

539,219.3 : 669.2/8 - 154 : 669.12
 溶融非鉄金属中における鉄の拡散*

加 藤 誠**・ 袁 輪 晋***

Diffusion of Iron in Some Molten Non-Ferrous Metals.

Makoto KATO and Susumu MINOWA

The diffusivity is an important variable in a number of metallurgical phenomena. However, until recently few quantitative data have been available on diffusion phenomena of iron in liquid non-ferrous metals. Therefore, we attempted to determine the diffusion coefficients of iron in molten Al, Zn, Sn and Mg.

The results obtained were as follows:

1) In some examinations of diffusion run in molten Zn by semi-infinite medium, the unexpected distributions of iron concentration in molten Zn were observed. These phenomena were considered as "precipitation" originating from the difference of specific gravity. Therefore, prior to determining the diffusion coefficient of iron, the solubility of it in molten Zn was measured by some methods in the temperature range from 450°C to 700°C. The solubility measured in this work is very small compared with the value shown in literatures.

2) The diffusion coefficients of iron in molten Al, Zn, Sn and Mg were determined by Stefan and Kawalki's method. The diffusion coefficients determined were:

In molten Al (700~900°C) $D_{Fe} = 3.7 \times 10^{-3} \exp(-4,000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$

In molten Zn (470~900°C) $D_{Fe} = 2.7 \times 10^{-2} \exp(-8,700/RT)$

In molten Sn (500~900°C) $D_{Fe} = 1.9 \times 10^{-3} \exp(-3,000/RT)$

In molten Mg (800~900°C) $D_{Fe} = 1.7 \times 10^{-3} \exp(-2,500/RT)$

3) Above results were compared with the calculated values by some representative equations. The obtained diffusion coefficients of iron in this work agree well with the calculated values by the Li-Chang's equation, using Goldshmit's ionic radius of iron for radius of diffusion molecule. This result shows that cations of iron diffuse in molten non-ferrous metals, because the activation energy of diffusion is of the same order as in the nonmetallic solutions.

(Received 21 Apr. 1965)

1. 緒 言

金属あるいは合金の溶融状態における化学変化の動力学的研究においては合金成分あるいは、不純物の拡散に関する知見はきわめて重要であり、それについての研究もしくは拡散係数測定の結果も少なくない。しかしながら今、溶融金属中における鉄の拡散に問題を限定するならば、それに関する報告例はほとんどみあたらない。

一方、非鉄金属あるいは合金の鑄造や溶解においては、溶湯と鉄鋼材料との接触する機会がきわめて多く、鉄鋼材料の侵食が工業的に問題となつている。こうした溶融非鉄金属による鉄鋼材料の溶解侵食現象を解明するうえにも、溶融非鉄金属中における鉄の拡散係数を決定することは意義あることと考えられる。

そこで筆者らは、まず溶融亜鉛中での鉄の拡散に関連する二、三の実験を行ない、Stefan & Kawalkiの方法¹⁾により鉄の拡散係数を決定することとした。また同様の方法で溶融アルミニウム、錫およびマグネシウム中における鉄の拡散係数を測定し、得られた結果について、現

在知られている代表的な拡散係数計算式によつて算出した結果と比較、考察を加えた。

2. 実 験

2.1 溶融亜鉛中における鉄の拡散

2.1.1 無限半空間法による鉄の拡散係数の測定実験

市販の黒鉛電極を加工して外径 35 mm ϕ 、高さ 25 mm の円柱をつくり、上下に貫通する 9 mm ϕ の穴をあけ、この穴に純度 99.99% 以上の亜鉛を溶解鑄造してつめ、その両端面をエメリー紙で研磨、トリクレンで脱脂した後、内径 35 mm ϕ の黒鉛ルツボ中にはめ込み、その上に ZnCl_2 を主剤とする融剤を 5 mm 厚さに入れる。このルツボを大型エレマ炉 (炉内容量 50 cm \times 50 cm \times 40 cm) 中で加熱、亜鉛を溶解して一定温度に保つ。同じ炉中にマグネシウムルツボで Fe-Zn 合金を溶解してお

* 昭和39年10月、昭和40年4月講演大会にて発表
 昭和40年4月21日受付

** 名古屋工業技術試験所

*** 名古屋工業技術試験所 工博

き、これを先の黒鉛ルツボ中に静かに注ぎ込みこの時間を基準として 4 hr 同一温度に保持した後、ルツボを炉外で水中急冷し、凝固した試料から旋盤加工により Fig. 4(a) に示す各部から薄片を切出して化学分析に供した。

2.1.2 鉄沈降確認実験

2.1.1 の実験で、既存の Fe-Zn 二元系状態図²⁾ の溶解度限以下の鉄含有亜鉛溶湯中でも、鉄が沈降するのではないかと思われる結果が得られたので、この点を確認するために次のごとく実験を行なった。すなわち、マグネシアルツボ中で Fe=0.76% の Fe-Zn 合金をつくり、これを金型に鑄込んだものから外径 5 mm φ、長さ 40 mm の棒を旋盤加工でつくり、これを内径 5 mm φ の黒鉛ルツボ中に入れて大型エレマ炉中に直立させ、550°C に 5 hr および 600°C に 5.5 hr 溶融状態に保つた後、炉外で水中急冷し、冷後の試料を 4 等分して各部の平均鉄含量を化学分析により求めた。

2.1.3 Fe-Zn 合金層付近の硬度分布測定実験

マグネシアルツボ中に亜鉛を溶解し、550°C に保つ。これに電解鉄板より切出した角柱状試料を直立に浸漬し、4 hr および 7 hr 後にルツボごと炉外で急冷した。この試料をほぼ中央で横に切断し、研磨後、マイクロ・ビッカース硬度計で 0.1 mm 間隔で硬度分布を測定した。

2.1.4 STEFAN & KAWALKI の方法¹⁾ による鉄の拡散係数の測定実験

内径 5 mm φ の黒鉛ルツボ (肉厚 4 mm) 中に Fe-Zn 合金棒 (長さ 10 mm) および純亜鉛棒 (長さ 30 mm) をプレスで圧入し、これを一定温度の大型エレマ炉中で所要時間加熱し溶融状態に保つた後、炉外で水中急冷し、試料を Fig. 1 に示すごとく A₁, B₁, B₂, B₃ に 4 等分して各部の鉄含量を化学分析により求めた。なお 700, 800 および 900°C の場合は次に述べる 2.2 の実験方法で鉄の拡散係数を測定した。

