

© 1988 ISIJ

論 文

電着亜鉛-鉄合金の結晶形態と微細構造

近 藤 和 夫*

Morphology and Microstructure of Electrodeposited Zinc-Iron Binary Alloy

Kazuo KONDO

Synopsis:

Zinc-iron electrodeposited sheet steels have been widely adopted for automobile bodies for their improvements in the corrosion resistance and paintability. In principle, these properties depend on the crystal structure, morphology and microstructure of deposits. The deposits of various zinc contents have been prepared galvanostatically from sulfate baths and examined by scanning and transmission electron microscopes. The 99.5 at% zinc, η -single phase deposit exhibits a collective morphology of hexagonal plates thin in the direction of c -axis. With the increase of iron content, the Γ -phase forms in addition to the η -phase. The η -phase plates stack in the direction of c -axis and form the hexagonal columnar crystals which have triangular pyramidal shapes in morphology. The Γ -particles disperse within the grain and along grain boundaries of these η -phase plates. The Burgers orientation relationship holds between the η - and Γ -particles. The 91.2 at% zinc hexagonal columnar crystals form steps on $\{10.0\}_\eta$ surfaces. An increase of iron content to 85.1 at% zinc, however, flattens the steps on $\{10.0\}_\eta$ surfaces. Further increase of iron content to 73.0 at% zinc produces a large amount of Γ -particles, which cannot be absorbed any more within the η -phase. These excess Γ -particles form granular crystals, and precipitate between the hexagonal columnar crystals.

Key words : zinc-iron alloys ; electrodeposition ; morphology ; microstructure ; galvanizing.

1. 緒 言

Zn-Fe 合金めつき鋼板は自動車の外板など耐食性ととも塗装下地処理のための性能が要求される部材に広く利用されている。これらの性能は電着被膜の組成、形態や微細構造などに支配されると予想されるが、Zn-Fe 2 元合金系ではその平衡状態図からもわかるように極めて多数の中間相が存在し、それらの結晶構造や微細構造は十分に解明されているとはいえない。

非平衡過程である電着においては、基本的にその生成相は低 Fe 領域で Fe を固溶した hcp 構造の η -相と bcc 構造の Γ -相とが生成し、高 Fe 領域では Γ -相と bcc の α -相 (Zn を固溶した α -Fe) が生成すると報告されている¹⁾²⁾。著者らも先に³⁾、中 Fe 領域でこの他に Γ_1 -相が生成すること、また低 Fe 領域から Fe 量の増加にともなつて電着物の形態が変化し、 c -軸方向に薄い六角板状晶が三角錐状晶に見えるようになり、さらに粒

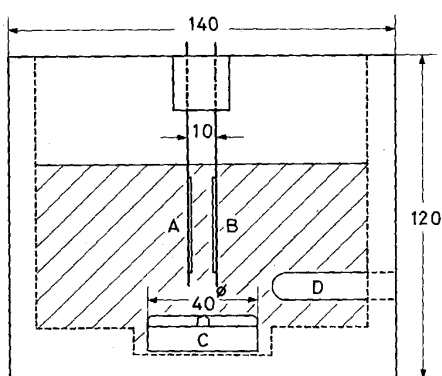
状晶、最終的には微細な立方体状の α -相粒子の集合体となることを示した。しかしながらこのような形態変化を生ずる機構については十分な理解ができていない。そこで本報告では、その形態を電子顕微鏡により詳細に検討し形態変化の機構の解明を試みた。

2. 実験方法

電解浴中の Fe^{++} 、 Zn^{++} 濃度を変化させることにより種々の Fe 組成の電着物を得た。白金陽極板とそれと同一寸法の電着基板とを平行に 10 mm 離して設置し、それらの下部よりスターラー攪拌を付与した (Fig. 1)。Table 1 に電着条件を示した。Table 2 の Z は基本浴であり、この浴に ZnSO_4 を種々の量添加し ZnSO_4 が 0.35 から $2.86 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ の電解浴を得た。浴は特級試薬とイオン交換水とにより調整した。電着条件をできるだけ一定に保つために浴中の Fe^{+++} イオン濃度が 1500 ppm に達した時点で新しい浴に取り替えた。電

昭和 62 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 62 年 10 月 26 日受付 (Received Oct. 26, 1987)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 Ph. D. (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)



A: Platinum anode B: Cathode C: Stirrer D: Heater

Fig. 1. Schematic illustration of electroplating cell. Length units in mm.

Table 1. Condition for electroplating.

