

電気亜鉛めっき皮膜の表面粗さと結晶状態に及ぼす電解条件、浴条件の影響

鷺山 勝*・川辺 正樹*・渡辺 勉*

Effects of Electrolysis and Bath Conditions on the Surface Roughness, Morphology and Crystal Orientation of Zinc Electrodeposit

Masaru SAGIYAMA, Masaki KAWABE and Tsutomu WATANABE

Synopsis :

The study was conducted on the effects of electrolysis and bath conditions on the surface roughness, morphology and crystal orientation of zinc electrodeposit from sulfate bath and chloride bath. (1) The surface roughness of the zinc electrodeposit from sulfate bath was increased by suppressing mass transfer of zinc through variations of electrolysis and bath conditions. (2) Under the conditions which promoted mass transfer in sulfate bath, stacked platelet crystals were formed with the (0001) basal plane of zinc hexagonal lattice parallel to the substrate or slightly oblique to the substrate. Under the conditions which suppresses mass transfer, formation of stacked platelet crystals with $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ perpendicular to the substrate was observed. (3) From chloride bath, coarse zinc crystals were formed in the low current density range due to a low overvoltage. Roughening of the surface in the high current density range occurred in higher current density range from chloride bath than from sulfate bath. (4) The preferred orientation of the zinc electrodeposit from both of the baths coincided with PANGAROV's theory.

Key words : zinc electrodeposit; surface roughness; morphology of zinc electrodeposit; crystal orientation of zinc electrodeposit; mass transfer in zinc electrodeposit.

1. 緒 言

自動車用防錆鋼板として多用されている Zn 系めっき鋼板には、耐食性のみならず、高度の塗装性が要求される。特に近年、車体外面側の耐食性を確保する観点から車体外面側にもめっき面が使用されるに至って、良好な塗装仕上がり性の得られるめっきが望まれている。電気めっきは均一で微細な電着結晶を形成することが可能なため、有利なめっき方法であるが、厚めっきを施すと電気めっき皮膜の表面粗さはめっき条件によって著しく変化する。その結果、塗装仕上がり性が変動することがある。従って、車体外板用の Zn 系めっき鋼板のうち、海外で多用され、60 g/m² 以上の厚めっきが施されることが多い純 Zn めっきでは、電気めっき皮膜の表面粗さを制御することが必要とされている。

電気めっき皮膜の表面粗さは電着結晶の形成状態によって支配されるので、電着結晶の核生成、結晶成長にかかわる電解条件や浴条件によって影響を受けると考えられる。これまで電解条件と電気 Zn めっき皮膜の表面

粗さについて幾つかの検討がなされている¹⁾²⁾。しかし、これも電着結晶形成状態の観点から十分考察がなされているとは言えない。また、表面粗さと電着結晶形成に及ぼす、めっき浴成分などの浴条件やめっき浴タイプの影響については検討がほとんどなされていない。

著者らは電気 Zn めっき皮膜の表面粗さを制御するには電解条件、めっき浴タイプ、浴成分を総合的に考慮した検討が必要であると考え、電気 Zn めっき皮膜の表面粗さに及ぼす諸要因の総合的検討を行った。同時に、電着結晶形状状態の変化がめっき皮膜の表面粗さにいかに影響を及ぼすかについても検討したので、併せて報告する。

2. 実験方法

電気 Zn めっき皮膜は、カソードとアノードが平行に対向し、かつ中央部より給電する方式の横型循環めっき装置を用い、硫酸塩浴と塩化物浴について Table 1 の条件にて基板上に電気めっきすることにより形成した。その他の条件は、基板：中心線平均粗さ (R_a) 0.9 μm の冷延鋼板 (めっき面サイズ：60 mm 幅×175 mm 長

平成元年 10 月 2 日受付 (Received Oct. 2, 1989)

* NKK 鉄鋼研究所 (Steel Research Center, NKK Corporation, 1 Kokan-cho Fukuyama 721)

(液の流れ方向)), 前処理: アルカリ脱脂→軽度の酸洗, アノード: 硫酸塩浴に対して酸化 Ir 被覆 Ti, 塩化物浴に対して純度 99.99% の Zn, めっき薬品: 工業グレード, ただし, pH 調整用の硫酸と塩酸は特級試薬, である. 諸調査用試験片はめっき板の中央部より採取した. めっき浴物性として粘性係数と電導度を測定した.

表面粗さは小坂研究所(株)製触針式表面粗さ計 SE-30D を用いて測定し, R_a で表示した. 表面粗さ測定条件は, カットオフ 0.8 mm, 測定長さ 8 mm, 先端径 $2\mu\text{m}$, 先端加圧力 0.7 mN である. なお, Zn は柔らかい金属であるため測定用針で損傷を受けることが懸念されたが, 本測定ではめっき皮膜に傷がほとんどつかなかったことを SEM 観察による予備検討で確認している.

電着 Zn の結晶形態は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した. 電着 Zn の結晶配向性は, 理学電機(株)製 X 線回折装置 10 型で Cu 管球を用いて各結晶面の回折強度を測定した後, WILLSON らの方法³⁾ 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 (1122) 面までを用いた.

