



Title	粘度迅速測定用振動片粘度計の開発と同粘度計による 冶金融体の粘性に関する研究
Author(s)	川本, 正幸
Citation	大阪大学, 1987, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2764
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

粘度迅速測定用振動片粘度計の
開発と同粘度計による
冶金融体の粘性に関する研究

1986

川 本 正 幸

粘度迅速測定用振動片粘度計の
開発と同粘度計による
冶金融体の粘性に関する研究

1 9 8 6

川 本 正 幸

目 次

第 1 章 序 論	1
第 2 章 粘度迅速測定用振動片粘度計の試作	7
2・1 緒 言	9
2・2 振動片粘度計の測定原理と特徴	10
2・2・1 振動片粘度計の測定原理	10
2・2・2 振動片粘度計の特徴	11
2・3 試作した振動片粘度計	12
2・3・1 振動駆動装置	12
2・3・2 振動片	13
2・3・3 振幅測定装置	13
2・3・4 信号偏差分離装置	15
(1) 信号偏差分離装置の原理	15
(2) 信号偏差分離装置の構成	17
2・3・5 データ記録装置	17
2・4 結 言	19
第 3 章 試作した粘度迅速測定用振動片粘度計の特性	21
3・1 緒 言	23
3・2 粘度算出式とそれに対する仮定	24
3・3 仮定に関する検討	26
3・3・1 共振周波数に関する検討	26
3・3・2 振動片の厚さに関する検討	30
3・3・3 振動片の面積に関する検討	33
3・3・4 試料容器の大きさに関する検討	34
3・4 仮定に対する測定上の処置	37
3・5 試作した振動片粘度計による低粘度液体・融体 の粘度迅速測定	38
3・5・1 H_2O (蒸留水)の粘度測定	38
3・5・2 Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 の粘度測定	38
3・5・3 測定精度	39
3・6 試作した振動片粘度計の応答性に関する検討	40
3・6・1 実験的検討	40

3・6・2	計算機実験による検討	42
3・7	振動片粘度計による粘度連続測定に関する実験 的検討(エタノールの溶解に伴うグリセリンの粘度 変化の連続測定)	45
3・7・1	実験方法ならびに装置	45
3・7・2	実験結果	46
3・8	振動片粘度計の信号偏差分離装置の特性	47
3・8・1	バブリングされている液体による検討	47
3・8・2	高温における化学反応を伴う融体による 検討	47
3・9	結言	53
第4章	振動片粘度計による溶融塩(スラグ・ガラス)の粘 性に関する検討	55
4・1	緒言	57
4・2	振動片粘度計による B_2O_3 基2元系酸化物融体の 粘度測定	58
4・2・1	実験方法ならびに装置	58
4・2・2	実験結果	58
4・3	溶融塩の粘度, 音速, 熱伝導度の特徴	66
4・3・1	溶融塩の音速	66
4・3・2	溶融塩の熱伝導度	68
4・3・3	溶融塩の粘度	69
4・3・4	溶融塩の粘度と熱伝導度との関係	70
4・4	溶融塩(スラグ・ガラス)の網目構造を表示する 1つのパラメータ M^*	73
4・5	陽イオン・陰イオン間引力とパラメータ M^* と の関係	76
4・6	光学的塩基度とパラメータ M^* , および光学的 塩基度と陽イオン・陰イオン間引力との関係	84
4・7	サルファイド・キャパシティとパラメータ M^* との関係	87
4・8	溶融塩(スラグ・ガラス)の粘度の推算	90
4・8・1	粘度推算式の導出	91
4・8・2	2元系酸化物融体の粘度の推算	94

4・8・3	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系スラグの粘度の推算	96
(1)	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系スラグにおける陽イオン・陰イオン間引力とパラメータ M^* との関係	96
(2)	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系スラグにおける Al_2O_3 に対する陽イオン・陰イオン間引力の値の評価	97
4・9	結言	102

第5章 振動片粘度計による化学反応を伴う融体の粘度迅速測定

	速測定	103
5・1	緒言	105
5・2	Sn-P 合金の脱りん反応に伴う溶融 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-50mol\%Li}_2\text{CO}_3$ フラックスの粘度変化の測定	106
5・2・1	実験方法ならびに装置	106
5・2・2	反応に伴う溶融 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-50mol\%Li}_2\text{CO}_3$ フラックスの粘度変化 ($(T-\rho\mu)$ 曲線)	108
(1)	反応速度と $\rho\mu$ 曲線との関係	108
(2)	Sn-P 合金の添加量と $\rho\mu$ 曲線との関係	110
5・2・3	$\rho\mu$ 曲線の形状に関する実験的検討	112
(1)	反応終了後のフラックスの粘度	112
(2)	モデル実験による $\rho\mu$ 曲線の検討	114
(i)	実験方法および装置	114
(ii)	実験結果	115
5・2・4	振動片粘度計による反応生成物の動的観察	116
(1)	実験方法	116
(2)	実験結果	117
(3)	粘度-深さ-時間 ($\rho\mu\text{-D-T}$) 曲線	117
5・2・5	振動片粘度計によるフラックスの泡立ち現象の観察	118
(1)	実験方法	118
(2)	実験結果	119
5・3	アルミナ溶解に伴う溶融 $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系フラックスの粘度変化の測定	121

5・3・1	実験方法ならびに装置	121
5・3・2	アルミナの溶解に伴う熔融フラックスの 粘度変化	122
(1)	39.5wt%CaO-39.5wt%SiO ₂ -13.2wt%B ₂ O ₃ - 7.7wt%Na ₂ O(試料No.17)の粘度測定	122
(2)	アルミナ添加に伴う $\rho\mu$ 値の変化	123
(3)	アルミナの溶解に伴う熔融フラッ クスの粘度変化の連続測定	124
5・3・3	粘度変化の測定結果に基づくアルミナ溶 解量の推算	125
5・4	結言	128
第6章	総括	129
参考文献		134

第 1 章

序 論

冶金プロセスでは、金属およびスラグなどの融体を取り扱うことが多く、特に連続大量生産を目的とする鉄鋼製錬においては製鉄工程から連続鑄造工程に到るまで、金属やスラグを熔融状態で取り扱う。したがって、製錬過程の諸現象を解明するためには、金属やスラグの熔融状態における性質を知ることが、極めて重要であると考えられる。

金属製錬反応は、一般に高温の不均一反応であるので、熔融金属および熔融スラグの物理的性質は、その化学的性質と同様に製錬反応速度や製錬時の諸現象と密接な関係を有するものと考えられる。しかしながら、金属製錬の分野における従来の研究では、化学的性質に着目した化学平衡論、および物性値を単なる比例定数とした巨視的な化学工学的取り扱いが中心であり、物性論的取扱いは極めて少なかったと考えられる。なかでも製精錬剤である熔融スラグの性質は、それを構成している分子やイオンの間に働く相互作用によって形成される複雑な網目構造やクラスタなどに依存すると考えられるので、その製錬剤としての作用・挙動については不明な点も多い。したがって、製錬プロセスを合理的に設計し、制御するためには、従来の研究方法を踏襲するだけでなく、熔融スラグの化学的性質ならびに物理的性質に関する物性論(液体論)的検討を行い、熔融スラグの性質を支配する網目構造の状態を定量的に評価することが不可欠であると考えられる。

熔融スラグの網目構造を定量的に検討しようとするれば、X線などの回折実験によってそれを直接決定するか、もしくは、それを最も敏感に反映する物性について検討しなければならない。しかしながら、X線などによる構造解析では、融体の構造すなわち原子・イオンの分布に関する種々の有用な情報が得られるが、熔融スラグのように、一般に多成分からなる融体の網目構造などの状態を定量的に検討するためには、高精度の測定と厳密な理論の展開が必要であり、網目構造を直接的な方法で定量化することは現在ほとんど不可能と言える。一方、物性値として密度などは基本的で重要なものであるが、網目構造を敏感には反映しないと考えられる。そこで本研究では、融体の構造を敏感に反映し、かつ流動状態にある流体に対して定義された物理量である粘度に着目した。すなわち、単純な液体の粘度についてはかなりの研究がなされているので、対象とする熔融スラグの粘度の絶対値、粘度の温度変化・組成変化を明らかにする

ことによって、網目構造の定量化が可能と考えられる。網目構造はスラグ中の酸素の状態・挙動と密接に関係していることが知られている。したがって、溶融スラグの粘度および粘度変化から網目構造を定量的に評価することは、それによって製錬剤としてのスラグの反応性をはじめ、その特性に関する有用な情報が得られるものと推察されるので、金属製錬などの冶金プロセスにおける諸現象の解明に、更には実操業に対しても有意義と考えられる。

さて、製錬過程における溶融スラグなどの融体の組成や温度は、時間の経過とともに変化し、またガスの発生やフォーミング (foaming) などによって融体は流動し状態変化を伴うことも稀ではない。したがって、このような時間とともに複雑に変化する高温融体の状態を上述のような観点から把握するためには瞬間的・連続的に粘度を測定する必要がある。しかしながら、高温の金属製錬の分野では、粘度に限らず製錬反応過程において流動している融体の性質・状態の変化を瞬間的・連続的に測定する試みは、未だなされてはいない。そこで、本研究では流動している高温融体の粘度を簡単に、しかも精度良く瞬間的かつ連続的に測定する方法について検討した。

さて、融体の粘度を測定する方法としてはいくつかあるが、それらの多くは、ある一定量の試料について時間的・空間的な平均値を求めるものであり、物性値としての粘度を瞬間的かつ連続的に求める方法としては、いわゆる「振動片粘度計」による方法が最適と考えられる。振動片粘度計に関しては、従来いくつかの研究^{1) - 8)}があり、冶金融体に対する適用例が若干報告されているが^{5) - 8)}、上述のような目的のもとで振動片粘度計が使用されてはいないようである。すなわち金属製錬は物性論的な観点から取り扱われておらず、振動片粘度計の特徴が全く活用されていないと考えられる。そこで、同粘度計に対して種々の検討を加え、上述の目的を達成するために新しい型の振動片粘度計を開発した。更に、同粘度計を用いて、網目構造を形成するとされている溶融 B_2O_3 および B_2O_3 基 2 元系酸化物融体の粘度を測定し、それらの結果と従来の結果とを併せて、溶融スラグ、フラックス、ガラスなどを含めた広義の溶融塩の網目構造を定量化するための検討を行った。さらに、同粘度計の製錬反応などの冶金反応解析への適用を検討するために、化学反応を伴う融体の粘度変化を瞬間的・連続的に測定した。

本論文はこれらの成果をまとめたもので、次の 6 章から構成され

ている。

第1章は序論で，ここでは本研究の目的と意義を述べた。

第2章では，振動片粘度計の原理・特徴ならびに本研究で開発した振動片粘度計の構造について述べた。

第3章では，本研究で開発した振動片粘度計の装置特性，測定条件等と，測定原理に基づいて導出された粘度算出式に対する仮定との関係について検討を加え，また同粘度計の測定精度，応答性および信号偏差分離装置の特性について述べた。

第4章では，熔融塩の網目構造の定量化を図るために実験的ならびに理論的な検討を行った。すなわち， B_2O_3 および B_2O_3 基2元系酸化物融体の粘度を測定し，それらと従来のもものも合わせた測定結果とをもとにして，模型理論に基づいて熔融塩の粘性特性を明らかにした。さらに，熔融塩の網目構造を定量的に表示するために，1つのパラメータ(M^*)を提案した。続いて，そのパラメータ M^* と陽イオン・陰イオン間引力，光学的塩基度およびサルファイドキャパシティとの関係について検討を加えた。また，パラメータ M^* と陽イオン・陰イオン間引力との関係に基づいて熔融スラグ・ガラスの粘度を推算する方法について検討を加えた。

第5章では，振動片粘度計を用いて，冶金反応に伴う融体の粘度変化を測定し，それらの結果に基づいて，反応時の融体の動的な挙動に関する検討を行い，振動片粘度計の冶金反応解析への適用について述べた。

第6章は総括で，本研究で得られた諸結果を総括し，さらに本研究の今後への指針について述べた。

第 2 章

粘度迅速測定用 振動片粘度計の試作

2・1 緒 言

融体の粘度を測定する方法としては、管中を流れる試料液体の速度を測定する細管法(細管粘度計)、試料液体中を運動する物体の速度を測定する落体法(落球粘度計)、試料液体中を回転する物体に加わる抵抗を測定する回転法(円筒回転粘度計)、試料液体中を振動する物体に加わる抵抗を測定する振動法(振動片粘度計、回転振動粘度計)など数多くの方法が知られている¹⁾。しかしながら、これらの粘度測定法はすべての研究目的に対して満足のいくものではなく、それぞれの研究目的、要求される測定精度、あるいは液体の種類、測定温度などによって、その研究に最適の測定法を選択することが必要となる。特に粘性測定の場合、ある一定量の試料の一定時間における粘度の平均値、すなわち時空平均を求めるものが多いが、高温融体の粘度を簡単に測定し、また製錬反応に伴う時々刻々の粘度変化を測定するための粘度計としては粘度を瞬間的・連続的に測定できる振動片粘度計による方法が最適であると考えられる。しかし、振動片粘度計については従来¹⁾⁻⁸⁾その特徴は原理的には知られていたが、精度が悪いとされ、あまり普及していない。そこで本章では従来の振動片粘度計の問題点を把握、検討し、本研究目的に対して有効な機能と精度を有する新しい型の振動片粘度計を設計、試作した。

2・2 振動片粘度計の測定原理と特徴¹⁾

2・2・1 振動片粘度計の測定原理

液体中に薄い平板を入れて振動させると、その薄い平板(以下、これを振動片と呼ぶ)は液体の粘性抵抗を受ける。いま、振動片を一定の駆動力の下で振動させておくと、振動片の振幅は液体の粘度に応じて変化するので、その振動の振幅を測定することによって、液体の粘度を求めることができる。振動片粘度計は、このような原理に基づいた粘度測定装置であり、振動片を共振周波数で正弦的に振動させた場合、空気中の共振周波数と試料液体中の共振周波数が等しいとすれば、液体の密度と粘度の積($\rho\mu$)が次式で与えられる。

$$\rho\mu = K \left(\frac{E_a}{E} - 1 \right)^2 \quad (2-1)$$

ここで

$$K = \frac{R_M^2}{\pi f_a A^2}$$

ρ : 試料液体の密度

μ : 試料液体の粘度

E_a : 空気中での振動の振幅

E : 試料液体中での振動の振幅

R_M : 粘度計固有の機械的インピーダンスの抵抗分

f_a : 空気中での共振周波数

A : 振動片の両面の面積

なお、(2-1)式における $\left\{ \left(\frac{E_a}{E} \right) - 1 \right\}^2$ を Θ なる記号で表し、これを減衰因子(damping factor)と呼ぶ。

振動系の構造、材質および寸法が決まれば、(2-1)式の K は一定値すなわち装置定数となる。そこで粘度および密度が既知の試料(粘度標準液)を用いて、あらかじめ K の値を決定しておけば、空気中での振幅 E_a と試料液体中での振幅 E を測定することによって、試料液体の $\rho\mu$ の値を知ることができるので、密度が与えられていると試料液体の粘度を求めることができる。ただし、(2-1)式を導くにあたっては、いくつかの仮定がおかれているが、この件に関しては第3章で詳しく述べる。

2・2・2 振動片粘度計の特徴

振動片粘度計には、次のような特徴がある。

(1) 装置定数をあらかじめ決定しておけば、試料液体中で振動片を振動させるだけで、試料液体の粘度と密度の積を求めることができる。

(2) 測定に要する時間が極めて短く、瞬時に測定値を求めることができる。

(3) 連続的に粘度を求めることができ、また遠隔測定や自動記録もできる。

(4) 振動片の形状が単純なので、その作製が容易であり、試料の種類などに応じて材料を選択することができる。

(5) 広い粘度範囲の測定ができる。(本研究で開発した振動片粘度計の場合は $10^{-3} \sim 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 程度)

(6) 流動している液体の場合でも、粘度測定を行うことができる。

(7) 試料液体中に直接温度計(熱電対)などを挿入できる。

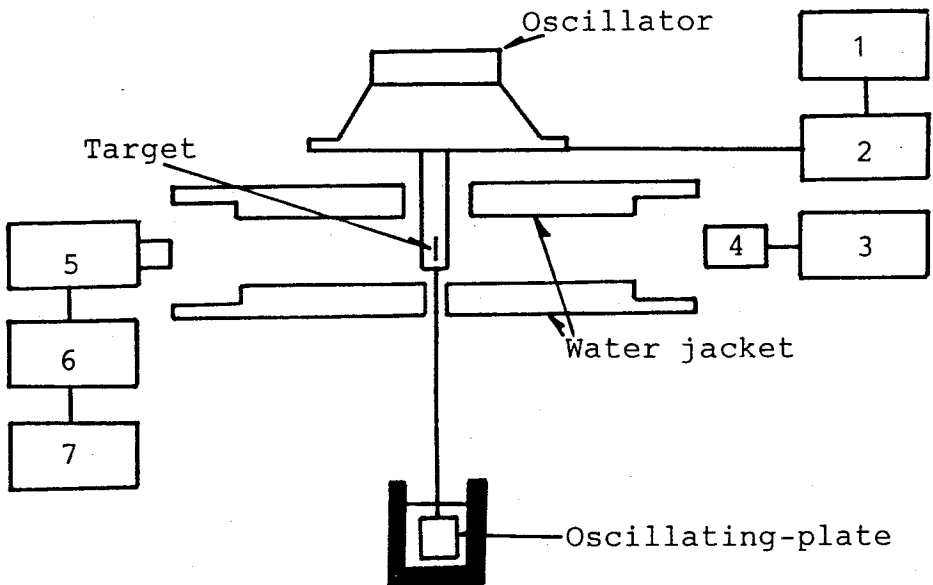
2・3 試作した振動片粘度計

本研究において試作した振動片粘度計の概略を、Fig.2-1に示す。本粘度計は、振動駆動装置、振動片、振幅測定装置、信号偏差分離装置、データ記録装置から構成されている。

2・3・1 振動駆動装置

振動駆動装置は、正弦波発振器、増幅器からなる電氣的駆動部分と、磁石、駆動コイル、ダンパー(damper)からなる機械的駆動部分に大別できる。

本振動片粘度計は、振動片に縦方向の一定の駆動力を与えて振動させる方式のものであり、その振動機構は次の通りである。すなわち正弦波発振器で発振された正弦波が増幅器で増幅され、ダンパーで支えられている駆動コイルに送られる。その際、駆動コイルは正弦的に振動し、その運動が接続棒を通して、そのまま振動片に伝達



- | | |
|-----------------------|---------------------------------|
| 1. Function generator | 5. Amplitude measurement system |
| 2. Amplifier | 6. Signal separator |
| 3. DC power supply | 7. Microcomputer system |
| 4. Light source | |

Fig.2-1. Schematic diagram of the oscillating-plate viscometer.

されるようになっていく。

従来の振動片粘度計²⁾⁻⁵⁾の場合の振動周波数は $10^2 \sim 10^3$ Hzであった。このような高い周波数において振動片を振動させた場合、試料液体中に乱流が生じることも考えられる。振動片粘度計において層流条件を満足するレイノルズ数は明らかではないが、本振動片粘度計においては、測定精度の向上を目的として、振動周波数が20~30 Hz程度の低周波数領域になるように設計した。

なお、高温融体の粘度測定を可能とするために、振動駆動装置を反射板と水冷ジャケットにより保護し、試料加熱装置からの放射熱等の影響を受けないように注意した。

2・3・2 振動片

振動片の形状は、Fig. 2-2に示すように、平板状の正方形で、一辺の長さ20~40mm、厚さ0.2~0.8mmである。振動片の材質としては、試料液体の種類や測定温度に応じて、ステンレス鋼、白金、アルミナ、シリコンカーバイド、ジルコニアを採用している。

2・3・3 振幅測定装置

振動片粘度計の測定精度は、振動駆動装置の安定性と振幅測定装置の精度によって決定される。一般に、振動片粘度計の測定精度は $\pm 3 \sim 5\%$ 程度であり、細管粘度計などの他の粘度計と比べて精度が劣るとされているが¹⁾、その主な原因は振幅測定装置にあると考えられる。高温融体用の振動片粘度計に使用する振幅測定装置に必要な条件あるいは望ましい条件として次のことが考えられる。

(1) 振動片粘度計は、液体中で振動する振動片の振幅が液体の粘性抵抗の大きさに応じて減衰することを利用して粘度測定を行うものであるから、液体の粘性抵抗以外の抵抗による振幅の減衰を極力除去する必要がある。したがって高精度な値を求めるには、振動子に接触させずに、すなわち非接触法によって振幅測定を行う。

(2) 測定感度を高め、応答性を高めるためには、実効振動質量はできる限り小さい必要がある。したがって、振幅測定のための付属物は振動子に取り付けられないか、もしくは極めて軽い物でなければならない。

(3) 連続的に粘度変化を測定するために、振動の振幅値を電気信号で表す。

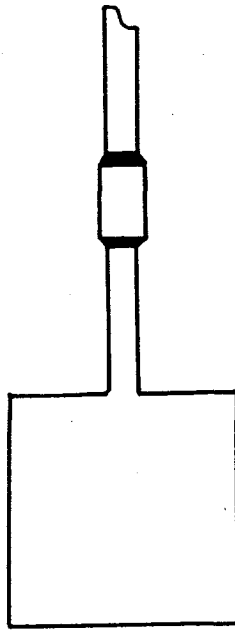


Fig. 2-2. Oscillating-plate.

(4) 十分な周波数応答性を有する。

(5) 測定値が周囲の温度変化による影響を受けにくいものであること。または、温度が変化しない位置からの遠隔測定が可能であること。

(6) 十分な分解能を有する。

上述のような振幅測定装置に必要な諸条件を考慮して、種々の変位計の中から、非接触法で検出した振動の振幅値を電気的信号で表すことが可能であり、また数 μm の分解能を有する、渦流式振幅測定装置、差動トランス式振幅測定装置および光学式振幅測定装置の特徴について比較検討した。その結果、これらの振幅測定装置はどれも室温近傍の温度における粘度測定に対しては使用可能であるが、高温融体を測定の対象とした場合は、遠隔測定の可能な光学式振幅測定装置が最も優れていると考えられるので、本研究においては振動片の振幅測定に光学式振幅測定装置を採用した。なお本研究で採用した光学式振幅測定装置は、イメージディセクタ (image dissector) 管を用いたものであり⁹⁾、またライトサーボ (light servo) 機構⁹⁾を有するので光量の変化が無視できる。したがって、振動の振幅測定に対する化学反応等に伴うヒューム (fume) などの影響を考慮する必要がない。

イメージ・ディセクタ管の概略をFig. 2-3に示す。本振幅測定装置の測定原理は、次の通りである。すなわち、フォトカソード(photo cathode)上にターゲットを結像させると、フォトカソードからターゲットのコントラストに比例した2次電子による電子イメージが発生する。これを、常にディテクタ(detector)が、その中央位置で検出できるように偏向コイルに電流を流し、この量を振幅測定装置がターゲットの変位としてアナログ電圧に変換し出力する。このアナログ電圧を測定することによって、ターゲットの変位を知ることができる。

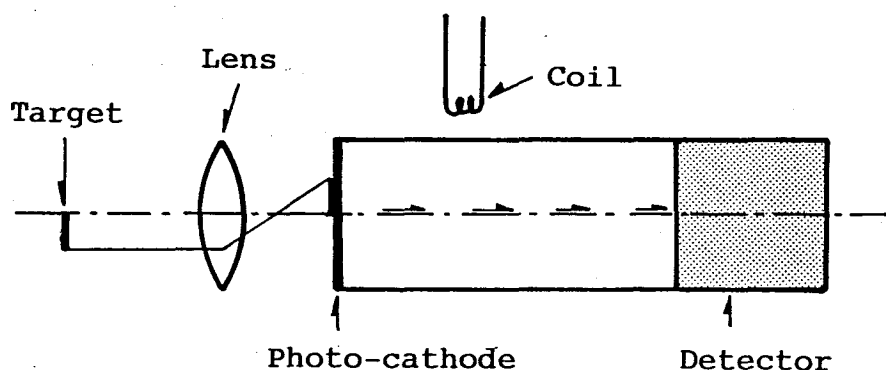


Fig. 2-3. Schematic diagram of an image dissector tube.

さて、多種多様の粘度計があるが、それぞれの粘度計に適した粘度測定範囲があり、振動片粘度計の場合は数 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 程度以下の低粘度液体の測定は極めて困難であるといわれている。しかし、光学式振幅測定装置を用いることによって振幅測定の精度が著しく向上したので、かなり低粘度の液体の場合でも粘度測定が可能と考えられる。そこで、この問題すなわち本粘度測定装置による粘度測定の下限について検討する。本研究で採用した光学式振幅測定装置の分解能は $1\sim 5\ \mu\text{m}$ であるから、本粘度計の振幅の測定の限界は、減衰因子 Θ を対数で表すと、 $\log \Theta \approx -5$ となる(E_a が約 1.5mm)。また、本研究では、装置定数 K の値が $K_1 \approx 10^6$ 、 $K_2 \approx 10^4$ になるような二種類の駆動装置が使用され、それぞれを対数で表すと、 $\log K_1 \approx 6$ 、 $\log K_2 \approx 4$ となる。したがって、(2-1)式の関係から明らかなように、 $\rho\mu$ 値の測定の下限は、装置定数 K_1 、 K_2 の場合において、それぞれ $10\text{kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$ 、 $0.1\text{kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$ 程度であることがわかる。しかしながら、振動振幅を測定する電圧計の精度、振動駆動部分の安定性など

を考えると、粘度の絶対値を問題にする際には、装置定数 K_1 , K_2 の振動片粘度計の場合で、 $\rho \mu$ 値の測定の下限は実験的な検討などから、それぞれ $50 \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$, $0.5 \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$ 程度と考えられる。

2・3・4 信号偏差分離装置

(1) 信号偏差分離装置の原理

振動片粘度計の著しい特徴は、粘度を瞬間的かつ連続的に測定できることである。この特徴を生かすことによって、粘度変化の測定を通して、たとえば反応の進行状況などに関する情報が得られる。しかし、金属製錬などのような高温での化学反応を伴うプロセスは、極めて複雑であり、これらの反応によってガスの発生、フォーミング、反応熱に起因する融体の流動も稀ではなく、また反応促進のために融体の攪拌を行うことも多く、融体は複雑に流動している。このような条件下で粘度を測定する場合、複雑に流動している融体から不規則な力(本研究においては外乱と呼ぶ)が振動片に加わるため

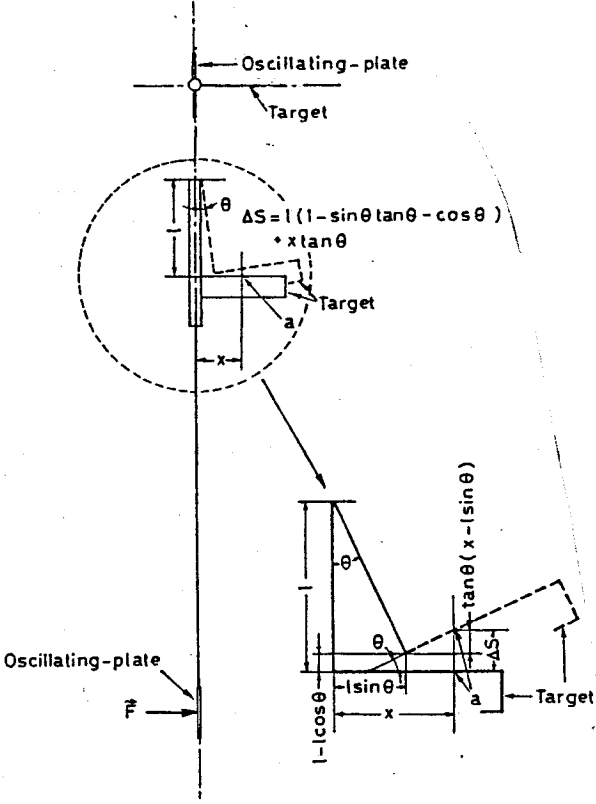


Fig. 2-4. Vertical displacement of target due to horizontal displacement of the oscillating-plate.

に粘度測定条件が満たされなくなる。そこで高精度な粘度測定の立場から、外乱について検討を行ってみる。この場合、これらの外乱による誤差の要因は、次の二つに大別できる。(i)外乱によって共振周波数の振幅が変化する。(ii)外乱によって振動片の振動波形が乱れる。換言すれば、共振周波数以外の振動すなわち信号偏差が加わる。ここでは、(i)の影響は小さいものと仮定して、(ii)の問題について検討してみる。振動片粘度計による粘度測定の際に、化学反応などに伴う融体の複雑な流動や振動があれば、これらの外乱があらゆる方向から振動片に作用する。本粘度計に使用している光学式変位測定装置は、縦振動の変位だけを測定する装置なので、横方向の変位は検出されない。しかし、いまFig. 2-4に示したように振動片面に垂直な力 F が働いているものとすれば、振動片は F の方向には変位せず、接続棒の取り付け位置を中心とした回転の変位を生じる。この回転の角度を θ とすると、測定軸に取り付けられているターゲットの縦方向の変位 ΔS は次式で与えられる。

$$\Delta S = l (1 - \cos \theta - \sin \theta \tan \theta) + x \cdot \tan \theta \quad (2-2)$$

ここで、

x : 接続棒とターゲット上における光学式振幅測定装置の測定点 a との間の距離

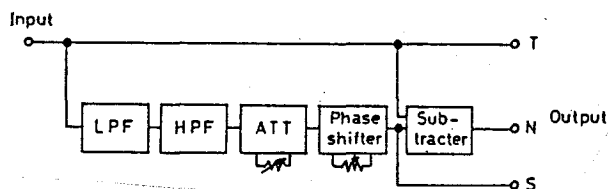
l : 接続棒の取り付け位置からターゲット上端までの距離。

(2-2)式から明らかなように、不規則な力が任意の方向から振動片に加わっても、振動片は縦方向にも必ず変位することがわかる。したがって、振動片が外乱を受ければ、光学式振幅測定装置によって測定される振動片の変位は、融体の粘性抵抗に基づく変位と外乱による信号偏差との合成値となる。

(2) 信号偏差分離装置の構成

本振動片粘度計の原理、方式から明らかなように、物性値としての粘度に関する情報は粘度計固有の共振周波数の振動を表す信号によって与えられる。一方、外乱は共振周波数以外の周波数成分を多数有しているものと考えられる。そこで、振幅測定装置から得られる振動片の振動振幅を表す信号を、共振周波数の振動を表す信号と外乱を表す信号偏差とに分離する方法を考案した。

Fig. 2-5に試作した信号偏差分離装置の構成を示す。光学式振幅測定装置からの入力信号は、ローパスフィルタ (Low-pass filter)、ハイパスフィルタ (High-pass filter) を通過して、共振周波数だけ



LPF: Low-pass filter

HPF: High-pass filter

ATT: Attenuator

Fig. 2-5. Block diagram of the signal separator.

