

(436) 高Zn組成域での電着Fe/Znの微細構造と結晶成長

住友金属工業㈱ 総合技術研究所 ○近藤和夫, 日野谷重晴, 大森靖也

1. 緒言 電着物の結晶構造・微細構造は, 被膜の機械的性質・耐食性を支配する重要な要因である。電着Fe/Zn合金は広い組成範囲で混相状態として生成する系として知られているが, その微細構造・結晶成長については不明な点が多い。そこで本研究では最も基本的な硫酸浴を選び高Zn組成域での微細構造と結晶成長とについて検討した。

2. 実験方法 浴は硫酸亜鉛・第一鉄・ナトリウムから成る。浴中 Fe^{++} , Zn^{++} 濃度を变化させ, Zn組成の異なる電着物を得た。電着実験は, 8000 A/m², 60sec, 50°C, pH=1.5, $Fe^{+++} \leq 1500$ ppmで行なった。電着物はX線回折(Co-K α , 30KV, 100mA), SEM, TEM(200KV)で解析した。電着物の組成分析はICPQによる化学分析とSTEM/EDXとを並用した。TEM観察試料は, 10 μ mのFe箔に電着したのち, Fe基板側から電解研磨又は液体窒素で冷却しつつイオンミリングを施し作製した。

3. 結果 結晶形態が特徴的な電着物について以下に記す。

①純Znに近い組成(99.5 at%Zn)では, C-軸方向に薄い六角板状結晶の集合体となる。また熱的に平衡な η -Znと一致したX線の回折線を得た。
②Zn組成の低下にしたがいピラミッド状結晶となるが, 高Zn組成側(92.3 at%Zn)では $\{1\bar{1}\cdot0\}$ η にステップが現われ(板状ピラミッド結晶)低Zn組成側(85.2 at%Zn)では $\{1\bar{1}\cdot0\}$ η のステップが消滅・平滑化する。
③板状ピラミッド結晶は $\{00\cdot2\}$ η に沿って板面成長する。粗大な板状 η -相中に微細な数nm程度の Γ -相が分散析出する(Photo. 1)。この場合 η (hcp), Γ (bcc)相とはBurger'sの結晶方位関係を満足し易い。したがって微細な Γ -相を取り込みつつ η -相が $\{00\cdot2\}$ η に沿って板面成長することによって板状ピラミッド結晶が生成すると考えられる。

④ $\{1\bar{1}\cdot0\}$ η が平滑化したピラミッド状結晶も板状ピラミッド結晶と同様な成長様式をとるものと考えられる。低Zn組成のため微細な Γ -相の分散析出量が多くなり, η , Γ 両相形成時の吸着イオン種又は溶液中のイオン種の濃度変動効果が $\{00\cdot2\}$ η に沿う η -相の板面成長を促す。その結果 $\{1\bar{1}\cdot0\}$ η が平滑化したと考えられる。

⑤ピラミッド結晶とより低Zn組成域で生成する粒状結晶との境界領域(73.0 at%Zn)では, 両者の混在した形態となる(Photo. 2)。この場合 η -相中に分散析出する微細な Γ -相は η -母相との整合関係を満たさない。 η -相中に分散析出し切れない Γ -相は, Γ/Γ_1 -二相となり粒状晶の集団を形成しピラミッド状結晶周辺に混在する。

⑥Zn組成のより低い組成域(67.0 at%Zn)では Γ/Γ_1 -二相の集合体としての粒状晶として生成する。
(参考文献) 1) H.M. Dalal et al. J. Inst. Metals, 93 130 (1964). 2) Y. Shima et. al. 鉄と鋼 8 954 (1986). 3) K. Kondo et al. 日本金属学会春期要旨集, 363 (1987)。

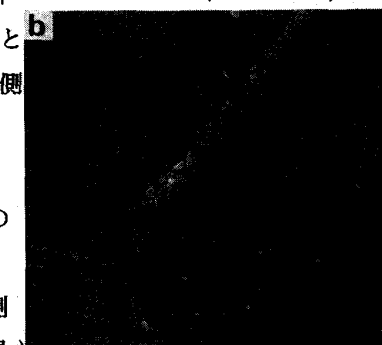
0.1 μ m0.1 μ m

Photo. 1 Transmission electron micrographs of 85.2 at% Zn.
a) Bright field image
b) Dark field image using the $(141)\Gamma$ reflection.

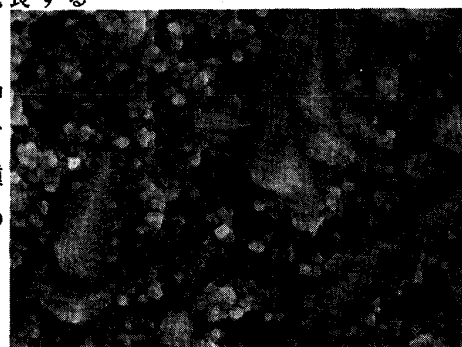
1.0 μ m

Photo. 2 Scanning electron micrograph of 73 at% Zn.