

電気容量測定による攪拌場における 過冷却酸化物融体の結晶化挙動

Crystallization Behavior of Super-cooled Oxide Melts Characterized
by Electrical Capacitance Measurement under Shear Stress

中島 邦彦*

Kunihiko NAKASHIMA

Synopsis: It is well known that the electrical capacitance of liquids is generally much higher than that of solids owing to the differences in their respective polarization mechanisms. These differences were exploited as a sensitive indicator of the crystallization of molten oxide melts in an experimental furnace equipped with an electrical capacitance measuring system. The system comprised a Pt-based alloy crucible and a rotating rod that allowed evaluation of the effect of agitation generated by the rod, connected to a capacitance meter.

In this report, crystallization behavior of super-cooled oxide melts, as examples of calcium silicates and oxyfluorides, characterized by electrical capacitance measurement under agitation generated by rotational motion are explained.

Key words: crystallization, electrical capacitance, morphology, agitation, super-cooled oxide melts calcium silicates, oxyfluoride

1. はじめに

金属製錬^{1,2)} やガラス・セラミックス材料の生産プロセスにおいては、その大部分が熔融状態を経由しているため、これら熔融酸化物の取扱いが得られる製品の機能性に直接的な影響を与える。したがって、これらの高温融体に関わる物理化学的性質を幅広い組成や温度範囲で知ることがプロセス管理上重要であるため、均一な熔融酸化物の粘度³⁻⁶⁾ や密度⁷⁻⁹⁾、表面張力¹⁰⁻¹²⁾、熱伝導率¹³⁻¹⁵⁾ および濡れ性¹⁶⁻¹⁸⁾ などの物性値の評価が、今までに数多くなされてきた。

しかしながら、上記の様な高温プロセスにおいて熔融酸化物は均一な融体状態だけではなく、過冷却状態を経て結晶化に向かう幅広い温度範囲で使用されている。また、過冷却酸化物融体の結晶化は、粘度や熱伝導率をはじめとしたマクロな融体物性に多大な影響を与えることが知られている。例えば、鉄鋼製錬プロセスにおける連続鋳造では、熔融酸化物（フラックス）は鋳型振動などの外力場下に存在し¹⁹⁾、鋳型－熔融酸化物間の潤滑を維持するために必要な熔融酸化物の粘度はその結晶化率によって著しく変化する²⁰⁻²²⁾。これは、均一な酸化物融体に固体が分散することによって粘度が急激に上昇し、ずり速度に対して依存性を有するようになり、ニュートン流体から非ニュートン流体へと流動特性が大きく変化するためである^{20,23)}。また、結晶化が熱伝導率に及ぼす影響としては、熔融酸化物中の結晶

は電磁波の吸収率を高める効果があり、融体中に分散した結晶が放射伝熱を遮るため、熱伝導率が低下する²⁴⁾。これらの観点から、過冷却状態での結晶化の進行度（結晶化率）は熔融酸化物を使用するプロセスにおいて、重要な制御因子であると言える。

これまで、過冷却酸化物融体の結晶化挙動は、ホットサーモカップル法やDTA、急冷試料のSEM観察、XRD分析などの方法を用いて研究が行われてきた。近年、太田ら²⁵⁾は、過冷却酸化物融体（Na₂O-SiO₂系）中に2本の白金線を電極として浸漬させて電極間の電気容量を測定し、過冷却融体の結晶化を融体と結晶の誘電率の違いにより、電気容量の減少として検出する評価手法を確立した。これは、ガラスマトリックス中にナノサイズの機能性結晶を分散させた「ナノガラス」の製造法として考案されたものであり、ガラス中に晶出したナノ結晶の検出に成功している。

本報告では、従来から当研究室で行っている固液共存融体の粘度測定、および電気容量測定による過冷却融体の結晶化挙動の検出と攪拌場が結晶化挙動に与える影響について紹介する。

