

© 1991 ISIJ

論 文

電着亜鉛-ニッケル合金の結晶形態と微細構造

近 藤 和 夫*

Morphology and Microstructure of Electrodeposited Zinc-Nickel
Binary Alloys

Kazuo KONDO

Synopsis :

Zinc-nickel electrodeposited sheet steels have widely been adopted for automobile bodies for their improvements in the corrosion resistance and formability. In principle, these properties depend on the crystal structure, morphology and microstructure of deposits. The deposits of various zinc contents have been prepared galvanostatically from sulfate baths and examined by scanning and transmission electron microscopies. The 96.8 at% zinc, η -single phase deposit exhibits a collective morphology of hexagonal plates thin in the direction of c -axis. With the decrease of zinc content, the deposit changes to the hexagonal columnar crystals which have triangular pyramidal shape in morphology. These hexagonal columnar crystals are formed by the lateral growth of the hexagonal plate edge i.e. step along $\{00\cdot1\}_{\eta}$ side surfaces. The 92.7 at% zinc hexagonal columnar crystals form steps on $\{10\cdot0\}_{\eta}$ surfaces, and flatten the steps on $\{10\cdot0\}_{\eta}$ surfaces with the decrease of zinc content. Further decrease of zinc content to 88.4 at% zinc, the hexagonal columnar crystals can no more absorb γ -particles. These excess γ -particles form granular crystals, and precipitate between the hexagonal columnar crystals.

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

1. 緒 言

Zn-Ni 合金めっき鋼板は、自動車の外板など耐食性ととも加工性が要求される部材に広く利用されている。これらの性能は電着物の組成、結晶構造、結晶形態また微細構造に支配されると予想されるが^{1)~3)}、特に Zn 含有量の変化にともなう微細構造の変化は十分に解明されているとはいえない。

Zn 含有量の変化にともなう Zn-Fe 合金電着物の結晶形態と微細構造との変化については先に報告した^{4)~7)}。純 Zn に近い電着物は η (hexagonal)-単相であり、 c -軸方向に薄い六角板状晶の集合体となる。Zn 含有量が減少すると、 Γ (b. c. c.)-相が生成する η/Γ -2相の電着物となる。この電着物の結晶形態は六角柱状晶で三角錐状に見える。六角柱状晶は c -軸方向に薄い六角板状晶の端面(ステップ)が六角柱状晶の $\{00\cdot1\}_{\eta}$ に沿って沿面成長することにより形成される。これらの六角板状 η -相の粒内には微細な Γ -粒子が分散して析出した。

さらに Zn 含有量が減少すると η/Γ , Γ_1 (f. c. c.)-3相となり、その結晶形態は六角柱状晶と粒状晶とが共存する形態となる。

またパルス電流の印加時間を 1.0 ms で一定とし休止時間を 0.0 ms から 10.0 ms まで変化させた Zn-Fe 合金電着物の結晶形態と微細構造についても先に報告した^{8),9)}。いずれの電着物も η/Γ -2相からなり六角柱状晶で三角錐状に見える結晶と粒状晶とが共存する。六角柱状晶は、六角板状晶のステップが沿面成長することに形成される。休止時間が 1.0 ms で生成した電着物は六角柱状晶の $\{00\cdot1\}_{\eta}$ 上にのみ粒状晶を形成する。休止時間が 1.0 ms 以上では $\{10\cdot0\}_{\eta}$ 上にも粒状晶を形成し、休止時間の増大にともない $\{00\cdot1\}_{\eta}$ および $\{10\cdot0\}_{\eta}$ に生成する粒状晶が増大する。

本論文では、Zn-Ni 合金電着物の結晶形態と微細構造との Zn 含有量による変化を電子顕微鏡により詳細に検討し、結晶形態の変化について考察した。

昭和 63 年 11 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 11 月 6 日受付 (Received Nov. 6, 1990)

* 住友金属工業(株)未来技術研究所 Ph. D. (Advanced Technology Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

