

# 熔融 FeO-SiO<sub>2</sub> 系の密度および粘性について

池田 克郎\* 田村 明\*\* 白石 裕\*\*\* 斎藤 恒三\*\*\*\*

On the Density and Viscosity of Molten FeO-SiO<sub>2</sub> System. By Katsuro IKEDA, Akira TAMURA, Yutaka SHIRAISHI and Tunezō SAITŌ.

The measurements of density and viscosity of molten FeO-SiO<sub>2</sub> system were carried out by means of the Archimedean method and the rotational cylinder method, respectively. The experiments were made under Ar atmosphere using an iron crucible, bob and rotator to avoid a change in composition of the sample. In the density measurements, the concentration range covered 10 to 35 wt % silica contents and the temperature range 1300 to 1400°C. In the viscosity measurements, it covered 0 to 38 wt % silica contents and 1250 to 1450°C.

The experimental results are summarized as follows:

1. The density of the melts decreases with increasing of silica contents of the melt, e.g., at 1400°C the density decreases monotonically from 4.55 g/cm<sup>3</sup> for FeO melt (single bob measurement) to 3.58 g/cm<sup>3</sup> for FeO-35 wt % SiO<sub>2</sub> melt.

2. The excess molar volume of these melts is negative.

3. The experimental error of the density measurements is estimated to be below 0.5 % absolute.

4. The change of viscosity with temperature follows the Arrhenius equation. However, it seems that a small deviation from the Arrhenius equation occurs near to the fayalite composition.

5. There are sharp maximum values at the fayalite composition in the curves of viscosity and activation energy vs. composition.

6. The experimental error of the viscosity measurements is estimated to be +9% to -8% as a maximum.

7. The behavior of viscosity observed in the vicinity of the fayalite composition may be attributed to the formation of 2FeO·SiO<sub>2</sub> clusters in the melt. Therefore, by assuming the applicability of the Einstein equation, the mean size of such clusters was estimated using thermodynamic data.

(Received June 25, 1973)

## 1. 緒 言

熔融 FeO-SiO<sub>2</sub> 系は製鋼スラグの基本系の一つであり、その物理的諸性質を明らかにすることは重要であるが、熔融 FeO の耐火材に対する強い侵蝕性のため、FeO-SiO<sub>2</sub> 系をはじめ製鋼スラグの諸物性にはまだ不明な点が多い。本研究は熔融 FeO-SiO<sub>2</sub> 系の物性測定の一環として密度および粘度を測定したものである。

熔融 FeO-SiO<sub>2</sub> 系の密度は従来多数の測定結果が報告<sup>1-9)</sup>されているが、その多くは最大泡圧法

選鉱製錬研究所報告第626号 金属学会昭和43年秋季大会(仙台)において講演

\* 東北大学大学院, 現在旭ガラス(株)中央研究所

\*\* 東北大学選鉱製錬研究所, 現在日鉄金属工業(株)九州工場

\*\*\* 東北大学選鉱製錬研究所

\*\*\*\* 東北大学選鉱製錬研究所(昭和48年4月1日退官)

- 1) S.I. Popel & O.A. Esin: Zh. Prikl. Khim., **29** (1956), 651.
- 2) A. Adachi & K. Ogino: Tech. Rept. Osaka Univ., **12** (1962), 147.
- 3) J. Henderson, R.G. Hudson, R.G. Ward & G. Derge: Trans. AIME., **221** (1961), 807.
- 4) A. Adachi, & K. Ogino: Tech. Rept. Osaka Univ., **13** (1963), 411.
- 5) J. Henderson: Trans. AIME., **230** (1964), 501.
- 6) G.R. Ward & P.L. Schdev: ibid., **233** (1965), 1496.
- 7) R.G. Ward & J. Henderson: ibid., **233** (1965), 1795.
- 8) D.R. Gaskell & R.G. Ward: ibid., **239** (1967), 249.
- 9) V.I. Sokolov, S.I. Popel & O.A. Esin: Izv. Vuz. Chern. Met., (1970), No. 2, 10.

による測定であり、また測定結果も一致しているとはいえない。従来の測定値が一致していないことの原因についても種々な見解が発表されているが、とくに雰囲気中の酸素分圧の影響および気泡発生に伴う融体の温度低下による金属鉄の折出が重要な誤差の因子となるという指摘がある<sup>3,8)</sup>。これらの因子は最大泡圧法そのものに特有であるという訳ではないが、最大泡圧法において顕著に現われ易いものと考えられる。そこで本研究においては最大泡圧法と測定原理の異なるアルキメデス法により測定を行った。

熔融 FeO-SiO<sub>2</sub> 系の粘度は Kozakevitch<sup>10)</sup>, Urbain<sup>11)</sup>, Röntgen ら<sup>12)</sup>, Korpachev ら<sup>13)</sup> によって測定されており、Korpachev らの結果を除いて定性的な一致を示している。すなわち 2FeO·SiO<sub>2</sub> (Fayalite) 組成近傍で粘度が著しく高くなり、極大値を示す結果を報告している。一方 Korpachev らの測定結果では上記のごとき粘度の急激な変化は認められない。本研究においてはこのような事情を考慮し、とくに Fayalite 組成近傍の測定に留意した。

## 2. 実 験

### 2-1 密度測定

熔融スラグの密度測定には最大泡圧法、静滴法、アルキメデス法などがしばしば用いられ、それぞれ得失をもっている、しかし熔融 FeO-SiO<sub>2</sub> 系に対して最大泡圧法、静滴法を適用するには、かなり厳密な実験条件の設定が必要であると考えられる。アルキメデス法は体積既知の重錘を液中に沈め、重錘に働く浮力を測定することにより密度を求めるもので、重錘の材質に制約はあるが、重量測定であるため精度の高い測定結果が期待できる。前述したように本研究は鉄製重錘を使用したアルキメデス法によっている。アルキメデス法では重錘を液中に懸垂するための吊線に作用する表面張力が問題となるが、体積の異なる 2 個の重錘を同一径の吊線で懸垂し、浮力の差を求める、いわゆる二球法 (double bob method) を用いることにより、表面張力の問題を避けることができる。本研究においても二球法を採用した。いま体積  $V_1$ ,  $V_2$  の重錘を同一条件下で使用し、浮力  $B_1$  および  $B_2$  を得たとすると、液体の密度  $\rho$  は、 $\rho = (B_1 - B_2)/(V_1 - V_2)$  で与えられ、吊線に働く表面張力は消去される。また二球法によると吊線に附着する蒸発物の影響なども、実験条件を同一に保つことによりある程度軽減される。

#### 2-1-1 実験装置

使用した実験装置の概略を第 1 図に示す。浮力測定のため島津製床下秤量直視天秤を用い、前後に可動な水冷台上に設置した。試料加熱炉はスパイラル状シリコニットを発熱体とし、均熱帯は 1400°C で  $\pm 5^\circ\text{C}$  の範囲を約 50 mm 得ることができた。試料を中性雰囲気に保つため、発熱体中に HB 質アルミナ管を挿入し、管の上、下部よりそれぞれ 100 ml/min, 300 ml/min の Ca 脱酸精製 Ar を流した。第 2 図に純鉄製重錘およびるつぼの形状を示す。これらの寸法は融体が  $\pm 5^\circ\text{C}$  の均熱帯におさまるよう決められた。この鉄るつぼの側面をアルミナ粉末と黒鉛管で覆い炉芯管と鉄るつぼの直接の接触を避けた。重錘の吊線には 0.2 mm  $\phi$  の白金線を用い、測温はるつぼの下部の孔に熱電対保護管を挿入し、Pt/Pt-13%Rh 熱電対により測定した。重錘の体積は室温において蒸留水中の浮力測定から求め、線膨張の文献値<sup>14)</sup>を用いて測定温度の体積を求めた。

