(3) 変態終了線については、市販純鉄、共析鋼では A_{e3} , A_{e1} 平衡点からの過熱度が大きい程短時間側にズレる。一方、亜共析鋼の場合は、それぞれの鋼の A_{e3} 点を境にして状況が異なり A_{e3} 点を折点とする折れ曲がった曲線形態を呈する。各鋼種の変態終了線を A_{e3} 点以上で比較した場合に、炭素含有量の少ない鋼種ほど長時間側に位置する。

(4) 以上の実験結果について若干の考察を加えた。すなわち、開始線の上昇限界温度の存在を説明するとともに、亜共析鋼のフェライト+オーステナイト域に保持した場合の変態終了時間が、そのオーステナイト化の変態分率曲線上に位置することを示した。

最後に、本研究を報告するにあたり、終始有益なる御意

見を頂戴した早大教授 井口信洋博士に深く感謝の意を表す。また、卒論学生 岡崎雄二、斎藤正憲君の協力のあったことを附記しておく。

文 献

- (1) 三輪敬之, 井口信洋: 金属学会誌, **37**(1973), 945.
- (2) 三輪敬之, 井口信洋, 横田清義: 金属学会誌, **39**(1975), 24.
- (3) 井口信洋, 横田清義, 三輪敬之: 金属学会誌, **39**(1975), 225.
- (4) G.A. Roberts and R.F. Mehl: Trans. ASM, **31**(1943), 613.
- (5) 大和久重雄, 赤須英夫: 金属学会誌, **25**(1961), 515.
- (6) 大和久重雄, 赤須英夫: 金属学会誌, **26**(1962), 518.
- (7) 三輪敬之, 小野秀隆: 金属学会誌, **40**(1976), 559.

PbO-SiO₂ 2 元系およびそれを含む 3 元系融体における PbO の活量

大 内 義 昭* 加 藤 栄 一**

Yoshiaki Ouchi and Eiichi Kato: Activities of PbO in Binary and Ternary Silicate Melts. The Knudsen cell-mass spectrometer combination is used to study the thermodynamic properties of liquid PbO-SiO₂, PbO-CaO-SiO₂, PbO-MgO-SiO₂, PbO-BaO-SiO₂, PbO-NiO-SiO₂, and PbO-CoO-SiO₂ systems. First, the activities of PbO in binary melts are determined in the temperature range from 800 to 1020°C by application of the monomer-dimer technique. The results obtained are in good agreement with the previous results obtained by other methods. Second, the ratios of the activities of PbO in the ternary silicate melts containing 50 mol % SiO₂ to that in the corresponding binary silicate melt are determined by the same technique in the temperature range from 1050 to 1250°C.

The obtained results are discussed on the basis of the thermodynamic model of silicate melts derived by the application of a quasi-chemical treatment to the random network model of silicates. The results obtained indicate that the standard free energy change of reaction (1) of a ternary melt is not

given by the arithmetic mean of those of the parent binary melts. The activity ratios obtained from PbO-BaO-SiO₂ and PbO-NiO-SiO₂ melts are compared with viscosities and activation energies of viscous flow of these melts on the basis of the model mentioned above. The behavior of these properties of these melts below X_{BaO} or $X_{\text{NiO}}=0.10$ indicates that the silicate ions in these melts are more highly depolymerized than in the corresponding binary PbO-SiO₂ melts, and consequently NiO in the ternary melt is apparently more basic than PbO in the melt in contrast with NiO which is more acidic than PbO in binary silicate melts. The apparent changes of basicities of basic oxides in the other ternary melts are also discussed.

(Received November 15, 1976)

I. 緒 言

金属製錬におけるスラグの重要性はいうまでもないことであるが、スラグが関与する反応やその物性についての研究は、なお未開拓の部分が大きいのが現状であろう。

本研究では、最近著しい進歩をとげた質量分析法を用いて、まず他の方法による測定値の多い PbO-SiO₂ 2 元系の PbO の活量を測定し、この方法のスラグの活量測定に対する適用性を確かめてから、PbO-SiO₂ ($X_{\text{SiO}_2}=0.500$) 2 元系の PbO の一部をアルカリ土類金属や遷移金属の酸化物

* 早稲田大学鋳物研究所(The Casting Research Laboratory, Waseda University, Tokyo)

** 早稲田大学理工学部金属工学科(Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)

MO (M=Mg, Ca, Ba, Ni, Co) で置換した PbO-MO-SiO₂ 3 元系の PbO の活量を測定し、塩基度の異なる 2 種類の金属酸化物がけい酸塩中で共存する場合の挙動について、random network モデルの立場から考察を行った。なお金属酸化物 MO として CaO, MgO, ZnO を含む PbO-MO-SiO₂ 3 元系の活量測定が、Richardson ら⁽¹⁾や杉本ら⁽²⁾によってなされているが、それらがすべて 3 元系の広い組成領域にわたる活量挙動を知ること重点をを置いていたためであろうが、今回のような SiO₂ 一定組成における PbO と MO の組成変化にともなう PbO の活量挙動を知る目的からすると、測定点が十分ではないと思われる。

II. 測定原理

PbO 凝縮相と平衡する主要蒸気相は PbO, Pb₂O₂, Pb₄O₄ であり他に Pb₅O₅, Pb₆O₆ も存在する⁽³⁾。このように主要蒸気相として monomer(PbO) と dimer(Pb₂O₂) が存在する場合には、質量分析法によって、Berkowitz らによって示された方法を応用して PbO の活量を測定することができる⁽⁴⁾。凝縮相上の蒸気 PbO と Pb₂O₂ との間の平衡を考えると、温度一定下で式(1)が成立し結局 PbO の活量 a_{PbO} は式(2)のように示される。

$$a_{\text{equil}} = [(P_2)/P_1]_{\text{pure}} = [(P_2)/P_1]_{\text{mixed}} \quad (1)$$

$$a_{\text{PbO}} = (P_1)_{\text{mixed}} / (P_2)_{\text{pure}} = (P_2/P_1)_{\text{mixed}} / (P_2/P_1)_{\text{pure}} \quad (2)$$

ここで P_1, P_2 は PbO, Pb₂O₂ の平衡分圧である。次に蒸気分圧と質量分析計において測定されるイオン強度との間にはそれぞれ式(3)が成立する。

$$P_1 = A \cdot B_{\text{PbO}} \cdot I_1^+, \quad P_2 = A \cdot B_{\text{Pb}_2\text{O}_2} \cdot I_2^+ \quad (3)$$

ここで I_1^+, I_2^+ はそれぞれ PbO, Pb₂O₂ 蒸気のみから生じた PbO⁺, Pb₂O₂⁺ のイオン強度である。また a は測定条件によって決まる定数であり B は分子種によって決まる定数である。式(2)と式(3)から式(4)または式(5)

$$a_{\text{PbO}} = (I_2^+/I_1^+)_{\text{mixed}} / (I_2^+/I_1^+)_{\text{pure}} \quad (4)$$

$$a_{\text{PbO}}^b / a_{\text{PbO}}^a = (I_2^+/I_1^+)_{\text{PbO-MO-SiO}_2} / (I_2^+/I_1^+)_{\text{PbO-SiO}_2} \quad (5)$$

が成立する。ここで $a_{\text{PbO}}^b, a_{\text{PbO}}^a$ はそれぞれ PbO-SiO₂ 2 元系および PbO-MO-SiO₂ 3 元系における PbO の活量である。本実験では式(4)あるいは式(5)の関係をを用いて活量測定を行った。

III. 実験方法

使用した質量分析計は日立 RM-6 K 単収束 90 度磁場走査型(曲率半径 20 cm)である。3 元系に対して用いた装置の主要部概略図を Fig. 1 に示した。2 元系に対して用いた装置はこれと加熱部がやや異っている。

1. PbO-SiO₂ 2 元系

クヌーセンセルとしては白金および安定化ジルコニア製

A: Tantalum suceptor, B: Heater filament, C: Radiation shield, D: Molecular beam shutter, E: Knudsen cell, F: Thermocouple (PR 13), G: Ion source, H: Current leads, I: Thermocouple leads, J: Water, K: to pump, L: to analyzer tube

Fig. 1 Arrangement of Knudsen cell and ion source for mass spectrometer.

