電析 Zn-Fe-Cr 合金皮膜の合金相と表面の化学状態

安藤 聡*, 名越 正泰**, 鷺山 勝***

*NKK 総合材料技術研究所 (〒721-8510 広島県福山市鋼管町 1)
**NKK 基盤技術研究所 (〒210-0855 神奈川県川崎市川崎区南渡田町 1-1)
***NKK 技術開発本部 (〒721-8510 広島県福山市鋼管町 1)

Crystal Structure and Chemical State of Surface of Electrodeposited Zn-Fe-Cr Alloy Coating

Satoru ANDO*, Masayasu NAGOSHI** and Masaru SAGIYAMA***

*Materials & Processing Research Center, NKK Corporation (1, Kokan-cho, Fukuyama-shi, Hiroshima 721-8510)
**Applied Technology Research Center, NKK Corporation (1-1, Minami-watarida-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210-0855)
***Research and Development Division, NKK Corporation (1, Kokan-cho, Fukuyama-shi, Hiroshima 721-8510)

The crystal structure and chemical state of the surface of electrodeposited Zn-Fe-Cr coating were investigated by X-ray diffraction and XPS. The X-ray diffraction patterns of Zn-Fe-Cr deposits with different compositions indicated that the crystal structure of electrodeposited Zn-Fe-Cr coating was almost the same as that of electrodeposited Zn-Fe coating. The X-ray photoelectron spectra of the Zn-Fe-Cr deposit with 70.3 mass% Fe – 6.5 mass% Cr obtained after Ar sputtering showed that the surface layer of the deposit consists of oxide or hydroxide, while the ratio of metallic elements gradually increased inside of the surface layer. This interesting structural feature of electrodeposited Zn-Fe-Cr coating can be explained by the deposition mechanism such as a hydroxide suppression mechanism and an induced co-deposition by iron-group metals proposed previously.

Key Words : Electrodeposition Zn-Fe-Cr Alloy, X-ray Diffraction, XPS

1. 緒 言

自動車用防錆鋼板として実用化されてきた亜鉛系合金電気めっき鋼板には、Zn-Ni、Zn-Fe などの Zn-鉄族系合金電析皮膜が使用されてきたが¹⁾、その他にも Zn をベースに Cr、Mo、Co、Mn などの合金成分を加えた二元系や三元系の合金電析皮膜の検討が行われてきた^{2)~4)}。中でも電析 Zn-Fe-Cr 合金皮膜は、異常型共析に分類される Zn-鉄族系合金電析と、誘導型共析に分類される鉄族金属-Cr 合金電析の組み合わせとなるため、その析出挙動は非常に興味深い。秋山らは、Zn-Cr 二元系、Zn-Fe-Cr 三元系の電析挙動を比較し、Zn-Cr 二元系では Cr が金属まで還元されないのに対し、Zn-Fe-Cr 三元系では Fe の存在により Cr が誘起共析され、金属まで還元されることを示した⁵⁾。この結果から、電析 Zn-Fe-Cr 合金皮膜は、三元系合金を形成しているものと推定されるが、その皮膜構造は十分明らかでない。

一方、電析により得られた亜鉛系合金皮膜には、熱力学的に非平衡な合金相が得られることが知られている。橋本らは、電析により得られた二元系の亜鉛系合金皮膜のうち、Zn-Cr、Zn-Fe、Zn-Ni、Zn-Mn には共通して、1) 熱平衡の二元系合金における固溶限を超えて、広い組成域に η -Zn 相が存在すること、および、2) ϵ -ZnFe 相、 δ_1 -ZnFe 相などのように、格子定数が大きくかつ単位胞に多くの原子を含む合金相が見

られず、Cu₅Zn₈ 型構造と類似した合金相が形成されることを示した⁶⁾。このように、析出挙動の上では異なる分類に属するにもかかわらず、形成される合金相が類似した Zn-Fe、Zn-Cr 両者の組み合わせとなる電析 Zn-Fe-Cr 合金皮膜がどのような合金相を有するかという点も興味深い。

そこで、本報告では電析 Zn-Fe-Cr 合金皮膜の構造について、X 線回折法による合金相解析ならびに、X 線光電子分光法による表面からの深さ方向の各成分の化学状態について解析を行った。

2. 実験方法

表 1 に示す浴を用い、液流速 2.0 m/s、電流密度 80 A/dm² の条件において、皮膜組成を変化させた電析皮膜を、

Table 1 Bath Composition.

