

TEMによるFe-Zn金属間化合物相の同定

洪 文憲*・加藤 丈晴*・坂 公恭*

Identification of the Fe-Zn Intermetallic Phases by TEM

Moon Hi HONG, Takeharu KATO and Hiroyasu SAKA

Synopsis : A series map of selected area electron diffraction patterns (SADPs) and the microstructure criteria for the intermetallic phases in the Fe-Zn system, i.e., Γ ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ -bcc), Γ_1 (FeZn_4 or $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ -fcc), δ_{1k} (FeZn_7 -superlattice hexagonal), δ_{1p} (FeZn_{10} -hexagonal) and ξ (FeZn_{13} -base centered monoclinic) were investigated by transmission electron microscopy (TEM). Following results are obtained: (1) A series of SADPs are very powerful handy-tools to identify each of the intermetallic phases in the Fe-Zn system. (2) Each of the intermetallic phases shows a characteristic microstructure such as dislocations, antiphase domain boundaries (APB) and stacking faults (SF).

Key words : Fe-Zn intermetallic phases; selected area electron diffraction pattern; characteristic microstructure.

1. 緒言

Fe-Zn系にはFig. 1に示すように Γ ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ -bcc), Γ_1 (FeZn_4 or $\text{Fe}_5\text{Zn}_{21}$ -fcc), δ_{1k} (FeZn_7 -superlattice hexagonal), δ_{1p} (FeZn_{10} -hexagonal)および ξ (FeZn_{13} -base centered monoclinic)など複数の金属間化合物が存在する¹⁻³⁾。これらは合金化溶融亜鉛めっき (Galvannealed: GA) 鋼板中にも形成される。GA鋼板の性能向上のためにはめっき層を構成する各々の金属間化合物相を正確に同定することが必要である。そのため、積層構造を研究する上で最も有効な透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察が行われるようになり、特に、近年のFIB (Focused Ion Beam) 技術のTEM試料作製への応用とともにめっき層に存在する全ての相を制限視野電子線回折法 (SADP) によって同定する試みが^{4,5)}行われている。そこで本報では、Fe-Zn系に存在する5種類の金属間化合物の単相を育成し、それぞれの金属間化合物から得られるSADPと微細組織の特徴を調査した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

BN坩堝の下部には高純度 (99.99%) の鉄の薄板を、上部には塊状の亜鉛 (純度99.99%) を全量として30-40g入れ高周波炉で加熱した。育成した試料は適当な温度で約2時間から24時間程度焼鈍処理を行った。

ξ 相は液相線が750°C以下であるため別の方法を用いた。

適当な量の鉄の薄板と亜鉛を全量として30g以下になるようBN坩堝に入れ真空で石英ガラスに封入した後、3mm厚さのステンレスチューブ内に封入した。850°Cで336時間加熱後水に焼き入れし、更に450°Cで48時間焼鈍処理を行った。作製した試料はX線回折とEPMAにより同定を行った。

2.2 薄膜試料の作製

2.1の手順で作製したそれぞれの試料を Γ 相, Γ_1 相, δ_{1k} 相は酢酸950-980ml+過塩素酸50-20ml (電解液は鉄の量が増えるにつれ過塩素酸の濃度を増加させた) の混合液で電解研磨を行った。 δ_{1p} 相と ξ 相は上記の方法では薄膜試料の作製が困難であるため、電解研磨した後、FIB (Focused Ion Beam) 装置により薄膜化した。微細組織観察及び電子線回折はJEOL200CXを用い、加速電圧200kVの条件で行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 試料の分析

Fig. 1のFe-Zn系状態図に試料のEPMAによる組成分析結果を矢印で示すが各相の組成範囲にあることが分かる。Fig. 2は各相の金属間化合物のX線回折の結果を示す。 δ_{1k} と δ_{1p} 相はX線回折ではなら差が認められないため、 δ_{1p} 相だけを示す。Table 1にFig. 2で観察された回折線をBastin⁶⁾とGellings⁷⁻⁹⁾らの測定結果と照合して同定した結果を示す。各相のピークは多くの部分で重複している。

3.2 制限視野電子線回折

3.2.1 Γ 相 ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$)

