

# 鋼板への電気Znめっき皮膜の結晶形態・配向性に及ぼす硫酸塩めっき浴中に含有される微量無機添加物の影響

中野 博昭\*・荒賀 邦康\*・岩井 正敏\*・三木 賢二\*

Effect of Trace Inorganic Additives on the Morphology and Crystal Orientation of Zn Electrodeposited on the Steel from Sulfate Electrolyte

Hiroaki NAKANO, Kuniyasu ARAGA, Masatoshi IWAI and Kenji MIKI

**Synopsis :** The effects of trace inorganic additives on the morphology and crystal orientation of electrodeposited Zn have been investigated by using a polycrystal commercial low carbon Al-killed steel sheet as a base material and the sulfate bath with inorganic compounds of  $4.8 \times 10^{-6} \sim 4.1 \times 10^{-2}$  mol/l to bath. The current density, flow rate and bath temperature are 50 A/dm<sup>2</sup>, 1.2 m/s and 60°C, respectively. The inorganic additives can be classified into 3 groups by the effects on the morphology and crystal orientation of electrodeposited Zn. When the inorganic compounds of Fe, Ni, Co, Al, Mg and Mn (Group I) are added to the bath, the relative intensity of (0002)Zn and Zn crystal size do not change because Group I additives do not offend the heteroepitaxial growth of Zn and the overpotential for Zn deposition. When the inorganic compounds of Cr, W, Mo and Zr (Group II) are added to the bath, the relative intensity of (0002)Zn increases because Group II additives do not change the heteroepitaxial growth of Zn but decreases the overpotential for Zn deposition. When the inorganic compounds of Cu, Pb, Cd, In, Sn, Ge, Sb and Ag (Group III) are added to the bath, the relative intensity of (0002)Zn increases and Zn crystal size becomes small because these additives co-deposit with Zn and prevent the heteroepitaxial growth of Zn.

**Key words:** morphology of electrodeposited Zn; crystal orientation; overpotential; relative intensity; inorganic additive; Zn crystal.

## 1. 緒言

電気Znめっき皮膜の結晶形態は、電気Znめっき鋼板の諸特性に影響を及ぼすことが知られている<sup>1-3)</sup>。そのため、Znめっき皮膜の結晶形態制御に関する研究は、電解条件、浴条件について従来より多数行われている<sup>1,4)</sup>。実機プロセスでは、これまでに報告されてきた以外の重要な因子として、めっき浴中への微量無機添加物の影響が考えられる。Zn電析に及ぼす微量不純物共析については、これまでに、微量元素の共析量実測値に関する報告<sup>5,6)</sup>、Znの結晶方位に関する報告<sup>7-11)</sup>およびはんだ特性<sup>12)</sup>、各種めっき性能<sup>3)</sup>に関する報告がそれぞれ行われているが、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。

そこで本報では、めっき浴中へ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<sup>13)</sup>およびZn/鋼板のエピタキシーの程度<sup>14)</sup>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。

## 2. 実験方法

### 2.1 めっき条件

めっき原板としては、鉄多結晶体である低炭素Alキルド鋼材を使用した。なお、原板の結晶粒度は、JIS規格のフェライト粒度のNo. 7である。電気Znめっきは、白金陽極板と鋼板を平行に立て、その間にめっき液を循環させる循環式めっき装置を用いて、Table 1に示す実用レベルの条件にて行った。めっき浴は、特級試薬とイオン交換水とにより調整した。なお、無機添加元素は、アニオン種の影響を除くため、硫酸塩(Fe, Ni, Co, Cu, Al, Mg, Mn, In, Ag, Cd, Sn, Pb, Zr)、酸化物(Cr, Ge, Sb), Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>Oの形で各々、 $4.8 \times 10^{-6} \sim 4.1 \times 10^{-2}$  mol/lとなるよう基本浴に溶解した。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 10 A/dm<sup>2</sup>×30 s) および酸洗(10%硫酸, 3 s浸漬)を行った。

### 2.2 無機添加物の共析量調査

各種無機添加物を $1.0 \times 10^{-4}$  mol/lとなるよう基本浴に溶解後、Table 1に示す条件にてめっきを行った。無機添加物

Table 1. Standard Zn plating conditions.

