



電気Znめっき鋼板の外観明度に及ぼす 電析結晶構造の影響

木本 雅也*・米村 光治*・安田 弘行*²・馬越 佑吉*²

Effect of Crystal Structure on the Lightness of Zinc Electroplated Steel Sheet

Masanari KIMOTO, Mitsuharu YONEMURA, Hiroyuki YASUDA and Yukichi UMAKOSHI

Synopsis : The lightness of Zn surface electrodeposited with different supporting electrolytes was investigated from the viewpoint of crystal structure and surface morphology using EBSP, AFM and GIXD (Grazing Incidence X-ray Diffraction) techniques. In pulsed current electrolysis containing sodium sulfate for supporting electrolyte, the lightness decreased according to crystal growth of Zn. On the other hand, the lightness remained almost constant in electrolysis containing aluminum sulfate. As for this difference, the usual positive correlation between lightness and preferred orientation of Zn crystal basal plane was not recognized. And GIXD analysis suggested that the crystallographic *c* axes of Zn electrodeposit using sodium sulfate and aluminum sulfate were roughly oriented perpendicular to the substrate surface, but that there was a small angle deviation inclined in the particular direction to the surface of Zn electrodeposit using sodium sulfate. In contrast, the particular directional deviation was not observed in the surface of Zn electrodeposit using aluminum sulfate. Furthermore, polarization curves of Zn electrodeposition suggested that nuclear generation was enhanced by using aluminum sulfate for supporting electrolyte in comparison with sodium sulfate. From these results, it is presumed that the unregulated crystal growth direction and fast nucleation of Zn crystals with aluminum sulfate caused fine crystal grain. And so, Zn surface possessed excellent smoothness due to its fine crystal facet confirmed by AFM analysis. As a result, it is considered that the lightness is mainly dominated surface smoothness, and that the high lightness of Zn electrodeposit was obtained using aluminum sulfate.

Key words: zinc electroplating; supporting electrolyte; lightness; crystal orientation; grazing incidence X-ray diffraction; atomic force microscope; electron backscatter diffraction pattern.

1. 緒言

電気Znめっき鋼板は、家電筐体あるいは自動車車体など、表面処理鋼板の一つとして幅広く使用されている。この電気Znめっき鋼板には、耐食性だけでなく成形加工性、溶接性、化成処理性、さらには家電筐体として使用される場合、外観意匠性と言った多様な実用性能が要求される。

ところで電気Znめっき皮膜の結晶形態、特に電析Zn結晶の配向性に関しては数多くの研究報告がなされており、配向性が電流密度や温度などの電解条件および浴条件¹⁻³⁾によって変化することが知られている。さらに、めっき液の電導度を高めるために添加する支持電解質の種類⁴⁾や微量無機不純物^{5,6)}あるいは有機添加剤^{7,8)}の存在によっても配向性が変化することも報告されている。

一方、Znめっきの結晶形態を制御して電気Znめっき鋼板の実用性能を向上させることは工業的に有意義なことであるが、前述のような多様な実用性能に及ぼす結晶形態、配向性の影響についての研究^{9,10)}はあまり多くなされていない。特に家電筐体用として使用される場合必要となる外

観意匠性、すなわちめっき表面の明度は光学的特性であることから結晶形態の影響を大きく受けるため、明度の支配因子として配向性を取り上げた研究¹⁰⁻¹³⁾はいくつか見られるが、ばらつきもあり明確には解明されていない。

本報告では、電気Znめっきの表面明度決定因子を明らかにするため、電析Znの表面微細形態に配向性や結晶粒度などの集合組織がどのように影響を与えるかを、X線回折、EBSPあるいはAFMなどの手法を用いて調査した。

2. 実験方法

2.1 めっき条件

めっき基板には極低炭冷延鋼板を用いた。めっき前処理として、電解脱脂 (5% NaOH, 50°C, 陽極電解; 4 A/dm²×10 s) と続けて酸洗 (10% HCl, 室温, 10 s浸漬) を施した。めっきはFig. 1に示すめっき液を循環させるフローセルにより、酸化Ir被覆Ti板を陽極として行った。めっき浴はTable 1に示す組成となるように特級試薬とイオン交換水により建浴した。配向性を変化させる目的で、

