



## 躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

# 高温融体に関する研究を通じて

My Research on High Temperature Melts

高平信幸

Nobuyuki Takahira

日本製鉄(株)  
技術開発本部 プロセス研究所  
製鋼研究部 主幹研究員

## 1 はじめに

私は2008年に入社してからこれまでずっと製鋼の連続製造(以下、連铸)に関わる研究に従事しています。学生時代は大阪大学の材料系の学科に在籍し、田中先生(現大阪大学理事・副学長)にご指導いただき、熱力学や高温融体の面白さを経験しました。この時期に製鋼の研究に興味を持ち、学生時代の研究が影響したかどうかはわかりませんが、入社後は製鋼研究部に配属されました。その後、2012年までと2020年からは製鋼研究部(茨城県神栖市にある研究所)に、2013~2019年は現、東日本製鉄所君津地区の技術研究部に席を置いています。技術研究部での私の仕事はどちらかと言えば連铸機の上流から下流まで幅広く、製鋼研究部のそれは铸型内を中心により深くと言うのが感想であり、どちらも興味深く感じています。铸型内の現象としては、特に初期凝固に携わり、モールドフラックスの開発<sup>1)</sup>や試験連铸機を用いた難铸造鋼の铸造技術などの開発を行っています。これらの開発においては、鋼の高温の強度や熱伝導率、密度や粘度、液相線や固相線の温度などの基本的な物性が必要となりますが、炭素鋼ならともかく、ステンレス鋼や高合金になると成分濃度が熱力学データベースのサポート範囲外となることもあり、鋼種毎に実験して調べることもあります。そうこうしているうちに、そもそもこれらの高温物性は何に影響を受けているのかが気になりました。特に、粘度は測定に技術や時間を要する物性の一つであることから、その推算に興味を持ちました。以下では、簡単ではありますが、純金属の粘度について自分なりに推算した研究を紹介します。

## 2 溶融金属の粘度の推算<sup>2)</sup>

融体の粘度は様々な産業において重要な物性の一つであり、実験および理論の両方から長年、研究されています。融

体の粘度は古くから推算が検討されており、溶融金属の粘度に関する分子論的研究の最初の試みはAndradeによってなされました<sup>3)</sup>。その後、Eyringら<sup>4,5)</sup>は反応速度論的に扱い、Hirai<sup>6)</sup>は融点と密度に着目し、早稲田ら<sup>7)</sup>は二体ポテンシャルに基づき、それぞれ純金属の粘度の温度依存性の式を提案しています。酸化物融体の粘度については、広い成分系について比較的良好に粘度を再現するUrban<sup>8)</sup>や飯田ら<sup>9)</sup>の式があります。前者はArrhenius型の式の粘度係数に温度項を持たせたWeymannの経験式と同様の形式を有し成分により組成に係数を与え、後者はネットワークパラメータと塩基度指標を用いた経験式になります。Seetharamanら<sup>10)</sup>は合金の場合と同様に、酸化物融体においても絶対速度論を基にギブスエネルギーから導出した過剰粘度項を加えた半理論式を構築しました。酸化物融体の粘度については、融体の結合状態、特にSiO<sub>2</sub>のネットワーク構造に着目した式がNakamotoら<sup>11)</sup>、Kondratievら<sup>12)</sup>、Shuら<sup>13)</sup>からそれぞれ提案されており、融体中の結合および熱力学量から粘度を推算できる可能性を示しています。これらの背景を基に、データベースが比較的豊富に蓄積されている熱力学量を用いて粘度を推算できないかと思い至りました。

