



入門講座

高温融体物性入門-2

溶融金属・合金の粘度と測定技術

Viscosity of Molten Metals, Alloys and the Method of Measurement

佐藤 譲

Yuzuru Sato

東北大学 大学院工学研究科・工学部
金属フロンティア工学専攻
教授

1 はじめに

粘度は流体の内部摩擦に起因するため、流体を構成する原子・分子間の相互作用が反映されており、特に液体の場合にはその構造を知る手掛かりを与えてくれる。実用的には、その値は流体を扱う化学工学的装置・設備の設計等に必要不可欠であり、さらに油脂類等を代表とする液体の管理・商取引等にも重要な役割を果たしている。そのため、古くから正確な値を得ることに力が注がれてきた。一方、溶融金属は製・精錬や鑄造・溶接等の各種工業プロセスにおいて出現し、その粘度は密度や表面張力、熱伝導率等とならぶ重要な物性値であるが、これに関する研究は、これまで必ずしも十分であったとは言い難い。その理由として、溶融スラグやガラス等の珪酸塩融体は組成や温度によって粘度が大きく変化するが、これらに比べて溶融金属の粘度は絶対値自体が低く、また組成・温度による変化も少ないため、プロセスの上で大きな問題とならなかったこと、そもそも低粘度の測定自体が困難であったこと等が挙げられる。

しかしながら近年、超合金の単結晶鑄造など、各種プロセスの高度化・精密制御化に伴ってコンピュータシミュレーションの適用が拡大していること等により、各種物性値に対する関心が高まっている。シミュレーションにおいて粘度は必須のパラメータであり、より信頼性の高い値が必要となる。このような高度化プロセスで取り扱われる溶融金属は一般に高融点かつ活性なものが多く、測定はより困難である。特に高温の溶融金属の場合には原理的な粘度の測定法自体に留まらず、その加熱法、雰囲気制御、容器との反応性など、実験に当たって考慮すべき因子が多い。著者らは以前から低粘度かつ高温の溶融金属に適する高精度粘度計の開発を行っており、これまでに信頼性の高い多くの測定値を得ているので、測定技術について述べると共に、得られた実測値の一部を紹介する。

2 溶融金属の粘度

金属元素は周期表の過半を占めるが、実用材料に用いられる金属はかなり限定される。水銀を除く金属元素は常温では固体であり、粘度測定には加熱装置が必要である。溶融金属の構造は剛体球で近似されるような比較的単純なものが多く、溶融スラグやある種の溶融塩のような複雑な構造は殆ど見られない。このため溶融金属の粘度は一般に低く、金属の種類による差もそれほど大きくない。このことが高温と相まって粘度の測定を難しくしている。低粘度であることは、測定における誤差が相対的に大きいことを意味し、金属の種類による系統的な粘度変化の把握を妨げる一因ともなっている。

粘度の温度依存性は半経験的な Arrhenius 型の式 (Andrade の式) で表されることが多く、形式的には粘性流動が拡散等と同様に活性化過程であることを表しているが、粘性流動における活性化エネルギーの物理的意味は明確ではなく、活性化過程ではないとの論も根強い。しかし、著者らの測定結果では多くの溶融金属で Arrhenius 型の式は良く成立し、粘度についても見かけの活性化エネルギーに基づく熱力学的な検討は有効であると考えられる。

液体の粘度は一般的に拡散係数やイオンの移動度に反比例することが認められており、古くから多くの理論的考察がなされている。それらには気体分子運動論を拡張したもの¹⁾、剛体球理論²⁾や自由体積理論³⁾に基づくもの等がある。無極性の有機液体などについては、粘度はその体積に密接に関連していることはよく知られており、自由体積の多寡が粘度を支配する一因であることは明らかである。但し、液体の自由体積も構成粒子間の相互作用によって支配されるものであるから、このような理論も巨視的な熱力学的性質に関連していると考えられることができる。

3 粘度の測定法

液体の粘度は密度等の他の物性値とは異なり、液体の種類によって大きな差があり、粘度範囲の違いは十数桁にも及ぶ。これへの対応もあって、測定には様々な方法が開発されてきている。それらには細管法、回転円筒法、落体法、振動片法、浮遊液滴振動法、回転振動法等、数多くの方法がある^{4,5)}。細管法の多くは重力による流れを利用しており、直接には動粘度を測定するものであるが、装置・測定操作ともに簡易で、測定の信頼性・精度も高く、カバーする粘度の範囲も $10^{-1} \sim 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度と広く、常温付近での標準的な方法として確立されている。しかし装置材料が概ねガラスや石英に限られるため、高温の熔融金属への適用は困難である。その他の方法は何れも装置材料の制約が少なく高温にも適用可能であるが一長一短があり、測定精度も一般に細管法より低い。その中で回転振動法は高精度化が可能であり、特に低粘度の測定に向いている。

4 回転振動法による粘度測定

回転振動法は外部から力を加えることなく自立的な振動の減衰を観測する準静的な方法であるため、装置の製作・実験操作を注意深く行えば細管法に匹敵する精度が得られる。これには液体の中に浸漬した円筒や球体を回転振動させる方法と、液体を入れたるつぼを回転振動させる方法がある。るつぼにも球殻型や単純な円筒型がある。現実には、実験的な便利さから円筒型るつぼが一般的である。

そこで円筒形るつぼを用いた著者らによる熔融金属の粘度測定^{6,7)}について述べる。図1に著者らの粘度計の回転振動部を示す。試料融体は円筒形るつぼに入っており、支持棒を通じてアルミニウム製の慣性円板、ミラーブロックと一体に固定されている。この全体が吊り線で懸垂されて回転振動を行う。回転振動の振幅は、るつぼ中の融体の粘性抵抗のために減衰するが、振動周期は被懸垂系の全慣性モーメントと吊り線の剛性率によって定まり振幅には依存しない。円筒型るつぼにおいては、液体の中心部は静止したまま、回転振動するるつぼ内壁に隣接した液体の境界層内で角速度勾配を生じ、その内部摩擦によって振動が減衰する。このため粘度が増加すると境界層厚みが増し、一定の値を超えると減衰率が増加から減少に転ずる⁸⁾ため、高粘度領域の測定は不可能となる。測定可能な粘度範囲は装置や条件によって異なるが、著者らの装置の上限は $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 程度と考えられる。一方、減衰率は後述のように雰囲気ガスの種類によっても敏感に変化し、工夫次第で気体の粘度測定も可能である等、低粘度側の領域は実用上ほぼ無制限と言える。大部分の熔融金属の粘度

