電析 Zn 鋼板の Zn と Fe の結晶方位関係に及ぼす 鋼板表面性状の影響

今谷 祐貴¹ 大上 悟² 小林 亜暢³ 高橋 武寛³ 後藤 靖人⁴
中野 博昭²

¹九州大学大学院工学府物質プロセス工学専攻

²九州大学大学院工学研究院材料工学部門

³日本製鉄株式会社技術開発本部鉄鋼研究所表面処理研究部

⁴日本製鉄株式会社広畑技術研究部

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 83, No. 10 (2019), pp. 363–371

© 2019 The Japan Institute of Metals and Materials

Effect of Surface Textures of Steel Sheets on the Crystal Orientation Relationship between Zinc and Iron of Electrogalvanized Steel Sheets

Yuki Imatani¹, Satoshi Oue², Akinobu Kobayashi³, Takehiro Takahashi³, Yasuto Goto⁴ and Hiroaki Nakano²

¹Department of Materials Process Engineering, Graduate School of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

²Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

³Surface Treatment Research Lab., Steel Research Laboratories Research & Development, Nippon Steel Corp., Futtsu 293-8511

⁴Hirohata R & D Lab., Nippon Steel Corp., Himeji 671-1188

To investigate the effect of the surface texture of steel on the crystal orientation relation between Fe and Zn, we deposited Zn at 1500 A · m⁻² and 1.48 × 10⁴ C · m⁻² onto both Al-killed and IF steel sheets in an agitated sulfate solution at 313 K. Chemically polishing the steel simplifies the deposition of Zn epitaxially because of the decreased strain in the steel surface. For Zn deposited on Al-killed steel, the Burgers' orientation relation of {110}Fe//{0001}Zn was completed after the chemical polishing of the steel. In this case, because the orientation of {111}Fe increased and Zn was deposited according to the orientation relation of {110}Fe//{0001}Zn, the orientation of {0001}Zn decreased. In contrast, for Zn deposited on IF steel, the preferred relation was {111}Fe//{0001}Zn. The crystal-grain size of IF steel is larger than that of Al-killed steel, which makes the epitaxial growth of Zn easier on IF steel than on Al-killed steel. The orientation of {111}Fe was more prominent in IF steel than in Al-killed steel. Because the proportion of {0001}Zn increases under conditions where the epitaxial growth of Zn occurs easily and the orientation {111}Fe was more prominent in IF steel, this appears to be the cause of the relation of {111}Fe//{0001}Zn. The orientation relation between the deposited Zn and steel changes based on the strain, crystal orientation, and grain size of the steel. Therefore, the crystal orientation of the deposited Zn changes as well. [doi:10.2320/jinstmet.J2019023]

(Received May 14, 2019; Accepted June 10, 2019; Published July 12, 2019)

Keywords: zinc, electrodeposition, morphology, crystal orientation, aluminum killed, iron, IF steel, epitaxial growth, random growth, orientation relationship

1. 緒 言

薄膜有機被覆処理された電気 Zn めっき鋼板は、耐食性、耐指紋性等に優れているため高機能化成処理鋼板として、家電分野において大量に使用されている。電気 Zn めっき鋼板の明度^{1,2)}、光沢¹⁾、表面粗度^{3,4)}、プレス成形性^{4,5)}、クロメート処理性⁶⁾等の各種特性は、Zn の結晶配向性により変化する。そのため電析 Zn の結晶配向性を制御することが重要となっており、結晶配向性に及ぼす電析条件^{3,7–10)}、電解液の組成^{11,12)}、電解液への微量無機^{13–15)}、有機添加剤^{16–19)}、原板への有機物予備吸着^{20–23)}の影響についてこれまでに数多く報告されている。

一方、鋼板への Zn 電析では、Zn はパーガースの方位関係 [{110}Fe//{0001}Zn, $\bar{1}$ 11]Fe//[11 $\bar{2}$ 0]Zn] に従いエピタキシャ

ル成長することが報告されている^{11,24)}。パーガースの方位関係以外にも {111}Fe//{0001}Zn に従いエピタキシャル成長することが報告されており^{25–27)}、電析 Zn と鋼板の方位関係は、鋼板の表面性状及び電析条件の影響を受けることが予想される。著者らはこれまでに、高純度電解 Fe および冷間圧延鋼板へ Zn 電析を行い、結晶粒径の大きい高純度電解 Fe 上においては、パーガースの方位関係が見られるのに対して、結晶粒径の小さい冷間圧延鋼板上では、電析過電圧が低い場合、素地 Fe の方位に係わらず、{0001}Zn 面に優先配向することを報告した^{28,29)}。しかし、電析 Zn と鋼板の方位関係に及ぼす鋼板の表面性状の影響については不明な点が多い。そこで、本研究では、結晶配向性、粒径、表面歪みの異なる鋼板に Zn 電析を行い、Zn と Fe の面方位関係を電子後方散乱回折 (Electron Back Scatter Diffraction Pattern, EBSD) 法により調べた。

