

論 文

Fe-Zn 合金電気めつきの構造

島 芳延*・寺坂 正二*・中岡 一秀*²原 富啓*・本間 俊之*³

Structures of Electrodeposited Fe-Zn Alloys

Yoshinobu SHIMA, Masaji TERASAKA, Kazuhide NAKAOKA,
Tomihiro HARA and Toshiyuki HONMA

Synopsis :

Structures of the electrodeposited Fe-Zn alloys from sulphate solutions were investigated by transmission electron microscope, X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy.

(1) The deposits containing iron in the range of 0.9-17 wt% had hexagonal structures corresponding to the iron-supersaturated eta (η)-phase.

(2) The deposits containing iron in the range of 18.5-40 wt% had b.c.c. structures similar to the gamma (Γ)-phase, but were different from Γ' -phase in the Mössbauer spectra.

(3) The deposits containing iron more than 50 wt% had b.c.c. structures corresponding to the zinc-supersaturated alpha(α)-phase.

1. 結 言

近年、自動車用防錆鋼板として鉄-亜鉛合金電気めつき鋼板が開発、製造されている¹⁾²⁾。この鉄-亜鉛合金電気めつきの結晶構造は、X線回折により調べられており³⁾⁴⁾、熱平衡相とは一致しないことが報告されている。しかし、これらの研究では、熱平衡相との比較が行われているだけで、詳細な構造解析は、まだ十分には行われていない。

本報告では、鉄含有量 0.9 wt%~78wt%の鉄-亜鉛合金電気めつきについて、

(1) ζ 相は存在しないのか。

(2) 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、電気めつきで生成するのか。

(3) α 相中の亜鉛原子は、どのような状態で固溶しているのか。

などの点に注目して、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：硫酸塩浴を用い、pH 2~3、流速 1.5~2 m/s、電流密度 50~60 A/dm² で、浴中の鉄濃度を変えること

により、鉄含有量 0.9~78 wt% のめつき皮膜を冷延鋼板上に作成した。これとは別に、透過電子顕微鏡用試料として、厚さ 10 μ m の鉄箔に、5 μ m 厚さの鉄-亜鉛合金をめつきし、裏面から 3~10% の過塩素酸+酢酸でジェット研磨した試料を作成した。

めつき皮膜の解析：結晶系の解析には透過電子顕微鏡 (JEOL 200CX) を用いた。格子定数の決定にはX線回折 (Cu 管球) を用いた。めつき皮膜中の鉄の状態解析には転換電子メスバウア分光を用いた。 γ 線源には 50 m Ci の ⁵⁷Co を、加振器には Elscint 社製の AME-50 を、転換電子検出器には Ranger 社製 SD-300 を用いた。

3. 実 験 結 果

めつき皮膜中の鉄含有量で、0~17 wt%、18~40 wt%、50 wt% 以上の3領域にわけて報告する。

3.1 鉄含有量 0~17wt%

Photo. 1 に鉄含有量 13 wt% の鉄-亜鉛合金電気めつきの透過電子顕微鏡写真および電子回折の結果を示す。鉄含有量は電子顕微鏡に付属のエネルギー分散型X線分光器で求めた。めつき層は 1 μ m 程度の結晶で構成されており、これは Photo. 2 に示す SEM 写真とよく

昭和 60 年 10 月 14 日受付 (Received Oct. 14, 1985)

* 日本鋼管(株)中央研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K.K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

*² 日本鋼管(株)中央研究所 工博 (Technical Research Center, Nippon Kokan K.K.)

*³ 日本鋼管(株)中央研究所福山研究所 (Fukuyama Research Laboratories, Technical Research Center, Nippon Kokan K.K.)

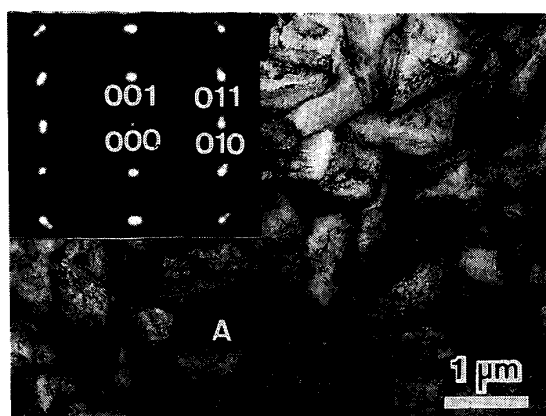


Photo. 1. Transmission electron micrograph of electrodeposited Fe-Zn alloy (Fe 13wt%).

