

川崎製鉄技報
KAWASAKI STEEL GIHO
Vol.1 (1969) No.2

スラグ中の拡散と粘性流動
Diffusion and Viscous Flow in Slags

江見 俊彦(Toshihiko Emi)

要旨：

製鉄製鋼スラグ，フラックスは組成によってはイオン融体，ガラス状態を有する液体と類似な構造を示す。スラグ中の自己拡散と粘性流動の機構を，これら溶融体について提案されているモデル理論を比較検討して議論した。

Synopsis：

The mechanisms of self-diffusion and viscous flow in ionic melts and glass-forming liquids are reviewed and discussed in terms of modelistic theories with special regard to the silicate melts which are in a family of the steelmaking slags.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

スラグ中の拡散と粘性流動

Diffusion and Viscous Flow in Slags

江 見 俊 彦*

Toshihiko Emi

Synopsis:

The mechanisms of self-diffusion and viscous flow in ionic melts and glass-forming liquids are reviewed and discussed in terms of modelistic theories with special regard to the silicate melts which are in a family of the steelmaking slags.

1. 緒 言

精錬過程で重要なスラグ-メタル反応は、界面付近に注目すれば、反応物質のメタル（またはスラグ）中より界面への拡散、界面における化学反応、反応により生成した物質の界面からスラグ（またはメタル）中への拡散、によって構成されている。スラグ-メタル反応が拡散律速である場合物質の拡散係数はスラグにおける方がメタルにおけるよりもほぼ2桁小さい¹⁾。したがって、濃度によっては、スラグ中の拡散がスラグ-メタル反応速度に関係してくる場合の多いことが推察される。

一方、スラグ、メタル相内の巨視的な物質移動を人為的に制御する場合、粘性は重要な因子の一つである。精錬過程では、メタルの粘性を自由に変えることは組成、温度についての制約からむづ

かしいが、スラグの粘性は、許された温度範囲でも、組成を適当に選択すれば、所望の特性を保ちつつかなり大幅に変え得る可能性がある。

このようにスラグの拡散、粘性は、精錬上重要な物性であるにもかかわらず、実験的研究は乏しく、高炉スラグ基本系を中心とする中性ないしは酸性の系について、液相線上約150°C以下の狭い温度範囲における測定を散見するに留まる²⁾。測定組成が限られているため、組成による拡散、粘性の特長の相違が詳しく把握できず、さらに、測定温度範囲が狭いため、拡散係数、粘性係数がはたしてアレニウス型であるのか、見かけの活性化エネルギーの精度は十分であるか、を確定できず拡散、粘性流動の機構を理論的に推定するうえで障害になっている。

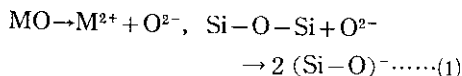
実験がむづかしいのは、主としてスラグを汚損せずに高温で長時間保持できる容器が入手困難なためであるが、新しい容器材質、あるいは容器を

* 技術研究所製鋼研究室主任研究員 理学博士（現在ペンシルバニア大学留学中）

（注）本稿は1969年1月20日受理したものである。

使われぬ新しい実験法を見出し³⁾、信頼できる測定値をフラックス、製鋼スラグ基本系を含む広い組成にわたって、十分な温度幅で積み重ねていく必要が痛感される。

スラグの構造についてはほとんど調べられていないが、単純なMO（金属酸化物）-SiO₂系については次のように知られている。すなわち、SiO₂側ではSiO₂の網目構造（SiO₄⁴⁻四面体がOを共有し対称性と周期性を欠いた三次元の網目構造）がMOの添加により(1)式のように切断されていく。



MO側では若干の共有結合性はあっても、だいたいM²⁺、O²⁻、SiO₄⁴⁻が存在するおもなイオン種である。中間組成では、MOの濃度によってある特定の陰イオン、たとえばSi₂O₇⁶⁻、Si₃O₉⁶⁻、Si₆O₂₀⁸⁻などが生ずるとするdiscrete anion model⁴⁾と、網目構造の切断は依然としてrandomに起こるとするrandom network model⁵⁾が対立している。前者は種々の輸送現象、ときには熱力学的性質を説明するのに便利であり、またMO側では妥当であろうが、後者もSiO₂側では当然と思われ、さらに最近、2, 3元系の活量がこのmodelを使って統計力学的に導かれることも報告されており⁶⁾、いずれのmodelも直接の立証を欠くので、中間組成における正確な構造についての知識は今後の研究にまつ。

このような事情で、構造から出発して複雑なスラグの拡散、粘性を理論的に導いた仕事はみられない。ただし、拡散、粘性に限れば、脱硫フラックス、低炭素鋼精錬末期の強塩基性スラグは基本的にはMO側に、酸性平炉スラグはSiO₂側に近く、製鋼用弱塩基性スラグは中間組成に対応しよう。

したがって本報では、拡散と粘性の表現を、MO側に関してはイオン融体について、中間組成の酸性寄りからSiO₂側に関してはガラス状態についてそれぞれ展開されている便宜的なモデル理論によって示して参考に供しよう。

2. イオン融体

MO-SiO₂系のMO側の構造はイオン融体（MX：Xはハロゲン）のそれに類似であろう。本格的液体論に立脚したイオン融体の拡散、粘性の理論はBerneとRice⁷⁾により与えられ、平衡量を導くのにscaled particle theoryが稀ガス液体に対してと同様イオン融体に有用であったように⁸⁾、稀ガス液体と類似の表現になることが示されているが、pair correlation functionとイオン間のpair potentialの非クーロン部分がはっきりしていないので、具体的な計算ができる段階にはない。便宜的なモデル理論には、CohenとTurnbull⁹⁾によるFree volume theoryと、Fürth¹⁰⁾によって提案され、筆者とBockris¹¹⁾によって修正されたHole theoryがある。前者についてはガラス状態の理論の項で触れるので、本項では後者について述べよう。

