

シンクロトロン放射光を用いたFe単結晶上へのZn電析物のその場構造解析

黒崎 将夫*・今福 宗行*²・川崎 宏一*³

In-situ Observation of Zinc Electrodeposition on Iron Single Crystal Using Synchrotron Radiation X-ray Diffraction
Masao KUROSAKI, Muneyuki IMAFUKU and Koichi KAWASAKI

Synopsis : Continuous *in-situ* observations of changes in crystal orientation during zinc electrodeposition were performed using novel electrolysis cell that secure uniform current distribution through thin electrolyte layer.

It has been clarified that electrodeposition can be separated into the two regions. First one is epitaxial deposition region in which orientations of deposited zinc and substrate keep following relations; Fe(100)//Zn(10·1) Fe(110)//Zn(00·2), Fe(111)//Zn(00·2). This region continued until the thickness of the deposit became about 0.5 μm .

Second one is bulk deposition region, in which the overpotential settled by electrolysis conditions determines the crystal orientation. Low overpotential leads to promoting Zn(00·2) deposition, and higher overpotential Zn(10·1) and Zn(11·0). Influences of the current density changes on the crystal orientation were also clarified. The use of an adsorbing organic additive influences both on the epitaxial growth region and on the bulk growth region and inhibits the deposition of the Zn basal plane.

Key words: crystal orientation of electrodeposited Zn; *in-situ* XRD measurement; synchrotron radiation; epitaxial growth; overpotential.

1. 緒言

電気亜鉛めっき鋼板においては、析出した亜鉛の結晶配向は外観・加工性さらにはその後の化成処理性等に大きな影響を与える¹⁻³。電析の初期過程においては、析出層の結晶配向は基板の結晶方位の影響を強く受け、いわゆるエピタキシャル成長することが知られている⁴⁻⁷。またその後の析出層の結晶配向は基板の影響を比較的受けにくく、むしろ電解条件によって決まるバルク成長に移行すると報告されているが⁸、エピタキシャル成長が継続する析出層の厚みや電解条件との関係を詳しく研究した例はない。

電析反応に伴う電析物の構造変化を解析するためには、外的な障害を与えることのないX線回折法が有効であり、測定装置・方法を工夫すれば連続的な観察も可能である。適用例としては多結晶Ag上へのCuおよびCu-Cd合金電析時の析出層厚み・結晶サイズに及ぼす電流密度の影響⁹、Au単結晶上へのAg析出過程におけるUPD (Under Potential Deposition) 過程とバルク電析過程の観察結果が報告されている¹⁰。

これらの方法を更に発展させ、電析反応が進行している状態で電析物の構造変化を連続的に把握するためには*in-situ*測定が必要であり、実験上の最も重要なポイントはいかに溶液層を薄く保ちつつ、均一な電位・電流分布を確保

するかにかかっている¹¹。すなわち使用する電解セルの設計が実験の成否を握っており、電解セルの構成に関する論文も報告されている¹²。また電解溶液に対する透過性の良い光源を用いることも重要で、この意味でシンクロトロン放射光は従来のX線に比べ輝度が高く、液中透過距離が長い(約1 mm)ため*in-situ*測定に最適な光源である。

シンクロトロン放射光を用いた電析物のその場構造解析に関しては、SamantらがAgならびにAu基板上へのPbのUnder Potential Depositionならびに若干のバルク電析を取り扱っているが¹³、電析を中断し電極を移動させ、それをポリプロピレン製のX線窓に押し付けX線回折実験に供する手法を採用しており、*in-situ*ではあるが連続観察とは言えない。

著者らはFe単結晶上へのZn電析反応に伴う析出Znの結晶構造変化を連続的に観察するための新たな電解セルを作成し、シンクロトロン放射光を用いた*in-situ*連続観察を試み、結果の一部を報告して来たが本論文は得られた結果を取りまとめたものである^{14,15}。

2. 実験方法

2.1 実験装置

Fig. 1に本実験で用いた*in-situ*結晶構造解析電解セルの

平成14年5月8日受付 平成14年7月26日受理 (Received on May 8, 2002; Accepted on July 26, 2002)

* 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所(現:八幡技術研究所)(Steel Research Labs., now Yawata R&D Lab., Nippon Steel Corp., 1-1 Tobihata-cho Tobata-ku Kitakyushu 804-8501)

*² 新日本製鐵(株)先端技術研究所(Advanced Technology Research Labs., Nippon Steel Corp.)

