



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

高温熱物性に魅せられて

My Researches about Thermophysical Properties at High Temperature

遠藤理恵

Rie Endo

東京工業大学 大学院理工学研究科
材料工学専攻 助教

1 はじめに

筆者が所属する金属化学講座・金属物理化学研究室では、須佐匡裕教授と小林能直准教授の下、物理化学と熱力学を基礎として製鋼工程に関連する研究を行っています。私はここで、製鋼分野に関連する熱物性の測定および熱物性の他分野への展開に携わってまいりました。例えば、金属とスラグの熱伝導率、光学定数を室温から高温の熔融状態を対象として測定しています。物質の本質を知るといふ点ではとても興味深いのですが、初めのうちは研究が点のようにしか感じられませんでした。最近の研究は、鋼の連続 casting 工程において使用されるモールドフラックスを介した鋼の冷却を中心としています。研究を行い、論文を執筆すると思いがけず当研究室・前身の研究室での研究成果を参考文献として引用する機会がございます。これまで脈々と続いてきた研究室の流れを感じ、点だと思っていたこれまでの研究が結びついているのが分かるようになってきました。この気持ちを大切にしたいと思うようになった頃、丁度、本稿を執筆する機会に恵まれました。この機会をいただきましたことに感謝申し上げ、筆者が携わってまいりました研究をご紹介します。

2 モールドフラックスの熱物性に関する研究

鋼の生産効率を向上させるために、上工程においては連続 casting 工程における効率化が求められています。連続 casting において、高速に casting するために単純に casting 片を高速で引き抜くと、casting 片には縦割れなどの欠陥が生じます。これは、鋼の不均一凝固・冷却に由来するもので、その対策として、casting 片の緩冷却が試みられています。

連続 casting において、溶鋼は casting 型に流し込まれ、鋼は表面から徐々に冷却されていきます。このときに、鋼の冷却速度を

制御するのが、casting 片 / casting 型間に存在するモールドフラックスです。モールドフラックスは、伝熱以外にも casting 片 / casting 型間の潤滑、また casting 片の再酸化防止などの役割も担っています¹⁾。フラックスフィルムは、約 1800 K から 600 K の温度域に存在し、液層、結晶層およびガラス層から成っています。その厚さは数 mm と薄いため、伝熱は伝導および放射によります。近年のモールドフラックスは、鋼の凝固の初期から結晶化するように設計されています。結晶化によって伝導伝熱は大きくなるものの、放射伝熱は大幅に低減できるため、casting 片の緩冷却につながります。これは、casting 片からの非常に強い放射光をフラックスの結晶相を用いて反射させることを原理としています^{2,4)}。

このことを Fig.1 に示すような放射伝熱モデルを立てて実証してまいりました。casting 片からの放射光は液相 / 固相界面で反射され、残りは固相で吸収または透過して casting 型へ到達します。定常状態では、固相で吸収されたエネルギーのうち一部は casting 片へ再放射されることになります。このモデルに基づき、放射伝熱を低減させるための種々の効果を評価しました。

このように、放射伝熱に着目したのは、スラグの熱伝導度の組成依存性は小さく、組成を変化させても伝導による熱流束はあまり変化しないと考えたためです^{6,7)}。Fig.2 にこれまで報告してきたモールドフラックスを介した casting 片から casting 型への放射伝熱流束 (I_{Total}) を結晶化度の関数として示します⁸⁾。結晶層はカスピディンまたは CaF_2 です。菱形 ($\diamond$) の結果は酸化鉄を含まない値で、それ以外は酸化鉄 (Fe_2O_3) を 1mass% 含んでいるときの結果です。菱形と白丸 ($\diamond$ と $\circ$) を比較すると、同じ結晶化度でも酸化鉄がない方が放射伝熱流束は小さくなります。フラックスには酸化鉄が不可避に含まれ、2 価の鉄イオンによる吸収が 500 nm から 1600 nm に存在するのに対し^{9,10)}、溶鋼からの放射光も 1600 nm を中心として高い強度で分布するため、この酸化鉄による吸収・再放

