

論 文

UDC 669.14-404 : 669.15'782-192-404 : 669.15'782-194-404 : 621.317.33 : 537.312

溶融 Fe-C, Fe-Si, および Fe-C-Si 合金の電気抵抗*

小野 陽一**・平山 勝久***・古川 和博****

Electric Resistivity of Molten Fe-C, Fe-Si, and Fe-C-Si Alloys

Yōichi ONO, Katsuhisa HIRAYAMA, and Kazuhiro FURUKAWA

Synopsis:

The electric resistivity of molten Fe-C, Fe-Si, and Fe-C-Si alloys has been measured by the electrodeless, rotating field method. The results are summarized as follows.

(1) The resistivity of pure iron shows a rise of about 5% in the process of melting and thereafter a linear increase with increasing temperature up to 1 625°C.

(2) For molten Fe-C alloys, the concentration range of measurement has been from 0.32~4.22%, the temperature range being up to 1 500~1 600°C.

(a) The resistivity increases linearly with an increase of temperature. (b) The resistivity isotherm increases fairly steeply but monotonously with rising carbon content. (c) The temperature coefficient of resistivity exhibits a rapid fall at a concentration between 0.32% and 0.92%, showing little change at higher concentrations.

(3) For molten Fe-Si alloys, the measurements have been made in the temperature range up to 1 450~1 580°C and in the whole concentration range.

(a) The resistivity of the alloys with silicon content of more than 30at% shows a fall in the process of melting. (b) The resistivity shows a linear dependency on temperature. But the temperature coefficient of the alloys with silicon content of more than about 50at% is negative, except that of pure silicon. (c) The resistivity isotherm shows a large positive deviation from the so-called additivity law.

(4) The resistivities of molten Fe-C-Si alloys with concentrations of 1 or 3% carbon and 2, 5, or 10 % silicon have been measured in the temperature range up to 1 450~1 580°C with the result which is indicative of the possibility of the multiplying interaction of carbon and silicon on the resistivity of molten iron.

(Received Feb. 7, 1974)

1. 緒 言

最近、溶融金属および合金の構造と物性に関する研究が盛んになり、溶融鉄合金についても各種の物性値の測定が活発に行なわれている。そのうち電気抵抗は構造に関する知見を得るための資料としてとくに重要であるが、そのほかにも新技術として最近注目されはじめた溶銑、溶鋼の電磁移送、電磁鑄込みなどの電磁装置の設計のための基礎データとしても必要である。

低融点金属およびその合金の電気抵抗については古くから多くの研究が行なわれているが、溶融鉄合金については測定が困難なためほとんど研究されていない。そこで、著者らは高温における測定に適した回転磁場法による測定装置を作製し、数年来各種溶融鉄合金の電気抵抗の測定を行なってきたが¹⁾、ここでは最も基本的な系で

ある Fe-C 合金、Fe-Si 合金および Fe-C-Si 合金の溶融状態における電気抵抗の測定結果について報告する。

2. 測定方法

2.1 測定原理

溶融金属の電気抵抗の測定には直接法である直流 4 端子法と間接法である回転磁場法が主として用いられているが、ここでは高温測定であること、なかでも溶鉄と反応しない電極材が得にくいことを考慮して、電極を使用しない回転磁場法を採用した。

* 昭和 45 年 10 月、昭和 47 年 4 月 本会講演大会にて発表

昭和 49 年 2 月 7 日 受付

** 九州大学工学部工博

*** 川崎製鉄(株)水島製鉄所

**** 日本鋼管(株)福山製鉄所

回転磁場法は回転磁場の中に金属試料をおくと試料中に渦電流が生じ、この電流と磁場との相互作用によつて試料にその電気抵抗に逆比例する回転モーメントが生じるという現象を利用するものである。

BRAUNBEK²⁾によると、角速度 ω で回転する強さ H の一様な磁場の中心に半径 R 、長さ L の円柱状試料をその中心軸が磁場の回転軸に一致するようにおくと、試料のうける回転モーメント M は次式で表わされる。

$$M = \frac{\pi\omega LR^4 H^2}{4\rho} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 ρ は試料の電気抵抗率（以下、抵抗率と略す）を表わす。

さて、実際には回転モーメントを直接測定することは困難なので、次のような間接的な方法による。すなわち、試料を入れた容器を上端を固定した吊り線につるして、試料のうける回転モーメントを吊り線に伝え、回転モーメントと吊り線内に生じるねじれ応力が釣り合うようにし、そのときの吊り線のねじれ角を何らかの方法で測定する。吊り線内に生じるねじれ応力が吊り線の弾性限内にあるときは、ねじれ角 θ は回転モーメント M に比例する。一方、回転磁場の強さ H は磁場発生用コイルに流す電流の強さ I に比例する。したがつて、(1)式は次のように書きなおすことができる。

$$\rho = \frac{1}{Q} \cdot (V - K_v) \cdot \left(\frac{I^2}{\alpha_c}\right) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 Q は装置定数、 V は試料の体積、 K_v は非有効体積、 α_c はねじれ角 θ に比例する量を表わす。さて、(1)式はもともと無限に長い円柱に対して導びかれたものであり、これを有限長さの試料に適用するときは、試料の上下両端では電流が軸に直角な方向に流れ、その部分は回転モーメントに寄与しないので、そのことを考慮に入れた補正をしなければならない。この補正が非有効体積 K_v である。次に、吊り線のねじれ角の測定にはいろいろな方法が考えられるが、本研究では吊り線に固定した鏡とスケール付望遠鏡で測定した。すなわち、吊り線のねじれによる鏡の傾き角を鏡から一定の距離においたスケール付望遠鏡を使つて鏡にうつるスケール上の目盛の変化量 α (以下、 α をねじれ量と呼ぶ) として読みとる。このようにして求めた α には種々の補正をほどこさなくてはならないが、これについては ROLL らの論文³⁾⁴⁾ に詳しく述べられているので、ここでは項目をあげるにとどめる。すなわち、①空実験におけるねじれ量に関する補正 α_L 、②ねじれ量の直線から円弧への補正 $\Delta\alpha_B$ 、③るつぼの熱膨脹に対する補正 $\Delta\alpha_t$ である。本実験におけるねじれ量の読み取り値 α に対してこれらの

補正をほどこすと、 α_c は次のようになる。

$$\alpha_c = (\alpha - \Delta\alpha_B - \alpha_L) \cdot (1 - \Delta\alpha_t) \dots\dots\dots (3)$$

