



めっき皮膜の高度構造解析

加藤雅章, 松本宏紀

名古屋市工業研究所 材料技術部 金属・表面技術研究室

1. 測定実施日

2015年1月15日 10時 - 14時00分 (1シフト), BL5S2

2015年2月3日 10時 - 18時30分 (2シフト), BL8S1

2015年2月13日 10時 - 18時30分 (2シフト), BL8S1

2. 概要

ジンケート亜鉛めっき皮膜の格子定数の経時変化をあいしシンクロトロン光センターBL8S1にてX線回折法により調べた。めっき直後では特にc軸が縮んでおり、時間経過とともに膨張し、バルク値に近づく傾向が見られた。ベーキングを施したものはバルクの格子定数とほぼ一致した。いずれもめっき処理中に取り込まれた水素の拡散・脱離による格子の緩和によるものと推測される。めっき直後のベーキング処理は亜鉛めっきの水素除去もしくは格子歪の緩和に効果があることがわかった。

3. 背景と研究目的

亜鉛めっきは鉄の防錆被膜として幅広い製品に利用されている。小物部品は地域のめっき専門企業によって処理される。亜鉛めっきの浴種にはシアン浴、塩化物浴、ジンケート浴があるが、無害で複雑な形状に均一にめっき処理できるジンケート浴を利用する企業が増えている。しかし、ジンケート浴によるめっき皮膜は柔軟性に劣るため、しばしば割れや欠けなどが発生する場合があります。当研究所に持ち込まれる技術相談件数が増加している。亜鉛めっき皮膜を脆くする要因には添加剤の過剰、電流密度の過剰、浴中の鉄分増加などがあるが、本質的な脆さの起源についてはよくわかっていない。ジンケート亜鉛めっきでは電流効率(めっきの析出に寄与する電流量/総電流量)が30~60%と低く、電解時に多量の水素が発生するため、成膜時に共析する水素がめっき皮膜の特性に深く関係していると考えられる。めっき直後に衝撃的な荷重が加わると、めっき皮膜に割れ・欠けが発生する確率が高く、一定時間(おおよそ4時間)経過すると、その確率は低くなると言われている。そこで本実験ではめっき直

後の脆さの要因を明らかにするため、めっき直後と時間経過後および（水素除去を目的とした）ベーキング処理した亜鉛めっき皮膜の構造変化を X 線回折法（BL8S1）を用いて調べた。

4. 実験内容

ジンケート亜鉛めっき皮膜のめっき直後の結晶構造と、時間経過（1日、10日）およびベーキング処理後の亜鉛めっきの結晶構造に及ぼす影響を BL8S1 で X 線回折法により調べた。一般的に、めっき処理で作製された皮膜の結晶構造はバルクと同じである。亜鉛めっきにおいても電解条件やめっき浴種によって結晶系が変化することはなく、最密六方格子（hcp 構造）をとる⁽¹⁾。一方、結晶粒径は 40 nm～2 μm となり、比較的微細である。

今回は、可能な限りめっき直後の構造を調べることが目的であり、イメージングプレートによる高速計測が可能な BL5S2 にて、0.2 mm φ の鋼線に 10 μm 亜鉛めっき処理した試料で実験を行った。X 線波長 1 Å では X 線の透過が充分でなくシグナルの弱い結果となった。これ以上の細線化は困難であったので、BL8S1 での入射角一定での X 線回折実験を行うこととした。

あいち SR 光センター内の化学準備室にめっき装置を持ち込み、50×30×0.5 mm³ の鉄板に厚さ 10 μm の亜鉛めっきを施した。めっき処理後 10 min 以内に BL8S1 の回折装置にサンプルをセットし、入射角 3°、入射光波長 1.35 Å (9.15 keV)、走査速度 3° /min、2θ = 30° ~ 130° の範囲で計測した。計測時間は 35min で、めっき処理後からの経過時間は 45 min となり、これを めっき直後（10分） の試料とした。これに めっき後 24 時間（前日に準備した試料）、めっき後 10 日（めっき後、10 日経過後）と ベーキング（めっき処理後にベーキング処理（200°C×4hr））の試料を準備した。

