

UDC 669.187 : 541.133 : 621.317.33

論 文

## 改良された四端子法による溶融鉄，コバルト，ニッケルの電気抵抗測定\*

喜多 善史\*\*・大口 滋\*\*\*・森田善一郎\*\*\*\*

## Measurement of Electrical Resistivity of Molten Iron, Cobalt, and Nickel by Improved Four-Probe Method

Yoshi fumi KITA, Shigeru OHGUCHI, and Zen-ichiro MORITA

## Synopsis:

For the precise measurement of the electrical resistivity of molten metals at high temperature, the four-probe method has been improved by use of a newly designed cell in which the four electrodes made of the same material as the specimen were installed.

The results of the preliminary experiment on molten tin and copper were in excellent agreement with those of the previous studies by other investigators, and it was proved that "the improved four-probe method" was quite suitable for the measurement of the electrical resistivity of molten metals at high temperature.

The electrical resistivity of molten iron, cobalt and nickel, obtained in the temperature range from melting point to about 1 660°C (iron) and 1 620°C (cobalt and nickel), showed a linear dependency on temperature as represented by the following equations.

$$\text{Fe: } \rho(\mu\Omega \cdot \text{cm}) = 0.0154 t(^{\circ}\text{C}) + 112.3$$

$$\text{Co: } \rho(\mu\Omega \cdot \text{cm}) = 0.0192 t(^{\circ}\text{C}) + 91.8$$

$$\text{Ni: } \rho(\mu\Omega \cdot \text{cm}) = 0.0116 t(^{\circ}\text{C}) + 70.2$$

Probable error in the measurement was estimated to be about  $\pm 0.2\%$ . The ratio of the resistivity of the liquid metal ( $\rho_l$ ) to the solid metal ( $\rho_s$ ) at melting point was evaluated to be 1.06, 1.14 and 1.40 for Fe, Co and Ni respectively.

## 1. 緒 言

溶融金属の電気抵抗は溶湯の電磁輸送，電磁攪拌，誘導加熱装置などの操業・設計に関する基礎データとして重要であることは言うまでもないが，また溶融金属の原子構造や電子状態に関する知見を得る上でも他の物理的性質とともにきわめて重要である。したがって，溶融金属の電気抵抗に関しては過去に多くの測定が行われ，低融点金属および合金については一般に精度の高い測定値が求められている。

一方，周知のように，Fe, Co, Ni など鉄族金属は冶金学的にもきわめて重要な金属であるにもかかわらず，これらの溶融状態における電気抵抗測定は，他の物性値測定と同様に，高温における実験技術上の困難さのゆえに精度が悪く，測定結果も測定者によつて大きく異つてい

る。さらに，鉄族を含む溶融遷移金属については，電子構造や電子輸送現象に関する理論はまだ十分に展開されておらず，その進展のためにも電気抵抗の正確な測定が望まれている。本研究ではこのような見地から，鉄族を含む溶融遷移金属の正確な電気抵抗測定を行うことを目的として，従来の測定方法に検討を加えて“改良された四端子法”を考案し，本法を用いて溶融 Fe, Co, Ni について電気抵抗測定を実施し，得られた測定結果に関して従来の結果と比較しながら測定精度の検討を行った。

## 2. 測 定 方 法

## 2.1 測定方法の検討

溶融金属の電気抵抗測定法は直接法と間接法とに大別され，直接法としては直流四端子法が，間接法としては回転磁場法が主に用いられている。

\* 昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 52 年 8 月 15 日受付 (Received Aug. 15, 1977)

\*\* 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University, Yamadakami Suita 565)

\*\*\* 大阪大学大学院 (現 新日本製鉄(株)生産技術研究所) (Graduate School, Osaka University, Now Process Technology R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

\*\*\*\* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University)

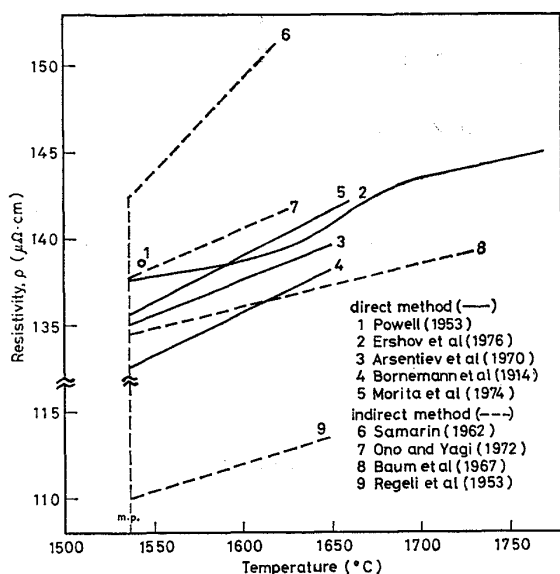


Fig. 1. Electrical resistivity of liquid iron obtained in the previous works.

回転磁場法は、回転磁場の中に置かれた試料に発生する誘導電流と磁場との相互作用により生じる試料の回転モーメントを測定して抵抗値を求める方法であり、抵抗値の算出に際して種々の理論的仮定や補正因子を含みまた試料の密度値を必要とするなど、直接法に比べて大きな誤差を伴う可能性があると考えられている。

一方、直流四端子法は、試料に電極を接して直流電流を通じ電圧降下を測定して抵抗値を求める方法であり、原理的に単純で装置も簡単であつて測定精度が高いため多くの低融点金属に対してこの方法が採用されている。しかしながら、熔融鉄族金属など高融点金属融体に対しては試料に接触して安定に作動する電極材料が見出されていないため、これらの熔融金属に対する直流四端子法の適用には多くの困難な問題が残されている。

従来の熔融純鉄についての電気抵抗測定の結果を Fig. 1 にまとめて示した。この図において、直接法による測定は POWELL ら<sup>1)</sup>、ERSHOV ら<sup>2)</sup>、ARSENTIEV ら<sup>3)</sup>、BORNEMANN ら<sup>4)</sup> および著者らによる以前の測定<sup>5)</sup> の 5 例であり、間接法による測定は SAMARIN<sup>6)</sup>、小野ら<sup>7)</sup>、BAUM ら<sup>8)</sup> および REGELI ら<sup>9)</sup> による 4 例である。

