

# 電気亜鉛めっき皮膜の結晶形態に及ぼす鋼板面方位の影響

中野 博昭\*・荒賀 邦康\*・岩井 正敏\*・川福 純司\*<sup>2</sup>

Effect of Crystal Orientation of Steel Substrate on the Morphology of Zinc Electrodeposit

Hiroaki NAKANO, Kuniyasu ARAGA, Masatoshi IWAI and Junzi KAWAFUKU

**Synopsis :** The effect of crystal orientation of steel substrate on the morphology of zinc electrodeposit was investigated by using the polycrystal commercial low carbon Al-killed steel sheet and the sulfate bath under the current density of 50-150 A/dm<sup>2</sup>. The morphology of zinc deposit changes according to the crystal orientation of steel sheet, and the morphology can be classified into 3 types by the angle  $\alpha$  between the sheet surface plane and the {110} Fe plane. When  $\alpha$  is less than about 20°, zinc electrodeposits grow heteroepitaxially with Burgers' orientation relationship, i.e. (0001) Zn // (110) Fe up to the coating weight of 20g/m<sup>2</sup> (Type I). When  $\alpha$  is between about 20° and 30°, secondary random zinc electrodeposits begin to grow on the initial heteroepitaxial Zn basal plane that follows the Burgers' relationship (Type II). When  $\alpha$  is larger than about 30°, Burgers' relationship doesn't meet the case. Flat (0001) Zn plane initially grows parallel to the sheet surface plane, then separate Zn basal planes grow randomly on the initial plane on the slant (Type III).

**Key words :** morphology of zinc electrodeposit ; crystal orientation of zinc electrodeposit ; heteroepitaxy ; Zn basal plane ; Burgers' relationship.

## 1. 緒言

近年、電気亜鉛めっき鋼板は、クロメート処理、有機樹脂コーティング処理を施され、耐食性、耐指紋性等に優れた表面処理鋼板として裸のまま使用されることが多い<sup>1-3)</sup>。この場合、電気亜鉛めっきの外観が<sup>3)</sup>、有機樹脂コーティング後もそのまま反映されるため、めっき自体の外観が重視される。電気亜鉛めっきの外観は、めっき皮膜の結晶形態、配向性に依存するため、結晶形態、配向性を制御することが必要とされる。

めっき皮膜の結晶形態、配向性は、めっき電解条件、浴条件に依存し変化することがこれまでに報告されている<sup>4,5)</sup>。また一方では、電気めっきされた $\eta$ -Zn(hcp)は、 $\alpha$ -Fe(bcc)基板上でエピタキシャル成長し、下記に示すバーガースの方位関係が存在するといわれている<sup>6-8)</sup>。

$$(110)\alpha // (0001)\eta, [111]\alpha // [11\bar{2}0]\eta$$

すなわち、電気亜鉛めっきのめっき初期では、鋼板上にZnがエピタキシャル成長し、鋼板の面方位に応じて成長するが、めっきの膜厚増加とともに、電解条件に応じたランダム成長へと移行すると考えられる。しかし、電気亜鉛めっき皮膜のエピタキシャル成長からランダム成長への移行過程については、これまで報告されていない。また、電気

亜鉛めっき皮膜のエピタキシャル成長については、鉄の単結晶原板を用いた研究が主体であり、実用されている鉄多結晶原板についての報告は、非常に少なく<sup>9)</sup>、Znの結晶形態と鋼板面方位の関係については不明な点が多い。

著者らは、鉄多結晶原板を用いて、電気亜鉛めっき皮膜の結晶形態に及ぼす鋼板面方位の影響を調査することにより、めっき皮膜/鋼板のエピタキシーの程度と鋼板面方位の関係、エピタキシャル成長からランダム成長への移行状況等を検討したのでその結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 めっき条件

めっき原板としては、Table 1に示すような実ラインにて製造した鉄多結晶体である低炭素Alキルド鋼箱焼鈍材を使用した。原板の結晶粒度は、JIS規格のフェライト粒度No. 7である。電気亜鉛めっきは、白金陽極板と鋼板を平行に立て、その間で液をスターラー攪拌するビーカーめっき装置を用い、Table 2の条件にて行った。めっき浴は、試薬特級とイオン交換水とにより調整した。めっき前処理としては、アルカリ脱脂 (3%オルソ珪酸ナトリウム, 60°C, カソード電解10A/dm<sup>2</sup>×30s)および酸洗 (10%硫酸, 3s浸漬)を行った。

平成9年4月23日受付 平成9年6月3日受理 (Received on Apr. 23, 1997; Accepted on June 3, 1997)

\* (株)神戸製鋼所加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd., 1 Kanazawa-cho, Kakogawa 675-01)

\* 2 Kobe Steel Asia Pte Ltd.

