

## 粘性測定からみた溶鉄の構造変化\*

70612

荻野 喜清\*\*・森田善一郎\*\*・前花 忠夫\*\*\*

横谷 勝弘\*\*\*・足立 彰\*\*

## Structural Change of Liquid Iron Observed on Viscosity Measurement

Yoshikiyo OGINO, Zen-ichiro MORITA, Tadao MAEHANA,

Katsuhiko YOKOTANI, and Akira ADACHI

## Synopsis

It is well-known that viscosity is quite important as a "structure sensitive" property to investigate the structure of liquid metals and alloys. For the purpose of obtaining some knowledges on the structure of liquid iron and nickel, viscosity was precisely measured on these metals in the temperatures between 1490 and 1700°C and 1466 and 1665°C respectively, by means of oscillating crucible method.

From the results of this measurement, it was found that the viscosity coefficient of liquid iron discontinuously changed in the temperature range between 1580 and 1640°C, and activation energies for viscous flow were 11.0 and 6.9 kcal/mol at the temperatures above 1640°C and below 1580°C, respectively. These facts indicate that certain structural change occurs in liquid iron at the temperatures corresponding to the discontinuous change of viscosity. This structural change may be well explained to be the break down of bcc-like short range order presumably existing at the lower temperatures and subsequent increase of randomness of atomic distribution. On the other hand, such a structural change in liquid nickel was not recognized in the range of experimental temperature between 1466 and 1665°C.

(Received Mar. 19, 1970)

## 1. 緒 言

鉄鋼製錬に関する諸反応、諸過程については、従来、熱力学、動力学の両面から多くの研究が行なわれてきた。しかし近年、これらの分野でも、従来の巨視的観点のみからは解決しがたい諸矛盾に直面しており、溶鉄および溶鉄合金の構造的理解の必要性が指摘されるにいたっている。

一方、最近の液体金属に関する諸研究をみると、ある種の金属、合金液体の構造は、温度あるいは組成によりきわめて変化に富んだ挙動を示し、そこには、従来の理解からは説明あるいは予測しがたいほどのものがあるように思われる。このような構造変化は、流動性、表面張力、気体元素の溶解度など、液体金属を扱う冶金諸工程に直接かかわる諸性質や諸反応と密接な関係があり、これを明らかにすることは、金属製錬、鑄造などの分野においてもきわめて重要と思われる。

著者らは、かかる観点から、すでに溶鉄の密度を測定し、ある種の構造変化の存在を確かめているが、これをさらに明らかにするために、本研究では、溶鉄および溶融ニッケルの粘性を詳細に測定検討した。

さて、粘性はいわゆる構造敏感な性質であり、金属合金液体構造の変化を理解するうえで有効であることが知られているが、従来の測定をみると、とくに溶鉄などの高温融体については、測定精度上多くの問題があり、測定者による不一致がきわめて大きく、その有効性が十分に発揮されていないのが現状である。そこで著者らは、独自に作製したるつぼ回転振動式粘度測定装置を用いて溶鉄の粘性を測定するにあたり、別報<sup>2)</sup>のごとく、測定精度上の諸問題について基礎的検討を行ない、その成果にもとづいて本測定を行なった。

## 2. 試料および実験方法

測定試料として、Table 1の組成の真空溶解純鉄および電解ニッケルを用いた。

粘性の測定は bi-filer 型のるつぼ回転振動式粘度測定装置を作製し、これを用いて行なった。溶鉄の粘性については、従来から多くの測定が行なわれているが、測定

\* 昭和44年10月本会講演大会にて発表  
昭和45年3月19日受付

\*\* 大阪大学工学部 工博

\*\*\* 大阪大学工学部 大学院

Table 1. Chemical composition of specimens.

Iron	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Ti	V	Al	Co	N
		0.001	0.003	<0.001	0.001	0.002	0.006	<0.001	0.001	0.005	<0.001	0.002	0.006
Nickel	Ni	Si	Pb	Cu	Fe	Co	Al	Mg	S				
	99.92	0.005	0.001	0.0025	0.007	0.08	0.001	0.002	0.0007				

者による不一致がきわめて大きい。そこで、測定精度をたかめるために、本測定に先だち、振動周期、測定雰囲気、試料体積など、測定誤差の要因となるものについて、詳細な検討を行ない、その結果にもとづいて最適の測定条件を設定した。これらの測定法に関する基礎的検討結果ならびに測定装置の詳細については、別に報告<sup>2)</sup>したので、ここでは省略する。

