

## <報文>溶融状態におけるFe, CoおよびNiのイオン間有効相互作用と物性

著者	早稲田 嘉夫, 徳田 昌則, 大谷 正康
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻号	30
号	1
ページ	1-8
発行年	1974-09-30
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32689">http://hdl.handle.net/10097/32689</a>

# 溶融状態における Fe, Co および Ni の

## イオン間有効相互作用と物性

早稲田嘉夫\* 徳田 昌則\* 大谷 正康\*

Effective Interionic Potentials and Properties for Molten Iron, Cobalt and Nickel. By Yoshio WASEDA, Masanori TOKUDA and Masayasu OHTANI.

Effective interionic potentials for molten iron, cobalt and nickel have been derived from the X-ray diffraction data obtained recently, using the Born-Green equation. In all cases, a long-range oscillatory type potential was confirmed. The observed wavelength of the oscillation applied to the discussion of the electron theory of metals, from which the effective valence number was estimated.

The self-diffusion coefficient, viscosity coefficient and surface tension were calculated theoretically, and a reasonably good agreement with experimental data was determined.

(Received June 14, 1974)

### 1. 緒 言

金属の溶融状態における構造と物性に関する研究は物理化学的、あるいは冶金学的観点から重要な基礎研究分野であり、1930年代から研究報告がなされている。しかしごく最近まで金属の溶融状態における構造と物性に関する研究は、主として自由体積理論、空孔理論あるいは揺ぎ理論などの模型的な方法による解析が試みられているのみで、粒子間に働く相互作用をもとに融体としての性質を論ずる液体論的研究はほとんど行われていない現状であった。これは液体論的研究が統計力学的正攻法であり、原理的には優れていることが認められているにもかかわらず、金属の溶融状態における粒子間相互作用の具体的な情報が知られていないこと、しかも金属では伝導電子系の存在のための単純な静電ポテンシャルとは異なる性質を有することが予想されたことなどに起因する。最近早稲田および鈴木<sup>1)</sup>は Johnson ら<sup>2)</sup>の提案した回折実験により得られた分布関数の情報を、粒子間相互作用と分布関数との関係を表わす積分方程式に代入して、これを数値的に解くことによって粒子間相互作用を実験的に求める方法を確立した。ただし金属融体における粒子間相互作用は本来多体的効果を反映したものであるから、この方法によって得られる情報は多体効果を含むイオン間有効相互作用とみなすべき性質のものである。

早稲田および大谷<sup>3)</sup>はこの方法を応用し多くの低融点金属融体についてイオン間有効相互作用を導出し、その特徴と拡散、粘性などの物性との関連性について検討を行い、伝導電子系が間接的影響を及ぼすと考えられる金属融体においても、融体としての性質に重点を置けば統計力学的正攻法の1つである液体論的研究が有効であることを示した。したがって物理化学的基礎研究と冶金学的実用研究を結ぶため、実用的に重要な溶融状態における鉄族金属の構造と物性についても、これらの発展に即した検討が強く望まれている現状である。

本研究はこのような観点から X 線回折により得られた溶融 Fe, Co および Ni の構造の情報<sup>4)</sup>をもとに、これらの金属融体におけるイオン間有効相互作用を導出し、その特徴を調べるとともに液

選鉱製錬研究所報告 第662号 昭和49年日本鉄鋼協会(東京)にて一部発表

\* 東北大学選鉱製錬研究所

1) Y. Waseda & K. Suzuki : Phys. Stat. Sol. (b), **47** (1971), 203.

2) M. D. Johnson, P. Hutchinson & N. H. March : Proc. Roy. Soc., **A 282** (1964), 283.

3) 早稲田嘉夫, 大谷正康 : 日本金属学会誌, **36** (1972), 1016.

4) 早稲田嘉夫, 徳田昌則, 大谷正康 : 鉄と鋼(投稿中)

体理論に應用し、基礎物理量と粘性などの物性との関連性を明らかにすることを目的としたものである。

## 2. イオン間有効相互作用の導出法

現在までのところ熔融金属におけるイオン間有効相互作用の導出法としては、次の3種類の方法が提案されている。しかし本研究の対象である鉄族金属に関する系統的研究は報告されていない。

- (I) 金属電子論による方法
- (II) molecular dynamics による方法
- (III) 回折実験データと液体論において提案されている積分方程式による方法

