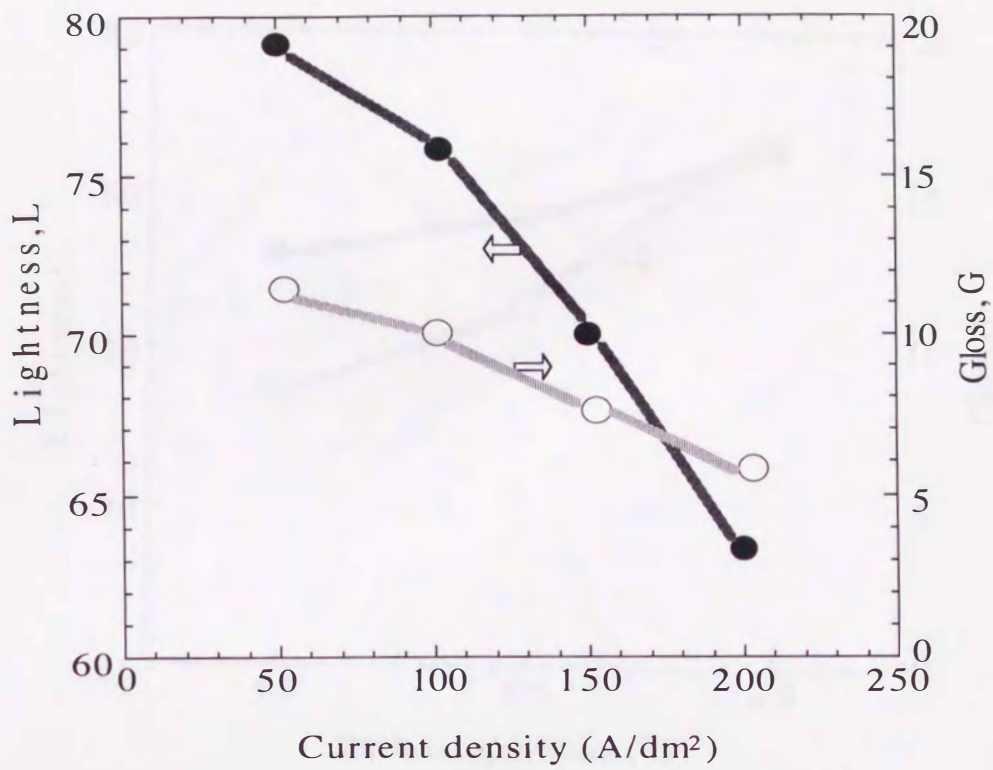


Fig.5-8 Effect of current density on lightness and gloss of electrodeposited Zn. (1.3m/sec, 60°C)

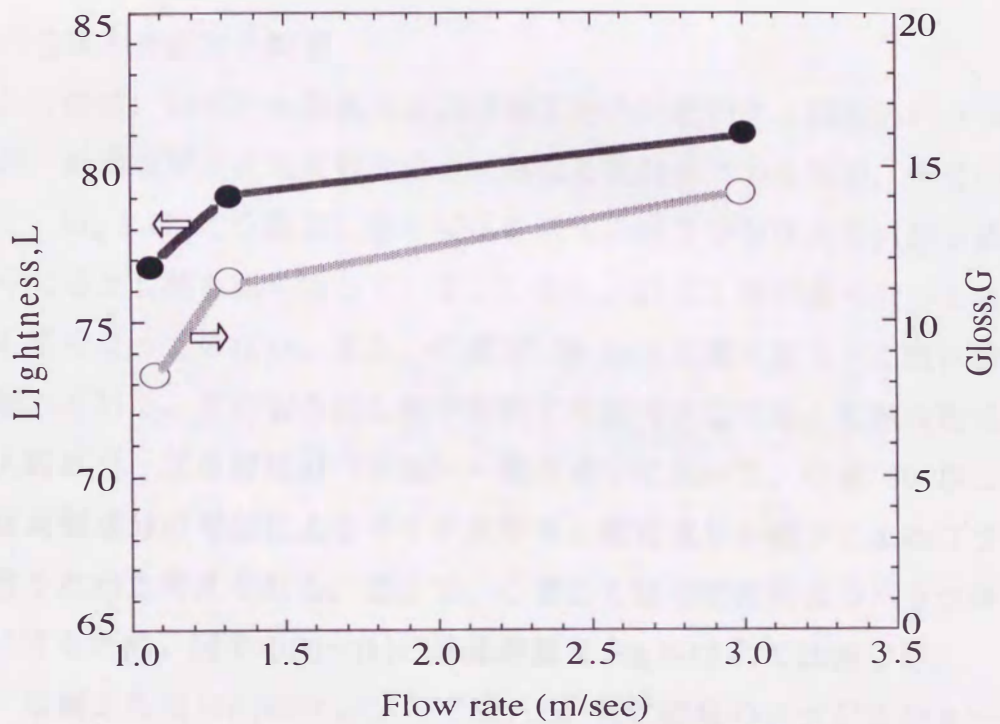


Fig.5-9 Effect of flow rate on lightness and gloss of electrodeposited Zn. (50A/dm², 60°C)

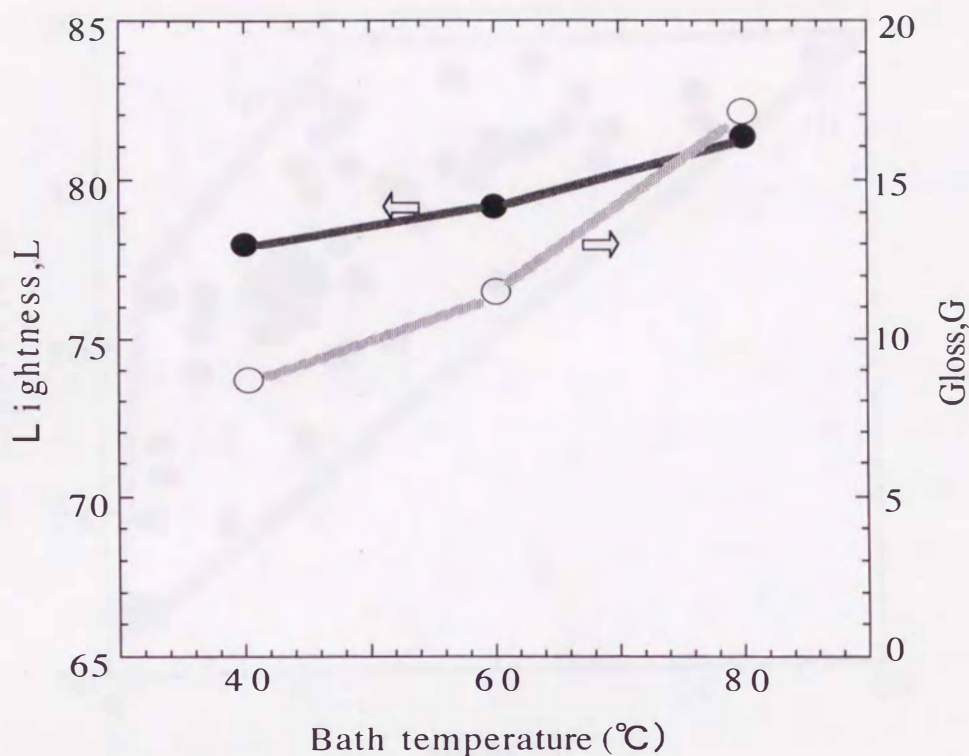


Fig.5-10 Effect of bath temperature on lightness and gloss of electrodeposited Zn. ($50\text{A}/\text{dm}^2$, $1.3\text{m}/\text{sec}$)

