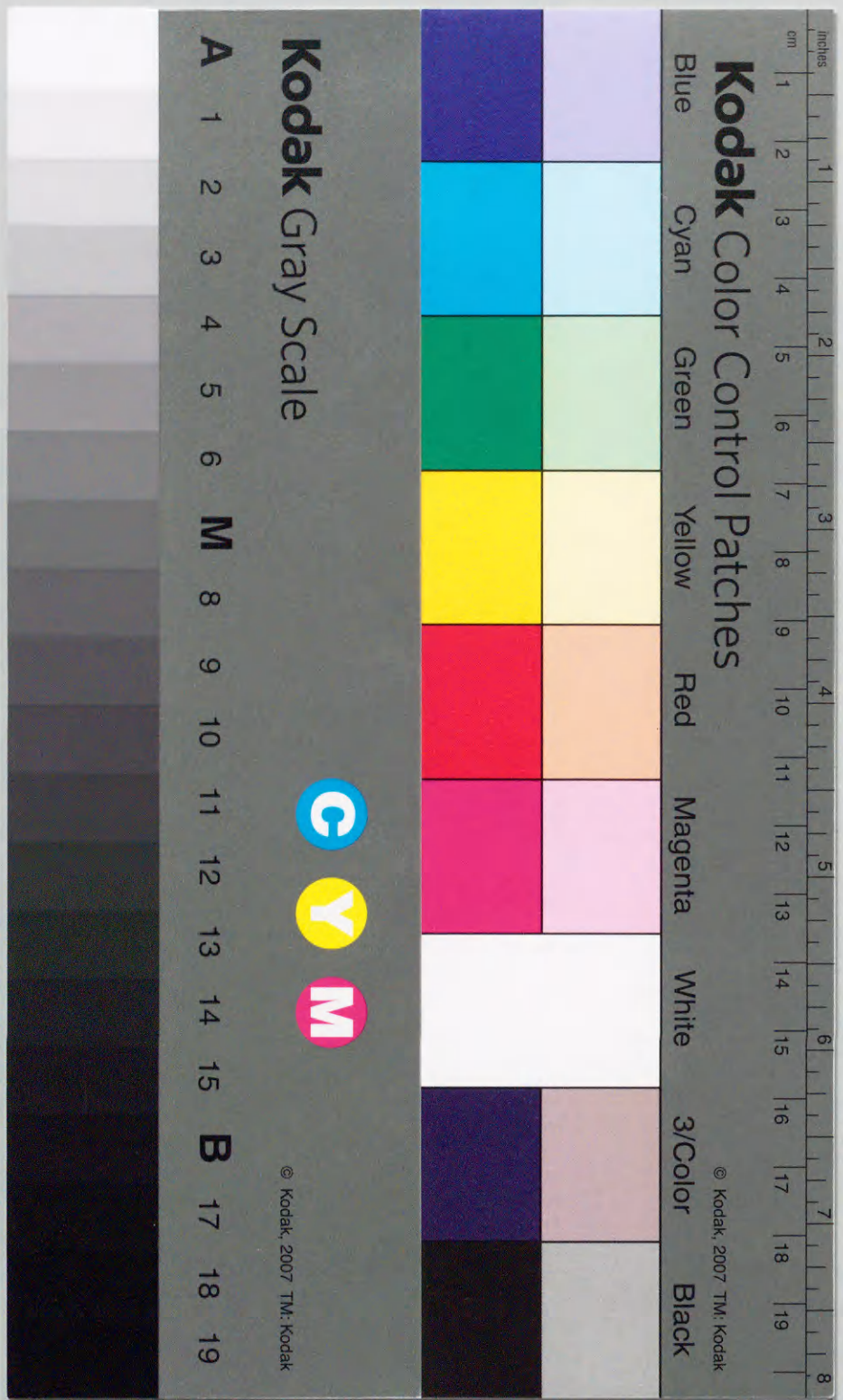


亜鉛および亜鉛を含む  
合金鍍金皮膜の形態と  
構造に関する研究

1996.12

大坪博之





①

亜鉛および亜鉛を含む  
合金鍍金皮膜の形態と  
構造に関する研究

1996.12

大坪博之



## 目 次

第1章 序 論 .....	1
1.1 緒 言 .....	1
1.2 電気めっきに関する従来の研究 .....	2
1.3 溶融めっきに関する従来の研究 .....	3
1.4 本研究の目的と概要 .....	4
1.5 参考文献 .....	5
第2章 電気亜鉛めっき皮膜の形態と結晶学 .....	8
2.1 緒 言 .....	8
2.2 実験方法 .....	8
2.3 実験結果 .....	9
2.3.1 電流密度による亜鉛結晶の形態変化 .....	9
2.3.2 層状 $\eta$ -亜鉛結晶の形態に及ぼす基板方位の影響 .....	11
2.4 考 察 .....	14
2.4.1 電流密度による $\eta$ -亜鉛結晶の形態変化 .....	14
2.4.2 層状 $\eta$ -亜鉛皮膜形成の結晶学 .....	16
2.5 結 論 .....	19
2.6 参考文献 .....	20
第3章 電気亜鉛めっき鋼板の皮膜形態に及ぼす浴組成の影響 .....	21
3.1 緒 言 .....	21
3.2 実験方法 .....	21
3.3 実験結果 .....	22
3.4 考 察 .....	33
3.5 結 論 .....	36
3.6 参考文献 .....	36



第4章 亜鉛-ニッケル合金電析皮膜の形態と結晶学	37
4.1 緒言	37
4.2 実験方法	37
4.3 実験結果	38
4.4 考察	53
4.4.1 Ni量と析出相に及ぼす電流密度の影響	53
4.4.2 析出相の組成に及ぼす通電電気量の影響	53
4.5 結論	54
4.6 参考文献	55
第5章 亜鉛-鉄合金電析皮膜の形態と結晶学	56
5.1 緒言	56
5.2 実験方法	56
5.3 実験結果	57
5.4 考察	67
5.4.1 析出皮膜中のFe量に及ぼす電流密度の影響	67
5.4.2 $\eta$ -と $\Gamma$ -相共析の形態	67
5.4.3 電流密度による $\eta$ -相結晶の形態変化	72
5.5 結論	73
5.6 参考文献	74
第6章 溶融亜鉛めっき鋼板の皮膜/基板界面における 金属間化合物の形成	75
6.1 緒言	75
6.2 実験方法	76
6.3 実験結果	76
6.4 考察	87
6.4.1 $\zeta$ -相の形成	87
6.4.2 $\delta_1$ -相の形成	87
6.4.3 Outburst反応	88

6.5 結論	88
6.6 参考文献	89
第7章 研究の総括と今後の課題	91
謝辞	93
本論文に関連した発表論文	94



## 第1章 序 論

### 1.1 緒 言

鉄鋼は最も大量に生産・入手される金属であり、優れた強度と加工性を有しているが、通常環境においては極めて腐食しやすいのが欠点である。この為、大部分の鋼材は、めっき・化成処理・塗装などの表面処理を施して欠点を補う手段が種々行われている。特に、薄板の表面処理鋼板は建材・自動車・家電製品等に多量に使用され、また、缶用鋼板としても供給されている。なかでも自動車用鋼板は、我国の自動車が海外に輸出され過酷な腐食環境で使用されるようになった。即ち、1960年代、北米・北欧の融雪塩による錆発生に対する車体防錆の要求の高まりから亜鉛めっき鋼板が多量に使用されるようになった。

亜鉛めっき鋼板を作製するには金属亜鉛を470℃前後に加熱した熔融亜鉛中に鋼板を浸漬して表面に亜鉛を付着させる熔融亜鉛めっき法と、亜鉛が金属イオンとして溶解している電解液を用いて鋼板の陰極面上に亜鉛を電析させる電気亜鉛めっき法とがある。

熔融亜鉛めっき法では基板の鋼板と亜鉛 $\eta$ 相との界面に硬くて脆い合金層が生成し加工性の劣化が問題となったが、密着性は良好で微量のアルミを添加することにより合金層の成長を抑制し加工性を改善したり、逆に、合金化熱処理によって界面に生成する合金層の成長を促して耐食性の向上を図っている。また、めっき層の融点が高くなるため、溶接チップとの合金化が遅れ溶接性の向上にも及んでいる。

電気亜鉛めっき法では、通電電流量を制御することによって板面に均一な任意の厚さのめっきが可能で、また、片面めっき<sup>1,2)</sup>を行うことも比較的容易である。より高い耐食性の要求と共にZn-Ni、Zn-Fe系<sup>3,7)</sup>の合金電気めつきも開発され、薄いめつき層でも亜鉛単独のめっき鋼板よりも高耐食性のものが供給されるようになっている。

熔融めっきでも電気めっきでも、また、これらの合金めっき鋼板についても主たる目的は防錆であり、次いで、加工性、溶接性、塗装性、皮膜の密着性などが考慮され研究開発がなされてきたが、これらの機能性に及ぼすミクロの性状であ



る基板と皮膜金属との結晶の整合性や合金層の成長過程、電析条件による金属間化合物の結晶形態や表面析出形態の変化などに関する報告は比較的少なく、十分に解明されているとは言い難い。そこで、本研究では、表面処理鋼板における皮膜形成の結晶学および形態学的挙動を亜鉛及びその合金めっきについて解析しようとするものである。

### 1. 2 電気めっきに関する従来の研究

電気亜鉛めっきの優れた点は鉄に対して極めて防錆力が高く、しかも安価であることから、数10年を遡って古くから実用化されている。酸性浴（硫酸浴と塩化物浴）からの亜鉛めっきは均一電着性が良くないとか、光沢に乏しい等の理由から光沢を得やすく均一性の良い、また、浴管理も比較的容易なシアン浴が広範囲に適用されてきた。しかし、毒物・劇物の使用に基づく排水の規制とともに、再び酸性浴が高電流密度、高速めっきの開発と併せて見直されることとなった。一般に電析の研究は大別して2つに分けることができる。1つは電気化学的な側面を重要視する研究で、分極曲線の測定や定電流電解時の電位変動及び定電位電解時の電流変動等から電析機構を論じたり、電解電位と電析皮膜の性質を関連づける研究がこれに属する。2つめはX線回折、電子線回折や電析皮膜の直接観察といった結晶学的方法を用いて電析皮膜の構造や結晶成長を論ずるものである。前者の研究は古く、電析皮膜の成長が定常状態に達したときの電流-電位の関係はLorenz<sup>8)</sup>によって得られ、定電流下における解析はBockris<sup>9)</sup>らのグループを中心に発展してきた。一方、後者は電析皮膜の形態やX線回折を使用したマクロ的解析にとどまっていたが、皮膜の構造や形態に着目した多くの研究<sup>10-14)</sup>がある。

電析物が基板面上に成長するときは、通常は異種金属同志であり互いの結晶構造が異なると同時に格子定数にも相違がある。この界面で弾性歪を緩和するように電析物の金属原子は配列するようになる。即ち、基板の結晶配列を受け継ぐように電析金属結晶の原子が配列すれば都合良く、ある種の方角関係を持ったエピタキシャル成長が認められている<sup>15-19)</sup>。しかし、これらの電析膜の物性と結晶学に注目した研究は比較的少ない<sup>20,21)</sup>。近年、透過電子顕微鏡技術の進歩により、基板と皮膜界面の観察が一部可能となり、例えば、亀井<sup>21)</sup>らは鉄基板の $\alpha$ -鉄

と亜鉛との間にバーガースの方角関係があることを明らかにしている。

他方、単一の亜鉛めっき鋼板よりも更に耐食性を向上させるために、亜鉛に鉄、ニッケル、コバルト等を合金化した電気亜鉛合金めっきが開発<sup>6,7)</sup>された。この亜鉛系合金めっきで生成する皮膜はいわゆる電子化合物と呼ばれる金属間化合物で、電析条件によって皮膜組成、結晶構造や析出相の形態が著しく変化する。この亜鉛系合金めっきでは卑な金属である亜鉛が貴な金属の鉄やニッケルに比べて優先的に析出するという異常性を示す。Blenner<sup>22)</sup>はこれを異常型合金共析と称しており、この異常性が出現する原因に関しては諸説<sup>23-26)</sup>はあるが不明な点も多い。

Zn-Fe系では、低濃度Fe領域ではFeを固溶したhcp構造の $\eta$ 相とbcc構造の $\Gamma$ 相が生成する。高濃度Fe領域では $\Gamma$ 相とbccの $\alpha$ 相(Znを固溶した $\alpha$ -Fe)が生成すると報告されている<sup>27-31)</sup>。また、これらの間に $\Gamma_1$ 相も存在し形態も著しく変化するといわれる。

Zn-Ni系でも低濃度Ni領域ではNiを固溶したhcp構造の $\eta$ 相が生成し、Ni濃度の増加とともに立方晶の $\gamma$ 相(NiZn<sub>3</sub>またはNi<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>)が、さらに高濃度Ni領域ではbccの $\alpha$ 相が生成する<sup>32)</sup>。

### 1. 3 熔融めっきに関する従来の研究

亜鉛鉄板（トタン板）として1930年代に始まったゼンジミア法による連続めっきラインの製造から連続焼鈍法、ガスワイピング法、片面めっき法などと需要に応じた製造法の研究が競って行われた。他方、防錆鋼板としての主目的から亜鉛めっき鋼板の耐食性に関する研究や、その用途に至る過程での加工性、塗装性、溶接性、密着性等の研究が多数行われてきた。

亜鉛めっき鋼板のこれらの性質を考える場合、最外層表面のZn- $\eta$ 相はもとよりめっき温度による高温反応でZnとFeの界面反応が起こりZnがFe中に拡散して金属間化合物の合金層を形成し、これらの生成過程を検討することは重要である。その場合、熔融亜鉛めっきにおいてはFeZn<sub>13</sub>( $\zeta$ )、FeZn<sub>7</sub>( $\delta_1$ )、FeZn<sub>4</sub>( $\Gamma_1$ )、Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub>( $\Gamma$ )などの金属間化合物<sup>33-37)</sup>が析出すると言われている。しかし、これら化合物の相互の方角関係を調べることは難しく、



そのエピタキシーの存在もあいまいである。即ち、熔融亜鉛めっきにおける析出相と基板母相との界面の結晶方位関係はTEM観察用の試料作製が困難で、例えば、足立<sup>38)</sup>らは $\alpha$ -Fe/ $\delta$ 相の方位関係を求めるためにマイクロトームを用いて薄膜試料を作製しているが試料の変形と格子欠陥密度の著しい増加により確実な証拠を得るには至っていない。また、足立ら<sup>38-41)</sup>は、イオンシニングにより $\alpha$ -Fe/ $\Gamma$ 相界面を観察し、低指数の結晶方位関係は存在しないと報告している。一方、これら金属間化合物間の相互の方位関係を調べるために、電気亜鉛めっき鋼板を熱処理してFe-Zn系の金属間化合物の生成を促した報告もある。例えば、Gennuzzi<sup>42-45)</sup>らは $\delta_1$ 相の格子像を高分解能電子顕微鏡で観察し、52.1nmと大きな $(0001)_{\delta_1}$ の格子縞を観察している。また、Yuli Lin<sup>46)</sup>は $\alpha$ -Fe/ $\Gamma$ 相界面及び $\delta_1/\Gamma$ 相界面の構造を観察し、次のような結晶方位関係を導きだしている。

$$(420)_{\Gamma} \parallel (110)_{\alpha}$$

$$[\bar{1}23]_{\Gamma} \parallel [001]_{\alpha}$$

$$[\bar{1}23]_{\Gamma} \parallel [0001]_{\delta_1}$$

しかしながら、これらの関係が熔融亜鉛めっきの場合にも適応しうるかどうか疑わしいものがある。

#### 1. 4 本研究の目的と概要

このような観点から本研究の目的は、実用的に重要な亜鉛めっき鋼板を主体に電気めっきと溶融めっきの場合における皮膜形態と結晶組織、析出相の成長過程をめっき条件との関連において調査した。また、Zn-Ni、Zn-Fe合金めっきについても電析条件にもとづく析出相の結晶構造と形態の変化を検討しようとするものである。

第2章では、電流密度の影響によって鉄基板上に析出する $\eta$ -Zn結晶の形態

変化、その結晶成長過程をエピタキシーの観点から検討し、第3章では電解液の硫酸浴と塩化物浴から生成する亜鉛めっき皮膜のエピタキシーの存在の有無、結晶形態に及ぼす浴組成の影響について検討した。

第4章と5章では、Zn-Ni、Zn-Fe合金めっきについてNi及びFe量の増加に伴う析出相や形態の変化を調査した。また、第6章では溶融亜鉛めっきにおいて皮膜と鉄基板上の間に形成される多くの金属間化合物相の構造やその鉄基板との関連を検討したものである。

#### 1. 5 参考文献

- (1) 原田俊一；第52回鉄鋼協会技術講座テキスト(1978), 155
- (2) 特許公報 昭44-16774
- (3) 渋谷敦義, 栗本幹夫, 西原実, 藤野克, 保母芳彦；鉄と鋼, 68(1982), 61
- (4) 北山実, 斉藤隆穂, 渡辺靖, 岡譲二, 三吉康彦；鉄と鋼, 68(1982), 65
- (5) 福塚敏夫, 梶原和一, 三木賢二；鉄と鋼, 66(1980), 807
- (6) 倉重輝明, 渋谷敦義；金属表面技術, 37(1986), 55
- (7) 名越正泰, 近藤隆明；表面技術, 45(1994), 239
- (8) V.W.Lorenz; Z.Electrochemie, 57(1953)382
- (9) J.M'O.Bockris and M.Enyo; J.Electrochem.Soc., 109(1962), 48
- (10) 田中昭夫, 中村 崇, 植田安昭, 野口文雄；日本金属学会誌, 44(1980), 741
- (11) 鷺山 勝, 川辺正樹, 渡辺 勉；鉄と鋼, 76(1990), 99
- (12) J.O'M.Bockris, Z.Nagy and D.Prazic; J.Electrochem.Soc., 120(1973), 30
- (13) 伊藤 叡, 岡田元次, 清山哲朗；電気化学, 42(1974), 242
- (14) 野口文雄, 金子幸一, 菊地 実；電気化学, 60(1975), 84
- (15) D.T.Chin, R.Sethi and McBreen; J.Electrochem.Soc., 129(1982), 2677
- (16) A.Damjanvic, T.H.V.Setty and J.O'M.Bockris; J.Electrochem. Soc., 113(1966), 429
- (17) R.Sato; J.Electrochem.Soc., 106(1959), 206
- (18) S.A.Bradford; Trans.Amer.Soc.Metals, 59(1966), 644



- (19) P.E.Lighty and D.Shanefield; J.Appl.Phys.,34(1963), 2233
- (20) D.Lashmore; J. Electrochem. Soc., 127(1980), 573
- (21) K.Kamei and Y.Ohmori; J. Appl. Electrochem.,17(1987), 821
- (22) A.Blenner; Electrodepositin of Alloys,2(1963), 1
- (23) 東 敬, 福島久哲; 日本金属学会会報, 13(1974), 865
- (24) 安谷屋武志, 鷺山 勝, 本間俊之; 日本鋼管技報, 105(1984), 82
- (25) 秋山徹也, 福島久哲, 東 敬; 鉄と鋼, 8(1986), 30
- (26) H.Fukushima, T.Akiyama, M.Yano, T.Iaikawa and R.Kammel; ISIJ International, 33(1993), 1009
- (27) K.Kondo, S.Hinotani and Y.Ohmori; J.Appl.Electrochem.,17(1987), 821
- (28) K.Kondo; ISIJ International,30(1990),464
- (29) 島 芳延, 寺坂正二, 中岡秀一, 本間俊之; 鉄と鋼, 70(1984),1192
- (30) 東 敬, 杉ノ原幸夫, 東 洋一; 西日本腐食防食, 3(1966),13
- (31) H.M.Dalal and D.S.Gill; J.Inst.Met.,93(1964),130
- (32) 倉知三夫, 藤原和雄; 電気化学, 38(1970),1
- (33) 若松良徳, 大西正巳; 鉄と鋼, 64(1978),2215
- (34) 齊藤 実, 内田幸夫, 橘高敏晴, 広瀬祐輔, 久松敬弘; 鉄と鋼, 77(1991), 947
- (35) 西村一実, 小田島壽男, 岸田宏司, 織田昌彦; 鉄と鋼, 79(1993)1,87
- (36) 古賀秀人, 内山休男, 安芸隆房; 日本金属学会誌, 44(1980),1012
- (37) 中森俊夫, 渋谷敦義; 鉄と鋼, 77(1991),955
- (38) 足立吉隆, 中森俊夫, 亀井一人; 日本金属学会誌, 56(1992),1235
- (39) 足立吉隆, 荒井正浩, 中森俊夫; 鉄と鋼, 80(1994),225
- (40) 足立吉隆, 荒井正浩, 中森俊夫; 鉄と鋼, 80(1994),647
- (41) 足立吉隆, 荒井正浩, 福井清之, 中森俊夫; 材料とプロセス, 6(1993),582
- (42) L.A.Giannuzzi,et al; Material Charact.,30(1993),54
- (43) L.A.Giannuzzi,et al; Proc.50th Annual Meet. Electron Microscopy of America, San Francisco Press,(1992),36
- (44) L.A.Giannuzzi,et al; Zinc-Based Steel Coating System,TMS(1990),121
- (45) L.A.Giannuzzi,et al; Proc. Mat. Res. Soc. Symp. 254(1992),159

- (46) Y.Lin, W.A.Chiou and M.Meshii; Proc.49th Annual Meet. Electron Microscopy of America, San Francisco Press, (1991), 568



## 第2章 電気亜鉛めっき皮膜の形態と結晶学

### 2.1 緒言

耐食性を付与するために自動車や家電製品等に用いる多くの鋼板にはZnめっきが幅広く行われている。それ故、その電析の過程には多くの研究すべき問題があった。最近の研究によると、電析する金属や合金も真空蒸着膜の場合と同様に基板に対してエピタキシャル成長することが明らかになってきた<sup>1,4)</sup>。エピタキシャル成長を支配する因子は皮膜と基板の間の整合性であり、両者が同じ構造で、しかも、格子定数がほとんど一致する場合に認められると考えられてきたが、最近では格子面間隔に大きなズレがある場合や異なった相の間にもしばしば現れることが明らかにされている<sup>2)</sup>。

Znの電析においても、Znの結晶の形態が電流密度の増加とともに薄い層状組織から塊状組織に、更に、樹枝状組織へと変化することが報告されている<sup>1,5)</sup>。しかしながら、このような結晶形態の変化のメカニズムは十分明らかにされたとは言えない。

それ故、本研究では歪焼鈍法で作製した粗大結晶粒の鉄基板を用いて電析亜鉛結晶の成長過程をエピタキシーの見地から詳細に検討することにした。

### 2.2 実験方法

基板には厚さ1mmの市販の低炭素アルミキルド鋼板を用いた。先ず、この鋼板を幅8mm、長さ140mmに切断し、石英管に真空封入した後1073Kで3h加熱の1次焼鈍を行い均一な結晶粒を得た。この試料を室温で1%の引張歪を加え、1153Kで72h再加熱処理を施し単結晶基板を作製した。個々の結晶の方位はMターゲットを用いた背面反射X線ラウエ法で決定した。加速電圧は30kV、管電流は18mAで3h照射した。

電析に先だて、基板鋼板は酢酸飽和の30%過酸化水素水溶液で化学研磨し、純水で洗浄後ただちにめっきを行った。めっき浴の組成は次の通りである。

ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	360g·l <sup>-1</sup>
NH <sub>4</sub> Cl	30g·l <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub> COONa	15g·l <sup>-1</sup>

pHを3.5~4.5の範囲に調整し、浴温を30.3±2Kに保持して、陽極には電気亜鉛を用いた。電流密度とめっき時間は750~4400A·m<sup>-2</sup>と60~1800sの範囲で変化させた。

電析した試料は光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。SEMの加速電圧は15kVである。Zn結晶の結晶学的形態とZn/Feの方位関係は背面反射X線ラウエ法で調査した。

### 2.3 実験結果

#### 2.3.1 電流密度によるZn結晶の形態変化

粗大結晶粒の結晶方位は、多くの場合基板面が{211}<sub>α</sub>から10°以内であった。この他に{111}<sub>α</sub>、{210}<sub>α</sub>、と{110}<sub>α</sub>に近い面も観察された。Fig.2・1にめっき時間を1800sにした場合のη-Zn結晶の形態に及ぼす電流密度の影響を示した。(a)に見られる様にη-Zn結晶は薄板が積層した形状になっている。その端部は他にも報告されている<sup>1,3,6,7)</sup>ように、ある特定の結晶方向に平行で、同一方位の多数の結晶がパケット状に積層している。このような形態はFe基板上とη-Zn結晶が特定の方位関係を持っていることを示している。

電流密度を1250A·m<sup>-2</sup>に増加すると、Fe基板の一つの粒内で層状のZn結晶が約30μm径の塊に分かれてくる。これらは、(b)から分かるように塊状の結晶は同じ方向を示しているが表面は明かに粗くなってくる。Fig.2・1(c)は1780A·m<sup>-2</sup>の場合を示す。

細かい層からなる板状晶(矢印で示した)が集合してできた粗大なη-Zn結晶粒が電析初期に基板上に析出した薄い層状のη-Zn面上に形成される。この粗大なη-Zn粒子は水洗によって簡単に剥離する。更に、電流密度を3610A·m<sup>-2</sup>に高めると(d)のごとくη-Znの羽毛状デンドライト結晶が板の全面を覆う。この試験片も水洗すると、デンドライト結晶はほぼ完全に脱落しデンドライトの核となった粒子がFig.2・2の様にいたるところで見られる。この



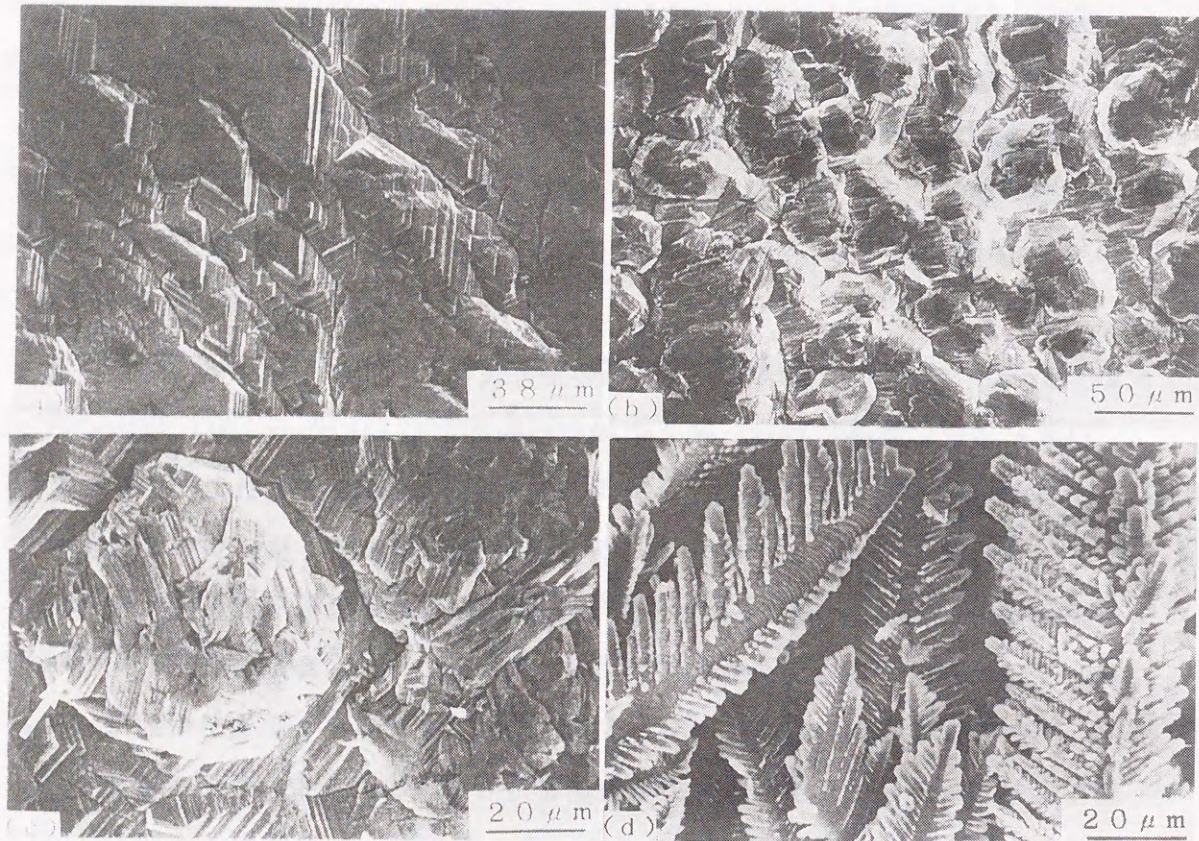


Fig. 2-1 Variation of the morphology of  $\eta$ -zinc crystals with current density at a constant deposition time of 1800s.

(a)  $750\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , (b)  $1250\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , (c)  $1780\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  and (d)  $3610\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$

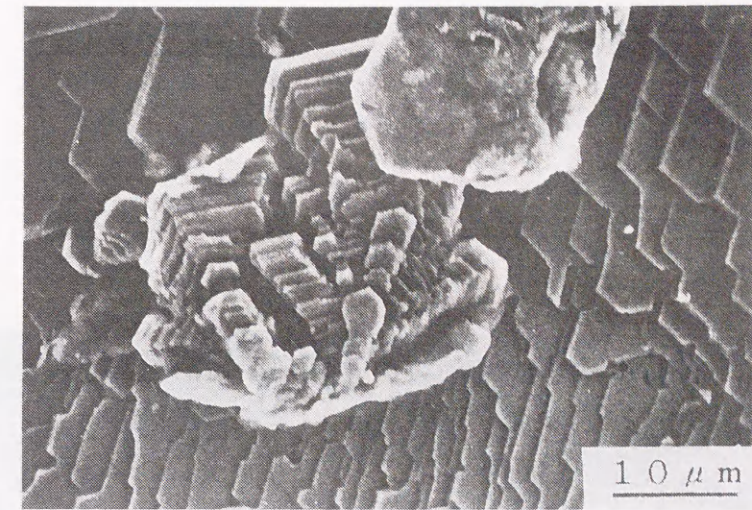


Fig. 2-2 Nucleus of dendrite structure formed on the layered thin planes of  $\eta$ -zinc crystals by the electrodeposition at  $3610\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  for 1800s.

