

高温融体の広粘度域測定技術の開発

竹田 修¹⁾ 盧 鑫²⁾ 朱 鴻民³⁾

1. はじめに

鉄鋼製造プロセスにおいて、モールドフラックス等のフラックスや ESR スラグ等のスラグは潤滑剤や被覆材として利用され、高品質の鉄鋼を製造するために必要不可欠な存在である。これらは、一般的に SiO_2 や CaO を主成分とするが、粘度を低下させるためにしばしば CaF_2 等の弗化物が添加される⁽¹⁾⁽²⁾。熔融珪酸カルシウムは一般的に高い粘度(数千 $\text{mPa}\cdot\text{s}$)を示すが、 CaF_2 は低い粘度(数 $\text{mPa}\cdot\text{s}$)を示す⁽³⁾。 CaF_2 の添加量を調整することで融体の粘度を制御することができる。熔融フラックス・スラグの粘度範囲と適切な粘度測定法を図 1 に示す⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

一般的に高粘度域には坩堝回転法が、低粘度域には坩堝回転振動法が適する。ただし、これらの二つの粘度域の間には測定困難領域がある。そのため、弗化物含有熔融珪酸塩の全組成範囲における粘度挙動は明らかでない。上記のギャップを埋めるためには、坩堝回転法の測定下限を下げるか、坩堝回転振動法の測定上限を上げる必要がある。坩堝回転振動法は気体の粘度を測れることからわかるように、本質的に低粘度測定に向いている。そこで、著者らは坩堝回転法の測定下限を下げることに取り組んだ。

坩堝回転法の原型である回転法を原理的に開発・実証したのは Taylor⁽⁶⁾ であり、ほどなく Brookfield⁽⁷⁾ 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、高粘度融体の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⁽⁸⁾ 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⁽⁹⁾ 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

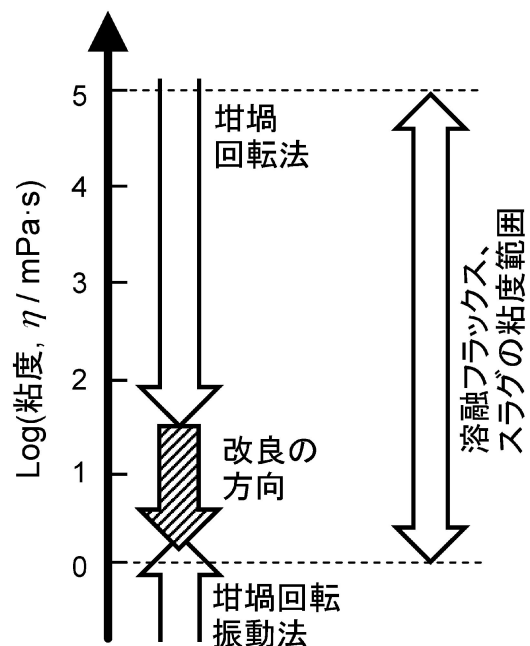


図 1 坩堝回転法と坩堝回転振動法の測定可能範囲の模式図。

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⁽¹⁰⁾。先駆的な研究として、白石と藤井は粘性流動で発生するトルクを直接測定して粘度を決定する坩堝回転法を開発し、 1500°C で $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 級の粘度を測定した⁽¹¹⁾。また、菜嶋と藤田も同じくトルクから粘度を決定する方式を採用し、室温で $10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 級の粘度を 0.1% 程度の不確かさで測定できることを明らかにしている⁽¹²⁾。

以上の背景のもと、著者らはトルクから粘度を決定する坩堝回転法粘度計を開発・改良し、粘度測定可能範囲を拡張することを試みた。以下、その取り組みについて紹介する。

* 東北大学工学研究科 1) 准教授 2) 助教 3) 教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-02)
Development of Wide-range Viscosity Measurement Technology for High Temperature Melts; Osamu Takeda, Xin Lu, Hongmin Zhu (Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
Keywords: viscosity, rotating crucible method, mold flux, ESR slag, LiF-NaF-KF , $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-NaF}$, oxyfluoride melt
2019年7月4日受理[doi:10.2320/materia.58.630]