Fig. 3に Γ 相から得られる代表的なSADPの結果を標準投

影の[001][011][$\bar{1}11$]を結ぶ三角形に沿って示す。[001]と[$\bar{1}11$]方向のSADPでは{110}面の逆格子点の3つ目が他の逆格子点より強度が強い。これはこの相の結晶構造から分かるように²⁾, bcc構造の超格子単位胞がbcc構造の基本格子の3倍周期で構成されていることに起因する。

3・2・2 Γ_1 相 (Fe₅Zn₂₁)

Γ_1 相の結晶構造は Γ 相のbcc超格子単位胞が縦、横、高さ方向に2個ずつ並んでできたfcc超格子であり、基本格子は Γ 相と同様のbccであるため、6倍周期構造を持つ⁹⁾。Fig. 4に Γ_1 相のSADPの結果を示す。 Γ_1 相と Γ 相はそれぞれfccとbccであり、 Γ_1 相の格子定数が Γ 相の2倍であるため、[$\bar{1}11$]のSADPが全く同一であることに注意しなければならない。また[001]と[$\bar{1}11$]方向のSADPから分かるように{220}面の逆格子点の3つ目が他の逆格子点より強度が強い。これはこの相のfcc構造の超格子単位胞がbcc構造の基本格子の6

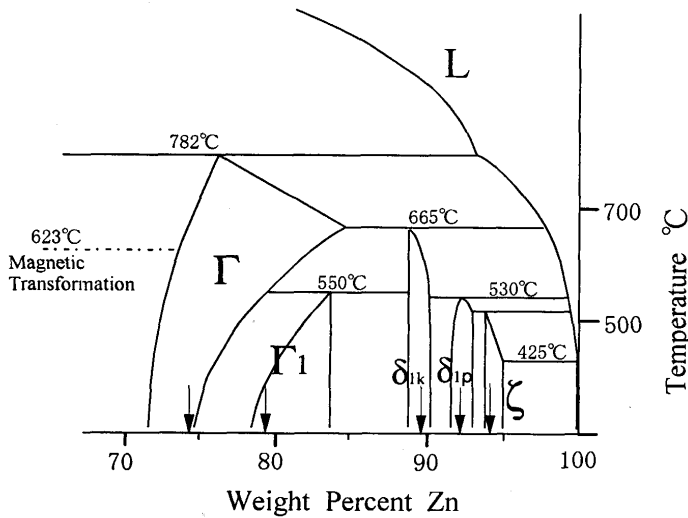


Fig. 1. The Fe-Zn system phase diagram according to Ghoniem *et al.*¹⁾ and Hong *et al.*³⁾

倍周期で構成されていることに起因する。[001]のSADPは Γ 相の[001]のSADP同様、正四角形の斑点模様であるが、その逆格子点の間隔は Γ 相の半分である。

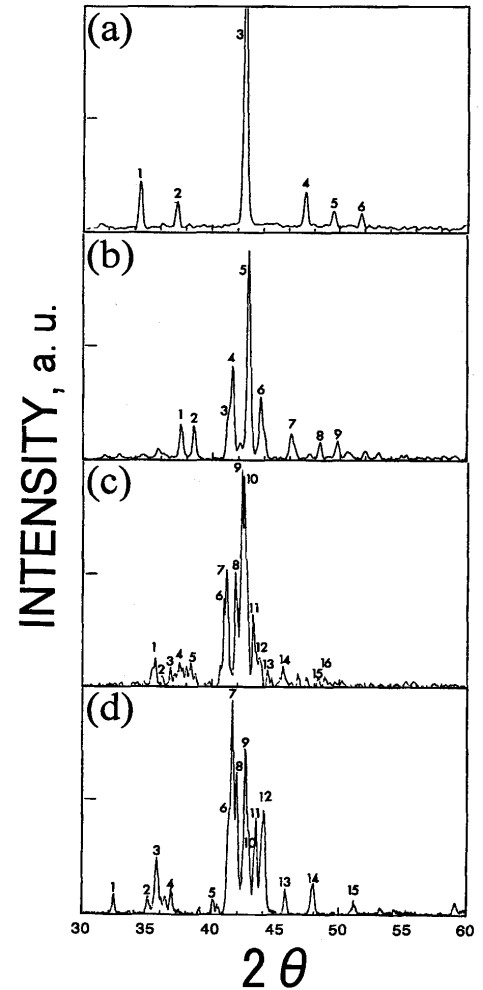


Fig. 2. Examples of X-ray diffraction patterns; obtained in the Γ phase (a), Γ_1 phase (b), δ_{ip} phase (c) and ζ phase (d) in the Fe-Zn system.

