

© 1991 ISIJ

論文

Zn および Zn-Ni 合金電析膜の
エピタキシャル成長

関 彰*・亀 井 一 人*

Epitaxial Growth of Zn and Zn-Ni Electrodeposits on Steel Sheets

Akira SEKI and Kazuhito KAMEI

Synopsis:

The crystallographic aspects of zinc and zinc-nickel alloy electrodeposits on steel sheets have been studied by means of transmission electron microscopy (TEM) and O-lattice theory. TEM observation shows that the pure zinc and zinc-nickel hcp η -phase electrodeposits grow epitaxially on α -iron substrate with Burgers' orientation relationship. O-lattice theory predicts this relationship for η -phase while the increase of Ni content changes the dimensions of a-axis and c-axis. TEM observation shows the cube-cube parallel relationship between the zinc-nickel γ -phase and the substrate. This relationship can be also interpreted in terms of O-lattice theory.

Key words: electrodeposition; interface; zinc; zinc-nickel; O-lattice theory; crystallography; epitaxy; orientation; epitaxial growth.

1. 緒 言

電析においても、真空蒸着の場合と同様に、ある条件のもとで、電析金属が異種金属の基板にエピタキシャル成長することが知られている^{1)~11)}。基板金属と電析金属との間の異相界面の結晶学的構造は耐食性や機械的性質などの膜の特性を支配すると考えられ、優先結晶方位関係などが調べられている。しかしながら、純金属間の組合せについての報告がほとんどであり、合金膜についての例は少ない。とくに、合金膜においては、組成による結晶構造の変化や、同一結晶構造であっても格子定数の変化が予想されるため、基板との関係でそのエピタキシャル成長の挙動が注目される。

そこで本研究では、鋼板の犠牲防食めっきとして広く用いられている Zn-Ni 合金電析膜^{10)~12)}について結晶学的側面、とくに優先方位関係を、実験と $\bar{O}$ -格子理論¹³⁾¹⁴⁾の両面から検討した。

2. $\bar{O}$ -格子理論の適用

電析や真空蒸着で得られる異相界面の構造や優先方位関係を理論的に導き出すには原子間に作用する力を計算し、最小エネルギーを与える界面の原子配列を求める必

要がある。しかし、その計算は、原子間ポテンシャルの選択が容易でないことや周期境界条件が使えないことなどの理由から、容易ではない。そこで異相間の界面構造や優先方位関係を予測するのに、BOLLMANN の $\bar{O}$ -格子理論に代表される純粋に幾何学的な手法が用いられる。とくに $\bar{O}$ -格子理論は析出物と母相の優先方位関係や晶癖面の予測¹⁵⁾に適用され有効であることが知られている。

この理論では、以下の式で計算される $\bar{O}$ -格子によって界面構造を記述する。

$$\left. \begin{aligned} \vec{X}^{(0)} &= T^{-1} \cdot \vec{b}^{(L)} \\ T &\equiv I - A^{-1} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $\vec{b}^{(L)}$ は格子 1 のバーガースベクトル、 A は格子 1 と格子 2 を結ぶアフィン変換である。 $\vec{X}^{(0)}$ は $\bar{O}$ -格子の基本ベクトルである。物理的には $\bar{O}$ -格子が界面で切られる場所の中間に界面転位が存在することになる。優先方位関係の予測には界面転位密度に比例する量、

$$\|T\| \equiv |dt(I - A^{-1})| \dots\dots\dots (2)$$

が判定基準として使われることが多い。この値が小さいほど界面の整合性は高いと考えられる。

Table 1 は hcp/bcc の異相界面について最密面同士が平行の場合、すなわち、 $(0001)_{\text{hcp}} \parallel (110)_{\text{bcc}}$ の場合

平成 2 年 11 月 15 日受付 (Received Nov. 15, 1990)

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

Table 1. Epitaxy of hcp/bcc metal pairs predicted by $\bar{O}$ -lattice theory. BG denotes BURGERS alignment and PS denotes PITTSCH-SCHRADER alignment.