以上の各実験において、亜鉛中の鉄の定量は次の分析法によつた。すなわち、試料を H₂SO₄ 液 (1+3) に溶解後、KMnO₄ 液 (3%) を少量滴下して炭素の影響を抑え、高純度アルミニウム線を投入して加熱還元後、ただちに N/50-KMnO₄ 標準液で滴定して鉄量を決定した。

2.2 溶融アルミニウム、亜鉛、錫およびマグネシウム中における鉄の拡散係数の測定実験

純アルミニウム、亜鉛、錫およびマグネシウム (純度各 99.99% 以上) を黒鉛ルツボ中で溶解し、10 mm φ の金型に鑄込んで棒状とし、これを旋盤加工により 7 mm φ で高さ 30 mm の円柱に仕上げ、トリクレンで脱脂して試料とする。まったく同様にして、所要鉄含量のそれ

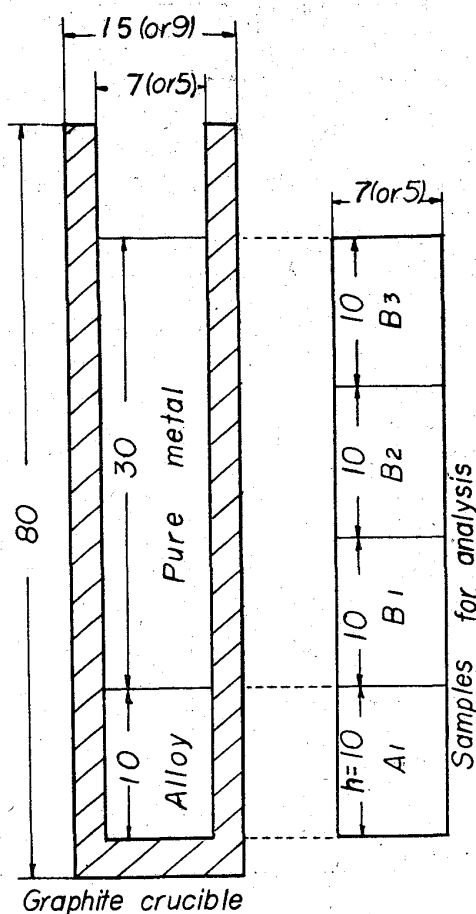


Fig. 1. Sample for diffusion run.

ぞれの合金試料 (高さ 10 mm) をつくる。つぎに円柱状鉄合金試料 (高さ 10 mm) を内径 7 mm φ の黒鉛ルツボ (肉厚 4 mm) に入れ、その上に純非鉄金属棒状試料 (高さ 30 mm) を入れてプレスで圧着する。この状態を Fig. 1 に示す。

この試料入りの黒鉛ルツボを所定温度に制御された大型エレマ炉中に直立させて加熱し、試料を所要時間溶融状態に保つた後、炉外で水中急冷した。冷後の試料はすべて中心で縦割し、Jarrell Ash 社製の Compact Atom Counter にて鉄の発光定量を行なった。分析操作は次のようである。

まず鉄含量既知の各二元系合金 (それぞれ JIS 分析法³⁾ により鉄含量を決定したもの) 数種について、Cu 電極を用いて各試料につき 5 回づつ発光させてそれぞれの計数值 (C.P.S.) を求め、5 回の平均の C.P.S. と鉄含量の関係を求めて検量線とした。検量線を Fig. 2 に示す。次に縦割した各実験試料の Fig. 3 (a) に示す各部位で検量線を作製したと同一の条件 (Fig. 2 の下に記してある) で発光させてその C.P.S. を求め、検量線により鉄含量を求める。鉄含量と発光部位との関係の一例を示せば Fig. 3 (b) のようである。この図から試料

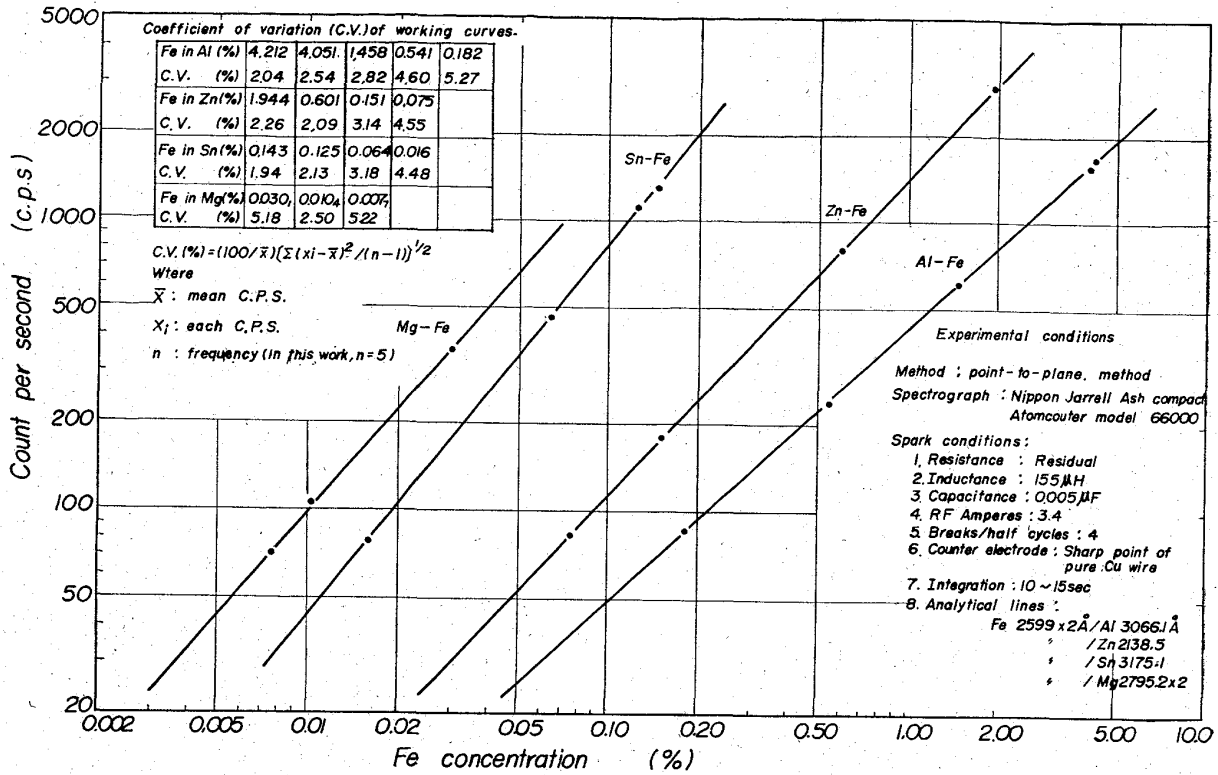


Fig. 2. Working curves for Fe quantum analysis by compact atomcounter.

