

© 1990 ISIJ

論 文

熔融 Al_2O_3 および Ti_2O_3 の表面張力と密度

原 茂太*・池宮 範人*²・荻野 和巳*

Surface Tensions and Densities of Molten Al_2O_3 and Ti_2O_3

Shigeta HARA, Norihito IKEMIYA and Kazumi OGINO

Synopsis:

Surface tensions and densities of molten Al_2O_3 and Ti_2O_3 were determined under $\text{Ar} + 10\% \text{H}_2$ gas by using the maximum bubble pressure method. Surface tension and density of molten Al_2O_3 near the melting point are $606 \pm 6 \text{ mN/m}$ and $3.06 \pm 0.03 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, and those of molten Ti_2O_3 are $584 \pm 5 \text{ mN/m}$ and $3.91 \pm 0.03 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, respectively. The results are compared with those of other molten pure oxides having high melting points and discussed.

Key words: surface tension; density; melt; Al_2O_3 ; Ti_2O_3 ; maximum pressure method.

1. 緒 言

アルミナや酸化チタンは高温冶金融体の構成成分として普遍的ではあるが、これらの純物質の熔融状態での性質に関する知見は必ずしも多くない。比較的多くの研究があるアルミナの場合でも、その物性測定の結果は研究者により著しく異なっている。他方、近年化合物単結晶の製造が注目されており、例えばニオブ酸リチウムでは、チョクラルスキー (CZ) 法で工業的に製造されている。CZ 法による単結晶製造では、融体の熱的性質と共に表面張力や密度などの物質が重要である¹⁾。しかし、2000 K 以上の融点を持つ酸化物融体の物性は容器材料や測定法の選択等の実験上の困難さがあり、測定技術が十分に確立されているとは言い難い。そこで、本報では融点が 2000 K を超える酸化物融体の物性測定技術の確立のため、比較的報告の多いアルミナと測定例のほとんどない酸化チタンについて表面張力と密度の測定を行った。

2. 測 定

2.1 表面張力と密度の測定装置および方法

装置は Fig. 1 に示す金属るつぼを発熱体とする高周波誘導加熱炉である。モリブデン製のるつぼ (内径 30 mm, 深さ 50 mm) と気泡生成用の毛細管 (内径約 2 mm, 外径約 4 mm) の酸化防止のため雰囲気および気泡生成

ガスとして脱水、脱酸を施した $\text{Ar} + 10 \text{ vol}\% \text{H}_2$ 混合ガスを用いた。融体中にガスを送り込んで約 30 s に 1 個

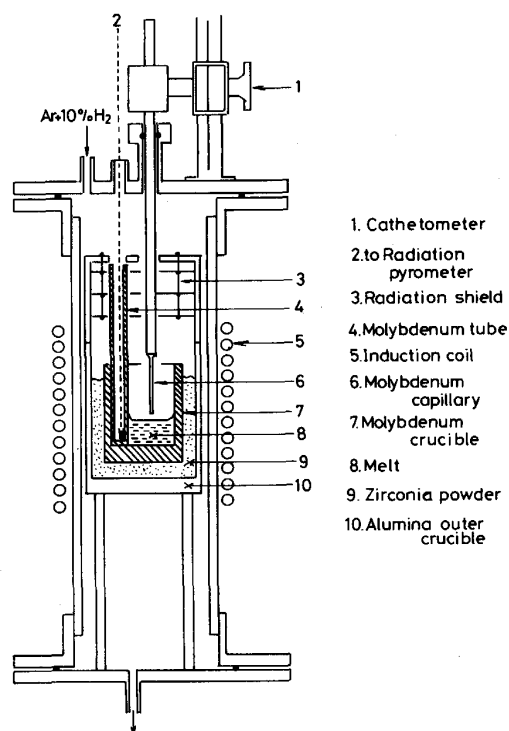


Fig. 1. Experimental apparatus for measurement of surface tension and density of melt by the maximum bubble pressure method.

平成元年 10 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 3 月 14 日受付 (Received Mar. 14, 1990)

* 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: 日立金属(株)) (Graduate School, Osaka University, Now Hitachi Metals Ltd.)

の割合で気泡を生成した時、計測される最大圧力 P と毛細管深さ H の間には良い直線関係があり、この関係を用いて融体表面における最大圧力 P_0 を決定し、SCHRÖDINGER の式²⁾(1)により融体の表面張力を求めた。

$$\gamma = (rP_0 g/2) [1 - 2/3 (r\rho/P_0) - 1/6 (r\rho/P_0)^2] \dots\dots\dots(1)$$

なお、 P_0 は表面における気泡の最大圧力 (cmAq)、 r は毛細管の半径 (cm)、 g は重力加速度 (980 cm/s²)、 ρ は融体の密度 (g/cm³) である。式(1)の融体の密度は毛細管の浸漬深さの変化 ΔH に対する最大圧力の変化 ΔP から次式により決定した。

$$\rho = \Delta P / \Delta H \dots\dots\dots(2)$$

しかしながら、毛細管の移動装置の変位から読み取られる浸漬深さは、浸漬により毛細管が排除する融体の体積分だけ真の深さとは異なる。いま、るつばの内径を R 、毛細管の外径 r' とすると、見掛けの浸漬深さ H' と真の浸漬深さ H との間には次の関係が成立する。

$$H = H' [1 + r'^2 / (R'^2 - r'^2)] \dots\dots\dots(3)$$

そこで、式(3)による浸漬深さと最大圧の関係から式(2)により密度を求めた。測定温度での毛細管の内径は室温での測定値とモリブデンの線膨張率の文献値³⁾より決定した。融体の温度測定は 2200 K 以下では W-5%Re/W-26%Re 熱電対をモリブデンパイプに入れて融体内に浸漬して行い、2200 K 以上では同じ熱電対で校正した輻射温度計によりパイプ内の温度を直接測定した。

2.2 試料

純度 99.9% 以上の試薬の Al₂O₃、Ti₂O₃ および TiO₂ を測定前に減圧下で加熱し脱水処理して試料とした。

Table 1. Error in the determination of surface tension.

