日本金属学会誌 第 45 巻 第 2 号 (1981) 147~154

懸滴法による CaO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系 溶融スラグの表面張力の測定*

向 井 楠 宏** 石 川 友 美***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 2 (1981), pp. 147~154

Surface Tension Measurements on Liquid Slags in CaO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ and
 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Systems by a Pendant Drop Method

Kusuhiro Mukai** and Tomomi Ishikawa***

The pendant drop method has been developed to measure the surface tension of liquid slag in the static and dynamic conditions by controlling the size of the pendant drop with the aid of Pt-Rh (20%) coil in contact with the slag. Surface tension in dynamic condition, that is, during the rapid change of the drop size, shows a tendency to differ from that in the static condition. Surface tension in the static condition and the temperature coefficient of the surface tension were determined for the liquid CaO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slags in the temperature range from the vicinity of liquidus temperature to 1873 K. SiO_2 lowers the surface tension while it raises the temperature coefficient of the surface tension from negative at lower SiO_2 contents to positive at higher SiO_2 contents of CaO-SiO_2 and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slags. At constant SiO_2 contents of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slag, Al_2O_3 lowers the surface tension except for a narrow range of high SiO_2 contents and low Al_2O_3 contents, while it raises the temperature coefficient of surface tension except for the range of high SiO_2 content. The surface tension vs SiO_2 content curve shows a tendency to have a hump in the vicinity of wollastonite and gehlenite for the CaO-SiO_2 and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slags respectively.

(Received July 17, 1980)

I. 緒 言

高温での溶融スラグの表面張力は大部分が最大泡圧法により、ごく一部が静滴法、浸漬円筒法により測定されている⁽¹⁾。しかし比較的測定値が多い CaO-SiO_2 系でも、最大泡圧法と浸漬円筒法とでは測定値に大きな相違がある⁽²⁾。また同じ最大泡圧法による最近の測定結果でも十分な一致は得られていない⁽²⁾。それぞれの測定法には一長一短があり、測定値の信頼性を調べるには、同一測定系に対して従来の測定法とは異なる方法での測定が望まれる。著者らの一人⁽³⁾は以前、懸滴法を溶融スラグの表面張力の測定に適用することを試みたが、本研究はそれと同様の装置を用いて、 CaO-SiO_2 , $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系溶融スラグの表面張力の測定を行なったものである。懸滴法は、被測定液と測定器具との接触角に無関係であり、十分に静的な状態で測定ができる。また、本装置では懸滴の大きさを自由に変わるので、懸滴の変形流動の際の粘性の寄与などを分離することができれば、大きさが変化している状

態での表面張力の測定ができ、スラグの泡立ちに関係が深いとされている表面面積粘性の測定が可能になるものと思われる。

II. 実験方法

Fig. 1 に示す懸滴の形状より、式(1)を用いてスラグの表面張力 γ を求めた。

$$\gamma = \rho g d_s^2 F \quad (1)$$

ρ はスラグの密度、 g は重力加速度、 F は d_e/d_s の関数で Fordham⁽⁴⁾ の表から求めた。

1. 実験装置

測定用加熱炉、写真撮影装置、ガス精製装置などは、すべて前報⁽³⁾と同一であるので省略する。Fig. 1 に測定部の概要を示す。スラグ滴はロート状 Pt-Rh (20%) 製容器の下部の細管(内径 2.9~3.9 mm, 厚さ 0.3 mm) の先端から垂れ下がり、Pt-Rh 製容器のスラグ上面に接触させた扁平渦巻状の Pt-Rh コイルを押下げれば、スラグが押下

** 九州工業大学金属加工学科 (Department of Metallurgy, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

*** 九州工業大学大学院, 現在: 本田技術研究所朝霞研究所 (Graduate School, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu. Present address: Honda R and D Co. Ltd., Asaka)

* 1977 年 10 月日本金属学会広島大会に発表

Fig.1 Schematic drawing of the arrangement for the measurement of surface tension of liquid slag by the pendant drop method.

げられてスラグ滴は大きくなり、引上げれば小さくなる。また、スラグ滴の適当な大きさにコイルを静止させれば、スラグ滴はほぼ一定の大きさを保つ。

2. 測定操作

Pt-Rh 容器の上部太管(内径 9.6~14.6 mm)の底、すなわち下部細管への入口に 0.3 mm 線径の Pt 網を敷き、その上にスラグ約 2~5 g を入れ、容器の細管部が炉内で垂直になるようにセットした。Pt-Rh 容器直上の Pt-Rh コイルは、容器上部のスラグ表面に正確に降下するように調節した。Pt 網はスラグを容器の細管部から押出して滴を大きくする際に、スラグの急激な流動を抑え、滴の落下を防止するために用いた。精製 Ar 気流中で昇温し、スラグの熔融後 Pt-Rh コイルを Fig.1 に示すようにスラグ表面に接触させ、コイルを上下して懸滴の大きさを調節した。測定温度に到達後、炉内を貫流する Ar を止め、懸滴を一定の大きさに保持し、900 s 間にわたって滴の写真撮影を行なった。撮影したネガフィルム上の懸滴の像より、 d_e 、 d_s を工場顕微鏡(1/1000 mm まで読取可能)を用いて測定した。

