



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

ケイ酸塩系複合アニオン融体の粘度*

Viscosity of Silicate Based Multi-anion Containing Melts

助永壮平
Sohei Sukenaga

東北大学
多元物質科学研究所
准教授

1 はじめに

この度、2020年掲載論文対象の澤村論文賞に選出いただいた拙著「Viscosity of Na-Si-O-N-F Melts: Mixing Effect of Oxygen, Nitrogen, and Fluorine」について、紹介させていただく機会を得た。本研究については、日本鉄鋼協会第24回鉄鋼研究振興助成によりご支援いただいております、この場を借りて謝意を示したい。この記事では、共著者である小川将幸氏、築場豊氏、安東真理子氏、柴田浩幸教授を代表して、本研究を行うことになった動機、研究に使用した粘度測定装置作製や論文執筆の経緯、残された課題について説明する。

2 研究の動機

液相線温度や粘度など様々な物性を制御する目的で、熔融スラグや連続鋳造用のモールドフラックスには、フッ化物系添加剤（例えば、フッ化カルシウム (CaF₂)）が使用されてきた。近年では、スラグからのフッ素の溶出や連続鋳造機の腐食の観点から、フッ化物を含まないスラグ・フラックスの開発も望まれているが^{1,2)}、フッ化物系添加剤の代替剤を検討するためには、融体中のフッ化物イオン (F⁻) が構造や物性に与える影響を詳細に理解しておくことが重要である。また、粘度が剪断速度に応じて変化する非ニュートン性を有するモールドフラックスとして、窒化物系添加剤（例えば、窒化ケイ素 (Si₃N₄)）を含む系が提案されている³⁻⁵⁾。しかしながら、酸化物融体の構造や物性に及ぼす窒化物イオン (N³⁻) の役割は十分に理解されていない。工業的には、スラグやフラックスの粘度に及ぼすフッ化物 (CaF₂, NaF など) や窒化

物添加剤 (Si₃N₄ など) の影響を明らかにすることが重要であり、多数の優れた報告がある⁶⁻⁹⁾。一方で、CaF₂ や Si₃N₄ などの形態でスラグに添加されたフッ化物イオン (F⁻) や窒化物イオン (N³⁻) は、スラグ中では必ずしもそのままカルシウムイオンやケイ素イオンとのみ結合するわけではなく、アルミニウムなど様々な陽イオンと結合する^{10,11)}。したがって、スラグ中でのフッ化物イオンや窒化物イオンの役割を詳細に理解したい場合は、スラグ中の酸化物イオン (O²⁻) を F⁻ や N³⁻ と置換した系を対象に研究すると理解が進むと考えられる。Fig.1に著者が研究開始前に考えた粘度測定対象組成のコンセプトを示した。所定の陽イオン組成を持つスラグを対象とし、陰イオン組成を変化させた場合に粘度がどのように変化するかを抽出することが目的となった。第一段階の調査である本研究では、データの解釈が容易な陽イオン組成（すなわち基本組成）を選定することも重要である。基本組成として、物性や構造のデータが多数報告されている Na₂O·2SiO₂ を採

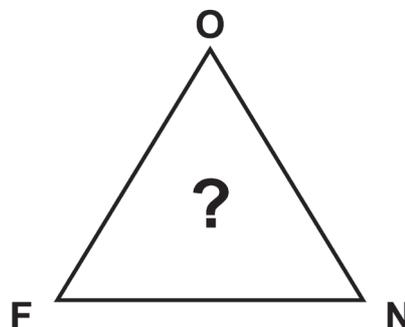


Fig.1 Schematic illustration for the concept of compositional design for the viscosity measurement in the present study.