2. 実験方法

電解液は市販の特級試薬を用い、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と Na_2SO_4 をそれぞれ $1.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $0.56 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ となるようにイオン交換水に溶解させて作製した。pH は硫酸により 2 に調整した。めっき基板としては、Fe 多結晶体である Al キルド鋼板、IF 鋼板を用いた。一部の IF 鋼板については、1%, 5% の圧延を追加した。基板は、電析前に化学研磨により鏡面仕上げにした。化学研磨は、 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の H_2O_2 および $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の HF を含む 313 K の溶液中に 10 s または 60 s 浸漬して行なった。化学研磨 10 s, 60 s では、エッチング深さはそれぞれ $1.7 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ 程度となる³⁰⁾。化学研磨を行なった後、20 mass% の H_2SO_4 水溶液にて 10 s 酸洗、10 s アルカリ電解脱脂を行なった。電析は、定電流電解法により電流密度 $1500 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、通電量 $1.48 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ (Zn 付着量 $5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$)、浴温 313 K において、スターラー 400 rpm の攪拌下で行なった。陰極には Al キルド鋼板、IF 鋼板 ($3 \times 3 \text{ cm}^2$)、陽極には網目状の Pt ($8 \times 12 \text{ cm}^2$) を用いた。

電析 Zn の表面形態を SEM により観察した。また、鋼板および電析 Zn の結晶配向性を X 線回折装置 (Cu-K α , 管電圧 40 kV, 管電流 20 mA) により測定した。Fe, Zn の結晶配向性は、それぞれ、110 から 222 反射, 0002 から 10 $\bar{1}$ 4 反射の X 線回折強度を測定した後、Willson と Rogers の方法³¹⁾ で求めた配向指数により表示した。次に、Zn 電析後および Zn 除去後、同一箇所における Zn, Fe 表面の結晶方位を電子後方散乱回折 (Electron Back Scatter Diffraction Pattern, EBSD) 法により調べた。Zn 電析前に鋼板に圧痕を打ち、その圧痕を基準に同一箇所の Zn, Fe の方位を測定した。電析 Zn の除去は、Ar イオンミリングによりエッチングして行なった。また、鋼板結晶粒内の歪分布を評価するため、EBSD 法により、結晶粒内の局所的な方位差を定量化した Kernel Average Misorientation (KAM) 値³²⁾ を測定した。なお、KAM 値を測定する際は、化学研磨により鏡面仕上げにした。

3. 実験結果

3.1 電析 Zn の結晶形態、配向性に及ぼす鋼板表面性状の影響

Al キルド鋼板、IF 鋼板に 10 s の化学研磨を行ない、EBSD 法により、結晶粒内の局所的な方位差を定量化した Kernel Average Misorientation (KAM) 値³²⁾ を測定した。Fig. 1 に化学研磨後の Al キルド鋼板、IF 鋼板表面の KAM 像を示す。10 s の化学研磨を行った後も、Al キルド鋼板、IF 鋼板の表面には歪みが残存していることが確認された。Al キルド鋼板 (Fig. 1(a)), IF 鋼板 (Fig. 1(b)) の KAM 値を平均すると、それぞれ 0.97, 0.86 であり、ほぼ同等であった。IF 鋼板に 1% (Fig. 1(c)), 5% (Fig. 1(d)) の圧延を加えた場合の KAM 値の平均は、0.97, 1.41 であり、5% の圧延を加えると残留歪みが大きくなった。

Fig. 2 に化学研磨無しの Al キルド鋼板と IF 鋼板に電析させた Zn の表面 SEM 像を示す。Zn は、Al キルド鋼板、IF 鋼板上共に板状結晶が積層して塊状に析出している箇所と微細なサイズで析出している平滑な箇所の両方が見られた。塊状の結晶は、IF 鋼板上 (Fig. 2(b), (c), (d)) でより顕著であった。IF 鋼板において、Zn の結晶形態に及ぼす 1, 5% 圧延の影響は特に見られなかった。板状結晶が積層して塊状に析出している箇所は、鋼板の結晶方位に関わらず Zn がランダムに成長していると考えられる。微細なサイズで析出している平滑な箇所は、この後の結果および考察で述べるようなエピタキシャル成長した部分と思われる。

