

放射光利用X線回折法による亜鉛電析 その場構造解析

今福 宗行*・黒崎 将夫*²・川崎 宏一*³

In-situ X-ray Diffraction Analysis of Electrodeposition of Zinc Layers
by Using Synchrotron Radiation

Muneyuki IMAFUKU, Masao KUROSAKI and Koichi KAWASAKI

Synopsis : In order to study the dynamic phenomena of electrodeposition of metallic layers, we have newly developed *in-situ* X-ray diffraction system using an electrochemical cell and an image-plate detector. Electrodepositions of zinc layers on iron (100), (111) single crystals with current densities of 1.0×10^3 to 1.0×10^4 A/m² were demonstrated. It was found that there were two stages for the preferred orientation of zinc layers. It was dominated by the crystallographic orientation of substrate material at the initial stage and the current density (i.e. overvoltage) at the next stage.

Key words: electrodeposition; zinc; X-ray diffraction; preferred orientation.

1. 緒言

電析技術は材料の表面皮膜形成のために広く利用され、皮膜の形態や配向性が材料の耐食性や加工性に影響を及ぼすことはよく知られている¹⁾。皮膜形態、配向性を制御するためには、電析皮膜の形成される過程を理解することが重要であり、これまでに過電圧依存性等の電気化学的観点から様々な研究がなされてきた。ところが従来の研究では、皮膜形成後の形態や配向性を光学顕微鏡、電子顕微鏡、X線回折実験により調べているに過ぎず、これでは電解液から試料を取り出す時の溶解過程の影響も否めず、電析皮膜成長過程を追跡することは非常に困難であった。

電析過程のその場観察実験に関しては、例えば、Samantら²⁾はAgおよびAu基板上へのPbのアンダーポテンシャル析出におけるモノレイヤー層構造解析を試みている。彼らは、X線回折用に作製した特殊セル中で電析を行い、その後電極をポリプロピレン製の窓に押し付けて溶液を排除した状態でX線回折測定を行っている。彼らの方法では電析中に連続的にX線回折プロファイルを得ることはできない。

そこで、本研究では、めっき液存在下での電析過程を動的に観察することを目的とし、X線源として放射光を利用したその場X線回折装置を完成させたのでその概要を報告する。さらに、本装置を用いてFe単結晶上へのZn電析膜の配向性に及ぼす下地条件とめっき条件の影響について調

べたのでその結果も合わせて報告する。

2. 実験方法

測定は、高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設(つくば市)のビームラインBL-3Aにて行った。本ビームラインでは、モノクロメータを用いて5.5~25 keVまでの単色化したX線が得られる³⁾。本研究ではめっき液存在下での作用極表面からのX線回折プロファイルを測定するために、透過率の観点からBL-3Aで得られる高エネルギー側の $E=20.6$ keV(波長 $\lambda=0.06$ nm)のX線を用いた。

本研究に用いた電析反応その場解析システムの概略図をFig. 1に示す。本装置は電析セルと、イメージングプレート(IP)走査機構から構成されている。電析セルからの回折X線強度は、スリットを通して回折中心から一定の距離を保つよう湾曲させたIP上に記録される。IP上の位置分解能は $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ である。IPを回折面に垂直に走査させることにより、複数の回折強度の時間変化を同時に連続的に追うことができる。電析膜成長速度、回折強度等を勘案して、本研究では、回折半径310 mm、スリット幅2 mm、IPの走査速度は0.7~3.5 mm/sとした。膜の配向性を議論するために、測定対象の回折角度近傍で散乱ベクトルが基板面に垂直になるように設定した。

次に、電析セルの構成について詳述する。Fig. 2にその断面図を示した。塩化ビニール製の本体上部にX線透過用

平成10年7月31日受付 平成10年11月17日受理 (Received on July 31, 1998; Accepted on Nov. 17, 1998)

* 科学技術振興事業団 (Japan Science & Technology Corporation, Exploratory Research for Advanced Technology, 2-1-1 Yagiyaminami Taihaku-ku Sendai 982-0807)

