

亜鉛-コバルト合金めっきの結晶形態

林 克彦*・田中善之助*・近藤和夫*

Morphology of Electrodeposited Zinc-Cobalt Binary Alloys

Katsuhiko HAYASHI, Zennosuke TANAKA and Kazuo KONDO

Synopsis : Zinc-cobalt electrodeposited steel sheet is adopted for automobile bodies for its high corrosion resistance with small cobalt content. This deposit exhibits fine grains and its refinement mechanism has been discussed. The deposits of various zinc contents have been prepared galvanostatically from sulfate baths and examined by SEM and FESEM. The single η -phase of 99.7 at% zinc exhibits morphology of hexagonal columnar crystal having triangular pyramidal shape with the η -phase plates stacking in the direction of c -axis. At 99.2 at% zinc, finer hexagonal crystals with the same orientation form on the $\{10\cdot0\}_\eta$ of this hexagonal columnar crystals. With the decrease of zinc content to 98.2 at% zinc these finer hexagonal crystals form in between the larger hexagonal columnar crystals with random orientation. The γ_1 -phase forms in addition to the η -phase. With further decrease of zinc content to 93.4 at% zinc, larger hexagonal columnar crystals disappears, and the entire deposits become finer hexagonal crystals. The γ -phase forms in addition to the η/γ_1 -phase.

Key words: zinc-cobalt alloys; electrodeposition; refinement; morphology; surface analysis.

1. 緒言

亜鉛-コバルト合金めっき鋼板は自動車用耐食性外板材料としての適用を検討されている。その利点は、少量のコバルト添加量で高耐食性を示すことである^{1,2)}。

前田ら¹⁾は Zn-Co-Cr-Al₂O₃ 分散めっきについて研究した。亜鉛組成の変化に伴い亜鉛-コバルト合金めっきの c/a は連続的に変化すると報告した。日野ら²⁾は亜鉛-コバルト合金めっきの組成と耐食性について研究した。亜鉛組成が 80 から 90% の場合 η -相以外に亜鉛-コバルト金属間化合物である γ -相が存在し、高耐食性をもつ亜鉛-コバルト合金めっきの結晶形態は微細化したものであるとした。一方筆者は、亜鉛-鉄、亜鉛-ニッケル合金めっきの結晶形態と微細構造に関して報告した³⁻⁵⁾。亜鉛組成が高い場合、薄い六角板状結晶が c -軸方向に積層し、粗大な三角錐状に見える六角柱状結晶を形成する。亜鉛組成の減少に伴いその六角柱状結晶は粒状結晶へと微細化していく。また亜鉛-ニッケル合金めっきの微細化機構⁶⁾は、まず結晶成長の活性な $(00\cdot1)_\eta$ で核発生が起り、微細な三角錐状に見える六角板状結晶が多数生成する。カドミウム添加量の増加と共に $\{10\cdot0\}_\eta$ でも核発生が起り、微細な三角錐状に見える六角柱状結晶が多数生成する。やがては $0.1\ \mu\text{m}$ 程度の微細な三角錐状に見える六角柱状結晶のみの形態になるとした。

亜鉛-コバルト合金めっきは少量のコバルト添加量で高耐食性を示し微細化した形態をもつが、その微細化機構の

詳細は不明である。そこで本研究では、亜鉛-コバルト合金めっきの微細化機構について検討し、結晶構造を解析した。

2. 実験方法

析出物は定電流電解で作製し、電解浴中の Zn^{2+} , Co^{2+} 濃度を変化させることにより組成を変化させた。Table 1 に浴組成を示した。Table 1 の Z は基本浴である。この基本浴に ZnSO_4 を種々の量添加し、 ZnSO_4 が 0.57 から 2.09×10^3 [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$] の電解浴を得た。浴は特級試薬 (和光純薬製) とイオン交換水とにより調製した。

めっき基板には厚さ $0.8\ \text{mm}$ で $50\ \text{mm} \times 100\ \text{mm}$ の低炭素鋼板を用いた。このめっき基板にポリエステルテープ (日東電工製) でシールを施し、陽極、陰極をそれぞれ $30\ \text{mm} \times 30\ \text{mm}$ を露出させた。陽極の白金板と、陰極とを平行に $10\ \text{mm}$ 離して設置し、それらの下部にスターラー攪拌を付与した。めっき基板の前処理として、超音波による

Table 1. Bath composition.

