

溶融亜鉛めっきスパングルの結晶方位
および元素分布福居 康*・甲田 満*²・広瀬 祐輔*²Crystal Orientation and Element Distribution of Spangle on Hot-dip
Galvanizing Steel

Yasushi FUKUI, Mituru KODA and Yusuke HIROSE

Synopsis:

Spangles formed at hot-dip galvanized steel were classified and the distribution of Pb and Al, which were impurity and additional element respectively in molten zinc bath, on the spangle surface was investigated. The hot-dip galvanized Al-killed steel was produced with gas reduction type hot dipping testing apparatus in which steel sheet was cleaned by heating in reducing atmosphere and dipped into molten zinc bath which contained 0.25 wt%Pb and 0.17 wt%Al. X-ray Laue method was used for determination of crystal orientation and EPMA was used for the measurement of distribution of Pb and Al at the spangles.

The main results of the study are follows:

(1) The spangles are classified from the point of view of the crystal orientation and the appearance into the seven types as follows,

Fern I, Fern II, Mirror, Frost, Half fern, Feather, Triangle.

(2) The direction of the straight boundary of the spangles coincide with the projected direction of preferred crystal growth orientation ($\langle 10\bar{1}0 \rangle$) on the spangle surface.

(3) Spangles are classified into α type and β type from the point of view of the inclination of c-axis ($\langle 0001 \rangle$). The c-axis of α type spangle is inclined to the straight boundary of the spangles and the c-axis of β type spangle is inclined to the reverse direction.

(4) The amounts of Pb and Al at the spangle surface vary with the types of the spangle.

(5) The spangle with the larger amounts of Pb and Al has less brilliance.

Key words: galvanized steel; hot dipping; spangle; zinc; crystal growth; crystal orientation; Pb; Al.

1. 緒 言

溶融亜鉛めっき鋼板の表面には、種々の外観を呈するスパングルと呼ばれるめっき層の凝固模様が現れる^{1)~6)}。これらのスパングルは亜鉛の結晶であるが、その結晶方位は広い範囲に分布している³⁾⁶⁾、また、めっき浴中に含まれる不純物元素である Pb、および添加元素である Al の分布状態はスパングルによって異なる⁵⁾⁶⁾。スパングルの結晶方位や不純物元素および添加元素の分布状態は、めっき鋼板の表面敏感な特性、たとえば耐食性^{7)~11)}、化成処理性^{11)~18)}などに大きな影響を及ぼすことが知られている。例えば、(0001) 結晶方位のスパングルは、表面に Pb は少なく、耐食性が高いことが知られている⁶⁾。しかし、それらの詳細について

は現在のところ明らかにされていない。

そこで本研究では、亜鉛めっきスパングルを、その結晶方位および外観の観点より分類するとともに、各種スパングル内での不純物元素および添加元素の分布状態を調べた。

2. 供試材および実験方法

2.1 供試材

鋼板を超音波洗浄した後、ガス還元式溶融めっき試験装置¹⁹⁾を用いて、還元雰囲気中で加熱、浸せき、引上げ後の冷却を行い、レギュラスパングル亜鉛めっき鋼板を作成した。Table 1 に原板の組成、Table 2 に作成条件を示す。

昭和 60 年 4 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 11 月 9 日受付 (Received Nov. 9, 1990)

* 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 (Steel R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 5 Ishizunishimachi Sakai 592)

*² 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 工博 (Steel R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd.)

Table 1. Composition of base steel sheet (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Sol. Al
0.05	0.007	0.25	0.011	0.016	0.039

Table 2. Condition of hot dip galvanizing.

Base steel size	1 t×60×150 mm
Degreasing solvent	Acetone
Reducing atmosphere	H ₂ -50% N ₂
Reducing temperature	973 K
Bath composition	Pb : 0.25, Al : 0.17 wt%
Bath temperature	723 K
Dipping time	3 s
Cooling rate	3 K/s (~Solidification)
Coating thickness	15 μm

2.2 結晶方位の測定法²⁰⁾

X線背面反射ラウエ法を用いて、スパングルの結晶方位の測定を行った(回折装置:理学電機製 Geigerflex 2028)。亜鉛の結晶は六方晶であるが、そのa軸とc軸の比が標準の六方晶($c/a=1.63$)とは異なり、 $c/a=1.86$ であるため、結晶方位の解析には、標準の六方晶のステレオ投影図は使用できない。そこで、各結晶面間の角度を計算し、その結果を用いて結晶方位の解析を行った。

2.3 元素の分布状態の測定

スパングル上のPbおよびAlの2次元的な分布状態を測定するためには波長分散型のEPMA(日本電子製 JCMA-733)を用いた。なお、電子線の加速電圧は15 kVとした。

3. 結 果

3.1 溶融亜鉛めっきスパングルの分類

本研究では、外観上、他と明確に区別可能なものの中で最小単位を一つのスパングルと定義した。これらのスパングルは、結晶方位と外観を比較することにより、7種類に分類することができた。

