動的条件下における Cu-Ni 合金の 液体 Bi への溶解現象*

三宅正宣** 佐野忠雄**

Masanobu Miyake and Tadao Sano : Dissolution of Solid Copper-Nickel Alloys in Liquid Bismuth under a Dynamic Condition. Using a rotating cylinder method, a kinetic study has been made on the dissolution of 54.6% Cu-44.0% Ni and 87.1% Cu-11.9% Ni alloys in liquid Bi. The solution rates of the solid specimens were measured at 500°C and at constant rotational speeds in the range of 0~1000 rpm. The results show that the dynamic solution rates for Ni- and Cu-component of the alloys conform to the same reaction law which was applied to the dissolution of these alloys under a static condition. It was also found that the solution rate constants of both components increased remarkably with the increasing rotational speed of the specimens up to 500 rpm, but above 500 rpm each value of the solution rate constant has a tendency to approach the respective constant value. From these results, the dissolution mechanism was schematically discussed in comparison with that of pure Ni and Cu in liquid Bi.

(Received May 12, 1965)

I. 緒 言

固体合金の液体金属への溶解現象の反応速度論的研究の一例として、著者らはまず数種の Cu-Ni 合金の液体 Bi への溶解速度を恒温、静的条件下で測定した⁽¹⁾。その結果、合金の Ni, Cu 各成分の溶解は、これらの成分があたかも純金属のように溶解すると仮定して導かれる速度式に近似的にしたがつて進行すること、および、求められた各成分の溶解の速度恒数値、溶解の活性化エネルギー値はいずれも純 Ni や純 Cu の液体 Bi への溶解の場合と近い値を持っていることが見出された。したがって、合金各成分の溶解速度もまた、純 Ni や純 Cu の場合と同様に溶解の第二過程である拡散過程で律速されるものと見なされた。

しかし、このような考察の基礎とした仮定そのものについてなお詳しい検討が残されている。合金の溶解では、各成分の溶解速度や溶解度の関係が皆く合金表面の均一な溶解を満足することは一般に期待できない。この点から Cu-Ni 合金の場合について、Ni, Cu 各成分がそれぞれ純金属のごとく溶解するとし、各成分についてそれぞれ均一に溶解する反応表面を想定した。この仮定はつぎの二つの点が問題となる。すなわち、(1) 溶解速度が上述のように固体-液体の界面における拡散過程で律速されるとすれば、このような拡散層は仮定的な反応表面とどのような対応を持っているのか、そして(2) 合金の各成分に注目したときそれがどのような機構で均一に溶け出して行くのか——これらの点が説明されなければならない。

第一の点については、動的条件下の溶解現象からより直接的に検討することができる。すなわち、拡散過程が溶解

速度の律速段階であれば、動的条件を導入することによって一般に溶解速度は変化し、また、この変化から各成分の拡散層についての知見をうることが予期できる。このような見地から、本報では、Cu-Ni 合金の恒温、動的条件下の溶解現象について述べる。なお、上述の問題点(2)については次報で考察することにする。

II. 試料と測定法

液体金属としての Bi は前報⁽¹⁾と同じく、高純度 Bi (99.999% 以上)を使用した。また、Cu-Ni 合金については、前報⁽¹⁾の試料中、Ni 成分量の比較的大きい合金試料 I (54.6 Cu-44.0) Ni、およびその少ない試料 III (87.1 Cu-11.9 Ni) の2種類を用い、試料の前処理はすべて静的条件下での測定の場合と同じくした。

測定は、さきに純 Ni、純 Cu の動的条件下の溶解速度の測定⁽²⁾に採用した試料回転法による測定装置をそのまま使用し、全く同様の測定操作に従って行なつた。

III. 測定結果

溶解速度の測定は、前掲の2種類の Cu-Ni 合金について、アルゴン雰囲気、500°C 恒温条件、および比較のための静的条件下での測定も含めて、試料回転数 0~1000 rpm、周辺速度に換算して 0~26 cm/sec の範囲の動的条件下で行なつた。

Fig. 1 は得られた合金試料 I の Ni 成分の溶解曲線である。試料回転数 0 の静的条件下の溶解曲線と較べて、動的条件下の溶解曲線の型については顕著な差は見られない。しかし、試料回転数の増加とともに溶解速度の増加していることが認められる。なお、この合金試料 I の Ni 成分の飽和濃度は 500°C で約 4 wt % であり、Fig. 1 に示されて

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

* 1962 年 10 月 本会広島大会に発表

(1) 三宅, 井関, 佐野: 本誌投稿中。

(2) 三宅: 本誌, 28(1964), 111.

