メニスカス形状からの液体酸化物の表面張力と密度の測定[†]

余 仲達^{††} 向井楠宏

九州工業大学工学部物質工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 59, No. 8 (1995), pp. 806-813

Measurement of Surface Tension and Density of Liquid Oxides from Meniscus Shape

Zhongda Yu and Kusuhiro Mukai

*Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering,
Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu*

A method to measure surface tension of a liquid was developed from the analyses of the observed static shape of meniscus formed along a vertical cylindrical rod which was dipped in the liquid in a cylindrical crucible. This method enables us to measure surface tension of the liquid in static state for the case where contact angle between the liquid and the rod is smaller than 90° .

Simultaneously, the density of the liquid can be also measured from the observed shape of a cylindrical crucible and that of the liquid above the crucible.

An apparatus for measuring the surface tension and density with this method was constructed, and it was confirmed to have a high precision and reliability for the measurements in the range from room temperature to 1673 K by using water and liquid B_2O_3 .

By using the apparatus, the surface tension and density of Fe_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 slags were precisely determined at 1673 K under an argon atmosphere in a strictly sealed chamber.

Thus, this method and apparatus can be widely used to measure precisely the surface tension and density of liquid oxides in the static state and controlled atmospheres.

(Received December 26, 1994)

Keywords: surface tension, density, liquid, meniscus shape, controlled atmosphere, liquid oxides, Fe_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 slags

I. 緒 言

酸化鉄含有スラグは、金属製精錬に広く用いられており、このスラグの表面張力や密度の測定は、製精錬プロセスの改良、開発の基礎として重要である。最近、著者らは、 SiO_2 (s)-(Fe_2O_3 - SiO_2), (Fe_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3)スラグ系の局部溶損現象を観察し、局部溶損部において、マランゴニ効果に起因すると考えられるスラグメニスカスの特徴的な運動が局部溶損に密接に関わっていることを明らかにした⁽¹⁾。それ故、この運動を解明するには、酸素分圧 P_{O_2} を局部溶損観察時と同じ値に制御した状態で、スラグの表面張力と密度の値を精度良く測定する必要がある。しかしながら、スラグの表面張力、密度に及ぼす Fe_2O_3 組成の影響は雰囲気中の P_{O_2} に敏感であるにもかかわらず、酸素分圧を十分に制御した状態でこの系の表面張力に関する報告は数少ない。

高温での溶融酸化物の表面張力の測定によく用いられる方法は、最大泡圧法⁽²⁾、浸漬円筒法⁽³⁾、懸滴法⁽⁴⁾、静滴法⁽⁵⁾、

Padday's Cone Method⁽⁶⁾である。

静滴法は力学的に静的な状態で表面張力を測定できる。しかし、接触角度が 90° より大きい場合にのみ精度良く適用できるという解析結果⁽⁷⁾が報告されている。スラグの場合、支持台としてよく用いられる反応性の小さい白金合金とスラグとの接触角は 90° 以下であるので、静滴法では大きな測定誤差が生じる。Padday's Cone Method⁽⁶⁾も静的な測定法であり、液体に部分的に浸漬されたコーン(Cone)に働く最大過剰力(Maximum excess force)の測定から液体の表面張力を求める。しかし、この方法では、表面張力の算出に際して、別にスラグの密度の値が必要であり、しかも長い実験時間(17~69 h)および複雑な実験操作を必要とするなどの欠点があるのであまり使用されていない。

その他の方法はすべて基本的に動的な状態のもとでの表面張力の測定法である。これらの測定法の中で比較的広く用いられている最大泡圧法と浸漬円筒法による測定値の間には、それぞれの測定精度に基づく見積誤差より数十倍以上も大きな差が生じる場合のあることが報告されている⁽⁸⁾。浸漬円筒法は装置が大がかりで、 P_{O_2} の調整も難しい。著者らは最大泡圧法を用いて本系のスラグの表面張力の測定を試みたが、融点付近で

[†] 1993年10月日本金属学会秋期大会において発表

^{††} 九州工業大学大学院生、現在：黒崎窯業(株)

