

Continuous Measurement of Fe Content  
in Galvannealed Coating川辺 順次  
Junji Kawabe  
鉄鋼研究所 水島研究  
部第3研究室藤永 忠男  
Tadao Fujinaga  
鉄鋼研究所 水島研究  
部第3研究室木村 肇  
Hajime Kimura  
鉄鋼研究所 水島研究  
部第3研究室 主任研  
究員(課長)・工博押場 和也  
Suzuya Osiba  
鉄鋼研究所 水島研究  
部第2研究室 主任研  
究員(掛長)安部 忠廣  
Tadahiro Abe  
鉄鋼研究所 計測制御  
研究部 主任研究員(課  
長)高橋 俊雄  
Shun-yu Takahashi  
川鉄鋼板(株) 玉島工  
場製造技術室 主査(副  
部長)

## 1 緒 言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、一般に CGL (Continuous galvanizing line) 内で溶融亜鉛めっき後、続いて加熱処理 (500~600°C で数秒~数十秒) を施す方法によって製造される。加熱処理により、亜鉛めっき層と鋼板素地が反応 (相互拡散) し、 $\delta$  相、 $\delta_1$  相、 $\Gamma'$  相などの Fe-Zn 系金属間化合物が成長して、合金化溶融亜鉛めっき層が形成される。合金化溶融亜鉛めっき表面は粒径数  $\mu\text{m}$  の微細結晶となり、微視的には著しい凹凸状を示すようになる。

合金化溶融亜鉛めっき鋼板の品質特性は、スポット溶接性、塗装後耐食性および塗膜密着性に優れるが、プレス、折り曲げなどの加工を行う場合、めっき層にパウダリング (Powdering) と称される粉化・剥落が発生することもある。これらの特性は、めっき層の平均鉄濃度 (以下、単に Fe 濃度と略す) と密接な関係があり、たとえば、耐パウダリング性は Fe 濃度の上昇に従って指数関数的に劣化するが、塗膜密着性および塗装後耐食性は Fe 濃度の上昇によ

## 要旨

合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層 Fe 濃度と付着量を同時に測定する方法を、平行ビーム光学系 X 線回折装置を用いて検討した。その結果、Cr-K $\alpha$  線による回折では、 $2\theta$  が 90°~150° の範囲に、 $\delta_1$ (103),  $\Gamma'$ (633),  $\eta$ (004) および  $\alpha$ -Fe(200) の回折ピークが認められる。これらのピーク強度  $I_{\delta_1}$ ,  $I_{\Gamma'}$  および  $I_{\eta}$  は Fe 濃度と、 $I_{\alpha\text{-Fe}}$  はめっき付着量とそれぞれ強い相関がある。 $I_{\Gamma'}$  と  $I_{\alpha\text{-Fe}}$  を変数として重回帰した結果、その回帰式 (検量線) を用いての Fe 濃度およびめっき付着量の測定精度は、正確さ ( $\sigma_a$ ) でそれぞれ 0.6 %Fe, 2.5 g/m<sup>2</sup> である。これらの知見から、合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層 Fe 濃度および付着量を、CGL 内で連続的に測定できる見通しを得た。

## Synopsis:

The measuring method of Fe content and coating weight of galvannealed steel sheet has been developed using diffractometer which has a parallel beam optical system. Many peaks of diffracted X-rays which show  $\delta_1$ (103),  $\Gamma'$ (633),  $\eta$ (004),  $\alpha$ -Fe(200) and so on have been found in the range of  $2\theta=90^\circ\sim150^\circ$  (by Cr-K $\alpha$ ). Intensities of these peaks, i.e.,  $I_{\delta_1}$ ,  $I_{\Gamma'}$ ,  $I_{\eta}$  are closely related to Fe content, and  $I_{\alpha\text{-Fe}}$  has a very close correlation with coating weight. Two calibration curves for Fe content and coating weight, which have been regression analyzed using  $I_{\Gamma'}$  and  $I_{\alpha\text{-Fe}}$  as variables, give the higher measuring accuracy by mean-square errors of 0.6% for Fe content and 2.5 g/m<sup>2</sup> for coating weight.

って逆に改善される<sup>2)</sup>。

この例から明らかなように、要求される諸特性全体を考慮したときの好適な Fe 濃度範囲は比較的狭い。したがって、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の品質の一層の向上を図るためには、鋼種や板厚の変動にともなう亜鉛めっき条件、および合金化加熱条件の制御方法の開発が望まれていた。しかし、これまでのところ、CGL 内で Fe 濃度を連続的、かつ、非破壊で測定する技術が開発されていないこともあり、この制御技術は実現していなかった。

今回、平行ビーム光学系 X 線回折装置を用いた Fe 濃度の非破壊的測定方法を検討し、CGL での連続測定が可能な見通しを得たので、その結果を報告する。

## 2 実験方法

## 2.1 測定法の概念

Table 1 に Fe-Zn 系金属間化合物とその物理的性質<sup>3,4)</sup>を示す。亜鉛めっき直後の加熱処理によって、めっき層には Table 1 に示す

\* 昭和61年2月3日原稿受付

Table 1 Fe-Zn intermetallic compounds and the physical properties

| Intermet. compound             | $I'$                        | $\delta_1$                           | $\zeta$                                                    | $\eta$                                 |
|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Chemical formula               | $\text{Fe}_3\text{Zn}_{21}$ | $\text{FeZn}_7$                      | $\text{FeZn}_{13}$                                         | Zn                                     |
| Crystal structure              | b.c.c.                      | h.c.p.                               | monocl.                                                    | h.c.p.                                 |
| Zn (wt%)                       | 72~80                       | 88.6~93.0                            | 93.8~94.5                                                  | 100                                    |
| Number of atomic per unit cell | 52                          | 550±8                                | 28                                                         | 2                                      |
| Lattice const. (Å)             | 8.9560<br>8.9997            | $a=12.80$<br>$c=57.6$<br>$c/a=4.500$ | $a=13.65$<br>$b=7.61$<br>$c=5.06$<br>$\beta=128^\circ 44'$ | $a=2.66$<br>$c=4.9379$<br>$c/a=1.8563$ |

