



多相融体の流動理解のためのスラグみえる化

Visualization of Slag for Better Understanding of Multi-phase Melts Flow

齊藤敬高 九州大学
Noritaka Saito 大学院工学研究院 材料工学部門
准教授

1 はじめに

「スラグの中がみえないから、問題が起こるんだよね」、これは平成最後の年の春に行われた本会生産技術部門の製鋼部会に出席させて頂いた際に、とある鉄鋼メーカーの研究者から頂戴した言葉である。固体や気体などの第二相が分散したスラグ融体の物性を評価した結果を同日の部会で発表させて頂いた直後、交流会の席での出来事であったと記憶しているが、この何気ない一言が小職の研究に対して明確な針路を指し示してもらったと深く感謝している。ここでは、小職が行なってきたスラグの“みえる化”に資する研究の紹介と本稿の表題と同名の本会I型研究会活動を含めた今後の展望を述べたいと思う。

2 “みる”

“みる”と聞けば、誰でも視覚によって、物の形・色・様子などを知覚することを意味する“見る”を思い浮かべると思う。しかし、この“みる”という動詞は日本語が表現豊かであることを再認識させる言葉でもある。例えば、異なる漢字を用いると“観る”、“診る”、“看る”、など様々な“みる”があることに気づく。芝居や映画、スポーツの試合などを鑑賞する“観る”、判断を下すために、物事の状態などを調べる“診る”、悪い事態にならないよう、気を配って世話をする“看る”、と用いる漢字が異なるとその意味合いが大きく変わってくるのがよくわかる。実際の精錬プロセスにおいて、スラグを“観る”ことはないと思われるが、“見”たり、また“診”たりすることによって巨大な反応装置である炉の挙動を“看”ていることになる。すると、“みる”はオペレーションの基本であると思える。

大学の研究室レベルの実験でもこれらは同様で、“みる”は自然科学系の研究において最も重要な基礎的スキルであ

ろう。それは何もOMやSEMでの“観”察に限らず、研究設備に実装された計器類が指し示す数字を“診”たり、ロガーが自動的に計測する数値の羅列から有意差のある新規性を“見”出す能力は必要不可欠であるように思われる。また、実際に実験や計算を行なっている学生・院生や研究員などの研究指導を行うことは、近年は“看”るに近い感覚である。

3 高温融体を“みる”

研究室レベルで高温のスラグや溶融金属を直接観察する手法において最も広く用いられているのは、Hot-thermocouple法と共焦点レーザー顕微鏡ではなからうか。前者は、1952年に米国National Bureau of Standards (現National Institute of Standards and Technology, NIST) のOrdwayが無機物質の単結晶融液成長の手法として考案した¹⁾のが初出であると思われる。その後1970年代後半に九州大学の太田ら²⁾が商用60Hzの交流の半波長で加熱、残りの半波長で計測するコンセプトを導入し、主に非鉄製錬およびガラス分野において溶融酸化物の溶融凝固および結晶化 (Fig.1参照) といった相変

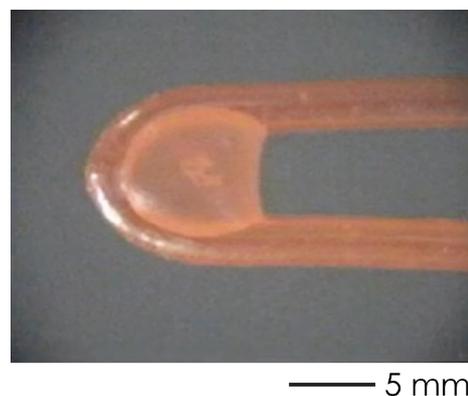


Fig.1 A typical appearance of hot-thermocouple observation for crystallization behavior of CaO-Al₂O₃-SiO₂-MgO slag.

