

論 文

UDC 669-404 : 539.219.3 : 532.13

相応状態原理による溶融金属の粘性係数, 自己拡散係数
及び表面張力の推算について*

早稲田 嘉 夫**・大 谷 正 康**

The Estimation of Viscosity Coefficient, Self-diffusion Coefficient,
and Surface Tension of Molten Metals by the Principle of Corre-
sponding States

Yoshio WASEDA and Masayasu OHTANI

Synopsis:

The principle of corresponding states has been applied to the measurements of viscosity and self-diffusion of molten metals using the reducing form suggested by Helfand and Rice. In the present work, the parameters were determined by means of the pair potentials directly derived from the experimental structural data. Viscosity coefficient (η) and self-diffusion coefficient (D) data for several molten metals whose melting points are low were examined and the temperature dependence for molten metals are expressed by the following equations.

$$\eta = \eta^* (V^*)^{2/3} \times (1.28 \times 10^{-4}) \times (T_m M)^{1/2} / (M \rho)^{2/3} \quad (\text{Poise})$$

$$\log \eta^* (V^*)^{2/3} = (-0.11 \pm 0.08) + (0.55 \pm 0.09) (1/T^*)$$

$$D = D^* / (V^*)^{1/3} \times (1.28 \times 10^{-4}) \times (T_m / M)^{1/2} (M / \rho)^{1/3} \quad (\text{cm}^2 / \text{sec})$$

$$\log D^* / (V^*)^{1/3} = (-0.28 \pm 0.03) - (0.91 \pm 0.05) (1/T^*)$$

$$T^* = T \times (0.71 / T_m)$$

where T_m is the melting point in K , M is atomic weight, ρ is density (g/cm^3) and T is the absolute temperature. The simple form of surface tension (γ) was also derived from the relationship between viscosity coefficient and surface tension as follows;

$$\gamma = \eta^* (V^*)^{2/3} \times (T \cdot T_m)^{1/2} / (M / \rho)^{2/3} \quad (\text{dyne}/\text{cm})$$

Using these equations and density data, it is possible to estimate the values of viscosity coefficient, self-diffusion coefficient, and surface tension for any molten metals at any temperatures. The usefulness of these equations was demonstrated on the molten metals which have high melting points.

(Received March 22, 1974)

1. 結 言

液体理論において液体としての諸性質を統計力学的に論ずる場合, 二体分布関数と二体ポテンシャルが基本的情報である。前者はX線あるいは中性子線などの回折実験によつて求めることができ, 後者は実験によつて得た分布関数の情報をポテンシャルと分布関数との関係を表わす積分方程式 (Born-Green, Percus-Yevick, Hypernetted chain 方程式¹⁾など) に代入し, これを数値的に解くことによつて求めることができる。これらの基本的情報をもとに液体の諸性質を推測することが液体理論の目的の1つである。

著者ら²⁾は回折実験結果をもとに Born-Green 方程式を解いて, 多くの金属融体における二体ポテンシャルの情報を得ている。またこれらの情報を使用して多くの金属融体における自己拡散係数, 粘性係数及び表面張力を液体理論の1つである分布関数理論により導出し, 実測値とよい対応を示す結果を得ている。これらの計算結果は従来, 主として取り扱われてきた模型にもとづく Eyring-Frenkel の空孔理論, Cohen-Turnbull の自由体積理論あるいは Swalin の揺ぎ理論に比べて, 理論に含まれる近似の内容が明確である分布関数理論を用いた具体的な値として意義あるものと考えられる。しかし計算が複雑で実測値と比較できる結果の導出にかなりの手間

* 昭和 48 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 3 月 22 日受付

** 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (The Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Katahira, Sendai 980)

を要すること、回折実験による分布関数についての情報が不足していることなどから、現状では分布関数理論により任意の金属融体の任意の温度について自己拡散係数あるいは粘性係数などを求めることはできない。

一方、実用的観点から高温における鉄などの金属融体の自己拡散係数及び粘性係数などの物性測定が試みられてはいるが、主として実験的困難さのため測定がなされていない場合、あるいは溶鉄の粘性係数のごとく研究者によつて測定値にかなりの差異が認められる場合もあり³⁾ (Fig. 4 参照) 異なる観点からの検討が望まれている。

著者らによる金属融体における二体ポテンシャルの研究において、金属融体の二体ポテンシャルは不活性ガス元素のそれに比べてゆるやかな傾斜の反発部分を持ち、しかもこのペアポテンシャルの反発部分の傾斜は金属の種類によらずほぼ一定の値を示すので²⁾、一種の相応状態が成立するとみなせることが明らかにされている。これは金属融体の構造因子が第1次近似として金属の種類によらない剛体球模型⁴⁾で表わすことができる事実とも対応している。諸物性の解析に相応状態原理を応用する場合、基礎となるポテンシャルのパラメーターとしてどのような値を採用するかということが、重要な問題の1つである。これまでも金属融体の物性について相応状態原理を応用した研究は圧縮率など^{2, 3}報告されているが^{5, 6)}、これらの研究は二体ポテンシャルに関する情報が十分でなかつたので、Na と K について知られている Lennard-Jones 型ポテンシャルのパラメーターを採用し、他の金属に関するパラメーターが知られていないことから、ポテンシャルの情報を用いて物性値を整理するのではなく逆に、Na 及び K と共通な関係を得るためのポテンシャルのパラメーターを求めることを主眼の1つにしている、しかし現在金属の二体ポテンシャルとして以前の研究が採用している Lennard-Jones 型ポテンシャルが不適當であることは、衆知の事実である。

