

熔融金属や熔融塩，熔融スラグの 粘度に関する研究

竹田 修*

1. はじめに

我々の身の回りには多くの液体が溢れている。代表的なものが水である。それに対して、高温融体と呼ばれるものは、自然界には溶岩が、工業プロセスにおいては熔融金属や熔融塩、熔融珪酸塩(スラグ、ガラス)等がある。高温融体を原子レベルの結合様式で大きく分類すると、金属融体とイオン性融体に分けられる。金属融体は、例えば、溶銑，溶鋼である。イオン性融体には熔融酸化物や熔融塩があり、前者はスラグやガラスが、後者は酸化物以外のハロゲン化物や炭酸塩、硝酸塩等が相当する。熔融酸化物は広義に熔融塩の一種とみなす考え方もあるが、ここでは便宜上分ける。

高温融体の粘度は一般に認知されておらず、例えば、溶鉄では、「どろどろに融けた」等の表現に見られる様に、粘度が高い(ねばい)といった誤解がある。これは、融点からくる印象を反映しているかもしれない。鉄は典型的な岩石である玄武岩よりも融点が高いが、粘度は水とほとんど変わらない(図1)。一方で、熔融玄武岩は溶鉄よりも1万~10万倍も粘度が高い。つまり、融点と粘度は必ずしも関係しない。粘度は融体の構成粒子の原子レベルの構造、結合力によって決まる。逆に、高温融体の粘度を正確に測定することで、融体構造を知る手掛かりが得られる。

これまでに著者および所属する研究室では、以前から特に測定値の確からしさ、確度にこだわって測定装置、測定操作を開発し、高温融体の粘度を測定してきた。本稿では、高温融体の粘度の研究について、国内外の動向、進展を紹介するとともに、これまでの研究成果について紹介する。

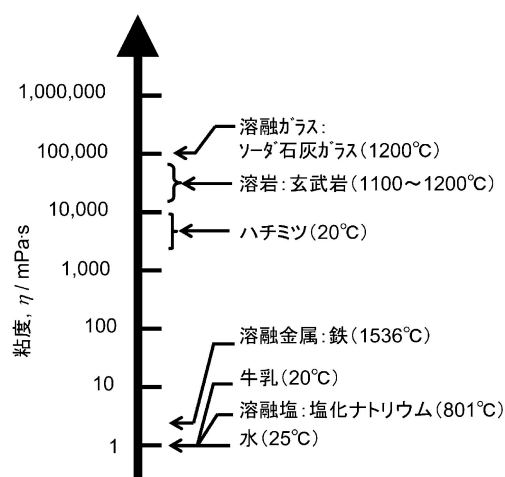


図1 さまざまな液体の粘度。

2. 高温融体の粘度の研究

種々の融体に対して、代表的な粘度測定法を表1に示す。融体全般に対する粘度測定法の詳細に関しては、成書⁽¹⁾⁽²⁾を参考にされたい。溶融金属⁽³⁾や溶融スラグ⁽⁴⁾⁽⁵⁾の粘度測定に特化した解説も参考になる。高温融体に関する粘度の具体的な数値は、金属データブック⁽⁶⁾に簡潔に纏められている。粘度は、物質や温度によって何桁も値が変わる物性値であるため、目的とする粘度水準に応じて測定法を選択する必要がある。また、測定対象の融点や化学的反応性によっても、融体を保持する容器材料が限定され、それに応じて測定法を選択する。

溶融金属の粘度測定に関しては、一般的に回転振動法が適する。回転振動法を溶融金属の粘度測定にはじめて適用した

* 東北大学大学院工学研究科金属フロンティア工学専攻; 准教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)
 Viscosity of Molten Metals, Molten Salts, and Molten Slags; Osamu Takeda (Department of Metallurgy, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
 Keywords: *high temperature melts, thermophysical property, molten metals, molten salts, molten slags*
 2016年2月1日受理[doi:10.2320/materia.56.55]

表1 代表的な粘度測定法.

融体種	性 質	測定法
熔融金属	低~中融点, 高活性(Mg 等)	回転振動法
	高融点(Fe 等)	回転振動法
	超高融点(W 等)	浮遊液滴法
熔融塩	フッ化物(LiF 等)	回転振動法
	塩化物, 臭化物等(LiCl 等)	細管法
スラグ	中~高粘度(SiO ₂ -CaO 等)	回転法
	超高粘度(SiO ₂ 等)	貫入法

のは Andrade ら⁽⁷⁾であり, ほどなく Cavalier⁽⁸⁾は溶鉄の粘度を測定した. 本邦では, 飯田ら⁽⁹⁾が逆懸垂型の装置を用いて溶融 Zn 等の粘度を測定している. 江島, 佐藤らは熔融塩の粘度を細管法および回転振動法で系統的に測定するとともに⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾, 熔融金属の粘度を回転振動法で系統的に測定し⁽¹²⁾⁽¹³⁾, 多くの金属の粘度を統一的に明らかにした⁽¹⁴⁾. 最近では, Hoyer らが, 近年の測定技術の進歩を取り入れ回転振動法粘度計の改良を試みるとともに, 測定値の不確かさを系統的に検討している⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾.

