動的条件下における Ni, Cu の液体 Bi への溶解現象*

三 宅 正 宜**

Masanobu Miyake : On the Dissolution of Solid Nickel and Copper in Liquid Bismuth under the Dynamic Condition. A kinetic study of the dissolution of solid Ni and Cu in liquid Bi has been made under the dynamic and isothermal conditions. The experiments were carried out at given temperatures in the range of 370°~475°C and at constant peripheral speeds of rotating solid specimen in the range of 0~52 cm/sec, following the dissolution process was examined by analyzing the whole sample drawn from a reaction vessel after the predetermined time of dissolution. The rates of dissolution of Ni and Cu in liquid Bi thus obtained have been found to conform to an unimolecular reaction law expressed in the form of $n = n_s \{1 - \exp(-k \cdot S / V \cdot t)\}$, which is identical to one applied previously to these systems under the static condition. The values of the solution rate constant obtained for both systems were significantly higher than those under the static condition and increased in proportion to about six-tenths power of the peripheral speed. From these facts it was confirmed that the rates of dissolution of Ni and Cu in liquid Bi can be determined by the rate of transfer of dissolved particle through the diffusion layer in solid-liquid interface. It was also shown that the evaluated values of activation energy for dissolution of both systems were appreciably lower than those obtained under the static condition and decreased slightly with the increase in peripheral speed. These results are reviewed on the basis of the diffusion mechanism in liquid.

(Received July 4, 1963)

I. 緒 言

液体状態の金属と固体の金属間の反応について基礎的な知見をうるため、著者らはまず、純粋な固体金属の純粋な液体金属への溶解現象に着目し、主として反応速度論的立場からその考察を進めて来た。

Ni, Cu および Ag の液体 Bi への溶解速度を、300°~900°C の温度領域での恒温、静的条件下で測定した結果、これらの固体純金属の溶解速度がいずれも 1 次の反応式に従うこと、および、溶解速度の律速段階が固体-液体の境界面に想定される拡散層中での溶出粒子の拡散過程にあることが見出された^{(1)~(3)}。このような反応系では、したがって、拡散層の性質や溶出粒子の拡散機構が重要な意味を持ち、たとえば、系内の対流や攪拌などによつて拡散層が影響を受けるとすれば、溶解速度は当然変化することになる。拡散層についてより直接的な検討を行ない、溶解過程のさらに詳しい考察を進めるためには、反応系内の固体、液体が相対的に運動している、いわゆる動的条件下の溶解現象を調べる必要がある。

以上の見地から、本報では、370°~475°C の温度領域で

恒温、動的条件下での Ni および Cu の液体 Bi への溶解速度を測定した結果について述べる。

II. 試 料 と 測 定 法

反応系の液体金属としては、帯熔融法により精製された高純度 Bi (99.9999% 以上) を、これに溶解させる固体金属としては、いずれも直径 5 mm の Ni 線 (99.6%) および Cu 線 (99.9%) を使用した。これらの固体金属試料については、あらかじめエメリー紙 (05) で研磨、酸洗後、真空中約 500°C 1 時間の加熱処理を行なつた後使用した。

固体試料と液体 Bi の間に巨視的な相対運動を強制する動的条件の導入には幾つかの方法がある⁽⁴⁾。大別してその一つは液体に運動を強制する方法であり、いわゆるループ試験がこの代表例である。液体を循環させるには、熱的な対流を利用することが比較的簡単であり、液体中の質量輸送 (mass transfer) の研究などに適している。しかし、自然対流では流速も遅く、また、任意の流速を選ぶことも困難であるのみならず、恒温条件下の測定には不適当である。また、ポンプによる液体金属の強制循環には電磁ポンプを使う必要があるが、現状では電磁ポンプ自体まだ開発の途上にある。他方、固体試料に運動を強制する方法としては、固体試料を液体中で回転させる、いわゆる試料回転法 (rotating cylinder method) がある。この方法では、回転数、したがって、固体-液体間の相対速度もかなり大き

** 大阪大学工学部 原子力工学教室 (Department of Nuclear Engineering, College of Engineering, Osaka University, Osaka)

* 1962 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 佐野, 三宅, 小西: 本誌, **24** (1960), 452.

(2) T. Sano, M. Miyake and T. Konishi: Trans. JIM, **2** (1961), 33.

(3) 三宅, 佐野: 本誌, **26** (1962), 386.

(4) B.R.T. Frost, et al: Internat. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, **15** (1958), 270.