Bath	Concentration [$\times 10^3 \cdot \text{mol}/\text{m}^3$]		
	ZnSO ₄	CoSO ₄	Na ₂ SO ₄
A	2.09	0.17	0.86
B	1.88	0.18	0.90
C	0.86	0.19	0.93
D	0.57	0.20	1.00
Z	0.42	0.20	1.00

平成 10 年 9 月 2 日受付 平成 10 年 12 月 4 日受理 (Received on Sep. 2, 1998; Accepted on Dec. 4, 1998)

* 岡山大学工学部 (Faculty of Engineering, University of Okayama, 3-1-1 Tsushimanaka Okayama 700-0082)

アセトン脱脂, 10 vol% 硫酸水溶液による酸洗, イオン交換水による水洗を行った。Table 2 に示しためっき条件で析出物を作製した。析出物の中央部を 10 mm×10 mm の大きさに切断し分析に供した。

析出物を折り曲げて破面を発生させ, 走査型電子顕微鏡 (α -30A AKASHI; SEM) で観察し, インヒビター 0.5 vol% を添加した 10% 塩酸水溶液で析出物のみを溶解し, 高周波誘導プラズマジェット発光分光法で組成分析を行った。結晶形態は SEM, 電界放射型電子顕微鏡 (S4500 HITACHI; FESEM) で観察した。結晶構造は X 線回折 (Cu-K α , 管電圧 40 kV, 管電流 30 mA) で解析した。

3. 結果および考察

3.1 亜鉛組成の変化に伴う結晶形態の電子顕微鏡観察

亜鉛組成の変化に伴う析出物の結晶形態を FESEM で詳細に観察した。亜鉛-コバルト合金めっきの結晶形態は 4

Table 2. Condition of electrodeposition.

pH	2.0
Bath temperature	323 K
Current density	5000 A/m ²
Plating time	60 s
Stirring rate	13.3 r.p.s.

種類の形態に分類できることが分かった。その観察結果を Fig. 1 に示した。Fig. 1 の a から d は, Table 1 に示した A から D の浴組成で作製した析出物と対応する。Fig. 1 の a から d に示す形態は以下の特徴を有した。

- 数 μ m 程度の粗大な三角錐状に見える結晶形態。c-軸方向に薄い六角板状結晶が積層することによって, ステップを形成する。
- 粗大な三角錐状に見える結晶のステップが平滑化し, その一つの面に微細な三角板状結晶が配向する結晶形態 (Fig. 1b 矢印)。
- 粗大な三角錐状に見える結晶の間隙をランダムな方位の微細な六方晶が埋める結晶形態 (Fig. 1c 矢印)。
- 粗大な三角錐状に見える結晶が完全に消滅する。六方晶でその端部が丸みを帯びた微細析出物のみの結晶形態。

以上の結晶形態を Fig. 1 の a から d と対応させて, A, B, C, D 型結晶と呼ぶことにする。

3.2 X線回折

Fig. 2 に各組成の析出物の X 線回折結果を示した。 η -相は A から D 型結晶で認められた。A 型および B 型結晶は η -単相であり, その回折線の位置は純亜鉛の η -相のそれとほぼ一致した。亜鉛組成の減少に伴い (00·2) $_{\eta}$, (10·2) $_{\eta}$, (10·3) $_{\eta}$ 回折線が高角度側にずれ, 特に (10·2) $_{\eta}$, (10·3) $_{\eta}$ 回

