

Title	熔融鉄合金・熔融スラグの表面張力・粘度の推算
Author(s)	田中, 敏宏
Citation	電気製鋼. 78(1) p29-p.39
Issue Date	2007
oaire:version	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/26063">https://hdl.handle.net/11094/26063</a>
DOI	10.4262/denkiseiko.78.29
rights	Copyright © 2007 by ELECTRIC FURNACE STEEL FORUM
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

## 解説

## Review

## 溶融鉄合金・溶融スラグの表面張力・粘度の推算

田中敏宏\*

## Prediction of Surface Tension and Viscosity of Liquid Iron Alloys and Molten Slag

Toshihiro Tanaka

## Synopsis

Since physico-chemical properties of liquid iron alloys and molten slag affects various phenomena in steelmaking process, the information on those properties is indispensable to control and design new technical processes. We sometimes, however, come across a situation of lacking those information, and we have to estimate the properties from some fundamental physical quantities. This paper describes some procedures to predict the surface tension and the viscosity of liquid iron alloys and molten slag. In addition, some useful literatures will be given on the prediction of the properties.

## 1. はじめに

溶鉄・溶融スラグの基本物性である表面張力や粘度は、凝固界面における気泡の捕捉、耐火物の溶損、溶鉄・溶融スラグ間の両者の巻き込み、連铸フラックスの性能などに直接影響するため<sup>1)~3)</sup>、基礎研究のみならず、実操業プロセスの管理・設計においても不可欠な情報のひとつである。また著者らも最近、溶融スラグの表面張力と粘度が直接関係する“Capillary Refining”という新たな精錬プロセスを提案している<sup>4)~6)</sup>。これは、溶鉄の脱磷・脱硫剤である固体 CaO 粉または塊中の無数の微細孔に着目し、ティッシュペーパーが毛細管現象によって水を吸い込むように、溶融スラグとともに不純物である磷や硫黄を固体 CaO 中に吸収・固定化する手法である。CaF<sub>2</sub> を利用せず、固体 CaO をそのまま利用する技術であり、従来は固体中の不純物の拡散に着目し、その反応速度が遅いために滓化促進が行われてきたが、毛細管現象による液体の吸収は拡散に比べて格段に速く、固体 CaO を直接利用する脱磷・脱硫プロセスとしてさまざまな観点から検討を進めている。毛細管現象による液体の浸透速度は、その液体の表

面張力と粘度によって主として決定され、高表面張力・低粘度スラグを固体 CaO と溶鉄の間に介在させれば、より高速の“Capillary Refining”が達成できる。したがって、そのような物性を有するスラグの探索がこの技術の展開を大きく左右する。これまでに多くの物性値情報が報告されており、情報化社会にあってはそれらの情報の入手はそれほど難しくはない。しかしながら、これらの物性値の情報は限られた温度、組成、成分の組合せに対して与えられていることが多いため、新たなプロセスを設計する場合には、目的とする温度・組成に対する物性値が必ずしも入手できないことが多々ある。その際、物性値の推算がきわめて重要となってくる。融体物性とその測定方法についてはこれまでも解説記事やデータ集の附録記事（例えば、表面張力：文献 7)~12)、粘度：文献 12)~15)）などにおいて数多くの説明がなされている。そこで、本稿では溶融鉄合金・溶融スラグの表面張力・粘度の推算に焦点を当て、これらの物性値の最近の推算手法について解説するとともに、紙面では述べきれない部分については主要な文献情報を紹介する。

2006年10月13日受付

\*大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻、工博 (Dr., Eng., Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University)

## 2. 溶融合金・溶融スラグの表面張力の推算モデル

溶融合金の表面張力については、1987年に Speiser ら<sup>16),17)</sup>が Butler の式<sup>18)</sup>を用いて熱力学量から表面張力を計算する手法を提案し、多くの合金系において実測値をよく再現できる状況にある<sup>19)~23)</sup>。一方、イオン性混合融体については上記の手法がそのまま利用できず、溶融スラグの表面張力の推算については種々の問題を残した状況にある<sup>19),20)</sup>。本節では溶融合金、イオン性混合融体・溶融スラグの表面張力の推算モデルを紹介するとともに、表面張力の推算上の問題点を整理する。

### 2.1 溶融合金の表面張力の推算

まず最初に表面張力の推算をほぼ良好に行うことができる溶融合金の表面張力  $\sigma$  の計算手法<sup>19),20)</sup>について述べる。式(1)、式(2)は1932年に Butler が提案したモデル<sup>18)</sup>である。

$$\sigma = \sigma_A^{Pure} + \frac{RT}{A_A} \ln \frac{N_A^{Surf}}{N_A^{Bulk}} + \frac{1}{A_A} \{G_A^{E,Surf}(T, N_B^{Surf}) - G_A^{E,Bulk}(T, N_B^{Bulk})\} \dots\dots\dots(1)$$

$$\sigma = \sigma_B^{Pure} + \frac{RT}{A_B} \ln \frac{N_B^{Surf}}{N_B^{Bulk}} + \frac{1}{A_B} \{G_B^{E,Surf}(T, N_B^{Surf}) - G_B^{E,Bulk}(T, N_B^{Bulk})\} \dots\dots\dots(2)$$

式(1)、式(2)において、 $\sigma_i^{Pure}$  は純液体成分  $i$  の表面張力、 $A_i = LN_0^{1/3} V_i^{2/3}$  ( $N_0$ : アボガドロ数,  $L = 1.091$  (金属)) は純液体成分  $i$  のモル表面積であり、純液体  $i$  のモル体積  $V_i$  から計算できる。添え字の *Bulk* と *Surf* は“バルク” (物質内部) と“表面”を表わしている。ここで、“表面”は表面1原子層を意味している。 $N_i^P$  はバルク ( $P=Bulk$ ) および表面 ( $P=Surf$ ) における成分  $i$  のモル分率である。 $G_i^{E,P}(T, N_B^P)$  はバルク ( $P=Bulk$ ) および表面 ( $P=Surf$ ) における成分  $i$  の部分モル過剰自由エネルギーで、括弧内の温度  $T$  と  $B$  成分のモル分率  $N_B$  の関数である。式(1)、式(2)においてバルクにおける  $G_i^{E,Bulk}(T, N_B^{Bulk})$  は熱力学データベースから直接得られるが、表面に対する  $G_i^{E,Surf}(T, N_B^{Surf})$  については Speiser ら<sup>16),17)</sup>の提案に基づく次式を利用する。

$$G_i^{E,Surf}(T, N_B^{Surf}) = \beta^{MX} \cdot G_i^{E,Bulk}(T, N_B^{Surf}) \dots\dots\dots(3)$$

式(3)は、バルクにおける過剰自由エネルギーの温度・組成依存性の関数をそのままの形で用いることを意味しており、大胆ながらも巧みな仮定であるといえる。ただし、濃度は表面における濃度  $N_B^{Surf}$  に置き換える。さらに係数  $\beta^{MX}$  を掛ける。 $\beta^{MX}$  は表面とバルクにおける配位数の比  $Z^{Surf} / Z^{Bulk}$