熔融金属の中でも, W のように超高融点で, 融体を保持する容器材料が無い金属に対しては, 長らく測定手段がなかった. しかし, 近年, 浮遊液滴法が開発され, 大きな進展を見せている. Rhim らは, 高圧の静電場(例えば 10 kV · cm⁻¹)で金属を浮遊させてレーザーで溶融し, 液滴の変形振動から粘度を測定する静電浮遊法を開発した⁽¹⁷⁾. Ishikawa らはその測定法を発展させ, W をはじめとする多くの高融点金属の粘度を測定した⁽¹⁸⁾. ここで, 試料を浮遊させる静電場が小さいほど液滴振動に加わる外乱が小さくなるため, 微小重力下, 理想的には宇宙空間での測定が望まれていた. 最近, JAXA は国際宇宙ステーション内に静電浮遊炉を設置し, 微小重力下での粘度測定を開始した⁽¹⁹⁾. 一方で, 電磁力で金属を浮遊させて粘度を測定する電磁浮遊法も開発された. ただし, 地上では電磁力による外乱が大きい課題があった. そこで, 宇宙実験室⁽²⁰⁾や航空機のパラボリックフライト⁽²¹⁾による微小重力環境下での測定を行うなど, 研究が続けられている.

スラグの粘度に関しては, 製錬分野で取り扱う系については, 一般的に回転法が適する. 回転法を原理的に開発・実証したのは Taylor⁽²²⁾であり, ほどなく Brookfield⁽²³⁾が簡便に操作できる粘度計(内筒回転法)を開発し, 市販の装置で再現性のよい測定ができるようになった. 以後, 測定の簡便さと相まって, 多くのスラグ系で粘度測定が行われた. ただし, 内筒回転法は特に低粘度域で精度が低い問題があった. Bockris ら⁽²⁴⁾は, 回転軸とトルク検出軸を分離した外筒回転法(坩堝回転法)を開発し, 低粘度域から高粘度域の広い範囲で精度の高い測定を行った. 本邦では, 伊藤ら⁽²⁵⁾が独自に坩堝回転法を開発し, 系統的な粘度測定を行った. 坩堝回転

法を用いたスラグの粘度の研究は, 珪酸塩の融体構造と関連付けて継続的に行われている⁽²⁶⁾. ガラス転移点より低い温度域における, 超高粘度スラグの粘度測定には貫入法や圧縮法が用いられる. 特筆すべき点として, 回転法-平板法-貫入法を組み合わせ, 中粘度~超高粘度を連続して一台の装置で測定する検討がなされている⁽²⁷⁾.

3. 著者らが用いた粘度計について

著者が所属する研究室では, かなり以前から低粘度融体に対しては回転振動法粘度計(図2)や細管法を, また, 著者が主として関わってきた高粘度融体に対しては回転法粘度計(図3)を用いてきた. これにより, 低粘度~高粘度の範囲で粘度を測定した. 測定原理の詳細は前述の文献を参考していただくとして, 以下, 要点を述べる.

回転振動法では, 坩堝に試料を装入し, 坩堝を懸垂したトーションワイヤに振りを与えた後, 解放すると坩堝は回転振動を始める. その振動周期と対数減衰率を測定し, 粘度を決定する. 振れを与えるために, この装置では坩堝に直結している慣性円板に電磁的に回転力を掛ける. 粘度の決定式には幾つかの提案があるが, 著者らは最も広く用いられている絶対法である Roscoe の式⁽²⁸⁾を用いた.

回転法では, 試料融体を装入した坩堝を回転させる. すると融体も坩堝の回転に伴って流動し, 浸漬された内筒にトルクが発生する. そのトルクを測定し検量線法によって粘度を決定する. 検量線は, 粘度既知の標準液体(シリコンオイル等)を用いてあらかじめ作成しておく.