金属電子論では電媒定数やイオン-電子間の遮蔽関数の選択が結果に大きく影響すること、ならびに本研究の対象である遷移金属については、不完全  $d$ -殻などの特異な電子構造の評価が難しいことなどから、(I)の方法によるイオン間有効相互作用の導出はできない現状である。(II)の molecular dynamics による方法は1000個程度の粒子について試みる電子計算機実験であり、本来補足的な方法である。したがって本研究では実験データを基礎におく(III)の方法により、熔融状態における Fe, Co および Ni のイオン間有効相互作用を導出した。

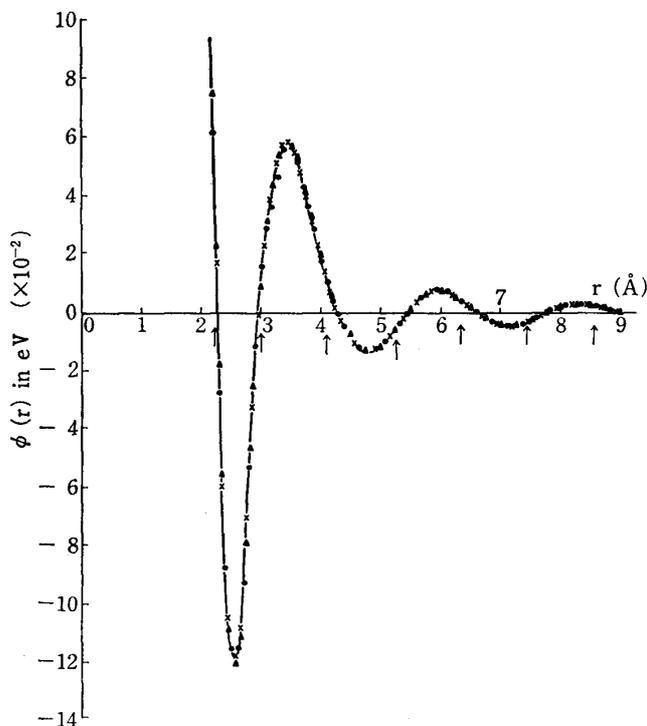
回折実験データを適用する積分方程式としては Percus-Yevick, Hypernetted Chain および Born-Green 方程式がよく用いられるが<sup>5)</sup>、本研究では Born-Green 方程式を用いた。Born および Green<sup>6)</sup>によればイオン間有効相互作用  $\phi(r)$  は、平均原子数密度  $\rho_0$  ならびに回折実験によって得られる二体相関関数  $g(r)$  を用いれば、次の関係式で与えられる<sup>1)</sup>。

$$\begin{aligned} \phi(r) = & -kT \ln g(r) \\ & + \frac{\pi \rho_0}{r} \int_0^\infty \frac{d\phi(s)}{ds} g(s) ds \int_{-s}^{+s} (s^2 \\ & - t^2) (t+r) [g(|t+r|) - 1] dt \quad (1) \end{aligned}$$

(1)式の解法には出発関数の選択を伴わない線型化連立方程式法を採用した。線型化連立方程式法における数値計算の詳細は、早稲田ら<sup>1)</sup>によりすでに報告されているので省略する。なお連立方程式は掃出法と Gauss-Seidel 法の組み合わせにより解いた。

## 3. 結 果

3種類の温度に関する回折実験データをもとに、熔融 Fe, Co および Ni のイオン間有効相互作用  $\phi(r)$  を導出した結果、いずれも温度にあまり依存しない長距離振動型の  $\phi(r)$  が得られた。一例として熔融 Fe について得られた結果を第1図に示す。回折実験により得られる二体相関関数の誤差は、原理的に近似的検



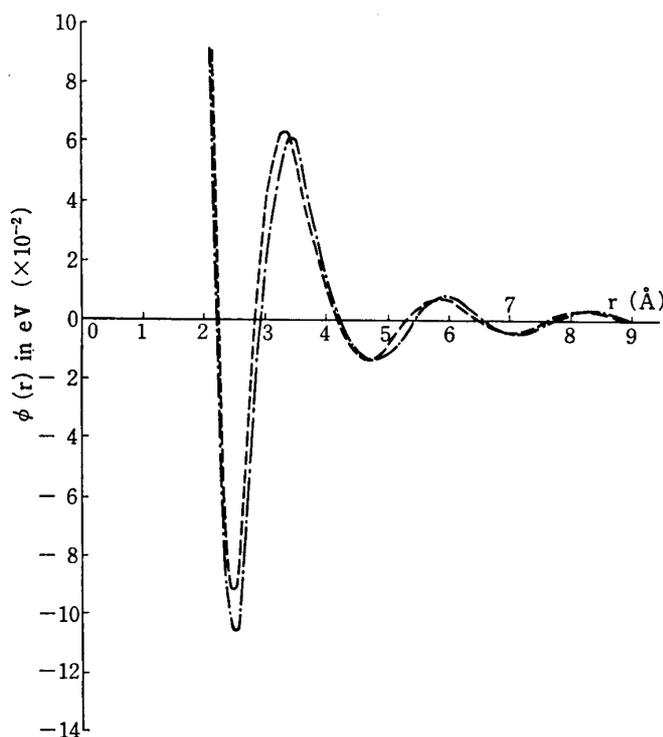
第1図 熔融 Fe のイオン間有効相互作用の温度依存性  
(●) 1560°C, (×) 1600°C, (▲) 1650°C,  
矢印は  $g(r)=1$  の位置

