

鉄中への亜鉛蒸気拡散に関する研究

鈴木 秀 郎*

Interdiffusion in α -Solid Solution of the Fe-Zn System by
Using Zn Vapor

Hideo SUZUKI

要 旨

785°C と 880°C の温度範囲における Fe-Zn 合金 α 固溶体の相互拡散係数を X線マイクロアナライザーによって得た拡散侵入曲線から決定した。

Synopsis

Interdiffusion coefficients of α -solid solution of the Fe-Zn system in the temperature range between 785° and 880°C have been determined from the diffusion penetration curves obtained by using Zn vapor by means of an X-ray microanalyzer.

1. 緒 言

Fe-Zn 系合金の相互拡散に関しては、これまで鉄鋼の溶融亜鉛メッキに関連して、溶融 Zn と固相 Fe との間の拡散反応が主として研究されており、Fe 側の体心立方固溶体の相互拡散については吾妻ら¹⁾による研究以外には行われていない。しかし彼等の研究は 10 % Zn 以下の濃度に限られ、しかも、これまでの古い平衡状態図にもとづいている様に思われる。

Fig. 1 は Stadelmaier²⁾によって提示された Fe 側

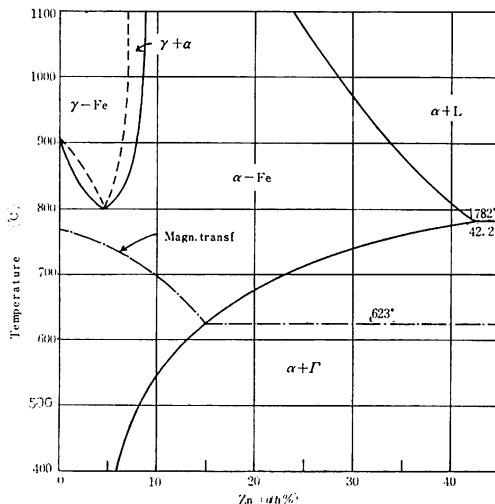


Fig. 1 Fe-Zn 系平衡状態図 (Stadelmaier *et al.*)

Fe-Zn 合金の新しい平衡状態図である。これによると bcc α 相は 42.2 at % Zn まで広がり、800°C 以上には閉じた fcc γ 相が形成されている。

本研究は溶融亜鉛メッキの一連の反応機構を解明するための基礎データをを得る目的で、状態図の Fe 側で 785°~880°C の温度範囲での主として α 相中の相互拡散の挙動を調べた。すなわち、純 Fe を一定の高温に保ち、一定の蒸気圧を有する Zn 蒸気と一定時間反応させた後、試料中の Zn の濃度—距離曲線を X線マイクロアナライザーにより決定して、相互拡散係数および活性化エネルギーを求めた。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

本実験に供した純 Fe の化学分析の結果を Table 1 に示す。まず純 Fe を 10^{-6} mmHg の石英真空カプセルに封じ 890°C で 5 日間保持し、結晶粒を粗大化させ、粒径を 1 mm 以上にしたのち、エメリー紙およびバフで研磨して、長さ 10 mm × 幅 5 mm × 厚さ 5 mm の大きさにした。この試料表面に粒径 0.3 μ のアルミナ粉を密着させ、マークとした。Zn 浴は市販の特級粒状 Zn を用いた

Table 1 純 Fe の化学分析

元 素	C $\frac{1}{2}$	O	Si	Mn	P	S	Al	Fe
含有量	10	35	50	10	20	10	<40	99.9825

* C~Al の単位は ppm, Fe の単位は wt%

* 講師 一般教科

2.2 実験方法

実験装置を Fig. 2 に示す。本実験はいわゆる気一固型拡散対を使用したので、炉は拡散炉と Zn 浴炉から出来ており、各々を分離出来るようにした。試料は真空カプセルに封入して、炉に装入了。すなわち、あらかじめ作成した炉温分布にあわせて、内径 10 mm の石英管にネックを作り粒状 Zn を石英管底部に入れ、試料をネック上部に垂直に固定させ、オイル拡散ポンプで高真空にして封じ切った。真空度は約 5×10^{-6} mmHg であった。

