

© 1986 ISIJ

電析 Fe-Zn 合金の熱処理による相構造変化

論文

木本 雅也*・若野 茂*・渋谷 敦義*2

Phase Transition of Electrodeposited Fe-Zn Alloy Film by Heating

Masanari KIMOTO, Shigeru WAKANO and Atsuyoshi SHIBUYA

Synopsis :

Change in the structure of electrodeposited Fe-Zn alloy films during heating was investigated by using the methods of differential scanning calorimetry and X-ray diffractions. Following results are obtained :

(1) Exothermic reactions occurred at 150°C, 210°C and 300°C. These reactions are supposed to be attributed to the phase transition of the electrodeposited film to δ_1 , Γ' , and Γ phases, respectively.

(2) Corrosion current density decreased after heating during 30 min, at 180°C. It can be concluded that this change after heating is concerned with the transition of electrodeposited film to equilibrium phase.

1. 緒 言

鉄-亜鉛合金電気めつき鋼板は、塗装後の耐食性に優れ、自動車用表面処理鋼板としてすでに実用化されている。この鉄-亜鉛合金電気めつきは、卑な金属である亜鉛がより貴な金属である鉄に比べ優先的に析出するという異常型合金電析として知られており¹⁾、電析機構、腐食挙動、皮膜物性などについていくつか報告されている^{2)~5)}。しかしながら、電析皮膜の結晶構造については、いくつかの報告はあるが⁶⁾、不明な点が多い。

一般に、電析鉄-亜鉛合金は、鑄造合金の組織に比べ非常に微細な結晶構造を持ち、過飽和固溶体を形成するという熱力学的準安定平衡の特徴を有すると言われている⁶⁾⁷⁾。そこで、鉄-亜鉛合金電気めつき皮膜の熱力学的平衡状態への状態遷移に伴う熱的变化について示差熱分析、X線回折により調査を行い、種々の組成の鉄-亜鉛合金電気めつき皮膜中の析出相の相対的構成割合を推定した。

2. 実験方法

鉄-亜鉛合金電気めつき皮膜の解析に用いた手法は、Fig. 1 に示すように、大きく二つあり、一つは示差走査熱分析 (DSC) であり、もう一つはX線回折である。測定にあたっては、析出相の優先配向、残留応力などの影響をなくすために、めつき皮膜を粉末状化し試料とした。そして熱分析より得られる状態変化に関する熱的情報と電析皮膜の加熱後のX線回折による情報とにより、

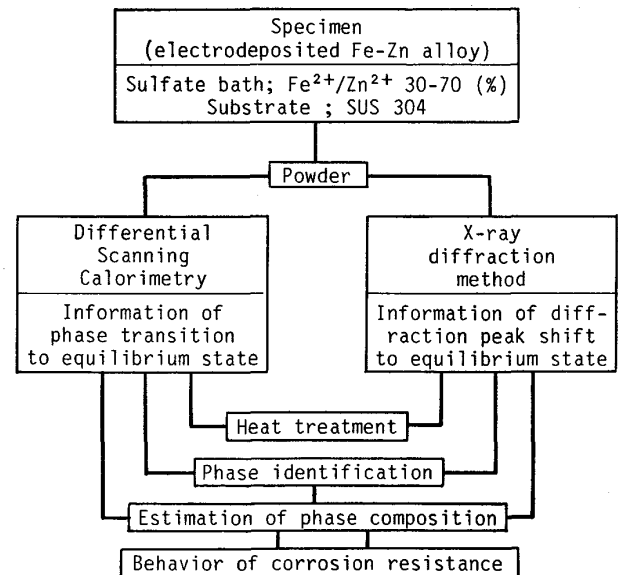


Fig. 1. Outline of experimental procedure.