を用いた。白金製セルの場合オリフィス径は 0.1~0.2 mm φ, セルの内径は約 7 mm φ であり、安定化ジルコニア製セルの場合はオリフィス径は 0.3 mm φ, セルの内径は約 8 mm φ であった。セルは温度の均一安定化を図るため Fig. 1 中に示されるのと同様のタンタル製の外部セル内に入れた。測温は Pt-Pt 13% Rh 熱電対によってクヌーセンセルの底部と上部側面の 2 箇所において行った。加熱にはクヌーセンセル上部が 5~10°C 高くなるように設計されたタングステンヒーターによる抵抗加熱を用いた。試料温度としては、底部温度を採用した。測定中の温度安定性は ±1°C 程度であった。

2 元系の試料原料としては試薬特級 PbO とエチルシリケート法により作られた高純度シリカ粉を用いた。熱天秤を用いてシリカ粉を 950°C で加熱し、重量変動がなくなったことを確認してから秤量し、これに乾燥させた PbO を加え精秤してからよく混合した後、白金ルツボ中で溶解し液相線以上約 200°C に 2~3 h 保持してから急冷し粉碎して試料とした。測定に供する試料重量は 0.5~1 g であった。

測定に際しては所定温度に 30 min 程度保持した後、少なくとも 2~3 回 Pb₂O₂⁺/PbO⁺ イオン比を測定し、この比に変動のないことを確認した。活量は式(4)に従って求めた。また測定温度範囲は、800~1020°C であった。

2. PbO-MO-SiO₂ 3 元系

第 3 成分 MO の添加によって試料の液相線温度が上昇するため測定温度は 1050~1250°C であった。このため実験条件を変える必要が生じ、また 2 元系の経験から実験装

置, 方法に改良を加えた. クヌーセンセルとしてはロジウムで被覆した白金製セルを用い, 蓋のオリフィス径は 0.1 および 0.05 mm ϕ であった. セルと蓋は接触部の間隙からの蒸気の漏れを防止するため点溶接機によって溶接した. 測温はセルの上測部および底部に熱電対を接触させて行ない, セル温度を確実に測定するようにした. 加熱は Fig.1 に示したように上下, 2つのリング状タングステンフィラメントによる抵抗加熱および電子衝撃加熱によった. これらのフィラメントはそれぞれ別々の電源によって加熱され, これらの温度をコントロールすることによってセルの温度を調節した. セルの上部は下部よりも 1~3°C 高くなるようにした.

試料は X_{SiO_2} を 0.500 に一定し第 3 成分として MgO, CaO, BaO, NiO, CoO を添加した. 第 3 成分の試料原料は NiO, CoO は純度 99.99% の高純度粉末を用い, 他はすべて市販の試薬特級であり, BaO, CaO は炭酸塩の形で用いた. 試料調製法は 2 元系の場合と同様であるが予備溶解では 1400°C で約 10 h 保持し, CO₂ の完全解離や試料の均一化を図った. さらに測定時の試料からの残留 CO₂ や H₂O と思われるガスの吹き出しを防ぐために, クヌーセンセルに試料を入れ蓋をした後, 1300~1350°C で真空中での予備脱ガスをを行った. この処理および測定時の PbO の蒸発損失による組成変動を考慮して, 測定に供する試料は PbO を約 1 モル% 過剰に含むように調製した. 測定時における組成は測定終了後の重量測定結果から推測すると目標組成の ± 0.7 モル% 程度であった. 3 元系での測定温度範囲 1050~1250°C では純 PbO の測定が困難であることから, 式(5)に示した PbO-SiO₂ 2 元系 ($X_{\text{SiO}_2}=0.500$) の活量に対する PbO-MO-SiO₂ 3 元系の活量の比を測定値として得た.

IV. 結 果

1. PbO-SiO₂ 2 元系における PbO の活量

Fig.2 に測定された $\text{Pb}_2\text{O}_2^+/\text{PbO}^+$ イオン強度比と温度の関係を示した. $X_{\text{PbO}}=0.500$ 組成における測定は他の組成と同様に低温側から行っていた後, 降温して再測定をした. その際のイオン強度比は昇温時のデータと一致した. これはオリフィスからの蒸気の噴出に伴う試料組成の変化, また試料の bulk 相と表面相との間の組成変化が測定時間内では無視できることを示していると思われる.

Fig.2 を用いて 900°C における PbO の活量を算出し Fig.3 に示した. 図には 900°C と 1000°C での従来の結果も示した^{(5)~(8)}. これらの報告値は PbO-SiO₂ 系と平衡する Pb 中の酸素量測定によって活量を求めた Richardson らを除いて, すべて固体電解質を用いた起電力測定によるものである. 本測定の結果は幸塚らの結果⁽⁶⁾およびここには示さなかったが, 同じく起電力法による岡島らの結果⁽⁹⁾とよく一致していた.

Fig.2 Temperature-dependence of $\text{Pb}_2\text{O}_2^+/\text{PbO}^+$ ion intensity ratios for PbO-SiO₂ systems. Ions were formed by 15.5 V electrons.

Fig.3 Activity of PbO in PbO-SiO₂ systems.

本測定のように monomer-dimer 比を用いて活量を測定する場合の問題点は, 測定されたイオン強度に対する他の蒸気分子からの fragment イオンの寄与である⁽¹⁰⁾. 種々の生成過程における PbO^+ および Pb_2O_2^+ の出現電圧の計算結果を Table 1 に示した. 計算に必要なイオン化電圧および解離エネルギーの値は Drowart らの測定値を用いた⁽³⁾. これによると測定に当たって用いたイオン化エネルギーが 15.5 eV であったことから, 少なくとも (3)~(7) までの過程による fragment イオンの生成は可能である. そこでイオン化エネルギーを変化させて, 活量の測定値の変動を調べた結果を Fig.4 に示した. これによると, Table 1 によって fragmentation が生じないと考えられる 12 eV 以下の活量測定値が, 15.5 eV での測定値と一致している. したがって本測定において fragmentation の影響は無視しうる程度であったと思われる.

Table 1 Appearance potentials of PbO^+ and Pb_2O_2^+ .

Ionization processes	Appearance potentials (eV)
Single ionization	
(1) $\text{PbO} + e^- \rightarrow \text{PbO}^+ + 2e^-$	9.0 ± 0.5
(2) $\text{Pb}_2\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{Pb}_2\text{O}_2^+ + 2e^-$	8.8 ± 0.5
Fragmentation ionization	
(3) $\text{Pb}_2\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{PbO}^+ + \text{PbO} + 2e^-$	12
(4) $\text{Pb}_3\text{O}_3 + e^- \rightarrow \text{PbO}^+ + \text{Pb}_2\text{O}_2 + 2e^-$	12
(5) $\text{Pb}_4\text{O}_4 + e^- \rightarrow \text{Pb}_2\text{O}_2 + \text{PbO} + 2e^-$	12
(6) $\text{Pb}_4\text{O}_4 + e^- \rightarrow \text{PbO}^+ + \text{Pb}_3\text{O}_3 + 2e^-$	12
(7) $\text{Pb}_4\text{O}_4 + e^- \rightarrow \text{Pb}_2\text{O}_2^+ + \text{Pb}_2\text{O}_2 + 2e^-$	12
(8) $\text{Pb}_4\text{O}_4 + e^- \rightarrow \text{PbO}^+ + \text{PbO} + \text{Pb}_2\text{O}_2 + 2e^-$	15
(9) $\text{Pb}_4\text{O}_4 + e^- \rightarrow \text{Pb}_2\text{O}_2^+ + 2\text{PbO} + 2e^-$	15

Fig. 4 Relation between the determined values of the activity of PbO in a PbO-SiO₂ melt ($X_{\text{PbO}}=0.667$) at 880°C and energy of the ionizing electrons.