一部の実験では, Zn^{2+} イオンの物質移動と電気 Zn めっき皮膜の表面粗さ, 結晶配向性の関係を考察するた

めに, 上記の循環めっき装置を用いて, トレーサー法⁴⁾により物質移動係数を求めた. トレーサーとしては, 酢酸鉛を溶解することによりめっき浴中に $1\text{--}8\text{ mg/dm}^3$ の Pb^{2+} イオンを添加した. Zn めっき皮膜中に共析した Pb は希釈塩酸で剥離後, 原子吸光法 (分析精度 0.1 mg/dm^3) により分析した. 本実験では皮膜中に $10\text{--}350\cdot 10^{-4}\%$ の Pb が共析した. なお, めっき時に Pb が Zn めっき皮膜上に置換析出するのを防止するため, 通電終了後直ちにめっき液流を遮断するとともに, 2 s 以内に水洗した. この方法で Pb の置換析出は無視できた.

3. 実験結果

3.1 硫酸塩浴から電着した Zn めっき皮膜

3.1.1 表面粗さ

めっき量, 電解条件と浴条件がめっき皮膜の表面粗さにどのような影響を及ぼすかを調査した.

R_a とめっき量の関係を Fig.1 に示す. 電流密度を一定としたとき, R_a はめっき量の増加に従って増大する傾向を示した. めっき量に対する R_a の増加度は 100 A/dm^2

Table 1. Bath composition and plating conditions.

Item	Sulfate bath		Chloride bath	
	Range	Standard		
Bath composition (mol/dm ³)	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1.5	1.5	—
	Na ₂ SO ₄	0.0, 0.25, 0.5	0.5	—
pH	ZnCl ₂	—	—	1.5
	KCl	—	—	4.0
	Na ₂ C ₄ H ₄ O ₄ ·6H ₂ O	—	—	0.056
Plating conditions	D_k (A/dm ²)	10-120	100	10-200
	F. R. (m/s)	0.7-2.0	1.5	1.0, 2.0
	Temperature (°C)	50, 55, 60	50	50
C. W. (g/m ²)	20-80	80	80	80

F. R. : Flow Rate C. W. : Coating Weight

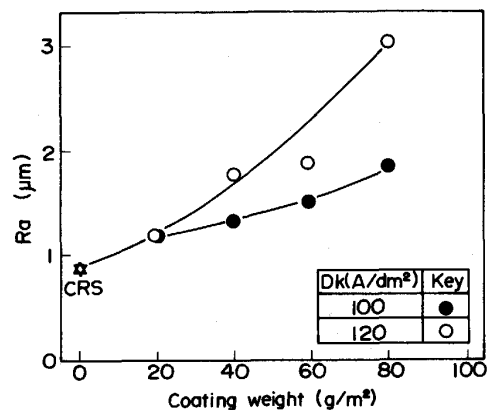


Fig. 1. Relationship between surface roughness of zinc electrodeposits from sulfate bath and coating weight.

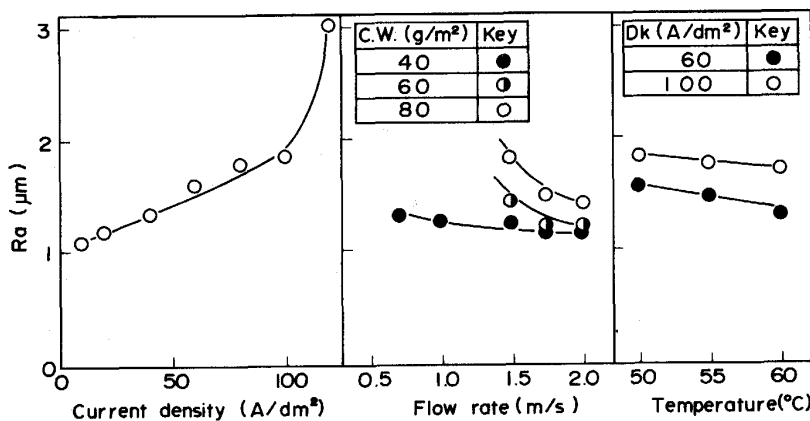


Fig. 2. Effect of plating conditions on surface roughness of zinc electrodeposits from sulfate bath.

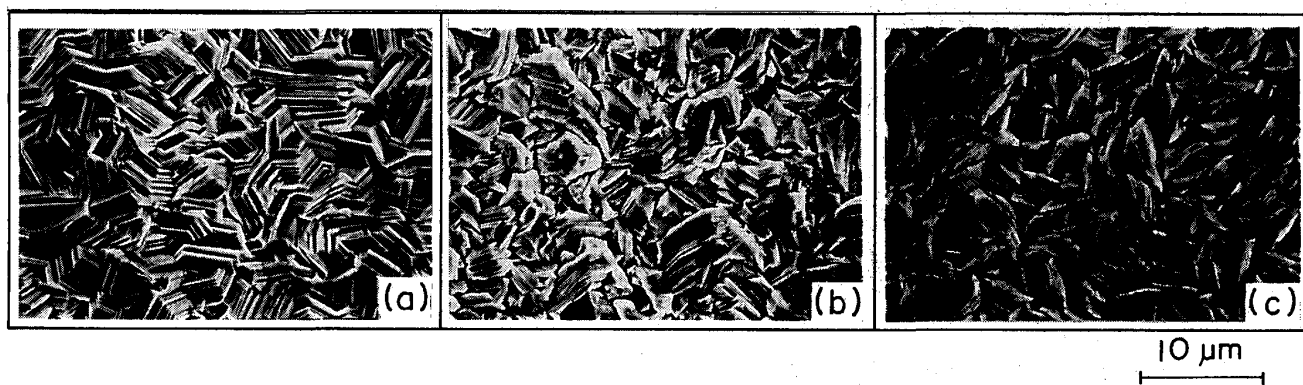
(a)10A/dm² (b)60A/dm² (c)120A/dm² F. R.: 2m/s

Photo. 1. SEM micrographs of zinc electrodeposits from sulfate bath.

