

熔融金属用電気抵抗率簡易測定法の開発

研究代表者 東京工業大学大学院理工学研究科 教授 須佐匡裕
共同研究者 東京工業大学大学院理工学研究科 准教授 小林能直
共同研究者 東京工業大学大学院理工学研究科 助教 遠藤理恵

1 緒言

熔融金属の電気抵抗率の値は、電磁プロセッシングのコンピュータシミュレーションにおいて必須のデータであり、工業的に重要である。たとえば、溶鋼の電気抵抗率は、鉄鋼業で用いられる電磁ブレーキや電磁攪拌などのシミュレーションには必須となる。また、液体金属の物性論という学問においても不可欠なデータであるために、従来から測定が試みられてきた。

一方、申請者らはこれまで、鋼の連続鑄造プロセス、特に鑄型内の伝熱に関与する物性値に興味をもち、それらの測定を行ってきた。具体的には、モールドフラックスの熱伝導度や反射率、透過率などの光学特性、さらに融点における固体および液体鉄の放射率などである。これらの測定値を用いて、鑄片からの放射エネルギーの内の鑄型に達しうるエネルギーの割合を評価して、放射伝熱を低減しうるフラックスの組成を考案してきた[1]。このような研究の中で、伝熱解析においては C 濃度の関数として表した鋼の放射率データが重要であるとの認識に至り、固体・液体鉄の放射率の C 濃度依存性の調査を開始した。測定の結果、溶鉄の放射率は、3.5 mass% C までは、弱い正の依存を、それ以上では強い依存を示すことが明らかとなったが[2]、このような C 濃度依存の発現機構は明らかになっていない。一般に金属の放射率は、その電気抵抗率と密接に関係していると言われている[3]。放射率の C 濃度依存性を議論するためには、溶鉄の電気抵抗率の C 濃度依存性が必要である。これについては、小野らの回転磁場法による報告がある[4]。しかしながら、測定が困難なことから、それ以降の報告は見当たらない。上述の機構解明には、正確な電気抵抗率の値が必要であり、別の方法を用いて過去のデータの再現性を確認する必要がある。

熔融金属の電気抵抗率測定はまた、四端子法により行われた例がある[5, 6]。図 1 にその概念図を示す。石英製のセルに熔融金属を入れ、リード線を設置する。外側のリード線に電流を供給し、内側のリード線間の電位差を測定して、試料の電気抵抗を決定する。しかしながら、図 1 のような特殊な形状の測定セルを石英やアルミナで作製する必要があったため、測定は容易ではなく、報告例は少ない。また、測定セルおよびリード線と熔融金属との反応性を考えると、長時間測定を行うことは不可能である。試料の汚染を極力抑制し、精度の高いデータを得るためには、一つのセルでは一つの温度のみの測定に限る必要がある。昨今のプロセスシミュレーションの需要に対応するために、多種類の試料のデータを温度の関数として測定することを考えると、測定条件の数だけセルを作製する必要がある。しかしながら、従来の方法では、セル構造の特殊性ゆえ、そのような測定は時間的にも経済的にも非効率であり、より簡便な熔融金属用電気抵抗率測定法の開発が望まれる。

本研究では、四端子法に基づくが、上記の従来の問題点を解決した、非常に簡便かつ高精度に熔融金属の電気抵抗率を測定できるプローブを開発することを目的とする。本測定プローブは、作製が簡単である以外に、作製費用も比較的安価であるという特徴がある。しかしながら、非常に簡単な原理に基づくにもかかわらず、従来その測定原理の妥当性が検証されたことはなかった。本研究では、まず測定原理の妥当性を低融点金属(Ga および Sn)の測定で確認し、最終的に、溶鉄への適用を試みることとする。

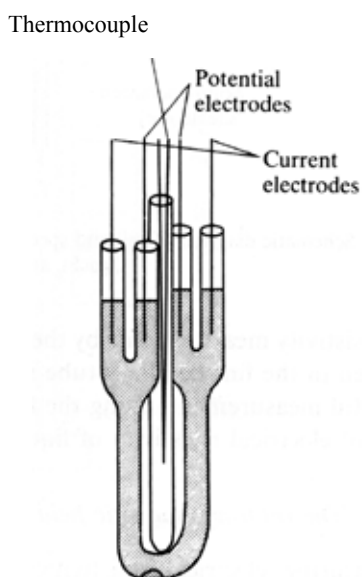


図1 従来の四端子法測定プローブ

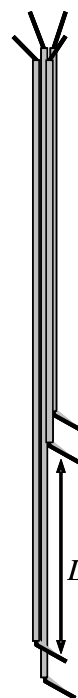


図2 本研究で提案する測定プローブ
(L型プローブ)

