CaO-SiO₂-アルカリ土類金属フッ化物系熔融 スラグの粘性について*

白 石 裕** 斎 藤 恒 三**

Yutaka Shiraishi and Tunesô Saitô : The Viscosities of CaO-SiO₂-Alkaline Earth Fluoride Systems (On the Viscosity of Molten Slags, (I)). The viscosities of molten CaO-SiO₂-CaF₂, -MgF₂, -BaF₂ systems have been measured at 1450°~1600°C by viscosimeter "Rotovisko", following the rotating cylinder method. From the results it has been shown that these melts behave as Newtonian fluids, and that the relation between viscosity coefficient and temperature is expressed by an Arrhenius type equation.

The viscosities of the melts are independent of the kind of fluoride in case of the equimolar composition.

The addition of fluoride causes the lowering of the viscosity coefficient, and this effect is significant in acid melts, but not remarkable in basic melts.

In the acid melts, this phenomenon is discussed in terms of the reduction of the flow unit. Then, the possible reaction between silicate anions and fluorine ions is suggested as follows:

(Received January 20, 1965)

** 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, Sendai)

* 1962年10月本会広島大会, 1963年4月東京大会に発表; 熔融スラグの粘性に関する研究(第1報)

I. 緒 言

製錬操業においてスラグに螢石を添加すると流動性が良好となることは良く知られており、これに関連して CaF₂ を含むスラグの粘性係数を測定した諸結果も多数報告^{(1)~(5)}されている。しかしこれらの研究はいずれも CaO-SiO₂-Al₂O₃ または FeO を含む 3 元以上の多元系に CaF₂ を添加したものであり、より簡単な系において CaF₂ の作用を調べることは融体中のフッ素の挙動を知るためにも必要である。そこで本研究においてスラグの基本である CaO-SiO₂ 系、およびこの系に CaF₂, MgF₂, BaF₂ をそれぞれ添加した 3 元系について粘性係数の測定を行ない、フッ素の作用および陽イオンの相違による粘性への影響を調べた。

II. 実験装置および予備実験

粘性係数の測定法には毛细管法、落下球法、回転円筒法、回転振動法などがあるが、スラグの粘性係数は通常 1~100 poise 程度であるからこの範囲の測定に適する回転円筒法を採用した。Fig. 1 のように半径 R_1 の外筒内に共軸に半

Fig. 1 Principle of Rotovisko.

径 R_2 の内筒を設置し、その間に流体を満たして内筒を一定の角速度 ω_0 で回転すると流体の粘性抵抗により内筒は torque M を受ける。流れが層流であり、円筒表面での滑りがない場合円筒の端面効果を見捨てると Newton 流体について次式が成立する。

$$\eta = M(R_1^2 - R_2^2) / 4\pi h R_1^2 R_2^2 \omega_0 \quad (1)$$

ここで h は内筒の浸漬の深さを表わす。(1)式で R_1, R_2, h などの幾何学的条件を一定とすれば η は M と $1/\omega_0$ に比例する。torque M の絶対測定は簡単でないが、 M に比例する量を観測できれば容器の条件も含めて(1)式の比例定数を実験的に求めることができる。このような相対的測定

法を行なうことを前提として Haake 社製の Rotovisko 粘度計を選定した。

Fig. 1 に Rotovisko の原理図を示す。粘性抵抗により回転体におよぼされる torque は spring の捩りを介して電気抵抗の抵抗値変化として検知される。この抵抗値変化は定電圧電源と組合わせられ、torque M の相対値として電流値 S を指示する。回転運動は synchronous motor によっているが、motor と回転軸の間に歯車による変速機構があり、lever の操作により歯車を組変えて 3~466 r.p.m.間を 10 段階に変速できる。Rotovisko では回転速度に逆比例する定数を Tourenzah, u と称しているが、これを用いると粘性係数は(2)式で示される。

$$\eta = K u S \quad (2)$$

ここで K は装置定数である。

本研究に Rotovisko を用いる際、測定頭を高温より保護するため、Fig. 2 のように測定頭と回転体の間に 500 mm

Fig. 2 Experimental apparatus.