るつぼ回転振動法においては、回転振動の対数減衰率  $\lambda$  と振動周期  $\tau$  を測定し、 $\lambda$ 、 $\tau$  と粘性係数  $\eta$ 、密度  $\rho$  の間になりたつ次式の関係<sup>3)</sup> を用いて  $\eta$  を求める。

$$\lambda\tau^{3/2} - \lambda_0\tau_0^{3/2} = K\sqrt{\rho/\eta} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $\lambda_0$ 、 $\tau_0$  は空るつぼのときの対数減衰率および周期である。 $K$  は装置定数であり、粘度と密度が既知の液体を用いてあらかじめ決定しておく。本実験では、一回の測定ごとにとりかえるるつぼの寸法にわずかながら差異があるため、装置定数は、るつぼごとに、空るつぼ、水および水銀について常温で対数減衰率を測定し、(1)式の関係から決定した。このようにして得られた装置定数が高温測定にも十分に適用しうることは、前報のごとく、あらかじめ確かめてある。(1)式の対数減衰率は試料体積が一定のときの値をとらねばならないが、試料体積は、熱膨張のために温度によつて変化する。したがつて、対数減衰率は、別に測定された密度値を用いて、試料体積変化の補正をしなければならない。また(1)式から粘性係数を求めるにも密度の値を必要とする。これらのための密度値としては、著者らりがアルキメデス法で測定した値を用いた。るつぼとしては内径 22 mm、深さ 100 mm のアルミなるつぼを用いた。試料体積は 30 cc で、そのときのるつぼ内試料深さは約 80 mm である。慣性モーメントは約 5000 g cm<sup>2</sup>、振動周期は 7~8 sec である。測定雰囲気としては、精製した 1 atm の He を用いた。測定温度は、溶鉄および熔融ニッケルについて、それぞれ 1490°C ないし 1700°C および 1466°C ないし 1665°C である。過冷域をのぞき、いずれも昇温過程において、約 7°C の温度間隔で、測定温度に達してから約 20 min 保持後測定を開始した。炉の温度分布、温度測定その他の装置特性、測定操作は前報に報告した

とおりである。

### 3. 実験結果

測定の再現性をみるために、5回の測定を行なった。

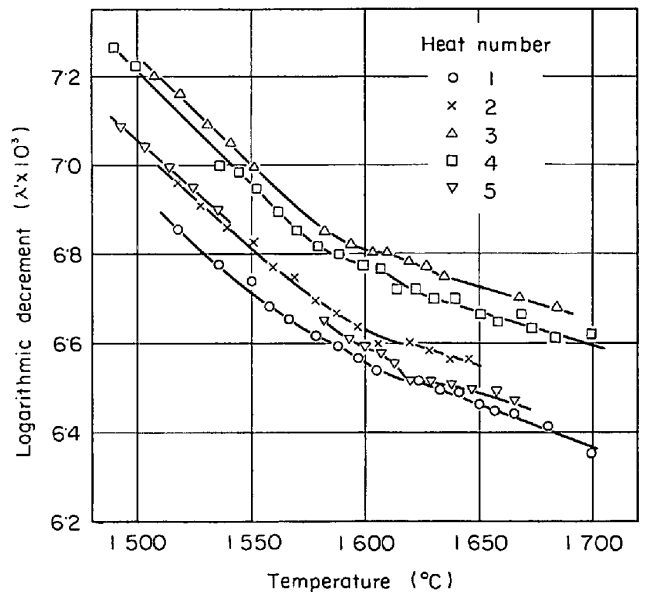


Fig. 1. Plots of apparent logarithmic decrement against temperature for liquid iron.

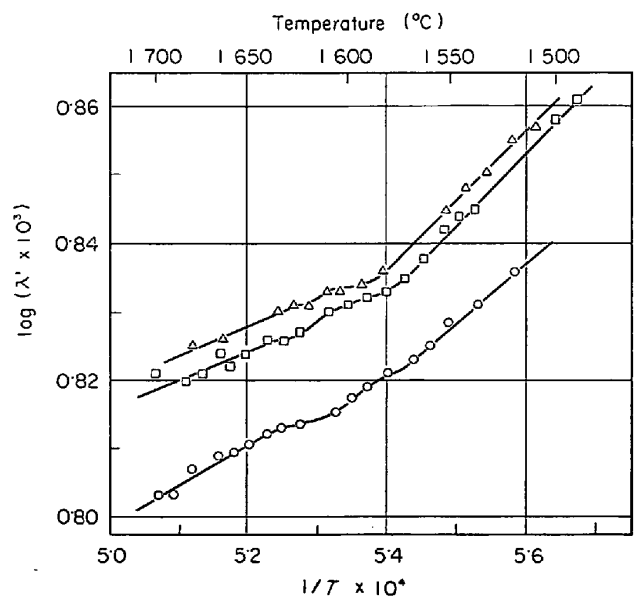


Fig. 2. Examples of the relation between  $\log \lambda'$  and  $1/T$  for liquid iron.

