電析 Zn めっき膜の表面形態と配向性^{*1}

渡辺 徹 南 修介^{*2}

東京都立大学大学院工学研究科応用化学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 1 (2000), pp. 67-76

© 2000 The Japan Institute of Metals

Surface Morphology and Crystallographic Orientation of Electroplated Zn Film

Tohru Watanabe and Shusuke Minami^{*2}

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tokyo Metropolitan University, Hachioji Tokyo 192-0397

In this investigation, the surface morphology and crystallographic orientation of an electroplated zinc film is studied in regard to changes in plating conditions which include changes plating solution (ZnSO_4 bath, ZnCl_2 bath, and a mixed bath of these chemicals, as well as a $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ bath and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ bath), kinds of substrate material (copper single crystal, and amorphous metal), thickness of the plating film, current density, pH of plating solution and additives. The electroplated zinc film has crystallographic coherency with a single copper crystal. On the amorphous metal substrate the initial zinc film is formed with an aggregation of small zinc crystals. The surface of the electroplated zinc film has a typical morphology depending on the kind of plating solution used. Generally, the surface roughness of the film increases with increasing of film thickness, and the morphology and roughness of the zinc film remains independent of changes in pH and plating temperature. The preferred crystallographic orientation of the film is generally 002, which is also independent of change in pH and plating temperature. The addition of p-cresolsulfonic acid in the bath largely changes the surface morphology and the preferred orientation, while addition of citric acid monohydrate in the bath changes the preferred orientation, but does not change the surface morphology. The preferred orientation of the electroplated zinc film is independent of surface morphology.

(Received May 7, 1999, In Final Form November 18, 1999)

Keywords: zinc, electroplating, structure, orientation, surface morphology, additive, crystal

1. 緒 言

めっき膜の構造はめっき膜の全ての物性に影響を及ぼす。そのため、めっき技術ではめっき膜の構造を制御することによって、種々の物性を制御し、広く応用されてきた¹⁻⁵⁾。しかし、めっき膜の構造制御の理論は必ずしも明らかではなく、実際には試行錯誤をくり返してきたと言える。そのため、めっき膜の構造制御理論の解明は極めて重要である。

ところで、「めっき膜の構造」とは主に①結晶学的構造(一般に金属学的には組織と言われるもの)②結晶の形(結晶粒径、針状結晶など)③表面形態、そして④配向性の4つに分けることができる。その他にめっき膜の残留応力も重要な研究テーマである。それらは互いに関連する場合もあるが、必ずしも関連あるものではなく、それぞれに単独に制御されると考えられる。これらの構造の内、めっき膜の結晶学的構造については著者が「めっき膜は金属材料そのものであり、めっき膜の結晶学的構造は熱平衡状態図に密接に関係する」。すなわち、「めっき膜の結晶学的構造は過電圧など種々のめっき条件によらず、めっき膜を構成する元素の種類とその量

の比(組成)によってほぼ一義的に決まる」との説⁶⁻⁹⁾を述べてきた。しかし、②結晶粒径や③のめっき膜の表面形態、④の配向性の制御理論については多くの研究報告があるにもかかわらずまだ明確ではない。めっき膜の表面形態や配向性は、金属結晶のファセット(晶癖)に関係したり、浴中のアニオンの種類や、光沢剤の添加、そして合金化によっても変化する。それらには統一的理論があるのかないのか、また配向性と表面形態とは互いに関係あるのかないのかなどは極めて興味あるところである¹⁰⁻¹⁵⁾。

本研究はめっき膜の「表面形態」と「配向性」の制御理論を解明する一つとして、Zn めっきを取り上げた。Zn めっきに関する研究論文は極めて多い。それは実用上極めて重要な技術で、実際に配向性を制御して使い分けられているからである。そのため、Zn めっきの研究は実用的な観点からのものが多く^{16,17)}、樹枝状形態¹⁸⁾の制御やパルスめっき¹⁹⁻²¹⁾、そして添加剤^{22,23)}や合金化^{26,27)}して実用化への検討が行われてきた。また基礎的で系統的な研究としてはPangarovら²⁸⁾は配向性を核発生仕事量と結晶面に関係づけて論じ、また、鷺山ら²⁹⁾はめっき条件の影響を過電圧の変化として整理し、理論的に述べている。Kurosakiら³⁰⁾はシンクロトロン放射光を用いて膜厚増加に伴う配向性の変化を動的に観察したり、Andoら³¹⁾はSEMを用いてエビタキシャルを動的に観察し、Ishiiら³²⁾は金属塩の種類や添加剤の影響を整理し、配向性と種々の物性とは関連づけて検討している。本報告

^{*1} 1995年3月表面技術協会第96回講演大会で発表

^{*2} 東京都立大学大学院、学部生、現在：川崎重工(株)(Undergraduate Student, Tokyo Metropolitan University, Tokyo, Present address: Kawasaki-juku co.)

