

熔融酸化物よりなる気泡膜の安定化機構

原 茂太*・小林 敬*²・荻野 和己*³

Stability Mechanism of Molten Oxide Bubble Lamella

Shigeta HARA, Takashi KOBAYASHI and Kazumi OGINO

Synopsis : Stability of a single bubble made of soap-water solution, BaO-B₂O₃ melts and molten CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO slags were studied under air. For very stable BaO-B₂O₃ bubble, it is found that tension of bubble lamella is higher than surface tension of the melt. Similar situation was also observed for soap-water solution. For molten slags, whose bubble is unstable, tension of the lamella is lower than surface tension of the melt, but P₂O₅ addition to the melt increased the tension of the bubble lamella and the bubble was slightly stabilized. Stabilization mechanism of the bubble lamella is discussed.

Key words : single bubble ; soap bubble ; BaO-B₂O₃ ; CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO ; melt ; tension of bubble lamella ; surface tension ; Marangoni effect.

1. 緒言

溶銑の脱珪, 脱りん, 脱硫などの予備精錬プロセスの発展はめざましいが, これら処理を鑄床や取鍋, 混銑車などで行うとスラグが泡立ち, 作業性を著しく損なうことが知られている。鉄鉱石やクロム鉱石の熔融還元プロセスにおいても, スラグフォーミングの制御は重要な技術的課題の一つである。一般的には, フォーミングを支配する因子には, 生成する気泡のサイズや発生頻度など気泡発生側の因子と気泡が合体・成長し破壊に至るまでの気泡膜そのものの特性に関わる因子とがあり, これらの因子が合致した場合に激しいフォーミングが発生すると考えられる。スラグフォーミングの場合, 起泡ガスはスラグ-メタル反応による生成ガスであり, スラグ組成の変化はその反応性に影響してガス発生速度を変化させ, フォーミング現象に影響を与える。他方, その組成の変化はスラグの物性, 特に界面性質の変化と関わっており, 生成される気泡のサイズ, 気泡膜の合体や破壊過程に対する影響因子として, フォーミング現象と関わってくると思われる。

著者らは, 酸化鉄系スラグの泡寿命を測定し, 融体の表面張力が低いほど泡の安定度が増すことを示した¹⁾。その後の研究では, スラグ融体の泡の安定化には二つの因子, 融体の表面粘度と表面張力の組成依存性の大小が関係することを示した²⁾。後者は, 気泡膜の表面における組成変動による表面張力の局所的変化が, 表面張力の小さい部分より大きい部分へ向かう流れ, いわゆるマランゴニー効果を出現

させ, 泡膜の安定化に寄与することを示唆するものであった²⁾。本研究は泡膜それ自体の安定化因子を明らかにすることを意図し, 大気中で作られた熔融酸化物よりなる単一気泡膜に注目して行ったものである。

2. 実験

実験は(1)単一泡の寿命の測定, (2)泡膜の張力の測定, (3)気泡を形成する酸化物融体の表面張力の測定より成る。

2.1 単一泡の寿命の測定

測定に用いた装置の概略をFig.1に示す。炭化珪素を発熱

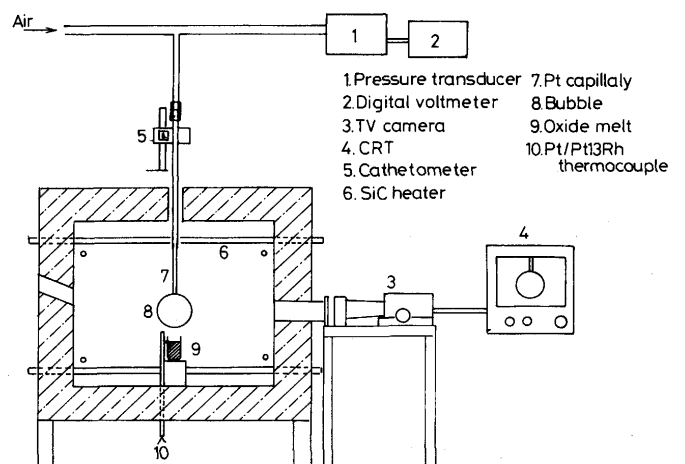


Fig. 1. Schematic illustration of experimental apparatus.

平成5年8月27日受付 平成6年1月14日受理 (Received on Aug. 27, 1993; Accepted on Jan. 14, 1994)

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

* 2 大阪大学学生 (現:日立電線(株)) (Student, Osaka University, now Hitachi Electric Wire Co. Ltd.)