のステンレス製回転軸を挿入し、水冷 bearing を施して上下、左右、前後に可動な stand に取付けた。試料の溶解には 20 KVA の Tammann 炉を用いた。内径 40 mm の黒鉛発熱体の外面を切削加工し、均一な温度分布を得よう努めた。その結果 Fig. 3 のような形状のとき 1550°C で $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲を 40~50 mm 得ることができた。そこで熔融試料をこの範囲に納めることを目標としてルツボ、回転体の形状を定めた。Fig. 4 にルツボ、回転体の形状を示す。これらは電極用黒鉛棒より切削したものであり、回転体は液

- (1) 松川：水曜会誌, 8(1933), 245.
- (2) L. Schwerin : Metals and Alloys, 5(1934), 118.
- (3) P. Kozakevitch : Rév. Met., 51(1954), 569.
- (4) Tao-chao Li, L. M. Tsylev : Izv. Akad. Nauk SSSR, O. T. N. Met. i Toplivo, (1960), 21.
- (5) P. M. Bills : JISI, 200(1963), 133.

† u と実測の回転速度との関係は下表のような関係にある。

u	1	2	3	6	9	18	27
r.p.m.	466	233	156	77.3	53.1	25.9	17.3

面を貫通する部分の径を 6 mm と細くし表面張力による影響を少なくするとともに、回転体の浸漬誤差による液面の

Fig.3 Figure of carbon heater and temperature distribution of the furnace.

Fig.4 Geometry of rotator and crucible.

上昇を低減した。また先端を円錐形にすることにより気泡の付着を避け、上部に傾斜をつけることにより測定後回転体を引き上げるときの融体の付着を少なくした。

このようなルツボおよび回転体の幾何学的条件において (2) 式の K を求めるため粘性既知の液体を用い予備実験を行なった。粘性標準液として glycerin およびケイ酸ソーダの水溶液を選び、Ubbelohde 粘度計を用いてそれらの動粘性係数を求め、さらに定容積の秤量により求めた密度を用いて粘性係数値を得た。これらの標準液を用い高温における実験と同一な幾何学的条件下で検量線を作成し、また浸漬深さを変えて実験時の誤差を見積った。これらの結果を Fig. 5, 6 に示すがこれらの測定で回転速度を 77.3 ($u=6$), 156 ($u=3$), 233 ($u=2$) r.p.m. の 3 種にとつた。これは読み取り易い電流計の指度を得るためである。

Fig.5 Relation between viscosity coefficient η and current S which is proportional to torque M . ●: glycerin aq. solution, ▲: sodium meta-silicate aq. solution. (at room temperature)

Fig. 5 の検量線は直線で表わされる。Fig. 5 を得る際、回転体を大気中で回転させ回転速度 $u=6$ で零調整をして

から液体に浸漬する。 $u=3$, $u=2$ の回転速度に切換えるとき零点の再調整を行なわないので bearing などの抵抗により $u=3$, $u=2$ に対する直線は原点よりわずかにズレている。Fig. 6 はルツボに所定量の標準液を満たし、浸漬位置を変化して (図で深くなる方向を正にとつた) S 値の変化を求め、これを粘性係数値として表わしたものである。この図には回転体と容器底面との距離の変化による影響のほか浸漬された表面積の変化による影響も重疊している。

Fig.6 Effect of immersion depth of rotator on viscosity coefficient.

III. 実験操作

1. 試料

SiO_2 の原料は特ケイ石を塩酸処理し充分水洗後乾燥させたものであり、フッ酸による純度試験は 99.8% を示した。他の原料はすべて 1 級試薬を用い、 CaO 原料としては CaCO_3 を用いた。

フッ化物を含む試料を純粋成分より直接溶解して作ると、 SiO_2 とフッ化物の反応が起りやすく CaO/SiO_2 の比がバラつくので、あらかじめ $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 2 元の mother slag を調製しておく都合がよい。このため CaCO_3 と SiO_2 を所要の比に配合し黒鉛ルツボを用いて高周波溶解し、金型に鋳込み、凝固後 100 mesh に粉碎してこれを mother slag とした。

2. 粘性測定操作

mother slag とフッ化物を重量 53 g になるよう所定の割合に混合し Fig. 4 のルツボに入れ、炉内の所定位置に挿入して加熱溶解した。あらかじめ 6 本の回転体取付けネジの調節により回転体の偏心を 0.5 mm 以下 (通常 0.2~0.3 mm) に押えてある装置を試料溶解後下降し、回転体を所定の浸漬位置まで沈め、一定温度に 15 min 以上保持したのち測定を行ない、順次温度を変えて粘性係数の温度変化を求めた。

測定にはルツボの底に挿入した Pt-6% Rh/Pt-30% Rh 熱電対と鏡を介してスラグ面を見る光高温計とを併用した。このように融体上下の温度を測定することにより Fig. 3 の温度分布よりの外れを知ることができた。測定は昇温、降温、昇温の順序で行ない、実験終了後装置を上昇して回転体を融体より抜き、融体は金型に鋳込んで分析試料とした。

回転体の融体に浸漬した個所はやや褐色に変色しており、浸漬の深さを容易に知ることができた。これから測定

改良法も本実験試料については満足すべき結果を与えなかった。また Th(NO₃)₄ を過剰に加えて EDTA により逆滴

The coeff. is determined by the titrated values of the standard sample of NaF passed through the resin column with the standard NaOH solution.