同図から明らかなように、電気抵抗の測定結果は直接法による 5 例の方が間接法によるものに比べて測定者間の結果の差は小さくよい一致を示しており、従来の測定結果からも絶対値測定については直接法は間接法に比べてより精度が高いということが推察される。

ところで、上記の直接法による 5 例の測定のうち 4 例においてはそれぞれタングステン<sup>1)3)</sup>、グラファイト<sup>4)</sup> および熔融銀<sup>5)</sup> などを電極材料として用いている。しかし

ながら前述のように、これらは溶鉄試料に直接接触して安定に作動する電極材料ではなく、タングステンおよびグラファイトは溶鉄にかなりの溶解度を持つこと、また熔融銀は測定温度において蒸気圧が著しく高いことなどにより、これらを電極材料として使用する限り測定時の試料純度の低下および熱起電力の影響など測定値の精度、再現性を悪くする要因は避けがたいものと思われる。

そこで本研究では、原理的には優れていると考えられる直流四端子法によつて熔融鉄族金属の電気抵抗測定を行うに際して、上述のように不安定な電極材料を用いずに四端子電極を構成するべく数年来検討を重ねた結果、他に適当な電極材料は見出されず結局四端子電極を試料と同一材質によつて構成することとした。このため新たに特殊な形状の測定セルを試作して、電極部分は固体に保ちながら試料の抵抗測定部分のみを溶解させて電気抵抗を測定する“改良された四端子法”を開発した。

なお、最近 ERSHOV ら<sup>2)</sup> により同様の原理を用いた熔融鉄合金の電気抵抗測定の試みが行われているが、これらの考案した測定セルは試料の熔融状態の変化に応じて抵抗測定部分が伸縮するので測定中にセル定数が変動し、このため正確にセル定数を決定することが困難であるものと思われ、測定誤差も 2% 程度と報告されている。

## 2.2 本測定法の特徴

本測定法の原理は従来の直流四端子法と本質的には同様であるが、主要な改良点は前述のように四端子電極部分が試料と同一材質によつて構成された特殊な測定セルを用いることである。

本研究において独自に考案・作製した測定セルの特徴と原理を以下に簡単に述べる。測定セルの模式図を Fig. 2 に、組立図および展開図を Fig. 3 に示した。測定セルは、高純度再結晶質アルミナ管を加工して Fig. 3 に示した形状、寸法のものを作製した。Fig. 2 に示したよ

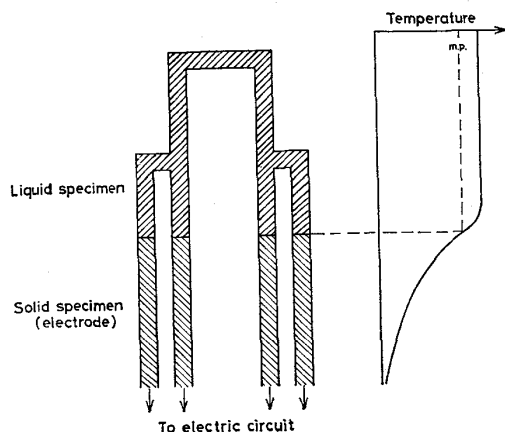


Fig. 2. Schematic diagram of cell and specimen.

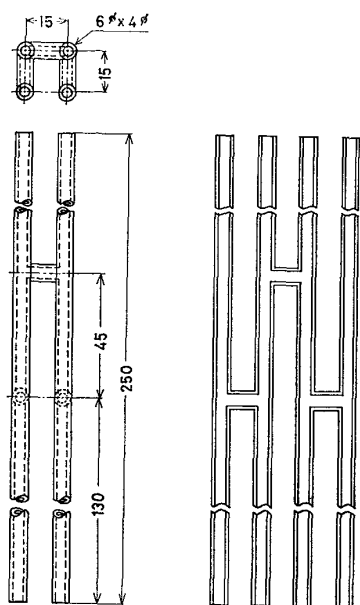


Fig. 3. Details of cell construction.

うに、測定セルは逆U字型の抵抗測定部分とこれから下方に伸びた四端子電極部分とから成っている。測定試料は斜線で示したようにこの两部分に連続して満たされている。測定時には同図の右側に示したような温度勾配をもうけ、抵抗測定部分においては試料を溶解させて一定温度に保ちながら、四端子電極部分の下方においては試料を固体のままで保持している。この固体試料から成る四端子電極部分には試料と同一材質の導線を接続し測定回路へ導いている。

このように特殊な測定セルを用いて、四端子電極部分および導線を試料と同一材質により構成することによる利点はつぎのようにまとめることができる。

i) 試料に対する電極材料の溶解・混入が全くない。すなわち、直接法による熔融鉄族金属などの電気抵抗測定において主要な技術的問題点の一つであった電極材料の使用に伴う問題は解消されたといえる。

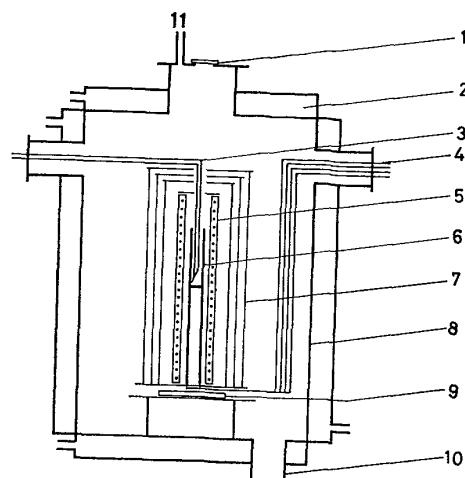
ii) 高温の熔融試料から室温の測定部までの回路を同一材質で構成することにより、熱起電力の影響が著しく軽減され高温においても安定な電位差測定が可能になる。

iii) 熔融試料の一端がつねに固相と接しているため、試料を凝固させるとき過冷度が小さく凝固に伴う液相と固相との抵抗値変化の測定が容易にできる。

本測定法は上記のような特徴をもっており、従来の四端子法に対して“改良された四端子法”といえることができる。

## 2.3 測定装置

装置の概略を Fig. 4 に示した。炉体容器は高真空加



1. Glass window, 2. Water cooling jacket, 3. Thermocouple  
4. Terminal to the electric circuit, 5. Molybdenum heater,  
6. Alumina cell, 7. Radiation shield, 8. Vacuum vessel,  
9. Magnesia disk, 10. Exhaust pipe, 11. To vacuum gauge

Fig. 4. Schematic diagram of the apparatus.