5.3.3 白色度と光沢度の関係

L 値と G 値は、いずれも結晶表面の微細な凹凸に起因する類似のパラメーターであるが、拡散反射光と正反射光は全く異なる反射光であるため、相互の関係を調査した。Fig.5-11 に G 値と L 値の関係を示す。バラツキは大きい但し全体的に G 値が高くなると L 値も高くなっている。しかし、逆に L 値が高くなっても G 値は必ずしも高くなっていない。また、G 値が 30 以上に高くなると L 値は飽和する傾向が認められる。このように L 値が飽和する原因としては、拡散反射成分 (L 値) = 入射成分 - 正反射成分 (G 値) - 吸収成分において、G 値 30 以上の領域では、正反射成分の増加によるマイナス作用と吸収成分の減少によるプラス作用が釣り合うためと考えられる。ここで、G 値と L 値の相関関係のバラツキの要因を明確にするため、図中の (i)~(k) の結晶形態を Fig.5-12 にて比較した。

L 値、G 値とも高い (i) のサンプルでは、Zn 板状結晶のエッジのシャープさがなくなり、平滑な面となっているのに対して、L 値は高いが G 値は低い (j) のサンプルでは、浅い小さな凹凸が全面に形成されている。また、L 値、G 値とも低い

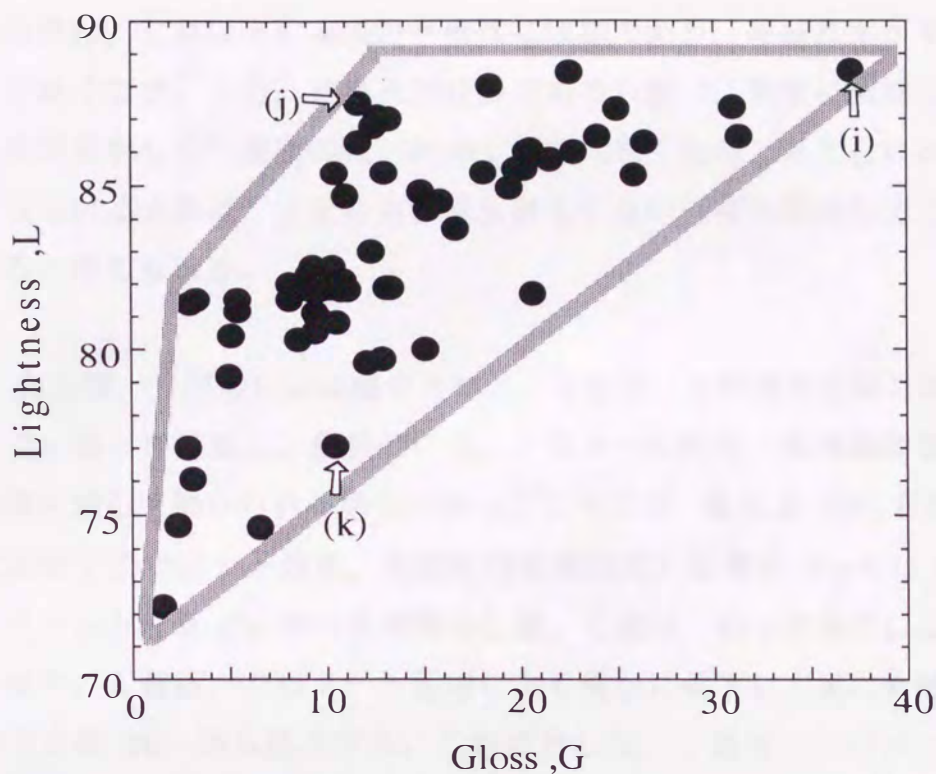
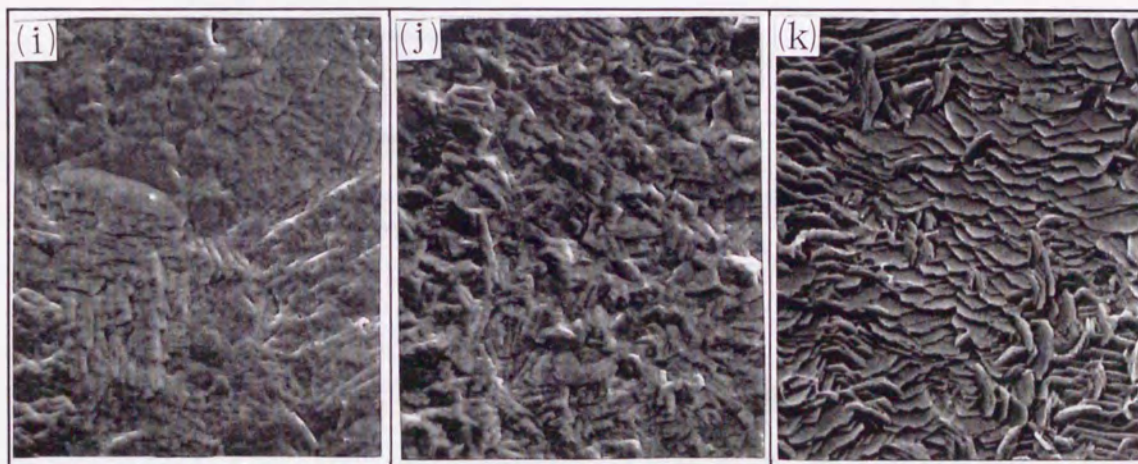


Fig.5-11 Relationship between gloss and lightness of electrodeposited Zn.



(i) L : 88.3, G : 37.1 (j) L : 87.5, G : 11.7 (k) L : 77.1, G : 10.4 5 μm

Fig.5-12 Effect of morphology on lightness and gloss of electrodeposited Zn.

(k)のサンプルでは、シャープな Zn の板状結晶がランダムに形成されている。このことから、本研究で調査した範囲では、L 値、G 値とも基本的には結晶表面の凹凸が微細で、平滑であるほうがより大きくなる傾向にある。特に、正反射成分

であるG値は、L値以上に表面の平滑性に敏感であり、結晶表面が平滑であればあるほど高くなる。一方、拡散反射成分であるL値は、表面に微細な凹凸が存在しても多重反射しない程度の浅い凹凸であれば高くなると考えられる。L値が最も高くなる結晶表面は、正反射も多重反射もしない程度の微細な凹凸を有した場合であると考えられる。

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

電気 Zn めっき鋼板は、最終的には、クロメート処理、有機樹脂被覆処理等の化成処理を施して用いられる場合が多い^{6,7)}。そこで、電気 Zn めっき皮膜のL値、G値に及ぼすクロメート処理、有機樹脂被覆処理の影響を Fig.5-13,14 に示す。なお、ベースとなる Zn めっき皮膜のL値、G値は、めっき条件により3種類に変化させた。L値は、クロメート処理により僅かに低下し、更に有機樹脂被覆処理を行うと約20~25%低下する。これに対して、G値は、クロメート処理後は僅かに低下するものの有機樹脂被覆処理後は逆に高くなる傾向にある。クロメー

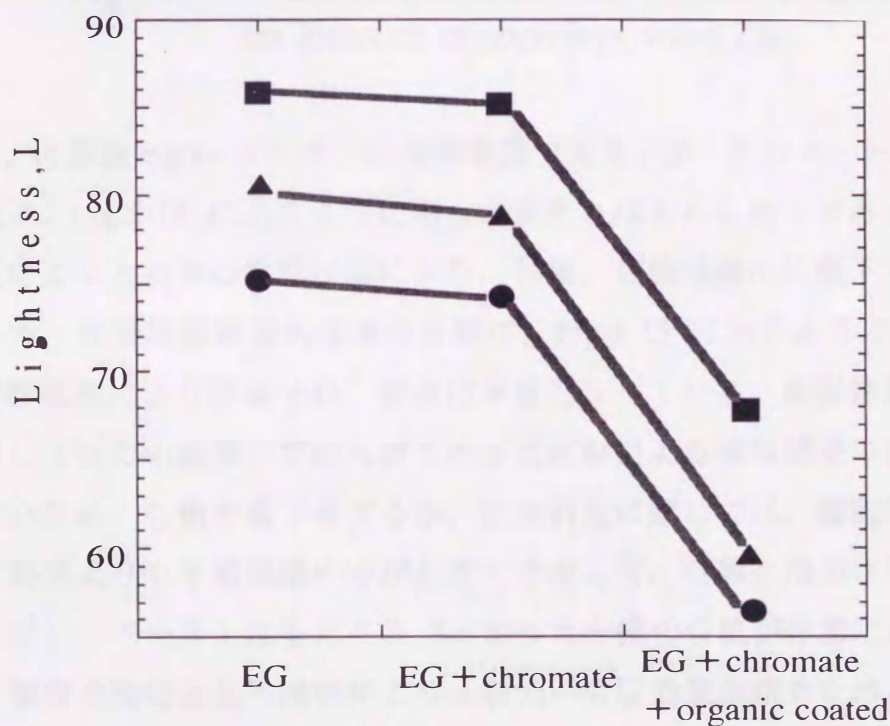


Fig.5-13 Effect of chromate and organic coated on lightness of electrodeposited Zn.