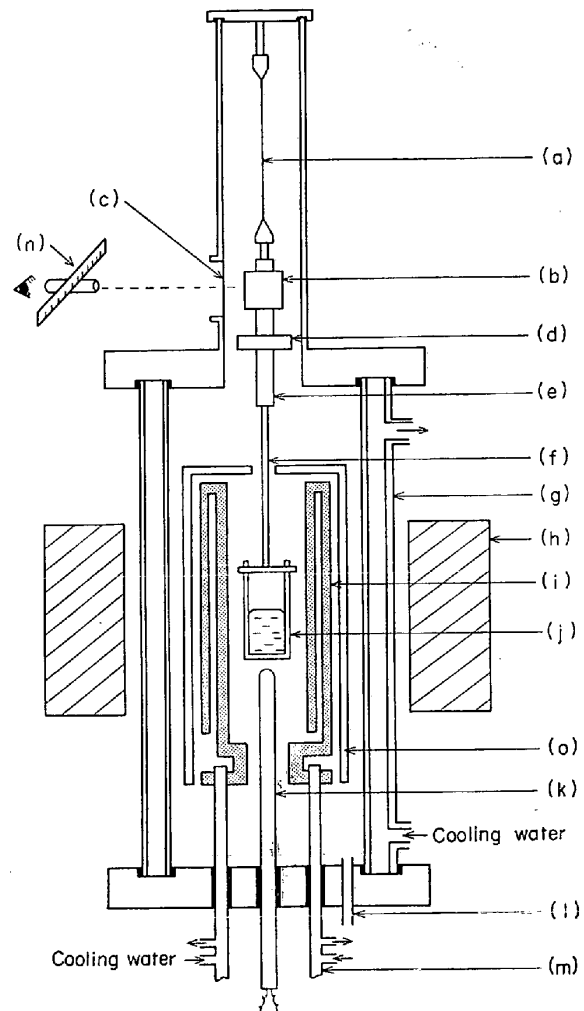
また、装置定数 Q は抵抗率の値が正確に知られている水銀を試料として実験し、(2)式から逆に求めることができる。すなわち、

$$Q = \frac{(V_{Hg} - K_v)}{\rho_{Hg}} \cdot \left(\frac{I^2}{\alpha_c}\right)_{Hg} \dots\dots\dots (4)$$

なお、磁場の強さが或る程度以上に大きくなると、試料融体内にすべりが生じて、(1)式および(2)式が成り立たなくなるので²⁾、注意が必要である。実際上は、 α が I^2 に比例する範囲内で測定すればよい。

2.2 測定装置

測定装置の略図を Fig. 1 に示す。



(a) Tungsten suspension wire. (b) Mirror (c) Window (d) Brass disk (e) Brass rod (f) Graphite rod (g) Silica jacket (h) Electro-magnet (i) Graphite heating element (j) Alumina crucible with metal specimen (k) Thermocouple (l) Vacuum line (m) Power supply (n) Telescope with a scale (o) Graphite radiation shield

Fig. 1. Schematic cross section of the apparatus for measuring electric resistivity of molten metals by the electrodeless, rotating field method.

回転磁場発生用コイル (Fig. 1 の *h*) には 18KVA の 2 極 3 相交流モーターの固定子を使用した。結線は Y 結線とし、線間電流は 3 つの電流計の読みの平均をとつて (2) 式の I とした。また、定電圧装置を使うことによつて安定した電流値をうることができた。

試料加熱用発熱体 (*i*) は黒鉛製で、発熱体自身に流れる電流によつて生じる磁場を打ち消すために、二重円筒形にしてあり、外側と内側の円筒内を電流は逆方向に流れる。大きさは内径 27 mm, 発熱部の長さ 200 mm である。

るつぼ (*j*) は内径 10 mm, 深さ 60 mm の再結晶アルミナ製で、黒鉛製の懸垂棒 (*f*) と黄銅製の重り円板 (*d*) つき懸垂棒 (*e*) を介して、吊り線につるされている。

吊り線 (*a*) には直径 0.12 mm, 長さ 240 mm のタングステン線を使用した。吊り線のねじれ量は吊り線にさげた懸垂棒に固定した鏡 (*b*) の傾きを装置の覗き窓 (*c*) を通して、スケール付望遠鏡 (*n*) で読み取る。

装置内の雰囲気として、はじめは試料の酸化を防ぐためにアルゴン雰囲気中で測定を行なうことにしていたが、アルゴンを入れると熱対流が起つて温度が上がりやすく、そのうえ試料を入れたるつぼの揺れが激しくて測定ができなかつた。そこで、回転ポンプを使つて 0.05~0.1 mmHg 程度の減圧に保つて測定を行なつた。この程度の減圧では試料の酸化が懸念されたが、実際にやってみると、特に問題は起らなかつた。測定後の凝固試料の表面はいずれも金属光沢を有していたし、るつぼ内面との反応の形跡も高炭素溶鉄の場合を除いて認められなかつた。また、装置内を一旦アルゴンで置換した後に減圧にして実験してみたが、結果に影響はなかつた。試料を入れたるつぼは黒鉛製の発熱体と熱遮蔽用円筒に取り囲まれており、そのため装置外より漏れて侵入してきた空気中の酸素は試料表面に達する前に大部分黒鉛と反応して、實際上試料のまわりでは上記の圧力の $N_2 + CO$ 雰囲気 (完全に反応したと仮定すると、1600°C で $p_{O_2} \approx 10^{-25} \sim 10^{-24}$ atm) になつていたものと考えられる。

測温には Pt・30%Rh-Pt・6%Rh 熱電対を使用し、るつぼのすぐ下の温度をはかつた。試料の温度は $\pm 1^\circ C$ 以内で均一であつた。

2.3 測定操作

まず、測定に使用する各るつぼについて、空実験のねじれ量 α_L , 非有効体積 K_0 および装置定数 Q を決定する。すなわち、からのるつぼを装置内にセットし、本実験で予定している磁場コイルの電流値に対応する吊り線のねじれ量を読みとり、円弧への補正をすると α_L が