* 3 大阪大学工学部 (現:香川職業能力開発短期大学校) (Faculty of Engineering, Osaka University, now Kagawa Polytechnic College)

体とする炉内で、酸化物試料を白金るつぼ中で溶解し、所定温度に達すると上部の移動装置を用いて白金毛細管を降下させ、その先端が融体表面と接すると融体より引き上げた。ついで、毛細管内に空気を送り込んでその先端に単一気泡を生成させた。気泡内の圧力は毛細管に接続したデジタル圧力計を用いて計測した。

泡の寿命の測定では、炉の側面にある観測窓を通じてCCDカメラによりモニターテレビの画面上で気泡の大きさを観測し、体積一定の条件のもとで、破壊に至る時間を計測した。安定気泡を作る系では、炭素質の材料、鉄鉱石、固体鉄などを気泡膜の一部に接触させ、その破壊挙動を観察した。

2・2 泡膜の張力測定

寿命測定と同じ手法で単一泡を形成し、気泡の大きさとともに、気泡の内圧をデジタル圧力計で測定した。泡膜には空気と接する内外の2つの表面があり、膜の表面は表面張力により収縮しようとするが、内外に圧力差を与えると膜に働く張力は外圧と均衡し、気泡の大きさは一定に保たれる。このような薄膜を挟む両面に働く圧力差 ΔP は次のLaplaceの式で記述される³⁾。

$$\Delta P = 2\gamma (1/R_1 + 1/R_2) \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 γ は膜の表面に働く張力、 R_1, R_2 は膜の任意の位置における主曲率半径である。本測定で得られた数mmから数cmまでの半径を持つ単一泡では、その形状はほぼ球体であり、式(1)の二つの主曲率半径は等しいとおくことができ、式(1)は式(2)となる。

$$\Delta P = 4\gamma/R \dots\dots\dots(2)$$

そこで、泡の半径Rと泡の内外の圧力差 ΔP を計測し、式(2)を用いて泡膜表面に働く張力を算出した。

2・3 融体の表面張力の測定

融体の表面張力は、最大泡圧法により決定した。装置は以前の報告と同じである⁴⁾。2・1、2・2の実験で用いた試料を白金るつぼとともに炉内均熱部に移し、測定温度にまで昇温・溶融した。ついで、内径既知の毛細管を融体中に浸漬し、空気を送り込んでその先端に生成される気泡が、破壊される際の最大圧と毛細管の浸漬深さとの関係を求めた。この関係より、表面位置での最大圧力を定め、Schröderingerの式により融体の表面張力を求めた。

2・4 測定試料

試料には泡立ち易いことが知られているBaO-B₂O₃系と溶融還元のスラグを想定したCaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系である。実験の一部では、磷酸三カルシウム(Ca₃(PO₄)₂)の形で磷酸を試料に添加した。後者の系では、黒鉛るつぼで予備溶解し、急冷したものを用いた。水溶液での予備実験では脂肪酸アルカノールアミドとアルキルエーテル硫酸ナトリウムを含む市販合成洗剤をイオン水で希釈して用いた。

3. 結果および考察

3・1 洗剤-水溶液系における泡沫の安定度

洗剤-水溶液系の泡の安定度に関しては、この系が安定泡沫を作ることから、多くの研究がある⁵⁾。しかしながら、泡膜自体の強さを調べた例は多くない。そこで、洗剤の濃度を変化させバルク液体の表面張力と液膜に働く張力の測定を行った。Fig. 2にはその結果を示す。液体の表面張力は洗剤のわずかな添加により急激に減少するが、泡膜に働く張力は緩やかな減少を示す。さらに濃度を増すと、表面張力と膜に働く張力は等しくなる。Fig. 3は、濃度を変化させた溶液を試料瓶に入れて、機械的な振とうを加えたときの泡沫の様子を示す。ここで、飽和領域とは、溶液の表面張力と膜の張力が等しくなる濃度以上を示す。未飽和領域では、振とう直後の泡立ち高さは、洗剤濃度が増すと増加し、飽和濃度の近傍で大きく泡立つ。飽和領域では、細かい泡沫層の上に大きな泡が形成され、ある時間の経過後では、細かい泡沫層は消失して大きな泡のみが安定に存在する。この観察から、大きな泡と微細な泡沫層とでは安定化機構が異なることを予測させる。表面張力よりも膜に働く張力が高い未飽和領域では、表面張力の濃度依存性が高いことから、膜の一部が拡張を始めると、その部分では表面活性成