Factor	Error in determination	Error in surface tension (%)
Capillary radius	±0.02 mm	±1.0
Pressure measurement	±0.12 mmAq	±0.1
Determination of surface	±0.2 mm	±0.2
Temperature	±12 K	±0.2
Density	±0.05 g/cm ³	±0.4
Total error		±1.9%

Table 2. Error in the determination of density.

Oxide	Al ₂ O ₃		TiO ₂
Factor	Error in determination	Error in density	Error in density
Pressure measurement	±0.12 mmAq	±1.0	±0.6
Temperature	±12 K	±0.4	±0.4
Immersion depth of capillary tube	±0.01 mm	±0.2	±0.2
Total error		±1.6	±1.2

2.3 測定誤差

表面張力測定に付随する誤差は(1)毛細管直径の評価、(2)最大泡圧の測定精度、(3)融体の表面位置の決定、(4)測温精度および温度変動、(5)密度測定の精度などである。(1)に関しては 95% 信頼区間での誤差を推定し、(2)については測定する融体により異なるが、その平均値について 95% 信頼区間で誤差評価をした。(3)の融体の表面位置は毛細管の先端への融体の付着により 0.1~0.2 mm の範囲で変化した。測定中の温度の変動は最大±3.5 K であるが、輻射温度計による測定の場合アルミナの融点での検定により最大±12 K の誤差が付随すると評価された。(5)項の誤差は後述のようにアルミナの場合±1.6% また酸化チタンでは±1.2% と評価された。これらの誤差を一括して Table 1 に示す。表面張力測定の最大誤差は毛細管直径の決定にある。そこで、この誤差を評価するために測定に先立ち精製水の表面張力を常温で測定し、文献値と対比してその値が±0.8 mN/m 以内であることを確認した。

密度測定の誤差を Table 2 に示す。アルミナの場合酸化チタンの場合と異なり毛細管の浸漬深さが約 6 mm と浅く、後者と比べて圧力測定の精度が密度測定の誤差に及ぼす影響がいくぶん大きい。

3. 結果ならびに考察

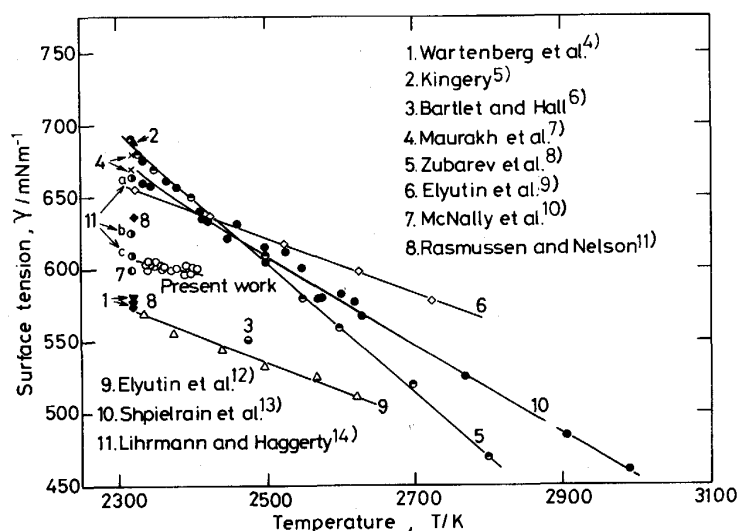
3.1 溶融アルミナの表面張力と密度

Ar + 10 vol%H₂ ガスのもとでの測定結果を Table 3 に示す。この条件では、実験後の凝固試料中にはモリブデンの存在は検出されなかった。

溶融アルミナの表面張力に関しては既にかんりの報告があり、これらの値^{4)~14)}を本結果と対比して Fig. 2 に示す。種々の測定方法が試みられているが、重複した温度範囲での値の不一致は 20% に達する。融点近傍に

Table 3. Surface tension and density of molten Al₂O₃.

Run No.	Temperature (K)	Surface tension (mN/m)	Density (g/cm ³)
A-1	2340	599	2.99
	2372	599	2.96
	2391	597	2.99
	2400	598	2.95
A-2	2340	603	2.96
	2351	602	2.94
	2360	601	3.00
	2362	602	2.97
	2380	601	2.99
	2407	600	2.99
A-3	2342	605	2.96
	2342	603	2.97
	2354	606	2.96
	2360	603	2.96
	2391	603	2.97
	2402	602	2.98

Fig. 2. Surface tension of molten Al_2O_3 .Table 4. Surface tension of molten Al_2O_3 near the melting point.