2・2 鋼板面方位とZn結晶形態の関係調査

鋼板に電解研磨(水酢酸+過塩素酸[質量比100:5], アノード電解25A/dm<sup>2</sup>×30s)を施し, カッターナイフにてけがきを入れ, けがき近傍の鋼板の面方位を日本電子(株)製電子線チャンネリングパターン装置(ECP, JSM-840A, 管電圧25kV)にて数十箇所測定後, Table 2に示すピーカーめっき条件にて, 電気めっきを行った。その後, けがきを目印に, 鋼板の面方位を測定した箇所のZn結晶を, 走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。

2・3 Znの配向性調査

Znの結晶配向性を理学電機(株)製X線回折装置(Cu-K $\alpha$ , 管電圧40kV, 管電流20mA)にて測定した。なお, Znの配向性は, 各結晶面の回折強度を測定した後, WillsonとRogersの方法<sup>10)</sup>で求めた配向指数により表示した。回折強度のデータとしては(0002)面から(11 $\bar{2}$ )面までを用いた。

2・4 Zn結晶基底面と鋼板表面の角度測定

SEMにて, Zn結晶を観察しながら, 試料台を傾斜させ, Zn結晶基底面の稜の角度が120°になる時の試料台の傾斜角を測定した。

Table 1. Chemical compositions of specimen(%).

C	Si	Mn	P	S	Al
0.05	0.01	0.20	0.015	0.015	0.045

Table 2. Bath compositions and plating conditions.

Item	Range
Bath compositions (mol/l)	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 1.20 Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.56 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.31
Plating conditions	Current density(A/dm <sup>2</sup> ) 50, 150(50) Stirrer(r. p. m) 600 Temperature(°C) 60 Coating weight(g/m <sup>2</sup> ) 20

( ):Standard conditions

3. 実験結果及び考察

3・1 鋼板結晶粒とZn結晶形態の関係

Fig. 1は, Zn結晶(Zn付着量:20g/m<sup>2</sup>)とめっき層を溶解後の鋼板の同一箇所を観察したものである。Znの結晶は, 薄い六角板状結晶の積層から成っており, 鋼板の結晶粒毎に, 積層方向が変化している。言い換えると, Znの結晶は, 鋼板の結晶粒毎に, 一定の方向性をもって成長する傾向がある。なお, 薄い六角板状結晶は, Zn六方稠密晶の基底面[(0001)Zn面]であり, 以下, 基底面と称す。

3・2 Zn結晶形態に及ぼす鋼板面方位の影響

鋼板の面方位を予めECPにて測定後, Znめっきを行い, Zn結晶形態をSEMにて観察した。Fig. 2は, (211)Fe面上(太線内の結晶粒)でのZn結晶形態を示したものである。いずれも, Zn基底面の側面である(10 $\bar{1}$ 0)Zn面(図中矢印で示す)が, 線状に多数, 並列しているのが観察される。

Fig. 3は, (221)Fe面, (554)Fe面, (211)Fe面上のZnの結晶形態を示したものである。鋼板の結晶粒毎に, Znの基底面が揃って成長しているのは, Znが鋼板上でエピタキシャル成長しているためである。(221)Fe面, (554)Fe面, (211)Fe面上では, いずれも, めっき付着量20g/m<sup>2</sup>まで, Znはエピタキシャル成長している。しかし, Znの成長方向は, 鋼板の面方位毎に異なっている。(221)Fe面では, Znの基底面と鋼板との傾斜は小さいが, (554)Fe面, (211)Fe面では, 基底面が鋼板に対して大きく傾いている。

