

# 鎖状シリカ粒子を含む浴からの Zn-SiO<sub>2</sub> 分散めっき

近藤 和夫\*・松房 洋朗\*

Electrodeposition of Zn-SiO<sub>2</sub> Composite from the Bath Containing Chained SiO<sub>2</sub> Particles

Kazuo KONDO and Hiroaki MATSUFUSA

**Synopsis :** Incorporation mechanism of the chained SiO<sub>2</sub> particles into zinc electrodeposits have been discussed. The SiO<sub>2</sub> particles have diameter of 30 nm and about five particles are chained. These chained SiO<sub>2</sub> particles exist both on the (00·1)<sub>n</sub> and (10·1)<sub>n</sub> of hexagonal columnar zinc electrodeposits. The chained SiO<sub>2</sub> particles precipitate in two ways on the (00·1)<sub>n</sub> of zinc electrodeposits : by lined up particles along the laterally growing macrosteps on the (00·1)<sub>n</sub> and by randomly dispersed particles on the (00·1)<sub>n</sub>. The sidewalls of the particles are incorporated into the macrosteps of the (00·1)<sub>n</sub>. The chained SiO<sub>2</sub> particles randomly dispersed on the (10·1)<sub>n</sub>. These randomly dispersed chained SiO<sub>2</sub> particles stick on the (10·1)<sub>n</sub> after macrosteps reached to the edge of the hexagonal columnar electrodeposits.

**Key words :** composite zinc electrodeposit; surface treated steel sheets; chained SiO<sub>2</sub> particles.

## 1. 緒言

亜鉛めっきは、高い耐食性や塗膜密着性から耐食性を必要とする家電、自動車などの外板部材に広く使用されている。亜鉛めっきに非金属酸化物などの粒子を分散することにより耐食性が向上する。平松らはシリカ粒子を分散させた亜鉛めっきでは、耐食性、塗膜密着性の向上が見られると報告している<sup>1,2,3</sup>。塩原らはシリカ粒子を分散しためっき浴に硝酸イオンを添加すること<sup>4,5</sup>、また、Celisらはシリカ粒子表面にチタニア皮膜を作成すること<sup>6</sup>で亜鉛めっき内のシリカ粒子含有率が上がり、より耐食性、塗膜密着性に優れためっきを得ることができると報告している。また、亜鉛合金めっきでのシリカ粒子共析挙動の報告もある<sup>7</sup>。

近藤らは亜鉛めっきの結晶の (00·1)<sub>n</sub> 上において、マクロステップの沿面成長によって薄い六角板状結晶が成長し、c-軸方向に六角板状結晶が積層することで六角柱状結晶を形成すると報告している<sup>8</sup>。また、亜鉛-鉄合金めっきを透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察を行い、亜鉛-鉄合金の  $\Gamma$ -相粒子が (00·1)<sub>n</sub> 上のマクロステップ沿面成長において取り込まれると報告している<sup>9</sup>。一方分散亜鉛めっきに関して粒径約 50 nm の球形な単分散のシリカ粒子を添加したときの亜鉛めっきの取り込み機構について報告している<sup>10</sup>。シリカ粒子には六角柱状結晶の (00·1)<sub>n</sub> で取り込まれるものと、マクロステップの沿面成長に伴ってその側壁より取り込まれるものがある。また粒径が約 10~50 nm である単分散の不定形なチタニア粒子を添加し

たときの取り込み機構について報告している<sup>11</sup>。粒径 50 nm の粗大粒子はシリカ粒子と同様に取り込まれるが、粒径 10 nm の微細粒子は単原子ステップにより (00·1)<sub>n</sub> において取り込まれる。

本研究では耐食性と塗膜密着性の向上を目的に複数個の粒子が連続した鎖状シリカ粒子を用いた。亜鉛六角柱状結晶の成長面である (00·1)<sub>n</sub> の観察を行った。鎖状シリカ粒子の取り込み機構について、(00·1)<sub>n</sub> 上のマクロステップ沿面成長と関連し検討した。

