

液体の表面粘性の測定装置の試作

原 茂太*・北村 光章*²・荻野 和巳*

Apparatus for Measurement of Surface Viscosity of Liquid

Shigeta HARA, Mitsuaki KITAMURA and Kazumi OGINO

Synopsis:

An apparatus for measurement of surface viscosity of liquid is made for development of that for high temperature melts, which is resemble to a rotating viscometer for the measurement of bulk phase. The viscometer can be used for the measurement on the surface as well as the bulk phase. Tests of the measurement were carried out for silicon oils having different values on viscosity, and also for aqueous solutions containing a small amount of saponin on that produces a rigid surface layer on the solution.

Key words : viscosity ; surface ; bulk phase ; viscometer silicone oil ; saponin solution.

1. 緒 言

溶融酸化物の泡立ち現象は高温冶金プロセスにおいて広く観察されており、古くは平炉の操業におけるスラグの泡立ちが操業の悪化につながることから調べられてきた。近代的な冶金プロセス例えば溶鉄の脱けいやクロム鉱石や鉄鉱石の溶融還元プロセスにおいても見られ、操業の安定化のために、溶融スラグの泡立ちの制御が重要である。

高温冶金プロセスにおけるスラグのような酸化物融体の泡立ち現象には、多くの因子が関係していることは言うまでもないが、界面化学的なアプローチが有効であることは、多くの研究者によって既に指摘されている。CaO-SiO₂系はほとんど泡立たないのに対して、この系に数%のりん酸を添加することにより、泡の安定度が増すことが見出されており、この場合にはりん酸のスラグ表面への吸着に伴う表面弾性の増加が泡立ちの出現と関わっており、泡を維持するためには融体の高粘度が必要であると結論した COOPER と KITCHENER の研究¹⁾や、CaO-SiO₂系に対して酸化クロム (Cr₂O₃)、バナジン酸 (V₂O₅) や酸化鉄 (Fe₂O₃) の添加により泡が安定することを見出し、動的なマランゴニー効果による泡の安定機構を考えた SWISHER と、McCABE²⁾ および COOPER と McCABE³⁾ の研究をその例としてあげることができる。しかしながら、表面張力の測定を除けばスラグ融体

の表面性質の測定については、POPEL'ら⁴⁾⁵⁾による酸化鉄系スラグへ MgO を添加場合の表面粘性の測定を見るにすぎないのが実情である。

このようにスラグ融体の泡の安定には、水溶液系における泡の安定機構と同様に、融体の表面性質が関わっていることが予測される。常温系における表面粘性の測定は、主として水面上に広がった単分子膜の研究であり、水面上に広がった単分子膜の表面のみの粘性挙動を単分子膜より下にある水の相の影響を差し引くことによって得ようとする手法が取られる場合が多い⁶⁾。しかしながら、スラグのような高温融体において、水溶液系のような単分子膜の吸着に起因する表面粘性を考え、バルク相との粘性挙動の相違から表面層の情報を得るという手法は困難である。そこで、本研究においては高温融体の表面性質特に表面粘性の測定に適した装置の開発を目的として、二三の基礎的な検討を行った。

2. 実 験

2.1 表面粘性の測定法

常温系における表面粘性の測定には、通常三種類の方法が使用されている⁶⁾。(1)減衰振動法、(2)回転法および(3)細隙法である。いずれの方法においても、常温系では水面上に広がる単分子程度の表面膜の粘性をバルク液体の粘性と区別するために、相応の工夫がされる。

平成元年1月17日受付 (Received Jan. 17, 1989)

* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

*2 大阪大学大学院 (現:新日本製鉄(株)) (Graduate School, Osaka University, Now Nippon Steel Corp.)

