

© 1989 ISIJ

## 論 文

## 酸化物融体の泡立ち性に及ぼす表面粘性の効果

原 茂太\*・柚木 孝之\*<sup>2</sup>・荻野 和巳\*

## Effect of Surface Viscosity on the Foaminess of Molten Oxides

Shigeta HARA, Takayuki YUNOKI and Kazumi OGINO

## Synopsis :

Foaming heights, when an Ar gas was blown into some binary oxide melts in the systems  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  and  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  through a platinum sapillary, were measured to evaluate the foaminess. The maximum foaminess was observed for 17.8 mol%  $\text{BaO}$ -82.8 mol%  $\text{B}_2\text{O}_3$  melt at  $1000^\circ\text{C}$ , that lies near the two-liquid phase region (1 to 13 mol%  $\text{BaO}$ ). From the results, it is presumably concluded that higher viscosity of melts itself is not enough to stabilize the foam, but higher surface tension depression with change of melt composition is also required, although the foaminess of the melts strongly depends on surface viscosities of the melts.

**Key words :** foaming ; melt ; borate ; phosphate ; silicate surface viscosity ; foam stability.

## 1. 緒 言

熔融スラグの泡立ち現象は転炉，電気炉による製錬をはじめ熔融還元プロセスにおいても重要な問題であり，実際の操業炉においてまた実験室的規模でその現象の解析が進められている。スラグの泡立ち現象とスラグの物性との関係については必ずしも明確ではないが，これらの研究から，融体の表面張力が一つの因子として上げられている<sup>1)~3)</sup>。一方，水溶液系における泡立ち現象については，表面粘性が関連しているとの報告がある<sup>4)</sup>。スラグの泡立ち現象と水溶液のそれとが同一因子によって支配されているかどうかに関しては，不明な点が多いが，表面張力以外の表面性質とスラグ融体の泡立ち現象との関連について言及した報告は極めて稀である。前報においては<sup>5)</sup>，スラグ融体の表面粘性の測定を試みた。そして，ある種のスラグ系においては，表面層において，バルク相と比較して粘性の高い層が生成されていることが観察された。この報告においては，このような表面における高粘性相の存在が，スラグ融体の泡立ち現象とどのように関連するかを検討するために二三の実験を行った。その結果について報告する。

## 2. 実 験 方 法

## 2.1 実験装置

実験に使用した炉の概略を Fig. 1 に示す。炉はモリブデン抵抗炉で，炉の上部には，起泡ガスの吹込みノズル，及び泡立ち高さ観察用の窓を有している。測定は大気雰囲気下で行い，起泡ガスはアルゴンである。酸化物融体を保持する容器はアルミナ製で，その寸法は内径  $20\text{ mm}$ ，高さ  $120\text{ mm}$  のものを用いた。起泡ガスの吹込みノズルは白金製で，水中において気泡を生成させた

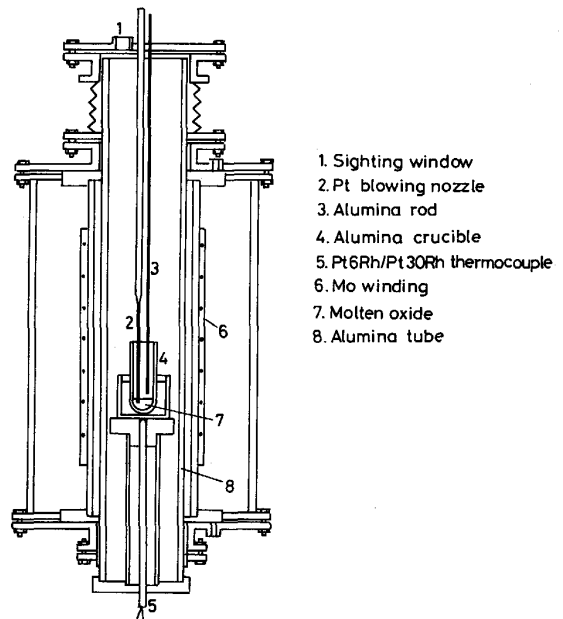


Fig. 1. Experimental furnace.

