溶融 PbO-K₂O-SiO₂ 系の表面張力, 密度 および粘性係数*

日野光久** 江島辰彦** 亀田満雄**

Mitsuhsa Hino, Tatsuhiko Ejima and Mitsuo Kameda : Surface Tension, Density and Viscosity of PbO-K₂O-SiO₂ Ternary Melts. The surface tension, density and viscosity of PbO-K₂O-SiO₂ ternary melts have been measured in the temperature range 800° to 1200°C by the use of the dipping cylinder method, the Archimedean method and the counter-balanced-sphere method, respectively.

In the (PbO·SiO₂)-K₂O pseudo-binary system, the surface tension decreases with the addition of K₂O. The temperature coefficient of surface tension changes from the negative to the positive sign with increasing amount of K₂O. This characteristic phenomenon may be explained in terms of the production of a homopolar Pb-O bond in the melt with the addition of K₂O.

The negative deviation from the additivity in molar volume and the decrement of viscosity with the addition of K₂O indicate the bond breaking of SiO₂ network and the production of discrete anions.

The apparent activation energy for viscous flow decreases with increasing content in the K₂O in (PbO·SiO₂)-K₂O system. For the (PbO·SiO₂)-(K₂O·SiO₂) pseudo-binary system, the activation energy shows a minimum value at about 10 mol% K₂O.

(Received December 5, 1968)

** 東北大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

* 1968 年 4 月本会東京大会に発表; 溶融珪酸鉛の物理的諸性質の測定 (第 6 報)

I. 緒 言

多成分系スラグの構造および物理化学的諸性質やこれによぼす種々の因子を明確に理解するための基礎研究の一つとして、著者らはさきに PbO-SiO₂ 2 成分系、およびこれに 1 価のアルカリ金属の酸化物である Na₂O を添加した 3 成分系珪酸鉛の表面張力、密度、粘性係数および電気伝導率などを 700°~1200°C の温度範囲にわたって測定し、PbO が他のアルカリ金属やアルカリ土類金属の酸化物と異なる特異な性質を示すこと、Pb²⁺ イオンによつて結合された形で存在すると考えられる多面体構造が Na₂O の添加によつて微細化され、PbO-O 同極結合の存在割合が融体中、とくに表面層に増加することなど興味深い傾向を見出した^{(1)~(4)}。この PbO-SiO₂ 2 成分系に、同じ 1 価のアルカリ金属の酸化物でイオン半径や、静電相互作用が Na₂O と異なる Li₂O や K₂O など添加した場合、これら諸性質や構造がどのように変化するかを知ることは非常に興味が深い。そこで、本研究では第 3 成分として K₂O を添加した場合の表面張力、密度および粘性係数を 700°~1200°C の温度範囲にわたり測定することにした。

本研究では、これら物理的諸性質の等温曲線を求めるため各組成の試料について測定を行なつたが、本報告では主として PbO:SiO₂=1:1 の母珪酸鉛に K₂O を添加した (PbO·SiO₂)-K₂O 系、および SiO₂ 含有量が 50 mol% である (PbO·SiO₂)-(K₂O·SiO₂) 擬 2 成分系に沿った組成の試料についての測定結果を報告する。

II. 実 験

本研究においては、表面張力の測定方法としては吊輪法、密度はアルキメデス法 (2 球法)、粘性係数の測定には球体引上法を採用した。実験方法および装置については、すでに前報⁽¹⁾⁽²⁾に詳述したので本報告では省略する。測定は主に 1200°C から 100°C 間隔で温度を下げながら行ない、PbO の揮発損失による組成変化の影響を少なくするようにした。密度および粘性係数の測定は空気中で行なつたが、表面張力の測定は、空気中の酸素の吸着による影響が考えられるので、これを除去するためアルゴン雰囲気中に行なうことにした。

III. 試 料 お よ び 分 析

試料はそれぞれ市販の特級試薬を用いて調製した。試料中の K₂O は、あらかじめ調製しておいた母珪酸鉛に計算量の K₂CO₃ を混合し、これを加熱分解させることによつて添加した。測定は主として PbO:SiO₂=1:1 および SiO₂=50 mol% の組成に沿つて行なつた。試料の調製およ

