

(153)

溶融合金の粘性と活量との関係について

大阪大学工学部 ○飯田孝道, 上田 茂, 森田善一郎

I 緒言

活量と粘性はともに原子間の相互作用を表わすので、金属製錬の基礎として重要な概念あるいは物性であり、それについて従来より多くの研究がなされてきた。しかしながら活量は平衡状態(熱力学)で導入された概念であるのに対し、粘性は非平衡状態で定義された物性なので、活量と粘性との関係はまだ明らかにされていない。そこで製錬を多面的に理解するために、前報¹⁾の混合熱と粘性との関係に続き、定量的な立場から、活量係数と粘性との関係についての考察を行なった。

II 方法および結果

著者らは先に溶融合金の相互作用を端的に表わす過剰粘度を考えることにより、粘度と混合熱を結ぶ簡単な関係式を導いた。¹⁾ 正則溶液の場合には、混合熱と活量係数の関係は熱力学的によく知られているので、過剰粘度と活量係数の関係も容易に定式化される。すなわち

$$\Delta\eta = (x_1\eta_1 + x_2\eta_2) \left[-\frac{5x_1x_2(\sigma_1 - \sigma_2)^2}{(x_1\sigma_1^2 + x_2\sigma_2^2)} + 2 \left\{ \sqrt{1 + \frac{x_1x_2(\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2})^2}{(x_1\sqrt{m_1} + x_2\sqrt{m_2})^2}} - 1 \right\} - 0.12(x_1\ln\gamma_1 + x_2\ln\gamma_2) \right]$$

ここで、 $\Delta\eta$: 過剰粘度(cP), x : モル分率, η : 純金属の粘度(cP), σ : 刚体球の直径(Paulingのイオン半径を用いる), m : 原子の質量($m = M/N_A$, M : 原子量, N_A : アボガドロ数), γ : 活量係数,添字1, 2は成分を表わす。

上式の〔 〕内の第1項, 2項は原子(イオン)間の衝突による過剰粘度への効果, 活量係数を含む第3項は衝突によらない効果を表わしている。上式は、その意味から考えて、正則溶液またはそれに近い溶液に対してよく成り立ち、正則溶液から著しく偏位する合金系については定量的によい一致は得られないものと予想される。

2元系溶融合金の粘度の実測値と上式からの計算値との比較の結果、正則溶液あるいはそれに近い合金系ではそれらはよい一致を示した。それらの結果の一部を図に示した。活量係数は実験値を用いたが、Fe-Mn系は理想溶液に近いことが知られているので、全組成にわたり $\gamma = 1$ として粘度計算を行なった。純Mnの粘度は計算値である。またFe-Mn系の負の過剰粘度は両金属のイオン半径(Fe 3価 0.60Å, Mn 2価 0.80Å)の差のみによるものである。

粘度の実測値と計算値が一致しない場合、粘度、活量係数などが正確な値であれば、それらの不一致はエントロピー項すなわち溶融合金の構造を反映しているものと考えられる。しかし厳密にそれらを検討するには現状では上式の妥当性とともに、粘度、活量係数、分布関数などのデータの精度が重要な問題である。

1) 飯田, 上田, 森田: 鉄と鋼, 61(1975), S491

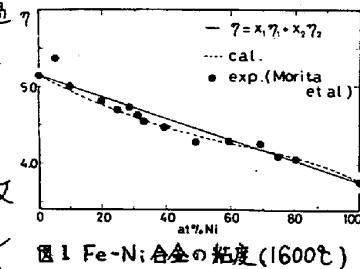


図1 Fe-Ni合金の粘度(1600°C)

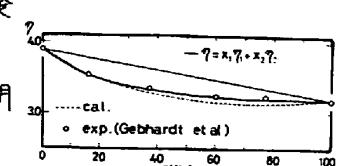


図2 Cu-Ag合金の粘度(1100°C)

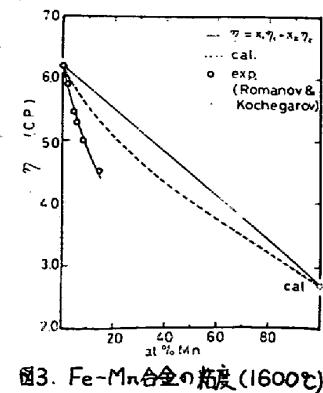


図3. Fe-Mn合金の粘度(1600°C)