真空カプセルを炉に装入するにさきだち、まづ拡散炉と Zn 浴炉とを接合し、各々を所定の温度で平衡状態に保持した後、Zn 浴炉を分離して、真空カプセルを炉内の所定位置に垂直に装入了。試料温度が炉温と平衡になった後に Zn 浴炉を拡散炉に接合して、拡散を開始させた。Zn 浴炉の分離によって、炉温が低下するが、15 分以内で所定の温度に回復したので、亜鉛浴炉を拡散炉に接合した時刻から拡散時間を計った。試料温度および Zn 浴温度はそれぞれ温度コントローラーにより所定温度に保持した。温度変化は拡散炉および Zn 浴炉とも $\pm 2^\circ\text{C}$ 内であった。炉温はアルメルクロメル熱電対を用いて、ミリボルトメーターによって測定した。本実験の拡散条件を Table 2 に示す。ここで各グループの上下炉の温度は Wriedt³⁾ の熱力学的研究結果を参考にして定めたものである。

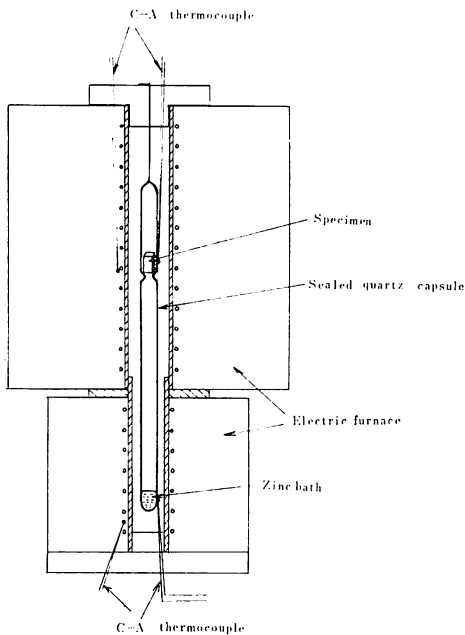


Fig. 2 実験装置

Table 2 拡散条件

実験グループ	拡散温度 (°C)	Zn 浴温度 (°C)	拡散時間 (hr)
A-1	785	770	49
A-2	785	770	81
A-3	785	770	121
B-1	840	820	49
B-2	840	820	81
B-3	840	820	121
C-1	880	860	25
C-2	880	860	49
C-3	880	860	81

拡散時間終了後はただちに Zn 浴炉を分離して、真空カプセルを氷入食塩水中に落とし、真空カプセルを破壊して試料を急冷した。拡散実験後の試料は全面を 1 mm 以上の厚さにニッケルメッキして樹脂に埋め込み、中央部を切断し、その断面を研磨して、X線マイクロアナライザーによって濃度(c)ー距離(x) 曲線の測定をし、さらに顕微鏡組織を観察した。

X線マイクロアナライザーによる分析に際し、Fe-Zn 合金の標準検量線を決定したが、Fe-Zn 平衡状態図の Fe 側では標準試料の Fe 濃度 c_{Fe} (wt%) は Fe-K α X線強度に対して近似的に次のごとくになった。

$$c_{Fe}(\text{wt}\%) = \frac{I_{Fe}}{I(\text{Fe})} \times 100 \quad (1)$$

ただし、 I_{Fe} は標準試料の Fe-K α X線強度、 $I(\text{Fe})$ は同じ条件で純 Fe の試料から得られた Fe-K α X線強度を表わす。したがって、本実験では Fe-K α 線のみで濃度分析を行った。Hershman⁴⁾ も Fe-Zn 合金の標準検量線について同様の結果を示している。なお、X線マイクロアナライザーの作動は下記の条件で行なった。

電子加速電圧	25kV
試料吸収電流	0.20 μA ~ 0.24 μA
使用回折結晶	Fe-K α ; Quartz
試料移動速度	10 μ/min
X線取出角	15°

3. 解析方法

3.1 俣野—Boltzmann 解法

x 方向に 1 次元の濃度勾配があるとすれば、拡散は現象論的に次の Fick の第一法則、および第二法則を用いて取扱える。

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

ただし、 J は点 x において単位面積を単位時間に通過する物質流、比例定数 D は拡散係数で単位は一般に cm^2/sec 、 c は濃度（単位体積当り）である。しかし、(3)は D が濃度にたいし一定であると仮定した場合であって、合金の拡散の場合には、一般に D は濃度 c に依存する。（この場合 D を $\tilde{D}$ とし、相互拡散係数と呼ぶ。）したがって(3)は

