

# Zn の蒸気法による Fe-Zn 系 $\Gamma$ 相の相互拡散

鈴木秀郎\*  
岡野陽逸\*\*

Interdiffusion in  $\Gamma$  Phase of Fe-Zn System  
by Means of a Vapor Method of Zn

Hideo SUZUKI  
Yoitsu Okano

## 要旨

$\alpha$  Fe と Zn 蒸気からなる拡散対を使用して、500°C～600°C の温度範囲で Fe-Zn 系  $\Gamma$  相の相互拡散を研究した。その結果、各温度での相互拡散係数  $\widetilde{D}$  は Zn 濃度とともにわずかに増加し、相互拡散の活性化エネルギー  $\widetilde{Q}$  は 68at%Zn で 12Kcal/mol から 74at%Zn で 6.6Kcal/mol まで変化した。また試料表面に付着させたアルミナマーカーは拡散加熱後も試料表面に存在し、Fe-Zn 系の  $\Gamma$  領域では Zn の一方拡散であることを示唆した。

## Synopsis

Interdiffusion in the  $\Gamma$  phase of an Fe-Zn system was studied in the temperature range between 500°C and 600°C, using diffusion couples of  $\alpha$  Fe and Zn vapor. The result showed that the interdiffusion coefficients  $\widetilde{D}$  at each temperature increased slightly with Zn concentration and the activation energy  $\widetilde{Q}$  for interdiffusion varied from 12Kcal/mol for 68 at % Zn to 6.6 Kcal/mol for 74 at % Zn. Fine alumina markers placed initially on the test piece were found always on its surface after annealing, so that it is suggested that Zn atoms diffuse in predominantly in the  $\Gamma$ -range of the Fe-Zn system.

## I. 緒言

鉄鋼の溶融亜鉛メッキは優れた防食法として、古くからその価値が認められ、現在広く実用に供されている。このため Fe と Zn との反応についての研究は現在まできわめて多く行なわれているが、それらは主として Fe と溶融 Zn との間の多相拡散反応を対象としている。

Fig 1 は Fe-Zn 2 元系の平衡状態図<sup>(1)(2)</sup>を示したものである。Fe-Zn 2 元系の中間相は Fe 側  $\alpha$  固溶体と Zn 側  $\gamma$  固溶体との間に Fe 側より  $\Gamma$ ,  $\delta_1$  および  $\delta_2$  の 3 種類が存在する。

鉄の溶融亜鉛メッキによるメッキ層の構造は固相 Fe と溶融 Zn が反応して出来た合金層とこの上に Zn が付着した Zn 層とから構成されている。また合金層の構造は大部分が  $\delta_1$  相で、 $\delta_1$ ,  $\Gamma$  相かわずかに形成

され、 $\alpha$  相はほとんど形成されないといわれている。さらにその合金層の形成順序は  $\zeta \rightarrow \delta_1 \rightarrow \Gamma \rightarrow \alpha$ <sup>(3)</sup> の順とされている。最近 Fe-Zn の固体間の反応についても各合金層が同様な順序で形成されることが報告された。<sup>(4)</sup> しかしながらこれらの中間相の形成には少くとも各相の拡散反応が関与していると思われる。したがって溶解亜鉛メッキについて一層掘り下げる考察を行っていく上で、各相単独の拡散挙動を知る必要がある。また一般に多相拡散では特定の相が優先的に成長することが知られている。しかしながら中間相の成長速度に違いが生ずるかについては多くの説明がなされているが、<sup>(5)</sup> まだ未解決といってよく、この問題を考察する上でも各中間相単独の拡散挙動に関する情報を得ることは重要である。

著者の 1 人はすでに Zn が非常に蒸発しやすい金属であることを利用して、Fe 中へ Zn 蒸気を拡散させて、 $\alpha$  相<sup>(6)(7)</sup> および  $(\alpha + \Gamma)$  2 相<sup>(8)</sup> の拡散研究を行って来た。今回も  $(\Gamma + \delta_1)$  2 相合金を蒸気源として、

\* 助教授 (一般教科・物理)

\*\* 技官 (一般教科・物理)

