

論 文

UDC 532.13 : 669.1-404 : 669.15-404 : 669.15'782-404

溶融 Fe-C-Si 合金の粘性*

川合 保治**・辻 正宣***・金本 通隆****

Viscosity of Liquid Fe-C-Si-Alloy

Yasuji KAWAI, Masanobu TSUJI, and Michitaka KANEMOTO

Synopsis:

Viscosity of liquid Fe-C-Si alloys was determined by measuring the logarithmic decrement of oscillation of the crucible containing liquid alloy in the temperature range between 1 300 and 1 650°C. Empirical equation obtained by water, mercury and liquid tin was applied to the calculation of viscosity of liquid alloys.

In binary alloys, viscosity of liquid iron decreased almost linearly with carbon content and decreased slightly with silicon content. Any abnormal or abrupt change of viscosity was not observed. Activation energy of viscous flow, also, decreased with increase of carbon or silicon. But, in the case of ternary alloys, viscosity of Fe-C alloys increased with silicon content, especially in higher carbon alloys and activation energy showed a tendency to increase. Some considerations were given to the experimental results, though it was difficult to explain the cause of the increase of viscosity in ternary alloys.

(Received may 22, 1973)

1. 緒 言

溶融金属および合金の粘性は液体構造を解明する手掛かりの一つとして、また製錬、鑄造などの現場作業に対する指針の一つとして理論的にも実際的にも重要な性質であり、古くから多くの研究が行なわれてきた。しかしながら従来の研究の大部分は低融点の金属および合金に関するものであり、溶融鉄合金については実験が困難なためあまり研究されていない。また報告されている結果についても検討すべき点が多い。

最近溶鉄、溶鋼の物性研究の重要性が認識され、粘性を含めて種々の物性測定が活発になりつつある。著者らは数年来溶融鉄合金の粘性に関する研究をつづけてきたが、ここでは最も基本系である溶融 Fe-C-Si 合金についての測定結果を報告する。溶融 Fe-C 合金あるいは Fe-Si 合金の粘性については後述するようにこれまでになりに研究されているが、溶融 Fe-C-Si 合金についての系統的な研究はほとんどなされていない。

2. 測定装置、測定方法

溶融金属、合金の粘度の測定には種々の方法が考えられているが、高温の場合にはるつぼ回転振動法が最適と考えられており、本研究でもるつぼ回転振動法によつた。

実験装置を Fig. 1 に示す。試料をいれた平底のマグネシヤるつぼ (内径 25.5 mm, 深さ 95 mm) はるつぼの上端近くの側壁にあけた穴に T 字形の Mo 棒を通し、振動安定用の真鍮円板、鉄片、鏡を取りつけた真鍮棒を介して、Cu-Be 線 (径 0.25 mm, 長さ 280 mm) に懸垂されている。試料は硝子容器内で減圧下のもとに黒鉛抵抗炉により加熱溶解される。黒鉛抵抗炉の温度均一性は 1 500°C において $\pm 7^\circ\text{C}$ 、6 cm 程度であった。減圧下で測定を行なつたのは雰囲気ガスの対流による振動への影響を防ぐためと、黒鉛抵抗体の寿命を長くするためである。

測温には Pt-Rh30-Pt-Rh6 熱電対を使用し、あらかじめ炉内の温度分布を測定して温度均一性のよい位置にるつぼがくるようにした。

容器の外側に設置した電磁石と懸垂系の真鍮棒に取り付けた鉄片によりるつぼに回転角 9° 程度の回転振動を与え、振幅の減衰を鏡を介して約 130 cm 離れた位置で尺度付望遠鏡により測定した。この際鏡面、スケール面、

* 昭和45年3月鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会にて発表

昭和48年5月22日受付

** 九州大学工学部

*** 新日本製鉄(株)光製鉄所

**** 新日本製鉄(株)堺製鉄所

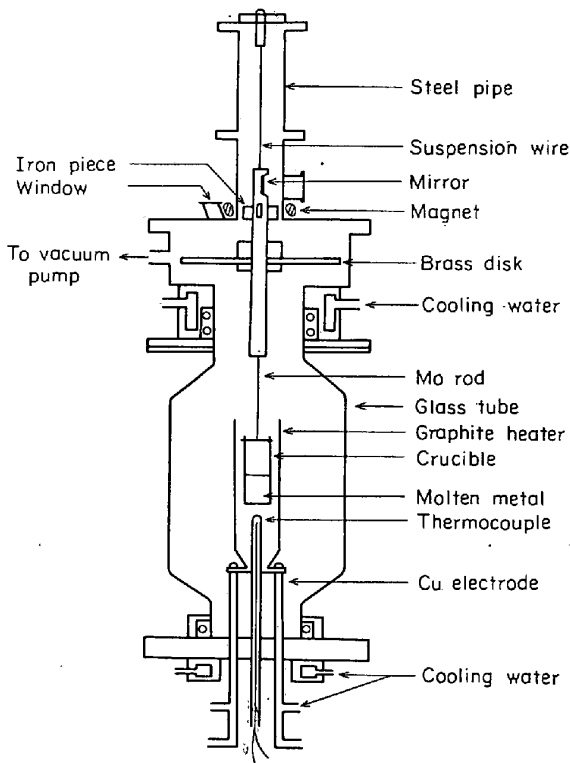


Fig. 1. Experimental apparatus.