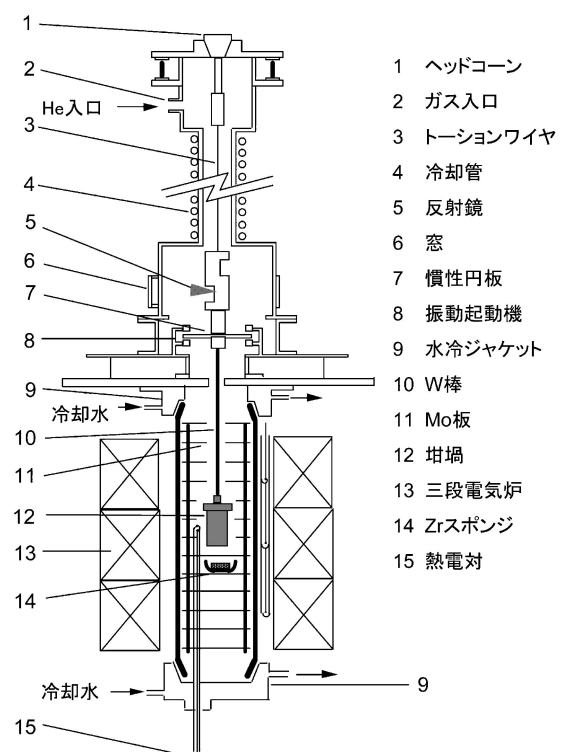


図2 本研究で使用した回転振動法粘度計.

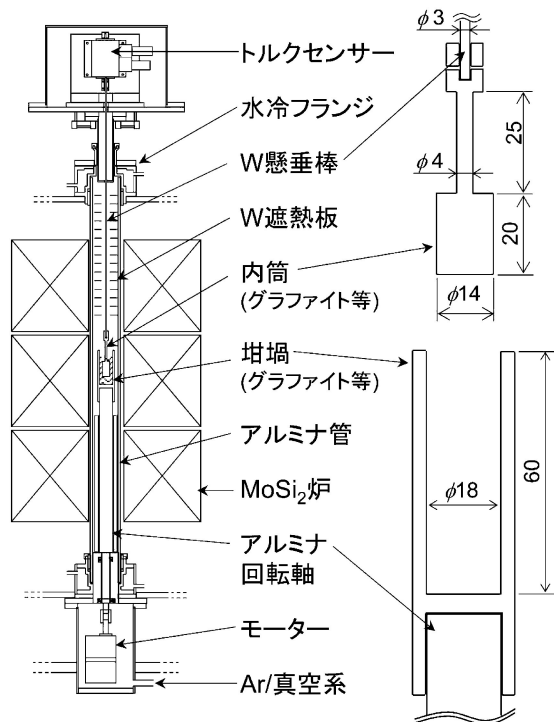


図3 本研究で開発・使用した回転法粘度計。内筒や坩堝の寸法は一例(単位はmm)。

装置開発上の注意点は多いが、その中でも重要なのが均熱性の確保である。それは、坩堝内で、常に同じ水平面で融体が流れる前提があるからである。もし、鉛直方向に対流があると融体の流れを乱し、正確な測定ができない。そこで、独立に制御可能な三段炉を用い、輻射と雰囲気対流を遮る遮熱板を設置することで、融体を保持する坩堝全長に渡って±0.5 Kの極めて良好な温度分布を得て、測定を行った。以下、幾つかの研究成果について紹介する。

4. 熔融金属；Fe-B合金の粘度

熔融金属として、Fe-B系を取り上げる。この系は、金属ガラス形成能を有する系として知られている。先行研究では、液相線に近づくにつれ粘度が異常に上昇する前駆現象や、降温過程と升温過程で粘度が異なるヒステリシスが報告されている⁽²⁹⁾。また、別の研究では、共晶組成近傍、ガラス形成能が高い組成域で、粘度の異常低下が報告されている⁽³⁰⁾。一般的には、こういった現象は起こらないため、注意深く測定を行った⁽³¹⁾。粘度のアレニウスプロットを図4に示す。図には、純Feの値⁽¹³⁾⁽³²⁾も合わせて示す。図に示すように、液相線の上下でアレニウス型の挙動が継続し、前駆現象は観測されなかった。また、降温過程と升温過程の粘度は一致し、ヒステリシスは観測されなかった。つまり、前述のような異常な挙動は観測されず一般的な合金系と同じ挙動を示すことが分かった。粘度のB濃度依存性を図5に示す。特定の組成での粘度の異常低下はなく、B濃度の増加と

