Cr-Ni 基耐熱合金である C-0.1B 合金の腐食量は、S-816 のその 1/5, U-500 の 1/3.5 であった。

しかし、A 合金 (38 Cr, 2 Al, 4.5 Mo 残部 Ni) の腐食量は C-0.1B 合金の 2 倍以上であり、本高 Cr-Ni 基合金でも灰腐食抵抗に対する合金組成の配慮が重要であることが判明した。

本実験の遂行につき東芝総合研究所栗原和信、吉田 宏 両工博に全面的な御指導をいただき、河合および野老両氏に御支援をいただいた。さらに燃焼試験ではタービン事業部帆足 純工博に御協力をお願いしたので謝意を述べる次第です。

Fe-Zn 拡散対における金属間化合物相の形成について

大西正己* 若松良徳* 佐々木輝憲**

Masami Onishi, Yoshinori Wakamatsu and Terunori Sasaki: Formation Kinetics of Intermetallic Compounds in Fe-Zn Diffusion Couples. The iron-electrodeposited zinc diffusion couples were annealed at temperatures from 240 to 320°C. In the diffusion zone intermetallic compounds appear in the order of the ζ , δ_1 and Γ phases. Kirkendall markers exist always at the interface between the ζ phase and Zn. This pronounced Kirkendall effect means that there is a one-sided diffusion of Zn atoms by a vacancy mechanism.

The ζ phase which exists as a single phase in the diffusion zone at the initial annealing stage grows according to a parabolic rate law. The interface concentration of the ζ phase in contact with the iron couple half deviates about 2.4 at% Fe to the Fe side from the boundary concentration on the Fe-rich side of the equilibrium ζ phase or from the stoichiometric composition of FeZn_{13} (7.1 at% Fe). It is suggested that the deviation is caused by the formation of vacancies on the zinc atom sites and the vacancies contribute to the one-sided diffusion of zinc atoms. Dependence of the diffusion coefficients in the ζ phase on temperature is given by the following equation:

$$D_{\zeta} = 4.25 \times 10^{-3} \exp(-17900/RT).$$

(Received January 29, 1973)

I. 緒 言

前報⁽¹⁾では Fe 粉と Zn 粉の混合圧粉体を 300°C 前後の比較的低温で加熱することによって、Fe-Zn 系平衡状態図で認められる 3 種類の金属間化合物相が一定の順序にしたがって形成されることを明らかにした。特に前報では、圧粉体の膨張を化合物相の拡散生成と関連づけて追求した結果、Zn が化合物相内へ一方的に拡散流入するため、化合物相に接する Zn 領域にいわゆるカーケンドール空隙が形成することにもとづいて圧粉体が膨張するものと考えた。しかしながら、空隙の形成によって化合物相と Zn との接触が不完全となり、化合物への Zn の供給が制限されるので、圧粉体で求めた化合物相の形成順序が半無限固体拡散対にそのまま適用できるか否かは明らかでなかった。

Fe-Zn 系はもちろんのこと、他の 2 元系においても現在までに拡散対内の相形成順序に直接触れた研究は見受けられないようであり、相形成順序は反応拡散全般の立場からも興味ある問題である。本研究では、Fe に Zn の電気

メッキを施した試料を主たる拡散対とし、半無限固体の条件下における化合物相の形成順序を求めた。さらに第 1 番目に形成される ζ 相内の拡散係数を測定すると同時に、3 種類の金属間化合物相とともに平衡状態図で認められる α Fe (Zn 固溶) および γ Zn (Fe 固溶) 相が拡散対内に存在するか否かについても考察した。

II. 実験方法

純 Fe 試料には既報の組成⁽²⁾のものを使用し、平均結晶粒は 30 $\mu\phi$ であった。これより厚さ 2 mm, 15 mm ϕ の円板を切り出し、表面をバフ布研磨に仕上げてから電気 Zn メッキを施した。メッキ浴組成は 1 L の溶液中に H_2SO_4 360 g, NH_4Cl 30 g, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 15 g であり、浴温は 20°C、陽極には Pt を使用した。電流密度 2 A/dm², 24 hr のメッキ操作により約 700 μ の Zn メッキ層がえられた。カーケンドール効果測定用の目印として約 2 $\mu\phi$ のタングステン粉末を使用し、電気メッキに先立ち、Fe 試料表面にタングステン粉末を塗布する。その後、Fe 試料の上下

* 九州工業大学金属加工学教室 (Department of Metallurgy, The Kyushu Institute of Technology, Kita-Kyushu)

** 九州工業大学大学院 (Graduate School, The Kyushu Institute of Technology, Kita-Kyushu)

(1) 大西正己, 若松良徳, 佐々木輝憲, 相良 学: 金属学会誌, **36**(1972), 1196.