各種スパングルの表面の光学顕微鏡の低倍像、高倍像および結晶方位の分布領域(ステレオ三角形表示)をPhoto. 1に示す。これら各種スパングルは、シダ状Ⅱ型スパングルを除き、Znの単結晶であり、その結晶方位は特定の範囲内に分布し、外観が異なっている。以下にこれら7種類のスパングルの詳細について説明する。

シダ状Ⅰ型スパングルは、シダの葉状の外観をしており、スパングルがデンドライト状に成長したことを示唆している。スパングルの結晶方位は、(0001)から0°~5°の範囲に分布している。スパングルの中央の軸は、デンドライト1次アームであり、それから横に伸びている2次アームは、1次アームと常に60°の角度をな

している。

シダ状Ⅱ型スパングルは、シダ状Ⅰ型スパングルと同様にシダの葉状の外観をしているが、デンドライト1次アームが直線的ではなく、不規則に曲がっており、かつ2次アームは1次アームに対し、さまざまな角度をなしている。このスパングルは、(0001)方位から0°~5°離れた結晶方位をもつ集合組織でできており、c軸(<0001>方向)を中心とする結晶方位の回転の角度範囲は、2次アーム相互間の角度範囲に常に一致していた。これらより、シダ状Ⅱ型スパングルは、2次アームを一つの単結晶とした多結晶より成っているといえる。

鏡面状型スパングルは、表面に凹凸が少なく、7種類のスパングルの中で最も光沢の多いスパングルである。しかし、高倍像にはわずかにデンドライト状の凝固模様が観察される。結晶方位はステレオ三角形中に斜線で示した領域に分布し、次に述べる霜降状型スパングルおよび片シダ状型スパングルと同一の領域に分布する。

霜降状型スパングルの表面はすりガラス状であり、表面には細かい凹凸が存在する。デンドライト状の凝固模様は、観察されない。このスパングルは、7種類のスパングルの中で最も光沢が少ない。

片シダ状型スパングルは、シダ状Ⅰ型の片側のみのような外観をしているが、結晶方位の分布領域はシダ状Ⅰ型とは異なっている。またスパングルの直線状の境界と、そこから横に伸びるアームとの角度 α (Photo. 1中に表示)も40°~80°の広い範囲に分布する(写真に示す例では、 $\alpha=40^\circ$)。

羽毛状型スパングルは、低倍像の二つのスパングルのように、しばしば細長い形状をしており、その表面にはデンドライト状の凝固模様が現れている。結晶方位はステレオ三角形中に斜線で示した領域に分布する。

三角形状型スパングルは、その輪郭が三角形に近い形をしており、このスパングルの結晶方位は、ステレオ三角形中に斜線で示した広い領域に分布する。代表としてステレオ三角形中に黒点で示した結晶方位のスパングルを、高倍像に示した。このスパングルの表面にもデンドライト状の凝固模様が現れている。

3.2 隣接するスパングルの結晶方位の関係

結晶方位の分布領域の等しい鏡面状型、片シダ状型および霜降状型の3種類のスパングルの場合、それらのうち3種または2種が常に隣接して存在する。3種のスパングルが隣接して存在する場合のスパングルの結晶方位関係をFig. 1に示す。(Ⅰ)は外観、(Ⅱ)はその模式図、(Ⅲ)は6このスパングルの結晶方位を示したステレオ三角形であり、(Ⅳ)は模式図中の直線P-P'の位置の