## 2. 実験方法

Table 1 に浴条件を示す。浴温は 323K, pH は 3.0 [-], 攪拌速度は 800 rpm, 電流密度は 3000 A·m<sup>-2</sup>, めっき時間は 15 s とした。pH 調整には 10% の希硫酸を用いた。

Table 2 に浴組成を示す。浴濃度は硫酸亜鉛七水和物が 1.4×10<sup>3</sup> mol·m<sup>-3</sup>, 硫酸ナトリウムが 0.53×10<sup>3</sup> mol·m<sup>-3</sup> とした。また亜鉛の六角柱状結晶の (00·1)<sub>n</sub> を基板と平行にするために、硫酸すずを 2.81×10<sup>-3</sup> mol·m<sup>-3</sup> 添加した。分散粒子として鎖状シリカのスノーテック-OUP (日産化学工業 (株) 製) を 0.03 g/L 添加した。基板には低炭素鋼板を用いた。

めっきは走査型電子顕微鏡 (HITACHI S-4500) により観察した。傾斜面および破面は鋼板を 180 度曲げた後観察した。結晶構造は X 線回折装置 (Rigaku RAD-2VC) を用いて解析した。鎖状シリカ粒子の X 線回折はスノーテック-OUP を常温で乾燥させて行った。

Table 1. Condition for the electrodeposition.

Bath temperature	323 K
pH	3.0[-]
Stirring rate	800 rpm
Current density	3000 A/m <sup>2</sup>
Deposit time	15 s

Table 2. Bath composition.

Reagents	Concentrations
ZnSO <sub>4</sub>	$1.4 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$0.53 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
SnSO <sub>4</sub>	$2.81 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$
SiO <sub>2</sub>	0.03 g/L

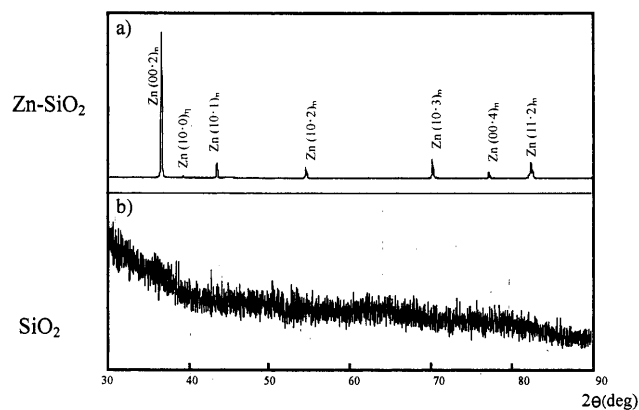


Fig. 1. X-ray diffraction pattern. (a) Zinc-silica electrodeposit. (b) Silica particles.

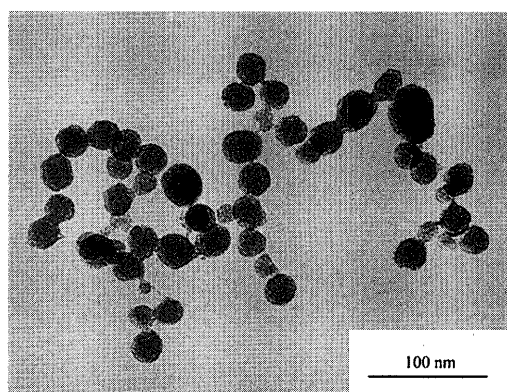


Fig. 2. TEM micrograph of silica particles. Data from Nissan-kagaku Co.