* [今回の対象論文]

助永壮平, 小川将幸, 築場 豊, 安東真理子, 柴田浩幸 : 「Viscosity of Na-Si-O-N-F Melts: Mixing Effect of Oxygen, Nitrogen, and Fluorine」, ISIJ International, Vol.60(2020), No.12, pp.2794-2806 (第32回澤村論文賞受賞)

用した。したがって、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 融体の酸化物イオンの一部をフッ化物イオンや窒化物イオンで置換した複合アニオン融体の粘度を調査したことになる。

3 雰囲気制御型粘度測定装置の作製

フッ素や窒素はケイ酸塩融体から揮発しやすい成分^{12,13)}であるため、粘度を精度良く測定するには雰囲気制御により、これらの成分の揮発を抑制する必要がある。著者らは、本研究の遂行にあたり、雰囲気制御可能な粘度測定装置を作製した。粘度の測定手法は、対象とする粘度範囲により様々な手法¹⁴⁾があるが、本研究では、熔融スラグ・フラックスの一般的な粘度範囲 (0.05-10 Pa·s) の測定に適している坩堝回転法式の粘度測定装置を作製することとした。Fig.2に作製した装置の模式図¹⁵⁾を示した。坩堝回転法では、坩堝を回転させる機構とトルクを検出する機構が必要であり、2つの回転軸を有しているため、炉内を密閉した装置を作り上げることが容易ではなかった。装置上部のトルク検出機構をステンレス製の風防で密閉する際に重要なトルク検出器への電源ケーブル等の配線方法などについて東北大学 竹田修先生、柴田浩幸先生に有益なご助言いただいた。同様に装置下部の坩堝回転機構において、熱電対を配線したアルミナ製の回転軸をシー

ルする必要があるが、この方法については九州大学 齊藤敬高先生、中島邦彦先生にアドバイスをいただいた。また、装置の立ち上げでは、当時、東北大学に在籍されていたKyung-Ho KIM博士 (現: Institute for Advanced Engineering (大韓民国)) にもご協力いただいた。酸化物融体の粘度は、測定者により最大±50%程度の相違があることが知られている¹⁶⁾が、Fig.3に示したように $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 組成を対象とした著者の測定結果は文献値¹⁷⁻²¹⁾のバラツキの範囲内であり、酸化物融体の粘度測定に対して十分な測定精度を有していることも確認できた。研究の初期段階で、雰囲気制御可能な粘度測定装置作製を完了させることができたことは、多数に方々のご協力によることを申し添えたい。

4 論文執筆

得られた粘度データやガラス試料の核磁気共鳴分光分析結果を元に執筆を開始して、第一案が完成するまでに1ヶ月ほど要した。論文を執筆する前にデータの全容は理解したつもりであったが、実際に執筆を進めてみると曖昧な部分に気づくこととなった。粘度測定の前で試料の組成が変化していたのである。試料中のフッ素や窒素が揮発することは予想していたが、ナトリウム成分も一部揮発しており、粘度測定

