

特別講演

□第183回春季講演大会学術功績賞受賞記念
特別講演(2022年3月16日)

高温酸化物融体の物理化学的性質に関する研究

Physicochemical Properties of High-temperature Oxide Melts

中島邦彦

Kunihiko Nakasima

九州大学
大学院工学研究院
教授



*脚注に略歴

1 はじめに

このたびは学術功績賞の栄誉にあずかり、これまでご指導いただきました先生方、日本鉄鋼協会のご関係の皆様にご心より感謝申し上げます。

私は、工学部冶金学科に入学し、大学院学生時代は大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻非晶質材料工学講座で過ごしました。この講座は、元々非鉄金属製錬の講座で、スラグの粘度、密度、表面張力、電気伝導度の測定を行っていました。私の大学院時代の研究は、ホットサーモカップル法を用いて、酸化物系ガラスについて「融体」からの冷却条件や過冷却液体中での熱処理条件の違いにより生じる諸現象(準安定相や分相など)を冷却速度および等温熱処理時間といった時間軸に注目して明らかにするというもので、酸化物系ガラスに鉄鋼材料のCCT図、TTT図の概念を応用した最初の研究¹⁻⁷⁾だと思っています。「融体」という言葉は曖昧で、辞書等にも載っていませんが、「高温で物質が融解した状態」を直接自分の目で見たのが「融体」の研究との出会いだったと言えます。

それ以来、約40年間、私は「融体物性」の研究に従事してきました。従来から、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。そこで、測定されていない物性値や温度領域に挑むために、オリジナルの装置を自ら開発しながら「融体物性」(粘度、密度、表面張力、濡れ性等)の研究を行ってきました。本稿のタイトルはいささか大風呂敷を広げた感じではありますが、ここでは、粘度と結晶化挙動について測定装置の概略も含めて紹介させていただきます。

2 スラグの融体物性測定

スラグはケイ酸塩を主体とする酸化物融体であるが、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する場合がある。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、関係する気相側の分圧を制御する必要がある。

図1に雰囲気制御を可能にした融体物性の測定装置の概略

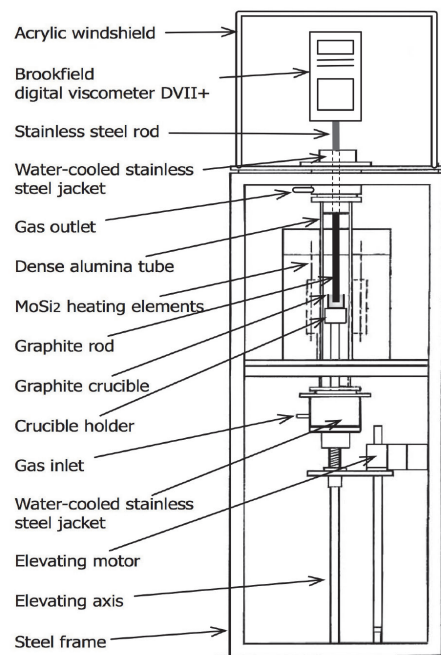


図1 雰囲気制御型高温融体物性測定装置の概略図

* 1988年九州大学大学院総合理工学研究科非晶質材料工学専攻博士課程を終了後、直ちに九州大学助手(総合理工学研究科)に採用され、融体物理化学に関する研究に従事。1990年講師(工学部)、1992助教授、2003年教授(工学研究院)、現在に至る。

図⁸⁻¹⁰⁾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、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。図1で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が、ストレーンゲージに換装す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⁸⁾や酸化鉄を含む溶融スラグの粘度について酸素分圧依存性^{9,10)}を系統的に測定してきた。

