

特別講演

□第181回春季講演大会学術功績賞受賞記念特別講演
(2021年3月19日)

鉄鋼プロセスと熱物性研究の融合

Approach to Steelmaking Processes from the Perspective of Thermophysical Properties

須佐匡裕 東京工業大学
物質理工学院
Masahiro Susa 教授



*脚注に略歴

1 はじめに

東京工業大学・名誉教授・永田和宏先生のご推薦により、今年の3月、日本鉄鋼協会から学術功績賞を受賞するに至りました。まずは、永田先生および関係の皆様にご心よりお礼を申し上げます。

話を学生のときから始めるが、私は学部の卒業研究として「溶融硫酸ナトリウム中の酸素の透過度」に関する研究テーマをいただいていた。試料を透過してくる酸素を検出するための酸素濃淡電池を作るのにたいへん苦労したが、酸素透過度に及ぼす溶存遷移金属酸化物の影響について、1年間である程度まとまったデータを出せたので、先生がそれを論文にしてください¹⁾。修士課程では研究テーマを変えることになるが、子どもの頃から「熱」というものに興味があった私は、一つ上の先輩がやっていた熱伝導率測定をやりたいと申しで、先輩を引き継ぐ形で「固体および液体スラグの熱伝導率の測定」に取り組ませていただいた。

その研究の内容は1981年の秋に、京都で開催された講演大会で報告させていただいた²⁾。私にとっては初めての学会発表である。座長は、プログラム上では名古屋大学の坂尾先生であったが、当日、東北大学の白石先生に変更となった。後日談であるが、この講演概要の英語版をNPLのMills先生もご覧になっていたため、後の留学がとてもスムーズに行えた。以降、このお二人にはいろいろとお世話になった。

鉄鋼協会には、もともとから「融体物性」という分野があり、その頃の主な研究対象は、鉄やスラグの密度、拡散係数、粘度、表面張力などであった。スラグの熱伝導率の測定は、

私が学生の頃によく、いくつかのグループで始まったばかりという感じであった。たとえば、CaO-SiO₂-Al₂O₃系溶融スラグの熱伝導率の報告値には数倍くらいの違いがあり、どれが正しいのかというような状況であった。

それ以来約40年間、私は、「熱物性」あるいは熱流束を記述するために必要な「熱物性値」といった観点から鉄鋼プロセスを眺めてきた。そのために、本稿のタイトル（それは賞への推薦題目でもあるのだが）では、「融体物性」ではなく、「熱物性」という言葉をつかっている。タイトルは、いささか大風呂敷を広げた感じではあるが、それに少しでも見合うように、著者がこれまでに行ってきた研究のうち、鉄鋼プロセスに関係する熱物性についての研究をいくつか紹介したいと思う。なお、私は最近「ふえらむ」の「私の論文」というトピックに記事を書いたばかりである³⁾。そこで紹介した論文も熱物性研究の一つではあるが⁴⁾、それについてはここではあまり触れないこととする。

2 これまでに行った鉄鋼プロセスに関係する熱物性研究

2.1 熱伝導率の測定

私をはじめ熱物性に関わったのは、上述のように、修士課程の学生のときである。修士論文の内容は、その後「鉄と鋼」に論文として掲載されたので⁵⁾、まずその内容を説明したいと思う。

私が所属した研究室では、非定常熱線法（細線加熱法）という方法を用いて、溶融スラグの熱伝導率の測定に取り組ん

* 1982年に東京工業大学・修士課程を修了後、松下電子工業（株）に勤務し、1986年に東京工業大学に助手として任用され、1990年に同大学で工学博士を取得した。2年間の英国物理研究所留学を経て、1993年に東京工業大学・助教授、2002年に同大学・教授となり、2020年より物質理工学院長を務める。

