

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630339

研究課題名(和文)電気容量測定による多相共存酸化物融体における粘性および結晶化挙動の同時検出

研究課題名(英文)Quantitative Analysis for Crystallinity of Super-cooled Oxide Melt Characterized by Electrical Capacitance Measurement

研究代表者

齊藤 敬高 (Saito, Noritaka)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：80432855

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電極の幾何学形状から決定した電気容量モデルを高温下において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に結晶化率を定量化可能な手法を開発した。ルツボおよびロッドの幾何学的形状から算出した電気容量モデルは、比誘電率が既知の複数の液体をロッドの浸漬深さを変化させて電気容量を測定した結果、実測値を非常に良く再現することが明らかになった。高温における融体の固相率を変化させて電気容量を測定した結果、比誘電率の固相率依存性はNielsenの式に従った。これらの結果より、結晶化率を高温in-situに定量化することが可能であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：A novel- and in situ- quantifying method for the crystallinity of super-cooled silicate melts was proposed by the measurement of their electrical capacitance. It is well known that the electrical capacitance of ionic liquids is generally much higher than that of solids. These differences were exploited as a sensitive indicator of the crystallization of silicate melts in an experimental furnace equipped with an electrical capacitance measuring system. For the calibration of electrode composition employed, a theoretical capacitance model based on the dimensions of electrodes was proposed. For the estimation of crystallinity in super-cooled silicate melts, Nielsen's equation was employed, which can allow us to calculate the dielectric constant of silicate-based suspension. Consequently, the calculated capacitance values successfully reproduced the experimental values at h.t., which suggests capacitance can provide crystallinity of silicate melt at elevated temperature.

研究分野：融体物理化学

キーワード：電気容量 酸化物融体 結晶化 結晶化率 粘性

1. 研究開始当初の背景

各種基盤金属材料の高温冶金プロセスや固体廃棄物（一般・産業廃棄物および放射性廃棄物を含む）の熔融高減容プロセスにおいて、生成・排出する酸化物（スラグ）融体は均一ではなく、固体結晶や、場合によっては気体を含む多相が入り乱れる複雑な流体を形成している。また、これら多相共存融体の流動特性である粘度は、もちろん温度や組成によって大幅に変化するが、それ以上に混入する異相の割合や形状等に大きく影響を受け桁違いに増大することが知られている（e.g. Haruki et al. High Temp. Mater. Proc. 30(2011), 405）。

したがって、これら酸化物融体の過冷却領域における結晶化挙動はこれまでに、ルツボを使った熱処理（e.g. Mizuno et al. ISIJ Int., 48(2008), 277）やHot-Thermocouple法（e.g. Yanagase et al. Metall, 36(1982), 540）、DTA（e.g. Dubrawski et al. J. Therm. Anal., 40(1993), 329）などにより幅広く調査されてきた。しかしながら、前述のように融体の流動を司る粘性と結晶化挙動の関係を系統的に調査した研究は非常に少なく、関連の高温プロセスの最適化や諸現象の解明に歯止めが掛かっている状態である。

2. 研究の目的

本研究課題の第一の目的は、過冷却領域における酸化物融体の粘性とその粘性に重大な影響を与える結晶化挙動を同時に検出することのできる手法を構築し、これまで別々に多大な労力をつぎ込み評価されてきた二つの性質をコンビナトリアルに、かつ定量的に評価することにある。

研究代表者はこれまでにルツボによる熱処理やHot-Thermocouple法によって過冷却酸化物融体の結晶化挙動を、ルツボ回転法により高温下における粘度を測定し、組み合わせることによって融体中における晶出結晶が粘度に与える影響を定量的に評価してきた（齊藤ら 鉄と鋼95(2009), 282）。しかしながら、2種類の独立した高温実験を別々に行い、組み合わせる1つの現象を明らかにするのは熱履歴やサンプルの均一性等、種々のクリアすべきハードルがあるが、なりよりも時間と労力を浪費していると感じている。