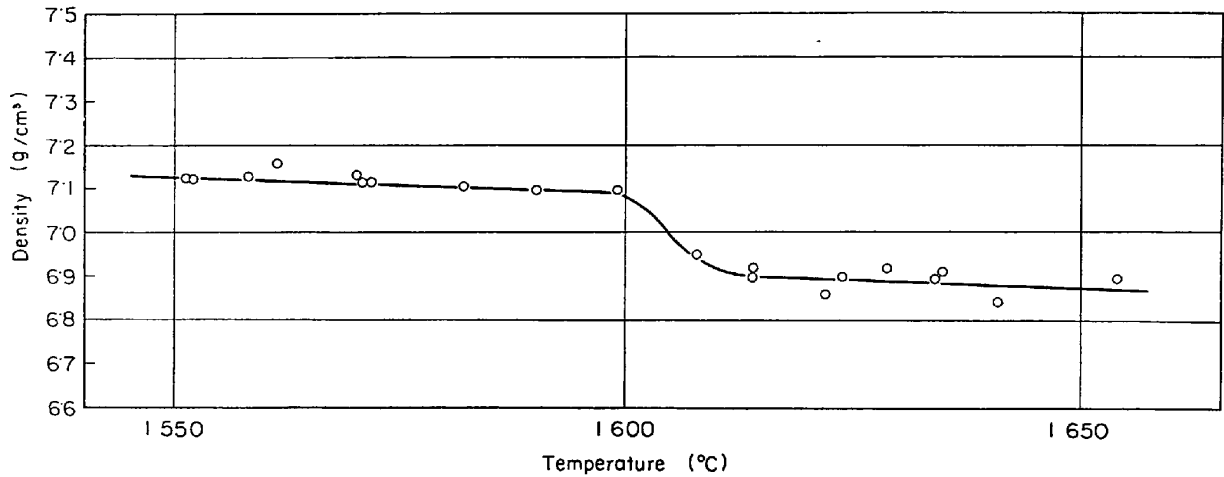


Fig. 3. Density of liquid iron.

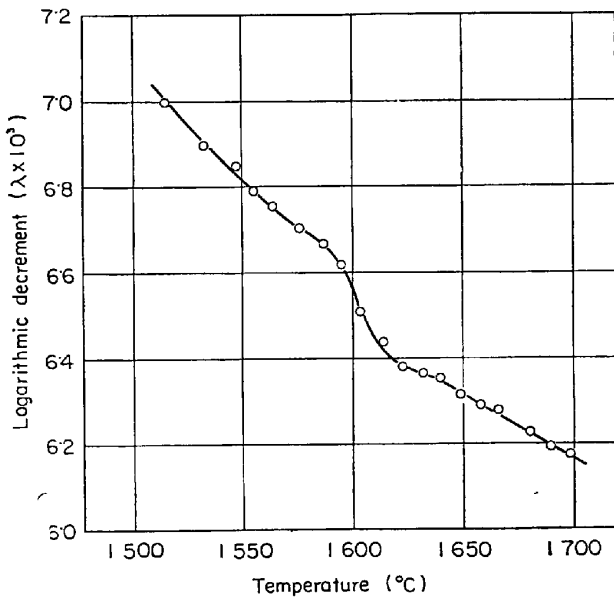


Fig. 4. An example showing the change of logarithmic decrement with temperature.

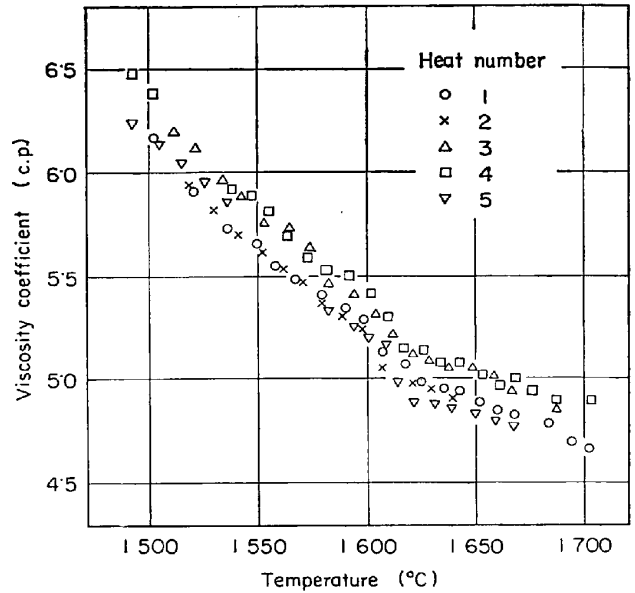


Fig. 5. Viscosity of liquid iron.