③ スラグの粘度

スラグの粘度は、化学組成あるいは温度を変えることによって、表面張力、密度などに比べて、大幅にその値が変化するため特に重要な物性値である。また、スラグの粘度は融体の構造を反映して変化するため、スラグ融体の構造を推測する上でも重要な物性値である。そのため従来から、二元あるいは三元系の基本組成のスラグに対する粘度測定は数多く行われてきた¹¹⁾。しかしながら、これらの測定はスラグの液相線温度以上で均一溶融した状態、すなわち、スラグの流動がニュートン性を示す温度範囲での測定がほとんどであり、液相線温度以下の固液相共存領域における高温融体の粘度測定例は非常に少ない¹²⁻²⁰⁾。一方で、鉄鋼精錬プロセスで扱う

スラグ・フラックスは、全てが液相線温度以上で使用されている訳ではなく、脱磷や脱硫プロセスに用いられる石灰系フラックスや連続铸造用のモールドフラックスなどは、固液相共存つまりマルチフェイズ状態で用いられることが知られている^{21,22)}。そこで、CaO-SiO₂-R₂O系融体の粘度を均一融体から固液相共存領域にいたる幅広い温度範囲において評価し、その結晶化挙動とともに調査した例を紹介する。

3.1 固液共存スラグの粘度

図2に外筒回転法粘度測定装置の概略図²³⁾を示す。この装置は、何度か改良を加えているが、二十数年前に工作室の技官の方と私が最初に自作した装置であり、測定系は現在もそのまま使用している。融体の粘性抵抗によって内筒に生じるトルクを、炉体上部に設置した差動トランス（市販品を自分で改良したもの）を用いて電位差として検出する装置である。測定系（内筒、オイルダンパーおよびトランスコア）を懸垂する弾性体（トーションワイヤー）の線径および長さを変化させることにより、幅広い粘度範囲（ $10^{-3} \sim 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ）での高精度な測定が可能であるという特徴を持っている。ただし、炉体の上下端に回転軸を有するため炉内部の厳密な雰囲気制御は困難である。

この装置を用いて、均一融体から固液相共存領域にいたる幅広い温度範囲で粘度を測定した。なお、測定は液相線温度以下においては5℃間隔で各測定温度で検出値が安定するまで、すなわち固液比が平衡になるまで保持を行い、装置の測