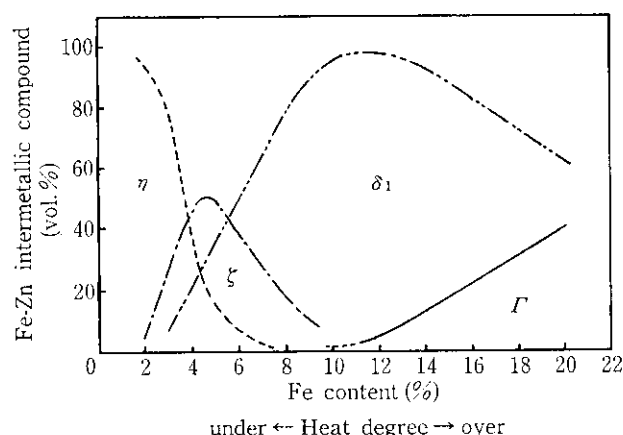


Fig. 1 Dependence of vol. % of Fe-Zn intermetallic compound in coating on Fe content changed with heat degree

Fe-Zn 系金属間化合物が成長し、あるいは衰微するが、個々の金属間化合物がめっき層中に占める体積割合は、加熱の過不足に関連して変動する。Fig. 1 にこの様子を模式的に示す。Fe 濃度との関連において低 Fe 濃度域では Fe 濃度の低い金属間化合物、例えば  $\eta$  相の割合が大きく、この割合は Fe 濃度が上昇するに従って急激に減少し、かわりに  $\delta_1$  相、 $\Gamma$  相などの高 Fe 濃度金属間化合物の割合が大きくなることを示している。このめっき層の変化に対応して諸特性が変化する。Fig. 2 に、筆者らの調査<sup>2)</sup>による Fe 濃度と耐パウダリング性、塗装後耐食性および塗膜密着性の関係を示した。

以上から、金属間化合物の割合変化を定量的に把握できれば、Fe 濃度の測定が可能になり、その結果、品質特性のコントロールも可能になることがわかる。この考えに基づいて、金属間化合物の定量的測定に X 線回折法を用いたのが本測定法である。

さらに、X 線回折法で金属間化合物を定量する場合、量のパラメータになる X 線回折特性値、たとえば回折 X 線強度は、同一 Fe 濃度であってもめっき付着量が異なる試料間では大きな差異が生ずると考えられる<sup>5,6)</sup>。このため、めっき付着量による X 線回折特性値の補正が必要となる。この場合、CGL 内で Fe 濃度を連続測定することを想定すれば、Fe 濃度の測定に同期しためっき付着量の測定が必要となる。そこで、めっき付着量の測定も X 線回折法で行うものである。

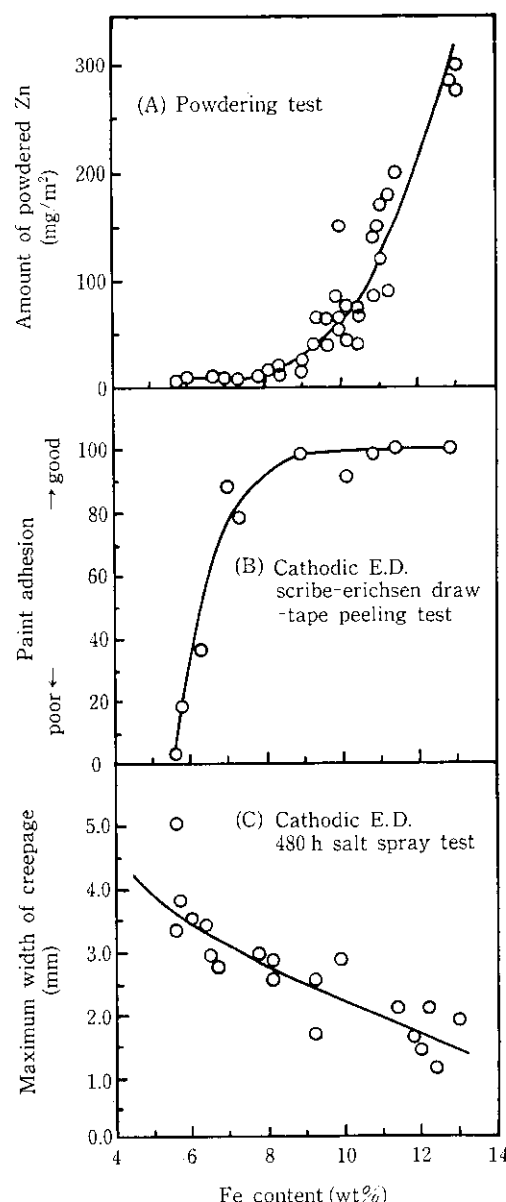


Fig. 2 Variation of coating characteristics with Fe content of galvanized coating

## 2.2 試料、実験装置および測定条件

本研究に用いた試料は、センジマー方式 CGL において亜鉛めっき条件、加熱条件およびライン速度を系統的に変化させ、めっき付着量、Fe 濃度をそれぞれ 25~160 g/m<sup>2</sup>、2~18% の範囲に調製した。鋼板素材は板厚 0.4~2.3 mm の極低 C-Al キルド鋼と低 C-Al キルド鋼の 2 種類とした。

Fig. 3 に本研究で用いた平行ビーム光学系 X 線回折装置の概略を示す。X 線回折法の基本光学系には、集中ビーム光学系と平行ビーム光学系の 2 つがあり、前者のほうが一般的である。本研究で平行ビーム光学系が採用された理由は次のとおりである。