このような背景から問題をクリアする第一歩として、研究代表者はこの頃、イオン性の融体と固体結晶の誘電率の差を利用して、過冷却酸化物融体の結晶化挙動を高温in-situでかつ高精度に検出することに成功した（Saito et al. ISIJ Int. 52(2012), 2123）。これによって、結晶の晶出開始点を決定するのに、まず高温で熱処理したサンプルを急冷し、SEMやXRDを用いて観察するといった、従来の手法を覆した。本研究においてはこの手法に加えて、研究代表者の研究グループで長年ノウハウを蓄積してきたルツボ回転

法による粘度測定を組み合わせ、過冷却酸化物融体の粘性および結晶化挙動を同時に、かつ高温in-situに評価することのできる装置を試作する。

3. 研究の方法

第一年度は「粘度・電気容量同時測定装置」を建造した。装置中央部に位置する電気炉（申請設備）内にサンプル融体を満たしたPt-20Rh製ルツボを高温下でスピードコントロールモーターによって回転させる。その後、Pt-20Rh製ロッドを融体に浸漬させることによって粘性抵抗によるトルクが発生し、このトルクを装置上部に設置した回転型差動トランス（申請設備）を中心とした検出機構によって粘度に変換する。一連の粘度測定手法は既に完成されており十分なノウハウを有している（e.g. Saito et al. Metall. Mater. Trans. 34B(2003) 509）。また、装置下部には融体の電気容量測定するための機構を設置する。本装置では電気容量を測定するための電極対の一方がルツボ壁、もう一方が融体に浸漬したロッドである。したがって、双方を交流回路のリアクタンスからキャパシタンス（電気容量）を測定するLCRメーター（申請設備）に接続する必要がある。ロッドはサンプル融体の粘性抵抗によってねじれる程度であり、比較的容易に接続可能であるが、ルツボは高温下（ $\sim 1600^{\circ}\text{C}$ ）で回転（ $\sim 120\text{rpm}$ ）しており、直接導線を接続することが不可能である。そこで、ルツボ中心下部にPt導線を接続し、アルミナ製の回転軸内を室温領域まで延長する。その後、回転体（この場合、Pt導線）から測定電流を検出するスリップリング（銀ブラシ）を介して、LCRメーターに接続することによって融体の電気容量を測定する。なお、本装置の高温部は装置の上下端を水冷キャップで覆うことにより、炉内雰囲気ガスにおける酸素分圧等の厳密なコントロールが可能となっており、揮発しやすいフッ化物やRedox平衡を示す遷移金属酸化物を含む融体においても、高精度に粘性および結晶化挙動を評価することが可能である。

第二年度は前年度に建造した「粘度・電気容量同時測定装置」の室温および高温における検定を経て、実際の高温酸化物融体の測定を行った。粘度測定装置として、室温において粘度既知の標準物質（シリコンオイル）を用いた実験条件（ルツボ回転数、ロッド浸漬深さ等）の決定を行う。その後、高温において英国物理研究所（NPL）の制定する高温用粘度標準物質であるSRM2スラグの測定を行い装置の検定を行った。また、電気容量測定装置としては、まず常温において誘電率が既にわかっている液体の電気容量を系統的に測定し、LCRメーターにより検出される電気容量との差異を評価する。この時、計算値はFigure1に示すモデルによって電気容量（ C_{total} ）を算出する。その後、誘電率既知の

固体を上記の液体に分散させ誘電率，固相率，および形状（可能であれば）を変化させたサスペンションを作製し，電気容量と含有する固体量に関する検量線を制定する．これによって，高温実験において電気容量の変化から，過冷却酸化物融体中の結晶相の割合（結晶化率）を高温in-situに同定することができる．