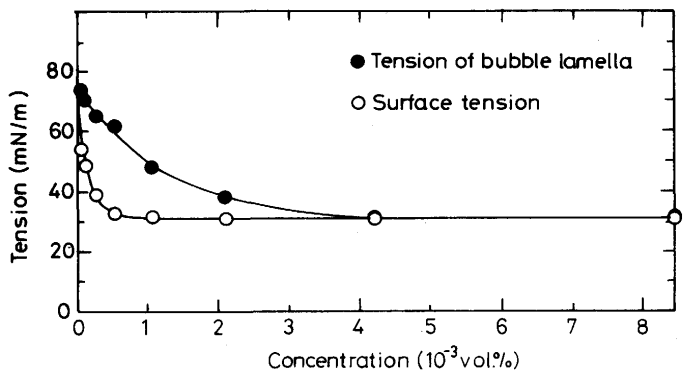


Fig. 2. Surface tension and tension of bubble lamella for soap-water system.

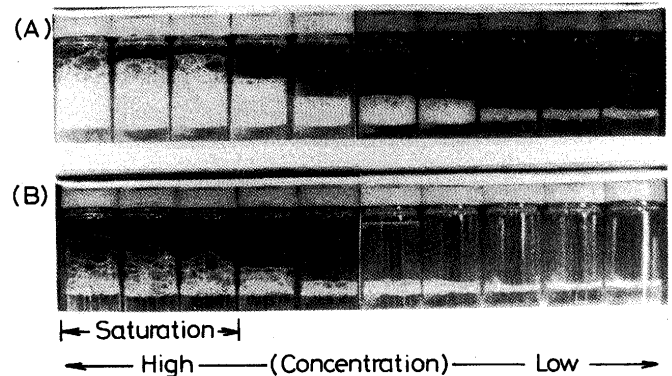


Fig. 3. Shape of soap foams just after agitation(A) and after 13 hours(B) as a function of concentration of detergent.

分の吸着の遅れによる表面張力の増加を生じ、拡張していない表面張力の低い部分の液体が流れ込んで液膜の厚さ減少の抵抗となる機構、いわゆるマランゴニー効果による泡沫の安定化機構が出現するのではないかと考えられる。他方、飽和領域では、Fig. 2 から明らかなように、泡膜の拡張部と未拡張部の間に濃度差が生じてマランゴニー効果による安定化機構は期待できない。したがって、飽和領域において見られる、13時間経過後においても安定な比較的大きな泡 (Fig. 3 参照) では、ギブス弾性やくさび効果のような表面活性成分の吸着による泡膜の表面性質の変化に起因する別の安定化機構が作用するのではないかと考えられる。

3・2 BaO-B₂O₃系融体の泡

BaO-B₂O₃系の状態図によれば⁶⁾、1273KではBaO濃度が13mol%以下では二液相分離領域にあり、それ以上では均一液体である。二液相分離領域での気泡膜は不安定であり、二液相分離領域近傍の均一液体領域に入ると始めて安定な泡が観察される。1323Kにおいて、17.8mol%BaOを含む融体で単一泡を形成した場合の泡の寿命をFig. 4に示す。ここで、横軸は白金毛细管を融体中に浸漬し、空気を送り込んでバブリングさせた時間を示している。短時間のバブリング後に作った単一気泡は不安定で、バブリングを30分以上継続するとある寿命を持つ安定な泡が形成される。これは、融体の均一化には、ある程度の時間を要するものと考えられる。安定な泡が出現すると、さらにバブリングの時間を延長しても泡の寿命はほとんど変化しない。温度の低下は、いくぶん泡の寿命の増加に寄与するが、50K程度の変化では測定精度を考慮するとその影響は認められなかった。なお、泡の寿命は、シャボン玉の実験から良く知られるように、置かれる環境により大きく変化する。本実験で得られる単一泡の寿命は本実験条件下における相対的な安定度を示し、その絶対値は物理的意味を持たない。この系の融体の単一泡をシャボン玉と対比してFig. 5に示す。Fig. 6には1273KにおいてB₂O₃-24.1mol%BaO融体よりなる単一泡を形成し、大気中で保持したときの泡膜の張力の時間変化を示す。こ

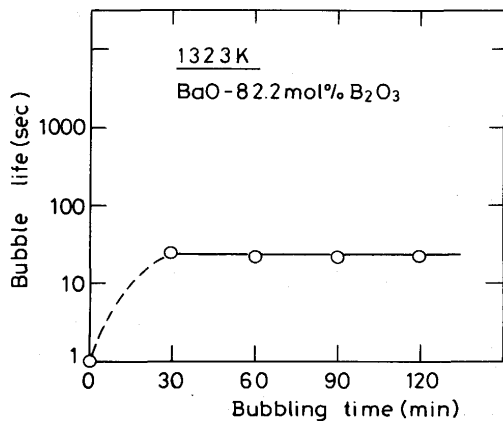


Fig. 4. Life of a single bubble of B₂O₃-17.8mol% BaO melt under air as a function of preliminary bubbling time in the melt.