求まる。次に、 α_L を決定したるつぼに水銀を入れて室温でねじれ量の測定を行なう。この測定を水銀の量を変えて行ない、水銀の体積 V を縦軸に、それに対応する (α_c/I^2) の値を横軸にとつてプロットすると、(2) 式からわかるように直線がえられ、その切片として K_0 が求まる。さらに、水銀によるねじれ量の測定データを使つて (4) 式から装置定数 Q を決定する。

測定に使用する鉄合金の試料は電解鉄 (Fe>99.9%)、金属シリコン (Si>99%) および高純度黒鉛を合金の種類と組成に応じて適宜配合して、真空溶解炉で溶解し、真空中で金型に鑄造して作り、表面を研磨した後、石油ベンジンで表面に付着している油などを除いてから使用する。

本実験では、るつぼに約 10 g の鉄合金の試料を入れて装置内にセットし、回転ポンプで装置内を十分に排気した後、真空中で加熱する。試料の融点の上 25~50°C に 10~15 min 間保持して試料を完全に溶解したのち、いつたん温度を下げて試料を凝固させる。次にふたたび昇温し所定の測定温度になつたらその温度に保持して、磁場コイルに一定の電流を流し、それに対応する吊り線のねじれ量を読みとる。さらに、10~50°C ずつ昇温していつて、各温度で測定を行なう。所定の最高測定温度での測定が終つたら、温度をさげながら昇温時に測定した同じ温度でふたたび測定を繰り返す。

(2) 式より抵抗率を算出するには、測定温度における試料の体積 V がわからねばならないが、これは試料の重量 W と密度 d より $V=W/d$ によつて算出する。ところで、測定は真空中で行なうため、試料の蒸発損失が考えられるが、測定の前後で試料の重量をはかつたところ、純鉄では平均 1.5%, Fe-C 合金では平均 0.7%, Fe-Si 合金では平均 0.3% の重量減が認められた。 V の計算には測定前後の重量の平均値を用いた。なお、組成の変化は分析誤差の範囲内で認められなかつた。(C の分析は JIS-G1211 の炭酸ガス容量法、Si の分析は JIS-G1212 の二酸化けい素重量法によつた。分析誤差はいずれも JIS-G1201 に定められた所内許容差の範囲内にあつた。) 次に、密度の値は測定者によつてかなり食い違つており、どれを使うかによつて抵抗率の値も多少違つてくる。本研究では溶融状態では、純鉄の密度としては斎藤らの測定値⁵⁾, Fe-C 合金の密度としては LUCAS の測定値⁶⁾, Fe-Si 合金および Fe-C-Si 合金の密度としては川合らの測定値⁷⁾ を使用した。なお、固体試料の密度は比重瓶を使つて実測した室温での密度と下記の熱膨張のデータを使つて求めた。純鉄の熱膨張のデータ (熱膨張係数と $\alpha \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \delta$ の変態にともなう収縮, 膨

膨率)は TPRC¹⁵⁾ および ASM¹⁶⁾ のデータ集からとつた. Fe-Si 合金の熱膨張係数としては ANDREEVA ら¹⁷⁾ による室温から約 1000°C までの温度範囲での測定値を外挿して使つた. Fe-C 合金および Fe-C-Si 合金の熱膨張データとしては室温から 1000°C までは熱膨張計を用いてわれわれが実測した値を使い. それ以上の温度では外挿値を用いた. なお, 本研究では固体の電気抵抗は as cast 状態で測定しているのので, あまり精度は期待できない.

3. 測定結果ならびに考察

3.1 純鉄

純鉄の抵抗率の測定結果を Fig. 2 に示す. 図中の各点は 2~4 回の異なる溶解における測定値の平均値を表わす. 溶鉄の抵抗率は, 図からわかるように, 測定温度範囲内では温度の上昇にともなつてほぼ直線的に増大しており, 全てのデータについて最小自乗法をとると次式で表わされ, 確率誤差

$$\rho = 0.0434 t(^{\circ}\text{C}) + 71.2 \mu\Omega \cdot \text{cm} \dots \dots \dots (5)$$

は $\pm 0.6\%$ であつた*. また, 融点において, 固体鉄の抵抗率は $\rho_s = 131 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 溶鉄のそれは $\rho_L = 138 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ で, 融解の際の抵抗率の変化は $\rho_L/\rho_s = 1.05$, すなわち 5% になる. もつとも, 本研究では固体試料については as cast で測定しているのので, ρ_s はあまり正確ではない. POWELL⁸⁾ によるより精密な測定によると, 融点で $\rho_s = 127.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ であるから, これを使うと, $\rho_L/\rho_s = 1.08$ となる.

Fig. 2 にはほかの研究者の結果も記入してある. BORNEMANN ら⁹⁾ と ARSENT'EV ら¹⁰⁾ および森田ら²⁰⁾ は直接法により, SAMARIN¹¹⁾ は回転磁場法によつて測定したものであるが本研究の結果と order と傾向において大体一致している. また, POWELL⁸⁾ は直接法で測定し, 1550°~1600°C で $\rho = 139 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ という値を報告しているが, 本研究の結果とよく一致している.

Fig. 3 は純鉄の抵抗率を著者らが先に報告した¹⁾ Co, Ni の抵抗率とともに括して示したものである. これによると, 抵抗率は Fe, Co, Ni の順に, すなわち原子番号の順に小さくなつており, Ni の抵抗率が他の 2 者

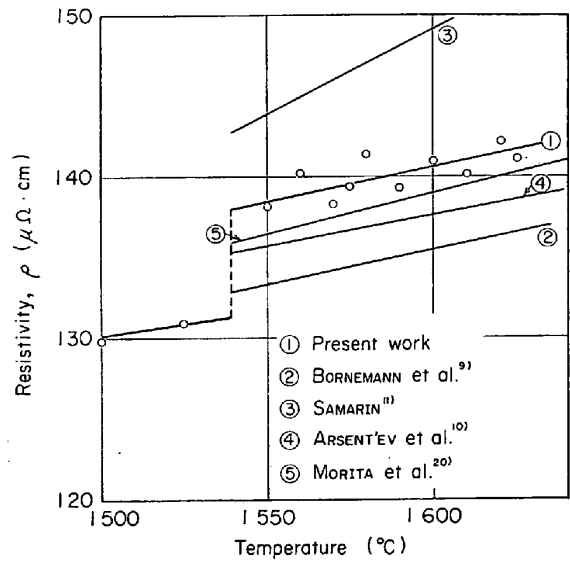


Fig. 2. Electric resistivity of pure iron vs. temperature.

