Zn の蒸気法による Fe-Zn 系 α 固溶体の相互拡散の研究*

鈴木 秀郎** 益田 雄策*** 西田 恵三****

Hideo Suzuki, Yusaku Masuda and Keizo Nishida : On the Interdiffusion in α -Solid Solution of the Fe-Zn System by Means of a Vapor Method of Zn. An iron test piece was diffusion annealed in an evacuated two-stage capsule with pure Zn metal as a vapor source at 700°~980°C and each diffusion-penetration curve with the ordinate of a volume fraction unit was analyzed by means of Balluffi's method to determine the dependence of interdiffusion coefficients ($\bar{D}$) on the concentration of Zn. The $\bar{D}$ value at each temperature increased greatly with Zn concentration in the range of α -solid solution. The dependence of $\bar{D}$ on temperature in the Arrhenius plot showed a good linearity, from which the activation energy for interdiffusion ($\bar{Q}$) was calculated. The energy varied from 58 kcal/mol for 3 at% Zn to 46 kcal/mol for 18 at% Zn and was evaluated to be about 62.5 kcal/mol for the impurity diffusion of Zn in iron. 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 α -range of an Fe-Zn system. The variation of frequency factor ($\bar{D}_0$) with the activation energy for interdiffusion ($\bar{Q}$) showed also a good linear relation, where the following equation would be held :

$$\ln \bar{D}_0 = 3.2 \times 10^{-4} \bar{Q} - 15.7.$$

(Received February 4, 1972)

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。この方法によると、メッキ層は固相鉄と溶融 Zn が反応して出来た合金層と、この上に Zn が付着した Zn 層とで構成されている。しかし Fe-Zn 系合金には α , Γ , δ_1 , ζ , η の各相が存在することはよく知られており、一方溶融亜鉛メッキ法では合金相は大部分が ζ 相, δ_1 相で、 Γ 相がわずかに形成され、 α 相はほとんど形成されないといわれている。しかしながらこれらの合金相の形成には少なくとも各相の拡散反応が関与していると思われるが、実際的にはその合金相は一般に非常に薄いため、この方法からは合金層の形成機構を十分理解することは困難である。したがって、合金相の形成機構を拡散反応の観点から研究するためには、各相単独の拡散対による方法が必要であるが、Fe-Zn 系の各種金属間化合物については拡散対に適した素材の作成が困難なこと、またこれら素材が出来たとしても、Zn の非常に蒸発しやすい金属であることのため固-固拡散対による拡散研究はこれまで非常に少ない。

現在蒸気拡散法による Fe-Zn 系合金の拡散については、吾妻⁽¹⁾による研究があるだけである。しかし彼等の研究は 10 wt% Zn 以下の濃度に限られ、しかもこれまでの古い状態図にもとづいているように思われる。

著者の 1 人はすでに Fe 中への Al 蒸気による拡散研究⁽²⁾を行なっているが、本研究でも、蒸気拡散法で状態図の Fe 側において、700°~980°C の温度範囲で、主として α 相中の相互拡散挙動を調べた。また近年 Stadelmaier ら⁽³⁾が示した新しい状態図の γ ループを濃度-距離曲線から求めたところ興味ある知見を得ることが出来たので、その結果もあわせて報告する。

II. 実験方法

1. 試 料

拡散試料に用いた純鉄は Table 1 に示すとき不純物を含有するもので、この純鉄を 10^{-6} mmHg の石英真空カプセルに封じ 890°C で 5 日間保持して、結晶粒を粗大化させた。Zn 蒸気源は市販の特級粒状 Zn をそのまま使用した。

2. 拡散試料の作成および拡散加熱方法

拡散対は前記の純鉄を $5 \times 5 \times 10$ mm 程度の大きさに切断し、拡散測定面をエメリー紙およびバフで研磨した後、脱脂洗浄を行なった。さらにマーカーとして拡散測定面に 0.3μ のアルミナ粉を付着させた。このようにして得た試片を Fig. 1 に略示したように内径 10 mm の石英管にネックを作り、その上部に垂直に固定させた。さらに粒状 Zn