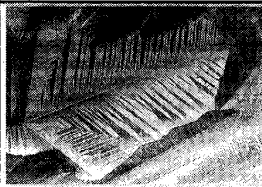
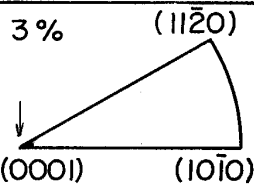
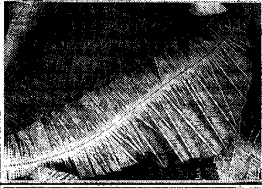
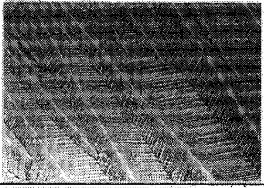
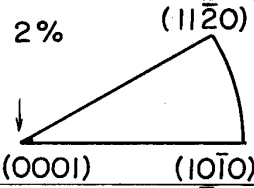
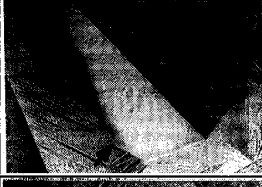
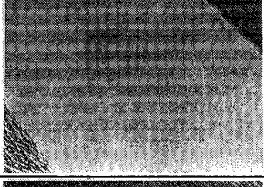
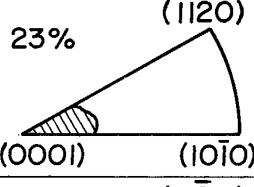
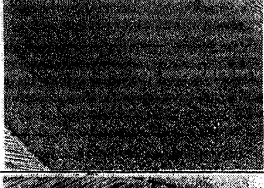
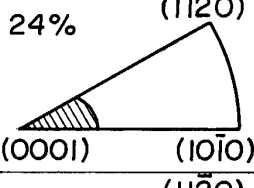
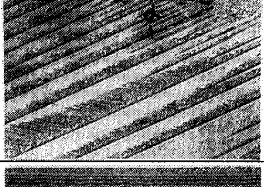
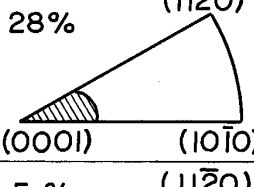
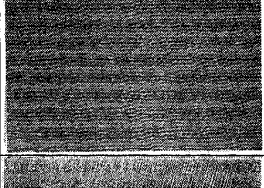
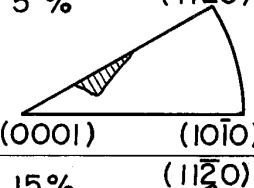
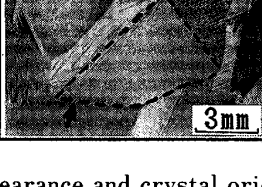
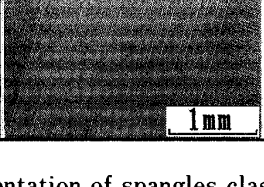
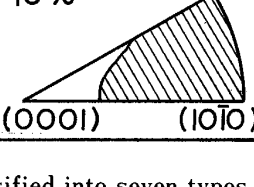
Type of Spangle	Optical micrograph		Crystal orientation and appearance frequency
Fern I			3% $(11\bar{2}0)$  (0001) $(10\bar{1}0)$
Fern II			2% $(11\bar{2}0)$  (0001) $(10\bar{1}0)$
Mirror			23% $(11\bar{2}0)$  (0001) $(10\bar{1}0)$
Frost			24% $(11\bar{2}0)$  (0001) $(10\bar{1}0)$
Halt fern			28% $(11\bar{2}0)$  (0001) $(10\bar{1}0)$
Feather			5% $(11\bar{2}0)$  (0001) $(10\bar{1}0)$
Triangle			15% $(11\bar{2}0)$  (0001) $(10\bar{1}0)$

Photo. 1. Appearance and crystal orientation of spangles classified into seven types.

断面での各スパングルの c 軸の紙面への投影方向を示す。なおスパングルの境界には、(Ⅱ)の模式図中に $a \sim d$ で示したように直線的なものと、それ以外の e , f で示した不規則に湾曲したものがある。

Fig. 1(Ⅱ)に①～⑥で示したスパングルはそれぞれ、①鏡面状型スパングル、②③⑤⑥片シダ状型スパングル、④霜降状型スパングル、である。4この片シダ状型スパ

ングルのうち、鏡面状型スパングル①の横に存在する②および⑥の片シダ状型スパングルは、光沢が少なく、霜降状型スパングル④の横に位置する③および⑤は、光沢が多い。これら6このスパングルの結晶方位は、Fig. 1(Ⅲ)に示すように、ほぼ同じであった。Fig. 1(Ⅱ)の模式図中に示した $a \sim d$ の直線状のスパングルの境界の方向は、結晶方位の解析の結果、Fig. 1(Ⅱ)中の矢印

で示すように、すべて Zn の凝固時の優先結晶成長方向である $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向のスパングル表面への投影方向であった。

Fig. 1 (II) 中において、直線 P-P' で示した位置の

断面での各スパングルの c 軸の方向は、Fig. 1 (IV) 中に矢印で示したように、①の鏡面状型では、直線状のスパングルの境界 a 側に傾いており、④の霜降状型では、直線状のスパングルの境界 b の反対側に傾いていた。