ところで,  $\alpha$ -Fe(bcc)原板上での $\eta$ -Zn(hcp)電気めっきにおいては, (110)Fe面と(0001)Zn面が平行であるというバーガースの方位関係が報告されている<sup>7,8)</sup>。そこで, 今回の調査で, めっきされたZnがエピタキシャル成長していることが観察された(221)Fe, (554)Fe, (211)Feの各面について, これらの面とバーガースの方位関係が指摘されている(110)Fe面との傾斜角度を計算で求めた。また, (221)Fe, (554)Fe, (211)Feの各面上に成長したZn基底面の鋼板に対する傾斜角度を測定した。その結果をTable 3に示す。なお, Zn基底面の鋼板に対する傾斜角度は, SEMの試料台を傾斜することにより, Fig. 4に示す写真中の軸のまわりに結晶を回転させ, Zn基底面の稜(図中矢印で示す)の角度が120°に

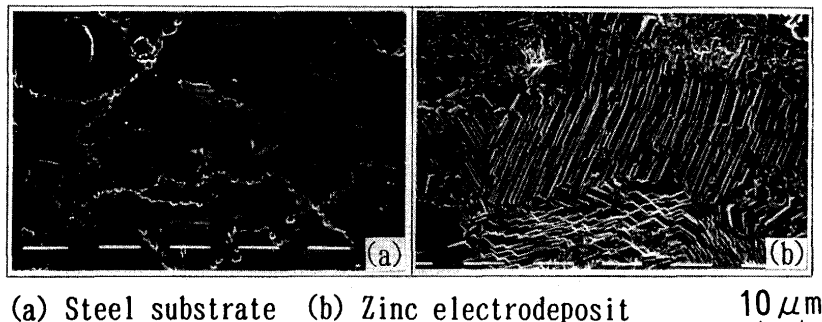


Fig. 1. Surface morphology of steel substrate and zinc electrodeposit (50A/dm<sup>2</sup>, 20g/m<sup>2</sup>).

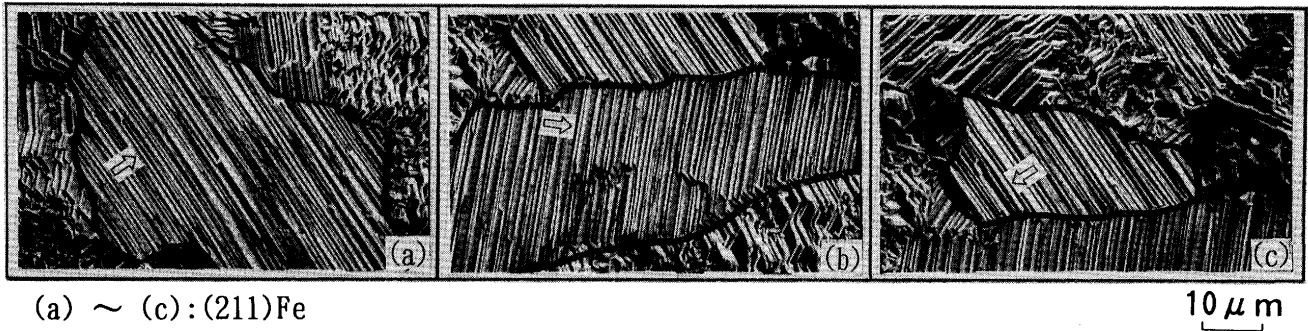


Fig. 2. Surface morphology of zinc electrodeposits on (211)Fe plane ( $50\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $20\text{g}/\text{m}^2$ ).

