

# 電析 Zn の結晶形態，配向性に及ぼす浴中への Mo, W, Sn の微量添加の影響

中野 博昭\*・大上 悟\*・谷口 祥一\*<sup>2</sup>・小林 繁夫\*<sup>3</sup>・福島 久哲\*

Effect of a Small Amount of Mo, W and Sn Additives on the Morphology and Orientation of Electrodeposited Zn

Hiroaki NAKANO, Satoshi OUE, Shoichi TANIGUCHI, Shigeo KOBAYASHI and Hisaaki FUKUSHIMA

**Synopsis :** Zn electrodeposition was carried out on a steel sheet galvanostatically at 1500 A/m<sup>2</sup> in an agitated sulfate solution of pH 2 at 40°C to investigate the effect of a small amount of Mo, W and Sn additives on the morphology, crystal orientation and lightness of deposited Zn. No Mo and W codeposited with Zn, and hardly showed any effect on the morphology of deposited Zn. Mo and W increased the orientation of (0001) plane of Zn irrespective of not changing the overpotential for Zn deposition. Sn codeposited with Zn, and the platelet crystals of Zn was disappeared. Sn increased the crystal orientation of (0001) and (10 $\bar{1}$ 3) plane of Zn due to a decrease in overpotential for Zn deposition. The lightness of deposited Zn depended on the crystal orientation and surface roughness of Zn. At coating weight of 20 g/m<sup>2</sup>, Sn, Mo and W enhanced the lightness of Zn due to an increase in orientation of (0001) and (10 $\bar{1}$ 3) plane. However, with increased coating weight, since the surface roughness became large by addition of Mo, W and Sn, the enhancement of lightness by an increase in (0001) and (10 $\bar{1}$ 3) plane was canceled.

**Key words :** electrodeposition; morphology; crystal orientation; overpotential; lightness.

## 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。そのため電析 Zn の結晶形態に及ぼす電解条件<sup>4-7)</sup>，電解液の種類<sup>8,9)</sup>，電解液への微量無機<sup>10,11)</sup>，有機添加剤<sup>12-15)</sup>の影響がこれまでに多数研究されている。この中でも特に実機プロセスにおいては，電解液への無機物の微量添加は重要な因子と考えられる。著者らは，これまでに各種無機添加物について，添加濃度  $4.8 \times 10^{-6} \sim 4.1 \times 10^{-2}$  mol/L，Zn 付着量 20 g/m<sup>2</sup> の条件下で Zn の結晶形態，白色度に及ぼす影響を調査し，その影響の度合いに応じて，無機添加物を次の 3 種類に分類した<sup>1,10)</sup>。グループ I の Fe, Ni, Co, Al, Mg, Mn は，電析膜にほとんど共析せず，また電析過電圧に影響を及ぼさないため，Zn の結晶形態，白色度とも変化させなかった。グループ II の Cr, W, Mo, Zr は，電析 Zn の (0001) 面の結晶配向性を増加させ，Zn の白色度を上昇させた。グループ III の Cu, Pb, Cd, In, Sn, Ge, Sb, Ag は，Zn と共析することにより Zn の結晶形態を大きく変化させ，白色度に大きな

影響を及ぼした。

しかし，電析 Zn の結晶形態，配向性に及ぼすグループ II, III の微量無機物の影響については不明な点が多い。そこで本報では，グループ I の無機物から Mo, W を，またグループ III の無機物から Sn を選び，それらの影響について  $8 \times 10^{-10} \sim 8 \times 10^{-3}$  mol/L の広い添加濃度領域において詳細に調査した。鋼板上での電析 Zn の初期の結晶形態，配向性は Zn/鋼板のエピタキシーに依存して変化する<sup>7,16)</sup>。本研究では，Zn/鋼板のエピタキシーの影響を排除するため，Zn の付着量が 64 g/m<sup>2</sup> (膜厚：9  $\mu$ m) となるような厚目付の条件で電析を行った。また，一部の実験では，Zn の付着量を変化させ，付着量毎に Zn の白色度，表面粗度に及ぼす微量無機物添加の影響を調べた。

