

電気Znめっき鋼板のZn結晶形態制御

中野 博昭*・福島 久哲*

Morphology Control of Zinc Deposits of Electroplated Steel Sheets

Hiroaki NAKANO and Hisaaki FUKUSHIMA

Synopsis : The visual appearance, press formability and the corrosion resistance of electroplated steel sheets change depending on the morphology of deposited Zn. In this paper, the effects of plating factors such as the surface condition of steel substrate, electrolysis factors and the bath condition on the morphology of deposited Zn were systematically discussed both from a crystallographic viewpoint of the epitaxy between Zn/steel and from an electrochemical viewpoint of the overpotential for Zn deposition. The crystal orientation index of Zn basal plane and the crystal size of Zn are decreased with increasing the overpotential for Zn deposition. They are also decreased with decreasing the epitaxy between Zn/steel even when the overpotential is kept constant. When the overpotential for Zn deposition is increased, the surface roughness of deposited Zn becomes larger because of an increase in the inclination of Zn basal plane to steel substrate. When the epitaxy between Zn/steel is decreased without changing the overpotential, the surface roughness becomes smaller because of the decrease in crystal size of Zn although the inclination of Zn basal plane is somewhat increased.

Key words: electroplated steel; morphology; epitaxy; crystal size; overpotential.

1. はじめに

近年、電気Znめっき鋼板は、薄膜有機被覆処理が施され、耐食性、耐指紋性などに優れた高機能化成処理鋼板として、家電分野などにおいて未塗装で幅広く使用されている。有機複合被覆鋼板の外観には、Zn電析膜の外観がそのまま反映されるため、Zn皮膜の外観品質を向上させることが求められている。Zn皮膜の外観は、Znの結晶形態に依存して変化する¹⁻⁴⁾。また、表面外観以外にもZnめっき鋼板の主要な特性であるプレス成形性^{1,4-11)}、耐食性¹¹⁻¹⁴⁾、クロメート処理性¹⁴⁾は、Znの結晶形態により変化することが報告されている。このため、Zn皮膜の結晶形態を制御することが重要となっている。

α -Fe上へのZn電析では、Znは初期、バーガースの方位関係 $[(110)\text{Fe} // (0001)\text{Zn}]$, $[(111)\text{Fe} // [1\bar{1}20]\text{Zn}]$ に従いエピタキシャル成長することが知られている¹⁵⁻¹⁸⁾。また一方では、Zn電析膜の結晶形態は、電解条件¹⁹⁻²⁴⁾、浴の種類^{19,22,25-27)}、浴中への微量無機^{25,28-33)}、有機³⁴⁻⁴⁰⁾添加剤により変化することが報告されている。鋼板への実用レベルでのZnめっきでは、Znのエピタキシャル成長とランダム成長が混在しているため、その結晶形態を制御するためには、結晶学的な観点と電気化学的な観点の双方からのアプローチが必要である。そこで本稿では、Zn皮膜の結晶形態に及ぼす鋼板表面、電解因子、浴条件など各種めっき因子の影響をZn/鋼板のエピタキシーに関する結晶学的な観点と電析過電圧という電気化学的な観点の双方から述べる。

2. Znめっき鋼板の特性に及ぼすZn結晶形態の影響

Table 1に電気Znめっき鋼板の外観、プレス成形性、耐食性に及ぼすZn結晶配向性の影響を示す。Znめっき鋼板の白色度、光沢度は、それぞれ拡散反射光、正反射光の強度に対応し、Zn皮膜表面のミクロな粗度により決まる。Zn結晶が(0001)面に優先配向すると、表面が平滑になるため、白色度、光沢度ともに増加する^{1,2,4)}。ただし、配向指数のみとの相関関係においては、白色度、光沢度ともばらつきが認められており、これはZn皮膜のミクロな表面粗度が結晶配向性以外に、結晶サイズ、結晶形状にも依存するためである^{1,2)}。結晶サイズが小さくなるほど、またZnの板状結晶が消失し塊状の丸みを帯びた形態になるほど粗度は小さくなる。また、Zn電析膜には、原板に偏析

Table 1. Effect of crystal orientation on the several properties of electrodeposited Zn.

Preferred Orientation of Zn	Appearance		Press Formability		Corrosion Resistance	
	Lightness	Brightness	Coefficient of Friction	Deformation Response of Zn	Corrosion Current	Paint Creepback
(0001)	Increase (1),(2),(4)	Increase (1),(2),(4)	Decrease (1),(6,7),(9) Increase (8),(11)	Cracking (5),(6)	Decrease (12)	No Change (11),(13)
(10 $\bar{1}$ 3) (1122)	Increase (3)	—	—	Deformation (5)	—	—
(10 $\bar{1}$ 0) (1120)	—	—	—	Cracking (5)	Increase (12)	No Change (11),(13)

() : Reference Number

平成13年12月7日受付 平成14年1月20日受理 (Received on Dec. 7, 2001; Accepted on Jan. 20, 2002)

* 九州大学大学院工学研究院 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka 812-8581)

物などの表面欠陥が存在するとムラ状の模様が発生しやすいが、Znのエピタキシャル成長を抑制する条件で電析すると原板の影響を受けにくくなり、表面外観が安定する^{41,42}。

一方、平面摺動試験により求めた電気Znめっき鋼板の摩擦係数は、(0001) Zn面の配向性が強まると低下する^{1,6,7,9}。これは、滑り面である(0001)Zn面の配向性が高いほど、引き抜き方向の剪断応力が低下するためと考えられている¹。ただし、高張力が加わる加工では、(0001)Zn面に優先配向するとめっき膜が破壊されやすく^{5,6}、ピラミッド面[(10 $\bar{1}$ 3), (10 $\bar{1}$ 2), (11 $\bar{2}$ 2), (10 $\bar{1}$ 1)Zn面]に配向する方が、めっき膜の破壊は起こりにくい⁵。