	Fe	Cr	V	Mo	W	Nb	Ta	Li	Na	Eu	Ba	K	Rb	Cs
Be														
Co														
Zn														
Ru														
Tc														
Os														
Re														
Ti														
Cd														
Mg														
Zr														

の優先方位関係を(2)式から予測したものである。この結果は真空蒸着や電析で得られる実験結果とよく一致する¹⁰⁾¹⁶⁾。

なお、ここでは2次元の $\bar{O}$ -格子を取り扱った。電析や真空蒸着の場合には、ある決められた方位の下地金属の面に金属膜が成長するので、2次元の場合を考えるのが妥当と思われる。

3. 実験方法¹⁰⁾¹¹⁾

基板にはC濃度0.05wt%の低炭素冷延鋼板を用いた。基板前処理は、(i)しゅう酸と過酸化水素水の混合水溶液による化学研磨、(ii)10%NaOH水溶液中での陽極電解による脱脂、(iii)10%HCl水溶液による不動態皮膜の除去、の順で行った。

電解浴には、所定の組成のZn-Ni合金電析膜を得るために、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の比率を変化させたものを用いた。支持電解質として Na_2SO_4 を加えた。電流密度は $10^3 \text{ A/m}^2 \sim 5 \cdot 10^3 \text{ A/m}^2$ の間に設定した。

電析膜の組成は高周波誘導プラズマ発光分光分析によって決定した。膜の格子定数はX線回折により求めた。

電析膜の方位関係の決定と形態の観察は200kV透過電子顕微鏡(TEM)により行った。TEM試料はあらかじめ電解ジェット研磨により観察可能な厚さにした基板に $5 \cdot 10^3 \text{ C/m}^2$ 程度めっきして作成した¹⁷⁾。

4. 実験結果

4.1 析出相

電解浴組成すなわち Ni^{2+} と Zn^{2+} の比率および電流密度によってZn-Ni合金電析膜の化学組成が変化する様子をFig. 1に示す。電析膜の相は組成によって変化した¹¹⁾、膜のNi量が6at%以下の場合には純Znと同じhcp構造をもつ η 相と呼ばれる相が得られるが、6~10at% Niの組成範囲では γ 相として知られる立方晶の金

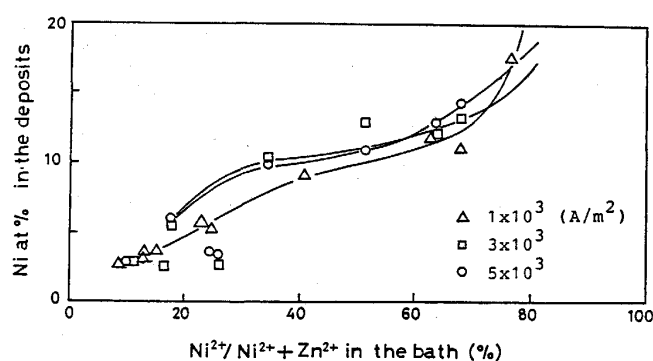


Fig. 1. Effects of the current density on the Ni content in the deposits as a function of the Ni^{2+} content in the plating bath.

