

溶融 Fe, Co および Ni 中の超音波伝播速度

津 安英* 高野 勝利* 白石 裕*

The Velocities of Ultrasound in Molten Iron, Cobalt and Nickel. By Yasuhide Tsu, Katsutoshi TAKANO and Yutaka SHIRAISHI.

The velocities of ultrasound at 10, 30 and 50MHz were measured in molten iron, cobalt and nickel at temperatures from their melting points to about 1,900K by using a pulse-transmitting method. The relation between velocities and experimental temperatures in these molten metals could be represented by straight lines having negative temperature coefficients.

The adiabatic and isothermal compressibilities were calculated at the melting points from the experimental results combining with other thermodynamic data. The isothermal compressibilities of these molten metals were compared with those of other molten metals and discussed by simple models. In comparisons of the isothermal compressibilities calculated by simple models with experimental values, it was found that the results obtained by Ascarelli's model agreed well with the experimental ones except for Ag and Cu, while the hard sphere model did not yield satisfactory results. From this fact, it may be concluded that the contribution of free electron gas cannot be neglected in the explanation of the compressibility of molten metals.

(Received June 4, 1985)

Keywords: molten iron, molten cobalt, molten nickel, ultrasonic velocity, compressibility, liquid metals, hard sphere model, Ascarelli's model, free electron gas, sound velocity

1. 緒 言

近年、超音波を用いて工業上の各種計測を行う研究が進み、現在では探傷計、厚み計、流速計、流量計、濃度計や粘弾性の測定などの計測技術をはじめ、測深、魚群探知などのソナー技術がひろく採用されている。また、超音波をパターン認識に応用した癌や腫瘍の医学的診断法や超音波顕微鏡の研究もさかんに行われている。これらの技術は超音波の伝播特性を利用したもので、ソナーを除き、一般に出力は極めて小さい。一方、強力超音波の利用は振動子の研究やエレクトロニクスの発展とともに、ここ十数年間に急速に進み、その振動エネルギーを動力的に利用することが試みられるようになった。その主なるものは、超音波を利用した冶金、砥粒加工、洗浄、切削、研削、溶接、はんだ付け、疲労試験、メッキ、乳化、脱泡、分散、凝集、細菌破壊や医学治療などがある。超音波の冶金への応用としては、溶融金属中に超音波を照射して凝固後の結晶組織の改良を行おうとする研究^{1),2)}、脱ガス³⁾や金属中の他金属あるいは非金属物質を均一に分散させて金属の特性を改良しようとするもの⁴⁾、また浸炭や窒化の促進⁵⁾、時効の促進⁶⁾をうながす試みが行われている。さらに、超音波の凝集作用を利用する造塊工程や連続鋳造工程における酸化物の浮上除去や、溶湯中の音波伝播時間を測定し音速データとの比較により溶湯深さを

選鉱製錬研究所報告 第942号 日本金属学会昭和56年度春期大会にて発表

*東北大学選鉱製錬研究所

1) Seemann, H. J.; Staats, H.: *Acoustica*, **6** (1956), 325.

2) Crawford, A. E.: *Metallurgia*, March (1953), 109.

3) Krüger, F.: *Glastech, Ber.*, **16** (1938), 233.

4) Hiedemann, E. A.: *J. Acoust. Soc. Amer.*, **26** (1954), 831.

5) ゲ・ヴェ・ゼムスコフ: *金相学の熱処理*, **1** (1964), 52.

6) Fairbanks, H. V.; Dewez, F. J.: *J. Acoust. Soc. Amer.*, **29** (1957), 588.