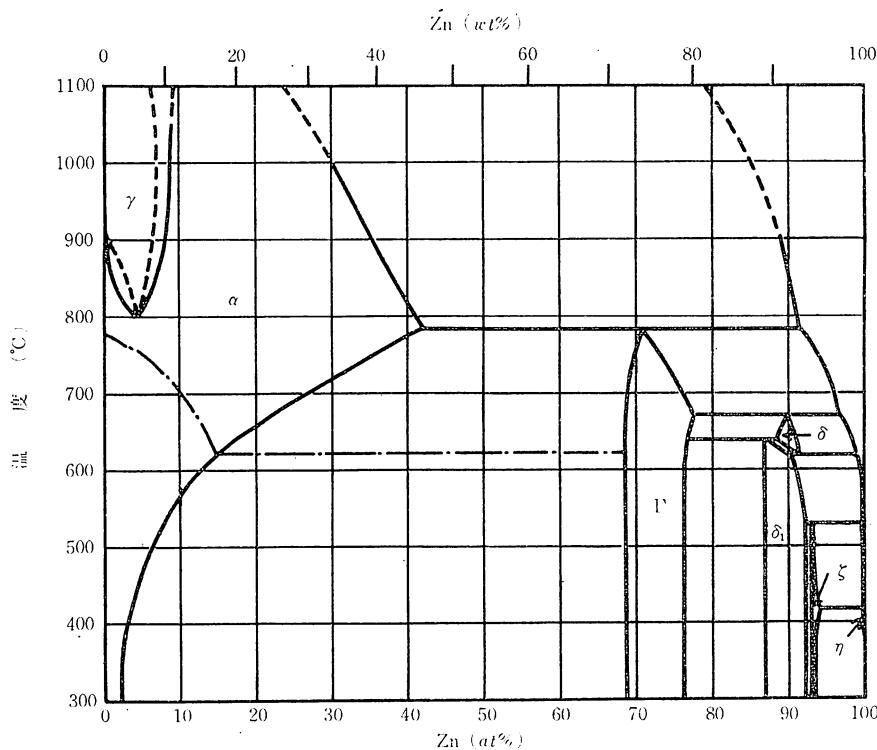


Fig. 1 Fe-Zn 系平衡状態図

$\alpha$  固溶体 Zn 側固溶限 ( $\alpha_{max}$ ) 試料に Zn 蒸気を拡散させて 500°C~600°C の全  $\Gamma$  領域で相互拡散挙動を調べたので、その結果を報告する。

## II. 実験方法

### 1. $\alpha$ 固溶体 Zn 側固溶限 ( $\alpha_{max}$ ) 試料の作製

Fe-Zn 系合金の作製については、Zn が非常に蒸発しやすい金属であるため、普通の溶解法では多孔質の試料しか得られず拡散実験に使用可能な試料を作製することは困難である。そのため本研究の  $\alpha_{max}$  試料の作製は蒸気拡散法によった。蒸気源として用いた Zn-Fe 合金は、長時間拡散を行っても蒸気圧の変化を生じないことを条件とするため、( $\alpha + \Gamma$ ) 2 相合金の  $\Gamma$  側 (65wt%Zn) を使用した。蒸気源に用いた素材として、Fe は市販の特級電解鉄粉であり、Zn は Table 1 に示すとおり不純物を有する電解 Zn である。この素材を  $7 \times 10^{-6}$  mm Hg まで減圧した石英アンプルの中に封入し、900°C で 4 日間加熱溶融後 782°C の包晶

冷し、さらに 2 日間等温加熱し、氷入食塩水で急冷した。しかし 1 回の熱処理で均一な ( $\alpha + \Gamma$ ) 2 相合金を作製することが困難なので、同様な操作を数回繰り返し ( $\alpha + \Gamma$ ) 2 相合金を作製した。この蒸気源が ( $\alpha + \Gamma$ ) 2 相合金であることは顕微鏡観察ならびに X 線マイクロアナライザー (EPMA) で確認した。

$\alpha_{max}$  試料の Fe 素材としては既報<sup>(6)</sup> で述べた化学組成を有する高純度 Fe を用い、これを  $5 \times 10 \times 0.2$  mm の大きさに切断し、各面を平行にエメリー紙およびバフで研磨し、脱脂洗浄を行った。次にこの試片が蒸気源粉末に接触するのを防ぐため、一端を閉じた石英管 (7mmφ) に入れ、これを 200 メッシュ以上の粉末にした上記合金と同時に石英管 (15mmφ) に投入し  $7 \times 10^{-6}$  mm Hg まで減圧して封入した。

拡散処理は温度を  $\pm 2^\circ\text{C}$  に制御した横型電気抵抗炉を用いた。拡散温度は 500°C, 550°C, 600°C で拡散時間は 52 日間であった。拡散終了後はただちに石英アンプルを氷入食塩水で急冷し、 $\alpha_{max}$  試料の組成変化を防いだ。上記方法で作製された  $\alpha_{max}$  試料は顕微鏡観察ならびに EPMA 分析を行った。Fig. 2 は  $\alpha_{max}$  試料の拡散方向に沿った EPMA 分析の一例として、500°C で拡散加熱した場合の FeK $\alpha$  強度を示したものである。FeK $\alpha$  線の立ち上がり部分は試料

Table 1 電解亜鉛の不純物 (ppm)