Author	Method	Atmosphere	Surface tension	Reference
WARTENBERG <i>et al.</i>	DW	Vacuum	580 ± 30 mN/m	4)
KINGERY	PD	He	690 ± 20	5)
BARTLETTE and HALL	DW	N. S.	551	6)
MAURAKH <i>et al.</i>	PD	Ar	680	7)
ZUBAREV	PW	Ar	670	8)
ELYUTIN <i>et al.</i>	SD	He	705	9)
NCNALLY <i>et al.</i>	DC	He	660	10)
ELYUTIN <i>et al.</i>	DW	Ar	600	10)
ELYUTIN <i>et al.</i>	MBP	He	570	12)
RASMUSSEN and NELSON	CA	Vacuum	360 (Mo capsule)	11)
	CA	Vacuum	638 (W capsule)	
	PD	Vacuum	574 (Mo capsule)	
SHPIELRAIN <i>et al.</i>	MBP	Ar or He	670	13)
LIHRMANN and HAGGERTY	PD	Air	665 ± 15	14)
		He	625 ± 14	
		He+10% H_2	610 ± 13	
Present work	MBP	Ar+10% H_2	606 ± 6	

DW : Drop Weight PD : Pendant Drop SD : Sessile Drop CA : Contact Angle MBP : Maximum Bubble Pressure DC : Dipping Cylinder

における熔融アルミナの表面張力値をその測定方法および測定条件と共に Table 4 に示す。滴重量法による WARTENBERG⁴⁾ らの値は同時に測定される密度値が低いことから系統的な誤差を含むと考えられる。KINGERY⁵⁾ の結果は懸滴法によるものである。静滴法による ZUBAREV⁸⁾ の測定は融点から 2973 K までと広い範囲にわたるが、滴の支持台である黒鉛と熔融アルミナ間の反応が予想され、その温度係数は 0.46 mN/mK と非常に大きく、同時に測定された密度値も幾分小さい。ELYUTIN⁹⁾ は融体表面に接触させたタングステンとモリブデンの円板または円筒を融体から引き離す力から表面張力を定めている。

RASMUSSEN¹¹⁾ は減圧下でるつば内の融体のメニスカスの示す形状を透過 X 線を用いて撮影し表面張力を決定した。この場合、るつば材料をモリブデンからタングステンに変えると測定値が大きく変化しており、るつば材料の酸化による試料の汚染が表面張力値に影響を与えたと考えられる。同じモリブデンのカプセルの中でも、

融体がモリブデンと接する面積の小さい懸滴法の場合、比較的高い測定値を得ている。本実験のアルミナの測定の場合や同じ条件での $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系融体の測定¹⁵⁾ の場合にも、類似した現象は見られ、雰囲気ガスに Ar を用いた場合には Ar+10% H_2 混合ガスの場合に比して低い測定値を与え、凝固後の試料にモリブデンが見出された。このように、表面張力の低い成分である酸化モリブデンの存在が測定値の低下の原因となると考えられる。同じ最大泡圧法を用いた SHPIELRAIN¹³⁾ と ELYUTIN¹²⁾ の結果は、その融点で 670 と 570 mN/m であり、その温度依存性も 0.30 と 0.187 mN/mK と大きく異なる。LIHRMANN¹⁴⁾ の懸滴法による融点での値は気相が He, He+10% H_2 , Air と変化するとその値は幾分異なり、本測定で得た融点での表面張力値 606 ± 6 mN/m は He+10% H_2 のもとでの彼らの値に近い。温度依存性に関する本結果は ZUBAREV⁸⁾ や SHPIELRAIN¹³⁾ に比して小さく、ELYUTIN⁹⁾¹²⁾ に近い。このような表面張力の測定値の間の不一致は測定方法の相違よりは、むしろ、高温

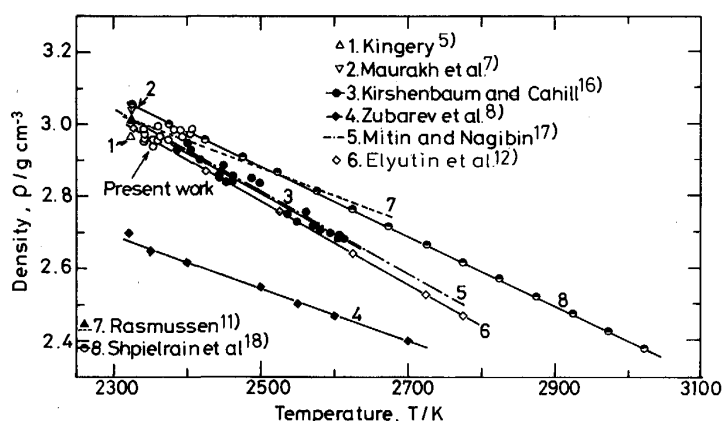


Fig. 3. Density of molten Al₂O₃.

Table 5. Density of molten Al₂O₃ near the melting point.

Author	Method	Atmosphere	Density (g/cm ³)	$\Delta\rho/\Delta T$	Reference
KINGERY	PD	He	2.97 ± 0.05		5)
MAURAKH <i>et al.</i>	PD	Ar	3.05		7)
KIRSHENBAUM <i>et al.</i>	Arc.	Ar	3.053	1.127×10^{-3}	16)
ZUBAREV <i>et al.</i>	SD	Ar	2.69	0.79×10^{-3}	8)
MITIN and NAGIBIN	Arc.	Ar	3.04	1.15×10^{-3}	17)
ELYUTIN <i>et al.</i>	MBP	He	3.03	1.28×10^{-3}	12)
RASMUSSEN <i>et al.</i>	Menisci	Vacuum	3.01	0.75×10^{-3}	11)
SHPIIL' RAIN	MBP	Ar or He	3.056	0.965×10^{-3}	18)
Present work	MBP	Ar+10% H ₂	3.06 ± 0.03		

PD : Pendant Drop SD : Sessile Drop Arch : Archimedean MBP : Maximum Bubble Pressure

測定に付随する上記以外の予測し得ない誤差因子による
と考えられる。

溶融アルミナの密度を文献値と対比して Fig. 3 に測定条件を Table 5 に示す. 密度値の測定者による差は少なく, 本結果 $2.97 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$ (2360~2407 K) はアルキメデス法による MITIN ら¹⁷⁾, KIRCHENBAUM ら¹⁶⁾ や最大泡圧法による SHPIIL' RAIN ら¹⁸⁾ と良く一致する. ZUBAREV ら⁸⁾ の値は前述のごとく黒鉛の台を用いたため他の報告と著しく異なっている.

