

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 9 月 23 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820378

研究課題名(和文) 浮遊液滴を利用した液体金属 - 熔融塩間の界面張力の測定

研究課題名(英文) Measurement of Interfacial Tension between Liquid Metal and Molten Salt Based on a Floating Droplet Profile on a Liquid

研究代表者

中本 将嗣 (NAKAMOTO, MASASHI)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・特任助教(常勤)

研究者番号：80467539

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：濡れ、乳化など物質間の界面で起こる界面現象は、素材製造などの高温プロセスの支配因子であり、現象理解のため界面張力値の獲得に多大な努力が注がれている。本研究は、発案した液相中に浮遊する液滴の輪郭形状から液-液間の界面張力を測定する方法を液体金属-熔融塩間の高温系の界面張力の測定に展開することを目的とした。液体Pb/塩化物熔融塩、液体Pb/炭酸化物熔融塩系の界面張力の測定に成功し、発案した手法が高温系融体においても適用できることが明確となった。

研究成果の概要(英文)：Interfacial phenomena like wetting and emulsion, which occur at the interface of substances, are a crucial for high temperature process like material processing. Therefore, a lot of efforts are focused on the need to measure the interfacial tension values. In the present work, the applicant's invented method for measuring interfacial tension of liquids based on the profile of a floating droplet is applied to the measurement of interfacial tension between liquid Pb and molten salt. The measurement of interfacial tension of liquid Pb/molten chloride salt mixtures and liquid Pb/molten carbonate salt mixtures was succeeded, which means the invented method is available for the measurement of interfacial tension at high temperature.

研究分野：高温融体物性

キーワード：界面張力 金属 熔融塩 浮遊液滴 測定

### 1. 研究開始当初の背景

濡れ、エマルジョン、マランゴニ対流など物質間の界面で起こる界面現象は、金属精錬プロセス、素材製造などの高温プロセスにおいて重要視されていることは周知の事実である[1]。このようなことから界面現象の理解のために界面現象を支配する因子の一つである界面張力の測定が数多くなされている。高温系における液体と液体の界面張力(液-液間の界面張力)を測定する方法としては、液相中の固体基板上に静止した液滴の形状から算出する静滴法(図1(a))が精度が良く、適用性も広い方法として用いられてきた[2,3]。しかしながら、液滴が基板と接触する場合、液滴形状が基板表面の粗度に影響を受けることで液滴が真の形状から歪み、正しい液滴形状を得られないことから測定精度が低下することが静滴法の内在する課題となっている[4]。

そこで現在、液相中に浮遊させた液滴を用いて、液面下の液滴形状から界面張力を測定する手法の開発を進めている(図1(b))。浮遊させた液滴の場合、液滴は液相のみと接触し、他に接触する物質は存在しないことから、液滴が真の輪郭形状を形成する。そのため既存の静滴法と比較して測定精度の向上が期待できる。申請者はこれまでに同手法を用いた室温における水溶液-油間の界面張力の測定を試み(図1(c))、1 mN/m以下の界面張力の時間変化を高い精度で測定することに成功している[5]。