場合、電気量は電流密度が大きくなると増大するので、結晶形態の変化が電流密度の影響によるものか或は通電量の影響によるものかを調査する必要がある。

Fig.2-3 は通電量を  $132\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$ 一定にして、電流密度の変化による  $\eta$ -Zn 結晶の変化を示した。低電流密度  $1100\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ での場合を (a)に示したが、基板表面はFig.2-1(a)のときと同様に薄い層状の  $\eta$ -Zn 結晶で全面が覆われている。  $2200\sim 2700\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ の範囲では粒状の  $\eta$ -Zn 結晶が層状組織の上に形成される(b)。この粒状結晶の方位は粒状結晶の核形成に先だって基板表面に直接析出する層状組織の方位とは明らかに異なっている。電流密度を  $3600\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ に増加すると (c)に示すように層状組織の上に  $\eta$ -Zn デンドライトの核形成が開始する。電流密度が  $4400\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ になると全面が (d)に示すように羽毛状デンドライトに覆われる。しかし、この場合でも層状組織がこのデンドライトの下地になっている。

### 2. 3. 2 層状 $\eta$ -Zn 結晶の形態に及ぼす基板方位の影響

$2500\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  で600s間電析した層状  $\eta$ -Zn 結晶の形態に及ぼす基板方位の影響を Fig.2-4に示した。  $\langle 1\bar{1}1 \rangle_{\eta} \parallel \langle 1\bar{2}10 \rangle_{\text{Zn}}$  のトレースが層状 Zn 結晶の端部の方向と平行である。  $\eta$ -Zn 結晶の端部の平均長さは(a),(b),(c),(d)に見られる様に基板方位に依存していることが明かである。基板と  $\eta$ -Zn 皮膜の方位関係の解析



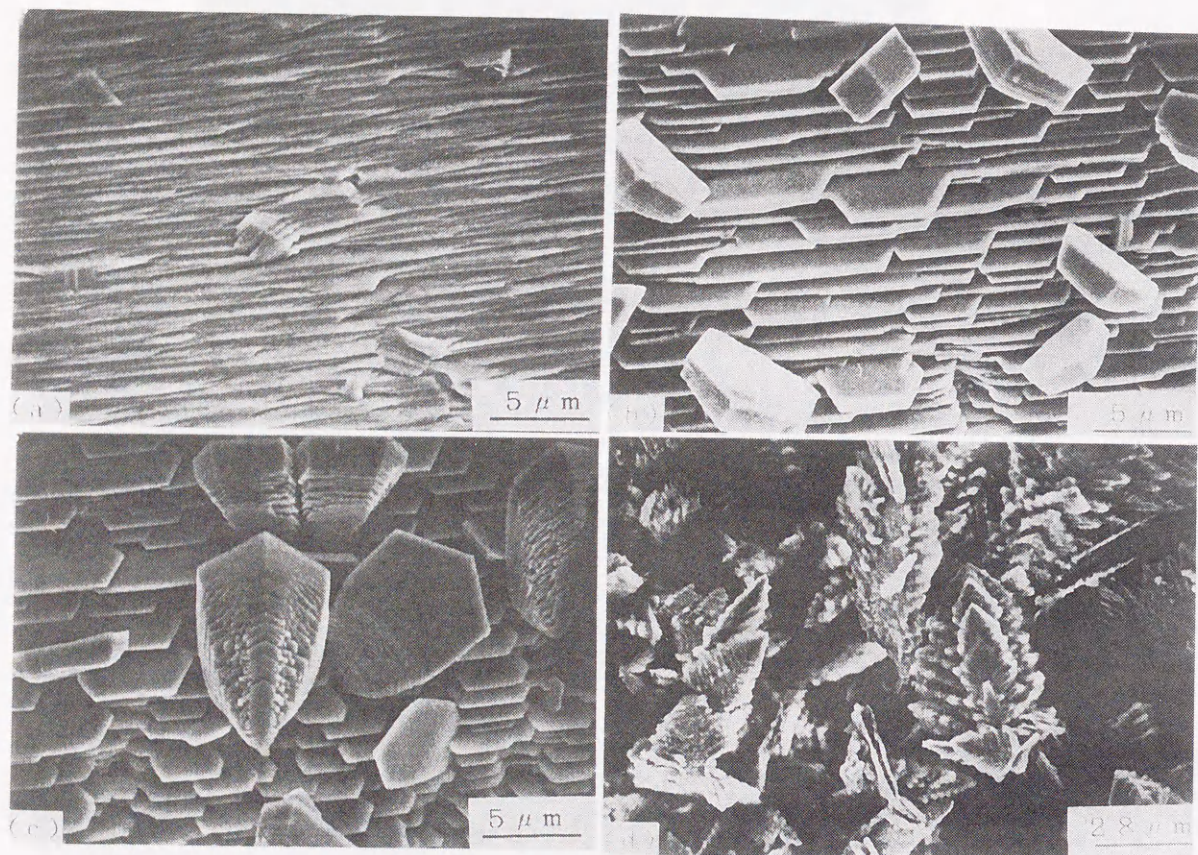


Fig. 2 • 3 Variation of the morphology of  $\eta$ -zinc crystals with current density at a constant quantity of electricity of  $132\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$ .  
 (a)  $1100\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , (b)  $2700\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , (c)  $3600\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  and (d)  $4400\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$

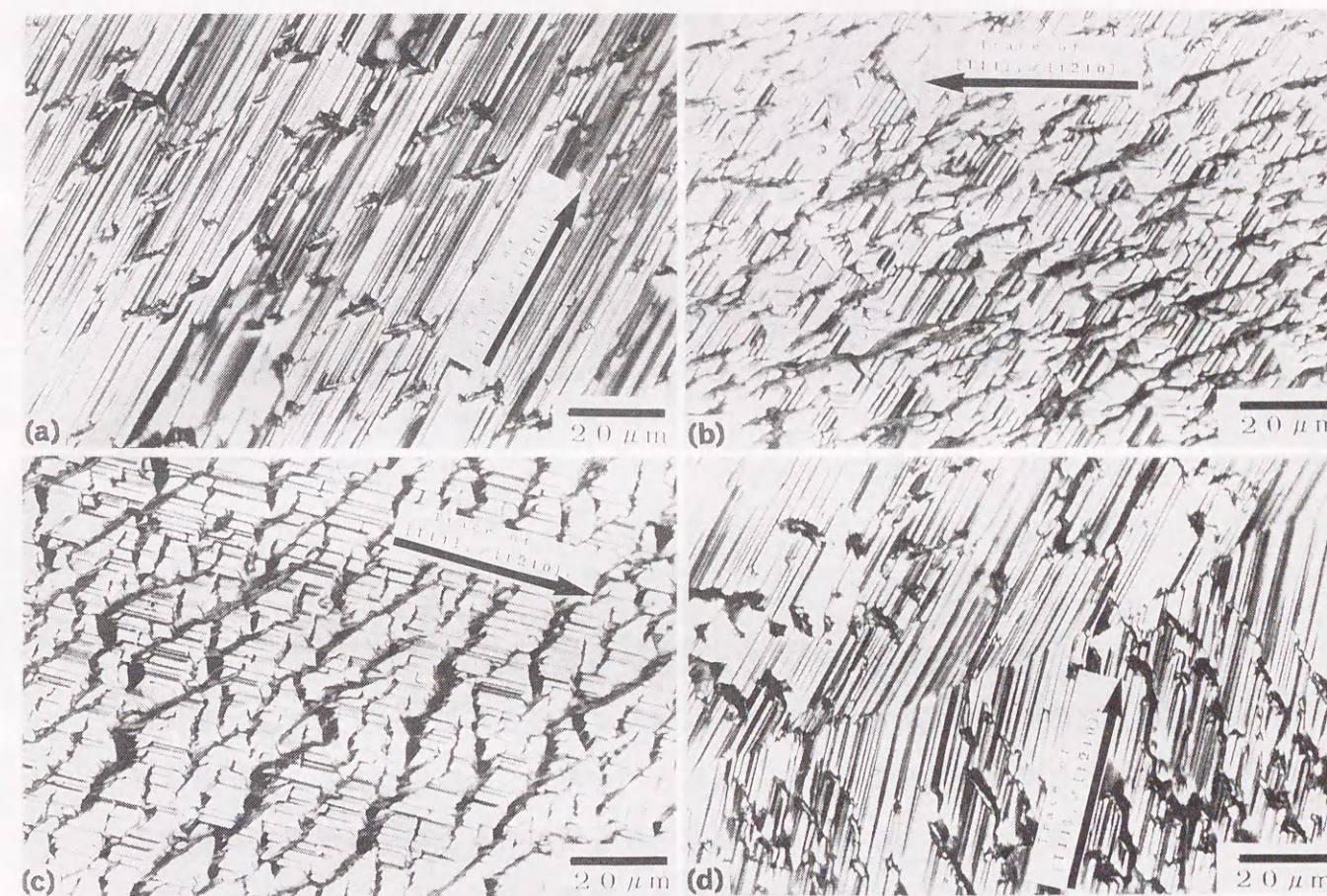


Fig. 2 • 4 Effects of the substrate grain on the morphology of layered  $\eta$ -zinc crystals electrodeposited at  $2500\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ . The orientations of the grains in (a), (b), (c) and (d) are shown in Fig. 2 • 5.







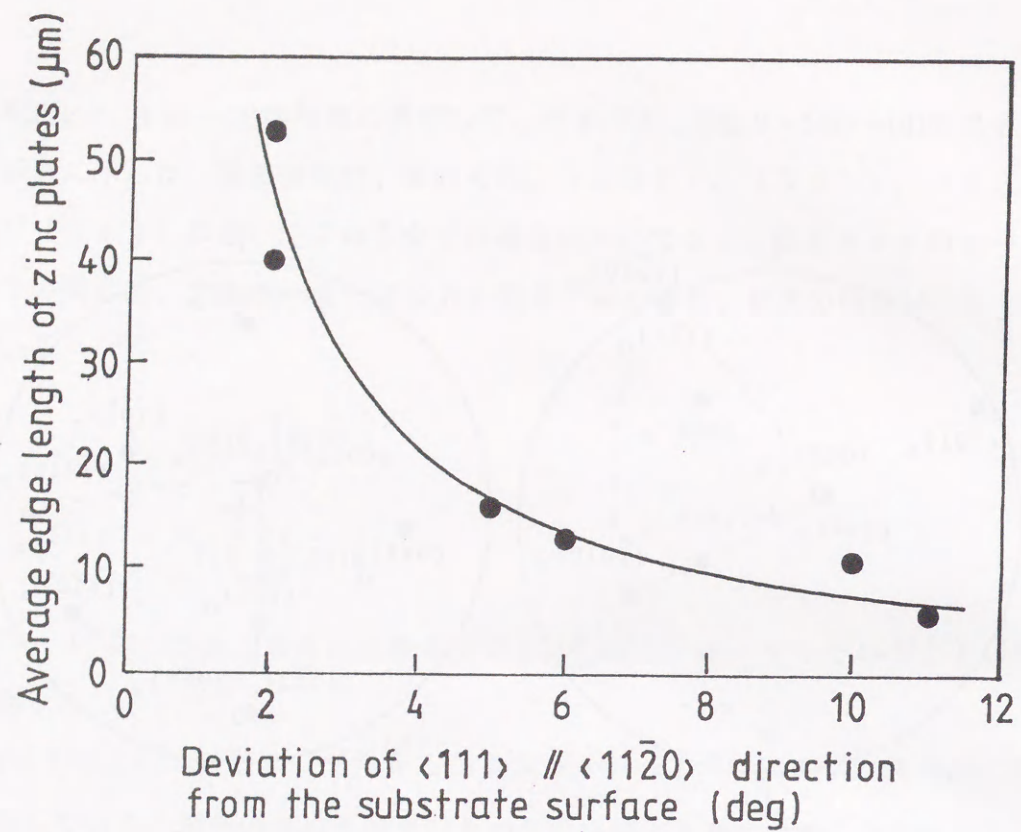


Fig. 2.6 Relationship between the average length of the  $\langle 1\bar{1}10 \rangle_\eta$  edge and the angle separating this direction from the substrate surface.

料となり、Znのエピタキシャル成長を妨げると考えられる。電流密度の更なる増加はエピタキシャル成長を著しく妨げ、デンドライトのような組織が容易に形成される。

#### 2. 4. 2 層状 $\eta$ -Zn 皮膜形成の結晶学

本研究では、フェライト基板表面上に形成される層状  $\eta$ -Zn 結晶が基板鉄と常にバーガースの方位関係を示すことを明らかにした。層状  $\eta$ -Zn 結晶の端部平均長は  $\langle 1\bar{1}1 \rangle_\alpha \parallel \langle 1\bar{1}10 \rangle_\eta$ 、稠密方向が基板からずれる程短くなることも明らかにした。バーガースの方位関係は次の2つの因子を考えることによって容易に得られる。1つは、2つの相の稠密面が平行、即ち、 $(110)_\alpha \parallel (0001)_\eta$  である。そして、Fig. 2.7 に示すように2つの相のこれらの面上の原子配列は極めて類似している。もう1つはこの界面上に2相間で長さ変化のない不変線が存在することである。この事実は、既に、関ら<sup>8)</sup>によるO-格子理論<sup>9)</sup>による解析で指摘されており、Fig. 2.7 に示す  $[1\bar{1}2]_\alpha \parallel [4\bar{5}10]_\eta$  に相当する。この図より2つの相間には対応す

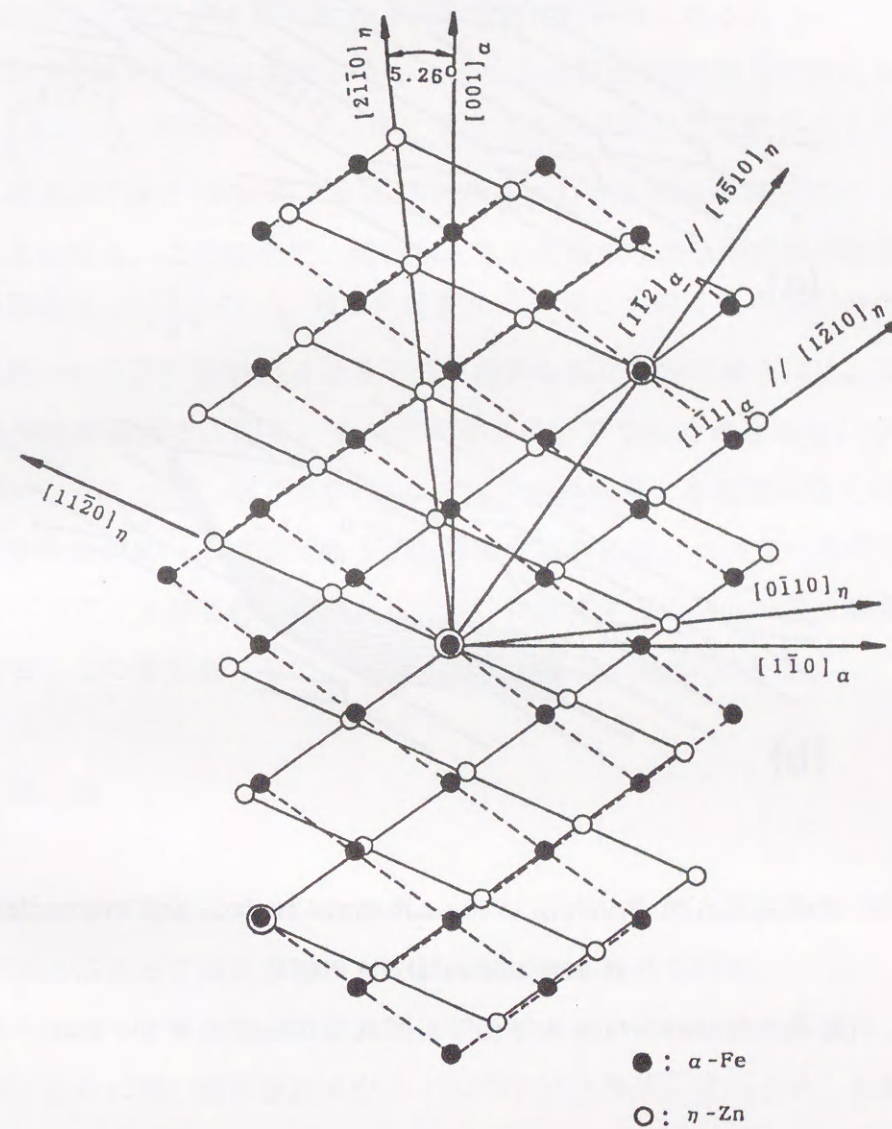


Fig. 2.7 Atomic arrangements of both phases on the  $(110)_\alpha \parallel (0001)_\eta$  interface.



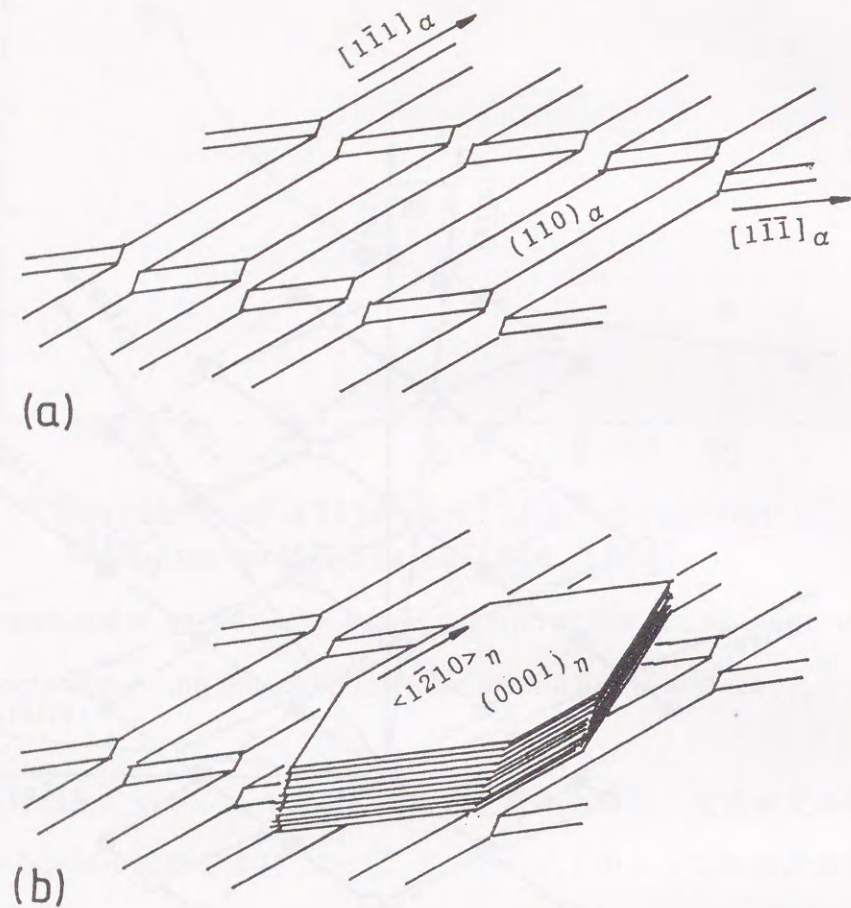


Fig. 2.8 Terrace-step structure of the substrate surface and the nucleation of  $\eta$ -zinc plates at the steps.

(a) substrate surface and (b)  $\eta$ -zinc nucleation at the step.

る原子位置に良好な一致が見られる。

$\eta$ -Zn結晶端部の平均長さやバーガースの方位関係の特定バリエーションの選択を決める要因には、次の2つが考えられる。1つは基板表面のステップ状構造であり、もう1つはこの様なステップでの $\eta$ -Zn結晶の核形成である。 $\{110\}_{\alpha}$ のような稠密面は最も表面エネルギーが低い面であり、また、鋼のエッチングは $\{110\}_{\alpha}$ に平行な面からなる表面を生じる事が知られている。それ故、化学研磨に

よって得た光沢面はいくつかの $\{110\}_{\alpha}$ 面からなっていると考えられる。もしこの状態であれば基板表面にほとんど平行な $\{110\}_{\alpha}$ 面は広いテラスを形成し、この面内で $\langle 111 \rangle_{\alpha}$ 方向に平行なステップが存在することになる。当然、最も長いステップは基板面に最も近い $\langle 111 \rangle_{\alpha}$ 方向に沿って形成される。したがって、薄い板状亜鉛の $\langle 1\bar{2}10 \rangle_{\eta}$ 端はこのステップに平行となる。(それ故、 $\langle 1\bar{1}1 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 1\bar{2}10 \rangle_{\eta}$ 方向がFig.2.5に示したステレオ解析図の大円の外周に近い点となる)。

この状況をFig.2.8(a)に示す。もし、 $\eta$ -Zn結晶が $\{110\}_{\alpha} \parallel (0001)_{\eta}$ と最長の $\langle 111 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 1\bar{2}10 \rangle_{\eta}$ 方向をもって、広いテラス上のステップに核形成するとすれば、Zn結晶はFig.2.8(b)のようにバーガースの方位関係の特定のバリエーションを示すことになる。この場合に、薄い $\eta$ -Zn結晶の寸法は本実験の結果のように、基板面と $\langle 111 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 1\bar{2}10 \rangle_{\eta}$ 間の角度が小さいほど大きくなる事が分かるであろう。基板面が正確に整数からなるミラー指数の面に平行な場合には、2種類の表面構造が考えられる。即ち、その1つはステップが全く存在しない $\{110\}_{\alpha}$ 面の場合で、もう1つは、全ての $\langle 111 \rangle_{\alpha}$ ステップの平均長と基板面の全ての $\{110\}_{\alpha}$ テラスの平均幅が同一の構造である。この様な場合には、バーガースの方位関係の種々のバリエーションが現れ、結果として互いに衝突するから $\eta$ -Zn結晶はより微細となる。この様な例として $\{001\}_{\alpha}$ 基板面の場合の報告<sup>3)</sup>がある。

## 2.5 結論

電析によって作製した $\eta$ -Zn結晶について、主として、走査型電子顕微鏡とX線ラウエ法によって結晶学的検討を試み次の様な結果を得た。

(1) 電析によって基板表面の最外層に析出する $\eta$ -Zn結晶の形態は、電流密度の増加とともに薄い積層板状晶からデンドライト構造に変化する。しかし、Zn結晶の析出初期は薄い層状の形態を示して基板上に直接析出し、基板とバーガースの方位関係がある。

(2) 1つの基板粒内ではバーガースの方位関係の特定のバリエーションのみ観察され $(0001)_{\eta}$ 稠密面が基板面に最も近い $\{110\}_{\alpha}$ 面に平行になる。

(3)  $\eta$ -Zn結晶の平均寸法は基板面と $\langle 1\bar{1}1 \rangle_{\alpha} \parallel \langle 1\bar{2}10 \rangle_{\eta}$ 方向のずれ角が小さいほど大きい。



(4) 上述した結晶学的な関係はすべて基板上に形成する広い $\{110\}_a$  テラス上の $\langle 111 \rangle_a$  方向に平行なステップでの $\eta-Zn$  結晶の核形成で説明できる.

## 2. 6 参考文献

- (1) J.O'M. Bockris, Z. Nagy and D. Drazic; J. Electrochem. Soc., 12(1973)30
- (2) 清山哲朗, 伊藤 毅; 電気化学, 50(1974)206
- (3) K. Kamei and Y. Ohmori; J. Appl. Electrochem., 17(1987)821
- (4) K. Kamei; J. Jpn. Inst. Met., 52(1988)743
- (5) 樋口, 三宅; 電気化学, 8(1970)594
- (6) Y. Ohmori, K. Kondo, K. Kamei and S. Hinotani; Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 122(1988)553
- (7) K. Kondo, S. Hinotani and Y. Ohmori; J. Appl. Electrochem., 18(1988)154
- (8) 関 彰, 亀井一人; 鉄と鋼, 77(1991)892
- (9) W. Bollmann; Phil. Mag., 16(1967)363

## 第3章 電気亜鉛めっき鋼板の皮膜形態に及ぼす浴組成の影響

### 3. 1 緒言

金属基板と電析 $\eta-Zn$ 結晶間のエピタキシーは析出した皮膜の密着性や耐食性に深く関わるので多くの研究が行われてきた<sup>1-5)</sup>. 硫酸浴を用いて $\eta-Zn$ 結晶を鋼板基板上に析出させると<sup>1-3)</sup>,  $\eta-Zn$ 結晶は $\alpha-Fe$ 基板とバーガースの方位関係をもってエピタキシャル成長する. しかしながら、 $\eta-Zn$ を塩化物浴から析出させると析出物の形態は硫酸浴から得られたものとは全く異っており、 $\eta-Zn$ 六方晶の底面は基板面に平行となり易くエピタキシーは存在しないという報告<sup>7)</sup>もある. この様な浴組成の相違によるエピタキシーの存在の違いは析出中での基板面の状態に関わるものと考えられるので、詳細な検討を加えることは有意義と思われる.

本研究では、それ故、硫酸浴と塩化物浴から種々の電流密度で電気めっきを行い、特に、エピタキシャル成長に重点を置いて検討した.

### 3. 2 実験方法

基板に用いた試料は厚さ0.8mmの低炭素アルミキルド冷延鋼板である. この鋼板から2通りの試料を作製した. 1つは1173Kのオーステナイト化温度から炉冷した粗大粒多結晶基板(平均粒径約0.2mm)、他の1つは歪焼鈍法<sup>5,8)</sup>によって得た単結晶基板である. 酸化皮膜を除去するために表面の機械研磨の後、318Kの蓚酸飽和過酸化水素水溶液中で化学研磨した. 電析に用いためっき浴は硫酸浴と塩化物浴で、その浴組成とめっき条件を以下に示す.

#### (1) めっき浴組成

[硫酸浴]	pH: 3.5~4.5
ZnSO <sub>4</sub>	360 g·l <sup>-1</sup>
NH <sub>4</sub> Cl	30 g·l <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub> COONa	15 g·l <sup>-1</sup>



[塩化物浴] pH: 4.5~5.5

ZnCl<sub>2</sub> 240 g·l<sup>-1</sup>

NH<sub>4</sub>Cl 290 g·l<sup>-1</sup>

(2) めっき条件

陽極 電気亜鉛

電流密度 200~6000 A·m<sup>-2</sup>

めっき時間 20~930 s

浴温 303および323K

単結晶基板と電析η-Zn間の結晶方位関係はX線背面反射ラウエ法で決定した。ターゲットにMoを用いて、加速電圧25kV、管電流25mA、照射時間6hである。η-Zn結晶は光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡で観察した。

3.3 実験結果

303Kの硫酸浴で多結晶基板に電析したη-Zn結晶の形態に及ぼす電流密度の影響をFig.3・1に示した。通電量は132kC·m<sup>-2</sup>一定である。425A·m<sup>-2</sup>では六方晶の端部が特定の方向に揃った薄い積層板状晶が見られる(Fig.3・1(a))。

積層した薄いη-Zn結晶の形は基板の方位に依存し、その形態は前章<sup>5)</sup>と同様である(Fig.3・1(b)に析出初期の層が見える)。

電流密度を2,500A·m<sup>-2</sup>に増加すると、塊状Zn結晶がFig.3・1(b)のごとくあたたかもエピタキシーが存在しないように初期に生成した層状結晶上に核形成する。

3,600A·m<sup>-2</sup>では、Fig.3・1(c)の矢印で示すように層状結晶上にデンドライト状η-Zn結晶を形成する。更に、電流密度を4,400A·m<sup>-2</sup>に増加すると、前章<sup>5)</sup>のように羽毛状デンドライトが全表面を覆うようになる。析出皮膜の結晶学的特性はまさに前章と同様である。

これに対し、塩化物浴の場合の電析皮膜の形態は、鷲山ら<sup>7)</sup>により報告されている硫酸浴の時の形態と全く異なっている。303Kの塩化物浴を用いて260kC·m<sup>-2</sup>一定の通電量での電流密度の変化に伴う析出物の形態変化をFig.3・2に示す。この通電量にした理由は100~500kC·m<sup>-2</sup>の範囲では析出物の形態が極端には変

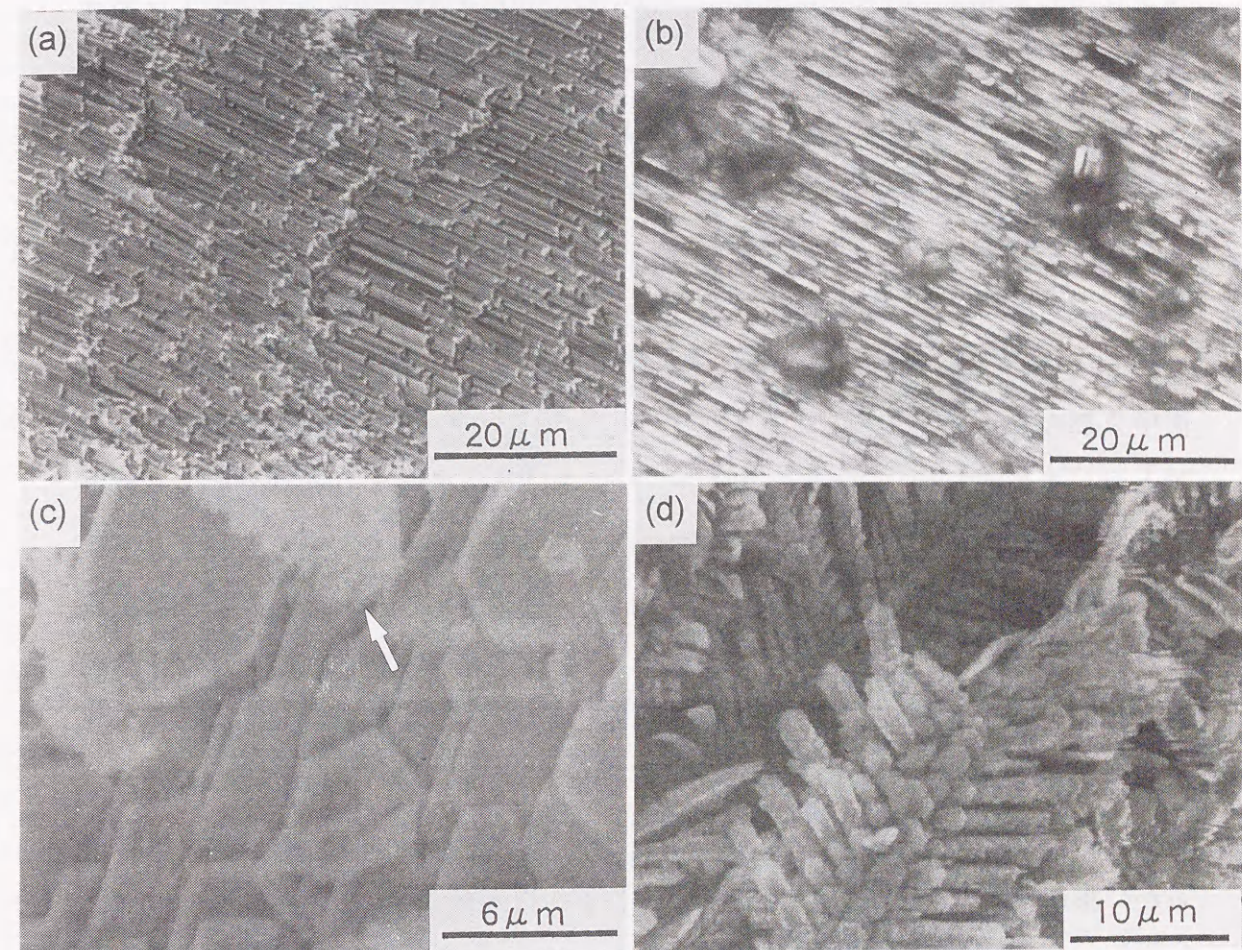


Fig. 3・1 Effects of current density on the morphology of zinc crystals deposited on the polycrystal surfaces in the sulfate bath kept at 303K. The quantity of electricity was kept at 132kC·m<sup>-2</sup>.

(a) 425A·m<sup>-2</sup>, (b) 2500A·m<sup>-2</sup>, (c) 3600A·m<sup>-2</sup> and (d) 4400A·m<sup>-2</sup>.

化しないからである。

観察は基板表面の中央部分で行っている。電流密度は1,000A·m<sup>-2</sup>の間隔で変化し、特徴のある組織のみをここに示した。低電流密度の3,000A·m<sup>-2</sup>では薄いη-Zn結晶が特定の配向を示しながら、あたたかもドミノ倒しのように並んでいる。Fig.3・2(a)では、析出物がエピタキシャル成長していると思われる。電



流密度を  $4,000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  に増加すると Fig.3・2(b) に示すように塊状の Zn 結晶の形となった板状  $\eta$ -亜鉛が積層した組織となる.  $6,000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  になると Fig.2(c) のようにデンドライト状 Zn 結晶がエピタキシャル成長した層状  $\eta$ -Zn 上に形成される.

303K で  $3,000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  で析出した試料の端部では、Fig.3・3(a) に示すようにラセン形態や Fig.3・3(b) のようにスケルトン状の形態の Zn 結晶の配列が観察された. これらは特異な形態であってエピタキシーも存在しないものと考えられるが、この形態の  $\eta$ -Zn の生成機構については本研究では検討しなかった.

Fig.3・4(a),(b),(c) は 323K で電流密度  $3,000$   $4,000$   $5,000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  で生成した基板面中央部の析出物である. 即ち、これらの析出物の形態は基本的には 303K の時と同じである.  $3,000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  で析出した Zn 結晶の形態は Fig.3・2(a) のそれと極めて類似しており、電流密度の増加により塊状結晶となり、さらに、デンドライト状組織を形成する. しかし、試料端部に近い領域でも、303K のときに生成したラセン状やスケルトン状の組織は全く認められず、試料表面全体が均一な組織となった.

硫酸浴から得られた電析皮膜結晶の形態は従来の報告<sup>4,5)</sup> に示されたものと一致しているが、塩化物浴から低電流密度でエピタキシャル成長した電析皮膜は明らかに形態が異なっているので検討することを試みた. その結果を Fig.3・5-7 に示す. (a) はその形態で析出物/基板の関係を示すステレオ解析図を (b) に示した. Fig.3・5 の  $\eta$ -Zn 結晶の形態と  $\eta/\alpha$  の方位関係は  $(110)_\alpha$  面が基板面から  $2\sim 3^\circ$  傾斜している場合である. 薄い  $\eta$ -Zn 結晶の配列は、あたかも、ドミノ倒し (Fig.3・5(a) 参照) のようにして 2 方向に並んでいる.

Fig.3・5(b) に示した X 線ラウエ法のステレオ解析図によると塩化物浴の場合にあってもバーガースの関係<sup>6)</sup> が維持されていることがわかり、次の様に表される.

$$(110)_\alpha \parallel (0001)_\eta$$

$$(1\bar{1}\bar{1})_\alpha \parallel (11\bar{2}0)_\eta$$

$$(1\bar{1}2)_\alpha \parallel (1\bar{1}00)_\eta$$

$\eta$ -Zn 結晶の底面  $(0001)_\eta$  が基板面に極めて近い  $(110)_\alpha$  面に平行で、硫酸

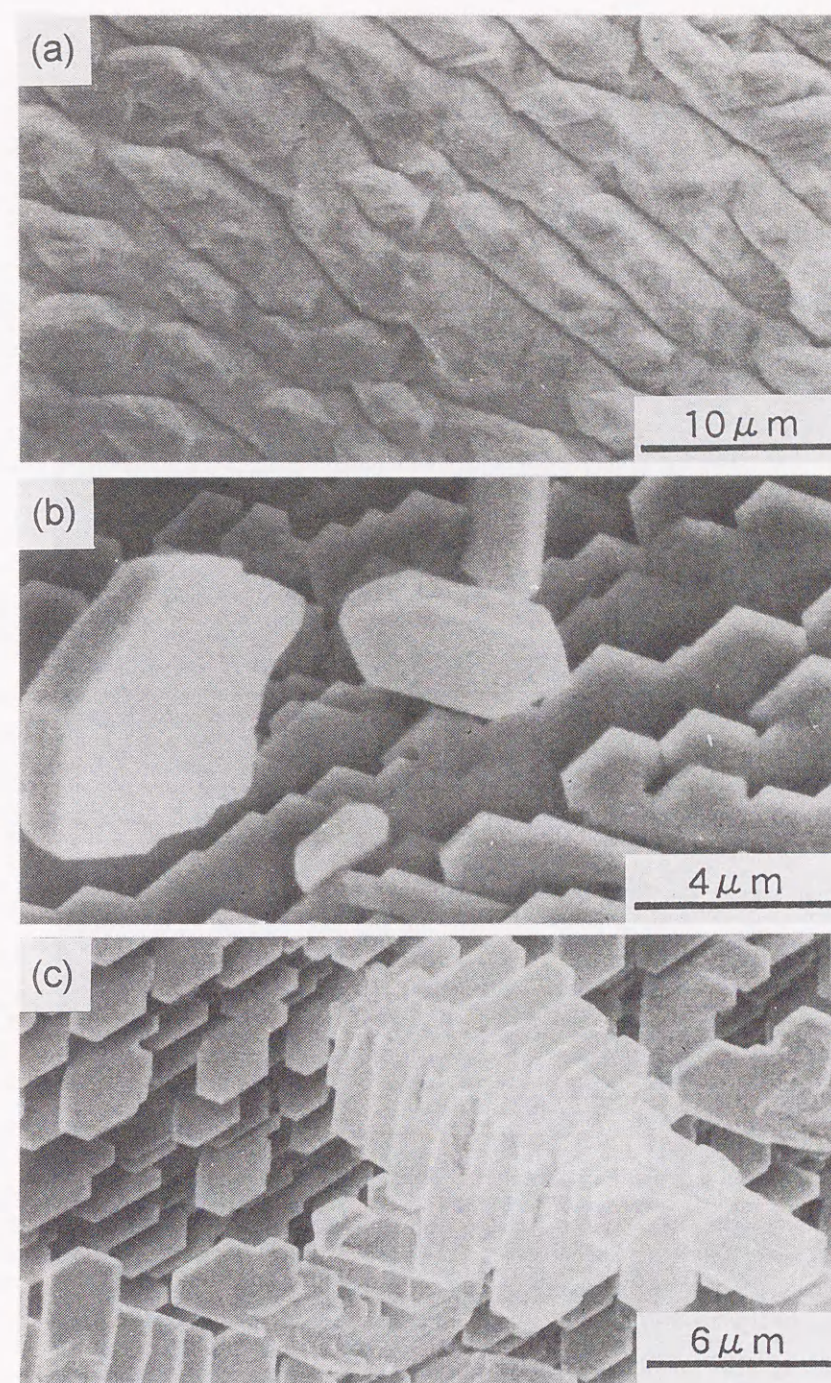


Fig. 3.2 Effects of current density on the morphology of zinc crystals deposited on the polycrystal surfaces in the chloride bath kept at 303K.