は、白金毛細管内に高融点のスピネルが生成し、毛細管が閉塞して測定が不可能となることが分かった。

熔融スラグの密度は主として最大泡圧法、アルキメデス法、静滴法によって測定されている。酸化鉄を含むスラグの密度は、表面張力と同様、雰囲気中の酸素分圧 P_{O_2} に依存する。したがって、このように P_{O_2} によって密度が変化するスラグの表面張力の測定には、同一雰囲気のもとでの密度の値が必要である。アルキメデス法は、一般に P_{O_2} の制御が難しく、得られた測定値は測定者の注意深さに左右されやすい。最大泡圧法では、測定法自身の誤差に加えて、温度、気泡生成用ガスの酸素分圧の調整が不十分な場合には、密度は高くなる傾向がある⁹⁾。

このように、酸化鉄含有スラグの表面張力と密度に関する従来の測定法には一長一短があり、より信頼性が高い測定値を得るには、従来の測定法とは異なり、上記問題点を解消し得るような新しい測定法の開発が望まれる。そこで、本研究では、固体白金円筒の周りに形成される熔融スラグのメニスカス形状から、雰囲気制御する状態のもとで表面張力を測定するための解析法を開発し、装置を製作した。本測定法は静的測定法である静滴法と測定原理は基本的に同様のものである。そして、本測定法を用いて $Fe_2O_3-SiO_2$ および $Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ 系スラグの表面張力の測定を行った。同時に、スラグを白金るつばにスラグ表面がるつば上端より盛り上がるまで入れ、その液面の形状を解析することにより、密度を測定する方法を開発し、上記表面張力測定と同一装置を用いて、表面張力の測定と同時に密度の測定を行った。

II. 表面張力の測定

1. 原理

表面張力の測定は、Fig. 1 に示すように、水平に設置した白金るつば(密度測定の場合と同一寸法)に液体を滴し、その真中に白金円筒(外径 6×10^{-3} m)を垂直に浸漬する。白金円筒の周囲に形成される液体のメニスカスの形状を測定し、Laplace 式を用いて解析することによって表面張力を測定する。るつばと白金円筒との間に形成される液体のメニスカス形状は、Fig. 1 に示すように、 z 軸に対称な回転体と考えてよ

Fig. 1 Meniscus shape above crucible.

い。メニスカスの液面線は次の Laplace 式(1)~(3)で表される。

$$\gamma(1/R_1 + 1/R_2) = \rho g z + C_0 \quad (1)$$

$$1/R_1 = (\partial^2 z / \partial x^2) / (1 + (\partial z / \partial x)^2)^{3/2} \quad (2)$$

$$1/R_2 = (\partial z / \partial x) / x / (1 + (\partial z / \partial x)^2)^{1/2} \quad (3)$$

ここで、 γ は表面張力(N/m)、 R_1, R_2 は表面上の任意の点における主曲率半径(m)、 z はるつばの上端からの液面の高さ(m)、 g は重力加速度(m/s²)、 C_0 は定数である。

Fig. 1 に示すように、変曲点 A では、

$$z = Z_A: x = X_A, R_1 = \infty, R_2 = -\sin \alpha / X_A \quad (4)$$

が成立する。これを式(1)に代入すると、

$$C_0 = -(\gamma \sin \alpha / X_A + \rho g Z_A) \quad (5)$$

式(5)を式(1)に代入すると次の式(6)を得る。

$$1/R_1 + 1/R_2 = (\rho g / \gamma) (z - Z_A) - \sin \alpha / X_A \quad (6)$$

式(4)の境界条件を用いれば、式(6)は数値的に解ける。このようにして計算されるメニスカスの液面線は、式(6)から明らかなように、 $(\rho g / \gamma)$ のみの関数である。したがって、実測したメニスカス形状に最もよく一致する $(\rho g / \gamma)$ を、式(6)からコンピューターを用いて求めることができる。この結果と III 節で求めた密度 ρ を用いれば、表面張力 γ が求められる。

2. 誤差の検討

(1) メニスカス形状における変曲点

Fig. 1 に示すように、右側のメニスカス形状で A から C までの曲線は上に凸であるが、A から B までの曲線は下に凸である。すなわち、本測定系ではこのメニスカス形状に変曲点 A が常に存在することがわかる。変曲点 A では、

$$(\partial^2 z / \partial x^2) | (X_A, Z_A) = 0 \quad (7)$$

が成立する。それ故、実測したメニスカス形状を 2 次微分すれば、その変曲点 A の座標 (X_A, Z_A) と傾き角 $(180^\circ - \alpha)$ が求められる。

