

熔融金属の粘度と熱力学諸量との関係

高平 信幸*

1. はじめに

融体の粘度は精錬や連続铸造などの製鋼分野において重要な物性の一つであり、実験および理論の両方から長年、研究されている。融体の粘度の推算は古くからなされており、熔融金属の粘度に関する分子論的研究の最初の試みは Andrade によってなされた⁽¹⁾。その後、Eyring ら^{(2),(3)}、Hirai⁽⁴⁾、早稲田ら⁽⁵⁾により純金属の粘度の温度依存性の式が提案されている。また、Ganesan ら⁽⁶⁾は Al-Cu 合金について濃度と温度について、また、Zivkovic⁽⁷⁾は Au-Ag-Cu 系について BBK の式⁽⁸⁾を基に濃度について、それぞれパラメータフィッティングした実験式を述べている。

溶融合金の過剰粘度については、より理論性を加えた式がいくつか報告されている。飯田ら⁽⁹⁾はこの過剰粘度を混合熱や活量係数から推算することを考えた。Seetharaman ら⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾は Eyring ら⁽²⁾⁽³⁾の絶対速度論を基にギブス自由エネルギーから導出した過剰粘度項を加えた半理論式を構築した。Kucharski ら⁽¹²⁾は粘度の過剰項を粒径(モル体積)およびせん断力による係数から求めた半理論式を考案した。

酸化物融体の粘度については、広い成分系について比較的良好に粘度を再現する Urbain⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾や飯田⁽¹⁶⁾らの式がある。前者は Arrhenius 型の式の粘度係数に温度項を持たせた Weymann の経験式と同様の形式を有し成分により組成に係数を与え、後者はネットワークパラメータと塩基度指標を用いた経験式である。また、光学塩基度に着目した式は Mills ら⁽¹⁷⁾も考案した。Seetharaman ら⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾は合金の場合同様、絶対速度論を基にギブスエネルギーから導出した過剰粘度項を加えた半理論式を構築した。

また、近年、酸化物融体の粘度については、融体の結合状態、特に SiO₂ のネットワーク構造に着目した式が Nakamoto ら⁽²⁰⁾、Kondratiev ら⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾、Shu ら⁽²⁴⁾⁻⁽²⁶⁾から

それぞれ提案されており、融体中の結合および熱力学量から粘度を推算できる可能性を示している。

ところで、金属の場合、原子の結合が切断されることで粘性流れが生じる。著者は、その結合の状態は熱力学諸量の 1 つであるエンタルピーと関係があると考え、金属などの粘度の温度依存性をエンタルピーや比熱などの熱力学量で表現することを検討している。

2. 純金属⁽²⁷⁾

(1) 粘度式

純金属融体の場合、原子の結合は常に切断と形成を繰り返していると考えられている。融体中の原子が結合している確率は温度 T の関数であると考えられ、定数 A を用いて $\exp(A/T)$ で表される。加えて、融体の粘度は一般的に、温度の上昇と共に低下するので、粘度 η と結合の確率との関係は以下の式で与えられる⁽¹⁾。

$$\eta \propto \exp\left(\frac{A}{T}\right) \quad (1)$$

本研究では融体の粘度に与える温度の影響を検討する上で、原子結合の強さに着目する。融体に外から力が加わると、その結合が切断され粘性流れが生じると考える。つまり、粘度は原子間の結合の強さに依存する。ここでは、結合の状態を表すものとして純物質のエンタルピーを用いる。原子間の結合の形成の確率は式(1)で表されるものの、温度の関数として結合状態を表す項が見当たらない。そこで、本モデルではエンタルピー H (J/mol) を式(1)に加えて以下のように書き直す。

$$\eta \propto \exp\left(\frac{A' - kH/R}{T}\right) \quad (2)$$

ここで、 k は定数、 R は気体定数 (J/mol/K) である。式(2)中の粘度 η を定数 C (mPa · s) で割ることで式(3)のように

* 日本製鉄技術開発本部；主幹研究員(〒292-1141 君津市君津1番地)
Relationship between Viscosities of Molten Metals and Thermodynamic Quantity; Nobuyuki Takahira (R & D Laboratories, NIPPON STEEL CORPORATION, Kimitsu)
Keywords: *viscosity, metal, alloy, thermodynamics, enthalpy, estimation*
2019年6月19日受理[doi:10.2320/materia.58.641]