2. PbO-MO-SiO₂ 3 元系における PbO の活量

3 元系における PbO の活量の測定結果を Fig. 5~9 に示した。各図には前述した通り活量比 $a_{\text{PbO}}^t/a_{\text{PbO}}^b$ が示されている。この比は PbO-SiO₂ ($X_{\text{PbO}}=0.500$) 中の PbO を標準状態とした場合の活量ともいえる。また図中に点線で示した直線は、活量比が 3 元系での Pb^{2+} イオンの陽イオン分率、 $X_{\text{Pb}^{2+}}$ に等しいとした場合に相当する。 $a_{\text{Pb}^{2+}}$, $a_{\text{O}^{2-}}$ を Pb^{2+} および O^{2-} イオンの活量とし、Temkin の方法⁽¹¹⁾ に従って a_{PbO} を次式のように考えれば、 $a_{\text{PbO}}^b = a_{\text{O}^{2-}}$, $a_{\text{PbO}}^t = X_{\text{Pb}^{2+}} \times a_{\text{O}^{2-}}$ という関係が成立するから、この直線

$$a_{\text{PbO}} = a_{\text{Pb}^{2+}} \times a_{\text{O}^{2-}} = X_{\text{Pb}^{2+}} \times a_{\text{O}^{2-}} \quad (6)$$

Fig. 5 Activity of PbO in PbO-CaO-SiO₂ systems ($X_{\text{SiO}_2}=0.500$). ----: Reference activity line, $a_{\text{PbO}} = X_{\text{PbO}}/(X_{\text{PbO}} + X_{\text{CaO}})$.

は $a_{\text{O}^{2-}} = a_{\text{O}^{2-}}^b$ の場合に相当する。以後この直線を仮に基準活量線と呼ぶことにする。

1200°C における活量比の組成に対する挙動は、アルカリ土類金属酸化物を含む系ではほぼ共通していた。PbO-MgO-SiO₂ 系の結果はデータが少なくまたそのバラつきも大きい。CaO あるいは BaO を含む場合と同様の挙動を呈していると考えてよいであろう。PbO-NiO-SiO₂ 系はアルカリ土類金属酸化物を含む系と、基準活量線に関して対称的な挙動を示していることが知られる。PbO-CoO-SiO₂

Fig. 6 Activity of PbO in PbO-BaO-SiO₂ systems ($X_{\text{SiO}_2}=0.500$). ----: Reference activity line, $a_{\text{PbO}} = X_{\text{PbO}}/(X_{\text{PbO}} + X_{\text{BaO}})$. Fig. 7 Activity of PbO in PbO-MgO-SiO₂ systems ($X_{\text{SiO}_2}=0.500$). ----: Reference activity line, $a_{\text{PbO}} = X_{\text{PbO}}/(X_{\text{PbO}} + X_{\text{MgO}})$. Fig. 8 Activity of PbO in PbO-NiO-SiO₂ systems ($X_{\text{SiO}_2}=0.500$). ----: Reference activity line, $a_{\text{PbO}} = X_{\text{PbO}}/(X_{\text{PbO}} + X_{\text{NiO}})$.

Fig. 9 Activity of PbO in PbO-CoO-SiO₂ systems ($X_{\text{SiO}_2}=0.500$). ---: Reference activity line, $a_{\text{PbO}}=X_{\text{PbO}}/(X_{\text{PbO}}+X_{\text{CoO}})$.

系の場合には測定全組成域にわたって CoO が増すと a_{PbO} は漸減する傾向が見られる。また測定温度範囲内では低温ほど PbO の NiO あるいは CoO による置換にとまらな a_{PbO} の低下傾向が著しいことが知られる。

V. 考 察

1. けい酸塩融体の活量モデル

最近までになされてきた 2 元系けい酸塩融体の活量と構造とを関連させる試みは 2 つに大別される。1 つは融体中に特別なシリケート陰イオンを考えずに、融体中の酸素を free O:O²⁻, single bonded O:O⁻ (すなわち Si-O⁻), double bonded O:O⁰ (Si-O-Si) の 3 種に分けシリカ network の崩壊反応を示す次式に関して、これら 3 種の酸素

の間に平衡が成立するとする考え方を出発点としており⁽¹²⁾, Toop ら⁽¹³⁾, Kapoor ら⁽⁸⁾, 横川ら⁽¹⁴⁾の取扱いがこれに属する。もう 1 つは Masson らのけい酸塩融体中の各種のシリケート陰イオンを直接仮定する立場である^{(15)~(19)}。本研究の対象としたメタシリケート ($X_{\text{SiO}_2}=0.500$) 組成は、Masson モデルでの限界組成に当たり、しかもこの組成でのシリケート陰イオンを彼らのように鎖状のみとするのは、これまでの諸物性値の測定値から見ると無理であろう⁽²⁰⁾。

本考察では、特定の陰イオンを考えない前者の立場に立って、活量の測定結果を 3 種類の酸素の濃度と関係づけて検討を進め、最終的には、PbO-MO-SiO₂ 3 元系融体中で 2 つの塩基性酸化物 PbO と MO が塩基としてどのように挙動しているかを明らかにすることを試みた。

ところでこのような random network モデルによった 2 元系けい酸塩の活量や各種酸素濃度の導出に関しては、現段階では横川らの取扱い⁽¹⁴⁾が最も合理的な形を与えていると考えられる。そこで主として横川らの取扱いに従って結果を検討する。また彼らは M_IO-M_{II}O-SiO₂ 3 元系に対して、2 つの仮定を設定することによって、2 元系での取扱いを拡張している⁽²¹⁾。これは Richardson の理想混合を考えたモデル⁽²⁶⁾を除いて、知る限りでは唯一の 3 元系に対する定量的な活量モデルである。そこで PbO-MO-SiO₂

3 元系に対する、この 3 元系モデルの適合性の検討も同時に行う。

横川らの 3 元系モデルにおいてなされている仮定は、

(1) M_I^{2+} と M_{II}^{2+} の金属イオンは at random に融体内の陽イオン位置を占め、(2) 2 元系における式(7)反応の平衡定数 $\bar{K}$ は次式に従って決まるとするものである。

$$\ln \bar{K} = (X_{\text{M}_I\text{O}}/X) \cdot \ln K_{\text{M}_I\text{O}} + (X_{\text{M}_{II}\text{O}}/X) \cdot \ln \bar{K}_{\text{M}_{II}\text{O}} \quad (8)$$

ここで $K_{\text{M}_I\text{O}}$, $\bar{K}_{\text{M}_{II}\text{O}}$ は M_IO-SiO₂, M_{II}O-SiO₂ 両 2 元系における式(7)反応の平衡定数であり、 $X=X_{\text{M}_I\text{O}}+X_{\text{M}_{II}\text{O}}$ である。これらの仮定の下に導出された 3 元系融体に対する O⁰ の濃度 N_{O^0} および成分の活量の表出式を以下に引用した。

$$N_{\text{O}^0} = (4-4X-r')/2(2-X) \quad (9)$$

$$\ln a_{\text{M}_I\text{O}} = \ln \{ [(2-X)/X]^{1/2} \cdot (1-r'/2X) \cdot (X_{\text{M}_I\text{O}}/X) \} + (r'/2) \cdot (X_{\text{M}_{II}\text{O}}/X^2) \cdot \ln (K_{\text{M}_I\text{O}}/K_{\text{M}_{II}\text{O}}) \quad (10)$$

