

討29 鉄-亜鉛合金電気めっきの構造

日本鋼管(株) 中央研究所 ○島 芳延
寺坂正二 中岡一秀
福山研究所 本間俊之

1. 緒言

近年、自動車用防錆鋼板として、鉄-亜鉛合金電気めっき鋼板が開発、製造されている。この鉄-亜鉛合金電気めっきの結晶構造は、X線回折により調べられており、熱的平衡相とは一致しないことが報告されているが¹⁾、詳細な構造解析は、まだ十分には行なわれていない。

本報告では、鉄含有量0.9%~7.8%の鉄-亜鉛合金電気めっきについて、

- (a) ζ 相は存在しないのか。
- (b) δ_1 相や Γ 相のような大きなunit cellを持つ金属間化合物が、電気めっきで生成するのか。
- (c) 合金電気めっきの α 相中に存在する亜鉛は、実際に体心立方晶中に過飽和に置換型固溶しているのか、またはクラスター状に析出しているのか。

等の点に注目して、X線回折・電子回折・転換電子メスバウア分光により解析した結果を報告する。

2. 実験

試料は、硫酸塩浴を用い、pH 2~3、流速1.5~2 m/s、電流密度50 A/dm²で、浴中の鉄濃度を変えることにより、めっき中の鉄含有量0.9%~7.8%のものを作成した。

これらの試料を用いて、透過電子顕微鏡による観察、電子回折、EDXでの元素の定量、X線回折による格子定数の決定、転換電子メスバウア分光によるめっき中の鉄原子の周りの局所構造の解析を行った。

なお、透過電子顕微鏡用の試料は、10 μ mの鉄箔に5 μ mの厚さにめっきしたものをを用い、この鉄箔を10%過塩素酸+酢酸で裏面からジェット法で研磨して作成した。

3. 実験結果および考察

(1) 鉄0.9~1.8%

図1に鉄1.3%の合金電気めっきの透過電子顕微鏡写真および電子回折の結果を示す。めっきは1 μ m程度の結晶で、結晶内部には多くの転位によると考えられる黒いコントラストが見える。

☆部からの回折パターンは、比較的是っきりしたスポットになっており、この部分の結晶は、転位を多く含んでいるが、ほぼ単結晶であることを示している。

解析の結果、このパターンは $a = 2.8 \text{ \AA}$ 程度、 $c = 4.4 \text{ \AA}$ 程度の六方晶の $\langle 100 \rangle$ 入射のパターンであることがわかった。これは単斜晶の ζ 相や、 $a = 1.2.8 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.7.6 \text{ \AA}$ という大きなunit cellの六方晶である δ_1 相とは、明らかに異った構造である。

図2に、鉄0.9~1.7%の合金電気めっきのX線回折の結果を示す。

鉄1.3%のものは、電子回折の結果から六方晶を仮定して矛盾なく指数づけすることができ、正確な格子定数は $a = 2.75 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.37 \text{ \AA}$ であった。

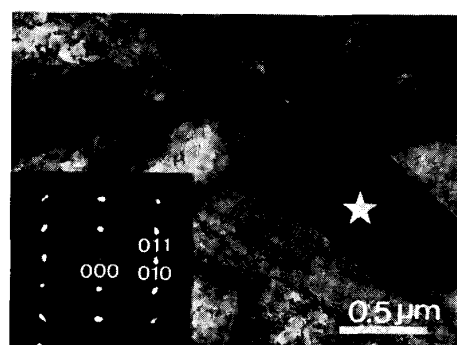


Fig.1 TEM image of electrodeposited Fe-Zn alloy (Fe 13 wt%)

鉄0.9, 4%の合金電気めっきのX線回折の結果も、やはり六方晶を仮定することで指数づけできる。これらの鉄0.9~1.3%のX線回折の結果では、鉄含有量の増加に伴って(002), (103)面は高角度側にシフトし、(100), (110)面は低角度側にシフトしている。

また、鉄1.7%の合金電気めっきのX線回折の結果も、やはり六方晶で指数づけできるが、それ以外に、次に述べる Γ -likeの立方晶のピークもわずかに見られる。

図3に鉄0.9~1.8%の合金電気めっきの、六方晶の格子定数a, cと鉄含有量の関係をプロットしたものを示す。鉄0.9から1.0%程度までは、連続的にa軸は伸び、c軸は縮んでいくことがわかる。鉄含有量が1.0%程度を超えるとa軸, c軸ともあまり変化が見られない。

