



# 鋼板上での電析Znの結晶形態に及ぼすポリエチレングリコール添加の影響

中野 博昭\*・大上 悟\*・三木 俊幸\*<sup>2</sup>・小林 繁夫\*<sup>3</sup>・福島 久哲\*

Effect of Polyethylene Glycol on the Morphology of Zn Electrodeposited on Steel Sheet

Hiroaki NAKANO, Satoshi OUE, Toshiyuki MIKI, Shigeo KOBAYASHI and Hisaaki FUKUSHIMA

**Synopsis** : Zn electrodeposition was carried out on a steel sheet galvanostatically at 1500 A/m<sup>2</sup> in un-agitated sulfate solution of 40°C to investigate the effect of Polyethylene Glycol (PEG) addition on the morphology of Zn. *In situ* observation by atomic force microscopy showed that the growth of deposited Zn proceeded through the advance of macro-steps in platelet crystals to the [2130] direction. The addition of PEG to the solution brought about a decrease in size and macro-step height and an increase in inclination of platelet crystals of deposited Zn. In PEG-containing solution, the crystal orientation index of (0001)Zn decreased, while those of (1120), (1011), (1010)Zn correspondingly increased. This change in the crystal orientation generally corresponds to the macro morphology of deposited Zn. The surface roughness of initially deposited Zn was larger in PEG-containing solution than in PEG-free solution due to the decrease in orientation index of (0001)Zn. However, with increased coating weight, the roughness was smaller in PEG-containing solution due to the decrease in size of Zn platelet crystals.

**Key words** : Zn; electrodeposition; polyethylene glycol; orientation; morphology.

## 1. 緒言

電気Znめっき鋼板は、薄膜有機被覆処理が施され、耐食性、耐指紋性等に優れた高機能化成処理鋼板として、家電分野において幅広く使用されている。Znめっき鋼板の白色度<sup>1)</sup>、光沢<sup>1)</sup>、プレス成形性<sup>2,3)</sup>は、Znの結晶形態に依存するため、その形態を制御することが重要である。そのためZn電析膜の結晶形態及ぼす電解条件<sup>4-7)</sup>、浴の種類<sup>8,9)</sup>、浴中への微量無機<sup>10,11)</sup>、有機添加剤<sup>12,13)</sup>の影響がこれまでに多数研究されている。これらの因子の中でもめっき浴中への有機化合物の添加はZnの結晶形態を大きく変化させることが知られているがまだ不明な点も多い。また有機添加剤の影響について、結晶形態、結晶配向性、表面粗度などの観点から系統的に検討された例は少ない。

そこで本報では、有機添加剤として直鎖状高分子で化学的に安定であるポリエチレングリコール（以下PEGと称す）を用いて電析Znの形態に及ぼすその影響について調べた。電析Znの各成長段階における形態を高い三次元分解能を持つAFMにより観察し、Zn板状結晶の傾斜角、ステップの高さ、表面粗度を定量化してPEG添加の影響を明らかにした。また電析Znの形態と結晶配向性、表面粗

度との相関関係について考察した。

## 2. 実験方法

Table 1にZn電析の基本浴組成および電解条件を示す。電解浴の調製には、市販の特級試薬を用い、これらの所定量を純水に溶解させて作製した。有機添加剤として、分子量4000のPEG[HO(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub>H]を0.1 g/L添加した。めっき原板としては、鉄多結晶性である低炭素Alキルド鋼材(1×2 cm<sup>2</sup>)を使用した。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。また原板Feの結晶は、(110)面に優先配向しており、(110)Fe面の全Fe面に対するX線回折強度比は0.70であった。原板は、電析前に1000番~2000番のエメリー紙で研磨し、さらにバフ研磨により鏡面仕上げにした。電析は、定電流電解法により電流密度50~7000 A/m<sup>2</sup>（標準条件：1500 A/m<sup>2</sup>）、浴温40°Cにおいて、無攪拌で行なった。陽極にはPt板(1×2 cm<sup>2</sup>)を用いた。陰極電位は、参照電極としてAg/AgCl電極(0.199 V vs. NHE, 25°C)を用いて測定したが、電位は標準水素電極基準に換算して表示した。また、一部の実験においては、市販の電気亜鉛めっき鋼板を原板として、その上にZnSO<sub>4</sub>・

