熔融金属中の拡散に関する研究 (第4報)*

鉛-蒼鉛系における蒼鉛の拡散について

丹羽貴知藏** 下地光雄** 門 智** 渡邊芳彦**

Kichizo Niwa, Mitsuo Shimoi, Satoshi Kado and Yoshihiko Watanabe:

Studies on Diffusion in Molten Metals (IV). On the Diffusion of Lead Bismuth System.

The diffusion coefficients of bismuth in molten lead-bismuth system have been measured under the following two different conditions. Firstly, the temperature range from 450° to 600° was adopted with comparatively dilute solutions permitting the use of the table of Gauss' error integral. Secondly, the influence of the concentration on the diffusion coefficient was investigated at 500°. The result of the former is compiled as follows:

$D = 0.00096 \exp(-4,200/RT)$ cm²/sec. This figure confirms that the substance of diffusion in molten metals is the metal ions as described in the previous author's paper. The calculated value by means of Stokes-Einstein equation in dilute solution at 500° agrees only with the order of the experimental value. The result of the latter shows that the diffusion coefficient in molten lead-bismuth system has a maximum at about atomic fraction of 0.6 of bismuth. This fact agrees with thermodynamic property of this solution which has a strong negative deviation from the Raoult's law.

(Received October 23, 1954)

I. 序 言

一般に溶液については完全なる模型を規定し得ないので現在のところ定量的に充分満足のゆく理論的計算は困難であり、従つて拡散現象についても Eyring⁽¹⁾ Frenkel⁽²⁾ 等によつて理論的發展がなされたが、いまだ完全とはいえない。著者等⁽³⁾は先に熔融状態における鉛-錫系の拡散について、その活性化エネルギー、濃度依存性、第三元素の影響を研究したが熔融金属中の拡散現象の理論的解明には、さらに廣範囲にわたり系統的に研究することが必要なので、前報⁽³⁾⁽⁴⁾に引續き鉛中の蒼鉛の拡散について鉛-錫系における同一温度範囲(450~600°)にわたつて蒼鉛の拡散の活性化エネルギーを決定し、また 500°において蒼鉛の拡散係数の濃度依存性を明らかにした。

II. 實 験

用いた方法は前報⁽⁴⁾と全く同様である。すなわち内径 3 mm、長さ 50 mm のテレックス製硝子管の下半部に純鉛を充填し、上半部に鉛-蒼鉛 (10 %) 合金を間隙なく充填した後これを実験温度に保つてある電気爐内に入れ所定時間拡散を行はせた後これを引出して急冷し、5 mm 間隔に細分して分析に供した。たゞし濃度依存性を調べるために

行つた実験においては、上半部に充填した合金は蒼鉛濃度 50 % および 100 % のものである。また使用した電気爐および温度測定用の熱電対は前報と同一である。

蒼鉛の定量については、5 mm 間隔に細分した試料片に 20 mL の 6 N-硝酸を加えて重湯煎上で加熱し溶解後、これにビューレットから 6 N-アンモニア水を滴下して中和した後、2 mL の 3 N-鹽酸を加え、さらに水で稀釋後湯浴上に 2 hr 加熱後生じた沈澱 (BiOCl) を 6 N-溫硝酸で磁製坩堝内に溶解し、これを除熱乾燥後灼熱して三酸化蒼鉛 (Bi₂O₃) として蒼鉛を定量した。

使用した金属の純度は鉛、99.95 %; 蒼鉛、99.5 %、であつてこの実験に支障を來すほどの不純物は含まれていなかった。

拡散時間は 60 min および 30 min であり、実験温度は活性化エネルギーを決定するための温度依存については 450°, 500°, 550° および 600° について行い、濃度依存の検討は 500° において行つた。

III. 實 験 結 果

1. 擴散の活性化エネルギー

上記の分析方法に従つて得られた実験結果を、縦軸に蒼鉛濃度 (重量パーセント)、横軸に擴散距離をとつて圖示すると Fig. 1~Fig. 4 となる。

前報⁽³⁾と同様に Fick の第二法則を用いて D を求めると各温度について Table 1 を得る。

Table 1 の値から Arrhenius の式に従つて D の温度函数を求めると Fig. 5 が得られる。

Fig. 5 に得られた直線より、活性化エネルギー Q と因子を求めると

** 北海道大學理學部

* 1954 年 4 月本會東京大會に發表。

(1) Eyring, *The Theory Rate Processes*, McGraw Hill Book, (1941), 477.

(2) J. Frenkel, *Kinetic Theory of Liquids*, Oxford Press., (1946), 200.

(3) 著者, 本誌, 18(1954), 271.

(4) 著者, 本誌, 18(1954), 274.

(5) 著者, 本誌, 18(1954), 277.

$$\left. \begin{aligned} Q &= 4,200 \pm 1,000 \text{ cal/mol} \\ A &= 0.00096 \text{ cm}^2/\text{sec} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

(1) より拡散係数は

$$D = 0.00096 \exp (-4,200/RT) \dots\dots\dots (2)$$

Fig. 1 Relation between concentration of bismuth and diffusion distance at 450°.

Fig. 2 Relation between concentration of bismuth and diffusion distance at 500°.

Fig. 3 Relation between concentration of bismuth and diffusion distance at 550°.

Fig. 4 Relation between concentration of bismuth and diffusion distance at 600°.