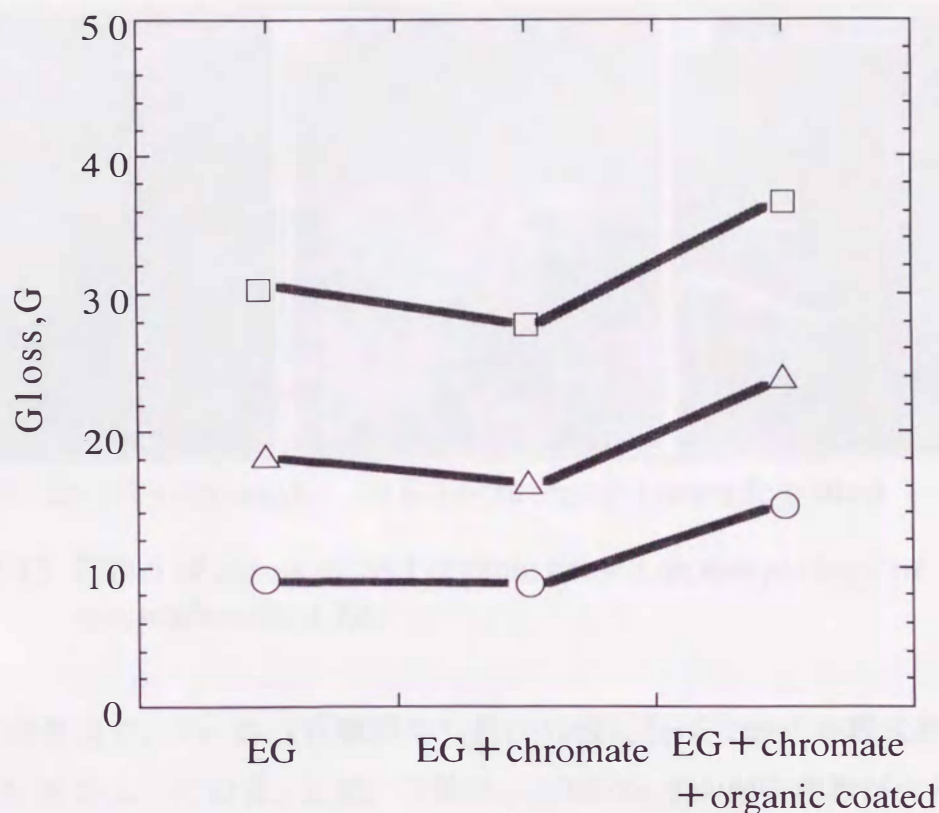
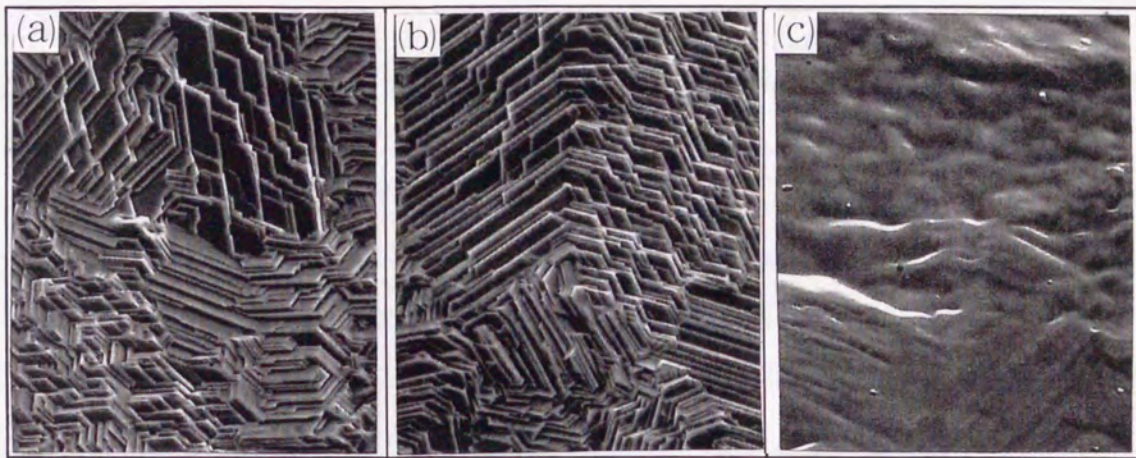


Fig.5-14 Effect of chromate and organic coated on gloss of electrodeposited Zn.

ト皮膜は、付着量 mg/m^2 オーダーの極薄被膜であるため、クロメート処理後も Zn 結晶形態は、Fig.5-15 に示すようにめっきままとほとんど同一であるが、クロメート皮膜による入射光の吸収作用により、L 値、G 値は僅かに低下すると考えられる。一方、有機樹脂被覆処理後の外観は、Fig.5-15 に示すように、Zn の板状結晶が樹脂被膜により隠蔽され、表面は平滑になっている。樹脂被膜は、拡散反射光に対してはその被膜中での入射光の多重反射による吸収効果の方が平滑効果より大きいため、L 値を低下させるが、正反射光に対しては、樹脂被膜への入射光の吸収効果よりも平滑効果の方が大きく作用して、G 値を増加させると考えられる。ただし、ベースとなる元々の Zn めっき皮膜の G 値が非常に高い場合については、樹脂皮膜による平滑効果より入射光の吸収効果が勝るため、樹脂被覆処理により G 値の低下も予想される。しかし、何れにしても、化成処理後も L 値、G 値は、めっき皮膜の値を反映している。すなわち、めっき皮膜の L 値、G 値が高い方のサンプルが化成処理後も L 値、G 値は高くなっている。



(a) EG (b) EG+chromate (c) EG+chromate+organic coated 5 μm

Fig.5-15 Effect of chromate and organic coated on morphology of electrodeposited Zn.

以上の結果より，Zn めっき鋼板のL値，G値に及ぼす因子を模式的にまとめると Fig.5-16 のようになる。L値，G値は，(0002)Zn 面の配向指数が大きいほど，また，Zn の結晶サイズが小さく，板状結晶のエッジのシャープさがなくなるほど高くなる傾向にある。

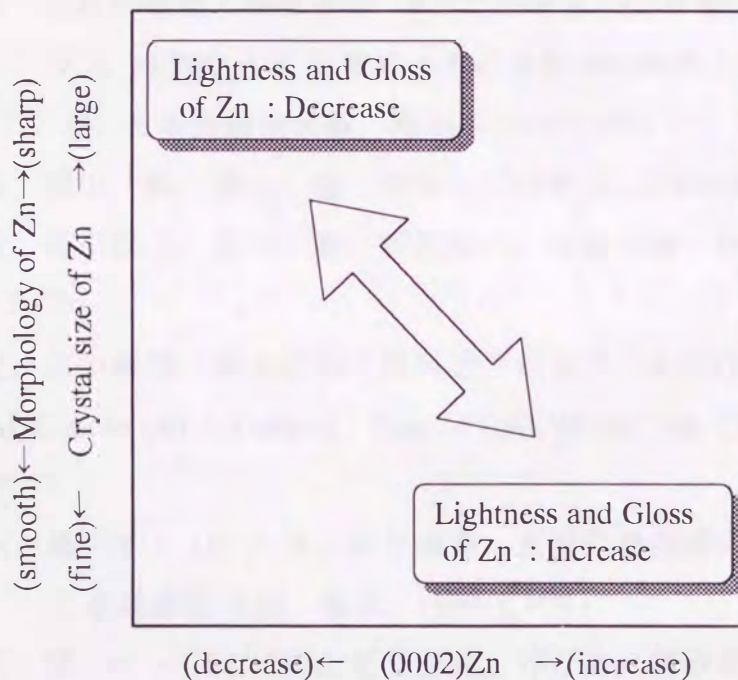


Fig.5-16 Effect of crystal orientation and morphology on lightness and gloss of electrodeposited Zn.

