

マルチアニオン融体の非ニュートン性を発現する化学結合種の解明

研究代表者 東北大学多元物質科学研究所 准教授 助永 壮平
共同研究者 東北大学大学院工学研究科 大学院生 橋本 一輝
共同研究者 東北大学多元物質科学研究所 技術職員 田代 公則
共同研究者 東北大学多元物質科学研究所 教授 柴田 浩幸

1. 緒言

鋼の連続鋳造プロセスにおいて、半製品である鋳片表面近傍の非金属介在物や気泡性欠陥、微細な割れを防ぐことが、高品質な鋼の高効率製造に直結する。これらの欠陥低減には、「モールドフラックスの溶鋼への巻き込み」や「鋳型—鋳片間の潤滑不良」の抑制が効果的であり、フラックスの粘度が重要なパラメータとなる。穏やかな剪断速度下で粘性が高く(モールドフラックス巻き込み低減)、鋳型と鋳方のように剪断速度が大きい条件化で低粘性(潤滑性良好)を示すフラックスが開発できれば、鋳片品質向上につながることは間違いない(図1¹⁾)。このようなレオロジー特性は、シアシニング(Shear Thinning)と呼ばれ窒素やフッ素を含む多成分系ケイ酸塩融体(以下、『マルチアニオン融体』)の一部で、

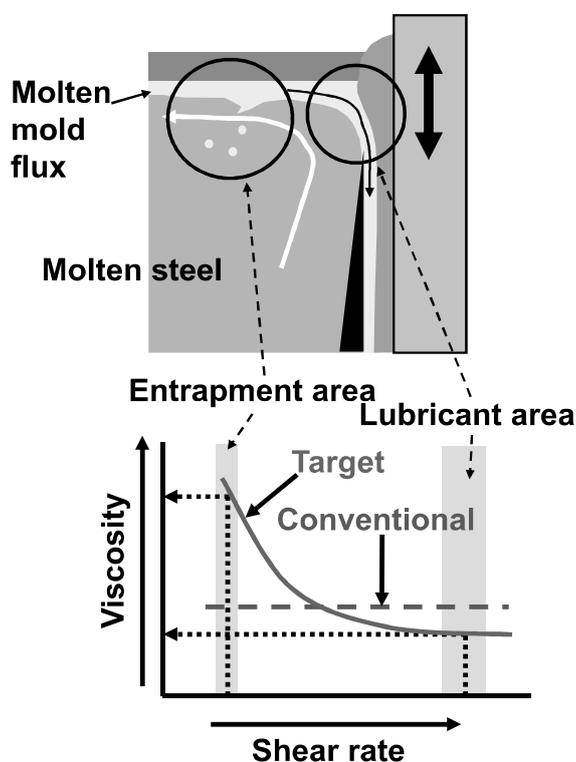


図1 連続鋳造鋳型内でのモールドフラックスの理想的な粘性挙動¹⁾

報告されている。一方で、陰イオンの組成変化に伴うシアシニング発現の機構は、詳細に調査された例がなく不明であるため、フラックスのレオロジー特性を自在に制御する指針がない。これまで報告されたマルチアニオン融体のレオロジー特性を下表にまとめて示した。研究代表者らは、Na-Si-O-N-F系融体の粘度に及ぼす剪断速度の影響を系統的に調査し、窒素やフッ素をナトリウムケイ酸塩融体に添加しても非ニュートン性は表れないことを見出した。²⁾ 表1に示した4つの研究グループの報告をまとめると、シアシニングが観測されているケースは、アルミニウム、カルシウム、窒素およびフッ素を含有するマルチアニオン融体に限定される。融体中のCa-F、Ca-NまたはAl-N結合が剪断応力により切断されることが非ニュートン性の発現に寄与していると仮説を立てることができる。

表1 これまでに計測されたマルチアニオン融体の組成系とレオロジー特性一覧

測定者 (出版年)	組成系	非ニュートン性
Dingwell et al. (1985) ³⁾	Na-Si-Al-O-F	なし
Watanabe et al. (2014) ¹⁾	Ca-Mg-Na-Li-Si-Al-O-N-F	あり
Shin et al. (2015) ⁴⁾	Ca-Si-Al-Na-O-N-F	あり
Sukenaga et al. (2020) ²⁾	Na-Si-O-N-F	なし