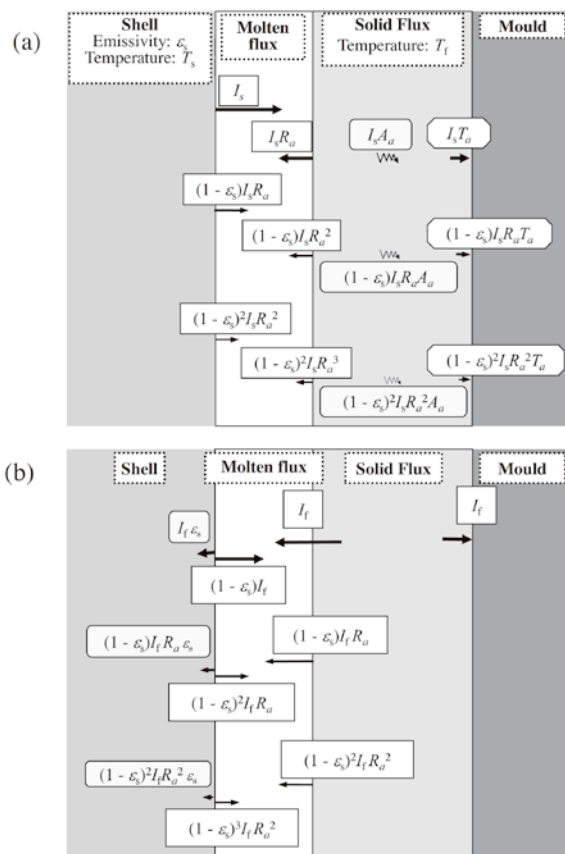


Fig.1 Evaluation of radiation heat flux: optical processes of radiations from (a) steel shell and (b) solid flux, where I , R , A , T and ε_s are radiative energy, apparent reflectivity, absorptivity transmissivity of solid flux, and emissivity of steel shell, respectively. The subscripts “s” and “f” represent steel shell and solid flux^{4,5)}.

射により、放射伝熱流束が増加することになります。結晶粒径を $1.9 \mu\text{m}$ 以上にすると放射伝熱流束は低下していることから、酸化鉄を含んでいてもその結晶粒径を調整することによって放射伝熱の低減ができると考えられます。また、結晶化度を大きくすることによっても、放射伝熱流束は小さくなります。これは、鋼からの放射光が結晶相とガラス界面において散乱されるためです。現在はさらなる放射伝熱流束の低減のために、ガラス相の光学特性の利用を考えています。

これまでのモールドフラックスを介した鋼の冷却に関する一連の研究において、そのきっかけは①溶融スラグの熱伝導率の組成依存性があまり大きくないこと^{6,7)} および②ガラスに遷移金属酸化物が含まれていると着色するようにガラスの光学特性が大きく変化すること^{9,10)} にありました。すなわち、伝導伝熱よりも放射伝熱の方が変化させやすいという着想を与えました。一方で、今後の方針としてガラス相の光学特性利用に至った経緯は、スラグの屈折率を測定してきたこと^{8,11)} でもあります。

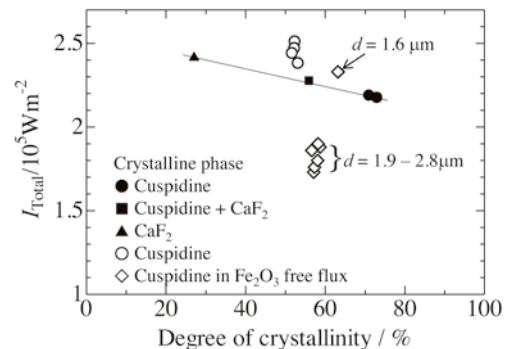


Fig.2 Total radiative heat flux as function of degree of crystallinity⁸⁾.