かかる観点から、回折実験結果をもとに Born-Green 方程式を解いて実験的に導出された二体ポテンシャル²⁾の情報をもとに、金属融体における粘性及び自己拡散に相応状態原理を応用し、検討を加えたので以下に報告する。さらに分布関数理論における粘性係数と表面張力との関係を利用して、表面張力の導出についても検討したので合わせて報告する。なお1000°C以下の測定は石英を使用できるため、精度のよい細管を作製することが容易であり、粘性、拡散とも比較的精度のよい結果が報告されている。しかし1000°C以上では精度のよい細管を作る適当な材料がないため、粘性測定におけるるつぼ

振動法などいろいろ工夫がなされているが、さきにも述べたように測定者による差違が認められる場合も多い³⁾。したがつて本研究では精度のよい測定結果が報告されている低融点金属の1000°C以下のデータを整理して物質に共通な相関関係を導出し、これを高融点の貴金属及び遷移金属融体に応用するという方針のもとに解析を行なつた。

2. 方 法

本研究では「物質の相違は二体ポテンシャルを規定する定数のみに起因するとし、諸量の単位をこれらの定数を用いて定めることにより、物質に共通な関係が成立する。」という相応状態原理⁷⁾を採用したので以下必要な基礎的事項について述べる。

PITZER⁸⁾が提案しているように、二体ポテンシャル $\phi(r)$ は(1)式のごとく簡単な関数で表わされるものとする。

$$\phi(r) = \epsilon \phi^*(r/\sigma) \dots\dots\dots (1)$$

ここで ϵ および σ はエネルギーと距離を表わすパラメーターであり、物質固有の値をとる。二体ポテンシャルを(1)式のごとく定義すれば、 ϕ^* は r/σ について物質に共通な関係式で表わせるので、相応状態原理が適用できることになる。なお(1)式による二体ポテンシャルの表現は、融解現象の理論⁹⁾などにしばしば用いられているものである。(1)式を用いると温度 T 、体積 V および圧力 P は次のごとく換算された量として表わされる。なお * 印はいずれも換算量を示す、

$$T^* = Tk/\epsilon \dots\dots\dots (2)$$

$$V^* = V/(N\sigma^3) \dots\dots\dots (3)$$

$$P^* = P\sigma^3/\epsilon \dots\dots\dots (4)$$

ここで k は Boltzmann 定数および N は Avogadro 数である。

HELFAND および RICE¹⁰⁾は(1)式にもとづく換算された諸量を流体内粒子に関する運動方程式の解に適用し、粘性係数(η)および自己拡散係数(D)の換算された表現が次式のごとく与えられることを示した、

$$\eta^*(T^*, P^*) = \eta \sigma^2/(m\epsilon)^{1/2} \dots\dots\dots (5)$$

$$D^*(T^*, P^*) = D m^{1/2}/(\epsilon^{1/2}\sigma) \dots\dots\dots (6)$$

ここで m は原子の質量である。なお本研究では金属融体を対象とするので、He 液体などにおいて問題となる量子効果は省略する。したがつて η^* および D^* は(5)及び(6)式のごとく温度 T^* ならびに圧力 P^* の関数となる。しかし粘性係数および自己拡散係数は圧力よりも温度に大きく依存することが実験的に確かめられていること¹¹⁾、また本研究では大気圧以下の圧力下での実測デ

ータを対象とするので、 η^* および D^* は温度 T^* のみの関数として取り扱うことにする。以下(5)式および(6)式を用いて検討した結果について述べる。

3. 解析結果ならびに考察

3.1 エネルギーパラメーター ϵ について

本研究ではできる限り実測データを基礎にして、金属融体における粘性係数および自己拡散係数を統一的に取り扱うことを目的としているので、解析に必要なパラメーター ϵ および σ のうち距離のパラメーター σ は次節で示すように実測密度で置き換えた¹²⁾。したがって解析に必要なパラメーターはエネルギーパラメーター ϵ のみである。さきにも述べたように著者ら²⁾ は多くの金属融体について実験的に二体ポテンシャル $\phi(r)$ を導出したので、これらの情報をもとにエネルギーパラメーター ϵ を決定した。実験的に導出された二体ポテンシャルの一例としてアルカリ金属の $\phi(r)$ を Fig. 1 に示す。金属融体の二体ポテンシャルの反発部分は不活性ガス元素の二体ポテンシャルに比べると、ゆるやかな傾斜であるがほぼ一定の値をもつこと、ポテンシャルの大きさは極大値 $\phi_{\max.}$ と極小値 $\phi_{\min.}$ の差を表わすパラメーター $\xi (= \phi_{\max.} - \phi_{\min.})$ によつて特徴づけられること、および振動挙動は Fig. 1 のごとく類似しており振幅の比 $\phi_{\max.}/\phi_{\min.} \approx 0.41$ で近似されることなどが明らかにされている²⁾。一方 HARRISON¹³⁾, HASEGAWA ら¹⁴⁾ ならびに SHYU ら¹⁵⁾ は pseudopotential 法により金属電子論の立場から金属の二体ポテンシャルを計算し、極小値 $\phi_{\min.}$ はほぼ融点 T_m に対応することを示している。著者らにより実験的に導出された二体ポテンシャルにおいてもこの傾向が確認されているので、これらの関係を用いれば二体ポテンシャルの大きさを表わすパラメーター ξ と、融点 T_m ととの間には次式の関係が成立する。