求めることも可能であろう。しかしながら、現在のところ基礎となる音響学的データ（音速や圧縮率など）が乏しく基礎データの充実が望まれている。

一方、音響学的データは理論的側面からも興味がある。例えば、液体構造を構造モデルを用いて記述する試みがなされるが、構造モデルに基づいて計算した圧縮率と音速の測定より得られた圧縮率を比較することにより構造モデルを定量的に考察することが可能である。また、しばしば理論計算において定容比熱を知る必要が生ずる。これは直接測定するのは極めて困難であるが、音速の測定から非常に簡単に、しかも正確に求めることが出来る。

われわれは溶融金属、合金やスラグなどの超音波伝播速度および吸収係数を測定して基礎的データの集積を行うこと、およびこれらの融体構造に関する情報を得ることを目的としている。その第一段階として、溶融 Sn, Pb, Zn⁷⁾, Bi, Al, Ag および Cu⁸⁾ 中の音速を測定し報告してきたが、本研究では次の段階として、さらに融点の高い Ni, Co, Fe の溶融状態における音速の測定を行った。音速の測定結果より圧縮率を算出し、すでに求められている他の金属の結果と合わせ、溶融金属の構造に対する剛体球モデルの適合性を考察した。

2. 測定方法

液体中の超音波速度の測定法としては干渉法、シングア라운드法、パルス-反射法⁹⁾、パルス-透過法¹⁰⁾などがあるが、本研究ではパルス-透過法を採用した。これは2個の振動子を使用する方法で、1個の振動子は超音波パルスを発生し、他の1個は試料中所定の距離を伝播して来たパルスを受信するものである。この間のパルスの伝播時間を測定することによって超音波伝播速度を求めることが出来る。

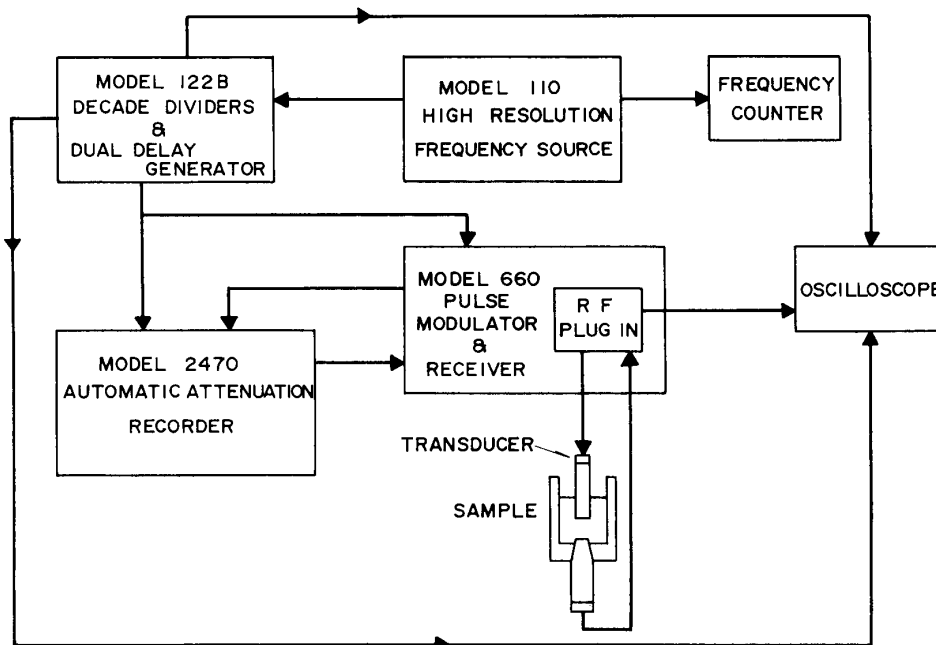


Fig.1 Circuit diagram used for the measurement of ultrasonic velocity in molten metals.

- 7) 津 安英, 白石 裕, 高野勝利, 渡辺俊六: 日本金属学会誌, 43 (1979), 439.
- 8) Tsu, Y.; Suenaga, H.; Takano, K.; Shiraishi, Y.: Trans. JIM, 23 (1982), 1.
- 9) Gits, M.G.; Mikhailov, I.G.: Soviet Phys. Acoust., 12 (1966), 131.
- 10) 江島辰彦, 三橋俊夫: 日本金属学会誌, 39 (1975), 687.