5. 結果および考察

図 1 は各時間経過後の亜鉛めっきの X 線回折の結果である。めっき皮膜は電流密度 5 A/dm² で作製した。いずれのサンプルも金属亜鉛（hcp 構造）の回折パターンが得られた。時間経過にともなう回折パターンの変化はわずかであり、再結晶などの大きな変化は起こっていないといえる。ベーキング処理したものでは ZnO に起因する回折線が確認された。その強度は弱くわずかに表面が酸化しているのみと推測される。回折パターンは粉末回折のものとは大きく異なっており、特に 112 や 201 反射が強い。このことは、めっき皮膜の結晶に配向性があることを示している。

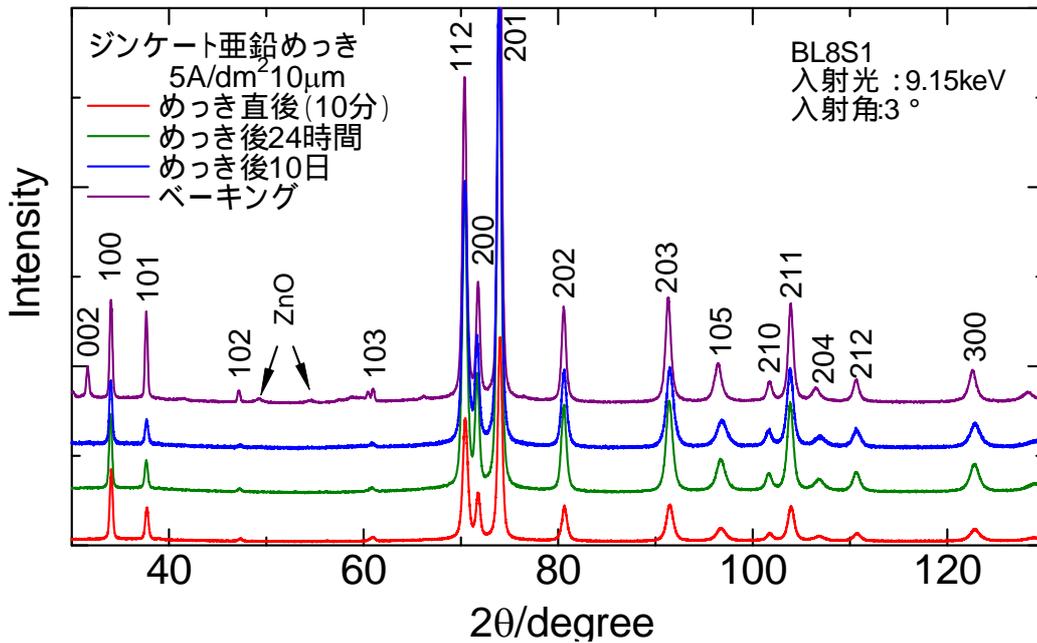


図1 亜鉛めっき皮膜の X 線回折パターン 電流密度 : 5 A/dm²、めっき厚さ : 10 μm
 Y 軸の原点をずらして表示
 下から めっき直後 (赤) 1 日後 (緑)、10 日後 (青) バーキング処理 (紫)