- (1) 集中ビーム法のように焦点円 (focusing circle) 上に X 線管球、試料および検出器を設備する必要がないので、CGL 内に装置を設ける場合でも比較的簡素な設備で安価となる。また、設置場所の制約が少ない。
- (2) 光学系の基本原理から、試料-検出器間の距離変動 (鋼板の形状不良、バスライン変動「バタツキ」) に起因する X 線回折

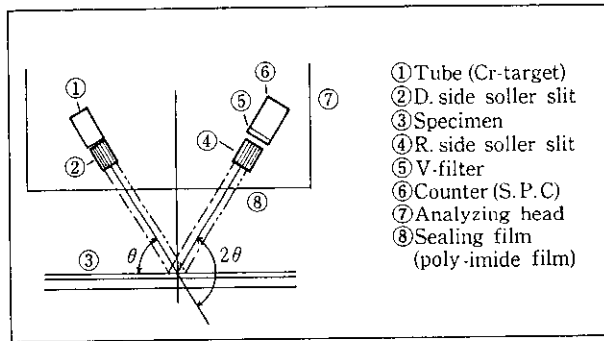


Fig. 3 Parallel beam method diffractometer

Table 2 Experimental condition of X-ray diffraction

|                           |                                   |
|---------------------------|-----------------------------------|
| X-ray tube                | Cr-target, 3 kW, broad focus type |
| Filament current, voltage | 70 mA, 40 kV                      |
| Soller slit               | 1.2°, SUS 304                     |
| Filter                    | Vanadium, 20 μm                   |
| Time constant             | 0.5 s                             |
| Scanning speed            | 2°/min                            |
| Diffraction angle (2θ)    | 90°~150°                          |

特性値の測定誤差が比較的少ない。

**Table 2** に測定条件を示す。ブロードフォーカス (broad focus) の Cr 管球を用いたので管電圧 40 kV、管電流 70 mA と強力にした。また、高温酸化などによる汚損を抑制するために、ソーラースリット箔には SUS 304 材を用いた。

さらに、試料の Fe 濃度およびめっき付着量は、X線回折に供した試料について、非試験面を完全にシールした後、0.5 mol/l 硫酸水溶液中でめっき層を溶解し、溶液中の Zn, Fe, Al および Pb を原子吸光分析法で分析した。そして、めっき付着量と Fe 濃度をそれぞれ、 $(\text{Zn} + \text{Fe} + \text{Al} + \text{Pb}) \text{ g/m}^2$ 、 $[\text{Fe}/(\text{Zn} + \text{Fe} + \text{Al} + \text{Pb})] \times 100\text{wt}\%$  (以下、単に % と記す) として求めた。

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 Fe 濃度、めっき付着量と回折 X 線パターンの関係

**Fig. 4** にめっき付着量  $60 \text{ g/m}^2$ 、Fe 濃度 8% の試料についての X線回折パターンを示す。**Fig. 4** から明らかなように、数多くの回折ピークが認められる。これらのピークは、Fe 濃度およびめっき付着量に関連して回折角  $2\theta$ 、ピーク高さ (以下、回折 X 線強度と称する) が種々変化した。そこで、全ての回折ピークについて、回折角  $2\theta$  と回折 X 線強度を Fe 濃度およびめっき付着量との関連で整理・検討したところ、**Fig. 5** に示すように Fe 濃度と  $\delta_1(103)$  面、 $\Gamma(633)$  面および  $\eta(004)$  面、それぞれの回折 X 線強度との間において強い相関が認められた。また、めっき付着量と  $\alpha\text{-Fe}(200)$  の回折 X 線強度の間に強い相関のあることがわかった。

**Table 3** に、Fe 濃度およびめっき付着量と相関が強い回折ピークについて、回折角  $2\theta$ 、結晶格子面間隔  $d$ 、およびこの  $d$  と光学顕微鏡観察の結果とから確認された金属間化合物名とその結晶格子

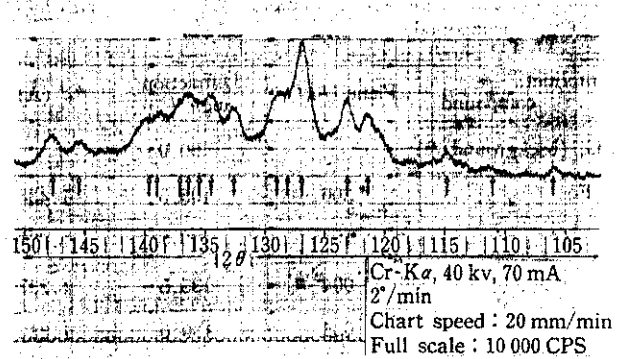


Fig. 4 An example of diffraction pattern (8% Fe, 60 g/m²)

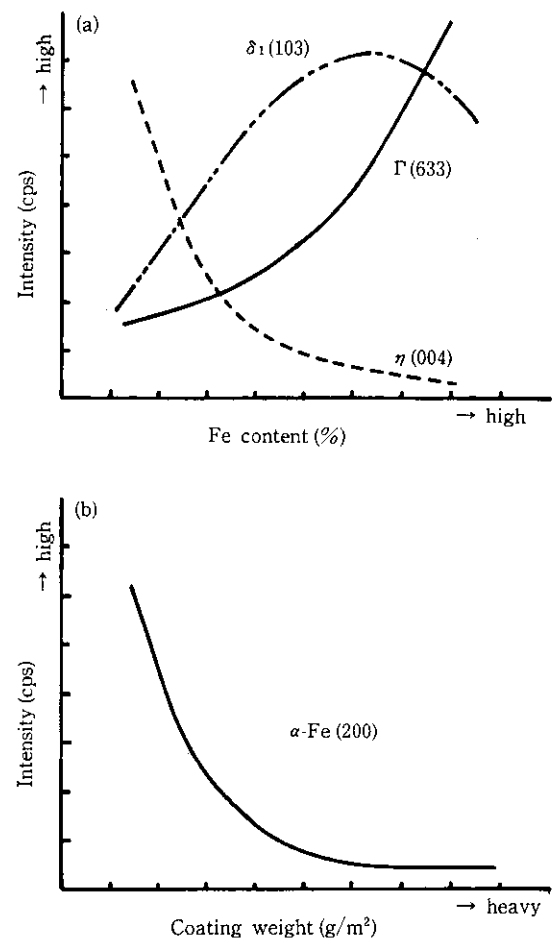


Fig. 5 Schematic diagrams of relation between Fe content, coating weight and intensity of diffract beams