Fig. 3 に化学研磨を 10 s 行った Al キルド鋼板と IF 鋼板に電析させた Zn の表面 SEM 像を示す。Al キルド鋼板、IF 鋼板上共に Zn の板状結晶が鋼板とほぼ平行に規則的に積層している。電析 Zn が Zn 六方稠密晶の基底面 [$\{0001\}$ 面] に優先配向すると Zn の板面が鋼板と平行になる。化学研磨を行なった場合、Zn の表面形態から電析 Zn は $\{0001\}$ 面に優先配向している様子がうかがえる。

Fig. 4 に化学研磨無しの Al キルド鋼板、IF 鋼板及びその上に電析させた Zn の結晶配向性を示す。Al キルド鋼板、IF 鋼板共に Fe は $\{100\}$ 面に優先配向しており、優先配向の程

Fig. 1 KAM maps of the Al killed and IF steels with chemical polishing for 10 s [(a) Al killed steel, (b) IF steel without rolling, (c) IF steel with 1% rolling, (d) IF steel with 5% rolling].

Fig. 2 SEM images of Zn deposited on Al killed and IF steels without chemical polishing [(a) Al killed steel, (b) IF steel without rolling, (c) IF steel with 1% rolling, (d) IF steel with 5% rolling].

Fig. 3 SEM images of Zn deposited on Al killed and IF steels with chemical polishing for 10 s [(a) Al killed steel, (b) IF steel without rolling, (c) IF steel with 1% rolling, (d) IF steel with 5% rolling].

度は、IF 鋼板の方が大きかった。(Fig. 4(a)) また、IF 鋼板に圧延を加えると、{100} 面への優先配向が更に顕著となった。一方、電析 Zn は、何れも {0001} 面に優先配向しており、IF 鋼板に圧延を加えると、{0001} 面への配向が若干減少し代わりに {10 $\bar{1}$ 4} 面への配向が僅かに増加した。(Fig. 4(b)) {10 $\bar{1}$ 4} 面への配向は、Zn 六方稠密晶の基底面[{0001} 面]が鋼板に対して 28.2° 傾斜していることを意味する。即ち、IF 鋼板に圧延を加えると、鋼板と平行に析出していた Zn の板状結晶の一部が僅かに傾斜することが分る。

Fig. 5 に化学研磨を 10 s 行った Al キルド鋼板、IF 鋼板及びその上に電析させた Zn の結晶配向性を示す。Al キルド鋼板、IF 鋼板共に Fe は {111} 面に優先配向していたが、その程度は大きく異なり、IF 鋼板の方が {111} 面への配向がより強かった。(Fig. 5(a)) IF 鋼板において、{111} 面への配向に及ぼす圧延の影響は特に見られなかった。一方、電析 Zn は、Al キルド鋼板、IF 鋼板上共に {0001} 面に優先配向しており、その傾向は IF 鋼板上でより顕著であった。(Fig. 5(b)) また、電析 Zn の結晶配向性に及ぼす IF 鋼板への圧延の

Fig. 4 (a) Crystal orientation of Fe for Al killed and IF steels with rolling and without chemical polishing and (b) orientation of Zn deposited on their steels. IF steel was rolled.

Fig. 5 (a) Crystal orientation of Fe for Al killed and IF steels with rolling and chemical polishing for 10 s and (b) orientation of Zn deposited on their steels. IF steel was rolled before chemical polishing.

影響は特に見られなかった。Al キルド鋼板、IF 鋼板共に化学研磨を行うと Fe の優先配向は {100} 面から {111} 面へと変化しており、{111} 面への変化は IF 鋼板で特に大きかった。後の Fig. 10 にて述べるように化学研磨の時間を長くすると Al キルド鋼板、IF 鋼板共に {111} 面への配向が増加しており、鋼板の表層から内部に行くほど Fe は、{111} への配向が強くなっていると考えられる。電析 Zn の配向は、化学研磨を行うと、Al キルド鋼板上では、{0001} 面への優先配向が低下するのに対して、IF 鋼板上では、{0001} 面への配向が僅かに増加した。特に IF 鋼板に圧延を行った場合、化学研磨を行った方が {0001} 面への配向がやや大きくなった。

3.2 電析 Zn と鋼板の方位関係に及ぼす鋼板表面性状の影響

Fig. 6 に化学研磨を 10 s 行った Al キルド鋼板に電析した

Zn (Fig. 6(b)) および Zn 除去後の Fe (Fig. 6(a)) の同一箇所における EBSD 法による結晶方位解析像, Fe の $\{110\}$ 極点図および電析 Zn の $\{0001\}$ 極点図を示す. Al キルド鋼板の平均結晶粒径を Fe の結晶方位解析像 (Fig. 6(a)) より算出すると, $7.8 \mu\text{m}$ であった. Zn の結晶方位解析像 (Fig. 6(b)) より, Zn 六方稠密晶の基底面が鋼板に対して若干傾斜していることが分る. Fe の $\{110\}$ 極点図および電析 Zn の $\{0001\}$ 極点図より, $\{110\}\text{Fe}/\{0001\}\text{Zn}$ のバーガースの方位関係が成立していることが分った.