ここで r' は O⁻ 数を示す値であり、次式によって与えられ

$$(2X-r') \cdot (4-4X-r') = \bar{K} \cdot r'^2 \quad (11)$$

る。式(9)~(11)は $X_{\text{M}_{II}\text{O}}=0$ とすれば、M_IO-SiO₂ 2 元系の表出式となる。またこの時 $\bar{K}$ は $K_{\text{M}_I\text{O}}$ を示すことになる。

2. 2 元系における K_{PbO} と K_{MO}

PbO-MO-SiO₂ 3 元系の a_{PbO} の測定結果を横川らの 3 元系のモデルによる計算値と比較するために、計算に必要な 1100~1200°C における K_{PbO} と K_{MO} の値を以下のよう求めた。

PbO-SiO₂ 2 元系の a_{PbO} に対する本研究の結果や各研究者の報告値を用い、^{(5)~(9)}, $X_{\text{M}_{II}\text{O}}=0$ とした式(10), (11)から計算した、 K_{PbO} は、純 PbO から PbO 量が減少していくと当初低下し、 $X_{\text{PbO}}=0.50$ 程度で一定値に達する傾向が見られた。同様に、CaO-SiO₂ 系に対する a_{CaO} の実測値⁽²²⁾⁽²³⁾を用いて求めた K_{CaO} は CaO 量の減少に伴って急激に低下していた。従来 MO-SiO₂ 2 元系の K_{MO} は M の種類によって決まり、組成によらず一定として取扱われてきたが、これが粗い近似であることは既に指摘されている⁽¹⁴⁾。上述のように K_{MO} の組成変動は明らかに存在し、本研究のように 3 元系へと検討を発展させていく場合には、これを考慮しておくべきだと思われるので、可能な限り $X_{\text{MO}}=0.50$ における K_{MO} の値を求めた。

K_{MO} の温度変化は次式で与えられる⁽¹⁴⁾。 ΔH , ΔS は式(7)の崩壊反応に関する値である。

$$\ln K_{\text{MO}} = (\Delta H/R) \cdot (1/T) - (\Delta S/R) \quad (12)$$

PbO-SiO₂ ($X_{\text{PbO}}=0.50$) の 900~1200°C における a_{PbO} の各データから計算した K_{PbO} を温度について整理することによって、 ΔH , ΔS として次の値を得た。

$$\Delta H = -6.3 \times 10^3 (\pm 0.5 \times 10^3) \quad \text{cal/mol PbO}$$

$$\Delta S = -0.71 (\pm 0.75) \quad \text{e.u./mol PbO}$$

これより式(12)の関係に従って得た各温度における K_{PbO} を Table 2 に示した。また Table 3 には各 MO-SiO₂ 2

元素の K_{MO} および ΔH の推定値を示した。推定に当っては、 ΔS が直接的には MO の種類によらないと考えられるから⁽¹⁴⁾、粗い近似として $PbO-SiO_2$ ($X_{PbO}=0.50$) の ΔS を他の 2 元系にもそのまま用い、しかも ΔH , ΔS の温度変化を無視することによって、種々の温度で得られている各 $MO-SiO_2$ ($X_{MO}=0.50$) の a_{MO} データから、1100~1200°C の K_{MO} を外挿した。NiO-SiO₂ 系および CoO-SiO₂ 系に関しては活量の実測値が報告されていないので、Masson が推定した k_{11} の値から $X_{MO}=0.50$ での a_{MO} を計算して用いた⁽²⁵⁾。Table 3 の K_{MO} の有効数字は、推定の事情から 1 桁程度しか採り得ないと考えられるが Table 2, 3 によって K_{PbO} と K_{MO} の大小を比較することは十分可能である。

Table 2 $\ln K_{PbO}$ for the system $PbO-SiO_2$ ($X_{PbO}=0.50$).

Temperature (°C)	1200	1150	1100	1000
$\ln K_{PbO}$	-1.81	-1.89	-1.96	-2.15

Table 3 Estimated values of $\ln K_{MO}$ for $MO-SiO_2$ ($X_{MO}=0.50$) systems.

Temp. (°C)	1200	1150	1100	ΔH (kcal/molMO)	Ref.
$\ln K_{CaO}$	-9.2 -5.9	-9.6 -6.1	-9.9 -6.4	-28 -18	1600°C, $\ln K_{CaO} = -7.2^{*(22)}$ 1630°C, $\ln K_{CaO} = -4.5^{*(23)}$
$\ln K_{MgO}$	-5.5 -8.4	-5.7 -8.7	-5.9 -9.0	-17 -26	1600°C, $\ln K_{MgO} = -4.3^{*(22)}$ 1900°C, $\ln K_{MgO} = -5.6^{*(24)}$
$\ln K_{NiO}$	0.98	1.00	1.02	+2	1700°C, $\ln K_{NiO} = 0.82^{** (25)}$
$\ln K_{CoO}$	-1.05	-1.10	-1.15	-4	1450°C, $\ln K_{CoO} = -0.85^{** (25)}$

*: $\ln K_{MO}$ was calculated from determined values of activity of MO for $MO-SiO_2$ ($X_{MO}=0.50$) systems.

** : $\ln K_{MO}$ was calculated from k_{11} for the $MO-SiO_2$ system.

3. 3 元系の結果の検討

(1) 3 元系の活量モデルとの比較

横川らの 3 元系の活量モデルに基づく式(10)に、V.2. で推定された K_{PbO} と各 K_{MO} の値を適用することによって計算された a_{PbO}^f/a_{PbO}^b 曲線の一例を Fig. 10 に示した。先に基準活量線と呼んだ直線は、 K_{PbO} と K_{MO} が等しい場合に相当する。 K_{PbO} と K_{MO} が異なる場合には、活量比曲線が基準活量線と交叉することはない。

Fig. 5~9 に示されている a_{PbO} の測定結果のうち、測定全組成域にわたって、横川らの 3 元系モデルと傾向が一致したのは $PbO-CoO-SiO_2$ 系のみである。この場合でも定量的にみると実測値はモデル曲線よりも低かった。たとえば 1200°C において $\ln K_{PbO} = -1.8$, $\ln K_{CoO} = -1$ と V.2. で推定されたが、実測値は、 $\ln K_{PbO}$ を -1.8 一定としたとき、 $\ln K_{CoO} = 2.0 \sim 2.5$ としたモデル曲線と一致する。

その他の系についてはモデルによる曲線は実測値と一致

Fig. 10 Calculated values of activities of PbO in $PbO-MO-SiO_2$ ($X_{SiO_2}=0.50$) systems. Calculations are based on the random network model proposed by Yokokawa and Niwa. Values of K_{MO} are shown in Tables 2 and 3.

----: Reference activity line, $K_{MO} = K_{PbO}$.