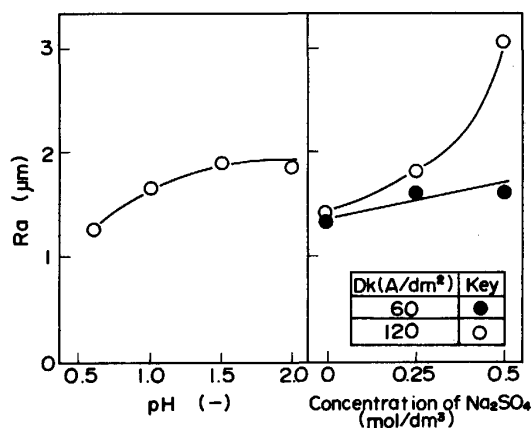


Fig. 3. Effect of pH and concentration of sodium sulfate on surface roughness of zinc electrodeposits from sulfate bath.

では比較的小さかったが、120 A/dm²になると顕著になった。

Ra に及ぼす電解条件の影響を Fig. 2 に示す。電流密度の増加は 100 A/dm² まで Ra を徐々に増大させたが、100 A/dm² を超えると Ra の急激な増大を引き起こした。めっき液流速の低下は Ra を増大させた。めっき量が 40 g/m² のとき、 Ra は低流速域まで徐々に増加する程度であったが、60 と 80 g/m² の厚めっきでは、 Ra は 1.75 m/s 以下で急に増大する傾向が見られた。めっき浴温度の上昇は Ra を多少減少させる傾向がある。しかし、50-60°C の範囲では浴温の影響は比較的小さい。

Ra に及ぼすめっき浴 pH, Na₂SO₄ の影響を Fig. 3 に示す。 Ra は pH 1.5 から 2.0 の範囲で pH の影響をほとんど受けなかったが、pH 1.5 未満では pH の低下に伴い減少した。Na₂SO₄ の影響については、その濃度が増加すると Ra も増加する傾向を示した。 Ra の増加程度は、電流密度 60 A/dm² ではわずかであったが、120

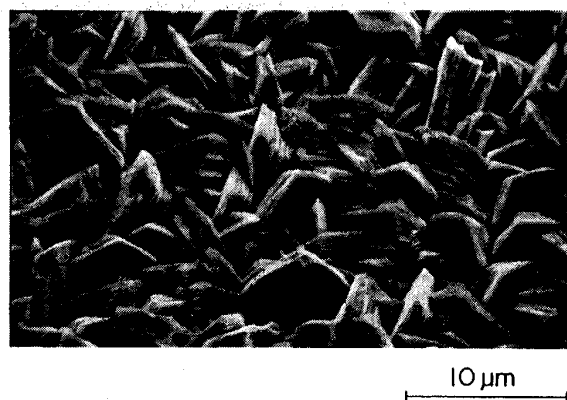
 $D_K = 120A/dm_2$

Photo. 2. Oblique view of zinc electrodeposits from sulfate bath.

A/dm² では顕著となった。

3.1.2 結晶形態

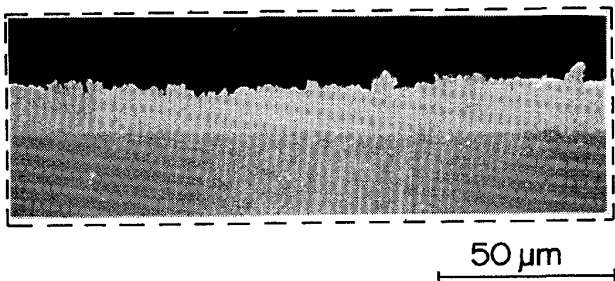
ここでは表面粗さを変化させるパラメーターの代表として電流密度を選び、表面粗さの変化に伴い結晶形態がどのように変化するかを検討した。硫酸塩標準浴から電着した Zn 結晶を表面から SEM 観察した結果を Photo. 1 に示す。表面粗さの小さいめっき皮膜が形成される 10 A/dm² では、電着結晶は主として六方晶の (0001) 基底面と思われる六角形の板状結晶を基板に対して多少傾けた状態で積層した、比較的規則的な形態を呈した。中程度の表面粗さとなる 60 A/dm² では、基板に直立した積層板より成る塊状結晶が認められ、結晶形態の規則性が乱れた。大きな表面粗さとなる 120 A/dm² では、基板に対して直立した積層板状結晶が小片を形成し、その小片が相互に分離した状態となった。基板に対して直立した結晶の形態を観察するため、120 A/dm² で電着した試験片を傾斜させた状態で SEM 観察した結果を Photo. 2 に示す。直立した結晶の側面は六角形の一部