熱用に設計され室温における到達真空度は  $1 \times 10^{-5}$  Torr 程度である。

モリブデン炉は内径  $30 \text{ mm}\phi$  のアルミナ製炉芯管に直径  $1.8 \text{ mm}\phi$  のモリブデン線を測定セル下方の四端子電極部分で急激に温度が低下するように巻き付けたものであり、またセルの下端は底部の反射板を貫通してマグネシア製支持板に接しており自然放熱によつても温度勾配ができるような構造になっている。

なお、測温はセル上部の壁面に固定された Pt-6%Rh-Pt-30%Rh 熱電対により行つた。

## 2.4 測定操作

直径約  $3.5 \text{ mm}\phi$  の棒状金属試料を測定セルに挿入し、セルを炉体容器内に設置して容器を排気した後、モリブデン炉に通電加熱して試料を溶解させる。すなわち、抵抗測定部分および電極部分の上部において溶解した試料はセル内部を満たし測定回路を形成する。

試料の電気抵抗  $R_c$  は、四端子電極のうち一对の電流電極を通じて約  $300 \text{ mA}$  の回路電流を流したときの他の一对の電位差電極に現われる電位差  $E_c$  を測定し、この電流回路に直列に接続された標準抵抗 ( $R_s = 10 \text{ m}\Omega$ ) 両端の電位差  $E_s$  と比較することにより次式から求めた。

$$\frac{E_c}{E_s} = \frac{R_c}{R_s} \dots\dots\dots (1)$$

$E_c$  の測定に際しては、回路電流の方向を反転させて順逆両方向についての測定を数秒以内で迅速に行い、これによつて微少な熱起電力などの影響を打ち消すようにした。

測定中炉体容器内部は  $10^{-4}$  Torr 程度の真空中に保たれ

た。容器内にはモリブデン反射板、試料金属の蒸気などが存在しこれらが酸素ゲッターとして働くので実際の酸素ポテンシャルはかなり低下しているものと思われ、試料の酸化などは全く認められなかった。また測定セルはやや複雑な形状をしているので、熔融試料内部に気泡が発生すれば離脱が困難ではないかと懸念されたが、気泡発生に伴う測定電位差の急激な上昇や回路電流の遮断などは認められず、実際にはセル壁面と熔融試料との微細な間隙などを通して気泡が逸散しているものと思われる。

セル定数  $l/S$  ( $l$ : 試料の平均の長さ,  $S$ : 試料の平均断面積) は、試料測定の前に試料とほぼ同体積の水銀をセル内部に満たし、試料測定の場合と同様の手順で室温において水銀試料による電位差  $E_C(\text{Hg})$  および標準抵抗両端の電位差  $E_S(\text{Hg})$  を測定することにより次式から求めた。

$$\frac{l}{S} = \frac{R_S}{\rho_{\text{Hg}}} \cdot \frac{E_C(\text{Hg})}{E_S(\text{Hg})} \quad (2)$$

ここで  $\rho_{\text{Hg}}$  は水銀の室温における比抵抗値であり、ROLL and MOTZ<sup>10)</sup> および ADAMS and LEACH<sup>11)</sup> らによつて一般に引用されている値 (20°C において  $95.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $d\rho/dt = 0.09 \mu\Omega \cdot \text{cm}/\text{deg}$ ) を用いた。

これらの結果から試料の比抵抗値  $\rho$  を次式により求めた。

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{S}{l} (1 + \Delta) R_C \\ &= \frac{S}{l} (1 + \Delta) \cdot R_S \cdot \frac{E_C}{E_S} \quad (3) \end{aligned}$$

ここで  $\Delta$  は室温から測定温度までの測定セル(アルミナ)の線膨脹率であり、本測定では実測値  $0.014^*$  を用いた。

## 2.5 試料

予備実験に用いた Sn 試料は市販の純度 99.99% のものをアルゴン雰囲気中で溶解し、ガラス管により吸引採取して作製した。Cu 試料としては純度 99.95% の銅線材を用いた。

Fe, Co および Ni 試料は Table 1 に示したような組成のものを真空または水素雰囲気中で溶解し、直径約  $3.5 \text{ mm}\phi$  の棒状に作製したものを用いた。

なお、セル定数決定のための Hg 試料としては市販の水銀 (純度 99.9999%) を用いた。

## 3. 実験結果

### 3.1 予備実験の結果

本測定法の妥当性を検討するために、予備実験として熔融 Sn および Cu の電気抵抗を測定した。これらの測

\* 日本化学陶業株式会社による

Table 1. Chemical composition of specimens. (wt%).

| Iron   |        |        |        |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| C      | Si     | Mn     | P      | S      | Cu     | Ni     | Cr     |
| 0.002  | 0.005  | 0.003  | 0.003  | 0.006  | <0.005 | 0.008  | <0.005 |
| Cobalt |        |        |        |        |        |        |        |
| Mo     | Al     | Ti     | Co     | V      | O      | N      |        |
| 0.003  | 0.001  | <0.005 | <0.005 | <0.005 | 0.0088 | 0.0020 |        |
| Nickel |        |        |        |        |        |        |        |
| Si     | S      | Pb     | Cu     | Fe     | Co     | Al     | Mg     |
| 0.005  | 0.0007 | 0.001  | 0.0025 | 0.007  | 0.08   | 0.001  | 0.002  |