でいた。その測定プローブの概略図を図1に示すが、これを用いて測定原理を説明する。図の中央部にヒーターと記されたPt-13% Rh線があるが、これが熱線である。この熱線に一定電流を流すと、熱線がジュール加熱され、その温度が上昇する。この温度上昇 (ΔT) は、周囲にあるスラグ (試料) の熱伝導率 (λ) に依存する。これらの間の関係を数式で表すと以下ようになる。

$$\Delta T = (Q / 4\pi\lambda) \times (\ln t + C) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 Q は熱線単位長さ当たりの発熱量、 π は円周率、 t は通電時間、 C は定数である。 ΔT は四端子法の原理を用いて測定するが、これを $\ln t$ に対してプロットして、その直線の傾きから熱伝導率を算出する。スラグ中に対流がある場合には、式(1)のような直線性は得られず、上に凸の曲線になる。そのデータを無理やり解析すると、熱伝導率が大きく計算されることになる。

当時、非定常熱線法は、鉄鋼協会内ではほとんど認知されていないように思えたが、化学工学や機械工学の分野ではかなり普及していた。ただし、そこでの測定対象は主に粘度の低い有機溶媒や熔融塩で、測定温度も低かった。この方法の原理に近い、細くて ($10\mu\text{m}\phi$)、長い (10cm) 熱線が使用されていたが、それを粘度の高い熔融スラグに挿入すると、線が切れてしまう。また、 1000°C を超える高温において長さ 10cm にもわたる均熱帯をつくることも難しい。結局、著者らは $150\mu\text{m}\phi$ で 5cm ないしは 3cm のPt-13% Rh線を熱線として使用した。専門家からは「太くて短い熱線法」と揶揄されたが、水やグリセリンなどに適用したところ、文献値と一致するデータが得られた。また、熱線を裸のまま、スラグのよ

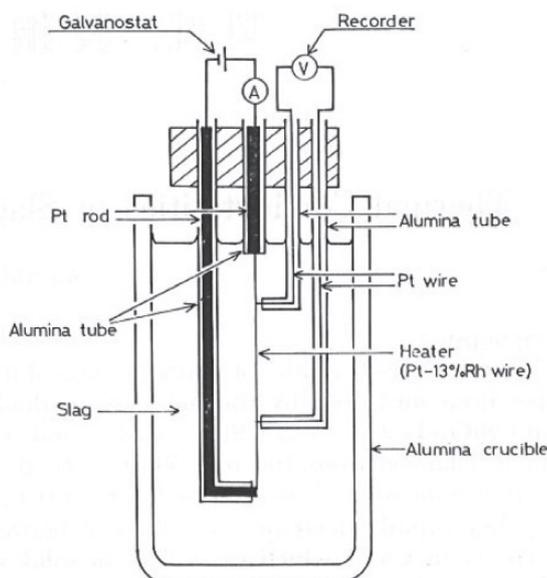


図1 非定常熱線法の装置の概略図⁵⁾

うなイオン性融液に挿入することについても、漏れ電流の懸念があると指摘されたが、太くて短い熱線では、熱線/試料の界面抵抗に比べて熱線の電気抵抗が小さいために、その心配はないことがわかった。さらに著者らは、熔融スラグ中の対流を防ぐために、試料の上下で少し温度差をつけるなどの工夫をし、非定常熱線法を製鉄・製鋼スラグに適用した。その結果は文献5に報告している。

その結果の一例として、CaO-SiO₂-Al₂O₃系熔融スラグの熱伝導率を図2に示している。この測定は、熔融スラグに測定プローブを挿入し、熔融状態から始めた。まず降温過程で測定し、ある温度で昇温過程の測定へと切り替えた。図中の白抜きシンのボルは降温過程での測定結果、対応する黒塗りのシンのボルは昇温過程での測定結果である。また、室温に戻したときの試料はガラス状態であることを確認している。したがって、この試料の熱伝導率は、温度とともに上昇し、ガラスの軟化とともに低下、液相線温度 (mp) を超えても連続的に低下するといえる。なお、この系の熔融状態の測定は1温度だけであるが、その領域の曲線は、より低融点のスラグであるNa₂O-SiO₂系の測定値を参考にして描いたものである。CaO-SiO₂-Al₂O₃系熔融スラグについては、その後、森田先生のグループでも測定が行われ、著者らの結果に近い値と温度依存性を報告している⁶⁾。一安心というのが正直なところである。