Table 1. Indexing of the X-ray diffraction patterns.

No	dm*	d for Γ (Å)	dm*	d for Γ_1 (Å)	dm*	d for δ_1 (Å)	dm*	d for ζ (Å)
1	2.602	2.584(222)	2.391	2.402(642)	2.521	2.526(233)	2.763	2.769($\bar{2}21$)
2	2.406	2.392(321)	2.332	2.341(731, 533)	2.483	2.491(235)	2.556	2.558(401)
3	2.123	2.110(330, 411)	2.189	2.197(733)3	2.442	2.450(0411)	2.508	2.511(221)
4	1.919	1.908(332)	2.171	2.183(820, 644)	2.396	2.401(143)	2.438	2.442(321)
5	1.837	1.827(422)	2.111	2.120(660, 822)	2.344	2.344(146)	2.246	2.248($\bar{1}31$)
6	1.765	1.755(431, 510)	2.067	2.077(751, 555)	2.198	2.199(503)	2.184	2.188(321)
7	1.966	1.975(911, 753)	2.193	2.195(154)	2.170	2.174(131)
8	1.897	1.915(664)	2.158	2.160(1412)	2.153	2.160($\bar{3}12$)
9	1.828	1.836(844)	2.134	2.136(330)	2.121	2.123(421)
10	2.121	2.122(3215)	2.109	2.113(202)
11	2.092	2.095(241)	2.082	2.085(022)
12	2.077	2.071(0510)	2.055	2.057(510)
13	2.041	2.041(0511)	1.983	1.986(122)
14	1.990	1.994(249)	1.895	1.900(421)
15	1.882	1.882(1510)	1.784	1.787($\bar{1}32$)
16	1.863	1.864(2414)

*) measured value of d-spacing(Å)

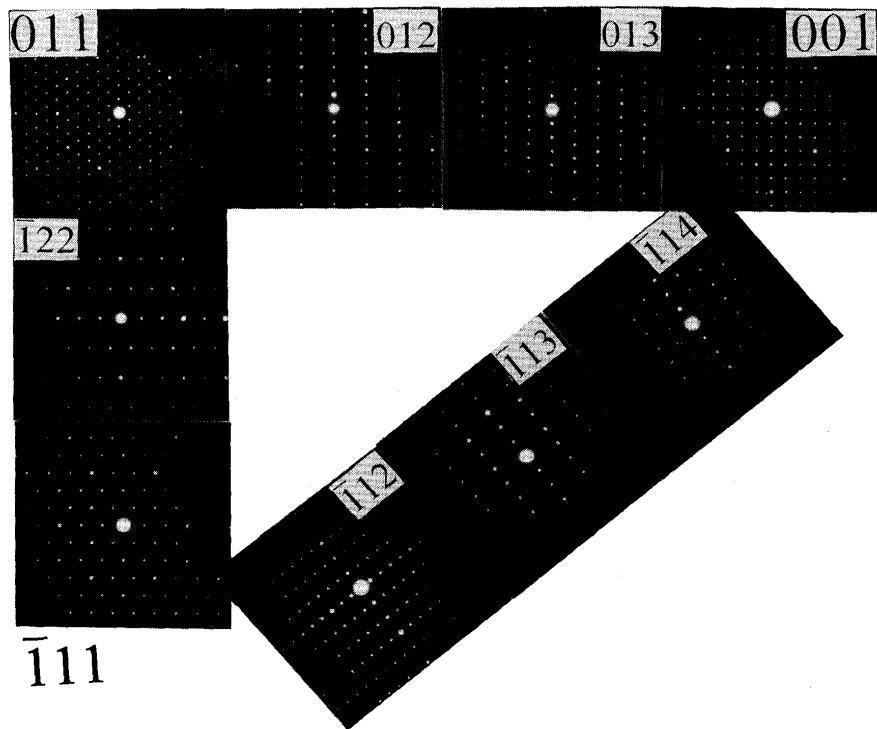


Fig. 3. A series map of diffraction patterns according to the unit stereographic triangle(bcc) obtained in the Γ phase.