に対応するパラメータである。例えば、Speiser ら<sup>16),17)</sup>は最密充填固体結晶構造を仮定して  $\beta^{MX} = Z^{Surf} / Z^{Bulk} = 9/12 = 0.75$  と考えている。しかしながら、 $\beta^{MX}$  の値については液体に対する  $Z^{Surf} / Z^{Bulk}$  の値を厳密には評価できない。そこで Tanaka らは純粋液体金属の表面張力と単位表面積当たりの結合エネルギーの関係から、表面とバルクの見かけの配位数の比  $(Z^{Surf}) / Z^{Bulk}$  を次式のように提案している<sup>19)~23)</sup>。

$$\beta^{MX} = \frac{(Z^{Surf})}{Z^{Bulk}} = 0.83 \quad \text{：溶融合金} \dots\dots\dots(4)$$

溶融合金の表面張力の計算手順は次のとおりである。

- [1] 与えられた温度に対する純粋成分の表面張力とモル体積から計算できるモル表面積を式(1)、式(2)に代入する。
- [2] 与えられた温度、濃度に対する過剰自由エネルギーのデータを式(1)、式(2)に代入する。

その結果、式(1)、式(2)は溶融合金の表面張力  $\sigma$  と表面濃度  $N_B^{Surf}$  の2つを未知数とする連立方程式になる。そこで数値解析によってこれらの連立方程式を解き、溶融合金の表面張力  $\sigma$  と表面濃度  $N_B^{Surf}$  を決定する。

Fig.1 に示すように、溶融合金の表面張力の計算結果(実線)は実験値と良い一致を示している。また過剰自由エネルギーが負の値をとる場合(活量が負に偏倚、例えば Fe-Si 系)には溶融合金の表面張力は理想溶体に対する値よりも正に偏倚し、一方、過剰自由エネルギーが正の値をとる場合(活量が正に偏倚、例えば Fe-Cu 系)には理想溶体に対する値よりも負に偏倚する傾向のあることがわかる<sup>19)~23)</sup>。このように表面張力はバルクの熱力学量を強く反映する物性値であることがわかる。特に Fe-Cu 合金系のように過剰自由エネルギーが正で絶対値が非常に大きな場合には、溶融純鉄にわずかに Cu を添加するだけで表面張力の値が大きく減少する。これは Fig.1 中の小さな四角の図(バルクと表面における溶質成分の濃度の関係)に示すように、バルク中の Cu 濃度が 20% 程度でも表面は 99% 程度の Cu で覆われており、表面は純粋な Cu に近い状態になっているためである。このように表面張力は表面の極薄い原子層によってその性質が決まることがわかる。

なお、溶融合金の表面張力は酸素や硫黄の極わずかな存在によって大きく変化する。酸素、硫黄の影響に関する情報については、Poirier らの論文<sup>24)</sup>が参考になる。また、溶融鉄合金の表面張力に及ぼす酸素の影響の推算については、著者らも検討を行っており、文献<sup>25),26)</sup>をご参照いただきたい。

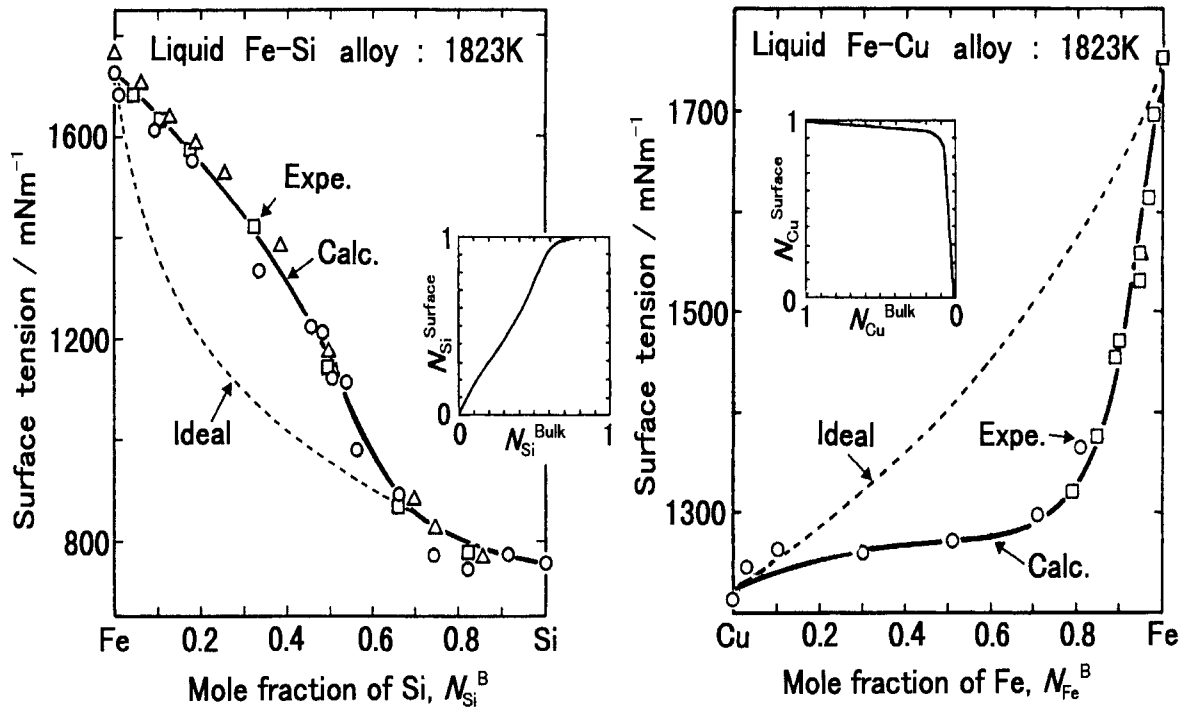


Fig.1. Surface tension of liquid Fe-Si and Fe-Cu alloys.  
 Expe.: Fe-Si (N.K. Dzhemilev, S.I. Popel, B.V. Tsarevskii : Fiz.Met. Metalloved. 18 (1964) 83.;  
 Y. Kawai, K. Mori, M. Kishimoto, K. Ishikura, T. Shimada : Tetsu-to-Hagene, 60 (1974) 29.), Fe-Cu (A. Kasama, T. Inui, Z.  
 Morita : J. Jpn. Inst. Metals, 42 (1978) 1206.; B.F. Dyson : Trans. TMS-AIME, 227 (1963) 1098.