Fe ⁺⁺⁺ ion concentration	500 to 1 500 ppm
pH	1.5
Bath temperature	323 K
Current density	8 000 A·m ⁻²
Plating time	60 s
Stirring rate	13.3 r. p. s.

Table 2. Bath composition.

Bath	Concentration (mol·m ⁻³)		
	FeSO ₄	Na ₂ SO ₄	ZnSO ₄
A	0.71×10 ³	0.84×10 ³	2.50×10 ³
B	0.79×10 ³	0.93×10 ³	1.19×10 ³
C	0.85×10 ³	0.99×10 ³	0.76×10 ³
D	0.87×10 ³	1.02×10 ³	0.55×10 ³
E	0.88×10 ³	1.04×10 ³	0.47×10 ³
Z	0.90×10 ³	1.06×10 ³	0.35×10 ³

着基板の前処理としては、アセトンによる超音波脱脂および10%硫酸水溶液による酸洗を行った。電着物の組成分析、走査電子顕微鏡観察およびX線回折に用いた基板は厚さ0.8 mm、一辺が35 mmの正方形の低炭素鋼板で、透過電子顕微鏡用には厚さ0.01 mm、一辺が10 mmの正方形の圧延鉄箔を用いた。電着物の結晶形態、構造、組成は両基板で差のないことを確かめた。電着物の断面観察用試料は、粒度1200番までのSiC研磨紙と粒径3.0 μmのダイヤモンドペーストによる研磨を施した後、HClを0.0005から0.001 vol%含んだエチルアルコール溶液によるエッチングを行い作製した。Zn-Fe系の電着物は熱的に不安定で加熱時に結晶構造の変化をとめないやすい⁴⁾⁵⁾。そのため透過電子顕微鏡用薄膜試料は液体窒素で冷却しつつ基板側からのイオンミリングにより作製した。

電着物の形態および基板と垂直な電着物の断面は走査電子顕微鏡によって観察したが、必要に応じ試料にカーボン蒸着を行った。被膜組成はインヒビター0.5 vol%

を添加した10%塩酸水溶液で電着物のみを溶解し、高周波誘導プラズマジェット発光分光法により分析した。透過電子顕微鏡用薄膜試料の組成はSTEM/EDXモードで分析し上記の化学分析値との一致を確かめた。断面の組成は電子線マイクロアナライザー(加速電圧20 kV, 試料電流60 nA)により分析した。結晶構造はX線回折(Co-K_α, 管電圧30 kV, 管電流100 mA)により解析し、また微細構造は加速電圧200 kVの透過電子顕微鏡により観察した。

3. 実験結果

3.1 走査電子顕微鏡観察

電着物形態の浴組成による変化を走査電子顕微鏡で詳細に観察した結果、Photo. 1に示すような5種類の形態に分類できることがわかった。Photo. 1のaからeはTable 2に示すAからEの浴組成を用いた電着物と対応するが、ZnSO₄の組成が1.42から2.86×10³ mol·m⁻³の範囲ではaに示す形態となる。また0.95から1.42×10³, 0.57から0.95×10³, 0.53から0.57×10³, 0.41から0.53×10³ mol·m⁻³ではおのおのb, c, d, eに示す特徴を有する形態に分類できる。