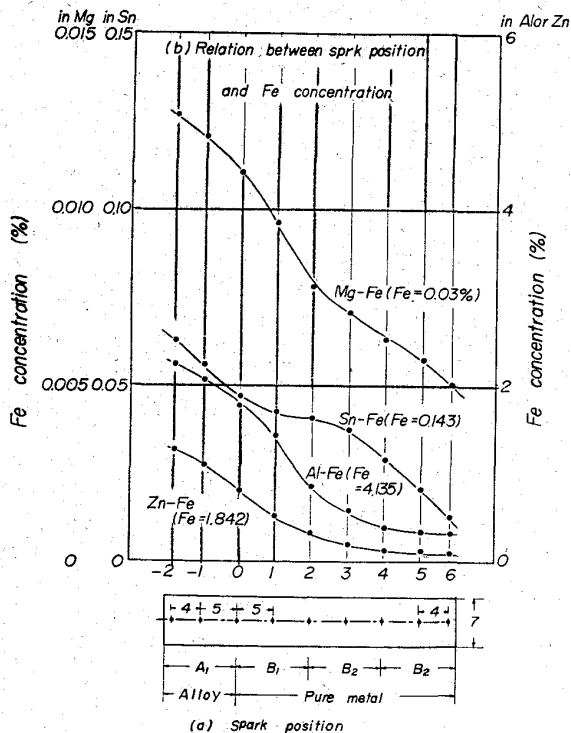


Fig. 3. Example for relation between spark position and Fe concentration.

を A₁, B₁, B₂ および B₃ に 4 等分した各部の平均鉄含量を図上積分により求めた。

以上のごとき方法により、試料を等分した各部の平均鉄含量を求め、合金中初期平均鉄含量との比を計算し、

STEFAN-KAWALKI の表¹⁾を適用して各溶融非鉄金属中における鉄の拡散係数を算出した。

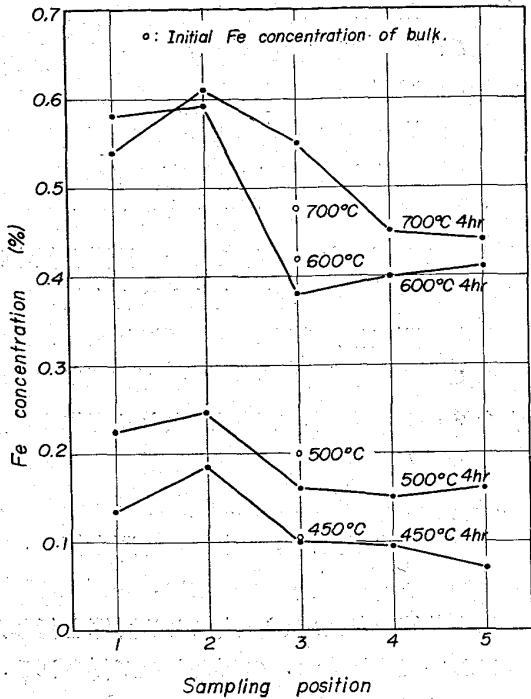
なお空実験の結果によれば、供試黒鉛ルツボからの鉄の混入は無視しうるものであった。しかし Atom counter による発光定量においては、Fig. 2 中に示すごとく、検量線がすでに最大 6% におよぶ変動係数をもつために、図上積分を行なつて求めた本実験結果は最大 20% の誤差を有するものと考えられる。

3. 結果と考察

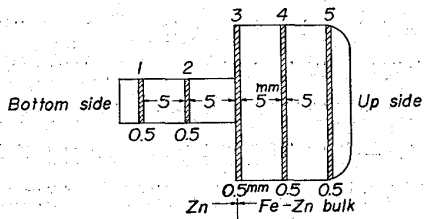
3.1 溶融亜鉛中への鉄の溶解度

2.1.1 の実験試料から Fig. 4(a)に示すように、各 5 mm 間隔で切出した 0.5 mm 厚の薄片試料について行なつた分析結果を Fig. 4(b)に示す。鉄濃度は、Fe-Zn 側よりも Zn 側が高くなっており、拡散係数の算出は不可能である。本実験で用いた鉄濃度範囲は既存の Fe-Zn 系状態図²⁾によれば明らかに液相範囲であるから、このように逆 S 字状の鉄濃度分布が得られることは考えられない。しかし、分析結果は明らかに逆 S 字状の鉄濃度分布を示しており、これは溶解度以上の鉄が比重差により沈降したものと考えられる。

この点を確認するために行なつた 2.1.2 の実験結果を Fig. 5 に示す。実験に用いた Fe=0.76% の Fe-Zn 合金は既存の Fe-Zn 系状態図²⁾では実験温度においては



(b) Relation between sampling position and Fe concentration.



(a) Sampling position

Fig. 4. Sampling position and distribution of Fe.

液相範囲にあるにもかかわらず、結果は明らかに鉄が沈降したと思われる鉄の分布を示している。したがって実験温度における溶解度以上の鉄が比重の差により沈降し、Fig. 5 に示す 2, 3, 4 などの部位における鉄濃度が同温度における鉄の溶解度を示すものと考えられる。また実験 2・1・1 の結果においても薄片 4, 5 の示す鉄濃度は、同実験温度における鉄の溶解度を示すものと考えられるので、これらの実験結果から溶融亜鉛中への鉄の溶解度を求めると Fig. 6 のようになる。なお、図には HANSEN^{2b)}, SMITHELS^{2a)} および筆者らの Fe-Zn 溶湯中に鉄および炭素電極を入れて見かけの溶解度を E.M.F. の測定から求めた実験⁴⁾の結果を併記した。図のごとく筆者らの得た結果は、HANSEN や SMITHELS に比べてはるかに低い鉄の溶解度を示している。この溶解度について次のごとく検討をすることとした。