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

模式図を示す。電解セルは塩化ビニール (PVC) 製で、その本体上部にX線窓として機能しかつアノードとなる面積 $30 \times 80 \text{ mm}^2$ 、厚さ 0.25 mm のグラッシーカーボン板を固定した。カソードにはFe単結晶 ($10 \text{ mm}\phi$ 、長さ 15 mm) を用い、これを電解セル本体の下部にアノードと対向して設置した。このカソードは上下方向に可動で、電解液によるX線の吸収を最小限にとどめ、かつ電解液の十分な供給ができる電極間距離である 0.3 mm に調整した。Fig. 2に実験装置の全体写真を、またFig. 3に *in-situ* X線回折実験装置全体の模式図を示した。Fig. 3に示した様に左方から導入した放射光は装置中央に設置した電解セルに入射し、カソード表面で回折した後、電解セルの右部に設置した間隔 1 mm のスリットを介してイメージングプレート (感光板) に到達する。このイメージングプレートは駆動モーターにより一定速度で移動させることができ、スリットを通過して来た回折光の強度時間変化を連続的に記録することで電析物の *in-situ* 連続X線回折が可能となる。測定に用いた光源の波長は 0.6 \AA であり、入射角度はカソード基板に対し 6° に設定した。

2.2 電析条件

本研究で使用した電解液は $\text{ZnSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 溶液でその組成を Table 1 に示した。この電解液をローラーポンプでカソード/アノード間の流速が 1 m/s になるように循環させた。また Zn 電析物の結晶配向に対する有機添加物の効果を確認するため、同一組成の電解液に分子量 1500 のポリエチレングリコールを 1 kg/m^3 添加した溶液も用いた。電解はすべて室温で行い、電流密度を $1\sim 10 \text{ kA/m}^2$ の範囲で変化させた。基板には面方位の異なる3種類; Fe(100), Fe(110), Fe(111) の単結晶を用いた。これら単結晶表面をいずれも実験前に $3 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで研磨し、 10% NaOH 溶液でアルカリ脱脂した後、 10% H_2SO_4 溶液で酸洗し供試した。

2.3 電析時の電極電位、電気二重層容量測定

電析時の電極電位は今回用いた電解セルの作用電極の下流側に $1 \text{ mm}\phi$ の孔をあけ、これにPVCチューブを用いて液絡を保ち飽和カロメル電極を接続し測定した。電位測定に当たってはFeカソードが溶解せず、かつZn電析が生じない電位である -800 mV (vs. S.C.E.) に保った状態から、電析時の電流密度 $1, 5, 10 \times 10^4 \text{ A/m}^2$ に電流を変化させたときの電極電位を測定した。測定された電位はあらかじめ電極電位 -800 mV で交流インピーダンス (印加交流電圧 30 mV , 周波数 $65000\text{-}100 \text{ Hz}$) で測定した溶液抵抗を用い *iR* 補正を行い最終的な電極電位とした。

また有機物添加時の吸着状況を把握するため、電極電位 -800 (vs. S.C.E.) で交流インピーダンスを測定し、得られた Cole-Cole プロットから電気二重層容量を求めた。

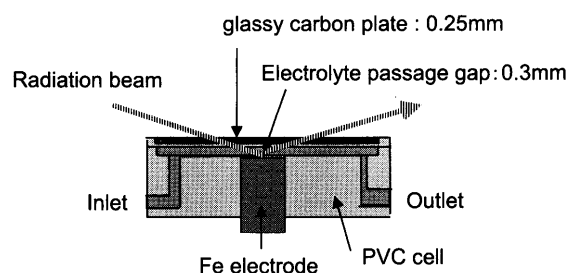


Fig. 1. Schematic drawing of the *in-situ* XDR electrochemical cell.