Photo. 1のaからeに示す電着物の形態は以下の特徴を有する。

a; c-軸方向に薄い六角板状晶の集合体。

b; c-軸方向に薄いほぼ同一寸法の六角板状晶が重なって形成される三角錐状に見える形態。ただし薄い六角板状晶の重なりによるステップが観察される。

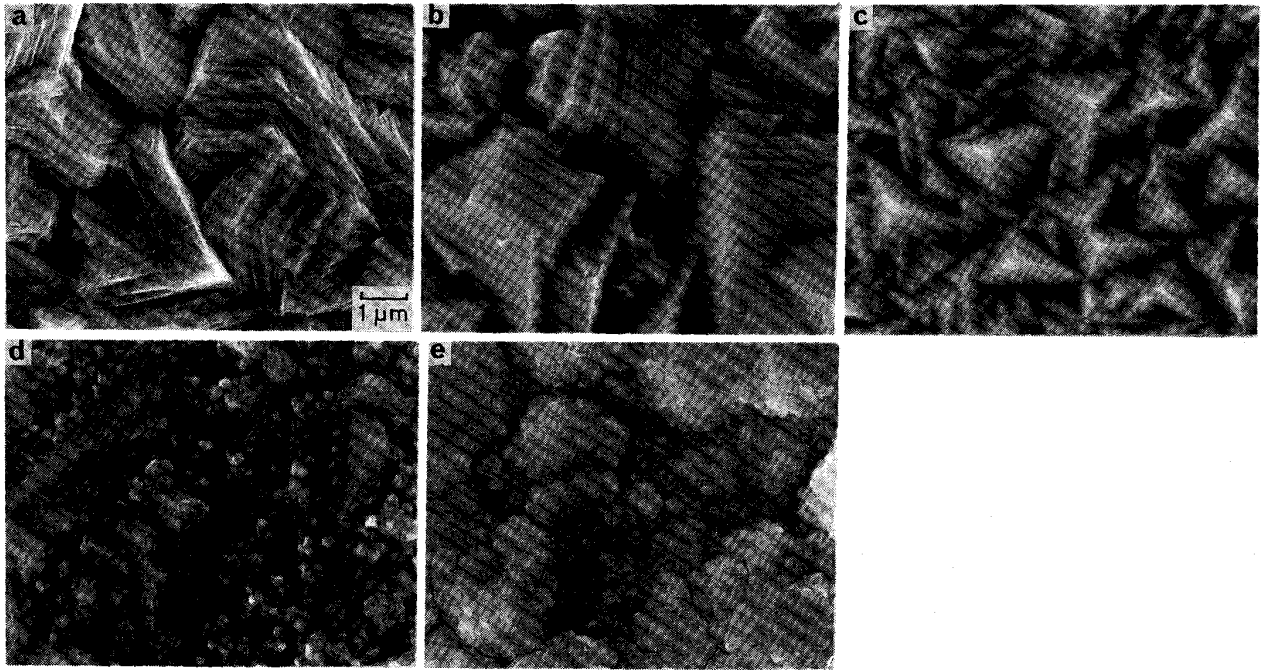
c; bの場合に観察されたステップが消滅した三角錐状に見える形態。

d; 三角錐状に見える結晶の間隙を粒状晶が埋める形態。

e; 三角錐状に見える結晶が完全に消滅した粒状晶のみの集合体。

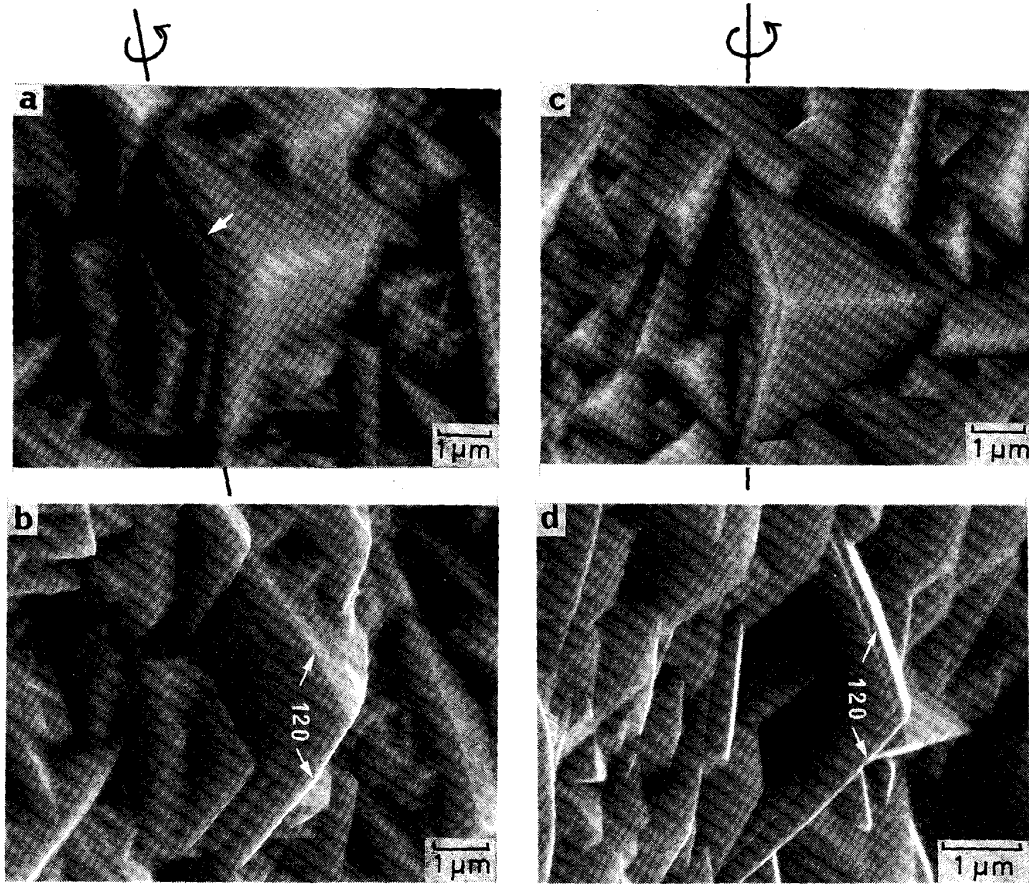
以上の電着物形態をPhoto. 1のaからeと対応させて、A型、B型、C型、D型、E型と呼ぶことにする。