(2) メニスカス形状算出用のきざみ幅

浸漬円筒の外径を 6×10^{-3} m、変曲点 A の座標を $(8 \times 10^{-3}$ m, 1.264×10^{-3} m)、変曲点 A での接線の傾きを $(180 - 12)^\circ$ 、 (γ / ρ) を 10^{-4} m³ s⁻² とした場合を取り上げる。なお、水、スラグを含む大部分の液体の (γ / ρ) は $0.8 \sim 1.2 \times 10^{-4}$ m³ s⁻² の間にある。きざみ幅が 1×10^{-4} m, 5×10^{-5} m, 1×10^{-5} m の場合に、式(6)より算出されるメニスカスの液面形状を Fig. 2

Fig. 2 Meniscus shape obtained by numerical calculation.

Fig. 3 Calculation error of meniscus shape.

に示す。Fig. 2 より、三種類のきざみ幅で算出された液面形状の差はほとんど識別できない。次に、きざみ幅が 5×10^{-5} m の場合に算出されるメニスカスの液面形状を基準として、各種きざみ幅で算出したメニスカスの液面形状と基準液面形状との間の最大高さの差 $\Delta Z_{\max}$ と、接触角の差 $\Delta \theta$ を計算した。その結果を Fig. 3 に示す。図に示すように、 $\Delta Z_{\max}$ はきざみ幅の減少とともに増加するが、その増加の割合は、小さくなり、きざみ幅が 1×10^{-5} m より小さくなると、 $\Delta Z_{\max}$ の値がほとんど一定になる。それ故、 1×10^{-5} m 以下のきざみ幅で算出したメニスカスの形状は、実際のメニスカス形状に一致する。Fig. 3 において、きざみ幅を零に外挿して得られる $\Delta Z_{\max}$ の値ときざみ幅が 5×10^{-5} m の場合の $\Delta Z_{\max}$ との差は、きざみ幅が 5×10^{-5} m の場合のメニスカス形状の最大計算誤差と見なせる。Fig. 3 より、この最大計算誤差は 5×10^{-7} m より小さい。同様に接触角の計算誤差 $\Delta \theta$ も 1.5° 以内であることがわかる。本研究に用いた 5×10^{-5} m のきざみ幅でのメニスカス形状の最大計算誤差 5×10^{-7} m はⅢ節の 2-(2) で明らかにしたメニスカス形状の実測精度 (1×10^{-5} m) より、1 桁以上小さい。それ故、きざみ幅を 5×10^{-5} m に取った場合の計算誤差は、測定誤差と比べれば無視し得るほど小さいことがわかる。

(3) 形状測定

浸漬円筒の外径を 6×10^{-3} m、変曲点 A の座標を $X_A = 8 \times 10^{-3}$ m, $Z_A = 1.264 \times 10^{-3}$ m、変曲点での接線の傾きを $(180 - 12)^\circ$ 、きざみ幅を 5×10^{-5} m として、 (γ/ρ) の値が 0.8×10^{-4} , 0.92×10^{-4} , 1×10^{-4} , 1.08×10^{-4} , 1.2×10^{-4} $\text{m}^3 \text{s}^{-2}$ の場合のメニスカスの液面形状を式(7)から算出した。その結果を Fig. 4 に示す。図より、 (γ/ρ) の値がメニスカスの液面形状に大きな影響を与えることがわかる。 (γ/ρ) の値が 1×10^{-4} $\text{m}^3 \text{s}^{-2}$ の場合に算出されたメニスカスの液面形状を基準として、各種 (γ/ρ) の値で算出されたメニスカスの液面形状との $\Delta Z_{\max}$, $\Delta \theta$ を計算した。その結果を Fig. 5 に示す。図より、 $\Delta Z_{\max}$ は (γ/ρ) の増加とともに減少し、その勾配 $\Delta(\Delta Z_{\max})/\Delta(\gamma/\rho)$ の絶対値は (γ/ρ) の大きいほど小さくなる。すなわち、デジタイザなどによるメニスカスの形状の測定誤差 $\Delta(\Delta Z_{\max})$ が一定の場合、 $\Delta(\Delta Z_{\max})$ の変化に対応する (γ/ρ) の変化量 $\Delta(\gamma/\rho)$ は、 (γ/ρ) の小さいほど減少する。このことは表面張力の算出精度 $\Delta(\gamma/\rho)$ が、表面張力と密度の比 (γ/ρ) が大きいほど悪くなることを示している。デジタイザの測定誤差 (1×10^{-5} m) が $\Delta(\Delta Z_{\max})$ に等しいとした場合に、その誤差により生じる (γ/ρ) の変化量 $\Delta(\gamma/\rho)$ は、Fig. 5 より $\pm 0.5 \times 10^{-6}$ $\text{m}^3 \text{s}^{-2}$ 以下と

