

純金属融体における粘度の温度依存性の推算

Estimation of Temperature Dependency of Molten Pure Metals Viscosities

高平 信幸*
Nobuyuki TAKAHIRA

抄 録

純金属融体の粘度の温度依存性を熱力学的に検討し、液体状態のエンタルピーの変化を関数とした以下の式を導出した。

$$\eta = C^{1-T_0/T} \eta_0^{T_0/T} \exp\left(-\frac{k(H-H_0)}{RT}\right)$$

ここで、 η および H は温度 T (K) における粘度 (mPa·s) および液体状態のエンタルピー (J/mol) である。 η_0 および H_0 は融点以上の任意の温度 T_0 (K) における粘度 (mPa·s) および液体状態のエンタルピー (J/mol) である。 C は実測値と推算値を結びつける比例定数であり、その値は 0.984 (mPa·s) である。 K は最密充填構造と流動による原子の移動から求められた係数であり、その値は純金属においては 1/4 (-) である。 R は気体定数 (J/mol/K) である。この式により様々な純金属融体の粘度の温度依存性を推算できる。

Abstract

The temperature dependency of the viscosity of molten pure metals has been thermodynamically discussed as a function of the change of the liquid-state enthalpy. The following equation has been derived:

$$\eta = C^{1-T_0/T} \eta_0^{T_0/T} \exp\left(-\frac{k(H-H_0)}{RT}\right)$$

where η and H are the viscosity (mPa·s) and liquid-state enthalpy (J/mol) at a given temperature T (K). η_0 and H_0 are the viscosity (mPa·s) and liquid-state enthalpy (J/mol) at the melting point or at any other temperature T_0 (K), higher than the melting point. C is a proportionality constant with a value of 0.984 (mPa·s), which relates the estimated viscosity and the measured viscosity. K is the constant coefficient with a value of 1/4 (-) for pure metals, which is derived from the closed-packing structure and atom moves caused by melt flow. R is the gas constant (J/mol/K). It has been found that the temperature dependency of various pure metals can be predicted using this equation.

1. 緒 言

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ひとつであり、実験および理論の両方から長年に渡って研究されている。融体の粘度の推算は古くからなされており、溶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)}}、Hirai⁴⁾、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 合金において濃度と温度について、また、Zivkovic⁷⁾は Au-Ag-Cu 系において 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的に粘度を再現する Urbain¹³⁻¹⁵⁾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、さらに、成分により組成に係数を与えた経験式である。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)}}は合金の場合と同様に、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

* 君津技術研究部 主幹研究員 博士(工学) 千葉県君津市君津 1 丁目 299-1141 (現 プロセス研究所 製鋼研究部 主幹研究員)

した。

さらに、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いる。これらは、融体中の原子間の結合状態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ひと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。

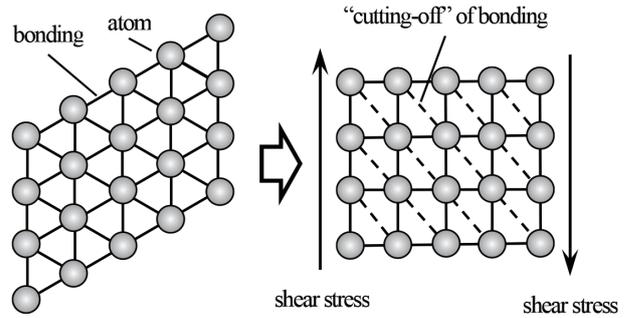


図1 原子間の結合の“切断”の模式図
Conceptual diagram of the “cutting-off” of atomic bonding

2. 推算モデル^{27, 28)}

2.1 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、原子間の結合の強さに着目する。図1に示すように、融体に外から力(せん断力)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 (mPa·s) を定数 C (mPa·s) で割ることで式(3)のように無次元化する。また、定数 k および C の詳細は後述する。

$$\frac{\eta}{C} = \exp\left(\frac{A'-kH/R}{T}\right) \quad (3)$$

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

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

$$RT_1 \ln\left(\frac{\eta_1}{C}\right) - RT_0 \ln\left(\frac{\eta_0}{C}\right) = -(kH_1 - kH_0) \quad (4)$$