## 2. 2 イオン性混合融体の表面張力の推算の問題点

上記の手法を用いてイオン性混合融体の表面張力を計算した結果を Fig.2 の中に実線で示す。ただし、ここではイオン性融体に対して求めた見掛けの配位数  $\beta^{MX} = 0.94$  を用いている<sup>21),23)</sup>。Fig.2 に示すように、実測値 (■)<sup>27)</sup> と計算値 (実線) は全く一致しない<sup>28),29)</sup>。特に、理想溶液に対する計算値 (点線) を挟んで実測値と計算値が存在する。これはバルクの熱力学量を利用して配位数を考慮しただけでは上記の溶融合金の場合ようにバルクの熱力学量と表面張力の値が対応しないことを意味している<sup>28),29)</sup>。過去には、バルク中の異種成分間の相互作用パラメータの値の符号を逆にして推算を行うモデルが提案されるなど、イオン性混合融体の表面張力に対する理解はきわめて不十分であるといえる。

著者らは、イオン性融体の表面では互いに対になるべき陽イオンと陰イオンの片方が欠けるため、電荷の中性を保つにはイオン間の距離が自発的に変化して“表面構造緩和”が生じることを考慮し、表面の過剰自由エネルギーを評価するために次式を提案した<sup>28),29)</sup>。

$$\beta^{MX} = \frac{(Z^{Surf})}{Z^{Bulk}} \cdot \frac{1}{\zeta^4} = 1.1 \quad : \text{混合溶融塩, 溶融スラグ} \quad (5)$$

ここで、 $(Z^{Surf}) / Z^{Bulk}$  は見かけの配位数比 (混合溶融塩に対しては 0.94)、 $\zeta$  はイオン性融体における表面緩和によるイオン間距離の変化率である ( $\zeta = 0.97$ )<sup>28),29)</sup>。

上式を用いた計算結果を Fig.3 中に破線で示した。同図に示すように多くの系に対して計算値は実測値を再現している<sup>28),29)</sup>。著者らはこの手法を拡張し、置換系、溶融炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩系、溶融スラグの表面張力<sup>28)~31)</sup>、さらには溶鉄-溶融スラグ間の界面張力の推算<sup>31)</sup>を行った。しかしながら、この手法でも次のような問題が生じることがわかった。

1) アルカリ-ハライド系において計算値はわずかに実測値とのずれを生じており、特に、陽イオン共通系では表面張力の濃度依存性は比較的直線的になり、一方、陰イオン共通系では下に大きくたわむという実測値の傾向を必ずしも再現できない。

2) 溶融 CaO-SiO<sub>2</sub> 系のような 2 成分系では、バルクにおいて成分活量が組成に対して大きく変化するが、表面張力の組成依存性は比較的なだらかである。

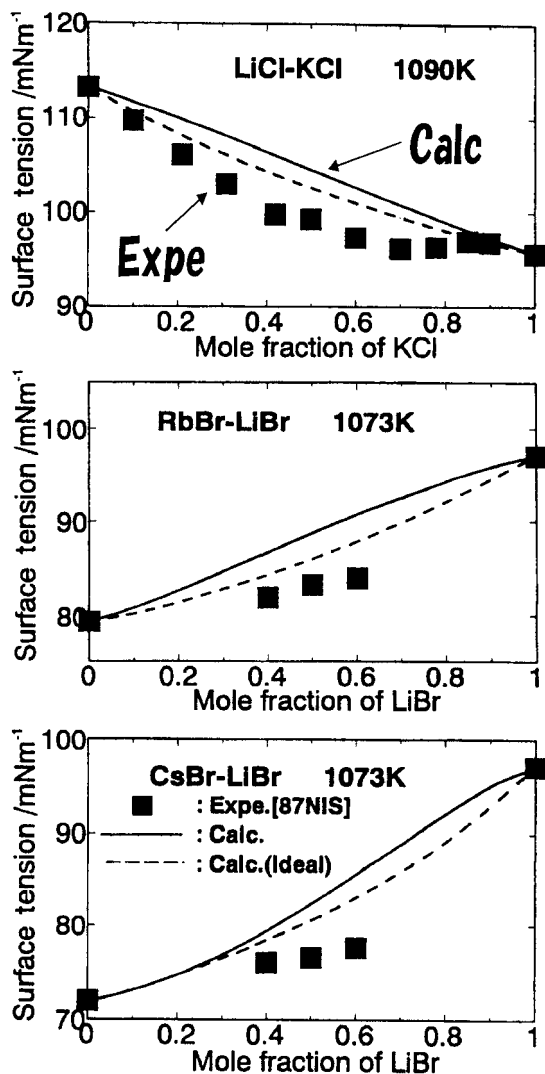


Fig.2. Surface tension of molten alkali-halide systems. Expe.:Ref.(27)

### 2. 3 イオン半径を考慮したイオン性混合融体の表面張力の推算モデル

著者らは上記の問題に対して次のような仮定を行い、下記の式 (6), 式 (7) の半径験式を導出した<sup>32)</sup>。

[1] 前述の式 (1), 式 (2) において、上述の“表面構造緩和”はイオン性混合融体を構成する純成分の表面張力の項(右辺第 1 項)の中に含まれ、さらに表面における過剰自由エネルギーの項も“表面構造緩和”の影響を十分に受けてほぼバルクの過剰自由エネルギーに等しいと仮定し、右辺第 3 項の過剰自由エネルギーの項を無視する。

[2] イオン性結晶においては、陽イオンと陰イオンの半径比によって Fig.4 に示すように結晶構造が変化する<sup>33)</sup>。これより、陽イオンと陰イオンの比を考慮することが重要であり、構成成分の陽イオンと陰イオンの半径比を考慮した

陽イオン、陰イオン分率を導入する。

$$\sigma = \sigma_{AX}^{Pure} + \frac{RT}{A_{AX}} \ln \frac{M_{AX}^{Surf}}{M_{AX}^{Bulk}} \dots\dots\dots(6)$$

$$\sigma = \sigma_{BY}^{Pure} + \frac{RT}{A_{BY}} \ln \frac{M_{BY}^{Surf}}{M_{BY}^{Bulk}} \dots\dots\dots(7)$$

ここで、 $M_{AX}^P = \frac{(R_A / R_X) \cdot N_{AX}^P}{(R_A / R_X) \cdot N_{AX}^P + (R_B / R_Y) \cdot N_{BY}^P}$  ,

$$M_{BY}^P = \frac{(R_B / R_Y) \cdot N_{BY}^P}{(R_A / R_X) \cdot N_{AX}^P + (R_B / R_Y) \cdot N_{BY}^P}$$

上式において、添え字の A, B は陽イオン, X, Y は陰イオンを示す。P = Surf (表面) または Bulk (バルク),  $R_A, R_B$  は陽イオン半径,  $R_X, R_Y$  は陰イオン半径を示している。(イオン径の情報は Shannon らのデータ集<sup>34)</sup>から引用できる。)

上式を用いたアルカリ-ハライド系混合溶融塩の表面張力の計算結果を Fig.3 中に実線で示す。いずれの系においても計算結果(実線)は実測値(■<sup>27)</sup>)をよく再現していることがわかる。また、上記の 1) で述べたように、陰イオン共通系と陽イオン共通系における表面張力の組成依存性の傾向をよく表している。さらに、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩系のように陰イオンが錯イオンを形成する系に対しては Jenkins ら<sup>35),36)</sup>が報告している見掛けの有効イオン半径が利用でき、これらの錯イオン系の表面張力も上述の式 (6), 式 (7) を用いて推算できることがわかった。