スラグ試料: CaO は試薬特級の CaCO_3 を加熱分解し、 Al_2O_3 は市販アルミナ粉(99.7% Al_2O_3) を乾燥し、 SiO_2 は透明石英(99.99% SiO_2) を粉碎、洗浄、乾燥したものをを用いた。上記 CaO、 Al_2O_3 、 SiO_2 粉を目標組成に調合し、円柱状に焼き固めたものをプラズマジェットボタン溶解炉で約 0.7 g のボタン状に溶製し、測定に供した。スラグ組成は測定前のスラグの化学分析から求めた。

III. 実験結果と考察

1. 測定上の問題点の検討

写真撮影: 本装置で初期に撮影した懸滴の下端には、ぼ

けが生じ、これが d_s の測定の大きな誤差の原因となった。そこで懸滴の後方約 15 cm の位置にアルミナの衝立を置いたところ、鮮明な懸滴像が得られた。このぼけの原因は主に、著者らの一人がすでに指摘⁽⁵⁾したのと同様、懸滴の下端が背景となる炉管の出口の暗黒部を映しているためであると考えられる。露出時間は 1/500 s で、Photo.1 に撮影した懸滴の一例を示す。

Photo.1 Shape of the pendant drop of slag No.3 at 1873 K.

このようにして得た同一フィルムの像を同一測定者が繰返し 5 回測定した結果、表面張力のばらつきは $\pm 1 \text{ mN/m}$ 以内にあった。

倍率: 式(1)の d_e をフィルムの像から求めるに必要な撮影倍率は、室温で炉内の懸滴と同じ位置で撮影した鋼球(JIS 規格上級)の像から求めた。撮影に際しては、豆電球を、鋼球とカメラの間に、アルミナ炉管の内壁に沿って同心円状に並べることによって、カメラ方向から光をあて実際の測定の場合と同じ状態で撮影し、現像時のかぶりの影響をなくした。さらに、懸滴と同程度の大きさの鋼球を用い、懸滴撮影時と同一の絞りとし、露出時間を加減して懸滴撮影時と同程度の濃さに写し出すことによって倍率測定の誤差を小さくした。

密度: 最大泡圧法などと異なり、懸滴法では式(1)のスラグの密度は、独立に求めなければならない。本研究では CaO、 Al_2O_3 、 SiO_2 成分の理想混合を仮定し、次式より密度を求めた。

$$\rho = \sum M_i x_i / \sum V_i x_i \quad (2)$$

M_i 、 x_i 、 V_i はそれぞれ成分 i の分子量、モル分率、モル体積である。CaO- SiO_2 2 成分系では、Lee ら⁽⁶⁾の密度の実測値と Bockris ら⁽⁷⁾の SiO_2 のモル体積 $V^{\circ}_{\text{SiO}_2} = 27.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ を用いて V_{CaO} を算出した。Lee ら⁽⁶⁾の密度の実測組成で算出した V_{CaO} のなかで、表面張力の測定組成に最も近い V_{CaO} を用いて式(2)より表面張力の測定組成での密度 ρ を算出した。CaO- Al_2O_3 - SiO_2 系では Kammel ら⁽⁸⁾の密度の実測値を、また CaO- Al_2O_3 系では

向井ら⁽⁹⁾の実測値を用い、上記 CaO-SiO₂ 系での $V^{\circ}_{\text{SiO}_2}$, V_{CaO} をもとに $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ を求め、CaO-SiO₂ 系と同様にして表面張力の測定組成での ρ を算出した。このようにして得られる密度は、密度の実測組成の互いに隣りあう組成での V_i を用いて算出しても実測値とよく一致し、両者の差は表面張力にして $\pm 1.5 \text{ mN/m}$ 以内と見積ることができた。また $\text{CaO}(\text{mol}\%) / \text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) = 1.8$, $\text{SiO}_2 10 \text{ mol}\%$ 付近は Kammel ら⁽⁸⁾と向井ら⁽⁹⁾の測定値の空白領域であるが、両者の実測値をもとに式(2)からそれぞれに算出した上記組成での密度の差は、表面張力にして 5 mN/m 程度であった。