本研究に用いた測定装置は米国の MATEC 社製『超音波減衰および速度測定装置』である。測定回路のブロックダイアグラムを Fig.1 に、装置の高温部の概略図を Fig.2 に示す。発振回路で発生した電気パルスは上部水晶振動子によって超音波パルスに変換され、振動子に接着した上部伝導子を介して熔融試料中に伝えられる。試料中を通過した超音波は下部伝導子を通り下部水晶振動子によって再び電気パルスに変換されて検出される。

本研究では上部伝導子を垂直に昇降して試料中の超音波の伝播距離を変化し、その変化量 ΔL に対応する音波の遅延時間 Δt を求め、次式によって伝播速度 C を算出している。

$$C = \frac{\Delta L}{\Delta t} \quad (1)$$

遅延時間の測定にはエコー重ね合せ法を用いた。これは、試料中任意の伝導子間距離で受信波の第1ピーク

とスタート・ピークを二現象遅延発生器 (Fig.1 中の *model 122B*) を用いて重ね合せ、周波数カウンターにより時間を読むものである。ちなみに式 (1) の関係が成立するかどうか調べた結果の一例を Fig.3 に示す。図にみられるように直線関係が成立しているため、これらの全測定点を用い最小二乗法によって原点を通る直線式を求め、その勾配から伝播速度 C を決定した。上部伝導子には直径 15mm、長さ 320mm のサファイヤ丸棒を用い、下部伝導子は直径 20mm、長さ 390mm のサファイヤ丸棒で、内径 46mm のアルミナるつぼがすり合せ接合されている。送信および受信の水晶振動子には 2MHz の基準振動数を有する X cut 水晶を用い、水冷をほどこした伝導子にサリチル酸フェニールによって接着した。上部伝導子は垂直に保持したシリンダー内のピストンに固定し、ステッピングモーター (1.8~5,400°/sec) によって昇降し、試料中の超音波の伝播距離を変えるようになっている。移動距離はマグネットスケーラにより 2 μ m の精度で測定した。炉の発熱体には複ら管シリコニットを用い、電磁攪拌の低減を計り、測温はピストン部を通して試料中に挿入した Pt/Pt・13% Rh 熱電対によって行った。試料には再電解鉄 (99.9%以上)、INCO ニッケルペレット (99.97%以上) および電解コバルト (99.59%) を予め約1時間真空溶解したものを用い、高純度 Ar 気流中で音速の測定を行った。伝導子に用いたサファイヤとこれらの熔融金属との *acoustic coupling* は良好で、*flux* の使用や *coating* など一切行わなかったが測定に必要な強度の受信波を得ることが出来た。

測定手順は次の通りである。試料を入れたるつぼと下部伝導子を炉の下部から挿入してセットし、炉心管内を完全に精製 Ar で置換した後、昇温して試料を熔融する。所定温度に達した後、上部伝導子を昇降して測定するに十分な強度の受信波が得られるのを確認した後、上部伝導子を