は、Zn 電析膜の表面形態と結晶配向性について、金属塩の種類、膜厚変化、電流密度変化、pH、浴温度、さらに添加剤の種類を変化させて検討したものである。しかし、本研究の特徴的なことは、素地材料として Cu の単結晶とアモルファス合金箔を用いたことである。

2. 実験方法

本研究で検討した Zn 電析浴は Table 1 に示すように、硫酸浴(A)、塩化物浴(B)、そしてその 1:1 の混合浴(C)、酢酸浴(D)、硝酸浴(E)の 5 種類である。いずれの浴も金属イオン濃度は 0.83 kmol/m^3 一定とした。また、Zn めっき膜中に他の元素が混入することなく、Zn そのものの結晶成長を観察するために浴中には他の試薬は一切加えなかった。添加剤の影響について検討するためにクレゾールスルホン酸とクエン酸を選び、それを硫酸浴(A)に添加した。その添加量はそれぞれ 0.128 kmol/m^3 と 0.625 kmol/m^3 である。

素地材料は、純 Cu の単結晶とアモルファス合金の箔を用いた。単結晶を用いた目的は、Zn めっき膜と素地金属との結晶学的整合の状態を観察するためである。また逆にアモルファス素地を用いた目的は、めっき膜の表面形態や結晶配向性が素地金属の結晶状態に影響されない Zn めっきそのものの成長状態を観察するためである。純 Cu 単結晶素地は自作したブリッジマン炉によって直径 22 mm のロッドを作製し、そのロッドをラウエー回折装置によって{100}、{110}および{111}面を確認し、精密切断機によって機械切断し、切断面をエミリー研磨および電解研磨法で加工変質層を溶解除去し、鏡面として得た。アモルファス素地は液体急冷法によって作製した市販(日本非晶質金属社製)の Fe-Co-Si-B 合金箔である。アモルファス素地はアルカリ脱脂をし、希硫酸で酸化皮膜を除去し、蒸留水洗浄、乾燥後すぐにめっきを行った。

浴の量は $5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 、陽極は 99.99% Zn 板を用い、マグネティックスターラーで攪拌し、電析は定電流密度法によ

り、pH の調整は建浴した時点の pH から、硫酸浴では硫酸を、また硝酸浴では硝酸を添加して調整した。素地基板は一定面積(10 mm×20 mm)でめっきをするために、必要以外の部分を絶縁テープで被った。浴温度は基本的には 303 K (30°C)であるが、浴温の変化については 353 K (80°C)まで変化させた。膜厚測定は、いずれの電析浴においても電流効率がほぼ 100%であったので、析出質量を測定し、その質量を析出面積および密度で割り膜厚とした。めっき膜の表面形態は SEM(JSM-6100)を用いた。

めっき膜の「配向性」とは、めっき膜を構成する結晶粒の集合組織であり、一般に、めっき膜の厚さ方向の集合組織を言う。一般的には X 線回折法によって解析するが、正しい配向性はなかなか得られにくい³³⁾。そこでしばしば次の式で表す Willson の式³⁴⁾を用いる。例えば、{111}面の配向指数は

$$X_{\{111\}} = \frac{IF_{\{111\}}}{IFR_{\{111\}}} \quad (1)$$

で計算される。

ここで $IF_{\{111\}}$ は、測定した試料の X 線回折強度の内から、{111}面の X 線回折強度の相対強度として次の式から計算される。

$$IF_{\{111\}} = \frac{I_{\{111\}}}{I_{\{111\}} + I_{\{200\}} + I_{\{220\}} + I_{\{311\}}} \quad (2)$$