望遠鏡面が平行になるように、また望遠鏡軸に対してスケール面が直角になるように注意した。

平底の円筒形つぼに密度 ρ 、粘度 η の液体をいれて回転振動を与えた場合の対数減衰率と粘度の関係については理論的な計算式¹⁾²⁾も提出されているが、計算に際しては近似が必要なのと煩雑なために、粘度既知の液体を使用して求めた実験式が常用されている。

HOPKINS および TOYE¹⁾によれば

$$(\lambda - \lambda_0) \left(\frac{T^2}{T_0^2} + 1 \right) = AnT + B(\rho\eta T)^{1/2} + C \left[\frac{(\eta T)^3}{\rho} \right]^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

ここに λ, λ_0 はつぼに試料をいれた場合およびつぼがからの場合の対数減衰率、 T, T_0 はつぼに試料をいれた場合およびつぼがからの場合の振動の周期、 A, B, C は装置に関する常数である。 $(\eta T/\delta)^{1/2} = x$ とおくと

$$(\lambda - \lambda_0) \left(\frac{T^2}{T_0^2} + 1 \right) = B\rho x \left(1 + \frac{A}{B}x + \frac{C}{B}x^2 \right) \dots \dots \dots (2)$$

$T = T_0$ で右辺括弧内の第2, 3項が1に比べて小さければ簡略化されて

$$\lambda - \lambda_0 = K\sqrt{\rho\eta} \dots \dots \dots (3)$$

ここに K は常数である。

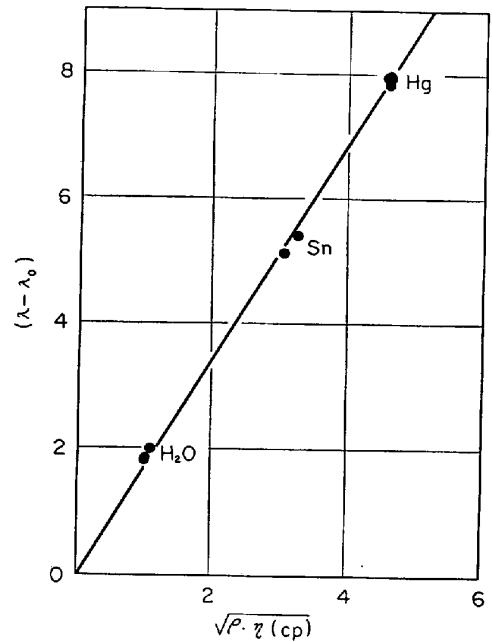


Fig. 2. Relation between $(\lambda - \lambda_0)$ and $\sqrt{\rho\eta}$.

密度および粘度の値が正確に知られている水、水銀、Sn 25 cm³ をマグネシヤるつぼにいれて対数減衰率と、 $(\rho\eta)^{1/2}$ の関係を調べた結果が Fig. 2 で(3)式が適用できることがわかる。なお本装置では $T = T_0 = 20.1 \pm 0.1$ sec であつた。Fig. 2 の直線は粘度の単位に CP を用いた場合次式で表わされた。

$$\lambda - \lambda_0 = 1.72\sqrt{\rho\eta} \dots \dots \dots (4)$$

水の場合には η/ρ が約 1、水銀の場合には約 0.1 であつて溶融鉄合金の場合には 0.5 程度で両者の中間にある。したがつて本装置で溶融鉄合金の粘度を測定する場合(4)式を使用しても差し支えない。

なお測定に際してつぼの内径および試料の体積が基準の値 (25.5 mm, 25 cm³) と相違する場合については水および水銀による予備実験の結果を用いて補正を行なつた。

3. 測定結果

3.1 Fe-C 合金

電解鉄 (0.005% C, 0.005% Si, 0.005% Mn, 0.003% P, 0.005% S) および電解鉄を黒鉛るつぼ中で溶解して作製した炭素飽和鉄を所要量配合してタンマン炉で溶製した試料を実験温度でほぼ 25 cm³ になるように秤量して使用した。この場合および粘度の計算に必要な密度の値については、われわれの研究室では信頼できる値が求められていないので LUCAS³⁾ の測定結果を用いた。