く出来るし、その選択も容易である。これらの点から、本研究の動的条件の導入には試料回転法を採用した。

Fig. 1 Apparatus for measuring dynamic solution rates.

Fig. 1 は使用した反応装置の概略である。Ni あるいは Cu の固体試料は軟鋼製回転軸 (直径 8 mm, 長さ 500 mm) の先端にねじ込んで回転させるようにした。この回転軸はウィルソンシールを通して反応管に入れ、反応系の排気、および、以下に述べる操作を行なうため容易に装置内を上下できるようにするとともに、回転軸の振れは 2 箇のベアリングによって出来るだけ小さくなるようにした。また、回転は 1/30 H.P. のシリーズモーターと 3 段の変速装置により行ない、回転方向は固体試料のねじ込みと逆方向で、回転による試料の脱落を防いだ。

固体試料の溶解は以下の操作で行なった。まず、直径 12 mm 程度の硬質硝子製反応管に Bi 30 g を入れ、約 300°C、 10^{-5} mmHg 程度の真空下で融解、ガス出しを行なうが、この際、固体試料の酸化を防ぐため回転軸は電気炉外に十分高く引き上げておく。つぎに回転軸を下げて固体試料を液体 Bi の表面近くに置いて両者を測定温度に保つ。この装置では回転軸による冷却が問題になるから、測定温度で 1 時間放置して反応系が十分温度平衡に達するようによく注意した。この間、反応系内は精製した Ar 雰囲気とする。最後に後述する位置まで回転軸をさらに下げて固体試料を

Bi と接触させるとともに試料を回転し、所定の時間溶解を行なわせた後、ただちに回転を停止、固体試料を引き上げて溶解を終了させる。なお、試料の Ni あるいは Cu の溶解量は反応液の全量について、それぞれニッケルジメチルグリオキシム、銅アンモニア錯塩の呈色を比色分析法により決定した。

各反応温度および試料回転数に対する溶解曲線は、それぞれ幾つかの反応時間について上述の溶解の操作を行なつて求めた。この場合、動的条件は主として試料回転数、および、反応系の幾何学的な形状によつて決められる。したがつて、個々の溶解の操作を別々の固体試料と反応管で行なうこのような測定法ではとくに反応系の形状を同一にするよう考慮しなければならない。この点については、出来るだけ内径の等しい反応管を使用し、また、反応時の固体試料の位置もその下端が反応管の底より 1 mm 上方にあり、反応管と同心になるよう十分注意した。試料の回転数については、回転計による測定の結果、その変動は個々の測定のすべてを通じて ± 10 rpm の範囲であつた。また、反応管の部分は ハンダ浴に入れ、温度変動を $\pm 1^\circ\text{C}$ 以下に抑えた。

III. 測定結果とその考察

溶解速度の測定は、Ni について 375°, 420°, 475°C, Cu については 370°, 420°, 460°C の各温度、固体試料の回転数としては、比較のための静的条件下の測定も含め、0~2000 rpm, 周辺速度に換算して 0~50 cm/sec までの範囲で行なつた。Fig. 2 および 3 はそれぞれ得られた Ni および Cu の溶解曲線の一例である。他の測定温度での溶解曲線も全く同型であり、Ni, Cu のいずれの場合でも、試料回転数の増加とともに溶解曲線の立ち上がりが大きくなり、したがつてまた、飽和濃度に到達するまでの時間が短くなっている。すなわち、このような動的条件の導入により溶解速度が顕著に増加することを示している。しかし、溶解曲

Fig. 2 Effect of rotational speed on concentration-time relationships for Ni-dissolution in liquid Bi at 475°C.

線の型については静的および動的の両条件で差異は認められない。静的条件下における Ni, Cu の液体 Bi への溶解

曲線は、すでに報告⁽²⁾⁽³⁾したように、つぎの1次速度式(1)で表わされる。

Fig. 3 Effect of rotational speed on concentration-time relationships for Cu-dissolution in liquid Bi at 460°C.

$$n = n_s \{1 - \exp(-K \cdot S/V \cdot t)\} \quad (1)$$

上式で n は溶解開始 t 秒後の溶質濃度、 n_s は飽和濃度、 K は溶解の速度恒数、 S は固体試料の接触表面積、および、 V は反応溶液の体積である。得られた溶解曲線が静的条件下のそれに類似していることから、動的条件下の溶解もまた速度式(1)にしたがって進行すると見られる。(1)式を変形した次式

$$\log n_s/n_s - n = 0.4343 K \cdot S/V \cdot t \quad (2)$$

により、左辺の溶解速度パラメーター $\log n_s/n_s - n$ と t の関係を検討した結果は、Ni および Cu についてそれぞれ

Fig. 4 Variation of $\log n_s/n_s - n$ with time for the Ni-Bi system at 475°C.