元素	Pb	Fe	Cd	Sn
濃度	15	12	—	—

温度直下で 2 日間保持した後、所定の拡散温度まで徐

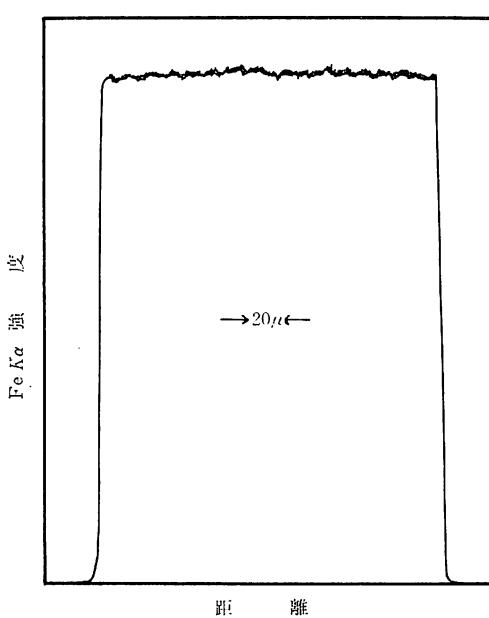


Fig. 2 500°Cで52日間拡散加熱した  
 $\alpha_{max}$ 試料のFeK $\alpha$ 強度

表面であり、試料表面から中心部に進むにしたがって Zn 濃度は減少するが、本研究に使用した試片の最大濃度差は 1.5wt% 以内に入るので平均濃度をとり  $\alpha_{max}$  濃度とした。上記方法で得た 500°C, 600°C, 600°C の  $\alpha_{max}$  試料濃度はそれぞれ 4.9, 6.7, 10.3 at%Zn であった。

## 2. $\alpha_{max}$ -Zn (蒸) 拡散対の作製

II. 1. によって得た  $\alpha_{max}$  試料を Fig. 3 に示すように鉄線 (0.6mm $\phi$ ) で試料との接触部分が最小となるように保持し、さらに試料表面にアルミナ粉 (0.3μ) を付着させ、カーベンドール、マーカーとし

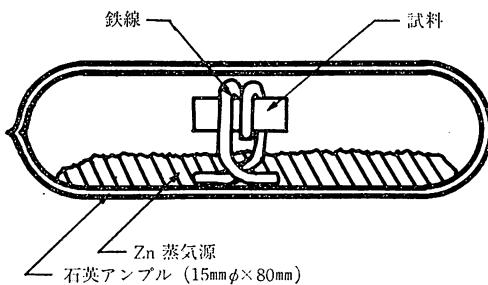


Fig. 3 真空アンプル

た。このようにして得た試料を Zn 蒸気源として II. 1. と同様に熱処理した ( $\Gamma + \delta_1$ ) 2 相合金粉末とともに Fig. 3 のごとく石英管に入れ  $7 \times 10^{-6}$  mmHg まで減圧して封入した。

## 3. 拡散加熱および解析

拡散対は 500°C, 550°C, 600°C の各温度で 16hr ~ 64hr までの所定時間拡散加熱を行った。拡散終了後は水入食塩水で急冷し、試料表面に約 500μ 程度の Ni メッキを行ない、中央部を拡散方向に平行に切断し、その断面を研磨した。拡散領域の結晶組織観察および拡散相の層厚の測定は光学顕微鏡を用いて行った。また濃度一距離曲線は EPMA によって測定したが、EPMA による分析方法はすべて既報<sup>(6)</sup> に準じた。

## III. 実験結果ならびに考察

### 1. $\Gamma$ 相の相長

$\alpha_{max}$ -Zn (蒸) 拡散対を加熱した際に形成される  $\Gamma$  相の層厚を拡散時間に対して示したのが Fig. 4 で

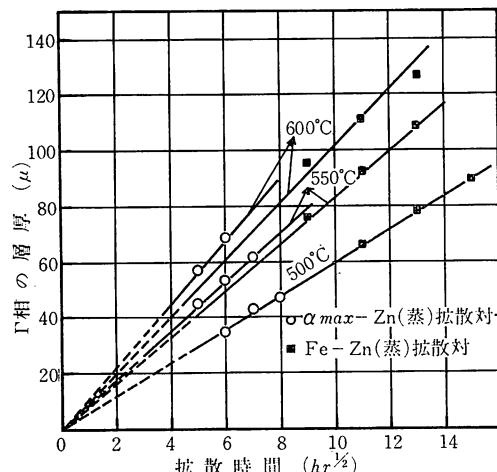


Fig. 4  $\alpha_{max}$ -Zn (蒸) および Fe-Zn (蒸) 拡散対における  $\Gamma$  相の成長

ある。同図には、また鈴木等<sup>(8)</sup> によって行われた Fe-Zn (蒸) 拡散対の  $\Gamma$  相の層厚の測定結果も同時に示した。Fig. 4 から  $\alpha_{max}$ -Zn (蒸) 拡散対, Fe-Zn (蒸) 拡散対とも実験温度範囲では、層厚は時間の平方根に比例しており、次式が成立する。

$$W = k\sqrt{t} \quad (1)$$

ここで  $W$  は  $\Gamma$  相の拡散層厚、 $t$  は拡散時間であり、 $k$  は層成長速度定数である。

$k$  は 500°C においては  $\alpha_{max}$ -Zn (蒸) 拡散対, Fe-Zn (蒸) 拡散対とも同じ値を示すが 550°C, 600°C では明らかに  $\alpha_{max}$ -Zn (蒸) 拡散対の方が大きな値を示すことがわかる。Fe-Zn (蒸) の拡散研究<sup>(8)</sup>によると  $\Gamma$  相に随伴する  $\alpha$  相は拡散温度 520°C 以上では出現するが 500°C 以下では認められなかった。このことは拡散温度 500°C では Fe-Zn (蒸) 拡散対でも  $\Gamma$  相より  $\alpha$  相への Zn 流を無視出来ることを意味し、そのため  $k$  は  $\alpha_{max}$ -Zn 拡散対と同じ値を示すもの