2. 電気容量測定による結晶化の検出

酸化物融体の電気容量測定によって結晶化を検出するためには、複数の電極を融体に浸漬する、もしくは導電性の

原稿受付日：平成28年4月25日

* 九州大学大学院 工学研究院 教授

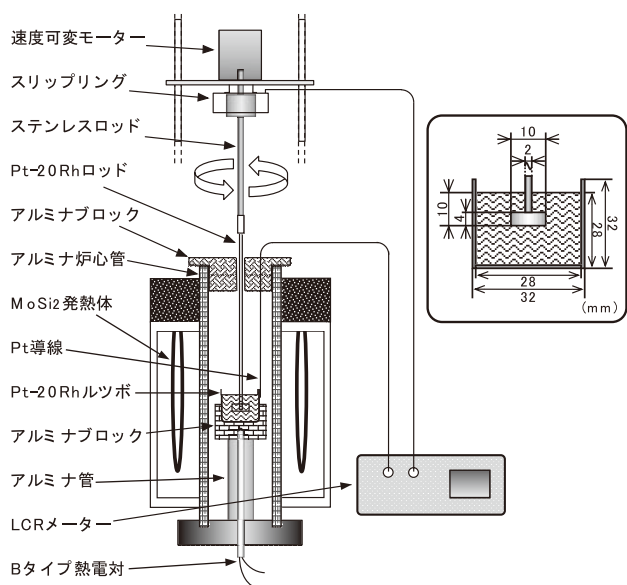


Fig.1 Schematic of the electrical capacitance measuring system under shear stress field.

コンタクト材料を用いて融体を保持することによって、試料融体を含む交流回路を形成する必要がある。Fig.1に当研究室において試作した高温酸化物融体の電気容量測定装置²¹⁾の模式図を示す。電気炉中央部に設置したPt-20 mass%Rh製ルツボに満たした試料融体に同素材のロッドを浸漬し、ルツボとロッドにPt製の導線をそれぞれ接続することによって、ルツボの内壁とロッド間に円筒電極配置の交流回路が形成されている。また、Pt導線他端をLCRメーターに接続することによって、比較的容易にこの交流回路のインピーダンスと位相角から電気容量を算出することができる。

Fig.2に静止状態 (0rpm) における電気容量の測定結果の一例²¹⁾を示す。1600℃において均一に熔融した50CaO-50SiO₂ (mol%) 組成の酸化物融体を、大気雰囲気下において冷却速度50℃/hで連続冷却した際の電気容量の温度依存性を測定した結果である。図より、液相線温度以上の1600℃において電気容量は100nF程度の値を示し、その値は液相線温度以下の過冷却融体になってもほとんど変化がなく、若干低下する程度であることがわかる。その後、1360℃近傍において電気容量の値は三桁程度急激に減少することがわかった。この電気容量の急激な変化は過冷却酸化物融体の結晶化によるものである²¹⁾。シリケート融体もしくは液相線温度近傍における過冷却融体中ではシリケートアニオンの配向分極やモディファイアカチオンの界面分極等、様々な分極機構が考えられるのに対して、固体結晶ではイオン分極のみとなるため、必然的に結晶の誘電率は融体のそれに比較して著しく小さくなる。したがって、結晶の晶出にともない電気容量の値は急激に減少する。

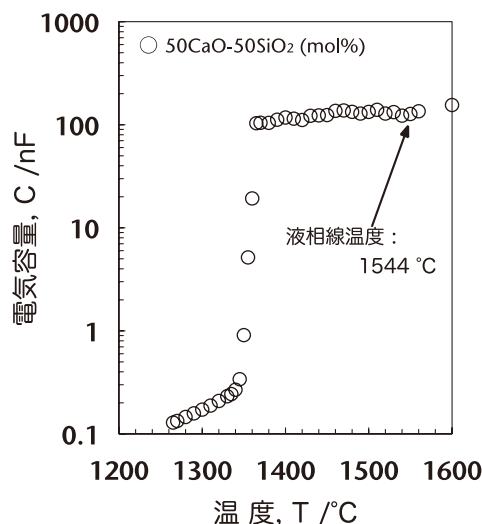


Fig.2 Temperature dependence of capacitance for 50CaO-50SiO₂ melts without revolution.

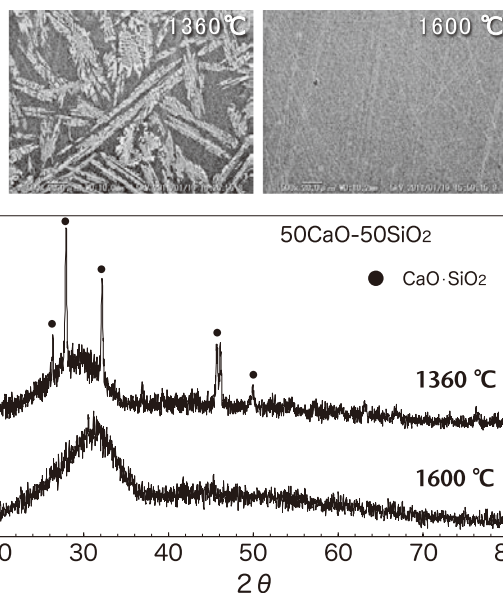


Fig.3 SEM images of the polished section and XRD patterns for 50CaO-50SiO₂ samples quenched at given temperatures shown.