は概ね $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であるため、円筒型るつぼの回転振動法は高温の熔融金属に対しては最も有力であり、精度を考慮すれば現状では事実上殆ど唯一の測定法と言える。

図1の装置では不斉振動を起こさずに初期回転を与えるため、慣性円板の上下に電圧および電流コイルを設置し、その電磁力によって円板に非接触で回転力を与える方法を用いた。ここで与えられる回転振動に対して、るつぼ内壁の振幅および最大周速度は本装置の場合、最大でも約 3 mm および $2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 程度と小さく緩慢な動きなので、外部からの光をミラーブロックで反射させ、拡大・検出して減衰率および振動周期を算出する。検出には後述のようにコンピュータによる時間計測を用いた。装置の時間分解能は 0.1 ms であり、得られた振動周期のバラツキは通常 0.3 ms 以下 (周期の 0.01% 以下) である。吊り線はある程度の強度を有する内部摩擦の小さい材質であれば良く、著者らは白金合金線を用いた。

5 回転振動法における振動周期および減衰率の決定

回転振動法で実験的に取得するデータは対数減衰率および振動周期である。1970年代まではフィルム上に光の軌跡を記録し、振幅の変化より対数減衰率を決定していたが、現在は総てコンピュータ計測である。この場合、振幅を直接計測するよりも時間計測の方が容易であり精度も高い。その嚆矢は1975年に発表された Øye らの研究⁹⁾であり、邦貨で数千万円と推定される当時最新の小型汎用コンピュータが用いられた。図2に回転振動の波形を示す。フィルム記録ではこのよ

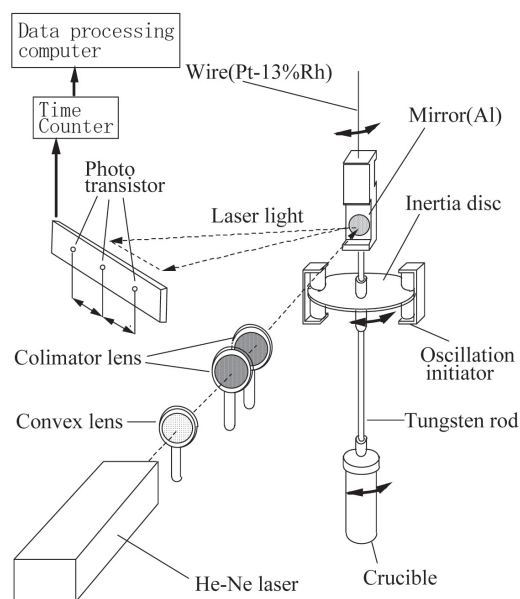


図1 回転振動法における懸垂および検出系

うな波形が得られるが、時間計測では代わりに2個の光センサーを置く。図2の波形は式(1)によって表される。

$$Y = A \exp(-Bt) \sin \omega t + C \quad (1)$$

ここで Y は時間 t における軌跡、 A は初期振幅、 B は減衰のパラメータ、 ω は角振動数であり、 C は2個のセンサーの中心を基準とした振動の中心の位置を表す。ここで周期 τ と対数減衰率 δ は(2)式および(3)式で表される。

$$\tau = 2\pi/\omega \quad (2)$$

$$\delta = 2\pi B/\omega = B\tau \quad (3)$$

センサー間を反射光が通過する時間を計測すると図のように1周期につき t_1 、 t_2 、 t_3 および t_4 の4個の時間間隔が得られる。減衰の進行に伴う時間間隔の変化より τ および δ を求める。 $C=0$ なら解析解が得られるが、著者らは $C \neq 0$ で近似解を求める方法を開発した⁶⁾。この近似法による振動周期および対数減衰率の誤差は $10^{-5} \sim 10^{-3}\%$ と十分に小さく無視できる。図3に空るつぼの振動周期および対数減衰率に及ぼす、吊り線の温度および装置内の雰囲気の効果の一例を示す。吊り線の温度上昇は振動周期を増加させるが、対数減衰率には殆ど影響しない。一方、装置内の雰囲気は対数減衰率に大きな影響を及ぼすが、振動周期に対する影響は小さい。これは温度上昇による吊り線の剛性率低下と、雰囲気ガスの粘度増加による振動の減衰のためである。対数減衰率は、図より明らかにHe雰囲気では真空よりやや大きい程度なのに対し、Arにした場合には2倍程度となる。このような結果に基づき、著者らは吊り線部に銅パイプを巻き、温水を流して温度を一定に保ち、雰囲気には乾燥Heを用いた。さらに、

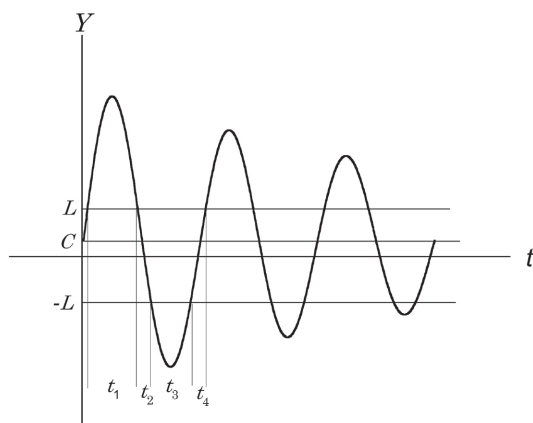


図2 減衰を伴う振動波形および一周内で測定される4つの時間間隔

高温の測定においては、るつぼの熱膨張によって慣性モーメントが増加し、雰囲気ガスの粘度の増加によって対数減衰率も増加する。そこで実際の測定に先立って試料を入れずに高温までの測定を行い、個々の空るつぼに対する対数減衰率および慣性モーメントを温度関数として求めておき、測定温度での粘度計算に用いた。