Fig. 1 は体積補正を行わないよみとりの対数減衰率 ( $\lambda'$ ) の測定結果である。対数減衰率は測定ごとにならり異なるが、これには、測定ごとにとりかえるるつぼ寸法の僅少の差異によるものが含まれている。しかし、その温度依存性は、各測定において、比較的良好一致している。これらの結果からわかるように、対数減衰率の温度による変化は、全測定温度域において、一様ではなく 1600°C 前後に不連続がみとめられる。この不連続は、Fig. 2 に示すように、対数減衰率の対数を絶対温度の逆数に対してプロットすると、いつそう明りようになる。すなわち、Fig. 2 において、約 1580°C 以下および 1640°C 以上においてほぼ直線関係がなりたつが、それぞれ勾配が異なり、約 1580°C から 1640°C にかけて遷移領域があらわれる。

一方、著者ら<sup>1)</sup>はアルキメデス法により溶鉄の密度を測定し、Fig. 3 に示すごとく、溶鉄の密度は約 1600°C から 1623°C にかけて、2.37% 急減することを見出している。Fig. 1, 2 の対数減衰率の変化は、Fig. 3 の密度変化とまったくよく対応している。これらの事実から、溶鉄は、約 1580°C から 1640°C にかけて、その構造に何らかの変化を生ずるものと推察される。

ところで、Fig. 1 の対数減衰率はよみとり値であり、粘性係数を求めるには、これに温度変化による試料体積の変化にもとづく補正を行なわねばならない、また、(1)式から粘性係数を求めるにも密度の値を必要とする。このための密度値としては、従来、多くの測定において、LUCAS<sup>2)</sup>の測定値が採用されてきたが、上記のごとく、本実験では、対数減衰率に明りような不連続がみとめられることから、対応した不連続がみとめられる著

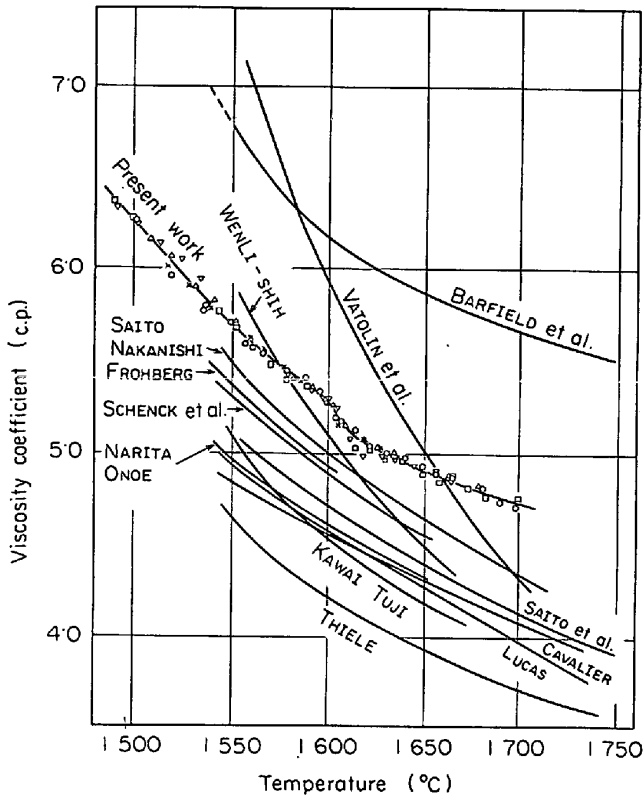


Fig. 6. Comparison of viscosity coefficient in present work with others.

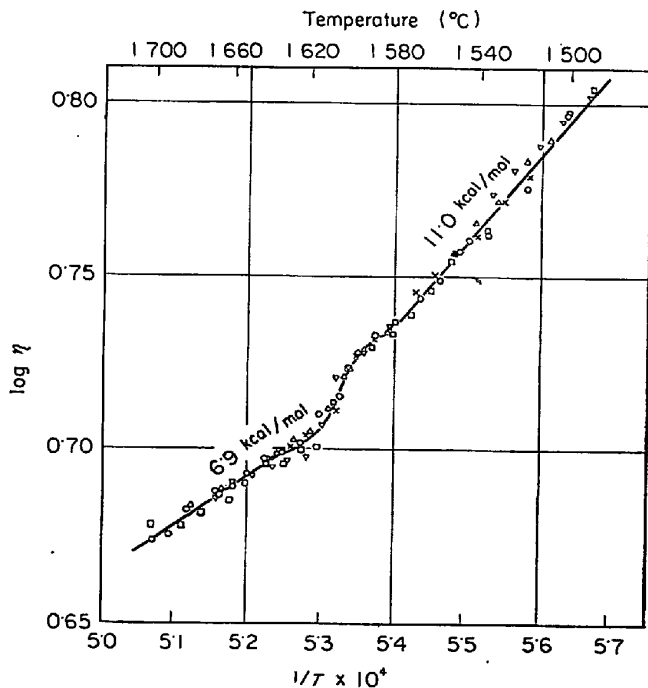


Fig. 7. Relation between the logarithm of viscosity coefficient and the reciprocal of absolute temperature.

