亜鉛蒸気の反応性に関する研究(第1報)*

論文・報告

—鉄および炭素鋼への亜鉛蒸気の拡散—

正 会 員 吾 妻 潔**
 正 会 員 後 藤 佐 吉***
 准 会 員 呉 裕 慶****

Reactivity of Zinc Vapor with Metals and Alloys (1st Report)

—Diffusion of Zinc Vapor into Iron and Carbon Steels—

Kiyoshi AZUMA, Sakichi GOTO, and Y. C. WU

To determine the applicability of metallic materials for equipment which would be exposed only to zinc vapor, the corrosion resistance of pure iron and carbon steels to zinc vapor was investigated in 150-hr. exposure in the temperature range from 900° to 1000°C. The concentration gradients of zinc in the diffused layer after experiments were analysed by an electron probe micro-analyser, and then the diffusion coefficients and activation energies were calculated.

The diffusion coefficients of zinc vapor in the Fe-Zn system, increased with the increase of the zinc content, were obtained at the order of $10^{-10}\text{cm}^2/\text{sec}$ in the temperature range from 900° to 1000°C, and decreased largely by adding 0.25%C or more into pure iron. The activation energy of diffusion in pure iron was about 5400 cal/mol.

From the abrupt change in diffusion penetration curve, it was suggested that the limits of the γ loop (γ change to α) in the Fe-Zn system was smaller than that indicated in the Fe-Zn diagram by H. H. Stadelmaier and R. K. Bridgers.

Also, the activity of zinc in the Fe-Zn system was calculated from the surface concentration and the temperature of sample and zinc bath. It was observed that the activity of zinc deviated in a positive direction from ideality and the degree of the deviation decreased with temperature decreasing.

1. 緒 言

亜鉛の乾式製錬において、炭素による還元はかなり高温を必要とし、一方亜鉛の沸点は907°Cと低く、その製錬および精製においては、亜鉛は常に蒸気として回収される。従つてこの回収系統において高温の亜鉛蒸気におかされないような金属材料は、その設備および工程を飛躍的に改良させうるものと考えられる。

溶融亜鉛に対する耐食性のよい金属には、タンタル、タングステン、モリブデンおよびそれらの合金があると報告されている¹⁻⁴⁾。しかしこれらの金属は高温では非常に酸化しやすい上、値段も高いので設備の材料として使用するにはまだ困難がある。したがって比較的安価で耐食性のよい材料の開発が必要になる。

本実験はこのような条件を満足するような材料を求め、亜鉛蒸気と固体金属間の反応を拡散現象を基と

して調べ、亜鉛蒸気の拡散速度および種々の蒸気圧における飽和溶解度を求め、亜鉛蒸気に対する耐食性を調べた。すなわち試料を一定の高温に保ち、一定の蒸気圧を有する亜鉛蒸気とある時間反応させた後、試料中の亜鉛濃度分布をX線マイクロアナライザーにより走査し、拡散係数ならびに活性化エネルギーを求めた。また拡散後の試料の顕微鏡組織を観察した。固体金属材料として、まず純鉄を選びさらに鉄中に炭素を0.25%、0.5%、0.75%および1%添加した場合の拡散におよぼす影響を調べた。その結果を報告する。

2. 実験装置および実験方法

実験装置を第1図に示す。あらかじめ作成した炉の温度分布に合わせて、内径10mmの石英管にネックを作り、亜鉛を石英管底部に入れ、長さ30mm、幅9mm、厚さ1mmの試料をネックの上部に垂直に固定させて、石英管を200°C前後にて加熱しながら、オイル拡散ポンプにより約1時間高真空にした後封じ切った。真空度は約 10^{-4}mmHg である。