*² 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

*³ 新居浜工業高等専門学校 (Niihama National College of Technology)

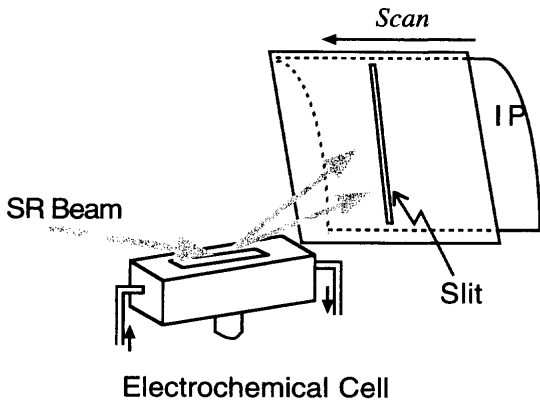
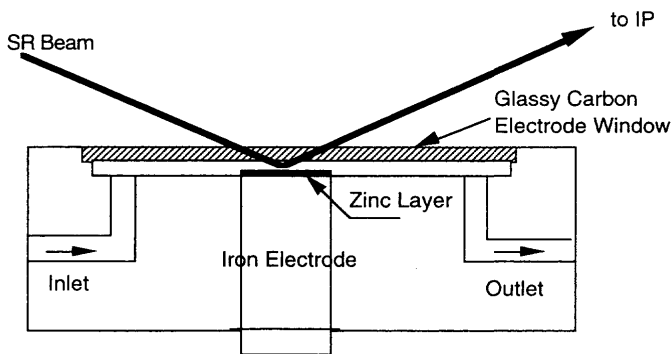
Fig. 1. Scheme of *in-situ* X-ray diffraction system.

Fig. 2. Scheme of electrochemical cell.

の窓でありかつ対極として作用する厚さ0.25 mmのグラッシーカーボン板が固定されている。作用極であるFe単結晶は本体下部に対極と対向し上下方向に可動できる状態で設置しており、X線の吸収をなるべく小さくし、かつ電解液の十分な供給ができる電極間距離(0.2~0.3 mm)に調整できるようになっている。用いた電解液の組成は、 ZnSO_4 -0.5mol/l, Na_2SO_4 -0.1mol/l, pH=1.2である。これを対極-作用極間での流速が1.0 m/sとなるよう循環させた。作用極として、Fe単結晶基板(100)面、(111)面の2種類を用いた。

3. 実験結果と考察

Fig. 3にFe(100)基板上へ電流密度 $5.0 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ で測定されたIP上の回折X線像を対応する回折指数とともに示した。Zn10·3とZn11·0の回折角度は近く、これらを分離し同定することは困難なので、本図中では両方を併記した。IPには、散乱X線の光子数に比例する強度データが記録される。全測定時間は28.6 secである。電析は図中“START”ポイントから開始する。数本の回折線が観測され、この強度が時間とともに変化していく様子がわかる。また任意の時間における回折プロファイルのを見ることも容易である。Fig. 4に、(a)電析前、(b)14.4s後(Zn膜厚: 約3 μm)の回折プロファイルを示す。Zn膜からの回折ピ