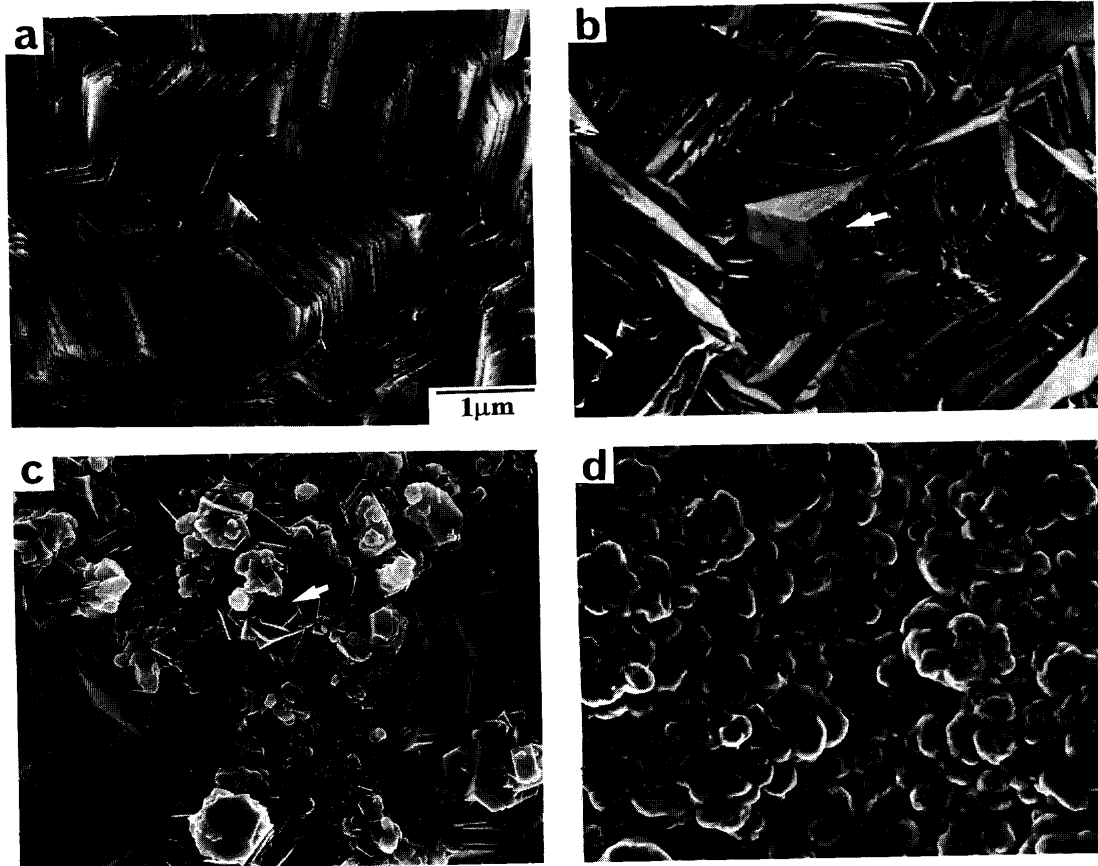


Fig. 1. Typical morphologies of zinc-cobalt alloy electrodeposits. (a) 99.7 at% zinc. (b) 99.2 at% zinc. (c) 98.2 at% zinc. (d) 93.4 at% zinc.