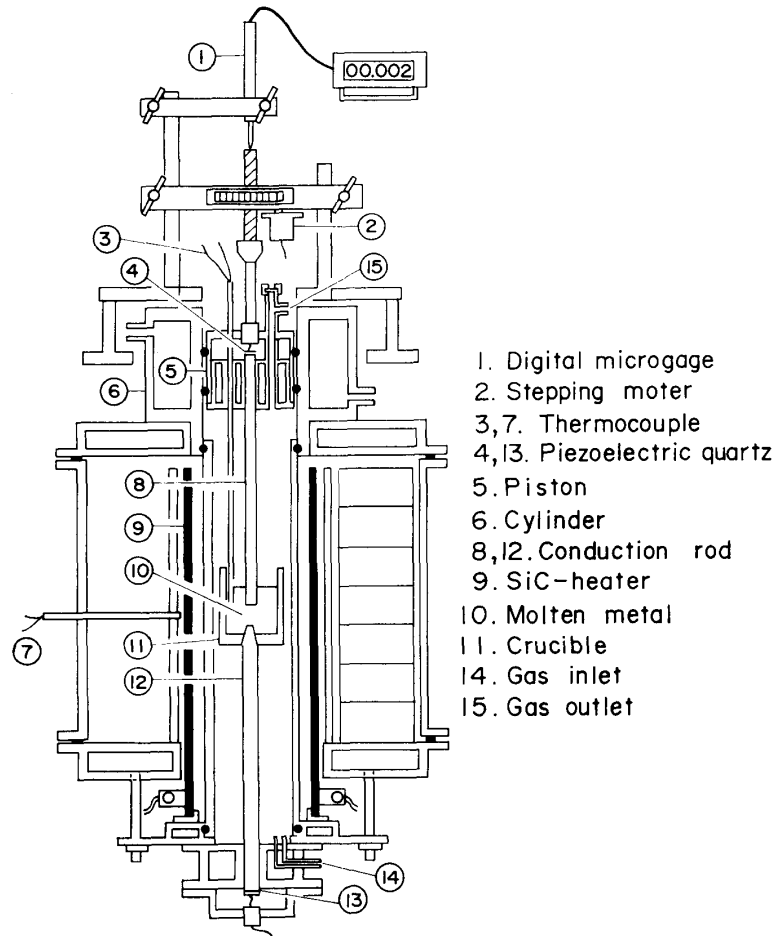


Fig.2 Schematic diagram of apparatus used for the measurement of ultrasonic velocity.

ゆっくり上昇し, 約 2mm 移動するごとに遅延時間の測定を行った. 上部伝導子の全移動距離は

15~20mm であり, この一連の測定に要する時間は約45分であった.

測定終了後, るつぼ中の熔融金属を不透明石英管によって吸引除去することによって, 下部サファイヤ伝導子の先端が金属の凝固によって破損されるのを防ぎ, 数回の測定に使用することが出来た.

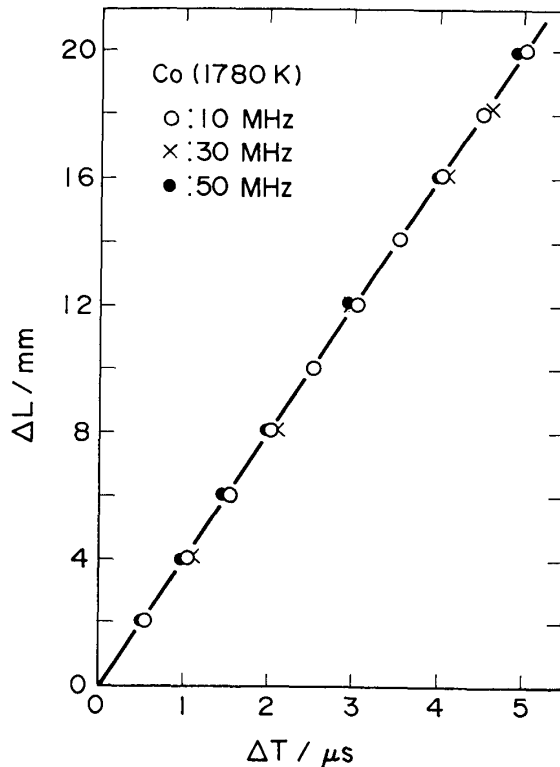


Fig. 3 A plot of the transit distance of sound versus the delay time in molten Co.

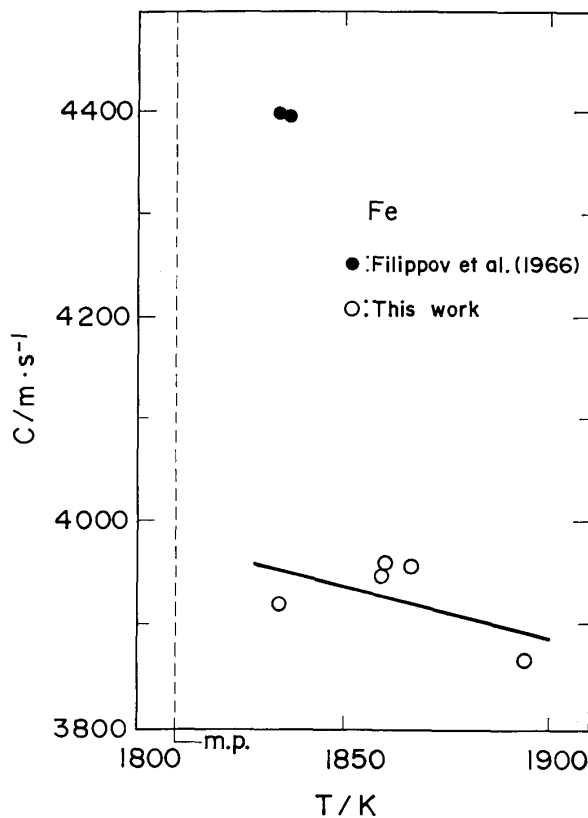


Fig. 4 Velocity of sound versus temperature in molten Fe.