5) N. H. March : *Liquid Metals*, (1968), 30, Pergamon Press.

6) M. Born & H. S. Green : *Proc. Roy. Soc.*, **A 188** (1946), 10.

討しかできない<sup>7,8)</sup>. 本研究に用いた実験データについて, 構造因子の誤差は  $\pm 1.6\%$  であることが確認されている<sup>4)</sup>. したがって構造因子を Fourier 変換して得られる二体相関関数  $g(r)$  は, 構造因子と同程度の誤差を有すると考えられる. そこで本研究では (1) 式によって得られる  $\phi(r)$  の誤差を, 次の方法により検討した. すなわち  $g(r)$  に  $\pm 2\%$  の変化を人為的に与え, それぞれの場合の  $\phi(r)$  に及ぼす影響を調べた. その結果  $\phi(r)$  の変化量は  $\pm 2.5 \times 10^{-3} \text{ eV}$  であることが確認された.

したがって本研究において求められた  $\phi(r)$  の誤差は, 近似的にこの範囲に入るものと思われる. この誤差に関する検討結果を参考にすれば, 第1図に認められる第1極小および第1極大付近でのばらつきは誤差内と考えられる. それゆえ熔融 Fe, Co および Ni の  $\phi(r)$  は低融点金属の  $\phi(r)$ <sup>4)</sup> と同様, 温度に敏感でないとみなすことができる. 第2図に熔融 Co および Ni について得られた  $\phi(r)$  を示す. なお本研究において使用した Born-Green 方程式に含まれる「重ね合わせの近似」の妥当性に関する問題があるが, この近似は液体構造の本質を損うものではないことが確かめられているので<sup>9)</sup>, 本報告では検討を省略する. 熔融 Fe および Ni に関する本研究結果は, 融点近傍のデータ<sup>10,11)</sup> を用いて導出された  $\phi(r)$ <sup>12)</sup> とほぼ一致しているが, 温度依存性の検討を含む熔融 Fe, Co および Ni の  $\phi(r)$  に関する情報は, 本研究において得られた新しい知見の1つである. 次節でこれらの特徴について検討する.



第2図 熔融 Co および Ni のイオン間有効相互作用  
(— · —) Co, (---) Ni

## 4. 考 察

### 4.1 イオン間有効相互作用の特徴および有効価電子数の評価

Fe, Co および Ni は不完全な  $d$ -殻を有するという特異な電子構造をもっているにもかかわらず, 熔融状態におけるこれらの金属の  $\phi(r)$  は第1図および第2図に示すように, アルカリ金属, Al, Pb などの  $\phi(r)$  と同様, 長距離振動型で Ar などの不活性元素液体の, いわゆる Lennard-Jones の  $\phi(r)$  とは全く異なる挙動を示している. したがって熔融状態における Fe, Co および Ni の外殻電子の状態は, 乱れた振動波形を示したり完全な振動挙動を示さない Sb および Bi<sup>4)</sup> などに比べて, 比較的単純であることが予想される. これはX線回折によって得られた熔融 Fe, Co および Ni の構造因子が Al や Pb などのいわゆる simple liquid metal の構造因子に類似していることともよ

7) K. Furukawa : Rep. Progr. Phys., **25** (1962), 395.

8) 結晶国際会議 (京都), 1972年9月, Sec 65. Description of structure of amorphous solids and liquids and reliability of RDF data, Acta Cryst., **A 28** (1972), part S4.

9) Y. Waseda, M. Ohtani & K. Suzuki : J. Phys. Chem. Solids, **34** (1974), 585.

10) Y. Waseda & K. Suzuki : Phys. Stat. Sol., **39** (1970), 669.

11) Y. Waseda, K. Suzuki, S. Tamaki & S. Takeuchi : Phys. Stat. Sol., **39** (1970), 181.