** 苫小牧工業高等専門学校 (Physical Laboratory, Tomakomai Technical College, Tomakomai)

*** 北海道大学大学院、現在：日本鉱業株式会社日立鉱業所 (Graduate School, Hokkaido University, Sapporo. Present address : Hitachi Mines, Japan Mining Industry Co., Hitachi)

**** 北海道大学工学部 (Metals Research Institute, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo)

* 1970 年 10 月本会尼崎大会に発表

(1) 吾妻、後藤、呉：日本鉱業会誌，82 (1966)，210.

(2) 西田、山本、永田：金属学会誌，34 (1970)，591.

(3) H.H.Stadelmaier and R.K.Bridgers : Metall, 15 (1961)，761.

を石英管底部に入れ、オイル拡散ポンプにより 5×10^{-6} mmHg まで減圧して封じ切った。

拡散処理は同図に示したような縦型 2 段電気抵抗炉を用いた。加熱方法は最初上段炉と下段炉とを接合し、各々を所定の温度で熱平衡の状態に保持した後、下段炉を分離して、上記石英カプセルを炉内の所定の位置に垂直に装入した。試料温度が炉温と平衡になった後に下段炉を上段炉に接合して拡散を開始させた。実験中の温度変化は上下段炉とも $\pm 2^\circ\text{C}$ 内であった。本実験の拡散処理温度は $700^\circ\sim 980^\circ\text{C}$ の温度範囲で行ない、Zn 浴温度は Wriedt⁽⁴⁾ の熱力学的研究結果を参考にして $680^\circ\sim 920^\circ\text{C}$ の温度範囲で行なった。また拡散時間は 9~121 hr までの範囲で実験した。拡散終了後はただちに石英カプセルを氷入食塩水に落下破壊して試料を急冷した。拡散後の試料は表面に約 1 mm 程度のニッケルメッキを行ない、中央部を切断し、その断面を研磨し、マイクロアナライザー (EPMA) によって濃度-距離曲線の測定をし、さらに光学顕微鏡で組織を観察した。

Table 1 Impurities of iron test piece (ppm)

Element	C	O	Si	Mn	P	S	Al
Concentration	10	35	50	10	20	10	40

Fig. 1 Experimental apparatus

なお、EPMA 分析の際標準試料を用いて検量線を求めた結果、Fe-Zn 平衡状態図の Fe 側では Fe-K α 線に関してはほぼ直線関係が得られたため、本実験では Fe-K α 線により濃度分析を行ない、濃度補正は特に行なわなかった。Hershman⁽⁵⁾ も Fe-Zn 系合金の標準検量線について同様な結果を示している。また EPMA 装置としては、JXA 304 を使用し、下記のごとき条件で行なった。

- (4) H.A. Wriedt : Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), 1120.
- (5) A.A. Hershman : 7th International Conference on Hot Galvanizing, Pergamon Press Ltd., Oxford (1964), 199.

加速電圧 : 25 kV

試料吸収電流 : $0.20\sim 0.24 \mu\text{A}$ (Fe)

分光結晶 : Quartz (Fe; Zn)

Full Counts : 10^6 cpm (Fe), 3×10^5 cpm (Zn)

試料送り速度 : $10 \mu/\text{min}$

チャート送り速度 : $10 \text{ mm}/\text{min}$

X線取出角 : 15°

3. 解析方法

一般には、Guy 氏⁽⁶⁾によると、部分モル体積が濃度に依存する場合でも縦軸に濃度として拡散成分の体積分率を使用し、横軸には非線型座標を用いるならば侯野-Boltzmann の方法で相互拡散係数 ($\bar{D}$) を求めることが出来る。ここで体積分率および線型座標 x から非線型座標 x' への変換は次式によって求められる。

$$C_i = \frac{\bar{V}_i}{V} N_i \quad (1)$$

$$\frac{dx}{dx'} = \frac{V_{id} - V^{ss}}{V_{id}} \quad (2)$$

ただし C_i は i 成分の体積分率、 $\bar{V}_i$ は i 成分の濃度 N_i (原子分率) での部分モル体積、 V は N_i でのモル体積であり、 V_{id} は理想溶溶的挙動を示した場合の濃度 N_i でのモル体積、 V^{ss} は濃度 N_i での過剰体積である。