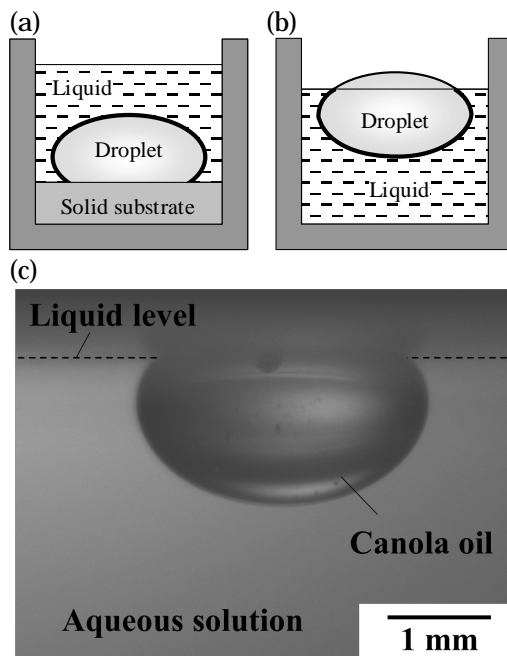


図1 液滴と液体の界面張力の測定方法：(a) 静滴法、(b) 本手法。(c) 本手法による水溶液液面上に浮遊するなたね油。

### 2. 研究の目的

本研究は、発案した液相中に浮遊する液滴の輪郭形状から液-液間の界面張力を測定

する方法を液体金属-溶融塩間の高温系の界面張力の測定に展開することを目的とする。本研究では光を透過する溶融塩を液相とし、液体金属を液滴として界面張力を測定するが、この場合、液相(溶融塩)よりも密度が高い液滴(液体金属)を浮遊させる必要があるため、まず、溶融塩に液体金属が浮遊する条件を決定し、高温炉-撮影系からなる実験装置により、液体金属-溶融塩間の界面張力の測定を試みる。

### 3. 研究の方法

高温における界面張力の測定は横型炉、光学系から構成される図2に示す装置を用いて実施した。横型炉はMoSi<sub>2</sub>発熱体、アルミナチューブから構成され、両端に光源、撮影用のガラス窓が設置されている。光学系は、LEDライトとCCDカメラから成り、CCDカメラで撮影した像をコンピュータに画像として取り込む。3元系溶融塩の混合粉末約1.8 gをガラスセル(10×10×50 mm)に充填し、その上にPb塊を設置した。選択した溶融塩の組成は、塩化物系 42.1LiCl-8.9NaCl-50KCl (wt%)、炭酸系 34.0Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-30.8Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-35.2K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(wt%)である。液滴材料として用いたPb塊の重さは約0.02 gである。これは後述する浮遊実験から決定した。系は異なるが金属Pb液滴が溶融塩上に浮遊することが報告されており[2]、Pbが溶融塩上に浮遊することを期待した。真空排気下で目的温度まで昇温後、Pb液滴の形状をCCDカメラで撮影した。Pb、溶融塩の密度差を用いて画像から取得した液滴輪郭座標にLaplaceの式から描かれる理論液滴形状をフィットさせPb-溶融塩系の界面張力を算出した。

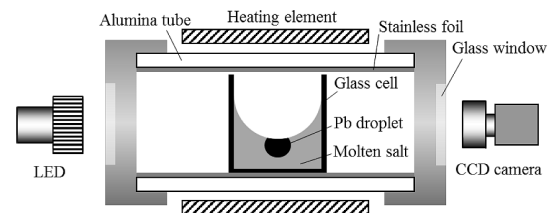


図2 界面張力測定装置。

### 4. 研究成果

界面張力測定に先立ち、Pb液滴の浮遊を確かめる浮遊実験を実施した。浮遊実験では、42.1LiCl-8.9NaCl-50KCl (wt%)系の溶融塩を用い、種々の重さのPb液滴が溶融塩液面上に浮遊するか確認した。浮遊実験の結果を図3に示す。図はPb液滴重さに対し、液滴が浮遊したものを白丸、浮遊しなかったものを黒丸で示している。図より0.03 gより軽いPb液滴において浮遊が見られ、特に0.02 g以下の液滴はすべて浮遊していることがわかる。このことから上述したように、実験では完全に浮遊することが分かっている0.02 gのPb液滴を使用した。