## 2. 実験方法

電解液組成および電解条件を Table 1 に示す。電解液は市販の特級試薬を用い，ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 1.2 mol/L，Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.56 mol/L を純水に溶解させて作製した。無機物として Mo, W, Sn をそれぞれ Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O，Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O，SnSO<sub>4</sub> の形で  $8 \times 10^{-10} \sim 8 \times 10^{-3}$  mol/L となるように添加した。めっき原板としては，鉄多結晶体である低炭素 Al キ

平成 19 年 7 月 17 日受付 平成 19 年 9 月 7 日受理 (Received on July 17, 2007; Accepted on Sep. 7, 2007)

\* 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)

\*<sup>2</sup> 九州大学大学院工学府 (現：福岡県庁) (Graduate School of Engineering, Kyushu University, now Fukuoka Prefectural Government)

\*<sup>3</sup> 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)	1.2
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mol/L)	0.56
	Mo, W, Sn (mol/L)	8×10 <sup>-10</sup> ~8×10 <sup>-3</sup>
	pH	2
Operating conditions	Current density (A/m <sup>2</sup> )	1500
	Amount of charge (C/m <sup>2</sup> )	2.1×10 <sup>5</sup>
	Temperature (°C)	40
	Cathode	Fe(3×3cm <sup>2</sup> )
	Anode	Pt(8×12cm <sup>2</sup> )
Stirrer (rpm)	400	

ルド鋼材(3×3 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320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1500 A/m<sup>2</sup>、通電量2.1×10<sup>5</sup> C/m<sup>2</sup>、浴温40°Cにおいて、スターラー400 rpmの攪拌下で行なった。一部の実験では、電析Znの付着量を変化させ、その白色度、表面粗度に及ぼす微量無機物添加の影響を調べるため、通電量を1.7×10<sup>4</sup>~2.7×10<sup>5</sup> C/m<sup>2</sup>と変化させた。陽極には網目状のPt(8×12 cm<sup>2</sup>)を用いた。陰極電位は、参照電極としてAg/AgCl電極(飽和KCl)(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。

得られた電析物は希硝酸で溶解し、ICPにより各成分を定量し、電析膜の無機添加物含有率、陰極電流効率を求めた。電析Znの表面形態をSEMにより観察した。また、AFM画像からZn板状結晶の傾斜角を定量化した。電析Znの結晶配向性をX線回折装置(Cu-Kα, 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(0002)面から(1122)面までのX線回折強度を測定した後、WillsonとRogersの方法<sup>17)</sup>で求めた配向指数により表示した。また、電析Znの表面粗度を表面粗さ形状測定機(東京精密(株)製SURFCOM1500DX-3DF)により、また、白色度を分光測色計(コニカミノルタ(株)製CM-512m3)によりそれぞれ測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 電析Znの結晶形態、結晶配向性

Fig. 1にグループIIのMoを添加した溶液から電析させたZnの結晶配向性を示す。Moを含まない液からの電析Znは、主に(10 $\bar{1}$ 2), (10 $\bar{1}$ 3)面に配向しており、(0001), (10 $\bar{1}$ 1)面への配向は少ない。しかし、Moを添加した溶液からの電析Znの結晶配向性は、Mo濃度に応じて変化した。溶液のMo濃度が10<sup>-6</sup> mol/Lを超えるとその濃度の増加に伴い(0001)面への配向が徐々に多くなり、それ以外の面への配向は減少した。

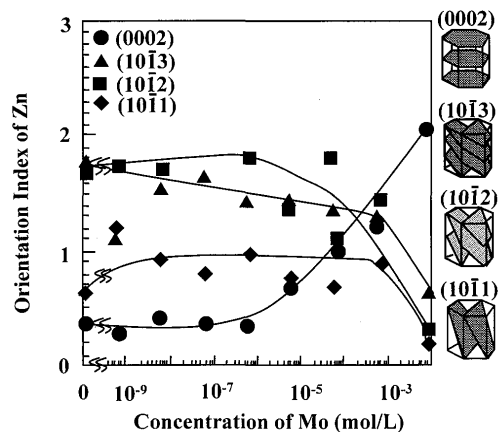


Fig. 1. Crystal orientation of Zn deposited from the solutions containing various amounts of Mo (Zn 64 g/m<sup>2</sup>).