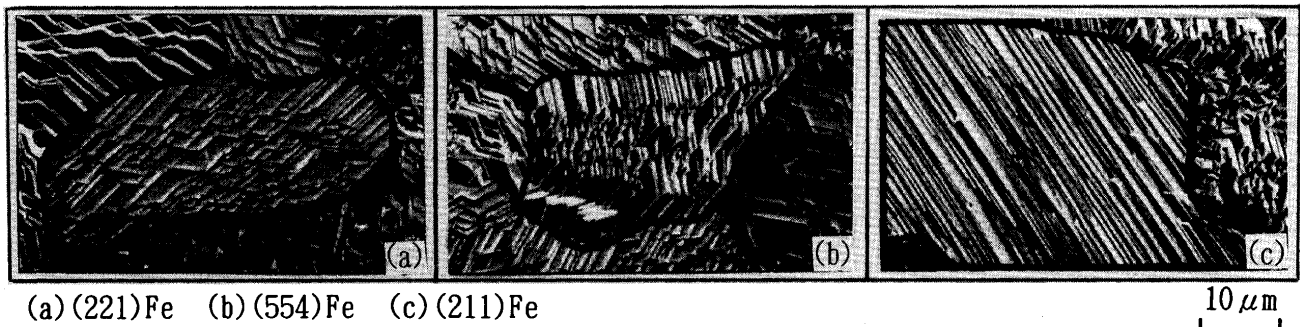


Fig. 3. Surface morphology of zinc electrodeposits on steel substrate ( $50\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $20\text{g}/\text{m}^2$ ).

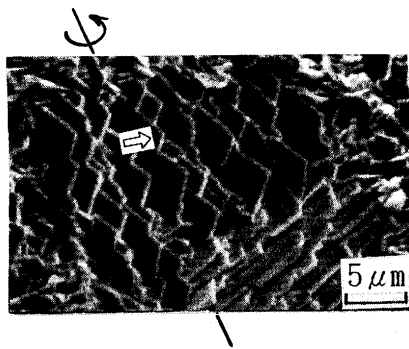


Fig. 4. Method to measure angle between zinc (0002) plane and steel substrate.

Table 3. Angle between zinc (0002) plane and steel substrate.

Substrate	Angle between (110)Fe and substrate (degree)	Angle between (0002)Zn and substrate (degree)
(221)Fe	19.5	15~20
(554)Fe	29.5	25~30
(211)Fe	30.0	30~35

なる際の回転角を測定することにより求めた。

Table 3 に示すように、Znがエピタキシャル成長した場合には、鋼板に対するZn基底面の傾斜角は、鋼板表面の面方位と(110)Fe面との傾斜角に等しいと思われ、実用される鉄多結晶鋼板においてもバーガースの方位関係が成立してい

ると考えられる。

以上のように、Znがエピタキシャル成長している際には、Znの成長方向は、鋼板の結晶粒毎に異なっており、そのため、Znの結晶形態も鋼板の結晶粒毎に異なっているように観察されるが、鋼板の面方位が同一であれば、めっきの成長方向すなわち、めっき皮膜の結晶形態も同一となることがわかる。

### 3・3 Znの結晶配向性

Znの結晶配向性をFig. 5 に示す。電流密度 $50\text{A}/\text{dm}^2$ 、付着量 $20\text{g}/\text{m}^2$ の条件下では、(0002)Zn、 $(10\bar{1}3)$ Zn面に優先配向しており、 $(10\bar{1}0)$ Zn、 $(10\bar{1}1)$ Zn面等への配向は少ない。本条件では、Znめっき皮膜は、ほぼ最表面までエピタキシャル成長しており、エピタキシャル成長面は、(0002)Zn、 $(10\bar{1}3)$ Zn面に配向していると予想される。

体心立方格子であるFe結晶には、(110)Fe面と同等な格子面が6面存在するため、Fe結晶がいかに傾いても、鋼板面との傾斜角が $45^\circ$ 以内の{110}Fe面が必ず存在する。従って、鋼板面に最も近い{110}Fe面と(0001)Zn面が平行であるというバーガースの方位関係が成立していると仮定すると、鋼板面に最も近い{110}Fe面と鋼板表面の傾斜角は $45^\circ$ 以内であることから、鋼板表面とZn基底面の傾斜角も $45^\circ$ 以内と考えられる。(0002)Zn、 $(10\bar{1}3)$ Zn面に配向した場合の鋼板表面とZn基底面の傾斜角は、それぞれ $0^\circ$ 、 $35.3^\circ$ であるのに対して、 $(10\bar{1}0)$ Zn、 $(10\bar{1}1)$ Zn、 $(10\bar{1}2)$ Zn…に配向した場合のZn基底面の傾斜角は、 $45^\circ$ を超えることから、エピタキシャル成長面は、(0002)Zn、 $(10\bar{1}3)$ Zn面である可能性が高い。

