



私の論文

／ 今振り返ってみて、行間にこめた思い、エピソード

交流電場でスラグの結晶化をみる方法

How to Detect Crystallization of Slags by Using Alternating Electric Field

齊藤敬高
Noritaka Saito

九州大学大学院
工学研究院材料工学部門
准教授

1 はじめに

本稿では、平成25年度の澤村論文賞を頂戴した拙著論文「Effect of Agitation on Crystallization Behavior of $\text{CaO-SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Li, Na, or K}$) System Characterized by Electrical Capacitance Measurement¹⁾」について、論文に著しきれなかったことやその行間に存在する背景を含めて紹介させて頂きたいと思う。ここに本誌面を拝借し、改めて当時の論文賞選考委員の方々と小職の研究を紹介させて頂ける機会を賜った編集委員の方々に深甚なる謝意を表したい。

さて、当該論文は鉄鋼製錬プロセスにおける高温酸化物融体、すなわちスラグの結晶化挙動について述べたものである。スラグの結晶化とは、液相線温度以下かつガラス転移温度以上におかれた酸化物融体の非平衡な過冷却相から平衡結晶相への相転移であり、結晶核生成とその粒成長の2つの素過程を含めたマクロな高温下における現象である。多元系の酸化物融体を扱う、もしくは排出する鉄鋼製錬プロセスでは、スラグやフラックスが上記の温度範囲を行き来するため、様々な製錬工程において結晶化が生じている。この結晶化にともなう過冷却融体中における結晶相割合（固相率）の変化によって、流動や伝熱といったプロセスコントロールに必要な不可欠な融体物性が大きく変化することが知られている。そのため、これまでにスラグやフラックスの結晶化挙動は様々な手法によって研究がなされてきた。しかしながら、実際の鉄鋼製錬プロセスにおいて溶融したスラグやフラックスは静止状態ではなく、吹き込まれる気相や機械的外力による強い攪拌を受けており、

これらの攪拌力が過冷却酸化物融体の結晶化挙動に与える影響を調査した研究は皆無であった。拙著論文ではこの点を明らかにするため、交流電場と機械的攪拌を融体に与える手法を開発した内容を著している。

2 着想 ～結晶化しないスラグ～

当該論文の研究を始める端緒は、平成17～21年度に行われた日本鉄鋼協会の研究会「マルチフェーズフラックスを利用した新精錬プロセス技術研究会（主査：東京大学月橋教授）」内で固相が分散した酸化物融体のサスペンションの流動挙動（見かけの粘性）を評価²⁾したことであった。この中で、とある組成のスラグを1600℃の均一融体状態から連続冷却しながら、固相の晶出にともなうニュートン流体から非ニュートン流体への遷移現象をルツボ回転法によって測定した。その後、この遷移がどの程度の固相率で生じるか調査するためにホットサーモカップル法³⁾を用いて、同組成のスラグを粘度測定時と全く同様の温度履歴および冷却速度によって冷却し、結晶化にともなう固相率の増加を定量化しようとした。しかしながら、ホットサーモカップル上のスラグは一切結晶化せず、きれいなガラスになってしまった。粘度測定時と全く同様の熱履歴を与えているにもかかわらずである。その後、何度も何度も結晶化の実験をやり直したり、スラグを溶製し直したりしてみたが、結果は同じでホットサーモカップル上のスラグは一切結晶化しなかった。

小職は学生と一緒に結晶化しないスラグを眺めながら、

* [今回の対象論文]

齊藤敬高, 草田 翔, 助永壮平, 太田能生, 中島邦彦: 「Effect of Agitation on Crystallization Behavior of $\text{CaO-SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Li, Na, or K}$) System Characterized by Electrical Capacitance Measurement」, ISIJ International, Vol.52 (2012), pp.2123-2129 (第24回澤村論文賞受賞)

ボーッと思索を巡らしていた。その時ふと、酸化物融体にかかる外力が大きく異なることによって結晶化が促進されているのではないかと思い始めた。つまり、ホットサーモカップル上のスラグは単に白金系の熱電対に乗っているだけの静止状態であるが、ルツボ回転法による粘度測定中のスラグはルツボの回転による攪拌を常に受けている。この違いが結晶化を左右すると睨んで、次にどのような実験によって明らかにするか考えた。

