

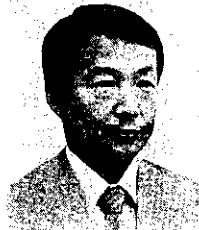
Zn-Fe めっきおよび Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯の メスbauer効果*

川崎製鉄技報
21 (1989) 2, 83-87

Mössbauer Studies of Electroplated Zn-Fe Alloy and Fe-B-Si Amorphous Alloy Strips



北野 葉子
Yoko Kitano
技術研究本部 計測・物
性研究センター



清水 真人
Masato Shimizu
技術研究本部 計測・物
性研究センター 主任
研究員・工博



京野 一章
Kazuaki Kyôno
技術研究本部 鉄鋼研
究所 水島表面処理研
究室 主任研究員



森戸 延行
Nobuyuki Morito
技術研究本部 鉄鋼研
究所 主任研究員・工博

1 緒 言

^{57}Fe のメスbauer分光法は、Fe 原子核のメスbauer効果の測定から、Fe および Fe を含む化合物の存在状態に関する情報を、試料を破壊することなく、与えることができる。近年、電気めっきや非晶質合金等の新しい素材が製品化されてきたが、これらの合金の状態は熱的状态図からずれていたり、非晶質状態であるために構造や状態について未知のことが多い。特性を向上させる上で、基本的構造や化学状態の理解は不可欠である。本報では、 γ 線透過メスbauer分光法および内部転換電子メスbauer分光法を用いて、これら鉄系新素材の解析を試みた。

はじめにとりあげた Zn-Fe 合金電気めっき鋼板は、耐食性、密着性、溶接性に優れた材料で、自動車用防錆鋼板として開発製造されている。しかし、めっき層の Zn-Fe 合金の状態は、X線回折により熱的平衡状態図に一致しないことが明らかにされ¹⁾、合金の構造

要旨

γ 線透過メスbauer分光法および内部転換電子メスbauer分光法を用いて Zn-Fe 合金電気めっき皮膜と $\text{Fe}_{78.5}\text{B}_{13}\text{Si}_{9.5}$ 非晶質合金薄帯を調査した。

鋼板基板上の Zn-Fe 合金電気めっき皮膜のスペクトルは非対称なダブルレットであった。Fe 濃度が 8.5 から 27.1 wt.% に増加するに連れて IS 値は減少しピークスプリッティング値は増加した。

メスbauerアスペクトルから得た $\text{Fe}_{78.5}\text{B}_{13}\text{Si}_{9.5}$ 非晶質合金薄帯の磁気モーメントは 648~673 K の焼鈍で試料面に対して最も平行に近い配向をし、焼鈍温度依存性は磁束密度と鉄損のそれとほぼ対応した。無反跳分率の大きさは 723 K まで漸増し、結晶化とともに急増した。

Synopsis:

Electroplated Zn-Fe alloys and amorphous Fe-B-Si strip have been investigated by γ -ray transmission Mössbauer spectroscopy and conversion-electron Mössbauer spectroscopy. In the Mössbauer spectra of electroplated Zn-Fe alloys on the steel sheet, an asymmetric doublet is observed. As Fe content increases from 8.5 to 27.1 wt.%, isomer shift (IS) decreases, while peak splitting increases. In amorphous $\text{Fe}_{78.5}\text{B}_{13}\text{Si}_{9.5}$, the magnetic moment lies in a direction parallel to the ribbon plane to the maximum extent after annealing at 648 K to 673 K. Temperature dependency of the direction of the magnetic moment corresponds to that of magnetic flux density and the iron loss. Recoil-free fraction of the amorphous phase increases gradually with an increase in the annealing temperature up to 723 K, and increases rapidly with crystallization.