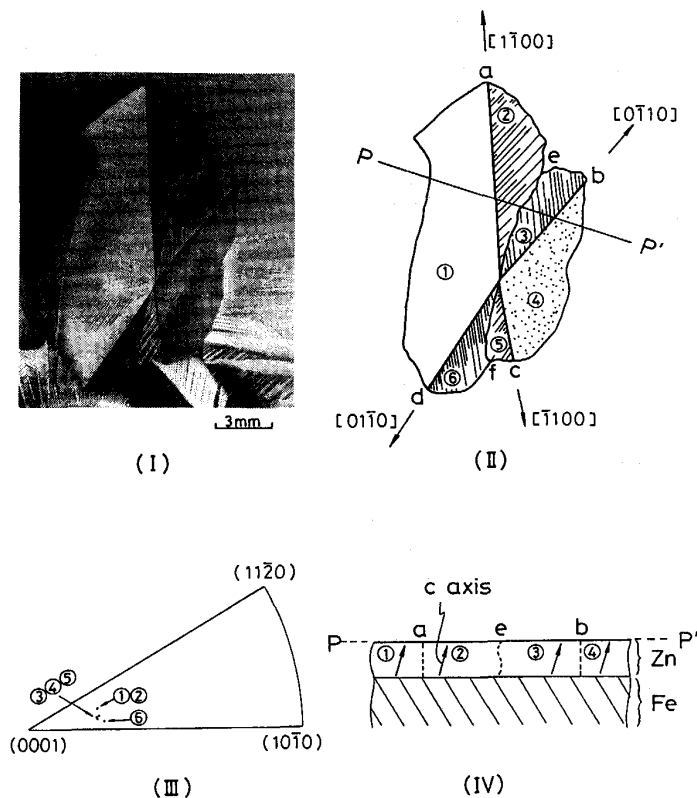


Fig. 1. Relation of crystal orientations among mirror, frost and half fern type spangles adjacent to each other.

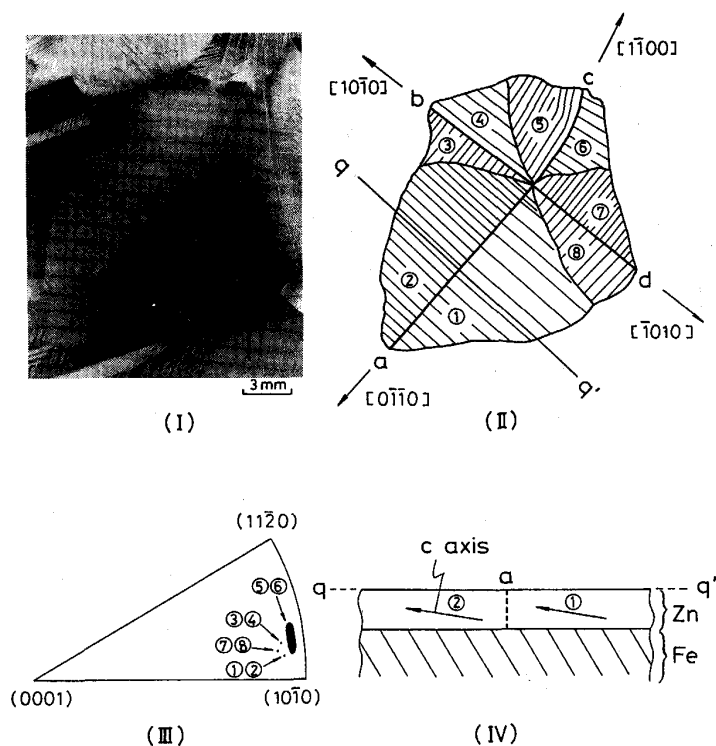


Fig. 2. Relation of crystal orientations among triangle type spangles adjacent to each other.

②の光沢部が少ない片シダ状型スパングルでは、 c 軸の方向は直線状のスパングルの境界 a の反対側に傾いており、③の光沢部が多い片シダ状型スパングルでは、スパングルの境界 b 側に傾いている。以後、 c 軸が境界 a , b のような直線状のスパングルの境界側に傾いているスパングルを α タイプのスパングル、 c 軸が直線状のスパングルの境界と反対側に傾いているスパングルを β タイプのスパングルと呼ぶことにする。多くのスパングルを解析した結果、鏡面状型スパングルは、常に α タイプのスパングルであり、霜降状型スパングルは、常に β タイプのスパングルであった。片シダ状型スパングルでは、 α タイプと β タイプの両方があり、相対的に光沢部が多いものは α タイプのスパングル、光沢部が少ないものは β タイプのスパングルであった。

三角形型スパングルの場合、他の三角形型スパングルと常に隣接し存在していた。Fig. 2 に隣接して存在する①～⑧の 8 個の三角形型スパングルの外観写真 (I)、その模式図 (II)、各スパングルの結晶方位 (III)、および模式図 (II) 中の $q-q'$ の位置の断面での各スパングルの c 軸の紙面への投影方向とスパングルの境界との関係 (IV)、を示す。

これら 8 個の三角形型スパングルのうち⑤および⑥の結晶方位は、Fig. 2 (III) のステレオ三角形に示したように分散 (ラウエ斑点が分散) していた。これはスパングルの境界 c が湾曲していることから、スパングルの凝固時に、結晶の成長方向が歪み、結晶方位が変化したためと考えられる。

結晶方位の解析の結果、Fig. 2 (II) 中の直線状のスパングルの境界 $a \sim d$ の方向は、Fig. 1 (II) の境界 $a \sim d$ と同様に、 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ のスパングル表面への投影方向であった。

Fig. 2 (IV) に示すように、スパングル①は α タイプであり、スパングル②は β タイプであった。また、三角形型スパングルにおいても、 α タイプのスパングルは光沢があり、 β タイプのスパングルは光沢が少なかった。