3・4 Znのエピタキシャル成長に及ぼす鋼板面方位の影響

Fig. 6 に、Znの結晶形態に及ぼす鋼板面方位（ステレオ三角形表示）の影響を示す。Znの結晶形態は、大きく分けて次の2つのタイプに分類される。1つは、Znの基底面が鋼板の結晶粒毎に、揃って積層しているもの、いわゆるエピタキシャル成長しているものと、もう1つは、鋼板の結晶粒には関係なく、ランダムな方向性をもって成長しているタイプである。Fig. 6 中の○印は、Zn付着量20g/m<sup>2</sup>の時点でも、Znがエピタキシャル成長している鋼板の面方位を示しており、●印はZnがランダム成長している鋼板面方位を示す。Znは、(112)Fe、(554)Fe、(221)Fe面では、エピタキシャル成長しているが、(110)Fe面(Fig. 6では、同等

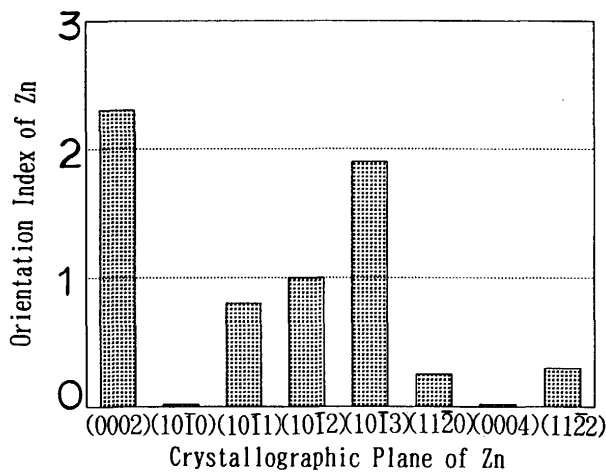


Fig. 5. Orientation index of zinc electrodeposits on steel substrate (50A/dm<sup>2</sup>, 20g/m<sup>2</sup>).

の(101)Fe面]との傾斜が大きい(111)Fe面、(100)Fe面近傍では、ランダム成長となっている。

(100)Fe面では、成長方向が不均一であり、結晶が微細化しているのに対して、(111)Fe面では2段階の結晶成長が認められる。第1段階では、Znの基底面が鋼板と平行に析出し、表面が平滑化している(Fig. 6 (C)の矢印Aで示す)。第2段階では、平滑化したZnめっき上に、Znの薄い六角形の結晶がやや傾斜して、ランダムな方向に成長を開始しており(Fig. 6 (C)の矢印Bで示す)、あたかも電析初期のような形態を示している。この第一段階では、鋼板結晶表面// (0001) Znのような方位関係が認められる。

(111)Fe面、(100)Fe面は、(110)Fe面とは、それぞれ、35.3°、45°傾斜しており、バーガースの方位関係通りにZnが析出するとすれば、(111)Fe面、(100)Fe面上では、Znの基底面が鋼板に対して、35.3°、45°傾斜してエピタキシャル成長するはずであるが、実際には、上記のようなランダム成長に変化している。このことは、バーガースの方位関係に従うと、Znの基底面と鋼板表面の角度が大きくなるような鋼板結晶面上、すなわち、(110)Fe面との傾斜が大きいような鋼板結晶面上では、Znは、エピタキシャル成長からランダム成長へと移行しやすいことを示唆している。

3・5 Znのエピタキシャル成長からランダム成長への移行過程

以上の実験結果は、電流密度50A/dm<sup>2</sup>についての結果であるが、エピタキシャル成長からランダム成長への移行過程をより明確にするため、電流密度150A/dm<sup>2</sup>についてのZn

