

# 多元系珪酸塩融体の表面張力の推算

中島 敬治\*

Estimation of Surface Tension for Multicomponent Silicate Melts

Keiji NAKAJIMA

**Synopsis :** In order to estimate surface tension for multicomponent silicate melts, expanded approximation rules was proposed in view of practical use, on the basis of the regular solution approximation rules of excess molar quantities for binary system melts. Necessary parameters for the above rules have been derived using the previous data in binaries and ternaries, etc.. Using these parameters, it was found that near the melting point, surface tensions of pure oxides and halides  ${}^0\sigma_i$  were related to  $(T_i)_{mp}/{}^0V_i^{2/3}$ , where  $(T_i)_{mp}$  and  ${}^0V_i$  are the melting point and molar volume of pure oxides and halides, respectively.

From the collation with the data of multicomponent silicate melts, it was confirmed that the above expanded approximation rules were applicable to predict the surface tension of melts over the wide range of composition and temperature discussed.

**Key words :** surface tension ; silicate melts ; regular solution approximation rules ; additivity rules.

## 1. 緒言

溶融スラグの表面張力の測定はそれらの融体表面層の構造推定の上で重要な手段とされている。また溶融スラグの関与する製鋼プロセスにおける諸現象のモデル解析をする上でも、それは重要な基礎物性値である。このため2~4元系の基本組成スラグの表面張力の測定は数多く行われてきた。しかし実際上問題となる工業上の溶融スラグはより複雑な多元系である場合が多いため、上記のようなモデル解析を試みようとした場合、精度上の問題があるにもかかわらず加成則<sup>1)</sup>あるいはその部分補正<sup>2)</sup>による推算値を用いることになる。

そこでこの精度上の問題点を解決するために、表面張力の組成および温度依存性をできるだけ忠実に表現し、しかも単純な近似方法として、2元系溶融スラグにおける混合による過剰モル量に関する正則溶体近似の多元系への拡張、すなわち2元系の正則溶体近似基礎パラメータを用いて多元系溶融スラグの表面張力を表示できる方法を、実用的観点から提案した。従来の実験結果を用いてこれらの2元系基礎パラメータを求めた後、この推算方法の多元系への適用性について検討した。

## 2. 表面張力の推算方法

### 2.1 従来の推算方法

Butler<sup>3)</sup>, Guggenheim<sup>4)</sup>は統計熱力学の立場から2元系融

体の表面張力を取り扱い、理想溶体の表面張力 $\sigma$ はそれぞれ(1)、(2)式で表されることを示した。

$$\begin{aligned} \sigma &= {}^0\sigma_i + (RT/a_i) \cdot \ln(X_i^s/X_i) \\ &= {}^0\sigma_j + (RT/a_j) \cdot \ln(X_j^s/X_j) \dots\dots\dots (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \exp(-\sigma a/RT) &= X_i \cdot \exp(-{}^0\sigma_i a/RT) \\ &+ X_j \cdot \exp(-{}^0\sigma_j a/RT) \dots\dots\dots (2) \end{aligned}$$

ここで ${}^0\sigma_i$ ,  $X_i$ ,  $X_i^s$ はそれぞれ純粋*i*成分の表面張力、*i*成分のモル分率、融体表面層の*i*成分のモル分率である。また*R*はガス定数(≒8.3145J/(mol·K))である。なお*i*, *j*成分が占める1molあたりの有効表面積 $a_i$ ,  $a_j$ に関して $a = a_i = a_j$ と仮定し、 $X_i^s + X_j^s = 1$ を考慮して(1)式を変形すると、(2)式を得る。

また $\sigma a/RT$ が小さい時には、

$$\exp(-\sigma a/RT) \approx 1 + \sigma a/RT \dots\dots\dots (3)$$

なる近似式が成立することを利用し、 $X_i + X_j = 1$ を考慮して(2)式を変形すると、次式を得る。これはいわゆる加成則に相当する。

$$\sigma = X_i \cdot {}^0\sigma_i + X_j \cdot {}^0\sigma_j \dots\dots\dots (4)$$

またGuggenheim<sup>4)</sup>は2元系正則溶体の表面張力 $\sigma$ についても、次式を得た。

$$\begin{aligned} \sigma &= {}^0\sigma_i + (RT/a) \cdot \ln(X_i^s/X_i) - (mW_{ij}/a) \cdot X_j^2 \\ &+ (lW_{ij}/a) \cdot (X_j^{s2} - X_j^2) \end{aligned}$$

Table 1. Recommended values of  $\sigma_i, (\partial\sigma_i/\partial T)_P$  in Eq.(7) by Boni<sup>1)</sup>, Mills<sup>2)</sup>.