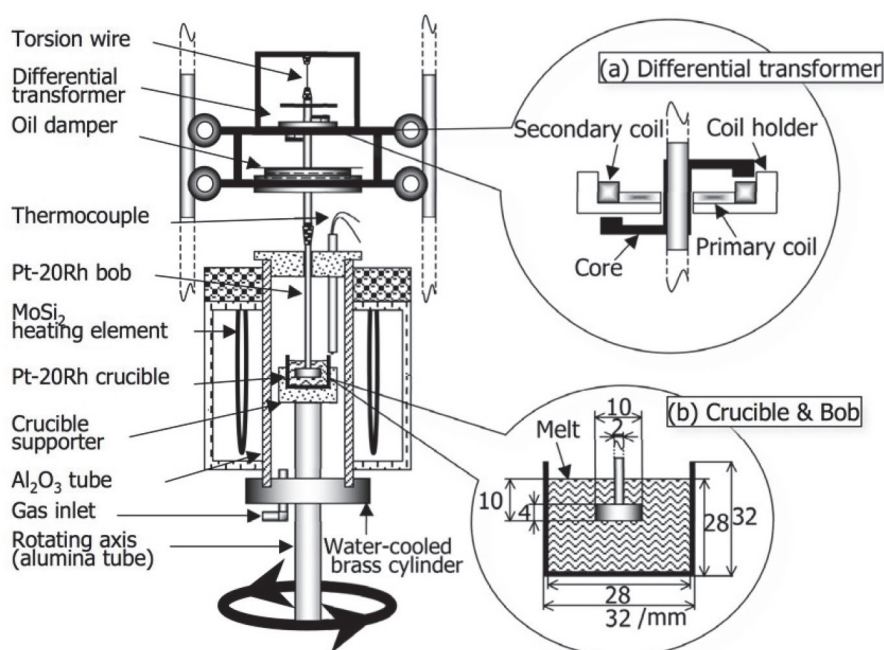


図2 外筒回転法粘度測定装置の概略図

定限界まで粘度測定を継続した。

図3に測定結果の一例として47.5CaO-47.5SiO₂-5K₂O (mol%) 融体の粘度測定結果を示す。図中の実線は液相線温度以上の粘度データをアレニウス型の温度依存式によって帰し、液相線温度以下の温度範囲に外挿した結果を示している。図より、融体の粘度はいずれのるつぽ回転数においても温度の低下にともなって増加し、この傾向は液相線温度より低い温度においても同様であり、連続的に粘度が増加することがわかる。また、液相線温度以下において融体粘度のアレニウス型温度依存式から外挿した値と測定値が一致を示す温度範囲があることがわかる。また、液相線温度以下のある温度において、回転数によって粘度値に徐々に差が生じているのがわかる。具体的にはるつぽの回転数が小さいほど、検出される粘度の値が大きくなっている。これは、結晶の晶出によるものであると考えられるが、流体に加わるずり応力（るつぽ回転数）に応じて粘度が変化する非ニュートン流体の特

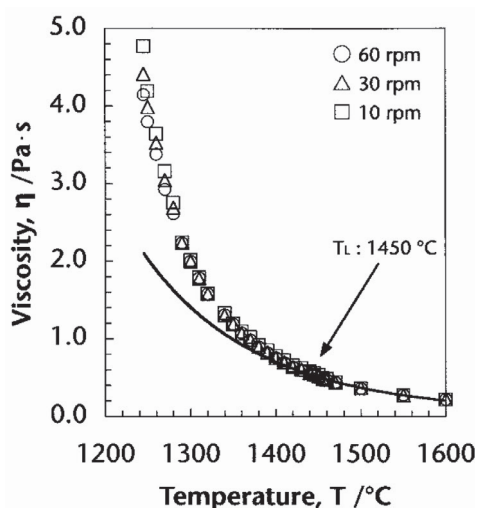


図3 47.5CaO-47.5SiO₂-5K₂O mol% スラッグの見かけ粘度の温度依存性

徴を表している。

図4に47.5CaO-47.5SiO₂-5K₂O (mol%) 融体を種々の温度から急冷して得られたガラスのSEM像を示す。なお、図上の割合は画像解析により求めた結晶化率、括弧内の数字は液相線温度からの差である。図より、液相線温度以下の過冷却状態である1330℃から急冷した場合、均一なガラスが得られていることがわかる。また、1290℃から急冷した試料は微細なサブミクロンオーダーの結晶（結晶化率：8.3%）を含むことがわかる。図3からわかるように、液相線温度以下の固液相共存領域においても晶出する結晶が微細であり、なおかつその結晶化率が低い場合は、融体はニュートン性を維持することがわかる。1250℃から急冷した試料は1~2 ミクロン結晶が分散しており、その結晶化率は27.6%であることがわかる。図3からわかるように、この温度では粘度のるつぽ回転数依存性が確認されていることから、固相率がある一定割合を超えると非ニュートン流体へと変換することがわかる。

本研究での実験条件および粘度値から算出したずり速度およびずり応力の関係から、CaO-SiO₂-R₂O系マルチフェイズフラックスの示す非ニュートン性の流動はビンガム流動であることがわかった²⁴⁾。

3.2 電気容量法による結晶化の検出と攪拌の影響

酸化物の過冷却融体は重合している錯陰イオンの海であるため非常に比誘電率が高い。一方、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、この誘電率差を利用して、過冷却温度範囲にあるガラス融体の結晶化挙動を捉える手法を提案した。

図5に攪拌場における電気容量測定装置の概略図²⁵⁾を示す。現有設備であるるつぽ回転法粘度測定装置のるつぽ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装置である。基本構造は回転法による粘度測定装置と同様で