び分析についてはすでに前報⁽³⁾に詳述したので省略する。なお本研究では K₂CO₃ を加熱分解して K₂O を試料中に添加する方法を採用したので、未分解の K₂CO₃ が試料中に残存するおそれがある。そこでこれを確認するため X 線分析を行なつてみたが、K₂CO₃ の存在を検出することができなかったこと、および高温に長時間保持したことなどから、K₂CO₃ の存在は無視できるものと仮定した。試料の分析は、SiO₂ については重量法、PbO については Na₂S₂O₃ 滴定によるクロム酸鉛法を用いて決定した。K₂O については分析が困難であるばかりでなく、分析精度もさほど良くないので PbO および SiO₂ の残余を K₂O の含有量とした。

IV. 測 定 結 果

1. 表面張力

(1) (PbO·SiO₂)-K₂O 擬 2 成分系

化学量論的な二珪酸鉛 (PbO·SiO₂) に K₂O を添加した場合の表面張力の測定結果を Fig.1 および Fig.2(a) に示す。

Fig.1 Variation of surface tension with temperature for (PbO·SiO₂)-K₂O melts

Fig.2 Surface tension isotherms of PbO-K₂O-SiO₂ ternary melts
(a) (PbO·SiO₂)-K₂O system
(b) (PbO·SiO₂)-(K₂O·SiO₂) system

(1) 日野, 江島, 亀田: 本誌, **31** (1967), 114.

(2) 江島, 亀田: 本誌, **31** (1967), 120.

(3) 日野, 江島, 亀田: 本誌, **32** (1968), 809.

(4) 江島, 渡辺, 亀田: 本誌, **32** (1968), 1250, 1256.

Fig.1 より明らかなごとく PbO-SiO_2 2 成分系においては, 表面張力は温度の上昇とともに減少するが, K_2O を添加すると逆に温度とともに表面張力は増大する傾向を示す. また PbO-SiO_2 系にみられるような直線関係が失われ, 曲線関係を示すようになることがわかった. 表面張力と組成の関係は Fig.2(a) に示すごとく K_2O の添加量の増加とともに表面張力は大きく減少するが, 15~30% の組成範囲で緩慢となりその後, 再び急激に減少する.

(2) $(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) - (\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)$ 擬 2 成分系

二珪酸鉛 ($\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$) 中の PbO を K_2O で置換した形の $(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) - (\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)$ 系の表面張力と温度の関係は $(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) - \text{K}_2\text{O}$ 系の場合同様直線関係を示さない. Fig.2(b) は K_2O を添加した場合の表面張力と組成との関係を示したもので, 図より明らかなごとく K_2O 添加量の増加とともに表面張力は急激に減少するが, 大約 25% 付近で一定値に近づく傾向のあることが認められた.

2. 密度

(1) $(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) - \text{K}_2\text{O}$ 擬 2 成分系

すべての測定範囲にわたり, 密度は温度の上昇とともに直線的に減少することが認められた. $(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2)$ に K_2O を添加する場合の密度の変化は, Fig.3(a) に示すごとく

Fig.3 Density isotherms of $\text{PbO-K}_2\text{O-SiO}_2$ ternary melts

- (a) $(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) - \text{K}_2\text{O}$ system
(b) $(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) - (\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)$ system

K_2O 含有量の増加とともに減少する. 密度の測定値から求めた分子容積 (molar volume, V_M) を組成に対してプロットしたのが Fig.4(a) で, K_2O の添加量の増加とともに V_M が増加することが認められた. V_M の増加の割合は大約 30% 付近までは比較的大であるが, それ以上の組成ではほぼ一定した値を示すことがわかった. しかし, いずれの場合も理想的な additivity よりは大きく負に偏倚する. 分子容積の温度変化から求めた融体の膨張率 $(\frac{\partial V}{\partial T})_P$ と組成の関係を図示したのが Fig.5(a) である. 図より明らかなごとく, 膨張率は K_2O 含有量の増加とともに増加する.