Fig. 4 および 5 に図示される。その結果は測定したいづれの試料回転数に対しても良い直線関係を示しており、動的

条件下の溶解曲線も速度式(1)で表わされることが確認された。

Fig. 5 Variation of $\log n_s/n_s - n$ with time for the Cu-Bi system at 460°C.

溶解速度・パラメーターと時間の直線関係の勾配と、 S/V の実測値から(2)式にしたがって求めた溶解の速度恒数の値は Table 1 に示される。Ni, Cu とも溶解の速度恒数は試料回転数の増加とともに顕著な増大を示し、たとえば、試料回転数 1000 rpm の場合の溶解速度恒数は静的条件下

Table 1 Solution rate constants for dissolution of Ni and Cu in liquid Bi under dynamic conditions.

Solid metal	Rotational speed (rpm)	Solution rate constant ($\times 10^{-4}$ cm/sec)		
		375°C	420°C	475°C
Ni	0	2.2	2.5	2.8
	100	5.9	5.9	6.1
	200	8.2	—	9.4
	250	—	10.6	—
	300	11.4	—	12.3
	500	16.8	17.8	18.8
	700	21.5	—	24.0
	750	—	23.7	—
	1000	—	26.4	29.0
	1500	—	—	36.0
	2000	—	—	42.8
Cu	0	—	370°C	420°C
	100	4.3	6.3	7.9
	200	9.1	10.4	11.7
	250	14.4	—	—
	350	16.3	16.0	17.8
	500	22.4	26.4	28.7
	700	28.3	—	—
	750	—	37.6	39.2
	1000	—	44.6	49.2
	1600	—	—	60.0
	2000	—	—	69.5

のそれにくらべて、Ni で約 10 倍、Cu で約 6 倍の大きい値を取っている。このような増加の傾向は、溶解の速度恒数

値を固体試料の周辺速度に対して画いた Fig. 6 にさらによく示される. Ni の場合は周辺速度約 20 cm/sec までは

Fig. 6 Variation of solution rate constant with peripheral speed for the Ni-Bi and Cu-Bi systems.

溶解の速度恒数はほぼ直線的な増加を示すが、さらに周辺速度が大きくなると増加の割合が減じて来る. Cu の場合も同様な傾向が見られるが、直線的な増加からのはずれは約 30 cm/sec 以上で、Ni の場合より周辺速度がかなり大きくなっている. 溶解の速度恒数の増加の割合は、この Fig. 6 から明瞭のように、単に測定温度によらずほぼ一定であるだけでなく、Ni と Cu の間にも余り大きな差は見られない.

Cu の液体 Bi への溶解速度を周辺速度約 5 cm/sec の動的条件下で測定した Taylor ら⁽⁵⁾ はこの範囲の周辺速度に対して溶解の速度恒数が直線的に増加することを報告しており、また、Zn の液体 Bi への溶解を検討した Jackson ら⁽⁶⁾ の結果でも、周辺速度約 38 cm/sec の範囲で溶解の速度恒数がやはり直線的に増加することを示している. この測定結果でも、上述したように、Ni, Cu とも周辺速度のかなり広い範囲にわたって直線的増加を示すことが見出されたが、しかし、周辺速度がさらに大きくなれば直線関係が成立しなくなることも認められた. したがって、溶解の速度恒数と周辺速度のさらに一般的な関係について考察する必要がある. この点については後で若干の流体力学的な考察を行なうことにする.

(5) A.G. Ward and J.W. Taylor: J. Inst. Metals, **86** (1957-58), 36.

(6) J.K. Jackson and R.E. Grace: *Physical Chemistry of Process Metallurgy, Part 1* (ed. G.R. St. Pierer), Interscience Pub., (1959), p. 633.

Table 1 に掲げた各回転数に対する溶解の速度恒数の温度依存性を $\log K - 1/T$ の関係で画くと、Ni, Cu について

Fig. 7 Effect of rotational speed on temperature dependencies of solution rate constants for the Ni-Bi and Cu-Bi systems.

