Cu の 液 体 Sn へ の 溶 解 現 象*

川 勝 一 郎** 山 口 洋***

Ichiro Kawakatsu and Hiroshi Yamaguchi : On the Dissolution of Copper in Liquid Tin.

A static study has been made on the process of dissolution of copper into liquid tin under static and isothermal conditions. The results obtained from the experiments made at 14 different temperatures ranging from 340° to 750°C are summarized as follows:

(1) Because of the large solubility limit of the system, dissolution velocities are very large: About two minutes after dipping, solute concentrations of the liquid at definite temperatures attain 90% of solubility limits for these temperatures.

(2) In such systems having large solubility limits as in the case of the Cu-Sn system, rate constants of dissolution can be calculated by Eqs. (14) and (12).

(3) At temperatures between 340° and 427°C, the rate constant of dissolution increases with increasing temperature, but it decreases almost monotonously with increasing temperature from 450° to 540°C except that it shows a small maximum at about 518°C. This particular trend may be explained by the facts that the phases contacted with the liquid metal are η for the lower and ϵ for the higher temperature range. Further, the fact that the solution rate constants measured are $5 \sim 20 \times 10^{-3}$ mm/sec and are larger than in other systems measured under static conditions, is attributed to large natural convections produced by large density differences in the present system.

(4) At 340°~427°C, 518° and 586°C, the rate of dissolution is determined by diffusion of Cu atoms in the effective boundary layer of liquid metal near the solid surface. In the range 450°~540°C, however, the rate is determined by the surface reactions of Cu atoms jumped into the liquid.

(5) Owing to the natural convections caused by the density differences, the dissolution velocity of the upper part of the specimen is larger than that of the lower part.

(Received August 1, 1967)

I. 結 言

固体金属-液体金属間の反応は非常に重要であるにもかかわらず、従来の研究は単に固体金属の液体金属への溶解度を知るにとどまることが多く、この溶解現象を速度論的に解析したものは少ない。この種の研究としては、まず原子炉燃料被覆材の液体金属との反応性に関する研究がある。この分野では当然溶解度が極度に小さいものをあつかっており、液体金属中ないし固体金属中の微量不純物元素の影響が非常に大であるということが報告されている。一方、鋼の表面被覆、殊に亜鉛被覆およびアルミニウム被覆に関して行なわれた研究も多い。しかしこれらにおいては溶融金属に接する鋼の表面に、金属間化合物の合金層ができるため、系が複雑になり解析は十分でない。

著者らはろう付における基礎的な研究を行なっているが、ろう付においても、ろう付時における母材金属の溶融ろうへの溶け込みの現象は非常に重要な問題であり、これはろう付部強度に大きく影響をおよぼし、またろう材-母材間のぬれ性に対する影響も大であると考えられている。そこで著者らは、ろう付において基本的な系である Cu-Sn 系についてこの溶解現象を追求することにした。この系は

2 元状態図に見るように、Cu の溶融 Sn に対する溶解度が大きく、 η , ϵ などの金属間化合物をつくる。溶融 Sn 中へ Cu 棒を浸漬すると、その表面は状態図どおり、415°C 以下では溶融 Sn, η 相, ϵ 相, Cu の順にならび、415°C 以上では溶融 Sn 合金, ϵ 相, δ 相, Cu の順にならぶ。Photo.1 (冷却時の初晶晶出のため界面の様子は多少変わっている)。したがって 415°C を境に、その温度以下では溶融金属に接する相は η 相であり、またその温度以上では ϵ 相が

(a) (b)
Photo.1 Interface layers formed between solid Cu and liquid Sn. ($\times 200$) A-Cu, B- δ phase, C- ϵ phase, D- η phase, E-Sn alloy. (a) 400°C, 20 min (b) 518°C, 20 min

** 東京大学工学部冶金学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, University of Tokyo, Tokyo)

*** 東京大学大学院 (Graduate Student, University of Tokyo, Tokyo)

* 1967 年 4 月本会東京大会に発表

接することになる。この熔融金属に接する相の変化に対する溶解現象の変化を知ること興味深いと思われる。本報では以上の見地に立ち、溶解度が大きく金属間化合物をつくる Cu-Sn 系について Cu の溶解 Sn への溶解速度を、340°~750°C の温度範囲で恒温、静的条件下で測定し、溶解現象の解析を行なった結果について述べる。

II. 試料と測定法

用いた試料は、Cu, Sn ともに 99.9% のものである。Cu の形状は円柱状であり、直径 8 mm 長さ 43 mm のものを使い、あらかじめ 900°C で 1 時間焼鈍を行なった。

用いた実験装置の概略は Fig.1 のようであり、反応は

Fig.1 Experimental apparatus.