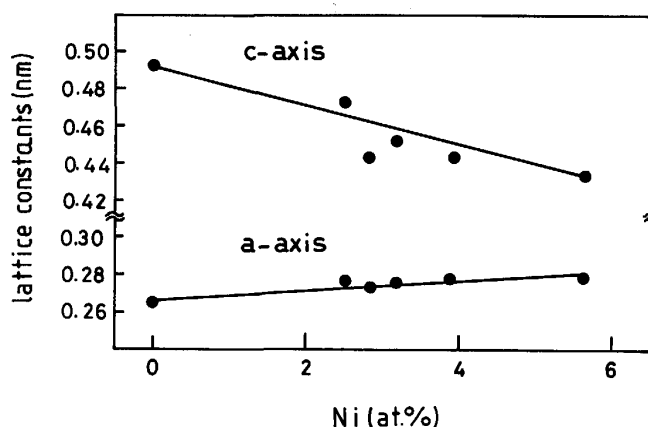


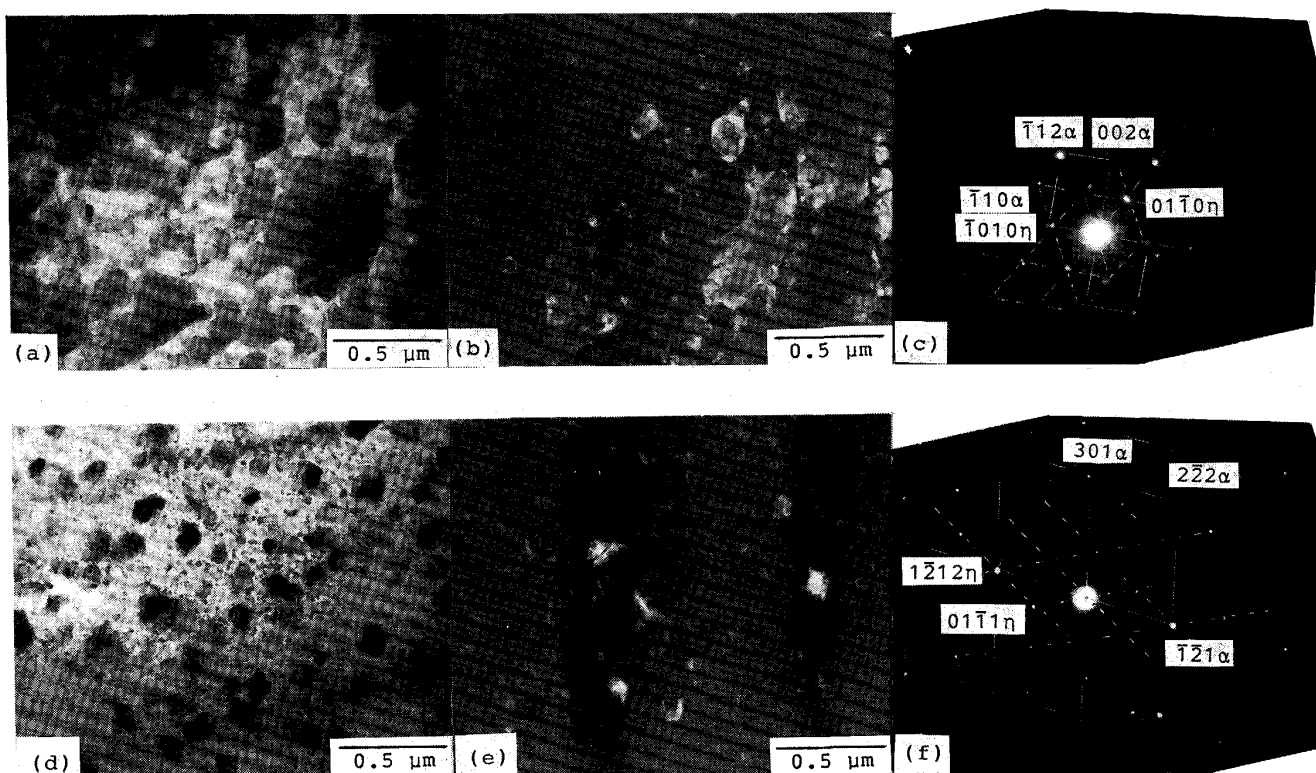
Fig. 2. Variations of the η -phase lattice constants with Ni content.