次に、中性溶液中でのZn皮膜の腐食速度は、(0001)面に配向した場合が最も小さい¹²。これは、最密面である(0001)Zn面が他の面に比べて化学的に安定であることを示している。しかし、塗装後のチップング試験、複合サイクル試験においては、Zn皮膜の耐食性に及ぼす結晶配向性の影響は特に認められない^{11,13}。

以上のように、Zn皮膜の結晶配向性は、めっき鋼板の諸特性と深く関係しており、諸特性を改善するためには、配向性を最適な範囲に制御することが重要である。

3. Zn電析膜の鋼板上でのエピタキシャル成長挙動

Fig. 1は、膜厚2.8 μm のZn電析膜とZn層を溶解後の多結晶鋼板の同一箇所を観察したものである⁴³。Znは、鋼板の結晶粒ごとに薄い六角板状結晶の積層から成っており、鋼板の結晶粒界で積層方向が変化する。鋼板の結晶粒ごとにZnの板状結晶が揃っているのは、Znがエピタキシャル成長しているためである。 α -Fe上へのZn電析では、hcp金属とbcc金属間の優先方位関係の一つであるバーガースの方位関係が成立する¹⁵⁻¹⁸。この方位関係は、純Zn/純Fe系についてO-格子理論から予測されるものと一致する^{18,44}。

Fig. 2に、多結晶鋼板の各結晶粒上でのZn電析膜の結晶形態を示す⁴³。Znの結晶形態は、鋼板の面方位により二つのタイプに分類される。一つは、(211), (554), (221)Fe面

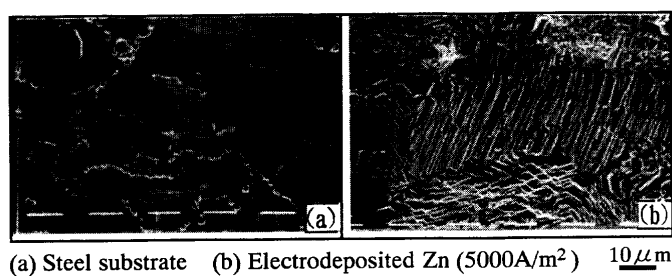


Fig. 1. Surface morphology of steel substrate and Zn electrodeposited in the sulfate bath.⁴³ (a) and (b) were observed in the same area.

上で認められるようにZnがエピタキシャル成長し、その薄い板状結晶が鋼板の結晶粒ごとに規則的に積層しているものである。もう一つは、(111), (100)Fe面上でのように、Znが鋼板の結晶粒には関係なくランダムに成長しているタイプである。Zn/鋼板のエピタキシーの程度は鋼板の面方位に依存し、(101)Fe面との傾斜が小さい面上では、Znはエピタキシャル成長しやすいことがわかる。この結果は、Znは(110)Fe// (0001)Znというバーガースの方位関係に従って成長する場合、Znの基底面 [(0001)面]と鋼板表面の角度が小さくなるような鋼板結晶面上においてよりエピタキシャル成長しやすいことを示している。言い換えると、電析Znは、鋼板面に対するZn基底面の傾斜が小さくなるほど、よりエピタキシャル成長しやすい。

Zn板状結晶の配列状態は、核形成過程に依存すると考えられる。電析Znの核形成と成長モデルについては、従来より多数報告^{17,24,26,39,45-52}されており、そのなかの一つをFig. 3²⁶に示す。原板表面には、その自由エネルギーを最小にするため、原子レベルの小さなステップが形成され

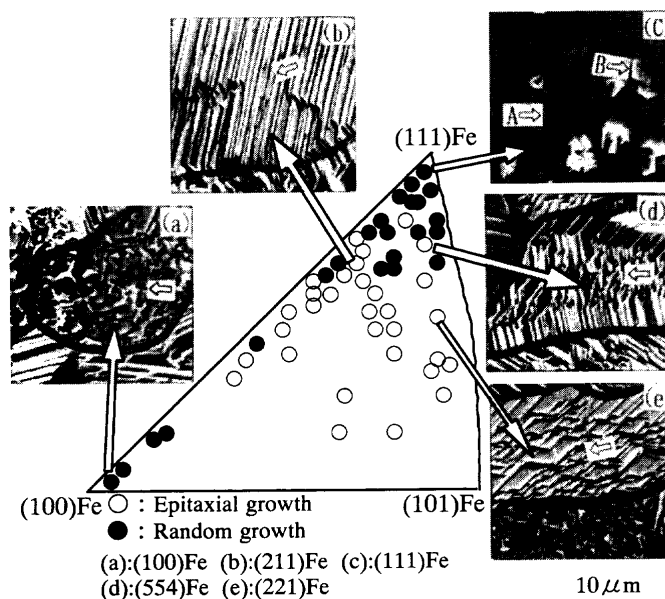


Fig. 2. Effect of crystal orientation of polycrystalline steel substrate on the morphology of Zn electrodeposited in the sulfate baths (5000A/m²).⁴³