本件研究では、上記の三種類の化学結合のうちCa-FとCa-Nがシアシニング発現に寄与するか否かを評価することを目的とした。一般的なモールドフラックスの主成分からなるCaO-SiO₂二元系の酸素の一部をフッ素または窒素に置換した試料を合成し、粘度の剪断速度依存性を明らかにした。

2. 実験方法

2.1. 試料

本研究では43CaO-57SiO₂ (mol%)二元系の酸素の一部を窒素またはフッ素で置換した(43-x)CaO-xCaF₂-57SiO₂ (x=0 or 4.6 mol%)および43CaO-(57-y)SiO₂-ySiN_{4/3} (y=0 or 8.6 mol%)を対象とした。特級試薬のCaCO₃(和光純薬製)、SiO₂(和光純薬製)、CaF₂(和光純薬製)およびSi₃N₄(宇部興産製, SN-E05)を原料として使用した。CaCO₃とSiO₂を所定の割合で秤量・混合した後、Pt坩堝内で1073 K(大気中)で約30分間か焼した。得られたか焼体を1873 K(Pt坩堝, 大気中)で熔融し、同融体を銅板上で急冷した。得られた母ガラスを粉砕し、乳鉢を用いて所定の割合でCaF₂またはSi₃N₄試薬粉末と混合した。同混合粉末(試料)熔融時のフッ素や窒素の揮発を可能な限り抑制するため、フッ化物を含む試料についてはアルゴン雰囲気下(熔融温度:1833 K、坩堝材: Pt)、窒化物を含有する試料は窒素雰囲気(熔融温度:1833 K、坩堝材: BN コーティングを施した黒鉛)において、それぞれ30分間熔融した。熔融後に試料融体を銅板上で急冷し、得られた急冷ガラスを坩堝回転法による粘度測定に使用した。

2.2. 粘度測定方法

図 2(a)に粘度測定装置の模式図を示す。装置は主にトルクの検出器、電気炉および坩堝回転機構で構成されている。トルク検出器はステンレス製の風防でカバーされており、また坩堝回転用の軸がシール材で封止された構造を有しており、雰囲気制御が可能である。

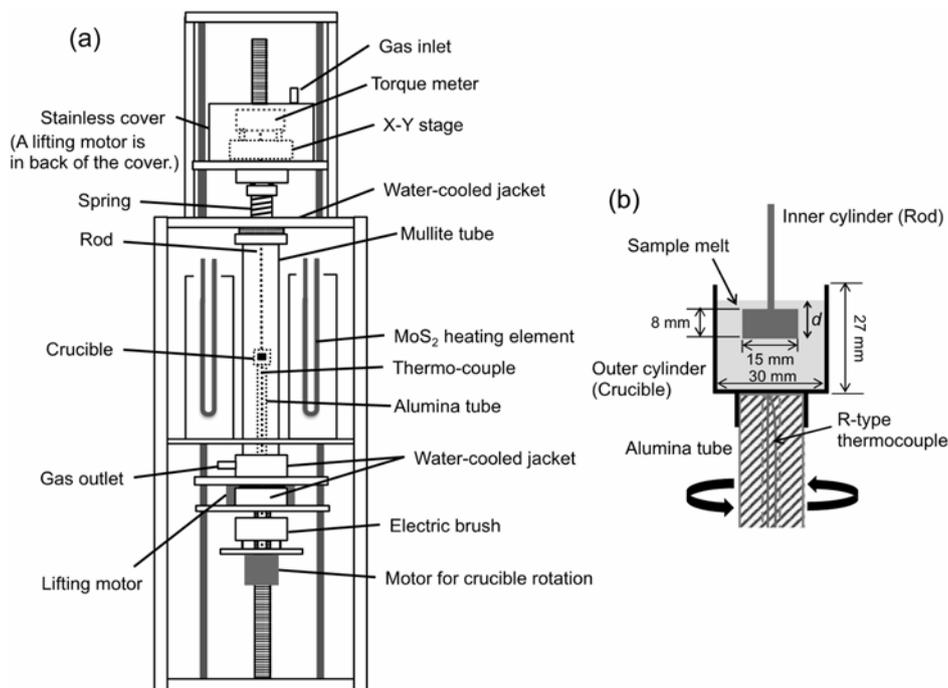


図 2 (a)粘度測定装置の模式図 (b)粘度測定用坩堝およびロッドの模式図²⁾

図 2(b)には粘度測定に用いた坩堝およびロッドの模式図を示した。坩堝回転法では、同一中心軸を有する外筒および内筒の隙間を試料で満たし、外筒または内筒を回転させたときの内筒側面にかかるトルクから粘度を求める。式(1)にトルクと粘度の相関関係を示す。

$$\eta' = \frac{M}{4\pi\omega h} \left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_o^2} \right) \quad (1)$$