と思われる。一方  $550^{\circ}\text{C}$ ,  $600^{\circ}\text{C}$  の拡散温度においては、 $\alpha_{max}\text{-Zn}$ (蒸) 拡散対では  $\Gamma$  相から  $\alpha$  相への Zn の流出が無いのに対して、Fe-Zn(蒸) 拡散対では  $\Gamma$  相から  $\alpha$  相へ Zn の流出があるので、見かけ上  $\Gamma$  相の層厚は  $\alpha_{max}\text{-Zn}$ (蒸) 拡散対に比較して小さくなると思われる。したがって  $500^{\circ}\text{C}$  以下では多分両拡散対とも  $k$  の値は同一になるものと予想される。

相成長が(1)式で示されることは  $\Gamma$  相が体拡散によって成長するとみなされるので、(1)式の  $k$  の温度依存性が Arrhenius の式で与えられると仮定して、相成長の活性化エネルギーを調べることが出来る。Fig. 5

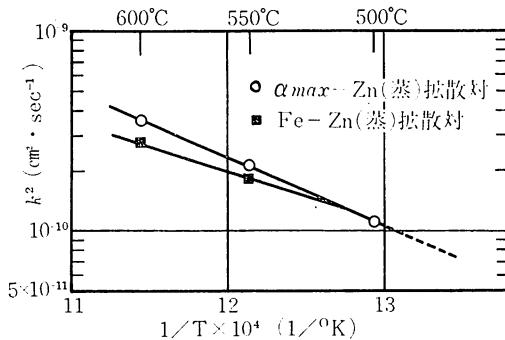


Fig. 5 拡散温度に対する層成長速度定数の変化

はこの結果を示すもので、ここで  $k^2$  としたのは拡散係数との対応を考慮したためである。Fig. 5 に示されるように両拡散対ともほぼ直線となり次式が得られる。

$$k^2 \alpha_{max}\text{-Zn}(蒸) = 9.4 \times 10^{-7} \exp(-14000/RT) \quad (2)$$

$$k^2 \text{Fe-Zn}(蒸) = 8.6 \times 10^{-8} \exp(-9900/RT) \quad (3)$$

(2)式と(3)式を比較するとわかるように、Fe-Zn(蒸) 拡散対の  $\Gamma$  成長の活性化エネルギー  $\widetilde{Q}_k$  が  $\alpha_{max}\text{-Zn}$ (蒸) 拡散対よりも約  $4100\text{cal/mol}$  低くなっている。

Horstmann 等<sup>(9)</sup>は Fe と溶融 Zn との反応における  $\Gamma$  成長の活性化エネルギーを求め、 $530^{\circ}\text{C} \sim 620^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で  $14400\text{cal/mol}$  を得ている。この値は(2)式の値とよく一致するが、しかし Herstmann 等が得た値と本研究の値とを比較するとき、拡散条件としては Fe-Zn(蒸) 拡散が  $\alpha_{max}\text{-Zn}$ (蒸) 拡散より Horstmann 等の条件により近く、Fe-Zn(蒸) 拡散対の  $\Gamma$  成長の活性化エネルギーと比較すると Horstmann 等が得た値の方が約  $4500\text{cal/mol}$  高い値を示すことになる。このように同じ  $\Gamma$  相であっても相成長の活性化エネルギーが異なるのは、Fe と溶融 Zn 融との反応では  $\Gamma$  相が、Zn を固溶した  $\alpha$  相と  $\delta_1$  相に接しているのに対し、本研究の  $\Gamma$  相は、あらかじめ  $\alpha_{max}$  まで Zn を固溶した  $\alpha$  相、または Zn を固溶した  $\alpha$  相と、Zn 蒸気相とに接しており、 $\Gamma$  相に隣

接する相の性質の違いによるものと思われる。

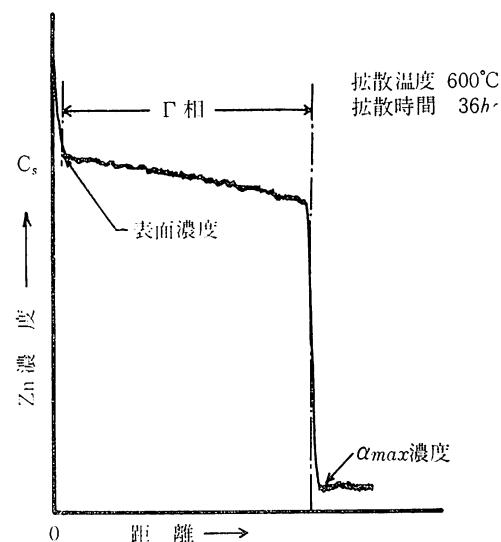


Fig. 6 EPMA 分析による Zn の拡散侵入曲線

## 2. $\Gamma$ 相内の相互拡散係数

Fig. 6 は  $\alpha_{max}\text{-Zn}$ (蒸) 拡散対を  $600^{\circ}\text{C}$  で  $36\text{hr}$  加熱したときの EPMA による濃度曲線である。拡散生成した  $\Gamma$  相内では濃度曲線は上にやや凸な濃度変化を示すが、 $\alpha$  領域では加熱後においても濃度変化を示さず、常に一定組成であった。一般に濃度に依存する相互拡散係数を求める方法として Matano の方法