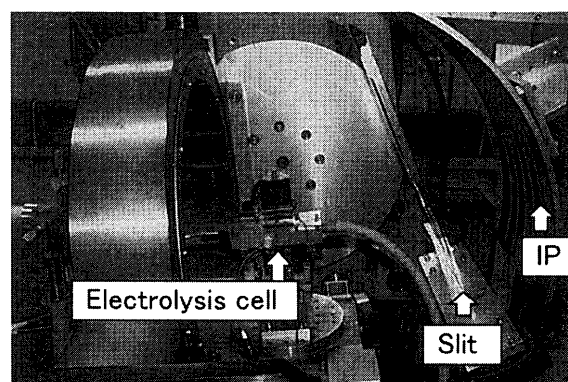


Fig. 2. Photograph showing an overall view of the *in-situ* XDR apparatus.

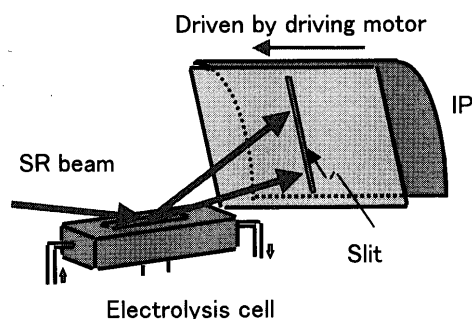


Fig. 3. Schematic drawing of the whole *in-situ* XRD system.

Table 1. Bath composition.

ZnSO ₄	Na ₂ SO ₄	pH	Temp
1k mol/m ³	0.1 k mol/m ³	1.2	Room Temp.

3. 実験結果および考察

3.1 基板結晶方位と電析垂鉛優先方位との関係

Fig. 4にFe(110)基板上へ、電流密度 5 kA/m^2 で垂鉛電析を行った場合の *in-situ* 連続X線回折結果を示す。図の縦軸方向は電析時間に相当し、下方の位置が電析開始点で、上方に向かって時間の経過を示してある。本条件では全体の通電時間は 20 s 、通電量は $10 \times 10^4 \text{ C/m}^2$ である。また、横方向はX線の回折角に相当する。電析初期にはカソード基板からのFe(110)回折のみが観察されるが、Zn電析反応の進

行とともにまず析出 Zn(00·2)の回折が、また通電量が約 $1 \times 10^4 \text{ C/m}^2$ に到達した時点から Zn(10·1)の析出に相当する回折が出現し始め徐々に強度を増して行く。同様に通電量を約 $2 \sim 3 \times 10^4 \text{ C/m}^2$ に増加すると Zn(11·0)の回折が出現する。また Zn の電析の進行に伴い Fe からの回折強度は徐々に減衰する。

イメージングプレートの信号を画像解析し、回折光強度の時間変化を示したのが Fig. 5 である。同図には電流密度 (a) 1 kA/m^2 と (b) 5 kA/m^2 の場合を示した。低電流密度時 (1 kA/m^2) には電析初期から基板 Fe(110) 上へ Zn(00·2) が優先的に析出し、そのまま成長するのに対し、高電流密度時 (5 kA/m^2) には、初期は下地の影響を受け Zn(00·2) が優先的に析出するものの、途中から Zn(10·1) へと電析 Zn の優先配向が変化している。