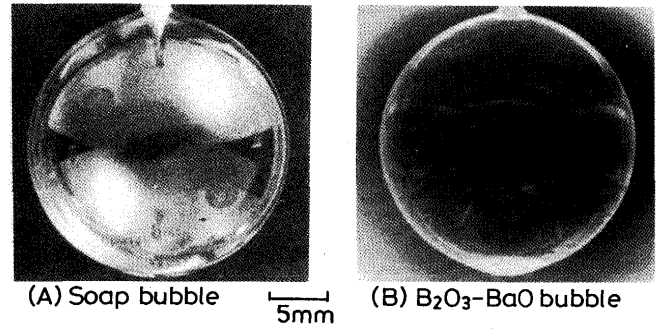


Fig. 5. Shapes of a soap bubble(A) and a bubble made from B₂O₃-BaO melt(B).

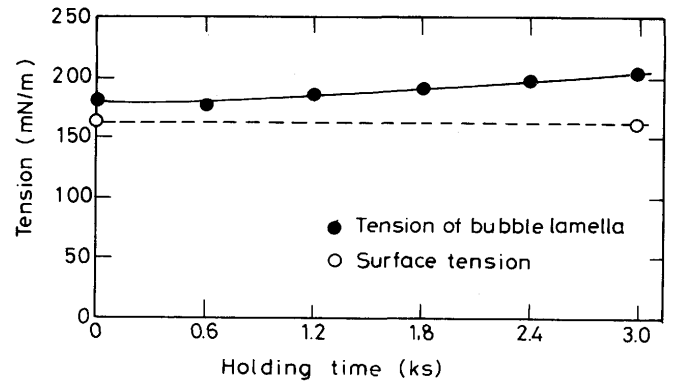


Fig. 6. Surface tension and tension of bubble lamella of B₂O₃-24.1mol% BaO melt as a function of holding time at 1273K.

こで、破線は融体の表面張力を示し、泡膜の張力はこれに比べて高い事が分かる。泡膜の張力は、時間の経過と共にわずかに増加の傾向を持つが、1.2ks程度ではその変化は小さい。長時間保持すると、このように比表面積の大きい系では成分の蒸発などによる組成変化が懸念されたので、泡膜の張力の値としては、保持時間1.2ks以内のものを採用した。Fig. 7には融体の表面張力と泡膜の張力の組成による変化を示す。水溶液系と同様に、BaO-B₂O₃系の膜の張力は表面張力に比べて高く、泡膜の破壊に対して表面張力以外の何らかの抵抗力が働いていることを示している。温度増加により表面張力、泡膜の張力共に低下するが、Fig. 8に示す

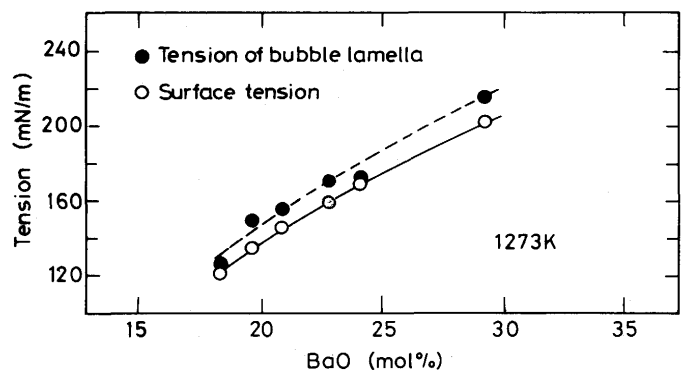


Fig. 7. Surface tension and tension of bubble lamella of B₂O₃-BaO melt as a function of composition at 1273K.