単純なイオン融体は、イオン結晶におけるSchottky defectから想像して、陽、陰イオンと空孔の混合物と考えられよう。温度の上昇に指数比例してイオン結晶中の空孔数は増加するが、ある温度でイオン-空孔間の相互作用のため空孔濃度が急増しこれが融解現象に相当するわけである。融解をDebye-Hückel型相互作用を考慮して定量的に計算した例もあるが¹²⁾、ここでは立ち入らない。結晶の長範囲規則性を失なわせ液体たらしめた空孔は、大きさについての出現頻度は統計的分布に従うが、局所的にはthermal fluctuationにより生成、消滅を繰り返している。個々の空孔は生成して消滅するまでの間は不規則なブラウン運動をするが、融体中の相隣層を空孔が移動するさい、運動量が空孔によって運ばれることから、粘性係数 η は空孔が等径であれば次のように与えられる（付録A）。

$$\eta = 2 N_h k T \tau \cdots \cdots (2)$$

N_h : 融体単位体積中の空孔数

k : ボルツマン定数

T : 絶対温度

また、空孔の平均寿命 τ は(3)式のようなになる（付録B）。

$$\tau = \frac{1}{3} r \left(\frac{2\pi m}{kT} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{A}{RT} \right) \dots\dots\dots(3)$$

R : ガス定数

m : イオンの質量

A : イオン 1 モルを空孔壁から空孔中に
移すに要するエネルギー

r : 空孔半径

融体中で空孔が近似的に等径であるか、 r , A
の表現がどうなるかを以下に示す。空孔が r と
 $r+dr$ の間の半径を持つ確率を $W(r)$ とすれば、

$$W(r)dr = Cdr \int \dots \int e^{-E/kT} \dots\dots\dots(4)$$

C : 規格化定数

x, y, z : 空孔中心の座標

p_x, p_y, p_z : x, y, z 方向の運動量

p_r : 半径方向の運動量

空孔の全エネルギー E は

$$E = \frac{4}{3} \pi r^3 (P - P_0) + 4 \pi r^2 \sigma + (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m_1 + p_r^2/2m_2 \dots\dots\dots(5)$$

ここで p は系の外圧, P_0 は空孔の内圧, m_1 と
 m_2 はそれぞれ古典水力学で $\frac{2}{3}\pi r^3 \rho$, $4\pi r^3 \rho$
(ρ : 融体密度) と計算される空孔の並進運動,
膨張運動の見かけの質量, σ は融体の表面張力で
ある。

空孔の平均半径, 平均表面積は (4), (5) 式より
(付録 C)

$$\langle r \rangle = \int_0^\infty r W(r) dr = 0.51 (kT/\sigma)^{1/2} \dots\dots\dots(6)$$

$$4\pi \langle r^2 \rangle = 4\pi \int_0^\infty r^2 W(r) dr = 3.5 kT/\sigma \dots\dots\dots(7)$$

となり, (6) 式を 2 乗して比をとれば (8) 式のように
 4π に 10% 以内で一致する。

$$4\pi \langle r^2 \rangle / \langle r \rangle^2 \cong 13.5 \cong 4\pi (=12.6) \dots\dots\dots(8)$$

このことは, 空孔半径の統計分布は $\langle r \rangle$ に集中
しているので, すべての空孔は等径で半径 $\langle r \rangle$
と考えて大過ないことを示す。

融点 T_m における $\langle r \rangle$ の値 $\langle r_m \rangle$ を, 代表的

なイオン融体につき計算し

Table 1 に示したが, だいたい $\langle r_m \rangle$ はその融体の
陽, 陰イオン半径に近い。

したがって, 融点で空孔
壁からイオン 1 個を取り空
孔中に納める仕事 $A(T_m)$
 $/N_0$ (N_0 : アボガドロ数)

は, 数値としては $\langle r_m \rangle$ な
る半径の空孔をあらたに作
る仕事 $4\pi \langle r_m^2 \rangle \sigma_m$ にほ
ぼ等しかろう。すなわち融
点では 1 個のイオンが空孔
1 個を満たすと考えよう。

より高い温度 T では, (6) 式
から明らかなように空孔半
径 $\langle r_T \rangle$ は大きくなり, 空
孔を埋めるに要するイオン
数は $n_0 (> 1)$ となる。ゆえ
に温度 T におけるイオン 1
個あたりの相当仕事 $A(T)$
 $/N_0$ は

Table 1 Theoretical activation energies for viscous flow
and self diffusion in some simple molten salts

Salt	T_m °K	$\langle r_m \rangle$	r_+	r_-	C^*	E_η	E_D	(E_η/RT_m)	(E_D/RT_m)
LiCl	883	1.52	0.60	1.81	0.92	7.1	7.5	4.06	4.29
NaCl	1074	1.82	0.95	1.81	0.89	8.8	8.8	4.14	4.14
KCl	1049	1.94	1.33	1.81	0.99	7.8	7.9	3.76	3.80
RbCl	988	1.90	1.48	1.81	1.02	6.9	8.9	3.53	4.55
CsCl	919	1.89	1.69	1.81	0.86	8.0	7.9	4.40	4.34
AgCl	728	1.21	1.26	1.81	1.02	5.0	5.5	3.46	3.82
BaCl ₂	1235	1.64	1.35	1.81	1.00	8.5	9.0	3.48	3.68
NaBr	1020	1.92	0.95	1.95	0.96	7.8	8.1	3.86	4.01
KBr	1007	2.01	1.33	1.95	0.98	7.1	7.0	3.56	3.51
AgBr	707	1.29	1.26	1.95	1.03	4.9	5.6	3.50	4.00
NaI	933	1.95	0.95	2.16	0.83	8.2	8.0	4.44	4.33
KI	954	2.08	1.33	2.16	0.88	7.8	7.8	4.13	4.13
NaNO ₃	580	1.34	0.95	2.31	0.98	4.3	4.9	3.75	4.27
KNO ₃	607	1.41	1.33	2.31	1.40	2.7	3.1	2.25	2.58
AgNO ₃	485	1.08	1.21	2.31	0.96	3.6	4.0	3.75	4.17
*** Average					1.01			3.84	4.07

$\langle r_m \rangle$, r_+ , r_- in Å, and E_η , E_D in kcal/mole

* $C = (T_m/T)^{1/2} (\sigma_T/\sigma_m)^{1/2} (\Delta V_T/\Delta V_m)$

**Radius of free rotation sphere reported by G. J. Janz and D. W. James:

Electrochim. Acta, 7, 427(1962)