測定は 4.3% C までの 7 種類の試料について 1300 ~ 1650°C の温度範囲において行なつた。

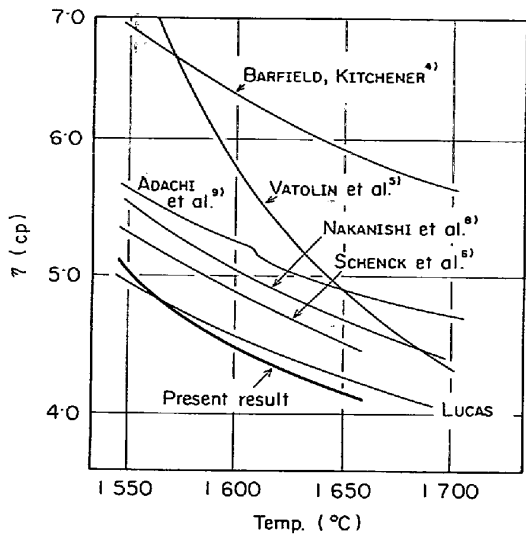


Fig. 3. Viscosity of liquid iron.

試料をいれたマグネシヤるつぼを黒鉛抵抗炉内の所定位置にセットし、回転ポンプで 10^{-2} mmHg 程度に排気後加熱溶解し、実験温度に 30 min 程度保持したのち測定を開始する。電磁石によりつぼに回転振動を与え、18~20周期の振幅を読みとつて振動減衰の異常の有無を確かめたのち(4)式を用いて対数減衰率より粘度を算出した。

純鉄の粘度の温度変化を従来のおもな研究結果^{4)~9)}とともに Fig. 3 に示した。本実験結果は粘度の低い方で LUCAS⁷⁾ の結果とほぼ一致している。なお各研究者による粘度の値には計算に使用した密度の値が関係していることに留意する必要があるが、多くの場合 LUCAS⁹⁾ の測定値が採用されている。荻野⁹⁾ は図示のように 1620°C 付近で粘度が不連続的に変化するという興味ある結果を報告しているが、使用した密度の値の不連続的な変化の影響も大きいように思われる。本実験では測定温度の幅がやや広いためもあつてか、このような不連続的な変化は明確ではなかつた。

粘度の対数と絶対温度の逆数との関係を Fig. 4 に示した。データにばらつきはあるが Arrhenius の式が適用できるとして最小二乗法により直線を引いた。純鉄については次式で表わされた。

$$\log \eta \text{ (cp)} = \frac{2920}{T} - 0.897 \dots\dots\dots (5)$$

粘性流の活性化エネルギーは 13300 ± 1060 cal/g-atom であつた。

1550°C における粘度と炭素濃度の関係を Fig. 5 に示す。本実験結果では炭素濃度の増加に伴つて粘度はほぼ一様に低下している。VATOLIN ら⁵⁾ の報告に見られるような低炭素領域における粘度の急激な低下や、LUCAS⁷⁾

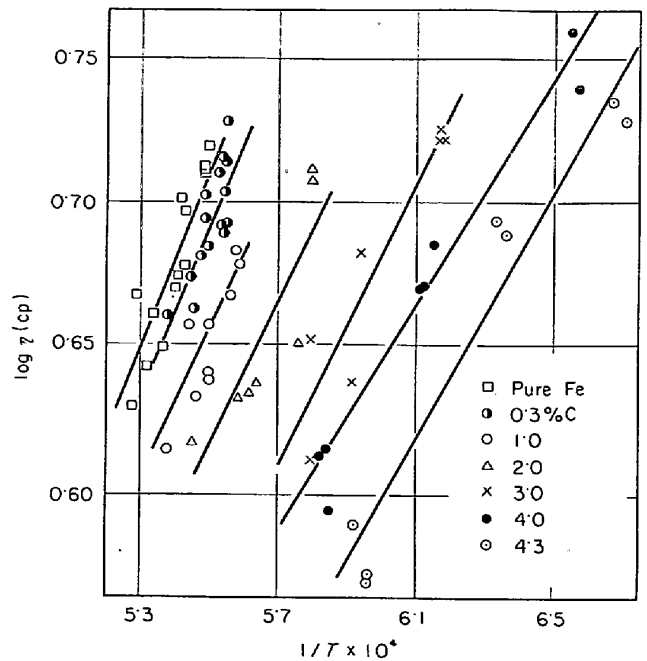


Fig. 4. Relation between logarithms of viscosity of liquid Fe-C alloys and temperature.

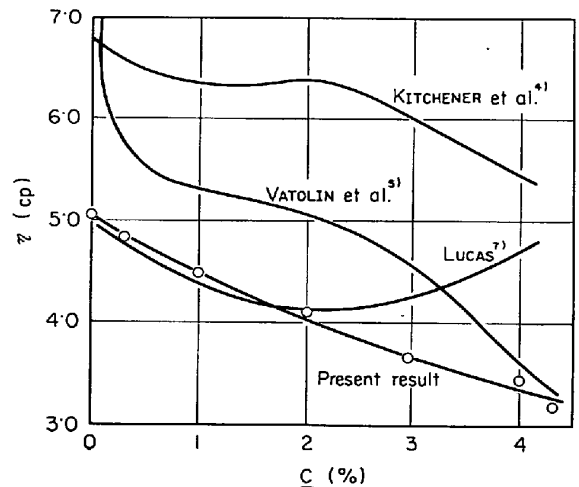


Fig. 5. Viscosity of liquid Fe-C alloy at 1550°C.