2. 実験方法

電解浴に ZnSO_4 を添加することにより Zn^{++} 濃度を増加させ、異なった Zn 含有量の電着物を得た。Table 1 に電着条件を示した。Table 2 の Z 浴が基本浴であり、この浴に ZnSO_4 を添加し Zn^{++} 濃度が 0.174 から $1.62 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ の電解浴を得た。Table 2 の塩濃度は、 ZnSO_4 を添加することによる体積増加を考慮した。電解浴は特級試薬とイオン交換水とにより調整した。実験にもちいた電解槽は前報⁵⁾⁶⁾と同一のものを使用した。電着基板の前処理としては、アセトンによる超音波脱脂および 10% 硫酸水溶液による酸洗を行った。また電着物は 30~60 s 流水中で洗浄し分析に供した。電着物の走査電子顕微鏡観察、X 線回析および組成分析に用いた基板は厚さ 0.8 mm の低炭素鋼板である。また透過電子顕微鏡観察には厚さ 0.002 mm の圧延鉄箔を用いた。両基板で生成する電着物の結晶形態、結晶構造には差のないことを事前に確かめた。

電着物の結晶形態の観察には走査電子顕微鏡を用い、必要に応じて試料台を傾斜、回転した。電着物の組成は、10% 塩酸水溶液で電着物のみを溶解し高周波誘導プラズマジェット発光分光法により分析した。結晶構造は X 線回析 (Co-K α , 管電圧 30 kV, 管電流 100 mA) により解析した。透過電子顕微鏡用試料は、180 s 電着し厚く成長させた試料を、ブチルセロソルブとチオシアン酸ナトリウムとの混合液により基板側より双ジェット電解研磨法により作製した。試料は加速電圧 200 kV の透過電子顕微鏡により観察した。

本実験では、ブチルセロソルブ ($8 \times 10^{-5} \text{ m}^3$)、チオシアン酸ナトリウム ($1.6 \times 10^{-4} \text{ m}^3$) エタノール ($8 \times 10^{-4} \text{ m}^3$) と純水 ($2 \times 10^{-5} \text{ m}^3$) とを混合した電解研磨液を使用した。 η -相と γ -相とが 2-相共存する電着物の

場合、電気化学的に卑な η -相が電解研磨過程で優先的に溶解し、 γ -相のみの組織が残る場合が多く電解研磨液の工夫が必要と考えられる。

3. 実験結果

3.1 走査電子顕微鏡観察

電着物の結晶形態の浴中 Zn^{++} 濃度による変化を走査電子顕微鏡により詳細に観察した結果、Photo. 1 に示す 5 種類に分類できることがわかった。Photo. 1 の a から e の電着物は、Table 2 の A から E の浴組成を用いて生成する電着物と対応する。 Zn^{++} の濃度が 0.9 から $2.0 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ の範囲では Photo. 1a に示す結晶形態となる。また 0.41 から 0.9×10^3 , 0.29 から 0.41×10^3 , 0.25 から 0.29×10^3 , 0.174 から $0.25 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ の範囲ではそれぞれ b c d e に示す特徴を有する結晶形態に分類できる。

Photo. 1 の a から e に示す電着物の結晶形態は以下の特徴を有する。

a: c-軸方向に薄い六角板状晶の集合体。

b: 六角板状晶の重なりによる六角板状晶の端面 (ステップ) が形成される三角錐状に見える結晶形態。

c: b の場合に観察されたステップが消滅し平滑化した三角錐状に見える結晶形態。

d: b の場合に観察されたステップが消滅し平滑化した三角錐状に見える結晶の間隙を粒状晶が埋める結晶形態。

e: 三角錐状に見える結晶が完全に消滅した粒状晶のみの集合体。

以上の電着物の結晶形態を Photo. 1 の a から e と対応させて、A 型、B 型、C 型、D 型、E 型とよぶことにする。

B 型で六角板状晶の重なりによるステップをともなった三角錐状に見える結晶を、走査電子顕微鏡内の試料台を傾斜し、結晶形態を立体的に観察した結果を Photo. 2a から d に示した。Photo. 2a は B 型の電着物の結晶形態を示す。中央に見える三角錐状に見える結晶を、写真中の軸のまわりに 72.8° 回転すると、b のように入射電子とほぼ垂直となった面の稜のなす角度が 120° となる。また C 型でステップが消滅し平滑化した三角錐状に見える結晶を、 69.0° 回転すると d のように入射電子とほぼ垂直となった面の稜のなす角度が 120° となる。したがって B 型または C 型の三角錐状に見える結晶は、 $\{10\cdot0\}_\eta$ と $(00\cdot1)_\eta$ とで囲まれた六角柱状晶であることがわかる。

