

論文の内容の要旨

論文題目 Fe-Zn-Al 三元系金属間化合物の熱力学

氏名 三田 和哲

緒言

家電、自動車に使われている鋼板はほとんどが表面処理鋼板で、表面は亜鉛メッキされている。現在主流となっている合金化亜鉛メッキ鋼板は、亜鉛メッキ層と下地の鉄とを反応させることにより、鋼板の表面に金属間化合物相が 450~500℃程度の熱処理で形成されている。これらの化合物相は、メッキ層の制御のために添加された Al により、実際には Fe-Zn-Al 三元系金属間化合物となっている。しかし、Fe-Zn-Al 三元系金属間化合物はもとより、Fe-Zn 二元系についての熱力学的研究例は極めて少なく^{1,2)}、これら金属間化合物中の亜鉛の活量等の熱力学的なデータはほとんど存在しないに等しい。

メッキ層の精密な制御には各化合物相の熱力学的性質を知ることが重要である。拡散行程では化学ポテンシャルの勾配により元素の移動が起こり、化合物相を形成する。移動速度の駆動力がこの勾配になる。従ってこれらの化合物の熱力学的性質を知ることにより、これらの反応を十分精密に制御することが可能となる。またリサイクルプロセスにおいては、亜鉛を優先的に蒸発させ有利な条件で回収することが必要であるが、その指針を得ることも可能となる。

最近の研究により、亜鉛メッキ鋼板の表面層の生成過程が明らかになった。それによれば、鋼板をメッキ浴に浸漬すると、まず鋼板は浴中 Al と反応し表面に Fe₂Al₅ 相が形成される。そしてその金属間化合物相を通して Fe 及び Zn が拡散し、Fe-Zn 系金属間化合物相が形成され、Al はその中に固溶する。最終的には、図 1 に示すように、素地鉄側から、G(Fe₃Zn₁₀)、G1(Fe₅Zn₂₁)、d1(FeZn₇)、z(FeZn₁₃)の順に金属間化合物相が形成される。以上のことを考慮すると、亜鉛メッキ鋼板の表面層の生成プロセスを解明するためには、Fe-Zn 二元系金属間化合物中の亜鉛の活量はもちろん、最終的に形成される Fe-Zn-Al 三元系の高 Zn 領域 (Fe-Zn 二元系金属間化合物に Al が固溶した相) 及び

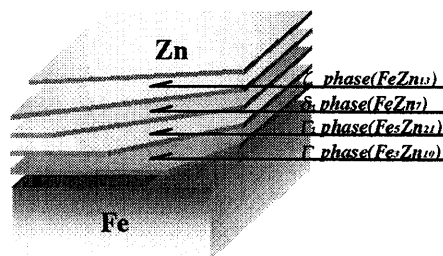


図 1 合金化亜鉛メッキ鋼板断面図

低 Zn 領域 (Fe-Al 二元系金属間化合物に Zn が固溶した相) における Zn の活量を知る必要がある。

そこで本研究では、二重化クヌーセンセル・質量分析法を用いて Fe-Zn 二元系および Fe-Zn-Al 三元系金属間化合物からの亜鉛の蒸気圧を測定し、金属間化合物中の亜鉛活量データを求めることを目的とする。

金属間化合物の合成

Fe-Zn 二元系金属間化合物相は、どれも低温でのみ安定な物質である。従って成分の拡散・反応の速度が遅く、生成に時間がかかる。そのため、試料を長時間熱処理する必要があるが、純 Fe と純 Zn の蒸気圧の差が大きく、溶解法など通常の方法では亜鉛の蒸発損失が大きい。そこで、Fe-Zn 二元系金属間化合物相の試料は、透明石英管内に純 Fe および純 Zn 試料を真空封入し、所定の温度で長時間熱処理を行うことにより作成した。

試料の熱処理は、まず 850~950°C 程度の温度で 48 時間溶体化処理を行い、450°C で 120 時間程度保持することにより、成分を拡散させて目的の相を生成させた。そしていったん炉から試料を取り出し、アルミナ製乳鉢を用いて試料を粉末化して全体を均一に混合し、プレスしてペレット状に成型し、再度真空封入して 450°C で 200 時間以上の熱処理を行い、最後に水冷して作成した。

二重化クヌーセンセル質量分析装置

亜鉛の蒸気圧の測定には、クヌーセンセル・質量分析法を用いた。この方法は、試料からの亜鉛の蒸気圧を直接測定するため、極めて有効な手段である。

質量分析装置は試料の交換、装置のメンテナンス等で真空チャンバーを開くと、装置の一部が大気によって酸化され装置常数が変化する。そのため実験毎に測定感度が変化し、測定結果に無視できない影響を与えるという問題がある。そこで、実験には鉄亜鉛金属間化合物試料の他に蒸気圧が既知の参照物質として純亜鉛試料を用意する。そしてこの 2 つの物質を別のクヌーセンセルに入れ、両者を同時にチャンバー内に挿入し、両者の蒸気圧の比を測定することにより、測定毎の装置定数の変化による実験誤差を極小とした。

