アルミニウムの2回ジンケイト前処理におよぼす 溶液組成の影響

安住和久*, 藤重祐介*, 瀬尾眞浩*, Leonard NANIS**,
中尾英弘***, 田代雄彦***

Effect of Solution Composition on Double Zincate Process of Aluminum

Kazuhisa AZUMI*, Yusuke FUJISHIGE*, Masahiro SEO*, Leonard NANIS**,
Hidehiro NAKAO*** and Katsuhiko TASHIRO***

The double-zincate processing of aluminum in three different zincate solutions was examined to evaluate the effect of solution composition. Higher concentrations of NaOH and ZnO in zincate solution dissolve both the Al oxide layer and Al substrate more rapidly. This leads to faster Zn deposition. In a solution containing Fe^{3+} ions, Fe codeposition resulted in the growth of rather small, nonhexagonal Zn particles during the first zincate process. In the second zincate process, a stratiform Zn layer grows to cover the Al substrate in a zincate solution without Fe^{3+} ions. Granular Zn is deposited due to Zn growth suppressed laterally by the codeposition of Fe in a solution containing Fe^{3+} ions. Such granular Zn deposition provides a sufficient anchor effect for subsequent electroless Ni plating.

Key Words: Aluminum, Plating, Double Zincate, Additive Effect

1. 緒 言

アルミニウム合金にめっきを施す際の前処理として広く用いられている2回ジンケイト処理では、1回目と2回目のジンケイト処理で全く同じ条件でZn置換反応が行われているにも関わらず、結果として得られるZnの析出状態に極めて大きな差異が生じ、その後のめっきに大きな影響を与える^{1)~5)}。この前処理法は工業的に広く用いられているが、その機構はほとんど明らかにされていない。筆者らは、この2回ジンケイト処理の機構を明らかにすることが、工業プロセスへの応用の観点からも重要と考え、基礎的な研究を進めてきた⁶⁾。ジンケイト処理過程においては、まず試料表面に存在する空気酸化皮膜が化学溶解し、下地Alが露出した時点でAlの溶解とZnの析出が同時進行する置換反応が開始する。この後酸化皮膜の化学溶解と置換反応が継続し、最終的に試料表面のほとんどがZnで覆われる。このとき、第1ジンケイト処理時にはZnが粒子状に析出・成長するが、第2ジンケイト時ではZn粒子の成長がほとんど起

こらない。このような差異を与える原因として、研磨傷などの表面状態がZn粒子の成長点を与えること、また試料表面に存在する空気酸化皮膜厚さの不均一性がZn粒子の成長に大きく影響すること、第1ジンケイト処理においてこれらの要因が取り除かれることにより、第2ジンケイト処理では均一なZn析出層が得られることなどを示してきた。一方、実際のめっき工場で使われているジンケイト処理では、ジンケイト溶液の濃度や微量の添加剤が、Znの析出形態や下地Al金属とめっき層との密着性に大きな影響を与えることが知られている。特に添加剤として Fe^{3+} イオンを加えた場合に改善効果が大い^{7)~9)}。そこで本報では、溶液濃度を変えたジンケイト溶液、および添加剤として微量の Fe^{3+} イオンを含むジンケイト溶液を用い、また試料に純Alを用いて、第1および第2ジンケイト処理中における表面形態のSEM観察、質量変化および電極電位の変化を追跡した結果について報告する。

2. 実 験

実験装置および方法に関しては前報に示した⁶⁾。試料は純度99.999%、厚さ0.3mmのAl板から適当なサイズを切り出した。切断面は機械研磨したが、それ以外の面は特に研磨しなかった。ジンケイト溶液は表1に示した3種類を使用した。溶液AおよびBは当研究室で調製した。溶液Cは実際にメモリディスク製造工程で使われているもので、添加剤として Fe^{3+} イオンがキレート剤で安定化された状態で含まれている。実験装置、なら