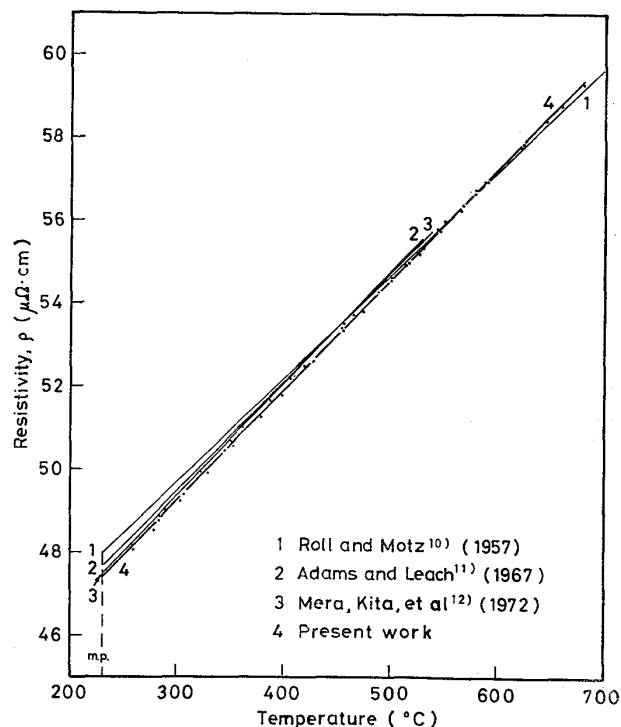


Fig. 5. Electrical resistivity of liquid tin.

定結果を他の測定者による従来の結果とともにそれぞれ Fig. 5 および Fig. 6 に示した。

熔融 Sn の電気抵抗は Fig. 5 に示したように温度とともに直線的に増加し、他の測定者<sup>10)11)</sup> および著者の一人ら<sup>12)</sup> による従来の測定結果ときわめてよく一致している。

熔融 Cu については異なる試料を用いた 3 溶解の測定

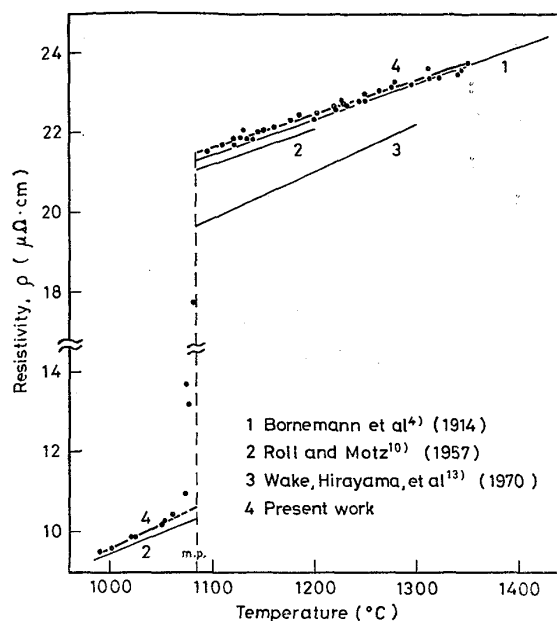


Fig. 6. Electrical resistivity of pure copper.

を行い、そのすべての測定点を Fig. 6 に示した。これら3溶解の測定結果はきわめてよく一致しており、再現性が非常に良好であることを示している。本測定結果は和気ら<sup>13)</sup>の結果に比べて絶対値がやや大きく温度係数がわずかに小さくなっているが、BORNEMANN ら<sup>4)</sup> および ROLL and MOTZ<sup>10)</sup> の結果ときわめてよく一致している。また同図においては溶融 Cu の凝固に伴う抵抗値変化も明瞭に表わされている。

以上の測定結果をまとめると、溶融 Sn および Cu の電気抵抗の温度変化は測定温度範囲において直線的であり、すべての測定点に対して最小二乗法を適用することにより次式で表わすことができる。

$$\left. \begin{aligned} \text{Sn} : \rho (\mu\Omega \cdot \text{cm}) &= 0.02673 t (^\circ\text{C}) + 41.22 \\ \text{Cu} : \rho (\mu\Omega \cdot \text{cm}) &= 0.00837 t (^\circ\text{C}) + 12.44 \end{aligned} \right\} \dots (4)$$

また Cu について融点における液相および固相の抵抗値 (それぞれ  $\rho_l$  および  $\rho_s$ ) の比を上式および固体の測定値の外挿により求めると  $\rho_l/\rho_s = 2.03$  となり、これは ROLL and MOTZ<sup>10)</sup> の測定値 2.04 ときわめてよく一致している。

これら溶融 Sn および Cu に関する予備実験の結果より、本測定法は高温における溶融金属の電気抵抗測定法として精度および再現性がきわめて優れていることが認められた。

### 3.2 溶融 Fe, Co, Ni についての測定結果

溶融純鉄についての電気抵抗測定結果を従来の代表的な測定結果とともに Fig. 7 に示した。同図では異なる試料を用いた3溶解の測定点を各溶解ごとに異なる記号で表わしている。溶解1および溶解2については昇温お

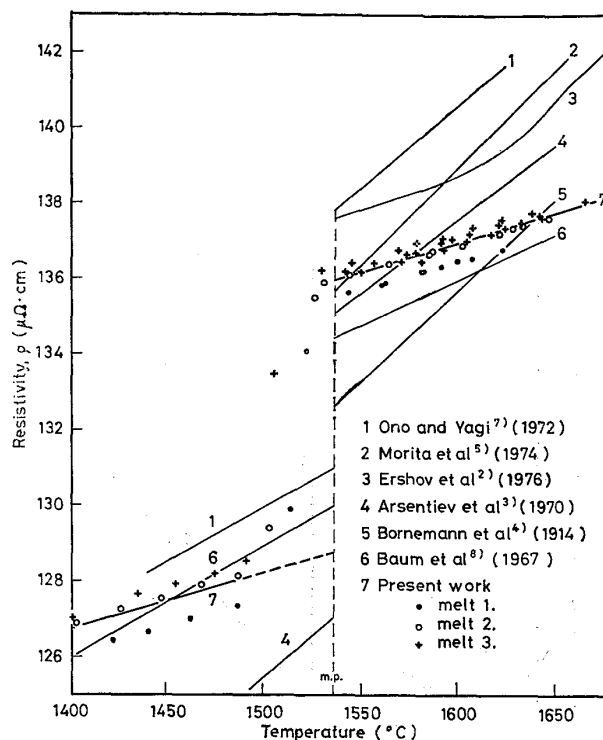


Fig. 7. Electrical resistivity of pure iron.