平成18年3月31日受付 平成18年4月28日受理 (Received on Mar. 31, 2006; Accepted on Apr. 28, 2006)

* 住友金属工業 (株) 総合技術研究所 (Corporate Research & Development Labs., Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660-0891)

* 2 大阪大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Osaka University)

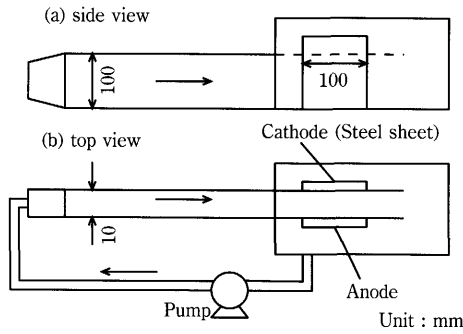


Fig. 1. Experimental plating equipment of solution flow type cell.

Table 1. Bath and plating conditions.

| Composition of plating bath | |
|--|----------------------|
| Zinc sulfate (heptahydrate) | 1.5mol/L |
| Supporting electrolyte | |
| Sodium sulfate | 0.5mol/L |
| Aluminium sulfate | 0.5mol/L |
| Plating conditions | |
| Current density | |
| Direct current | 40A/dm ² |
| Pulsed current; Ton=0.7s, Duty cycle=0.5 | 40A/dm ² |
| Coating weight | 2~60g/m ² |
| pH | 1.8 |
| Bath temperature | 50°C |
| Solution flow rate | 1.0m/sec |

支持電解質を硫酸ナトリウムあるいは硫酸アルミニウムと変えた。めっき条件も Table 1 に示すが、通電は直流電流に加え、実製造条件に近いパルス電流も適用した。結晶成長過程を調査するため、直流通電では通電時間を変え、パルス通電ではサイクル数を変えてめっき付着量を 2~60 g/m² と変化させた。

2.2 表面明度測定

明度は積分球を使って試料のあらゆる方向からの光を測光出来る分光測色計（ミノルタ（株）製 CM-2002）を用いて測定した。測光結果を L*a*b* 表色系で数値化し明度を L* で定量評価した。

2.3 配向性、集合組織の調査

Co ターゲットを用いて X 線回折測定を行い、各結晶面の回折ピーク強度から Willson と Rogers らの方法¹⁴⁾により次式に従って配向性指数(Orientation Index_{hkl})を求めた。

$$DF_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{\sum (D_{hkl})} \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{Orientation Index}_{hkl} = \frac{DF_{hkl}}{DFR_{hkl}} \dots\dots\dots (2)$$

ここで D_{hkl} は (hk・l) 格子面の回折ピーク強度、DF_{hkl} は (hk・l) 格子面の回折ピーク強度の (00・2), (10・0), (10・1), (10・2), (10・3), (11・0) 各格子面の回折ピーク強度の総和に対する比率、DFR_{hkl} は標準物質のピーク強度 (ASTM) から同様に求めた (hk・l) 格子面の回折ピーク強度比率である。さらに、

電析 Zn 表面近傍だけの配向性を調べるために、多目的 X 線回折装置（リガク製 ULTIMA-III）を用いて多層膜ミラーによる平行ビーム光学系で微小入射角 X 線回折測定を行った。X 線出力は 40 kV, 40 mA で、まず入射角(α)を変えながら基板の影響を調査し、続いて基板面内回転角(φ)を変えて、めっき皮膜の基板面内での配向性の偏りを調査した。配向性は次式により定量評価した。

$$\int_{\phi} I_{hkl} / \int_{\phi} I(\text{sum.}) \dots\dots\dots (3)$$

ここで ∫_φ I_{hkl} は (hk・l) 格子面の回折ピークの積分強度、∫_φ I(sum.) は上記と同様の各格子面の回折ピークの積分強度の総和である。実際には、基板面内回転角(φ) 90 毎 4 方向の測定結果を積算した。さらに電析 Zn の集合組織を EBSP (TSL Lab. 製 OIM) により、加速電圧が 25 kV、ステップサイズが 1 μm の条件下で解析した。測定表面の歪みの影響が出ないように、Zn めっき鋼板を 0.25 μm のダイヤモンド粒を用いて傾斜角度 0.5° の斜め湿式研磨を施し測定に供した。