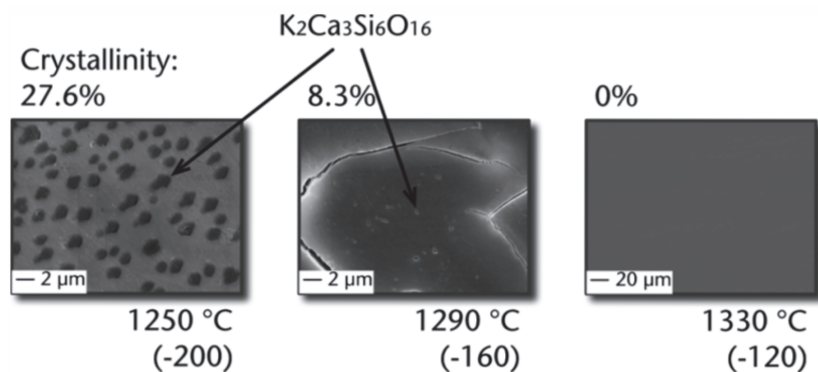


図4 各温度から急冷した47.5CaO-47.5SiO₂-5K₂O mol% ガラスのSEM写真と結晶化率

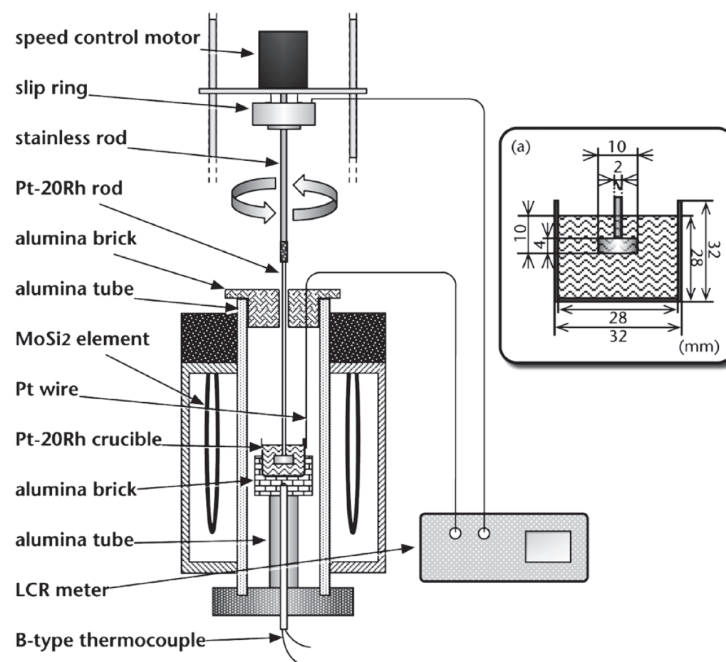
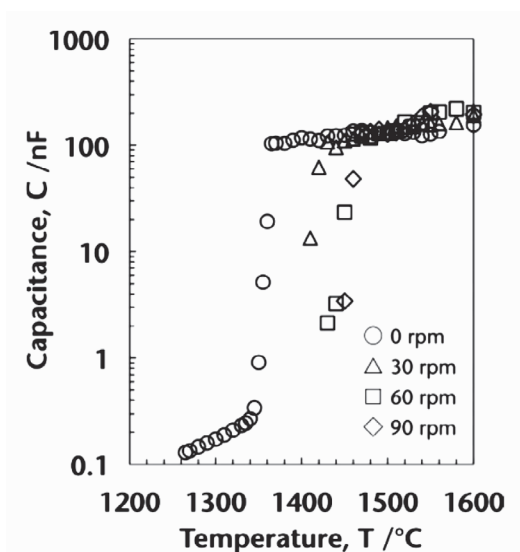


図5 攪拌場における電気容量測定装置の概略図

図6 50CaO-50SiO₂ mol% スラグに攪拌を与えながら測定した電気容量の温度変化

あるが、過冷却酸化物融体に回転攪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ピングを用いることによって解決することができた²⁵⁾。

図6に1600℃において均一に溶解した50CaO-50SiO₂ (mol%) 組成の酸化物融体に対して、大気雰囲気下において冷却速度50℃/hで連続冷却しながら、種々の一定の速度(0～90rpm)でロッドを回転させた際の電気容量変化を測定し