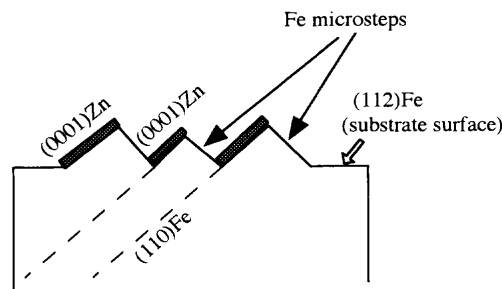


Fig. 3. Schematic representation of Zn deposition on Fe microsteps induced by the crystallographic orientation of the substrate.²⁶

る²⁴⁾。例えば、(112)Fe面上では、Feの最密面である(110)面とその側面としてマイクロステップが形成される²⁶⁾。(110)Fe面上は、バーガースの方位関係に従ってZnの核生成に対する優先的なサイトとなり、そこで生じた結晶核が三次元成長に引き継がれる²⁶⁾。よって、電析初期のZnのステップの高さは、原子層レベルのFeのマイクロステップの高さに相当すると推察される。しかし、Fig. 1, 2に示すZn板状結晶のステップの高さは数百nmのオーダーであることから、Zn初期のステップは、電析による三次元成長に伴い、隣接するステップを吸収しながら次第に大きくなると考えられる。

4. Zn 電析膜の結晶形態支配因子

4.1 電解因子の影響

金属の電析形態は、電析反応の析出過電圧と物質移動のしやすさに依存し⁵³⁾、電着条件により異なることが経験的に知られている。Zn電析膜の結晶形態も電解因子に応じて大きく変化する。Fig. 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²⁰⁾。Znの結晶は、電流密度 $5 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ (a) では鋼板の結晶粒ごとに薄い板状結晶板が揃って積層し、大きく成長しているが、電流密度が $2 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ (b) と高くなると成長方向が不均一となり、またサイズも微細となる。流速、浴温が低下した場合も [(c), (e)], 電流密度が増加した場合と同様、成長方向が不均一となり、結晶サイズは微細となる。なお本稿におけるZn電析膜の結晶サイズの評価は、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、また丸みを帯びた塊状の場合は、その直径に相当する長さを代表サイズとして行なわれたものである。

Znのエピタキシャル成長に及ぼすめっき因子の影響をFig. 5に示す²⁰⁾。ここで、縦軸のZn/鋼板におけるエピタキシーの程度とは、Zn電析膜のSEM観察像の任意の領域において、Zn結晶が鋼板の結晶粒ごとにその板状結晶を描いて成長している部分 (A_1, A_2, \dots) の面積が全測定面積 (B) に占める割合 ($\Sigma A_i/B \times 100\%$) と定義されたものである。Zn/鋼板のエピタキシーの程度は、電流密度が高くなると急激に低下し、また、流速、浴温が上がると高くなる。すなわち、高電流密度、低流速、低浴温度のような電析過電圧が増大する条件下では、Zn/鋼板のエピタキシーの程度は低下する。

Fig. 6に、Zn電析膜の結晶配向性に及ぼす電解因子の影響を示す²⁰⁾。電析過電圧が高い高電流密度、低流速、低浴温度では、(0001), (10 $\bar{1}$ 3)面の配向指数が著しく減少し、それに対応して(10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0)面の指数は増加する。電析金属の結晶配向性に及ぼす過電圧の影響については、Pangarov^{54,55)}により報告されている。Pangarovは、種々の金属

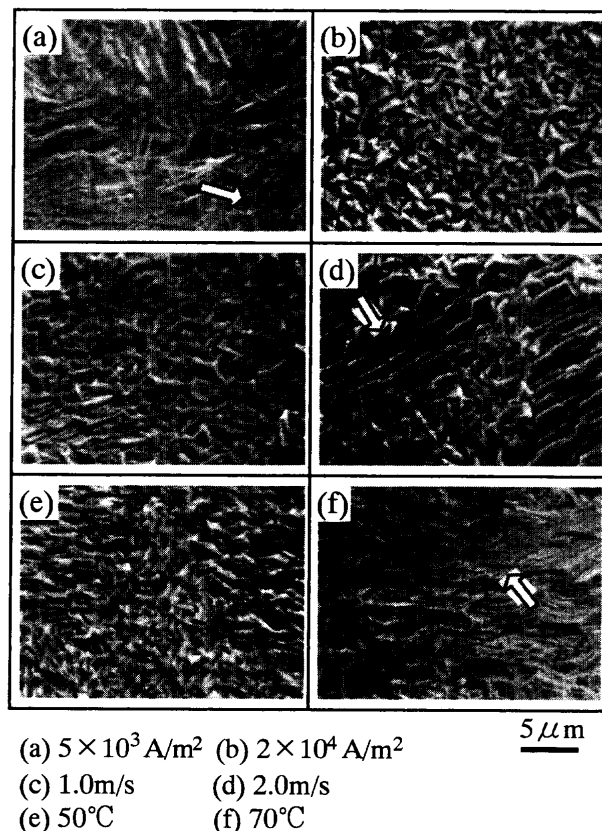


Fig. 4. Effect of plating factors on the morphology of electrodeposited Zn.²⁰⁾ (Standard condition: ZnSO₄ 1.2 mol/l, Na₂SO₄ 0.56 mol/l, H₂SO₄ 0.31 mol/l, 10⁴ A/m², 1.3 m/s, 60°C)

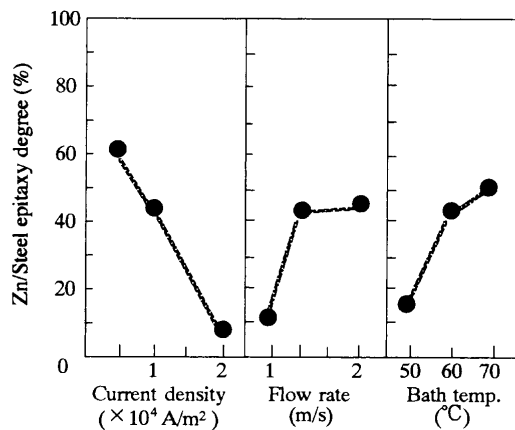


Fig. 5. Effect of plating factors on the Zn/Steel epitaxy degree of electrodeposited Zn.²⁰⁾ (The plating condition is shown in the caption of Fig. 4).