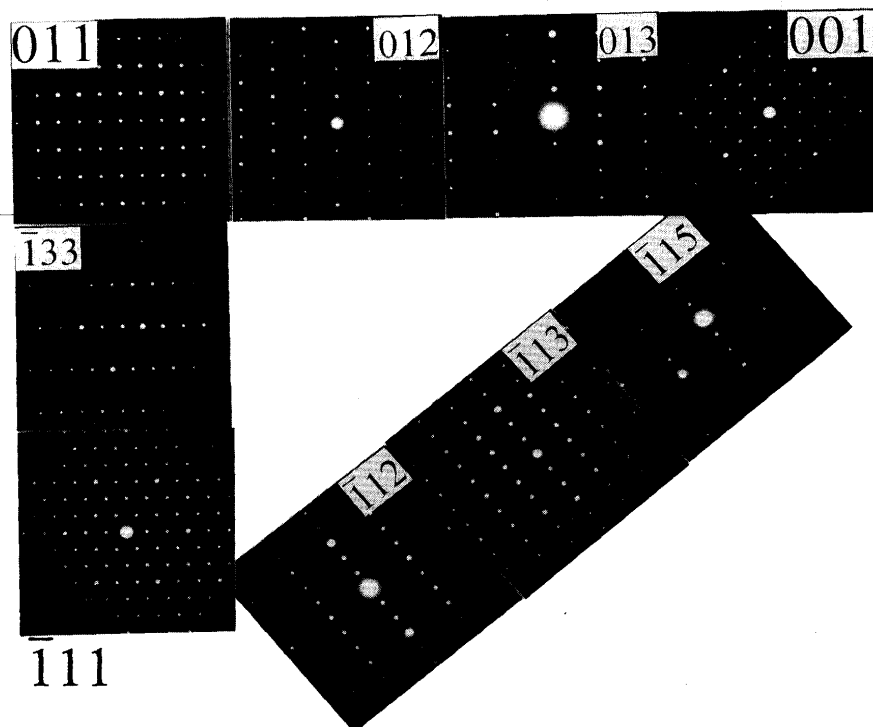


Fig. 4. A series map of diffraction patterns according to the unit stereographic triangle(fcc) obtained in the Γ_1 phase.

3・2・3 δ_{ik} (FeZn₇) と δ_{ip} 相 (FeZn₁₀)

Fig. 5 に δ_{ip} 相の SADP の結果を標準投影の $[0001]$ $[\bar{1}100]$ $[\bar{1}210]$ を結ぶ三角形に沿って示す。この相は c/a 軸の比が約 4.45 で一般の稠密六方晶の軸の比 (約 1.6) よりかなり大きい⁹⁾ため、一枚に全部の SADP を示すのは難しい。そこで、 $[0001]$

$[\bar{1}100]$ $[\bar{1}210]$ を結ぶ基本の三角形に沿って、SADP を交互に示した。この相は長い c 軸 ($d=5.735\text{nm}$) のため晶帯軸 $[0001]$ に沿ってほぼ直線に近い数珠つなぎのような形の SADP が得られる。したがって、実際の相の同定は他の相より容易である。また Γ_1 の $[011]$ との区別が困難な SADP がかなり現れ