#### 2-1-2 試 料

実験試料は SiO<sub>2</sub> として特級珪石 (99.8%) を用い、また FeO として電解鉄粉と酸化第二鉄試

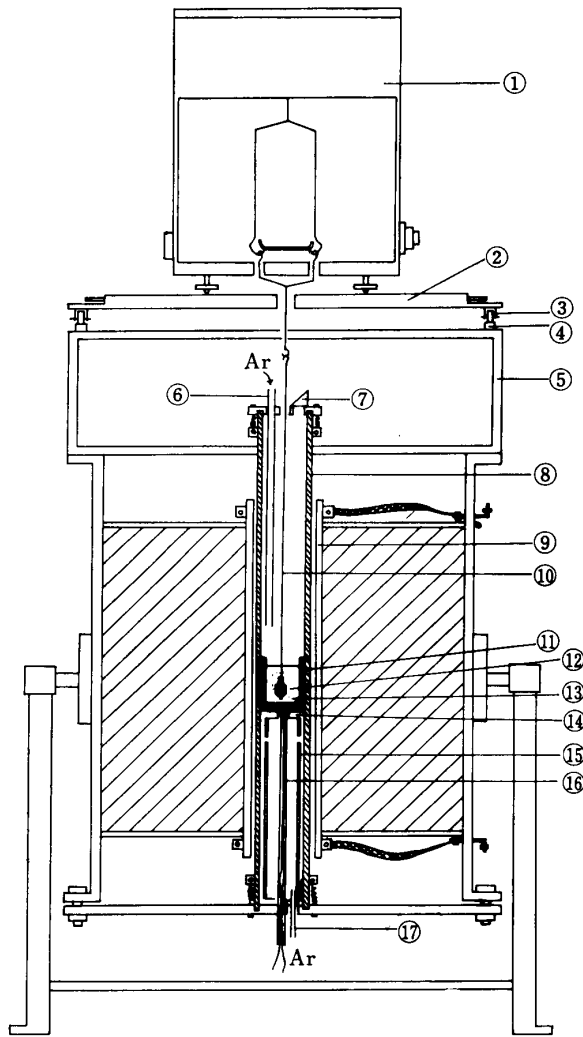
10) P. Kozakevitch: Rev. Met., **46** (1949), 505.

11) M.G. Urbain: Compt. Rend., **232** (1951), 614.

12) P. Röntgen, H. Winterhager & R. Kammel: Erz. Metal, **9** (1956), 207.

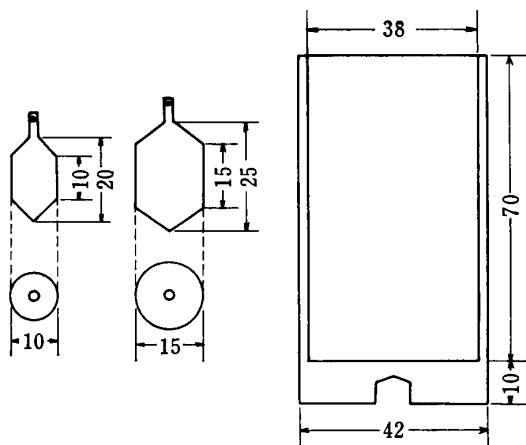
13) V.G. Korpachev, S.I. Popel' & O.A. Esin: Izv. Vuz. Chern. Met., 1962, No. 1, 41.

14) Y.S. Touloukian (Ed.): *Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials*. Vol. 1, (1967), MacMillan.



第1図 密度測定装置

- ①直示天秤 ②水冷天秤台 ③戸車 ④レール ⑤アングル天秤台 ⑥ガス吹込用管 ⑦プリズム ⑧炉芯管 ⑨シリコニット発熱体 ⑩白金線 ⑪鉄るつぼ ⑫鉄重錘 ⑬試料 ⑭るつぼ支持台 ⑮るつぼ支持管 ⑯熱電対用保護管 ⑰ガス吹込用管

第2図 重錘およびるつぼ形状  
(純鉄製, 単位: mm)

薬を混合して鉄るつぼ中で熔融し、水中に鑄込み、乾燥、粉碎、磁選したものをを用いた。測定時にこれらを直接混合して使用した。測定終了後の試料は学振標準法に従って化学分析し、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{FeO}$  および T. Fe を求めた。

### 2-1-3 測定操作

測定には所定組成になるよう秤取した試料 200 g を用いた。るつぼを所定位置に置き、Ar を下部から流し炉芯管内を充分 Ar で置換した。ついで所定流量の Ar を上、下部から流し加熱、熔融する。試料熔融後 30 min 間、軟鋼棒により攪拌しながら試料の均一化を計った。次に上蓋の孔より軟鋼棒を挿入してスラグ面までの距離を測定し、白金吊線の長さを調節し、常に一定の重錘浸漬位置を保つようにつとめた。密度測定は昇温、降温の順で行い、昇降温速度は  $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ 、測定前には 10 min 以上測定温度に保持した。最初に小さい重錘による一連の測定を行い、引き続き大きい重錘による測定を行うという手順により、重錘に附着するスラグ量の損失を少くした。測定終了後、るつぼを水中に急冷し、アルコール洗滌、乾燥を行って分析試料とした。

### 2-2 粘度測定

熔融  $\text{FeO-SiO}_2$  系の粘度は数 poise 以下と予想される。この程度の粘度を測定するのに適する方法として、回転円筒法、回転円錐一平板法、回転振動法、毛細管法などが挙げられるが、本研究では従来より著者らが採用しており、比較的測定操作の容易な回転円筒法を用いた。

#### 2-2-1 実験装置

実験装置の概略を第3図に、また試料容器と回転体の形状を第4図に示す。使用した粘度計は Haake 社製 Rotovisko であり、第3図のように Rotovisko の測定頭に  $10\phi$ 、300 mm のステンレス棒を接続し、その先端に6本のネジを千鳥に配置して第4図の純鉄製回転体を取付けた。測定頭および回転体は昇降装置により上下に移動でき、また測定頭の取付け板は左右に可動であるので、るつぼの中心を狙って回転体を浸漬することができる。

加熱炉は黒鉛発熱体を用いているが、試料を中性雰囲気を保つため、発熱体の中に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  炉芯管を通し、炉芯管の上、下部より Ar を吹き込ん

だ。測温はるつぼ直下に設置した Pt・6% Rh/Pt・30% Rh 熱電対により測定し、またプリズムを通して融体面を光高温計により測定した。炉内の温度分布は黒鉛発熱体を適当な形状に加工することにより、1500°C において ±2°C の範囲を約 40 mm 得ることができた。第 4 図のるつぼ、回転体の大きさは、この均熱帯の長さを考慮して決定している。本研究の測定対象である FeO-SiO<sub>2</sub> 系の粘度は比較的低いことにより、回転体とるつぼの間隙をかなり狭くし、また回転体と融体の接触面積を増加するよう回転体の内側をくり抜いた。回転体が液面を貫通する部分を細くしてあるが、これは表面張力の影響を軽減する目的と、浸漬位置の多少の狂による液面位置の変動を少なくする目的をもっている。なお回転体の肩にある小孔は回転体浸漬時の空気抜きである。