の報告に見られるような高炭素領域における粘度の増加は認められなかつた。

粘性流の活性化エネルギーも Fig. 6 に見られるように炭素濃度とともにほぼ一様に減少している。

3.2 Fe-Si 合金

電解鉄に金属珪素 (98.533%Si, 0.29%Fe, 0.128%Al, 0.03%C, 0.004%Mn, 0.28%Ca) を 2, 5, 10% 配合したものを真空溶解炉で溶解し金型に鋳込んだものを試料とし 1410~1600°C において測定した。より高珪素濃度まで測定を行なう予定であつたが、高珪素合金の場合減圧下ではマグネシヤるつぼと溶融合金との反応の結果と思われるガス発生 (SiO ガスと推定される) が

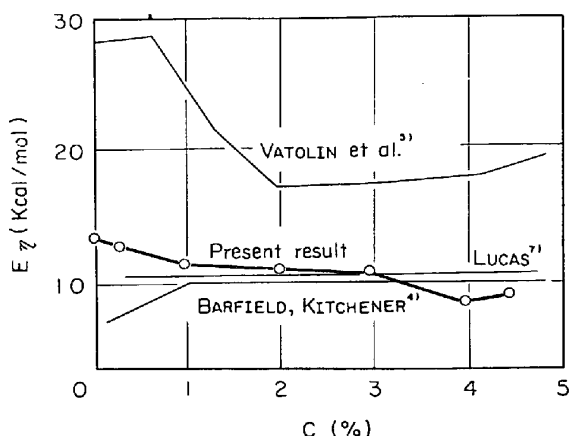


Fig. 6. Activation energies of viscous flow of Fe-C alloys.

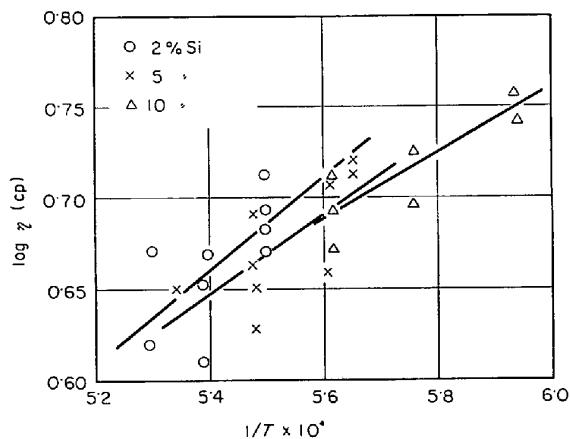


Fig. 7. Relation between logarithms of viscosity of liquid Fe-Si alloys and temperature.

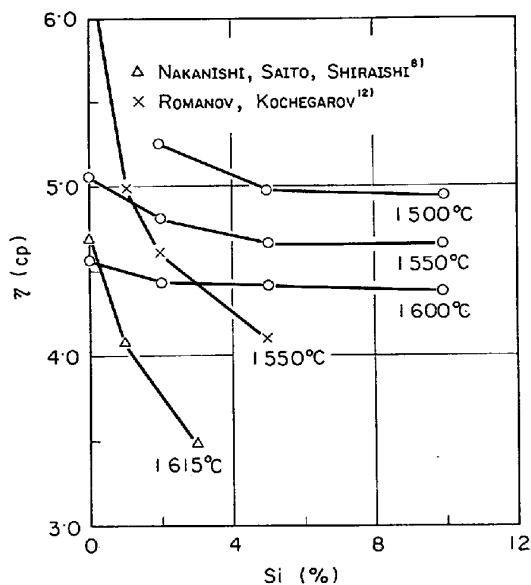


Fig. 8. Viscosity of liquid Fe-Si alloy.

回転振動に影響して測定が困難であった。アルミナるつぽを使用しても同様であった。そこでガス発生の影響を

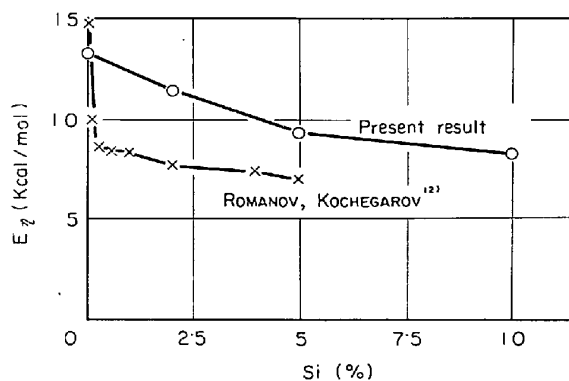


Fig. 9. Activation energies of viscous flow of Fe-Si alloys.