Bath composition (mol/l)	ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	1.20
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.56
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.31(pH:1.1)
Operating conditions	Current density (A/dm <sup>2</sup> )	50
	Flow rate(m/s)	1.3
	Temperature (°C)	60
	Coating weight (g/m <sup>2</sup> )	20
	Cathode current efficiency(%)	95
	Anode-to-cathode gap(mm)	6
	Cathode streamwise(mm)	100
	Cathode height(mm)	50

がZnめっき皮膜中に共析しているかどうかをX線マイクロアナライザー (EPMA, 電圧: 15KV, 電流:  $5 \times 10^{-8}$  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。

### 2・3 Zn/鋼板のエピタキシー程度の評価とZn結晶サイズ・形態観察

めっき後, Znの結晶形態を走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察した。その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の面積を画像処理により測定し, 全測定面積に占める割合をZn/鋼板のエピタキシーの程度と定義した<sup>14)</sup>。多結晶Zn電析皮膜の結晶粒同士の識別とその粒の大小の評価は, SEM観察に基づき, 六角板状の積層体を呈する場合は, その積層体が一つの結晶粒から成ると考えて, その辺や稜の長さを比較し結晶サイズの大小を評価した。また, 丸みを帯びた塊状・柱状の突起群を呈する凹凸のある表面の場合は, その塊状突起物を一つの結晶粒と識別し, その直径に相当する長さを代表サイズとして考慮した。なお, Znの板状結晶がクラスター毎に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<sup>4)</sup>, 亀井ら<sup>15)</sup>がX線背面反射ラウエ法, TEM観察により報告している。黒崎ら<sup>16)</sup>は, SRX線回折法によるその場連続観察により, Zn電析が, Fe基板の影響を受けるエピタキシー初期層(約3.5 g/m<sup>2</sup>以下)と電解条件(過電圧など)に支配されるその上のバルク電析層(約3.5 g/m<sup>2</sup>以上)とに区分されることを明らかにした。

### 2・4 Znの結晶配向性調査

Znめっき皮膜結晶の(0002)面相対強度をX線回折装置(Cu-K $\alpha$ , 管電圧40kV, 管電流20mA)にて測定した。なお, (0002)Zn面相対強度 [ $IF(0002)$ ] は, (0002)Zn面から(11 $\bar{2}2$ )Zn面までの全Zn面回折強度 [ $\Sigma I(hkl)$ ] に対する(0002)Zn面の強度 [ $I(0002)$ ] の比として下記の(1)式より算出した。

$$IF(0002) = I(0002) / \Sigma I(hkl) \dots \dots \dots (1)$$

### 2・5 陰極電位の測定

各種無機添加物を  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/l となるよう Table 1 に示

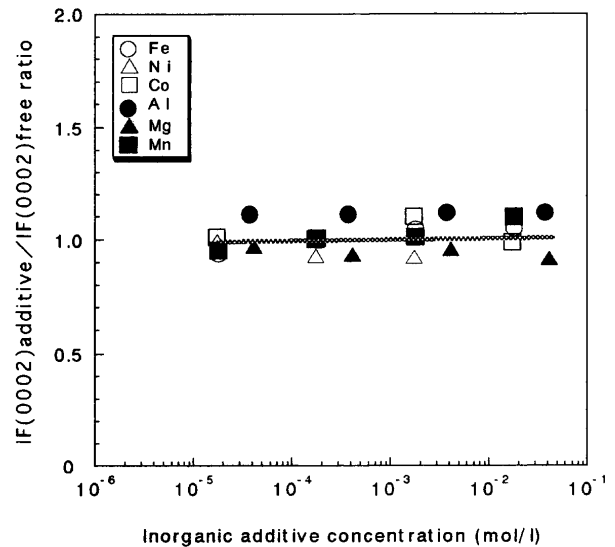


Fig. 1. Effect of inorganic additive on relative intensity of (0002) plane of electrodeposited Zn.