態や2液相分離のような現象の直接観察に成功している。さらに、1990年代に柏谷ら³⁾が鉄鋼分野において同手法を広めたのは高温プロセスの研究者間で広く知られている。現在では、アナログであった制御回路がデジタル化され、駆動周波数が200Hzに高速・高精度化した製品も存在する。

後者は、1969年に米国Yale大学のDavidovitsとEggerが生体脳細胞の観察のために開発した⁴⁾のが初出であると思われる。その後、1990年代後半に東北大学の江見および柴田ら⁵⁾が共焦点レーザー顕微鏡に赤外線集光加熱装置を組み合わせ、溶鋼上のアルミナ介在物の挙動を観察したのが、鉄鋼高温プロセス分野でのパイオニア的研究として知られている。現在では、米国国立エネルギー技術研究所 (National Energy Technology Laboratory, NETL) のNakano博士らが中心となって、毎年春のTMS (The Minerals, Metals & Materials Society) では“Advanced Real Time Imaging”と題したシンポジウムを主催しており、Hot-thermocouple法や共焦点レーザー顕微鏡のみならず様々なその場観察手法について著者もオーガナイザーの1人として議論を深めている。

4 交流電場でスラグを“みる”

溶融状態のスラグは、重合したシリケートイオンの海に網目修飾酸化物のカチオンや電荷補償陽イオンなどが点在した構造を有している。そのため、配向分極、界面分極さらにはイオン分極等、様々な機構によって分極することが可能であるため非常に比誘電率が高い、つまり多くの電荷を蓄えることができる。逆に、一般的に鉄鋼製錬プロセスに登場するような固体結晶は分極能が低く比誘電率が低いため、あまり電荷を蓄えることができない(ただし、CaTiO₃などのペロブスカイト構造を有する結晶や導電性を有する結晶の場合はこの限りではない)。このように比誘電率の大きなマトリックス(スラグ)に比誘電率が小さな第二相(固体)が分散混合する系に交流電場を印加した場合、本来多くの電荷を蓄えることができる(電気容量が非常に大きい)はずの融体にほとんど電荷を蓄えることができない固体(電気容量が小さい)が存在することによって、均一融体に比較して著しい電気容量の低下が発生する。

筆者はこの手法によってまず、攪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⁶⁾。これは、攪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⁷⁾では晶出する結晶の成長形態によって攪拌の影響が大きく異なることや、さらには攪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⁸⁾。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.2)⁹⁾。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。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¹⁰⁾を参照頂ければ幸いであるが、本手法は比誘電率の差を交流電場によって“みる”ことが肝であるので、例えば固体よりも更に比誘電率が小さい気体の検出や気相率の定量化¹¹⁾にも応用可能である。

近年では、高温のスラグ融体に印加する交流の周波数を連続的に掃引し、ナイキストプロット(Cole-Coleプロット)を描画した後に等価回路解析を行うことによって、これまで測定してきた電気容量に加えて、電荷移動抵抗や溶液抵抗、ワールブルグインピーダンス等、様々な交流パラメータを得ることができる。これらの値と²⁹Si MAS-NMRの測定結果を組み合わせることで、溶融スラグの構造、具体的には非架橋酸素量を高温in-situにて推定する手法も考案されている¹²⁻¹⁴⁾。

5 多相融体の流動理解のためのスラグ“みえる”化

言わずもがな、鉄鋼精錬プロセスにおいて副生されるスラグは基本的に均一な融体ではなく、未滓化のCaOやその反応性生物であるCaSや2CaO・SiO₂・3CaO・P₂O₅および炭材な



Fig.2 Appearance of the apparatus for simultaneous measurement of electrical capacitance and viscosity at elevated temperature.

どの固体、溶銑とスラグの反応により生成したCOガス等の気体、またフォーミングスラグによって巻き込まれた溶銑などの液体が、複雑に混在した高温流体を形成しており、これらが密接に関わる問題が散見される。例えば、溶銑予備処理プロセスにおいて生成するフォーミングスラグによって生じる無視できない量の粒鉄ロス、鋼材品質確保のため過剰に投入された精錬剤に起因する未滓化CaO、また排出されたスラグの高付加価値化を目指したフォーミングスラグの高密度化、などこれらの問題は、高温のスラグマトリックス中における固体や気体の挙動を“みる”ことが出来ないが故に生じていると考えられる。