原著論文：ISIJ Int., Vol. 46 (2006), No. 1, pp. 106-110

平成18年1月16日受付 平成18年4月12日受理 (Received on Jan. 16, 2006; Accepted on Apr. 12, 2006; originally published in ISIJ Int., Vol. 46, 2006, No. 1, pp. 106-110)

\* 九州大学大学院工学研究院 (Faculty of Engineering, Kyushu University, 744 Motooka Nishi-ku Fukuoka-shi 819-0395)

\* 2 九州大学大学院工学府 (現：日産自動車 (株)) (Graduate School of Engineering, Kyushu University, now Nissan Motor Co., Ltd.)

\* 3 九州産業大学工学部 (Faculty of Engineering, Kyushu Sangyo University)

Table 1. Electrolysis conditions.

Bath Composition	ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O (mol/L)	1.20
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mol/L)	0.56
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mol/L)	0.31
	Polyethylene glycol (g/L)	0.1
Operating conditions	Current density (A/m <sup>2</sup> )	50~7000[1500]
	Temperature (°C)	40
	Coating weight (g/m <sup>2</sup> )	5~250
	Cathode (cm <sup>2</sup> )	Fe(1×2)
	Anode (cm <sup>2</sup> )	Pt(1×2)
	Quiescent bath	

[ ] : standard condition

7H<sub>2</sub>O 1.2 mol/L, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.56 mol/L の溶液から -1.45 V vs. Pt (-0.87 V vs. NHE に相当) の定電位にて Zn 電析を行い, Zn の成長過程を電気化学 AFM により *in-situ* 観察した。

得られた電析物は希硝酸で溶解し, ICP により Zn を定量し付着量を求めた。電析 Zn の表面形態を SEM, AFM により観察し, AFM 画像から表面粗さ解析を行い, 表面粗さ (Ra : 中心線平均粗さ) を測定すると共に, Zn 板状結晶の傾斜角, ステップの高さを定量化した。電析 Zn の結晶配向性, 結晶粒径を X 線回折装置 (Cu-K $\alpha$ , 管電圧 40 kV, 管電流 20 mA) により測定した。Zn の結晶配向性は (0001) 面から (11 $\bar{2}$ 2) 面までの X 線回折強度を測定した後, Willson と Rogers の方法<sup>14)</sup> で求めた配向指数により表示した。電析 Zn の結晶粒径は, (0001)Zn 面または (10 $\bar{1}$ 1)Zn 面の X 線回折ピークの半値幅から Scherrer の式<sup>15)</sup> より算出した。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 Zn 電析のその場観察

Fig. 1 に, 市販の電気 Zn めっき鋼板を原板として, その上に PEG 無添加浴から Zn 電析を行い, Zn の成長過程を電気化学 AFM により *in-situ* 観察した結果を示す。-0.87 (V vs. NHE) の定電位で 30 s 電析したところ, Fig. 1(b) の丸印の箇所で見られる Zn の結晶成長が認められた。この箇所では, Zn 板状結晶のマクロステップが [21 $\bar{3}$ 0] 方向 (Fig. 1(b) の矢印の方向) に沿面成長している様子が観察された。一般に金属の電析では, 低過電圧では, 放電過程により電極表面に生成した吸着原子がステップへ表面拡散してキンクで結晶に組み込まれ, その結果ステップが前進することにより成長すると言われている<sup>16)</sup>。(テラス-ステップ-キンクモデル) 本研究の Zn 電析条件下では, 放電した Zn 原子がテラス上に吸着し, ステップへ表面拡散してそのステップが前進しているものと考えられる。

#### 3.2 Zn 電析に及ぼす PEG 添加の影響

PEG はエチレングリコールの重合により作製されたものであり, 直鎖状高分子構造からなる。孤立電子対を有した酸素原子の部分ラジカルが吸着座となる。分子量が大きくなるほど長い直鎖となり, その中に一定間隔で吸着座が