加熱による電析皮膜の析出相構造の変化に関する知見を得ることができる。そしてこれらの情報をもとに、鉄-亜鉛合金電気めつき皮膜の結晶構造および腐食速度の加熱前後での変化について解析を行った。

2.1 供試材の作成

めつき母材には市販の冷延鋼板 (0.8^t × 70^w × 100^l mm) を用い、オルソケイ酸ナトリウム水溶液中での陽極電解脱脂→水洗→希塩酸中での酸洗→水洗のめつき前処理を行った後めつきを施した。めつき浴は硫酸亜鉛と硫酸第一鉄とよりなる硫酸酸性浴を用いた。めつき皮膜中铁含有量は、めつき浴中铁濃度を一定とし、めつき浴

昭和 60 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 10 月 14 日受付 (Received Oct. 14, 1985)

* 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

*2 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

中亜鉛濃度を変えることにより変化させた。また基本的なめつき条件は以下に示すようである。

めつき条件	{	温度: 50°C
		pH : 1.8
		電流密度: 80A/dm ²
めつき浴組成	{	陽極: 白金板
		FeSO ₄ ·7H ₂ O: 250g/l
		ZnSO ₄ ·7H ₂ O: 100-250g/l
		Na ₂ SO ₄ : 75g/l

さらに、示差熱分析、X線回折に用いるための粉末試料は、めつき母材を SUS 304 ステンレス鋼板 (0.2^t × 70^w × 100^l mm) とし、めつき皮膜のみを母材より機械的に剝離し、粉碎することにより得た。なお母材が冷延鋼板と異なることによつては電析皮膜の析出相構造が大きく変化しないことをX線回折により確認している。

めつき皮膜の組成分析は、めつき皮膜を 1 wt% 塩酸にて溶解し、高周波プラズマ発光法 (ICPQ) により行つた。

2.2 めつき皮膜の腐食電流密度の測定方法

種々の皮膜中铁含有量のめつき皮膜の耐食性を知るために、5 wt% 塩化ナトリウム水溶液中 30°C でクロスタット法⁸⁾⁹⁾により腐食電流を測定した。また、めつき皮膜を加熱した後、同様にして腐食電流を測定した。加熱処理は、実際にめつき鋼板が塗装される条件を考慮に入れ、180°C × 30 min という条件で行つた。

2.3 熱分析およびX線回折

めつき皮膜の熱的变化を調べるために、示差走査熱分析装置 (デュポン(株)製, DSC 910 型) を用いて種々の組成を持つめつき皮膜粉末試料に対して熱分析を行つた。測定は、窒素雰囲気中にて、室温より 450°C の温度範囲を 10°C/min の昇温速度で行つた。

また、結晶構造に関する情報を得るために、X線回折装置 (理学電機(株)製, RU-200 型) を用い、粉末試料についてX線回折測定を行つた。測定においては Co ターゲットを用い、全回折角度にわたつて調べるために写真法を適用した。さらに、めつき皮膜の熱変化に伴う結晶構造の変化を知るために、加熱処理後の粉末試料に対してもX線回折測定を行い、その変化を追跡するようにした¹⁰⁾。

3. 結果および考察

3.1 加熱による腐食速度の変化

種々の組成の鉄-亜鉛合金電気めつき鋼板の腐食電流を測定した結果を Fig. 2 に示す。めつきのままでは、皮膜中の鉄含有量が 10 wt% 程度の場合には腐食電流値は大きな値を示し、鉄含有量が増加するに伴いその値は

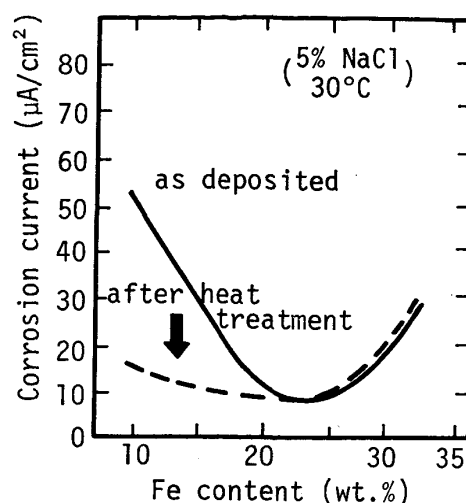


Fig. 2. Reduction of corrosion current after heat treatment (180°C × 30 min).

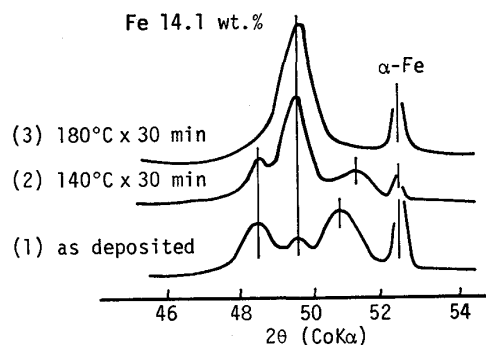


Fig. 3. X-ray diffraction profiles after heat treatment.