の信号となる。この信号をアッテネータ (Attenuator)、フェーズシフタ (Phase shifter) により入力信号の共振周波数信号と振幅、位相をそろえる。そして、その信号を入力信号から減算することによって、共振周波数以外の信号を取り出すことができる。すなわち、光学式振幅測定装置からの直接の信号は T 端子に、液体の $\rho\mu$ 値を表す共振周波数の信号は S 端子に、外乱を表す共振周波数以外の信号偏差は N 端子に表れる。

2・3・5 データ記録装置

振動片粘度計によって、液体の粘度を瞬間的かつ連続的に測定することができるが、そのような特徴を生かすためには、振幅測定装置から得られる振幅の値を連続的に記録しなくてはならない。本装置では、光学式変位測定装置から得られるアナログ電圧信号を A/D 変換器によりデジタル信号に変換した後、RS232Cバスを通してマイクロコンピュータに転送し、磁気ディスクに記録する方法をとった。なお、この方法では信号偏差、試料温度なども同時に記録することが可能である。

2・4 結 言

高温融体の粘度を瞬間的かつ連続的に、しかも精度良く測定することを目的として、粘度迅速測定用振動片粘度計を試作した。従来の振動片粘度計に対する主な改良点は以下の通りである。

(1) 低粘度領域の測定精度を高めるために、振動片の振動周波数を20～30Hzの低周波数に下げた。

(2) 高精度の測定を行うために、振幅測定装置に、非接触型光学式変位測定装置を採用した。

(3) 化学反応等を伴う融体の粘度変化を測定するために、粘度を表す信号と化学反応等に伴う融体の不規則な流動を表す信号偏差を分離する信号偏差分離装置を設計・試作し、接続した。

第 3 章

試作した粘度迅速測定用 振動片粘度計の特性

3・1 緒 言

融体の粘度変化を瞬間的かつ連続的に精度良く測定することを目的として試作した粘度迅速測定用振動片粘度計については、前章で述べた。ところで、振動片粘度計の測定原理は明らかであり¹⁾、それに基づいて測定の基本となる理論式(粘度算出式(2-1)式)が導出されている。しかしながら粘度算出式を導くまでには次に示すように、いくつかの仮定がおかれていることに注意しなければならない。それらのすべての仮定を満足するような状態で粘度測定を行うとは、現在の技術水準においても極めて困難であるか、場合によっては不可能な場合もある。したがって粘度測定に際しては、まず算出式導出時の仮定と、それから生ずる問題点を説明する必要がある。

本章においては、まず試作した振動片粘度計の装置特性、測定条件等と粘度算出式を導出する際の仮定との関係について考察を行い、粘度迅速測定の立場から、測定上の処置について実験的検討を加えた。更に、本粘度計の測定精度、応答性、信号偏差分離装置の特性についても検討を行った。

3・2 粘度算出式とそれに対する仮定

振動片粘度計の粘度算出式は(2-1)式で与えられるが、(2-1)式においては、試料液体の粘性による振動片の共振周波数の変化が考慮されていない。ここで、振動片を一定の駆動力の下で各粘度における共振周波数で正弦的に振動させた場合には、振動片粘度計の粘度算出式は(3-1)式で与えられる¹⁾。

$$\rho \mu = \frac{R_M^2}{\pi f A^2} \left(\frac{f_a}{f} \frac{E_a}{E} - 1 \right)^2 = K \Theta_0 \quad (3-1)$$

ここで、

$$K \equiv \frac{R_M^2}{\pi f_a A^2}$$

$$\Theta_0 \equiv \frac{f_a}{f} \left(\frac{f_a}{f} \frac{E_a}{E} - 1 \right)^2$$

f_a : 空気中での共振周波数

f : 試料液体中での共振周波数

ただし、(3-1)式を導くにあたっては、次の仮定がおかれている。

- (1) 試料がニュートン流体である。
- (2) 振動片の振動によって乱流が生じない。
- (3) 振動片の表面と液体との間にすべりが無い。
- (4) 振動片の大きさが、振動によって生じる波の波長に比べて十分大きく、振動片の端の影響が無視でき、更に波が平面波とみなせる。
- (5) 試料の容器が大きく、壁による反射波の影響が無視できる。

ここで、更に次の仮定、すなわち

- (6) 空気中の共振周波数と試料液体中の共振周波数が同一であるとすれば($f=f_a$ と仮定すれば)、(3-1)式から前述の粘度算出式(2-1)式が得られる¹⁾。

$$\rho \mu = K \left(\frac{E_a}{E} - 1 \right)^2 = K \Theta \quad (2-1)$$

さて、上述の仮定の中で(1)は液体の性質に関する仮定である。

それに対して(2)～(6)は液体の性質と装置の両方に関係する仮定である。すなわち(2)の仮定を検討するためには、液体の動粘度と振動片の振動数、振動片の寸法について考える必要がある。

(3)の仮定は液体と振動片との間のぬれに関する問題であるから、これについては液体の性質と振動片の性状の両面から検討しなければならない。振動片をぬらさない液体の場合には、すべりの影響があると考えられるが、ぬれの現象は極めて複雑であり、この問題に対して理論的考察を行うことは、現在のところ不可能と考えられるので、実験的検討が必要である。

(4)の仮定を考察するためには、振動片の寸法(面積、厚さ)と振動片の振動によって生じる波の波長との関係について検討しなければならない。振動によって生じる波の波長は振動片の振動数と液体の性質によって決定される。また(5)の仮定を検討するためには、振動片の振動数と液体の物性について考えなければならない。以上、(1)～(5)は(3-1)式を導くために置かれた仮定であるが、(6)の仮定によって(3-1)式は(2-1)式のように簡単化される。(2-1)式によると、測定の前直前に空気中での振動片の振動振幅 E_a を求めておけば、試料液体中に浸漬されている振動片の振動振幅 E を読み取るだけで $\rho\mu$ 値を決定することができる。したがって粘度迅速測定の立場からすれば、(3-1)式よりも(2-1)式の方が極めて都合が良い。この問題についてはWoodwardの研究²⁾があり、それによると粘度があまり高くなければ、共振周波数の変化は1～2%であることが報告されている。しかし、著者らが試作した粘度計の共振周波数は、Woodwardのものと比べてかなり低くなっている。このような共振周波数の相違は振動駆動部の性能などに関係するものであり、共振周波数の粘度依存性も、また振動駆動部の性能によって異なるものと考えられるので、それぞれの粘度計について、共振周波数と粘度との関係を明らかにしておくことが重要である。

3・3 仮定に関する検討

3・3・1 共振周波数に関する検討

振動片粘度計による粘度測定に対する算出式は、既に述べたように、振動片を一定の駆動力の下で、共振周波数で振動させた場合に成り立つものである。一般に、液体中で振動する物体の共振周波数は液体の粘度によって変化することが知られている^{2) 10)}。ここでは、算出式を導くまでの間におかれた各仮定とそれに対する処置について、実験的な立場から検討することを目的としているが、いくつかの仮定については、それらを検討するにあたって共振周波数の粘度依存性を考慮する必要があるものと考えられる。そこで、まず共振周波数と粘度との関係、厳密には、共振周波数と“密度×粘度 ($\rho\mu$)”との関係について検討を加える。本研究では、いくつかの問題を実験的に検討するために、粘度標準液を使用するが、粘度標準液の種類による密度差が小さいので、 $\rho\mu$ 値の相違は粘度 μ の相違と見なすことができる。

さて、粘性減衰振動系を強制振動させた場合の共振周波数は、次式で与えられる¹⁰⁾。

$$f = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} (1 - 2\zeta^2)^{1/2} \quad (3-2)$$

$$\zeta \equiv \frac{C}{2\sqrt{mk}}$$

k : ばね定数

m : 実効振動質量

ζ : 減衰係数比

C : 減衰係数

ここで、振動片粘度計の場合について考えると、振動系固有の機械的インピーダンスの抵抗分 R_M と振動片が液体から受ける粘性抵抗 (液体の負荷による機械的インピーダンスの抵抗分)¹⁾ が振動を減衰させる原因となる。すなわち、

$$C = R_M + A\sqrt{\pi f \rho \mu} \quad (3-3)$$

(3-3) 式を (3-2) 式に代入すると、次のような共振周波数と $\rho\mu$ との間の関係式が得られる。

$$f = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} \left(1 - \frac{(R_M + A\sqrt{\pi f \rho \mu})^2}{2mk} \right)^{1/2} \quad (3-4)$$

(3-4)式の関係から、 $\rho\mu$ が変わればそれに応じて共振周波数 f も変わることは明らかであるが、 k 、 R_M などのパラメータの値が不明、あるいは値を求めることが極めて困難なものもあるので、いま種々の $\rho\mu$ 値に対する f の値を算出することは不可能である。そこで、粘度標準液（ニュートン流体）を用いて、本研究で試作した振動片粘度計に対する共振周波数 f と $\rho\mu$ との関係を実験的に求めた。具体的に言えば、光学式振幅測定装置に周波数測定装置を接続して、振動片の振動振幅が最大値を示す周波数を測定し、共振周波数を決定した。なお振動片には、一辺の長さ30mmの正方形で厚さ0.2mmのステンレス鋼製のものを使用し、振動片の面と容器壁との間隔を約30mmとした。Fig.3-1に測定結果を示す。同図から明らかなように、 $\rho\mu$ が増大すると f は減少し、本粘度計の場合は、 $\rho\mu \approx 1900 \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$ において空気中（ $\rho\mu \approx 0$ ）の共振周波数に比べて15%程度減少することがわかる。

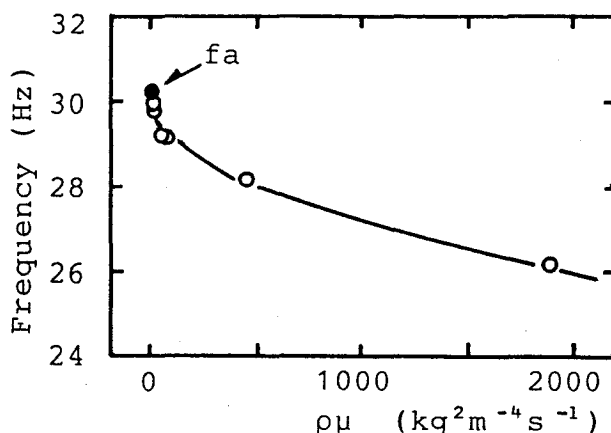


Fig. 3-1. Dependence of the resonant frequency on $\rho\mu$ values.

ここで、 f の $\rho\mu$ 依存性から生ずる問題を更に検討するために、Fig.3-2に $\rho\mu$ と減衰因子（ Θ_0 、 Θ ）との関係を示す。同図から明らかなように、 $\rho\mu$ と Θ_0 との間には良好な直線関係が得られているが、一方、 $\rho\mu$ と Θ との間には直線関係が成立せず、したがって(2-1)式は粗い近似であることがわかる。Fig.3-3に $\rho\mu$ の対数と減

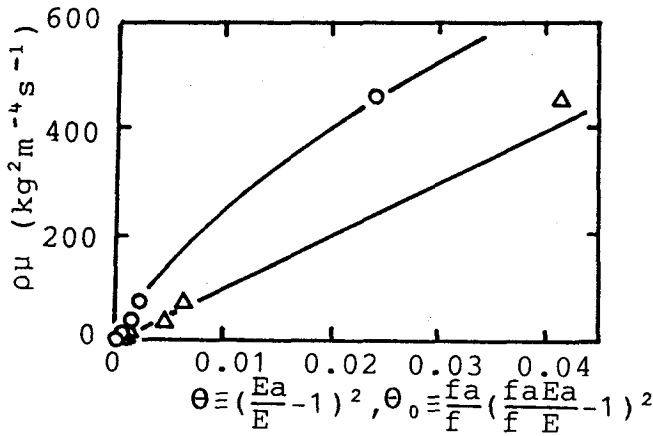


Fig.3-2. Relation between $\rho\mu$ values and damping factors (Θ_0, Θ).

○:resonant frequency in air was used for f .

△:resonant frequencies in liquids were used for f .

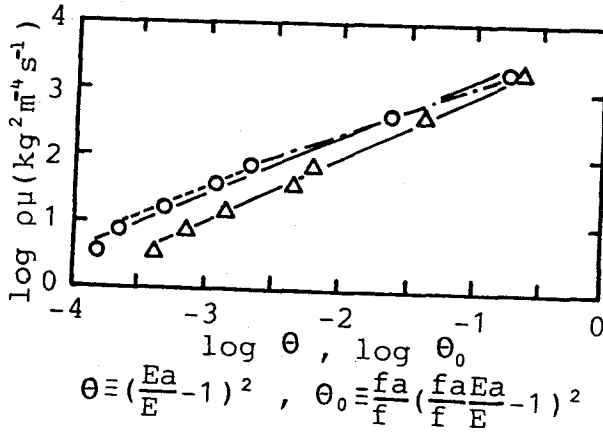


Fig.3-3. Log-log plots of $\rho\mu$ vs. Θ_0 and $\rho\mu$ vs. Θ .

○:resonant frequency in air was used for f .

△:resonant frequencies in liquids were used for f .

衰因子の対数との関係を示す。同図の $\log \rho\mu$ と $\log \Theta_0$ との関係から、次式が得られる。

$$\rho \mu = 10^{3.96} \Theta^{0.982}$$

$$= 9.12 \times 10^3 \left(\frac{f_a}{f} \right)^{0.982} \left(\frac{f_a}{f} \frac{E_a}{E} - 1 \right)^{1.96} \quad (3-5)$$

(3-1)式および(3-5)式から明らかなように、それらの式の減衰因子 Θ の指数は、それぞれ1.00および0.982である。 $\rho \mu$ 値が $100 \sim 2000 \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$ (約1~20P)の粘度範囲においては、減衰因子の指数の相違すなわち1.00と0.982から生ずる $\rho \mu$ 値の相違は、3~8%程度である。一般に、振動片粘度計の測定精度は3~5%程度であることを考えると、(3-1)式と(3-5)式は一致すると言える。すなわち、装置定数Kは実験的に決定されるので(3-5)式と(3-1)式とは同意義なものであり、したがって(3-1)式の関係が成り立っていることがわかる。なお、 $\rho \mu$ 値が $2000 \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$ 程度で共振周波数の変化は約15%なので、Fig. 3-1に示されているような粘度範囲では、極めて良い近似で $(f_a/f)^{0.982}$ を f_a/f と置くことができる。したがって、この場合は(3-5)式を次のように書き換えても良い。

$$\rho \mu = 9.12 \times 10^3 \frac{f_a}{f} \left(\frac{f_a}{f} \frac{E_a}{E} - 1 \right)^{1.96} \quad (3-6)$$

また、 $\log \rho \mu$ と $\log \Theta$ との間にも直線関係が成り立っており、次のように定式化される。

$$\rho \mu = 10^{4.02} \Theta^{0.857} = 1.05 \times 10^4 \left(\frac{E_a}{E} - 1 \right)^{1.71} \quad (3-7)$$

上述の結果は、 $\rho \mu$ が約 $4 \sim 2000 \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$ の広い粘度範囲に対して得られた関係式であるが、実際には、このような広い粘度範囲にわたる測定を一度に行うことは極めて稀である。そこで、粘度範囲を多少狭くとると、 $\rho \mu$ と Θ との関係は次のような式で表される。

$10 \sim 100 \text{ kg}^2 \text{ m}^{-4} \text{ s}^{-1}$ の範囲に対しては、

$$\rho \mu = 10^{4.39} \Theta^{0.955} = 2.45 \times 10^4 \left(\frac{E_a}{E} - 1 \right)^{1.91} \quad (3-8)$$

100~2000kg²m⁻⁴s⁻¹の範囲に対しては,

$$\rho \mu = 10^{3.84} \Theta^{0.740} = 6.92 \times 10^3 \left(\frac{E_a}{E} - 1 \right)^{1.48} \quad (3-9)$$

Table 3-1に, (3-8)式と(3-9)式からの計算値と実験値との比較, すなわち $\{(\rho \mu)_{\text{expt.}} - (\rho \mu)_{\text{cal.}}\} / (\rho \mu)_{\text{cal.}}$ (%)を示す.

Table 3-1. Comparison of calculated $\rho \mu$ values with experimental data.

Θ	$(\rho \mu)_{\text{expt.}}$	$(\rho \mu)_{\text{cal.}}$	$\{(\rho \mu)_{\text{cal.}} - (\rho \mu)_{\text{expt.}}\} / (\rho \mu)_{\text{cal.}}$
2.27×10^{-4}	8.23(kg ² m ⁻⁴ s ⁻¹)	8.01(kg ² m ⁻⁴ s ⁻¹)	-2.7(%)
4.79×10^{-4}	16.1	16.4	1.8
1.32×10^{-3}	40.8	43.2	5.6
2.12×10^{-3}	71.5	67.8	-5.5

$$\rho \mu = 10^{4.39} \Theta^{0.955} \quad (10 < \rho \mu < 100) \quad (\text{kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1})$$

Θ	$(\rho \mu)_{\text{expt.}}$	$(\rho \mu)_{\text{cal.}}$	$\{(\rho \mu)_{\text{cal.}} - (\rho \mu)_{\text{expt.}}\} / (\rho \mu)_{\text{cal.}}$
2.12×10^{-3}	71.5(kg ² m ⁻⁴ s ⁻¹)	73.0(kg ² m ⁻⁴ s ⁻¹)	2.1(%)
2.38×10^{-2}	458.3	437.5	-4.8
1.76×10^{-1}	1871.7	1919.8	2.5

$$\rho \mu = 10^{3.84} \Theta^{0.740} \quad (100 < \rho \mu < 2000) \quad (\text{kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1})$$

同表から明らかなように, 上式は実験値を良く再現することがわかる.

さて, いくつかの仮定の下に理論的に導出された算出式, すなわち(3-1)式が, 本粘度計に対してかなりの精度で成立することが明らかになった. したがって, (3-1)式を導くまでの間に置かれた仮定が, 本粘度計では, ほぼ満たされているように思われる. しかしながら, このような結果は, 見掛け上のこととも考えられるので, 次に振動片の厚さの影響, すべりの影響について検討を加えることにする.

3・3・2 振動片の厚さに関する検討

試料液体中で振動片を振動させ, その時振動片が受ける粘性抵抗を測定して粘度を求めるのが振動片粘度計の測定原理であり, それに基づいて算出式が理論的に導出されている¹⁾. ただし, 算出式を

導くにあって振動片の厚さの影響は全く考慮されておらず、換言すれば、ここでは振動片が無限に薄いとする仮定が置かれている。しかし実際においては、これは不可能で、言うまでもなく、有限の厚さの振動片を用いて粘度測定を行わなければならない。振動片の厚さは、実験的な検討結果などによると、金属製の場合で0.2 mm、セラミックス製の場合で0.8 mm程度が限度であり、それより薄くすることは強度上あるいは製作技術上困難である。そのために振動片の両面だけではなく、各端面においても粘性抵抗を受けるので、実際の測定においては厚さの影響を考慮しなければならない。しかし、振動片の厚さの影響を理論的に厳密に考慮することは困難であり、また振動片粘度計は比較測定方式として用いられるので、この影響を実験的に検討するのが妥当と考えられる。

本研究では、厚さの影響によって振動片の面積が見掛け上増加したと見なして、その量を ΔA_E とする。また、実際の測定においてはすべりの影響も考慮すべきであり、すべりによって振動片の面積が見掛け上減少した、あるいは、振動片の面に試料液体が吸着するような場合には、振動片の面積が見掛け上増加したとみなして、その量を ΔA_S とする。

(3-1)式から

$$\frac{\Theta_0}{\rho \mu} = \frac{\pi f_a}{R_M^2} (A + \Delta A_E + \Delta A_S)^2 \quad (3-10)$$

ここで、 ΔA_E および ΔA_S はAに比べてかなり小さいと考えられるので、それらの2乗および積を無視し、また、厚さの補正量 ΔA_E は振動片の厚さTに比例するものと考えて、

$$\Delta A_E = C_E T \quad (3-11)$$

C_E : 長さの次元を有する定数

とすれば、(3-10)式は次のように書くことができる。

$$\begin{aligned} \frac{\Theta_0}{\rho \mu} &= \frac{\pi f_a}{R_M^2} (A^2 + 2A\Delta A_E + 2A\Delta A_S) \\ &= \frac{\pi f_a A^2}{R_M^2} + \frac{2\pi f_a A \Delta A_S}{R_M^2} + \frac{2\pi f_a A C_E}{R_M^2} T \end{aligned} \quad (3-12)$$

ここで,

$$a \equiv \frac{\pi f_a A^2}{R_M^2} + \frac{2 \pi f_a A \Delta A_s}{R_M^2}$$

$$b \equiv \frac{2 \pi f_a A C_E}{R_M^2}$$

と置けば, 次式が得られる.

$$\frac{\Theta_o}{\rho \mu} = a + b T \quad (3-13)$$

そこで, (3-14)式の関係を検討するために, 振動片の厚さと減衰因子との関係を実験的に求めた. 実験に用いた振動片は, アルミニウム製のもので, いずれも一辺の長さ30mmの正方形で, 質量を15.5gとした. Fig. 3-4に, $\Theta_o / \rho \mu$ とTとの関係に関する測定結果を示す. 同図から明らかなように, (3-13)式が成り立つことがわかる.

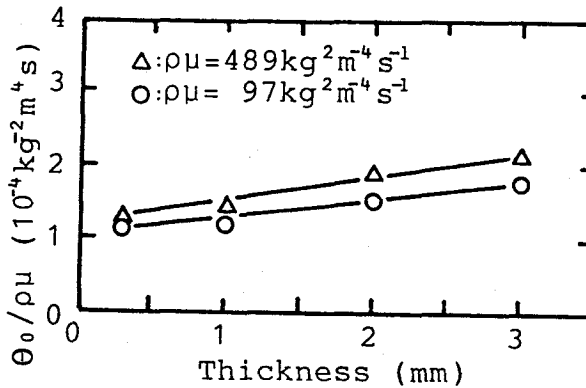


Fig. 3-4. Effect of thickness of oscillating-plates on $\Theta_o / \rho \mu$ values.

このような結果から, 振動片の面積Aは, 厚さおよびすべりの補正が加えられている有効面積と考えるのが妥当と思われる. なお, 厚さの影響 ΔA_E , すべりの影響 ΔA_s は液体の粘度によって変わることとも考えられるので, 測定の際には, 可能な限り薄い振動片を採用し, 試料液体の粘度と同程度の粘度を有する基準液体を用いて, 装置定数を決定する方が良いと思われる.

3・3・3 振動片の面積に関する検討

3・2で述べたように、振動片の大きさが振動によって生ずる波の波長に比べて十分大きいと仮定されているので、ここではこの問題について検討する。

振動片の振動によって液体中に生ずる波の波長 λ は、次式で与えられる¹¹⁾。

$$\lambda = 2\pi \left(\frac{2\mu}{\omega\rho} \right)^{1/2} \quad (3-14)$$

ω : 振動の角振動数

上式から明らかなように、液体の動粘度 μ/ρ が小さいほど、また角振動数 ω が大きいほど、波長は短くなることがわかる。ここで、振動片の共振周波数を30Hz、液体の密度を 10^3 kg m^{-3} とした場合の λ と $\rho\mu$ との関係を求め、その結果をFig.3-5に示す。同図の結果に

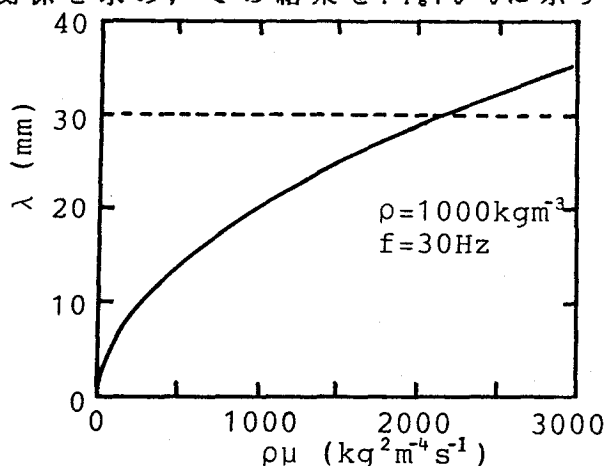


Fig.3-5. Wavelength λ of the wave produced by plate oscillation in liquids of $\rho\mu$ values.

よると、 $\rho\mu$ 値が約 $2200 \text{ kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$ の液体の場合、波の波長は30mmとなる。振動片の大きさを決定する際には、上述の関係を考慮することが必要である。なお、振動片が大きいほど、端面の影響は小さくなるものと考えられる。

さて、振動片粘度計による粘度測定 of 原理から考えると、振動片の面積が大きいほど、振動片が受ける粘性抵抗が大きくなることがわかる。すなわち、(3-1)式あるいは(2-1)式から明らかなように、振動片の両面の面積 A が大きいほど、装置定数 K の値が小さくなり、

測定感度が向上することがわかる。そこで、目的とする粘度測定範囲に対する最適の振動片の面積を検討するために、種々の面積を有する振動片を用いて、各種の粘度標準液に対する減衰因子を求めた。ただし、共振周波数を正確に決定することは必ずしも容易ではないこと、またFig. 3-3から明らかなように、 $\log \rho \mu$ と $\log \Theta$ との間に直線関係が成り立つこと、更に本研究の目的は、振動片粘度計の特徴を生かして、液体の粘度を瞬間的かつ連続的に測定することであるので、ここでは(2-1)式に基づいた実験式 すなわち $\rho \mu$ と Θ と関係を求めた。なお、振動片の厚さおよび質量を、いずれも0.2mm, 15.5gとした。Fig. 3-6に、一連の実験結果を示す。同図から明らか

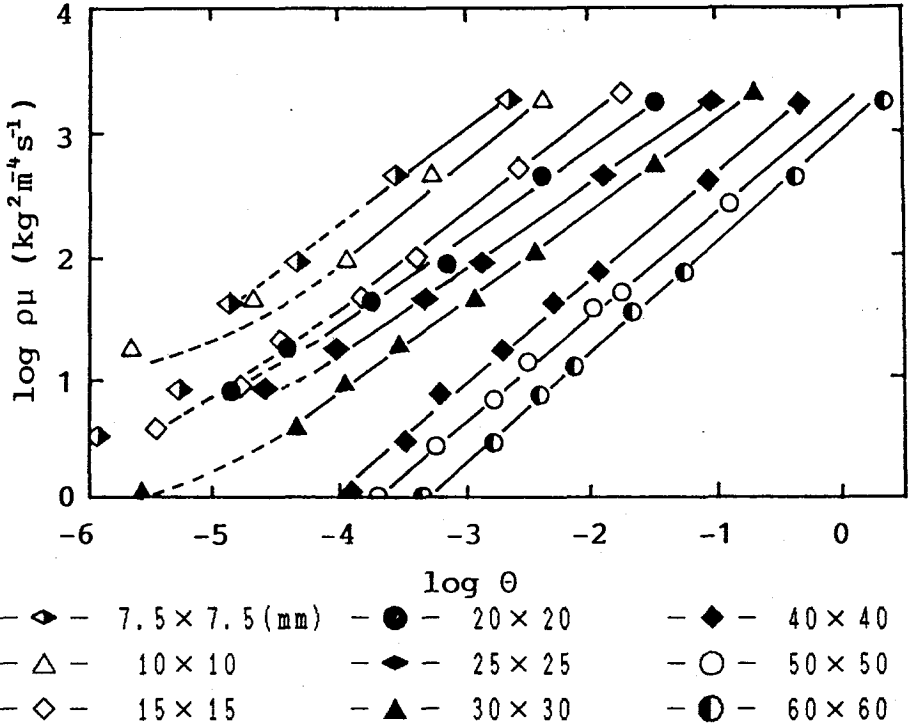


Fig. 3-6. Relation between $\log \rho \mu$ and $\log \Theta$ for various sizes of oscillating-plate.

なように、振動片の面積の大きいほうが、すなわち切片の値が小さいほうが、低粘度から高粘度までの広い範囲にわたって、良好な直線関係が得られているのが認められる。

3・3・4 試料容器の大きさに関する検討

振動片の振動によって生じる波は、振動片の面に垂直な方向に伝

わる減衰性の正弦波である。振動片の振動によって生じた波の振幅は、1波長進む間に $e^{-2\pi}$ (≈ 0.002) 倍に減衰する¹¹⁾。このようなことから考えると、振動片の面と試料容器の壁面までの距離が1波長程度以上あれば、容器壁による反射波の影響を無視し得るものと推察される。ここでは、この問題について実験的な検討を加えた。

実験としては、振動片の両側にアクリル板を設置し、振動片の面とアクリル板との間の距離 δ を変えて、それぞれの δ に対する Θ の値を求めた。なお、ここでは試料液体にグリセリン水溶液を使用し、振動片には一辺の長さ40mmの正方形で、厚さ0.2mmのステンレス鋼製のものを用いた。Fig. 3-7に、実験結果および各試料中における1波長 λ を併せて示す。同図から明らかなように、本測定範囲で

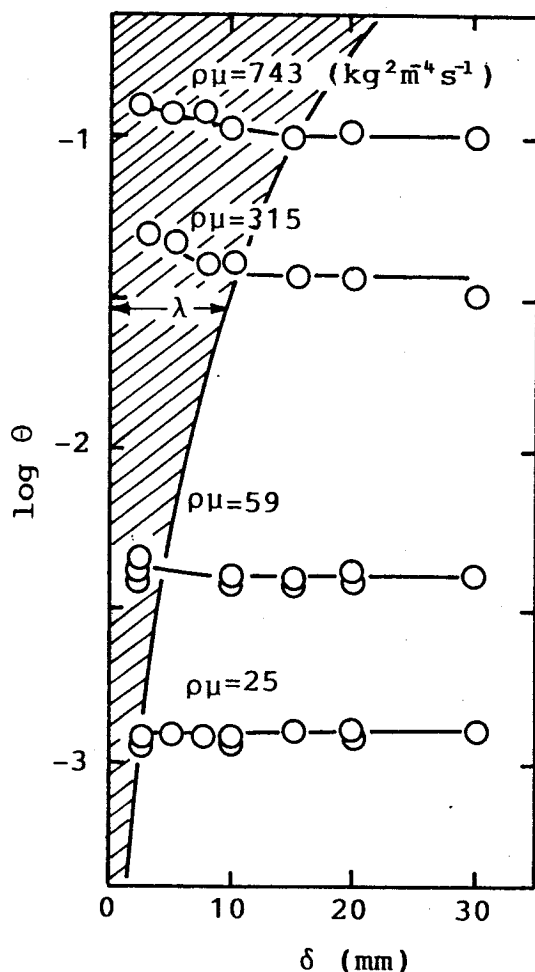


Fig. 3-7. Variations of $\log \Theta$ with distances between oscillating-plate and wall of vessel.

は、 $\rho\mu$ が $25\text{kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$ の低粘度の場合、 δ によらず Θ は一定値を示すが、 $\rho\mu$ が $315,743\text{kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$ の場合は、 δ が小さくなるにつれて Θ は増大するのがわかる。換言すれば、 δ が1波長以上では Θ は一定となるのがわかる。このように、振動片の面と容器壁との間の距離 δ が小さくなるにつれて減衰因子 Θ が増大するのは、反射波の影響に因るものと考えられる。

ここまでは、算出式を導くまでの間に置かれた仮定の中から、主として振動片粘度計の装置に関するものについて検討を加えてきた。ここでは、それらの検討結果に基づいて、各仮定に対する測定上の処置について考えてみる。

分子粘性を求めるためには、(2)の仮定すなわち層流条件は不可欠であるにもかかわらず、振動片粘度計による粘度測定の場合、層流条件を満足するレイノルズ数は未だ明らかにされていない。しかしながら、Fig. 3-6において良好な直線関係が成立する範囲内では、層流条件を満たしているものと考えて差し支えないと思われる。一方、Fig. 3-6から明らかなように、一辺の長さが25mm以下の大きさの振動片の場合、 $\log \theta \simeq -4$ 以下の θ においては、 $\log \rho \mu$ と $\log \theta$ の関係が直線からずれるのが認められる。このような領域では一応層流条件を満足していないと考えた方がよいように思われる。

(4)の仮定を満たすためには、一般的に言えば、大きくかつ薄い振動片を使用する必要がある。具体的に言えば、粘度測定に先立って、 $\rho \mu$ と θ の間の関係を実験的に求めておき、すなわち振動片の面積を有効面積とみなして装置定数を決定し、試料液体の粘度、目標とする測定精度などに応じて振動片の大きさを決定することが重要である。

振動片の面と容器壁との間の距離が、振動片の振動によって生ずる波の1波長程度以上であれば、壁による反射波の影響を無視することができる。すなわち、上述の条件下で測定すれば、(5)の仮定を満たすことができる。

$f=f_a$ と仮定して導出された(2-1)式は、本粘度計の場合、粗い近似式となる。したがって、粘度の精密測定を目的とする場合には、振動片の振動振幅 E_a 、 E と同時に共振周波数 f_a 、 f を測定し、(3-1)式から粘度を算出する方法を採用するのがよい。一方、粘度迅速連続測定を目的とする場合には、 $f=f_a$ と置いて、 $\rho \mu$ と θ との間の関係を実験的に決定する方法を採用すべきである。すなわち、Fig. 3-3, Fig. 3-6から明らかなように、 $\rho \mu = K \theta^n$ (n : 定数)の関係が成立するので、 K および n の値を実験的に求め、その関係式に基づいて試料液体の粘度あるいは粘度変化を算出するのが、便利かつ妥当である。

3・5 試作した振動片粘度計による低粘度の液体・融体の粘度測定

一般に低粘度の融体・液体の粘度測定は困難であることが知られており、特に振動片粘度計による粘度測定では、低粘度($10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ mPa}\cdot\text{s}$)範囲の測定は困難であるとされていた。そこで、本研究で試作した振動片粘度計を用いて、 H_2O (蒸留水)および Na_2CO_3 -50 mol% Li_2CO_3 の粘度測定を行った。

3・5・1 H_2O (蒸留水)の粘度測定

H_2O の粘度測定結果を、JIS Z8803の値とともにFig. 3-8に示す。JISに採用されている値と本測定値との相違は、最大で約10%である。この結果は3・3で示したように、高粘度液体の場合と比べ精度においては劣るが、粘度の温度変化は妥当なものであると言える。

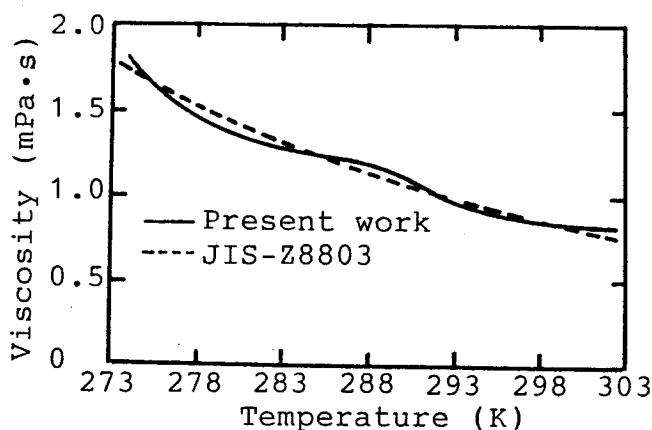


Fig. 3-8. Viscosity of distilled water as a function of temperature.

3・5・2 Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 の粘度測定

試料には市販の無水炭酸ナトリウム、無水炭酸リチウム(いずれも特級)を用いた。試料をアルミナ製のるつぼ中で溶解し、温度を連続的に変化させつつ冷却過程において粘度測定を行った。測定温度範囲は783~1023Kであり、測定に要した時間は約 $3.6 \times 10^3 \text{ s}$ であった。なお試料の密度については、成分(Na_2CO_3 , Li_2CO_3)¹²⁾間に加成性が成り立つものと仮定して計算によって求めた。加熱にはエスイト線抵抗炉を使用し、温度を $\pm 2 \text{ K}$ 以内に制御した。また試料液体中

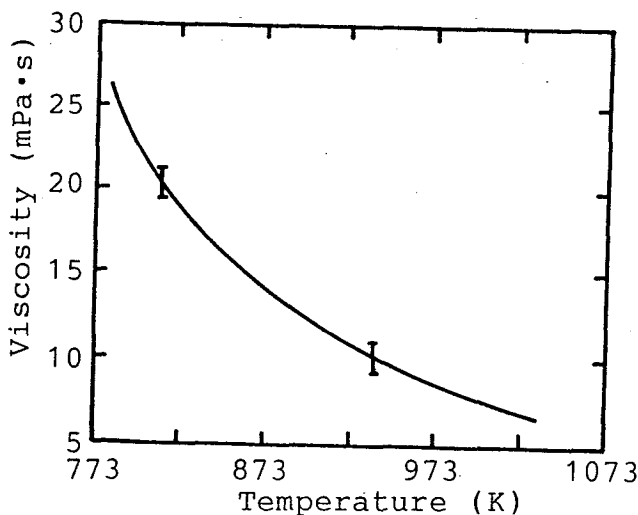


Fig. 3-9. Viscosity of molten Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 as a function of temperature.