6 周期および対数減衰率からの粘度の算出

先に求めた減衰振動からの粘度の決定には大別して2通りの方法がある。1つは粘度および密度が既知の標準液体を数種類用意し、それらを用いて粘度計の装置定数を求める検定法であり、代表的なものとしてKnappwost¹⁰⁾の方法がある。その関係を(4)式に示す。

$$\delta \tau^{3/2} = \alpha (\rho \eta)^{1/2} - \beta \eta \quad (4)$$

ここで α および β は装置によって定まる定数、 ρ および η は液体の密度および粘度である。この方法では、物性値の異なる数種の液体を用いて装置定数を求める必要がある。しかし高温での検定は困難かつ誤差が多く、信頼できる適切な物性値を有する標準試料を見出すのは極度に困難なため、今日では流体力学的な関係式を用いて対数減衰率などから直接計算する絶対法が用いられる。これにも多くの方法¹¹⁻¹³⁾があ

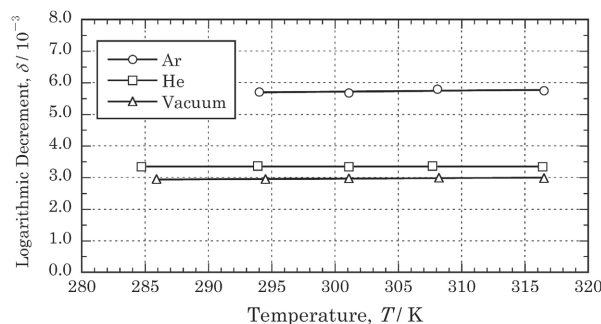
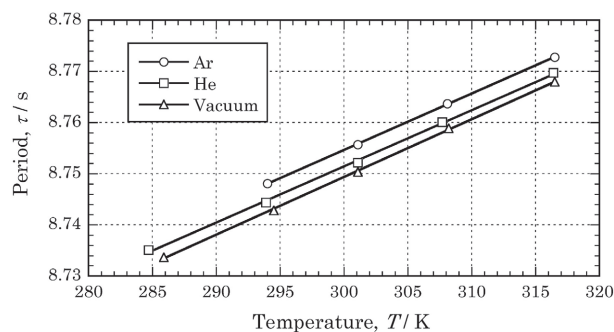


図3 吊り線の温度と雰囲気が振動周期および対数減衰率に及ぼす効果

り、一般的にはかなり煩雑である。著者らは、最も広く用いられている Roscoe¹¹⁾ の計算式を用いた。これは式 (5) で表される。この式は前述のような粘度増加による対数減衰率の低下領域には対応しないが、一般の液体金属の粘度範囲は十分にカバーし、測定条件の変化にもよく対応する。

$$\eta = \left(\frac{I\delta}{\pi R^3 H Z} \right)^2 \frac{1}{\pi \rho \tau} \dots\dots\dots(5)$$

但し、

$$Z = \left(1 + \frac{1}{4} \frac{R}{H} \right) a_0 - \left(\frac{3}{2} + \frac{4R}{\pi H} \right) \frac{1}{p} \\ + \left(\frac{3}{8} + \frac{9R}{4H} \right) \frac{a_2}{2p^2} + 0 - \left(\frac{63}{128} - \frac{45R}{64H} \right) \frac{a_4}{4p^4} \\ + \dots$$

$$a_0 = (1 - \Delta) \left[\frac{\sqrt{1 + \Delta^2} + 1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \\ - (1 + \Delta) \left[\frac{\sqrt{1 + \Delta^2} - 1}{2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$a_2 = \left[\frac{\sqrt{1 + \Delta^2} + 1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} + \left[\frac{\sqrt{1 + \Delta^2} - 1}{2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$a_4 = \frac{a_2}{\sqrt{1 + \Delta^2}} \quad p = \left(\frac{\pi \rho}{\eta \tau} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot R$$

$$\Delta = \frac{\delta}{2\pi} \quad \delta = \ln \left(\frac{A_i}{A_{i+1}} \right)$$

ここで δ は対数減衰率、 A_i は i 番目の振幅、 τ は振動周期、 H は試料液体の高さ、 R はるつぼの半径、 I は懸垂系の慣性モーメントである。しかしながら、この式は η を再帰的に含み、このことが計算を複雑にしている。そこで、実験的に求めた周期 τ と対数減衰率 δ に基づき、繰り返し計算を用いて逐次近似法によって η を求める。尚、試料液体の高さは $H = M / \pi R^2 \rho$ (M は融体の質量) で与えられるため、実際には ρ および R を温度の関数として与えておけば個々の測定に対して H を与える必要はない。

粘度計算に用いる入力パラメータは各々が誤差を持っており、その誤差が計算結果に伝播する。一例として表 1 に後述の溶融 Fe の実測値を用いた試算を示す。各入力パラメータをそれぞれ 0.1%、0.3% および 1.0% 変化させ、粘度の値にどのように伝播するかを求めた。伝播の度合いには正負があり、絶対値としては 1～3 倍程度である。ここで各パラメー

タの不確かさとの積が誤差となる。 τ および M の測定精度は十分に高く、これらによる誤差は高々 0.01% 程度である。 δ は 0.2% 程度のバラツキを示し、 I の誤差は 0.2% 以下なので、これらによる誤差は 0.5% 以内である。 R には 0.5% 程度の誤差が見込まれ、最大で 1% を越す誤差が導入される可能性がある。最大の問題は密度である。これは独立の実験による文献値等を別途入手する必要がある、導入される誤差は用いる文献値によって異なる。尚、著者らの実験における再現性は良好であり、同一試料に対する再実験での差違は概ね 1% 未満である。

7 測定装置

高温における著者らの測定装置を図 4 に示す。るつぼの材質は試料融体と反応せず、寸法安定性の良好なものが望ましい。後述のように、濡れの程度によるメニスカスの形状変化

表 1 入力パラメータから伝播する粘度計算における誤差

入力パラメータ	+0.1%	+0.3%	+1.0%
対数減衰率, δ	+0.28%	+0.82%	+2.64%
振動周期, τ	-0.10%	-0.30%	-0.99%
試料質量, M	-0.24%	-0.71%	-2.34%
試料密度, ρ	+0.09%	+0.29%	+0.96%
るつぼ半径, R	-0.37%	-0.75%	-2.93%
慣性モーメント, I	+0.24%	+0.73%	+2.45%