Fig. 7 Procedure of analysis by the cation exchange method.

した浸漬深さはあらかじめ狙った深さと $\pm 1 \text{ mm}$ 以上狂うことはなかつたので特別の補正は行なわなかつた。また回転体の偏心も実験後再測定したが、その結果偏心は増加する傾向を示してはいたが 0.5 mm 以内に納まっていた。

3. 化学分析

CaO-SiO₂ 系の分析は学振標準法⁽⁶⁾によつた。フッ素の標準分析法は PbClF として沈澱する方法であるが、沈澱を作るときの pH 条件が微妙であり PbCl₂ の共沈を生じやすい。ガラス中のフッ素定量に適用した Proffitt⁽⁷⁾ の

Table 1 Results of check analysis by the cation exchange method.

Run No.	Sample composition (mg)			Analyzed value (mg)	Error (%)
	CaO	SiO ₂	NaF	NaF	
1	100	100	5	4.6	-6.0
2	100	100	10	10.2	+2.0
3	90	110	10	9.7	-3.0
4	100	100	15	15.5	+3.3
5	100	100	20	20.2	+1.0
6	90	110	20	19.1	-4.5

定する方法も試みたが、Na₂CO₃ の共存下では Alizarin 指示薬の変色が不鮮明となり、分析値が低くなる傾向を示した。この場合 蒸溜操作を行なえば恐らく良好な結果が得

Fig. 8 Temperature of dependence of viscosity coefficient in molten CaO-SiO₂ system.

Table 2 Effect of shearing velocity on viscosity coefficient in molten CaO-SiO₂ system.

Sample No.	Composition		Temperature (°C)	U value	rpm	S value	US	η (poise)
	CaO (wt%)	SiO ₂ (wt%)						
6-0	39.1	60.9	1540	6	77.3	20.5	123.0	13.3
			"	3	156	41.1	123.3	13.0 ₄
			"	2	233	61.8	123.6	13.0 ₀
			1595	6	77.3	13.7	82.2	8.9
			"	3	156	27.9	83.7	8.8 ₂
			"	2	233	42.8	85.6	8.9 ₇
2-0	56.2	43.8	1485	6	77.3	4.7	28.2	3.0 ₆
			"	3	156	9.7	29.1	3.0 ₃
			"	2	233	14.6	29.2	3.0 ₈
			1605	6	77.3	2.6	15.6	1.6 ₉
			"	3	156	5.4	16.2	1.6 ₈
			"	2	233	8.0	16.0	1.6 ₉

(6) 俵：鉄鋼化学分析全書，下巻。

(7) P.M.C.Proffitt, J.E.Hansen and H. J. Cluley: J. Glass Tech., **38** (1954), 277 T.

(8) H.Shehyn: Anal.Chem., **29** (1957), 1466.

られるだろうが、操作の複雑化は免れられない。そこで Shehyn⁽⁸⁾、多田、市原⁽⁹⁾の陽イオン交換樹脂法を試みた。

(9) 多田、市原：東芝レビュー，**17** (1962), 753.

この方法はフッ素イオンを含む溶液を酸型陽イオン交換樹脂によりフッ酸に変え、中和滴定により定量するものであが、その結果の一例(CaO-SiO₂ 2 元系)を **Table 2** に示す。

Table 3 Experimental results.