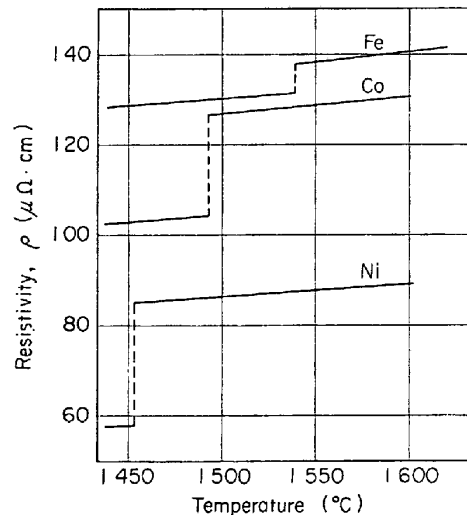


Fig. 3. Comparison among electric resistivities of iron, cobalt, and nickel...Resistivity data for cobalt and nickel were taken from Ref. (1)

のそれにくらべて特に小さい. また, 融解の際の抵抗率の変化は, Fe : 1.05, Co : 1.21, Ni : 1.47 で Fe, Co, Ni の順に大きくなつており, その結果, これらの 3 元素の抵抗率の差は液体の方が固体の場合より小さくなつてい. また, PERLITZ¹²⁾ によつて, アルカリ金属, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al などについて, 体心立方金属では $\rho_L/\rho_s \approx 1.5$, 面心立方および稠密六方金属では $\rho_L/\rho_s \approx 2$ なる関係がなり立つことが見いだされている (PERLITZ の法則) が, 鉄族金属ではこの関係はなりたらず, しかも上記の諸金属にくらべて ρ_L/ρ_s の値が著しく小さいことがわかる.

* Fig. 2 を後述の Fig. 4 (Fe-C 合金), Fig. 8 (Fe-Si 合金) と比較すると, Fig. 2 の方がばらつきが大きくなつてい. データの統計的処理によつて求めた確率誤差 ϵ の絶対値および相対値は下記のようになり, 決して純鉄のばらつきが特に大きいというわけではない.

	$\epsilon(\mu\Omega \cdot \text{cm})$	$(\epsilon/\rho)_{\text{max}}(\%)$
Fe	0.79	0.6
Fe-C	0.67	0.5
Fe-Si	1.20	1.1

3.2 Fe-C 合金

Fe-C 合金の電気抵抗を 0.32, 0.92, 1.90, 2.89, 3.90, 4.22 wt% の各組成について測定した。

この系では、高温になると突沸が起つて、融体試料がつかからとびだしてしまうという事故がしばしば起つた。これは恐らく溶鉄中の炭素とつか材（主成分はアルミナ）との反応で CO 気泡が発生するためと思われる。そこで、炭素濃度の増加にともなつて最高測定温度を下げるようにした (Fig. 4 参照)。これによつて、突沸事故や反応による試料の組成の変化を防ぐことができた。

測定結果より溶融 Fe-C 合金の抵抗率と温度との関係を Fig. 4 に示す。図中の各点は 2~3 回の異なる溶解における測定値の平均値を示す。これによると、測定温度範囲ではほぼ直線関係が成りたつている。そこで、直線の式

$$\rho (\mu\Omega \cdot \text{cm}) = \alpha \cdot t (^\circ\text{C}) + \beta \quad \dots\dots\dots (6)$$

の係数 α , β を最小自乗法で求めると、Table 1 のようになる。確率誤差は平均で $\pm 0.5\%$ であつた。

次に、溶融 Fe-C 合金の抵抗率と炭素濃度との関係を Fig. 5 に示す。これによると、抵抗率は 3%C 付近までは炭素濃度とともにほぼ直線的に増大しているが、炭素濃度がそれ以上になると抵抗率の増加割合はかなり急になつている。この図にはほかの研究者の結果も示してあるが、本研究の結果とかなり傾向が異なつている。ARSENT'EV ら¹⁰⁾ によると抵抗率は 0.2~0.4%C 付近までは急激に増加しているが、それ以後は増加割合が小さくなつている。BORNEMANN ら⁹⁾ の値も同様の傾向を示している。

また、Fig. 6 には抵抗率の温度係数 $d\rho/dt$ と炭素濃

度との関係を示した。これも研究者によつて変化の傾向が異なつている。ARSENT'EV ら¹⁰⁾ によると抵抗率の温度係数は炭素濃度とともに増加しているが、BORNEMANN ら⁹⁾ によると減少している。本研究の結果では、抵抗率の温度係数は炭素濃度 0.32% と 0.92% の間で急激に

Table 1. Electric resistivity of molten Fe-C alloys
 $\rho (\mu\Omega \cdot \text{cm}) = \alpha \cdot t (^\circ\text{C}) + \beta$.

Carbon content (wt %)	$\alpha (\mu\Omega \cdot \text{cm}/^\circ\text{C})$	$\beta (\mu\Omega \cdot \text{cm})$
0.32	0.0490	63.1
0.92	0.0330	90.6
1.90	0.0329	95.9
2.89	0.0376	92.0
3.90	0.0367	99.1
4.22	0.0361	104.7

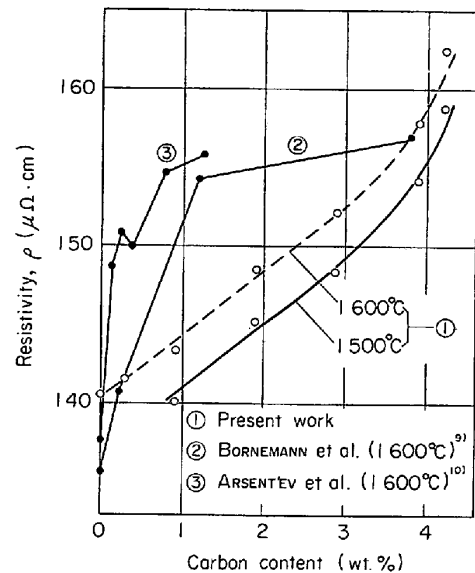


Fig. 5. Electric resistivity of molten Fe-C alloys vs. carbon content.