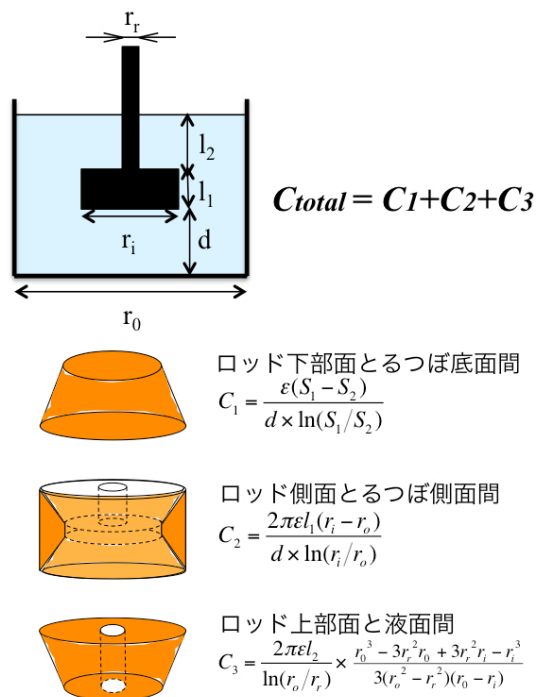


Figure 1 Schematic of electrical capacitance model in accordance with the dimensions of Pt-20Rh electrode.

4. 研究成果

Figure1に示した理論モデルの妥当性を検証するために，誘電率が既知の液体（超純水，メタノールおよび2-プロパノール）の電気容量を種々のロッド浸漬深さ（4-16mmまで2mmごと）において測定した結果をFigure2に示す．なお，図の縦軸は実測値，横軸はモデルによる計算値である．Figure2(a)より，実測値は計算値に対して良好な直線関係を示しているものの，104pF程度の切片を有することがわかった．ここで，本測定装置の浮遊容量（ロッドを液体に浸漬させず，回路を形成しない状態で電気容量を測定して得られた値，つまりは装置およびインピーダンスアナライザーに起因する値）を考慮し，実測値から差し引くとFigure2(b)に示す関係が得られた．これより，実測値と計算値はほぼ原点を通る傾きが1.0066の直線関係を示すことがわかった．これは，本研究において策定した電気容量の幾何学モデルが妥当であることを示している．

策定した電気容量モデルの高温における適用性を調査するために，酸化物融体系サスペンションの電気容量を測定し，モデルとの比

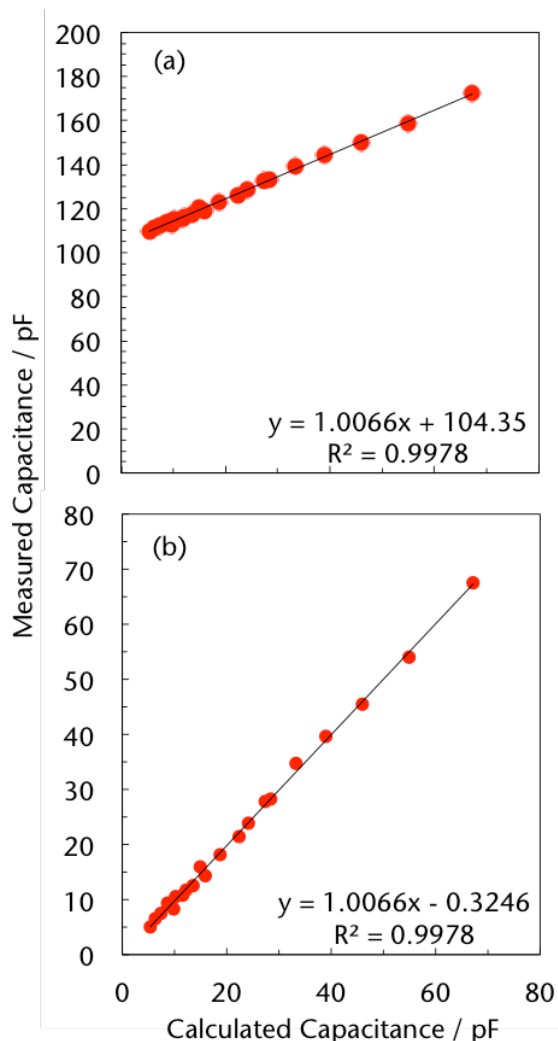


Figure 2 Comparison of measured and calculated capacitance in accordance with the model proposed in the present study, (a) raw data, and (b) calibrated data with stray capacity of the measuring system.

