

高温融体の粘度，濡れ性および交流電場特性

齊藤敬高¹⁾ 中島邦彦²⁾

1. はじめに

ここでは、筆者らの所属する研究室において設計・製作されてきた高温融体物性の測定および評価に関する装置群について、それらの概略と得られた代表的な成果および今後の展開について概説したい。紙面を拝借し、本会と日本鉄鋼協会共同セッション「高温溶融体の物理化学的性質」および本誌特集「金属および酸化物の高温融体物性」に関して、ご尽力賜りました関係各位および本会と日本鉄鋼協会に御礼申し上げます。

言及するまでもないが、金属をはじめとして半導体、ガラス等のあらゆる無機基盤材料は高い付加価値を保ちつつ生産性を確保するため高温溶融体を介したプロセスによって、つまり高温下における大きな反応速度や融体(流体)であることを利用した連続反応を十分に活用して大量に生産されている。そのため、これらの高温プロセスにおいて、粘度、密度、表面張力、熱伝導率、比熱、電気伝導率などの融体物性値は、反応や操業のコントロールや最適化を行う上で、必要不可欠な基礎的データである。また、これらの融体物性値は融体構造や熱力学諸量との間に非常に強い相関があるため、学術的にも楽しむことができる稀有な研究対象である。加えて、密度ならば kg/m^3 、表面張力ならば N/m といったようにある空間を表す物理量によって規格化されているため、 $5,000 \text{ m}^3$ の高炉であろうが 50 cc のルツボであろうが関係なく、当たり前ではあるがサイズエフェクトが存在しない。その中でもここでは、粘度、濡れ性、結晶化挙動および融体構造に関する測定手法について述べたいと思う。

2. 異なる酸素ポテンシャル下における酸化物の融体物性

雰囲気酸素ポテンシャルによって金属融体の表面張力は大きく変化することはよく知られている⁽¹⁾⁽²⁾が、あまり影響が無いと思われている酸化物の融体物性値においてもその影響が色濃く現れる場合がある。つまり、融体を形成している酸化物中に価数変化を起こす遷移金属酸化物(例えば、 Fe_2O_3 と FeO など)を含む場合である。無機基盤材料の一つである金属の大半は地殻中において酸化物(一部は硫化物)として存在するため、何かしらの還元プロセスを経て金属材料になる。これらのプロセスにおいては、気相中の酸素分圧や平衡している金属相に酸化物融体中の酸素ポテンシャルが大きく依存し、内包している遷移金属酸化物の価数が変化する。その結果、融体物性値に影響が顕在化することになる。また酸化物融体は、アルカリ金属酸化物やホウ酸化物などを除く大半が高温大気下において安定であるが、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、関わる気相側の分圧を制御することによって、物性値を測定するのに適した高温融体を形成することができる。

図1に上記の雰囲気制御を可能にした融体物性(粘度、密度および表面張力)の測定装置図⁽³⁾⁻⁽⁶⁾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、また測定系全体をアクリル製のカバーで覆うことにより、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。また、図1は測定系に回転式の粘度計を示しているが、ストレインゲージ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や、リング引き上げ

* 九州大学大学院工学研究院材料工学部門 1)准教授 2)教授(〒819-0395 福岡市西区元岡744)

Viscosity, Wettability, and Some AC Characteristics of Molten Substances; Noritaka Saito and Kunihiko Nakashima (Department of Materials Science and Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

Keywords: *viscosity, wettability, crystallization, impedance, capacitance, molten oxide*

2019年8月17日受理[doi:10.2320/materia.58.673]

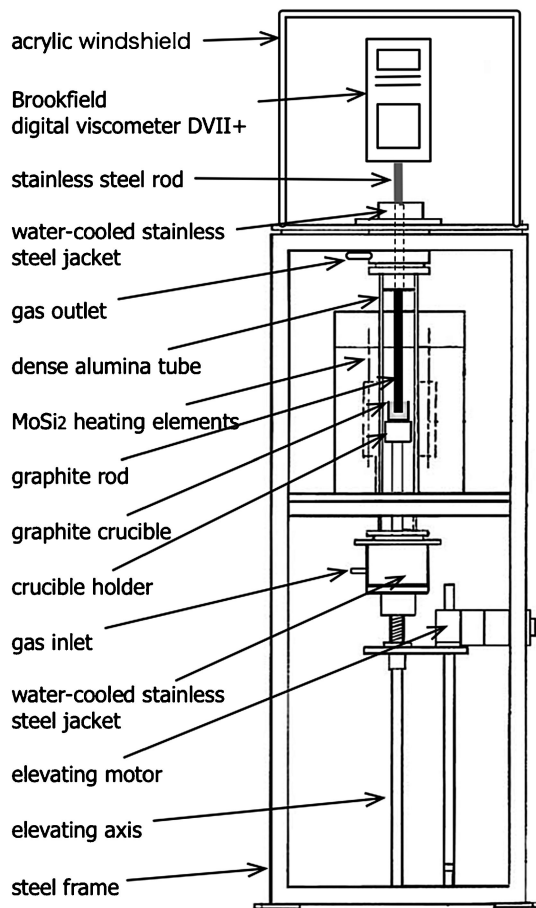


図1 雰囲気調整可能な酸化物融体の粘度，密度および表面張力測定装置の概略図(最高測定温度1600°C).