Fig. 2 は Fe-Zn 系合金の格子定数から求めたモル体積である。これから明らかにように Zn の部分モル体積は濃度に依存している。したがって、本研究では濃度として体積分率を用い、また $V_{id}/V_{id} - V^{ss}$ が Fe-Zn 系合金の全組成範囲にわたり $1\sim 1.022$ の間にあり、 x と x' は大差がないと思われるので、横軸には線型座標を用いた。解析にあたってはまず Balluffi 氏⁽⁷⁾ によって示された方法を用いて Matano 界面を求め、これを基準として、各濃度における相互拡散係数の図式計算を行なった。

Fig. 2 Molar volume of the Fe-Zn alloy

- (6) A.G. Guy, R.T. DeHoff and C.B. Smith : Trans. ASM, **61** (1968), 314.
- (7) R.W. Balluffi and L.L. Seigle : J. Appl. Phys., **25** (1954), 607.

III. 実験結果並びに考察

1. 拡散後の試料状態について

Photo.1 に拡散温度 840°C, Zn 浴温度 820°C, 拡散時間 121 hr の拡散後の試料断面を示した。ここで試料表面部に黒点状に見えるのがマーカーである。本実験においては全試料について、このようにマーカーが拡散後も試料表面に付着している。この現象の一考察として、Photo.1 の試料断面のコーナー部を観察すると、その形状は拡散前後で特に変化は認められなかった。いま、コーナー部で Fe 原子が外側に拡散するならばコーナー部が丸みを帯びるとされる⁽²⁾。しかし写真でも明らかなごとく、形状に変化が認められないことは、マーカー位置では Zn 原子の一方拡散であろうと思われる。しかしながら、この点に関してはさらに固-固拡散対による研究が必要である。Photo.2 には拡散温度 980°C, Zn 浴温度 920°C, 拡散時間 9 hr の拡散後の試料断面を示した。これには試料表面に平行な境界線がはっきり現われている。この境界線は拡散温度 920°C 以上の試料全部にみられ、EPMA の濃度分析でも濃度ギャップを示しており、したがって相境界を示すものと思われる。次にこれら試料断面についての EPMA 分析結果の例を Fig.3, Fig.4 に示す。Fig.3 は拡散温度 950°C, Zn 浴

Photo.1 Diffused section showing the corner of the test piece and the marker on the surface of it, ($\times 150$) (as polished)

Photo.2 Diffused section showing the details of the corner of the test piece and the marker on the surface of it, ($\times 150$) (etched with 5% Nital for 20 sec)

温度 900°C, 拡散時間 16 hr のものである。これには前述したように 2 相 ($\alpha + \gamma$) の濃度ギャップが出現しており、また γ 相の EPMA 濃度分布は、本実験の拡散時間範囲 (9~49 hr) では EPMA の誤差幅の中に含まれ明確な濃度変化を示さなかった。Fig.4 は拡散温度 840°C, 拡散時間 121 hr のものである。Stadelmaier ら⁽³⁾の示した状態図では

Fig.3 Diffusion penetration curve of Zn by means of X-ray microanalysis after 16 hr annealing at 950°C

Fig.4 Diffusion penetration curve of Zn by means of X-ray microanalysis after 121 hr annealing at 840°C

