

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22040

研究課題名（和文）超高温熔融酸化物の密度・表面張力測定への挑戦

研究課題名（英文）Measurement of density and surface tension of molten oxides at ultra-high temperature

研究代表者

竹田 修（Takeda, Osamu）

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60447141

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000 円

研究成果の概要（和文）：高融点純酸化物の代表格であるMgO（融点2977℃）は、工学的観点からは製錬におけるスラグの主成分、ガラスやセラミックの重要成分であり、理学的観点からは地球内部のマントルを形成する主成分であるにも関わらず、融点の高さから純物質の熱物性は未だに実測値が無い。現状では、低温でも熔融する混合物の熱物性値から外挿して推定されている。本研究では、無容器測定を実現する浮遊帯域熔融炉（Xeランプ四楕円型帯域熔融炉）を用いて、懸滴法によってMgOを含む高融点純酸化物の熱物性（密度、表面張力）を直接測定することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、MgOを含む酸化物の純物質の熱物性を直接測定した。これによって、共存物質の影響の無い酸化物融体本来の熱物性について、事実に基づいた確度の高い議論ができるようになると思われる。特に、酸化物融体のバルク構造、表面構造をより正確にモデリングできることが期待される。この成果は、製錬プロセス制御の高度化のみならず、ガラス産業等での材料開発の指導原理の深化、あるいは地球科学における地球内部のマントル対流の理解等にも波及すると思われる。

研究成果の概要（英文）：MgO (melting point: 2977 degree C) is the representative pure oxide with high melting point. That is important as the major component of slag formed in smelting process and of glass/ceramic from the viewpoint of engineering. That is also important as the major component of the mantle inside the earth from the viewpoint of science. However, the thermophysical properties of pure MgO has not been measured due to high melting point. At this stage, the thermophysical properties are estimated from those of mixed oxide by extrapolating. In the present study, the thermophysical properties (density and surface tension) of pure oxides with high melting point have been successfully measured by the pendant drop method using floating zone melting furnace (zone melting furnace with four elliptic type Xe lumps).

研究分野：融体物性

キーワード：融体 酸化物 無容器測定 懸滴法 密度 表面張力

### 1. 研究開始当初の背景

酸化物は一般的に融点が高いため、熔融が容易でなく適切な容器材料も無い。そのため、これまで純物質の熱物性はほとんど測定されてこなかった。やむを得ず、低温でも熔融する混合物の組成依存性から外挿して推定されてきた。熔融金属の熱物性測定に用いられる浮遊液滴振動法(静電浮遊法や電磁浮遊法)も、導電性の問題で適用できない。一方、懸垂液滴の形状から密度や表面張力を決定する懸滴法はあらゆる酸化物に適用可能で、容易に無容器環境が得られ、雰囲気を選択性も高い。また、近年、均熱性が格段に改善された四方向から光を当てる浮遊帯域溶融炉を用いることによって、溶融酸化物の懸滴を高い軸対称性で安定に保持し、確度の高い測定をすることが可能になった。つまり、これまでに有力な測定手段の無かった溶融酸化物の熱物性研究が行える環境が整った。

### 2. 研究の目的

高融点純酸化物の代表格である酸化マグネシウム、 $MgO$  (融点 2977 ) は、工学的観点からは製錬におけるスラグの主成分、ガラスやセラミックの重要成分であり、理学的観点からは地球内部のマントルを形成する主成分であるにも関わらず、融点の高さから純物質の熱物性は未だに実測値が無い。現状では、低温でも融解する混合物の熱物性値から外挿して推定されている。本研究は、無容器測定を実現する浮遊帯域溶融炉 (Xe ランプ四楕円型帯域溶融炉) を用いて、懸滴法によって  $MgO$  を含む高融点の純酸化物の熱物性 (密度、表面張力) を直接測定することを目的とした。