### 2. 4 溶融 SiO<sub>2</sub> 系スラグの表面張力の推算<sup>32)</sup>

著者らは前節で述べた陽イオンと陰イオンの半径比を考慮した混合溶融塩の表面張力のモデルを溶融 SiO<sub>2</sub> 系の表面張力の推算に利用することを試みた。SiO<sub>2</sub> 系では、SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>を単位とする錯イオンが存在することが知られている。そこで SiO<sub>2</sub> に対しては、陽イオンは Si<sup>4+</sup>、陰イオンは SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>を考え、この陽イオンと陰イオンの半径比  $R = (R_{Anion} / R_{Cation})$  を考慮した。また上述の式 (6), 式 (7) を溶融スラグ系に適用する場合、純粋成分の表面張力の値が必要となる。SiO<sub>2</sub> に対しては純粋成分の表面張力の実測値が報告されているが、CaO などの主要成分の多くは高融点であり、目的とする温度域において純粋状態で液体は存在しない。そのため、1600 °C 近傍の温度域ではスラグの構成成分の純粋状態の表面張力もパラメータとして扱う必要がある。

溶融シリケートに対して古くから引用されている Boni

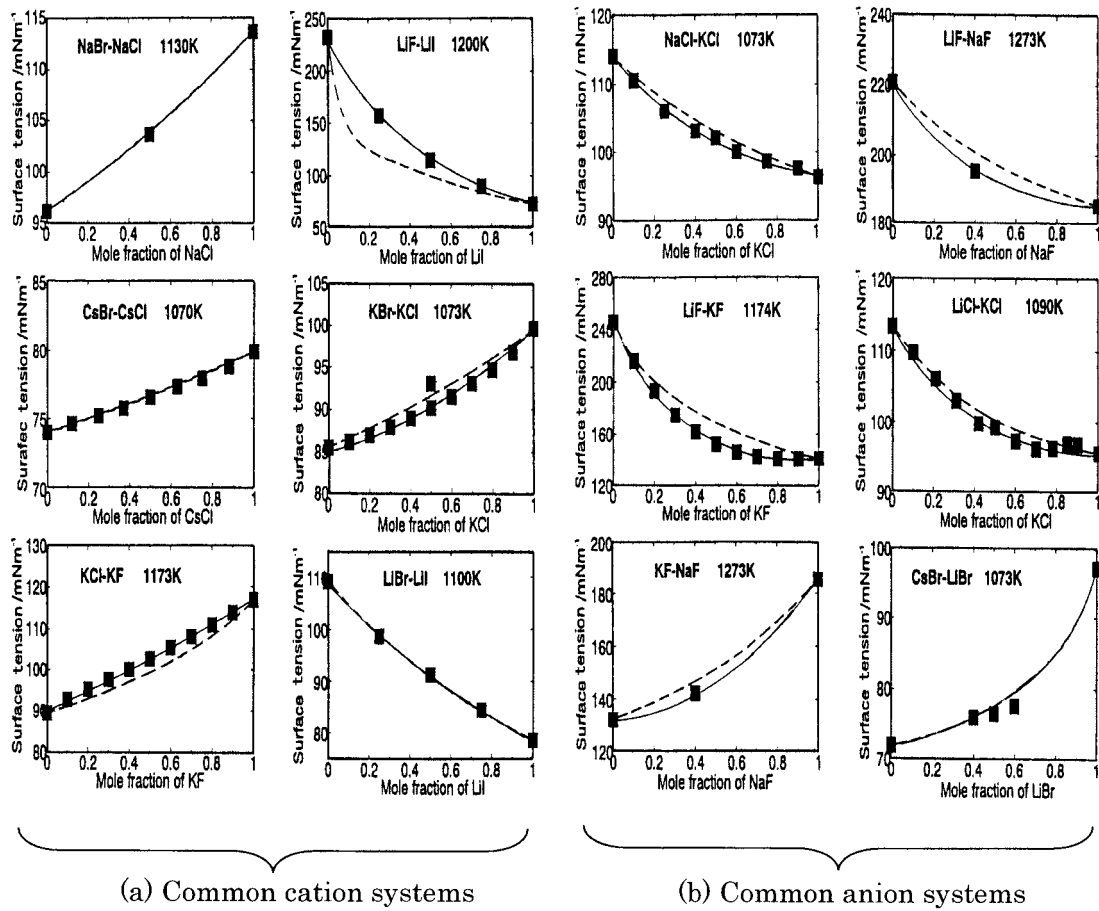


Fig.3. Surface tension of molten alkali-halide systems.  
 (a) Common cation systems, (b) Common anion systems  
 ■ : Expe.(Ref.(27)), — : Calc. from Eqs.(1),(2),(3),(5)  
 - - - : Calc. from Eqs.(6),(7)

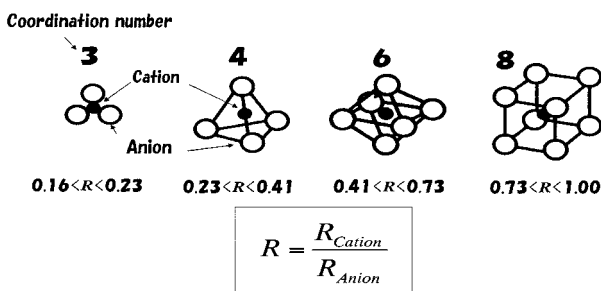


Fig.4. Relationship between coordination number and ionic structure.

& Derge<sup>37)</sup>によるSiO<sub>2</sub>基2成分系の表面張力を上記の手法で計算した結果を Fig.5 に示す. 同図は Si<sup>4+</sup> と SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> イオンの半径比  $R = (R_{Anion} / R_{Cation})$  を 0.5 とした場合の計算結果である. SiO<sub>2</sub> 成分の陽イオンと陰イオンの比を 0.5 と仮定することによって種々の SiO<sub>2</sub> 系の表面張力の組成依

存性が再現されている. また, 上述のように CaO などの高融点酸化物の純粋液体状態の表面張力の値は正確には不明であり, 図中に示した値をここでは近似値として用いている. 上述のシリケートイオンの半径や純粋酸化物の液体状態の表面張力の値はパラメータとしての扱いでしかないが, 先の式 (6), 式 (7) は一連の SiO<sub>2</sub> 基 2 成分系の表面張力の組成依存性を再現できることがわかる.

前述の式 (6), 式 (7) は, イオン性混合融体の表面張力を系の構成成分の純粋状態の表面張力とモル体積, イオン半径比の情報から計算できるので, 多成分系への拡張が容易である点も大きな特徴である. SiO<sub>2</sub> 基 3 成分系溶融スラグに適用する場合には, 次の式 (8) ~ (10) を利用する.