* 昭和41年3月31日春季大会にて講演

** 工博 東京大学工学部教授 冶金学科

*** 工博 東京大学工学部教授 冶金学科

**** 東京大学大学院学生

第1図
実験装置

石英管は第1図に示すように炉内に装入した。石英管内の試料温度および亜鉛浴温度は実験中それぞれ温度コントローラーにより所定温度に $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内の精度で保つことができた。炉の温度分布はアルメル、クロメル熱電対を用い、ポテンシオメーターによって測定した。試料は $900^\circ\sim 1,000^\circ\text{C}$ の温度範囲内にそれぞれ一定に保ち、亜鉛浴の温度は蒸気圧が試料温度 $915^\circ, 950^\circ$ および $1,000^\circ\text{C}$ に対し、それぞれ400mm, 580mmおよび875mm Hgになるように調整し、100ないし150時間拡散させた。実験後試料は空気中にて急冷した。

実験後の試料は中央部を切断して樹脂に埋め込み、エメリー紙およびバフで研磨した後、試料断面を拡散方向に沿って亜鉛の濃度分布をX線マイクロアナライザーによって測定した。同試料は更にピクリン酸アルコールで腐食し、顕微鏡により検鏡した。測定されたそれぞれの試料の亜鉛濃度分布曲線より各濃度における拡散係数ならびに活性化エネルギーを算出した。

実験に使用した材料は電解鉄にそれぞれ適量の炭素飽和鉄を添加して真空溶解し、1mm厚の板材にした。板材は適当な大きさに切り 900°C にて2時間水素焼鈍を行なった。各試料の組成を第1表に示す。また一定の亜鉛蒸気圧を与えるために使用した亜鉛浴の組成を第2表に示す。

第 1 表

試料 No.	1	2	3	4	5	6
炭素量 %	0.002	0.05	0.25	0.49	0.76	0.97

第 2 表

元 素	Zn	Pb	Fe	Cu	Cd
含有量	99.999%以上	0.3ppm	1.10ppm	0.3ppm	1.0ppm

3. 実験結果および考察

固体金属中に、一定蒸気圧を有する亜鉛蒸気が拡散す

る場合、次のような境界条件に基き、Boltzmann-matano の方法により亜鉛の拡散係数 D を求めることができる。

$$t=0 \text{ のとき, } x>0 \quad C=0$$

$$x=0 \text{ のところで常に } C=C_0$$

C は試料中 Zn の濃度、 C_0 は表面における Zn の飽和濃度、 t は時間で、 x は試料表面からの距離である。

拡散係数 D が濃度によって変化するものとして、Fick の第2法則 $\frac{dc}{dt} = -\frac{d}{dx} \left(D \frac{dc}{dx} \right)$ を解くと、 D は次式によって求められる。

$$D = -\frac{1}{2t} \cdot \frac{dx}{dc} \cdot \int_0^c x dc \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただしこの場合 x は $\sqrt{t}$ の一次関数としたものであるから、このことについて常に実験的に吟味しなければならない。

また拡散係数と温度の関係は、次の式によつてあらわすことができる。

$$D = D_0 e^{-\frac{\theta}{RT}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

両辺の対数をとれば、

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{\theta}{RT} \quad \dots\dots\dots (3)$$

R は気体定数、 θ は拡散の活性化エネルギー、 D_0 は温度に無関係の定数である。 $\ln D$ と絶対温度の逆数 $1/T$ は一次の関係にあり、各温度における D を求めれば、その勾配から拡散の活性化エネルギー θ が求められる。

第2図は純鉄 (0.002% C) を 915°C 、 950°C および $1,000^\circ\text{C}$ の各温度に保持し、100時間拡散させた後の試料の亜鉛の濃度分布曲線である。亜鉛の加熱温度を調整してその蒸気圧を試料温度 915°C 、 950°C 、 $1,000^\circ\text{C}$ に対して、それぞれ400mm, 580mmおよび875mm Hg となるようにした。第3図は拡散係数と濃度の関係を示すものであるが、これは第2図の濃度分布曲線よりそれぞれの濃度における拡散係数を (1) 式により求めたもので、その計算値を第3表に示した。