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)

\*<sup>2</sup> 大阪大学工学部 (Faculty of Engineering, Osaka University)

場合、2~3 mm の気泡が生成されるように調整した。

温度は試料容器の底部に置かれた Pt 6% Rh-Pt 30% Rh 熱電対を用いて測定した。また、吹込みガスの流量は前もって検定されたオリフィス型の流量計によって定めた。なお、炉内の温度分布の測定により、1200 ± 10°C で 80 mm の均熱帯が得られ、泡立った層はすべて液体状態にあるような組成を選んだ。吹込みノズルの形状の詳細を Fig. 2 に示す。

### 2.2 測定試料

測定は、前報において<sup>5)</sup>表面粘性を測定した四種類の酸化物系について実施した。

Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系の試料は試薬級のりん酸水素二ナトリウムおよび炭酸ナトリウムを用い、白金るつぼを使ってカンタル炉中で 900°C 大気下で 5 h 加熱し、脱水後溶解し、水冷の銅鑄型に流し出して作成した。

BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の試料は試薬級の酸化バリウムと酸化ほう素を配合し、大気雰囲気下 1000°C で白金るつぼを用いて溶解し、同様に水冷銅鑄型に流し出して得た。

Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の試料は同様に炭酸ナトリウムと酸化ほう素から 1000°C で溶製した。

Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系の試料は炭酸ナトリウムと無水珪酸より同様に 1300°C にて溶製した。

### 2.3 測定手順

まず、測定容器に約 30 mm の融体相を形成するように酸化物試料を入れて炉内に置き、炉を昇温した。所定の温度に達すると、ガス吹込みノズルを降下させて融体中に浸漬し、ついで起泡ガスを送り込み、酸化物融体を泡立たせると共に、試料容器の壁を融体で濡らした。その後、ガス吹込みを止めて後に泡立ち高さ測定用の棒を

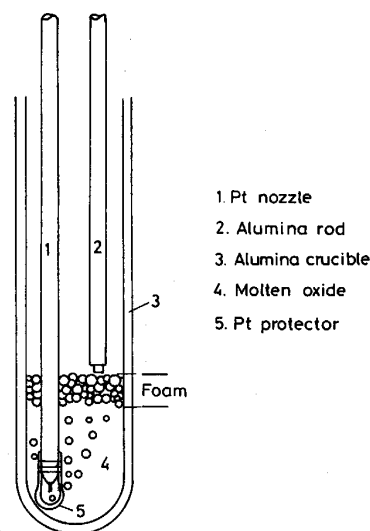


Fig. 2. Apparatus for the measurement of foam height.

降下させ、泡立ちの無い場合の融体の表面位置を決定した。その後再度ガスを送り込み、吹込みガスの流量を変化させるとともに泡立ち層の上面の位置に変化を測定した。泡立ち高さは、ガスの送り込みの無い場合との差でもって評価した。

## 3. 実験結果

### 3.1 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系の泡立ち

この系において泡立ちが観察されたのは、50 mol% Na<sub>2</sub>O を含む試料のみであり、その泡立ち高さとガス流量との関係を Fig. 3 に示す。しかしながら、この融体は、他の泡立ち性を示す融体系と幾分異なり、ガス流量が 10 cc/min 程度から急に泡立ちを示し、更に流量を 20 cc/min と増加させても、泡立ちの高さはそれほど増加しない。この融体は、また、ガスの吹込みにもちいた Pt 毛細管を侵食する傾向があり、このことが他の融体系と異なり、泡の安定化に寄与した可能性は否定できない。Na<sub>2</sub>O 濃度を 40 および 30 mol% と減じた試料については、ガス流量を 100 cc/min 以上に増加させても、実質上泡立ちは見られなかった。この結果は、以前に行ったステンレス製の吹込み用毛細管を用いた 30 mol% Na<sub>2</sub>O-70 mol% SiO<sub>2</sub> 融体の 1000~1300°C における泡立ち実験の結論<sup>2)</sup>と一致している。この系の融体におけるバルク相の粘性は Na<sub>2</sub>O 濃度の減少とともに増加することが知られているが、本結果はこの系の融体の泡立ち性に対して、バルク相の粘性の増加そして恐らくは表面層の粘性の増加が関わっていないことを示唆している。

### 3.2 Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の泡立ち

この系における泡立ち高さと吹込みガス流量との関係を Fig. 4 に示す。この系においては、Na<sub>2</sub>O 濃度が 10

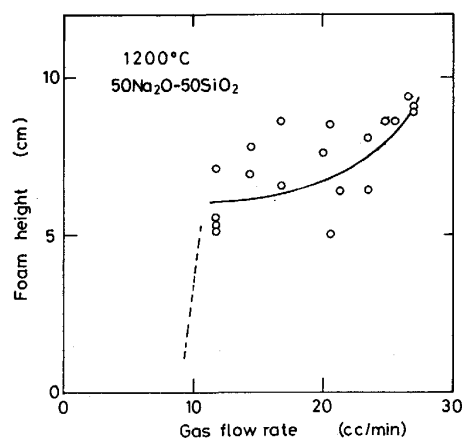


Fig. 3. Effect of Ar gas flow rate on foam height for Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> melt at 1200°C.