純金属融体の場合、原子の結合は常に切断と形成を繰り返していると考えられています。融体中の原子が結合している確率は温度 $T$ の関数であると考えられ、定数 $A$ を用いて $\exp(A/T)$ で表されます。加えて、融体の粘度は一般的に、温度の上昇と共に低下するので、粘度 $\eta$ と結合の確率との関係は以下の式で与えられます<sup>3)</sup>。

$$\eta \propto \exp\left(\frac{A}{T}\right) \dots\dots\dots (1)$$

本研究では融体の粘度に与える温度の影響を検討する上で、原子結合の強さに着目しました。融体に外から力が加わると図1に示すように、その結合が切断され粘性流れが生じ

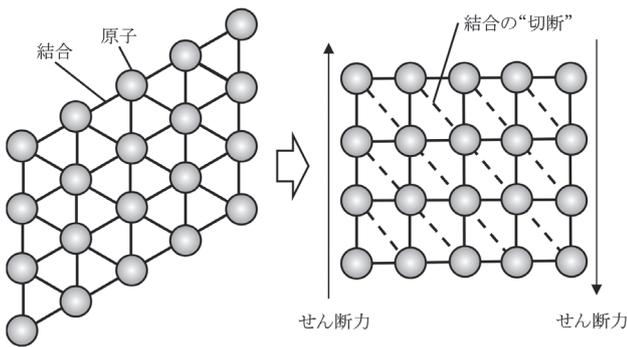


図1 原子間の結合の“切断”の模式図

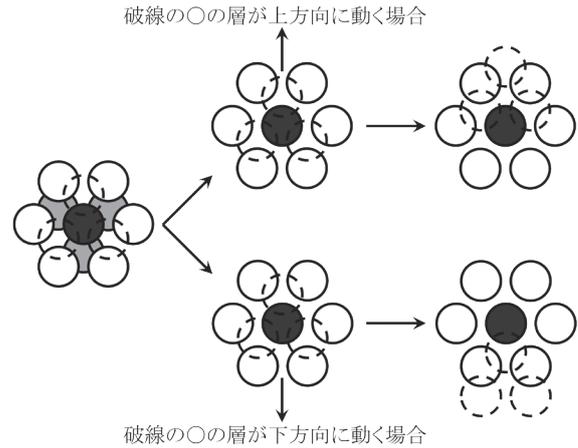


図2 最密充填構造と流動による原子の移動の模式図

と考えます。つまり、粘度は原子間の結合の強さに依存します。ここでは、結合の状態を表すものとして純物質のエンタルピーを用います。原子間の結合の形成の確率は式 (1) で表されるものの、温度の関数として結合状態を表す項が見当たりません。そこで、本モデルではエンタルピー $H$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) を式 (1) に加えて以下のように書き直します。

$$\eta \propto \exp\left(\frac{A' - kH/R}{T}\right) \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 $k$ は定数、 $R$ は気体定数 ( $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) です。式 (2) 中の粘度  $\eta$  を定数  $C$  ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ) で割ることで式 (3) のように無次元化します。

$$\frac{\eta}{C} = \exp\left(\frac{A' - kH/R}{T}\right) \dots\dots\dots (3)$$

$$RT \ln\left(\frac{\eta}{C}\right) = RA' - kH$$

温度が  $T_0$  (基準状態) か温度  $T_1$  へ変化したと、式 (3) から以下の関係が得られます。

$$RT_1 \ln\left(\frac{\eta_1}{C}\right) - RT_0 \ln\left(\frac{\eta_0}{C}\right) = -(kH_1 - kH_0) \dots\dots\dots (4)$$

$$\eta_1 = \eta_0^{T_0/T_1} C^{1-T_0/T_1} \exp\left(-\frac{k(H_1 - H_0)}{RT_1}\right)$$

ここで、 $\eta$  および  $H$  はそれぞれ、温度  $T_1$  における粘度 ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ) およびエンタルピー ( $\text{J mol}^{-1}$ ) です。ここで基準の温度を融点  $T_m$  とし、新たな温度を融点以上の任意の温度  $T$  とすると、式 (4) は以下のように書き直されます。

$$\eta = \eta_m^{T_m/T} C^{1-T_m/T} \exp\left(-\frac{k(H - H_m)}{RT}\right) \dots\dots\dots (5)$$

定数  $k$  の値の意味は次のように考えます。図2に示すように融体中の原子もほぼ最密充填で配列していると仮定します。この場合、黒色の●の原子を中心に表す同じ高さに6個

