

| | | | |
|---------|-------------------------------------|-----------------|-------------------------|
| 氏名・(本籍) | いしだつねお 石田恒雄 | | |
| 学位の種類 | 理学博士 | | |
| 学位記番号 | 理第421号 | | |
| 学位授与年月日 | 昭和49年2月27日 | | |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第2項該当 | | |
| 最終学歴 | 学習院大学理学部化学科卒業 | | |
| 学位論文題目 | 固体金属と液体金属の反応に関する速度論的 および金属組織学的研究 | | |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 本間 正雄 | 教授 教授 助教授 | 塩川 孝信 田中 信行 大野 裕一 |

論 文 目 次

- 第1章 緒 論
- 第2章 液体銅への固体鉄の溶解現象
- 第3章 液体Cu-Fe合金への固体鉄の溶解現象
- 第4章 液体銅への固体コバルトの溶解現象
- 第5章 液体Cu-Co合金への固体コバルトの溶解現象
- 第6章 液体スズへの固体鉄の溶解現象
- 第7章 固体鉄への液体銅および液体Cu-Ag合金の移動現象と界面組織
- 第8章 固体コバルトへの液体銅の移動現象と界面組織
- 第9章 液体-固体界面の金属組織の体系化
- 第10章 総 括

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

固体金属と液体金属間の反応は物理化学上重要な現象である。この反応は、金属の腐食、電着、被覆、ろう接などの応用面でも重要である。本研究は、鉄と銅、コバルトと銅、鉄とスズにおける液体金属への固体金属の溶解反応、固定金属への液体金属の移動現象および固体金属と液体金属の反応による固-液界面の凝固組織を速度論、境界層理論、金属組織学の立場から考察したものであり、固-液金属間の反応機構および固-液界面の金属組織を解明した。

第 2 章 液体銅への固体鉄の溶解現象

液体銅への固体鉄の溶解速度を動的条件下で測定し、その溶解の機構を反応速度論と境界層理論から考察し、次のことを明らかにした。

- (1) 液体金属への固体金属の溶解速度式を検討し、一次の溶解反応速度式から固-液反応界面積の変化を考慮した、固体円柱形に対する半径減少速度式を導いた。
- (2) 液体銅へ固体鉄が急速に溶解して、銅中と銅-鉄境界面に鉄のデンドライトを凝固過程において晶出する。
- (3) 固体金属が液体金属を飽和させるのに十分な量を持たない場合の溶解速度式を求め、これにより液体銅への固体鉄の溶解を説明した。
- (4) 得られた溶解速度定数値は、 $1,220 \sim 1,390$ °C の温度、 $1.8.3 \sim 5.8.6$ cm/sec の周辺速度の範囲にて、 $0.68 \sim 2.90 \times 10^{-2}$ cm/sec であり、周辺速度の $0.60 \sim 0.71$ 乗に比例して増加する。
- (5) その溶解の活性化エネルギー値は、約 15.3 kcal/mol で、溶解速度は固体表面に接する液体金属の境界層中での溶質の拡散によって律速される。高温領域においては、有効拡散層の厚さが減少して溶解速度を増加させる。

第 3 章 液体 Cu-Fe 合金への固体鉄の溶解現象

液体 Cu-Fe 合金への固体鉄の溶解速度を $1,220 \sim 1,380$ °C の温度、 $0 \sim 4.4$ % 鉄濃度の範囲において動的条件下で測定し、その溶解現象を速度論と境界層理論から考察し、次の結果を得た。

- (1) 液体金属にあらかじめ溶質が加えられた場合の溶解速度式を検討し、純粋成分系の場合と同類の速度式を導いた。

- (2) 液体が固体金属と同じ元素を含んでも、得られた速度定数や活性化エネルギーの値が変化しないことから、液体Cu-Fe合金への固体鉄の溶解の律速段階は拡散過程にある。しかし、高速回転および高温においては、溶液中に溶解される物質と同一の溶質が多く存在すると、溶解の律速段階は混合過程に変化する。