これらの結果から判るように、純鉄中における亜鉛の

第2図
鉄中における
亜鉛の拡散濃度分
布曲線 (100hr)

第3図 鉄中における亜鉛の拡散

第4図 鉄中における亜鉛の拡散と温度の関係

第5図 関数 $x/\sqrt{t} = \text{const}$

第3表 鉄中における亜鉛蒸気の拡散係数

Zn%	D	$D \times 10^{10} \text{ cm}^2/\text{sec}$		
		915°C	950°C	1,000°C
1.0	0.81	—	—	—
2.0	0.90	—	—	—
3.0	1.02	—	2.26	—
4.0	1.19	—	2.47	—
5.0	1.24	—	2.59	—
6.0	1.39	—	2.74	6.24
7.0	1.55	—	3.02	7.16
8.0	1.79	—	3.28	7.94
9.0	2.04	—	3.59	8.64
10.0	2.32	—	4.04	9.31
11.0	—	—	4.65	9.96
12.0	—	—	—	10.62

拡散係数は本実験の濃度範囲内では、濃度に対してほぼ直線的な関係があり、濃度が高いほど拡散係数が大きくなっている。

第4図は拡散係数と温度の関係を示したものである。6~10%の濃度範囲内では勾配がほぼ一様であり、次式で表わすことができる。

$\log D = -1.182 \times 10^4 \frac{1}{T} + 0.139$ これによると拡散の活性化エネルギーは 5,400 cal/mol である。

第5図は 1,000°C における種々な濃度に対する x と $\sqrt{t}$ の関係を示すものである。これによると、各濃度における x と $\sqrt{t}$ の関係は正確に原点を通る直線上に並んでいる。すなわち要求された条件が満足されている。

第6図 1,000°C における亜鉛の拡散分布曲線

ので、(1) 式は充分適用できることを意味する。

一方ある温度範囲内において、拡散の濃度分布曲線に第6図のような折点が現われる。この折点は試料の温度が一定であれば拡散時間に関係なく一定の亜鉛濃度において現われる。これと同じ型の曲線は G. Grube⁵⁾ らの研究による鉄中のタングステンならびにモリブデンの拡散、L. C. Hick⁶⁾ による鉄中のクロムの拡散にも見出された。このような現象は鉄中の微量炭素の影響によるものであると説明する報告もあるが、これらの折点はいずれも γ から α への変態点すなわち γ 相の固溶限と非常によく一致している。従つてこれらは相変化によるものであるという考えがより正確である。ただ γ 相と α 相の二相共存区域がはつきり曲線から判断しにくい。

本実験の結果から、910°C 以下の温度では濃度の急激な変化は全然認められず、910°C 以上になると曲線に折点が現われ、温度が高くなるにしたがつて折点の亜鉛の濃度も高くなる。Fe-Zn 系状態図は、これまで G. V. Raynor⁷⁾ および Stadelmaier & Bridgers⁸⁾ によつて作られた2つの状態図があるが、Raynor の状態図は主

第7図 Fe-Zn 状態図

第8図 炭素鋼中における亜鉛の濃度分布曲線 (150hr)

第9図 炭素添加量による拡散係数の変化
○ 8% Zn × 6% Zn, △ 4% Zn

として Zn 側についてのものに対し, Stadelmaier & Bridgers の状態図は第7図のように主として Fe 側についてのものである。これによると γ ループは 910°C から 800°C 付近まで一旦降下してから上昇し, 900°C で約 10wt% になりループ線はほぼ垂直になる。折点を $\alpha\text{-}\gamma$ 変態の固溶限として, 折点における亜鉛の濃度を第7図に点線で示す。Stadelmaier らの示した γ ループとはかなり異なっている事が判る。