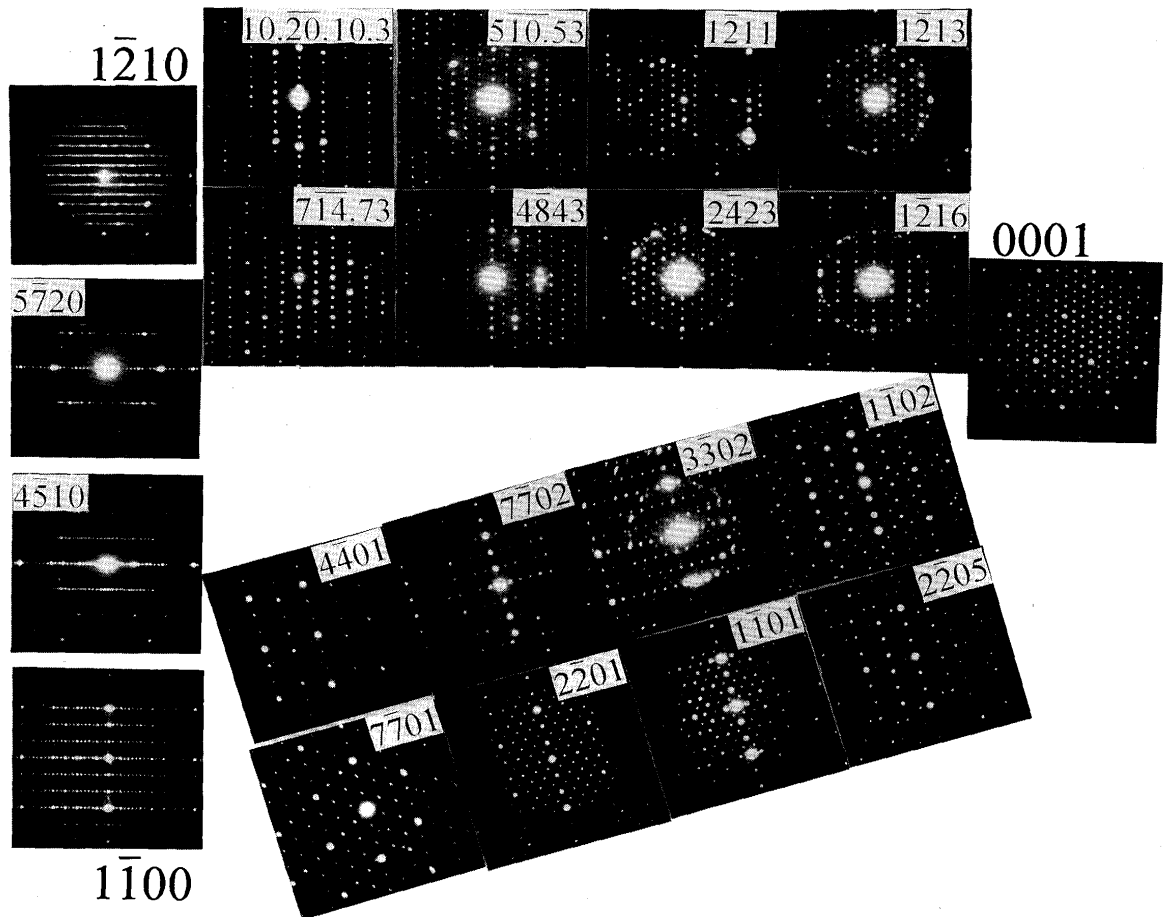


Fig. 5. A series map of diffraction patterns according to the unit stereographic triangle (hexagonal) obtained in the δ_{1p} phase.

るが、 Γ_1 相では試料を若干傾斜させると δ_{1p} とはかなり異なる形のSADPが得られる。特に、 δ_{1p} 相の(01 $\bar{1}$ 7)面の間隔が Γ_1 相の(220)と Γ 相の(110)の面間隔と同等(約12.7nm)であるため、 δ_{1p} 相の[7701]と Γ および Γ_1 相の[$\bar{1}$ 11]のSADPは同等であることに注意しなければならない。 δ_{1k} 相は一般に知られる δ_1 相領域のFe側で存在する。この相では δ_{1p} 相の3倍の周期を持つ超格子が存在することが報告されている³⁾。そのため δ_{1p} 相と全く同等の基本格子の周りに超格子のspotが観察される。

3.2.4 ξ 相(FeZn₁₃)

Fig. 6に本実験で得られた ξ 相のSADPの結果の一部を示す。この相は底心単斜構造を持つため⁸⁾、b軸が2回対称軸であり、[$\bar{1}$ 00][010][001]の全てのSADPが異なる。そのため、Fe-Zn金属間化合物中では最も多数のSADPが得られるが、ここでは $\langle 001 \rangle \langle 110 \rangle \langle 111 \rangle$ を結ぶ標準投影の三角形を6つ含むSADPの一部を示す。面間隔が他の化合物に比べ小さいため回折点の間隔はより広い。また[$\bar{1}$ 11]のSADPから分かるように Γ と Γ_1 の $\langle 111 \rangle$ のSADPと同等の超格子点が観察される。