無次元化する。また、定数 k および C の詳細は後述する。

$$\frac{\eta}{C} = \exp\left(\frac{A' - kH/R}{T}\right)$$

$$RT \ln\left(\frac{\eta}{C}\right) = RA' - kH \quad (3)$$

温度が T_0 (基準状態) か温度 T_1 へ変化したと、式(3)から以下の関係が得られる。

$$RT_1 \ln\left(\frac{\eta_1}{C}\right) - RT_0 \ln\left(\frac{\eta_0}{C}\right) = -(kH_1 - kH_0)$$

$$\eta_1 = \eta_0^{T_0/T_1} C^{1 - T_0/T_1} \exp\left(-\frac{k(H_1 - H_0)}{RT_1}\right) \quad (4)$$

ここで、 η および H はそれぞれ、温度 T_1 における粘度 (mPa·s) およびエンタルピー (J/mol) である。ここで基準の温度を融点 T_m とし、新たな温度を融点以上の任意の温度 T とすると、式(4)は以下のように書き直される。

$$\eta = \eta_m^{T_m/T} C^{1 - T_m/T} \exp\left(-\frac{k(H - H_m)}{RT}\right) \quad (5)$$

(2) 定数 k

k の値の意味を次のように考える。図1に示すように融体中の原子もほぼ最密充填で配列していると仮定する。この場合、●の原子を中心に表す同じ高さに6個(○)、一段手前に3個(破線の○)、一段奥に3個(●)の計12個の原子がある。流動によって、中心の層から見て一段手前の層が右に移動する場合は一段手前の層の3個の原子の内の1個が中心の●の原子との結合が切れ、反対に、左に移動する場合は一段手前の層の3個の原子の内の2個が中心の●の原子との結合が切れる。つまり、周囲12個の原子の内、一段手前の層において平均1.5個の、一段奥の層と合わせると3個の結合状態が変化するため、1 mol 当りのエンタルピーの $3/12 = 1/4$ が影響を受けるので k の値は $1/4$ となると考える。

(3) 定数 C

C は粘度 η と式(2)中の指数項と結びつける定数であり、実験データから求める。この定数 C を決定するために、Sato らにより報告されている19種類の金属および半金属 (Fe, Co, Ni, Si, Cu, Au, Ag, Ge, Al, Mg, Sb, Zn, Pb, Cd, Tl, Bi, Sn, In, Ga) の粘度の測定値⁽²⁸⁾⁻⁽³¹⁾に着目した。これらの物質の粘度と温度との関係は以下に示す Arrhenius 型の式で

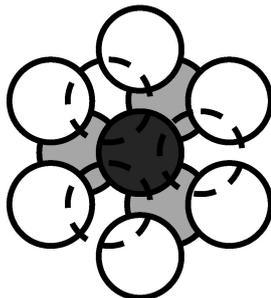


図1 最密充填の模式図。

表すことができる。

$$\eta = B \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (6)$$

ここで、 B (mPa·s) および E (J/mol) は定数である。

また、多くの金属の融体の比熱 C_p (J/mol/K) は温度に依存せず一定であり、エンタルピーは以下のように表されることが知られている。

$$H = H_{\text{ref}} + C_p T \quad (7)$$

ここで H_{ref} は標準のエンタルピー (J/mol) である。また、 $A'/k - H_{\text{ref}}$ を Q で書き直すと、式(3)は以下となる。

$$\eta = C \exp\left(-\frac{kC_p}{R}\right) \exp\left(-\frac{kQ}{RT}\right) \quad (8)$$

式(6)と式(7)を見比べると、式(6)中の B は式(8)中の $C \exp(-kC_p/R)$ に相当する。

Fe, Co, Ni の比熱については最近の Fukuyama らから報告された値⁽³²⁾⁻⁽³⁴⁾を、その他の物質の比熱については SGTE データベースを用いた。溶融 Au, Pb, Tl, Bi, Sn, In, Ga の比熱はわずかながら温度依存性を持つものの、その影響はわずかであるのでここでは無視した。

