

Density of electron states per atom as a function of energy, measured from minimum. Broken curves indicate expected form of bands when structural changes and bismuth scattering are taken into account.

第 9 図

4. 高温液体金属の密度，粘性測定の技術的問題点 と測定からみた熔融鉄の構造変化について

阪大・工 森田 善一郎

1. まえがき

液体金属の密度および粘性は、いわゆる“structure sensitive”な性質として、その構造研究に関連してしばしば測定されていることは衆知の事実である。しかしそれらの多くは、他の諸物性と同様高温における測定技術の困難さなどのために、その対象は低融点金属あるいは合金であり、熔融鉄のような高温金属液体に関するものはきわめて少ない。

一方冶金学的立場からみて、最近の製錬技術の進歩ならびに製錬反応機構の解明にとともない、熔融金属の正確なる物性値が熱力学的諸数値とともに要求さ

森田善一郎

れるようになり、その一環として高温溶融金属の密度および粘性が測定されるようになった。しかし高温であるために構造を論ずるに十分であるような高精度の測定値に乏しく、たとえば溶融鉄について言えば、 1600°C において従来の密度値は $6.8 \sim 7.2 \text{ g/cm}^3$ 、粘度値は $4 \sim 8 \text{ cp}$ の間に分散している。この現実を知るとき高温におけるこれらの測定精度の向上が物理学上あるいは冶金学上きわめて重大なる意味を有し、かつまた今後の重要な課題の一つであることは明白であろう。

著者はかかる認識のもとに工学的立場からこの領域の研究を若干行なっている。これまでの検討結果をもとにして、これら測定の問題点を指摘するとともに著者らのグループによる最近の溶融鉄についての測定結果を紹介することにする。

2. 密度測定の問題点

高温液体金属の密度測定に際し、従来用いられてきた方法としては、

浮力測定によるもの : アルキメデス法

静液圧測定によるもの : 最大泡圧法, マノメータ法

体積測定によるもの : 比重計法, 膨脹計法

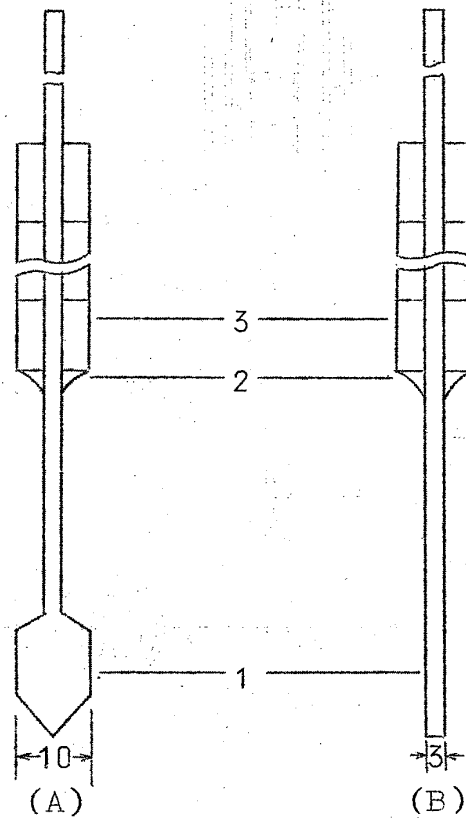
形状の測定によるもの : 静滴法, 浮揚溶解法

などがある。これらの測定法については多くの文献¹⁾に記述されているので詳細はそれらを参照されたい。ところで低温液体の場合には、上記諸測定法中アルキメデス法がその精度の点ですぐれており、しばしば測定に採用されているが、溶融鉄のような高温液体金属の場合には、同法による密度測定用の適当なシンカー（浮子）が得難いこと、その他の技術的困難さなどのために同法による測定が少なく、むしろ他の測定法によるものが多い。これら測定法、測定条件、操作などの相違がことごとく高温においては測定精度に大きく反映し、前述の溶鉄における結果のように大きなばらつきを生む原因となっていると断言してもさしつかえないであろう。著者の属する研究グループで、独自の立場で上記諸密度測定法につき実験的検討を重ねた結果、高温液体金属に対しても精度ならびに信頼性の点でアルキメデス法が最も望ましいという結論に達し、さらに同法につき検討改良を加え、現在同法により高温金属液体の密度測定を実施

している。

さてアルキメデス法において最も重要なことは密度測定に最適のシンカーを見出すことであろう。この場合シンカーは高温融体中で破損，変形，化学変化などを受けることなく物理的，化学的に安定であるものを選ばねばならない。ところで実際にはこのような条件を満足するシンカーを得ることは従来きわめて困難であった。本法による高温での密度測定例としては，Kirshenbaum²⁾らが溶融鉄について行なったものがあり，彼らはシンカーとしてジルコニアで被覆したモリブデンを用いているが，彼らの使用したシンカーの形状は特異なもので理想的なものであるとは言えず，しかも測定はいわゆる一球法であるために密度導出時の表面張力項の誤差が彼らの測定値にかなり大きく影響しているのではないかと考えられる。著者のグループで溶融鉄およびニッケルを対象としてシンカーに関し種々実験的に検討した結果，おもりのついたアルミナ製のものがきわめて有効であることを見出し，さらに同シンカーによる連続浮力測定が液体構造変化に対しきわめて敏感であることを発見した。³⁾

Fig. 1. は著者のグループで二球法により高温液体金属の密度ならびに連続浮力測定を目的として作製したアルミナ製シンカーを示したもので，そのおもりとしては密度の大きなトリアが用いられている。このシンカーは物理的，化学的に安定であり，これを用いて現在までに溶融純鉄，ニッ



1. Alumina sinker
2. Alumina cement
3. Thoria counterweight

Fig. 1. Shape and size of sinkers

ケルの測定がなされているが、測定精度が従来の他の測定結果に比して高く、きわめて満足的な結果を得ている。これらの測定結果については粘性測定結果とともに後節で述べることにする。また参考までに測定装置の概略図を Fig. 2 に示しておく。