面についてまとめて示した。

なお、Fe 濃度が 10% 以下のめっき層については、光学顕微鏡で  $\Gamma$  相の存在を確認することができない。また、X線回折法によっても、 $\Gamma$  相の回折ピークと他の回折ピークとが重複あるいは隣接するために、 $\Gamma$  相の回折ピークと確定することが困難であるが、Fe 濃度 12% 以上のめっき層では光学顕微鏡観察で確認可能となり、X線回折ピークも  $2\theta=139^\circ$  に突出するようになった。そこで、本研究では、Fe 濃度 10% 以下についても  $2\theta=139^\circ$  における回折 X 線

Table 3 Plane, diffraction angle and  $d$ -value of intermetallic compounds

| Intermet. compound           | Plane ( $hkl$ ) | Diffraction angle ( $^\circ$ ) | * $d$ ( $\text{\AA}$ ) |
|------------------------------|-----------------|--------------------------------|------------------------|
| BG <sub>1</sub> (background) |                 | 90.0                           |                        |
| $\alpha$ -Fe                 | 200             | 105.5                          | 1.438                  |
| $\delta$ <sub>1</sub>        | 103             | 126.8                          | 1.280                  |
| $\eta$                       | 004             | 135.5                          | 1.237                  |
| $I'$                         | 633             | 139.0                          | 1.222                  |
| BG <sub>h</sub> (background) |                 | 150.0                          |                        |

\*  $\lambda(\text{Cr-K}\alpha)=2.28962 \text{ \AA}$ 

強度を便宜的に  $I'$  相 (633) 面とした。

また、回折 X 線強度をより正確に求めるには、各回折角  $2\theta$  ごとのバックグラウンド強度 ( $I_{BG1}$ ) を求める必要がある。しかし、Fig. 4 に示すように、多くの回折線が連続し、かつ重複しているので簡単には求まらない。そこで、次の簡便法で求めることにした。

すなわち、対象とする全回折線をはさみ、なおかつ回折線が全く認められない回折角を高角側 ( $2\theta=150^\circ$ )、低角側 ( $2\theta=90^\circ$ ) で選び、それぞれの強度  $I_{BGh}$ 、 $I_{BG1}$  を測定して、低角側から高角側にかけてバックグラウンド強度が単調増加する仮定のもとに、次式で求めた。

$$I_{BG1} = I_{BG1} + \frac{(I_{BGh} - I_{BG1})(2\theta - 90^\circ)}{150^\circ - 90^\circ} \quad \dots\dots\dots (1)$$

### 3.2 Fe 濃度と回折 X 線強度の関係

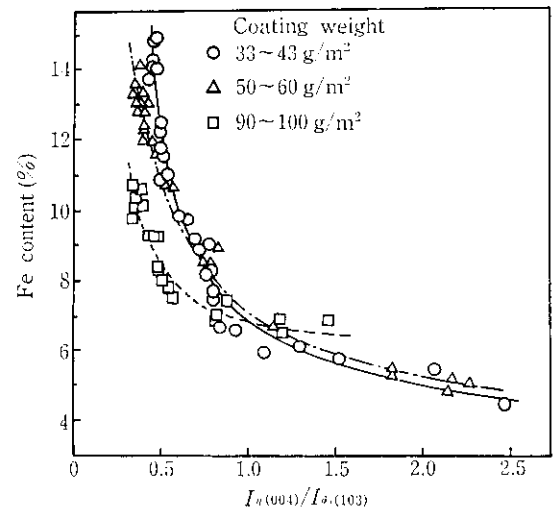
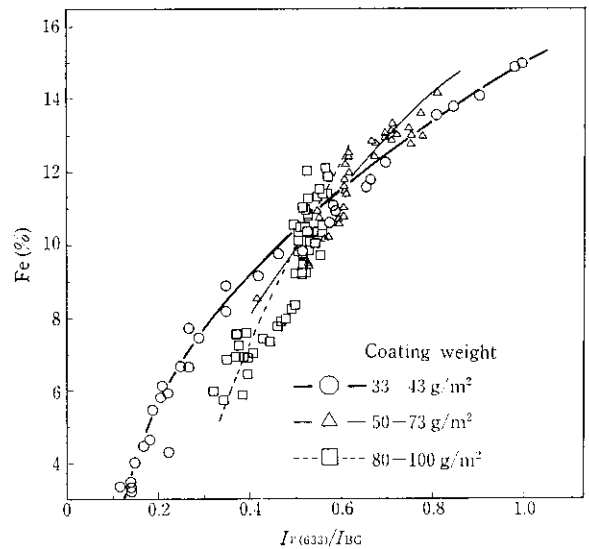
Fig. 6 は、 $\eta$  (004) の回折 X 線強度  $I_{\eta(004)}$  と  $\delta_1$  (103) の回折 X 線強度  $I_{\delta_1(103)}$  の比と Fe 濃度との関係をめっき付着量水準別に示す。 $I_{\eta(004)}/I_{\delta_1(103)}$  は Fe 濃度の上昇に関連して指数関数的に小さくなる。その傾向はめっき付着量の水準で微妙に異なり、Fe 濃度約 7% を境界としてこれ以上ではめっき付着量が少ないほど  $I_{\eta(004)}/I_{\delta_1(103)}$  は大きくなる。このことから、Fe 濃度は  $I_{\eta(004)}/I_{\delta_1(103)}$  を用いて測定できる。この場合、めっき付着量による  $I_{\eta(004)}/I_{\delta_1(103)}$  の補正が不可欠であることがわかる。