図2に式(6)中の B と式(7)中の $\exp(-kC_p/R)$ との関係を示す。Si, Au, Ge, Sb, Mg を除外するものの、図2中に黒丸で示した14種類の金属についてはひとつの直線関係であらわすことができ、その傾きから定数 C は 0.984 (mPa·s) と求められた。

(4) 純金属の粘度の推算

本モデルはある温度における粘度が既知の場合に、任意の温度における粘度を推算するものである。ここでは、このある基準の温度 T_0 を融点とし、14種類の金属 (Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Al, Zn, Pb, Cd, Tl, Bi, Sn, In, Ga) の融点における粘度を文献⁽²⁸⁾⁻⁽³¹⁾から読み取った。具体的には、読み取った温度と粘度との関係が Arrhenius 型の式で表されるものとし、その式から融点における粘度を得た。図3にこれらの金属の融点以上の温度における式(5)を用いた粘度の推算値を実験値⁽²⁸⁾⁻⁽³¹⁾と共に示す。この図より、本モデルは溶融金属の

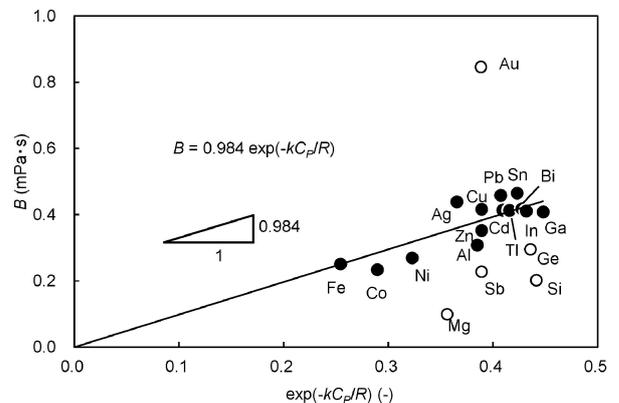


図2 式(6)の B の値と式(8)の $\exp(-kC_p/R)$ との関係。

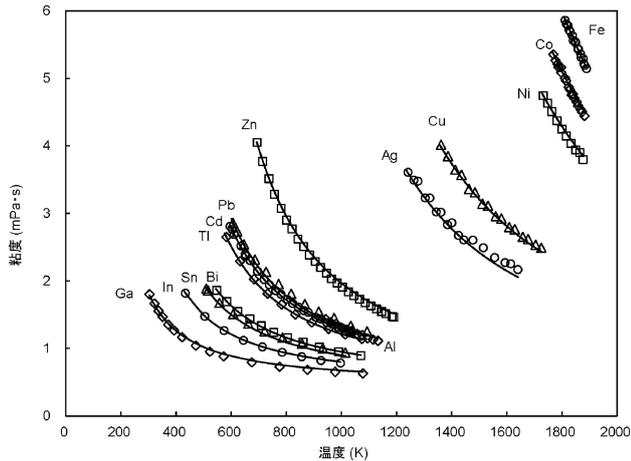


図3 純金属の粘度と温度との関係。
(プロット：実験値⁽²⁸⁾⁻⁽³¹⁾，実線：本推算値)

粘度の実験値を良好に再現することが確認できた。

3. 二元系合金の粘度の推算

融体の粘度の温度依存性とエンタルピーとのこれらの関係は多くの二元系合金についても成り立つ。ここでは、二元系の合金の例として Fe-Ni 系と Zn-Al 系について示す。これらの二元系合金の粘度は文献⁽²⁹⁾⁽³⁵⁾の値を用いた。SGTE データベースによるとこれらの二元系合金の混合のエンタルピーの温度依存性の項はない。つまり、これらの二元系合金の基準とした温度から任意の温度へのエンタルピーの変化は、各純金属のエンタルピー変化の組成加成性で表される。

ところで、これらの二元系合金であっても図1と同様に融体中の原子はほぼ最密充填で配列していると仮定すると、定数 C および k の値は変わらないので上述の値を用いることができると考えられる。上述の純金属の場合、融点を基準の温度としたが、Fe-Ni 二元系では 1650 K とし、Zn-Al 系では 650 K とした。これらの基準の温度における粘度も純金属の場合と同様に、読み取った温度と粘度との関係が Arrhenius 型の式で表されるものとし、その式から求めた。