(2) $(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) - (\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)$ 擬 2 成分系

本系における密度と組成との関係は, Fig.3(b) に示すごとく, K_2O 含有量の増加とともに急激に減少する. 分子容

Fig.4 Molar volumes, V_M , and deviations from additivity, ΔV , of various $\text{PbO-K}_2\text{O-SiO}_2$ ternary melts as a function of composition
(a) $(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) - \text{K}_2\text{O}$ system
(b) $(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) - (\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)$ system

Fig.5 Variation of expansion, $(\partial V / \partial T)_P$, with composition
(a) $(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) - \text{K}_2\text{O}$ system
(b) $(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) - (\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)$ system

積と組成の関係は, Fig.4(b) に示すごとく, K_2O 含有量の増加とともに分子容積はほぼ直線的に増加することが認められたが, 増加の傾向はさほど大ではなかつた. 一方 additivity からの負の偏倚は K_2O 含有量の増加とともに緩やかに増大することがわかった. 融体の膨張率は Fig.5(b) に示すごとく, 15% K_2O の組成までは緩やかな増加を示すが, それ以上の組成では急激に増大する傾向を示した.

3. 粘性係数

(1) $(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) - \text{K}_2\text{O}$ 擬 2 成分系

$(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2)$ に K_2O を添加する場合の粘性係数の対数 $\log \eta$ と絶対温度の逆数 $1/T$ の間には, 一般的な融体にみられる Arrhenius の関係が成立せず, むしろ曲線関係を示す. このように $\log \eta$ と $1/T$ との間に直線関係が成立せず, むしろ $\log \eta$ と $1/T^2$ の間に直線関係が成立する事実は網目構造を有する物質を含む融体にみられる特有の現象で, 温度

の上昇ともないこれらの網目構造が複雑に崩壊するためであると考えられている。しかし、 K_2O の含有量が増大し粘性係数が低下すると ($\log \eta \approx 0$ 以下), $\log \eta$ と $1/T$ との間にむしろ直線関係が成立するようになる。

$\log \eta$ と組成との関係を Fig. 6(a) に示す[†]。図より明ら

Fig. 6 Viscosity isotherms of PbO - K_2O - SiO_2 ternary melts

- (a) $(PbO \cdot SiO_2)$ - K_2O system
 (b) $(PbO \cdot SiO_2)$ - $(K_2O \cdot SiO_2)$ system
 ● ▲ samples having the composition slightly deviated from $PbO/SiO_2=1$

かなごとく, K_2O 含有量の増加とともに粘性係数は急激に減少するが, 大約 20% 付近より一定値を示す傾向のあることがわかる。前述のごとく, 本測定結果は Arrhenius 型の関係を満足しないので粘性流の活性化エネルギーを直接求めることができない。そこで前報⁽³⁾の場合と同様, 1000°C 付近での見掛けの活性化エネルギーを図式的に計算して求め, 図示したのが Fig. 7(a) である。図より明ら

Fig. 7 Apparent activation energy of viscous flow, E_η , at about 1000°C as a function of composition

- (a) $(PbO \cdot SiO_2)$ - K_2O system
 (b) $(PbO \cdot SiO_2)$ - $(K_2O \cdot SiO_2)$ system
 ● ▲ samples having the composition slightly deviated from $PbO/SiO_2=1$

なごとく, 見掛けの活性化エネルギーは大約 10% K_2O までは大きく変化しないが, その後急激に減少し, 大約 20% K_2O の組成付近から減少の度合いが緩慢となり, 一定値に近

づく傾向のあることがわかった。

(2) $(PbO \cdot SiO_2)$ - $(K_2O \cdot SiO_2)$ 擬 2 成分系

本系の場合も $\log \eta$ と $1/T$ の間には直線関係は成立せず, むしろ $\log \eta$ と $1/T^2$ の間に近似的に直線関係の成立することがわかった。Fig. 6(b) は組成による粘性係数の変化を示したもので, 図より明らかなごとく, 大約 25% 付近に極小値が存在する。一方見掛けの活性化エネルギーと組成の関係は Fig. 7(b) に示すごとく, 大約 10% K_2O 付近に極小値を示す。

V. 考 察

1. $(PbO \cdot SiO_2)$ - K_2O 擬 2 成分系

PbO - SiO_2 ⁽¹⁾, および K_2O - SiO_2 ⁽⁵⁾ 各 2 成分系においては, 表面張力と温度との間に直線関係が認められるのにもかかわらず, 化学量論的な二珪酸鉛 ($PbO \cdot SiO_2$) に K_2O を添加すると Fig. 1 に示すごとく温度に対しての直線性が失われる。これは $(PbO \cdot SiO_2)$ に Na_2O を添加した 3 成分系においても認められた傾向で, この事実から, 前報⁽³⁾において報告した表面層の複雑な熱変化が本系の場合も同様に起こっているものと考えられる。