また、Fig. 6 から  $I_{\eta(004)}/I_{\delta_1(103)}$  の変化率は 10% 以上の高 Fe 濃度域 (一般的な製品の Fe 濃度は 9.5~15.5% の範囲内にある) で比較的小さい。このことに起因した濃度測定誤差の発生も予想されるので、 $I_{\eta(004)}/I_{\delta_1(103)}$  を用いての測定は Fe 濃度 10% 以下に限定すべきである。また、CGL 内での使用には不向きと思われる。

Fig. 7 は、 $I'$  (633) 面の回折 X 線強度  $I_{I'(633)}$  とバックグラウンド強度  $I_{BG1}$  の比と Fe 濃度との関係について、めっき付着量水準別に示す。 $I_{I'(633)}/I_{BG1}$  は Fe 濃度の上昇に従って急激に大きくなる。その傾向はめっき付着量で微妙に異なり、この場合もめっき付着量による補正が必要なることがわかる。しかし、 $I_{I'(633)}/I_{BG1}$  の比は、高 Fe 濃度域での変化率が比較的大きい。このことより、 $I_{I'(633)}/I_{BG1}$  を用いたほうが  $I_{\eta(004)}/I_{\delta_1(103)}$  を用いるよりも Fe 濃度の測定誤差が小さくなると推察される。

なお、 $I_{\eta(004)}/I_{\delta_1(103)}$  あるいは  $I_{I'(633)}/I_{BG1}$  のように回折 X 線強度の比をとるのは、予想される回折 X 線強度の経時変化による測定値への影響を弱めるためである。

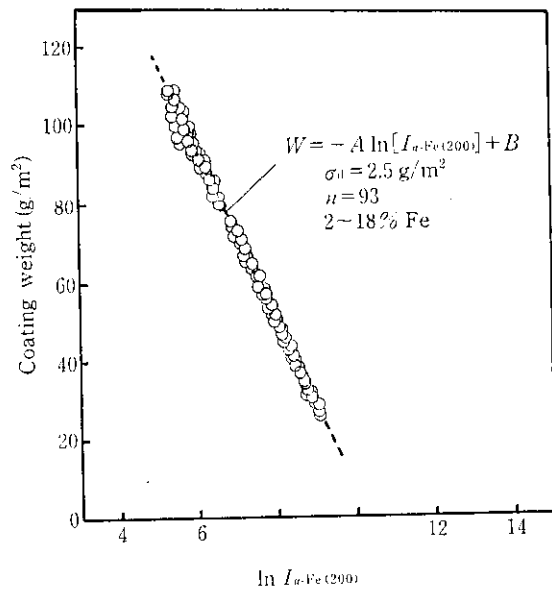
また、Fig. 6 および 7 にみられる  $I_{\eta(004)}/I_{\delta_1(103)}$ 、 $I_{I'(633)}/I_{BG1}$  の各挙動は、各相の回折 X 線強度の測定値によって直接的に決まり、その回折 X 線強度が

Fig. 6 Correlation between Fe content and  $I_{\eta(004)}/I_{\delta_1(103)}$ Fig. 7 Correlation between Fe content and  $I_{I'(633)}/I_{BG1}$ 

- (1) Fe 濃度に対応して各相のめっき中に占める体積割合が変化する
  - (2) 同一 Fe 濃度であってもめっき付着量で各相の絶対量が異なる
  - (3) めっき層断面方向での各相の存在位置およびめっき厚、すなわちめっき付着量によって X 線の吸収量が変化し、その結果回折強度が決まる
- などの事象を併せ考えることで説明できる。

### 3.3 めっき付着量の測定

Fig. 8 に  $\alpha$ -Fe (200) の回折 X 線強度  $I_{\alpha\text{-Fe}(200)}$  とめっき付着量の関係について、Fe 濃度、鋼種および板厚が異なる全試料をプールして示した。 $I_{\alpha\text{-Fe}(200)}$  はめっき付着量が増加するに従って指数関数的に小さくなり、めっき付着量 105 g/m<sup>2</sup> 以上では回折ピークが認められず測定不能となる。85 g/m<sup>2</sup> 以下につき、(2) 式で回帰してその回帰精度を正確さ  $\left(\sigma_d = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (X_{mj} - X_a)^2}\right)$ 、 $X_m$  は測定値、 $X_a$  は化学分析値) でみると、 $\sigma_d=2.5 \text{ g/m}^2$  となり、めっき付

Fig. 8 Correlation between coating weight and  $I_{\alpha-Fe(200)}$ 

着量は  $I_{\alpha-Fe(200)}$  を用いることによって高精度で測定できることがわかった。

$$W = -A \ln[I_{\alpha-Fe(200)}] + B \quad (2)$$

$W$ : Coating weight

$A, B$ : Constant

このことはまた、 $I_{\alpha-Fe(200)}$  が Fe 濃度、鋼種および板厚の影響をほとんど受けないことを示しているが、この理由については 3.5 節で考察する。

Table 4 は、 $I_{\alpha-Fe(200)}$  を用いての測定精度をめっき付着量水準別に示す。これから、測定精度は  $\sigma_d$  でみる限り、付着量が多くなるに従って低下することがわかる。これは、付着量が多くなるほど回折 X 線強度が弱まるので、強度の測定誤差の影響が相対的に大きくなった結果と考えられる。

