Zn-Ni-SiO₂ 分散めっき鋼板の共析挙動

高橋 彰*, 三吉 康彦*, 羽田 隆司*

Codeposition Behavior of Zn-Ni-SiO₂ Composite Platings

Akira TAKAHASHI*, Yasuhiko MIYOSHI* and Takashi HADA*

Zn-based composite plated steel sheets are expected to exhibit better corrosion resistance than zinc- or zinc-alloy-plated steel due to the existence of dispersed particles. It is of importance, therefore, to clarify the codeposition mechanism of the dispersed particles in order to control the plating structure, and thereby control the corrosion resistance. A study was conducted on the electrodeposition behavior of Zn-Ni-SiO₂ composite plated steel sheets that were electroplated from an electrolyte containing Zn ion, Ni ion and SiO₂ colloid. It was found that the SiO₂ content of the plated layers increased rapidly with an increase in the SiO₂ concentration in the bath, showing that Guglielmi's two-step codeposition mechanism did not hold in this case. The cross-sectional structure of the plating layer was studied by glow discharge spectrometry (GDS) and transmission electron spectroscopy (TEM). It was found that Zn-7.4wt%Ni-1.6vol%SiO₂ composite plating had a double-layered structure: an under layer consisting mainly of Zn-Ni alloy and an outer layer of segregated SiO₂ thin film. Zn-12.1wt%Ni-20.5vol%SiO₂ composite plating, on the other hand, had a laminar structure, consisting of aggregated layers of SiO₂ and Zn-Ni alloy, and Zn-Ni alloy layers. It was concluded that these codeposition behaviors depended on the peculiar properties of SiO₂, which adsorbs Ni ions in the bath selectively, and agglomerates at the cathode.

Key Words: Electrodeposition, Zn, Ni, SiO₂, Agglomeration, Composite

1. 緒 言

金属めっき層中に金属酸化物、炭化物などの微粒子や有機物高分子を分散させた複合めっきは、耐摩耗性、潤滑性、耐熱性、耐食性などを向上させる表面処理法として知られている¹⁾。近年、ZnおよびZn合金めっき層中にシリカ、アルミナなどの酸化物コロイドを分散させることで耐食性、接着性、成形性などの向上をはかった報告例がある^{2)~5)}。Zn系めっき鋼板は、優れた耐食性を有することから自動車車体、家電、建材などへの需要が増大しており、分散粒子の効果で諸性能をさらに向上させることが期待できる複合めっき鋼板は、工業的な意味が大きい。

工業化に際しては、めっき層構造を制御することが必須であり、そのためには分散粒子の共析機構に関する知見が重要となる。共析機構に関する研究は古くからなされているが、その中でGuglielmi⁶⁾はNi-SiC、TiO₂系の共析挙動を2段階共析モデルを用いて説明した。一方、Zn-酸化物コロイド系の複合めっきにおいては、コロイドが極めて微小(平均粒径20nm程度)で特定カチオンの吸着や凝集が生じることからGuglielmiのSiC、TiO₂などのμmオーダーの微粒子の共析挙動とは同一には取り扱えない点がある。西村らは²⁾、Zn-Ni-SiO₂系において、SiO₂コロイドの共析がGuglielmiの提唱

した2段階吸着モデルに従うものの、1)めっき液中にNiカチオンを添加するとコロイドの析出効果が大幅に増大する、2)SiO₂がめっき表面の一部で凝集する、点を示している。また、塩原ら³⁾は、Zn-SiO₂系において硝酸Naの添加でSiO₂の共析率が著しく増大することを示している。一方、木本ら⁴⁾は、Zn-SiO₂系で2段階吸着モデルに従うがSiO₂の析出効率が著しく低く粒子と陰極との相互作用が電流密度によって変化することを示している。従って、SiO₂系における統一的な析出機構に関する知見は得られておらず、未だ不明な点を多く残しているのが現状である。