た結果を示す。いずれの回転数においても、ある温度で電気容量の値が大きく急激に減少しており、この電気容量の急激な変化は過冷却融体の結晶化によるものである²⁶⁾。「結晶化開始温度」は静止状態(0rpm)で1360℃であるが、30rpmの回転攪拌を与えた場合は1420℃、60rpmの場合は1460℃、90rpmの場合は1470℃になることがわかる。つまり、ロッドの回転数が上昇するにしたがって、電気容量が急激に低下する「結晶化開始温度」も上昇することがわかった。また、一定の冷却速度下での連続冷却過程において過冷却酸化物融体に攪拌を与えることより、その結晶化を促進することが可能であることを示している²⁶⁾。

3.3 粘度と電気容量の同時測定

図7に冷却過程での粘度および電気容量の同時測定装置の概略図を示す²⁷⁾。図2に示したるつぼ回転法粘度測定装置で、炉体下部の回転軸に静止体から回転体に対して電力と電気信号を伝達することのできるスリッピングをつけている。電気容量は、装置の上部と下部からリードをつなげ、融体を介して1つの回路を形成し、LCRメータで電気容量を測定する。

図8に50CaO-50SiO₂ (mol%) 組成で、1600℃から5℃/min.で連続冷却した時の粘度と電気容量の温度依存性を示す。るつぼの回転が45rpmでは、温度低下とともに電気容量が徐々に減少し、1120℃では急激に減少した。この急激な減少は、過冷却融体の結晶化に対応するものである。また、粘度は温度の低下とともに徐々に増加し、1140℃で大幅に増加

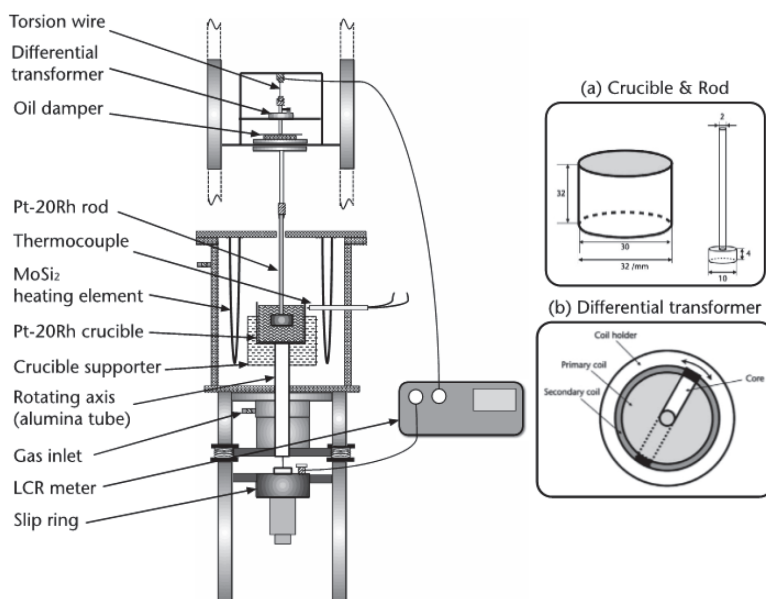
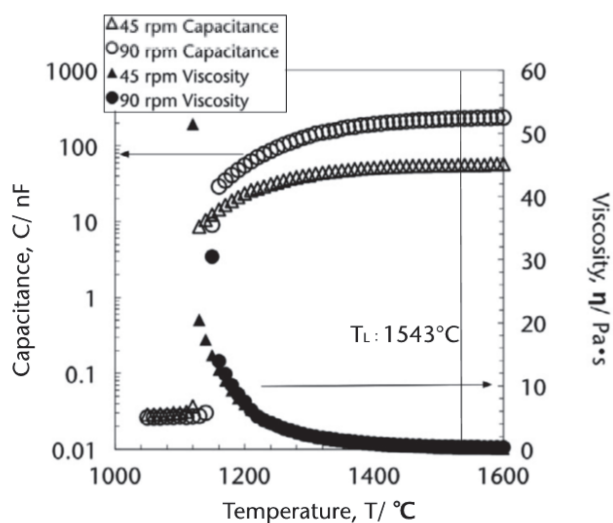