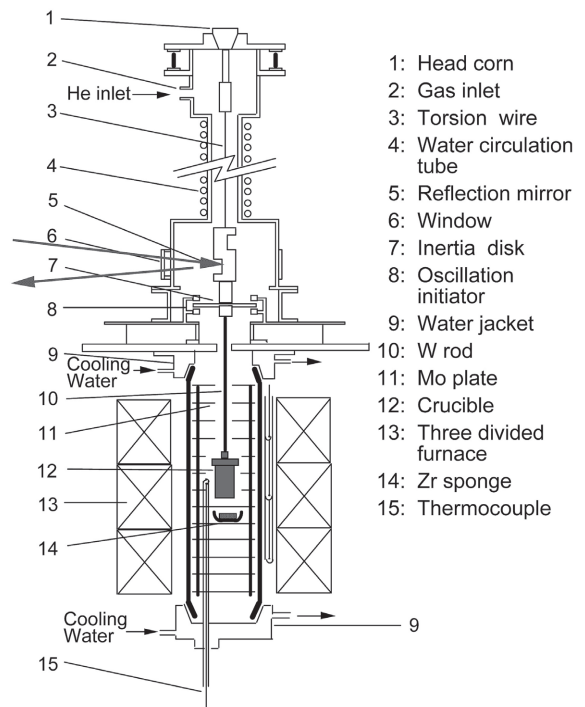


図 4 回転振動法粘度計の全体図

の影響は考えられるが、るつぼと金属融体との間での滑りはないとしてよい。高温において特に問題になるのがるつぼ内の温度分布である。前述のように回転振動における試料融体の動きは非常に緩慢なものであり、準静的な状態での測定と言える。このため内部に対流等の運動があれば直接的に影響を受ける。これを防止するためには、温度分布を上部ほど高くなるようにする必要がある。この場合でも温度測定の信頼性を高めるために、上下の温度差は小さい方が望ましい。著者らは高温においても良好な温度分布を得るために、加熱用の炉として、それぞれが独立に温度制御できる3段階層型の炉を用いている。しかし高温では垂直方向の輻射による熱損失が大きくなり、良好な温度分布が確保できない。この対策としては、るつぼの上下に多くの遮熱板を設けることが有効である。図4の装置では、このような改良を施し、測定中の温度分布を常にモニターして最適な分布になるように各炉の温度設定を調節した結果、1800K以上の高温においても下部の温度が高くなり、しかも約80mmのるつぼの全長にわたり0.5K以内となるような温度分布を実現した。高温において良好な温度分布を得ることは極めて困難であるにも拘わらず、過去に炉内の温度分布とその改善に言及した文献は見あたらず、過去の多くの測定は不十分な温度分布の下で行われたと推定される。これが文献値における大きなバラツキの一因であると考えられる。

8 円筒型るつぼの具備すべき条件

円筒型るつぼを用いる回転振動法においては、前述のように内壁に沿って角速度勾配を有する境界層が生ずるが、液体の自由表面および底面における運動は中間部とは明らかに異なる。しかしRoscoeの式を始めとする多くの粘度計算式では端部の影響を考慮していない。そこで、著者らは実験的にこの効果を確認することを試みた。同一のるつぼを用い、装入する試料の量を変えることにより、液柱の高さを数倍変化させ、その効果を観察した結果を図5に示す。ここでの試料液体は溶融Sn、るつぼは内径16mmの黒鉛製であり、573Kにおいて測定を行った。横軸は液柱の高さと半径の比、 h/r であり、縦軸は計算によって得られた見掛けの粘度である。それぞれが全く別個の測定であるため、幾分のばらつきはあるが、見掛けの粘度は明らかに h/r に依存する。すなわち液体量の減少は全体としての対数減衰率の大幅な低下をもたらすため、端部の影響、例えば底面付近での底から上に向かっての速度勾配による減衰やメニスカス部分の形状による、るつぼ壁との接触面積の違いなどが無視できなくなる。そこで液体量を増やし、 h/r を大きくすれば端部の影響を軽減し得る。このような効果の程度は液体の種類によっても異なる

が、著者は図5において $h/r \geq 6$ の範囲では見掛けの粘度がほぼ一定になることより、溶融金属では h/r をこれより大きな値、出来るだけ $h/r \geq 8$ 程度になるように液体量を設定して測定を行っている。尚、過去の研究において、これを考慮したものは殆どなく、るつぼに関する記述のある多くの文献において h/r の値は2～4程度と本研究よりかなり小さい。このことも文献値における大きなバラツキの一因であると考えられる。このようにして確立した測定法により、室温における測定例として水と水銀について得られた値を文献値と共に表2に示す。何れの場合も1%以内で文献値¹⁴⁾と良い一致を示し、本装置による測定の信頼性が高いことが分かる。

円筒型るつぼの最大の利点は、その単純な幾何学的形状のため製作が容易であり、試料融体との反応性を考慮してかなり自由に材質を選択できることにある。著者らの場合、材質は高純度アルミナが標準であるが、これまでの実績には、黒鉛、窒化硼素、炭化珪素、窒化珪素、イットリア、マグネシア、石英、等がある。これらはネジ蓋式であり、蒸気圧の低い試料が対象となる。垂鉛やカドミニウム等、蒸気圧の高い試料の場合には、溶封可能な石英製のるつぼに予め密封しておく、これをネジ蓋式のるつぼに収容するタイプを用いることによって沸点以上の温度まで測定が可能となる。