それぞれ Fig. 7 のごとくなり、ともに良い直線関係を示す. これから求められる溶解の活性化エネルギーは Table 2 の値となる. Ni とくに Cu のこの値は動的条件の導入により静的条件下の値より顕著な減少を示し、また、僅かながら試料回転数の増加に反して減少する傾向を示している. このような動的条件の導入により、原子的な規模と考えられる反応過程の活性化エネルギー値に変化が見られることは一つの興味ある問題である. しかし、静的および動的条件下における溶解の活性化エネルギー値の相違からただちにこの両条件下の溶解の過程が本質的に異なっていると結論するわけにはいかない. これらの条件下における溶解曲線が同型であり、溶解速度がともに同一の 1 次の速度式で表わされ、また、Fig. 6 で示されているように、動的条件

Table 2 Variation of activation energy for dissolution of Ni and Cu in liquid Bi with rotational speed.

Rotational speed (rpm)	Activation energy (kcal/g-atom)	
	Ni	Cu
0	2.1	6.1
100	1.5	2.6
200	1.4	—
250	—	2.4
500	1.1	2.3
700	1.0	—
750	—	2.2

下の溶解の速度恒数値を周辺速度 0 cm/sec の縦軸に外挿した値は静的条件下の値とよく一致している. 前報⁽²⁾で静

の条件下の溶解速度が拡散層中での溶出粒子の拡散過程で律速されることを認めたが、以上の静的、動的両条件下の測定結果の類似から、動的条件の導入が静的条件下の拡散過程に対してその動的条件に応じた影響一たとえば、拡散層の厚さの減少一を与えていると見なすことができる。なお、完全な静的条件の実験的な実現には問題があり、むしろ厳密には実現不可能ともいえるが、以上の動的条件下の測定結果から見て、前報⁽¹⁾⁽²⁾の比較的低い温度領域での測定においては静的条件がほぼ満たされていると認めることができる。

動的条件そのものについては、すなわち、反応系内の流体の動きは流体力学的な解析で示される。流体の流れと質量輸送に関しては一般に

$$(Nu) \propto (Re)^m (Sc)^n \quad (3)$$

が仮定される。ここで (Nu) , (Re) , (Sc) はそれぞれ Nusselt 数, Reynolds 数, Schmidt 数である。溶解の速度恒数 K , 周辺速度 v を使い, Eisenberg ら⁽⁷⁾の方法によつて, $K/v \cdot (Sc)^{0.644}$ と (Re) の対応を見ると Fig. 8 のごとくなる。た

Fig. 8 $\log k/v \cdot D_0(Sc)^{0.644} / \log (Re)$ relationships for the Ni-Bi and Cu-Bi systems.

だし, $(Sc) = \nu/D$ (ν は流体の動粘性係数, D は拡散係数), および, $(Re) = d \cdot v/\nu$ (d は固体試料の直径) の算出にあたっては, ν として各温度での液体 Bi の値⁽⁸⁾を近似的に使用し, また, D としては $D = D_0 \exp(-E/RT)$ に E の値として Table 2 に掲げた溶解の活性化エネルギー値を代入した値を用いた。この結果, Fig. 8 に示されるように, Ni, Cu について $\log k/v \cdot (Sc)^{0.644} D_0^{0.644}$ と $\log (Re)$ の間にそれぞれ良い直線関係が得られた。しかも, Ni および Cu のこの二つの直線の勾配は全く一致している。これから, Ni, Cu についてともに溶解の速度恒数と液体の物理的性質を表わす Schmidt 数, および, 液体の運動を示す Reynolds 数の間に次式(3)のような相関関係が見出された。

$$K = A D_0^{-0.644} \cdot v \cdot (Sc)^{-0.644} \cdot (Re)^{-0.422} \quad (3)$$

ただし, A は比例常数で, Ni, Cu についてそれぞれ 1/8870, 1/3300 である。上式(3)はまた,

$$K = A (D/D_0)^{0.644} \cdot \nu^{-0.224} \cdot d^{-0.420} \cdot v^{0.580} \quad (4)$$

で表わされる。したがって, Fig. 6 の溶解の速度恒数と周辺速度の関係は(4)式で表わされることになる。いま, 拡散の活性化エネルギーが反応系内の相対速度によらずほぼ一定とし, また, 液体の動粘性係数も各温度で一定とすれば, 同一直径の試料に対し, 溶解の速度恒数は周辺速度の 0.58 乗に比例することになる。