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial c}{\partial x} \right) = \frac{\partial \tilde{D}}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x} + \tilde{D} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4)$$

となり非同次方程式となる。しかし、初期条件が一つの変数 $\eta \equiv x/\sqrt{t}$ によって表わされるときには、濃度 c' の相互拡散係数 $\tilde{D}(c')$ は 俣野-Boltzmann の方法⁹⁾を用いると次式のごとく求めることが出来る。

$$\tilde{D}(c') = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{dc} \right) \int_0^{c'} x dc \quad (5)$$

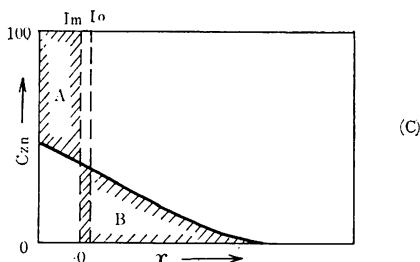
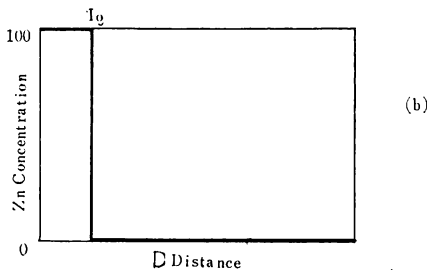
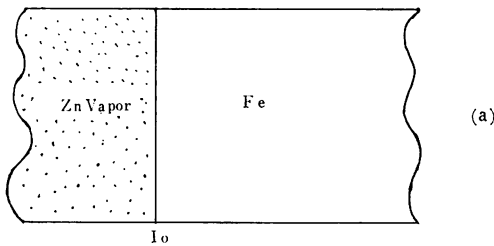


Fig. 3 Fe-Zn 相互拡散試料の濃度変化

- (a) 拡散試料 (I_0 は試料表面)
- (b) 拡散前の Zn 濃度
- (c) 拡散後の濃度 (I_m は俣野界面)

または

$$\tilde{D}(c') = -\frac{1}{2} \left(\frac{d\eta}{dc} \right) \int_0^{c'} \eta dc \quad (5')$$

ただし、気-固型拡散対の場合 $x = 0$ の面を定める俣野界面は Fig.3 (c) の面積 A と面積 B が等しくなる面である。俣野-Boltzmann 解析によれば $\tilde{D}$ は Fig. 3 (c) の $c-x$ 曲線又は $c-\eta$ 曲線から図式的に求められる。

3. 2 体積分率濃度

合金の相互拡散の解析は従来便宜的にほとんど、拡散成分のモル比容 $\bar{V}$ が一定、かつ等しいという仮定を基礎にして、俣野-Boltzmann の方法で行って来た。しかし、一般的にはこの仮定は保たれず、拡散の解析はより複雑になるが⁹⁾、この効果は合金の場合通常小さいので無視されることが多かった。しかし、拡散係数の測定についてより精密な方法が開発されるにしたがい、モル比容の濃度依存性が無視出来なくなり拡散方程式のモル比容を含む取扱いが論ぜられるようはなってきた⁷⁾⁸⁾⁹⁾。

Guy¹⁰⁾ らによると、モル比容が濃度の関数となる場合でも、濃度の単位として拡散成分の体積分率を使用するならば、新しい座標系を用いることにより通常の俣野-Boltzmann の方法で、相互拡散係数 $\tilde{D}$ を求めることが出来る。