***Average values exclude corresponding values of KNO₃

$$A(T)/N_0 = 4\pi$$

$$\cdot \langle r_T^2 \rangle \sigma_T / n \dots\dots\dots (9)$$

さて n_0 は空孔1個あたりのイオン数の T における値 n_T と T_m における値 n_m の比と考えられるゆえ、結晶と融体の体積変化 ΔV を空孔のみによると考えた関係式

$$N_h = \Delta V_T / v_T,$$

$$v_T = \frac{4}{3} \pi \langle r_T^2 \rangle^{3/2}$$

$$\dots\dots\dots (10)$$

によりたとえ融体がMX型であれば

$$n_T = 2 N_0 / \frac{\Delta V_T}{v_T}$$

$$\dots\dots\dots (11)$$

と書けば、

$$n_0 = n_T / n_m = (\Delta V_T / \Delta V_m) (v_m / v_T) \dots\dots\dots (12)$$

ΔV_m , v_m : ΔV , v の T_m における値

となる。したがって T および T_m における A の値の比は(7)~(12)式により

$$A(T)/A(T_m) = (T_m/T)^{1/2} (\sigma_T/\sigma_m)^{1/2} \cdot (\Delta V_T/\Delta V_m) \dots\dots\dots (13)$$

Table 1 に示したように(13)式右辺は $T \leq T_m + 200^\circ$ の範囲ではほぼ1になるから、任意の温度 T における A の値は温度に無関係な定数として次のように書ける。

$$A(T) \simeq A(T_m) = 4\pi \langle r_m^2 \rangle \sigma_m N_0 = 3.5RT_m / \text{g-ion} \dots\dots\dots (14)$$

したがって(2), (3), (14)式を用いれば

$$\eta = 0.6 \frac{\Delta V_T \sigma_T}{V_T} \left[\frac{2\pi m}{kT} \right]^{1/2} \exp \left(\frac{3.5 RT_m}{RT} \right) \dots\dots\dots (15)$$

V_T : モル容積

さらに Stokes-Einstein の関係を使えば、拡散係数 D は

$$D = \frac{0.17 V_T k T}{\Delta V_T \sigma_T^{1/2} (2\pi m)^{1/2}} \exp \left(-\frac{3.5 RT_m}{RT} \right) \dots\dots\dots (16)$$

(15), (16)式の pre-exponential factor は種々の

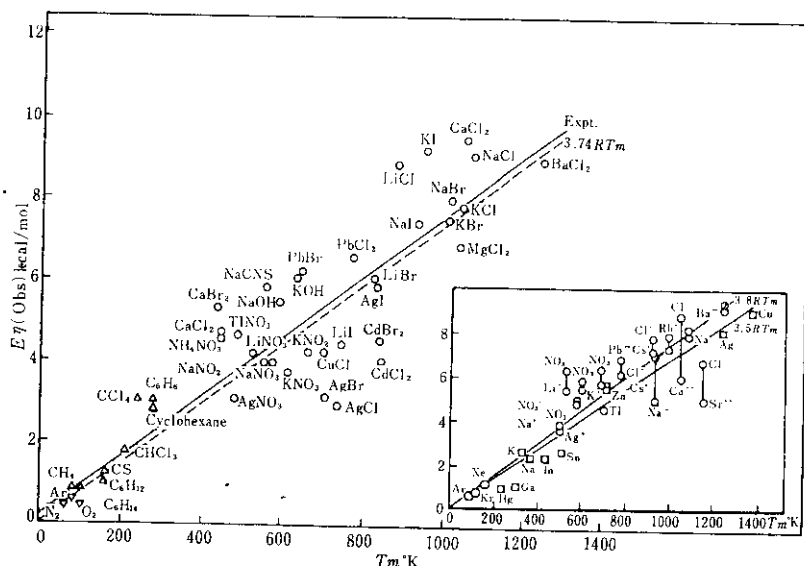


Fig. 1 Energies of activation for viscous flow and self-diffusion (inset) vs. melting temperature(ref. 14)

仮定、近似が入っているのであまり正確ではないが、両式から導かれる見かけのアレニウス型活性化エネルギーがどの程度実測値と合うかを比較してみよう。

実験的には単純なイオン融体の D , η はすべて

$$\eta = \eta_0 \exp E_v / RT, D = D_0 \exp -E_D / RT \dots\dots\dots (17)$$

と整理でき、 η_0 , D_0 , E_v , E_D はほとんど温度によらないことが知られている。 E_v , E_D がそれぞれ粘性流動と拡散の活性化エネルギーであるが、イオン融体では、ときには稀ガス液体、金属融体においてさえも、次の関係が成立することが Nanis と Bockris¹³⁾, Bockris と Richards¹⁴⁾ によって実験的に示されている。

$$E_v \simeq E_{D+} \simeq E_{D-} \simeq 3.7 RT_m \dots\dots\dots (18)$$

この関係は Fig. 1 に見られるように多数の物質について成り立つようで、融点がわかれば E_v , E_D が直ちに知れる点で興味深い。 E_v , E_D に対応する理論値 $E_v(\text{theo.})$, $E_D(\text{theo.})$ は、(17)式より

$$E_v = R \frac{\partial \ln \eta}{\partial (1/T)}, E_D = -R \frac{\partial \ln D}{\partial (1/T)} \dots\dots\dots (19)$$

であることから、(19)式の右辺に(15), (16)式を代入することにより直ちに

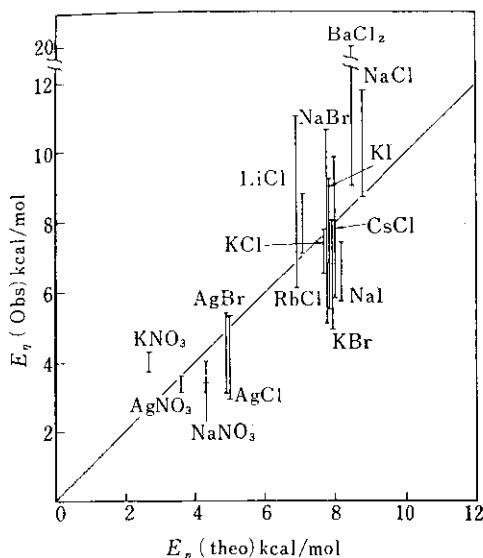


Fig. 2 Comparison between the theoretical and experimental activation energies for viscous flow(ref. 11)

$$E_{\eta}(\text{theo.}) = 3.5RT_m + \frac{1}{2}RT - RT^2 \cdot \left(\frac{1}{\Delta V_T} \frac{d\Delta V_T}{dT} + \frac{1}{\sigma_T} \frac{d\sigma_T}{dT} - \frac{1}{V_T} \frac{dV_T}{dT} \right) \quad (20)$$

$$E_D(\text{theo.}) = 3.5RT_m + RT - RT^2 \cdot \left(\frac{1}{\Delta V_T} \frac{d\Delta V_T}{dT} + \frac{1}{2\sigma_T} \frac{d\sigma_T}{dT} - \frac{1}{V_T} \frac{dV_T}{dT} \right) \quad (21)$$