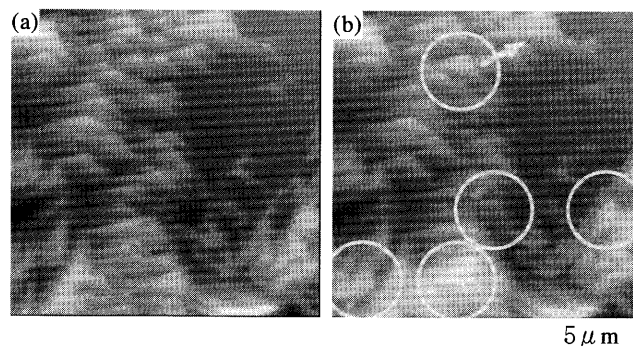


Fig. 1. Electrochemical AFM *in situ* observation images of Zn deposited on the commercial electrogalvanized steel sheet in PEG-free solution. (a) Commercial electrogalvanized steel sheet. (b) After Zn deposition on the commercial electrogalvanized steel sheet

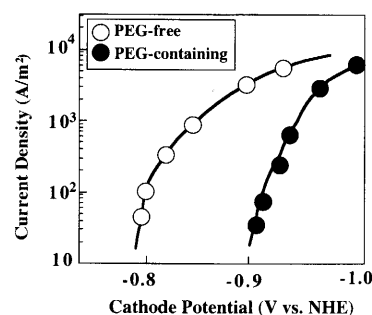


Fig. 2. Partial polarization curves for Zn deposition from PEG-free and PEG-containing solutions.

存在するため一本の直鎖における吸着座の数が増加し, それに伴って吸着能も指数関数的に増加することが知られている<sup>17)</sup>。Fig. 2 に PEG 無添加浴および添加浴において Zn 電析を行なった際の Zn 部分分極曲線を示す。PEG を添加しない浴では, Zn はその平衡電位 (-0.76 V vs. NHE) 近傍から析出した。しかし, PEG を添加すると, Zn の部分分極曲線は 0.11 V 卑な方に移行した。

#### 3.3 電析 Zn の表面形態に及ぼす PEG 添加の影響

Fig. 3 に PEG 無添加浴からの電析 Zn の結晶形態を付着量毎に示す。Zn 付着量が多くなるほど六角形の Zn 板状結晶が大きく成長した。付着量 250 g/m<sup>2</sup> では, Zn が鋼板とほぼ平行に積層して平滑になった。電析 Zn が Zn 六方稠密晶の基底面 [(0001)Zn 面] に優先配向すると Zn の板面が鋼板と平行になる。PEG 無添加浴からの表面形態から電析 Zn は (0001) 面に優先配向している様子がうかがえる。

Fig. 4 に PEG を添加した浴からの電析 Zn の結晶形態を付着量毎に示す。Zn 板状結晶は付着量が多くなるほど鋼板面に対して大きく傾斜してランダムな方向に成長している。Zn 板状結晶は, PEG 無添加浴に比べ, 数が多くまた小さい。表面形態からは (0001)Zn 面への配向は少ないことが予想される。Zn の板状結晶は電析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

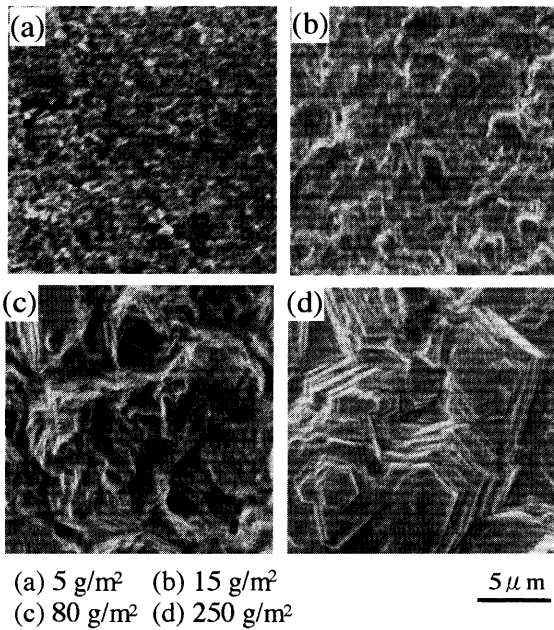


Fig. 3. SEM images of Zn with various coating weights deposited from PEG-free solution.