よび降温の両過程で測定した結果を示し、また溶解3については昇温、降温に引続いてさらに再昇温、再降温を行つた過程についての測定結果を示した。Fig. 7 から明らかなように、本測定結果においては溶融純鉄の電気抵抗は測定温度範囲内で温度上昇とともに直線的に増加し、同一溶解における測定点はほぼ一つの直線で表わされ、また昇温過程と降温過程とにおける測定点の間に差異は見出されずいわゆるヒステリシスは認められなかった。さらに3溶解すべての測定結果もきわめて良好な一致を示しており、測定値の再現性が非常に優れていることを示唆している。なお、本測定結果は従来の結果に比べて電気抵抗の温度係数がかなり小さな値となっている。これに関する詳細な検討は後述する。

溶融 Co および Ni についての測定結果を従来の測定結果とともにそれぞれ Fig. 8 および Fig. 9 に示した。Co に関しては2溶解、Ni に関しては3溶解について昇温および降温の両過程で測定を行つた。これら溶融 Co および Ni の電気抵抗は、溶融純鉄の場合と同様、測定温度範囲内では温度上昇とともに直線的に増加しており、昇温過程および降温過程の測定値はよく一致し、かつ異なる試料を用いた各溶解に対する測定結果はきわめてよく一致し再現性は非常に良好であつた、ただし溶融 Co については溶解2、溶融 Ni については溶解3の測定結果において固相における測定点が示されていない。こ

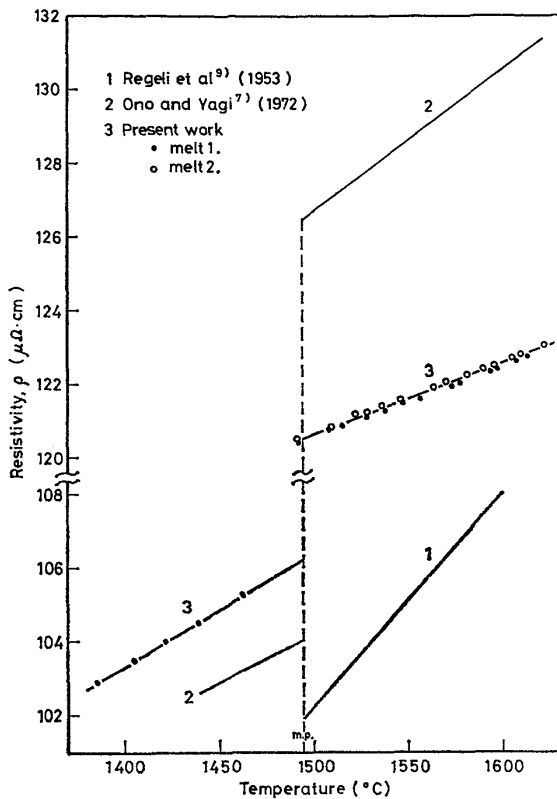


Fig. 8. Electrical resistivity of pure cobalt.

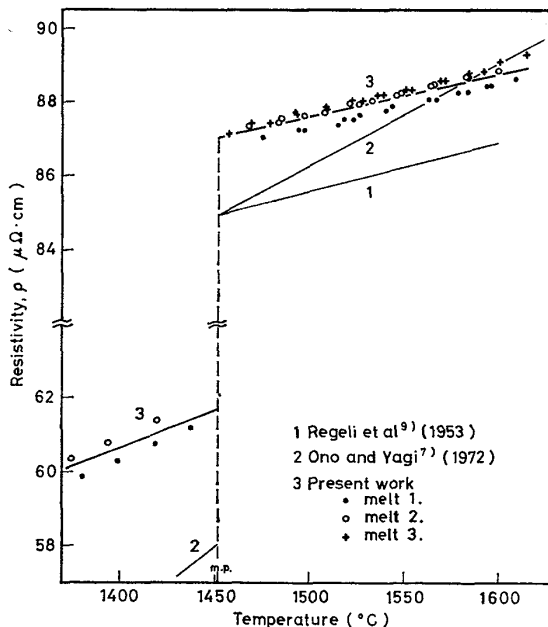


Fig. 9. Electrical resistivity of pure nickel.

れは凝固に際して試料中に発生したひけすまたは気泡のために測定回路が遮断され、凝固後の試料については測定を行うことができなかったためである。

以上の測定結果について各試料金属ごとにすべての測定点に対して最小二乗法を適用すると、熔融 Fe, Co および Ni の電気抵抗は測定温度範囲において次式によつ

て表わされる。

$$\text{Fe} : \rho (\mu\Omega \cdot \text{cm}) = 0.0154 t (^\circ\text{C}) + 112.3 \quad (t : \text{m. p.} \sim 1664^\circ\text{C})$$

$$\text{Co} : \rho (\mu\Omega \cdot \text{cm}) = 0.0192 t (^\circ\text{C}) + 91.8 \quad (t : \text{m. p.} \sim 1622^\circ\text{C})$$

$$\text{Ni} : \rho (\mu\Omega \cdot \text{cm}) = 0.0116 t (^\circ\text{C}) + 70.2 \quad (t : \text{m. p.} \sim 1615^\circ\text{C})$$

... (5)