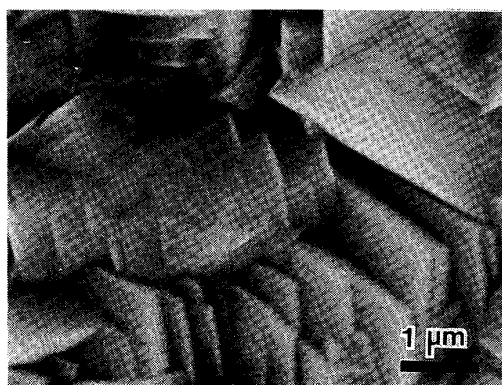


Photo. 2. Scanning electron micrograph of electrodeposited Fe-Zn alloy (Fe 13wt%).

一致する。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。A部からの回折パターンは、比較的はつ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。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、単斜晶の ζ 相や、 $a=12.8 \text{ \AA}$ 、 $c=57.6 \text{ \AA}$ という大きな unit cell の六方晶である δ_1 相とは、明らかに異なっている。

Fig. 1 に、鉄含有量 0.9~17 wt% の鉄-亜鉛合金電気めっきの X 線回折の結果を示す。鉄含有量 13 wt% の合金は、電子回折の結果から六方晶を仮定して矛盾なく指数付けすることができ、正確な格子定数は $a=2.75 \text{ \AA}$ 、 $c=4.37 \text{ \AA}$ であつた。鉄含有量 0.9 wt%、4 wt%、17 wt% のものも、やはり六方晶で指数付けできる。鉄含有量 0.9~17 wt% の範囲では、鉄含有量の増加に伴って (002)、(103) 面は高角度側に、(100)、(110) 面は低角度側にシフトしている。また、この領域では、熱平衡 ζ 相や δ_1 相は見出せなかつた。

Fig. 2 に鉄含有量 13 wt% の鉄-亜鉛合金電気めつ

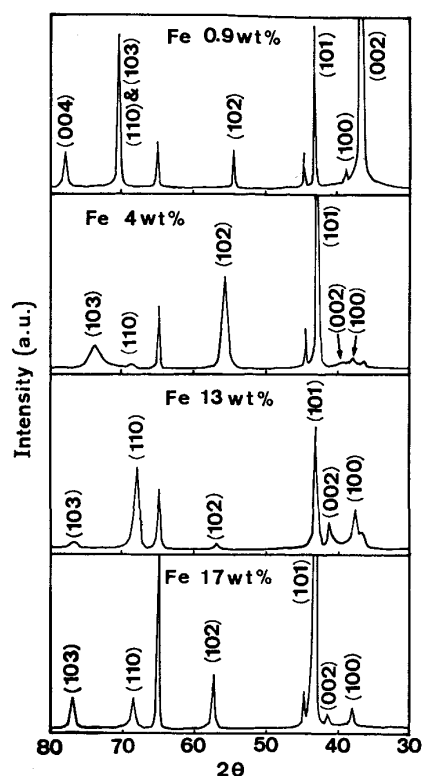


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of electrodeposited Fe-Zn alloys (Fe 0.9wt%, 4wt%, 13wt%, 17wt%).

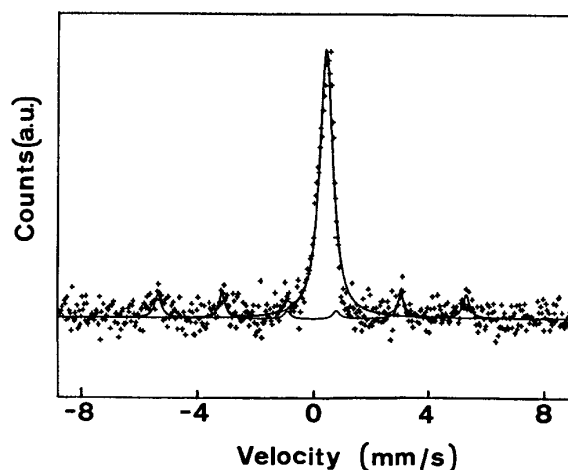


Fig. 2. Mössbauer spectrum obtained from electrodeposited Fe-Zn alloy (Fe 13wt%).