以上の流体力学的な考察の結果, (4)式のような, 溶解の速度恒数の拡散係数および粘性係数に対する依存性が見出された。しかし, 拡散または粘性についてなお問題が残されている。拡散と粘性については, たとえば, 拡散の活性化エネルギーと粘性流のそれが良い対応を示すように, これらを区別して考えない方が良いように思われる。拡散係数と粘性係数とはたとえば

$$D\mu = RT/a\pi r$$

のような式で関係づけられている。この式で拡散粒子の半径 r が流体の粒子より著しく大きい場合は $a=6$ となつて Stokes-Einstein の式となる。拡散粒子が流体の粒子とほぼ等しい r のときは $a=4$, すなわち, Sutherland の式となる。また, Eyring らによれば, a を拡散粒子の径路に関する因子としてやはり上式の関係が導かれている。したがって, 利用できる測定結果に乏しい拡散係数の値の代りに拡散粒子の半径 r を用いて, 溶解の速度恒数の検討を行なうことができる。しかし, r として原子半径をとるか, イオン半径を取るかになお問題がある。とくに Stokes-Einstein の式が言わば巨視的な場の式であるにもかかわらず原子的な尺度の拡散に適用できること, しかも, 場合によつてはかなりよく合うことは, このような拡散現象について興味ある問題点の一つでもある。液体金属の自己拡散を検討した Nachtrieb⁽⁹⁾によれば, 液体中の拡散過程は, 固体のような空格子点を通しての拡散に相当するような, 液体中の原子大の空孔(hole)を介して原子間距離に等しいような移動(jump)を行なうものではないと考えられる。このような考えから, Hildebrand ら⁽¹⁰⁾や Noyes⁽¹¹⁾は液体中の多くの原子が共同的にその位置を僅か変えるだけで拡散が容易に起りうることを, したがって, その移動距離も一定した値でなく, また, 移動の際に越さなくてはならないエネルギー障壁, いわゆる拡散の活性化エネルギーもまた一定値を示すと考えことはあまり意味のないことを主張している。Swalin⁽¹²⁾はこの考えで拡散を微視的な密度の揺ぎ(fluctuation)から取り扱い, 5個の原子の共同作用による揺ぎをモデル的に考えたが, その結果, 実際にはさらに多数の原子の共同作用が起っているものと推察された。この実験においても, すでに触れたように, 動的条件の導入に

(7) M. Eisenberg, et al: J. Electrochem. Soc., **101** (1954), 306.

(8) S. W. Strauss and L. E. Richards: J. Nuclear Materials, **5**(1962), 12.

(9) N. H. Nachtrieb: *Liquid Metals and Solidification*, American Soc. of Metals (Cleveland) (1958).

(10) J. H. Hildebrand et al: J. Chem. Phys., **23**(1955), 659.

(11) R. M. Noyes: J. Chem. Phys., **23**(1955), 1982.

(12) R. A. Swalin: Acta Met., **7**(1959), 736.

より溶解の活性化エネルギーが静的条件下の値より顕著な減少を示し、また、系内の相対速度の増加に対し僅かながら減少する傾向を示した。このような点はやはり液体金属中の拡散過程について上に述べた考え方に対応するものと見ることができる。

IV. 総 括

Ni および Cu の液体 Bi への溶解速度を 370°~475°C の温度領域での恒温条件、ならびに、固体試料回転法による周辺速度 0~52 cm/sec の範囲の動的条件下で測定した。その結果、

(1) 溶解速度は Ni, Cu とも 静的条件下のそれと同様 1 次の速度式 $n = n_0 \{1 - \exp(-K \cdot S/V \cdot t)\}$ に従うことが判った。

(2) 溶解の速度定数の値は動的条件の導入により静的条件下の値より顕著な増加を示し、Ni, Cu の液体 Bi への溶解が拡散過程によって律速されるという静的条件下の測定

結果が確かめられた。動的条件下の溶解の速度定数値は Ni について 0~20 cm/sec, Cu で 0~30 cm/sec の周辺速度の範囲ではほぼ直線的な増加を示すが、さらに周辺速度が大になると増加の割合がやや減少してくる。この点についての流体力学的な考察の結果、溶解の速度定数値は Ni, Cu とも周辺速度の約 0.6 条に比例して増加することが判った。

(3) 動的条件下の溶解の活性化エネルギー値は、静的条件下の値にくらべてかなり小さく、Ni で 1.5~1.0, Cu で 2.6~2.2 kcal/g·atom の程度で、また、周辺速度の増加とともに減少する傾向を示した（この点については、液体中の拡散を多数原子の共同作用に基づくとする考え方から考察を行なった）。

本研究は大阪大学教授佐野忠雄博士の御懇篤なる御指導のもとに行なわれたものであり、ここに衷心より謝意を表する。また、常に有益なる御討論を賜わった井本正介博士をはじめ研究室の諸兄に謝意を表する。