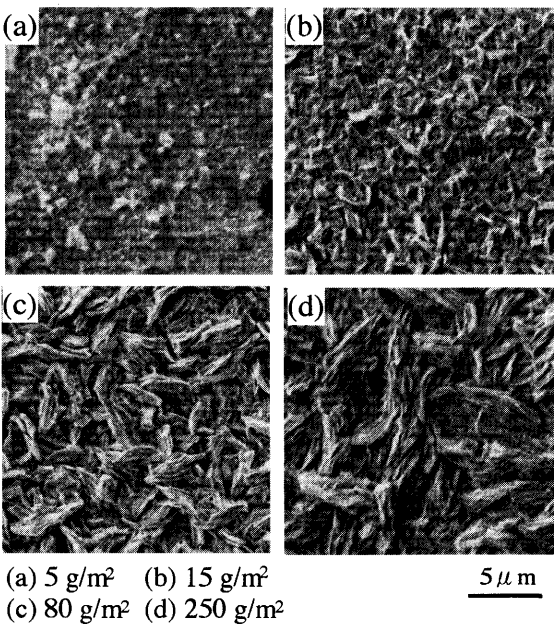


Fig. 4. SEM images of Zn with various coating weights deposited from PEG-containing solution.

となる<sup>5,18)</sup>。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<sup>19)</sup>、また、Zn/銅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である。PEG を添加すると電析過電圧が高くなり、同時に Zn のエピタキシャル成長が抑制されるため、板状結晶は小さくなると思われる。

AFM により Zn 板状結晶の傾斜角、マクロステップの高さの定量化を試みた。Fig. 5 に電析 Zn の表面形態(a)、その模式図(b)および表面粗さプロフィール(c)を示す。表面粗さプロフィール(c)は、表面形態(a)の線で示す箇所におい

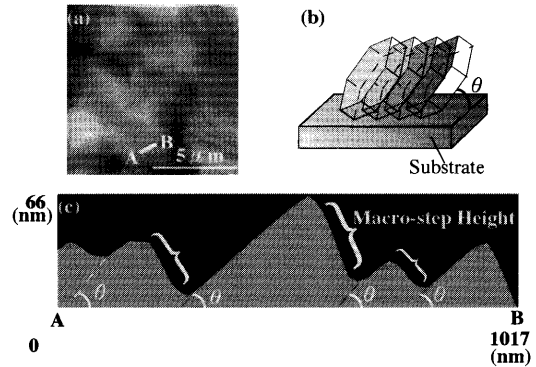


Fig. 5. AFM images (a), the schematic diagram (b) and the two-dimensional surface roughness profile (c) of deposited Zn.

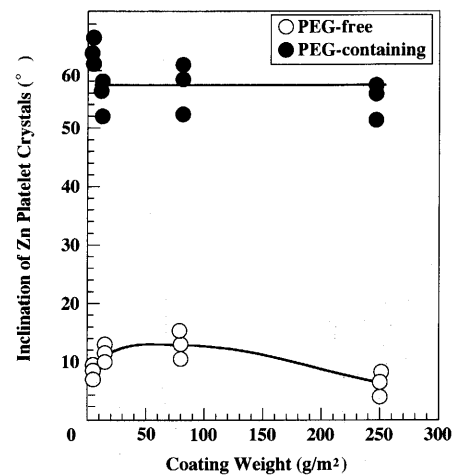


Fig. 6. Effect of PEG on the inclination of platelet crystals of deposited Zn.

て測定したものである。この表面粗さプロフィール(c)より Zn 板状結晶の傾斜角( $\theta$ )およびマクロステップの高さ(h)を測定した。なお、表面粗さプロフィールは任意の6箇所において測定した。

Fig. 6 に PEG 無添加浴および添加浴から電析させた Zn 板状結晶の傾斜角を示す。PEG 無添加浴からの Zn 板状結晶の傾斜角は小さく 10° 前後であり、付着量が多くなると 5° 前後まで小さくなった。それに対して PEG を含む浴からの傾斜角は大きく Zn 付着量に関わらず 60° 前後であった。Zn 板状結晶の傾斜角の大小は、Fig. 3, 4 に示した表面形態から予想されたものとはほぼ対応している。

Fig. 7 に PEG 無添加浴および添加浴から電析させた Zn 板状結晶のマクロステップの高さを示す。PEG の添加にかかわらず Zn 板状結晶のマクロステップの高さは、電析初期に急増し、その後も付着量の増加とともに高くなった。マクロステップの高さは、PEG を添加した方が低くなった。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の一つを Fig. 8<sup>20)</sup> 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