本研究では、Zn-Ni-SiO₂複合めっき系において、西村らのめっき条件に比べ実機製造条件に近い、高電流密度域、高流速度での電析挙動を明らかにすることを目的とした。そこで、めっき組成およびめっき層断面微細構造に及ぼすめっき液組成、電解条件の影響を検討し、SiO₂コロイドの化学特性を考慮することで析出機構を考察した。

2. 実験方法

2.1 めっき条件

表1に、用いためっき液組成とめっき条件を示す。めっき液はZnSO₄・7H₂O=300g/dm³、NiSO₄・6H₂O=200g/dm³の硫酸浴を基本浴とし、SiO₂コロイドは酸性タイプシリカゾル水溶液(日産化学工業㈱製スノーテックス-O、比重1.12、平均粒径20nm、SiO₂含有率20wt%)を用いた。めっき液は、まず硫酸塩をpH3の希硫

*新日本製鐵㈱ 鉄鋼研究所 (〒299-12 千葉県富津市新富20-1) Nippon Steel Corp., Steel Res. Labs. (20-1, Shintomi, Futsu-shi, Chiba 299-12)

Table 1 Bath condition and electrodeposition conditions.

ZnSO ₄ · 7H ₂ O	300g/dm ³
NiSO ₄ · 6H ₂ O	200g/dm ³
SiO ₂ colloid	0 -60g/dm ³
pH	1.1-2.0
Temperature	50℃
<hr/>	
Flow rate	100m/min
Current density	100A/dm ²
Coating weight	20g/m ²
Cathode	Steel sheet
Anode	Pt plated Ti sheet
Electrode distance	10mm

酸水に溶解したのちSiO₂コロイドを添加し、硫酸で所定のpH(1.1~2.0)に調整したものを実験に供した。

めっき装置は、液循環式めっき装置(液流速=100m/min.)を用いた。めっき下地(カソード)には100mm×200mm×0.8mm厚の冷延鋼板をアルカリ脱脂、硫酸酸洗したものを、アノードは同サイズのPtめっきを施したTi板を使用した。極間距離は10mmとした。電流密度は100A/dm²とし、めっき付着量は20g/m²とした。

2. 2 めっき層の構造解析

得られためっき皮膜の組成分析は、めっき層を塩酸で溶解した後、Zn, Niについてはそのまま原子吸光法で、SiO₂については強塩基で溶解した後モリブデン酸アンモニウムを発色剤として吸光光度法(750nm)で定量した。断面方向の組成分布は、グロー放電発光分光法(GDS)で、解析した。さらに、より微細なめっき層断面方向の構造解析には、透過型分析電子顕微鏡(TEM)を用いた。加速電圧は400kV、組成分析には酸素の分析も可能なUTW-EDSを用いた。断面薄膜の作製は、ウルトラミクロトーム法を用い、地鉄層を含む厚さ約20nmの超薄切片を得た。

3. 実験結果および考察

3. 1 浴中SiO₂コロイド濃度と共析率の関係

図1にZn-Ni合金めっき浴中のSiO₂コロイド含有率C(vol%)と得られためっき層中のSiO₂共析率α(vol%)の関係を示す。西村ら²⁾の結果(電流密度=20A/dm²)も合わせて図中に示した。その結果、本研究で得られた皮膜のαはCの増大に対して加速度的に増大した。この傾向は、西村らの結果でCの増大に従いαが増大し徐々に飽和していく挙動(上に凸の関係)とは一致しない。上に凸の関係は、塩原ら³⁾、木本ら⁴⁾のZn-SiO₂系、またGuglielmi⁶⁾のNi-SiC、TiO₂系でも得られており、これまでに広く報告されている。したがって、今回の結果は従来の結果とは異なる共析機構を有することを示唆する。

Fig. 1 Relationship between SiO₂ colloid concentration in bath (C) and SiO₂ contents in plating layer (α). ZnSO₄ · 7H₂O=300g/dm³, NiSO₄ · 6H₂O=200g/dm³, pH=2.0, Temp.=50℃