Run No.	Nominal composition (wt%)				Fluoride analysed (wt%)	Viscosity coeff. (poise) at temp. (°C)						E_η (kcal/mole)	A_η (poise)
	CaO/SiO ₂	CaF ₂	MgF ₂	BaF ₂		1400°	1450°	1500°	1550°	1600°	1650°		
2-0	1.28							2.5	2.0	1.65	1.35	27.5	7.58×10 ⁻⁴
2-20 c	"	2.0			1.78		2.9	2.4	1.9	1.55		29	5.40
2-16 m	"		1.6		1.51		2.7	2.1	1.75	1.5		27.5	7.88
2-45 b	"			4.5	4.65		2.75	2.2	1.75	1.4		27	8.43
2-50 c	"	5.0			4.28		2.7	2.2	1.7	1.5		26	11.9
2-40 m	"		4.0		3.75		2.4	1.95	1.6	1.3		27	7.83
2-112 b	"			11.2	10.80		2.35	1.9	1.5	1.25		27	7.53
2-100 c	"	10.0			10.18	2.0	1.65	1.35	1.1			26	8.30
3-0	1.13							3.2	3.5	2.8	2.25	32	4.79
3-20 c	"	2.0			1.81			3.2	2.6	2.05	(1.75)	29	4.14
3-16 m	"		1.6		1.49		4.2	3.3	2.6	2.1	(1.7)	29	4.31
3-45 b	"			4.5	4.32		4.2	3.35	2.7	2.2	(1.75)	29	5.77
3-50 c	"	5.0			4.50			2.45	2.0	1.55	(1.2)	29.5	4.71
3-40 m	"		4.0		3.50		3.2	2.6	2.05	1.65	(1.4)	29	5.74
3-112 b	"			11.2	10.80		3.2	2.5	2.0	1.6	(1.3)	30	4.25
3-100 c	"	10.0			9.90	2.35	1.9	1.55	1.25			27.5	6.31
4-0	0.99							4.8	5.0	3.9	3.05	34.5	3.00
4-20 c	"	2.0			1.72		6.4	4.8	3.7	2.9		33	3.36
4-16 m	"		1.6		1.45		7.0	5.2	4.0	3.05	(2.35)	35	2.00
4-45 b	"			4.5	4.03		6.3	4.7	3.6	2.8	(2.2)	33	3.25
4-50 c	"	5.0			4.15		5.2	3.9	3.0	2.35		34	2.08
4-40 m	"		4.0		3.70		4.7	3.6	2.8	2.2		32.5	2.93
4-112 b	"			11.2	10.28		4.5	3.5	2.85	2.3		31	4.62
4-100 c	"	10.0			10.33	3.2	2.5	2.0	1.6			29	5.26
5-0	0.84							11.0	8.2	6.2	(4.7)	38	1.83
5-20 c	"	2.0			1.74		12.8	9.5	6.8	5.0		42	0.49
5-16 m	"		1.6		1.44		11.0	8.4	6.2	4.7		37	1.83
5-45 b	"			4.5	4.22		12.2	9.0	6.7	5.0		37.5	1.69
5-50 c	"	5.0			4.15		8.5	6.4	5.0	3.8		34	3.29
5-40 m	"		4.0		3.71		8.5	6.4	5.0	3.8		35	2.55
5-112 b	"			11.2	10.41		7.5	5.6	4.3	3.3		35.5	1.93
5-100 c	"	10.0			9.79	4.7	3.65	2.9	2.35			30	5.78
6-0	0.64							16.5	12.0	9.0	(5.8)	41	1.16
6-20 c	"	2.0			1.76		18.0	12.6	9.5	7.3		38	2.15
6-16 m	"		1.6		1.50		19.5	14.5	11.0	8.4		36.5	3.73
6-45 b	"			4.5	4.55		18.2	12.8	9.6	7.2		40	1.23
6-50 c	"	5.0			4.34		14.0	10.3	7.9	6.1		36.5	2.71
6-40 m	"		4.0		3.83		14.0	10.5	8.2	6.6		33	7.67
6-112 b	"			11.2	11.35		13.9	10.2	8.0	6.1		36	3.10
6-100 c	"	10.0			9.18	(8.9)	6.9	5.5	4.4			30	10.9
7-0	0.51							63	44	31		46.5	0.88
7-20 c	"	2.0			1.63		40	29	22	16		40.5	2.37
7-16 m	"		1.6		1.47			30	21	14.5		49	0.21
7-45 b	"			4.5	3.93			32	24	17		39.5	3.32
7-50 c	"	5.0			3.99		28	20	15.0	11.0		40	1.87
7-40 m	"		4.0		3.73			21	15.8	12.0		36.5	5.33
7-112 b	"			11.2	10.57			19.5	14.5	10.5		37	4.06
8-181 c	0.47	18.1			17.2			5.4	3.8	2.8		44	0.16
(4-0)	0.93								6.0	4.3		36	2.5

る。この方法の検討のため SiO₂ に CaO と NaF を混合し、mixed carbonate を用いて溶融し、以下 **Fig. 7** に示す操作により分析した。その結果は **Table 1** のように得られ、バラつきは必ずしも少なくないが操作が簡単なこと、他に適当な簡単な方法がないことにより ±5% の精度でも目安となるものと考え、この方法によりスラグ試料のフッ素分析を行なった。