きのメスバウアスペクトルを示す。スペクトルはピークの左側がわずかにふくらみ非対称であるが、ほぼシングレットと考えられ、鉄原子のまわりの電場勾配が球対称に近いことを示している。Fig. 3 に鉄含有量 17 wt% の合金層のメスバウアスペクトルを示す。非対称はさらにはつきりし、シングレットとダブルレットに分離できる。鉄含有量の低い領域 (<9 wt%) では、はつきりしたスペクトルが得られなかつた。

3.2 鉄含有量 18~40 wt%

Photo. 3 に鉄含有量 34 wt% の鉄-亜鉛合金電気めつきの透過電子顕微鏡写真を示す。結晶粒は $0.1 \mu\text{m}$ 以下であり、鉄 13 wt% 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た。

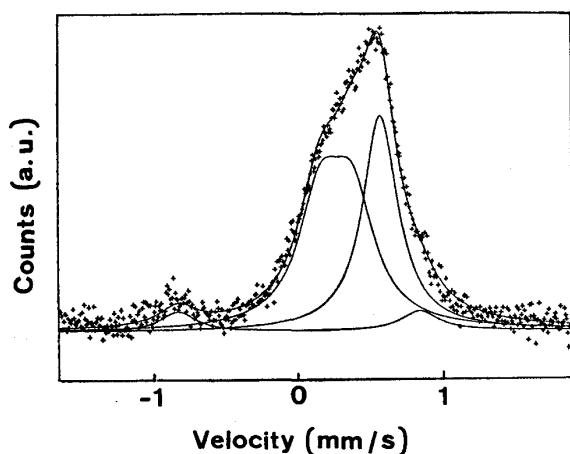


Fig. 3. Mössbauer spectrum obtained from electrodeposited Fe-Zn alloy (Fe 17wt%).

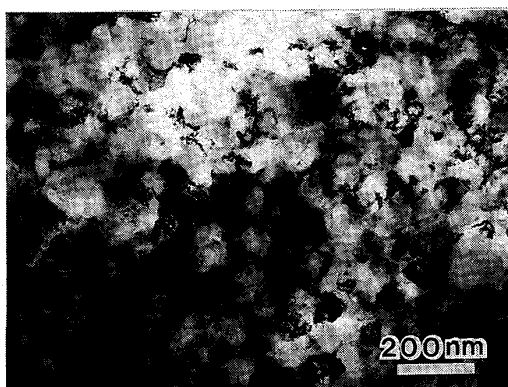


Photo. 3. Transmission electron micrograph of electrodeposited Fe-Zn alloy (Fe 34wt%).

Photo. 4 のめつきままの皮膜と、これを電子顕微鏡内で 300°C 20 min 加熱した試料の電子線回折像を示す。加熱後の回折線は、 d が熱平衡 Γ 相 ($a=8.95 \text{ \AA}$, 体心立方晶) とよく一致する。

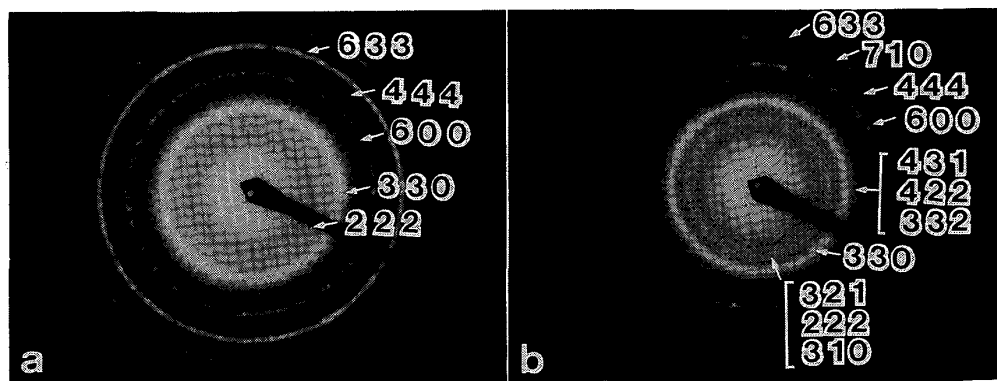
めつきままの試料の回折像のうち、内側から (222), (330), (600), (444), (633) などの面については、加熱後の試料の回折像とよく一致する。このことから鉄 34 wt% の合金電気めつきは、めつきままの状態でも Γ 相に近い結晶構造を持つものと考えられる。しかし、(310), (321), (332), (422), (431) などの面は見出せなかつた。(以下この相を Γ -like 相と呼ぶ。)

