

電気Znめっき皮膜の結晶形態、 配向性に及ぼす電解条件の影響

中野 博昭*・荒賀 邦康*・岩井 正敏*・川福 純司*²

Effect of Electrolysis Conditions on the Morphology and Crystal Orientation of Zinc Electrodeposit

Hiroaki NAKANO, Kuniyasu ARAGA, Masatoshi IWAI and Junzi KAWAHUKU

Synopsis : The effect of electrolysis condition on the morphology and crystal orientation of zinc electrodeposit was investigated by using the polycrystal commercial low carbon Al-killed steel sheet as a base material and the sulfate bath under the current density of 50-200A/dm², flow rate of 1-2m/s and bath temperature of 50-70°C. Under the conditions where overvoltage of electrodeposit is high, such as high current density, low flow rate and low temperature, heteroepitaxy of steel/zinc decreases, so that zinc crystals become fine and random in size and growth direction. Under the high overvoltage conditions, orientation indexes of (0002)Zn and (10 $\bar{1}$ 3)Zn decrease but those of (10 $\bar{1}$ 1)Zn and (10 $\bar{1}$ 0)Zn increase. When zinc electrodeposits grow heteroepitaxially, (0002)Zn and (10 $\bar{1}$ 3)Zn planes are preferred.

From these results, zinc electrodeposits are thought to progress as follows :

At initial stage of plating, zinc electrodeposits grow heteroepitaxially at preferred orientations of (0002)Zn and (10 $\bar{1}$ 3)Zn. Then, random growth of zinc begins partly on the (0002)Zn and (10 $\bar{1}$ 3)Zn and finally random growth of (10 $\bar{1}$ 1)Zn and (10 $\bar{1}$ 0)Zn occurs partly on the (0002)Zn and (10 $\bar{1}$ 3)Zn.

Key words : crystal orientation ; heteroepitaxy ; orientation index ; zinc electrodeposit ; overvoltage ; random growth.

1. 緒言

電気Znめっき鋼板の外観(光沢, 色調), 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, 配向性により異なることが知られている¹⁻⁵⁾。このため, 従来より, Znめっき皮膜の結晶形態制御に関する研究が多数行われており, 結晶形態, 配向性は, めっき電解条件, 浴条件に依存し変化することがこれまでに報告されている^{1,6)}。

著者らは, 前報⁷⁾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, 以下の結論を得た。すなわち, 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。 $\alpha < 約20^\circ$ のタイプIでは, Znは, バーガースの方位関係^{8,9)}[(110)Fe // (0001)Zn, [$\bar{1}$ 11]Fe // [11 $\bar{2}$ 0]Zn]通りにFe基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やすい。 $約20^\circ < \alpha < 約30^\circ$ のタイプIIでは, Znは, バーガースの関係に従い成長を始めるが, 付着量が増加すると, ランダム2次成長を始める。 $\alpha > 約30^\circ$ のタイプIIIでは, 最初からバーガースの関係が満たされず, Zn基底面[(0001)Zn面]が鋼板と平行に析出し, この上からランダム2次成長を始

める。

前報においては, 電解条件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, 電解条件の影響を受けることが知られている。しかし, 電解条件の影響については, まだ不明な点が多く, 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, 本報では, 電気Znめっき皮膜の結晶形態, 配向性に及ぼす電解条件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条件, 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のでその結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 めっき条件

めっき原板としては, 実ラインにて製造した鉄多結晶体である低炭素Alキルド鋼箱焼鈍材を使用した。なお, 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, 白金陽極板と鋼板を並行に立て, その間に

平成9年5月7日受付 平成9年7月25日受理 (Received on May 7, 1997; Accepted on July 25, 1997)

* (株)神戸製鋼所加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd., 1 Kanazawa-cho Kakogawa 675-01)

* 2 KOBE STEEL ASIA PTE LTD

液を循環させる循環式めっき装置を用い、Table 1に示す条件にて行った。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(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、3s浸漬)を行った。

2・2 Zn結晶形態及び配向性調査

Table 1に示すめっき条件にてめっき後、Zn結晶形態を日本電子株式会社製走査型電子顕微鏡(SEM, JSM-T200)にて、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¹⁰⁾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。

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、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 : 0.19 mol/l, H₃BO₃ : 0.49mol/l)に亜リン酸(H₃PO₃)を0.37 mol/l添加して¹¹⁾、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³⁾、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。