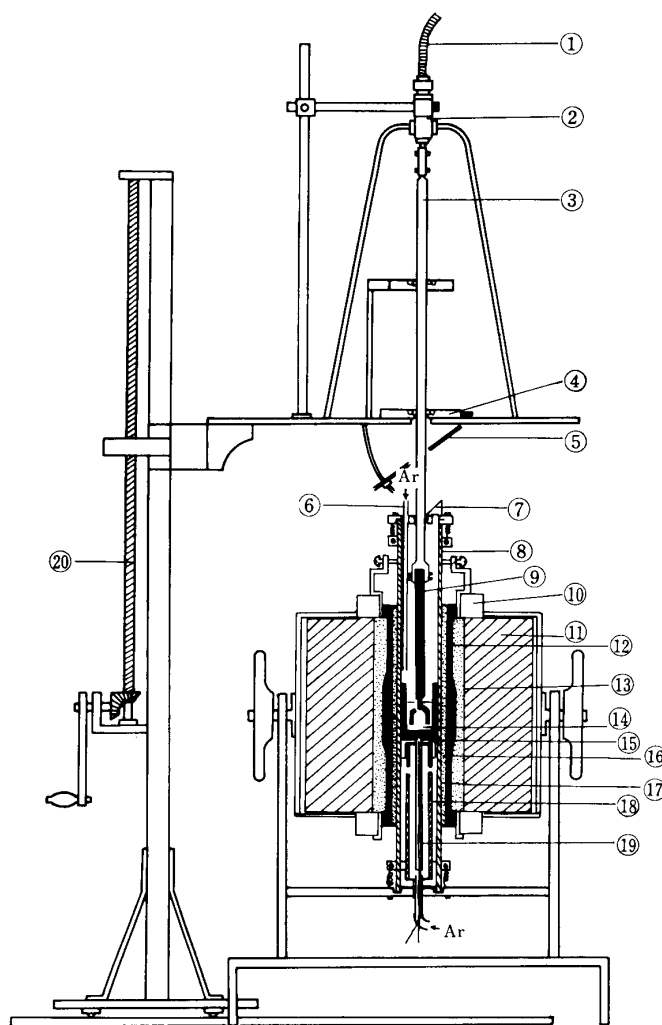
既報<sup>15)</sup>のように Rotovisko では、液体がニュートン流体であり、かつ回転体の端面効果は無視できるかぎり、粘度  $\eta$  は回転体が流体から受けるトルクに比例する指示  $S$  と、回転速度に反比例する回転番号  $U$  を用いて、次式のように示される。

$$\eta = KUS \quad (1)$$

ここで  $K$  は装置定数であり、一定の測定条件下で粘度既知の液体で定めることができる。本研究においては粘度の標準液としてグリセリン水溶液を用い、実験条件と同一な幾何学的条件下で測定し検量線を作製した。なお、感度を増し、かつ読みとり誤差を少なくするため Rotovisko の記録計端子に X-Y レコーダを接続し、増巾すると共に記録紙上で出力の揺ぎの中間を読みとった。検量線は第 5 図に示すように直線関係を満足している。回転番号 No. 3 のときだけ零点調整を行っているので、他の回転速度においてはベアリングなどの抵抗のため原点を通らない検量線となる。

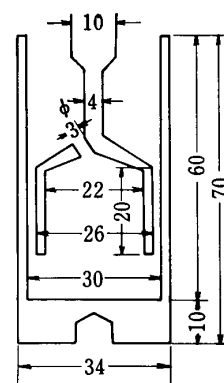
実験条件の設定に関し以下の予備実験をグリセリン水溶液を用いて行った。

(1) 端面の影響：実際の測定においては回転体の浸漬位置が第 4 図の条件より多少変化するので、回転体とるつぼ底面間の距離が検量線の作製



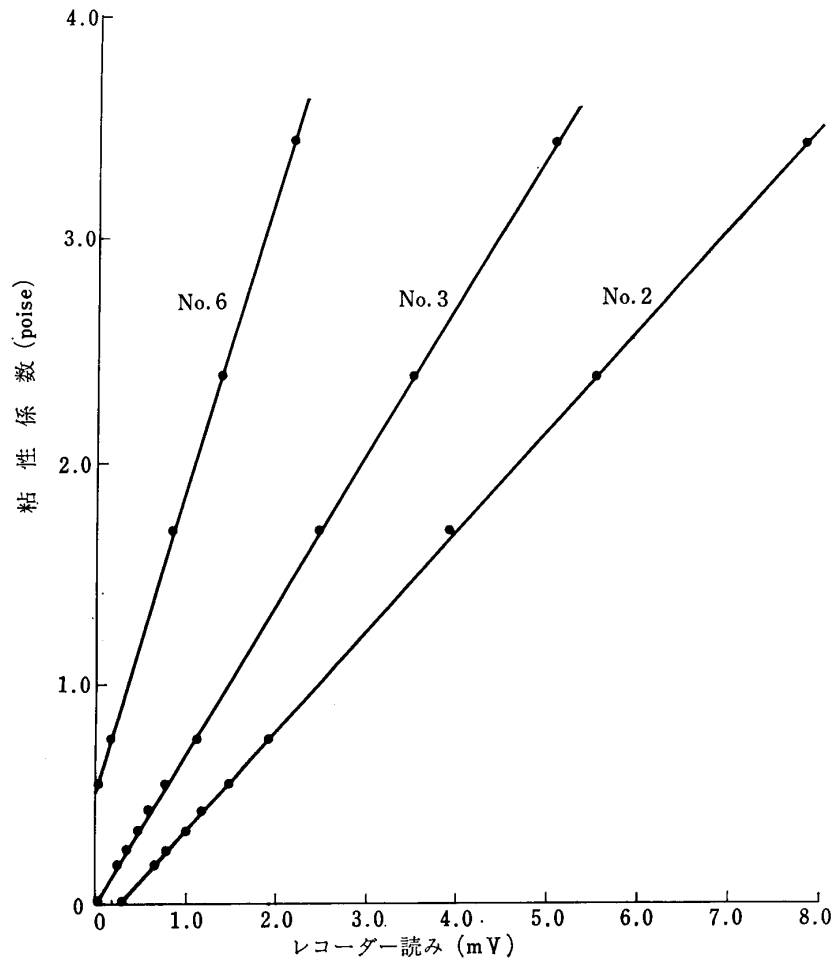
第 3 図 粘性係数測定装置

- ①スプリングシャフト ②測定頭 ③回転シャフト ④水冷ベアリング ⑤反射鏡 ⑥ガス吹込用管 ⑦プリズム ⑧炉芯管 ⑨純鉄製回転体 ⑩水冷電極 ⑪タンマン炉体 ⑫黒鉛発熱体 ⑬鉄るつぼ ⑭試料 ⑮るつぼ支持台 ⑯アルミナ粉末 ⑰黒鉛粒 ⑱るつぼ支持管 ⑲ガス吹込及熱電対用保護管 ⑳回転体昇降装置