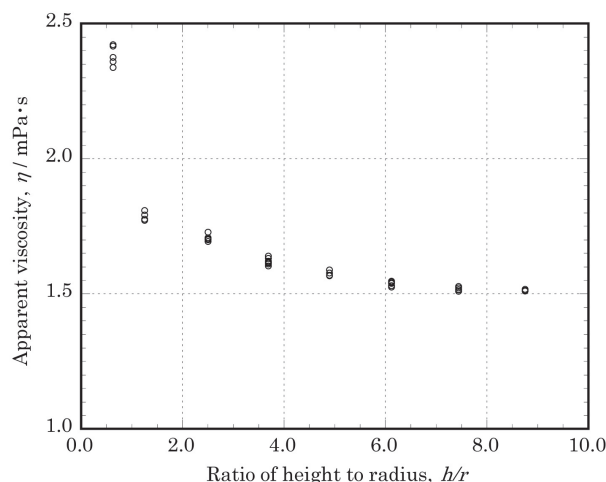


図5 573Kの溶融錫において計算によって得られた見かけ粘度に及ぼす h/r の効果

表2 純水および水銀の粘度測定結果および文献値

試料	温度 /K	測定値 /mPa·s	文献値 /mPa·s	偏差 (%)
純水	289.5	1.095	1.101	-0.5
	293.6	1.010	0.933	+1.7
	296.6	0.927	0.925	+0.2
水銀	288.4	1.578	1.583	-0.3
	305.0	1.497	1.489	+0.5

9 各種溶融金属の粘度

著者らの高温溶融金属の粘度に関する研究の転機となった溶融シリコンの結果¹⁵⁾を文献値¹⁶⁻¹⁸⁾と共に図6に示す。本結果は「低損失電力制御素子用高品質結晶材料創製技術開発(宇宙環境利用推進センター、1995～1999)」プロジェクトの成果である。溶融シリコンには、特に融点近傍において凝固前駆現象により急激に粘度が増加する等の、通常の溶融金属とは異なる挙動を取ると言われていた¹⁶⁻¹⁸⁾。また、るつぼの材質により測定される粘度が異なるとの報告もあった¹⁸⁾。しかし多種類のるつぼを用いた、著者らの測定により上記の異常現象は否定され、過冷域にいたるまでArrhenius型の直線が成立し、粘度の絶対値はかなり小さいものの、本質的には他金属と変わらない挙動を取ることが確認された。また黒鉛およびSiCるつぼの場合を除けば他の測定値は5%以内に収まり、るつぼ材質も粘度測定に影響を及ぼさないことが確認された。著者らにより得られた溶融シリコンの粘度は最も信頼性の高い値と考えられる。

著者らがこれまでに測定した各種溶融純金属の粘度をArrhenius型のプロットで図7に示す。温度範囲は何れも融点直上からであり、上限値はそれぞれ異なるが鉄、ニッケル、コバルトおよびシリコンについては約1880Kである。一方、ガリウムやインジウムの場合は図の関係上、低温側の測定点は省略し500K以上のみ示しているが回帰直線は全部の

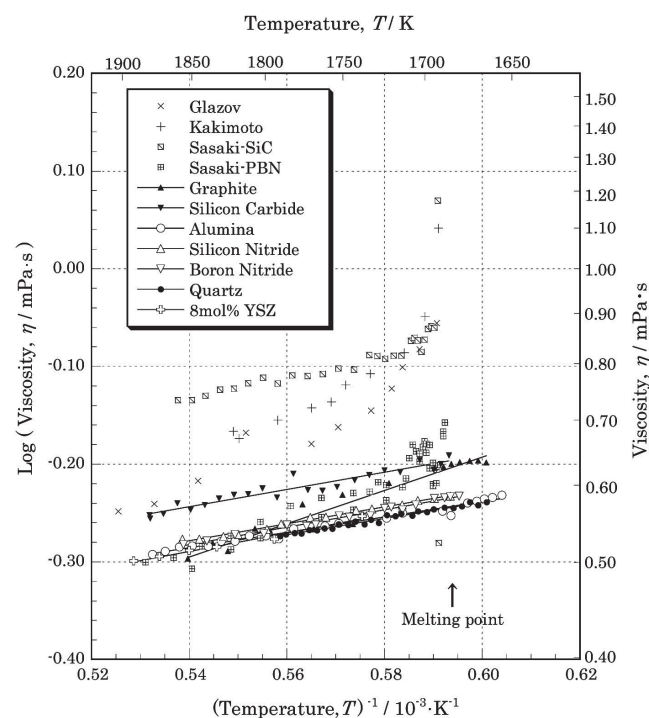


図6 種々の材質のるつぼを用いて測定された溶融シリコンの粘度および文献値

測定点より得られたものである。また亜鉛およびカドミウムについては前述のような密封型るつぼを用いたために、測定はほぼそれらの沸点程度まで行われている。計算に用いた密度は鉄、ニッケル、コバルトおよびシリコンについては著者らの実測値を、他の金属については文献値を用いている。

図より何れの場合もArrhenius型の良好な直線性を示している。これより溶融金属の粘度は温度範囲が極端に広い限りArrhenius型で近似できると言える。また全体として、高融点の鉄属元素では粘度の絶対値も活性化エネルギーも大きく、ガリウム、インジウム、錫等の低融点金属では粘度の絶対値も活性化エネルギーも小さい。但し、シリコンやゲルマニウム等の半導体は高融点にも拘わらず低粘度であるという明らかに異なる傾向を示す。これらは他の金属とは異なり、固体状態で共有結合性のダイヤモンド型の結晶構造をとる。この結晶構造は多くの金属で見られるFCCやBCCより充填率がかなり低い。このため溶融に際して体積減少が観察され、溶融状態では金属的になると言われている。しかしながら静電浮遊法によって深い過冷却状態で得られた密度¹⁹⁾が温度の低下に対して直線的には上昇せず、上昇率の鈍化が見られることから、溶融状態においても他の金属より隙間の多い構造になっていると考えられる。この大きな自由体積が低粘度の原因になっていると考えられる。また別の見方をすれば、固体における結合が共有結合で強いために、金属結合の場合より高融点となっていると考えられる。固体が仮想的に金属結合であれば融点はずっと低いと想定され、共有結合から実際に溶融した時には既にかなり過熱された状態にあると言える。しかし溶融すれば金属結合が主体と考えられ、これが同族の錫や鉛と似た構造であれば、活性化エネルギーがそれらに近くなると考えても良さそうである。