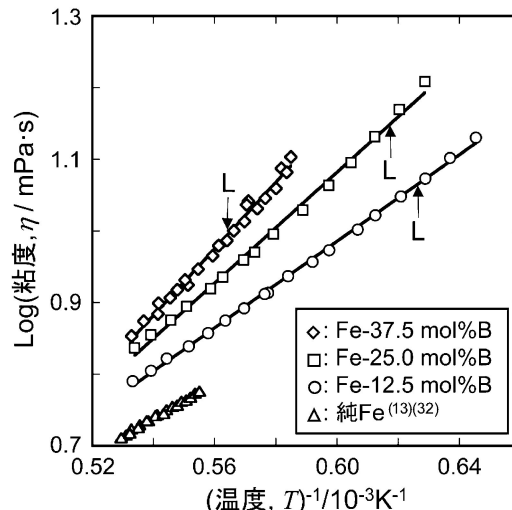


図4 熔融Fe-B合金の粘度⁽³¹⁾。Lは液相線温度。

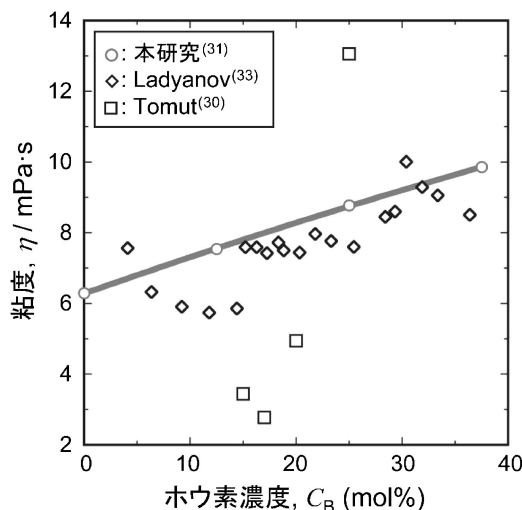


図5 1773 Kにおける熔融Fe-B合金の粘度⁽³¹⁾。

共に粘度は単調に増加することが分かった。さて、著者らは、軽元素がFe合金の粘度にどのような影響を与えるかを検討した。その結果を図6に示す。C濃度が増加すると粘度は僅かに低下する一方で、B濃度が増加すると粘度は顕著に上昇した。これはFeとCの化学親和力が弱い($\Delta H_{\text{mix}} = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)のに対して、FeとBの化学親和力が強く($\Delta H_{\text{mix}} = -26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)⁽³⁵⁾ Fe原子とB原子の引力が強いため、両者の位置をずらすのに強い力が必要(高いずり応力が必要)なためと考えられる。

5. 熔融塩；アルカリ土類フッ化物の粘度

熔融塩として、アルカリ土類フッ化物を取り上げる。アルカリフッ化物の粘度については先行研究⁽³⁶⁾があり、粘度はCsF, RbF, KF, LiF, NaFの順に上昇した。これは、カチオンのイオン半径減少に伴うクーロン力の増大でほぼ説明が

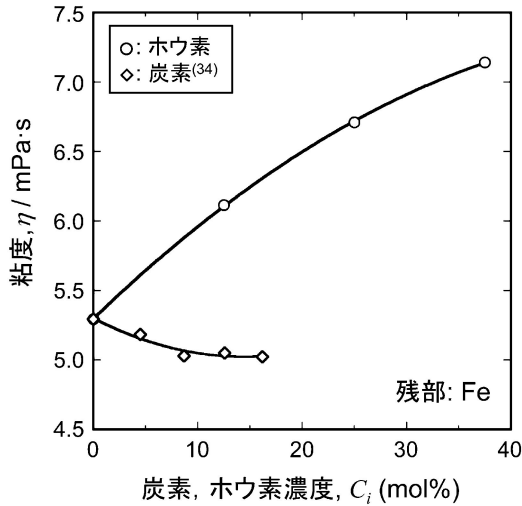


図6 1873 KにおけるFe-B合金とFe-C合金の粘度⁽³¹⁾.

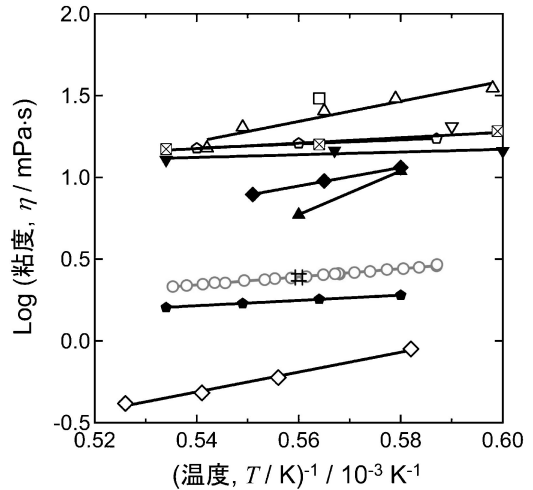


図9 溶融CaF₂の粘度⁽³⁷⁾. ○: 本研究, △: Shwerin⁽⁴⁰⁾, 井: Podgayetski⁽⁴¹⁾, □: Baak⁽⁴²⁾, ▽: Stepanov⁽⁴³⁾, ◇: Kulifeev⁽⁴⁴⁾, ⬠: Zhmoidin⁽⁴⁵⁾, ▲: Davies⁽⁴⁶⁾, ⊠: Vyatkin⁽⁴⁷⁾, ▼: Ogino⁽⁴⁸⁾, ◆: Yanagase⁽⁴⁹⁾, ⬠: Kapustin⁽⁵⁰⁾.