一般に液相での拡散が律速である固体の溶解速度は先に報告⁵⁾しているごとく次式で表わされる。

$$V = D \cdot (n_s - n) / (\delta \cdot \rho)$$

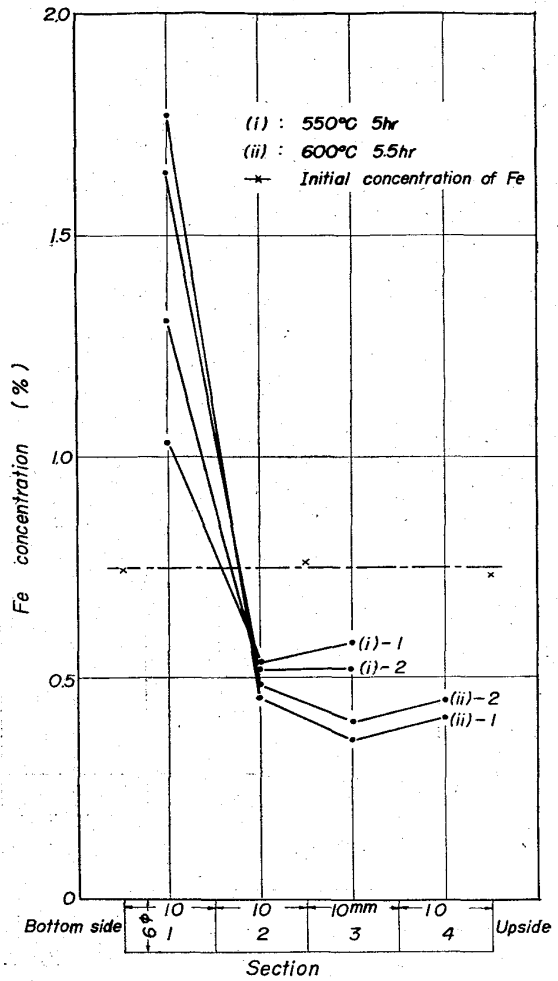


Fig. 5. Distribution of Fe in Zn. (result of experience (2・1・2))

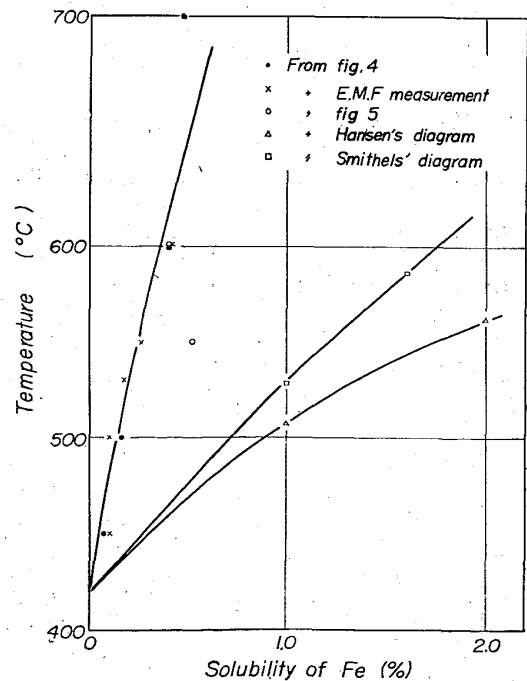


Fig. 6. Solubility of Fe into liquid Zn.

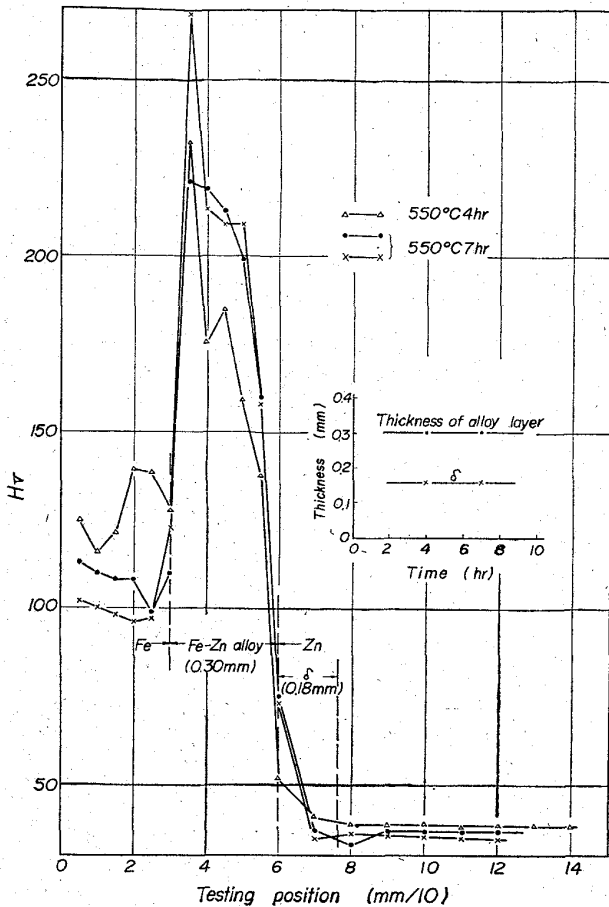


Fig. 7. The result of hardness test after iron bars were immersed in liquid Zn at 550°C.

上式を拡散係数を算出する形に変形すれば

$$D = (V \cdot \delta \cdot \rho) / (n_s - n) \dots \dots \dots (1)$$

D : 拡散係数 (cm²/sec)

Table 1. D calculated by equation (1), at 550°C.

n_s (wt%)	D (cm ² /sec)	n_s quoted from
1.75	3.43×10^{-6}	M. HANSEN's ^{2b)}
0.58	1.03×10^{-5}	C. J. SMITHELS's ^{2a)}
0.35	1.71×10^{-5}	Present work

Table 2. Diffusion coefficient of Fe in molten Al.

Temperature		Time (sec)	Fe concentration (%)					$h/2\sqrt{Dt}$	D (cm ² /sec)
(°C)	(1/°K)		Initial	A ₁	B ₁	B ₂	B ₃		
700	1.03×10^{-3}	7200	1.415	0.420	0.377	0.320	0.296	0.26	5.14×10^{-4}
			4.135	1.881	1.321	0.651	0.258		0.47
800	0.93 "	7200	1.415	0.426	0.384	0.325	0.283	0.27	4.80 "
			4.135	1.569	1.261	0.744	0.399		0.40
900	0.85 "	4200	1.415	0.435	0.383	0.318	0.268	0.28	7.60 "
			4.135	1.890	1.288	0.612	0.259		0.46

- V : 溶解速度 (cm/sec)
- δ : 拡散境界膜厚さ (cm)
- ρ : 試料密度 (g/cm³)
- n_s : 飽和濃度 (g/cm³)
- n : 溶液主部における濃度 (g/cm³)

となり上式から、諸数値を代入することにより拡散係数を算出することができる、そこでいま溶融亜鉛中に電解鉄角棒を挿入し、電解表面に生成する合金層の厚さおよび硬度分布を測定した実験2・1・3の結果をFig. 7に示す。合金層の厚さは4 hr と 7 hr でほとんど差異がない。また、合金層と Zn 側の間で硬度が大きく変化する点が見られ、この間の距離は時間の経過に対して変化していないことから、今この距離を拡散境界膜厚さ $\delta (=1.8 \times 10^{-2}$ cm) と近似的に仮定して、養輪ら⁶⁾の測定値 $V = 2.93 \times 10^{-6}$ cm/sec, $\rho = 7.8$ g/cm³ を用い、 n_s として Table 1 中に示す各値を与えて(1)式による計算を行なえば、550°Cにおいて Table 1. のごとき D が得られる。ただし $n=0$ と近似した。

