

© 1990 ISIJ

 論 文
 ////////////////
 ////////////////

パルス電着した亜鉛-鉄合金の結晶形態と 微細構造

近 藤 和 夫*

Morphology and Microstructure of Pulsed 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 deposit with various pulse off time have been electrodeposited from sulfate bath and examined by scanning microscopy and X-ray diffraction. All the deposits consist of the η - and Γ -phases, and the deposit morphology consists of hexagonal columnar crystals and Γ -phase granular crystals. These hexagonal columnar crystals consist of the η -phase plates and fine granular Γ -phases dispersively precipitate within the grain and grain boundary of these η -phase plates.

For the 1.0 ms pulse off time deposit, the granular crystals form only on the $(00\cdot1)_\eta$ of hexagonal columnar crystals. For the deposit more than 1.0 ms, these granular crystals form both on the $(00\cdot1)_\eta$ and $\{10\cdot0\}_\eta$ of hexagonal columnar crystals. The amount of granular crystals increases as the increase of off time. Also the deposit cross sectional observation reveals the increase of white microstructures whose zinc contents are less than dark microstructures. The X-ray diffraction shows the decrease of diffraction intensity and number of diffraction lines of η -phase, and the increase of those of Γ -phase.

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

1. 緒 言

Zn-Fe 合金めっき鋼板は、自動車車体の外板など耐食性ととも塗装下地処理の性能が要求される部材に広く用いられている。これらの性能は電着物の結晶形態や微細構造などに支配されると考えられる。

直流電解で電着した場合、電解浴中の Zn^{2+} 濃度が減少することによって電着物の Zn 含有量が減少する。純 Zn に近い組成では η -単相 (Hexagonal) であるが、Zn 含有量が減少すると Γ -相 (b. c. c) が生成し η/Γ -2 相の電着物となる¹⁾²⁾。この 2 相域での電着物の結晶形態や微細構造は以下の特徴を有することを前報で示した^{3)~5)}。結晶は六角柱状晶で三角錐状に見える形態で c-軸方向に薄い板状の η -相からなる六角柱状晶を形成する。この六角柱状晶はその $(00\cdot1)_\eta$ に沿って板状 η -相が成長することにより形成される。またこれらの板状 η -相の粒内や粒界には多数の微細な粒状の Γ -相が分散して析出する。さらに Zn 含有量が減少すると電着物は

$\eta/\Gamma, \Gamma_1$ (f. c. c)-3 相となり六角柱状晶の板状 η -相の粒内、粒界に粒状の Γ -相を吸収しきれなくなり、六角柱状晶の間隙を Γ/Γ_1 -相が粒状晶として埋めるように生成する六角柱状晶と粒状晶とが共存する形態となる。

電流休止時間を含むパルス電着においても、 η/Γ -2 相域での電着物の結晶形態や微細構造が変化することが予想される。本報告においては、パルス電着により生成した電着物を電子顕微鏡により詳細に観察しパルス電着の休止時間が電着物に与える影響を解明した。また電着物の結晶形態の変化機構についても考察した。

2. 実 験 方 法

パルス電流の印加時間を 1.0 ms とし休止時間を 0.0 ~ 10.0 ms の間で変化させることにより、種々の異なった形態の電着物を得た。Table 1, 2 に浴組成と電着条件とを示した。浴は特級試薬とイオン交換水とにより調整した。電着条件は一定に保ったが浴中の Fe^{3+} イオン濃度は陽極酸化により増加する。そのため濃度が 1500

平成元年 7 月 31 日受付 (Received July 31, 1989)

* 住友金属工業(株)エレクトロニクス部 Ph. D. (Microelectronics Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1 Higashimukojimanishino-cho Amagasaki 660)

mg/l に達した時点で新しい浴に取り替えた。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³⁾⁴⁾。電源は 60 V, 100 A 容量の電流パルス発生器を用いた。

Table 1. Bath composition.

Concentration (mol·m ⁻³)		
FeSO ₄	Na ₂ SO ₄	ZnSO ₄
0.90×10 ³	1.06×10 ³	0.71×10 ³

Table 2. Condition of electroplating.