す基本浴に溶解後, ビーカーめっき装置を用い, 電流密度 10 A/dm<sup>2</sup>, 浴温 60°C, 静止浴にてめっきを行い, めっき付着量 20 g/m<sup>2</sup> 時点での陰極電位を Ag/AgCl 電極基準(0.197V vs. NHE)で測定した。なお, 電流密度は, めっき液抵抗損失の影響を避けるため, 標準条件(50 A/dm<sup>2</sup>)より低目とし, また測定電位は, 標準水素電極(NHE)基準の電位に換算して表示した。物質移動の点で, ビーカーめっき装置の自然対流と液循環式めっき装置の強制対流とでは, その物質移動係数が数倍異なり, ビーカーめっきの場合には, 微量無機添加物の共析量が減少する可能性がある。また, 陰極過電圧の点では, 液循環セルより小さいと推定できる。本論分では, 微量添加物の共析量もその絶対値でなく, EPMAの相対強度比で相対評価しており, 陰極電位の測定値もその相対値が判定できれば, 良いものと考えた。

## 3. 実験結果および考察

### 3・1 Zn結晶の配向性に及ぼす微量無機添加物の影響

電気Znめっき鋼板の表面粗度<sup>1)</sup>, プレス成形性<sup>2)</sup>, クロメート反応性<sup>3)</sup>は, Zn六方稠密晶の基底面である(0002)面の相対強度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)面の相対強度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. 1~3 に示す。なお, 図中縦軸の  $IF(0002)_{\text{additive}}$  は, 微量無機物添加浴での(0002)Zn面相対強度を, また  $IF(0002)_{\text{free}}$  は, 微量添加物なしの標準浴での(0002)Zn面相対強度を表しており,  $IF(0002)_{\text{additive}} / IF(0002)_{\text{free}}$  比が1を超えると, 無機物添加により(0002)Zn面相対強度が増加することを示している。なお, 本研究での  $IF(0002)_{\text{free}}$  は 0.67 である。Fig. 1 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

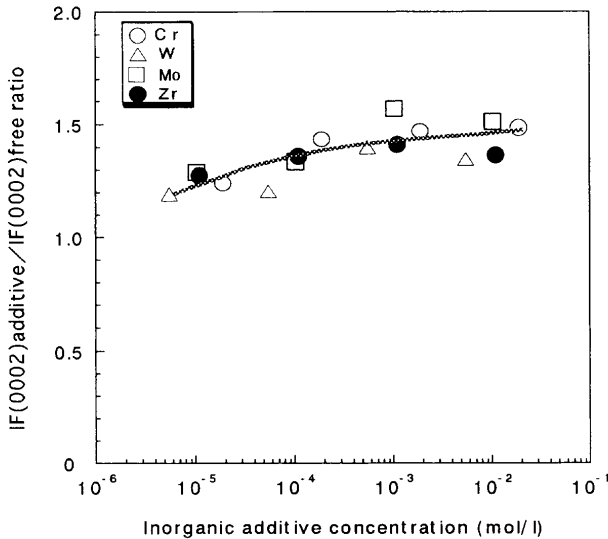


Fig. 2. Effect of inorganic additive on relative intensity of (0002) plane of electrodeposited Zn.

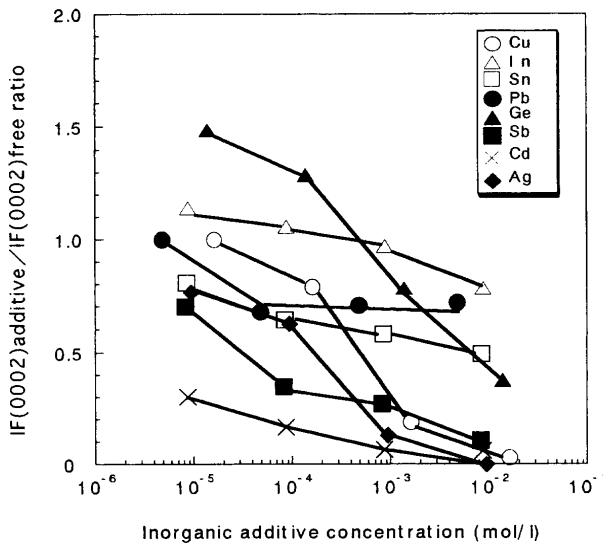


Fig. 3. Effect of inorganic additive on relative intensity of (0002) plane of electrodeposited Zn.