について充分な知見は得られていない。本報では種々の Fe 濃度でのメスbauerアスペクトルを測定し、基本構造について検討した。

次に取り上げた Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯は、優れた軟磁性、すなわち低鉄損と比較的高い飽和磁束密度を有することから、トランス鉄心材料に適した素材であり、開発研究やフィールドテストが進められている。液体急冷法で製造された非晶質合金薄帯はトランスの巻鉄心に成形加工された後、焼鈍歪を解放させて、材料本来の磁気特性を発現させるために結晶温度以下での磁場焼鈍が一般的に行われている。最適焼鈍温度は、超急冷焼鈍歪の緩和と磁氣的相互作用との兼ね合いにより決定されると考えられるが、通常は実験に基づいて経験的に定められており、Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯の場合、焼鈍過程の物理的内容についての詳細な検討は行われていない。本報では、Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯の磁性、ことに鉄損の焼鈍温度依存性に関連したメスbauerパラメーターを調査した。

* 平成元年2月9日原稿受付

2 実験方法

本実験にはレインジャー社製の MS 900 メスbauer分光装置を用い、線源は ^{57}Co (Rh) である。試料表面に関する情報は、内部転換電子メスbauer分光法 (CEMS) で測定した。転換電子を含む全散乱電子は、レインジャー社の SD 300 2π ガスフローカウンタに 60 ml/min の 96% He-4% CH_4 ガスを流して測定した。試料内部と粉末試料は γ 線透過メスbauer分光法 (TMS) で測定し、14.4 keV の γ 線はプロポーションナルカウンタで測定した。ドップラー速度は α -Fe を基準に校正した。

Zn-Fe の合金電気めっきのスペクトルは、最小二乗法でローレンチアンにピークフィッティングした。このさいに中央に現れた2本のピークはピーク幅が等しくなるようにフィッティングした。また2本のピークの中心速度から IS (isomer shift) 値、2本のピークの速度差からピークスプリッティング値を求めた。またバックグラウンドのカーブは二次式で補正した。

Fe-B-Si 系非晶質合金のメスbauerスペクトルは、内部磁場の大きさに分布があるため幅広な6本のピークになる。そこで内部磁場の分布をガウス分布と仮定して、スペクトルはガウス分布関数で、ピークフィッティングした²⁾。このときバックグラウンドのカーブは二次式で補正し、ピーク1とピーク6の面積は等しくおいた。

また無反跳分率の変化を知るために全ピーク面積/ N_{∞} (N_{∞} はバックグラウンドの計数値) を求めた。その際に試料間の γ 線の減衰による強度変化 (最大 6%) は補正した。

Fe 原子核によるメスbauerスペクトルの各ピーク比は、入射 γ 線が試料内の各原子核の内部磁場となす角度 θ に依存し、ピーク1, 6とピーク2, 5の強度比は、 θ の分布によって変わる³⁾。 γ 線を試料に垂直に入射した場合に試料面と原子の磁気モーメントのなす角度の平均値は次式により評価した⁴⁾。

$$\langle \theta \rangle = \frac{\pi}{2} - \arcsin \left(\frac{\frac{3}{2} \times \frac{A_{2,5}}{A_{1,6}}}{1 + \frac{3}{4} \times \frac{A_{2,5}}{A_{1,6}}} \right)^{1/2}$$

ここで、 $A_{2,5}$ はピーク2とピーク5の平均面積、 $A_{1,6}$ はピーク1とピーク6の平均面積を表す。すなわち、 $A_{2,5}/A_{1,6} = 0$ ならば磁気モーメントは試料面にたいして垂直であり、 $A_{2,5}/A_{1,6} = 1.33$ ならば平行であることを意味する。なお解析に際し、CEM スペクトルのピーク形状は近似的に透過スペクトルと同じであるとした⁵⁾。

3 Zn-Fe 合金電気めっき

3.1 試料

KCl 浴を用いて、目付け量 11~18 g/m²、Fe 濃度が 8.25~32.4 wt.% のめっき皮膜を冷延鋼板上に形成させた試料およびステンレス鋼板に Fe 濃度 5.4~20.5 wt.% 厚目付けした後機械的に剝離した粉末試料を用意した。さらに冷延鋼板上に約 17 wt.% 目付け後 543 K、600 sec 加熱した試料を用意した。めっき皮膜の目付け量と Fe 濃度はグロー放電分光法で定量し、粉末試料は蛍光 X 線で定量した。