3. 測定結果

超音波の周波数を10, 30, 50MHz と変えて音速の測定を行った結果の一例として, 熔融 Co に対する測定値を Fig. 3 に示す. 図から判るように, 音速の周波数依存性は認められなかった. これは熔融 Fe および Ni でも全く同様であったので以下では 10 MHz の音速についてのみ述べる.

各熔融金属に対する音速の測定結果を Fig. 4~6 に示した. これらの測定値を最小二乗法で処理した結果を図中の実線で示し, それらの温度係数及び融点における音速を Table 1 に示した. 測定誤差は最大 1% である.

これらの金属は融点が高く, 適当な材料の伝導子が得られなかったことから近年まで測定が行われなかったが, 最近サファイヤなどの伝導子が作られるようになり, ようやく 2, 3 の研究報告が見られるようになった. 溶鉄の音速については, ただ一つ Filippov ら¹¹⁾ による測定結果が報告されているにすぎない. 彼らの値は Fig. 4 に見られるように本測定結果より約 11% 大きい. この相異は実験誤差では説明出来ない大きさのものであるが, 彼らの論文には実験方法などについて詳細に報告されていないので, これ以上論ずることは出来ない. 熔融 Co については Steeb ら¹²⁾ の報告があ

11) Filippov, S. J.; Kazakov, N. B.; Pronin, L. A.: *Izv. vyssich ucebnykh zaved. cern. Met.*, **9** (1966), 8.

12) Bek, R.; Steeb, S.: *Phys. Chem. Liq.*, **6** (1977), 113.

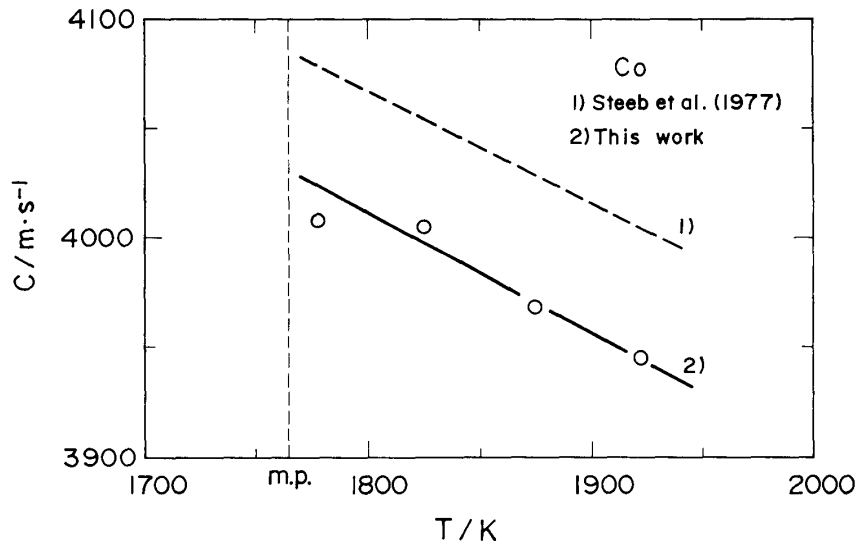


Fig.5 Velocity of sound versus temperature in molten Co.

