

(163)

溶融金属中の溶質拡散係数の推算

大阪大学工学部 ○飯田孝道 上田 満 森田善一郎

1 緒言 著者らは前報¹⁾において, modified Stokes-Einsteinの式(m.S-Eの式)を基にして原子量, 融点, 原子容などの既知のパラメータにより溶融金属の自己拡散係数および不純物(溶質)拡散係数の式を導いた。本報告ではm.S-Eの式の物理的な意味をより明らかにし, 前報の取扱いを改良するとともに, 溶融銀および溶融鉄中の溶質拡散係数の計算値と実測値との比較などについて報告する。

2 拡散係数の式の検討 m.S-Eの式は, Einsteinの式 $D = kT/\zeta$ において, 摩擦係数 $\zeta = \xi \eta (V/N_0)^{1/3}$ とした式である。Dは拡散係数, η は粘度, Vは原子容, N_0 はアボガド数, ξ は金属では5.8である。m.S-Eの式は厳密な理論から導かれたものではないが, それからの計算値は実測値とよく一致することが知られている。一方SutherlandもS-Eの式に補正を加え, 粒子の大きさがほぼ等しいとき, $D = kT/4\pi\eta a$ なる関係式(Sの式)を導いた。aは拡散粒子の半径であるが, aの評価法が明白でなく, そのためこの式はあまり用いられてこなかったようである。ところが最近, X線回折実験などから充填度を求め, それに基づいて有効原子半径を評価することが可能となった。充填度の値²⁾より, $(V/N_0)^{1/2} \approx 2.1a$, の関係がえられ, この関係をm.S-Eの式へ代入すると, $\zeta = 12.2\eta a$, となりSの式と一致する。すなわちm.S-Eの式における $(V/N_0)^{1/3}$ は拡散粒子の有効原子半径に比例し, またSの式のaに対しては回折実験からえられた有効原子半径を用いればよいことが明らかになった。

溶媒金属M中の微量溶質元素(不純物元素)Xの拡散係数 D_x は, 前報¹⁾において

$$D_x = \frac{4.78 \times 10^{-14} T}{[g(r_0)P(T)V^{-2/3}a]_M [(MT_m)^{1/2}]_X} = \frac{K(T)_M T}{[(MT_m)^{1/2}]_X} \quad \text{ここで, } K(T)_M = \frac{4.78 \times 10^{-14}}{[g(r_0)P(T)V^{-2/3}a]_M}$$

で与えられることを示した。g(r₀)は動径分布関数の第1ピークの値, P(T)は原子振動の寿命に関する因子, Mは原子量, T_mは融点(°K)である。上式においてg(r₀)などK(T)_Mの各パラメータは実験や計算によりそれぞれ求めることができるが, 溶媒金属の自己拡散係数D_sとの比D_x/D_sを考慮することによってK(T)_Mを直接, 容易に求めることができる。たとえば1200°Cにおける溶融銀中のK(T)_Mを求める場合を示すとD_{s=Ag} = 4.23 × 10⁻⁵ cm²·s⁻¹であるから, $D_{x=Ag}/D_{s=Ag} = 1473 K(T)_{Ag} / 4.23 \times 10^5 (MT_m)_{Ag}^{1/2} = 1$, より $K(T)_{Ag} = 1.05 \times 10^{-5}$ 。すなわち1200°Cにおける溶融銀中の溶質拡散係数は, $D_x = 1.54 \times 10^{-2} [(MT_m)^{1/2}]_X$ となる。同様にして1600°Cにおける溶融鉄中のD_xを求めると,

$D_x = 1.40 \times 10^{-2} [(MT_m)^{1/2}]_X$ となる。

3 計算値と実測値との比較 計算値と実測値との比較を表1, 2に示した。表から明らかなように実測値の誤差が大きいので詳細な議論はできないが, 原子量と融点のみをパラメータとした簡単な式より溶融金属中の溶質拡散係数を推算できるものと考えられる。他の理論からのD_xの計算は煩雑であり, そのような点などを考えると, 本研究で導いた式は実用上有用であろうと思われる。

1) 飯田, 上田, 森田: 鉄と鋼 62(1976)S469

2) Y. Waseda: Proc. 3rd Intern. Conf. on Liquid Metals (Bristol, 1976), in press.

表1. 1600°Cにおける溶融鉄中の不純物拡散係数の計算値と実測値との比較

溶質元素	計算値 cm ² ·s ⁻¹	実測値 cm ² ·s ⁻¹	実測値(相互拡散係数) cm ² ·s ⁻¹
C	6.6 × 10 ⁻⁵	1 × 10 ⁻⁵ ~ 3 × 10 ⁻⁴ (C _{sat})	2 × 10 ⁻⁵ ~ 5 × 10 ⁻⁵
S	1.3 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁵ ~ 3 × 10 ⁻⁴ (C _{sat})	5 × 10 ⁻⁵ ~ 2 × 10 ⁻⁴
N	4.7 × 10 ⁻⁴	—	6 × 10 ⁻⁵ ~ 4 × 10 ⁻⁴
O	4.7 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴ ~ 3 × 10 ⁻⁴	2.5 × 10 ⁻⁵ ~ 1.5 × 10 ⁻⁴

表2. 1200°Cにおける溶融銀中の拡散係数, D_x/D_{s=Ag}の計算値と実測値との比較

溶質元素	実測値	計算値		
		本研究	ゆき理論	空孔理論
Fe	1.05 (0.84 ~ 1.26)	1.15	—	—
Co	0.95 (0.76 ~ 1.14)	1.13	1.04	0.47
Au	0.97 (0.78 ~ 1.16)	0.71	0.70	0.54
Sn	1.33 (1.06 ~ 1.60)	1.49	1.00	1.45