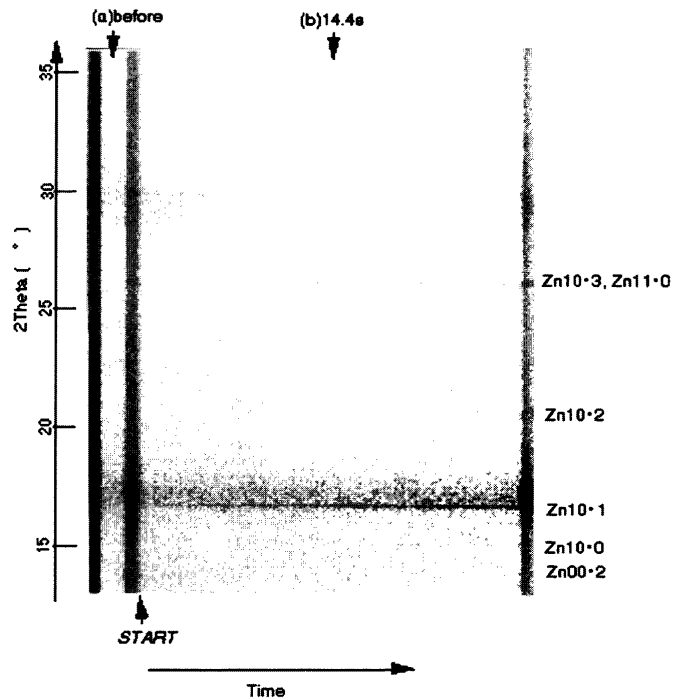


Fig. 3. Recorded diffraction pattern on the image plate. Deposition started at “start” point. The sections (a) and (b) correspond to the diffraction profiles of Fe substrate only and Zn on Fe deposited for 14.4 s.

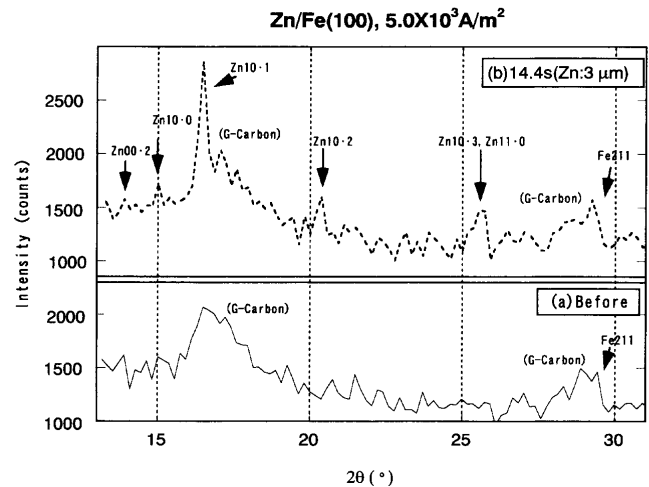


Fig. 4. Diffraction profiles of two sections (a) and (b) indicated in Fig. 3.

ークに加え、バックグラウンドも観測されているのがわかる。これは、グラッシーカーボンや電解液からのブロードな散乱X線および蛍光X線によるものと考えられる。IPにはエネルギー選択性がないので、蛍光X線の影響も無視できないというデメリットがある。蛍光X線を取り除くためには、IPの前にフィルター(例えばAl板)を設置して吸収させる等の工夫が必要である。Zn膜からの回折ピーク強度は、その回折角前後の散乱強度をバックグラウンド強度とみなして差し引くことにより求めた。Fig. 5にいくつかの回折強度と加えた電荷量との関係を示した。加えた電荷量は電析時間と比例関係にある。なお、Zn

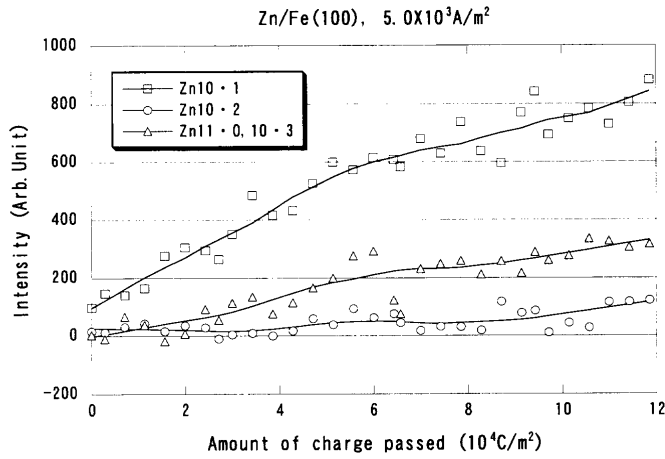


Fig. 5. Diffraction intensity versus the amount of charge passed for several planes of Zn on Fe (100) substrate with current density of $5.0 \times 10^3 \text{ A/m}^2$.