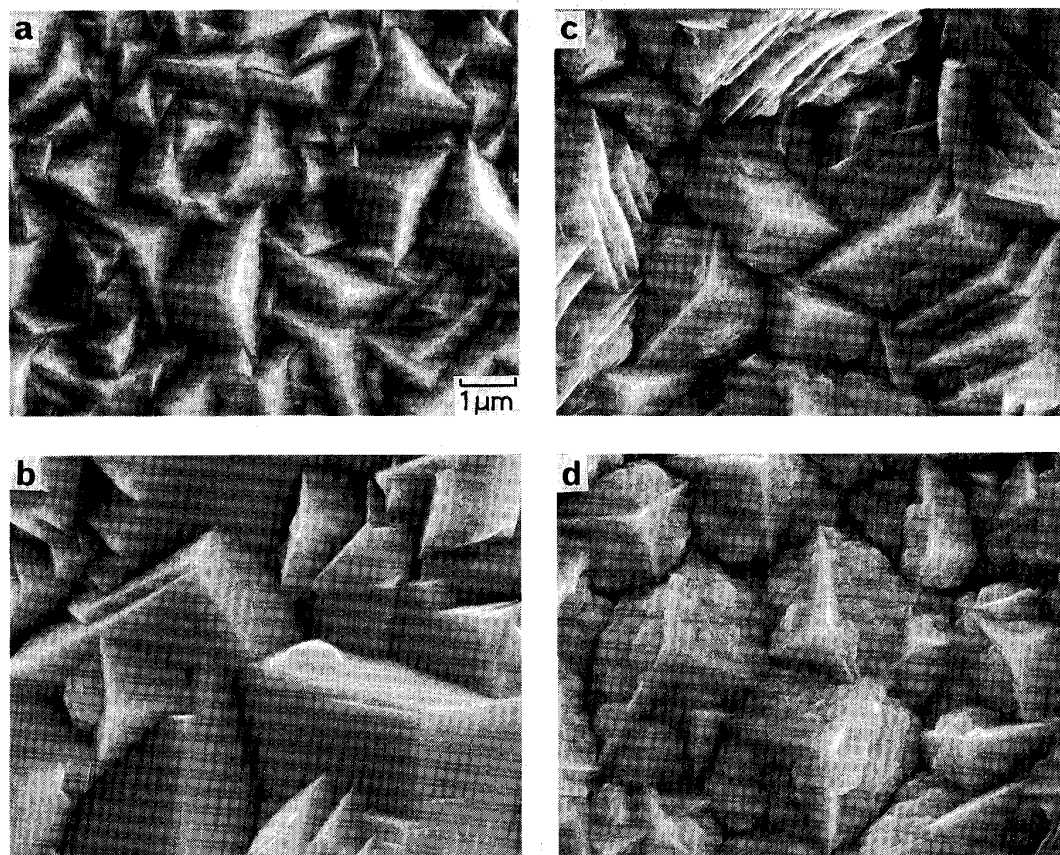
Fe ³⁺ ion concentration	500 to 1 500 mg/l
pH	1.5
Bath temperature	323 K
Pulse current density	8 000 A·m ⁻²
On time	1.0 ms
Off time	0.0 to 10.0 ms
Total on time	60.0 s
Stirring rate	13.3 r. p. s.

電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 の低炭素鋼板である。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った後カーボン蒸着を施し観察した。

電着物の形態および断面は走査電子顕微鏡によって観察した。電着物の Zn 含有量は、インヒビターを 0.5 vol% 添加した 10 vol% 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。電着物の断面組成は電子線マイクロアナライザー（加速電圧 25 kV, 試料電流 5 nA, スポット径 1.3±0.1 μm）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) により解析した。

3. 実験結果

3.1 走査電子顕微鏡観察



a: Pulse off time is 0.0 ms b: Pulse off time is 1.0 ms
c: Pulse off time is 3.0 ms d: Pulse off time is 10.0 ms

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

パルス電流の休止時間による電着物形態の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4種類に分類できることがわかった. Photo. 1 の a の形態は休止時間 ($T_{off}=0.0$ ms) の直流電流で生成する. 休止時間が 1.0 ms では b に示す形態を生成する. T_{off} が 2.0 から 4.0 ms, 5.0 から 10.0 ms では c d に示す形態に分類できる.