Fig. 7 に化学研磨を 10 s 行った IF 鋼板に電析した Zn (Fig. 7(b)) および Zn 除去後の Fe (Fig. 7(a)) の同一箇所における

EBSD 法による結晶方位解析像, Fe の $\{111\}$ 極点図および電析 Zn の $\{0001\}$ 極点図を示す. IF 鋼板の平均結晶粒径を Fe の結晶方位解析像 (Fig. 7(a)) より算出すると, $15.5 \mu\text{m}$ であった. Zn の結晶方位解析像 (Fig. 7(b)) は, Zn 六方稠密晶の基底面が鋼板に対してほぼ平行になっていることを示している. Fe の $\{111\}$ 極点図および電析 Zn の $\{0001\}$ 極点図より, $\{111\}\text{Fe}/\{0001\}\text{Zn}$ のバーガース以外の方位関係が成立していることが分った.

IF 鋼板に 5% の圧延を行い, 化学研磨を 10 s 行った後, Zn を電析させた. 電析させた Zn (Fig. 8(b)) および Zn 除去後の Fe (Fig. 8(a)) の同一箇所における EBSD 法による結晶

Fig. 6 (a), (b) Crystal orientation mapping images and the $\{110\}$ and $\{0001\}$ pole figures for Al killed steel with chemical polishing for 10 s and Zn deposited on the Al killed steel [(a) Fe, (b) Zn].

Fig. 7 (a), (b) Crystal orientation mapping images and the $\{111\}$ and $\{0001\}$ pole figures for IF steel with chemical polishing for 10 s and Zn deposited on the IF steel [(a) Fe, (b) Zn].

方位解析像, Fe の $\{111\}$ 極点図および電析 Zn の $\{0001\}$ 極点図を Fig. 8 に示す. 結晶方位解析像において (Fig. 8(a), (b)), 部分的に Fe, Zn の方位解析ができていない箇所が見られるが, これは, Fe, Zn 表面の歪み, 凹凸に由来するものである. 5% の圧延により化学研磨後においても歪みが残存していることを示している. Zn の結晶方位解析像 (Fig. 8 (b)), Fe の $\{111\}$ 極点図および電析 Zn の $\{0001\}$ 極点図より, IF 鋼に 5% の圧延を行い歪みを残存させても, 電析 Zn は $\{0001\}$ 面に優先配向し, $\{111\}\text{Fe}/\{0001\}\text{Zn}$ のバーガース以外の方位関係が成立することが分った.

3.3 電析 Zn と鋼板の方位関係に及ぼす鋼板表面歪み, 結晶配向性の影響

電析 Zn と鋼板の方位関係に及ぼす鋼板の表面歪み, 結晶配向性の影響を更に調べるために, 鋼板に化学研磨を 60 s 行った後に, Zn を電析させた. Fig. 9 に 60 s 化学研磨後の Al キルド鋼板, IF 鋼板表面の KAM 像を示す. 化学研磨 10 s の場合 (Fig. 1) に比べ, 60 s の化学研磨では表面歪みが減少していることが分かる. 60 s 化学研磨後の Al キルド鋼板 (Fig. 9(a)), IF 鋼板 (Fig. 9(b)) の KAM 値を平均すると, それぞれ 0.40, 0.53 であり, 10 s 化学研磨後の 0.97, 0.86 に比べて小さくなった.

Fig. 10 に 10 s, 60 s の化学研磨を行った Al キルド鋼板,

Fig. 8 (a), (b) Crystal orientation mapping images and the $\{111\}$ and $\{0001\}$ pole figures for IF steel with 5% rolling and chemical polishing for 10 s and Zn deposited on the IF steel [(a) Fe, (b) Zn].

Fig. 9 KAM maps of the Al killed and IF steels with chemical polishing for 60 s [(a) Al killed steel, (b) IF steel without rolling].

Fig. 10 Crystal orientation of Fe for Al killed and IF steels with chemical polishing for 10 s and 60 s [Fe orientation ●222, ▲110, □200, ◆211].