小さくなり、鉄含有量が 20 wt% を越えるめつき皮膜において最小となる。また、180°C × 30 min 加熱後の腐食速度はめつきのままの状態に比べ、腐食電流は数分の一に減少している。しかしながら、このような加熱による腐食速度の変化は皮膜中铁含有量が 20 wt% 程度までのめつき鋼板に限られる。

一方、この加熱後のめつき皮膜の構造変化をX線回折により調べた結果を Fig. 3 に示すが、加熱によりプロファイルおよびピーク強度が変化し、析出皮膜の加熱後の結晶構造が変化していることを示している。

3.2 加熱によるめつき皮膜の変化

加熱によるめつき皮膜の変化に関して、粉末試料について示差熱分析とX線回折を合わせて適用し、詳しい検討を行つた。めつき皮膜中铁含有量が 18.3 wt% の電析皮膜粉末試料に対する示差走査熱分析測定結果を Fig. 4 に示す。この図に示したように、150°C、210°C、300°C の三つの温度で発熱反応が起こる。

また、他の種々の皮膜中铁含有量を持つ電析皮膜粉末試料においても同じ温度で発熱反応が起こることを確認

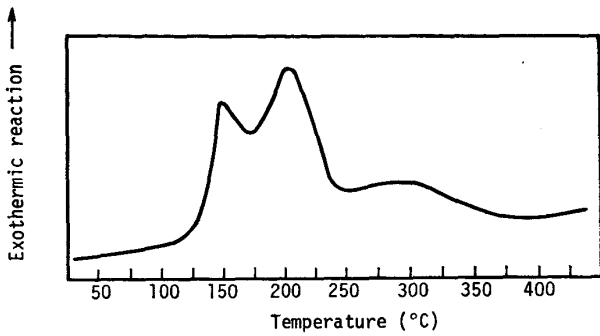


Fig. 4. A typical measurement of differential scanning calorimetry (Fe content; 18.3 wt %).

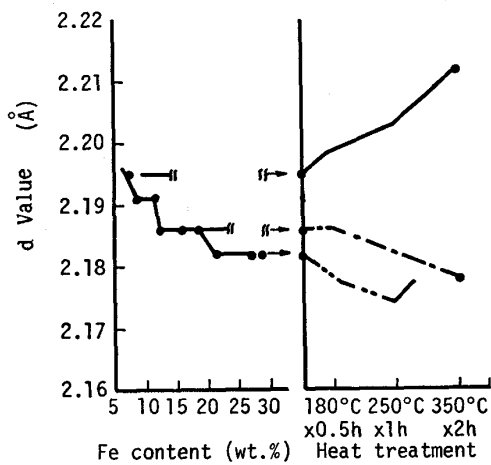


Fig. 5. X-ray diffraction peak shift after heat treatment (Co·K α , $2\theta \approx 48$ deg.).

した。

さらに、皮膜中鉄含有量が 18.0 wt% 未満の電析皮膜粉末試料においては、亜鉛の融点である 419°C で、亜鉛の融解によるシャープな吸熱ピークが見られ、 η 相の存在を示唆している。

このような三つの温度での熱変化がどのような析出相構造の変化に対応しているのかを調べるために、加熱処理後の電析皮膜粉末試料についてX線回折を行った。熱処理条件としては、示差走査熱分析での目的温度への到達時間が昇温速度によって決まることを考慮して、十分に熱変化が起こると思われる、

180°C×0.5 h, 250°C×1 h, 350°C×2 h

とした。

Fig. 5 に種々の皮膜中鉄含有量の粉末試料における、回折角度 $2\theta = 48$ deg 付近の回折ピークの熱処理に伴う変化を示す。このように、X線回折ピークは熱処理に伴うシフト挙動で四つのパターンに分類できることが分かる。