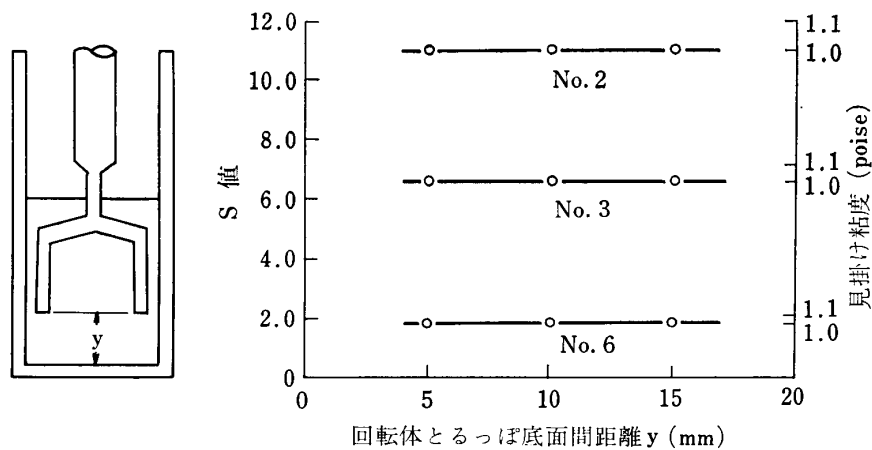


第 4 図 回転体およびるつぼ形状 (純鉄製, 単位: mm)

15) 白石裕, 斎藤恒三: 金属誌, 29 (1965), 614.



第5図 粘性係数とレコーダ読みとの関係



第6図 回転体の浸漬位置と見掛け粘度の関係 (1 Poise グリセリン水溶液)

条件と異ってくる。この影響を調べるため回転体とるつぼ底面の間隙を変へて粘度計指数  $S$  の変化を調べた。その結果、第6図に示すようにるつぼ底面からの距離が5~15mmの範囲であれば、第5図の検量線をそのまま用いる。またるつぼ中の液量を増減して液面と回転体上端面との距離を変え液量の指数  $S$  に対する影響を調べたが、液面が回転体の首の範囲にあるかぎり事実上影響は認められなかった。

(2) 回転軸とるつぼ中心軸の不一致の影響：るつぼと回転体を完全に共軸となるよう設置する

ことは非常に困難である。共軸より  $x$  だけ中心軸がずれたとき  $\Delta M$  の余分なトルクが回転体に与えられるとすると半径験式として次式が成立する<sup>16)</sup>。

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{1}{2} \left( \frac{x}{R-r} \right)^2 \quad (2)$$

ここで  $R$  は外筒の半径,  $r$  は内筒の半径である。本実験条件下で (2) 式の関係を確認した一例を第7図に示す。図中の鎖線は(2)式による計算結果を示しており,  $x = 0.5\text{mm}$  程度まで実測値とほぼ一致するが,  $x$  がそれ以上大きくと実測値から外れてくる。第7図より中心軸の不一致を  $0.5\text{mm}$  程度に押えれば  $\Delta M/M$  は約3%以内におさまることが解るが, この程度中心軸がずれると肉眼的に完全に識別できる。

### 2-2-2 測定操作

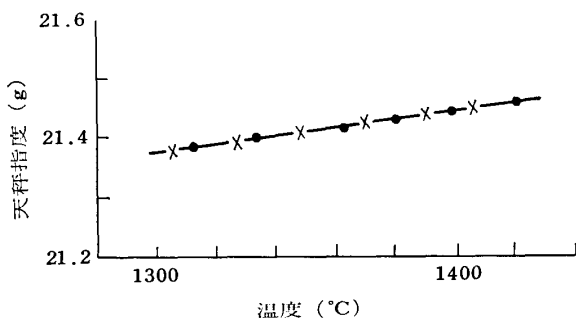
密度測定と同じ試料を総量 100 g になるよう配合し, 第4図に示した鉄るつぼにとり, 炉内の所定位置に設置し, 反応管の上, 下部より Ca 脱酸した Ar を 100~200 ml/min 流し, 600°C/hr の昇温速度で加熱, 熔融した。あらかじめ, ぶれのないように調整した回転体を (ぶれ < 0.1 mm) 熔融スラグに所定位置まで浸漬し, 回転体により攪拌した。所定温度に到達後, 20~30 min 保持し, 回転番号を No. 2, No. 3, No. 6\*) と切換えて繰返し2回測定を行い, ついで温度を変えて測定を続けた。一試料について昇温, 降温の順で測定を行ったが, その間の昇降温速度は約 100°C/hr とした。

測定終了後, 回転体を引き上げ, ぶれの増加がないことを確かめた。また回転体の浸漬深さはスラグが薄く附着するため容易に判明した。スラグは水中に流して急冷し, アルコール洗滌, 乾燥後, 分析試料とした。

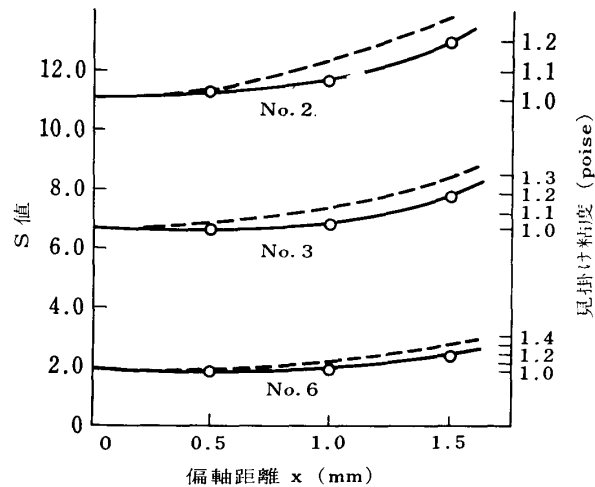
## 3. 実験結果

### 3-1 密度

本研究における密度測定は組成範囲 10~35 wt. %SiO<sub>2</sub>, 温度範囲 1300~1400°C で行った。温度による重錘の重量変化の測定例を第8図に, 実験結果を第1表に示す。表中の数値は内挿, 外挿値を含み, また密度値より計算したモル体積および過剰モル体積の値を併記した。



第8図 密度測定における秤量の温度変化 (32 wt.%SiO<sub>2</sub>, 大きい重錘)  
○ 昇温, × 降温



第7図 回転体の偏軸と見掛け粘度の関係 (1 poise グリセリン水溶液)

第9図に本測定結果と従来の報告値の比較を示す。本測定結果は Adachi & Ogino<sup>4)</sup> のアルキメデス法による測定結果, および Gaskell & Ward<sup>8)</sup> による 雰囲気と温度に注意を払った最大泡圧法による測定結果とよく一致している。