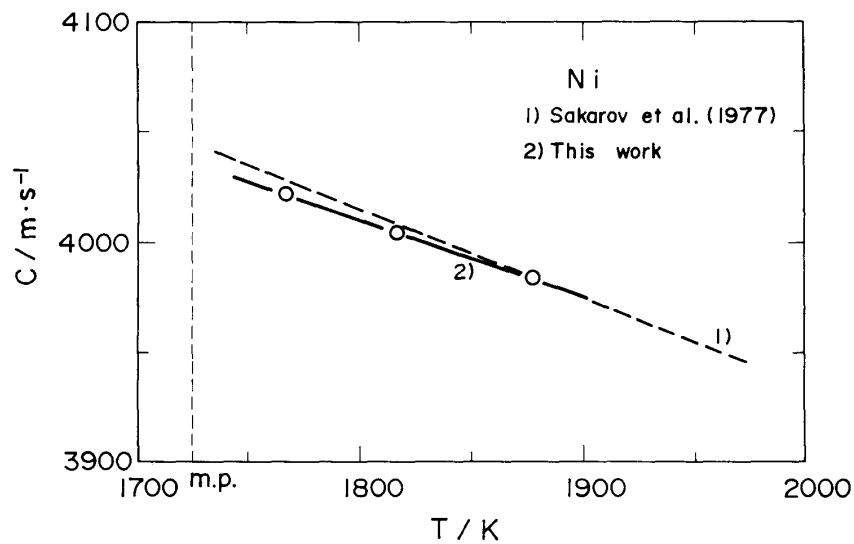


Fig.6 Velocity of sound versus temperature in molten Ni.

る。Steeb らの結果は、本測定結果と比して温度依存性はほぼ等しいが、絶対値は約1%大きい。彼らは伝導子に高密度アルミナを用い、溶融 Co と接触する伝導子の *acoustic coupling* を改良するため Cr などの蒸着を行っている。彼らの測定結果が本測定結果と異なるのは蒸着金属が Co 中に溶解し音速に影響を与えているものと想像される。

また溶融 Ni については Sakarov ら¹³⁾の測定がある。彼らは伝導子にアルミナ(詳細は不明)を用い、本測定結果と非常によく一致した結果を得ている。

断熱圧縮率 β_a および等温圧縮率 β_I はそれぞれ式(2), (3)で表わされる。

Table 1 The velocities of sound in liquid Ni, Co and Fe.

| Metal | C at T_m ($m \cdot s^{-1}$) | $-dC/dT$ ($m \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$) |
|-------|---------------------------------|--|
| Ni | $4,036 \pm 5$ | 0.3501 |
| Co | $4,033 \pm 20$ | 0.5325 |
| Fe | $3,983 \pm 27$ | 1.0021 |

13) Sakarov, R. N.; Kaz, Y. R.; Okorokov, G. N.: *Metally*, 4 (1977), 62.

$$\beta_a = \frac{1}{C^2 \rho} \quad (2)$$

$$\beta_I = \beta_a + \frac{VT\alpha^2}{C_p} \quad (3)$$

ここで、 ρ は融体の密度、 C は音速、 V は融体のモル体積、 T は温度、 α は熱膨張係数、 C_p は定圧比熱である。

溶融 Fe, Co および Ni の金属の密度には渡辺¹⁴⁾の値、また C_p には Elliot ら¹⁵⁾の値を用い、各金属の融点における断熱圧縮率および等温圧縮率を算出した結果を Table 2 に示す。

Table 2 The sound velocities and the compressibilities of liquid Ni, Co and Fe at their melting points.

| Metal | T_m (K) | C (m·s ⁻¹) | β_a (m ² ·N ⁻¹ ×10 ⁻¹²) | β_I (m ² ·N ⁻¹ ×10 ⁻¹²) |
|-------|-----------|--------------------------|---|---|
| Ni | 1,726 | 4,036±5 | 7.76 | 9.81 |
| Co | 1,765 | 4,033±20 | 7.93 | 9.68 |
| Fe | 1,809 | 3,983±27 | 8.94 | 10.39 |

4. 考 察

溶融金属の圧縮率は液体構造に直接関係する重要な物性値である。従って、圧縮率を理解するためには液体構造の知識が必要となる。溶融金属の液体状態を記述するためには電子-電子、イオン-電子およびイオン-イオン相互作用を考慮したポテンシャルを知る必要がある。しかしながら、現在のところアルカリ金属を除き、このポテンシャルの関数形は明確になっているとは言い難い¹⁶⁾。近年、X線や中性子回折による研究から得られた構造因子が液体の最も簡単な構造モデルである剛体球モデルを用いて計算した値と一致することが報告されている^{17)~19)}。そこで、剛体球モデルによって算出した等温圧縮率と本実験から得られた値を比較し、剛体球モデルを定量的に検討してみることは有益であると思われる。