Photo. 1 の a から d に示す電着物の形態は以下の特徴を有する.

a; 三角錐状に見える形態 ($T_{off}=0.0$ ms).

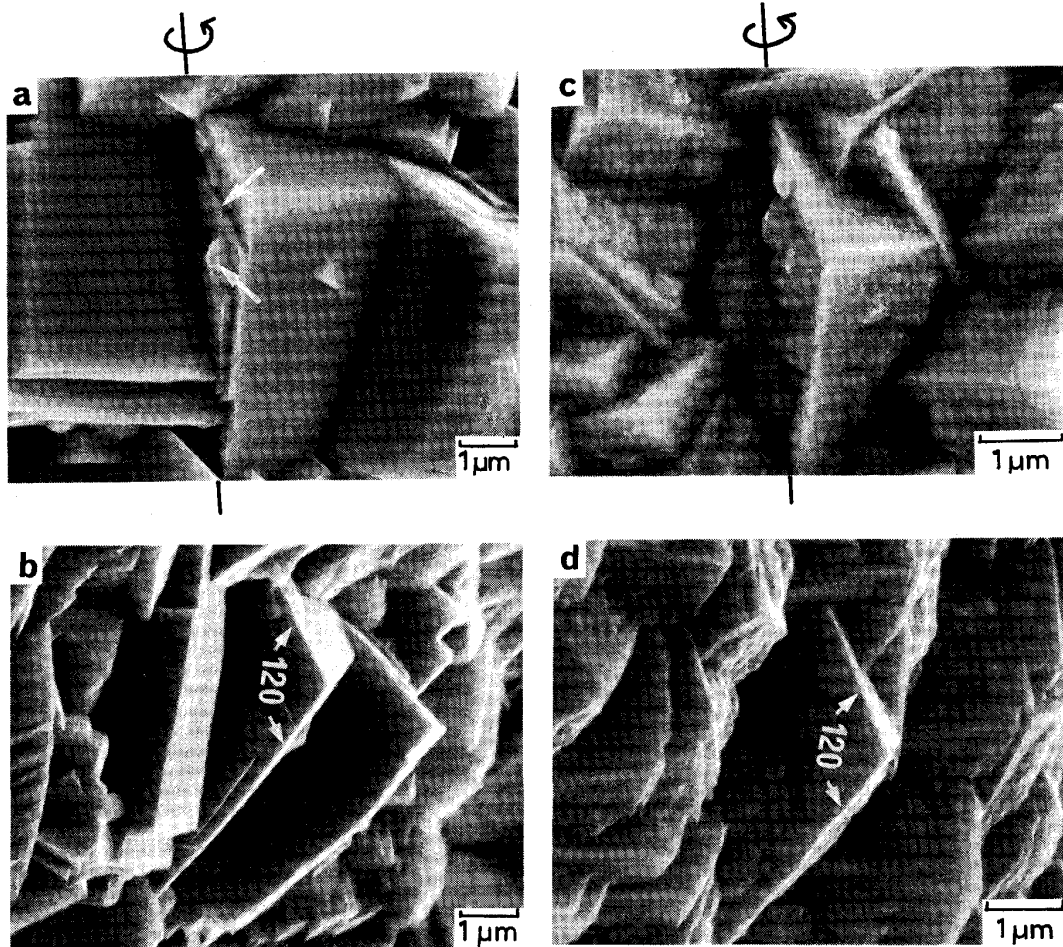
b; 三角錐状に見える結晶と粒状晶とが共存した形態. ただし三角錐状に見える結晶の特定面に粒状晶が生成する ($T_{off}=1.0$ ms).

c; 三角錐状に見える結晶と粒状晶とが共存した形態. 粒状晶は三角錐状に見える結晶の特定面以外にも生成する ($T_{off}=3.0$ ms).

d; 三角錐状に見える結晶と粒状晶とが共存した形態. 粒状晶は c と比べて多く生成する ($T_{off}=10.0$ ms). 以

上 $T_{off}=0.0, 1.0, 3.0, 10.0$ ms で生成する形態を Photo. 1 の a b c d と対応させて A 型, B 型, C 型, D 型と呼ぶことにする.