$$\xi = 1.41 kT_m \quad \dots\dots\dots (7)$$

この関係を用いれば温度は融点と次の関係で結ばれる。

$$T^* = T \times (0.71/T_m) \quad \dots\dots\dots (8)$$

したがって本研究では解析に必要なエネルギーパラメーター ϵ として、融点と(7)式の関係で結ばれる ξ を用いることにした。その結果実験的に二体ポテンシャルが求められていない金属元素についても、(7)式で表わされる関係を用いることにより相応状態原理の応用が可能となる。

3.2 金属融体の粘性および自己拡散における相関関係

粘性係数および自己拡散係数の換算された表現である(5)式ならびに(6)式は、実測値(η 及び D)を温度 T^* について整理すれば、物質に共通な相関関係が与えられ

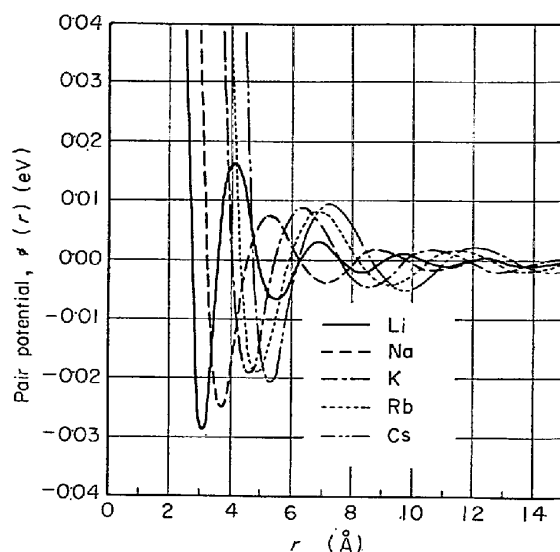


Fig. 1. Pair potential $\phi(r)$ of molten alkali metals²⁾.

ることを示している。したがって実測値を整理することにより物質に共通な相関関係を導出することが本節の主目的であるが、まずはじめに(5)式および(6)式をより使いやすくするために次のように書き換える。

換算された量、 η^* , D^* 及び V^* はいずれも温度 T^* の関数である。したがって(3)式を使つて(5)式および(6)式の σ を消去すれば体積の情報に置き換えることができる。すなわち原子量を M ならびに気体定数を R とすれば、それぞれ $M = N_m$ ならびに $k = R/N$ なる関係があるから、(5)式および(6)式は次のごとく書き換えられる。

$$\eta^* = \frac{V^{2/3}}{V^{*2/3}} \frac{N^{1/3}}{(MR\epsilon/k)^{1/2}} \cdot \eta \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$D^* = \frac{V^{*1/3}}{V^{1/3}} \frac{N^{1/3}M^{1/2}}{(R\epsilon/k)^{1/2}} \cdot D \quad \dots\dots\dots (10)$$

体積 V は密度を ρ とすれば、 $V = M/\rho$ の関係で表わされるので、温度 T^* に関する無次元量を表わす表現として最終的に次の関係式が得られる。

$$\eta^*(V^*)^{2/3} = \frac{(M/\rho)^{2/3}N^{1/3}}{(MR\epsilon/k)^{1/2}} \cdot \eta \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$D^*/(V^*)^{1/3} = \frac{N^{1/3}M^{1/2}}{(R\epsilon/k)^{1/2}(M/\rho)^{1/3}} \cdot D \quad \dots\dots\dots (12)$$

したがって(11)式および(12)式の表現を用いることにより前節で述べたように、解析に必要なパラメーターは ϵ のみとなる。

本研究の解析に使用した粘性係数 η , 自己拡散係数 D および密度 ρ の実測値の出典を Table 1 に一括して示す。

粘性係数および自己拡散係数の実測値を(11)式および(12)式に適用し、温度 T^* について得られた関係を Fig.

Table 1. Sources of viscosity, self-diffusion and density data.