5. 4 結言

Zn めっき鋼板の白色度，光沢度に及ぼす Zn の結晶形態，配向性の影響を調査した結果，以下のことがわかった。

- (1) 白色度，光沢度はともに Zn 結晶表面の凹凸が小さく，平滑であるほうがより大きくなる。特に，入射光の正反射成分である光沢度は，拡散反射成分である白色度以上に表面の平滑性に敏感であり，結晶表面が平滑であればあるほど高くなる。一方，白色度は，表面に微細な凹凸が存在しても，入射光が多重反射しない程度の浅い凹凸であれば高くなる。
- (2) Zn 結晶表面の微細な凹凸は，Zn の配向性，結晶形態に依存し，(0002)Zn 面の配向指数が大きいほど，また，Zn の結晶サイズが小さく，Zn 板状結晶のエッジのシャープさがなくなるほど小さくなる。
- (3) Zn めっき鋼板の白色度，光沢度は，クロメート処理，有機樹脂被覆処理の化成処理を行うと変化するが，化成処理後の絶対値は，Zn めっき皮膜ままの数値を反映している。

参考文献

- 1) 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.
- 2) 川辺正樹, 鷺山 勝, 渡辺 勉：材料とプロセス, 3(1990), P1533.
- 3) 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.
- 4) 池田 聡, 川西義博, 鈴木信和：材料とプロセス, 4(1991), P602.
- 5) K.Ishii, M.Kimoto and A.Yakawa：Proc.of GALVATEC'98, Chiba, Japan, (1998), P547.
- 6) 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.
- 7) 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.

第6章 実機プロセスへの適用

6.1 緒言

第2章から第4章までの研究により、電気 Zn めっき皮膜の結晶形態、配向性が原板の面方位・表面性状、電解因子、めっき浴への微量添加物によりどのように変化するのかを明らかにし^{1~4)}、第5章にて、Znの結晶形態とめっき外観（白色度、光沢度）の関係を整理した。その結果、Zn/鋼板のエピタキシーおよびめっき過電圧の双方を制御すれば、Znの結晶形態ひいては表面外観も制御できることがわかった。そこで、本章においては、めっき密着性、プレス成形性等の諸特性を劣化させることなく表面欠陥を低減し、且つ白色度・光沢度を改善するための製造条件の基本的な考え方を提案する。

6.2 工業化の検討

6.2.1 品質設計

電気 Zn めっき鋼板の表面外観改善には、大きく分けて二つあり、その一つは原板汚れに起因する表面欠陥（帯状、線状模様）を減少させることであり、もう一つは、表面色調（白色度、光沢度）を所定の値に制御することである。以下、本章では、定性的ではあるが、本研究で得られた結果をもとに作成した模式図を用いて説明する。

実機テストの結果、表面欠陥と Zn/鋼板のエピタキシーの間には、Fig.6-1 に示すような関係があることが判明した。すなわち、原板汚れに起因する表面欠陥は、Znのエピタキシャル成長を抑制すれば、顕著に改善された。この原因としては、以下のことが考えられる。表面欠陥は、第1章でも述べたように、原板の正常部と汚れ部ではその上にめっきされる Znの結晶形態が異なるため、光の反射特性も異なり、人の目ではムラ状に見えることから生じる。この Znの結晶形態が異なるのは、正常部では、Znが鋼板に対してエピタキシャル成長しているのに対して、汚れ部では、ランダム成長しているためである。よって、全部位で結晶形態を均一にするためには、原板の汚れ部を完全に除去し Znを全面にてエピタキシャル成長させるか、逆に原板の表面性状、めっき条件を制御して Znを全てランダム成長させるかのどちらかに統一すれば良い。実機プロセスでは、原板の汚れを完全に除去するのは困難であることから、エピタキシャル成長を抑制

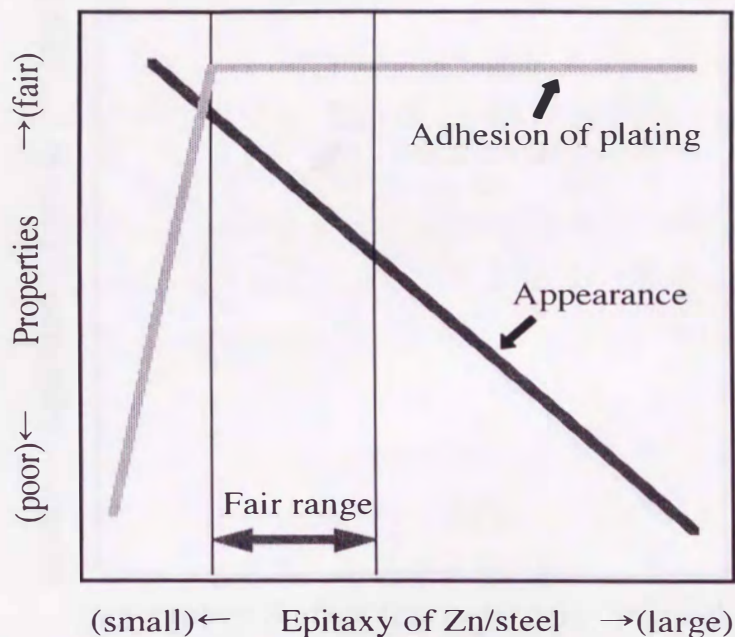


Fig. 6-1 Relationship between epitaxy of Zn/steel and appearance of electrodeposited Zn.

する製造条件を採用する方がより現実的である。ただし、Zn/鋼板のエピタキシーが極端に低下すると、めっき密着性が劣化するため、めっき密着性を低下させない範囲でZnのエピタキシャル成長を抑制する必要がある。Znのエピタキシャル成長に起因する表面欠陥の一つであるめっき皮膜のギラつき感も、Znのエピタキシャル成長を抑制すれば結晶粒が微細化するため当然改善される。

次に、めっき皮膜の表面色調については、Fig.6-2に示すように白色度、光沢度はともに表面の微細凹凸が減少すると高くなる傾向にある。結晶表面の微細凹凸は、Fig.6-3に示すように、Zn結晶の配向性と結晶サイズ、エッジのシャープさに依存するので、めっき色調を制御するためには、Znの結晶形態を制御すればよい。ただし、表面の微細凹凸は、摩擦係数、油の保持性を変化させることからプレス成形性にも影響を及ぼすことが予想されるため、加工性も考慮した設計が必要と考えられる。