	Recommended values/Boni <sup>1)</sup>				Recommended values/Mills <sup>2)</sup>				
	$\sigma_i$ ( $\times 10^{-3}$ N/m)	T (K)	$(\partial\sigma_i/\partial T)_P$ ( $\times 10^{-3}$ N/(m·K))	T.range (K)	$\sigma_i$ ( $\times 10^{-3}$ N/m)	$\sigma_i \cdot X_i$ for $X_i < N$ ( $\times 10^{-3}$ N/m)	N	$\sigma_i \cdot X_i$ for $X_i > N$ ( $\times 10^{-3}$ N/m)	T (K)
SiO <sub>2</sub>	285	1673	0.01	1673-1773	260				1773
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	640	1673	-0.1	1673-1773	655				1773
MgO	512	1673	-0.1	1673-1723	635				1773
CaO	608	1673	-0.22	1673-1723	625				1773
BaO	366	1673	0	1673-1723	—				
Li <sub>2</sub> O	403	1673	-0.17	1573-1673	—				
Na <sub>2</sub> O	297	1673	-0.11	1573-1673		0.8-1388X+6723X <sup>2</sup>	0.115	-115.9+412.9X	1773
K <sub>2</sub> O	156	1673	-0.12	1573-1673		0.8-1388X+6723X <sup>2</sup>	0.115	-94.5+254.5X	1773
CaF <sub>2</sub>	—	—	—	—		-2.0-934X+4769X <sup>2</sup>	0.13	-92.5+382.5X	1773

( $\partial\sigma_i/\partial T)_P$ : mean value  $-0.15 \times 10^{-3}$ N/(m·K)/Mills<sup>2)</sup>

$$= {}^0\sigma_j + (RT/a) \cdot \ln(X_j^s/X_j) - (mW_{ij}/a) \cdot X_i^2 + (lW_{ij}/a) \cdot (X_i^{s2} - X_i^2) \dots\dots\dots (5)$$

上式において  $W_{ij}$  は混合のエネルギー、 $l, m$  は配位数に関する定数である。Prigogine<sup>5)</sup> は表面状態に関して表面での雰囲気ガスの吸着がなく、その組成がバルク組成に等しい、すなわち  $X_i^s = X_i, X_j^s = X_j$  と仮定することにより (5) 式を修正し、次式を提案した。

$$\sigma = X_i \cdot {}^0\sigma_i + X_j \cdot {}^0\sigma_j - (mW_{ij}/a) \cdot X_i X_j \dots\dots\dots (6)$$

この形の式は Nissen<sup>6)</sup> はかにより実験式としても提案されている。理想溶体の場合、 $mW_{ij}/a = 0$  である。

また Guggenheim<sup>7)</sup> による (5) 式は、その後金属融体 (2 元系合金) への適用に際して、Hoar<sup>8)</sup> などにより次第に修正され発展してきたが、溶融スラグへの適用例は見あたらない。

多元系溶融スラグの表面張力の推算に関しては、これらのうち加成則<sup>3)</sup>が従来から用いられてきた<sup>1)2)</sup>。

$$\sigma = \sum_{i=1}^N \sigma_i \cdot X_i \dots\dots\dots (7)$$

当初、 $i$  成分の部分モル表面張力  $\sigma_i$  は  ${}^0\sigma_i$  であり、組成に依存しないとした<sup>1)2)</sup>。その後 Mills<sup>2)</sup> は Na<sub>2</sub>O, CaF<sub>2</sub> などの表面活性成分を含む系ではこれらの成分が選択的に表面層に移動かつ占有し表面張力の急激な減少を引き起こすとの考えから表面活性成分の  $\sigma_i$  は組成に依存するとした補正を行い、1773K における  $\sigma_i$  値と一定の温度係数  $(\partial\sigma/\partial T)_P, -0.15 \times 10^{-3}$ N/(m·K) を推奨値として提案した (Table 1 参照)。しかしこの補正は実際上問題となる Na<sub>2</sub>O, CaF<sub>2</sub> を含む多元系融体に対してその推算精度が低いこと、温度係数の組成依存性が未検討であることなどの問題点を有する。

2・2 拡張された正則溶体近似による推算方法

前述した問題点の解決のため、Na<sub>2</sub>O, CaF<sub>2</sub> などの表面活性成分を含む多元系融体の表面張力推算方法を、種々の 2 元系正則溶体近似<sup>3)~7)</sup>のうち比較的簡便な Prigogine<sup>5)</sup>が提案した近似を前提にして、仮定 1), 2) を設けて導いた。

なおここでは Prigogine による (6) 式の近似を便宜上、正則溶体近似と呼ぶことにする。したがってこの場合、理想溶体では加成則が成立するため、ここでいう過剰モル量  $\Delta\sigma$  は加成則からの差で定義される。

1) 2 元系溶融スラグにおける混合による過剰モル量  $\Delta\sigma$  に関する正則溶体近似の多元系への拡張、すなわち 2 元系の正則溶体近似基礎パラメータを用いて多元系溶融スラグの熱力学的物性値の表示が可能である。

2) 溶融スラグは広義の正則溶体として取り扱える。すなわち相互作用パラメータが温度や組成によらない定数であるという制約をはずし、これに組成制限または組成依存性を考える。

この考え方に基づけば、 $N$  元系融体の表面張力  $\sigma$ 、表面張力の温度係数  $(\partial\sigma/\partial T)_P$  は次式で表せる<sup>†</sup>。

$$\sigma = \sum_{i=1}^N \sigma_i \cdot X_i + \Delta\sigma \dots\dots\dots (8)$$

$$\Delta\sigma = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \omega_{ij} \cdot X_i X_j \dots\dots\dots (9)$$

$$(\partial\sigma/\partial T)_P = \sum_{i=1}^N (\partial^0\sigma_i/\partial T)_P \cdot X_i \dots\dots\dots (10)$$