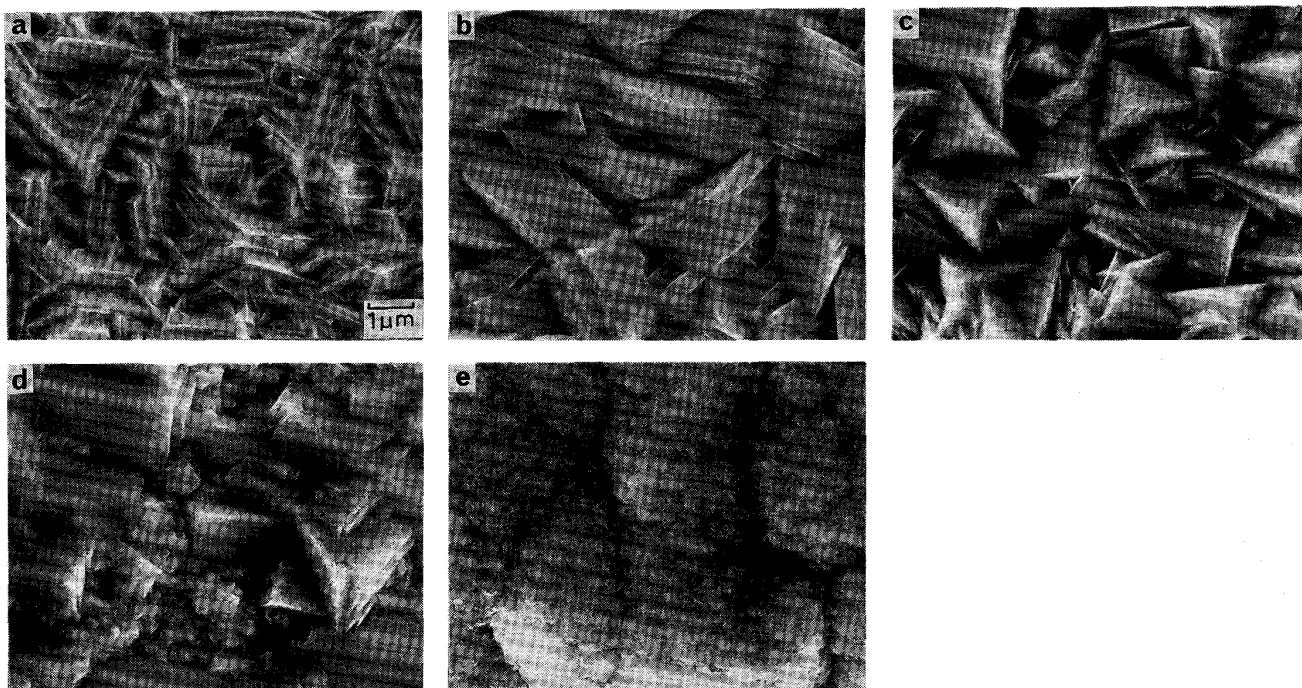
B 型の六角柱状晶には、Photo. 2a で矢印で示す

Table 1. Conditions for electrodeposition.

pH	1.5
Bath temperature	323 K
Current density	6 000 A/m ²
Plating time	60 s
Stirring rate	13.3 r. p. s.