2. 著者が用いた粘度計について

坩堝回転法の測定原理と実験装置の詳細は、既報⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾を参照して頂くとして、以下、重要な点に絞って説明する。高温測定用坩堝回転法粘度計の模式図を図2に示す。

坩堝と内筒は様々なものを試作したが、最も測定精度が高かったものを図3に示す⁽¹⁵⁾。

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。

装置開発上の注意点は多いが、低粘度測定のために特に気を配ったのは、(1)坩堝および内筒の幾何学形状および材料、(2)坩堝と内筒の高精度軸合わせ、(3)均熱性の確保である。

項目(1)については、内筒高さ/内筒直径比が大きい方(図3)が測定値のばらつきが小さく、理論式とよい一致を示した。これは、坩堝底面や試料液面の影響が相対的に小さいためと考えられる。また、十分に大きなトルクを得るためには坩堝と内筒の隙間を小さくする必要があるが、隙間が小さすぎると坩堝と内筒が接触・固着する。隙間2~5 mmでは、3 mmで良い結果が得られている。材質は、純鉄坩堝と純鉄

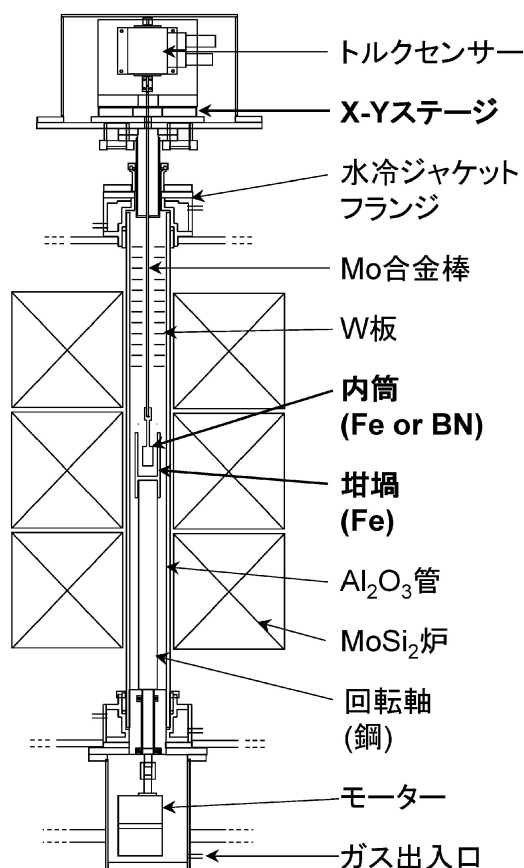


図2 高温測定用坩堝回転法粘度計の模式図。

内筒の組み合わせは固着し易かったため、純鉄坩堝と窒化ホウ素(BN)内筒を用いることで固着を防止できた。

項目(2)については、内筒位置を精密に制御するためにX-Yステージを導入した。幾何学的中心からわざと内筒位置をずらした時に、内筒に加わったトルクを図4に示す。

内筒位置が中心から±0.6 mm ずれると、トルクを+10~13%過大評価することがわかった。実際の測定では、内筒位置を中心から±0.1 mmに制御し、トルク測定の不確かさを1.5%以下に抑えることができた。

項目(3)は特に重要な点である。それは、測定原理の前提として、坩堝内で常に同じ水平面で融体が流れなければならないからである。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(図2)を用い、輻射と雰囲気対流を遮る遮熱板を多数