3 カルコゲン材料の熱物性に関する研究

鉄鋼プロセスは高温であるため、その熱物性値も高温での値が必要とされます。したがって、これまで培われてきた測定技術は、より低温(室温以上)へも比較的容易に適用できると考えられます。このような点から、相変化メモリなどに使用されるカルコゲン材料の熱物性に関する研究の依頼をいただき、熱伝導率、電気抵抗率および光学定数の測定装置の開発を行い、測定を行ってまいりました。

相変化メモリ(PCM)は次世代の不揮発性メモリとして注目されています¹²⁾。PCMの特徴として、既存のシリコンデバイスプロセスの適用が可能であること(低コスト化)、読み出しが速いことが挙げられます。記録材料には、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ などGe-Sb-Te系を基本とするカルコゲン材料が使用されています。記録材料は、結晶またはアモルファス状態をとり、データの読み取りは、電圧印加により抵抗値を検出することで行われます。すなわち、結晶状態では低抵抗、アモルファス状態では高抵抗であるため二値化データの判別ができます。メモリ動作は大きなパルス電流によって記録素子に結晶→アモルファスの相変化を起こさせることにより行なわれます。この操作ではジュール熱によって記録材料を融点以上の温度に加熱する必要があります。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ などは、アモルファス化しやすく、固体とアモルファス状態での電気抵抗率が大きく異なるために、記録材料として利用されています。最適な加熱を行うためには、新規記憶材料の開発および熱影響を考慮したメモリ構造の改良が必要不可欠とされています。いずれの場合も熱物性評価が必要であり、カルコゲン材料の電気抵抗率や熱伝導率を融点以上も含めた高温で求めることは、PCM材料の開発において必須となっています。

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の融点は900 K程度であり¹³⁾、鉄に比べるとかなり低いことが分かります。しかしながら、人体にとって有害な物質であるため、その対策を施した測定装置の開発が必

要になりました。Fig.3に液体の電気抵抗率測定のために開発したプローブの模式図を示します¹⁴⁾。試験管型の石英セルの中に試料と4端子プローブが入っています。セルを密閉して電気抵抗率の測定を可能にしました。その測定結果をFig.4に示します^{14,15)}。Ge₂Sb₂Te₅の電気抵抗率は固体状態では温度上昇とともに増加しますが、熔融するとだんだん小さくなるのが分かります。すなわち、固体では金属、液体状態では半導体のように振る舞うことを明らかにしました。また、光学定数の測定においても、エリプソメータと赤外線加熱装置を組み合わせて新規の装置を開発いたしました^{16,17)}。この装置を用いてSb₂Te₃の光学定数を液体状態と固体状態で測定したところ、融解すると可視光を透過するようになるという性質を見出しました。このようにGe-Sb-Te系カルコゲナイドは固体と液体で全く異なる性質を示します。金属とは違う性質はとても興味深いものです。

カルコゲナイドの電気抵抗率測定で開発した方法は、その後、溶鉄の電気抵抗率測定へも応用することができています¹⁸⁾。

4 今後の展開

鋼の圧延工程に関係する熱物性の研究これまでは、鉄鋼プロセスの上工程を中心として研究をまいりました。数年前より圧延工程、特に熱間圧延も対象としてきています。本年度より「スケールの伝熱特性支配因子調査研究会（主査：

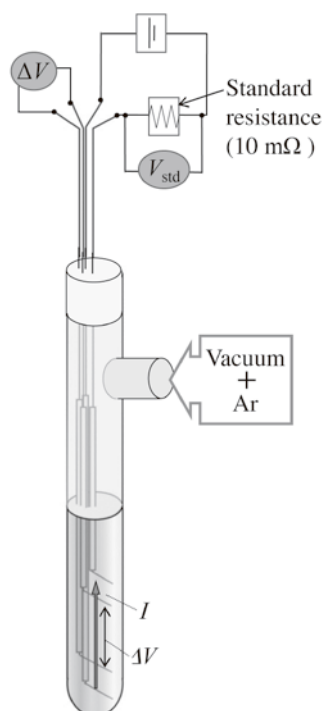


Fig.3 Schematic diagram of four-terminal probe for measurement of electric resistivity of liquid Ge₂Sb₂Te₅¹⁴⁾.