Fe(111) および Fe(100) 単結晶基板を用いて測定した結果を Fig. 6 に示す。Fe(111) 基板では、Fe(110) 基板の場合と

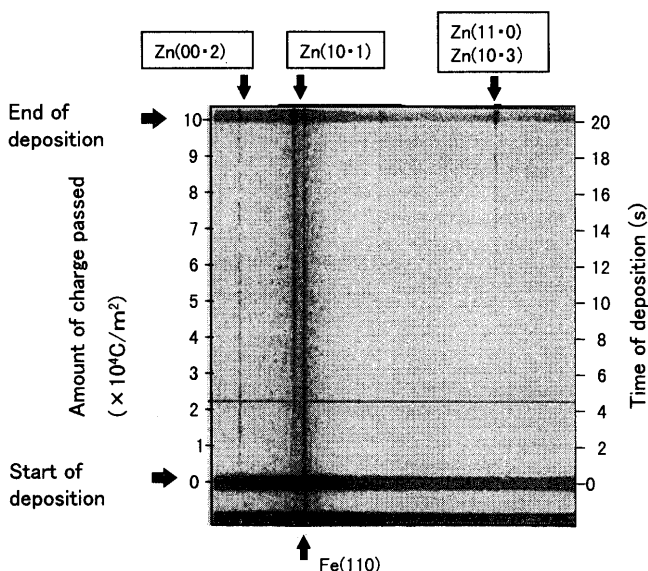


Fig. 4. Imaging plate showing the changes of diffracted peaks during Zn electrodeposition on Fe(110).

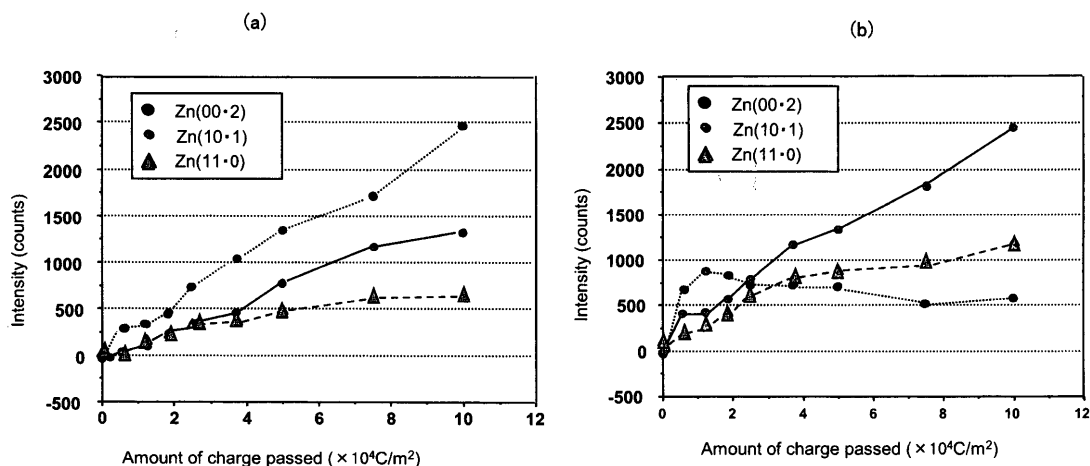


Fig. 5. Intensity changes of deposited phases during zinc electrodeposition on Fe(110). (a) 1 kA/m^2 , (b) 5 kA/m^2 .

同様に、電析初期に Zn(00·2) が優先的に析出した後、電流密度に応じて Zn(00·2) が継続成長あるいは Zn(11·0) への配向変化が認められる。一方 Fe(100) 基板では、電析初期に Zn(10·1) が優先的に析出し、その後低電流密度時には Zn(00·2) へと結晶配向が変化し、高電流密度時には Zn(10·1) がそのまま継続成長する。本研究では電析 Zn の結晶配向に変化が生じるのは、いずれの場合も通電量 $1 \times 10^4 \text{ C/m}^2$ を境にしており、これは Zn 電析層厚さに換算して約 $0.5 \mu\text{m}$ に相当する。

上記結果を総括して Table 2 に示す。Fe 単結晶基板上への Zn 電析物層の結晶方位は、析出層厚さが約 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の初期電析領域とそれ以降の領域に区別することができる。