図4 および図5 に Fe-Ni および Zn-Al 二元系の融体の粘度の推算値を実験値⁽²⁹⁾⁽³⁵⁾と共に示す。これらの図より、本モデルはこれらの二元系合金についても実験値を良好に再現することが確認できた。

4. おわりに

熔融純金属について、融点などのある温度 T_0 (K) における粘度 η_0 (mPa·s) が既知の場合に、任意の温度 T (K) における粘度 η (mPa·s) を推算する式を融体のエンタルピーの変化を用いて以下のように構築した。

$$\eta = 0.984^{1 - T_0/T} \eta_0^{T_0/T} \exp\left(-\frac{H - H_0}{4RT}\right) \quad (9)$$

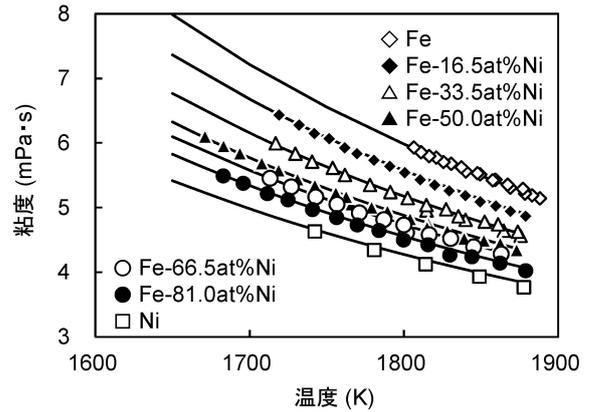


図4 Fe-Ni 二元系合金の粘度と温度との関係。
(プロット：実験値⁽²⁹⁾，実線：本推算値)

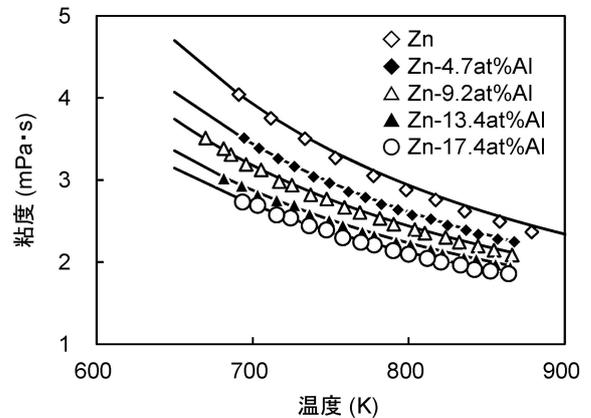


図5 Zn-Al 二元系合金の粘度と温度との関係。
(プロット：実験値⁽³⁵⁾，実線：本推算値)

本推算式は様々な純金属および二元系合金について粘度の実験値を良好に再現できた。今後は組成依存性や金属以外の融体への拡張を試みる。

文 献

- (1) 飯田孝道：溶接学会誌，**63**(1994)，70-75.
- (2) H. Eyring: J. Chem. Phys., **4**(1936)，283-291.
- (3) S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring: The Theory of Rate Process, Mc-Graw-Hill Book Co., (1941)，477-551.
- (4) M. Hirai: ISIJ Int., **33**(1993)，251-258.
- (5) 早稲田嘉夫，大谷正康：鉄と鋼，**61**(1975)，46-53.
- (6) S. Ganesan, R. Speiser and R. D. Poirier: Metall. Trans. B, **18**(1987)，421-424.
- (7) D. Zivkovic: Metall. Mater. Trans. B, **39**(2008)，395-398.
- (8) I. Budai, M. Z. Benko and G. Kapty: Mater. Sci. Forum, **537-538**(2007)，489-496.
- (9) 飯田孝道，上田 満，森田善一郎：鉄と鋼，**62**(1976)，1169-1178.
- (10) S. Seetharaman and Du Sichen: Metall. Mater. Trans. B, **25**(1994)，589-595.
- (11) Du Sichen, J. Bygden and S. Seetharaman: Metall. Mater. Trans. B, **25**(1994)，519-525.
- (12) M. Kucharski: Z. Metallkd, **77**(1986)，393-396.
- (13) G. Urbain: Trans. J. Br. Ceram. Soc., **80**(1981)，139-141.