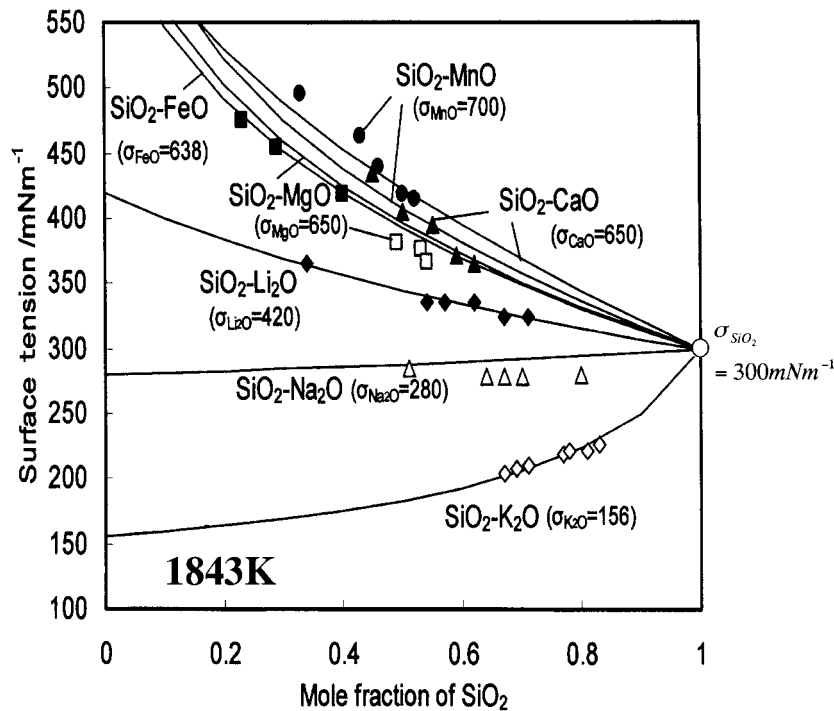


Fig.5. Surface tension of molten SiO<sub>2</sub> based binary systems (1843 K). Values in ( ) : Surface tension of pure components.

$$\sigma = \sigma_{AX}^{Pure} + \frac{RT}{A_{AX}} \ln \frac{M_{AX}^{Surf}}{M_{AX}^{Bulk}} \dots\dots\dots(8)$$

$$\sigma = \sigma_{BY}^{Pure} + \frac{RT}{A_{BY}} \ln \frac{M_{BY}^{Surf}}{M_{BY}^{Bulk}} \dots\dots\dots(9)$$

$$\sigma = \sigma_{CY}^{Pure} + \frac{RT}{A_{CY}} \ln \frac{M_{CY}^{Surf}}{M_{CY}^{Bulk}} \dots\dots\dots(10)$$

ここで

$$M_{AX}^P = \frac{(R_A / R_X) \cdot N_{AX}^P}{(R_A / R_X) \cdot N_{AX}^P + (R_B / R_Y) \cdot N_{BY}^P + (R_C / R_Z) \cdot N_{CZ}^P}$$

$$M_{BY}^P = \frac{(R_B / R_Y) \cdot N_{BY}^P}{(R_A / R_X) \cdot N_{AX}^P + (R_B / R_Y) \cdot N_{BY}^P + (R_C / R_Z) \cdot N_{CZ}^P}$$

$$M_{CZ}^P = \frac{(R_C / R_Z) \cdot N_{CZ}^P}{(R_A / R_X) \cdot N_{AX}^P + (R_B / R_Y) \cdot N_{BY}^P + (R_C / R_Z) \cdot N_{CZ}^P}$$

上式において、添え字の A, B, C は陽イオン, X, Y, Z は陰イオンを示す。P = Surf (表面) または Bulk (バルク), R<sub>A</sub>, R<sub>B</sub>, R<sub>C</sub> は陽イオン半径, R<sub>X</sub>, R<sub>Y</sub>, R<sub>Z</sub> は陰イオン半径を示している。

溶融3成分系シリケートの表面張力の計算結果の一例を Fig.6 に示す。表面張力の組成依存性について、過去に報告されている文献値<sup>38),39)</sup>を再現していることがわかる。

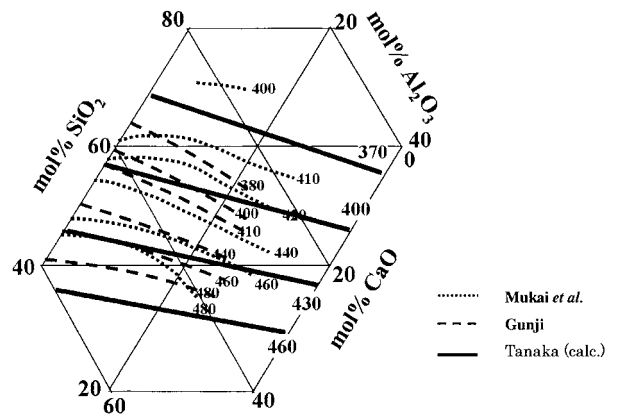


Fig.6. Surface tension of molten SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system at 1873 K.

### 3. ニューラルネットワークを利用した連铸フラックスの溶融状態の粘度の推算

溶融スラグの粘度に対しては古くからさまざまな粘度推算モデルが提案されている。これまでに報告されている粘度の推算モデルについては飯田らの著書<sup>15)</sup>に詳しく説明されている。しかしながら SiO<sub>2</sub> を基本とする溶融酸化物の粘度は特に SiO<sub>2</sub> 濃度に強く依存し、粘度の値は桁違いに大きく変化する。また連続铸造用パウダーの場合には

酸化物と弗化物が共存し、さらに、 $Al_2O_3$ などの両性酸化物は組成によって粘度の増加・減少に寄与する程度が異なるなど、粘度の組成および温度依存性を精度良く推算することは極めて難しい。そのため現時点において任意の成分の組合せに対して、任意の濃度域における粘度の組成・温度依存性を記述できる推算モデルは残念ながら存在しない。最近著者ら<sup>40)</sup>は多変量の入出力値に対して信頼度の高い既存の情報を精度良く回帰演算できるニューラルネットワークの手法を利用した粘度推算システムの構築を試みている。本節では多成分系連铸パウダーの溶融状態の粘度の推算に対するニューラルネットワークの適用性について解説する。

### 3. 1 ニューラルネットワークコンピューティングについて

ニューラルネットワークコンピューティングは、脳の中に約100～140億個存在するといわれているニューロンを模擬した演算手法であり<sup>41),42)</sup>、クリープ強度や材料組織などの材料物性の評価にも近年利用されている<sup>43)</sup>。ニューロンは、Fig.7(a)に示すように、樹状突起、細胞体、軸策、シナプスからなり、樹状突起から入力された信号を細胞体で判断し、ある閾値を超えると、その出力信号を軸策、シナプスを通じて、隣のニューロンに伝達し、種々の刺激(信号)を伝える。細胞体において信号が閾値を超えるこ

とを「発火する」という。閾値を超えない場合には信号は伝わらないので、この様子は階段状の関数で表すことができるが、後述のように種々の演算を行う際、微分処理も可能なようにニューラルネットワークでは一般にFig.8および式(11)に示すシグモイド関数が用いられている<sup>41),42)</sup>。

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-\eta x}} \dots\dots\dots(11)$$

Fig.7(b)とFig.9は、上記のニューロンをコンピュータの演算回路に見立てた模式図である。多数の入力信号を入

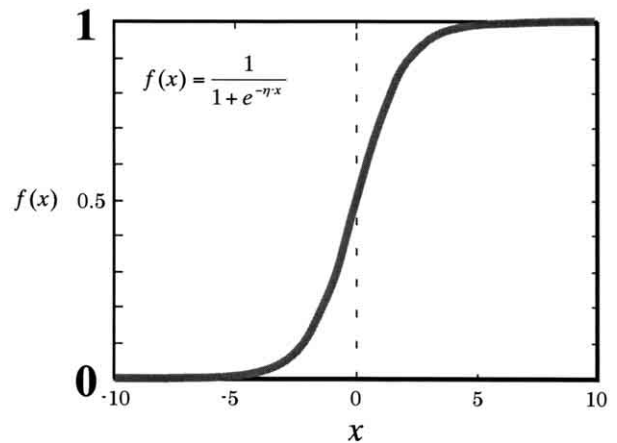


Fig.8. Sigmoid function.