についてその二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は核形成仕事の最も小さい二次元核が生成するとみなして、優先配向の過電圧依存性を示している。それによれば、Zn六方稠密晶の優先方位は、過電圧の増加に伴い、(0001)→(10 $\bar{1}$ 1)→(11 $\bar{2}$ 0)→(10 $\bar{1}$ 0)面へと変化する。Fig. 6の結果は、Pangarovの理論からの予測と一致している。

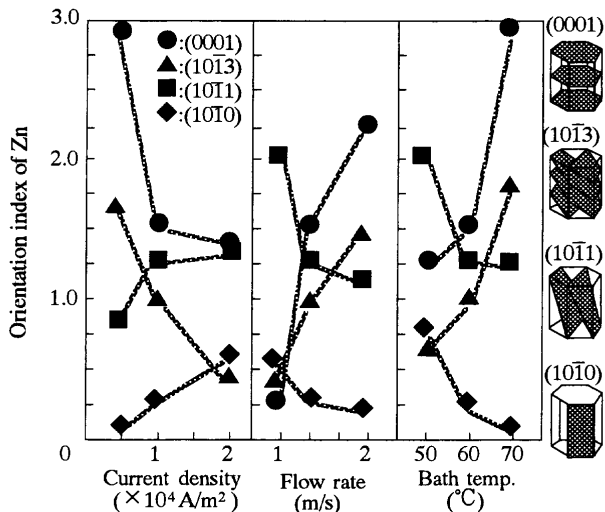


Fig. 6. Effect of plating factors on the orientation index of electrodeposited Zn.²⁰⁾ (The plating condition is shown in the caption of Fig. 4)

4.2 浴条件の影響

4.2.1 浴タイプの影響

本報で述べている Zn 電析膜の結晶形態は、硫酸塩浴から得られた結果についてであるが、この項では硫酸塩型以外の浴から得られた結果について紹介する。

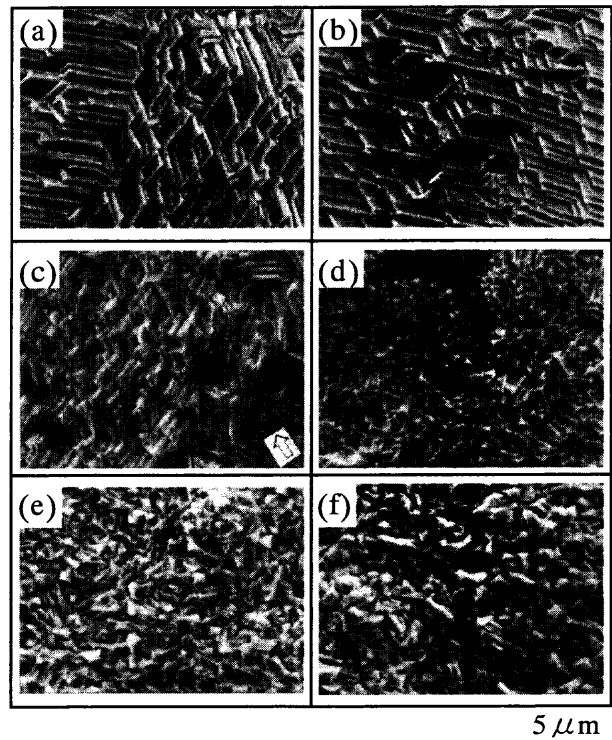
塩化物浴から電析した Zn は電流密度 $2 \times 10^3 \sim 1.2 \times 10^4$ A/m² で、山脈状のマクロな凹凸のある形態～板状結晶が積層した形態となり、電流密度が 2×10^4 A/m² と高くなると塊状となる^{1,19)}。Zn の結晶粒径は硫酸塩浴からの場合より大きく、また、(0001) 面への配向性も相対的に強い^{1,19)}。これは、塩化物浴では、電子分布に偏りをもつ Cl⁻ がカソード面へ特異吸着することにより Zn 析出の活性化過電圧が低下し、かつ Zn²⁺ の物質移動が促進されることにより濃度過電圧が低下するためと説明されている^{1,19)}。また、塩化物浴では、Zn 板状結晶の核形成箇所と推察される鋼板表面のマイクロピットの密度が硫酸塩浴の場合より低いいため、Zn 板状結晶が将棋倒しの形態をとるとの報告もある^{17,22)}。その他、塩化物浴からの Zn の結晶形態に関する研究^{37,48,56,57)} が多数行なわれている。

また、ジンケート浴からの Zn 電析膜の形態、Zn 結晶積層体の密度と成長、結晶配向性についても多くの報告^{24,58-60)} がなされている。

4.2.2 浴組成の影響

支持電解質である Na₂SO₄ の濃度が高くなるほど、Zn 電析膜は(0001) 面への配向が弱くなり、また膜の表面粗度は増加する^{1,19)}。これは、Na₂SO₄ 濃度の増加により、浴の粘性が増加するとともに Zn²⁺ の物質移動における電気泳動効果が低下することにより濃度過電圧が増大するためと考えられている^{1,19)}。