者らの測定値を用いるのが妥当であると考えられる。そこで、Fig. 3の密度値を用いて、対数減衰率の体積変化

にもとづく補正を行なうと、Fig. 4に一例を示すごとく試料体積一定のときの対数減衰率は、約1600°Cから1620°Cにかけて、急減することになる。Fig. 5はこのようにして補正した対数減衰率と、Fig. 3の密度値を用いて、(1)式から粘性係数を求めた結果である。5回の測定において、測定値に約4%の相違があるが、温度依存性は、各測定において、よく一致した傾向を示している。そこで、これらの測定の平均を求めるために、一温度、かりに1600°Cにおける各測定値の平均を求め、この平均値に1600°Cの各測定値が一致するようにプロットすると、Fig. 6のごとくなり、全温度域にわたって、各測定はよく一致してくる。したがって、Fig. 6の曲線は全測定の平均値とみなしてよい。この結果から明らかのように、溶鉄の粘性係数の温度依存性は測定温度域において、一様ではなく、約1600°Cから1620°Cにかけて急激に低下する。溶鉄の粘性については、Fig. 6に比較して示したように、従来から多くの測定<sup>5)~16)</sup>が行なわれているにもかかわらず、粘性のこのような変化については、ROMANOV<sup>17)</sup>らが動粘度において、約1680°Cに不連続を観察しているのみである。しかしながら、従来の測定の多くは、たとえば50°Cおきといた広い温度間隔で測定されており、高温測定の精度上の困難もさることながら、溶鉄構造が温度に対して連続であるという支配的観念のために、このような変化を見出しえなかつたものと考えられる。

粘性係数の温度依存性について、多くの理論<sup>18)~20)</sup>は(2)式の関係を導びいており、実際にこれになりたつことは、一般にみとめられている。

$$\eta = A \exp E/RT \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $A$ は温度に依存するが、ほぼ定数とみなしてよい。 $E$ は粘性流動の活性化エネルギーである。そこで、Fig. 6の結果を用いて、粘性係数の対数と絶対温度の逆数の関係をとると、Fig. 7のごとくなり、約1580°C以下および1640°C以上の温度域において、それぞれ勾配の異なる直線関係がなりたち、約1580~1640°Cの温度域で、直線関係からはずれがみとめられる。そこで各測定について、(2)式の関係から、粘性流動の活性化エネルギーを求め、その平均をとると、1580°C以下および1640°C以上で、それぞれ11.0および6.9 kcal/molとなり、高温域では低温域にくらべ、いちじるしく小さい。このことは、密度が約1600°Cから1620°Cにかけて、いちじるしく低下する事実と、まったくよく対応している。これらの直線関係から、本実験で得られた溶鉄の粘性係数は、低温および高温域で、それぞれ次式であらわされる。

$$\log \eta (1490 \sim 1580^\circ\text{C}) = 0.24_0 \times 10^4 / T - 0.56_6$$

$$\log \eta (1640 \sim 1700^\circ\text{C}) = 0.15_1 \times 10^4 / T - 0.09_9$$

なお付言すれば、対数減衰率の体積補正および(1)式からの粘性係数の算出において、LUCASの密度値を用いても、不連続域における粘性係数の大幅な低下こそみられないが、1580~1640°Cにおける不連続は同様にあらわれ、また、高温低温域の粘性流動の活性化エネルギーも、上記とほぼ同じ値になる。

以上の結果から、溶鉄は、約1580°Cから1640°Cにかけて、その構造に、何らかの変化を生ずることが明らかである。

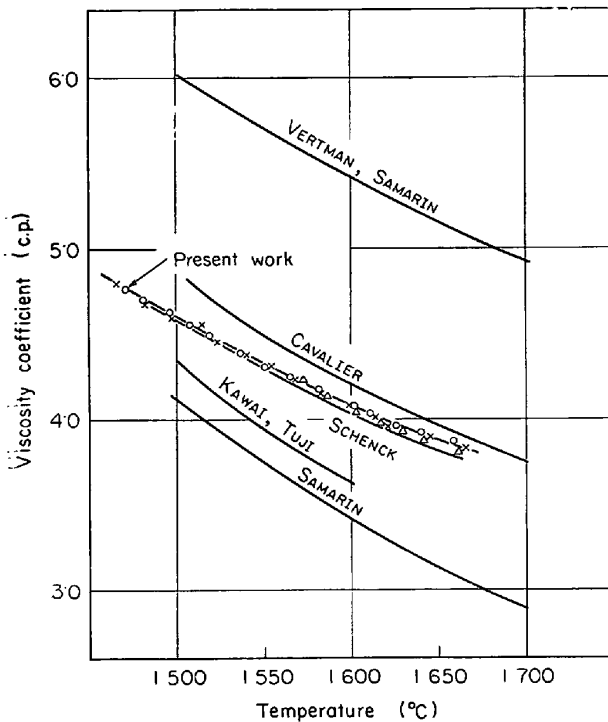


Fig. 8. Viscosity of liquid nickel.