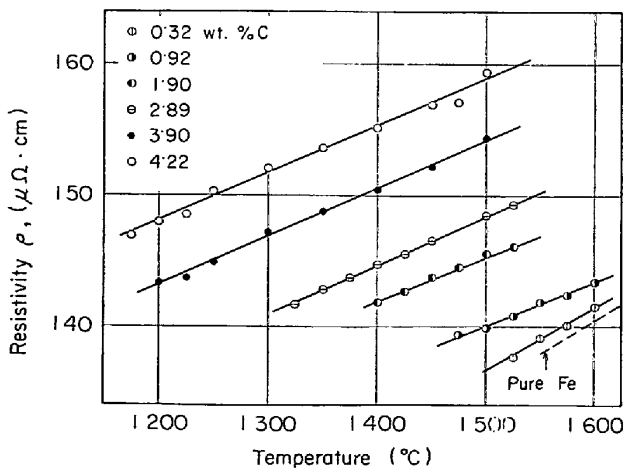


Fig. 4. Electric resistivity of molten Fe-C alloys vs. temperature.

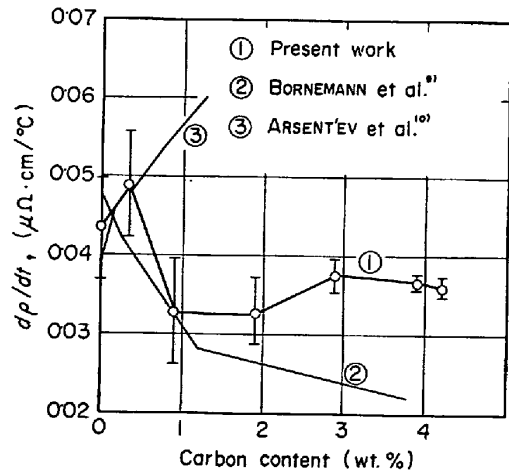


Fig. 6. Temperature coefficient of electric resistivity of molten Fe-C alloys vs. carbon content.

減少し、それ以上の炭素濃度ではあまり変化していない。この低炭素濃度における温度係数の急激な変化を SAMARIN, FILIPPOV ら¹⁰⁾¹⁸⁾¹⁹⁾ が主張している融体における $(\delta)_l \rightarrow (\gamma)_l$ の short-range order 構造の変化の反映とみるのも一つの考え方であろう。しかし、図中にも示した本測定精度を考慮に入れれば、このように構造の変化と結びつけるのは現状では早計のように思われる。今後さらに実験的に検討すべきである。なお、抵抗率 ρ そのものは Fig. 5 にみるように炭素濃度の増加にともなつて単調に増大している。

なお、Fig. 6 によると $d\rho/dt$ の誤差の範囲が炭素濃度が低くなるにつれて大きくなつてきているが、これは炭素濃度が低くなるにつれて融点の関係で抵抗率 ρ の測定温度範囲が狭くなつてきている (Fig. 4 参照) ためである。すなわち、 t の狭い範囲のデータに対して直線を引くとその勾配の信頼性が小さくなるわけである。抵抗率 ρ そのものの確率誤差は炭素濃度によつてほとんど変わらない。

3.3 Fe-Si 合金

Fe-Si 合金の電気抵抗を 8.9, 18.1, 25.7, 33.2, 46.9, 56.6, 70.2, 80.3 at% の各組成について測定した。その結果によると、Fe-Si 合金は純鉄や Fe-C 合金とは違つて、次に述べるような幾つかなの特異な挙動を示す。

まず、Fig. 7 は融解の際の抵抗率の変化 $(\rho_L - \rho_S) / \rho_S$ と Si 濃度との関係を示したものである。ここで、 ρ_L , ρ_S はそれぞれ液相線温度および固相線温度における抵抗率を表わすもので、それぞれ液体および固体における測定データより外挿して求めた。図からわかるように、Si 濃度 10 at% ぐらいまでは普通の金属、合金と同様に融解の際に抵抗が増加するが、約 30 at% Si 以上になると融解の際に抵抗が減少し、しかもその減少

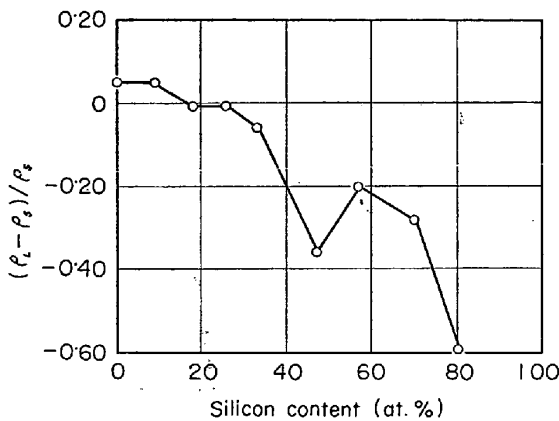


Fig. 7. Change of electric resistivity of Fe-Si alloys in the process of melting vs. silicon content.

割合は Si 濃度が高くなるにつれて大きくなる傾向にあり、80 at% Si では抵抗率の減少割合は 60% にもおよんでいる。

Fig. 8 は溶融 Fe-Si 合金の抵抗率の測定結果を示したものである。図中各点は 3~7 回の異なる溶解における測定値の平均値を表わす。抵抗率は測定温度範囲では温度とともに直線的に変化している。測定データに最小自乗法を適用して求めた直線の係数を Table 2 に示す。この場合、測定精度は純鉄や Fe-C 合金にくらべ

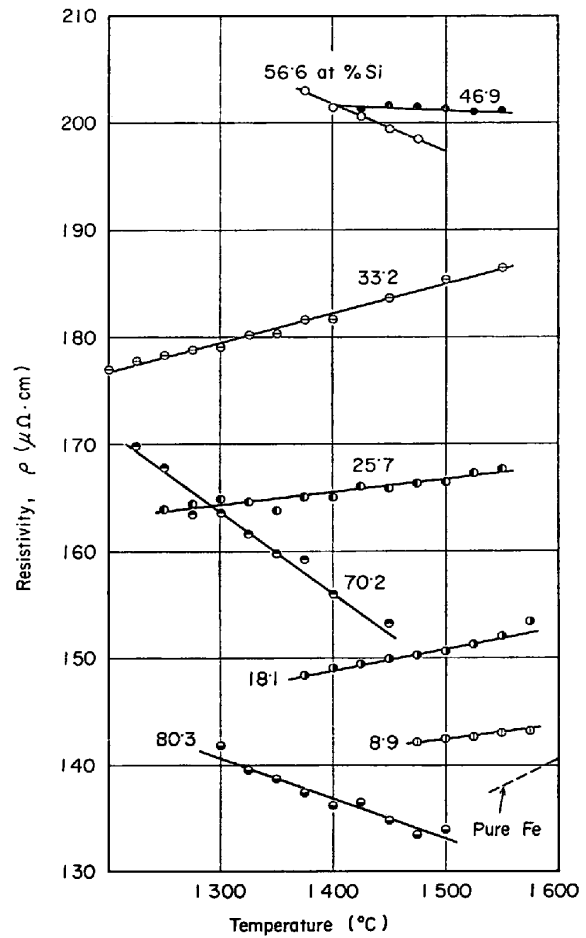


Fig. 8. Electric resistivity of molten Fe-Si alloys vs. temperature.