防ぐため容器内を He ガス 10 mmHg 程度の圧力に保ちながら測定を行なったが、10% Si 以上の合金については測定できなかった。

粘度の算出には Fe-Si 合金の密度の値が必要であるが、本実験に必要なデータは少ない¹⁰⁾。よって本研究では静滴法による表面張力の測定の際同時に測定した密度の値¹¹⁾を使用した。静滴法による密度の値は精度が劣ると考えられるので、密度についてより信頼できる値が得られれば粘度の値も訂正しなければならない。

粘度の対数と絶対温度の逆数の関係を Fig. 7 に示した。データにばらつきはあるが Arrhenius の式を満足するとして直線を引いた。粘度等温線を Fig. 8 に示した。中西ら⁸⁾、ROMANOV ら¹²⁾の測定結果では少量の Si 添加により溶鉄の粘度がかなり低下するが、本実験結果では粘度の低下は小さい。粘度の算出に使用した密度の値の相違を考慮してもこの点は変わらない。粘性流の活性化エネルギーを示した Fig. 9 においても Si 含量の影響について本実験結果と ROMANOV ら¹²⁾の結果との間には同様な差異が見られる。

3.3 Fe-C-Si 合金

C 1% で Si 1, 2, 5, 10% 合金および C 3% で Si 1, 2, 5% 合金について 1300~1620°C において測定した。

試料は電解鉄、炭素飽和鉄、金属珪素を所要量配合して真空溶解炉で溶解し金型に鋳込んだものである。測定に際して高 Si 合金の場合には Fe-Si 合金の場合と同様に He ガス 10 mmHg の圧力に保ちながら測定を行なった。

なお、実験時間が長びくと溶融合金中の C が減少する傾向が見られたので C の減少量は 0.1% 以下になるように実験時間をおさえた。

粘度の算出に必要な密度についてはデータがないので静滴法による当研究室における測定値¹¹⁾を使用した。測

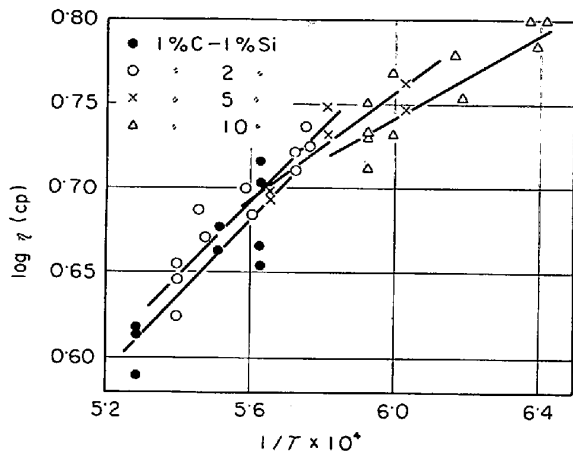


Fig. 10. Relation between logarithms of viscosity of liquid Fe-1%C-Si alloys and temperature.

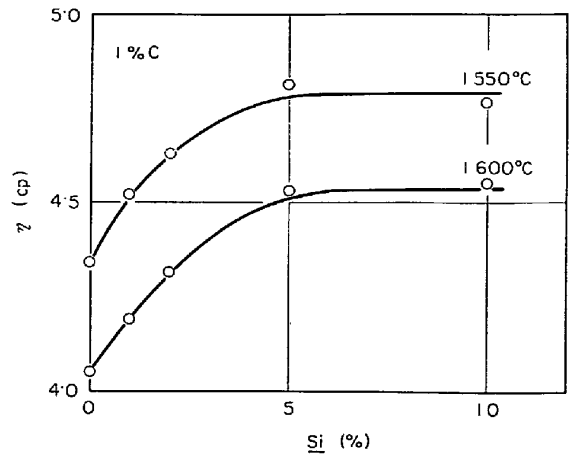


Fig. 12. Effect of silicon on viscosity of liquid Fe-1%C alloys.

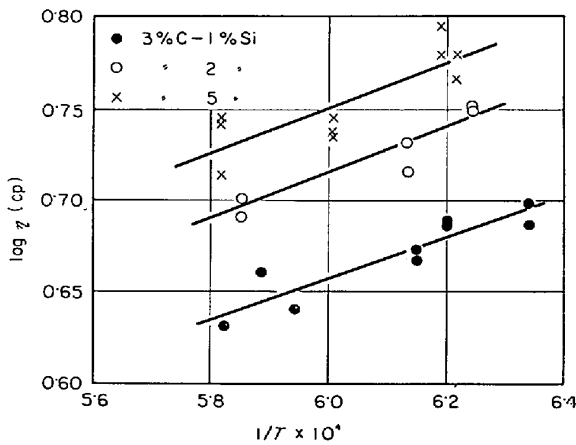


Fig. 11. Relation between logarithms of viscosity of liquid Fe-3%C-Si alloys and temperature.