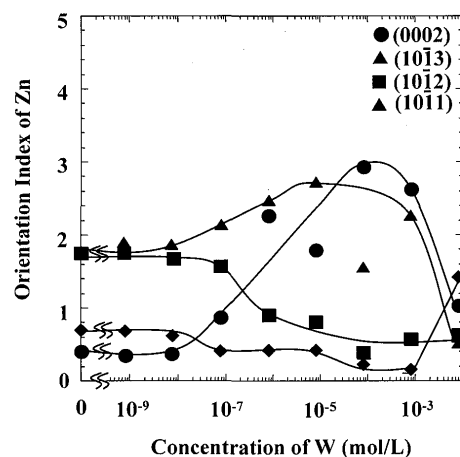


Fig. 2. Crystal orientation of Zn deposited from the solutions containing various amounts of W (Zn 64 g/m<sup>2</sup>).

Fig. 2にMoと同じグループIIのWを添加した溶液から電析させたZnの結晶配向性を示す。Wを添加した溶液では、その添加量が10<sup>-7</sup> mol/Lを超えると添加量が増加する程(0001), (10 $\bar{1}$ 3)面への配向が増加した。Zn六方稠密晶の基底面である(0001) Zn面への配向を増加させるという点では、Moと同様の効果がWにも認められた。

Fig. 3にグループIIIのSnを添加した溶液から電析させたZnの結晶配向性を示す。Sn濃度10<sup>-5</sup> mol/Lまでは、電析Znの結晶配向性はほぼ一定であるが、Sn濃度が10<sup>-5</sup> mol/Lを超えるとまず(10 $\bar{1}$ 3)面への配向が急増し、更にSn濃度が増加すると(0001)面への配向が大きく増加した。このようにSnには、電析Znの結晶を(10 $\bar{1}$ 3), (0001)面へ配向させる効果が認められた。

Fig. 4に種々の濃度のMoを含む溶液から電析させたZnの表面形態をSEMにより観察した結果を示す。Moを含まない溶液からの電析Zn (a)は、Znの板状結晶が揃って積層した。Moを添加すると[(b)~(e)], Zn板状結晶のエッジが若干丸みを帯びたような形状となるが、板状結晶自体は残存した。Moの濃度が8×10<sup>-3</sup> mol/Lと高くなると、平滑

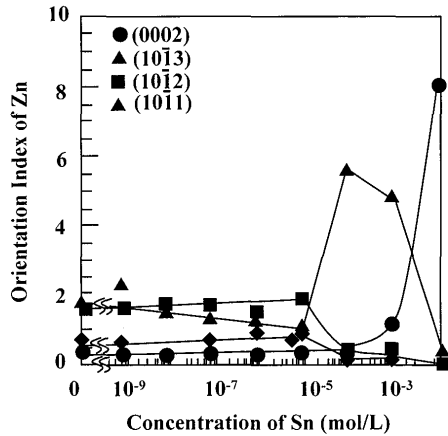


Fig. 3. Crystal orientation of Zn deposited from the solutions containing various amounts of Sn (Zn 64 g/m<sup>2</sup>).

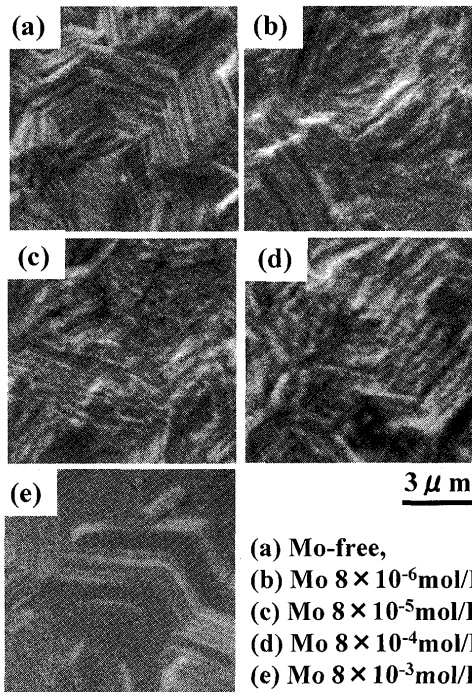
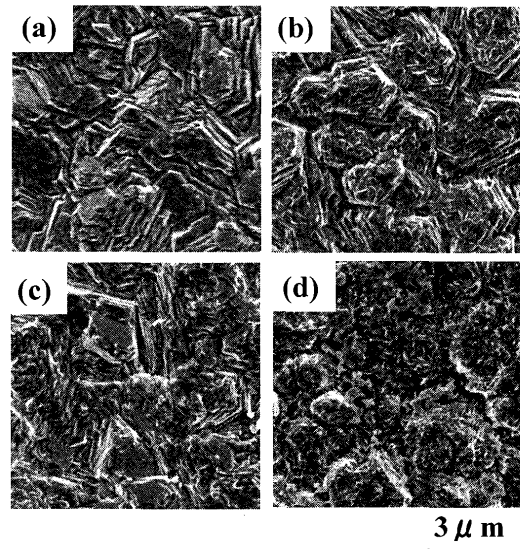