(2) 大西正己, 若松良徳, 福本弘一, 相良 学: 金属学会誌, **36**(1972), 150.

にダイス鋼板を重ね合せて約 10 kg/cm² の荷重を加えることにより、タングステン粉末を鉄試料中に埋没させてから Zn メッキを行なった。Fe-Zn 電気メッキ拡散対以外に、Fe および Zn がともに板材から成る拡散対を使用した。すでに報告⁽²⁾したように板材から成る拡散対はもちろんのこと、今回使用する Fe-Zn メッキ拡散対も同様拡散加熱の際に外からクランプなどで拡散対を拘束しない限り、拡散によって形成した化合物相と Zn 界面で確実に剥離が生じる。剥離の原因はカーケンドール空隙⁽¹⁾⁽³⁾に起因すると考えられるので、半無限固体としての条件を維持するためには空隙をつぶす程度の外力を拡散対に加えなければならない。この目的のため本実験では既報⁽²⁾に準じてクランプ法を採用した。また X 線マイクロアナライザーによる濃度分析法もすべて既報に準じた。なお拡散加熱温度は 240~322°C、加熱時間は最高 72 hr であった。加熱はすべて精製アルゴン中で行ない、温度は常に所定温度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内に制御した。

III. 実験結果

1. 金属間化合物相の形成順序

240~322°C の温度範囲のうち化合物相の形成過程が最もよくわかる 300°C について説明する。Fe 板と Zn 板から成る拡散対では 90 min 加熱後に Fe と Zn との間に円錐状晶の出現が見受けられる。Photo.1 は Fe 板と Zn 板から成る拡散対を 300°C で 3 hr 加熱した場合の組織であり、写真上部の Zn と下部の Fe との間に歯牙状化合物相が存在する。歯牙状化合物相は円錐状晶が成長し、一部が左右に連結することによって形成される。その後加熱を続けると、歯牙状晶は完全に連結し層状に発達する。他方 Fe-Zn メッキ拡散対では 300°C、30 min 加熱後においても約 10 μ の層状化合物相が認められるので、メッキ拡散対のように Fe と Zn との接触が良好な場合には、はじめ

Photo.1 Microphotograph of the conical ζ phase formed at the interface between the iron and zinc plates. Annealing at 300°C for 3 hr ($\times 800 \times 5/6$)

から層状化合物相が出現し、接触が不完全な場合にのみ円錐状あるいは歯牙状化合物相が出現することがわかる。化合物相の形成過程を調べるには、はじめから層状化合物相の出現する Fe-Zn メッキ拡散対のほうが適するので、以下に Fe-Zn メッキ拡散対について説明する。

Photo.2 は Fe-Zn メッキ拡散対を 300°C で種々なる時間加熱したときの化合物相の成長過程を示している。まず 1 hr 加熱後の Photo.2(a) では上部の Zn と下部の Fe との間に層状の単一化合物相が存在する。5 hr 加熱後の Photo.2(b) では、化合物相中の Fe 側に第 2 番目の化合物相の出現が観察される。その後、Photo.2(c) を経て、第 2 番目に出現した化合物相は完全に左右に連結して層状となる。この段階以降化合物相は 3 相として観察される。