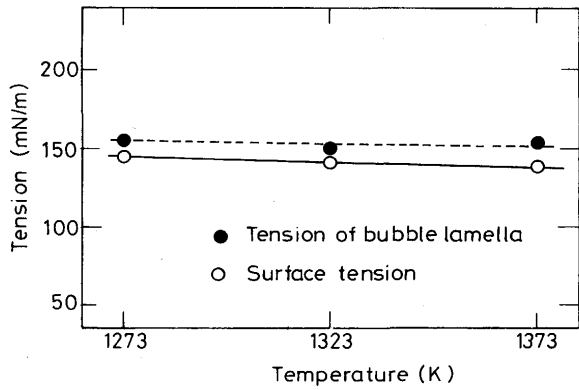


Fig. 8. Surface tension and tension of bubble lamella of B_2O_3 -20.8mol% BaO melt as a function of temperature.

ように前者より後者が高いという傾向は保たれる。

3・3 BaO- B_2O_3 系融体の泡の安定度に及ぼす添加物の効果

実用スラグ系, CaO-SiO₂系, FeO-CaO-SiO₂系等の融体においては, P₂O₅の添加が泡の安定度を高めることが知られている^{7,8)}。そこで, 燐酸を 3CaO·P₂O₅の形で添加した時の泡の寿命を測定した。Fig. 9にはその結果を示す。1 mol%以上の添加は泡の寿命を100倍以上増加させる。また,

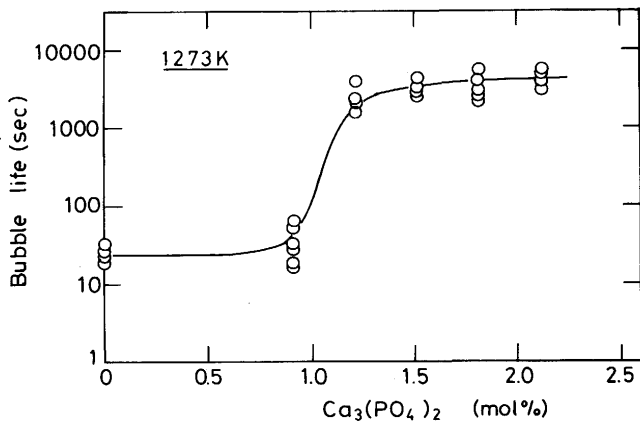


Fig. 9. Effect of $Ca_3(PO_4)_2$ addition on life of a single bubble made of B_2O_3 -17.8mol% BaO melt at 1273K.

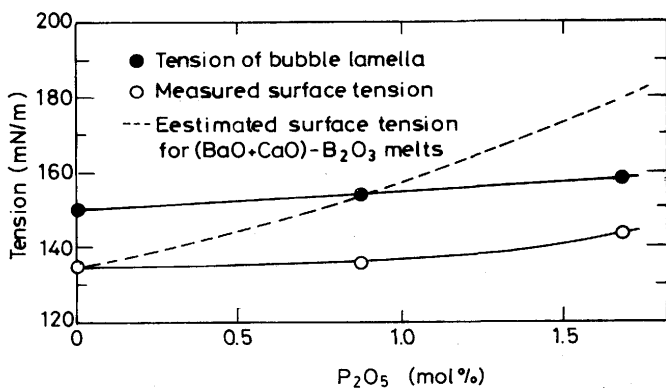


Fig. 10. Effect of $Ca_3(PO_4)_2$ addition on surface tension and tension of bubble lamella of B_2O_3 -19.6mol% BaO melt at 1273K.

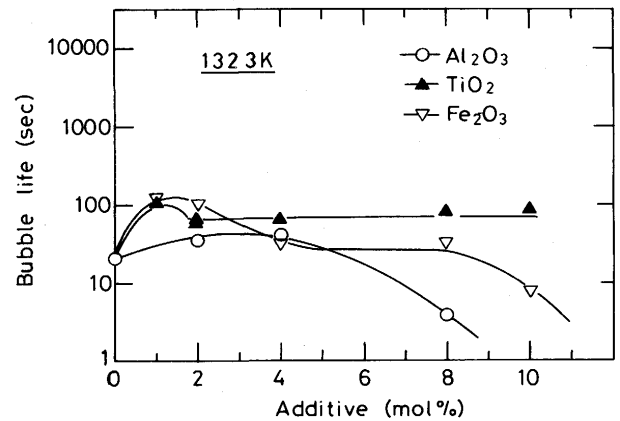


Fig. 11. Effects of Al_2O_3 , TiO_2 and Fe_2O_3 additions on life of a single bubble made of B_2O_3 -19.6mol% BaO melt at 1323K.