B型およびC型の三角錐状に見える結晶を、走査電子顕微鏡の試料台を傾斜し、形態を立体的に観察した結果をPhoto. 2に示す。Photo. 2aはB型の電着物を示し、中央に見えるステップをともなつた三角錐状に見える結晶を写真中の軸のまわりに40.68°回転するとbのように入射電子線にはほぼ垂直となつた面の稜のなす角度が120°となる。またcはステップが消滅したC型の場合であり、同じく写真中に示した軸のまわりに65.80°回転するとdのように入射電子線とはほぼ垂直となつた面の稜のなす角度が120°となつた。したがって



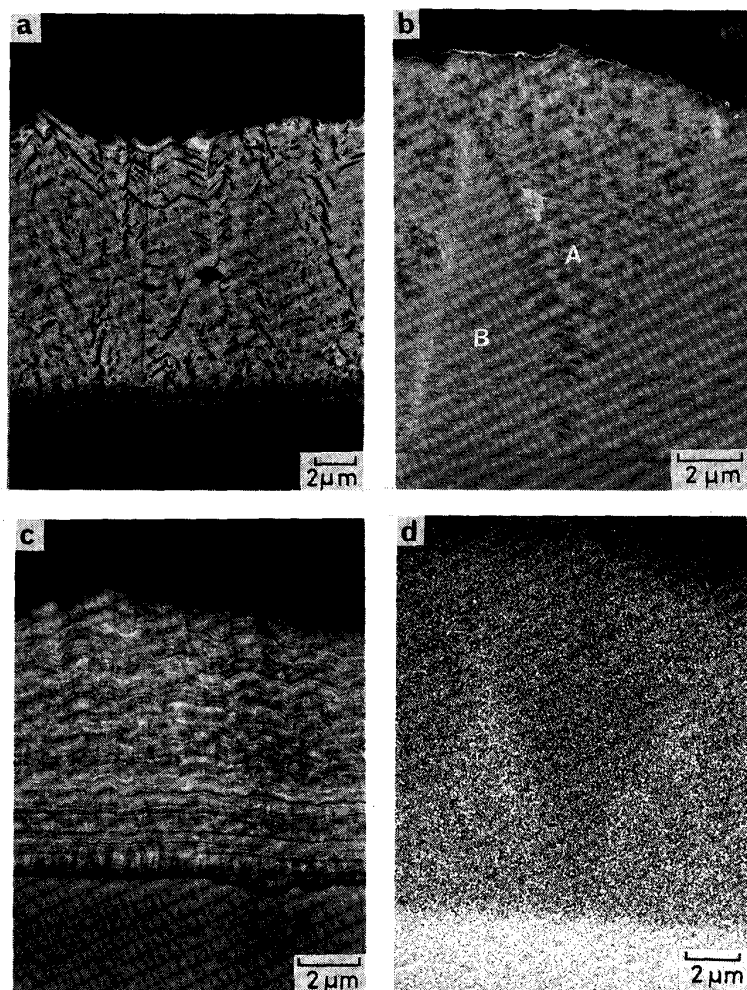
a : 99.5 at% zinc; η -phase b : 91.2 at% zinc; η / Γ -duplex phase c : 85.1 at% zinc; η / Γ -duplex phase
 d : 73.0 at% zinc; $\eta / \Gamma, \Gamma_1$ -triplex phase e : 67.5 at% zinc; Γ / Γ_1 -duplex phase

Photo. 1. Typical morphologies of zinc-iron alloy deposits.



a, b : 91.2 at% zinc; a : Viewed with tilted angle of 0° b : Viewed with tilted angle of 40.68°
 c, d : 85.1 at% zinc; c : Viewed with tilted angle of 0° d : Viewed with tilted angle of 65.80°

Photo. 2. Morphologies of zinc-iron deposits which contain η -phase.



a: 85.1 at% zinc; η/Γ -duplex phase b: 73.0 at% zinc; $\eta/\Gamma, \Gamma_1$ -triplex phase c: 67.5 at% zinc; Γ/Γ_1 -duplex phase d: Electron probe micro-analysis of 73.0 at% zinc; Elemental distribution of iron

Photo. 3. Typical microstructure on the cross-section normal to the substrate plane.