(00·2) 面からの回折ピークは観測されないで、本図では省略した。本図から Zn (10·1) 面に相当する回折強度が一番強く、しかも時間とともに単調に増加していることがわかる。すなわち、六方晶 Zn の基底面は基板面に平行に成長せず、Zn (10·1) 面が支配的に Fe (100) 面上に成長していることがわかる⁴⁾。

以上と同様の解析により、Zn 電析膜の優先成長面に対する Fe 基板面方位および電流密度の影響を調べた。用いた基板は Fe (100) 面および Fe (111) 面の 2 種類、電流密度は $1.0 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ および $1.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ である。Fig. 6 にそれらの結果をまとめて示した。横軸は加えた電荷量で表わしてあり、同じ電荷量であれば、ほぼ同じ Zn 膜厚に相当する。本図からわかるように、Fe 基板の面方位によらず、 $10 \times 10^4 \text{ C/m}^2$ 程度以降は、低電流密度 (すなわち、低過電圧) の場合は Zn 結晶の基底面 ((00·2) 面) が基板面に平行に成長し、高電流密度 (すなわち、高過電圧) の場合は基底面が傾いた Zn (10·1) 面、(11·0) あるいは (10·3) 面が成長することがわかる。これは、Panganov による過電圧理論⁵⁾ と一致した結果である。ところが、 $2 \times 10^4 \text{ C/m}^2$ 程度以下の電析初期段階を見ると、Fe (111) 基板上では、電流密度 $1.0 \times 10^3 \text{ A/m}^2$, $1.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ いずれの場合も Zn (00·2) 面が成長しているのがわかる。Fe (100) 基板上でも同様に低電流密度の場合は Zn (10·1) 面が初期に成長している。さらに、Fig. 5 に示したように電流密度 $5.0 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ の結果からも電析初期より Zn (10·1) 面が成長していることがわかる。したがって、Fe (100) 基板上の Zn 電析膜は初期段階で Zn (10·1) 面が成長するものと考えられる。すなわち、電析初期段階では、基板面方位の影響を受けた優先方位を持つ。Fe (100) 基板上、電流密度 $1.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ の場合には Zn 電析初期段階での優先的成長面は明瞭でない (Fig. 6(d)) ことから、基板面方位の影響を反映した膜成長を行う過電圧上限値の存在を示唆する。一方、Fe (111) 基板上では $1.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ においても電析初期段階での基板面方位の影

