

大阪大学工学部 ○飯田孝道, 森田善一郎

1 緒言 前報<sup>2)</sup>で著者らは溶融金属中の微量溶質元素の拡散について理論的考察を行い, Sutherland-Einsteinの式を拡張して, それに2元素希薄合金の粘度式を用いることにより, 溶融金属中の溶質元素の拡散係数の式を導いた。それは自己拡散係数, 原子量, 融点のみをパラメータとした簡単な式ではあるが, 計算値と実測値とはよい対応を示した。しかしながら理論的には不十分な点があり, また元素によっては(非金属元素, 特にH, O, Nの気体)定量的なよい一致はえられず, 多くの場合, 計算値の方が実測値より大きいという結果がえられた。そこで本報告ではそれらの点について理論的な考察を進め, 前報の式の原子振動に関する項に対して補正を加えることにより, 気体も含め, すべての元素について適用可能と考えられる溶融金属中の溶質拡散係数の式を導いた。

2 溶質拡散係数式 Sutherland-Einsteinの式を微量の溶質元素の拡散係数 $D_x$ に適用するには摩擦係数 $\zeta$ として溶質元素が溶媒金属原子によって囲まれている状態での摩擦係数 $\zeta_x^*$ を用いなければならない。すなわち2元素希薄合金の粘度に関する理論で導入した粘度 $\eta_x^*$ を用いて $\zeta_x^* = 4\pi\eta_x^* a_x^*$ とすることにより,

$$D_x = \frac{kT}{4\pi\eta_x^* a_x^*} = \frac{k_0 T}{\{g(r_0)P(r) V^{-2/3} a\}_M k_0 (MT_m)_x^{1/2}} \quad (1)$$

で与えられるものと考えられる。ここで $k_0$ は,

$$k_0 = \left( \frac{Y_M}{Y_x^*} \right) \left( 1 + \frac{4 \times 10^{21} Y_x^{*2} | \Delta X |^2}{T_{m,x} RT} \right)^{1/2}$$

で表わされ, その他の記号は前報<sup>2)</sup>と同じである。 $\eta_x^*$ は溶媒金属Mと溶質元素Xとの相互作用, すなわち一般にそれらは電子状態が異なるので溶媒・溶質原子間で電子のやりとりがあり(電気陰性度の差 $|\Delta X|$ で表わされる), その結果MとXは一時的に結合し, 原子振動の寿命が長くなるものと考えられる。 $k_0$ はそのような考えから導入された原子振動に対する補正係数である。また $a_x^*$ はXがMに囲まれているときの有効原子半径である。上述の考えが妥当であれば,  $\eta_x^*$ は希薄合金の粘度のみならず溶質拡散に対しても適用可能であろう。

(1)式に自己拡散係数 $D_s$ を用いると, 次式のように表わされる。

$$D_x = \frac{1}{k_0} \cdot \frac{(MT_m)_M^{1/2}}{(MT_m)_x^{1/2}} \cdot D_s \quad (2)$$

3 計算値と実測値との比較 1~3表から明らかなように計算値と実測値はよい一致を示した。特にHg中のNa, Kなどのアルカリ金属の計算値は従来のもの比べて測定値とまわめてよく一致している。また次報<sup>3)</sup>述べるようにH, O, Nの気体の拡散係数も実測値ときわめてよい一致を示した。上式は既知の物理量をパラメータとした簡単な式ではあるが, その適用範囲は広く, またそれからの計算値は妥当なものであろうと考えられる。

1) 飯田, 上田, 森田: 鉄と錳, 63(1977), S163

2) 飯田, 上田, 森田: 鉄と鋼, 63(1977), S

3) 飯田, 山本, 森田: 鉄と鋼, 63(1977), S

表1 室温における液体水銀中の $D_x/D_s$  (\*下地, 北島)

Solute	Expt.	Calc.	Calc.(S.K)*
Na	0.5	0.6	2.5
K	0.4	0.4	2.3
Ag	0.7	0.6	1.2
Zn	1.0	0.7	1.3
In	1.0	0.6	1.2
Sn	1.1	0.8	1.2
Bi	1.0	0.7	1.1

表2 1200℃における溶融銅中の $D_x/D_s$

Solute	Expt.	Calc.
S	2.48(1.5~4.0)	1.95
Se	1.28(0.7~2.2)	1.36
Te	0.83(0.4~1.7)	1.06
Fe	1.09(0.9~1.1)	0.97
Co	0.89(0.8~1.0)	0.95
Ni	0.88(0.8~1.0)	0.96
Ge	0.87(0.7~1.0)	1.08
Au	0.54(0.1~0.8)	0.58

表3 1200℃における溶融銀中の $D_x/D_s$

Solute	Expt.	Calc.
S	2.62(1.9~3.7)	2.27
Se	1.25(0.8~2.1)	1.57
Te	0.95(0.6~1.4)	1.24