振動減衰法では細い針金により水平に吊り下げられた円板もしくは輪を水面に接触させ回転振動を与え、表面の粘性抵抗による回転振動の減衰率から表面粘性を測定する方法である⁶⁾ POPEL'らはこの方法を用いて酸化鉄系スラグへ MgO を添加場合の表面粘性の測定を行っている^{4,5)}。

回転法は Couette 型の回転粘度計を二次元化した方法であり^{8,9)} 一定のずり速度を任意に選べるため、非ニュートン流体に対しても適応性がある。二つの同心円 (半径 r_1, r_2) の間に表面膜があるとし、一方の円を一定角速度 ω で回転させたとき、他のリングに働く抵抗偶力をそのリングを吊るした細いワイヤーの振れれ角度 θ の変化として測定する方法である。

細隙法は毛細管粘度計を二次元化した方法であり、表面圧の異なる ($\pi_1 > \pi_2$) 二つの領域を幅 W , 長さ L の細いみぞでつなぎ、単位時間内にみぞを通過する膜物質の面積 Q を測定する方法である¹⁰⁾。

これらの方法には特徴があるが、高温酸化物系融体に適用する場合その装置の構成の容易さおよび非ニュートン挙動の測定が可能なることを考慮して、回転法を採用することとした。本研究において取り扱う酸化物融体においては、常温系において定義される表面粘性とは幾分異なる。すなわち、混合酸化物系においては、表面活性成分はバルク相に比べて表面層に過剰に存在するが、水溶液系などで見られるように単分子膜として広がるとは考えにくい。そこで、本研究においては、表面相とバルク相に相違がないと考えられる粘性既知の一成分よりなる液体について、その表面に粘性測定用の Bob を接触させ液体に回転を与えた際に観察される Bob に働く偶力と液体の回転速度との関係を探り、その表面粘性を知ると共に、回転速度を一定として、Bob の液体中への

浸漬深さを変化させて、Bob に働く偶力と浸漬深さとの関係を求めて、深さ方向についての装置定数としての K' を決定し、その装置定数 K' の値を用いて液体の表面よりある深さまでの平均粘性を決定するという手法をとった。このようにして得た見掛けの粘性が深さに依存しない場合には、表面層とバルク相とに相違がないものと考えられる。しかしながら、測定された見掛けの粘性が Fig. 1 に示すように、表面層より深さ方向に対して変化する場合、深さの各位置における粘性は次の方法で推定できると考えられる。

融体表面よりある深さを取り、表面からその深さまでを n 個の要素に分割し、 n 番目に観察される見掛けの粘性を $\bar{\eta}_n$, また $(n-1)$ 番目の位置において測定される見掛けの粘性を $\bar{\eta}_{n-1}$ とするとき、 n 番目の位置における粘性 η_n の間には次の関係があると仮定した。

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \eta_s \\ \eta_1 + \eta_2 &= 2 \bar{\eta}_2 \\ \eta_1 + \eta_2 + \eta_3 &= 3 \bar{\eta}_3 \\ &\dots\dots\dots \\ \eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \dots\dots\dots + \eta_{n-1} &= (n-1) \bar{\eta}_{n-1} \\ \eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \dots\dots\dots + \eta_{n-1} + \eta_n &= n \bar{\eta}_n \end{aligned}$$

したがって、 n 番目の位置における粘性 η_n は次式により計算することができる。

$$\eta_n = n \bar{\eta}_n - (n-1) \bar{\eta}_{n-1} \dots\dots\dots (1)$$

この方法では分割要素の数を増せば、すなわち分割要素の厚さ δ を減少させることにより、その位置の粘性の推定精度は増加するが、本測定では測定の精度上 δ の値は最大 0.5 mm とした。

2.2 表面粘性測定装置

常温水溶液系の測定に用いた装置の概略を Fig. 2 に示す。本装置は BROWN ら⁸⁾ により報告されたものを参考にしており、その細部を Fig. 3 は示す。Bob はアルミニウム製で、外径 76.2 mm ϕ , 高さ 22.7 mm の薄肉円筒よりなり、その中心軸においてトーションワイヤーとして働く直径 0.2 mm ϕ の焼鈍されたステンレス線で吊り下げられた。トーションワイヤーは上部に設置された Viscometer bob の昇降装置に固定された。液体を保持する容器は表面にニッケルめっきをされた鉄製のもので、内径 89 mm ϕ , 深さ 10 mm の寸法を有している。この容器は一定の速度で回転できる台の上に注意深く固定された。回転台は回転数を 0~10 rpm の範囲で変化する変速モーターに結合された。