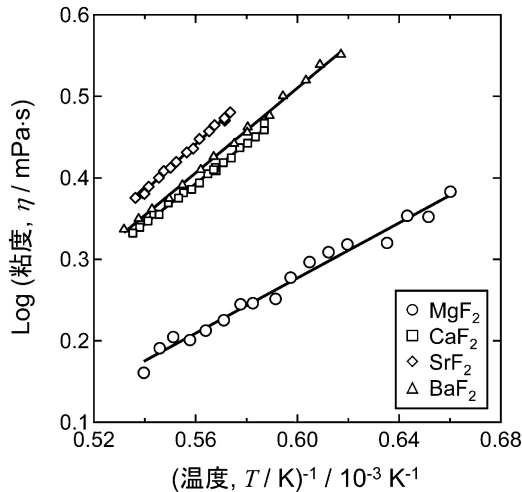


図7 溶融MgF₂, CaF₂, SrF₂, BaF₂の粘度⁽³⁷⁾.

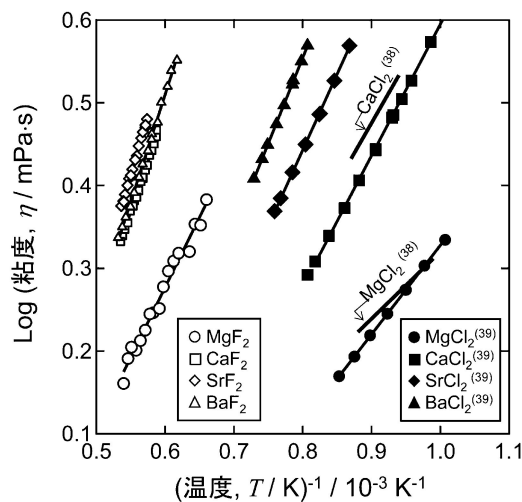


図8 溶融アルカリ土類フッ化物(MgF₂, CaF₂, SrF₂, BaF₂)および溶融アルカリ塩化物(MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂)の粘度⁽³⁷⁾.

けられる. 一方で, アルカリ土類フッ化物の粘度は(図7), BaF₂からSrF₂では上昇するが, SrF₂からCaF₂, MgF₂にかけて粘度が顕著に低下することがわかった⁽³⁷⁾. これは, 二価のカチオンのイオン半径減少に伴うクーロン力の増大が大きすぎ, カチオン-アニオンペアが密接して有効電荷が減少し, 全体の凝集力を低下させるためと考えられる. この傾向は, アルカリ土類塩化物でも観測されており(図8)⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾, カチオン-アニオンペアの密接化が重要な因子であるとされる.

アルカリ土類フッ化物の中で, 工業的な重要性からCaF₂の粘度はかなり昔から測定されているが(図9), 測定者による差異が二桁にも及んでいた⁽⁴⁰⁾⁻⁽⁵⁰⁾. 多くの測定値は10~30 mPa·sに集中していたが, アルカリ土類塩化物の粘度からは一桁も高く, フッ化物系特有の問題か, 測定に問題があるのか, 疑問が残されていた.

そこで, 著者らが回転振動法粘度計で測定を行ったところ, CaF₂の粘度は2~3 mPa·s程度であることが分かった. 先行研究では回転法を用いた測定が多かったが, 回転法の測定下限はせいぜい数十 mPa·sであり, 測定法の適用範囲外で測定を行ったため, 粘性抵抗以外の機械的抵抗を検出していたと考えられる. つまり, 適切な測定法を適用することで, 確からしい値が判明したと考えている.

6. 溶融スラグ: SiO₂-CaO-CaF₂系の粘度

スラグとして, SiO₂-CaO-CaF₂系を取り上げる. 先行研究でアセスメントされた等粘度曲線を図10に示す. MillsはCaF₂とウラストナイト(CaO·SiO₂)を結ぶ線を境に対称な等粘度曲線を示した(図10(a)). 一方, SasakiらはCaF₂濃度が増大するにつれ, CaF₂と結ばれた線からSiO₂富側に曲が