(白色の○)、一段手前に3個 (破線の○)、一段奥に3個 (灰色の●) の計12個の原子があります。流動により中心の層から見て一段手前の層が上に移動する場合は一段手前の層の3個の原子の内の1個が中心の黒色の●の原子との結合が切れ、反対に、下に移動する場合は一段手前の層の3個の原子の内の2個が中心の黒色の●の原子との結合が切れます。つまり、周囲12個の原子の内、一段手前の層において平均1.5個の、一段奥の層と合わせると3個の結合状態が変化するため、1mol当りのエンタルピーの  $3/12=1/4$  が影響を受けるので  $k$  の値は  $1/4$  となると考えます。

また、 $C$  は粘度  $\eta$  と式 (2) の指数項とを結びつける定数であり、こちらはSatoらによる融体金属の粘度の実験値<sup>14-17)</sup>を用いて、 $0.984$  ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ) と求められました。

各金属の融点における粘度は、Satoらの測定値<sup>14-17)</sup>をArrhenius型の式で回帰し、その式の温度に融点を代入して得られた値とします。図3に14種類の金属 (Ga, In, Sn, Bi, Tl, Cd, Pb, Zn, Al, Ag, Cu, Ni, Co, Fe) の融点以上の温度における式 (5) を用いた粘度の推算値を実験値<sup>14-17)</sup>と共に示します。図3より、本モデルは溶融金属の粘度の実験値を良好に再現することが確認できました。

現時点では、ある温度における粘度が既知であればその他の温度における粘度を推算するに留まっており、完全な推算は今後の課題になります。一方で、式 (5) は二元系の合金にも成り立つことを確認しており、また、導出の原理的にモールドフラックスの構成成分のふっ化物や酸化物の融体にも成り立つのではと考え、現在、検討を進めています。

### 3 おわりに

本研究は、現象が何に基づき、また、影響を受けて生じているのかを自分なりに考えてみたかったことから始めました

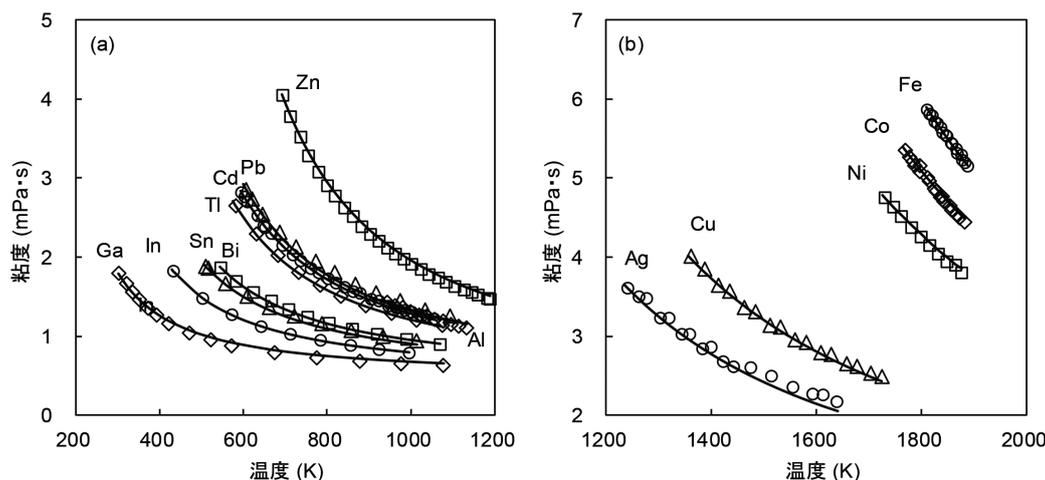


図3 粘度と温度との関係 (プロット：実験値<sup>14-17)</sup>、実線：推算値) (a) Ga, In, Sn, Bi, Ti, Cd, Pb, Zn, Al, (b) Ag, Cu, Ni, Cr, Fe