3. 2 二段階共析機構⁶⁾との比較

これまでに、複合めっきにおける微粒子の共析現象は、粒子の陰極への吸着、静電的引力、機械的巻き込みなどで説明されてきている^{6)~10)}。その中でGuglielmi⁶⁾は、Ni-SiC系の図1に相当する曲線(上に凸の曲線を示す)がラングミュアの吸着等温線($\theta = bP / (1 + bP)$ 、ここでθは被覆率、bは吸着係数、Pは気体の圧力)に類似することから類推して、次の共析機構を仮定した。すなわち、粒子はまず外部ヘルムホルツ面に(1)式で示すラングミュア型(上に凸の吸着等温線)の弱い吸着が起り、吸着平衡を形成する。

$$\sigma = \frac{kC}{(1 + kC)} (1 - \theta) \dots\dots\dots(1)$$

ここで、σは電極表面の弱い吸着率(面積比)、θは強い吸着率を示す。その後電場の影響で強く吸着し、最終的にはめっき層中に埋め込まれてゆく。その際、共析量は弱い吸着率σで律速されるとした。この仮定をもとに、電気化学的な因子を考慮して数学的な考察を行い、微粒子の共析挙動式(2)を導いた。

$$\frac{C}{\alpha} = \frac{W i_0}{n F d v_0} e^{(A-B)} \eta \left[\frac{1}{\kappa} + C \right] \dots\dots\dots(2)$$

ここで、Cは微粒子のめっき液中での体積割合、αはめっき層中での体積割合、Wは析出金属の原子量、i₀は交換電流密度、nは析出金属の原子価、Fはファラデー定数、dはめっき金属密度、v₀、A、B、κは定数、ηは過電圧である。GuglielmiはNi-TiO₂、SiC浴からの電析において、C/αとαが直線関係になることを示し(1)式の妥当性を示した。また、西村ら²⁾はZn-Ni-SiO₂系、塩原ら³⁾は硝酸ナトリウムを添加したZn-SiO₂系、さ

Fig. 2 Relationship between C and C/α obtained from Fig. 1.

Fig. 3 Relationship between pH and plating compositions.
 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 300\text{g/dm}^3$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 200\text{g/dm}^3$, SiO_2 colloid = 60g/dm^3 , Temp. = 50°C

らに木本ら⁴⁾は高流速でのZn-SiO₂系についても同様に C/α と α の関係が直線になることを示している。それらの結果、および本研究での C/α と α の関係を図2に示す。まず、本研究の結果を除く他の直線は前述した通りいずれも正の傾きを持ち、一方、本研究の関係は負の傾きを持つ。正の傾きを持つ系は、いずれもGuglielmiの提唱した共析機構に従うことを意味し、負の傾きを持つ本研究の系は、(2)式を満たさないことからGuglielmiの共析機構には従わない。

3.3 コロイド凝集反応に基づいた共析モデルの推定

(2)式を満たさないのは、陰極界面での吸着状態がGuglielmiの仮定を満たしていないことに起因する。Guglielmiのモデルはラングミュア型(上に凸の曲線)の弱い吸着が起こるとしたのに対し、本研究では図1に示したように、陰極界面での吸着量が加速度的に増大していると考えられる。この吸着挙動は、SiO₂コロイドの凝集反応を仮定することで説明できる。本研究で用いたSiO₂コロイドは中性pHで不安定になり凝集・ゲル化することが知られている¹⁾。陰極では、水素発生にともなう界面pHの上昇が起こっており、酸性めっき液においても中性pHまで上昇することが報告されている²⁾。さらに、電解の影響によるコロイドの脱水化も考えられ、SiO₂コロイドにとっては凝集し易い条件にあるといえる。既に、西村ら²⁾は、めっき層表面に一部SiO₂の凝集が認められると報告している。さらに塩原ら³⁾の系はSiO₂の共析量が大きい(図2で直線の傾きが最も小さい)が、これは硝酸イオンの酸化作用で陰極にSiO₂コロイドが多量に凝集・吸着したためと推測している。木本ら⁴⁾はコロイドの凝集については述べていないが共析量が著しく小さい(図2で直線の傾きが最も大きい)ことから凝集は無いと思われる。従って3者の共析量の差