Table 4 Measuring accuracy of coating weight by parallel beam X-ray diffraction using  $I_{\alpha-Fe(200)}$ 

|                | (g/m <sup>2</sup> )    |                        |                        |
|----------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Coating weight | 30~55 g/m <sup>2</sup> | 56~70 g/m <sup>2</sup> | 71~85 g/m <sup>2</sup> |
| $\sigma_d$     | 2.0 ( $n=3$ )          | 2.3 ( $n=30$ )         | 2.7 ( $n=30$ )         |

### 3.4 Fe 濃度の測定

これまでに述べた結果から、 $I_{Fe(633)}/I_{BG}$  および  $I_{\alpha-Fe(200)}$  を求めることによって、Fe 濃度を精度よく測定できることが示唆される。Fig. 9 は、Fig. 7 に示す結果に基づいて作成した (3) 式の検量線式を用いて測定した Fe 濃度と化学分析による Fe 濃度との関係を示す。

$$Fe\% = C_1 \ln(I_{Fe(633)}/I_{BG} - D_1) + C_2 + D_2 \quad (3)$$

$C_1, C_2$ : Constant

$D_1, D_2$ : Correctional coefficient changed by coating weight

Fig. 9 から明らかなように、平行ビーム光学系 X 線回折装置を用いることによって、Fe 濃度は精度よく測定できる。

### 3.5 $I_{\alpha-Fe(200)}$ におよぼす Fe 濃度、鋼種および板厚の影響

$I_{\alpha-Fe(200)}$  は、Fe 濃度、鋼種および板厚の影響をほとんど受けない

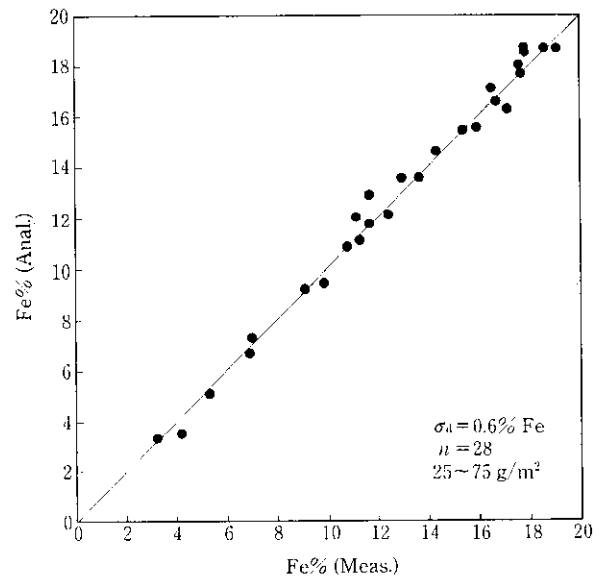


Fig. 9 Comparison of Fe content measured by parallel beam X-ray diffraction with that obtained by chemical analysis

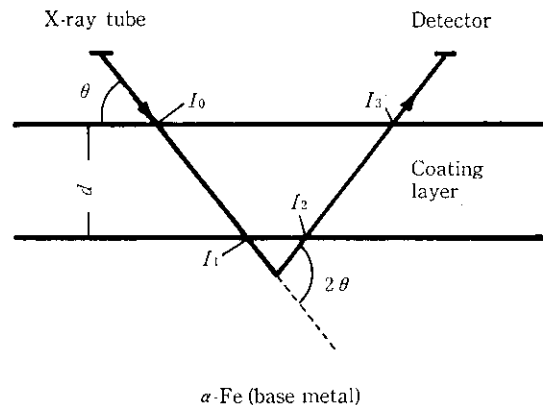


Fig. 10 X-ray path from tube to detector

い (Fig. 8)。その理由について考察する。

Fig. 10 は、 $I_{\alpha-Fe(200)}$  が検出器で検出されるまでの X 線の通過パスを示す。すなわち、X 線管から発射された X 線 (強度  $I_0$ ) が試料面に到達すると、X 線は光電吸収または散乱 (以下、両者を併せて単に吸収と称する) によってめっき層内で減衰し、素地鋼板に達する。このときの X 線強度  $I_1$  は、鋼板に吸収されるか回折 X 線となって、一部だけが  $\alpha-Fe(200)$  の回折 X 線 (強度  $I_2$ ) となる。ここで、 $I_2$  は鋼板  $\alpha-Fe$  の集合組織の影響を受ける。さらに  $I_2$  は再びめっき層内の吸収によって減衰し、検出器に達し得るのは  $I_3 = I_{\alpha-Fe(200)}$  だけとなる。

Fig. 11 は、Fe 濃度が  $I_{\alpha-Fe(200)}$  にほとんど影響しないことを明確にするために、同一素材 (鋼種、板厚が一定) について、 $I_{\alpha-Fe(200)}$  とめっき付着量の関係を Fe 濃度別に示す。これより、Fe 濃度は  $I_{\alpha-Fe(200)}$  にほとんど影響しないことがわかる。そこで、まず、この理由について Lambert-Beer の法則に基づいて考えてみる。