2.4 表面微細形態調査

AFM ((株) 島津製作所製, SPM9500-J3 型, ダイナミックモード) により表面微細形態を調査した。またマクロな表面微細形態を調べるため、めっき表面上での超純水接触角測定も行った。

2.5 電気化学測定

電析 Zn の結晶成長過程における核生成の情報を得るためにめっき浴を用いて陰分極測定を行った。めっきと同じ冷延鋼板を供試材として、銀-塩化銀電極基準で浸漬電位より -1.6 V まで電位走査法により測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 表面明度の変化

支持電解質を変えた場合の Zn めっきの結晶成長に伴う表面明度の変化を Fig. 2 に示す。この結果はパルス通電の結果であるが、支持電解質が硫酸アルミニウムの場合めっき皮膜の成長に伴い明度は大きく変化しておらず表面形態が同様に保たれていると推定出来る。これに対して、硫酸ナトリウムが支持電解質の場合、めっき皮膜の成長に伴い明度が低下しているのがわかる。一般的な実製品のめっき付着量に相当する膜厚で大きく明度低下が起こっている。一方、連続通電の場合の Zn めっきの結晶成長に伴う表面明度の変化を Fig. 3 に示す。連続通電の場合、支持電解質による違いは見られず、一様にめっき皮膜の成長に伴い明度が低下しているのがわかる。明度が低下するのは表面形態が変化したこと示唆するものであるが、連続通電では支持電解質の種類によらず表面形態が変化し、パルス通電では支持電解質によって変化する場合としない場合があることから、電析開始直後の水素発生との競合下での Zn の核生成が関与していることが推定される。

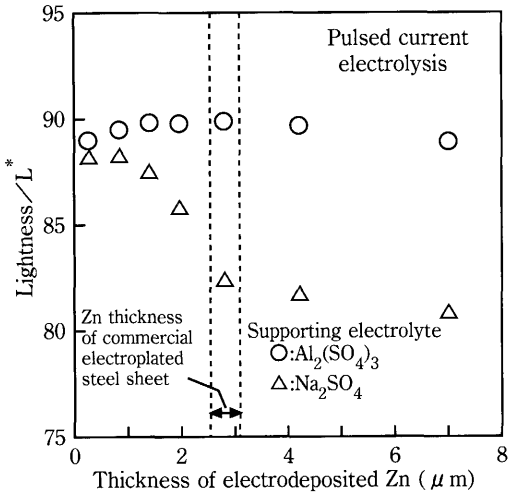


Fig. 2. Relationship between thickness and lightness of electrodeposited zinc by pulsed current electrolysis.

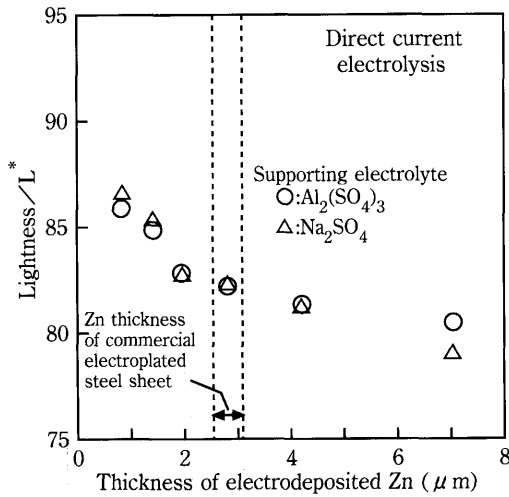


Fig. 3. Relationship between thickness and lightness of electrodeposited zinc by direct current electrolysis.

3・2 結晶配向性と明度

めっき皮膜の成長に伴う明度変化に関して、配向性指数の変化を調べた結果を Fig. 4 に示す。Fig. 2 に示したパルス通電の支持電解質が硫酸アルミニウムと硫酸ナトリウムのめっき皮膜について、めっき皮膜の成長に伴う Zn 結晶の基底面である(00・2)面の配向性指数変化を示したものである。Fig. 2 に示した明度の変化と異なり(00・2)面配向性指数の変化は、支持電解質が変わっても同様な挙動を示す。さらにこれらのめっき皮膜について、明度と配向性指数の相関を調べた結果を Fig. 5 に示す。従来、Znめっきの表面明度と(00・2)面配向性指数との間には正相関が見られると報告されているが¹¹⁻¹³⁾、Fig. 5 の結果からは正相関が認められない。ところで明度は光学的な特性であるが故、めっき表面のみの影響を受けると考えられる。すなわち、支持電解質が硫酸アルミニウムと硫酸ナトリウムのめっき皮膜では極表面層で配向性が変化していることが推定され、微小入射角 X 線回折により表面層のみの配向性調査を試み