Fig. 7~9 において本測定結果を表わす太い直線は上式をそれぞれ図示したものである。またこれらの図に示された融点以下における太い直線は、固相における測定点に対して同様の操作で得られたものである。これらの結果から求められた融点における抵抗値の比  $\rho_l/\rho_s$  は Fe, Co および Ni に対してそれぞれ 1.06, 1.14 および 1.40 となった。

#### 4. 考 察

##### 4.1 測定精度および誤差について

Fig. 7~9 に示した熔融 Fe, Co および Ni についての測定結果に関して、本実験における測定精度を表わす一つの指標として、(5) 式で与えられる値からの各測定点の偏倚が測定誤差を表わすものとみなして確率誤差の絶対値  $\varepsilon$  および相対値  $\varepsilon/\rho$  を求めるとつぎのようになる。

$$\text{Fe} : \varepsilon = 0.17 \mu\Omega \cdot \text{cm} \quad \varepsilon/\rho = 0.13\%$$

$$\text{Co} : \varepsilon = 0.05 \mu\Omega \cdot \text{cm} \quad \varepsilon/\rho = 0.04\%$$

$$\text{Ni} : \varepsilon = 0.14 \mu\Omega \cdot \text{cm} \quad \varepsilon/\rho = 0.16\%$$

..... (6)

熔融 Co については他に比べて確率誤差が小さな値となつてはいるが、これは熔融 Co に関する測定が 2 溶解し

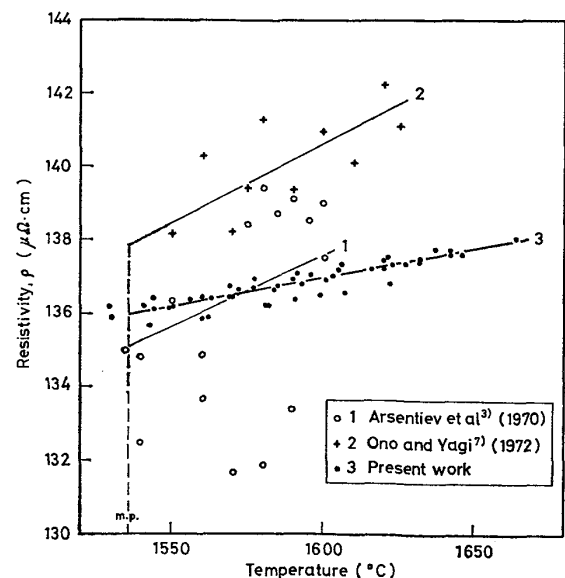


Fig. 10. Comparison of the electrical resistivity for liquid iron.

が行われていないためであると考えられ、測定回数を増せば溶融 Fe および Ni の場合と同程度の確率誤差を示すものと思われる。

つぎに溶融純鉄についての測定精度を比較検討するために、Fig. 10 には本測定結果とともに最近の代表的な測定例である直接法による ARSENTIEV ら<sup>3)</sup> および間接法による小野ら<sup>7)</sup> の結果を示した。なお、本法と同様の原理による ERSHOV ら<sup>2)</sup> の最近の測定については、2.1 で述べたようにセル定数の決定に関して問題があると思われる上に、測定点が少く結果の詳細が示されていないので、測定精度の検討が困難でありここでは取り上げなかった。Fig. 10 では各測定者ごとに全測定点を表示してある。この図からも明らかなように、本測定結果は従来の結果に比べて測定点のばらつきが著しく小さくなっている。小野ら<sup>7)</sup> による測定では  $\epsilon = 0.79 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  と報告されており、また ARSENTIEV ら<sup>3)</sup> の測定点より同様にして確率誤差を求めると  $\epsilon = 1.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  というきわめて大きな値になるのに対して、本測定では前述のように  $\epsilon = 0.17 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  であつて前二者に比べて格段に小さくなつており、“改良された四端子法”の適用によつて測定精度が一段と向上したものと評価できる。

一方、本実験における測定値の相対誤差を測定原理の上からつぎのように評価することができる。電気抵抗の算出に用いた(2)および(3)式をまとめると次式が得られる。

$$\rho = (1 + \Delta) \cdot \rho_{\text{Hg}} \cdot \frac{E_C}{E_S} \cdot \frac{E_S(\text{Hg})}{E_C(\text{Hg})} \dots\dots\dots (7)$$

上式の数値を全微分すると、電位差測定に伴う相対誤差は次式の各項により表わされる。

$$\left| \frac{\delta \rho}{\rho} \right| = \left| \frac{\delta \Delta}{1 + \Delta} \right| + \left| \frac{\delta \rho_{\text{Hg}}}{\rho_{\text{Hg}}} \right| + \left| \frac{\delta E_C}{E_C} \right| + \left| \frac{\delta E_S}{E_S} \right| + \left| \frac{\delta E_S(\text{Hg})}{E_S(\text{Hg})} \right| + \left| \frac{\delta E_C(\text{Hg})}{E_C(\text{Hg})} \right| \dots\dots\dots (8)$$

この式においてセルの線膨脹率に関する第1項は線膨脹率そのものが  $\Delta = 0.014$  と小さく、かつ一連の測定に同一材質のセルを使用しているので無視することができる。水銀の比抵抗値に関する第2項は、セル定数決定時の水銀の温度測定に伴う誤差を  $\pm 1^\circ\text{C}$  とすると約  $1.0 \times 10^{-3}$  となる。第3項以下の電位差測定の誤差は、デジタル電位差計の指示値の安定性を考慮した読取精度が  $\pm 0.2 \mu\text{V}$  であり、また  $E_C = E_S = 3 \text{ mV}$ ,  $E_C(\text{Hg}) = 2.2 \text{ mV}$ ,  $E_S(\text{Hg}) = 3 \text{ mV}$  であつたので、 $3.1 \times 10^{-4}$  と見積られる。これらの値を(8)式に代入することにより、電位差測定に伴う相対誤差は

$$\left| \frac{\delta \rho}{\rho} \right| = 1.4 \times 10^{-3} \dots\dots\dots (9)$$