にアルメル・クロメル熱電対を直接挿入し、振動の振幅と同時に、試料の温度測定を行った。Fig. 3-9にその測定結果を示す。本測定結果の妥当性を検討することは、比較するデータがないので困難であるが、粘度の温度変化は妥当な結果と考えられる。

このように蒸留水あるいは最近製鋼過程などで使用されているような低粘度液体の場合でも、振幅測定の精度および装置定数を小さくして測定の感度を高めることによって、振動片粘度計による粘度測定が可能となる。

3・5・3 測定精度

振動片粘度計の精度は振幅測定の精度と振動駆動部分の安定性によって決定されるが、振動片粘度計の精度を厳密に評価することは困難である。振動片粘度計は、既に述べたように粘度標準液を用いて実験的に粘度算出式を決定する、いわゆる粘度の比較測定法に基づくものであり、また液体の粘度変化の迅速測定を主な目的とするものであるので測定値のばらつきによって精度を表すのが妥当であり、また便利である。そこで本研究では、精度を測定値のばらつきによって表すことにする。

振動片粘度計は、高粘度液体(約 $10^3 \text{Pa}\cdot\text{s}$ まで)の粘度測定に適しており、高粘度液体の測定ではかなりの精度が得られる。本振動片粘度計の精度は、粘度範囲が $10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$, $5 \times 10^{-2} \sim 10^3 \text{Pa}\cdot\text{s}$ において、それぞれ $\pm 3 \sim 5\%$, $\pm 1 \sim 3\%$ 程度と考えられる。

3・6 試作した振動片粘度計の応答性に関する検討

振動片粘度計の最大の特長は瞬間的に粘度を測定できることである。この特長を生かして粘度の連続測定ができるのであるが、現実には瞬間的に振動片の振幅が変化するのではなく、粘性変化に対してある時間(応答時間)後に振幅の変化が終了する。すなわち振動片粘度計の応答性を検討することは粘度の連続測定を行う上で極めて重要であると考えられる。そこで本研究では実際に空気中から液体中へ振動片を浸漬させた場合の振幅変化を測定し、応答性を検討するとともに、計算機実験により応答性の検討を行い、振動片粘度計による粘度迅速測定ならびに連続測定の可能性について考察を行った。

3・6・1 実験的検討

空気中で振動させておいた振動片を液体中へ浸漬し、その時の振幅変化を記録した。本実験の目的からすれば、空気中の振動片を瞬時に液体中へ浸漬することが必要であるが、実際には不可能である。したがって、純粋な応答性を議論することにはならないが、これについては計算機実験で詳細に検討することが可能である。なお、振動片には一辺の長さ30mm、厚さ0.8mmのアルミナ製のものを用い、振動片の振動周波数は20Hzであった。

応答性を表わすには種々のパラメータがあるが、本実験では、粘度の連続測定を目的としているので、ステップ応答において出力が最終変化量の10~90%に変化するのに要する時間、すなわち立ち上がり時間¹³⁾によって応答性の検討を行った。Fig. 3-10に低粘度液体へ浸漬させた場合の結果を示す。いずれの場合も急激に立ち上がり、目標値を行き過ぎ最大値をとった後、徐々に減少し一定値をとる。なお、立ち上がり時間はそれぞれ3sec., 2sec.であり、許容範囲に入るまでの時間である整定時間は7sec., 11sec.である。なお、本研究における許容範囲は粘度計の精度などから $\pm 5\%$ とした。

このような結果より $10^{-2}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 程度の液体の粘度を測定する場合は10秒程度で、測定値が得られることがわかる。

Fig. 3-11に比較的高粘度($10^1\sim 10^2\text{Pa}\cdot\text{s}$ 程度)の液体の場合の結果を示す。同図よりわかるように低粘度液体の場合のような目標値からの行き過ぎは、観察されなかった。また立ち上がり時間は、それ

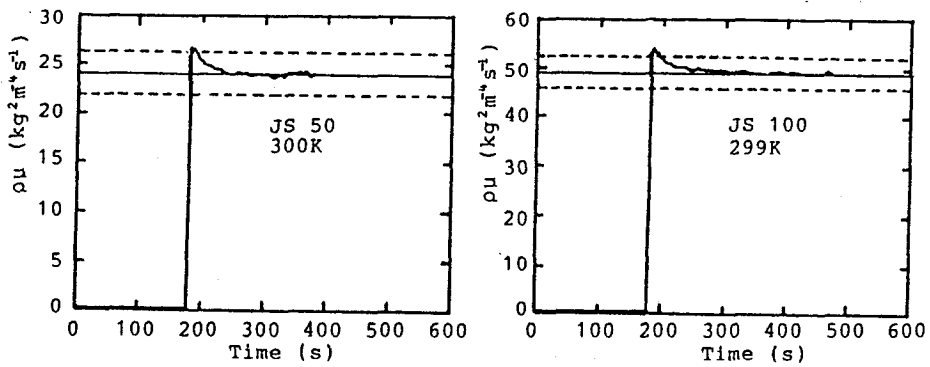


Fig.3-10. Response of the oscillating-plate viscometer.

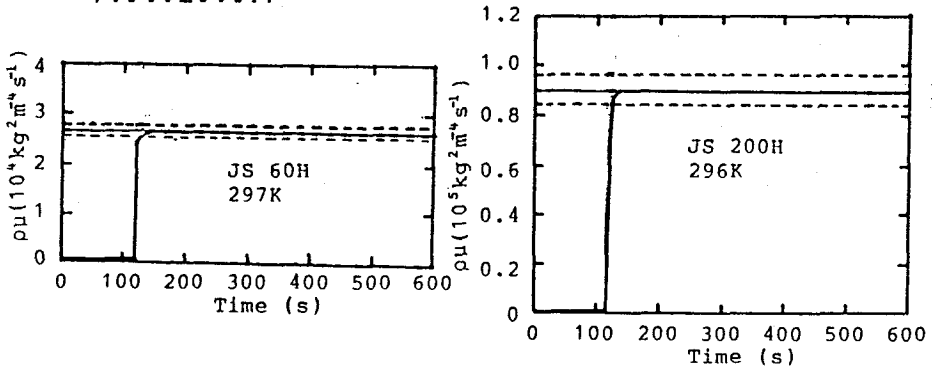


Fig.3-11. Response of the oscillating-plate viscometer.

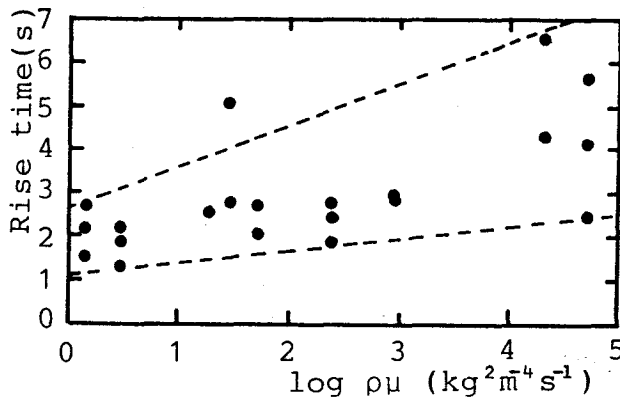


Fig.3-12. Relation between rise time and $\log \rho \mu$.

それ5sec., 6sec.であり整定時間は4sec., 5sec.であった。同様の実験を種々の粘度で行い、得られた立ち上がり時間を $\rho \mu$ の対数についてFig. 3-12に示した。前述のように本実験の場合、振動片を液体中に浸漬するのに時間を要する上、その浸漬状況も一定にはならな

い。したがって、立ち上がり時間もかなりばらついている。しかし、全体的な傾向として粘性の大きいもの程、立ち上がり時間も大きくなるようである。これは高粘度になる程、振動片を浸漬してから液体が振動片の振動によって定常に振動し始めるまでの時間が大きくなることも大きな要因の一つであると考えられる。

これらの結果より液体の粘度を測定する場合、振動片を浸漬してから10秒程度以上待てば、正確な測定値が得られることがわかる。

3・6・2 計算機実験による検討

振動片粘度計の応答性を直接実験的に検討することは、前述した理由により極めて困難である。そこで計算機実験によって振動片粘度計の応答性について検討を行った。

振動片粘度計を模式化するとFig.3-13のようになる。すなわち振動駆動装置のバネ定数を k 、機械的インピーダンスの抵抗分を R_M 、有効振動質量を m 、振動片が液体から受ける粘性抵抗を $A\sqrt{\pi f \rho \mu}$ とする。そうすれば、この振動系の振動は次のような方程式で表すことができる。

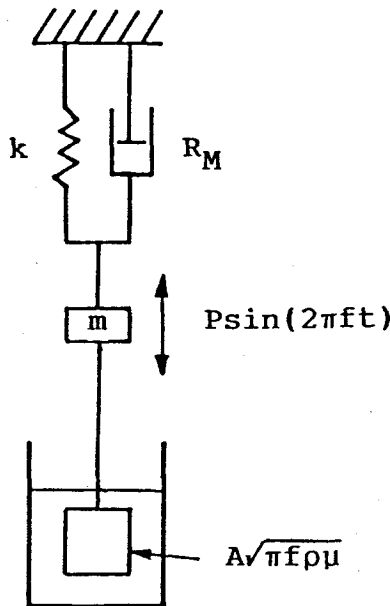


Fig.3-13. Schematic diagram of an oscillating-plate viscometer.

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + (R_M + A\sqrt{\pi f \rho \mu}) \frac{dx}{dt} + kx = P \sin(2\pi ft) \quad (3-15)$$

ここで、

m : 有効振動質量 ($7.10 \times 10^{-2} \text{ kg}$)

R_M : 機械的インピーダンスの抵抗分 ($6.08 \times 10^{-1} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

f : 共振周波数 (20.0 Hz)

k : バネ定数 ($1.12 \times 10^3 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$)

P : 駆動力の最大値 ($1.53 \times 10^{-1} \text{ N}$)

A : 振動片の両面の面積 ($1.80 \times 10^{-3} \text{ m}^2$)

x : 振動片の変位 (m)

t : 時間 (s)

(3-15)式は二階の常微分方程式であるが、Runge-Kutta法により数値解を求めることが、簡単でしかも精密な解法と考えられる。計算に用いた数値は、すべて実際の振動片粘度計の特性をよく表わすように、実測可能なものは実測値を、不可能なものは実測可能なものより推算した値を用いた。

計算結果をFig. 3-14に示した。空気中 ($\rho \mu = 0$) において、振動片の振動を開始させる。すると、振動片の共振周波数で振動させているので、 R_M とつり合うまで振幅は増大し、一定値を示す。ここで、振動片に粘性抵抗 ($\rho \mu = 1000$)を与えると振幅は減少し、やがて一定値をとるようになる。この時の振幅が目標値の10%から90%へ減少するのに要する時間を求め、立ち上がり時間を決定した。更に上述の方法によって、 $\rho \mu$ が0より種々の粘度に増大した場合の立ち上がり時間をそれぞれ求めた。Fig. 3-15に、立ち上がり時間と $\log \rho \mu$ の関係を示した。同図から明らかなように粘性が増大するに従って立ち上がり時間は減少する。また、その値は 10^{-1} sec 以下であり約1 Hz以上の粘性変動の情報が得られることがわかる¹⁴⁾。本粘度計においては、サンプリング速度が 10^{-5} sec のデータロガーを接続しているので、これらの変動を十分に記録することが可能である。また、通常の測定では、約10秒間隔でデータを記録しているが、こうして得られた粘性値の変動は、すべて有意であると考えることが可能である。

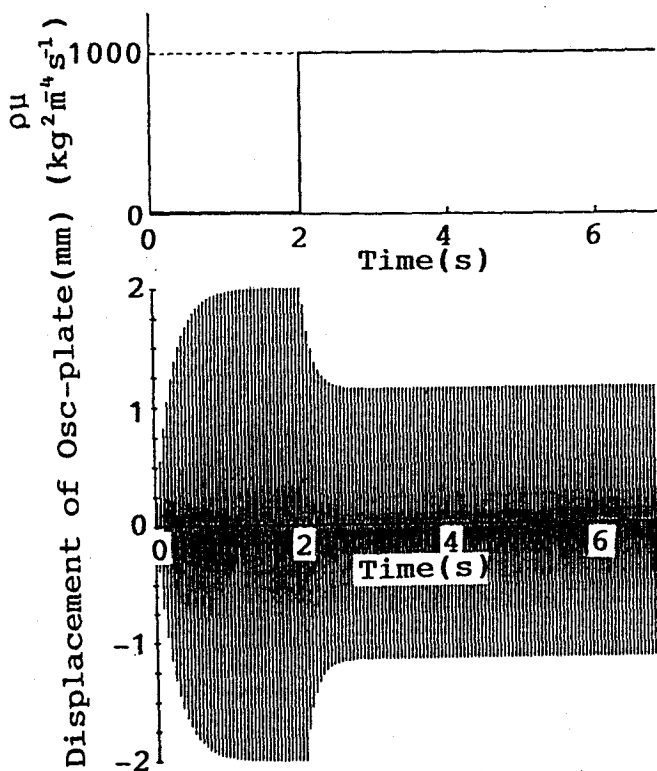


Fig.3-14. Calculated result by Rungekutta method.

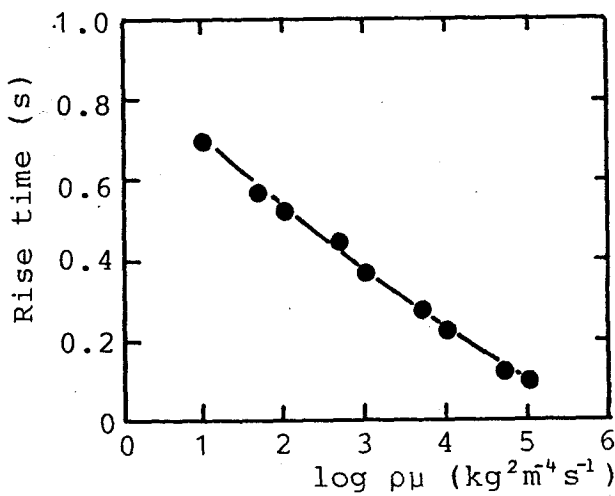


Fig.3-15. Relation between rise time and $\log \rho\mu$.

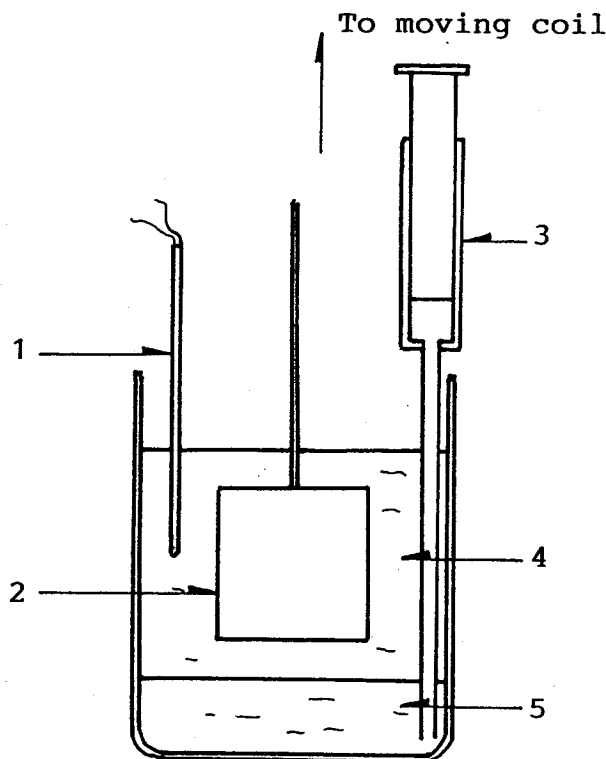
3・7 振動片粘度計による粘度連続測定に関する実験的検討

(エタノールの溶解に伴うグリセリンの粘度変化の連続測定)

ここまでの検討結果から、本振動片粘度計を用いて融体の粘度を連続的に測定できることがわかった。ここではまず、実際に組成変化に伴う液体の粘度変化を本粘度計により測定し、粘度の連続測定についての検討を行った。具体的に言えば、エタノールがグリセリン中に溶解していく過程におけるグリセリンの粘度変化を測定した。

3・7・1 実験方法ならびに装置

Fig. 3-16に実験装置の概略を示した。グリセリン200ccを入れたビーカーを恒温槽内に設置し、振動片をグリセリン中へ浸漬させて粘度を測定した。その後、注射器によりエタノールを含んだトリクロ



- | | | |
|----------------------|--------------|----------------------|
| 1. Thermistor | 3. Syringe | 5. Trichloroethylene |
| 2. Oscillating-plate | 4. Glyceline | (ethanol) |

Fig.3-16. Apparatus for measuring the plate-oscillations in glyceline during dissolution of ethanol.

ルエチレン溶液100ccを静かにビーカー底部へ注入した。グリセリンとトリクロルエチレンは相互に溶解度を持たないが、エタノールはグリセリン、トリクロルエチレンの両方に溶解するので、トリクロルエチレン中のエタノールがグリセリン中へ移行し、グリセリンの粘度が変化する。この粘度変化を本振動片粘度計により連続的に測定した。なお、振動片には一辺の長さ30mm、厚さ0.2mmのステンレス鋼製のものを用いた。

振動片粘度計によって得られる値は密度と粘度の積($\rho\mu$)であるが、粘度の変化を問題にする場合には、密度の変化は粘度の変化に比べて小さいと考えられるので、 $\rho\mu$ 値の変化は粘度 μ の変化と考えて差し支えないと考えられる。

3・7・2 実験結果

Fig. 3-17に実験結果を示す。同図から明らかなように、エタノールの溶解に伴い粘度が減少し、やがて一定値をとることがわかる。たとえば、トリクロルエチレンを製錬反応における溶融金属、グリセリンを溶融スラグとすれば、不純物であるエタノールの移行速度に関する情報が得られることがわかる。以上のように本粘度計は化学反応などに伴う融体の粘度変化の測定が可能であり、製錬反応速度などに関する情報が得られることが期待される。

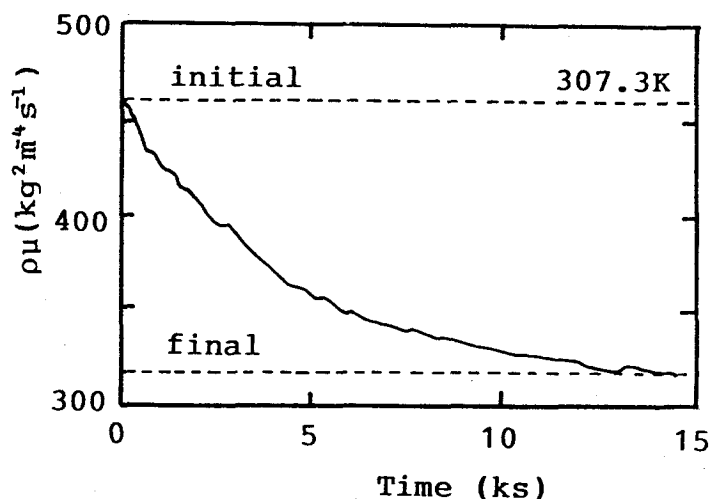


Fig. 3-17. Change in viscosity of glyceline during dissolution of ethanol.

3・8 振動片粘度計の信号偏差分離装置の特性

本振動片粘度計においては、2・3・4で述べたように不規則に流動している融体の粘度を精度良く測定するために信号偏差分離装置を接続している。ここでは、本信号偏差分離装置の性能を検討し、製錬反応などの化学反応を伴う融体の粘度測定の可能性について検討することを目的として、振動片に外乱を与えて信号処理状況を観測した。

3・8・1 バブリングされている液体による検討

純グリセリン中に振動片を浸漬させ、振動片の直下から窒素ガスを約10cc/minの流量で送り込むことによってバブリングを行い、振動片に不規則な振動を与えて信号処理状況をスペクトル解析した。Fig. 3-18にT端子、S端子、N端子からの信号の解析結果を示す。T図にはバブリングによる信号、共振周波数の振動の信号およびその高調波信号が観測されている。S図には振動片の共振周波数の振動の信号だけが観測されており、信号偏差は除去されていることがわかる。また、N図には信号偏差が観測されている(T図の共振周波数の振動の信号だけが、約40dB減衰されている。)。

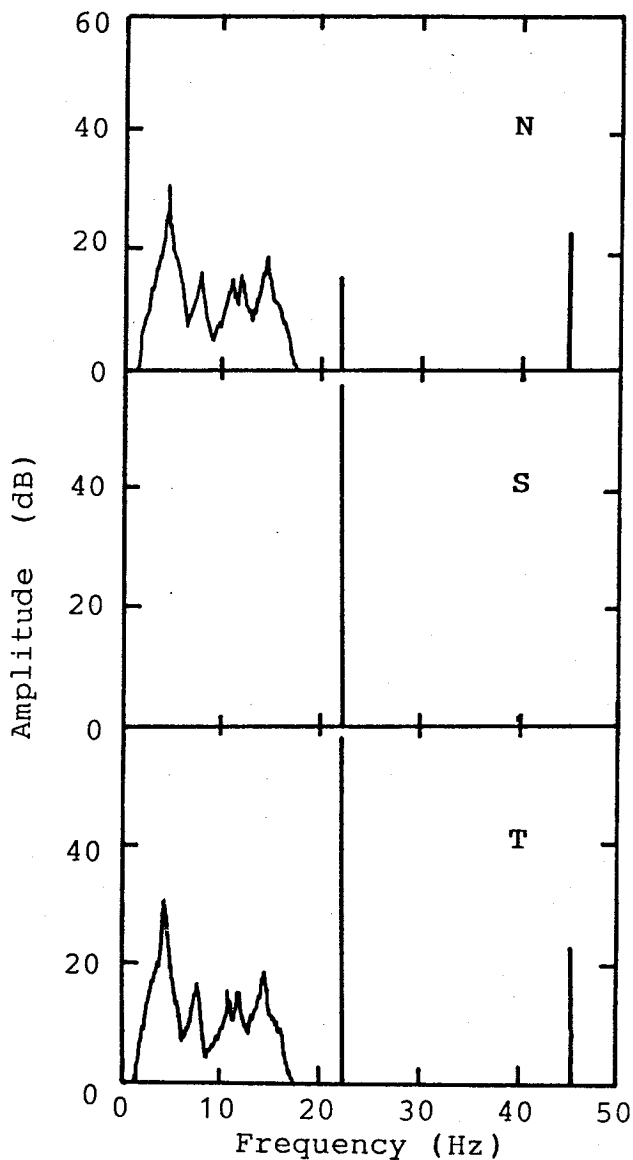
Fig. 3-19に本信号偏差分離装置を使用したときの粘度測定結果を示す。同図から明らかなように、バブリングを行うとその測定値は見掛け上10%程度高い値を示すが、本分離装置の使用によって、バブリングをしていないときの値、すなわち物性値としての $\rho\mu$ 値が得られていることがわかる。

3・8・2 高温における化学反応を伴う融体による検討

(熔融 Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 フラックスによるSn-P合金の脱りん反応)

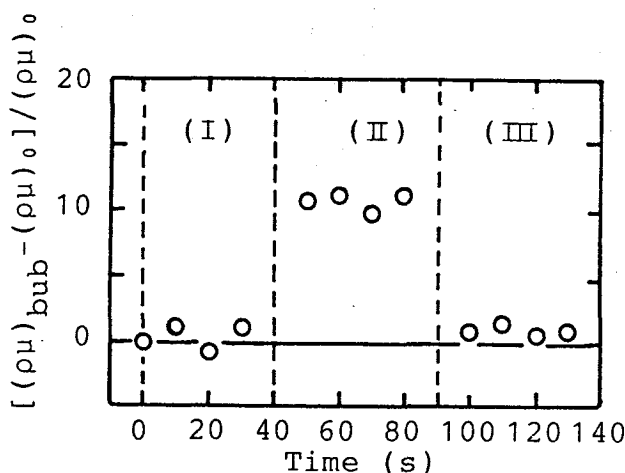
高温における化学反応を伴う融体の粘度測定への適用例として、脱りん反応に伴うフラックスの粘度変化を本振動片粘度計によって測定した。Fig. 3-20に実験装置を示す。本実験では試料の組成、質量として、Sn-4.2wt%P, 0.3kg; Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 , 0.9kgを用いた。また、反応容器には直径110mmのアルミナ製のつばを用いた。

上部のるつばで合金試料を、下部のるつばでフラックスを溶解し、それらが同一の温度になるように制御した。所定の温度に達した後、



T:direct signals from amplitude measurement system
 S:signals after passing through band pass filter
 N:noise after passing through subtracter

Fig.3-18. Frequency spectra of the signals of the plate oscillation in pure glyceline with gas bubbling.



(I): without gas bubbling

(II): with gas bubbling

(III): with gas bubbling (after passing through the signal separator)

$(\rho\mu)_{bub}$: with gas bubbling

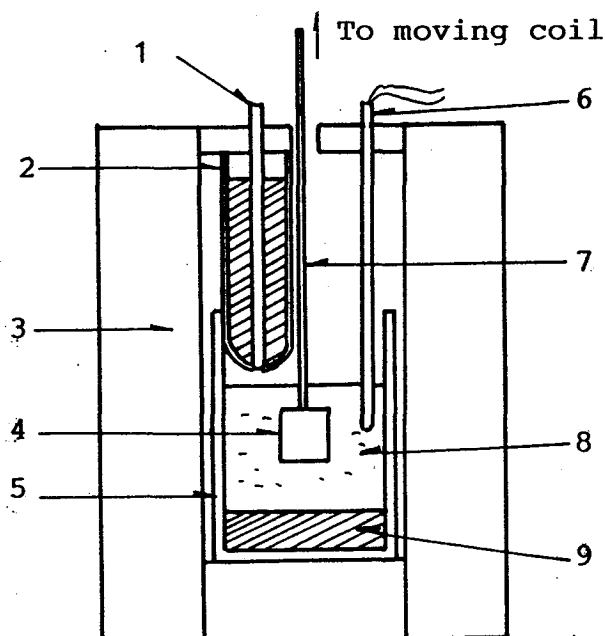
$(\rho\mu)_0$: without gas bubbling

(pure glyceline was used as a sample)

Fig.3-19. Separation of noise by the signal separator.

上部るつばのストッパを引き抜くことによって，合金試料をフラックス中へ添加し，反応を開始させた．合金添加と同時にフラックスの中央部（振動片の上端がフラックスの表面下10mmの位置）に浸漬されている振動片の振動振幅を約 3×10^3 s間にわたって測定し，自動記録させた．すなわち，脱りん反応時のフラックス中における振動片の振動振幅を瞬間的・連続的に測定して，S端子に現れる交流電圧の実効値から $\rho\mu$ 値を算出し，N端子に現れる電圧の実効値も同時に記録した．更に，振動片に働く不規則な力に関する情報を得るために，T端子にスペクトル解析器を接続し適時記録した．

Fig.3-21に測定結果を示す．同図から明らかなように，フラックス中への合金添加と同時に $\rho\mu$ 値は増大して時間に対して複雑な変化を示し，約 10^3 s経過後，その値は急激に減少し，以後ほぼ一定値を示す．また，N端子から得られる電圧も $\rho\mu$ 値に類似した時間変化を示している．N端子からの情報は，脱りん反応に伴って不規則な力が振動片に働いて振動片を複雑に振動させていることを示すも



- | | |
|----------------------------|-----------------|
| 1. Stopper | 6. Thermocouple |
| 2. Crucible (Sample shoot) | 7. Stem |
| 3. Furnace | 8. FLux |
| 4. Oscillating-plate | 9. Metal |
| 5. Crucible | |

Fig.3-20. Apparatus for measuring the plate-oscillations in molten flux with chemical reaction.

のと考えられる。この場合、振動片に付加されている不規則な力の原因としては、脱りん反応によるガスの発生、フォーミングなどが考えられる。また、 $\rho\mu$ 曲線と信号偏差曲線 (Noise 曲線) は類似した時間変化を示すが、曲線が最大値に達する時間が異なっているなど、両曲線の形に多少の相違が見られる。この両曲線における最大値の時間的ずれは反応生成物の挙動、たとえば反応生成物の移動速度などの動的な情報を表すものと考えられる。なお高調波信号の挙動は粘度に依存するので、信号偏差の中にその影響が現れてくることが考えられる。ここで、高調波信号の粘度依存性について定量的に評価することは困難であるが、振幅測定装置の精度などから、その影響を無視し得るものと考えられる。

Fig.3-22に、T 端子に接続されているスペクトル解析器から得ら

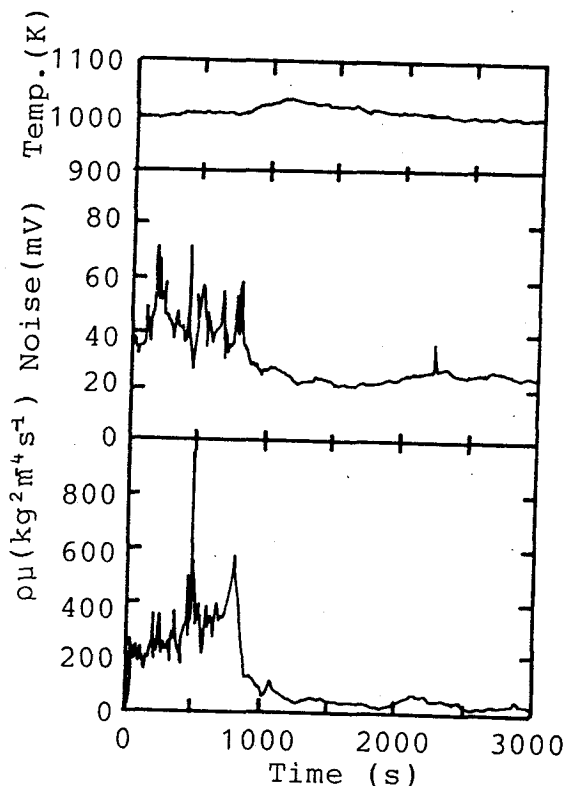


Fig. 3-21. Change of Viscosity and noise during dephosphorization reaction. (Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 , 0.9kg/Sn-4.2wt%P, 0.3kg)

れた結果を示す。なお図中の数字は、合金添加後の経過時間を表す。本実験では共振周波数は22.5Hzであるので、22.5Hzの共振周波数以外のものは信号偏差を表すが、それらは時間の経過とともに複雑に変化するのがわかる。これらの信号偏差のスペクトルはグリセリンを窒素ガスでバブリングしたときのものとかなり異なっている。このような結果は、脱りん反応による外乱の原因が単なるバブリングのようなものではないことを示しているものと考えられる。

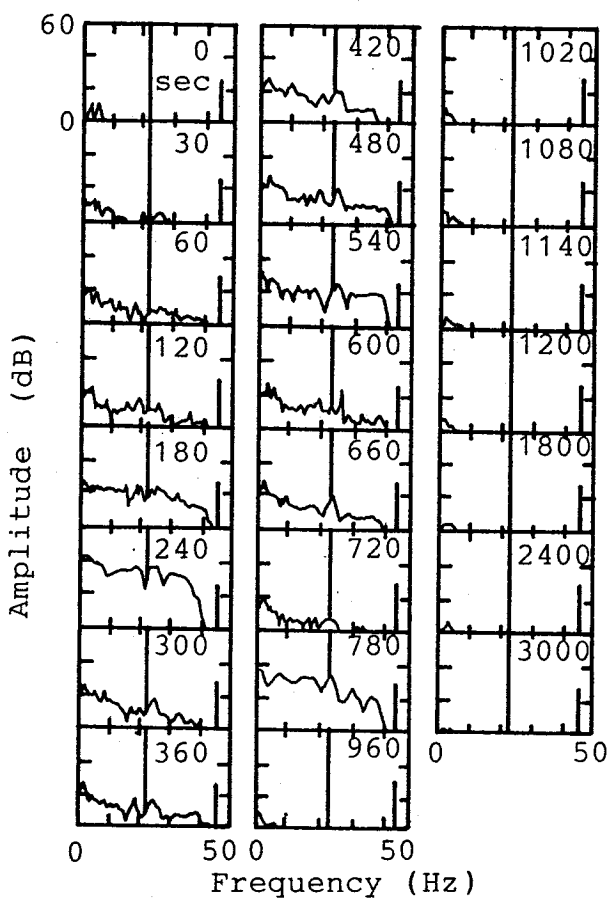


Fig.3-22. Frequency spectra of the signals of the plate-oscillations during dephosphorization reaction. (Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 , 0.9kg/Sn-4.2wt%P, 0.3kg)

試作した振動片粘度計の性能・特性に関して種々の検討を行った。まず、理論的に導出されている算出式に基づいて、粘度迅速測定の見地から、実験的な検討を加えた。その結果、(i)共振周波数は粘度($\rho\mu$)が高くなるにつれて減少する。(ii)振動片の厚さの影響およびすべりの影響のために、見掛け上振動片の面積が増加あるいは減少したとみなすことができる。すなわち、振動片の面積 A を有効面積とみなして、装置定数 K を実験的に決定すればよい。(iii)振動片の面積を目的の粘度範囲に応じて決定することによって、低粘度から高粘度までの広い範囲にわたる粘度測定が可能となる。(iv)振動片の面と試料容器の壁面との間の距離が、振動片の振動によって生ずる波の1波長程度以上であれば、壁面による反射波の影響を無視することができる。などのことが明らかになった。以上の検討結果から、理論的に導出されている算出式((3-1)式)は、本粘度計に対してかなりの精度で成立するが、試料液体の粘度に応じて共振周波数を迅速に求めることは容易ではなく、(3-1)式に従って粘度迅速測定を行うことは極めて困難であることがわかった。また、粘度迅速測定を行う場合には、粘度 $\rho\mu$ と減衰因子 θ ($f_a=f$ とする)との間の関係を実験的に決定した式を用いて、粘度あるいは粘度変化を算出するのが便利かつ妥当であり、 $f_a=f$ と置いて実験的に求めた算出式は、理論的な厳密さに欠けるが、適用粘度範囲をある程度制限すれば、実験値をよく再現することがわかった。

また、測定精度、応答性、信号偏差分離装置の特性などを検討した結果、次のような事がわかった。

(1) 本粘度計の測定精度は、粘度範囲が $10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 、 $5 \times 10^{-2} \sim 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ において、それぞれ $\pm 3 \sim 5\%$ 、 $\pm 1 \sim 3\%$ 程度と考えられる。

(2) 本装置の応答性は 10^{-1} sec であり、約1 Hz程度の粘性変動を追跡することが可能であり、10秒間隔程度で記録した値の変動は有意である。

(3) 信号偏差分離装置を接続することによって、流動している液体においても高精度な粘度測定が可能となり、また信号偏差より、液体の不規則な流動状況に関する情報が得られる。

第 4 章

振動片粘度計による 溶融塩（スラグ・ガラス）の 粘性に関する検討

4・1 緒 言

溶融珪酸塩などを含む広義の溶融塩は、金属工業や化学工業にとって極めて有用な材料として使用されているが、最も単純なものでも2成分からなる融体であり、厳密な研究方法(液体論)に従ってその性質・特性を検討することは容易ではなく、ことに金属製錬などの実用に供されている溶融塩の多くは、多成分から構成されているので、その性質・特性については不明な点が多い。

溶融塩は、各成分間の相互作用によって一般に複雑な網目構造やクラスターを形成し、溶融塩に特有の性質・挙動を示すと考えられる。換言すれば、溶融塩の特徴的な性質・挙動は、主として網目構造(本研究ではクラスターも含めて網目構造と呼ぶ)に起因するものであり、溶融塩の性質・特性を解明することは、取りも直さず網目構造に関する詳細な情報を得ることに帰着すると考えられる。しかしながら、網目構造については、従来、定性的な議論は頻繁になされているものの定量的な議論はほとんどなされていない。

そこで本章では、溶融塩の網目構造を定量的に評価するための基礎資料を得ることを目的として、振動片粘度計を用いて、従来、網目構造を有するとされている B_2O_3 の粘度を測定し、続いて B_2O_3 に対して各種の酸化物を2mol%添加したことに因る粘度変化を測定した。そして模型理論の立場から、本測定結果を含めて溶融塩の粘性に関する考察を行い、その特性を明らかにし、溶融塩の網目構造を定量化するための粘度から得られるパラメータ M^* を導入した。続いて、各種溶融塩(スラグ・ガラス)について、そのパラメータ M^* と網目構造に深く関与すると考えられる陽イオン・陰イオン間引力、塩基度および製錬反応能力を表すサルファイドキャパシティとの関係について検討を加えた。更に、陽イオン・陰イオン間引力とパラメータ M^* の間の関係を用いて、溶融塩(スラグ・ガラス)の粘度を推算する方法について検討を行った。