表からわかるように D の値は n_s により異なるのであるが、 n_s として本実験で決定した溶解度曲線の 550°C の値を代入した場合、次に示す実測値に最も近似するのであるが、一般に金属溶湯中においては $\delta = 10^{-2} \sim 10^{-3}$ cm であるといわれており、前記の計算において用いた $\delta = 1.8 \times 10^{-2}$ cm は妥当な値であると思われる。したがって、本実験において求めた溶融亜鉛中への鉄の溶解度は妥当性のあるものと考えられる。

3.2 溶融アルミニウム、亜鉛、錫およびマグネシウム中における鉄の拡散

2.2 の実験における分析結果および STEFAN-KAWALKI の表⁷⁾を用いて算出した結果を Table 2~Table 5 に示す。ただし Fe-Mg 系においては、Mg が非常に酸化しやすいために、圧着したにもかかわらず試料の A₁ と B₁ 部とが完全に融合していないものが多く、したがって完全に融合していた2例の結果のみを示した。

Table 3. Diffusion coefficient of Fe in molten Zn.

Temperature		Time (sec)	Fe concentration (%)					$h/2\sqrt{Dt}$	D (cm ² /sec)
(°C)	(1/°K)		Initial	A ₁	B ₁	B ₂	B ₃		
*470	1.34×10^{-3}	7200	0.246	0.148	0.062	0.020	0.006	0.68	0.68×10^{-4}
*510	1.28 "	7200	0.186	0.076	0.061	0.031	0.013	0.44	1.72 "
*605	1.14 "	5400	0.202	0.096	0.066	0.028	0.012	0.48	1.97 "
*715	1.01 "	3600	0.181	0.087	0.057	0.025	0.008	0.48	3.01 "
700	1.03 "	7200	0.385 1.842	0.159 1.150	0.118 0.563	0.067 0.137	0.038 0.012	0.33 0.72	3.27 " 0.67 "
800	0.93 "	7200	0.385 1.842	0.147 1.070	0.115 0.582	0.073 0.164	0.052 0.024	0.27 0.66	5.02 " 0.78 "
900	0.85 "	4200	0.385 1.842	0.158 1.060	0.117 0.582	0.065 0.175	0.035 0.029	0.31 0.64	6.02 " 1.45 "

*: The results of experience 2.1.1. (using 5 mm ϕ Sample)

Table 4. Diffusion coefficient of Fe in molten Sn.

Temperature		Time (sec)	Fe concentration (%)					$h/2\sqrt{Dt}$	D (cm ² /sec)
(°C)	(1/°K)		Initial	A ₁	B ₁	B ₂	B ₃		
500	1.29×10^{-3}	10800	0.094 0.143	0.028 0.057	0.025 0.044	0.022 0.027	0.019 0.015	0.27 0.39	3.19×10^{-4} 1.55 "
700	1.03 "	7200	0.094 0.143	0.029 0.051	0.026 0.042	0.021 0.029	0.018 0.021	0.28 0.34	4.37 " 3.00 "
900	0.85 "	4200	0.094 0.143	0.032 0.054	0.027 0.043	0.020 0.038	0.015 0.018	0.32 0.36	5.99 " 4.60 "

Table 5. Diffusion coefficient of Fe in molten Mg.

Temperature		Time (sec)	Fe concentration (%)					$h/2\sqrt{Dt}$	D (cm ² /sec)
(°C)	(1/°K)		Initial	A ₁	B ₁	B ₂	B ₃		
800	0.93×10^{-3}	7200	0.030	0.011	0.008 ₇	0.007 ₄	0.005 ₆	0.26	5.13×10^{-4}
900	0.85 "	4200	0.030	0.012	0.009 ₆	0.007 ₀	0.005 ₁	0.32	5.81 "

粘性流と液体拡散の活性化機構の類似性から、拡散係数を粘性係数との関係において求めることが種々試みられてきた。一方、液体拡散の理論も自由体積論より出発して COHEN-TURNBULL の理論式¹²⁾ にまで発展している。現在までに提案された代表的な拡散係数関係式を挙げれば以下のごときものがある。

STOKES-EINSTEIN の式⁷⁾

$$D_{S-E} = kT / 6 \pi \eta r \dots \dots \dots (2)$$

k: ボルツマン常数

T: 絶対温度

η : 粘性係数

r: 拡散粒子半径

SUTHERLAND の式⁸⁾

$$D_S = (kT / 6 \pi \eta r) \cdot [(1 + 3\eta / \beta r) / (1 + 2\eta / \beta r)] \dots \dots \dots (3)$$

β : Coefficient of sliding factor

β は拡散粒子と溶媒粒子間のすべり摩擦係数で、粒子径の差が大なる場合は $\beta = \infty$ 、粒子径がほぼ等しい場合には $\beta = 0$ とおくことができる。したがって(3)式は次のごとく簡単になる。

$$\beta = \infty \text{ のとき, } D_S = kT/6\pi\eta\gamma = D_{S-E} \dots\dots (2)$$

$$\beta = 0 \text{ のとき, } D_S = kT/4\pi\eta\gamma \dots\dots (3')$$

LI-CHANG の式⁹⁾

$$D_{L-C} = (kT/\eta) \cdot [(\sigma - \tau)/2\sigma] \cdot (N_0/V)^{1/3} \dots (4)$$

σ : 配位数

τ : 一層中に存在する最隣接原子数

N_0 : アボガドロ数

V : 分子容

ここで $(N_0/V)^{1/3} = 1/2\gamma$ で, 単純立方晶と考えられるような液体構造においては $\sigma = 6, \tau = 4$, 最密充填と考えられるような場合には, $\sigma = 12, \tau = 6$ とおくことができる。したがって(4)式は次のごとく簡単な形になる。

$\sigma = 6, \tau = 4$ の場合

$$D_{L-C} = kT/12\eta\gamma = kT/4\pi\eta\gamma = D_S \dots\dots (3')$$

$\sigma = 12, \tau = 6$ の場合

$$D_{L-C} = kT/8\eta\gamma \dots\dots (4')$$

EYRING の式¹⁰⁾

$$D_E = (\lambda_1/\lambda_2\lambda_3) \cdot (kT/\eta) \dots\dots (5)$$

λ_1 : 隣接 2 層間の距離

λ_2, λ_3 : 移動方向に垂直および平行方向に移動する層中に存在する二つの隣接分子の距離

これら λ の値は近似的に平均の分子間距離とおくことができる。したがって(5)式は次のごとく変形される。

$$D_E = (N_0/V)^{1/3} \cdot (kT/\eta) = kT/2\eta\gamma \dots\dots (5')$$

Longuet, HIGGINS-POPLE の式¹¹⁾

$$D_{L-H-P} = (\gamma/2) \cdot (\pi kT/m)^{1/2} \cdot [(PV/RT) - 1]^{-1} \dots\dots (6)$$