懸滴の大きさの変化: Fig.2 に、Pt-Rh コイルを動かさずに 900 s 間懸滴を保持した後、コイルを上げて滴を小さくし、次にコイルを下げて滴を押し大きくしたときの表面張力および d_e と時間との関係を示す。Pt-Rh コイルの伸びなどによって自然に変化する程度の懸滴の大きさの経時変化(900 s まで)は表面張力の測定値に影響せず、450 ~ 900 s では表面張力は $\pm 1.5 \text{ mN/m}$ 以内のばらつきで、一定値を示す。しかし滴を急激に小さくしていくと、表面張力は低下し、次に急激に大きくしていくと表面張力はもとの値に回復する傾向を示す。このような表面張力の低下、回復現象は、滴の縮小、増大に伴う滴表面の表面活性成分の濃化、希釈によって生じると考えることができる。しかし滴の縮小増大時に粘性流動などの影響が無視しえない場合には、懸滴法の測定原理である静的な力学的平衡が満たされていないので、式(1)より算出される γ の値は単なるみかけ上の表面張力の値にすぎなくなる。組成は異なるが粘性が同程度の系を使用するなどして、粘性流動などの動的要因の影響を分離することができれば、本測定法によって滴の縮小増大時の表面張力の測定から、スラグの泡立ちに重要な役割を果たすと考えられている表面面積粘性の測定が可能になる筈である。

表面張力の経時変化: 懸滴形成後、コイルを動かさずに滴を維持した場合、表面張力は Fig.2 に示すように 450 s

以後、フィルム測定の際のばらつきの範囲程度で一定の値に落ち着くので 600 ~ 900 s の間の値を測定値として採用した。

Table 1 には、1 回の実験で得られた各温度における表面張力の平均値とその際に用いた式(2)より算出の密度の値を示す。

測定値の再現性: スラグ No.5 では 3 回の実験を行ない測定値の再現性を調べた。その結果 $\pm 2 \text{ mN/m}$ のばらつきを示した。O₂ 雰囲気でも同様の実験を行なった結果、Fig.3 に示すように $\pm 1.5 \text{ mN/m}$ のばらつきを示した。Pt-Rh 細管が垂直方向からずれて傾くと滴の対称性が悪くなり、表面張力のばらつきは $\pm 6 \text{ mN/m}$ 程度に増大した。したがって、Pt-Rh 細管の傾いた対称性の悪い滴の測定値は除外した。しかし、滴の対称性の良否の判別は炉の半径方向のみで可能であり、軸方向すなわち前後方向の判別は撮影フィルムからはできない。このことを考慮すれば、 $\pm 6 \text{ mN/m}$ 程度のばらつきはありうるものと考えなければならない。

2. CaO-SiO₂ 系

表面張力と組成との関係: CaO-SiO₂ 系の表面張力については、現在までかなりの数の測定結果が報告^{(2)(10)~(19)}されている。Fig.3 には、そのなかで組成範囲が広く、測定点の多いものを選んで本測定結果とともに示した。本測定結果は最近の測定結果(Ar 中)である Sharma ら⁽¹⁸⁾と郡司ら⁽²⁾の値の中間にある。三者の値は、Fig.3 に示す測定者間の相違に比較すれば、かなりよく一致し始めたといえるが、なお 30 ~ 40 mN/m の相違がある。この相違の原因については、測定法に起因するもの即ち、懸滴法では密度の同時測定ができず、他の方法で求めた値を用いていること、最大泡圧法にも毛管径の見積り、異常現象⁽²⁾など未解決の問題のあることが指摘できる。さらに、同じ最大泡圧法、Ar 雰囲気でも Sharma ら⁽¹⁸⁾と郡司ら⁽²⁾の間には 30 ~ 40 mN/m の相違がある。両者は毛管がそれぞれ Mo と Pt-Rh と異なるが、これが相違の原因の一つになっているのかもしれない。

本測定結果は従来の測定結果と同様、SiO₂ 濃度の増加とともに表面張力が全体として低下する傾向を示す。しかし γ -SiO₂ 曲線に Wollastonite(CaO·SiO₂) 組成付近で凸部が現われる。 γ -SiO₂ 曲線を滑らかな単調減少曲線で描いた場合、この曲線からの測定値の偏倚はばらつき $\pm 6 \text{ mN/m}$ より大きくなり、凸部を測定値のばらつきとみなすのはむずかしい。このように SiO₂ が Wollastonite 組成付近の 50 ~ 60 mol% で異常な挙動を示す他の例としては、粘性の活性化エネルギー⁽²⁰⁾とその頻度因子⁽²⁰⁾、導電率の活性化エネルギー⁽²¹⁾とその頻度因子⁽²¹⁾があり、密度にも Tomlinson ら⁽²²⁾の結果のように異常な傾向の認められるものがある。Tomlinson ら⁽²²⁾の密度を本測定での γ の算出に用いれば、 γ -SiO₂ 曲線の凸部はもっと顕著になる。

Fig.2 Relation between surface tension of slag No.23 and time variation of the size of the pendant drop at 1873 K.