The quantity of electricity was kept at  $260\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$ .

(a)  $3000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , (b)  $4000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , and (c)  $6000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ .



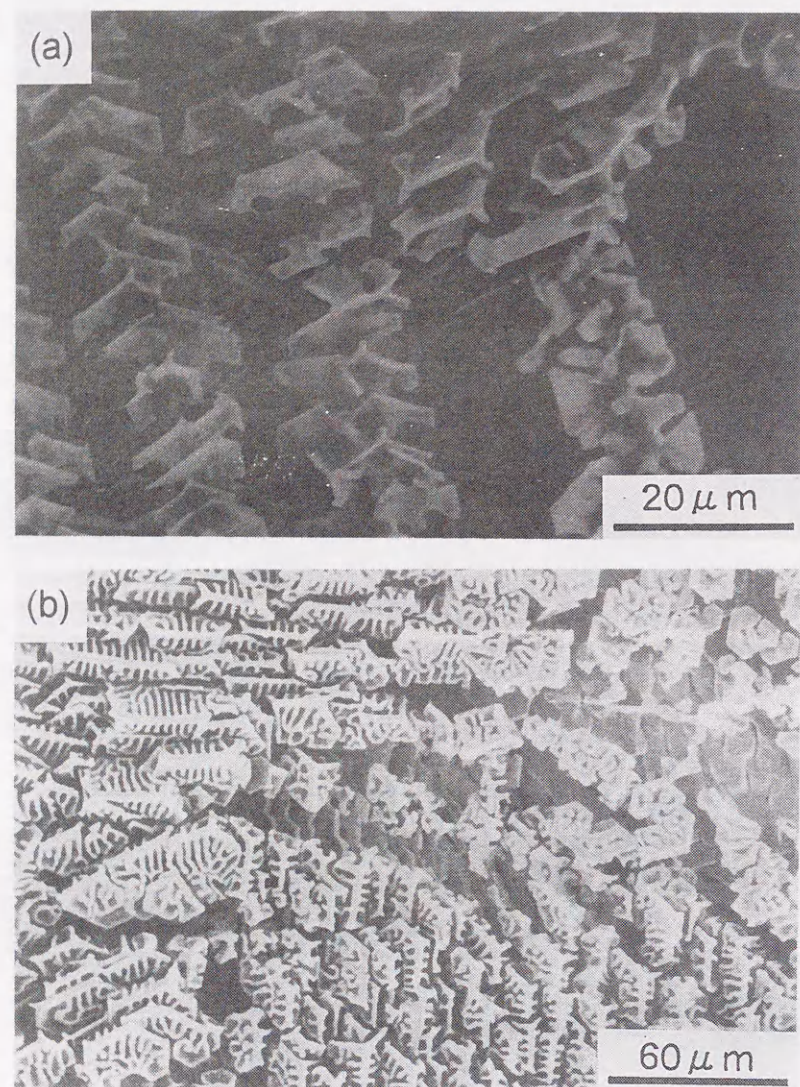


Fig. 3•3 Zinc crystals electrodeposited at the edges of the substrates in the chloride bath kept at 303K at  $3000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$   
 (a) spiral growth and (b) skeltonlike structure

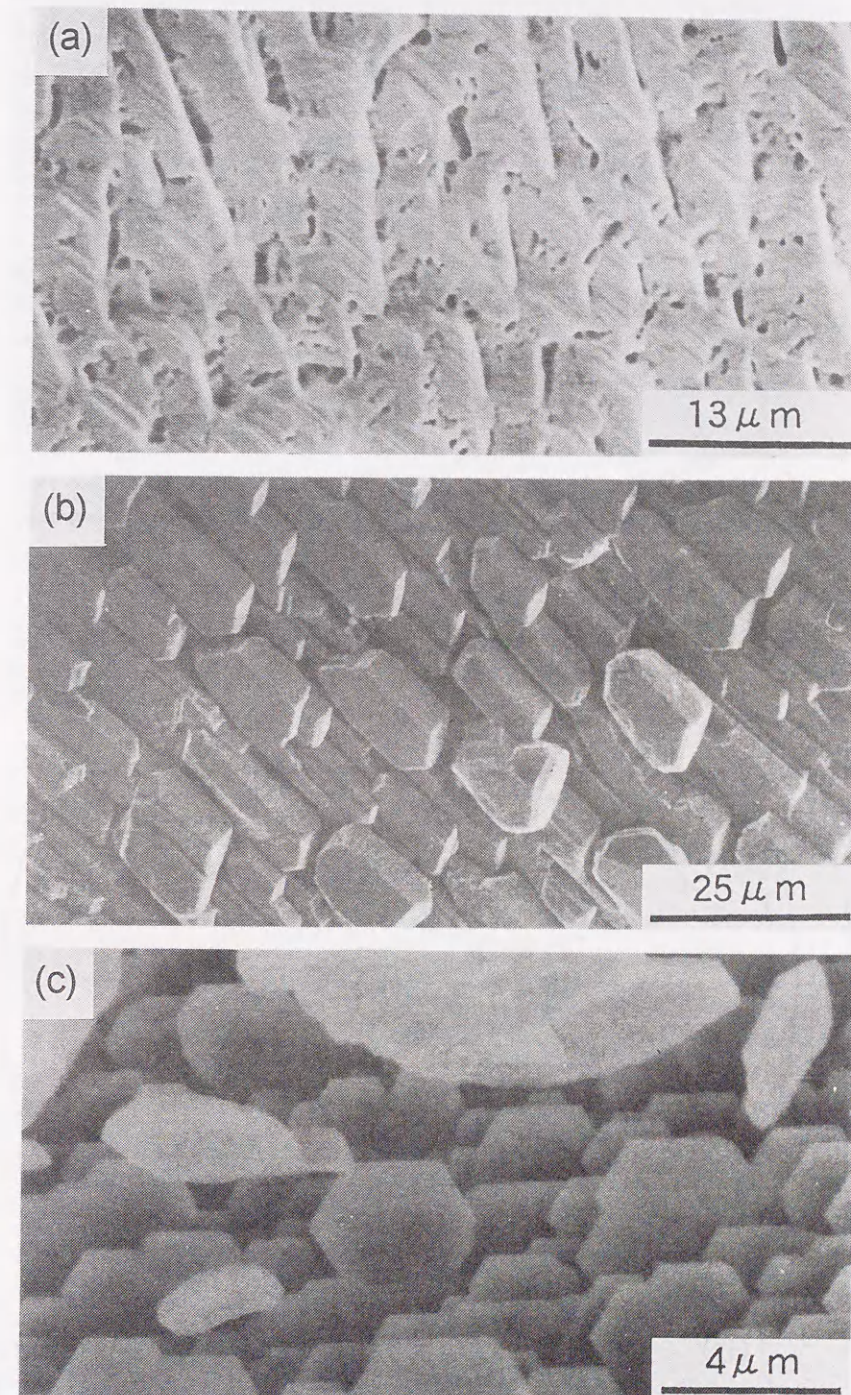


Fig. 3 • 4 Effects of current density on the morphology of zinc crystals deposited on the polycrystal surfaces in the chloride bath kept at 323K. The quantity of electricity was kept at  $400\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$ .  
 (a)  $3000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , (b)  $4000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , and (c)  $5000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ .



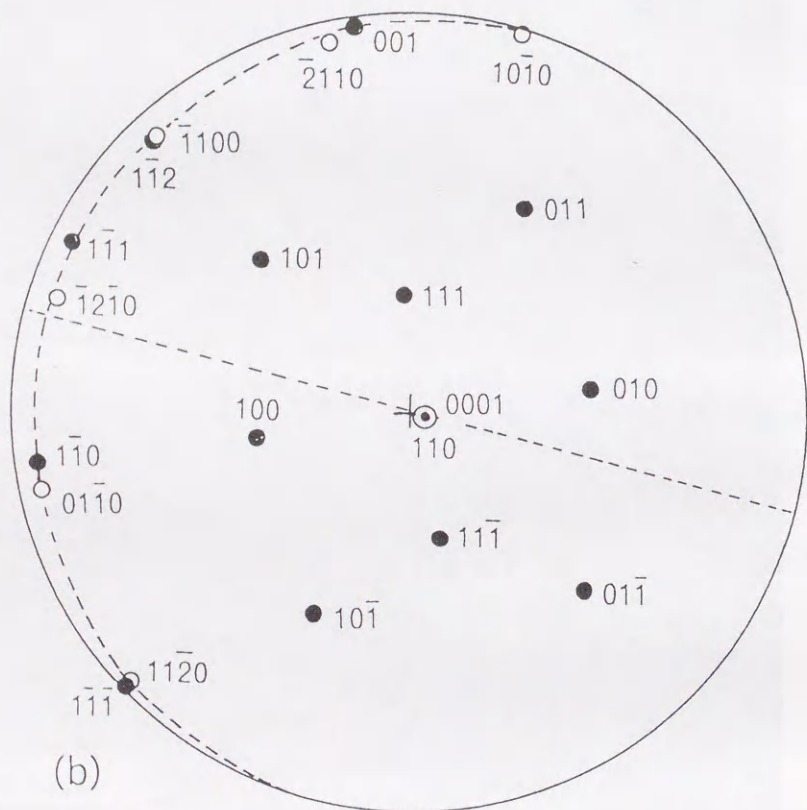
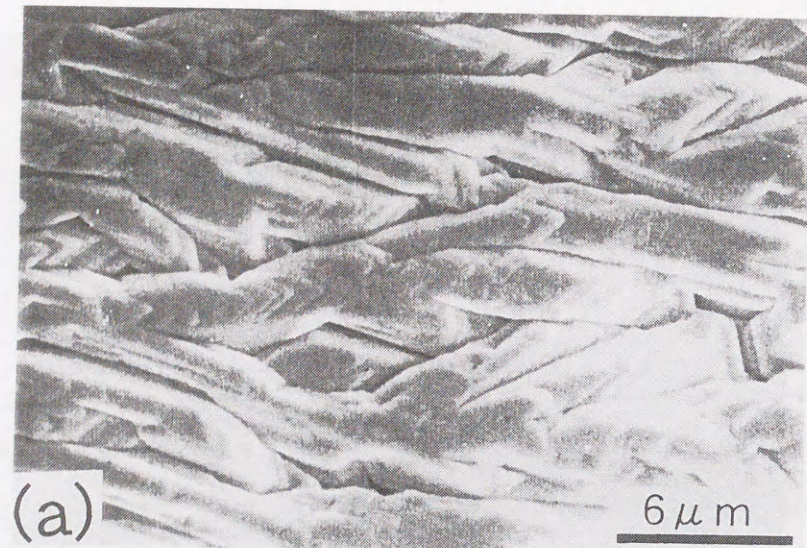


Fig.3•5 Morphology and the crystallographic analysis of the zinc crystals deposited in the chloride bath at  $1000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ . The quantity of electricity was  $100\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$ , and the substrate surface was about  $2\text{-}3^\circ$  from  $\{110\}_\alpha$ .  
(a) morphology and (b) its stereographic analysis.

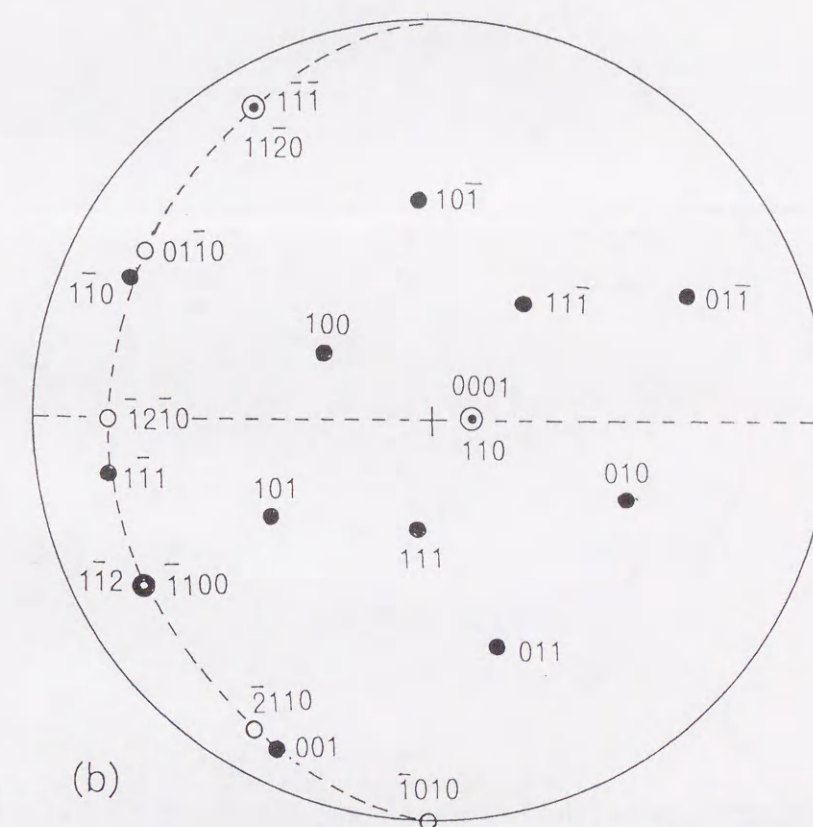
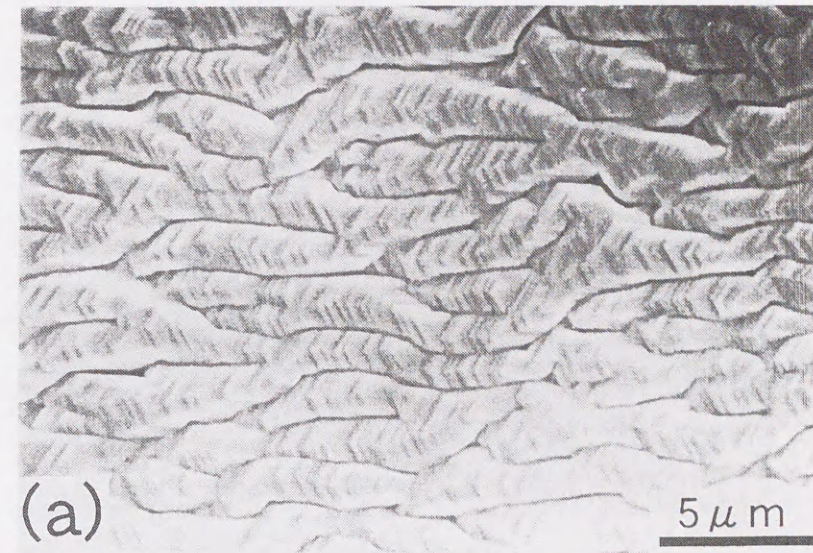


Fig.3•6 Morphology and the crystallographic analysis of the zinc crystals deposited in the chloride bath at  $1000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ . The quantity of electricity was  $100\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$ , and the substrate surface was about  $10^\circ$  from  $\{110\}_\alpha$ .  
(a) morphology and (b) its stereographic analysis



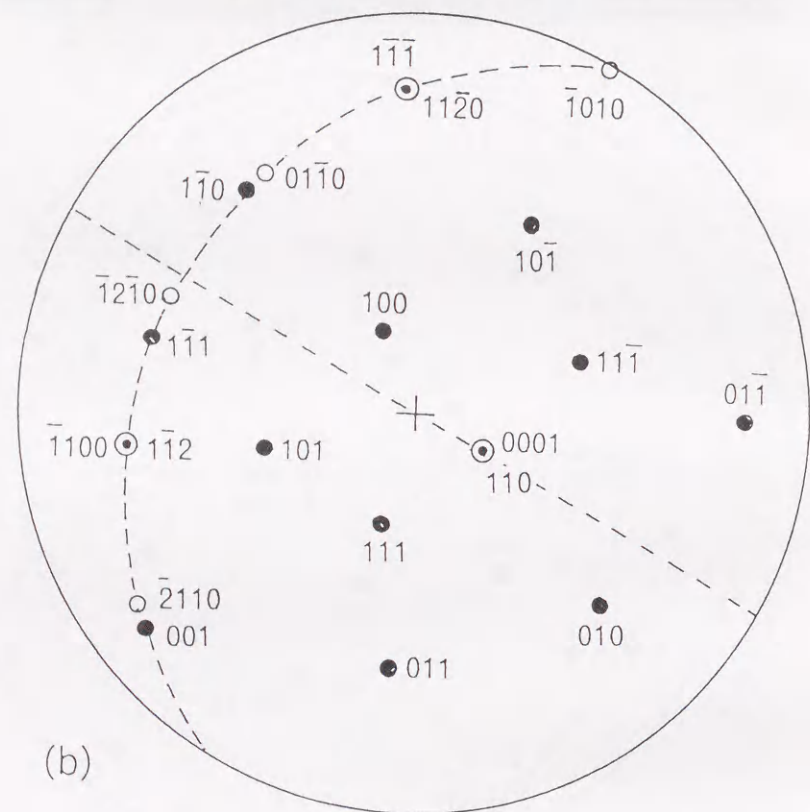
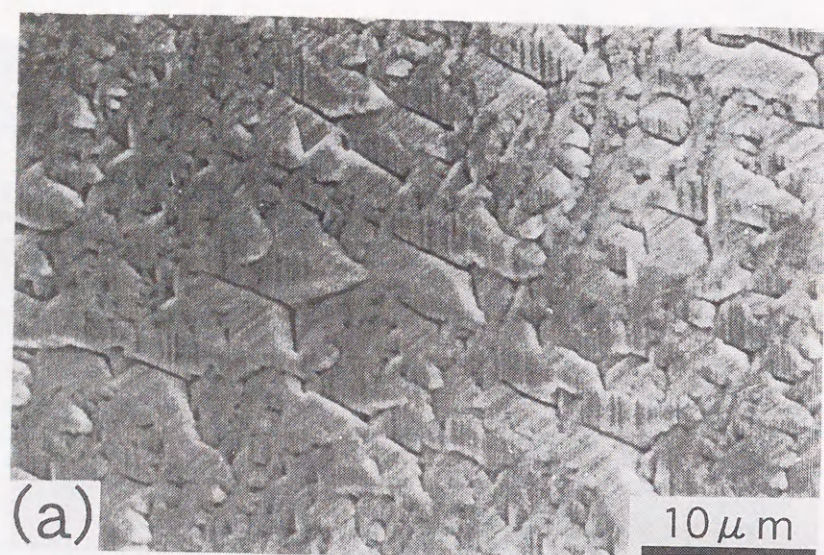


Fig. 3•7 Morphology and the crystallographic analysis of the zinc crystals substrate surfaces by immersion in deposited in the chloride bath at  $1000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ . The quantity of electricity was  $100\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$ , and the substrate surface was about  $20^\circ$  from  $\{110\}_\alpha$ .

(a) morphology and (b) its stereographic analysis.

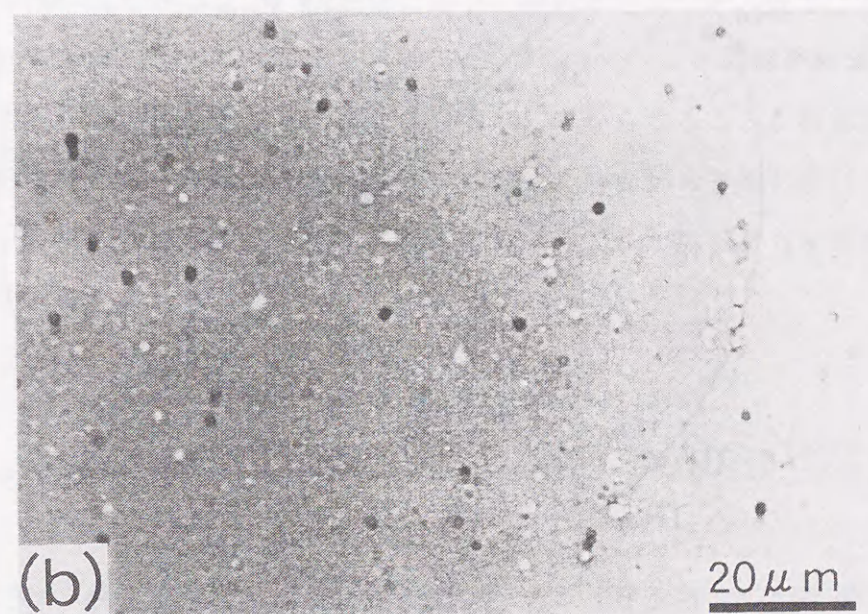
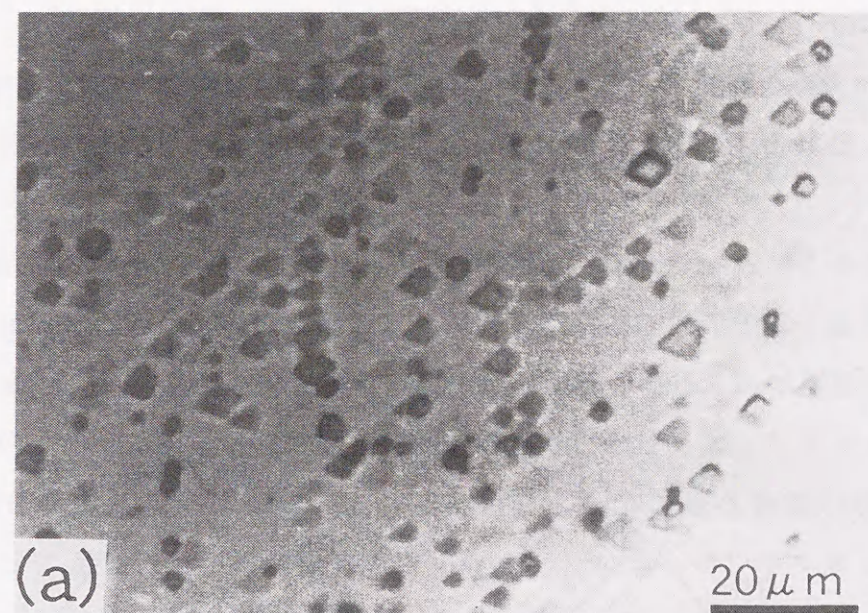


Fig.3•8 Etch pits formed on the ferrite substrate surfaces by immersion in electrolyte baths for 180s at 303K. (a) the sulfate bath and (b) the chloride bath.



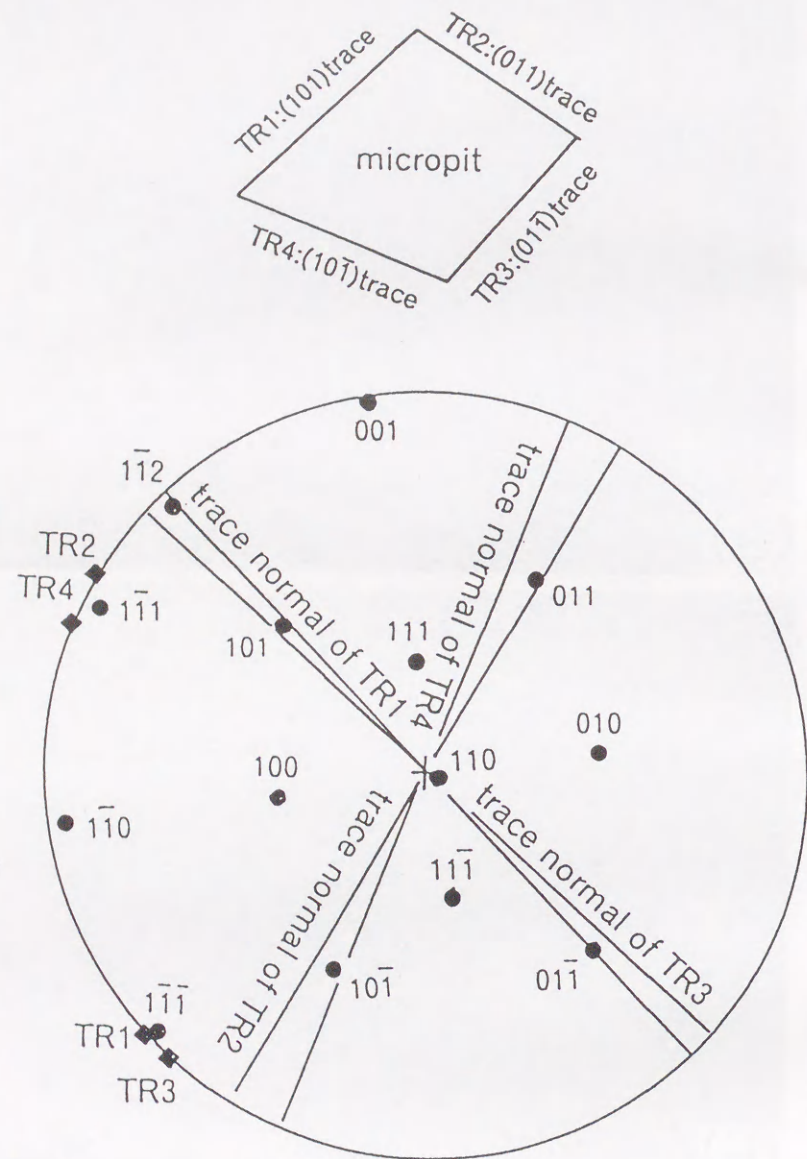


Fig. 3.9 Trace analysis for the micropits observed in Fig. 3.8(a).

浴の場合と同様であることがわかる.  $\eta$ -Zn 結晶が並ぶ2つの方向は  $[\bar{1}1]_a$  と  $[1\bar{1}]_a$  にほぼ平行で、そのうち試料表面の垂線と  $[110]_a \parallel [0001]_b$  を含む面に近い方向が優先されるようである.

Fig.3.6 は  $(110)_a$  が試料表面と約  $10^\circ$  をなす場合の同様な解析図を示している. この場合の結晶の並ぶ方向は  $[1\bar{1}]_a$  方向にあり、上述のように、 $[110]_a \parallel [0001]_b$ 、試料表面の垂線を含む面に近い. Fig.3.6 と同様の事実が Fig.3.7 でも認められる. この場合、試料表面の垂線と  $[110]_a \parallel [0001]_b$  の傾きは約  $20^\circ$  である.

塩化物浴と硫酸浴で析出する Zn-結晶形態がこの様に大きな違いを生む機構を明らかにするために、化学研磨した試料基板を180s間塩化物浴と硫酸浴にそれぞれ浸漬し、その表面を走査型電子顕微鏡で観察した. その結果を Fig.3.8 に示す. Fig.3.8(a)は硫酸浴に漬けた場合であり、かなり大きなエッチ・ピットが表面に多数分布しているのが観察された. 他方、塩化物浴の場合には Fig.3.8(b)に示したごとく浸漬の前から存在した細かいピットを除くとエッチ・ピットは生成しなかった. 硫酸浴の場合に生成するエッチ・ピットの形状は基板の方位を考慮してトレース解析を行った. Fig.3.9 はその解析結果を示し、ピットを形成している表面は4つの等価の  $\{110\}_a$  面からなることが確認された.

実際での電析の場合には、電析を開始する前に長時間めっき浴に漬けられることはないが、表面状態は僅かながら異なっており、これが電析 Zn の形態変化を生じたものと考えられる.

### 3.4 考察

本研究では、鉄基板と  $\eta$ -Zn 結晶の間にヘテロエピタキシーが存在し、バーガースの方位関係が硫酸浴の時と同様に塩化物浴の場合にも保たれる事を確認した. しかしながら、塩化物浴から析出した Zn 結晶の形態は硫酸浴から析出したものとは全く異なっている.

硫酸浴の場合は、薄い板状の六方晶 Zn 結晶の積層した領域が基板表面上に細かく均一に分布している. このことは Zn 結晶の核生成位置が基板表面上に均一



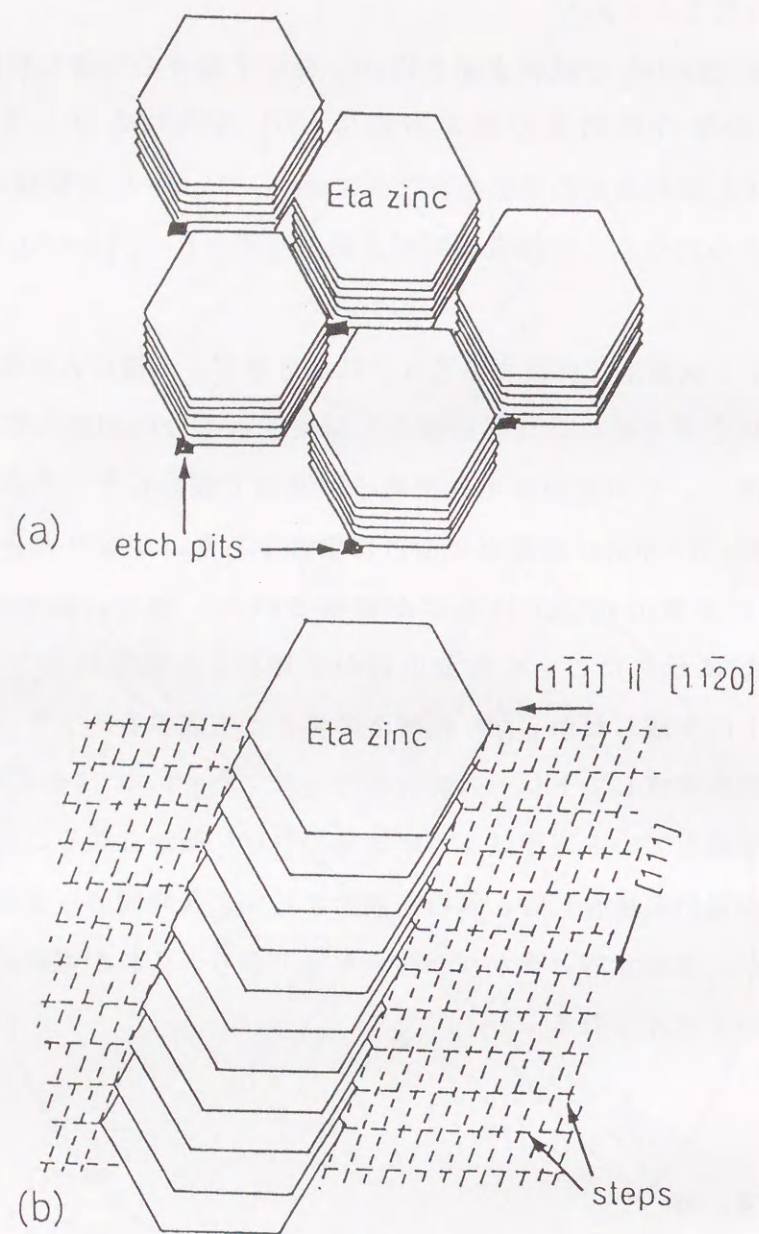


Fig. 3.10 Schematic illustrations for the formation of zinc crystals in both the sulfate and the chloride baths.