・第一に、図には記さなかったが、三種類の熱処理条件でほとんどシフトしないX線回折ピーク

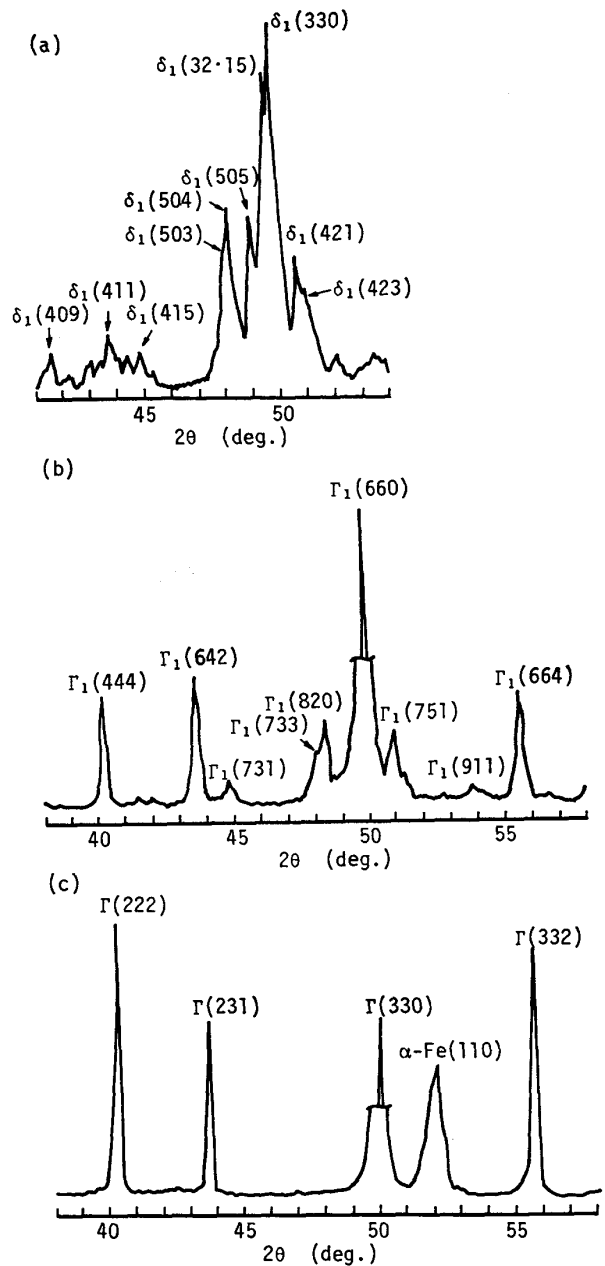


Fig. 6. X-ray diffraction profiles after heat treatment (350°C × 3 h).

[Fe content] (a) 11.6 wt % (b) 21.6 wt % (c) 35.3 wt %.

・第二に、三種類の熱処理条件で低角度側へシフトし A.S.T.M. カードに記載されている値に近づくピーク

・第三に、低温側 (180°C, 250°C) での熱処理では、処理温度に応じ高角度側へシフトし、350°C の熱処理では急激に低角度側へシフトし平衡位置に近づくピーク

・第四に、三種類の熱処理条件で、いずれも高角度側にシフトし、十分な熱処理を実施した後では、平衡位置に近づくピーク

のごとく四種類に分類できる。

以上のような、電析鉄-亜鉛合金における析出相が加

Table 1. X-ray diffraction peak shift pattern.

Diffraction peak shift after heat treatment	Estimated phase
Almost steady	η -phase
Shift to the lower angle at equilibrium state	δ_1 -phase
Shift to the higher angle and then shift to the lower angle	Γ_1 -phase
Shift to the higher angle at equilibrium state	Γ -phase

熱処理を施されるに応じて熱力学的平衡相へ移行するという事は次のような結果からも確認された。すなわち、前述の三種類の熱処理条件を十分に満足する 350°C × 3 h という過度の熱処理を施した後に X 線回折測定を行うと、すべての X 線回折ピークについて A.S.T.M. カードと照合一致させることができる。

その例として皮膜中鉄含有量が 11.6 wt%, 21.6 wt%, 35.3 wt% の電析皮膜粉末試料に対する結果を Fig. 6 に示す。なお A.S.T.M. カードに記載されていない Γ_1 相については、P. J. GELLINGS らによつて報告されたもの¹¹⁾¹²⁾を適用した。