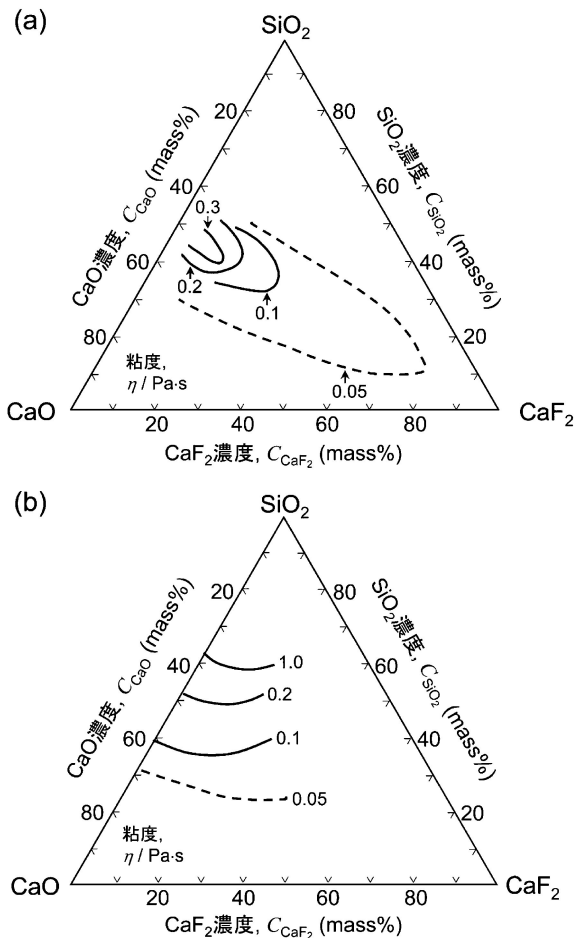


図10 1873 K の SiO₂-CaO-CaF₂ 系の等粘度曲線。
(a) Mills⁽⁵¹⁾, (b) Sasaki ら⁽⁵²⁾によるアセスメント。

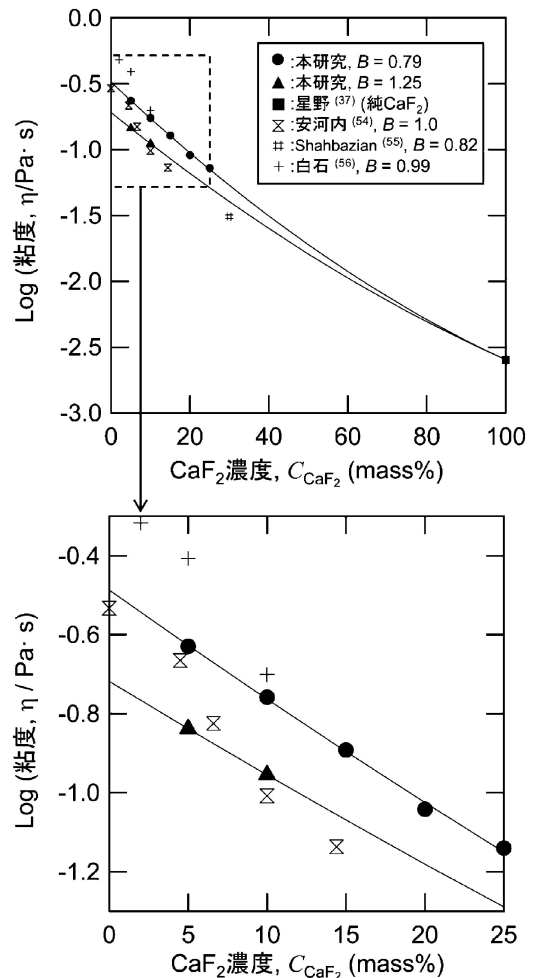


図11 1773 K における SiO₂-CaO-CaF₂ 系の粘度⁽⁵³⁾。
B は塩基度, C_{CaO}/C_{SiO₂}。

る等粘度曲線を示した(図10(b)). つまり, 報告に大きな不一致があり, 真の組成依存性が不明であった. この原因の一つとして, 測定中に試料融体が大気中の水分と反応する (CaF₂+H₂O=CaO+2HF) などして試料からフッ化物が失われていることが考えられた. そこで, 著者らは前述の回転法粘度計で測定を行った. 当該の粘度計は, 坩堝や内筒, モーターやトルクセンサーを含む測定系が全て密閉装置内に格納されており, 厳密な雰囲気制御が可能である. よって, Ar 等の不活性雰囲気にする事で大気中の水分の影響を排除することができる. 先行研究では, このような完全密閉型の装置の使用例は無い.

測定結果を図11に示す. 文献値は傾向がはっきりしないが, 著者らの測定では CaF₂ 濃度の増加とともに粘度が単調に低下することが分かった. これは, 測定雰囲気を制御してフッ化物の散逸を防いだため, はじめて判明したと考えている. また, 測定値から算出した等粘度曲線を図12に示す. 得られた曲線は Sasaki らのアセスメントに近く, 単純な形であることがわかった. これらのことから, 試料成分を安定に保持できる測定系の構築が, 確からしい測定に必須であるといえる.