(a) The deposition in the sulfate bath and (b) that in the chloride bath

に、しかも、密に分布していることを示唆している。これに対して、塩化物浴の場合にはZn結晶があたかもそれがドミノ倒しのごとくに、殆ど $\langle 111 \rangle_a$ 方向に平行に配列していた。その $\langle 111 \rangle_a$ 方向は試料表面の垂線と表面にほぼ平行な $\{110\}_a$ 面の垂直方向を含む面に近いものであった。このような配列は硫酸浴で電析したものについて前章<sup>5)</sup>で示した、薄い $\eta$ -Zn結晶が $\langle 111 \rangle_a$ 方向に沿ってステップを形成している $\{110\}_a$ テラス上にできるという事実と同様に説明することができる。もし、塩化物浴における核生成位置の密度が低くければ、Zn結晶はFig.3.5~7に示した様に試料表面から最も離れた $\langle 111 \rangle_a$ 方向に沿って並んで形成されるであろう。

このような状況は、Fig.3.8に示したようにめっき浴への浸漬によってできるエッチ・ピット密度の違いに対応しており、Fig.3.10の模式図で説明することができる。Fig.3.10(a)では硫酸浴でできたエッチ・ピットがZn板状晶の核形成位置となり、そこで個々の $\eta$ -Znの積層の束が形成されるのに対し、塩化物浴ではFig.3.10(b)に示したように核形成位置の欠乏のために、一度、核生成した薄い板状 $\eta$ -Zn結晶上につぎつぎとZn結晶が生成し列となる。この列の別の並びと衝突するまで成長するために列の集合体ができる。

### 3.5 結論

電析Zn結晶の形態に及ぼす浴組成の影響について検討し次の様な結果を得た。

(1) 硫酸浴でも塩化物浴でも、電流密度の増加とともにZn結晶の形態は薄い層状の結晶から薄い板状が積層した塊状結晶、さらに、デンドライト状結晶へと変化する。

(2) 電析の初期段階では、いずれのめっき浴でも基板と $\eta$ -Zn結晶の間にはバーガースの方位関係が存在する。

(3) Zn結晶の $(0001)_\eta$ 底面が基板表面に近い $\{110\}_a$ 面に平行になる。

(4) 硫酸浴の場合は、Zn結晶の層状の薄い六方晶の領域が基板上に均一に分布する。塩化物浴の場合は、薄い板状 $\eta$ -Zn結晶が基板面に近い $\langle 111 \rangle_a$ 方向にあたかもドミノ倒しのように配列する。



### 3. 6 参考文献

- (1) T.H.V.Setty and H.Wilman; Trans. Faraday Soc., 51(1955)984
- (2) J.O'M.Bockris, Z.Nagy and .Drazic; J. Electrochem. Soc., 120(1973)30
- (3) D.Lashmore; J.Electrochem.Soc., 127(1980)573
- (4) K.Kamei and Y.Ohmori; J.Appl.Electrochem., 17(1987)821
- (5) Y.Ohmori, K.Nakai, H.Ohtsubo, T.Yagi and T.Matsumoto; ISIJ Int., 33(1993), 1196
- (6) W.G.Burgers; Physica, 1(1934)561
- (7) 鷺山 勝, 川辺正樹, 渡辺 勉; 鉄と鋼, 76(1990)1301
- (8) 田岡忠美, 武内朋之, 竹内 伸; 鉄と鋼, 52(1966)187

## 第4章 亜鉛-ニッケル合金電析皮膜の形態と結晶学

### 4. 1 緒言

電析によってできる合金皮膜の化学組成は、めっき浴中の金属イオンの割合や電流密度、浴温、攪拌条件及び陰極形状などに支配される。この様な合金電析は2つのタイプに分けられる。即ち、電析皮膜の組成がその各々の金属の平衡電位から期待できるものと殆ど同じとなる正常電析と、相対的に貴でない金属が優先的に析出する異常電析<sup>1,2)</sup>で、析出層の単な金属の組成が浴中の金属イオンの割合よりもずっと高くなる。

後者の異常電析となる合金めっきの例としてZn/Ni系があり、その結晶構造と析出層の形態がNi量によって大きく変化する<sup>3,4)</sup>ことに注目している。

Zn/Ni合金めっきでは、 $\eta$ -相結晶のc/a軸比が1.87から1.63にNi原子の過飽和の程度が大きくなると共に減少する。これと同様の形態を示すのがZn/Fe等で $\eta$ -相中のFe量の増加と共にc/a軸比が減少<sup>5)</sup>する。ここで、「a」と「c」は六方晶格子の格子定数である。

本研究では、Ni量の増加に伴う析出相の形態変化についての詳細な知見を得ようと試みた。

### 4. 2 実験方法

電析に用いた基板は、厚さ1.0mmの低炭素アルミキルド冷延鋼板で1073Kで1800s間の溶体化処理後、炉冷したものである。これらを酢酸((COOH)<sub>2</sub>)飽和の過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)で化学研磨し、精製水で洗浄、直ちにめっきを行った。めっき浴の組成と電析条件をTable 4・1に示した。

電析皮膜の析出相の同定と格子定数の決定には、通常のX線回折法(Cuターゲット, 30kV, 15mA)で行った。析出相の形態はSEMで観察した。また、皮膜中のNi量は吸光光度法によって求めた。



Table 4・1 Chemical compositions of the baths used and the depositing condition

Bath	Chemical compositions	Depositing conditions
Bath n (n=0~33.3) n: mole percent of nickel in metallic ions	ZnSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O 1.0mol·l <sup>-1</sup> NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 0~0.5mol·l <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5mol·l <sup>-1</sup>	Anode plate : Zn Current density : 200~6000A·m <sup>-2</sup> pH : 2~3 Bath temperature: 323K

#### 4.3 実験結果

種々のNiイオンのモル濃度の浴でめっきした場合の、電析皮膜中のNi量に及ぼす電流密度の影響をFig.4・1に示した。通電量は全て180kC·m<sup>-2</sup>一定である。

浴12~14の場合、皮膜中のNi濃度は最も低い電流密度で高く、約2000A·m<sup>-2</sup>で最小の値となり、次いで、電流密度の増加に伴い徐々にNi量が増加する。ここで、図中の数字は浴中の金属イオンのNiイオンのモル数を表している。浴中のNiイオン濃度の増加と共に、皮膜中のNi量が最小になる電流密度は低下するが、皮膜中の平均Ni量の絶対値は増加する。

浴33.3の場合、皮膜中のNi量は最小値を示す1500A·m<sup>-2</sup>を越えると、電流密度の増加と共に急激に増加する。

析出相の結晶構造を検討するために、電流密度と電析皮膜によるX線回折角の間の関係を調べた。浴12と浴23.1について、その結果をFig.4・2(a)と(b)に示した。低Ni濃度浴の場合、即ち、浴12~16.7では、γ相とη相が600A·m<sup>-2</sup>以下の電流密度で皮膜中に共存し、1000A·m<sup>-2</sup>以上の電流密度ではη相のみが認められる。ここで、η相を表している(hk・l)ミラー指数の「l」の指数を含む面の回折角2θが1000から2000A·m<sup>-2</sup>の電流密度の増加に伴い高角度側にずれることに注目すべきである。

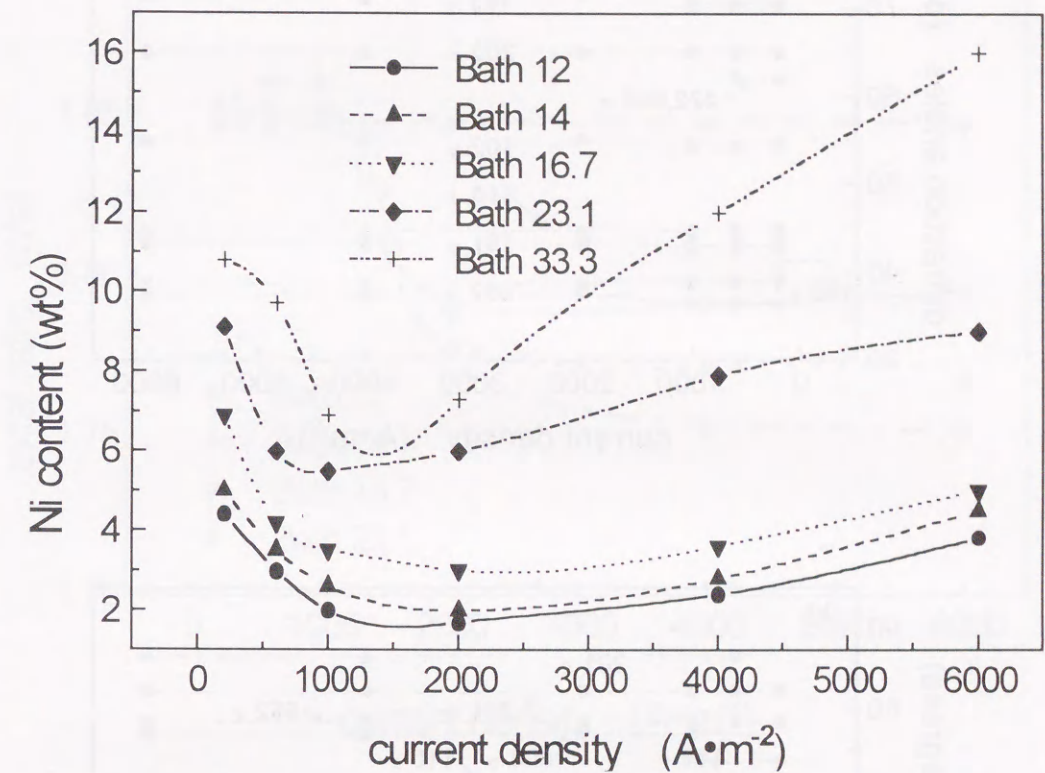


Fig.4・1 Effects of current density on Ni content in the deposits  
Quantity of electricity was 180kC·m<sup>-2</sup>

より高濃度Ni浴の場合、即ち、浴23.1と浴33.3では、本実験における電流密度の範囲では析出皮膜中にγ相とη相が共析し、η相による回折角はほとんど純Znのη相の角度と同じであった。このことは、γ相の析出がない場合に形成されるη相のc軸が電流密度の増加と共に減少している事を示している。

浴組成と電流密度に伴うこの様な回折角のずれをc/aとしてFig.4・3に示した。これは、η相の格子定数が過飽和になったNi量と共に変化することを



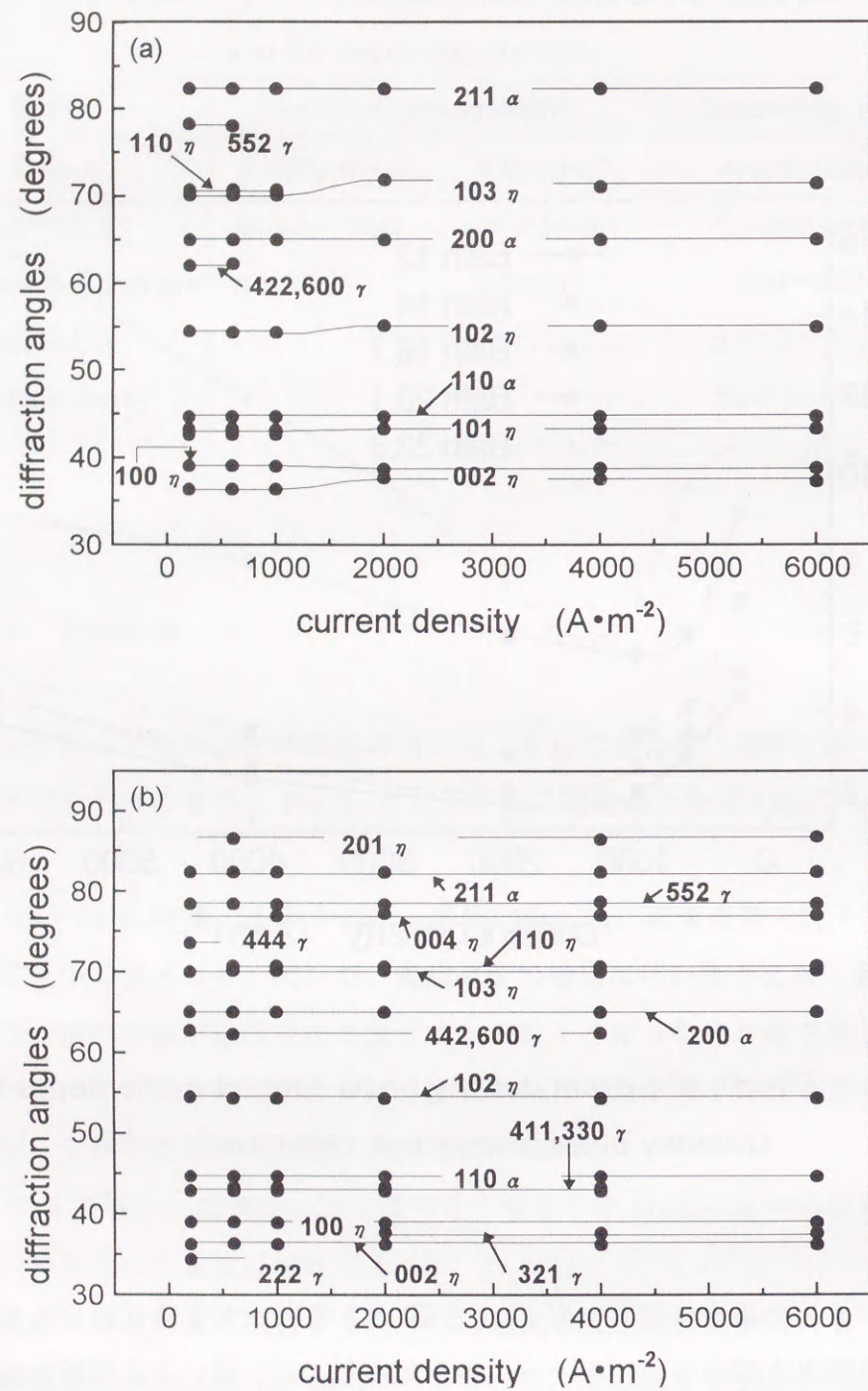


Fig. 4 · 2 The effects of current density on the diffraction angles from the Zn-Ni coated surface.

(a) Bath 12 and (b) Bath 23.1.

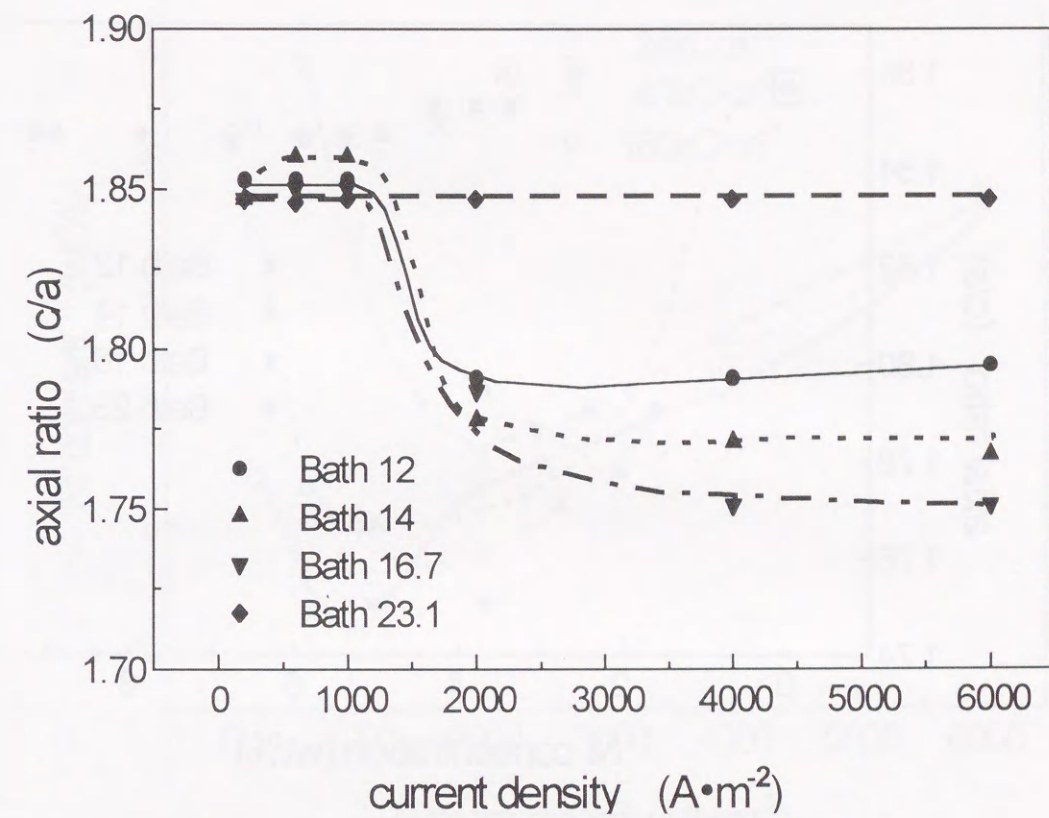


Fig.4 · 3 Effects of current density on  $c/a$  ratios for  $\eta$ -phase crystals deposited in the baths with various Ni ion concentrations. Quantity of electricity was  $180\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$ .

表しており、その状況は Fig.4 · 4 で明かである。

析出相中の Ni 量に及ぼす電流密度の影響は通電量の違いによっても異なる。浴 12,23.1 と浴 33.3 の場合の結果を Fig.4 · 5,6 と Fig.4 · 7 に示した。これらは、通電量を  $24,48,180\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$  と変化したものである。浴中金属イオンにおける Ni イオンの割合が  $12\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  と低い浴 12 の場合、析出層中の最低 Ni 量を示す電流密度は通電量が  $24$  から  $180\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$  と増加するにつれて  $1000$  から  $2000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  にと大きくなる。浴 23.1 の場合、通電量の増加につれて最小 Ni 量の電流密度は



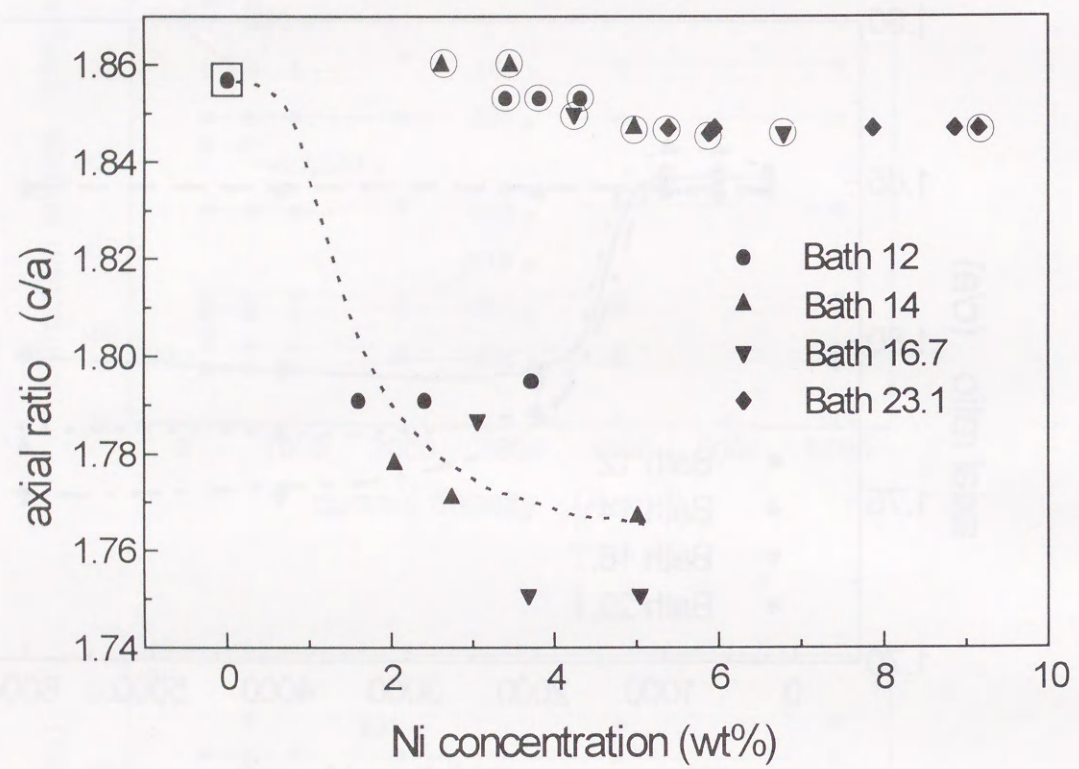


Fig.4 · 4 Effect of Ni contents on the axial ratio of electrodeposited  $\eta$ -phase crystals.

- : the deposition at current density lower than  $1000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$
- ◻ : pure  $\eta$ -Zn crystal

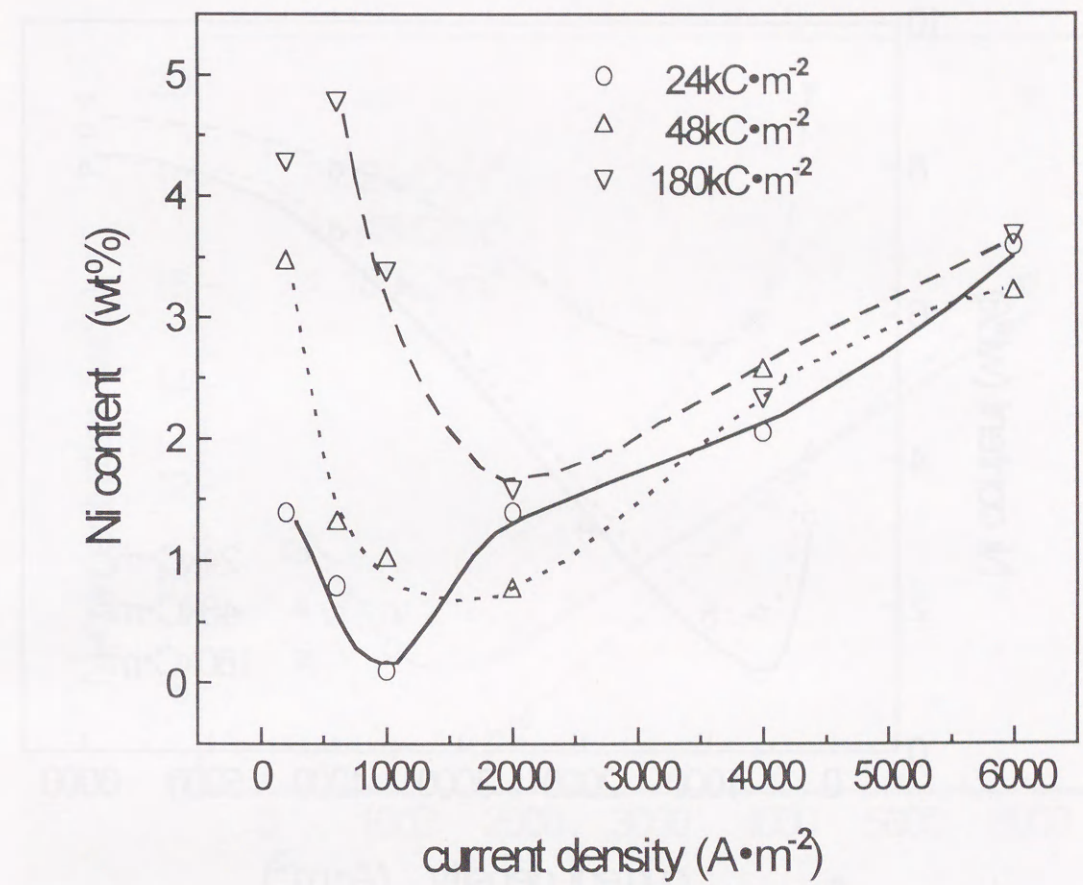


Fig.4 · 5 Effects of current density and quantity of electricity on Ni concentration in the electrodeposited film. Bath 12



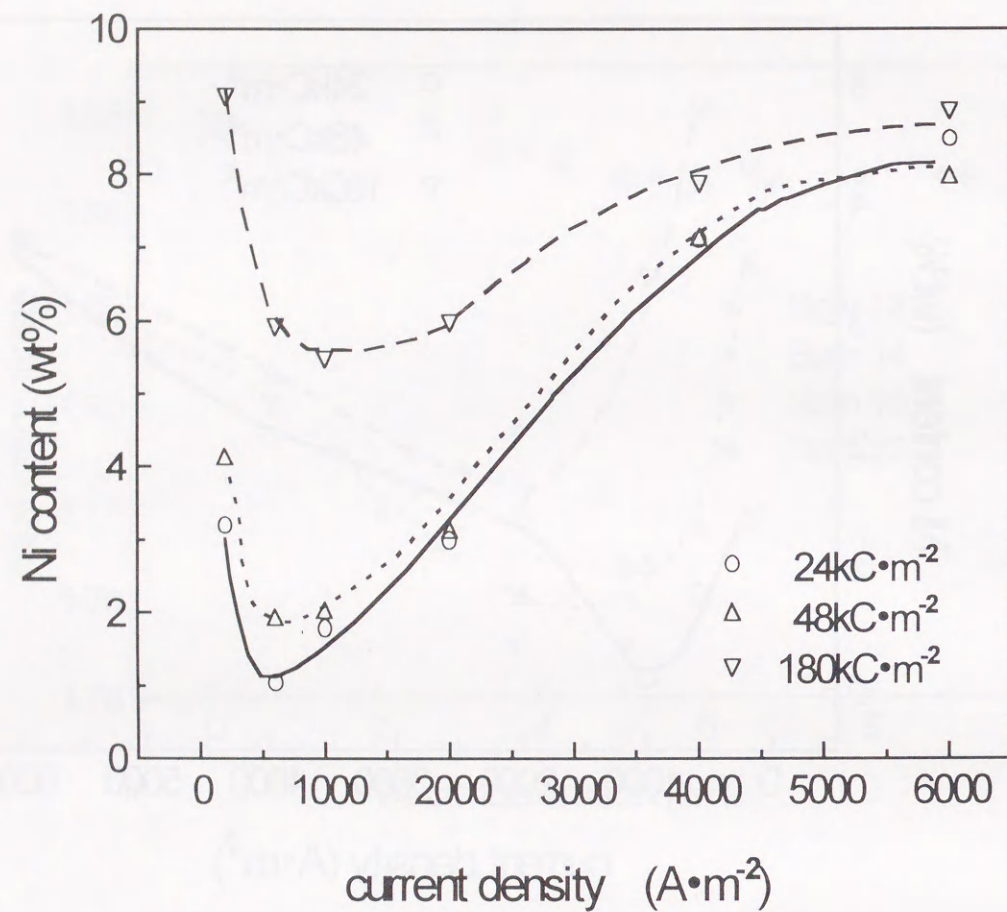


Fig.4・6 Effects of current density and quantity of electricity on Ni concentration in the electrodeposited film. Bath 23.1

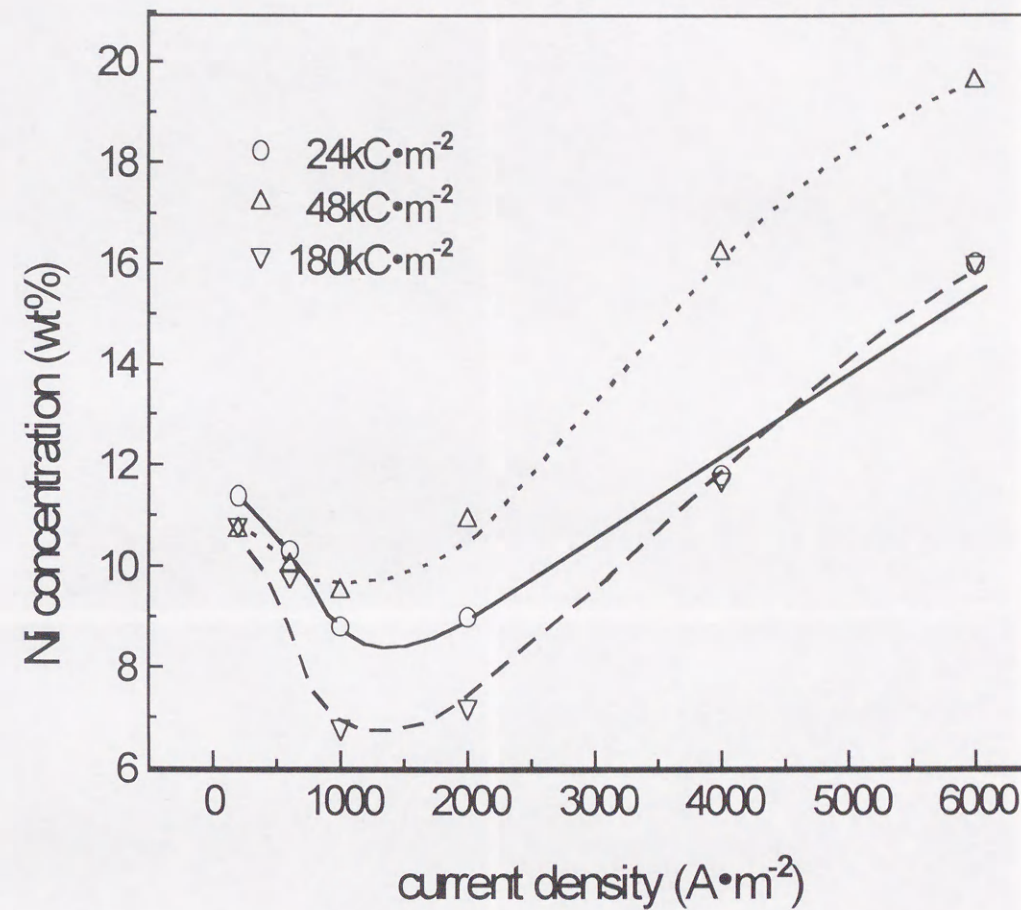


Fig.4・7 Effects of current density and quantity of electricity on Ni concentration in the electrodeposited film. Bath 33.3

600 から 1000A·m<sup>-2</sup> に変化する. 高Ni濃度浴の浴 33.3 での最小Ni量の電流密度は約 1000A·m<sup>-2</sup> でほぼ一定にとどまっている.

このような皮膜中のNi量の変化と結晶の形態の関連を調べるために、析出層表面をSEMで観察した. Fig.4・8,9 及び Fig.4・10 に浴 14,23.1 及び浴 33.3 で電析した皮膜の形態に及ぼす電流密度の影響を示す. これらの通電量は 180kC·m<sup>-2</sup> である. 浴 14 の場合、直径約 2 μm の粒状晶が 600A·m<sup>-2</sup> (Fig.4・8(a),(b))



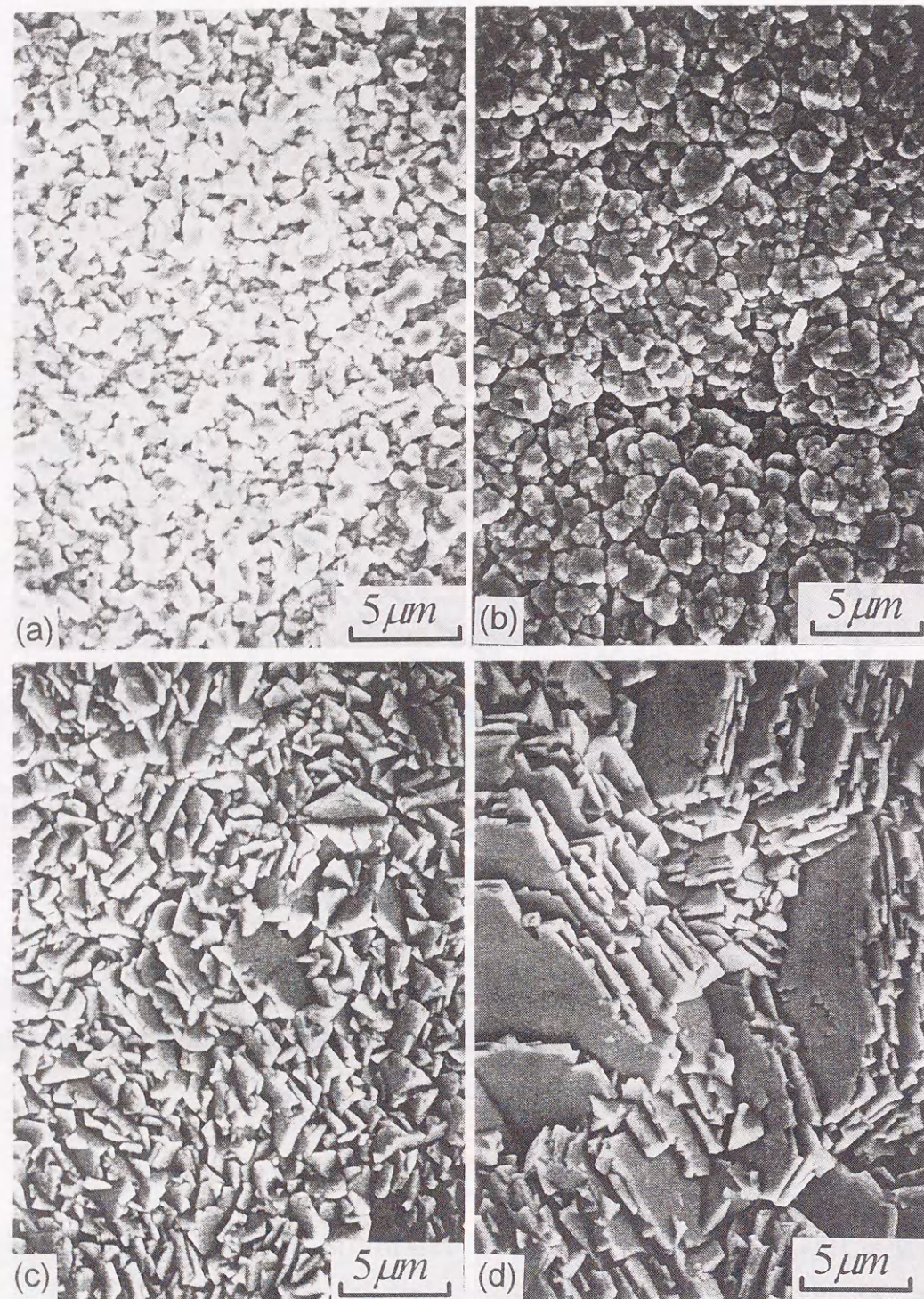


Fig.4 • 8 Effects of current density on the morphology of the deposits formed in Bath 14. Quantity of electricity was  $180\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$ .  
 (a)  $200\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , (b)  $600\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , (c)  $2000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  and (d)  $4000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ .

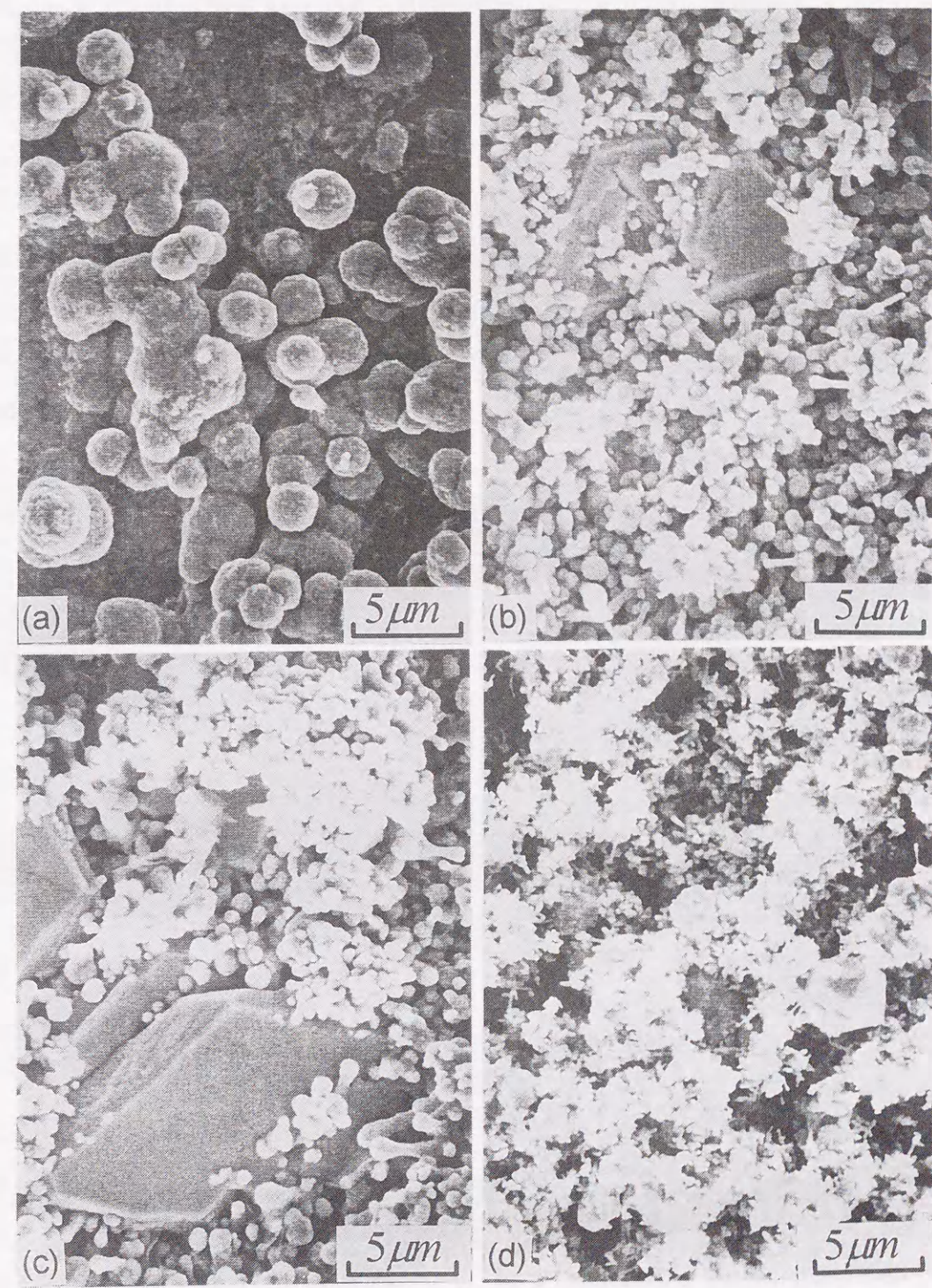


Fig.4 • 9 Effects of current density on the morphology of the deposits formed in Bath 23.1. Quantity of electricity was  $180\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$ .  
 (a)  $200\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , (b)  $600\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , (c)  $2000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  and (d)  $4000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ .



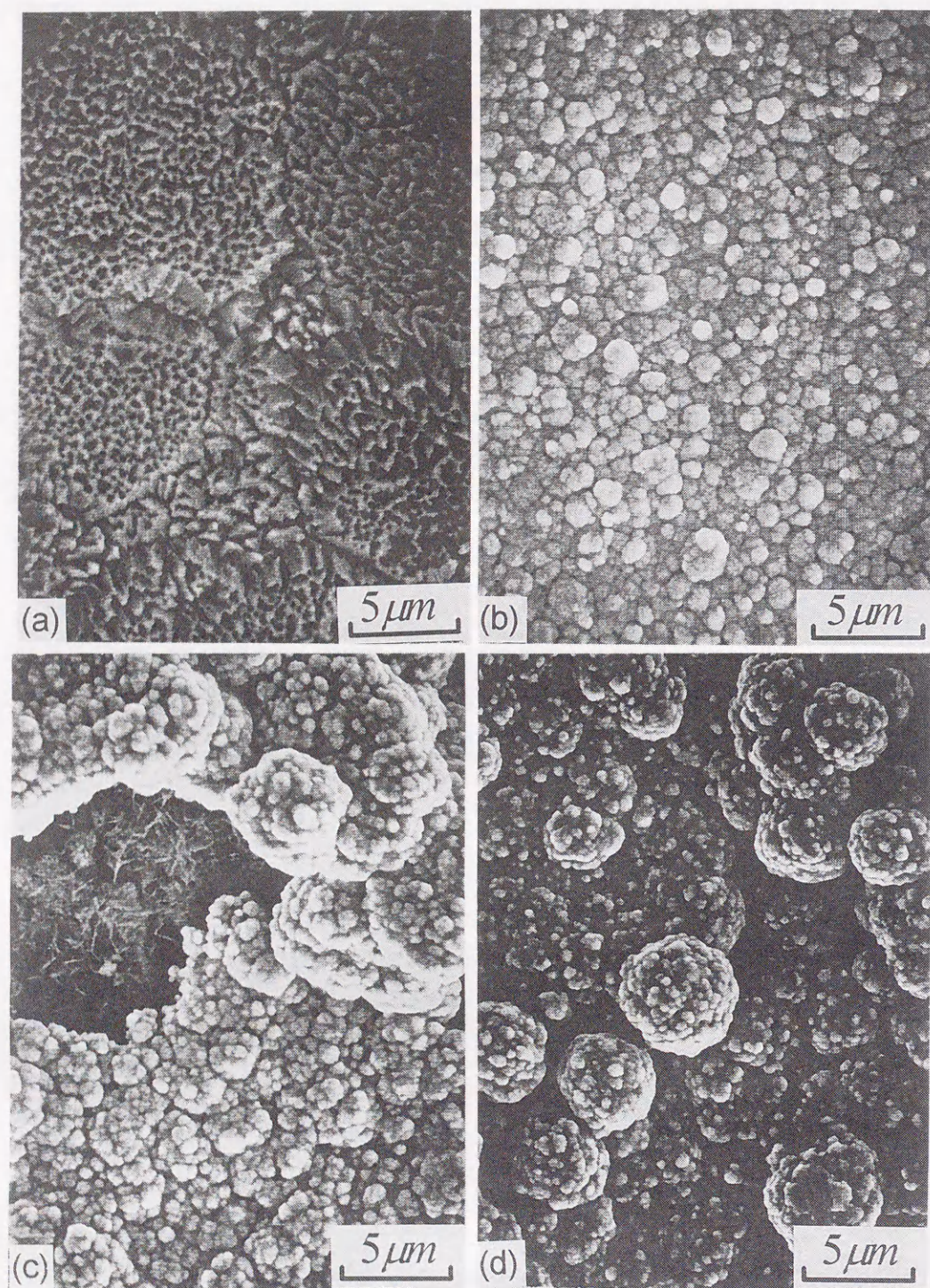


Fig.4・10 Effects of current density on the morphology of the deposits formed in Bath 33.3. Quantity of electricity was  $180\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$ .  
 (a)  $200\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , (b)  $600\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , (c)  $2000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  and (d)  $4000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ .

以下の電流密度で析出している。  $1000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  以上に電流密度が増すと、ピラミッド状を経て純 Zn の  $\eta$ -相結晶<sup>3)</sup> で観察されるのと極めてよく似た積層板状六方晶の  $\eta$ -相が析出する (Fig.4・8(c),(d))。

しかし、析出相の形態は浴中の Ni 濃度の増加によって急激に変化する。 Fig.4・9 は浴 23.1 の場合である。  $200\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  の低い電流密度では直径約  $3\ \mu\text{m}$  の球状晶が Fig.4・9(a) のように析出する。  $600$  から  $2000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  の範囲で電流密度が増すと厚い六方板状晶 (恐らくは、 $\eta$ -相結晶) が Fig.4・9(b),(c) のように小さな球状かまたは約  $3\ \mu\text{m}$  程度の先端が球状化した柱状粒子で覆われる。 さらに、  $4000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  以上への電流密度の増加は Fig.4・9(d) のような栗の毬状のざらざらした析出層となる。

最も Ni 濃度が高い浴 33.3 の場合、相対的に細かい不規則形状の皮膜であり、あたかも、粒界で延性破壊した破面のように見える皮膜が  $200\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  でできる。 (Fig.4・10(a)) しかし、  $600\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  になると約  $1\ \mu\text{m}$  径の球状晶が基板の上に均一に析出する (Fig.4・10(b))。  $2000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  以上に電流密度が増加すると、小さな  $0.5\sim 1.0\ \mu\text{m}$  の粒子が集合した約  $5\ \mu\text{m}$  の大きな球状晶となる (Fig.4・10(c),(d))。 薄い層状の六方  $\eta$ -相結晶は  $\gamma$ -相結晶が析出しない時のみ観察された。 上記の観察では通電量が  $180\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$  であるが、これは段階的に析出がかなり進行した状態に相当する。 それ故、通電量が  $24\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$  と少ない場合、すなわち、析出の初期段階を調査した。 その一例として、浴 23.1 で種々の電流密度、即ち、  $200, 2000$  と  $6000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  で析出した時の皮膜形態に及ぼす電流密度の影響を Fig.4・11,12 と Fig.4・13 に示した。 Fig.4・11(a) に見られるごとく、  $\eta$ -相と  $\gamma$ -相が共析する  $200\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  の場合、  $24\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$  で板状  $\eta$ -相結晶が初期に基板面上に直接生成し、それから径約  $1\ \mu\text{m}$  の微細な球状粒子が  $\eta$ -相の上に析出する。 析出が進行するにつれてこの微細粒が Fig.4・11(b) に示したようにほとんど完全に  $\eta$ -相を覆ってしまう。 そして、(c) の様に  $180\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$  ではかなり大きな球状晶に成長する。 電流密度が  $2000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  に増加すると Fig.4・12(a) に見られる様に薄い板状の  $\eta$ -相が先ず生成し、球状の粒子 (恐らく、  $\gamma$ -相粒子) が、 Fig.4・12(b),(c) の電析の進行につれて  $\eta$ -相結晶のステップ位置に析出してくる。

$6000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  の場合、初期の析出相を決定することは困難である。  $24\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$



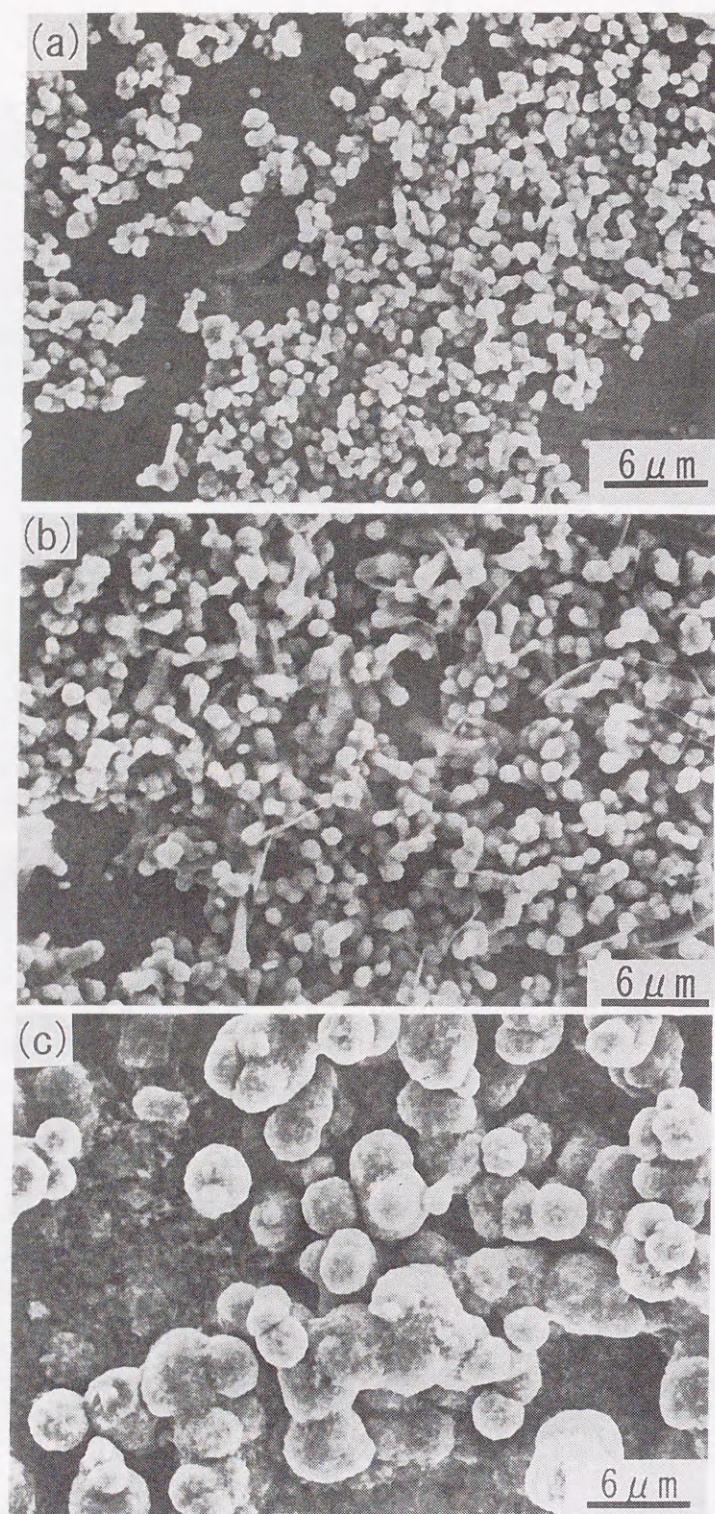


Fig.4 · 11 Variation of the deposit morphology with quantity of electricity.  
 Deposition was conducted in Bath 23.1 with the current density of  $200\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ .  
 (a)  $24\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$ , (b)  $48\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$  and (c)  $180\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$ .

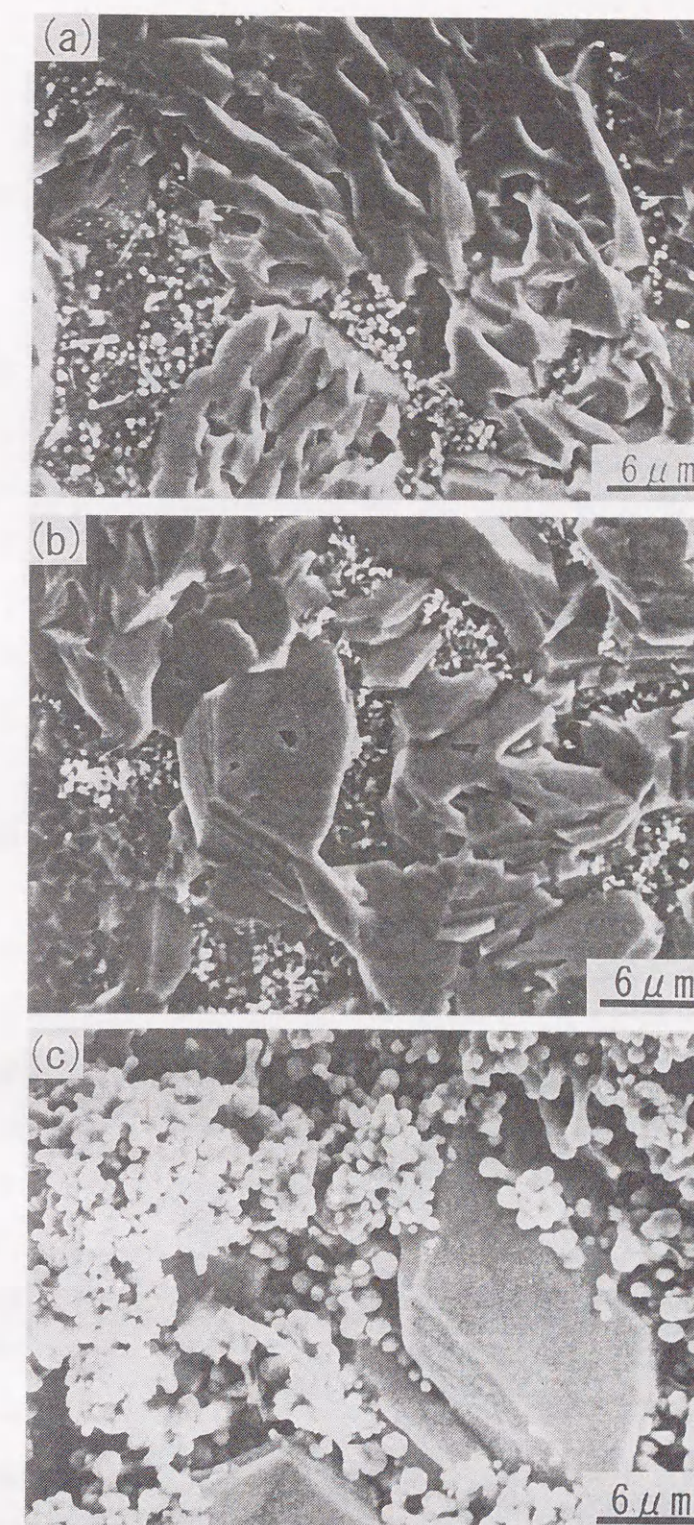


Fig.4 · 12 Variation of the deposit morphology with quantity of electricity.  
 Deposition was conducted in Bath 23.1 with the current density of  $2000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ .  
 (a)  $24\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$ , (b)  $48\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$  and (c)  $180\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$ .



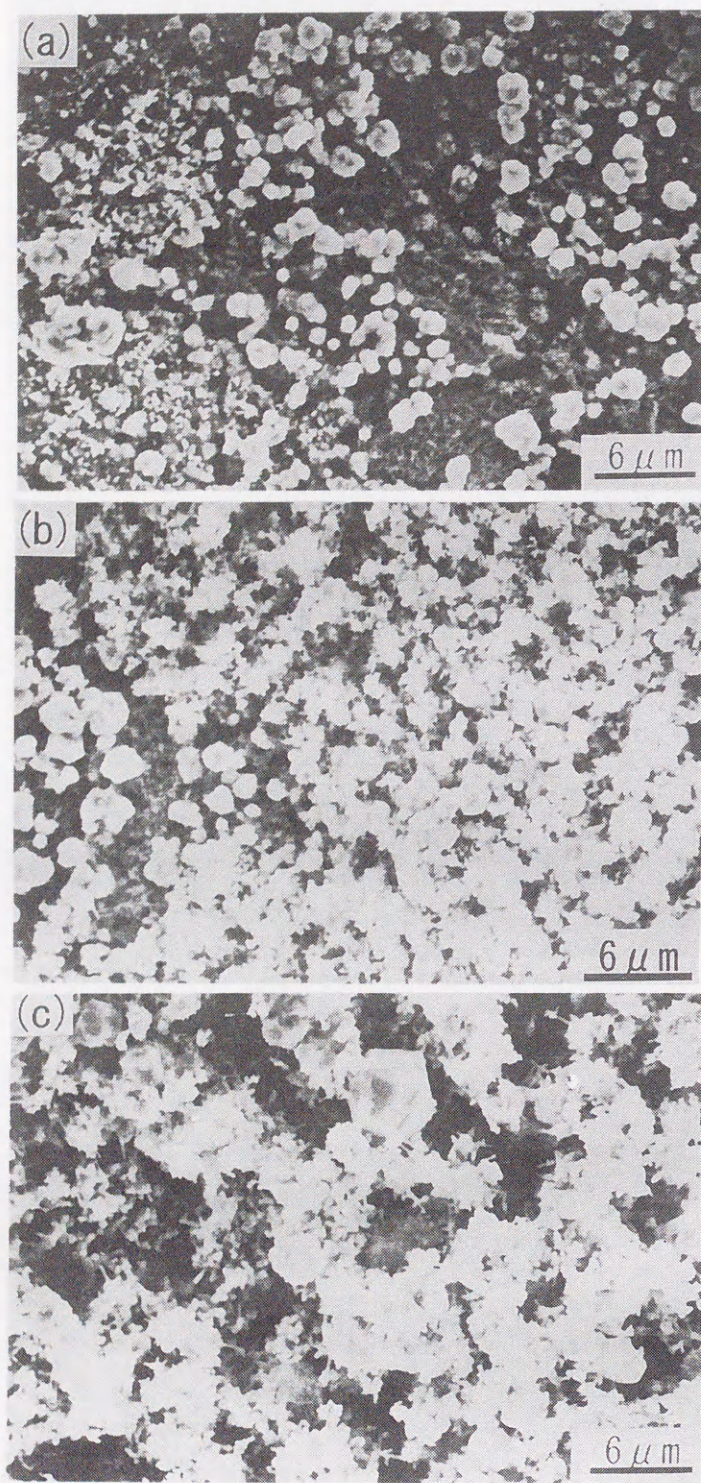


Fig. 4.13 Variation of the deposit morphology with quantity of electricity.  
 Deposition was conducted in Bath 23.1 with the current density of  $6000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ .  
 (a)  $24\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$ , (b)  $48\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$  and (c)  $180\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$

であっても、基板面は Fig.4.13(a) のごとくほぼ全体が球状晶で覆われてしまった。析出の進行に伴い Fig.4.13(b),(c) のように球状晶の上に毯状の粒子を形成する。

#### 4.4 考察

##### 4.4.1 Ni量と析出相に及ぼす電流密度の影響

Xよりも貴でないZnが、Zn/X合金電析<sup>1)</sup>では優先的に析出する「異常電析」は既によく知られている。本研究でも、皮膜中のNi量が電流密度の  $1000\sim 2000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  の範囲で最も少ない値を示し、金属イオン中の濃度から期待される値よりもずっと少ない量となった。この異常電析のメカニズムは既に明らかにされている<sup>6)</sup>。

低濃度Ni浴の、浴12.14と浴16.7では  $200\sim 6000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  の全範囲の電流密度で  $\eta$ -相が析出するが、 $\gamma$ -相は  $200$  と  $600\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  の電流密度の時のみに形成され、そこでは相対的にNi量の多い皮膜が正常電析に近い条件で形成する。

高濃度Ni浴の、浴23.1と浴33.3では皮膜中に共存する  $\eta$ -と  $\gamma$ -相の両相が本実験の全電流密度の範囲で析出する。これは、高濃度Ni浴で生成する皮膜のNi量が、低濃度Ni浴で生成するNi量よりも著しく多いことによる。 $\gamma$ -相を伴い生成する  $\eta$ -相の格子定数が純Znの  $\eta$ -相の格子定数と変わらないことも興味深い。この事実は、この条件で生成する  $\eta$ -相は格子定数に影響を及ぼす程度にはNi原子を含んでいないということである。この場合、恐らく、 $\eta$ -相と  $\gamma$ -相間でNi原子の平衡に近い分配が起こりNi原子は  $\gamma$ -相中に多くなるのであろう。Ni濃度が最も高い浴で電析した皮膜は球状の粒子からなるが、 $\eta$ -と  $\gamma$ -相を区別することが難しい。ところが、僅かの量の  $\gamma$ -相の析出があるか無いかの違いで Fig.4.8,9 に示す様に  $\eta$ -相結晶は薄い層状あるいは厚い板状の形態を示す。しかし、c軸は  $\gamma$ -相の析出しない場合においてのみ電流密度の増加と共に減少する。従来の報告<sup>4)</sup> の様に  $\eta$ -相結晶中に過飽和に固溶したNi原子が増えていくにつれてc軸は減少する (Fig.4.3,4 参照)。

##### 4.4.2 析出層の組成に及ぼす通電電気量の影響



低Ni濃度の、浴 12.14 と浴 16.7 では皮膜中のNi量が極小値を示す電流密度は Fig.5 に示した様に析出の進行と共に高電流密度側に移行する。電流密度の増加につれ、Ni量が極小となる電流密度を境に析出相の形態が $\eta/\gamma$ の粒状から、薄い層状の $\eta$ -相結晶に変化している (Fig.4・8)。この様な形態変化は、恐らく析出の進行に伴い析出する皮膜の表面積に大きな差がでてくることによると考えられる。即ち、平滑な層状 $\eta$ -相結晶の析出した表面の有効面に比べて粒状晶を形成している表面の有効面積が電気量の増加と共に急激に増大するからである。このことは、低電流密度の有効電流密度が析出の進行と共に減ることを示唆しており、最小Ni量を示す電流密度が全体に高電流密度側にズレ込んでくる。

一方、高Ni濃度浴の場合、全ての電流密度の範囲で析出皮膜表面はほとんどが粒状または球状の $\eta/\gamma$ 粒子から成っている。それ故、表面積は低Ni濃度浴の場合ほど変わらず、最小Ni量を示す電流密度は Fig.4・6,7 の様に一定にとどまっていると解釈できる。

#### 4. 5 結 論

低炭素鋼板の基板に電析したZn/Ni合金めっき皮膜をX線回折とSEM観察で検討し、次の様な結果を得た。

(1) 実験した範囲のNiイオン濃度の異なるめっき浴のすべての場合においてZn/Ni電析皮膜中のNi量は電流密度の増加と共に一旦最小値になった後、急激に増加する。

(2) 低Ni濃度浴で電析した皮膜中のNi量の電流密度増加に伴う変化は粒状の $\eta/\gamma$ 混合相から六方晶の層状の $\eta$ -相への形態変化に相当する。

(3) 高Ni濃度浴の場合、析出皮膜は $\eta$ -相と $\gamma$ -相の両方からなり、形態は細かい粒状の析出物から大きな球状の粒子に変化する。

(4)  $\eta$ -相結晶の $c/a$ 軸比は析出する $\eta$ -相中に過飽和に固溶したNi量の増加と共に1.87から1.75に変化する。

(5) 析出相のNi量に及ぼす通電電気量の影響は析出相の表面積の変化を考慮すると説明できる。

#### 4. 6 参考文献

- (1) A.Brenner; Electrodeposition of Alloys, 2(1963), 1
- (2) K.Higashi and H.Fukushima; Bulletin of Japan Institute of Metals, 13 (1974), 865
- (3) K.Kamei and Y.Ohmori; J.Appl.Electrochem. 17(1987), 821
- (4) Y.Ohmori, K.Kondo and S.Hinotani; Mater.Res.Soc.Symp.Pro., 122(1988), 553
- (5) 島 芳延, 寺坂正二, 中岡秀一, 本間俊之; 鉄と鋼, 72(1986), 954
- (6) 秋山徹也, 福島久哲, 東 敬; 鉄と鋼, 72(1986), 918



## 第5章 亜鉛-鉄合金電析皮膜の形態と結晶学

### 5.1 緒言

電析の研究は電気化学的研究と結晶組織学的研究の2つのタイプに分ける事ができる。電気化学的研究では、反応過程<sup>1)</sup>とその制御、析出物の核生成、成長の理論<sup>3-5)</sup>が主たる研究の目的である。他方、結晶組織学的研究では、基板と電析皮膜の間の結晶学的関係によって析出物の形態が決ってくることから関心がもたれ、詳細に検討されている<sup>6-12)</sup>。例えば、鋼板上に析出した $\eta$ -Zn結晶の形態は電流密度の増加に伴い $\{110\}_\alpha$ の基板の面にZnの $(0001)_\eta$ 面が積層した薄い六角板状晶から樹枝状構造に変化する<sup>10)</sup>。

Zn/Fe合金めっきの場合は、現象が非常に複雑であり、電気化学的に卑なZnが貴なFeと比較して優先的に析出する「異常電析」<sup>13)</sup>現象がしばしば観察される。それ故、この皮膜の形態はより一層複雑な形で電析条件と共に変化するであろう。また、電析皮膜の組成が熱力学的に平衡な値からかなり外れることにも注意しなければならない。

低濃度Fe浴でめっきした場合、Fe原子が固溶体になった六角板状 $\eta$ -Zn結晶とbccの $\Gamma$ 相粒状晶ができる。一方、高濃度Fe浴でめっきした場合、固溶体中にZn原子を含む $\alpha$ 相結晶や $\Gamma$ 相結晶を析出する事が明らかにされている<sup>14-16)</sup>。これらの中間のFe濃度での電析皮膜の形態は析出条件によって著しく変化する。それ故、これらに更に詳しい検討を加えてその皮膜生成機構を明らかにすることが必要である。

本研究では、種々の条件下で電析した皮膜の形態と構造を、特に、基板と電析皮膜のエピタキシーに留意して検討した。

### 5.2 実験方法

合金めっきに用いた基板は低炭素アルミキルド鋼板の多結晶と単結晶基板であ

る。多結晶基板は厚さ1.0mmの冷延鋼板を1073Kで24hの溶体化熱処理した後、炉冷して作製した。又、単結晶基板は歪焼鈍法により作製した。即ち、厚さ1.0mmの鋼板を断面減少率で約40%室温にて圧延し、10mmW×100mmLの寸法に切断した。これらを石英管に真空封入し、1073Kで24hの焼鈍を行った。その後、約1~2%の引張歪を与えて、再び、真空中で1153K・72h焼鈍した。これらの基板は蓚酸飽和の過酸化水素水で化学研磨後、精製水で洗浄しめっきを行った。ZnとZn/Feめっきに用いた浴の組成とめっき条件をTable 5・1に示した。

単結晶基板の方位は背面反射X線ラウエ法(Moターゲット, 30kV, 20mA)で決定した。析出物の同定と、その格子定数の決定は通常のX線回折法(Coターゲット, 35kV, 15mA)で行った。

Table 5・1 Chemical compositions of the baths and the depositing condition

Bath	Chemical compositions	Depositing conditions
Zn/Fe-bath 1	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 200g·l <sup>-1</sup>	Anode plate : Pt Current density: 130-5000A·m <sup>-2</sup> Bath temperature: 323K pH: 1.5
	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 250g·l <sup>-1</sup>	
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 140g·l <sup>-1</sup>	
Zn/Fe-bath 2	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 100g·l <sup>-1</sup>	Anode plate : Pt Current density: 130-5000A·m <sup>-2</sup> Bath temperature: 323K pH: 1.5
	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 250g·l <sup>-1</sup>	
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 140g·l <sup>-1</sup>	
Zn-bath	ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 200g·l <sup>-1</sup>	Anode plate : Pt Current density: 130-5000A·m <sup>-2</sup> Bath temperature: 323K pH: 1.5
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 140g·l <sup>-1</sup>	

また、析出物の形態はSEMで観察した。

電析皮膜中のFe量は次の様にして求めた。即ち、基板上の電析皮膜を12.5vol%塩酸で完全に溶解しアンモニアを加えて溶液中のFeイオンを水酸化鉄にして沈澱濾過する。濾液中のZnをE.D.T.A.を用いてキレート滴定を行いZn量を求め、この結果から皮膜中のFe量を算出した。

### 5.3 実験結果



浴1と浴2による電析皮膜中のFe量に及ぼす電流密度の影響を Fig.5・1 に示した。Znイオンの割合が大きい浴1の場合は、電析皮膜中のFe量は電流密度の増加と共に増加し、5000A・m<sup>-2</sup> で22wt% に達する。他方、Znイオン濃度が低い浴2の場合は、600~1000A・m<sup>-2</sup> の間の範囲で電流密度が増すとFe量は急激に増加し、2600A・m<sup>-2</sup> で45wt% に達する。両浴ともに電析皮膜中のZn量は電解液中のそれよりも大きく異常電析の典型的特徴を示している。

浴1と浴2で電析した試料表面からのX線回折図形の電流密度の影響を Fig.5・2 と Fig.5・3 に示した。

浴1の電析皮膜は電流密度 200~4000A・m<sup>-2</sup> の範囲で六方晶のη-相と立方晶のΓ-相の反射が観察され、(0002)<sub>η</sub> と {1010}<sub>η</sub>, {1011}<sub>η</sub> からの反射が特に強い。Fe原子が10wt% より少ないη-相の格子定数は純粋η-Zn結晶のそれと殆ど同じである。10wt% 以上にFe量が増加すると {1012}<sub>η</sub> と (0002)<sub>η</sub> の両ピークは高角度側に移動する。それ故、η-相結晶の格子定数、特に、c軸のそれがFe量の増加に伴って連続的に変化する。

浴2の場合は、4.9wt%と低いFe量の皮膜においてもη-相とΓ-相の両相が検出される。20wt% 以上にFe量が増加するとΓ-相からの反射がη-相とΓ-相の他に認められる。これは、η相の格子定数変化により {751}<sub>η</sub> 反射が {1011}<sub>η</sub> 反射から分離されるためである。これは、またη-相結晶が30wt% 以下のFe量の皮膜に存在し、非平衡のη-相が形成されていることを示している。

Fig.5・4 はη-相のc/a軸比に及ぼすFe量の影響を示した。ここで「a」と「c」はη-相の格子定数である。c/a軸比が0~10wt%Feの範囲では一定値1.87を示すが、それ以上にFe量が増すと軸比は減少し、既に報告<sup>15,16)</sup>したように約15wt%Feで1.63の稠密六方構造の値に達することが分かる。

浴1と浴2での析出皮膜の形態に及ぼす電流密度の影響を Fig.5・5 と Fig.5・6 に示す。通電量は180kC・m<sup>-2</sup> である。

浴1の場合、Fig.5・5(a)の様に粒状晶からなる皮膜が200A・m<sup>-2</sup> で析出する。Fig.5・2のX線回折図形からこの皮膜はη-相とΓ-相からなっていると考

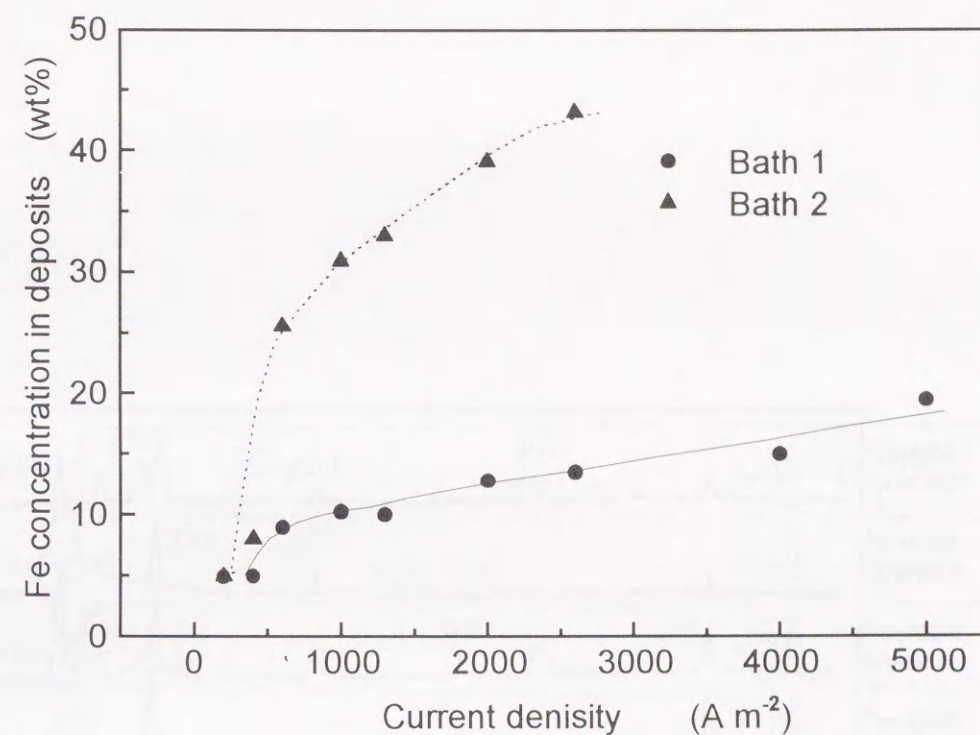


Fig. 5・1 Effects of current density on Fe concentration in the coated film.