Viscometer bob を昇降装置を用いて降下させ液体の表面に接触させた後、一定の回転速度で試料容器を回転させた時、Viscometer bob に働く力はトーションワイ

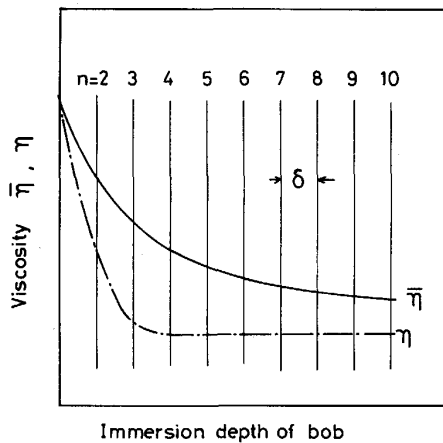
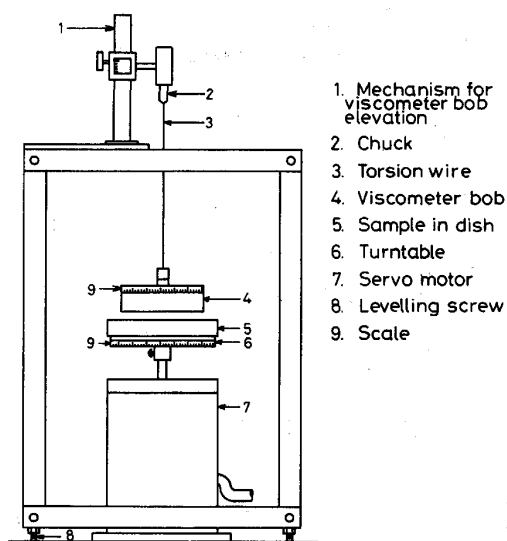
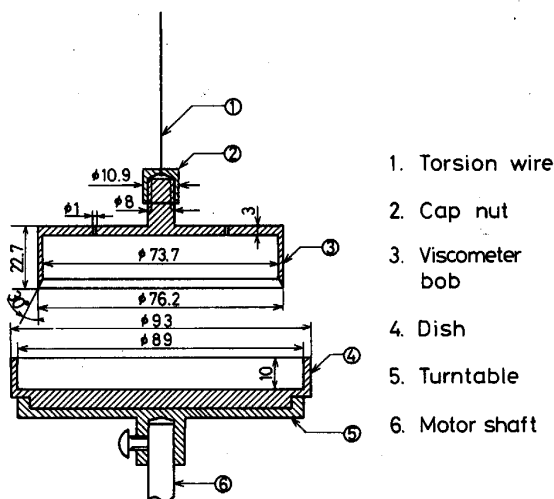


Fig. 1. Explanatory figure of apparent viscosity, $\bar{\eta}$ and viscosity, η .



1. Mechanism for viscometer bob elevation
2. Chuck
3. Torsion wire
4. Viscometer bob
5. Sample in dish
6. Turntable
7. Servo motor
8. Levelling screw
9. Scale

Fig. 2. Schematic illustration of surface viscometer.



1. Torsion wire
2. Cap nut
3. Viscometer bob
4. Dish
5. Turntable
6. Motor shaft

Fig. 3. Assembly of viscometer bob, dish and turntable.

ヤーの振じれ角度に変換される。振じれ角度は Viscometer bob の上に印された目盛りをカセットメーターで読み取ることによった。また、試料容器の回転数は試料容器の外壁に印したマークが一回転し同じ位置を通過するに要する時間を計測することによった。

2.3 測定試料

常温測定用試料としてはシリコンオイルとサポニン水溶液を使用した。シリコンオイルは信越化学工業製で、1 cs~1 000 cs までの 8 種類のものを用意した。また、その粘性はウベローデ型粘度計を用いて検定した。