12) Y. Waseda & K. Suzuki : Phys. Stat. Sol. (b), **57** (1973), 351.

い対応を示している。

金属電子論的立場から縮退した伝導電子ガス内におけるイオンの電場が、イオンによる伝導電子の偏極効果により遮蔽されると考えれば、イオン間有効相互作用の遠距離部分での形状は次式で与えられる<sup>13)</sup>。

$$\phi(r) \simeq \cos(2k_f \cdot r)/r^3 \quad (2)$$

第1表 本研究において導出された溶融 Fe, Co および Ni のイオン間有効相互作用  $\phi(r)$  に関する特徴

	$\lambda_{\text{obs}}$ (Å)	$\lambda_f$ (Å)	$r_1$ (Å)	$z^{\text{obs}}$	$\delta_c$	$r_0$ (Å)	$\sigma$ (Å)
Fe	2.32	1.91	2.58	1.11	14.6	2.25	2.25
Co	2.35	1.88	2.54	1.03	14.1	2.15	2.22
Ni	2.28	1.88	2.53	1.14	13.9	2.20	2.22

$\lambda_{\text{obs}}$  : イオン間有効相互作用に観測される振動周期

$\lambda_f$  :  $\pi/k_f$ ,  $k_f$ =Fermi 波数ベクトル

$r_1$  : 最隣接原子間距離

$z^{\text{obs}}$  : 本研究において導出された有効価電子数

$\delta_c$  : イオン間有効相互作用の反発部分の傾きを表わすパラメーター (3) 式

$r_0$  : イオン間有効相互作用の第1ノード

$\sigma$  : 剛体球直径

ここで  $k_f$  は Fermi 波数ベクトルである。したがって  $\phi(r)$  に観測される振動周期は  $\lambda_f = \pi/k_f$  に対応することが予想され、これは simple liquid metal についてよい近似であることが確認されている<sup>4)</sup>。しかし本研究の対象である遷移金属の電子構造については、固体状態でさえ詳しい情報は得られておらず、遷移金属融体の価電子数に関する定量的情報はほとんどない現状である。一方、Ziman<sup>14)</sup> は遷移金属における遮蔽効果について、 $d$ -電子は強い局在性や電子相関のため  $s$ -電子に比べると動きが遅く、主として動きの速い  $s$ -電子により遮蔽効果が生ずることを示唆している。このような理由から試みに溶融 Fe, Co および Ni の有効価電子数 ( $z$ ) は  $s$ -電子数に等しく  $z=2$  とし、自由電子模型により  $k_f$  を求め (2) 式による検討を行った。得られた結果を第1表に示す。本研究において導出された  $\phi(r)$  より求めた振動周期  $\lambda_{\text{obs}}$  は、自由電子模型による  $\lambda_f$  ならびに最隣接原子間距離  $r_1$  と異なっている。 $\lambda_{\text{obs}}$  が  $r_1$  と異なっていることを明確にするため、一例として第1図に  $g(r)=1$  の位置を矢印で示した。これは、溶融 Fe, Co および Ni における  $\phi(r)$  に認められる振動周期は有効価電子数を  $s$ -電子数とする簡単な自由電子模型に適合しないこと、あるいは単に原子の充填に起因するものではないことを示唆している。一方本研究において得られた  $\phi(r)$  は実測データにもとずいたものであるから、遷移金属融体の電子構造を反映しているはずである。また観測される振動周期はいずれにしても動きの速い伝導電子の遮蔽効果に関連していることを予想させる。そこで逆に本研究において実験的に導出された  $\phi(r)$  に観測される振動周期から (2) 式の関係を用いて溶融 Fe, Co および Ni の有効価電子数  $z^{\text{obs}}$  を算出した。得られた  $z^{\text{obs}}$  は第1表に示すように1に近い値である。これは遷移金属融体の電気抵抗を Ziman 理論の立場から解釈しようとする場合、有効価電子数を1とすると定量的に良好な結果が得られること<sup>15)</sup> と良い対応を示しており、Fe, Co および Ni は溶融状態において  $s$ -電子の一部が不完全  $d$ -殻を占有していることを示すものと考えられる。本研究において導出された  $z^{\text{obs}}$  の値は、溶融 Fe, Co および Ni の有効価電子数に関する実験にもとづく情報として有効なものと思われる。今後これらの金属融体に関する光学的性質や Hall 係数の測定などによる裏付けが期待される。

13) J. Friedel : Phil. Mag., **43** (1952), 153.

14) J.M. Ziman : *Electrons and Phonons*, Oxford Univ. Press. London (1963), 124.