IF 鋼板の結晶配向性を示す。Al キルド鋼板、IF 鋼板共に化学研磨を 10 s から 60 s に増加すると Fe は $\{111\}$ への配向が増加した。これは、鋼板の表層から内部に行くほど、Fe は $\{111\}$ への配向が強くなっていることを示している。

Fig. 11 に 10 s, 60 s の化学研磨を行った Al キルド鋼板、IF 鋼板上に電析させた Zn の結晶配向性を示す。Al キルド鋼板の化学研磨を 10 s から 60 s に増加すると Zn は $\{0001\}$ 面への配向が減少し、 $\{10\bar{1}3\}$ 面への配向が増加した。すなわち、Zn 基底面 [$\{0001\}$ 面] が鋼板に対して 35.5° 傾斜する領域が増加することを示している。IF 鋼板上への電析 Zn は、化学研磨 10 s において、ほぼ全て $\{0001\}$ 面に配向しており、その傾向は化学研磨 60 s においても同様であった。

Fig. 12 に化学研磨を 60 s 行った Al キルド鋼板に電析した

Fig. 11 Crystal orientation of Zn deposited on Al killed and IF steels with chemical polishing for 10 s and 60 s. [Zn orientation ●0002, ▲10 $\bar{1}$ 3, □10 $\bar{1}$ 4, ◆10 $\bar{1}$ 0].

Zn (Fig. 12(b)) および Zn 除去後の Fe (Fig. 12(a)) の同一箇所における EBSD 法による結晶方位解析像、Fe の $\{110\}$ 極点図および電析 Zn の $\{0001\}$ 極点図を示す。結晶方位解析像 (Fig. 12(b)) より電析 Zn は、化学研磨を 10 s 行った場合 (Fig. 6 (b)) 同様に Zn 六方稠密晶の基底面が鋼板に対して若干傾斜していることが分る。Fe の $\{110\}$ 極点図および電析 Zn の $\{0001\}$ 極点図より、Al キルド鋼板に 60 s の化学研磨を行なった場合も $\{110\}\text{Fe} // \{0001\}\text{Zn}$ のバーガースの方位関係が成立することが分った。

Fig. 13 に化学研磨を 60 s 行った IF 鋼板に電析した Zn (Fig. 13(b)) および Zn 除去後の Fe (Fig. 13(a)) の同一箇所における EBSD 法による結晶方位解析像、Fe の $\{111\}$ 極点図および電析 Zn の $\{0001\}$ 極点図を示す。結晶方位解析像 (Fig. 13(b)) より電析 Zn は、ほぼ $\{0001\}$ 面に配向していることが分かる。化学研磨を 60 s 行くと電析 Zn の $\{0001\}$ 面への優先配向の程度は、化学研磨を 10 s 行った場合 (Fig. 7(b)) に比べより顕著となった。Fe の $\{111\}$ 極点図および電析 Zn の $\{0001\}$ 極点図より、IF 鋼板に 60 s の化学研磨を行うと $\{111\}\text{Fe} // \{0001\}\text{Zn}$ の方位関係が成立しており、化学研磨 10 s の場合 (Fig. 7) と同様の傾向を示した。

Fig. 14 に化学研磨を 60 s 行った Al キルド鋼板、IF 鋼板に電析させた Zn の表面 SEM 像を示す。Al キルド鋼板、IF 鋼板上共に平滑な箇所が見られ、電析 Zn は基底面である $\{0001\}$ 面に配向している様子が伺われる。特に IF 鋼板上では、Zn の平滑性がより顕著であった。化学研磨を 10 s 行った場合 (Fig. 3) に比べ、60 s 行った方が Al キルド鋼板、IF 鋼板上共に電析 Zn はより平滑になった。

4. 考 察

Zn めっき鋼板の外観、加工性は、結晶配向性に依存する

Fig. 12 (a), (b) Crystal orientation mapping images and the $\{110\}$ and $\{0001\}$ pole figures for Al killed steel with chemical polishing for 60 s and Zn deposited on the Al killed steel [(a) Fe, (b) Zn].

Fig. 13 (a), (b) Crystal orientation mapping images and the {110} and {0001} pole figures for IF steel with chemical polishing for 60 s and Zn deposited on the IF steel [(a) Fe, (b) Zn].

Fig. 14 SEM images of Zn deposited on Al killed and IF steels with chemical polishing for 60 s [(a) Al killed steel, (b) IF steel].

Table 1 Effect of surface textures of steel on the crystal orientation relationship between deposited Zn and Fe.