Fig. 4 に鉄含有量 18.5, 24, 32 wt% の試料の、X線回折の結果を示す。いずれも (222) 面からの反射が見られるので、 Γ -like 相と考えられる。しかし鉄 18.5 wt% の試料では、鉄 17 wt% 以下で見られる六方晶のピーク (η) で示す) がわずかに認められた。鉄含有量 40 wt% のものも、(222) 面からの反射が見られた。

鉄含有量 18.5 wt% の試料では、 Γ 相の (332), (422) 反射付近に非常にブロードで弱いピークが見られた。鉄含有量 24, 32 wt% のものでは (332), (422) のピークは見られなかつた。

Fig. 5 に鉄含有量 18.5 wt% の鉄-亜鉛合金電気めつきのメスバウアスペクトルを示す。スペクトルはダブルレットと 2 本のシングルレットから構成されている。シングルレット B は Fig. 1 のピークと一致する。

Fig. 6 に鉄含有量 24 wt% および 32 wt% の鉄-亜鉛合金電気めつきのメスバウアスペクトルを示す。鉄含有量 24 wt% の試料では、中央にダブルレットとブロードな磁気分裂したピークが存在している。鉄含有量 32 wt% の試料では、ダブルレットが減少し、磁気分裂ピークが増加している。この磁気分裂ピークは α 相に基づくものと考えられるが、純鉄と比較すると非常にブロー



(a) As electrodeposited

(b) After annealing at 300°C for 20min

Photo. 4. Electron diffraction patterns of electrodeposited Fe-Zn alloy (Fe 34wt%).

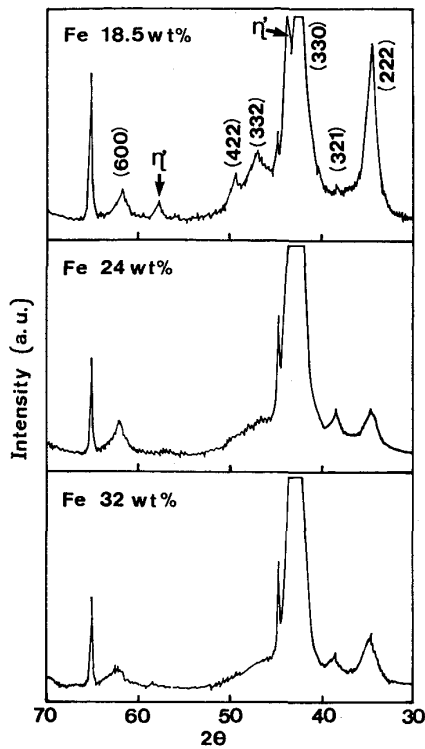


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of electrodeposited Fe-Zn alloys (Fe 18.5wt%, 24wt%, 32wt%).