*北海道大学 大学院 工学研究科 (〒060 北海道札幌市北区北13条西8丁目)

Division of Molecular Chemistry, Graduate School of Eng., Hokkaido Univ. (N13W8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060)

** Department of Materials Sci. and Eng., Stanford Univ. (550, Peterson, Stanford, CA 94305, U.S.A.)

*** メルテックス(株) 研究部 (〒330 埼玉県大宮市吉野町2-1) Res. and Dev. Dept., Meltex Inc. (2-1, Yoshino-cho, Omiya-shi, Saitama 330)

Table 1 Composition of zincate solutions.

Type	NaOH/g dm ⁻³	ZnO/g dm ⁻³	additives
A	500	100	non
B	170	25	non
C	170	25	2g dm ⁻³ FeCl ₃ · 6H ₂ O, キレート剤

びに質量測定の方法は前報に記した。実験は室温（約23℃）で行った。ジンケイト処理中の電極電位の測定には高純度 Zn を参照電極として用いた。参照電極室は溶液 A で満たされており、実験セル内のジンケイト溶液と小さな孔を通して接している。溶液の粘度が極めて高いため、電位測定時間内では溶液の混合は起こらない。ただし、NaOH 濃度が異なる溶液 B に対しては、この参照電極は約0.45V 貴側にシフトした電位を示す。ジンケイト処理後の表面観察には FE-SEM（日本電子㈱製 JSM-6300F 型）を用いた。ジンケイト処理中の質量変化の測定方法は前報に示した。質量変化の測定に際しては、試料の初期質量を基準とし、一定時間ジンケイト処理した後の質量増加分と、その試料を HNO₃ 水溶液に浸せきして析出した Zn を溶解除去した後の質量減少分を求めた。後者は溶解した下地 Al の質量に、前者と後者の差は析出した Zn の質量にほぼ対応する。

3. 結 果

3. 1 溶液 A 中の結果

図 1 a-c に、溶液 A 中で第 1 ジンケイト処理した Al 表面の SEM 像を示す。浸せき後 4s ほどで所々に Zn 粒子が析出しており、16s 程度で圧延跡にそって Zn 析出が目立つようになる。その後 30s 後では圧延方向に沿って Zn 粒子が成長し、Al 表面は見かけ上ほとんど Zn 粒子で覆われる。Zn 粒子は六方晶を基本として成長している。

図 2 に、第 1 および第 2 ジンケイト処理中の電極電位および質量変化を示す。第 1 ジンケイト処理中の電極電位では、浸せき後約 1s で負の電位ピークが現れ、20s 程度まで -60mV 前後の値を維持した。その後、再び負のピークが現れた後上昇して -16mV 付近で安定する。前報⁶⁾からの類推より、最初の電位ピークは表面酸化物層が化学溶解して下地 Al が露出した時点で、2 番目のピークは酸化皮膜が完全に溶解消失した時点で現れると思われる。また、2 つのピークの間では、酸化皮膜の化学溶解にともなう新生 Al 面の露出・溶解と Zn の析出が継続していると考えられる。ただし、前報では電位と質量変化を時間の対数に対してプロットしたが、本報では時間そのものに対してプロットしてあるので、初期の変化は明瞭には見えない。質量変化では 5s 程度までは置換量はそれほど多くない。その後時間に対してはほぼ直

Fig. 1 SEM pictures of Al surface after the 1st zincate process for (a) 4s (b) 16s (c) 30s and after the 2nd zincate process for (d) 1s (e) 4s (f) 16s in zincate solution containing 500g dm⁻³ NaOH and 100g dm⁻³ ZnO.

Fig. 2 Changes in electrode potential and in mass of Al as a function of time in the 1st zincate process, and in the 2nd zincate process after the 1st zincate process for 30s in zincate solution containing 500g dm⁻³ NaOH and 100g dm⁻³ ZnO.