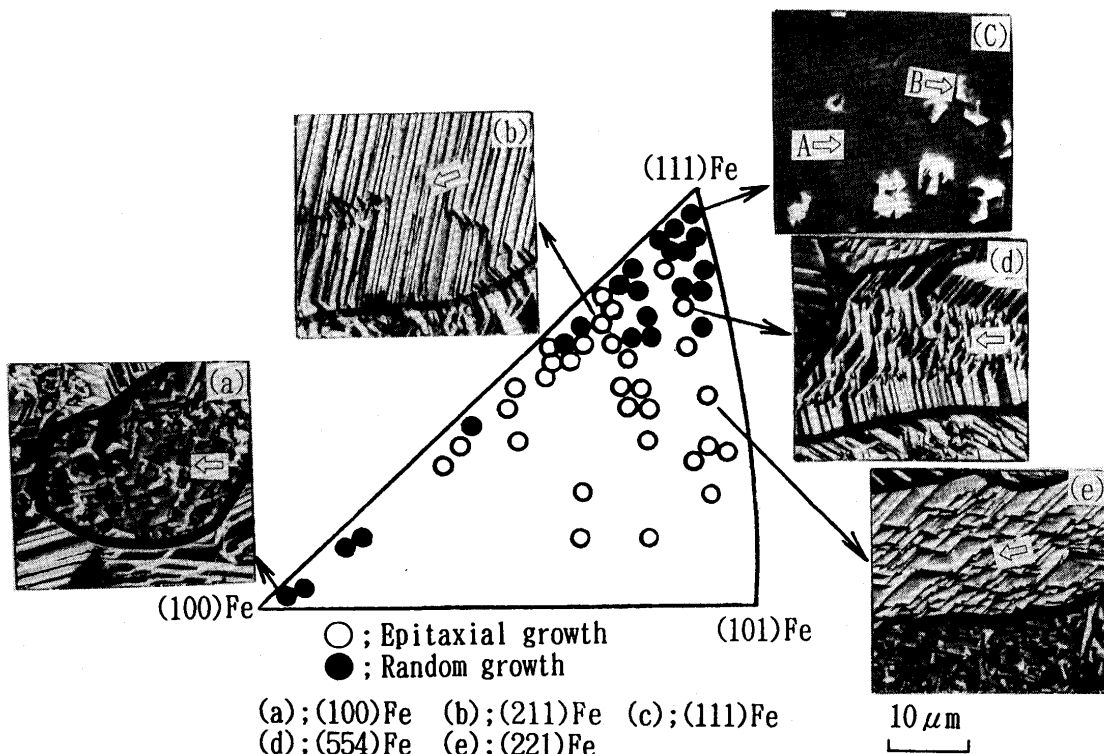


Fig. 6. Effect of crystal orientation of steel substrate on the morphology of zinc electrodeposit (50A/dm<sup>2</sup>, 20g/m<sup>2</sup>).

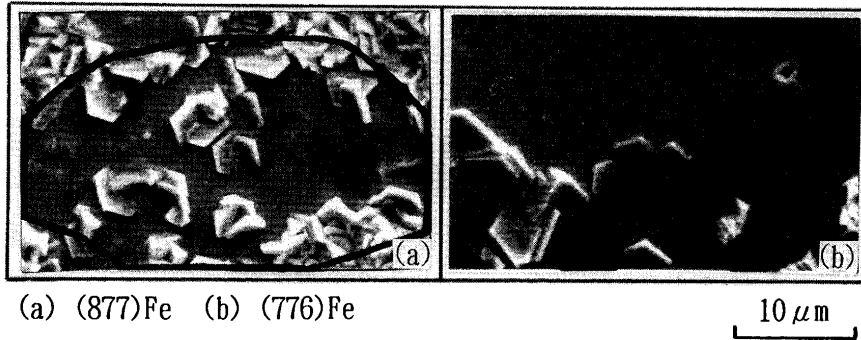


Fig. 7. Surface morphology of zinc electrodeposits on steel substrate ( $150\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $20\text{g}/\text{m}^2$ ).

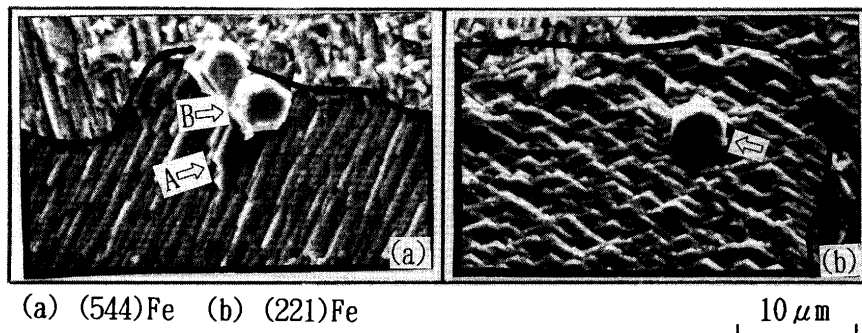


Fig. 8. Surface morphology of zinc electrodeposits on steel substrate ( $150\text{A}/\text{dm}^2$ ,  $20\text{g}/\text{m}^2$ ).