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

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。

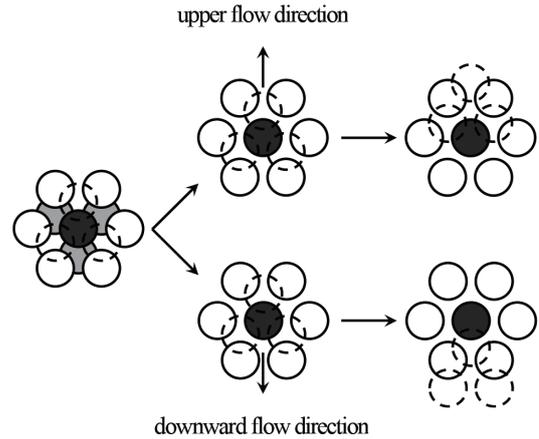


図2 最密充填構造と流動による原子の移動の模式図
Close-packing structure and atom moves caused by melt flow

2.2 定数 k

k の値の意味を次のように考える。図2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も6個(○)、一段手前に3個(破線の○)、一段奥に3個(灰色の●)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上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、下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、1mol当た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。

2.3 定数 C

C は粘度 η と式(2)中の指数項とを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²⁹⁻³²⁾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 型の式で表

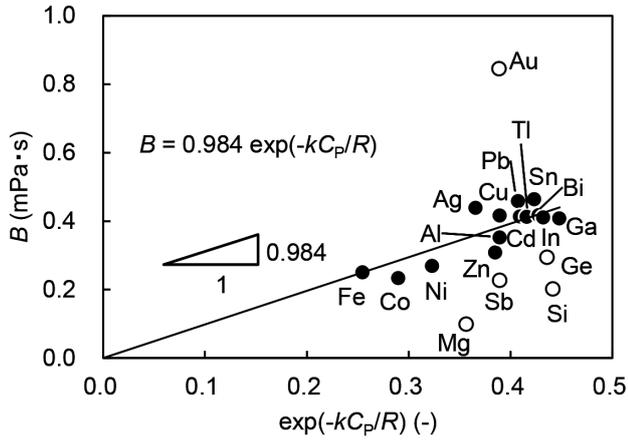


図3 式(5)のB値と式(7)の $\exp(-kC_p/R)$ との関係
Relationship between B in eq. (5) and $\exp(-kC_p/R)$ in eq. (7)

すことができる。

$$\eta = B \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

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。

$$H = H_{\text{ref}} + C_p T \quad (6)$$

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。

$$\eta = C \exp\left(-\frac{kC_p}{R}\right) \exp\left(-\frac{kQ}{RT}\right) \quad (7)$$

式(5)と式(7)を見比べると、式(5)中の B は式(7)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³³⁻³⁵⁾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3に式(5)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3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表すことができ、その傾きから定数 C は 0.984 (mPa·s) と求められた。

3. 融点における粘度の推算

ここでは、純金属の粘度の実験値とその実験温度から融点における粘度を推算する。式(4)の T_0 および η_0 をそれぞれ実験温度とその温度の粘度とし、 T_1 および η_1 をそれぞれ融点とその温度の粘度とすると、各実験温度と粘度および融点から融点における粘度が推算できる。純金属の実験温度とその時の粘度は Sato らの測定値²⁹⁻³²⁾を用いた。図4にこれらから推算された融点における粘度を示す。各金属の融点の粘度の推算値は実験温度に関係なく一定であ