Fig.3に50CaO-50SiO₂ (mol%) 組成の酸化物融体を、図中に示す温度から急冷した試料の研磨面のSEM像およびXRDパターンを示す。図より、液相線温度以上の1600℃から急冷した試料では、SEM像から結晶の晶出は認められず、XRDパターンは非晶質特有のハローパターンを示しており、均一なガラスであることがわかった。一方、電気容量が急激に減少した1360℃から急冷した試料には、SEM像からわかるように多量の結晶が存在しており、XRDパターンからCaO・SiO₂結晶が晶出していることがわかった。

以上のことから、電気容量が急激に低下する温度を「結晶化開始温度」として検出できることが明らかとなった。

3. 結晶化挙動に及ぼす攪拌の影響

実際の高温プロセス、特に乾式金属製錬分野において、酸化物融体（スラグ・フラックス）は静止した状態で用いられることはほとんどなく、何らかの外力、すなわち攪拌状態において使用されている。しかしながら、これまで行われてきた過冷却酸化物融体の結晶化挙動に関する研究のほとんどは、静止状態で行われており、実際の高温プロセスでのスラグ・フラックスの結晶化挙動を適確に評価しているとは言い難い。

前章においてはFig.1に示した装置で、過冷却酸化物融体の結晶化を検出できることを示した。ここでは、Fig.1中の上部に示した速度可変モーターを用いてPt-20mass% Rh製ロッドを回転させることによって、高温融体に攪拌を与えながら電気容量を測定した例²¹⁾を紹介する。なお、速度可変モーターの下部に設置したスリッピング（ブラシ）によって回転軸からの電気信号を捉えることが可能になっている。

Fig.4にFig.2の場合と同様に、1600℃において均一に溶融した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。前述の様に静止状態（0rpm）であれば電気容量が急激に低下する「結晶化開始温度」は1360℃であったが、30rpmの回転攪拌を与えた場合の「結晶化開始温度」は1420℃、60rpmの場合の「結晶化開始温度」は1460℃、90rpmの場合の「結晶化開始温度」は1470℃になることがわかった。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

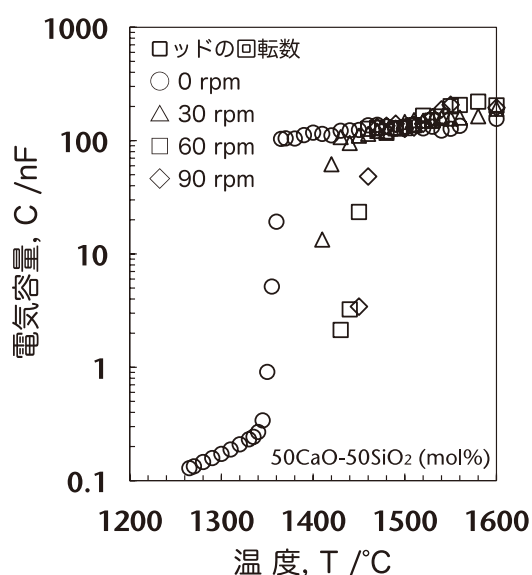


Fig.4 Temperature dependence of capacitance for 50CaO-50SiO₂ melts with various revolution speeds.

わかった。

以上の結果より、過冷却酸化物融体の電気容量測定時に回転攪拌を与えることにより、電気容量が急激に減少する温度、すなわち「結晶化開始温度」が上昇することが明らかとなった。このことは、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により、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。これは、デンドライト結晶（Fig.3参照）のように結晶成長が拡散律速で進行する場合、攪拌を与えることによって結晶成長に必要な拡散距離が短くなることによるためであると考えている。

4. 連続冷却過程における粘度と電気容量の関係

一般に、均一融体はニュートンの粘性法則に従い、ニュートン流体としての挙動を示す。しかし、結晶の晶出に伴って粘度が急激に上昇し、非ニュートン流体へと変わることが知られている²⁰⁾。そこで、ここでは連続冷却過程における粘度と電気容量の温度依存性の結果の一例を示す。なお、粘度の測定には、ルツボ回転式粘度測定装置を用いた。装置の詳細については文献²⁶⁾で報告している。