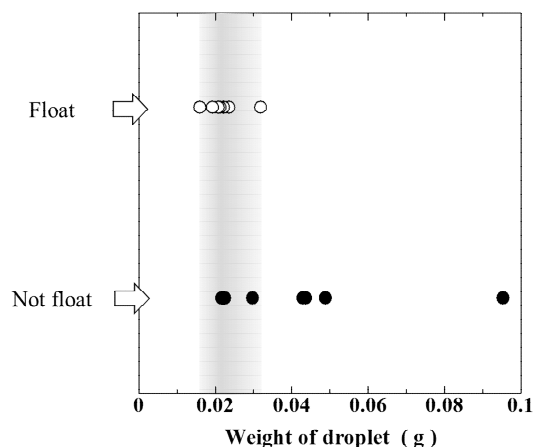


図3 液滴重量と浮遊との関係

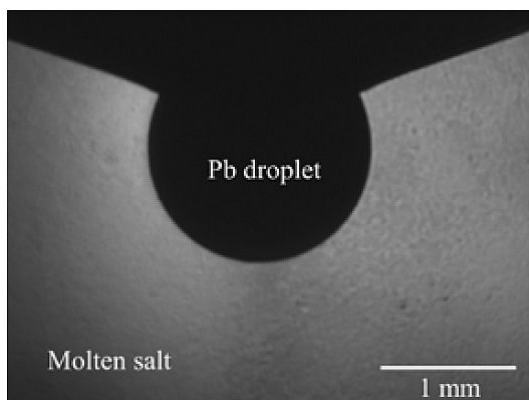


図4 熔融塩上に浮遊する Pb 液滴のシルエット像

図4は熔融塩上に浮遊する Pb 液滴のシルエット像である。Pb 液滴の存在により熔融塩の液面は下げられているが、Pb 液滴は液面で支えられている。また、熔融塩液面下での Pb 液滴の形状を明瞭に捉えられていることが分かる。界面張力測定ではこの液滴形状を利用して、界面張力を算出した。界面張力の算出に使用した密度は、Pb は Iida ら[6]の値を用いている。混合の熔融塩の密度は NIST[7]に収録されている純粋な塩化物、炭酸化物の密度を使い、組成の加成性を仮定し、3 元素系の熔融塩の密度を算出している。

液体 Pb/ 熔融 42.1LiCl-8.9NaCl-50KCl (wt%)系の界面張力の温度依存性を図5に示す。本研究の測定結果は 673-773 K の温度範囲で 350-400 mN/m の界面張力を示した。誤差は $\pm 25$  mN/m 程度であった。界面張力は温度に対して負の依存性を示し、この結果は Ishi ら[8]の負の温度依存性を示す傾向と一致している。本結果から得られた界面張力 $\gamma$ の温度依存式は以下であった。

$$\gamma(\text{mN/m}) = 458.8 - 1.27T(\text{K})$$

図6は液体 Pb の表面張力、熔融 LiCl-NaCl-KCl の表面張力、液体 Pb/熔融 NaCl の界面張力を本結果で得られた液体 Pb/42.1LiCl-8.9NaCl-50KCl (wt%)系熔融塩の界面張力の結果と比較している。液体 Pb の表面張力、液体 Pb/熔融 NaCl の界面張力はそれぞれ

Tanaka ら[9]、Utigard ら[2]の実験値、熔融 LiCl-NaCl-KCl 系の表面張力は Tanaka ら[10]の提案している推算式による計算値である。本実験結果の液体 Pb/熔融 LiCl-NaCl-KCl 系の界面張力は、液体 Pb の表面張力と熔融 LiCl-NaCl-KCl 系の表面張力の間であり、液体 Pb の表面張力に近い側に位置する。一方、Toguri らの液体 Pb/熔融 NaCl の界面張力は、温度領域が本研究よりも高温であるが、液体 Pb の表面張力とほぼ同じ値を示している。