	Viscosity (η)	Self-diffusion (D)	density (ρ)
Na	EWING, GRAND and MILLER (1)	MEYER and NACHTRIEB (6)	EWING, GRAND and MILLER (1)
K	EWING, GRAND and MILLER (1)	ROHLIN and LODDING (7)	EWING, GRAND and MILLER (1)
Rb Cs	ANDRADE and DOBBS (2) ANDRADE and DOBBS (2)		ANDRADE and DOBBS (2) ANDRADE and DOBBS (2)
Hg	IIDA (3)	BROOME and WALLS (8)	GROSSE (12)
Al	LIHL and SCHWEIGER (4)		PELZEL (13)
Ga	IIDA (3)	BROOME and WALLS (9)	HOATHER (14)
In	IIDA (3)	CARER, PAOLETTI and VICENTINI (10)	NAKAJIMA (15)
Tl	CRAWLEY (5)		CRAWLEY (5)
Sn	IIDA (3)	CARER, PAOLETTI and VICENTINI (10)	KIRSHENBAUM and CAHILL (16)
Pb	IIDA (3)	ROTHMAN and HALL (11)	GEBHALDT (17)
Sb	IIDA (3)		CRAWLEY and KIFF (18)
Bi	IIDA (3)		SERPAN and WITTENBERG (19)

(1) C. T. EWING, J. A. GRAND, and R. R. MILLER: J. Amer. Chem. Soc., **73** (1951), p. 1168

(2) E. N. da. C. ANDRADE and E. R. DOBBS: Proc. Roy. Soc., **211A** (1952), p. 12

(3) T. IIDA: Doctoral thesis, (1970), Tohoku University

(4) F. LIHL and A. SCHWEIGER: Z. Metallk., **58** (1967), p. 777

(5) A. F. CRAWLEY: Trans. Met. Soc. AIME, **243** (1968), p. 1851

(6) R. E. MEYER and N. H. NACHTRIEB: J. Chem. Phys., **23** (1955), p. 2309

(7) J. ROHLIN and A. LODDING: Z. Naturf., **17a** (1962), p. 1801

(8) E. F. BROOME and H. A. WALLS: Trans. Met. Soc. AIME, **243** (1968), p. 2177

(9) E. F. BROOME and H. A. WALLS: Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), p. 739

(10) G. CARER, A. PAOLETTI, and I. VICENTINI: Nuovo Cim., **10** (1958), p. 1088

(11) S. J. ROTHMAN and L. D. HALL: Trans. Met. Soc. AIME, **206** (1956), p. 199

(12) A. V. GROSSE: J. Phys. Chem., **68** (1964), p. 3419

(13) E. PELZEL: Z. Metallk., **32** (1940), p. 7

(14) W. H. HOATHER: Proc. Phys. Soc., **48** (1936), p. 699

(15) H. NAKAJIMA: J. Japan Inst. Metals., **37** (1973), p. 386

(16) A. D. KIRSHENBAUM and J. A. CAHILL: Trans. ASM, **55** (1962), p. 884

(17) E. GEBHALDT: Z. Metallk., **46** (1955), p. 90

(18) A. F. CRAWLEY and D. R. KIFF: Met. Trans., **3** (1972), p. 157

(19) C. Z. SERPAN, Jr., and L. J. WITTENBERG: Trans. Met. Soc. AIME, **221** (1956), p. 199

2に示す。Sb および Bi の粘性係数の結果は他の結果からのずれを示しているが、他の金属元素については粘性係数ならびに自己拡散係数とも物質に共通な相関関係が成立していることがわかる。Sb および Bi が他の低融点金属と異なる相関関係を示すことは、二体ポテンシャルの相違に起因するものと考えられる。すなわち著者ら²⁾が実験データをもとに導出した Sb および Bi の二体ポテンシャルは Fig. 3 に示すような振動挙動をもっており、Fig. 1 に示したアルカリ金属の二体ポテンシャルとは異なっている。このような振動挙動の差違は、「二体ポテンシャルが相似形をしているので相応状態原

理の適用が可能である。」とした仮定に適合しないことを意味する。したがって Sb 及び Bi の結果に対してはこの点を考慮すべきである。Sb 及び Bi の二体ポテンシャルに観測される乱れた波形の振動挙動は、これらの金属元素の Fermi 面が単純な球面でないことなどに起因すると考えられるが²⁾、本研究の目的とは若干異なる問題であるから、これ以上詳細な議論は省略する。

Fig. 2 に示す結果より、金属融体の粘性係数及び自己拡散係数の温度に対する物質に共通な相関関係として最小二乗法を適用した結果次式が得られた。なお粘性係数における相関関係導出の際、前述の理由から Sb 及び Bi