- ① Liquid Sn ② Cu sample ③ Graphite crucible ④ Stainless steel rod ⑤ Metal block

均熱中で行なう必要がある。図のようにアルミ青銅製のブロックの円周にそってあけた 6 本の穴の中で行なうようにした。用いた黒鉛ルツボは電極用黒鉛から切り出し、Cu 浸漬時にとるふた、および中ぶた、ルツボ本体からなり、内径は 10 mm である。

実験操作は、まず Sn 7~8 g を正確に秤量後黒鉛ルツボ中にいれ、これをブロック中で所定の温度に十分平衡にしておく。実験時における温度変化は、 $\pm 1^\circ\text{C}$ の範囲におさえた。一方ステンレス棒に接続させた Cu 棒は、この装置に隣接させて置いた塩浴中で、同一の温度に予熱しておく、これをすばやく黒鉛ルツボ中の Sn 中に浸漬する。この際には当然付着した塩化物もルツボ中に入り、これは溶解金属の上をおおい、フラックスの役割をする。なお

用いた塩浴としては、塩化物の混合物を用い、340°~470°C では KCl-AlCl₃ の共晶、427°~518°C では BaCl₂-CaCl₂-ZnCl₂-LiCl-NaCl の混合物、518°~750°C では BaCl₂-CaCl₂-NaCl の混合物を用いた。この予熱操作中に Cu は塩浴中に若干溶出するが、この量は各温度であらかじめ測定しておく。Sn 中へ浸漬した Cu 棒は所定の時間後これを引き出し、浸漬前後における溶蝕による Cu 棒の重量変化から、そのときの溶解金属の Cu wt % を推定する。この際 Cu 棒を引き出すと、この表面に溶解金属が付着してくるので、これは中濃度の硝酸水溶液で注意深く落とし、この後に重量を測定する。

III. 測定結果とその考察

1. 溶解速度曲線

実験を行なった温度は、340°, 360°, 400°, 413°, 427°, 450°, 470°, 500°, 513°, 518°, 540°, 586°, 700°, 750°C の 14 種についてである。この各温度について溶解速度曲線を求めたが、簡単のためその一部を Fig.2 に示す。

Fig.2 Solution rate curves at various temperatures.

2. 溶解速度式の検討

従来固体金属の液体金属への溶解は、1 次反応式にしたがうとされ、これを検討するには Nernst-Brunner の式(1)を単純に変形して、溶解の速度定数 K を求めてきた。

$$dn'/dt = K \times (S/V) \times (n'_s - n') \quad (1)$$

この式で n' , n'_s は時間 t での濃度および飽和濃度 (atm/cc) であり、 S は溶解金属に接する固体金属の表面積、 V は溶解金属の体積である。しかし本実験の場合のように、溶解度が大きい場合は補正が必要である。この補正に関してはすでに本誌においても報告⁽¹⁾されているが、これは表面積 S および溶解金属の体積 V の変化に対してのみである。そこで著者は、さらに(1)式におけるモル濃度を重量濃度に変換すること、および溶解金属の密度の変化に対する補正をも行なった速度式を導いた。

まず時間 t での液体金属の密度を ρ' , 溶質金属の 1 グラ

(1) 三宅, 井関, 佐野: 本誌, 29 (1965), 935.

μ原子を M とすれば、重量濃度 n は

$$n = n' \times (M/\rho') \quad dn'/dt = (\rho'/M) \times (dn/dt) \quad (2)$$

(2) 式を (1) 式に代入して

$$dn/dt = (KS/\rho'V) \times (\rho_s' n_s - \rho' n) \quad (3)$$

円柱状固体試料の重量 m および表面積 S は、時間 t における試料の直径を x 、長さを L 、密度を ρ とすれば、

$$m = \pi x^2 L \rho / 4 \quad S = \pi L x \quad (4)$$

液体中の溶質の増加 $\rho' \times V \times (dn/dt)$ は溶解に伴う試料の重量減 $-(dm/dt)$ に等しいから

$$\rho' \times V \times (dn/dt) = -(dm/dt) \quad (5)$$

(5) 式に (3), (4) 式を代入して

$$dx/dt = -(2K/\rho) \times (\rho_s' n_s - \rho' n) \quad (6)$$

一方反応管の内径を D 、固体試料の最初の直径を x_0 とすれば、

$$n = \rho(x_0^2 - x^2) / \rho'(D^2 - x^2) \quad (7)$$

(7) 式を (6) 式に代入して整理すれば、

$$dx/dt = 2K \{ (1 - \rho_s' n_s / \rho) + (D^2 - x_0^2) / (x^2 - D^2) \} \quad (8)$$