は凝集の程度がそれぞれ異なるため、凝集の程度は塩原>西村ら>木本らの順にあると考えるのが妥当であろう。一方、本研究の関係は負の傾きを持ち C の増大に従い前述の3者の系の直線と凝集の程度が増大する順に交わっている。これは C の増大に従い陰極での凝集の程度が増大していることを示唆している。

3.4 浴pHとSiO₂共析量の関係

SiO₂コロイドの凝集を考慮した共析が生じている場合、めっき液pHはSiO₂コロイドの凝集量に大きな影響を与えることになる。すなわち、めっき液pHを下げると、界面pHが酸性側にシフトし、陰極での水素ガス発生量も増大する。界面pHの低下は凝集反応が生じないpH域にシフトさせることを意味し、水素ガス発生はかく拌作用によりコロイドの脱離を促進させる。従って、コロイドの凝集が抑制され、共析量が減少する可能性がある。そこで、図1のめっき条件のうち、最もSiO₂共析量の多かっためっき条件で、めっき液pHとSiO₂共析量について検討した。その結果を図3に示す。SiO₂共析量に及ぼすpHの影響は大きく、pHの低下に従いSiO₂共析量は減少しpH 1.2以下ではほとんど共析しなくなった。この結果は、SiO₂の共析が凝集物を経て起こるとの共析機構を支持するものである。そこで、この機構を確認するために次節でめっき層断面の構造を解析することを試みた。

3.5 めっき層断面微細構造

3.5.1 めっき層のGDS深さ分析

図4にめっき液中のSiO₂コロイド含有率 C の異なる浴から作製しためっき層のGDS断面プロファイルを示す。 C の増大にしたがいSiO₂共析量 α が加速度的に増大することは前述したが、図よりその共析状態は様ではないことがわかる。すなわち、低 α のめっき層は表面にのみSiO₂が偏析しており(図4-a)、 α の増大に従

Fig. 4 GDS depth profiles of Zn-Ni-SiO₂ plated steel sheets.

- a : Zn-7.4wt%Ni-1.6vol%SiO₂
 b : Zn-7.9wt%Ni-6.3vol%SiO₂
 c : Zn-12.1wt%Ni-20.5vol%SiO₂

Fig. 5 Cross-sectional TEM bright field image of Zn-7.4wt%Ni-1.6vol%SiO₂ plated steel sheet.

いめっき層断面方向にも均一に共析ようになる(図4-b, c)。このように α の変化に応じてSiO₂の共析状態も変化していることがわかった。同様の傾向は液pH変化材についても認められ、低 α 材は表面偏析、高 α 材は均一共析の傾向を示していた。そこで以後、C濃度変化材についてTEM法による詳細な構造解析を行った。

3. 5. 2 Zn-7.9wt%Ni-1.6vol%SiO₂めっき層断面のTEM分析

図5に低 α 材($\alpha=1.6\text{vol}\%$)のめっき層断面のTEM観察結果を示す。図中、超薄切片の上部がめっき層、下部が地鉄層で、超薄切片作製時の切断方向は左下から右上(図中矢印方向)である。従って、切断方向と垂直に観察される黒い筋は、切断時の応力で生じたチャタリングによるものである。また、めっき層中の黒点は、Zn-Ni合金微結晶の回折コントラストで生じたものである。これらの不均一部を除くと、SiO₂の存在も観察されず

Fig. 6 High magnification bright field image and EDS of Zn-7.4wt%Ni-1.6vol%SiO₂ plating layer.