Table 1 Results of surface tension measurements. Values of density were calculated from eq. (2) by using data of other investigators.

Slag				γ (mN/m) ρ (Mg/m ³)				Slag				γ (mN/m) ρ (Mg/m ³)			
No.	Composition (mol%)							No.	Composition (mol%)						
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	1723 (K)	1773 (K)	1823 (K)	1873 (K)		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	1723 (K)	1773 (K)	1823 (K)	1873 (K)
1	36.5	—	63.5	— —	403.1 2.524	404.1 2.509	407.8 2.495	18	30.4	16.3	53.3	— —	411.7 2.480	411.8 2.476	416.9 2.474
2	41.6	—	58.4	— —	413.2 2.574	413.2 2.556	412.9 2.539	19	35.9	12.9	51.2	430.3 2.520	431.7 2.514	434.7 2.508	432.5 2.502
3	42.3	—	57.7	— —	430.1 2.580	433.7 2.562	431.5 2.545	20	44.7	4.3	51.0	— —	442.5 2.552	443.7 2.543	448.8 2.536
4	43.7	—	56.3	— —	436.3 2.571	435.8 2.557	436.8 2.544	21	44.4	8.8	46.8	458.1 2.576	458.5 2.567	459.5 2.561	457.6 2.554
5-1	46.2	—	53.8	— —	— —	451.3 2.560	448.4 2.550	22	27.0	27.0	46.0	— —	— —	434.5 2.475	436.1 2.473
5-2	46.2	—	53.8	— —	**444.4 **2.565	*443.5 *2.558	445.5 2.550	23	39.2	15.1	45.7	462.0 2.549	460.9 2.544	466.6 2.538	467.3 2.534
5-3	46.2	—	53.8	— —	**443.7 **2.565	*441.8 *2.558	444.5 2.550	24	51.8	3.1	45.1	— —	480.7 2.624	480.9 2.617	480.7 2.610
6-1	49.3	—	50.7	— —	— —	*449.3 *2.585	450.9 2.576	25	39.7	15.5	44.8	470.9 2.555	473.5 2.549	474.3 2.543	473.9 2.539
6-2	49.3	—	50.7	— —	— —	*454.6 *2.585	455.1 2.576	26	35.6	20.0	44.4	450.6 2.523	452.8 2.518	452.8 2.514	455.3 2.509
7	52.5	—	47.5	— —	††462.8 ††2.618	†460.5 †2.612	461.9 2.605	27	46.9	10.0	43.1	486.5 2.583	484.1 2.577	484.9 2.571	487.8 2.564
8	55.1	—	44.9	— —	491.8 2.641	490.3 2.627	491.8 2.613	28	30.0	29.0	41.0	— —	— —	459.6 2.504	460.3 2.504
10	17.0	11.3	71.7	387.9 2.355	391.9 2.356	394.4 2.357	398.6 2.359	29	43.6	16.9	39.5	490.6 2.584	487.7 2.577	488.9 2.571	487.1 2.565
11	22.6	8.0	69.4	392.5 2.401	398.2 2.399	400.9 2.396	404.4 2.394	30	41.5	20.9	37.6	470.7 2.542	470.7 2.539	471.9 2.537	469.6 2.536
12	20.8	15.3	63.9	— —	400.3 2.379	403.1 2.387	405.2 2.397	31	46.4	26.5	27.1	— —	— —	— —	522.5 2.577
13	29.6	7.0	63.4	402.3 2.448	407.8 2.447	410.6 2.445	411.2 2.444	32	49.7	27.4	22.9	— —	— —	— —	536.2 2.601
14	22.9	13.8	63.3	400.7 2.401	398.5 2.402	400.9 2.403	403.4 2.404	33	55.4	29.5	15.1	— —	— —	558.7 2.682	558.2 2.666
15	32.2	10.8	57.0	423.1 2.482	424.3 2.478	423.9 2.474	428.0 2.470	34	58.8	31.9	9.3	590.5 2.746	590.3 2.728	587.5 2.711	585.2 2.695
16	17.5	27.1	55.4	— —	— —	— —	411.9 2.420	35	62.5	37.5	—	635.8 2.799	635.6 2.780	631.2 2.761	626.2 2.742
17	19.0	27.0	54.0	— —	— —	— —	415.6 2.428	* : 1883 K † : 1843 K ** : 1793 K †† : 1813 K							

表面張力と温度との関係：1回の実験において，測定はスラグの液相線直上付近から 1873 K までの間を，平均 1.5 回の温度サイクルを与えて行なったが，Fig. 4 に示すように King⁽¹⁰⁾が報告したような表面張力の温度ヒステリシスは，本測定精度内では認められなかった。なお Fig. 4 では

昇温，降温を区別するために，温度の変化方向を矢印で，測定点を○△□+で示した。Fig. 5 には，表面張力の温度係数 $d\gamma/dT$ と SiO₂ 濃度との関係を示す。 $d\gamma/dT$ は γ と T との関係を通直線とみなし，3点以上の温度で表面張力の測定がなされたスラグに最小 2 乗法を適用して求めた。測定点

Fig.3 Surface tension of CaO-SiO_2 slag.