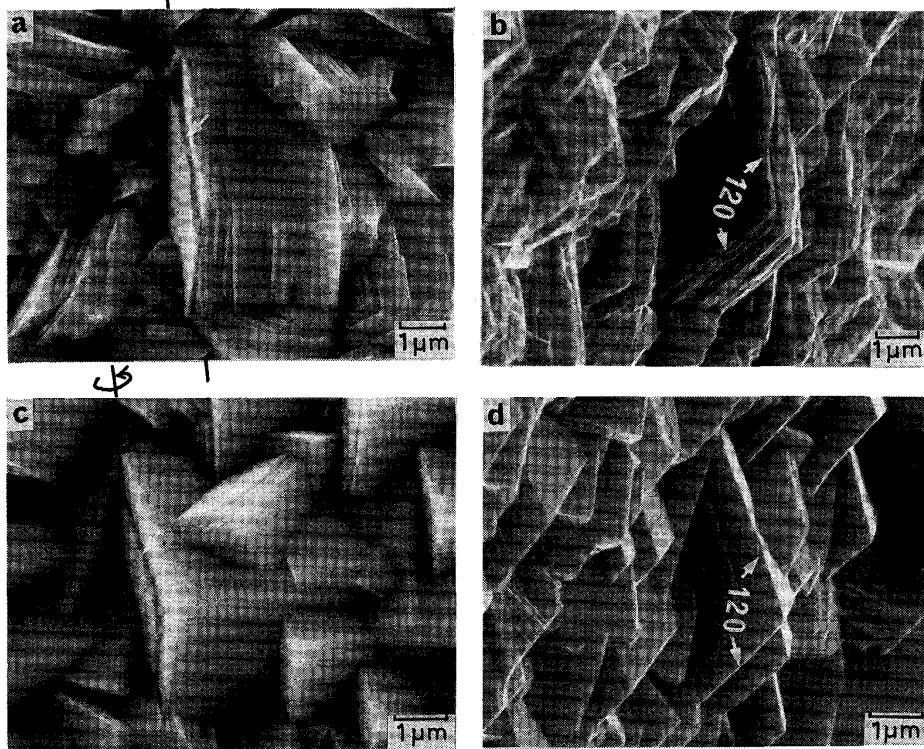
Table 2. Bath concentration.

Bath	Concentration (mol·m ⁻³)		
	NiSO ₄	Na ₂ SO ₄	ZnSO ₄
A	0.29×10^3	0.82×10^3	1.62×10^3
B	0.35×10^3	0.98×10^3	0.64×10^3
C	0.37×10^3	1.03×10^3	0.34×10^3
D	0.37×10^3	1.04×10^3	0.27×10^3
E	0.38×10^3	1.05×10^3	0.21×10^3
Z	0.380×10^3	1.06×10^3	0.174×10^3



a : 96.8 at% zinc; η -phase b : 92.7 at% zinc; η -phase c : 90.4 at% zinc; η/γ -duplex phase
 d : 88.4 at% zinc; η/γ -duplex phase e : 77.5 at% zinc; γ -phase

Photo. 1. Typical morphologies of zinc-nickel alloy deposits.



a, b : B-type deposit, a : Viewed with tilted angle of 0 deg. b : Viewed with tilted angle of 72.8 deg.
 c, d : C-type deposit, c : Viewed with tilted angle of 0 deg. d : Viewed with tilted angle of 69.0 deg.

Photo. 2. Morphologies of zinc-nickel deposits which contain η -phase.