3.2 実験結果および考察

Fig. 1 に各 Fe 濃度での CEM スペクトルを示した。横軸はドップラー速度、縦軸は相対強度である。Fe 濃度 8.5 から 27.1 wt.%

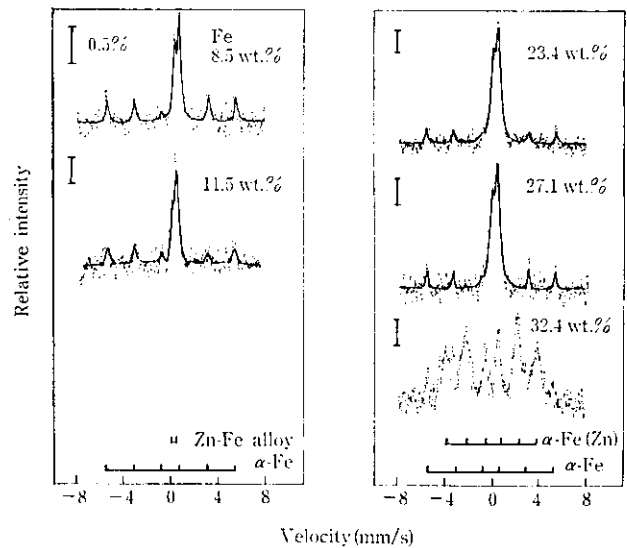


Fig. 1 Conversion-electron Mössbauer spectra of electroplated Zn-Fe alloys

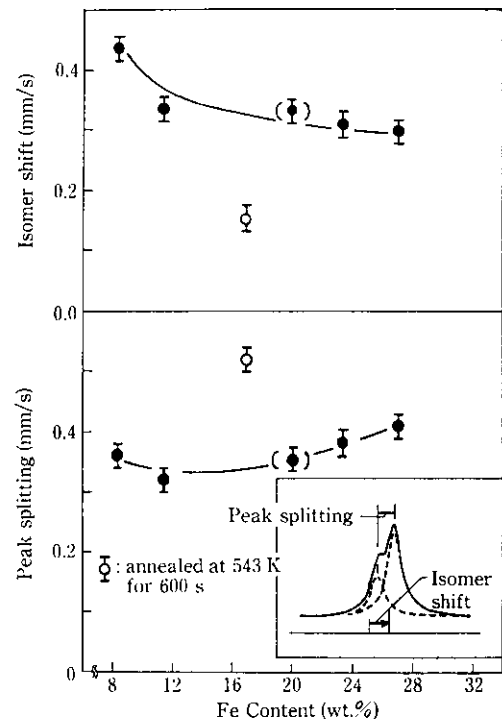


Fig. 2 Isomer shift (IS) and peak splitting for electroplated Zn-Fe alloys as a function of Fe content

では、中央に Zn-Fe 合金に起因するダブルットのスペクトル及び α -Fe に起因する 6 本のスペクトルが現われている。

Fe 濃度 32.4 wt.% の試料では、 α -Fe の 6 本スペクトルと、 α -Fe より内部磁場の小さいブロードな 6 本のスペクトルが現れている。X 線回折では、通常より格子間隔が大きい α -Fe が現われており、これは Zn を固溶した α -Fe と考えられる。Fe に Zn を固溶させた試料でも Zn 濃度が増加するにしたがい内部磁場が小さくなり、またピーク幅が広がり Fe 濃度 67 wt.% では約 1.1 mm/s になることが報告されている⁶⁾。今回の試料の内部磁場は報告よりさらに小さい。

ダブルットスペクトルのピーク高さは左側より右側が高く、7:10 の比であった。

Fig. 2 に Fe 濃度 27.1 wt.% 以下の CEM スペクトルの IS 値とピークスプリット値の Fe 濃度依存性を示した。IS 値は、正值である。スペクトルの S/N 比がよくないためエラー値が大きい、Fe 濃度増加とともに減少した。すなわち、Zn-Fe 合金中 Fe の核位置の電子密度は、基準の α -Fe より小さく Fe 濃度増加とともに増大する。