また、 $IFR_{\{111\}}$ は配向のない多結晶粉末からの X 線回折図形の強度(JCPDS に示されているもの)から式(2)と同様に計算した値をとる。同様にして他の 3 つの結晶面の配向指数も計算し、それらを比較する。それらの値が全部 1 である時、その試料は配向していないことになり、1 よりも大きい値の内、最大値のものを優先配向とする。しかし、この方法で得られた結果も誤解を招き易い。というのはこの方法では、例えば、もともと極めて弱い回折ピークが強度を上げると、あたかもそのピークの結晶面が極めて強く配向しているように観察されたり、逆にもともとピーク強度が高いものが強度を上げて、それは大した値にはならず、配向していないかのように見えるのである。本研究でも Willson の式を用いたが、あくまでも便宜的な方法として考える。

3. 実験結果および考察

3.1 Cu 単結晶上のめっき膜

Fig. 1 は Cu 単結晶の{100}、{110}および{111}面上の Zn めっき膜の表面形態である。(A)は硫酸浴、(B)は塩化物浴からのもので、めっき時間を変えてめっき膜の厚さを変化させてある。この実験での電流密度は 1000 A/m^2 である。この電流密度は後述する電流密度と配向性に関する実験結果から決定した。硫酸浴からのものは膜厚が $28 \mu\text{m}$ まではいずれの結晶面のものもそれぞれ特徴的な幾何学模様を示しており、膜厚がさらに増加するとその幾何学模様が崩れている。塩化物浴からのものは約 $5 \mu\text{m}$ からすでに幾何学模様が崩れはじめている。またいずれも素地 Cu の各結晶面でそれぞれ特徴的な形をしている。例えば、{100}面上は六角形状であり、{110}面上では長い角形の棒状、{111}面上では六角形

Table 1 Plating composition(a) and plating conditions(b).

(a)	
Bath name	Composition
(A) Sulfate bath	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.83 kmol/m^3)
(B) Chloride bath	ZnCl_2 (0.83 kmol/m^3)
(C) Mixed bath	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.145 kmol/m^3) + ZnCl_2 (0.415 kmol/m^3)
(D) Acetate bath	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.83 kmol/m^3)
(E) Nitrate bath	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.83 kmol/m^3)
(b)	
Plating conditions	Condition
Current density	$50 \sim 5000 \text{ A/m}^2$
Plating temperature	$278 \sim 352 \text{ K}$
Anode material	Zn plate
Agitation	by magnetic stirrer
Additive in sulfate bath	A: p-cresolsulfonic acid or B: citric acid

Film thickness

Film thickness

Fig. 1 Surface morphology of Zn film electroplated in two kinds of plating baths on Cu shingle crystals. (A) Sulfate bath, (B) Chloride bath.

Fig. 2 Schematic diagram of crystallographic coherent relations between the Cu substrate and the Zn plated film.

Current density

Fig. 3 Surface morphology change of Zn film electroplated in three kinds of plating bath with increasing current density. (A) Sulfate bath, (B) Chloride bath, (E) Nitrate bath.

状である。このように素地の結晶面によって Zn めっき膜の表面形態が決まることは、Zn めっき膜は素地 Cu に対して結晶学的に整合していることを示唆している。著者はこれまでも種々の素地金属に対して種々の金属めっきをし、その結晶学的整合関係について検討して来た^{35,36}。その結果いずれのめっき膜も整合成長し、その整合関係についても確認して来た。それで、本研究での Cu 素地に対する Zn めっき膜の整合関係について考察すると次のようになる。

Cu の {100} 面に Zn めっきをしたとき、めっき膜の表面形態は Fig. 1(A) (a) および (B) (a) のように六角形の形態を示している。このことから、Zn の結晶は六方晶の {001} 面を素地面に平行にしていると考えられる。そこで、{100} Cu 面と {001} Zn 面を平行にし、ミスフィットを最も小さくする方向に原子配列させると、Fig. 2(a) のように $\langle 120 \rangle \text{Zn} // \langle 100 \rangle \text{Cu}$ の関係になる。おそらく {100} Cu 面上の Zn はこのように整合成長していると考えられる。

{110} Cu 面上に Zn 結晶が成長すると Fig. 1(A) (b) および (B) (b) のように長い角形の棒状になっている。このことから、Zn は素地の {110} Cu 面に (101) 面か、(111) 面を平行にさせていると考えられる。しかし、後者の場合はここに図は示さないがミスフィットが極めて大きくなる。一方前者の場合は、Fig. 2(b) のように (101) Zn // (110) Cu, $\langle 120 \rangle \text{Zn} // \langle 110 \rangle \text{Cu}$ となる場合と、(c) のように (101) Zn // (110) Cu, $\langle 001 \rangle \text{Zn} // \langle 110 \rangle \text{Cu}$ となる場合にミスフィットは小さくなる。いずれの方が整合歪が小さいかは明らかではないが、いずれも六角柱を寝かせた形となる。そのため Fig. 1(A) (b) および (B) (b) のように長い角形の棒状の表面が現れたものとする。