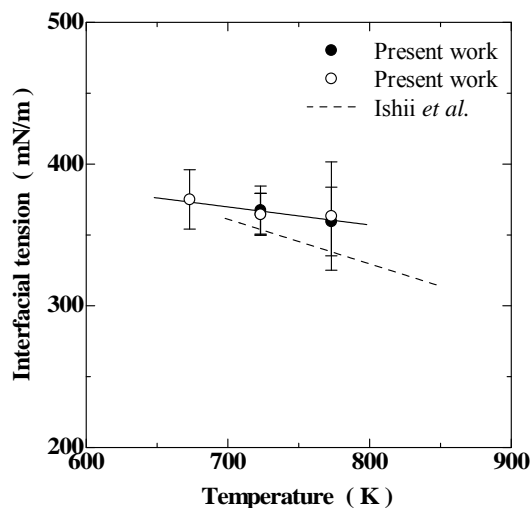


図5 液体 Pb/42.1LiCl-8.9NaCl-50KCl (wt%)系熔融塩の界面張力の温度依存性

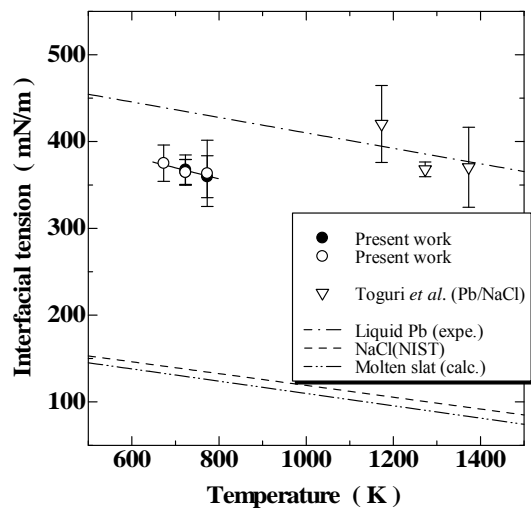


図6 液体 Pb, 熔融 LiCl-NaCl-KCl 系の表面張力, 液体 Pb/熔融 NaCl, 液体 Pb/熔融 LiCl-NaCl-KCl 系の界面張力

Grifalco & Good ら[11]は界面張力を推算式する以下の式を導出している。

$$\gamma_{A/B} = \gamma_A + \gamma_B - 2\phi(\gamma_A \gamma_B)^{0.5}$$

に基づくと、 $\phi$ は2つの液相の相互作用を表し、 $\phi = 0$ のとき相互作用が無いとされる。本結果と Utigard らの結果を用いて $\phi$ を算出した。本結果からは $\phi = 0.41-0.42$ 、Toguri らの結果からは $\phi = 0.2-0.3$ が得られた。Toguri らの結果より、本結果から求めた $\phi$ のほうが

大きい値をとっており、液体 Pb/溶融 NaCl 間よりも液体 Pb/溶融 LiCl-NaCl-KCl 系間のほうが強い相互作用を持っていることが示唆される。

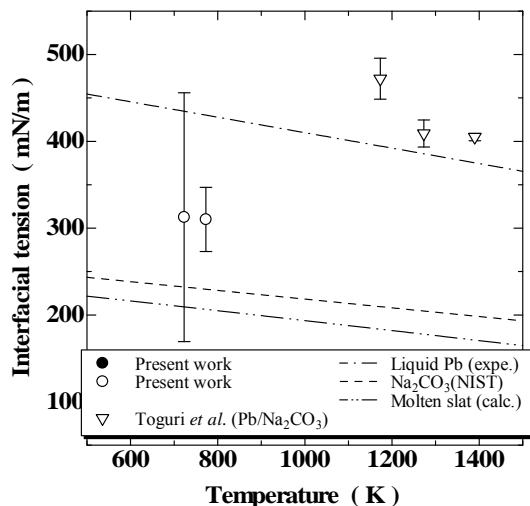


図7 液体 Pb, 溶融 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>系の表面張力, 液体 Pb/溶融 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 液体 Pb/溶融 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>系の界面張力