折線はD型結晶で完全に消滅した。逆に亜鉛組成の減少に伴い(10·0)_η, (20·1)_η回折線は低角度側にずれ、共にD型結晶で消滅した。AからD型結晶において(10·1)_η, (11·2)_η回折線の位置は変化しなかった。C型結晶はη/γ₁-2相である。γ₁-相の回折線である(330)(411)_{γ₁}と(532)(611)_{γ₁}そして(651)(732)_{γ₁}の3本の回折線がC型結晶で存在した。D型結晶ではη/γ₁-相のほかγ-相が存在した。(330)(411)_γが出現し、C型結晶のγ₁-相の回折線の他に、(222)_{γ₁}と(660)(822)_{γ₁}そして(655)_{γ₁}が存在した。

γ₁-相、γ-相はγ-brass構造である。γ-brass構造では{330}{411}の構造因子が他の面からの構造因子より強い⁷⁾。そのためC型結晶の36.34°の回折線を(330)(411)_{γ₁}と指数付けした。またD型結晶の42.50°の回折線を(330)(411)_γと指数付けした。γ₁-相の格子定数の値は1.048 nmとなり、γ-相の格子定数の値は0.9024 nmとなった。Fig. 2 から計算したc/aと亜鉛組成との関係をFig. 3 に示した。亜鉛組成の減少に伴いη相のc/aは1.837から1.703まで連続的に減少した。

3.3 A型結晶の詳細観察

A型結晶で粗大な三角錐状に見えた結晶をFESEMの試料台を回転、傾斜し、結晶形態を立体的に観察した(Fig. 4)。

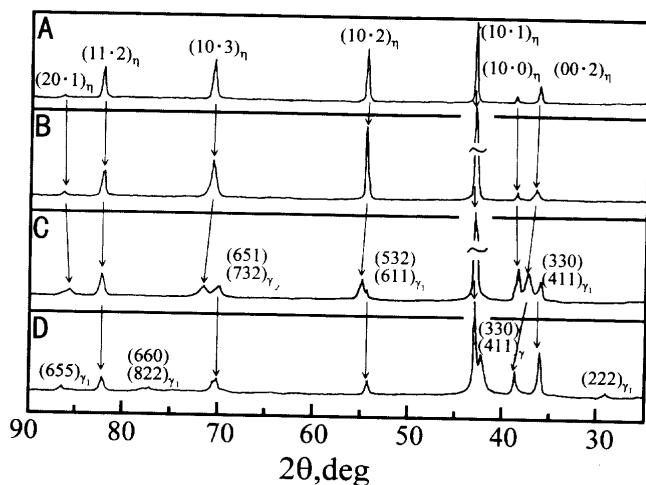


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of zinc-cobalt alloy electrodeposits.

Fig. 4aの中央に見えたステップを伴った粗大な三角錐状に見えた結晶をFig. 4aの軸のまわりに41.0°傾斜した。Fig. 4bのように入射電子線にほぼ垂直となる面の稜のなす角度が120°となった。したがって、A型結晶中の粗大な三角錐状に見えた結晶は(00·1)_ηと{10·0}_ηで囲まれた六角柱状結晶である。またこの六角柱状結晶の(00·1)_ηには薄い六角板状結晶が存在した。これらの薄い六角板状結晶が六角柱状結晶の(00·1)_ηに沿って沿面成長し、その結果六角板状結晶が積層し六角柱状結晶となる。

3.4 C型結晶の詳細な観察と微細化機構

FESEMによりC型結晶を詳細に観察した。その結果をFig. 5に示した。低倍率でC型結晶を観察すると、粗大結晶部分と微細結晶部分が存在した(Fig. 5a)。Fig. 5bは粗大な六角柱状結晶の集合部分であり、Fig. 5cは微細な六方晶の集合部分であった。

SEMによるC型結晶の析出物破面の観察結果をFig. 6に示した。粗大な六角柱状結晶の集合部分の破面は初期析出物の段階から粗大な六角柱状結晶であった(Fig. 6a)。微細な六方晶の集合部分の破面も初期析出物の段階から微細析出物であった(Fig. 6b)。

Fig. 7に亜鉛-コバルト合金めっきの微細化機構のモデルを示した。まず粗大な六角柱状結晶の一つの面である{10·0}_η上に微細な六角板状結晶が配向して析出する(B