Fig.5に、1600℃において均一に溶融した50CaO-50SiO₂ (mol%) 組成の酸化物融体を、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、60rpmの回転数でロッドを回転させた際の粘度と電気容量の温度依存性を示す。なお、図中の点線は粘性挙動がニュートン性から非ニュートン性へと遷移する温度²⁰⁾（ずり速度によって粘度が変化する温度）であり、黒線で示した曲線は液相線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回帰した曲線である。これより、電気容量が急激に低下する「結晶化開

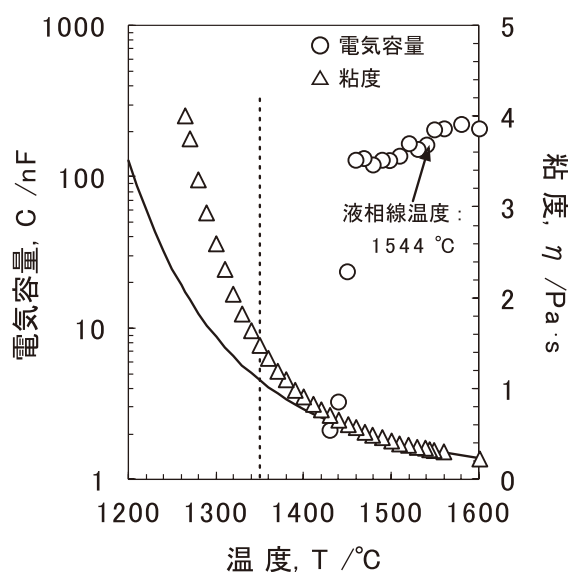


Fig.5 Temperature dependence of viscosity and capacitance for 50CaO-50SiO₂ melts with revolution speed of 60 rpm.

始温度」は、粘性流動がニュートンから非ニュートンへと遷移する温度より高いことがわかる。これは、融体が過冷却状態となって結晶が晶出し始めても、急激に粘度が上昇する非ニュートン流体にならないことを示している。つまり、結晶の晶出にともない粘度が急激に上昇する現象は、ある程度の結晶化率を越えないと生じないと考えられる。

5. モールドフラックスの結晶化挙動

鉄鋼製錬プロセスにおける連続鋳造では、モールドフラックスは鑄型振動などの外力場下に存在し、鑄型-熔融酸化物間の潤滑を維持するために必要なモールドフラックスの粘度はその結晶化率によって著しく変化する。そこで、ここではCaO-SiO₂-CaF₂系融体²⁷⁾の連続冷却過程における電気容量測定による結晶化の検出と結晶化挙動に及ぼす攪拌の影響を紹介する。

5-1. 電気容量測定による結晶化の検出

Fig.6に、乾燥 Ar 雰囲気下の静止状態 (0rpm) で、51.8 CaO-43.2SiO₂-5CaF₂ (mol%) 組成の融体を冷却速度50°C /hで連続冷却した際の電気容量の温度依存性を、状態図上の液相線温度とともに示す。図より、融体の連続冷却過程において、液相線温度以上では電気容量はほとんど変化しておらず、液相線温度以下の温度で比較的緩やかな電気容量の減少と、その後の急激な電気容量の減少が見られることがわかる。このような、二段階の電気容量の減少傾向は、45.0CaO-45.0SiO₂-10.0CaF₂ (mol%) および49.1CaO-40.9SiO₂-10CaF₂ (mol%) 組成の融体の連続冷却過程においても観察された。

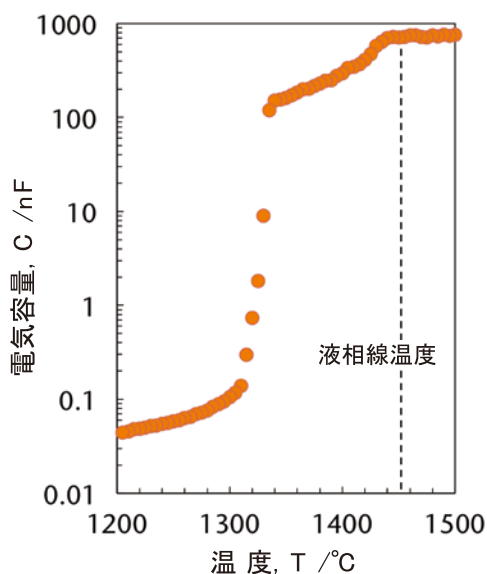


Fig.6 Temperature dependence of capacitance for 51.8CaO-43.2SiO₂-5CaF₂ melts without revolution.