ところで、図2には、約200点のプロットがある。1点が1つの ΔT vs $\ln t$ の直線に対応している。私が学生の頃は、ようやくプログラム電卓は出てきたが、まだPCやデジタルマルチメータはない時代だったので、チャートレコーダの出力を手描きで片対数グラフにプロットし、定規を当てて傾きを計算した。また、測定温度を変化させた場合には、もちろんつぎの温度平衡を確認してから測定するのだが、同一温度においても、測定と測定の間には約30 minのインターバルをとっている。相当な手間暇をかけて行った実験だということはお分かりいただけるだろう。私は、修士の2年間に12組成の

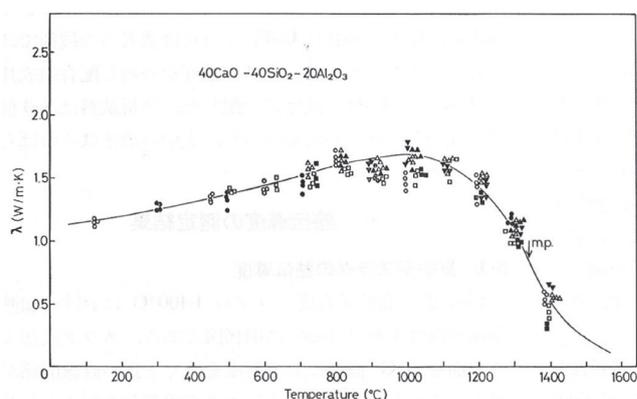


図2 40CaO-40SiO₂-20Al₂O₃スラグの熱伝導率の温度依存性 (組成は質量%で表示している)⁵⁾

試料について、ほぼ同じ数だけの実験を行った。単純計算で2400点である。しかも、修士1年次における実験はことごとく失敗だったので、それらは表に現れていない。それらを含めると、おそらく3000点は超えるのではと思う。就活に明け暮れる必要のなかったヒマな学生だったからできた実験と思うが、ヒマがなければ研究者は務まらないような気がする。

ここで少し脇道にそれるが、熱伝導率とともによく出てくる物性値として熱拡散率がある。熱拡散率は、温度の伝わりやすさを表す物性値であり、温度拡散率と呼ばれることもある。この値は、試料の一部を加熱した後の温度変化が分かれば決定できる。一方、熱伝導率は熱の伝わりやすさを表す物性値であり、この値を決定する場合には、温度変化だけでなく、加熱のために与える熱量も知る必要がある。非定常熱線法では、この熱量をジュール熱という形で評価している。私は研究者として駆け出しのころに、鉄鋼プロセスとは直接関係はないが、スポット加熱法⁷⁾ やスポットパルス加熱法⁸⁾ といった熱伝導率測定法の開発に着手したことがあった。いずれもレーザー光を試料表面に照射して、その後の試料表面温度を追跡し、そのデータから熱伝導率を決定するというものである。室温においては、原理に基づいた測定が可能であったが、レーザーパワーの絶対値を正確に評価するのが非常に困難という印象が残っている。もちろん、これらの測定を高温で行うには至らなかった。このような経緯もあり、非定常熱線法は、熱伝導率測定法としては非常に優れた方法であると今でも考えている。