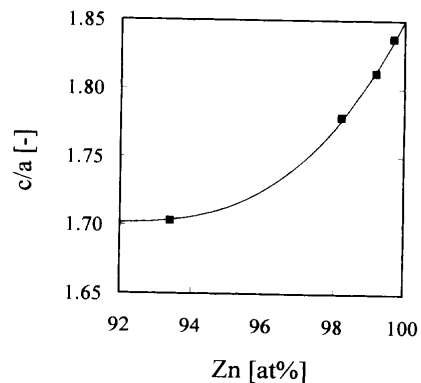


Fig. 3. c/a ratios of η-phase calculated from Fig. 2.

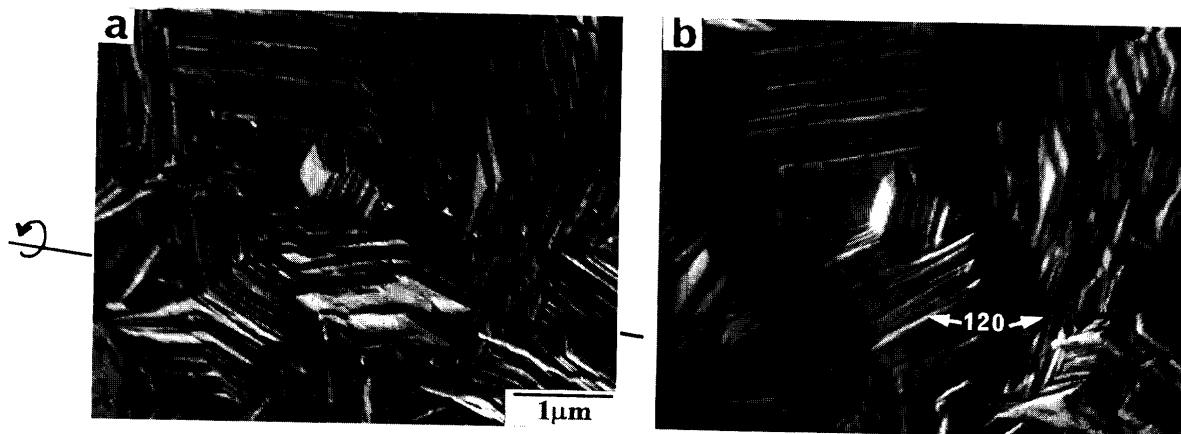


Fig. 4. Morphologies of zinc-cobalt alloy electrodeposits of type A. (a) Viewed with tilted angle of 0°. (b) Viewed with tilted angle of 41.0°.