Fig. 4 Meniscus shape obtained by numerical calculation.

Fig. 5 Relation between (γ/ρ) and $\Delta \theta$ (a), and $\Delta Z_{\max}$ (b) obtained by numerical calculation.

なる。なお、デジタイザの入力誤差は $\pm 1.0 \times 10^{-4}$ m 以下であり、写真撮影した後の実物に対する倍率は、本研究では 10 倍以上であるので、デジタイザによる形状測定誤差は 1.0×10^{-5} m 以下と見なせる。この値を表面張力の相対誤差 ($|\gamma - \gamma_0|/\gamma_0 \times 100\%$) になおすと、0.5% 以下となる。同様に測定誤差 (1×10^{-5} m) に対応する接触角の誤差 $\Delta(\Delta \theta)$ は $\pm 0.5^\circ$ 以下になる。したがって、本測定法の計算の際に生じる誤差は、表面張力では 0.5% 以下であり、接触角ではきざみ角による誤差 (1.5°) と併せ 2° 以下と見積もられる。

(4) 水の表面張力の測定

実験に際して生じる誤差を調べるために、室温でイオン交換蒸留水の表面張力を測定した。実験装置を Fig. 6 に示す。支持台上に水平に設置した白金のつばに、洗浄瓶からイオン交換蒸留水を Fig. 6 に示すように水の表面がるつば上部より上に盛り上がるまで静かに入れる。その後、円柱状ガラス(外径 6×10^{-3} m と 8×10^{-3} m)の一端を垂直にるつばの真中に浸漬

Fig. 6 Scheme of experimental apparatus for measuring the surface tension of water.

Table 1 Surface tension of water, γ/mNm^{-1} .

Item \ Temperature, T/K	291.5	296	297 $\pm$ 1
Present work	—	—	72.3 $\pm$ 0.7
Maximum bubble pressure method	72.20 ⁽¹⁰⁾	72.18 ⁽¹¹⁾	—
Selected value ⁽¹²⁾	73.05	72.28	72.12

する。メニスカスが静止後、A, B, C, D 四方向からつぼおよび水のメニスカスの形状を写真撮影する。メニスカスの液面を z 軸対称と仮定する。撮影したメニスカスの形状を測定し、式 (1)~(4), (6) を用いて解析することによりイオン交換蒸留水の表面張力を求めた。このようにして求めた表面張力、他の研究者の測定値⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、および化学便覧に採用されている値⁽¹²⁾を Table 1 に示す。Table 1 に示すように、ガラス円柱径と水の質量を種々変化させて得られた本測定法での水の表面張力は 297 $\pm$ 1 K で 71.59~72.97 $\times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ であり、その平均値は 72.3 $\pm$ 0.7 $\times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ となった。この値を化学便覧の推奨値 72.12 $\times 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ と比較すれば、相対誤差は 1.2% 以内である。

III. 密度の測定

1. 測定原理

密度の測定は、Fig. 7 に示すように、水平に設置された白金のつぼ(内径 $2.50 \times 10^{-2} \text{ m}$ 、深さ $1.20 \times 10^{-2} \text{ m}$)にスラグ表面がるつぼ上端より盛り上がるまでスラグを入れ、その液面の形状を測定解析して、スラグの体積を求めることにより行われる。この場合のつぼと液面の形状は、Fig. 7 に示すように z 軸に対称な回転体と考えられる。るつぼ上端より上部の盛り上がった液体の体積は、 $N-1$ 個の水平断面で輪切りにし、 $i-1$ と i 間の輪切りにされた体積は放物面円錐台で近似する。すなわち、まず、Fig. 7 に示すように、 P_1, P_2, P_3 の三つの座標値より $x=A_1z^2+B_1z+C_1$ 曲線中の定数 A_1, B_1, C_1 を求め、 P_1-P_2 の間の曲線を定める。同様に、 P_2, P_3, P_4 の座標値から P_2-P_3

Fig. 7 Liquid shape above crucible.