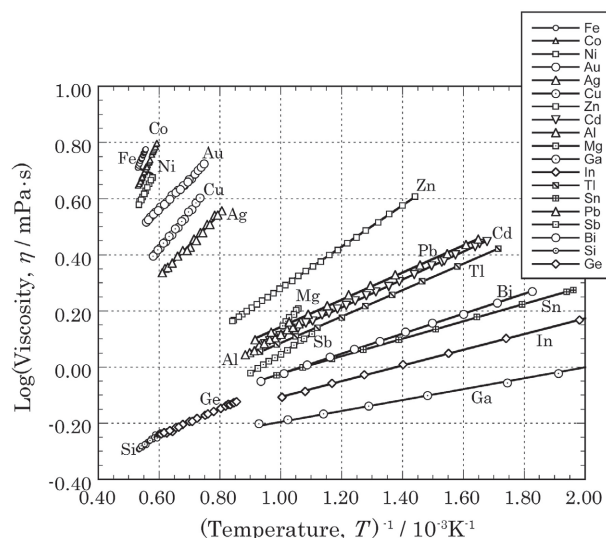


図7 種々の金属元素について測定された粘度

10 溶融鉄系合金の粘度

これまで述べたように、鉄程度までの融点を持つ純金属の溶融状態における粘度は概ね $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下と低く、また粘度の絶対値およびその活性化エネルギーの大きさの順番は金属の融点の順に近い。それでは合金の粘度はどのような挙動を示すのか、に興味を持たれる。しかしながら、合金粘度の文献値は少ない上に、それらの値の間には純金属以上の差違があり、組成依存性も混合による増減の傾向自体が食い違うこともある等、合金粘度を文献値に頼ることはリスクを伴うのが現状である。その一因として金属ではスラグ等とは異なり、粘度の値自体が低く、また金属の種類による差も小さいことの他に、混合による変化もそれほど大きくはないことが挙げられる。このため精度の不高い測定では実験誤差が相対的に大きくなって、組成依存性の傾向が把握し難くなっていると考えられる。

ここで合金粘度の場合、基準となる組成依存性はどのようなものであるかが問題となる。そこで、興味ある結果が得られ、かつ実用的にも重要な合金である溶融 Fe-Si 系の粘度測定結果²⁰⁾を図8に示す。FeとSiは融点が比較的近いにも拘わらず、それらの粘度は約1桁異なるという合金系としては異例に粘度差の大きい系である。図9に溶融 Fe-Si 系の1873Kにおける粘度を組成に対してプロットした。粘度はFeへSiを添加しても最初は低下の程度が小さく、次に低下率が大きくなった後、Si近傍では再び低下率が減少する。図中の細線は単純加成分則を示し、組成によって粘度はこれより正および負に偏倚する逆S字型曲線となる複雑な変化を示す。一般に各種物性値の組成依存性は単純加成分則で議論されることが多いが、粘度の場合、常温の有機液体等、成分間で粘度がかなり異なる場合、粘度の対数に加成分則を適用することが多い。溶融状態においては、粘度に限らず他の物性値におい

ても組成依存性は比較的単純な形をとるのが普通であり、このように正負の偏倚をとる組成依存性は珍しく、基準の取り方に問題がある可能性がある。そこで粘度の対数を取り、組成に対してプロットしたものが図10である。この場合には対数加成分則を示す図中細線より全組成で正に偏倚し、その偏倚量は1:1の組成比付近で最大となっている。また、この系における活性化エネルギーはFeへのSiの添加によって増加し、最大値を取った後にSiの値に向かって減少する。加成分則からの偏倚量はやはり1:1の組成比付近で最大となる。これは混合によって粘性流動に対する抵抗が高まったことを意味し図10の結果と符合する。状態図によれば、Fe-Si系にはFeSiなる安定な調和融点化合物が存在し、また溶融状態での混合熱²¹⁾もこの組成で約 $-40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ とかなり大きな負の値を示す。これはFeとSiとの結合が強いことを意味し、このような成分間の結合力が強くなる場合には粘度は増加することが知られている。これらのことを総合すれば、対数加成分則を基準にすることによって混合における粘度の増加を捉