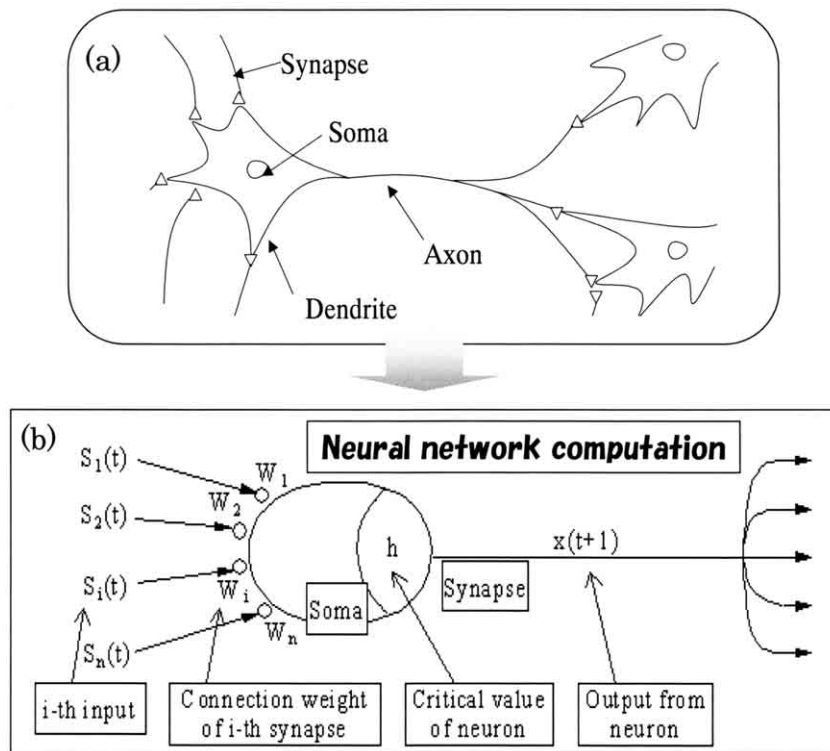


Fig.7. Correspondence of neuron to neural network computation.



力し、シグモイド関数を利用して発火した結果、すなわち閾値を超えた結果を中間層 (Middle layer) と呼ばれる部分に出力する。

次に中間層においてシグモイド関数を再度利用して閾値を超えた結果を最終的に出力する。中間層を設置することにより各種入力値に対するクロスタムも考慮できる。

入力値  $x_i$  を使って中間層に出力する値は  $a_k$  次式で表される。

$$a_k = f\left(\sum_{i=1}^n x_i W_{ki} - W_{k0}\right) \dots\dots\dots(12)$$

式 (12) において、 $x_i$  は入力値、 $W_{ki}$  はその重み、 $W_{k0}$  は閾値を表している。関数  $f\left(\sum_{i=1}^n x_i W_{ki} - W_{k0}\right)$  は前述のシグモイド関数である (Fig.9 参照)。

同様に中間層に出力した結果  $a_i$  を新たに入力値  $a_i$  として下記の関数に代入し、最終的な出力  $y$  を得る (Fig.9参照)。

$$y = f\left(\sum_{i=1}^n a_i \cdot V_i - V_0\right) \dots\dots\dots(13)$$

ここで、 $a_i$  は入力値、 $V_i$  はその重み、 $V_0$  は閾値を表している。関数  $f\left(\sum_{i=1}^n a_i \cdot V_i - V_0\right)$  は前述のシグモイド関数である (Fig.9 参照)。

統計データにおける信頼できる値 (物性値の場合には推奨値) をあらかじめ教師信号  $t$  として保管しておき、上記の演算で得られた出力値  $y$  をこれらの教師信号  $t$  と比較する。その際、誤差が生じると、その誤差の大きさに応じて重みの変化分を計算し、その重みの変化分を加えた新たな計算を再度行う (Fig.9 参照)。最終的に出力値と教師信号

との差があらかじめ設定した誤差範囲内に収まるまで上記の重みを変化させた演算を行う。このような誤差の修正手法においては重みの変化分を計算するために微分演算を伴うので、前述のように階段関数よりもシグモイド関数がこの種の演算には適している。最終的に得られた重みが設定された関数とその組合せを用いて新たな入力値に対して出力値の推算が可能となる。

### 3.2 Round-Robinプロジェクトにおいて推奨された連铸パウダーの粘度の値を利用したニューラルネットワークによる回帰演算<sup>40)</sup>

連続铸造用パウダーの粘度の推奨値である Round-Robin (R-R) プロジェクトのデータを利用してニューラルネットワークの適用性が検討された結果を紹介する。このプロジェクトは、世界各国に信頼性の高い酸化物系 (弗化物も含む) 融体の粘度の実測値 (推奨値) を組成・温度の情報と共に送付し、種々の粘度推算モデルを用いて粘度を計算した結果を実験値と比較検討を行い、粘度推算モデルの信頼性を評価したプロジェクトである<sup>15)</sup>。この場合当然粘度の実測値は信頼性の高いものが利用されているので、回帰演算を行うに当たっては最適のデータソースとなる。対象となった連铸パウダーは、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-CaF}_2\text{-Na}_2\text{O-MgO-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O MnO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  の 14 成分系である。

上記 R-R プロジェクトにて世界中の粘度推算モデルが検討された結果、下記の3つのモデルによる計算において粘度の実測値の再現性が高いことが報告されている<sup>15)</sup>。

- (1) Seetharaman<sup>44)</sup>, (2) Zhang & Jahanshahi<sup>45)</sup>, (3) Iida<sup>15),46)</sup>

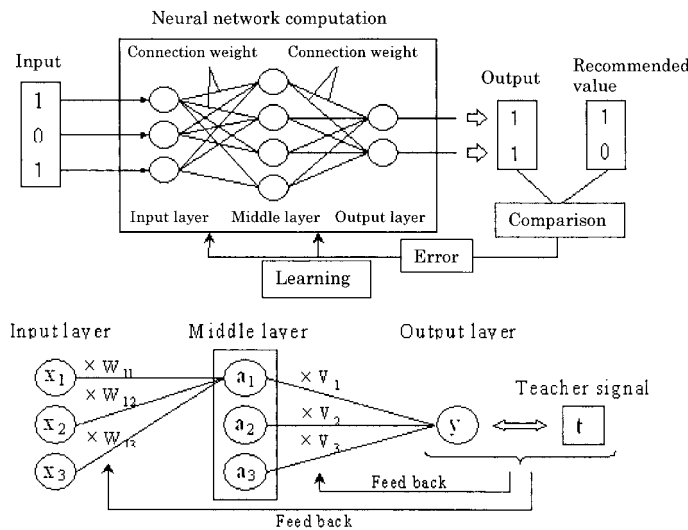


Fig.9. Structure of neural network computation.