3.2 溶融酸化チタンの表面張力と密度

TiO₂ と Ti₂O₃ について測定をおこなったが, TiO₂ の場合安定した最大圧を得ることは困難であった. 諸家による Ti-O 系状態図¹⁹⁾⁻²¹⁾ は Fig. 4 に示すように必ずしも一致してはいないが, WAHLBECK ら²¹⁾ によれば気相の酸素分圧によりチタンの酸化物は変化し, TiO₂-Ti₂O₃ の間には Ti₃O₅ と互いに類似した構造を持つ一連の化合物 Ti_nO_{2n-1} (n=4~10) が存在する. 二種の酸化物 TiO₂ と Ti₂O₃ をモリブデンをつば, Ar+10%H₂ 雰囲気下で溶解しその前後の試料の変化を CuK α 線を用いる X 線回析により調べた. 結果を Fig. 5 に示す. 溶解前の TiO₂(a) は少量のアナターゼを含むルチルであるが, 溶解後 (b) ではその状態は変化し, 酸素を欠損した化合物 Ti_nO_{2n-1} が混在した状態にある. Ti₂O₃ の場合, 溶解前 (c) 後 (d) において X 線

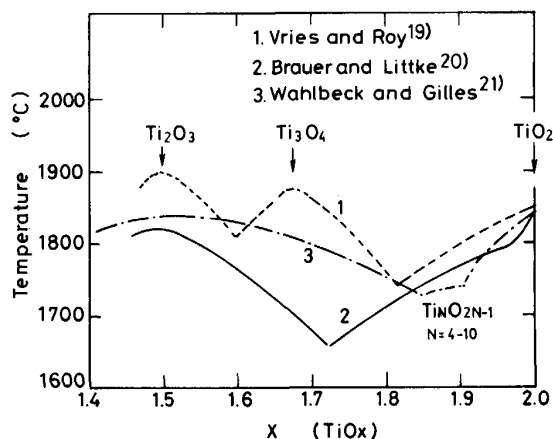


Fig. 4. Liquidus lines of Ti-O system.

回析結果に大きな変化はなく, 溶解による状態変化は小さい. そこで, Table 6 には Ti₂O₃ についての結果のみを示す. 溶解 Ti₂O₃ の表面張力と密度は次式となる.

$$\gamma/\text{mNm}^{-1} = 742.5 - 0.0744 T/\text{K} (\pm 1.5) \dots\dots (4)$$

$$\rho/\text{g cm}^{-3} = 4.59 - 3.28 \times 10^{-4} T/\text{K} (\pm 0.02) \dots\dots (5)$$

MAURAKH ら⁷⁾ は懸滴 (PD) 法と液滴重量 (DW) 法を用いて溶融 TiO₂ の表面張力と密度を測定し, その融点 (2123 K) で表面張力 380 (PD), 360 (DW) mN/m, 密度 4.0 g/cm³ を得た. また, ELYUTIN ら²²⁾ は溶融 TiO₂ の表面張力を円筒引上げ法で測定し次式を与えた.

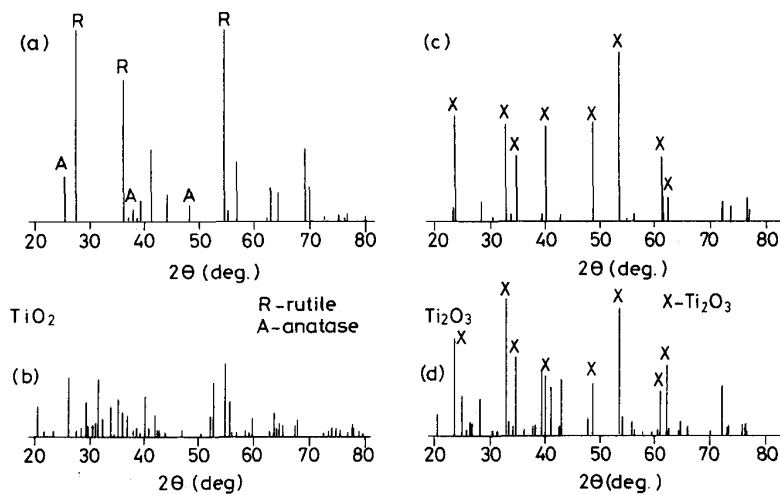


Fig. 5. Xray diffraction patterns by CuK α for TiO₂ and Ti₂O₃ samples before ((a) and (c)) and after ((b) and (d)) the melting.

Table 6. Surface tension and density of molten Ti₂O₃.