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⁽³⁾⁽⁴⁾や酸化鉄を含む熔融スラグの粘度について酸素分圧依存性⁽⁵⁾⁽⁶⁾を系統的に測定してきた。

3. 高温下におけるの濡れ性評価

議論があることかも知れないが，“高温濡れ性”は融体物性ではない(と考えられる)。その理由は大きく分けて以下の二つである。まず、他の融体物性測定と同様に高温熔融体を濡れ性を評価したい固体および雰囲気の気体の三相が共存する際に、“固体の表面”がどれほど熔融体に対して“馴染む”かを、この三相境界における接触角によって評価するため、どちらかと言えば“固体”の性質ではないだろうか。また、前述のように融体物性値は物性値であるがゆえ、そのサイズに依存せず一定であるはずであるが、重力下において評価する以上、上記の接触角は重力の影響を受ける。つまり、固体に接触させる熔融体の質量によって接触角が変化してしまうため、一義的に三相の組み合わせのみで決定されるわけではないことがよくわかる。とはいえ、変化の振幅が大きい融体側の界面物性や界面反応の有無等によって支配されている



図2 融体滴下機構を備えた超高温濡れ性評価装置の外観(最高評価温度2000°C).

ため、融体物性と捉えられている感は否めない。

さて、高温濡れ性を評価するためには、濡れ性を評価したい固体に融体を形成する金属や酸化物を室温下で設置し、評価したい温度まで昇温した後に接触角を計測するのが一般的である。しかしながら、基本的に高温下の界面反応が問題となる金属製錬プロセスにおいて、この手法はあまり妙手とは言い難い。例えば、1600°Cでの接触角を測定したい場合において、濡れ性を評価したい組合せを室温から1600°Cまで昇温した場合、金属製錬プロセスに存在する大半の組合せでは1600°Cに到達する前に界面反応が生じてしまい、所望の温度における接触角を定量的に評価することが事実上不可能となる。そこで筆者らは高温に加熱された固体に熔融体を滴下することによって、所望の温度および雰囲気における濡れ性のダイナミックな変化を評価することのできる装置を作製した(図2)。ここで、冒頭において“筆者らの所属する研究室において設計・製作されてきた…”と述べておきながらではあるが、本装置の基本的な概念と構造は高温における界面物性研究の一大拠点である大阪大学田中敏宏教授のグループで既に完成されていたものである。しかしながら、そのままコピーさせて頂くのは現状維持でしかないため、より高温での評価を目指し最高温度2000°Cでの“超”高温濡れ性評価装置として改良を加えた。この装置によって、IV族元素のホウ化物および炭化物の鉄属合金融体に対する濡れ性⁽⁷⁾や灰分を含む炭材の高炉系スラグもしくはFe-C系合金融体に対する濡れ性⁽⁸⁾⁽⁹⁾を系統的に評価している。

4. 電気容量測定によって検出する酸化物融体の結晶化

酸化物融体の結晶化とはガラス転移温度以上で、かつ液相線温度以下に保持された過冷却の酸化物融体から結晶相への相転移であり、核生成と結晶成長の素過程により成り立って

いる現象である。金属製錬プロセスにおいては、基本的に酸化剤である製錬剤のフラックスや脈石や不純物成分であるスラグが上記の温度領域に曝されるため、結晶化もしくは未溶解の固相が生じるのは自明である。また、これらミクロな固相の存在によってマクロな酸化剤融体の物性値も影響を受ける。具体的には、固相の存在によって粘性はニュートン粘性から非ニュートン粘性に遷移⁽¹⁰⁾し、さらには熱伝導においても放射熱伝導が妨げられるため、熱伝導率が低下することが知られている⁽¹¹⁾。それゆえに、これまでに過冷却酸化剤融体の結晶化挙動は様々な手法によって幅広い組成範囲で調査されてきたが、実際の金属製錬プロセスにおけるフラックスやスラグは静止状態にはなく、吹き込まれるガスや機械的外力による強い攪拌を受けており、これらの攪拌力が過冷却酸化剤融体の結晶化挙動に与える影響を調査した研究は皆無であった。