ピークスプリッティング値は、Fe 濃度増加とともに微増した。すなわち、電場勾配の効果による分裂と考えると Fe 原子核の隣接原子は空間的に非対称に配置しているが、Fe 濃度増加とともに非対称性は大きくなり、球形対称から少しずつずれることに対応している。

次に、ステンレス鋼にめっき剥離した粉末試料を透過法で測定し、Fig. 3 に示した。CEM スペクトルより良好な S/N を得ている。めっき皮膜の CEM スペクトルと同様に非対称なダブルレットが現れているが、 α -Fe スペクトルがない。転換電子の脱出深さは最大でも 300 nm で、Zn-Fe めっき皮膜の厚みに比べ充分薄い。したがって、冷延鋼板を下地にしためっき皮膜の CEM スペクトルに現れた α -Fe スペクトルは、めっき皮膜中から得られたものである。一方、ステンレスを下地にしためっき皮膜に α -Fe がいないことから、冷延鋼板上めっき層中の α -Fe は、下地の冷延鋼板表面のめっき液中の挙動に関連するものと考えられる。

ダブルレットスペクトルのピーク強度比は、Fe 濃度 16.3 wt.% と 20.5 wt.% では、CEM スペクトルとはほぼ同様の 7.5:10 である。それより低い Fe 濃度 9.9 wt.% と 5.4 wt.% では左右の強度はほぼ等しいか左ピークが大きくなった。電場勾配の効果で 2 つに分かれたピークは、ランダム配向の多結晶試料では等しい強度になるが、

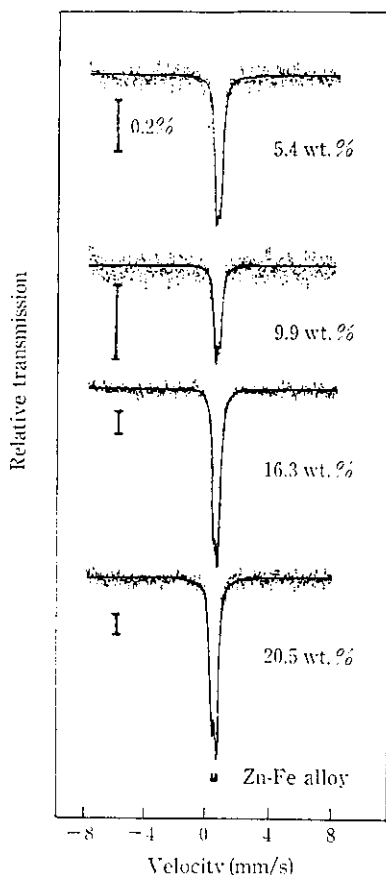


Fig. 3 Mössbauer transmission spectra of electroplated Zn-Fe alloys

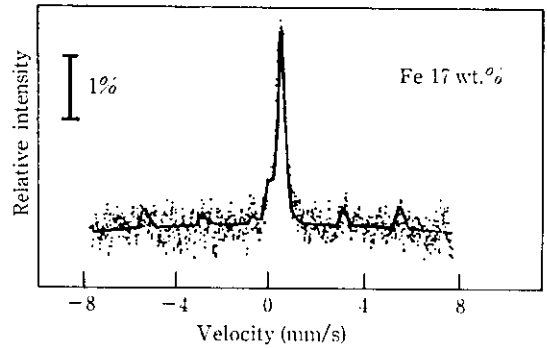


Fig. 4 Conversion-electron Mössbauer spectrum of electroplated Zn-Fe alloy annealed at 543 K for 600 sec

単結晶や配向性のある多結晶試料では左右ピーク強度の非対称性を示すことがある⁹⁾。Fe を 0.3 at.% 固溶させた Zn においても配向性によるピークの非対称性が Dunlop らによって認められているから⁷⁾、Zn-Fe 合金でも期待できる。冷延鋼板上のめっき層は X 線回折で極度の配向性が認められるため、CEM スペクトルと TM スペクトルの強度比の違いは、配向性のあるめっき層と比較的ランダムな粉末試料の違いを反映したものと考えられる。