していない。特に低 MO 量領域での a_{PbO} の、基準活量線に対する挙動はモデルのそれと逆である。 a_{PbO} は MO 量が増すにしたがってモデル曲線と定性的には一致する傾向を示すが、一般に a_{PbO} は計算値より低い。

このような各系の結果は、横川らの 3 元系モデルの前述した 2 つの仮定のうちの少なくとも一方が成立していないことを示唆していると考えられる。

3 元系けい酸塩融体においては、2 つの陽イオンのうち、2 元系けい酸塩においてシリカ network の崩壊をより著しく進める傾向をもつ方が O^{2-} より O^- と結びつき易く、塩基性酸化物としての活量は低下するという説明が Richardson によってなされている⁽²⁶⁾。これは、2 種の陽イオンの配置は at random であるとした、3 元系モデルの仮定(1)が成立しないことを示すものである。しかし今回の各系の結果を陽イオンの random mixing からのズレのみによって説明しようとする、2 種の陽イオンの配置が Richardson の説明と逆傾向を持つと考えねばならないことが知られた。この矛盾を解消するためには、陽イオンの random mixing からのズレが、今回の各系の活量挙動に対して、大きな影響を及ぼしていないと考えざるを得ない。したがって $PbO-MO-SiO_2$ 3 元系に対して 3 元系モデルの仮定(1)は成立していると考えるのが妥当と思われる。結局今回の測定結果は、 $PbO-MO-SiO_2$ 3 元系に対して、3 元系モデルの仮定(2)が適用できないことを示し

ていると考えられる。仮定(2)は、3種の酸素間の平衡反応式(7)の平衡定数 $\bar{K}$ を見積るものであった。以下仮定(2)について検討する。

式(7)の反応の3元系における ΔG° を $\Delta G^\circ(\text{PbO-MO-SiO}_2)$ と表わし、さらに $\Delta \bar{G}_{\text{PbO-SiO}_2}^\circ$, $\Delta \bar{G}_{\text{MO-SiO}_2}^\circ$ また K_{PbO} , K_{MO} を定温定圧下で次のように定義すると、式(15)が成立する。

$$\Delta \bar{G}_{\text{PbO-SiO}_2}^\circ = [\partial \Delta G^\circ(\text{PbO-MO-SiO}_2) / \partial X_{\text{PbO-SiO}_2}]_{X_{\text{MO-SiO}_2}, X_{\text{SiO}_2}} = RT \ln K_{\text{PbO}} \quad (13)$$

$$\Delta \bar{G}_{\text{MO-SiO}_2}^\circ = [\partial \Delta G^\circ(\text{PbO-MO-SiO}_2) / \partial X_{\text{MO-SiO}_2}]_{X_{\text{PbO-SiO}_2}, X_{\text{SiO}_2}} = RT \ln K_{\text{MO}} \quad (14)$$

ただし $X_{\text{PbO-SiO}_2} = X_{\text{PbO}} / (1 - X_{\text{SiO}_2})$, $X_{\text{MO-SiO}_2} = X_{\text{MO}} / (1 - X_{\text{SiO}_2})$.

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(\text{PbO-MO-SiO}_2) &= RT \ln \bar{K} \\ &= X_{\text{PbO-SiO}_2} \cdot \Delta \bar{G}_{\text{PbO-SiO}_2}^\circ + X_{\text{MO-SiO}_2} \cdot \Delta \bar{G}_{\text{MO-SiO}_2}^\circ \\ &= RT (X_{\text{PbO-SiO}_2} \ln K_{\text{PbO}} + X_{\text{MO-SiO}_2} \ln K_{\text{MO}}) \quad (15) \end{aligned}$$

すなわち $\Delta \bar{G}_{\text{PbO-SiO}_2}^\circ$ と $\Delta \bar{G}_{\text{MO-SiO}_2}^\circ$ は3元系を擬2元系と見た場合の成分 PbO·SiO₂ と MO·SiO₂ に関する式(7)反応の部分モル標準自由エネルギー変化ともいふべき量であり、 $\Delta G^\circ(\text{PbO-MO-SiO}_2)$ に対する PbO と MO それぞれの見掛け上の寄与を示している。横川らの3元系モデルの仮定(2)における式(8)はこれらがそれぞれ2元系の場合と同一であると考え、 $K_{\text{PbO}} = K_{\text{PbO}}$, $K_{\text{MO}} = K_{\text{MO}}$ としたことになる。

測定結果は、PbO-MO-SiO₂ 3元系の $\bar{K}$ を見積る場合に、式(8)が適用できないことを示していた。上述の検討で明らかのようにこれは、この3元系において K_{PbO} , K_{MO} が3元系融体の組成 $X_{\text{PbO-SiO}_2}$ や X_{SiO_2} によって変化する量であると考えねばならぬことを意味する。視点を変えれば、これはこの3元系において、PbO と MO の間に相互作用が存在し、シリカ network の崩壊の程度を示す O²⁻ の濃度や、3元系融体の塩基度を示す $a_{\text{O}^{2-}}$ に対するその影響が無視できないことを示していると思われる。Pb²⁺ と M²⁺ で構成される陽イオン雰囲気が両陽イオンの組成平均にならず、この両者の相互作用が無視できないことを示しているとも考えられる。

(2) 3元系の2つの塩基性酸化物の挙動

次に K_{PbO} , K_{MO} の値と融体組成との関係について検討する。これは PbO-MO-SiO₂ 3元系において、PbO と MO が見掛け上どのような塩基度を持った酸化物として挙動するかを知る上で興味あることと思われる。またこのような見方は、より多くの塩基性酸化物を含んだ酸塩融体中の塩基性酸化物の挙動を推定する上でも有効ではないかと考えた。

以下の検討においては、V.3.(1)の結論に従って、3元系モデルの仮定(2)による式(8)に換えて式(15)を用いる。また式(9)~(11)は K_{PbO} , K_{MO} を K'_{PbO} , K'_{MO} に置換えて使用する。

式(15)と式(10), (11)より a_{PbO} は、組成一定の下で K_{PbO} と K_{MO} の値で決まることがわかる。すなわち a_{PbO} の測定値から一義的に K_{PbO} と K_{MO} の両者を決定することはできないが、 a_{PbO} 以外にもう1つ K_{PbO} と K_{MO} に関する情報があれば両者を決定できる。 N_{O° は式(9), (11)か

ら知られるように $\bar{K}$ の関数である。 $\bar{K}$ は式(15)によって K_{PbO} および K_{MO} と関係づけられているから、 a_{PbO} と N_{O° が知られていれば K_{PbO} と K_{MO} は一義的に決まることになる。

けい酸塩融体の粘性流動の流動単位を融体中のシリケート陰イオンと考えると、融体の $\log \eta$ (η : 粘性係数)あるいは E_η (E_η : 粘性流動の見掛けの活性化エネルギー)の組成変化は、シリケート陰イオンの大きさの変化をほぼ反映するものと考えられる。なお粘性流動に対する、シリケート陰イオンの大きさ以外の支配因子として、シリケート陰イオンの形状や、陽イオン-酸素間の attraction などが考えられる⁽²⁸⁾。ここではこれらの影響が小さいと仮定した。

ところでシリケート陰イオンの平均的大きさの変化は、融体中の O^o 濃度、 N_{O° の変化によって表わされると考えられる。結局 $\log \eta$ あるいは E_η の組成変化は、 N_{O° の組成変化を定性的であるが示していると考えられる。

以上より PbO-MO-SiO₂ 3元系の a_{PbO} と、 $\log \eta$ および E_η とから K_{PbO} と K_{MO} の組成変化を推定することにした。融体の粘性挙動がそのまま N_{O° の挙動を反映するとした仮定には、問題が残ると思われるし、次に引用する粘性測定値の誤差も考慮する必要があるので、以下の検討では、各種の塩基性酸化物が PbO を基準として見た場合に強弱いずれの塩基として挙動しているかの定性的な推定を行なうにとどめる。

(i) PbO-BaO-SiO₂ 系と PbO-NiO-SiO₂ 系の粘性挙動

メタシリケート組成の PbO-BaO-SiO₂ 系および PbO-NiO-SiO₂ 系融体に対する著者らの粘性測定結果より得た 900~1200°C における $\log \eta$ と組成の関係を Fig. 11 に引用した⁽²⁷⁾。また両系とも $\log \eta$ と $1/T$ (T : 絶対温度)との関係には、少なくとも 900~1100°C の範囲で直線関係が成立していた。これより求められた E_η と組成の関係も Fig. 12 に引用した。Fig. 11 と Fig. 12 を比較すると、900~1100

Fig. 11 Variation of viscosity coefficient with the concentration of MO in PbO-MO-SiO₂ ($X_{\text{SiO}_2}=0.50$) melts.