2 測定原理と測定プローブの開発

図2に本研究で提案する四端子法に基づく電気抵抗率測定プローブの概略を示す。

測定では、試料金属を容器(断面積 A)に熔融し、図2のプローブを浸漬する。各端子は先端部分を除いて絶縁している。上下の端子間に電流(I)を供給し、中間の二端子間(距離 L)の電位差(V)を測定する。熔融金属の電気抵抗率(ρ)は、 $\rho = C(V / I)$ と表せる。ここで C は、 A および L の値、電気力線の平行性からのずれを補正するセル定数である。 C の値は、電気抵抗率既知の液体金属の測定から決定する。その後、同様のプローブと試料容器を用いて、未知試料で I および V の値を測定すれば、 $\rho = C(V / I)$ の関係より、電気抵抗率が決定できる。

溶鋼などの高融点金属にこの方法を適用する際には、以下の問題があると考えられる。

①電極が試料に溶解する。

②プローブを試料に挿入する際、試料に対して垂直に挿入できない(斜めに入る)可能性が高く、端子位置が理想状態からかけ離れてしまう。

これらの影響を抑えるために、点型プローブを考案した。

本研究では、以下のプローブおよび条件で、熔融金属の電気抵抗率測定を行った。

○L型プローブ: 図2に示したプローブを用い、断面積 A の試料容器に挿入する。

○点型プローブ: 図2に示したプローブ電極の先端部分をカットして、点状の電極とする。さらに、これを十分な長さの石英またはアルミナ管(断面積 A)の中心部に固定する。電気抵抗率測定時には、このプローブを熔融金属中に浸漬する。熔融金属の容器の大きさは、プローブが入る大きさであれば十分であり、容器の形状によらない測定ができると考えられる。

測定方法の妥当性を検討するために、試料としてガリウムおよびスズを用いた。電極端子にはタングステン線(直径 0.3 mm または 0.5 mm)を用いた。図2における内側の端子間距離(L)は約 40 mm とした。L型プローブの試料容器は内径約 10 - 11 mm の石英るつぼとした。点型プローブに取り付ける管は内径約 10 - 11 mm の石英またはアルミナ管とし、試料容器として直径約 24 mm の石英またはアルミナ製タンマン管を用いた。

3 測定方法の検証

3-1 熔融ガリウムおよび熔融スズの電気抵抗率測定

図3および図4に熔融ガリウムおよび熔融スズの電気抵抗率を測定した際の電流と電圧の関係を示す。点型プローブについての結果を示した。電流と電圧の間には良い直線性があることがわかる。この傾きから抵抗を求め、プローブ定数を $C=1$ と仮定して電気抵抗率を算出した。また、L型プローブの場合においても、図3および図4と同様に良好な直線性が得られた。

3-2 セル定数および測定条件の検証

図5および図6にセル定数を $C=1$ と仮定して得られた熔融ガリウムおよび熔融スズの電気抵抗率の温度依存性をそれぞれ示す。図には文献値も示してある。L型プローブおよび点型プローブは同程度の測定のばらつきをもっていること、また、いずれのプローブを用いても文献値[5, 7]と一致した値が得られることがわかる。さらに、スズの測定から、約 900 K の温度までは、本測定方法により、電気抵抗率測定が可能であることがわかる。

3-3 その他の測定条件の検討

図5および図6より、本方法により電気抵抗率測定が可能であることが示唆されたが、点型プローブを熔融鉄などの高融点金属の測定に適用するためには、さらに、プローブの浸漬高さや高温保持によって電気抵抗率が変化しないことを確かめておく必要がある。

図7は、熔融ガリウムの電気抵抗率測定における点型プローブの浸漬高さ依存性を示して

いる。高さを変化させても一致した値が得られることから、プローブの浸漬高さは測定に影響しないことがわかる。

図8は673 Kにおける溶融スズの電気抵抗率と保持時間の関係を示している。60 min 保持しても、良く一致した値が得られていることから、端子と試料は反応せず、高温の測定が可能であることがわかる。