B 型および D 型の三角錐状に見える結晶と粒状晶とが共存した電着物で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させ立体的に観察した結果を Photo. 2 に示す. a は B 型の電着物であり写真中央の三角錐状に見える結晶を写真中の軸のまわりに 56.80° 回転すると b のように入射線と垂直となった面の稜のなす角度が 120° となる. したがってこれらの三角錐状に見える結晶は, $(00\cdot1)_\eta$ と $\{10\cdot0\}_\eta$ とで囲まれた六角柱状晶であることがわかる. これらの六角柱状晶には Photo. 2a 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, 六角柱状晶は板状晶で積層することを示している. また粒状晶は成長途中の板状晶が存在する面に生成し (矢印で示す), 六角柱状晶の $(00\cdot1)_\eta$ にのみ存在することを示している. c は D 型の粒状晶が多く生成する電着物であり写真中に示した軸の



a, b : Pulse off time is 1.0 ms a : Viewed with tilted angle of 0°
 b : Viewed with tilted angle of 56.80°
 c, d : Pulse off time is 10.0 ms c : Viewed with tilted angle of 0°
 d : Viewed with tilted angle of 57.50°

Photo. 2. Morphologies of hexagonal columnar crystals of zinc-iron alloy pulsed deposits.

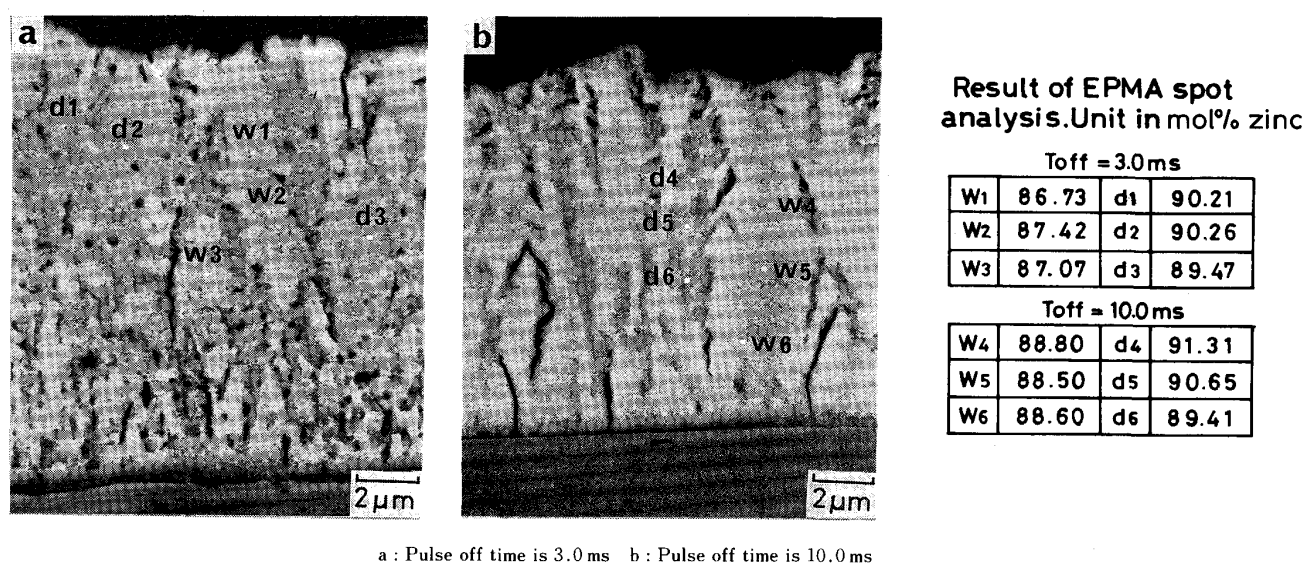


Photo. 3. Typical microstructure of cross section of zinc-iron alloy pulsed deposits.