15) O. Dreirach, R. Evans, H.J. Güntherodt & H.U. Künz : J. Phys. F., Metal Phys., **2** (1 72), 709.

Schiff<sup>16)</sup> は molecular dynamics により熔融金属の構造と物性について検討し、実測の構造因子を再現するためには、 $\phi(r)$  の反発部分の傾斜がゆるやかでなければならないことを指摘した。早稲田および大谷<sup>4)</sup> は多くの低融点金属について実験的に導出した  $\phi(r)$  の反発部分の傾きを、次式で定義される無次元のパラメーター ( $\delta_c$ ) を導入し、Schiff の指摘を実験的に裏付けている。

$$\delta_c = \frac{\sigma}{\xi} \left( -\frac{\Delta\phi(r)}{\Delta r} \right)_{r=r_0} \quad (3)$$

ここで  $\sigma$  は剛体球直径、 $\xi$  はポテンシャルの大きさを表わすパラメーターで  $\xi = \phi_{\max} - \phi_{\min}$ 、 $r_0$  は  $\phi(r)$  の第1ノードである。すなわち  $\delta_c$  は  $r_0$  における  $\phi(r)$  の傾きを与えるもので、低融点金属について約15、不活性ガス元素について約28という値が報告されている<sup>4)</sup>。熔融 Fe, Co および Ni の  $\phi(r)$  についても (3) 式を用いて  $\delta_c$  を導出すると、第1表のごとく不活性ガス元素に比べるとかなり小さい値が得られた。これは松田<sup>17)</sup> が金属と非金属元素における融解現象の相違について、 $\phi(r)$  の反発部分のやわらかさに帰着させて説明していることに対応する。ただし  $\phi(r)$  の第1ノード  $r_0$  と剛体球直径  $\sigma$  との差が小さいので、金属融体の構造因子は第1次近似として、剛体球模型により比較的良好に説明できるものと思われる。

以上要約すると、熔融 Fe, Co および Ni のイオン間有効相互作用は、比較的ゆるやかな傾斜の反発部分に続いて最隣接原子間距離付近に融点に対応する深さの極小値をもつ長距離振動型であるが、その振動周期は s-電子数を有効価電子数とする簡単な自由電子模型では説明できないことが明らかにされた。

#### 4.2 イオン間有効相互作用の融体物性への反映

前節において熔融 Fe, Co および Ni のイオン間有効相互作用の特徴について論じたが、molecular dynamics<sup>16,18)</sup> においても金属融体における自己拡散などの物性は、 $\phi(r)$  が単純な Lennard-Jones 型でなく長距離振動型とすると、より合理的な説明ができることを示唆している。そこで本節ではイオン間有効相互作用がこれらの金属の融体としての物性、とくに冶金学的研究の解析に関連のある拡散、粘性および表面張力に対してどのように影響しているかについて検討した結果を以下に示す。

##### (i) 自己拡散係数

イオン間有効相互作用  $\phi(r)$ 、二体相関関数  $g(r)$  および平均原子数密度  $\rho_0$  という基礎物理量をもとに、従来提案されている液体理論<sup>19~21)</sup> を用いて自己拡散係数  $D$  に及ぼす  $\phi(r)$  の影響、とくに  $\phi(r)$  のどの部分が重要な寄与をしているかについての検討結果を述べる。

$\phi(r)$  は次のように剛体部  $\phi^H(r)$  と柔軟部  $\phi^S(r)$  に分けて考える<sup>19)</sup>。ここで柔軟部には本研究において得られた長距離振動型のイオン間有効相互作用  $\phi_{\text{obs}}(r)$  を用いた。

$$\phi(r) = \phi^H(r) + \phi^S(r) \quad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} \phi^H(r) &= \infty, & \phi^S(r) &= 0 & r &\leq \sigma \\ \phi^H(r) &= 0, & \phi^S(r) &= \phi_{\text{obs}}(r) & r &\geq \sigma \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

ここで  $\sigma$  は剛体球直径である。自己拡散係数  $D$  は Boltzmann 定数を  $k$ 、絶対温度を  $T$  とすれば Einstein の式により次のごとく摩擦係数  $\zeta$  と関係づけられる。

$$D = kT/\zeta \quad (6)$$

$$\zeta = \zeta^H + \zeta^S + \zeta^{SH} \quad (7)$$

16) D. Schiff : Phys. Rev., **186** (1969), 151.

17) H. Matsuda : Prog. Theor. Phys., **42** (1969), 414.

18) A. Paskin & A. Rahman : Phys. Rev. Lett., **16** (1966), 300.