Fig.7に51.8CaO-43.2SiO₂-5CaF₂ (mol%) 組成の融体の連続冷却過程において、Fig.6に示した電気容量の値が低下した一段目の1420°C、および二段目の1340°Cから急冷した試料のXRDによる分析結果を示す。XRDパターンより、この組成の融体の連続冷却過程における一段目の電気容量の減少は初晶としてCaO・SiO₂が晶出したことによるもので、二段目の電気容量の減少は3CaO・2SiO₂・CaF₂が晶出したことによるものであることがわかった。その他の2組成についても、同様の結晶が同様の順番で晶出することが確認された。

Fig.8に、乾燥 Ar 雰囲気下の静止状態 (0rpm) で、52.5CaO-37.5SiO₂-10CaF₂ (mol%) 組成の融体を冷却速度50°C /hで連続冷却した際の電気容量の温度依存性を、状態図上の液相線温度とともに示す。図より、Fig.6と同様に融体の連続冷却過程において、液相線温度以上では電気容量はほとんど変化しておらず、液相線温度以下の温度で比較的緩やかな電気容量の減少と、その後の急激な電気容量の減少が見られることがわかる。電気容量の同様の温度依存性の傾向は、46.4CaO-38.6SiO₂-15.0CaF₂ (mol%) 組成の融体の連続冷却過程において観察された。

Fig.9に52.5CaO-37.5SiO₂-10CaF₂ (mol%) 組成の融体の連続冷却過程において、Fig.8に示した電気容量の値が低下した一段目の1360°C、および二段目の1340°Cから急冷した試料のXRDによる分析結果を示す。XRDパターンより、この組成の融体の連続冷却過程における一段目の電気容量の減少は初晶として3CaO・2SiO₂・CaF₂が晶出したことによるもので、二段目の電気容量の減少は、CaO・SiO₂が晶出したことによるものであることがわかった。

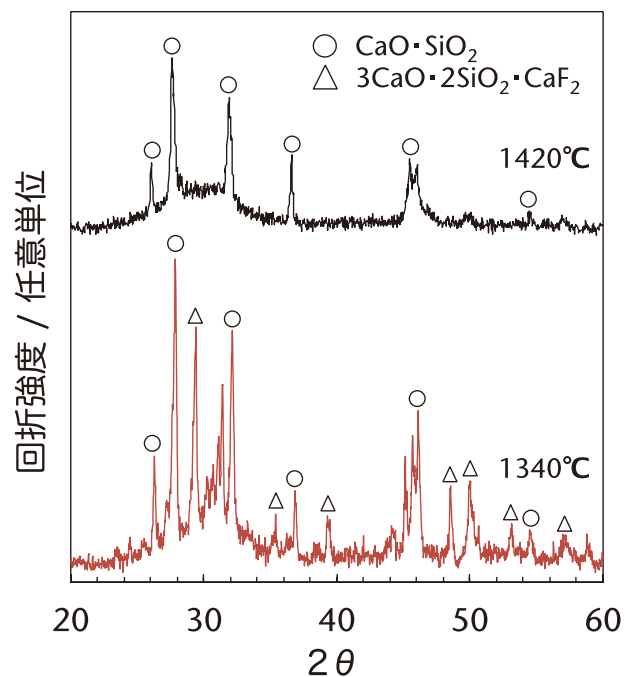


Fig.7 XRD patterns of 51.8CaO-43.2SiO₂-5CaF₂ samples quenched at given temperatures shown.