Fig.4 は Fe-Zn 合金 α 固溶体の格子定数¹¹⁾から得られたモル体積を示す。これから明らかなように Zn のモル比容 $\bar{V}_{Zn}$ が濃度の関数となっている。いま、俣野界面を求めるのに濃度として原子分率 N_{Zn} 、距離として cartesian 座標系 x を使用して、通常の俣野-Boltzmann の方法で求めるならば、各組成で原子容が変化するため俣野界面は初めの試料表面に一致しない。したがって、本実験では濃度として体積分率、距離として nonlinear 座標系を使用した。ただし、Zn の体積分率 c_{zn} および nonlinear 座標系 x' は次式で示される。

$$c_{zn} = \frac{\bar{V}_{Zn}}{V} N_{Zn} \quad (6)$$

$$\frac{dx}{dx'} = \frac{V_{id} - V^{xs}}{V_{id}} \quad (7)$$

(6)で V は原子分率 N_{Zn} でのモル体積、(7)で V_{id} は理想溶体の挙動を示す場合のモル体積である。過剰体積 V^{xs} ¹²⁾ は V_{id} と次式で関係づけられる。

$$V^{xs} = V_{id} - V \quad (8)$$

$c_{zn}-x'$ 曲線又は $c_{zn}-\eta'$ 曲線から俣野界面を求めれば、それは初めの試料表面に一致する。

x から x' への変換により(4)は

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x'} \left(\tilde{D}' \frac{\partial c}{\partial x'} \right) \quad (9)$$

となるが、 $\tilde{D}'$ の単位を cm^2/sec に変換するには、その濃度に対応する $(dx/dx')^2$ の値と $\tilde{D}'$ とを掛け合わせるによって求められる。また、 x' 座標系で求めた侯野界面については

$$J_{\text{Zn}} + J_{\text{Fe}} = 0 \quad (10)$$

の関係が成立する。ただし、 J_{Zn} 、 J_{Fe} は Zn, Fe の各成分が、単位時間あたり侯野界面の単位面積を通過する体積流である。

本実験の組成範囲では $V_{\text{Fe}}/V_{\text{Fe}} - V_{\text{Zn}}$ の値は 1.000～1.004 となり、 $x \approx x'$ と考えられるので距離座標系

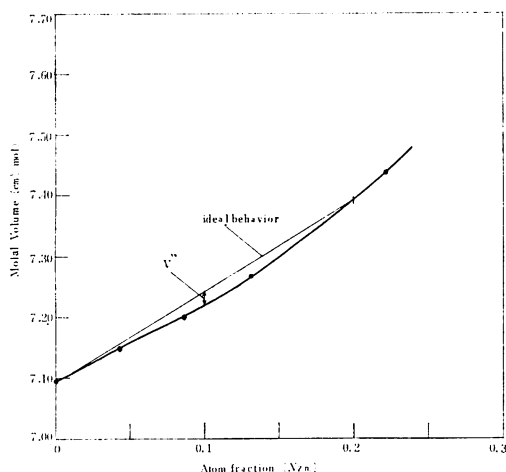


Fig. 4 Fe-Zn 合金 α 固溶体のモル体積

としてcartesian 座標系を用いた。

4. 実験結果および考察

Fig.5 はX線マイクロアナライザーによって測定した $c_{\text{Zn}}-x$ 曲線の一例として実験グループBの実験結果を示す。Fe-Zn 系平衡状態図では 840°C の温度断面には $\alpha+\gamma$ 相が存在するので、この温度での $c_{\text{Zn}}-x$ 曲線には $\alpha+\gamma$ 相による濃度ギャップが現れると考えられるが、本実験からは、それを確認することが出来なかった。これは一般にX線マイクロアナライザーの誤差が2相 ($\alpha+\gamma$) ギャップ以上あることによるものと思われる。またこの附近の濃度でクニックも認められなかった。そのため α 1相の連続曲線として取扱った。Fig.5 の $c_{\text{Zn}}-x$ 曲線を $c_{\text{Zn}}-x/\sqrt{t}$ 曲線に変換した結果が Fig.6である。これから実験グループBの $c_{\text{Zn}}-x/\sqrt{t}$ 曲線は実験誤差範囲内で一致すると考へられる。したがって、本実験の相互拡散係数 $\tilde{D}$ は侯野-Boltzmann の方法で求めることが出来る。他の実験グループでも $c_{\text{Zn}}-x/\sqrt{t}$ 曲線は実験誤差範囲内で一致した。