	(mol/dm ³)				
	A	B	C	D	E
ZnSO ₄ ・7 H ₂ O	1.74	1.04	0.52	0.35	0.17
FeSO ₄ ・7 H ₂ O	0	0.72	1.26	1.44	1.62
Cr ₂ (SO ₄) ₃	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
Na ₂ SO ₄	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
CH ₃ COONa・3 H ₂ O	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
pH	1.2				
Temperature	50°C				

液循環型のラボめっき装置を用い冷延鋼板上に作製した。電析皮膜の付着量は 40 g/m²(膜厚約 5～6 μm)を目標として調整した。得られた皮膜の組成は、構造解析に使用した部分以外の皮膜を、2 N の塩酸水溶液に溶解させ、塩酸水溶液中の Zn, Fe, Cr 濃度を原子吸光分析により測定して決定した。本実験では、表 1 の A, B, C, D, E それぞれのめっき浴から得られた試料をそれぞれ A, B, C, D, E とした。

各試料の結晶構造は X 線回折法により同定した。下地の影響を避けるため X 線の入射角を試料表面に対し 2 度と低角度に固定した。X 線回折装置は、理学電機工業(株)製、RAD-RC を用いた。X 線源は Cu-Kα とし、加速電圧 50 kV、管電流 200 mA の条件で測定した。格子定数を求める際には、得られたピークを Kα₁, Kα₂ 成分に分離した。

つぎに、試料 E を選びそれぞれの試料における表面からの深さ方向の状態を X 線光電子分光法(XPS)により調査した。試料を Ar スパッタリングを行い、スパッタリング時間 0, 10, 30, 60, 120, 300, 600, 1200 秒において、Zn 2p, Fe 2p, Cr 2p, O 1s, C 1s のスペクトル、および ZnLMM オージェピークを測定した。スパッタ速度は SiO₂ 熱酸化膜で測定したところ約 6 nm/min. であった。測定は SSI 社製 SSX-100 を用い、X 線源は単色化した AlKα を用いた。分析領域径は 600 μmφ、真空度は 5 × 10⁻¹⁰ Torr 以下の条件とした。得られたピークのうち、Zn 2p_{3/2}, Fe 2p_{3/2}, Cr 2p_{3/2} をそれぞれの元素について、酸化物成分と金属成分に分離し、深さ方向の酸化物比率を計算した。ピーク分離の際、極表面では吸着物質の影響があるため、いずれも 10 秒スパッタ後のピークを酸化物のものと仮定した。また金属成分のピークは、Fe 2p_{3/2} についてはあらかじめ測定した Fe 清浄面のスペクトルを用いたが、Zn 2p_{3/2}, Cr 2p_{3/2} の場合には 1200 秒スパッタにより得られたピークを、先に確定した酸化物のピークともう一つのピークに分離し、分離により得られたピークを金属成分のものとした。

3. 実験結果

3. 1 Fe 濃度と Cr 濃度の関係

各試料はめっき浴中の Cr イオン濃度を一定とし、Zn イオン、Fe イオン濃度の比率のみを変化させ、同一条件でめっきして得られた皮膜である。表 2 に各試料の組成を示す。ここで、図 1 (a) に、各試料の組成、および各試料の皮膜成分すべてが金属に還元されたと仮定して算出した電流効率を、めっき浴中の Zn と Fe イオン濃度の合計に対する Fe イオン濃度の比に対してプロットした。各試料間で電流効率がほとんど変化していないことを考慮すると、Fe イオン濃度が増えるにしたがい皮膜中の Fe 濃度が高くなるとともに Cr の析出量も多くなることがわかる。この結果は、Zn-Fe-Cr 電析において Cr 析出が Fe により誘起されることを示しており、秋山らの結果⁵⁾に一致する。