サポニン水溶液は試薬級のサポニン(和光純薬工業製)を脱イオンに溶解し、一昼夜保持して後使用した。

2.4 測定手順

本測定においては Viscometer bob の液体表面への接触およびその中心軸と回転系の中心軸との一致が測定精度に大きな影響を持つ。したがって、注意深く装置をセットした後、試料容器に測定液を深さ約 8 mm になるように注いで、シリコンオイルの場合 30 min, サポニン水溶液の場合 1 h 放置する。ついで、Viscometer bob をゆっくり降下させ、液体の表面に一樣に接触させ、下の試料容器に回転を与える。このようにして回転数を増加させると共にトーションワイヤーに働く振じれ角度をカセットメーターを用いて測定した。測定可能な最大回転数に達すると再び回転数を徐々に減じて、測定ヒステリシス(すなわち、チキソトロピー挙動)を調べた。続いて、回転数を適当な値を選び、Viscometer bob を 0.5 mm ずつ浸漬して、振じれ角度の深さに対する変化を測定した。

2.5 測定誤差

本測定装置に付随する誤差として(1)振じれ角度の測定誤差 (< ± 0.1 度), (2)回転数の測定誤差 (< ± 0.16 rpm), (3)浸漬深さの測定誤差 (< ± 0.02 mm), (4)トーションワイヤーの振じり定数の変化, (5)試料容器の中の液体の深さ等が考えられる。(5)の項目については、表面に吸着の無いシリコンオイルについての測定結果により常に試料容器の表面にまで液体を注意深く満たせば、Viscometer bob の浸漬深さを 5 mm 以下とした場合はほとんど影響しないことがわかった。(4)の項目については、実験の再現性から検討をした。以上の結果より Viscometer bob の浸漬深さを 5 mm 以下では 2~3%, 6 mm まで浸漬すると 10% 程度となることが分かった。

3. 実験結果および考察

表面に吸着層を持たないと考えられるシリコンオイル(1 cs, 10 cs, 20 cs, 30 cs, 50 cs, 100 cs)を用いて表面における挙動を検討した結果を Fig. 4 に示す。いずれの場合も試料容器の回転数と Viscometer bob の振じれ角度の間に直線関係が見出される。このことはシリコンオイルの表面層はニュートン液体として振る舞うことを示している。これら直線の勾配を液体のバルク粘性に対してプロットすると Fig. 5 に示すように良い直線関係を与える。このことから、表面に吸着層の無い場合には表面の粘性はバルクのそれに等しいと考えられるので、表面における粘性は回転法による粘性測定の式を変形して次式で与えられるものだと考えられる⁸⁾⁹⁾。

$$\eta_s (\equiv \eta_b) = K\theta / 4\pi\omega \dots \dots \dots (2)$$

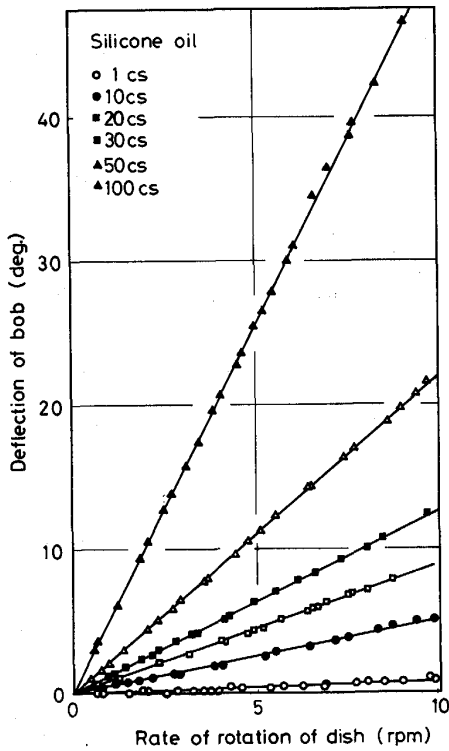


Fig. 4. Relation between rate of rotation of dish and deflection of bob on liquid surface.