Table 2. Electric resistivity of molten Fe-Si alloys $\rho (\mu\Omega \cdot \text{cm}) = \alpha \cdot t (^\circ\text{C}) + \beta$.

Silicon content		$\alpha (\mu\Omega \cdot \text{cm}/^\circ\text{C})$	$\beta (\mu\Omega \cdot \text{cm})$
wt %	at %		
4.67	8.9	0.0112	126
10.03	18.1	0.0204	120
14.84	25.7	0.0126	149
19.97	33.2	0.0271	144
30.78	46.9	-0.0034	206
39.57	56.6	-0.0440	263
54.22	70.2	-0.0745	261
67.14	80.3	-0.0377	190

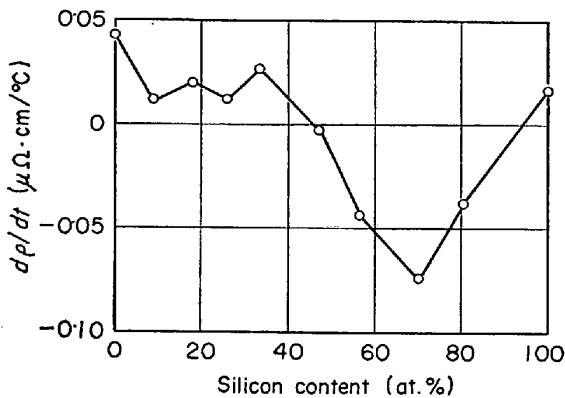


Fig. 9. Temperature coefficient of electric resistivity of molten Fe-Si alloys vs. silicon content.

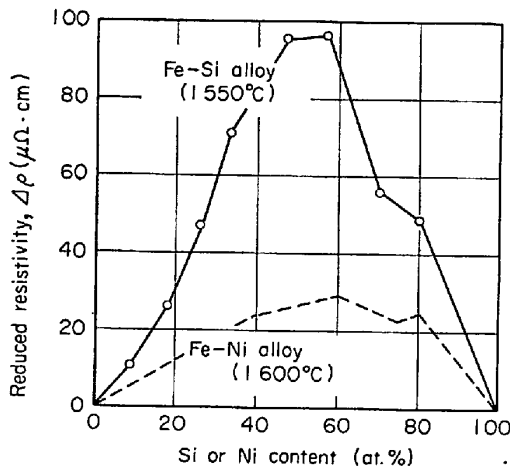


Fig. 10. Reduced resistivity vs. composition for molten Fe-Si and Fe-Ni alloys, where the reduced resistivity is defined as the deviation of the observed resistivity from a linear combination of the pure component resistivities. The data for Fe-Ni alloy¹⁾ are given for comparison purpose.

るとやや劣っており、平均して確率誤差で ±1% であつた。また、純 Si の抵抗率を測定し、1420° (融点) ~ 1550°C の温度範囲で次の実験式をえた。

$$\rho = 0.017 t(^{\circ}\text{C}) + 42 \mu\Omega \cdot \text{cm} \dots\dots\dots (7)$$

さて、Fe-Si 合金の電気抵抗におけるいま一つの特徴は Fig. 8 からわかるように、溶融合金の抵抗率の温度係数がある組成範囲で負になることである。この関係をわかり易くするために、Fig. 9 に抵抗率の温度係数と Si 濃度との関係を示した。約 40 at% Si 以下では温度係数は正であるが、約 50 at% Si 以上では負になつており、しかも 70 at% Si 付近で極小を示している。なお、溶融純 Si の抵抗率の温度係数は正である。

つぎに

$$\Delta\rho = \rho_{\text{Fe-Si}} - (N_{\text{Fe}}\rho_{\text{Fe}} + N_{\text{Si}}\rho_{\text{Si}}) \dots\dots\dots (8)$$

(N_{Fe} , N_{Si} : Fe, Si のモル分率) で定義される溶融 Fe-Si 合金の抵抗率の加成性からのずれ $\Delta\rho$ (reduced resistivity と呼ばれている) を 1550°C で求めて、Si 濃度に対して図示すると、Fig. 10 のようになる。図中には著者らが先に求めた Fe-Ni 合金の reduced resistivity¹⁾ を比較のために示した。これによると、溶融 Fe-Si 合金の抵抗率は加成性から著しく正にずれており、そのずれは 50 at% Si で最も大きい。

Fe-Si 合金の抵抗率については BAUM ら¹³⁾ の測定結果が報告されており、本研究の結果と数値的には必ずしも一致していないが、融解の際の抵抗率の変化、抵抗率の温度係数、抵抗率の加成性からのずれに認められる特異性に関する傾向はよく一致している。

さて、Fe-Si 合金が電気抵抗に関してこのような幾つかの特異な挙動をとることについて、現状では理論的に明解な定量的な解釈を与えることはできないが、次に定性的に考えられることを二三述べてみる。

一般に、金属の電気抵抗は伝導電子の濃度とそれが金属中で散乱される確率によつてきまるもので、抵抗率 ρ は基本的には次式で与えられる。

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 n は伝導電子の数密度、 τ は緩和時間、 m は電子の質量、 e は電子の電荷を表わす。電子は金属や合金中において、構成イオンによる電場の周期性に乱れがあるとき、散乱を受けるが、その散乱の確率は緩和時間の逆数 ($1/\tau$) に比例する。

固体が融解して液体になると、イオンの配列が乱れ、散乱確率は増大するので、もし伝導電子の密度に変化がなければ、抵抗率は融解の際に不連続的に増大するはずである。さらに、融解後も温度の上昇にともなつて、熱運動のためイオンの配列の乱れが大きくなるので、この場合も伝導電子の密度に変化がないとすると、抵抗率は温度とともに増大するはずである¹⁴⁾。これが普通の金属や合金の挙動で、前に述べた Fe, Co, Ni や Fe-C 合金はこの範ちゆうに属する。