3 電気容量による結晶化検出 ～ナノガラス～

スラグの結晶化挙動に及ぼす外力の影響をどのように実験的に調査するか悩んでいる時に、福岡工業大学の太田能生教授の論文「In Situ Measurement of Capacitance: A Method for Fabricating Nanoglass⁴⁾」に巡り合うことができた。この論文はガラス内に機能性結晶をナノサイズに分散させた「ナノガラス」の作製方法として発表されたものであるが、過冷却温度域にあるガラスの電気容量を測定することにより、ナノオーダーの結晶化を捉えることができたとの結果が目飛び込んできた。酸化物の過冷却融体はイオンの海であるため非常に比誘電率が高い。一方で、一般的にシリケートの固体結晶は分極能が低く比誘電率が低い。この誘電率差を利用して、過冷却温度域にあるガラスの結晶化挙動を捉えた手法であった。この方法を連続冷却されている過冷却酸化物融体からの結晶化検出に応用できるのではないかと思い、すぐに福岡工業大学の太田教授を訪ねた。太田教授は小職を快く迎え入れて下さり、実験装置の見学もさせて頂いた。この時、お話をさ

せて頂く中で自分達が持っている装置に少し手を加えることで、同様の実験ができると思った。

4 攪拌しながら結晶化 ～回転法と電気容量～

自分の研究室に戻り、助永壮平助教（現東北大学）とどうすればスラグの結晶化に及ぼす攪拌の影響を捉えることができるかブレインストーミングを重ねていくうちに、助永助教が現有設備であるルツボ回転法粘度測定装置のルツボとロッドをそのまま電極として用い、ロッドにモーターを接続することによって目的を達成することができるのではないかとアイデアを出した。このアイデアを元に試作した実験装置図をFig.1に示す。基本構造は回転法による粘度測定装置と同様であるが、過冷却酸化物融体に回転攪拌を与えるロッドを電極対の一つとしているので、試料融体に交流電場をかける際に導線がロッドの回転運動によって巻き取られてしまう。この問題は銀製のブラシを内蔵したスリプリングを用いることによって解決することができた。これら装置の詳細について当該論文¹⁾をご参照頂ければ幸いである。

この装置を用いて得られた代表的なデータをFig.2に示す。50mol%CaO-50mol%SiO₂スラグを試料融体として、均一融体温度である1600℃から一定の冷却速度で冷却しながら試料融体の電気容量を連続的に測定した例である。この時、ロッドの回転数は0～90rpmと変化させた。これより、0rpmの電気容量データ「○」は連続冷却中のある温度において急激に2～3桁も低下することがわかった。これは急冷試料のSEMおよびXRD観察によって過冷却酸化物融体の結晶化に対応することがわかっている。これらの結果は先行研究であるガラス状態からの結晶化挙動のみならず、均一融体からの連続冷却によ

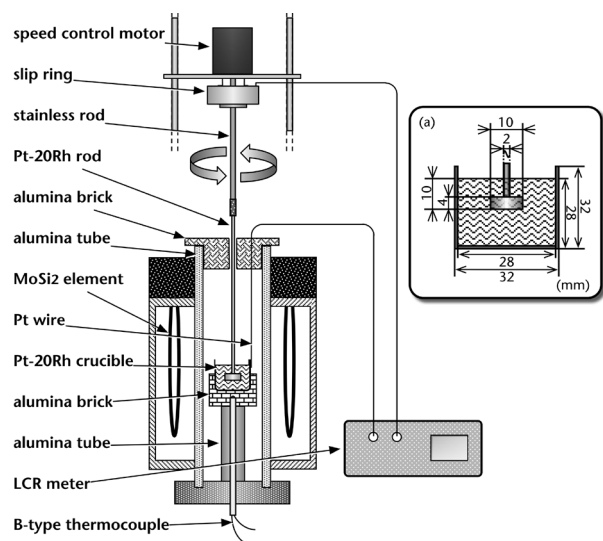


Fig.1 Schematic of the electrical capacitance measuring furnace with rotating-rod system.

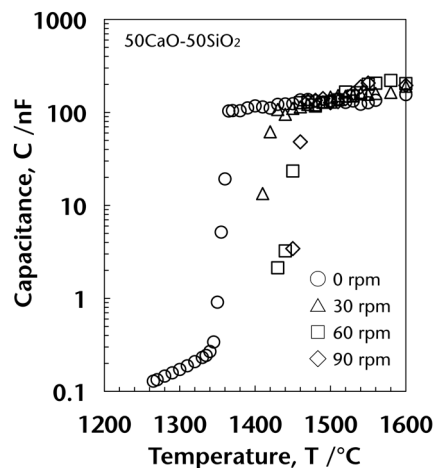


Fig.2 Temperature dependence of the capacitance of 50CaO-50SiO₂ flux with various revolution speeds of the rotating rod.