### 3. 研究の方法

浮遊帯域溶融炉を用いた密度・表面張力測定法を図1に示す。本法は、固体丸棒を懸垂して先端を光加熱・溶融し、形成された液滴の形状から密度と表面張力を決定するもの(懸滴法)である。測定対象は、純酸化物の酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ )、酸化イットリウム ( $Y_2O_3$ )、酸化ランタン ( $La_2O_3$ )、および  $MgO$  とした。 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、および  $La_2O_3$  は純度 99.9% の粉末試料をゴム管に詰め、冷間静水圧プレスによって圧粉した。その圧粉体を大気下 1500 で 2h 保持・焼結し、丸棒状試料を作製した。 $MgO$  は、市販の  $MgO$  ボート (純度 99.9%、TEP 社製) をダイヤモンド工具により切断・切削加工して、丸棒状試料を作製した。棒状試料の先端に、ニッケル (Ni、純度 99.98%、外径 0.38 mm) 製ワイヤーを巻き付け、懸垂した。試料を石英製保持管内に格納し、管内を Ar-酸素および純酸素雰囲気にした (酸素分圧  $10^{-6} \sim 3.5$  atm)。試料溶融のためキセノンランプに流した平均電流は以下の通り:  $Al_2O_3$  35A (出力 21%)、 $Y_2O_3$  51A (出力 40%)、 $La_2O_3$  41A (出力 28%)、 $MgO$  84A (出力 80%)。棒状試料をゆっくりと回転させながら下降させ、測定に十分な大きさの液滴を形成した。キセノンランプを消灯し、凝固直前の液滴形状を CCD カメラで撮影した。密度は、撮影画像から算出した融体の体積 (固液境界領域は凝固試料の断面観察で補正) と、実験後に計測した試料の質量から決定した。表面張力は、前述の密度と、撮影画像の輪郭から Fordham 法<sup>[1]</sup>を用いて決定した。

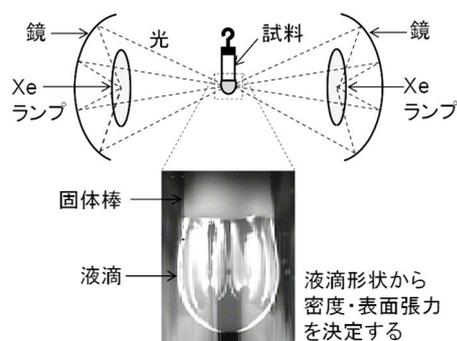


図1 浮遊帯域溶融炉を用いた密度・表面張力測定法(懸滴法)。写真は溶融  $Al_2O_3$ 。

### 4. 研究成果

#### (1) 溶融 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、および $MgO$ の密度

融点における溶融  $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、および  $MgO$  の密度を図2に示す。プロットは3回の実験の平均であり、エラーバーは標準偏差に相当する。密度は、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $La_2O_3$  の順番に増大した。これは、室温における密度の順番と同じであり、予測通りの結果が得られた。 $La_2O_3$  の密度の値は、比較的大きなばらつきを示した。これは、 $La_2O_3$  液滴が容易に固体棒から脱離・落下し、大きな液滴を形成できなかったためである。より正確な値を得るためには、試料棒の直径を大きくすることが有効だと考えられる。いずれの酸化物に対しても、本研究におけ

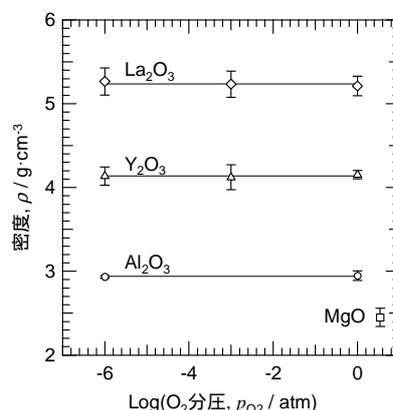


図2 溶融  $Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $La_2O_3$  の融点 (2054、2439、2977、2313 °C) における密度。3回の実験の平均値。エラーバーは標準偏差に相当。

る条件の範囲内では、顕著な O<sub>2</sub> 分圧依存性は見られなかった。

## (2) 溶融 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、および MgO の表面張力

融点における溶融 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面張力を図 3 に示す。プロットは 4 回の実験の平均であり、エラーバーは標準偏差に相当する。Lihrmann と Haggerety の文献値<sup>[2]</sup>も合わせて示す。Lihrmann と Haggerety は O<sub>2</sub> 分圧の増大と共に、表面張力が顕著に上昇することを報告したが、本研究では、顕著な O<sub>2</sub> 分圧依存性は見られなかった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の組成は、本検討範囲では O<sub>2</sub> 分圧によらずほぼ一定（酸素欠損がほとんど無い）であるため、この結果は妥当であると考えられる。特筆すべきことに、溶融試料の急冷の際に気泡の形成が見られなかったため、溶融 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の過剰酸素の溶解度は非常に小さいことが分かった。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および MgO では溶融試料の急冷の際に、気泡の形成が見られ、過剰酸素の溶解度が大きいことと対照的である。

融点における溶融 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、および MgO の表面張力を図 4 に示す。プロットは 4 回の実験の平均であり、エラーバーは標準偏差に相当する。Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面張力は、O<sub>2</sub> 分圧の増大と共に、緩やかに上昇した。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面張力は、O<sub>2</sub> 分圧の増大と共に、平均値としては緩やかに上昇しているように見えるが、統計的には有意な差が得られなかった。この差は、融体中の過剰酸素の溶解度の違いからくるものと考えられる。前述したように、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の過剰酸素の溶解度は高く、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の過剰酸素の溶解度は低い。過剰に溶解した酸素は、イオン間の空隙に侵入し、表面のエネルギー（表面張力）を増大させるものと考えられる。Wartenberg ら<sup>[3]</sup>は、溶融 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面張力を、真空下で滴重量法を用いて測定し、560 ± 30 mN·m<sup>-1</sup> の値を報告している。本研究の値は、これに合致した。