化させても、(0002)Zn面の相対強度は、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。

次に、Fig. 2に示すCr, W, Mo, Zr添加浴では、(0002)Zn面の相対強度は、 $10^{-5}$  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. 3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面の相対強度が低下していることであり、一部を除き全体的に相対強度は、無添加浴の場合より低くなっている。ただし、低下の程度、相対強度の絶対値は、

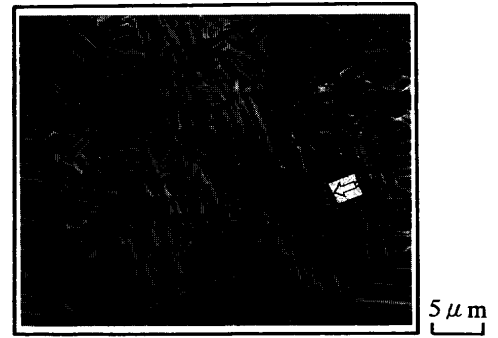


Fig. 4. Morphology of electrodeposited Zn without inorganic additive.

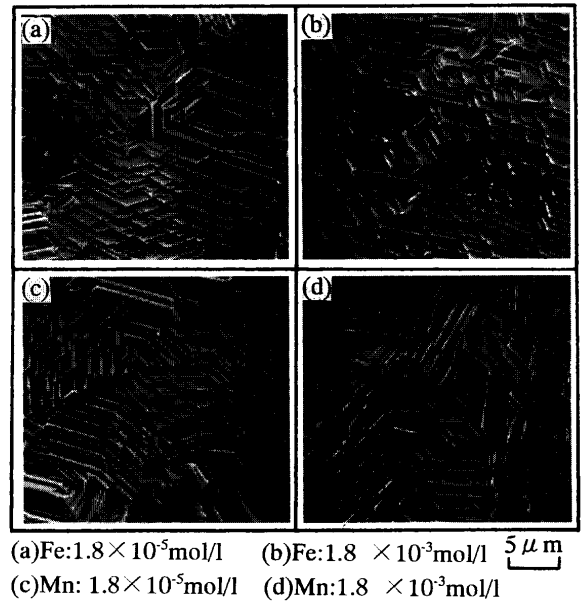


Fig. 5. Effect of inorganic additive on the morphology of electrodeposited Zn.

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面の相対強度は、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、相対強度は急激に低下している。なお、(0002)面以外の相対強度は、例えば、Cu:  $1.6 \times 10^{-3}$  mol/l添加浴では、(10 $\bar{1}$ 1)面: 0.29, (10 $\bar{1}$ 2)面: 0.20, (10 $\bar{1}$ 3)面: 0.18であり、(0002)面の配向性が弱くなっても、他の特定の面に変化するのではなく、ランダム化していることがわかる。以下、この無機物のグループをグループIIIと称する。

### 3・2 Znの結晶形態に及ぼす微量無機添加物の影響

Fig. 4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<sup>4)</sup>。なお、この薄い板状結晶の板面は、Zn六方稠密晶の基底面(0002)Zn面である。