須佐匡裕先生)」に参加して活動を行っております。熱間圧延では、鋼の組織制御を行いながら冷却していくため、その温度制御方法が重要となります。鋼の表面には酸化スケールが形成しているので、鋼の冷却と言っても酸化スケールの存在を無視しては議論できません。これは、酸化スケールの熱伝導率が鋼よりもずっと小さいために、酸化スケールは鋼の冷却の熱抵抗として働くためです。厚さ100 μmもない酸化スケールが鋼の冷却速度をコントロールし、その品質に影響を及ぼすということがとても興味深く、その熱物性値測定に取り組んでいます。それまで行ってきた高温の研究ではバルク試料を対象としてきましたが、酸化スケールは厚膜であり、熱物性の測定方法にもまた工夫が必要です。熱拡散率測定には、従来のフラッシュ法に2層解析を組み合わせて、酸化スケールの熱拡散率が得られることを示しました¹⁹⁾。Fig.5にこのときの測定装置の模式図を示します。この測定では、酸化スケールがついた鋼板を試料として用いるという工夫を行いました。また、熱拡散率・熱伝導率を得るための新しい方法も考え、ただいま装置開発を行っています²⁰⁾。

酸化スケールにはもう1つ面白い点があります。熱延工程での鋼板表面をサーモグラフィで観察すると大きな温度分布があるように見えます。本当にそのような温度分布が存在す

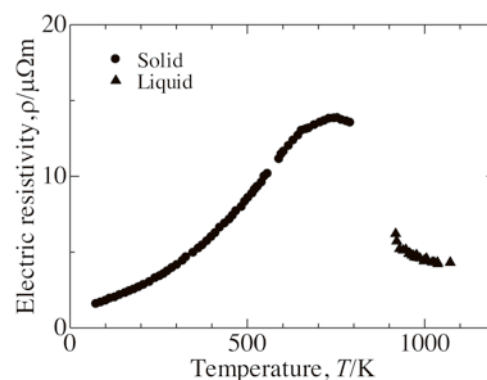


Fig.4 Temperature dependence of Electric resistivity of Ge₂Sb₂Te₅^{14,15)}.

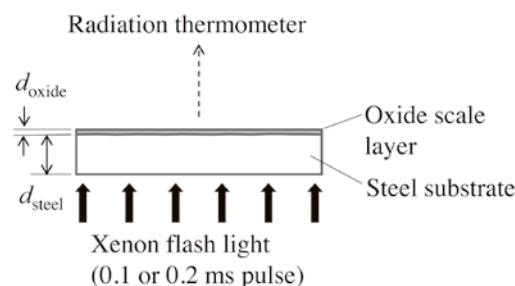


Fig.5 Schematic illustration of flash measurement applied to "oxide scale/ steel substrate" two-layered system¹⁹⁾.

るのかは疑問があり、このことは、銅板の温度計測を放射温度計で行うことの難しさを示していると考えられます。酸化スケールの光学特性や表面状態を調査することの重要性を感じ、こちらも研究課題として取り組んでいます。

5 おわりに

熱物性という教科書やデータブックにある値というイメージでしたが、実際に測定してみると物質の本質について考えることができ、また、実際のプロセスに対しての改善の指針を与えてくれるなど、重要な値であると感じています。振り返ってみると、須佐匡裕先生には、一貫してこの考え方（サイエンスとエンジニアリング）を教えていただいていると思います。須佐先生は、例えば、モールドフラックスに気泡を分散させることを考えつき、実際にその有効性を示しています²¹⁾。モールドフラックスは、2章でも述べましたように結晶化させて使用されていますが、結晶化することによって放射伝熱流束は小さくなるものの伝導伝熱流束が大きくなります。これに対し、気泡を分散させることで伝導と放射の両方が低減できるようになります。この発想は、物質の光学特性に理解が深いことと実際への応用を考えているからできたものと思います。また、私にとりまして1つの転機を与えてくださいましたのは丸山俊夫先生（現東京工業大学理事・副学長）です。丸山先生は、折に触れて様々な力強い言葉を与えてくださいます。その中でも「学会での発表は120%の力を出せ」ということが、大きな指針となっています。以前は、学会の発表では収まりのいい話を作るものと考えておりましたが、聞いてくださる方々にとりまして何が面白いのかわからない、自分自身にとっても学会発表の意義がわからない、という状態でした。そんな時に、この言葉をいただき、200%ではなく120%という現実的な値が丁度よく、受け入れることができました。現状より少し上を目指すこと、それが学会で発表するときの面白さにつながり、有意義な機会にできるということを教えていただき、それ以来、実践するように心がけています。最後になりますが、これまで出会ってきました諸先輩方、研究室の卒業・修了生の皆様にこの機会をお借りして感謝申し上げます。また、今後ともご指導・ご鞭撻の程、どうぞよろしくお願い申し上げます。