そのような考えもあり、著者らは、非定常熱線法を鋼の連続鋳造用モールドフラックスにも適用した⁹⁾。図3はその一結果である。ここでは、試料として、ある実用モールドフラックス (CaO/SiO₂=0.8) を用いている。まず、プローブの周りにガラス状態のモールドフラックスの試料を作りこみ、それを図中に示した各温度で等温保持したときの熱伝導率の経時変化を測定した。773 Kの結果で説明するが、測定初期は、熱伝導率の値は約1.2 W/mKとなっている。この値はガラス状態の値である。時間とともに、熱伝導率は徐々に上昇している。これは、カスピディンという結晶が析出したことによる。約40 ksにおいては、カスピディンが互いに連結しあい、そのために熱伝導率は急激に上昇し、約1.6 W/mKで一定となっている。この段階で、試料全体が結晶となったわけではないが、カスピディンの析出は終了していると考えられる。843 Kの結果においても同様の変化が確認できるが、953 Kおよび1053 Kにおいては、析出が急速に進み、測定の早い段階で一定の値となっている。また、その値は1.6 W/mKよりも小さい。この最終的な一定値は各温度において異なるが、これにはカスピディン自体の熱伝導率の温度依存性が影響していると考えられる。

ところで、実機中のスラグフィルムには、部分的に結晶化

した不均一な層をとともなう固相部分がある。この部分の熱伝導率の値はどの程度だろうか。図3の結果からは、1.2 W/mK ~ 1.6 W/mKと推定できる。ただし、このフィルムは厚さが1 mm程度であり、非常に強い温度勾配下に存在するという特徴がある。このような系の見かけの熱伝導率も、組成は少々異なる試料 (CaO/SiO₂=1) を用いてではあるが、定常平行平板法を改良して測定してみた。この内容については、文献3ないしは4を参照していただきたいが、上の推定は「中らずと雖も遠からず」である。平行平板法による測定においては、輻射の影響が出る範囲では、見かけの熱伝導率が大きくなる傾向が確認でき、さらにガラス相の割合が大きいほど、輻射の影響が顕著に出ることも明らかにしている。これが、鋳片の緩冷却には、結晶化率の高いモールドフラックスが適するといわれる理由の一つである。

モールドフラックス以外では、酸化スケールの熱物性にも関わった。最終的には、レーザーフラッシュ法によって、酸化スケールの主成分であるFeOの熱伝導率は約2 W/mKであり、弱い負の温度依存をもつということを示している^{10,11)}。この値は、最終圧延後の水冷却のシミュレーションに必要という理由で測定したという経緯があるが、それまで鉄の酸化により得られたFeOの信頼できる熱伝導率の値がなかったため、約2 W/mKと決定したことは大きな意味があるとシミュレーションの専門家からは評価された。レーザーフラッシュ法を採用する前の段階では、水冷中の酸化スケール内にも非常に強い温度勾配が存在するため、そのような条件下でFeOの熱伝導率を測定できないかと考え、氷熱量計の原理を用いた熱伝導率の測定法というものも考案した¹²⁾。厚さが均一で0.1 mm以上ある試料であれば、熱伝導率の測定が可能であることは確認したが、そのようなスケールをつくるのが難しいために、スケールの測定には成功していない。この方法では、熱流束を水の物性値と水位変化(すなわち体

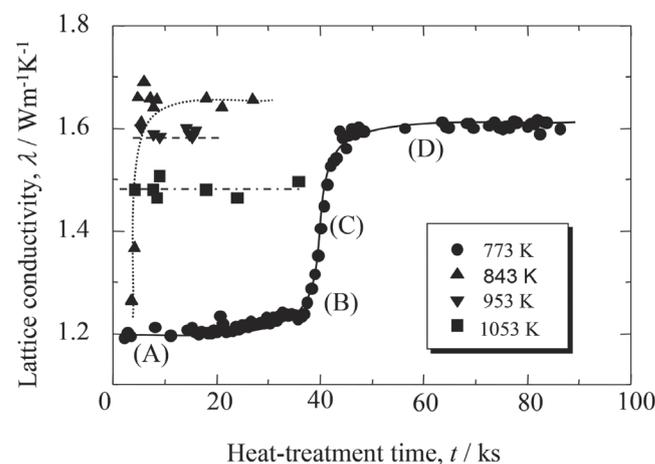


図3 モールドフラックスの熱伝導率の経時変化 (温度は結晶化熱処理の温度を示す)⁹⁾

積変化)を利用して測定する。水の物性を利用するという点は、なかなか面白いのではないかと考えている。ただし、FeOの熱伝導率の温度依存性は小さいために、測定時の温度勾配の大小による違いは出てこないかもしれないと思われる。