図 1 (b)には、Cr を除いた電析皮膜中の Zn と Fe のみの濃度比を、改めて浴中の Zn と Fe の濃度比に対してプロットした。図の横軸は、図 1 (a) と共通である。図中破線は、浴中の Zn と Fe の濃度比が皮膜の濃度比にそのまま反映されとした組成参照線(C. R. L.)である。図より、皮膜中の

Zn に対する Fe 濃度比は、浴の濃度比よりも低くなっていることがわかる。浴中に Cr イオンが存在する本系においても、Zn-Fe 合金電析の場合⁷⁾と同様、卑な Zn が Fe に対し優先的に析出する異常型共析が生じていることがわかる。

3. 2 各試料の合金相

3. 2. 1 試料 A および試料 B

図 2 に各試料の X 線回折法図形を示した。

Table 2 Composition and coating weight of the deposits.

		A	B	C	D	E
Content of deposits (mass%)	Zn	100.0	83.0	59.0	38.7	23.2
	Fe	0.0	15.8	37.5	56.9	70.3
	Cr	0.0	1.2	3.5	4.4	6.5
Coating weight (g/m ²)		41.8	41.4	44.7	42.2	40.8

Fig. 1 Relationship between ratio of Fe (Fe/(Zn+Fe)) in bath and
a) Fe or Cr content in the deposit and current efficiency.
b) Fe ratio in the deposit.

ここで、図 2 (a) は、試料 A において得られた X 線回折図形である。試料 A は Cr, Fe を含まない Zn 電析皮膜であり、得られた X 線回折図形に見られるピークは η -Zn 相のもので一致した。なお、 $2\theta=45$ 度付近に見られるピークは下地 Fe の α 相のものである。

一方、図 2 (b) に示した試料 B の X 線回折図形は、試料 A の図形と大きく異なっている。Fe 濃度が 18mass% の電析 Zn-Fe 合金皮膜の場合、Fe を過飽和に固溶した η 相と、Zn-Fe 合金の熱平衡 Γ 相に近い相 (Γ -like 相) の混相であるとの報告⁹⁾がある。そこで、本系においても η 相および Γ -

like 相の存在を仮定したところ、 $2\theta=45$ 度付近のピーク、 $2\theta=77$ 度付近のブロードなピークを分離することにより矛盾なく指数付けを行うことができた。このことより、Fe を 15.8mass%, Cr を 1.2mass% を含む試料 B は、電析 Zn-Fe 合金皮膜と同様、六方晶の η 相と体心立方晶の Γ -like 相の混相からなることが明らかとなった。

3. 2. 2 試料 C

図 2 (c) に試料 C の X 線回折図形を示す。電析 Zn-Fe 合金皮膜の場合、Fe 濃度が 40mass% を超える高い Fe 濃度では Zn が過飽和に固溶した α -Fe 相が現れる⁹⁾。そこで、試料 C においても Γ -like 相とともに α -Fe 相が存在していることを仮定し、各ピークの指数付けを行った。まず、 $\Gamma(222)$ のピークより Γ -like 相の格子定数を計算し求め、さらに $2\theta=43$ 度付近に現れたピークを $\alpha(110)$ 、 $\Gamma(330)$ のピークに分離して α 相の格子定数を求めた。これらの格子定数から $\Gamma(633)$ 、 $\alpha(211)$ のピーク位置を計算し、 $2\theta=78.5$ 度に見れたピークを分離した結果を照合したところ、良好な一致が見られ、すべてのピークを指数付けすることができた。

この結果より、Fe を 37.5mass%, Cr を 3.5mass% 含む試料 C は、ほぼ同一の Fe 濃度を有する電析 Zn-Fe 合金皮膜と同様、 Γ -like 相と α -Fe 相の混相からなることが判明した。

3. 2. 3 試料 D, E

電析 Zn-Fe 合金皮膜では、Fe 濃度が 50mass% 以上では α -Fe 相に Zn が過飽和に固溶した相のみを示すようになる⁹⁾。図 2 (d), (e) にそれぞれ示した試料 D, E のいずれの回折図形からも Γ -like 相のピークは現れず、 α -Fe 相のピークのみ観察された。この結果から、電析 Zn-Fe-Cr 合金皮膜の場合にも、Fe 濃度が 50mass% を超える組成域では、電析 Zn-Fe 合金皮膜と同様、 α -Fe 相のみからなることが明らかとなった。