図 2 に、本実験の亜鉛の蒸気圧測定で使用した実験装置図を示す。実験には、0.4~0.5 mm のオリフィス径を持つ鉄製クヌーセンセルを使用した。同時に使用するセルの組は、オリフィス径の差が、0.01mm 以内である。このため、オリフィス径の差による蒸発物質の検出感度差は非常に小さい。試料の加熱には抵抗加熱炉を用いており、本実験の実験温度 (325~450°C) においては十分な精度で温度制御が可能であり、また炉内の均熱部を広く取れるため、長さ 20mm のセル内の温度差を $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内、2 つのセルの温度差を 0.5°C 以内に抑えることができる。セルホルダー部には 2 つのクヌーセンセルを挿入することが可能であり、セルホルダー部より炉頂部に至る隔壁により両者からの蒸発物質を分離している。

測定は、炉内で試料を加熱し、蒸発物質を四重極型質量分析装置を用いて検出することにより行うが、その際にセルホルダー部分を回転させることにより、2 つのセルからの蒸発物質を順次検出することを可能としている。

真空チャンバー内は、実験時にはターボ分子ポンプを用いて 10^{-6}Torr 程度の真空度に保った。また質量分析装置には別にターボ分子ポンプにより差動排気を行い、 10^{-7}Torr 程度の真空度に保った。

Fe-Zn 二元系金属間化合物相試料と平衡する Zn 蒸気圧測定

内径 0.5mm のオリフィスを持つ鉄製クヌーセンセルを使用し、片方に蒸気圧既知の参照物質

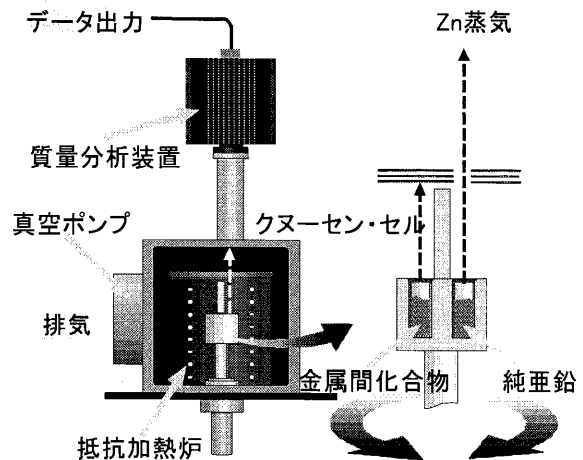


図 2 二重化クヌーセンセル質量分析装置

として純亜鉛試料を、もう片方に蒸気圧未知の鉄亜鉛二元系金属間化合物相の試料を入れ、所定の温度において等温保持し、装置のセルホルダー部を回転させながら $m/e=64, 66, 67, 68$ の検出電流値を測定すると、バックグラウンド、純亜鉛試料、金属間化合物試料の亜鉛の強度を順次測定することが可能である。この結果から純亜鉛の蒸気圧と金属間化合物と平衡する亜鉛の蒸気圧との比を得ることができる。

各金属間化合物相の試料について以上のような方法で実験を行い、 $350\sim 425^\circ\text{C}$ において得られた結果を図3に示す。これによって得られた P_{Zn} 比から、金属間化合物と平衡する亜鉛の蒸気圧を求めることができる。またこのグラフの縦軸である P_{Zn} 比は金属間化合物と平衡する亜鉛の活量と同義であるが、本実験で測定した温度域においては活量の温度依存性は極めて小さいと言える。

Fe-Zn 二元系状態図の d_1 相領域は、従来単相とされていたが、近年になり、二相に分離しているという見方が強まっている。しかし両者の結晶構造は酷似しており、構造解析からそれを証明するのは困難である。そこで Γ 単相領域と同様に d_1 相領域において亜鉛活量の組成依存性を調べた。相律を考えることにより、温度、圧力一定の条件下では、単相領域では、組成が変化すると蒸気圧も変動するが、二相共存域では組成が変化しても蒸気圧は常に一定であるため、活量の組成依存性を調べることにより、状態図を評価できる。

図4に試料中の亜鉛の平衡蒸気圧の 698K における測定結果を示す。縦軸は純亜鉛試料からの亜鉛の検出強度との比で、亜鉛の活量と同義である。 d_1 相が単相であるならば、この領域における活量の組成変化はなだらかであるはずであるが、この結果には、 $90.7\text{wt.}\% \text{Zn}$ に活量線の屈曲が見られ、 d_1 相が単相ではないことがわかった。