これらの電着物は $(00\cdot1)_\eta$ と $\{10\cdot0\}_\eta$ とで囲まれた六角柱状晶であることがわかる。またこれらの六角柱状晶には Photo. 2 a に矢印で示すように $(00\cdot1)_\eta$ に沿った成長途中の六角板状晶が存在し、六角柱状晶が板状晶の積層により成長することを示している。

Photo. 3 には電着物の基板と垂直な断面の走査電子顕微鏡像を示した。Photo. a は C 型の六角柱状晶の電着物であり、全面が柱状晶からなる組織となる。b は D 型の六角柱状晶の間隙を粒状晶が埋める電着物である。C 型の電着物が逆三角形に生成し (A で示す)、その間隙を E 型の電着物が埋め (B で示す)、電着物の表面では C 型の比率が増加している。Fe K_α の分布を示した d では C 型と対応する部分で Fe 含有量が低く、電着物表面で C 型の比率が高い。c は E 型の粒状晶の電着物であるが、全面が粒状晶からなりそれらが層状に積層することがわかる。

3.2 X線回折

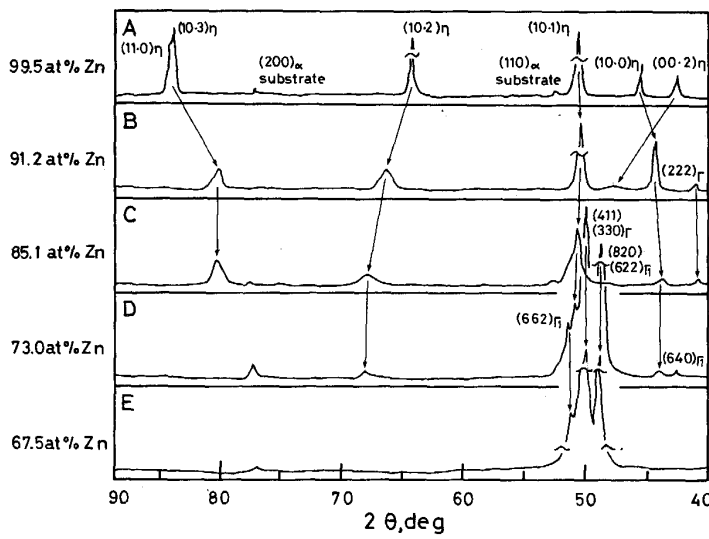
Fig. 2 に各組成の電着物の X 線回折結果を示す。99.5 at% Zn の A 型電着物は η -単相であり、その回折

線の位置は純 Zn の η -相のそれと一致するが、Fe 含有量の増加にともなつて $(00\cdot2)_\eta$ 回折線が高角度側にずれるとともに半価幅が著しく増大し 85.1 at% Zn (C 型) で完全に消滅する。 $(11\cdot0)_\eta$, $(10\cdot0)_\eta$ 回折線は Fe の増加につれて低角度側に、 $(10\cdot2)_\eta$ 回折線は逆に高角度側にずれ、それぞれ 73.0 at% Zn, 67.5 at% Zn で消滅する。このような η -相による回折角度の組成による変化は先に報告した格子定数の組成依存性によるもので前報³⁾の結果と重ねて今回の結果を Fig. 3 に示した。

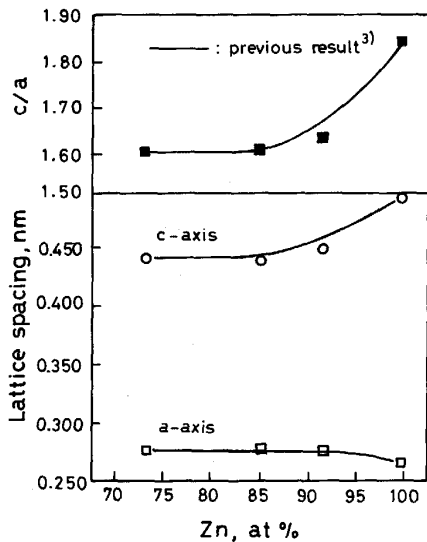
η -相は A から D 型の電着物で認められ、 Γ -相は B から E 型の電着物で認められる。B, C 型の電着物は η/Γ -2 相である。D 型の電着物では η/Γ -相のほかに Γ_1 -相の回折線である $\{640\} \{820\} \{622\} \{662\}_{\Gamma_1}$ などが検出される。また E 型の電着物では η -相の回折線は完全に消滅し Γ/Γ_1 -2 相の電着物となる。