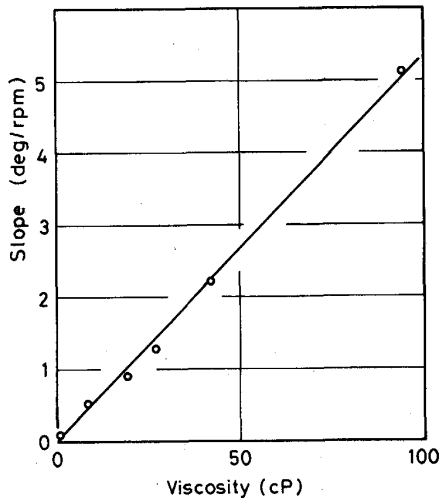


Fig. 5. Relation between liquid viscosity and the value of deflection of bob divided by rotation rate of dish on liquid surface.

ここで K は装置定数, ω は試料容器の回転数 (rpm), θ はトーションワイヤーの捩じれ角度である。

つぎに, 容器の回転数を 7.32 rpm と一定の値で固定し, Viscometer bob の捩じれ角度の液体中への浸漬深さによる変化を測定した。その結果を Fig. 6 に示す。浸漬深さが 4 mm 程度まででは捩じれ角度は浸漬深さ h

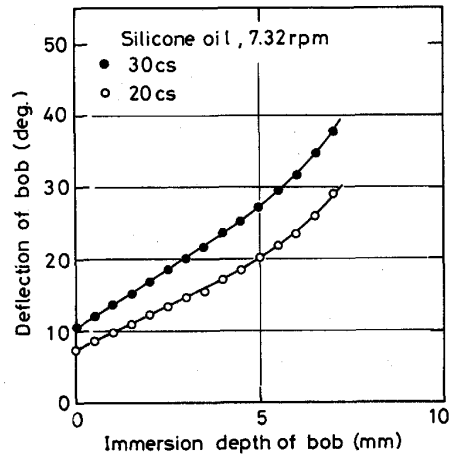


Fig. 6. Change of deflection of bob with the immersion depth at a constant rotating rate of dish for silicone oils.

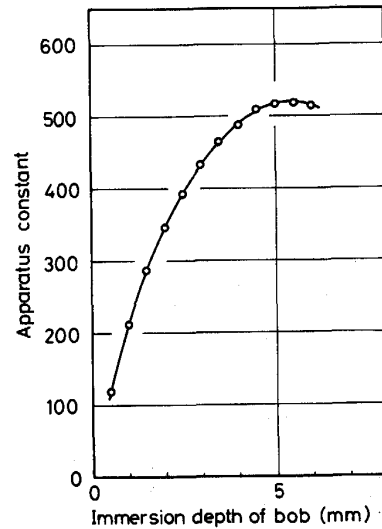


Fig. 7. Change of apparatus constant K' with immersion depth of bob.

に比例し, 表面よりある深さまでの見掛けの粘性 $\bar{\eta}$ は次式で表すことができた。

$$\bar{\eta} = K' \theta / (h \cdot 4\pi\omega) \dots\dots\dots (3)$$

しかしながら, 浸漬深さが深くなると容器の底面の影響が現れて式(3)の関係を充たさなくなるものと考えられる。この結果を用いて装置定数 K' を浸漬深さの関数として決定し, その結果を Fig. 7 に示す。装置定数 K' は浸漬深さの増加と共に増し, 浸漬深さが 5 mm を超えると, 容器の底の影響によりその傾向を変えることが分かる。以上の結果から Viscometer bob の浸漬深さが深い位置では底部の影響が大きく, したがって, 試料容器内の液体の深さをできるだけ一定に保つことが測定精度を向上させるために必要であることが分かった。

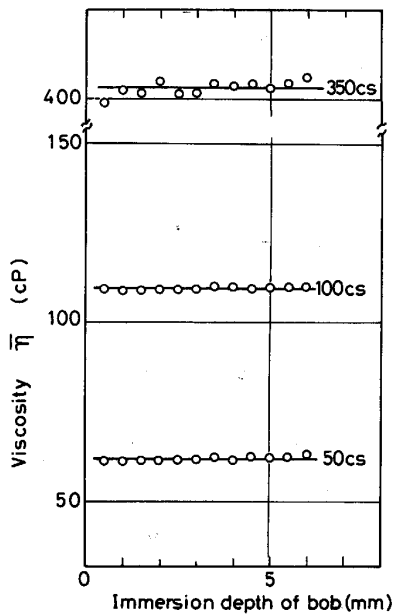


Fig. 8. Change of apparent viscosities with immersion depth of bob for various silicone oils.