と見られる形態を呈していることから、直立した結晶は六方晶の(0001)基底面を基板に対して直立させた状態で存在する可能性がある。断面観察では、120 A/dm² のとき結晶の一部に初期状態のデンドライトの形成が認められた (Photo. 3)。

3.1.3 結晶配向性

電着 Zn 結晶の生成状態を把握するため、電解条件、浴条件と結晶配向性の関係を検討した。ここで配向指数として、六方晶の結晶系を有する Zn の結晶形成状態変化を記述するのに適した(0002), (10 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{2}$ 0) 各面の配向指数を示した。

配向指数に及ぼす電流密度、めっき液流速とめっき量、Na₂SO₄ の影響をそれぞれ Fig. 4, 5 と 6 に示す。これらより、めっき量、電流密度、Na₂SO₄ 濃度が低いほど、また、めっき液流速が高いほど(0002)面が強い配向性を示した。他方、めっき量、電流密度、Na₂SO₄ 濃度が高いほど、まためっき液流速が低いほど、(11 $\bar{2}$ 0)面が強い配向性を示した。(10 $\bar{1}$ 1)面の配向性は中間的条件にてやや強まった。配向性に及ぼす浴温と pH の影響についてのデータは省略するが、浴温の上昇、pH の低下は(0002)面の配向性を強める傾向を、浴温低下、pH 上昇は(11 $\bar{2}$ 0)面の配向性を強める傾向を示した。



$D_K = 120 \text{ A/dm}^2$

Photo. 3. Cross-sectional photograph of zinc electrodeposits from sulfate bath.

3.2 塩化物浴からの電気 Zn めっき皮膜

塩化物浴から電着した Zn めっき皮膜の検討について

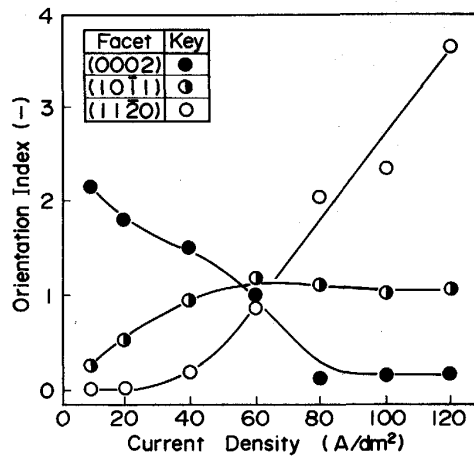


Fig. 4. Effect of current density on orientation index of zinc electrodeposits from sulfate bath.

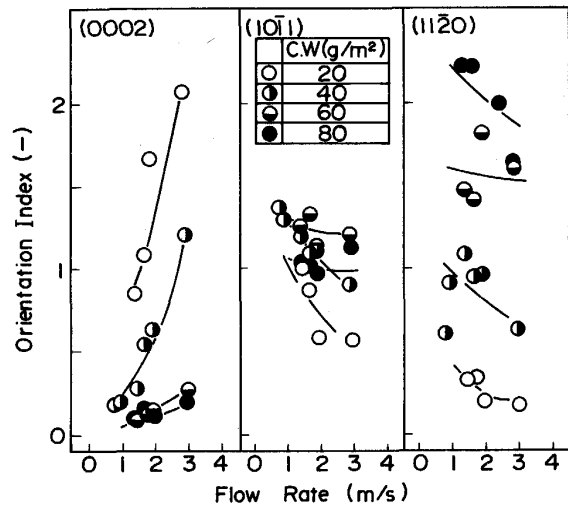


Fig. 5. Effect of flow rate and coating weight on orientation index of zinc electrodeposits from sulfate bath.

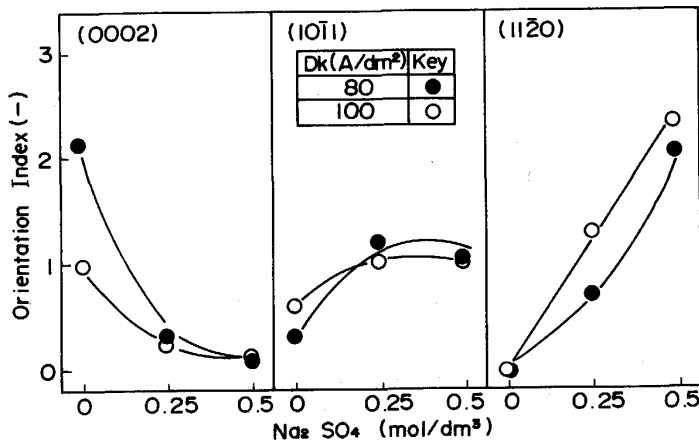


Fig. 6. Effect of sodium sulfate on orientation index of zinc electrodeposits from sulfate bath.



(a) 20A/dm² (b) 120A/dm² (c) 200A/dm² F. R. : 2m/s
 Photo. 4. SEM micrographs of zinc electrodeposits from chloride bath.