Investigator	Temp. (K)	Atmosphere	Method
× King ⁽¹⁰⁾	1843	N_2	D-C
+ Cooper and Kitchener ⁽¹²⁾	—	$\text{N}_2 + 10\% \text{H}_2$	M
□ Ono <i>et al.</i> ⁽¹⁶⁾	1873	Ar (□), O_2 (■)	M
▽ Sharma and Philbrook ⁽¹⁸⁾	1873	Ar	M
△ Gunji and Dan ⁽²⁾	1873	Ar	M
○ Present work	1873	Ar (○), O_2 (●)	P-D

Method : D-C : Dipping-cylinder method
 M : Maximum bubble pressure method
 P-D : Pendant drop method

Fig.4 Relation between surface tension and temperature during heating and cooling processes.

の縦線は標準偏差を示すが、図から明らかなように $d\gamma/dT$ の測定精度は十分なものではない。しかし King⁽¹⁰⁾の結果と同様、 SiO_2 濃度の増加とともに $d\gamma/dT$ は負から正の値

Fig.5 Temperature coefficient of surface tension of CaO-SiO_2 slag.

Investigator	Atmosphere
× King ⁽¹⁰⁾	N_2
□ Ono <i>et al.</i> ⁽¹⁶⁾	Ar
■ Ono <i>et al.</i> ⁽¹⁶⁾	O_2
△ Gunji and Dan ⁽²⁾	Ar
○ Present work	Ar
● Present work	O_2

へと増加する傾向を示し、その絶対値は小さい。Ar と O_2 雰囲気との相違は大きくはないが、 O_2 の方が Ar より大きくなる傾向を示し、小野ら⁽¹⁶⁾の傾向と定性的には一致する。

3. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系スラグの表面張力に関する本測定結果と他の測定者の値を Fig.6 に示す。同じ密度を使用した本測定値と向井ら⁽⁹⁾の値は互いによく一致する。両者はそれぞれ懸滴法、静滴法と異なるが、十分に静的な状態で測定しうる方法であり、両者の一致は両測定法に含まれる密度以外の系統的誤差が小さいことを示唆する。この系での広い組成範囲の測定は、Yakobashvili ら⁽²⁷⁾と Elyutin ら⁽³⁰⁾によるものがあるが、測定温度の相違を考慮しても両者の結果は著しく異なる。本測定値を含めて他のほとんどの測定値は、Yakobashvili ら⁽²⁷⁾の結果に近い。ただ、 CaO が 70 mol% 付近ではこれらの測定者間の相違も大きくなる傾向がある。

Fig.7 に表面張力の温度係数 $d\gamma/dT$ の測定結果を他の測定者の値とともに示す。本測定値と Evseev ら⁽²⁹⁾、向井ら⁽⁹⁾、Elyutin ら⁽³⁰⁾の値は比較的良好に一致する。

4. $\text{CaO}(\text{mol}\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$ 一定における SiO_2 濃度との関係

Fig.8 に、 $\text{CaO}(\text{mol}\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$ 一定での表面張力と SiO_2 濃度との関係を他の測定結果とともに示す。図

Fig.6 Surface tension of CaO-Al₂O₃ slag.

Investigator	Temp. (K)	Atmosphere	Method
▲ Bobkova and Petukhov ⁽²³⁾	1833	Ar	M
▼ Ershov and Popova ⁽²⁴⁾	1873	—	M
× Deryabin and Popel ⁽²⁵⁾	1773	—	M
■ Smolyarenko <i>et al.</i> ⁽²⁶⁾	1873	Ar	M
+ Yakobashvili <i>et al.</i> ⁽²⁷⁾	1753~1853	Ar	M
□ Ogino <i>et al.</i> ⁽²⁸⁾	1773	Ar	M
▲ Evseev and Filippov ⁽²⁹⁾	1873	Ar	M
● Mukai and Sakao ⁽⁹⁾	1843	Ar	S-D
△ Elyutin <i>et al.</i> ⁽³⁰⁾	2473	He	M
▽ Sikora and Zielinski ⁽³¹⁾	1873	Ar	M
□ Zubrev <i>et al.</i> ⁽³²⁾	1873	Ar	M
◇ Zielinski and Sikora ⁽³³⁾	1873	Ar	M
○ Present work	1873	Ar	P-D

Method : S-D : Sessile-drop method

より, SiO₂ は 0~72 mol% において表面活性成分として作用し, 他の測定者の値も SiO₂ 濃度範囲は小さいが, 同様の傾向を示す. Gehlenite (2 CaO·Al₂O₃·SiO₂) 組成付近では CaO-SiO₂ 系と同様に 7-SiO₂ 濃度曲線に凸部が現われる傾向があり, Ershov ら⁽²⁴⁾, Smolyarenko ら⁽²⁸⁾の結果にも同様の傾向を示す可能性がみてとれる.