と表わせる。(20), (21)式は温度の関数のように見えるが、 $T \leq T_m + 200^\circ$ の範囲で、結晶の体膨張、液体の体膨張、表面張力を代入して計算すれば、右辺第2項以下が相殺され、Table 1 にまとめてあるように

$$E_{\eta}(\text{theo.})/RT_m \approx 3.8,$$

$$E_D(\text{theo.})/RT_m \approx 4.0 \quad (22)$$

と温度によらず定数を与える。理論に含まれる近似、仮定と実験から求められた(18)式のパラッキ(Fig. 2, 3参照)を考慮すれば、(22)式は(18)式とかなりよく一致しているといつてよいであろう。より詳しい比較については別途報告したが¹¹⁾、単純なイオン融体についてはHole theoryによってもある程度の説明が与えられるわけである。多元系への拡張、内部自由度の多い陰イオンを含む場合の改良が残された問題である。

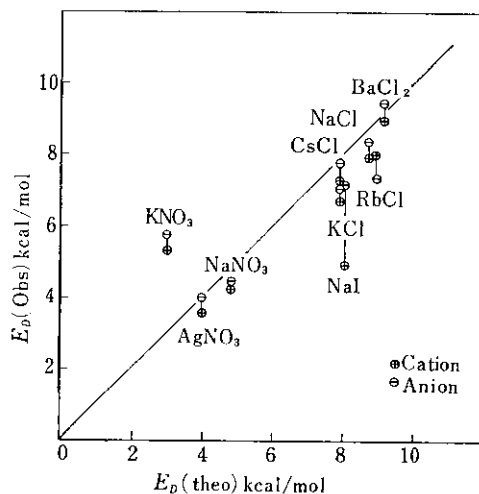


Fig. 3 Comparison between the theoretical and experimental activation energies for self-diffusion(ref. 11)

3. ガラス状態を有する液体

珪酸塩は弱塩基性であっても、ある条件¹⁵⁾が満たされればガラス状態になる。液体状態が冷却速度によっては液相線以下ガラス転移点まで持ち越されるわけである。このガラス化は常識で想像されるよりずっと広い範囲の物質について起こり得るもので、われわれが気がつかぬのはただガラス化を起こす冷却速度が日常実現されていないからに過ぎない。このようなガラス化する液体の粘度を広い温度範囲にわたって調べると、しばしば非アレウス型であることが知られている。すなわち、

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{C''}{(T - T_0)} \quad (23)$$

η_0, C'', T_0 : 定数

このように見かけの活性化エネルギー $C''RT/(T - T_0)$ が温度に依存することは、前述の議論では十分に説明できない。

この現象をCohenとTurnbull⁹⁾はFree volume theoryの立場から次のように解釈した。まず液体は、反発力のみを持つ剛体球から成り、各球はそれを取り囲む他の球で作られる空間の中に閉じ込められているとする。球の移動が起こるためには、局所的な密度のゆらぎによって、この球が入りこめるに足る空孔が囲みの中にできな

ればならない。全く密につまった球に、全体としてある量の自由体積を注入した系が液体であると考えると、この自由体積を個々の球に統計的に割り付け、分配により生じた過剰エントロピーを計算し、全自由体積、球数が一定であるという束縛条件を置いて過剰エントロピーを最大にする計算から、球1個あたりの自由体積が求められる。自由体積 v を見出す確率 $P(v)$ は、球1個あたりの平均自由体積を v_f とすれば、

$$P(v) = (\gamma/v_f) \exp(-\gamma v/v_f) \quad (24)$$

ここで γ は自由体積間の重なりを補正する係数で $1/2 \sim 1$ の間の値を取る。球が飛び込むために v^* が必要なら、飛び込む確率 P_v は

$$P_v = \int_{v^*}^{\infty} P(v) dv = \exp(-\gamma v^*/v_f) \quad (25)$$

v^* が最密充填時の球の体積 v_0 に近いとすれば

$$\eta = A_0/P_v \approx A_0 \exp(\gamma v_0/v_f) \quad (26)$$

いまモル当たりの量として $v = V/N_0$, $v_f = V_f/N_0$ なる V , V_f を導入し、自由体積が0となる温度 T_0 で

$$V_f = V - V_0 \approx \alpha V (T - T_0) \quad (27)$$

α : 熱膨張率

が成立し、かつ αV が実験温度範囲で一定だと仮定すれば、

$$\eta = A_0 \exp[1/\alpha'(T - T_0)], \quad \alpha' = \alpha V/\gamma V_0 \quad (28)$$

が導かれ、23式の非アレニウス挙動が説明できる。

この理論の難点は、たとえば珪酸塩は低温では非アレニウス型だが液相線上 100°C 位ではアレニウス型に変わることを説明できず、さらに η は圧力に依存するにもかかわらず28式は定容で $(\partial \ln \eta / \partial T)_v = 0$ と矛盾した結果を与える。また T_0 は一義的に導かれる値ではなく、実測値(η - T プロット)に合うように決められる。

Macedo と Litovitz¹⁶⁾は上述の難点を避けるため、Free volume theory に Eyring 流の考え¹⁷⁾を加味した混合式を作った。すなわち、粒子の移動が起こるためには、移動先に十分な自由体積も必要であるが、移動する粒子も周囲の束縛を切るに足る活性化エネルギーを必要とすると考えた。