19) E. Helfand : Phys. Fluids, **4** (1961), 681.

20) S. A. Rice & J. G. Kirkwood : J. Chem. Phys., **31** (1959), 901.

21) H. T. Davies & J. A. Palyvos : J. Chem. Phys., **46** (1967), 4073.

$\zeta^H$  はイオンの衝突による効果を表わす剛体部摩擦係数,  $\zeta^S$  はイオン間の有効相互作用における引力部分の効果を表わす柔軟部摩擦係数および  $\zeta^{SH}$  は剛体部と柔軟部両者の影響による交錯効果摩擦係数であり, それぞれ次の関係式により  $\phi(r)$ ,  $g(r)$  および  $\rho_0$  から求められる.

$$\zeta^H = \frac{8}{3} \rho_0 g(\sigma) \sigma^2 (m k T)^{1/2} \quad (8)$$

$$\zeta_{LT}^S = -\frac{1}{3} \frac{\rho_0}{(2\pi)^2} \left( \frac{\pi m}{k T} \right)^{1/2} \int_0^\infty Q^3 \phi^S(Q) \bar{G}(Q) dQ \quad (9)$$

$$\zeta_{SS}^S = \left[ \frac{4\pi m \rho_0}{3} \int_\sigma^\infty r^2 \phi^S(r) g(r) r^2 dr \right]^{1/2} \quad (10)$$

$$\zeta^{SH} = -\frac{1}{3} \rho_0 g(\sigma) \{m/(\pi k T)\}^{1/2} \times \int_0^\infty [(Q\sigma) \cos(Q\sigma) - \sin(Q\sigma)] \phi^S(Q) dQ \quad (11)$$

上式において  $m$  はイオンの質量,  $g(\sigma)$  は  $r=\sigma$  における  $g(r)$  の値,  $Q$  は momentum transfer,  $\phi^S(Q)$  および  $\bar{G}(Q)$  はそれぞれ  $\phi^S(r)$  および  $[g(r)-1]$  の Fourier 変換を表わす. なお (9) 式は線型軌道法<sup>19)</sup>, (10) 式は小段階拡散模型<sup>20)</sup>, また (11) 式は二体力相関のみ考慮した模型<sup>21)</sup> にもとづくもので, いずれも低融点金属融体について有効性が確かめられている<sup>4)</sup>. なお数値計算における積分の上限は,  $r$  空間については  $\phi(r)$  が十分減衰して  $10^{-4}$  eV 以下の絶対値を示し, 原子間距離の4倍以上の遠距離で  $g(r)=1.0$  となることを条件に決定した. また  $Q$  空間については実測の構造因子  $S(Q)$  を参考に, 第1ピークの位置を  $Q_1$  とすれば  $Q \geq 4 \times Q_1$  において  $S(Q)=1.0$  となることを条件に決定した. 計算に用いた  $\phi(r)$  および  $g(r)$  の誤差から導出される  $D$  の誤差は  $\pm 0.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  である. これは前節に示した  $\phi(r)$  の誤差の評価と同様,  $\phi(r)$  および  $g(r)$  に  $\pm 2\%$  の

第2表 溶融 Fe, Co および Ni の自己拡散係数に関する計算結果

	temp. (°C)	$\zeta^H$	$\zeta_{LT}^S$	$\zeta_{SS}^S$	$\zeta^{SH}$	$D_{LT}$	$D_{SS}$
Fe	1560	11.0 <sub>4</sub>	19.2 <sub>0</sub>	22.7 <sub>5</sub>	2.73 <sub>4</sub>	7.67	6.93
	1580	11.3 <sub>3</sub>	17.6 <sub>0</sub>	22.5 <sub>1</sub>	2.77 <sub>7</sub>	8.07	6.98
	1600	11.7 <sub>4</sub>	17.3 <sub>2</sub>	22.3 <sub>1</sub>	2.84 <sub>6</sub>	8.10	7.01
	1620	11.8 <sub>6</sub>	16.2 <sub>1</sub>	22.2 <sub>7</sub>	2.84 <sub>6</sub>	8.45	7.06
	1650	11.9 <sub>6</sub>	16.1 <sub>6</sub>	22.2 <sub>0</sub>	2.82 <sub>3</sub>	8.58	7.18
Co	1550	11.8 <sub>7</sub>	16.2 <sub>9</sub>	16.0 <sub>6</sub>	3.36 <sub>1</sub>	7.98	8.04
	1600	13.3 <sub>9</sub>	14.9 <sub>4</sub>	14.7 <sub>5</sub>	3.69 <sub>1</sub>	8.07	8.12
	1650	13.6 <sub>1</sub>	14.6 <sub>4</sub>	13.9 <sub>4</sub>	3.65 <sub>3</sub>	8.32	8.51
Ni	1500	11.6 <sub>2</sub>	17.3 <sub>4</sub>	17.0 <sub>4</sub>	2.15 <sub>5</sub>	7.22	7.29
	1600	12.9 <sub>5</sub>	16.1 <sub>9</sub>	15.1 <sub>5</sub>	2.27 <sub>3</sub>	8.23	8.51
	1650	13.3 <sub>1</sub>	14.8 <sub>8</sub>	14.2 <sub>7</sub>	2.27 <sub>7</sub>	8.71	8.89