Percus-Yevick の近似式に剛体球モデルを用いると等温圧縮率は次式で与えられる。

$$\beta(\text{PY}) = \frac{(1-\eta)^4}{\rho_0 kT(1+2\eta)^2} \quad (4)$$

ここで、 ρ_0 は数密度、 η は充填率である²⁰⁾。式(4)を用いて融点における圧縮率の値を算出した結果を Table 3 に他の溶融金属の値と共に示した。

剛体球モデルはイオン殻の波動関数の重なりやイオン間のクーロン相互作用から生ずる引力の項を無視し、さらに液体金属の物性を特徴づける自由電子ガスの存在をも無視した近似モデルである。しかし、実測の圧縮率との比 $\beta(\text{PY})/\beta(\text{exp})$ を調べてみると 1~5 と大きくばらつくが、

14) Watanabe, S.: Trans. JIM, **12** (1971), 17.

15) Elliott, J.F.; Gleiser, M.: Thermochemistry for Steelmaking, (1960), Eddison-Wesley Publishing Co., Inc.

16) Shimoji, M.: Liquid Metals, (1977), Academic Press.

17) Takeuchi, S.: The properties of liquid metals, (1972), Tolyor and Francis Ltd.

18) Beer, S.Z.: Liquid Metals, (1972), Marcel Dekker, Inc.

19) 竹内 栄: 液体金属の構造と物性, (1971), 金属学会.

20) Waseda, Y.: Int. Conf. of Liquid Metals, Bristol, July (1976).

Table 3 Comparison of model compressibility calculation with experiment at the melting points.

| Z | Metal | Atomic number | Solid structure | $\beta(\text{exp})$ ($\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1} \times 10^{-11}$) | $\beta(\text{PY})$ ($\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1} \times 10^{-11}$) | $\beta(\text{A})$ ($\text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1} \times 10^{-11}$) | $\frac{\beta(\text{PY})}{\beta(\text{exp})}$ | $\frac{\beta(\text{A})}{\beta(\text{exp})}$ | η_m |
|---|-------|---------------|-----------------|---|--|---|--|---|----------|
| 1 | Na | 11 | bcc | 18.6 | 20.4 | 20.8 | 1.1 | 1.1 | 0.46 |
| | K | 19 | bcc | 38.2 | 43.1 | 48.3 | 1.1 | 1.3 | 0.46 |
| | Rb | 37 | bcc | 49.3 | 56.8 | 64.6 | 1.2 | 1.3 | 0.43 |
| | Cs | 55 | bcc | 68.8 | 73.1 | 85.5 | 1.2 | 1.2 | 0.43 |
| | Cu* | 29 | fcc | 1.10 | 1.50 | 1.93 | 1.5 | 1.7 | 0.46 |
| | Ag* | 47 | fcc | 1.46 | 2.87 | 3.42 | 2.0 | 2.4 | 0.45 |
| 2 | Fe* | 26 | bcc | 1.039 | 1.47 | 1.11 | 1.4 | 1.1 | 0.44 |
| | Co* | 27 | hcp | 0.968 | 1.31 | 1.08 | 1.4 | 1.2 | 0.45 |
| | Ni* | 28 | fcc | 0.981 | 1.31 | 0.98 | 1.3 | 1.0 | 0.45 |
| | Zn* | 30 | hcp | 1.90 | 3.93 | 2.39 | 2.1 | 1.3 | 0.46 |
| | Cd | 48 | hcp | 3.24 | 7.20 | 4.50 | 2.2 | 1.4 | 0.45 |
| | Hg* | 80 | rhomb | 3.75 | 19.2 | 6.44 | 5.1 | 1.7 | 0.45 |
| 3 | Al* | 13 | fcc | 2.44 | 3.76 | 1.76 | 2.0 | 0.9 | 0.45 |
| | Ga | 31 | comp | 2.19 | 11.5 | 2.40 | 5.3 | 1.1 | 0.43 |
| | In | 49 | tetr | 2.96 | 11.6 | 3.92 | 3.9 | 1.3 | 0.45 |
| | Tl | 81 | hcp | 3.83 | 9.27 | 4.02 | 2.4 | 1.1 | 0.45 |
| 4 | Si | 14 | tetr | 3.70 | 3.77 | 1.84 | 1.0 | 0.5 | 0.38 |
| | Sn* | 50 | tetr | 2.40 | 12.3 | 2.80 | 5.1 | 1.2 | 0.43 |
| | Pb* | 82 | fcc | 2.94 | 13.7 | 3.11 | 4.7 | 1.1 | 0.46 |
| 5 | Sb | 51 | rhomb | 4.90 | 6.34 | 2.11 | 1.3 | 0.4 | 0.40 |
| | Bi* | 83 | rhomb | 4.02 | 18.4 | 2.89 | 5.0 | 0.8 | 0.40 |