属間化合物相が生成する。X線回折結果よりもとめた η 相の格子定数のNi量依存性をFig. 2に示す。Ni濃度の増加とともにc軸の長さが減少し、a軸がわずかに伸びる。純Znと比べると5.6at% Niの場合にはc軸は0.49から0.44nmに、a軸は0.26から0.28nmへと変化する。 γ 相はX線回折的には330, 411回折線のみが強いという特徴をもつ¹⁸⁾。 γ 相の同定はこれらの回折線によって行った(Fig. 3)。

4.2 α -Fe上 η 相のエピタキシー

電流値および浴組成を調整して0at%と5.6at%のNiを含有する η 相のTEM試料を作成し観察した。

Photo. 1はこれらの試料の明視野像、暗視野像および制限視野回折像である。明視野像では両試料ともに径が0.1~0.5 μm 程度の微結晶が析出していることがわかる。純Zn膜の場合、暗視野像で同時にひかる結晶がいくつか観察され配向しているのがわかる。また5.6at% Ni合金膜に比べて欠陥の少ない比較的大きな結晶粒が見られる。これに対し合金膜は純Zn膜に比べると小さな結晶粒よりなっており、純Zn膜の結晶粒に見ら



(a) bright field image, (b) dark field image and (c) selected area electron diffraction pattern of pure Zn. (d) bright field image, (e) dark field image and (f) selected area electron diffraction pattern of Zn-5.6 at% Ni alloy.

Photo. 1. Epitaxial nucleation of η -phase on ferrite substrates.

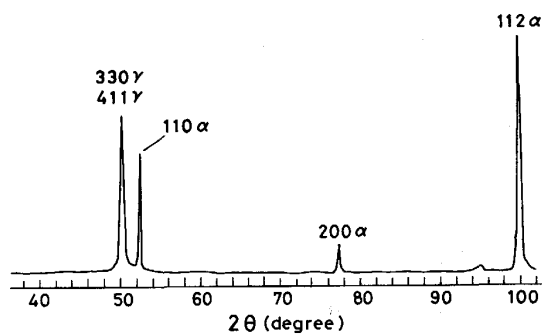


Fig. 3. X-ray diffraction pattern showing intense 330, 411 peak of electrodeposits.

れるような明瞭な稜も確認されない。以上のことは合金膜の結晶性が純 Zn 膜に比較して低下していること、つまり基板とのエピタキシー性がわるいことを示していると考えられる。

Fig. 4 は Photo. 1 に示した制限視野回折像をステレオ投影図上で解析したもので、図中で点線で囲んだものが平行な面の組合せである。純 Zn, Zn-5.6 at% Ni 合金のどちらの電析膜も、下地 α -Fe との方位関係は、

$$\left. \begin{array}{l} (0001)_{\eta} // (110)_{\alpha} \\ (\bar{2}110)_{\eta} // (\bar{1}11)_{\alpha} \end{array} \right\} \dots\dots\dots (3)$$

となっている。これは hcp 金属と bcc 金属の間の優先方位関係のうちの一つとして知られている BURGERS の関係¹⁹⁾²⁰⁾で (Fig. 5), α -Fe 上の純 Zn の電析エピタキシーで報告されている関係である。またこの方位関係は Table 1 に示したように、純 Zn/純 Fe 系について $\bar{O}$ -格子理論から予測されるものと一致する。格子定数が a 軸が約 7% 増加し、 c 軸が約 10% 減少しているにもかかわらず 5.6 at% Ni 合金膜でも純 Zn と同じ BURGERS の関係が成立していることが示された。

4.3 α -Fe 上 γ 相のエピタキシー

γ 相と下地 α -Fe の方位関係を調べるために η 相の場合と同様の TEM 観察を行った。その結果を Photo. 2 に示す。(a) は γ 相の 112 回折線による暗視野像で、微細な γ 相の核が析出していることがわかる。(b) は制限視野回折図形で、(c) は (b) の回折図形を図式化したものである。回折スポットから γ 相と α -Fe がそれらの軸を平行にそろえた Cube-Cube の関係にあることが示される。2 重回折スポットが見られるのは、 γ 相の格子定数が 0.89 nm で α -Fe の格子定数 0.287 nm の 3 倍よりも約 3% 大きいことに由来するずれのためと考えられる。