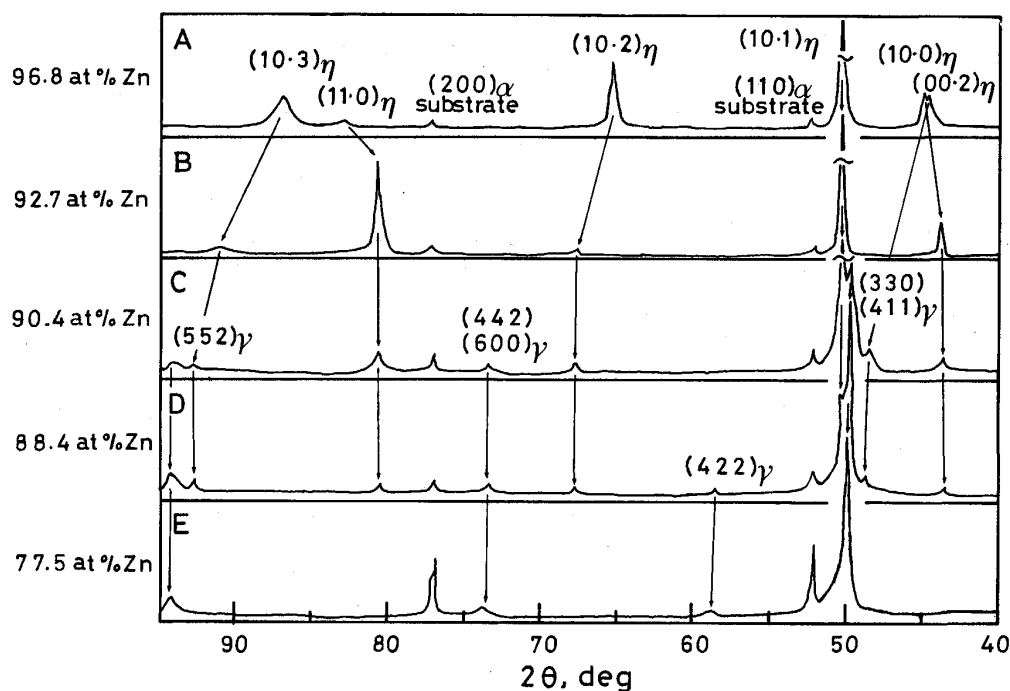


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of zinc-nickel alloy deposits.

(00·1) $_{\eta}$ に沿って成長する成長途中の c -軸方向に薄い六角板状晶が存在する。また C 型の六角柱状晶にも、Photo. 2c に矢印で示す (00·1) $_{\eta}$ に沿って成長する c -軸方向に薄い六角板状晶が存在する。従って c -軸方向に薄い六角板状晶の端面(ステップ)が六角柱状晶の (00·1) $_{\eta}$ に沿って沿面成長することにより、B 型、C 型の六角柱状晶が生成することを示している。

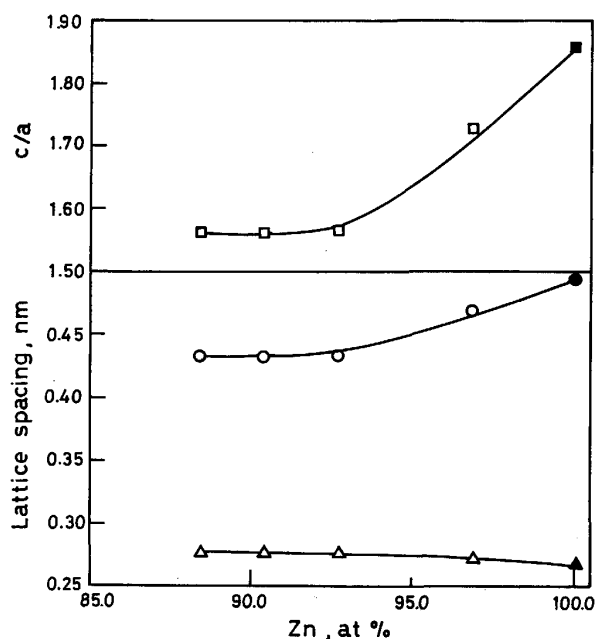
3.2 X 線回折

Fig. 1 に A, B, C, D, E 型の電着物の X 線回折結果を示す。96.8 at% Zn の A 型の電着物は η -単相である。Zn 含有量の減少にともなって (00·2) $_{\eta}$ が高角度側にずれ半価幅が増大し、77.5 at% Zn の E 型で消滅する。(10·0) $_{\eta}$ と (11·0) $_{\eta}$ との回折線は Zn 含有量の減少にともない低角度側に、(10·2) $_{\eta}$ と (10·3) $_{\eta}$ とは高角度側にずれ、すべて 77.5 at% Zn の E 型で消滅する。この Zn 含有量にともなう回折線のずれは、 η -相の格子定数の組成依存性によるものであり、 a -軸長、 c -軸長および c/a と Zn 組成との関係を Fig. 2 に示した。

A, B, C, D, E 型の電着物は η -相と γ -相とからなる。 η -相は A, B, C, D 型で認められ、 γ -相は C, D, E 型で認められる。A, B 型は η -単相であり X 線回折では γ -相は認められない。C, D 型では η/γ -2 相となる。E 型では η -相の回折線がすべて消滅した γ -単相の電着物となる。