3.3 透過電子顕微鏡観察

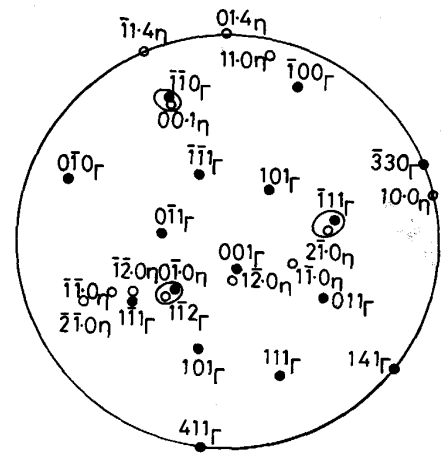
η/Γ -2 相域で生成する B 型電着物の透過電子顕微鏡写真を Photo. 4 に示す。a は明視野像、b は制限視野電子線回折図形、c はその解析図、d は $(\bar{1}0\cdot0)_\eta$ 回折線



2θ = 40-90°
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of zinc-iron alloy deposits.



■: c/a ratio calculated from Fig. 2 ○: Lattice spacing in the direction of c-axis calculated from Fig. 2 □: Lattice spacing in the direction of a-axis calculated from Fig. 2
Fig. 3. Lattice spacings and c/a ratios of η-phase; solid line is cited from a previous work³⁾.



Orientation relationship: $[\bar{1}11]_{\Gamma} // [2\bar{1}\cdot 0]_{\eta}$, $(\bar{1}\bar{1}0)_{\Gamma} // (00\cdot 1)_{\eta}$
○: η-phase ●: Γ-phase

Fig. 4. Orientation relationship between η- and Γ-phases of the electrodeposited film of 91.2 at% zinc in the η/Γ-duplex phase region.

を用いた暗視野像, e は $(\bar{4}\bar{1}\bar{1})_{\Gamma}$ 回折線を用いた暗視野像であり, 直径が数 nm ないし数 10 nm の微細な Γ-粒子が粗大な η-相の結晶粒内や結晶粒界に分散していることがわかる. 格子定数は $a_{\eta}=0.270$ nm, $c_{\eta}=0.438$ nm である. η-相と $a_{\Gamma}=0.895$ nm の Γ-相から得られた回折図形 b をステレオ解析すると Fig. 4 のように両相は Burgers の結晶方位関係;

$$[\bar{1}11]_{\Gamma} // [2\bar{1}\cdot 0]_{\eta}$$

$$(\bar{1}\bar{1}0)_{\Gamma} // (00\cdot 1)_{\eta}$$

にあることがわかる.

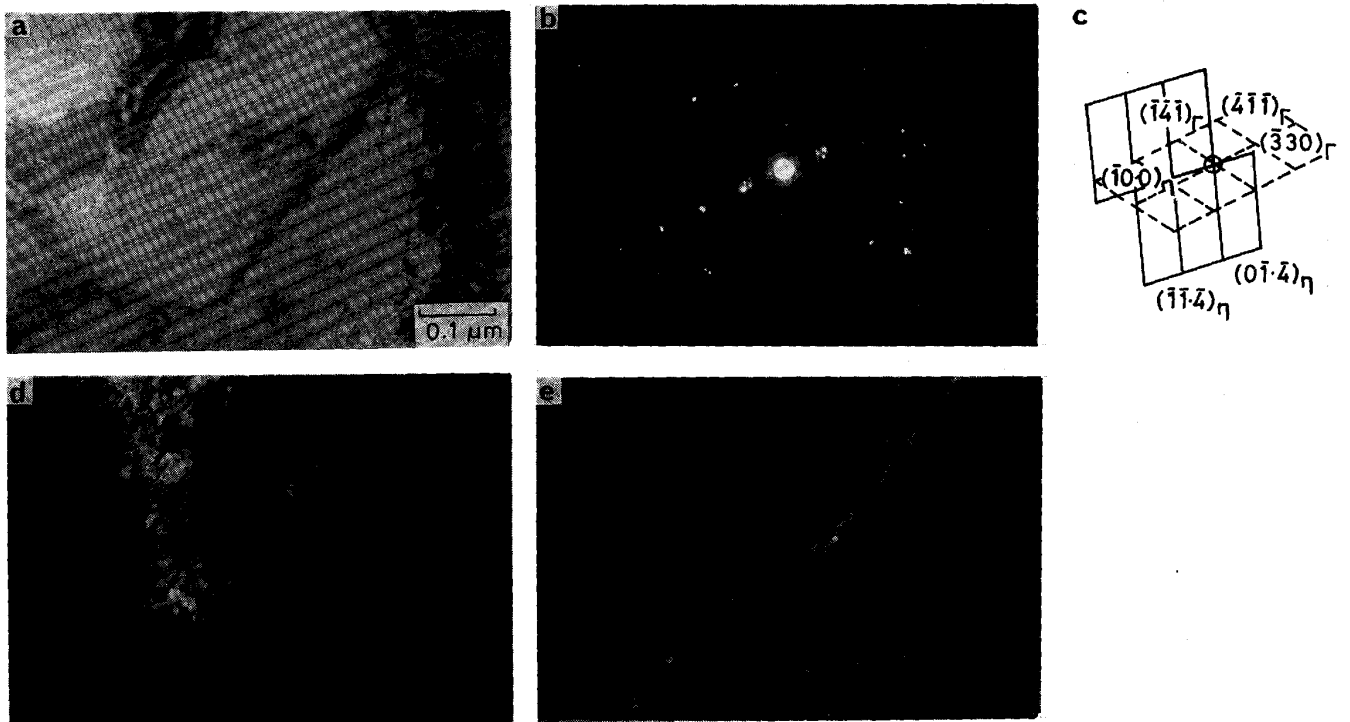
さらに Fe 含有量が多い E 型結晶では, 前報にも記したようにもはや η-相は存在せず, 数 100 nm 程度の Γ

