

氏名(本籍)	飯田孝道(宮城県)
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第254号
学位授与年月日	昭和45年7月1日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)金属材料工学専攻
学位論文題目	金属液体の粘性に関する研究

(主査)

論文審査委員 教授 竹内 栄 教授 亀田 満雄  
教授 斎藤 恒三

## 論文内容要旨

金属液体の粘性は製錬に際しては熔融金属およびスラグ間の反応速度を推定するうえに、或いは鑄造に際しては湯流れを知るうえに欠くべからざる重要因子であり、したがって古くから金属液体の動的な性質を表わす一つのパラメーターであり、液体の構造を敏感に反映するものであるから、液体の構造を追求するにも重要な物理量として粘性に関する理論的な研究も行なわれてきた。

しかし、これを実験的な立場からみると、粘度の測定はいうまでもなく金属の融点以上の高温度で行なわなければならないため金属液体試料の化学的活性度が大きくなって、酸化やその他の汚染をうける可能性が増す。これを避けるために種々の便宜的な測定法が採用されてきた結果、粘度を定義するうえに必要な条件がどの程度まで満たされたかという点にも問題があり、測定値は測定者あるいは測定法によっていちじるしく異なっており非常に“ばらつき”を示している。また、これまでの多くの測定は融点近傍の比較的せまい温度範囲でしか測定が行なわれておらず、したがって

粘度の正しい温度依存性がどのような法則に支配されているかを議論することはできない。一方、粘性という現象およびその温度変化がいかなる物理量に支配されるかを液体論の立場から検討して、粘性の理論を確立し、たとえ非常に高温であるとかその他の理由によって正確な粘度測定が不可能であっても、他の既知の物理量から粘度およびその温度変化を算出することが必要であろう。

本研究においては上記のような理由から、まず粘度測定法について十分に検討し、理論的に確実な基礎の上に立った細管法によって多くの金属液体についてできるだけ広い温度範囲にわたって測定を行ないその温度変化を明らかにした。また、最近めざましく発展してきている金属液体論の立場から新しい粘性理論を提出し粘性の機構を明らかにするとともに、合金液体の濃度依存性を検討したもので、全篇を7章にまとめた。

## 第1章 序 論

従来の研究結果を総合的に検討し、本研究の目的を述べた。すなわち、粘性に関するこれまでの理論としてまずモデルをおいた Eyring らによる反応速度理論、融点近傍においては Andrade による原子間の衝突にもとづく運動量交換の理論および Kirkwood, Born & Green の統計力学的理論について検討し、いずれも粘性理論として不十分な点があることを指摘した。また、実験的には、金属液体の粘度測定に用いられてきた細管法、回転法、振動法、落体法について、それらの特徴を明らかにして比較検討した結果、ハーゲン・ポアズイユの式(H-P式)を基礎として理論的に最も確立されている細管法によって粘度測定を行なうことにした。

## 第2章 細管法による粘度測定装置について

細管法では粘度はH-P式を補正したつぎの式によって求められる。

$$\frac{\eta}{\rho} = \nu = \frac{\pi r^4 g h t}{8(1+n r) v} - \frac{m v}{8 \pi (1+n r) t} \quad (1)$$

ここで $\eta$ は試料の粘度、 $\nu$ は動粘度、 $\rho$ は試料の密度、 $r$ は細管の半径、 $h$ は平均有効液柱高さ、 $t$ は体積 $v$ の試料が流れるために要する時間、 $l$ は細管の長さ、 $v$ は測時球の体積、 $m \cdot n$ は定数である。しかし、この式を導くには層流条件をはじめとしていくつかの仮定がおかれており、それらの仮定や条件が満たされた状態のもとで測定されなければならない。さらに金属液体の粘度は高温で測定するため試料の酸化や気泡の影響およびメニスカスの標線通過観察等が問題となる。そこで、それらについて多面的に検討し、硬質ガラス製および透明石英ガラス製粘度計を設計、試作した。主な各部の方法は $r$ 約 $0.02\text{ cm } \phi$ 、 $l$ 約 $7 \sim 8\text{ cm}$ 、 $v$ 約 $4\text{ cc}$ である。粘度計の構造および寸法が決まれば(1)式は

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = c_1 t - \frac{c_2}{t} \quad (2)$$

と表わせる。ここで  $c_1, c_2$  は定数である。

つきに細管法による粘度測定の実際について具体的に詳しく述べ、それにしたがって試作した粘度計の適用性を検討するため検定済の水銀、 $n$ -ヘプタンなどについて測定した結果、(2)式が成立し約1%の精度で、粘度測定できることが明らかになった。したがって、あらかじめ粘度のわかっている液体を用いて  $c_1, c_2$  を求めておけば任意の試料の粘度は一定体積の試料が流出する時間を測定することによって求めることができる。

