



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

測りたいものがあったから装置を作った

I Have Built Pieces of Apparatus Since I was Eager to Measure Them

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、筆者がこれまでにデザインしてきた高温融体物性に関する測定装置について概略と得られた代表的な成果について概説する。紙面を拝借し、この機会を与えて頂いた関係各位に御礼申し上げます。

言及するまでもなく、鉄鋼をはじめとするあらゆる無機基盤材料が高温溶融体を介する工程によって大量生産されている限り、溶融スラグや金属の高温物性値はプロセスを制御し、最適化するために必要不可欠な基礎データである。それに加えて、粘度、密度、表面張力、熱伝導率、比熱、電気伝導率などの物性値は融体構造や熱力学諸量との間に物理化学的な非常に強い相関があるため、サイエンティフィックにも楽しむことができる稀有な研究対象である。その中でもここでは、粘度、界面物性、結晶化挙動および融体構造に関する測定手法について述べたいと思う。

2 複数の陰イオンを含むスラグの融体物性

基本的にスラグはケイ酸塩を主体とする酸化物であるが、製鉄・製鋼プロセスの多様化にともない窒素やフッ素などの複数の陰イオンを含む複雑な融体を形成している。酸化物の融体は、アルカリ金属酸化物やホウ酸化物などを除く大半が高温大気下において安定であるが、窒素を含むオキシナイトライド融体やフッ素を含むオキシフロライド融体は成分の蒸発および分解によって融体組成が変化するため、関わる気相側の分圧を制御することによって、物性値を測定するのに適した高温融体を形成することができる。

Fig.1に上記の雰囲気制御を可能にした融体物性（粘度、密度および表面張力）の測定装置図¹⁻⁴⁾を示す。再結晶質の高純

度アルミナ製炉心管の上下端をステンレス製水冷ジャケットで封止し、また測定系全体をアクリル樹脂製の風防で覆うことにより、炉内の雰囲気（酸素分圧、水蒸気分圧等）を制御することが可能である。また、Fig.1は測定系に回転式の粘度計を示しているが、電子天秤に換装することによってアルキメデス二球法を用いた密度測定や、ストレインゲージに換装す

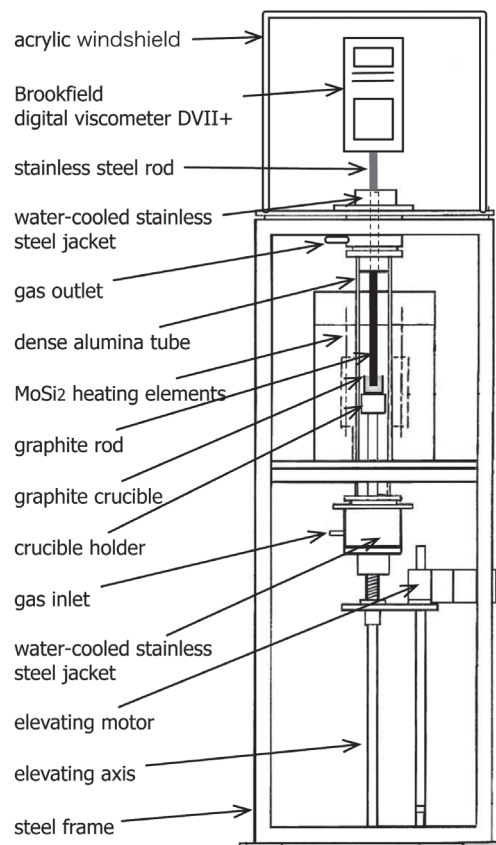


Fig.1 Schematic illustration of the high temperature viscometer with a gas-tight furnace.

ることによってリング引き上げ法を用いた表面張力測定を行うことが可能である。この装置によって、希土類酸化物を含むオキシナイトライド融体の粘度^{1,2)}や酸化鉄を含む熔融スラグの粘度について酸素分圧依存性^{3,4)}を系統的に測定してきた。また、近年では東北大学のグループ(柴田浩幸教授、助永壮平助教)において、より改良された装置を用いて系統的に融体中の酸素を窒素やフッ素と置換した場合に生じる粘度変化を融体構造の変化とともに調査する試みが始められている⁵⁾。

3 超高温下の濡れ性評価

唐突ではあるが“濡れ性”は融体物性ではない(と思う)。鉄鋼製錬プロセスの様で高温の溶融体(溶銑・溶鋼・熔融スラグ等)、耐火物などの固体および気体の三相が共存する際に、固体の表面がどれほど液体に対して“馴染む”かを、この三相の接触する境界線において液体面が固体面と成す角度、すなわち接触角によって評価するものであり、どちらかといえば固体の性質であると考えている。とはいえ、変化の振りが大きい融体側の界面物性や質量、界面反応の有無等によって支配されているため、融体物性と捉えられている感に否めない。