ここで  $T$  は温度、 $(\partial^0\sigma_i/\partial T)_P$  は純粋  $i$  成分の表面張力の温度係数を表す。また  $i-j$  2 元系融体の表面層構造形態に係わる相互作用パラメータ  $\omega_{ij}$  はある組成領域内において定数とするか、またはつぎの組成依存性を考慮した式を用いる。

$$\omega_{ij} \equiv - (mW_{ij}/a) = B_n \cdot (X_j/X_i)^n \dots\dots\dots (11)$$

3. 従来の実験結果に基づく検討

シリカガラス、CaF<sub>2</sub> 融体に対する  ${}^0\sigma_i, (\partial^0\sigma_i/\partial T)_P$  の実験値と 2~4 元系融体に対する  $\sigma, (\partial\sigma/\partial T)_P$  の実験値を用

† 温度  $T_1$  における表面張力  $\sigma_1$  が既知であるとすれば、 $\sigma$  と  $(\partial\sigma/\partial T)_P$  の関係は次式で表せる。この関係は  $\sigma_i$  (Table 1),  ${}^0\sigma_i$  (Table 2) に対しても適用される。

$$\sigma = \sigma_1 + (\partial\sigma/\partial T)_P \cdot (T - T_1)$$

いてこれらの2元系基礎パラメータを求めた後、その妥当性を確認するとともに、これらの値を用いて先の拡張された正則溶体近似による推算方法の2～4元系融体への適用性について検討した。

3・1 2元系融体の基礎パラメータの決定と本推算方法の2～4元系融体への適用性

3・1・1 SiO<sub>2</sub>-MO系, SiO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>O系

SiO<sub>2</sub>-MO系融体(アルカリ土類金属酸化物をMOで表す), SiO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>O系融体(アルカリ金属酸化物をM<sub>2</sub>Oで表す)では珪酸陰イオン; 正四面体型のSiO<sub>4</sub>群の基本構造がMO, M<sub>2</sub>Oの添加によって著しい影響を受けないため、これらの系に対しては全組成領域で正則溶体近似の適用が可能と思われる<sup>7)</sup>。そこで従来の実験結果(組成制限なし)を用いて基礎パラメータを求めた後、これらの系での先の表面張力推算方法の妥当性を検討する。

まず1373~1673Kの温度範囲では, Parikh<sup>8)</sup>によるシリカガラス(SiO<sub>2</sub>)に対する $\sigma$ ,  $(\partial\sigma/\partial T)_P$ の実験値, Shartsis<sup>9)</sup>によるSiO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>O系融体に対する $\sigma$ ,  $(\partial\sigma/\partial T)_P$ の実験値から、これらの基礎パラメータ $\sigma_i$ ,  $(\partial\sigma_i/\partial T)_P$  ( $i=SiO_2, M_2O$ ),  $\omega_{ij}$  ( $i=SiO_2, j=M_2O$ )を求めた。つぎに1773~2073Kの温度範囲では、向井ら<sup>10)</sup>によるSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系融体(1773~1873K), Winterhagerら<sup>11)</sup>によるCaF<sub>2</sub>融体, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>系融体, CaF<sub>2</sub>-CaO系融体(1723~1823K), Sikoraら<sup>12)</sup>によるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaO系融体(1773~1873K), Pupyninaら<sup>13)</sup>によるSiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系融体(1873~2073K)に対する $(\partial\sigma_i/\partial T)_P$ ,  $(\partial\sigma/\partial T)_P$ の実験値から、まずSiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>仮想融体, CaF<sub>2</sub>融体, CaO仮想融体の $(\partial\sigma_i/\partial T)_P$ を求めた。このSiO<sub>2</sub>の $\sigma_i$ ,  $(\partial\sigma_i/\partial T)_P$ を用いて、向井ら<sup>10)</sup>によるSiO<sub>2</sub>-CaO系融体(1873K)に対する $\sigma$ の実験値から、CaO仮想融体の $\sigma_i$ ,  $\omega_{ij}$  ( $i=SiO_2, j=CaO$ )を求めた。これらの基礎パラメータ $\sigma_i$  ( $i=SiO_2, CaO, M_2O$ ),  $(\partial\sigma_i/\partial T)_P$  ( $i=SiO_2, Al_2O_3, CaF_2, CaO, M_2O$ ),  $\omega_{ij}$  ( $i=SiO_2, j=CaO, M_2O$ )をTable 2, 3に示した。なおSiO<sub>2</sub>-MgO系融体については3・1・3項で述べる。Fig. 1にSiO<sub>2</sub>-MO系融体, SiO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>O系融体の $\sigma$ ,  $(\partial\sigma/\partial T)_P$ について、実験値と(8)~(11)式による計算値を比較して示した。全組成領域にわたり実験値と計算値の一致は良好である。

3・1・2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO系, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO(M<sub>2</sub>O)系