る鉛-蒼鉛系における蒼鉛の活動度係数の研究は電気化学的測定によつて行われており⁽⁶⁾Raoult の法則から強く負

が得られる。

2. 拡散係数の濃度依存性

第2報において⁽⁴⁾詳述した如く拡散係数 D は濃度に依存する傾向を有し、その依存性は溶液のもつ熱力学的性質と密接な関係にあることが知られている。

すなわち、著者等の行った実験結果によれば、鉛-錫系の錫の活動度係数は、Raoult の法則から正に偏倚するものであるがこの系における錫の拡散係数は、錫のモル分率 0.5 附近で極少値を示すことが明らかとなった。

本報で取扱

に偏倚することが知られている。従つてこの系における蒼鉛の拡散係数の濃度依存性は、濃度に対して極大値をとる

Table 1 Diffusion coefficient of bismuth in molten lead.

Temperature(°C)	450	500	550	600
$D \times 10^5 (\text{cm}^2/\text{sec})$	5.0	6.2	7.3	8.3

Fig. 5 Dependence of diffusion coefficient of bismuth through lead on temperature.

ものと豫想される。これを検討するため蒼鉛濃度 50% および 100% で行つた実験結果は Fig. 6 および Fig. 7 に示してある。

Fig 6 および Fig. 7 から Boltzman の方法で各濃度における拡散係数を計算し、その値を縦軸にとり横軸にモル分率を取つて図示すると Fig. 8 の如くなり蒼鉛の拡散係数は濃度に対して極大値をもつことがわかる。

Fig. 6 Relation between concentration of bismuth and diffusion distance at 500°, regarding the sample in which the initial concentration of Bi, $N_{Bi}=0.5$.

IV. 考察

熔融状態の鉛-蒼鉛系における蒼鉛の拡散と鉛-錫系における錫の拡散についての実験結果の比較から、

何れの場合においても、その拡散の活性化エネルギーは $5 \pm 1 \text{ kcal/mol}$ であつて、このことから第 1 報⁽³⁾で考察したと同様に蒼鉛は中性原子としてではなく蒼鉛イオンとして鉛中を拡散するものと考えられる。最近 Kitchener 等⁽⁷⁾に引用された Stokes-Einstein の式に基き、定性的評価を試みると、周知の如く、拡散係数 D と粘性係数 η とは

$$D = kT/6 \pi \eta r \dots\dots\dots (3)$$

で表される。ここに k : Boltzmann の恒数, T : 絶対温度, η : 溶液の粘性係数, r : 粒子半径である。今 η として純溶媒 (鉛) の粘性係数を用いても溶液のそれと大差はなく、さらに粒子半径として拡散粒子の原子半径およびイオ

(6) J. F. Elliott & J. Chipman, J. A. C. S., 73(1951), 2682.

(7) D. W. Morgan & J. A. Kitchener, Trans. Faraday Soc., 50(1954), 51.

ン半徑を用いると、(3) 式により 500° における擴散係數 D の値を計算すれば Table 2 となる。

Fig. 7 Relation between concentration of bismuth and diffusion distance at 500° , regarding the sample in which the initial concentration of Bi, $N_{Bi} = 1.0$.

Fig. 8 Relation between diffusion coefficient of bismuth and its mole fraction.

Einstein の式が成立しないことは明らかである。しかし後報で述べる如く他の系については、粒子半徑として擴散粒子のイオン半徑を用いることにより、(3) 式より得た計

Table 2 に見られるごとく、鉛-蒼鉛系の場合には粒子半徑として、原子半徑またはイオン半徑のいずれを用いても計算値は實測値と一致しない。このことはすでに Eyring によつて指摘された如く粒子の大きさのほとんど等しいような系については Stokes-

算値と實測値とがよい一致を示しているの、Eyring の

Table 2 Comparison of calculated D , according to Stokes-Einstein's equation, with experimental D at 500° .

D (experimental)	$6.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$
D (atomic radii)	$1.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$
D (ionic radii)	$2.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$

考え、すなわち (3) 式の恒數 6 の代りに a を入れて、 a が 1 から 6 まで變化すると考えるよりも、粒子半徑 r について考慮することが妥當であると思われる。

濃度依存については第 2 報⁽⁴⁾で行つたと同じ方法により易動度の濃度變化も知り得るはずであるが、これについての詳細な考察は後報にゆずることとする。

V. 結 語

(1) $450 \sim 600^{\circ}$ の溫度範圍にわたり、熔融狀態の蒼鉛-鉛系における蒼鉛の擴散係數を測定し、その結果を用い Arrhenius の式に従い

$$D = 0.00096 \exp(-4,200/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$$

を得た。

(2) 活性化エネルギーが數 kcal/mol の大きさであり、その擴散係數が $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の程度であることから、鉛中の錫の擴散係數と同じく蒼鉛も、蒼鉛イオンとして鉛中を擴散するものと考えられる。

(3) Stokes-Einstein の式に基く定性的計算の結果は粒子半徑またはイオン半徑のいずれを用いても實測値と一致しないことがわかつた。

(4) 500° において Boltzmann の方法に従い、蒼鉛の擴散係數の濃度に對する依存性を調べ $N_{Bi} = 0.6$ 附近で極大値 $D = 8.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ をもつことを示した。