Fe-Zn-Al 三元系金属間化合物相試料と平衡する Zn 蒸気圧測定

亜鉛メッキ鋼板の表面層は、メッキ浴に添加された Al のため、実際には Fe-Zn-Al 三元系となっている。しかし、本系のメッキ浴反応で重要な温度域における熱力学的性質についての研究例は極めて少なく、特に Zn 活量については全く報告が無い。本系の熱力学的性質は、亜鉛メッキ鋼板のメッキ層における反応を理解する上で極めて重要であるため、この分野の研究が強く望まれている。そこで本研究では、二重化クヌードセンサー質量分析法を用いて Fe-Zn-Al 三元系金属間化合物と平衡する Zn 蒸気圧を測定し、金属間化合物中の Zn 活量データを求めた。測定方法及び条件は、Fe-Zn 二元

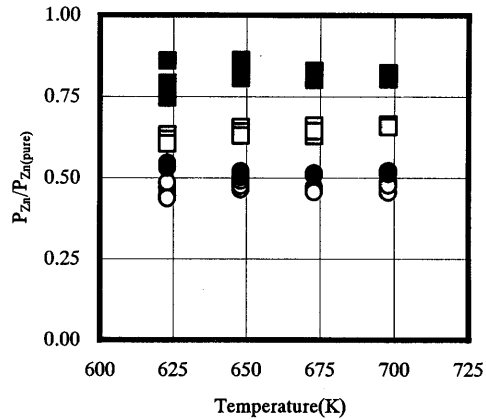


図3 Fe-Zn 二元系金属間化合物相の二相共存域試料と平衡する Zn 蒸気圧測定結果

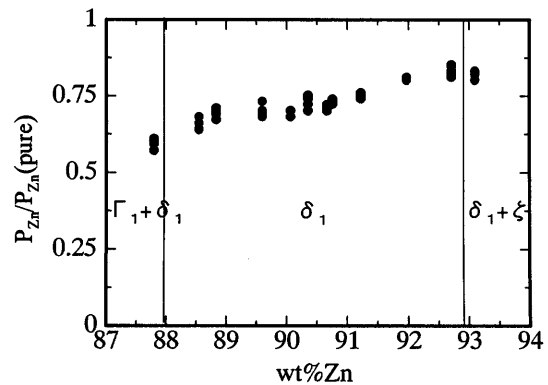


図4 Fe-Zn 二元系 d_1 相の 698K における Zn 活量

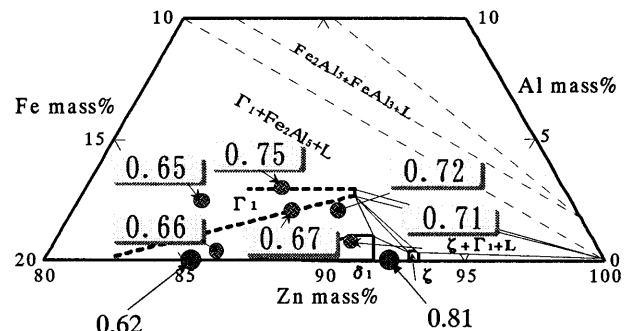


図5 Fe-Zn-Al 三元系高 Zn 組成域の Zn 活量 (713K)

系の場合と同一である。

713Kにおける測定で得られた結果を Fe-Zn-Al 三元系状態図上にプロットしたものを図5に示す。二元系の場合と同様、亜鉛濃度が高くなるにつれて亜鉛の活量が高くなっている。また、二元系の場合に比べ、アルミニウムを添加した三元系では、亜鉛の活量が高くなっていることがわかる。

熱力学的計算

d1 相領域における Zn 活量の組成依存性検討結果から、d1 相は従来言われていた単相ではなく、d1k、d1p の二相として Fe-Zn 二元系状態図を計算した。最近の状態図計算は d1 相を単相として行われており、二相とする状態図は、Ghoniem らによる報告以降例が無いものである。

副格子モデルを用いて Fe-Zn 二元系金属間化合物相のモデル化を行い、また、各化合物相と平衡する Zn 蒸気圧の実測値を用いて各相の Gibbs 自由エネルギーを決定し、Fe-Zn 二元系状態図の計算を行った。その結果、状態図計算に熱力学的測定データを用いる手法は有効であることがわかった。求めた Zn 活量を用い、Fe 活量や化合物の標準生成自由エネルギー等の熱力学的データを計算した。

結言

Fe-Zn 二元系及び Fe-Zn-Al 三元系の金属間化合物試料を作成し、二重化クヌーセンセル質量分析装置により試料と平衡する Zn 蒸気圧を測定することにより、化合物中の Zn 活量を求めた。

求めた Zn 活量を用い、Fe 活量や化合物の標準生成自由エネルギー等の熱力学的データを計算した。