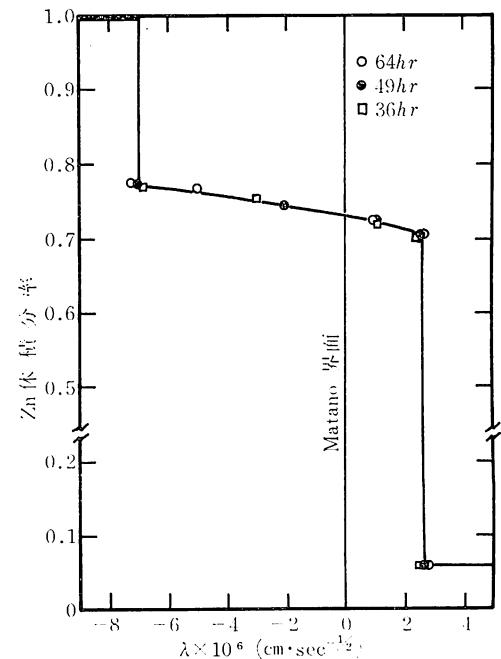


Fig. 7  $500^{\circ}\text{C}$  で拡散加熱した  $\alpha_{max}\text{-Zn}$ (蒸) 拡散対の  $\lambda$  に対する Zn 体積分率

<sup>(10)</sup>がある。この方法が使用出来るためには  $\lambda = x/\sqrt{t}$  の濃度依存性が一定でなければならない。Fig. 7 は 500°C におけるその結果を示すもので、拡散時間にかかわらず  $\lambda$  はそれぞれの濃度で一定であり、Matano の方法が可能なことを示す。しかし Matano の方法は拡散に伴なう体積変化がないものと仮定している。本研究の Fe-Zn 系のごとくモル体積<sup>(7)</sup>が組成によって変化する場合には体積変化を考慮する必要があり、Balluffi<sup>(11)</sup>をはじめ 2, 3 の補正法が提案されているが、本研究では Zn 濃度として Zn の体積分率<sup>(6)</sup>を使用することによって拡散に伴なう体積変化を補正した。

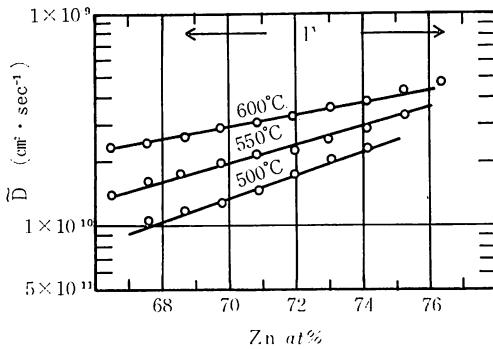


Fig. 8 Zn 濃度に対する  $\Gamma$  相の相互拡散係数の変化

Fig. 8 は 500°C～600°C の温度領域で得られた  $\Gamma$  相における相互拡散係数  $\widetilde{D}$  をプロットしたものである。本研究の温度範囲では  $\widetilde{D}$  は  $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  から  $5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  までの変化を示している。また各温度で濃度に依存し、濃度の増加に伴ない単調に増加していることがわかる。通常金属間化合物中での自己拡散係数、相互拡散係数は大きな濃度依存性を示し、化学量論組成に近づくにしたがってその値が減少することが知られている<sup>(12)(13)(14)</sup>。しかし本研究では  $\Gamma$  相の  $\widetilde{D}$  は化学量論組成 ( $\text{Fe}_2\text{Zn}_{10}$ ) に近づくにしたがって増大している。船水等も Cu-Zn 系  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\gamma$ ,  $\epsilon$  の各相で、化学量論組成の存在に関係なく Zn 濃度の増加とともに  $\widetilde{D}$  が増大するという結果を得ている。このことは金属間化合物中の  $\widetilde{D}$  が必ずしも化学量論組成で極小値をとらない場合があることを示すもので、興味ある現象である。

Fig. 9 は各濃度に対して  $\log \widetilde{D}$  の温度依存性をプロットしたものである。いずれの濃度でもほぼ直線を示しており、この直線の傾きから相互拡散のための活性化エネルギー  $\widetilde{Q}$  およびエントロピー項  $\widetilde{D}_0$  を求めることが出来る。