2.2 屈折率の測定

モールドフラックス中の熱流束を見積もる場合、2.1で少し触れたように輻射伝熱も考慮する必要がある。その見積もりに必要な見かけの熱伝導率(λ_{eff})は、以下のように、伝導および輻射伝熱による熱伝導率(それぞれ、 λ_L および λ_R)の和として表される。

$$\lambda_{eff} = \lambda_L + \lambda_R \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 λ_L は通常、熱伝導率と称せられているものと等しい。一方で、 λ_R は式(3)のように、屈折率(n)や吸収係数(α)の値から計算される。

$$\lambda_R = 16\sigma n^2 T^3 / 3\alpha \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 σ はシュテファン・ボルツマン定数、 T は絶対温度である。

このような背景から、モールドフラックスの屈折率や吸収係数の値を高温で測定する必要がある。吸収係数は通常、分光光度計により試料の透過率を測定し、Lambert-Beerの式を用いて決定されるが、モールドフラックスのように結晶相が分散したガラス試料の吸収係数を測定するためには、分光光度計への積分球の適用が必須となる。これを高温において行う方法が思いつかず、未だ着手には至っていない。

一方、熔融モールドフラックスの屈折率の測定には挑戦した。ここで用いたのがエリプソメトリである¹³⁻¹⁸⁾。図4に高温測定用エリプソメトリ装置の模式図を示す¹⁶⁾。プローブ光として

は、直径1 mmのHe-Neレーザー(波長632.8 nm)を用いた。プローブ光の試料表面での入射角を60°と設計し、反射光は直径5 mmと2 mmの絞りを通して回転型検出器に導入した。また、試料からの放射の影響を低減するために、632.8 nm用の干渉フィルターを検出器に取り付けた。試料は直径約60 mmの白金皿の中に熔融・保持し、測定の雰囲気はヘリウムとした。

当時、屈折率の値は、固体ガラスに関しては数多くの報告があったが、熔融ガラスについては報告がなかった。著者らは、この自作装置を用いて、様々なシリケートやモールドフラックス近似組成の融液の屈折率を測定してきた。測定は、Li₂O-SiO₂、Na₂O-SiO₂およびK₂O-SiO₂系といった単純なシリケート融体から開始した^{13,14)}。測定値の標準偏差は、各試料において±0.0005以内であった。屈折率はいずれも温度に対して直線的に変化した。屈折率の温度係数は、ほとんどの試料において負であるのに対して、20Li₂O-80SiO₂および25Li₂O-75SiO₂(いずれもmol%)では正となっていた。ただし、これらの試料においても、Li₂O濃度が30 mol%を超えると、温度係数は負に転じた。屈折率の温度係数が負となるか、正となるかは、試料の熱膨張率と関係しており、熱膨張率の小さい試料では、正となる傾向がある。熔融石英の温度係数も正である¹⁹⁾。

屈折率の測定は、モールドフラックス模擬試料についても行っている。ここでの試料はxCaF₂-5Na₂O-6Al₂O₃-(89-x)(CaO·SiO₂)の組成とし、 x の値を5mol%~12.5mol%の間で変化させた。分析の結果では、若干のCaF₂の蒸発が認められ、CaF₂濃度はそれぞれ、4.65mol%~11.52mol%となっていた。図5にその屈折率の測定結果を示す¹⁶⁾。屈折率は、負の温度依存性を示している。また、CaF₂濃度を上げるにつれて低下している。負の温度依存性は、温度上昇にともなう体積膨張によってイオンの数密度が低下することにより、CaF₂濃度依存性は、フッ化物イオンの電子分極率が酸化物イオンのものより小さいことによると考えている。