の間の曲線を決めて行き順次この操作を繰り返して、最後の 3 点 P_{N-2}, P_{N-1}, P_N の座標値より、 $P_{N-2}-P_N$ の間の曲線を定める。このようにして、 P_1 から P_N までの液面曲線を近似する。その場合、液体の全体積 V は次式 (8) で与えられる。

$$V = \pi D^2 H / 4 + \pi \int_{P_1}^{P_N} (A_i z^2 + B_i z + C_i)^2 dz \quad (8)$$

式 (8) 右辺の第二項に $P_1-P_2, P_2-P_3, \dots, P_{i-1}-P_i, \dots, P_{N-1}-P_N$ の曲線の方程式を代入することにより V が算出できる。ここで、Fig. 7 に示すように、 H は白金のつぼの深さ (m)、 D は白金のつぼの内径 (m)、 H_1 はるつぼ上端より上部の盛り上がった液体の高さ (m)、 $P_i (i=1, 2, \dots, N)$ は測定点、 N は測定点の数、 A_i, B_i, C_i はるつぼ上端から上に盛り上がった液体部分において、それぞれ i 番目と $i-1$ 番目の水平断面の間の液面の近似式の定数である。

2. 誤差の検討

(1) 実測点数

Fig. 7 に示すように、るつぼ上端より上部の液面形状を、軸比 a/b が $H_1/(D/2)$ の場合における $z=0$ 平面より上部の半楕円球とし、その場合の全液体の体積を V_0 とする。半楕円球を N 個の放物面円錐台で近似した場合に、式 (8) により算出される全液体の体積を V とする。その結果、 V_0 と V との差は N により変化するが、 V_0 に対する V の相対誤差は軸比に依存せず、測定数 N のみに依存する。この相対誤差と N との関係を図 8 に示す。Fig. 8 において、 N が 10 以上の場合、 V と V_0 とはほとんど一致し、その相対誤差は 0.05% 以下になる。 N が 30 以上となると、Fig. 8 に示すように、式 (8) による体積計算誤差は 0.003% 以下に抑えることができる。本研究では、メニスカスの液面線上の測定点を 30~70 個取っているため、密度の算出に及ぼす体積の計算誤差の寄与は無視できる。

(2) 形状測定

デジタイザーによる形状の測定誤差 Δ は $\pm 1.0 \times 10^{-5} \text{ m}$ 以下である。上述の (1) の場合と同様、るつぼ上端より上部の液体形状を半楕円球とし、その場合の全液体の体積を V_0 とし、形状測定の誤差により生じる体積の最大誤差を $\Delta V_{\max}$ とする。式 (8) より、形状測定に起因する密度の測定誤差は

Fig. 8 Calculation error of liquid volume.

$$\begin{aligned}
 |\rho - \rho_0| / \rho_0 \times 100\% &= \Delta V_{\max} / V_0 \times 100\% \\
 &= \left[\pi (D + \Delta)^2 (H + \Delta) / 4 - V_0 + \pi \int_{H_1}^{H_1 + \Delta} \right. \\
 &\quad \left. \times (A_1 z^2 + B_1 z + C_1)^2 dz \right] / V_0 \times 100\% < 0.2\%
 \end{aligned}$$

である。ρ₀は真の密度。

(3) 水の密度の測定

実験に際して生じる誤差を調べるために、室温でイオン交換蒸留水の密度を測定した。実験装置を Fig. 9 に示す。電子天秤(精度が 0.001 g)に水平に設置した白金のつぼに、洗浄瓶から蒸留水を Fig. 9 に示すように水の表面がるつぼ上端より上に盛り上がるまで入れる。液面が静止後、A, B, C, D 四方向か

Fig. 9 Scheme of experimental apparatus for measuring the density of water.