つぎに、この定数装置 K' を使って粘性の異なる 50, 100, 350 cs のシリコンオイルの平均粘性の深さ方向に対する変化を求めた。その結果は Fig. 8 のようである。このように表面に吸着膜の無い液体においては、粘性の異なる液体に対しても、装置定数 K' は変化しないことが分かった。

この回転法はいわゆる同心円筒法による粘度測定に相当するので、試料液体の流動は層流条件を満たすことが必要となる。G. I. TAYLOR¹¹⁾ は層流の条件として次式を与えている。

$$(\omega \rho R_c^2 / \eta)(1 - R_b / R_c) \leq 1900 \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし、 ω : 角速度 (rad/s), ρ : 密度 (g/cm^3), 粘度 (poise), R_b : Viscometer bob の半径 (cm), R_c : 試料容器の半径 (cm) である。

シリコンオイルについて言えば、本測定装置の最高回転数 9.7 rpm においても、粘度 0.2 cp 以上あれば層流条件を満たしている。本研究においても、回転数を変化させても、装置定数 K' は変化しなかった。このことは、シリコンオイルについてはバルク相においてもニュートン流体として取り扱うことができることを示している。

つぎに、表面に剛性膜を持つと言われているサポニン水溶液について同様な測定をおこなった。0.10 g/l および 0.098 g/l のサポニンを含む水溶液について得られた結果を Fig. 9 と Fig. 10 に示す。このように濃度の少しの変化が表面の挙動に大きく影響を与える。0.10 g/l のサポニン水溶液の場合、Fig. 9 に示すように、容器の

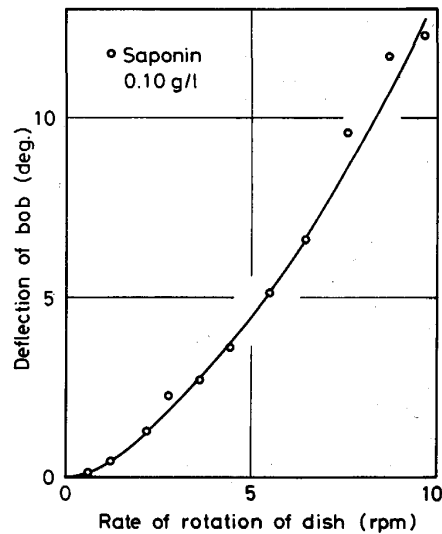


Fig. 9. Relation between rate of rotation of dish and the deflection on the surface of aqueous solution containing 0.10 g/l saponin.

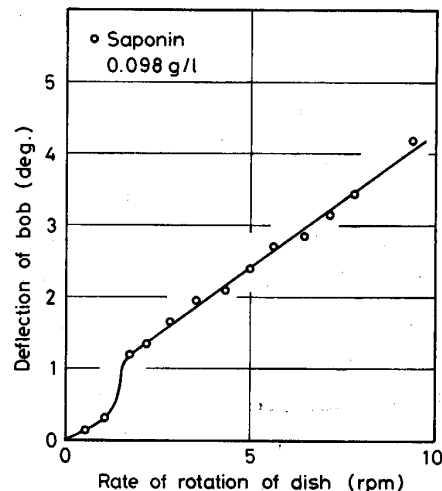


Fig. 10. Relation between rate of rotation of dish and the deflection on the surface of an aqueous solution containing 0.098 g/l saponin.