Fig. 5に、前項にて定義したグループIに属するFe, Mn

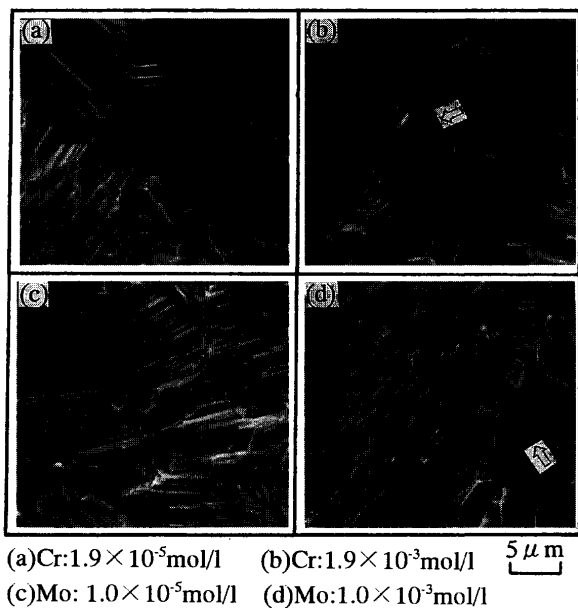


Fig. 6. Effect of inorganic additive on the morphology of electrodeposited Zn.

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の電析結晶化過程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. 6に示す。両元素とも添加モル濃度が $10^{-5}$ 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. 2でCr, Mo添加浴では、(0002)Zn面の相対強度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。

次にFig. 7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、Cu, Geの添加量が多くなると微細化している。

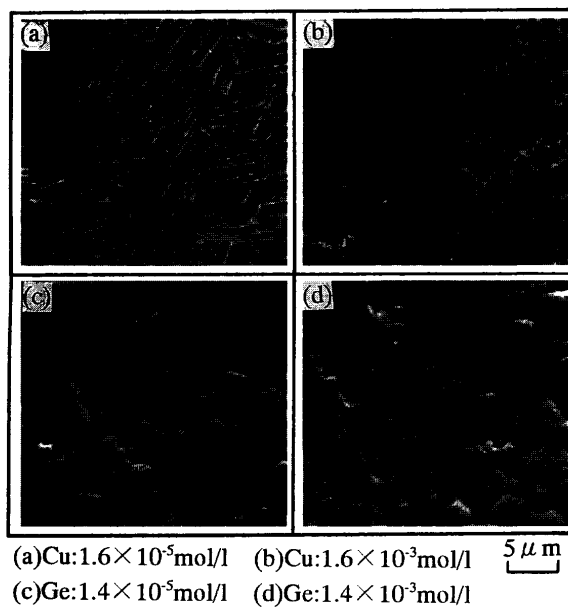


Fig. 7. Effect of inorganic additive on the morphology of electrodeposited Zn.

Zn結晶粒微細化の原因としては、Cu, Ge添加によるZnのエピタキシャル成長抑制およびCu, Ge共析によるZn核発生密度の増加が考えられる。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. 3において、Ge添加濃度が $10^{-5}$  mol/lオーダーでは、(0002)Zn面の相対強度が、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。

### 3.3 微量無機添加物の共析量調査

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 2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、この添加濃度では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、

Table 2. EPMA intensity ratio of additive to electrodeposited Zn.

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

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

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, 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、添加濃度を  $10^{-2}$  mol/l まで高くして ICP 分析を行ったところ、Fe, Ni, Co については、微量共析 (Fe: 0.006%, Ni: 0.15%, Co: 0.01%) していたが、それ以外はいずれも検出限界 ( $5 \times 10^{-3}\%$ ) 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ことが報告されている<sup>17)</sup>。福島らは<sup>17)</sup>、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<sup>18,19)</sup>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  $1 \times 10^{-4}$  mol/l) が加水分解し始める  $\text{pH}_{\text{crit}}$ 、この  $\text{pH}_{\text{crit}}$  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 3 に示す。

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<sup>20)</sup>、本研究の微量添加浴では、共析量が非常に少ない。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<sup>20)</sup>により析出するものの、Zn

Table 3. Chemical and electrochemical data at the current density for Zn deposition.