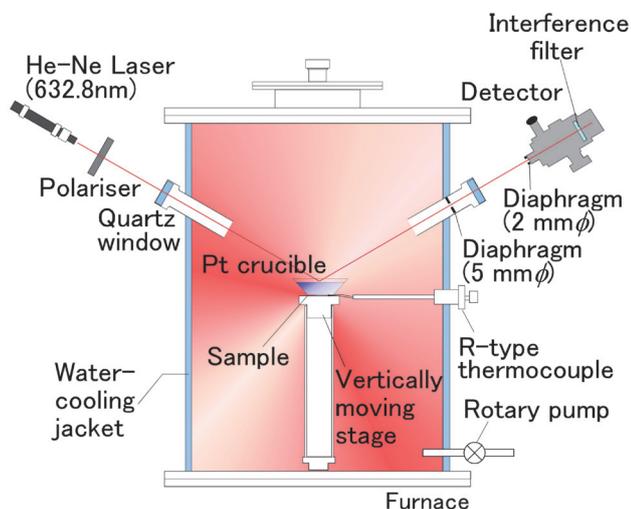


図4 高温測定用エリプソメトリ装置の模式図¹⁶⁾

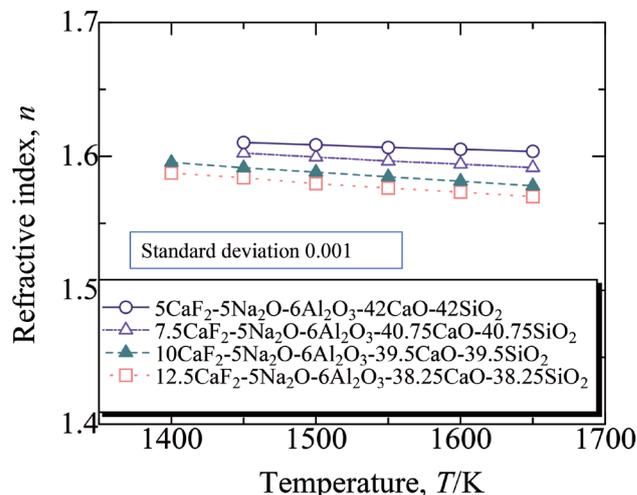


図5 熔融モールドフラックスの屈折率の温度依存性¹⁶⁾

著者らは、熔融ガラスやフラックスの屈折率から、それを構成する酸化物およびフッ化物イオンの電子分極率を算出し、前者を用いてスラグの塩基度との関連性を¹³⁻¹⁵⁾、後者を用いてスラグ中のフッ化物イオンの化学状態との関連性を^{17,18)}考察した。ただし、屈折率の測定波長が1波長であること、また、電子分極率を求めるための屈折率との関係式が線形であることから、あまり斬新な考察にはならなかった。屈折率の波長分散を考慮すると、塩基度との関係についてはもう一步踏み込めるかもしれないと思っている。

3 おわりに

屈折率の測定になぜエリプソメトリを用いたのか？

私は、大学の助手をする前に、民間会社の研究所に勤めたことがある。そのときはシリコン大規模集積回路のプロセス開発に携わっていた。ちょうど日本の半導体産業が急成長している時期であり、毎年毎年多くの社員が採用され、時代のダイナミズムを感じた。私の日々の研究業務の一つに、エリプソメトリでSi基板上のSiO₂膜の厚さを測定するという作業があった。エリプソメトリの原理を少々勉強し、これを用いると、バルク試料の屈折率と消費係数が測定できることを知った。そして、いつかこれを熔融スラグに適用したいと思った。