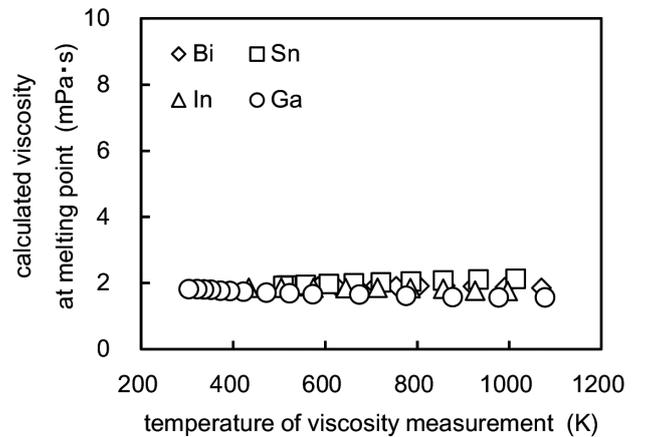
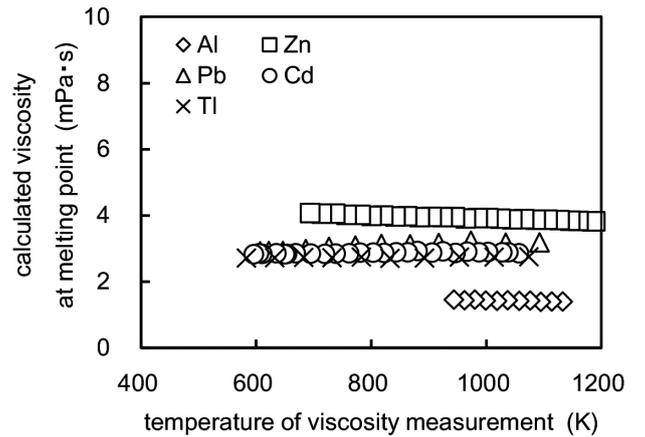
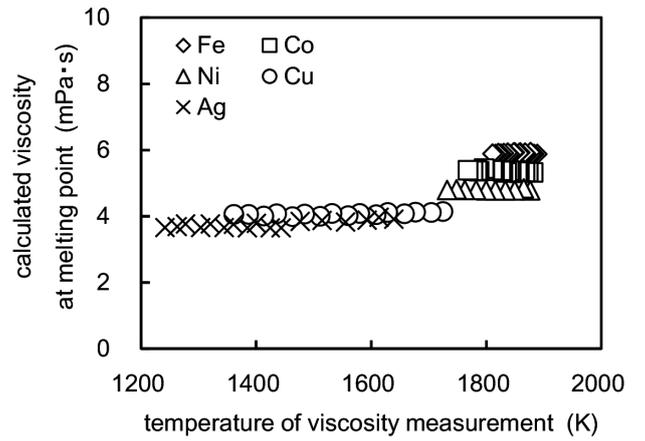


図4 実験温度とその時の粘度から推算された各金属の融点の粘度

Melting-point viscosities for each metal, calculated from measurements of the viscosity and the corresponding temperature

る。したがって、いずれの温度とその温度における粘度から推算された融点における粘度も一定であり、式(4)の妥当性が確認できた。

4. 任意の温度における粘度の推算

式(4)中の基準の温度 T_0 を融点 T_m とし、新たな温度 T_1 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。

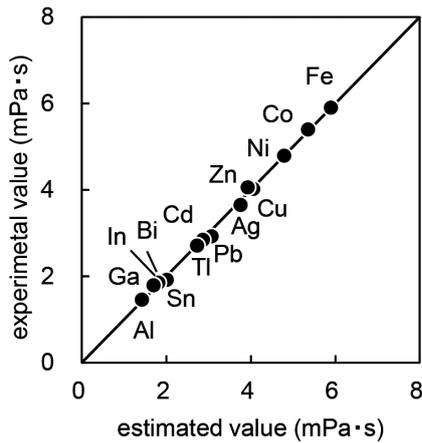


図5 融点における粘度の実験値と推算値との関係
Relationship between experimental value and estimated value of viscosity at melting point

$$\eta = 0.984^{1-T_m/T} \eta_m^{T_m/T} \exp\left(-\frac{H-H_m}{4RT}\right) \quad (8)$$

ここで、融点の粘度は上述の、Satoらの測定値²⁹⁻³²⁾をArrhenius型の式で回帰し、その式に融点の値を代入して得られた粘度とする(図5)。図6に14種類の金属(Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Al, Zn, Pb, Cd, Tl, Bi, Sn, In, Ga)の融点以上の温度における式(8)を用いた粘度の推算値を実験値²⁹⁻³²⁾と共に示す。図6より、本モデルは溶融金属の粘度の実験値を良好に再現することが確認できた。