Run No.	Temperature (K)	Surface tension (mN/m)	Density (g/cm ³)
T-1	2 173	580	3.83
	2 207	578	3.86
	2 218	576	3.84
	2 235	580	3.82
	2 261	574	3.81
	2 263	572	3.84
	2 266	574	3.84
	2 289	574	3.81
T-2	2 170	581	3.90
	2 189	579	3.85
	2 212	579	3.84
	2 236	577	3.87
	2 247	575	3.85
	2 278	573	3.87
	2 287	570	3.87

$$\gamma/\text{mNm}^{-1} = 355 - 0.147 (T/\text{K} - 2143) \quad (2143 < T/\text{K} < 2600)$$

他方, MAURAKH ら²³⁾ は最大泡圧法により溶融 TiO₂ の密度を測定し, 次式を与えた.

$$\rho/\text{g cm}^{-3} = 3.65 - 1.12 \times 10^{-3} (T/\text{K} - 2143) \quad (2143 < T/\text{K} < 2600)$$

いま, 式(4)から Ti₂O₃ の融点 (2093 K) での表面張力と密度を推定すると 587 mN/m および 3.90g/cm³ である. これらの値は Fig. 6 と Fig. 7 に示すように, 融点 (2143 K) での TiO₂ の密度と表面張力の報告値と比して共に高い. 出発原料を TiO₂ とした場合, 毛細管の浸漬深さを固定して測定される最大圧力は時間と共に増加する. この現象は本実験条件下では TiO₂ は時間の経過と共に酸素を欠損し Ti₂O₃ の方向に組成を変化し, 融体の表面張力は増加すると考えれば説明できる. TiO₂ の密度に関しては, 二つの報告値が大きく異なっていることから必ずしも明確ではないが, Ti/O 比が増すと密度は増加すると考えられるので, 最大泡圧法によ

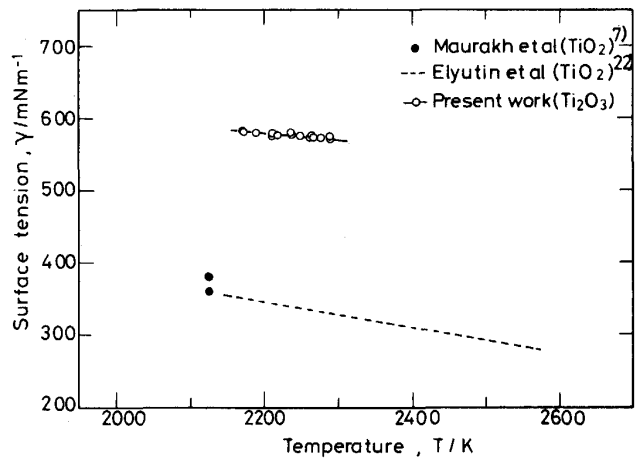


Fig. 6. Surface tension of molten Ti₂O₃ in comparison with that of TiO₂.

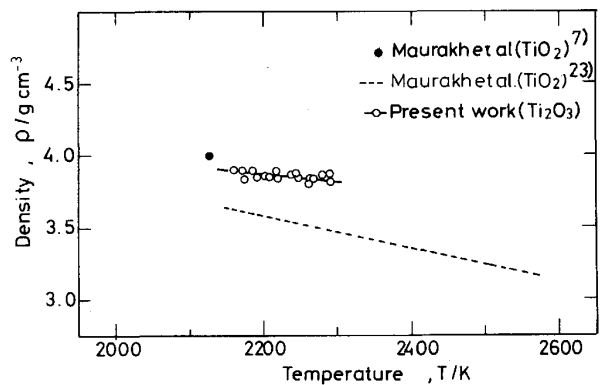


Fig. 7. Density of molten Ti₂O₃ in comparison with that of TiO₂.

る MAURAKH ら²³⁾ の結果がより妥当ではないかと思われる.

3.3 高融点酸化物融体の融点における表面張力

既に, 幾つかの溶融酸化物の融点近傍での表面張力と

Table 7. Properties of molten oxides at the melting point.

Oxide	$T_m^{44)}$ (K)	ρ_m (g/cm ³)	γ_m (mN/m)	V_m (cm ³ /mol)	$r_c^{45)}$ (nm)	F ($\times 10^8$ N)
Li ₂ O	2 000	1.50(1 673 K) ²⁴⁾	420 ²⁵⁾	19.9	0.76	1.03
Na ₂ O	1 193	1.85(1 673 K) ²⁴⁾	308 ²⁵⁾	33.5	1.02	0.80
K ₂ O	980	1.81(1 673 K) ²⁴⁾	156(1 673 K) ²⁵⁾	52.0	1.38	0.61
BeO	2 843 ± 30	2.39 ⁶⁾	415 ²⁶⁾	10.5	0.45	2.76
MgO	3 073 ± 13	2.64 ²⁷⁾	660 ²⁷⁾	22.9	0.72	2.09
CaO	2 860	2.66 ²⁷⁾	670 ²⁷⁾	21.1	1.00	1.63
BaO	2 196	4.49 ²⁷⁾	520 ²⁷⁾	34.2	1.35	1.24
ZnO	2 248	—	550(1 473 K) ²⁵⁾	—	0.73	2.07
FeO	1 641	4.62 ²⁸⁾	545 ²⁹⁾	15.6	0.78	1.98
MnO	2 058	4.43(1 683 K) ³⁰⁾	630 ³³⁾	16.0	0.83	1.89
CoO	2 078	5.17(1 683 K) ³¹⁾	550 ³⁴⁾	14.5	0.75	2.03
PbO	834	8.45(1 273 K) ³⁴⁾	132(1 173 K) ³⁵⁾ 153(1 273 K) ³⁶⁾	27.6	1.19	0.39
TiO ₂	2 143	3.65 ²³⁾	380 ³⁶⁾	21.9	0.61	4.67
SiO ₂	1 993	2.13 ³⁹⁾	307 ⁵⁾	28.2	0.40	5.83
GeO ₂	1 389	3.39 ⁴⁰⁾	250 ⁵⁾	30.9	0.53	5.06
Ta ₂ O ₅	2 150	6.55 ⁷⁾	280 ⁷⁾	67.5	0.64	5.66
V ₂ O ₅	943	2.85 ⁷⁾ 2.5 ³⁶⁾	90 ⁷⁾ 86 ³⁶⁾	63.8	0.54	6.27
P ₂ O ₅	836 ± 2.5	—	60 ⁵⁾	—	0.17	9.61
WO ₃	1 743	5.25 ⁴⁾	100 ⁷⁾	44.2	0.60	7.07
MoO ₃	1 068	3.25 ⁴⁾	70 ⁷⁾	83.7	0.59	7.14
B ₂ O ₃	723	1.52(1 173 K) ³⁷⁾	80(1 173 K) ³⁸⁾	45.8	0.11	6.24
Cr ₂ O ₃	2 573	—	815 ± 87 ⁴¹⁾	—	0.61	3.50
Sm ₂ O ₃	2 593	6.8 ⁴¹⁾	815 ± 168 ⁴¹⁾	51.3	0.96	2.53
La ₂ O ₃	2 573	6.5 ⁴⁾	560 ± 30 ⁴⁾	50.1	1.03	2.39
Bi ₂ O ₃	1 098	8.0 ⁴²⁾ 7.5 ⁴³⁾	213 ⁴²⁾ 200 ⁴³⁾	58.2	1.17	2.13
Al ₂ O ₃	2 320 ± 8	3.06 ± 0.03	606 ± 6	33.3	0.54	3.75
Ti ₂ O ₃	2 090 ± 15	3.91 ± 0.03	584 ± 5	36.8	0.86	2.76