初期電析領域における Zn 電析物層の結晶配向を決定する要因を考察するため、各々の面方位を持つ Fe 単結晶基板面と今回の測定で観察された各面方位を持つ Zn 結晶面とのミスフィットを渡辺の方法¹⁶⁾に従い計算した結果を Table 3 に示す。いずれの結晶方位を持つ Fe 基板の場合にも電析初期にはミスフィットがいちばん小さくなる結晶配向の亜鉛が析出している。

またバルク電析領域における結晶配向決定因子を明確化するため、Fe(110) 電極を用いて電析時の電極電位を測定した結果を Table 4 に示す。低電流密度で電解する場合には亜鉛の標準電極電位 -0.962 V にほぼ近い電極電位で電析反応が進行するが、電流密度が増加するに従い電析時の電極電位が卑な方向に、すなわち過電圧が増加する方向にシフトした。これらの結果からバルク電析領域においては電析時の過電圧が増加するに従い Zn 基底面から Zn(10·1), Zn(11·0) 面へと配向が変化しており、これは Table 5 に示した Pangarov が提案した過電圧と結晶配向¹⁷⁾との関係で整理できる。

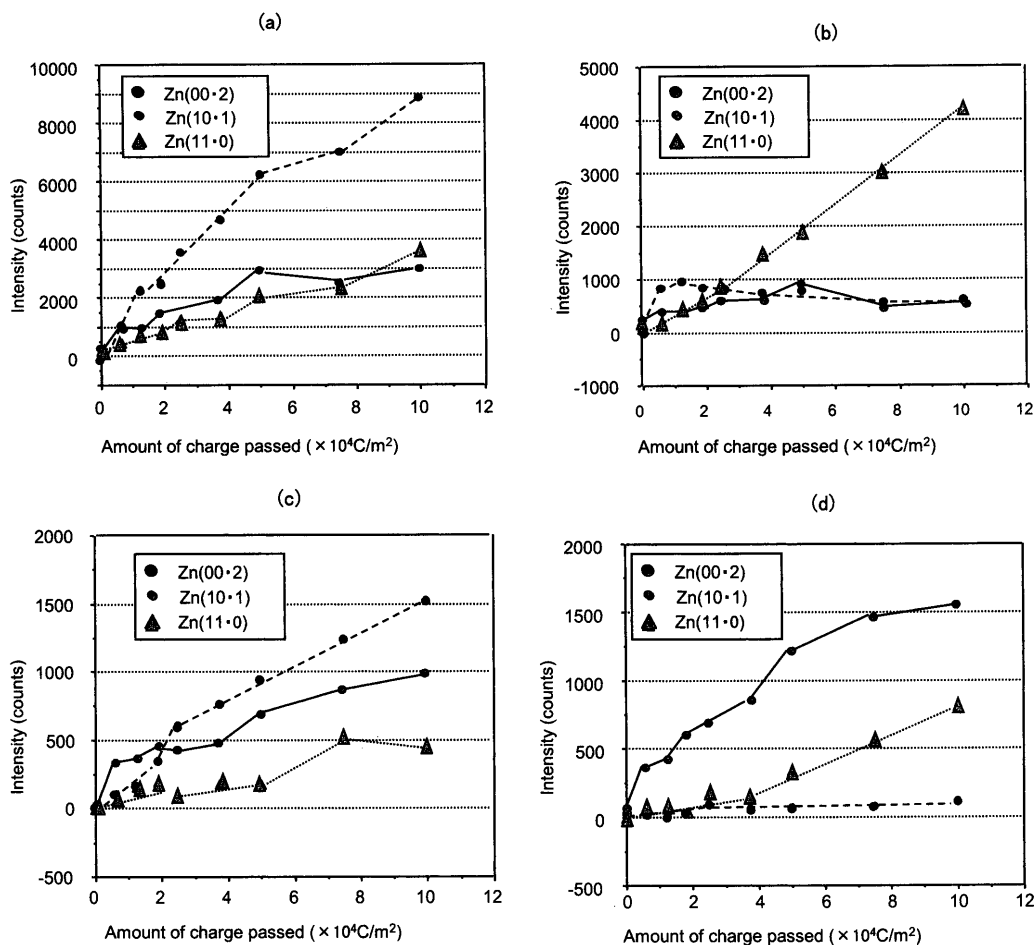


Fig. 6. Intensity changes of deposited phases during zinc electrodeposition on Fe(111) and Fe(100). (a) Fe(111) at 11 kA/m², (b) Fe(111) at 5 kA/m², (c) Fe(100) at 1 kA/m², (d) Fe(100) at 5 kA/m².