Fig.1 は Photo.2 に示した種々なる加熱段階における化合物相を Fe から Zn 側に向かって走査したときの E.P.M.A. による線分析曲線であり、図中には 300°C における ζ , δ_1 および Γ の各相について平衡状態図記載の濃度範囲が示されている。なお Fe 領域における Zn の固溶および Zn 領域における Fe の固溶は E.P.M.A. により検出できなかったため、これらの領域における線分析曲線はすべて省略されている。まず A 曲線は Photo.2(a) に示した単一化合物相の線分析曲線であり、第 1 番目に出現する相は δ_1 から ζ までの連続した組成を有する。前報⁽¹⁾で述べた Fe-Zn 粉末の混合圧粉体では、まずはじめに形成される化合物相は ζ 相であり、その分析曲線は A 曲線と同形であるから、Photo.1(a) の単一化合物相は ζ 相であることがわかる。B および C 曲線はそれぞれ Photo.2(c) の単相領域と 2 相領域で求められたものである。B 曲線では濃度飛躍が認められず曲線が連続しているが、C 曲線では曲線形が不連続となり、第 2 番目に出現する δ_1 相の存在が明らかになる。

Photo.2(e) によれば化合物相は 3 相存在するようではあるが、Photo.2(e) を走査した D 曲線では δ_1 相と Fe との間に Fe 濃度の若干高い領域が認められる程度で Γ 相が存在するとは考えられない。さらに拡散時間の長い Photo.2(f) を走査した E 曲線ではじめて Γ 相が見受けられる。

以上の結果をまとめ、300°C における加熱時間と各金属間化合物相中の Fe 濃度との関係を Fig.2 に示す。短時間側では、 ζ 相は Fe 側に偏倚した幅の広い組成範囲を示す。その後 δ_1 相が ζ 相を分断する形で形成されると、Zn 側の ζ 相は平衡組成を示し、Fe 側の ζ 相は平衡 δ_1 相の Fe 側限界濃度を若干上廻る組成を示す。ここで Fe 側に接した ζ を ζ' と称することによれば、その後加熱時間を延長することによって ζ' は消失し、 Γ 相とおきかわる。以上のように Fe-Zn 系半無限固体拡散対では、まずはじめに ζ 相、続いて δ_1 相、最後に Γ 相が形成されることになる。

Fig.3 は 300°C における拡散時間の平方根と ζ , δ_1 および Γ の各相幅および全相の合計幅との関係を示したもの

(3) A.A.Hersmann and N.D.Neemuchwala : Brit. Corrosion J., 1(1965/1966), 51.

Photo.2 Microphotographs of Fe-electrodeposited Zn diffusion couples annealed at 300°C for various periods of time
(a) 1 hr ($\times 800 \times \frac{2}{3}$), (b) 5 hr ($\times 800 \times \frac{2}{3}$), (c) 9 hr ($\times 600 \times \frac{2}{3}$), (d) 16 hr ($\times 400 \times \frac{2}{3}$), (e) 25 hr ($\times 400 \times \frac{2}{3}$), (f) 40 hr ($\times 400 \times \frac{2}{3}$)

Fig.1 E.P.M.A. line analysis for Fe-electrodeposited Zn diffusion couples annealed at 300°C for various periods of time
A: 1 hr, B and C: 9 hr, D: 25 hr, E: 40 hr

である。加熱の初期に単相として存在する ζ 相は放物線則にしたがって成長する。その後の加熱によって δ_1 および Γ 相が出現すると、既存相の成長に影響が現れると同時に全相の合計幅も複雑に変化する。全相の合計幅および既存相に対する δ_1 相の影響が大きいのは、第1に δ_1 相の成長速度が大なること、第2に δ_1 相出現以前の ζ -Fe 界面は Fe 側に移動していたのに対して、 δ_1 相形成によって新しく発生した ζ - δ_1 界面は ζ 相を侵食しながら Zn 側に向かって移動するためである。なお遅れて形成される δ_1 および Γ 相についてそれぞれの出現時間を Fig.3 の横軸から求め、これらの値を加熱時間零として、加熱時間の平方根と

Fig.2 Time dependence of Fe concentration in the ζ , δ_1 and Γ intermetallic phase layers vs. square root of annealing time at 300°C. Fe-electrodeposited Zn diffusion couples

各相幅との関係を別にえがき直すと放物線則が成立する。また Fig.3 には示していないが、長時間の加熱後に δ_1 相が急成長しはじめる。この場合にも既存相および全相の合計幅に再び影響が現れるので、これらの問題については一括して続報で述べることにする。