3.3 微細組織の特徴

Fe-Zn系に存在する複数の金属間化合物の微細組織の観

察を行った結果をFig. 7に示す。 Γ 相の育成した試料では欠陥がそれほど観察されなかったが、圧縮応力を加えるとバースペクトル $\langle 111 \rangle$ の分解した超格子の転位が観察される(Fig. 7(a))。 Γ_1 相では単位胞の頂点と面心に構成元素の異なる2つの超格子の中心が存在するため逆位相境界(APB)が観察される(Fig. 7(b))。APBは大部分が{111}面に平行であるため $\langle 111 \rangle$ から観察すると相互に60°の角度をなす直線として現れる。 δ_{1k} と δ_{1p} 相では大きなc軸のため低倍率でも格子縞が観察できる。また、かなりの密度の積層欠陥が主に(0001)に平行して直線的に観察される(Fig. 7(c))。 ξ 相は面心と角の原子の差から起因するAPBが観察されるが Γ_1 相に比べるとより曲線的である(Fig. 7(d))。

4. 結論

Fe-Zn系金属間化合物の各単相のSADPと微細組織を観察した結果、以下の結論を得た。

(1) GA鋼板で形成されるFe-Zn金属間化合物の全ての粒の相の同定は電子線回折で可能である。その場合、本実験で得られた各相のSADPのマップは便利でかつ強力なマニュアルとなる。

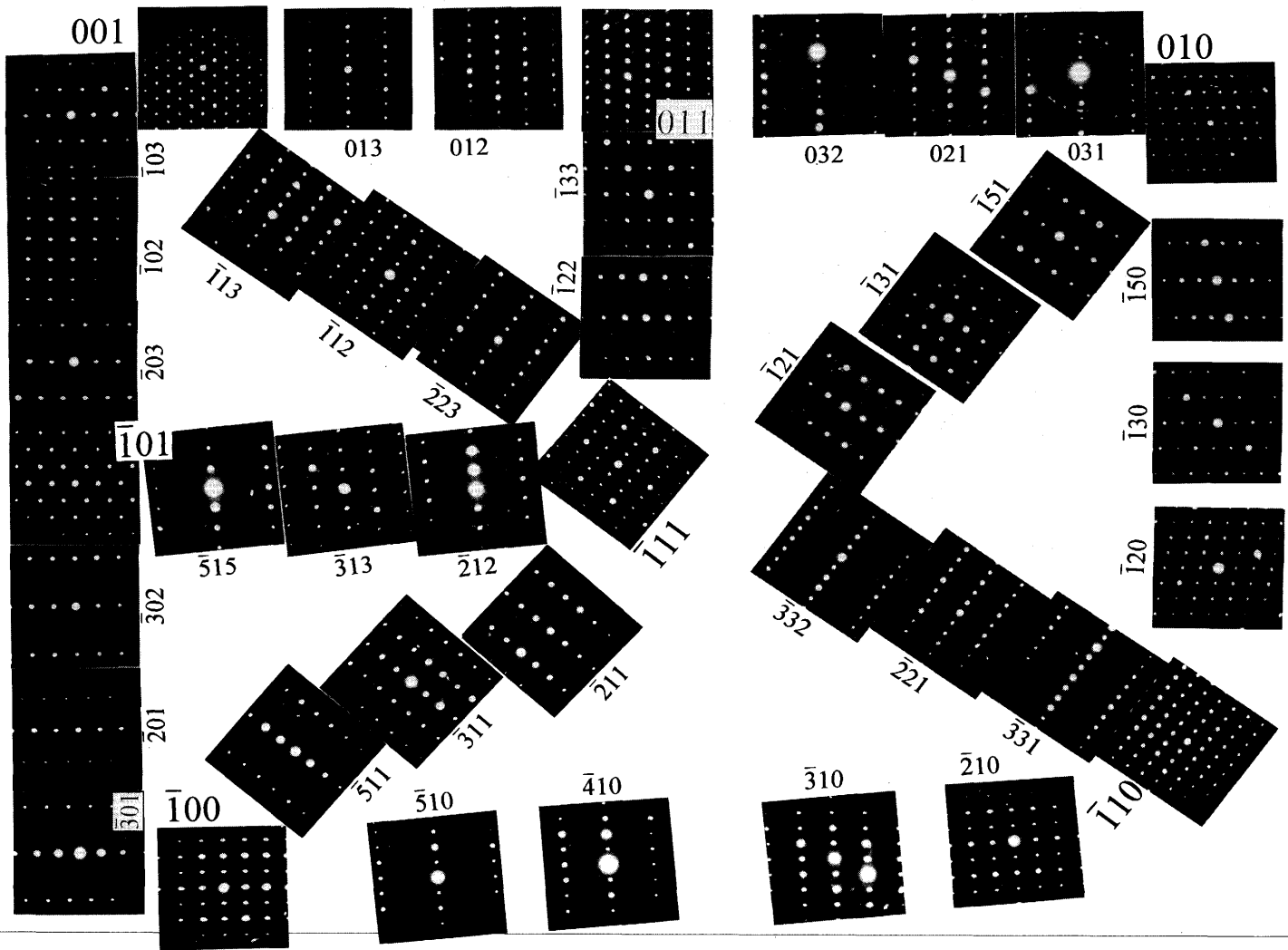


Fig. 6. A series map of diffraction patterns according to the six unit stereographic triangles (base centered monoclinic) obtained in the ζ phase.