れる。電流密度の増加と共にΓ-相からの反射は弱くなり1000A・m<sup>-2</sup> 以上で殆ど消失してしまう。この様な構造変化に対応して、1000と2000A・m<sup>-2</sup> の間の電流密度で形成するη-相結晶は厚くて、しかも、Fig.5・5(b)や(c)にある様にピラミッド状である。このような形態を示すものを以後、ピラミッド状と称する。更に、3000A・m<sup>-2</sup> まで電流密度を増加すると、他でも報告<sup>10)</sup>されている電析純Znの形態によく似た薄い積層の六方晶η-相を生成する。

浴2の場合は、Fig.5・6(a)に示す様に低電流密度の200A・m<sup>-2</sup> で Fig.5・5(a)の皮膜に似た膜面上に粒子が集まってできる粗い球状の析出層が形成される。これらの球状粒子はη-相とΓ-相が共析したものである。電流密度が増加していくと Fig.5・6(b)や(c)の様にフレーク状構造の集合したものを生成する。この構造は先に示したη-相のピラミッド状構造のごとくに見えるが、X線回折によ



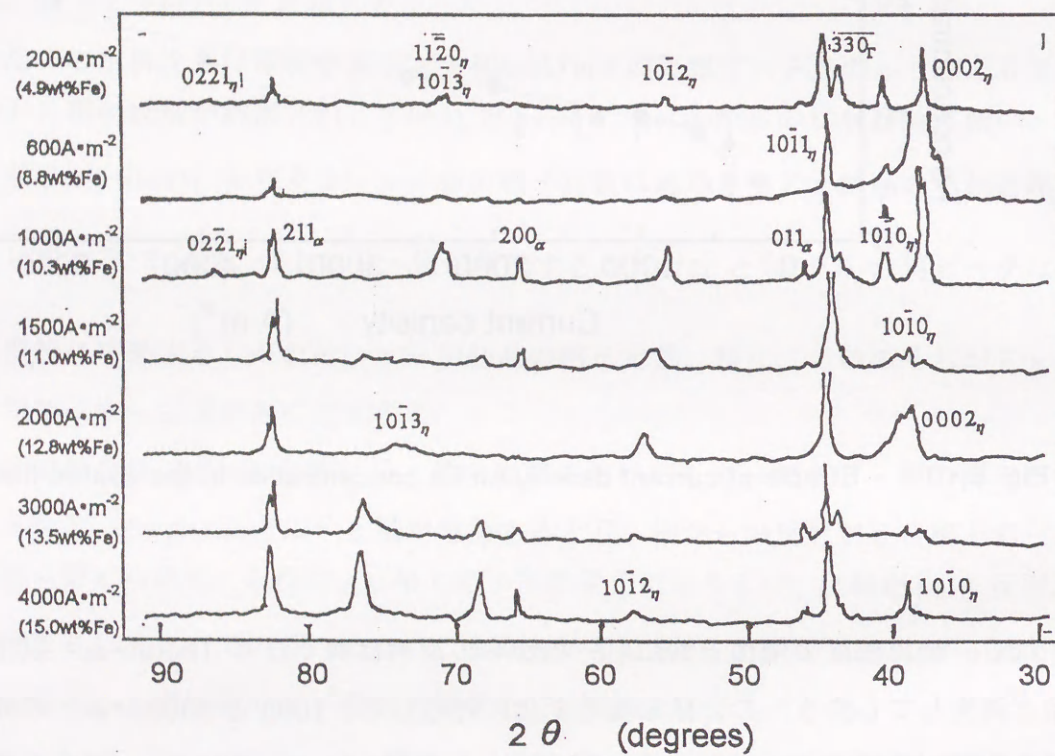


Fig.5 · 2 Effects of current density on X-ray diffraction profiles from the films deposited in the Zn/Fe-bath 1.

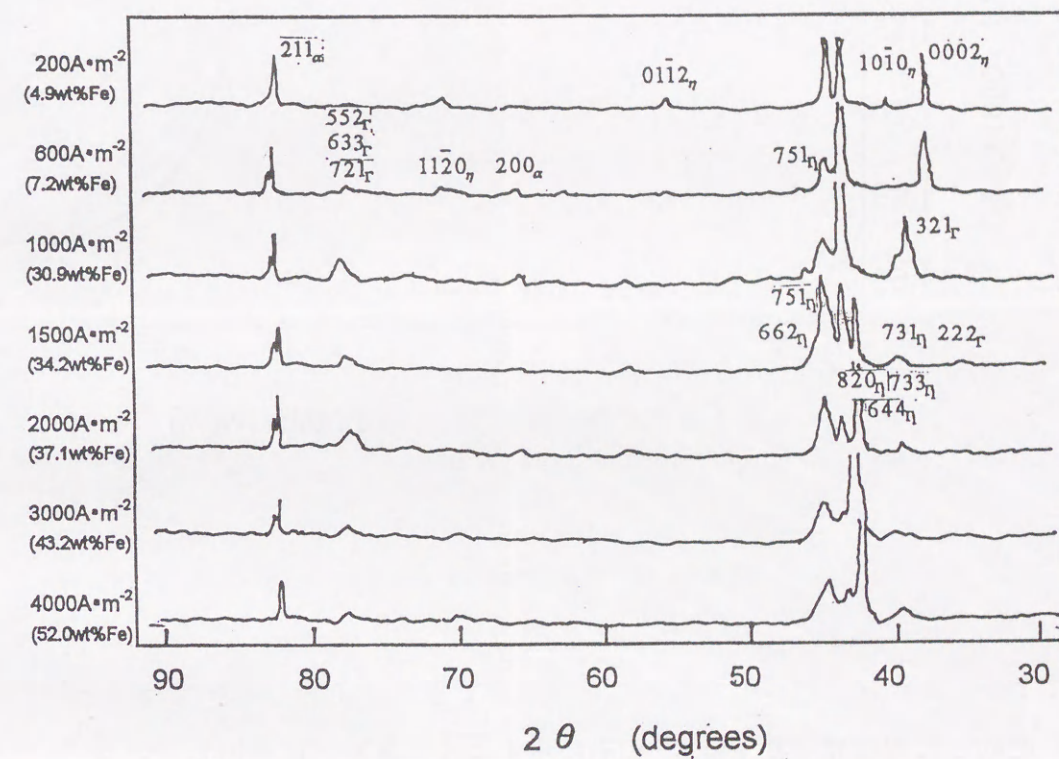


Fig.5 · 3 Effects of current density on X-ray diffraction profiles from the films deposited in the Zn/Fe-bath 2.



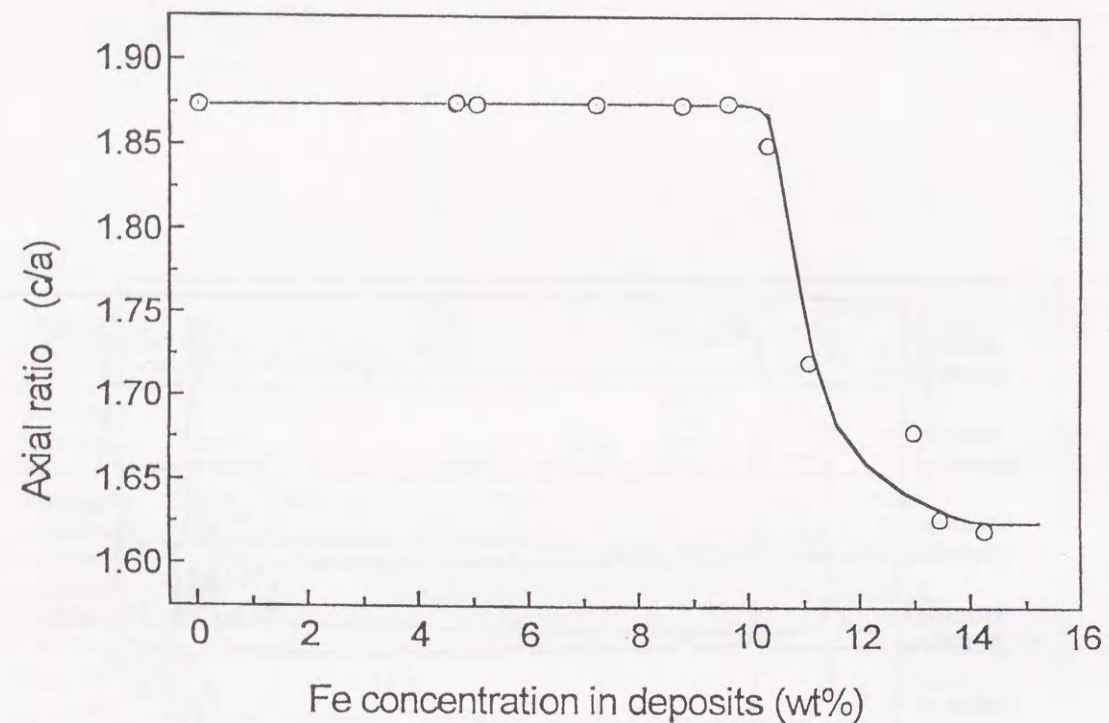


Fig. 5.4 Effects of Fe concentration on c/a ratio of  $\eta$ -phase.

て $\Gamma$ -、または、 $\Gamma_1$ -相であることが確認できた。3000A $\cdot$ m $^{-2}$ では殆ど同じ向きに配列した塊状粒子が Fig.5.6(d)に示すように基板上に析出している。

粒状品の初期析出過程を調べるために12kC $\cdot$ m $^{-2}$ で皮膜形成した表面を種々の基板の方位に対して調べた。電流密度を200A $\cdot$ m $^{-2}$ に保持し基板の方位が $\{110\}_\alpha$ 面からのずれ角で特徴をとらえた。その結果を Fig.5.7に示した。どの場合でも、 $\eta$ -相の薄い層状結晶が直接基板面上に粒状品が析出する前に形成される事が分かった。そして粒状品は、図で模式的に示した様に交互に重なった六角板状 $\eta$ -相のステップや角に順次析出する。又、粒状品により覆われる表面の割合が、Fig.5.7(a),(b)と(c)を比較して明かなように $\{110\}_\alpha$ 面からのズレ角が大きい程増加する。この粒状品は恐らく $\Gamma$ かまたは $\Gamma_1$ -相であろう。この結果を定量的

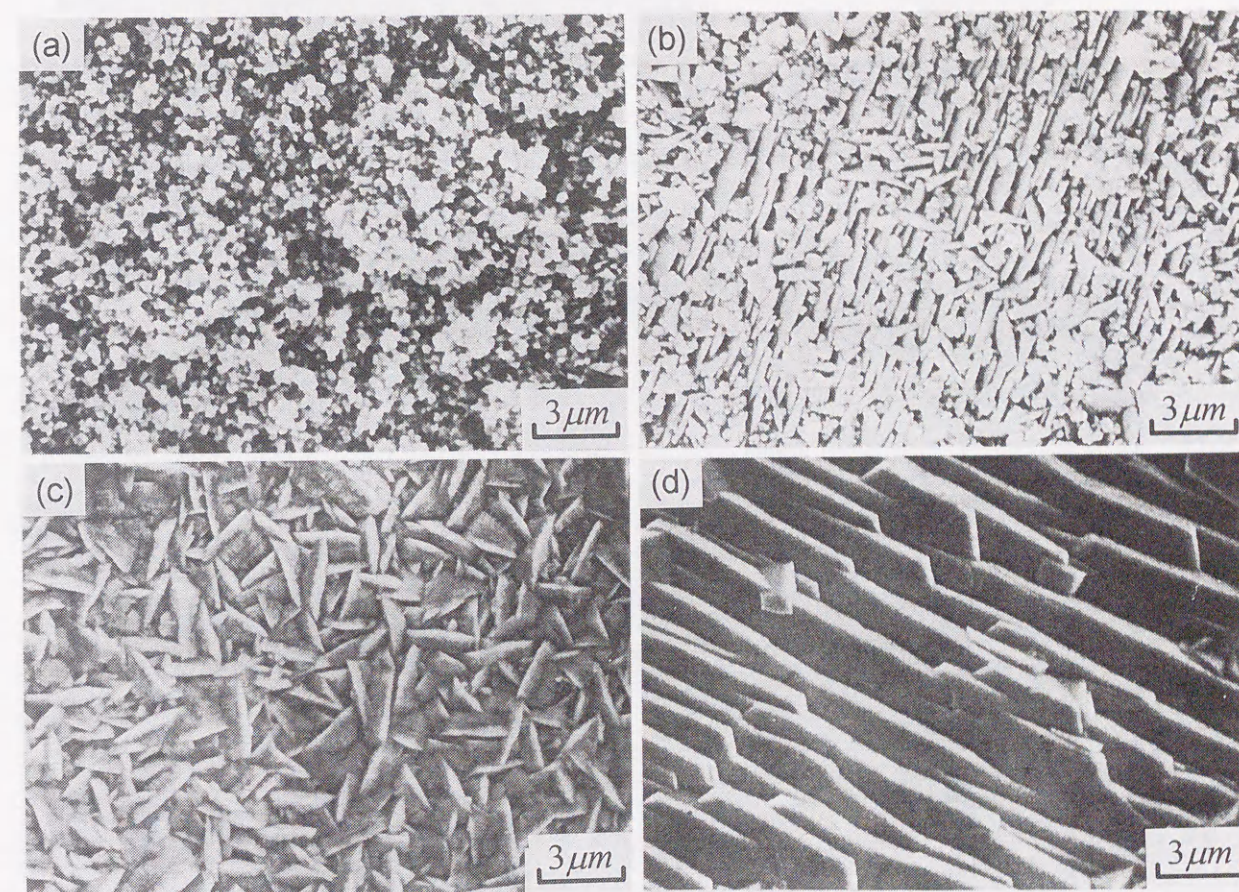


Fig.5.5 Effects of current density on the morphology of the films deposited in Bath 1.

The electrical quantity for deposition was kept at 180kC $\cdot$ m $^{-2}$ .

- (a) 200A $\cdot$ m $^{-2}$ , 4.9wt%Fe, (b) 1000A $\cdot$ m $^{-2}$ , 10.3wt%Fe,  
(c) 2000A $\cdot$ m $^{-2}$ , 12.8wt%Fe, (d)3000A $\cdot$ m $^{-2}$ , 13.5wt%Fe



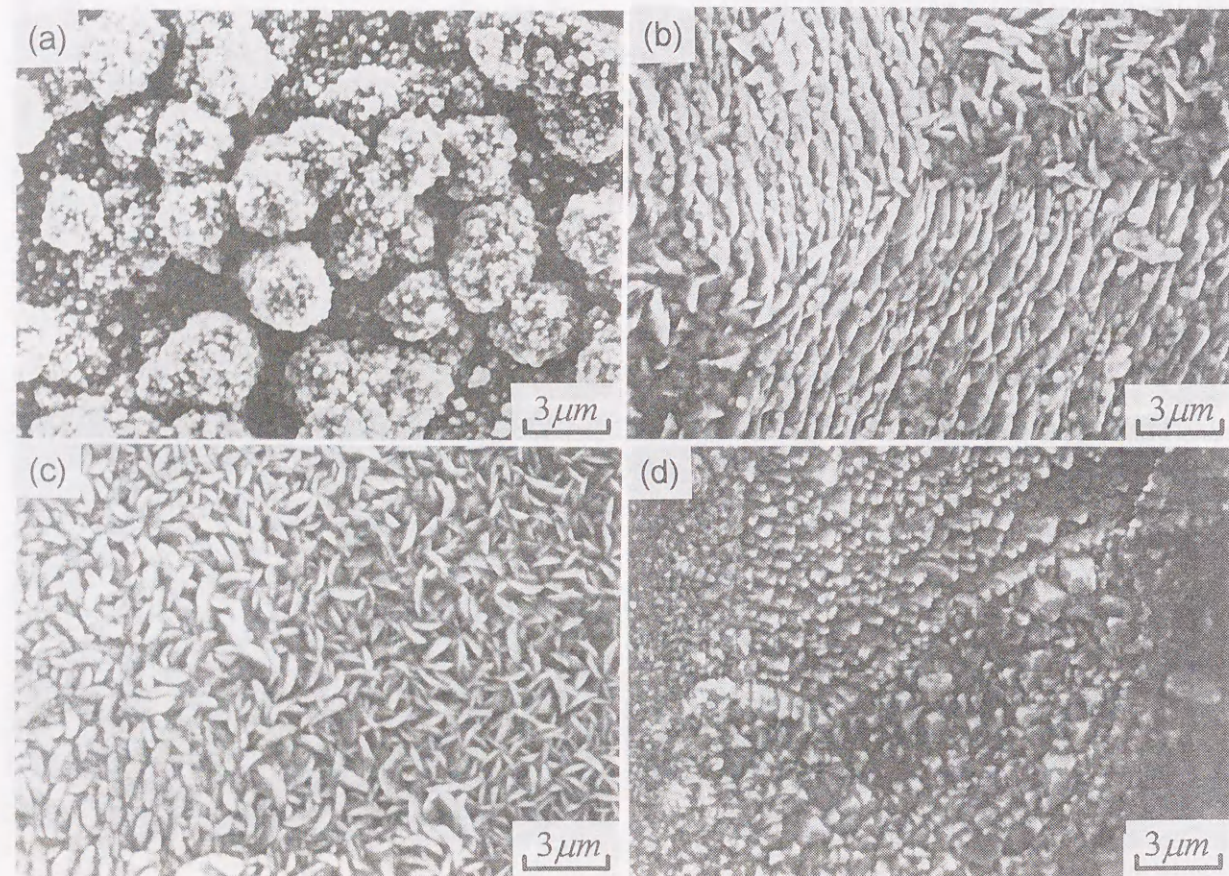


Fig.5 · 6 Effects of current density on the morphology of the films deposited in Bath 2.

The electrical quantity for deposition was kept at  $180\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$ .

- (a)  $200\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , 4.9wt%Fe, (b)  $1000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , 30.9wt%Fe,  
 (c)  $2000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , 39.1wt%Fe, (d)  $3000\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ , 43.2wt%Fe.

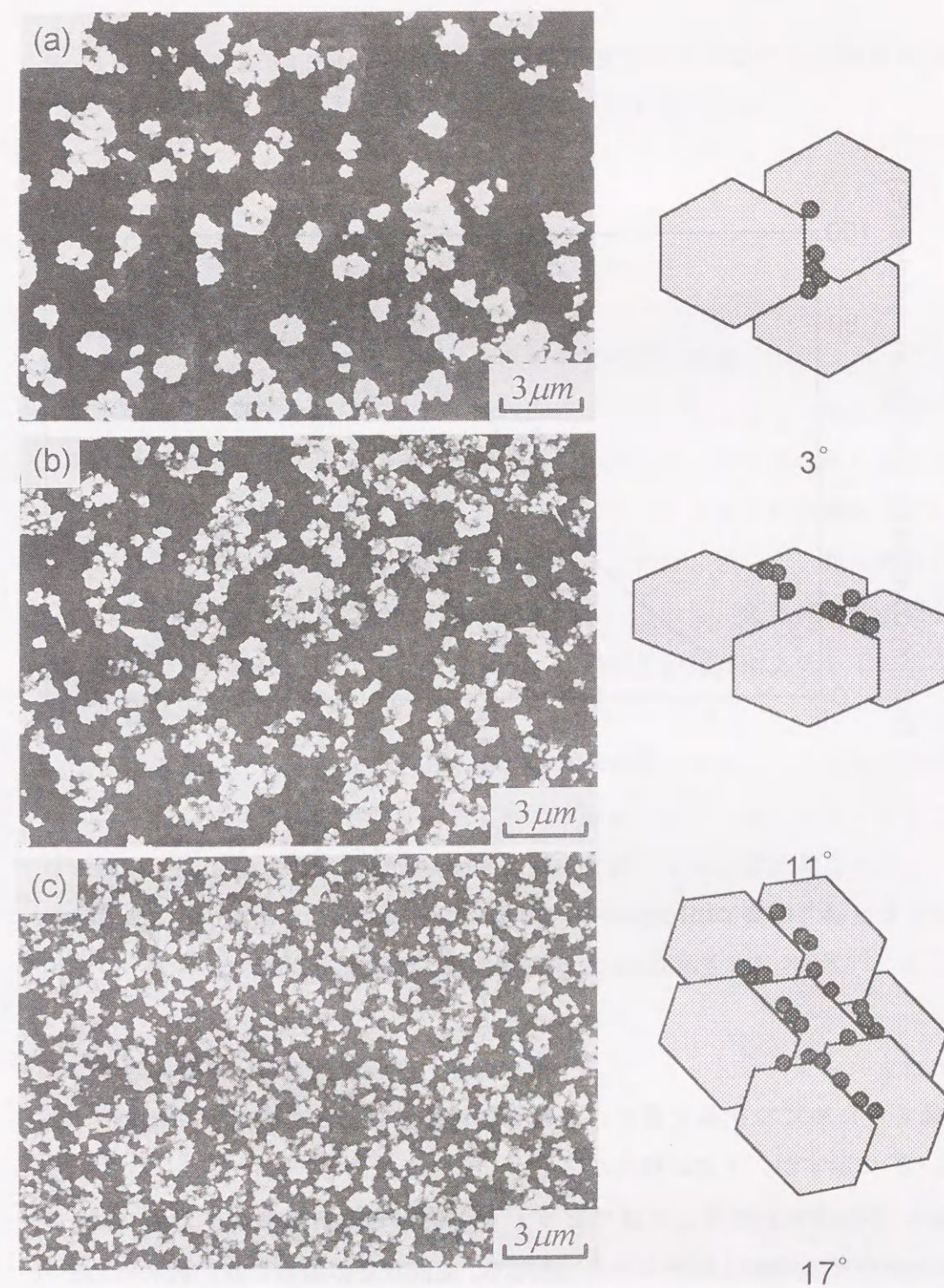


Fig.5 · 7 Variation of the initial deposition stage of granular structure with substrate orientation in Bath 1. The current density and the quantity of electricity are  $200\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$  and  $12\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$ , respectively.

- (a) the substrate inclined  $3^\circ$  from  $\{110\}_\alpha$ , (b) the substrate inclined  $11^\circ$  from  $\{110\}_\alpha$  and (c) the substrate inclined  $17^\circ$  from  $\{110\}_\alpha$ .



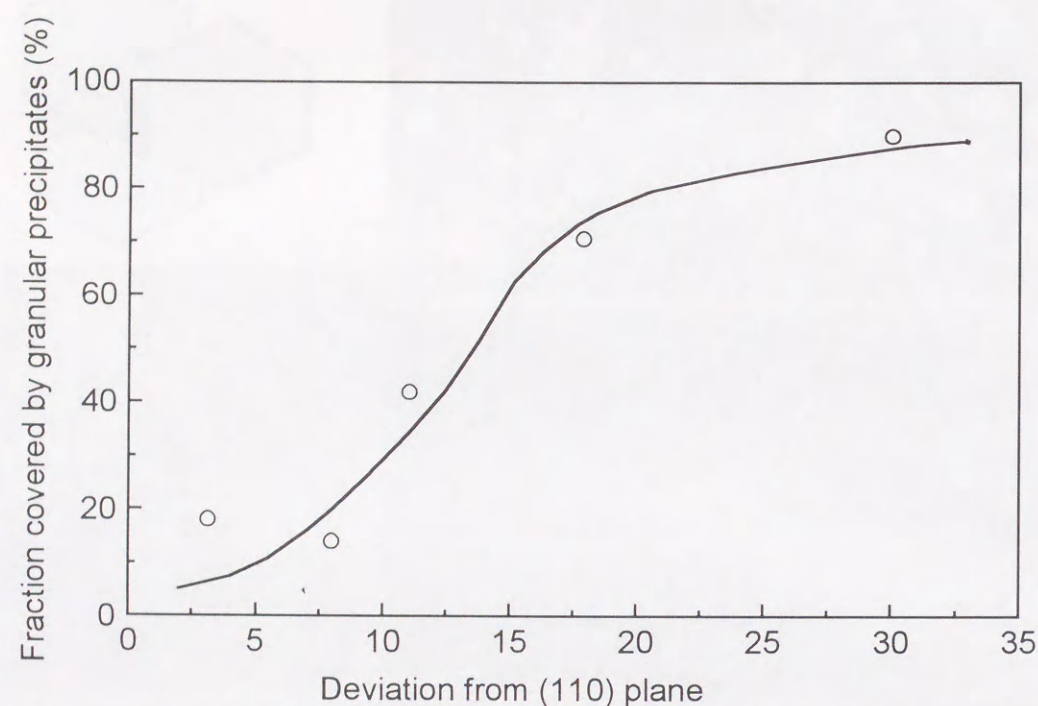


Fig.5・8 Effects of the substrate surface deviation from  $\{110\}_\alpha$  plane on the fraction covered by granular particles

に評価するために粒状晶で覆われる割合を線分析によって求めた。その結果を Fig.5・8 に示すが、上述の傾向がはっきりと確認できる。

Fig.5・5(b)と(c) に示した様にピラミッド状  $\eta$ -相結晶は浴1での  $1000$  と  $2000 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$  での電析で形成される。他方で、電流密度の増加に伴い純 Zn のそれに似た薄い層状  $\eta$ -結晶ができる。この様に電流密度と共に形態が変化するメカニズムを調べるために、 $\eta$ -相結晶の形態に及ぼす通電量の影響を2つの異なる基板方位に対して調査した (Fig.5・9)。基板上に最初に析出する  $\eta$ -相結晶は Fig.5・9(a)と(c) のごとく薄い層状をしていることが分かる。層状の  $\eta$ -相結晶で完全に基板が覆われた後は、ピラミッド状の  $\eta$ -結晶がその上に析出しはじめ

る (Fig.5・9(a)と(c) の矢印)。どのような基板方位であつても最終的な形態は Fig.5・9(b)と(d) に見られる様に完全にピラミッド状である

#### 5.4 考察

##### 5.4.1 析出皮膜中の Fe 量に及ぼす電流密度の影響

電析皮膜中の貴な金属の濃度が極低電流密度で高い値となり、電流密度の増加と共に濃度が極小値を示し、それから、再び増加しはじめる事は既によく知られている。しかしながら、本研究では、低電流密度で Fe 量の高濃度からの減少は現れず電流密度の増加と共に単調に増加した。これは、恐らく、電流密度の影響を幅広い間隔で調査したことによるとと思われる。しかし、低電流密度の場合、電析皮膜中の Fe 量が少なくても  $\Gamma$ -相と  $\eta$ -相結晶の両方が生成していることは注目に値する。

浴1の場合に、電流密度の増加に伴い  $\Gamma$ -相結晶が消失し、Fe が 10wt% 以上ではさらに電流密度の増加につれて  $c/a$  軸比が減少しはじめる。このことは、低い析出速度では電析皮膜の組成が平衡の値に近づくが、電流密度の増加によって析出速度が大きくなると  $\eta$ -相中の固溶体 Fe 量が非平衡的に増加することを示唆している。Fe 原子が過飽和になった  $\eta$ -相結晶は、先に報告<sup>15,16)</sup> されている様に  $c/a$  軸比が減少していくと考えられる。

浴2の場合、電析皮膜中の Fe 量が増加すると、 $\eta$ -相から  $\Gamma$ - (または  $\Gamma_1$ ) 相に結晶構造が変わっていくと考えられる。

##### 5.4.2 $\eta$ -と $\Gamma$ -相共析の形態

低電流密度では、純 Zn に近い  $c/a$  軸比を持った  $\eta$ -相結晶が基板上に直接析出する。 $\eta/\alpha$ -Fe の方位関係は、即ち、バーガースの関係<sup>17)</sup>を示している。めっき浴の拡散層中の Zn 原子が  $\eta$ -相結晶の析出によって多く消費されるならば、Fe の濃化領域がそれに接して形成され、その結果として  $\Gamma$ -相粒子の析出が起こる。これらの  $\Gamma$ -相粒子は薄く積層した  $\eta$ -相結晶の端部やレッジに核形



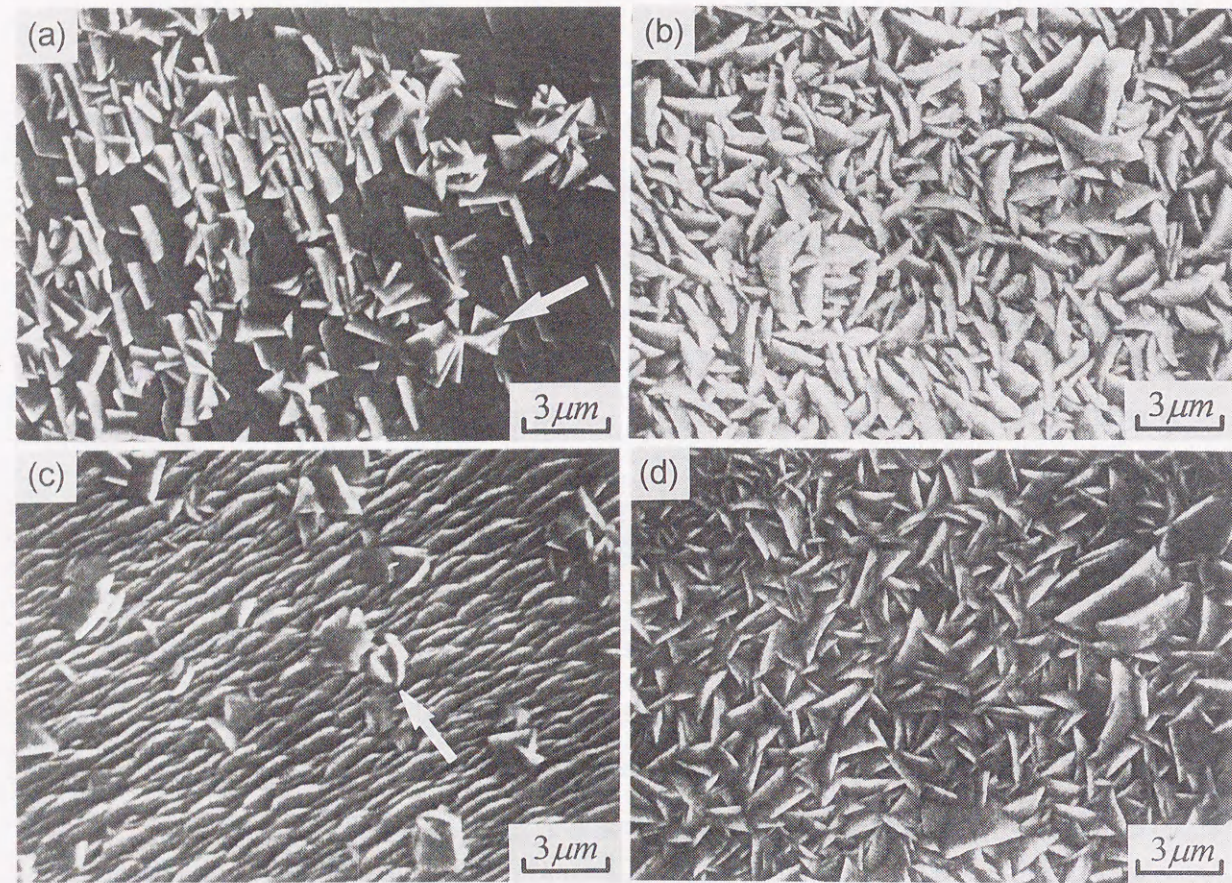


Fig.5 · 9 Effects of quantity of electricity on the morphology of  $\eta$ -phase crystals for two different substrate orientations.