ここで加熱の初期に単相として存在する ζ を ζ_0 とし、種々なる加熱温度における ζ_0 相の幅と加熱時間の平方根との関係を Fig.4 に示す。これより実験を行なった温度範囲で ζ_0 は放物線則にしたがって成長することがわかる。

2. ζ_0 相の成長過程におけるカーケンダー効果と拡散係数

Photo.3 は 280°C, 16 hr 加熱後におけるタングステン目印位置を示したものである。タングステン粉末が多量に

Fig. 3 Width of the ζ , δ_1 and Γ phase layers and of the total phase layers vs. square root of annealing time. Fe-electrodeposited Zn diffusion couples

Fig. 4 Width of the ζ_s phase layers formed at the initial stage of annealing vs. square root of annealing time. Fe-electrodeposited Zn diffusion couples

Photo. 3 Microphotograph of the marker position in a Fe-electrodeposited Zn diffusion couple annealed at 280°C for 16 hr ($\times 400 \times 5/6$)

存在する領域では拡散が阻害され、 ζ_s 相の幅が減少しているが、目印は常に ζ_s と Zn との間に存在する。

Fig. 2 の加熱時間 2~5 hr では、 ζ_s 相の界面濃度がほぼ一定値を示すことに着目して、 ζ_s 相の界面濃度と λ ($\lambda = x/\sqrt{t}$) との関係を Fig. 5 に示す。同図をえがくに際して、

Fig. 5 Fe concentration vs. λ ($x/t^{1/2}$) for Fe-electrodeposited Zn diffusion couples annealed at 300°C

Fig. 1 の A および B 曲線で ζ_s 相内の濃度勾配が一定とみなされるので、 ζ_s 相の Fe 濃度と λ との関係を直線に近似した。また前述のように、Fe 中への Zn の固溶および Zn 中への Fe の固溶が検出されなかったため、 ζ_s 相に接する Fe および Zn の界面濃度をそれぞれ 100% および 0% とした。Fig. 5 では、俣野面を中心にして Fe- ζ_s 界面と ζ_s -Zn 界面がそれぞれ逆方向に移動し、 $-\lambda_{Zn}/\lambda_{Fe}$ が 11.3 となることがわかる。Table 1 は ζ_s 相の Zn 側および Fe 側の界面濃度 $C_{\zeta_s Zn}$ と $C_{\zeta_s Fe}$ および $-\lambda_{Zn}/\lambda_{Fe}$ の値を示したものであり、これより実験を行なったすべての温度で Fig. 5 の形が成立し、また $-\lambda_{Zn}/\lambda_{Fe}$ は温度依存性を示さず、ほぼ一定であることがわかる。

Fig. 5 を利用して ζ_s 相内の拡散係数を求める場合、Heumann の方法⁽⁴⁾ を使用することが可能であり、この方法によれば ζ_s 相内の平均的拡散係数 D_{ζ_s} は (1) 式で示される。

$$D_{\zeta_s} = -\frac{1}{2t} \frac{W_{\zeta_s}}{C_{\zeta_s Zn} - C_{\zeta_s Fe}} \int_0^{C_{1/2}} x dx \quad (1)$$

ここで t は拡散時間、 W_{ζ_s} は ζ_s 相の幅、 $C_{1/2}$ は ζ_s 相の平均濃度 $\frac{1}{2}(C_{\zeta_s Fe} + C_{\zeta_s Zn})$ である。

Fig. 6 は (1) 式より求めた D_{ζ_s} および Fig. 4 に示された直線の勾配の 2 乗つまり $(W_{\zeta_s})^2/t$ の温度依存性を示す。これより D_{ζ_s} と $(W_{\zeta_s})^2/t$ とが接近した値を示すことがわかる。

Wagner⁽⁵⁾ は 2 元多相系の拡散について、個々の相内の拡散係数が濃度に依存せず一定である場合を、境界条件の異なる 5 種類に分けて拡散係数を求める方法を説明している。ここで ζ_s 相内の拡散係数を一定とみなせば、Wagner による第 5 番目の方法にしたがって D_{ζ_s} を求めることが可能である。俣野面から ζ_s 相の Fe 側および Zn 側界面

(4) T. Heumann : Z. Phys. Chem., **201** (1952), 168.