Fig. 2(a) に示すごとく, K_2O を添加すると表面張力は急激に減少するが, 15% K_2O 付近において減少の度合いが緩和する変化点が存在し, さらに 33% K_2O 付近より再び急激に減少する傾向のあることが認められた。純粋の K_2O の表面張力の測定は現在までのところ皆無であるが, Shartsis ら⁽⁵⁾ の報告によると, K_2O - SiO_2 2 成分系の表面張力は K_2O の増加とともに一定値に近づくことが認められている。いま, この傾向が無限稀薄溶液側にまで存続するものと仮定し外挿すると, 純粋の K_2O の表面張力は大約 200 dyne/cm となる。一方, 前報⁽¹⁾ の測定結果より求めた化学量論的な二珪酸鉛の表面張力は 207.5 dyne/cm で, いずれも $(PbO \cdot SiO_2)$ - K_2O 擬 2 成分系の測定結果 (大約 150 dyne/cm) より高い値を示すことがわかった。 K_2O よりも表面張力が大きいと推察される Na_2O を添加した場合にも本研究の場合と同様, 表面張力が Na_2O の増加とともに減少すること, および表面張力の温度依存性が類似していることなどから, PbO - Na_2O - SiO_2 系の諸物性を取扱った前報⁽³⁾において提案した構造模型が本系に対しても適応できるものと推察した。すなわち, PbO , K_2O 各融体のイオン解離度や, これらの陽イオンと珪酸陰イオンとの結合力の比較から, Si - O - Si 結合を切断する酸素は PbO よりむしろ K_2O により容易に与えられるのであろうと考えられる。したがって, 添加した K_2O はその大部分がイオン解離して珪酸陰イオンと結合するのに対し, PbO はその一部がイオン解離し, 残余の PbO は Pb - O 同極結合として融体中に存在するようになる⁽¹⁾⁽³⁾。生成した Pb - O 同極結合は表面活性剤として

[†] 図中の●, ▲印は, 組成が $PbO/SiO_2=1$ よりわずかに外れている試料の測定値。

(5) L. Shartsis and S. Spinner: J. Amer. Cer. Soc., **46** (1951), 385.

表面に集積する。このように表面張力の低い PbO が表面層の一部を形成するため K₂O 添加量の増加とともに表面張力が低下するものと考えた。

15% K₂O 付近において表面張力と組成の関係に変化点の存在が認められる。この組成は約 42 mol% SiO₂ で、前報の PbO-SiO₂ 2 成分系⁽²⁾の測定で認められた粘性係数の急激に変化する組成、および Fig. 6(a)において log η の変化の傾向が変わる折点の存在する組成や、Fig. 7(a)の粘性流の活性化エネルギーの急激に減少し始める組成とも比較的よく一致することから、前報⁽¹⁾⁽³⁾で提案した構造変化(すなわち珪酸陰イオンの大部分が環状イオンから鎖状イオンへと変化する)がこの組成で起こっているものと考えられる。また 33% K₂O 付近における変化は、陰イオンが最小単位胞の SiO₄⁴⁻ にまで細分化されるために誘起される変化であろうと推察される。

Fig. 1 に示すごとく、表面張力と温度の間には直線関係は成立しないが、温度範囲を狭く取ると、ほぼ直線関係を示すものとみなすことができる。そこで 1000°C 付近での表面張力の温度係数 $(\partial\sigma/\partial T)_P$ を計算し、組成に対してプロットしたのが Fig. 8(a) である。Na₂O 添加の場合は添加

Fig. 8 Temperature coefficients of surface tension, $(\partial\sigma/\partial T)_P$, of PbO-K₂O-SiO₂ ternary melts
(a) (PbO·SiO₂)-K₂O system
(b) (PbO·SiO₂)-(K₂O·SiO₂) system

量の増加とともにほとんど直線的に増大する⁽³⁾のに対し、K₂O 添加の場合は Na₂O 添加の場合より小で、PbO-SiO₂ 系を (PbO·SiO₂)-PbO 擬 2 成分系とみなした場合の変化とはほぼ一致した傾向、すなわち一定した正の値を示すことがわかった。前述の表面層に Pb-O 同極結合が集積し、それが複雑な熱分解を起こし、静電引力が増大し表面張力が温度の上昇とともに増大することは、この傾向からも良く理解されよう。