IV. 実 験 結 果

表には高 SiO₂ 融体と高 CaO 融体の例を挙げたが、回転速度と S 値の間に比例関係が成立し、この速度範囲では Newton 流動であることを示している。

温度と粘性係数の関係は **Fig. 8** に一例 (CaO-SiO₂ 2 元系) を示したように本実験温度範囲では $\log \eta$ と $1/T$ の間に直線関係が成立する。

$$\eta = A_\eta \exp (E_\eta / RT) \quad (3)$$

種々な CaO/SiO₂ の値についてフッ化物の種類、含量を変えて測定した結果を **Table 3** に示す。表中各温度にお

ける粘性係数値は(3)式による内挿値を含み、また活性化エネルギー E_a と頻度係数 A_f を併記した。表より判るようにフッ化物を添加すると η は減少するがこの作用は酸性融体で著しく、塩基性融体であまり顕著でない。また同一モル数のフッ化物添加の場合、各フッ化物による差は実験誤差範囲内であり、陽イオンの種類による差は認められなかった(Fig. 10)。そこでフッ素含量 0, 0.98, 2.44, 4.87 wt%

Fig. 9 Relations between melt composition and viscosity coefficient, activation energy, and frequency factor in molten CaO-SiO₂-Alkaline earth metal fluoride system.

Fig. 10 Comparison of viscosity coefficient of CaO-SiO₂ system with that of CaO-SiO₂-fluoride systems regarding one mole of fluoride as 2.2 moles of CaO at 1550°C.

における CaO-SiO₂-Fluoride 系の 1550°C における粘性係数および活性化エネルギー、頻度係数を融体の CaO/SiO₂ に

対して図示すると Fig. 9 のようになる。またフッ化物の 1 mole の添加による粘性係数低下の作用を CaO と比較すると Fig. 10 のようになり、CaO の約 2.2 mole と同等の作用をもつことが確かめられた。

V. 考 察

1. 実験方法について

回転円筒法による測定においては流体が層流であることが必要である。層流の条件は一般に Reynolds 数によって評価され、限界 Reynolds 数以下ならば層流と考えられている。本実験条件下で厳密に Reynolds 数 Re を求めることは困難であるが、無限長の円筒の場合次式によって与えられる。

$$Re = \rho v L / \eta = 2\pi R_2(R_1 - R_2)\rho / \eta \tau \quad (4)$$

ここで τ は円筒の 1 回転に要する時間である。(4)式により本実験の Re を求めると、 $\rho = 2.8$, $\eta = 1$ として実験に用いた最大回転速度 (233 r.p.m.) のとき、高々 $Re = 120$ 程度である。一方限界 Reynolds 数は Coette によると 1900, Mallock によると 4200~32000 といわれており⁽¹⁰⁾、本実験の条件下では十分に層流の条件が満たされている。

回転体の偏心による誤差は偏心の距離 a が回転体の半径に比して十分に小さく、偏心により流れの状態が乱されないといえると、ほぼ次式によって与えられる。

$$\frac{\eta - \eta^*}{\eta^*} = \frac{\pi(R_1 - R_2)^2(a/2)^2}{(R_1 - R_2)^2[(R_1 - R_2)^2 - (a/2)^2]^{1/2}} \quad (5)$$

ここで η^* は偏心のないときの粘性係数である。(5)式により偏心による誤差を求めると 0.2~0.5 mm の偏心の場合 0.3~1.6% となる。浸漬深さの誤差は ± 1 mm 以内であつたから Fig. 6 より η に対してはほぼ $\pm 1\%$ 以内の誤差を生じる。回転体の軸とルツボの軸とのズレは測定装置を下降するときスタンドの鉛直よりの狂いおよび炉の傾きなどによって生ずるが、回転体がスラグ面に接するとき 0.5 mm 程度偏つていると肉眼で識別できるので、実際の測定では 0.5 mm 以内に納まっているものと思われる。回転軸がルツボの中心軸と x だけ偏つたとき、これによって増加する torque を ΔM とすると ΔM は(6)式によって与えられる。

$$\Delta M = \frac{1}{2} \left(\frac{x}{R_1 - R_2} \right)^2 M \quad (6)$$

ここで M は共軸のとき回転体に働く torque である。本実験の場合(6)式により共軸よりのズレによる誤差を求めると 1% 以内となる。この他ルツボ、回転体、スラグの熱膨張により液面のズレ、つまり浸漬深さの変化を生ずるが、これらの誤差は η に利くほど大きくない。結局上記の諸原因による本実験装置の誤差は約 +9.6~-1% 程度と考えられるが、この見積のうちには試料中の温度分布、組成による密度の変化、測定中の組成変化などによる誤差を含んでいない。これらの誤差はその大きさを簡単に見積ることができないが、実験点のバラツキ、再現性などより全誤差は $\pm 5\%$ 程度であろうと考えられる。