Fig.7 には各温度について得られた $c_{\text{Zn}}-x/\sqrt{t}$ 曲線から解析して決定した $\tilde{D}$ を示す。これには吾妻らによる実験結果を比較のために示した。Fig.7 から判るように Fe-Zn 合金 α 固溶体の $\tilde{D}$ は本実験の温度範囲と組成範囲では拡散温度が高いほど、また Zn 濃度が高いほど大きくなっている。吾妻らによる結果もこの傾向を示しているが、 $\tilde{D}$ の値が本実験結果と比較して、小さい値を示している。さらに詳しく $\tilde{D}$ の濃度依存性とくに $\alpha:\gamma$ の変化を検討するためには各

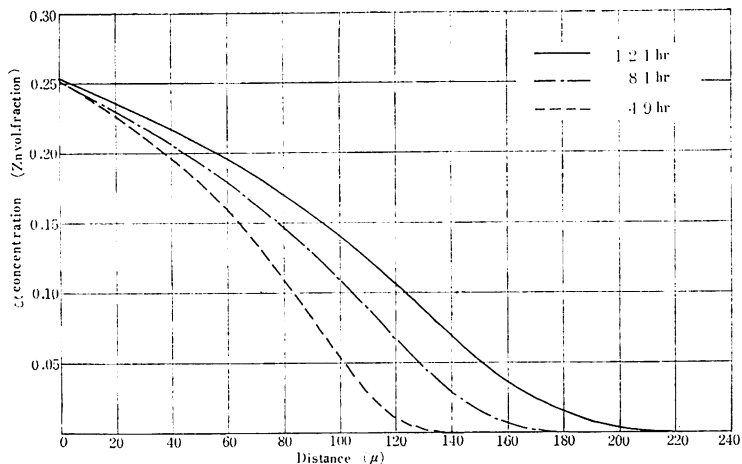


Fig. 5 840°C における Zn の濃度分布曲線

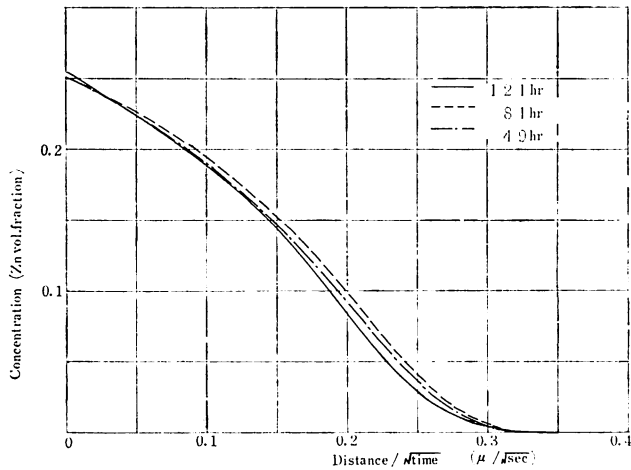


Fig. 6 距離/ $\sqrt{\text{時間}}$ の関数として表わした Zn の濃度分布曲線

組成での Fe および Zn 原子の自己拡散のデータが必要であり今後の研究にまっところが多い。

Fig.8 は各組成に対して $\log \tilde{D}$ の温度依存性をプロットしたものである。どの組成でも $\log \tilde{D}$ が Arrhenius 直線によくのることが見られる。それぞれの組成に対して Arrhenius の式 $\tilde{D} = \tilde{D}_0 \exp(-\tilde{Q}/RT)$ より相互拡散の活性化エネルギー $\tilde{Q}$ 、およびエントロピー項 $\tilde{D}_0$ を計算した結果が Table 3 である。Fig.9 は $\tilde{Q}$ の濃度依存性を示したものである。