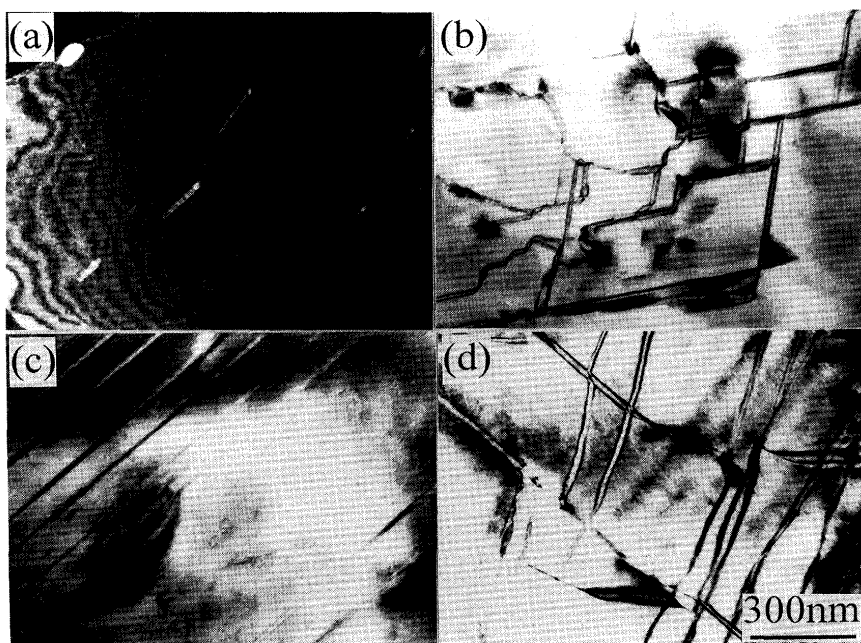


Fig. 7. Typical microstructures obtained in the Γ phase (a), Γ_1 phase (b), δ_{1p} phase (c) and ζ phase (d) in the Fe-Zn system.

(2)各相の間に類似なSADPが存在する場合があるがその時は試料を十数度傾斜させ、得られた2枚のSADPを組み合わせることにより確実に同定ができる。

(3)各相には転位(Γ), 直線的なAPB(Γ_1), 積層欠陥と数珠つなぎのようなSADP(δ_{1k} と δ_{1p})および曲線的なAPB(ξ)など特徴ある微細組織が観察される。

文 献

- 1) M.A.Ghoniem and K.Lohberg: Metall, **26** (1972), 1026.
- 2) T.B.Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, Metals Park, Ohio, ASM, **2** (1986), 1128.
- 3) M.H.Hong and H.Saka: Scripta Materialia, (1997), 印刷中
- 4) H.Saka, K.Kuroda, M.H.Hong, T.Kamino, T.Yaguchi, T.Tsuboi, T.Ishitani, T.Koike, A.Shibuya and Y.Adachi: Proc. of 13th Int. Cong. on Electron Microscopy, Paris, **1** (1994), 1009.
- 5) T.Kato, M.H.Hong, K.Sasaki, K.Kuroda and H.Saka: Proc. of 6th Asia-Pacific Conf. on Electron Microscopy, Hong Kong, (1996), 125.
- 6) G.Bastin, F.Van Loo and G.Rieck: Z.Metallkde, **67** (1976), 694.
- 7) P.J.Gellings, E.W.Bree and G.Gierman: Z.Metallkde, **70** (1979), 312.
- 8) P.J.Gellings, E.W.Bree and G.Gierman: Z.Metallkde, **70** (1979), 315.
- 9) P.J.Gellings, G.Gierman, D.Koster and J.Kuit: Z.Metallkde, **71** (1980), 70.