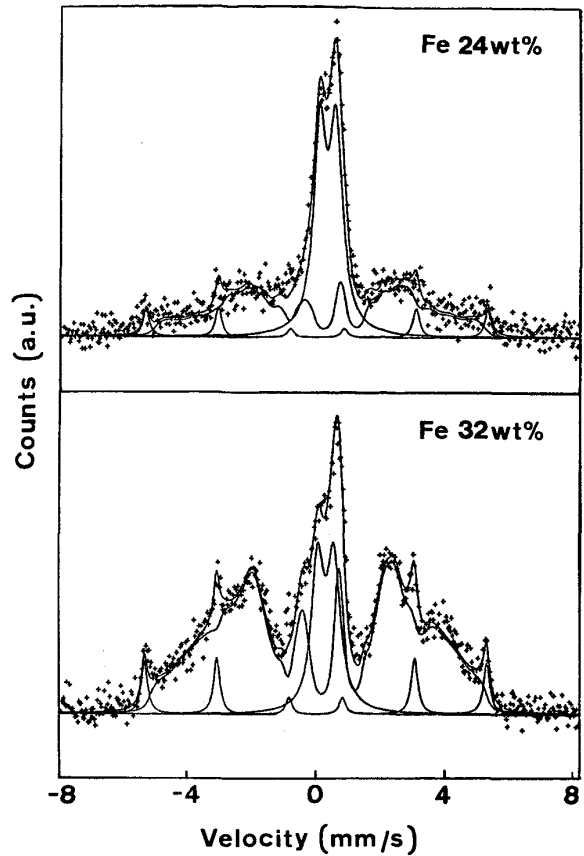


Fig. 6. Mössbauer spectra obtained from electrodeposited Fe-Zn alloys (Fe 24wt%, 32wt%).

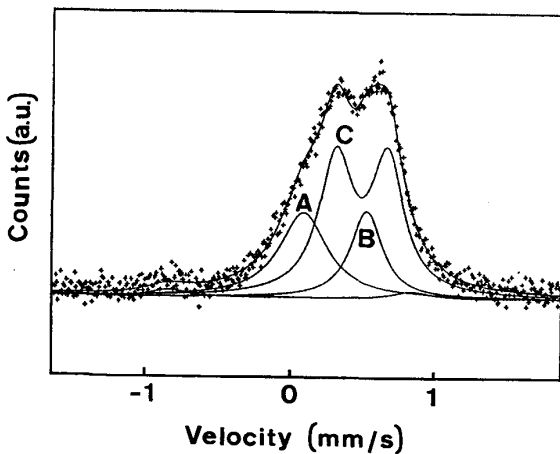


Fig. 5. Mössbauer spectrum obtained from electrodeposited Fe-Zn alloy (Fe 18.5wt%).

ドである。

3.3 鉄含有量 50 wt% 以上

この領域では、透過電子顕微鏡用の試料作成が困難で、撮影できなかつた。

Fig. 7 に鉄含有量 54, 58, 78 wt% の鉄-亜鉛合金電気めっき試料の X 線回折の結果を示す。これらは、いずれも熱平衡相の α 相と同じ体心立方晶で指数づけできる。しかし亜鉛含有量が増加するにしたがつて、各ピークは低角度側にシフトする。

Fig. 8 に鉄含有量 54, 58, 78 wt% の鉄-亜鉛合金

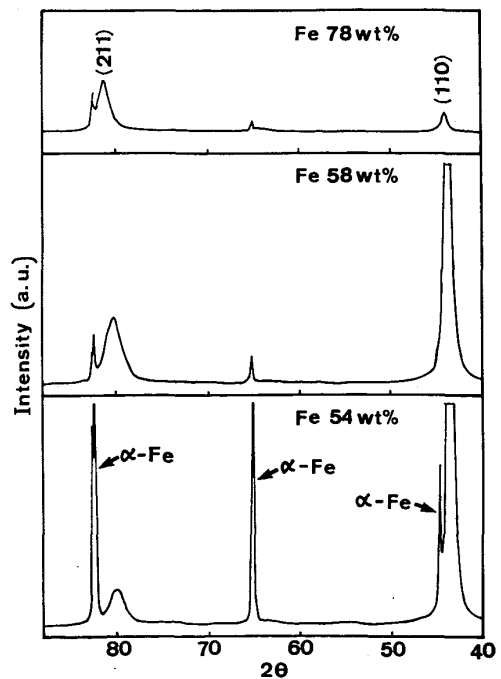


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of electrodeposited Fe-Zn alloys (Fe 54wt%, 58wt%, 78wt%).