Ikemiya らは、多くの酸化物の表面張力を静電力で整理した<sup>[4]</sup>。同様に再整理した酸化物の表面張力を図 5 に示す。アルカリとアルカリ土類酸化物では、静電力の増大と共に表面張力は上昇する。これは、クーロンの法則から考えて合理的な挙動である。三価の酸化物は、最も高い表面張力を示す。四価の酸化物になると、表面張力は急激に低下する。これは、分子様のイオン対の生成、あるいは、錯体形成により、融体の凝集力が低下するためと考えられる。しかし、この図におけるプロットのばらつきは大きく、幾つかの酸化物、例えば、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や BeO は、図の規則性に従わない。これはおそらく、アニオンとカチオンの相互作用のみ考慮に入れているためである。より正確な挙動を明らかにするには、多対間の相互作用を考慮に入れる必要があると考えられる。さらに、イオン対や錯体形成の影響を定量的に評価する必要があると考えられる。

## 参考文献

- [1] S. Fordham, Proc. Roy. Soc., 19A (1948), 1-16; [2] J.M. Lihrmann, J.S. Haggerty, J. Am. Ceram. Soc., 68 (1985), 81-85; [3] H. Wartenberg, S. Wahner, E. Sran: Nachr. Adad. Wiss. Gottingen, 2 No. 4 (1936), 65-x; [4] N. Ikemiya, J. Umamoto, S. Hara, K. Ogino: ISIJ Int., 33 (1993), 156-165.

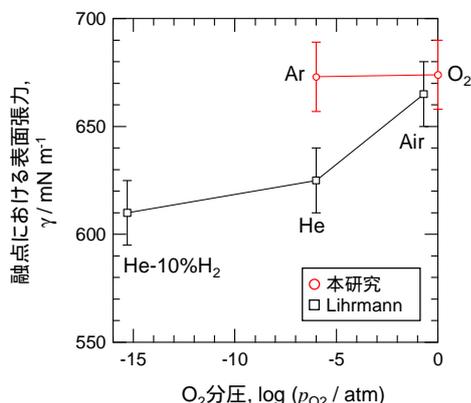


図 3 融点 (2054 °C) における Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面張力。4 回の実験の平均。エラーバーは標準偏差に相当。文献値<sup>[2]</sup>も合わせて示す。

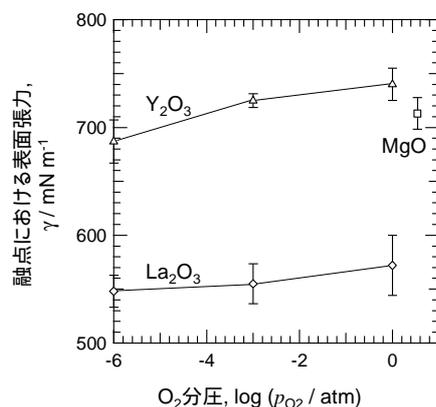


図 4 融点 (2439, 2977, 2313 °C) における Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面張力。4 回の実験の平均。エラーバーは標準偏差に相当。

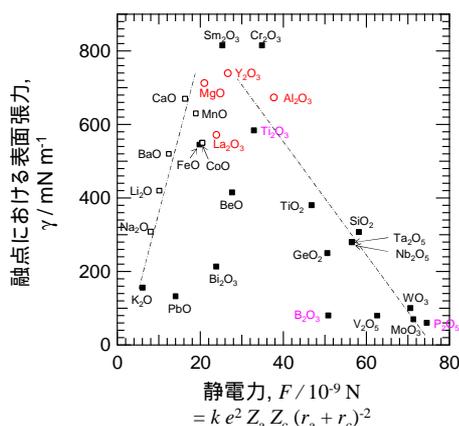


図 5 溶融酸化物の表面張力。X 軸は、カチオンとアニオンの静電力を示す。文献値<sup>[3]</sup>も合わせて示す。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 O. Takeda, T. Ouchi, and T.H. Okabe	4. 巻 51B
2. 論文標題 Recent Progress in Titanium Extraction and Recycling	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Metall. Mater. Trans. B	6. 最初と最後の頁 1315-1328
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11663-020-01898-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 竹田 修, 山下直輝, Lu Xin, 朱 鴻民
2. 発表標題 最大泡圧法による溶融SiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O-NaF系の広組成域での表面張力測定
3. 学会等名 日本鉄鋼協会春季大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
米国	Massachusetts Institute of Technology		