第4章 液体銅への固体コバルトの溶解現象

液体銅への固体コバルトの溶解速度を動的条件下で測定し、これを速度論と境界層理論から考察し、次のことを明らかにした。

- (1) その溶解速度は比較的大きく、得られた速度定数値は、 $1,190^{\circ}\sim 1,340^{\circ}\text{C}$ の温度、 $19.0\sim 61.5\text{ cm/sec}$ の周辺速度の範囲において、 $0.55\sim 1.61\times 10^{-2}\text{ cm/sec}$ であり、周辺速度の $0.64\sim 0.74$ 乗に比例して増加する。
- (2) 固体コバルトの液体銅への溶解の律速段階は混合過程にある。このことは固体コバルトの特異な性質を持つことから推量できた。

第5章 液体Cu-Co合金への固体コバルトの溶解現象

液体銅にコバルトを加えて、その合金への固体コバルトの溶解速度を $1,250^{\circ}$ と $1,340^{\circ}\text{C}$ の温度にて動的条件下で測定し、前章で得られた結果に基づいて考察を行なった。その溶解の律速段階は液体銅中のコバルト濃度が増加しても混合過程にあることが明らかになった。

第6章 液体スズへの固体鉄の溶解現象

液体スズへの固体鉄の溶解速度を静的条件下で測定し、これを溶解の反応論と金属組織学から考察し、次の結論を得た。

- (1) 液体スズへの固体鉄の溶解速度は非常に小さく、その溶解の初速度の値は、 $445^{\circ}\sim 780^{\circ}\text{C}$ の温度で $1.43\times 10^{-6}\sim 9.05\times 10^{-5}\text{ g/cm}^2\text{-sec}$ である。
- (2) 固体が液体に溶解していく際、固体物質が液体を飽和させるのに十分な量を持つ場合の溶解速度式を求めて、それによって液体スズへの固体鉄の溶解現象を解明した。
- (3) 溶解の活性化エネルギーは温度によって変化する。固-液界面において、 496°C の温度を境として、高温領域では FeSn 、低温領域では FeSn_2 の金属間化合物を生成するために、その溶解の挙動は高温領域と低温領域では異なる。
- (4) 溶解の律速段階は、高温領域では液体金属中の拡散過程、低温領域では溶解反応初期には合

金層の生成過程、時間の経過と共に合金層と液体金属の反応過程に変化する。

第7章 固体鉄への液体銅および液体Cu-Ag合金の移動現象と界面組織

固体鉄への液体銅および液体Cu-Ag合金の移動速度を、それぞれ $1,100^{\circ}\sim 1,400^{\circ}\text{C}$ の温度および $1,200^{\circ}$ と $1,300^{\circ}\text{C}$ の温度で測定し、これについて金属組織学的考察を行ない、次の結果を得た。

- (1) それらの移動は、結晶粒内拡散と結晶粒界拡散によって起る。しかし、粒界拡散は小さい。結晶粒内への侵入の深さは、反応時間の平方根に比例して増加する。固体鉄への液体銅の移動の活性化エネルギー値は、 25.1 kcal/mol である。銅中に銀が入ると、侵入速度、侵入の深さ、移動の速度定数はそれぞれ低下する。
- (2) 液体銅と固体鉄の反応による銅-鉄界面の金属組織は、銅中には鉄のデンドライトが多く晶出され、銅-鉄境界面の銅側には鉄のデンドライト層が大きく伸長し、その鉄側には銅の侵入した鉄の表面層が見られ、そして銅-鉄境界面に近い固体鉄表面は脱炭している。Cu-Ag合金と鉄の界面の金属組織は銅-鉄界面のそれと類似しているが、Cu-Ag合金の侵入層の厚さは小さい。

第8章 固体コバルトの液体銅の移動現象と界面組織

固体コバルトへの液体銅の移動速度を $1,100^{\circ}\sim 1,300^{\circ}\text{C}$ の温度で測定し、これについて金属組織学的考察を行ない、次のことを明らかにした。

- (1) 固体コバルトへの液体銅の移動は、主に結晶粒内拡散によって起る。その侵入層の厚さは時間の平方根に比例して増加する。得られた移動の活性化エネルギー値は、 23.5 kcal/mol である。
- (2) 液体銅と固体コバルトの反応による銅-コバルト界面の金属組織は、銅中には、コバルトのデンドライトが晶出し、銅-コバルト境界面の銅側にはコバルトのデンドライトが針状に伸び、そのコバルト側には銅の侵入・拡散した固溶体の層が存在する。