が、社会人となり企業で研究に携わる中で熱力学を勉強し直す良い機会となりました。上述のように、担当している研究の中のモールドフラックスの開発では、粘度以外にも凝固点や晶出する結晶相、また、溶鋼の成分との反応などを考慮し組成を検討する必要がありますが、これら全てに熱物性と熱力学とが関わっています。例えば、モールドフラックスのフィルムに晶出し得る結晶相は、その熱力学データがなくとも、モールドフラックスの構成成分の活量に与える各成分濃度の影響などから、どのような組成で晶出しやすくなるかは検討できるなど、私の研究にも大きく役立っています。これらの検討は全て、確かなデータがあってこそ可能になります。幸いにも日本の鉄鋼分野においては、これまでの多くの基礎研究がなされ数多くのデータが報告されており、それらを使う応用研究の確固たる基盤となっていると感じています。一方で、私自身を振り返り、それらの用意された武器をちゃんと使いこなして研究開発を進められているかと考えると、そうだとはなかなか断言できないことを反省しています。中堅の研究者となり、担当分野を先導していく立場となった今こそ、改めて原理原則に基づき、論理的で客観的な視点を持って現象を理解し、研究課題の解決に努めていこうと思います。

参考文献

- 1) N.Takahira, M.Hanao and Y.Tsukaguchi : ISIJ Int., 53 (2013), 818.
- 2) N.Takahira : ISIJ Int., 55 (2015), 2247.
- 3) 飯田孝道, 喜多善史, 上田満, 森克巳, 中島邦彦 : 溶融スラグ・ガラスの粘性, アグネ技術センター, 東京, (2003).

- 4) H.Eyring : J. Chem. Phys., 4 (1936), 283.
- 5) S.Glasstone, K.J.Laidler and H.Eyring : The Theory of Rate Process, Mc-Graw-Hill Book Co., New York, (1941).
- 6) M.Hirai : ISIJ Int., 33 (1993), 251.
- 7) 早稲田嘉夫, 大谷正康 : 鉄と鋼, 61 (1975), 46.
- 8) 例えば, G.G.Urbain and M.Boiret : Ironmaking Steelmaking, 17 (1990), 255.
- 9) 飯田孝道, 酒井英典, 喜多善史 : 高温学会誌, 25 (1999), 93.
- 10) 例えば, S. Seetharaman, Du Sichen and F.-Z. Ji : Metall. Mater. Trans. B, 31 (2000), 105.
- 11) M.Nakamoto, J.Lee and T.Tanaka : ISIJ Int., 45 (2005), 651.
- 12) 例えば, A.Kondratiev, P.C.Hayes and E.Jak : ISIJ Int., 46 (2006), 375.
- 13) 例えば, Q.F.Shu, X.J.Hu, B.J.Yan, Y.Zhang and K.-C. Chou : Ironmaking Steelmaking, 37 (2010), 387.
- 14) 佐藤讓, 杉澤孝志, 青木大輔, 山村力 : CAMP-ISIJ, 17 (2004), 776.
- 15) Y.Sato, K.Sugisawa, D.Aoki and T.Yamamura : Meas. Sci. Technol., 16 (2005), 363.
- 16) 米田大志, 星野陽介, 竹田修, 佐藤讓 : CAMP-ISIJ, 21 (2008), 931, CD-ROM.
- 17) 佐藤讓 : ふえらむ, 15 (2010), 15.

(2021年10月21日受付)

## 先輩研究者・技術者からのエール

東京工業大学 物質理工学院 学院長、材料系教授

須佐 匡裕

**私**が最初に高平君と会ったのは、15年以上前、彼が大阪大学の田中敏宏先生の指導を受けていた学生の時だった。両研究室とも高温物性に関わる研究をしていたため、学会開催期間に合わせて相互に研究室見学などしていた。そのあとは、同じ分野の若手“懇親会”に参加して、研究を深め合うとともに、研究以外も楽しんでいるようだった。そんな彼も、旧住友金属工業に入社し、今では連続鋳造の第一線の研究者として活躍されている。心から嬉しく思う。

連続鋳造は、鋼に加え、鋳造初期ではモールドフラックスの挙動も絡む複雑なプロセスである。さらに、高温であること、鋼・モールドフラックスともに液体と固体の両方が関与することがその複雑性を倍加させている。日本で商業ベースの連続鋳造機が稼働して60年余りが経つ。この間、多くの現象に対して機構が提案・証明され、また、測定技術や推算式が考案され、基礎研究がプロセスの基盤を成し、応用されてきた。高平君の「躍動」の研究もその一翼を担っている。粘度は、測定に高い技術と長い時間を要する物性値である。彼はその測定値をエンタルピーだけで表現した推算式を構築しているが、その精度も高く非常に興味深い。今後も基礎研究と応用