3.3 透過電子顕微鏡観察

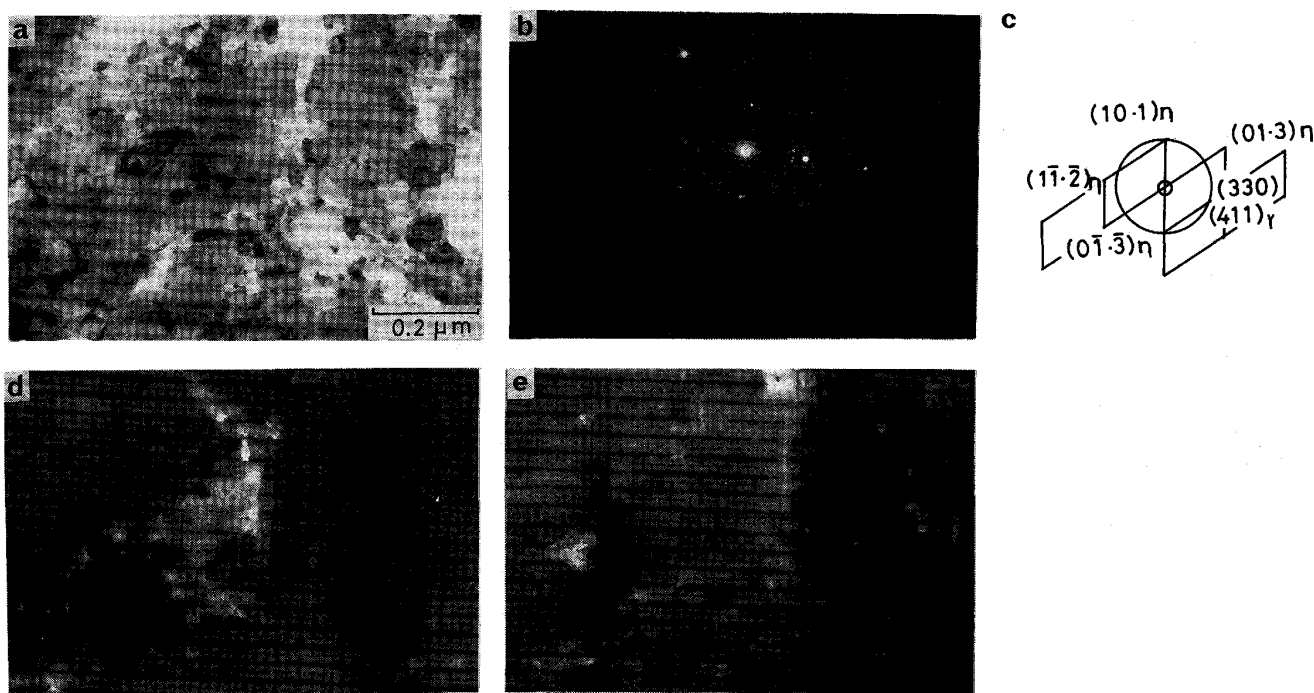
η/γ -2 相域で生成する 91.0 at% Zn の C 型の電着物



□: c/a ratios calculated from Fig. 1 ■: That for pure zinc
○: Lattice spacing in the direction of c -axis calculated from Fig. 1 ●: That for pure zinc
△: Lattice spacing in the direction of a -axis calculated from Fig. 1 ▲: That for pure zinc

Fig. 2. Lattice spacing and c/a ratios of η -phase calculated from Fig. 1.

の透過電子顕微鏡写真を Photo. 3 に示す。Photo. 3a は明視野像、b は制限視野電子線回折図型、c はその解析図、d は (1 $\bar{1}$ ·2) $_{\eta}$ の回折線を用いた暗視野像、e は (330) (411) $_{\gamma}$ の回折線を用いた暗視野像である。粒径が数 10 から 100 nm 程度の微細な γ -粒子が η -相の内



a : Bright field image b : Diffraction pattern c : Schematic illustration of the pattern d : Dark field image illuminated by the $(11\cdot2)_\eta$ reflection e : Dark field image illuminated by the $(330)(411)_\gamma$ reflection.

Photo. 3. Transmission electron micrographs of the electrodeposited film of C-type.