Fig. 12 Variation of activation energy of viscous flow, E_η with the concentration of MO in PbO-MO-SiO_2 ($X_{\text{SiO}_2} = 0.50$) melts in the temperature range from 900 to 1100°C.

°C では $\log \eta$ と E_η の組成変化がほぼ同一であることが知られる。本研究における活量の測定温度範囲 1100~1200°C に関しては、 η の測定点が少ないため明確な E_η の値を求めるには無理があった。しかし測定全組成範囲にわたって E_η の値は Fig. 12 に示された値より低下するが、組成に関して Fig. 12 とほぼ類似の挙動を呈すると推定することは可能であった。

(ii) PbO-BaO-SiO₂ 系における PbO と BaO の挙動

K_{BaO} をパラメータに選び、実測された a_{PbO} の値を与えるような K_{PbO} を式(15), (11), (10) の関係から求めて、その結果の一部を PbO-BaO-SiO₂ 系について Fig. 13 に示した。またこれらの値を用いて得た、 X_{BaO} と $N_{\text{O}^\bullet}$ の関係を K_{BaO} パラメータとして示したのが Fig. 15 である。図中縦軸には $\ln \bar{K}$ への換算値を示してある。 $N_{\text{O}^\bullet}$ に関する Fig. 15 と、主として $\log \eta$ に関する Fig. 11 を比較することによって、パラメータとした K_{BaO} の組成変化を推定し、さらに Fig. 13 からこれに対応する K_{PbO} の組成変化を読み取った。

1100°C を例にとると Fig. 11 の $\log \eta$ の値の変化に見られるように、 $X_{\text{BaO}} = 0.05$ ないし 0.10 までは、 X_{BaO} が増すにしたがってシリケート陰イオンの崩壊が PbO-SiO₂ 2 元系に比して著しく進行していくと考えられる。これは $N_{\text{O}^\bullet}$ すなわち $\ln \bar{K}$ の低下を意味する。このような現象を

Fig. 13 Composition-dependence of $\ln K'_{\text{PbO}}$ in the system PbO-BaO-SiO_2 ($X_{\text{SiO}_2} = 0.50$). The dotted lines were calculated from activity curve shown in Fig. 6. The full line corresponds to that shown in Fig. 15.

Fig. 14 Composition-dependence of $\ln K'_{\text{PbO}}$ in the system PbO-NiO-SiO_2 ($X_{\text{SiO}_2} = 0.50$). The dotted lines were calculated from activity curve shown in Fig. 8. The full line corresponds to that shown in Fig. 16.

Fig. 15 Composition-dependence of the concentration of double-bonded oxygen, $N_{\text{O}^\bullet}$ in the system PbO-BaO-SiO_2 ($X_{\text{SiO}_2} = 0.50$). The dotted lines are corresponded to the dotted lines shown in Fig. 13. $N_{\text{O}^\bullet}$ is supposed to be changed along the full line from the composition-dependence of both $\log \eta$ in Fig. 11 and E_η in Fig. 12.

呈し、同時に a_{PbO} の実測値を満足するには、Fig. 15 から知られるように K_{BaO} は非常に小さい値を保つ。すなわち強い塩基として働いている。これに対応して Fig. 13 から知られるように K_{PbO} は、2 元系の K_{PbO} よりわずかながら減少してゆき、 $X_{\text{BaO}} = 0.05$ 近傍で最小値をとらねばならない。この間でも K_{PbO} は K_{BaO} より大きな値である。さらに BaO が増すと $X_{\text{BaO}} = 0.10$ 組成までとは逆にシリケート陰イオンの重合が進むことが Fig. 11 から知られる。これに対応するためには K_{BaO} の値は増し、一方 K_{PbO} も徐々に増加しなければならぬ。この傾向は $X_{\text{BaO}} = 0.15$ 程度まで続く。 $X_{\text{BaO}} = 0.15$ におけるシリケート陰イオンの重合度は PbO-SiO₂ 2 元系より低い $X_{\text{BaO}} = 0.05 \sim 0.10$ の場合よりは高いことが、Fig. 11 より推定さ

れる。この組成における K'_{PbO} は 2 元系の場合には近い値をとり、 K'_{BaO} は K'_{PbO} よりはるかに小さい (PbO より強い塩基) ことが Fig. 13, 15 から推定される。以上のような K'_{BaO} と K'_{PbO} の挙動の一例を Fig. 13 と 15 に実線で示した。1200°C においても同様の考察が可能であった。

CaO あるいは MgO を含む系に対する検討は、粘性測定値が得られていないためできないが、今回観察されたアルカリ土類金属酸化物を含む各系での a_{PbO} の挙動の類似性、またアルカリ土類金属酸化物の 2 元系けい酸塩での E_T が、同一組成に対して同一値を示していること⁽²⁹⁾などを考慮すると、BaO と同様の現象が生じているものと予想される。

(iii) PbO-NiO-SiO₂ 系における PbO と NiO の挙動

Fig. 11 によると $X_{NiO}=0.05$ までは、シリケート陰イオンの崩壊が PbO-SiO₂ 2 元系に比して著しく進行していくと考えられる。Fig. 14, 16 により、BaO-PbO-SiO₂ 系に対するのと同様な考察を行うと NiO は 2 元系の場合と異なり、PbO よりもかなり強い塩基として働き、 K'_{NiO} は非常に小さいと推定される。NiO の強い塩基としての性質は X_{NiO} が増すにしたがって弱まり、 K'_{NiO} は上昇してゆくと考えられるが、少なくとも $X_{NiO} \leq 0.07$ の範囲では NiO は PbO より強い塩基として働いていると推定される。この間の K'_{PbO} は 2 元系の値をほぼ維持するか、わずかに低下するものと推定される。

粘性測定値は $X_{NiO}=0.07$ まではしか得られていない。しかし Fig. 11 によると、1050°C 以下の結果では X_{NiO} が増してゆくと、 $\log \eta$ が低下から上昇に転ずる傾向が見られ、しかも $\log \eta$ が最小値を呈する時の X_{NiO} の値は高温になるほど増加する傾向があることがうかがえるから、

Fig. 16 Composition-dependence of the concentration of double-bonded oxygen, $N_{O^{\bullet}}$ in the system PbO-NiO-SiO₂ ($X_{SiO_2}=0.50$). The dotted lines are corresponded to the dotted lines shown in Fig. 14. $N_{O^{\bullet}}$ is supposed to change along the full line from the composition-dependence of both $\log \eta$ in Fig. 11 and E_T in Fig. 12.

1100~1200°C の場合にも、 $X_{NiO} \geq 0.07$ で NiO が増加すると $\log \eta$ が低下から上昇に転ずることが予想される。したがって $X_{NiO} \leq 0.07$ の範囲で推定された X_{NiO} の増加にともなう K'_{NiO} の増加傾向は、 $X_{NiO} \geq 0.07$ でも持続し、 K'_{NiO} は 2 元系の時の値に近づいてゆき、これにともなうシリケート陰イオンの崩壊傾向は、重合傾向へと転ずることが予想される。さらに Fig. 16 で明らかなように 1150°C、 $X_{NiO} \geq 0.10$ での a_{PbO} の実測値は、 K'_{NiO} だけの増大では得られず K'_{PbO} が 2 元系の時より低下すると考えなければ得られない値であった。したがって $X_{NiO} \geq 0.07$ で NiO が増し K'_{NiO} が NiO-SiO₂ 2 元系本来の弱い塩基に相当する大きな値に近づくとともに、 K'_{PbO} は減少していくものと推定される。以上のように推定される K'_{NiO} および K'_{PbO} の定性的変化の例を Fig. 16, 14 に実線で示した。