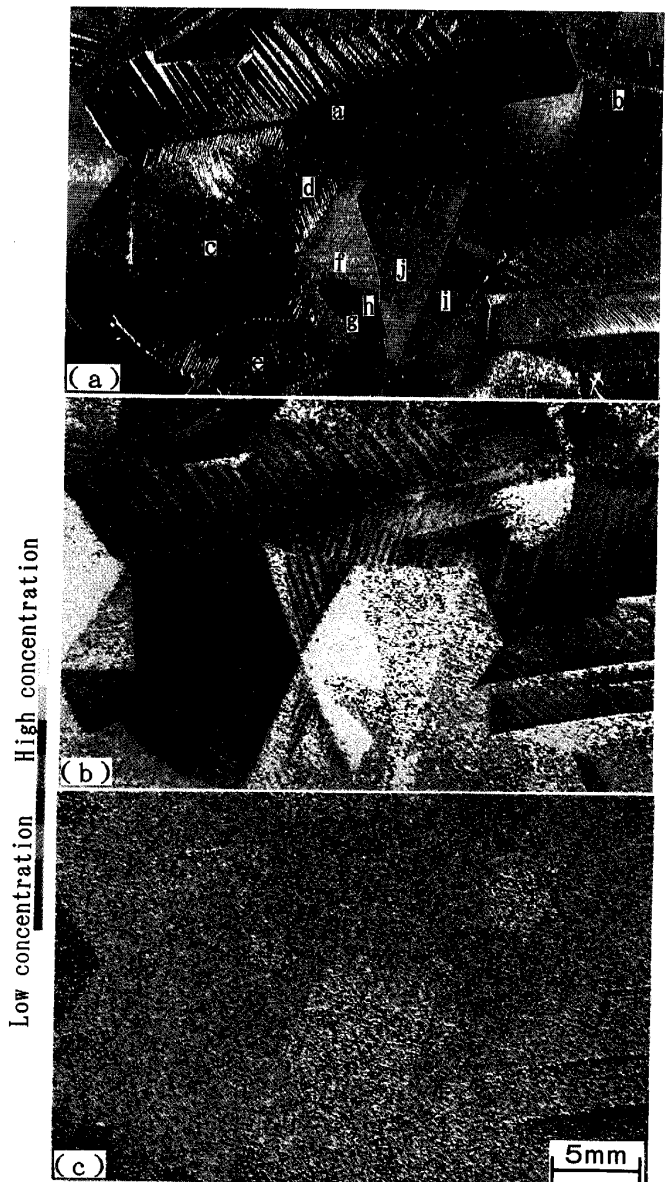
羽毛状型スパングルも以上のスパングルと同様に結晶方位の関係から α タイプおよび β タイプに分けることができた。

以上のように、直線状のスパングルの境界は Zn の結晶の優先成長方向である $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ のスパングル表面への投影方向であり、この直線状のスパングルの境界に対する c 軸の傾きの観点から、スパングルは、 α タイプと β タイプに分類できることがわかった。同一型のスパングルでは、 α タイプは光沢があり、 β タイプは光沢が少な

かった。なお、 c 軸が表面に対して垂直であるシダ状 I 型スパングルおよびシダ状 II 形スパングルは、 α タイプまたは β タイプに分けることはできない。

3.3 スパングル表面の Pb および Al の分布状態

亜鉛めっき鋼板の表面の外観と Pb および Al の特性 X 線像を Photo. 2 に示す。Pb および Al の特性 X 線像中の黒色および紺色の部分は、それぞれの元素の濃度が低い部分であり、白色および桃色の部分は、濃度が高い部分である。外観の写真中に $a \sim j$ で示したスパングルの種類を Table 3 に示す。Pb の特性 X 線像から、スパングルによって表面の Pb 濃度が異なり、次の順に Pb の表面濃度が高いことがわかる。



(a) Surface appearance (b) Characteristic X-ray image of Pb
(c) Characteristic X-ray image of Al

Photo. 2. Distribution of Pb and Al at hot-dip galvanized steel surface.

Table 3. Type of spangles present in Photo. 2.

Symbol	Type of spangle
a	Fern I
b	Fern II
c	Mirror
d	Half fern (α type)
e	Half fern (β type)
f	Frost
g	Feather (α type)
h	Feather (β type)
i	Triangle (α type)
j	Triangle (β type)

[低濃度] (c)鏡面状型→(a)シダ状Ⅰ型, (b)シダ状Ⅱ型→(d)片シダ状型(α タイプ)→(g)羽毛状型(α タイプ)→(i)三角形状型(α タイプ)→(h)羽毛状型(β タイプ)→(j)三角形状型(β タイプ)→(e)片シダ状型(β タイプ)→(f)霜降状型 [高濃度]

また, α タイプのスパングルと β タイプのスパングルを比較すると β タイプの方が常に表面の Pb 濃度が高い。

Al の特性 X 線像では, Pb の特性 X 線像のようにスパングル間の Al の濃度の差異は明らかでないが, Pb の多いスパングルほど Al の濃度は高い傾向にあると言