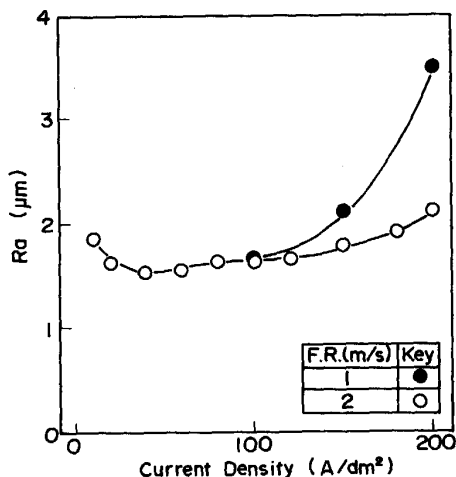


Fig. 7. Effect of current density and flow rate on surface roughness of zinc electrodeposits from chloride bath.

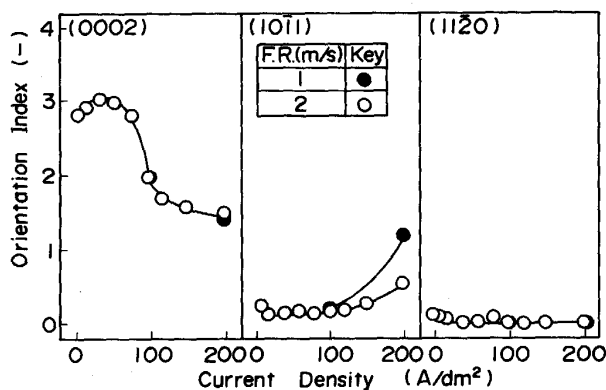


Fig. 8. Effect of current density and flow rate on orientation index of zinc electrodeposits from chloride bath.

は硫酸塩浴から電着した皮膜との相違に視点を絞り、変動させるめっき条件は電流密度とめっき液流速に限定した。

R_a に及ぼす電流密度とめっき液流速の影響を Fig. 7 に示す。 R_a は 40 A/dm² 以下の低電流密度側では電流密度が低いほど増大する傾向を示した。電流密度が 40 ~ 120 A/dm² の範囲で R_a はほぼ一定となり、さらに電流密度が 120 A/dm² を超すと、 R_a は増大する傾向を示した。めっき液流速 1 m/s では、高電流密度域における R_a の増加程度が 2 m/s のときに比べて著しく増大した。この塩化物浴からの Zn めっき皮膜の表面粗さ変化を硫酸塩浴からのそれと比較するとその相違は、塩化物浴では低電流密度で表面粗化が起ることと、高電流密度で起る表面粗化が相対的に高電流密度側で起ることに現れている。

塩化物浴からめっき液流速 2 m/s で電流密度を変化

させて電着した Zn 結晶を表面から SEM 観察した結果を Photo. 4 に示す。電流密度が 20 A/dm² のときに、電着 Zn 結晶は硫酸塩浴からの結晶とは形態の全く異なる山脈状の凹凸を有する外観を呈した。しかし、120 A/dm² では、板状結晶が積層した形態となり、硫酸塩浴から電析した結晶にやや類似した形態を呈した。200 A/dm² では、結晶が微細化すると同時に、立った積層板状結晶が集合して塊状となった。電流密度変化に伴う結晶形態と表面粗さの変化を比較すると、両者がよく対応することがわかる。

配向指数に及ぼす電流密度の影響を Fig. 8 に示す。試験したすべての電流密度範囲で、(0002) 面が強い配向性を示した。この配向性は、特に電流密度が 80 A/dm² 以下で著しく、80 ~ 100 A/dm² で急激に低下した。(1011) 面と (1120) 面の配向指数は低く、いずれも顕著な配向性を示さなかった。しかし、(1011) 面の配向指数は電流密度 120 A/dm² 以上の範囲で増加する傾向を示した。これは同じ電流密度範囲で (0002) 面の配

向性が徐々に低下する範囲と重なっており、電流密度の増加に伴い、配向性を有する結晶面が(0002)面から(10 $\bar{1}$ 1)面に移行しつつあることを示している。従って、基本的には塩化物浴から電着した皮膜の配向性も硫酸浴からのそれと同様の傾向を持つと考えられる。

4. 考 察

4.1 硫酸塩浴から電着した Zn めっき皮膜

4.1.1 表面粗さと Zn²⁺ イオンの物質移動の関係

上述した電気 Zn めっき皮膜の表面粗さに及ぼす電解条件、浴条件の影響を Zn²⁺ イオンの物質移動の観点から整理する。拡散による限界電流密度 $i_{lim d}$ 、拡散定数 D 、拡散層の厚み δ ⁵⁾ は次式で表される。なお、本実験は Reynolds 数 $\geq 5 \cdot 10^4$ の乱流条件で実施している。

$$i_{lim d} = zFDC_b/\delta \dots\dots\dots(1)$$

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \dots\dots\dots(2)$$

$$\delta = x^{0.1} \nu^{17/30} D^{1/3} u^{-0.9} \dots\dots\dots(3)$$

ここで、 z : 析出金属イオンの価数、 F : ファラデー定数、 D : 拡散定数、 C_b : バルク溶液中の Zn²⁺ イオン濃度、 δ : 拡散層の厚み、 D_0 : 頻度因子、 Q : 活性化エネルギー、 R : 気体定数、 T : 絶対温度、 x : 液流入側の電極端部からの距離、 ν : 動粘性係数、 u : めっき液流速。