Table 2. Summary of the results about the orientation of the deposited Zn.

Region	Epitaxial Growth	Bulk Growth
Thickness	thickness < 0.5 μm	thickness > 0.5 μm
Relations	Fe(100) // Zn (10·1) Fe(110) // Zn (00·2) Fe(111) // Zn (00·2)	Low Overpotential : Zn (00·2) High Overpotential : Zn (10·1) and Zn (11·0)

Table 3. Calculated misfits in % between Fe single crystals and deposited zinc.

	Zn(00·2)	Zn(11·0)	Zn(10·1)
Fe(100)	24.4	12.4	7.0
Fe(110)	10.4	31.2	16.5
Fe(111)	13.9	22.0	34.3

Table 4. Electrode potential during Zn electrodeposition at various current density.

Current density (kA/m ²)	1	5	10
Electrode potential (V : vs. S. C. E.)	-0.98	-1.10	-1.15

Table 5. Overpotential and preferred orientation of the deposited zinc.

Overpotential	Low	Middle	High
Preferred orientation of deposited Zn.	(00·2)	(10·1)	(11·0)
			(10·0)
			(11·2)

3.2 バルク電析領域における電析 Zn 層の結晶方位に及ぼす電流密度の影響

Fig. 7 にバルク電析領域で電流密度を変化させた場合の析出亜鉛層の結晶方位変化を示す。Fig. 7(a) は電流密度を 1 kA/m² から 10 kA/m² へ変化させたときの結果である。低電流密度下で優先的に析出する Zn(00·2) が高電流密度に切り変えた直後もしばらくの間は成長を継続するが、通電量が約 $15 \times 10^4 \text{C/m}^2$ を超えると Zn(10·1) および Zn(11·0) の回折が出現しその後強度が増加する。

一方 Fig. 7(b) は逆の方向へ電流密度変化を与えた場合の結果である。電流密度を低下させると極めて短時間で Zn(00·2) 面の成長が開始している。このように本来低過電圧で析出する Zn(00·2) は析出すべき条件を整えると極めて容易に析出し、またいったん析出すると多少条件を変化させても継続して成長することが分かる。