Fig.9 には, 表面張力の温度係数 $d\gamma/dT$ と SiO₂ 濃度との関係を示す. $d\gamma/dT$ は SiO₂ 濃度の増加とともに大きくなり, 約 33 mol% で負から正に移行する. $d\gamma/dT$ と SiO₂ 濃度との関係を直線とみなした場合の勾配は, CaO-SiO₂ 系の 0.0019 mN/m·%SiO₂ に対して, 本系では 0.0017 mN/m·%SiO₂ となり, ほとんど変りはないが, $d\gamma/dT$ が零となる SiO₂ 濃度が, CaO-SiO₂ 系より小さい. この傾向は後述する Fig.11 の等 $d\gamma/dT$ 線にも明瞭に現われる. 本系に対する他の測定者の値は, Zielinski ら⁽³³⁾の値しか見当たらないが, 彼らの値は負でその絶対値も大きく, SiO₂ 濃度の増加とともに $d\gamma/dT$ は減少する傾向にあり, 本測定結果と大きく異なる.

Fig.7 Temperature coefficient of surface tension of CaO-Al₂O₃ slag.

▼ Ershov and Popova⁽²⁴⁾ ▽ Sikora and Zielinski⁽³¹⁾
 ▲ Evseev and Filippov⁽²⁹⁾ ◇ Zielinski and Sikora⁽³³⁾
 ● Mukai and Sakao⁽⁹⁾
 △ Elyutin *et al.*⁽³⁰⁾ ○ Present work

Fig.8 Surface tension of CaO-Al₂O₃-SiO₂ slag at constant CaO (mol%)/Al₂O₃ (mol%).
C : CaO, A : Al₂O₃, S : SiO₂

5. CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系

組成との関係 : Fig.10 に, CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系スラグの表面張力の 1873 K での測定値をもとに描いた等表面張力線を示す. 表面張力は全測定組成範囲で, SiO₂ 濃度の増加とともに低下する. SiO₂ 濃度一定では, 大部分の組成範囲で, 郡司ら⁽²⁾の結果と同様, 表面張力は Al₂O₃ 濃度とともに減少するが, SiO₂ 58~62 mol%, Al₂O₃ 約 5 mol% 以

Fig.9 Temperature coefficient of surface tension of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slag at $\text{CaO}(\text{mol}\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%) = 1.8$.

Fig.10 Lines of constant surface tension (in mN/m) of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slag at 1873 K.

下では、郡司ら⁽²⁾の結果と異なり、 Al_2O_3 濃度の増加とともに表面張力は増加する。表面張力は郡司ら⁽²⁾の値と比較して、 CaO-SiO_2 系の場合と同様、全般に大きく、最大 40 mN/m 程度の差がある。 SiO_2 30 mol% 以上の $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の測定結果は、郡司ら⁽²⁾以外にもいくつかあるが^{(10)(11)(28)(34)~(38)}、測定組成範囲が狭く、郡司ら⁽²⁾の指摘のようにばらつきも大きく、組成との明瞭な関係は見出しにくい。

温度との関係：Fig.11 に表面張力の温度係数 $d\gamma/dT$ の測定値と、それをもとに描いた等 $d\gamma/dT$ 線を実線で示す。図に示す $d\gamma/dT$ の値は、すべて表面張力の測定が 3 点以上の温度でなされたスラグに対してのみ求めたものである。 CaO-SiO_2 系および、 $\text{CaO}(\text{mol}\%)/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{mol}\%)$ 一定

Fig.11 Temperature coefficient of surface tension (in $\text{mN/m}\cdot\text{K}$) of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ slag.