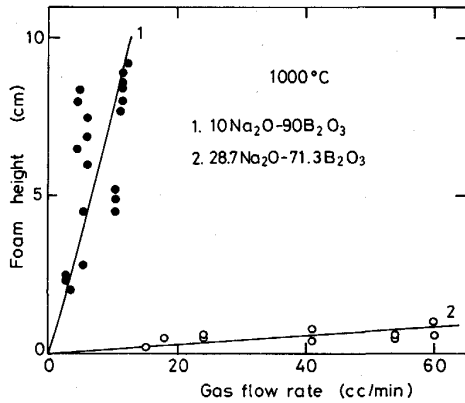


Fig. 4. Effect of Ar gas flow rate on foam height for  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  melts at  $1000^\circ\text{C}$ .

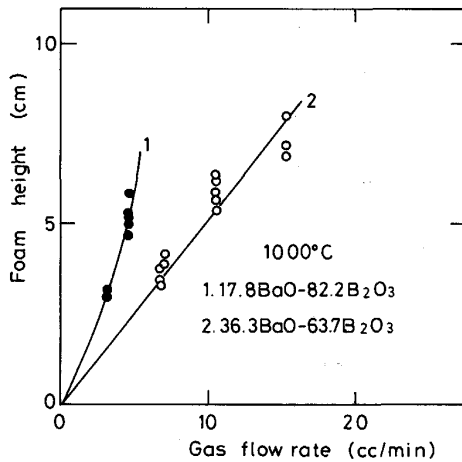


Fig. 5. Effect of Ar gas flow rate on foam height for  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$  melts at  $1000^\circ\text{C}$ .

mol% の試料については、泡立ちが観察されたが、 $\text{Na}_2\text{O}$  濃度が 28.7 mol% と増加すると、融体の泡立ち性は著しく減少し、ガス流量 60 cc/min としても事実上泡立たないことが分かった。

### 3.3 $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系の泡立ち

この系における泡立ち高さや吹込みガス流量との関係を Fig. 5 に示す。この系は他の系の融体と比して高い泡立ち性を示すことが観察された。特に、この系の融体で二液相分離領域に近い組成の 17.8 mol%  $\text{BaO}$  を含む融体は、流量 5 cc/min において泡立ち高さ 70 mm と本研究で測定された融体の中で最も大きな泡立ち性を示した。

### 3.4 $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系の泡立ち

この系における泡立ち高さや吹込みガス流量との関係を Fig. 6 に示す。この系においては、 $\text{Na}_2\text{O}$  50 mol% を含む融体についてのみ泡立ちが観察され、 $\text{Na}_2\text{O}$  を 60 および 63 mol% を含む融体についてはほとんど観察されなかった。

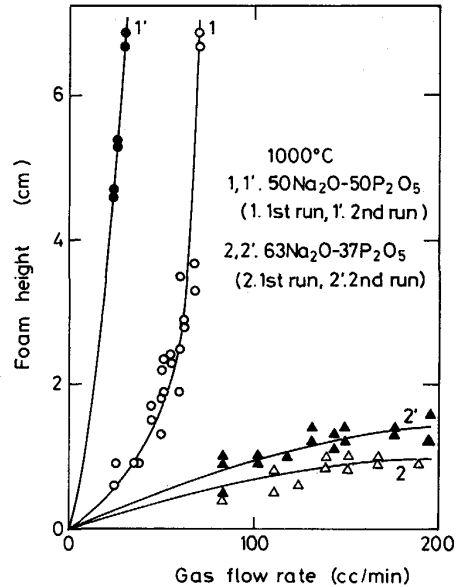


Fig. 6. Effect of Ar gas flow rate on foam height for  $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  melts at  $1000^\circ\text{C}$ .