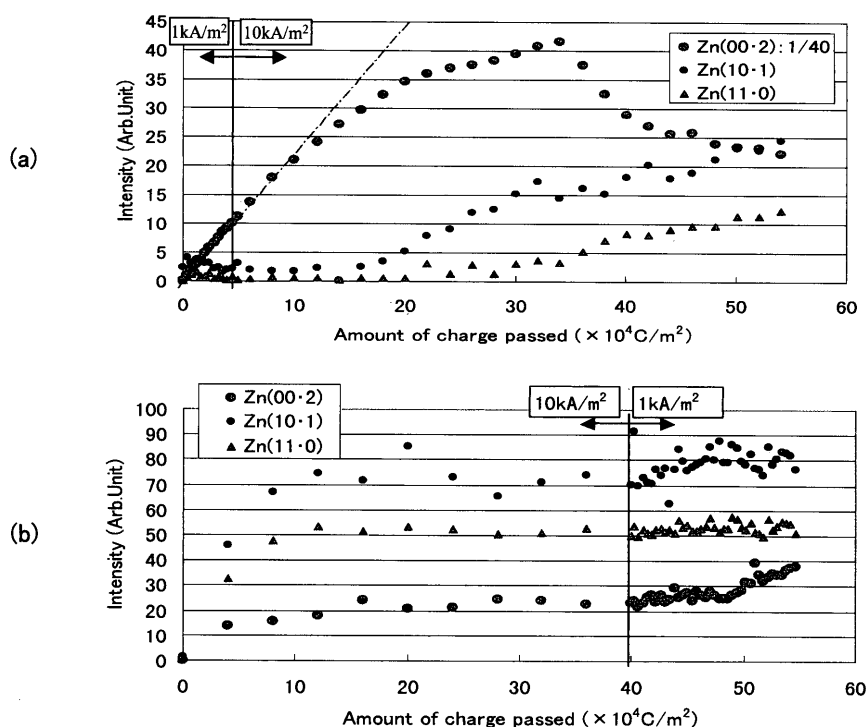


Fig. 7. Intensity changes of deposited phases by shifting the current density during zinc electrodeposition on Fe(110). (a) From 1 kA/m² to 10 kA/m², (b) from 10 kA/m² to 1 kA/m².

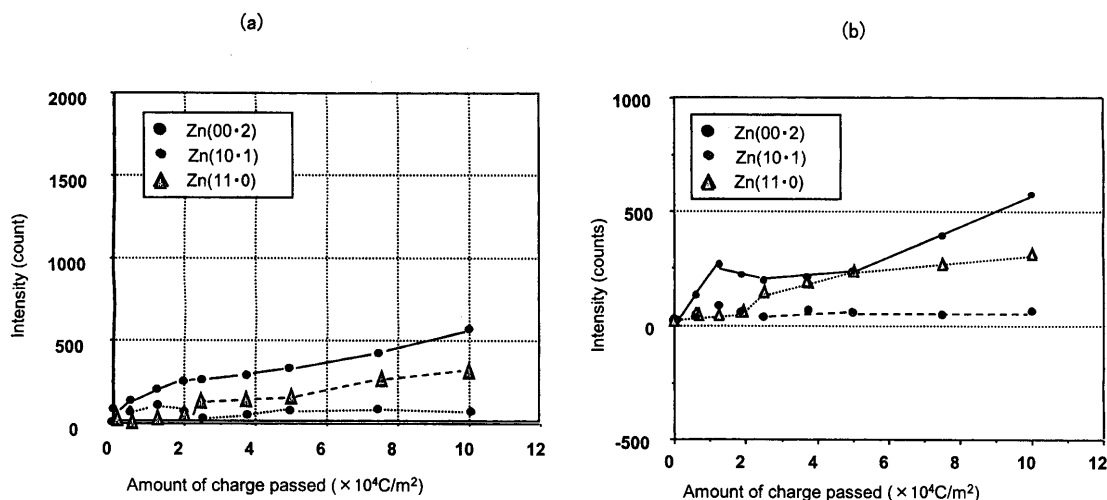


Fig. 8. Intensity changes of deposited phases using electrolyte with organic additive on Fe(110). (a) 1 kA/m², (b) 5 kA/m².

3.3 有機添加物の影響

Fig. 8にポリエチレングリコールを1 kg/m³添加した電解液を用いた場合の結果を示す。カソード基板には有機物無添加の場合に Zn(00·2)面がエピタキシャル析出する Fe(110)基板を用いた。電流密度、1 kA/m²および5 kA/m²のいずれの場合にも電析初期より Zn(10·1)が優先析出しその後も継続して成長しており、Zn(00·2)の電析はほとんど認められない。このように吸着型有機添加物は Znのエピタキシャル析出領域、およびバルク析出領域いずれの領域においても結晶配向に影響を及ぼす。

電析前の Fe 基板表面への有機物吸着状態を把握するた

め電極電位 -800 mV で電気二重層容量を測定すると、有機物無添加時には 1.8×10^{-1} F/m²、添加時には 8.0×10^{-2} F/m² であった。測定された結果から有機物の電極表面被覆率を Damaskin の方法¹⁸⁾を用いて計算すると約 0.8 となり、電析前の電極表面に強く吸着していると考えられる。また有機物添加浴を用いた場合のバルク電析時の電極電位を測定すると $E = -1360$ mV であり、無添加時の $E = -980$ mV に比べ 380 mV 卑な値を示した。以上の結果から添加した有機物は電析前の Fe 基板表面に強く吸着しエピタキシャル析出領域に影響を与え、また電析時の過電圧を上昇させバルク析出領域にも影響を及ぼし Zn(00·2)の析出を抑制したと考