線的に置換反応が進行している。また、約 30s を境に反応速度が 2 段階にわかれていた。このように、置換反応が 2 段階で進行する結果は、他にも多く報告されている^{1)~3), 5)}。

Fig. 3 SEM pictures of Al surface after the 1st zincate process for (a) 4 s (b) 16 s (c) 30 s, and after the 2nd zincate process for (d) 1 s (e) 4 s (f) 16 s in zincate solution containing 170 g dm^{-3} NaOH and 25 g dm^{-3} ZnO.

この後試料を水洗、乾燥し、硝酸水溶液中で Zn を溶解除去して再び水洗、乾燥した後、第 2 ジンケイト処理を行った。ジンケイト処理前に存在していた表面酸化物皮膜は第 1 ジンケイト処理中に化学溶解してしまうので、第 2 ジンケイト処理を行う時点で、試料表面には新たに生成した厚さ 0.3 nm 程度の極めて薄い空気酸化物皮膜が存在する。この皮膜は浸せき後 1 s 以内に溶解、消失し、直ちに置換反応が開始される。第 2 ジンケイト処理後の SEM 像を図 1 d-f に示す。1 s 程度でかなりの表面が Zn で覆われ、また析出形態は粒子状ではなく、層状となる。このように、第 1 と第 2 ジンケイト処理では、Zn の析出形態に大きな差異が生ずる。図 2 に示した第 2 ジンケイト時の電位変化では、1 s 以内で負側のピークが現れた後、直ちに -16 mV 程度で安定している。質量変化では、浸せき直後から置換反応が始まり、置換量は時間とともに直線的に増加している。また置換速度は、第 1 ジンケイト時の 30 s 以降のそれとほぼ等しい。

3. 2 溶液 B 中の結果

NaOH と ZnO の濃度を下げた溶液 B 中でジンケイト処理した Al 表面 SEM 像を図 3 に示す。溶液 A と比較して Zn の析出形態に大きな差異はない。ジンケイト処理中の電位および質量変化を図 4 に示す。第 1 ジンケイト時の質量変化では、置換反応の立上りが溶液 A と比

Fig. 4 Changes in electrode potential and in mass of Al as a function of time in the 1st zincate process, and in the 2nd zincate process after the 1st zincate process for 30 s in zincate solution containing 170 g dm^{-3} NaOH and 25 g dm^{-3} ZnO.

べて遅い。これは NaOH 濃度が相対的に低いので、表面酸化皮膜と下地 Al の溶解が遅いためである。しかし 30 s 以後の置換量は溶液 A 中よりも大きくなっている。これは溶液 B の粘性が低く、物質移動が速いためと推定される^{3), 12)}。電位の変化では、浸せき後 10 s 程度まで大きな変化が見られず、16 s 付近に負のピーク、25 s 付近に肩が現れ、その後上昇して 40 s 程度以降で 10 mV 前後となる。最終的な電位が溶液 A と異なるのは、溶液 B の pH が低いためである。質量変化と電位変化との比較より、10 s までの電位変化が小さい段階では置換反応があまり進行しておらず、電位がカソード側にシフトした時点で置換反応が進行していることがわかる。第 2 ジンケイト時では、溶液 A と同様に浸せき後 1 s 以内に置換反応が始まり、また負の電位ピークが現れている。置換量は第 1 ジンケイト時と同様、溶液 A 中より 2 倍ほど大きい。

3. 3 溶液 C 中の結果

Fe^{3+} イオンを含む溶液 C 中のジンケイト処理後の Al 表面 SEM 像を図 5 に示す。溶液 A および B では Zn の析出は六方晶型が多いが、溶液 C では結晶形に乱れがみられ、また粒子サイズが小さい。EDX 測定の結果より、溶液 C 中で析出した Zn 上には Fe が共析していることがわかった。このため析出した Fe が Zn の粒子成長形態に影響していると思われる。図 6 に示した電位変化では、10 s 付近に見られる最初の負の電位ピークが大きくなっており、また 16 s 付近には溶液 B 中と同様な肩が見られるが、この後再び電位が負にシフトし、約 100 s 後によりやく 20 mV となる。第 2 ジンケイト処理では、溶液 A および B では浸せき 1 s 程度で比較的安定した電位