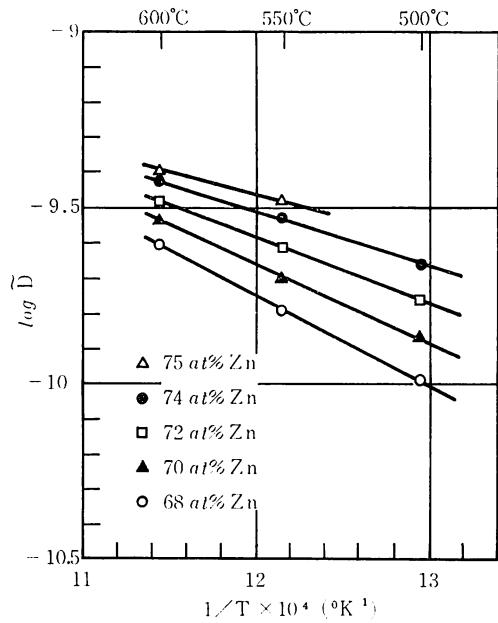


Fig. 9 Fe-Zn 系  $\Gamma$  相における  $\log \widetilde{D}$  の温度依存性

Table 2 は各組成での  $\widetilde{Q}$  および  $\widetilde{D}_0$  の計算結果である。

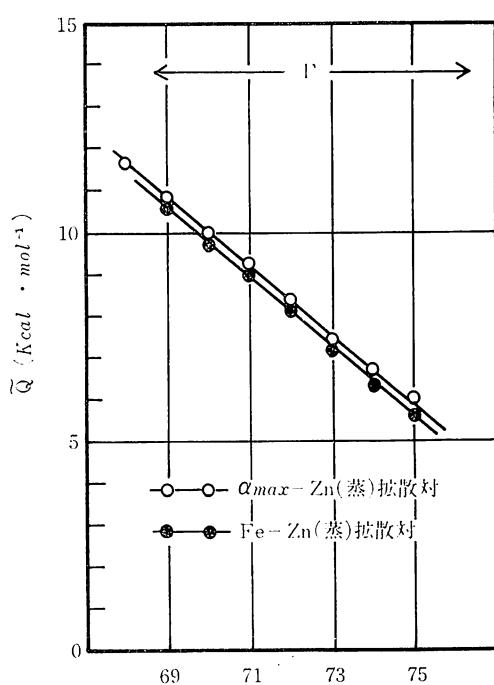
Table 2. Fe-Zn 系  $\Gamma$  相の相互拡散における活性化エネルギーとエントロピー項

Zn(at%)	$\widetilde{Q}$ (cal/mol)	$\widetilde{D}_0(\text{cm}^2/\text{sec})$
68	$12 \times 10^3$	$2.0 \times 10^{-7}$
70	$10 \times 10^3$	$9.3 \times 10^{-8}$
72	$8.3 \times 10^3$	$4.0 \times 10^{-8}$
74	$6.6 \times 10^3$	$1.7 \times 10^{-8}$

Fig. 10 は相互拡散のための活性化エネルギーの濃度依存性を示したものである。これには比較のため Fe-Zn (蒸) 拡散対の結果も示してある。Table 2 から  $\widetilde{Q}$  と  $\widetilde{D}_0$  はともに非常に小さい値を示すことがわかる。また Fig. 10 から明らかに  $\widetilde{Q}$  は Zn 濃度の増加とともに単調に減少しており、これは  $\widetilde{D}$  の濃度依存性とよい対応を示すものである。

### 3. Kidson の方法による $\Gamma$ 相の拡散係数

前述のように  $\Gamma$  相の拡散層厚が  $\sqrt{t}$  に比例し、また  $\Gamma$  相の両側に存在する界面の  $\alpha$  相および Zn 相の濃度が拡散時間に無関係に常に一定になることがわかつたが、この場合  $\Gamma$  相の拡散層厚は Kidson<sup>(16)</sup>によると Fick の第二法則より次式のように与えられる。

Fig. 10 Fe-Zn 系  $\Gamma$  相における  $\tilde{Q}$  の濃度依存性

$$W_r = \xi_r \cdot \alpha - \xi_{zn,r}$$

$$= 2 \left\{ \left[ \frac{(\tilde{D}K)_{\alpha,r} - (\tilde{D}K)_{r,zn}}{Cr.\alpha - C\alpha.r} \right] \right. \\ \left. - \left[ \frac{(\tilde{D}K)_{r,zn} - (\tilde{D}K)_{zn,r}}{C_{zn,r} - Cr.zn} \right] \right\} \sqrt{-t} \quad (4)$$

ここで  $W$  は拡散層厚、 $\xi$  は Matano 界面から相界面までの距離、 $K$  は  $dc/d\lambda = \sqrt{-t} (dc/dx)$ 、 $C$  は濃度である。添字は、たとえば  $\Gamma \cdot \alpha$  は  $\Gamma$  相と  $\alpha$  相との境界を示し、 $Cr.\alpha$  であれば  $\alpha$  相に接した  $\Gamma$  相の界面濃度である。Fig. 7 に示したように Zn および