研究の両輪を大切にしてほしいと思う。

ところで、この先、日本の連続鋳造はどのようなのだろうか。国内市場の縮小に伴って設備が集約されるのだろうか。それとも、海外で台頭している薄スラブのような連続鋳造機が導入されるのだろうか。いずれにしても、鋳造速度は高速化し、連続鋳造やモールドフラックスの研究者・技術者にはこの先も大きな、ただし難しい研究フィールドがあるのではないかと。高平君には、これからも臆せず挑んでほしい。

ここから先は個人的な思惑であるが、高平君にはモールドフラックスの伝熱にも興味を持っていただきたい。伝導に輻射、ガラスに結晶、それから液相など、現象を複雑化させるファクターの宝庫である。様々な基礎研究は報告されてはいるが、現時点で実プロセスの解析への応用例はあまり多くない。高平君には、学術研究を企業の現場と繋ぐ研究者となってほしいと期待している。その「繋ぐ」力が、今の日本の社会には真に必要なと思う。

COVID-19のために“懇親会”なるものが長らく行えていないが、終息したら、また千里中央のたこ焼き屋で高温物性への興味を熱く語ってもらいたい。

山陽特殊製鋼(株) 技術企画管理部 技術企画グループ長

大場 康英

**高**平さんのお名前を初めて耳にしたときのお話から。2004年頃、大阪大学の田中敏宏教授(現大阪大学理事・副学長)によるCuに関する興味深いご講演を聴講させていただく機会がありました。Cuは鋼に対して熱間圧延時の表面疵の原因となる赤熱脆性を引き起こします。当時、私は連続鋳造～圧延工程における表面疵防止に取組んでおり、Cuに対していつの間にかネガティブなイメージを持ってしまっていました。そんな折の田中先生のご講演では、あらかじめ表面を酸化させた棒状の鉄試料を液体Cuと接触させると、液体Cuが棒状試料表面を濡れ広がる様子が示されていました。また、鉄製のネジに穴を空けてコップ状に加工した試料を用いた実験では、穴の内側から外側までネジ全体がCuに覆われて金色(Cu色)になっていました。鋼の不純物としてのCuではなく、金属として実体のあるCuを実感すると共に、酸化鉄に対してどこまでも濡れ広がる様子にとっても興味をひかれました。田中先生は、この液体金属の異常な濡れ現象について「特異拡張濡れ」と呼ばれており、ご講演の間「これは“たかひらくん”が○○」「うちの“たかひらくん”が△△」と何度か“たかひらくん”という学生さんの名前を口にされました。どうやら

その学生の方はとても熱心で探求心旺盛らしく、次々といろいろな実験や観察を行って「特異拡張濡れ」の機構究明に取組まれている様子が伝わってきました。数年後、モールドフラックスのご研究で高平さんの名前をお見かけしたとき、あのときの“たかひらくん”だったらいいな、連続鋳造に関わる研究をされているならお話する機会があるかもしれないな、と思ったことを覚えています。高平さんがご研究されている連続鋳造は、溶鋼を冷やして凝固させるプロセスですが、鋳型内で抜熱される一次冷却の時間は1分程度、ここから凝固完了までは鋳型を出てからの二次冷却で進行し、鋼種によっては凝固のためではなく組織変態のための三次冷却を適用します。それぞれの冷却過程で多くの課題があり、課題解決のためのポイントとなる重要な技術が多くあり、先人の研究から得られた多くの知見があります。連続鋳造はまさに様々な分野の技術の集合体であり、探求心旺盛な高平さんにはうってつけの魅力的な研究対象だと思います。高平さんが意識されている「原理原則に基づき、論理的で客観的な視点」については、私も課題に取り組む際に心掛けている研究者・技術者としての拠り所です。今後の益々のご活躍をお祈りいたしております。