鉄含有量の変化に対して、結晶系が変化せずに格子定数が連続的に変化することから、鉄0.9~1.8%の合金電気めっき中の六方晶の相は、鉄が過飽和に固溶した η 相であると考えられる。また、この領域では γ 相や δ 相は見いだせなかった。

次に合金電気めっき中の鉄原子の、メスバウア分光による解析結果を示す。熱的平衡相の η 相中には鉄は0.02%程度しか固溶しないが、このメスバウアスペクトルはダブルピークを示すことが報告されており²⁾、鉄原子の周りの電場勾配は球対称からずれていると考えられる。しかし、鉄1.3%の合金電気めっきのメスバウアスペクトル(図4)はシングルピークであり、鉄原子の周りの電場勾配が球対称に近いことを示している。この鉄原子の周りの電場勾配の違いは、鉄含有量の増加に伴ってa軸が伸び、c軸が縮んでいくことに起因していると考えられる。

(2) 鉄2.0~4.0%

図5に鉄3.4%の合金電気めっきの透過電子顕微鏡写真および電子回折の結果を示す。結晶粒は0.1 μ m以下であり、鉄1.3%のものよりもはるかに微細である。そのため制限視野電子回折では、パターンがリング状になってしまい、結晶系を決めることは困難である。

図6にこのめっきの、めっきままのものと、300°C 20分間、電子顕微鏡内で加熱したものの、電子回折を示す。加熱後のリングパターンは、d値が熱的平衡相の Γ 相とよく一致する。 Γ 相はa = 8.95 Åの体心立方晶である。めっきままのリングパターンは、加熱後のもののうち、内側から(222), (330), (600), (444),

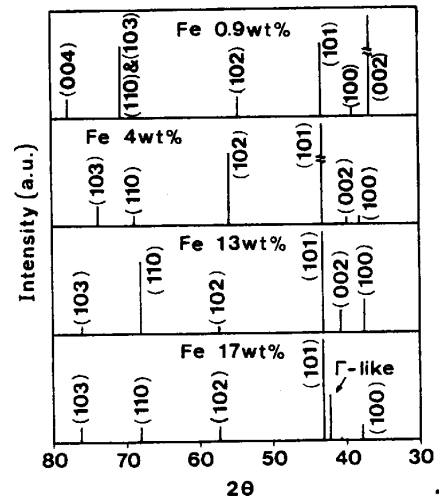


Fig.2 Diffraction patterns of electrodeposited Fe-Zn alloys

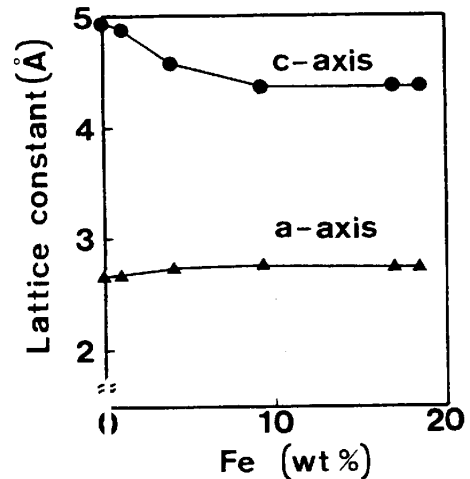


Fig.3 Lattice constants of electrodeposited Fe-Zn alloys

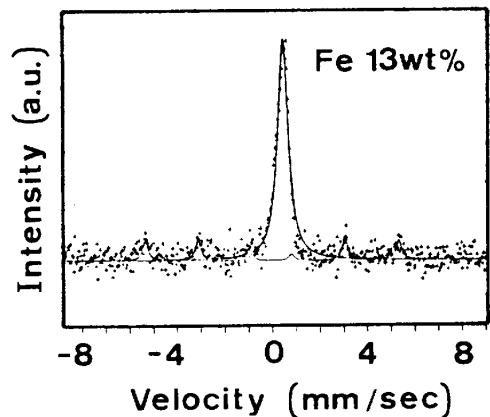


Fig.4 Mössbauer spectrum of electrodeposited Fe-Zn alloy (Fe 13wt%)

(633)等の面は、よく一致するが、(310)、(321)、(332)、(422)等の面は見いだせない。このことから鉄34%の合金電気めっきは、 Γ 相に近い結晶構造を持つが、まったく同じものではないと考えられる。X線回折の結果では、鉄20~40%の合金電気めっきで、この Γ -likeな構造が見いだされた。