これらの問題に対して、筆者は2018年度に本会高温プロセス部会精錬フォーラムの研究グループ「溶融スラグマトリックス中における異種異相界面可視化による精錬プロセス最適化」を、また続いて2019年度より本会I型研究会「多相融体の流動理解のためのスラグみえる化」を国内の大学および企業の研究者14名とともに立ち上げた。これによって、新しい手法による高温実験と機械学習を含む計算科学を両輪として、マルチフェーズ（多相）スラグの流動および物質移動現象を“みえる”化し、上記の改題解決に資する研究プラットフォームを形成する活動を開始している。具体的には、筆者を含む15名の研究者をA：マルチフェーズスラグのマクロな見かけ流動物性、B：スラグ中のミクロな第二相の移動現象、およびC：製鋼プロセスにおけるスラグみえる化の3グループに分けて研究を推進している（Fig.3）。グループAでは固体や気体を内包したマルチフェーズスラグのマクロな流動特性を定量的に評価することを目標に次のテーマについて研究を行っている（以下敬称略）、①X線CTを用いた多相スラグ内構造の3D計測（九州大学・大野光一郎）、②交流電

場を利用した高温融体中における第二相の検出・定量化およびサスペンションおよびフォームの粘性評価（九州大学・主査・齊藤敬高）、③機械学習を用いたサスペンションおよびフォームの見かけ粘度推定システム開発（九州大学・西郷浩人）、④粒子法を用いた多相流体の流動シミュレーション（産業技術短期大学・樋口善彦）。また、マルチフェーズスラグのマクロな流動特性は内包している第二相の移動現象や安定性によって支配されているため、グループBでは⑤フォーミングスラグ中における高密度粒子の沈降挙動直接観察および落球法による粘性評価（東北大学・副主査・植田滋）、⑥レーザー顕微鏡と高速度カメラによる高温界面の直接観察および界面張力の熱力学データベースを用いた高精度推算（大阪大学・中本将嗣、東京工業大学・小林能直）、⑦固体が懸濁した液膜の安定性評価（大阪市立大学・加藤健司）、⑧Antibubbleを用いた気泡付着現象のin-situ観察とそれに影響を与えるパラメータの抽出（香川高等専門学校・嶋崎真一）、以上のテーマについて研究を行っている。この2グループに対して、企業側委員から構成されるグループC（神戸製鋼所・中須賀貴光、日本製鉄・松澤玲洋、JFEスチール・川畑涼、大同特殊鋼・山本和巳、山陽特殊製鋼・大場康英、愛知製鋼・吉村慎二）は、実操業の観点から研究内容に対する提言のみならず、各社工場を見学することによって課題感の共有したり、上記グループAが提案するサスペンションおよびフォームの見かけ粘度推定システムの試用およびフィードバックを行う等、有機的な連携を図っている。これによって、学側委員の新たな手法による基礎的研究に、企業側委員のフィードバックを加え、スラグみえる化研究に資するプラットフォームを構築することが目標である。

ここで頻出している「マルチフェーズ」という言葉の初出

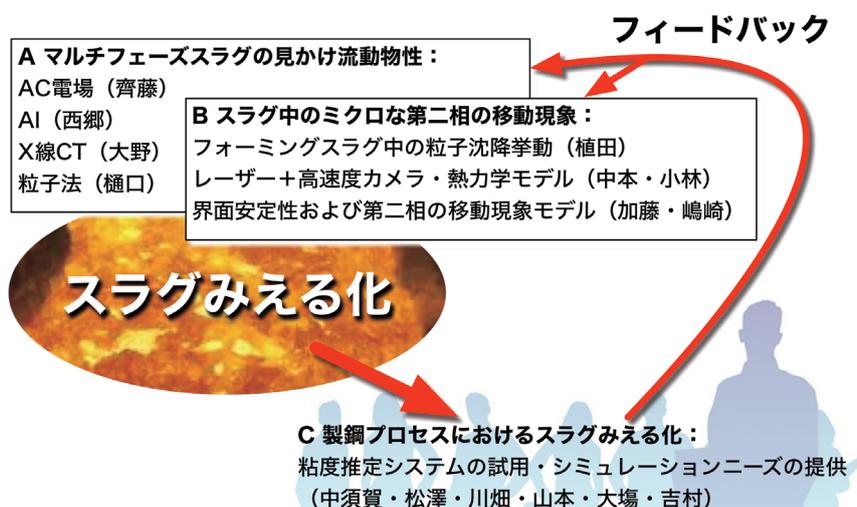


Fig.3 Schematic of the team formation at the ISIJ research group of Visualization of Slag for Better Understanding of Multi-Phase Melts Flow.