Fig. 4. Morphologies of Zn deposited from the solutions containing various amounts of Mo (Zn 64 g/m<sup>2</sup>).

な表面が観察された。これは、電析Znの結晶がZnの基底面である(0001)面に優先配向したためと考えられ、Fig. 1に示すMo添加液における電析Znの結晶配向性の結果と対応している。

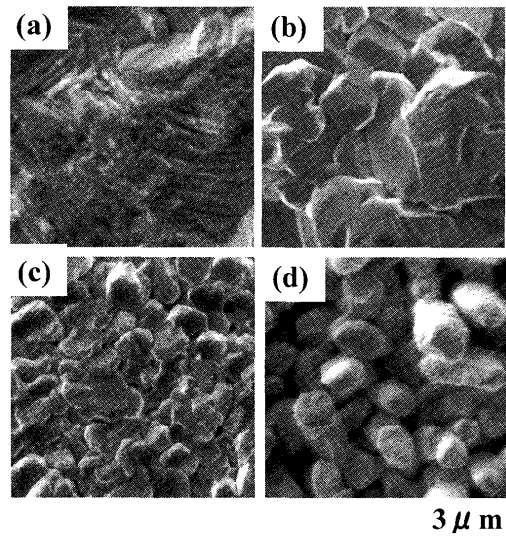
Fig. 5に種々の濃度のWを含む溶液から電析させたZnの表面形態を示す。Wを添加するとZn板状結晶の積層がやや崩れたが、W濃度 $8 \times 10^{-4}$  mol/L以下の範囲では、Znの板状結晶自体は残存した。また、W濃度が $8 \times 10^{-4}$  mol/L以下の領域では、平滑な表面が一部観察された。これは、Mo添加の場合と同様に、電析Znの結晶が(0001)面に優先配向したためと考えられる。しかし、W濃度が $8 \times 10^{-3}$  mol/Lと高くなると(d)、Znの板状結晶が消失し、微細な結晶となった。

Fig. 6に種々の濃度のSnを含む溶液から電析させたZn



(a) W  $8 \times 10^{-6}$  mol/L (b) W  $8 \times 10^{-5}$  mol/L  
(c) W  $8 \times 10^{-4}$  mol/L (d) W  $8 \times 10^{-3}$  mol/L

Fig. 5. Morphologies of Zn deposited from the solutions containing various amounts of W (Zn 64 g/m<sup>2</sup>).



(a) Sn  $8 \times 10^{-6}$  mol/L (b) Sn  $8 \times 10^{-5}$  mol/L  
(c) Sn  $8 \times 10^{-4}$  mol/L (d) Sn  $8 \times 10^{-3}$  mol/L

Fig. 6. Morphologies of Zn deposited from the solutions containing various amounts of Sn (Zn 64 g/m<sup>2</sup>).

の表面形態を示す。Sn濃度が $8 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-4}$  mol/Lになると[(b), (c)], Znの板状結晶が消失し塊状の平滑な表面となった。Sn濃度が $8 \times 10^{-3}$  mol/Lと高くなると(d)、柱状の結晶が互いに独立し、直立したような形態となった。Sn濃度 $8 \times 10^{-3}$  mol/Lでは、Fig. 3に示すようにZnはほとんど(0001)面に配向しているため、柱状結晶の表面はZn六方稠密晶の基底面であると考えられる。

AFMによりZn板状結晶の傾斜角の定量化を試みた<sup>14,15)</sup>。Fig. 7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て測定したもので