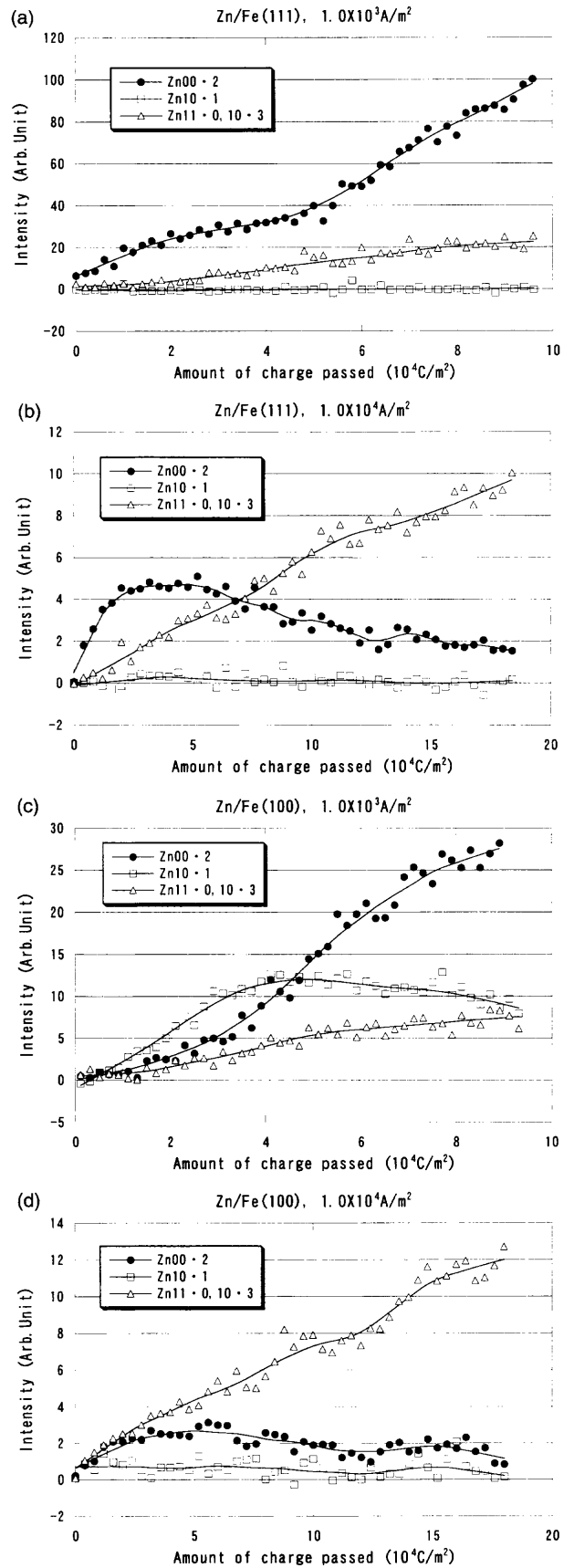


Fig. 6. Diffraction intensity versus the amount of charge passed for several planes of Zn. (a) Zn on Fe (111) substrate, current density; $1.0 \times 10^3 \text{ A/m}^2$, (b) Zn on Fe (111) substrate, current density; $1.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$, (c) Zn on Fe (100) substrate, current density; $1.0 \times 10^3 \text{ A/m}^2$, (d) Zn on Fe (100) substrate, current density; $1.0 \times 10^4 \text{ A/m}^2$.

響が明瞭である。このことはこの過電圧上限値の基板面方位依存性を示唆するものであるが、現段階で詳細は不明である。

以上の結果から、Fe基板上的Zn電析は、その初期段階では基板面方位の影響が支配的となる成長様式を示し、電析後期段階では電流密度（過電圧）の影響が支配的となる成長様式へと移ることがわかった。電析過程は、従来の過電圧理論のみで説明できるものではなく、基板上へ電析膜のヘテロ成長段階と膜上への同一物質の膜成長というホモ成長段階という2段階に分けて議論する必要がある。電析メカニズムの詳細な研究は次報⁶⁾で行う予定である。

4. 結言

めっき液存在下での電析過程を動的に観察することを目的とし、放射光を利用したその場X線回折装置を完成させ

た。本装置を用いることにより、Fe上のZn電析過程は、基板面方位の影響を強く受ける前期段階と、過電圧理論から推測される優先成長面方位となる後期段階に分けられることが明らかになった。以上のように、本装置は電析初期段階からの膜成長過程を連続的に追跡するできことができ、電析膜の配向性制御のための支配因子解明に対する有力な解析手法となることが期待される。

文 献

- 1) N.Masuko and T.Tsuda: *New Trends and Approaches in Electrochemical Technology*, Kodansha, Tokyo, (1993), 3.
- 2) M.G.Samant, M.F.Toney, B.L.Blum and O.R.Melroy: *J. Phys. Chem.*, **92** (1988), 220.
- 3) Y.Takagi: *SR Science and Technology Information*, **3** (1993), 3.
- 4) M.Imafuku, M.Kurosaki and K.Kawasaki: *J. Synchrotron Rad.*, **5** (1998), 935.
- 5) N.A.Panganov: *J. Electroanal. Chem.*, **9** (1965), 70.
- 6) M.Kurosaki and M.Imafuku: to be submitted.