Substrate	Al killed steel			IF steel		
Chemical polishing (s)	0	10	60	0	10	60
Grain size of Fe (μm)	7.8 φ			15.5 φ		
Strain of Fe (KAM Value)	—	0.97	0.40	—	0.86	0.53
Index of {111}Fe	2.5	3.4	6.1	2.9	6.5	8.3
Index of {0002}Zn	4.9	3.7	1.9	4.8	5.1	5.1
Relationship of Fe/Zn	—	{110} _{Fe} //{0001} _{Zn}		—	{111} _{Fe} //{0001} _{Zn}	

ので¹⁻⁵⁾、ここでは、Al キルド鋼板と IF 鋼板に電析させた Zn の結晶配向性、Fe と Zn の方位関係に及ぼす鋼板表面性状の影響を考察する。Table 1 に電析 Zn の結晶配向性、Fe と Zn の方位関係に及ぼす鋼板表面性状の影響を示す。鋼板の結晶粒径は、IF 鋼板の方が Al キルド鋼板の約 2 倍程度と大きくなっている。鋼板の表面歪みは、化学研磨を 10 s 行くと大きく減少することが予想され、研磨時間を 60 s と長くすると歪みは更に減少した。Al キルド鋼板および IF 鋼板の Fe の {111} 面への結晶配向性は、化学研磨を 10 s 行くと増加しており、60 s 行くと更に増加した。

電析 Zn は、化学研磨を行っていない場合、Al キルド鋼板および IF 鋼板上共に {0001} 面に優先配向した。(Fig. 4(b))

電析 Zn の結晶配向性は、電析過電圧に依存し、過電圧の増加に伴い、{0001} → {1011} → {1120} → {1010} 面へと変化することが報告されている^{33,34)}。また、鋼板に化学研磨を行っていない場合、Zn の表面 SEM 像(Fig. 2)より Zn はランダムに成長していることから、本実験の電析条件下では、Zn は {0001} 面に配向し易い低過電圧になっていると考えられる。

しかし、化学研磨を 10 s 行くと Al キルド鋼板上では、Zn は {0001} 面への配向が大きく低下し(Fig. 5(b))、研磨時間を 60 s と長くすると {0001} 面への配向がさらに減少した。(Fig. 11)一方、IF 鋼板上では、化学研磨を 10 s 行くと Zn は {0001} 面への配向が若干増加した。(Fig. 5(b))化学研磨を行うと鋼板表面の歪みが減少しており、電析 Zn はエピタキシャル成長し易くなる。(Fig. 3, 14)すなわち、電析 Zn の結晶配向性は、鋼板の結晶配向性の影響を受け易くなる。

Al キルド鋼板における Fe と電析 Zn の方位関係に着目すると、化学研磨を 10 s, 60 s 行った場合、{110}Fe//{0001}Zn のバーガースの方位関係が成立した。 α -Fe 上への Zn 電析では、Zn は初期、バーガースの方位関係 {110}Fe//{0001}Zn に従いエピタキシャル成長することが知られている^{11,24)}。本研究の Al キルド鋼板上への電析 Zn は、従来から報告されているバーガースの方位関係に従いエピタキシャル成長することが分かった。化学研磨を 10 s 行くと Al キルド鋼板上では、Zn の {0001} 面への配向が低下した(Fig. 5(b))のは、電析 Zn が、{111} 面に優先配向した鋼板上でバーガースの方位関係 {110}Fe//{0001}Zn に従いエピタキシャル成長したためと考えられる。Al キルド鋼板の研磨時間を 60 s と長くすると Zn の {0001} 面への配向が更に減少した(Fig. 11)のは、Fe の {111} 面への配向が更に増加し(Fig. 10)、電析 Zn が、{111} 面に優先配向した鋼板上でバーガースの方位関係に従いエピタキシャル成長したためと考えられる。

一方、IF 鋼板では、化学研磨 10 s, 60 s のいずれの場合に

においても、バーガース以外の方位関係 $\{111\}\text{Fe}/\{0001\}\text{Zn}$ が成立した。電析 Zn は、バーガース以外の $\{111\}\text{Fe}/\{0001\}\text{Zn}$ の方位関係に従いエピタキシャル成長することも報告されている²⁵⁻²⁷⁾。Zn の $\{0001\}$ に対しては、Fe の $\{110\}$ とのミスフィット率は 10.4% と小さく、Fe の $\{111\}$ とのミスフィット率も 13.9% と小さい²⁵⁾が、 $\{111\}$ との方がミスフィット率は幾分大きい。IF 鋼板の結晶粒径は Al キルド鋼板より大きくなっており、電析 Zn はよりエピタキシャル成長し易い。また、IF 鋼板では、Al キルド鋼板より $\{111\}$ 面への配向がより顕著である。(Fig. 10) 電析 Zn がエピタキシャル成長し易い条件下では、 $\{0001\}$ 面に配向し易いことが報告されている^{8,26,27,35)}。IF 鋼板上では、よりエピタキシャル成長し易く、且つ $\{111\}$ 面への配向が強いため、ミスフィットは幾分大きいものの、バーガース以外の $\{111\}\text{Fe}/\{0001\}\text{Zn}$ の方位関係が成立したと考えられる。