較を行った．具体的には所定組成の均一な酸化物融体を液相線温度以下，ガラス転移温度以上の過冷却温度領域において保持しながら電気容量を測定し，平衡状態図からその温度における固相率を決定した後，サスペンションの比誘電率および電気容量モデルの適用性を調査した．

CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系の平衡状態図をFigure3に示す．これより，本研究において組成選択した45.0CaO-45.5SiO₂-2.3Al₂O₃-7.2MgO(mol%)の液相線温度は1400°C，また固相率が10，20および40%となる温度はそれぞれ，1387°C，1370°Cおよび1320°Cであることがわかる．Figure4に測定結果の一例として，平衡時の固相率（結晶化率）が10%である1387°Cにおいて等温保持した際の電気容量の変化を示す．これより，保持時間が3時間程度までは電気容量の減少が見られるが，およそ3-4時間保持した時点において電気容量の減少は見られなくなり，その後ほとんど変化しないことがわかった．したがって，この条件下においては過冷

却酸化物融体を6時間保持することによって結晶化は平衡に達したと考えられる。

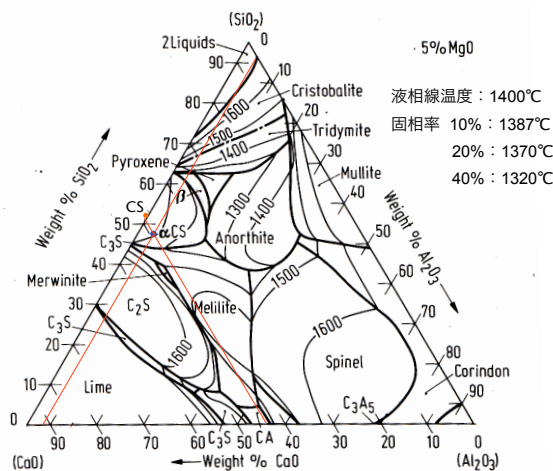


Figure 3 The phase diagram of CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO system in mass% with 5mass% MgO.

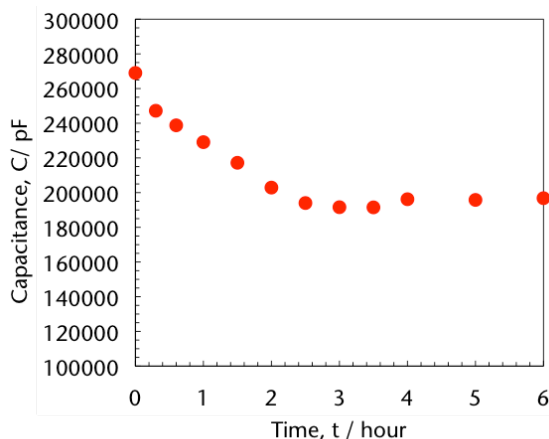


Figure 4 Time change of capacitance of 45.0CaO-45.5SiO₂-2.3Al₂O₃-7.2MgO (mol %) super-cooled oxide melt at 1387 °C.

ここで、Figure5に45.0CaO-45.5SiO₂-2.3Al₂O₃-7.2MgO(mol%)を種々の保持温度において6時間保持した際の電気容量の値と、平衡状態図から読み取った各温度における固相率の関数を示す。なお、電気容量の計算に際して、液相側の比誘電率は1450°Cにおいて6時間保持した時の電気容量とモデルから逆算した値を用い、また晶出したと考えられるCaO・SiO₂の比誘電率は8.6とした。Figure5より、常温における水-酸化物系サスペンションと同様に、固相率が上昇するにしたがってCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系融体のサスペンションの電気容量は減少することがわかった。また、(1)式に示すNielsenの式によって非常に良く再現することができた。

$$\epsilon^n = V_1(\epsilon_1)^n + V_2(\epsilon_2)^n \dots (1)$$

ここで、 ϵ : 二相混合物の比誘電率, ϵ_1 : 第1相の比誘電率, ϵ_2 : 第2相の比誘電率, V_1 : 第1相の体積分率, V_2 : 第2相の体積分率および n : 無次元数である。なおFigure5において、Nielsenの式中の無次元数 n の値は1/3を適用した。ここで、無次元数 n について、融体中の結晶を通過する電流の伝播のメカニズムにより決まる定数であることが知られている。 $n=1$ は第2相が電流の伝播方向に対して垂直に分布している場合に成立し、 $n=-1$ は第2相が電流の伝播方向に対して平行に分布している時に成立する。今回適用した $n=1/3$ はLooyengaが提唱した値であり、第2相がランダムに分布している時に成り立つ。