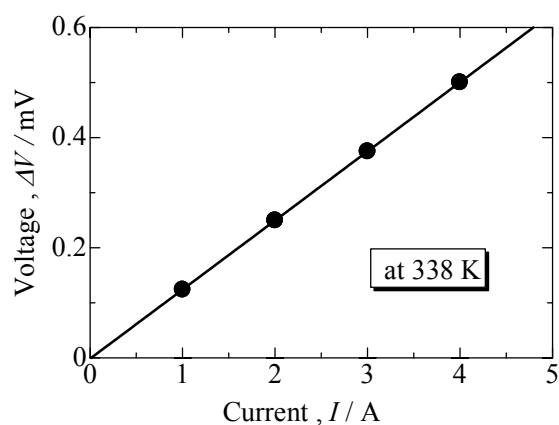


図3 点型プローブを用いた溶融ガリウムの電気抵抗率測定における電流と電圧の関係

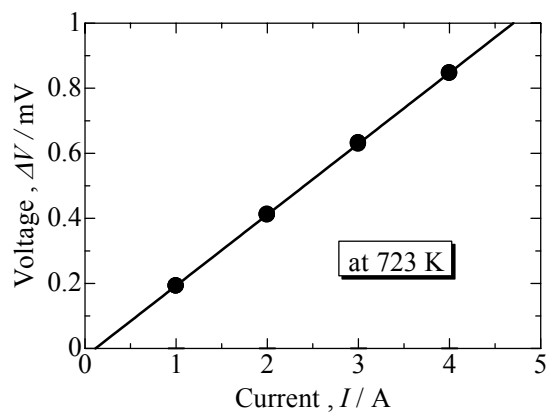


図4 点型プローブを用いた溶融スズの電気抵抗率測定における電流と電圧の関係

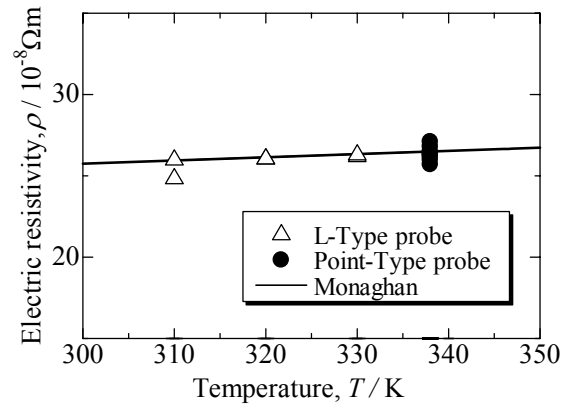


図 5 溶融ガリウムの電気抵抗率の温度依存性

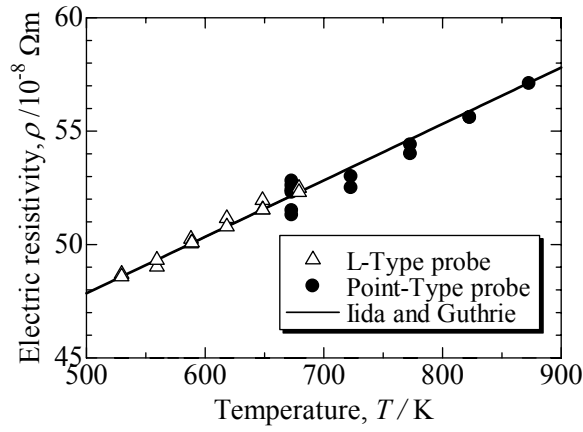


図 6 溶融スズの電気抵抗率の温度依存性

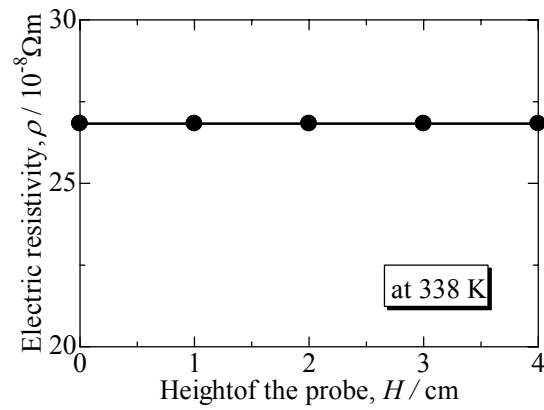


図 7 溶融ガリウムの電気抵抗率のプロブ高さの関係 (点型プローブ)