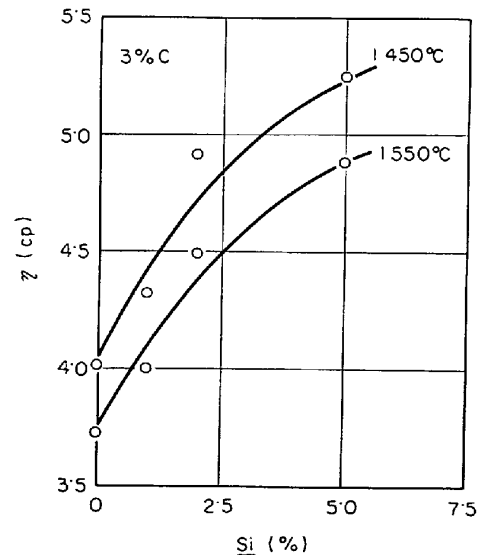


Fig. 13. Effect of silicon on viscosity of liquid Fe-3%C alloys.

定値の精度は良くないが、とくに 3%C-1%Si 合金についての値は問題があると思われたが一応そのまま使用した。信頼できる密度の値が得られれば粘度の値も訂正する必要があるが、著しい差は生じないであろう。

粘度の対数と絶対温度の逆数の関係を Fig. 10, 11 に示した。図中の直線は Arrhenius の式が成立つとして引いた線である。

中川¹³⁾は Fe-3.5%C-Si 合金の粘度を測定し、加熱冷却の際粘度にヒステレンスが存在することを報告しているが、本実験ではヒステレンス現象は認められなかった。

粘度等温線を Fig. 12~14 に示したが、Fe-C合金に Si を添加すると粘度は増大し、その程度は 3%C 合金の方が大きいことが知られる。また Fe-Si 合金に C を添加した場合には低 Si 合金では粘度は C 量の増加とともに低下するが、高 Si 合金では逆に増大することがわか

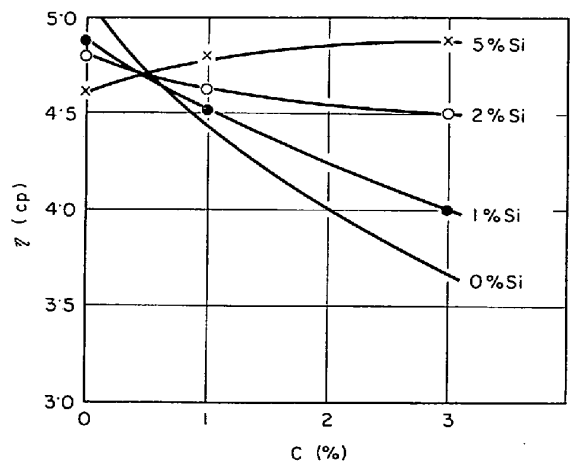


Fig. 14. Effect of carbon on viscosity of liquid Fe-Si alloys at 1550°C.

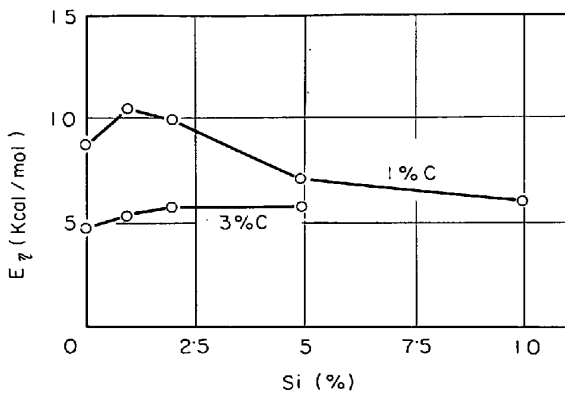


Fig. 15. Activation energies of viscous flow of Fe-C-Si alloys.

る。

粘性流の活性化エネルギーは Fig. 15 に示したように 1% C 合金では Si の増加とともに低下するが、3% C 合金では増大する傾向にあることがわかる。

4. 考 察

4.1 純鉄の粘性

前述のように荻野ら⁹⁾は純鉄の粘度は 1620°C 付近で不連続的に変化することを報告している。本測定結果についても不連続的な変化をしているとみることもできないでもないが (Fig. 4 参照)、測定誤差 (±5% 程度) を考慮し、一応不連続的な変化はないとして取り扱った。