る結晶化挙動も試料の電気容量測定によって検出することができたことを示していた。次に、ロッドの回転数が30、60および90rpmのデータ「△、□および◇」を眺めてみると、電気容量の値が急激に低下する温度（結晶化開始温度）が回転数の増加にともなって上昇することがわかった。本実験は連続冷却過程において行っているため、結晶化開始温度が上昇したことはすなわち結晶化が早かったことを示していた。つまり、ロッドの回転撹拌によってスラグの結晶化が促進されることを突き止めたことになる。この現象について、当初は撹拌力があるままエネルギーとして結晶化の活性化過程を乗り越えるほどになっているため、結晶化が促進されたと解釈していた。しかしながら、実際に撹拌力から得られるエネルギーは非常に小さく、結晶化の活性化エネルギーを越えることはできないことが簡単な試算でよくわかった¹⁾。現在では、撹拌によって結晶化に必要な拡散種の拡散距離が短くなった、または凝固熱の抜熱が促進されたことに起因して、過冷却酸化物融体の結晶化速度が大きくなったと理解している。また、CaO-SiO₂-CaF₂系フラックスを測定対象とした続報⁵⁾では晶出する結晶の成長形態によって撹拌の影響が大きく異なることや、さらには撹拌することによって結晶のモフォロジーが変化することも見いだすこともできた。

5 さらなる着想 ～電気容量のその先へ～

これまでの研究で酸化物融体の電気容量を測定することによって、その結晶化を検出可能なことや撹拌が与える影響についてはわかってきたが、最後に当該論文に関する研究について現状の取り組みと展望を述べたい。一つは、電気容量値の変化から結晶化率を定量化する試み⁶⁾である。前述の様に、融体と固体の誘電率の違いから結晶化を検出できることは述べたが、実際に高温融体の非ニュートン性の流動挙動を支配

しているのは結晶化率、つまり過冷却融体中における固相の割合である。この固相率を高温で測定した電気容量の値から、電極の幾何学的形状と多相流体の誘電率モデルを用いてその場で定量化することに成功している。また、同時期に酸化物融体の電気容量と粘度を同時に測定する装置も開発した⁷⁾。この装置を用いることによって、電気容量の変化から固相率を推定すると同時に固相率の上昇にともなう融体の非ニュートン性の流動挙動を評価することが可能となっている。

上記に示した一連の研究においては、主に融体と固体の大きな誘電率差を利用して過冷却酸化物融体の結晶化というマクロな現象を対象としていたが、それに加えて今後は均一融体の構造と交流電場から得られる各種パラメーターの関係を明らかにしていきたい。ここで、Fig.3に50mol%CaO-50mol%SiO₂フラックスに10mol%のアルカリ酸化物およびCaF₂を添加した系列の均一融体領域温度における電気容量の値を示す。これをみると、10mol%のアルカリ酸化物を添加することによって電気容量の値が大きくなり、またその順番もアルカリ金属陽イオン半径と一致していることがわかる。さらに、フッ化物を添加した組成においては電気容量の値が非常に大きいことがわかる。未だ断定的なことは言えないが、これらの違いは何かしら融体の構造を反映しているのではないかと筆者は思っている。この点を明らかにするためには、測定装置の電極構造を一から見直し、これまで測定してきた値を界面二重層容量と融体の抵抗値に分離することから始めていきたいと考えている。

参考文献

- 1) N.Saito, K.Kusada, S.Sukenaga, Y.Ohta and K.Nakashima: ISIJ Int., 52 (2012), 2123.
- 2) 齊藤敬高, 吉村慎二, 春木慎一郎, 山岡由宗, 助永壮平, 中島邦彦: 鉄と鋼, 95 (2009), 282.
- 3) 太田能生, 森永健次, 柳ヶ瀬勉: 日本金属学会会報, 19 (1980), 239.
- 4) Y.Ohta, M.Kitayama, K.Kaneko, S.Toth, F.Shimizu and K.Morinaga: J.Am.Ceram.Soc., 88 (2005), 1634.
- 5) Y.Harada, K.Kusada, S.Sukenaga, H.Yamamura, Y.Ueshima, T.Mizoguchi, N.Saito and K.Nakashima: ISIJ Int., 54 (2014), 2071.
- 6) 原田祐亮, 中島邦彦, 齊藤敬高: CAMP-ISIJ 27 (2014), 261.
- 7) 齊藤敬高, 原田祐亮, 坂口祥也, 中島邦彦, 山村英明, 上島良之, 溝口利明: CAMP-ISIJ, 27 (2014), 260.

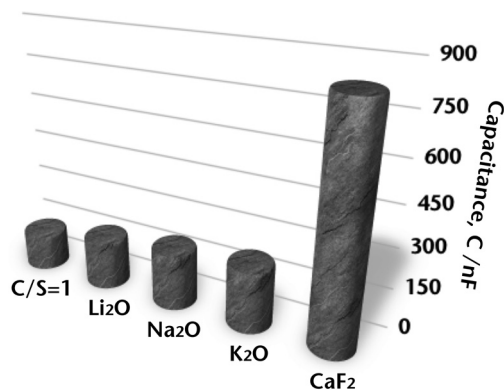


Fig.3 The capacitance of 50CaO-50SiO₂ (mol%) based fluxes with 10mol% additives at 1773K.

(2015年12月28日受付)