次に、図7に鉄24%および32%の合金電気めっきのメスバウアスペクトルを示す。鉄24%のものは、中央にダブルピークがあり、また、ブロードではあるが、6本ピークも存在している。鉄32%のものでは、ダブルピークが減少し、6本ピークが増加している。この6本ピークは、亜鉛が過飽和に固溶した強磁性の α 相からのものと考えられ、また中央のダブルピークは Γ -likeな相からのスペクトルであると考えられる。これは、鉄24%以上では、既に Γ -likeな相と、亜鉛が過飽和に固溶した α 相との2相になっていることを示すものである。しかし、このダブルピークは、熱的平衡相の Γ 相のメスバウアスペクトルとは異っている³⁾

この2相状態は、X線回折や電子回折では、 Γ -likeな相と、亜鉛が過飽和に固溶した α 相のピーク位置がほぼ重なるため調べることはできない。

(3) 鉄50~78%

この領域では、電子顕微鏡用の試料作成が困難で、透過電子顕微鏡写真を撮影できなかった。

X線回折の結果では、鉄含有量が減少するに従って、格子定数は大きくなるが、熱的平衡相である α 相と同じ体心立方晶で指数づけができる。

図8に鉄78%の合金電気めっきのメスバウアスペクトルを示す。スペクトルは6本ピークを示しており、強磁性の α 相であると考えられる。しかし、ピークが、純鉄に比較してブロードで、両端のピークの間隔(内部磁場)も小さい。図9に鉄含有量と内部磁場の関係を示す。鉄78~40%の間では、鉄含有量が減少するに従って内部磁場も減少している。このことは鉄含有量が減少するに従って、めっき中の鉄原子に配位している亜鉛原子の数が増加していることを示すものである。

X線回折およびメスバウア分光より、鉄50%以上の合金電気めっきは、亜鉛が過飽和に固溶した α 相であると考えられる。

また図9より、鉄40%程度以下では、内部磁場があま

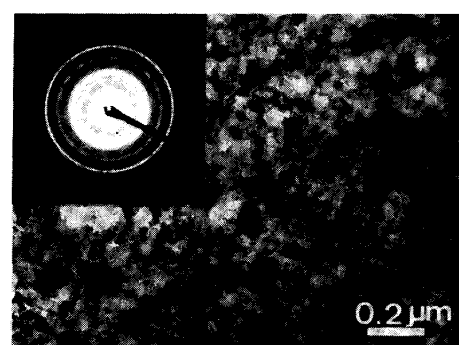


Fig.5 TEM image of electrodeposited Fe-Zn alloy (Fe 34wt%)

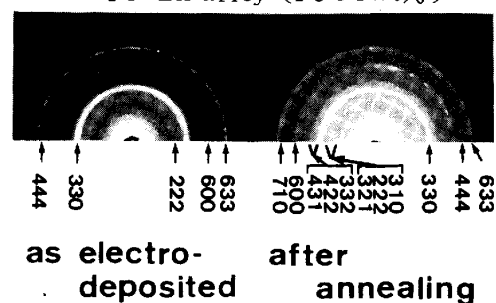


Fig.6 Electron diffraction patterns of electrodeposited Fe-Zn alloy (Fe 34wt%)

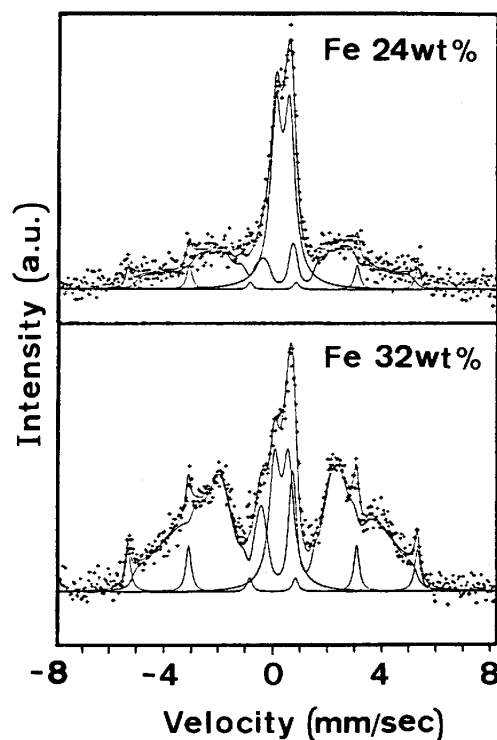


Fig.7 Mössbauer spectra of electrodeposited Fe-Zn alloys (Fe 24wt% & 32wt%)