は、月橋文孝教授(東京大学)が主宰した本会研究会「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」(2005~2009年)であると思われる。この研究会¹⁵⁾では、これまで均一液相として取り扱われてきたスラグ・フラックスをマルチフェーズフラックスの反応の物理化学、マルチフェーズとなるフラックスの新たな物性値の考え方、ミクロな観点からのマルチフェーズフラックスの界面現象の解明と脱りん反応機構、マルチフェーズフラックスの構造と反応機構・設計指針、マルチフェーズフラックスのリサイクル、マルチフェーズフラックスを利用した精錬反応モデル等、先駆的な観点からの研究がなされた。ここでは、固相-液相共存フラックス、二液相共存フラックスをマルチフェーズフラックスと称しており、筆者もこの研究会の中で初めて固相-液相共存フラックスの高温粘性評価¹⁶⁾を行った。その後、「マルチフェーズ利用による溶銑脱磷プロセスシミュレーション」研究会(座長:伊藤公久教授(早稲田大学)、2008~2010年)および「生石灰高速滓化によるスラグフォーメーション」研究会(座長:小林能直教授(東京工業大学)、2013~2015年)とマルチフェーズを軸足とした研究会が次々と発足し、鉄鋼製錬プロセス研究に多大な功績を残している。同じくマルチフェーズスラグを対象とした現在活動中の「多相融体の流動理解のためのスラグみえる化」研究会においても、新たな視点からの研究が推進される予定である。余談ではあるが、研究会名を「マルチフェーズ融体の～」としなかった理由は研究会名の文字数制限(20文字)に引っかかるためである。

6 “みる”のこれから

「見えないものを何とか見よう!」という気概のもとに、鉄鋼の材料学は発展してきたと仰った¹⁷⁾のは本協会前会長の田中敏宏教授(大阪大学)である。筆者は大変僭越ながら“見る”の漢字を平仮名に「みえないものを何とかみよう!」とさせて頂きたいと思う。そうすることによって、前述のようにこの言葉が指し示す意味が幅広くなると考えられる。確かに現在、多方面において“みる”に関する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、アプリケーション等が市販されている。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、先達研究者の方々されてきたように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ができると思われる。

参考文献:

- 1) F. Ordway : J. Res. Natl. Bur. Stand., 48 (1952), 152.
- 2) 例えば, 太田能生, 森永健次, 柳ヶ瀬勉: 日本金属学会会報, 19 (1980), 239.
- 3) Y. Kashiwaya, C. E. Cicutti, A. W. Cramb and K. Ishii : ISIJ Int., 38 (1998), 348.
- 4) P. Daivdovits and M. D. Egger : Nature, 223 (1969), 831.
- 5) H. Yin, H. Shibata, T. Emi and M. Suzuki : ISIJ Int., 37 (1997), 936.
- 6) N. Saito, K. Kusada, S. Sukenaga, Y. Ohta and K. Nakashima : ISIJ Int., 52 (2012), 2123.
- 7) Y. Harada, K. Kusada, S. Sukenaga, H. Yamamura, Y. Ueshima, T. Mizoguchi, N. Saito and K. Nakashima : ISIJ Int., 54 (2014), 2071.
- 8) Y. Harada, N. Saito and K. Nakashima : ISIJ Int., 57 (2017), 23.
- 9) Y. Harada, H. Yamamura, Y. Ueshima, T. Mizoguchi, N. Saito and K. Nakashima : ISIJ Int., 58 (2018), 1285.
- 10) 齊藤敬高: ふえらむ, 21 (2016), 129.
- 11) Y. Harada, M. Ishihara, N. Saito and K. Nakashima : ISIJ Int., 57 (2017), 1733.
- 12) Y. Harada, N. Saito and K. Nakashima : ISIJ Int., 59 (2019), 421.
- 13) Y. Harada, S. Sukenaga, N. Saito and K. Nakashima : ISIJ Int., 59 (2019), 1956.
- 14) Y. Harada, N. Nishioka, N. Saito and K. Nakashima : ISIJ Int., 60 (2020), 42.
- 15) 月橋文孝: 鉄と鋼, 95 (2009), 187.
- 16) 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.
- 17) 田中敏宏: 巻頭言, 高プロ Today, 37 (2019), 1.

(2020年7月13日受付)