Table 2 Density of water, ρ/kg·m⁻³.			
Item	Temperature, T/K	291.5	297 ± 1
Present work	—	—	994 ± 9
Archimedean method ⁽¹⁰⁾	1032	—	—
Standard value ⁽¹³⁾	—	998.5	997.3

らるつぼと水の表面の形状を写真撮影する。撮影したるつぼと水表面の像の形状から式(8)を用いて水の体積を算出する。その体積と電子天秤で測った水の質量より、蒸留水の密度を求める。Table 2 に本測定法で算出した密度、他の研究者の測定値⁽¹⁰⁾、および化学便覧に採用されている値⁽¹³⁾を示す。Table 2 より、本測定法で水の質量を種々変化させて測定した水の密度(297 ± 1 K)は 985.6 ~ 1001.9 kg·m⁻³ の間にあり、平均値は 994 ± 9 kg·m⁻³ となった。この値を化学便覧の値 997.3 kg·m⁻³ と比較した場合、その相対誤差は 1.2% 以内である。

N. B₂O₃ の表面張力と密度の測定

本研究で開発した液体の表面張力と密度の測定法を熔融スラグの表面張力と密度の測定に適用するために、Fig. 10 に示す測定装置を製作した。そして、高温での物理化学的性質が安定で、密度と表面張力がすでによく測定されている B₂O₃ を用いて、本測定法と装置の妥当性を検討した。

1. 実験方法

測定炉は Fig. 10 に示すように、縦型電気抵抗炉であり、4 本の発熱体と炉内はそれぞれアルミナ管で隔てられ、外気と接する箇所はすべて O リングシールを施し、炉内の気密性を保持した。白金円筒を、上下動が可能なアルミナ管に固定されたアダプターに白金線で取り付ける。予備溶解した純度が 99.8% 以上の B₂O₃ を所定量白金るつぼ(水の表面張力と密度測定用のものと同一寸法)に入れ、炉内に水平にセットする。精製 Ar 雰囲気中(P₀₂ = 10⁻⁸ ~ 10⁻⁹ MPa)で昇温し、るつぼ内の B₂O₃ が溶解した後、測定温度に 10 min 間保持してから、熔融 B₂O₃ とるつぼの形状を A, B, C および D 四方向から写真撮影する。

Fig. 10 Scheme of the experimental apparatus.

Fig. 11 Surface tension of molten B_2O_3 in argon atmosphere.

Fig. 12 Density of molten B_2O_3 in argon atmosphere.

次に、白金円筒の先端を垂直にるつぼの真中に浸漬させる。熔融 B_2O_3 が白金円筒の表面に沿って這い上がり、メニスカスを形成した後、5 min 間保持してから、メニスカスとるつぼの形状を写真撮影する。撮影された写真から、白金円筒を浸漬する前の熔融 B_2O_3 液面とるつぼの形状、および浸漬後の白金円筒の周囲に形成されたメニスカスの形状をデジタイザーを用いて測定する。

2. 測定結果

1473~1673 K の各測定温度で得られた B_2O_3 の表面張力と密度の測定結果をそれぞれ Fig. 11 と Fig. 12 に示す。Fig. 11, 12 において、 B_2O_3 の表面張力と密度の測定値は従来の測定値⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾とよく一致している。本測定法で得られる測定のバラツキは、相対誤差にして、密度の場合で $\pm 1.3\%$ 、表面張

力の場合では $\pm 1.9\%$ 以内である。

V. $FeO-SiO_2-Al_2O_3$ 系スラグの表面張力と密度の測定

1. スラグ

SiO_2 成分としては純度 99.99% の石英管を粉碎し、王水および蒸留水で洗浄した後、1273 K で 3.6 ks 間空焼きしたもの、 FeO 成分には市販の FeO 試薬、 Al_2O_3 成分には市販の特級 Al_2O_3 試薬を用いた。それぞれ所定の割合に秤量したものを十分に混和してから、極軟鋼質のつぼに入れ、縦型の電気抵抗炉を用い、1673 K、精製した Ar 雰囲気中で熔融し、7.2 ks 保持してから室温まで降温する。凝固後のスラグを粒状に粉碎し、この粒状スラグを測定用スラグとして使用した。

2. 測定操作

測定操作は B_2O_3 の測定の場合と基本的には同じである。ただし、緒言で述べたように、スラグの場合は P_{O_2} を局部溶損観察時と同じ値に制御する目的で、白金るつぼの周りの等温部に電解鉄を置き、次の反応により P_{O_2} を制御する方法を用いた。