### 3-2 粘度

組成範囲 0~38 wt. %SiO<sub>2</sub>, 温度範囲 1250°~1450°C において粘度測定を行った。全測定を

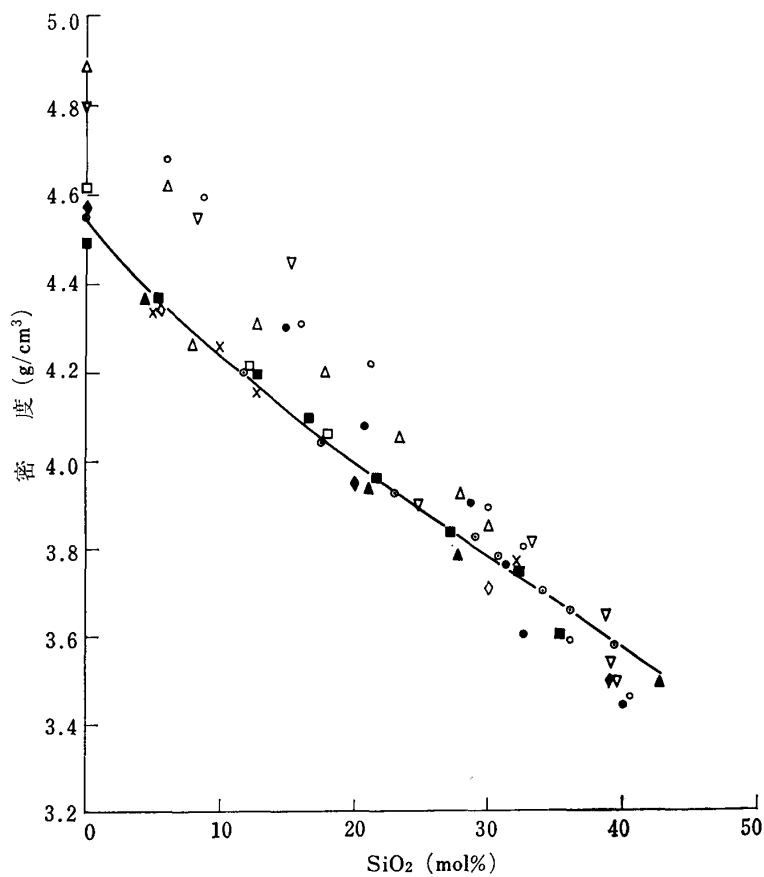
16) 川田裕郎: 粘度 (1964), 79~89, コロナ社。

\*) 回転番号 No. 2 = 243 rpm, No. 3 = 162 rpm, No. 6 = 81 rpm.

第1表 熔融 FeO-SiO<sub>2</sub> 系の密度測定結果

配合組成		密度 (g/cm <sup>3</sup> )		モル体積 (cm <sup>3</sup> /mol)		加成性からのずれ (-cm <sup>3</sup> /mol)		分析値 (測定後)		
SiO <sub>2</sub> (wt%)	SiO <sub>2</sub> (mol%)	1300°C	1400°C	1300°C	1400°C	1300°C	1400°C	SiO <sub>2</sub> (wt%)	FeO (wt%)	Met. Fe (wt%)
0	0	((4.62))	(4.55)	((15.60))	(15.82)	0	0	0	88.9	1.11
10	11.7	4.215	4.197	16.75	16.82	0.25	0.2	9.95	83.2	0.98
15	17.4	4.071	4.050	17.17	17.26	0.30	0.36	14.81	79.1	0.94
20	23.0	3.956	3.931	17.50	17.61	0.80	0.55	19.59	75.3	0.95
25	28.5	3.852	3.830	17.80	17.90	1.20	0.85	24.54	72.5	0.87
27	30.7	3.813	3.794	17.92	18.01	1.31	0.91	26.49	70.7	0.88
30	33.9	3.737	3.709	18.18	18.31	1.45	1.00	30.41	67.7	0.89
32	36.0	3.681	3.659	18.38	18.49	1.47	1.01	31.65	66.2	0.81
35	37.1	3.590	3.581	18.74	18.79	1.48	1.02	34.87	63.2	0.74

( ) は単一球による測定, (( )) は外挿値



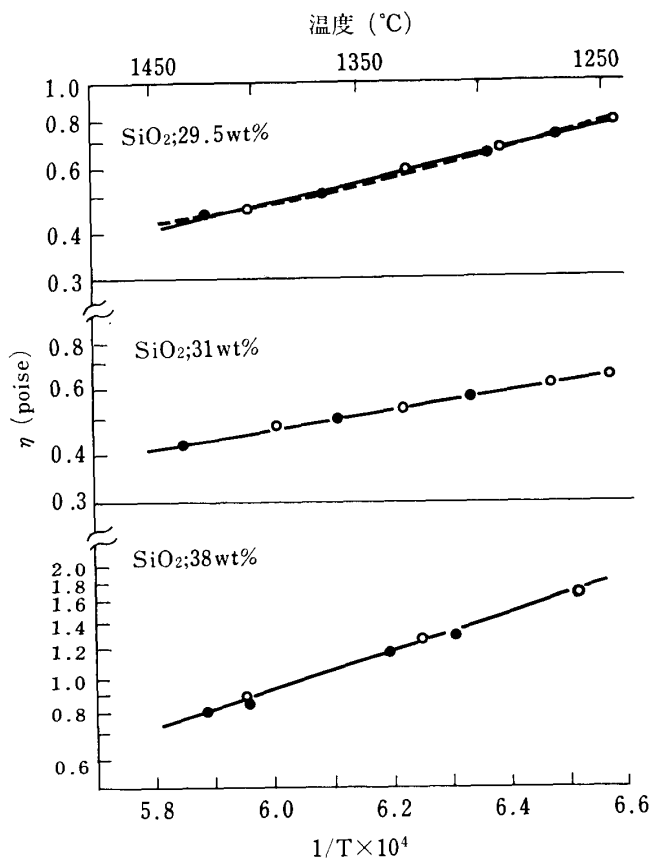
第9図 熔融 FeO-SiO<sub>2</sub> 系の密度 (1400°C)

- |    |   |                        |                |   |                                      |
|----|---|------------------------|----------------|---|--------------------------------------|
| Ar | { | ▲ Henderson 1410°C     | N <sub>2</sub> | { | ▲ Popel, Esin <sup>1)</sup> 1400°C   |
|    |   | × Adachi, Dgino 1400°C |                |   | ● Adachi, Ogino <sup>2)</sup> 1400°C |
|    |   | ■ Henderson 1410°C     |                |   | □ Gaskell, Ward <sup>3)</sup> 1410°C |
|    |   | ◆ Gaskell, Ward 1410°C |                |   | ○ Ward, Schdev <sup>6)</sup> 1400°C  |
|    |   | ○ 本実験 1400°C           |                |   | ▽ Sokolov et al <sup>4)</sup> 1400°C |

通して回転速度 (81~243rpm) の影響は認められず, また  $\log \eta$  と  $1/T$  の間にはアレニウス型の直線関係が得られた. ただし, Fayalite 組成の近傍では第10図の点線で示すように, 直線より外れるようにも思われるが, 測定温度範囲が十分に広くないため, 断定できない.  $\log \eta$  と  $1/T$  の関係の一例を第10図に, また測定結果を第2表に示す. 第2表には  $\log \eta$  と  $1/T$  の直線関係を用いた内挿, 外挿による値を含んでいる.

本測定結果と他の測定者による結果との比較を第11図に示す. 本測定結果は Urbain<sup>11)</sup>, Röntgen ら<sup>12)</sup> の結果よりかなり低い値を示し, Korpachev ら<sup>13)</sup> の結果よりも高い値を示している. 組成による粘度の変化は Korpachev らの結果を除いていずれも同じ傾向を示しているが, Fayalite 組成近傍の挙動については, 本測定が最も測定点が多く, 信頼性が高いと考えられる.