Fig.5 Comparison of the $\alpha/(\alpha + \gamma)$ phase boundary of the Fe-Zn system with that from present diffusion-annealing experiment

bcc α 相が 42.2 at% Zn まで広がり、約 5 at% Zn に最低点 (800°C) をもつ閉じた fcc γ 相が形成されている (Fig. 5 参照)。したがって 800°C~910°C の温度範囲で純 Fe と Zn (Vapor) との拡散対を構成すれば $\alpha/\gamma/\alpha$ 相よりなる拡散層が得られることが期待される。しかし本実験では、840°C, 880°C の各温度で 121 hr までの拡散加熱を行なった拡散対では Fig. 4 のごとく、 $(\alpha+\gamma)$ 相による濃度ギャップは現われなかった。またこの付近の濃度でクニックも認められなかった。これは一方には EPMA の誤差が $(\alpha+\gamma)$ ギャップ以上あることによるものと思われるが、他方相界エネルギーギャップの差が著しくことなるため、消失して現われない事によるかも知れない⁽⁸⁾。Fig. 5 は 920°C, 950°C, 980°C の各温度における拡散対から求めた $(\alpha+\gamma)$ 領域の α 側境界濃度と平衡状態図とを比較したものである。これから明らかなごとく、拡散対から求めた境界濃度は平衡状態図の境界濃度より Fe 側に著しく偏倚し、しかも A_3 変態点近傍ではその偏倚は特に著しくなっている。

2. マスターカーブの決定

II-3 で述べたように侯野-Boltzmann 解法が適用されるためには、拡散が同温度で放物線則にしたがわなければならない。Fig. 6 は拡散温度 840°C、拡散時間 49, 81, 121 hr の $C_{Zn}-x/\sqrt{t}$ 曲線を示したものである。ここで表面濃度は 2% の誤差範囲内で一致している。また全範囲において最大 5% の誤差が認められるが、これは EPMA による誤差内に含まれると考えられる。他の温度グループでもそれぞれの曲線は実験誤差範囲内で一致した。したがってこれら各温度で、算術平均によって、マスターカーブを求めた。これから $\bar{D}$ は侯野-Boltzmann の方法で求めることが出来る。濃度-距離曲線の補正に関しては、700°C, 785°C, 840°C, 880°C の場合についてのみ低 Zn 濃度を正規確率紙を用いて補正したが、920°C 以上では γ 相の存在のため α 相については特に補正は行なわなかった。

Fig. 6 Penetration curves obtained from Fe-Zn (vapor) diffusion couples at 840°C

3. 相互拡散係数 ($\bar{D}$) の決定

前述の方法によって解析して得られた相互拡散係数 ($\bar{D}$)

を Fig. 7 に示した。 $\bar{D}$ の値は 700°C から 980°C まで拡散温度の上昇につれて、 10^{-13} のオーダーから 10^{-9} のオーダーまで変化している。吾妻ら⁽¹⁾の結果も比較のために示したが、本実験の方が大きな値を示しており、たとえば拡散温度 950°C では約 1.7 倍である。この原因については $\bar{D}$ の値が傾向としては一致していることから、実験誤差および解析方法の違いによるものと思われる。次に $\bar{D}$ は明らかに各温度で著しく濃度に依存していることがわかる。このように $\bar{D}$ が著しく濃度に依存するのは Zn の原子容が Fe の原子容より大であり、当然 Zn 濃度が増加すれば、その比容が増加することになり、これが必ずしも空孔の増加を直接意味するものではないが、しかし、一般に濃度が増加すると、格子の不規則性が増し、したがって空孔が増加すると予想される。その結果濃度の増加とともに $\bar{D}$ も増大するものと思われる。

Fig. 7 Variation of interdiffusion coefficient ($\bar{D}$) with Zn concentrations at various temperatures compared with other data