また、浴の pH が低下すると、Zn 電析膜の(0001) 面への配向が増加し、表面粗度は減少する¹⁹⁾。浴 pH の低下は陰



(a) Additive-free (b) Fe²⁺ : 1.6×10^{-3} mol/L
(c) MoO₄²⁻ : 10^{-3} mol/L (d) Cu²⁺ : 1.8×10^{-3} mol/L
(e) Oxyethylene: 10ppm (f) Oxyethylene: 1000ppm

Fig. 7. Effect of additives in bath on the morphology of electrodeposited Zn.^{28,34)} (ZnSO₄ 1.2 mol/l, Na₂SO₄ 0.56 mol/l, H₂SO₄ 0.31 mol/l, 5×10^3 A/m², 1.3 m/s, 60°C)

極表面での水素ガス発生を促進し、これに伴う攪拌効果により濃度過電圧を低下させることが示されている¹⁹⁾。

4.2.3 微量添加物の影響

Fig. 7 に、Zn 電析膜の結晶形態に及ぼす浴中への無機物、有機物微量添加の影響を示す^{28,34)}。微量の Fe²⁺ (b)、MoO₄²⁻ (c) の添加は Zn の結晶形態を変化させず、Zn のエピタキシャル成長に影響を及ぼさないことがわかる。これは、Fe、Mo が Zn とほとんど共析しないためと考えられる。次に、Cu²⁺ を添加した場合 (d)、一定方向に積層した板状結晶が消失し、Zn 結晶は微細となる。これは、Cu が共析することにより Zn のエピタキシャル成長が抑制されるためである。

一方、オキシエチレン系の有機物を 10 ppm 添加した場合 (e)、Zn の結晶はランダムな方向に成長し微細となる。添加量が 1000 ppm と多くなると (f) Zn 結晶は細かい粒状結晶となり、10 ppm 添加に比べ表面がやや粗くなる。一般に、浴中に添加される有機物は電析中にキंकと呼ばれる結晶の成長点に吸着し、通常の成長を妨害し、二次結晶の生成を促すことにより、電析膜の結晶を微細化することが報告されている⁶¹⁾。オキシエチレン系の有機物も、鋼板表面および電析膜結晶の成長点に吸着し、通常の Zn 膜の成長を妨害するため、Zn/鋼板のエピタキシーを低下させる。

Table 2. Effect of additives on the cathode potential for Zn deposition and (0001)Zn orientation index of electrodeposited Zn.^{28,34)}

Additive		Cathode potential (V vs. NHE)	(0001)Zn orientation index
Free	—	-0.782	2.9
Fe ²⁺	10 ⁻⁴ mol/L	-0.780	2.9
MoO ₄ ²⁻	10 ⁻⁴ mol/L	-0.772	3.9
Cu ²⁺	10 ⁻⁴ mol/L	-0.779	2.2
Oxyethylene	10ppm	-0.784	2.2
"	1000ppm	-0.893	0.6

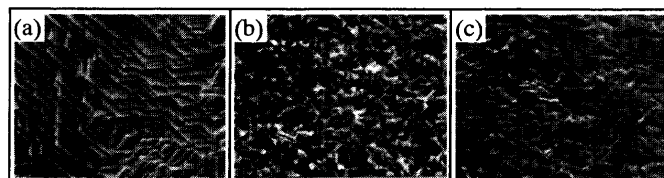
Table 2に、Zn電析時の陰極電位、Znの結晶配向性に及ぼす浴中への無機物、有機物微量添加の影響を示す^{28,34)}。Fe²⁺添加浴では、Zn電析時の陰極電位は無添加浴からの場合とほぼ一致しており、電析過電圧は変化しない。微量のFe²⁺添加は、電析過電圧、Zn/鋼板のエピタキシーとも変化させないため、(0001) Zn面の配向指数も変化させない。MoO₄²⁻添加は、Zn電析の陰極電位を10mV貴側にシフトさせており、電析過電圧を若干小さくする。MoO₄²⁻、ReO₄⁻などのO-化合物は水素析出に対して触媒作用を有することが知られている⁶²⁾。MoO₄²⁻を添加すると水素の析出が促進されることにより、全分極曲線が貴側にシフトし、結果的にZn電析の過電圧を低下させると考えられる。MoO₄²⁻添加は、Zn/鋼板のエピタキシーを変化させず、電析過電圧のみを低下させるため、(0001)Zn面の配向指数を増加させる。Cu²⁺を添加した場合、Zn電析の陰極電位は無添加浴とほぼ一致しており、電析過電圧は変化しないが、Znのエピタキシャル成長が抑制されるため、(0001)Zn面の配向指数は低下する。浴中に微量添加するその他の無機物についても、Fe²⁺、MoO₄²⁻、Cu²⁺の3つのタイプに分類される。

一方、オキシエチレン系の有機物を添加した場合、添加量が10ppmと少ないと、Zn電析の陰極電位は無添加浴とほぼ一致し、電析過電圧は変化しないが、(0001)Zn面の配向指数は低下する。これは、Cu²⁺添加の場合と同様、有機物添加によりZnのエピタキシャル成長が抑制されるためである。また、添加量が1000ppmと多くなると、陰極電位はかなり卑側に移行しており、電析過電圧が高くなる。このため(0001)Zn面の配向指数は、10ppm添加の場合よりさらに低下する。