2・3 Zn/鋼板のエピタキシー程度の定量化

Fig. 1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($\Sigma A_i/B \times 100\%$)をエピタキシーの程度(epitaxy degree)として計算した。なお、Fig. 1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いるためであることを、大森ら⁸⁾、亀井ら⁹⁾がX線背面反射ラウエ法、TEM観察により報告している。

3. 実験結果及び考察

3・1 Znの結晶形態に及ぼす電解条件の影響

Fig. 2, 3, 4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. 2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, 200A/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, 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⁸⁾、亀井ら⁹⁾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. 2, 3, 4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、Znが鋼板上でエピタキシャル成長しているためである。また、薄い板状結晶は、Zn六方稠密晶の基底面[(0001)面]であり、以下、基底面と称す。

3・2 Znのエピタキシャル成長に及ぼす電解条件の影響

2・3節で述べた方法により求め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条件の関係をFig. 5に示す。Zn/鋼板のエピタキシーの程度は、電流密度が50A/dm²から200A/dm²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[電流密度が高い、流速が低い、浴温が低い]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。

Table 1. Bath compositions and plating 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
Plating conditions	Current density(A/dm ²)	50~200(100)
	Flow rate (m/s)	1.0 ~2.0(1.3)
	Temperature(°C)	50~70 (60)
	Coating weight(g/m ²)	3~80 (20)

(): standard conditions

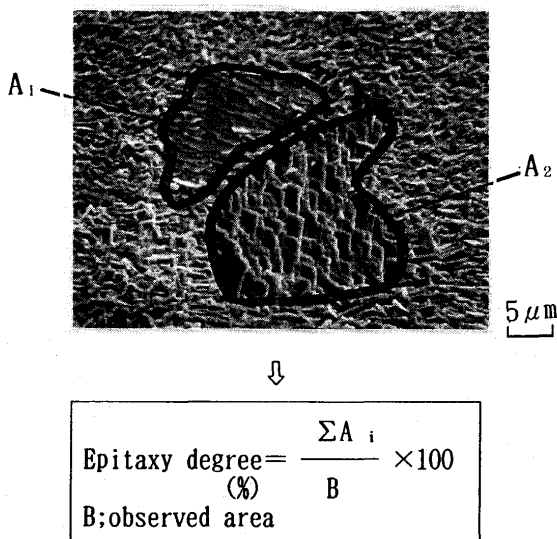


Fig. 1. Method to measure Zn/steel epitaxy degree.

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条件の影響をより受けやすいため、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やすいと言える。

3・4 めっき深さ方向のZn結晶配向性

Fig.10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。3g/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¹⁴⁾、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. 8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。

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.11に示すような成長機構が考えられ

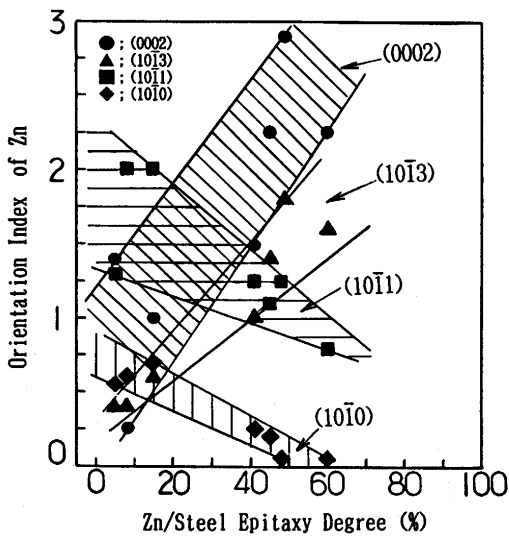


Fig. 9. Relationship between Zn/steel epitaxy degree and orientation index of zinc electrodeposits.

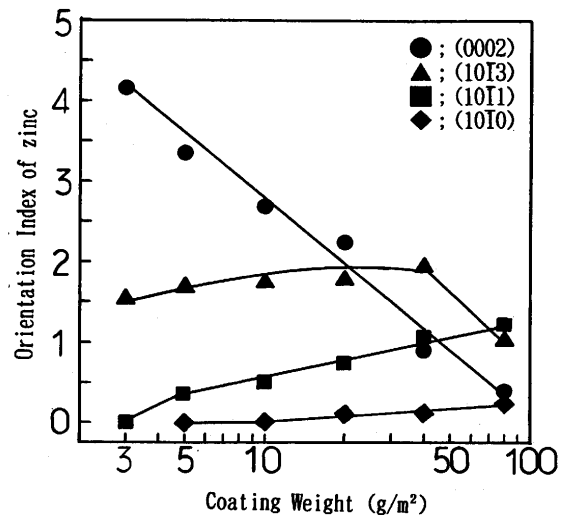


Fig. 10. Effect of coating weight on orientation index of zinc electrodeposits (50A/dm²).