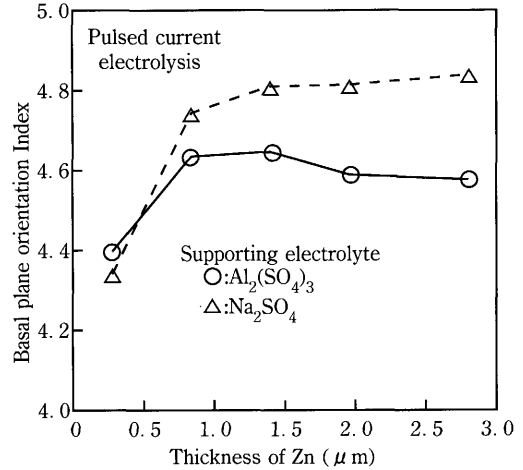


Fig. 4. Relationship between thickness and basal plane orientation index of electrodeposited zinc.

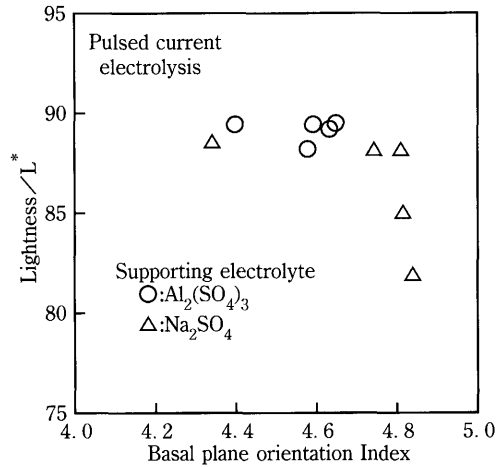


Fig. 5. Relationship between basal plane orientation index and lightness of electrodeposited zinc.

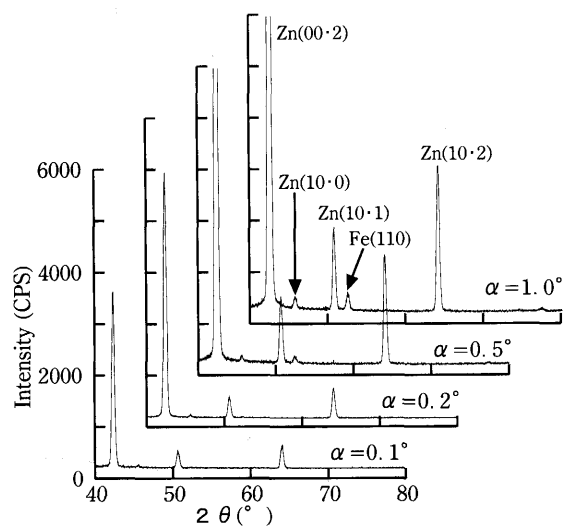


Fig. 6. Grazing incident X-ray diffraction measurement with various incident angles.

た。Fig. 6 に入射角(α)を 0.1° から 1.0° と変えた微小入射角 X 線測定結果を示す。めっき皮膜が約 $0.3\mu\text{m}$ と最も薄い供試材の結果であるが、 α が 0.5° 以上では基板である鋼板の