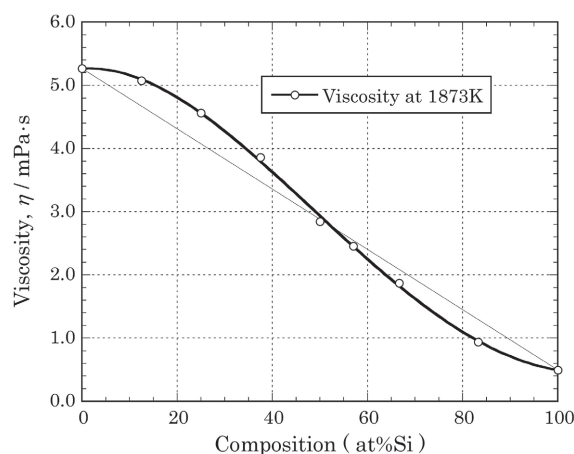


図9 1873Kにおける溶融 Fe-Si 二元系の等温粘度曲線

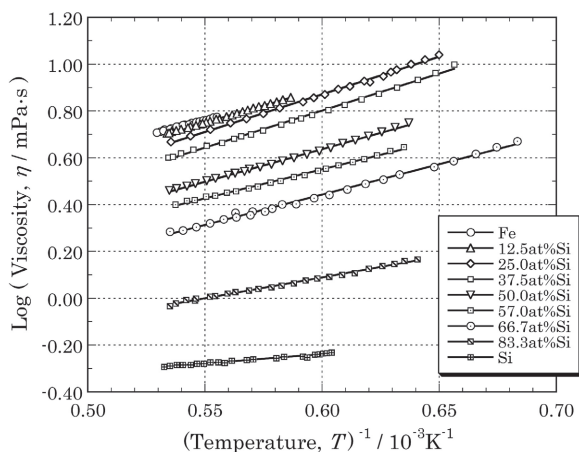


図8 溶融 Fe-Si 二元系の粘度

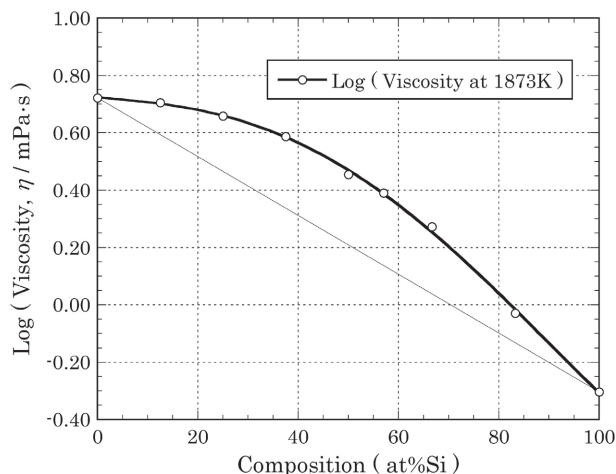


図10 1873Kにおける溶融 Fe-Si 二元系の等温対数粘度曲線

えることが可能になったと言える。このように粘度の場合、対数加成則を基準にすることが組成依存性を議論する上で合理的であると考えられる。

次に鉄系合金の代表とも言える Fe-C 合金の測定結果²²⁾を図 11 に示す。組成範囲は最高 4mass% (16.2at%) C まで、温度は液相線温度から約 1880K 程度までである。この系は炭素の添加に伴って液相線温度は大幅に低下するが、粘度の変化は極めて小さいことが明らかである。その 1873K における組成依存性を図 12 に文献値²³⁻²⁷⁾と共に示す。粘度は炭素の添加に伴って僅かに減少する傾向を示すが変化率は小さい。この Fe-C 系の 1873K、Fe 側の液相範囲 (0 ~ 約 20at%) における熱力学的性質²⁸⁾を見ると、混合熱は正の値を取る。この組成範囲で Fe の活量は Raoult 則より僅かに負に偏倚し、C の活量は 8at%C 程度まではほぼ Raoult 則に従い、それ以上では正に偏倚して、約 20at%C で 1 となる。Fe-C 系では全組成範囲を対象とした熱力学的検討は困難であるが、正の混合熱からは粘度の低下が予想され、実測値も概ねこれを支持し

ている。文献値は炭素の添加に伴って低下するもの、最小値や最大値を示すもの等、様々であり、文献値からは粘度に及ぼす炭素添加の効果を覗くことも困難である。

著者らが測定した他の鉄系合金中、二元系には Fe-Mo 系、Fe-Cr 系、Fe-Co 系および Fe-Ni 系があり、これらの合金においては、測定を行った総ての組成で Arrhenius 型の良好な温度依存性を満足している。また総ての合金系で粘度および活性化エネルギーは組成に対して系統的な変化を示している。そこでこれらの二元系の 1873K における粘度を、Fe-Si 系および Fe-C 系の結果と共に図 13 に示す。図より明らかに、Fe-Si 系以外の等温粘度曲線は単調であり、Fe-Mo 系および Fe-Cr 系は全組成範囲をカバーしてはいないが、概ね下に凸の曲線となっている。また粘度の絶対値は、合金元素の融点の順になっており、純金属のみならず、合金の粘度においても融点は重要なパラメータとなっていることが分かる。Fe-Si 系で検討したように、粘度の対数値の組成依存性をとって図 14 に示す。Fe-Si 系を除いて直線的な組成依存性を示す。状