4・2 振動片粘度計による B_2O_3 基2元系酸化物融体の粘度測定

4・2・1 実験方法ならびに装置

試料には、 B_2O_3 (市販の試薬一級)および B_2O_3 に対する添加用の酸化物として ZnO 、 PbO (いずれも市販の試薬特級)、 SiO_2 (市販の試薬一級)、 BaO (純度90%)、 Na_2O (純度98%)を用いた。試料の質量は、全て0.2kg程度となるように配合調整した。なお、 B_2O_3 の純度は95%程度であり、不純物として硫化物(SO_4)、 Pb などの重金属、 Fe (以上の全量0.1wt%以下)およびかなりの水分が含まれているので、測定に先立って試料中の水分の除去に努めた。すなわち所定の組成に配合調整した試料を多孔質マグネシア製のつぼ(内径55mm ϕ ×105mm)内に充填し、約473Kの温度において約8時間保持することによって脱水を行い、直ちにその試料を加熱、溶解した。

最高測定温度(1273K)に到達後、組成の均一化および脱水を行うために試料を十分に攪拌し、更に約2時間一定温度に保持した。続いて振動片を試料液体中に浸漬して、振動振幅が約 10^3 s間にわたって変化しないことを確認した後、冷却速度約 $2 \times 10^{-2} K \cdot s^{-1}$ の冷却過程において粘度測定を行った。なお試料の加熱には2珪化モリブデン電気炉を用い、試料温度の測定には試料液体中に挿入したPt-30Rh/Pt-6Rh熱電対により行った。また、振動片には一辺の長さ20mm、厚さ0.2mmのステンレス鋼製のものを使用した。

4・2・2 実験結果

B_2O_3 および B_2O_3 基2元系酸化物融体の粘度測定結果をFig.4-1～Fig.4-5に示す。なお振動片粘度計の場合、直接測定される量は粘度と密度の積であるので、粘度を求めるには密度値が必要であり、本報では、Shartsisら¹⁵⁾の密度測定値あるいはその内挿値を用いた。

これらの図に示した測定値の再現性を検討するために、全ての試料を新たに作製して粘度の再測定を行ったが、それらは上述の測定誤差の範囲内で一致した。なお、試料中の水分に関しては、上述の処理を行った場合、過去の研究報告¹⁶⁾から考えると、0.4wt%以下であると推定される。また、実験終了後のるつぼには溶損等は全く認められなかった。

Fig.4-1に、 B_2O_3 単純塩の粘度測定結果を、またFig.4-2に本測定

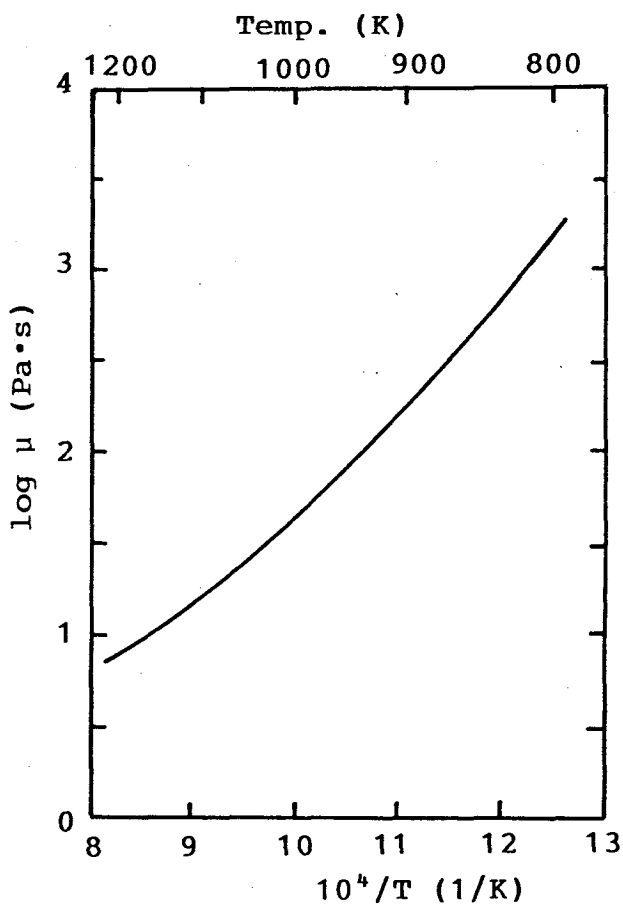
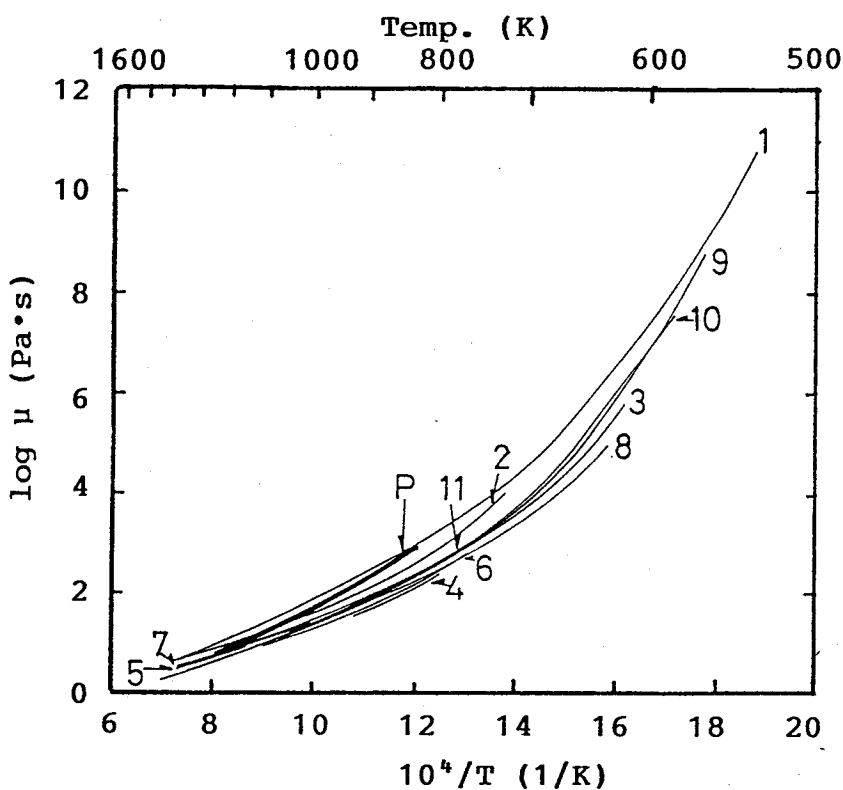


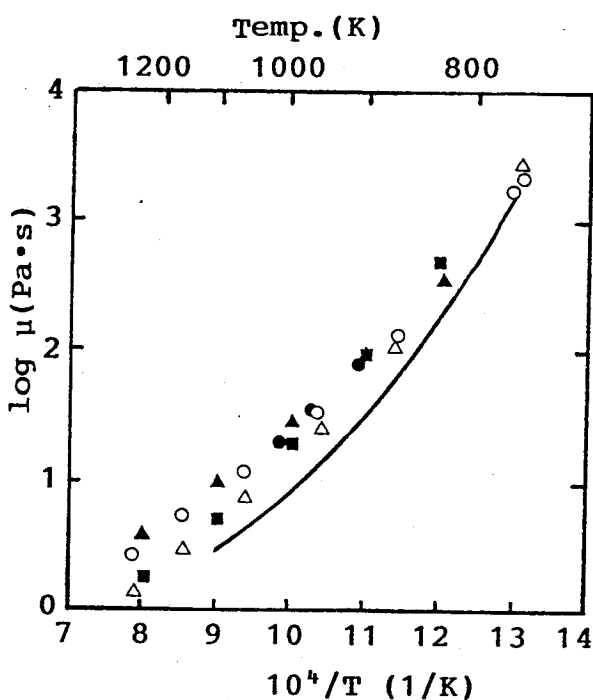
Fig.4-1. Viscosity of molten B₂O₃ as a function of temperature.



- | | |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| P. Present work | 6. Li et al ²²⁾ |
| 1. Parks, Spaght ¹⁷⁾ | 7. Riebling ²³⁾ |
| 2. Shartsis et al ¹⁸⁾ | 8. Imaoka, Yamazaki ²⁴⁾ |
| 3. Dietzel, Brückner ¹⁹⁾ | 9. Napolitano et al ²⁵⁾ |
| 4. Kruh, Stern ²⁰⁾ | 10. Riebling ²⁶⁾ |
| 5. Mackenzie ²¹⁾ | 11. Toyuki, Imaoka ²⁷⁾ |

Fig. 4-2. Comparison of viscosity data for molten B_2O_3 .

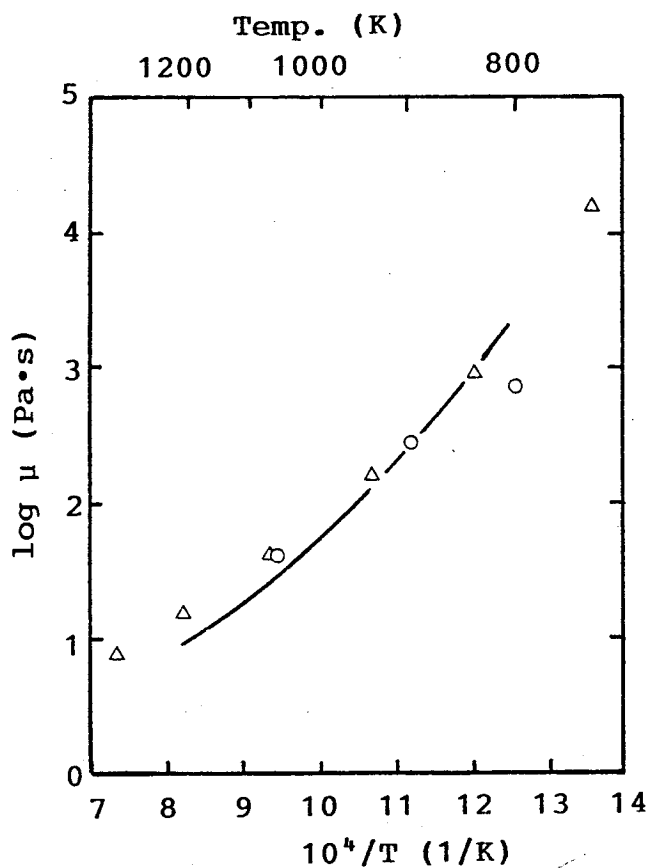
結果を他の測定者の結果^{17) - 27)}と併せて示す。Fig. 4-2から明らかなように、本測定値と従来の測定値は かなり一致していることがわかる。Fig. 4-3に、 B_2O_3 -2mol% Na_2O の粘度測定結果を、他の測定者の結果^{18) 20) 22) 28)}と併せて示す。本測定値は他の測定者の結果よりも多少低いことがわかる。



- | | |
|-------------------------------|---------------------------------|
| — $B_2O_3-2\text{mol}\%Na_2O$ | ● $B_2O_3-2.8\text{mol}\%Na_2O$ |
| Present work | Kruh, Stern ²⁰⁾ |
| ○ $B_2O_3-1\text{mol}\%Na_2O$ | ▲ $B_2O_3-1\text{mol}\%Na_2O$ |
| △ $B_2O_3-3\text{mol}\%Na_2O$ | ■ $B_2O_3-3\text{mol}\%Na_2O$ |
| Shartsis et al ¹⁸⁾ | Li et al ^{22) 28)} |

Fig.4-3. Viscosity of molten $B_2O_3-2\text{mol}\%Na_2O$ as a function of temperature.

Fig.4-4に、 $B_2O_3-2\text{mol}\%SiO_2$ の粘度測定結果を、他の測定者の結果^{29) 30)}と併せて示す。同図から明らかなように、それらは良く一致していることがわかる。なお、その他の系については、組成および測定温度が本研究のそれらとほぼ一致しているものは未だ報告されていないようである。



— B₂O₃-2mol%SiO₂ Present work
 ○ B₂O₃-2.3mol%SiO₂ Lentjeva²⁹⁾
 △ B₂O₃-2.17mol%SiO₂ Brückner, Navaro³⁰⁾

Fig.4-4. Viscosity of molten B₂O₃-2mol%SiO₂ as a function of temperature.

Fig.4-5に、本研究で測定した6種類の試料に対する結果をまとめて示す。同図から明らかなように、B₂O₃-2mol%PbO, B₂O₃-2mol%BaOについては測定温度範囲が比較的狭いので、厳密な評価は困難であるが、各系の粘度は非Arrhenius的な温度変化を示していることがわかる。

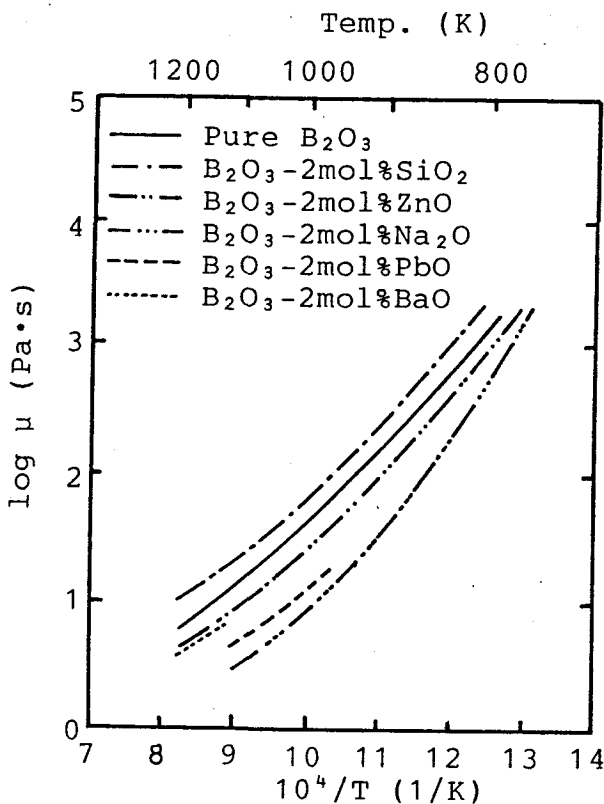


Fig. 4-5. Viscosities of molten binary borates as a function of temperature.

Fig. 4-6に、 B_2O_3 単純塩の粘度に対する見掛けの活性化エネルギー H_a の温度変化を示す。なお同図中のプロットは、連続測定によって得られた粘度の温度変化曲線、すなわちFig. 4-1から算出した各温度における H_a の値を示す。同図から明らかなように、見掛けの活性化エネルギーは、温度の逆数に対して直線的に変化しているのが認められる。

熔融 B_2O_3 の粘度の本測定結果は、次式で表される。

$$\mu = 0.103 \exp(5.17 \times 10^7 / RT^2) \quad (\text{in Pa}\cdot\text{s}) \quad (4-1)$$

液体金属のような単原子分子から構成されている系の場合には、粘度の温度変化は良い近似でArrheniusの式に従うことが知られており³¹⁾、 B_2O_3 系融体の粘度に関するこのような非Arrhenius的挙動は、網目構造を形成する液体の著しい特徴と言える。

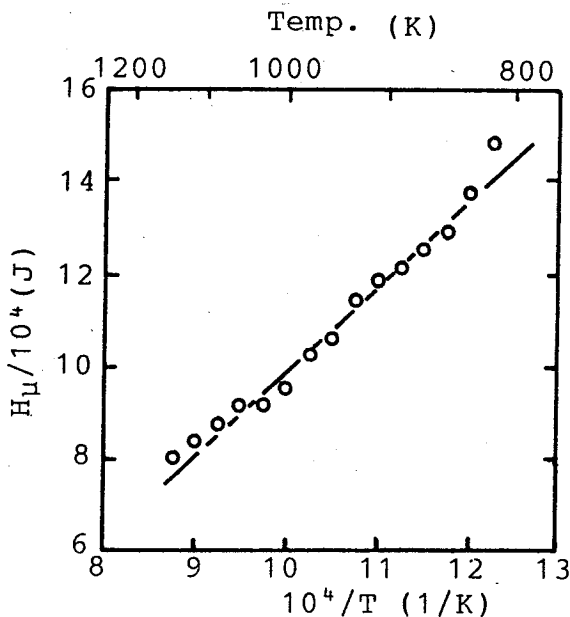


Fig. 4-6. Activation energy of viscosity for molten B_2O_3 .

ここで B_2O_3 の粘度に及ぼす各酸化物の効果について検討する。
 B_2O_3 単純塩を基準にして考えると、同図から明らかなように、 B_2O_3 に比べて酸性度が高い SiO_2 を添加すると、同一温度における粘度は高くなり、一方 B_2O_3 に比べて酸性度が低い Na_2O 、 PbO 、 ZnO 、 BaO を添加すると、同一温度における粘度は、低くなることがわかる。また、その効果は Na_2O が最も大きく、以下 PbO 、 BaO 、 ZnO の順であり、このような結果は、これらの酸化物の酸性→塩基性の相対的強さの順³²⁾、すなわち $SiO_2 \rightarrow B_2O_3 \rightarrow ZnO \rightarrow PbO \rightarrow BaO \rightarrow Na_2O$ と、ほぼ一致することがわかった。(ただし PbO と BaO の順は一致しない)。

さて、珪酸塩などを含む広義の熔融塩の特性は、主として網目構造に因るとの観点に立てば、網目構造を定量的に論ずることが重要である。本測定結果からも明らかなように、粘性は構造に敏感な物性であるから、粘度に基づいて網目構造を定量化することが可能と考えられる。しかしながら、熔融塩の音速、熱伝導度も重要な物性ではあるが、それらと網目構造との関係については、従来検討されていないので、次に、この問題について検討を加えるとともに、粘度と網目構造との関係について、更に、検討を加えることにする。それによって、熔融塩の諸物性ならびに熔融塩の性質・特性に關す

る理解が深まり、また網目構造を定量的に論ずるのに有効な手掛かりが得られると考えられる。

4・3 熔融塩の粘度，音速，熱伝導度の特徴

熔融塩の網目構造を解明するためには，網目構造が形成されていない単分子あるいは単原子分子液体に対する式に基づいて議論を進める必要がある。そこで，本研究では，単分子(単原子分子)液体について良い近似で成り立つ模型理論あるいは経験則の立場から導出された粘度，音速，熱伝導度に関する式を熔融塩に対して適用し，それらの式からの偏倚量を明らかにすることによって網目構造に関する検討を加える。なお，本研究では熔融スラグ・ガラスを含む広義の熔融塩を対象にしており，熔融スラグ(熔融塩)はイオン性融体として広く一般に認められている。しかしながら，熔融スラグは完全に解離しておらず，解離の程度を考慮して議論を進めると取り扱いが煩雑になるとともに，合理的に数値を評価することが困難な，すなわち任意に調節し得るパラメータを導入することになると考えられる。そこで本研究では，粘性に関与する運動の場合は，ある程度解離しているイオンでも，隣接する陽・陰イオンは相対的に強い相関を持って，あたかも分子のような挙動を示すと考えることにする。なお分子は，時には，原子あるいはイオンを表す。

4・3・1 熔融塩の音速

単純な液体の融点における音速 U_m は，次式で表されることが古くから知られている³³⁾³⁴⁾。

$$U_m = k_u \left(\frac{T_m}{M} \right)^{1/2} \quad (4-2)$$

ここで， k_u は比例定数， T_m は融点， M は分子量を表す。なお，添え字 m は融点における値を表す。

熔融塩に対する(4-2)式の関係を，Fig. 4-7に示す。同図から明らかなように，比例定数を $16 (\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \text{kg}^{1/2} \text{K}^{-1/2} \text{mol}^{-1/2})$ とすることによって，多数の熔融塩に対して(4-2)式が近似的に成り立つことがわかる。すなわち網目構造を形成しない典型的なイオン性液体と考えられるハロゲン化アルカリに対しても，また強い網目構造を形成する代表的な熔融塩と考えられる B_2O_3 ³⁵⁾， SiO_2 系³⁶⁾ ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$) および ZnCl_2 に対しても，(4-2)式が近似的に成立することがわかる。なお，Fig. 4-7の結果によると，ハロゲン化アルカリと他の熔融塩

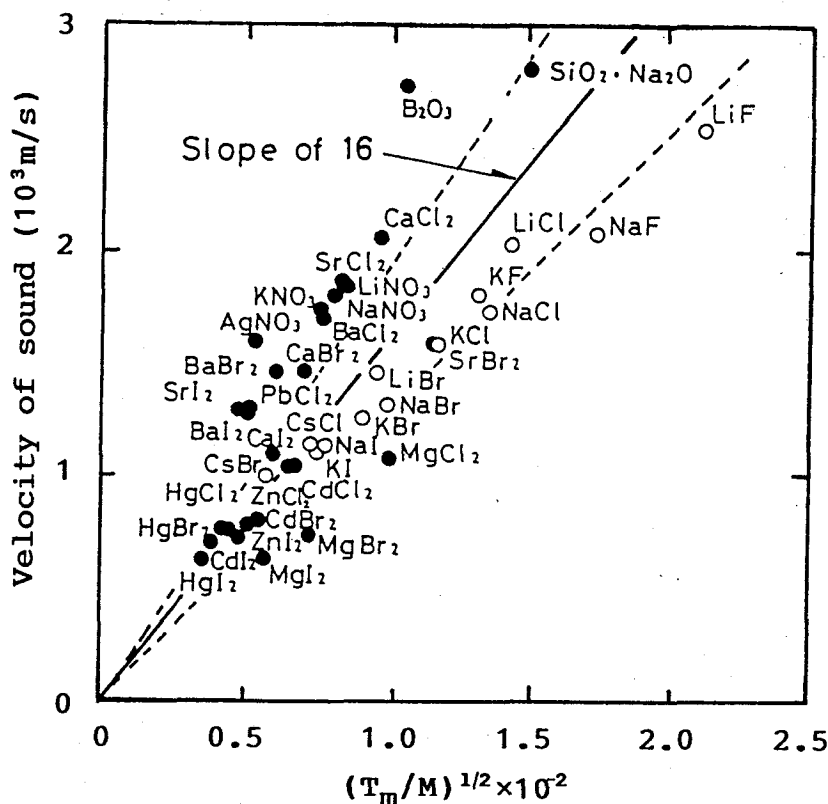


Fig.4-7. Velocities of sound in molten salts as a function of $(T_m/M)^{1/2}$. Dashed lines denote $\pm 20\%$ error band.

○:Alkali halides

とは異なったグループを作っているようにも見える。しかしながら、単原子分子である液体金属の音速が、約 $26(\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \text{kg}^{1/2} \text{K}^{-1/2} \text{mol}^{-1/2})$ なる比例定数 k_u を有し³⁷⁾、ハロゲン化アルカリ以外の溶融塩すなわち B_2O_3 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ などのグループに属すること、また、網目構造を形成する ZnCl_2 がハロゲン化アルカリのグループに属することなどを考えると、Fig.4-7の結果を網目構造を形成しないグループと形成するグループに分類することは困難である。50~60%以内の k_u 値の相違を議論するためには、各データの精度に関する詳細な検討ならびに液体分子のポテンシャルエネルギーなどを考慮した厳密な理論の展開が必要と考えられるが、いずれも現在のところ極めて困難な問題と思われる。また、数十%程度の k_u 値の相違は、網目構造の問題ではなく、液体分子間に働く力の種類の相違に因るこ

とも考えられる。

以上、粗い議論に基づいた検討結果ではあるが、溶融塩の音速は、一定の質量(分子量)を持った粒子の振動運動によって主として支配される物性であり、網目構造を敏感には反映しない物性と考えることができる。

4・3・2 溶融塩の熱伝導度

非金属単分子液体の融点における熱伝導度 λ_m は、次式で与えられる³⁴⁾。

$$\lambda_m = k_\lambda \frac{U_m}{V_m^{2/3}} \quad (4-3)$$

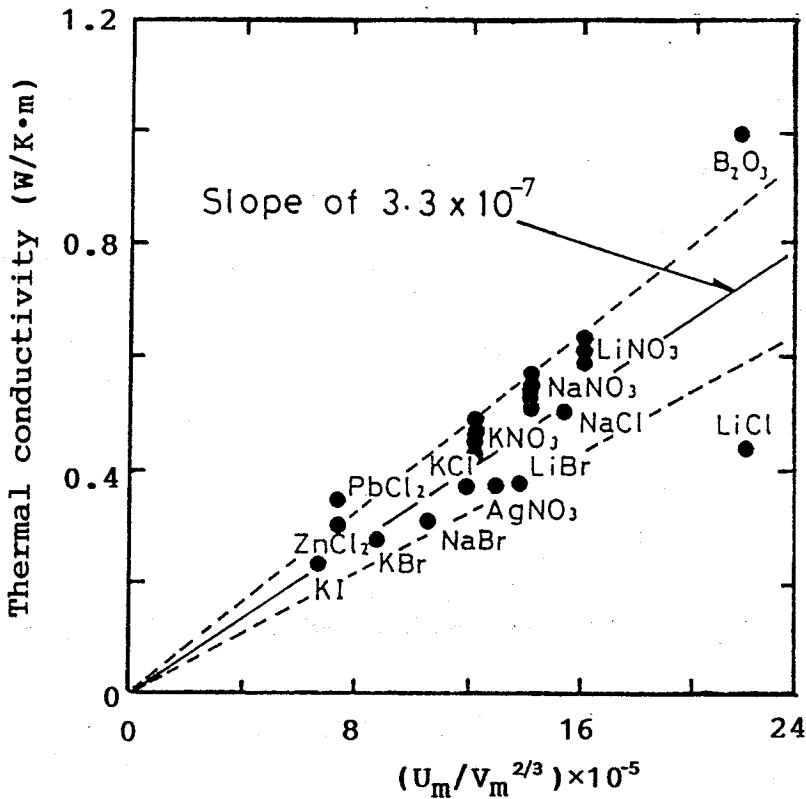


Fig.4-8. Thermal conductivities of molten salts as a function of $U_m/V_m^{2/3}$. Points linked by a vertical line represent different experimental values for single salt. Dashed lines denote $\pm 20\%$ error band.

ここで、 k_λ は比例定数、 V_m は分子容を表す。

熔融塩に対する(4-3)式の関係をFig. 4-8に示す。同図から明らかなように、比例定数を $3.3 \times 10^{-7} (\text{m}^2 \text{s}^{-2} \text{kg} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-2/3})$ とすることによって、網目構造を形成する B_2O_3 ³⁸⁾および ZnCl_2 に対してもハロゲン化アルカリなどと同様に(4-3)式が近似的に成り立つことがわかる。なお、 NaCl の λ_m の値には $0.5 (\text{W/m} \cdot \text{K})$ ³⁶⁾を採用したが、 $0.9 \sim 1 (\text{W/m} \cdot \text{K})$ なる値も報告されている^{38) 39)}。

以上の検討結果から、熔融塩の熱伝導度も音速と同様に、網目構造を敏感には反映しない物性と考えることができる。

4・3・3 熔融塩の粘度

単分子液体の融点における粘度 μ_m は、次式で与えられる⁴⁰⁾。

$$\mu_m = k_u \frac{(M T_m)^{1/2}}{V_m^{2/3}} \quad (4-4)$$

ここで、 k_u は比例定数を表す。なお、単原子分子の場合は、比例定数を $1.8 \times 10^{-7} (\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \text{kg}^{1/2} \text{K}^{-1/2} \text{mol}^{-2/3})$ とすることによって、(4-4)式が良い近似で成立することが知られている^{41) 42)}。粘性は分子(原子、イオン)の運動量輸送現象であるから、液体金属に対して伝導電子を直接考慮する必要がなく、液体アルゴンと同様に液体金属の場合も比例定数を $1.8 \times 10^{-7} (\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \text{kg}^{1/2} \text{K}^{-1/2} \text{mol}^{-2/3})$ とした(4-4)式が成り立つ⁴²⁾。

種々の熔融塩^{43) 44)}に対する(4-4)式の関係を、Fig. 4-9に示す。同図から明らかなように、ハロゲン化アルカリに関しては、単分子液体に対するものと同一の関係式が近似的に成立することがわかる。一方、他の熔融塩に関しては、比例定数を $1.8 \times 10^{-7} (\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \text{kg}^{1/2} \text{K}^{-1/2} \text{mol}^{-2/3})$ とした(4-4)式の関係から不規則に偏倚しているが、特に、網目構造を形成するといわれている B_2O_3 、 ZnCl_2 、 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ の場合には、著しい偏倚を示している。

以上の検討結果から、熔融塩の粘度は熱伝導度や音速の場合に比べて、網目構造を敏感に反映する物性と考えることができる。なお、音速および熱伝導度は網目構造を全く反映しない物性とは考えられないが、それらと網目構造との関係を明らかにするためには、高精度の測定データと厳密な理論的検討が必要と思われる。網目構造を形成する融体の粘度は高く、単分子液体に対して成り立つ式からの

をパラメータとする単純な表式ではあるが、液体分子の振動数に対する厳密な式は提出されておらず、液体分子の振動数を評価するためにはかなり粗い近似式であるLindemannの式⁴⁶⁾⁻⁴⁸⁾が用いられているので、彼らの式から算出される粘度、熱伝導度もまたかなり粗い近似値である。しかしながら、Andradeの粘度の式と押田の熱伝導度の式を組み合わせることによって、分子の振動数が消去され、かつ次のような簡単な粘度と熱伝導度との間の関係式が得られる⁴⁹⁾。

$$\frac{\mu_m}{\lambda_m} = \frac{M}{3R} \quad (4-5)$$

ここで、 R は気体定数を表す。なお、(4-2)(4-3)および(4-4)式を組み合わせることによって、次のような式が得られる。

$$\frac{\mu_m}{\lambda_m} = \frac{M}{(k_\lambda k_v/k_u)} \quad (4-6)$$

ここで、(4-5)式と(4-6)式を比較すると

$$\frac{k_\lambda k_v}{k_u} = 3R \quad (4-7)$$

が得られる。(4-7)式の左辺の値は $29(\text{J/mol}\cdot\text{K})$ であるから、(4-7)式が近似的に成り立つことがわかる。比例定数 k_v 、 k_λ は種々の溶融塩の測定値を用いて経験的に決定された値であるが、(4-7)式が近似的に成立するので、それらは近似的に単分子液体に対する値と見なすことができる。

溶融塩に対する(4-5)式の関係を図4-10に示す。同図から明らかなように、ハロゲン化アルカリについては、(4-5)式の関係が比較的良い近似で成り立つが、 B_2O_3 、 ZnCl_2 、 $\text{SiO}_2\cdot\text{Na}_2\text{O}$ などについては図4-9の結果と同様に、同関係から著しい偏倚を示すのがわかる。Andradeの式および押田の式は、いずれも網目やクラスタを形成しない単分子あるいは単原子液体を対象とし、分子論的模型理論に基づいて導出された式である。したがって、(4-5)式が成立する液体は一応、単分子あるいは単原子液体と考えることができ、一方(4-5)式から偏倚する液体は単分子状態ではなく、網目を形成している液体と考えることができる。図4-10の結果によると、単分子液体に対する定数すなわち $(1/3R)$ の傾きから偏倚する溶融塩は、そ

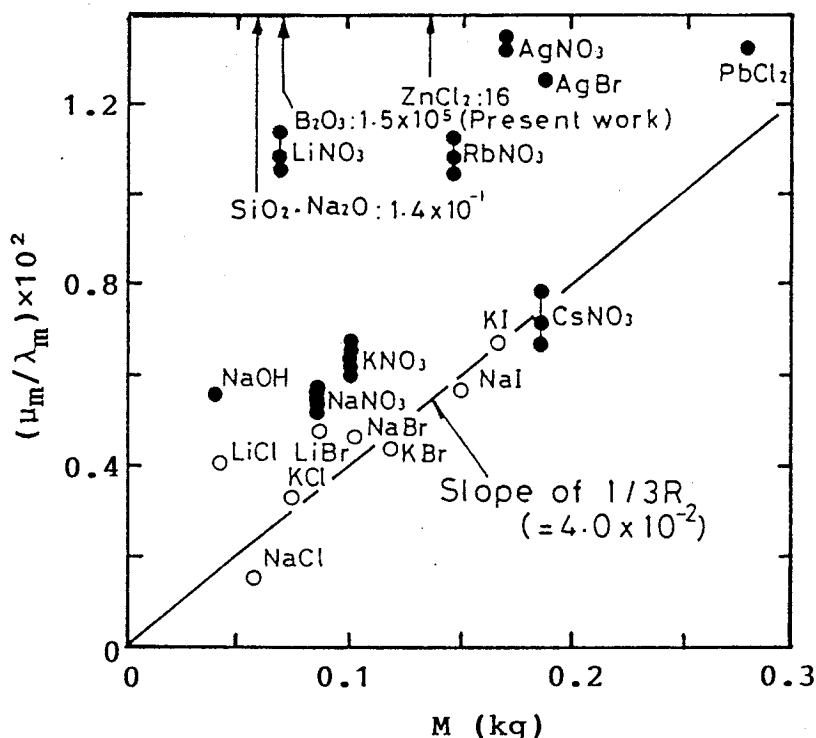


Fig.4-10. Ratio of viscosity to thermal conductivity vs. formula weight M . Points linked by a vertical line represent different experimental values for single salt.