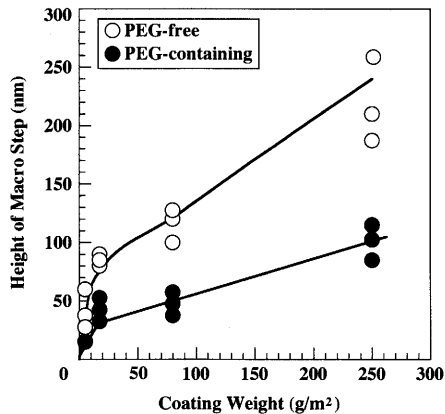


Fig. 7. Effect of PEG on the height of macro step of deposited Zn.

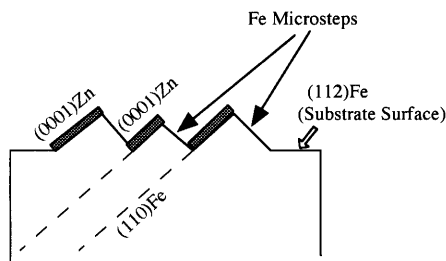


Fig. 8. Schematic representation of Zn deposition on Fe microsteps induced by the crystallographic orientation of the substrate.<sup>20)</sup>

子レベルの小さなステップが形成される<sup>21)</sup>。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<sup>20)</sup>。(110)Fe面上は、バーガースの方位関係に従い、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3次元成長に引き継がれる<sup>26)</sup>。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. 7に示すようにZn板状結晶のステップの高さは、付着量の増加に伴い数百nmのオーダーとなることから、Zn初期のステップは、電析による3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。PEGを添加すると、電析の過電圧が増加するため核形成速度が増加し沿面成長が少なくなるためマクロステップの高さが添加しない場合に比べ低くなると考えられる。

### 3.4 電析Znの表面形態と結晶配向性、粗度の関係

Fig. 9にPEG無添加浴および添加浴からの電析Znの結晶粒子径を示す。結晶粒子径はPEGを添加した浴からの方が小さくなった。これは、PEGを添加することにより電析過電圧が大きくなったためと考えられる。なおここで測定した粒子径は、40nm前後であるのに対して、Zn板状結晶のサイズはFig. 3に示すように数 $\mu\text{m}$ であり、両者は明らかに一致しない。Znの六角板状結晶は多数の数十nmの粒状結晶から形成されていることが報告されており<sup>22)</sup>、本研

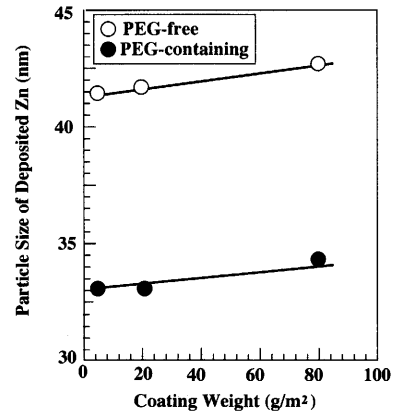


Fig. 9. Effect of PEG on the particle size of deposited Zn.

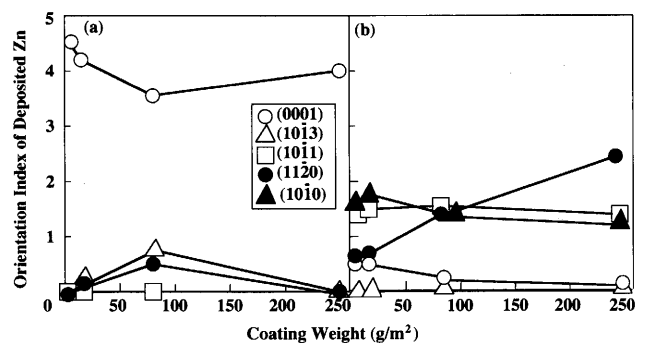


Fig. 10. Crystal orientation of Zn deposited from PEG-free solution (a) and PEG-containing solution (b).