参考文献

- 1) K.C.Mills and A.B.Fox : ISIJ Int., 43 (2003) , 1479.
- 2) M.Hanao, M.Kawamoto, M.Hara, T.Murakami, H.Kikuchi and K.Hanazaki : Tetsu-to-Hagané, 88 (2002) , 23.
- 3) H.Nakada, M.Susa, Y.Seko, M.Hayashi and K.Nagata : ISIJ Int., 48 (2008) , 446.
- 4) M.Susa, A.Kushimoto, H.Toyota, M.Hayashi, R.Endo and Y.Kobayashi : ISIJ Int., 49 (2009) , 1722.
- 5) M.Susa, A.Kushimoto, R.Endo and Y.Kobayashi : ISIJ Int., 51 (2011) , 1587.
- 6) V.D.Eisenhüttenleute : Slag Atlas, 2nd ed, Verlag Staleisen GmbH, Düsseldorf, (1995) , 591.
- 7) R.Endo, Y.Kono, Y.Kobayashi, M.Susa, S.Mineta and H.Yamamura : Testu-to-Hagané, 100 (2014) , 139.
- 8) S.Ozawa, R.Endo and M.Susa : Testu-to-Hagané, 993 (2007) , 416.
- 9) M.Susa, N.Nagata and K.C.Mills : Ironmaking and Steelmaking, 20 (1993) , 372.
- 10) T.Ito and K.Goto : Testu-to-Hagané, 60 (1974) 184.
- 11) M.Susa, Y.Kamijo, K.Kusano and R.Kojima : Glass Technology – European Journal of Glass Science and Tecnolgy Part A, 46 (2005) , 55.
- 12) S.Raoux and M.Wuttig : Phase Change Materials, Science and Applications, Springer, (2009)
- 13) L.E.Shelimova, O.G.Karpinskii, V.S.Zemskov and P.P.Konstantinov : Inorg.Mater., 36 (2000) , 235.
- 14) R.Endo, S.Maeda, Y.Jinnai, R.Lan, M.Kuwahara, Y.Kobayashi and M.Susa : Jpn.J.Appl.Phys., 49 (2010) , 078003.
- 15) P.P.Konstantinov, L.E.Shelimova, E.S.Avilov, M.A.Kretova and V.S.Zemskov : Inorg.Mater., 37 (2001) , 662.
- 16) M.Kuwahara, R.Endo, K.Tsutsumi, F.Morikasa, T.Tsuruoka, T.Fukaya, M.Suzuki, M.Susa, T.Endo and T.Tadokoro : Applied Physics Letters, 100 (2012) , 101910.
- 17) M.Kuwahara, R.Endo, K.Tsutsumi, F.Morikasa, M.Suzuki, T.Shima, M.Susa, T.Endo, T.Tadokoro and S.Hosaka : Appl.Phys.Express, 6 (2013) , 082501.
- 18) R.Ikuta, R.Endo, Y.Kobayashi and M.Susa : CAMP-ISIJ, 26 (2013) , 172.
- 19) R.Endo, T.Yagi, M.Ueda and M.Susa : ISIJ Int., 54 (2014) 2083.
- 20) R.Endo, Y.Susa and M.Susa : CAMP-ISIJ, 26 (2013) , 67.
- 21) R.Maehashi, R.Endo, Y.Kobayashi and M.Susa : CAMP-ISIJ, 27 (2014) , 244.