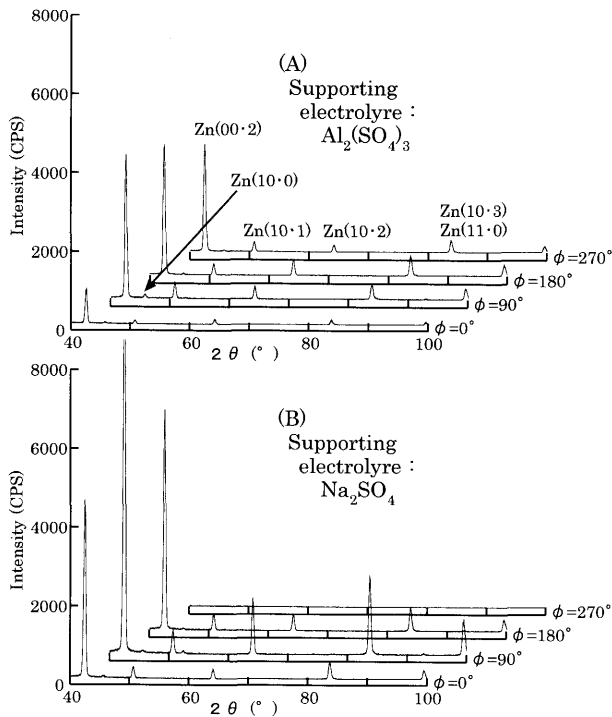


Fig. 7. Grazing incident X-ray diffraction measurement with different directions.

Fe(110)面の回折ピークが認められる。これに対して、入射角が 0.2° 以下ではそのピークが検出されない。一方、入射角が 0.2° 以下ではFe(110)面の回折ピークは観察されないが、同時にX線侵入深さの影響で解析目的とするZnの各結晶面の回折強度が次第に減少する。よって本報告では表層の結晶学的情報を得る最適な入射角として 0.2° を選択した。支持電解質が硫酸アルミニウム(A)と硫酸ナトリウム(B)の厚み約 $2.8\ \mu\text{m}$ のめっき皮膜について入射角 0.2° で微小入射角X線回折測定した結果をFig. 7に示す。電析Zn表面と(00-1)格子面のずれが存在する可能性を考慮し、基板面内でX線の入射方位(ϕ)を 90° ずつ変えて測定を行った。この結果よりまず、電析Zn表面近傍に限れば、(00-2)面の回折強度は支持電解質が硫酸ナトリウムのめっき皮膜の方が強く、支持電解質が硫酸アルミニウムのめっき皮膜に比べて基底面の配向性が若干大きいと考えられる。しかしながら、基板面内のX線入射方位に着目すると、支持電解質が硫酸ナトリウムのめっき皮膜では回折強度が大きく変化し、特定の入射方位では(00-2)面の回折ピークがほとんど観察されないことがわかる。このことは、支持電解質が硫酸ナトリウムの場合、電析表面近傍で c 軸方向が基板面に対して特定方向に偏って結晶成長していることを示唆している。これに対して支持電解質が硫酸アルミニウムの場合、回折強度の基板面内回転角の影響が小さいため、基板面に対する c 軸の特定方向への偏りは比較的少ないと推定される。すなわち、基板面内での c 軸配向が比較的ランダムに結晶成長していると考えられる。そこで結晶成長過程を詳細に調べるため、パルス通電のサイクル数を変えた

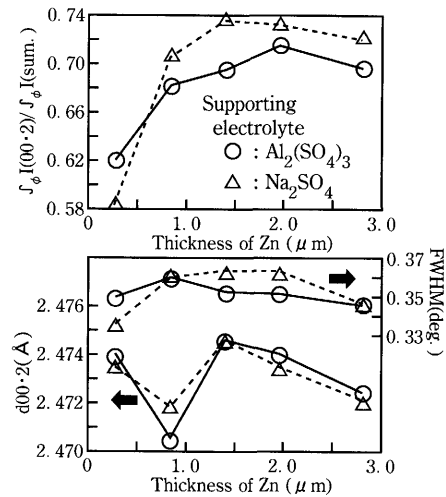


Fig. 8. Effect of electrodeposited Zn thickness on crystal orientation and crystallinity.