3. 3 表面の化学状態

3. 3. 1 スパッタ時間に対する XPS スペクトル変化

つぎに、Cr, Fe の共析量が最も多い試料 E を選び、表面からの深さ方向の各皮膜成分の化学状態について、XPS により解析した。

図 3 (a), (b), (c), (d), (e) に、試料 E について得られ

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of deposits.

Fig. 3 XPS-spectra of a) Zn, b) Fe, c) Cr, d) O and e) Auger electron spectra of Zn in the deposit (E).

Fig. 4 Change of composition of deposit as a function of Ar sputtering time.
(arrows indicate the mean composition of deposit determined by A. A.)

た、Zn 2p, Fe 2p, Cr 2p, O 1sXPS および ZnLMN オージェスペクトルのスパッタ時間に対する変化を示した。いずれの金属元素のスペクトルにおけるピークも、スパッタ時間が増加するにつれ低結合エネルギー側にシフトし、かつシャープになっている。これらの結果は、表層では各成分が酸化物あるいは水酸化物の状態で存在しているが、深さ方向にかけて金属成分に徐々に変化していることを示している。また、図 3 (d) の O 1s ピークでは、スパッタ時間が 30 秒までは、532.3eV の位置に表面に吸着したと考えられる O に起因するピークが存在しているが、スパッタ 30 秒以降ではこのピークはほぼ消滅し結合エネルギーが約 530eV の酸化物に起因するピークが主となり、1200 秒スパッタ後にもこのピークが現れている。このことから、1200 秒スパッタの深さレベルまで、金属成分に混じり、酸化物が存在することがわかる。

3. 3. 2 深さ方向の組成および酸化物存在比の変化

図 4 に、試料 E において得られた、XPS スペクトルの Zn 2p, Fe 2p, Cr 2p のピーク面積から、深さ方向におけるおよその組成比を at% として計算した結果を示した。なお、原子吸光分析により得られた組成を at% に換算して図中矢印に示している。図より、極表層では Zn リッチであるが、深さ方向にかけて、原子吸光分析により得られた組成、すなわち皮膜全体の平均組成に近くなることがわかる。

つぎに、図 5 に、XPS スペクトルから各成分ごとの酸化物成分比率(酸化物成分/(金属成分+酸化物成分))を求め、そのスパッタ時間に対する変化を示した。各成分のうち、Fe のみがスパッタ時間の早い段階で、酸化物成分割合が低くなっていることがわかる。これに比較して、Zn, Cr は、表層の酸化物比率が高く、特に Zn については 1200 秒スパッタ後も酸化物成分が残留している。図 3 (c) に示したように、O 1s のピークが 1200 秒スパッタ後も存在することから、この深さレベルでは、Zn の酸化物あるいは水酸化物を主体とする成分が残留しているものと考えられる。

本試験におけるスパッタ条件では、スパッタ時間 1200 秒は深さとして約 0.1μm のレベルとなる。一方、めっき量が

Fig. 5 Change of oxides ratio for each element in the deposit as a function of Ar sputtering time.

40g/m² 程度であるため、めっき皮膜厚みは、Zn ないし Fe の比重を考慮するとおよそ 5～6 μm となるため、測定対象は皮膜の表層部に相当する。1200 秒スパッタ時では、Fe, Cr についてはほぼ金属成分主体であり、Zn についても深さ方向にいくに従い金属成分が増加していることから、電析 Zn-Fe-Cr 皮膜内部では各成分が 3.2 において議論された合金を形成しているものと考えられる。

4. 考 察

4. 1 皮膜表面の化学状態と電析機構

異常型共析を示す Zn-鉄族金属の合金電析については、電析過程での水素イオン放電にともなう陰極近傍の pH 上昇により生成した Zn 水酸化物が鉄族金属の析出を抑制するという機構(Zn 水酸化物抑制説)が提案されている⁷⁾。図 1 (b) に示したように、本電析条件では異常型共析が生じていることから、同様の析出機構が成立している可能性が高い。