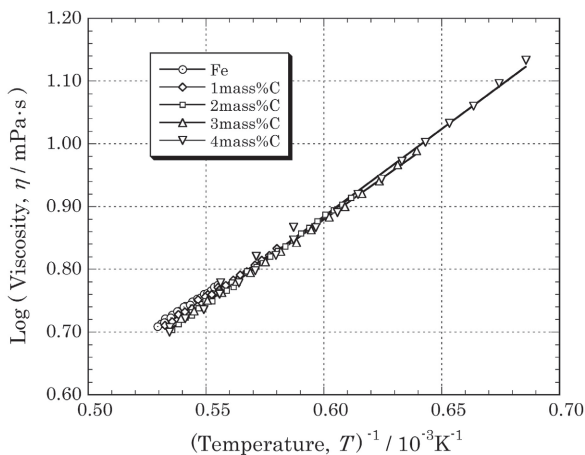


図 11 溶融 Fe-C 二元系の粘度

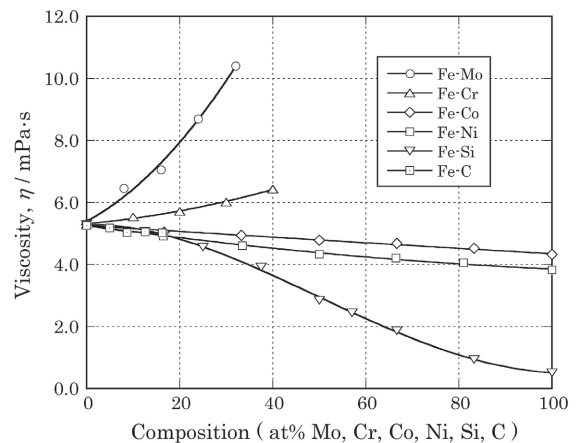


図 13 1873K における溶融 Fe-X (X = Mo, Cr, Co, Ni, Si, C) 二元系の等温粘度曲線

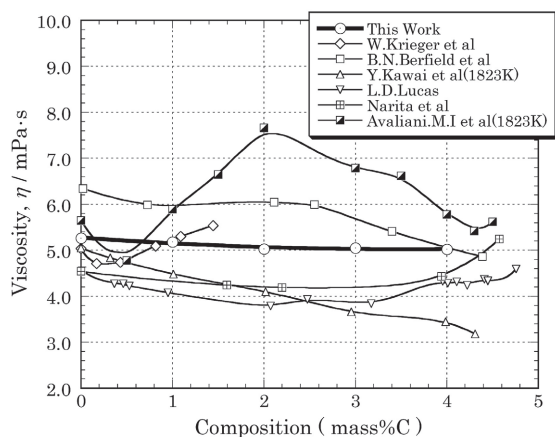


図 12 1873K における Fe-C 二元系の等温粘度および文献値

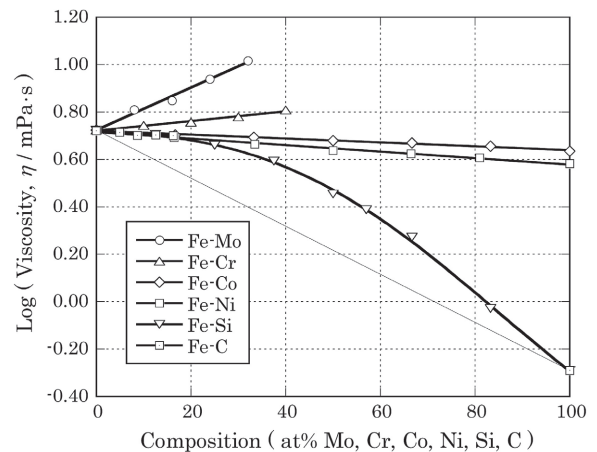


図 14 1873K における溶融 Fe-X (X = Mo, Cr, Co, Ni, Si, C) 二元系の等温対数粘度曲線

態図によれば、これら4種の合金系²⁹⁾にはFe-Si系のような調和融点化合物は存在せず、共晶型のFe-Mo系を除いて概ね全率固溶型に近い。すなわち、これらの系には成分間の特別な相互作用はなく、粘度もほぼ理想的な挙動をするものと考えられる。このように多種類の合金系における挙動からも、粘度の理想的な組成依存性は粘度の対数値に加成則を適用したものであると考えられ、これからの偏倚量によって成分間相互作用を議論することが妥当であると考えられる。

まとめ

粘度は液体の輸送特性として物理化学的性質の中で最も重要な物理量であるが、溶融金属・合金においては得られている値の信頼性は必ずしも高くない。しかし、技術・プロセスの高度化により正確な値へのニーズは高まっており、精度の高い測定に基づいて、新規合金の粘度の予測につながるような粘度挙動の理解が大切である。著者らは高温・低粘度に適した回転振動法の粘度計を開発・改良し、種々の溶融金属について信頼性の高い値を得た。各種溶融金属の粘度および活性化エネルギーは、凝集力の定性的な尺度である金属の融点に密接に関係しており、図示してはいないが特に活性化エネルギーは融点との相関が強いことを見出した。また、溶融合金の粘度の組成依存性について実測値に基づいて検討し、対数粘度の加成則が、特に成分間の粘度の差が大きい場合の基準として優れていることを見出した。これらの知見を通じて、地味ではあるが重要な溶融金属の粘度・物性値に対する興味を持って頂き、工業プロセスの革新に繋げて頂ければ幸いである。

参考文献

- 1) M.P.Langevin and M.Mascart : Compt.Rend, 146 (1908) , 530.
- 2) H.C.Longuet-Higgins and J.A.Pople : J.Chem.Phys., 25 (1956) , 884.
- 3) J.H.Hildebrand : Viscosity and Diffusivity : a predictive treatment, Wiley, New York, (1977)
- 4) L.J.Wittenberg : Physicochemical Measurements in Metals Research, Techniques of metals research, vol.IV Part 2, John Wiley & Sons, New York, (1970) , 193.
- 5) 川田裕郎 : 計量管理技術双書 (1) 改訂粘度, コロナ社, (1969)
- 6) 江島辰彦, 佐藤譲, 八重樫誠司, 木島隆, 竹内英治, 玉井京子, 日本金属学会誌 : 51 (1987) , 328.
- 7) 佐藤譲, 山村力 : 金属, 70 (2000) , 577.
- 8) Y.Sato, T.Yamamura, H.Zhu, M.Endo, T.Yamazaki, H.Kato, T.Ejima and G.J.Janz : Proc. 3rd Int. Sympo. Carbonate Fuel Cell Tech., (1993) , 416.
- 9) T.Ohta, O.Borgen, W.Brockner, D.Fremstad, K.Grjotheim, K.Tøklep and H.A.Øye : Ber.Bunsenges. Phys.Chem., 79 (1975) , 335.
- 10) A.Knappwost : Z.Phys.Chem., 200 (1952) , 81.
- 11) R.Roscoe : Proc.Phys.Soc. (London) , 72 (1958) , 576.
- 12) J.Kestin, G.F.Newell : Z.Angew.Math.Phys., 8 (1957) , 433.
- 13) T.C.Toye, E.R.Jones : Proc.Phys.Soc. (London) , 71 (1958) , 88.
- 14) 化学便覧基礎編Ⅱ, 丸善, (1975)
- 15) Y.Sato, Y.Kameda, T.Nagasawa, T.Sakamoto, S.Moriguchi, T.Yamamura and Y.Waseda : J.Cryst. Growth, 249 (2003) , 404.
- 16) V.M.Glazov, S.N.Chizhevskaya and N.N.Glagoleva : Liquid Semiconductors Plenum Press, N.Y, (1969)
- 17) K.Kakimoto, M.Eguchi, H.Watanabe and T.Hibiya : J.Cryst.Growth, 94 (1989) , 412.
- 18) H.Sasaki, E.Tokizaki, X.M.Huang, K.Terashima and S.Kimura : Jpn.J.Appl.Phys., 34 (1995) , 3432.
- 19) W.K.Rhim, S.K.Chung, A.J.Rulison and R.E.Spjut : Int. J.Thermophys., 18 (1997) , 459.
- 20) 佐藤譲, 杉澤孝志, 青木大輔, 山村力 : 材料とプロセス, 17 (2004) , 776.
- 21) Landolt-Börnstein New series IV, ed.by O.Madelung Springer-Verlag, Berlin, 5e (1995) , 246.
- 22) 佐藤譲, 杉澤孝志, 青木大輔, 山村力 : 材料とプロセス, 18 (2005) , 897.
- 23) Von W.Krieger and H.Trenkler : Arch.Eisenhüttenwesen, 42 (1971) , 175.
- 24) R.N.Barfield and J.A.Kitchener : J.Iron Steel Inst., 180 (1955) , 324.
- 25) 河合保治, 辻正宣, 金本通隆 : 鉄と鋼, 60 (1974) , 38.
- 26) L.D.Lucas : Compt.Rend, 250 (1960) , 3760.
- 27) M.I.Avaliani, A.B.Kaplun, M.F.Krutko and P.V.Geld : Izv. Vuz.Chernaya Met., (1977) 2,123.
- 28) Landolt-Börnstein New series IV, ed.by O.Madelung Springer-Verlag, Berlin, 5b (1992) , 275.
- 29) Landolt-Börnstein New series IV, ed.by O.Madelung Springer-Verlag, Berlin, 5e (1995) , 184,194., 5c (1993) , 280.,5d (1994) , 7.

(2009年11月19日受付)