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO系融体, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO(M<sub>2</sub>O)系融体ではX<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>/X<sub>MO</sub>(またはX<sub>M<sub>2</sub>O</sub>)=1組成付近を境にして、その構造に係わるアルミン酸陰イオンの挙動が変化することから、これらの系に対しては組成領域を制限すれば正則溶体近似の適用が可能と思われる<sup>7)</sup>。そこでX<sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></sub>/X<sub>MO</sub><1組成領域の従来の実験結果を用いて基礎パラメータを求めた後、これらの系での先の表面張力推算方法の妥当性を検討する。

まず前項で採用したWinterhagerら<sup>11)</sup>によるCaF<sub>2</sub>融体の $\sigma$ ,  $(\partial\sigma/\partial T)_P$ を用いて、同じ測定者によるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>系融体(1773K)に対する $\sigma$ の実験値から、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>仮想融体の

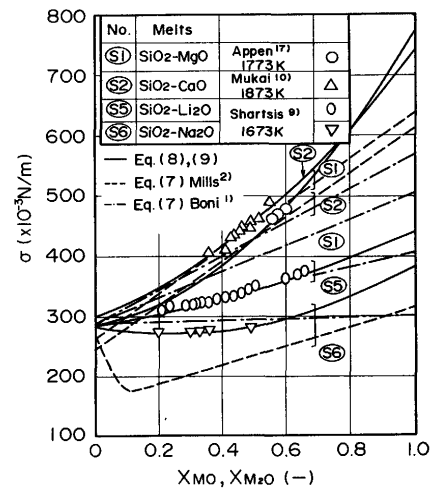


Fig. 1. Comparison of estimated values of  $\sigma$  based on Eq. (8), (9) and Eq. (7) (Mills<sup>2)</sup>, Boni<sup>1)</sup> with previously obtained values in SiO<sub>2</sub>-MO, SiO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>O system melts.

Table 2. Estimated values of  $\sigma_i$ ,  $(\sigma_i)_{mp}$ ,  $(\partial\sigma_i/\partial T)_P$  in Eq.(8), (10).

	$\sigma_i$ ( $\times 10^{-3}$ N/m)	T (K)	$(\sigma_i)_{mp}$ ( $\times 10^{-3}$ N/m)	$(T_i)_{mp}$ (K)	$(\partial\sigma_i/\partial T)_P$ ( $\times 10^{-3}$ N/(m·K))	T.range (K)
SiO <sub>2</sub>	285.6 299.5	1673 1873	315.5	2001	0.014 0.125	1373~1773 1773~2073
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	763.3	1773	721.2	2313	-0.078	1723~1873
MgO	749.8	1773	—	3073	—	
CaO	742.2	1873	645.2	2873	-0.097	1723~1873
Li <sub>2</sub> O	442.2	1673	415.7	2000	-0.081	1473~1673
Na <sub>2</sub> O	384.2	1673	441.8	1193	-0.120	1373~1673
CaF <sub>2</sub>	284.2	1773	290.8	1691	-0.080	1723~1823

Table 3. Estimated values of  $\omega_{ij}$  for i-j binary system melts in Eq. (9).

No.	Melts	$\omega_{ij}$ ( $\times 10^{-3}$ N/m)	No.	Melts	$\omega_{ij}$ ( $\times 10^{-3}$ N/m)	No.	Melts	$\omega_{ij}$ ( $\times 10^{-3}$ N/m)
S1	SiO <sub>2</sub> -MgO	-345.8	S5	SiO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> O	-73.6	SA	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-18.1
S2	SiO <sub>2</sub> -CaO	-244.0	S6	SiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O	-198.5	SF	SiO <sub>2</sub> -CaF <sub>2</sub>	-121.7
A1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	-2300*	A6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> O	-700*	AF	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaF <sub>2</sub>	-375.5
A2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO	-634.5						
F1	CaF <sub>2</sub> -MgO	Eq.(a)	F6	CaF <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O	-1800*			
F2	CaF <sub>2</sub> -CaO	Eq.(b)						

Eq.(a):  $\omega_{ij} = -380.4 \cdot (X_{MgO}/X_{CaF_2}) - 295.4$ , Eq.(b):  $\omega_{ij} = -259.0 \cdot (X_{CaO}/X_{CaF_2}) - 447.4$ , \*: Rough estimate.

$^0\sigma_i$ ,  $\omega_{ij}$  ( $i = \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $j = \text{CaF}_2$ ) を求めた。そこでこれらの値を用いて向井ら<sup>10)</sup>, 荻野ら<sup>14)</sup>, Boniら<sup>1)</sup>による  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO系融体,  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO系融体 (1773K) に対する  $\sigma$  の実験値

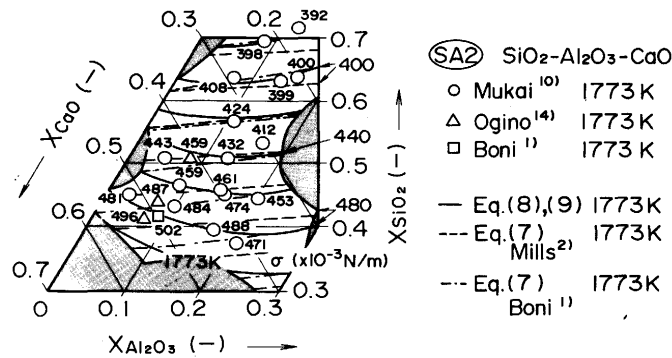


Fig. 2. Comparison of iso- $\sigma$  curves based on Eq. (8), (9) and Eq. (7) (Mills<sup>2)</sup>, Boni<sup>1)</sup> with previously obtained values in  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO system melts.