3CaO·P₂O₅として加えた場合のバルク融体の表面張力と泡膜の張力の変化をFig.10に示す。3CaO·P₂O₅は融体の表面張力と泡膜の張力をほとんど変化させない。しかしながら, Fig. 7に示したようにBaO- B_2O_3 系の表面張力はBaOの濃度により大きく変化し, 3CaO·P₂O₅を添加すると B_2O_3 濃度を相対的に減少させる効果をも含んでいる。そこで, CaO- B_2O_3 系の表面張力のShartisとShermerの報告⁹⁾を考慮し, この系の融体の表面張力に及ぼすBaOとCaOの効果は等価と仮定すると, 1モルの3CaO·P₂O₅の添加は3モルのCaOと1モルのP₂O₅の添加となる。この仮定もとてFig. 7の結果を用いて, (BaO+CaO)- B_2O_3 系の表面張力の変化を計算すると, Fig.10の破線となる。したがって, 破線と実線の差はP₂O₅の存在による表面張力の低下であり, P₂O₅はバルク相より表面層では濃化していることを示唆している。しかしながら, このようなP₂O₅の表面層への濃化は, 泡膜に働く張力の値の低下には寄与しない。Fig.11には1323Kにおいて, B_2O_3 -17.8mol% BaO組成の融体に対し, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃などを添加した場合の泡の寿命の変化を示す。これら酸化物も, P₂O₅ほど顕著でないが, 数モル%程度添加した場合には泡寿命の増加にいくぶん寄与する。本測定に添加した酸化物の単体としての表面張力はAl₂O₃>FeO>BaO>TiO₂>> B_2O_3 >P₂O₅の順であり⁴⁾, このように単体としては比較的 surface tension の高い成分の添加が, なぜ泡の寿命の増加に寄与するのかは明確ではない。これら添加物の効果は, B_2O_3 の表面活性作用に何らかの影響を与えるとも考えられる。

3・4 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO系融体の泡

CaO-SiO₂-Al₂O₃-10mass%MgO系スラグについてSiO₂濃度を38-63mass%と変えた3組成について1623Kで測定を試みたが, 白金毛细管の先端に単一泡が形成されたのは27%CaO-45%SiO₂-18%Al₂O₃-10%MgO(各mass%)のもののみであり, その寿命も高々1s程度であった。3CaO·P₂O₅を添加すると, いくぶん泡は安定し, その寿命も2-10sとなった。このスラグ融体の表面張力と泡膜の張力をFig.12に示

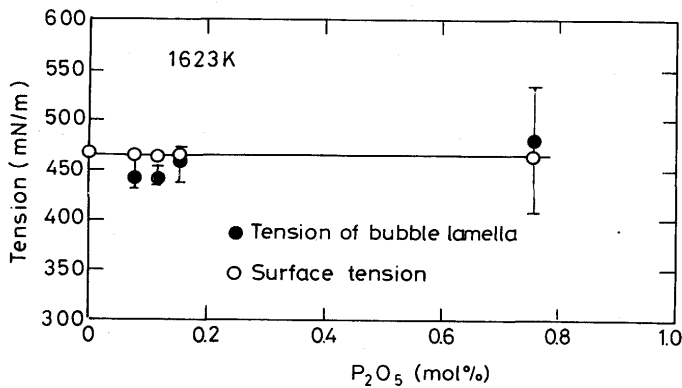


Fig. 12. Effect of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ addition on surface tension and tension of the bubble lamella of $27\text{CaO} - 45\text{SiO}_2 - 18\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\text{MgO}$ (mass%) melt at 1623K.

す。この系の単一泡の寿命は短く、泡膜の張力の測定にはかなりのバラツキを示した。●で示す各測定点は10回の測定の前平均値である。縦の棒はバラツキ範囲を示す。バルク融体の表面張力は $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ の添加量によらず、ほぼ一定値であり、この系でCaOは表面張力の高い成分であることを考慮すれば、 P_2O_5 は僅かに表面活性成分であるが、その作用はさほど大きくはない。 P_2O_5 の低濃度域では、泡膜の張力は、バルク融体の表面張力より僅かに低く、この領域では、膜厚の減少に抵抗する力としては、融体の粘性の寄与が主要であると思われる。さらに P_2O_5 濃度が増すと、泡膜の張力が表面張力を僅かに上回り、泡の安定化に寄与