Fig.10 は、上記の 14 成分系溶融スラグにおける 142 種類の組成に対する粘度の推奨値を対象としたニューラルネットワークによる回帰演算と推奨値 (実験値) を比較した結果を示している。同図より、ニューラルネットワークによる計算結果は非常に高い精度で粘度の推奨値 (実験値) を再現していることがわかる。これより、ここで得られた回帰結果を利用すれば新たな組成に対する粘度の値を高精度で予測することができる。

Fig.11 は、中間層におけるユニットの数が 5 の場合に対する上記飯田らのモデル<sup>15),46)</sup>による計算結果とニューラルネットワークによる計算結果の比較を示している。同図から明らかなように、R-R プロジェクトにおいて実験値 (推奨値) の再現性が良好であると認められた飯田らのモデルよりもニューラルネットワークによる計算結果の精度がはるかに良好であることがわかる。

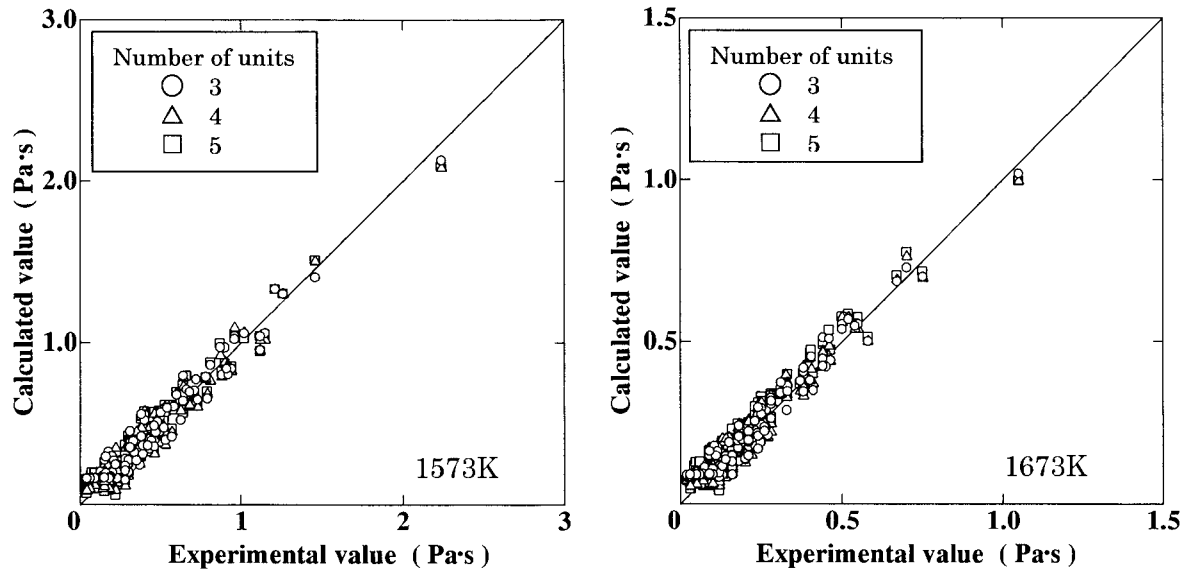


Fig.10. Comparison between recommended experimental data of mold flux viscosity and the calculated results by neural network model.

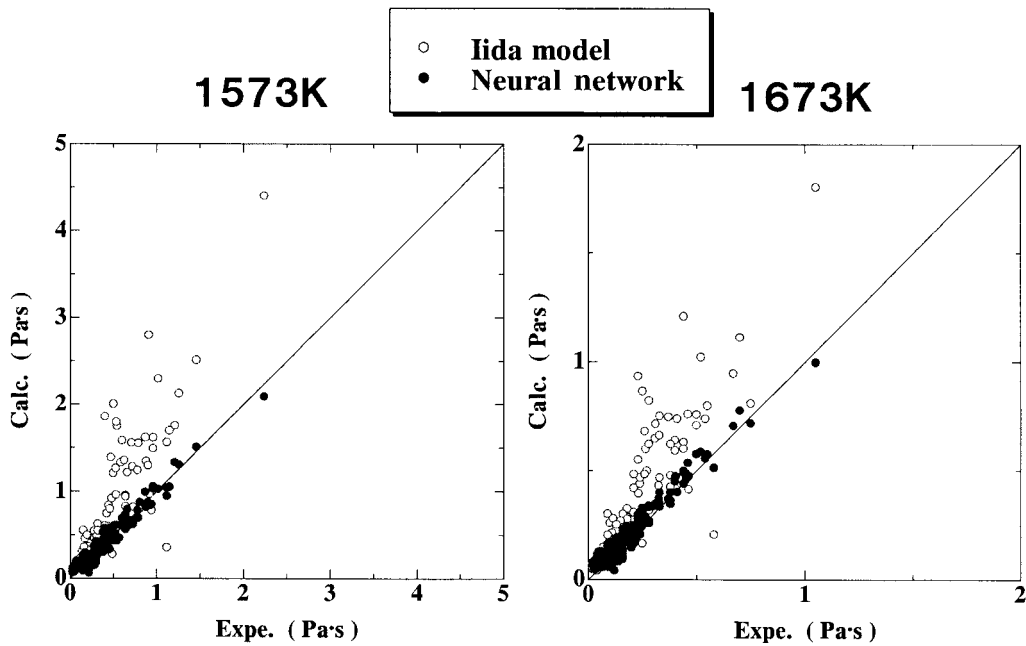


Fig.11. Comparison of calculated viscosity of mold flux by neural network computation with that by Iida's model.

### 3. 3 連鑄パウダーに対して得られた粘度の実測値を利用したニューラルネットワークによる回帰演算と多変量統計解析による回帰演算の比較<sup>40)</sup>

通常多変量統計解析とニューラルネットワークによる粘度に対する回帰演算の結果を Fig.12 に示す。対象としたスラグは  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O-F-T.Fe}$  の7成分系である。ここで多変量統計解析による結果は  $\text{SiO}_2$  も含めたすべての成分の濃度を変数として1次回帰式で表し、その係数を統計処理によって求めた際の計算結果である。 $\text{SiO}_2$  濃度が高く、粘度の高い場合には、多変量統計解析結果は実測値から大きくずれ、ニューラルネットワークによる計算がより良好な結果を与えることがわかる。

以上のように、熔融スラグの粘度の推算にはこれまでに種々の物理モデルが利用されてきたが、実用プロセスの管理などには多少の物理的意味の解釈を犠牲にしてでも、信頼性のある予測結果が得られるニューラルネットワークを利用した手法を活用することも有効である。なお、本稿では連鑄パウダーを例にとりて推算方法を述べているが、各種精錬スラグの粘度にも本手法は応用できる。

## 4. おわりに

本稿では、熔融鉄合金および熔融スラグの表面張力と熔融スラグの粘度の推算方法について紹介した。熔融鉄合金の粘度の推算はどのようにすべきか? という疑問が当然湧いてくる。熔融合金の粘度については、例えば飯田ら<sup>47)</sup>、Hirai<sup>48)</sup>、Du Sichen ら<sup>49)</sup> の手法が報告されているが、残念ながらこれらのモデルでは説明できない例外も多く、未知

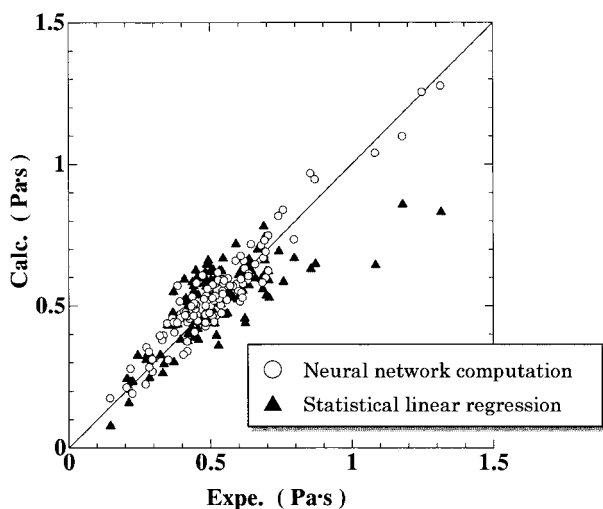


Fig.12. Comparison of calculated viscosity of mold flux by neural network computation with that by general statistical linear regression.