理由は、単にそれだけである。

いまは研究費の獲得のために、実用上の有益性など、いろいろ説明しなければならない時代ではある。が、一番初めに「これを作ってみたい」、「これを測ってみたい」あるいは「これを知りたい」という強い欲求があることが研究には何よりも必要である。それがなければ、なかなか魂のこもった研究にはならないのではないか。そういう意味で、研究者には「やりたいこと」をやってほしいと思う。そのような雰囲気や土壌が学問の進展には必須である。

一方で、昨年10月、日本政府は「2050年までに二酸化炭素ネット排出量ゼロ（カーボンニュートラル）にする」との政策目標を表明した。これは鉄鋼業界にとっては非常に厳しい境界条件である。単に2020年と2050年を比較すると、この間にパラダイムの転換があったと歴史は評価するかもしれない。鉄鋼会社は、毎年毎年少しずつの改善で目標に近づけていくだろう。ただ、そのような研究開発が学生を引きつけるのかと、大学人としては危惧している。これまで、自分自身も100を101にする研究はしてきたが、0を1にする独創的な研究はできなかった。そういう者が言うには憚られるが、カーボンニュートラル社会に向けては、大学は企業と連携して、0を1にするような研究に取り組むべきではないかと強く感じている。そういうダイナミズムが、若者の能力を引き

出すには必要である。

研究者には、ぜひ「やりたい」と思うことを、「0を1」にすることをやってほしいと思う。また、日本鉄鋼協会は、将来にわたり、それを許容し、促進し、支援し、評価するコミュニティであってほしいと願う。

参考文献

- 1) K.Nagata, M.Susa and K.S.Goto : Solid State Ionics, 3/4 (1981), 627.
- 2) 須佐匡裕, 永田和宏, 後藤和弘 : 鉄と鋼, 67 (1981), S820.
- 3) 須佐匡裕 : ふえらむ, 26 (2021), 139.
- 4) S.Takahashi, R.Endo, T.Watanabe, M.Hayashi and M.Susa : ISIJ Int., 58 (2018), 905.
- 5) 永田和宏, 須佐匡裕, 後藤和弘 : 鉄と鋼, 69 (1983), 1417.
- 6) Y.Kang and K.Morita : ISIJ Int., 46 (2006), 420.
- 7) 須佐匡裕, 永田和宏, 後藤和弘 : 日本金属学会誌, 53 (1989), 543.
- 8) N.Tanaka, M.Susa and K.Nagata : Mater. Trans., JIM, 32 (1991), 429.
- 9) S.Ozawa, M.Susa, T.Goto, R.Endo Kojima and K.C.Mills : ISIJ Int., 46 (2006), 413.
- 10) M.Li, R.Endo, M.Akoshima and M.Susa : ISIJ Int., 57 (2017), 2097.
- 11) 李沐, 須佐匡裕 : ふえらむ, 24 (2019), 104.
- 12) M.Li, R.Endo, L-J.Wang, L.Li and M.Susa : ISIJ Int., 56 (2016), 366.
- 13) T.Yagi, T.Kimura and M.Susa : Phys. Chem. Glasses, 43C (2002), 159.
- 14) T.Yagi, M.Susa and K.Nagata : J. Non-Crystall. Solids, 315 (2003), 54.
- 15) T.Yagi and M.Susa : Metall. Mater. Trans. B, 34 (2003), 549.
- 16) S.H.Firoz : 学位論文, 東京工業大学, (2006).
- 17) S.H.Firoz, R.Endo and M.Susa : Ironmaking Steelmaking, 34 (2007), 437.
- 18) M.Susa, T.Sakamaki and R.Kojima : Ironmaking Steelmaking, 32 (2005), 13.
- 19) J.H.Wray and J.T.Nue : J. Opt. Soc. Am., 59 (1969), 774.

(2021年1月7日受付)