めっき皮膜厚の異なる供試材について微小入射角X線回折測定を行った。解析結果をFig. 8に示す。基底面の配向性に加えて、電析Zn結晶成長に伴う(00-2)格子面間隔(d_{00-2})および半値幅(FWHM)の変化についても調査を試みた。この結果より、支持電解質によらず、めっき膜厚が $1\ \mu\text{m}$ 以下の少ない領域で基底面の積分強度比率が上昇しており、電析初期に基底面の優先配向が形成されることがわかる。まためっき膜厚が $1\ \mu\text{m}$ 以下の少ない領域での基底面の積分強度比率の上昇傾向は支持電解質が硫酸ナトリウムの場合に若干強くなる。めっき皮膜の厚みがおよそ $1\ \mu\text{m}$ 以降の結晶成長においては、支持電解質によらず基底面の積分強度比率の上昇傾向は見られないが、硫酸ナトリウムの方が少し値が大きく、基底面の配向性が若干強いこともわかる。これは電析Zn表面層近傍のみの配向性に着目しても、明度と基底面の配向性との間に明確な正相関が認められないことを示唆するものである。また結晶成長に伴う半値幅(FWHM)の変化は、支持電解質によらずほとんど無く、不均一歪みに大きな差は無いと考えられる。一方、格子面間隔は電析結晶成長の開始と共に本来の $2.473\ \text{\AA}$ より小さな値にシフトし、めっき皮膜厚みが約 $0.8\ \mu\text{m}$ を超えるとまた元に戻る。これは基板である鋼板の表面平均粗度(Ra)が $\sim 1\ \mu\text{m}$ であることから、 c 軸方向の結晶成長が粗度の影響を受けて干渉し不均一歪みを生じ、成長によりレベルリングされると解消されるためと推定される。さらに電析結晶成長が進むに従い、また格子面間隔が小さな値にずれて行くのは電析Znでは圧縮の残留応力の存在が報告^{15,16)}されており、その影響と推定される。これら挙動に対する支持電解質の差異は大きくは認められない。さらにEBSPにより配向性を集合組織から調べた結果をFig. 9に示すが、支持電解質の違いによる基底面配向性の大きな差異は認められない。しかしながら、支持電解質が硫酸アルミニウムの場合、結晶粒度が小さくなっているのがわかる。

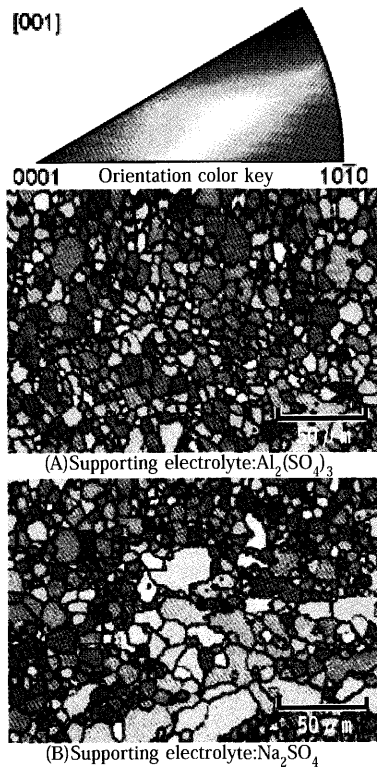


Fig. 9. Orientation imaging micrographs of electrodeposited Zn obtained by EBSD analysis.

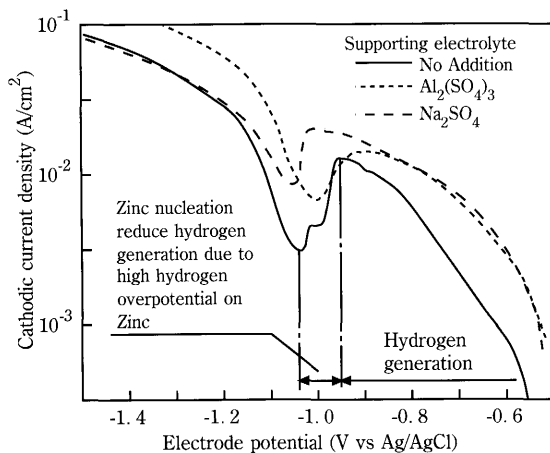


Fig. 10. Cathodic polarization curves of zinc electrodeposition with different supporting electrolyte.

3.3 電気化学測定

Fig.10にZnめっき浴の陰分極曲線を示す。図中、実線は支持電解質を含まない場合の分極である。Zn電析においては一般的に電位を卑に分極するとまず水素発生が開始する。より電位が卑となり、電析Znの核形成とともに表面がZnで被覆され始めると、Zn上での水素過電圧が大きいために水素発生が抑制され電流が減少する。その後Znの電析が主となり陰分極に伴い電流が増加する。このようにZn電析は開始直後に水素発生と電析Znの核生成の同時競合反応となる。よって連続通電と異なり、パルス通電のようにこの競合反応が繰り返されることで素地との結晶整合

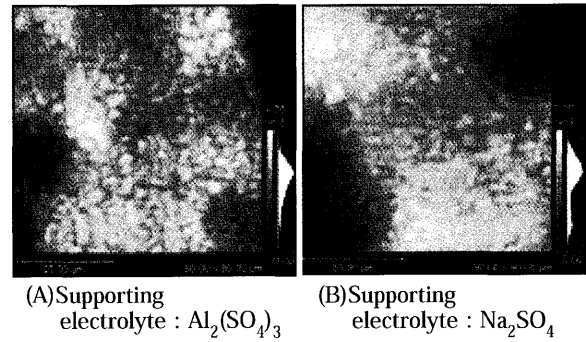


Fig. 11. AFM image of electrodeposited zinc surface.