/Γ₁-2 相の粒状結晶の集合体となる³⁾.

4. 考 察

純 Zn に近い組成を有する A 型の η-単相の電着物は c-軸方向に薄い六角板状晶の集合体からなる (Photo. 1a). そして η-相の回折線は Fe 含有量の増加につれてその c/a が連続的に変化した (Fig. 3). Fe 含有量の多い B, C 型の電着物では, η-相のほかにも Γ-相が析出し, その形態は板状 η-相が積層した六角柱状晶で三角錐状に見える形態となる (Photo. 1 b c, Photo. 2 b d, Photo. 3 a). そこで Γ-相の析出との関連においてこの形態変化を考察する.

純 Zn の場合板状 η-相は $(00\cdot 1)_{\eta}$ に垂直な方向に薄く $\langle 10\cdot 0 \rangle_{\eta}$ に成長する結果六角形となる⁶⁾ (Photo. 1 a).



a: Bright field image b: Diffraction pattern c: Schematic illustration of the pattern d: Dark field image using the $(100)_\eta$ reflection e: Dark field image using the $(411)_\Gamma$ reflection

Photo. 4. Transmission electron micrographs of the electrodeposited film of 91.2 at% zinc.

六角柱状晶はこの板状 η -相の上に同方位のそれが相互に、ほぼ完全に積層することによって生ずる (Photo. 1 b). また Fe 含有量の増加にともなつて $\{10\cdot0\}_\eta$ 上のステップが消滅した (Photo. 1 c). 透過電子顕微鏡観察では、板状 η -相の内部に直径が数 nm から数 10 nm の Γ -粒子が多数分散していた (Photo. 4 e). このような Γ -粒子はその電着過程での温度を考えると、Fe を過飽和に固溶した η -相から固体内拡散によつて析出する可能性はなく⁴⁾、 η -相の電着過程で生成したはずである。

Fe 含有量の少ない η -相が電着する場合、固/液界面で Zn^{++} 濃度が低下するであろう。今、 η -相表面で Γ -相が核生成するとその周辺で η -相が板状に $\langle 10\cdot0 \rangle_\eta$ に成長するので $\langle 12\cdot0 \rangle_\eta$ に平行な段 (ステップ) を形成する。この Fe 含有量の少ない η -相のステップ近傍では Zn アドアトムの欠乏層が生成するので Fe 含有量の多い Γ -粒子が優先的に析出することになる。このステップに形成した Γ -粒子周辺では Fe アドアトムの欠乏層ができ、今度は η -粒子が優先的に析出する (Fig. 5). このようなステップ上の Γ -粒子の生成とその周辺への η -粒子の析出、その $\langle 10\cdot0 \rangle_\eta$ への成長の繰返しはもとの板状晶の端面 (Fig. 5 に矢印で示す) にいたつてはじめて停止する。再び板状 η -相表面上での核生成によつてこの過程が繰り返され板状晶が c -軸方向に積層

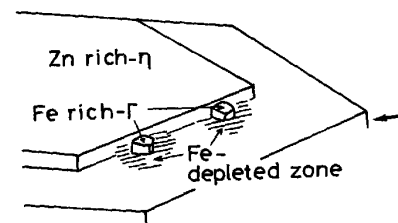


Fig. 5. Growth model for B, C and D-type deposits of triangular pyramidal shape. Fine Γ -phase particles precipitate along the step of hexagonal thin plate of η -phase which grows along $(00\cdot1)_\eta$. Fe depleted zone of adatom which surrounds the fine Fe-rich Γ -particles accelerates the growth of thin plate of Zn-rich η , and flatten the $\{10\cdot0\}_\eta$ in their morphologies.