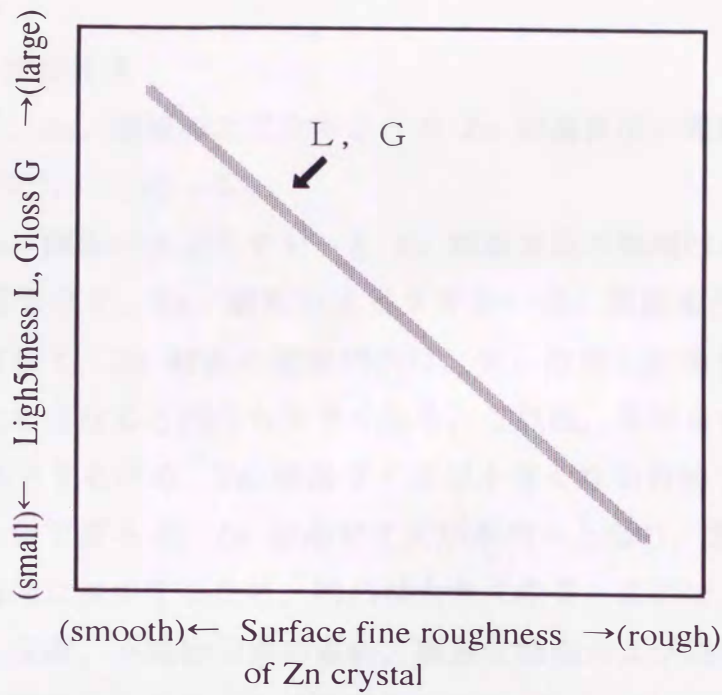


Fig.6-2 Effect of surface fine roughness on lightness and gloss of electrodeposited Zn.

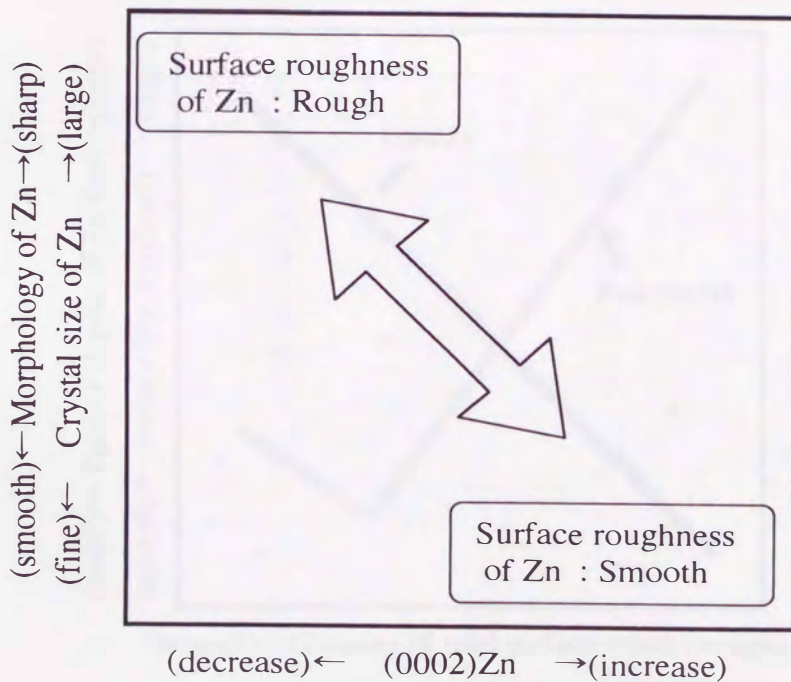


Fig.6-3 Effect of crystal orientation and morphology on surface fine roughness of electrodeposited Zn.

6.2.2 製造条件

6.2.2.1 原板の表面性状

ここでは以下、Zn/鋼板のエピタキシーと Zn 結晶表面の微細凹凸を制御するための製造条件について述べる。

Fig.6-4 に Zn/鋼板のエピタキシーと Zn 結晶表面の微細凹凸に及ぼすめっき原板汚染の影響を示す。Zn/鋼板のエピタキシーは、原板を汚染するほど低下する。それに対して、Zn 結晶の微細凹凸は、少し汚染した場合が最も小さく、汚染の程度が大きくなると凹凸も大きくなる。これは、原板を少し汚染するとエピタキシーが低下するため、Zn 結晶サイズが小さくなるためである。しかし、汚染の程度が大きすぎると、Zn 結晶サイズが不均一となり、また、(0002)Zn 面の配向指数が極端に減少するため、凹凸は大きくなる。ここで、原板の汚染要因としては、酸化皮膜、不純物元素の偏析、調質圧延油および防錆油残りなどがある。Fig.6-5 に、電気めっきラインの概要を示す⁹⁾。ラインは主に、アルカリ脱脂、酸洗の前処理セクション、Zn めっきセクション、化成処理の後処理セクションより構成されている。この中で、原板の表面性状は、アルカリ脱脂、酸洗の前処

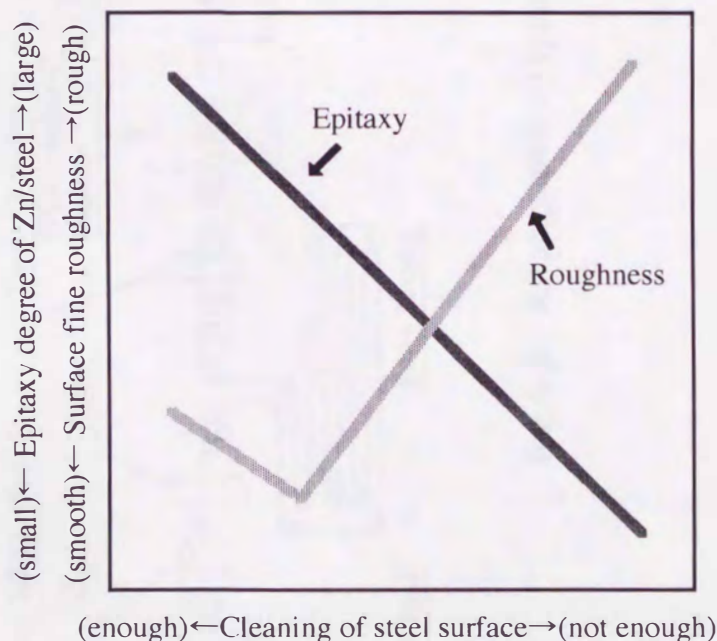


Fig.6-4 Effect of cleaning of steel surface on Zn/steel epitaxy and surface roughness of electrodeposited Zn.

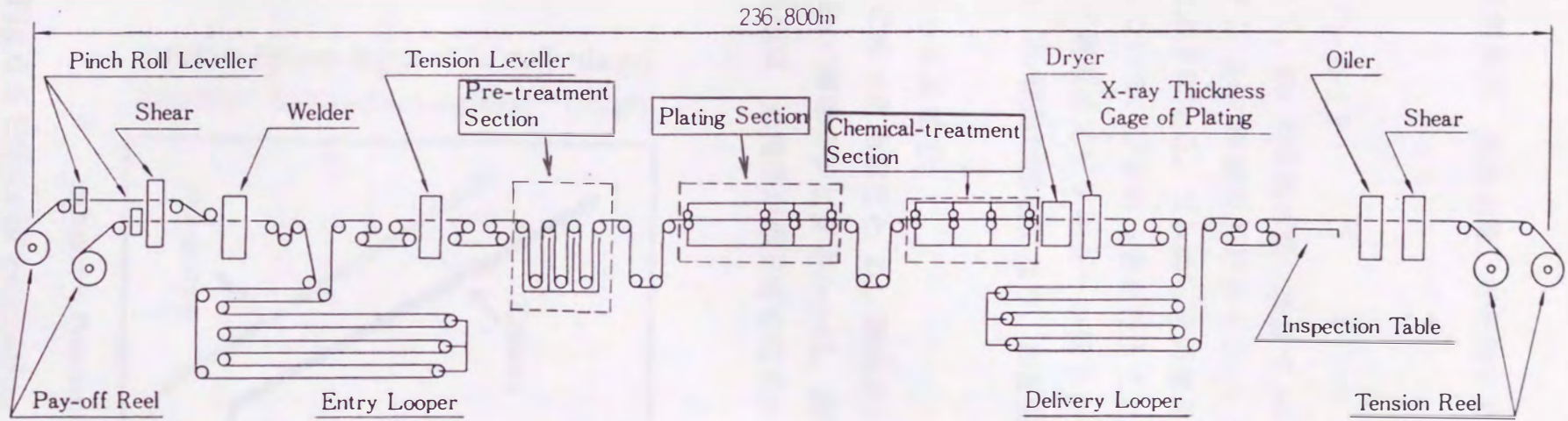


Fig.6-5 Arrangement of typical continuous electrogalvanizing line⁵⁾.