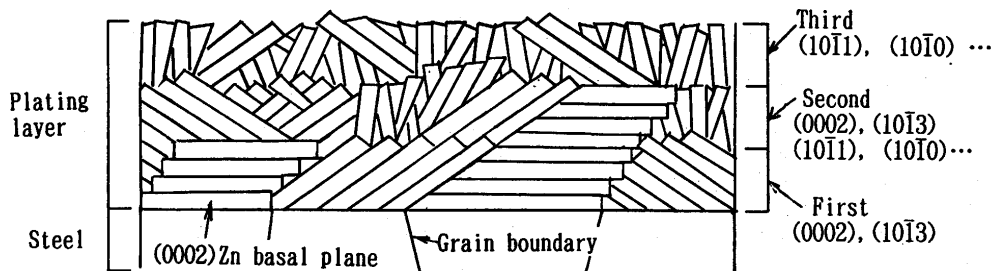


Fig. 11. Schematic drawing of zinc deposition on steel.

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)面、(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 \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。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)面等のランダム配向となる。

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段階へと移行しやすくなる。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、めっき表面にアダイオンとして吸着し、アダイ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¹⁵⁾。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¹⁶⁾、新たなめっき成長の起点となる二次核生成速度が、アダイ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節で述べたように(10 $\bar{1}$ 1)、(10 $\bar{1}$ 0)面に配向しやすい。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。

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、配向性に及ぼすめっき条件の影響を検討し、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)面のZnの配向指数が減少し、(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)面、(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)面等のランダム配向となる。

文 献

- 1) 鷺山 勝, 川辺正樹, 渡辺 勉: 鉄と鋼, **76** (1990), 1301.
- 2) S.J.Shaffer, W.E.Nojima, P.N.Skarpelos and J.W.Morris, Jr.: Zinc-Based Steel Coating Systems, Metallurgy and Performance, Pennsylvania, (1990), 251.
- 3) 川辺正樹, 鷺山 勝, 渡辺 勉: 材料とプロセス, **3** (1990), 1533.
- 4) 尾野 忠, 由田征史: 材料とプロセス, **4** (1991), 1626.
- 5) 池田 聡, 川西義博, 鈴木信和: 材料とプロセス, **4** (1991), 602.
- 6) H.Ohtsubo, T.Matsumoto, K.Nakai and Y.Ohmori: ISIJ Int., **34** (1994), 1002.
- 7) 中野博昭, 荒賀邦康, 川福純司, 岩井正敏: 鉄と鋼, **83** (1997), 635.
- 8) Y.Ohmori, K.Nakai, H.Ohtsubo, T.Yagi and T.Matsumoto: ISIJ Int., **33** (1993), 1196.
- 9) K.Kamei and Y.Ohmori: GALVATECH '89, ISIJ, Tokyo, (1989), 449.
- 10) K.S.Willson and J.A.Rogers: Tech. Proc. Amer. Electroplaters Soc., **51** (1964), 92.
- 11) 川島朝日, 廬 燕平, 幅崎浩樹, 浅見勝彦, 橋本功二: Boshoku Gijutsu, **38** (1989), 593.
- 12) N.A.Pangarov: Electrochim. Acta, **9** (1964), 721.
- 13) N.A.Pangarov: Electrochim. Acta, **7** (1962), 139.
- 14) 玉虫伶太: 電気化学, 東京化学同人, 東京, (1982), 241.
- 15) 近藤和夫: 鉄と鋼, **77** (1991), 886.
- 16) 春山志郎: 薄膜材料の基礎と応用, 日本金属学会, 仙台, (1987), 37.