{111} Cu 面上では Fig. 1A(c) あるいは B(c) のように六角形の形が見られる。このことから、{111} Cu 面上では六方晶の基底面である {001} 面が素地面に平行になっていると考えられ、ミスフィットを小さくするように原子配列をすると、Fig. 2(d) のように (001) Zn // (111) Cu, $\langle 121 \rangle \text{Zn} // \langle 110 \rangle \text{Cu}$ の関係となる。この状態はミスフィットが極めて小さく、いずれの方向でも 4% である。そのため、めっき膜の表面に六角形の形が現れたものとする。

以上の整合関係は SEM による表面形態からの推察であり、実際には Cu 単結晶上に Zn めっき膜が密着した状態で透過電子顕微鏡によって、同時に電子線回折³¹⁾を行わなければ正確なことは分らない。

3.2 浴の種類と電流密度変化に伴う結晶性

Fig. 3 は硫酸浴 (A)、塩化物浴 (B)、そして硝酸浴 (E) から得られた Zn めっき膜の電流密度の変化に伴う表面形態の変化である。この実験では素地はアモルファス合金箔を用い、いずれのめっき膜も厚さは約 $5.6 \mu\text{m}$ で統一してある。pH は 4.66 である。

硫酸浴からのもの (A) は低電流密度および高電流密度でも幾何学的な形態を示し、その大きさは電流密度にはあまり依存しないようである。塩化物浴からのものは低電流密度では細かい粒状の形態を示すが、電流密度の上昇とともに六方晶特有の幾何学的な形態を示すようになる。また、硝酸浴から

Fig. 4 Orientation index change of Zn film electroplated in three kinds of plating bath with increasing current density. (A) Sulfate bath, (B) Chloride bath, (E) Nitrate bath.

のもの (E) は球形の凹凸となる。その大きさは電流密度が低い側で細かく、電流密度が高くなると大きくなっている。

Fig. 4 は以上のめっき膜を X 線回折し、その回折ピーク強度から配向性を計算した結果である。電流密度が低い時はいずれのめっき浴から得られたものも特徴的な配向を示さず、ランダム配向と言える。しかし、硫酸浴および塩化物浴からのものは、電流密度の上昇とともに 002 配向を強くする。一方、硝酸浴からのものは 1000 A/m^2 付近でわずかに 002 配向を示す。しかし、電流密度の上昇とともにむしろ特有の配向性をなくする。

3.3 めっき浴の種類と膜厚増加に伴う結晶性

Fig. 5 は硫酸浴 (A)、塩化物浴 (B)、その 1:1 の混合浴 (C)、酢酸浴 (D)、そして硝酸浴 (E) から得られた Zn めっき膜の膜厚増加に伴う表面形態の変化である。素地はアモルファス合金箔を用い、電流密度は Fig. 4 の結果から、一定の配向を示すような 1000 A/m^2 とし、pH は 4.66 である。

めっき膜の表面凹凸は、いずれのめっき浴においても初期には微細な凹凸であるが、膜厚増加とともに凹凸は大きくなる。しかし、凸部の形は浴の種類によって異なる。硫酸浴 (A) と酢酸浴 (D) から得られためっき膜の表面は Fig. 3(A), (B) と同様に六角形の形を現し、六方晶の {001} 面のフェースを現している。しかし、その他の浴からのものは幾何学的な形態は現れてない。特に硝酸浴からのものは Fig. 3(E) と同様に球形を示している。また、硫酸浴と塩化物浴の混合浴 (C) からのものは、塩化物の濃度が高いと思われるが、塩化物浴からのもの (B) に近い形態を示している。

Fig. 5 で示したこれら全てのめっき膜を X 線回折し、その回折図形から Willson の式を用いて配向性についてまとめ

Film thickness

Fig. 5 Surface morphology change of Zn film electroplated on amorphous substrate in various plating baths with increasing film thickness. (A) Sulfate bath, (B) Chloride bath, (C) Mixed bath, (D) Acetate bath, (E) Nitrate bath.