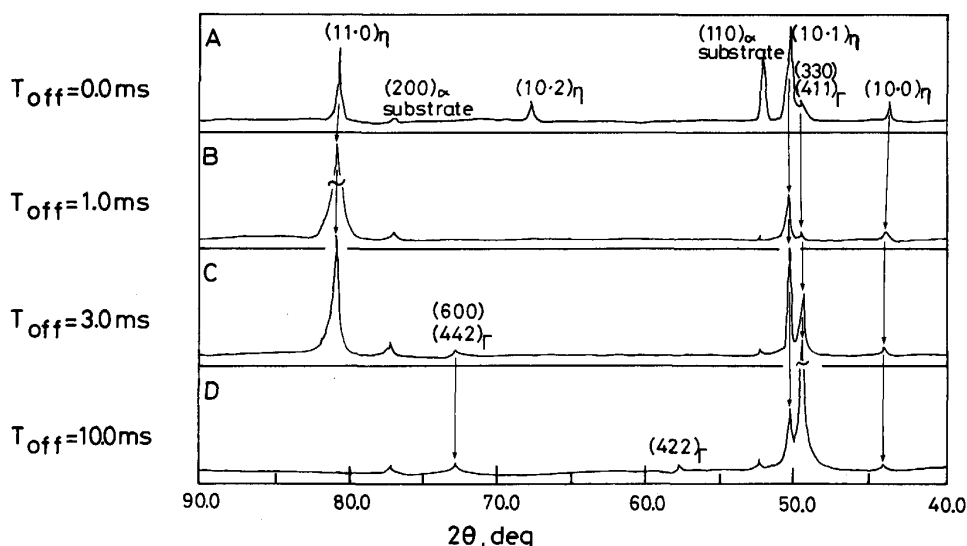


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of zinc-iron alloy pulsed deposits.

まわりに 57.50° 回転すると d のように入射線と垂直となった面の稜のなす角度が 120° となる。したがってこれらの三角錐状に見える結晶も六角柱状晶である。

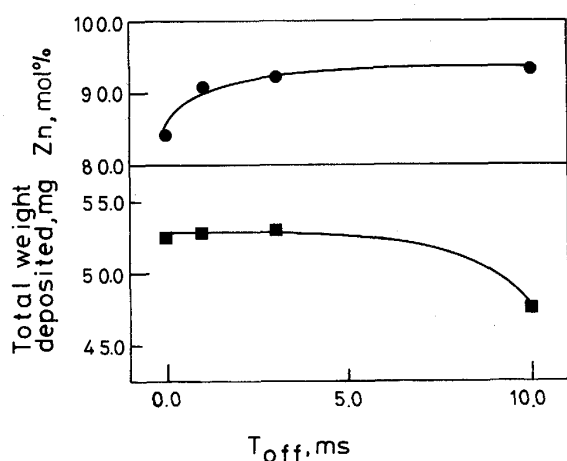
C 型、D 型の六角柱状晶と粒状晶とが共存する電着物の基板と垂直な方向の断面を観察した結果を Photo. 3ab におおの示した。ab には白色のエッチングされにくい組織と、暗色のエッチングされやすい組織とが共存する。写真 a および b には電子線マイクロアナライザーでスポット分析した位置を示した。白色部に観察される組織には w_1 から w_6 、暗色部には d_1 から d_6 の符号を記した。C 型、D 型の電着物ともに白色に観察される組織は暗色に観察される組織と比べて Zn 含有量が低い。またパルス電流の休止時間の増大にともない白色組

織が断面に占める面積が増大する。

3.2 X線回折

異なった休止時間で生成した電着物 (A 型、B 型、C 型、D 型) の X 線回折結果を Fig. 1 に示した。回折線は η -相によるものと Γ -相によるものとに分類できる。電着物の Zn 含有量の変化が少ないため格子定数の組成依存性は小さい¹⁾²⁾。 η -相では $a_\eta = 0.276$ から 0.275 nm, $c_\eta = 0.435$ から 0.443 nm, Γ -相は $a_\Gamma = 0.904$ から 0.905 nm となった。