ここで、 η' ：見かけの粘度、 M ：トルク、 ω ：円筒の回転速度、 h ：内筒の融体への浸漬深さ、 r_i ：内筒の半径および r_o ：外筒の半径である。このとき、式(1)は無限に長い円筒を想定した式であり、内筒端面にかかるトルクを直接求めることは困難である。そのため、本研究では η' を決定するため、粘度既知のシリコンオイル(粘度範囲：0.5~10 Pa·s)を用いた検量線法を用いた。検量線作成時の坩堝回転速度は、20、40 および 60 rpm とした。昇温時には坩堝とロッドの熱膨張の影響を考慮する必要がある。そのため、式(2)により坩堝およびロッド材の熱膨張の影響を補正し、試料融体の粘度を決定した。

$$\eta = \frac{\eta'}{(1 + \alpha T)^3} \quad (2)$$

ここで、 η は試料の粘度、 α は坩堝材の線熱膨張係数、 T は絶対温度である。酸化物およびフッ化物を含む試料の粘度測定では Pt-20 mass%Rh 製、窒化物を含有する試料の測定には Mo 製の坩堝およびロッドを使用した。各坩堝材の α は、報告値^{5,6)}を使用した。Pt-20mass% Rh または Mo 製の坩堝に入れた試料を炉内にセットし、加熱開始前に試料組成に応じて炉内雰囲気をもとのガス(酸化物試料：大気、フッ化物含有試料：アルゴン、窒化物含有試料：窒素)で置換した。その後、試料を 1813 K まで昇温し、Pt-20 mass% Rh または Mo 製のロッドを試料液面から 10 mm 浸漬した。坩堝を 20、40 および 60 rpm にて回転させ、ロッドにかかるトルクを計測した。各回転速度において 4 回の計測を行い、平均値を粘度の算出に使用した。粘度測定は、20 または 40 K 間隔にて、降温過程において実施した。粘度測定終了後に、試料を粘度測定時の 1813 K まで再加熱し、熔融した。その後、坩堝を電気炉下部より取り出し、試料融体を銅板上に流し出し、急冷した。得られた急冷試料の化学組成を分析し、粘度測定前の試料組成(分析値)と比較した。試料中のケイ素、カルシウムおよびフッ素濃度を化学分析により決定した。ケイ素およびカルシウム濃度は誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)、フッ素濃度は吸光光度法によりそれぞれ決定した。また、窒素濃度は燃焼法により評価した。

2.3. 粘度測定後試料の結晶化度および構造解析

シアニングが発現する要因として、固相の懸濁と剪断応力による構造変化が挙げられる。本研究では、粘度測定後の急冷試料の結晶化度を X 線回折により評価した。また、同試料中のフッ素および窒素近傍の局所構造を明らかにするため、それぞれについてフッ素-19 核磁気共鳴分光法 (¹⁹F MAS NMR) および窒素 1s X 線光電子分光法(XPS)による構造解析を行なった。

3. 結果および考察

3.1. 粘度の剪断速度依存性

図 3 に粘度の剪断速度依存性の一例を示した。図中の横軸は粘度測定時の剪断速度($\dot{\gamma}$)を表しており、次式(3)により求めることができる。

$$\dot{\gamma} = \frac{2\omega}{1 - \left(\frac{r_i}{r_o}\right)^2} \quad (3)$$

ここで、 ω 、 r_o および r_i それぞれ角速度、坩堝内半径およびロッド半径を示している。Ca-

Mg-Na-Li-Si-Al-O-N-F系を測定した Watanabe ら¹⁾や Ca-Na-Si-Al-O-N-F系を対象とした Shin ら⁴⁾の結果では、剪断速度が 0-50 [s⁻¹]の範囲において、粘度が剪断速度の上昇とともに低下するシアニングが観測されていた。一方で、図に示すように今回対象とした試料の組成範囲においては、いずれの試料も粘度が剪断速度に依存しないニュートン流体であることが明らかになった。また、⁴³CaO-57SiO₂(mol%)融体の酸素の一部をフッ素で置換することにより粘度が低下し、窒素で置換することにより粘度が上昇する傾向が見出された。