(10) 川田：粘度, (1958) コロナ社。

2. 実験結果について

CaO-SiO₂ 系の粘性については従来多くの研究が行なわれているが, Turkdogan, Bills⁽¹¹⁾ によると黒鉛ルツボを用いない測定がよい結果を与えると考えられている. 黒鉛を用いた実験では融体に黒鉛粉末が混入することがあり, 粘性係数が真値より高く得られる危険性がある. 同様なことを Hofmann, Nabin⁽¹²⁾ も指摘している. そこで本実験においてはこの点を確かめるため, 融体より石英管を用いて吸引採取した試料をアルカリ溶融して残査を調べた. その結果残査は 0.1% 以下であり, また吸引試料の検鏡 (100 倍) によつても黒鉛粉末の存在は認められなかつた. したがつて本実験においては黒鉛粉末の影響を無視してもよいであろう.

Fig. 11 に CaO-SiO₂ 系の 1600°C における粘性係数を従来の報告と比較して示した. 本実験結果は実験誤差を考慮

Fig. 11 Comparison of available viscosity data with present work for CaO-SiO₂ system at 1600°C.

しても他の結果^{(13)~(15)}より高い値を示しているが, 組成による粘性係数の変化はいずれも同様な傾向を示しており, 少なくともフッ化物の影響を調べるためには問題でない. Losana の結果で塩基性組成での η が増加する傾向は恐らく 2 CaO·SiO₂ の初晶が融体中に混入したためであろう.

溶融ケイ酸塩とフッ化物の反応に関しては Kumar ら⁽¹⁶⁾ の報告があり, フッ化物含有のケイ酸塩融体に乾燥空気または含湿空気 ($P_{H_2O} = 3 \times 10^{-3}$ atm) を流して重量変化を調べると, フッ素の損失は含湿気流下で数倍も乾燥気流下におけるより大きいと述べている. 本実験においても Table 3 に示したように, 配合量に比較して実験終了後のフッ素分析値は低下している. Kumar らの実験結果と比較する

- (11) E. T. Turkdogan and P. M. Bills : Amer. Cer. Soc. Bull., **39** (1960), 682.
- (12) E. E. Hofmann and K. Nabin : Arch. Eisenhütt., **32** (1961), 199.
- (13) L. Losana : Metall. ital., **33** (1941), 63.
- (14) 斎藤, 川合 : 鉄と鋼, **38** (1952), 12.
- (15) J. O'M Bockris and D. C. Lowe : Proc. Roy. Soc., (London) **A 226** (1954), 423.
- (16) D. Kumar, R. G. Ward and D. J. Williams : Discuss. Faraday Soc., **32** (1961), 147.

と分析誤差を考慮しても乾燥気流下の結果より大きいフッ素の損失を示しているが, 冷却水により Tammann 炉の水冷電極端子が露点に達していたことなどから, 炉内の雰囲気はやや湿つていたものと思われる.

3. 頻度係数について

Fig. 9 に示したように, フッ化物の添加により粘性係数, 活性化エネルギーが減少する. この減少は酸性融体で著しく塩基性融体であまり顕著でない. このような η , E_a の低下は通常 flow unit の減少と結びつけて論ぜられている. 一方 Fig. 9 において頻度係数 A_f はフッ化物の添加とともに増加する傾向を示すが, つぎにこの意味を考察してみる.

Glasstone, Laidler, Eyring⁽¹⁷⁾ によると η は次式で与えられる.

$$\eta = \{ (h N_0 / V) \exp(-\Delta S^\ddagger / R) \} \exp(\Delta H^\ddagger / RT) \quad (7)$$

ここで $\Delta S^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ はそれぞれ励起状態と基底状態における entropy, enthalpy の差を表わし, h は Planck 定数, N_0 は Avogadro 数, V はモル容積である. (7) 式と (3) 式を比較して

$$A_f = (h N_0 / V) \exp(-\Delta S^\ddagger / R) \quad (8)$$

となり, V が既知であれば $\Delta S^\ddagger$ が求められる. 溶融 CaO-SiO₂-Fluoride 系のモル容積に関する測定値は報告されていないので, 溶融 CaO-SiO₂ 系についての Bockris ら⁽¹⁸⁾ の値を用いて $\Delta S^\ddagger$ を求めると Fig. 12 のようになる. Fig. 12

Fig. 12 Variation of activation entropy with melt composition.