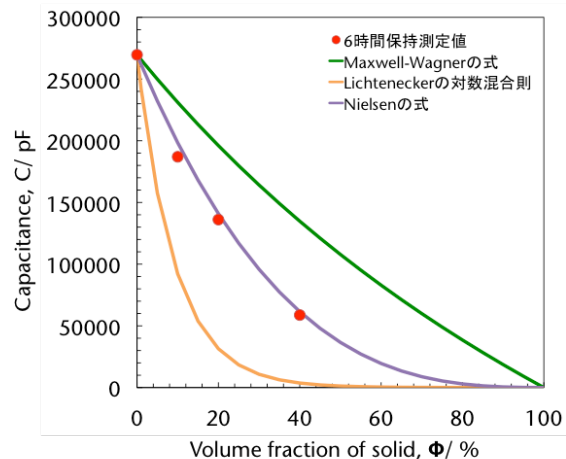


Figure 5 Capacitance of 45.0CaO-45.5SiO₂-2.3Al₂O₃-7.2MgO (mol%) suspension as a function of the crystallinity, in comparison with the calculated using with various dielectric constant models.

これらの結果より、酸化物融体-酸化物結晶系のサスペンションにおいても比較的単純な電気容量の幾何学的モデルと、Nielsenの式によって算出したサスペンションの比誘電率を組み合わせることによって、過冷却酸化物融体中における固相率(結晶化率)を高温 in-situに定量化することが可能であることが

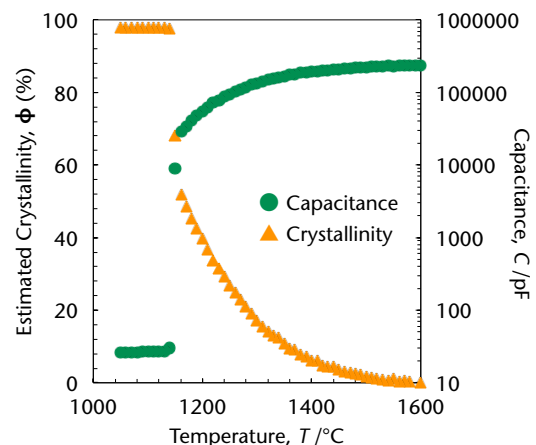


Figure 6 A typical result of in-situ measurement for the crystallinity of CaO-SiO₂ super-cooled liquid at a constant cooling rate 5K/min.

明らかとなった。

Figure6にCaO-SiO₂系過冷却融体中における結晶化率を本研究において確立した手法によって、高温In-situで定量化した結果を示す。なお、1600°Cからの冷却速度は5K/minであった。これより、冷却過程にともなう結晶化率の変化を即座に定量化できることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

1. “Effects of Agitation and Morphology of Primary Crystalline Phase on Crystallization Behavior of CaO-SiO₂-CaF₂ Supercooled Melts”
Yusuke HARADA, Kakeru KUSADA, Sohei SUKENAGA, Hideaki YAMAMURA, Yoshiyuki UESHIMA, Toshiaki MIZOGUCHI, Noritaka SAITO, and Kunihiko NAKASHIMA
ISIJ International 54 [9] pp.2071-2076 (2014).