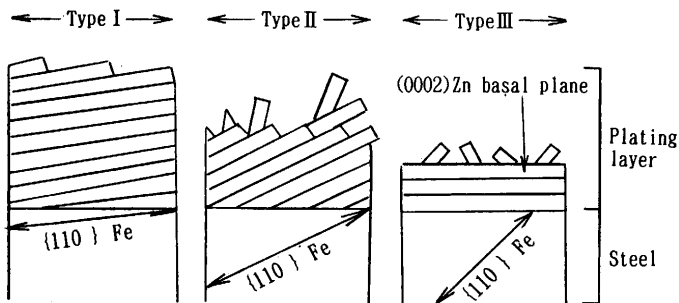


Fig. 9. Schematic drawing of transform from epitaxial growth to random growth.

の結晶形態を観察した。その結果をFig. 7, 8に示す。

Fig. 7は、(877)Fe面(太線内)、(776)Fe面上のZn結晶形態を示す。いずれも、第一段階で、Zn基底面が鋼板と平行になるように析出し、平滑部を形成、第二段階でその平滑部の上に、個々のZn基底面が傾斜してランダム成長を開始している。(877)Fe、(776)Fe面と(110)Fe面の傾斜角は各々、 $33.6^\circ$ 、 $31.2^\circ$ であるため、バーガースの方位関係に従うと、(877)Fe、(776)Fe面上では、第一段階でZn基底面がそれぞれ、 $33.6^\circ$ 、 $31.2^\circ$ 傾斜してエピタキシャル成長するはずである。しかし、Zn結晶形態からは、Zn基底面の傾斜は $0^\circ$ と考えられ、バーガースの方位関係を満たしていない。

Fig. 8は、(544)Fe面、(221)Fe面上のZn結晶形態(太線内)を示したものである。いずれもZn基底面が揃って積層しているが、基底面のエッジ部で電流集中によると思われる

異常成長(図中矢印で示す)が観察される。特に、(544)Fe面では2段階の異常成長が生じており、先ず、一部のZn基底面の成長が促進され凸部(図中矢印Aで示す)を形成、この凸部上でさらに異常成長が生じ、新たなZn基底面(図中矢印Bで示す)がランダムに成長している。(544)Fe面、(221)Fe面とも、これらの異常成長部を起点にして、ランダム成長となり、以後めっき条件に応じたランダム配向をとると考えられる<sup>1)</sup>。なお、(544)Fe面、(221)Fe面と(110)Feの傾斜角は、各々、 $32.5^\circ$ 、 $19.5^\circ$ である。

以上より、Znめっき皮膜の結晶成長は、鋼板面と鋼板面に最も近い{110}Fe面との角度 $\alpha$ によりFig. 9に示すような3つのタイプに分類できる。

タイプIは、鋼板結晶面と{110}Fe面との傾斜が最も小さいタイプであり、Znは、バーガースの方位関係通りに、Fe原板上にエピタキシャル成長し、付着量が増加してもエピタキシャル成長が継続して生じ易い。先のFig. 6より、Znがエピタキシャル成長していることが観察された鋼板面とその鋼板面に最も近い{110}Fe面との角度を計算した結果、特に、 $\alpha < \text{約}20^\circ$ の場合、タイプIの成長となることがわかった。

タイプIIは、(544)Fe面、(221)Fe面のように、{110}Fe面との角度 $\alpha$ が、 $\text{約}20^\circ < \alpha < \text{約}30^\circ$ とタイプIとIIIの中間のケースである。この場合には、バーガースの方位関係通りにZn基底面が傾斜してエピタキシャル成長し、積層しているZn基底面のエッジ近傍で、異常成長が起こり、そこを起