上式を気体の粘性係数の式(6')を用いて変形すれば。

$$\eta = (4\gamma/5) \cdot (mkT/\pi)^{1/2} \cdot [(P/kT) - (N_0/V)] \dots\dots (6')$$

次のようになる。

$$D_{L-H-P} \cdot \eta = (2\gamma^2/5) \cdot (NokT/V) \dots\dots (6'')$$

ここで $C = (4\pi\gamma^3/3) \cdot (N_0/V)$ とおけば(6''')式が得られる。

$$D_{L-H-P} = 3kTC/10\pi\eta\gamma \dots\dots (6''')$$

COHEN-TURNBULL の式¹²⁾

$$D_{C-T} = g \cdot a \cdot u \exp(-\gamma v^*/v_f) \dots\dots (7)$$

g : 幾何学的係数. 通常 1/6

a : 分子直径

u : 分子の運動速度, $u = (3kT/m)^{1/2}$ として計算

γ : 1~1/2 の間にある重複係数. 通常 1

v^* : 臨界空孔体積

v_f : セル当りの平均自由体積, 融点における体積膨張と $t^\circ\text{C}$ までの体積膨張の和として

求める

(7)式は KASSNER ら¹³⁾により, 溶質分子の拡散に適用される(7)式に修正された。

$$D_{\text{solute}} = g \cdot a_i \cdot u_i \exp(-\gamma v_i / \phi v_f) \dots\dots (7')$$

a_i : 溶質イオンの直径

u_i : セル中イオンの運動速度. $v_i = (3kT/m)^{1/2}$ として計算する

v_i : セル当りの臨界自由体積, $v_i = (4\pi r_i^3/3)$

$-4V_e$ より求める. (r_i : 溶質イオン半径, $4V_e$: セル当りの 0°K から融点までの熱体積膨張)

以上の諸式のうち(2), (3'), (4'), (5') および(6''')の各式に Table 6 に示すごとき粘性係数の値を代入し(7')式には諸文献¹⁴⁾から引用した各数値を代入して計算した結果, および本実験において決定された拡散係数と温度との関係を示せば Fig. 8~Fig. 11 のようである。

ただし計算結果においては, 溶質粒子である鉄がイオンとして拡散する, すなわち拡散粒子半径として鉄のイオン半径を代入した場合の方が原子半径を代入した場合よりも, より実験結果に近似するので, 図中には拡散粒子半径として GOLDSHMIT のイオン半径^{14a)} $\text{Fe}^{3+} = 0.67 \times 10^{-8} \text{ cm}$ を代入して計算した結果だけが示してある。なお, 溶融マグネシウムについては粘性係数の測定値がみあたらないので(7')式による計算だけを行なった。また EYRING の式(5')による計算結果は過大にすぎために図示してない。

拡散係数の温度依存性を示す図から, 実験結果がよく

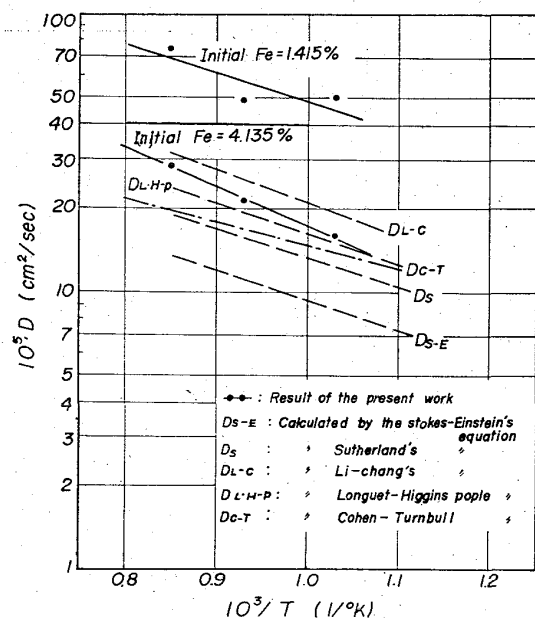


Fig. 8. Temperature dependence of diffusion coefficient of Fe in molten Al.

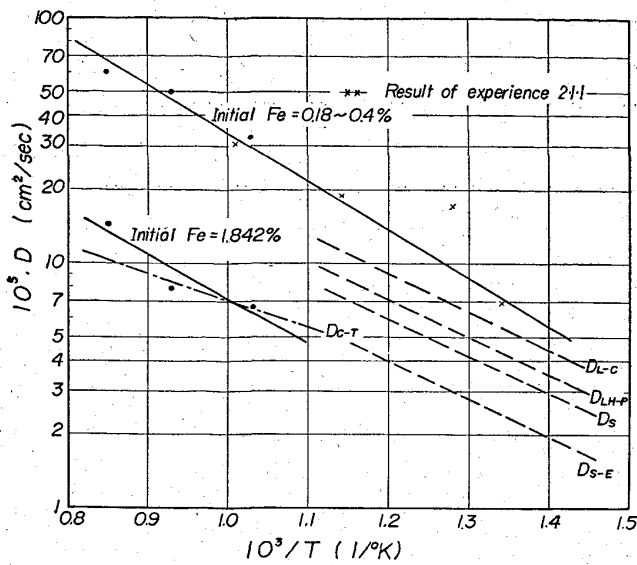


Fig. 9. Temperature dependence of diffusion coefficient of Fe in molten Zn.

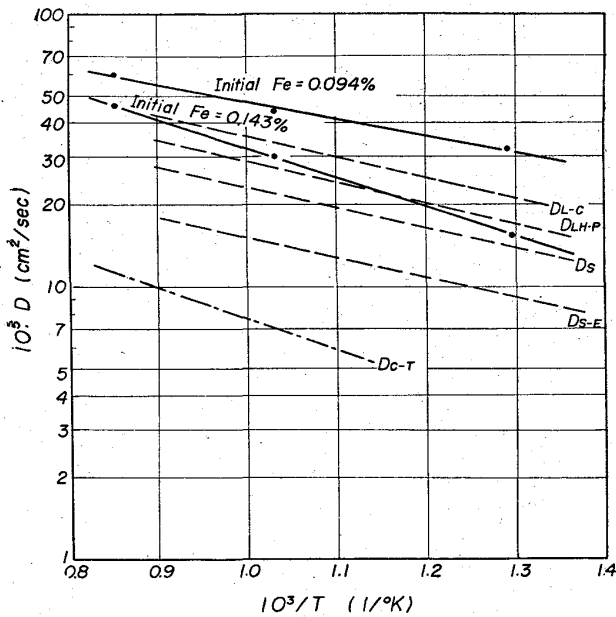


Fig. 10. Temperature dependence of diffusion coefficient of Fe in molten Sn.