定容活性化エネルギー E_v^* を獲得する確率 P は、

$$P_v \approx \exp(-E_v^*/RT) \quad (29)$$

したがって

$$\eta = A_1'/P_v \times P_e = A_1' \exp(\gamma v_0/v_f + E_v^*/RT) \quad (30)$$

$$= A_1' \exp[1/\alpha'(T - T_0) + E_v^*/RT] \quad (31)$$

上式は $V_0/V_f \gg E_v^*/RT$ なる液体ではCohen-Turnbull式に還元されるし、 $T \gg T_0$ なら free volume 効果は残りつつもアレニウス型に、また $\alpha \approx 0$ なら V_f はほぼ一定となり free volume 効果のないアレニウス型に還元される。つまり

$$\eta \approx A_1' \exp[(E_v^* + R/\alpha')/RT] \text{ for } T \gg T_0, \\ \approx A_1'' \exp(E_v^*/RT), \quad A_1'' = A_1' \exp \cdot (\gamma V_0/V - V_0) \text{ for } \alpha \approx 0 \quad (32)$$

見かけの定圧アレニウス活性化エネルギー E_p^* は、 $T \gg T_0$ ($V_f \approx \alpha VT$ を意味する)のとき

$$E_p^* = R \left[\frac{\partial \ln \eta / T}{\partial (1/T)} \right]_P = E_v^* + \frac{\gamma V_0 R}{\alpha V} \quad (33)$$

Macedo と Litovitz の表現は、結局 Free volume theory に余分のパラメーターを一つ持ち込んだことに相当し、実験とよりよく一致することが当然期待される。事実、熔融 SiO_2 , GeO_2 , 珪酸塩、硼酸塩, Hg , ファンデルワールス液体、水素結合液体については、 $\gamma = 1$ と仮定し、実測値とよく合うような A_1' , V_0 , α , E_v^* を定めることに成功し、 V_0 は多くの場合、最密充填体積に近く、さらに $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の場合は、実測値をもっともよく再現する α は、類似組成の系について知られている膨張率とほぼ一致するという物理的にうなずける結果を報告している。また、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系の η の濃度による変化は30式を

$$1/E_v^* = x_1/E_{1v}^* + x_2/E_{2v}^* \quad (34)$$

を用いて拡張し、よく説明できている。

Macedo-Litovitz 式は直観的に導かれたものであるが、Chung¹⁸⁾はのちに統計力学的に状態確率を計算し、 V_f , N , E を束縛条件として定法どおり未定定数法を用いて P_v , P_e を計算し、30式が導かれることを示した。網目構造をもつ液体で free volume の存在と粒子の飛躍という概念にどれだけの意味があるかという議論は、とくに random network model の立場からみると Ma-

cedo-Litovitz 式に対する重要な批判であろうし、Macedo と Napolitano¹⁹⁾ によれば、たとえば Borosilicate crown glass にみられるように、 V_0 が温度と圧力の関数である可能性があり、そのような場合には見かけの非アレニウス挙動は free volume 効果にはよらず E_0^* の温度依存性が原因であることになり、混合式の意味がうすれる場合も生じてきて、Macedo-Litovitz 式にも検討の余地がある。ただし、見かけの活性化エネルギーが組成や温度で屈曲を示したとして、それは必ずしも移動するイオン種の変化を反映するとは限らず、 P_0 と P_0 の兼ね合いで説明できる点が興味深い。

一方、鎖状あるいは数員環の陰イオンを持つ珪酸塩では、イオンまたはイオンの構成単位の移動は、系 (system) の内で、移動すべきイオンまたはその構成単位を含む比較的小さな領域 (sub-system) に存在する全イオンが、協同運動を起こし、再配置することによって行なわれると考えることもできよう。

エントロピーのゆらぎが十分大きければ、sub-system 内のイオンは、sub-system を取り囲む system とは無関係に新しい配置状態に移り得る、と考えるわけである。

Adam と Gibbs²⁰⁾ はこの考えに基づいて、配置間の遷移確率を次のように計算した。まず、sub-system 内のイオン (高分子の場合は単量体) の数を z とする。sub-system と system の相互作用は弱いと仮定する。system の中には多数 (N 個) の sub-system があり、 N 個は熱的、力学的に接触しているので、system を N 個の同等で独立な、識別できる sub-system の等温等圧なアンサンブルと考えることができる。

いま n 個が遷移可能な状態にあり、残りの $(N-n)$ 個はその状態にない場合を考えれば、アンサンブルの等温等圧における分配関数 Δ は

$$\Delta(z, P, T) = \sum_{E, V} \omega(z, E, V) \cdot \exp(-E/kT) \exp(-PV/kT) \quad \cdots \cdots (35)$$

ω : エネルギー E 、体積 V を持つ sub-system の数、 P : 圧力

遷移が可能な E, V についてのみ和をとれば、再

配置が可能な sub-system 群の分配関数 Δ' が求まる。ギブス自由エネルギー G は、 Δ と化学ポテンシャル μ によって

$$G = z\mu = -kT \ln \Delta, \quad G' = z\mu' = -kT \ln \Delta' \quad \cdots \cdots (36)$$

したがって

$$n/N = \Delta'/\Delta = \exp[-(G' - G)/kT] \quad \cdots \cdots (37)$$

遷移確率を $W(T)$ と書き、 $G' - G = z\Delta\mu$ で定義される $\Delta\mu$ を使えば

$$n/N \propto W(T) = A_2 \exp(-z\Delta\mu/kT) \quad \cdots \cdots (38)$$

A_1 の T, z への依存性は指数項に比べてずっと小さい。また再配置を妨げるポテンシャルエネルギーのイオンあたりの値 $\Delta\mu$ も T, z にあまり依存しないと近似する。

すべての z の値についての遷移確率の平均値 $W(T)$ は、0 でない遷移確率を与える最小の z の値を z^* とすれば

$$\begin{aligned} W(T) &= \sum_{z=z^*}^{\infty} A_2 [\exp(-\Delta\mu/kT)]^z \\ &= \frac{A_2}{1 - \exp(-\Delta\mu/kT)} \exp(-z^* \Delta\mu/kT) \\ &\simeq A'_2 \exp(-z^* \Delta\mu/kT) \because \exp(-z^* \Delta\mu/kT) \\ &\ll 1 \quad \cdots \cdots (39) \end{aligned}$$

つまり遷移を起こすことのできる最小の sub-system によって遷移が実現されることになる。いま、sub-system のハミルトニアン H_p のポテンシャルエネルギー E_p に対応する配置の分配関数 Δ_c を Δ から次のように分離できると考える。

$$\Delta_c(z, P, T) = \sum_{E_p, V} \omega_c(z, E_p, V)$$

$$\exp(-E_p/kT) \exp(-PV/kT) \quad \cdots \cdots (40)$$

sub-system の配置のエントロピー S_c は

$$S_c = -(\partial G_c / \partial T)_{P, z}, \quad G_c = -kT \ln \Delta_c \quad \cdots \cdots (41)$$