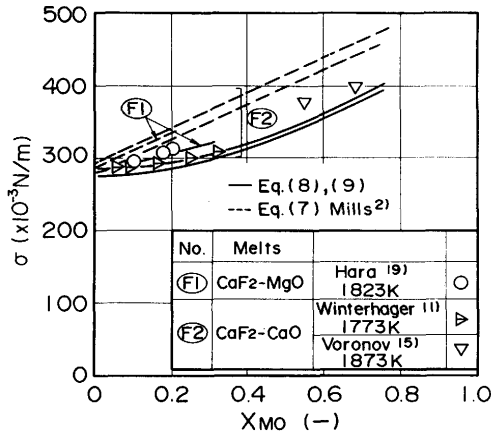


Fig. 3. Comparison of iso- $\sigma$  lines based on Eq. (8), (9) and Eq. (7) (Mills<sup>2)</sup> with previously obtained values estimated in  $\text{CaF}_2$ -MO system melts.

から,  $\omega_{ij}$  ( $i = \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $j = \text{SiO}_2$ , CaO) を求めた。これらの基礎パラメータ $^0\sigma_i$  ( $i = \text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\omega_{ij}$  ( $i = \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $j = \text{SiO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ , CaO) を Table 2, 3 に示した。Fig. 2, 3 および Table 4 に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO系融体,  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO系融体の  $\sigma$ ,  $(\partial\sigma/\partial T)_P$  について, 実験値と (8)~(11)式による計算値を比較して示した。 $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}/X_{\text{MO}} < 1$  組成領域において実験値と計算値の一致は良好である。

3・1・3  $\text{CaF}_2$ を含む系,  $\text{MgO}$ を含む系

前項と同様に  $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}/X_{\text{MO}} < 1$  組成領域の従来の実験結果を用いて基礎パラメータを求めた後, これらの系での先の表面張力推算方法の妥当性を検討する。

まず  $\text{CaF}_2$ -CaOを含む系について考える。既知の  $\text{CaF}_2$ 融体, CaO 仮想融体,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  仮想融体の  $^0\sigma_i$ ,  $(\partial^0\sigma_i/\partial T)_P$  と  $\omega_{ij}$  ( $i = \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $j = \text{CaF}_2$ , CaO) を用いて, Winterhagerら<sup>11)</sup>による  $\text{CaF}_2$ -CaO系融体 (1773K),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaF}_2$ -CaO系融体 (1773K), Voronovら<sup>15)</sup>による  $\text{CaF}_2$ -CaO系融体 (1873K),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaF}_2$ -CaO系融体 (1873K), Sikoraら<sup>12)</sup>による  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaF}_2$ -CaO系融体 (1773K) に対する  $\sigma$  の実験値から,  $\omega_{ij}$  ( $i = \text{CaF}_2$ ,  $j = \text{CaO}$ ) を求め, その組成依存性を (11) 式のべき乗級数近似で表した。加えて既知の  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  融体の  $^0\sigma_i$  を用いて, Gainullinら<sup>16)</sup>, Pupyninaら<sup>13)</sup>による  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaF}_2$ 系融体 (1873K) に対する  $\sigma$  の実験値から,  $\omega_{ij}$  ( $i = \text{SiO}_2$ ,  $j = \text{CaF}_2$ ) を求めた。さらに  $\text{MgO}$  を含む系について, 既知の  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  仮想融体,  $\text{CaF}_2$  融体, CaO 仮想融体の  $^0\sigma_i$ ,  $(\partial^0\sigma_i/\partial T)_P$  と  $\omega_{ij}$  ( $i = \text{SiO}_2$ ,  $j = \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ , CaO /  $i = \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $j = \text{CaF}_2$ , CaO /  $i = \text{CaF}_2$ ,  $j = \text{CaO}$ ) を用いて, Appenら<sup>17)</sup>による  $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$ 系融体 (1773K), Beneschら<sup>18)</sup>による  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ -CaO系融体 (1773K), 原ら<sup>19)</sup>による  $\text{CaF}_2$ - $\text{MgO}$ 系融体 (1823K) に対する  $\sigma$  の実験値から,  $\text{MgO}$  仮想融体の  $^0\sigma_i$ ,  $\omega_{ij}$  ( $i = \text{SiO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $j = \text{MgO}$ ) を求めた。なお  $\omega_{ij}$  ( $i = \text{CaF}_2$ ,  $j = \text{MgO}$ ) の組成依存性も (11) 式のべき乗級数近似で表した。

Table 4. Comparison of values of  $\sigma$ ,  $(\partial\sigma/\partial T)_P$  based on Eq.(8)~(10) and Eq.(7)(Mills<sup>2)</sup>, Boni<sup>1)</sup> with previously obtained values in multicomponent system melts.