理条件（電解条件，浴組成等）を制御することにより所定の性状に調整することができる。

6.2.2.2 プレめっき

第4章にて，Znの結晶形態に及ぼすNiプレめっきの影響について述べたが，プレめっきとZn/鋼板のエピタキシー，Zn結晶微細凹凸の関係を整理するとFig.6-6のようになる。プレめっきの考え方は，基本的には前項で述べた原板汚染と類似している。プレめっきを行うことにより，めっき過電圧を変化させることなくZn/鋼板のエピタキシーを低下させることができる。エピタキシーが低下するため，Zn結晶が微細になり，表面凹凸も小さくなる。

6.2.2.3 めっき過電圧

Fig.6-7にめっき過電圧とZn/鋼板のエピタキシー，Zn結晶の微細凹凸の関係を示す。Zn/鋼板のエピタキシーは，過電圧が高くなるほど低下する。一方，Zn表面の凹凸は，過電圧が低下するほど小さくなるが，過電圧が低すぎるとZn

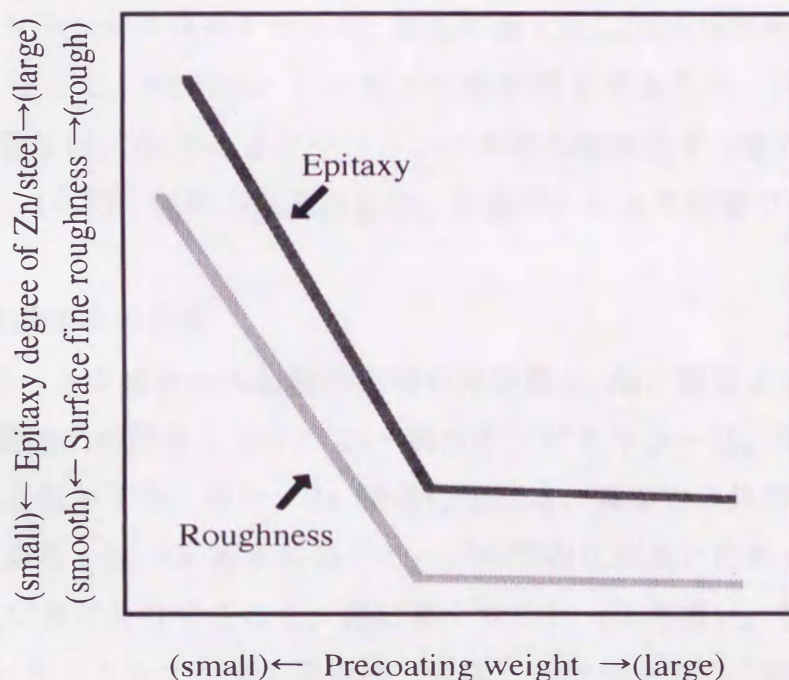


Fig.6-6 Effect of precoating on Zn/steel epitaxy and surface roughness of electrodeposited Zn.

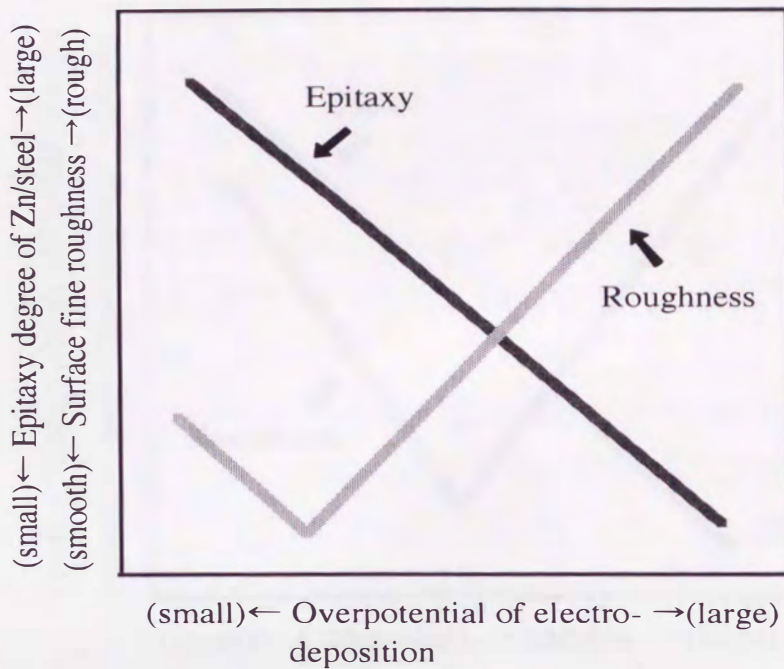


Fig.6-7 Effect of overpotential of electrodeposition on Zn/steel epitaxy and surface roughness of electrodeposited Zn.

は十分にエピタキシャル成長するため、結晶が粗大化し凹凸も大きくなる。また、過電圧が高くなると、(0002)Zn面の配向指数が減少するため、凹凸は大きくなる。めっき過電圧は、Znめっきセクションでの基本電解因子（電流密度、浴温、流速）、浴条件（有機、無機の微量添加物、浴濃度）により制御できる。

6.2.2.4 微量添加物の共析

Fig.6-8 にめっき皮膜中への微量添加物の共析量と Zn/鋼板のエピタキシー、Zn結晶の微細凹凸の関係を示す。Zn/鋼板のエピタキシーは、添加物の共析量が多くなるほど低下する。また、Zn結晶の凹凸は、添加物の共析により、Zn結晶粒の微細化あるいは Zn板状結晶のエッジの平滑化が進むため小さくなる。ただし、共析量が多くなりすぎると、逆に粗くなるケースが多い。微量添加物の共析は、Znめっきセクションでの浴条件（有機、無機の添加物の種類、添加濃度）により制御できる。

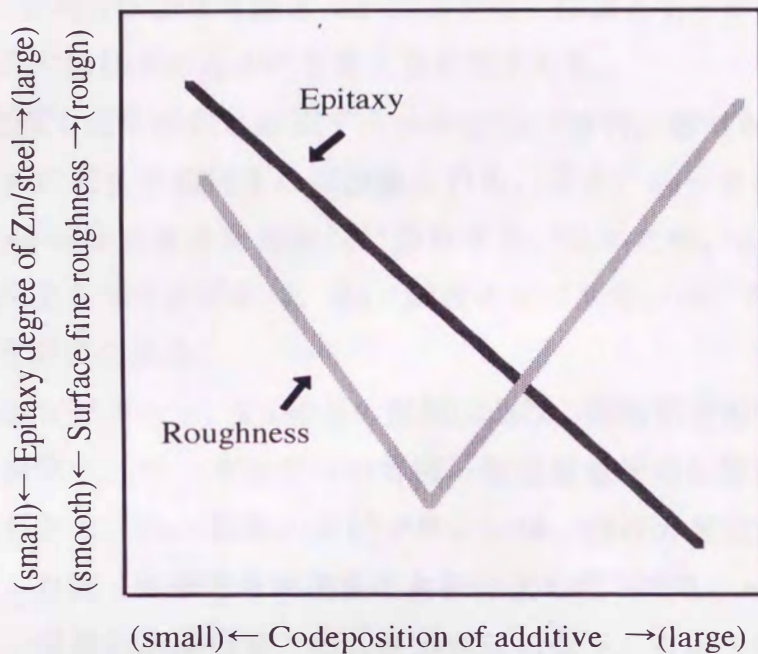


Fig.6-8 Effect of codeposition of additive on Zn/steel epitaxy and surface roughness of electrodeposited Zn.