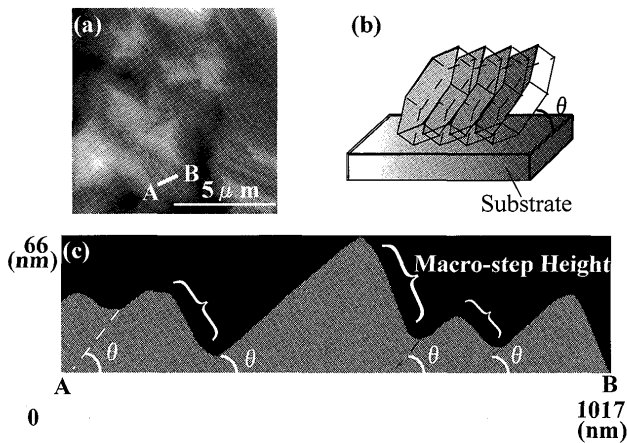


Fig. 7. AFM images (a), the schematic diagram (b) and the two-dimensional surface roughness profile (c) of deposited Zn.

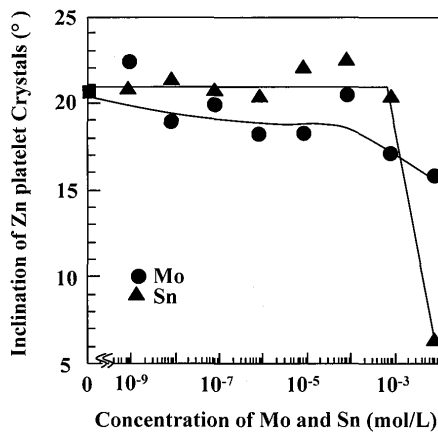


Fig. 8. Inclination of platelet crystals of Zn deposited from the solutions containing various amounts of Sn (Zn 64 g/m<sup>2</sup>).

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( $\theta$ )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. 8にMo, Snを添加した溶液から電析させたZn板状結晶の傾斜角を示す。Mo, Snの濃度が $10^{-4}$  mol/L以下では、Zn板状結晶の傾斜角は $20^\circ$ 前後とほぼ一定であったが、Mo, Snの濃度が $10^{-3}$  mol/Lを超えると傾斜角が低下した。特にSnを添加した場合、傾斜角の低下が顕著であった。Zn板状結晶の傾斜角の大小は、Fig. 4, 6に示した表面形態から予想されたものとほぼ対応している。また、Zn板状結晶の傾斜角とFig. 1, 3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、電析Zn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。

### 3.2 Znの電析過電圧に及ぼす微量無機添加物の影響

Fig. 9に、種々の濃度のMo, W, Snを含む溶液から得られた電析膜の無機添加物の含有率を示す。電析膜のMo, Wの含有率は、0.005 mass%以下でありMo, WはZnと共析しなかった。Mo, Wは、その標準単極電位がZnより貴であるが、不活性金属であり、鉄族金属とは誘導型合金電析<sup>18)</sup>

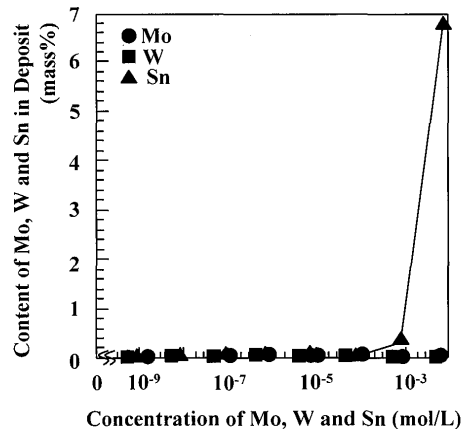


Fig. 9. Content of inorganic additives in deposit obtained at  $1500 \text{ A/m}^2$  in the solutions containing various amounts of Mo, W, or Sn (Zn  $64 \text{ g/m}^2$ ).

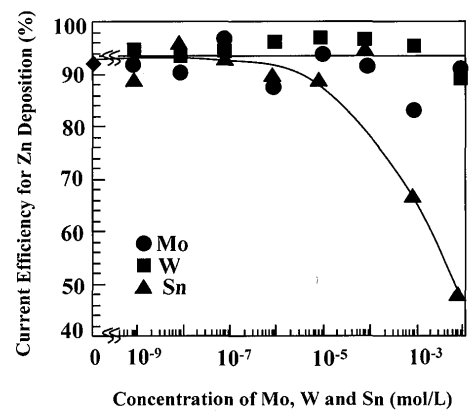


Fig. 10. Cathode current efficiency for Zn deposition at  $1500 \text{ A/m}^2$  in the solutions containing various amounts of Mo, W, or Sn.