休止時間の増大にともない η -相にもとづいた回折線の強度が減少し、 Γ -相にもとづいた回折線強度が増大する。A 型の電着物では $(10\cdot0)_\eta$, $(10\cdot1)_\eta$, $(10\cdot2)_\eta$, $(11\cdot0)_\eta$ の回折線が存在する。 $(10\cdot2)_\eta$ では B 型で、



● : Mole per cent of zinc ■ : Total weight of deposits

Fig. 2. Zinc contents and total weight of zinc-iron alloy pulsed deposits.

$(11\cdot0)_\eta$ は D 型でそれぞれ消滅するが $(10\cdot0)_\eta$, $(10\cdot1)_\eta$ は D 型においても存在する。また A 型の電着物では $(330)(411)_\Gamma$ の回折線のみが存在するが、 $(600)(442)_\Gamma$ は C 型で、 $(422)_\Gamma$ は D 型で現れる。

3.3 組成分析

A 型, B 型, C 型, D 型の電着物の組成分析結果を Fig. 2 に示した。Zn 含有量は休止時間の増大にともない $T_{off} = 0.0$ から 3.0 ms の間で増大し、以後一定値をとる。電着した Zn と Fe との重量は休止時間の増大にともない減少する。

4. 考 察

休止時間を有するパルス電流で生成する電着物は、いずれの休止時間でも η/Γ -2 相より形成される (Fig. 1)。それらの電着物の結晶形態には、六角柱状晶と粒状晶とが共存した (Photo. 1 a b c d)。六角柱状晶は直流電着と同様に板状の η -相が c -軸方向に積層することにより形成される (Photo. 2 a b)。休止時間が 1.0 ms の場合、粒状晶は六角柱状晶の $(00\cdot1)_\eta$ にのみ生成する (Photo. 1 b, Photo. 2 a b)。休止時間が 1.0 ms より増大すると六角柱状晶の $\{10\cdot0\}_\eta$ にも粒状晶が生成した (Photo. 1 c d, Photo. 2 c d)。そこでパルス電流の休止時間と六角柱状晶の $(00\cdot1)_\eta$ と $\{10\cdot0\}_\eta$ とに生成する粒状晶の形態変化について考察する。

η/Γ -2 相域で生成する電着物は、板状 η -相の粒内や粒界に微細な粒状の Γ -相を多数分散して析出する^{3,4)}。板状の η -相はその内部に分散析出する粒状の Γ -相と比べて Zn 含有量が高いため、パルス電流の休止時間に η -相と Γ -相とが局部電池を形成し、その結果 η -相が

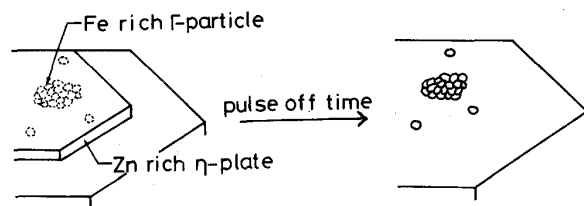


Fig. 3. Growth model of deposits at a short pulse off time. The granular crystals form on the $(00\cdot1)_\eta$ of hexagonal columnar crystals. The fine Fe-rich Γ -particles precipitate within the grain of Zn-rich η -plate, and this η -plate grows along $(00\cdot1)_\eta$ of hexagonal columnar crystals. A short pulse off time will cause local galvanic cells between the Γ -particles and the η -plate. This local galvanic cells dissolve the η -plates, and the Γ -granular crystals remain on the previously formed hexagonal columnar crystals.