* Our results.

アルカリ金属および Si では非常によく一致している。また、固体状態で稠密構造をとる金属、Fe, Co および Ni 等では定量的一致の良いことが判る。固体の結晶構造が複雑な金属、Ga, Sn および Bi 等の場合には、融点より著しく高温にならない限り、X線あるいは中性子回折から得られる構造因子は第一ピークの高波数側に異常なハンプを示し、充填率をどのように選んでも剛体球モデルによって算出した構造因子を実測値と一致させることが出来ないといわれている。そのような金属では圧縮率の比、 $\beta(\text{PY})/\beta(\text{exp})$ が大きい。しかし複雑な結晶構造を有する Si, Sb で剛体球モデルが成立するのは例外的であろう。音速の測定においても、このような複雑な結晶構造を有する金属の場合には温度と音速の間には直線関係は成立せず、結晶構造が融点上かなりの温度まで残留しているものと考えられる。また、同じ結晶系で等価電子数の金属、例えば Co, Zn および Cd における比 $\beta(\text{PY})/\beta(\text{exp})$ を比較してみると、充填率の誤差がそれぞれの金属で一定でないので厳密なことは判らないが、原子番号が大きくなるにつれて圧縮率比が大きくなる傾向が認められる。即ち、剛体球モデルによる $\beta(\text{PY})$ は実測値よりも大きくなる。従って、剛体球モデルは充填率を選ぶことでイオン-電子間相互作用などを間接的に考慮しているが、電子の存在が圧縮率に少なからぬ影響を与えているものと考えられる。そこで、Ascarelli²¹⁾ が現象論的議論より剛体球モデルに自由電子モデルを加味して導出した融点 T_m における圧縮率の表

21) Ascarelli, P.: Phys. Rev., 173 (1968), 271.

式(5)を用いて計算した結果を Table 3 の $\beta(A)$ に示す。

$$\beta(A) = \left[\rho_0 k T_m \left\{ \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} - \frac{4}{3} \frac{(1+\eta+\eta^2)}{(1-\eta)^3} + \frac{2}{15} \frac{Z E_F}{k T_m} \right\} \right]^{-1} \quad (5)$$

ここで、 Z は価電子数、 E_F は Fermi エネルギーである。Table 3 に見られるように、 $\beta(PY)$ に比べて $\beta(A)$ は驚ろくほど音速の実測値から計算された圧縮率とよく一致している。

5. 結 論

熔融 Fe, Ni および Co 中の超音波伝播速度を約 1,900 K までの高温で測定し、他の熱力学的データと組み合わせて断熱圧縮率および等温圧縮率を求めた。得られた結果を要約すれば以下のとおりである。

(1) 熔融 Fe, Ni, Co 中の音速は負の温度係数を有する直線で示され、Ni, Co に対する値は他の測定者の値とほぼ一致した。

(2) しかし、熔融 Fe では Fillippov らの値と大きく異なる値が得られた。

(3) 音速の実測値から計算された圧縮率と剛体球モデルを用いて算出した圧縮率と比較したところ、剛体球モデルは粗い近似ではあるがかなり良い一致が認められた。しかし、固体で複雑な結晶構造を有する金属では両者の差は大きい。

(4) 自由電子の影響を考慮した Ascarelli のモデルを用いて計算した結果、剛体球モデルに比して非常によく測定値に一致することが判った。したがって、自由電子ガスの存在が圧縮率に対して少なからぬ影響を有しているものと思われる。