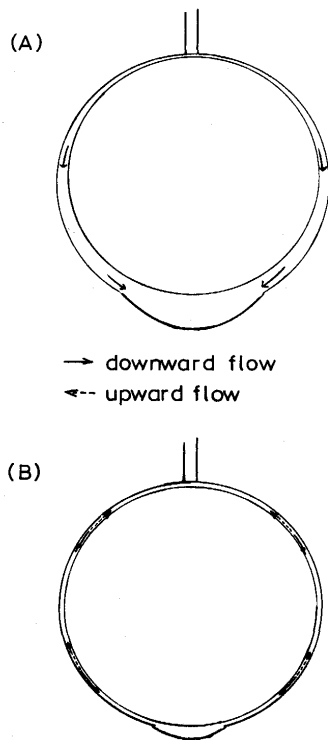


Fig. 13. Schematic drawing of flow pattern in bubble lamella made of $27\text{CaO} - 45\text{SiO}_2 - 18\text{Al}_2\text{O}_3 - 10$ (mass%) MgO melt at 1623K(A) and $\text{B}_2\text{O}_3 - 19.6\text{mol}\% \text{BaO}$ melt at 1273K(B).

するのではないと思われる。Fig.13(A)には、スラグ系気泡で観察される泡膜内の液体の動きを、Fig.13(B)には安定な泡を作る $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系のそれを模式的に示す。スラグ系では膜内の流れは常に下向きであり、毛細管近傍で膜厚が減少し、破壊はその部分で起こる。これに対し、 $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系では泡の最下部を除き膜厚は均一かつ薄く、流れは時としては上向きや下向きと刻々と変動しながら安定を保っている。破壊は突然起こり、泡膜は弾けるよう消失する。このように両系の泡にはその挙動に大きな相違が認められ、 $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系と異なり、スラグ系では安定泡沫を作る機構が働かないことを示唆している。また、スラグ系には Fe_2O_3 を添加しても、泡の安定化の傾向は見られなかった。

3.5 $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系単一泡の安定化に及ぼす外的因子の影響

1323Kで約30sの寿命を持つ約4 mol%の Fe_2O_3 を含む $\text{BaO} - 82.2\text{mol}\% \text{B}_2\text{O}_3$ 融体より成る単一泡を空気中で作成し、これに黒鉛、石炭(ブレアゾール)固体鉄、鉄鉱石(バリラリラ鉱石)を接触させて破壊挙動を調べた。しかしながら、石炭では、激しい燃焼反応により測定は困難であった。黒鉛を近づけた場合、Fig.14(A)に示すように2の部分より1に向かう流れが泡膜内で生じ、接触せずに膜の近くに黒鉛を置くだけで直ちに泡の破壊が起こった。この現象は、シャボン玉の表面にアルコール蒸気を吹き付けた時の破壊の状況と類似している。すなわち、黒鉛の燃焼により発生するCOガスが泡膜の一部と接すると、接した部分では泡膜中の酸化鉄のCOガスによる還元が起こり、その部分での酸化鉄濃度は減少する。表面張力の高い成分である酸化鉄濃度が局部的に減少すると、その部分の膜の張力の低下を来たし、膜厚をさらに減少する向きの流れが発生することから気泡膜が破壊に至ると考えられる。固体鉄や鉄鉱石を泡と接触させた場合、泡の破壊は直ちには起こらないが、Fig. 14(B)に示すように、酸化鉄の溶解が始まると1の部分より2に向かう流れを生じ、数秒で破壊が起こった。

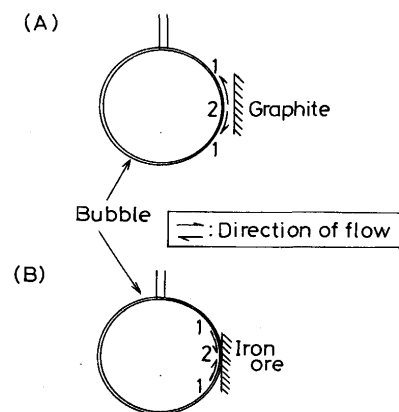


Fig. 14. Schematic drawing of flow pattern observed in a bubble lamella made of $\text{B}_2\text{O}_3 - 17.8\text{mol}\% \text{BaO}$ melt containing 4mol% Fe_2O_3 , when a graphite(A) or iron ore(B) was contacted with the lamella at 1273K.