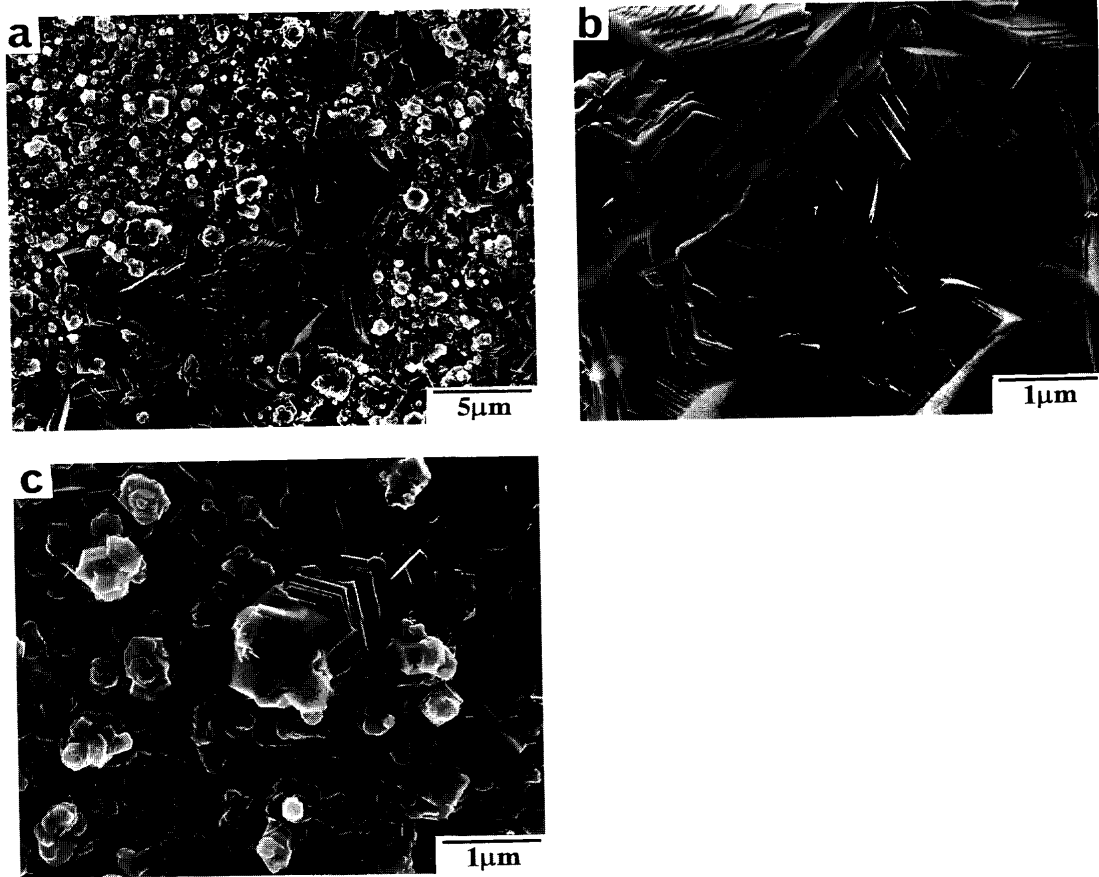


Fig. 5. Morphologies of electrodeposits of type C. (a) Low magnification. (b) Coarser grains. (c) Finer grains.

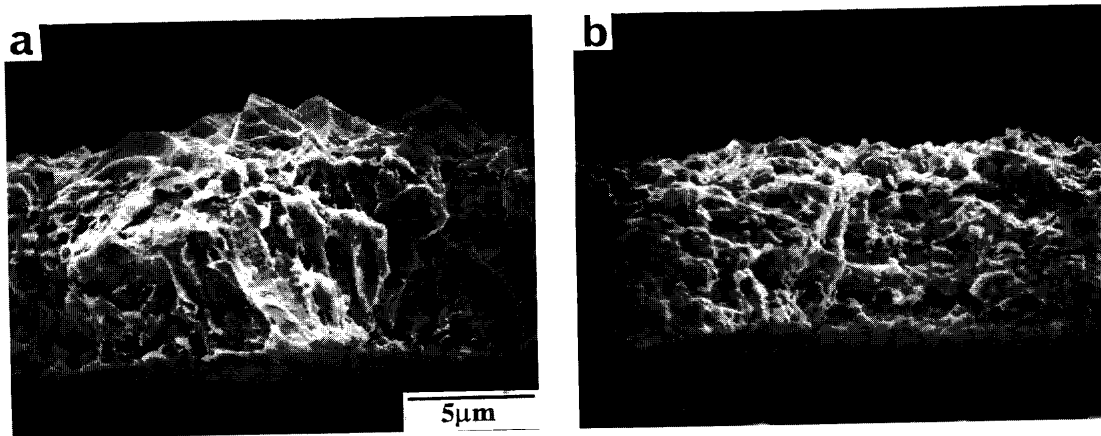


Fig. 6. Fractured surface of zinc-cobalt alloy electrodeposits of type C. (a) Coarser grains. (b) Finer grains.