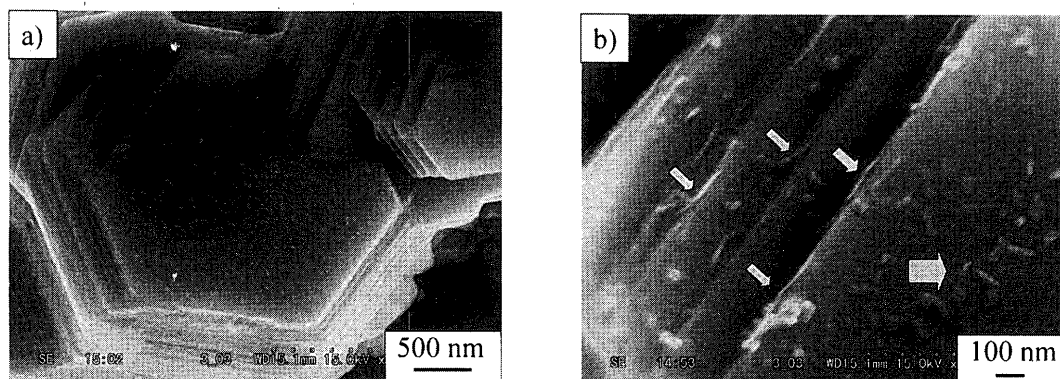


Fig. 3. (a) FESEM micrograph of zinc-silica electrodeposit. (b) Magnified micrograph of Fig. 3(a).

### 3. 結果と考察

#### 3.1 X線回折と鎖状シリカ粒子の透過型電子顕微鏡観察

Fig. 1 に鎖状シリカ粒子を分散した亜鉛めっきのX線回折結果を示す。Fig. 1(a) では、亜鉛の h.c.p. 構造に基づく (00·2)<sub>η</sub>, (10·0)<sub>η</sub>, (10·1)<sub>η</sub>, (10·2)<sub>η</sub>, (10·3)<sub>η</sub>, (00·4)<sub>η</sub>, (11·2)<sub>η</sub> の回折線が存在した。(00·2)<sub>η</sub> の回折線強度が最も高く、鋼板と平行な面はほとんどが (00·1)<sub>η</sub> である。

次にスノーテック-OUPを乾燥させシリカ粒子のX線回折を行った。(b) にそのX線回折結果を示す。回折がブロードニングしていることから、鎖状のシリカ粒子はアモルファスである。このため Fig. 1(a) では、鎖状シリカ粒子に基づく回折線が存在しなかったと考えられる。

鎖状シリカ粒子の透過型電子顕微鏡像を Fig. 2 に示す。

明視野像よりシリカ粒子は粒径が 30 nm 程度である。また 5 個程度連なった鎖状粒子を形成している。

#### 3.2 走査型電子顕微鏡観察

Fig. 3(a) に鎖状シリカ粒子を分散した亜鉛めっき表面の走査型電子顕微鏡観察結果を示す。写真中央部には、3 μm 程度の六角柱状結晶が存在する。六角柱状結晶の六角板状面は鋼板と平行であり (00·1)<sub>η</sub> である。

(00·1)<sub>η</sub> 上の鎖状シリカ粒子を詳細に観察するために、(a) の上左側を拡大した。(b) はその拡大結果である。(00·1)<sub>η</sub> 上には長さが約 100 nm 程度の鎖状シリカ粒子が存在する (b, 大矢印)。またマクロステップと平行な鎖状シリカ粒子も存在する。このマクロステップと平行に存在する鎖状シリカ粒子はマクロステップ側壁側が平坦である (b, 小矢印)。鎖状粒子は側壁側が平坦なため、マクロス

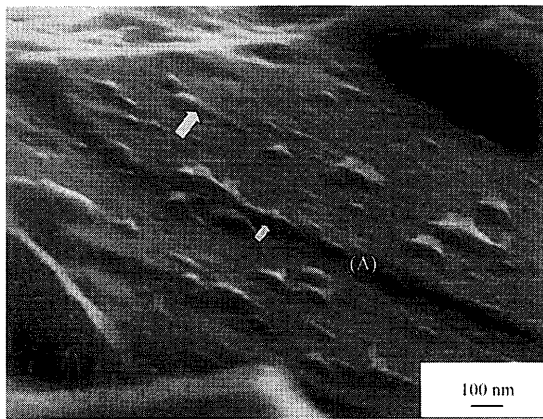


Fig. 4. FESEM micrograph of zinc-silica electrodeposit.