(2014年8月29日)

先輩研究者・技術者からのエール

東北大学 多元物質科学研究所 教授

福山 博之

私 がまだ東京工業大学に勤めていたころからの友人？先輩？ということで、遠藤理恵さんの「躍動」執筆へのエールを贈ることになったものと思う。遠藤さんが学年筆頭の成績で須佐研究室に配属されたのは、ちょうど永田・須佐研究室から須佐匡裕先生が独立されて間もないころであった。彼女にどのようなモチベーションがあったのかは分からないが、いわゆる鉄冶金関連の研究室に足を踏み入れたのであった。須佐研はスマートというイメージはあったかもしれないが、作業着を着て電気炉を使った実験が主体で白衣とピーカーというイメージからは程遠い世界に飛び込んでしまった訳である。以来、遠藤さんは須佐先生の期待に応え、製鋼研究に溶け込み今日に至っている。どのような研究対象にも対応するというおおらかさが彼女の長所であろう。未知のことに對する恐れがない。とにかくやってみる。最初は不備な点もあるかもしれない。でも課題はそのうち解決され、結果として自らの研究力向上に結びつけてしまう。彼女にはそんな強さがある。いつも自然体で、あせったところを見たことがない。たまに小さいお子さんの話をするとき、リアルな生活の一端

が垣間見えることがあるくらいだ。

遠藤さんは、一貫して連続铸造用モールドフラックスの熱物性の研究を行っている。与えられた物質の熱物性を測定するだけでなく、新たな伝熱モデルを構築したり、鉄イオンの redox 平衡を利用した伝熱制御を取り入れたり、プロセスに役立つ「攻め」の熱物性研究を行っているところが、彼女の特徴である。また、彼女自身も述べていることだが、鉄鋼製錬という高温で培った熱物性測定技術は、他分野のより低温での測定へ容易に応用できる。相変化メモリに使用されるカルコゲン材料の熱伝導率、電気抵抗率および光学定数の測定もその一例である。この研究成果は、日本熱物性学会から高く評価され論文賞を受賞している。熱物性学会は、異分野の研究者が熱物性というキーワードで結びついた研究者コミュニティである。その熱物性の専門家からも評価され、大きな期待を寄せられている証拠である。最近、耐火物技術協会にも研究活動の場を広げている。高温の材料物理化学と熱物性分野において、今後どのような研究成果を積み上げていくのか楽しみである。

新日鐵住金(株) 技術開発本部
名古屋技術研究部 主幹研究員

花尾 方史

鋼 の連続铸造プロセスにおいて、モールドフラックスの結晶化を利用した鋳型内の緩冷却は、鋳片表面割れの防止方法として、既に一般的に知られており、そのためのモールドフラックスの開発も、エンジニアリングの面で進んでいます。

ただし、鋳造中の鋳型内は高温で不透明であるため、その中の観察や測定ができません。その場で認識できる現象は、鋳型の温度変化くらいのものであり、得られた鋳片や鋳型内に残留したフィルム等について、事後の検証を総合することにより、緩冷却の効果を評価します。その結果から初期凝固現象を推定し、何となく理解したつもりになっていました。

ところが、近年、このフィルムの中には、まだまだ驚くべきサイエンスが存在することを知らされました。それを明らかにしたのが、須佐先生、遠藤先生方によるフィルム中の伝熱現象を光学的に取り扱うご研究です。積分球を備えた分光光度計を用いる独自の方法により、フィルム中の光学特性を評価して、放射伝熱に及ぼす結晶相の影響を明らかにされました。

放射を考慮したフィルム中の伝熱モデルについては、これまでもいくつかの研究が存在しますが、フィルム中結晶相の

粒度、あるいは酸化鉄の濃度等といった微妙な因子に着眼され、注意深い実験と細やかな観察、解析により、その影響を定量的に明らかにされたことは、特筆すべきご功績だと思います。その中には、思いがけなく生じた実験上の僅かな違いを見逃さず、得られた結果の原因を特定することにより、新しい知見に結びつけることができたというお話も伺っています。

日々の工業生産の中では、製造過程が一定している(筈なの)にもかかわらず、結果が変化したり再現しなかったり、という難解な事態を経験します。遠藤先生のご研究を学んでみると、決して、これを、(よく用いられる表現の)「操業範囲内のばらつき」として見過ごすべきではない、ということを感じたいします。

今回、先生のお述べになった中に、「サイエンスとエンジニアリング」という言葉がありますが、遠藤先生のご研究は、まさに、その両者の距離を近づけるものであると思います。

遠藤先生は、いつも優しく物静かな方ですが、ご研究においては、真理の追究に対する強い信念をお持ちです。今後とも、これをお持ち続けになり、益々ご発展されることを祈念いたします。