さて、高温下において固体の濡れ性を評価するためには、濡れ性を評価したい固体に融体を形成する金属や酸化物を設置し、評価したい温度まで昇温して接触角を観測するのが一般的である。しかしながら、基本的に高温下の界面反応が問題となる鉄鋼製錬プロセスにおいて、この手法はあまり妙手とは言い難い。例えば、1600℃での接触角を測定したい(濡れ性を評価したい)場合において、室温から濡れ性を評価したい組合せを1600℃まで昇温した場合、鉄鋼製錬プロセスに存在する大半の組合せでは1600℃に到達する前に界面反応が生じてしまい、所望の温度における接触角を定量的に評価することが事実上不可能となる。そこで筆者は高温の固体に高温の融体を滴下することによって、所望の温度雰囲気における濡れ性のダイナミックな変化を評価することのできる装置を作製した(Fig.2)。ここで、冒頭において“筆者がこれまでにデザインしてきた高温融体物性に関する測定装置...”と述べておきながら恐縮であるが、本装置の基本的な概念と構造は高温における界面物性研究の一大拠点である大阪大学のグループ(田中敏宏教授)で既に完成されていたものである。しかしながら、そのままコピーさせて頂くのは現状維持ではないため、より高温での評価を目指し最高温度2000℃での“超”高温濡れ性評価装置として改良を加えた。この装置によって、IV族元素のホウ化物および炭化物の鉄属合金融体に対する濡れ性⁶⁾や灰分を含む炭材の高炉系スラグもしくはFe-C系合金融体に対する濡れ性^{7,8)}を系統的に評価している。

4 電気容量測定によって検出するスラグの結晶化

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、様々な工程において結晶化が生じている。また、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。

ここで、酸化物の過冷却融体は重合している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。そこで筆者はこの巨大な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る手法を用いて上記の問題をクリアした。具体的には、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回転攪拌場における電気容量を測定できると考えた。このアイデアを元に試作した実験装置



Fig.2 Appearance of the ultra-high temperature wetting furnace operating at 2000℃

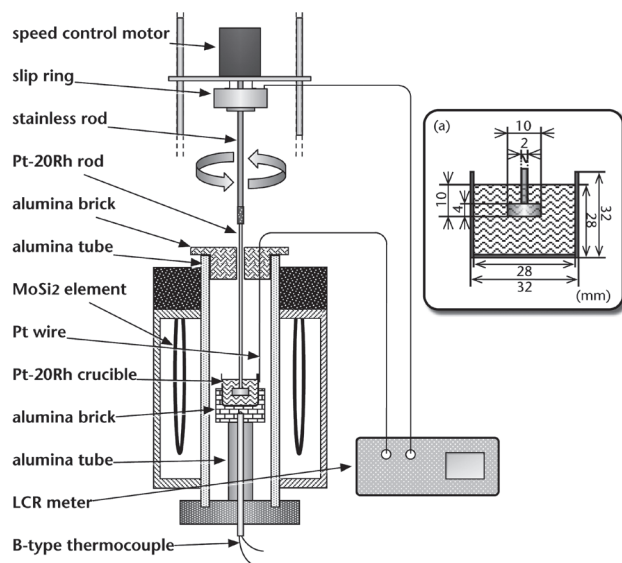


Fig.3 Schematic diagram of the electrical capacitance measuring furnace with rotating-rod system.



Fig.4 Appearance of the apparatus for simultaneous measurement of electrical capacitance and viscosity at elevated temperature.

図を Fig.3 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撹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ップリングを用いることによって解決することができた。これら装置の詳細や試作に至った経緯については本誌既報⁹⁾を参照頂ければ幸いである。

この装置によって、回転撹拌によってスラグの結晶化が促

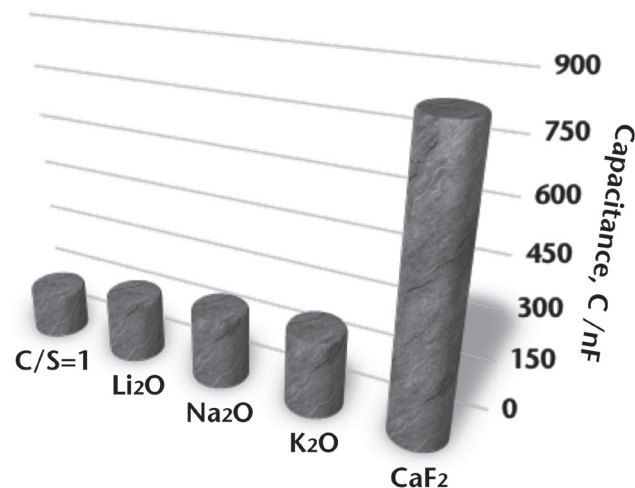


Fig.5 The capacitance of 50CaO-50SiO₂ (mol%) based fluxes with 10mol% additives at 1500 °C .