No.	Melts	Chemical compositions (-)					$\sigma$ ( $\times 10^{-3}$ N/m)			$(\partial\sigma/\partial T)_P$ ( $\times 10^{-3}$ N/(m $\cdot$ K))				
		$X_{\text{SiO}_2}$	$X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$X_{\text{CaF}_2}$	$X_{\text{MgO}}$	$X_{\text{CaO}}$	$X_{\text{Na}_2\text{O}}$	Mea.	Cal./Eq.(8)(9)	Cal./Mills <sup>2)</sup>	Cal./Boni <sup>1)</sup>	Mea.	Cal./Eq.(10)	Cal./Mills <sup>2)</sup>
SA2	$\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO 1773K Mukai <sup>10)</sup>	0.639	0.153			0.208		400.3	402.2	395.2	401.0	0.049	0.048	-0.15
		0.633	0.138			0.229		398.5	402.2	396.9	402.2	0.049	0.046	-0.15
		0.512	0.129			0.359		431.7	439.9	440.8	438.1	0.014	0.019	-0.15
		0.468	0.088			0.444		458.5	459.1	455.6	449.5	0.014	0.009	-0.15
		0.448	0.155			0.397		473.5	461.7	464.9	458.4	0.004	0.006	-0.15
		0.395	0.169			0.436		487.7	480.2	484.7	474.9	-0.006	-0.006	-0.15
		0.376	0.209			0.415		470.7	484.9	492.8	482.4	-0.011	-0.010	-0.15
		0.093	0.319			0.588		590.3	579.4	599.4	572.1	-0.051	-0.070	-0.15
AF2	$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaF}_2$ -CaO 1773K Sikora <sup>12)</sup>		0.253	0.288		0.459		370	405.3	471.1		-0.1	-0.087	-0.15
			0.218	0.386		0.396		357	378.5	446.2		-0.09	-0.086	-0.15
			0.129	0.168		0.703		405	428.3	496.4		-0.1	-0.092	-0.15
SAF11	$\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaF}_2$ - $\text{MgO}$ -CaO- $\text{Na}_2\text{O}$ 1873K Yavoisky <sup>27)</sup>	0.253	0.065	0.226	0.102	0.248	0.107	311	319.3	236.3		-0.028	-0.15	
		0.221	0.183	0.195	0.092	0.214	0.095	334	331.2	266.2		-0.034	-0.15	
		0.522	0.067	0.232	0.064	0.005	0.111	258	250.7	134.2		0.028	-0.15	
		0.455	0.188	0.2	0.056	0.004	0.098	289	292.1	177.8		0.014	-0.15	

$(\partial\sigma/\partial T)_P$ : 1773~1873K/Mukai<sup>10)</sup>, Sikora<sup>12)</sup>

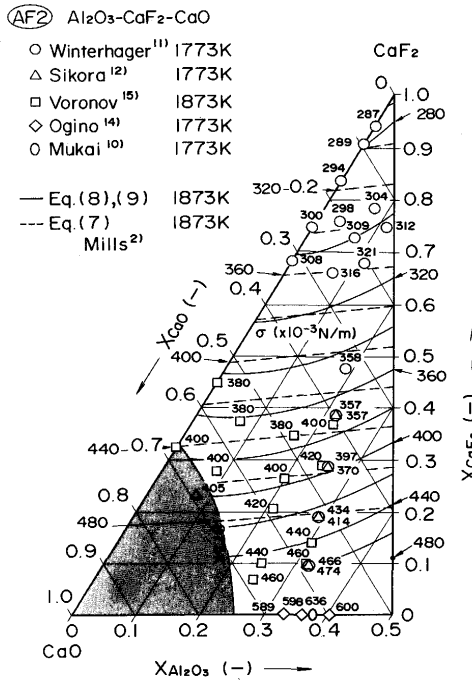


Fig. 4. Comparison of iso- $\sigma$  curves based on Eq. (8), (9) and Eq. (7) (Mills<sup>21</sup>) with previously obtained values in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaO}$  system melts.

これらの基礎パラメータをTable 2, 3にまとめて示した。Fig. 3, 4 およびTable 4 に $\text{CaF}_2\text{-CaO}$ 系融体,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-CaO}$ 系融体の $\sigma$ ,  $(\partial\sigma/\partial T)_P$ について, 実験値と(8)~(11)式による計算値を比較して示した。 $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}/X_{\text{CaO}} < 1$ 組成領域において実験値と計算値の一致は良好である。

3・2 二元系融体の基礎パラメータの妥当性

前項の検討から $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaF}_2$ などの表面活性成分を含む2~4元系融体の表面張力は拡張された正則溶体近似でよく表せることがわかり, また二元系融体の基礎パラメータも得られた。用いた実験値の数, 測定誤差からこれらの基礎パラメータの値にある程度の任意性がつきまとうのはやむを得ないが, それらの値の妥当性については検討しておく必要がある。