のもつ意味を調べるため $\Delta S^\ddagger$ の変化と flow unit の大きさの関係について大雑把な評価を行なつてみる.

いま Eyring と同様流体中に準格子を考え, 粘性流動は加えられた力の方向に粒子が隣接する空格子点へ potential barrier を越えて移動することによつて起るものとする. この場合基底状態と励起状態との主要な差は前者における粒子が 3 次元の振動の自由度をもつに対し, 後者における粒子は 2 次元の振動と 1 次元の運動の自由度をもつことである. 本実験条件の場合, 温度は十分に高いので振動の分配関数を古典表現で近似し, 運動の分配関数を 1 次元理

- (17) S. Glasstone, K. J. Laidler and H. Eyring : *The Theory of Rate Processes* Mc Graw-Hill (1941), New York.
- (18) J. W. Tomlinson, M. S. R. Hynes and J. O'M Bockris : Trans. Faraday Soc., **54** (1958), 1822.

想気体のもので表わすと、励起状態と基底状態の粒子 1 ケ当りの自由エネルギー $F^\ddagger$, F^0 はそれぞれ次式で与えられる.

$$F^\ddagger = -kT \left[\ln \left\{ \frac{(2\pi m kT)^{1/2}}{h} \lambda \right\} + 2 \ln \left(\frac{kT}{h\nu} \right) + \ln(p.f.)_j \right] \quad (9)$$

$$F^0 = -kT \left[3 \ln \left(\frac{kT}{h\nu} \right) + \ln(p.f.)_j \right] \quad (10)$$

ここで ν は粒子の振動数, λ は平衡位置間の距離, $(p.f.)_j$ は内部自由度に基づく分配関数である. (9), (10) 式により励起状態と基底状態の自由エネルギーの差 $\Delta F^\ddagger$ が求まる.

$$\Delta F^\ddagger = F^\ddagger - F^0 = -kT \ln \left\{ \frac{(2\pi m kT)^{1/2}}{h} \lambda \left(\frac{h\nu}{kT} \right) \right\} \quad (11)$$

注目する $\Delta S^\ddagger$ は熱力学的関係 $\Delta S^\ddagger = -(\partial \Delta F^\ddagger / \partial T)$ を用い (11) 式より得られる.

いま flow unit がそれぞれ半径 r_1 , r_2 の球である場合, 対応する entropy $\Delta S_1^\ddagger$, $\Delta S_2^\ddagger$ の違いがどの程度であるかを考える.

$$\begin{aligned} \Delta S_2^\ddagger - \Delta S_1^\ddagger &= \frac{\partial \Delta F_1^\ddagger}{\partial T} - \frac{\partial \Delta F_2^\ddagger}{\partial T} \\ &= k \ln \left\{ \frac{(2\pi m_2 kT)^{1/2} \lambda_2}{h} \left(\frac{h\nu_2}{kT} \right) \right\} / \\ &\quad \frac{(2\pi m_1 kT)^{1/2} \lambda_1}{h} \left(\frac{h\nu_1}{kT} \right) \Bigg\} \\ &= k \ln \left\{ \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{1/2} \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \left(\frac{\nu_2}{\nu_1} \right) \right\} \end{aligned} \quad (12)$$

ここで $\lambda \propto 2r$, $m \propto r^3$, 振動の力の定数は一定と仮定して $\nu \propto m^{-1/2}$ とすると

$$\Delta S_2^\ddagger - \Delta S_1^\ddagger \approx k \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)$$

モル当りでは

$$(\Delta S_2^\ddagger - \Delta S_1^\ddagger)_{\text{mole}} = 4.575 \log \left(\frac{r_2}{r_1} \right)$$

たとえば $r_2 = 1/2 r_1$ のとき

$$(\Delta S_2^\ddagger - \Delta S_1^\ddagger)_{\text{mole}} = -1.4 (\text{cal/deg. mole})$$

すなわち, 球状の flow unit で半径が小さくなれば $\Delta S^\ddagger$ は減少してゆくことになる. 従がつて Fig. 12 でフッ化物の添加により $\Delta S^\ddagger$ が減少してゆくことは flow unit の減少と対応し, η , E_η の低下より予想されるところと一致する.

4. ケイ酸イオンとフッ素イオンの反応

つぎにフッ化物の添加によりどのような機構で flow unit が減少するかを考察する. 熔融ケイ酸塩は金属陽イオンとケイ酸陰イオンに電離していると考え, また添加したフッ化物も完全に電離するものとする. F^- イオンの半径は $1.36 \text{ \AA}$ であり, O^{2-} の $1.40 \text{ \AA}$ と非常に近い, また Si-O, Si-F の結合エネルギーはそれぞれ 88.2, 129.3 kcal/mole⁽¹⁹⁾ であり, ケイ素との親和力はフッ素のほうが酸素より強いと考えられる. そのため融体中で F^- イオンは Si-O 結合に作用して Si-F 結合を作ることが考えられる. いま可能な反応を書きあげると以下ようになる.