	M <sup>*1)</sup>	n <sup>*2)</sup>	pH <sub>crit</sub>	Form	E <sub>eq</sub> (v vs.NHE)	
I	Zn	2	5.44	Zn(OH) <sub>2</sub>	-0.761	
	Fe	2	8.65	Fe <sup>2+</sup>	-0.558	
	Ni	2	8.09	Ni <sup>2+</sup>	-0.368	
	Co	2	8.30	Co <sup>2+</sup>	-0.395	
	Al	3	4.55	Al(OH) <sub>3</sub>	-1.793	
	Mg	2	10.48	Mg <sup>2+</sup>	-2.481	
	Mn	2	9.66	Mn <sup>2+</sup>	-1.297	
	II	Cr	6	—	HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-0.833
		W	6	5.03	WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.419
		Mo	6	—	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.394
Zr		4	2.41	ZrO <sub>2</sub>	-1.874	
III	Cu	2	6.61	Cu <sup>2+</sup>	0.219	
	In	3	4.22	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.494	
	Sn	2	2.75	SnO	-0.413	
	Pb	2	10.72	Pb <sup>2+</sup>	-0.356 <sup>*3)</sup>	
				PbSO <sub>4</sub>	-0.477	
	Ge	4	—	H <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub>	-0.523	
	Sb	3	1.68	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.155	
	Cd	2	9.20	Cd <sup>2+</sup>	-0.521	
	Ag	1	15.95	Ag <sup>+</sup>	0.563	

M<sup>\*1)</sup> ; Additive metal ( $10^{-4}$ mol/l)n<sup>\*2)</sup> ; Valency of additive metal\*3) ; Values for Pb<sup>2+</sup> which is in equilibrium with insoluble PbSO<sub>4</sub>

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 と共析しないか共析したとしてもその量が非常に微量であり、グループ III の添加物のみ多量に共析しているが、これは、Fig. 5~7 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か極微量の共析であるため、Zn のエピタキシャル成長にも影響を及ぼさない。それに対して、グループ III の添加物は、多量に共析することにより、Fig. 8 にも示すように一定の方向性を持った Zn 板状結晶の積層を消失させている。すなわち、Zn のエピタキシャル成長を抑制している。このグループ III の添加物共析によるエピタキシャル成長抑制の原因としては、以下の二点が考えられる。i) Zn 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<sup>21)</sup>、それによると Zn イオンが、Zn 結晶表面にアディオオンとして吸着し、アディオオンが Zn 結晶表面を拡散して、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。しかし、添加元素が共析すると Zn 核発生速度が成長速度より相対的に速くなる可能性がある。その場合、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。ii) 添加元素が成長している Zn 結晶のキンク、ステップ、テラス等の特定サイトあるいは特定結晶面に析出することにより、ランダム成長の起点となりやすい。

なお、Zn と錯イオンを形成しやすいシアン化合物やハ

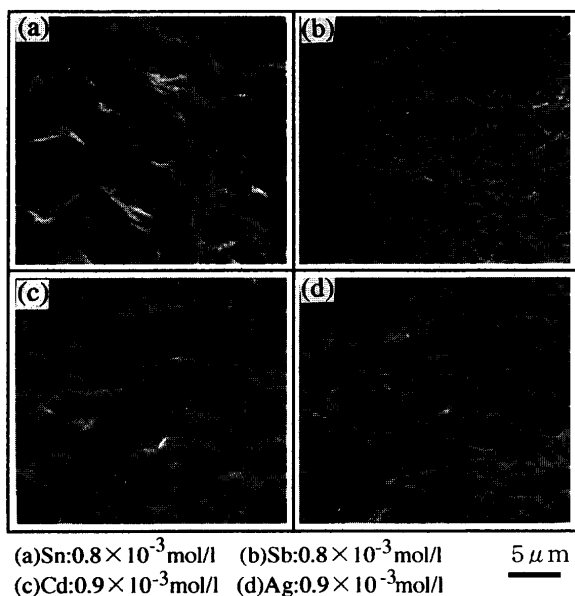


Fig. 8. Effect of inorganic additive on the morphology of electrodeposited Zn.