3. $FeO-SiO_2$ 系スラグの表面張力と密度

1673 K における $FeO-SiO_2$ スラグの表面張力、密度と組成との関係をそれぞれ Fig. 13 と Fig. 14 に示す。表面張力、密度とも SiO_2 成分の濃度の増大とともに減少する。本測定法で得られる測定値のバラツキは、相対誤差にして、密度の場合で $\pm 2.2\%$ 、表面張力の場合では $\pm 2.9\%$ 以内である。

本測定で得られた表面張力の値は、従来の測定値⁽⁸⁾⁽¹⁷⁾とはほぼ一致するが、 SiO_2 濃度に対する表面張力の減少割合は本測定結果の方がすこし大きい。本測定による密度は、従来の測定結果⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁶⁾の範囲内にあるが、その中では低めの値に属する。表面張力の従来の測定値は、緒言に述べたように、例えば、最

Fig. 13 Surface tension of $FeO-SiO_2$ slag at 1673 K.

Fig. 14 Density of FeO-SiO₂ slag at 1673 K. Fig. 15 Surface tension of FeO-SiO₂-9 mass%Al₂O₃ slag at 1673 K.

大泡圧法と浸漬円筒法の場合では、測定時の動的効果(表面の拡張)或いは測定用雰囲気中の P_{O_2} の制御の難しさ、Paddy Cone 法の場合では、他の測定法で得た密度を使用しなければならないなどの問題点を持っている。本測定法では、十分に静的な状態で表面張力が測定され、しかも測定対象のスラグの表面は炉内雰囲気と同じである。表面張力の FeO 濃度依存性がFig. 13に示すように他の測定法と異なることについては、各測定法が持つ上記のようなスラグ表面についての測定状態の相違が関与している可能性が考えられる。また、密度の FeO 濃度依存性が従来の測定結果とほぼ一致する(Fig. 14)こと(すなわち密度のようなスラグ相本体の性質は、相本体の組成が同じであれば、同じ傾向が得られること)も、上記の可能性を支持するものと考えられる。

密度の測定値が低めの傾向を示すのは、本測定では白金るつばを使用しており、スラグは固体鉄と直接に接触しないので、

等の反応による Fe^{2+} の生成が困難な状態にあることが原因の一つとして考えられる。何故なら、森、鈴木⁽⁹⁾によれば、 Fe^{2+} は熔融 FeO の密度を増加させるからである。

表面張力測定において、川合ら⁽¹⁷⁾、KiddとGaskell⁽⁸⁾も鉄るつばを用いているので、Fig. 13に示す表面張力の FeO 濃度依存性の相違には、上記のスラグの表面についての測定状態の相違だけでなく、 Fe^{2+} 濃度の相違が関与している可能性も考えられる。それ故、この相違の具体的理由については、なお不明であり、今後の研究課題として残される。

4. FeO - SiO_2 - Al_2O_3 系スラグの密度と表面張力

1673 Kにおける Al_2O_3 が9 mass%の三元系スラグの表面張力、密度と組成との関係をそれぞれFig. 15とFig. 16に示す。図に示すように、 FeO - SiO_2 スラグ系と同様、表面張力、密度とも SiO_2 成分の濃度の増加とともに減少する。しかし、 SiO_2 が30 mol%以下では、表面張力の SiO_2 濃度に対する減少割合は、 FeO - SiO_2 2成分系より大きくなる。密度は、

Fig. 16 Density of FeO-SiO₂-9 mass%Al₂O₃ slag at 1673 K.

Al_2O_3 をこの程度添加してもほとんど変化しない。

また、本測定法で得られる測定のパラッキは、相対誤差にして、密度の場合で±2.1%、表面張力の場合では±2.4%以内である。

VI. 結 言

被測定液体に垂直に浸漬した円筒に沿って生じる液体のメニスカスの形状を測定、解析することによって、表面張力を精度良く測定できる方法を開発した。本法は、静滴法では測定困難な静滴と基盤との接触角が90°以下の測定系の表面張力を、静的条件のもとで雰囲気の酸素分圧を十分に制御した状態で測定できる。