いる溶解時間では未だ飽和濃度に達していない。

Fig.2 は同じく合金試料 I の Cu 成分溶解曲線を示して

Fig.1 Effect of rotational speed on concentration-time relationships for dissolution of Ni-component of Cu-44.0 Ni alloy in Bi at 500°C.

Fig.2 Effect of rotational speed on concentration-time relationships for dissolution of Cu-component of Cu-44.0 Ni alloy in Bi at 500°C.

いる。Cu 成分についても、動的条件の導入によつて溶解曲線の型は変ることなく、溶解速度が増加することがわかる。この合金試料 I の Cu 成分の 500°C における飽和濃度は 2.94 wt% であり、試料回転数 750, 1000 rpm, 30 min の溶解時間ではほぼ飽和濃度にまで溶解が進行している。

合金試料 III の Ni, Cu 成分の溶解曲線は Fig.3 に示される。Ni 成分については、合金試料 I の場合と同じく、試料回転数の増加にしたがって溶解速度も増加することがわかる。しかし、溶解量は時間とともにほぼ直線的な増加を

示しており、一見合金試料 I の場合と溶解曲線の型が異なるように見える。この合金試料の Ni 成分の飽和濃度は

Fig.3 Effect of rotational speed on concentration-time relationships for dissolution of Cu-11.9% Ni alloy in Bi at 500°C.

1.16 wt% であり、Fig.3 に示されている溶解時間ではまだ飽和濃度の 1/6~1/4 程度の濃度まで溶解したに過ぎず、ほぼ直線的な経過を見せているものと思われる。Cu 成分については、合金試料 I の場合と同様の傾向が見られる。ただこの場合、1000 rpm の試料回転数でもなお 1.87 wt% の飽和濃度に十分近づいていない。

静的条件下の Cu-Ni 合金の溶解速度は、前報⁽¹⁾で述べたように、各 Ni, Cu 成分についてそれぞれ均一に溶解する反応表面を仮定して導かれる速度式

$$\ln(x_0 - x_s)(x + x_s)/(x_0 - x_s)(x - x_s) = \kappa L x_s / 2V \cdot p K t \quad (1)$$

で近似的に表わされる。上式(1)で、 x_0 は使用した合金試料の直径、 x, x_s はそれぞれ溶解時間 t , および飽和濃度に達したときの仮想反応表面の直径、 L, V は反応にあづかる合金試料の長さ、および液体の体積、 p は原子比で表わされた合金の組成、 K は溶解の速度恒数である。得られた動的条件下の溶解曲線に、この速度式を適用した結果は、たとえば、合金試料 I の Ni, Cu 成分についてそれぞれ Fig.4, 5 に示される。これらの図からわかるように、Ni, Cu 両成分についていづれも溶解速度パラメータ $\kappa = 2V/\kappa L x_s p \cdot \log(x_0 - x_s)(x + x_s)/(x_0 - x_s)(x - x_s)$ と溶解時間 t の間に、静的条件下の場合と同様、ほぼ直線関係の成り立つことが認められる。すなわち、動的条件下の溶解もまた速度式(1)で近似的に表わすことができる。なお速度式(1)の適用に際しては、飽和濃度として静的条件下の測定結果を用い、また、溶解量より仮想的反応表面の直径 x の算出は静的条件下の場合と同様に行なつた。

このような、直線関係から求めた溶解の速度恒数値は Table 1 に示される。なお、この表中試料回転数 0, すな

わち、いわゆる静的条件下の速度恒数値は前報⁽¹⁾の結果に較べてやや大きい値を示しているが、測定精度の点から見

Fig. 4 Variation of solution rate parameter with time for Ni-component of Cu 44.0 Ni alloy.

Fig. 5 Variation of solution rate parameter with time for Cu-component of Cu-44.0 Ni alloy.

Table 1 Solution rate constants for dissolution of Cu-Ni alloys in liquid Bi under dynamic conditions at 500°C.

Alloy	Rotational speed (rpm)	Solution rate constant ($\times 10^{-4}$ cm/sec)	
		Ni-component	Cu-component
I	0	6.7	7.7
	130	15.5	19.3
	250	18.2	26.2
	500	19.5	31.7
	750	20.6	33.1
	1000	20.7	35.0
III	0	2.3	3.0
	130	4.5	6.5
	250	5.5	7.7
	500	6.2	9.4
	750	6.3	10.2
	1000	6.5	10.5

て妥当な値といえる。

これらの溶解の速度恒数値の動的条件下に対する依存性は Fig. 6 に示される。純 Ni や純 Cu の動的条件下における溶解の速度恒数値は、Ni について約 20 cm/sec, Cu で 30 cm/sec の周辺速度まではそれぞれほぼ直線的な増加を示

した⁽²⁾。これに対して、Cu-Ni 合金では、Fig. 6 から明らかなように、Ni, Cu 成分とも周辺速度の増加に伴つて

Fig. 6 Variation of solution rate constant with peripheral speed for Ni- and Cu-component of (a) Cu-44.0 Ni alloy and (b) Cu-11.9 Ni alloy.