4. $\bar{D}$ の温度依存性

Fig. 8 は各濃度について $1/T$ に対する $\log \bar{D}$ をプロットしたものである。どの濃度でもアレニウスプロットがよい直線性を示しており、したがって本測定範囲では α 相の $\bar{D}$ は磁気変態の影響を受けないように思われる。しかしながら本実験においては磁気変態点以下の温度での拡散は 1 点のみであり、これが決定にはさらに実験を行なう必要がある。次に $1/T$ に対する $\log \bar{D}$ の勾配は Zn 濃度の増加とともに減少していることが明らかである。この勾配より活性化エネルギー ($\bar{Q}$) を求め、各値を組成に対してプロットすると Fig. 9 のごとくである。これから明らかなように $\bar{Q}$ は本実験の範囲では 45~59 kcal/mol の範囲にあり、Zn 濃度の増加とともに $\bar{Q}$ の減少が認められる。

が、これは前述したごとく、 $\bar{D}$ が Zn 濃度の増加とともに増大するという傾向とも一致している。 $\bar{Q}$ については吾妻ら⁽¹⁾は 5~9 wt% Zn の範囲で 56 kcal/mol としており、本実験に近い値を示している。この $\bar{Q}$ の値を Zn 濃度 = 0 に外挿した値(Q_{Zn}^*)は 62.5 kcal/mol となっている。

Fig.8 Arrhenius plot of $\bar{D}$ for the Fe-Zn alloys with various compositions

Fig.9 Change in activation energy with Zn concentration

5. $\ln \bar{D}_0$ と $\bar{Q}$ の関係について

$\ln \bar{D} = \ln \bar{D}_0 - \bar{Q}/RT$ なる関係で、 $\bar{D}_0$ は振動因子(エントロピー項)とよばれるものであるが、 $\bar{D}_0$ と $\bar{Q}$ との間には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、

$$\ln \bar{D}_0 = a\bar{Q} + b \quad (3)$$

なる関係が成立することが理論的に示されている⁽⁹⁾。

Fig.10 は本実験の $\ln \bar{D}_0$ と $\bar{Q}$ の関係をプロットしたもので、ほぼ直線で示され、これより次式が成立することがわかった。

$$\ln \bar{D}_0 = 3.2 \times 10^{-4} \bar{Q} - 15.7 \quad (4)$$

これまで、体心立方 Fe 合金の相互拡散については a は $3.7 \sim 6.6 \times 10^{-4}$, b は $18 \sim 22.3$ ⁽²⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ の範囲にわたり、合金系に無関係な定数とされている。本実験結果もそれに近い値を示していると思われる。

Fig.10 Variation of frequency factor ($\bar{D}_0$) with activation energy for interdiffusion ($\bar{Q}$)

IV. 総 括

Zn 蒸気による固体 Fe 中への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) 試料表面に付着させたマーカーは拡散後も試料表面にあり、マーカー位置では Zn 原子の一方拡散の挙動を示した。

(2) EPMA による濃度-距離曲線から決定した γ ループの濃度境界は 910°C 以上の温度では Stadelmaier らの状態図より著しく Zn 低濃度側に偏倚する。さらに 910°C 以下の温度では γ ループの濃度境界を認めなかった。

(3) 各温度で得られた α 相の相互拡散係数 $\bar{D}$ は Zn 濃度に依存し、Zn 濃度の増加とともに増大した。また各濃度での $\bar{D}$ の温度依存性は、すべてアレニウスプロットが直線的に示され、これから得られた相互拡散のための活性化エネルギー $\bar{Q}$ は Zn 濃度の増加とともに低下し、 $\bar{D}$ の増加に対応した。

(4) エントロピー項 $\bar{D}_0$ と $\bar{Q}$ との間には

$$\ln \bar{D}_0 = 3.2 \times 10^{-4} \bar{Q} - 15.7$$

の実験式が成立した。

終わりに、本研究を行なうに当り、高純度鉄試料を提供して戴いた石川島播磨重工業株式会社研究所に深く感謝する。

(9) C. Zener: J. Appl. Phys., **22** (1951), 372.

(10) 三谷, 大西, 鹿野: 金属学会誌, **30** (1966), 56.

(11) 平野, 菱沼: 金属学会誌, **32** (1968), 516.