さらに、表面張力の測定と同時に、円筒るつぼに入れた液体の体積から密度を測定する方法を開発した。

本法の測定精度を、室温でのイオン交換蒸留水を用いて調べた結果、表面張力、密度とも化学便覧の推奨の値⁽¹²⁾、標準値⁽¹³⁾との差はいずれも相対誤差にして1.2%以内にあり、最大泡圧法より高いものであることが明らかになった。

本法を用いて溶融酸化物の表面張力と密度を同時に測定するための装置を製作し、まず、高温で物理化学的性質が比較的安定な B_2O_3 の密度と表面張力を測定した。その値を既報の最大泡圧法による測定値と比較した結果、この測定装置が高い測定精度を持つものであることが明らかになった。本測定装置で得られる測定値のバラツキは、相対誤差にして、密度では $\pm 1.3\%$ 、表面張力では $\pm 1.9\%$ 以内である。

本測定装置を用いて、 Fe_2O-SiO_2 スラグ系の表面張力と密度を良好な測定精度で測定することができた。得られた結果を従来の測定結果と比較検討し、妥当な解釈を与えることができた。 Fe_2O-SiO_2 スラグに Al_2O_3 を 9 mass% 添加しても、表面張力、密度の絶対値および組成依存性に大きな変化はないが、表面張力の SiO_2 濃度に対する減少割合は 30 mol% 以下で、 Fe_2O-SiO_2 2 成分系より大きくなる。

文 献

- (1) 余 仲達, 向井楠宏: 日本金属学会誌, **56**(1992), 1137.
- (2) C. F. Cooper and J. A. Kitchener: JISI., **193**(1959), 48.
- (3) T. B. King: J. Soc. Glass Techn., **35**(1951), 241.
- (4) 向井楠宏, 石川友美: 日本金属学会誌, **45**(1981), 147.
- (5) S. I. Popel and D. A. Esin: Zn. Neorg. Khim., **2**(1957), 632.
- (6) J. F. Padday: J. C. S. Faraday, Trans. I, **75**(1979), 2827.
- (7) I. Jimbo and A. W. Cramb: ISIJ International, **32**(1992), 26.
- (8) M. Kidd and D. R. Gaskell: Metallurgical Trans. B, **17B**(1986), 771.
- (9) 森 一美, 鈴木 鼎: 鉄と鋼, **54**(1968), 1123.
- (10) 荻野和己, 原 茂太: 鉄と鋼, **63**(1977), 2141.
- (11) 小野清雄, 郡司好喜, 荒木 透: 日本金属学会誌, **33**(1969), 299.
- (12) 日本化学会: 化学便覧基礎編 II, (1975), 610.
- (13) 日本化学会: 化学便覧基礎編 II, (1975), 667.
- (14) E. E. Shpl'rain, K. A. Yakimovich and A. F. Tsitsarkin: Teplofiz. Vys. Temp., **9**(1971), 67.
- (15) E. E. Shpl'rain, K. A. Yakimovich and A. F. Tsitsarkin: High Temp. High Press., **4**(1972), 67.
- (16) E. E. Shpl'rain, K. A. Yakimovich and A. F. Tsitsarkin: Teplofiz. Vys. Temp., **12**(1974), 77.
- (17) 川合保治, 森 克巳, 白石博章, 山田 昇: 鉄と鋼, **62**(1976), 53.
- (18) S. I. Popel and O. A. Esin: Zhur Prike Khim., **29**(1956), 651.
- (19) J. Henderson, R. G. Hudson, R. G. Ward and G. Derge: Trans. Met. Soc. AIME, **221**(1961), 80.
- (20) J. Henderson: Trans. Met. Soc. AIME, **230**(1964), 501.
- (21) R. G. Ward and P. L. Schdev: Trans. Met. Soc. AIME, **233**(1965), 1496.
- (22) D. R. Gaskell and R. G. Ward: Trans. Met. Soc. AIME, **239**(1967), 249.
- (23) V. I. Sokolov, S. I. Popel and O. A. Esin: Izv. VUZ Chern. Met., **2**(1970), 10.
- (24) A. Adachi and K. Ogino: Technol. Rep. Osaka Univ., **12**(1962), 147.
- (25) A. Adachi, K. Ogino and S. Kawasaki: Technol. Rep. Osaka Univ., **12**(1963), 411.
- (26) 溶鋼・溶滓の物性値便覧, 特別報告書 No. 12, 日本鉄鋼協会(出版), (1972), 24.