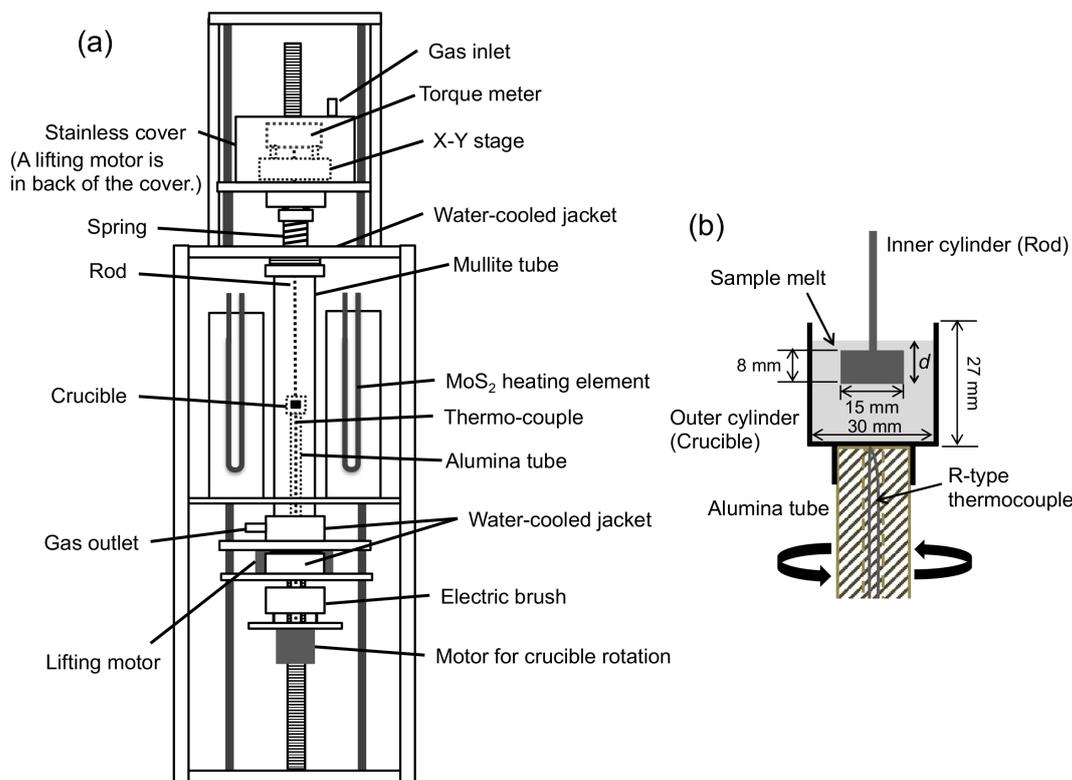


Fig.2 Schematic illustrations of (a) the viscometer and (b) the dimensions of crucible and bob¹⁵⁾. (Online version in color)

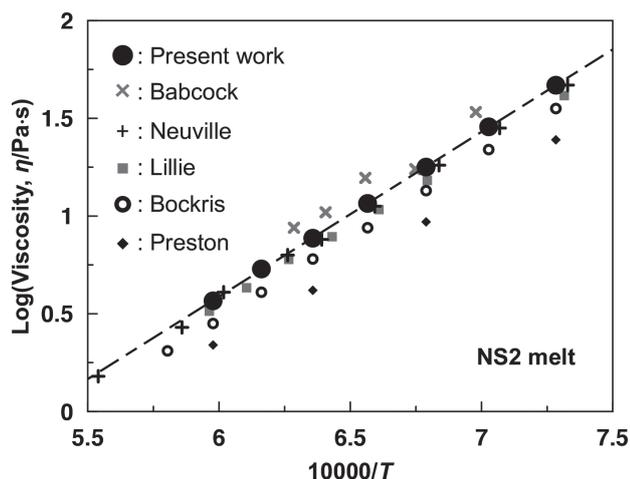


Fig.3 Viscosity of the NS2 melt in the present study at a crucible rotating speed of 60 rpm compared with those previously reported¹⁷⁻²¹⁾ for the sodium disilicate composition. The dashed line represents the linear least squares regression line for the measured data of the present study¹⁵⁾.

過程で組成が一定ではないことが見出された。そのため、 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ 融体における粘度の陰イオン組成依存性をプロットする際 (Fig.4¹⁵⁾) には、粘度測定前後の窒素とフッ素の濃度*の変化を横軸のエラーバーとして表記することとした。また、固定パラメータとして設定したはずのナトリウム濃度も粘度測定中に変化していたため、陰イオン組成の変化が粘度に及ぼす影響を抽出するための工夫が必要となった。そこで、本研究では、Fig.4¹⁵⁾ に示したように各複合アニオン融体の粘度測定値を母組成となる $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 二元系融体の粘度報告値で規格化した相対粘度をプロットすることとした。Lillie¹⁹⁾ のデータを相対粘度の算出に使用したが、Fig.3¹⁵⁾ に示したように $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 二元系の幅広い組成に対して粘度測定を実施した Lillie のデータと著者らのデータが近かったことは幸運であった。試料前後でのナトリウム濃度の変化を考慮して縦軸のエラーバーを示した。Fig.4 に示したように、ナトリウムケイ酸塩融体の酸化物イオンの一部をフッ化物イオンで置換すると粘度が低下し、同様に窒化物イオンで置換すると粘度が上昇することを明らかにすることができた。また、陰イオン組成を変化させた場合の融体構造の変化については、急冷ガラス試料を対象とし、ケイ素-29核とフッ素-19核に対する核磁気共鳴分光法 (NMR) を用いた解析により、見出すことができた。フッ化物イオンがナトリウムイオンと形成する複合体がケイ酸塩融体中で潤滑剤の役割を担うため、フッ化物イオン濃度の上昇により粘度が低下すると理解した。また、窒化物イオンについては、Si-O-Si 結合より