(1)、(2)と(3)式より、めっき液流速の増加と温度の上昇はそれぞれ拡散層の厚みを減少させること、拡散定数を増加させることにより物質移動を促進させ、拡散限界流密度 $i_{lim d}$ を増大させることは明らかである。

Na₂SO₄ は支持電解質として添加されたものであるが、同時にめっき浴の粘性を変化させる。Na₂SO₄ 濃度が 0, 0.25, 0.5 mol/dm³ のとき、浴の動粘性係数はそれぞれ $9.85 \cdot 10^{-3}$, $1.07 \cdot 10^{-2}$, $1.29 \cdot 10^{-2}$ cm²/s と実測された。この粘性変化により、拡散限界電流密度は Na₂SO₄ 無添加を基準とすると、(1)、(2)と(3)式より 0.25 mol/dm³ 添加で 0.95, 0.5 mol/dm³ 添加で 0.85 となる。Na₂SO₄ 無添加浴と 0.5 mol/dm³ 添加浴の限界電流密度を実測値と比較すると、後者は前者の 0.7 まで低下していた。上述の考察より、粘性増加が限界電流密度を低下させることは明らかであるが、実測した限界電流密度の低下度合いを説明するには、粘性増加の影響のみでは不十分であると考えられる。

他方、pH2 で Na₂SO₄ 濃度が 0, 0.25, 0.5 mol/dm³ と変化すると浴の電導度はそれぞれ 90, 105, 115 mS \cdot cm⁻¹ と変化することが実測された。高電流密度ではイオンの移動に対して電気泳動の寄与が現れるが、一般に電気泳動により移動するイオンのフラックスは拡散層内に生じる電界の強さに比例するので、強い電界が形

成され得るめっき浴ほど泳動の効果が大きく、限界電流密度が上昇する。電界の強さは拡散層内の溶液の電導度によって変化し、電導度が高いほど生じる電界の強さは減少する。多くの放電反応において支持電解質濃度はバルク溶液中におけるよりも電極近傍の方が高くなる⁶⁾ ので、支持電解質の濃度増加は拡散層内の電導度を高め、結果として限界電流密度を低下させることになる。Na₂SO₄ 濃度が本実験条件にて定量的にどの程度限界電流密度に影響を及ぼしているか明らかでないが、一般には支持電解質濃度の影響は顕著である⁶⁾ ことが知られている。従って以上の考察より、支持電解質である Na₂SO₄ 濃度の増加は、浴の粘性増加と電気泳動効果の低下をもたらすことにより、Zn²⁺ イオンの物質移動を阻害すると考えられる。

pH が 1.5 未満で表面粗さが低下したことも、Zn²⁺ イオンの物質移動現象と関係する可能性がある。すなわち、pH の低下に伴い、水素ガスがカソード表面で発生し、これが水素ガス気泡離脱によるミクロ攪拌効果をもたらし、結果的に物質移動を促進する⁷⁾ 可能性がある。しかし、高い水素過電圧を有する Zn 上では水素発生が十分でないことも考えられ、水素ガスによる攪拌効果が本実験にてどの程度もたらされるかは予測できない。そこで、浴中に微量の Pb²⁺ イオンをトレーサーとして添加し、その共析量から物質移動係数を求め、さらにその物質移動係数と pH の関係から、pH がどの程度物質移動に関与しているかを検討した。物質移動係数 k は、 $N = k \cdot \Delta C$ で定義されたものであるが、ここではトレーサー元素は限界電流に達しているため、 $N = k \cdot C$ となる。ただし、 N はマスフラックス (= 単位面積当たりのトレーサー元素析出速度)、 ΔC はトレーサー元素のバルク溶液中濃度 C とカソード界面濃度の差である。物質移動係数 k は N の実測と浴中濃度 C より求めた。pH をパラメーターとし、微量添加した Pb²⁺ イオンの物質移動係数とめっき液流速の関係を Fig. 9 に示す。これより、pH2 では物質移動係数 k と流速 u は $\log k = 0.9 \cdot \log u + \text{const.}$ で表される直線関係を有した。しかし、pH をさらに下げると、pH が 1.0 以下では 2 m/s 以下の流速範囲で物質移動係数が直線より上側に移行し、物質移動が流速以外の要因により促進されていることがわかる。ここで、変化させたパラメーターは pH だけであるから、pH の低下が Pb²⁺ イオンの物質移動を促進させていることは明らかである。このことは、pH1 以下にて前述した水素ガス発生に伴う攪拌効果に基づく拡散層厚みの減少が起こっていることを示唆している。従って、Zn²⁺ イオンの物質移動も拡散支配条件下では水素

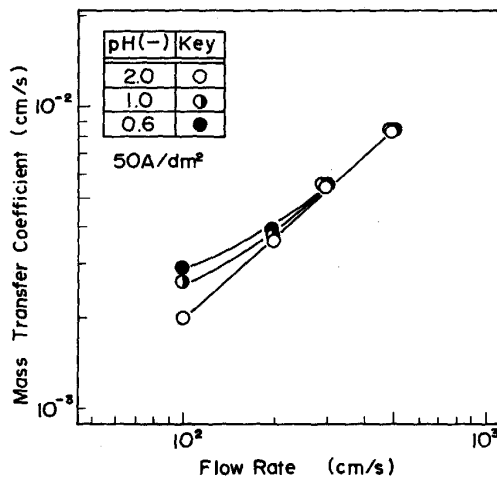


Fig. 9. Relationship between mass transfer coefficient and flow rate in sulfate bath.