Lambert-Beer の法則によると、鋼板素地に達する X 線の強度  $I_1$  は (4) 式によって表わすことができる。ただし、式は単純化のため、管球とめっき層間およびめっき層検出器間での吸収がないと仮定して示した。

$$I_1 = I_0 \exp(-\mu \rho d \sin \theta^{-1}) \quad (4)$$

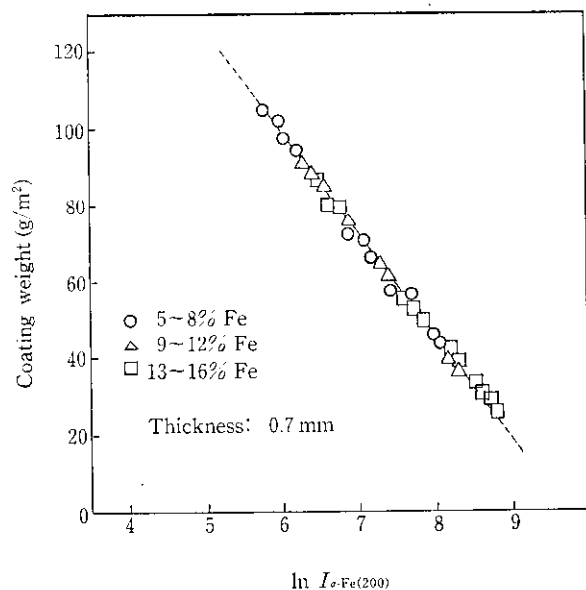


Fig. 11 Effect of Fe content on the correlation between  $I_{\alpha-Fe(200)}$  and coating weight

- $\mu$ : Mass absorption coefficient of coating layer  
 $\rho$ : Density of coating layer  
 $d$ : Coating thickness

また、 $I_2$  は (5) 式によって表わせるから、検出される  $I_2$  すなわち  $I_{\alpha-Fe(200)}$  は (6) 式で示することができる。

$$I_2 = CI_0 \exp(-\mu \rho d \sin \theta^{-1}) \quad (5)$$

$$I_2 = CI_0 \exp(-2\mu \rho d \sin \theta^{-1}) \quad (6)$$

C:  $I_2/I_1$

すなわち、 $I_{\alpha-Fe(200)}$  は  $\mu$ 、 $\rho$  および  $d$  を変数とする関数であることがわかる。これらの変数のうち、 $\mu$  および  $\rho$  は Fe 濃度によって変化すると考えられるから、 $I_{\alpha-Fe(200)}$  も容易に変化すると推察されるのである。

ところが、Table 5 に示すように筆者らの試算<sup>7)</sup>によると、 $\mu$  と  $\rho$  の積、すなわち線吸収係数は Fe 濃度水準によらずほとんど一定である。Table 5 は、めっき層が各 Fe-Zn 系金属間化合物単一で構成されると仮定した場合の  $\mu\rho$  すなわち線吸収係数を示すが、高 Fe 濃度の金属間化合物ほどやや小さくなっている。しかし、その差異は Fe をほとんど含有しない  $\eta$  相と高 Fe 濃度の  $\Gamma$  相の間においてさえ、約 7% と小さい。すなわち、通常の Fe 濃度範囲にあっては、Fe 濃度がめっき付着量測定値に及ぼす影響はほとんど無視できることがわかる。

Table 5 Line absorption coefficient of coating by calculation assuming the coating consist of only one Fe-Zn inter-metallic compound

| Intermet. compound | Fe (wt%) | $\mu$ (cm <sup>2</sup> /g) | $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) | Line absorption coef. ( $\mu\rho$ cm <sup>-1</sup> ) |
|--------------------|----------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------|
| $\eta$ (Zn)        | 0        | 189                        | 7.14                        | $1.35 \times 10^3$                                   |
| $\zeta$            | 5.8      | 184                        | 7.18                        | $1.32 \times 10^3$                                   |
| $\delta_1$         | 9.2      | 181                        | 7.25                        | $1.31 \times 10^3$                                   |
| $\Gamma$           | 24.0     | 170                        | 7.36                        | $1.25 \times 10^3$                                   |
| Fe                 | 100      | 108                        | 7.87                        | $0.85 \times 10^3$                                   |

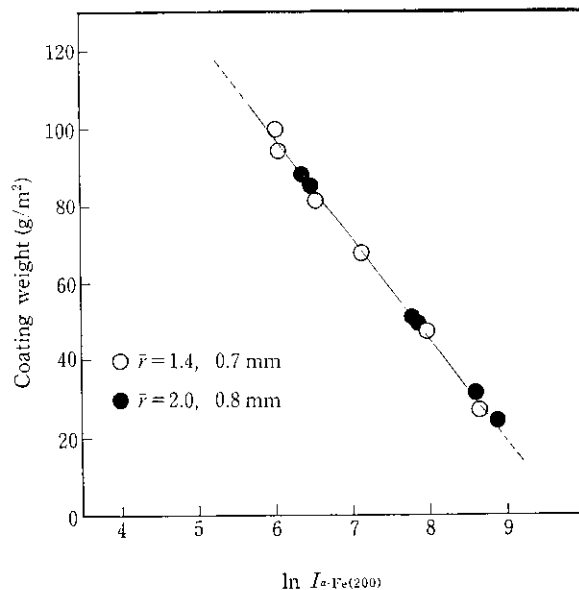


Fig. 12 Effect of  $\bar{r}$ -value of base metal on  $I_{\alpha-Fe(200)}$

次に、素地鋼板の影響について考察する。 $I_{\alpha-Fe(200)}$  は素地鋼板の集合組織の影響を受けると考えるのが妥当である<sup>8,9)</sup>。

そこで、板厚 0.7 mm、機械的性質  $\bar{r}$  値が  $1.4 \pm 0.1$  の試料と板厚 0.8 mm、 $\bar{r}$  値  $2.0 \pm 0.1$  の試料を選び出し、これらについて、 $I_{\alpha-Fe(200)}$  とめっき付着量の関係を求めた。Fig. 12 から明らかなように  $\bar{r}$  値は  $I_{\alpha-Fe(200)}$  にほとんど影響しない。このことは、 $\bar{r}$  値は間接的には鋼種、熱履歴、冷延圧下率などの諸要因によって決まり、直接的には素地鋼板の集合組織と密接な関係があるとされるが<sup>8,9)</sup>、少なくとも X 線回折で情報源となった鋼板深さ範囲においては、この関係をそのまま適用することができないことを示唆している。すなわち、表層部数 10  $\mu$ m の集合組織は、内部のそれとは大きく相違すると考えられる。