一方、図 4 に示したように、XPS で測定した表層域の皮膜組成も、皮膜内部と同様に水溶液中の Zn, Fe の比率よりも Zn リッチとなっている。さらに、図 5 の Zn, Fe それぞれの酸化物比率の深さ方向プロファイルと比較すると、Fe の金属成分は比較的表層付近で多く存在するのに対し、Zn は深い位置まで酸化物成分が多い。表層に見られるこの Zn 酸化物リッチ層は、析出中間体である Zn の水酸化物が金属に還元されないまま皮膜表層に残留したものと考えられることができる。さらに、Zn 水酸化物抑制説では、Fe の放電は Zn 水酸化物による封鎖サイトの開放により生じるとされており、表層の Zn 酸化物比率が、Fe 酸化物に比較して多いという皮膜構造は、Zn の水酸化物が Fe 析出を抑制した結果であると考えられることができる。

放電サイトの開放により Fe が析出するのであれば、皮膜内部で Fe は金属状態でのみ存在することになる。ところが、図 4 の XPS による解析結果によれば、Fe は表層のみならず皮膜内部でも一部が酸化物状態として存在している。本解析結果は、異常型共析が生じている場合でも、Fe の一部が Zn の影響を受けずに単独で析出している可能性を示唆するものである。Fe の単独析出では、吸着中間種 FeOH_{ad} を経

由した析出機構⁹⁾が知られている。皮膜中に存在する酸化状態のFeは、Znの影響を受けないFeが FeOH_{ad} として吸着し、これが還元されないまま皮膜に残留した結果であると考えられる。一部のFeがZnの影響を受けず、Fe単独析出と同様の機構で析出する可能性は、Zn-Fe合金電析においても示されている¹⁰⁾。

以上のように、皮膜表面の化学状態は電析機構を反映しているものと考えることができる。以下さらに、この視点より考察をすすめる。

本電析系における溶液系には、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} イオンに加え、さらに Cr^{3+} イオンが共存している。Linらは、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 両イオンが共存する溶液では、Zn水酸化物生成pHより低いpH 4付近において、Zn、Cr両成分から構成される複合水酸化物が生成することを示している¹¹⁾。このことから、陰極近傍のpH上昇により生成する水酸化物にはCrも含まれているものと推定され、CrもZnと同様、その析出中間体は水酸化物の状態であると考えられる。図5に示した結果によれば、120~300秒スパッタ時間に相当する表層域でのCrの酸化物存在比は、Feよりも高くZnと同等である。これは、Crも表層ではZnと同様、析出中間体として酸化物あるいは水酸化物であったことを示唆している。

また、スパッタ時間600秒以上に相当する皮膜内部で、Crの酸化物成分比率はZnのそれより低くなりFeと同等となる。このプロファイルは、析出中間体としてZnとともに複合水酸化物を形成したCrが、Feに誘起されて還元された可能性があることを示している。

鉄族金属-Mo系などの誘起共析に関する機構については、Mo酸化物から、鉄族金属上に保持された原子状水素によりMoが還元される説¹²⁾や、Mo酸化物と鉄族金属が複合酸化物を形成しこれが放電する説¹³⁾、などがある。これらいずれの説も、析出し難い金属であるMoの酸化物に鉄族金属が関与するという機構である。秋山らは、水酸化物生成pH、および析出挙動から、電析Zn-Fe-Cr合金皮膜においても同様に、Cr水酸化物からの還元に関与した可能性があると指摘しており⁵⁾、本解析で得られた結果はこれを支持するものと考えられる。

