

(93)

溶融金属の自己拡散および不純物拡散の近似計算

大阪大学工学部 ○飯田孝道, 上田 満, 森田善一郎

I 緒言 拡散は金属製錬の諸反応速度を推定するうえにきわめて重要な物性であるが、実験が困難なので報告されているデータも少なく、測定精度も十分ではない。また理論から製錬に必要な拡散のデータを算出することも困難である。そこで著者らは、まず溶融金属の自己拡散係数および不純物拡散係数を容易に推定することを目的として、既知のパラメータを用いてそれらに対する式を導いた。

II 拡散係数の導出 拡散係数の理論式としてはStokes-Einsteinの式(S-Eの式), $D = kT / \zeta \eta v^{2/3}$ がよく知られている。ここでDは拡散係数, kはボルツマン定数, Tは絶対温度, ζ は摩擦係数で金属の種類によらず5.8程度の値, η は粘度, vは原子1個あたりの体積である。拡散する原子(イオン)が周囲の原子から受ける粘性抵抗(粘度 η)が与えられると、上式よりDを計算することができる。

(1) **自己拡散係数の式** 実験に基づいた解析によると自己拡散に対する η は簡単なパラメータにより記述されるが、それをS-Eの式に代入することにより次のような自己拡散の式が得られる。

$$D = 3.5 \times 10^{-5} \frac{V_m^{2/3} \exp(H_0/kT_m) \cdot T}{(MT_m)^{1/2} v^{2/3}} \exp\left(-\frac{H_0}{RT}\right) \quad (1)$$

添字mは融における値, Mは原子量, $H_0 \approx 1.2 T_m^{1.2}$ 。

統計力学より導いたBorn-Greenの粘度式およびFowlerの表面張力 γ の式から $\eta = 7 \times 10^3 \gamma / (T_m)^{1/2}$ が得られるので、S-Eの式より

$$D = 1.4 \times 10^{-5} \frac{T^{3/2}}{M^{1/2} v^{2/3} \gamma} \quad (2)$$

また表面張力は $\gamma = 16 T_m (1.5 V_m^{1/3} - V^{1/3})^2 / v^{4/3}$ により記述されるので、同様にして

$$D = 8.8 \times 10^{-7} \frac{V T^{3/2}}{M^{1/2} T_m (1.5 V_m^{1/3} - V^{1/3})^2} = 8.8 \times 10^{-7} \frac{d_m^{2/3} T^{3/2}}{M^{1/6} d^{1/3} T_m (1.5 d^{1/3} - d_m^{1/3})^2} \quad (3)$$

すなわち、表面張力あるいは密度dが既知であれば自己拡散係数を求めることができる。

(2) **不純物拡散の式の導出** 希薄合金中の溶質原子の拡散、すなわち不純物拡散は溶質原子が周囲の溶媒原子から受ける粘性抵抗(η_x^*)が与えられると計算により求めることができる。この粘度 η_x^* を実験により直接求めることは不可能であるが、希薄合金の粘度が与えられるとそれを基にして理論的に求めることができる。すなわち希薄合金の粘度を溶質原子(X)のモル分率1へ外挿したときの値が η_x^* を与えるものと考えられる。また著者らの研究によりそのような粘度は次式で表わされるものと推定される。

$$\eta_x^* (\text{cP}) = 2.3 \times 10^{-4} [P(T) g(\sigma) V^{-2/3}]_M \cdot [(MT_m)^{1/2}]_x \quad (4)$$

ここでP(T)は原子振動の寿命に関係する因子, g(σ)は動径分布関数の第1ピークの値であり、融点近傍では多くの金属についてそれぞれ0.9~1および2.3~2.5程度の値である。また $[\]_M$ は溶媒原子の値, $[\]_x$ は溶質原子の値である。具体例として1600°Cにおける溶鉄の場合は、計算および希薄合金の実験ともに、 $\eta_x^* = 1.3 \times 10^{-4} [(MT_m)^{1/2}]_x$ が得られる。この η_x^* をS-Eの式へ代入することにより1600°Cにおける溶鉄中の不純物原子の拡散係数D_xは次のような単純な式で表わされる。

$$D_x = 1.5 \times 10^{-2} [(MT_m)^{-1/2}]_x \quad (5)$$

図からいずれの原子も計算値はオーダーとして実験値と一致しているといえよう。また実験値のばらつきが大きいので厳密な比較はできないが、このようなD_xと $[(MT_m)^{1/2}]_x$ の関係は成り立つものと思われる。

1) Trans JIM 16 (1975) 527

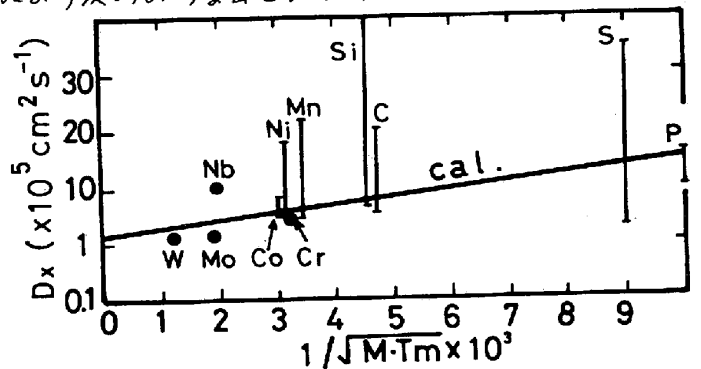


図. 1600°Cにおける炭素飽和溶鉄中の溶質原子(不純物原子)の拡散係数。