知られている ARRHENIUS の式に適合していることがわかる。したがって、実験結果を最小 2 乗法を用いて、ARRHENIUS の式の型に表現すれば以下に示すごとくである。

in molten Al (700~900°C):

$$D_{Fe} = 3.7 \times 10^{-3} \exp(-4,000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Initial Fe = 1.415%

$$D_{Fe} = 2.7 \times 10^{-3} \exp(-6,000/RT) \text{ Fe} = 4.135\%$$

in molten Zn (470~900°C):

$$D_{Fe} = 2.7 \times 10^{-2} \exp(-8,700/RT) \text{ Fe} = 0.18 \sim 0.4\%$$

$$D_{Fe} = 1.0 \times 10^{-2} \exp(-6,500/RT) \text{ Fe} = 1.842\%$$

in molten Sn (500~900°C):

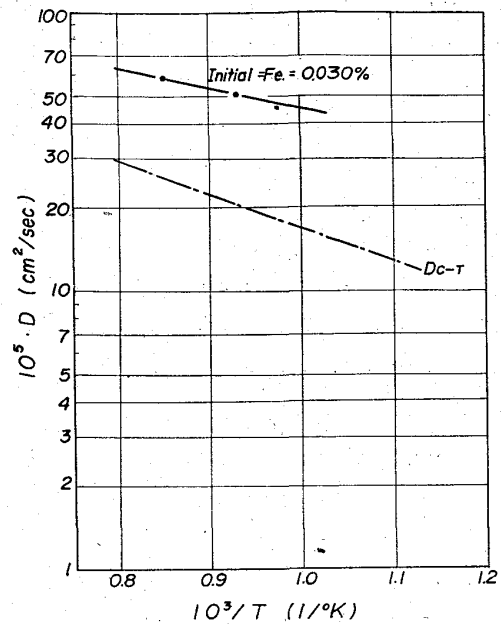


Fig. 11. Temperature dependence of diffusion coefficient of Fe in molten Mg.

Table 6. Viscosities of molten Al,¹⁵⁾ Zn^{14b)} and Sn.¹⁵⁾

Temperature (°C)	662	700	768	833
Viscosity of Al (C.P.)	1.379	1.286	1.175	1.058
Temperature (°C)	450	500	600	700
Viscosity of Zn (C.P.)	3.17	2.78	2.24	1.88
Temperature (°C)	465	523	584	704
Viscosity of Sn (C.P.)	1.244	1.146	1.078	0.969

$$D_{Fe} = 1.9 \times 10^{-3} \exp(-3,000/RT)$$

Fe = 0.094%

$$D_{Fe} = 3.8 \times 10^{-3} \exp(-5,000/RT) \text{ Fe} = 0.143\%$$

in molten Mg (800~900°C):

$$D_{Fe} = 1.7 \times 10^{-3} \exp(-2,500/RT) \text{ Fe} = 0.030\%$$

以上の各式にみるごとく、実測の溶融アルミニウム、亜鉛、錫およびマグネシウム中における鉄の拡散の活性化エネルギーは、計算結果ともよく一致して、ことごとく数 kcal/mol 程度である。また、粘性係数と拡散係数との関係式に鉄の原子半径よりもイオン半径を代入した方がより実測値に近い拡散係数を与えること、あるいは COHEN-TURNBULL の理論式¹²⁾ (7') においても鉄のイオン半径を近似的に臨界空孔半径と考えた場合の方が、原子半径で近似するよりもはるかに実測値に近い結果を与えることなどから鉄は溶融非鉄金属中をイオンで拡散するものとする方が妥当のようである。

また以上の図からわかるように、各溶融非鉄金属中における鉄の拡散係数は鉄合金中の初期鉄含量によつて異なつており、初期鉄含量の高い方が拡散係数は小さい。

またこの差異は亜鉛およびアルミニウムの場合に大きく、錫の場合には比較的小さい。この差異については、本実験方法が Finite source method であるために、拡散係数の濃度依存性によつて生ずる結果であると断定することはできない。このような結果に関しては、熔融非鉄金属中における鉄の活量と拡散係数との関係について熱力学的な考察¹⁶⁾を行なうことも必要である。しかし、すでに実験2・1・1において、鉄含量の高い亜鉛溶湯中では鉄の沈降現象を確認しており、本実験結果での亜鉛の場合に拡散係数の初期鉄含量による差異が大であることを考えあわせると、こうした初期鉄含量による拡散係数の測定結果の差異の原因として溶湯中での鉄の沈降現象が考えられる。したがつて、前述の各式による計算結果はいずれも初期鉄含量の高い場合の実験結果とよく近似しているのであるが、熔融アルミニウム、亜鉛、錫およびマグネシウム中における鉄の拡散係数としては、熔融非鉄金属中での鉄の沈降現象の起こる可能性のより少ないと考えられる合金中初期鉄含量の低い場合の測定値の方が妥当であると思われる。

本実験において得られた熔融非鉄金属中における鉄の拡散係数は、実験温度において大体 $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 程度の値であり、従来からいわれている液中拡散の拡散係数¹⁷⁾としては比較的高い値である。しかし、実測の拡散の活性化エネルギーは数 kcal/mol であり、前述の各式による計算結果も、本実験温度範囲では $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 程度になることから本実験結果は妥当性のあるものと考えられる。

実験結果と計算式との適合性についてみれば、拡散係数の温度依存性を示す図からわかるように LI-CHANG の式⁹⁾(4') がもつとも実験結果によく近似しており、ついで Longuet-HIGGINS-POPLE の式¹¹⁾(6''') が近似する。一方、自由体積論より出発し、KASSNER ら¹³⁾の修正をうけた COHEN-TURNBULL の理論式¹²⁾(7') も熔融アルミニウムあるいはマグネシウムの場合については比較的実験結果によく近似している。