### 第3章 純金属液体に関する実験結果について

粘度の温度による変化から金属液体の粘性の機構を明らかにする目的で Hg・Ga・In・Bi・Sn・Pb・Cd・Zn・Sb・Ag および Cu について融点から最高 1150℃ までのできるだけ広い温度範囲にわたって測定を行なった。これらの金属はいずれも 99.99~99.9999% の高純度のもので、測定時間の再現性はよくそのばらつきは 1% 以下であった。本測定値はこれまで報告されている他の測定値より少し小さめであるが、いずれも温度が高くなると粘度は減少し、しかもその温度による影響はかなり大きい。粘度の温度変化を明らかにするため  $\log \eta$  と  $1/T$  との関係を図示すると近似的には直線関係となるようであるが、測定温度範囲の広い Ga・Sn・Bi・Pd について上述の関係を詳しく検討すると直線関係が成り立っているとはいえない。これらのことから粘度の温度変化は Andrade, Eyring らが提唱した指数関数型で必ずしも正確に記述できないことが明らかになった。

YaO (回転振動法) によって指摘されていた融点近傍における温度履歴現象は認められなかった。

### 第4章 合金液体に関する実験結果について

二元合金液体の粘度についてはかなり測定結果が報告されているが測定者によって濃度変化の傾向さえ異なっている。そこで Cd-Bi, In-Bi, Sb-Bi, Ag-Sn, Ag-Sb, Cu-Sn, Cu-Sb および Hg-In 系について一合金系に対して 7~10 組成にわたって測定を行ない粘度の濃度依存性を測定した結果、成分金属単体の算術平均値から (+) 或いは (-) にずれ (excess viscosity  $\eta^E$  で評価した)、高温になるにつれて算術平均値  $\eta^M(0)$  に近づくことが明らかになった。

また、固体状態で化合物を作る場合、例えば Cu-20 at% Sn, Hg-50 at% In 組成およびその近傍において粘度は大きく変化する。それらの組成について  $\log \eta$  と  $1/T$  との関係を図示すると、特に直線関係が成り立たず、温度が低くなるにつれてしだいに直線から  $\log \eta$  が大きくな

る方向にずれることが明らかになった。

## 第5章 水銀および水銀合金に関する実験結果について

室温で液体である水銀および水銀合金については、恒温槽中で特に詳しく測定した結果、150℃から融点まで冷却させながら測定した場合と-50℃以下で凝固させたのち再び加熱しながら測定した場合とにおいて融点から約70℃までの温度範囲にわたってそれらの値は異なり、異常な温度履歴現象が存在することが明らかになった。また、これに対して添加元素の影響を調べた。

## 第6章 粘性に対する理論的考察

粘性は液体の動的性質を表わすもので、これを理論的に理解するためには液体の分子論的な姿を知らねばならない。これまでに明らかになっている液体の諸性質、最近著しく精度も向上してきたX線または中性子線に関する測定、また電子計算機によるモデル実験などから得られた液体論を基礎とすれば、液体の中における原子分布とその運動に対してつぎの仮定をおいて粘性の理論を進めていくのが妥当であろう。

1) 液体の中では原子は分布関数  $g(r)$  で示される平均分布をとり、固体のように原子振動が行なわれている。

2) しかし、 $g(r)$  で表わされる原子の位置分布は、時間的平均を表わすもので各原子は実際にはある位置である時間振動をつづけるが、次の瞬間にはエネルギーのゆらぎによりその位置をとび出して別の位置に移動する。

3) 従って、ある位置における振動状態にはある平均の寿命があり、それは温度に依存する。

4) 振動は簡単のため単振動とする。

液体内での原子の振動は固体の振動に比べると振幅が大きく、相隣りある原子とは振動ごとに接触する。従って、いま層流をなして流れている液体を考えると流連の異なる層内の原子が一振動ごとに接触すれば、それらの間で運動量の交換がおこり漸次速度差は減少し消失する方向にむかう。それが巨視的には粘性となって表われると考えて純金属液体の粘性について次の式を考えた。

$$\eta = \frac{4}{3} \nu_m P(T) m \rho^2 \int_0^a r^4 g(r) dr \quad (3)$$

ここで  $\nu_m$  は融点における原子の振動数、 $P(T)$  はエネルギーのゆらぎの確率、すなわち振動の寿命、 $m$  は原子の質量、 $\rho$  は数密度である。