以上、電析Zn-Fe-Cr合金皮膜表面の化学状態の解析結果を、Zn-Fe合金電析、Zn-Cr合金電析において提案されている析出機構に基づき考察した。Zn-Fe-Cr合金電析では、まず陰極近傍のpH上昇にともなうZn、Cr複合水酸化物の形成によりFe析出が阻害され異常型となる。このとき一部のFeは、ZnやCr水酸化物の影響を受けず、自身も水酸化物吸着中間体 FeOH_{ad} を経て析出する。水酸化物からZnが還元されることにより放電サイトが開放され、ここで還元されるFeに誘起されてCrも還元する。電析Zn-Fe-Cr合金皮膜表面の化学状態は、このような析出機構を反映しているものと考えられる。

4. 2 皮膜の合金相と格子定数

電析Zn-Fe合金皮膜の場合、熱平衡Zn-Fe合金とは異なる合金相が現れ、過飽和にFeを固溶した η -Zn相が存在する。また、同様に α -Fe相も、過飽和にZnを固溶することが知られている。ここで、 η -Zn相、 α -Fe相それぞれの格子

定数は、それぞれの合金相に固溶したFeおよびZn量に対し連続的に変化する⁸⁾。先に示したように電析Zn-Fe-Cr合金皮膜の場合、Crが共存するにも関わらず、Fe濃度がほぼ同程度の電析Zn-Fe合金皮膜に見られる合金相が出現した。そこで、電析Zn-Fe-Cr合金皮膜に現れた η -Zn相、および α -Fe相それぞれの格子定数を求め、島らによって測定された電析Zn-Fe合金皮膜の格子定数と比較することにより、Crの共存が合金相の形成にどのように影響を及ぼすかについて調べた。

図6、図7それぞれに電析Zn-Fe-Cr合金皮膜の η -Zn相、および α -Fe相の格子定数の組成による変化を、電析Zn-Fe合金皮膜において測定された格子定数⁸⁾と比較した。ここで、電析Zn-Fe合金皮膜の格子定数はFe濃度に対する変化としたが、電析Zn-Fe-Cr合金皮膜の場合には、FeとCrの合計濃度に対する変化としてプロットした。図6、図7では横軸をFe+Cr濃度とし、電析Zn-Fe合金皮膜の値は、Crが0 mass%であるとして図中にプロットした。

図6より、 η -Zn相のc軸、a軸のいずれの長さ変化も、電析Zn-Fe合金皮膜と電析Zn-Fe-Cr合金皮膜間でよい一致が見られる。純Znは理想的なhcp構造に比べ軸比c/aが大きくc軸方向に伸びた構造であるが、電析Zn-Fe合金皮膜

Fig. 6 Change of lattice constant of η phase as a function of Fe+Cr or Fe content of deposit.

Fig. 7 Change of lattice constant of α phase as a function of Fe+Cr or Fe content of deposit.

ではFeが固溶するに従いその軸比は小さくなる。同様の傾向が電析 Zn-Cr 合金皮膜においても認められる⁸⁾ことから、電析 Zn-Fe-Cr 合金皮膜の η -Zn 相では、電析 Zn-Fe 合金皮膜や電析 Zn-Cr 合金皮膜と同様、Fe および Cr の固溶により、軸比が変化するものと考えられる。

図 7 に示すように、bcc 構造をとる α -Fe 相の場合も同様、電析 Zn-Fe 合金皮膜と電析 Zn-Fe-Cr 合金皮膜間の組成に対する格子定数変化によい一致が見られる。電析 Zn-Fe 合金皮膜における α -Fe 相の格子定数は Zn の固溶にともない大きくなるため、Fe 濃度に対してプロットした場合には右下がりの傾向となる。図 7 では、横軸を Fe+Cr 濃度としたが、仮に電析 Zn-Fe-Cr 合金皮膜の格子定数を Fe 濃度に対する変化としてプロットすると、電析 Zn-Fe 合金皮膜のそれと一致しなくなる。このことは、 α -Fe 相の格子定数変化が Fe+Cr 濃度によって決定されることを示している。これは、Zn, Fe, Cr の原子半径の違いによるものと考えられる。Zn の原子半径は、0.134 nm であるのに対し、Fe, Cr の原子半径はそれぞれ 0.124 nm, 0.125 nm であり、ほぼ同じである¹⁴⁾。したがって、Zn のみが電析 Zn-Fe-Cr 合金皮膜の α -Fe 相の格子定数に影響を及ぼしており、Cr の影響はほとんど無視できるものと考えられる。