(5) W. Jost : Diffusion in Solids, Liquids and Gases. Academic Press, New York, (1960), 69.

Table 1 Iron concentration at the ζ_s phase boundary ($C_{\zeta_s\text{Fe}}$, $C_{\zeta_s\text{Zn}}$) and $-\lambda_{\text{Zn}}/\lambda_{\text{Fe}}$

Temp. (°C)	Time (hr)	C (at % Fe)		$\lambda (10^{-6} \text{ cm/sec}^{1/2})$		$-\lambda_{\text{Zn}}/\lambda_{\text{Fe}}$
		$C_{\zeta_s\text{Fe}}$	$C_{\zeta_s\text{Zn}}$	$-\lambda_{\text{Fe}}$	λ_{Zn}	
240	16	10.0	6.7	0.81	8.88	11.3
	25	9.8	6.5	0.83	9.30	
	64	9.4	6.3	0.81	9.46	
	72.5	9.6	6.4	0.79	9.02	
261	16	8.8	6.4	0.92	11.13	11.7
	25	9.5	6.4	1.03	11.93	
280.5	4	9.5	6.9	1.47	16.42	11.8
	16	8.9	6.1	1.33	16.38	
	25	8.6	6.4	1.33	16.33	
300	2	9.8	6.8	2.07	22.85	11.3
	3	9.6	6.7	1.91	21.54	
	4	9.4	6.5	1.93	22.42	
	5	9.7	6.6	2.01	22.69	
322	0.5	10.3	6.5	3.03	33.02	11.1
	1	9.8	6.4	2.98	33.83

Fig. 6 Arrhenius plots of D_{ζ_s} and $(W_{\zeta_s})^2/t$. Fe-electrodeposited Zn diffusion couples

までの距離をそれぞれ $-\xi_{\text{Fe}}$ および ξ_{Zn} とすれば, Fig. 5 の関係から (2) および (3) 式が成立する.

$$-\xi_{\text{Fe}}/\sqrt{t} = -\lambda_{\text{Fe}} = -2\gamma_{\text{Fe}}\sqrt{D_{\zeta_s}} \quad (2)$$

$$\xi_{\text{Zn}}/\sqrt{t} = \lambda_{\text{Zn}} = 2\gamma_{\text{Zn}}\sqrt{D_{\zeta_s}} \quad (3)$$

ここで γ_{Fe} および γ_{Zn} は常数であり, (2) および (3) 式から ζ_s 相の成長係数の 2 乗は (4) 式で示される.

$$\frac{(W_{\zeta_s})^2}{t} = 4(\gamma_{\text{Zn}} - \gamma_{\text{Fe}})^2 D_{\zeta_s} \quad (4)$$

γ_{Zn} および γ_{Fe} は界面濃度によって (5) および (6) 式で示される.

$$\frac{C_{\zeta_s\text{Fe}} - C_{\zeta_s\text{Zn}}}{C_{\zeta_s\text{Zn}} - C_{\text{Zn}\zeta_s}} = \sqrt{\pi} \gamma_{\text{Zn}} \exp(\gamma_{\text{Zn}}^2) [\text{erf}(\gamma_{\text{Zn}}) + \text{erf}(\gamma_{\text{Fe}})] \quad (5)$$

$$\frac{C_{\zeta_s\text{Fe}} - C_{\zeta_s\text{Zn}}}{C_{\text{Fe}\zeta_s} - C_{\zeta_s\text{Fe}}} = \sqrt{\pi} \gamma_{\text{Fe}} \exp(\gamma_{\text{Fe}}^2) [\text{erf}(\gamma_{\text{Zn}}) + \text{erf}(\gamma_{\text{Fe}})] \quad (6)$$

(5) および (6) 式の左辺は Table 1 から求められるので, γ_{Zn} と γ_{Fe} を計算しうる. 九州大学大型計算機 (FACOM 230-60) の使用により求めた γ_{Zn} と γ_{Fe} の値を Table 2 に示す. 同表では γ_{Zn} と γ_{Fe} の値を (4) 式に代入して求めた D_{ζ_s} を D_W として Heumann 法による D_H と比較している. 両者はよく一致している.