優先的に溶解するであろう⁶⁾。板状 η -相が六角柱状晶の $(00\cdot1)_\eta$ に沿って成長する途中で休止時間になると、板状 η -相内に分散析出する Γ -相と比べ η -相が優先的に溶解し、 Γ -相が粒状晶を形成すると考えられる (Fig. 3)。六角柱状晶はその c -軸方向に板状 η -相が積層して形成される。そのため休止時間が短いと、 $(00\cdot1)_\eta$ に沿って成長する成長途中の板状 η -相内の粒状の Γ -相が $(00\cdot1)_\eta$ 上で粒状晶を形成する (Photo. 1 b, Photo. 2 a b)。休止時間が 1.0 ms より長くなると、六角柱状晶の $\{10\cdot0\}_\eta$ 上で核生成する η -相も優先的に溶解し、 $(00\cdot1)_\eta$ と $\{10\cdot0\}_\eta$ 上に共に粒状晶を形成する。

このパルス休止時間の増大にともなう電着物の形態の変化は、これらの電着物の X 線回折結果および断面組織の観察結果とも対応する。X 線回折では休止時間の増大にともない η -相にもとづいた回折線強度と回折線の数とが減少し、 Γ -相にもとづいた回折線強度と回折線の数とが増加した (Fig. 1)。また電着物の断面には白色と暗色との組織が観察され、休止時間の増大にともない Zn 含有量の低い白色の組織が増大した (Photo. 3)。この白色の組織が六角柱状晶の外側に生成する Γ -相にもとづく粒状晶と対応すると考えられる。

以上パルス休止時間の増大にともない、 η -相が Γ -相と比べて優先的に溶解すると考え電着物の結晶形態の変化を説明した。Fig. 2 の Zn と Fe との重量変化は局部溶解すると考えると説明がつく。しかし、Fig. 2 で休止時間の増大にともない Zn 含有量が増大する。この Zn 含有量の増大は、 η -相の局部溶解機構では説明できず、印加時間 (T_{on}) での溶液/電着物界面の濃度境界層または水酸化物の生成状態に起因するものと考えられ

る。

5. 結 論

本研究では Zn-Fe 合金のパルス電流の休止時間にもなう電着物の結晶形態と微細構造につき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) パルス電流の印加時間を 1.0 ms で一定とし、休止時間を 0.0 ms から 10.0 ms まで変化させ電着物を得た。いずれの電着物も η/Γ -2 相から成り、結晶形態は六角柱状晶で三角錐状に見える結晶と粒状晶とが共存する。六角柱状晶は板状の η -相が c -軸方向に積層することにより形成される。

2) 休止時間が 1.0 ms で生成した電着物は六角柱状晶の $(00\cdot1)_\eta$ 上にのみ粒状晶を形成する。休止時間が 1.0 ms 以上では $\{10\cdot0\}_\eta$ 上にも粒状晶を形成し、休止時間の増大にともない $(00\cdot1)_\eta$ および $\{10\cdot0\}_\eta$ に生成する粒状晶が増大する。

3) これらの電着物の基板と垂直な断面には、白色および暗色の組織が共存する。休止時間の増大にともない暗色組織と比べて Zn 含有量の低い白色組織が増大し

た。また X 線回折でも、休止時間の増大にともない η -相の回折強度と回折線の数が減少し、 Γ -相のそれらが増大した。この白色組織は六角柱状晶の外側に生成した Γ -相にもとづく粒状晶と考えられる。

4) 六角柱状晶を形成する板状 η -相の粒内や粒界には、微細な粒状の Γ -相を分散して析出する¹⁾²⁾。休止時間中にこの Zn 含有量の低い Γ -相が、Zn 含有量の高い η -相と局部電池を形成し、 η -相が溶解することにより六角柱状晶の周りに Γ -相にもとづく粒状晶を形成するものと考えられる。

文 献

- 1) K. KONDO, S. HINOTANI and Y. OMORI: *J. Appl. Electrochem.*, **18** (1988), p. 154
- 2) 島 芳延, 寺坂正二, 中岡 秀, 原富 啓, 本間俊之: *鉄と鋼*, **72** (1986), p. 954
- 3) 近藤和夫: *鉄と鋼*, **74** (1988), p. 2300
- 4) K. KONDO: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **29** (1989), p. 517
- 5) Y. OHMORI, K. KONDO, K. KAMEI, and S. HINOTANI: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **122** (1988), p. 553
- 6) 迫田章人, 福井国博, 西原 実: *鉄と鋼*, **73** (1987), S444