と評価される。

なお試料温度の測定に伴う誤差は  $\pm 5^\circ\text{C}$  と考えられるので、これによる抵抗値の見かけの誤差は溶鉄に対して

$$\left| \frac{\delta \rho_T}{\rho} \right| = 6 \times 10^{-4} \dots\dots\dots (10)$$

となり、測定原理の上から評価される相対誤差は結局つぎのように与えられる。

$$\left| \frac{\delta \rho}{\rho} \right|_{\text{total}} = \left| \frac{\delta \rho}{\rho} \right| + \left| \frac{\delta \rho_T}{\rho} \right| = 2.0 \times 10^{-3} = 0.2\% \dots\dots\dots (11)$$

上式の値は(6)式で与えられた溶融純鉄に対する確率誤差の相対値 0.13% とほぼ等しく、結局本実験における測定誤差は 0.2% 程度と見積られる。

以上の考察で明らかなように、電気抵抗の絶対値測定に影響をおよぼす最大の誤差は、本実験においてはセル定数決定時の水銀の比抵抗値に関する誤差であり、本測定結果における異なる溶解の間の結果の不一致はおもにこの誤差に起因するものと考えられる。

ところで、このようにして見積られた誤差には、熱起電力および外部からのノイズによる電位差指示値の漂動、測定セル内の溶融試料における気泡の発生やセル壁面と試料との濡れ性の変化などに伴う抵抗値の時間変化などからもたらされる誤差は十分には評価されていないと考えられ、実際には測定誤差は(14)式の値よりも若干大きいものと思われる。また一方、測定値のばらつきから見積られた確率誤差も、本実験のように2ないし3溶解という少ない測定から求められた(6)式の値よりも実際には若干大きいものと考えられる。

#### 4.2 本測定結果と従来の測定値との比較

本測定結果のうち、融点における溶融金属の電気抵抗  $\rho_l$ 、融点における液相と固相との抵抗値の比  $\rho_l/\rho_s$ 、および電気抵抗の温度係数  $d\rho/dt$  を、従来の代表的な測定値とともに Table 2 に示した。

溶融 Sn および Cu に関する測定結果は従来の結果ときわめてよく一致している。

溶融 Fe, Co および Ni の測定結果に関しては、 $\rho_l$  および  $\rho_l/\rho_s$  の値は従来の結果とほぼ等しいが、 $d\rho/dt$  の値は溶融 Ni について REGELI ら<sup>9)</sup> の値とよく一致していることを除いては、いずれも他の測定値に比べてかなり小さな値となつている。本測定において求められた温度係数のこのような小さな値が、これら溶融遷移金属の本来の性質を表わすものかそれとも本測定の実験技術上の問題点に由来するものかを明らかにするため、以下に本測定および従来の測定の問題点を若干考察する。

まず本測定の実験技術上の問題点としては、測温をセ

Table 2. Comparison of the results.

| Specimen | Investigator                  | $\rho_l$ | $\rho_l/\rho_s$ | $d\rho/dt$ |
|----------|-------------------------------|----------|-----------------|------------|
| Sn       | ROLL and MOTZ <sup>10)</sup>  | 48.0     | 2.10            | 0.0250     |
|          | This work                     | 47.42    |                 | 0.02673    |
| Cu       | ROLL and MOTZ <sup>10)</sup>  | 21.1     | 2.04            | 0.00886    |
|          | This work                     | 21.50    |                 | 0.00837    |
| Fe       | POWELL <sup>1)</sup>          | 138.6    | 1.09            | 0.0389     |
|          | ARSENTIEV et al <sup>3)</sup> | 135.1    | 1.06            |            |
|          | ONO and YAGI <sup>7)</sup>    | 137.8    | 1.05            |            |
|          | This work                     | 135.9    | 1.06            |            |
| Co       | REGELI et al <sup>9)</sup>    | 102      | 1.05            | 0.061      |
|          | ONO and YAGI <sup>7)</sup>    | 126.5    | 1.21            | 0.0384     |
|          | This work                     | 120.5    | 1.14            | 0.0192     |
| Ni       | REGELI et al <sup>9)</sup>    | 85.0     | 1.3             | 0.013      |
|          | ONO and YAGI <sup>7)</sup>    | 85.0     | 1.47            | 0.0280     |
|          | This work                     | 87.0     | 1.40            | 0.0116     |

$\rho_l(\mu\Omega\cdot\text{cm})$ : Resistivity of the liquid metal at melting point  
 $\rho_l/\rho_s$ : Ratio of the resistivity of the liquid metal to the solid metal at melting point  
 $d\rho/dt(\mu\Omega\cdot\text{cm}/\text{deg})$ : Temperature coefficient of the resistivity of the liquid metal

ル外壁面に固定された熱電対により行っているのでは実際の試料温度と測定温度とは若干の差があると思われること、および抵抗測定部分の試料の温度が完全には均一でないことなどが挙げられる。しかし試料の融点が電気抵抗の変化からほぼ正確に検出されていることを考慮すると、試料温度と測定温度との間には温度係数の値に影響を与えるほど大きな差はないものと考えられる。またかりに試料温度が多少不均一であつたとしても、その不均一の程度が  $150^\circ\text{C}$  ぐらいの測定温度範囲で急激に変化して温度係数の値に影響を与えることも考え難い。さらに本測定法は原理的にはきわめて単純であり、温度係数の値を大きく変えるような要因は他には考えられない。その上予備実験として行つた溶融 Sn および Cu に関する測定結果は温度係数を含めて従来の結果ときわめてよく一致していることを考え合せると、本測定の技術上の問題点のみからこのような温度係数の大きな差異を説明することはできない。