Na₂O と K₂O の密度は室温においてほとんど等しいにもかかわらず、(PbO·SiO₂) にアルカリ金属の酸化物である K₂O, Na₂O を添加した場合、K₂O 添加の方がより大きな密度の減少を融体に与えることが前報⁽³⁾との比較からわかった。この傾向は融体の膨張率 $(\partial V/\partial T)_P$ の変化が Na₂O 添加の場合より K₂O 添加の場合の方が大であることから容易に予想されることで、イオン間距離の相違に基づくイオン間の引力の差によつて生じるものと推察される。融体中の K₂O 含有量が増加すると Fig. 5(a) に示すごとく、 $(\partial V/\partial T)_P$ は増大する。これは膨張率の低い Si-O-Si 共有

結合がイオン解離しやすい K₂O によつて破壊され微細化されて、より小さな珪酸イオンに変化し、融体のイオン結合的性質が増加したためである⁽¹⁾⁽³⁾と考えられる。融体中に存在する SiO₂ 網目構造が K₂O 添加によつて崩壊され微細化される現象は、融体中の自由空間の減少を表わす additivity からの負の偏倚が比較的大きな値を示すこと (Fig. 4(a)) から明確に理解されよう。

SiO₂ の共有結合が切断されて生じる陰イオンの形が、添加金属酸化物の種類とは無関係に、組成のみに依存して変化するものと仮定し、PbO-SiO₂ 2 成分系の測定結果⁽¹⁾より求めた SiO₂ の部分モル容積 $\bar{V}_{\text{SiO}_2}$ を PbO-K₂O-SiO₂ 3 成分系に適用し、intercept 法⁽⁶⁾を用いて決定した各成分の部分モル容積 $\bar{V}$ を Fig. 9(a) に示す。図より明らかな

Fig. 9 Partial molar volumes, $\bar{V}$, of PbO, K₂O, SiO₂ at 1000°C as a function of composition
(a) (PbO·SiO₂)-K₂O system
(b) (PbO·SiO₂)-(K₂O·SiO₂) system

ごとく、K₂O の増加とともに $\bar{V}_{\text{K}_2\text{O}}$ は減少するが $\bar{V}_{\text{PbO}}$ は増加する。すなわち、K₂O は解離して珪酸陰イオンとイオン結合するのに対し、PbO の一部は Pb-O 同極結合として存在するようになることを暗示しているものと考えられよう。

Fig. 6(a) に示すごとく、K₂O 添加量の増大により粘性係数は急激に減少する。これは K₂O の添加により SiO₂ の網目構造が破壊され、粘性係数を左右すると考えられる陰イオンが漸次細分化されることを明瞭に示している。しかし約 20% K₂O 以上の組成では粘性係数が一定の値を示すようになる傾向が認められる。この組成は表面張力の変化点の組成とほぼ一致する。この組成の SiO₂ の含有量は 40 mol% で、すでに報告した PbO-SiO₂ 2 成分系⁽²⁾において、粘性係数がほぼ一定となる組成と良く一致する。すなわち、珪酸陰イオンが SiO₄⁴⁻ なる最小単位胞か、または 2 個の SiO₄⁴⁻ が結合した形の鎖状イオン(その存在割合は非常に少ない)にまで細分化され、融体の flow unit の大きさに変化がなくなつたためと推察した。また粘性流の見掛けの活性化エネルギーが K₂O 添加量の増加とともに減少

(6) L.S. Darken and R.W. Gurry: *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, (1953).

し、同組成で一定値を示すような傾向を有することからも容易に理解されよう。

2. $(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) - (\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)$ 擬 2 成分系