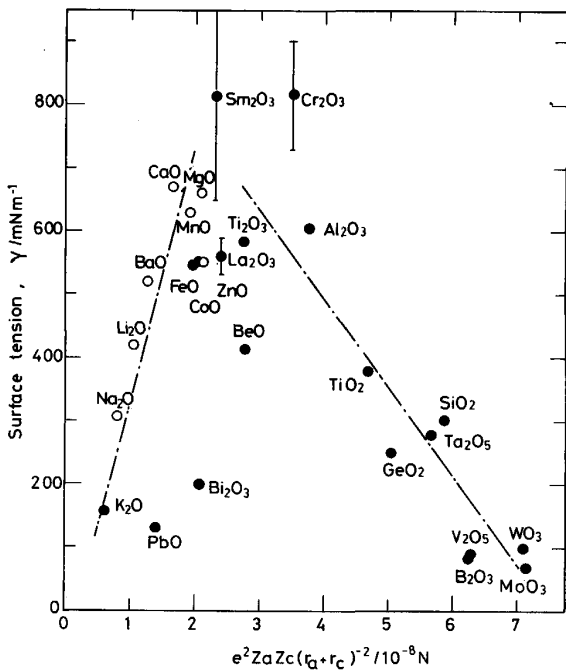


Fig. 8. Surface tension of pure oxide melts at the melting point as a function of attractive force between cation and oxygen ion.

密度値が測定され、また多元系の測定値より推定されている。そのような溶融酸化物の表面張力と密度を一括して Table 7 に示す。いま、単位電荷を e とし、 Z_a 、 Z_c と、

r_a 、 r_c をそれぞれアニオン、カチオンの電荷数とイオン半径とすると、酸素とアニオン間に働く力は式(6)に示す F により変化すると考えた。

$$F = e^2 Z_a Z_c / (r_a + r_c)^2 \dots\dots\dots (6)$$

ふっ化物融体では、その融点近傍での表面張力 γ は F の関数として整理できることを示した⁴⁶⁾⁴⁷⁾。Fig. 8 には、同じ考えを酸化物融体に適用した場合を示す。ここで●は実測値○は二元系融体よりの推定値を示す。酸化物融体とふっ化物融体は類似しており、 F が増加するとまず γ は増加し、極大値を通り減少する。 F の増加と共に表面張力が減少する酸化物 SiO_2 、 B_2O_3 、 V_2O_5 などは錯イオンを形成する傾向を持つことが知られており、酸素とカチオン間に働く力の増加が錯イオンの形成に寄与しイオン間の静電引力に参与する有効電荷の減少(イオン結合の割合の減少)により表面張力はむしろ低下する傾向に転ずるものと解釈できる。 TiO_2 の報告された表面張力値が溶融 Ti_2O_3 の本測定値に比し低いことは、 Ti_2O_3 にくらべて TiO_2 は錯イオンを形成する傾向がより強いことを示唆している。

式(7)で示される溶融酸化物 M_xO_y の融点における酸素イオンの充填度(Oxygen density) N_o もイオン間に働く力 F により変化する。

$$N_o = yN\rho/W \dots\dots\dots (7)$$

ここで N はアボガドロ数 (6.02×10^{23})、 W と ρ は酸

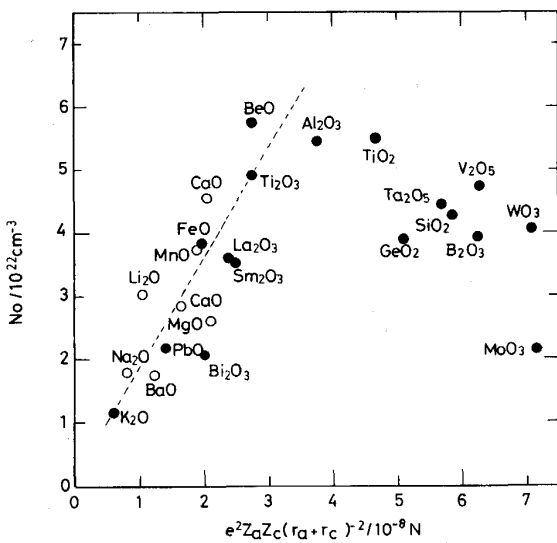


Fig. 9. Oxygen density of pure oxide melts at the melting point as a function of attractive force between cation and oxygen ion.