7. おわりに

一連の研究でわかったことをまとめると, 信頼性のある値を得るためには対象に応じた適切な測定法を選定することが重要である. 金属の粘度については, 通常, 連続的かつなだらかに変化することが分かっており, 前駆現象は認められない. また, 合金の組成依存性は対数粘度の加減則に従い, 基本的に単純な挙動を示す. 熔融塩の粘度については, イオン半径が粘度に深く関与するが, 単純な対応関係になく, カチオン-アニオンペアの密接化による有効電荷の減少なども考慮しなければならない. スラッグ, 特に珪酸塩の粘度については, 金属に比べると粘度のダイナミックレンジは大きい, 基本的に連続的, かつ, なだらかに変化することが分かっている.

金属のみならず多くの素材が融体を経て生産される. シミュレーションを用いた製造等の生産プロセスの制御・改善のために, 粘度を含む正確な熱物性値が必要とされている. また, 3D プリンティングのような新たな生産プロセスの開発にも, 正確な熱物性値が確かな指針を与えるため, 熱物性測定のニーズはより増大するであろう. 一方で, 熱物性値と原

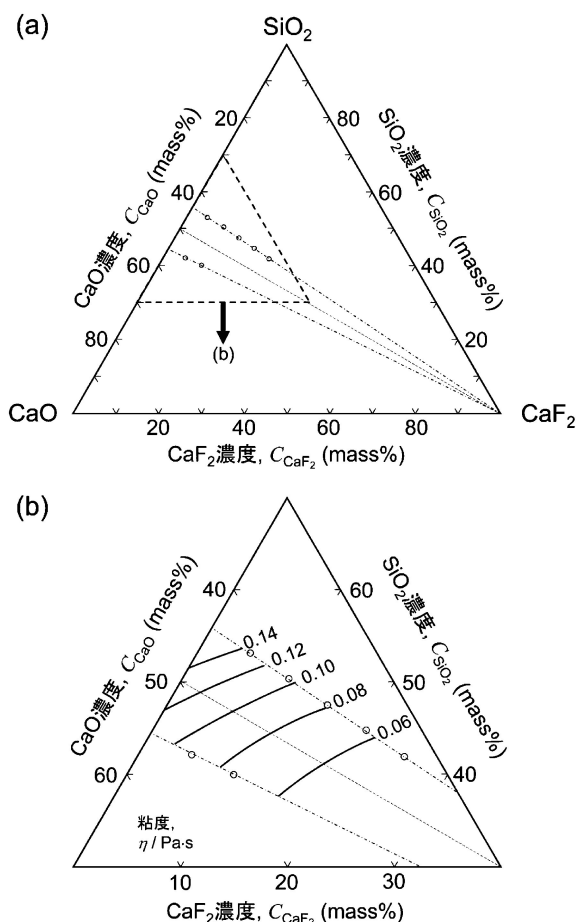


図12 (a) 粘度測定に用いたスラグ組成。(b) 実験によって決定した 1873 K における SiO_2 -CaO-CaF₂ 系の等粘度曲線。

子レベルの物質の構造の関係性は、まだ十分に理解されていない。構造解析に基づく構造モデルの一層の発展と、熱物性値との整合性の評価を進め、液体論をより深化させることが科学的見地から求められている。