Fig. 5 SEM pictures of Al surface after the 1st zincate process for (a) 4 s (b) 16 s (c) 30 s, and after the 2nd zincate process for (d) 1 s (e) 4 s (f) 16 s in zincate solution containing 170 g dm^{-3} NaOH, 25 g dm^{-3} ZnO and 2 g dm^{-3} $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$.

Fig. 6 Changes in electrode potential and in mass of Al as a function of time in the 1st zincate process, and in the 2nd zincate process after the 1st zincate process for 30 s in zincate solution containing 170 g dm^{-3} NaOH, 25 g dm^{-3} ZnO and 2 g dm^{-3} $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$.

に落ち着くのに対し、溶液Cでは30s付近まで $-30 \sim -10 \text{ mV}$ 程度負側にシフトしている。このように、 Fe^{3+} イオンを含む溶液中では、Zn上へのFeの析出によると

Fig. 7 SEM pictures of Al surface (a) after the 1st zincate process for 60 s in zincate solution containing 500 g dm^{-3} NaOH and 100 g dm^{-3} ZnO followed by rinsing in HNO_3 solution with volume concentration at 50 %, and (b) after the 2nd zincate process for 1 s.

思われる電位挙動の差異が見られる。質量変化では、溶液Bと比べて第1ジンケート時では置換量がいくぶん大きく、第2ジンケート時では小さくなっている。

4. 考 察

4. 1 下地の溶解形態

図2で示したように、第1および第2ジンケート時のZnの析出形態には大きな違いがあるが、このような差異を生じる要因の一つは下地Alの溶解形態である。図7aに、溶液A中で第1ジンケート処理後に硝酸水溶液中でZnを溶解除去した後のAl表面SEM像を示す。Al表面には多数の山状突起物が形成されており、またその山頂部に孔が見られる場合が多い。それ以外の部分は平坦になっている。同様なSEM像は、田代らによっても報告されている⁸⁾。このような特異な形態が生成する機構を図8aに示す。ここで用いたAl試料は圧延されたもので、表面に多くのビットや圧延跡が見られ、Zn粒子の析出はこのような箇所から開始する⁹⁾。Znに覆われた部分は下地Alの溶解が抑えられるため、Zn粒子が成長するにつれて末広がりのAl下地が残って行く。表面がほとんどZn粒子で覆われた状態では、溶液沖合からの $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ イオンが露出した下地Alに到達する前にZn粒子上で析出してしまいうので、Alの溶解部位はなかなかZnで被覆されない。このように第1

Fig. 8 (a) Formation of mountain-like projection of Al substrate surface during the 1st zincate process. (b) Stratiform Zn deposition during the 2nd zincate process.

ジンケイト処理ではZnが粒子状に析出し、またAl表面の全面がZnで覆われているように見えても、その下には溶液に露出しているAl表面がかなりある。Al/Zn層間やZn粒子間に空隙がかなり存在するため、水溶液が残存して以後の処理に悪影響を与える恐れがある。

図7bに、第2ジンケイト処理した表面の拡大したSEM像を示す。Znの析出は、山状部分を覆うように進行し、また山頂の孔が塞がらずに残っている箇所も見られる。第2ジンケイト時では、酸化物皮膜が薄く均一なため下地Alがジンケイト溶液に対し均一に露出して置換反応が開始し、迅速かつ層状にZnで覆われる。このため、Al溶解が第1ジンケイト時よりも抑えられ、Zn粒子が成長しないものと考えられる(図8b)。また下地との密着性も改善されるであろう。山状の部分から優先的にZnの析出が起こるのは、おそらく第1ジンケイト時でZnが析出していた部位には、Zn析出に適した下地Alの結晶面が現れているためであろう¹⁰⁾。最近和田ら¹¹⁾は、ジンケイト処理時のZnの析出が、Alの結晶面に大きく影響されることを報告している。