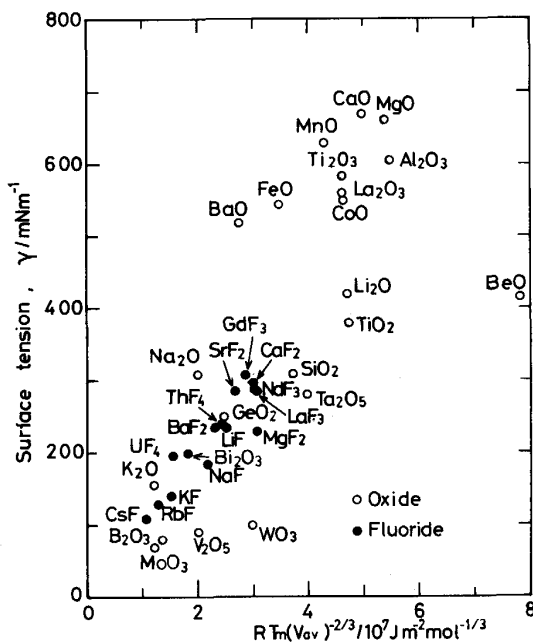


Fig. 10. Surface tension of pure molten oxides and fluorides at the melting point as a function of $RT_m / (V_{av})^{2/3}$.

化物の分子量と密度である。アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属および一部の 4 価 (UF_4 , ThF_4) のふっ化物融体ではふっ素イオンの充填度 N_F は F の増加と共に単調に増加する傾向を示す⁴⁷⁾ が、酸化物融体では、Fig. 9 に示すように F の増加と共に N_O はまず増加し、さらに F が増加すると減少傾向を持つ。この相違はふっ化物融体では単独錯イオンとして存在するのに対し、これら酸化物が重合した錯イオンを形成する傾

向を持つことから説明できると思われる。例えば、 SiO_2 や B_2O_3 ではカチオンは酸素を配位した単独の錯イオンを形成するのではなくて、空隙の多い三次元網目構造をとることが知られており、このことが F の増加による酸素の充填度の低下と関わっているのではないかと考えられる。MISHIN ら⁴⁸⁾ はいくつかの熔融酸化物の融点での表面張力をその融点と分子容の関数として整理しようと試みたが必ずしも成功をおさめていない。しかし、以前報告したように⁴⁶⁾⁴⁷⁾ ふっ化物融体では融点での γ の値は、分子容 V_M に代えて平均原子容 V_{av} を用いると $RT_m / (V_{av})^{2/3}$ の関数として整理できる。 T_m は融点、 R は気体定数である。 V_M と V_{av} はそれぞれ式 (8)、(9) により定義される。

$$V_M = W / \rho \dots\dots\dots (8)$$

$$V_{av} = W / (\rho(x+y)) \dots\dots\dots (9)$$

Fig. 10 にはその結果を示す。ここで、○は酸化物、また●はふっ化物融体を表す。幾つかの酸化物を除けばこれら化合物融体の γ は T_m と融体表面における原子の充填度 $(V_{av})^{-2/3}$ との関数として示される。しかしながら、以前に報告したように⁴⁶⁾、融体の表面はその固体結晶の最稠密充填面の構造と関わっており、液体の表面構造の相違を考慮した整理が今後必要になる。

4. ま と め

最大泡圧法を用いて、熔融 Al_2O_3 および Ti_2O_3 の表面張力と密度をその融点近傍で決定した。融点近傍における熔融 Al_2O_3 の表面張力と密度はそれぞれ 606 ± 6 mN/m と $3.06 \pm 0.03 \times 10^3$ kg/m³ であり、また熔融 Ti_2O_3 については 584 ± 5 mN/m と $3.91 \pm 0.03 \times 10^3$ kg/m³ である。これらの結果を高融点酸化物融体の融点近傍の報告値と比較し検討した。

文 献

- 1) R. G. PHOL: J. Appl. Phys., **25** (1954), p. 668
- 2) E. SCHRÖDINGER: Ann. Physik, **46** (1915), p. 413
- 3) Thermophysical Properties of Matter, the TPRC Data Series, ed. by Y. S. TOULOKIAN, R. K. KIRBY, R. E. TAYLOR and P. D. DESSAI, Vol. 12 (1975), p. 254 [IFI/Plenum, New York-Washington]
- 4) H. WARTENBERG, S. WAHNER and E. SARAN: Nachr. Adad. Wiss. Gottingen., **2** (1936) 4, p. 65
- 5) W. D. KINGERY: J. Am. Ceram. Soc., **42** (1959), p. 6
- 6) R. M. BARTLETT and J. K. HOLL: Ceramic Bull., **44** (1965), p. 444
- 7) M. A. MAURAKH, B. S. MITIN and M. B. ROITBERG: Zavodsk. Laboratoriya, **33** (1967), p. 984
- 8) Yu. V. ZUBAREV, V. I. KOSTIKOV, B. S. MITIN, Yu. A. NAGIBIN and V. V. NISHCHETA: Izv. Akada. Nauk. SSSR. Neorg. Mat., **5** (1968), p. 1563
- 9) V. P. ELYUTIN, B. S. MITIN and Yu. S. ANISIMOV: Izv. Akad. Nauk. SSSR. Neorg. Mat., **13** (1977), p. 1444