その他、Zn電析膜の結晶形態に及ぼす不純物元素(Ni, Co, Cu, Cd, Ge, As, Bi)³⁰⁾、Pb^{31,32)}、Sb^{30,31,38-40)}、にかわ³⁸⁻⁴⁰⁾、チオ尿素⁴⁰⁾、Cl⁻²⁵⁾、ゼラチン^{36,63)}、ポリエチレングリコール^{36,63)}、クレゾールスルホン酸⁶⁴⁾、クエン酸⁶⁴⁾、光沢剤³⁵⁾などの添加の影響について多数報告されている。

4.3 鋼板表面の影響

Fig. 8に、Zn電析膜の結晶形態に及ぼすNiプレめっき³⁴⁾、鋼板表面結晶粒径の影響を示す。Zn電析膜は、鋼板にNiプレめっきを行うと(b)、ランダムに成長し微細となる。Niプレめっきをわずか10mg/m²施すのみでZn/鋼板のエピ



(a) Ni pre-coating-free Steel grain size : 15.6 μm
 (b) Ni pre-coating: 10mg/m² // : 15.6 μm
 (c) Ni pre-coating-free // : 8.8 μm

Fig. 8. Effect of Ni pre-coating and crystal grain size of steel sheet on the morphology of electrodeposited Zn.³⁴⁾ (The plating condition is shown in the caption of Fig. 7.)

Table 3. Effect of Ni pre-coating and steel grain size on the cathode potential for Zn deposition and (0001)Zn orientation index of electrodeposited Zn.³⁴⁾

Ni pre-coating (mg/m ²)	Grain size of steel (μm)	Cathode potential (V vs. NHE)	(0001)Zn orientation index
0	15.6	-0.782	2.9
10	15.6	-0.782	1.8
0	8.8	-0.780	1.4

タキシーが急激に低下し、Zn板状結晶の積層は認められなくなる。一方、鋼板表面の結晶粒径を8.8μmと小さくした場合(c)、Znの結晶はランダムに成長し微細となる。電析Znは、多結晶鋼板の結晶粒ごとにエピタキシャル成長し、鋼板の結晶粒ごと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に移行すると考えられる。したが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、Znのエピタキシャル成長が抑制され、Zn結晶は微細になる。

Zn電析時の陰極電位、Znの結晶配向性に及ぼすNiプレめっき、鋼板表面結晶粒径の影響をTable 3に示す³⁴⁾。Niプレめっきを施しても電析過電圧は変化しないが、(0001)Zn面の配向指数は低下する。鋼板表面の結晶粒径を小さくした場合もZnの電析過電圧は変化しないが、(0001)Zn面の配向指数は低下する。

以上のことから、Zn電析膜の結晶形態に及ぼすめっき条件の影響は、電析過電圧、Zn/鋼板のエピタキシーの観点からFig. 9のようにまとめることができる。めっき条件は大きく分けて、電析過電圧を増加させるもの(タイプI)と低下させるもの(タイプII)、Zn/鋼板のエピタキシーのみを変化させるもの(タイプIII)の3種類に分類できる。タイプIの電析過電圧を増加させる条件としては、高電流密度、低流速、低浴温度、浴中へ多量の有機物または支持電解質添加がある。この条件下では、Zn/鋼板のエピタキシーが低下し、(0001)Zn面の配向指数は減少、Znの結晶サイズは微細となり、膜の表面粗度が増加する。タイプIIの電析過電圧を減少させる条件としては、低電流密度、高

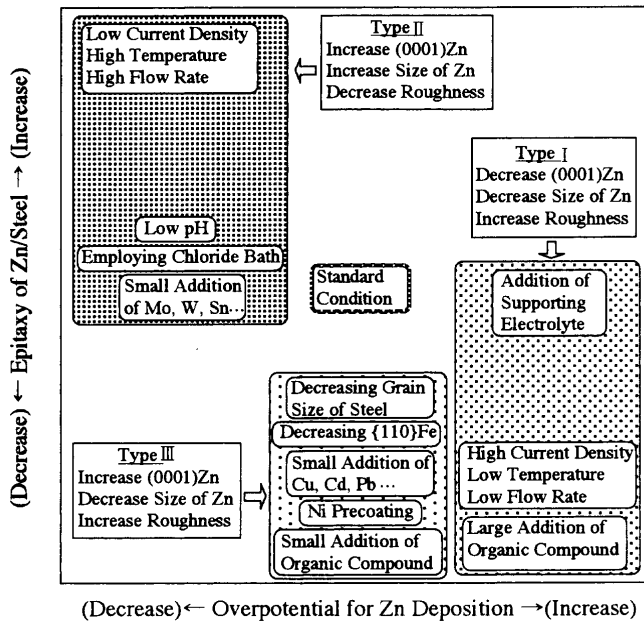


Fig. 9. Effect of plating factors on the morphology of Zn electrodeposited on the steel in the sulfate baths.

流速，高浴温度，浴中への MoO_4^{2-} ， WO_4^{2-} ， Sn^{2+} の微量添加，浴pH低下，塩化物浴の採用がある。この条件では，(0001)Zn面の配向指数は増加，Znの結晶サイズは大きくなり，膜の表面粗度が減少する。タイプIIIの電析過電圧は変化させずにZn/鋼板のエピタキシーのみを抑制する条件としては，浴中に Cu^{2+} ， Cd^{2+} ， Pb^{2+} または有機物の微量添加，Niプレめっき，鋼板結晶粒の微細化，鋼板{110}Fe面の配向指数低減がある。これらのZn/鋼板のエピタキシーを抑制する電析条件下では，(0001)Zn面の配向指数が減少し，Zn結晶サイズは微細となり，膜の表面粗度は小さくなる。