ところで、Fe-Si 合金では、固体において Fe_3Si , Fe_5Si_3 , FeSi , FeSi_2 といった規則格子や金属間化合物をつくることや、Si が半導であることなどから推測して、Fe と Si との間にはイオン間だけでなく強い電子間の相互作用が働き、両者の間の結合は固体では共有結合かあるいはそれに近いものと思われる。そのため固体の Fe-Si 合金では伝導電子の密度が小さく抵抗率が大いだが、それが融解する際に共有結合が金属結合に変わり、

いままで局在していた価電子が伝導電子になり、伝導電子の密度が増大するため抵抗率が減少するものと考えられる。Fig. 7 において、抵抗率の減少割合が Si 濃度が高くなるにつれて大きくなること、とくに FeSi に相当する組成のところで極値を示していることは上述の考え方も一致する。

次に、溶融 Fe-Si 合金の抵抗率の温度係数が高 Si 濃度で負になることについても、同様の考え方で説明できる。すなわち、溶融 Fe-Si 合金は混合熱が非常に大きく、活量が RAULT の法則から著しく負にずれていること、抵抗率が加成性から大きく正にずれていること (Fig. 10) などから判断して、溶融状態においてもまだ共有結合の要素が残存していて、理想的な金属結合の場合にくらべて伝導電子の密度はかなり小さいものと思われる。そして、温度が上昇すると、それとともなつて結合の金属結合への変化が進み、伝導電子の密度が増大し抵抗率が減少するものと考えられる。このように考えれば、FeSi₂ に相当する組成のところで温度係数の絶対値が極大値をとること (Fig. 9) も納得できる。もつとも、温度の上昇ともなつて散乱確率 (1/τ) は当然増大するので、抵抗の温度係数はいずれ負から正に変わるはずである。この点を確認するため、抵抗の測定をさらに高温まで拡げて行なうことが望まれる。また、上述のように抵抗率は伝導電子の密度と散乱確率の2つの因子に依存するので、それだけデータの解釈が難かしくなる。そこで、たとえば HALL 係数を測定することによつて伝導電子の密度を、抵抗測定とは別に求めることができれば、もう少し明確な議論ができるであろう。

3.4 Fe-C-Si 合金

1 あるいは 3 wt% の C と 2, 5 あるいは 10 wt% の Si を含んだ溶融 Fe-C-Si 合金の電気抵抗を測定した。その結果、Fig. 11 に示すように抵抗率は温度とともに直線的に増大する。最小自乗法によつて求めた直線の係数を Table 3 に示す。再現性は 確率誤差で平均 ±1% であつた。なお、表には合金組成の分析値も示してある。

さて、C, Si ともに溶鉄の電気抵抗を増加させる元素であるが、いま C と Si を同時に添加したとき、これらの元素の影響になんらかの相乗あるいは相殺効果があるかどうか非常に興味がある。ある組成の Fe-C-Si 合金を考えて、ある温度でその抵抗率が ρ_{Fe-C-Si} であるとする。この合金と同じ炭素濃度の Fe-C 合金の抵抗率を ρ_{Fe-C}、同じ Si 濃度の Fe-Si 合金の抵抗率を ρ_{Fe-Si} とすると、溶鉄の抵抗率におよぼす C, Si の単独の効果はそれぞれ次式で定義される ρ_{Fe^C}、ρ_{Fe^{Si}} で表わ

Table 3. Electric resistivity of molten Fe-C-Si alloys $\rho (\mu\Omega \cdot \text{cm}) = \alpha \cdot t (^\circ\text{C}) + \beta$.

Composition		$\alpha (\mu\Omega \cdot \text{cm}/^\circ\text{C})$	$\beta (\mu\Omega \cdot \text{cm})$
wt % C	wt % Si		
0.92	1.84	0.0135	123
0.94	4.90	0.0288	110
1.16	9.92	0.0308	114
3.14	1.70	0.0477	76
3.15	4.24	0.0479	84

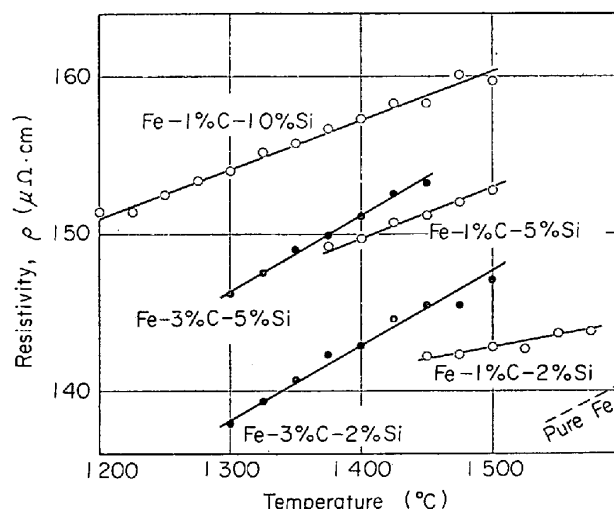


Fig. 11. Electric resistivity of molten Fe-C-Si alloys vs. temperature.

すことができよう。

$$\rho_{Fe^C}^0 = \rho_{Fe-C} - \rho_{Fe} \dots\dots\dots (10)$$

$$\rho_{Fe^{Si}}^0 = \rho_{Fe-Si} - \rho_{Fe} \dots\dots\dots (11)$$

ここで、

$$\rho_{Fe^{C-Si}}^0 = \rho_{Fe-C-Si} - (\rho_{Fe} + \rho_{Fe^C}^0 + \rho_{Fe^{Si}}^0) \dots\dots (12)$$

とおく。すなわち、Fe-C-Si 合金の実際の抵抗率 ρ_{Fe-C-Si} と C と Si の単独の効果だけを考慮して計算した抵抗率 (ρ_{Fe} + ρ_{Fe^C} + ρ_{Fe^{Si}}) との差 ρ_{Fe^{C-Si}} を考えると、これは C と Si の交互作用 (interaction) によるものと考えられる。

(10)~(12) 式より

$$\rho_{Fe^{C-Si}}^0 = \rho_{Fe-C-Si} - \rho_{Fe-C} - \rho_{Fe-Si} + \rho_{Fe} \dots\dots (13)$$