以上のような原子半径の違い、および図 7 に示された電析 Zn-Fe 合金皮膜と格子定数変化との一致から、Fe, Zn とともに金属として電析した Cr は Zn とともに α -Fe 相中に固溶しているものと結論できる。

5. 結 言

電析 Zn-Fe-Cr 合金皮膜の構造について、X 線回折法による合金相解析ならびに、X 線光電子分光法による表面からの深さ方向の各成分の化学状態について解析を行った結果、以下の点が明らかとなった。

- (1) Zn-Fe-Cr 合金電析では、Cr は Fe に誘起されて共析する。また、Fe の析出は Zn により抑制されており、Zn-Fe-Cr 合金電析も異常型共析に分類できる。
- (2) Fe を 70.5 mass%, Cr を 6.5 mass% 含む Zn-Fe-Cr 合金皮膜の表層では、各成分は酸化物あるいは水酸化物の状態で存在しているが、皮膜深さ方向で徐々に金属成分に変化している。Zn は、皮膜内部でもその酸化物あるいは水酸化物成分が残留しているが、Fe は表層に近い位置から大部分が

金属状態で存在している。また、Cr は Zn と Fe の中間的なプロファイルを示しており、表層では Zn と同様に大部分が酸化物、あるいは水酸化物の状態で存在するが、皮膜内部では Fe と同様、ほぼ金属の状態で存在する。

- (3) 上記、(2)に示した皮膜構造は、Fe の析出が Zn 水酸化物によって抑制されるという Zn 水酸化物抑制説に基づく異常型共析機構、および Cr 析出が Fe により誘起されるという誘導共析機構の両者の組み合わせにより説明できる。
- (4) Zn-Fe-Cr 合金電析では、形成される合金相は、ほぼ電析 Zn-Fe 合金皮膜に見られるものと一致しており、皮膜組成と得られる合金相の関係も、電析 Zn-Fe 合金皮膜の Fe 濃度と合金相の关系到ほぼ一致する。また、格子定数の皮膜組成による変化は、電析 Zn-Fe 合金皮膜の Fe 濃度を Fe+Cr 濃度におきかえて得られる変化にほぼ一致する。

(Received January 17, 2002 ; Accepted March 8, 2002)

文 献

- 1) 金丸辰也；第 138 回, 第 139 回 西山記念講座, 167 日本鉄鋼協会 (1991)
- 2) 浦川隆之, 鷺山 勝, 安谷屋武志, 原 富啓；鉄と鋼, 72, 968 (1986)
- 3) 松藤和雄, 安谷屋武志, 大村 勝, 小川正浩；鉄と鋼, 66, 814 (1980)
- 4) 有賀慶司, 神田勝美；鉄と鋼, 66, 797 (1980)
- 5) 秋山徹也, 福島久哲, 浦川隆之；表面技術, 42, 1039 (1991)
- 6) 橋本 哲, 安藤 聡, 浦川隆之, 鷺山 勝；日本金属学会誌, 62, 9 (1998)
- 7) H. Fukushima, T. Akiyama, M. Yano, T. Ishikawa and R. Kammel ; *ISIJ Int.*, 33, 1009 (1993)
- 8) 島 芳延, 寺坂正二, 中岡一秀, 原 富啓, 本間俊之；鉄と鋼, 72, 954 (1986)
- 9) J. O'M. Bockris, D. Drazic and A. R. Despic ; *Electrichimica Acta*, 4, 325 (1961)
- 10) 安藤 聡, 鷺山 勝；表面技術, 52, 687 (2001)
- 11) Ye Lin, 大貝 猛, 秋山徹也, 福島久哲, 山内祐樹；表面技術, 47, 868 (1996)
- 12) 福島久哲, 秋山徹也, 赤木 進, 東 敬；日本金属学会誌, 42, 980 (1978)
- 13) 常光幸美, 大野 凖, 春山志郎；日本金属学会誌, 52, 95 (1988)
- 14) *Periodic Tables of the Elements*, (VCH Verlagsgesellschaft, Germany, 1986)