部に分散して析出していることがわかる。また γ -相の回折線はリング状であり、 η -相との結晶学的な方位関係を満たさないことがわかる。制限視野電子線回折図形より、 η -相の格子定数は $a_\eta = 0.277 \text{ nm}$, $c_\eta = 0.432 \text{ nm}$, また γ -相の格子定数は $a_\gamma = 0.89 \text{ nm}$ となった。

4. 考 察

最も Zn 含有量が高い領域で生成する A 型の η -単相の電着物は、 c -軸方向に薄い六角板状品の集合体からなる結晶形態を有する (Photo. 1 a)。また Zn 含有量の減少にともない B, C 型の電着物となり、六角板状品が c -軸方向に積層した六角柱状品で三角錐状に見える結晶形態となる (Photo. 1 b c)。これらの六角柱状品の $(00\cdot1)_\eta$ に沿って c -軸方向に薄い六角板状品の端面 (ステップ) が沿面成長し、それがほぼ完全に積層することによって六角柱状品を形成する (Photo. 2 a b c d)。また B 型では六角板状品の重なりによるステップが観察されるが、B より Zn 含有量の低い C, D 型では B 型で観察されたステップは完全に消滅し平滑化した。

Zn 含有量の減少にともない η -相の回折線が連続的に変化し (Fig. 2), B 型の電着物では γ -相の回折線は認められないが、C 型の電着物では η/γ -2相となった (Fig. 1)。また C 型の電着物の透過電子顕微鏡観察では、粒径が数 10 から 100 nm の γ -粒子が η -相の内部に多

数分散していた (Photo. 3 d e)。

電着物の結晶成長は Kossel の沿面成長機構¹⁰⁾に従うとされている。電着 Zn-Ni 合金の六角柱状品の $(00\cdot1)_\eta$ に沿って沿面成長するステップの厚さは、数 10 nm から 100 nm の厚みであり数 100 原子層から形成される (Photo. 2 a b c d)。Photo. 3 e で観察した γ -粒子の粒径も数 10 nm から 100 nm であり、ほぼ六角柱状品の $(00\cdot1)_\eta$ に沿って沿面成長するステップの厚さに対応する。また電着温度を考えると、 γ -粒子は Ni を過飽和に固溶した η -相から固体内拡散によって析出する可能性はなく、六角柱状品のステップが沿面成長する過程で生成したはずである。

そこで B, C, D 型の六角柱状品の成長機構について考えよう。六角柱状品の $(00\cdot1)_\eta$ 表面で η -相あるいは γ -相が核生成するとその周辺で η -相が板状に $(00\cdot1)_\eta$ に沿って沿面成長するため $\langle 12\cdot0 \rangle_\eta$ に平行なステップを形成する。 η -単相の B 型では Zn と Ni とのアドアトムが六角柱状品の $(00\cdot1)_\eta$ 上で表面拡散する結果、 c -軸方向に薄い六角板状品のステップが沿面成長するであろう。 η/γ -2相の C, D 型の場合、Zn 含有量の高い η -相のステップ近傍では、Zn アドアトムの欠乏層が生成するので Zn 含有量の少ない γ -粒子が優先的に析出する。このステップに形成した γ -粒子周辺では Ni アドアトムの欠乏層ができ、今度は板状の η -相が優先

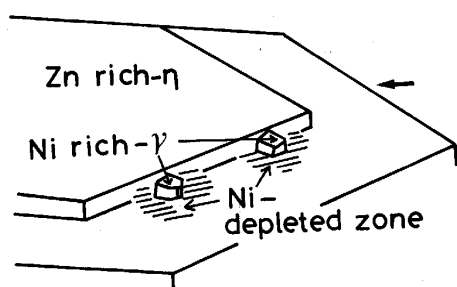


Fig. 3. Growth model for B, C and D-type deposits of hexagonal columnar crystal. Fine γ -particles precipitate along the ledge of hexagonal thin plate of η -phase which grows along $\{00\cdot1\}_{\eta}$. Ni depleted zone of adatom which surrounds the fine particles of Ni-rich γ accelerates the growth of thin plate of Zn-rich η .