ガス発生により当然促進されることになる。

以上の考察より、3・1・1項で述べた表面粗さに影響を及ぼす電解条件、浴条件は、 Zn^{2+} イオンの物質移動にすべて関与することが明らかである。物質移動の視点で表面粗さを整理すると、物質移動を阻害する条件が表面粗さを増大させ、物質移動を促進する条件が表面粗さを減少させることがわかる。

4・1・2 結晶配向性

Zn^{2+} イオンの物質移動の観点から 3・1・3 項の結果を整理すると、(0002)面の配向性は Zn^{2+} イオンの物質移動が促進される条件で強くなり、物質移動が阻害される条件で弱くなる。逆に、(11 $\bar{2}$ 0)面の配向性は Zn^{2+} イオンの物質移動が阻害される条件で強まり、促進される条件では弱まる。さらに、(10 $\bar{1}$ 1)面は物質移動が中間的な条件で配向性を示すと言える。

Zn^{2+} イオンの物質移動が阻害されると、濃度過電圧も増加するが、 Zn^{2+} イオンの電極表面濃度が減少するので、定電流密度条件では、電荷移動過程や結晶化過程に関与する Zn 電析の過電圧自体も増加すると考えられる。従って、本実験で得られた電着 Zn の結晶配向性の結果は、電析の過電圧が低い条件では (0002) 面が、過電圧が高い条件では (11 $\bar{2}$ 0) 面が、また中間的な過電圧で (10 $\bar{1}$ 1) 面が優先配向性を有することを示していると言える。

PANGAROV は 2 次元核形成仕事量を理論的に求め、2 次元核形成仕事量の最も小さな面の 2 次元核が生成し、これが 3 次元核に引き継がれて、優先方位を決定とした⁸⁾。核形成仕事量は結晶面に依存するが、同時に電析の過電圧により変化する。この理論によれば六方晶の場合、優先方位は過電圧の増加に伴い、[0001]→[10 $\bar{1}$ 1]

→[11 $\bar{2}$ 0]へと変化する。上述した結晶配向性の結果はこの PANGAROV の理論に一致することがわかる。

4・1・3 結晶形成状態と表面粗さ

電着 Zn 結晶は形態的には、低電流密度で六角形の積層板状結晶が基板に対してやや傾斜した状態で、高電流密度側では六角形の積層板状結晶が基板に直立した状態で形成された。他方、結晶配向性の観点からは、前者の状態は (0002) 面が、後者の状態は (11 $\bar{2}$ 0) 面が優先配向性を有する状態となっている。これらの結果は、低電流密度で形成された結晶の状態が六角晶の (0001) 基底面を基板に対して平行、ないし多少傾斜させたものを、また高電流密度で形成された結晶の状態は <11 $\bar{2}$ 0> を基板に直交させ、六角晶の基底面 (0001) 面を基板に直立させたものを主たる状態としていることを示唆している。(0001) 基底面の六角板状結晶が基板と平行に近い状態で形成されれば、めっき皮膜の表面粗さが小さく、直立すれば表面粗さが大きくなることは明らかである。

表面粗さ、結晶配向性と Zn^{2+} イオンの物質移動の関係はすでに示したように、物質移動の阻害が表面粗さを増加させ、同時に強い結晶配向性を持つ面を (0002) 面から (11 $\bar{2}$ 0) 面に変化させた。結晶形態も物質移動状態の変化によって基本的には電流密度の例に見たのと同様の影響を受ける。

物質移動が阻害されたときに形成される、六方晶の <11 $\bar{2}$ 0> を基板に直交させた結晶形態は六角形の頂点を溶液側に向けた状態であるから、この形態は電流集中を起こしやすい。実際、物質移動が著しく阻害された状態である Photo. 3 の皮膜中には、初期状態のデンドライト形成が一部に認められている。デンドライトは、一般に物質移動が抑制された条件にて拡散層がカソード表面粗さと同程度まで成長し、拡散が球状拡散となったときに、皮膜の凸部先端に電流が集中することにより形成される⁹⁾¹⁰⁾。従って、上述の六方晶板状結晶が基板に <11 $\bar{2}$ 0> を直立させた状態はデンドライト形成の前兆状態であると考えられる。

3・1・1 で、めっき量の増加に伴って Ra の増大が認められた。これは、物質移動が阻害された条件で、上述した基板に直立した六角板状結晶が時間的に成長することによりめっき表面の粗化が進んだために生じたと考えられる。

4・2 塩化物浴から電着した Zn めっき皮膜

ここでは電気 Zn めっき皮膜について、塩化物浴と硫酸塩浴の相違を考察する。3 章の結果より明らかなように、両者の相違点は、(1) 低電流密度域での表面粗さ、(2) 表面粗化が起こる電流密度範囲、に現れた。