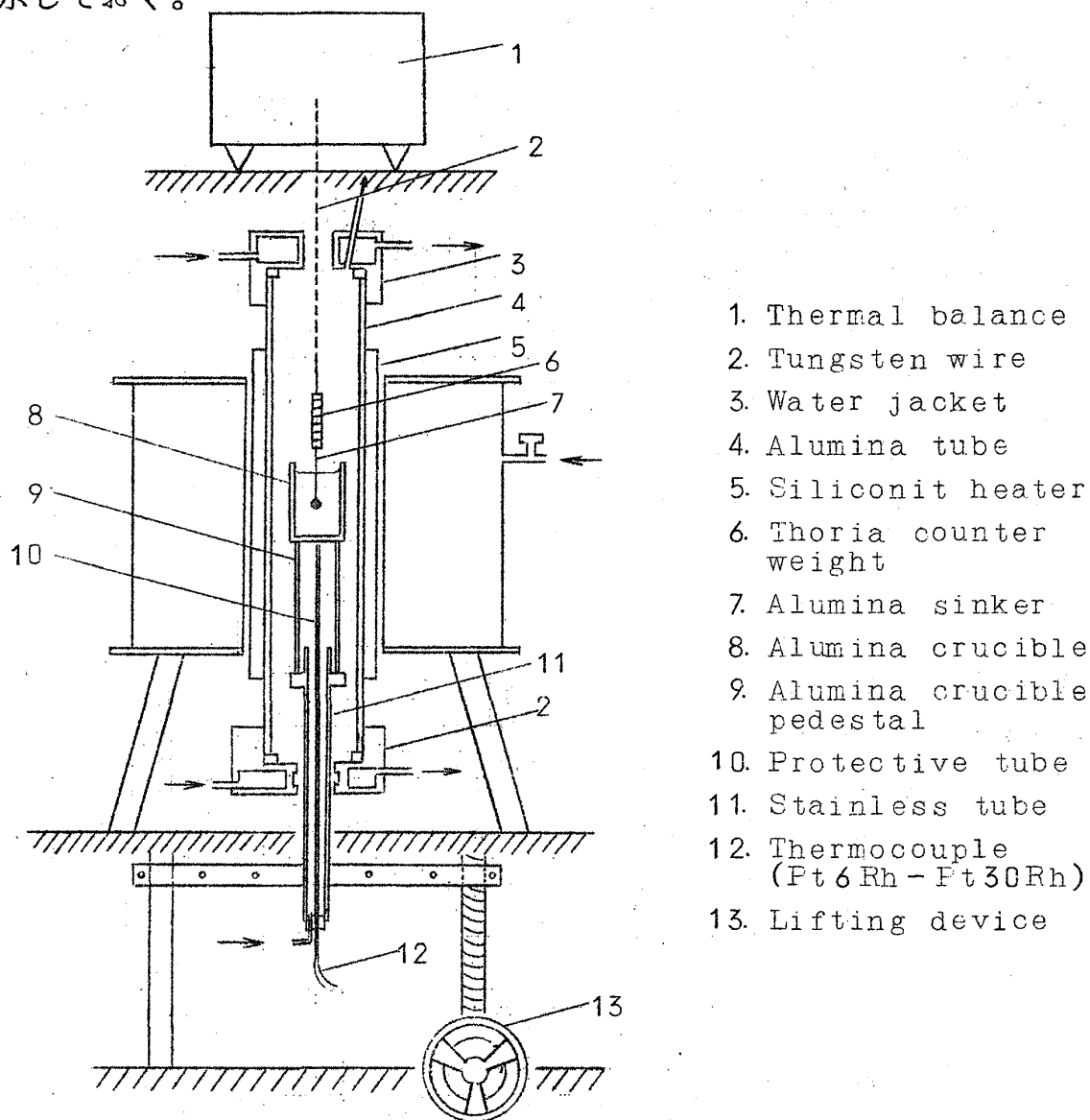


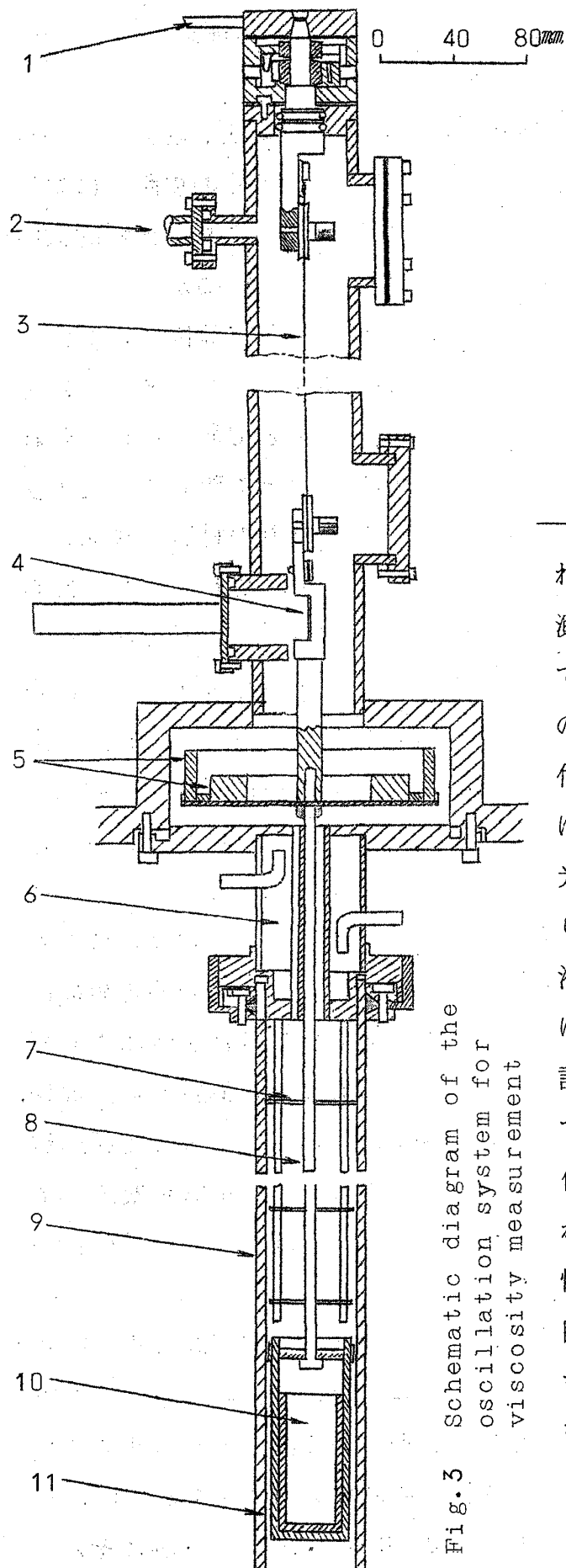
Fig. 2 Schematic diagram of the apparatus for density measurement