以上熱処理に伴う X 線回折ピークの変化を四つの種類に分類し、それぞれの変化について熱力学的平衡相を推定、対応させたものを Table 1 に示してある。

この表に示したように第一に三種類の熱処理を施してもほとんどシフトしない回折ピークは、鉄の固溶量が 0.003 wt% と非常に少ない η 相に対応していると推定される。第二に、三種類の熱処理を施すに従い、低角度側へシフトしていく回折ピークは、鉄の原子半径が亜鉛の原子半径より小さいことを考慮に入れると δ_1 相に対応していると推定される。すなわち三種類の熱処理を施すに従い、鉄原子を放出して、格子位置を占める鉄原子の割合が少なくなり、格子定数が大きくなることにより回折ピークが低角度側へシフトしていくのではないかと考えられる。第三に、最初の二種類の熱処理を施すに従い高角度側へシフトしていくが、350°C × 2 h という過度の熱処理を施すことにより急激に低角度側へシフトする回折ピークは、 Γ_1 相と Γ 相を比較した場合、同じような指数面の回折ピークは Γ 相が低角度側に存在し、この三つめの熱処理による変化は Γ_1 相の f.c.c. 構造から Γ 相の b.c.c. 構造への変態に関与していると考えられ、 Γ_1 相に対応していると推定される。第四に、三種類の熱処理を施すに従い高角度側へシフトしていく回折ピークは、平衡固溶量まで鉄を固溶して行くことにより格子定数が小さくなると考えられ、 Γ 相に対応していると推定される。

以上のように、鉄-亜鉛合金電気めつきの析出相の同定を、加熱処理後の回折ピークのシフトを分類し長時間加熱後最終的に到達する熱力学平衡相を対応させることにより行つた。しかしながら、X 線回折において、180°C × 30 min という熱処理を施した後は消滅するピークも見られる。このピークは ζ 相¹³⁾に相当するとの推定もされるが、判定には不十分である。

3.3 電析皮膜の析出相の相対的構成割合

種々の皮膜中鉄含有量を持つめつき皮膜に対して、各析出相の相対的な構成割合を知るために、X 線回折においては図積分することにより求めた回折ピークの積分強度より、また熱分析においては発熱量より定量的な取り扱いを試みた。

X 線回折からは次のようにして構成割合を推定した。 α , β 二つの相の回折ピークの積分強度 I_α , I_β を比較し、その密度を考慮することにより、相対的な二つの析出相の定量含有率 W_α (あるいは W_β) を次式により求めることができる¹⁴⁾。

$$W_\alpha = \frac{100}{1 + \frac{I_\beta}{I_\alpha} \cdot \frac{\rho_\beta}{\rho_\alpha} \cdot \frac{K_\alpha}{K_\beta}} [\text{wt}\%] \dots\dots\dots (1)$$

$$K = \frac{A \cdot F^2 \cdot P \cdot L \cdot C}{\mu} \dots\dots\dots (2)$$

ここで

- W : 相の重量含有率 P : 多重度因子
- I : 積分強度 L : Lorentz かつより因子
- ρ : 密度 C : 相の体積含有率
- A : 定数 μ : 吸収係数
- F : 構造因子

計算に際しては、助変数 K の値を内部標準法により実測するか、算出して決定する必要がある。助変数 K を算出するには、結晶構造、回折の面指数、および鉄原

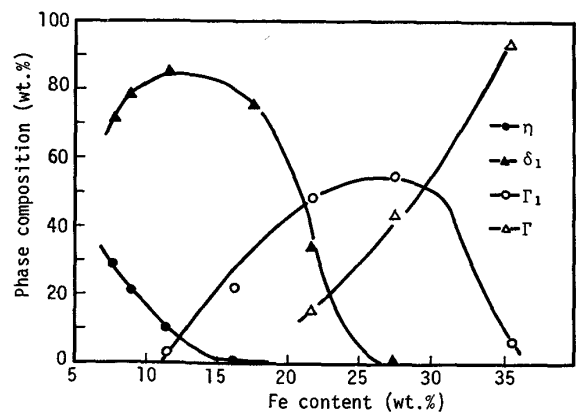


Fig. 7. Phase composition evaluated from X-ray diffraction method.