速度恒数もまた増加するが、その増加は直線的でなく、比較的小さな周辺速度でそれぞれ一定の速度恒数値に近づく傾向を示している。これらの点から、まず第一に、Cu-Ni 合金においても両成分の溶解速度は純 Ni や純 Cu の場合と同様溶解の拡散過程で律速されるという静的条件下での測定結果からの推論が確かめられる。しかし、他方この合金各成分の溶解速度恒数の動的条件下に対する依存性が純金属の場合とかなり異なっていることが問題となる。以下この点について検討を進めることにする。

IV. 考 察

前報⁽¹⁾で述べたように、合金系の溶解速度の解析に適用した速度式(1)は、純金属の溶解速度式から反応にあつかる固体試料の表面積の変化を考慮して導いたものである。したがって、この速度式が拡散過程に適用されるときは、溶解速度恒数 K の値は、溶け出した成分の拡散係数 D と拡散層の厚さ δ の比 D/δ で与えられる。換言すれば、拡散過程は D と δ の二つの因子で表わされている。そして、速度式(1)はこの二つの因子に関して、(1) δ は溶解の過程で一定であり、また、拡散層中での濃度勾配は一樣であつて、その大きさは拡散層の固体側の濃度 n_s 、液体側の濃度 n したがって、拡散層外の液体中の濃度を n とするとき、 $(n_s - n)/\delta$ で与えられ、(2) D もまた溶質濃度によらず一定とみなすという二つの仮定が含まれている。すでに、固体純金属の液体 Bi への溶解現象についての著者らの考察は、このような拡散層を考慮して進められて来たが、ここでは Fig. 7 にしたがって、純金属の場合と比較しながら合金についての考察を進めることにする。

静的条件下における純金属の溶解についてその拡散層は図式的に Fig. 7(a) に示される。いま固体(金属)が液体(金属)中に浸漬されたとし、固体表面との接触面での液体中

の液質濃度を n_s 、固体表面から距離 δ_0 の点 n_s より右方の液体中の濃度を n_0 とする。ここで、 n_s はこの固体の液

Fig.7 Schematic diagram of diffusion layer for dissolution of (a) pure metal under static condition, (b) pure metal under dynamic condition, (c) alloy under static condition and (d) alloy under dynamic condition.

体に対する飽和濃度、 n_s は濃度差、すなわち、純液体とすれば、固体表面と点線ではさまれている厚さ δ_0 の固体→液体の境界に $n_s \rightarrow 0$ の濃度勾配が存在し、この部分が拡散層と考えられる。つぎに溶解が進行するにつれ、図中水平線で示されている液体中の溶質濃度は n_1, n_2 と増加して行く。この際、前述の仮定 (1) は点 n_0, n_1, n_2 が常に固体表面から δ_0 のところにあり、この拡散層中での濃度勾配はそれぞれ直線 $n_s n_0, n_s n_1$ などで示される一様なものであること、および仮定 (2) はこれらの濃度勾配を示すいずれの直線上の各点でもすべて溶質粒子の D が一定値を持っていることを意味する。

つぎに、このような拡散層に動的条件が導入された場合どのような影響を受けるかを考えて見る。いま、試料回転法による固体試料と液体の相対運動を、実際とは逆に静止した固体試料に対する液体の運動と見なすことにする。もし動的条件の導入が理想的であるとすれば、固体表面に垂直方向の速度分布が液体内に生じることになる。この流体の運動が濃度勾配から考えた上述の拡散層を通しての拡散過程にどのような影響を与えるかは問題である。動的条件下の Ni, Cu の液体 Bi への溶解について前報に述べたように⁽²⁾、動的条件の導入が溶出した成分の拡散係数に何らの影響も与えないとはいえないが、一応影響を受けないものとする。一方流体力学的な考察の結果、拡散層の厚さ δ は回転試料の周辺速度の 0.6 乗に比例して減少し、これに

対応して溶解速度が増加するとみなされた。Fig.7(b)はこれを図式的に示している。いま任意の溶解時間で液体中の濃度が n とする。静的条件下では、Fig.7(a)と同様、その濃度勾配は $n_s a$ の直線で表わされる。これに動的条件が導入された場合、その度合に応じて拡散層の厚さは δ_1, δ_2 のようになり、同じ濃度差でもその勾配は直線 $n_s b, n_s c$ のようになり、溶解速度の増加を来すことになる。