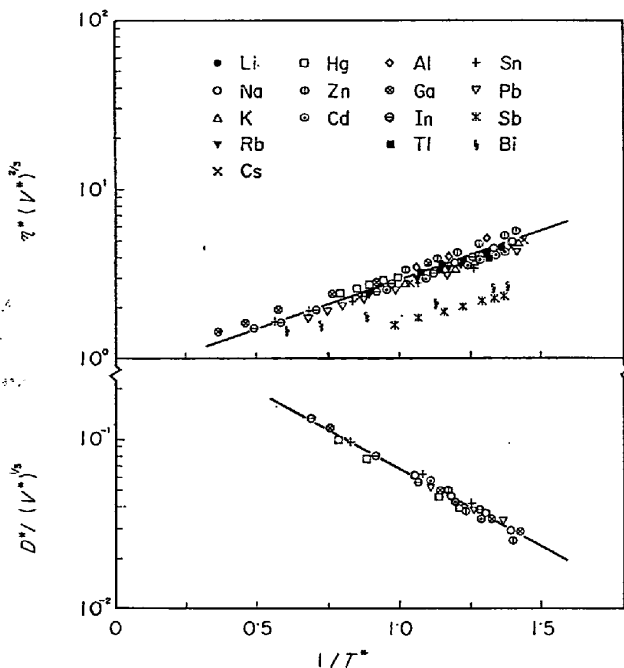


Fig. 2. Relationship between $\eta^*(V^*)^{2/3}$ or $D^*/(V^*)^{1/3}$ and $1/T^*$ for viscosity coefficient and self-diffusion coefficient of molten metals.

の結果は除外した。

(i) 粘性係数について

$$\log \eta^*(V^*)^{2/3} = (-0.11 \pm 0.08) + (0.55 \pm 0.09) (1/T^*) \dots \dots \dots (13)$$

(ii) 自己拡散係数について

$$\log D^*/(V^*)^{1/3} = (-0.28 \pm 0.03) - (0.91 \pm 0.05) (1/T^*) \dots \dots \dots (14)$$

なお $1/T^*$ 軸における 0.75 および 1.25 の 2 点について信頼限界 95% として信頼区間を評価し、引き得る直線の範囲を(13)および(14)式に誤差として示した。これについては DEMING の方法¹⁶⁾による検討も行ない、ほぼ同じ結果を得ることを確認した。

3.3 本研究において得られた相関関係の応用

前節に示したとおり温度について物質に共通な相関関係が(13)式および(14)式のように得られたので、逆にこの相関関係を用いると、エネルギーパラメーター ϵ 及び密度 ρ の情報さえ与えれば、任意の金属融体の任意の温度の粘性係数ならびに自己拡散係数を導出することができる。これはとくに高融点金属について、レベテーション法などにより密度測定は報告されているが、実験的困難さから粘性係数あるいは自己拡散係数の測定が実施されていない場合に予測値を導出できることを示している。また熔融鉄の粘性係数のように測定者によつて実測値に差違が認められる場合、全く異なる観点からの指針を与えることができるという利点をもっている。

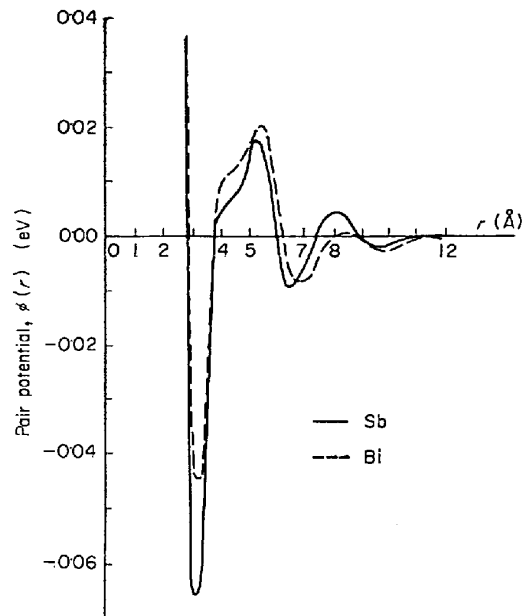


Fig. 3. Pair potential $\phi(r)$ of molten Sb and Bi²⁾.

このような観点から k および R に具体的な数値を代入し、同時に(7)式を用いて(11)式及び(12)式を書き換え、それぞれの単位を η (Poise), D (cm^2/sec), ρ (g/cm^3), T_m (K) で表わせば次の関係式が得られる。

(i) 粘性係数について

$$\eta = \eta^*(V^*)^{2/3} \times 1.28 \times 10^{-4} \times \frac{(T_m M)^{1/2}}{(M/\rho)^{2/3}} \dots \dots \dots (15)$$

(ii) 自己拡散係数について

$$D = D^*/(V^*)^{1/3} \times 1.28 \times 10^{-4} \times \left(\frac{T_m}{M} \right)^{1/2} \left(\frac{M}{\rho} \right)^{1/3} \dots \dots \dots (16)$$

一方金属製錬過程において、金属融体の表面付近の状況が金属内での気泡や介在物の生成、あるいは金属とスラグの分離などに重要な役割をしているので、表面張力も製錬分野における重要な基礎物性の一つである、BORN-GREEN¹⁷⁾及び FOWLER¹⁸⁾により粘性係数(η)ならびに表面張力(γ)について次式が提案されている。

$$\eta = \frac{2\pi}{15} \left(\frac{m}{kT} \right)^{1/2} \rho_0^2 \int_0^\infty \frac{d\phi(r)}{dr} g(r) r^4 dr \dots (17)$$

$$\gamma = \frac{\pi}{8} \rho_0^2 \int_0^\infty \frac{d\phi(r)}{dr} g(r) r^4 dr \dots \dots \dots (18)$$

なおこれらの分布関数理論による関係式において $g(r)$ は回折実験により得られる二体分布関数、 ρ_0 は平均原子数密度で、 $\rho_0 = \rho N/M$ により求められる。下地¹⁰⁾ が指摘しているように(17)式及び(18)式を用いば、表面張力と粘性係数の間に次の関係が成立する。

$$\gamma = \frac{15}{16} \left(\frac{m}{kT} \right)^{1/2} \eta$$

Table 2. Comparison of calculated viscosity coefficient, self-diffusion coefficient and surface tension values for molten simple metals with experimental data.