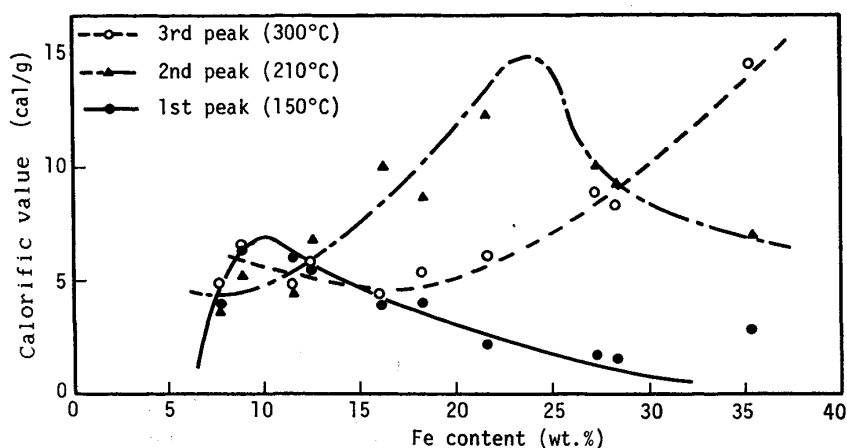


Fig. 8. Enthalpy of formation evaluated from calorific value of DSC measurement.

子と亜鉛原子の占める格子位置と両原子の原子散乱因子から算出される構造因子、そして両原子の吸収係数などの諸数値を求める必要がある。しかしながら、X線回折においてターゲットとして Co を用いると、鉄原子と亜鉛原子は原子散乱因子、吸収係数がほぼ同じ数値となり、両原子のX線回折での定量的な取り扱いにおいては同値と見ることができ、助変数 K の値は、結晶構造および回折の面指数のみより算出される。

このような定量式を適用して、種々の皮膜中の鉄含有量を持つめつき皮膜における析出相の相対的な構成割合を算出した結果を Fig. 7 に示す。この結果より、めつき皮膜中鉄含有量が数 wt% から 20 wt% と広範囲に渡って δ_1 相が析出すること、めつき皮膜中鉄含有量が 10 数 wt% を越えるあたりから P_1 相が析出し、引き続き Γ 相が析出し始めることが推定される。一方 η 相に関しては、皮膜中鉄含有量が 10 wt% を越えると、その存在割合が急激に減少するが、鉄含有量が 20 wt% に近いめつき皮膜においても存在することが推定される。

一方示差走査熱分析において、その発熱量を図積分により求めた結果を Fig. 8 に示す。150°C、210°C、300°C 三つの温度でのピークにおける発熱量は、それぞれ

δ_1 相、 Γ_1 相、 Γ 相の熱力学的平衡相と同じ皮膜中鉄含有量を持つめつき皮膜において最大値を示す。

この結果と、X線回折による解析結果とを考え合わせると、150°C での発熱反応は δ_1 相の、210°C での発熱反応は Γ_1 相の、300°C での発熱反応は Γ 相の相変態に関与しているのではないかと推定される。

一方、熱分析において、419°C における亜鉛の η 相の融解による吸熱ピークに対して、図積分によりその吸熱

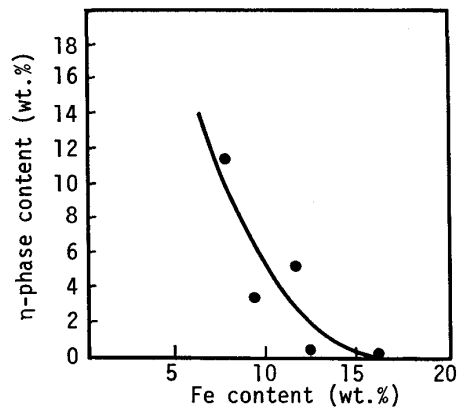


Fig. 9. η -phase content evaluated from DSC measurement.