により析出するものの、Znとは共析しないと考えられる。一方、Snは、添加量が多くなると明らかに共析した。Snは正常金属であり<sup>19)</sup>、その標準単極電位がZnより貴であるため、金属状態で共析していると考えられる。

Fig.10に、Mo, W, Snを添加した溶液におけるZn析出の電流効率を示す。Znの電流効率は、Mo, Wを添加してもほぼ一定であり無機物添加の影響は見られなかったが、Snを添加した場合は、その濃度が $10^{-5}$  mol/Lを超えると、大きく低下した。Sn上の水素過電圧は、Zn上のそれより小さい<sup>19)</sup>。そのため、Znと共析したSnは水素析出を促進させ、Zn電析の電流効率を低下させたと考えられる。

Fig.11に、種々の濃度のMo, W, Snを含む溶液からZn電析を行った際の陰極電位を示す。陰極電位が貴側に移行するほど、電析過電圧は小さくなると言える。Mo, Wを添加した場合、その濃度が $10^{-3}$  mol/L以下の領域では陰極電位は無添加の場合とほぼ同一であり、Zn電析の過電圧は無機物の添加により変化しなかった。それに対して、Snを添加した溶液では、Sn濃度の増加に伴い陰極電位が貴な方に移行し、電析過電圧が減少した。Snを添加した溶液では、Zn析出の電流効率が低下している(Fig.10)ことから、水素の析出が促進されることにより陰極反応の全分極

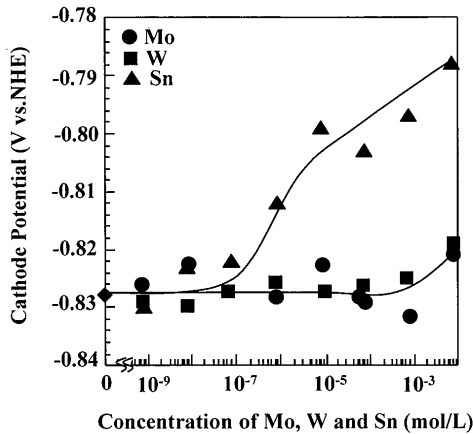


Fig. 11. Cathode potential during Zn deposition at 1500 A/m<sup>2</sup> in the solutions containing various amounts of Mo, W, or Sn.

曲線が貴側に移行し、結果的に電析過電圧が低下したと考えられる。

電析金属の結晶配向性に及ぼす電析過電圧の影響について、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>20,21)</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)→(10 $\bar{1}$ 1)→(11 $\bar{2}$ 0)→(10 $\bar{1}$ 0) 面へと変化する。Sn を添加した溶液において、電析 Zn の (0001) 面への結晶配向性が増加したのは (Fig. 3)、電析過電圧が低下したためと考えられ、Pangarov の過電圧理論で説明できる。しかし、Mo, W を添加した場合は、電析過電圧がほとんど変化していないにもかかわらず、Zn の (0001) 面への結晶配向性が増加した。これは電析の過電圧理論では説明できない。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>20,21)</sup>。本研究で添加した Mo, W は、溶液中では MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の陰イオンの形で存在し陰極面に吸着し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<sup>22)</sup>。また、水溶液中の MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> は陰極上で4価の Mo 低級酸化物 MoO<sub>2-n</sub>(OH)<sub>2n</sub> (n: 0~2) まで電気化学的に還元されることが報告されている<sup>23)</sup>。MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の吸着または陰極面に形成された Mo, W の低級酸化物が電析 Zn の (0001) 面への優先配向に何らかの影響を及ぼしている可能性もある。