$\alpha$  相では  $K = dc/d\lambda = 0$  であるから  $(\tilde{D}K)_{zn,r} = (\tilde{D}K)_{\alpha,r} = 0$  となる。Fig. 8 より  $\Gamma$  相内の  $\tilde{D}$  があまり大きい変化を示さないので  $\tilde{D}$  を近似的に一定と仮定し、さらに  $\Gamma$  相の濃度一距離曲線から得られる濃度勾配を近似的に直線とみなすと、 $(\tilde{D}K)_{r,zn} = (\tilde{D}K)_{r,\alpha} \equiv (\tilde{D}K)_r$  となり (4) 式は

$$W_r = \xi_r \cdot \alpha - \xi_{zn,r} = A(\tilde{D}K)_r \sqrt{-t} \quad (5)$$

となる。ただし

$$A = \frac{2(C_{zn,r} - Cr.zn + Cr.\alpha - C\alpha.r)}{(Cr.\alpha - C\alpha.r)(C_{zn,r} - Cr.zn)}$$

である。また  $K_r$  は前述の仮定より次式で示される。

$$K_r = \left( \frac{dC}{dx} \right)_r \sqrt{-t} = \frac{Cr.\alpha - Cr.zn}{W_r} \sqrt{-t} \quad (6)$$

(6) 式を (5) 式に代入すると次式を得る。

$$\tilde{D}_r = B \frac{W_r^2 r}{t} \quad (7)$$

ただし

$$B = \frac{(Cr.\alpha - C\alpha.r)(C_{zn,r} - Cr.zn)}{2(C_{zu,r} - Cr.zu + Cr.\alpha - C\alpha.r)(Cr.zu - Cr.\alpha)}$$

である。(7) 式の  $W_r^2 r/t$  は相成長速度定数  $k$  の 2 乗に相当し、 $B$  は界面濃度のみの関数であるから  $\tilde{D}_r$  を簡単に求めることができる。

Table 3 は  $\alpha_{max}$ -Zn(蒸) 拡散対における各境界濃度、 $B$ 、および  $\tilde{D}_r$  の値を一括して示している。表中の界面濃度は各加熱温度における 2~3 の加熱時間の異なる種類の測定値の平均を示したものであるが、加熱時間に関係なく実験誤差内で一定であった。 $B$  は表から明らかのように各加熱温度によって異なる値を示す。また  $\tilde{D}_r$  は Matano の方法で得られた  $\tilde{D}$  の平均値に近い値を示すことがわかった。

Table 3. 各拡散温度での  $\Gamma$  相の界面濃度、 $B$ 、 $W_r^2/t$  および  $\tilde{D}_r$ 

拡散温度 (°C)	界面濃度 (at %Zn)				$B$	$10^{-10} (\text{cm}^2/\text{sec})$	
	$C_{zn,r}$	$Cr.zn$	$Cr.\alpha$	$C\alpha.r$		$W_r^2/t$	$\tilde{D}_r$
500	100	73.4	67.0	5.0	1.45	1.00	1.45
550	100	75.5	66.5	7.0	0.96	2.16	2.08
600	100	76.5	66.2	10.3	0.81	3.56	2.87

Fig. 11 は  $\alpha_{max}$ -Zn(蒸) 拡散対における  $\tilde{D}_r$  の温度依存性を示したもので、ほぼ直線を示すことから次式が得られる。

$$\tilde{D}_r = 2.2 \times 10^{-7} \exp(-11900/RT) \quad (8)$$

(8) 式から得られた 11900 cal/mol を  $\Gamma$  相の相互拡散の平均的活性化エネルギーとみなすとすれば、これ

は Matano の方法から得られた  $\tilde{Q}$  の範囲内にあることがわかる。一方、相互拡散の平均的活性化エネルギー  $\tilde{Q}_r$  が相成長の活性化エネルギー  $\tilde{Q}_k$  と一致するためには、 $B$  が 1 に等しくなる必要があり本研究のごとく各拡散温度で  $B$  が 1 と異なる場合には  $\tilde{Q}_k$  は  $\tilde{Q}_r$  と一致しないことになる。