要するに高温液体金属の密度測定においては、試料の純度、液体試料の耐火物および測定雰囲気による汚染、測温精度など高温測定に附随する技術的諸問題を克服するとともに、適当なシンカーを採用することにより、アルキメデス法で、かなり高精度の測定が可能であることを強調したい。

3 粘性測定 of 技術的問題点

一般に液体の粘性測定法としては、細管法、振動法、回転法、落体法、平行平板法などがある。これら測定法の詳細についてはすでに多くの文献⁴⁾に記述されているのでそれらを参照されたい。ところで金属液体のように比較的低い粘度の測定には、細管法、振動法、回転法などが用いられているが、従来の諸測定値は測定法や測定者によって著るしく異なっている。その原因は、測定の困難さによるが、むしろ測定法についての正確なる理論がないか、あるいはその理論の根底となる仮定や境界条件を満足しない状態のもとで測定が行なわれているためと考えられる。この点細管法は理論的にはもっとも確立された方法であり、測定精度からみてもすぐれているが高温では粘度計の材質、機構などの点に問題があるため、熔融鉄の場合のような高温では使用されず、もっぱら低融点金属および合金の粘性測定にその使用は限られている。このようなわけで、従来の高温液体金属の粘性測定には、真空あるいは不活性ガス中での測定が容易であり、また試料容器として耐火物るつぼが使用できるなどの利点のため、振動法、とくにるつぼ回転振動法が用いられている。換言すれば振動法は高温液体金属の粘性測定法としてはもっとも好ましい方法であると言えるが、それにもかかわらず、測定結果が測定者によって大きく異なっているところに我々は注目しなければならぬ。たとえば従来の熔融鉄の粘性測定は、ほとんどこのるつぼ回転振動法でなされているにもかかわらず、それらの測定値には前述のようにきわめて大きな差異がある。この原因としては各測定者により測定条件が異なり、たとえば装置の構造上のことを別にしても、測定の振動周期、測定雰囲気、慣性モーメント、るつぼ形状、試料量などによりかなり大きな相違があり、これらが高温測定の困難さと相まって測定結果に大きな影響を及ぼしているものと考えらるべきであろう。しかるにこれらに関する詳細なる検討は従来ほとんどなされていない。

著者のグループではこれらの点に着目し、るつぼ回転振動式高温液体金属粘性測定装置を試作し、測定法に関する基礎的な検討を行なった⁵⁾。著者らの作製した装置の本体は Fig. 3 に示すごとくで、試料るつぼは2本のモリブデン線で懸垂し、線間距離を調節することにより、振動周期を約2~16秒に、また慣性リングの調節により慣性モーメントを2,000~50,000 $g \cdot cm^2$ にそれぞれ



1. Starting lever for oscillation
2. Inert gas inlet
3. Mo-wire (0.2mm ϕ)
4. Reflection mirror
5. Inertia ring
6. Water cool jacket
7. Mo-radiation shield
8. T-type suspension rod
9. Alumina reaction tube
10. Alumina crucible
11. Mo-vessel

Fig. 3 Schematic diagram of the oscillation system for viscosity measurement

れ変えられるようになっている。また測定は真空または不活性ガス雰囲気中で行なうことが可能である。減衰振動の記録はランプスケール方式で、目盛付の湾曲した可動式透明スケール裏面に密着したフィルム面上に反射光点を感光記録させるようになっている。著者らのグループでは本装置ならびに各種液体試料を用いて、前記測定条件とくに振動周期、雰囲気につき詳細なる検討を加えた。その結果、振動周期として約3秒以下の短周期の場合には、液体に回転振動を与えた場合、流動に乱れを生じ測定結果に誤りを生ずる可能性があり、また、高温での粘性測定雰囲気としてはArガスは好ましくなく、むしろHeガスの使用が好ましいことを実験的に明らかにした。⁵⁾

従来のこの種の粘性測定では、きわめて短い振動周期やAr雰囲気のもと

で測定されたものがかなりあり、著者らの検討結果にもとづくならば、それら測定結果の信頼性はきわめて小さいものと言わざるをえない。事実、著者のグループでは、これらの諸検討結果をもとにして、現在熔融鉄および鉄合金の粘性測定を実施しているが、従来の諸測定結果に比してきわめて高精度な結果をえている。⁶⁾ それらの一部を前述の密度測定値とともに次節で示すことになる。

要するに高温における液体金属の粘性測定に際し最も重要なことは、測定者によってあらかじめ測定装置や測定条件が十分に検討され、満足された条件のもとで測定が実施されているか否かを確かめておくことであろう。これらの点の配慮が十分であれば、高温液体の粘性を高精度に測定することは、決して至難のわざではないということを強張りたい。

4 密度、粘性測定からみた熔融鉄の構造変化

すでに述べたごとく、著者のグループでは工学的立場から高温液体金属とくに熔融鉄および鉄合金の密度と粘性を、それぞれアルキメデス法、るつぼ回転振動法により測定している。その測定結果の一例をここに紹介しておこう。