まず ${}^0\sigma_i$ の妥当性について検討する。融点近傍の金属融体, イオン結合性の化合物融体においてはつぎの関係が成り立つことが知られている<sup>20)21)</sup>。

$$({}^0\sigma_i)_{mp} = \phi \cdot (T_i)_{mp} / ({}^0V_i)_{mp}^{2/3} \dots\dots\dots (12)$$

ここで $({}^0V_i)_{mp}$ ,  $({}^0\sigma_i)_{mp}$ は純粋*i*成分の融点 $(T_i)_{mp}$ でのモル体積, 表面張力を表す。また比例定数 $\phi$ は原子あるいは分子間の結合の強さを表す因子と解釈され, 金属融体の場合,  $\phi$ は $3.88 \times 10^{-7}$ <sup>20)</sup>または $4.0 \times 10^{-7}$ <sup>21)</sup>, アルカリ金属のハロゲン化物融体の場合,  $1.2 \times 10^{-7}$ <sup>21)</sup>と求められている。そこでこの $\phi$ について検討するために, 陽イオンの原子価 $Z_i^+$ が1価~3価のハロゲン化物融体, 1価~4価の酸化物融体について, Table 2に示した $({}^0\sigma_i)_{mp}$ の本推定値<sup>†2</sup>および原ら<sup>22)23)</sup>, Mishinら<sup>24)</sup>およびデータブック<sup>25)26)</sup>により整理され

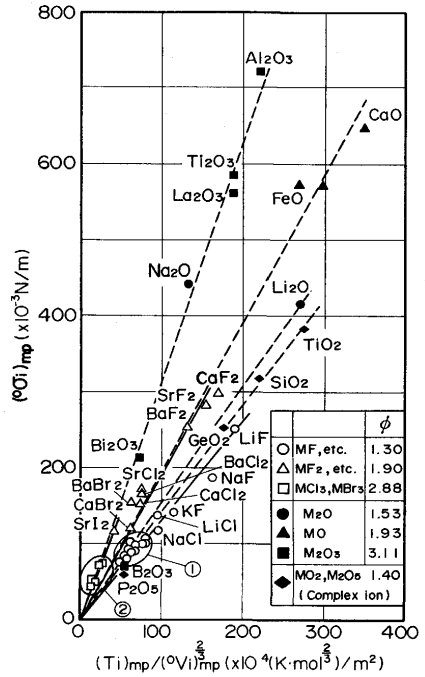


Fig. 5. Surface tension of pure molten oxides and halides at melting point  $({}^0\sigma_i)_{mp}$  as a function of  $(T_i)_{mp}/({}^0V_i)_{mp}^{2/3}$ .  
①: CsF, KCl, RbCl, CsCl, NaBr, KBr, RbBr, CsBr, NaI, KI, CsI;  
②: AsCl₃, SbCl₃, BiCl₃, AsBr₃, BiBr₃.

た $({}^0\sigma_i)_{mp}$ の実験値を用いて,  $({}^0\sigma_i)_{mp}$ と $(T_i)_{mp}/({}^0V_i)_{mp}^{2/3}$ の関係性を求めた。その結果をFig. 5に示す。この図から結合様式がよく似た物質の表面張力は同一の比例定数で表すことができることが明らかになった。すなわちイオン結合融体では一ハロゲン化物融体, 酸化物融体にかかわらず一陽イオンの原子価 $Z_i^+$ ごとにグループを形成し, 一方, 錯イオンを形成する傾向をもつ $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ などは別のグループを形成する。このようなグループ化はクローンエネルギー, 分極エネルギーの寄与が反映していると解釈されるが<sup>3)</sup>, 詳細は明らかでない。ただし実用的立場から見れば, (12)式と各グループごとに求めた $\phi$ によって,  $({}^0\sigma_i)_{mp}$ と $({}^0V_i)_{mp}$ が関連づけられるため, これらの値の妥当性検証の手段となる。ただし $\text{M}_2\text{O}$ 系( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ )については同一のグループにまとめられず, 仮に $\text{Li}_2\text{O}$ を代表として $\phi$ を求め, Fig. 5に示した。広範囲の組成, 温度にわたる $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ 系,  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系の実験値はShartsis<sup>9)</sup>によるもの以外になく, これ以上の検討はできなかった。

つぎに $(\partial{}^0\sigma_i/\partial T)_P$ については,  $\text{SiO}_2$ を除けば酸化物の種類には依存せずほぼ一定の値 $(-0.078 \sim -0.120 \times 10^{-3} \text{ N}/(\text{m} \cdot \text{K}))$ をとることがわかった。これは原ら<sup>23)</sup>がフッ化物融体で確認した傾向と一致する。なお $\omega_{ij}$ については $W_{ij}$ のほか

†2  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MO}$ ,  $\text{M}_2\text{O}$ の $({}^0\sigma_i)_{mp}$ は仮想融体の表面張力とその温度係数を用いて, また $\text{CaF}_2$ の $({}^0\sigma_i)_{mp}$ はそれらの融体での実験値を用いて, それぞれ融点まで外挿して求めた。