次に, 亜鉛蒸気の拡散速度におよぼす炭素の影響を調べるため, 0.05%, 0.25%, 0.49%, 0.76%, および 0.97% の炭素を添加した炭素鋼について実験を行なった。第8図に 915°C および 950°C における亜鉛の濃度分布曲線を示す。亜鉛の蒸気圧は純鉄の場合と同様である。これらの濃度分布曲線から各濃度における亜鉛の拡散係数を求めると第4表のようになる。炭素を 0.05% まで添加した場合, 拡散係数は純鉄 (0.002% C) の場合のそれとほとんど変りがなく, すなわち 0.05% 位まで添加しても何らの影響を与えないことを示している。しかし 0.25% C 以上添加すると亜鉛の濃度勾配が著しく急になり, 従って拡散係数も非常に小さくなる。ただし 0.25% C から 1% C あたりまでの範囲内では拡散係数の値はほとんど変化がなく, ほぼ一様な値になっている。第9図に炭素

第 4 表

Zn %	拡 散 係 数 $D \times 10^{12} \text{ cm}^2/\text{sec}$											
	915°C				950°C				$1,000^{\circ}\text{C}$			
	0.25 %C	0.49 %C	0.76 %C	0.97 %C	0.25 %C	0.49 %C	0.76 %C	0.97 %C	0.25 %C	0.49 %C	0.76 %C	0.97 %C
1	0.80	0.60	0.55	0.62	1.62	1.21	1.28	1.26	4.13	3.87	3.47	3.69
2	0.95	0.68	0.67	0.74	1.76	1.35	1.45	1.31	4.22	4.42	3.78	3.91
3	1.07	0.85	0.72	0.87	1.94	1.58	1.54	1.37	4.52	4.73	4.34	4.59
4	1.11	0.97	0.85	0.95	2.14	1.85	1.65	1.49	5.07	4.83	4.77	5.16
5	1.33	1.04	0.99	0.95	2.46	2.05	1.73	1.79	6.10	5.20	4.97	5.54
6	1.66	1.23	1.10	1.05	3.15	2.22	2.00	2.01	6.92	6.02	5.58	5.91
7	2.13	1.52	1.35	1.33	3.90	2.52	2.26	2.23	7.93	6.90	6.23	6.11
8	2.58	1.81	1.71	1.67	4.66	3.01	2.80	2.50	9.05	7.54	6.82	6.33
9	-	-	-	-	5.38	3.81	3.61	3.28	11.1	8.57	7.33	6.81
10	-	-	-	-	-	-	-	-	13.8	9.44	8.06	8.31
11	-	-	-	-	-	-	-	-	16.3	10.6	9.24	9.57
12	-	-	-	-	-	-	-	-	19.6	12.3	11.1	10.07

第10図 鉄-炭素合金中における亜鉛蒸気の拡散

添加量と拡散係数の関係を示した。これによると 0.05~0.25% C の間で拡散係数は急激に小さくなり, 0.25% C の試料においては拡散係数は純鉄の場合の約 100 分の 1 になっている。このように鉄中の炭素の存在は亜鉛の拡散を著しく遅滞させる。これは亜鉛と炭素が互いに溶解度がなく, 両元素が同時に鉄中に存在する時には, 相互作用により, 互いに影響しあうためであろう。

第10図は炭素を添加した場合の拡散係数と Zn の濃度関係を示すものである。拡散係数 D は濃度が高くなるに従って著しく大きくなる。したがって試料表面に近いほど大きい。

試料の顕微鏡組織を見ると写真 a, b に示したように純鉄または 0.05% C までの試料では, 亜鉛の拡散侵入により拡散方向に沿って柱状晶が生長している。その長さは亜鉛の侵入深さを示す。またその先端には試料表面に平行した拡散線 (Diffusion line) がはつきり現われてい

第11図 Fe-Zn 二元系における亜鉛の活量

上より a. 0.002% C 950°C 100hr×130
 b. 0.002% C 1,000°C 100hr×55
 c. 0.25% C 900°C 150hr×90
 d. 0.76% C 1,000°C 150hr×370