次に、Fe 濃度 19 wt.% の試料を 543 K で 600 sec 加熱後測定したところ、Fig. 4 に示すように左ピークと右ピークの強度比が 1:4 の非対称なダブルレットスペクトルになった。Fig. 2 に加熱試料の IS 値とピークスプリッティング値も示したが、加熱しない試料に比べ IS 値は小さく、ピークスプリッティング値は大きくなった。加熱試料のスペクトルは Denner らや Graham らの測定した Zn-Fe 合金の Γ 相スペクトルとはほぼ一致し、非対称なダブルレットスペクトルは合金相の 2 種類のサイトを反映したものである⁹⁾。

4 Fe-B-Si 系非晶質合金薄帯

4.1 試料

用いた試料の合金組成は $Fe_{78.5} B_{13} Si_{8.5}$ (mol %) であり、通常の単ロール法で作成した。板幅は 50 mm 板厚は約 21 μ m であった。

試料の焼鈍には管状焼鈍炉を用い、窒素ガス気流中 (1.67×10^{-5} m³/s) で行われた。

4.2 磁気特性の焼鈍温度依存性

Fig. 5 に as cast 状態および 573~723 K で 3.6 ks 焼鈍した後の磁束密度 B_1 (100 A/m の磁場の強さでの値) および鉄損 $W_{13/50}$ (磁束密度 1.3 T, 50 Hz での値) を示した。磁束密度は、焼鈍によって as cast 状態より大きくなり、673 K から 698 K の範囲で極大となる。さらに高温で焼鈍すると、磁束密度は小さくなる。一方、鉄損は、673 K で最小となり、さらに焼鈍温度を上昇させるとふたたび増加する。773 K 以上で焼鈍した試料の磁気特性は悪く、測定できなかった。

振動試料型磁力計を用いて測定したキュリー点は Fig. 5 に破線で示したように、685 K であった。

4.3 焼鈍によるメスbauerスペクトルの変化

Fig. 6 に各試料の透過法によるメスbauerスペクトルを示した。773 K から 873 K では α -Fe や Fe_2B などの結晶に起因するスペクトルが現れてスペクトルの変化は明らかであるが、723 K 以下

ではピークの相対強度を除けば、いずれも非晶質 Fe 合金のスペクトルと同じである。

Fig. 5 には磁気特性とともに、 $A_{2,5}/A_{1,6}$ 比の焼鈍温度依存性を示した。メスbauerアスペクトルの $A_{2,5}/A_{1,6}$ 比は焼鈍温度の上昇

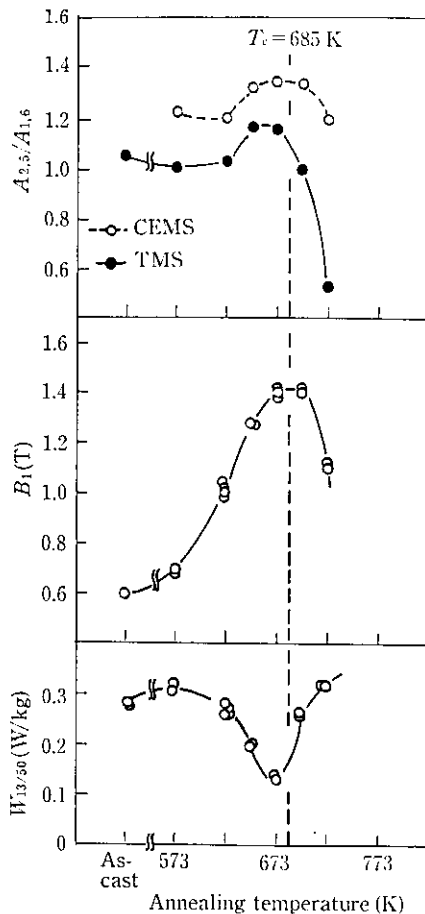


Fig. 5 Annealing temperature dependence of the relative area $A_{2,5}/A_{1,6}$, magnetic flux density, and iron loss of $\text{Fe}_{78.5}\text{B}_{13}\text{Si}_{8.5}$