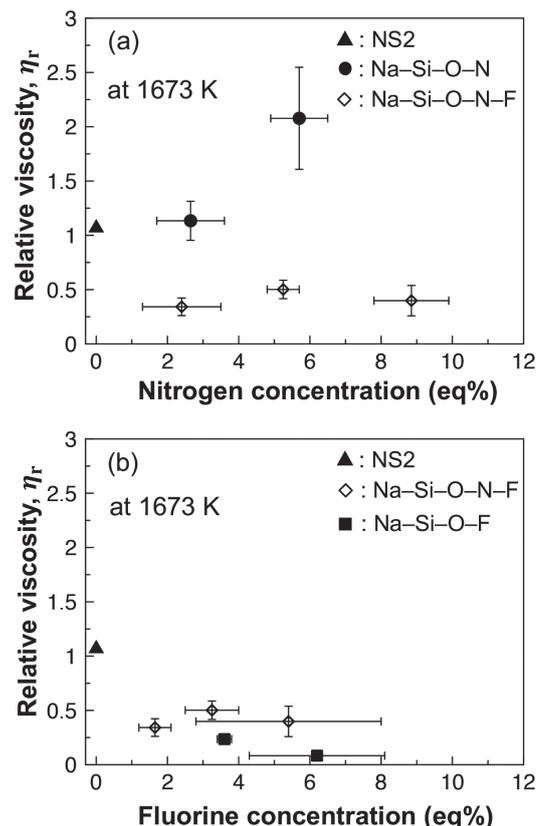


Fig.4 Relative viscosities of the Na-Si-O-N-F melts as a function of (a) nitrogen concentration and (b) fluorine concentration at 1673 K. The horizontal error bars represent the variations of nitrogen and fluorine concentration during the viscosity measurements. The vertical errors were estimated based on the variations of the Si/Na ratio during the viscosity measurements¹⁵⁾.

も強度の高い Si-N-Si 結合²²⁾ を形成するため、粘度上昇に寄与すると考えられる。フッ化物イオンや窒化物イオンの構造的役割の詳細については、本論文¹⁵⁾ や和文転載論文²³⁾ を参照いただきたい。NMR測定にご協力いただいた東京大学 吉川健先生、井上博之先生に謝意を表す。共著者の承諾を経て、投稿後、2週間ほどで査読コメントが届いた。査読コメントには、過不足なく建設的に問題点が指摘されており、修正にはさらに1ヶ月ほどの時間を要したが、この有益なコメントがなければ、論文の内容は読者にとって分かりにくいものになっていたように思う。匿名の査読者の先生に謝意を表したい。

5 まとめと今後の課題

得られたデータを文章で表現する場合、口頭で説明する際には見過ごされてきた課題点に気づくことになる。実験デー

*各陰イオンの濃度は、それぞれの陰イオンの原子分率と電荷数を考慮した equivalent% (eq%, 当量%) で表記した。計算方法の詳細は原著論文¹⁵⁾ や転載論文²³⁾ を参照いただきたい。