液体金属の粘性の理論的取り扱いの正統的な方法は X 線や中性子線回折の実験より求められるペアポテンシャル、二体相関々数を基にして論ずる方法であり、Born-Green の方法¹⁴⁾がよく知られている。しかしながら高融点金属についてはデータが不足のためほとんど検討されていない。早稲田ら¹⁵⁾は高融点金属の粘度を推定する方法として相応状態原理に基づく方法を提案している。純鉄の密度のデータをもとに計算された結果を Fig. 16 に破線で示した。

一方、液体金属の構造モデルにもとづいた粘性理論も数多く提出されてきたが、空孔モデルを使用した Eyring ら¹⁵⁾の significant structure theory が著名である。この理論では液体は移動度の高い空孔を含んだ準結晶構造をしていると考え、空孔を粒子がその中に飛びこむことができるガス状分子とみなし、これに対して液体成分粒子は固体状原子と同じであるとしている。粘性流動に際して粒子が隣接する空孔へジャンプする場合にはガス状分子としての挙動をする。このように考えた場合、液体金属の粘度はガス状分子の粘度 η_g と固体状原子の粘度 η_s の和として次式で与えられる。

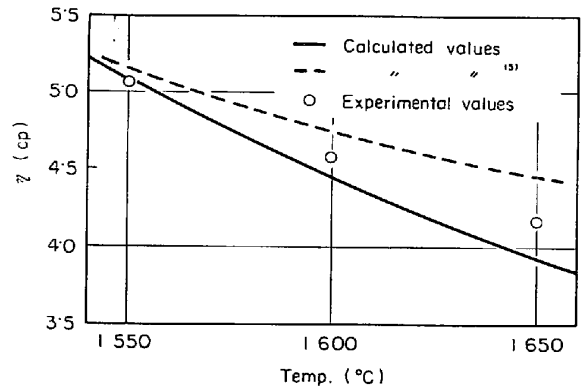


Fig. 16. Viscosity of liquid iron.

$$\eta = \eta_g \cdot \frac{V - V_s}{V} + \eta_s \cdot \frac{V_s}{V} \dots\dots\dots (6)$$

ここに V は液体の容積、 V_s は融点における固体の容積である。 η_g は気体運動論より、 η_s は絶対反応速度論より求められ

$$\eta = \frac{2}{3\pi^{3/2}d^2} (mkT)^{1/2} \frac{V - V_s}{V} + \frac{6hN}{n} \cdot \frac{1}{V - V_s} \cdot \frac{1}{1 - e^{-\theta/T}} \exp\left\{ \frac{aE_s V}{(V - V_s)RT} \right\} \cdot \frac{V_s}{V} \dots\dots\dots (7)$$

d は原子直径、 m は質量、 k は Boltzmann 定数、 h は Planck 定数、 N は Avogadro 数、 n は最近接原子数、 θ は特性温度、 E_s は昇華エネルギー、 a は定数である。定数 a の物理的意味は不明確であるが、実測値と (7) 式とがなるべく合うように a の値を選んで計算した結果を Fig. 16 に実線で示した。ここに $d = 2.5 \text{ \AA}$ 、 $n = 10$ 、 $\theta = 350.3^\circ \text{K}$ 、 $E_s = 88.7 \text{ kcal/g} \cdot \text{atom}$ 、 $a = 1 \times 10^{-4}$ なる値を使用した。

図に見られるように実測値は相応状態原理にもとづいた計算値、また significant structure theory による計算値と大体一致していると言つてよい。

粘性流の活性化エネルギーは約 13 kcal/g·atom で他の研究者の結果とほぼ同じで妥当な値と思われる。

4.2 Fe-C 合金の粘性

空孔理論によると流動は空孔を媒介として起こり、空孔の多いほど流動性がよい。そこで固体領域から液体状態にわたつて Fe-C 合金の密度を測定した VERTMAN ら¹⁷⁾のデータについて ($V - V_s$) の C 濃度による変化を調べてみると約 1% C までは空孔が急激に増加し、その後は増加の程度が減少する傾向が見られる。

粘性流動には原子間相互作用も影響がある。原子間相互作用が著しく大きければ流動単位が大きくなる。溶鉄中の C の活量は 1% C 付近を境にして Raoult の法則から負に偏移していたのが正に偏移するようにな

る。すなわち低C領域では Fe-C 原子相互作用が強かつたのが、高炭素領域になると C-C 原子間相互作用の影響が強くなってくる。

以上の2つの効果、すなわち空孔の増加と原子間相互作用の変化が重なり合つて溶鉄の粘度はC濃度とともに低下したと考えられる。

4.3 Fe-C-Si 合金の粘性

Fe-Si 合金においても密度の変化から知られるように Si 濃度とともに空孔は増加する。しかし Fe-Si 合金の Si の活量測定からも知られるように溶融 Fe-Si 合金中では Fe-Si 原子間相互作用はかなり大きく、空孔増加による粘度の低下を妨げる働きをする。実測の結果は Fig. 8 に示したように Si 含量が増加しても粘度はわずかに低下するだけである。