(a)  $8^\circ$  from  $\{110\}_\alpha$ ,  $60\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$ , (b)  $8^\circ$  from  $\{110\}_\alpha$ ,  $180\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$

(c)  $30^\circ$  from  $\{110\}_\alpha$ ,  $60\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$ , (d)  $30^\circ$  from  $\{110\}_\alpha$ ,  $180\text{kC}\cdot\text{m}^{-2}$

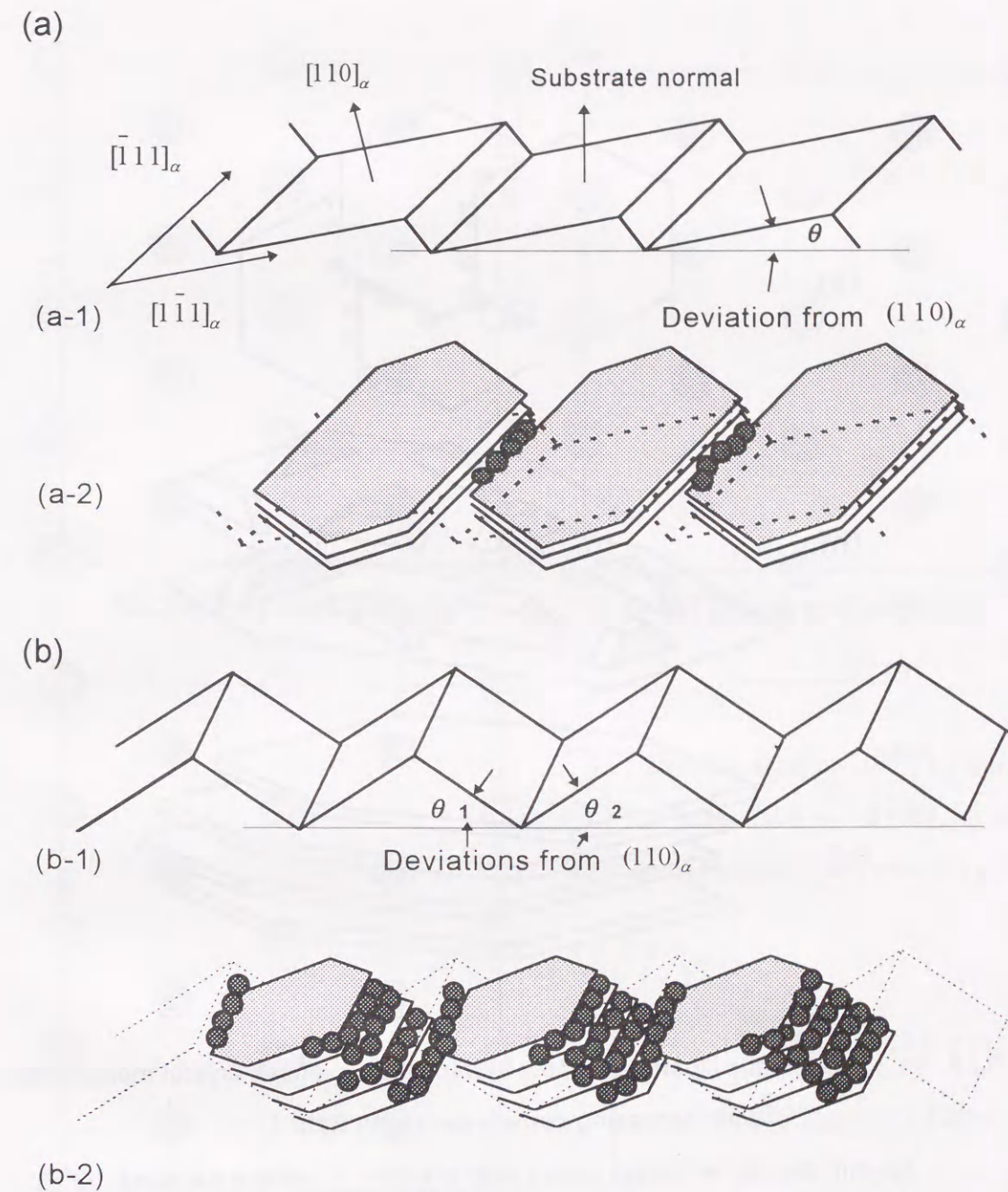


Fig.5 · 10 Schematic illustration of granular  $\Gamma$ -phase particle formation on layered  $\eta$ -phase crystals. Effect of the substrate orientation on the dispersion of  $\Gamma$ -phase is also shown.

(a) the substrate slightly inclined to  $\{110\}_\alpha$ , and

(b) the substrate largely inclined to  $\{110\}_\alpha$



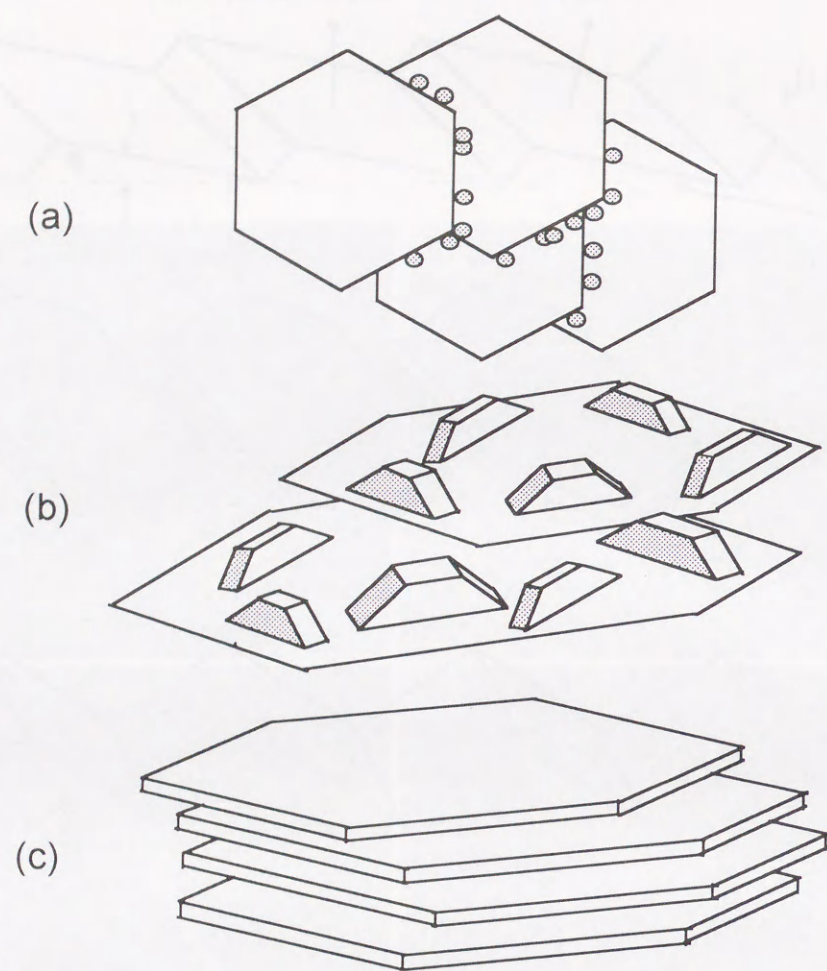


Fig.5 · 11 Schematic illustration of the variation of  $\eta$ -phase crystal morphology with increasing current density in Bath 1.

- (a) thin layered  $\eta$ -phase plates with granular  $\Gamma$ -phase particles,  
 (b) pyramidal  $\eta$ -phase crystal nucleation on thin layered planes,  
 and (c) layered  $\eta$ -phase plates with high Fe concentration.

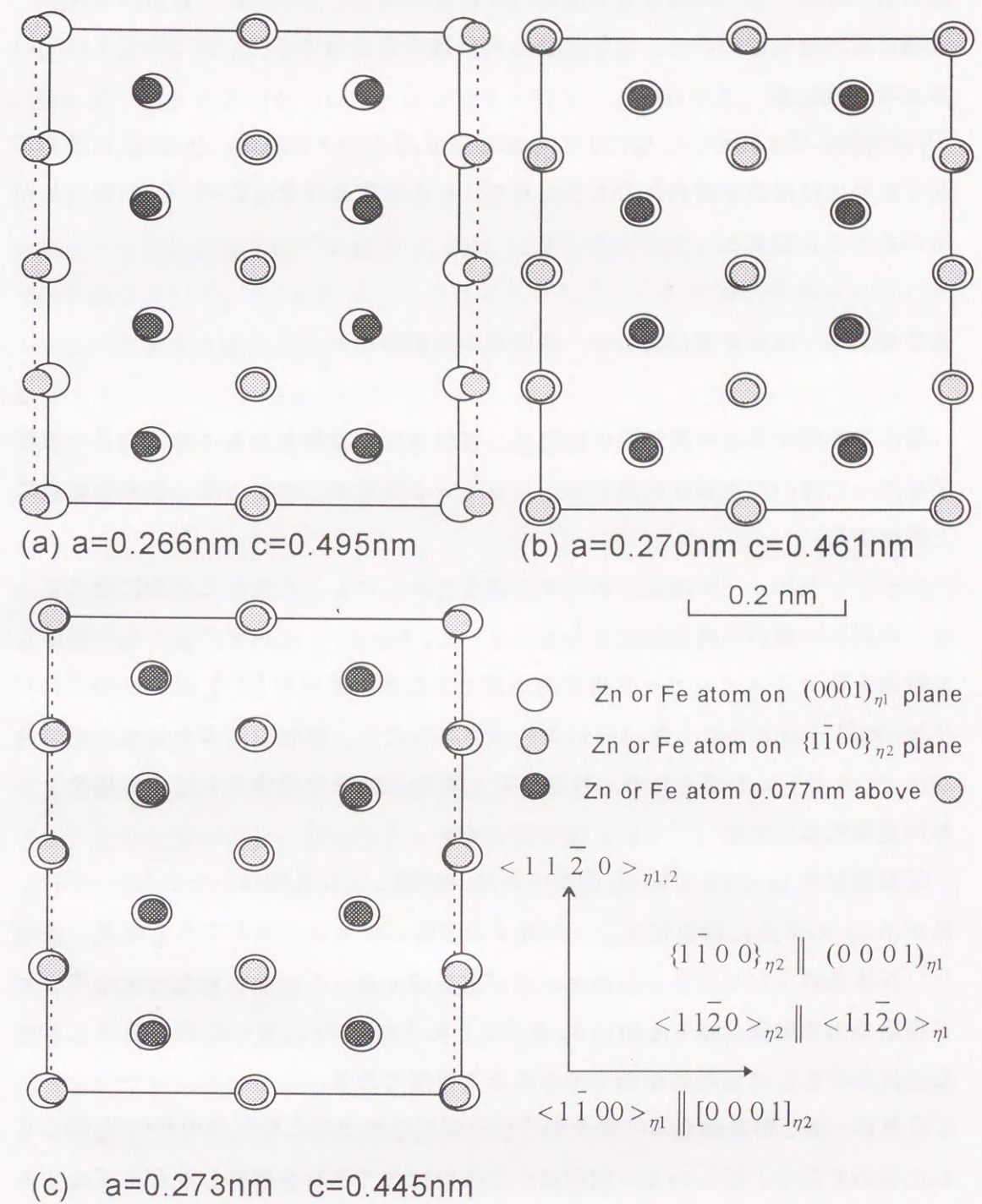


Fig.5 · 12 Superposition of atomic configurations on both  $(0001)_{\eta}$  and  $\{1\bar{1}00\}_{\eta}$  planes.

- (a)  $c/a=1.86$  (0~9.6wt%Fe), (b)  $c/a=1.70$  (11wt%Fe)  
 and (c)  $c/a=1.63$  (14wt%Fe)



成するであろう。この状態を Fig.5・10 に概略図として示した。表面エネルギーは稠密面が最も低いので、化学研磨した低炭素鋼表面は  $\{110\}_a$  面で構成されると考えられる。

既に報告<sup>6)</sup>されている様に、この様な表面は Fig.5・10(a-1) と(b-1) に示すごとく容易に粒状晶で覆われることになる。このモデルは Fig.5・7 と 8 に示した結果とよく合致する。

#### 5. 4. 3 電流密度による $\eta$ -相結晶の形態変化

浴1で析出する  $\eta$ -相結晶の形態は、電流密度の増加とともに粒状の  $\Gamma$ -相粒子を伴った薄い六角板状組織から、ピラミッド状結晶、更に、薄い積層板状晶へと変化する。

ピラミッド状  $\eta$ -相結晶が析出する場合であっても、基板面に初期に形成する  $\eta$ -相結晶は薄い六角板状型であること、又、Fig.5・9 に示すようにこの積層した特徴あるテラス/ステップ構造を示す。もし基板表面が  $\{110\}_a$  面からのずれが(a-1) の場合のように小さいとテラスがかなり広く、相対的に大きな  $\eta$ -相結晶が(a-2) のように形成される。粒状の  $\Gamma$ -相粒子の核生成サイトはこの場合かなり限定される。

基板面が(b-1) の様に  $\{110\}_a$  面からかなり傾斜している時は、小さな  $\eta$ -相結晶が(b-2) のように積重なり  $\Gamma$ -相粒子の多数の核生成位置ができる結果、表面  $\eta$ -板状晶の上にピラミッド状  $\eta$ -相が核生成する。それ故、電流密度に伴う  $\eta$ -相結晶の形態変化は Fig.5・11 の様にまとめられる。析出層中の Fe 量が 10wt% 以上になると  $c/a$  軸比が減少することも重要である。

これは、 $\eta$ -相のある面の原子配列が初期に形成された板状晶の  $(0001)_\eta$  面のそれに極めて近く、新しい  $\eta$ -相結晶がこの面同志で平行を保持しながら成長することを示唆している。それ故、 $\eta$ -相格子中の種々の面の原子配列を調査した結果、 $(0001)_\eta$  面に最もよく適合する面が  $\{\bar{1}100\}_\eta$  であることを確かめた。Fe 量の影響を示すために、 $(0001)_\eta$  の原子配列と  $\{\bar{1}100\}_\eta$  の原子配列を 2, 3 の Fe 量の違いで比較した(Fig.5・12)。0.077nm だけ離れた 2 つの隣接した  $\{\bar{1}100\}_\eta$  面上の原子位置が同一面上に投影してある。

Fig.5・12(a),(b) と(c) は、純 Zn の  $\eta$ -相のとき  $c/a = 1.86$ , 11wt% Fe のとき  $c/a = 1.70$ , 14wt% Fe のとき  $c/a = 1.63$  を示している。この 2 つの面が最もよく整合するのが 11wt% Fe でえられることがわかる。基板面に直接形成される板状  $\eta$ -相の  $(0001)_\eta$  面上の  $\{\bar{1}100\}_\eta$  方向と、 $(0001)_\eta$  面上に平行な  $\{\bar{1}100\}_\eta$  面の  $[0001]_{\eta_2}$  方向の寸法差は 11wt% Fe からはずれる程大きくなる。その結果、 $\eta$ -相析出層中の Fe 量が 11wt% になる電流密度では異なった方位の  $\eta$ -相結晶が  $(0001)_\eta$  面上に析出しうると考えられる。これが層状のエピタキシャル成長が消滅する原因となり、ピラミッド状  $\eta$ -相が形成されることが理解できる。

浴中の Fe イオン濃度を増加してさらに皮膜中の Fe 量が多くなると  $\Gamma$  と  $\Gamma_1$ -相粒子が生成することになる。

#### 5. 5 結 論

低炭素鋼の基板上に電析した Zn/Fe 合金めっきを、主として、X線回折と SEM 観察により検討した。その結果は以下のごとくである。

(1) 電析皮膜中の Fe 量は低 Fe イオン濃度浴 (浴1)、高濃度浴 (浴2) の場合共に電流密度の増加と共に増加する。しかし、浴中のそれと比べると著しく少ない。

(2) 浴1での電析皮膜の形態と結晶構造は電流密度の増加に伴い粒状の  $\eta/\Gamma$  混合相からピラミッド状  $\eta$ -相に、そして、六角板状  $\eta$ -相の板状晶に変化する。

(3) いずれの条件においても、基板に直接析出する初期皮膜は薄い六角板状  $\eta$ -相結晶であり、めっき皮膜の表面の形態はこの  $\eta$ -相結晶上に続いて形成される析出相によって決まる。

(4) 固溶体中の Fe 量の増加に伴い  $\eta$ -相結晶の  $c/a$  軸比は 1.87 から 1.63 に変化する。

(5) 電流密度の増加に従って薄い層状  $\eta$ -相結晶からピラミッド状  $\eta$ -相粒子、つづいて、層状の  $\eta$ -板状晶へと形態が変化するメカニズムは  $(0001)_\eta$  と  $\{\bar{1}100\}_\eta$  面の原子配列と  $c/a$  軸比の変化で説明できる。



(6) Fe濃度が高い浴2の場合、電流密度の増加に伴い析出相の形態は球状の $\eta/\Gamma$ からサイコロ状の $\Gamma/\Gamma_1$ 混合相にと変化する。

#### 5. 6 参考文献

- (1) A.Damjanovic, M.Paunovic, T.H.V.Setty and J.O'M.Bockris; Act Metall., 13 (1965), 1092
- (2) J.O'M.Bockris and D.B.Matthews; Proc.Roy.Soc. A, 292(1966), 479
- (3) D.A.Vermilyea; J.Chem.Phys., 25(1956), 1254
- (4) D.E.Conway and J.O'M.Bockris; Electrochem.Acta, 3(1961), 340
- (5) J.O'M.Bockris and M.Enyo; J.Electrochem.Soc., 109(1962), 48
- (6) J.O'M.Bockris, Z.Nagy and D.Draziic; J.Electrochem.Soc., 120(1973), 30
- (7) 伊藤 毅, 岡田元次, 清山哲朗; 電気化学, 42(1974), 242
- (8) 野口文雄, 金子幸一, 菊地 実; 電気化学, 43(1975), 84
- (9) 田中昭夫, 中村 崇, 植田安昭, 野口文雄; 日本金属学会誌, 44(1980), 741
- (10) K.Kamei and Y.Ohmori; J.Appl.Electrochem., 17(1987), 821
- (11) 鷺山 勝, 川辺正樹, 渡辺 勉; 鉄と鋼, 76(1990), 99
- (12) Y.Ohmori, K.Nakai, H.Ohtsubo, T.Yagi and T.Matsumoto; ISIJ International, 33(1993), 1196
- (13) A.Brenner; Electrodeposition of Alloys, 2(1963), 1
- (14) H.M.Dalal and D.S.Gill; J.Inst.Met., 93(1964-65), 130
- (15) 島 芳延, 寺坂正二, 中岡秀一, 本間俊之; 鉄と鋼, 70(1984), 1192
- (16) K.Kondo, S.Hinotani and Y.Ohmori; J.Appl.Electrochem., 17(1987), 821
- (17) W.G.Burgers; Physica, 1(1934), 561

## 第6章 溶融亜鉛めっき鋼板の皮膜/基板界面における金属間化合物の形成

### 6. 1 緒言

電析する金属皮膜が基板上にエピタキシャル成長することは既に十分に確証されている<sup>1-10)</sup>。しかし、溶融亜鉛めっきの場合、FeZn<sub>13</sub>( $\zeta$ )、FeZn<sub>7</sub>( $\delta_1$ )、FeZn<sub>4</sub>( $\Gamma_1$ )、Fe<sub>3</sub>Zn<sub>10</sub>( $\Gamma$ ) など多くの金属間化合物相が $\eta$ -亜鉛皮膜と鉄基板<sup>11)</sup>の間に形成されるが、その相互の方位関係を調べることは難しく、そのエピタキシーの存在もあいまいに解釈されている。

Scheil<sup>12)</sup>の研究によると、溶融亜鉛と鉄との界面に核生成するFe-Zn化合物は巨視的には極めて平坦な界面をもって溶融亜鉛内に成長する。その成長方向はFe表面に垂直であるので化合物表面は基板面とほぼ平行になる。もし、溶融亜鉛中に溶け出したFe原子を消費しながら溶融亜鉛中とFeの界面に金属間化合物相が析出するとすれば、デンドライト状の化合物結晶が生ずるはずである。

それ故、成長界面が平坦な形態をもつということはZn原子がFe-格子に侵入し、そこで化合物が生成するという解釈に立つべきであるが、体積膨張の結果あたかも溶融亜鉛中に成長するかの如き形態となる。

金属間化合物相の形成が固相反応である場合には、化合物相の原子配列が基板の原子配列に近い場合においてのみ、基板内でエピタキシャル成長するであろう。事実、足立ら<sup>13-15)</sup>により $\zeta$ -相結晶のエピタキシャル成長が少量のAlを添加した溶融亜鉛めっきで報告されている。

Al原子は基板界面でFe原子と反応し基板面上のFe原子と溶融Zn原子との直接反応を妨げるバリアー層を形成することが指摘されてきた<sup>16)</sup>。それ故、このバリアー層を通してFe-格子中に侵入してきたZn原子はFe-原子と反応すると考えられ金属間化合物相が析出する。結晶学的な解析の試みもあるがTEM観察の薄膜を作ることの難しさの故に、まだ、多くの曖昧な点が残されている。

上述の化合物相は電析した亜鉛めっき鋼板を種々の温度で焼鈍しても生成しうる。この場合、Gannuzziら<sup>17-20)</sup>は $\delta_1$ -相の(0001)面の格子像をえている。



Y. Lin ら<sup>21)</sup> は  $\Gamma/\alpha\text{-Fe}$  と  $\Gamma/\delta_1$  の界面の像を観てこれらの相の間の結晶学的関係を決定している。しかしながら、これらの関係が溶融亜鉛めっきの場合にも適応しうるかどうかは疑わしいものがある。

本研究では、金属間化合物相と基板間の構造を再検討し、電析と異なった溶融亜鉛めっき鋼板の金属間化合物相形成のメカニズム解明のための情報を得ることを目的としている。

## 6. 2 実験方法

厚さ 0.8mm の低炭素アルミキルド鋼板を基板に用いて、 $8 \times 140\text{mm}$  の寸法に切断した試片を石英管に真空封入し  $1073\text{K}$  で 3h 焼鈍して多結晶基板とし、この焼鈍した試片に、更に、1% の引張歪を加えて再度  $1153\text{K}$  で 72h 焼鈍し粗大結晶の試片を作製した。この粗大結晶の方位は X 線背面反射ラウエ法で決定した。ターゲットには Mo を用いて加速電圧  $30\text{kV}$ 、電流  $18\text{mA}$ 、時間 3h である。

これらの試片は、蓚酸飽和の過酸化水素水で化学研磨し、50% 塩化亜鉛フラックス液中に浸せきした。373K にて乾燥後 0.1% Al を含む  $733\text{K}$  の亜鉛浴中に 2s 間保持した。この処理で  $\eta$ -相と金属間化合物 1 相からなる皮膜が得られた。

金属間化合物相の形態を調べる為に最外層の  $\eta$ -相を希薄塩酸中で溶解し<sup>13)</sup> 現れた金属間化合物結晶の形態を SEM で観察した。結晶構造は X 線ディフラクトメーター (Cu-K $\alpha$ ,  $35\text{kV}$ ,  $15\text{mA}$ ) で決定した。

断面 TEM 用の薄膜は次のようにして作製した。めっきした試片の 5 枚を重ねて再び亜鉛浴中、 $723\text{K}$  に 2s 間漬け亜鉛層を溶融することによって相互に接合させた。この積層した試片を精密切断機でスライスし、ディンプルグラインダーで研磨後仕上げ研磨をイオンリング法で行った。この薄膜を加速電圧  $200\text{kV}$  の TEM (JEM-2000EX) で観察した。

## 6. 3 実験結果

溶融亜鉛めっきした試片の断面を軽く腐食して SEM 観察したものを Fig. 6.1 に示す。断面は 3 つの領域に明瞭に区別でき、最外層が  $\eta$ -亜鉛層で下方が基板

鉄である。多数のエッチピットが  $\eta$ -亜鉛層には認められる。その中間にあるのが金属間化合物層である。基板と化合物層の界面は完全に平坦であるが、 $\eta$ -亜鉛層と化合物層の境界は大西ら<sup>22)</sup> が指摘しているように特定方位をもつ鋸刃状になっている。これは金属間化合物層の方位が基板の方位に関係し、化合物相と鉄基板との間にエピタキシーが存在することを示唆している。

$\eta$ -亜鉛層を希塩酸溶液で溶解除去した試片表面の X 線回折図を Fig. 6.2 に示す。回折線は全て FeZn<sub>13</sub> の  $\zeta$ -相に一致する。これは、1 層のみの化合物層が確認できる Fig. 6.1 の SEM 像によく対応している。それ故、本研究では確認できなかった極く薄い Al 濃化層を除いて、 $733\text{K}$  で初期に生成する金属間化合物相は  $\zeta$ -相であると考えられる。この場合、 $\zeta$ -相が確認されて外層の  $\eta$ -相中に突出する、いわゆる、out-burst 反応<sup>23,24)</sup> が観察された (Fig. 6.3)。

Fig. 6.4 は基板のフェライト粒子と同一場所のめっき後に表面層を除いた  $\zeta$ -相結晶の形態を示す。多結晶基板のフェライトの粒界が明瞭に観察できる (Fig. 6.4(a))。この試験片を亜鉛浴中  $733\text{K}$  に 2s 浸漬した。希塩酸溶液で最外層の  $\eta$ -相を溶解した  $\zeta$ -結晶の形態を Fig. 6.4(b) に示す。

$\zeta$ -相結晶は各フェライト粒内で特定の方向に配列しており、基板のフェライト粒と  $\zeta$ -相結晶間にエピタキシーが存在することを示している。フェライト粒界では、これらの  $\zeta$ -相結晶がランダムな向きになっている。ここで、Fig. 6.4(a) に見える最初の基板面のフェライト粒界が Fig. 6.4(b) のそれとは完全には一致しないことに留意する必要がある。これは、Fig. 6.4(b) に見える粒界が最初の基板面の僅かに下の層にあること、即ち、 $\zeta$ -相結晶がフェライト面上に直接析出するのではなく、先の研究者<sup>16,25)</sup> も主張しているように拡散によってフェライト中への亜鉛原子が侵入して表面から僅かに下のフェライト粒内に形成されることを示唆している。

$\zeta$ -相結晶の詳細な配列を明らかにするために、同様な観察を粗大フェライト粒で行った。基板の結晶方位は予め X 線背面反射ラウエ法で決定しておいた。その結果を Fig. 6.5 に示す。Fig. 6.5(a), (b), (c) は同一フェライト粒内に生成した  $\zeta$ -相結晶の形態を示す。フェライト基板の方位をステレオ図 (d) に示す。基板面は  $(12\bar{1})_a$  と  $(11\bar{1})_a$  の中間にある。この粒内での  $\zeta$ -相の成長方向のバリエーションの数は場所によって異なる。即ち、Fig. 6.5(a) では単一、(b) で 3、(c) では 4



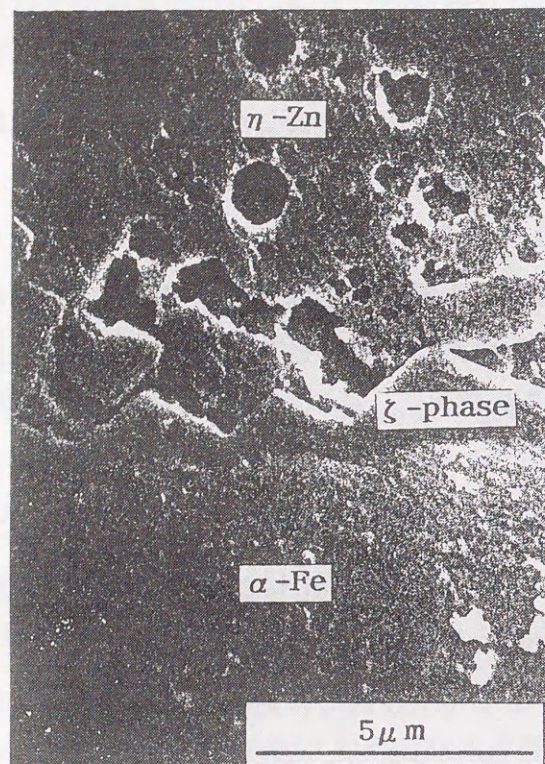


Fig. 6 • 1 The cross section of an as-hot -dipped galvanizing steel sheet. The specimen was dipped for 2s in the Zn bath kept at 733K.

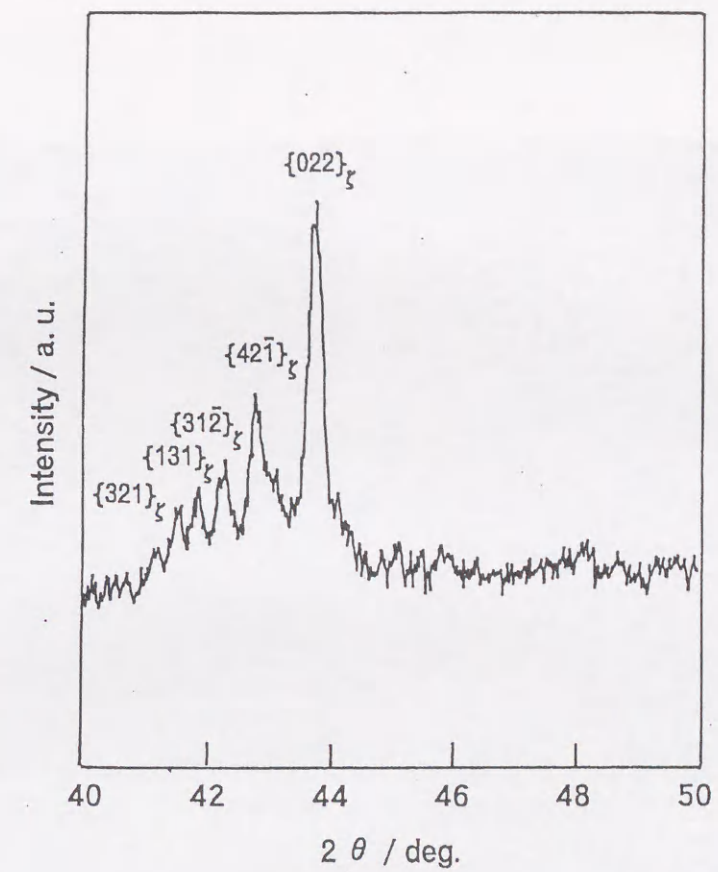


Fig. 6 • 2 The X-ray diffraction profile from the surface of the as-hot-dipped specimen.  $\eta$ -zinc layer was dissolved by light etching in dilute HCl solution. Diffracted lines can be identified as those from  $\zeta$ -phase.

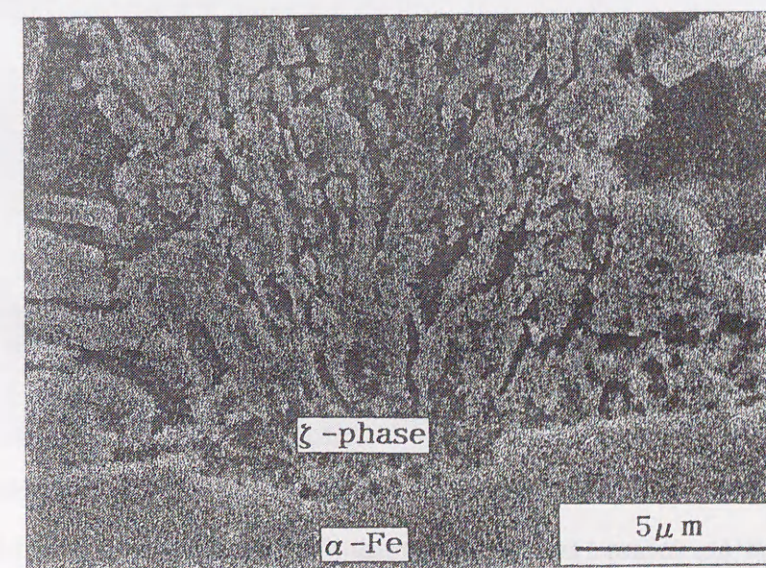


Fig. 6 • 3 Out-burst reaction observed in the specimen hot-dipped in a Zn-bath kept at 733K for 2s.