える。

肉眼観察によれば, Pb および Al の表面分布量の高いスパングルほど, その光沢が少なく, 同一型のスパングルでは, β タイプのスパングルの方が Pb および Al の表面分布量が高く, 光沢が少ない。

Photo. 3 に高倍率で観察した鏡面状型スパングル, 霜降状型スパングル, 片シダ状型スパングル (α タイプ) および三角形状型スパングル (α タイプ) の 2 次電子像および Pb と Al の特性 X 線像を示す。

鏡面状型スパングル以外の 3 種のスパングルの 2 次電子像中の白い粒子は, Pb の特性 X 線像中の Pb の存在位置を示す白い斑点に対応する。しかし, これら 3 種のスパングルおよび鏡面状型スパングルの 2 次電子像中の小さい白い粒子には, Pb の特性 X 線像に対応する白い斑点が観察されなかった。これは特性 X 線像の分解能の低さに起因していると考えられる²¹⁾。そこで, 2 次電子像中の小さい白い粒子が Pb であるか否かを明確に識別するため, および白い粒子の存在する部分の凹凸を調べるため, 分解能の高い走査型電子顕微鏡の反射電子像を観察した。

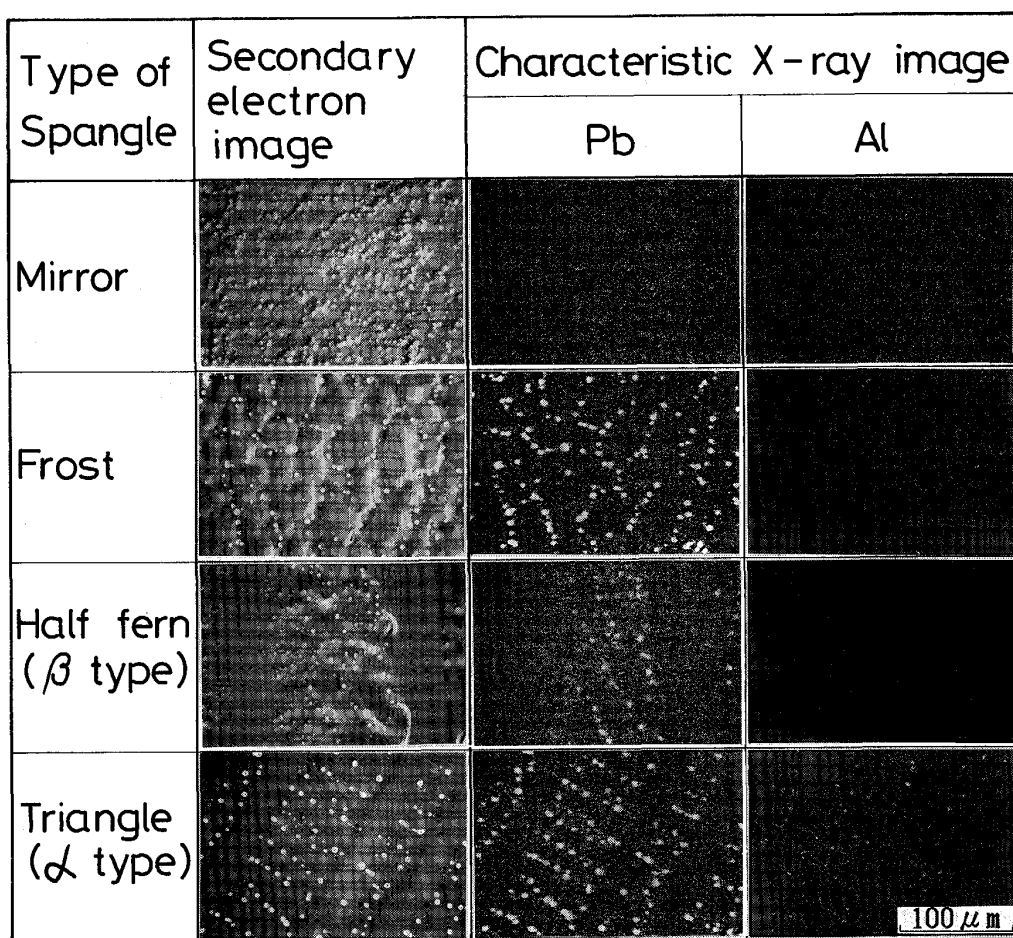


Photo. 3. Distribution of Pb and Al at the spangle surface.