進されることを突き止めた¹⁰⁾。これは、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。この成果は2014年に本会澤村論文賞を頂戴している。また、CaO-SiO₂-CaF₂系フラックスを測定対象とした続報^{11,12)}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。さらに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、結晶相割合(固相率)をその場で定量化することに成功している¹³⁾。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 (Fig.4)¹⁴⁾。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。

5 スラグの融体物性と交流パラメータ

上記4. に示した一連の研究では、結晶化というマクロな相転移を融体と結晶の大きな誘電率差によって検出したが、それらに加えて現在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の関係を明らかにする試みを行なっている。ここで、Fig.5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。これを見ると、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と筆者は考えている。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電極界面における電気二重層容量と融体の抵抗値等の交流パラメータに分離することから始めている¹⁵⁾。

6 おわりに

これまで、“測りたいものがあった”から色々な装置をデザインし、具現化してきた。今でも“測りたいもの”はたくさんあって、常にどうすれば数字にすることができるかボンヤリとはあるが考えている。確かに多方面において計測技術や付随する計算技術が進歩し、優れた商品として様々な計測に関わる装置、機器、アプリケーション等が販売されている。そのため、それらを入手すればある程度の成果は得られる。しかしながら、それでは成果のどこでも横並びの結果しか得られないことが多く、やはり新しいアイデアとそれを具現化する能力を身につけることによって、鉄鋼製錬プロセス研究における日本の優位性を揺るぎないものとすることができる。このように信じて、これからも自身を鼓舞し続けていきたい。

参考文献

- 1) N.Saito, D.Nakata, K.Fujimoto, S.Sukenaga, T.Ichiki and K.Nakashima : Proc. 10th Int. Conf. Eur. Ceram. Soc., (2007), 1229.
- 2) N.Saito, D.Nakata, S.Sukenaga and K.Nakashima : Key Eng. Mater., 287 (2007), 69.
- 3) T.Ohsugi, S.Sukenaga, Y.Inatmi, Y.Gonda, N.Saito and K.Nakashima : ISIJ Int., 53 (2013), 185.
- 4) S.Sukenaga, T.Osugi, Y.Inatomi, N.Saito and K.Nakashima : J. MMIJ, 129 (2013), 203.
- 5) 助永壮平, 小川将幸, K.H.Kim, 柴田浩幸 : CAMP-ISIJ, 30 (2017), 222.
- 6) N.Saito, H.Ikeda, Y.Yamaoka, A.M.Glaeser and K.Nakashima : J. Mater. Sci., 47 (2012), 8454.
- 7) 林海龍, 齊藤敬高, 中島邦彦 : 第37回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (2016), B125.
- 8) C.S.Nguyen, K.Ohno, T.Maeda and K.Kunitomo : ISIJ Int., 56 (2016), 1325.
- 9) 齊藤敬高 : ふえらむ, 21 (2016), 129.
- 10) N.Saito, K.Kusada, S.Sukenaga, Y.Ohta and K.Nakashima : ISIJ Int., 52 (2012), 2123.
- 11) Y.Harada, K.Kusada, S.Sukenaga, H.Yamamura, Y.Ueshima, T.Mizoguchi, N.Saito and K.Nakashima : ISIJ Int., 54 (2014), 2071.
- 12) Y.Harada, S.Sakaguchi, T.Mizoguchi, N.Saito and K.Nakashima : ISIJ Int., 57 (2017), 1312.
- 13) Y.Harada, N.Saito and K.Nakashima : ISIJ Int., 57 (2017), 23.
- 14) 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.
- 15) 齊藤敬高, 原田祐亮, 中島邦彦 : CAMP-ISIJ, 30 (2017), 223.