○:Alkali halides

の傾きの左上方にプロットされているので、多少形式論的ではあるが、それらの分子量 M が大きくなったものとすれば、それらの熔融塩に対してもハロゲン化アルカリと同様に (4-5) 式が成立することになる。すなわち、網目構造が形成されているので、分子量が増加し、分子が移動あるいは拡散し難くなり、換言すれば、粘度が高くなったと見なすことができる。以上のように考えれば、(4-5) 式からの偏倚量は、網目構造の強さあるいは広がりを表す尺度とみなすことができる。

4・4 溶融塩(スラグ・ガラス)の網目構造を表示する1つのパラメータ M^*

液体の性質について厳密な理論的検討を加えることを目的とすれば、液体論に従って議論を進める必要がある。しかしながら、現在の液体論においては厳密さを重視すれば、対象とし得る液体は限られたものとなり、一般に多成分から構成されている溶融スラグなどの性質・特性を液体論に従って厳密に定量的な議論を行うことは極めて困難である。そこで、ここでは液体論を背景とした、半経験的な立場から、溶融スラグの網目構造について検討を加えることにする。

さて、4・3で述べたように、網目構造を形成している、すなわち Fig.4-9, Fig.4-10において直線から偏倚している液体中の分子は、単分子状態で存在している液体中の分子に比べて、移動し難く、そのような状態では見掛け上分子の質量が増加したと見なすことができる。しかも強い網目構造が形成されている程、あるいは広範囲に広がった網目構造が形成されている程、個々の分子は移動し難く、すなわち分子の見掛けの質量が増加し、これが巨視的には高い粘性となって表れると考えられる。ここで更に解析的に考えると、網目構造を形成している液体の粘度を次の2つの部分に分けることができる。すなわち粘度を分子が質量と大きさを有することに因る部分と、分子間力に因る部分とに分けて考えることができる。これらのうちで質量と大きさに因る部分は、剛体球から成る液体の粘度を表し、このような場合には網目構造は形成されない。この質量と大きさに因る寄与は、粘性や拡散のような動的性質の特徴である。網目構造は、複雑な分子間力によって形成される。網目構造は4・3・4で述べたように溶融スラグの粘度 μ と、熱伝導度 λ から(4-5)式によって評価できると考えられるが、熱伝導度のデータは比較的少なく、その測定も技術的に困難な点が多い。そこで、そのスラグが網目構造を形成せず、すなわち単分子から構成されていると考えた仮想的な液体の粘度 μ_0 を定義し、それと実測された粘度 μ とを比較することによって、網目構造に起因する粘度を評価することにする。

ここで、仮想的な液体の粘度 μ_0 を算出するために、同一種類の質量 m の単分子で構成されている液体を考えると、その粘度 μ_0 は次式で与えられる⁵⁰⁾。

$$\mu_0 = \frac{8\pi}{9} \nu_0 P(T) m \rho^2 \int_0^a g(r) r^4 dr \quad (4-8)$$

ここで、 $\nu_0 P(T)$ は液体分子の振動数、 ρ は数密度、 $g(r)$ は2体分布関数、 a は $g(r)$ の第1ピークと第2ピークの間の最小値までの距離を表す。

(4-8)式の導出において、分子の大きさは陽に考慮されてはいないが、分子の直径を σ とすれば、 $\rho \approx 1/\sigma^3$ が成り立つので、(4-8)式は剛体球から成る単分子液体の粘度を与えるものと見なすことができる。

(4-8)式は実在の液体の中では単分子である純金属の粘度に対して良く成り立ち、融点において

$$\mu_0 = 1.8 \times 10^{-7} \frac{(M \cdot T_m)^{1/2}}{V_m^{2/3}} \quad (4-9)$$

となり、Andradeの式(4-4)式に一致する⁴⁰⁾⁵⁰⁾。なお、金属原子を直径 σ の剛体球とすれば、 $V_m^{2/3} = 4.4 N_A^2 \sigma^2$ 、(N_A :アボガドロ数)なる関係が成り立つことが知られている⁵¹⁾。

2種類の単分子から成る液体に対しては、(4-8)式を拡張した式が提出されているので、それによって2元系の粘度 μ_0 を算出することができる⁵²⁾。更に、同様の考えに従って、3・4元系の粘度式を導出することも可能である。

さて、(4-8)式およびそれを多元系に拡張した式を用いて粘度を算出するためには、液体分子の振動数、2体分布関数の値などが必要である。しかしながら理論計算によってそれらの値を求めることは極めて複雑であり、また正確な数値を算出することは實際上ほとんど不可能なので、液体分子の振動数については表面張力の測定値を用いて算出された値、また2体分布関数については回折実験から得られた値が使用されている。本研究において必要な μ_0 は、対象とする溶融スラグの分子量(formula weight)、数密度および融点を有する仮想的な単分子液体の粘度であるので、(4-8)式を用いて μ_0 を算出することは、現在のところほとんど不可能である。

しかしながら、次の半経験式は、単原子分子液体である純金属液体に対して良い近似で成り立ち、換言すれば(4-8)式と良い一致を示し、かつ既知の物理量で定式化されているので、これを用いて

μ_0 値を算出することができる⁵¹⁾。

$$\mu_0 = 1.8 \times 10^{-7} \frac{(m N_A T_m)^{1/2}}{v_m^{2/3}} \cdot \frac{\exp(H_u/RT)}{\exp(H_u/RT_m)} \quad (4-10)$$

$$H_u \equiv 5.06 T_m^{1.2}$$

ここで R は気体定数を表す。

上式は純物質 (1 成分系) に対する式であるが、剛体球分子から成る混合液体の粘度は、粗い近似として、加成性が成り立つと考えられるので、多成分系の μ_0 には構成成分の粘度の加成性から算出される値を用いるものとする。さて、分子間引力によって網目構造が形成され、液体中の分子は前述のようにその質量 m が見掛け上増加して m^* になったような挙動を示すと仮定し、すなわち網目構造が形成されたことに因る液体の高粘度化は、(4-5) 式、Fig. 4-10 に示したように全て見掛けの分子量の増加に帰着すると仮定すれば、実測される溶融スラグの粘度 μ は次式のように表すことができる。

$$\mu = 1.8 \times 10^{-7} \frac{(m^* N_A T_m)^{1/2}}{v_m^{2/3}} \cdot \frac{\exp(H_u/RT)}{\exp(H_u/RT_m)} \quad (4-11)$$

すなわち、実測される溶融スラグの粘度 μ と仮想的単分子液体の粘度 μ_0 との比、換言すれば (4-9) 式と (4-10) 式の比を求めると、次式が得られる。

$$\left(\frac{\mu}{\mu_0} \right)^2 = \frac{m^*}{m} \equiv M^* \quad (4-12)$$

なお、 m^* および M^* は温度に依存するパラメータであり、 M^* は無次元量である。

(4-12) 式のパラメータ M^* は、 $M^* \geq 1$ なる値を有し、融体中の分子が単分子の状態で全く網目構造を作っていない場合は、 $M^* = 1$ 、すなわち $\log M^* = 0$ となる。また、上述の考察によると、(4-12) 式によって算出される M^* は複雑な分子間引力に因って形成される網目構造を表示する一つのパラメータであり、その値は網目の強さあるいは広がりによって異なると考えられる。したがって、 M^* は溶融スラグ中の陽イオン・陰イオン間引力、塩基度、更には製錬反応能力を表すサルファイド・キャパシティなどとの間に相関があると予測される。

4・5 陽イオン・陰イオン間引力とパラメータ M^* との関係

陽イオンと陰イオンの間の引力 (P) は、次式で与えられる⁵³⁾。

$$P = \frac{Z^+ \cdot Z^-}{a^2} \quad (4-13)$$

ここで Z^+ , Z^- は陽イオンおよび陰イオンの原子価, a はイオン間距離を表す。

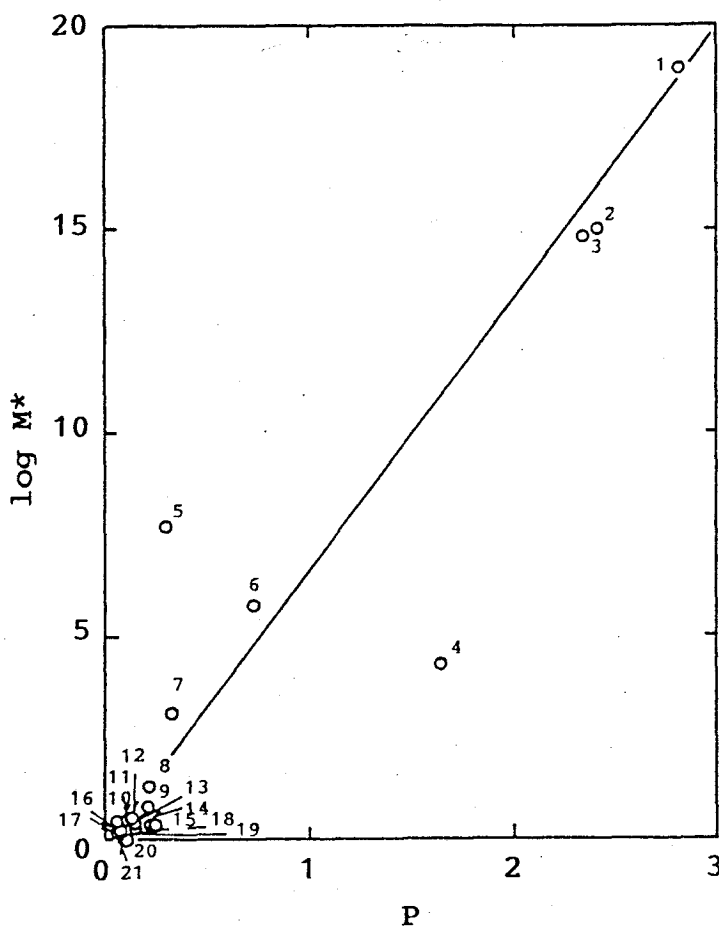
多元系に対しては, P を次のように定義する。

$$P = \frac{\sum (Z_i^+ n_i^+ N_i P_i)}{\sum (Z_i^- n_i^- N_i)} \quad (4-14)$$

ここで, Z_i^+ , Z_i^- は成分 i の陽イオンおよび陰イオンの原子価, n_i^+ , n_i^- は成分 i を構成している陽イオンおよび陰イオンの数, N_i は成分 i のモル分率, P_i は成分 i の陽イオン・陰イオン間引力を表す。

一般に, P の値が大きいもの程, 強い網目構造を形成しやすく, また P の序列は酸→塩基の序列と対応する⁵³⁾。一方, 分子動力学などに基づいた計算機シミュレーションにおいて, 陽イオン・陰イオン間引力すなわちクーロン力とある種の反発ポテンシャルからなるペアポテンシャルを用いることによって, 珪酸塩融体の構造や物性をかなりの精度で再現できることが明らかにされている^{54) 55)}。以上のような点を考えると, P はスラグなどの構造や物性を論ずる際の重要なパラメータと考えられる。

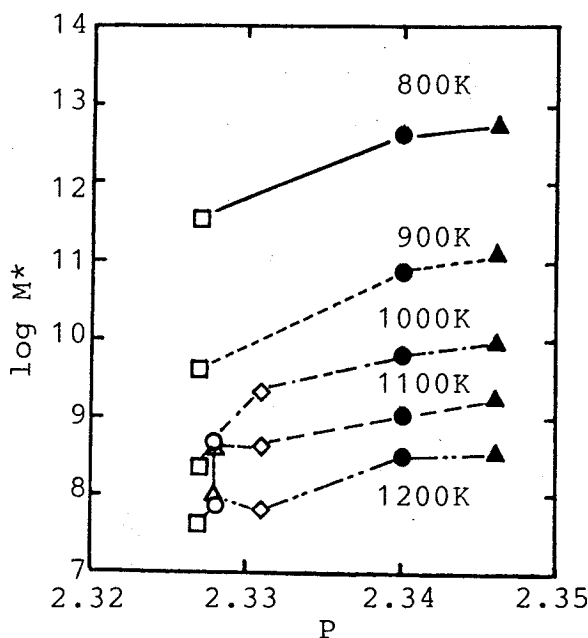
Fig. 4-11 に融点における純物質についての $\log M^*$ を計算し, P との関係を示す。 $ZnCl_2$, Al_2O_3 を除いて, P が大きいほど $\log M^*$ が大きくなり, それらの間に明らかに相関が認められる。 $ZnCl_2$ がこれらの関係から偏倚しているのは, 他の塩に比べて錯イオン形成傾向が非常に強いことに因ると考えられる。 Al_2O_3 については, 両性酸化物的な性質に因るものと考えられる。なお, P は任意の物質について簡単に計算できるため, Fig. 4-11 の関係を用いれば M^* を通じて融点における粘度の概算が可能である。



1. SiO_2	6. BeF_2	11. AgBr	16. KCl	19. NaCl
2. GeO_2	7. BiCl_3	12. LiI	17. KI	20. NaBr
3. B_2O_3	8. PbBr_2	13. LiCl	18. LiBr	21. NaI
4. Al_2O_3	9. PbCl_2	14. CdBr_2	AgCl	
5. ZnCl_2	10. AgI	15. CdCl_2	KBr	

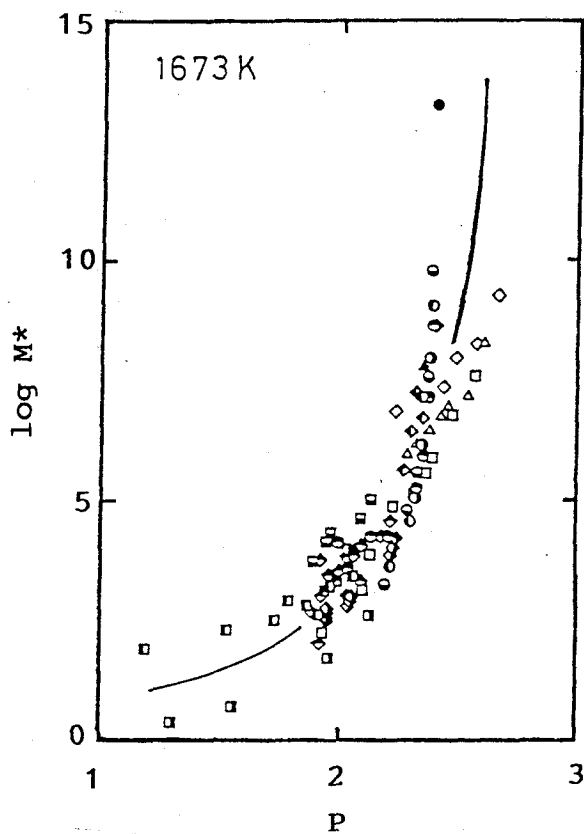
Fig. 4-11. Relation between P and $\log M^*$ at their melting points.

Fig. 4-12はFig. 4-5の結果より計算して得られた値を示したものであり、Fig. 4-11と同様の傾向が見られる。



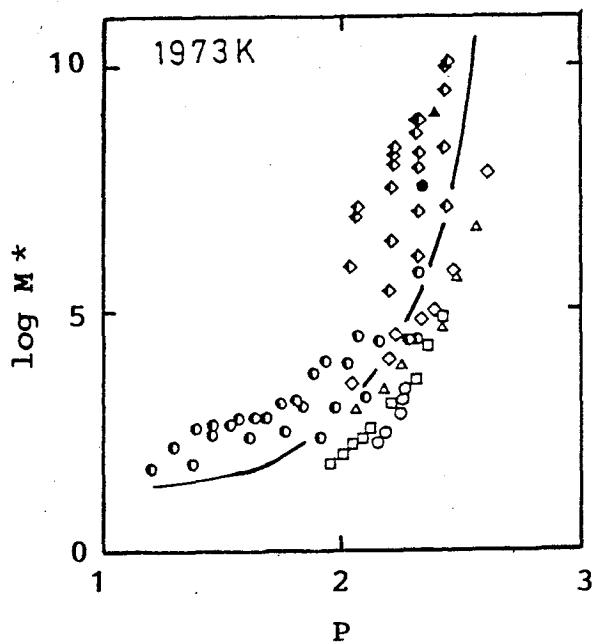
● pure B_2O_3 □ B_2O_3 -2mol% Na_2O
 ▲ B_2O_3 -2mol% SiO_2 ○ B_2O_3 -2mol% PbO
 ◇ B_2O_3 -2mol% ZnO △ B_2O_3 -2mol% BaO
 Fig.4-12. Relation between P and log M*
 for molten binary borate.

Fig. 4-13およびFig. 4-14に、各種のスラグやガラスに対するlog M*とPとの関係を示す。また、それらの組成範囲をTable 4-1およびTable 4-2に示す。なお、 Al_2O_3 を含んだ系のPの値は、 Al_2O_3 の配位数(6または4配位)によって多少異なるが、 Al_2O_3 の配位数の相違によってFig. 4-13, Fig. 4-14に示したlog M*とPとの関係が影響を受けるものではない。したがって、本研究では Al_2O_3 の配位数を6としてPの値を算出した。これらの図から、log M*とPとの間には、明らかに相関関係が存在するのが認められる。ここで、特



- | | | |
|--------------------------------|--------------------------------------|--|
| ▲ B_2O_3 ^{56) 57)} | □ SiO_2-Li_2O ⁵⁹⁾ | ◇ $CaO-MgO-SiO_2$ ⁶²⁾ |
| ● GeO_2 ⁵⁸⁾ | △ SiO_2-Na_2O ⁵⁹⁾ | ■ $CaO-SiO_2-TiO_2$ ⁶³⁾ |
| ○ GeO_2-Li_2O ⁵⁸⁾ | ◇ SiO_2-K_2O ⁵⁹⁾ | ■ $Al_2O_3-CaO-SiO_2-CaF_2$ ⁶⁴⁾ |
| ○ GeO_2-Na_2O ⁵⁸⁾ | ■ $FeO-SiO_2$ ⁶⁰⁾ | ◇ $Al_2O_3-CaO-FeO-Fe_2O_3-$ |
| ○ GeO_2-K_2O ⁵⁸⁾ | ■ $CaO-Fe_2O_3-SiO_2$ ⁶¹⁾ | $MgO-SiO_2$ ⁶⁴⁾ |
| ○ GeO_2-Rb_2O ⁵⁸⁾ | ◇ $Al_2O_3-MgO-SiO_2$ ⁶²⁾ | |

Fig.4-13. Relation between P and log M*.



- B_2O_3 ^{56) 57)} □ SiO_2-CaO ⁶⁵⁾ ● $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ ⁶⁵⁾
 ▲ GeO_2 ⁵⁸⁾ △ SiO_2-SrO ⁵⁹⁾ ◆ $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ ⁶⁶⁾
 ○ SiO_2-MgO ⁵⁹⁾ ◇ SiO_2-BaO ⁵⁹⁾

Fig.4-14. Relation between P and log M*.

Table 4-1. Composition ranges and symbols of slags in figures 4-13, 4-15 and 4-18.

Symbol	Composition range (mol%)	Ref.
▲	B_2O_3	56) 57)
●	GeO_2	58)
○	GeO_2-Li_2O (GeO ₂ :82-99, Li ₂ O:1-18)	58)
○	GeO_2-Na_2O (GeO ₂ :70-98, Na ₂ O:2-30)	58)
○	GeO_2-K_2O (GeO ₂ :68-99, K ₂ O:1-32)	58)
○	GeO_2-Rb_2O (GeO ₂ :72-100, Rb ₂ O:0-28)	58)
□	SiO_2-Li_2O (SiO ₂ :45-81, Li ₂ O:19-55)	59)
△	SiO_2-Na_2O (SiO ₂ :65-85, Na ₂ O:15-35)	59)
◇	SiO_2-K_2O (SiO ₂ :63-89, K ₂ O:11-37)	59)
■	$FeO-SiO_2$ (FeO:56-91, SiO ₂ :9-44)	60)
■	$CaO-Fe_2O_3-SiO_2$ (CaO:50-23, Fe ₂ O ₃ :50-23, SiO ₂ :0-54)	61)
◆	$Al_2O_3-MgO-SiO_2$ (Al ₂ O ₃ :5-16, MgO:4-16, SiO ₂ :39-57)	62)
◆	$CaO-MgO-SiO_2$ (CaO:9-51, MgO:7-39, SiO ₂ :39-57)	62)
■	$CaO-SiO_2-TiO_2$ (CaO:24-50, SiO ₂ :24-50, TiO ₂ :0-52)	63)
■	$Al_2O_3-CaO-SiO_2-CaF_2$ (Al ₂ O ₃ :8-12, CaO:34-45, SiO ₂ :39-52, CaF ₂ :0-12)	64)
◆	$Al_2O_3-CaO-FeO-Fe_2O_3-MgO-SiO_2$ (Al ₂ O ₃ :4-11, CaO:18-30, FeO:3-28, Fe ₂ O ₃ :0.02-0.2, MgO:7-14, SiO ₂ :36-55)	64)

Table 4-2. Composition ranges and symbols of slags in figures 4-14, 4-16 and 4-19.

Symbol	Composition range (mol%)	Ref.
●	B ₂ O ₃	56) 57)
▲	GeO ₂	58)
○	SiO ₂ -M ₂ O (SiO ₂ :49-56, M ₂ O:44-51)	59)
□	SiO ₂ -CaO (SiO ₂ :42-70, CaO:30-58)	65)
△	SiO ₂ -SrO (SiO ₂ :49-81, SrO:20-51)	59)
◇	SiO ₂ -BaO (SiO ₂ :52-85, BaO:15-48)	59)
⊙	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (CaO:23-73, Al ₂ O ₃ :0-46, SiO ₂ :0-69)	65)
◈	Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (Na ₂ O:10-35, Al ₂ O ₃ :5-28, SiO ₂ :0-69)	66)

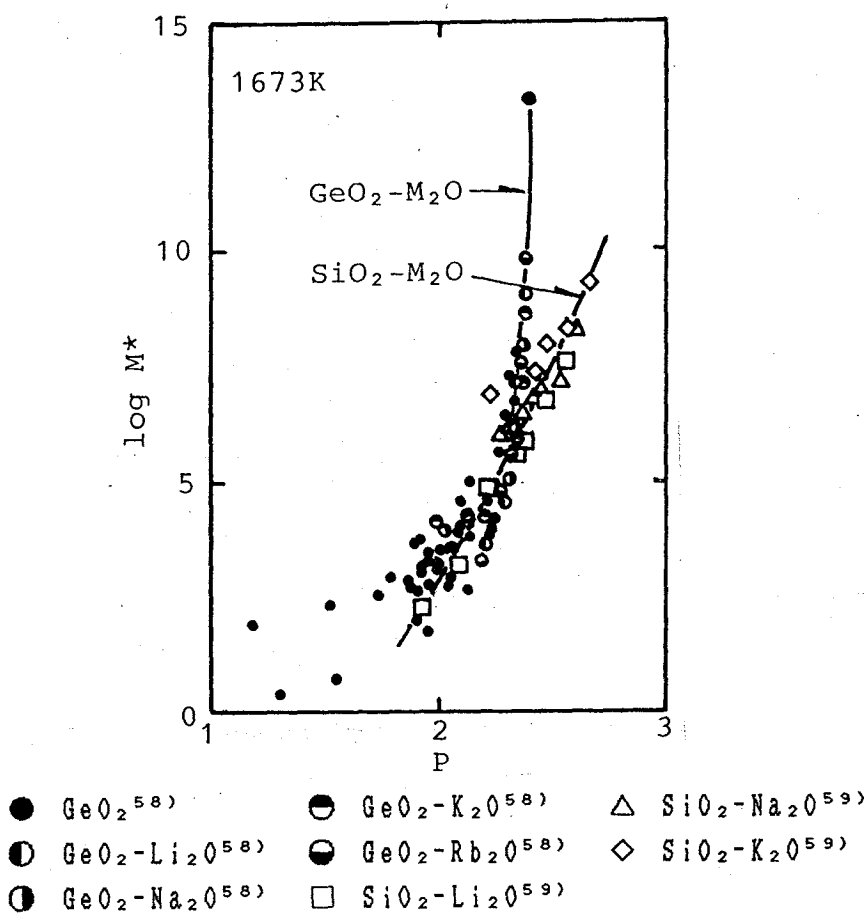
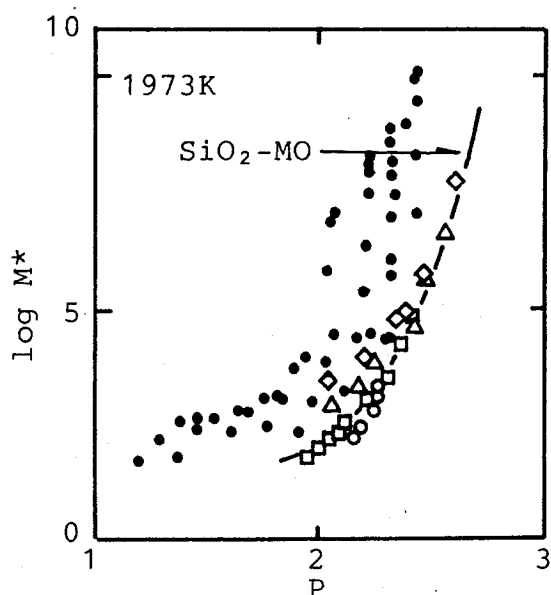


Fig.4-15. Relation between P and log M*.

定の系に着目すれば、log M*とPとの間には、良い相関関係が存在することがわかる。たとえば、Fig.4-15およびFig.4-16に示したように、GeO₂-M₂O系(M=Li, Na, K, Rb), SiO₂-M₂O系(M=Li, Na, K, Rb),

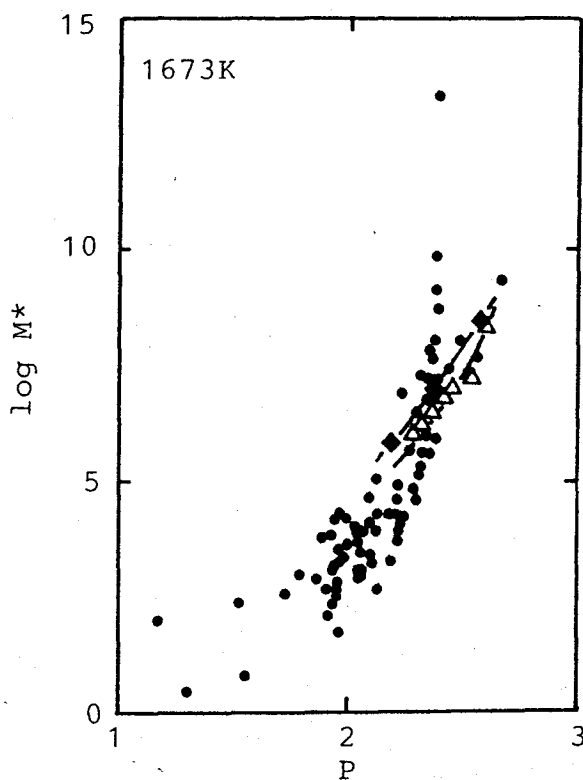


○ $\text{SiO}_2\text{-MgO}^{59)}$ $\triangle \text{SiO}_2\text{-SrO}^{59)}$
 □ $\text{SiO}_2\text{-CaO}^{65)}$ $\diamond \text{SiO}_2\text{-BaO}^{59)}$

Fig. 4-16. Relation between P and $\log M^*$.

$\text{SiO}_2\text{-MO}$ 系 ($M=\text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) については、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の種類によらず、各系のプロットを良い近似で同一曲線で表すことができる。

M^* は単純に P だけの関数として表されるものではないと考えられるので、Fig. 4-13, Fig. 4-14の $\log M^*$ と P との関係には、ある程度のばらつきが予想される。しかしながら、この問題についてはFig. 4-17に示すように、粘度測定値は測定者によって異なっているので、粘度の測定精度が向上すれば、これらのばらつきが小さくなることも期待される。なお、これらの相関関係を利用することによって、 P の計算値から M^* の値すなわち各種のスラグやガラスの粘度の概算値を求めることができる。



◆ Washburn et al⁶⁷⁾

△ Bockris et al⁵⁹⁾

Fig.4-17. Discrepancies between $\log M^*$ (viscosity) of $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ melts obtained by different workers.

4・6 光学的塩基度とパラメータ M^* 、および光学的塩基度と陽イオン・陰イオン間引力との関係

塩基度はスラグの組成、構造、物性と深く関わっている重要なパラメータであるが、塩基度の定義はいくつかあり、確立された概念ではない⁶⁸⁾⁻⁷⁰⁾。本研究では、塩基度としてDuffyとIngram⁷¹⁾が提案した電気陰性度を用いて算出するとができる光学的塩基度 $\Lambda_{cal.}$ を採用し、各種のスラグに対して $\Lambda_{cal.}$ と M^* との関係について検討を加えた。

Fig. 4-18およびFig. 4-19に、 $\log M^*$ と $\Lambda_{cal.}$ との関係を示す。

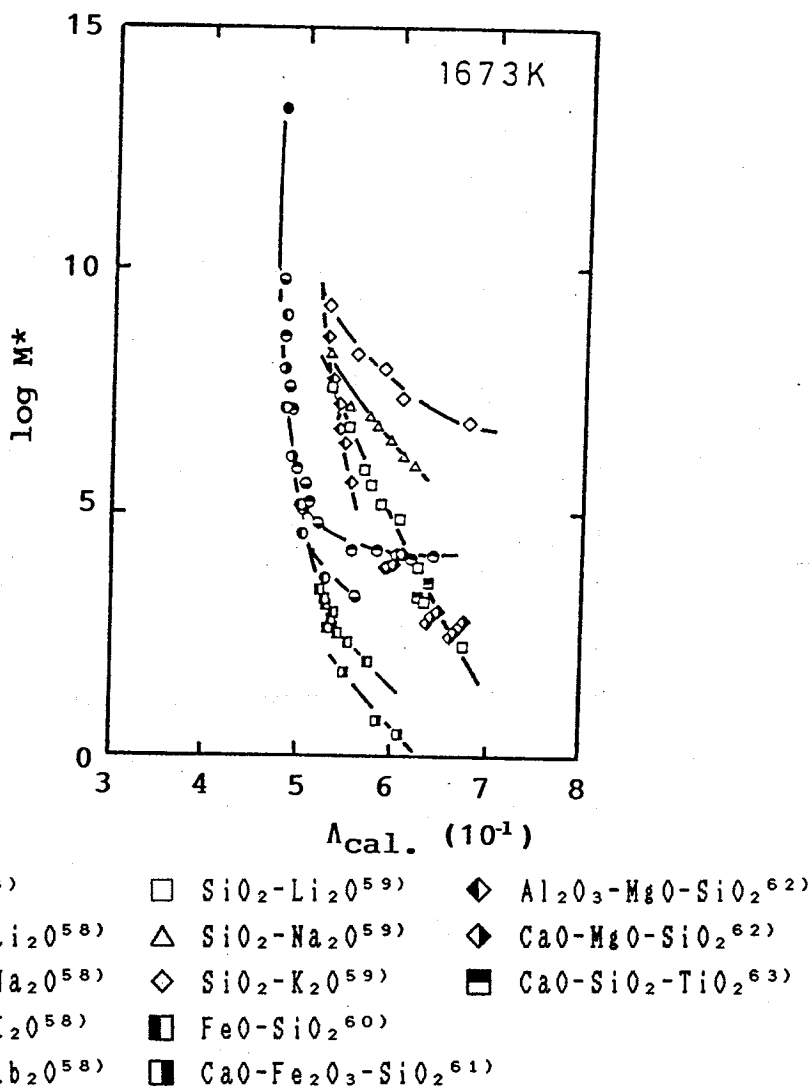
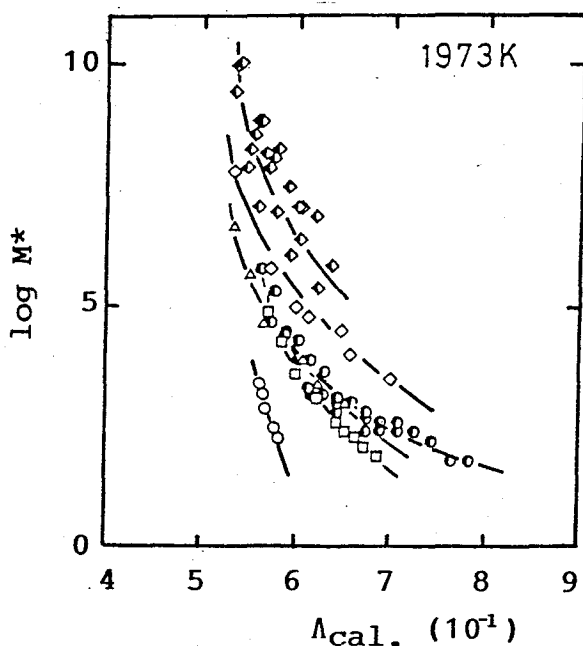


Fig. 4-18. Relation between $\Lambda_{cal.}$ and $\log M^*$.



- $\text{SiO}_2\text{-MgO}^{59)}$ $\triangle$ $\text{SiO}_2\text{-SrO}^{59)}$ $\bullet$ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2^{65)}$
 $\square$ $\text{SiO}_2\text{-CaO}^{65)}$ $\diamond$ $\text{SiO}_2\text{-BaO}^{59)}$ $\blacklozenge$ $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2^{66)}$

Fig.4-19. Relation between $\Lambda_{\text{cal.}}$ and $\log M^*$.

これらの図から明らかなように、 $\log M^*$ と $\Lambda_{\text{cal.}}$ との関係はスラグ系によって異なっているが、いずれの系についても $\Lambda_{\text{cal.}}$ の増大とともに $\log M^*$ が減少することがわかる。それぞれの系については、 $\log M^*$ と $\Lambda_{\text{cal.}}$ との関係を良い近似で一つの曲線で表すことができる。

柳ヶ瀬と森永は、規格化した酸素・陽イオン間引力 I_B と $\Lambda_{\text{cal.}}$ との間に直線関係がかなりの精度で成立することを示している⁶⁹⁾。本研究で用いている P と I_B の間には、次式が成り立つ。

$$P = \frac{1}{1.07 I_B + 0.36} \quad (4-15)$$

(4-15)式から明らかなように、 $\Lambda_{\text{cal.}}$ と I_B との間に直線関係が成立すれば、 $\Lambda_{\text{cal.}}$ と P の間にはFig.4-20の実線で示したような曲線関係が成立するはずである。 $\Lambda_{\text{cal.}}$ と P はいずれも計算値であるので、いずれの酸化物融体についても、それらの値を求めることができる。そこで、Fig.4-20に、各種の単純酸化物について $\Lambda_{\text{cal.}}$ と P との関係を示した。同図中に実線で示したように、粗い近似として

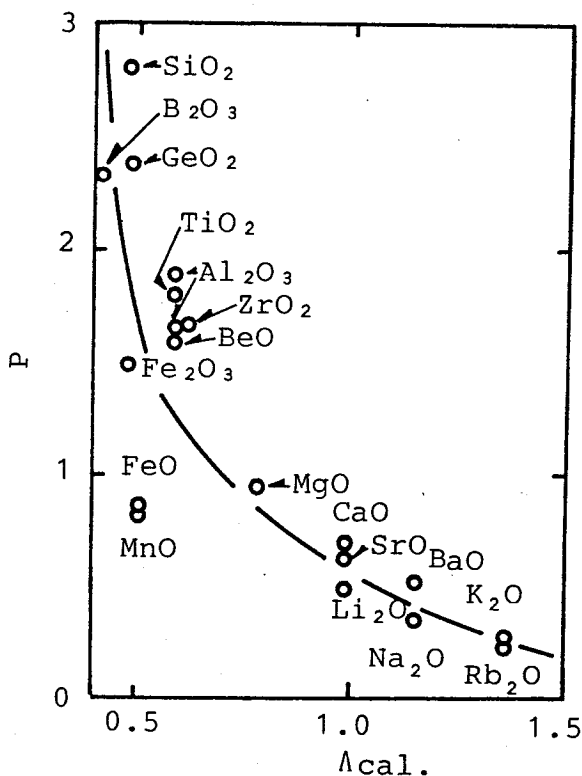


Fig. 4-20. Relation between $\Lambda_{cal.}$ and P .