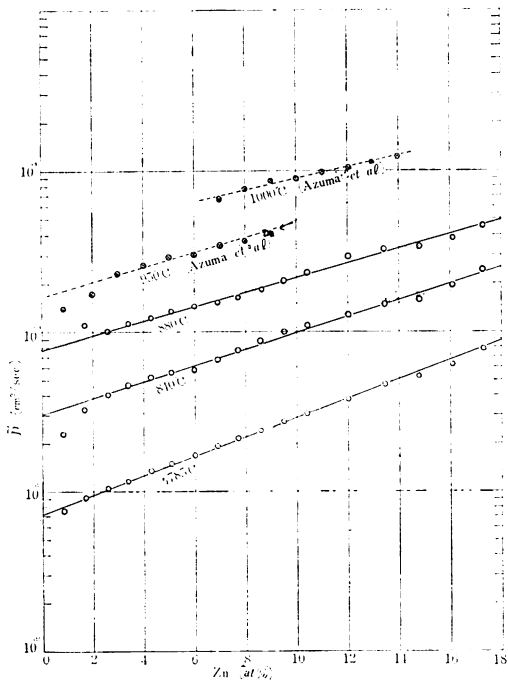


Fig. 7 Fe-Zn 合金 α 固溶体の相互拡散係数

Fig.9 から明らかなように拡散の活性化エネルギー

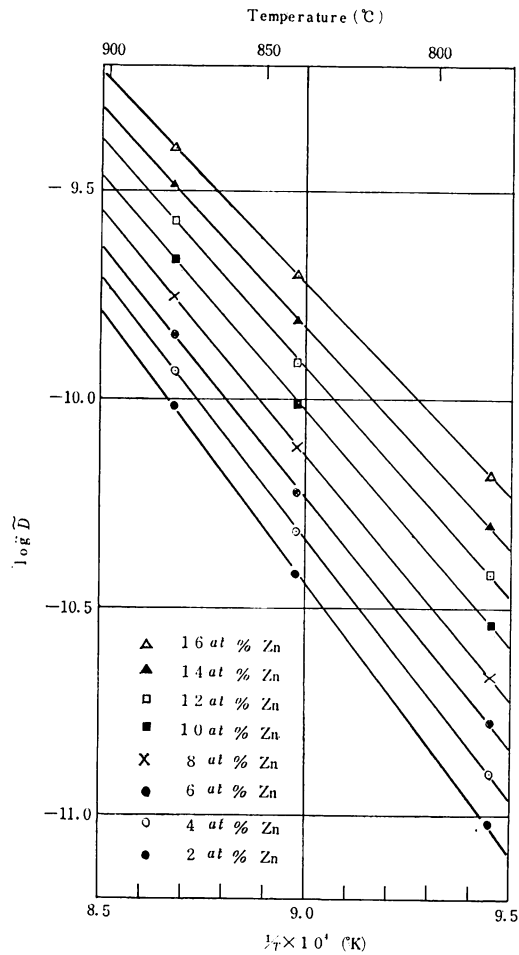


Fig. 8 Fe-Zn 合金 α 固溶体における $\log \tilde{D}$ の温度依存性

Table 3 Fe-Zn 合金 α 固溶体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%)	$\tilde{Q}$ (cal/mol)	$\tilde{D}_0$ (cm ² /sec)
2	59.000	16.0
4	57.000	7.8
6	54.800	3.5
8	53.100	2.1
10	51.100	1.1
12	49.200	0.56
14	47.300	0.31
16	45.700	0.19

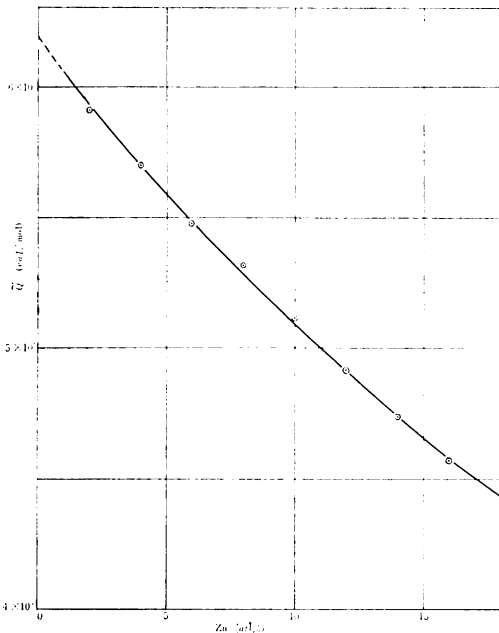


Fig. 9 $\tilde{Q}$ の濃度依存性

は Zn 濃度が高いほど小さい値を示している。吾等らは拡散の活性化エネルギーを 5～9 at% Zn の組成範囲で 56,200 cal/mol としており本実験結果に近い値を示している。活性化エネルギーの濃度依存性を考察するとき、拡散機構が原子空孔型とした場合、拡散の活性化エネルギー $\tilde{Q}$ は拡散に必要な空孔形成のためのエンタルピー ΔH_v と拡散原子が移動するための移動エンタルピー ΔH_m の和と与えられるから、Zn 濃度が高くなるほど Zn 原子の最近接原子位置の