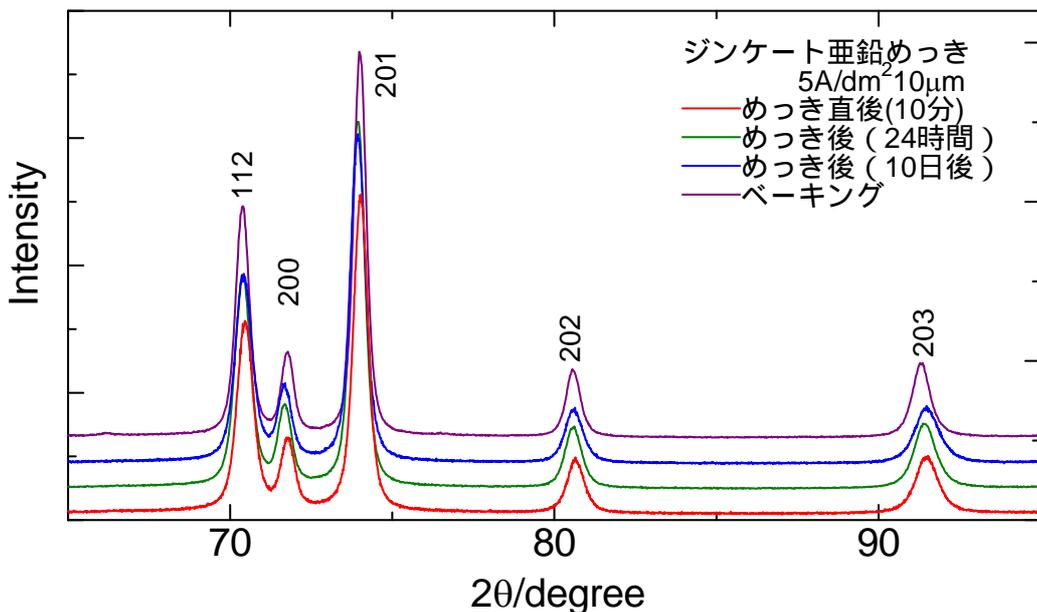


図2 65°~95° (図1) の部分を拡大

図2 は図1 の 65° ~95° の範囲を拡大したものである。200 回折線は経過時間とともに低角度にシフトし、202 回折線はほぼ変化が無く、203 回折線は高角度にシフトした。解析により格子定数を決定し、電流密度でプロットしたものを図3 に示す。点線はバルクの文献値を示す⁽²⁾。バーキングを除き、各経過時間に対して電流密度依存性を見ると顕著な変化は見られない。各電流密

度に対して経過時間の変化を見ると a 軸はわずかに膨張する傾向が見られる、c 軸は時間経過とともに膨張する傾向が比較的明瞭に確認された。電流密度 10 Adm^{-2} 以上では、ベーキング処理しためっき皮膜の格子定数はバルクに近い値を示す。、今回の実験で、ジンケート浴で作製した亜鉛めっきは c 軸に収縮した構造を有していることがわかった。

ホールプロットによる結晶サイズおよび内部歪の評価を行った。めっき直後では内部歪が 0.4%程度であったが、時間経過およびベーキング処理によって 0.2%程度まで低下し

た。ベーキング処理したのもっとも内部歪が小さくなることが確認された。

めっき処理後の時間経過およびベーキング処理による格子の膨張や内部歪の減少から、めっき皮膜の格子歪が緩和されているものと

推測される。一方、個々の回折線に着目すると、

時間経過後に低角側へシフトしているものもあれば（例えば、200 反射）、高角側へシフトしているものもある（例えば、203 反射）。これは底面 6 角形が正六角形から歪んでいる可能性を示唆している。

6. 今後の課題

あいち SR 光センターの BL8S1 で斜入射 X 線回折法により、亜鉛めっき皮膜の格子定数のわずかな経時変化を捉えることができた。27 年度も引き続きあいちシンクロトロン光センターの設備を利用してめっきの高度な構造解析を行う。近年環境規制から 3 価のクロムめっきが装飾クロムめっきの分野で利用されつつあり、27 年度はクロムめっきの構造解析を行う予定である。

参考文献

- 1) 渡辺徹、南修介：日本金属学会誌、64(2000)pp.67-76
- 2) カリティー X 線回折要論、アグネ（1980） p.466

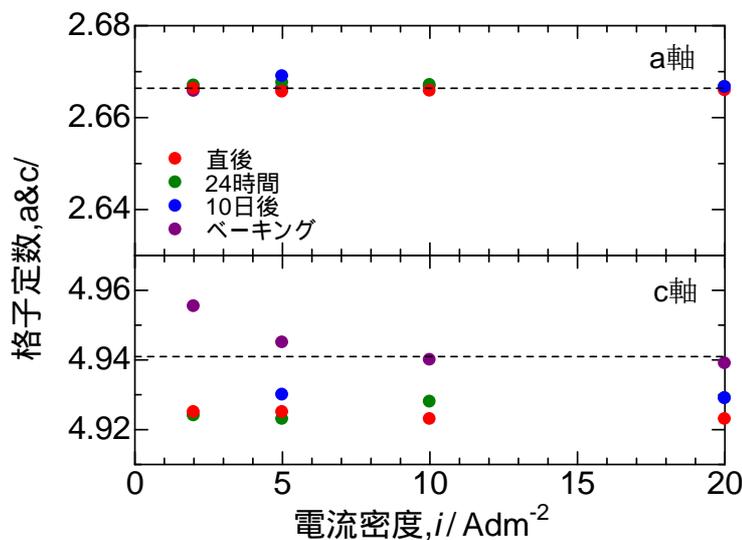


図3 格子定数の電流密度と経過時間による変化