以上の a_{PbO} と $\log \eta$ あるいは E_T に関する検討から、 $X_{NiO}=0.05$ での PbO-NiO-SiO₂ 系における NiO は、見掛け上アルカリ土類金属酸化物と同様に PbO より強い塩基性酸化物として挙動しており、結果としてこの融体の $N_{O^{\bullet}}$ したがって $\ln \bar{K}$ は、アルカリ土類金属酸化物を含む 3 元系の場合と同じように、メタシリケート組成 PbO-SiO₂ と比較して非常に小さいと推定されたわけである。別報⁽³⁰⁾の密度測定結果においても、この推定が支持されることが知られた。

(iv) PbO-BaO-SiO₂ 系と PbO-NiO-SiO₂ 系の a_{PbO} の比較

$X_{MO}=0.05$ 組成では、BaO を含む系と NiO を含む系の粘性の挙動が類似しているにもかかわらず、 a_{PbO} の挙動には大きな相違が見られる。この理由は次のように説明できる。

式(12)から知られるように a_{PbO} はその決定因子として、シリケート陰イオンの崩壊の程度を示す r' ($O^{\bullet}$ の濃度に対応) と、 $\ln(K'_{PbO}/K'_{MO})$ を含んでいる。PbO-SiO₂ 2 元系において、5 mol% の PbO を BaO あるいは NiO によって置換した場合、BaO によって置換した方が NiO による置換より K'_{PbO} の低下は顕著であると推定された。一方この時の K'_{MO} は BaO でも NiO でも、 K'_{PbO} より小さくかつほぼ等しい値を呈すると推定した。したがって a_{PbO} の決定因子のうちの一つ $\ln(K'_{PbO}/K'_{MO})$ は、両系とも正であるが、BaO を含む系の方が低値をとることになる。PbO-SiO₂ 2 元系においては $\ln(K'_{PbO}/K'_{MO})$ の項は 0 であるから、 a_{PbO} に対する $\ln(K'_{PbO}/K'_{MO})$ のみの効果を考えると、NiO を含む系の方が BaO を含む系より a_{PbO} を高めることになる。一方 a_{PbO} のもう一つの決定因子 r' は、式(9)あるいは(11)から知られるように $N_{O^{\bullet}}$ あるいは $\bar{K}$ によって決まる。前述したように NiO, BaO のどちらを含む 3 元系においても、 $N_{O^{\bullet}}$ あるいは $\bar{K}$ は同じように小さいと推定されたから、両 3 元系の a_{PbO} に対する r' の効果はほぼ等しいといえる。結局、 $\ln(K'_{PbO}/K'_{MO})$ の大きさの相違が a_{PbO} に反映されたことになる。このようなことから BaO を含む系の a_{PbO} はメタシリケート組成 PbO-SiO₂ の a_{PbO} より低下し、一方 NiO を含む系の場合には、2 元系の a_{PbO} とほぼ変らぬ値を呈したと考えられる。

以上のことからまた、粘性挙動は試料融体のシリケート

陰イオンの重合の程度すなわち N_O , $\bar{K}$ の挙動を反映していると考えられるのに対し, a_{PbO} は $\bar{K}$ の決定因子である X_{PbO} および K_{MO} 個々の挙動を敏感に反映することが知られる。

(3) FeO-CaO-SiO₂ 3 元系との比較

PbO-SiO₂ を含む 3 元系以外の 3 元系スラグに関する基礎的研究の例は少ないが, それらの 1 つである Lee らの研究において⁽³¹⁾, CaO-SiO₂-FeO-SiO₂ ($X_{SiO_2}=0.367$) 擬 2 元系に対するモル容積の測定値から, 低 FeO-SiO₂ 領域における成分 FeO-SiO₂ の部分モル容積は, FeO-SiO₂ 本来のモル容積より大きいことが示されている。Lee らはこの現象について特に考察を行っていないが, これは成分 FeO-SiO₂ におけるシリケート陰イオンの崩壊が FeO-SiO₂ 本来より進行したことに相当する挙動である。すなわち, FeO が 2 元系の時より強い塩基として働いたことを示すものである。

本実験の PbO-NiO-SiO₂ 系では K_{NiO} が NiO-SiO₂ 2 元系の K_{NiO} より著しく低く, NiO が強い塩基として働くと推定された。FeO-SiO₂, CaO-SiO₂ 両 2 元系において $K_{FeO} > K_{CaO}$ であり, PbO-SiO₂, NiO-SiO₂ 両 2 元系において $K_{NiO} > K_{PbO}$ であることを考慮すると, FeO と NiO の挙動はよく一致している。

このように本研究における結果および Lee らの結果から, 次のような表現ができると思われる。すなわち PbO あるいは FeO を含む 3 元系けい酸塩においては, それぞれの系の 2 つの塩基性酸化物のうち, 2 元系けい酸塩における K_{MO} が大きい(塩基として弱い)方が, 少量含まれる場合には, この塩基性酸化物の K'_{MO} は 2 元系の K_{MO} より著しく低下し, 見掛け上 2 元系の場合より強い塩基として働くと考えられる。

以上のような傾向が, 溶融けい酸塩一般において見られると結論を下すためには, なお多くの実験的研究が必要と思われるが, 今回の結果ならびに Lee らの結果が上述のような傾向において一致していることは, 今回の結果が PbO を含む系のみの特殊な傾向ではないことを示唆しているものと思われる。

(4) PbO-CoO-SiO₂ 3 元系の検討

この系に関しては, 粘性測定値が得られていないため詳細な検討はできなかった。高 CoO 濃度の範囲で a_{PbO} が NiO を含む系と類似の傾向を示している。2 元系において $K_{NiO} > K_{CoO} > K_{PbO}$ であるところから, この範囲では CoO が NiO と類似の挙動をすると予想される。一方低 CoO 濃度での a_{PbO} の挙動が NiO を含む系と異なる。これは V. 3. (2) の (iv) で述べたのと同様に考えると, K'_{CoO} の低下が K_{NiO} ほどではなく一方 K'_{PbO} の低下は NiO より CoO を含む系の方が著しかったことによると考えられる。したがって V. 3. (3) で述べた M_1O - M_2O -SiO₂ 3 元系 ($K_{M_1O} > K_{M_2O}$) における K_{M_1O} の変化は K_{M_1O} と K_{M_2O} の差異が大きい場合に強く現われるのではないと思われる。また 1200, 1150, 1100°C のどの温度でも, $X_{CoO} \geq 0.10$ での a_{PbO} 実測値は, 粘性測定値との比較を待つまでもなく活量の表出式(10), (11), (15)のみで検討しても, K'_{PbO} が

2 元系の時より低下するとしなければ説明できない値であった。上述のことと合わせると, CoO を含む系では全組成域にわたって K'_{PbO} の低下が予想されたことになる。

VI. 結 言

質量分析法を用いて PbO-SiO₂ 2 元系および PbO-SiO₂ ($X_{PbO}=0.500$) 系の PbO の一部を MgO, CaO, BaO, NiO, CoO で置換した 3 元系の PbO の活量を測定し, 以下の結果を得た。

(1) PbO-SiO₂ 2 元系の PbO の活量は, 他のいくつかの方法によった従来の結果とよい一致を示し, 質量分析法のスラグ活量測定に対する有用性が確められた。

(2) 1200°C において CaO, MgO, BaO を含む 3 元系では, PbO の活量はこれらの酸化物の濃度の増加に伴ってまず減少しその後増加してから再び減少する共通の挙動を示した。

(3) NiO を含む系では, 1200°C において PbO の活量は $X_{NiO}=0.05$ 程度まではほぼ一定値を保ち, その後 NiO の増加に伴って急減する挙動を示した。