2 元多相系の拡散で, 一つの中間相内の拡散係数は通常アーレニウス型の温度依存性を示す. W^2/t もまた同形式の温度依存性を示すがしばしば報告されている. D が一定であれば (4) 式の形は一般に成立するので, W^2/t が上記の温度依存性を示すならば, $(\gamma_1 - \gamma_2)^2$ が常数でないかぎり $(\gamma_1 - \gamma_2)^2$ もまたアーレニウス式にしたがうものと

Table 2 Values of $(W_{\zeta_s})^2/t$, γ_{Fe} , γ_{Zn} and D_{ζ_s}

Temp. (°C)	$-\gamma_{\text{Fe}}$	γ_{Zn}	$4(\gamma_{\text{Zn}} - \gamma_{\text{Fe}})^2$	$(W_{\zeta_s})^2/t, D_{\zeta_s} (10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec})$		
				$(W_{\zeta_s})^2/t$	D_H	D_W
240	0.039	0.445	0.937	0.931	1.10	0.994
261	0.035	0.418	0.821	1.56	1.91	1.90
280.5	0.033	0.396	0.736	3.16	4.31	4.29
300	0.037	0.419	0.832	6.00	7.28	7.21
322	0.041	0.460	1.004	9.82	13.5	9.78
Activation energy (cal/mol)				17900	18900	17900
Frequency factor ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{sec}$)				3.87	11.4	4.25

考えることができる。船水および渡辺⁽⁶⁾は若干の2元多相系の拡散実験において(4)式の形が成立することを示し、 W^2/t の活性化エネルギーと D のそれとの差は $(\gamma_1 - \gamma_2)^2$ の活性化エネルギーにほぼ等しいことを明らかにした。本研究ではTable 2に示したように $(W_{cs})^2/t$ の活性化エネルギーと前指数項とは D_W のそれぞれにほぼ完全に一致する。事実、 $4(\gamma_{Zn} - \gamma_{Fe})^2$ は1に近い値を示し、 $(\gamma_{Zn} - \gamma_{Fe})^2$ は温度依存性を示さない。これは温度が異なっても相境界濃度が不変であることを物語る。

IV. 考 察

Fe-Zn 系平衡状態図には ζ , δ_1 および Γ の3種類の金属間化合物相以外に、Fe 側に α 固溶体、Zn 側に η 固溶体が存在する。300°Cにおける α Fe中のZnの固溶量は約2 at(1.7 wt)% Zn⁽⁷⁾であるに対して、 η Zn中のFe固溶量はきわめて少なく、419°Cにおける ζ と η との共晶温度においても η 中のFe固溶量は0.009 at(0.008 wt)% Fe⁽⁸⁾に過ぎない。

2元系の反応拡散において純金属が固溶体を形成する過程では考慮する必要はないが、金属間化合物相の形成過程には必ず核形成段階が存在する。したがって化合物相の形成順序は核形成の難易によって左右される可能性もあるが、この問題を論じることはきわめて困難である。ここでは化合物相の形成順序を認めた上で、核形成について考慮する必要のない α および η 固溶体が拡散対内に存在するか否かについて考えてみる。

前項で述べたWagner⁽⁵⁾による(5)および(6)式は、界面における物質の均衡という観点にもとづいてPickの第1および第2法則から誘導されたものである。いまAおよびBの純金属から成る拡散対を加熱する場合、たとえばA-B 2元系が共晶型の状態図を有し、AおよびB側にそれぞれ α および β で示される1次固溶体が存在すれば、拡散加熱後の c - x 曲線はFig. 7(a)となる。Wagner⁽⁵⁾およびKidson⁽⁹⁾にしたがえば α - β 界面では(7)式が成立する。

$$(C_{\alpha\beta} - C_{\beta\alpha})d\xi = -dt \left\{ \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{\alpha\beta} - \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{\beta\alpha} \right\} \quad (7)$$