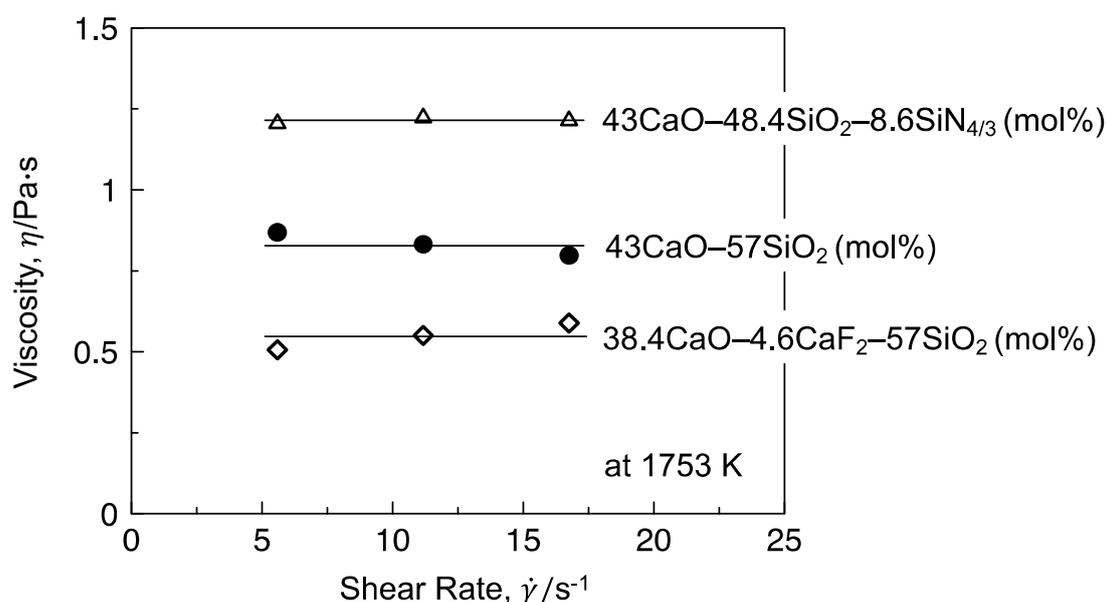


図3 1753 Kにおけるフッ素または窒素を含むカルシウムケイ酸塩融体の粘度に及ぼす剪断速度の影響の一例

3.2. 粘度測定後試料の結晶化度および組成分析

図4に粘度測定後の急冷試料のX線回折パターンを示す。図に示した通り、いずれの試料もガラス特有のブロードなパターンを示しており、試料中に存在する結晶(固相)の割合は検出限界以下であることがわかる。液体中に分散した固体の粘度への影響が顕著に表れるのは、固相の体積分率が30 vol%以上の範囲であることが知られており、⁷⁾ 今回の研究で得られた粘度測定値は、均一な熔融試料の粘度であると言える。また、粘度測定前後の試料について組成分析を行なった結果、粘度測定中にフッ素および窒素がそれぞれ40%程度(フッ素)および20-40%(窒素)程度減少していた。一部の組成変化はあったもののフッ素や窒素を含有する試料の粘度が計測できていると考えられる。