### 3.3 電析 Zn の白色度に及ぼす微量無機添加物の影響

Mo, W, Sn を 8×10<sup>-5</sup> mol/L となるように添加した溶液において、電析 Zn の付着量を変化させ、白色度を測定した。その結果を Fig.12 に示す。溶液中の Mo, W, Sn 濃度を 8×10<sup>-5</sup> mol/L としたのは、Fig. 1~3 に示すように Zn の結晶配向性が無添加の場合に比べ大きく変化したためである。電析 Zn の白色度は、Sn 添加の場合を除いて Zn の付着量が増加するほど高くなったが、無機物添加の影響は、

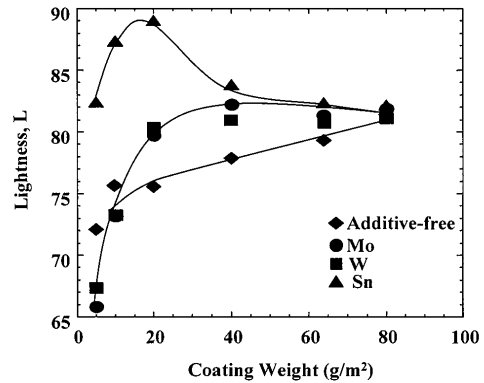


Fig. 12. Lightness of Zn with various coating weights deposited at 1500 A/m<sup>2</sup> in the solutions containing Mo, W, or Sn (inorganic additives: 8×10<sup>-5</sup> mol/L).

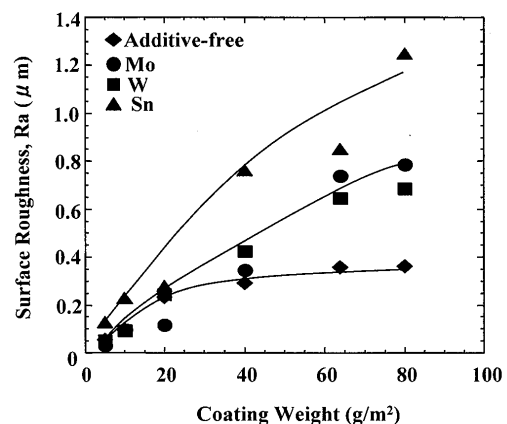


Fig. 13. Surface roughness of Zn with various coating weights deposited at 1500 A/m<sup>2</sup> in the solutions containing Mo, W, or Sn (inorganic additives: 8×10<sup>-5</sup> mol/L).

Zn の付着量に応じて異なった。Zn 付着量が 20 g/m<sup>2</sup> と少ない場合、Zn の白色度は、Sn を添加した溶液で最も高くなり、Mo, W を添加した溶液においても、無添加の場合に比べて増加した。Mo, W, Sn を 8×10<sup>-5</sup> mol/L 添加すると、電析 Zn の結晶は (0001) 面または (10 $\bar{3}$ ) 面に優先配向した (Fig. 1~3)。Zn 板状結晶の板面は、hcp Zn の基底面である (0001) 面であり、(10 $\bar{3}$ ) 面は他の結晶面に比べ、(0001) 面に対する傾斜が小さい。すなわち、電析 Zn が (0001), (10 $\bar{3}$ ) 面に優先配向すると Zn 板状結晶が基板に対して平行且つ平滑になり易い。そのため、Zn が (0001), (10 $\bar{3}$ ) 面に配向するほど Zn 表面での拡散反射光の強度が強くなり、白色度が増加する<sup>24)</sup>。Zn 付着量が 20 g/m<sup>2</sup> において、Sn, Mo, W を添加すると電析 Zn の白色度が高くなったのは、Zn が (0001), (10 $\bar{3}$ ) 面に優先配向するようになったためと考えられる。Sn を添加した溶液では、(10 $\bar{3}$ ) 面への配向が特に強くなるため、白色度の増加が顕著になったと考えられる。

一方、Zn 付着量が 40 g/m<sup>2</sup> 以上と多くなると白色度に及ぼす Mo, W, Sn 添加の影響は次第に弱くなり、付着量 80 g/m<sup>2</sup> 前後で無機物添加の影響はほとんど無くなった。その原因を明らかにするため、電析 Zn の表面粗度を測定