他方、BがAを固溶せず β 固溶体が存在しない場合には、Fig. 7(b)の c - x 曲線となり、界面では(8)式が成立する。

$$(C_{\alpha\beta} - C_A^0)d\xi = -dt \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{\alpha\beta} \quad (8)$$

ここで β 相中の固溶度がきわめて少なく、 $C_{\beta\alpha} \approx C_A^0$ であれば $(D \partial c / \partial x)_{\beta\alpha} \approx 0$ となり(7)式は近似的に(8)式とな

Fig. 7 Schematic diffusion curves in A-B binary system

(a) Concentration in the α phase (primary solid solution of A) for $x < \xi$ and in the β phase (primary solid solution of B) for $x > \xi$

(b) Concentration in the α phase (primary solid solution of B) for $x < \xi$. Pure B for $x > \xi$

る。またBがAをかなり固溶することが平衡状態図で認められていても $D_{\alpha\beta} \gg D_{\beta\alpha}$ であれば、結果として $(D \cdot \partial c / \partial x)_{\alpha\beta} \gg (D \cdot \partial c / \partial x)_{\beta\alpha}$ が成立し、この場合拡散対には β 固溶体が出現しないこともありうる。もちろん上記の解釈に対して厳密にはFickの法則が成立するための条件および界面移動が拡散支配であることが必要であり、これらの条件がすべて満足されるならば(7)および(8)式の考え方は多相系拡散のすべての界面で成立する。

Fe- ζ_2 界面について考えるとき、 ζ_2 成長の放物線則より、界面の移動が拡散支配となるから、近似的に(7)および(8)式の成立を肯定することができる。ここで前報⁽¹⁾と同じ論旨を用いると、2 at% Znを含有する α Fe中の拡散係数は300°Cにおいて 10^{-20} cm²/secになる。これに対して300°Cにおける D_{ζ_2} は 10^{-10} cm²/secであるから、 $D_{\zeta_2} \gg D_{\alpha}$ よりZnの固溶した α 相は出現しないことがわかる。また ζ_2 の成長段階を過ぎ、 ζ , δ_1 および Γ が成長を続けている段階でも α 相は観察できなかった。 Γ 相内の拡散係数が明らかでないので、現段階では断定できないが、おそらく $D_{\Gamma} \gg D_{\alpha}$ は成立するものと考えられる。もちろん低温においては、体拡散よりも粒界拡散が優先するので、体拡散係数だけで議論を進めることは良策ではないけれども、Znの融点以下の温度では α Feの粒界でZnが検出されるほど粒界拡散も顕著であるまい。ただし520°C以上では事情が異なり、たとえばFe(固体)-Zn(蒸気)の反応により Γ 相に隣接して α 固溶体の存在が観察され⁽¹⁰⁾、570°Cにおける溶融Znメッキ反応の際にも α 相の存在が認められている⁽¹¹⁾。このような高温側では、粒界拡散をも含めた α 相内の拡散係数が Γ 相中のそれに比肩しうようになり、ふたたび(7)式が成立するものと考えられる。

η 固溶体が存在するかしないかについては、 η 相中の拡

(6) 船水康宏、渡辺勝也：金属学会講演概要，(1972. 10)，212。

(7) S. Budurov et al. : Z. Metalk., **63**(1972)，348。

(8) M. Hansen and K. Anderko : *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1959)，737。

(9) G. V. Kidson : J. Nuc. Mat., **3**(1961)，21。

(10) 鈴木秀郎、益田雄策、西田恵三：金属学会講演概要，(1971. 4)，61。

(11) W. N. Brown and J. Mackowiak : Corrosion Sci., **5** (1965)，779。

散係数が明らかでないので、 α 固溶体について行なった論議を η 固溶体に適用することは不可能である。しかしながら相中の Fe 固溶量が少ないことから自動的に (8) 式が成立するので、少なくとも Zn 側 ζ_2 界面の移動速度に対しては η 固溶体の有無はまったく関係がないといえる。