た。その他の組成についても、同様の結晶が同様の順番で晶出することが確認された。

以上のことより、電気容量の測定により、異なる二種類の結晶の晶出温度を検出できることがわかった。

5-2. 結晶化挙動に及ぼす攪拌の影響

Fig. 10にFig.6の場合と同様に、1500℃において均一に溶解した51.8CaO-43.2SiO₂-5CaF₂ (mol%) 組成の融体に対して、乾燥 Ar 雰囲気において冷却速度50℃ /hで連続冷却しながら、種々の一定の速度 (0, 45, 90rpm) でロッドを回転させた際の電気容量の温度依存性を測定した結果を示す。図より、ルツボ回転数 (ずり速度) の増加に

伴い、結晶化が促進され、初晶の晶出温度 (結晶化開始温度) が上昇していることがわかった²⁷⁾。このような、ルツボ回転数の増加に伴う結晶化の促進傾向は、45.0CaO-45.0SiO₂-10.0CaF₂ (mol%) および49.1CaO-40.9 SiO₂-10CaF₂ (mol%) 組成の融体の連続冷却過程においても観察された。

Fig. 11にFig.8の場合と同様に、1500℃において均一に溶解した52.5CaO-37.5SiO₂-10CaF₂ (mol%) 組成の融体に対して、乾燥 Ar 雰囲気において冷却速度50℃ /hで連続冷却しながら、種々の一定の速度 (0, 45, 90rpm) でロッドを回転させた際の電気容量の温度依存性を測定した結果を示す。図より、ルツボ回転数 (ずり速度) の増加

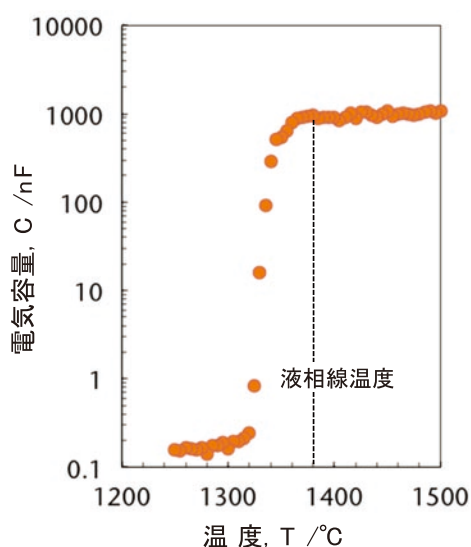


Fig.8 Temperature dependence of capacitance for 52.5CaO-37.5SiO₂-10CaF₂ melts without revolution.

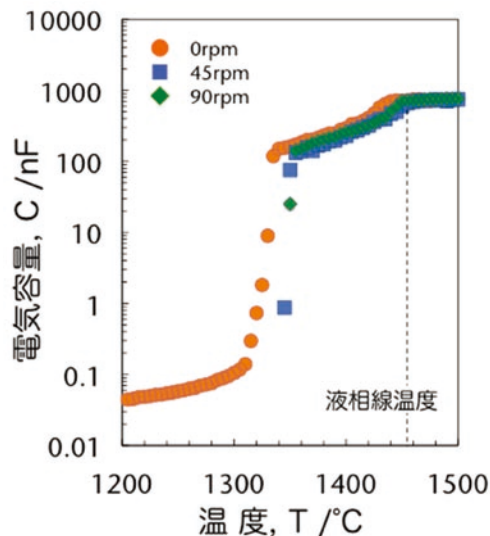


Fig.10 Temperature dependence of capacitance for 51.8CaO-43.2SiO₂-5CaF₂ melts with various revolution speeds.

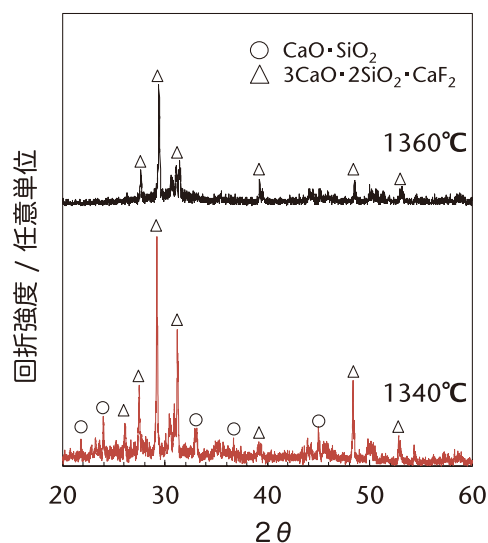


Fig.9 XRD patterns of 52.5CaO-37.5SiO₂-10CaF₂ samples quenched at given temperatures shown.