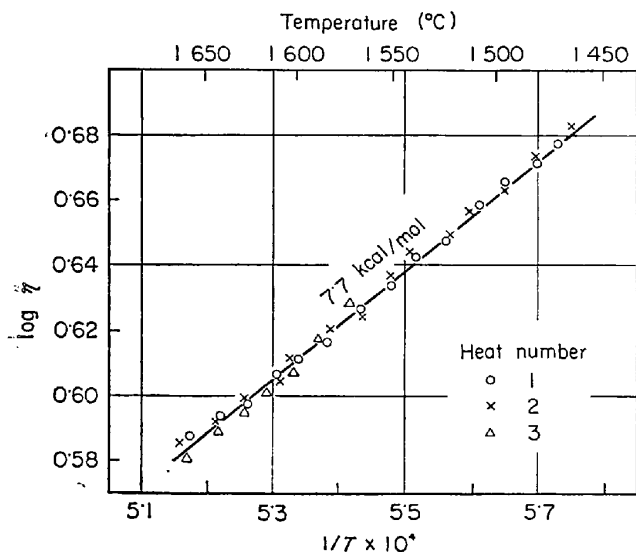


Fig. 9. Plots of  $\log \eta$  against  $1/T$  for liquid nickel.

かである。このことは、後述のごとく、固体鉄における同素変態の存在と関連があるように思われる。そこで、比較のために、固体において同素変態のないニッケルについても測定を行なった。密度値としては、著者ら<sup>1)</sup>がアルキメデス法で測定した値を用いた。この場合は、3回の測定において、よく一致する結果が得られた。Fig. 8に粘性係数の測定結果を従来の測定値<sup>13)15)21)~23)</sup>とともに示す。従来の測定と比較すると、本測定結果は、SCHENCK<sup>21)</sup>の測定値にきわめて近い。Fig. 9は  $\log \eta$  と  $1/T$  の関係をプロットしたものであり、測定温度全域にわたって直線関係がなりたち、鉄におけるような不連続はみとめられない。直線の勾配から、粘性流動の活性化エネルギーとして、7.7 kcal/mol の値を得た。また、この直線関係から、本測定結果は次式であらわされる。

$$\log \eta (1466 \sim 1665^\circ\text{C}) = 0.16_8 \times 10^4 / T - 0.28_7$$

これらの事実から、ニッケルにおいては、鉄におけるような液体構造の変化は存在しないことが明らかである。

#### 4. 考 察

従来の研究において、本実験で明らかにしたような、溶鉄構造の不連続的变化の存在を指摘したものとして、SAMARINの報告<sup>23)</sup>がある。SAMARINは溶鉄の帯磁率<sup>23)</sup>、動粘度<sup>17)</sup>、表面張力<sup>24)</sup>、密度などの測定結果から、約1700°Cにおいて構造変化を生ずることを指摘し、とくに、Fig. 10に示すごとく、帯磁率の値が、約1700°C以上の液体高温域では、固体γ鉄における値の外挿直線上に乗るという理由と、PHILIPPOV<sup>25)</sup>らの配位数の統計的概算結果などから、この変化を、δ-近似構造からγ-近似構造への変化であると説明している。SAMARINらの結果は、本実験結果と構造変化の温度はいくらか異なるが、同一現象を観察したものと考えられる。また、FERRIER<sup>26)</sup>は溶鉄のエンタルピーを広い温度域にわたって測定し、Fig. 11の結果を得ている。これをみると、本実験結果に対応して、1620°C付近に、比熱の不連続的变化があるようにみうけられる。本実験結果においては、このような変化が、従来の測定にくらべ、きわめて明確に現われており、Fig. 3の密度測定結果との比較から、構造変化は約1600°Cから1620°Cにかけて、約20°Cの温度幅をもつて急激に生ずること、またこの変化は、およそ1580°Cからいくらかはじまり、およそ1640°Cまで継続すること、などが明らかである。

液体金属構造についての理論的解析は、現在においても、なお、きわめて不十分なもので、種々の理論が提出されているが、FRENCKEL<sup>20)</sup>、EYRING<sup>19)</sup>らによる空孔理

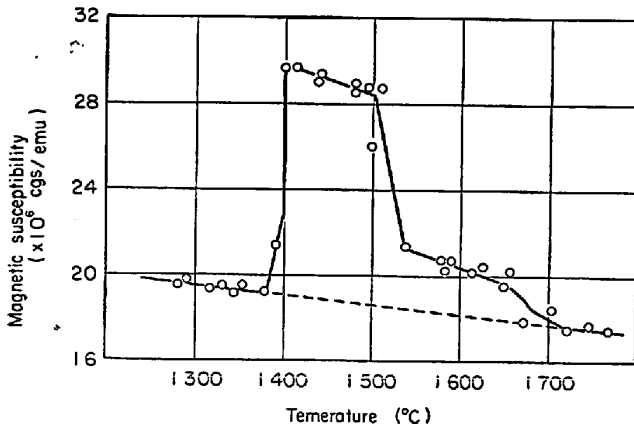


Fig. 10. Variation of magnetic susceptibility of liquid iron (SAMARIN).