たものが Fig. 6 である。硫酸浴(A)，塩化物浴(B)，その混合浴(C)，そして酢酸浴(D)から得られたものはいずれもめっきの初期から002配向を示した。しかし、硝酸浴(E)から得られたものはめっきの初期でめっき膜が薄い時はわずかに{002}配向を示すが、10 μm よりも厚くなると硫酸浴(A)，塩化物浴(B)，その混合浴(C)，そして酢酸浴(D)から得られたもののような特徴的な配向性はなくなる。

3.4 pH の変化

Fig. 7 は硫酸浴(A)および硝酸浴(E)の pH を変化させて得られためっき膜の表面形態である。この実験では素地はアモルファス合金箔を用い、電流密度は Fig. 4 の結果から、特徴的な配向を示すようになる 10 A/m^2 で行った。また、膜厚は Fig. 5 から、特徴的な形態を示すようになる 5.6 μm のものである。pH の調整は、建浴の時点で、それぞれ 4.66 および 4.23 であったので、その浴に硫酸、もしくは硝酸を添加して調整した。この写真から分かることは、いずれのめっき膜も pH を変化させても表面形態は変化しないと言える。

Fig. 8 はこれらのめっき膜を X 線回折し、回折ピーク強度から配向性を検討したものである。硫酸浴では、いずれの pH でも強い 002 配向を示す。しかし、硝酸浴からのものは pH 2 以下でわずかに 002 配向を示すが、pH 2 以上では特有の配向性はないと言える。

3.5 めっき温度の影響

Fig. 9 は硫酸浴(A)におけるめっき温度の変化による表面形態の変化である。この実験でもアモルファス合金箔を基板とし、電流密度は前述(b)と(c)の実験と同様に 10 A/m^2 、pH は 4.66 で、膜厚は 5.6 μm のものである。めっき温度が低い時は六方晶特有の幾何学形態を示すが、高温側ではそれが判然としなくなる。また、Fig. 10 にめっき温度の変化による

Fig. 6 Intensity change of orientation index with increase of thickness of Zn film electroplated in five kinds of plating bath. (A) Sulfate bath, (B) Chloride bath, (C) Mixed baths, (D) Acetate bath, (E) Nitrate bath.

配向性の変化について示した。多少のばらつきはあるものの、いずれの温度でも 002 配向を示し、それはめっき温度によって変化しない。

Fig. 7 Surface morphology change of electroplated Zn film in two kinds of plating baths with pH change. (A) Sulfate bath, (E) Nitrate bath.

Fig. 8 Orientation index change of electroplated Zn film in two kinds of plating baths with pH. (A) Sulfate bath, (E) Nitrate bath.

3.6 添加剤の効果

添加剤の影響を検討するために、クレゾールスルホン酸とクエン酸を硫酸浴(A)へ添加して検討した。得られためっき膜の表面形態を Fig. 11 に示す。(a)は添加していない硫酸浴からのもの。(b)はクレゾールスルホン酸を 0.128 kmol/m^3 添加したもの。(c)はクエン酸を 0.625 kmol/m^3 添加したもので、膜厚変化についても示してある。添加剤を添加して

Fig. 9 Surface morphology change of electroplated Zn film with increasing of sulfate bath temperature.

Fig. 10 Orientation index change of electroplated Zn film with increasing sulfate bath temperature.

いない硫酸単独浴からのものは Fig. 3(A)と同様に六方晶に特徴的な幾何学模様を現している。しかし、クレゾールスルホン酸を添加したものはこれまでのものと全く異なった形状を示している。この形態はクレゾールスルホン酸の添加の典型的な効果であると考え。ところが、クエン酸を添加したものの形態は硫酸単独浴とほとんど変わらない。

これらのめっき膜のX線回折図形を Fig. 12 に示す。(a)はJCPDSによる特別の配向のない標準図形で、(b)は硫酸単独浴からの回折図形。(c)は硫酸浴にクレゾールスルホン酸を添加したもの。そして(d)はクエン酸を添加した浴からのものである。いずれもめっき時間を変えて、膜厚が変化したものについても示してある。硫酸浴からのものは Fig. 3(A)と同様に002配向が極めて強い。しかし、添加剤を添加したものはいずれもむしろ002配向とは異なっている。興味あることは、クレゾールスルホン酸を添加したものは{101}と{110}の回折ピークが強くなっているが、{103}の回折ピークがほとんど消失している。一方、クエン酸を添加したものは{100}ピークと{110}ピークがなく、{101}ピークの他に{002}ピークと{103}ピークが強く現れている。これらの実験結果から、浴に添加する試薬によって配向性が全く異なり、また膜の表面形態と配向性は全く関係無いと言えるのではないだろうか。すなわち、表面形態が変化しないように見られるものも、配向性は大きく変わっている可能性もある。