に、表面層構造形態に係わる未知の( $m/a$ )が関与するため、その妥当性の検証は難しく、この点については今後の課題としたい。

#### 4. 本推算方法の多元系スラグへの適用性

前章の検討結果を踏まえて、最後にYavoiskyら<sup>27)</sup>によるSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-MgO-CaO 6元系融体(1873K)に対する $\sigma$ の実験値から、上記の拡張された正則溶体近似による推算方法の多元系への適用性について検討する。Table 4にこの6元系融体の $\sigma$ について、実験値と(8)~(11)式による計算値を比較して示した。実験値と計算値はよく一致していることから、先の拡張された正則溶体近似は仮想融体に関する基礎パラメータ、組成制限( $X_{Al_2O_3}/X_{MgO} < 1$ )、 $\omega_{ij}$  ( $i=CaF_2, j=MgO, CaO$ )の組成依存性を用いるなどした近似的な方法にもかかわらず、多元系でもその妥当性が十分なものであることが確認された。この際、新たに $\omega_{ij}$  ( $i=Al_2O_3, j=MgO, Na_2O/i=CaF_2, j=Na_2O$ )を求め、Table 3に併記したが、これらの値は希薄成分であるために信頼性が落ちるので目安値としておく。

なおFig. 1~4およびTable 4に、Boniら<sup>1)</sup>、Millsら<sup>2)</sup>の加成性則による計算値も比較のために示した。いずれの系においても(特にCaF<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>Oを含む系において)、本推算方法の方が実験値をよく再現している。

#### 5. 結言

実用的観点から、2元系溶融スラグにおける混合による過剰モル量に関してPrigogineが提案した正則溶体近似の多元系への拡張、すなわちPrigogineが提案した2元系の正則溶体近似基礎パラメータを用いて多元系溶融スラグの表面張力を推算できる方法を提案した。さらにそれらの温度係数の推算方法についても提案した。また2~6元系融体に

対してその妥当性を確認した。

#### 文 献

- 1) R.E.Boni and G.Derge: J. Met., 8 (1956), p.53
- 2) K.C.Mills and B.J.Keene: Int. Mater. Rev., 32 (1987), p.1
- 3) J.A.V.Butler: Proc. Roy. Soc., A135 (1932), p.348
- 4) E.A.Guggenheim: Trans.Faraday Soc., 41 (1945), p.150
- 5) R.Defay, I.Prigogine, A.Bellemans and D.H.Everett: Surface Tension and Adsorption, (1966), p.179 [John Wiley & Sons]
- 6) D. A. Nissen and R. W. Carlsten: J. Electrochem. Soc., 121 (1974), p.500
- 7) T.P.Hoar and D.A.Melford: Trans. Faraday Soc., 53 (1957), p.315
- 8) N.M.Parikh: J. Am. Ceram. Soc., 41 (1958), p.18
- 9) L.Shartsis and S.Spinner: J. Res. Natl. Bur. Stand., 46 (1951), p.385
- 10) 向井楠宏, 石川友美: 日本金属学会誌, 45 (1981), p.147
- 11) H.Winterhager, R.Kammel and A.Gad: Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2115., (1970)
- 12) B.Sikora and M.Zielinski: Hutnik, 1 (1974), p.433
- 13) S.M.Pupynina and S.E.Volkov: Teoriya Metallurgicheskiki Protssosov, Metallurgizdat, Moscow, (1971), p.156
- 14) 荻野和巳, 末滝哲郎, 築田凌一, 足立 彰: 鉄と鋼, 52 (1966), p.1427
- 15) V.A.Voronov and B.M.Nikitin: Izv. Akad. Nauk. SSSR. Met., (1974) 4, p.109
- 16) A.A.Gainullin, N.V.Malikov and V.E.Roshzhin: Izv. VUZ Chern. Metall., (1985), p.4
- 17) A.A.Appen and S.S.Kayalova cited by L.B.Brun, G.A.Toporishchev and S.G.Melamud: Zh. Fiz. Khim., 53 (1979), p.725
- 18) R.Benesch, R.Knihnicki and J.Janowski: Arch. Metall., 21 (1976), p.591
- 19) 原 茂太, 荻野和巳: 日本金属学会誌, 52 (1988), p.1098
- 20) B.C.Allen: Trans. Metall. Soc. AIME, 227 (1963), p.1175
- 21) 飯田孝道, 笠間昭夫, 三沢正勝, 森田善一郎: 日本金属学会誌, 38 (1974), p.177
- 22) 原 茂太, 池宮範人, 荻野和巳: 電気化学および工業物理化学, 58 (1990), p.156
- 23) 原 茂太, 池宮範人, 荻野和巳: 鉄と鋼, 76 (1990), p.2144
- 24) P.P.Mishin, B.P.Bur'lev, M.A.Tseytlin and E.E.Krylov: Izv. Akad. Nauk. SSSR. Met., (1979) 2, p.92
- 25) Molten Salts Handbook, ed. by G.J.Janz., (1967), p.2, p.39, p.80 [Academic Press Inc.]
- 26) 溶融塩物性表 (電気化学協会溶融塩委員会編), (1963), p.223, p.301 [化学同人]
- 27) V.I.Yavoisky, Yu.M.Nechkin, I.V.Zinkovsky and V.G.Padalka: Sb. Mosk. Inst. Stali Splavov, 74 (1973), p.87