えられる。

4. 結言

シンクロトロン放射光を用いたFe単結晶上への亜鉛電析物のその場構造解析を行い以下の知見が明らかになった。

(1) 電解液層を薄く保ちつつ、均一な電流分布を確保できる新たな電解セルを用いることで電解中の電析物の結晶配向変化を中断することなく連続的にその場で観察することが可能となった。

(2) Zn析出層の結晶配向はFe単結晶基板の結晶配向の影響を強く受ける電析初期のエピタキシャル析出領域と、電解条件で決定される過電圧が結晶配向を決定するその後のバルク析出領域に区別でき、エピタキシャル領域は電析層厚さが約0.5 μmまで及ぶ。

また各々の領域では以下の関係が成立する。

<エピタキシャル析出領域>

Fe(100)//Zn(10·1)

Fe(110)//Zn(00·2)

Fe(111)//Zn(00·2)の方位関係を維持

<バルク析出領域>

低過電圧：Zn(00·2)が優先成長

高過電圧：Zn(10·1), Zn(11·0)が優先成長

(3) バルク電析領域においては、高過電圧条件から低過電圧電析条件になった場合には極めて短時間にZn(00·2)に配向を変化させ、またいったんZn(00·2)が析出すると高

電流密度になってもしばらくの間はZn(00·2)面の析出が継続する。

(4) 吸着型有機物の添加はエピタキシャル析出領域、バルク析出領域いずれの領域においても結晶配向に影響を及ぼしZn(00·2)面の析出を抑制する。

文 献

- 1) M.Kimoto, M.Sakane, A.Yagawa and A.Shibuya: *CAMP-ISIJ*, **8** (1995), 662.
- 2) G.J.Wenzloff, C.J.Van Tyne and D.K.Matlock: *The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel*, TMS, Warrendale, PA, (1993), 275.
- 3) J.H.Lindsay, R.F.Paluch, H.D.Nine, V.R.Miller and T.J.O'Keefe: *Plat. Surf. Finish.*, **76** (1989), 62.
- 4) R.Weil: *Plat. Surf. Finish.*, **69** (1982), 46.
- 5) T.Seyama and S.Ito: *Denki Kagaku.*, **42** (1974), 206.
- 6) T.Watanabe: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **37** (1986), 440.
- 7) K.Nakai, H.Ohtsubo and Y.Ohmori: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 1467.
- 8) H.Nakano, K.Araga, M.Iwai and Z.Kawafuku: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 31.
- 9) E.Lagiewka and A.Budniok: *Surf. Coat. Technol.*, **27** (1986), 57.
- 10) E.D.Chabala and T.Rayment: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92** (1996), 1277.
- 11) T.Nishina: *Hyomen-Gijutsu*, **47** (1996), 834.
- 12) M.E.Herron, S.E.Doyle, K.J.Roberts, J.Robinson and F.C.Walsh: *Rev. Sci. Instrum.*, **63** (1992), 950.
- 13) M.G.Samant, M.F.Toney, G.L.Borges, L.Blum and O.R.Melroy: *J. Phys. Chem.*, **92** (1988), 220.
- 14) M.Kurosaki, M.Imafuku and K.Kawasaki: *Proc. 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Steet (GALVATECH '98)*, ISIJ, Tokyo, (1998), 521.
- 15) M.Imafuku, M.Kurosaki and K.Kawasaki: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 96.
- 16) T.Watanabe: *Hyomen-Gijutsu*, **40** (1989), 1221.
- 17) N.A.Pangarov: *J. Electroanal. Chem.*, **9** (1965), 70.
- 18) B.B.Damaskin: *Zh. Fiz. Khim.*, **36** (1962), 2530.