〔学会発表〕 (計 13 件)

1. “Effect of Agitation on Crystallization Behavior of Molten Calcium Silicates Characterized by Electrical Capacitance Measurement”
Noritaka SAITO, Sohei SUKENAGA, and Kunihiko NAKASHIMA
ISIJ-VDEh-Jernkontoret Joint Symposium (The 14th ISIJ-VDEh Seminar, The 8th Japan-Nordic Countries Joint Symposium on Science and technology of Process Metallurgy), Osaka University, Japan, 2013.4.14-16.
2. “CaO-SiO₂-CaF₂系過冷却融体の結晶化挙動に及ぼす攪拌の影響”
原田祐亮, 助永壮平, 齊藤敬高, 中島邦彦
資源・素材学会九州支部 平成25年度春季例会, 熊本大学, 2013.5.31.
3. “電気容量測定による結晶化率の定量化”
齊藤敬高
日本鉄鋼協会高温プロセス部会高温物性値フォーラム 日本熱物性学会研究分科会 平成25年度第1回研究会, 熱海ニューフジヤホテル, 2013.6.28-29.
4. “Effect of agitation on crystallization behavior of super-cooled melts characterized by electrical capacitance measurement”
Noritaka SAITO, Sohei SUKENAGA, Yoshio OHTA, and Kunihiko NAKASHIMA
166th ISIJ Meeting, International Organized Session High Temperature Processes,

Innovations in measurement of high temperature property and application to materials production process, Kanazawa, Japan, 2013.9.17-19.

5. “Crystallization and Rheological Behavior of Calcium Silicate Melts under Shear Stress”

Noritaka SAITO, Sohei SUKENAGA, and Kunihiko NAKASHIMA

10th Asian Thermophysical Properties Conference (ATPC2013), Jeju, Korea, 2013.9.29-10.3.

6. “溶融スラグの静電容量測定による結晶化挙動の評価”

齊藤敬高

平成25年度 第6回材料プロセス談話会 特別講演会, 新日鐵住金株式会社大分製鉄所, 2013.12.12.

7. “電気容量測定による過冷却酸化物融体の結晶化率定量化”

齊藤敬高

日本実験力学会マテリアル反応工学分科会平成25年度第1回研究講演会「マ

- ルチメタラジー研究会」，九州大学，
2014.3.10.
8. —澤村論文賞受賞講演—招待講演—
“Effect of agitation on crystallization
behavior of CaO–SiO₂–R₂O (R = Li, Na, or
K) system characterized by electrical
capacitance measurement”
齊藤敬高，草田翔，助永壮平，太田能
生，中島邦彦
日本鉄鋼協会 第167回春季講演大会予告
セッション「高温融体の物理化学的性
質」，東京工業大学，2014.3.21-23.
9. “過冷却酸化物融体の粘性および結晶化
挙動同時評価”
齊藤敬高，原田祐亮，坂口祥也，中島
邦彦，山村英明，上島良之，溝口利明
日本鉄鋼協会 第167回春季講演大会予告
セッション「高温融体の物理化学的性
質」，東京工業大学，2014.3.21-23.
10. “電気容量測定による過冷却酸化物融体
の結晶化率定量化”
原田祐亮，中島邦彦，齊藤敬高
日本鉄鋼協会 第167回春季講演大会予告
セッション「高温融体の物理化学的性
質」，東京工業大学，2014.3.21-23.
11. “Effects of Agitation on Crystallization
Behavior of CaO–SiO₂–CaF₂ Supercooled
Melts”
Noritaka SAITO, Kunihiko NAKASHIMA,
Hideaki YAMAMURA, Yoshiyuki
UESHIMA, and Toshiaki MIZOGUCHI
The 5th Australia-China-Japan Joint
Symposium on Iron and Steelmaking,
Tohoku University, Sendai, Japan
2014.10.20-21.
12. “CaO-SiO₂-CaF₂-Al₂O₃ 系過冷却フラック
スの粘性および結晶化挙動同時評価”
坂口祥也，齊藤敬高，中島邦彦，花尾
方史
第35回日本熱物性シンポジウム，東京工
業大学，2014.11.22-24.
13. “電気容量測定による過冷却酸化物融体
の結晶化率定量化”
齊藤敬高，中島邦彦
日本学術振興会 製鋼第19委員会 反応プ
ロセス研究会，九州大学，2015.1.20.

〔図書〕 (計 0 件)
〔産業財産権〕
○出願状況 (計 0 件)
○取得状況 (計 0 件)
〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

齊藤 敬高 (Noritaka Saito)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：80432855