となる。そこで、純鉄、Fe-C 合金、Fe-Si 合金および Fe-C-Si 合金の抵抗率の測定値を使つて、1550°C における交互作用を表わす項 ρ_{Fe^{C-Si}} を求め、これを Si 濃度に対して図示すると Fig. 12 のようになる。これによると、ρ_{Fe^{C-Si}} の値は正で、C と Si を同時に添加すると、溶鉄の電気抵抗に対して相乗効果をおよぼすことがわかる。もつとも、この計算においては、4つの測定値の誤差が加算されるので、ρ_{Fe^{C-Si}} の精度はよくない。その上データ数も少ないので、ここで明確な結論を出すこと

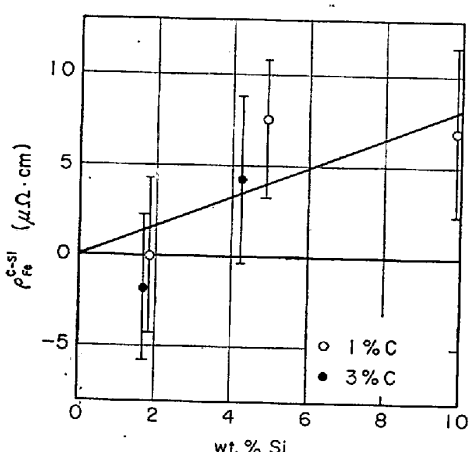


Fig. 12. Interaction of carbon and silicon on the electric resistivity of molten iron at 1550°C vs. silicon content. Interaction ρ_{Fe}^{C-Si} is defined by $\rho_{Fe}^{C-Si} = \rho_{Fe-C-Si} - (\rho_{Fe}^C + \rho_{Fe}^{Si})$, where $\rho_{Fe}^C = \rho_{Fe-C} - \rho_{Fe}$ and $\rho_{Fe}^{Si} = \rho_{Fe-Si} - \rho_{Fe}$.

はできない。今後さらに測定精度をあげて実験的に検討しなければならない。

4. 総 括

熔融 Fe-C, Fe-Si, および Fe-C-Si 合金の電気抵抗率を無電極回転磁場法で測定した。その結果をまとめること次のようになる。

(1) 純鉄の抵抗率は融解の際に約 5% 増大し、さらに融解後は 1625°C までの測定温度範囲で温度の上昇とともに直線的に増大する。

(2) 熔融 Fe-C 合金の抵抗率は 0.32~4.22% C の濃度範囲および融点から 1500~1600°C までの温度範囲で測定した。その結果、

(a) 抵抗率は測定温度範囲で温度とともに直線的に増大する。

(b) 一定の温度では、抵抗率は炭素濃度の増加とともに急激に、しかし単調に増大する。

(c) 抵抗率の温度係数は炭素濃度 0.32% と 0.92% の間で急激に減少するが、それ以上の炭素濃度ではあまり変化しない。

(3) 熔融 Fe-Si 合金の抵抗率は融点から 1450~1580°C の温度範囲で全濃度範囲について測定した。その結果

(a) Si 濃度約 30 at% 以上では、普通の金属・合金とは反対に融解の際に抵抗率が減少する。

(b) 融解後、抵抗率は温度とともに直線的に変化するが、その温度係数は Si 濃度によつて正あるいは負に

なる。すなわち、Si 濃度約 50 at% までは温度係数は正であるが、約 50 at% 以上になると純 Si を除いて温度係数は負になる。

(c) 抵抗率と Si 濃度との関係は加成性から大きく正にずれている。

(4) 熔融 Fe-C-Si 合金の抵抗率は 1 あるいは 3 wt% C, 2, 5, あるいは 10 wt% Si の組成について、融点から 1450~1580°C の温度範囲で測定した。その結果によると、溶鉄の抵抗率に対する C と Si の影響には相剩効果が存在するように思われる。

終わりに臨み、本研究において有益な助言をいただいた九州大学名誉教授八木貞之助博士、ならびに実験に協力された九州大学助手桑野禄郎氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) Y. ONO and T. YAGI: Trans. ISIJ, 12 (1972) p. 314
- 2) W. BRAUNBEK: Z. Phys., 73 (1932), p. 312
- 3) A. ROLL, H. FELGER, and H. MOTZ: Z. Metallk., 47 (1956), p. 707
- 4) A. ROLL and H. MOTZ: Z. Metallk., 48 (1957), p. 272
- 5) 斎藤, 天辰, 渡辺: 東北大学選研報, 25 (1969), p. 67
- 6) L. D. LUCAS: Mém. Sci. Rev. Métall., 61 (1964), p. 97
- 7) 川合, 森, 岸本, 石倉, 下田: 鉄と鋼, 60 (1974), p. 29
- 8) R. W. POWELL: Phil. Mag., 44 (1953), p. 772
- 9) K. BORNEMANN and K. WAGENMANN: Ferrum, 11 (1914), p. 276, 289, 330
- 10) P. P. ARSENT'EV, S. I. FILIPPOV and B. S. LISITSKII: Izv. VUZov, Cher. Met., (1970) 3, p. 18
- 11) A. M. SAMARIN: J. Iron and Steel Inst., 200 (1962), p. 95
- 12) H. PERLITZ: Phil. Mag., 2 (1926), p. 1148
- 13) B. A. BAUM, P. V. GEL'D, and G. V. TYAGUNOV: Fiz. metal. metalloved., 24 (1967), p. 181
- 14) 竹内, 遠藤: 日本金属学会誌, 26 (1962), p. 498, 504
- 15) TPRC: Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials, Vol. 1, ed. by Y. S. Touloukian, (1967), p. 589, [Macmillan]
- 16) A. S. M.: Metals Handbook, Vol. 1, 8th Edition, (1961), p. 1206
- 17) L. P. ANDREEVA and P. V. GEL'D: Izv. VUZov, Cher. Met., (1965) 3, p. 111
- 18) A. A. KUPRIYANOV and S. I. FILIPPOV: Izv. VUZov, Cher. Met., (1968) 11, p. 16
- 19) A. SAMARIN: 日ソ製鋼物理化学シンポジウム論文集 (1967 年度), p. 90 [鉄鋼協会]
- 20) 森田, 喜多, 大口, 足立: 鉄と鋼, 60 (1974), p. S123