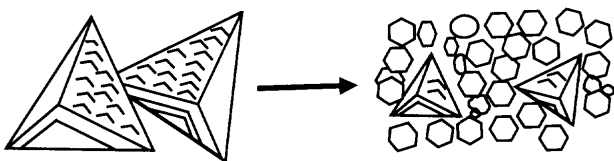


Fig. 7. Refinement model of the hexagonal columnar crystals of zinc-cobalt alloy electrodeposits.

型結晶)。亜鉛組成の減少と共に、この粗大な六角柱状結晶の占める割合が減少して六角柱状結晶間に間隙を形成する。この間隙には微細な六角板状結晶が析出するが、その結晶には配向する $\{10\cdot0\}_\eta$ がない。そのためランダムに配向する。微細な六角板状結晶は六方晶としてランダムに析出すると考えた (C型結晶)。

粗大な六角柱状結晶の占める割合が減少し、やがては微細な六方晶のみの形態をとる。D型結晶ではh.c.p.の η -相の他にb.c.c.の γ_1 -相、 γ -相が存在する。そのため完全な六

方晶とはならず、その端部が丸みを帯びた。

4. 結論

本研究では亜鉛組成の変化に伴う亜鉛-コバルト合金めっきの結晶形態の微細化機構を電子顕微鏡により検討し、結晶形態の変化について考察した。結論を以下のように要約する。

(1) 純亜鉛に近い組成 (99.7 at% Zn) をもつ η -単相の結晶形態は、薄い六角板状結晶が c -軸方向に積層した数 μm 程度の粗大な三角錐状に見える結晶形態をとる。この三角錐状に見える結晶は $\{10\cdot0\}_\eta$ と $(00\cdot1)_\eta$ に囲まれた粗大な六角柱状結晶である。

(2) 亜鉛組成が減少した 99.2 at% Zn の結晶形態では、粗大な六角柱状結晶の $\{10\cdot0\}_\eta$ 上に、微細な六角板状結晶が配向する。

(3) さらに亜鉛組成が減少し 98.2 at% Zn となると、微細な六角板状結晶が粗大な六角柱状結晶の間隙を埋め、ランダムな配向をもつ結晶形態をとる。

(4) 亜鉛-コバルト合金めっきの微細化機構を述べる。まず粗大な六角柱状結晶の $\{10\cdot0\}_\eta$ 上に微細な六角板状結晶が配向して析出する。亜鉛組成の減少と共に、粗大な六

角柱状結晶の占める割合が減少し間隙を形成する。この間隙に生成した微細な六角板状結晶には配向する $\{10\cdot0\}_\eta$ が無い。そのためランダムに配向する。微細な六角板状結晶は六方晶としてランダムに析出する。

(5) 93.4 at% Zn となると粗大な六角柱状結晶は消滅し、微細な六方晶ではあるが、その端部に丸みを帯びた微細析出物のみの結晶となる。結晶構造は h.c.p. の η -相の他に b.c.c. の γ_1 -相、 γ -相が存在する。そのため完全な六方晶とはならず結晶の端部は丸みを帯びた。

本研究は川鉄21世紀財団の助成のもとに行われました。

文 献

- 1) C. Maeda, T. Mega, J. Shimomura and S. Kurokawa: *Tetsu-to-Hagané*, **82** (1996), 69.
- 2) M. Hino, K. Hiramatsu, N. Nishida, M. Hiramatsu and H. Hiramatsu: *Hyomen Gijutsu*, **43** (1992), 873.
- 3) K. Kondo: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 2300.
- 4) K. Kondo: *ISIJ Int.*, **29** (1989), 517.
- 5) K. Kondo: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 886.
- 6) K. Kondo, T. Sagawa and K. Shinohara: *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995), 193.
- 7) N. F. Mott and H. Jones: *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Dover Publications, New York, (1936), 168.
- 8) K. Kondo, S. Hinotani and Y. Ohmori: *J. Appl. Electrochem.*, **18** (1988), 154.