回転数を増加させると回転数と振じれ角度の間に直線の関係は見出されず放物線状に滑らかに増加するが、ついで回転数を減少していくとこの曲線上を変化せず、ヒステリシスが生じる。すなわち、表面層においてはチキソトロピー挙動が見られた。この場合バルク相の粘性は水の粘性に等しいと考えられるが、表面における粘性は水と異なり、シリコンオイル 40 cp の場合の表面挙動に近い。このことは溶液の表面にはバルク相に比べて約 30 倍程度粘い膜が形成されていることが考えられる。

他方、0.098 g/l のサポニン水溶液の場合、回転数を増すと 1.5 rpm 付近で振じれ角度は急速な増加を示し、

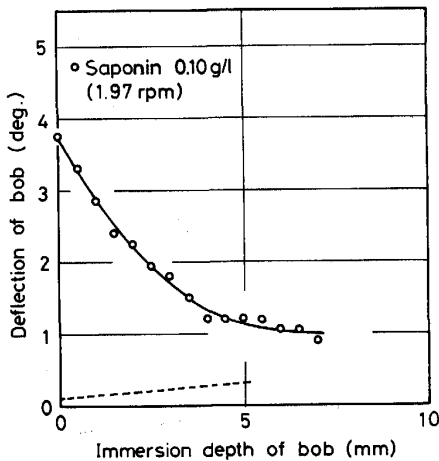


Fig. 11. Relation between immersion depth of bob and the deflection at a constant rate for an aqueous solution containing 0.10 g/l saponin.

それ以上回転数を増加させると回転数に比例して振じれ角度の増加が見られる。次いで、回転数を減ずるとこの直線上を変化し、その傾向は 1.5 rpm 以下の回転数でも継続し、回転数の減少に従ってこの直線上を変化し、回転数が 0 の場合においても振じれ角度は 0 とはならず、ある値を持つことが見出された。すなわち、チキソトロピー挙動が観察された。この線の傾きから表面層に 15 cp 程度の粘性を持つ層が形成されていると推察されるが、この膜の粘性は 0.10 g/l のサポニン水溶液の場合に比して低いと考えられる。次に、0.10 g/l のサポニン水溶液について回転数を一定として、浸漬深さを変化させた場合観察された、浸漬深さと振じれ角度の関係を Fig. 11 に示す。この場合、浸漬深さを増すと、観察される Bob の振じれ角度は減少する。Fig. 11 において、破線はサポニンを含まない水についての浸漬深さと Bob の振じれ角度との関係を示している。もしも、表面におけるサポニンの剛性膜が一定の強度を有しているとするれば、浸漬深さによる Bob の振じれ角度の変化はその表面における振じれ角度の値からこの破線に平行関係を満たしながら変化すると考えられるが、測定結果は必ずしもこの関係を満たさない。このことは Bob を浸漬し回転を与えた場合、表面の単分子膜の剛性が何らかの原因により低下したものであろうと考えられる。これに対して、0.098 g/l のサポニン水溶液の場合には、Fig. 12 に破線で示す純水についての浸漬深さと振じれ角度の変化に、ほぼ平行して浸漬深さと共に Bob の振じれ角度は変化している。したがって、この場合には、表面のサポニン膜の示す粘性抵抗は、浸漬深さにそれほど依存しないものだと考えられる。そこで、この振じれ

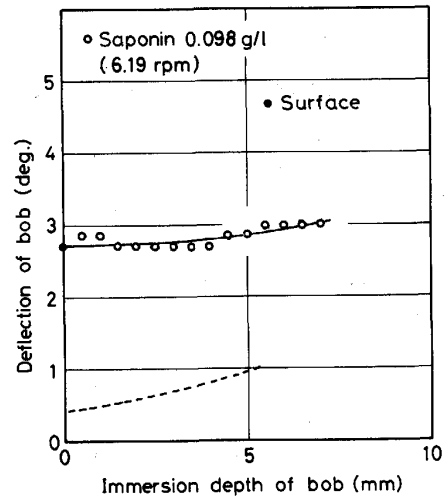


Fig. 12. Relation between immersion depth of bob and the deflection at a constant rate for an aqueous solution containing 0.098 g/l saponin.