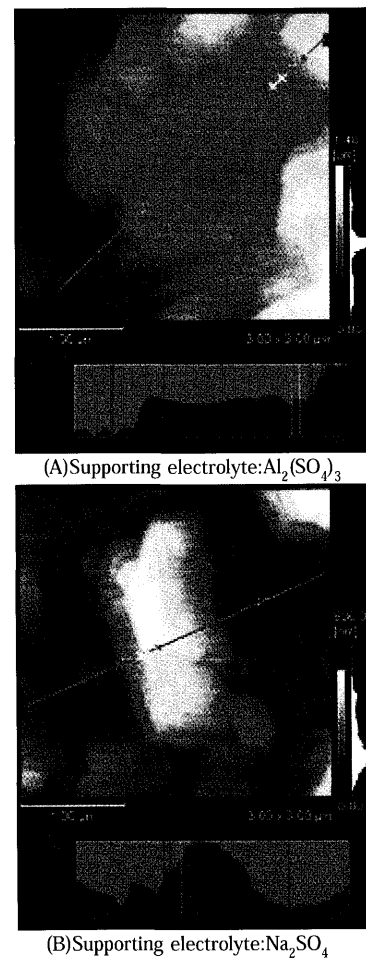


Fig. 12. Surface roughness profile derived by AFM.

性が阻害されて結晶成長の方位に変化が生じると推定される。ところで支持電解質として硫酸ナトリウムを用いた場合の分極を図中に破線で示すが、点線で示す硫酸アルミニウムが支持塩電解質の場合の分極より電流が低下し始める電位がより卑になっている。言い換えれば支持電解質が硫酸アルミニウムの場合、電析Znの核形成が起こりやすく、前述のようにc軸配向が基板面内で比較的ランダムに結晶成長が進み、結果として微細な結晶粒となったと推定される。この差異は表面の微細形態にも影響を与えらる。

3.4 表面微細形態

Fig.11に支持電解質の異なるZnめっき皮膜表面のAFM凹凸図を示す。さらに任意の場所について断面形状解析より表面粗度を調べた結果をFig.12に示す。この結果より、表面凹凸像からは支持電解質違いによるの差異が顕著に見られないが、断面形状から、硫酸アルミニウムの場合硫酸ナトリウムに比較して表面のプラトー領域が多いことがわかる。すなわち支持電解質が硫酸アルミニウムの場合、結晶成長過程で核生成が起りやすく、また基板面内の c 軸配向が比較的ランダムに結晶成長するため微細結晶粒となり、平滑な電析Zn表面が形成されると推定される。結果、光の散乱による明度低下が少ないと推定される。AFMではミクロ領域の情報となるため、マクロな表面微細凹凸を知るため超純水の接触角を測定した。Wenzelの理論¹⁷⁾によれば、電析Zn表面のように水に濡れやすく接触角が90°より小さい場合は微細凹凸が大きくなるとその表面積が増加するため接触角は小さくなる。逆に平滑になれば接触角が大きくなる。Fig.13にいくつかの支持電解質でめっき成長に伴う表面明度とそれぞれの表面での超純水の接触角について調べた結果を示す。支持電解質の種類によらず明度が超純水の接触角と一義的に対応しており表面明度がめっき表面の微細凹凸により支配されてることがわかる。

4. 結言

支持電解質の異なるZnめっき浴からのめっき皮膜成長過程における表面外観明度の変化に関して、結晶配向性および表面微細形態に着目し、X線回折、EBSP、AFMならびに超純水接触角測定、加えて電気化学測定を用いて調べた結果以下の知見を得た。