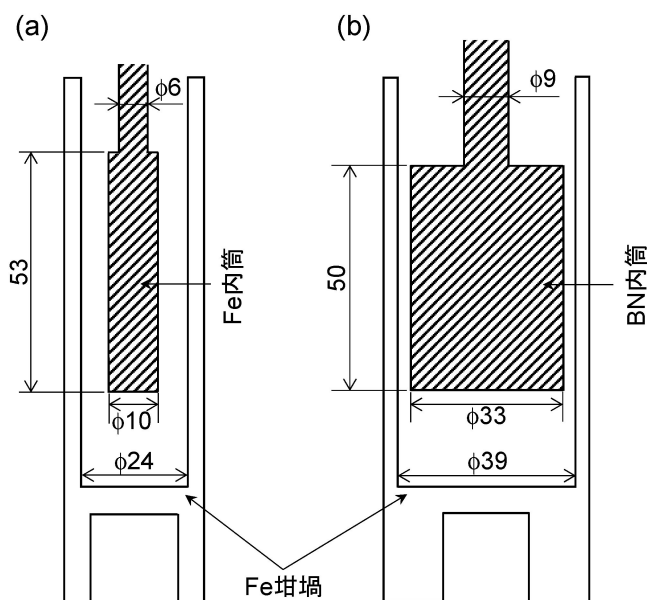


図3 内筒と坩堝の寸法、(a)高粘度用、(b)低粘度用。

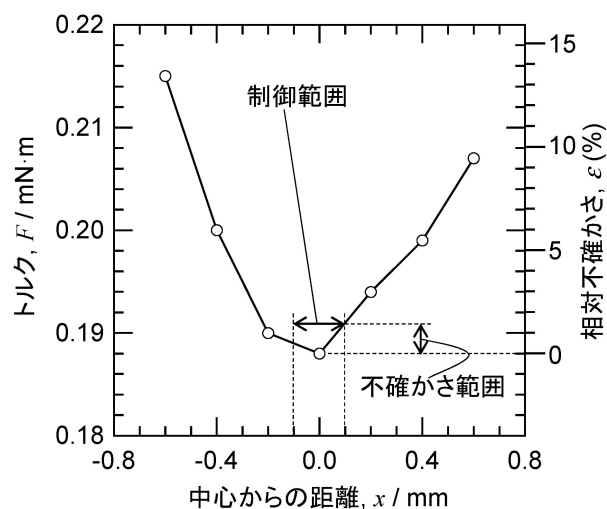


図4 坩堝中心軸近傍で内筒に加わるトルク。Y軸0 mm。回転速度：90 rpm、試料(シリコンオイル)粘度：61 mPa·s、温度：20°C。

設置した。その結果、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ることができた。以下、幾つかの測定例について紹介する。

3. 測定例

低粘度用検量線の例を図5に示す⁽¹⁵⁾。一点鎖線が理論値であり、10~347 mPa·sのシリコンオイルで装置定数Kを決定する際に得られた測定値を示している。いずれの試料に対しても、測定値は高い直線性を示し、かつ、理論値と良い一致を示した。特に、10 rad·s⁻¹近傍のばらつきは±1%と小さな値を示し、10 mPa·sの粘度も十分に定量できることがわかった。

熔融 LiF-10 mol% NaF-45 mol% KF(通称 FLiNaK)の粘度を、文献値⁽¹⁶⁾⁻⁽¹⁹⁾とともに図6に示す⁽¹⁵⁾。単純な混合系では対数粘度の加成則が成立することが知られているため、純物質の値⁽²⁰⁾から算出した推算値(一点鎖線)も示した。測定値は、アレニウス型の温度依存性を示し、かつ、推算値とよい一致を示した。文献値はいずれも高い値を示した。これは、市販の Brookfield 粘度計で測定したため、低い粘度を十分に定量できていなかったためと考えられる。特筆すべきは、外挿にはなるが、本粘度計で数 mPa·s の粘度を十分に定量できることである。

熔融 SiO₂-Na₂O-NaF 系の粘度を図7に示す⁽¹⁵⁾。測定は、降温、昇温を繰り返して行ったが、ばらつきが小さく、降温時と昇温時は良い一致を示した。また、アレニウス型の温度依存性を示した。特筆すべきは、数 mPa·s から 10⁴ mPa·s の非常に広範囲の粘度を決定することができた。つまり、粘度測定可能範囲を拡張することができた。