- 10) R. N. McNALLY, H. C. YEH and N. BALASUBRAMANIAN: *J. Mater. Sci.*, **3** (1968), p. 136
- 11) J. J. RASMUSSEN and R. P. NELSON: *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (1971), p. 398
- 12) V. P. ELYUTIN, B. S. MITIN and Yu. A. NAGIBIN: *Zavodsk. Laboratoriya* (1971) **2**, p. 194
- 13) E. E. SHPIL'RAIN, K. A. YAKIMOVICH and A. F. TSITSARKIN: *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, **11** (1973), p. 1001
- 14) J. M. LIHRMANN and J. S. HAGGERTY: *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (1985), p. 81
- 15) 山田禎一: 大阪大学工学部卒業論文 (1986)
- 16) A. D. KIRSHENBAUM and J. A. CAHILL: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **14** (1960), p. 283
- 17) B. S. MITIN and Yu. A. NAGIBIN: *Zhurnal Fiz. Khimii*, **44** (1970), p. 1325
- 18) E. E. SHPIL'RAIN, K. A. YAKIMOVICH and A. F. TSITSARKIN: *High Temperature-High Pressure*, **5** (1973), p. 191
- 19) R. C. DE VRIES and R. ROY: *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **33** (1954), p. 370
- 20) G. BRAUER and W. LITKE: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16** (1960), p. 67
- 21) P. G. WAHLBECK and P. W. GILLES: *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** (1966), p. 181
- 22) V. P. ELYUTIN, V. I. KOSTIKOV, B. S. MITIN and I. A. PENIKOV: *Poverkhnostnye Yavlenie v Resplavakh* (1968), p. 155 [Naukova Dymka, Kiev]
- 23) M. A. MAYPAX and B. S. MITIN: *Zhidkie Tygoplavkie Okisl'* (1979), p. 88 [Matallyulgiya, Moskva]
- 24) J. O' M BOCKRIS, J. W. TOMLINSON and J. L. WHITE: *Trans. Faraday Soc.*, **52** (1956), p. 299
- 25) R. E. BONI and G. DERGE: *Trans. AIME*, **206** (1956), p. 59
- 26) E. E. SHPIL'RAIN, K. A. YAKIMOVICH and A. F. TSITSARKIN: *teplofizika Vysokikh Temperatur*, **3** (1973), p. 1001
- 27) 原 茂太, 萩野和己: *日金誌*, **52** (1988), p. 1098
- 28) S. HARA, K. IRIE, D. R. GASKELL and K. OGINO: *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **29** (1988), p. 977
- 29) S. HARA, D. R. GASKELL and K. OGINO: 未発表 (1989)
- 30) D. R. GASKELL: *Advances in Physical Geochemistry*, ed. by S. K. SAXENA, Vol. 2 (1982), p. 153 [Springer-Verlag, New York]
- 31) A. E. GRAU and MASSON: *Canadian Metall. Quarterly*, **15** (1976), p. 367
- 32) L. B. BRYUN, G. A. TOPORISHCHEV and S. G. MELAMYUD: *Zhur. Fiz. Khimii*, **53** (1979), p. 725
- 33) G. A. TETERIN, O. A. ESIN and B. M. LEPINSKI: *Tr. Inst. Met. Yralisk Fil. A. N. SSSR* (1958) **4**, p. 145
- 34) 日野光久, 江島辰彦, 亀田満雄: *日金誌*, **31** (1967), p. 113
- 35) L. SHARTSIS, S. SPINNER and A. W. SMOCK: *J. Am. Ceram. Soc.*, **31** (1948), p. 23
- 36) B. M. LEPINSKI, O. A. ESHIN and G. A. TETERIN: *Zhur. Neorg. Kihmii*, **5** (1960), p. 642
- 37) A. NAPOLITALO, P. B. MACEDO and E. G. HAWKINS: *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** (1965), p. 613
- 38) E. E. SHPIL'RAIN, K. A. YAKIMOVICH and A. F. TSITSARKIN: *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, **4** (1972), p. 67
- 39) J. F. BACON, A. A. HASPIS and J. W. WHOLLY, Jr.: *Phys. Chem. Glasses*, **1** (1960), p. 90
- 40) E. F. RIEBLING: *J. Chem. Phys.*, **39** (1963), p. 3022
- 41) J. J. RASMUSSEN: *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (1972), p. 236
- 42) J. E. DAVIS: *J. Materials Sci. Letters*, **11** (1976), p. 976
- 43) Yu. F. KARGIN, V. M. SKORIKOV, V. A. KYTVITSKI and V. P. ZHEREB: *Neorganicheskie Materialy*, **13** (1977), p. 132
- 44) G. V. SOMSONOV: *Fiziko-khimicheskie Svoistva Okislov* (1969) [Metallurgiya, Moskva]
- 45) IUPAC Recommendation (1985)
- 46) S. HARA and K. OGINO: *ISIJ Int.*, **29** (1989), p. 477
- 47) 原 茂太, 池宮範人, 萩野和己: *電気化学*, **58** (1990), p. 156
- 48) P. P. MISHIN, B. P. BUR'LEV, M. A. TSEYTLIN and E. E. KRYLOV: *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Metally* (1979) **2**, p. 92