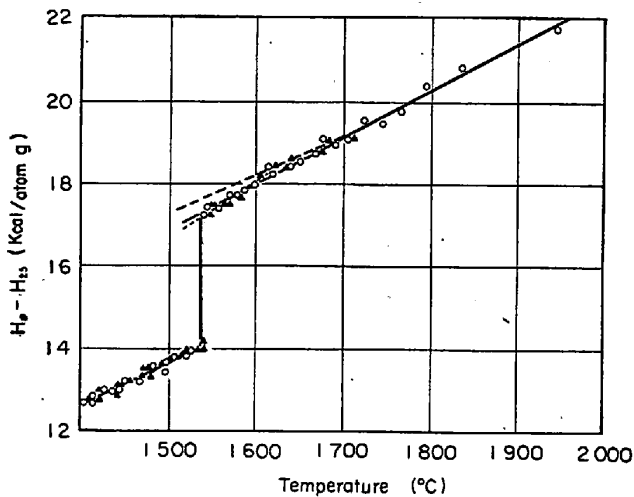


Fig. 11. Enthalpy change of liquid iron (FERRIER).

論は、液体金属の粘性をよく説明するものとして、一般によく採用されている。この理論によれば、粘性流動の活性化エネルギーは、液体中での空孔の形成エネルギーと、空孔への粒子の移動の活性化エネルギーからなるとみなすことができ、またその割合は、前者にくらべ後者はきわめて小さいと考えられる。かかる観点からすると粘性係数、粘性流動の活性化エネルギーおよび密度が約1600~1620°Cにおいて急減する事実は、この温度域において、原子間結合力が急減し、空孔濃度が急増すること、したがってまた、原子配列がより不規則な構造へ移行することを意味する。一方、GRIGOROVICH<sup>27)</sup>は液体金属構造を電子論的に考察し、溶鉄においては、 $\delta$ 鉄において存在すると考えられる3d電子軌道の交換作用が融解後も保存され、bcc類似構造をとると推定している。このような考えからすると、本実験結果はよく理解することができる。すなわち、溶鉄は、約1600°Cまでbcc類似の局所規則性をもつが、1600~1620°Cにお

いて、このような局所規則性を失ない、より不規則な構造へ移行するものと考えられる。1620°C以上においては、3d電子による方向性の結合を失なう結果、最密充填配列に近くなるであろうが、その構造はむしろ剛体球モデルで近似されるような本質的に不規則な構造と考えることができる。固体においてfcc構造をもつ熔融ニッケルにおいては、このような構造変化が存在しないこと、また、SAMARINらの帯磁率の測定結果から考えても、このような解釈は妥当のように思われる。しかしながら、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域を中心として、X線または中性子線回折が行なわれたうえで検討されねばならず、今後、この方面での成果が期待される。

このように、溶鉄構造が、鉄鋼製錬において重要な1610°C前後において急変するという事実は、単に液体金属についての物理学的興味にとどまらず、鉄鋼製錬の分野にも、きわめて重大なかかわりをもつものである。すなわち、このような構造変化からすれば、密度、粘性のみならず、表面張力、溶質元素の溶解度、活量、拡散速度など、製錬反応に直接かかわりのある諸性質にも、対応した変化の存在することが予測される。これらの測定において、従来、このような変化が明確にされていないのは、高温測定における諸困難もさることながら溶鉄構造が温度に対して連続であるという、支配的観念によるところが大きいと思われる。したがって、今後、このような構造変化の本質的究明とともに、溶鉄に関する物理化学的諸数値の再検討が望まれる。

## 5. 結 言

るつぼ回転振動法により溶鉄および熔融ニッケルの粘性を、それぞれ、1490~1700°Cおよび1466~1665°Cの温度範囲で測定し、それらの結果から溶鉄構造について考察した。その結果を要約すると次のとおりである。

- 1) 溶鉄の粘度は、約1580°Cから1640°Cの温度域で不連続的に変化し、約1600°Cから1620°Cにかけて急減する。粘性流動の活性化エネルギーは、1580°C以下の低温域で11.0 kcal/mol、1640°C以上の高温域で7.9 kcal/molであり、両温度域でいちじるしく異なる。これらの事実は、著者らの測定した溶鉄の密度変化と、まったくよく対応している。
- 2) これらの事実から、溶鉄は約1580°Cから1640°Cにかけて、その構造に変化を生ずることが明らかである。この構造変化について、溶鉄は、約1600°C以下においては、bcc類似の局所規則性を持ち、約1600°C