6.2.2.5 化成処理

クロメート処理，有機樹脂被覆後の最終製品での表面欠陥，色調を改善する方法としては，Zn の結晶形態を制御する以外に，めっき後処理セクションでの化成処理条件を制御する方法がある。白色度，光沢度は，クロメート皮膜，有機樹脂皮膜の膜厚および組成により変化する。また，Zn めっきの結晶形態に起因する表面欠陥は，有機樹脂皮膜中への添加剤により隠蔽することが可能である。

以上のように，電気 Zn めっき皮膜の結晶形態，配向性に及ぼす鋼板の面方位・表面性状，Ni プレめっき，基本電解因子，浴中への微量添加物の影響を明らかにし，これらの知見とめっき外観の関係を考察し，上記のめっき条件を適宜制御することにより表面外観の良好な電気 Zn めっき鋼板を開発した。この結果，色調，光沢をコントロールした表面外観に優れる各種高機能化成処理鋼板の生産ラインでの量産が可能となった。

6. 3 結言

電気 Zn めっき鋼板の表面外観と Zn 結晶形態の関係を明らかにし、実機プロセスでの Zn 結晶形態制御の基本的な考え方を提示した。

- (1) Zn めっき皮膜の原板汚れに起因する表面欠陥（帯状，線状模様）は，Zn のエピタキシャル成長を抑制すれば改善される。また，めっき皮膜の白色度，光沢度は，Zn 結晶表面の微細凹凸に依存する。このため，Zn めっき鋼板の表面外観を向上させるためには，Zn/鋼板のエピタキシー，Zn 結晶の微細凹凸を制御する必要がある。
- (2) Zn/鋼板のエピタキシー，Zn 結晶の微細凹凸は，原板の表面性状，プレめっき，めっき過電圧，めっき浴中への有機・無機微量物添加等により制御することが可能である。Zn/鋼板のエピタキシーは，鋼板の表面汚染，めっき過電圧の増加，有機・無機微量添加物の共析により低下する。一方，Zn 結晶の微細凹凸は，原板の表面汚染，めっき過電圧の低下，有機・無機微量添加物の共析により小さくすることができる。

以上述べた本研究成果は，実機プロセスでの電気 Zn めっき鋼板をベースとした高機能化成処理製品の外観品質向上に対して多大な貢献をなした。

参考文献

- 1)中野博昭，荒賀邦康，川福純司，岩井正敏：鉄と鋼，83(1997)，P635.
- 2)中野博昭，荒賀邦康，川福純司，岩井正敏：鉄と鋼，83(1997)，P785.
- 3)中野博昭，荒賀邦康，川福純司，岩井正敏：鉄と鋼，84(1998)，P339.
- 4)中野博昭，荒賀邦康，岩井正敏，三木賢二：鉄と鋼，85(1999)，投稿中.
- 5)伴 誠二，稲口和夫，田中 毅，中田隆正：神戸製鋼技報，38，No.1，(1988)，P75.

第7章 総括

電気 Zn めっき鋼板は、自動車、家電・電子、建材向けに大量生産されており、その中でも、家電・電子分野向けの高機能化成処理製品の比率が高くなっている。この分野では従来、ユーザー側で、高機能化成処理鋼板を成形加工した後、塗装して使用する場合が多かったが、最近では、コストダウンのために塗装工程を省略し、そのまま裸使用する割合が急増している。この場合、Zn めっき皮膜の外観がそのまま最終製品の外観に反映されるため、めっき皮膜の外観品質に対する要求が非常に厳しくなっている。Zn めっき皮膜の外観は、Zn の結晶形態に強く依存する。そこで、本研究は、表面外観に優れた電気 Zn めっき鋼板の開発を目的として、Zn の結晶形態に及ぼす原板条件（鋼板の面方位、表面性状）、電解因子、浴条件の影響を Zn の結晶配向性、Zn/鋼板のエピタキシーおよびめっき過電圧の観点から系統的に調査し、Zn 結晶形態制御技術としての実用化を計るための研究成果をまとめたものである。

第1章では、上述したような本研究の背景・目的に加え、電気 Zn めっき皮膜の結晶形態に関する従来の研究を総括して述べた。

第2章では、実ラインにて製造した多結晶原板を用いて、Zn めっき皮膜の結晶形態と鋼板面方位の関係を検討した。Zn の結晶形態は、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 との角度 α により、次の3つのタイプに分類できることがわかった。 $\alpha < \text{約 } 20^\circ$ のタイプ I では、Zn はバーガースの方位関係 $[(110) \text{ Fe} // (0001) \text{ Zn}]$ に従い、付着量が増加しても継続してエピタキシャル成長し易い。 $\text{約 } 20^\circ < \alpha < \text{約 } 30^\circ$ のタイプ II では、Zn はバーガースの方位関係に従いエピタキシャル成長するが、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、初期より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。

第3章では、Zn/鋼板のエピタキシーの程度を定量化する新たな手法を取り入れ、Zn の結晶形態に及ぼす電解因子の影響をめっき過電圧の観点から考察し

た。めっき過電圧を上げる条件下（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，鋼板に対するZn基底面の傾斜が小さい(0002)，(10 $\bar{1}$ 3)Zn面の配向指数が減少し，Zn基底面の傾斜が大きい(10 $\bar{1}$ 1)，(10 $\bar{1}$ 0)Zn面は増加する。めっき初期では，Znはエピタキシャル成長し，(0002)，(10 $\bar{1}$ 3)Zn面に配向するが，付着量の増加とともにランダム成長へと移行し，(10 $\bar{1}$ 1)，(10 $\bar{1}$ 0)Zn面の配向指数が増加していく。なお，電流密度を3000A/m²と極端に高くすると，Zn結晶は，微細な粒状結晶となり，全配向指数が1前後と無配向(粉末Znの配向)に近づく。

第4章では，Znめっき皮膜の結晶形態に及ぼす原板の表面状態，めっき浴中への微量添加物の影響をめっき過電圧，Zn／鋼板のエピタキシーの両面から考察した。

(1)Niプレめっきにより，原板の表面状態を変化させた場合，Znは，鋼板に対するエピタキシャル成長が阻害され，めっき初期段階よりランダム成長し微細となる。鋼板に対するZn基底面の傾斜は大きくなるが，Zn結晶微細化による平滑化の効果が大きいため，表面粗度としては小さくなる。

(2)めっき浴中へ，有機物を微量添加した場合は，その添加量に応じてZnの結晶形態は変化する。添加量が少ないと，ZnはNiプレめっきを行った場合と同様にエピタキシャル成長遮蔽タイプの形態となる。しかし，添加量が多くなると，めっき過電圧が高くなり，(10 $\bar{1}$ 0)Zn面〔Zn基底面が鋼板に対して直立〕が増加するため，Zn結晶が微細化するにもかかわらず，表面粗度は大きくなる。

(3)浴中へ無機物を微量添加した場合，無機物は，Znの結晶形態に及ぼす影響の度合いに応じて，以下の3種類に分類できる。グループⅠの鉄族金属(Fe, Ni, Co)ならびにAl, Mg, Mnは，めっき皮膜中にほとんど共析せず，Znのエピタキシャル成長およびめっき過電圧に影響を及ぼさないため，(0002)Zn面の配向指数，Zn結晶サイズとも変化させない。グループⅡのCr, W, Mo, Zrは，Znのエピタキシャル成長には影響を及ぼさないが，めっき過電圧を低下させるため，(0002)Zn面の配向指数を増加させる。グループⅢのCu, Pb, Cd, In, Sn, Ge, Sb, Agは，Znめっき皮膜中に共析し，Znのエピタキシャル成長を抑制するため，(0002)Zn面の配向指数を低下させ，Zn結晶サイズを小さくする。