図7 粘度・電気容量同時測定装置の概略図

図8 粘度・電気容量同時測定による50CaO-50SiO₂ mol% スラグの粘度と電気容量の温度変化

した。この結果は、融体の粘度が結晶化の進行に伴い急激に上昇したことを示している。一方、るつぼの回転が90rpmで測定した結果では、電気容量が温度とともに徐々に低下し、1160℃で急激に低下した。図より、るつぼの回転数の増加によって、電気容量の大きな減少と粘度の増加が起こる温度も上昇することがわかる。すなわち、45rpmよりも90rpmの方が攪拌の効果が大きいと推測され、攪拌によって結晶化が促進されることも想定される。

一般的に試料が接触する電極の幾何学的形状と試料の比誘電率が既知である場合、電気容量を算出することが可能であ

る。本研究では全て同一形状の電極対（るつぼおよびロッド）を採用したので、測定試料の比誘電率がわかれば電気容量が自動的に与えられる。この関係性を逆に捉え、液相と固相からなる二相混合物の比誘電率をそれぞれの体積率の関数として表現することのできるモデルがあれば、電気容量の測定値から固相の体積率、すなわち結晶化率を定量化することが可能である。ここでは、電気容量の減少は融液の結晶化のみによるものと仮定し、図8に示した温度範囲での結晶化率は、1600℃での均一な融液の比誘電率と結晶化時の比誘電率から、二相混合物の比誘電率モデルであるNielsenの式²⁸⁾で定量化した。

$$\epsilon^n = V_1 (\epsilon_1)^n + (1 - V_1) (\epsilon_2)^n$$

ここで、 ϵ は混合物の誘電率、 ϵ_1 、 ϵ_2 は融体および結晶の誘電率、 V_1 は融体の体積分率である。 n は試料融液中を電流が伝播するメカニズムに依存する無次元数であるが、本研究では n を1/3としたランダムモデルで結晶化率²⁷⁾を計算した。

図9に回転数90rpmにおける(50CaO-50SiO₂ (mol%)) 電気容量と結晶化率の関係を示す。液相線温度以下では電気容量が減少するにつれて、結晶化率は徐々に増加する。電気容量の大幅な減少が起こる（粘度の上昇が起こる）。1160℃では、結晶化率は約51%である。回転数が45rpmでは、1120℃での結晶化率は49%と推定された。これらの値から、粘度の急激な上昇は、結晶化率50%程度に相当すると考えられる。

以上の結果から、電気容量と粘度を同時に測定し、静電容量から過冷却酸化物融体の結晶化率を推定することが可能であることが分かった。

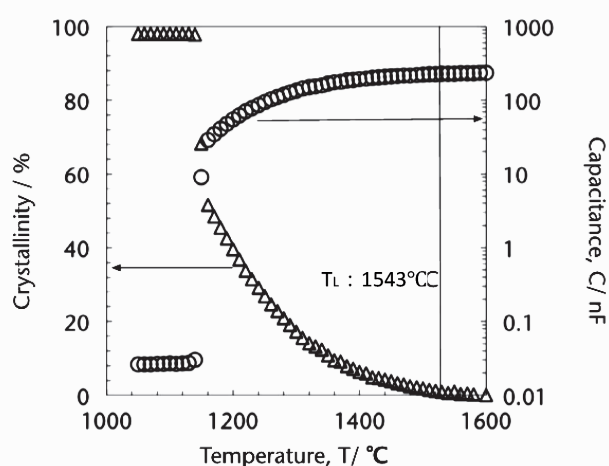


図9 電気容量変化から推定した50CaO-50SiO₂ mol% スラグの結晶化率の温度変化

4 おわりに

過冷却された酸化物融体はガラス転移点以上において速度の大小はあれ、平衡論的に考えて必ず結晶化を引き起こす。この相転移を電気容量の変化という形で捉え、結晶化挙動に及ぼす攪拌の効果や結晶化率の定量化など知見を紹介した。