めっき層は断面方向で均一な構造になっている。ただし高倍明視野像(図6)によると、めっき表層に皮膜状のSiO₂共析物(厚さ約50nm)と思われるものが認められた。SiO₂の表面偏析はGDSの結果(図4-a)とも一致しており、SiO₂はめっき層中には共析せず表面にのみ偏析していることが分かった。

3. 5. 3 Zn-12.1wt%Ni-20.5vol%SiO₂めっき層断面のTEM分析

次に、高 α 材($\alpha=20.5\text{vol}\%$)のめっき層断面の明視野像を図7に示す。切断方向は図中矢印の方向であり、切断方向と垂直にやはりチャタリングによる黒い筋が観察される。めっき層断面は地鉄界面と水平方向に層状の

構造を示す。すなわち、明色のコントラストで観察される層(明色層)と暗色のコントラストで観察される層(暗色層)が層厚さ100~200nmで周期的に積層した構造からなる。この層状物は、水平方向にある程度の広がりを持った層が任意のサイズで交互に積層している。図8に明色層の高分解能観察結果を示す。明視野像より、明色層は粒径が約20nm程度の粒子が凝集して形成されている様子が明瞭に観察された。この粒子は添加したコロイドの平均一次粒径と一致しており、EDSスペクトルでSiのピークが強く観察されることよりSiO₂と同定した。さらに、この明色層(SiO₂凝集層)は、NiおよびZnのEDSスペクトルが観察されること、合金の回折像が得られること、暗視野像で合金微結晶の存在を示す輝点が観察されることより、SiO₂凝集物のみからなるのではなくSiO₂とZn-Ni合金が混在した状態、おそらく合金がSiO₂のバインダーの役を果たし凝集層を形成した構造からなるものと考えられる。一方暗色層からはSiO₂をほとんど見いだすことはできずEDSスペクトルにおいてもSiのピーク高さは明色層に比べ小さいことからZn-Ni合金層と同定した。

以上、 α の大きいめっき層は前節で推定した通り、SiO₂が凝集し共析していることが確認された。

一方、図8において、明色層と暗色層のEDSのZnとNiのピーク強度比の比較より、両者のZn-Ni合金

Fig. 7 Cross-sectional TEM bright field image of Zn-12.1wt%Ni-20.5vol%SiO₂ plating layer.

Fig. 8 Bright field image, dark field image, selected area electron diffraction and EDS obtained from bright and dark layers of Zn-12.1wt%Ni-20.5vol%SiO₂ plating layer.

の組成が著しく異なっていることがわかる。 SiO_2 凝集層のNi含有率は合金層のそれに比べピーク比で約6倍濃化している。これは次の3つの理由によると考えられる。1) SiO_2 コロイド(凝集物)はNiイオンを優先吸着している²⁾、2) 浴中のZnイオンは、凝集層の遮へい作用で陰極表面への泳動・拡散が抑制される、3) Znの優先析出の原因となるZn水酸化物の生成・吸着反応¹²⁾が凝集層の遮へい作用で抑制される。そのためZnのNiに対する相対電析速度が減少し、Ni含有率の高い合金が電析する。

以上のことから、陰極表面のコロイド凝集物は、それ自身の共析に関与するばかりでなく、本来異常型析出挙動を示すZn-Ni合金電析反応¹²⁾にも関与し正常型の電析系に変化させていることがわかった。

3. 6 共析機構の推定

以上の知見をもとに、Zn-Ni- SiO_2 複合めっきの析出機構を次のように考えた。

1) 浴中で SiO_2 コロイドはNiイオンを優先吸着する²⁾。 SiO_2 コロイドは負の表面電位を示すが、カチオンであるNiイオンの吸着は陰極への泳動を向上させる作用があると思われる。

2) 陰極に弱く吸着したコロイドは、その後界面pHの上昇、脱水反応により不安定化し凝集物を形成する。凝集物の大きさは、 C (浴中 SiO_2 濃度)の増大、pHの上昇により増大する。陰極のコロイド吸着量は凝集物の大きさが増大することで加速度的に増大するために、2段階吸着説で仮定したラングミュア型の吸着曲線は示さなくなる。

