

## (論文内容の要旨)

本論文は電気亜鉛めっき鋼板の電析機構、特にめっき皮膜の結晶構造決定因子を電気化学および結晶学的観点から総合的に検討し、産業規模で鋼板へ電気亜鉛めっきを行う際のめっき亜鉛層の性状を制御する指針を明らかにすることを目的に研究した内容、さらには亜鉛-クロム合金めっきの電析機構に関して電気化学的手法を用いて研究した結果を纏めたものであって、5章からなっている。

第1章は序論であり、工業規模での電気亜鉛めっき鋼板の歴史を、自動車用電気亜鉛系めっき鋼板の開発動向を主軸に述べると共に、亜鉛-鉄族合金めっきおよび亜鉛-クロム合金めっきの電析機構に関する従来の研究を纏めながら本研究の位置づけを行うと共に、めっき層の結晶配向性に及ぼす基板表面状態と電気化学的条件の影響を解明することが本研究の目標であることを述べている。

第2章は、電気めっきを施す鋼基板の表面への元素偏析状態が電気亜鉛めっきの結晶配向に与える影響に関して検討したものである。特定元素をイオン注入した元素偏析モデル鉄基板を作製し亜鉛めっき実験した結果、磷および硫黄は亜鉛析出形態に影響しないが炭素および珪素の表面偏析はめっき亜鉛の外観および結晶優先配向に影響を及ぼし、電析亜鉛の結晶方位が  $Zn(00 \cdot 2)$  から  $Zn(10 \cdot 1)$  および  $Zn(10 \cdot 0)$  に変化すること、その程度はそれら元素濃度の増大と共に大きくなることを明らかにしている。また、定電流亜鉛めっき時の基板電極電位はめっき外観に影響を与える珪素及び炭素が存在すると卑な方向にシフトし、その程度は表面偏析元素濃度に依存することを見出している。さらに、このような電極電位の変化には水素ガス発生反応が影響すると推定している。

また、亜鉛めっき時の電気化学的条件が亜鉛めっきの結晶配向性に与える影響を詳細に調査し、めっき電流密度が小さいほど、めっき液の平均流速が高いほど、まためっき液中の亜鉛イオン濃度が高いほど、亜鉛の六方稠密結晶の基底面である  $Zn(00 \cdot 2)$  の析出が促進されることを確認している。さらに、高速亜鉛めっきプロセスを模した実験室規模のめっき液循環型電解槽を用いた希薄硫酸銅水溶液の電解実験から、めっき基板近傍の液の流れが層流域にあり、濃度境界層厚さはめっき液の平均流速の0.5乗に反比例することを確認するとともに、拡散限界電流密度とカソード濃度境界層有効厚さから推定される濃度過電圧でめっき亜鉛の結晶配向性が統一的に整理できることを明らかにしている。また、亜鉛めっきと水素ガス発生が競合する条件下でのシミュレーション計算を行い、電析時の推定電極電位と結晶配向が極めて良好な対応関係を示すことも明らかにしている。

第3章は、亜鉛電析過程におけるめっき核の形態およびその成長様式のその場観察、結晶配向性のシンクロトン放射光によるその場観察から鉄基の板結晶方位および電解条件が亜鉛電析初期過程の結晶配向性に与える影響を評価した結果を述べている。すなわち、SPM (Scanning probe microscopy) 観察により亜鉛表面の数10 nmの粒状核がステップに取り込まれ成長していく過程を、またSTM (Scanning Tunneling microscopy) によるその場解析により10 nm程度の粒状結晶が基板全体を覆った後、六方晶へと成長する過程を

確認している。さらに、このようなナノレベルでのその場観察から 10 nm 程度の析出物がすでに既に六方晶の様子を呈していることを見出している。また、その場観察との比較に基づき、試料を取り出して観察する手法の問題点を指摘している。