Fig. 4 は著者のグループによる熔融鉄についての密度測定結果を、また Fig. 5 は従来の測定結果^{2), 7)~15)} との比較を示したものである。³⁾ 従来の諸測定値は Fig. 5 にみられるように、かなりばらついているが、著者らの測定値のばらつきはきわめて小さく、この場合の考慮され得る測定誤差は $\pm 0.007\%$ また密度値の相対誤差は $\pm 0.2\%$ 以下であり、従来の測定結果に比して測定精度が著るしく向上していることを示している。なおここで注目すべきことは、Fig. 4 から明らかなように、著者らの測定結果では熔融鉄の密度値が、約 $1,600\sim 1,620^\circ\text{C}$ の温度範囲で急激に変化していることである。この密度の異常変化は従来の研究ではまったく認められていない。この原因としては、やはり採用された測定法の多くがアルキメデス法以外のものであり、その測定精度に問題があり、また測定温度間隔もかなり広いことなどを指摘することができ、このために密度の異常変化を感知できなかったのではないかと考えられ、従来の諸測定値の信頼度がここでも問題にされねばならないであろう。

さてこの熔融鉄の密度の異常変化を、著者らは、この温度領域で液体鉄の構造に急激な変化が存在することによるものでありと推測し、この現象を確証

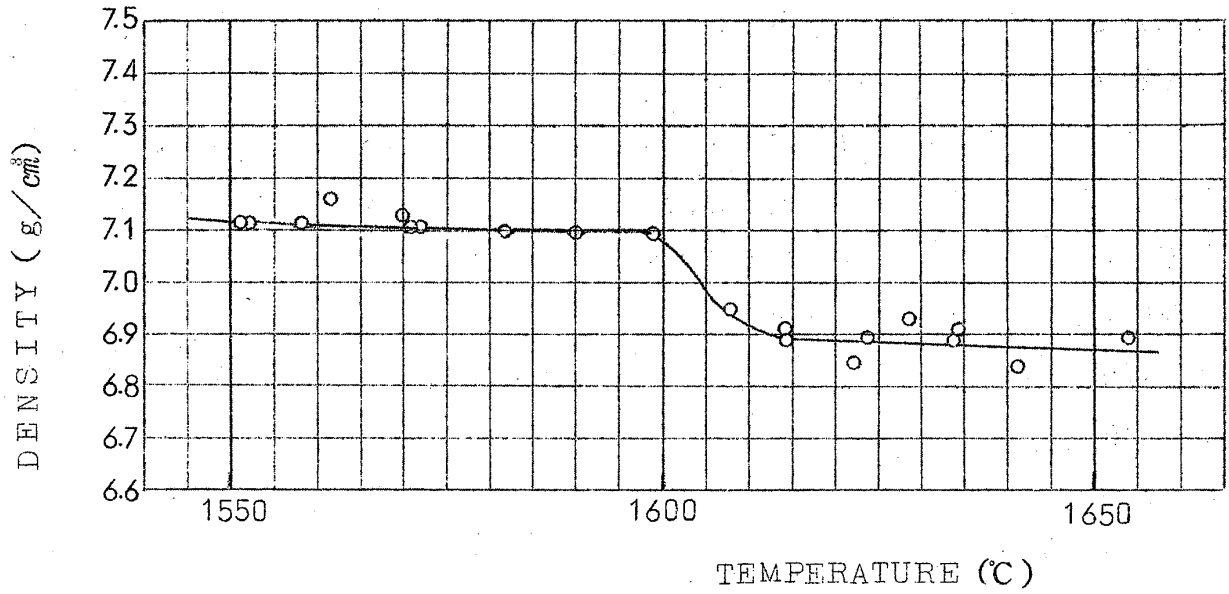


Fig. 4 Density of liquid iron.