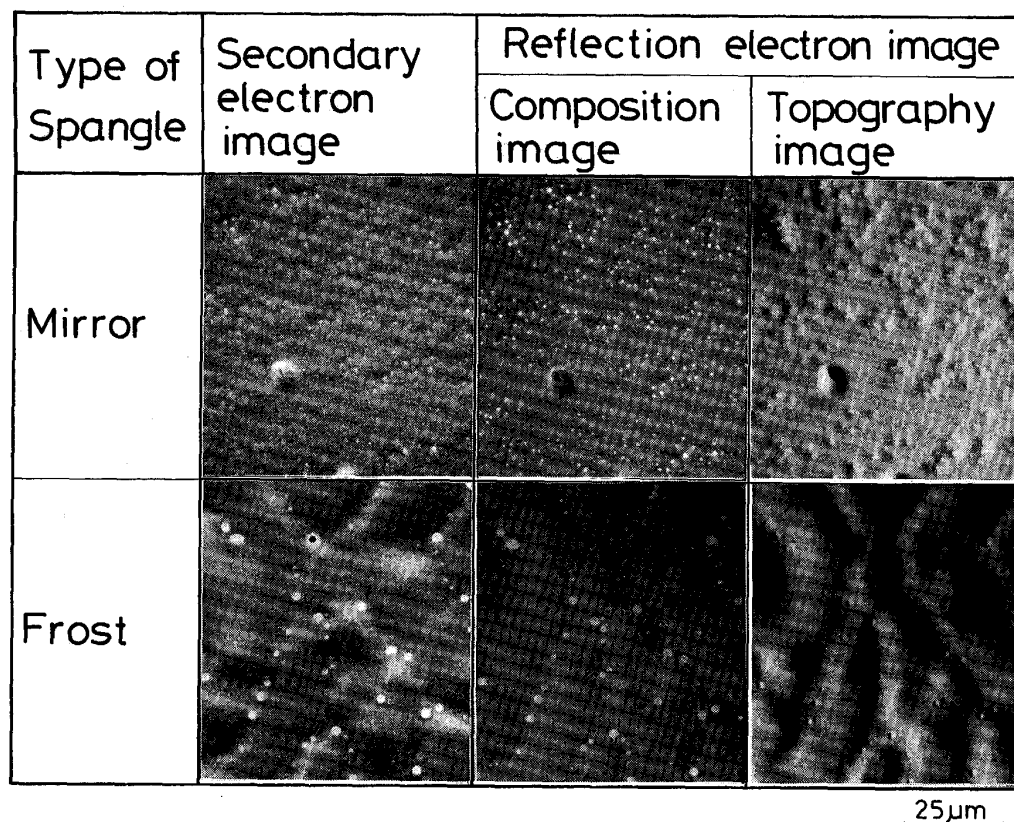


Photo. 4. Pb particle at the spangle surface.

鏡面状型スパングルと霜降状型スパングルの2次電子像、反射電子組成像および反射電子凹凸像を Photo. 4 に示す。反射電子組成像²¹⁾では、原子番号が大きい元素ほど白く表示され、原子番号が小さい元素ほど黒く表示される²¹⁾。いずれのスパングルとも、2次電子像中に現れている白い粒子は、すべて反射電子組成像中に白く現れている。この結果および Photo. 3 の結果から2次電子像中の白い粒子は、Pb の特性 X 線像中に白い斑点として現れていない小さい粒子も含め、すべて Pb 粒子であると考えてよい。反射電子組成像に存在する黒い斑点は、Pb と反対に、原子番号の小さい Al の粒子に対応していると考えられる。

反射電子凹凸像²¹⁾では、鏡面状型スパングル、霜降状型スパングルとも、Pb および Al の粒子が存在する部分は、すべて左側が暗く、右側が明るい。これは、使用した走査電子顕微鏡では、Pb 粒子および Al 粒子が存在する部分は、凹部であることを示す。

4. 考 察

スパングルの分類については、従来いくつか報告されているが、特に大部ら⁶⁾の分類がよく知られている。彼らはスパングルを外観および結晶方位の観点から、シダ

 Table 4. Comparison of the classification in the present paper with that in the paper by OHBU *et al.*⁶⁾.

Classification in present paper	Classification by OHBU <i>et al.</i>
Fern I	Fern
Fern II	—
Mirror Frost Half fern	Feather
Feather	—
Triangle	Leaf

状、羽毛状および葉状の3種類に分類している。しかし、本研究において、改めて結晶方位と外観の観点から詳細に調べた結果、スパングルを7種類に分類すべきことがわかった。Table 4 に本研究で行った分類と大部らの分類を対比して示す。本研究で行った分類と大部らの分類との相異は次のようである。大部らの分類におけるシダ状スパングルは本研究におけるシダ状 I 型スパングルに対応するが、シダ状 II 型については記述されていない。さらにこれらと同じ結晶方位を有する霜降状型スパングルが存在するが、大部らの分類では、それについても触れられていない。また、大部らは本研究における霜

降状型, 鏡面状型および片シダ状型のスパングルをすべて羽毛状スパングルとして分類している. これらの3種のスパングルの結晶方位の分布領域は, 等しいが, 外観および Pb 濃度が著しく異なっていることから, 3種類に分類するのが適当である. 本研究における羽毛状型スパングルに該当する分類は大部らのそれにはない. 三角形状型スパングルは, 大部らの葉状スパングルに対応する. しかし, 本研究では, 大部らがスパングルの存在しないとした結晶方位の領域にスパングルが見出された.