また、シンクロトロン放射光と、電解液層を薄く保ちつつ均一な電流分布を確保できる電解槽を用いることで、電解中の亜鉛電析物の結晶配向変化を連続的にその場 X-線構造解析できる方法を確立している。その結果、鉄単結晶基板上への亜鉛電析過程は、鉄単結晶基板の結晶配向の影響を強く受ける電析初期のエピタキシャル成長領域と、電析条件で決定まる過電圧が結晶構造を決定するその後のバルク成長領域に区別できることを指摘している。エピタキシャル成長領域では Fe(100)//Zn(10・1)、Fe(110)//Zn(00・2)、Fe(111)//Zn(00・2)の方位関係を維持した電析層が厚さ約 0.5  $\mu\text{m}$  まで成長することを、またバルク成長領域では低過電圧の場合には Zn(00・2)が、高過電圧の場合には Zn(10・1)、Zn(11・0)が優先成長することを明らかにしている。さらに、バルク成長領域では亜鉛電析過電圧を高い値から低い値に変化させると、極めて短時間で Zn(00・2)の配向が増加すること、一方一旦 Zn(00・2)が析出すると過電圧を高くしても暫くは Zn(00・2)面が継続して析出する現象を確認している。また、めっき液への有機物ポリエチレングリコールの添加は亜鉛電析のエピタキシャル成長領域、バルク成長領域のいずれにおいても亜鉛めっき層の結晶配向性に影響を及ぼし、Zn(00・2)面の析出を抑制することを報告している。

第4章は、高耐食性合金電気めっきである亜鉛-クロム合金の電析機構を電気化学的に検討した結果を述べている。亜鉛-クロム合金めっきに必要な有機添加剤の作用機構を調べるため、水銀めっきを施した回転リング金電極を用いて  $\text{Zn}^{2+}$  イオンおよび  $\text{Cr}^{3+}$  イオンの還元反応に及ぼす有機添加剤の影響を調査すると共に、回転リング亜鉛電極を用いたインピーダンス測定により有機物の吸着過程を検討し、直鎖型の有機添加剤は分子量が大きくなるにつれて電極表面へ強く吸着すること、また疎水性の官能基を有すると、さらに強く吸着することを明らかにした。その結果、強く吸着する有機物ほど  $\text{Zn}^{2+}$  イオンおよび  $\text{Cr}^{3+}$  イオンの還元反応に対する分極作用が大きくなるが、分極の程度は  $\text{Zn}^{2+}$  イオンと  $\text{Cr}^{3+}$  イオンで大きく異なっており、 $\text{Zn}^{2+}$  イオンの還元反応が優先的に分極されることを、また最も強く吸着する疎水性の炭化水素基を有する有機物では  $\text{Zn}^{2+}$  イオンの還元電位が  $\text{Cr}^{3+}$  イオンの還元電位にほぼ一致するまで分極されることを確認している。これらの検討結果から、亜鉛-クロム合金の電析を可能にする有機添加剤の作用効果は、電極表面への吸着により、 $\text{Zn}^{2+}$  イオンの還元電位を優先的に分極することにより  $\text{Cr}^{3+}$  イオンの還元電位に近づけることにあると結論付けている。

第5章は、結論であり、本論文で得られた成果を総括している。

氏名	黒崎将夫
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、電気亜鉛めっき鋼板の電析機構、特にめっき皮膜の結晶構造決定因子を電気化学および結晶学的観点から総合的に検討し、産業規模で鋼板へ電気亜鉛めっきを行う際のめっき亜鉛層の性状を制御する指針を明らかにすることを目的に研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 鋼板表面に電気めっきした亜鉛めっき層の結晶配向性を鋼基板の表面状態と電気めっき条件の観点から検討し、基板表面に特定元素が偏在するとめっき亜鉛の結晶配向性が変化したが、それは競合して進行する水素ガス発生反応が亜鉛めっき反応の過電圧に影響を与えるためであることを明らかにしている。また電気めっき条件やめっき浴の組成が電気めっき亜鉛層の結晶配向に与える影響は電気亜鉛めっき時の濃度過電圧で一義的に整理できることを示し、めっき亜鉛層の性状制御に重要な指針を提案している。

2. 電気亜鉛めっき過程で生成するめっき核の形態および成長様式を SPM (Scanning probe microscopy)によりその場観察するとともに、シンクロトロン放射光を用いた X線回折法により結晶配向をその場観察し、めっき初期過程の結晶配向に与える鉄基板の結晶方位ならびに電解条件の影響を検討・評価し、得られた実験結果に基づき電気亜鉛めっき層の成長過程がエピタキシャル成長する領域とバルク成長する領域を分離できることを実験的に示した。

3. 高耐食性の亜鉛-クロム合金の電気めっき機構を、特に添加有機物の影響について回転リング電極を用いて電気化学的に検討し、この合金めっきに必須な添加有機物はめっき表面に強く吸着し亜鉛イオンの還元反応を優先的に抑制することを実験的に示した。

以上、本論文は、産業規模の電気亜鉛めっき鋼板の電析機構を多方面から研究し、めっき亜鉛層の性状制御に対する重要な指針を示すとともに、得られたいくつかの新しい知見を纏めたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成21年2月27日、論文内容とそれに関連した事項について口答試問を行った結果、合格と認めた。