空孔濃度が増加し、 ΔH_v と ΔH_m が減少するためであると考えられる。しかし $\tilde{Q}$ の値は Darken によれば $J_{Fe} \approx J_{Zn}$ とした場合の $\tilde{Q}$ であり、これ自身を厳密に議論することは無意味であるが、これをさらに自己拡散の意味で論ずるためには空孔の形成および拡散原子が移動する際の、(1)イオン間の相互作用のポテンシャル・エネルギーの変化、(2)電子間の相互作用のポテンシャル・エネルギーの変化、(3)電子の運動エネルギーの変化、(4)電子とイオンの間の相互作用のポテンシャル・エネルギーの変化を知る必要があり、この方面の研究の進歩にまたねばならない。

エントロピー項 $\tilde{D}_0$ は原子の振動数 ν と関係があり合金中の自己拡散および低濃度範囲の相互拡散について、一般に次式の成立することが知られている。

$$\tilde{D}_0 = r^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \quad (11)$$

ただし、 r は原子間距離、 ΔS は拡散に必要な空孔形成に伴うエントロピー変化と拡散原子の活性化された状態に伴うエントロピー変化の和を表わす。(11)は対数化して、

$$\ln \tilde{D}_0 = \frac{\Delta S}{R} + \ln r^2 \nu \quad (12)$$

となる。ここで純金属の自己拡散のエントロピー項 D_0 に関する Zener¹³⁾の理論がそのまま相互拡散にも適用出来ると仮定すると ΔS は次式によって与えられる。

$$\Delta S \approx -\lambda \frac{d(\mu/\mu_0)}{d(T/T_m)} \frac{\Delta H}{T_m} \quad (13)$$

ただし、 μ は $T^\circ K$ 、 μ_0 は $0^\circ K$ における合金の弾性定数である。 T_m は融点であり、 λ は体心立方格子では大体 1 に等しい。また ΔH は ΔH_m と ΔH_v の和である。いま、

$$-\frac{\lambda}{RT_m} \frac{d(\mu/\mu_0)}{d(T/T_m)} = a \quad (14)$$

$$\ln r^2 \nu = b \quad (15)$$

とすると(12)は、

$$\ln \tilde{D}_0 = a\tilde{Q} + b \quad (16)$$

の形で表わすことが出来る。Table 3 の結果より本実験の $\tilde{D}_0$ と $\tilde{Q}$ の間の関係を求めると近似的に次式が成立つことがわかった。

$$\ln \tilde{D}_0 = 3.3 \times 10^{-4} \tilde{Q} - 16.8 \quad (17)$$

体心立方 Fe 合金の相互拡散では Fe-V¹⁴⁾、Fe-Si¹⁵⁾、Fe-Al¹⁶⁾¹⁷⁾、について a および b の値が示されている。これらの系では a は $3.7 \sim 6.4 \times 10^{-4}$ の範囲、 b

は18~22の範囲にあり、 a および b は合金に無関係な定数とみなしてよいとされている。本実験でもそれらの値にほぼ一致すると考えられる。一方(4), (6)から a および b の値を決定するには、Fe-Zn 合金の弾性定数の温度変化 $d\mu/dT$ を知る必要があるが、未だ測定が行われていないので、 $-d(\mu/\mu_0)/d(T/T_m)$ の値として金属系についての平均値、 $0.35^{18)}$ を用い、さらに $T_m \approx 1.700^\circ\text{K}$, $r \approx 2.88 \times 10^{-8}\text{cm}$, $\nu \approx 10^{13}\text{sec}^{-1}$ として a と b を計算すると $a \approx 1 \times 10^{-4}$, $b \approx -4.8$

が得られた。 a の値は(7)の実験値とほぼ一致するが b の値はあまりよい一致を示さない。

次に拡散試料の顕微鏡観察によると本実験の全試料について Fig.10 のごとく、拡散後もマーカのアルミナ粉が試料表面に付着しているのが観察された。これは Fe 原子がマーカを越えて外側へ拡散しなかったこと、つまり、Zn 原子の一方拡散の挙動を示すものであるが、Zn 蒸気が試料表面に吸着した際、試料表面が熔融状態に変化し、マーカが液相表面に浮遊するた