5. 結 言

純金属融体について、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)を推算する式を液体状態のエンタルピーの変化($H-H_0$)を用いて以下のように構築した。

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

本研究では比較的単純な純金属融体の粘度について検討したが、製鋼工程に関与する種々の融体の物性値の予測に関して、さらなる研究の進展が期待される。

参考文献

- 1) 飯田孝道：溶接学会誌. 63, 70 (1994)
- 2) Eyring, H.: J. Chem. Phys. 4, 283 (1936)
- 3) Glasstone, S. et al.: The Theory of Rate Process. Mc-Graw-Hill Book Co., 1941, p.477-551
- 4) Hirai, M.: ISIJ Int. 33, 251 (1993)
- 5) 早稲田嘉夫 ほか：鉄と鋼. 61, 46 (1975)
- 6) Ganesan, S.: Metall. Trans. B. 18B, 421 (1987)
- 7) Zivkovic, D.: Metall. Mater. Trans. B. 39B, 395 (2008)
- 8) Budai, I. et al.: Mater. Sci. Forum. 537-538, 489 (2007)
- 9) 飯田孝道 ほか：鉄と鋼. 62, 1169 (1976)
- 10) Seetharaman, S.: Metall. Mater. Trans. B. 25B, 589 (1994)
- 11) Sichen, Du et al.: Metall. Mater. Trans. B. 25B, 519 (1994)
- 12) Kucharski, M.: Z. Metallkd. 77, 393 (1986)
- 13) Urbain, G.: Trans. J. Br. Ceram. Soc. 80, 139 (1981)
- 14) Urbain, G.: Steel Res. 58, 111 (1987)
- 15) Urbain, G. et al.: Ironmaking Steelmaking. 17, 255 (1990)
- 16) 飯田孝道 ほか：高温学会誌. 25, 93 (1999)
- 17) Mills, K. C.: ISIJ Int. 33, 148 (1993)
- 18) Ji, F.-Z. et al.: Metall. Mater. Trans. B. 28B, 827 (1997)
- 19) Seetharaman, S. et al.: Metall. Mater. Trans. B. 31B, 105 (2000)
- 20) Nakamoto, M. et al.: ISIJ Int. 45, 651 (2005)
- 21) Kondratiev, A. et al.: ISIJ Int. 46, 359 (2006)
- 22) Kondratiev, A. et al.: ISIJ Int. 46, 368 (2006)
- 23) Kondratiev, A. et al.: ISIJ Int. 46, 375 (2006)
- 24) Shu, Q. et al.: ISIJ Int. 46, 1548 (2006)
- 25) Shu, Q.: Steel Res. 80, 107 (2009)
- 26) Shu, Q. F. et al.: Ironmaking Steelmaking. 37, 387 (2010)
- 27) Takahira, N.: ISIJ Int. 55, 2247 (2015)
- 28) Takahira, N.: あたりあ. 58, 641 (2019)
- 29) 佐藤讓 ほか：CAMP-ISIJ. 17, 776 (2004)
- 30) Sato, Y. et al.: Meas. Sci. Technol. 16, 363 (2005)
- 31) 米田大志 ほか：CAMP-ISIJ. 21, 931 (2008)
- 32) 佐藤讓：ふえらむ. 15, 15 (2010)
- 33) 杉江一寿 ほか：鉄と鋼. 96, 673 (2010)
- 34) Watanabe, M. et al.: J. Chem. Thermodynamics. 121, 145 (2018)
- 35) 高野隼一 ほか：CAMP-ISIJ. 25, 912 (2012)