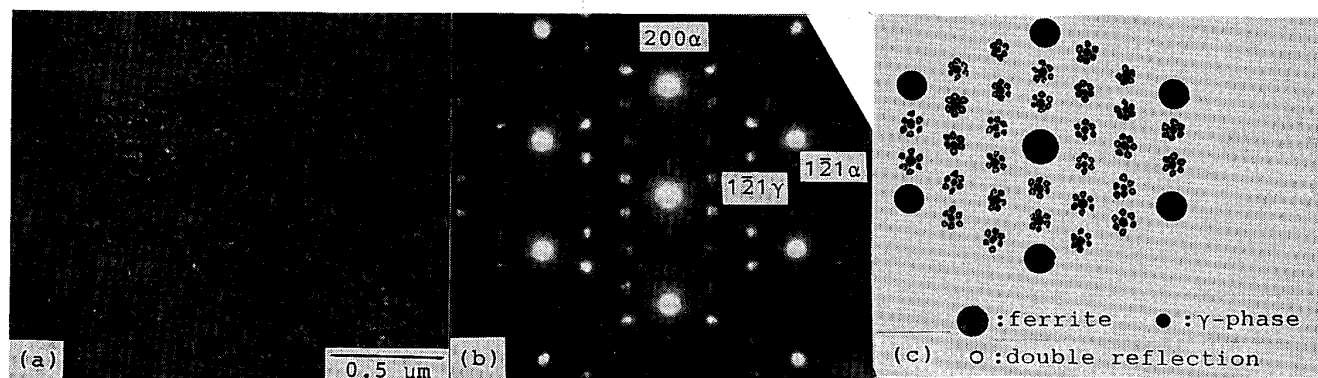


Photo. 2. TEM micrographs showing the epitaxial growth of γ -phase on a steel foil.