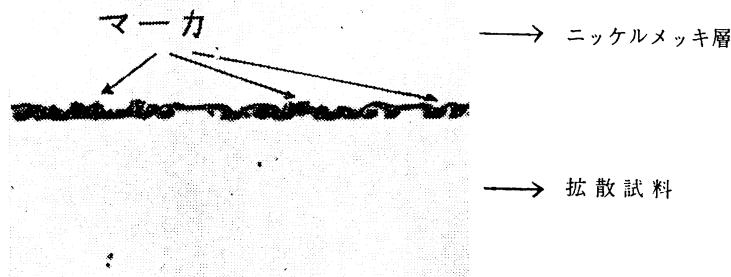


Fig. 10 840°C—49hr拡散

めとも考えられる。したがって、Fe-Zn α 固溶体の Kirkendall 効果による固有拡散係数の決定には、さらに固一固型拡散対による実験を行う必要があると考えられる。

なお本報告では Fe-Zn 合金 α 固溶体の相互拡散を $785^\circ\sim 880^\circ\text{C}$ の温度範囲で考察したが、現在さらに高温で、実験継続中である。

5. 結 言

本実験によって得られた主な結果を要約すると次のごとくである。

(1) 本実験の温度範囲では、 γ ループの濃度境界は拡散対の X 線マイクロアナライザーによる濃度—距離曲線から確認出来なかった。

(2) Fe-Zn 合金 α 固溶体の相互拡散係数は温度の高いほど大きな値を示し、同一拡散温度では Zn 濃度の高いほど大きな値を示した。また、相互拡散のための活性化エネルギー $\tilde{Q}$ は Zn 濃度が高くなるほど減少した。エントロピー項 $\tilde{D}_0$ と $\tilde{Q}$ との間には、

$$\ln \tilde{D}_0 = 3.3 \times 10^{-4} \tilde{Q} - 16.8$$

の実験式が成立した。

終りに、本実験の遂行にあたり懇切な御指導と御援助を戴いた北海道大学教授 西田恵三博士に深く感謝の意を表する。また苫小牧高専文部技官 岡野陽逸氏に実験の御手伝を戴いた。ここに厚く感謝する。

文 献

- 1) 吾妻, 後藤, 呉: 日本鉱業会誌, 82 (1966), 210.
- 2) H. H. Stadelmaier, R. K. Bridgers: Metall, 15 (1961), 761.
- 3) H. A. Wriedt: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), 1120.
- 4) A. A. Hershman: "7th International Conference on Hot Dip Galvanizing", Pergamon Press Ltd., Oxford (1964), p. 199.
- 5) C. Matano: Japan. Phys., 8 (1933), 109.
- 6) J. Crank: "The Mathematics of Diffusion", Oxford University Press, London (1956), p. 219.
- 7) S. Prager: J. Chem. Phys., 21 (1953), 1344.
- 8) R. W. Balluffi: Acta Met., 8 (1960), 871.
- 9) A. G. Guy: Z. Metallk., 58 (1967), 164.
- 10) A. G. Guy, R. T. DeHoff, C. B. Smith: Trans. ASM, 61 (1968), 314.
- 11) J. Schramm: Z. Metallk., 30 (1938), 122.
- 12) L. S. Darken and R. W. Gurry: "Physical Chemistry of Metals", McGraw-Hill Book Co., New York (1953), p. 237.
- 13) C. Zener: J. Appl. Phys., 22 (1951), 372.
- 14) R. E. Hanneman, R. E. Ogilvie, H. C. Gatos: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), 691.
- 15) 三谷, 大西, 鹿野: 日本金属学会誌, 30 (1966), 56.
- 16) 西田, 山本, 永田: 日本金属学会 昭和44年度春期大会, (1969), 3月.
- 17) 平野, 菱沼: 日本金属学会誌, 32 (1968), 516.
- 18) P. G. Shewmon: "Diffusion in Solids", McGraw-Hill Book Co., New York (1963), p. 62.

(昭和45年1月15日受理)