1473 K における熔融 SiO₂-Na₂O-NaF 系の粘度の NaF 濃

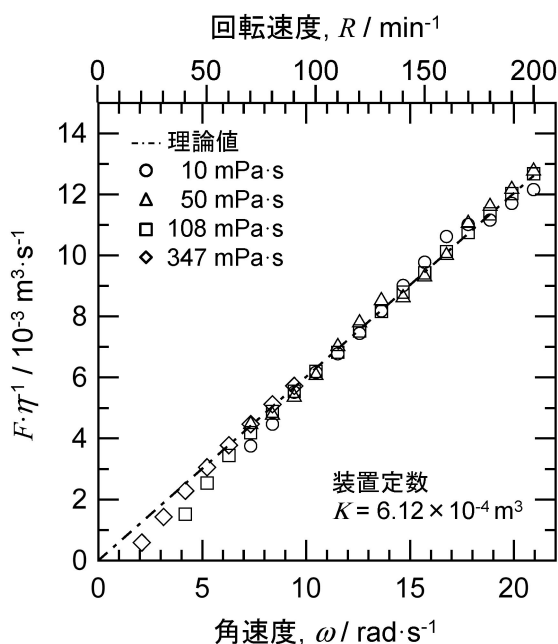


図5 低粘度用検量線。

度依存性を図8に示す⁽¹⁵⁾。文献値⁽¹⁴⁾⁽²⁰⁾も合わせて示す。純 NaF の文献値は坩堝回転振動法により決定したものである。SiO₂-Na₂O-NaF 系の粘度は、NaF 濃度の増加と共に単調に低下し、二次関数で再現できた。この組成依存性は、SiO₂-CaO-CaF₂系⁽¹³⁾と同様であった。

熔融 SiO₂-Na₂O-NaF 系の流動の活性化エネルギーを図9に示す。右縦軸には、対応するイオン比(C_F⁻/C_{Si⁴⁺})を示す。NaF 濃度を増加させると活性化エネルギーは、5 および 80 mol% NaF で急激に低下した。80 mol% はイオン比が 6 に近い。Ueda らは、熔融 SiO₂-CaO-CaF₂ 系を赤外分光で分析し、F⁻ 濃度が高い組成域では F⁻ が Si⁴⁺ に配位することを示した⁽²¹⁾。このことから、融体中では SiO_xF_y^{z-} 等の酸化

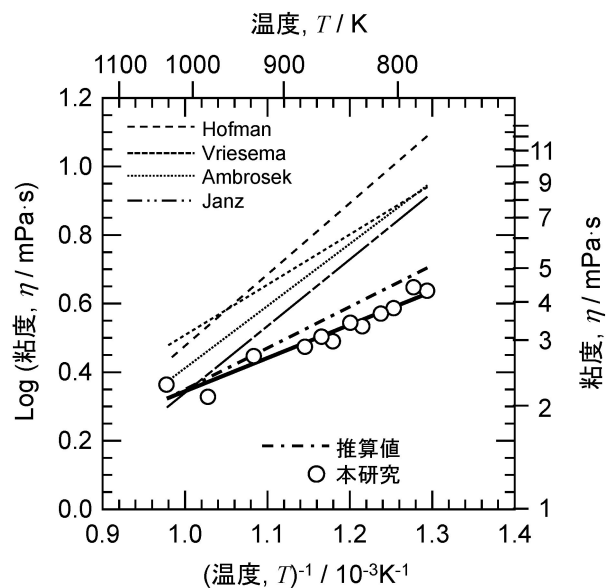


図6 熔融 LiF-10 mol% NaF-45 mol% KF (FLiNaK) の粘度。文献値：Hofman⁽¹⁶⁾、Vriesema⁽¹⁷⁾、Ambrosek⁽¹⁸⁾、Janz⁽¹⁹⁾。