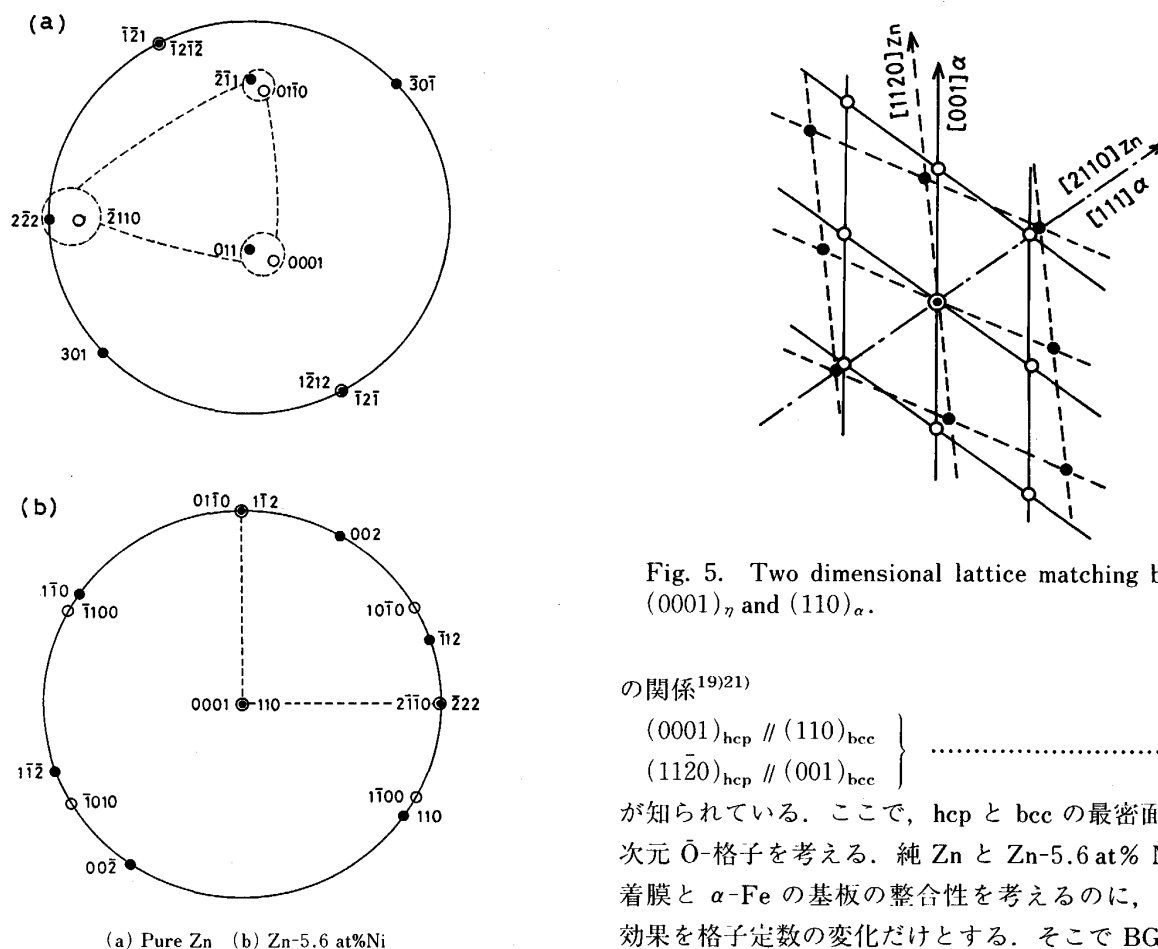


Fig. 4. The stereographic analyses of Photo. 1.

5. 考 察

5・1 α -Fe 上 η 相のエピタキシー

純 Zn と Zn-5.6 at% Ni 合金膜はその格子定数の違いにもかかわらず、どちらも下地 α -Fe と BURGERS (BG) の方位関係にあることがわかった。hcp 金属と bcc 金属の間の優先方位関係はこの他に PITSCH-SCHRADER (PS)

$$A_{BG} = \begin{bmatrix} \frac{a_\alpha \sqrt{3}}{a_\eta} \cdot \frac{5}{2}, & \frac{a_\alpha}{a_\eta} \cdot \frac{5}{6} \\ 0, & \frac{a_\alpha}{a_\eta} \cdot \frac{2\sqrt{2}}{3} \end{bmatrix}$$

$$A_{PS} = \begin{bmatrix} \frac{a_\alpha}{a_\eta}, & 0 \\ 0, & \frac{a_\alpha}{a_\eta} \sqrt{\frac{2}{3}} \end{bmatrix} \quad \dots\dots (5)$$

となる. ここで A_{BG} , A_{PS} の逆行列を計算し, (2)式に代入してそれぞれの行列式を計算すると,

$$\|T\|_{BG} = \left| \left(1 - \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{a_\eta}{a_\alpha}\right) \cdot \left(1 - \frac{3}{2\sqrt{2}} \frac{a_\eta}{a_\alpha}\right) \right|$$

$$= \left| 1 - \frac{a_\eta}{a_\alpha} \left(\frac{2}{\sqrt{3}} + \frac{3\sqrt{2}}{4} \right) + \left(\frac{a_\eta}{a_\alpha} \right)^2 \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \right| \quad \dots\dots (6)$$

$$\|T\|_{PS} = \left| \left(1 - \frac{a_\eta}{a_\alpha}\right) \cdot \left(1 - \frac{a_\eta}{a_\alpha} \sqrt{\frac{3}{2}}\right) \right|$$

$$= \left| 1 - \frac{a_\eta}{a_\alpha} \frac{\sqrt{2} + \sqrt{3}}{\sqrt{2}} + \left(\frac{a_\eta}{a_\alpha} \right)^2 \sqrt{\frac{3}{2}} \right|$$

となる. これらをプロットしたのが Fig. 6 である. Ni 濃度が 0~5.6 at% に対応する格子定数 a_η の変化から, 基板 α -Fe の格子定数を $a_\alpha = 0.287 \text{ nm}$ として, 格子定数比 a_η/a_α を計算すると, 0.93~0.97 となる. 図からこの格子定数比の範囲で, BG の関係が小さい $\|T\|$ の値を与え, この方位が優先方位関係であることがわかる.