点にランダム成長するタイプである。Zn基底面の傾斜が大きいほど、めっき皮膜の最表面に微細な凹凸が多くなり、凸部で電流集中が起こるため、ランダム成長の起点となる異常成長が生じ易いと推察される。

タイプIIIは、(877)Fe面、(776)Fe面のように、 $\alpha > 約30^\circ$ と{110}Fe面との傾斜が大きい鋼板結晶面上で起こり易いと考えられる。このタイプでは、Zn基底面が鋼板と平行になるように析出し、いったん平滑部を形成、その平滑部上に、個々のZn基底面がランダムに傾斜して成長する。タイプIIIでは、バーガースの方位関係を満足していないが、この原因としては、次のことが考えられる。めっき開始直後においては、濃度分極が小さく<sup>12)</sup>、活性化分極主体であるため、全体のめっき過電圧は小さい。めっき過電圧が小さいと、(0002)Zn面に配向し易い(Zn基底面が鋼板と平行になる)ことが報告されており<sup>9)</sup>、{110}Fe面との傾斜が大きい鋼板結晶面では、バーガースの方位関係よりめっき条件の影響が優先されたと考えられる。しかし、めっき皮膜/鋼板の整合歪みは、バーガースの方位関係を満足した場合が最も小さく、タイプIIIのケースでは、整合歪みが大きくなるため、めっき初期よりランダム成長が生じ易いと考えられる。

#### 4. 結言

鉄多結晶原板に硫酸塩浴を用いて電気めっきを行い、Znめっき皮膜の結晶形態に及ぼす鋼板面方位の影響を検討し、以下の結果を得た。

Znの結晶は、鋼板結晶粒の面方位に応じて変化し、鋼板面と鋼板面に最も近い{110}Feとの角度 $\alpha$ により次の3つの

タイプに分類できる。

$\alpha < 約20^\circ$ のタイプIでは、Znは、バーガースの方位関係[(110)Fe/(0001)Zn]通りに鉄原板上にエピタキシャル成長し、付着量が増加してもエピタキシャル成長が継続して生じ易い。

$約20^\circ < \alpha < 約30^\circ$ のタイプIIでは、Znは、バーガースの方位関係に従い成長するが、付着量が増加すると、傾斜して積層しているZn基底面のエッジ近傍で、異常成長が起こり、そこを起点にランダム二次成長を始める。

$\alpha > 約30^\circ$ のタイプIIIでは、バーガースの方位関係が満たされず、Zn基底面が鋼板と平行になるように、いったん平滑部を形成、その平滑部上に、個々のZn基底面がランダムに傾斜して二次成長する。このタイプIIIのケースが、最も初期からランダム成長となり易い。

#### 文 献

- 1) 堺 裕彦, 三木賢二, 中元忠繁, 中村雅哉, 宮本一史: 神戸製鋼技報R&D, **40** (1990)3, 93.
- 2) 中元忠繁, 三木賢二, 堺 裕彦: 材料とプロセス, **3** (1990), 685.
- 3) 高杉政司, 渡辺秋男, 岡 襄二: 鉄と鋼, **71** (1985), S462.
- 4) 鷺山 勝, 川辺正樹, 渡辺 勉: 鉄と鋼, **76** (1990), 1301.
- 5) H.Ohtsubo, T.Matsumoto, K.Nakai and Y.Ohmori: ISIJ. Int., **34** (1994), 1002.
- 6) Y.Ohmori, K.Kondo, K.Kamei and S.Hinotani: Proc. of Mat. Res.Soc.Symp., MRS, **122** (1988), 553.
- 7) K.Kamei and Y.Ohmori: J.Appl.Electrochem., **17** (1987), 821.
- 8) Y.Ohmori, K.Nakai, H.Ohtsubo, T.Yagi and T.Matsumot.: ISIJ Int., **33** (1993), 1196.
- 9) 関 彰, 亀井一人: 鉄と鋼, **77** (1991), 892.
- 10) K.S.Willson and J.A.Rogers: Tech.Proc.Amer.Electroplaters Soc., **51** (1964), 92.
- 11) N.A.Pangarov: Electrochimica Acta, **9** (1964), 721.
- 12) 玉虫伶太: 電気化学, 東京化学同人, 東京, (1967), 241.