(8) 式から、

$$dt/dx = \{ 1 + (A^2 - D^2) / (x^2 - A^2) \} / 2K(1 - \rho_s' n_s / \rho) \quad (9)$$

$$\text{ただし} \quad A^2 = (\rho x_0^2 - \rho_s' n_s D^2) / (\rho - \rho_s' n_s) \quad (10)$$

この A は反応系が飽和に達したときの試料の直径を x_s とすれば、

$$A = x_s \quad (11)$$

となる。よつて (9) 式の微分方程式をとけば、次式をうる。

$$\xi = Kt = 1/2 \times (D^2 - x_s^2) / (D^2 - x_0^2) \times \{ (x - x_0) + (D^2 - x_s^2) / 2 x_s \ln \{ (x + x_s) (x_0 - x_s) / (x - x_s) (x_0 + x_s) \} \} \quad (12)$$

この ξ を以後溶解速度のパラメータと呼ぶことにする。

以上で求めた速度式は x の函数として表わされているが、実際の溶解速度曲線の測定は溶出した溶質量 n (wt %) でなされているから、これを x に換算する必要がある。このためにまず、溶融合金の密度について、固体液体両成分の比容が変化しないことを仮定して、次式を得る。

$$1/\rho' = n/\rho + (1-n)/\rho'' \quad (13)$$

ここで ρ'' は融融溶媒純金属の密度である。

(13) 式および (7) 式から ρ' を消去して次式を得る。

$$x^2 = x_0^2 - (\rho''/\rho) \times n / (1-n) \times (D^2 - x_0^2) \quad (14)$$

3. 溶解速度

各温度において測定した時間 t における融液の Cu 濃度から、そのときの試料の直径 x を (14) 式によつて求め、これを使つて (12) 式から溶解速度のパラメーター ξ を求めた。この求めた ξ を浸漬時間 t に対してプロットしたものの一部を Fig. 3 に示す。図に見るように溶解速度のパラメーター ξ は浸漬時間とともに大体直線的増加を示しているようである。この直線の勾配を著者らは溶解の速度恒数 K とみなした。数値としての K の値は最小二乗法によつて求めた。図に見るように速度恒数 K の値は、単純に温度の上昇とともに上がつてはいない。この関係を明らかに

するために、実験を行なつた 14 種の温度について求めた速度恒数の値をグラフにしたものが Fig. 4 である。図に

Fig. 3 (a), (b) and (c). Time dependence of solution rate parameter (ξ) at various definite temperatures.

Fig. 4 Relation between solution rate constants and temperature.

見るように 413°C ないし 427°C を境に勾配が変わり、450°C~540°Cの間では 518°Cを除き、温度とともに K の値は減少している。また K の大きさを見ると、従来行な

われた他の系では、静的条件で大体 $1 \sim 5 \times 10^{-3}$ mm/sec 程度であるのに対し、ここでは大分大きい。これは、本系の場合のように溶解度が大きいと、固体金属が溶解して生ずる溶質飽和の溶融合金と熔融純金属との密度差が非常に大きく、このための自然対流が大きくなり、溶解の速度恒数 K の値が大きくなったものと考えられる。以上で求めた速度恒数は従来アーレウス型の活性化過程をとることが知られているので、 $1/T$ に対して $\log K$ をプロットしたので Fig. 5 である。図に見るように $340^\circ \sim 427^\circ \text{C}$ および $450^\circ \sim$

Fig. 5 Temperature dependences of solution rate constants.

540°C の各点は各々よく直線に乗っているようである。各々の直線の勾配から活性化エネルギーを求めると、それぞれ 9.7 kcal/g-atm , -7.7 kcal/g-atm となる。また試みに 518°C の点と 586°C の点とを結ぶと、その直線の勾配は $340^\circ \sim 427^\circ \text{C}$ の直線の勾配とよく似ている。以上の結果をつぎに考察する。

まず 420°C 付近の折点は、状態図における 415°C の η 相の消失点に対応するものと考えられる。すなわち 415°C 以下では熔融金属に接する相は η 相であり、 415°C 以上では ϵ 相が接すると考えられるからである。つぎに本系のように固体金属の表面に合金層が形成される場合の、固体金属の液体金属への溶解において考えられる律速段階として、つぎの3段階が考えられる。