本系は SiO_2 の割合が常に一定であり、 PbO を K_2O で置換した場合の諸物性の変化から、融体構造の変化を調べようと意図したものである。

PbO を K_2O で置換する場合、表面張力は Fig. 2(b) に示すごとく、25% 付近まではほぼ直線的に減少するが、それ以上の組成では減少の割合が緩慢になり一定値を示すようになる。表面張力の減少は前節の $(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) - \text{K}_2\text{O}$ 擬 2 成分系の考察で述べた Pb-O 同極結合の生成によるものであると考えられる。しかし、融体中に十分量の SiO_2 が含有されているのに反し、 PbO 含有量が少ないので PbO のほとんどはイオン解離し Pb^{2+} イオンとなつて珪酸陰イオンと結合するものと考えられる。したがって、融体中とくに表面層を形成する Pb-O 同極結合の存在割合も少なくなり、このため $(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) - \text{K}_2\text{O}$ 擬 2 成分系の場合より減少の割合も小になるものと推察された。これは Fig. 8(b) に示す $(\partial\sigma/\partial T)_P$ の値が全域にわたつて負の値を示すことから明らかであろう。Fig. 2(b) より明らかなごとく、表面張力は一旦減少したのち再び増加する傾向があるものと考えられる⁽⁵⁾。これは PbO を K_2O で置換するため PbO の割合が減少し、 K_2O の表面張力に対する寄与が現われたためであると解釈した。

一方 Fig. 3(b) に示す密度が K_2O 置換量の増大とともに急激に減少するのは、密度の大きな PbO を小さな K_2O で置換するためである。分子容積は Fig. 4(b) に示すごとく、 K_2O 添加量の増加とともに増大するが、これは分子容積の大きな K_2O を添加するためであるが、いずれも additivity から負に偏倚していることから大型の珪酸陰イオンが崩壊し微細化され、自由空間が減少していることが明らかに推察できる。

Fig. 5(b) に示すごとく、 SiO_2 含有量が一定であるにもかかわらず、 K_2O の増加とともに膨張率 $(\partial V/\partial T)_P$ は増大する。 K_2O の含有量の増加とともに融体がよりイオン性を示すようになることがこのことから推察されよう。

粘性係数は Fig. 6(b) に示すごとく、大約 10% K_2O まではほぼ一定の値を示した後、大約 25% K_2O まで比較的緩やかに減少するがそれ以上の組成では逆に増加する。また見掛けの活性化エネルギーは 10% K_2O までは減少するがそれ以上の組成では逆に増加する。これらの変化の傾向は前述の表面張力や膨張率の変化にみられる傾向と比較的良く

一致するもので、つぎのように説明されよう。すなわち、 Pb^{2+} を内包したような形の多面体構造⁽¹⁾が破壊され Pb^{2+} イオン (および一部 Pb-O 同極結合) で連結された長い鎖状構造物に変化する。この鎖状構造物は高分子化合物の粘性運動と同様の作用をするため粘性係数はさほど変化しないが、見掛けの活性化エネルギーが減少するのであろうと考えられる。

10~25% K_2O 付近でみられる粘性係数の減少は、陰イオンを bridge している Pb^{2+} イオンを K^+ イオンで置換するために起こる構造の微細化によるものと考えられる。一方 25% K_2O 以上の組成での粘性係数の一定化の傾向は、 K_2O 添加にともなう融点の上昇による自由空間の減少であると推定される。これらの相反する寄与のため、上記のごとき粘性係数および見掛けの活性化エネルギーの変化を示すものと判断した。上記の推論が妥当であることは Fig. 9(b) に示す PbO 、 K_2O 、 SiO_2 の部分モル容積の変化状態からも推察されよう。すなわち、 K_2O は解離して部分モル容積を著しく減少させるが、 PbO はむしろ増加し鎖状結合になるような傾向が認められる。

VI. 結 論

溶融 $\text{PbO-K}_2\text{O-SiO}_2$ 3 成分系の表面張力、密度および粘性係数をそれぞれ吊輪法、アルキメデス法および球体引上法を用い、800°~1200°C の温度範囲にわたり測定した。得られた結果を要約すると次のごとくなる。

(1) $(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2)$ に K_2O を添加した場合、表面張力は減少する。これは、融体中に Pb-O 同極結合の存在割合が増大し、表面活性の Pb-O 同極結合が表面層に集積するため表面張力が減少するものと推察した。このことは表面張力の温度係数が $(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) - \text{PbO}$ 擬 2 成分系のそれと類似した変化を示すことから容易に理解される。

(2) 全測定範囲にわたり、分子容積は additivity から大きく負に偏倚していることが認められた。このことから、 SiO_2 の網目構造が破壊され構造が微細化されることがわかった。

(3) K_2O 添加量の増加とともに融体の膨張率は増加し、よりイオン的な性質を示すようになる。

(4) 粘性係数および粘性流の活性化エネルギーは、 K_2O の添加により flow unit である珪酸陰イオンが微細化されるため減少する。

本実験を行なうに当り、直接実験に助力された岩倉暢宏君に感謝します。