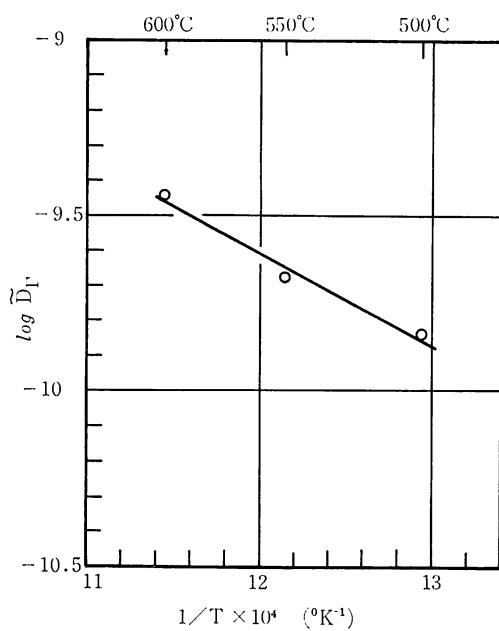


Fig. 11 Kidson の方法による Fe-Zn 系  $\Gamma$  相における  $\log D_r$  の温度依存性

Fe-Zn 系  $\Gamma$  相のように  $\widetilde{D}$  が濃度に依存する場合に  $\widetilde{D}$  を厳密に求めるには Kidson の方法は不適等であるが、しかし、本研究の結果からもわかるように Kidson の方法で得られた平均的相互拡散係数  $\widetilde{D}_r$  は Matano の方法で得られた  $\widetilde{D}$  の平均値にはほぼ近い値を示しており、反応拡散の相互拡散係数を求める際の近似としては有用な方法と思われる。

#### 4. カーケンドール効果

$\alpha_{max}$ -Zn (蒸) 拡散対の拡散機構を確めるためカーケンドール効果の測定を行った。その結果マーカーは常に試料表面に存在するので、Fe-Zn (蒸) 拡散対と同様に Zn の一方拡散と考えることが出来る。大西等<sup>(11)</sup>も Fe-Zn (固) および  $\delta_t$ -Zn (固) 拡散対でカーケンドール効果を測定した結果マーカーは常に  $\zeta$ -Zn 界面に存在し、Zn の一方拡散であることを確認している。

#### 結 言

Fe-Zn 系  $\alpha_{max}$  と Zn 蒸気からなる拡散対を使用し、500°C~600°C の温度範囲で  $\alpha_{max}$  と Zn 蒸気との間に形成される  $\Gamma$  相の相互拡散に関する研究の結果を総括すると次の通りである。

- (1)  $\Gamma$  相の成長に伴なう層厚は  $\sqrt{t}$  に比例し、層成長の活性化エネルギーは 14Kcal/mol となった。
- (2) 濃度として Zn 体積分率を用いて Matano の方法で相互拡散係数を求めたが、それらの温度依存性は次式で表わされることがわかった。

$$\begin{aligned}\widetilde{D}_{68\text{at\%Zn}} &= 2.0 \times 10^{-7} \exp(-12000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \\ \widetilde{D}_{70\text{at\%Zn}} &= 9.3 \times 10^{-8} \exp(-10000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \\ \widetilde{D}_{72\text{at\%Zn}} &= 4.0 \times 10^{-8} \exp(-8300/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \\ \widetilde{D}_{74\text{at\%Zn}} &= 1.7 \times 10^{-8} \exp(-6600/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}\end{aligned}$$

(3) Kidson の方法を用いて近似的に拡散係数を求める式で表わされることがわかった。

$$\widetilde{D}_r = 2.2 \times 10^{-7} \exp(-11900/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

(4) アルミナ粉末をマーカーとしてカーケンドール効果を測定した結果、マーカーは常に試料表面に存在し、Zn の一方拡散であることを示した。

終りに本研究の遂行にあたり御指導をいただいた北大工学部西田恵三教授ならびに EPMA の使用についてお世話になった北大工学部金属工学科桑畠弘道氏に心からお礼申し上げます。

#### 参 考 文 献

- (1) H. H. Stadelmaier and R. K. Bridgers : Metall., **15**(1961), 761.
- (2) G. R. Speich, L. Zwell, H.A. Wriedt : Trans. AIME, **230**(1964), 1120.
- (3) 勝山隆善：溶融亜鉛メッキ理工図書，(1965)，2.
- (4) 大西正己，若松良徳，佐々木輝憲：金属学会誌，**37**(1973)，724
- (5) 平野賢一：金属間化合物の物性，日本金属学会編，(1974)，36.
- (6) 鈴木秀郎：苦高専紀要，5（昭和45年），77.
- (7) 鈴木秀郎，益田雄策，西田恵三：金属学会誌，**36**(1972), 509.
- (8) 鈴木秀郎，益田雄策，西田恵三：金属学会昭和46年度春期大会講演概要，61.
- (9) D. Horstmann und F. K. Peters : Stahl u. Eisen, **90**(1970), 1106.
- (10) C. Matano : Japan., Phys., **8**(1933), 109.
- (11) B. W. Balluffi Acta Met., **8**(1960), 871.
- (12) A. E. Berkowitz, F. E. Jaumot and F. C. Nix : Phy. Rev., **95**(1954), 1185.
- (13) G. F. Hancock and B. R. McDonnell : Phys. stat. sol. (a), **4**(1971), 143.
- (14) H. A. Domian and H. I. Aaronson : Trans. Met. Soc. AIME, **230**(1964), 44.
- (15) 船水康宏，渡辺勝也：金属学会誌，**39**(1975), 1087.
- (16) G. V. Kidson : J. Nucl. Mater., **3**(1961), 21
- (17) 大西正己，若松良徳：金属学会誌，**37**(1973), 1279.

(昭和50年11月29日受理)

10. The following table gives the number of hours per week spent by students in various activities. Calculate the mean, median, mode and range.