IF 鋼板に化学研磨を 10 s と 60 s 行った場合の電析 Zn の結晶配向性を比較すると、X 線回折による評価(Fig. 11)ではほとんど差が見られなかったが、EBSD 法による Zn の結晶方位解析像による評価では、60 s 行った方が $\{0001\}\text{Zn}$ への配向がより顕著であった。(Fig. 7(b), 13(b)) 化学研磨を 10 s 行った場合(Fig. 3)に比べ、60 s 行った方が電析 Zn がより平滑になった(Fig. 14)のは、Fe の $\{111\}$ 面への配向が増加し、且つ鋼板の歪みが減少するためエピタキシャル成長し易くなり、 $\{111\}\text{Fe}/\{0001\}\text{Zn}$ の方位関係により、 $\{0001\}$ への配向が増加したためと考えられる。

電析 Zn の結晶配向性に及ぼす圧延の影響に着目すると、IF 鋼板に圧延を行ない、化学研磨無しで Zn 電析を行った場合、僅かではあるが、Zn の $\{0001\}$ 面への配向が減少した。(Fig. 4(b)) 化学研磨を行っていない場合、Zn はランダムに成長しているが(Fig. 2)、電析初期はエピタキシャル成長していると考えられる。圧延を行なうと鋼板表面の歪みが増加し、Zn のエピタキシャル成長が抑制されるため、 $\{0001\}$ 面への配向が減少したと考えられる。IF 鋼板では、化学研磨を行なった方が Zn の $\{0001\}$ 面への配向が僅かではあるが高くなるのは研磨により Fe の $\{111\}$ 面への配向が増加し、 $\{111\}\text{Fe}/\{0001\}\text{Zn}$ の方位関係を持つエピタキシャル成長が増加したためと考えられる。IF 鋼板に圧延を行っても化学研磨を 10 s 行くと、電析 Zn の結晶配向性はほぼ同一となったが(Fig. 5(b))、これは圧延による歪みが化学研磨により減少したためと考えられる。

5. 結 論

電析 Zn の結晶配向性、Zn と鋼板の面方位関係に及ぼす鋼板の表面性状の影響について調査した結果、以下のことが分った。鋼板に化学研磨を行うと鋼板表面の歪みが減少し、電析 Zn がよりエピタキシャル成長し易くなった。Al キルド鋼板上での電析 Zn では、鋼板に化学研磨を行うと、 $\{110\}\text{Fe}/\{0001\}\text{Zn}$ のバーガースの方位関係が成立した。化学研磨を行うと Fe の $\{111\}$ への配向が増加し、 $\{110\}\text{Fe}/\{0001\}\text{Zn}$ の方位関係に従って Zn が電析するため、 $\{0001\}\text{Zn}$ 面への配向が減少した。一方、IF 鋼板上での電析

Zn では、バーガース以外の方位関係 $\{111\}\text{Fe}/\{0001\}\text{Zn}$ が成立した。IF 鋼板の結晶粒径は Al キルド鋼板より大きくなっており、電析 Zn はよりエピタキシャル成長し易い。また、IF 鋼板は、Al キルド鋼板より $\{111\}\text{Fe}$ 面への配向がより顕著であった。電析 Zn がエピタキシャル成長し易い条件下では、 $\{0001\}$ 面に配向し易く、且つ IF 鋼板では $\{111\}\text{Fe}$ 面への配向が強いため、バーガース以外の $\{111\}\text{Fe}/\{0001\}\text{Zn}$ の方位関係が成立したと考えられる。以上のように鋼板の歪み、結晶配向性、粒径により電析 Zn と鋼板の面方位関係が変化し、その結果、電析 Zn の結晶配向性も変化した。