つづいて、X 線回折の情報源となる鋼板深さを一定にするためにめっき層を除去した試料について、鋼板の厚みと  $\alpha$ -Fe 相各回折面の回折 X 線強度との関係を調べた。Fig. 13 に示す結果から、(222) 面および (211) 面は板厚が厚くなると回折 X 線強度が弱まる傾向を示す。その傾向は、(222) 面が特に顕著である。しかし、(200) 面は鋼板の厚みによらずほぼ一定であり、変動の幅も小さい。すなわち、 $I_{\alpha-Fe(200)}$  は鋼板の厚みの影響をほとんど受けないことがわかる。

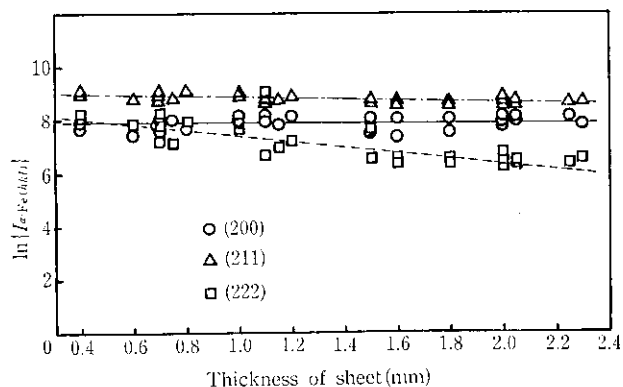


Fig. 13 Dependence of  $I_{\alpha-Fe(hkl)}$  on sheet thickness of base metal (by focusing method diffractometer, Mo-K $\alpha$ , 0.3 kW)

$I_{\alpha\text{-Fe}(222)}$  は板厚の影響を受けるが  $I_{\alpha\text{-Fe}(200)}$  は影響されないこと、および前述の  $r$  値によって  $I_{\alpha\text{-Fe}(200)}$  は変化しないことについて、次のように推察した。一般に熱延鋼板を冷延するとき、熱延板の厚みが厚いほど冷延圧下率を下げる傾向がある。本研究に供せられた冷延板も厚いほど低圧下率となっている。このため、表層部集合組織は板厚に関連して変化する。このとき、X線回折の情報源となった鋼板深さでは、板厚が厚いほど  $I_{\alpha\text{-Fe}(222)}$  は弱くなる<sup>9)</sup>が、 $I_{\alpha\text{-Fe}(200)}$  は変化しないか、あるいはその変化が極めて小さい。すなわち、鋼板表層部における集合組織の変化は (222) 面とこれに関連した他の結晶格子面に限られ、(200) 面はほとんど変化しないと思われる。

以上のことから、 $I_{\alpha\text{-Fe}(200)}$  はめっき層の Fe 濃度、素地鋼板の板厚、鋼種などの影響をほとんど受けない。すなわち、 $I_{\alpha\text{-Fe}(200)}$  を測定することによって、めっき付着量を比較的正確に測定できることがわかる。

## 4 結 論

センジマー方式 CGL で調製した各種合金化溶融亜鉛めっき鋼板を試料として、めっき層 Fe 濃度を非破壊的に測定する方法を検討し、平行ビーム光学系 X 線回折装置を用いた測定法の開発に成功し

た。その結果は、以下のように要約される。

- (1) Fe 濃度と、Fe-Zn 系金属間化合物の結晶格子面のうち  $\delta_1(103)$ ,  $I'(633)$  および  $\eta(004)$  の回折 X 線強度との間には強い相関が認められた。さらに、Fe 濃度を精度よく測定するにはめっき付着量範囲を規定するのが有効である。
- (2) そのめっき付着量と、素地鋼板  $\alpha\text{-Fe}(200)$  の回折 X 線強度 ( $I_{\alpha\text{-Fe}(200)}$ ) との間には強い相関が認められ、 $I_{\alpha\text{-Fe}(200)}$  を測定することによってめっき付着量を比較的正確に測定できる。
- (3)  $I_{\alpha\text{-Fe}(200)}$  は、めっき層 Fe 濃度、素地鋼板の鋼種および板厚の影響をほとんど受けない。
- (4) 以上の知見に基づいて、Fe 濃度とめっき付着量を平行ビーム光学系 X 線回折装置を用いて測定し、それぞれの測定精度 (正確さ  $\sigma_d$ ) が 0.6% Fe, 2.5 g/m<sup>2</sup> と高精度であることを確認した。

以上の結果から、合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき中 Fe 濃度およびめっき付着量を、CGL 内で非破壊連続的に測定できる見通しを得た。

終りに、本研究において数々のご助力を頂いた理学電機工業株式会社技術開発部の砂田鷹一氏、森山暢孝氏に謝意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) たとえば、川辺順次、木村 肇、岡野 忍、田鎖和男：鉄と鋼，**71** (1985) 5, S 468
- 2) 竹内優子、藤永忠男、川辺順次：鉄と鋼，**70** (1984) 5, S 468
- 3) D. H. Rowland: *Trans. Amer. Soc. Metals*, **40** (1948), 983
- 4) H. Bablik: *Galvanizing (Hot Dip)*, 158
- 5) 伊藤武彦、広瀬祐輔、井田文博：日新製鋼技報，**36** (1977), 40
- 6) 伊藤武彦、広瀬祐輔、田伏健二、井田文博：日新製鋼技報，**37** (1977), 1
- 7) International Table X-ray Crystallography III, (1962), [The International Union of Crystallography]
- 8) たとえば、R. S. Burns et al: *Sheet Metal Ind.*, **35** (1958) 4, 261
- 9) 田中康司、川瀬尚男：鉄と鋼，**71** (1985) 5, S 649