粘度をはじめとする高温融体の物性値測定には、高温での測定にともなう一般的な困難さは勿論のこと、測定に時間がかかること、技術的にも習熟とノウハウを必要とすることなど、大変な研究ではあるが、高温融体の物性値は材料プロセス上重要なデータである。若い研究者の方々が、高温融体の物性に興味を持たれ、活発に研究されることを期待したい。

最後に、研究室の多くの卒業生、現役の学生、そして日々の研究現場を支えてくれている研究室スタッフに心よりお礼を申し上げます。

参考文献

- 森永健次, 中島邦彦: 溶融塩, 29 (1986), 49.
- 森永健次, 中島邦彦, 太田能生: 熱測定, 13 (1986), 90.
- 中島邦彦, 森永健次: 窯業協会誌, 95 (1987), 429.
- 森永健次, 中島邦彦: 溶融塩, 30 (1987), 97.
- 中島邦彦, 宮崎哲也, 高木健, 森永健次: 日本金属学会誌, 52 (1988), 454.
- 中島邦彦, 宮崎哲也, 高木健, 森永健次: 日本金属学会誌, 52 (1988), 460.
- K. Morinaga and K. Nakashima: J. Non-Crystall. Solids, 103 (1988), 108.
- N. Saito, D. Nakata, S. Sukenaga and K. Nakashima: Key Eng. Mater., 287 (2007), 69.
- T. Ohsugi, S. Sukenaga, Y. Inatomi, Y. Gonda, N. Saito and K. Nakashima: ISIJ Int., 53 (2013), 185.
- S. Sukenaga, T. Ohsugi, Y. Inatomi, N. Saito and K. Nakashima: J. MMIJ, 129 (2013), 203.
- 例えば K.C. Mills: Slag Atlas 2nd Edition, Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, (1995), 355.
- D.J. Jeffrey and A. Acrivos: AIChE J., 22 (1976), 417.
- A.M. Lejeune and P. Richet: J. Geophys. Res., 100 (1995), 4215.
- N. Bagdassarov and A. Dorfman: J. Geol. Soc., 155 (1998), 863.
- S. Wright, L. Zhang, S. Sun and S. Jahanshahi: J. Non-Cryst. Solids, 282 (2001), 15.
- S. Ji: J. Geophys. Res., 109 (2004), B10207. 105.
- H. Sato: J. Mineral. Petro. Sci., 100 (2005), 133.
- J.M. Getson and A.G. Whittington: J. Geophys. Res., 112 (2007), B10203.
- S.H. Seok, S.M. Jung, Y.S. Lee and D.J. Min: ISIJ Int., 47 (2007), 1090.
- Y. Lavalley, K.U. Hess, B. Cordonnier and D.B. Dingwell: Geology, 35
- 柴田浩幸, 江見俊彦, 早稲田嘉夫, 近藤幸一, 太田弘道, 中島敬治: 鉄と鋼, 82 (1996), 504.
- 渡辺圭児, 鈴木真, 村上勝彦, 近藤裕計, 宮本明, 塩見剛温: 鉄と鋼, 83 (1997), 115.
- N. Saito, N. Hori, K. Nakashima and K. Mori: Metall. Mater. Trans. B, 34 (2003), 509.
- 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
- 齊藤敬高: ふえらむ, 21 (2016), 129.
- N. Saito, K. Kusada, S. Sukenaga, Y. Ohta and K. Nakashima: ISIJ Int., 52 (2012), 2123
- Y. Harada, N. Saito and K. Nakashima: ISIJ Int., 57 (2017), 23
- Y. Harada, H. Yamamura, Y. Ueshima, T. Mizoguchi, N. Saito and K. Nakashima: ISIJ Int., 58 (2018), 1285

(2022年4月18日受付)