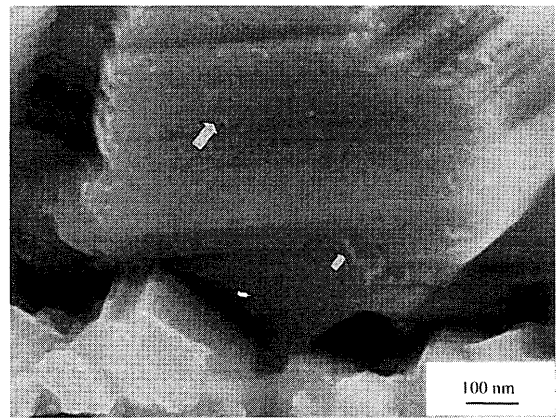


Fig. 6. FESEM micrograph of fractured surface of zinc-silica electrodeposit.

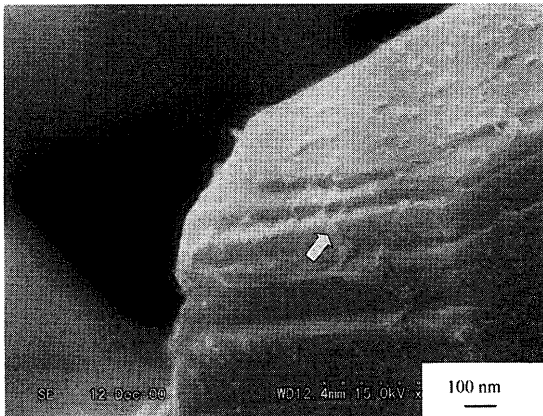


Fig. 5. FESEM micrograph of zinc-silica electrodeposit.

トップ側壁に取り込まれていると考えられる。

Fig. 4 に走査型電子顕微鏡の試料台を 50 度傾斜させた  $(00\cdot1)_\eta$  の観察結果を示す。写真中央部には高さ約 50 nm のマクロステップ (A) が存在する。鎖状シリカ粒子は  $(00\cdot1)_\eta$  上とマクロステップ付近とに存在する。

$(00\cdot1)_\eta$  上の鎖状シリカ粒子はその底面が平坦である (Fig. 4 大矢印)。またマクロステップ付近では鎖状シリカ粒子はマクロステップと平行に存在する (Fig. 4 小矢印)。

Fig. 5 に 60 度試料台を傾斜した六角柱状結晶の  $(10\cdot0)_\eta$  の観察結果を示す。 $(10\cdot0)_\eta$  にも多数の長さ約 100 nm 程度の鎖状シリカ粒子が存在する。これら鎖状シリカ粒子はマクロステップ側壁には平行とならず、ランダムな方向に存在する (Fig. 5 矢印)。

Fig. 6 にめっき破面の観察結果を示す。FESEM 写真の下部 100 nm が基板である。六角板状面の積層からなり、長さ約 100 nm 程度の鎖状シリカ粒子が存在する。そのため鎖状シリカ粒子はめっき結晶内部に取り込まれていることがわかる。めっき厚さが、約 200 nm 以上になると鎖状シリカ粒子の取り込みが始まる (Fig. 6 小矢印)。めっき厚さが、約 400 nm 以上になると鎖状シリカ粒子の取り込み量が多くなる (Fig. 6 大矢印)。

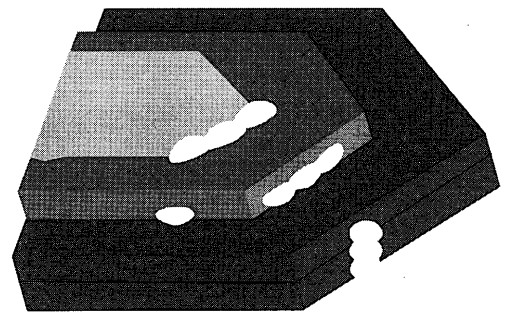


Fig. 7. The mechanism of zinc-silica electrodeposit.