(2017年8月16日受付)

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

柴田 浩幸

齊 藤先生は酸化物をベースとした高温融体および高温界面反応の先駆的な研究者として、学界においても積極的に活動されており、すでに高く評価されています。九州大学の材料工学部門の強力なエンジンでもあります。「測りたいものがあったから装置をつくった」とのタイトルは科学の基本を表現していると思います。測定装置を工夫することは大変重要なことです。齊藤先生も述べておられますが、様々な試験装置が市販されていますがその装置には限界があります。測定されていない物性値や温度領域に果敢に挑むにはオリジナルな装置を自ら開発するしかありません。また、ご存知のように高温における各種物性値の測定は困難な場合が多く、労力も時間も非常にかかります。このような分野において、研究を継続し開発されたオリジナルの測定装置は、世界的に見ても驚嘆すべきものがあると思います。最近取り組まれている酸化物試料の誘電率計測による結晶化過程のその場観察は、これまで熱分析あるいは観察によって評価されていた結晶化過程を定量的に評価可能とする大変有力な計測方法であり、粘性に限らず他の物性値と結晶化過程の詳細を検討できる手法に発展していくことが期待されます。2000℃での濡れ性の評価装置は、国内でも貴重な実験装置であります。

世界での高温融体物性の研究の現状を見てみると、一つの国で金属から酸化物まで様々な物質の種々の物性値をオープンな環境で評価できているのは日本だけではないでしょうか。日本国内における高温融体の測定に関わる研究者は、この10年ほど日本鉄鋼協会高温プロセス部会高温物性値フォーラムをコアに連携してきております。齊藤先生は本フォーラムにおいても中心的な役割を担っておられます。今後もこのようなフォーラム活動を足場にさらに多方面において活躍されることを期待しております。

高温の計測は地味ではありますが、物質の性質そのものに迫る科学的な課題と産業への応用の課題の両方を含んでおります。産業界からの物性値に対するストレートな期待を聞くことはなかなかありませんが、高温融体の物性値は、金属系素材製造や単結晶育成プロセスを高度化するうえで必須であります。日本のものづくりの源泉である高温融体物性分野を基盤の科学技術として発展させるには今後も若い研究者が好奇心を持ってこの分野に参入してくれることが必要です。齊藤先生には、より若い世代の本分野への興味を喚起していただければと思います。

新日鐵住金(株) 技術開発本部 鹿島技術研究部長

溝口 利明

齊 藤先生と初めてお会いしたのは6年ほど前だったと記憶しております。その後、最近に至るまでスラグやモールドフラックス等の高温酸化物融体の物性、及び実現象への適用や理解に関する議論を機会がある度にさせて頂いています。しかしながら、これまで先生を若手研究者と思って接したことは一度もなく、ここでは先輩としてではなく、同じ志をもつ研究者として応援メッセージを送りたいと思います。

今回の記事「測りたいものがあったから装置を作った」は、私が正に感じてきた先生の研究姿勢が滲み出ているタイトルだと感じました。それは、先生は常に自然体で研究対象に向き合い、実プロセスで起こっている現象をどのような装置や実験方法であれば再現できるかを深く考えて、アイデア溢れる装置を具現化されてきたという印象があるからです。

先生と共同で行った研究に、攪拌下でのスラグ粘度と結晶化温度の同時測定があります。その結果、静的に測定した物性値だけでは理解できなかった連続鑄造鑄片の欠陥発生状況が、動的状況下での値を使うことにより、非常に良く説明できるといった知見が得られました。これは、先生の実現象に対する深い洞察と装置デザインへのこだ

わりが、数百トン規模の実プロセスで起こった現象の理解に結び付けられた良い例だと思っています。今後も現象の本質を捉えた独創的な装置作製の具現化によって、“実プロセス現象に近い状況下での物性値測定”といったハードルの高い分野を切り開いて行かれることを期待します。

また、先生は熱物性研究者としてご活躍される一方で、教育者としての意識を強く持って学生への指導に当たっておられるように感じます。それは、部外者との議論にも学生を常に同席させたり、学生が担当する研究対象の出口となる生産設備見学を自らセットされたりといった積極的な姿勢から見て取れます。発想～実験・考察～応用という一連の研究手法や研究以外の幅広い知識を身につけさせることによって、学生に自信を持たせて、彼らが社会へ出てからの企業での貢献を意識して、実行しておられるのだと推察します。今後も、我が国のもの造り産業を将来に亘って発展させるために、学生へ研究の面白さを伝えて、ひとりでも多くの優秀な学生を送り出して頂くと同時に、企業研究者も大いに刺激し、指導して頂くことをお願いします。

齊藤先生の益々のご活躍とご発展を心より祈念しております。