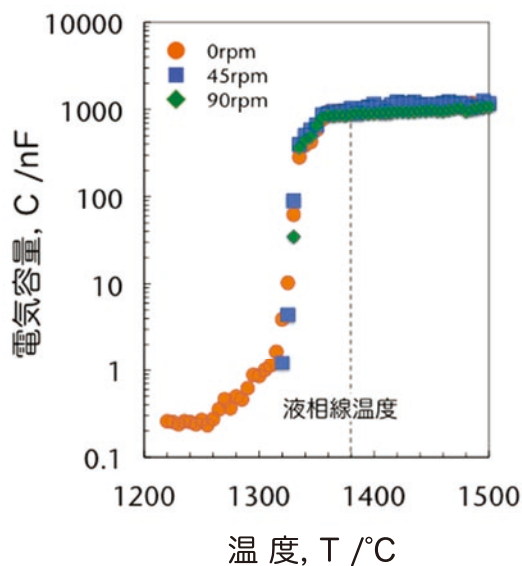


Fig.11 Temperature dependence of capacitance for 52.5CaO-37.5SiO₂-10CaF₂ melts with various revolution speeds.

に伴う結晶化の促進, すなわち初晶の晶出温度 (結晶化開始温度) の上昇は観察されなかった. 46.4CaO-38.6SiO₂-15.0CaF₂ (mol%) 組成の融体の連続冷却過程においても同様に, 初晶の晶出温度 (結晶化開始温度) の上昇は観察されなかった.

Fig.12に, 静止状態 (0rpm) において, 51.8CaO-43.2SiO₂-5CaF₂ (mol%) 組成の融体を連続冷却した際に, 電気容量の値が低下した一段目の1420℃から急冷した試料, および52.5CaO-37.5SiO₂-10CaF₂ (mol%) 組成の融体を連続冷却した際に, 同様に電気容量の値が低下した一段目の1360℃から急冷した試料のSEM像を示す. これらのSEM像より, 初晶がCaO・SiO₂で dendritic 状である場合, 結晶成長が拡散律速で進行するため, 攪拌を与えることによって結晶化が促進 (結晶化開始温度の上昇) されたと推定される. 一方, 初晶が3CaO・2SiO₂・CaF₂で結晶形態が平滑な界面を持つfacet 状である場合は, 結晶成長が界面律速で進行するため, 攪拌を与えることによる結晶化の促進 (結晶化開始温度の上昇) は観察されなかったものと推定される.

以上のことより, 酸化物融体の連続冷却過程における電気容量測定により, 過冷却酸化物融体の電気容量が初めに低下する温度として「結晶化開始温度」を高温でin-situに

測定でき, さらに異なる二種類の結晶の晶出温度を検出できることがわかった. また, dendritic 状の結晶は結晶成長が拡散律速で進行するため, 回転攪拌を与えることにより, 結晶化が促進 (結晶化開始温度の上昇) されることが明らかとなった.

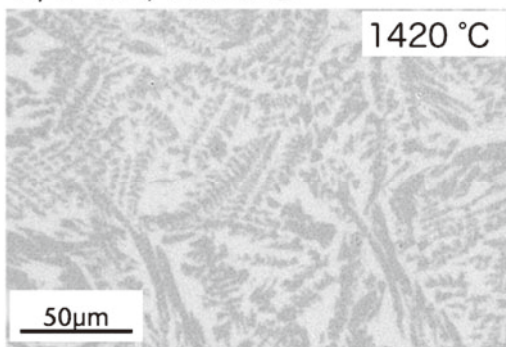
6. おわりに

電気容量測定による過冷却融体の結晶化挙動の検出, および攪拌場が結晶化挙動に与える影響について紹介した. 現在は, 粘度・電気容量同時測定法の確立を行っている. また, 電気容量測定装置の電極の幾何学形状から決定した電気容量モデルを, 室温における水系サスペンション, および高温下における酸化物融体系サスペンションの電気容量を実測することにより検証し, 高温in-situに過冷却酸化物融体の結晶化率を定量化可能な手法の確立に取り組んでいる. さらに, 電気容量は交流回路が生み出すパラメータの一つに過ぎないため, 他の測定可能な値に視野を広げ, さらに幅広く様々なアプリケーションを見据えた研究を推進したいと考えている.