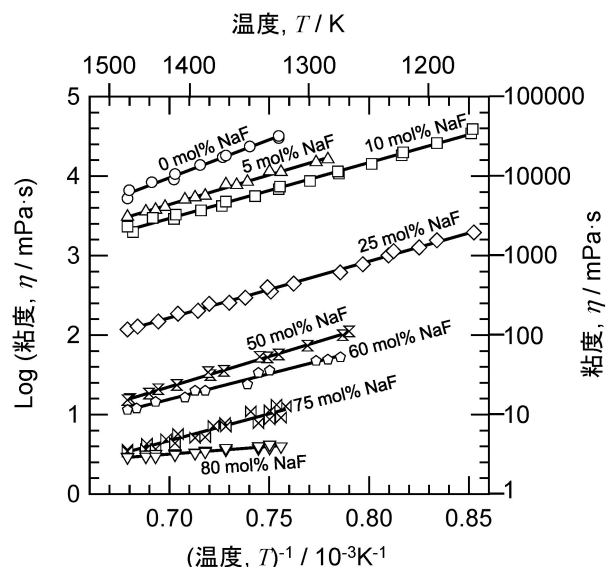


図7 熔融 SiO₂-Na₂O-NaF 系の粘度。濃度比：C_{Na2O}/C_{SiO2}=0.67 (in mol%)。

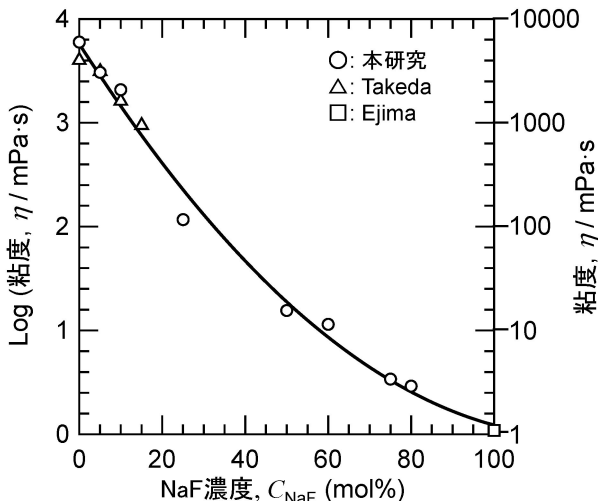


図8 熔融SiO₂-Na₂O-NaF系の粘度の組成依存性. 温度: 1473 K. 濃度比: $C_{\text{Na}_2\text{O}}/C_{\text{SiO}_2} = 0.67$ (in mol%). 文献値: Takeda⁽⁸⁾, 江島⁽¹⁷⁾.

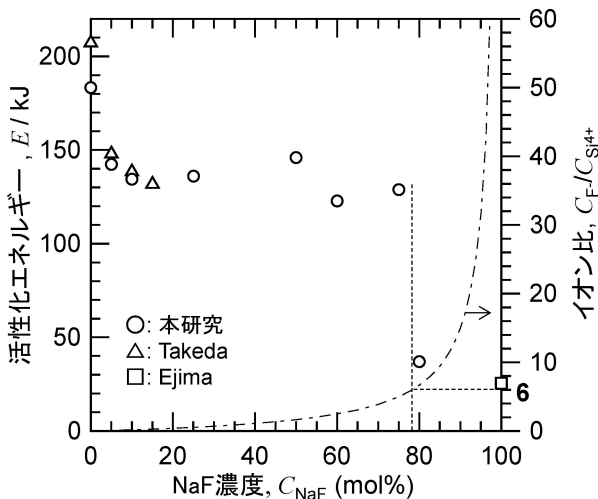


図9 SiO₂-Na₂O-NaF系の粘性流動の活性化エネルギー. 濃度比: $C_{\text{Na}_2\text{O}}/C_{\text{SiO}_2} = 0.67$ (in mol%). 文献値: Takeda⁽⁸⁾, 江島⁽¹⁷⁾.

弗化物イオンが形成されたと考えられている. 翻って考えると, 上記の組成では, 珪酸の網目構造が決定的に分断されたと考えられる.