### 3.3 鎖状シリカ粒子の取り込み機構

鎖状シリカ粒子の取り込み機構を Fig. 7 に示す。鎖状シリカ粒子は、六角柱状結晶の  $(00\cdot1)_\eta$  上と、その上を沿面成長するマクロステップ側壁に平行に存在した (Fig. 3(a), (b))。  $(00\cdot1)_\eta$  上の鎖状シリカ粒子は粒子の下部が平坦であることから (Fig. 4)  $(00\cdot1)_\eta$  上に沿面成長する走査型電子顕微鏡では観察できない単原子レベルのステップによって粒子下端より取り込まれると考える。またマクロステップ側壁にも鎖状シリカ粒子が存在した (Fig. 3(b), Fig. 4)。それらの鎖状シリカ粒子では側壁側が平坦である (Fig. 3(b)) ことから側壁側から取り込まれている。以上は単分散のシリカ粒子の取り込み機構と同様である。

また  $(10\cdot0)_\eta$  では鎖状シリカ粒子はランダムな方向に存在した (Fig. 5)。マクロステップの沿面成長が六角柱状結晶の  $(10\cdot0)_\eta$  に至った後に、鎖状シリカ粒子は  $(10\cdot0)_\eta$  に付着するものと考えられる。

## 4. 結言

本研究では、亜鉛めっきに鎖状のシリカ粒子が取り込まれる機構について検討した。以下に結言を示す。

- (1) 鎖状シリカ粒子は亜鉛六角柱状結晶の  $(00\cdot1)_\eta$  と  $(10\cdot0)_\eta$  とに存在する。 $(00\cdot1)_\eta$  上ではランダムに分散するものとマクロステップに平行に整列するものがある。

(10·0)<sub>n</sub> ではすべてランダムに存在した。

(2) (00·1)<sub>n</sub> 上でランダムに分散した鎖状シリカ粒子は沿面成長する単原子ステップによって粒子下端から取り込まれると考えられる。(00·1)<sub>n</sub> 上でマクロステップに平行に整列した鎖状シリカ粒子は、マクロステップの沿面成長が進むにつれてその側壁に取り込まれる。

(3) (10·0)<sub>n</sub> 上の鎖状シリカ粒子はランダムに存在する。マクロステップの沿面成長が六角柱状結晶の (10·0)<sub>n</sub> に至った後に、鎖状シリカ粒子は (10·0)<sub>n</sub> に付着するものと考えられる。

### 文 献

- 1) M.Hiramatsu, H.Kawasaki, S.Omi and U.Nakayama: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **38** (1987), 12.
- 2) M.Hiramatsu, F.Kusano, S.Omi and H.Kawasaki: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **37** (1986), 87.
- 3) M.Hiramatsu, F.Kusano and H.Kawasaki: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **37** (1986), 82.
- 4) Y.Shiobara, M.Abe and A.Okabe: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 647.
- 5) Y.Shiobara, A.Okabe, M.Abe and M.Washiyama: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 878.
- 6) D.Aslanidis, J.Fransaer, J.-P.Celis: *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997), 2352.
- 7) K.Nishimura, Y.Miyoshi and T.Hada: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **38** (1987), 217.
- 8) K.Kondo: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 140.
- 9) K.Kondo: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 2300.
- 10) K.Kondo, A.Ohgishi and Z.Tanaka: *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000), 2611.
- 11) K.Kondo, K.Shimada and Z.Tanaka: *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, **27** (2001), 6.

1) M.Hiramatsu, H.Kawasaki, S.Omi and U.Nakayama: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*