Film thickness

Fig. 11 Effect of additive on surface morphology of the electroplated Zn film in the sulfate bath. (a) No additive, (b) Addition of cresol sulfonic acid, (c) Addition of citric acid monohydrate.

4. Zn めっき膜のめっき条件と配向性に関する考察

Zn めっき膜は素地が結晶性である時は、その結晶に整合して成長する。これは素地結晶とめっき膜結晶とは金属結合をするが、その時整合成長した方が界面エネルギーを低下させることができるためであろう。またそのために Zn の結晶の大きさはサブグレインを含むものの、素地金属の結晶サイズと同じ大きさの結晶となると考える^{35,36)}。しかし、めっき膜の厚さが増加すると素地金属との結晶整合の拘束が弱くなり、Zn めっき独自の成長を始める。これは素地と整合させ

ても、格子定数の違いによる結晶学的ミスフィットによる応力(界面応力)があることと、さらに Zn 独自の成長容易方向に起因する配向性(002配向)をとる必要があるためであろう。その整合成長から解放され、独自の配向性を取り始める膜厚は Fig. 1 に示したように金属塩の種類によって異なると考える。

Zn 結晶の配向は電流密度が低い時は特徴的な配向を示さずランダム配向である。しかし、電流密度が高くなると硝酸塩浴を除いてめっき条件によらず002配向となる。硝酸塩浴からのものは特徴的な配向を示さず、ランダム配向である。

素地がアモルファス金属の場合には、めっき膜と素地材料

Fig. 12 Change in X-ray diffraction patterns of the electroplated Zn films with additives and film thickness. (a) standard diffraction pattern of Zn, (b) no additive, (c) addition of cresol sulfonic, (d) addition of citric acid monohydrate.

との結晶学的な整合の必要がない。そのため、Zn めっき膜は初期から結晶学的にランダムな方位で核生成するであろう。そして、いずれのめっき浴からのものも約 $1.4 \mu\text{m}$ の厚さから 002 配向を示す。この配向性は硝酸浴を除いて膜厚が厚くなっても変化しない。硝酸塩の場合はむしろ配向性が小さくなり、特有の配向性がなくなっている。これらの配向性は浴の pH やめっき温度を変化させても変わらない。

Zn 電析膜が 002 配向を示す理由は明らかではないが、Zn 結晶の格子定数は $a=0.2665 \text{ nm}$, $c=0.4947 \text{ nm}$ で、 c 軸に長い最密六方構造 ($c/a=1.8563$) を持ち、{002} 面は Zn 結晶の最も面間隔の広い面である。このことに関係しているかも知れない。

鷲山らは硫酸浴と塩化物浴からの Zn めっき膜について検討し²⁹⁾、いずれも電流密度(過電圧)によって配向性が異なる。すなわち、低電流密度では 002 配向で中電流密度では 101 配向、高電流密度では 110 配向をとると述べている。その理由について過電圧で整理し、Pangarov の理論²⁸⁾に一致すると述べている。彼らの結果と本実験の結果とはかなり異

なる。その原因は、本実験では素地材料としてアモルファス合金箔を用いたことにあるのではないだろうか。しかし、配向性は基本的には浴中のアニオン種の挙動にあると言われている。

5. Zn めっき膜の表面形態に関する考察

Zn めっき膜の表面形態は金属塩独特の特徴があり、六方晶の特徴的な形態を表面に現すものと、六方晶の形には全く関係のない形を現す金属塩に分けられる。これまでの本実験の配向性の実験で、硝酸浴からのものを除いてほとんどが 002 配向を示した。本来 002 面は六方晶の基底面であるため、Fig. 1(a)や(b)のように六角形の形状を表面に平行に示すはずである。しかし、Fig. 3, 7, 9 とともにそのような形態ではなく、いずれも斜めになっている。このことは、前述したように Willson の式³⁴⁾の解釈に問題があるか、それとも、斜めになっていても、統計的に 002 配向として表れるものかも知れない。