3・6 泡膜の安定化と破壊の機構

これまでの観察結果より、スラグ系の泡膜の性質は、水溶液系やBaO-B₂O₃系のそれとは明らかに異なっており、スラグ系は不安定系である。それでは、単一泡では不安定な泡が、実操業ではフォーミングを引き起こすのであろうか。X線によるフォーミング状況の観察¹⁰⁾¹¹⁾とあわせて考えると、次のように説明出来るのではないと思われる。反応によって発生する気泡は微細であり、気泡に働く浮力が小さいことから、スラグ融体中をゆっくり上方に移動する。気泡の供給速度が小さい(反応速度が遅い)場合には、気泡はスラグ表面に顔を出すと気泡膜液の流下に抵抗となるスラグの粘性値に見合う短い寿命で破壊する。微細気泡の発生量が増すと気泡の上昇速度が遅いことから、スラグ相を抜けきらずに上部に堆積が始まりスラグ相は膨張する。この状況においても、スラグ相の上面に到達したスラグ気泡は気泡膜液の流下に対するスラグの粘性抵抗に見合う短い寿命で破壊する。しかしながら、単一泡との相違は単一泡では膜液の他からの供給が無いことから、膜液の流下により気泡上面より薄くなり破壊するが、フォーミング層では最上部に達し破壊された泡の膜液は続く気泡膜に液体を供給し、この過程が連続して進行する。このような過程を通して、フォーミング層の寿命は単一泡の寿命よりは大きくなるのではないと思われる。したがって、スラグフォーミング現象は反応により非常に微細な気泡が多量に発生することに起因すると考えられ、また、実炉で見られるフォーミング層での気泡膜の厚さが安定泡沫系よりも厚いことも説明できる。それでは、反応により非常に微細な気泡が多量に発生する機構の解明が重要となる。この機構に関しては、既にいくつかのモデルが提案されている¹²⁾¹³⁾が、さらに詳細な検討が必要と思われる。

他方、フォーミングの抑制に対する炭材の効果はどのように考えるべきであろうか。平田ら¹⁴⁾は炭材の運動が気泡間の膜を機械的に破壊する効果をあげているが、本結果が示すように炭材とスラグ成分である酸化鉄との反応により誘起される表面張力差による流れ、いわゆるマランゴニー効果が気泡間の膜液の破壊・合体を促進し、大きな気泡の形

成、そして浮上速度の増大という機構も考慮すべきと思われる。

4. まとめ

いくつかの液体の単一泡の安定化条件を泡の寿命と泡を作る液体の表面張力および泡膜の張力の測定から調べた。その結果、スラグ系では、水溶液系やBaO-B₂O₃系に見られるような安定な泡を作らないことが明らかになった。したがって、スラグ系で見られるフォーミング層は不安定泡沫相であり、スラグフォーミング現象は反応で高速で発生する多量の微細気泡に主たる原因があると結論された。微細気泡の発生機構に関しては、界面化学的過程を含む更に詳細な研究が必要であろう。炭材による単一泡の破壊状況の観察は、炭材とスラグ成分との反応により誘起される表面張力差に基づく流れが炭材によるフォーミング抑制効果に関わることを示唆した。

文 献

- 1) 原 茂太, 生田昌久, 北村光章, 荻野和己: 鉄と鋼, **69**(1983), p.1152
- 2) S.Hara, M.Kitamura and K.Ogino: ISIJ International, **30**(1990), p.714
- 3) 小野 周: 表面張力, (1980), p.16 [共立出版]
- 4) 原 茂太, 池宮範人, 荻野和己: 鉄と鋼, **76**(1990), p.2144
- 5) J.J.Bikerman: Foam, (1973), [Springer-Verlag]
- 6) E.M.Levin, C.R.Robbins, H.F.McMurdie and M.K.Reser: Phase Diagrams for Ceramist, Am. Ceram. Soc., Ohio, (1969), p.97
- 7) 原 茂太, 荻野和己: 鉄と鋼, **78**(1992), p.200
- 8) S.Hara and K.Ogino: ISIJ International, **32**(1992), p.81
- 9) L.Shartis and H.F.Shermer: J.Am.Ceram. Soc., **37**(1954), p.544
- 10) 天辰正義: 金属製錬プロセスにおける高温界面現象(鉄鋼基礎共同研究会界面移動現象部会編), (1991), p.12 [日本鉄鋼協会]
- 11) Y.Ogawa and N.Tokumitsu: Proc. the 6th Int. Iron and Steel Cong. ISIJ, Nagoya, (1990), p.147
- 12) 向井楠宏: 材料とプロセス, **1**(1988), p.260
- 13) Y.Ogawa, D.Huin, H.Gay and N.Tokumitsu: ISIJ International, **33**(1993), p.224
- 14) 平田 宏, 松尾充高, 片山裕之, 梶岡博幸, 徳光直樹: 鉄と鋼, **72**(1984), S970, S971; **73**(1985), S816