The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	液体ー固体金属間反応の反応論的研究（主として液体ビスマスによる溶解現象について）
Author(s)	三宅, 正宣
Citation	大阪大学, 1963, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28548
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【8】

氏　名・(本籍)	三　宅　正　宣（みやけ まさのぶ）
学位の種類	工　学　博　士
学位記番号	第　359　号
学位授与の日付	昭和38年1月7日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**液体一固体金属間反応の反応論的研究** **（主として液体ビスマスによる溶解現象について）**
論文審査委員	(主　査) 教　授　佐野　忠雄 (副　査) 教　授　桜井　良文　教　授　篠田　軍治　教　授　足立　彰 教　授　吹田　徳雄　教　授　品川　睦明　教　授　美馬源次郎

論　文　内　容　の　要　旨

金属の液体状態は，金属の製錬や精製，あるいは，合金材料の製造などに際して，通らなくてはならない過程であり，冶金学における重要な研究対象の一つである。また，原子力の分野においても，液体状態の金属，いわゆる，液体金属の持つ熱的，核的性質の特長を活かして，原子炉の熱交換剤，あるいは，液体核燃料要素として使用する試みが進められている。液体金属を対象とするこのような分野での重要な課題の一つは，液体金属による各種材料，特に，固体金属との反応性の問題である。本論文は，液体金属としてはビスマスを対象とし，固体金属のビスマスへの溶解現象を中心にして，液体一固体金属間の反応を反応論的見地から考察し，反応機構を明らかにすると共に，さらに不銹鋼の液体ビスマスによる腐食反応について研究した結果を述べたもので緒言本文七章および総括からなっている。

第一章では，液体への固体の溶解現象について，反応速度論に基づく理論的考察を行ない，溶解の速度式について考察した。

第二章では，溶解現象の基礎として，液体ビスマスへのニッケル，銅，銀などの固体純金属の溶解速度を種々の条件下で測定し，溶解速度が第一章で導いた一次の反応速度式に従うこと，および，液体一固体金属の境界面に形成される拡散層中での溶出原子の拡散過程で律速されることを見出した。この結果から，この拡散過程に対し有効的に働くと考えられる境界（拡散）層のモデルを導き，拡散層の性質について研究した。

第三章では，予め，銅，または，ニッケルを加えたビスマス溶液へ，それぞれ，ニッケル，銅の溶解する場合について研究し，他種類の溶質原子が純金属の溶解現象に及ぼす影響をしらべた。その結果，このような反応系の溶解現象は，第二章で考察した有効的な境界（拡散）層において，溶液中でのニッケル一銅の相互作用を考慮したモデルを与えることで旨く説明されることが分った。

第四章では，固体金属が合金となった場合の例として，液体ビスマスへの数種の異る組成の銅一ニッケ

ル合金の溶解現象について研究した。液体ビスマスの合金内への顕著な侵入の起る反面，この侵入した液体ビスマスを介して合金内部で動的平衡が成立し，その結果，合金の各成分について比較的均一な溶解が起り，その溶解速度が純金属の場合と同様，一次の反応速度式であらわされることが分った。この点については，溶け出したニッケル—銅の相互作用と合金組成を考慮した境界（拡散）層の妥当なモデルを考え説明した。

第五章では，第四章で得られたモデルについてさらに詳しく研究した。銅，ニッケルの成分のいずれか一方を予め飽和溶液となるようにビスマスに加え，合金の各成分が単独に溶解する場合を実験し，純金属の溶解現象と比較検討した。

第六章では，前章までの研究方法とその結果を基礎とし，純鉄，および，鉄—ニッケル，鉄—クロム，ニッケル—クロム各二元合金の溶解現象について研究した。

第七章では，第六章の結果と比較しながら，液体ビスマスによる不銹鋼の腐食について研究し，腐食機構について考察すると共に本研究を工業面に於て発展させた。

以上の結果から，溶解現象を主とした反応論的研究方法が，複雑な腐食反応機構の解明の有力な手段となることが分った。

論文の審査結果の要旨

本論文は高純度（99.9999%）液体ビスマスと固体金属との反応について反応論的に考察し固体金属の溶解機構について研究したもので，緒言，本文七章および総括よりなっている。

緒言では，金属の液体状態は原子力工学，冶金学あるいは化学において重要な研究対象であるが，この種の研究は現在までに発表されたものが少い。従って著者は種々の固体金属のビスマスへの溶解現象という基礎的問題を中心にして，液体—固体金属間の反応を反応論的見地から考察し，反応機構の解明を行ない，なおこれらの結果を用いて液体ビスマスによる不銹鋼の腐食反応についても研究したいとのべ，本研究の意義と方向とを明らかにしている。

第一章では液体への固体の溶解現象について反応速度論に基づく理論的考察を行ない，溶解の速度式について考察している。

第二章では，液体ビスマスへのニッケル，銅，銀などの固体純金属の溶解速度を，温度をかえあるいは液体ビスマスの静的動的などの条件下で測定している。このさい反応進行の測定法としては化学分析のほか電気抵抗の変化を利用した連続的測定法を併用している。この結果，溶解速度が第一章で考察した一次反応式に従うこと，また溶解速度が液体—固体の界面に形成される拡散層中に溶け出した原子の拡散過程で律速されることを見出し，拡散過程に有効的に影響すると考えられる境界（拡散）層のモデルを考え，溶解現象を説明している。

第三章では，銅またはニッケルを溶質として含む液体ビスマス溶液へのニッケルまたは銅の溶解現象について研究している。この結果は第二章で導いた境界（拡散）層のモデルにおいて溶液中のニッケル—銅の相互作用を考慮すればよく説明出来ることをのべている。

第四章では，合金が溶解する場合の例として，液体ビスマスへの銅—ニッケル合金の溶解現象について

研究している。合金の場合も，溶解速度が純金属の場合と同様な溶解の速度式で近似的にあらわされることをみとめ，溶け出した合金成分のニッケル—銅の相互作用と合金組成を考慮したモデルによって溶解現象を説明している。

第五章では，銅またはニッケルをふくむビスマス溶液に対する銅—ニッケル合金の溶解現象について実験している。この場合には溶液を一方の合金元素で飽和させて考察を進めやすくしている。得られた結果を吟味し，第四章の考察にさらに検討を加えている。

第六章では，液体ビスマスに溶けにくい固体金属の例として純鉄，および鉄，ニッケル，クロム各二元合金の液体ビスマスに対する溶解現象を研究している。このような合金系においても溶解速度が第一章で導いた速度式に従うこと，および溶解速度恒数が合金成分とその組成によって決まると推論しうる結果を得ている。

第七章では本研究の工学的応用として不銹鋼の液体ビスマスによる腐食について研究し第六章での推論の結果が不銹鋼の腐食においてもあてはまることを知ると共に，反応論的な考察が顕微鏡的観察の結果と対応することを認めている。

総括には上記の結果を要約してのべている。

本論文は従来研究成果の少なかった液体金属と固体金属の反応について研究し，液体金属への固体金属の溶解現象を高温度まで研究し，境界（拡散）層のモデルを溶解現象の説明に適用することを提案した。この際研究は純金属とビスマスとの反応より出発し，固体を純金属，二元，三元合金に順次変化させると同時に液体のビスマスも合金溶液等に変化させ，それらを組合せ系統立ってビスマスへの固体金属の溶解を反応論的に研究したものでその結果を更に不銹鋼の腐食機構にまで発展させた。これらのことは原子炉材料学にはもとより冶金学にも寄与するところが大きい。

よって本論文は学位論文として価値あるものと認める。