究のX線回折ピークの半値幅から測定した結晶粒子径は、この板状結晶を形成している粒状結晶のサイズに相当するためと考えられる。

Fig.10にPEG無添加浴および添加浴からの電析Znの結晶配向性を示す。PEG無添加浴では、電析Znの結晶は付着量にかかわらず(0001)面に優先配向した。一方PEG添加浴では(0001)面への配向が少なく、(1120)、(1011)、(1010)面への配向が多くなったが、特に(1120)面への配向は付着量が多くなるほど増加した。鋼板上での電析Znの結晶配向性は、電析過電圧とZn/鋼板のエピタキシーに依存することが報告されている<sup>5,18)</sup>。電析過電圧の影響については、Pangarovは、種々の金属についてその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は、核形成仕事の最も小さい2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<sup>23,24)</sup>。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)→(1011)→(1120)→(1010)面へと変化する。

一方、 $\alpha$ -Fe上へのZn電析では、Znは初期、バーガースの方位関係[(110)Fe//[(0001)Zn],  $[\bar{1}11]$ Fe //  $[11\bar{2}0]$ Zn]に従いエピタキシャル成長する。本研究で用いた原板Feは(110)面に優先配向しており、電析Znがエピタキシャル成長する際は(0001)Zn面に配向するはずである。Fig.10に示すようにPEG添加により(0001)Zn面の配向指数が著しく減少し

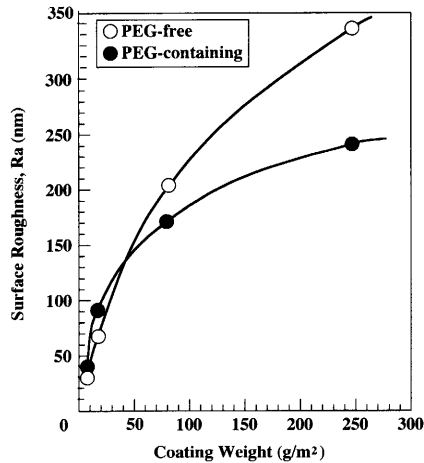


Fig. 11. Effect of PEG on the surface roughness of deposited Zn.

たのは、PEG添加により電析過電圧が増加し且つZnのエピタキシャル成長が減少したためと考えられる。PEG添加によるZnのエピタキシャル成長の減少は、電析過電圧の増加およびZn成長サイトへのPEG吸着による正常な成長の抑制に起因するものと考えられる。Zn付着量80 g/m<sup>2</sup>までの領域では、PEG無添加浴および添加浴とも(0001)Zn面の配向指数は付着量の増加に伴い減少しているがこれはZnのエピタキシャル成長が少なくなったためと考えられる。Fig. 6に示したZn板状結晶の傾斜角とFig.10の結晶配向性の結果を比較するとZnが(0001)面に配向するほど、板状結晶の傾斜角は小さくなっており、結晶配向性は板状結晶のようなマクロな表面形態とほぼ対応した。しかし、PEG無添加浴から得られたZnはほぼ(0001)面に配向しており、配向性の観点から板状結晶の傾斜角も0°になるはずであるが実際は5~10°傾斜していた。これより、板状結晶を形成している粒状結晶の(0001)面が板状結晶の板面に対して5~10°傾斜している可能性もある。

Fig.11にAFM画像から測定した電析Znの表面粗さRaを示す。電析Znの表面粗さは、PEGの添加有り無しに関わらず、付着量が多くなるほど粗くなった。付着量が少ない電析初期では、PEGを添加した浴からの方が、むしろ粗くなる傾向が認められた。しかし、付着量が多くなると、PEGを添加した方が明らかに表面粗さは小さくなった。電析初期において、PEGを添加した方が、表面粗さが大きくなるのは、PEG添加により(0001)Zn面への配向が減少し、代って(11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0)Zn面への配向が多くなり、Zn板状結晶の傾斜角が大きくなるためと考えられる。しかし、通電量が多くなると、板状結晶の傾斜角の影響よりもそのサイズの影響をより受けるようになり、PEGを添加した方が板状結晶のサイズが小さくなるため、粗度も小さくなると思われる。

上述したように、浴中にPEGを添加すると電析過電圧が増加し、且つZn/鋼板のエピタキシーが低下するので、

電析Znの形態、結晶配向性、粗度が変化する。ある種の添加剤が陰極に吸着すると、各結晶面の2次元核形成仕事は過電圧に関わらず変化することがPangarovにより示唆されている<sup>23,24</sup>。本研究におけるPEGも過電圧に関わらず、電析Znの特定結晶面の核形成、成長に影響を及ぼしている可能性もあるが詳細は不明であり、今後更に検討する必要がある。