以上述べたように, 外観および結晶方位の観点からは本研究の7種類に分類するのがより正確である.

直線状のスパングルの境界は Zn の優先成長方向に一致していたことから, デンドライト1次アームと考えられ, スパングルはその両側に成長したものと考えられる. また, 直線状のスパングルの境界と c 軸の傾きの関係から α タイプのスパングルと β タイプのスパングルに分けることができ, Pb および Al の表面濃度は, 同一の結晶方位の場合, β タイプの方が高いことから, スパングルの成長すなわちめっき層の凝固様式と Pb, Al の分布量および外観と密接な関係があると考えられるが, 詳細については続報で報告する.

5. 結 言

溶融亜鉛めっき鋼板のスパングルの結晶方位, 外観および不純物元素, 添加元素の分布状態を調べ, 以下の結果を得た.

(1) 溶融亜鉛めっき鋼板のスパングルは, 結晶方位および外観の観点から, シダ状 I 型, シダ状 II 型, 鏡面状型, 霜降状型, 片シダ状型, 羽毛状型, 三角形状型, の7種類に分類できる.

(2) 直線状のスパングルの境界は Zn の優先結晶成長方向である $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ のスパングル表面への投影方向である.

(3) c 軸 ($\langle 0001 \rangle$) の傾きの観点からでは, c 軸が直線状のスパングルの境界に傾いている α タイプのスパングルとそうでない β タイプのスパングルに分類することができる.

(4) スパングルの種類 (型) によって, 不純物である

Pb および添加元素である Al の表面分布量が異なり, 次の順に表面分布量が多い.

[低濃度] 鏡面状型 $\rightarrow$ シダ状 I 型, シダ状 II 型 $\rightarrow$ 片シダ状型 (α タイプ) $\rightarrow$ 羽毛状型 (α タイプ) $\rightarrow$ 三角形状型 (α タイプ) $\rightarrow$ 羽毛状型 (β タイプ) $\rightarrow$ 三角形状型 (β タイプ) $\rightarrow$ 片シダ状型 (β タイプ) $\rightarrow$ 霜降状型 [高濃度]

(5) 同一の結晶方位のスパングルでは, α タイプのスパングルの方が Pb および Al の分布量は少ない.

(6) Pb および Al の分布量の多いスパングルほど, 表面の光沢が少ない.

(7) スパングルの表面の凹部に Pb および Al は粒子状に分布している.

文 献

- 1) 久松敬弘: 金属表面技術, **34** (1983), p. 354
- 2) 森 輝雄: 連続表面処理技術 (1986), p. 211 [総合技術センター]
- 3) D. I. CAMERON, G. I. HARVEY and M. K. ORMAY: J. Australian Inst. Met., **10** (1965), p. 255
- 4) D. I. CAMERON and G. J. HARVEY: Proc. 8th Int. Galvanizing Conf. (1967), p. 86
- 5) H. TAKECHI, M. MATSUO, K. KAWASAKI and T. TAMURA: Proc. 6th Int. Conf. Textures Mater., **1** (1981), p. 209
- 6) 大部 操, 麻川健一: 金属表面技術, **24** (1973), p. 13
- 7) 三代沢良明, 小沢一彦: 金属表面技術協会第 69 回学術講演大会要旨集 (1984), p. 98
- 8) 前 義治: 金属表面技術, **31** (1980), p. 328
- 9) F. MANSFELD and S. GILMON: J. Electrochem. Soc., **117** (1970), p. 588
- 10) F. MANSFELD and S. GILMAN: J. Electrochem. Soc., **117** (1970), p. 1328
- 11) 大部 操, 麻川健一, 田野和弘: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 705
- 12) 前田重義: 色材, **56** (1983), p. 615
- 13) 前田重義: 色材, **53** (1980), p. 397
- 14) 前田重義: 表面, **19** (1981), p. 461
- 15) 広瀬祐輔, 内田和子: 防食技術, **31** (1982), p. 782
- 16) L. E. HELWING: Met. Finish., **82** (1984)4, p. 41
- 17) L. E. HELWING: Met. Finish., **82** (1984)5, p. 61
- 18) 久保田正郎, 片山喜一郎: 日新製鋼技報, **31** (1974), p. 48
- 19) 内田幸夫, 住谷次郎, 福居 康, 広瀬祐輔: 金属表面技術, **37** (1986), p. 557
- 20) 松村源太郎: X 線回折要論 (1961), p. 139 [アグネ]
- 21) 内山 郁, 源辺 融, 紀文静雄: X 線マイクロアナライザー (1972), p. 19, p. 27, p. 73 [日刊工業新聞社]