Ni や Cu などの純金属についての以上の考察を Cu-Ni 合金の場合に適用して見る。まず、Cu-Ni 合金の Ni, Cu 各成分の溶解は、これらの各成分があたかも純金属のように溶解すると仮定して導かれる速度式に近似的にしたがうことが見出された。したがってこのような合金の溶解は、Fig.7(a)に示される純金属の溶解の図式を合金の二成分について重ね合わせた Fig.7(c)で表わされることになる。すなわち、(1)式に対応して、試料表面の最初的位置を x_0 、各成分の拡散層の厚さを δ_{Ni}, δ_{Cu} とすれば、濃度勾配はそれぞれ、 $n_s^{Ni} n_0^{Ni}, n_s^{Cu} n_0^{Cu}$ に相当する。上述の仮定によれば、任意の溶解時間後には試料の $x_0 - x_{Ni}$ 間の Ni 成分、 $x_0 - x_{Cu}$ 間の Cu 成分がすべて溶解し、これに相当して外部液体中の成分濃度は、それぞれ n^{Ni}, n^{Cu} であり、もし、拡散層の厚さが各成分について一定に保たれるとすると、このときの濃度勾配は $n_s^{Ni} - n^{Ni}$ 、 $a - n^{Cu}$ に相当することになる。しかし、ここでまずつぎの点が問題になる。すなわち、各成分について仮定した反応表面の位置は一般に一致しない。たとえば、Fig.8 は試料回転数 1000 rpm の

Fig.8 Variation of component surface with time. (a) for Cu-44.0 Ni alloy at 1000 rpm. (b) for Cu-11.9 Ni alloy at 1000 rpm.

場合について x_{Ni}, x_{Cu} の時間変化を示したもので、合金試料 I では常に Ni 成分の反応表面が Cu のそれより内部にあるが、合金試料 III では溶解初期には Cu 成分が、ついで逆に Ni 成分の反応表面が他成分のその内部にあることを示している。したがって、Fig.7(c)は Ni 成分の反応表面が Cu 成分のその内部にある場合であるが、逆の場合もほぼ同様に考えるので、以下 Fig.7(c)にしたがって述べることにする。

この図のように、 x_{Ni} が x_{Cu} より内部にあれば、この溶解時間で実際の試料の表面は x_{Cu} 、 $x_{Cu} - x_{Ni}$ 間は純粋な Cu 成分のみ、そして、 x_{Ni} より内部が本来の合金組成を

持っていることになる。このことは実際の試料について認められる[†]。他方、合金各成分飽和濃度はその合金表面と平衡にある濃度と考えられる。すでに報告したように⁽³⁾、純 Ni、および純 Cu の液体 Bi に対する飽和濃度は Bi 中に共存する Cu、および Ni 濃度に比例関係を持つことが見出されている。ここで、 x_{Cu} 表面の点 a は純 Cu に相当するから、仮にこの位置での Ni 濃度が b 点で表わされるとすれば、a 点での Cu 濃度は Ni 濃度 b に相当する純 Cu の飽和濃度と考えられる。したがって、Cu 成分の飽和濃度として a 点の代りにむしろ x_{Ni} 面上の点 n_s^{Cu} をとるべきである。このように共存する各成分間の相互作用を考慮すれば、拡散層中の濃度勾配はかなり複雑なものであり、少なくとも、拡散層の合金内部の部分と、その外部とでは異なつた濃度勾配を持つ可能性が大きい。しかし、一様な濃度勾配を仮定した速度式に近似的にしたがうことから、この合金の静的条件下の溶解について、Fig. 7(c) のように、それぞれ δ_{Ni} , δ_{Cu} の厚さを持ち、直線 n_s^{Ni} n_{Ni} , n_s^{Cu} n_{Cu} で表わされる濃度勾配の拡散層を考えて説明することができる。各合金試料の Ni, Cu 成分の静的条件下の溶解の速度恒数値は、Table 1 に見られるように、 10^{-4} cm/sec 程度の互いに近い値を持つている。また、一般に液体金属中の溶質の拡散係数は多くの場合 10^{-5} cm²/sec の程度と見なされるので、Ni, Cu 成分の拡散係数をこの程度と仮定すれば、両成分の拡散層の厚さ δ_{Ni} , δ_{Cu} はほぼ近い値で 10^{-1} cm の程度となり、各成分の拡散層の厚さに大きな差はないものと見られる。