	Temp. (°C)	η (poise)			$D \times 10^{-5}$ (cm ² /sec)			γ (dyne/cm)		
		B-G	This work	Exp.	R-K	This work	Exp.	F	This work	Exp.
Li	180	0.0022	0.0059	0.0059	9.38	6.7	6.81	150	410	389
Na	100	0.0071	0.0068	0.0066	7.72	4.1	4.19	230	220	191
K	65	0.0059	0.0051	0.0051	6.61	3.7	4.01	150	130	101
Rb	40	0.0059	0.0067	0.0067	4.76	2.6	2.72	95	110	78
Zn	450	0.027	0.023	0.035	3.71	2.7	2.10	770	650	810
Cd	350	0.027	0.025	0.025	2.70	2.2	2.25	540	500	560
Hg	15	0.016	0.016	0.015	1.29	1.6	1.79	170	160	480
Ga	50	0.009	0.015	0.021	1.65	2.0	1.97	160	270	735
In	160	0.026	0.021	0.017	2.92	1.7	2.48	450	350	560
Sn	250	0.020	0.021	0.018	2.94	2.0	3.74	360	380	575
Pb	340	0.022	0.028	0.024	2.35	1.7	2.50	330	410	480

B-G : Value calculated by the Born-Green theory, R-K : Value calculated by the Rice-Kirkwood theory.

F : Value calculated by the Fowler theory.

Table 3. Comparison of calculated viscosity coefficient, self-diffusion coefficient and surface tension of molten noble and transition metals with experimental data.

	Temp. (°C)	η (Poise)			$D \times 10^{-5}$ (cm ² /sec)			γ (dyne/cm)		
		B-G	This work	Exp.	R-K	This work	Exp.	F	This work	Exp.
Cu	1 100	0.041	0.044	0.038	5.65	3.2	4.66	1 450	1 500	1 300
Ag	1 000	0.038	0.041	0.037	4.24	2.8	3.22	1 120	1 080	980
Au	1 100	0.062	0.059	0.051	2.97	2.2	—	1 130	1 140	1 130
Fe	1 600	0.043	0.046	0.046	7.01	4.3	—	2 120	2 260	1 840
Co	1 550	0.041	0.050	0.039	8.04	3.7	—	1 950	1 840	1 940
Ni	1 500	0.040	0.048	0.043	7.29	4.2	—	2 060	2 010	1 930

B-G : Value calculated by the Born-Green theory, R-K : Value calculated by the Rice-Kirkwood theory,

F : Value calculated by the Fowler theory.

$$= (0.85 \times 10^4) \times \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \eta$$

$$= \eta^* (V^*)^{2/3} \times 1.09 \times \frac{(T T_m)^{1/2}}{(M/\rho)^{2/3}} \dots \dots \dots (19)$$

したがって本研究では(19)式を用いて表面張力に関する検討も合わせて行なった。

高融点金属にこれらの式を応用するに先立ち、アルカリ金属などの低融点金属の粘性係数、自己拡散係数及び表面張力の導出を試みた。Table 2に融点近傍の温度について得られた結果を、分布関数理論による計算値²⁾ならびに実測値とともに示す。本研究において得られた関係式は、分布関数理論による結果と類似の値を与えることが認められた。しかも本研究結果は分布関数理論に比べて取り扱いが簡単で、しかも応用範囲が広いという特徴をもっている。なお本研究結果は二体ポテンシャルを用いており、分布関数理論と同じ基礎物理量に基づいているといえる。

一方著者らは貴金属ならびに Fe, Co, Ni などの遷移金属融体の二体ポテンシャルを低融点金属の場合と同じ方法で実験的に導出し、アルカリ金属の二体ポテンシャルと同様、単純波形の振動型であることを見出している²⁰⁾²¹⁾。これは貴金属ならびに遷移金属融体についても、本研究において示した相応状態原理の適用が可能であることを意味している。

以上の検討結果をふまえて、高融点である貴金属(Cu, Ag, Au)及び遷移金属(Fe, Co, Ni)について(13)式～(19)式を応用し、融点近傍の温度における粘性係数、自己拡散係数及び表面張力の導出を行なった。お密度の情報として、貴金属については WILLSON の収録に²²⁾、遷移金属については斎藤ら²³⁾によつて報告されている値を使用した。Table 3に本研究結果を、分布関数による計算値²⁰⁾²¹⁾ならびに実測値^{3),22)}とともに示す。自己拡散係数に関する実測値が少ないという問題はあるが、本研究