から1620°C にかけて、そのような局所規則性を消失し、より不規則な構造へ移行するものと推定された。

3) 溶融ニッケルには、粘性にこのような不連続がみとめられないことから、このような構造変化は存在しないものと結論された。

なお本研究の一部は科学技術庁試験研究費の援助によって行なわれたものであることを付記します。

### 文 献

- 1) 森田, 萩野, 垣内, 足立: 日本金属学会誌, 34 (1970) 2, p. 248
- 2) 森田, 萩野, 射場, 前花, 足立: 鉄と鋼発表予定
- 3) A. KNAPPWOST: Z. Metallk., 39(1948), p. 314
- 4) L. D. LUCAS: Compt Rend., 250(1960), p. 1850
- 5) N. A. VATOLIN, A. A. VOSTRYAKOV, and O. A. YESIN: Fiz. Metal. Metalloved., 15 (1963) 2, p. 222
- 6) R. N. BARFIELD and J. A. KICHENER: J. Iron Steel Inst., 180(1955), p. 324
- 7) 斎藤, 中西, 白石: 日本金属学会誌, 31(1967), p. 881
- 8) M. G. FROHBERG and R. WEBER: Arch. Eisenhüttenw., 35(1964), p. 885
- 9) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and K. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963), p. 93
- 10) WEN-LI-SHIH and A. P. LYUBIMOV: Izv. VUZ Chern. Met., (1961) 7, p. 5
- 11) 斎藤, 渡辺: 日本金属学会昭和41年度春期講演概要 (1966), p. 90
- 12) 成田, 尾上: 日本金属学会昭和42年度秋期講演概要, (1967), p. 105
- 13) G. CAVALIER: Compt. Rend., 256(1963), p. 1308
- 14) L. D. LUCAS: Compt. Rend., 259(1964), p. 3760
- 15) 川合, 辻: 昭和42年度鉄鋼基礎共同研溶鋼溶滓部会第2分科会提出資料, (1967. 12. 15)
- 16) M. THIELE: Dr. Ing. DISSERTATION, Berlin (1958)
- 17) A. A. ROMANOV and V. G. KOCHEGAROV: Izv. Akad. Nauk, SSSR, Otd. (1960), No 1, p. 30
- 18) E. N. DA C. ANDRADE: Phil. Mag., 17(1934), p. 497, 705
- 19) S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER, and H. EYRING: The theory of Rate Processes, (1941) (New York and London, McGraw-Hill Book Co., Inc.)
- 20) J. FRENKEL: The Kinetic Theory of Liquids, (1946) (Oxford, Clarendon Press.)
- 21) H. SCHENCK, M. G. FROHBERG, and K. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963), p. 93
- 22) A. A. VERTMAN and A. M. SAMARIN: Dokl. Akad. SSSR., 132(1960), p. 572

- 23) A. M. SAMARIN: J. Iron Steel Inst., 200 (1962), p. 95
- 24) VAN-TSZIN-TAN, P. A. KARASEV, and A. M. SAMARIN: Izv. Akad. Nauk, SSSR, Otd. (1960) No 1, p. 30
- 25) E. S. PHILIPPOV: Izv. VUZ Chern. Met., (1965), No 11, p. 103
- 26) A. FERRIER and M. OLETTE: Compt. Rend., 254 (1962), p. 2322
- 27) V. V. GRIGOROVICH: 日ソ製鋼物理化学シンポジウム論文集, (1967), p. 112 (日本鉄鋼協会)

### 討 論

【質問】 東北大金研 飯田孝道

1. 粘性の機構についてどう考えるか。
2. 対数減衰率の導出において、He 雰囲気の影響を考慮したか。

【回答】

1. ここでは空孔理論を引用したが、空孔理論の妥当性という点になると非常に疑問に思う。特に高温域では剛体球モデルで近似されるような不規則状態になると考えると、空孔理論の立場とは根本的に矛盾してくるであろうし、むしろ ANDRADE の理論のような運動量交換の機構を考えるべきではないかと思う。一方、低温域では高温域にくらべ、かなりの結晶性がたもたれていると考えられることから、粘性機構においても、高温域とはいくらか異なつた面を考慮しなければならないと思う。しかし、いずれの立場をとるにしても、本論文に述べたことは、結論的には、大きな変更を要さないと思う。

2. 本測定に先立ち、He 雰囲気の影響の対数減衰率への寄与を評価するために、空るつぽで、1700°C まで対数減衰率を測定し、本測定においては、この大きさを  $\lambda_0$  として差し引いている。ただし、 $\lambda_0$  の温度による変化は、測定温度域において、きわめてわずかである。

【質問】 東北大金研 早稲田嘉夫

物理的に考えたとき、純金属の液体構造の変化は、あるとしても二次変態的であり、今回の報告の「純鉄の変化」と断言することは早いと思われる。

高温で at random になるとの考察は、原子間距離が広がっても配位数が増加したりすることがあり、構造変化の考察には留意すべきであると考えられる。

【回答】

本論文で明らかにしたように、構造変化は、およそ 1580~1640°C の温度域で起こっている。ただし、急な変化は 1600~1620°C で起こる。このように温度幅をもつて変化を生ずることから、この構造変化を一次変態と断言することはできない。たしかに、本実験で用いた試料は、純鉄とはいえ、かなりの不純物を含むので、この影響を無視することはできないと思う。この点については今後、検討していきたいと考えている。