絶対反応速度論にもとづく次式より粘性流の活性化自

$$\Delta F_{\eta} = RT \ln \left(\frac{V_{\eta}}{hN} \right) \dots \dots \dots (8)$$

$$\Delta F_{\eta} = E_{\eta} - T \Delta S_{\eta} \dots \dots \dots (9)$$

由エネルギー ΔF_{η} と活性化エントロピー ΔS_{η} の Si 含量による変化を調べたところ、活性化自由エネルギーはほとんど変化せず、活性化エントロピーは減少していることが知られた。このことは Si 含量の増加による粘度の減少は活性化状態になりやすくなるためであると解釈される。

溶融 Fe-C 合金に Si を添加すると粘度は増大し、その程度は 3%C の場合の方が大きい。このような粘度の増加の原因は明らかでない。中川¹³⁾は Fe-3.5%C-Si 合金の粘度を 1248~1460°C において測定し、加熱時と冷却時の粘度は相違すること(ヒステレンス現象)、灰銑試料の場合の方が白銑試料より粘度が高いことを報告している。(なお Si 1.2% 付近に粘度の最大値が存在することを報告している)。そしてこれらは溶鉄中に黒鉛のマイクログループ (C₂~C₆ のような重合炭素) が懸濁しており、その量が試料により、また加熱冷却の際に変化するためであると説明している。

本実験では白銑試料を用いたがヒステレンス現象は認められなかつた。中川の実験の場合より実験温度が平均して高かつたためマイクログループの量が少なかつたのでヒステレンス現象は見られなかつたとも考えられるが、ヒステレンス現象はその温度における平衡状態の液体の粘度を測定していなかつたために起こつたと考えられる。

高 Si, 高 C 合金の粘度が高いのは、Si は溶鉄中の C の溶解度を減少させる元素であり、試料作製時に生成したマイクログループが残存して液体中に懸濁していたこ

とに原因があるかも知れない。しかしながらマイクログループが生成したとしてもその量は少ないと考えられるので十分な説明にはなりえない。溶融 Fe-C-Si 合金の構造にも関連して今後の研究課題であろう。

5. 結 言

るつぽ回転振動法による粘度測定装置を製作し、溶融 Fe-C-Si 合金の粘度を 1300~1650°C において測定し次の結果を得た。

溶融 Fe-C 合金の粘度は C 濃度とともにほぼ一様に低下し、異常変化は認められなかつた。粘性流の活性化エネルギーも C 濃度とともに減少する。

溶融 Fe-Si 合金の粘度および粘性流の活性化エネルギーは Si 濃度の増加によりわずかに減少するだけで、少量の Si 添加による急激な減少は見られなかつた。

これに対し溶融 Fe-C 合金に Si を添加すると粘度は増加し、その程度は高C合金の方が著しかつた。また粘性流の活性化エネルギーも高C合金の場合には増加する傾向が見られた。

これらの結果について考察を行なつたが、溶融 Fe-C-Si 合金における粘度増加の原因は明確ではない。

文 献

- 1) M. R. HOPKINS and T. C. SOYE: Proc. Phys. Soc., 63(1950), p. 773
- 2) H. R. THRESH: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 79
- 3) L. D. LUCAS: Compt. Rend., 250(1960), p. 1850
- 4) R. N. BARFIELD and J. A. KITCHENER: J. Iron Steel Inst, 180(1955), p. 324
- 5) N. V. VATOLIN, A. A. VOSTRYAKOV, and O. A. YESIN: Fizika Metal, 15(1963), p. 222
- 6) H. SCHENCK, M. G. FROBERG, and K. HOFFMANN: Archiv Eisenhüttenw., 34(1963), p. 93
- 7) L. D. LUCAS: Compt. Rend., 259(1964), p. 3760
- 8) 中西, 斎藤, 白石: 金属誌, 31(1967), p. 881
- 9) 荻野, 森田, 前花, 横谷, 足立: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1633
- 10) 溶鉄・溶滓の物性値便覧, p. 17, 鉄鋼協会 (昭. 47)
- 11) 川合, 森, 岸本, 石倉, 下田: 鉄と鋼, 60(1974) p. 25
- 12) A. A. ROMANOV and V. G. KOCHEGAROV: Fizika Metal, 17(1960), p. 300
- 13) 中川: 日ソ製鋼物理化学シンポジウム論文集 (1967), p. 103, 鉄鋼協会
- 14) M. BORN and H. S. GREEN: Proc. Roy. Soc. A 190(1947), p. 455
- 15) 早稲田, 大谷: 鉄と鋼, 59(1973), p. S117
- 16) H. EYRING, et al.: Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 44 (1958), p. 683; 45 (1959), p. 1594; 46 (1960), p. 333, p. 649
- 17) A. A. VERTMAN, E. S. FILIPPOV, and A. M. SAMARIN: Izv. VUZov, Cher. Met., (1964)4, p. 19