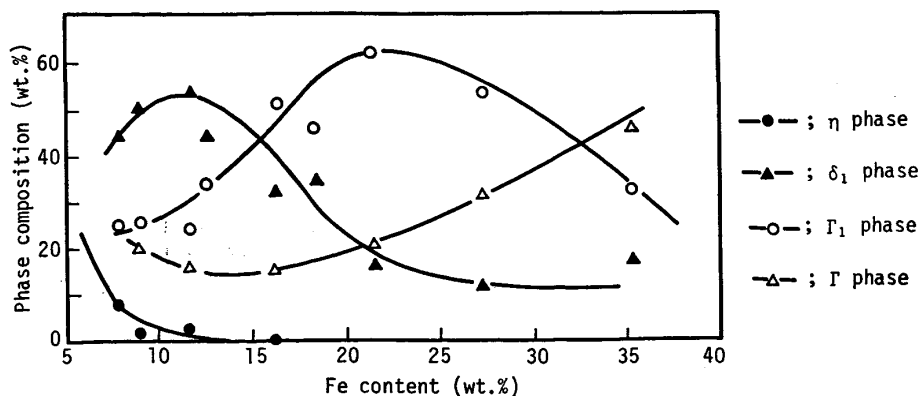


Fig. 10. Phase composition calculated from DSC measurement.

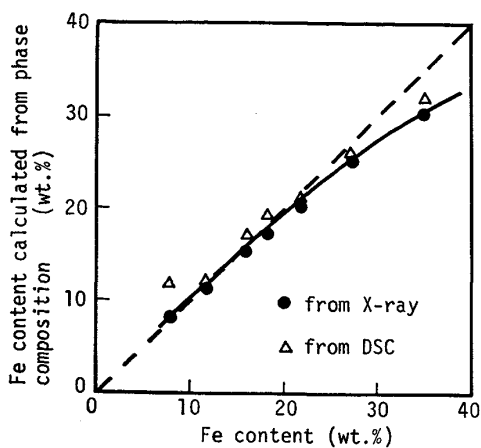


Fig. 11. Relationship between Fe content calculated from phase composition and Fe content analyzed by ICPQ.

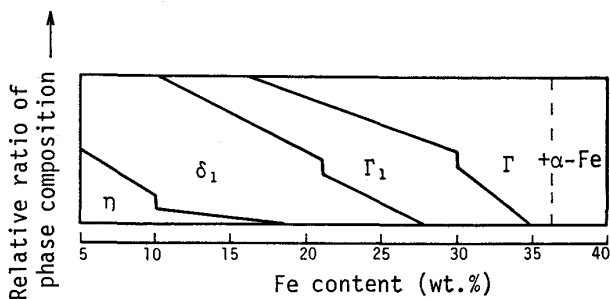


Fig. 12. Phase diagram of electrodeposited Fe-Zn alloy.

量を求めた。その吸熱量に対して、亜鉛の融解熱より重量に換算し、 η 相の重量含有率を算出した結果を Fig. 9 に示す。

δ_1 相, Γ_1 相, Γ 相に関しては, P. J. GELLINGS らによる溶融亜鉛めっきの合金化に関する研究の中で報告されている^{11)15)~18)} これら3つの相の相変態に伴う発熱量の数値を適用してそれぞれの析出相の重量含有率を算出した。これらの結果を合わせて、種々の鉄含有量を持つめっき皮膜における析出相の相対的な構成割合を求めた結果を Fig. 10 に示す。熱分析によつて求めた結果と、X線回折によつて求めた結果は良い一致を示した。定量的な取り扱いにおける一致を確認するために、各析出相の相対的な構成割合と各析出相の平衡鉄固容量との積により算出しためっき皮膜中鉄含有量と、実際のめっき皮膜粉末試料を化学分析により、直接分析した結果とを、X線回折と熱分析について、比較した。その結果を Fig. 11 に示すがX線回折による場合、熱分析による場合、共に実際の化学分析値とよく一致する。しかしながら、めっき皮膜中鉄含有量が低い領域において、熱分析による皮膜中鉄含有量算出結果が実際の化学分析値よりも高い値を示すのは鉄の2次拡散によると考えられる。ま