一方、従来の測定における実験技術上の問題点を考えてみる。間接法による測定については 2.1 において検討したように種々の理論的仮定や補正が多く、測定結果もそれに起因する誤差を伴うものと思われ、Table 2 に示した小野ら<sup>7)</sup>および REGELI ら<sup>9)</sup>の間接法による結果はこの見地から温度係数にかなりの誤差を含んでいるものと考えられる。直接法による最近の代表的な測定例である ARSENTIEV ら<sup>3)</sup>の結果では  $d\rho/dt=0.0389 \mu\Omega\cdot\text{cm}/\text{deg}$  であり測定温度範囲はわずかに  $65^\circ\text{C}$  であるからこの

間の抵抗値変化は  $2.6 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  にすぎない。しかるに前節で示したように測定値の確率誤差は  $\pm 1.7 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  であるから抵抗値変化は誤差の範囲に含まれ、 $d\rho/dt$  を評価するには測定精度が不十分であると思われる。

以上の考察でも明らかなように、従来の測定結果には多くの問題点が含まれており測定誤差も大きいものに対して、本測定の結果では測定誤差が  $\pm 0.2\%$  程度と小さくなつて精度も向上したものと思われ、このことから温度係数の値も本測定結果の方がより信頼できるものであると考えられる。

さらに、本法は溶融鉄族金属に限らず適当な電極材料が見出されていない溶融遷移金属など高融点の金属融体に対しても容易に適用することができるものと思われる。

## 5. 結 言

溶鉄を含む溶融遷移金属の正確な電気抵抗測定を行うことを目的として従来の測定方法に検討を加え、“改良された四端子法”を考案し、溶融 Fe, Co および Ni の電気抵抗を測定した。その結果はつぎのように総括される。

(1) 本測定法は電極部分を試料と同一材質で構成する特殊な測定セルを用いるので、従来の四端子法に比べて試料に対する電極材料の溶解、混入がなく、また熱起電力の影響が著しく軽減され安定した測定値が得られるなどの特徴をもっている。

(2) 本測定法の妥当性を検討するために行つた溶融 Sn および Cu の電気抵抗測定の結果は、再現性もよく従来の測定値ときわめてよく一致し、本法は高温における溶融金属の電気抵抗測定法として精度および再現性がきわめて優れていることが認められた。

(3) 本法によつて測定された溶融 Fe, Co および Ni の電気抵抗は測定温度範囲において温度とともに直線的に増加し、かつ昇温および降温過程における測定値の再現性はきわめて良好であり、その温度変化は次式によつて表わされる。また融点における液相と固相との電気抵抗の比  $\rho_l/\rho_s$  はつぎのように求められた。

$$\text{Fe: } \rho(\mu\Omega\cdot\text{cm}) = 0.0154 t(^{\circ}\text{C}) + 112.3$$

$$\rho_l/\rho_s = 1.06 \quad t: \text{m.p.} \sim 1664^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Co: } \rho(\mu\Omega\cdot\text{cm}) = 0.0192 t(^{\circ}\text{C}) + 91.8$$

$$\rho_l/\rho_s = 1.14 \quad t: \text{m.p.} \sim 1622^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Ni: } \rho(\mu\Omega\cdot\text{cm}) = 0.0116 t(^{\circ}\text{C}) + 70.2$$

$$\rho_l/\rho_s = 1.40 \quad t: \text{m.p.} \sim 1615^{\circ}\text{C}$$

これらの測定結果はおおむね従来の代表的な測定結果と一致しているが、電気抵抗の温度係数  $d\rho/dt$  は溶融 Fe, Co および Ni のいずれにおいても従来の測定値に比べ

てかなり小さな値となつた。

(4) 本実験の測定誤差は約0.2%と見積られ，従来の測定に比べて精度は著しく向上したと思われる。これまで適当な電極材料が見出されないために測定がきわめて困難であつた熔融鉄族金属の電気抵抗が本法によつて初めて正確に測定されたものと思われ，さらに本法は他の高融点金属融体に対しても適用することができる。

終りに，本研究を行うにあたり，銅試料を御提供いただきました三菱金属(株)大阪製錬所，および鉄，コバルト，ニッケル試料の加工に際して御便宜を賜りました(株)神戸製鋼所中央研究所主席研究員成田貴一博士，江上明氏に心から感謝の意を表します。

また本研究の一部は昭和46年度および51年度文部省科学研究費，ならびに昭和47年度石原・浅田研究助成金の補助により行われたことを付記し謝意を表明します。

#### 文 献

- 1) R. W. POWELL: *Phil. Mag.*, 44 (1953), p. 772
- 2) G. S. ERSHOV, A. A. KASATKIN, and I. V. GAVRILIN: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metally*, (1976)

- 2, p. 98
- 3) P. P. ARSENTIEV, S. I. FILIPPOV, and B. S. LISITSKII: *Izv. VUZov, Cher. Met.*, (1970) 3, p. 18
- 4) E. BORNEMANN and K. WAGENMANN: *Ferrum*, 11 (1914), pp. 276, 289, 330
- 5) 森田善一郎，喜多善史，大口 滋，足立 彰: *鉄と鋼*, 60 (1974), S123
- 6) A. M. SAMARIN: *JISI*, 200 (1962), p. 95
- 7) Y. ONO and T. YAGI: *Trans. ISIJ*, 12 (1972), p. 314  
小野陽一，平山勝久，古川和博: *鉄と鋼*, 60(1974), p. 2110
- 8) B. A. BAUM, P. V. GERID, and G. V. TYAGUNOV: *Fizika Metal.*, 24 (1967) 1, p. 181
- 9) A. R. REGELI and H. P. MOKROVSKY: *Zhur. Tekn. Fiz.*, 23 (1953), p. 2121
- 10) A. ROLL and H. MOTZ: *Z. Metallk.*, 48 (1957), p. 272
- 11) P. D. ADAMS and J. S. LL. LEACH: *Phys. Rev.*, 156 (1967), p. 178
- 12) Y. MERA, Y. KITA, and A. ADACHI: *Technol. Repts. Osaka Univ.*, 22 (1972), p. 445
- 13) 和気 誠，平山勝久，桑野緑郎，小野陽一，八木 貞之助: *九大工学集報*, 42 (1970), p. 951