で与えられるゆえ、system の配置のエントロピー S_c は

$$S_c = N S_c \quad \cdots \cdots (42)$$

これはまた分配関数の最大項の配置の数 W_c を使って

$$S_c = k \ln W_c(u, v) \quad \cdots \cdots (43)$$

u, v : system の平均ポテンシャルエネルギーと平均体積

$$\therefore s_c = k \ln(W_c^{1/N}) = k \ln(W_c^{z/N_0}) \dots \dots \dots (44)$$

z^* に対応する s_c^* は

$$s_c^* = k \ln(W_c^{z^*/N_0}) \quad \therefore z^* = N_0 s_c^* / S_c \dots \dots (45)$$

(39), (45) 式より

$$\begin{aligned} \bar{W}(T) &= A_2'' \exp \left(-\frac{\Delta \mu s_c^*}{k V S_c} \right) \\ &= A_2'' \exp(-C/TS_c) \dots \dots \dots (46) \end{aligned}$$

このように、協同運動の起こる sub-system と system の相互作用が弱いと仮定することにより、ガラス状態の液体の遷移確率が、system の配置のエントロピーの関数として表わされた。

ある系が平衡からずれたとき、再び平衡に戻るための緩和時間 τ は遷移確率の逆数に比例するから、

粘性係数は(2), (46) 式より

$$\eta = A_2''' \exp(C/TS_c) \dots \dots \dots (47)$$

と書ける。系が熱力学的に平衡な液体状態にある場合とガラス状態にある場合の比熱の差を ΔC_p とすれば

$$S_c(T) - S_c(T_2) = \int_{T_2}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \dots \dots \dots (48)$$

ΔC_p が温度の関数でなければ

$$S_c(T) - S_c(T_2) = \Delta C_p \ln(T/T_2) \dots \dots \dots (49)$$

ここで T_2 を 2 次の相転移点 (ガラス転移点 T_g に近く、この温度以下では配置のエントロピーが 0 となる。詳しい議論は Gibbs と DiMarzio²¹⁾ 参照) に選べば、

$$S_c(T) = \Delta C_p \ln(T/T_2) \dots \dots \dots (50)$$

いま T_1 と任意の温度 T における緩和時間の比 a_T は

$$\begin{aligned} -\log a_T &= -\log[W(T_1)/W(T)] \\ &= 2.3 \left(\frac{\Delta \mu s_c^*}{k} \right) \left[\frac{1}{T_1 S_c(T_1)} - \frac{1}{T S_c(T)} \right] \dots \dots \dots (51) \end{aligned}$$

$$= \frac{a_1(T - T_1)}{a_2 + (T - T_1)} \dots \dots \dots (52)$$

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{2.3C}{\Delta C_p T_1 \ln(T_1/T_2)}, \\ a_2 &= \frac{T_1 \ln(T_1/T_2)}{1 + \ln(T_1/T_2)} \dots \dots \dots (53) \end{aligned}$$

ここで T_1 をそれぞれの物質について適当に選ぶと、 a_1 と a_2 は物質によらない定数になることが実験的に知られている。そのように選ばれた T_1 は T_g と一定の関係にあることも知られている²²⁾。

Adam と Gibbs²⁰⁾ は種々の有機液体について実験的に知られている a_1 , a_2 の値から $\Delta \mu s_c^* / k$ および T_g/T_2 を求めた。sub-system は最低 2 つの配置 (遷移前と遷移後) を取りうるから、 $s^* = k \ln 2$ と置けば $\Delta \mu$ が計算できる。結果はそれぞれの物質内で働いているポテンシャル障壁 (高分子の場合は内部回転を妨げるポテンシャル障壁、高級アルコール、グルコースでは水素結合) とほぼ一致した。また物理的には T_g は緩和時間が通常のスケールで測った時間に比べ非常に長くなる温度であり、必ずしも厳密な量ではないとはいえ、計算された T_g/T_2 は物質によらずだいたい 1.3 であった。この値は熱力学的に説明のつく大きさである。つまり、 T_2 における仮想的なガラスおよび結晶の間の振動のエントロピーの差をまず無視する。0°K におけるガラスと結晶の見かけのエントロピー差 ΔS_0 は、 T_g で凍結された配置のエントロピー差に等しいはずだから、

$$\Delta S_0 = (S_{\text{ガラス}} - S_{\text{結晶}})_{T=0} = S_{\text{配置}}(T_g) \dots \dots (54)$$

$$\Delta C_p = C_p(\text{液体}) - C_p(\text{ガラス}) \dots \dots \dots (55)$$

$$\therefore S_{\text{配置}}(T_g) = \int_{T_2}^{T_g} \frac{\Delta C_p}{T} dT \dots \dots \dots (56)$$

(54)~(56) 式を使いカロリメトリーで T_g/T_2 を求めると前述の 1.3 によく一致する。

以上の議論はすべて T_g 上 100° C までの範囲についてであるが、平衡状態にある液体の熱力学量を使ってガラス状態の動力学的性質が説明できるわけである。

Adam-Gibbs 式 [(47) 式] がわれわれの対象とする系に成立するかは、 B_2O_3 につき Araujo²³⁾ が調べている。彼は B_2O_3 の 670~1557°K にわたる粘度を測定し、次式

$$\begin{aligned} \ln \eta_R' / \eta &\propto \ln \tau_R' / \tau = \Delta \mu s^* / k \\ &\cdot \left[\frac{1}{T_R' S_R'} - \frac{1}{T S} \right] \dots \dots \dots (57) \end{aligned}$$

R' : 任意の基準状態

を利用して、 $\ln \eta_R' / \eta \sim [(T_R S_R')^{-1} - (TS)^{-1}]$ プロットが直線になるような T_R' を求めた。勾配から $s^* = k \ln 2$ と仮定して算出した $\Delta \mu$ は 116 kcal/mole となり、結合切断のさいのエントロピー変化が小さいとすれば、この値は結合エネルギーに相当するはずである。実際 B_2O_3 ガラスの B-O 結合エネルギーは 119 kcal/mol と測定されている。 T_R' も 410°K と妥当な値であった。