#### 4. まとめ

電析Znの表面形態、結晶配向性、表面粗度に及ぼすPEG添加の影響について調査した。電気化学AFMを用いたIn-situ観察により、電析Znの成長は、Zn板状結晶のマクロなステップが[21 $\bar{3}$ 0]方向に前進する沿面成長により生じていることが確認された。PEGを添加すると、電析Znの板状結晶は、小さくなり、鋼板に対する傾斜角が大きくなるとともにマクロステップの高さが減少した。またZnの結晶配向性は、PEG添加により(0001)Zn面が減少し、(11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1), (10 $\bar{1}$ 0)Zn面への配向が多くなった。この結晶配向性は板状結晶のようなマクロな表面形態とほぼ対応した。電析Znの表面粗度は、PEGを添加すると(0001)Zn面が減少するため、付着量が少ない領域では無添加の場合より大きくなった。しかし、付着量の多い領域では、PEGを添加した方が板状結晶のサイズが小さくなるため、粗度は添加しない場合より小さくなった。電析Znの形態、結晶配向性、粗度に及ぼすPEG添加の影響は、電析過電圧の増加およびZn/鋼板のエピタキシーの低下により説明することができる。

#### 文 献

- 1) H.Nakano, S.Oue, M.Iwai, T.Akiyama and H.Fukushima: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 584.
- 2) K.Ishii, M.Kimoto and A.Yakawa: 4th Int. Conf. On Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'98), ISIJ, Tokyo, (1998), 547.
- 3) G.J.Wenzloff, C.J.Van Tyne and D.K.Matlock: *The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel*, TMS, Warrendale, PA, (1993), 275.
- 4) M.Sagiyama, M.Kawabe and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1301.
- 5) H.Nakano, H.Fukushima, T.Akiyama and R.Kammel: *Metall*, **58** (2004), 722.
- 6) H.Nakano, K.Araga, M.Iwai and J.Kawafuku: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 785.
- 7) H.Nakano, K.Araga, M.Iwai and J.Kawafuku: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 635.
- 8) H.Ohtsubo, T.Matsumoto, K.Nakai and Y.Ohmori: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 1002.
- 9) Y.B.Yim, W.S.Hwang and S.K.Hwang: *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995), 2604.
- 10) H.Nakano, K.Araga, M.Iwai and K.Miki: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 806.
- 11) A.R.Ault and E.J.Frazer: *J. Appl. Electrochem.*, **18** (1988), 583.
- 12) H.Nakano, K.Araga, M.Iwai and J.Kawafuku: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 339.
- 13) D.J.Mackinnon, J.M.Brannen and R.M.Morrison: *J. Appl. Electrochem.*, **18** (1988), 252.

- 14) K.S.Willson and J.A.Rogers: *Tech. Proc. Amer. Electroplaters Soc.*, **51** (1964), 92.
- 15) T.Watanabe: *J. Finish. Soc. Jpn.*, **40** (1989), 280.
- 16) 春山志朗: 表面技術者のための電気化学, 丸善, 東京, (2001), 111.
- 17) T.Ohgai, H.Fukushima, T.Akiyama and N.Baba: *Shigen-to-Sozai*, **115** (1999), 700.
- 18) H.Nakano and H.Fukushima: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 236.
- 19) 春山志朗: 薄膜材料の基礎と応用, 日本金属学会, 仙台, (1987), 37.
- 20) C.Alley, P.Drillet, J.C.Charbonnier, M.Guttman, A.Takahashi, M.Nakazawa and Y.Miyoshi: 3rd Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'95), ISS, Warrendale, PA, (1995), 371.
- 21) J.O'M.Bockris, Z.Nagy and D.Drazic: *J. Electrochem. Soc.*, **120** (1973), 30.
- 22) K.Kondo, T.Murakami, F.Cerwinski and K.Shinohara: *ISIJ Int.*, **37** (1997), 140.
- 23) N.A.Pangarov: *J. Electroanal. Chem.*, **9** (1965), 70.
- 24) N.A.Pangarov: *Electrochim. Acta.*, **9** (1964), 721.