Fig. 6 には、気泡の生成時間を変化させた場合の融体の泡立ち性に及ぼす効果をも示す。例えば、比較的泡立ちやすい、50  $\text{Na}_2\text{O}-50 \text{P}_2\text{O}_5$  組成の融体では、最初の測定を行って後、30 min 経過した後での測定では、線 1' に示すように泡立ち性の増加がみられる。これに対して、泡立ち性の乏しい 63  $\text{Na}_2\text{O}-37 \text{P}_2\text{O}_5$  組成の融体においては、1 h 30 min 後においてもその泡立ち性の変化は線 2' に示すようにそれほど大きくない。なお、これらの試料の測定後の分析ではるつぼ材からのアルミナの溶解が見られ、その濃度は前者では約 7 wt%，後者では 12 wt% であった。そこで、このことが、融体の泡立ち性の時間的変化と関わっているのではないかと考え、融体の泡立ち性の評価のためには比較的短時間の測定により得られた値を採用することにした。

## 4. 考 察

スラグのような酸化物融体の泡立ち現象は基本的には反応により生成されるガスもしくは融体内に吹き込まれたガスの量とそれにより生じた気泡の寿命により決まるものだと考えられる<sup>5)</sup>。したがって、何らかの要因でもって泡の寿命が増大すると、融体は大きな泡立ちを示すものと考えられる。泡の寿命は、気泡膜の間に挟まれた液体が流下して、膜厚が減少して破壊に至るプロセスにより決まり、したがって、膜の間の液体の流下に対する抵抗力が作用すると増大する。水溶液系においては、このような気泡膜の間の液体の流出に対する抵抗力として、ギブス弾性、マランゴニー効果や電気二重層の形成によ

Table 1. Foam stabilizing componets in molten oxides.

System	Component	Reference
CaO-SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6)
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7)
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8)
FeO-CaO-SiO <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2)
FeO-CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Calcium ferrite	9)
LD slag	Magnesium ferrite	10)
	Dicalcium silicate	
	Solid CaO, MgO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11)

るクサビ効果等が挙げられる<sup>5)</sup>。

Table 1 には高温酸化物融体において泡の安定に寄与すると報告された添加物を示す<sup>2)6)~11)</sup>。これらの添加物を分類すると (1) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のように融体に対して表面活性であるとともに、添加した場合バルク相そして恐らくは表面層の粘性を増加させると考えられる添加物, (2) CaF<sub>2</sub> や Na<sub>2</sub>O のように表面活性成分ではあるがバルク相の粘性を低下させ、したがって表面層の粘性をも低下させると考えられる成分, (3) Calcium ferrite, Magnesium ferrite, 固体の石灰, マグネシア, 酸化クロムのように気泡膜の表面に固体もしくはそれに近い形で存在し、見掛けの膜層の粘性を増大し、また時としては、ガスの発生反応に対して反応のサイトを供給すると考えられる成分等である。

COOPER と KITCHENER は<sup>6)</sup> CaO-SiO<sub>2</sub> 系の融体そのものはあまり泡立ちを示さないが、融体への 1~2% の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の添加が泡の安定に寄与し、この効果は CaO/SiO<sub>2</sub> 比が低下するほど大きいことを見出した。しかしながら、泡の安定度の温度による変化はその融体のバルク相の粘性に比して著しく大きく、少量の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の添加が泡の安定度に大きく寄与することから、泡の安定度には直接的にはバルク粘性は寄与しないことを示した。泡の安定化の条件として融体の粘性が高く、更に表面活性成分による表面の剛性（その出現機構としてマランゴニー効果）が増加がある場合を考えている。しかしながら、かれらは本実験に用いたと類似した手法を用いて、表面粘性の測定を試みたが、実験の困難さから成功を取っていない。

他方、一方、SWISHER と McCABE は<sup>7)</sup> 同様な効果が Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加えた場合起こることを見出している。そしてこの効果はマランゴニー弾性効果により生じたものであることを示唆した。この場合、いずれの添加物も融体に対して二液相分離相を形成する添加物<sup>12)13)</sup> であり、本測定においても二液相分離領域を持つ BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系において高い泡立ち性がみられることと対応している。

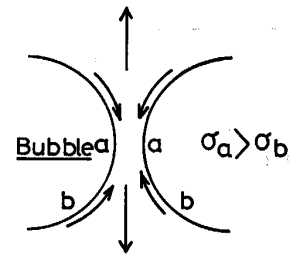


Fig. 7. Explanatory figure of foam stability mechanism by surface tension driven flow (Marangoni effect).