での SiO_2 濃度との関係と同様、 SiO_2 濃度の増加とともに $d\gamma/dT$ は負から正へと増加する。 SiO_2 濃度一定の場合、 SiO_2 濃度が約 60 mol% 以下では、 Al_2O_3 濃度の増加とともに $d\gamma/dT$ は増加し、表面張力と丁度反対の傾向を示す。 $d\gamma/dT$ に関するこれまでの他の測定結果^{(11)(28)(33)~(35)(37)(38)}は測定点が少く、しかも同一組成範囲でも測定者によって正負反対の値を示すこともあり、組成との関係は明らかでなかった。わずかに Barrett ら⁽³⁵⁾の結果が比較的測定点も多く、 SiO_2 濃度の増加とともに $d\gamma/dT$ が増加する傾向がみられる程度である。本測定結果に比して、他の測定者の $d\gamma/dT$ はその絶対値がかなり大きい。

本測定で得られたような SiO_2 濃度の高い組成範囲において、表面張力の温度係数が正になる現象は King⁽¹⁰⁾により見出されて以来、かなりの測定結果が報告されている。本測定結果では、しかも Al_2O_3 の添加が $d\gamma/dT$ の増加をいっそう助長し、 Al_2O_3 を含まない場合に比べてより低い SiO_2 濃度でも $d\gamma/dT$ が正の値を示している。この組成範囲での Al_2O_3 は Kozakevitch⁽³⁹⁾の粘度の測定結果においても、 SiO_2 の作用をより助長し、 Al_2O_3 は酸性の作用を示している。本測定で得られた $d\gamma/dT$ に対する Al_2O_3 の作用は、この粘度に対する作用とよく一致する。 $d\gamma/dT$ が正になる理由としては、大きな珪酸陰イオンが温度の上昇とともに切断される可能性⁽¹⁰⁾、あるいは表面活性成分の脱着⁽⁴⁰⁾によるものと考えがある。しかし King⁽¹⁰⁾は、後者の脱着の可能性については、 SiO_2 が弱い表面活性作用しかないことから否定的である。本測定組成範囲では、上記粘度の測定結果⁽³⁹⁾などから大部分の Al^{3+} イオンが Si^{4+} イオンと同様の酸素 4 配位をして、大きなアルミノ珪酸陰イオ

ンを形成するものと一般に考えられている。これらの考えに従えば、 $d\gamma/dT$ への Al_2O_3 の作用はこの大きなアルミノ珪酸陰イオンが、珪酸陰イオンの場合と同様に温度の上昇とともに切断されるとして理解するのが妥当であろう。

IV. 結 言

スラグ懸滴の大きさを自由に調節できる装置を用いて、懸滴法によって $CaO-SiO_2$, $CaO-Al_2O_3$, $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系熔融スラグの表面張力を、液相線温度直上付近から 1873 K までの間で測定し、次の結果を得た。

(1) 最大泡圧法と異なり、本測定装置によれば静滴法と同様の静的な状態で熔融スラグの表面張力の測定ができる。その場合の測定値の再現性は、約 $\pm 1.3\%$ であった。

(2) 懸滴を急激に縮小、次いで増大させた時に、式(1)より算出される γ の値は、縮小時には減少し増大時には縮小増大以前のものと値に回復する傾向が認められた。

(3) 表面張力の温度ヒステリシスは、本測定精度内では見出されなかった。

(4) $CaO-SiO_2$ 系スラグの表面張力は、最近の他の測定者の値と比較的によく一致したが、表面張力- $\%SiO_2$ 曲線に Wollastonite 組成付近で凸部の存在することが認められた。表面張力の温度係数は King⁽¹⁰⁾の結果に近い。

(5) $CaO-Al_2O_3$ 系スラグの表面張力は、同一の密度値を用いた静滴法による向井ら⁽⁹⁾の値とよく一致した。

(6) $CaO(mol\%)/Al_2O_3(mol\%)=1.8$ のスラグでは、表面張力は SiO_2 濃度の増加とともに減少し、Gehlenite 組成付近で $CaO-SiO_2$ 系と同様、凸部の出現の可能性が認められた。 $d\gamma/dT$ は SiO_2 濃度の増加とともに増加し、 $CaO-SiO_2$ 系より低い SiO_2 濃度で負から正へと移行した。

(7) $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系スラグにおける等表面張力線 (1873 K), 等 $d\gamma/dT$ 線を得た。表面張力は全測定組成範囲において SiO_2 濃度の増加とともに低下し、 SiO_2 濃度一定のもとでは、高 SiO_2 低 Al_2O_3 の一部の組成を除いて Al_2O_3 濃度の増加とともに低下した。 $d\gamma/dT$ はこれとは反対に、 SiO_2 濃度の増加とともに大きくなり、 SiO_2 濃度一定のもとでは、 SiO_2 60 mol% 以下で Al_2O_3 濃度の増加とともに大きくなる傾向を示した。