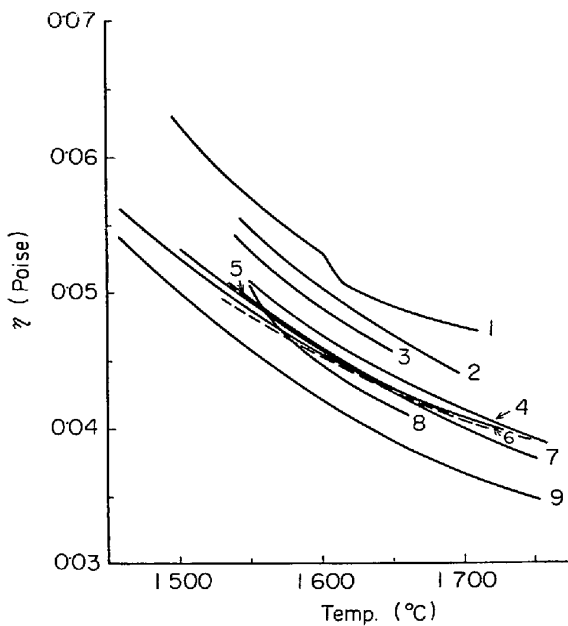


Fig. 4. Comparison of calculated viscosity coefficient for molten iron with experimental data (ref. 3). The dashed curve shows the result of this work.

1. Ogino et al. 2. Saito et al. 3. Schenck et al.
4. Saito and Watanabe 5. Narita and Onoue
6. Cavalier 7. Lucas 8. Kawai and Tsuji
9. Thiele

結果は実測値をほぼ再現しているといえる。

溶鉄の粘性係数は主として実用上の観点から、高融点金属のなかでは比較的多くの測定結果が報告されている。しかしさきにも述べたように高温測定であり、アルミナをつぼと溶鉄との反応、雰囲気の影響などの実験上の問題が伴うため測定精度は必ずしも十分ではなく、Fig. 4のごとく測定者による差が認められる³⁾。図中破線で示した値は相応状態原理を応用した本研究結果である。本研究結果は成田・尾上、斎藤・渡辺、川合・辻、CAVALIER 及び LUCAS らの値に近く、溶鉄の粘性係数に対して異なる立場からの指針を与えているといえる。溶鉄の密度についても測定者による差が3%程度報告されているが³⁾、(14)式及び(15)式が示すように密度の値は2/3乗あるいは1/3乗の形で寄与するので、 η 、 D ならびに γ の値への影響は小さい。たとえば、1600°Cの溶鉄について $\rho=6.9 \text{ g/cm}^3$ の場合、 $\eta=0.044 \text{ Poise}$ 、 $D=4.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $\gamma=2170 \text{ dyne/cm}$ であるのに対し、 $\rho=7.1 \text{ g/cm}^3$ の場合、 $\eta=0.045 \text{ Poise}$ 、 $D=4.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $\gamma=2210 \text{ dyne/cm}$ である。

一方 Ti, V, Cr 及び Mn はいわゆる鉄族金属として実用的にも重要な金属元素であり、基礎物性としてこれらの金属融体における粘性係数などの値が切望されてい

Table 4. Calculated values for viscosity coefficient, self-diffusion coefficient and surface tension of molten Ti, V, Cr and Mn.

	Temp. (°C)	η (Poise)	$D \times 10^{-5}$ (cm^2/sec)	γ (dyne/cm)
Ti	1720	0.037	4.1	2030
V	1920	0.037	5.7	2060
Cr	1890	0.038	5.9	1950
Mn	1660	0.026	7.0	1300

る。しかしこれらの金属融体については、斎藤ら²³⁾によるレビテーション法を用いた密度の測定結果が報告されているのみで、粘性係数、自己拡散係数及び表面張力に関する情報はないようである。前述のように著者ら²¹⁾は Fe, Co 及び Ni の二体ポテンシャルは Fig. 3 に示した Sb 及び Bi の二体ポテンシャルにみられるような乱れた振動波形をもたず、Fig. 1 に示したアルカリ金属の二体ポテンシャルと同様、単純な減衰波形を示す振動型であることを明らかにしている。この結果より「Ti, V などの鉄族金属融体の二体ポテンシャルは第1次近似として Fe, Co 及び Ni の二体ポテンシャルと類似である。」と考えてもよいと思われる。この仮定を導入すれば Ti, V, Cr 及び Mn にも相応状態原理を応用することがができる。この考えにもとづき、本研究において示された方法を用いて Ti, V, Cr 及び Mn の融点近傍の温度について導出した粘性係数、自己拡散係数および表面張力を Table 4 に示す。なお計算に必要な密度の情報は Fe, Co 及び Ni の場合と同様、斎藤ら²³⁾の値を用いた。Table 4 に示す本研究結果は、Mn は Ti 及び Cr などより粘性係数が小さいという従来から予想されている結果³⁾とも対応しており、これらの金属融体の粘性係数、自己拡散係数及び表面張力に関する指針を与えるものと考えられる。