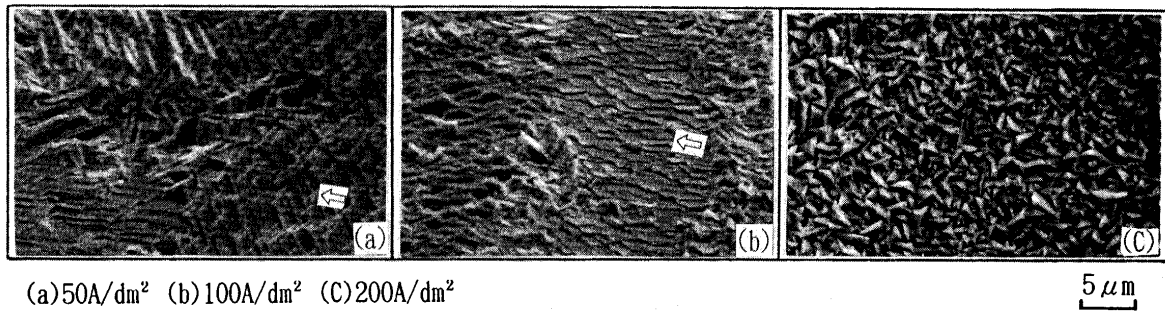


Fig. 2. Effect of current density on the morphology of zinc electrodeposits.

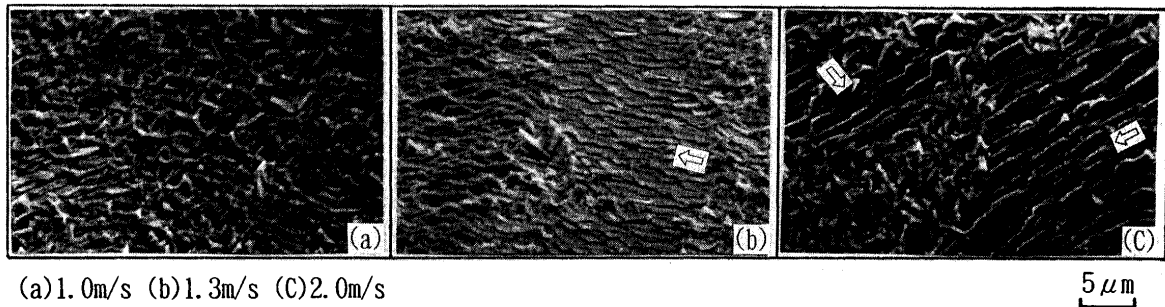


Fig. 3. Effect of flow rate on the morphology of zinc electrodeposits.

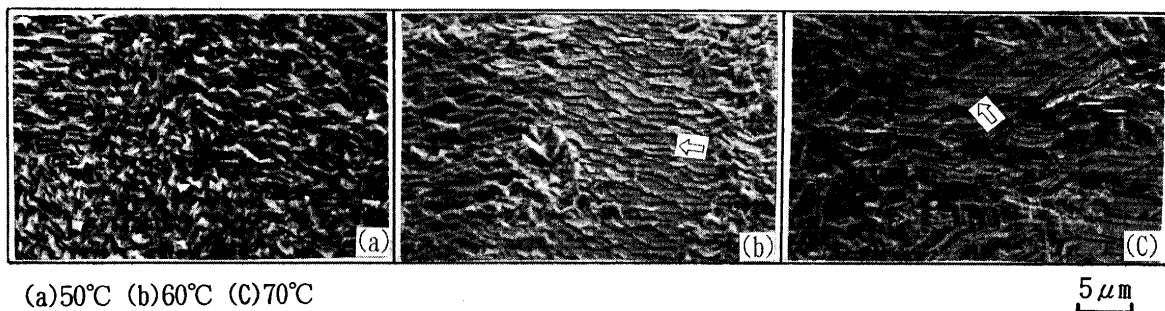


Fig. 4. Effect of bath temperature on the morphology of zinc electrodeposits.

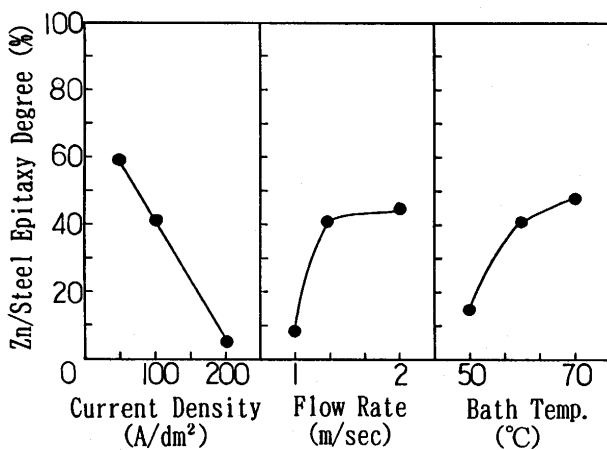


Fig. 5. Effect of plating conditions on Zn/steel epitaxy degree.