文 献

- 1) H. Nakano, S. Oue, M. Iwai, T. Akiyama and H. Fukushima: *Tetsu-to-Hagané* **86** (2000) 584-590.
- 2) H. Nakano, S. Oue, S. Taniguchi, S. Kobayashi and H. Fukushima: *Tetsu-to-Hagané* **93** (2007) 763-768.
- 3) M. Sagiyama, M. Kawabe and T. Watanabe: *Tetsu-to-Hagané* **76** (1990) 1301-1308.
- 4) K. Ishii, M. Kimoto and A. Yakawa: *Proc. 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, GALVATECH'98*, (Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, 1998) pp. 547-552.
- 5) G.J. Wenzloff, C.J. Van Tyne and D.K. Matlock: *The Physical Metallurgy of Zinc Coated Steel*, (TMS, Warrendale, PA, 1993) pp. 275-293.
- 6) A. Yakawa, M. Kimoto and T. Tsuda: *CAMP-ISIJ* **2** (1989) p. 615.
- 7) H. Nakano, H. Fukushima, T. Akiyama and R. Kammel: *Metall* **58** (2004) 722-728.
- 8) H. Nakano, K. Araga, M. Iwai and J. Kawafuku: *Tetsu-to-Hagané* **83** (1997) 785-790.
- 9) H. Nakano, K. Araga, M. Iwai and J. Kawafuku: *Tetsu-to-Hagané* **83** (1997) 635-640.
- 10) H. Nakano: *Trans. Nonferr. Met. Soc. China* **19** (2009) 835-841.
- 11) H. Ohtsubo, T. Matsumoto, K. Nakai and Y. Ohmori: *ISIJ Int.* **34** (1994) 1002-1007.
- 12) Y.B. Yim, W.S. Hwang and S.K. Hwang: *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 2604-2611.
- 13) H. Nakano, K. Araga, M. Iwai and K. Miki: *Tetsu-to-Hagané* **85** (1999) 806-813.
- 14) A.R. Ault and E.J. Frazer: *J. Appl. Electrochem.* **18** (1988) 583-589.
- 15) H. Nakano, S. Oue, S. Taniguchi, S. Kobayashi and H. Fukushima: *ISIJ Int.* **48** (2008) 634-639.
- 16) H. Nakano, K. Araga, M. Iwai and J. Kawafuku: *Tetsu-to-Hagané* **84** (1998) 339-344.
- 17) D.J. MacKinnon, J.M. Brannen and R.M. Morrison: *J. Appl. Electrochem.* **18** (1988) 252-256.
- 18) H. Nakano, S. Oue, T. Miki, S. Kobayashi and H. Fukushima: *ISIJ Int.* **46** (2006) 106-110.
- 19) H. Nakano, S. Oue, T. Miki, S. Kobayashi and H. Fukushima: *Tetsu-to-Hagané* **92** (2006) 501-506.
- 20) H. Nakano, T. Ura, S. Oue and S. Kobayashi: *ISIJ Int.* **54** (2014) 1653-1660.
- 21) H. Nakano, S. Oue, Y. Hamaguchi, S. Kobayashi, H. Fukushima: *ISIJ Int.* **49** (2009) 1769-1775.
- 22) H. Nakano, T. Ura, S. Oue and S. Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané* **99** (2013) 700-708.
- 23) H. Nakano, S. Oue, Y. Hamaguchi, S. Kobayashi and H. Fukushima: *Tetsu-to-Hagané* **96** (2010) 371-377.
- 24) Y. Ohmori, K. Nakai, H. Ohtsubo, T. Yagi and T. Matsumoto: *ISIJ Int.* **33** (1993) 1196-1201.
- 25) M. Kurosaki: *Doctoral Thesis, Kyoto University*, (2009). https://repository.kulib.kyoto-u.ac.jp/dspace/bitstream/2433/77994/1/D_Kurosaki_Masao.pdf, (accessed 2009-03-23) p. 52.
- 26) H. Kawano, S. Oue, T. Futaba, A. Kobayashi, Y. Goto and H. Nakano: *Tetsu-to-Hagané* **104** (2018) 227-234.
- 27) H. Kawano, S. Oue, T. Futaba, A. Kobayashi, Y. Goto and H. Nakano: *ISIJ Int.* **58** (2018) 2117-2124.
- 28) B. Kubo, S. Oue, T. Futaba, A. Kobayashi, Y. Goto and H. Nakano: *ISIJ Int.* **59** (2019) 144-151.
- 29) B. Kubo, S. Oue, T. Futaba, A. Kobayashi, Y. Goto and H. Nakano: *Tetsu-to-Hagané* **104** (2018) 322-330.
- 30) K. Suzuki, M. Kajino and F. Shimizu: *R & D Review of Toyota CRDL* **30** (1995) 27-36.

- 31) K.S. Willson and J.A. Rogers: Tech. Proc. Am. Electroplat. Soc. **51** (1964) 92-95.
- 32) S. Morooka, Y. Tomota, Y. Adachi, S. Morito and T. Kamiyama: Tetsu-to-Hagané **94** (2008) 313-320.
- 33) N.A. Pangarov: J. Electroanal. Chem. **9** (1965) 70-83.
- 34) N.A. Pangarov: Electrochim. Acta **9** (1964) 721-726.
- 35) H. Nakano and H. Fukushima: Tetsu-to-Hagané **88** (2002) 236-242.