相違点(1)は、塩化物浴から電着した Zn めっき皮膜の表面粗さが硫酸塩浴からもの比べて低電流密度域で明瞭に大きい点にある。これは、塩化物浴からは凹凸の大きい粗大な結晶が生成したのに対し、硫酸塩浴からは比較的平坦な結晶が生成したことに起因する。塩化物浴から粗大な結晶が生成する一因は高い分極性を持つ Cl^- イオンがカソードに吸着して過電圧を下げる¹¹⁾ ことにあると考えられる。すなわち、過電圧が低いと結晶核の発生数が減少し¹²⁾、一つの結晶が大きな結晶粒にまで成長する。その結果粒界が深くなることによってめっき皮膜表面が粗化すると考えられる。

相違点(2)は、硫酸塩浴にて流速 1.5 m/s, 120 A/dm² でめっきした 80 g/m² の皮膜は顕著な表面粗化を起こしているのに、これより低流速、高電流密度でも塩化物浴から形成した皮膜の表面粗さが前者より明らかに小さい点である。これは次の理由により、同じ電流密度、流速でも両浴における物質移動状態が相違するためである。すなわち、塩化物浴、硫酸塩浴における Zn^{2+} イオンの拡散定数はそれぞれ $1.46 \cdot 10^{-5}$ ¹³⁾, $7.7 \cdot 10^{-6}$ (文献値¹⁴⁾ を $Q=5 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ として温度補正) $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 動粘性係数は実測よりそれぞれ $1.29 \cdot 10^{-2}$, $6.7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ であるため、(1)と(3)式より塩化物浴の拡散限界電流密度は硫酸塩浴の 2.2 倍となり、同じ電解条件でも塩化物浴における Zn^{2+} イオンの物質移動が硫酸塩浴におけるよりも高い。

5. 結 言

硫酸塩浴及び一部塩化物浴から電着した Zn めっき皮膜の表面粗さと電着 Zn 結晶の形成状態に及ぼす電解条件、浴条件の影響を検討した。その結果、次のことが明らかになった。

(1)硫酸塩浴から電着した Zn めっき皮膜の表面粗さは、 Zn^{2+} イオンの物質移動が阻害される条件で増加し、物質移動が促進される条件で減少した。

(2)硫酸塩浴から形成した電着 Zn 結晶は、 Zn^{2+} イオンの物質移動が促進された条件では六方晶の(0001)基底面を基板に対して平行ないし、やや傾斜させた積層板状の結晶状態となった。物質移動が阻害された条件で

は $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ を基板に直角に向けた状態で、基板に直立した六角形の積層板状結晶が形成された。結晶形成は、前者で平坦に、後者では突起状となるので、それに対応して、めっき皮膜の表面粗さがそれぞれ小および大となる。

(3)塩化物浴では低電流密度で粗大結晶が形成され、めっき皮膜が粗化した。低電流密度域を除くと、表面粗さと電流密度の関係は塩化物浴、硫酸塩浴とで傾向的には同様であり、表面粗さは高電流密度域で増大した。表面粗化の起こる電流密度は硫酸塩浴におけるよりも塩化物浴における方が高い。

(4)優先配向性を示す結晶面は Zn^{2+} イオンの物質移動が阻害されるに従って、硫酸塩浴では(0002)→(10 $\bar{1}$ 1)→(11 $\bar{2}$ 0)のように変化し、塩化物浴では(0002)→(10 $\bar{1}$ 1)に変化する傾向が認められた。物質移動状態の阻害と電析の過電圧との対応を考慮すると、両浴から電着した Zn の結晶配向性は PANGAROV の理論と一致した。

文 献

- 1) A. WEYMEERSCH, R. WINAND and I. RENARD: *Plating and Surf. Finish.*, **68** (1981) 5, p. 118
- 2) T. R. ROBERTS, F. H. GUZZETTA and R. Y. LIN: *Plating and Surf. Finish.*, **75** (1988) 9, p. 53
- 3) K. S. WILLSON and J. A. ROGERS: *Tech. Proc. Amer. Electroplaters Soc.*, **51** (1964), p. 92
- 4) 津田哲明, 渋谷敦義, 西原 実, 山田勝彦, 加藤光雄, 柳 謙一: *鉄と鋼*, **72** (1986), p. 946
- 5) J. SEEKELY and N. J. THMELIS: *Rate Phenomena in Process Metallurgy* (1971)[Wiley-Interface]
- 6) J. NEWMAN: *Electrochemical Systems* (1971), p. 353 [Prentice Hall]
- 7) L. J. J. JANSSEN and J. G. HOOGLAND: *Electrochim. Acta*, **15** (1970), p. 1013
- 8) N. A. PANGAROV: *Electrochim. Acta*, **9** (1964), p. 721
- 9) A. R. DESPIC and K. I. POPOV: *Modern Aspects of Electrochemistry* No. 7 (1972), p. 199 [Plenum Press]
- 10) 新藤芳雄, 山崎文雄: *金属表面技術協会第78回講演大会要旨集* (1988), p. 2
- 11) H. FISCHER: *Elektrolytische Abscheidung u. Elektrokristallisation von Metallen* (1954), p. 242 [Springer-Verlag]
- 12) 春山志郎: *薄膜材料の基礎と応用* (1987), p. 37 [日本金属学会]
- 13) D. LOFTUS, J. ROBERTS, R. WEAVER, S. LEACH and L. NANIS: *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983), p. 332
- 14) Y. AWAKURA, T. DOI and H. MAJIMA: *Metall. Trans. B*, **19** (1988), p. 5