さらに Goldstein²⁴⁾ は硼珪酸ガラスと $ZnCl_2$ について(47)式が半定量的の説明を与えることを報告している。(47)式が圧力依存性をよりよく説明できるには、

$$\bar{W}(T) = \frac{A_2''''}{\exp[-(C + DP)/TS_c]} \dots\dots\dots (58)$$

$D: S_c V^*/R, V^*: \text{活性化体積}$

と表わすことを提案した。これは Adam-Gibbs 式は粘性流動を thermally activated process として表わすが、そのさい、 T_g 付近における活性化エネルギーの上昇を構造の変化によるとして説明している。したがって、活性化エネルギーのほかに活性化体積も加味しようという発想である。(58)式がどの程度有効であるかは実験不足で検討の段階にはない。

珪酸塩融体で sub-system の相互作用が弱いと考えられるかどうか、したがって A, A_0 が(55), (40)式のように書けるかどうかについて Adam-Gibbs 式は再検討される余地があろう。sub-system 間に相互作用があれば(42)式は変更が必要で、当然(46)式に影響することになる。

Angell²⁵⁾ によれば、 Na_2O-SiO_2 系では SiO_2 濃度、冷却速度が増せば T_g/T_2 は大きくなり、Adam-Gibbs が考えたように一定ではない。 T_g が変われば ΔC_p は変わり、(50)式の S_0 に響いてくる。また、 SiO_2 が 1,200~2,000°C でそうであるように、われわれに興味のあるガラス状態を有する液体の η は $2T_2 \sim 4T_2$ の間ではアレニウス型の温度依存性を示し、Adam-Gibbs 式の与える非アレニウス型挙動[(50)式を(47)式に代入し T_2 のまわりで対数を展開すれば(23)式の形になる]は $2T_2$ 以下でみられるにすぎない。

珪酸塩融体については Adam-Gibbs 式はなお

検討すべき余地があり、 ΔC_p を別途に測定し、 $T_g/T_2, \Delta \mu$ 項を慎重に考慮して、 η 実測値の温度、組成依存性と比較することにより自己無撞着性を調べてみれば、拡散、粘性流動機構の理解を深めるうえで有益であろう。

4. 結 言

液体構造と密接に関係した輸送現象の一つである拡散と粘性流動の機構を、スラグに類似の構造を持つイオン融体、ガラス状態を有する液体に対して提案されているモデル理論を参考にしてまとめた。上述のようにモデルに立つ理論ですら不完全であるが、スラグについては特に基本系に対する構造と組成の関係、 D, η の温度および組成依存性、さらに密度比熱などを含めた基本的な物理量、熱力学諸量の詳しい研究が実験的に欠けているので、これを埋める精度のよい実験が望まれる。製鋼スラグ基本系についてさえ十分に D, η の傾向がわかっていない現状では、理論が説明すべきスラグ基本系に共通な、あるいは特有な挙動自体が明確でないからである。この必要は弱塩基~強塩基範囲にある基本系、酸化鉄を十分な濃度で含む基本系について強調されるべきであろう。

この報告では本格的な液体論の分野での進歩を述べる余裕がなかったが、先にも触れたように、Rice と Allnatt²⁶⁾ は model dense fluid の輸送理論を積分方程式で表わされる singlet, doublet distribution function で示し、これが Berne と Rice²⁷⁾ によりイオン融体にまで拡張されている。Rice-Allnatt 式は複雑であり、Berne らの解も、電子構造がだいたい同じで、かつ等径な 1-1 イオン融体を、剛体球状の陽(陰)イオンは陰(陽)イオンによってのみ囲まれ、異種イオン間の衝突のみが輸送現象に寄与することなどを仮定して理想化(参考文献参照)すれば、具体的に解ける段階に持ち込めるところでとどまっている。しかし Kirkwood-Rice school の一連の理論的研究で明らかにされた重要なことは、イオン融体に働くクーロン相互作用は凝集力を増し局所的構造を決定し two-body dynamics には影響するけれども、エネルギーや運動量の輸送にはさほど効果がない点

である。したがって拡散や粘性を扱うさいに相関関数の計算が簡略化でき、さらに短範囲に働くポテンシャルのみを考慮すればよいことになる。イオン融体がクーロン相互作用が陽には効いてこない異種イオンに互いに取り囲まれた構造で近似できることは、平衡状態を扱う場合にも示されており、相関関数で表わされたほぼ等径なイオンからなる融体の状態方程式は、両イオン（陰と陽）の半径の和が相関関数の積分にきくとして解き、scaled particle theoryの手法で表面張力、圧縮率、熱膨張率の表現になおすと、既存の実測値とそれぞれ非常によく一致することが知られている⁸⁾。

したがって、野崎、下地によって水、アンモニア、アンモニア溶液に試みられよく一致する結果が得られたように²⁷⁾、もし塩基性領域に discrete anion model が主張するような対称性のよい一定の珪酸陰イオンが存在するならば、表面張力などの実測値から剛体球間距離を求め、Berne-Rice式にあるいは同等の表現に代入して D 、 η を算出できる可能性があり、試みたいと考えている。

本稿を書くにあたり、Prof. J. O' M. Bockris (Univ. of Pennsylvania), Prof. C. A. Angell (Purdue Univ.) および Prof. H. T. Davis (Univ of Minnesota) との討論がそれぞれ 2, 3, 4 項の参考になった。記して謝意を表する。

付 録

A:

面に垂直な z' 方向の液体中の速度勾配を $\partial v/\partial z'$ 面から z_1' の距離にある流体の平均速度を $\langle v \rangle$ とする。 $z_1' + \lambda$ にある面の面積 S の中にある見かけの質量 m' の空孔 N_h 個が $z_1' - \lambda$ に移動したとき、単位時間に運ばれる運動量は

$$-2 N_h \langle v \rangle m' \lambda (\partial v / \partial z') S \quad \dots\dots\dots 59$$

一方、ニュートンの法則から

$$F_\eta = -\eta S (\partial v / \partial z') \quad \dots\dots\dots 60$$

59, 60式を比較して

$$\eta = 2 N_h m' \langle v \rangle \lambda$$

ここで、

$$\frac{1}{2} m' \langle v \rangle^2 \cong \frac{1}{2} k T \quad \dots\dots\dots 61$$

ゆえに平均寿命 $\tau = \lambda / \langle v \rangle$ を導入すれば

$$\eta = 2 N_h k T \tau \quad \dots\dots\dots 62$$

B:

液体の単位体積中の粒子数を n' とすれば、単位空孔壁面から単位時間に空孔中に出てゆく粒子数 n'' は(3)式で定義した m 、 A を使って次式のようにになる²⁸⁾。

$$n'' = n' \left(\frac{k T}{2 \pi m} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{A}{R T} \right) \quad \dots\dots\dots 63$$

半径 r の空孔が壁から出てくる粒子で詰まってしまふまでの時間 t が空孔の平均寿命に等しく

$$4 \pi r^2 n'' t = 4/3 \pi r^3 n' \quad \dots\dots\dots 64$$

$$\therefore \tau = t = \frac{r n'}{3 n''} = \frac{1}{3} r \left(\frac{2 \pi m}{k T} \right)^{1/2}$$

$$\cdot \exp \left(- \frac{A}{R T} \right) \quad \dots\dots\dots 65$$

C:

次の定積分

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left\{ - \frac{P^2}{(2 m k T)} \right\} dP = (2 \pi m k T)^{1/2} \quad \dots\dots\dots 66$$

を使えば(4)に(5)式を代入し

$$4/3 \pi r^3 (P - P_0) \ll 4 \pi r^2 \sigma,$$

$$C_0 = 16/15 R^7 (\pi)^{1/2},$$

$$R = (k T / 4 \pi \sigma)^{1/2}$$

とすれば

$$W(r) dr \cong C_0 \exp(r_2/R^2) r^6 dr \quad \dots\dots\dots 67$$

$$\langle r \rangle = \int_0^{\infty} r W(r) dr = C_0 \int_0^{\infty} r^7 \exp(-r^2/R^2) dr$$

$$= \frac{C_0 R^8}{2} \int_0^{\infty} t^3 \exp(-t) dt, \quad (t = r^2/R^2) \quad \dots\dots\dots 68$$

ここで

$$\int_0^{\infty} t^3 \exp(-t) dt = \Gamma(3+1) = 3! \quad \dots\dots\dots 69$$

$$\therefore \langle r \rangle = \frac{8}{5 \pi} \left(\frac{k T}{\sigma} \right)^{1/2} = 0.51 \left(\frac{k T}{\sigma} \right)^{1/2} \quad \dots\dots\dots 70$$

参 考 文 献

- 1) L. Yang and G. Derge: *Physical Chemistry of Process Metallurgy-Part I* (1961), 509 [ed., G. St. Pierre, Interscience Publishers, New York]
- 2) J. Henderson, L. Yang and G. Derge: *Trans. Met. Soc. AIME*, **221**(1961)56;
P. J. Koros and T.B. King: *ibid.*, **224**(1962), 299, also see ref. 1
- 3) T. Emi and M. Shimoji: *Acta Met.*, **16**(1968), 1093
- 4) J. O' M. Bockris, J.A. Kitchener, S. Ignatowicz and J. W. Tomlinson: *Trans. Faraday Soc.*, **48** (1952), 75; J. O' M. Bockris, J.A. Kitchener and A.E. Davis: *ibid.*, **48**(1952), 536; J. O' M. Bockris, J.D. Mackenzie and J. A. Kitchener: *ibid.*, **51**(1955), 1734; J. O' M. Bockris, J. W. Tomlinson and J. L. White: *ibid.*, **52**(1956), 299; J. W. Tomlinson, M. S. R. Hynes and J. O' M. Bockris: *ibid.*, **54** (1958), 1822, and J. O' M. Bockris and D. C. Lowe: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 226** (1954), 423
- 5) G. W. Toop and C. S. Samis: *Can. Met. Quart.*, **1**(1962), 129; C. R. Masson: *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 287**(1965), 201
- 6) 横川, 丹羽: 学振19委8521 (1967-5) 丹羽, 横川: 学振19委(1967-11), 製鋼反応協議会資料
- 7) B. Berne and S. A. Rice: *J. Chem. Phys.*, **40**(1964), 1347
- 8) H. Reiss: *Adv. Chem. Phys.*, **9**(1965), 1.; H. Reiss, H. L. Frisch, and J. L. Lebowitz: *J. Chem. Phys.*, **31**(1959), 369, *ibid.*, **32**(1960), 119
- 9) M. H. Cohen and D. Turnbull: *J. Chem. Phys.*, **31**(1959), 1164
- 10) R. Fürth: *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **37**(1941), 252
- 11) T. Emi and J. O' M. Bockris: *J. Phys. Chem.*, in Press.
- 12) T. Kurosawa: *J. Phys. Soc. Japan*, **12**(1957), 338
- 13) L. Nanis and J. O' M. Bockris: *J. Phys. Chem.*, **67**(1963), 2865
- 14) J. O' M. Bockris and S. R. Richards: *J. Phys. Chem.*, **69**(1965), 671
- 15) For exmple, refer to Zachariasen's rule.
- 16) P. B. Macedo and T. A. Litovitz: *J. Chem. Phys.*, **42**(1965), 245
- 17) S. Glasstone, K. Laidler and H. Eyring: *The Theory of Rate Processes* (1941), Chapt. IX. [McGraw-Hill Book Co., Inc., New York]
- 18) H. S. Chung: *J. Chem. Phys.*, **44**(1966), 1362
- 19) P. B. Macedo and A. Napolitano: *J. Chem. Phys.*, **49**(1968), 1887
- 20) G. Adam and J. H. Gibbs: *J. Chem. Phys.*, **43**(1965), 139
- 21) J. H. Gibbs and E. A. DiMarzio: *J. Chem. Phys.*, **28**(1958), 373, 807
- 22) M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**(1955), 3701
- 23) R. J. Araujo: *J. Chem. Phys.*, **44**(1966), 1299
- 24) M. Goldstein: *J. Chem. Phys.*, **43**(1965), 1852
- 25) C. A. Angell: *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(1968), 117, 125
- 26) S. A. Rice and A. R. Allnatt: *J. Chem. Phys.*, **34**(1961), 2144; A. R. Allnatt and S. A. Rice: *ibid.*, **34**(1961), 2156
- 27) 野崎: 学位論文 (北海道大学理学部1968年提出)
- 28) R. Fürth: *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **37**(1941), 281; J. Frenkel: *Kinetic Theory of Liquids*, (1946) [Oxford Univ. Press]