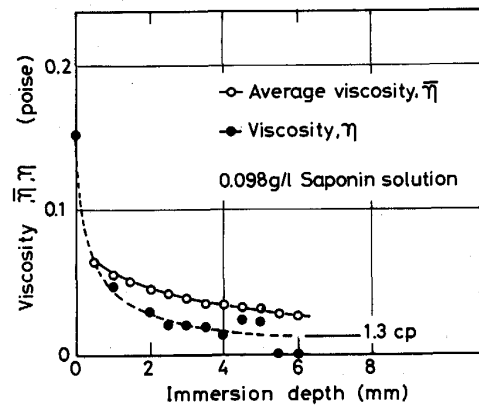


Fig. 13. Apparent viscosity, $\bar{\eta}$ and viscosity, η for 0.098 g/l saponin solutions.

角度より Fig. 7 に示した装置定数 K' の浸漬深さによる変化の曲線を利用して各浸漬深さによる平均粘性の変化を計算して、Fig. 13 に示す。このように表面よりある深さまで平均粘性 $\bar{\eta}$ が深さにより変化していることが分かった。この曲線を 0.5 mm の間隔で分割し 0.5 mm の厚みを持つ液体の各位置における粘性の値 η を式 (1) を利用して計算し、同じく Fig. 13 に示す。このように表面に近い位置においては、表面に生成される大きな粘性抵抗の影響をうけて、見掛けの粘性は変化するが、ある深さを超すと水のこの温度における粘性の値 (1.3 cp) となることが分かる。しかしながら、制御し得る因子に細心の配慮を行っても、表面層におけるチキソトロピー挙動や深さ方向に対する粘性挙動の傾向は毎回異なり、この程度の濃度では、これらの傾向は水溶液中のサ

ポニン濃度には必ずしも依存しないことが分かった。このような現象は石鹼膜においても観察され、試料の純度のごくわずかの相違や大気中の炭酸ガスの吸収など、単分子膜が、種々の因子に敏感であると言われていることと対応していると思われる。

以上の検討から本測定系を用いることにより、表面における単分子に近い膜についての情報を得ることができるとの結論を得た。

4. 結 論

高温融体の表面粘性を測定する装置を開発するため、常温液体の表面粘性の測定に使用される回転法による表面粘性測定装置を試作し、その特性を検討した。回転法を用いる方法は融体表面における非ニュートン挙動を検出することが可能であった。しかしながら、この方法を高温融体に適用する場合の問題として、水溶液系における測定の場合、表面層の粘性に対してバルク相としての水の粘性が非常に小さく、その寄与は容易に補正できるのに反して、スラグ融体のような高温系では表面層の測定にバルク相の寄与が無視できないものと考えられる。

そこで、表面層からバルク相に向かっての見掛けの粘性の測定を行い、その結果を用いて各深さ位置での粘性を決定する方法を開発した。

文 献

- 1) C. F. COOPER and J. A. KITCHENER: JSIJ, **193** (1959), p. 48
- 2) J. H. SWISHER and C. L. MCCABE: Trans. Met. all. Soc. AIME., **230** (1964), p. 1669
- 3) C. F. COOPER and C. L. MCCABE: Physical Chemistry of Process Metallurgy Part 1, ed. by G. R. ST. PIERE (1964), p. 117 [Interscience, New York]
- 4) S. I. POPEL', O. A. ESIN and V. G. KORPACHEV: Izvest. Sibiliskogo Otdel. Akad. Nauk SSSR (1958) 5, p. 66
- 5) S. I. POPEL', V. I. SOKOLOV and V. G. KORPACHEV: Fiz. Khimii. Met. Rasplavov (1959), p. 24
- 6) 例えば界面現象の基礎 (佐々木恒孝, 玉井康勝, 久松敬弘, 前田正雄編) (1973), p. 163 [朝倉書店]
- 7) 例えば L. FOURT and W. D. HARKINS: J. Phy. Chem., **42** (1938), p. 897
- 8) A. G. BROWN, W. C. THUMAN and J. W. MCBAIN: J. Colloid Sci., **8** (1953), p. 491
- 9) S. C. ELLIS, A. F. LANHAN and K. G. A. PANKHURST: J. Sci. Instrument, **32** (1955), p. 70
- 10) 立花太郎: 実験化学講座 7 界面化学 (日本化学会編) (1956), p. 284 [丸善]
- 11) G. I. TAYLOR: Proc. R. Soc. (London), A157 (1936), p. 546, p. 565