は各プロットを一つの曲線でまとめることができるが、同曲線から偏倚を示す酸化物もいくつかある。いま、Fig. 4-20において任意の酸化物の組み合わせからなる2成分系を選ぶと、それらの系に対する $\Lambda_{cal.}$ と P の間には種々の関係が存在することがわかる。たとえば、 Al_2O_3 - CaO 系と Al_2O_3 - FeO 系を考えてみる。まず、 Al_2O_3 に CaO を添加すると、Fig. 4-20から明らかなように、 CaO の添加量の増加とともに $\Lambda_{cal.}$ は増大し、それに伴って P は減少する。一方、 Al_2O_3 に FeO を添加するとその増加とともに $\Lambda_{cal.}$ は減少し、それに伴って P も減少する。また、 CaO と Li_2O 、 Na_2O と BaO のように、電気陰性度が等しい酸化物の場合は当然 $\Lambda_{cal.}$ の値も等しく、そのような2元系融体では組成によらず $\Lambda_{cal.}$ は一定値をとるが、 P の値は組成とともに変化することがわかる。このように、陽イオン・陰イオン間引力と電気陰性度の関数として算出される光学的塩基度との間には一定の関係が存在せず、構成成分によって種々の関係が存在することがわかる。このようなことから、 P と $\Lambda_{cal.}$ を厳密には互換性のパラメータと考えることはできない。

4・7 サルファイド・キャパシティとパラメータ M^* との関係

サルファイド・キャパシティは製錬反応の能力を表す重要なパラメータであり、従来多くの研究がなされている⁶⁸⁾。そこで、粘度から得られたパラメータ M^* とサルファイド・キャパシティとの関係について検討を加え、その結果をFig.4-21に示す。また、それらの組成範囲をTable 4-3に示す。同図から明らかなように、CaO-MnO

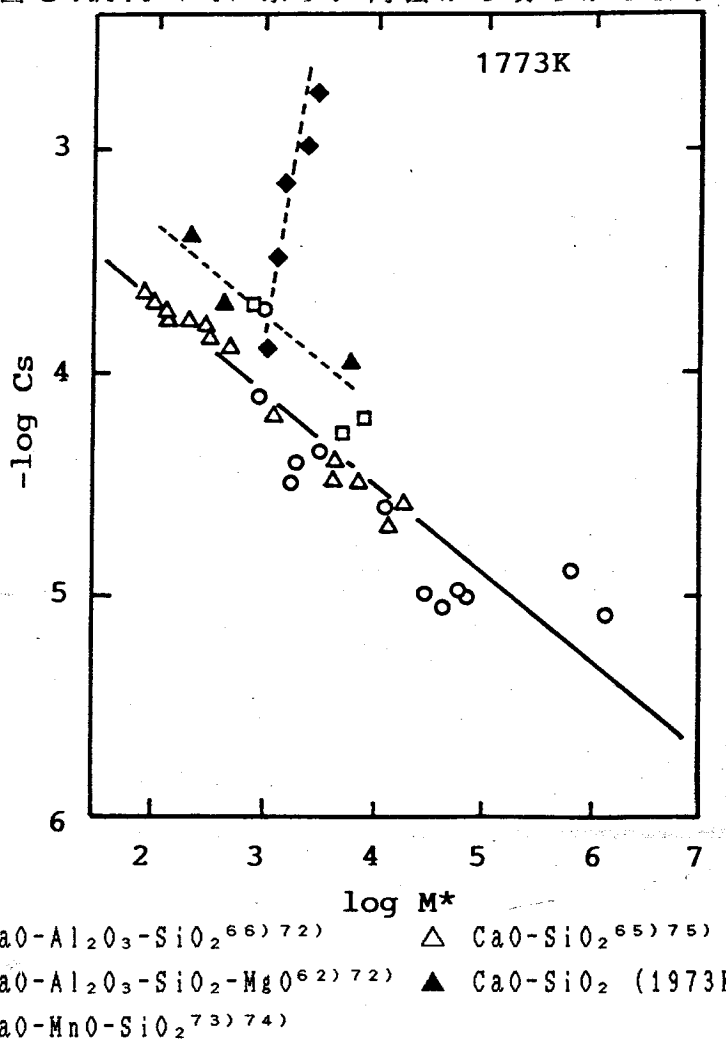


Fig.4-21. Relation between log M^* and -log C_s .

-SiO₂系以外の系においては、それらの間には明解な相関関係が存在する。

サルファイド・キャパシティ (C_s) とパラメータ M^* との関係につ

Table 4-3. Composition ranges and symbols of slags in figure 4-21.

Symbol	Composition range (mol%)	Ref.
□	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (CaO:20-50, Al ₂ O ₃ :10-40, SiO ₂ :20-70)	66) 72)
○	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (CaO:20-40, Al ₂ O ₃ :10-16, SiO ₂ :45, -MgO MgO:0-30)	62) 72)
◆	CaO-MnO-SiO ₂ (CaO:0-50, MnO:0-50, SiO ₂ :50)	73) 74)
△	CaO-SiO ₂ (CaO:43-70, SiO ₂ :30-57)	65) 75)
▲	CaO-SiO ₂ (1973K)	76) 77)

いては、多種多様のスラグについて検討を加えることが望ましいが、同一組成におけるそれらの測定値は比較的少ない。一般に、CaF₂を含んだスラグ系のサルファイド・キャパシティは大きく、たとえば1500℃におけるCaO-CaF₂系の $-\log C_s$ の値は1.5~2程度である。それに対して同系の粘度は低く、 $\log M^*$ の値は0に近いと推算されるので、CaF₂系のスラグに対してもFig. 4-21に示した関係がほぼ成り立つと考えられる。

前述のように、 M^* は網目構造の状態を定量的に表示すると考えられる一つのパラメータであり、 M^* の値が小さい熔融スラグ中には、弱い網目構造あるいは狭い範囲において網目構造が形成されていると推測される。ことに、 $\log M^*$ の値が0の場合は、網目構造が形成されてはおらず、各成分が融体中に分子状(実際には、ある程度イオンに解離していると考えられる)で存在していると考えられる。また、 M^* 値の大小は、ほぼ粘度の高低に対応するので、Fig. 4-21の関係から、サルファイド・キャパシティが大きいスラグは、低粘度スラグであることがわかる。低粘度スラグの場合は反応速度が高く、このようなスラグは製精錬剤として極めて有用と言える。すなわち、Fig. 4-21の結果を物性的に考えると、製精錬剤を有効に活用するためには、それを分子あるいはイオンの状態にすることが重要であり、それによって製精錬剤を低粘度化して反応速度を高め、かつサルファイド・キャパシティを大きくすることができる。

なお、CaO-MnO-SiO₂系が他のスラグと異なった挙動を示す理由は明らかではないが、スラグの種類によっては(たとえば、SiO₂-FeO系)粘度値が測定者によって大きく異なっているものもあるので、粘度測定値の信頼性に関する検討が必要であり、また仮想的液体の

μ_0 の評価方法に関する検討も必要と考えられる。

4・8 熔融塩(スラグ・ガラス)の粘度の推算

4・5・2で述べたように、パラメータ M^* と陽イオン・陰イオン間引力との間には、比較的単純な関係が存在する。陽イオン・陰イオン間引力は、すべての熔融塩(スラグ・ガラス)について、その値を簡単に算出することのできる物理量である。一方、多種多様の熔融塩(スラグ・ガラス)の粘度測定値を求めることは、容易ではなく、それらに対する粘度推算法も統計的な回帰式を求める方法がほとんどであった。そこで、熔融塩(スラグ・ガラス)に対するパラメータ M^* と陽イオン・陰イオン間引力との関係を利用して、各種の熔融塩(スラグ・ガラス)の粘度を推算する方法について検討を行った。

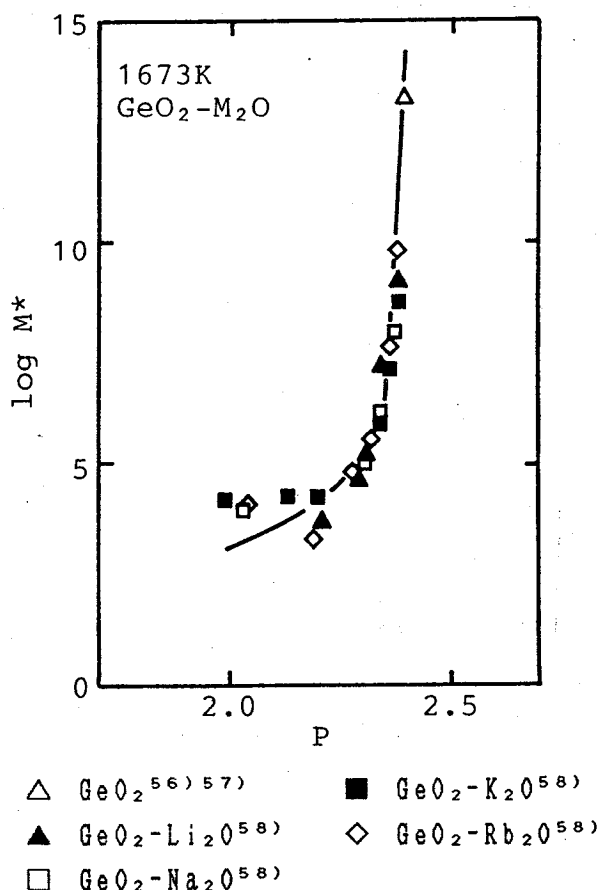


Fig.4-22. Relation between P and log M^* for GeO₂-M₂O (M=Li, Na, K, Rb) systems.

4・8・1 粘度推算式の導出

陽イオン・陰イオン間引力 P とパラメータ M^* との関係を用いて、溶融スラグ・ガラスの粘度推算値を求めるためには、 P と M^* の関

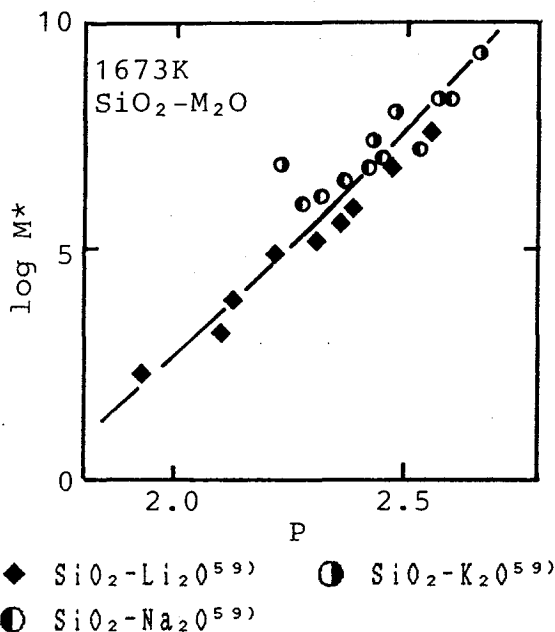


Fig.4-23. Relation between P and $\log M^*$ for $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ ($M=\text{Li, Na, K}$) systems.

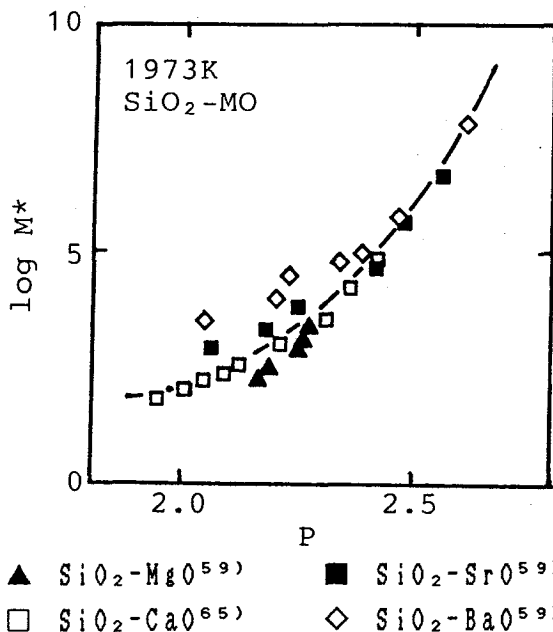
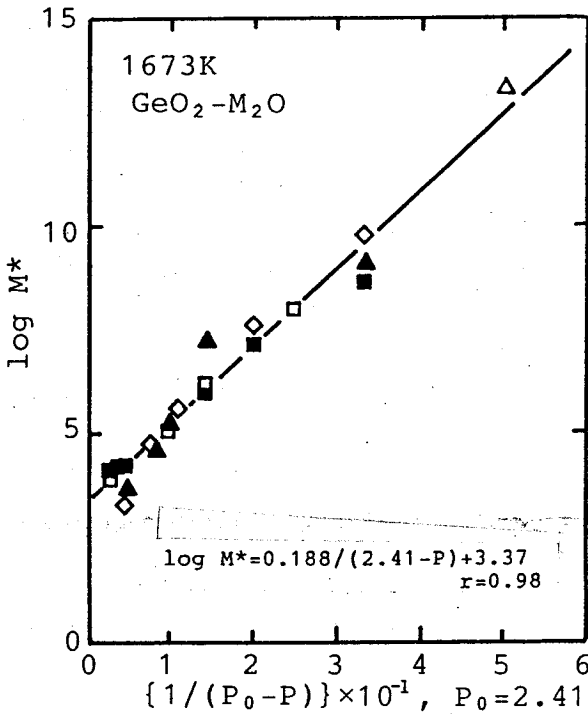


Fig.4-24. Relation between P and $\log M^*$ for $\text{SiO}_2\text{-MO}$ ($M=\text{Mg, Ca, Sr, Ba}$) systems.

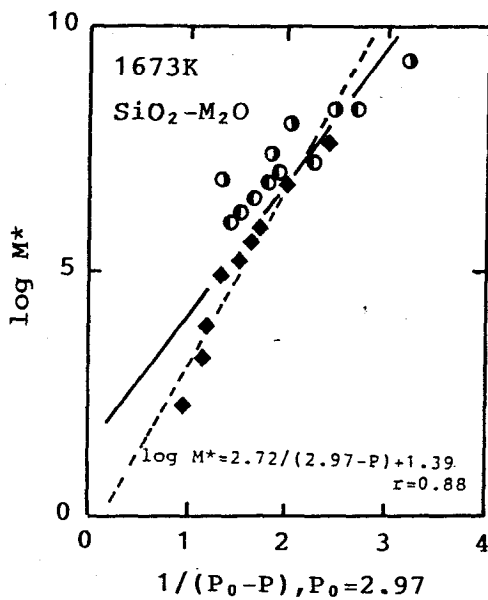
係を定式化することが望ましい。PとM*との関係については、定性的に理解することができるとしても、理論に従って定式化することは困難であり、本研究では、Fig.4-22～Fig.4-24に示されている曲線を良い近似で表すような実験式を求めることにする。

M*の定義によると、その最小値M*_{min}はM*_{min}=1、すなわちlog M*_{min}=0となる。Fig.4-13, Fig.4-14ならびにFig.4-22～Fig.24に示したlog M*とPとの関係から明らかなように、Pの値が0に近づくとともにlog M*の値も0に近づき、また、Pがある値(たとえば、Fig.4-22のGeO₂-M₂O系の場合はPの値が約2.4)の近づくとともに、log M*の値が急激に増大するような傾向を示していることがわかる。そこで、Pとlog M*との関係を双曲線で近似することにした。Fig.4-25～Fig.4-27に、Pとlog M*との関係に対する双曲線表示、すなわちlog M*と1/(P₀-P)との関係を示す。



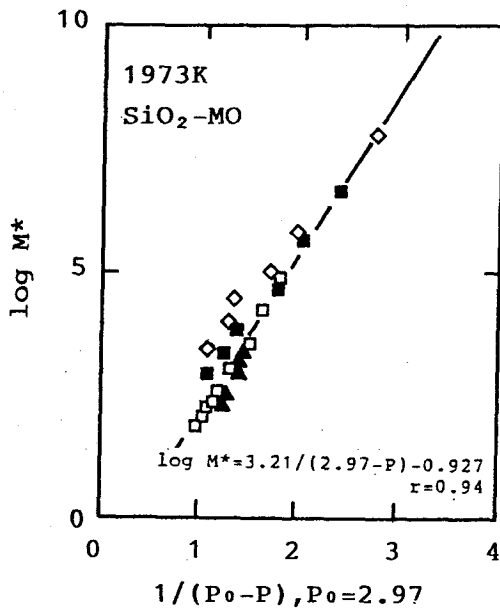
- | | |
|--|--|
| △ GeO ₂ ^{56) 57)} | ■ GeO ₂ -K ₂ O ⁵⁸⁾ |
| ▲ GeO ₂ -Li ₂ O ⁵⁸⁾ | ◇ GeO ₂ -Rb ₂ O ⁵⁸⁾ |
| □ GeO ₂ -Na ₂ O ⁵⁸⁾ | |

Fig.4-25. Relation between 1/(P₀-P) and log M* for GeO₂-M₂O(M=Li, Na, K, Rb) systems.



◆ SiO₂-Li₂O⁵⁹⁾ ● SiO₂-K₂O⁵⁹⁾
 ○ SiO₂-Na₂O⁵⁹⁾

Fig.4-26. Relation between $1/(P_0-P)$ and $\log M^*$ for SiO₂-M₂O (M=Li, Na, K) systems.



▲ SiO₂-MgO⁵⁹⁾ ■ SiO₂-SrO⁵⁹⁾
 □ SiO₂-CaO⁶⁵⁾ ◇ SiO₂-BaO⁵⁹⁾

Fig.4-27. Relation between $1/(P_0-P)$ and $\log M^*$ for SiO₂-MO (M=Mg, Ca, Sr, Ba) systems.

これらの図から、 $\log M^*$ と $1/(P_0-P)$ の間には良い直線関係が成り立つことがわかる。ここで、 P_0 は双曲線の漸近線とP軸との交点における値を表し、 GeO_2 系では $P_0=2.41$ 、 SiO_2 系は $P_0=2.97$ である。一方、もう一つの漸近線は、 $\log M^*=0$ と考えられる。この関係は、Fig. 4-27に示した $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ 系に対して近似的に成立し、また Fig. 4-26に示した $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ 系については破線で表されるような直線関係を考えると、上述の関係が近似的に成立するが、Fig. 4-25に示した $\text{GeO}_2\text{-M}_2\text{O}$ 系の場合には、上述の漸近線からかなり偏倚することがわかる。このような結果を考えると、 μ_0 、 P に対する評価方法および引用した粘度の測定精度について検討を要すると思われる。

4・8・2 2元系酸化物融体の粘度の推算

Fig. 4-22～Fig. 4-24に示した関係を利用して、熔融スラグ・ガラスの粘度の推算値を求め、それらの推算値と実測値との比較を、Fig. 4-28～Fig. 4-30に示す。それらの図から明らかなように、全体

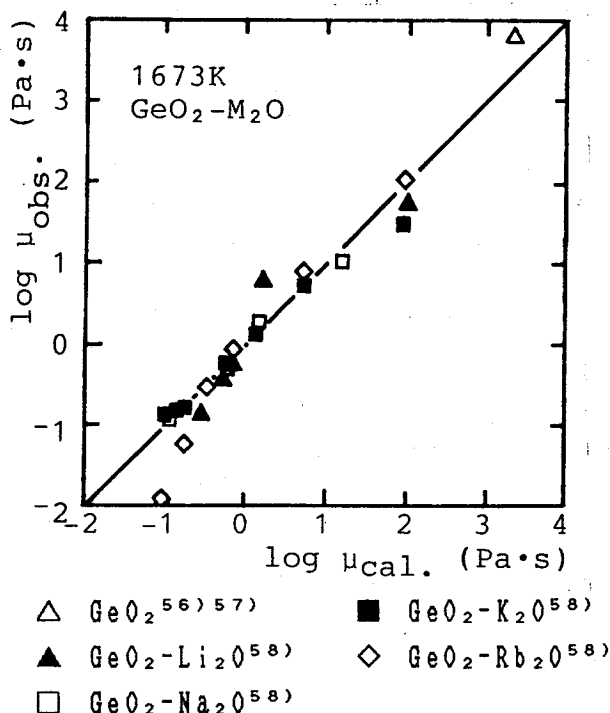


Fig. 4-28. Comparison of calculated viscosities with experimental values for $\text{GeO}_2\text{-M}_2\text{O}$ ($M=\text{Li, Na, K, Rb}$) systems.

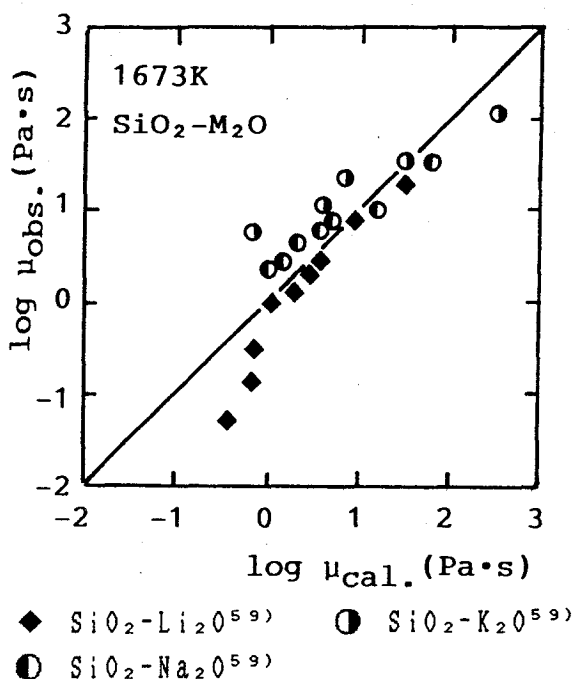


Fig. 4-29. Comparison of calculated viscosities with experimental values for SiO₂-M₂O (M=Li, Na, K) systems.

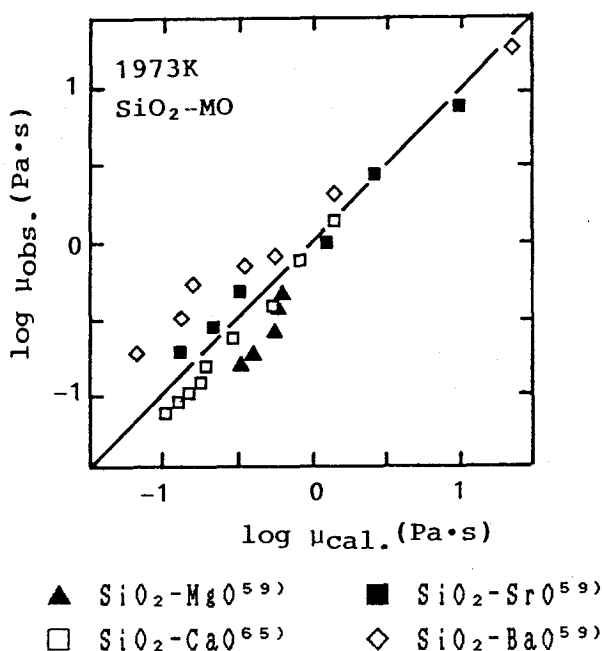


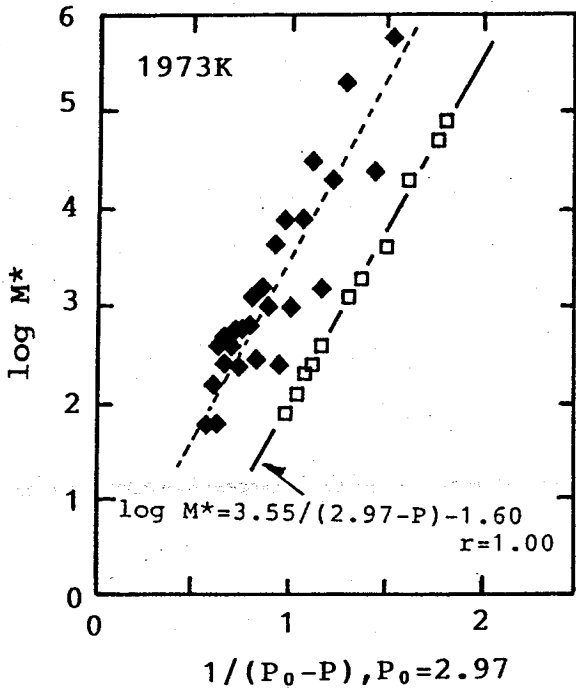
Fig. 4-30. Comparison of calculated viscosities with experimental values for SiO₂-MO (M=Mg, Ca, Sr, Ba) systems.

的に見て、各プロットは傾きが1の直線近傍に分布しており、推算値は実測値を良く再現していることがわかる。しかしながら、低粘度領域において、各プロットのばらつきが大きくなるような傾向を示しており、このような結果は、主として低粘度融体に対する測定精度に問題があることに因るものと推察される。

4・8・3 SiO₂-Al₂O₃-CaO系スラグの粘度の推算

(1) SiO₂-Al₂O₃-CaO系スラグにおける陽イオン・陰イオン間引力とパラメータM*との関係

Fig. 4-31に、SiO₂-CaO系およびSiO₂-Al₂O₃-CaO系スラグに対するlog M*と1/(P₀-P)との関係を示す。同図から明らかなように、SiO₂-CaO系スラグについては極めて良い直線関係が成立するが、SiO₂-Al₂O₃-CaO系スラグについては良い直線関係が成立せず、またSiO₂-CaO系スラグの直線からかなりの偏倚を示していることがわかる。



□ SiO₂-CaO⁶⁵⁾ ◆ SiO₂-Al₂O₃-CaO⁶⁵⁾

Fig. 4-31. Relation between $1/(P_0 - P)$ and $\log M^*$ for SiO₂-CaO and SiO₂-Al₂O₃-CaO systems.

(2) $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系スラグにおける Al_2O_3 に対する陽イオン・陰イオン間引力の値の評価

Al_2O_3 は、両性的挙動を示す金属酸化物、すなわち酸性酸化物中では塩基性、塩基性酸化物系では酸性として働くことが知られている。Pと $\log M^*$ との関係においても、 Al_2O_3 は SiO_2 、 CaO などの濃度に応じて、複雑な挙動を示すと考えられる。

Al_2O_3 (単純酸化物)のPの値は、 O^{2-} イオンの配位数6、4に対してそれぞれ1.66, 1.90であり、Fig. 4-31に示した $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系における各プロットは、 Al_2O_3 のPの値を1.66とした場合の結果を示したものである。いま、Fig. 4-31に示したような $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系の $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 系からの偏倚は、 Al_2O_3 の両性的な挙動に起因すると考えて、 SiO_2 、 CaO 中の Al_2O_3 のPの値は単純酸化物のときの値と異なるものと仮定し、 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 系および $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系の各プロットが、最も良い近似で、 $\log M^*$ と $1/(P_0-P)$ との関係図において、同一直線で記述できるように Al_2O_3 のPの値を求めると2.62が得られる。Fig. 4-32に、 Al_2O_3 のPを2.62とした場合の、 $\log M^*$ と

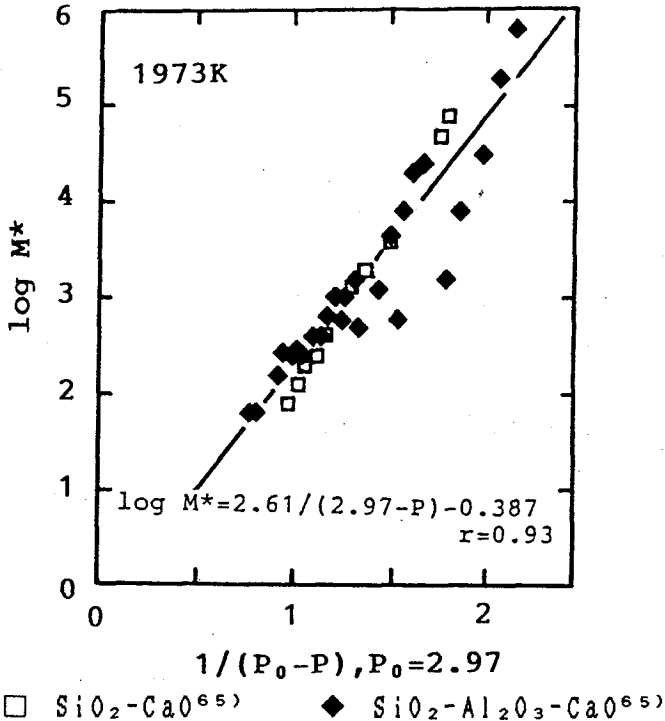


Fig. 4-32. Relation between $1/(P_0-P)$ and $\log M^*$ for $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ and $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ systems.

2.62 was used for the value of $P_{\text{Al}_2\text{O}_3}$.

$1/(P_0-P)$ との関係を示す。同図から、 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 系と $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系のすべてのプロットが、比較的良好な近似で、同一直線によって表されているのがわかる。しかしながら、同図から明らかなように、 $1/(P_0-P)$ の値が1.5~2.0程度の範囲にある2, 3のプロットは、直線からかなりの偏倚を示しており、このような結果は、 Al_2O_3 のPの値が熔融スラグの組成によって変化することに起因するものと考えられる。そこで、 Al_2O_3 のPの値は、スラグ組成の関数であり、次式によって与えられるとして各組成における Al_2O_3 のPの値を算出した。

$$P = 21.2 - 0.177(\text{mol}\% \text{CaO}) - 0.197(\text{mol}\% \text{Al}_2\text{O}_3) - 0.191(\text{mol}\% \text{SiO}_2) \quad (4-16)$$

Fig. 4-33に、(4-16)式によって評価した Al_2O_3 に対するPの値を用いた場合の $\log M^*$ と $1/(P_0-P)$ との関係を示す。同図から、 $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 系および $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系に対して、極めて良い直線関係が成り立っていることがわかる。また、Fig. 4-33の関係に基づいて求め

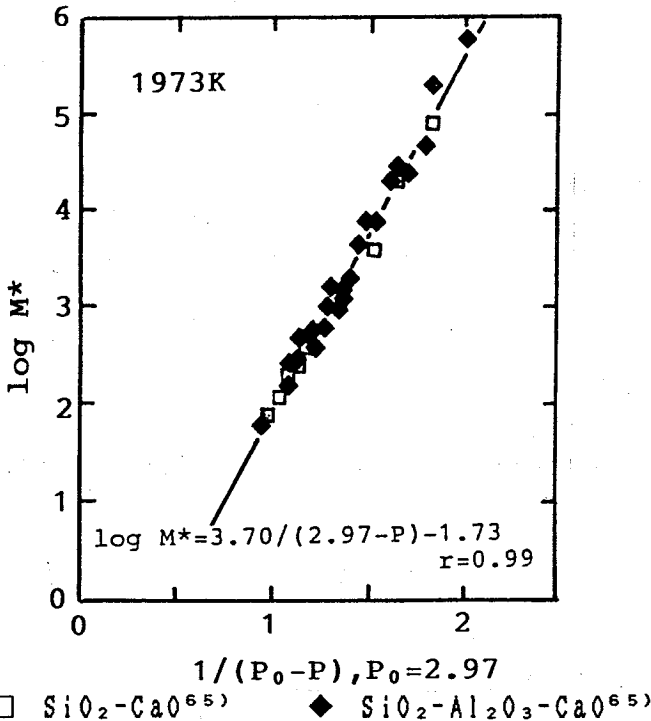


Fig. 4-33. Relation between $1/(P_0-P)$ and $\log M^*$ for $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ and $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ systems. Values of $P_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ were evaluated using the following equation (4-16).

た粘度の推算値と実測値との比較をFig.4-34に示すが、それらは良い一致を示していることがわかる。

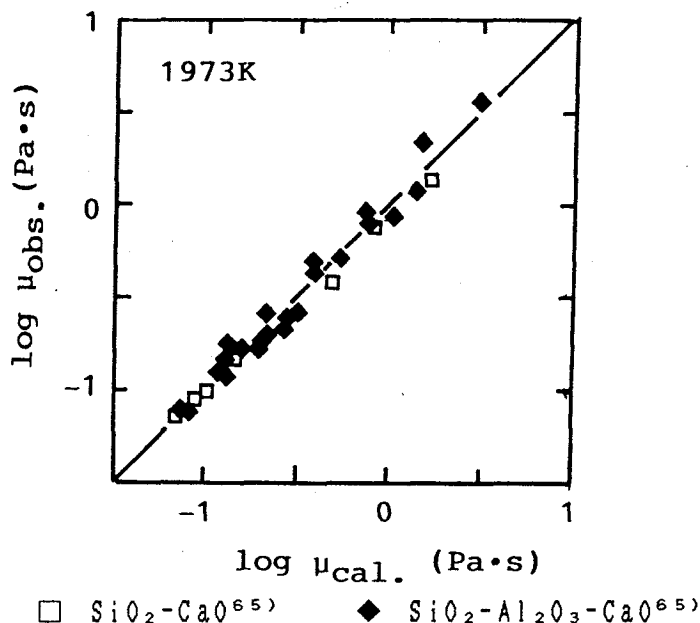


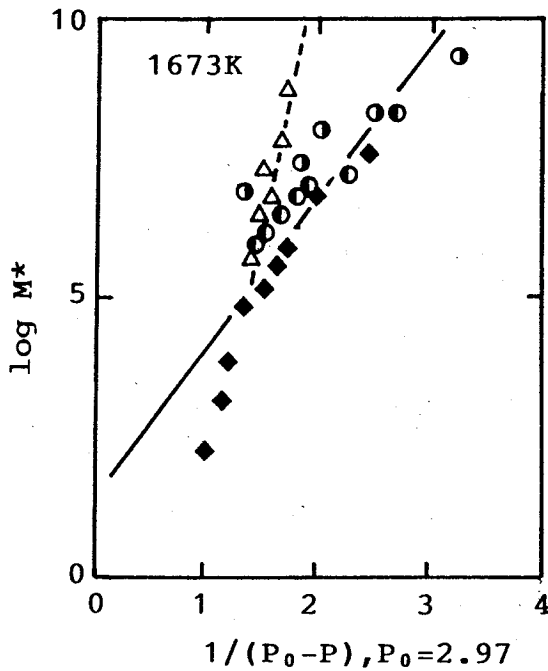
Fig.4-34. Comparison of calculated viscosities with experimental values for $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ and $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ systems.

Values of $P_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ were evaluated using the following equation(4-16).

次に、この問題を他の系すなわち $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系に対して適用してみた。 $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系における Al_2O_3 の P の値を1.66および2.62とした場合の結果を、Fig.4-35およびFig.4-36に示す。Fig.4-35から、 $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系の各プロットは、 $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ 系($M=\text{Li, Na, K}$)に対する直線から規則的な偏倚を示しているのが認められる。一方、Fig.4-36から明らかなように、 $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系の各プロットは、 $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ 系のプロットのばらつきの範囲内にあり、それらを同一曲線によって表すことができる。

なお、ここで Al_2O_3 の P の値を熔融スラグの組成によらずに一定としても、 $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ 系と $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系の各プロットを同一曲線によって記述できるのは、熔融スラグの組成変化、特に SiO_2 量の変化が比較的少ないことなどに因るものと思われる。

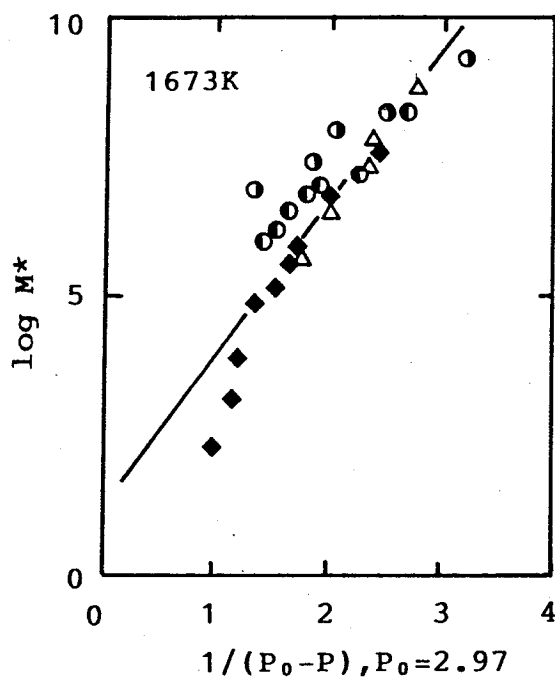
以上の結果から、熔融スラグ・ガラス中における Al_2O_3 の P の値



- ◆ $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}^{(59)}$ ● $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}^{(59)}$
 ○ $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}^{(59)}$ △ $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3^{(62)}$

Fig.4-35. Relation between $1/(P_0-P)$ and $\log M^*$ for $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ ($M=\text{Li, Na, K}$) and $\text{SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$ systems.