(3)式はまた原子間平均距離  $a$  における  $g(r)$  の値  $g(a)$  を用いて次の式で表わすこともできる。

$$\eta \approx \frac{13}{25} \frac{m \nu_m P(T)}{\sigma} g(\sigma) \quad (4)$$

上記の理論式(3), (4)と実測値を比較検討してみる。 $\nu_m$ はLindemannの式から近似的に計算によって求めることができるが、実測の粘度と一点で合わせることによって正確な振動数の値を決め、 $g(r)$ 或いは $g(\sigma)$ の温度変化が測定されているPb, Rb, In, Sn, Hgについて計算すると実測値と非常によく一致した。ところで $g(r)$ の温度変化を与える一つの近似式として、原子が平均の位置を中心として調和振動をしているとして求めたCovlson & Rushfrokeの式(C-Rの式)があるが、この式によって計算すると高温においてよくあうが、Pb, Rb, InなどのA(K)に異常性のない金属では融点近傍において計算値は実測値に比べてかなり小さい。一方、Hg, Bi, SbなどA(K)に異常性が報告されている金属の粘度はC-Rの式による計算値と実測値は融点近傍においてもかなりよくあう。つまりPbなどのようなsimple metalの粘度は温度依存性が大きく、Hgなどのように複雑な結晶構造をもつ金属は温度依存性が小さいといえる。このように粘性は金属液体の構造を敏感に反映する。合金液体の粘度については、その $g(r)$ および $P(T)$ が明らかでないので(3)式または(4)式によって正確な値を求めることはできないが、 $g(\sigma)$ および $P(T)$ を成分金属の算術平均でおきかえることによって合金液体の濃度依存性( $\eta^B$ )を求めることができる。すなわち $\eta^B$ は成分金属の原子量および原子間平均距離或いはイオン半径に主として依存する。化合物(クラスター)などを形成せずほとんど無秩序に分布していると考えられるAg-Au合金系、Na-K合金系に対しては全組成にわたって計算値と実測値はかなりよく一致する。

固体で化合物を有し、その近傍で粘度の濃度依存性が急激に変化するAg合金、Cu合金などにおいては、それらの温度依存性も考えるとクラスターを形成しているものと推定される。水銀液体の温度履歴現象については-38.9℃の低融点の水銀の場合、融点に近い液相内では原子の離合集散が高温における程速くいかないため、一度凝固した試料には固体の根跡ともいえる結晶水銀の構造をもった微小なクラスターが存在するため粘度が大きくなり、温度履歴現象を伴うものと推定される。

## 第7章 総括

以上要するに本論文は金属液体の粘性に関して実験的ならびに理論的に検討したもので、まず、金属液体の粘度を正確に測定するために、理論的に最も確立された細管法を採用し金属液体の粘度測定の見地から種々検討して粘度計を設計、試作した。それによって1%程度の精度で金属液体の粘度をできるだけ広い温度範囲にわたって測定するとともに、理論的考察を行ない、粘度の温度変化に対する式を提出し粘性の機構を明らかにした。

## 審査結果の要旨

金属液体の粘性は製錬あるいは鑄造などの実際操作において欠くべからざる重要因子であり、また構造を敏感に反映することの観点から液体の構造を追求するうえにも重要な物理量である。

本論文は、多くの純金属液体について広い温度範囲にわたって粘度の温度変化を測定し、金属液体論の立場から粘性の機構を明らかにするとともに、合金液体の濃度依存性を検討したもので、全編7章よりなっている。

第1章は序論であり、従来の研究結果を総合的に検討し、本研究の目的を述べている。

第2章では、粘度測定法として理論的に最も確立されている細管法を採用し、金属液体の粘度測定の立場から検討を加え、細管法の基礎式であるハーゲン・ポアズイユの式に対する仮定および高温における測定上の問題を考慮して粘度計を設計・試作し、1%程度の精度で測定できることを示している。

第3章では純金属液体に関する実験結果を示したもので、粘度の温度による変化から金属液体の粘性の機構を明らかにする目的で、Hg, Ga, In, Sn, Bi, Pb, Cd, Zn, Sb, Ag および Cu について融点から 1,000°C 付近までのできるだけ広い温度範囲にわたって測定を行ない、粘度の温度変化は指数関数型では必ずしも正確に記述できないことを示している。

第4章は、合金液体に関する実験結果を示したもので、Cd-Bi, In-Bi, Sn-Bi, Sb-Bi, Ag-Sn, Ag-Sb, Cu-Sn, Cu-Sb および Hg-In 系について粘度の濃度依存性を測定した結果、成分金属単体の算術平均値から(+)あるいは(-)にずれが生ずることを明らかにしている。また、固体状態で化合物を作る場合には、その組成およびその近傍において粘度は大きく変化することを明らかにしている。

第5章では、水銀の粘度の温度変化に異常な履歴現象が存在することを見出し、またこれに対して添加元素の影響を示している。

第6章では、粘性の現象に対して理論的考察を行なったものである。最近いちじるしく発展してきた液体論を基礎として、振動による原子間の運動量交換の立場から理論的に検討を行ない、金属液体の粘度は原子の平均位置分布を表わす分布関数  $g(r)$  および液体の動的性質を表わすエネルギーの揺ぎの確率、すなわち振動の寿命等に支配されることを導き、実測の  $g(r)$  を用いる時は広い温度範囲にわたって実測値と非常によく一致することを示している。

合金液体の濃度依存性については、純金属液体で導いた理論式を拡張することにより、成分金属

の原子量および原子間平均距離あるいはイオン半径に主として依存することを明らかにしている。

最後に、水銀液体の異常な履歴現象について考察を行なっている。

第7章では、本研究の総括を述べたものである。

以上要するに本論文は、金属液体の粘度を広い温度範囲にわたって測定するとともに理論的考察を行ない、粘性の機構を明らかにしたもので、金属工学の発展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。