$\zeta$  の単位 :  $\text{g sec}^{-1} \times 10^{-10}$

$D$  の単位 :  $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1} \times 10^{-5}$

$\zeta^H$  : 剛体部摩擦係数

$\zeta_{LT}^S$  : 線型軌道法による柔軟部摩擦係数

$\zeta_{SS}^S$  : 小段階拡散法による柔軟部摩擦係数

$\zeta^{SH}$  : 剛体部および柔軟部の交錯効果摩擦係数

$D_{LT}$  : 線型軌道法による自己拡散係数

$D_{SS}$  : 小段階拡散法による自己拡散係数

変化を与えた場合に認められる  $D$  の変化量から見積った。溶融 Fe, Co および Ni の自己拡散係数  $D$  について得られた計算結果を第2表に示す。溶融 Fe についてのみ  $D_{LT} > D_{SS}$  となっているが、本研究結果からはむしろ、 $\zeta^S$  について線型軌道法および小段階拡散模型のいずれを用いても計算値に著しい差異は認められないと考えることが妥当と考えられる。一方、自己拡散係数に及ぼすイオン間有効相互作用の影響については、低融点金属の場合と同様、 $\zeta^S > \zeta^H + \zeta^{SH}$  なる関係が成立することから  $D$  には  $\phi(r)$  の柔軟部、すなわち長距離振動型の部分が重要な役割をしていることが明らかになった。これはイオンの運動時間を考えた場合、イオンが接近している時間は短く、とくに3個以上のイオンが同時に接近する確率は小さいと予想されることから、大部分のイオンはイオン間有効相互作用の引力部、すなわち  $\phi^S(r)$  で表わされる柔軟部領域に滞在する時間が長く、ここでイオンは互いに影響し合い融体としての物性に寄与しているという概念に対応する。なお  $\zeta^{SH}$  は  $\zeta^H$  および  $\zeta^S$  に比べると小さい値を示すが、一般に金属融体の  $\zeta^{SH}$  は  $\zeta^H$  の1/3程度の大きさを持ち、同族元素でも質量が大きくなると  $\zeta^{SH}$  も増加するので<sup>4)</sup>、液体理論による定量的計算を行う場合に無視することはできないと考えられる。

本研究において自己拡散係数に及ぼすイオン間有効相互作用の問題点が明らかにされたが、溶融 Fe, Co および Ni に関する自己拡散係数の実測値が報告されていないので、計算値との比較はできない。しかし低融点金属に関する同様の計算結果は実測値を再現していること<sup>4)</sup>、ならびに Yang<sup>22)</sup> の溶融 Fe-C 合金における Fe の自己拡散係数に関する実測データを参考にすれば、融点付近における溶融 Fe の自己拡散係数は  $9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  の値が予想されることから、本研究で得られた計算結果は、予測値として意義あるものと考えられる。

### (ii) 粘性係数および表面張力

自己拡散係数と同様  $\phi(r)$ ,  $g(r)$  および  $\rho_0$  に関する情報が与えられれば、粘性係数  $\eta$  および表面張力  $\gamma$  についても液体理論を応用することによって計算できる。ここでは次のごとく表わされる

第3表 溶融 Fe, Co および Ni の粘性係数  $\eta$  および表面張力  $\gamma$  に関する計算結果と実験値との比較

	temp. (°C)	$\eta$ (Poise)		$\gamma$ (dyne/cm)	
		cal.	exp.	cal.	exp.
Fe	1560	0.047	0.048	2280	1840
	1580	0.045	0.047	2210	
	1600	0.043	0.046	2120	
	1620	0.041	0.044	2060	
	1650	0.040	0.043	2020	
Co	1550	0.041	0.039	1950	1940
	1600	0.038	0.037	1850	
	1650	0.036	0.035	1760	
Ni	1500	0.044	0.046	2060	1930
	1600	0.040	0.041	1940	
	1650	0.037	0.038	1790	

#### 実験値の出典

$\eta_{\text{Fe}}$  : L. D. Lucas : Compt Rend., **259** (1964), 3760.