は、単純酸化物として存在するときの値とは異なっており、 Al_2O_3 の P の値を一般に熔融スラグ・ガラスの組成の関数として評価することによって、 Al_2O_3 を含有する系に対して精度の高い粘度推算値を求めることができると考えられる。



- ◆ SiO₂-Li₂O⁵⁹⁾ ● SiO₂-K₂O⁵⁹⁾
 ● SiO₂-Na₂O⁵⁹⁾ △ SiO₂-MgO-Al₂O₃⁶²⁾

Fig. 4-36. Relation between $1/(P_0-P)$ and $\log M^*$ for SiO₂-M₂O (M=Li, Na, K) and SiO₂-MgO-Al₂O₃ systems.

2.62 was used for the value of $P_{Al_2O_3}$.

溶融塩の性質・特性を解明するためには、溶融塩の網目構造を定量化することが不可欠であるとの観点から、まず、それに対する基礎資料を得ることを目的として、網目構造を形成するとされている B_2O_3 の粘度および B_2O_3 に 5 種類の酸化物、すなわち SiO_2 , ZnO , BaO , PbO および Na_2O を 2mol% 添加した場合の粘度変化を測定した。更に、単分子液体に対する模型理論に基づいて、網目構造の定量的な評価方法について検討を加えた。

得られた結果は次の通りである。

(1) B_2O_3 および B_2O_3 基 2 元系酸化物融体の粘度の温度変化は非 Arrhenius 的挙動を示す。このような挙動は、網目構造を形成する液体の特徴である。 B_2O_3 単純塩の粘度は、次式で表される。

$$\mu = 0.103 \exp(5.17 \times 10^7 / RT^2) \quad (\text{Pa} \cdot \text{s})$$

(2) B_2O_3 単純塩に SiO_2 を添加すると、その粘度は B_2O_3 の粘度に対して高くなり、一方その他の酸化物を添加すると、粘度は B_2O_3 に対して低くなり、その効果は Na_2O が最も大きく、以下 PbO , BaO , ZnO の順である。 B_2O_3 単純塩の粘度に対する各種酸化物の添加効果は、これらの酸性・塩基性の相対的強さの順にほぼ対応する。

(3) 粘性は網目構造を敏感に反映する物性であり、一方、音速および熱伝導度は、網目構造を敏感には反映しない物性である。溶融塩の粘度の単分子液体の粘度に対する偏倚量は、溶融塩の網目構造の強さあるいは広がりを表す尺度と考えられる。

(4) 溶融塩の網目構造を、定量的に表現すると考えられる粘度から得られるパラメータ M^* を導入した。パラメータ M^* と陽イオン・陰イオン間引力、塩基度およびサルファイドキャパシティとの間には、比較的単純な関係が存在することがわかった。

(5) 陽イオン・陰イオン間引力とパラメータ M^* との間の関係を利用すれば、溶融塩(スラグ・ガラス)の粘度の推算値を求めることができる。

第 5 章

振動片粘度計による
化学反応を伴う
融体の粘度迅速測定

振動片粘度計を用いれば、原理的には製錬反応などに伴う融体の粘度変化を測定することが可能である。しかしながら、金属製錬の分野では、そのような手段は、従来全く採用されておらず、上述の目的を達成するためには検討すべき多くの問題がある。

そこで、まず本研究で開発した既述の振動片粘度計を用い、化学反応を伴う冶金融体の粘度迅速測定を試みた。すなわち溶融体製錬の一例として、 Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 フラックスによるSn-P合金の脱りん反応に着目し、同反応時のフラックスの粘度変化を本研究で開発した振動片粘度計により測定し、それらのデータに関する物理的な意味に若干検討を加えた。続いて、アルミナの溶解に伴う溶融 $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系フラックスの粘度変化を測定し、その結果より、アルミナの溶解速度について検討を行った。

5・2 Sn-P合金の脱りん反応に伴う熔融 Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 フラックスの粘度変化の測定

5・2・1 実験方法ならびに装置

実験装置はFig. 3-20と同様のものを用いた。反応容器(内径: 70, 100mm)および合金添加用容器(内径: 24, 54mm)には, 高純度アルミナ製のつぼを使用した。また, 振動片には, 一辺の長さ30mmの0.8 mmの高純度アルミナ製のものを用いた。

下部の反应用るつぼ中で Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 フラックスを, 上部のるつぼ中で合金試料を溶解し, それらが同一温度($980 \pm 10\text{K}$)になるように制御した。所定の温度で保持したのち上部るつぼのストッパを引抜くことによって熔融Sn-P合金を添加し, 反応を開始させた。合金添加と同時に, 熔融フラックスの粘度変化を振動片粘度計によって瞬時的・連続的に測定し, マイクロコンピュータを用いて自動記録した。加熱にはSiC発熱体抵抗炉を使用し, 本実験では測定温度をすべて, $980 \pm 10\text{K}$ になるように自動制御した。Pt-30%Rh/Pt-6%Rh熱電対を直接熔融フラックス中に挿入し, 温度を自動記録した。

Table 5-1. Composition and weight of samples.

No.	Sn-P alloy [wt%P]	Weight (kg)	
		Sn-P alloy	Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3
1	1.5	0.900	0.900
2	1.0	0.420	0.420
3	0.5	0.420	0.420
4	2.0	0.150	0.420
5	2.0	0.100	0.420
6	2.0	0.080	0.420
7	2.0	0.070	0.420
8	2.0	0.030	0.420
9	2.0	0.015	0.420
10	4.0	0.050	0.650
11	4.0	0.050	0.650
12	4.0	0.050	0.650
13	4.0	0.050	0.347
14	4.0	0.050	0.347
15	4.0	0.050	0.347

また、反応に伴うりん濃度変化を求めるために、試料を採取し、化学分析を行った。試料No.1については、粘度測定と同時に所定の時間ごとにフラックス試料の採取を行ったが、それ以外の試料については、粘性測定と同一条件の下で、別に実験を行った。本実験では、不透明石英管を用いて合金試料を吸引採取し、また銅管に付着させてフラックス試料を採取し分析に供した。りん分析には、りんバナドモリブデン酸吸光光度法(JISZ3903)を用いた。

Table 5-1に、試料の重量およびSn中のりん濃度(初濃度)を、また、Table 5-2に、振動片の浸漬深さおよび熔融フラックス層の厚さを示す。

Table 5-2. Depth of fluxes and immersion depth of oscillating-plate.

No.	Depth of flux (mm)	Immersion depth (mm)
1	50	+40
2	50	+40
3	50	+40
4	50	+40
5	50	+40
6	50	+40
7	50	+40
8	50	+40
9	50	+40
10	100	+40
11	100	+60
12	100	+90
13	50	0
14	50	-10
15	50	-30

Immersion depth means a distance from flux surface before chemical reaction to the position of the lower edge of immersed oscillating-plate.

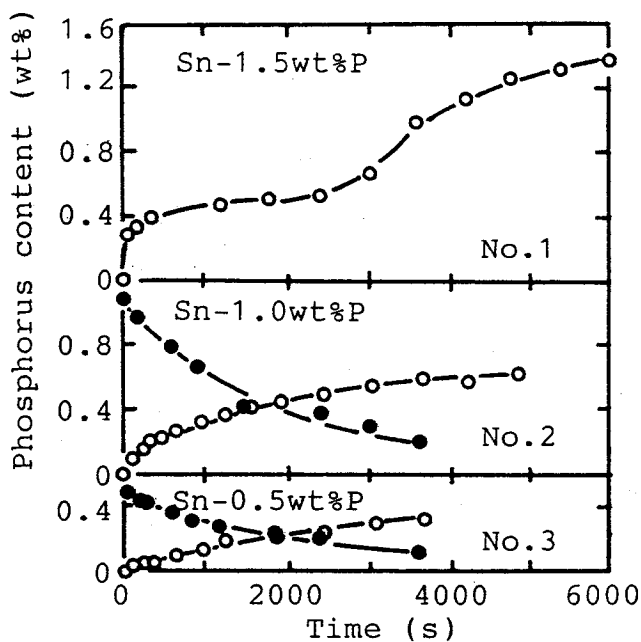
The symbol + expresses "the oscillating-plate is immersed in molten flux".

The symbol - expresses "the oscillating-plate is above flux surface".

5・2・2 反応に伴う溶融 Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 フラックスの粘度変化 ($(T-\rho\mu)$ 曲線)

(1) 反応速度と $\rho\mu$ 曲線との関係

Fig.5-1に、試料No.1~No.3の脱りん反応に伴う、合金およびフラックス中のりんの濃度変化を示す。同図中No.1の試料については、前述のように粘度測定と同時に所定時間ごとにフラックス試料の採取を行ったので、実験上の困難さより、合金試料の採取は行うことができなかった。また、Fig.5-2に、同反応時における $\rho\mu$ の時間変化を示す。これらの図から明らかなように、反応開始と同時に合金中のりんがフラックス中へ移行し、同時にフラックスの $\rho\mu$ は急激に増大することが認められる。その後、時間の経過とともに $\rho\mu$ は次第に減少するが、ただし、Sn-1.5wt%P合金の場合は、約 2×10^3 s経過した後 $\rho\mu$ は再び増大して 3.2×10^3 s近傍で極大値を示すこと



- phosphorus content of molten Sn-P alloy
- phosphorus content of molten Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 flux

Fig.5-1. Change in phosphorus contents of molten Sn-P alloy and molten Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 flux with time.

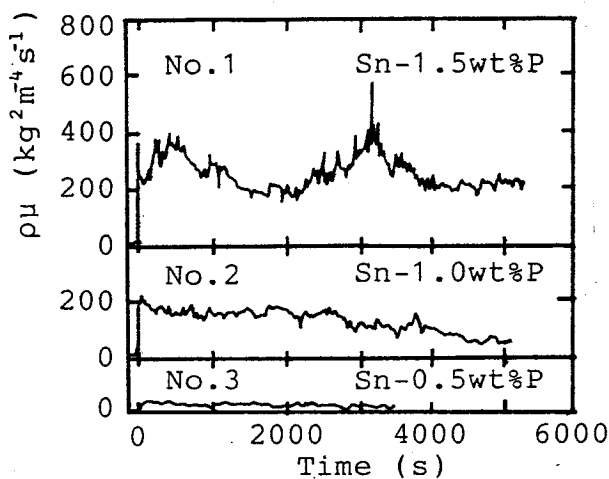


Fig.5-2. Change in $\rho\mu$ of molten Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 flux during chemical reaction with molten Sn-P alloy.

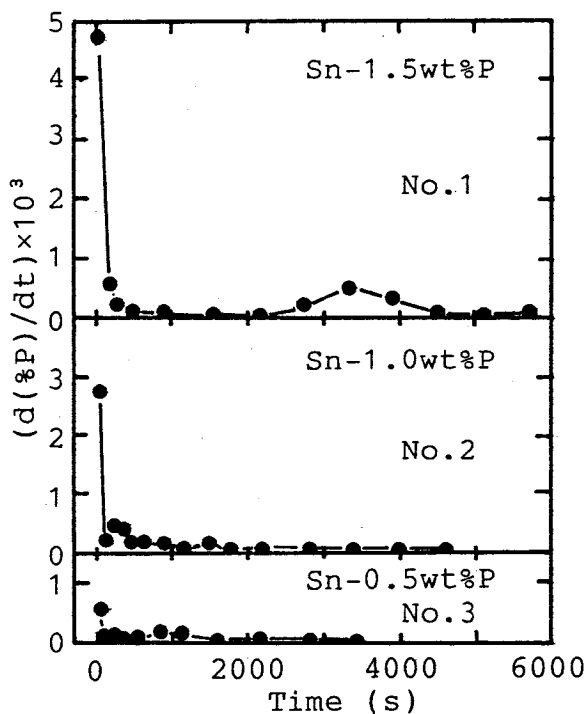


Fig.5-3. Change in rate of reaction $(d(\%P)/dt)$ with time. (chemical reaction between molten Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 flux and molten Sn-P alloy)

が観察された。Fig.5-1に基づいて、反応速度を計算し、その結果をFig.5-3に示す。同図から明らかなように、反応速度は時間の経過とともに減少するが、Sn-1.5wt%P合金の場合、反応速度は約 2×10^3 s付近より、若干上昇して極大値を示した後、減少することがわかる。Fig.5-2, Fig.5-3から明らかなように、反応速度と $\rho\mu$ の時間変化とが対応しており、このような結果は、反応速度と $\rho\mu$ 変化との間に密接な関係があることを示唆するものと考えられる。そこで、反応開始後の最初の $\rho\mu$ の最大値と初期反応速度との関係をFig.5-4に示す。同図から明らかなように、それらの間には、比例関係が成立することがわかる。

(2) Sn-P合金の添加量と $\rho\mu$ 曲線との関係

Sn-P合金の添加量と $\rho\mu$ 曲線の形状との関係について検討を加えた。なお、ここではいずれもSn-2wt%P合金を使用した。Fig.5-5に、

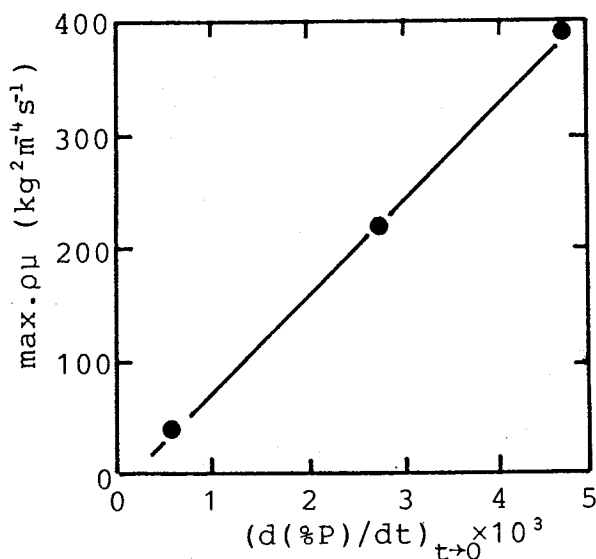


Fig.5-4. Relation between initial rate of reaction $(d(\%P)/dt)_{t \rightarrow 0}$ and maximum value of $\rho\mu$.

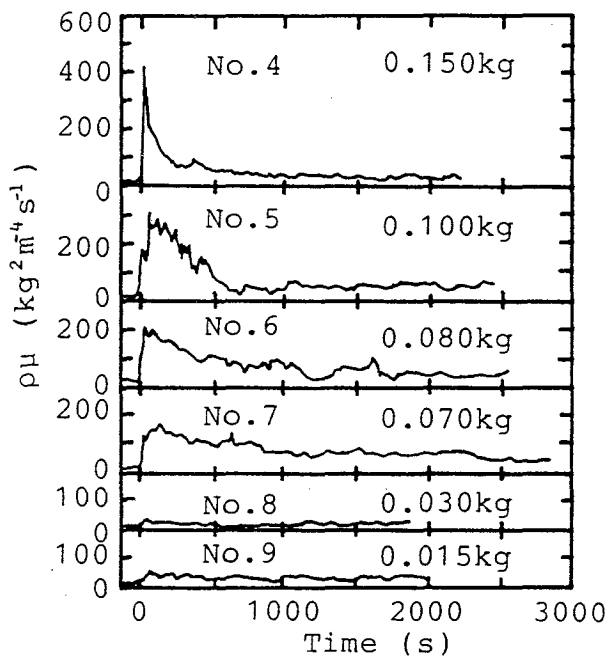


Fig.5-5. Change in $\rho\mu$ of molten Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 flux during chemical reaction with molten Sn-P alloy. (Numerics indicate weight of alloy added in kg.)

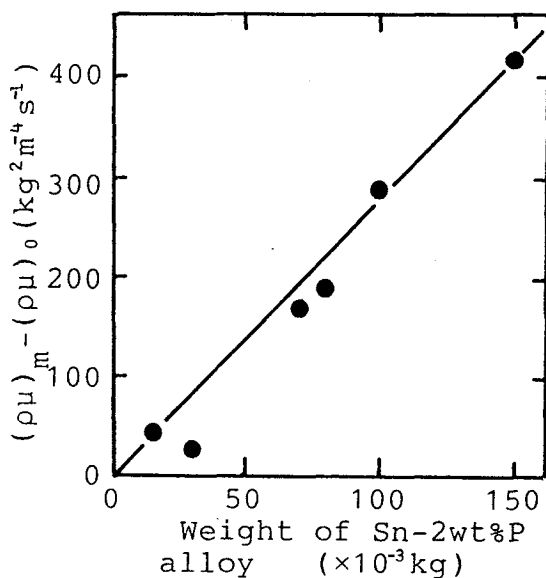


Fig.5-6. Relation between peak height of $\rho\mu$ curve $(\rho\mu)_m - (\rho\mu)_0$ and weight of Sn-2wt%P alloy added.

試料No.4~No.9に対する測定結果を示す。同図から明らかなように、いずれの場合も、 $\rho\mu$ は反応初期に急激に増大し、極大を示した後、次第に減少する傾向が認められる。また、そのピークは合金添加量の増加とともに高くなっていることがわかる。Fig.5-6に、ピーク高さと合金添加量との関係を示す。なお、ここで、 $\rho\mu$ 曲線の最大値 $(\rho\mu)_m$ と反応開始前のフラックスの $\rho\mu$ (これを $(\rho\mu)_0$ とする)との差、すなわち $(\rho\mu)_m - (\rho\mu)_0$ をピーク高さとした。同図から明らかなように、それらの間には比例関係が成り立つことがわかる。本実験では、合金の最大添加量は150g(20cc)であり、溶融合金はフラックス中ですべて滴状になっているので、添加量は反応界面積に対応するものと考えられる。すなわち、Fig.5-6は、ピーク高さと反応界面積との関係を表すものと考えることができる。

さて、本脱りん反応の初期反応速度は次式で与えられる。

$$\left(\frac{d(\%P)}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} = k_r \frac{A_1}{V_f} [\%P]_0^n \quad (5-1)$$

ここで、

$(\%P)$: フラックス中のりん濃度 (wt%)

k_r : 反応速度定数 ($m \cdot s^{-1}$)

A_1 : 反応界面積 (m^2)

V_f : フラックスの体積 (m^3)

$[\%P]_0$: 合金のりん初濃度 (wt%)

n : 反応次数

本実験においては、 $[\%P]_0$ 、 n 、 V_f 、 k を一定とみなすことができるので、(5-1)式から、初期反応速度 $(d(\%P)/dt)_{t \rightarrow 0}$ は、反応界面積 A_1 に比例することがわかる。したがって、Fig.5-6は、Fig.5-4と同様に、ピーク高さと反応速度との関係を表すものとみなすことができる。

5・2・3 $\rho\mu$ 曲線の形状に関する実験的検討

ここで、 $\rho\mu$ 曲線の形状、特に、反応速度などと密接な関係があるピークの生成原因について検討を行う。

(1) 反応終了後のフラックスの粘度

反応が開始後 $3.6 \times 10^3 s$ 以上経過して、反応がほぼ終了したと思われる溶融フラックス中において、振動片の浸漬深さを変えて、フ

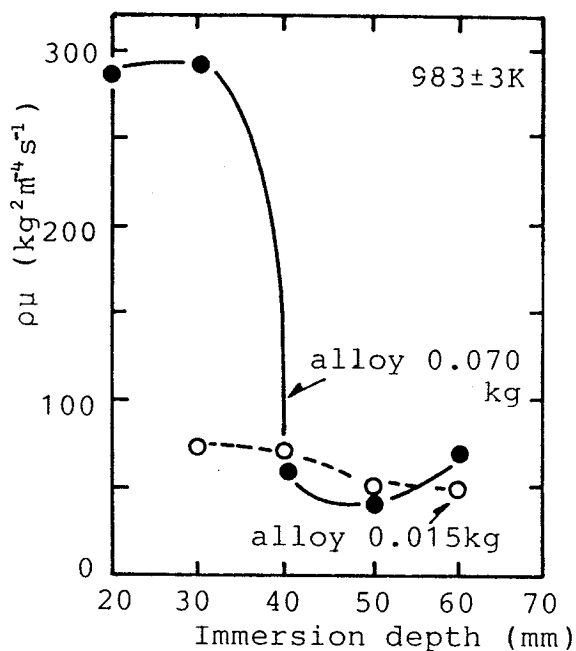


Fig.5-7. Relation between $\rho\mu$ and immersion depth of oscillating-plate in molten Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 flux after chemical reaction with molten Sn-2wt%P alloy. ($3.6 \times 10^3\text{s}$)

(Immersion depth is a distance from flux surface before chemical reaction to the position of the lower edge of immersed oscillating-plate.)

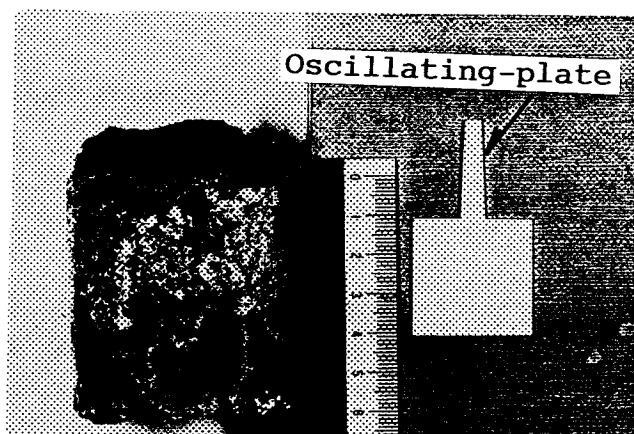


Photo.5-1. Cross section of solidified flux after experiment.

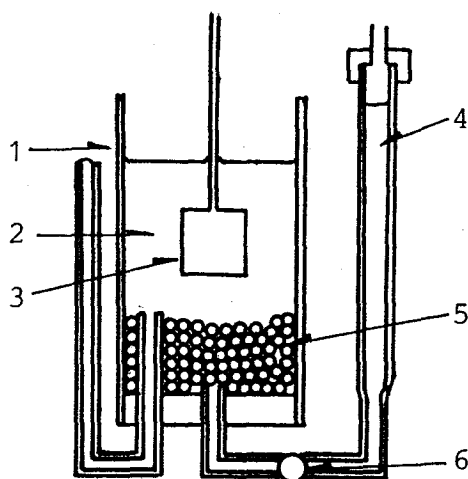
ラックス層の各部分における粘度を測定した。その測定結果をFig. 5-7に示す。同図から明らかなように、フラックスの上部には、高粘度の融体が存在することがわかる。また、同フラックスの凝固後の断面を示したPhoto. 5-1から明らかなように、フラックスの上部には黒色の相が、下部には灰色の相が存在することが認められる。

Fig. 5-7およびPhoto. 5-1の結果から、反応終了後のフラックスは、明らかに、2相分離していることがわかった。以上のような事実から、 $\rho\mu$ 曲線は、反応生成物の挙動を反映しているものと推察される。すなわち $\rho\mu$ 曲線は、フラックス・メタル界面で生成された低密度・高粘度の融体が、フラックス中を浮上し、それが上部に堆積する過程を示しているものと考えられる。そこで、低粘度融体中を低密度・高粘度融体が浮上する際に、振動片粘度計によって測定される $\rho\mu$ 曲線の形状について検討するために、常温でモデル実験を行った。

(2) モデル実験による $\rho\mu$ 曲線の検討

(i) 実験方法および装置

Fig. 5-8に、モデル実験用装置の概略を示す。トリクロルエチレン10%水溶液($\rho = 1.04 \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\mu = 0.924 \text{mPa} \cdot \text{s}$)中に振動片を浸漬さ



- | | |
|-------------------------------|----------------|
| 1. Glass vessel | 4. Oil |
| 2. Trichloroethylene solution | 5. Glass beads |
| 3. Oscillating-plate | 6. Cock |

Fig. 5-8. Apparatus for model experiment.

せ，下方より高粘度の潤滑油 ($\rho = 0.867 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\mu = 90.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) を窒素ガスで加圧することにより送り込み，その浮上過程における $\rho \mu$ 値の変化を検討した．この場合，反応生成物は反応界面で一様に生成すると考えられるので，容器の底にガラス球を敷き詰めて，潤滑油が適当に分散して浮上するように努めた．また，粘度測定中，振動片の浸漬深さを常に一定に保つ必要があるので，潤滑油の注入量に応じて水溶液を流出させた．

振動片を，その下端が試料液体の表面下 40mm になるように浸漬させ，約 60cc の潤滑油を 30cc/min の流量で送った．実験はすべて室温 (約 300K) で行い，潤滑油の浮上状況を直接観察するためにガラス製の容器を用いた．なお，本実験にトリクロルエチレン水溶液を用いたのは，潤滑油と若干の溶解度をもたせるように考慮したためである．

(ii) 実験結果

Fig. 5-9 に実験結果を示す．同図から明らかなように，潤滑油を送り始めると $\rho \mu$ 値は増大し，最大値を示した後，徐々に減少し一定値を取る傾向が観察される．Fig. 5-9 に見られる $\rho \mu$ 曲線のピークは，潤滑油の浮上状況の直接観察の結果から，浮上してきた高粘度融体が振動片に粘性抵抗を与えた後，液面へ浮上していくことに

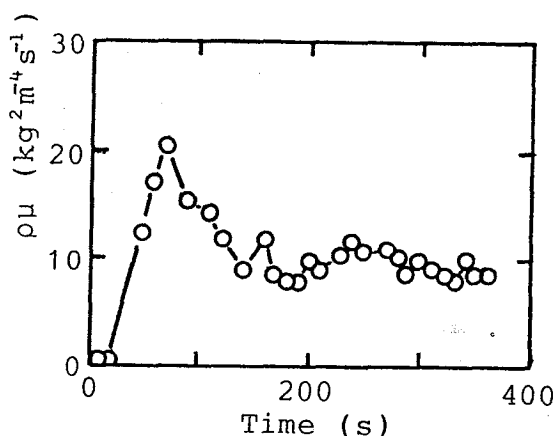


Fig. 5-9. Change in $\rho \mu$ of trichloroethylene solution with oil injection. (without gas bubbling)

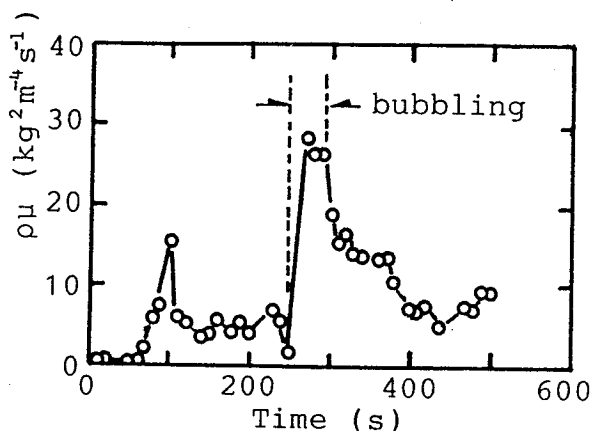


Fig.5-10. Change in $\rho\mu$ of trichloroethylene solution with oil injection. (with gas bubbling)

よって形成されることがわかった。

Fig.5-10に、潤滑油が浮上した後、下方より窒素ガスでバブリングを行い潤滑油を分散させた後、ガスバブリングを中止した場合の結果を示す。同図から明らかなように、潤滑油を送り始めると $\rho\mu$ 値は増大し、最大値を取った後減少する。ここまでの $\rho\mu$ 曲線の形状はFig.5-9の場合と同様である。ここでバブリングを行うと再び $\rho\mu$ 値は増大し、バブリングを中止すると減少することが観察された。

以上のようなモデル実験の結果から、本脱りん反応に伴うフラックスの粘度変化すなわち $\rho\mu$ 曲線に見られるピークは脱りん反応により生成された高粘度融体が浮上あるいは流動する過程において、振動片に粘性抵抗を与えることによって形成されたものと考えられる。

5・2・4 振動片粘度計による融体生成物の動的観察

(1) 実験方法

上述のモデル実験などから、振動片粘度計による測定によって、融体の動的な挙動に関する情報が得られることがわかった。そこで、融体の動的な挙動について、更に検討することを目的として、振動片の浸漬深さを変えて、すなわち振動片の下端がフラックスの表面下90mm, 60mm, 40mmになるように浸漬させ、 Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3

フラックスによるSn-P合金の脱りん反応に伴うフラックスの粘度変化を測定した。なお、熔融状態におけるフラックス層の厚さをいずれも100mmとした。

(2) 実験結果

Fig. 5-11に、試料No. 10～No. 12に対する $\rho\mu$ 値の変化を示す。このように、いずれの場合も反応開始後 $\rho\mu$ 値は増大し、最大値を示した後、徐々に減少する傾向が見られた。また、このような結果から、振動片の浸漬深さによって $\rho\mu$ 曲線の形状は異なることがわかる。たとえば反応開始後において、 $\rho\mu$ が最大値をとるまでの時間は振動片の浸漬深さ、すなわち反応界面積から振動片までの距離によって異なっているように見える。しかし、これらの詳細については、更に検討が必要である。

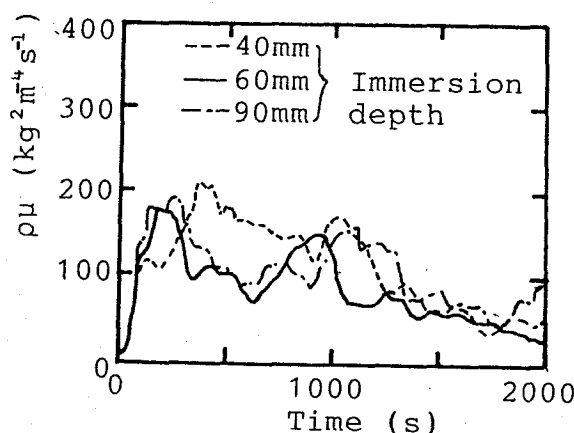


Fig. 5-11. Change in $\rho\mu$ of molten Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 flux during chemical reaction with molten Sn-4wt%P alloy.

(3) 粘度－深さ－時間($\rho\mu$ －D－T)曲線

Fig. 5-11の結果に基づいて、各時間におけるフラックスの $\rho\mu$ 値とフラックスの深さ(この場合、振動片の中心位置を深さとした)との関係を求め、"粘度－深さ－時間($\rho\mu$ －D－T)曲線"を求めた。なお、ここでは本粘度計の精度、実験の再現性などを考慮して、 $\rho\mu$ 値を3種類に分類した。

Fig. 5-12にこのようにして求めた"粘度－深さ－時間($\rho\mu$ －D－T)曲線"の一例を示す。同図から明らかなように、反応開始直

後フラックス全体に高粘度の融体が分布していることがわかる。その後、上部の高粘度の融体が複雑な変化を示すが、このような結果は、先程のモデル実験においても明らかなように、浮上した融体生成物が反応の進行などに伴うフラックスの流動によって移動していることを示しているものと推察される。

本粘度測定装置によって求めたデータを、上述のような方法で解析することによって、融体の動的挙動に関する重要な情報が得られるものと考えられる。

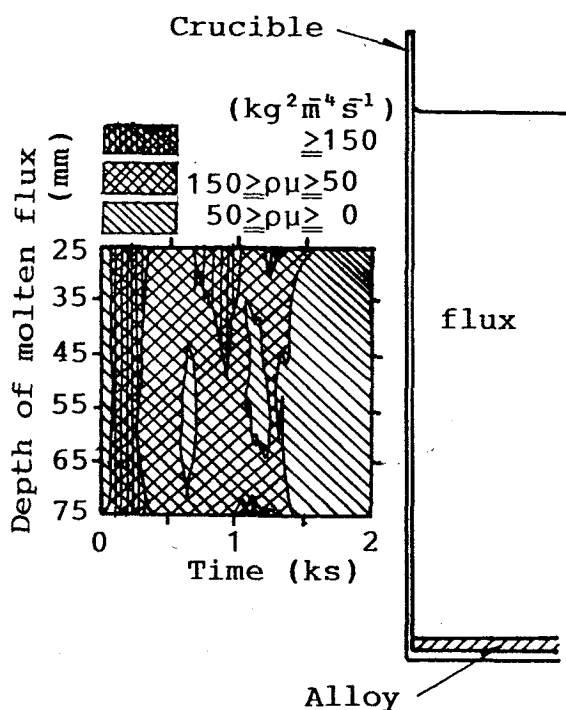


Fig. 5-12. $\rho\mu$ -Time-Depth diagram for molten Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 flux during chemical reaction with molten Sn-4wt%P alloy.

5・2・5 振動片粘度計によるフラックスの泡立ち現象の観察 (1) 実験方法

以上の実験から振動片粘度計からは、振動片の浸漬位置に応じた情報が得られることがわかった。そこで、反応に伴うフラックスの泡立ち現象を、振動片粘度計を用いて観察することを試みた。ここ

では、振動片の下端が、反応前のフラックスの表面上、0mm, 10mm および 30mm になるように設置し、 Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 フラックス (0.347kg) による Sn-4wt%P 合金 (0.050kg) の脱りん反応に伴う、見掛けの粘度変化を測定した。

(2) 実験結果

Fig. 5-13~Fig. 5-15に試料No. 13~No. 15に対する実験結果を示す。いずれの実験においても、反応開始前には、振動片はフラックスに接していなかったにもかかわらず、反応開始後 $\rho\mu$ 値は増大し、最大値を示した後、比較的、急激に減少する傾向が見られた。これらの実験結果は、明らかに脱りん反応に伴うフラックスの泡立ち現象によって、液面が上昇したことによるものである。また、振動片が反応前のフラックスの表面に接していた状態で測定した場合、反応終了後 $\rho\mu$ 値が 0 にはならない。このような結果は、脱りん反応によって生成した低密度・高粘度の融体が、フラックス表面に堆積し、振動片に粘性抵抗を与えていることを示しているものと考えられる。更に、種々の位置に振動片を設置することによって、粘度測定と同時に泡立ち現象の時間変化に関する情報が得られることがわかった。たとえば、Fig. 5-14およびFig. 5-15から、反応開始と同時にフラックスは反応前の表面上 30mm 以上に上昇するが、約 $5 \times 10^2 \text{s}$, 約 $1.4 \times 10^3 \text{s}$ 経過後フラックスは、それぞれ反応前の表面上 30mm, 10mm の位置まで降下することがわかる。

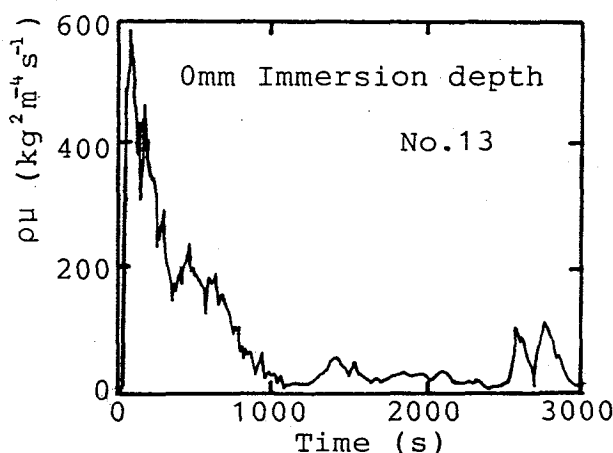


Fig. 5-13. Change in $\rho\mu$ of molten Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 flux during chemical reaction with molten Sn-4wt%P alloy.