3・3 Znの配向性に及ぼす電解条件の影響

Fig. 6 に、Znの配向性とめっき条件の関係を示す。面指数としては、(0002)面から(11 $\bar{2}$ 2)面まで測定したが、こ

では、めっき条件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、(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、(10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0)面が増加する。

Znの配向性は、鋼板の面方位とめっき条件に依存する。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、めっき条件に応じて変化すると考えられる。そこで、めっき条件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. 7に、結晶配向性をFig. 8に示す。

Fig. 7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。

Znの配向性は、Fig. 8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、めっき基板として、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^{12,13)}により報告されている。Pangarovの報告によれば、Zn六方稠密品の優先方位は、過電圧の増加に伴い、(0001)面→(10 $\bar{1}$ 1)面→(11 $\bar{2}$ 0)面→(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. 6とFig. 8を比較するとわかるように、めっき基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. 8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. 5とFig. 6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. 9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、(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、ランダム成長の際には、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. 6とFig. 8を比較し

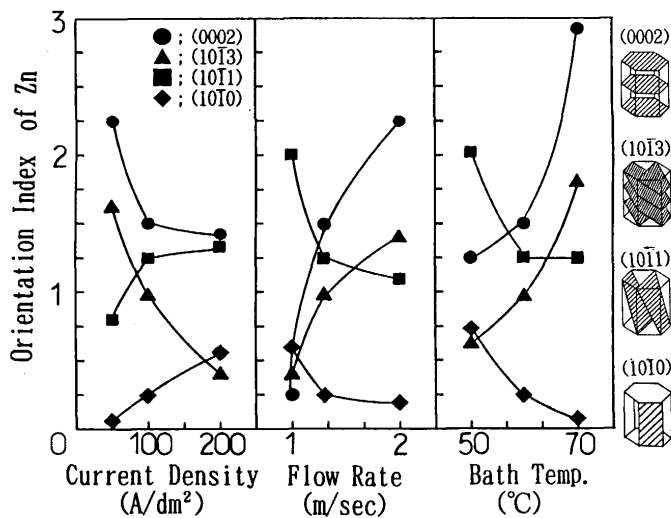


Fig. 6. Effect of plating conditions on orientation index of zinc electrodeposits (substrate; steel).

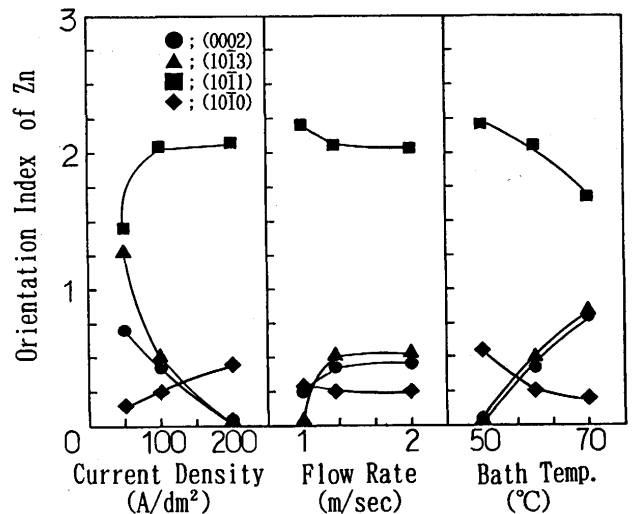


Fig. 8. Effect of plating conditions on orientation index of zinc electrodeposits (substrate; plated amorphous Ni-P).

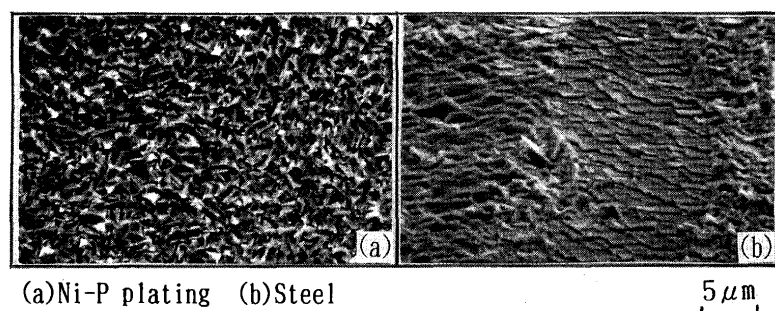


Fig. 7. Effect of substrate on the morphology of zinc electrodeposits (100A/dm², 1.3m/s, 60 °C, 20g/m²).