し前述の六角柱状晶を形成することになる。このモデルは三角錐状に見える結晶が $(00\cdot1)_\eta$ と $\{10\cdot0\}_\eta$ とで囲まれた板状 η -相の集合体からなる事実と、 Γ -相粒子と η -相粒子との間に Burgers の結晶方位関係が認められる事実によつても支持されるものである。また六角板状晶の集合体からステップをともなつた六角柱状晶、ステップが消滅した六角柱状晶への電着物形態の変化は、Fe 含有量の増加にともなう Γ -粒子の析出形態の変化と関連するものと考えられる。 Γ -粒子の析出量が増加

すると、板状 η -相表面での Γ -粒子の核生成がおこりやすくなり、板状 η -相の $\langle 10\cdot0 \rangle_{\eta}$ へのステップ成長速度が大きくなるであろう。このような Fe 含有量の増加にともなう Γ -粒子の析出形態の変化が、結晶形態の変化をもたらすものと考えられる。

さらに浴中の Fe 濃度が増加すると、初期には基板上に Fe 含有量の高い Γ -粒子が粒状晶として生成する。そのため固/液界面では Fe 濃度が低下して η -相の析出をうながす。その結果六角柱状晶を生成するが、この η -相には Γ -粒子を完全にとり込むことができない。三角錐状に生成した η -相の間隙を過剰な Γ -粒子が粒状晶として生成し層状に埋める (Photo. 3 b d)。そのため両相が共存した D-型の電着物が生成するものと考えられる (Photo. 1 d)。

5. 結 論

電着物の結晶構造、微細構造は被膜の耐食性や機械的性質を支配する重要な因子である。本研究では電着 Zn-Fe 合金の Fe 含有量による結晶形態と微細構造との変化を電子顕微鏡を用い検討し、結晶形態の変化について考察した。結論は以下のように要約される。

1) 純 Zn に近い組成をもつ η -単相の電着物 (99.5 at% Zn) は c -軸方向に薄い六角板状晶の集合体となる。

2) Fe 含有量の増加にともない Γ -相が生成する。板状 η -相は c -軸方向に積層し三角錐状に見える形態となり、その粒内・粒界に多数の Γ -粒子を分散する。この粒内の Γ -粒子と η -母相との間には、Burgers の結晶方位関係が存在する。

3) この板状 η -相の c -軸方向への積層による六角柱状晶で三角錐状に見える結晶の形成機構は、 $(00\cdot1)_{\eta}$ への Γ -粒子と η -粒子との析出のくり返しによつて説明できる。

4) 低 Fe 含有量 (91.2 at% Zn) の六角柱状晶では、 $\{10\cdot0\}_{\eta}$ 上に $(00\cdot1)_{\eta}$ によるステップが形成される。しかし Fe 含有量の増加 (85.1 at% Zn) にともない $\{10\cdot0\}_{\eta}$ のステップは消滅し平滑となる。

5) さらに高 Fe 域 (73.0 at% Zn) では、六角柱状晶の η -粒内には Γ -粒子を吸収しきれず、六角柱状晶の間隙を粒状の Γ -粒子が埋めるようになる。

最後に、本研究に有益な助言をいただいた阿部秀夫東大名誉教授ならびに住友金属工業(株)の大森靖也博士と日野谷重晴博士に厚くお礼申し上げます。また走査・透過電子顕微鏡写真撮影に協力いただいた上野谷繁雄、花房謙二両氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 島 芳延, 寺坂正二, 中岡一秀, 原 富啓, 本間俊之: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 954
- 2) H. M. DALAL and G. S. GILL: J. Inst. Met., 93 (1964), p. 130
- 3) K. KONDO, S. HINOTANI and Y. OHMORI: J. Appl. Electrochem., 18 (1988), p. 154
- 4) 笹原茂樹, 荒木和男, 森 滋勝, 森山 昭: 日本金属学会誌, 41 (1977), p. 1121
- 5) 木本雅也, 若野 茂, 渋谷敦義: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 961
- 6) K. KAMEI and Y. OHMORI: J. Appl. Electrochem., 17 (1987), p. 821