Fayalite 組成における粘度が熔融時間に依存するかどうかを確かめるため, 溶



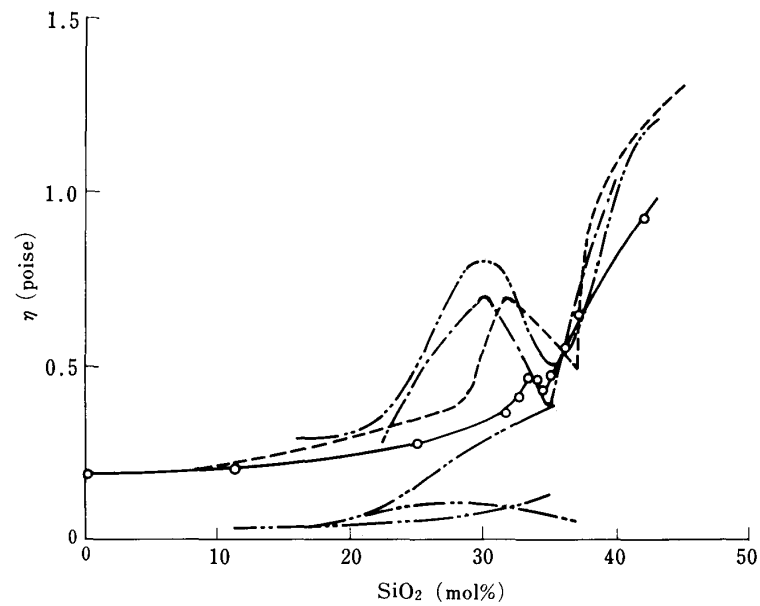
第10図 粘度の温度変化  
● 昇温 ○ 降温

第2表 熔融 FeO-SiO<sub>2</sub> 系の粘性係数測定結果

配合組成		粘性係数 (poise)					分析値 (測定後) (wt%)			測定温度範囲 (°C)	活性化エネルギー (kcal/mcl)
SiO <sub>2</sub> (wt%)	SiO <sub>2</sub> (mol%)	1250°C	1300°C	1350°C	1400°C	1450°C	SiO <sub>2</sub>	FeO	Met, Fe		
0	0				0.19		0	87.1	0.73	1400	
10	11.7			0.24	0.22	0.20	9.8	82.8	0.82	1350-1405	5.02
22	25.2	0.31	0.30	0.29	0.27	0.26	21.3	73.4	0.97	1250-1448	5.29
28	31.7	0.47	0.43	0.40	0.37	0.35	27.6	70.1	0.94	1300-1433	7.77
29	32.8	0.59	0.52	0.46	0.41	0.37	28.3	68.7	0.95	1290-1440	12.33
29.5	33.3	0.76	0.64	0.54	0.47	0.41	28.9	68.2	0.90	1242-1423	16.14
30	33.9	0.73	0.62	0.52	0.46	0.40	29.1	67.7	0.93	1298-1438	15.72
30.5	34.4	0.60	0.53	0.48	0.43	0.39	29.8	67.0	0.87	1251-1409	11.41
31	34.9	0.66	0.59	0.52	0.47	0.42	31.6	66.0	0.84	1250-1435	11.87
32	36.0	0.77	0.66	0.57	0.50	0.44	31.9	65.5	0.80	1255-1338	14.56
33	37.1	0.98	0.84	0.74	0.60	0.56	32.4	65.0	0.69	1240-1441	15.97
38	42.3	1.81	1.43	1.16	0.92	0.76	37.4	61.2	0.65	1283-1426	23.42

製した Fayalite 組成の試料を 1250°C に約 4hr 保持し, その間随時粘度の測定を行ったが, 熔融後直ちに測定した値と実験誤差範囲内で一致し, 熔融時間による変化は観察されなかった. また炉の加熱電流による鉄るつぼ, 回転体への電磁誘導が測定値に影響するかどうかを確かめるため, 電源を開閉して測定値を比較したが, その結果, 加熱電流の影響は無視できることが確かめられた.





第11図 熔融 FeO-SiO<sub>2</sub> 系の粘度 (1400°C)  
 - - - - Kozakevitch<sup>(10)</sup>      - · - · - Urbain<sup>(11)</sup>      · · · · · Röntgen et al.<sup>(12)</sup>  
 - - - - Esin<sup>(13)</sup>      ——— 本実験

## 4. 考 察

### 4-1 密度測定

密度測定の誤差は、(i) 重錘の浸漬位置の変化による吊線の浸漬体積の変化、(ii) 融体内の温度分布、測定誤差から生ずる重錘体積の変化、(iii) 天秤指度の揺ぎによる読み取り誤差、(iv) 吊線への蒸着物の影響、(v) 上昇気流による影響、(vi) スラグ内の対流の影響、などが主要なものと考えられる。(i) は白金吊線の浸漬位置精度および常温から測定温度までの熱膨張が原因であり、浸漬位置の不確かさは融体の熱膨張 (1% 以下) を考慮に入れると  $\pm 2\text{mm}$  以下、また白金線の熱膨張は大きく見積っても  $2\text{mm}$  であり、これらによる浸漬体積の誤差は小さい重錘の場合でも 0.01% を越えない。(ii) について温度関係の誤差を  $\pm 5^\circ\text{C}$  と見積ると、重錘体積には 0.04% 程度の誤差を生じる。(iii) の天秤指度の揺ぎは  $\pm 1\text{mg}$  以内であった (加熱した炉中に重錘のみを懸垂するときは、やや増大する傾向にある)。したがって、読み取り誤差は秤量のもっとも少いときでも  $\pm 0.06\%$  である。(iv) の蒸着物については、実験終了後、白金吊線の重量を測定した例から推定して、附着量を 3~4mg と考えれば充分である。本測定では二球法を用いているので、蒸着物の影響もかなりの部分は打消されるものと考えられるが、もし上記の附着量がそのまま秤量誤差になったとすると 0.1% 程度の測定誤差となる。(v)、(vi) の影響は (iii) と関連があり、相対誤差としてはほとんど (iii) で評価できるものと考えられる。融体中に定常的対流が存在する場合、密度の絶対値に対して影響を及ぼすであろうが、その大きさを評価することは難しい。そこで融体中の温度差に対応する密度差の浮力を重錘が受けるものと考え、本実験条件下では 0.1% 程度の影響を受けることになる。以上の誤差要因の検討から、全測定誤差は約 0.3% と考えられ、実際、測定点のばらつき、両現性などは  $\pm 0.5\%$  以内におさまっており、従来の測定に比し、本測定結果は良好な精度をもっている。

### 4-2 粘度測定

本研究において用いた回転円筒法において、(1) 式が成立するためには流体が層流をなしている必要がある。層流であるか否かは流体のレイノルズ数により評価できる。本実験条件下でレイノルズ数を厳密に求めることは形状が複雑であるため困難であるが、第 12A 図の実験条件を、B, C 図

のように回転体とるつぼ壁間 (O) および回転体内部 (I) とに分け, それぞれ無限長の円筒であるとして考える. B 図の場合, レイノルズ数  $R$  は次式で与えられる.

$$R = \frac{\omega R_2 (R_1 - R_2) \rho}{\eta} = \frac{2\pi R_2 (R_1 - R_2) \rho}{\tau \eta} \quad (3)$$

ここで  $\omega$  は回転体の角速度,  $\tau$  は周期であり,  $R_1, R_2$  は外筒, 内筒の半径である.