最後に、本稿では、東北大学名誉教授佐藤讓先生との共同研究の成果を紹介させていただいた。心から御礼申し上げます。

文 献

- (1) 白石 裕, 佐藤 讓: 高温物性の手作り実験室, 白石 裕, 阿座上竹四編, アグネ技術センター, (2011), 172-207.
- (2) Y. Sato: High-Temperature Measurements of Materials, Advances in Materials Research, ed. by H. Fukuyama and Y. Waseda, Springer, Berlin, (2009), 17-37.
- (3) L. J. Wittenberg: Physicochemical Measurement in Materials Research, Part 2, Chapter 7A, ed. by R. A. Rapp, Interscience Publishers, (1970), 193-217.
- (4) 中島邦彦: ふえらむ, **15**(2010), 134-140.
- (5) K. C. Mills: Slag Atlas 2nd edition, Verlag Stahleisen, GmbH, Dusseldorf, (1995), 352-354.
- (6) 日本金属学会編: 金属データブック第4版, 丸善(2004), 68-69, 76-77, 81-84.
- (7) E. N. da C. Andrade and E.R. Dobbs: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, **211**, 12 (1952).
- (8) G. Cavalier: The NPL Symposium on the Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds (HMSO, London, 1959), Paper 4D.
- (9) 飯田孝道, 石藤明夫, 石裏真治, 石黒 進, 森田善一郎: 日本金属学会誌, **44**(1980), 443-452.
- (10) 例えば, 江島辰彦, 嶋影和宜, 佐藤 讓, 奥田治志, 熊田伸弘, 石垣昭夫: 日本化学会誌, **6**(1982), 961-968.
- (11) 例えば, 江島辰彦, 佐藤 讓, 八重樫誠司, 木島 隆, 竹内英治, 玉井京子: 日本金属学会誌, **51**(1987), 328-337.
- (12) 例えば, 江島辰彦, 佐藤 讓, 山村 力, 林 昭夫, 山崎智幸: 日本金属学会誌, **54**(1990), 1005-1012.
- (13) 例えば, Y. Sato, K. Sugisawa, D. Aoki and T. Yamamura: Meas. Sci. Tech., **16**(2005), 363-371.
- (14) 佐藤 讓: ふえらむ, **15**(2010), 65-73.
- (15) M. Kehr, W. Hoyer and I. Egry: Int. J. Thermophys., **28**(2007), 1017-1025.
- (16) S. Gruner and W. Hoyer: J. Alloys Compd., **480**(2009), 629-633.
- (17) W. Rhim, S. K. Chung, D. Barber, K. F. Man, G. Gutt, A. Rulison and R. E. Spjut: Rev. Sci. Instrum., **64**(1993), 2961-2970.
- (18) T. Ishikawa, P. F. Paradis, J. Okada, M. V. Kumar and Y. Watanabe: J. Chem. Thermodynamics, **65**(2013), 1-6.
- (19) JAXA, ISS・きぼうマンズリーニュース, **34**(2016), 2.
- (20) I. Egry, G. Lohofer, I. Seyhan, S. Schneider and B. Feuerbacher: Appl. Phys. Lett., **73**(1998), 462-463.
- (21) K. Higuchi, H-J. Fecht and R. K. Wunderlich: Adv. Eng. Mater., **9**(2007), 349-354.
- (22) G. I. Taylor: Philos. Trans. Roy. Soc. A, **223**(1923), 289-343.
- (23) Brookfield Engineering: Company History <<http://www.brookfieldengineering.com/company/company-history.asp>>
- (24) J. O'M. Bockris and D. C. Lowe: J. Sci. Instrum., **30**(1953), 403-405.
- (25) 伊藤 尚, 柳ヶ瀬勉, 杉ノ原幸夫: 日本金属学会誌, **27**(1963), 182-186.
- (26) T. Higo, S. Sukenaga, K. Kanehashi, H. Shibata, T. Osugi, N. Saito and K. Nakashima, ISIJ Int., **54**(2014), 2039-2044.
- (27) 白石 裕, 長崎誠三, 山城道康: 日本金属学会誌, **60**(1996), 184-191.
- (28) R. Roscoe: Proc. Phys. Soc., **72**(1958), 576-584.
- (29) V. I. Ladyanov, A. A. Suslov, A. L. Beltyukov, A. I. Shishmarin, M. A. Eremina and V. A. Volkov: J. Phys.: Conf. Ser., **98**(2008), 052014.
- (30) M. Tomut and H. Chiriac: Mater. Sci. Eng. A, **304-306**(2001), 272-276.
- (31) O. Takeda, N. Ouchi and Y. Sato. ISIJ Int., **55**(2015), 500-503.
- (32) M. J. Assael, K. Kakosimos, R. M. Banish, J. Brillo, I. Egry, R. Brooks, P. N. Quested, K. C. Mills, A. Nagashima, Y. Sato and W. A. Wakeham: J. Phys. Chem. Ref. Data, **35**(2006), 285-300.
- (33) V. I. Ladyanov, A. L. Beltyukov and A. I. Shishmarin: Rasplavy, No. 4 (2005), 34-40.
- (34) Y. Sato, K. Sugisawa, D. Aoki and T. Yamamura: CAMP-ISIJ, **18**(2005), 897.
- (35) A. Takeuchi and A. Inoue: Mater. Trans. **41**(2000), 1372-1378.
- (36) 江島辰彦, 佐藤 讓, 八重樫誠司, 木島 隆, 竹内英治, 玉井京子: 日本金属学会誌, **51**(1987), 328-337.
- (37) O. Takeda, Y. Hoshino, Y. Anbo, K. Yanagase, M. Aono and Y. Sato: Int. J. Thermophys., **36**(2015), 648-657.
- (38) 江島辰彦, 岩崎和春, 斎藤元治: 日本金属学会誌, **41**(1977), 784-791.
- (39) K. Torklep and H. A. Oye: J. Chem. Eng. Data, **27**(1982), 387-391.
- (40) L. Schwerin: Metals Alloys, **5**(1934), 118-123.
- (41) V. V. Podgayetski: Avtomaticheskaja Svarka, **9**(1956), 30-49.
- (42) T. Baak: Physical Chemistry of Steelmaking, Wiley, New York, (1958), 84-86.
- (43) V. V. Stepanov, B. E. Lopaev and S. V. Stengelmeier: Autom.