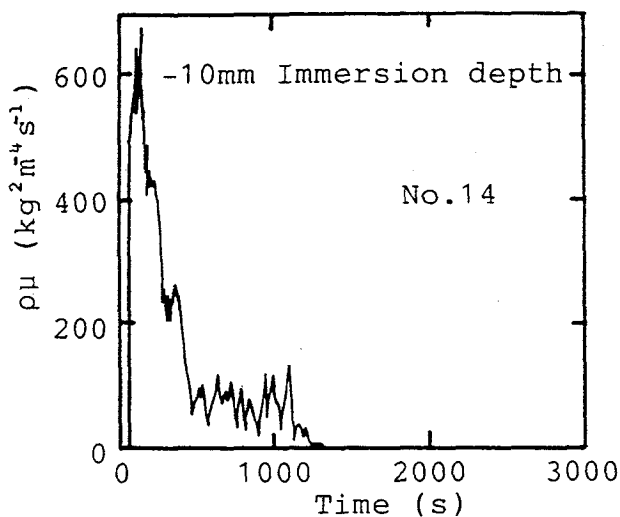


Fig.5-14. Change in $\rho\mu$ of molten Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 flux during chemical reaction with molten Sn-4wt%P alloy.

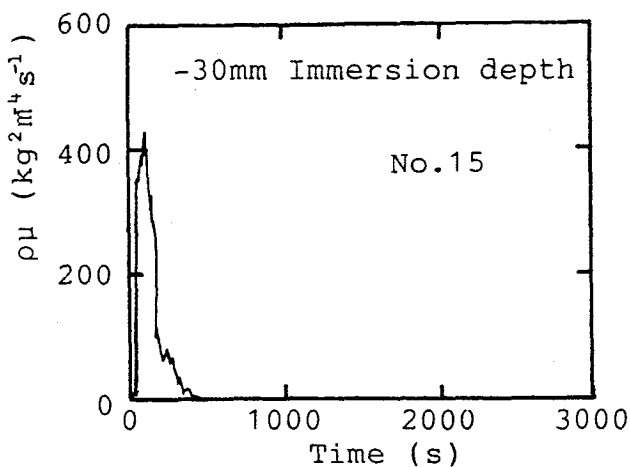
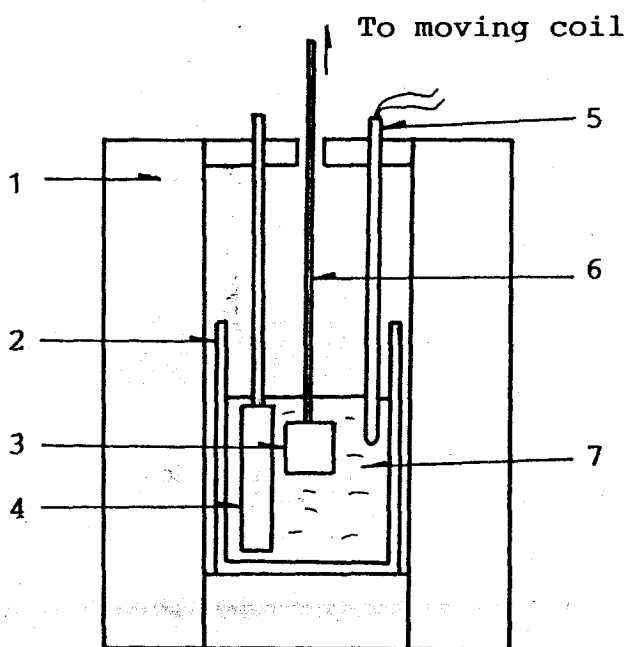


Fig.5-15. Change in $\rho\mu$ of molten Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 flux during chemical reaction with molten Sn-4wt%P alloy.

5・3 アルミナ溶解に伴う熔融 $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系フラックスの粘度変化の測定

5・3・1 実験方法ならびに装置

黒鉛るつば(内径60mm, 外径80mm, 深さ150mm)中でフラックス0.400kgを溶解し, 試料を十分に攪拌した後, $1503 \pm 2\text{K}$ の所定温度で約2時間保持した. 続いて, フラックス試料と同一温度に予熱されているアルミナ焼結体0.025kgを, フラックス中に浸漬させ, 直ちに熔融フラックスの粘度変化を振動片粘度測定装置によって, 瞬間的・連続的に測定した. 実験装置の概略をFig.5-16に示す.



- | | |
|----------------------|-----------------|
| 1. Furnace | 5. Thermocouple |
| 2. Crucible | 6. Stem |
| 3. Oscillating-plate | 7. Molten flux |
| 4. Sintered alumina | |

Fig.5-16. Apparatus for measuring $\rho\mu$ of molten $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ flux during dissolution of sintered alumina.

なお，試料には市販の試薬， SiO_2 ， CaO ， B_2O_3 ， Na_2CO_3 および Al_2O_3 を用いた．Table 5-3に本測定に用いた試料の組成を示す．

Table 5-3. Composition of fluxes.

No.	CaO	SiO_2	B_2O_3	Na_2O (wt%)
16	40.2	40.2	13.4	6.1
17	39.5	39.5	13.2	7.7
18	37.4	37.4	12.4	12.8
19	35.8	35.8	12.1	16.3

5・3・2 アルミナの溶解に伴う溶融フラックスの粘度変化

(1) 39.5wt%CaO-39.5wt% SiO_2 -13.2wt%B $_2$ O $_3$ -7.7wt% Na_2O

(試料No.17)の粘度測定

アルミナ溶解に伴う粘度変化の連続測定に先立って，試料No.17の $\rho\mu$ 値の連続測定を行った．その結果をFig.5-17に示す．同図の結果は振動片粘度計の測定誤差の範囲内で一定であり，約3時間にあたる測定において $\rho\mu$ 値は変化しないことがわかった．なお，測

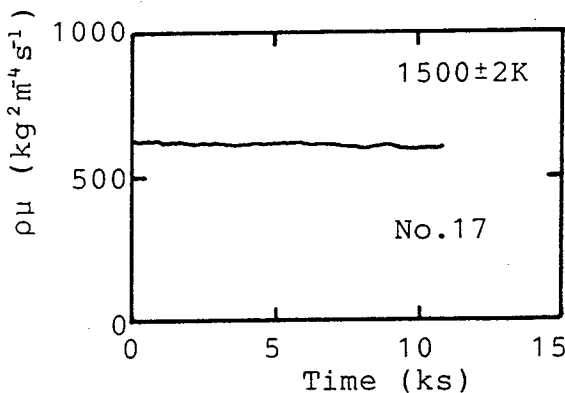


Fig.5-17. Change in $\rho\mu$ of molten flux as a function of time.

(39.5wt%CaO-39.5wt% SiO_2 -13.2wt%B $_2$ O $_3$ -7.7wt% Na_2O)

定の前後に試料を採取し、分析に供した結果、測定時には Na_2CO_3 は、ほぼ Na_2O に分解しており、また測定中 Na_2O の濃度は一定であることを確認した。

(2) アルミナ添加に伴う $\rho\mu$ 値の変化

まず、連続測定に先立って、Table 5-3に示したそれぞれの試料に所定濃度のアルミナを添加して、 $\rho\mu$ 値を測定した。それらの結果をFig. 5-18に示す。それらの図から明らかなように、いずれの試料においても、少量のアルミナ添加によって $\rho\mu$ 値は低くなり、0.5wt%程度で極小値を示すが、それ以上のアルミナ濃度においては、アルミナ濃度の増加とともに $\rho\mu$ 値は高くなることがわかった。

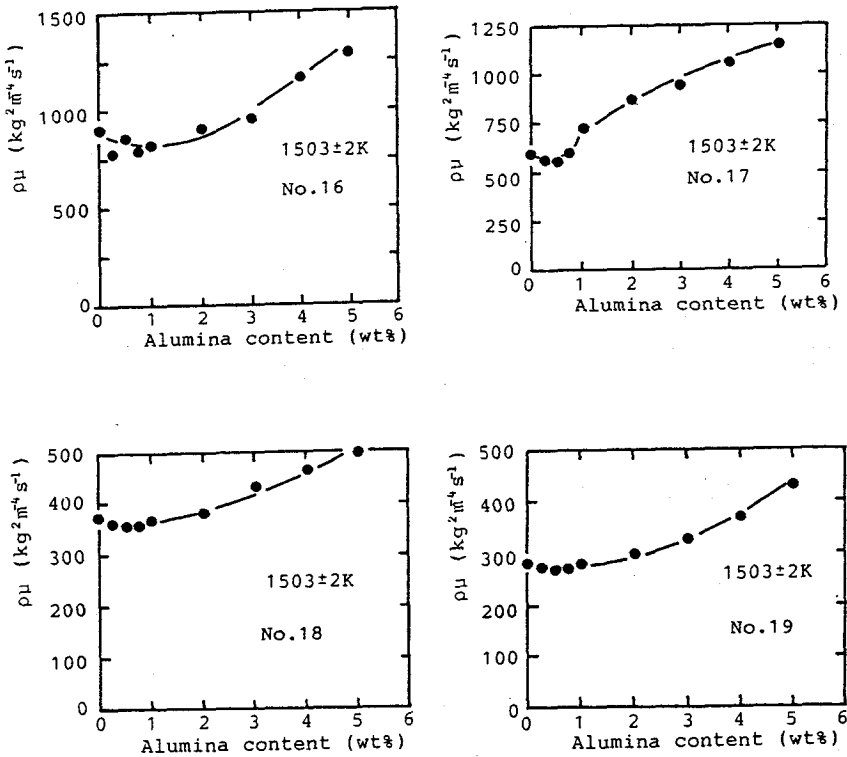


Fig. 5-18. Relation between $\rho\mu$ of molten flux and alumina content.

また、試料No. 16~19の $\rho\mu$ 値を Na_2O 濃度に対してプロットし、それをFig. 5-19に示す。同図から明らかなように、 Na_2O 濃度の増加

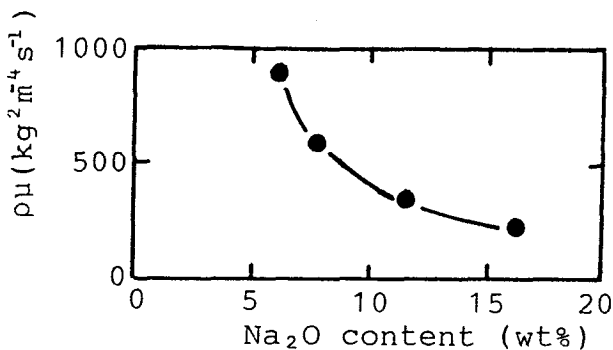


Fig.5-19. Relation between $\rho\mu$ of molten flux and Na_2O content. ($\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3=3:3:1$)

に伴い $\rho\mu$ 値は減少することがわかった。

(3) アルミナの溶解に伴う溶融フラックスの粘度変化の連続測定
アルミナの焼結体を溶融フラックス中に浸漬させ、その溶解に伴う $\rho\mu$ 値の変化を連続的に測定した。

Fig.5-20に、それらの測定結果を示す。これらの図からわかるよ

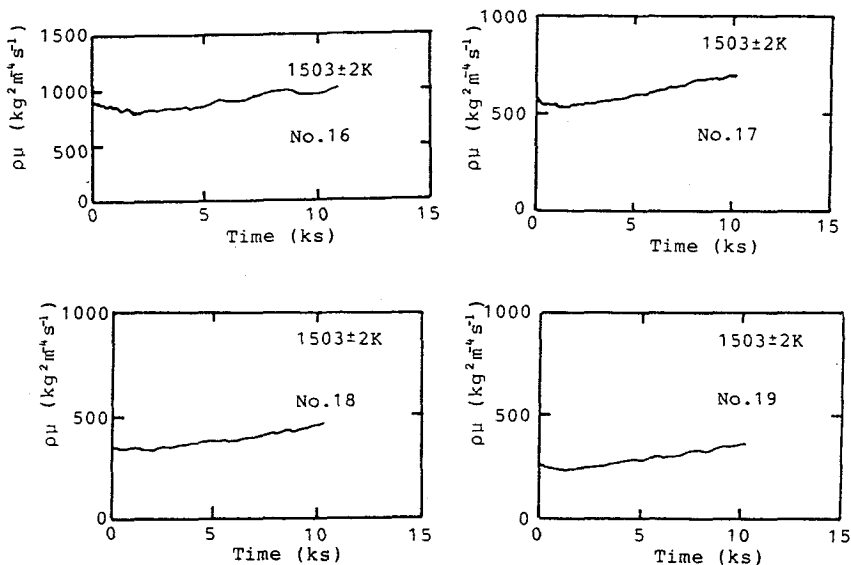


Fig.5-20. Change in $\rho\mu$ of molten flux with dissolution of alumina.

うに、いずれの場合も $\rho\mu$ 値は、まず時間とともに減少し、約2ks経過後時間とともに連続的に増大する。これらの結果とFig.5-18の結果との間には良い対応がみられる。ここで、10ks経過後の $\rho\mu$ 値と実験開始時 ($t=0$) の $\rho\mu$ 値との差を $\Delta(\rho\mu)$ とし、 $\Delta(\rho\mu)$ を Na_2O 濃度に対してプロットした結果をFig.5-21に示す。これらの結

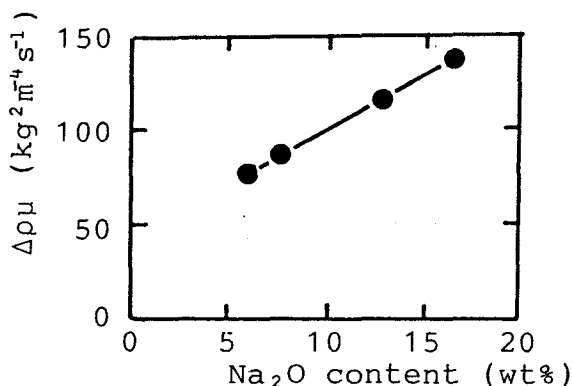


Fig.5-21. Relation between $\Delta(\rho\mu)$ and Na_2O content. ($\text{CaO}:\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3=3:3:1$, $\Delta(\rho\mu) = (\rho\mu)_{t=10000} - (\rho\mu)_{t=0}$)

果から Na_2O の添加はアルミナの溶解に伴う $\rho\mu$ 値の変化率を増大させるものと考えられる。

5・3・3 粘度変化の測定結果に基づくアルミナ溶解量の推算

前述の結果、すなわちアルミナ濃度と $\rho\mu$ 値との関係およびアルミナ浸漬時間と $\rho\mu$ 値との関係に基づいて、任意の時間におけるアルミナの溶解量を計算によって求めた。その結果をFig.5-22に示す。このように、浸漬時間とともにアルミナ濃度は増大する結果が得られた。

前述の計算結果の妥当性を検討するために所定時間ごとに試料を採取し、分析によってアルミナの溶解量を求めた。なお分析は、りん酸アルミニウム沈殿法によって行った。それらの結果と計算結果とを併せてFig.5-23に示す。それらは良い一致を示すことがわかる。

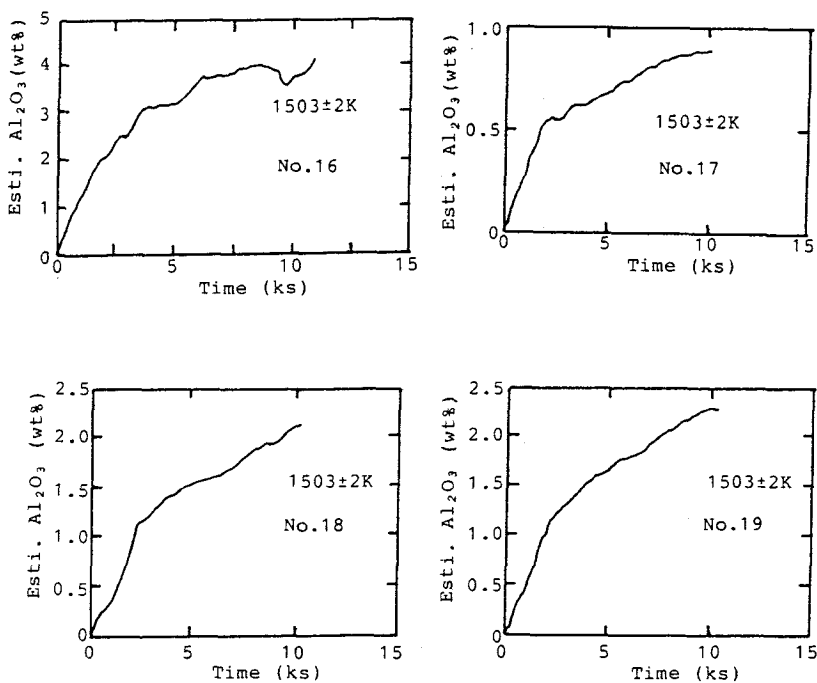


Fig.5-22. Change in estimated alumina content of molten flux as a function of immersion time.

以上のような結果から，振動片粘度計による粘度測定を通して，アルミナの溶解速度を推算することが可能であると考えられる。

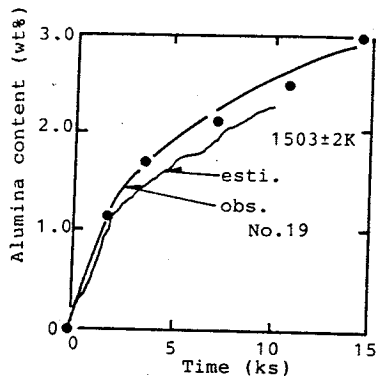
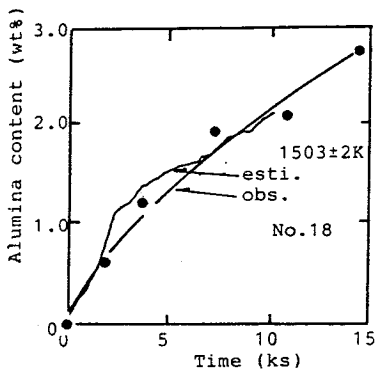
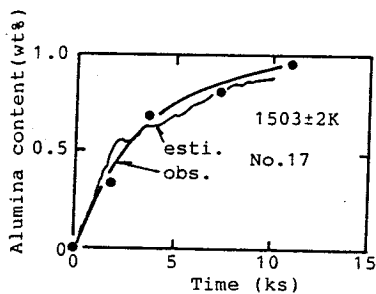
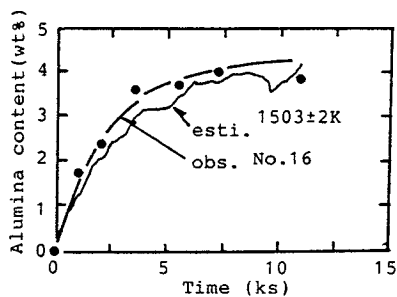


Fig.5-23. Observed and estimated alumina content as a function of immersion time.

5・4 結 言

本研究において設計・試作した振動片粘度計を用いて、製錬反応などに伴う融体の粘度変化を測定するための基礎実験として、まず、 Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 フラックスによるSn-P合金の脱りん反応時のフラックスの粘度変化を振動片粘度計により測定した。その結果、反応時のフラックス中に振動片を浸漬させた場合、脱りん反応によって生成された高粘度融体が浮上あるいは流動する過程において、振動片に粘性抵抗を与えることによって $\rho\mu$ 曲線にピークが生じ、その $\rho\mu$ 曲線に見られる初期ピーク高さは初期反応速度に比例する、などのことが明らかとなった。また、振動片を反応時のフラックス中あるいはフラックス表面上の種々の位置に設置することによって、反応生成物の動的挙動あるいはフラックスの泡立ち現象に関する情報が得られることがわかった。

次に、アルミナの溶解に伴う $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系フラックスの粘度変化を測定した。同結果に基づいて推算したアルミナ溶解量は、分析値と良い一致を示した。

第 6 章

総 括

本研究では、冶金プロセスにおける融体製錬過程等における諸現象を粘性の立場から解明することを目的として、粘度迅速測定用振動片粘度計を開発した。更に、同粘度計を用いて熔融 B_2O_3 および B_2O_3 基2元系融体の粘度を測定し、それらの結果と従来の結果とを併せて熔融スラグ、フラックスおよびガラス等を含む広義の熔融塩の網目構造を定量化するための検討を行った。更に、同粘度計の製錬反応などの冶金反応解析への適用に関する検討を行うために、化学反応を伴う融体の粘度変化を瞬間的・連続的に測定した。本論文は、これらの成果をまとめたもので、次の6章から構成されている。

第1章は序論で、融体の粘性を研究することの冶金学的意義ないしは重要性について述べるとともに、粘度迅速測定装置を開発する必要性について述べた。

第2章では、本研究において開発した振動片粘度計の原理・特徴ならびに構造について述べた。

第3章では、本研究において開発した振動片粘度計の特性について、測定原理からのずれ、測定精度、応答性、信号偏差分離装置の特性について検討し、本粘度計は融体の粘性を瞬間的・連続的に、しかも精度良く測定することが可能であり、流動している液体においても高精度な測定が可能であることを明らかにした。

第4章では、熔融塩(スラグ・ガラス)の網目構造の定量化に関する検討を行うために、 B_2O_3 基2元系酸化物融体の粘度を測定し、模型理論に基づいて、それらの結果と種々の熔融塩に対する従来の研究結果について検討を行い、熔融塩(スラグ・ガラス)の粘性特性を明らかにした。更に、網目構造を定量的に表すことができると考えられる粘度から得られるパラメータ M^* を導入し、陽イオン・陰イオン間引力、塩基度およびサルファイドキャパシティとの間の関係を検討し、それらの間には、いずれも単純な関係が存在することを明らかにした。更に、陽イオン・陰イオン間引力とパラメータ M^* との間の関係を利用すれば、熔融塩(スラグ・ガラス)の粘度の推算値を求めることが可能であることを明らかにした。

第5章では、本研究において開発した振動片粘度計を用いて、製錬反応などに伴う融体の粘度変化を測定するための基礎実験として、 Na_2CO_3 -50mol% Li_2CO_3 フラックスによるSn-P合金の脱りん反応時のフラックスの粘度変化を測定し、同反応進行過程において生成される高粘度の融体の動的な挙動などに関する情報が得られることを明

らかにした。また、アルミナの溶解に伴う $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系フラックスの粘度変化を測定し、同結果に基づいて推算したアルミナ溶解量は分析値と良い一致を示すことを明らかにした。

ところで、近年における低成長時代の中、成熟産業と言われる鉄鋼製造をはじめとする金属製造工業に対する要求は、益々厳しいものとなっており、それらのプロセスにおける諸現象を基礎的に解明し、それらを最適に設計し、制御することは不可欠となっている。本研究で開発した粘度迅速測定用振動片粘度計は、従来の測定方法では得られない種々の有用な情報が得られる。今後、本粘度計を利用して、融体の性質ならびに反応過程に関する情報が得られることが期待される。

謝 辞

本研究は、大阪大学工学部冶金工学教室森田研究室において、大阪大学教授 森田善一郎博士の御指導と御鞭撻をいただきて遂行し得たものであります。ここに心から謝意を表します。

本論文をまとめるにあたり、大阪大学教授 萩野和巳博士，幸塚善作博士，柴田俊夫博士，岩本信也博士ならびに南茂夫博士には有益な御討論と御助言をいただきましたことを厚く御礼申し上げます。

また、本研究の計画・遂行にあたり、終始適切な御指導と有益な御討論をいただきました大阪大学助教授 飯田孝道博士に深く感謝の意を表します。

また、本研究を遂行するにあたって、種々の御助言をいただきました大阪大学助手 喜多善史氏，田中敏宏博士，同技官 上田満氏および研究室の皆様は深く感謝致します。

また実験遂行上、住友金属工業株式会社総合技術研究所 郡司好喜博士，同制御技術センタ 田村洋一博士をはじめとする多くの皆様に、種々の御援助をいただきました。記して深謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 川田裕郎：改訂 粘度，計量管理技術双書(1)，(1980)，[コロナ社]。
- 2) J.G.Woodward: J. Acous. Soc. Amer., 25 (1953), 147.
- 3) 不破博：計測，4 (1954)，480.
- 4) 深田栄一，清水修平，大野寿彦：材料試験，8 (1959)，365.
- 5) P.P.Arsentiev, B.G.Vinogradov, B.S.Lisitskii: Izv. VUZ Cher. Met., (1981) No.7, 8.
- 6) G.I.Leskov, G.D.Shevchenko: Zavod Lab., 22 (1956) No.4, 492.
- 7) A.B.Kaplun, M.F.Krutko: Izv. Akad. Nauk. SSSR Met., (1979) No.3, 78.
- 8) V.N.Gladkii, A.B.Kaplun: Zavod Lab., 47 (1981) No.9, 63.
- 9) 杉本博，上田達夫：センサ技術，1 (1981)，55.
- 10) 例えば，亘理厚：機械振動，(1980)，103，[丸善]。
- 11) 例えば，今井功：流体力学(前編)，(物理学線選書14)，(1973)，292，[裳華房]。
- 12) 熔融塩物性表(熔融塩委員会編)，(1963)，229, 236，[化学同人]。
- 13) 例えば，増淵正美：自動制御，(機械工学基礎講座 17)，(1978)，15，[朝倉書店]。
- 14) 南茂夫：科学計測のための波形データ処理，(1986)，40，[CQ出版]。
- 15) L.Shartsis, W.Capps and S.Spinner: J. Am. Ceram. Soc., 36 (1953)，35.
- 16) F.C.Eversteijn, J.M.Stevens and H.I.Waterman: Phys. Chem. Glasses, 1, No.4, 122.
- 17) G.S.Parks and M.E.Spaght: Physics, 6 (1935)，69.
- 18) L.Shartsis, W.Capps and S.Spinner: J. Am. Ceram. Soc., 36 (1953)，319.
- 19) A.Dietzel and R.Brückner: Glasstech. Ber., 28 (1955)，455.
- 20) R.Kruh and K.H.Stern: J. Am. Chem. Soc., 78 (1956)，278.
- 21) J.D.Mackenzie: J. Phys. Chem., 63 (1959)，1857.
- 22) P.-C.Li, A.C.Ghose and G.-J.Su: Phys. Chem. Glasses., 1 (1960)，202.

- 23) E.F.Riebling: J. Am. Ceram. Soc., 47 (1964), 478.
- 24) M.Imaoka, T.Yamazaki: J. Ceram. Assoc. Jpn., 73 (1965), 264.
- 25) A.Napolitano, P.B.Macedo and E.G.Hawkins: J. Am. Ceram. Soc., 48 (1965), 613.
- 26) E.F.Riebling: J. Am. Ceram. Soc., 49 (1966), 19.
- 27) H.Toyuki and M.Imaoka: J. Ceram. Soc. Jpn., 84 (1976), 175.
- 28) P.-C.Li, A.C.Ghose and G.-J.Su: J. Am. Ceram. Soc., 45 (1962), 83.
- 29) A.Leontjeva: Zh. Fiz. Khim., 13 (1939), 1020.
- 30) R.Brückner and J.M.F.Navarro: Glastech. Ber., 39 (1966), 283.
- 31) 飯田孝道, 森田善一郎, 竹内栄, 日本金属学会誌, 39 (1975), 1169.
- 32) 後藤和弘, 松下幸雄: 電気化学, 35 (1967), 514.
- 33) たとえば, 戸田盛和, 松田博嗣, 樋渡保秋, 和達三樹: 液体の構造と性質, (1976), 11, [岩波書店].
- 34) 森田善一郎, 飯田孝道, 川本正幸: 学振140委-175 (昭和60年6月).
- 35) 大田陸夫, 田中紳一郎, 曾我直弘: 窯業協会, 昭和58年年会講演予稿集, (1983), H-10, 107.
- 36) 後藤和弘, 永田和宏: 学振140委-174 (昭和60年6月).
- 37) 飯田孝道, 森田善一郎: 学振140委-69 (昭和53年12月).
- 38) 朝比奈正, 小坂岑雄: 学振140委-T5 (昭和55年12月).
- 39) A.G.Turnbull: Australian J. App. Sci., 12 (1961), 324.
- 40) E.N.da C.Andrade: Phil. Mag., 17 (1934), 497.
- 41) 飯田孝道, 森田善一郎: 日本金属学会会報, 19 (1980), 655.
- 42) 後藤廉平, 平井西夫, 花井哲也: レオロジとその応用, (1964), 49, [共立出版].
- 43) G.J.Janz: Molten Salts Handbook, (1967), I.C., Academic Press.
- 44) E.T.Turkdorgan: Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses, (1983), Chapter 1, The Material Society.
- 45) I.Osida: Proc. Phys.-Math. Soc. Jpn., 21 (1939), 353.

- 46) F.A.Lindemann: *Physik. Z.*, 11 (1910), 609.
- 47) A.K.Singh and P.K.Sharma: *Can. J. Phys.*, 46 (1968), 1677.
- 48) J.N.Shapiro: *Phys. Rev.*, B1 (1970), 3982.
- 49) 原島 鮮: 液体論, (1954), 182, [岩波書店].
- 50) H.Kihara, I.Okamoto, T.Iida: *Trans. JWRI*, 1 (1972), 33.
: T.Iida, R.I.L.Guthrie and Z.Morita: *Intern. Symposium on the Physical Chemistry of Iron and Steel Making, Tronto '82*, (1982), III-25.
- 51) 森田善一郎, 飯田孝道, 上田清: 学振140委-45 (昭和51年12月)
- 52) B.Djemili, L.Martin-Garin, R.Martin-Garin and P.Hicter: *Proc. 4th Intern. Conf. on Liquid and Amorphous Metals, Grenoble, 7-11, July (1980)*, in *J. Phys. (Paris), Colloq.*, C8, 41 (1980), 363., *J. Less-Common Metals*, 79 (1981), 29.
- 53) たとえば, 大谷正康: 鉄冶金熱力学, (1974), 142, [日刊工業新聞社].
- 54) 横川敏雄: 溶融酸化物の物理化学, 日本金属学会主催(第Ⅱ総合分科企画), (シンポジウム予稿), (1983).
- 55) G.Ciccotti, G.Jacucci and I.R.McDonald: *Phys. Rev.*, A13 (1976), 426.
- 56) A.Napolitano and W.A.Plummer: *Phys. Chem. Glasses*, 7 (1966), 139.
- 57) R.A.Eppler: *J. Am. Ceram. Soc.*, 49 (1966), 679.
- 58) E.F.Riebling: *J. Chem. Phys.*, 39 (1963), 1889.
- 59) J.O'M.Bockris, J.D.Mackenzie and J.A.Kitchener: *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955), 1734.
- 60) P.Kozakevitch: *Rev. Metall.*, 46 (1949), 505.
- 61) K.Endell, G.Heidtkamp and L.Hax: *Arch. Eisenhüttenw.*, 3 (1936), 1.
- 62) J.S.Machin and T.B.Yee: *J. Am. Ceram. Soc.*, 37 (1954), 177.
- 63) H.Schenck and M.G.Frohberg: *Arch. Eisenhüttenw.*, 33 (1962), 421.
- 64) P.M.Bills: *JISI.*, 201 (1963), 133.
- 65) J.O'M.Bockris and D.C.Lowe: *Proc. Roy. Soc.*, A226 (1954),

425.

66) P.Kozakevitch: Rev. Metall., 57 (1960), 149.

67) E.W.Washburn, G.R.Shelton and E.F.Libman: Univ. of Illin. Engin. Exper. Stat. Bull., 140 (1924), 21.

68) 徳田昌則: 鉄と鋼, 69 (1983), 1699: 日本金属学会会報, 19 (1980), 708.

69) 柳ヶ瀬勉, 森永健次: 学振140委-181 (昭和60年12月): 森永健次: 学振54委-1745 (昭和60年11月)

70) 横川敏雄, 前川尚, 内田希: 日本金属学会会報, 25 (1986), 3.

71) J.A.Duffy and M.D.Ingram: J. Am. Chem. Soc., 93 (1971), 6448.

72) M.R.Kalyanram, T.G.Macfarlane and H.B.Bell: JISI., 195 (1960), 58.

73) K.P.Abraham, M.W.Davis and F.D.Richardson: JISI., 196 (1960), 309.

74) L.Segers, A.Fontana and R.Winard: Trans. Inst. Min. Metall., Section C, 88 (1979), 53.

75) F.D.Richardson and C.J.B.Fincham: JISI., 178 (1954), 4.

76) P.T.Carter and T.G.Macfarlane: JISI., 185 (1957), 54, 62.

77) K.P.Abraham and F.D.Richardson: JISI., 196 (1960), 313.

本論文に関連した発表論文

- (1) 融体の粘度および化学反応等に伴う信号偏差同時迅速測定用振動片粘度計の試作, 鉄と鋼, 70 (1984), No. 9, 1242; 学振19委-10569 (昭和59年5月).
- (2) 振動片粘度計の特性に関する実験的検討, 鉄と鋼, 71 (1985), No. 11, 1490.
- (3) 振動片粘度計の開発とそれを用いた冶金反応の研究, 日本金属学会会報, 24 (1985), No. 5, 410.
- (4) B_2O_3 基2成分酸化物融体の粘度ならびに熔融塩の粘性特性, 鉄と鋼, 73 (1987), No. 3, 掲載予定.
- (5) 振動片粘度計による冶金反応に伴う諸現象の観察, 学振19委-10645 (昭和60年5月).
- (6) 熔融塩の表面張力, 音速, 熱伝導率, 粘度およびそれらの関係, 学振140委-175 (昭和60年6月).
- (7) アルミナ溶解に伴う $CaO-SiO_2-B_2O_3-Na_2O$ 系フラックスの粘度変化の連続測定, 学振19委-10663 (昭和60年10月).
- (8) 熔融スラグの粘度と陰・陽イオン間引力, 塩基度およびサルファイド・キャパシティとの関係, 学振19委-10731 (昭和61年5月).
- (9) 熔融スラグ・ガラスの粘度の推算, 学振140委-190 (昭和61年6月).