写真 1

る。これは第2図に示した亜鉛の濃度分布曲線の屈曲したところと一致する。炭素を含む場合は写真 c, d に示したように亜鉛の拡散侵入により表面近い部分は炭素が低くなり、とくに表面の亜鉛濃度が高くなると写真 c のように表面近い部分にほとんど炭素を含まない区域が形成される。試料は最初炭素が一様に分布しているが、長時間の加熱、拡散により炭素は内部に押しやられ、それによつてこのような区域ができたものと思われる。

なお実験後亜鉛浴の表面に炭素が析出していることが認められたので、実験後の試料はいくぶん脱炭されているものと思われる。

第11図は本実験結果から求めた鉄中の亜鉛の活量を示すものである。試料表面の亜鉛濃度が飽和しているとすると、試料の温度と亜鉛浴の温度によつて、試料表面の亜鉛の活量が決まる。したがつて試料表面の濃度を測定すればその濃度における活量が求まる。これによると鉄中の亜鉛の活量はラウールの法則から正に大きく偏倚し、温度が高くなるに従つて理想状態に近づくことが判る。

4. 結 言

亜鉛蒸気に対する金属材料の耐食性を調べるため、亜鉛蒸気と固体金属間の反応を拡散現象を基にして実験を行なつた。純鉄および 1% までの炭素を含む炭素鋼を 900~1,000°C の温度範囲内にて、一定蒸気圧を有する亜鉛蒸気と一定時間反応させた後、X線マイクロアナライザーによつて亜鉛の拡散濃度分布曲線を測定し、各温度における亜鉛の拡散係数および拡散の活性化エネルギーを求めた。その結果純鉄中における亜鉛蒸気の拡散係数は約 $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の値であり、亜鉛の濃度が高くなるにしたがつて拡散係数は大きくなる。その変化は亜鉛濃度に対してほぼ直線的な関係がある。拡散係数と温度の関係は次の式で表わすことができる。これによると拡散の活性化エネルギーは約 5,400 cal/mol である。

$$\log D = -1.182 \times 10^4 \times 1/T + 0.139 (6 \sim 10\% \text{ Zn})$$

炭素が含有されている場合には鉄中の亜鉛の拡散は困難となる。炭素を 0.25% 以上添加すると拡散係数は純鉄の場合の約 100 分の 1 になる。しかし炭素をそれ以上添加してもそれ以上影響がないことが判つた。

Fe-Zn 二元系状態図における γ ループ ($\gamma \rightarrow \alpha$ 変態) は、従来の状態図に比べて非常に小さくなつてることが判つた。

鉄中における亜鉛の活量はラウールの法則から正に大きく偏倚し、温度が高くなるにしたがつて理想状態に近づくことが判つた。

参 考 文 献

- 1) J. P. Dekany, H. W. Lavenden, and Burris, Jr ANL-6243 Argonne National Laboratory, Argonne, Ill., (1960)
- 2) W. Koster and H. Schmid: Z. Metallk., Vol. 46, pp. 462~63, (1955)
- 3) W. Hodge, R. M. Evans, and A. F. Hoskins: J. Metals, Vol. 7, p. 824, (1955)
- 4) R. W. Burman and G. Litchfield: Eng. Mining J., Vol. 64, No. 4, p. 88, (1963)
- 5) G. Grube u. Mitarbeiter: Z. anorg. Chem. 154 (1926) 314; 168 (1928) 17; 188 (1930) 274
- 6) L. C. Hicks: Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 113 163, (1934)
- 7) G. V. Raynor: Institute of Metals Annotated Equilibrium Diagram [Series, No. 8, The Institute of Metals, London, (1951)]
- 8) H. H. Stadelmaier, R. K. Bridgers: Metall 15, 761, (1961)