$\eta_{\text{Co}}$  : 渡辺俊六, 斎藤恒三 : 選研彙, **24** (1968), 77.

$\eta_{\text{Ni}}$  : H. Schenck, M. G. Froberg & K. Hoffmann : Arch, Eisenhüttenw., **34** (1963), 93.

$\gamma$  : B. C. Allen : Trans. Met. Soc. AIME, **227** (1963), 1175.

22) L. Yang, M. T. Simnard & G. Derge : Trans. Met. Soc. AIME, **206** (1956), 1577.

Born-Green<sup>23)</sup> および Fowler<sup>24)</sup> の理論を用いて検討した.

$$\eta = \frac{2\pi}{15} \left( \frac{m}{kT} \right)^{1/2} \rho_0^2 \int_0^{\infty} g(r) \frac{d\phi(r)}{dr} r^4 dr \quad (12)$$

$$\gamma = \frac{\pi}{8} \rho_0^2 \int_0^{\infty} g(r) \frac{d\phi(r)}{dr} r^4 dr \quad (13)$$

使用している記号の意味ならびに数値計算の方法は自己拡散係数の場合と同様である. なお本計算結果における誤差は, 自己拡散係数の場合と同じ方法で評価した結果粘性係数について  $\pm 0.001$  Poise, 表面張力について  $\pm 30$  dyne/cm である. 計算結果を実測値とともに第3表に示す. この表より明らかなように粘性係数に関する計算値と実測値との一致はよいが, 表面張力については Co 以外あまり一致がよくない. 表面張力について液体理論による計算値が実測値に比べて大きい値を示すことは低融点金属について認められている. これは計算に用いた (13) 式に含まれる「液相から気相への遷移領域において液体の密度から気体の密度へ不連続に変わる」という近似が, 金属融体の表面状態の実状を適確に表わしていないことに起因すると考えられる. この問題については2, 3の改良が試みられているが<sup>25)</sup>, 金属融体の表面張力に関する研究は実験的にも理論的にも発展途上にあり, 今後の重要な課題の1つである.

熔融 Fe, Co および Ni の粘性係数および表面張力の実測値は, 測定が高温領域であり主として実験的困難さから測定者による違いが認められる場合もある<sup>26)</sup>. したがってこれらの物性に関する測定は今後の課題である. しかし著者らは本研究結果において得られた  $\phi(r)$  は熔融 Fe, Co および Ni の粘性係数および表面張力をかなりよく説明できること, ならびに熔融鉄族金属の構造と物性に関する液体論的研究の有効性が確認されたと考える.

## 5. 総 括

X線回折により得られた熔融 Fe, Co および Ni に関する構造の情報をもとに, Born-Green 方程式を数値的に解いてイオン間有効相互作用を求め, さらにこの情報を液体理論に應用して熔融鉄族金属の構造と物性との関連性について検討し, つぎの諸点を明らかにした.

熔融状態における Fe, Co および Ni のイオン間有効相互作用は, Ar など不活性ガス元素の相互作用に比べて, ゆるやかな反発部分をもち, それに続いて最隣接原子間距離付近に融点に対応する深さの極小値を有する長距離振動型である. しかしその振動周期は価電子数を  $s$  電子数に等しいとした自由電子模型では説明できない. 本研究において導出されたイオン間有効相互作用に観測される振動周期から, これらの金属融体における有効価電子数は1に近いことが予想される. また本研究において導出されたイオン間有効相互作用ならびに回折実験によって得られた二体相関関数を用いて, 熔融 Fe, Co および Ni の自己拡散係数, 粘性係数および表面張力を液体論的に求めた結果, ほぼ実測値を再現できた. したがって熔融鉄族金属の構造と物性についても, 粒子間相互作用, 二体相関関数および平均原子数密度という基礎情報にもとづく液体論的研究は有効と考えられる.

おわりに本研究に関し有益な討論に参加頂いた東北大学選鉱製錬研究所大谷研究室各位に深く感謝の意を表す.

23) M. Born & H. S. Green : Proc. Roy. Soc., **A 190** (1947), 455.

24) R. H. Fowler : Proc. Roy. Soc., **A 159** (1937), 229.

25) C. A. Croxton & R. P. Ferrier : Phil. Mag., **24** (1971), 489.

26) 溶鋼溶滓部会 : 溶鉄・溶滓の物性値便覧, (1972), 日本鉄鋼協会