的に析出する (Fig. 3). このような六角板状晶のステップの沿面成長過程は、もとの六角柱状晶の端面 (Fig. 3 に矢印で示す) にいたってはじめて停止する。再び六角柱状晶の $(00\cdot1)_{\eta}$ 表面で、 η -相あるいは γ -相の核生成によってこの過程がくり返され、六角板状晶が c -軸方向に積層し六角柱状晶を形成することになる。

さらに Ni 含有量が増加した D 型では、六角柱状晶の内部に γ -粒子を完全にとり込むことができなくなる。そのためにこの過剰な γ -粒子が六角柱状晶の間隙を粒状晶として埋めるように生成し、 $\{10\cdot0\}_{\eta}$ が平滑化した六角柱状晶と粒状晶とが共存した D 型の結晶形態をとるものと考えられる (Photo. 1d)。

5. 結 論

Zn 含有量の変化による電着 Zn-Ni 合金の結晶形態と微細構造とを電子顕微鏡を用い検討し、その結晶形態の変化について考察した。結論は以下のように要約される。

1) 電解浴中の ZnSO_4 濃度が 0.9 から $2.0 \times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ では、 c -軸方向に薄い六角板状晶の集合体としての結晶形態となる (A 型)。 0.41 から 0.9×10^3 , 0.29 から $0.41 \times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ではそれぞれ六角板状晶の重なりによるステップが観察される六角柱状晶 (B 型)、ステップが消滅し平滑化した六角柱状晶 (C 型) に分類できる結晶形態となる。また 0.25 から $0.29 \times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ では六角柱状晶の間隙を粒状晶が埋める結

晶形態 (D 型)、 0.174 から $0.25 \times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ では粒状晶のみの結晶形態 (E 型) に分類できる。

2) 電着物は η -相と γ -相とからなり、 η -相の c/a は Zn 含有量にともなって変化する。

3) A 型の電着物は、 η -単相であり c -軸方向に薄い六角板状晶の集合体としての結晶形態を有する。

4) Zn 含有量が減少すると六角板状晶が c -軸方向に積層した六角柱状晶となる。B 型の電着物は η -単相であり、六角板状晶の重なり合いによるステップが $\{10\cdot0\}_{\eta}$ に観察され、さらに Zn 含有量が低下した C 型では η/γ -2 相となり、ステップが消滅し $\{10\cdot0\}_{\eta}$ が平滑化する。

5) B, C, D 型の六角柱状晶は、その $(00\cdot1)_{\eta}$ に沿って c -軸方向に薄い六角板状晶の端面 (ステップ) が沿面成長することにより形成される。また C, D 型の六角柱状晶の $(00\cdot1)_{\eta}$ に沿って成長する六角板状晶のステップの沿面成長機構は、 η -相と γ -粒子との析出過程のくり返しにより説明できる。

6) さらに Zn 含有量が減少すると、 η/γ -2 相で六角柱状晶の内部にもはや γ -粒子を吸収しきれず、六角柱状晶の間隙を粒状晶が埋める D 型の電着物となる。

7) 以上 Zn-Ni 合金電着物の Zn 含有量による結晶形態と微細構造との変化に関し、Zn-Fe 合金電着物のそれら^{4)~7)} とほぼ同一の変化を観察した。Zn-Fe 合金電着物の六角柱状晶は η/γ -2 相であるが^{5)~7)}、Zn-Fe 合金電着物では η -単相でも六角柱状晶となる。六角柱状晶の成長機構は両者はほぼ同一であると考えられる。

文 献

- 1) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路功二: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 771
- 2) D. W. SUTARI, M. SAGIYAMA and T. HARA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **23** (1983), p. 959
- 3) 倉知三夫, 藤原和雄: 電気化学, **8** (1970), p. 600
- 4) K. KONDO, S. HINOTANI and Y. OHMORI: J. Appl. Electrochem., **18** (1988), p. 154
- 5) 近藤和夫: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 2300
- 6) K. KONDO: ISIJ Int., **29** (1989), p. 517
- 7) Y. OHMORI, K. KONDO, K. KAMEI and S. HINOTANI: Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **122** (1988), p. 553
- 8) 近藤和夫: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 592
- 9) K. KONDO: ISIJ Int., **30** (1990), p. 464
- 10) J. BOCKRIS and G. A. RAZUMNEY: Fundamentals Aspects of Electrocrystallization (1967), Chapter 1, 2 [Plenum Press, New York]