ここで (15) は Bills⁽⁵⁾ によつて塩基性融体について提唱されたものである. (14) は F^- イオンと O^- イオンの大きさがほぼ等しいことによりあまり粘性に寄与することはないものと思われる. 一方, Kumar ら⁽¹⁶⁾ は溶融した Na₂O-SiO₂-NaF 系の赤外線吸収スペクトルの測定より酸性融体において Si-F 結合の存在することを報告している. そこで flow unit の減少に寄与し得る (13), (15) を比較すると前者は Si-F 結合をもち, 後者はもたないので, 本実験結果および Kumar らの結果を同時に満足するものは (13) のみである. しかし (13) にも問題が残っている. もしケイ酸陰イオンとして random network を考え, フッ素による切断が at random に起るとすると, network の中央と反応して flow unit が似通った大きさのものに分割される確率は network が大きくなるにしたがつて小さくなる. 粘性は主として形の大きなイオン種によつて支配されるので, 上記の立場は酸性になるほど単位量のフッ化物添加による粘性の影響が少くなることを意味する. この点に関しては酸性になるにつれて増加するような reactive site をもつ構造を考えることにより説明される. このような要請に対して Bockris ら⁽²⁰⁾ の discrete anion model が満足すべき説明を与える. この模型は wollastonite の結晶構造に基礎をおりており, メタケイ酸塩組成において環状の Si₃O₉⁶⁻ というイオンを考え, より酸性の組成においてはこのイオンが互に酸素橋で連結して, より大きな陰イオンを形成するとするものである. Si₃O₉⁶⁻ イオンが互に酸素橋で連結してゆく場合, 酸素橋のなす Si-O-Si の酸素の結合角は 135° で Si₃O₉⁶⁻ 環内の酸素の結合角 133° とやや異なる. 天然鉱物にみられる正四面体構造では 133° の酸素の結合角が多いことから, 環を結ぶ酸素橋は環自身の酸素の結合より弱いものと期待してよいであろう. そこでフッ化物が添加されたとき, F^- イオンは選択的に環を結ぶ酸素橋と反応し, 環相互の酸素橋を切断してほぼ同じ大きさの flow unit を作ると考えられる. これを反応式の形で表わすと

(16) によりフッ化物の粘性におよぼす寄与が対応する酸化物のほぼ 2 倍に相当することが理解される.

酸性融体でフッ素の添加により環相互を結ぶ酸素橋が選

(19) L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, Cornell 3rd Ed. (1960)

(20) J. O'M Bockris, J. D. Mackenzie, J. A. Kitchener: Trans. Faraday Soc., 51 (1955), 1734.

捫的に切断され、かつ discrete anion model が成立するとすれば、 $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (33 mole% CaO) 組成において丁度酸素橋を形成する酸素の数に見合うだけのフッ素を添加すれば(16)にしたがつてほぼ等しい大きさの2箇の環に切断され、 $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ イオンを与える $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (50 mole% CaO) 組成の示す粘性とはほぼ等しくなることが予想される。そこでこのことを確かめるために行なわれた実験が Table 3 の 8-181 c である。この結果を直接比較するため $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.934$ における粘性係数、活性化エネルギーを $(4-0)$ として表に示してあるが、この値は Fig. 9 より内挿して求めたものである。 E_g はかなり異なっているが η はほぼ類似した値を示しており、(16)の考え方が成立することを示している。

VI. 総 括

回転円筒法に基づく Rotovisko 粘度計により熔融 $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$, -MgF_2 , -BaF_2 系の粘性を $1450^\circ\sim 1600^\circ\text{C}$ で測定した。その結果これらの融体は Newton 流動をなし、温度変化は Arrhenius 型の関係にしたがうことがわかった。

フッ化物の種類($\text{CaF}_2, \text{MgF}_2, \text{BaF}_2$)による粘性への寄与の差は同一モル数で比較するとほとんど認められなかった。

フッ化物の添加は粘性係数を低下させるが、低下の程度は酸性融体で著しく塩基性融体ではあまり顕著でない。

酸性融体における粘性係数の低下は F^- イオンによる silicate network の切断により flow unit が小さくなるものと考えてよく説明ができ、可能な F^- イオンとの反応を discrete anion model に従って考察した。