終りに、本実験に協力された佐々木豊重、西 恵治、松谷俊彦、久野井詩、原野 宏の諸君に深く感謝する。

文 献

- (1) 鉄鋼基礎共同研究会溶鋼溶滓部会：溶鉄・溶滓の物性値便覧，特別報告書 No.12，日本鉄鋼協会，(1972)，130。
- (2) K.Gunji and T.Dan：Transactions ISIJ，**14** (1974)，162。
- (3) 向井楠宏，古河洋文，土川 孝：鉄と鋼，**63**(1977)，1484。
- (4) S.Fordham：Proc.Roy.Soc.，**194A**(1948)，1。
- (5) 向井楠宏，加藤時夫，坂尾 弘：鉄と鋼，**59**(1973)，55。
- (6) Y. E. Lee and D. R. Gaskell：Met.Trans.，**5** (1974)，853。
- (7) J. O'M. Bockris, J. W. Tomlinson and J. L. White：Trans.Farad.Soc.，**52**(1956)，299。
- (8) R.Kammel and H.Winterhager：Erzmetall，**18** (1965)，9。
- (9) 向井楠宏，坂尾 弘：豊田研究報告，**21**(1968)，18。
- (10) T. B. King：J.Soc. Glass. Technol.，**35**(1951)，241。
- (11) S.I.Popel and O.A.Esin：Zhur.Neorg.Khim.，**2**(1957)，632。
- (12) C.F.Cooper and J.A.Kitchener：J.Iron Steel Inst.，**193**(1959)，48。
- (13) T.B.King：Trans.Met.Soc.AIME，**230**(1964)，1671，(1961，M.I.T.，Cambridge Mass.)
- (14) J. H. Swisher and C.I.McCabe：Trans.Met.Soc.AIME，**230**(1964)，1669。
- (15) A.S.Panov, I.S.Kulikov and L.M.Tsylev：Surface Phenomena in Metallurgical Processes, Consultants Bureau Enterprises, Inc., (1965)，146。
- (16) 小野清雄，郡司好喜，荒木 透：日本金属学会誌，**33**(1969)，299。
- (17) S.K.Sharma and W.O.Philbrook：Script.Met.，**4**(1970)，107。
- (18) S. K. Sharma and W. O. Philbrook：Proc. ICSTIS, Suppl.Trans.ISIJ，**11**(1971)，569。
- (19) Y.Kojima：Trans.ISIJ，**11**(1971)，349。
- (20) J.O'M.Bockris and D.C.Lowe：Proc.Roy.Soc.，**226**(1954)，423。
- (21) J.O'M.Bockris, J.A.Kitchener, S.Ignatowicz and J.W.Tomlinson：Disc.Farad.Soc.，**4**(1948)，265。
- (22) J.W.Tomlinson, M.S.R.Heynes and J.O'M.Bockris：Trans.Farady Soc.，**54**(1958)，1822。
- (23) O.S.Bobkova and V.S.Petukhov：Izdatelstvo Akad.Nauk USSR, Kiev, (1963)，212。
- (24) G. S. Ershov and E. A. Popova：Zh.Neorg.Khim.，**9**(1964)，654。
- (25) A. A. Deryabin and S. I. Popel：Izv.VUZov. Chern.Met.，(1964)8，5。
- (26) V.D.Smolyarenko, A.M.Yakushev and F.P.Edneral：Izv.VUZov.Chern.Met.，(1965)1，55。
- (27) S.B.Yakobashvili, V.S.Petukhov and A.V.Sklyarov：Avtomaticheskaya Svarka，(1965)8，44。
- (28) 荻野和己，末満哲郎，築田凌一，足立 彰：鉄と鋼，**52**(1966)，1427。
- (29) P.P.Evseev and A.F.Filippov：Izv. VUZov. Chern.Met.，(1967)3，55。
- (30) V.P.Elyutin, B.S.Mitin and Yu.S.Anisimov：Izv.VUZov.Chern.Met.，(1974)4，42。
- (31) B.Sikora and M.Zielinski：Hutnik，**41**(1974)，433。
- (32) A. S. Zubrev, V. V. Shakhnovich and M. F. Sidorenko：Izv. Akad. Nauk SSSR Metal.，(1976)2，22。
- (33) M. Zielinski and B. Sikora：P. Inst. Metal Zelaza，**29**(1977)，157。
- (34) R.E.Boni and G.Derge：J. Metals，**8**(1956)，59。
- (35) L.R.Barrett and A.G.Thomas：J.Soc. Glass Technol.，**43**(1959)，179。
- (36) K. K. Strelov, D. I. Lopatinskaya and L. I. Sarapulova：Ogneupory，(1974)10，36。
- (37) 高柳 猛，加藤 誠，裴輪 晋：鋳物，**48**(1976)，779。
- (38) A.Staronka and M.Piekarska：Arch.Hutn.，**23** (1978)，119。
- (39) P.Kozakevitch：Rev.Met.，**57**(1960)，149。
- (40) F.D.Richardson：Physical Chemistry of Melts in Metallurgy, Vol.2, Academic Press.，(1974)，441。