結晶が斜めになっていても硫酸浴と酢酸浴では特徴的な六方晶の形態を現す。しかし、塩化物浴ではめっき膜の表面が一見融解したような表面で、幾何学的な形態を示さない。また、硝酸塩では初期から球の寄り集まった凹凸を現し、膜厚増加とともにその球形を増加させる。このような表面形態の変化については Winand がアニオン種と電流密度および浴濃度に関係づけて整理しており^{12,13)}、本実験結果に一致する部分もある。

添加剤の影響については複雑で、本文中にも書いたが、クレゾールスルホン酸のように表面形態に強い影響を与えるもの、またクエン酸のように表面形態にはあまり影響がなくても、配向性に強い影響を与えるものがある²⁰⁾。従って、表面形態から配向性を論じたり、また逆に配向性から表面形態を論ずることはできない。土橋らは添加剤の種類を 4 種類に分けて配向性を整理している^{24,25)}。

以上、Zn めっき膜の表面形態と配向性について考察したが、それらに与える要因は、過電圧やめっき温度などのめっき条件と言うよりも、むしろアニオン種が大きく影響していると考えられた。しかし、錯体の種類も含めて、添加する試薬の種類は極めて多い。それらの分子構造とめっきを行う金属の種類やその結晶系の種類等を含めた統一的法則性を明かすにはさらに多くの実験が必要である。しかし、めっき膜の配向性の検討のためには素地にアモルファス金属を持ちいるべきであり、多結晶素地を用いると、その結晶の影響を受け、結果が不明確になることがある。

以上のように、めっき膜の配向性や表面形態はアニオン種の影響を強く受ける。しかし、その統一理論を得るには至らなかった。しかし、本実験の範囲でのいくつかの結果を得ることはできた。さらに種々の金属や浴条件、めっき条件に関して広く検討する必要がある。

6. 結 論

種々のめっき条件を変化させて Zn 電析膜の表面形態と結

晶配向性について検討した。その結果、次の結論を得た。

(1) 素地に純 Cu 単結晶の{100}, {110}および{111}面を用いたところ、結晶面によってそれぞれ特徴ある表面形態を示した。それによって、Zn 電析膜は Cu の結晶に整合成長することが分かった。しかし、あるめっき膜厚からその特徴的な形態は消失する。その消失する膜厚はめっき浴の種類によって異なる。

(2) 5 種類の金属塩の浴に対してそれぞれ特徴ある表面形態を示すが、いずれのめっき膜もその厚さの増加とともに表面粗さを増加させる。また、結晶配向性はめっきの初期には特徴的な配向性はないが、硝酸浴以外は膜厚上昇とともに 002 配向を示す。硝酸浴は膜厚増加によって一旦 002 配向を示すが、約 20 μm より厚くなるとその配向性をなくす。

(3) 電流密度の変化に対しては、硫酸浴以外は電流密度の上昇とともに表面粗さを増加させる。硫酸浴からのものは、電流密度が上昇しても表面粗さは変化しない。結晶配向性は、低電流密度ではいずれの浴のものもの特徴的な配向性を持たないが、電流密度の上昇とともに 002 配向を示す。しかし、硝酸浴からのものは一旦 002 配向を示した後、高電流密度でその配向性をなくす。

(4) pH の変化に対しては、硫酸浴および硝酸浴ともに表面形態は変化しない。また、配向性も硫酸浴では pH の如何に関わらず 002 配向性を持つ。

(5) 硫酸浴ではめっき温度によって表面形態も結晶配向性も変化しなかった。

(6) 硫酸浴にクレゾールスルホン酸、もしくはクエン酸を添加したところ、クエン酸の添加では表面形態は全く変化しないのに対して、クレゾールスルホン酸は表面形態を大きく変化させた。またそれらの添加によって配向性も大きく変化した。