- (1) 合金層(固相)中を Cu が拡散する段階
- (2) 合金層(固相)から熔融金属(液相)へ Cu が溶け出る界面反応の段階
- (3) 熔融金属(液相)中を Cu が固体金属に接する拡散層から融液のバルク中へ拡散する段階

まず(1)の段階について検討する。一般に固体金属中での拡散係数は大体 $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 程度が多いが、これは液体金属中での拡散係数 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ にくらべて著しく小さい。したがって合金層中での Cu の拡散係数がこの固体金属中での拡散係数と変わらないのであれば、当然(1)の段階が律速段階となるものと考えられる。合金層中での拡散係数に関しては、Cu-Sn については報告されていないが、他

の系についてはわずかながら報告例⁽²⁾があり、いずれも合金層中での拡散速度が比較的大きいことを示している。とくに Heumann ら⁽³⁾は、金属間化合物 Fe_2Al_5 の生長方向の著しい拡散異方性を、この斜方晶系の結晶の c 軸が生長方向と一致しており、 c 軸方向にある 30% にもあたる空孔の部分を通じて Al が将棋倒しのようにして、たやすく拡散することによるとしている。また 715°C における D_{Al} を $4.17 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と非常に大きい値を報告している。またこの Fe-Al 系で蓑輪ら⁽⁴⁾は合金層中での Fe 原子の拡散速度は、その Al 溶湯中での拡散速度と比較し得る程度に速いとしている。本実験の Cu-Sn 系でも合金層の発達は、顕微鏡観察によつて、非常に速いものと観測されるので、合金層中での Cu の拡散速度が、この段階が律速段階とならないほど十分速いということも考えうる。また段階(1)が本実験の律速段階とすれば、(1)式は当然成り立たないから、本報告の結果の整理の仕方は全くあてはまらないことになる。これは事実と反するようなので、著者らはこの段階(1)は律速段階でないと判断する。

つぎに(2)の段階であるが、この場合 Brunner らの説によれば速度恒数 K は

$$K = \vec{k} n_a / n_s \quad (15)$$

と表わされる。ここで $\vec{k}$ は固体金属原子が液体金属へ溶解する振動因子、 n_a は固体金属表面における溶質金属の単位表面積当りの原子数、 n_s は飽和濃度すなわち溶解度である。したがって表面反応律速の場合は、もし振動因子 $\vec{k}$ (表面の原子が融液に入るときに、きらなければならぬ固体-固体のボンドに逆比例すると考えられる) が温度によりあまり変わらないなら、 n_a はたとえば ϵ 相が熔融金属に接する相であるその温度範囲では一定であるから、速度恒数 K は溶解度 n_s に逆比例するはずである。状態図に見るように、溶解度は温度とともに上昇するから、 K は温度とともに減少するはずである。本実験の Cu-Sn 系では $450^\circ \sim 540^\circ \text{C}$ の温度範囲でこの条件を満たしているようである。さらにこの K の活性化エネルギーは溶解度の活性化エネルギーと絶対値が等しく、負の符号をもつと考えられる。Cu-Sn 2 元状態図における $415^\circ \sim 640^\circ \text{C}$ の間の溶解度曲線から、溶解度の活性化エネルギーを求めてみると、 7.8 kcal/g-atm である。一方 Fig. 5 の $420^\circ \sim 540^\circ \text{C}$ の直線の勾配から求めた溶解の活性化エネルギーは -7.7 kcal/g-atm であるからよく一致する。なお Lommel ら⁽⁵⁾⁽⁶⁾によれば、界面反応律速の場合は、結晶粒により溶解の度合いが異なり溶蝕後の固体金属の表面は平滑でないといわれているが、本実験でも $450^\circ \sim 540^\circ \text{C}$ の範囲で 518°C の場合を除き、溶蝕後

(2) T. Heumann und A. Kottmann: Z. Metallk., **44** (1953), 139.

(3) T. Heumann und S. Dittrich: Z. Metallk., **50** (1959), 617.

(4) 蓑輪, 小坂: 鉄と鋼, **50** (1964), 56.

(5) J.M. Lommel and B. Chalmers: Trans. AIME, **215** (1959), 499.

(6) 蓑輪, 小坂, 水田: 鉄と鋼, **50** (1964), 120.