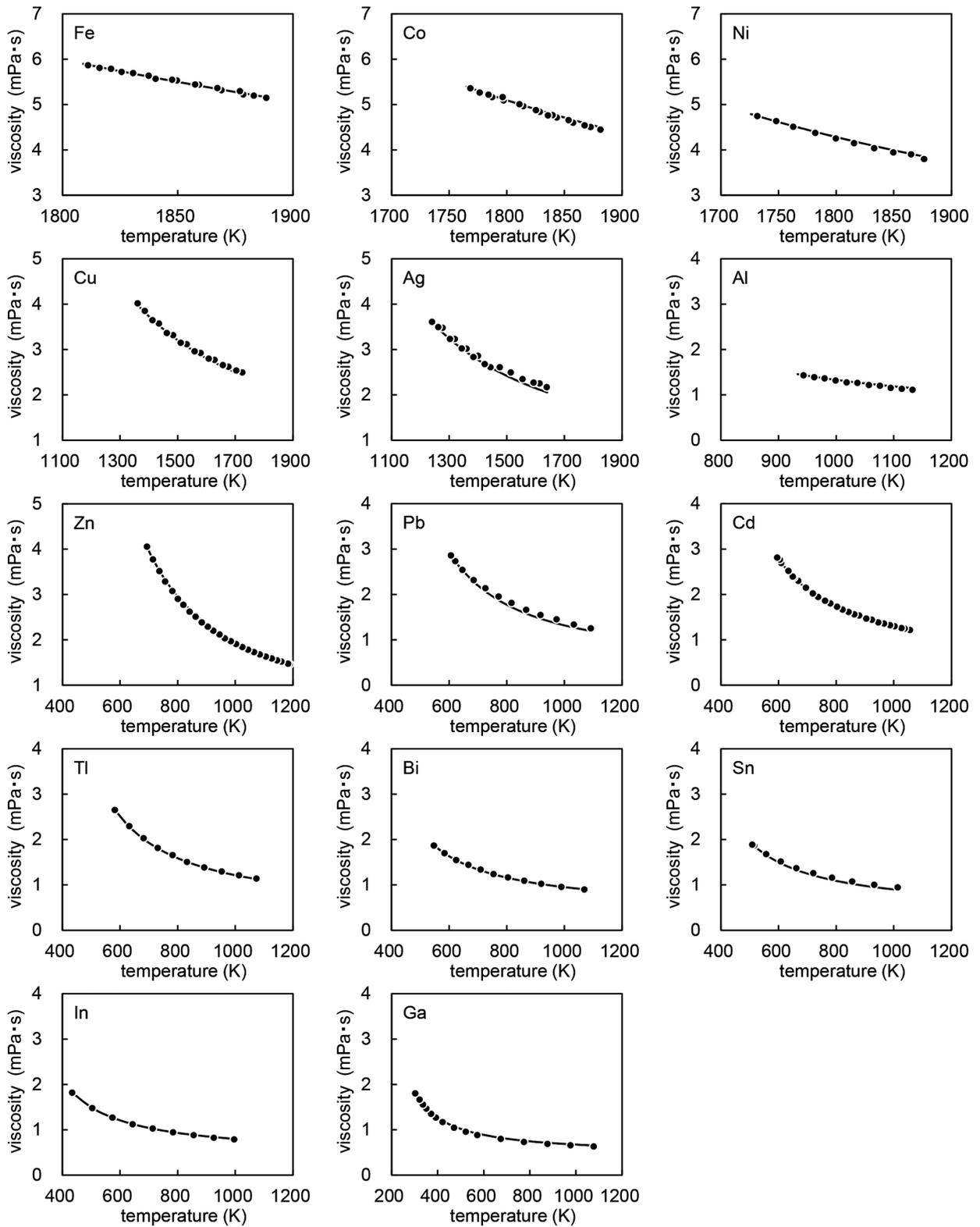
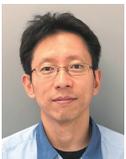


図6 粘度の実験値 (プロット)²⁹⁻³²⁾ および推算値 (実線) と温度との関係
 Experimental²⁹⁻³²⁾ (solid circles) and estimated (this model, curve) viscosities



高平信幸 Nobuyuki TAKAHIRA
 君津技術研究部 主幹研究員 博士(工学)
 千葉県君津市君津1 〒299-1141
 (現 プロセス研究所 製鋼研究部 主幹研究員)