第 12 C 図の場合, 層流を与える限界レイ

ノルズ数は 1900, 4200~32000, 12000 などの値が報告されているが, B 図のような内筒回転の場合は乱流になり易いといわれており, この場合の限界レイノルズ数  $R_c^{in}$  は次式で与えられている<sup>16)</sup>.

$$R_c^{in} = \pi^2 \left[ \frac{(R_1 + R_2)}{2(R_1 - R_2)(0.0571 a + 0.000561 a^2)} \right]^{1/2} \quad (4)$$

$$a = 1 - 0.652 (R_1 - R_2)/R_2$$

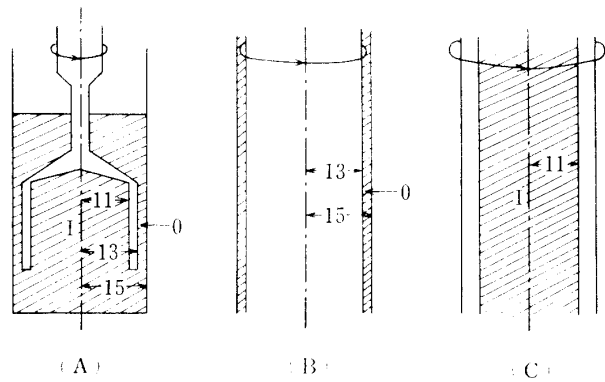
B 図の寸法と本測定 of 回転速度を用い, (4) 式より  $R_c^{in}$  を求めると 148 程度となる. 一方,  $\rho = 4.5 \text{ g/ml}$ ,  $\eta = 0.2 \text{ poise}$  として (3) 式により, 使用した最高回転速度 (No. 2) 243rpm を  $R$  を計算すると 149 となり, 本実験条件のなかで最も乱流になり易い FeO の測定時には, 限界レイノルズ数に達しうる. したがって FeO の粘度を No. 2 の回転速度で測定した値は参考値としておくことが必要である.

他方, C 図の場合, レイノルズ数は次の (3') 式で計算でき, FeO を No. 2 の回転速度で測定し

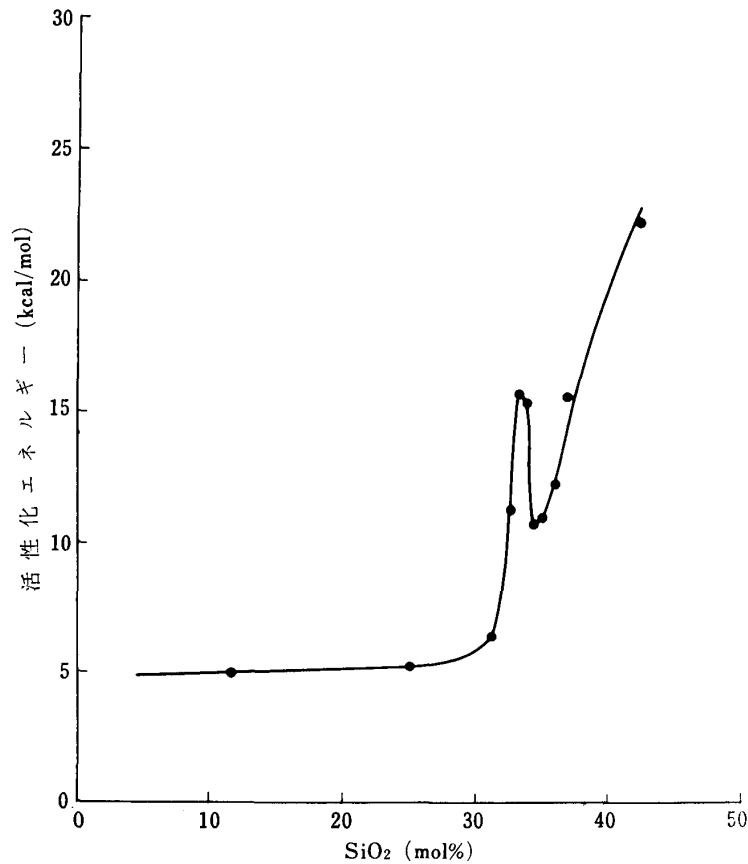
$$R = \frac{2\pi R^2 \rho}{\tau \eta} \quad (3')$$

たときでも,  $R = 690$  となり, 充分層流の条件を満たしている. 結局, FeO の測定において No. 2 の回転速度を用いるときのみ, 層流条件が限界値に近くなるので, この場合は No. 3, No. 6 の測定に重味をつけることが必要となる.

本測定においては室温で求めた検量線により高温融体の粘度を測定しており, 第 4 図に示した幾何学的条件は熱膨張により多少変化する. 純鉄の線膨張率を  $11.7 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$  として, 回転体とるつぼ間の距離がどの程度変化するかを見積ると, 実験した最高温度で約 1.7% の増加が見込まれる. この間隙の増加により, 流体中の速度勾配は減少し, それにより粘度の過少評価を生じるが, その誤差は -1.7% である. その他, るつぼと回転体の軸の不一致, 回転体の浸漬位置の誤差など, 回転体とるつぼの幾何学的条件に由来する誤差は, 予備実験の結果を考慮して +3 ~ -1.7% と考えられる. また, 温度分布, 測温, 温度の揺ぎなど温度関係の誤差は  $\pm 5 \text{ C}$  程度と考えられ, 粘度には約  $\pm 2\%$  の誤差として影響する. さらに, 測定中の組成変化による誤差を考えなければならぬ. 試料熔融中の組成変化は配合と実験後の分析値の比較から 0.5 wt. % 程度と考えられる. もし, この変化がすべて測定中に起こるとすると, 酸性融体で最大 7%, Fayalite 組成の近傍では 20% の誤差を生ずることになるが, 昇降温の際の粘度値の挙動から考えて, 組成変化は熔融初期に起り, 測定中はほとんど起らないと考えられる. そこで第 10 図に示したような温度と粘度の関係から, 昇降温の際の不一致をすべて組成の変化によるものと考えても  $\pm 4\%$  以下の誤差を考えてよい.



第 12 図 実験条件の理想化



第13図 粘性流動の活性化エネルギーと組成との関係

#### 4-3 Fayalite 組成近傍の粘度

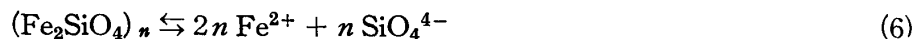
第11図に示したように、FeO-SiO<sub>2</sub>系の粘度はFayalite組成近傍で極大値を示している。粘性の活性化エネルギーについても第13図に示すように、Fayalite組成に対応して極大値を示し、また過剰モル体積も第1表に記したように大きく負に偏倚している。これらの現象は固相に存在する化合物に対応して、融体中にFayalite (2FeO·SiO<sub>2</sub>)のクラスターが存在しているためであると考えられている<sup>12)</sup>。そこで、融体中に存在する2FeO·SiO<sub>2</sub>クラスターの大きさが珪酸陰イオンの大きさと比較して充分に大きいと仮定し、Einsteinのコロイド溶液に対する式<sup>17)</sup>を適用し、クラスターの大きさを推定してみる。η<sub>0</sub>をクラスターのない液体の粘度とし、体積分率Φのクラスターを含むときの液体の粘度をηとすると、Einsteinの式は(5)式で表わされる。

$$\eta/\eta_0 = 1 + \alpha\Phi + \beta\Phi^2 \quad (5)$$

ここでα, βはクラスターの形状因子で、α = 2~2.5, β = 6.25~7.35の値をとり、球状のクラスターではα = 2.5, β = 7としてよい<sup>18)</sup>。

いま、第14図のようにFayalite組成附近の粘度のピークを無視した滑らかな曲線を仮定し、この曲線がη<sub>0</sub>を示すものとする。すなわち、粘度のピークはクラスターの存在する効果によって生じるものであると考え、1250°Cと1450°Cの温度において、(5)式より第3表の数値をうる。

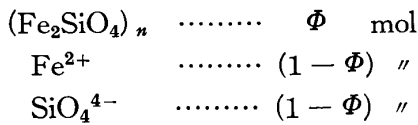
一方、n箇のFayalite分子より成るクラスターが次の(6)式に従って解離しているとする。



17) A. Einstein: Anal. Phys., **34** (1911), 591.