4.2 置換反応の速度

図2, 4, 6に示したように、ジンケイト処理の置換反応は次の3段階に分けられよう。

第1段階：初期の表面酸化物皮膜が化学溶解し、置換反

応が開始するまでの期間。この期間の長さは酸化皮膜の厚さおよび均一性、NaOH濃度に依存する。

第2段階：約30sまでの置換量が時間とともに直線的に増加する期間。このとき、表面酸化物皮膜が化学溶解して下地Alが順次露出し、Znに被覆されて行く。この間露出しているAl面積が大きいために置換速度も大きい。

第3段階：約30s以降の置換量が時間とともに直線的に増加する期間。ほとんどの試料表面がZnで覆われ、わずかに残った露出Al部分からの溶解が継続している。露出Al面積が小さいため、置換速度は第2段階よりも小さい。また溶解速度が時間によらずほぼ一定なことから、この露出Al部分はもはやZnに覆われないと思われる。

第1と第2ジンケイト処理の違いは第1と第2段階の持続時間の差によるものであり、これはそれぞれのジンケイト処理前の表面酸化物皮膜の厚さおよび均一性に依存している。これに対し第3段階の置換速度は第1と第2ジンケイト時でそれほど変わらないことから、露出Al面積は両者ではほぼ同じ、すなわち両者で同じ部位から溶解が継続している可能性がある。露出Al面がいつまでもZnで被覆されないのは、溶液沖合からの $Zn(OH)_4^{2+}$ イオンがまず周辺のZn表面に補足され、周辺がZn粒子で覆われたAl表面に到達できない、いわゆる立体効果のためであろう(図9a)。特にジンケイト処理時間が長くなった場合は、溶解部位が深くなってピットを形成し、第2ジンケイト時でもZnで被覆されない状態が持続する(図9b)。

なお、前報に示した5586などのAl-Mg系合金では、ジンケイト溶液Aを用いた場合に第3段階の置換反応はほとんど停止し、またAl下地表面に図7のような山状の溶解跡は見られなかった。これは、高いNaOHとZnO濃度ではAl合金表面上の置換速度が速いこと、ならびにAl溶解中に表面に濃縮したMgがpH11.5以上で不動状態となり、下地Al溶解を抑制するためと推定される。また、第1ジンケイト時における置換反応の立上りは、Al-Mg合金の方が速い。SEM像の比較でも、初期に形成されるZn粒子の数が純Alに比べて多い。これはAl-Mg合金上の酸化物皮膜が純Alよりも不均一なため、皮膜の薄い部分から先に下地Alの露出が起こり、Zn核生成が開始されるためであろう。このように、置換速度の挙動は合金組成にも依存する。

4.3 Fe^{3+} イオンの効果

ジンケイト溶液中の Fe^{3+} イオンはキレート剤で安定化されているが、EPMAやEDXの測定より、析出Zn中にFeが共析してくることが確認された。図5のSEM像で示したように、Zn上に析出したFeはZnの六方晶型の結晶成長を乱すなど、Znの析出形態に影響

Fig. 9 Continuous dissolution of Al substrate during zincate process (a) underneath Zn particles (b) inside a pit.