同様な現象は、ROSS と NISHIOKA による<sup>14)</sup> Ethylene glycol-methyl acetate, Diisobutyl carbinol-water, Ethanol-benzen-water 等の室温溶液系の泡立ちの際にも見出されており、これらの混液では二液相分離組成の直近において大きな泡立ち性を示し、二液相分離相内では泡立ち性は低下し時としてはほとんど泡立たなくなる。この原因としてマランゴニー効果を挙げている。

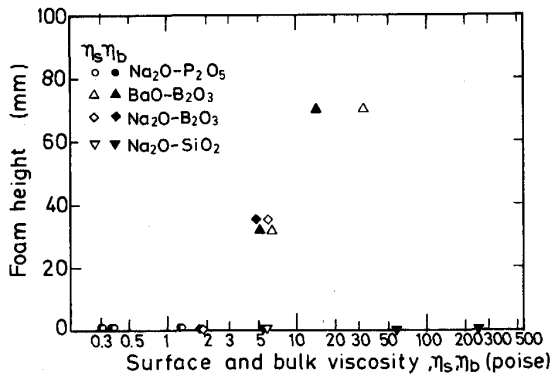
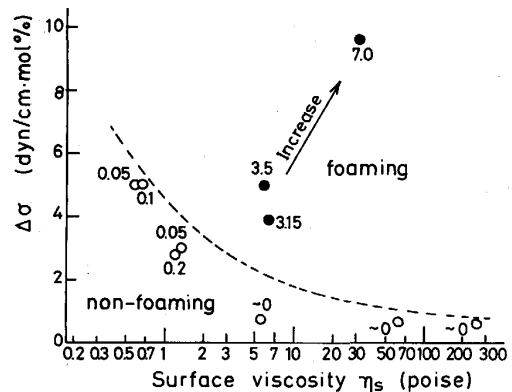
一方、著者らは<sup>2)</sup> 酸化鉄を多量にふくむスラグ系においては、CaF<sub>2</sub> や Na<sub>2</sub>O のように表面活性成分ではあるがバルク相の粘性を低下させ、したがって表面層の粘性をも低下させると考えられる成分であっても泡の安定性に寄与することを見出し、YABOISKII<sup>10)</sup> により提案された低粘度スラグの泡立ちの安定化機構で説明されることを示した。このような融体の粘性を低下させる成分による泡の安定化機構は、YABOISKII によれば<sup>10)</sup> Fig. 7 に示すように、表面活性成分の吸着の遅れのあるとき、気泡膜の拡張しつつある部分とそうでない部分との間の表面張力の差が生じ、表面張力差に基づく流れ（いわゆる、マランゴニー効果）が発生する。この流れは融体の粘性が低下するほど、また表面張力の濃度による変化が大きい融体系において顕著に出現するとされる。

本研究において得られた溶融酸化物に 5 cc/min の流量でアルゴンガスを流した場合の泡の高さと融体の物性との関係を Table 2 に示す。ここで注目されるのは BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系融体、特に 17.8 mol% BaO を含むもので見られる高い泡立ち性である。この系では 1000°C において BaO 1~13 mol% の間に二液分離相が存在し<sup>15)</sup>、その組成に近い 17.8 mol% BaO を含むもので特に泡の安定性が増加している。今、本測定により得られた泡の高さと表面粘性との関係を Fig. 8 に示す。ここで、Na<sub>2</sub>O 30~40 mol%-SiO<sub>2</sub> 系の表面粘性の値は、この系では表面張力の組成による変化は小さく、したがって表面粘性はバルク相の粘性と大きくは異ならないと考えられることから、バルク組成の粘性の値を採用している。

Table 2. Surface viscosity, bulk viscosity, surface tension of melts and the foaminess.

System	Temperature (°C)	Foam height at gas flow rate of 5cc/min (cm)	Viscosity ( $\rho$ )*		Surface tension $\sigma$ (dyn/cm)*	$\Delta\sigma$ /mol%
			Surface	Bulk		
50Na <sub>2</sub> O-50P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1 000	0.2	1.25	1.17	177	2.8
60Na <sub>2</sub> O-40P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1 000	0.1	0.38	0.37	215	5.0
70Na <sub>2</sub> O-30P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1 000	0.05	0.32	0.32	228	5.0
36.3BaO-63.7B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 000	3.15	6.34	5.05	235	3.2
17.8BaO-82.2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 000	7.0	32.8	14.2	110	9.6
10Na <sub>2</sub> O-90B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 000	3.5	6.00	4.70	108	5.0
28.7Na <sub>2</sub> O-71.3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 000	0.05	1.84	1.74	176	5.0
50Na <sub>2</sub> O-50SiO <sub>2</sub>	1 200	non-foaming	5.81	5.13	294	0.7
40Na <sub>2</sub> O-60SiO <sub>2</sub>	1 200	non-foaming	—	60	287	0.7
30Na <sub>2</sub> O-70SiO <sub>2</sub>	1 200	non-foaming	—	250	280	0.7