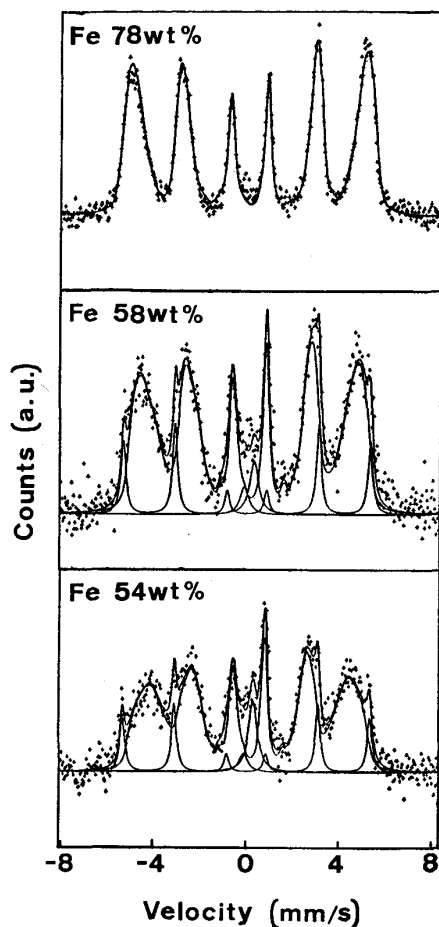


Fig. 8. Mössbauer spectra obtained from electrodeposited Fe-Zn alloys (Fe 54wt%, 58wt%, 78wt%).

電気めつきのメスバウアスペクトルを示す。いずれのスペクトルも磁気分裂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、内部磁場（両端のピークの間隔）も小さい。また、鉄含有量が減少するにしたがって内部磁場が減少している。

4. 考 察

4.1 鉄含有量 0~17 wt%

実験結果から、この領域の鉄-亜鉛合金電気めつきは六方晶で、鉄含有量の増加に伴ってX線回折のピークがシフトすることが見出された。Fig. 9 に鉄含有量 0~18.5 wt% の合金電気めつき皮膜の、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 18 wt% のものは、六方晶と後で述べる Γ -like 相との 2 相になっている。) 鉄 0.9~10 wt% 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 10 wt% 程度を超えると a 軸、 c 軸ともあ

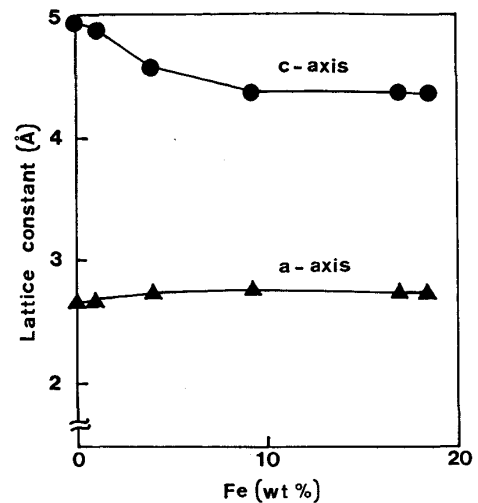


Fig. 9. Lattice constants of electrodeposited Fe-Zn alloys as a function of Fe composition.

まり変化が見られない。結晶系が η 相と同じ六方晶のまま格子定数が連続的に変化していることから、鉄含有量 0.9~18.5 wt% の鉄-亜鉛合金電気めつき皮膜は、鉄を固溶した η 相であると考えられる。熱平衡 η 相は鉄を 0.02 at% 程度しか固溶し得ないので、鉄-亜鉛合金電気めつき皮膜の場合には、鉄を著しく過飽和に固溶していることになる。

また、熱平衡 η 相中の鉄のメスバウアスペクトルは、非対称なダブルットを示すことが報告されている⁵⁾。ダブルットであることは、 η 相中の鉄原子のまわりの電場勾配が球対称からずれていることを示すものであり、スペクトルの非対称性は、 η 相中に固溶している鉄原子の平均自乗変位が球対称からずれていることを示すものである。しかし、Fig. 2 の鉄 13 wt% の鉄-亜鉛合金電気めつきのメスバウアスペクトルがシングレットであることは、鉄が過飽和に固溶した η 相中の鉄原子のまわりの電場勾配が球対称に近いことを示している。これは熱平衡 η 相中の鉄の状態とは大きく異なっている。QAIM⁶⁾ は、最密六方晶中に固溶した鉄原子のメスバウアスペクトルは、軸比 c/a が小さいほど四極子分裂が小さくなる（シングレットに近づく）ことを報告している。X線回折の結果より、鉄含有量の増加に伴って、過飽和 η 相の軸化 c/a が小さくなることから、鉄-亜鉛合金電気めつき系でも、同様な結果を示したものと考えられる。