タから理解される内容を文章化することの重要性を特に実感した論文執筆となった。本研究では、単純なナトリウムケイ酸塩を基本組成としているが、Fig.1に示した試料組成のコンセプトに沿った結果を得ることができた。また、研究開始当初は、複合アニオン融体の粘度変化の抽出だけでなく、いくつかの複合アニオン融体で報告されていた非ニュートン性の発現機構についても明らかにしたいと考えていた。しかしながら、本研究で扱ったナトリウムケイ酸塩を基本組成とする系では、試料がいずれもニュートン流体として挙動した。現在、非ニュートン性の発現が報告²⁴⁾されているカルシウムケイ酸塩を基本組成とした複合アニオン融体の粘度について、研究を進めている。日本鉄鋼協会高温プロセス部会のロードマップにおいて、モールドフラックス等の複合アニオン融体を対象とした高温物性値データベース増強が目標の一つとして掲げられている。これまで蓄積されてきた融体物性の「陽イオン組成依存性」データと今後計測が望まれる「陰イオン組成依存性」データを繋ぎ合わせることにより、複合アニオン融体であるスラグやフラックス物性データベースが増強されることを期待したい。

参考文献

- 1) H. Nakada and K. Nagata : ISIJ Int., 46 (2006), 441.
- 2) M. Persson, S. Seetharaman and S. Seetharaman : ISIJ Int., 47 (2007), 1711.
- 3) K. Watanabe, K. Tsutsumi, M. Suzuki, H. Fujita, S. Hatori, T. Suzuki and T. Omoto : ISIJ Int., 54 (2014), 865.
- 4) S. H. Shin, J. W. Cho and S. H. Kim : J. Non-Cryst. Solids, 423-424 (2015), 45.
- 5) H. Yang, P. E. R. Lopez, D. M. Vasallo, M. Cornille, K. Schulz, A. Hunt and B. Stewart : Steel Res. Int., 92 (2021), 2100379.
- 6) H. Kim and I. Sohn : ISIJ Int., 51 (2011), 1.
- 7) O. Takeda, T. Okawara and Y. Sato : ISIJ Int., 52 (2012), 1544.
- 8) O. Takeda, M. Yamada, M. Kawasaki, M. Yamamoto, S. Sakurai, X. Lu and H. Zhu : ISIJ Int., 60 (2020), 590.
- 9) N. Saito, K. Kai, S. Furusho, K. Nakashima, K. Mori and F. Shimizu : J. Am. Ceram. Soc., 86 (2003), 711.
- 10) S. C. Kohn, R. Dupree, M. G. Mortuza and C. M. B. Henderson : Am. Mineral., 76 (1991), 309.
- 11) À. R. Garcia, C. Clausell and A. Barba : Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio, 55 (2016), 209.
- 12) J. Ju, G. Ji, C. Tang, K. Yang and Z. Zhu : Sci. Rep., 10 (2020), 12284.
- 13) A. Sharafat, B. Forslund, J. Grins and S. Esmailzadeh : J. Mater. Sci., 44 (2009), 664.
- 14) S. Sukenaga and H. Shibata : High-Temperature Characterization of Glasses and Melts, Encyclopedia of Materials : Technical Ceramics and Glasses, Vol.1, ed. by M. Pomeroy, Elsevier, (2021), 689.
- 15) S. Sukenaga, M. Ogawa, Y. Yanaba, M. Ando and H. Shibata : ISIJ Int., 60 (2020), 2794.
- 16) 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, (2003), 57.
- 17) C. L. Babcock : J. Am. Ceram. Soc., 17 (1934), 329.
- 18) E. Preston : J. Soc. Glass Technol., 22 (1938), 45.
- 19) H. R. Lillie : J. Am. Ceram. Soc., 22 (1939), 367.
- 20) J. O'M. Bockris, J. D. Mackenzie and J. A. Kitchener : Trans. Faraday Soc., 51 (1955), 1734.
- 21) D. R. Neuville : Chem. Geol., 229 (2006), 28.
- 22) S. Sakka : J. Non-Cryst. Solids, 181 (1995), 215.
- 23) 助永壮平, 小川将幸, 築場豊, 安東真理子, 柴田浩幸 : 鉄と鋼, 108 (2022), 175.
- 24) Y. Shiraishi and M. Harada : The Physics of Non-Crystalline Solids, Taylor and Francis, Abingdon, (1992), 231.

(2021年12月21日受付)