ロゲン化合物を含有しない硫酸塩化合物を主成分とするめっき浴からのZn電析の場合、陰極界面のpHは、pH1の硫酸塩浴、pH1未満の電解採取浴からのZn電析においてもZnの加水分解が生じる5.44に保持されていることが報告されている<sup>22)</sup>。よって本研究でのZn電析においても、Znめっき時には、陰極界面のpHは、5.44に保持されると仮定できる。そのため、加水分解し始める $pH_{cn}$ 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 3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。

### 3・4 Znの析出電位に及ぼす微量無機添加物の影響

Znの結晶形態、配向性は、めっきの過電圧により変化することがこれまでに報告されている<sup>13)</sup>。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に、無機物を $10^{-4}$  mol/lとなるように添加した浴でのZn析出時の陰極電位を示す。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10~20 mV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. 9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

Table 4. Effect of inorganic additive on the 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
	Ag	-0.785
		-0.773

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

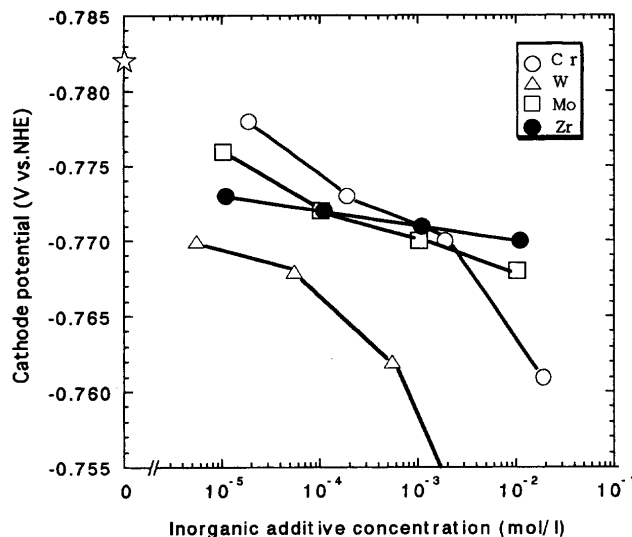


Fig. 9. Effect of inorganic additive on cathode potential of electrodeposition.

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、めっき過電圧の減少が認められる。この原因としては、以下の二点が考えられる。i) これらの元素に共通しているのは、Table 3からわかるように、Ag以外はZnめっき時に、陰極界面では酸化物の状態が存在していると予想されることである。MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ReO<sub>4</sub><sup>-</sup>などのO-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<sup>23)</sup>。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。これらの元素を添加した本実験において、めっき電流効率は、無添加の場合に比較して4~16%の低下がみられた。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

Table 5. Summary of effect of inorganic additive on (0002)Zn relative intensity and crystal size of electrodeposited Zn.

Additive	Codeposition of additive*1)	Zn/Steel epitaxy	Overpotential of deposit	(0002)Zn relative intensity	Crystal size of Zn
I	Fe, Ni Co	1	No Change	No Change	No Change
	Al, Mg Mn	0			
II	Cr, W Mo, Zr	0	No Change	Increase	No Change
III	Cu, Cd	Decrease	No Change	Decrease	Decrease
	Pb		Decrease		
	Ag				
	In, Sn Ge, Sb				

\* 1) Codeposition Rating : Larger number denotes increased amount of codeposition amount for each trace element  
Large amount ← (3, 2, 1, 0) → nil

貴側にシフトし、結果的にめっき過電圧が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<sup>24)</sup>。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。ii) これらの元素のイオンまたは析出原子が成長しているZn結晶の特定サイトに吸着することによりZn自体の析出過電圧を低下させる。

### 3・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

Pangarov<sup>13)</sup>は、種々の結晶面上での2次元核形成仕事の相対値の計算を行い、与えられた結晶化過電圧で核形成の仕事の最も小さい面を持つ2次元核が生成するとして、優先配向の過電圧依存性を示している。それによると、Znめっきの場合、過電圧が高くなると基底面である(0002)Znの相対強度が低下する。実際、電気Znめっきにおいて、過電圧が高くなると、(0002)Zn面の相対強度が低くなるということが報告されている<sup>11)</sup>。また、一方では、電析する $\eta$ -Zn(hcp)は、 $\alpha$ -Fe(bcc)基板上ではバーガースの方位関係 $[(110)\alpha // (0001)\eta]$ に従いエピタキシャル成長することが知られている<sup>4,15)</sup>。本研究では、使用した鋼板の(110)Fe面のX線相対強度は0.61と高くなっているため、Znがエピタキシャル成長している際は、(0002)Zn面に優先配向すると考えられる。実際著者らは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面の相対強度、結晶サイズが減少することを報告している<sup>14)</sup>。