文 献

- 1) K. Kanda and Y. Ariga: J. Metal Finishing Society of Japan, **34**(1983), 534-540.
- 2) Y. Fujisawa, M. Tsuji, T. Narishige and K. Machida: Bulletin of the Japan Institute of Metals, **32**(1993), 247-249.
- 3) T. Honma, T. Osaka, Y. Yamasaki and T. Namikawa: Scripta Metallurgica et Materiala, **33**(1995), 1569-1573.
- 4) S. Hoshino and B. Ro: J. Metal Finishing Society of Japan, **23**(1972), 331-335.
- 5) Y. Maruyama, H. Numata, I. Ohno and S. Haruyama: The Journal of The Surface Finishing Society of Japan, **48**(1997), 68-75.
- 6) T. Watanabe: J. Surface Finishing Society of Japan, **40**(1989), 375-380.
- 7) T. Watanabe: J. Surface Finishing Society of Japan, **40**(1989), 1221-1228.
- 8) T. Watanabe: Japan Institute of Metals, Metallurgical Seminar, "Thermodynamics for Fabrication of materials" Thermodynamics on Metallurgical Structure, (1995), 33-48.
- 9) T. Watanabe: Tetsu to Hagane, **76**(1990), 1597-1597.
- 10) H. Seier, H. Fisher and Albert: Electrochim. Acta, **2**(1960), 97-121.
- 11) H. J. Pick, G. G. Story and T. B. Vaughan: Electrochim. Acta, **2**(1960), 165-178.
- 12) R. Winand: Hydrometallurgy, Elsevier Science Publishers B. V., **29**(1992), 567-598.
- 13) R. Winand: Electrochim. Acta, **39**(1994), 1091-1105.
- 14) N. Fukumuro, T. Chikazawa and T. Watanabe: J. Surface Finishing Society of Japan, **47**(1996), 461-462.
- 15) I. Ohno: J. Metal Finishing Society of Japan, **39**(1988), 149-155.
- 16) M. Hiramatsu, F. Fumio and H. Kawasaki: J. Metal Finishing Society of Japan, **37**(1986), 82-86.
- 17) D. Abayarathna: Corrosion Science, **32**(1991), 755-768.
- 18) J. OM. Bocklris, Z. Nagy and Drazic: J. Electrochem. Soc., **120**(1973), 30-41.
- 19) Y. Fukumoto, M. Fujita and T. Hayashi: J. Metal Finishing Society of Japan, **33**(1982), 584-589.
- 20) T. L. Lam, A. Koike, I. Ohno and S. Haruyama: J. Metal Finishing Society of Japan, **34**(1983), 428-433.
- 21) Y. Tsuru, K. Fukagawa, M. Matunaga and K. Hosokawa: J. Metal Finishing Society of Japan, **36**(1985), 110-115.
- 22) H. Nezu, S. Fujii, T. Kaneko and M. Oobuchi: J. Metal Finishing Society of Japan, **32**(1982), 17-22.
- 23) H. Noguchi, I. Kotani and T. Suzuki: J. Metal Finishing Society of Japan, **34**(1983), 554-559.
- 24) M. Dobashi, S. Yoshiwara, T. Shiragashi and T. Yokota: J. Metal Finishing Society of Japan, **48**(1997), 330-336.
- 25) M. Dobashi, S. Yoshiwara, T. Shiragashi and T. Yokota: J. Metal Finishing Society of Japan, **48**(1997), 472-473.
- 26) A. Brenner: *Electrodeposition of Alloys*, Vol. 1, Academic Press, New York, (1963) pp. 177-179.
- 27) K. Kandav: J. Metal Finishing Society of Japan, **37**(1986), 229-233.
- 28) N. A. Pangarov and S. D. Vitkova: J. Electroanal. Chem., **9**(1966), 70-76.
- 29) M. Sagiya, M. Kawabe and T. Watanabe: Tetsu to Hagane, **76**(1990), 1301-1307.
- 30) M. Kurosaki, M. Imafuku and K. Kawasaki: *4th Interantional Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet*, The Iron and Steel Institute of Japan, (1998), pp. 521-525.
- 31) S. Ando, T. Suzuki and K. Itaya: *Proc. The International conference of Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet*, The Iron and Steel Institute of Japan (Chiba, Japan), (1998), pp. 531-536.
- 32) K. Ishii, M. Kimoto and A. Yakawa: *4th Interantional Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet*, The Iron and Steel Institute of Japan, (1998), pp. 547-552.
- 33) H. Araki: J. Surface Finishing Society of Japan, **41**(1990), 370-374.
- 34) K. S. Willson and J. A. Rogers: Tech. Proc. American Electroplaters Society, **51**(1964), 92-96.
- 35) T. Watanabe: J. Metal Finishing Society of Japan, **37**(1986), 440-448.
- 36) T. Watanabe: J. Surface Science Society of Japan, **15**(1994), 637-644.