以上の点から、このような拡散層を簡単に Fig. 7(d) で表わすことにする。これは丁度 Fig. 7(a) と同様であるが、Fig. 7(c) の合金組成の面 x_{Ni} を常に基準にとつていたので、合金試料の実際の表面 x_{Cu} は溶解過程中その位置を変えることになる。しかし、Fig. 8 で見られるように、 $x_{Cu} - x_{Ni}$ の差は最大 10^{-2} cm の程度であり、ここでは x_{Cu} の移動を無視して扱うことにする。いま、静的条件下で δ_0 の厚さを持つ拡散層が動的条件の導入によつて Fig. 7(b) の場合と同様、その厚さが δ_1 に減少したとする。しかし、この場合は n_s と a を結ぶ直線で表わされるような一様な濃度勾配の拡散層を考えるわけには行かない。回転試料の表面に 10^{-2} cm 程度の不規則性があれば、レイノルズ数 1,000~10,000 の領域で溶解速度は相対速度に直線的に比例するという報告⁽⁴⁾もあるが、動的条件は主として試料の実表面 x_{Cu} より外部の拡散層に作用し、それより内部の $x_{Cu} - x_{Ni}$ の部分への影響は小さいと見る方が妥当である。このことは図式的に、静的条件下で x_{Cu} 面での濃度が n_1 であつたのが、ある動的条件の下では n'_1 となり、拡散層中

での濃度が $n_s - n'_1 - n_1^0$ で表わされるものと考えられる。そして、溶解速度は主として濃度勾配のゆるやかな $n_s - n'_1$ の部分で決まると見られるから、図式的には、この動的条件下で厚さ δ'_1 、濃度勾配が $n_s a'$ で表わされる拡散層を考えればよいことになる。以上は液体濃度 n_1^0 について述べたが、さらに溶解が進んで n_2^0 になつた場合、厳密には前述のように x_{Cu} が若干その位置を変える。したがって、動的条件が一定なら、b 点もそれに応じて変化し、常にこの点とそのときの x_{Cu} 面との距離が一定でなければならない。しかし、 x_{Cu} の変化を無視し、この動的条件が x_{Cu} 面で静的条件下の濃度差に比例した濃度減少 $n_2 - n'_2$ を与えるとすれば、液体濃度 n_2^0 に対して近似的に a は b に、 a' は b' に相当し、やはり厚さ δ'_1 濃度勾配 $n_s b'$ の拡散層を考えることができ、速度式(1)の適用可能なことが説明できる。そして、Fig. 7(d) を (b) 図と較べて、同じ動的条件を導入しても、合金の場合その効果が小さく、Fig. 6 に見られるように、試料回転数に対する溶解速度の依存性が Ni, Cu 成分ともそれらが純金属の場合に較べてかなり小さいこと、および試料回転数が増加すれば溶解速度恒数はむしろ一定値に近づく傾向を示すことも説明できる。

以上の図式はいづれも、仮定を含む定性的なものであるが、Cu-Ni 合金の溶解を純金属の場合と比較検討する上に妥当なものと考えることができる。

V. 総 括

Cu-Ni 合金の液体 Bi への動的条件下における溶解速度を 500°C の恒温下で測定した。その結果、

(1) Ni, Cu 両成分について、いづれも静的条件下の場合と同じ速度式に近似的にしたがうことが見出された。また、

(2) 得られた各成分の溶解の速度恒数値は合金試料の周辺速度に応じて増加するが、その依存性は純 Ni や Cu の場合と異なり、20 cm/sec 程度の周辺速度ですでに一定の速度恒数値を示す傾向が見られた。

(3) 純 Ni や純 Cu の静的、動的条件下、およびこの Cu-Ni 合金の静的条件下の溶解現象を比較しながら、これらの各場合の拡散過程について図式的な検討を行ない、合金の溶解に対する動的条件の影響について考察した。

(4) また、Ni, Cu 各成分に相応する拡散層はその厚さ、性質に大きな差はなく、各成分が純金属のように溶解すると仮定して考ええた各成分の反応表面については、むしろその位置として、溶解過程中合金内にあり、そこでは合金組成と考えられる一方の成分の反応表面が実際の両成分の溶解の反応表面と考えた方が妥当であることがわかつた。

本研究の遂行に際し、常に有益な御討論、御助力を賜つた井本正介博士、井関道夫氏はじめ研究室の諸兄に謝意を表する。

† この選択的な溶解の機構については次報に報告する。

(3) 三宅：本誌，28(1964)，116。

(4) A. C. Mackrides and M. Hackerman: J. Electrochem. Soc., 105(1958), 156。