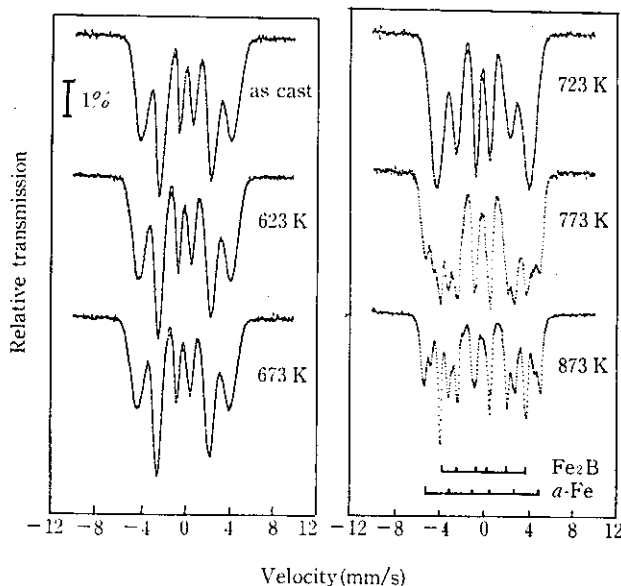


Fig. 6 Mössbauer transmission spectra of $\text{Fe}_{78.5}\text{B}_{13}\text{Si}_{8.5}$ as cast and after annealing at various temperature

とともに増大し、648 K から 673 K で焼鈍した時に極大値をとる。焼鈍温度をさらに高くして、この材料のキュリー点 685 K 以上の 698 K および 723 K 焼鈍になると $A_{2,5}/A_{1,6}$ 比は急激に減少し、723 K で焼鈍した試料では 0.5 になる。すなわち、as cast 試料から 648 K 焼鈍試料まで、磁気モーメントは徐々に試料面内により平行な配向をとるように変化し、648 K と 673 K で最も平行配向になる。しかし、さらに高温の 698 K で焼鈍すると磁気モーメントは再び面外方向に向くようになる。723 K ではランダム配向 ($A_{2,5}/A_{1,6}$ 比=0.67) 以上になり、より垂直方向に向くことを意味している。

このように磁気モーメントの配向は Fig. 5 に示した磁束密度と鉄損の焼鈍温度による変化にほぼ対応している。

非晶質合金薄帯の磁気モーメントは、基本的には薄くて細長いという薄帯の形状によって磁気異方性が生じて¹⁰⁾、面内の長手方向に向きやすい。ところが、as cast 試料では、急冷凝固時に導入された局所的内部歪が磁気を介して磁気モーメントの向きに乱れを与えていると考えられる¹⁰⁾。焼鈍温度の上昇につれて内部応力の解放が進むため、磁気モーメントは形状効果による自発磁化の方向に揃うようになる。この内部応力の解放が、as cast 状態から 673 K 焼鈍までの磁気モーメントの変化の理由と考えられる。内部応力の解放は 673 K 以上においても進行し、同時に昇温によるモーメントの無秩序化が進む。この試料のキュリー点は 685 K であり、キュリー点以上での焼鈍は磁気モーメントを無秩序化する。また薄膜 X 線回折によれば、自由面側では 773 K 以上で結晶化がみられるのに対し、ロール面側では 673 K 以上ですでに結晶ピークが認められる¹¹⁾。ロール面側の表面結晶化は非晶質合金との密度差から非晶質合金にたいして圧縮応力をかけると推定され、Fe-B-Si 非晶質合金の磁歪は正であるから、この圧縮応力は磁気モーメントを面に垂直な方向に向