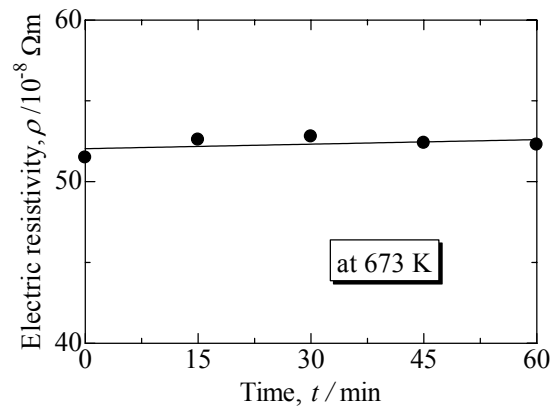


図 8 溶融スズの電気抵抗率と保持時間の関係
(点型プローブ)

4 溶融 Fe-C 合金の電気抵抗率の測定

試料として、Fe-4mass%C 合金を用いた。試料は、電解鉄と黒鉛粉末を混合し、黒鉛るつぼに入れ、高周波炉を用いて溶解して作製した。電気抵抗率測定には点型プローブを用い、1573 K, Ar 雰囲気下において測定を行った。試料が融解したことを確認した後、測定プローブを試料に浸漬し、ただちに電気抵抗率測定を行った。

測定された電気抵抗率は、 $1.74 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$ と得られ、文献値[4]よりも100倍程度大きい値であった。図9に測定後に取り出したプローブの断面写真を示す。電極の先端部には鉄が付着しているが、プローブ形状は測定前と変わっていないことが確認できた。また、絶縁管内のタングステン線を確認したところ、一部で断線していた。これは、Ar 雰囲気中もしくは絶縁管中の残留酸素によりタングステン線が酸化したためと考えられる。電気抵抗率が大きく測定された原因は、タングステン線が酸化により断線したことが原因であるといえる。以上より、測定雰囲気の調整と測定の短時間化により、高温溶融金属の電気抵抗率測定も可能であると考えられる。

5 まとめおよび今後の研究

溶融金属の電気抵抗率を簡易に測定できるプローブを開発した。ガリウムおよびスズの電気抵抗率を測定し、900 K の温度まで測定が可能であることを確認した。それ以上の温度域へも適用可能であるが、電極の酸化および電極と試料との反応が起きる可能性があるため、雰囲気の調整およびより短時間で測定する技術が必要となる。高温溶融金属の電気抵抗率測定が可能になった後は、Fe-C 合金の電気抵抗率を温度および組成の関数として測定し、垂直分光放射率の C 濃度依存性の解釈に利用する。

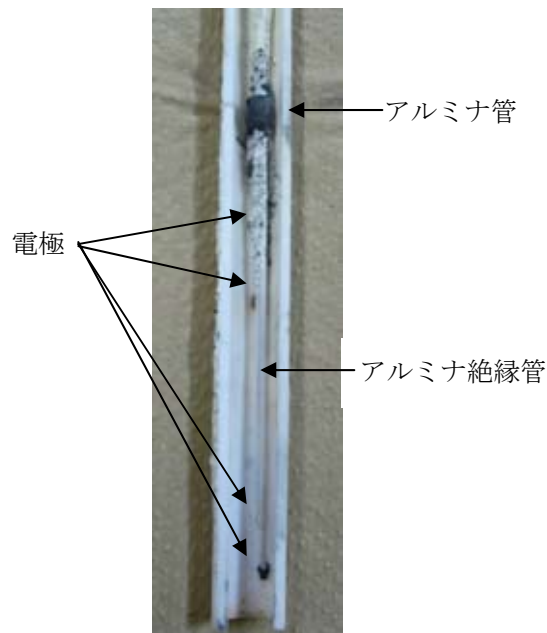


図9 実験後の点型プローブ断面写真

謝辞

本研究は、(財)JFE21世紀財団の技術研究助成により行われたものであり、ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) M Susa, A Kushimoto, H Toyota, M Hayashi, R Endo, Y Kobayashi: ISIJ International, **49** (2009) 1722.
- 2) 杉森薫, 遠藤(小嶋) 理恵, 須佐匡裕: 材料とプロセス, **21** (2008) 110.
- 3) R Tanaka, T Sato, M Susa: Metall. Mater. Trans. A, **36A** (2005) 1507.
- 4) 小野陽一, 平山勝久, 古川和博: 鉄と鋼, **60** (1974) 34.
- 5) T. Iida and R. I. L. Guthrie: *The Physical Properties of Liquid Metals*, (Clarendon Press, Oxford, U.K., 1993).
- 6) Y Kita, Z Morita: J. Non-Cryst Solids, **61 & 62** (1984) 1079.
- 7) B J Monaghan: Int. J. Thermophys., **20** (1999) 677.