鉄含有量 17 wt% の鉄-亜鉛合金電気めつきの結晶構造は六方晶であるが、得られたメスバウアスペクトルはシングレットとダブルットで構成されている。このダブルットの原因は、めつき皮膜中の鉄含有量が増加するにしたがって、六方晶に Fe-Fe ペアが増加し、Fe-Fe ペア中の Fe 原子の電場勾配が非対称になったためと考え

られる。

4.2 鉄含有量 18~40 wt%

電子回折、X線回折の結果から明らかなように、この領域では Γ 相に近い結晶構造を持つ相が存在する。この Γ -like相の結晶構造は体心立方晶で、格子定数は α 相の約3倍の $a=9\text{\AA}$ 程度の大きなunit cellを持つていると考えられる。このことは(330)、(600)、(633)反射以外に、(222)、(444)の反射が存在することから明らかである。しかし熱平衡の Γ 相に存在する(310)、(321)、(332)、(422)、(431)面からの反射は、鉄-亜鉛合金電気めっきでは極めて弱かつたり、存在しない場合がある。この原因が結晶構造の本質的な違いによるものか、結晶の配向やその他に起因するものかを決定するには、さらに詳細な解析が必要である。

メスバウアスペクトルにおいては、鉄含有量 18.5 wt% のめっき皮膜のスペクトル (Fig. 5) はダブルレットと小さなシングレット、鉄含有量 24 wt%, 32 wt% のめっき皮膜のスペクトル (Fig. 6) は、ダブルレットと磁気分裂ピークからなっていた。これは GRAHAM ら⁷⁾ によつて報告されている熱平衡 Γ 相のスペクトルと一致しない。 Γ -like相中の鉄原子の配位状態は、熱平衡 Γ 相とは異なつてゐることが推定できる。今回の実験結果で、 Γ -like相と Γ 相とが異なつてゐることを示すことができたが、 Γ -like相の詳細な構造やダブルレットやシングレットの由来を明らかにすることはできなかつた。しかし鉄 24 wt% 以上ですでに強磁性成分を示すブロードな磁気分裂ピークが存在している原因としては、めっき皮膜中の鉄濃度の局所的なゆらぎにより、鉄濃度の高い部分が α 相になつてゐるためと考えられる。

4.3 鉄含有量 50 wt% 以上

X線回折の結果から、この領域の鉄-亜鉛合金電気めっきは体心立方晶で、鉄含有量の増加に伴つてX線回折

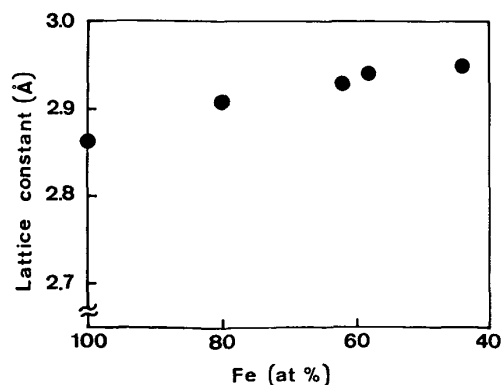


Fig. 10. Lattice constants of electrodeposited Fe-Zn alloys as a function of Fe composition.

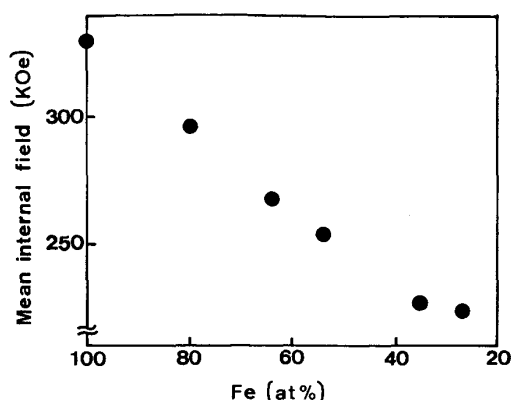


Fig. 11. Mean internal field of electrodeposited Fe-Zn alloys as a function of Fe composition.