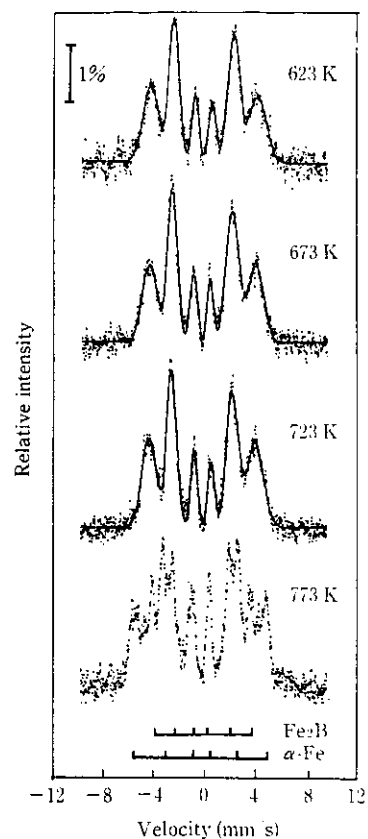


Fig. 7 Conversion-electron Mössbauer spectra of $\text{Fe}_{78.5}\text{B}_{13}\text{Si}_{8.5}$ annealed at various temperature

かせる働きがある¹²⁾。キュリー点以上での焼鈍であることとロール面の結晶化の2つの理由で、673 Kを超える焼鈍では磁気モーメントは面内方向から乱れると考えられる。その結果、磁気モーメントはキュリー点よりも少し低温の648 K~673 Kでも最も面内平行に配向することになる。

こうした磁気モーメントの面内平行化は薄帯の長手方向の磁化を容易にし、磁束密度を増加させ、鉄損を下げると考えられる。

Fig. 7には焼鈍後の試料の自由面側からのCEMスペクトルを示した。透過法で観察したFig. 6と同様に、焼鈍温度773 Kのメスbauerスペクトルには α -Feのピークが現れるが、723 K以下では明瞭な結晶相によるスペクトルはない。CEMスペクトルにおける $A_{2,5}/A_{1,6}$ 比の焼鈍温度依存性もFig. 5に示したが、すべて透過スペクトルより大きな値をとっている。また698 K, 723 Kで透過法スペクトルのような急激な減少はみられず、723 Kにおいてもas cast程度である。すなわち、磁気モーメントは薄帯内部よりも表面近傍においてより面内平行方向を向き、乱れにくい。

次に、同試料を磁場中で673 K, 3.6 ksの焼鈍を施し、磁気モーメントの向きを極力薄帯面内の長手方向に揃えた試料の透過スペクトルを測定したところ、ピーク相対強度 $A_{2,5}/A_{1,6}$ 比は 1.23 ± 0.01 であった。一方、CEMスペクトルのピーク相対強度 $A_{2,5}/A_{1,6}$ 比は 1.34 ± 0.05 であった。Fe_{78.5}B₁₃Si_{8.5}非晶質合金薄帯に張力を印加

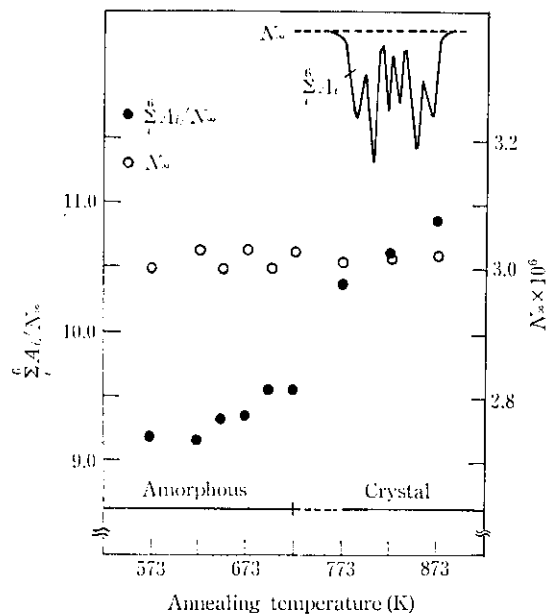


Fig. 8 Total absorption area and background intensity for Fe_{78.5}B₁₃Si_{8.5} as function of annealing temperature