Fe(固体)-Zn(蒸気)の反応により、700~1000°C の温度範囲で α Fe に Zn が侵入する場合⁽¹²⁾、および 520~600°C の温度範囲で同じ反応により α Fe(Zn 固溶)と Γ 相が形成⁽¹⁰⁾ される両方の場合に Zn の一方拡散が報告されている。これらの固体-気体拡散対では目印は常に固体表面に存在するのであるが、本研究のように固体間の拡散では ζ_2 相が成長する段階はもちろんのこと、 ζ_1 , δ_1 および Γ の 3 相がすべて成長する段階⁽²⁾ でも目印は常に ζ_2 あるいは ζ_1 相の Zn 側界面に存在する。 ζ_2 相が純 Zn 相に接するならば、前記 Fe-Zn(蒸気)の反応と同様 Zn の一方拡散と断定して差支えないが、目印界面より Zn 側に η 固溶体が存在し、 ζ_2 相と η 固溶体とが接するならば Zn の一方拡散は厳密には成立しない。しかし前述のように η 固溶体の存在の有無は ζ_2 相の成長にはまったく関係がないのであるから、かりに η 固溶体が存在しても、目印界面を通り抜ける Zn 原子数に対して逆方向に通る Fe 原子数は無視できることになり、近似的に一方拡散は成立する。

カーケンドール効果は拡散が空孔機構であることの根拠とみなされるから、Zn の一方拡散であるならば、Zn と逆方向に進む空孔の流れが存在しなければならない。

Table 1 に示したように、Fe- ζ_2 界面における ζ_2 濃度 $C_{\zeta_2\text{Fe}}$ は約 9.5 at% Fe となり、 ζ_2 相の化学量論的組成 FeZn_{13} ⁽⁸⁾ より 2.4 at% Fe だけ Fe 側に偏倚している。偏倚が Zn の空孔によるものとすれば、 ζ_2 相結晶格子中 Zn 位置の 2.7% が空孔で占められることになる。この場合の

空孔は Fe- ζ_2 界面で Fe 原子と Zn 原子とが ζ_2 相の結晶格子に組込まれる段階で形成され、その後 Zn と位置交換して ζ_2 -Zn 界面に達し、消滅すると考えられ、Zn の一方拡散を説明することができる。ここでの空孔は熱活性によるものではなく、化学量論的組成から偏倚によって生じるので、空孔形成のためのエンタルピーは拡散の活性化エネルギーに包含されない。 ζ_2 相内の拡散の活性化エネルギーが 18000 cal/mol 程度の比較的小さい値を示すのは上記の理由にもとづくものと考えられる⁽¹³⁾。

V. 総 括

Fe 板に Zn の電気メッキを施した試料を主たる拡散対とし、240~322°C の温度範囲で加熱実験を行なった。結果は次のように要約される。

(1) Fe と Zn との間には、まずはじめに δ_1 から ζ_2 までの幅の広い組成範囲を有する非平衡 ζ_2 相が形成される。第 2 番目の δ_1 相が形成されるとはじめに出現した ζ_2 相は平衡組成となる。最後に Γ 相が出現する。

(2) 加熱の初期に单相として存在する ζ_2 相内の拡散係数を Heumann および Wagner の方法によって計算した結果、拡散係数はほぼ一致した結果を示した。たとえば Wagner 法によれば $D_{\zeta_2} = 4.25 \times 10^{-3} \exp(-17900/RT)$ となる。 ζ_2 相の成長段階では目印は常に ζ_2 - η (Zn) 界面に存在し、空孔機構による Zn の一方拡散であることがわかった。

(3) Fe-Zn 系平衡状態図の本研究温度範囲には、前記 ζ_1 , δ_1 および Γ の 3 種類の金属間化合物相以外に α Fe(Zn 固溶), η Zn(Fe 固溶) 相が存在する。本研究のあらゆる拡散過程においても上記 2 種類の固溶体は観察されなかった。 α 固溶体は出現しないことは説明できるが、 η 固溶体の存在の有無を明らかにすることは不可能であった。しかし η 固溶体が存在するか否かは、少なくとも ζ_2 相の成長には影響を与えないと考えて差支えない。

(12) 鈴木秀郎, 益田雄策, 西田恵三: 金属学会誌, 36 (1972), 509.

(13) 大西正己, 若松良徳, 佐々木輝憲: 金属学会講演概要, (1973.4), 61.