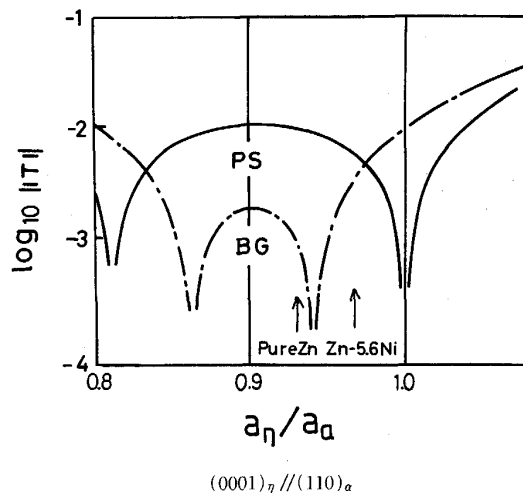


Fig. 6. Prediction of epitaxy based on $\log \|T\|$ criterion.

(6)式には c 軸依存性が入っていない. これは最密面同士の 2 次元 $\bar{O}$ -格子を考えたためであるが, 合金化によって c 軸が純 Zn に比較して 10% 以上減少しているにもかかわらず, 優先方位関係が変化していないという実験事実は, 実際の電着過程においても基板最密面に電着金属が最密面を平行にして成長していることを示している. これは基板 Fe 表面がめっき前処理の過程で $\{110\}$ 最密面からなるファセティングを生じたことが原因と考えられる.

Zn-5.6 at% Ni 合金膜は純 Zn 膜に比べて結晶性が低下していることが Photo. 1 の明視野 TEM 像で示された. これは Fig. 6 からわかるように, 合金膜の $\|T\|$ がかなり大きくなっていることに対応している.

以上のように, Zn-Ni 合金電析膜の優先方位関係および結晶性を, $\bar{O}$ -格子理論で予測することができた.

5.2 α -Fe 上 γ 相のエピタキシー

γ 相は bcc の単位胞 27 個よりなり, 内部に空孔や変位した原子を含む複雑な構造を有する立方晶である. それにもかかわらず, γ 相は基板 α -Fe と Cube-Cube の単純な方位関係を示している. ここで $\bar{O}$ -格子理論を使って界面転位網の間隔を計算し, この方位関係が幾何学的にゆるさるものか調べてみる. すなわち, 転位網の間隔が γ 相の格子定数に比べて十分大きいのであれば界面整合性はよくないと考えることができる. $\bar{O}$ -格子の計算にあたっては, 両格子の格子定数比 a_γ/a_α がほぼ整数 3 に近いことに注目し, 両格子の DSC (Displacement Shift Complete) 格子のバーガスベクトル,

$$\begin{cases} \vec{b}_\gamma^{\text{DSC}} = \frac{1}{3} \vec{b}_\gamma \\ \vec{b}_\alpha^{\text{DSC}} = \vec{b}_\alpha \end{cases} \quad \dots\dots\dots (7)$$

のアフィン変換 A を使う. (1)式より $\bar{O}$ -格子 $\vec{X}_0$ は,

$$\begin{cases} \vec{X}^{(0)} = (I - A^{-1})^{-1} \vec{b}_\alpha^{\text{DSC}} \\ (I - A^{-1}) = \frac{1}{1-\varepsilon} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{cases} \quad \dots\dots\dots (8)$$

となる. ここで ε は両 DSC 格子の格子定数の比 $a_\gamma^{\text{DSC}}/a_\alpha^{\text{DSC}}$ である. (8)式に $a_\gamma^{\text{DSC}} = 0.297 \text{ nm}$, $a_\alpha^{\text{DSC}} = 0.287 \text{ nm}$ を代入して転位網の間隔 d を計算すると,

$$d = |\vec{X}^{(0)}| \simeq 8 \text{ nm} \quad \dots\dots\dots (9)$$

となる. これは γ 相の格子定数 0.891 nm より十分大きく, このエピタキシャル方位関係は幾何学的に許容されるものと考えられる. また, この 8 nm という値は, 転位などの界面欠陥のない最大の析出相の大きさを与える