一方、溶融 34.0Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-30.8Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-35.2K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (wt%)系の場合では、723, 773 K で界面張力 312.7, 310.1 mN/m を得た。炭酸系混合溶融塩に関しては、既知のデータが無く比較はできなかった。図7に液体 Pb の表面張力、溶融 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の表面張力、液体 Pb/溶融 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の界面張力を本結果で得られた液体 Pb/溶融 434.0Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-30.8Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-35.2K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (wt%)系の界面張力の結果と比較している。本実験結果の液体 Pb/溶融 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>系の界面張力は、液体 Pb の表面張力と溶融 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>系の表面張力の間に位置している。一方、Toguri らの液体 Pb/溶融 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の界面張力は、温度領域が本研究よりも高温であるが、液体 Pb の表面張力とほぼ同じ値かそれよりも少し高いを示している。上記塩化物系と同様に Grifalco & Good らの界面張力推算式中の  $\phi$  の評価を行った。その結果、本結果  $\phi=0.55$ , Toguri らの結果  $\phi=0.23-0.32$  が得られた。塩化物系と同じく、本結果から求めた  $\phi$  のほうが大きい値をとっており、液体 Pb/溶融 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>間よりも液体 Pb/溶融 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>系間のほうが強い相互作用を持っていることが示唆された。また、本結果、Toguri らの結果とも  $\phi$  の値は塩化物系よりも炭酸系の方が大きく炭酸系の方が Pb との相互作用が強いことが推測される。

本研究では申請者が発案した液相中に浮遊する液滴の輪郭形状から液-液間の界面張力を測定する方法を高温系融体に適用した。

1.液体 Pb/塩化物系溶融塩、液体 Pb/炭酸系溶

融塩の界面張力の測定が可能であることが明確となった。

2. 液体 Pb/溶融 42.1LiCl-8.9NaCl-50KCl(wt%)系の界面張力を測定し、以下の温度依存式を得た。

$$\gamma (\text{mN/m}) = 458.8 - 1.27T (\text{K})$$

3. 液体 Pb/溶融 434.0Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-30.8Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-35.2K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(wt%)系の界面張力を測定し、723, 773 K でそれぞれ界面張力 312.7, 310.1 mN/m を得た。

#### 参考文献

- [1] 向井楠宏：“高温融体の界面物理化学”，アグネ技術センター，東京（2007）。
- [2] T. Utigard, J.M. Toguri and T. Nakamura: *Metall. Mater. Trans. B*, **17B** (1986), p.339.
- [3] Y. Taniguchi and S. Seetharaman: *Metall. Mater. Trans. B*, **43B**, (2012), p.587.
- [4] Krister Holmberg: “Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry” Volume 1 & 2, John Wiley & Sons, Ltd., Hoboken (2002).
- [5] M. Nakamoto, T. Tanaka and T. Yamamoto: *Proc. 6th Int. Symp. Adv. Sci. Tech. Expe. Mecha.* (ISEM 2011), JSEM, Japan (2011), CD-ROM-130.
- [6] T. Iida and R. I. L. Guthrie: "The Physical Properties of Liquid Metals", Clarendon press oxford (1988).
- [7] G. J. Janz, NIST Standard database 27, NIST Properties of molten Salts database, version 2.0 Molten salts Data center, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY, distributed by NIST, (1992).
- [8] K. Ishii, S. Kitamura, H. Shibata, N. Maruoka and D.Y. Song: *Proc. 32nd Jpn Symp. Thermophysical Properties* (2011), p.24.
- [9] T. Tanaka, M. Nakamoto, R. Oguni, J. Lee and S. Hara: *Z. Metallkd*, **95** (2004), p.818.
- [10] T. Tanaka, T. Kitamura and I.A. Back: *ISIJ Int.*, **46** (2006), p.400.
- [11] L.A. Grifalco and R.J. Good: *J. Phys. Chem.*, **61** (1957), p.904.

#### 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計1件)

中本将嗣、笠井夕子、田中敏宏、山本高郁：“浮遊液滴輪郭による液体 Pb-溶融塩系の界面張力の測定”、日本鉄鋼協会、平成 26 年 9 月 24 日、名古屋大学。

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

中本 将嗣 (NAKAMOTO MASASHI)

大阪大学・大学院工学研究科・特任助教  
研究者番号：8046539