参考文献

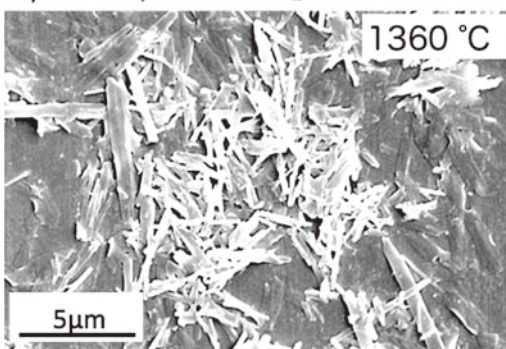
- 1) R. Yamanaka, K. Ogawa, H. Iritani and S. Koyama: *ISIJ Int.*, **32** (1992), 136.
- 2) E. Andersson and D. Sichen: *Steel Reserch Int.*, **80** (2009), 544.
- 3) D. Elwell, P. Capper and C. M. Lawrence: *J. Cryst. Growth*, **24/25** (1974), 651.
- 4) H. Y. Chang, T. F. Lee and T. Ejima: *Trans. ISIJ*, **27** (1987), 797.
- 5) K. C. Mills: *ISIJ Int.*, **33** (1993), 148.
- 6) N. Saito, S. Yoshimura, S. Haruki, Y. Yamaoka, S. Sukenaga and K. Nakashima: *ISIJ Int.*, **95** (2009), 282.
- 7) L. W. Coughanour, L. Shartsis and H. F. Shermer: *J. Am. Ceram. Soc.*, **41** (1958), 324.
- 8) S. Hara and K. Ogino: *Can. Metal. Quart.*, **20** (1981), 113.
- 9) H. Kania, K. Nowacki and T. Lis: *Metalurgija*, **52** (2013), 204.
- 10) M. Askari and A. M. Cameron: *Can. Metal. Quart.*, **30** (1991), 207.
- 11) P. Vadasz, M. Havlik and V. Danek: *Can. Metal. Quart.*, **39** (2000), 143.
- 12) E. J. Jung and D. J. Min: *Steel Reserch Int.*, **83** (2012), 705.

C/S=1.2, 5%CaF₂:



初晶CaO・SiO₂

C/S=1.4, 10%CaF₂:



初晶3CaO・2SiO₂・CaF₂

Fig.12 SEM images of primary crystals of 51.8CaO-43.2SiO₂-5CaF₂ and 52.5CaO-37.5SiO₂-10CaF₂ samples quenched at given temperatures shown.

- 13) A. Nagashima: *Int. J. Theor. Phys.*, **11** (1990) , 417.
- 14) M. Hayashi, H. Ishii, M. Susa, H. Fukuyama and K. Nagata: *Phys. Chem. Glasses*, **42** (2001) , 6.
- 15) Y. Kang, J. Lee and K. Morita: *Metall. Mater. Trans. B*, **44B** (2013) , 1321.
- 16) N. Siddiqi, B. Bhoi, R. K. Paramguru, V. Sahajwalla and O. Ostrovski: *Ironmaking Steelmaking* , **27** (2000) , 367.
- 17) J. Y. Choi and H. G. Lee: *ISIJ Int.*, **43** (2003) , 204.
- 18) Z. Yuan, Y. Wu, H. Zhao, H. Matsuura and F. Tsukihashi: *ISIJ Int.*, **43** (2013) , 1348.
- 19) M. Suzuki, H. Mizukami, T. Kitagawa, K. Kawakami, S. Uchida and Y. Komatsu: *ISIJ Int.*, **31** (1991) , 254.
- 20) 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.
- 21) N. Saito, K. Kusada, S. Sukenaga, Y. Ohta and K. Nakashima: *ISIJ Int.*, **52** (2012) , 2123.
- 22) H. Yuan, Q. Liang and X. Gong: *J. Am. Soc.*, **26** (2012) , 3717.
- 23) S. Haruki, S. Sukenaga, N. Saito and K. Nakashima: *High Temp. Mater. Process*, **30** (2011) , 405.
- 24) M. Susa, A. Kushimoto, R. Endo and Y. Kobayashi: *ISIJ Int.*, **51** (2011) , 1587.
- 25) Y. Ohta, M. Kitayama, K. Kaneko, S. Toh, F. Shimizu and K. Morinaga: *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** (2005) , 1634.
- 26) N. Saito, N. Hori, K. Nakashima and K. Mori: *Metall. Mater. Trans. B*, **34B** (2003) , 509.
- 27) Y. Harada, K. Kusada, S. Sukenaga, Y. Yamarura, Y. Ueshima, T. Mizoguchi, N. Saito, and K. Nakashima: *ISIJ Int.*, **54** (2014) , 2071.