4. おわりに

回転法粘度計の測定可能範囲を拡張することによって, 全組成域に渡って弗化物含有珪酸塩の粘度挙動を明らかにすることができた. 今後は, 異なる塩系で測定を行って確度の高いデータを蓄積すると共に, 配位構造等, 融体構造との関係について研究を進めてゆく所存である. なお, 一連の研究を遂行するにあたって, 東北大学准教授助永壮平先生, 九州大

学准教授齊藤敬高先生, 九州大学教授中島邦彦先生に貴重なご助言をいただいた. 記して感謝する.

文 献

- (1) 浅野鋼一: 日本金属学会会報, **19**(1980), 724-731.
- (2) 荻野和巳: 日本金属学会会報, **18**(1979), 684-693.
- (3) O. Takeda, Y. Hoshino, Y. Anbo, K. Yanagase, M. Aono and Y. Sato: *Int. J. Thermophys.*, **36**(2015), 648-657.
- (4) 足立 彰, 森田善一郎, 村松嘉高: 溶鉄・溶滓の物性値便覧, 日本鉄鋼協会, 東京(1972), 32-37.
- (5) K. C. Mills: *Slag Atlas*, 2nd ed., ed. by Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Verlag Stahleisen GmbH, Dusseldorf, Germany, (1995), 350-352.
- (6) G. I. Taylor: *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, **223**(1923), 289-343.
- (7) Brookfield Engineering: *Company History* <http://www.brookfieldengineering.com/company/company-history.asp>
- (8) J.O'M. Bockris and D. C. Lowe: *J. Sci. Instrum.*, **30**(1953), 403-405.
- (9) 伊藤 尚, 柳ヶ瀬勉, 杉ノ原幸夫: 日本金属学会誌, **27**(1963), 182-186
- (10) T. Higo, S. Sukenaga, K. Kanehashi, H. Shibata, T. Osugi, N. Saito and K. Nakashima: *ISIJ Int.*, **54**(2014), 2039-2044.
- (11) 白石 裕, 藤井 岳: 選鉱製錬研究所彙報, **47**(1991), 66-75.
- (12) 菜嶋健司, 藤田佳孝: 熱物性, **23**(2009), 148-153.
- (13) O. Takeda, T. Okawara and Y. Sato: *ISIJ Int.*, **52**(2012), 1544-1549.
- (14) O. Takeda, T. Ohnishi and Y. Sato: *ISIJ Int.*, **54**(2014), 2045-2049.
- (15) O. Takeda, M. Yamada, M. Kawasaki, M. Yamamoto, S. Sakurai, X. Lu and H. Zhu: *ISIJ Int.*, in print.
- (16) H. W. Hoffmann and L. Jones: *Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-1977* (1955).
- (17) I. B. Vriesema: Delft University of Technology, Delft, The Netherlands report WTHD No. 112 (1979).
- (18) J. Ambrosek, M. Anderson, K. Sridharan and T. Allen: *Nuclear Technology*, **165**(2009), 166-173.
- (19) G. J. Janz and R. P. T. Tomkins: *National Standard Reference Data System, National Bureau of Standards Report NSRDS-NBS 61 Part IV* (1981).
- (20) 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.
- (21) S. Ueda, H. Koyo, T. Ikeda, Y. Kariya and M. Maeda: *ISIJ Int.*, **40**(2000), 739-743.

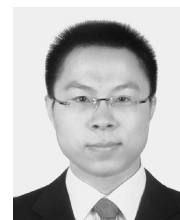
★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

竹田 修
 2006年9月 東京大学大学院工学系研究科博士課程修了
 2006年10月 東北大学大学院工学研究科 助手
 2015年10月 現職
 専門分野: 化学熱力学, 熔融塩電気化学, 融体物性学
 ©活性金属の製造・リサイクルプロセスの開発, 電気化学的手法による材料の表面改質, 高温融体の熱物性の研究を中心に活動.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



竹田 修



盧 鑫



朱 鴻民