4. 結 言

低融点金属融体の粘性係数及び自己拡散係数の測定値に相応状態原理を応用した結果、温度について次式で与えられる物質に共通な相関関係を得た。

(i) 粘性係数について

$$\log \eta^* (V^*)^{2/3} = (-0.11 \pm 0.08) + (0.55 \pm 0.09) (1/T^*)$$

(ii) 自己拡散係数について

$$\log D^* (V^*)^{1/3} = (-0.28 \pm 0.03) - (0.91 \pm 0.05) (1/T^*)$$

一方任意の金属融体の任意の温度における粘性係数 η (Poise) 及び自己拡散係数 D (cm^2/sec) を求めるた関

式を, 本研究において得られた相関関係, 原子量 M , 融点 $T_m(K)$ および密度 $\rho(g/cm^3)$ を用いて次のごとく導出した.

$$\eta = \eta^* (V^*)^{2/3} \times (1.28 \times 10^{-4}) \times \frac{(T_m/M)^{1/2}}{(M/\rho)^{2/3}}$$

$$D = D^* / (V^*)^{1/3} \times (1.28 \times 10^{-4}) \times \left(\frac{T_m}{M} \right)^{1/2} \left(\frac{M}{\rho} \right)^{1/3}$$

$$T^* = T \times (0.71/T_m)$$

また分布関数理論において提案されている粘性係数及び表面張力に関する理論式を用いて, 表面張力 γ (dyne/cm) についても次の関係式を導出した.

$$\gamma = \eta^* (V^*)^{2/3} \times 1.09 \times \frac{(T T_m)^{1/2}}{(N/\rho)^{2/3}}$$

これらの関係式を用いれば, 任意の金属融体の任意の温度における粘性係数, 自己拡散係数および表面張力を密度 ρ の値から求めることができる.

これらの関係式を低融点金属に適用した結果, 分布関数理論による計算値と類似の結果を与えることが確かめられた. さらにこれらの関係式を貴金属ならびに遷移金属などの高融点金属融体に適用し, これらの金属融体における粘性係数, 自己拡散係数及び表面張力の予測値を導出した. なお Sb, Bi など二体ポテンシャルの挙動がいわゆる simple liquid metal の二体ポテンシャルと異なる金属融体については, 本研究結果を応用することができない. これは今後の課題の1つである.

おわりに本研究に関し有益な御教示, 御援助頂いた東北大学選鉱製錬研究所徳田昌則博士ならび大谷研究室各位に深く感謝の意を表す.

文 献

- 1) たとえば, N. H. MARCH: Liquid Metals, (1968), p. 30, [Pergamon Press]
- 2) 早稲田嘉夫, 大谷正康: 日本金属学会誌, 36 (1972), p. 1016
- 3) 溶鋼溶滓部会: 溶鉄・溶滓の物性値便覧, (1972) p. 38, [日本鉄鋼協会]
- 4) N. W. ASHCROFT and J. LEKNER: Phys. Rev., 145(1966), p. 83
- 5) T. W. CHAPMAN: Mater. Sci. Eng., 1 (1966), p. 65
- 6) A. D. PASTERNAK: Mater. Sci. Eng., 3 (1968), p. 65
- 7) J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS and R. B. BIRD: Molecular Theory of Gases and Liquids, (1954), p. 243 [Wiley]
- 8) K. S. PITZER: J. Chem. Phys., 7(1939), p. 583
- 9) C. DOMB: Nuovo Cimento Suppl., 9 (1958), p. 9
- 10) E. HELFAND and S. A. RICE: J. Chem. Phys., 32(1960), p. 1642
- 11) P. W. BRIDGMAN: Physics of High Pressure, (1949), p. 197 [G. Bell & Sons Ltd.]
- 12) 距離のパラメーター σ を密度で置き換えた解析は著者らとは異なる立場から独立に Pasternak によっても報告されている.
A. D. PASTERNAK: Phys. Chem. Liquids, 3 (1972), p. 41
- 13) W. A. HARRISON: Phys. Rev., 136(1964), P.A 1107
- 14) M. HASEGAWA and M. WATABE: J. Phys. Soc. Japan, 32(1972), p. 14
- 15) W. M. SHYU, J. H. WEHLING, M. R. CORDES and G. D. GASPARI: Phys. Rev., B4 (1971), p. 1802
- 16) W. E. DEMING: 推計学によるデータのまとめ方 (森口繁一訳) (1950), p. 153 [岩波書店]
- 17) M. BORN and H. S. GREEN: Proc. Roy. Soc., A190(1947), p. 455
- 18) R. H. FOWLER: Proc. Roy. Soc., A159(1937), p. 229
- 19) M. SHIMOJI: Adv. Phys., 16(1967), p. 705
- 20) Y. WASEDA and K. SUZUKI: Phys. Stat. Sol. (b), 57(1973), p. 351; Scripta Met., 7(1973), p. 1157
- 21) 早稲田嘉夫, 徳田昌則, 大谷正康: 選研集報, 30 (1974) p.1
- 22) J. R. WILLSON: Met. Rev., 10 (1965), p. 381
- 23) T. SAITO, Y. SHIRAISHI and Y. SAKUMA: Trans. ISIJ, 9(1969), p. 118