(1) めっき皮膜の成長に伴う表面明度の変化は、連続通電では支持電解質の種類によらず様に低下して行く。一方、パルス通電を行うと、支持電解質が硫酸アルミニウムの場合めっき皮膜の成長に伴う明度低下は無く、支持電解質が硫酸ナトリウムの場合には明度が低下して行く。

(2) X線回折測定の結果、明度の変化と基底面配向性指数との正相関は認められなかった。さらに微小入射角X線回折測定により電析Zn表面層近傍のみの配向性を調べた結果、同じく明度と基底面配向性指数との間に明確な正相関は認められなかった。加えて、支持電解質が硫酸ナトリウムの場合、電析Zn表面近傍で c 軸配向が基板面内で特定方向に偏って結晶成長することがわかった。これに対し、支持電解質が硫酸アルミニウムの場合、基板面内の c 軸配向が比較的ランダムに結晶成長し、結果として微細粒となることがEBSP測定によりわかった。

(3) 電気化学測定から、パルス通電ではめっき開始毎に水素発生と電析Znの核生成の同時競合反応となり、支

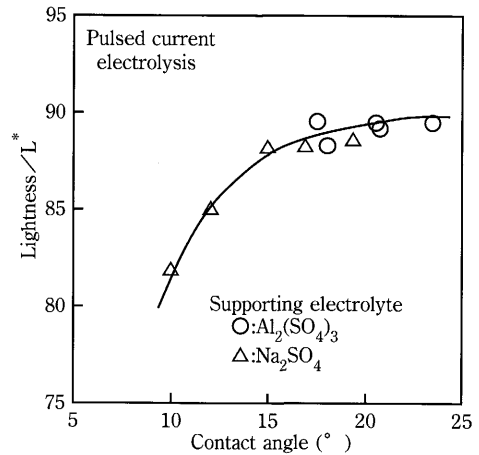


Fig. 13. Relationship between contact angle and lightness of electrodeposited zinc.

持電解質が硫酸アルミニウムでは核生成が起りやすことがわかった。その結果、基板面内での比較的ランダムな c 軸配向を伴う結晶成長そして微細結晶粒を形成するものと推定される。

(4) AFMの断面形状解析から、明度が低下しないめっき表面はプラトー領域が多く、逆に明度が低下しためっき表面はプラトー領域が少なく光の散乱により明度が低下したと推定された。このような表面微細凹凸が明度に支配的であることが超純水の接触角測定からも示唆された。

文 献

- 1) M.Sagiyama, M.Kawabe and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **76** (1990), 1301.
- 2) H.Nakano, K.Araga, M.Iwai and J.Kawafuku: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 785.
- 3) A.Weymeersch, R.Winand and L.Renard: *Plat. Surf. Finish.*, **68** (1981), 118.
- 4) A.R.Ault, E.J.Frazer and G.D.J.Smith: *J. Appl. Electrochem.*, **18** (1988), 32.
- 5) H.Nakano, K.Araga, M.Iwai and K.Miki: *Tetsu-to-Hagané*, **85** (1999), 806.
- 6) S.Higuchi, S.Takahashi and Y.Miyake: *Denki Kagaku*, **39** (1971), 522.
- 7) H.Nakano, K.Araga, M.Iwai and J.Kawafuku: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 339.
- 8) M.Dobashi, S.Yoshihara, T.Shirakashi and T.Yokota: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **48** (1997), 472.
- 9) A.Yakawa, M.Kimoto and T.Tsuda: *CAMP-ISIJ*, **2** (1989), 615.
- 10) K.Ishii, M.Kimoto and A.Yakawa: 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '98), ISIJ, Tokyo, (1998), 547.
- 11) M.Kawabe, M.Sagiyama and T.Watanabe: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 1533.
- 12) S.Kurisu, T.Urakawa, M.Sagiyama, M.Noro and K.Sato: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 679.
- 13) H.Nakano, S.Oue, M.Iwai, T.Akiyama and H.Fukushima: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 584.
- 14) K.S.Willson and J.A.Rogers: *Tech. Proc. Amer. Electroplaters Soc.*, **51** (1964), 593.
- 15) H.Orth: *Metalloberflaech*, **30** (1976), 364.
- 16) N.Kanani: *Metalloberflaech*, **52** (1996), 782.
- 17) 北原文雄著：界面・コロイド化学の基礎，講談社サイエンスティフィク編，東京，(1994)，83.