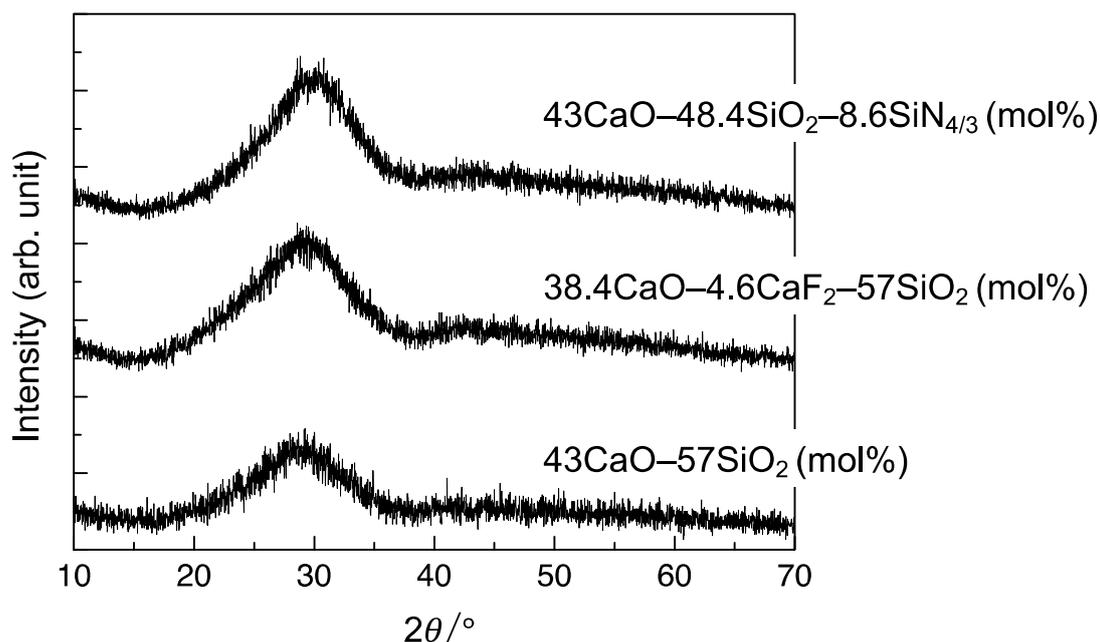


図 4 粘度測定後試料の X 線回折パターン

3.3. 粘度測定後試料中のフッ素および窒素近傍の局所構造

図 5 に $(43-x)\text{CaO}-x\text{CaF}_2-57\text{SiO}_2$ (mol%) 融体の粘度測定後試料(ガラス)について行なった ^{19}F MAS NMR 測定結果の一例を示す。図に示したように同ガラスの ^{19}F NMR 測定では、 -90 ppm 付近を頂点とした信号が得られた。この信号位置はフッ化カルシウム(CaF_2)結晶のピーク位置(報告値⁸⁾)と近く、同ガラス中のフッ素イオン近傍の構造は $\text{Ca}-\text{F}$ 結合を有するフッ化カルシウムと類似していることになる。また、図 6 に $43\text{CaO}-48.4\text{SiO}_2-8.6\text{SiN}_{4/3}$ (mol%) における粘度測定後に得られたガラスの $\text{N}1\text{s}$ XPS 測定結果を示す。図に示したように、同ガラスの $\text{N}1\text{s}$ XPS スペクトルでは、 397.5 eV 付近を中心としたブロードな信号が得られており、 396 eV 付近に肩があることがわかる。これらの信号はそれぞれケイ素のみと結合した窒素(架橋窒素)およびカルシウムとの結合($\text{Ca}-\text{N}$ 結合)を持つ窒素(非架橋窒素)に帰属できる。⁹⁾ 以上の構造結果から、粘度測定を行なったフッ素を含む試料中には $\text{Ca}-\text{F}$ 結合、窒素を含む試料中には $\text{Ca}-\text{N}$ 結合が存在すると考えられる。一方で、これらの試料融体はいずれもニュートン流体であり、 $\text{Ca}-\text{F}$ および $\text{Ca}-\text{N}$ 結合は融体のシアニング発現に寄与しないと考えられる。