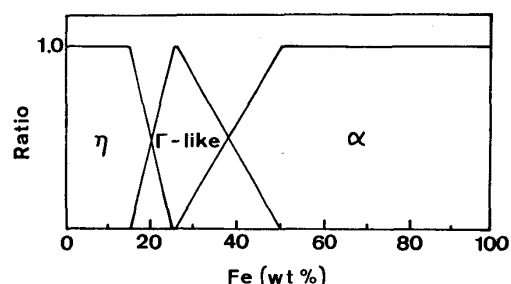


Fig. 12. Phase of electrodeposited Fe-Zn alloys as a function of Fe composition.

のピークが低角度側にシフトすることが見出された。Fig. 10 に鉄含有量 50 wt% 以上の合金電気めっき皮膜の、体心立方晶の格子定数 a と鉄含有量の関係をプロットした結果を示す。亜鉛含有量の増加に伴つて、格子定数が大きくなることわかる。熱平衡 α 相中には亜鉛は 4 at% 程度しか固溶しない。しかし鉄含有量 50 wt% 以上の鉄-亜鉛合金電気めっきでは、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していることから、亜鉛が過飽和に固溶した α 相であると考えられる。

亜鉛含有量の増加に伴つてメスバウアスペクトルの磁気分裂ピークがブロードになり、また分裂の大きさも減少した。Fig. 11 に鉄含有量 24~100 wt% における平均内部磁場の値を示す。平均内部磁場は、鉄含有量の減少に伴つて減少している。これは、鉄含有量の減少に伴つて、鉄原子のまわりの亜鉛原子の数が増加することを示しており、亜鉛原子が明らかに α 相中に固溶していることがわかる。内部磁場は鉄含有量 40 at% 付近まで連続的に減少しており、電気めっきではこの程度まで亜鉛原子が固溶できるものと考えられる。

Fig. 12 に鉄含有量に対して現れる相の関係を示す。

5. 結 論

鉄-亜鉛合金電気めっきの構造解析を行つた結果以下

のことが明らかになった。

(1) 鉄含有量 0.9~17 wt% の鉄-亜鉛合金電気めつきは、結晶構造は六方晶で、鉄が過飽和に固溶した η 相であると考えられる。

(2) ζ 相, δ_1 相は存在しない。

(3) 鉄含有量 18~40 wt% のめつきは、結晶構造は α 相の3倍の周期構造を持つた体心立方晶で、 Γ 相とよく似ている。しかしメスバウア分光の結果から、 Γ 相とまったく同じ構造ではなく、 Γ -like 相であることがわかった。また、鉄含有量 24 wt% 以上では、 α 相も存在していることがわかった。

(4) 鉄含有量 50 wt% 以上のめつきは、結晶構造は体心立方晶で、鉄が過飽和に固溶した α 相であると考えられる。

終わりに、本研究の遂行に当たり、メスバウア分光に

関して有益な御助言をいただきました大阪大学基礎工学部教授藤田英一博士、大阪大学基礎工学部那須三郎博士に感謝致します。

文 献

- 1) 乾 恒夫, 安谷屋武志: 鉄と鋼, 71(1985), p. 518
- 2) T. ADANIYA, T. HARA, M. SAGIYAMA, T. HONMA and T. WATANABE: *Plating and Surface Finishing* (1985) Aug., p. 52
- 3) 東 敬, 杉ノ原幸夫, 東 洋一: 西日本腐食防食, 3 (1966), p. 13
- 4) H. M. DALAL and D. S. GILL: *J. Inst. Met.*, 93 (1964~65), p. 130
- 5) R. M. HOUSLEY and R. H. NUSSBAUM: *Phys. Rev.*, 138 (1965), A753
- 6) S. M. QAIM: *J. Phys. C*, 2 (1969), p. 1434
- 7) M. J. GRAHAM, P. E. BEAUBIEN and G. I. SPROULE: *J. Mat. Sci.*, 15 (1980), p. 626