た皮膜中鉄含有量が高い領域において、X線回折による算出結果が実際の化学分析値よりも低い値を示すのは α -鉄を計算に入れていないためであると考えられる。

このように熱分析とX線回折によつて求めた析出相の相対的な構成割合が一致することは、加熱による変化から析出相を推定することの確からしさを示している。

これらの結果をまとめると Fig. 12 に示すような鉄-亜鉛合金の電析のままの皮膜の状態図を、加熱により移行すべき平衡相を適用して、推定することができる。この図に示すように電析のままの鉄-亜鉛合金めつき皮膜は、各析出相が熱力学的平衡状態に比べより拡張されためつき皮膜組成域で存在し、いわゆる過飽和固溶体を形成していると考えられ、また2相、3相の混相領域が非常に多い状態となつている。

それ故に、めつき皮膜が不均一な構造となり、特により卑である η 相が存在する領域、つまりめつき皮膜中鉄含有量が20 wt% までは腐食電流は比較的大きな値を示す。しかしながら、塗装焼付けのような150~180°C以上での加熱処理を施されることにより、めつき皮膜の析出相構造がより均一な平衡状態へ移行していくために耐食性が向上すると考えられる。

4. 結 言

鉄-亜鉛合金電気めつき皮膜の熱変化および腐食電流密度の加熱による変化に関して、熱分析およびX線回折により解析した結果次のような結論を得た。

(1) 種々の鉄含有量のめつき皮膜を粉末試料として熱分析を行った結果、150°C, 210°C, 300°C 三つの温度で発熱反応である熱変化が起こることが確認された。また、これら三つの温度での熱変化はそれぞれ δ_1 相, Γ_1 相, Γ 相の熱力学的平衡相への移行に関与していると推定される。

(2) 熱分析およびX線回折より、電析のままの鉄-亜鉛合金めつき皮膜の析出相の相対的な構成割合を推定した結果、混相領域が広いことが判明した。

(3) 鉄-亜鉛合金電気めつき皮膜は加熱処理を施すことにより腐食電流が数分の一に減少する。この傾向はめつき皮膜構造が加熱により均質な構造へと変化することに帰因すると考えられる。

文 献

- 1) A. BRENNER: Electrodeposition of Alloys (1963) [Academic Press, New York and London]
- 2) 伊藤 尚, 東 敬, 佐藤広士: 金属表面技術, 20 (1969) 4, p. 149
- 3) 福塚敏夫, 梶原和一, 三木賢二: 鉄と鋼, 66 (1980) 7, p. 807
- 4) 渡辺 勉, 大村 勝, 登内 明, 本間俊之, 安谷

- 屋武志: 金属表面技術, 33 (1982) 10, p. 531
- 5) 安谷屋武志, 鷺山 勝, 本間俊之: 日本鋼管技報, 105 (1984), p. 82
- 6) 島 芳延, 寺坂正二, 中岡一秀, 本間俊之: 鉄と鋼, 70 (1984), S 1192
- 7) H. M. DALAL and D. S. GILL: J. Inst. Met., 93 (1964), p. 130
- 8) 佐藤祐一: 日本金属学会会報, 21 (1982) 6, p. 417
- 9) K. KANNO, M. SUZUKI and Y. ATO: Corros. Sci., 20 (1980), p. 1059
- 10) 中森俊夫, 渋谷敦義: 鉄と鋼, 68 (1982), S 379
- 11) P. J. GELLINGS, D. KOSTER, J. KUIT and T. FRANSEN: Z. Metallkd., 71 (1980), p. 150
- 12) G. F. BASTIN, *Frans J. J. van Loo and D. RIECK*: Z. Metallkd., 65 (1974), p. 656
- 13) P. J. GELLINGS, G. GIERMAN, D. KOSTER and J. KUIT: Z. Metallkd., 71 (1980), p. 70
- 14) B. D. CULLTY: X線回折要論, (1982) [アグネ出版]
- 15) A. K. JENA and K. LÖHBERG: Z. Metallkd., 73 (1982), p. 517
- 16) G. F. BASTIN, *Frans J. J. van Loo and D. RIECK*: Z. Metallkd., 68 (1977), p. 359
- 17) G. F. BASTIN, *Frans J. J. van Loo and D. RIECK*: Z. Metallkd., 67 (1976), p. 694
- 18) M. TOMITA, T. AZAKAMI, L. M. TIMBERG and J. M. TOGURI: Trans. JIM., 22 (1981) 10, p. 717