と解釈できるが、Photo. 2 の暗視野像では、この程度の微細な析出相ができており、理論と実験結果が対応している。

6. 結 論

純 Zn および Zn-Ni 合金電析膜のエピタキシャル成長を結晶学的側面より検討し以下の結果を得た。

(1) Ni 含有量が約 6 at% 以下の膜は hcp 構造をもつ η 相であり、6 at% 以上のものは立方晶の γ 相である。

(2) η 相、 γ 相ともに α -Fe 基板上でエピタキシャル成長する。

(3) 結晶方位関係は η 相/ α -Fe 系が

$$(0001)_{\eta} // (110)_{\alpha} \quad (\bar{2}110)_{\eta} // (\bar{1}11)_{\alpha}$$

の BURGERS の関係であり、 γ 相/ α -Fe 系が Cube-Cube の平行な方位関係である。

(4) 上記エピタキシャル関係は 2 次元の $\bar{O}$ -格子解析の結果とよく一致する。

(5) $\bar{O}$ -格子理論を η 相のエピタキシーに適用するにあたっては合金化の影響は格子定数の変化のみを考慮すればよい。

(6) η 相エピタキシーの $\bar{O}$ -格子解析の結果から、基板 α -Fe の表面は本めっき前処理の段階で $\{110\}$ のファセティングを生じていたと考えられる。

文 献

1) R. WEIL: Plating and Surf. Finishing, **69** (1982), p. 46

- 2) 清山哲朗, 伊藤 毅: DENKI KAGAKU, **42** (1974), p. 206
- 3) 渡辺 徹: 金属表面技術, **37** (1986), p. 440
- 4) A. DZIUBE, F. K. ALEINIKOV and J. MATULIS: Liet TSR Moksln Acad., **B1** (1970), p. 27
- 5) A. G. IVES, J. W. EDINGTON and G. P. ROTHWELL: Acta Electrochim., **15** (1970), p. 1797
- 6) S. ITOH, N. YAMAZONE and T. SEIYAMA: Surf. Technol., **5** (1977), p. 27
- 7) 田中昭生, 中村 崇, 植田安昭, 野口文男: 日本金属学会誌, **44** (1980)p. 741
- 8) D. LASHMORE: J. Electrochem. Soc., **127** (1980), p. 573
- 9) H. TAKECHI, M. MATSUO, K. KAWASAKI and T. TAMURA: 6th Int. Conf. Textures of Materials, Proc. Tokyo (1981) p. 43 [Iron Steel Inst. Jpn.]
- 10) K. KAMEI and Y. OHMORI: J. Appl. Electrochem., **17** (1987), p. 821
- 11) Y. OHMORI, K. KONDO, K. KAMEI and S. HINOTANI: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **122** (1988), p. 553 [Material Research Society]
- 12) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野呂功二, 鉄と鋼, **66** (1980), p. 771
- 13) W. BOLLMANN: Crystal defects and Crystalline interfaces, (1970) [Spring-Verlag]
- 14) W. BOLLMANN: Crystal Lattices, Interfaces, Matrices (1982)
- 15) R. C. ECOB and B. RALPH: Scripta Met., **16** (1982), p. 895
- 16) L. A. BRUCE and H. JAEGER: Phil. Mag., **40** (1979), p. 97
- 17) 渡辺 徹, 田辺良美: 金属表面技術, **33** (1982), p. 318
- 18) T. B. MASSALSKI: Physical Metallurgy, ed. by R. W. CAHN and P. HAASEN (1983), p. 183 [North Holland Physics Publishing]
- 19) U. DAHMEN: Acta Metall., **30** (1982), p. 63
- 20) W. G. BURGERS: Physica, **1** (1934), p. 561
- 21) W. PITTSCH and A. SCHRADER: Arch. Eisenhüttwes., **29** (1958), p. 715