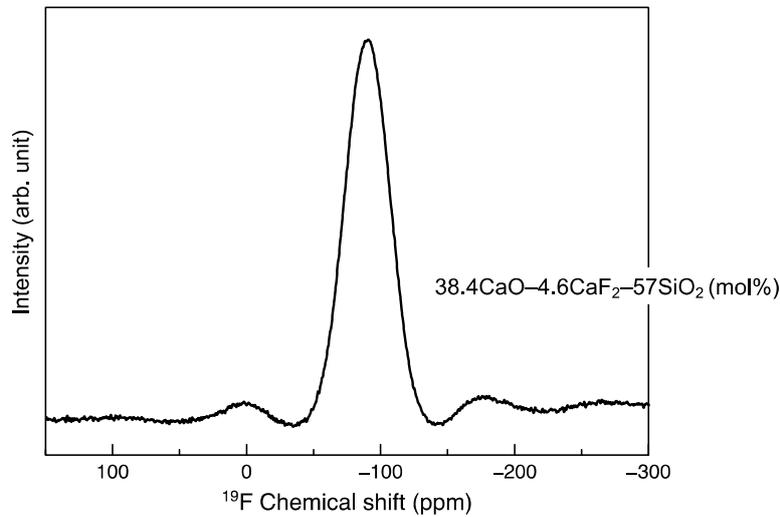


図5 フッ素含有ケイ酸塩ガラスの ^{19}F MAS NMR スペクトルの測定例

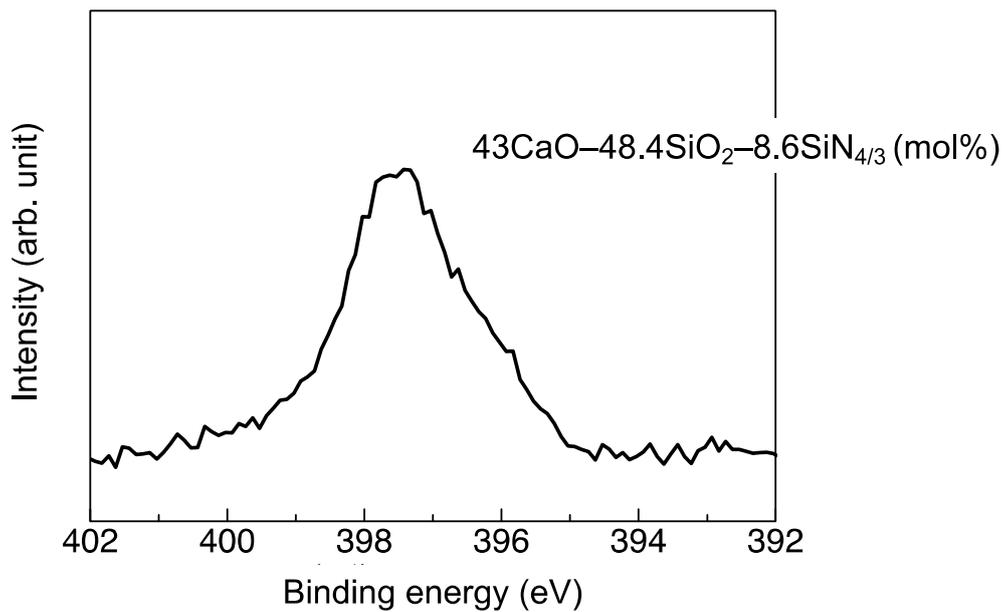


図6 窒素含有ケイ酸塩ガラスのN1s XPS スペクトルの測定例

4. まとめ

CaO-SiO_2 二元系の酸素の一部をフッ素または窒素で置換した Ca-Si-O-F 系および Ca-Si-O-N 系の粘度の剪断速度依存性を評価したが、いずれの陰イオンを含む試料も粘度が剪断速度に依存しないニュートン流体であることが明らかになった。粘度測定後試料を急冷して得られたガラスの構造解析結果から、 Ca-Si-O-F 系および Ca-Si-O-N 系ガラス中には、それぞれ Ca-F および Ca-N 結合が存在することが見出された。この結果は、

これらの2種類の結合種はシアシニングの発現に寄与しないことを示している。今後、Al-N結合が存在する融体を対象とし、同様な測定を行い、マルチアニオン融体のシアシニング発現機構を解明することが期待される。

謝辞

本研究の一部は、「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成による支援を受けて実施した。また、 ^{19}F MAS NMR 測定においては、東北大学工学部 安東真理子 技術職員にご協力をいただいた。ここに深く謝意を表する。

参考文献

- 1) K. Watanabe, K. Tsutsumi, M. Suzuki, H. Fujita, S. Hatori, T. Suzuki and T. Omoto: *ISIJ Int.*, **54**(2014), 865. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.54.865>
- 2) S. Sukenaga, M. Ogawa, Y. Yanaba, M. Ando and H. Shibata: *ISIJ Int.*, **60**(2020), 2794. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-326>
- 3) D. B. Dingwell, C. M. Scarfe and D. J. Cronin: *Am. Mineral.*, **70**(1985), 80
- 4) S.-H. Shin, J.-W. Cho and S.-H. Kim: *J. Non-Cryst. Solids*, **423-424**(2015), 45. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.04.043>
- 5) J. W. Edwards, R. Speiser and H. L. Johnston: *J. Appl. Phys.*, **22**(1951), 424. <https://doi.org/10.1063/1.1699977>
- 6) B. Barter and A. S. Darling: *Platinum Metals Rev.*, **4**(1960), 138
- 7) 助永壮平, 春木慎一郎, 山岡由宗, 齊藤敬高, 中島邦彦: *鉄と鋼*, **95**(2009), 807. <https://doi.org/10.2355/tetsutohagane.95.807>
- 8) Q. Zeng and J. F. Stebbins: *Am. Mineral.*, **85**(2000), 863. <https://doi.org/doi:10.2138/am-2000-5-630>
- 9) R. Brow, C. Pantano and D. C. Boyd: *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(1984), c72. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb18834.x>