Zn電析膜の結晶配向性，結晶サイズ，表面粗度に及ぼすめっき条件の影響は，電析過電圧およびZn/鋼板のエピタキシーにより説明することができる。(0001)Zn面の配向指数は，Pangarovの理論に従い，過電圧が高くなるほど減少する。また，過電圧が一定でもZn/鋼板のエピタキシーが低下するようなめっき条件下では，(0001)Zn面の配向指数は減少する。これは，電析Znは鋼板面に対するZn基底面の傾斜が小さいとき，すなわち(0001)面に配向しているときの方がよりエピタキシャル成長しやすいためである。電析過電圧が高いほどZn/鋼板のエピタキシーが低下する原因としては，ランダム成長の元となるZnの核形成速度が増加すること，および過電圧が高い条件下で配向しやすいZn面指数とエピタキシャル成長しやすいZn面指数が異なっていることが考えられる。次に，Znの結晶サイズは過電圧が高くなるほど，また，Zn/鋼板のエピタキシーが低下するほど微細となる。過電圧が高くなると，Znの核形成速度がその成長速度より相対的に速くなり⁶⁵⁾，また，Zn/鋼板のエピタキシーが低下するとZnの成長方向がラン

ダムになるため，Zn結晶は微細になる。Zn皮膜の表面粗度は，過電圧が高くなると鋼板に対するZn基底面の傾斜が大きくなるため増加する。過電圧が一定でZn/鋼板のエピタキシーのみが低下すると，Zn基底面の傾斜は若干大きくなるが，Zn結晶微細化による平滑化の効果の方が大きいため，表面粗度は小さくなる。過電圧が小さくなると(0001)Zn面の配向指数が増加するため，通常，膜の表面粗度は小さくなるが，結晶粒粗大化の影響が大きい場合は逆に粗度は大きくなることもある。

以上のように，Zn電析膜の結晶形態は，各めっき因子により電析過電圧およびZn/鋼板のエピタキシーを制御することでコントロールできる。

5. おわりに

鋼板上でのZn電析膜の結晶形態を支配する因子について，電析過電圧，Zn/鋼板のエピタキシーの観点から述べた。Zn皮膜の結晶形態は，めっき鋼板の表面外観，プレス成形性，耐食性などに影響を及ぼすことから，Zn膜に合金元素の微量添加などの特殊な処理を行う場合でも，結晶形態の制御と組み合わせることにより，より効果的に機能性を向上させることができる。また，電気Znめっき鋼板にはノンクロメート皮膜に代表される各種化成処理皮膜が施されており，これらの化成処理皮膜に適応した下地皮膜という視点からのZnの結晶形態制御も必要である。なお，Znの結晶形態を制御する際には，環境負荷物質や鋼板のリサイクルを困難とするような物質の使用は避けるべきであり，環境問題を考慮した結晶制御技術の更なる進展が期待される。

文 献

- 1) 鷺山 勝：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，材料の組織と特性部会表面処理鋼板の皮膜構造解析と制御技術フォーラム編，日本鉄鋼協会，東京，(1997)，26。
- 2) H.Nakano, S.Oue, M.Iwai, T.Akiyama and H.Fukushima: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 584.
- 3) S.Ikeda, Y.Kawanishi and N.Suzuki: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 602.
- 4) K.Ishii, M.Kimoto and A.Yakawa: Proc. 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'98), ISIJ, Tokyo, (1998), 547.
- 5) G.J.Wenzloff, C.J.Van Tyne and D.K.Matlock: *The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel*, TMS, Warrendale, (1993), 275.
- 6) V.Rangarajan, D.K.Matlock and G.Kraus: *Zinc-Based Steel Coating Systems: Metallurgy and Performance*, TMS, Warrendale, (1990), 263.
- 7) V.Rangarajan, N.Giallourakis, D.K.Matlock and G.Kraus: *J. Mater. Shaping Technol.*, **6** (1989), 217.
- 8) S.J.Shaffer, W.E.Nojima, P.N.Skarpelos and J.W.Morris, Jr.: *Zinc-Based Steel Coating Systems: Metallurgy and Performance*, TMS, Warrendale, (1990), 251.
- 9) T.Ono and M.Yoshida: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 1626.
- 10) P.Skarpelos and J.W.Morris, Jr.: *Wear*, **211** (1997), 165.
- 11) J.H.Lindsay, C.R.Shastry and M.Yergin: *Continuous Steel Strip Plating Symp.*, Am. Electroplat. Surf. Finish. Soc., Orlando, (1993), 81.
- 12) D.Abayarathna, E.B.Hale, T.J.O'Keefe, Y.M.Wang and D.Radovic:

- Corros. Sci.*, **32** (1991), 755.
- 13) J.H.Lindsay and C.R.Shastry: Proc. AESF 80th Annu. Tech. Conf., Am. Electroplating Surf. Finish. Soc., Orlando, (1993), 571.
 - 14) A.Yakawa, M.Kimoto and T.Tsuda: *CAMP-ISIJ*, **2** (1989), 615.
 - 15) Y.Ohmori, K.Nakai, H.Ohtsubo, T.Yagi and T.Matsumoto: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 1196.
 - 16) K.Kamei and Y.Ohmori: *J. Appl. Electrochem.*, **17** (1987), 821.
 - 17) K.Nakai, H.Ohtsubo and Y.Ohmori: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 1467.
 - 18) T.Furuhara, N.Sugita and T.Maki: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 584.
 - 19) M.Sagiyama, M.Kawabe and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1301.
 - 20) H.Nakano, K.Araga, M.Iwai and J.Kawafuku: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 785.
 - 21) H.Nakano and H.Fukushima: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **52** (2001), 108.
 - 22) H.Ohtsubo, T.Matsumoto, K.Nakai and Y.Ohmori: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 1002.
 - 23) T.R.Roberts, F.H.Guzzetta and R.Y.Lin: *Plat. Surf. Finish.*, (1988) Sep., 53.
 - 24) J.O'M.Bockris, Z.Nagy and D.Drazic: *J. Electrochem. Soc.*, **120** (1973), 30.
 - 25) Y.B.Yim, W.S.Hwang and S.K.Hwang: *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995), 2604.
 - 26) C.Alley, P.Drillet, J.C.Charbonnier, M.Guttman, A.Takahashi, M.Nakazawa and Y.Miyoshi: Proc. 3rd Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'95), ISS, Warrendale, (1995), 371.
 - 27) T.Yamashita and N.Haga: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **40** (1989), 343.
 - 28) H.Nakano, K.Araga, M.Iwai and K.Miki: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 806.
 - 29) M.M.Jaksic: *Surf. Technol.*, **24** (1985), 193.
 - 30) M.Maja, N.Penazzi, R.Fratesi and G.Roventi: *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982), 2695.
 - 31) A.R.Ault and E.J.Frazer: *J. Appl. Electrochem.*, **18** (1988), 583.
 - 32) D.J.Mackinnon, J.M.Brannen and R.C.Kerby: *J. Appl. Electrochem.*, **9** (1979), 55.
 - 33) K.Kanda and K.Ariga: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **34** (1983), 24.
 - 34) H.Nakano, K.Araga, M.Iwai and J.Kawafuku: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 339.
 - 35) U.Lindborg, S.Ramsin, L.Lind and L.Revay: *Plating*, **61** (1974), 1111.
 - 36) M.Dobashi, S.Yoshihara, T.Shirakashi, N.Takahashi and T.Yokota: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **47** (1996), 513.
 - 37) H.Noguchi: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **52** (2001), 456.
 - 38) P.A.Adcock, A.R.Ault and O.M.G.Newman: *J. Appl. Electrochem.*, **15** (1985), 865.
 - 39) C.Beshore, B.J.Flori, G.Schade and T.J.O'Keefe: *J. Appl. Electrochem.*, **17** (1987), 765.
 - 40) D.J.Mackinnon, J.M.Brannen and R.M.Morrison: *J. Appl. Electrochem.*, **18** (1988), 252.
 - 41) 中野博昭: 九州大学博士論文, (1999).
 - 42) S.Ando, T.Imokawa, Y.Sugimoto, T.Urakawa and J.Inagaki: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 1257.
 - 43) H.Nakano, K.Araga, M.Iwai and J.Kawafuku: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 635.
 - 44) A.Seki and K.Kamei: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 892.
 - 45) R.Sato: *J. Electrochem. Soc.*, **106** (1959), 206.
 - 46) H.Yan, J.Downes, P.J.Boden and S.J.Harris: *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996), 1577.
 - 47) P.J.Sonneveld, W.Visscher and E.Barendrecht: *Electrochim. Acta*, **37** (1992), 1199.
 - 48) T.Tsuda, M.Kimoto and C.W.Tobias: Proc. 2nd Int. Symp. of Electrochemical Processing of Tailored Materials, Electrochem. Soc., Pennington, (1993), 254.
 - 49) K.Kondo, T.Murakami, F.Cerwinski and K.Shinohara: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 140.
 - 50) A.Takahashi, M.Nakazawa, Y.Miyoshi, C.Alley, J.C.Charbonnier, P.Drillet and M.Guttman: Proc. 3rd Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'95), ISS, Warrendale, (1995), 377.
 - 51) M.Kurosaki, M.Imafuku and K.Kawasaki: Proc. 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATEC'98), ISIJ, Tokyo, (1998), 521.
 - 52) S.Ando, T.Suzuki and K.Itaya: Proc. 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATEC'98), ISIJ, Tokyo, (1998), 531.
 - 53) R.Winand: *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991), 377.
 - 54) N.A.Pangarov: *J. Electroanal. Chem.*, **9** (1965), 70.
 - 55) N.A.Pangarov: *Electrochim. Acta*, **9** (1964), 721.
 - 56) D.J.Mackinnon, J.M.Brannen and V.L.Lakshmanan: *J. Appl. Electrochem.*, **10** (1980), 321.
 - 57) I.Tomov, Chr.Cvetkova, V.Velinov, A.Riesenkampf and B.Pawlik: *J. Appl. Electrochem.*, **19** (1989), 377.
 - 58) R.D.Naybour: *Electrochim. Acta*, **13** (1968), 763.
 - 59) P.J.Sonneveld, W.Visscher and E.Barendrecht: *Electrochim. Acta*, **37** (1992), 1199.
 - 60) Y.Tsuru, M.Matsunaga and K.Hosokawa: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **35** (1984), 196.
 - 61) J.M.West 著, 石川達雄, 柴田俊夫共訳: 電析と腐食, 岡本 剛監修, 産業図書, 東京, (1977), 126.
 - 62) H.Fukushima, T.Akiyama, Y.Toyoshima and K.Higashi: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **36** (1985), 198.
 - 63) T.Ohgai, H.Fukushima and N.Baba: Proc. LEAD-ZINC 2000 Symp., TMS, Warrendale, (2000), 855.
 - 64) T.Watanabe and S.Minami: *J. Jpn. Inst. Met.*, **64** (2000), 67.
 - 65) 春山志郎: 薄膜材料の基礎と応用, 日本金属学会, 仙台, (1987), 37.