を与える。田代ら^{8), 9)}は、添加物として Fe^{3+} イオンがあると Zn の結晶が微細化することを報告しているが、これはこのような共析した Fe の効果であろう。図 6 の電位変化より、 Fe^{3+} イオンを含まない溶液 B 中では 40s 付近で電位がほぼ一定となるが、 Fe^{3+} イオンを含む溶液 C 中ではより長時間電位が負になっている。また、溶液 C 中では最初の負の電位ピークも顕著になっている。筆者らは前報⁶⁾で、ジンケイト処理中の電位は、Al の溶解反応と Zn の析出反応が起こる部分の面積比で決まることを示した。溶液 C 中で電位がしばらくの間負に保たれているのは、Zn 上に析出した Fe がさらなる Zn の析出を阻害し、Zn 析出部位の有効面積を小さくするためと推定される。80s ほどで電位が正側にシフトし、溶液 B 中と同様な定常値となるが、これはジンケイト溶液中の Fe^{3+} イオンが消費されて有効濃度以下になったためと推定される。

以上の結果より、ジンケイト溶液中の添加物 Fe^{3+} イオンが Zn の析出形態に影響を与えること、その濃度管理が重要なことがわかった。特に Fe^{3+} イオンを含む溶液中での第 2 ジンケイト処理では Zn が微粒子状に析出するが、このような形態はその後の無電解 Ni めっきに対して十分なアンカー効果をもたらすものと思われる。

5. 結 論

本研究では、純 Al の 2 回ジンケイト処理に及ぼす溶液の濃度および添加剤としての微量の Fe^{3+} イオンの影響を調べるため、第 1 および第 2 ジンケイト処理中における表面形態の SEM 観察、電極電位および質量変化を追跡した。その結果、以下のことがわかった。

(1) NaOH と ZnO 濃度が高い場合、Al 表面の酸化皮膜の溶解および置換反応が迅速に進行するが、一定時間後の置換量は少なくなる。

(2) 溶液に Fe^{3+} イオンが含まれると、置換析出した Zn 上に Fe が析出して Zn の結晶成長に影響を与え、第 1 ジンケイト処理時では Zn 粒子が小さくなるとともに六方晶型の結晶成長が阻害される。また第 2 ジンケイト時では層状の Zn 成長が阻害され、微粒子状に析出する。

謝 辞

この研究の一部は著者の一人（安住）が Stanford 大学滞在中に行ったものであるが、その滞在を支援してくださった故 David A. Stevenson 教授、Al 試料を提供していただき、また Al の酸化皮膜に関して貴重な助言を頂いた高橋英明教授（北海道大学大学院工学研究科）に対し、深く感謝いたします。

(Received March 14, 1996 ; Accepted June 20, 1996)

文 献

- 1) F. Keller and W. G. Zelly ; *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 143 (1950)
- 2) W. G. Zelly ; *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 328 (1953)
- 3) J. W. Golby and J. K. Dennis ; *Surface Technology*, **12**, 141 (1981)
- 4) S. Wernick, R. Pinner, and P. G. Sheasby ; *The Surface Finishing Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys*, p. 1023 (Finishing Pub. Ltd., 1987)
- 5) G. O. Mallory ; *Plating and Surface Finishing*, **72**, (6), (1985)
- 6) 安住和久, L. Nanis, 瀬尾真浩 ; 表面技術 (1995), **47**, 529 (1996)
- 7) 下地輝明, 徳田勇治, 中岸 豊 ; 表面技術協会第 90 回講演大会要旨集, p. 162 (1994)
- 8) 田代雄彦, 千葉国雄, 福田 豊, 中尾英弘, 本間英夫 ; 表面技術, **45**, 720 (1995)
- 9) 田代雄彦, 千葉国雄, 福田 豊, 中尾英弘, 本間英夫 ; 表面技術協会第 88 回講演大会要旨集, p. 191 (1993)
- 10) D. Lashmore ; *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 573 (1980)
- 11) 和田一郎, 池島賢司, 中田 毅, 今井八郎, 渡辺 徹 ; 表面技術協会第 93 回講演大会要旨集, p. 6 (1996)
- 12) S. G. Robertson, I. M. Ritchie and D. M. Druskovich ; *J. Applied Electrochem.*, **25**, 659 (1995)