3) 高 α 材では、 SiO_2 コロイドは陰極で3次的にある大きさの凝集物にまで成長した後共析しており、凝集層とZn-Ni合金層が層状に析出していることが確認された。層状構造が形成される機構は明らかではないものの、地鉄界面第一層目がZn-Ni合金層であること、層厚さがほぼ一定の値を示すことから次のように考えた。すなわち、コロイドの凝集は、電析開始後界面pHが上昇することで進行し、合金層厚さから換算して1.5秒程度(電流密度=100A/dm²の場合)で合金電析反応を抑制するに十分な大きさにまで達する。凝集物上での電析および水素発生反応が抑制されると界面pHは酸性に戻りコロイド凝集反応も停止する。その結果、凝集物を取り囲むように合金層が電析し、凝集物はめっき層中に埋め込まれていく。合金層の電析は界面pHを再度上昇させコロイドの凝集を再発させるため、凝集層と合金層が交互に層状に積層した構造を有するめっき層が形成される。

4) 低 α 材では、 SiO_2 はめっき層中に共析せず表面に偏析するが、これは陰極界面にコロイド凝集物を生成せ

ず疎らに吸着した SiO_2 コロイドを押し上げるように金属が電析しているためと考えられる。

5) コロイド凝集物はNiイオンを優先吸着しており²⁾、また浴中のZnイオンは凝集層の遮へい作用で陰極表面への泳動・拡散、Zn水酸化物の生成・吸着が抑制されるためにZnの電析が抑制され、Ni含有率の高い合金が凝集層に電析する。

4. 結 論

Zn-Niを母層とし SiO_2 を分散させたZn-Ni- SiO_2 複合めっき鋼板の、高電流密度、高流速下での電析挙動とめっき層断面構造を調べた。さらにこれらの知見と SiO_2 コロイドの化学特性を考慮して析出機構を考察し次の結論を得た。

(1) めっき層中の SiO_2 共析量は、めっき浴中Niイオン濃度、 SiO_2 コロイド濃度の増大およびめっき浴pHの上昇に従い増大した。

(2) 本研究で得られた C と C/α の関係はGuglielmiの結果には従わない。これは、陰極での SiO_2 コロイドの吸着の挙動が異なり、凝集反応が生じているためと考えられる。

(3) めっき層断面の構造は、 SiO_2 共析量の増大に従い変化し、 SiO_2 は表面偏析から層状凝集するようになった。 SiO_2 凝集層の合金はNi含有率が高い値を示した。

(4) Zn-Ni- SiO_2 複合めっきの析出機構として、 SiO_2 コロイドのNiイオンの優先吸着、陰極への泳動促進、陰極への吸着、凝集反応、めっき層中への埋め込み、を経て生じると考えた。

(1993-6-11 受理)

文 献

- 1) 林 忠夫, 古川直治; *DENKI KAGAKU*, **53**, 51 (1985)
- 2) 西村一実, 三吉康彦, 羽田隆司; 金属表面技術, **38**, 217 (1987)
- 3) 塩原幸光, 岡戸昭佳, 阿部雅樹, 鷲山 勝; 鉄と鋼, **77**, 878 (1991)
- 4) M. Kimoto, A. Yakawa, T. Tsuda and R. Kammel; *Metallwissenschaft und Technik*, **44**, 1148 (1990)
- 5) 平松 実, 川崎仁士, 小見 崇, 中山 豊; 金属表面技術, **38**, 12 (1987)
- 6) N. Guglielmi; *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1009 (1972)
- 7) F. K. Sautter; *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 557 (1963)
- 8) R. V. Williams and P. W. Martin; *Trans. Inst. Metal Finishing*, **42**, 182 (1964)
- 9) 増子 昇, 虫明克彦; 金属表面技術, **28**, 534 (1977)
- 10) 増子 昇, 虫明克彦; 金属表面技術, **29**, 646 (1978)
- 11) 日産化学工業(株); スノーテックスカatalog
- 12) H. Fukushima, T. Akiyama, K. Higashi, R. Kammel and M. Karimkhani; *Metallwissenschaft + Technik*, **44**, 754 (1990)