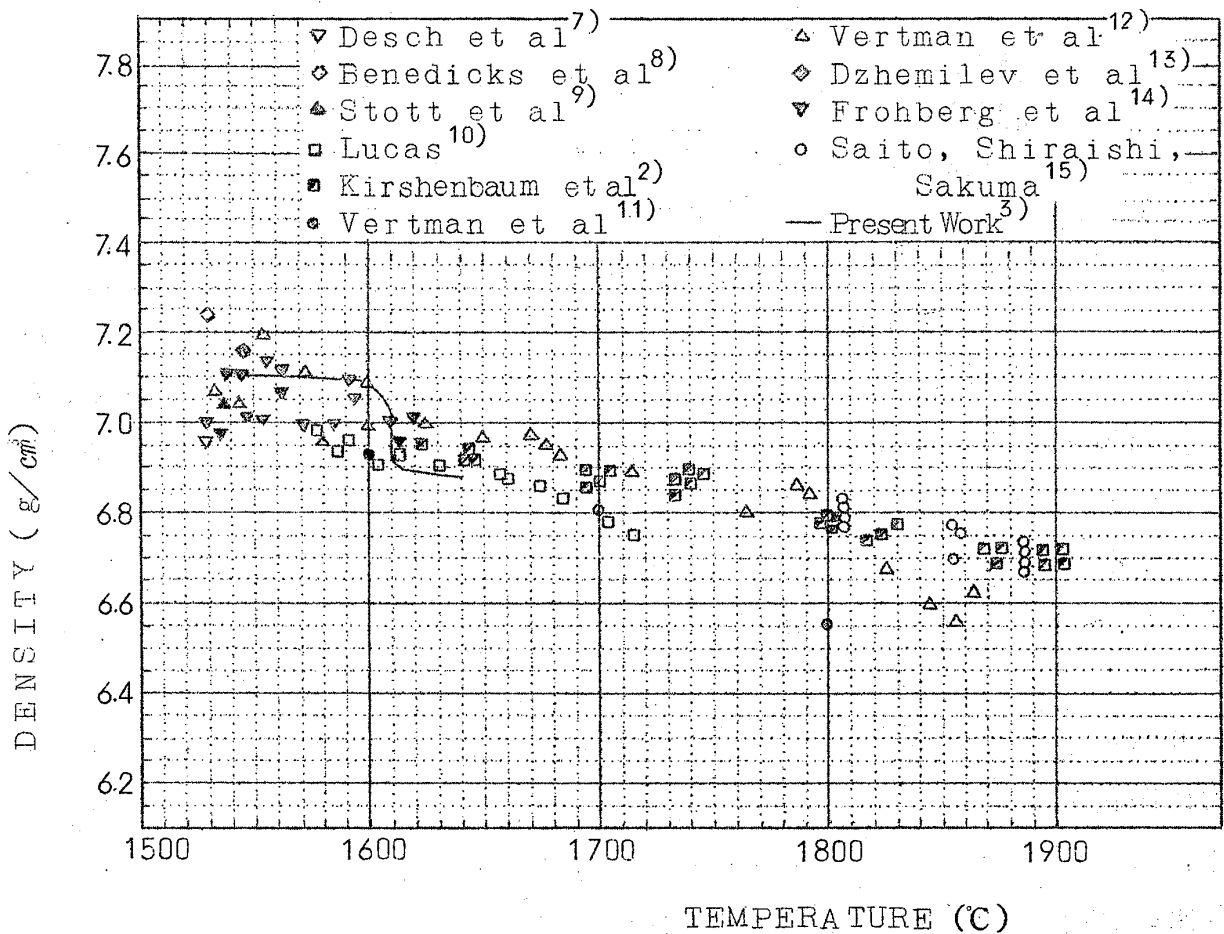


Fig. 5 Comparison of the density of liquid iron in present work with others

するとともに、さらに構造変化開始ならびに終了温度を決定するため、連続浮力測定を行なった結果の一例を Fig. 6 に示す。すなわち Fig. 4 の密度の異常変化に対応する温度で浮力曲線に屈曲点を生じており、本図から溶融鉄の正確なる構造変化開始温度と終了温度はそれぞれ 1,600°C と 1,623°C であり、約 23°C の温度巾をもった構造変化領域が存在することがわかる。

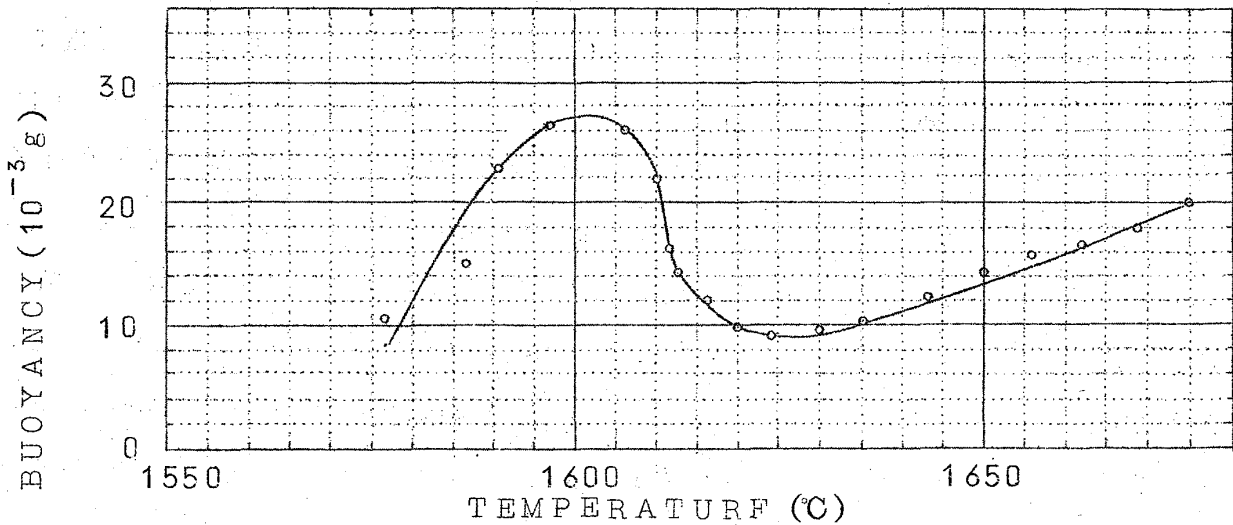


Fig. 6 Change of buoyancy of sinker in liquid iron

なおこの Fig. 6 における浮力の異状変化については、次のように説明することができる。すなわち、アルキメデス法によるシンカーの浮力は

$$W^0 - W = \pi d \sigma \cos \alpha + (1 + \beta \Delta T) V \rho_T \quad (1)$$

$W^0 - W$: 温度 T におけるシンカーの浮力

ρ_T : 温度 T における試料液体の密度

W^0 : 温度 T における真空中または大気中でのシンカーの重量

W : 温度 T における試料液体中でのシンカーの重量

d : シンカー茎部の直径

σ : 試料液体の表面張力

α : 試料液体に対するシンカー茎部の接触角

β : シンカーの体膨脹係数

森田善一郎

ΔT : 測定温度と室温との温度差

V : 室温におけるシンカーの体積

で表わされるから、温度が微小変化した場合の浮力の変化は

$$\left. \begin{aligned} \delta(W^0 - W) &= \delta(\pi d \sigma \cos \alpha) + \delta\{(1 + \beta \Delta T) V \rho\}, \\ \cos \alpha &< 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

で示される。ここで $(1 + \beta \Delta T) V$ の値は温度の上昇とともに直線的に増加し、一方密度 ρ は本実験の場合 $1,600^\circ\text{C}$ 以下および $1,623^\circ\text{C}$ 以上の温度では、ほぼ直線的に減少するから、 $\delta\{(1 + \beta \Delta T) V \rho\}$ においてこれらの値はほぼ相殺され、その温度領域では浮力の変化は表面張力の項に大きく依存するものと考えてよい。ところで従来の熔融鉄の表面張力の測定結果¹⁶⁾によると、熔融鉄の表面張力は温度とともに減少することが知られており、したがって、この二つの温度領域では浮力は Fig. 6 のような右上りの曲線になる。一方、構造変化領域すなわち $1,600 \sim 1,623^\circ\text{C}$ の温度範囲においては、密度 ρ の急激な減少により、 $\delta\{(1 + \beta \Delta T) V \rho\}$ の項の寄与が大きく、図のような右下りの曲線になるものと思われる。