り変化しないことから、電気めっきにより α 相中に固溶できる亜鉛量は60%程度と考えられる。

4. まとめ

以上の解析の結果からわかった鉄-亜鉛合金電気めっきの構造を、図10に示す。

- (a) 鉄-亜鉛合金電気めっきには、 ζ 相や δ 相は存在しない。
- (b) 鉄0.9~18%の領域に存在する六方晶は、鉄が過飽和に固溶した η 相であると考えられる。この領域では、鉄含有量が増加するにつれて、c軸が縮み、a軸が伸びる。
- (c) 鉄18%付近は、この過飽和 η 相と Γ -likeな相との2相域である。
- (d) 鉄20~40%の領域では、熱的平衡相の Γ 相によく似た結晶構造を持つ、 Γ -likeな相が存在する。また、メスバウア分光により、鉄24%以上では亜鉛が過飽和に固溶した α 相も見いだされた。
- (e) 鉄50%以上では、亜鉛が過飽和に固溶した α 相が存在する。

5. 参考文献

- 1) 東, 杉ノ原, 東, 西日本腐食防食
3(1966)13
- 2) J. B. Dunlop, J. M. Williams, G. Longworth,
J. Phys. F 8(1978)2115
- 3) M. J. Graham, P. E. Beaubien, G. I. Sproule,
J. Mat. Sci. 15(1980)626

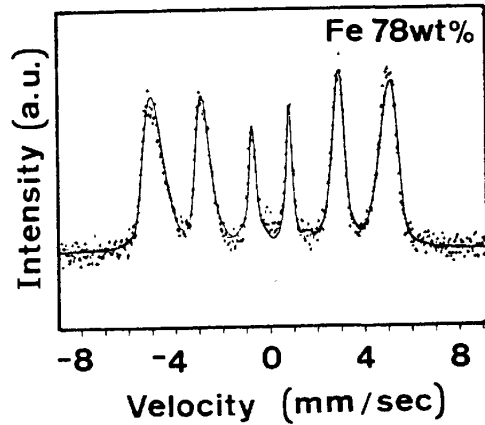


Fig.8 Mössbauer spectrum of electrodeposited Fe-Zn alloy (Fe 78 wt%)

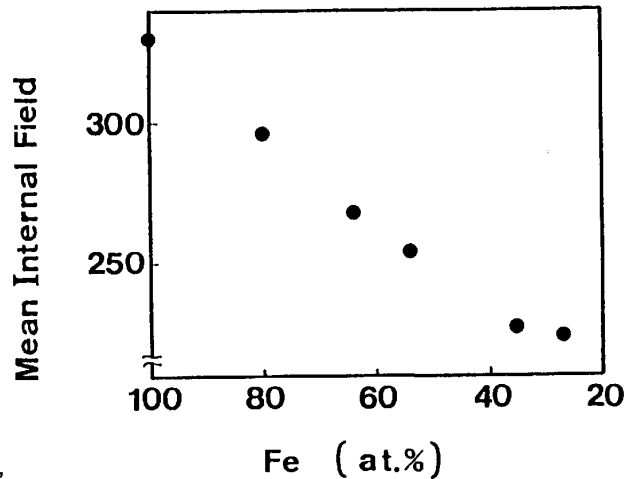


Fig.9 Mean internal field of electrodeposited Fe-Zn alloys

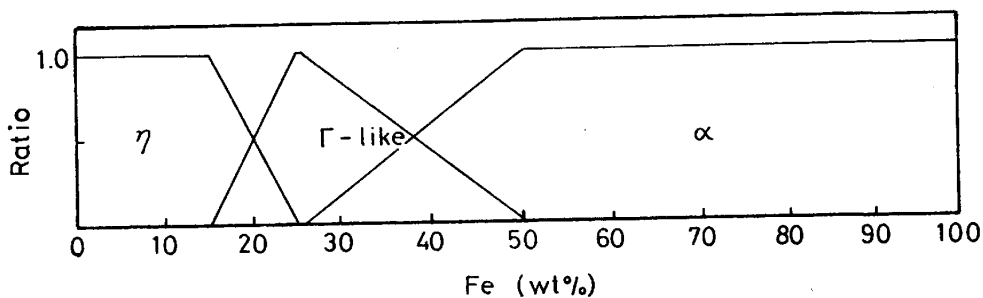


Fig.10 Phase of electrodeposited Fe-Zn alloys as a function of Fe composition