第9章 液体-固体界面の金属組織の体系化

液体金属と固体金属の反応によって生じる液-固界面の金属組織を検討し、それについて次のような基本的なパターンを持つことを明らかにした。

- (1) 合金層を形成する場合の液-固界面の金属組織
 - a) 金属間化合物の晶出

- b) 液体金属の凝固基地
- c) 液体金属-合金層の境界面の乱雑性
- d) 液-固境界面における合金層の生成および成長
- e) 影響されない固体金属内部

(2) 純粋成分系の液-固界面の金属組織

- a) 固定金属のデンドライトの晶出
- b) 共晶/共析組織の基地
- c) 液-固境界面におけるデンドライト層
- d) 液-固境界面における固体表面の固溶体の層
- e) 結晶粒界析出
- f) 影響されない固体金属内部

第 10 章 総 括

Fe-Cu, Co-Cu, Fe-Sn系における液体金属への固体金属の溶解現象, 固体金属への液体金属の移動現象および固体金属と液体金属の反応による固-液界面の凝固組織を反応速度論, 境界層理論, 金属組織学の立場から研究した知見を総括した。

論文審査の結果の要旨

固体-液体金属間の物理化学的研究としては液体への固体の溶解現象、固体への液体の拡散、固-液界面の金属組織、固体-液体間のぬれ性に関する研究などがある。固体-液体金属間の反応の研究はこれまで溶解度に関する研究などの熱力学的研究に重点が置かれ、また固-液界面の金属組織については単に界面の凝固組織が研究されていた。

石田恒雄提出の学位論文は今までほとんど研究の行なわれていなかった鉄-銅、コバルト-銅、鉄-スズ系における液体金属への固体金属の溶解現象、固体金属への液体金属の移動・拡散現象および固-液界面の凝固組織について速度論的、境界層理論的、金属組織学的考察を行なって、固-液体金属間の反応機構を解明して、新しい重要な知見を得た。また固-液界面の金属組織について体系化したことに特徴がある。

すなわち、第1章の緒論につづいて、第2～第6章において液体金属への固体金属の溶解においては、溶解の一次反応速度式の界面積変化を考慮した速度式を導き、 $1,190^{\circ}\sim 1,380^{\circ}\text{C}$ の温度、 $1.8.3\sim 6.1.5\text{ cm/sec}$ の周辺速度の範囲で、液体銅および液体Cu-Fe合金への固体鉄の溶解は拡散律速であるが、高濃度、高速回転、高温度にて混合律速になり、また液体銅および液体Cu-C合金への固体コバルトの溶解は混合律速であることを明らかにした。液体スズへの固体鉄の溶解は非常に小さいがその溶解の律速段階は $445^{\circ}\sim 780^{\circ}\text{C}$ 、静的条件下で高温領域では液体金属中の拡散過程、低温領域では溶解反応初期には合金層の生成過程、時間の経過と共に合金層と液体金属の反応過程に変化することを明らかにした。

固体金属への液体金属の移動拡散現象の研究は従来極めて少なかったが、本研究はこの移動現象について研究を進め、多くの知見を得た。本論文の第7、8章においては、液体銅および液体Cu-Ag合金の固体鉄への移動拡散は大部分結晶粒内拡散、一部は結晶粒界拡散によって起り、液体銅中の銀の増加は粒内拡散を低下させ、また液体銅の固体コバルトへの拡散は、主に結晶粒内拡散によることを明らかにした。さらに結晶粒内拡散による侵入速度を測定し、侵入の深さは反応時間の平方根に比例して増加し、それに対する反応速度式および反応の活性化エネルギー値を得た。そして、銅-鉄、銅-コバルト界面の凝固組織を金属組織学的考察によって明らかにした。

上記の溶解反応および移動拡散現象を基礎にして第9章においては、固体金属と液体金属の反応によって生じる固-液界面の金属組織を単一金属成分系の場合と金属間化合物の生成の場合とに分類して、固-液界面に生成する凝固組織を固体金属表面、固-液界面および液体金属について体系化したことは注目すべきである。

以上の結果は固体-液体金属間の反応機構および固-液界面の金属組織の解明に貢献し、固体-

液体金属間の反応の高温化学の分野に重要な知見を提供した。

よって石田恒雄提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。