した。その結果を Fig.13 に示す。電析 Zn の表面粗度は、Zn の付着量が増加するほど大きくなった。特に Sn を添加した場合、Zn 付着量の増加に対する粗度の上昇が顕著であり、付着量 80 g/m<sup>2</sup> 前後で、Zn の表面粗度は無添加の場合より 3 倍程度大きくなった。Mo, W を添加した溶液においても、Sn 添加ほどではないが、Zn の表面粗度は無添加の場合より大きくなった。通常、電析 Zn の表面粗度が大きくなると、表面での多重反射が多くなり、拡散反射光の強度すなわち白色度は低下する。電析 Zn の白色度に及ぼす微量無機物の影響が Zn の付着量に応じて変化したのは、白色度が Zn の結晶配向性と表面粗度の両者に依存したためと考えられる。Zn 付着量が 20 g/m<sup>2</sup> 程度と少ない場合、微量無機物は表面粗度にあまり大きな影響を及ぼさないが、結晶配向性を変化させるため、Zn の白色度は、結晶配向性の影響をより強く受けたと考えられる。それに対して、Zn 付着量が多くなると、無機物は表面粗度に大きな影響を及ぼすようになり、結晶配向による影響を相殺したと考えられる。すなわち、Sn, Mo, W を添加すると電析 Zn は、白色度を上昇させる (0001), (10 $\bar{1}$ 3) 面に優先配向したが、付着量が 80 g/m<sup>2</sup> 前後まで増加すると、表面粗度がより大きくなるため、白色度に及ぼす無機物添加の影響が認められなくなったと考えられる。

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報告されている<sup>14,15)</sup>。Zn 電析において沿面成長が抑制されると Zn の表面粗度が影響を受けると予想される。Sn を添加した場合に電析 Zn の形態が柱状晶となり一つ一つが互いに独立したのは [Fig. 6(d)], Zn の沿面成長が共析した Sn により抑制されたためと考えられる。Mo, W を添加した場合、Mo, W の共析は認められなかったが、電気化学的に形成される Mo, W の低級酸化物が Zn の沿面成長に影響を及ぼしている可能性がある。

#### 4. 結言

電析 Zn の結晶形態、配向性、白色度に及ぼす Mo, W, Sn 微量添加の影響について調査した。Mo, W は、Zn と共析せず Zn の結晶形態にほとんど影響を及ぼさなかった。また Mo, W は、電析過電圧を変化させることなく、Zn の (0001) 面への配向を増加させた。一方、Sn は Zn と共析し Zn の板状結晶を消出させた。また、Sn は電析過電圧を低

下させ、Zn を (0001), (10 $\bar{1}$ 3) 面に優先配向させた。電析 Zn の白色度は、Zn の結晶配向性と表面粗度の両者に依存した。Zn の付着量が少ない領域では、Zn の結晶配向性の影響をより強く受け、Sn, Mo, W を添加すると Zn が (0001), (10 $\bar{1}$ 3) 面に優先配向するため白色度が増加した。しかし、Zn の付着量が多い領域では、Sn, Mo, W を添加すると Zn の表面粗度が大きくなるため、結晶配向による白色度の上昇分が相殺された。

本研究は、(財) JFE21 世紀財団技術研究助成により行なわれました。ここに謝意を表します。

#### 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) H.Nakano, S.Oue, T.Miki, S.Kobayashi and H.Fukushima: *ISIJ Int.*, **46** (2006), 106.
- 15) H.Nakano, S.Oue, T.Miki, S.Kobayashi and H.Fukushima: *Tetsu-to-Hagané*, **92** (2006), 501.
- 16) H.Nakano and H.Fukushima: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 236.
- 17) K.S.Willson and J.A.Rogers: *Tech. Proc. Amer. Electroplaters Soc.*, **51** (1964), 92.
- 18) T.Akiyama, H.Fukushima and K.Higashi: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 918.
- 19) J.M.West: 石川達雄, 柴田俊夫 共訳: 電析と腐食, 産業図書, 東京, (1977), 57, 120.
- 20) N.A.Pangarov: *J. Electroanal. Chem.*, **9** (1965), 70.
- 21) N.A. Pangarov: *Electrochim. Acta*, **9** (1964), 721.
- 22) H.Fukushima, T.Akiyama, Y.Toyoshima and K.Higashi: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **36** (1985), 198.
- 23) K.Higashi, H.Fukushima and M.Kanda: *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, **92** (1976), 561.
- 24) S.Ikeda, Y.Kawanishi and N.Suzuki: *CAMP-ISIJ*, **4** (1991), 602.