(4) CoO を含む系での PbO の活量は, 1100~1200°C では常に CoO 濃度の増加とともに単調に減少した。

以上の 3 元系の結果を random network モデルの立場で検討し, 以下のことを明らかにした。

(1) PbO-MO-SiO₂ 3 元系を PbO-SiO₂-MO-SiO₂ 擬 2 元系と考えた時, このけい酸塩融体中の 3 種類の酸素の平衡反応, $O^0 + O^{2-} = 2O^-$ に関する ΔG° には, 2 つの成分 PbO-SiO₂ と MO-SiO₂ の ΔG° についての加成性が成立せず, 次のように表わす必要があることが知られた。式中 K_{PbO} , K_{MO} は PbO-SiO₂, MO-SiO₂

$$\Delta G^\circ = RT \ln \bar{K} = RT (X_{PbO-SiO_2} \ln K_{PbO} + X_{MO-SiO_2} \ln K_{MO})$$

両 2 元系の場合の値と等しい定数ではなく, 少なくとも成分 PbO-SiO₂ のモル分率 $X_{PbO-SiO_2}$ の関数である。

さらに BaO あるいは NiO を含む系の活量測定結果を, 同一系の粘性測定結果と合わせ, 粘性挙動がシリケート陰イオンの重合の程度を反映するとした仮定の下で, これらの系の各々 2 つの塩基性酸化物の挙動を推定した。それによると,

(2) NiO を含む系の $X_{NiO} \leq 0.07$ の範囲では, NiO は 2 元系の場合と異った強い塩基としての効果を示し, また BaO を含む系の $X_{BaO} \leq 0.10$ の範囲では, PbO は 2 元系の場合より強い塩基として働いていると推定された。

(3) PbO-BaO-SiO₂ 系の $X_{BaO} \geq 0.10$ では, BaO は PbO より強いが $X_{BaO} \leq 0.10$ の場合より弱い塩基として働き, これに伴って PbO も塩基性が低下し, 2 元系の場合に近づくことと推定された。

(4) MgO, CaO を含む系においても (2), (3) の BaO を含む系と類似の現象が予想された。

(5) CoO を含む系は測定全域にわたり, PbO が CoO より強いが 2 元系の場合よりは弱い塩基として働いており, また NiO を含む系でも $X_{NiO} \geq 0.10$ では類似の現象が生じていることが, 両系とも PbO の活量挙動から推定された。

本研究は研究費の一部を科学研究費補助金(昭和 44, 45 年度), 大倉和親記念財団研究助成金(昭和 46 年度), 石原・浅田研究助成金(昭和 48 年度)によったことを記し感謝の意を表します。また研究に協力を頂いた早稲田大学学生 森谷 清, 井口正一両氏に深く感謝します。

文 献

- (1) F.D.Richardson and T.C.Pillay : Trans.Inst. Min. Met., **66**(1956~57), 309.
- (2) 杉本栄佑, 渡部長徳, 幸塚善作 : 日本鉱業会誌, /90, **1031**(1974-1), 59.
- (3) J.Drowart, R.Colin and G.Exteen : Trans. Faraday Soc., **61**(1965), 1376.
- (4) J.Berkowitz and W.A.Chupka : Ann. N.Y. Acad. Sci., **79**(1960), 1073.
- (5) 幸塚善作, C.S.Samis : Met. Trans., **1**(1970), 871.
- (6) 後藤和弘, 松下幸雄 : 鉄と鋼, **51**(1965), 1240.
- (7) F.D.Richardson and L.E.Webb : Trans.Inst. Min. Met., London, **64**(1954-55), 529.
- (8) M.L.Kapoor and M.G.Frohberg : Arch. Eisenhüttenw., **41**(1970), 1035.
- (9) 岡島和久, 坂尾 弘 : Trans.JIM, **14**(1973), 68.
- (10) G.R.Belton and R.J.Fruehan : Met. Trans., **2**(1971), 291.
- (11) M.Temkin : Acta Physicochimica U.R.S.S., **20**(1945), 411.
- (12) C.J.B.Fincham and F.D.Richardson : Proc. Roy. Soc., **223**(1954), 40.
- (13) G.W.Toop and C.S.Samis : Trans. Met. Soc. AIME, **224**(1962), 878.
- (14) 横川俊雄, 丹羽貴知蔵 : Trans.JIM, **10**(1969), 3.
- (15) C.R.Masson : Proc. Roy. Soc., **A 287**(1965), 201.
- (16) S.G.Whiteway, I.B.Smith and C.R.Masson : Can. J. Chem., **48**(1970), 33.
- (17) S.G.Whiteway : ibid., **48**(1970), 1432.
- (18) C.R.Masson, I.B.Smith and S.G.Whiteway : ibid., **48**(1970), 201.
- (19) C.R.Masson, I.B.Smith and S.G.Whiteway : ibid., **48**(1970), 1456.
- (20) 日野光久, 江島辰彦, 亀田満雄 : 金属学会誌, **31**(1967), 113.
- (21) 横川俊雄, 丹羽貴知蔵 : Trans.JIM, **10**(1969), 81.
- (22) J.F.Elliott, M.Gleiser and V.Ramakrishna : *Thermochemistry for Steel Making*, Addison-Wesley, **2**(1963), 575.
- (23) 大森康男, 三本木貢治 : 金属学会誌, **25**(1961), 139.
- (24) 坂輪光弘, S. G. Whiteway, C.R.Masson : 鉄と鋼, **62**(1976), 176.
- (25) C.R.Masson : J. Iron Steel Inst., **210**(1972), 89.
- (26) F. D. Richardson : Trans. Faraday Soc., **52**(1956), 1312.
- (27) 加藤栄一, 大内義昭, 加藤公明 : 学振 140 委提出資料, 140 委-19(1974), 昭和 50 年 12 月.
- (28) 柳ヶ瀬 勉, 杉之原幸夫 : 鉄と鋼, **57**(1971), 142.
- (29) J.O'M. Bockris and D.C.Lowe : Proc. Roy. Soc., London, **A226**(1954), 423.
- (30) 大内義昭, 吉田俊明, 加藤栄一 : 金属学会誌, **41**(1977), 865.
- (31) Y.E.Lee, D.R.Gaskell : Met. Trans., **5**(1974), 853.

PbO-SiO₂ を含む 3 元系融体の密度

大内義昭* 吉田俊明** 加藤栄一***

Yoshiaki Ouchi, Toshiaki Yoshida and Eiichi Kato : Densities of Ternary Lead-silicate Melts. The densities of melts in the PbO-MgO-SiO₂, PbO-CaO-SiO₂, PbO-SrO-SiO₂, PbO-BaO-SiO₂ and PbO-NiO-SiO₂ systems containing 33 and 50 mol% SiO₂ have been measured in the temperature range from 1000 to 1200°C. The Archimedean method was applied, and buoyancy measurement was carried out for each melt with both a small and a large bob. The measurement with a large bob was also carried out. The results obtained are summarized as follows :

There is little deviation from the additivity in the molar volume of melts for the pseudo binary systems PbO-SiO₂-MgO-SiO₂, PbO-SiO₂-CaO-SiO₂, PbO-SiO₂-SrO-SiO₂, PbO-SiO₂-BaO-SiO₂ and 2 PbO-SiO₂-2 CaO-SiO₂. Each of the Mg, Ca, Sr and Ba systems containing 33 and 55% SiO₂, shows a linear relationship between the molar volume of the melts and the cube of the cation radius. The same relationship holds for the Ni system containing 50 mol% SiO₂. The molar volumes of PbO-SiO₂ melts containing 33 and 50 mol% SiO₂ shift from the linear relationship to high molar volumes.

The results obtained are discussed on the basis of the thermodynamic model of silicate melts derived by the application of a quasi-chemical treatment to the random network model of silicates. It is shown that in the systems containing alkali earth metal oxide the accommodation of metal cations within the structure of lead silicate melts has direct effects upon

* 早稲田大学鋳物研究所(The Casting Research Laboratory, Waseda University, Tokyo)

** 早稲田大学大学院(Graduate School, Waseda University, Tokyo)

*** 早稲田大学理工学部金属工学科(Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Science and Engineering, Waseda University, Tokyo)