ここで、酸化剤融体は重合したイオンの溶融体であるため様々な分極機構を有する結果、非常に誘電率が高い。一方、一般的にフラックスやスラグを形成するケイ酸塩の固体結晶は分極能が低く誘電率が低い。そこで筆者らはこの巨大な誘電率差を利用して、過冷却酸化剤融体の電気容量を連続的に、かつ回転攪拌を与えながら測定することによって、結晶化挙動を捉える手法を開発した。具体的には、ルツボ回転法粘度測定装置のルツボ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可能であると考えた。このアイデアを元に試作した実験装置図を図3に示す。基本構造は回転法による粘度測定装置と同様であるが、過冷却酸化剤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プリングを用いることによって解決することができた。これら装置の詳細や試作に至った経緯については既報⁽¹²⁾を参照頂ければ幸いである。

この装置によって、回転攪拌によって過冷却酸化剤融体の結晶化が促進されることを突き止めた⁽¹³⁾。これは、攪拌によって結晶化に必要な拡散種の拡散距離が短くなった、または凝固熱の抜熱が促進されたことに起因して、過冷却酸化剤融体の結晶化速度が大きくなったと理解している。また、CaO-SiO₂-CaF₂系フラックスを測定対象とした続報⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾では晶出する結晶の成長形態によって攪拌の影響が大きく異なることや、さらには攪拌することによって結晶のモフォロジーが変化することも発見した。さらに測定した電気容量の値から、電極の幾何学的形状と多相流体の誘電率モデルを用いて、結晶相の割合(固相率)を高温 *in-situ* で定量化することに成功した⁽¹⁶⁾。また、同時期に酸化剤融体の電気容量と粘度を同時に測定する装置も開発している(図4)⁽¹⁷⁾。この装置を用いることによって、電気容量の変化から固相率を高温 *in-situ* にて推定すると同時に、固相率の上昇にともなう融体の非ニュートン性の流動挙動を評価することが可能となっている。

5. 酸化剤融体の構造と交流パラメータ

上記4章で述べた一連の研究においては、単一の交流周波数(10 kHz)で測定されたインピーダンスと位相角差から電気容量を算出した。ここで、図5に50 mol% CaO-50 mol% SiO₂ フラックスに対して10 mol%のアルカリ金属酸化剤およびCaF₂を添加した融体の1500°Cにおける電気容量