の表面が平滑でなく観察された。以上により、518°C を除く 450°~540°C の温度範囲では固体金属が液体金属中へ溶け出る表面反応の段階(2)が律速段階であると考えられる。

つぎに融液中の拡散が支配する段階(3)の場合は、Nernst の理論によれば、

$$K = D/\delta \quad (16)$$

ここで D は固体金属原子(Cu)の溶融金属中での拡散係数、 δ は拡散層の厚さである。もし拡散層の厚さ δ が温度によらないなら、溶解の活性化エネルギーは拡散の活性化エネルギーに等しいはずである。溶融 Sn 中での Cu の拡散の活性化エネルギーは Swalin ら⁽⁷⁾ によつて 4.2 kcal/g-atm と求められている。一方本実験において拡散律速と考えられる 340°~427°C の温度範囲での溶解の活性化エネルギーは、9.7 kcal/g-atm と求められたからこれは一致しない。この一致しない理由としては、前述の密度差による自然対流が本系の場合溶解度が大きいと、非常に大きく、このための拡散層の乱れが溶解度の変化にしたがい温度により大きく依存するためであると考えられる。このようなことは他の系においても報告⁽⁸⁾されている。また溶融後の固体金属の表面は平滑であつた。Fig.5 において、518°C と 586°C の点を結んだ直線の勾配が 340°~427°C の直線の勾配とほぼ等しいのは、融液に接する相が ϵ 相、 η 相と異なつても両者とも拡散律速であるため活性化エネルギーの値が大体等しくなつたものと考えられる。なおこの際には、拡散の活性化エネルギーなどの濃度依存性を考えなければならないが、これに関しては、液体中の拡散係数と深い関連性を持つと考えられている粘性の活性化エネルギーが、0~25 wt % Cu の範囲であり変わらない⁽⁹⁾ ようであるので、この拡散の活性化エネルギーなども濃度によりあまり変わらないと考えられる。なお 518°C において一点だけとびでているのは、状態図に見る 520°C の γ - α + δ の共析反応によるものと考えられるが、詳細は検討中である。

4. そ の 他

Photo.2 は、浸漬後の固体試料の形状を示している。写真から明らかなように、浸漬の温度および時間が大となるにしたがい、試料の溶解が大きくなるのと同時に試料の上部の溶蝕が、下部のそれより大きくなつていく。この現象は前に述べた密度差による自然対流によるものと考えられ、養輪ら⁽¹⁰⁾によつて詳しく調べられている。

なお本実験では Cu, Sn ともに純度 99.9% のものを使つたが、前述のように原子炉燃料被覆材関係では試料の純

度が溶解現象に大きく影響する⁽¹¹⁾とされている。本実験の場合も微量の成分が影響をおよぼすことも考えうるが、

Photo.2 Photograph of test samples.
(A) 360°C, 3 min (B) 510°C, 2 min (C) 580°C, 1 min (D) 580°C, 3.5 min (E) 750°C, 1 min

冷却材用のものと異なり溶解度が大きく溶解速度が非常に速いので、その影響は小さいものと考えられる。ただし酸化現象については本法ではコントロールが困難なので、これによる多少の誤差は考えられる。

IV. 総 括

(1) 溶解度が大きく、金属間化合物をつくる Cu-Sn 系において固体 Cu の溶融 Sn への溶解速度を、恒温、静的条件のもとに 340°~750°C の 14 種の温度で求めた。本系では溶解度が大きいと、溶解速度が大きく、Cu 棒を溶融 Sn に浸漬後約 2 分で溶融金属の Cu wt % は溶解度の約 90% に達した。

(2) 本系のように溶解度が大きい場合の溶解の速度恒数 K を求めるために、種々の補正および近似を用いて(12)式および(14)式を導いた。

(3) 溶解の速度恒数は、340°~427°C までは温度とともに増加するが、450°~540°C では 518°C の場合を除き、温度の上昇とともに減少する。これは前の温度範囲では溶融金属に接する相は η 相であると考えられるのに対し、後者では ϵ 相が溶融金属に接しているためと考えられる。速度恒数の大きさは $5 \sim 20 \times 10^{-3}$ mm/sec 程度と他の系の静的条件の場合とくらべてかなり大きい。これは本系では溶解度が大きいと、密度差による自然対流が他の系より大きかつたためと考えられる。

(4) 律速段階は、340°~427°C では溶融金属中での拡散律速、450°~540°C までは表面反応律速、518°C と 586°C では溶融金属中での拡散律速と考えられる。

(5) 密度差による自然対流のため、浸漬後の試料の形状は試料の上部ほど溶蝕が大きく観測された。

(7) C. H. Ma and R. A. Swalin: Acta Met., 8(1960), 388.

(8) 三宅, 佐野: 本誌, 26(1962), 386.

(9) 柳原: 本会金属材料講義, 第 2 回 9, (1949).

(10) 小坂, 養輪: 鉄と鋼, 52(1966), 539.

(11) A. S. M.: Liquid Metals and Solidification, (1957), 106.