18) E. McLaughlin & A.R. Ubbelohde: Trans. Faraday Soc., **56** (1960), 988.

いま、融体とクラスターの密度の差を無視すると、1 mol の Fayalite 中でクラスターは  $\Phi$  mol を占め、残りの  $(1 - \Phi)$  mol は Fe<sup>2+</sup> と SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> に解離していることになる。すなわち、それぞれの mol 数は次のようになる。



したがって (6) 式の平衡定数はモル分率を用いると

$$K = \frac{[2n(1 - \Phi)]^{2n} [n(1 - \Phi)]^n}{\Phi [3n(1 - \Phi) + \Phi]^{(3n-1)}} \quad (7)$$

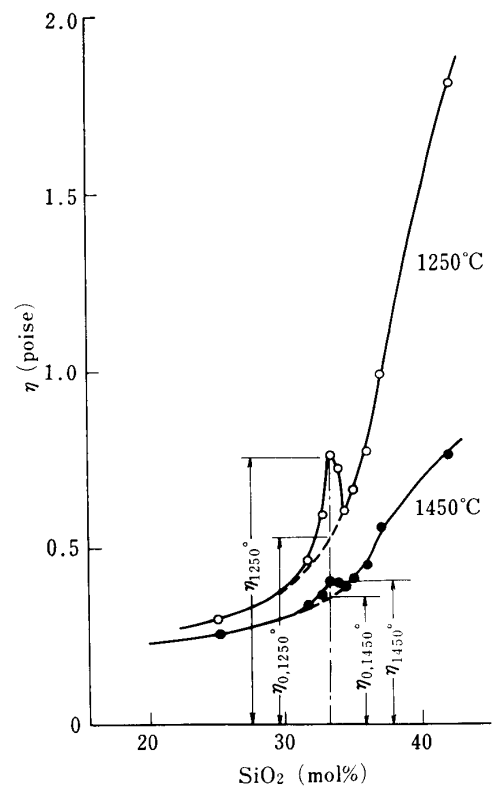
(7) 式に第 3 表の数値を用いると、 $K_{1250^\circ\text{C}}$ 、 $K_{1450^\circ\text{C}}$  および  $n$  によって表わされる 2 つの方程式をうる。

一方、van't Hoff の式を用いると  $K_{1250^\circ\text{C}}$  と  $K_{1450^\circ\text{C}}$  の間に (8) 式の関係が成立する。

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (8)$$

結局、(6) 式の反応熱が既知であれば、(7)、(8) 式より  $n$  を求めることができる。

Turkdogan<sup>19)</sup> によると Fayalite の生成自由エネルギー  $\Delta G_{1550^\circ\text{C}}$  は  $-4.9 \pm 2 \text{ kcal/mol}$  であり、また、生成エントロピー  $\Delta S_{298}$  は  $-3.4 \pm 0.5 \text{ e. u.}$ <sup>20)</sup> は温度に依存しな



第 14 図  $\eta_0$  の決定方法

第 3 表 温度とクラスター体積分率の関係

温度 (°C)	$\eta$	$\eta_0$	$\eta/\eta_0$	$\Phi$
1250	0.76	0.54	1.407	0.121
1450	0.41	0.38	1.080	0.029

第 4 表  $n$  と  $\Delta H$  の関係

$n$	9	10	11	12	13	14
$K_2/K_1$	1.79	1.60	1.43	1.27	1.15	1.08
$\Delta H(\text{kcal/mol})$	19.6	15.8	12.0	8.1	4.7	2.6

いものとする、(8) 式の  $\Delta H$  は概略 11 kcal/mol と見積られる。第 4 表は (7) 式の  $n$  をパラメータとして第 3 表の数値を用い、(8) 式の  $\Delta H$  を計算したものであり、これより Fayalite のクラスターは平均として 11~12 箇の 2Fe<sub>2</sub>O·SiO<sub>2</sub> 分子から成るものと考えられる。

この程度のクラスターは 20~25 Å 程度の粒子になるものと考えられ、また、SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> の大きさはほぼ 8 Å 程度の直径をもつと考えられるから、クラスターは SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> の 2~3 倍の直径比をもつものと思われる。一方、(5) 式が成立するためにはクラスターが溶媒分子に比較して充分大きくなければならぬが、どの程度の粒子径比の範囲で成立するのか、その限界は明らかでない。したがっ

19) T. Turkdogan: Trans. AIME., 224 (1962), 294.

20) E.G. King: J. Am. Cer. Soc., 74 (1952), 446.

て、ここでの取扱いにはなお問題が残されているが、現在考えられる近似として、上記の結果は一応の目安を与えるものと思われる。

なお、クラスターの存在を確かめるため、約 1g の試料を白金箔に包み、融点直上および約 1400 °C から水中に落下、急冷したものにつき、赤外吸収、X 線分析を行い、固相の Fayalite との比較および保持温度の影響を調べたが、クラスターの存在に対応する現象を見出すことはできなかった。これは恐らくクラスターの存在量が少いことおよび急冷が充分でなかったことなどによるものと考えられる。

## 5. 結 言

熔融 FeO-SiO<sub>2</sub> 系の密度および粘度をアルキメデス法および回転円筒法でそれぞれ測定した。密度測定範囲は組成；10~35 wt%SiO<sub>2</sub>、温度；1300°~1400°C であり、粘度測定範囲は組成；0~38 wt%SiO<sub>2</sub>、温度；1250°~1450°C である。測定はいずれも純鉄るつぼおよび純鉄重錘、純鉄回転体を使用し、Ar 雰囲気下で行った。

得られた結果は以下の通りである。

1. 密度は融体の SiO<sub>2</sub> 含量の増加に従って減少する。1400°C では FeO の 4.55 g/cm<sup>3</sup> から 35 wt%SiO<sub>2</sub> の 3.58 g/cm<sup>3</sup> にわたり一様に減少する。
2. FeO-SiO<sub>2</sub> 系の過剰モル体積は負に偏倚している。
3. 本密度測定の測定誤差は ±0.5% 以下である。
4. 粘度の温度変化は本測定範囲でアレニウスの関係に従う。ただし 2FeO·SiO<sub>2</sub> 組成近傍では僅かにアレニウスの関係から外れるように思われる。
5. 粘度および粘性の活性化エネルギーと組成との関係は 2FeO·SiO<sub>2</sub> 組成近傍で明瞭な極大を示す。
6. 本粘度測定の測定誤差は最大 +9~-8% である。
7. 2FeO·SiO<sub>2</sub> 組成で生ずる粘性のピークを融体中に存在する Fayalite クラスターによるものと考え、Einstein の式を仮定し、熱力学的数値を用いてクラスターの大きさを推定した。