(4)Zn の結晶形態に及ぼす原板の表面性状（防錆油による汚れ，酸化皮膜厚，結晶粒径）の影響については，何れも Zn/鋼板のエピタキシーの観点から説明でき，Zn のエピタキシャル成長を抑制する条件下（防錆油による汚れ：大，酸化皮膜：厚，結晶粒径：小）では，(0002)Zn 面の配向指数が低下し，Zn の結晶サイズは小さくなる傾向にある。

第5章では，Zn めっき皮膜の白色度，光沢度と結晶形態の関係を光学特性の観点から検討した。Zn めっき皮膜の白色度，光沢度はともに，Zn 結晶表面の凹凸が微細で平滑であるほうがより大きくなる。特に，入射光の正反射成分である光沢度は，拡散反射成分である白色度以上に表面の平滑性に敏感であり，結晶表面が平滑であればあるほど高くなる。一方，白色度は，表面に微細な凹凸が存在しても入射光が多重反射しない程度の浅い凹凸であれば高くなる。Zn 結晶表面の微細な凹凸は，Zn の配向性，結晶形態に依存し，(0002)Zn 面の配向指数が大きいほど，また，Zn の結晶サイズが小さく，Zn 板状結晶のエッジのシャープさがなくなるほど小さくなる。Zn めっき皮膜の白色度，光沢度は，クロメート処理，有機樹脂被覆処理の化成処理を行うと変化するが，化成処理後の絶対値は，Zn めっき皮膜ままの数値を反映している。

第6章では，Zn めっき皮膜の表面欠陥を低減し，白色度，光沢度を改善するための実機プロセスでの製造条件の基本的な考え方を提案した。Zn めっき皮膜の原板汚れに起因する表面欠陥（帯状，線状模様）は，Zn のエピタキシャル成長を抑制すれば改善される。また，めっき皮膜の白色度，光沢度は，Zn 結晶表面の微細凹凸に依存する。このため，Zn めっき鋼板の表面外観を向上させるためには，Zn/鋼板のエピタキシー，Zn 結晶の微細凹凸を制御する必要がある。Zn/鋼板のエピタキシー，Zn 結晶の微細凹凸は，原板の表面性状，プレめっき，めっき過電圧，めっき浴中への有機・無機物微量添加により制御することが可能である。Zn/鋼板のエピタキシーは，原板の表面汚染，めっき過電圧の増加，有機・無機微量添加物の共析により低下する。一方，Zn 結晶の微細凹凸は，原板の表面汚染，めっき過電圧の低下，有機・無機微量添加物の共析により小さくできる。

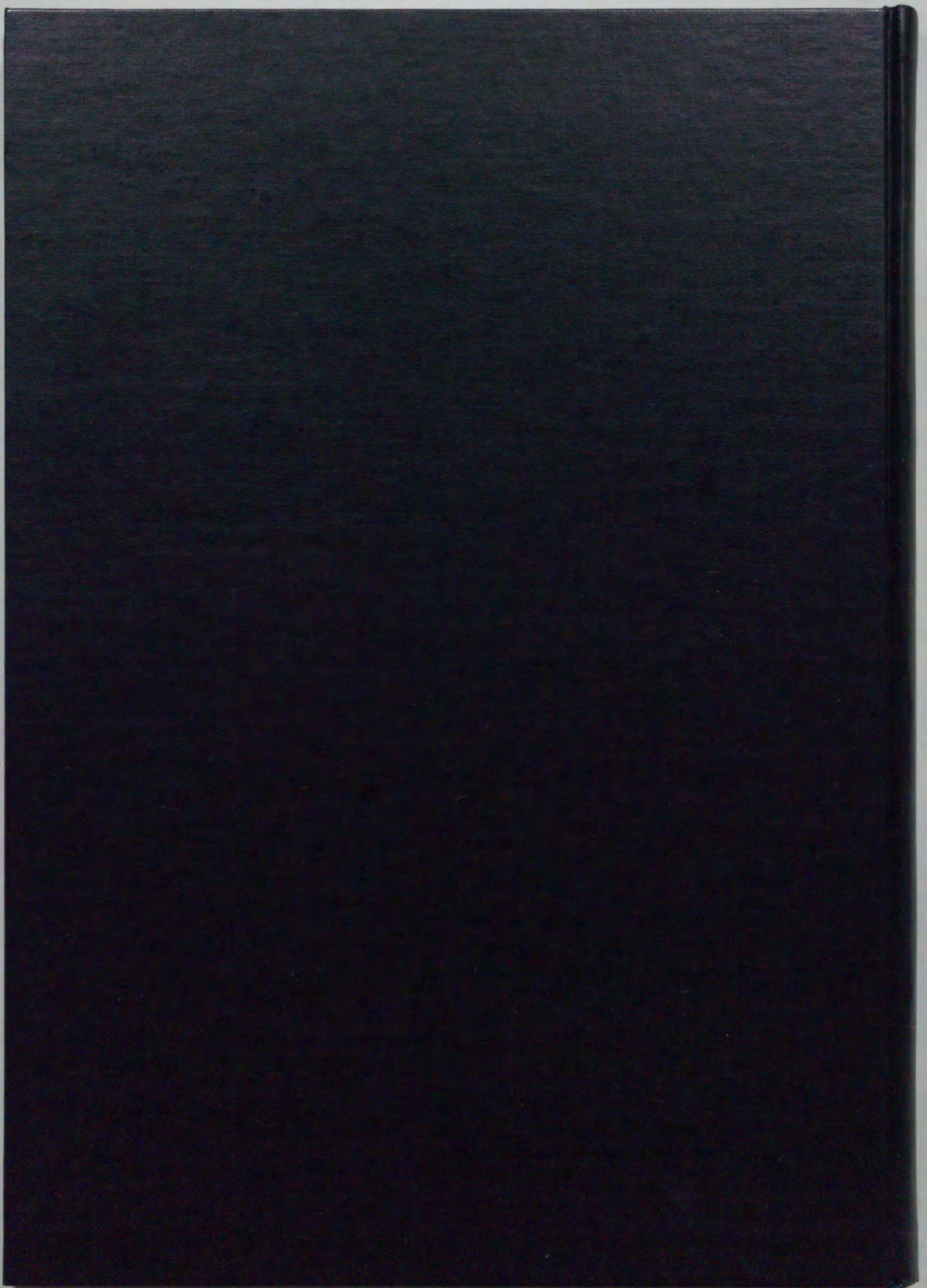
謝辞

本研究論文をまとめるに当たり、終始ご懇切なご指導を賜りました九州大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻教授 福島久哲博士に厚くお礼申し上げます。また、有益なご助言とご指導を賜りました九州大学大学院工学研究科材料物性工学専攻教授 林 安德博士, 同教授 美浦康宏博士に厚くお礼申し上げます。九州産業大学工学部工業化学科教授 秋山徹也博士には貴重なご助言を賜りましたことに対し深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、深いご理解とご支援をいただきました(株)神戸製鋼所常務執行役員 佐藤廣士博士に対して心よりお礼申し上げます。さらに、本研究の遂行および論文のとりまとめに対し、(株)コベルコ科研取締役 廣松睦生博士、(株)神戸製鋼所高砂製作所所長 松尾勝良氏にはご理解とご指導をいただきました。また本研究を遂行するにあたり(株)コベルコ科研首席研究員 三木賢二氏、(株)神戸製鋼所表面処理研究開発室主任研究員 岩井正敏氏には有益なる討論と丁寧なご指導をいただきました。心より感謝致します。

本研究の実施に際して、同表面処理研究開発室 荒賀邦康氏には絶大なるご協力をいただき深く感謝致します。

最後になりましたが、本研究に対し暖かいご理解をいただきました(株)神戸製鋼所技術研究センター長 大江憲一氏、同表面処理研究開発室長 小宮幸久氏、同表面処理研究開発室主任研究員 中元忠繁氏に感謝の意を表します。



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 **M** 8 9 10 11 12 13 14 15 **B** 17 18 19