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 5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

中には共析しないか共析したとしても極微量であるため、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。したがって、グループIの無機物は微量添加しても、(0002)Zn面の相対強度、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面の相対強度は増加する。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めっき皮膜中に明らかに共析するため、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面の相対強度は、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. 3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面の相対強度は高くなっている。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。なお、グループIIIの添加浴でのZn結晶サイズは小さくなる。この原因としては、添加物の共析によるZnエピタキシャル成長の抑制およびZn析出核発生密度の増加が考えられる。このため、めっき過電圧を下げる添加浴においても、Zn結晶サイズは全体的に小さくなる傾向がある。

## 4. 結言

電気Znめっき皮膜の結晶形態、配向性に及ぼす浴中へ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、めっき皮膜中に共析しないか共析したとしても極微量であるため、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面の相対強度、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面の相対強度を増加させる。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面の相対強度を低下させ、Zn結晶サイズを小さくする傾向がある。

本研究を行うにあたり、有益なご助言をいただきました九州大学大学院工学研究科教授福島久哲博士に厚く御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) M.Sagiyama, M.Kawabe and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1301.
- 2) S.J.Shaffer, W.E.Nojima, P.N.Skarpelos and J.W.Morris, Jr.: *Zinc-Based Steel Cating Systems, Metallurgy and Performance*, Pennsylvania, (1990), 251.
- 3) A.Yakawa, M.Kimoto and T.Tsuda: *CAMP-ISIJ*, **2** (1989), 615
- 4) H.Ohtsubo, T.Matsumoto, K.Nakai and Y.Ohmori: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 1002.
- 5) L.F.G.Williams: *J.Electrochem.Soc.*, **126** (1979), 566.
- 6) M.Maja, N.Penazzi, R.Fratesi and G.Roventi: *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982), 2695.
- 7) R.Sato: *J.Electrochem. Soc.*, **106** (1959), 206.
- 8) D.J.Mackinnon and J.M.Brannen: *J. Appl. Electrochem.*, **7** (1977), 451.
- 9) D.J.Mackinnon, J.M.Brannen and R.C.Kerby: *J. Appl. Electrochem.*, **9** (1979), 55.
- 10) P.A.Adcock, A.R.Ault and O.M.G.Newman: *J. Appl. Electrochem.*, **15** (1985), 865.
- 11) Y.B.Yim, W.S.Hwang and S.K.Hwang: *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995), 2604.
- 12) K.Koike, J.Fujimoto, K.Yazaki and K.Kanda: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **45** (1994), 1047
- 13) N.A.Pangarov: *Electrochim. Acta*, **9** (1964), 721.
- 14) H.Nakano, K.Aruga, M.Iwai and J.Kawafuku: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 785.
- 15) K.Kamei and Y.Ohmori: *Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATEC'89)*, ISIJ, Tokyo, (1989), 449.
- 16) M.Kurosaki, M.Imafuku and K.Kawasaki: *4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATEC'98)*, ISIJ, Tokyo, (1998), 521.
- 17) H.Fukushima, T.Akiyama and T.Ohgai: *Shigen-to-Sozai*, **110** (1994), 967.
- 18) 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), 194.
- 19) M.Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria*, Pergamon Press, Oxford, (1966).
- 20) T.Akiyama, H.Fukushima and K.Higashi: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 918.
- 21) J.Bockris and G.A.Razumney: *Fundamental Aspects of Electrocrystallization*, Plenum Press, New York, (1967), Chapter 1, 2.
- 22) H.Fukushima: *4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATEC'98)*, ISIJ, Tokyo, (1998), 497.
- 23) H.Fukushima, T.Akiyama, Y.Toyoshima and K.Higashi: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **36** (1985), 198.
- 24) 田村英雄, 松田好晴: *現代電気化学*, 培風館, 東京, (1977), 163.