以上のごとく、本実験結果には LI-CHANG⁹⁾ および Longuet-HIGGINS-POPLE¹¹⁾ の式がよく適合するのであるが、これらの式が完全なものであるかどうかについては議論があり、SUTHERLAND¹⁸⁾ あるいは STOKES-EINSTEIN¹⁹⁾ の式がよく実験結果を説明するとしている報告もある。これらの式はいずれも粘性流の活性化機構を液体拡散の活性化機構に仮定して導出された式であり、式中に粘性係数を含む。したがつて式の妥当性を論ずるにあつては精度の高い粘性係数および拡散係数の測定値を必要とする。また液体構造論を基盤とする液体拡散の理

論式も、まだ完全な液体模型が完成されていないので、完全であるとはい難いのであるが、その理論式の妥当性を論ずるにしても拡散係数の測定結果があまりにも少ない。いずれにしても、それぞれの適用可能と考えられる関係式の妥当性に関しては、今後の粘性係数あるいは拡散係数の精度の高い測定結果にまつべきであろう。

4. 結 言

1) 既存の Fe-Zn 二元系状態図で明らかに液相範囲にある Fe-Zn 合金を熔融状態に保持したところ、鉄が沈降したと思われる鉄濃度分布を示した。この点を確認すべく実験を行ない、熔融亜鉛中への鉄の溶解度を求めたところ、既存の状態図よりはるかに低い溶解度を示す結果が得られた。

2) 硬度分布測定実験の結果を参照して、拡散係数と溶解速度との関係式から熔融亜鉛中における鉄の拡散係数を計算により求めた。その結果、筆者らの求めた溶解度を代入した場合が STEFAN & KAWALKI の方法により実測した拡散係数にもつとも近似した。したがつて本実験で得られた熔融亜鉛中への鉄の溶解度は妥当性のあるものと思われる。

3) 熔融アルミニウム、亜鉛、錫およびマグネシウム中における鉄の拡散係数を STEFAN & KAWALKI の方法により測定し次の結果を得た。

in molten Al (700~900°C):

$$D_{\text{Fe}} = 3.7 \times 10^{-8} \exp(-4,000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec},$$

$$\text{Initial Fe} = 1.415\%$$

$$D_{\text{Fe}} = 2.7 \times 10^{-8} \exp(-6,000/RT) \text{ Fe} = 4.135\%$$

in molten Zn (470~900°C):

$$D_{\text{Fe}} = 2.7 \times 10^{-2} \exp(-8,700/RT)$$

$$\text{Fe} = 0.18 \sim 0.4\%$$

$$D_{\text{Fe}} = 1.0 \times 10^{-2} \exp(-6,500/RT) \text{ Fe} = 1.842\%$$

in molten Sn (500~900°C):

$$D_{\text{Fe}} = 1.9 \times 10^{-3} \exp(-3,000/RT) \text{ Fe} = 0.094\%$$

$$D_{\text{Fe}} = 3.8 \times 10^{-3} \exp(-5,000/RT) \text{ Fe} = 0.143\%$$

in molten Mg (800~900°C):

$$D_{\text{Fe}} = 1.7 \times 10^{-3} \exp(-2,500/RT) \text{ Fe} = 0.030\%$$

4) 上記実験結果を STOKES-EINSTEIN の式、SUTHERLAND の式、LI-CHANG の式、EYRING の式および Longuet-HIGGINS-POPLE の式として知られる拡散係数と粘性係数の関係式、あるいは自由体積論にもつとも COHEN-TURNBULL の拡散係数の理論式による計算結果と比較した。実験結果には、拡散粒子半径として GOLDSMIT による鉄のイオン半径 $\text{Fe}^{3+} = 0.67 \times 10^{-8} \text{ cm}$ を代入した場合の LI-CHANG の式がもつともよく近似し、ついで

Longuet-HIGGINS-POPLE の式が近似した。

5) 実測による溶融アルミニウム, 亜鉛, 錫およびマグネシウム中における鉄の拡散の活性化エネルギーはすべて 3,000~8,700 cal/mol の範囲内にある。また粘性係数と拡散係数との関係式に鉄のイオン半径を代入した場合の方が原子半径を代入した場合よりも, より実験結果に近似することから, 溶融非鉄金属中を鉄はイオンとして拡散すると考えることが妥当と思われる。

文 献

- 1) W. JOST : "Diffusion", (1952), p. 63~66
- 2) (a) C. J. SMITHELLS : "Metals Reference Book I", (1955), p. 395 [Butterworths scientific publications, London]
(b) M. HANSEN : "Der Aufbau der Zweistoff Legierungen", (1936), p. 761
- 3) Al : JIS H 1301(1963), Zn : JIS H 1111(1961), Sn : JIS H 1141(1958), Mg : JIS H 1321(1963)
- 4) 菱輪晋, 加藤誠 : 未発表
- 5) 小坂岑雄, 水田雅穂, 加藤誠, 菱輪晋 : 名工試報告, 13 (1964), p. 135
- 6) 菱輪晋, 小坂岑雄 : 鉄と鋼, 50 (1964), p. 1424
- 7) A. EINSTEIN : Ann. Physik., 17 (1905), p. 549
- 8) W. SUTHERLAND : Phil. Mag., 9 (1905), p. 781
- 9) J. C. M. LI & Pin CHANG : J. Chem. Phys., 23 (1955), p. 518~520
- 10) S. GLASSTONE, K. J. LAYDER & H. EYRING : "Theory of rate processes", (1941), chapter IX, [McGraw Hill, Inc.]
- 11) H. C. Longuet-HIGGINS & J. A. POPLE : J. Chem. Phys., 25 (1956), p. 884~889
- 12) M. H. COHEN & D. TURNBULL : J. Chem. Phys., 31 (1959), p. 1164~1169
- 13) T. F. KASSNER, R. J. RUSSELL & R. E. GRACE : Trans. Amer. Soc. Metals, 55 (1962), p. 858~865
- 14) (a) J. SMITHELLS : "Metals Reference Book I, II", (1955), p. 179~180, p. 636~641, [Butterworths Scientific Publications, London]
(b) A. E. C. : "Liquid-Metals Handbook", (1952), p. 40~43, [Department of the Navy, Washington, D. C.]
(c) 美馬源次郎 : "金属組織学", (1960), p. 52, [朝倉書店]
(d) 文献 12), 13)
- 15) E. ROTHWELL : J. Inst. Metals, 90 (1961), p. 389~394
- 16) (a) L. S. DARKEN & R. W. GURRY : "Physical Chemistry of Metals", (1953), p. 462~464, [McGraw Hill Book, New York]
(b) R. W. LACTY : J. Phys Chem., 63 (1959), p. 80~83
- 17) 江島辰彦 : 日本金属学会会報, 3 (1964), p. 695
- 18) E. McLAUGHLIN : Trans. Farad. Soc., 55 (1959), p. 28~38
- 19) S. J. ROTHMAN & L. D. HALL : Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 20 (1956), p. 199