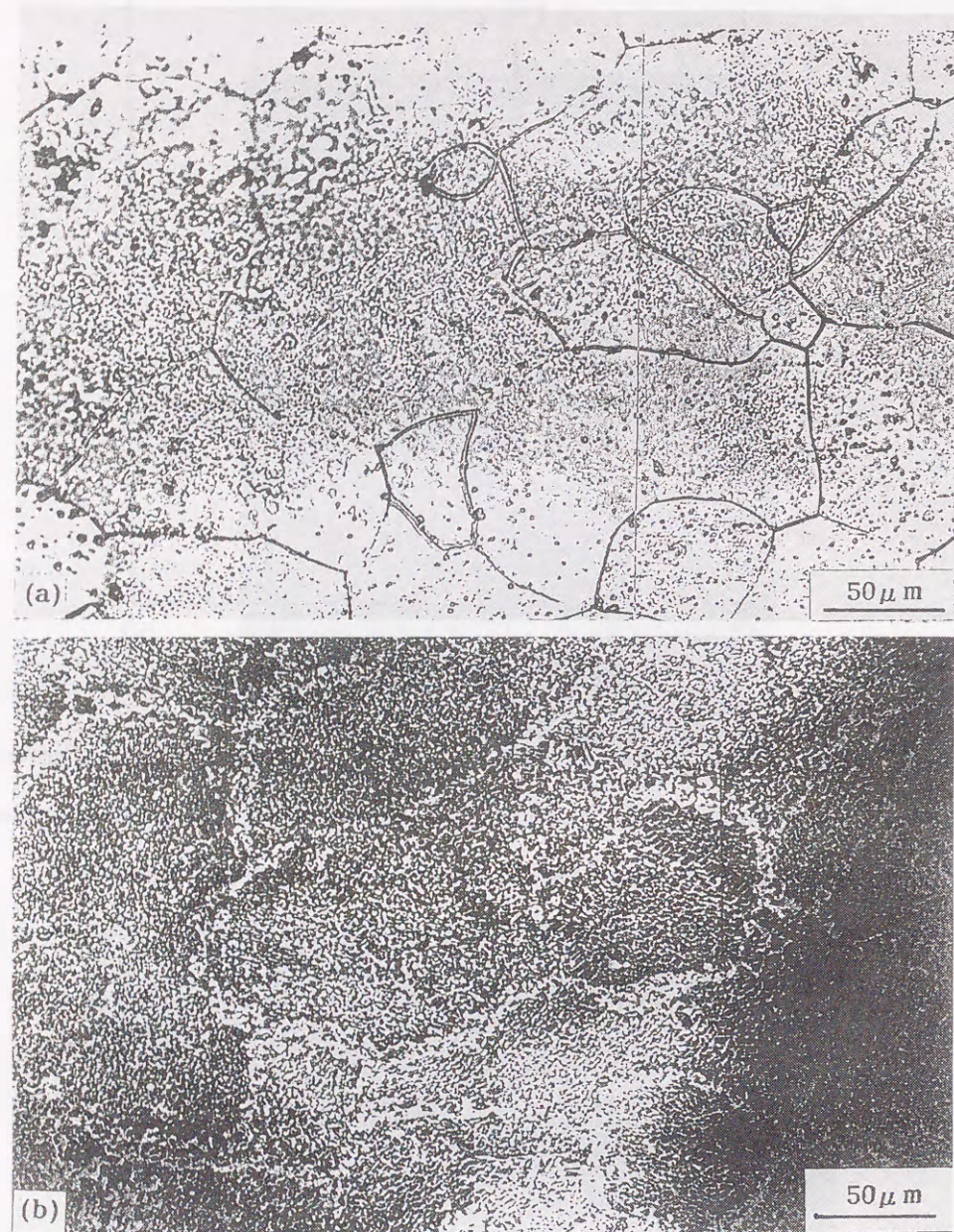


Fig. 6 • 4 Microstructural correspondence between the substrate ferrite and the  $\zeta$ -phase crystals formed by the immersion into the Zn-bath kept at 733K for 2s. (a) ferrite grain boundaries revealed by etching of the Fe substrate and (b)  $\zeta$ -phase crystals formed on it

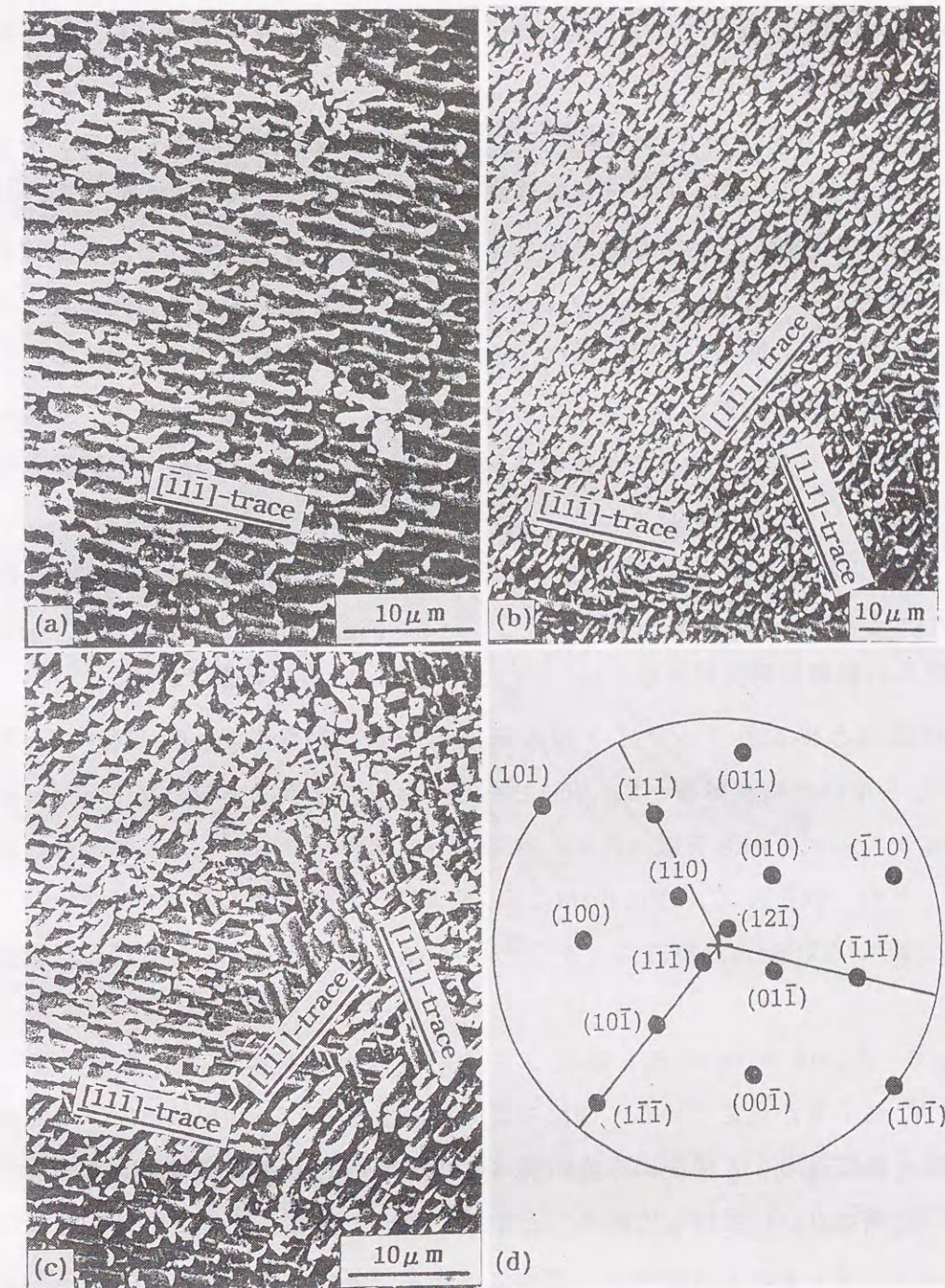


Fig. 6 • 5 Morphology of  $\zeta$ -phase crystals on various locations within a ferrite grain. (a) single growth direction, (b) three different growth directions, (c) four growth directions, and (d) the stereogram showing the orientation of the ferrite.



つのバリエントがある。種々の方位を持ったフェライト粒に観察されると一相結晶の成長方向は最大で4つあり、そのトレースは常にフェライトのステレオ投影図の極点  $\langle 111 \rangle_\alpha$  を通っている。これは、成長方向がフェライトの  $\langle 111 \rangle_\alpha$  に平行であることを示唆している。

フェライト  $(001)_\alpha$  ステレオ図内の  $\zeta$ -相結晶の成長方向のトレースノーマル解析を Fig.6 に示した。トレースの垂直方向から  $90^\circ$  の大円は、すべて、 $[111]_\alpha$  で交わる。それ故に、 $\zeta$ -相結晶の成長方向は  $\langle 111 \rangle_\alpha$  方向に平行であると言える。この成長方向は、また、一つのフェライト粒内での  $\zeta$  結晶の成長方向の最大のバリエントが4つ、即ち、 $[111]_\alpha$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_\alpha$ ,  $[\bar{1}11]_\alpha$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]_\alpha$  である結果とも一致する。もし、 $\zeta$ -相結晶の成長方向がフェライトの  $\langle hkl \rangle_\alpha$  ( $h, k$  は変数,  $h \neq 1$ ) であったとすれば<sup>13)</sup>、成長方向は12となるべきで、成長方向の4つ以上が観察されるはずである。

断面のTEM観察で金属間化合物層と基板の界面構造の解明を試みた。Fig.6・7は  $\delta_1$ -相と鉄基板の界面を示している。Fig.6・7(a)は明視野像で (b)は  $\delta_1$ -相からの制限視野回折図形、(c)は  $(\bar{3}12\bar{4})_\eta$  を用いた暗視野像である。

$\delta_1$ -相結晶と接するフェライト粒の制限視野回折図形をFig.6・7(d)に、その  $(031)_\alpha$  を用いた暗視野像がFig.7(e)である。 $\alpha$ -フェライト粒と接する  $\delta_1$ -結晶からは多くの回折図形を撮ったが、特定の方位関係を決定することは出来なかった。その一例として、Fig.6・8に  $\delta_1$ -相/フェライト界面構造を示す。 $\delta_1$ -格子の  $c$  軸は  $5.735\text{nm}$  と極めて大きく、 $\delta_1$  の格子像は低倍率でもしばしば観察できる。

Fig.6・8(a)は  $\delta_1$ -相結晶と基板フェライト界面の明視野像である。2組の  $(0001)_{\delta_1}$  格子像が見えている。制限視野回折図形をFig.6・8(b)に示す。この図では、格子像に対応して僅かに方位の異なった  $(000k)_{\delta_1}$  反射が見える。この場合、 $(0001)_{\delta_1}$  面は  $(110)_\alpha$  に対して約  $3^\circ$  と  $11^\circ$  傾いている。このことは、基板のフェライトと  $\delta_1$ -相の方位関係が一義的には決定できないことを示している。しかしながら、 $\delta_1$ -結晶は常に基板フェライト粒に接して形成され、 $\zeta$ -相結晶は  $\delta_1$ -相とフェライト間には存在しなかった。

Fig.6・9 も  $\delta_1$ -結晶の  $(0001)_{\delta_1}$  格子像である。矢印で示したように  $(0001)_{\delta_1}$  面に平行に積層欠陥がしばしば観察される。

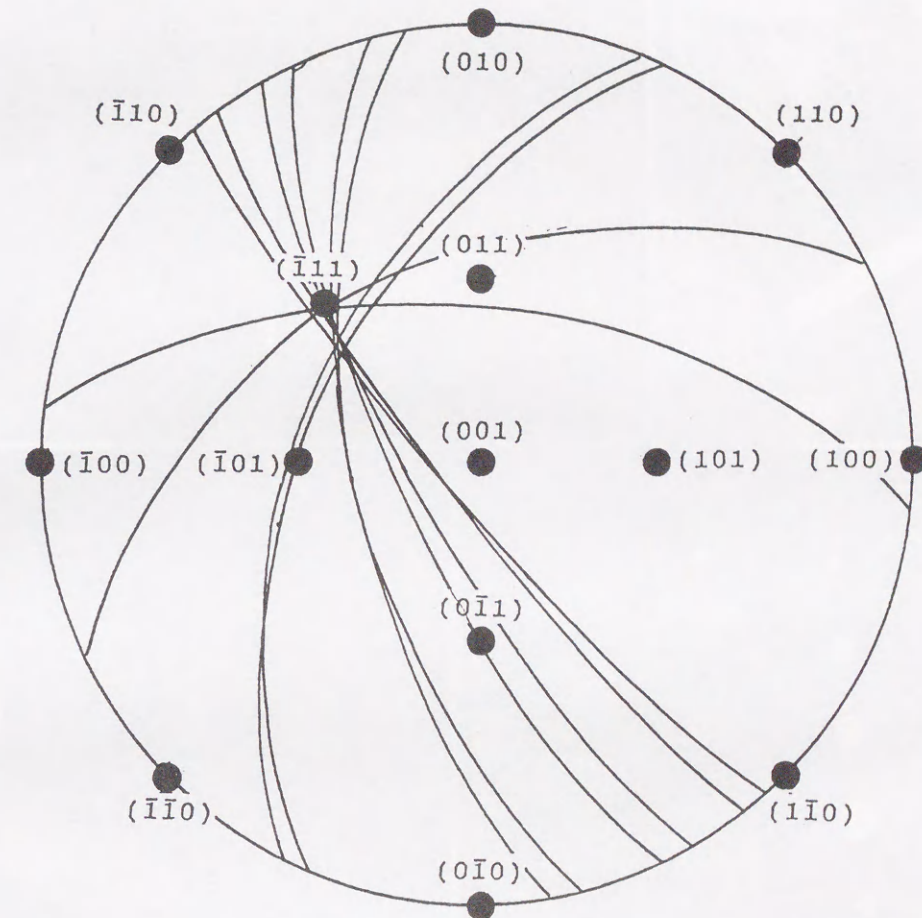


Fig. 6・6 Trace normal analysis for the growth direction of  $\zeta$ -phase crystals.



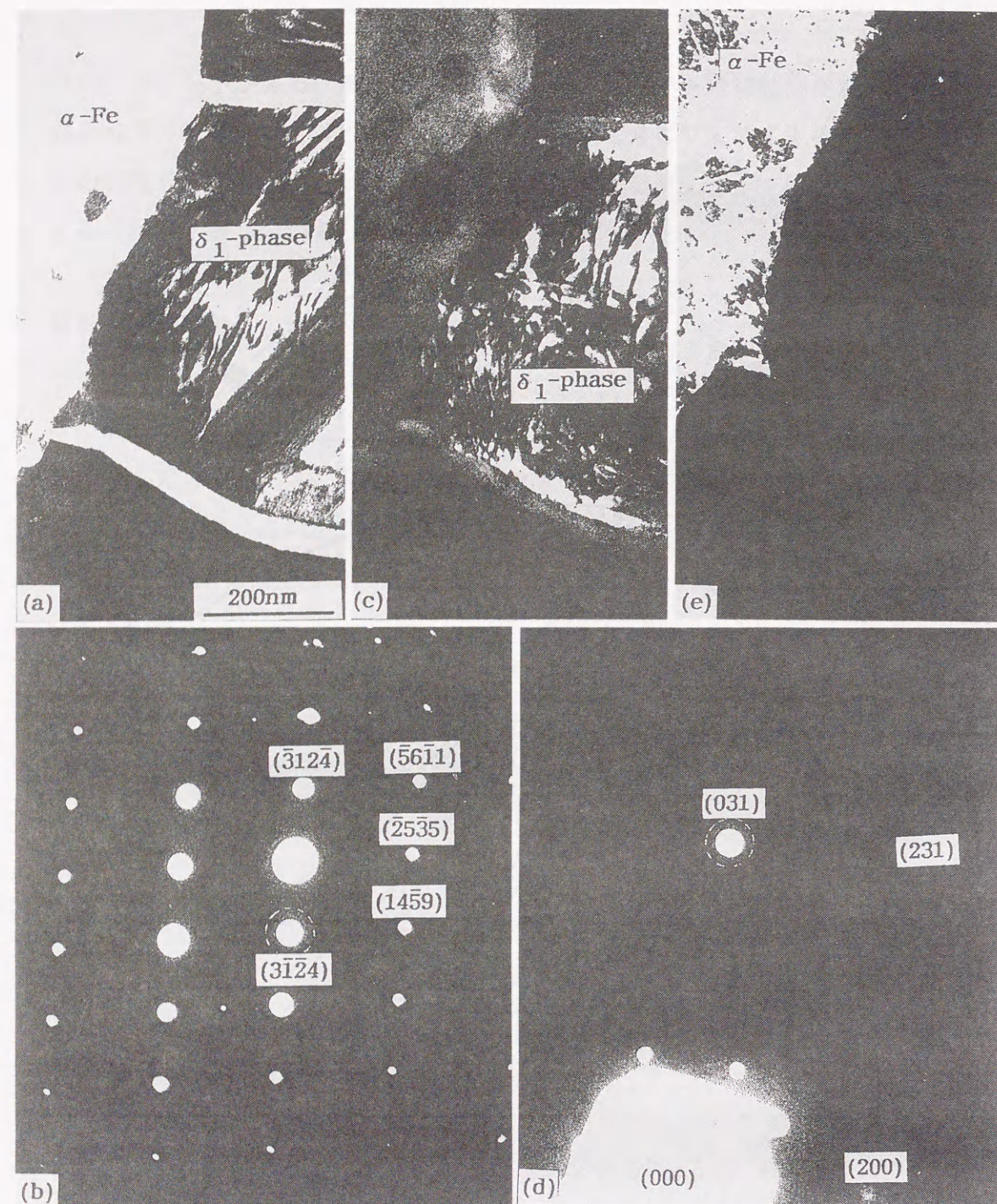


Fig. 6 · 7 Transmission electron micrographs showing the  $\delta_1$ /ferrite interface. The reflections used for dark field illuminations were encircled by broken lines. (a) the bright field image, (b) the selected area electron diffraction pattern, (c) the dark field image of the  $\delta_1$  crystal using the  $(3\bar{1}24)_{\delta_1}$  reflection, (d) the selected area electron diffraction pattern from the ferrite in contact with the  $\delta_1$  crystal, and (e) the dark field image using the  $(031)_{\alpha}$ .

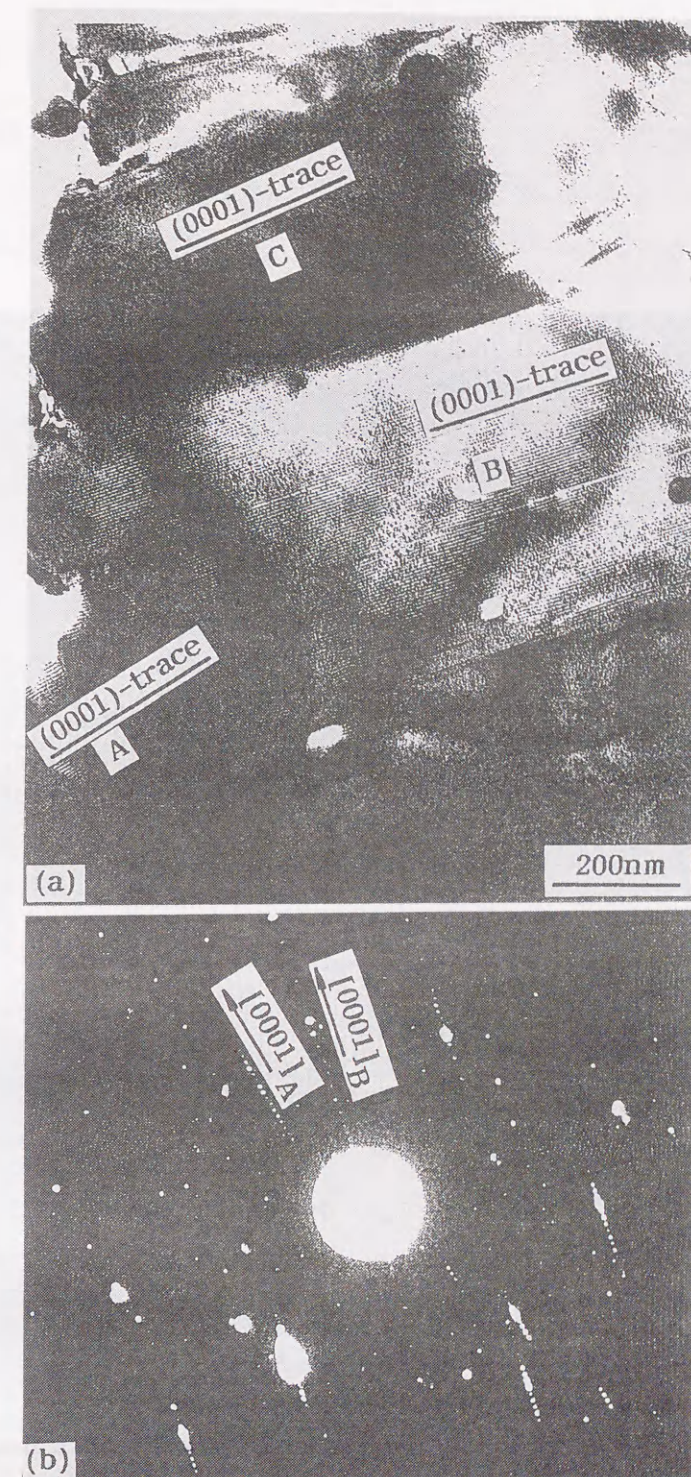


Fig.6 · 8 Transmission electron micrograph showing the  $\delta_1$ -phase/ferrite interface structure. The regions indicated as A , B and C provide different  $(0001)_{\delta_1}$  lattice images. (a) the  $(0001)_{\delta_1}$  lattice images, (b) the selected area electron diffraction pattern.





Fig.6・9 Transmission electron micrograph showing  $(0001)_{\delta}$  lattice image.

Stacking faults are shown by arrows.

## 6.4 考察

### 6.4.1 $\zeta$ -相の形成

これまでの報告<sup>25)</sup>では $\zeta$ -相結晶が初期に生ずるAl濃化層とフェライトの界面に核生成することを示しているけれども、これら $\zeta$ -相の析出はAl濃化層を通過するZn原子の拡散をへて起こる固相反応であると考えられている。しかしながら、本研究では、 $\eta$ -相と $\zeta$ -相間にFeとAl原子からなる薄層は検出されなかったが、 $\zeta$ -相と $\eta$ -相の界面が鋸刃状の結晶形態を示していた。

Al濃化層形成の極く初期の段階では基板表面はきわめて平滑でなければならない。それ故、このAl濃化層は恐らくFe-Znの金属間化合物層に吸収されたのであろう。

$\zeta$ -相結晶の原子配列がフェライトのそれに近い場合、フェライトに対してエピタキシャル成長すると考えられる。既に、足立ら<sup>13)</sup>によって示されているように、本研究でも、 $\zeta$ -相結晶は柱状形態で平行四辺形の断面をして特定方向に並んでいることを確認した。しかし、これらの柱状析出物の成長方向は従来から報告されているように $\langle 113 \rangle_{\alpha}$ に平行<sup>13)</sup>ではなく、 $\langle 111 \rangle_{\alpha}$ 方向に平行であった。本研究でも、今後、この点を詳細に検討すべきであろう。

### 6.4.2 $\delta_1$ -相の形成

溶融めっきしたままの板断面では $\zeta$ -相の層のみが中間の金属間化合物層としてSEMやX線回折図形でも検出された。しかしながら、断面TEM観察では、 $\delta_1$ -相結晶がフェライトに接して生成していた。この結果は $\delta_1$ -相の層が $\zeta$ /フェライト相境界に核生成することを暗示している。この場合の $\delta_1$ -相結晶の生成は恐らく薄膜作製のために試料表面のZnを再溶融したことによると考えられる。 $\delta_1$ -相中のZn量は $\zeta$ -相のそれよりもずっと少ないから、 $\delta_1$ -相結晶が $\zeta$ -相の層とフェライト層の界面に形成するというのは理にかなっている。723Kで等温保持したり、更に高温にすると $\Gamma$ -相や $\Gamma_1$ -相が生成するであろうが、ガルバニールのような再加熱をしていない本研究では、2種類の化合物相と $\delta$ のみ検出さ



れた。

$\delta_1/\alpha$  または  $\delta_1/\zeta$  の方位関係は特に特定できず、異なった方位の  $\delta_1$  相結晶が1つのフェライト粒に接して (Fig.6・7,8,9) 観察された事実は、 $\delta_1$  相がフェライトや  $\zeta$  相のいずれともエピタキシャル成長しないことを示唆している。この  $\delta_1$  相結晶の非エピタキシャル核生成は、これらの  $\delta_1$  相の原子配列が  $\alpha$ -Fe や  $\zeta$  相のそれと大きく異なっていることに依ると思われる。

#### 6. 4. 3 Out burst 反応

Fig.6・3 に示したごとく、 $\zeta$  相のある領域が破片となって  $\eta$  層中に分散してしている箇所があちこちに観察される。このような現象が Out burst reaction<sup>23,24</sup> と呼ばれている。この形態を考えるに、この反応は  $\eta$  亜鉛層がまだ粘性状態にある段階で起こると思われる。もし、基板 Fe 表面のステップに  $\zeta$  相結晶が核生成し、溶融 Zn 中に溶け出した Fe 原子を吸収しながら粘性のある  $\eta$  亜鉛層に成長したとすると、Out burst 反応は起こり得ない。なぜならば、 $\zeta$  相結晶を破壊するための弾性応力を生じる何らの拘束も存在しないからである。それ故、 $\zeta$  相結晶成長は前節で説明したようにフェライト格子への Zn 原子の拡散をへてフェライト内での固相反応として起こると考えるべきである。

即ち、Zn 原子は置換型原子として Fe 格子中に侵入し  $\zeta$  相格子を形成する。もし、これらの Zn の濃化したフェライト領域で  $\zeta$  相がフェライトと整合性を保ちながら生成したとすると、 $\zeta$  相形成に伴う約 25% の体積膨張により非常に大きな弾性歪を生じることになる。加えて、化合物相は通常非常に脆いから、この様に大きな圧縮応力が  $\zeta$  相膜の破壊を誘発し Out burst 反応<sup>23,24</sup> を生じるのであろう。

ここでは Out burst 反応の発生を  $\zeta$  相の析出で説明したが、同様に他の Fe-Zn 化合物の形成を通して起こる可能性があるので今後検討すべきであろう。

#### 6. 5 結論

溶融亜鉛めっき鋼板の金属間化合物層、境界界面相の形成を検討し、次の様な結果を得た。

- (1) 初期に形成される界面相は  $\zeta$  相結晶で、それは基板のフェライト中への Zn 原子の拡散を伴う固相反応を通して行われる。
- (2)  $\zeta$  相結晶は鉄基板とある特定の方位関係をもって生成し、その成長方向は  $(111)_\alpha$  に平行である。
- (3) 亜鉛浴中の短時間再加熱で  $\zeta$  相とフェライト間に  $\delta_1$  相を生成する。 $\delta_1$  相と  $\zeta$  相あるいはフェライト間に特定の方位関係は見いだせなかった。
- (4)  $(0001)_{\delta_1}$  面の格子像は容易に観察でき、この面に平行な積層欠陥が存在する。
- (5) Out burst 反応は  $\zeta$  相とフェライト間の整合性によって生じる大きな圧縮応力により、 $\zeta$  相が脆性破壊し粘性のある Zn 中へ破裂分散することによって生じるものと考えられる。

#### 6. 6 参考文献

- (1) J.M.Keen and J.P.G.Farr; J.Electrochem.Soc.,109(1962), 668
- (2) J.O'M.Bockris and H.R.Thirsk; Fundamental Aspects of Electro-crystallization, Plenum Press, New York,(1967)
- (3) J.O'M.Bockris; J.Electrochem.Soc.,116(1969), 1503
- (4) B.S.Sheshadri and T.H.V.Setty; Electrochem.Acta,17(1972), 1895
- (5) 清山哲朗, 伊藤 毅, 山添 昇, 岡田元次; 電気化学, 40(1972), 748
- (6) 伊藤 毅, 岡田元次, 清山哲朗; 電気化学, 42(1974), 242
- (7) K.Kamei and Y.Ohmori; J.Appl.Electrochem.,17(1987), 821
- (8) Y.Ohmori,K.Kondo,K.Kamei and S.Hinotani; Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 122, Materials Research Society,(1988), 553
- (9) Y.Ohmori,K.Nakai,H.Ohtsubo,T.Yagi and T.Matsumoto; ISIJ International, 33(1993), 1196
- (10) H.Ohtsubo,T.Matsumoto,K.Nakai and Y.Ohmori; ISIJ International, 34



- (1994), 1002
- (11) 若松良徳, 大西正巳; 鉄と鋼, 64(1978), 2215
- (12) E.Schell; Z.Metallkd.,27(1935), 76
- (13) 足立吉隆, 中森俊夫, 亀井一人; 日本金属学会誌, 56(1992), 1235
- (14) 足立吉隆, 荒井正浩, 中森俊夫; 鉄と鋼, 80(1994), 225
- (15) 足立吉隆, 荒井正浩, 中森俊夫; 鉄と鋼, 80(1994), 647
- (16) D.Horstmann; Arch.Eisenhuttenwes.,27(1956), 297
- (17) L.A.Giannuzzi,A.S.Ramani,P.R.Howell,H.W.Pickering and W.R.Bitler;  
Zinc-Based Steel Coating Systems; Metallurgy and Performance, eds.  
G.Krauss and D.Matlock, TMS, (1990), 121
- (18) L.A.Giannuzzi, A.S.Ramani, P.R.Howell, H.W.Pickering and W.R.Bitler;  
Proc.50th Annual Meeting of Electron Microscopy of America,eds.  
G.W.Balley and J.A.Small, San Francisco Press,(1992), 36
- (19) L.A.Giannuzzi, P.R.Howell, H.W.Pickering and W.R.Bitler; Proc. Mat.  
Res.Soc.Symp.,254(1992), 159
- (20) L.A.Giannuzzi, A.S.Ramani, P.R.Howell, H.W.Pickering and W.R.Bitler;  
Mater. Charact., 30(1993), 54
- (21) Y.Lin,Wen-An Chiou and M.Meshii; Proc. 49th Annual Meeting of  
Electron Microscopy of America,ed. G.W.Bailey, San Francisco Press,  
(1991), 568
- (22) M.Onishi,Y.Wakamatsu and H.Miura; Trans.JIM,15(1974), 331
- (23) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀; 鉄と鋼, 68(1982), 1404
- (24) 西本昭彦, 稲垣淳一, 中岡一秀; 鉄と鋼, 72(1986), 989
- (25) 斉藤 実, 内田幸夫, 橋高敏晴, 広瀬祐輔, 久松敬弘; 鉄と鋼, 77(1991), 947
- (26) M.Hillert; Lectures on the Theory of Phase Transformations, ed. H.I.  
Aaronson, AIME, New York,(1977),p.1
- (27) W.B.Pearson; A Handbook of LATTICE SPACING AND STRUCTURES  
OF METALS AND ALLOYS, Pergamon Press,(1967),p.225

## 第7章 研究の総括と今後の課題

薄鋼板への熔融亜鉛めっきや電気亜鉛めっき、また、これらの合金めっきは防錆が最大の目的であり、次に、その加工性、溶接性、塗装性、密着性などが問題とされる。これらの機能には皮膜の結晶構造、形態や基板との整合性などが関わっているがそれらは電析条件や溶融Znへの浸漬条件に支配される。そこで、めっき皮膜の形態や結晶構造などめっき条件の関係を検討した。

第2章、第3章は電気亜鉛めっき、第4章、第5章は合金電気めっき、第6章は熔融亜鉛めっきに関する研究結果である。以下にその概要を述べる。

第1章においては、従来の研究をまとめ上述の観点における不明確な問題点を明かにして、本研究の目的を示した。

第2章は、粗大結晶粒の鉄基板への電析亜鉛結晶の成長過程を基板とのエピタキシーの見地から検討した。析出初期の亜鉛結晶は薄い層状で基板とバーガースの方位関係がある。その積層板状晶は電流密度の増加とともにデンドライト状に形態が変化する。板状亜鉛結晶の大きさは基板面の $\{110\}_a$ 面からのずれ角に依存し、その形態は基板面の $\{110\}_a$ テラス上の $\langle 111 \rangle_a$ 方向に平行なステップにおける核形成で説明できることを示した。

第3章は、亜鉛結晶の浴の種類による形態変化について検討したものである。例えば、塩化物浴から析出したものと、硫酸浴から析出したものでは形態が全く異なってくる。そこで、硫酸浴と塩化物浴による違いを検討した。両浴共に亜鉛は薄い層状結晶から積層板状晶、さらに、デンドライト状結晶へと変化するが初期段階では基板と亜鉛結晶の間にバーガースの方位関係が存在し、亜鉛六方晶の底面が基板表面に近い $\{110\}_a$ 面に平行になる。しかし、硫酸浴では亜鉛結晶の薄い板状晶が基板上に均一に分布し、塩化物浴では亜鉛の薄い板状晶がドミノ倒しのごとくにある方向性をもつて析出する。この形態の相違は基板表面の亜鉛の核生成サイトの密度の違いで説明できる。

第4章は、Zn-Ni合金めっきを検討した。この場合、電流密度の増加と共に皮膜中のNi量は最小値に減少したあと増加に移る異常電析を示し、このNi量の変化が粒状の $\eta/\gamma$ 混合相から積層板状 $\eta$ 相へと析出相の変化をもたらす。



しかし、高Ni濃度浴を用いた場合、皮膜は $\eta$ 相と $\gamma$ 相の両方からなり、その形態は微粒状から大きな球状粒子に変化する。また、 $\eta$ 相中のNiの過飽和度が増すにつれて $\eta$ 相の $c/a$ 軸比が減少し最密状態に近づくことを示した。

第5章は、金属イオン濃度の異なるめっき浴を用いてZn-Fe合金めっきを行ったものである。基板上への初期析出物は検討した全ての電流密度において六角板状の $\eta$ 相であった。最終的な形態はこの $\eta$ 相の上に析出するものによって決ってくる。低Fe濃度浴の場合、 $\eta$ 上への析出は電流密度の増加とともに粒状の $\eta/\Gamma$ 混合相、ピラミッド状 $\eta$ 相、さらに、六角板状 $\eta$ 相と変わっていく。また、高Fe濃度浴の場合、電流密度の増加とともに粒状の $\eta/\Gamma$ 混合相から塊状の $\Gamma/\Gamma_1$ 混合相に変化した。

Zn-Niの皮膜と同様に皮膜中のFe量の増加により $\eta$ 相の $c/a$ 軸比は減少し、 $\eta$ 相結晶の形態変化は $(0001)_\eta$ と $\{1\bar{1}0\}_\eta$ 面の原子配列と $c/a$ 軸比で説明できることを明らかにした。

第6章は、溶融亜鉛めっき鋼板の金属間化合物相と基板間の結晶学的構造を検討し、化合物相形成のメカニズムを明らかにしようとしたものである。初期に形成される界面相は $\zeta$ 相で、鉄基板と特定の方位関係をもっている。 $\zeta$ 相と鉄基板間に生成した $\delta_1$ 相については、 $\zeta$ 相またはフェライト相との特定方位関係を見いだせなかつたが、六方晶 $\delta_1$ 底面の格子像はこの面に平行な積層欠陥を伴って容易に観察された。

以上のように、本研究によりめっき皮膜は基板の結晶学的な特徴と密接に関連して成長することが明らかになった。したがって、これらを通じて浴組成やめっき条件、更には、その後の合金化処理などが皮膜特性に影響することが予想される。すなわち、鉄基板と皮膜金属との整合性や合金層の成長過程及び形態変化は皮膜の密着性、加工性、さらには、塗装性などに関連するであろう。これらの点を、本研究で得られた結果に基づき皮膜の結晶形態や構造を制御することにより実用材料の性質の改善を計ることが今後の検討課題である。

## 謝 辞

本研究を遂行ならびに本論文を完成させるにあたり、終始、懇切なるご指導とご教示を賜りました愛媛大学工学部教授 大森靖也博士に深甚なる謝意を表します。

本論文の作成にあたっては、愛媛大学工学部教授 荒木孝雄博士、前川 尚博士、定岡芳彦博士より有益なご助言とご討論を賜り厚くお礼申し上げます。

本研究を遂行するに際しては、多くのご討論とご援助を賜りました愛媛大学工学部助教授 仲井清眞博士に心から感謝申し上げます。

また、実験および結果の検討にご協力を戴きました当時の愛媛大学大学院生 松本敏裕氏、八木孝秀氏、十河秀樹氏、松本 明氏ならびに、本研究室所属の工学部学生諸氏に心から感謝致します。



本論文に関する発表論文

1. Crystallographic Analysis of Electrodeposited Zinc Crystals on Fe Substrate, ISIJ International, **33**(1993), pp.1196-1201.
2. Effects of Electrolyte on the Morphology of  $\eta$ -Zinc Crystals Electrodeposited on Steel Substrate, ISIJ International, **34**(1994), pp.1002-1007.
3. Crystallography of Intermetallic Interface Layers in Hot-dip Galvanizing Steel Sheet, ISIJ International, **36**(1996), pp.317-323.
4. Morphology of Electrodeposited Zn/Fe Crystals, ISIJ International, **37**(1997), in press.
5. Zn/Ni Electrodeposition on Low Carbon Steel Substrate, ISIJ International, **37**(1997), in press.