著者のグループではこの熔融鉄の密度の異常がはたしてその構造変化にもとづくものであるかどうかを検討するために、さらに鉄族遷移元素の中で固体における構造変化のないニッケルにつき、その熔融状態における密度測定ならびに連続浮力測定を行なった。その結果をそれぞれ Fig. 7 および Fig. 8 に示す。すなわち熔融ニッケルの密度は温度に対して直線的に減少しており、一方連続浮力測定結果も直線的であり、このことより熔融ニッケルにおいては熔融鉄のような急激な液体構造の変化がないことが想像される。なお、参考までに Fig. 9 に、熔融ニッケルの密度についての従来の測定結果のおもなものを比較のために示す。

以上の密度測定結果から、著者らは熔融鉄に構造変化が存在することを推測したが、一方前述のるつぼ回転振動法による熔融鉄の粘性測定においてもこれに対応した変化がみられた。Fig. 10 は著者のグループによる熔融鉄の粘性測定結果から得た $\ln \eta$ と $1/T$ との関係を示したものである。⁶⁾ 従来の諸研究では、測定結果はすべて、いわゆる Arrhenius plot を満足する形で処理さ

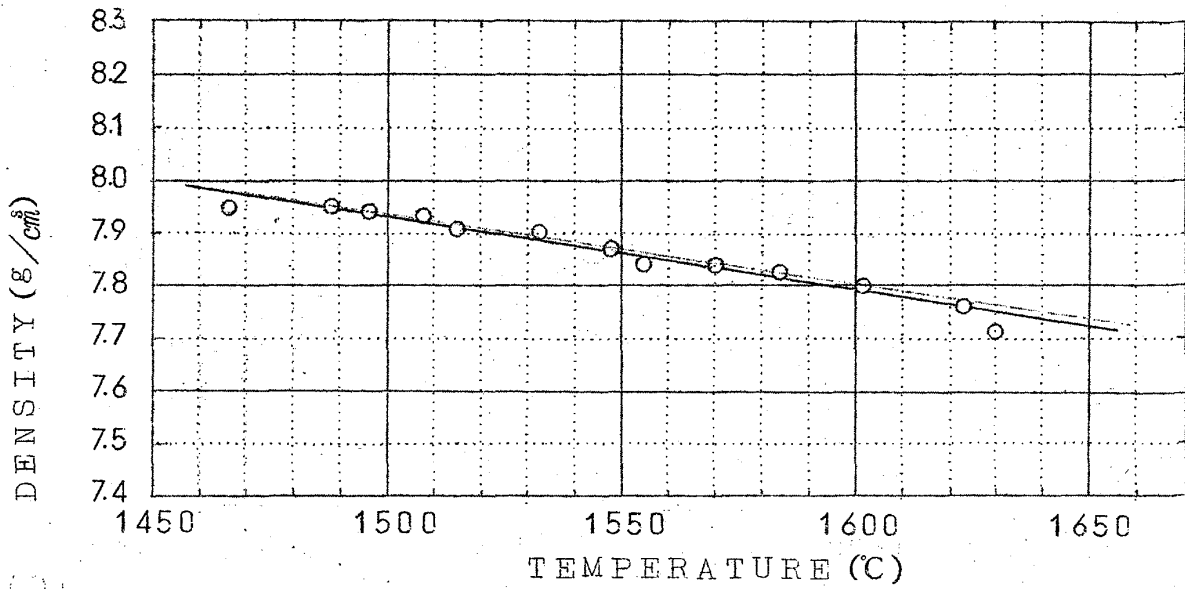


Fig. 7 Density of liquid nickel

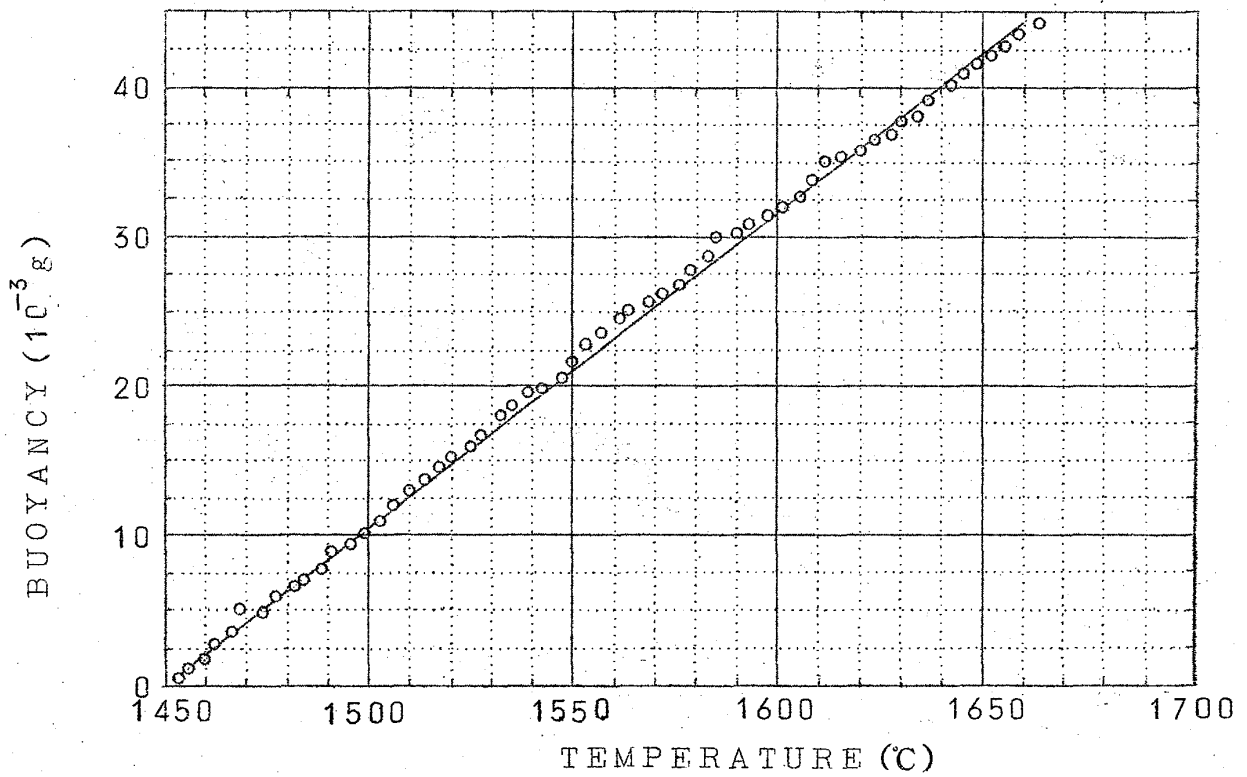


Fig. 8 Change of buoyancy of sinker in liquid nickel

森田善一郎

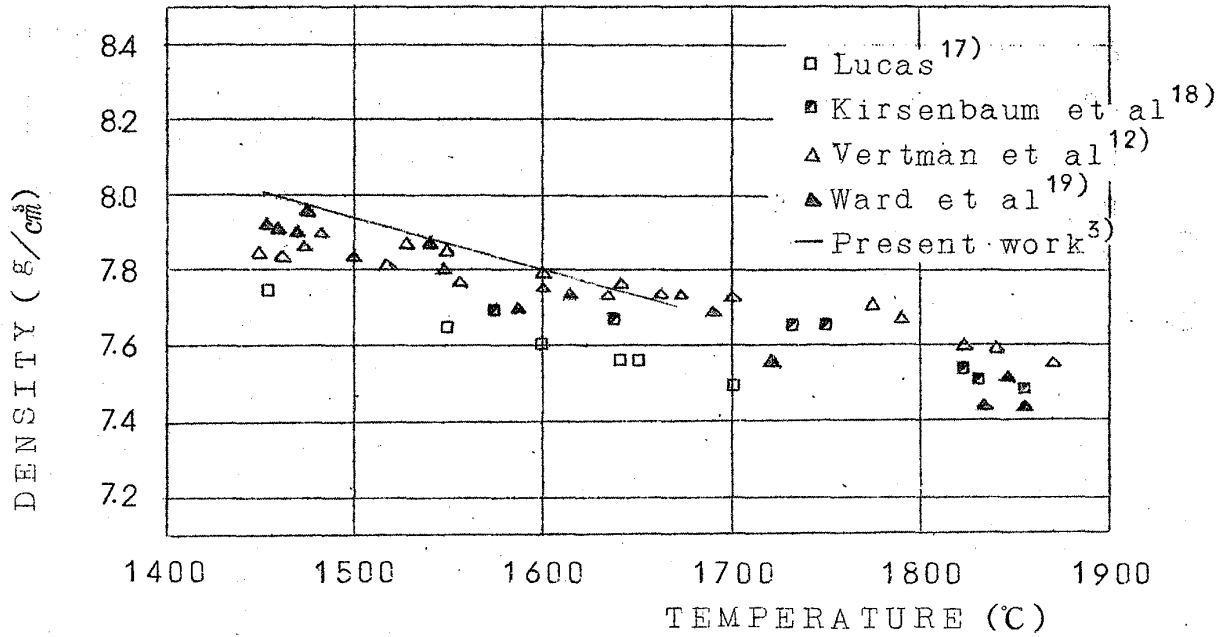


Fig. 9 Comparison of the density of liquid nickel in present work with others.

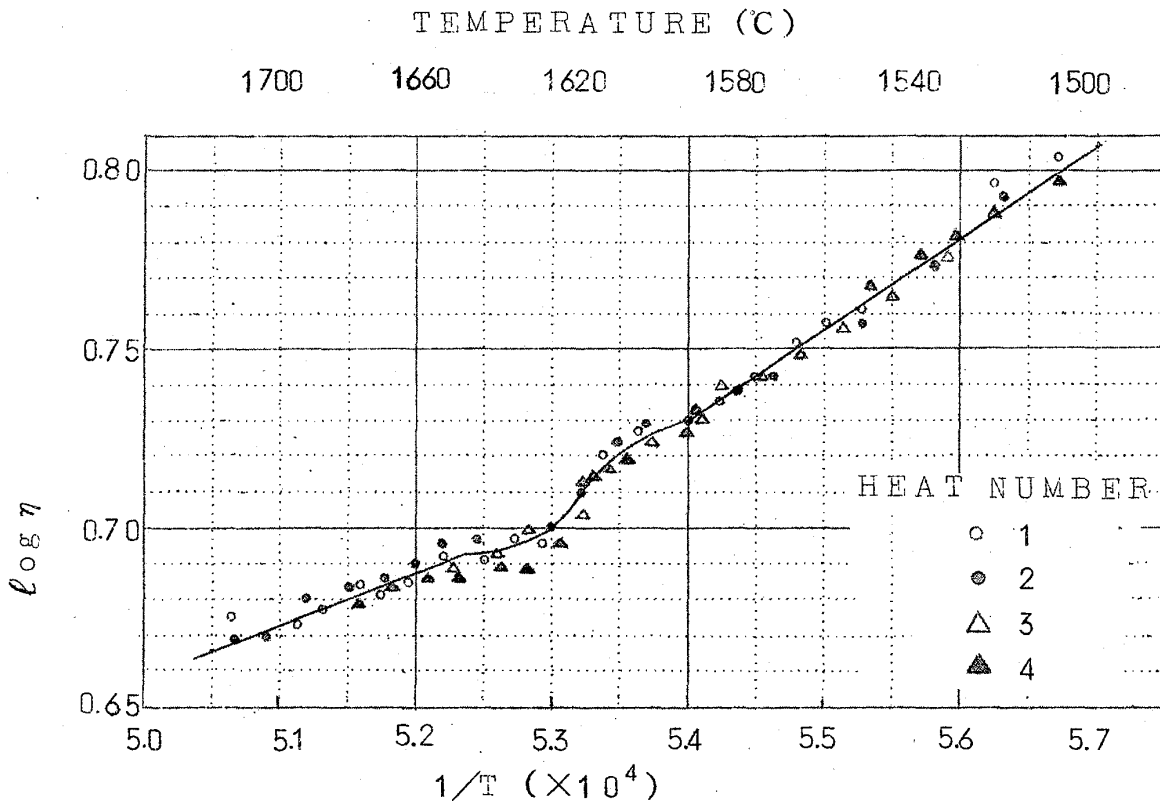


Fig. 10 Relation between the logarithm of viscosity coefficient of liquid iron and the reciprocal of absolute temperature.