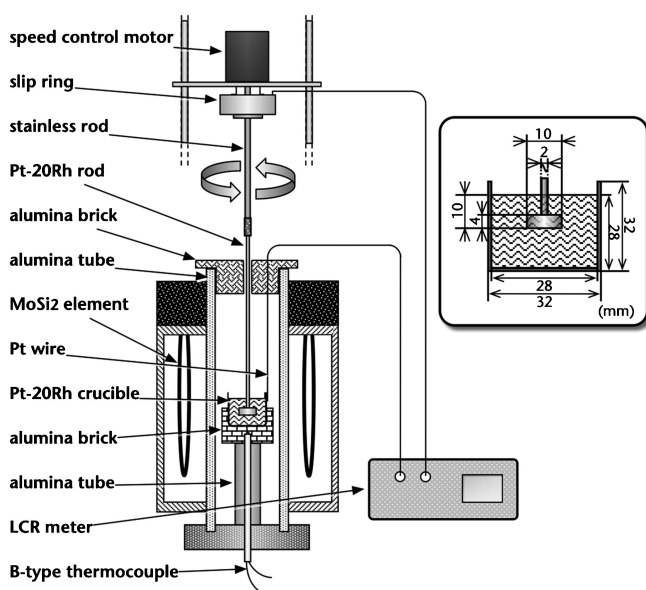


図3 電気容量測定による回転攪拌場における過冷却酸化剤融体の結晶化挙動評価装置の概略図(最高測定温度1600°C)。



図4 酸化剤融体の粘度および結晶化挙動同時評価装置の外観(最高測定温度1600°C)。

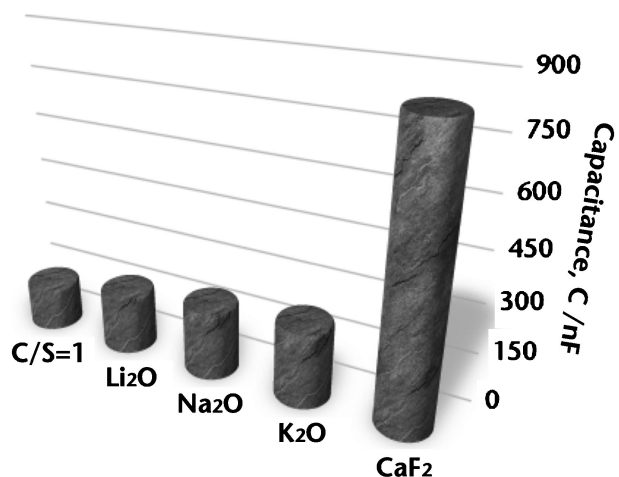


図5 1500°Cにおける10 mol%の添加物を含む50CaO-50SiO₂(mol%)系均一融体の電気容量値。

の値を示す。これより、アルカリ金属酸化物の添加によって電気容量が大きくなり、またその順番もアルカリ金属陽イオン半径と一致していることがわかる。さらに、CaF₂を添加した組成においては他の組成に比較して、電気容量の値が非常に大きいことがわかる。著者らはこれらの違いが酸化物融体の構造変化によって生み出されていると推測し、複数の交流周波数(数Hz~数百kHz)でインピーダンスと位相角差を測定することによって、実数部と虚数部のインピーダンスからなるナイキストプロットを描いた。さらに、その後の等価回路解析から得られる複数の交流パラメータ(溶液抵抗、電荷移動抵抗、電気二重層容量、等)と、MAS-NMRによる構造解析の結果と照らし合わせる系統的な調査⁽¹⁸⁾を継続している。

6. おわりに

今まで著者らの研究グループでは“測りたいものがあった”から、それらをどのようにすれば測れるか創意工夫を重ね色々な装置を具現化してきた。もちろん今でも“測りたいもの”は山のようにあって、どうすれば数字にすることができるか常に思案している。確かに多方面において計測技術や付随する計算技術が進歩し、優れた商品として様々な計測に関わる装置、機器、アプリケーション等が販売されている。そのため、それらを入手すればある程度の成果は得られる。しかしながら、それでは成果のどこでも横並びの結果しか得られないことが多く、やはり新しいアイデアとそれを具現化する能力を身につけることによって、高温プロセス研究における日本の優位性を揺るぎないものとすることができる。このように信じて、これからも自身を鼓舞し続けていきたい。

- (1) A. T. Haouana, K. Nogi and K. Ogino: Mater. Trans., **32**(1991), 74-76.
- (2) T. Hibiya, K. Morohoshi and S. Ozawa: J. Mater. Sci., **45** (2010), 1986-1992.
- (3) N. Saito, D. Nakata, K. Fujimoto, S. Sukenaga, T. Ichiki and K. Nakashima: Proc. 10th Int. Conf. Eur. Ceram. Soc., (2007), 1229-1235.
- (4) N. Saito, D. Nakata, S. Sukenaga and K. Nakashima: Key Eng. Mater., **287**(2007), 69-72.
- (5) T. Ohsugi, S. Sukenaga, Y. Inatmi, Y. Gonda, N. Saito and K. Nakashima: ISIJ Int., **53**(2013), 185-190.
- (6) S. Sukenaga, T. Osugi, Y. Inatomi, N. Saito and K. Nakashima: J. MMIJ., **129**(2013), 203-207.
- (7) N. Saito, H. Ikeda, Y. Yamaoka, A. M. Glaeser and K. Nakashima: J. Mater. Sci., **47**(2012), 8454-8463.
- (8) 林海龍, 齊藤敬高, 中島邦彦: 第37回日本熱物性シンポジウム講演論文集, (2016), B125-127.
- (9) C. S. Nguyen, K. Ohno, T. Maeda and K. Kunitomo: ISIJ Int., **56**(2016), 1325-1332.
- (10) 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), 282-288.
- (11) S. Takahashi, R. Endo, T. Watanabe, M. Hayashi and M. Susa: ISIJ Int., **58**(2018), 905-914.
- (12) 齊藤敬高: ふえらむ, **21**(2016), 129-131.
- (13) N. Saito, K. Kusada, S. Sukenaga, Y. Ohta and K. Nakashima: ISIJ Int., **52**(2012), 2123-2129.
- (14) Y. Harada, K. Kusada, S. Sukenaga, H. Yamamura, Y. Ueshima, T. Mizoguchi, N. Saito and K. Nakashima: ISIJ Int., **54**(2014), 2071-2076.
- (15) Y. Harada, S. Sakaguchi, T. Mizoguchi, N. Saito and K. Nakashima: ISIJ Int., **57**(2017), 1312-1317.
- (16) Y. Harada, N. Saito and K. Nakashima: ISIJ Int., **57**(2017), 23-30.
- (17) Y. Harada, H. Yamamura, Y. Ueshima, T. Mizoguchi, N. Saito, and K. Nakashima: ISIJ Int., **58**(2018), 1285-1292.
- (18) Y. Harada, N. Saito and K. Nakashima: ISIJ Int., **59**(2019), 421-426.

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

齊藤敬高
2005年 九州大学大学院工学府博士後期課程修了
同年 日本学術振興会特別研究員
2008年 カリフォルニア大学バークレー校客員研究員
2009年7月-現職
専門分野：融体物理化学
©酸化物融体の流動特性を中心に高温融体物性の測定および測定手法の開発を行なっている。特に近年は、固体や気体が介在した多相融体の物性評価に注力している。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



齊藤敬高



中島邦彦