の系の推算に用いるには不安が残る状況にある。比較的信頼性が高いと思われる手法については、最近の佐藤らによる報告<sup>50)</sup> から、純粋な成分の粘度の対数を用いてその加成性(組成に対する線形関数)から推算する方法が実験誤差の範囲内で有効な手法であると思われる。ただし、熔融合金の粘度に関しては実験値の情報に頼ったほうが無難であり、現時点で最も信頼性の高い熔融金属・合金の粘度の情報は佐藤ら<sup>50)</sup> によって報告されている実験値であるといえる。詳細については文献<sup>50)</sup> をご参照いただきたい。

高温融体の物性値については、もちろん精密な実験が行われ、信頼できる測定値の蓄積が進められるべきであるが、物性値の評価に対しては確度の高い推算方法との組合せが今後ますます重要性を増してくると考えている。実プロセスの新たな設計などの展開に本稿の情報が少しでもお役に立てれば幸いである。

### (文 献)

- 1) 向井楠宏：ふえらむ, 5 (2000), 19.
- 2) K. Mukai and M. Zeze : Steel Research, 74 (2003), 131.
- 3) 渡辺圭児, 鈴木 真, 中田正之 : 材料とプロセス, 14 (2001), 1.
- 4) T. Tanaka, S. Hara, R. Oguni, K. Ueda and K. Marukawa : ISIJ International, 41 (2001), S70.
- 5) T. Tanaka, M. Ueda, Y. Ogiso and K. Marukawa : Proc. ASIA STEEL'2006, ISIJ, Fukuoka, Japan, (2006), 460.
- 6) 田中敏宏, 小木曾由美, 大町優史, 上田満 : 材料とプロセス, 19 (2006), 651.
- 7) 田中敏宏, 原 茂太 : 金属, 69 (1999), 629.
- 8) 田中敏宏, 原 茂太 : 金属, 69 (1999), 805.
- 9) 田中敏宏 : ふえらむ, 8 (2003), 80.
- 10) 田中敏宏 : ふえらむ, 8 (2003), 161.
- 11) 田中敏宏 : ふえらむ, 8 (2003), 223.
- 12) B. J. Keene: SLAG ATLAS 2<sup>nd</sup> Edition, Verlag Stahleisen GmbH, (1995), 403.
- 13) 白石 裕 : 金属, 66 (1996), 885.
- 14) 白石 裕 : 金属, 66 (1996), 1069.
- 15) 飯田孝道, 喜多善史, 上田 満, 森 克己, 中島邦彦 : 熔融スラグ・ガラスの粘性, アグネ技術センター, 2003, 63.
- 16) R. Speiser, D.R. Poirier, K. Yeum : Scripta Metall., 21 (1987), 687.
- 17) K.S. Yeum, R. Speiser, D.R. Poirier : Metall. Trans. B, 20B

- (1989), 693.
- 18) J.A.V. Butler : Proc. Roy. Soc. A. **135**(1932),348.
- 19) 田中敏宏,原 茂太 : セラミックス, **37** (2002), 524.
- 20) 田中敏宏,平井信充 : 表面科学, **24** (2003), 694.
- 21) T. Tanaka, K. Hack, S. Hara : MRS Bulletin, **24** (1999), 45.
- 22) T. Tanaka, K. Hack and S. Hara : CALPHAD, **24** (2001), 465.
- 23) T. Tanaka, K. Hack, T. Iida, S. Hara : Z. Metallkunde, **87** (1996), 380.
- 24) D.R. Poirier, H. Yin, M. Suzuki and T. Emi : ISIJ International, **38** (1998), 229.
- 25) T. Tanaka and S. Hara : Steel Research, **72** (2001), 439.
- 26) 吉川 健,山本耕司,田中敏宏,森田一樹 : 高温学会誌, **39** (2006), 289.
- 27) NIST molten salt database, National Institute of Standards and Technology,1987.
- 28) T. Tanaka, S. Hara, M. Ogawa and T. Ueda : Z. Metallkde., **89** (1998), 368.
- 29) T. Tanaka and S. Hara : Electrochemistry, **67** (1999), 573.
- 30) T. Ueda, T. Tanaka and S. Hara : Z. Metallkde., **90** (1999), 342.
- 31) T. Tanaka and S. Hara : Z. Metallkde., **90** (1999), 348.
- 32) T. Tanaka, T. Kitamura and I. Back : ISIJ Intern., **46** (2006), 400.
- 33) 佐久間健人 : セラミックス材料学,海文堂,1990,24.
- 34) R.D. Shannon : Acta Cryst., **A32** (1976) 751.
- 35) H. D. B Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser : J. Chem. Ed., **76** (1999),1570.
- 36) H. D. B Jenkins, H. K. Roobottom : 'Handbook of Chemistry and Physics', CRC Press, 80<sup>th</sup> edition, 1999-2000.
- 37) R.E. Boni and G. Derge : J. Metals, **206** (1956), 53.
- 38) 向井楠宏,石川友美 : 日本金属学会誌, **45** (1981), 147.
- 39) K. Gunji and T. Dan : Trans. ISIJ, **14** (1974), 162.
- 40) M. Hanao, M. Kawamoto, T. Tanaka and M. Nakamoto : ISIJ Intern., **46** (2006), 346.
- 41) 合原一幸 : ニューラルコンピュータ,東京電機大学出版局,1988.
- 42) 田辺和俊 : Neurosim/Lによるニューラルネットワーク入門,日刊工業新聞社,2003.
- 43) 藤井英俊 : 鉄鋼材料の組織と材質予測技術,第180,181回西山記念技術講座,日本鉄鋼協会,2004, 127.
- 44) S. Seetharaman and Du Sichen : Metall. Mater. Trans.B, **25B** (1994), 589.
- 45) L. Zhang and S. Jahanshahi : Metall. Mater. Trans.B, **29B** (1998), 177.
- 46) 飯田孝道,酒井英典,喜多善史 : 高温学会誌, **25** (1999), 93.
- 47) 飯田孝道,上田満,森田善一郎 : 鉄と鋼, **62** (1976), 1169.
- 48) M. Hirai : ISIJ International, **33** (1993), 251.
- 49) D. Sichen, J. Bygden and S. Seetharaman : Metall. Mater. Trans. B, **25B** (1994), 519.
- 50) 佐藤讓 : 高温学会誌, **32** (2006), 260.