れているが、著者らの結果では Fig. 10 にみられるように、粘性流動の活性化エネルギーが溶融鉄の構造変化領域の温度で 11.5 K cal/mol から 6.6 K cal/mol に変化することが認められている。空孔理論によれば、粘性流動の活性化エネルギーは空孔形成のエネルギーとイオンの空孔への移動エネルギーからなると考えられるから、この粘性流動の活性化エネルギーが溶融鉄の構造変化領域以上の温度で減少することは、高温領域では空孔の形成がより容易な状態になることを意味する。

一方、一般に低融点液体金属の X 線回折結果から、融点直上の温度領域では、液体においてもその原子配列にいわゆる short range order が存在することが知られており、かかる立場から考えると、溶融鉄においても融点 $\sim 1,600^\circ\text{C}$ の温度範囲では hereditary short range order すなわち固体 δ -鉄の類似構造が存在し、これが $1,600 \sim 1,623^\circ\text{C}$ の構造変化温度領域においてくすれ、液体中での原子配列の無秩序さが増大するものと考えることができよう。

以上、最近の著者らのグループによる溶融鉄の密度と粘性測定結果を紹介し、それより溶融鉄に構造変化が存在する可能性を指摘したが、この溶融鉄の構造については Samarin²⁰⁾ が帯磁率、動粘度、表面張力などの測定結果から、著者らとは別個に考察しており、彼の構造変化に対する見解は、著者らとは少し異にしている。いずれにしてもこの種の考察については、さらに著者らが指摘した構造変化領域を中心として、その前後の温度において X 線または中性子線回折が行なわれた上で検討する余地があり、今後この方面での成果が期待される。

5 む す び

液体金属の構造に関連した物性として物理学的、冶金学的に重要である密度および粘性の技術的問題点を、主として高温液体金属を対象として、著者らのグループによる最近の検討結果を中心に述べた。また著者らの最近の溶融鉄に関する密度および粘性測定結果を紹介し、溶融鉄の構造に関する若干の考えを述べた。

もちろん著者がここで紹介した密度、および粘性測定法が必ずしも最良のも

森田善一郎

のではなく、さらに新しいアイデア、工夫のもとに改良される余地があることはいうまでもない。さらにこの面における検討発展が望まれるゆえんである。またそれにともない、溶融鉄についての測定結果やその構造に対する考察についても、もちろん異論や反論もあるであろうし、むしろ著者としてはその実現を大いに期待したい。最後に拙文をとじるにあたり諸賢の御批判御教示を賜わらんことを切望してやまない次第である。

文 献

- 1) たとえば、渡辺，佐久間，斎藤：鉄鋼基礎共同研究会溶鉄・溶滓部会第1回シンポジウム資料，(1966, 10, 20)，p.1；W.D.Kingery: Property measurements at high temperatures, (1959) p.142, John-Wiley & Sons. Inc.
- 2) A.D.Kirshenbaum and J.A.Cahill; Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), 816
- 3) 森田，荻野，垣内，足立：日本金属学会誌，34 (1970)，No.2，(投稿中)
- 4) たとえば，渡辺，斎藤：鉄鋼基礎共同研究会溶鉄・溶滓部会第1回シンポジウム資料，(1966, 10, 20)，p.27；W.D.Kingery: Property measurements at high temperature, (1959)，p.218, John-Wiley & Sons. Inc.
- 5) 森田，荻野，射場，前花，足立：鉄と鋼，55 (1969) No.3, s59；55 (1969) No.11 s450 (講演概要)；いずれも論文として“鉄と鋼”へ投稿予定
- 6) 荻野，森田，前花，横谷，足立：鉄と鋼，55 (1969)，No.11, s449 (講演概要)；論文として“鉄と鋼”への投稿予定
- 7) C.H.Desch and F.S.Smith: J.Iron Steel Inst., 119 (1929), 358
- 8) C.Benedicks, N.Ericsson and G.Ericson: Arch.Aisenhütt., 3 (1930), 473

- 9) V.H.Stott and J.H.Rendall : J.Iron Steel Inst., 175
(1953), 374
- 10) L.D.Lucas : Compt. Rend., 250 (1960), 1850
- 11) A.A.Vertman, E.S.Philippov and A.M.Samarin : Izv.
vuz. Chernaya Met., (1964), No.7, 19
- 12) A.A.Vertman, A.M.Samarin and E.S.Philippov : Dokl.
Akad. Nauk. SSSR, 155 (1964), 323
- 13) N.K.Dzhemilev, S.I.Popel and B.V.Tsarewski : Zh. Fiz.
Khim., (1967), No.1, 47
- 14) M.G.Frohberg and R.Weber : Arch. Eisenhütt., 35
(1964), 877
- 15) 斎藤, 佐久間 : 日本金属学会誌, 31 (1967), 1140
- 16) たとえば, B.C.Allen and W.D.Kingery : Trans. Met. Soc.
AIME, 215 (1959), 30
- 17) L.D.Lucas : Mem. Sci. Rev. Met., 61 (1964), 97
- 18) A.D.Kirshenbaum and J.A.Cahill : Trans. ASM, 56
(1963), 281
- 19) S.Y.Shiraishi and R.G.Ward : Can. Met. Quart.,
3 (1964), 117
- 20) A.M.Samarin : 日ソ製鋼物理化学シンポジウム論文集, (1965年
度), 日本鉄鋼協会, 90