しながら測定された透過スペクトルの $A_{2,5}/A_{1,6}$ 比も1.25であるから、Fe基非晶質合金薄帯内部の磁気モーメントを完全に面内平行にすることは困難なようである。一方、薄帯表面近傍では容易に面内平行に磁気モーメントが揃うと思われる。

次に各温度で焼鈍した試料の全ピーク面積/ N_i を比較したところ、Fig. 8に示すように焼鈍温度の上昇に伴い全ピーク面積は、非晶質状態において漸増し、結晶化に伴い急激に増加した。焼鈍温度の上昇に伴う面積強度の増加は、無反跳分率に由来して、例えばデバイ温度が高い場合に反跳の起こる確率が低くなり、メスbauer効果の起こる確率が高くなることに対応している。

5 まとめ

γ 線透過メスbauer分光法および内部転換電子メスbauer分光法を、Zn-Fe合金電気めっき皮膜とFe_{78.5}B₁₃Si_{8.5}非晶質合金薄帯に応用した。

- (1) Fe濃度8.5 wt.%から32.4 wt.%のZn-Fe合金電気めっき皮膜についてメスbauerパラメーターから以下のことがわかった。
 - (a) Fe濃度32.4 wt.%のZn-Feめっきは通常の α -Feより内部磁場が小さくピーク幅の広い6本ピークが存在した。これから α -Feと共にZnを固溶した α -Feができたと考えられる。
 - (b) 鋼板上のZn-Fe合金は、右ピークと左ピークの高さの比が7:10の非対称なダブルレットスペクトルであった。
 - (c) Fe濃度27.1 wt.%以下では、Fe濃度が増加するにしたがいIS値は減少しピークスプリットング値は増加した。すなわち、Fe濃度の増加により、Fe核位置の電子密度は増大し、Fe原子の隣接原子はより非対称に配置する。
- (2) Fe_{78.5}B₁₃Si_{8.5}非晶質合金薄帯の焼鈍に伴う磁気特性の変化について以下のことがわかった。
 - (a) 磁気モーメントは648 K~673 Kの焼鈍で試料面に対して最も平行に近い配向をした。
 - (b) 磁気モーメントの配向の焼鈍温度依存性は、磁束密度と鉄損のそれとはほぼ対応した。
 - (c) 無反跳分率の大きさは723 Kまで単調に漸増し、結晶化とともに急激に増加した。
 - (d) 673 Kより低温の焼鈍では、 casting時に導入された内部応力の解放により磁気モーメントが面内平行化し、磁束密度の増加と鉄損値の低下が認められた。673 Kより高温の焼鈍では、モーメントがランダム化し、磁束密度が減少し鉄損値が上昇すると考えられる。

参考文献

- 1) H. M. Dalal and D. S. Gill: *J. Inst. Met.*, **93** (1964), 130
- 2) P. J. Schurer, A. H. Morrish, and M. J. Stavn: *Phys. Stat. Sol. (a)*, **64** (1981), 343
- 3) 佐野博敏: 「メスbauer分光学概論」, (1975), 「講談社」
- 4) N. Saegusa and A. H. Morrish: *J. Magn. Magn. Mater.*, **31** (1983), 1555
- 5) K. Endo, M. Shibuya, H. Sano: *Radiochim. Radioanal. Lett.*, **28** (1977), 363 または *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51** (1978), 1363
- 6) C. Montreuil and B. J. Evans: *J. Appl. Phys.*, **49** (1978) 3, 1437
- 7) J. B. Dunlop, J. M. Williams, and G. Longworth: *J. Phys. F*, **8** (1978) 10, 2115
- 8) R. D. Jone and S. G. Denner: *Scripta Met.*, **8** (1974), 175
- 9) M. J. Graham, P. E. Beaubien, and G. I. Sproule: *J. Mater. Sci.*, **15** (1980), 626
- 10) 溝口 正: 日本応用磁気学会誌, **9** (1985) 3, 292
- 11) 北野葉子, 前田千寿子, 清水真人, 森戸延行: 日本金属学会誌, **53** (1989) 3, 258
- 12) H. N. Ok and A. H. Morrish: *Phys. Rev. B*, **23** (1981) 5, 2257