\* Ref. 5)

Fig. 8. Effect of surface and bulk viscosity of melt  $\eta_s$ ,  $\eta_b$ , on the foam height at Ar gas flow rate of 5 cc/min.Fig. 9. Effect of surface viscosity  $\eta_s$  and surface tension depression with melt composition  $\Delta\sigma$  on the foaminess (numerical values in the figure correspond to the foam height (cm) at Ar gas flow rate of 5 cc/min).

この結果は融体の泡立ち性に対して表面層における粘性の大きさそのものは関係していないように思える。他方、Table 2 の Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系の融体についての結果から明らかかなように、融体の表面張力のそのものが低いことが、直接的には泡の安定性に寄与していないことを示している。今、本研究で得られた、ガス流量 5 cc/min と一定とした時の泡立ち高さとして表面粘性および融体組成 1 mol% の変化当たりの表面張力の変化の関係を Fig. 9 に示す。この結果からは、融体の高い泡立ち性に対しては表面層における高い粘性のみでは不十分であり組成の変動に伴う表面張力の変化が大きいために必要であり、この二つの条件が満たされたときに泡立ちが起こると言えそうである。本測定結果は、CaO-SiO<sub>2</sub> 系における泡立ち現象と類似しており、COOPER and KITCHNER, COOPER and McCABE や SWISHER and McCABE らが指摘したように、高い粘性層の存在と表面層における局所的な濃度変化により発生する表面張力の局所変化が泡膜に囲まれた液体の流下に抵抗力として働く場合に、大きな泡立ち性を示すものと思われる。

## 5. 結 論

Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> など

の二元系の酸化物融体に Ar ガスを吹き込んでその泡立ち高さを測定し、融体の泡立ち性を評価した。最も大きな泡立ち高さは二液相分離領域に近い組成を持つ 17.8 mol BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 融体における 1 000°C での測定で得られた。融体の泡立ち性は融体の持つ表面張力そのものには直接関係せず、融体の表面が高い粘性をもち、表面張力の組成依存性が大きく、泡膜の局所的濃度の相違に基づく表面張力の相違による流れ(マランゴニー効果)が出現したときに発生するのではないかと考えられる。

## 文 献

- 1) 伊藤幸良, 伊藤秀雄, 河内雄二, 佐藤信吾: 鉄と鋼, **67** (1981), S929
- 2) 原 茂太, 生田昌久, 北村光章, 荻野和巳: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 66
- 3) 平田 浩, 松尾充高, 片山裕之, 石川英毅, 梶岡博幸, 徳光直樹: 鉄と鋼, **72** (1986), S972
- 4) J. A. KITCHENER and C. F. COOPER: Quarterly Review Chem. Soc., **13** (1959), p. 71
- 5) 原 茂太, 北村光章, 荻野和巳: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 2174
- 6) C. F. COOPER and J. A. KITCHENER: J. Iron Steel Inst., **193** (1959), p. 48
- 7) J. H. SWISHER and C. L. McCABE: Trans. AIME, **230** (1964), p. 1669

- 
- 8) 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]
  - 9) Yu. M. NECHKIN: *Izvest. VUZov. Chern. Met.*, (1964) 4, p. 53
  - 10) V. I. YABOISKII: 銅精錬過程の理論 (荻野, 森, 大森, 郡司 訳) [日本学術振興会編] (1971), p. 163
  - 11) P. KOZAKEVITCH: *J. Metals*, (1969) July, p. 57
  - 12) J. H. SWISHER and C. L. McCABE: *Trans. AIME*, **230** (1964), p. 261
  - 13) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS, H. F. McMURDIE and M. K. RESER: *Phase Diagrams for Ceramists* (1964), p. 232 [The American Ceramic Soc.]
  - 14) S. ROSS and G. NISHIOKA: *Proc. of Symp. on Foam*, 1975 (1976) p. 17 [Academic Press]
  - 15) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS, H. F. McMURDIE and M. K. RESER: *Phase Diagrams for Ceramists* (1964), p. 97 [The American Ceramic Soc.]
-