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)

the molar volume of these melts. It is also deduced from the results that the decrease of the oxygen density caused by the depolymerization of silicate anions has no effect upon the molar volume of these melts. In the PbO-NiO-SiO_2 system containing 50 mol % SiO_2 , NiO in the silicate melts is found to behave as if it were an alkali earth metal oxide. The behavior of NiO agrees very well with that anticipated from the results of activity and viscosity measurements.

(Received November 15, 1976)

I. 結 言

著者らは多元系溶融けい酸塩の活量を融体の構造と関係づけて説明する試みの一つとして、 PbO-SiO_2 ($X_{\text{SiO}_2}=0.50$) 2 元系における PbO の一部をアルカリ土類金属あるいは遷移金属の酸化物 MO と置換した PbO-MO-SiO_2 3 元系 [$(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2) - (\text{MO} \cdot \text{SiO}_2)$ 擬 2 元系] 融体を対象に選び、これまでに PbO の活量と粘性係数を測定した。それによると PbO の活量は、PbO の MO による置換率が 20% 以下の組成領域では、 PbO-SiO_2 , MO-SiO_2 の両 2 元系の単純な混合では予想されない特異な挙動を示した。このような PbO の活量の挙動を、粘性係数の測定結果から推定した融体中のシリケート陰イオンの形態変化と関係づけて検討し、 PbO-MO-SiO_2 3 元系における PbO と MO の 2 つの酸化物の塩基としての挙動を推定した。その挙動は、それぞれ PbO-SiO_2 , MO-SiO_2 2 元系の場合とは異っていた。以上の詳細は別報に報告した⁽⁷⁾。

けい酸塩融体の密度はこれを oxygen density の観点から検討することによって、融体中のシリケート陰イオンの重合度に関する知見を得ることができるので、有用な物性値であると思われる。そこで本報告では、活量および粘性係数の測定対象とした PbO-MO-SiO_2 3 元系に関して、密度の測定結果を報告し、これから得られるシリケート陰イオンの重合度を中心とする、融体構造に関する情報を別報で述べた推定結果と対比させることにより、それをさらに明確なものにしようと試みた。

PbO-SiO_2 2 元系に関しては、柳ヶ瀬ら⁽¹⁾や日野ら⁽²⁾の報告がある。 PbO-SiO_2 を含む 3 元系融体の密度に対しては、一定組成の PbO-SiO_2 2 元系に種々の酸化物を数 mol % 加えた 3 元系に関する伊藤らの報告⁽³⁾、 PbO-SiO_2 (SiO_2 のモル分率, $X_{\text{SiO}_2}=0.50$) 2 元系にアルカリ金属酸化物 M_2O ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) を添加した 3 元系および $X_{\text{SiO}_2}=0.50$ の $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{M}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 擬 2 元系に関する日野らの報告がある^{(4)~(6)}。

II. 実 験 方 法

密度測定はアルキメデス法によった。浮力測定用の錘の吊り線に作用する表面張力の影響を検討するために、 PbO-SiO_2 2 元系試料と PbO-MO-SiO_2 3 元系における各 MO の最大量組成の試料については、二球法⁽²⁾も併用した。他の組成の試料については、1 種類の錘のみを使用す

る通常の方法によったが、以後この方法を便宜上一球法と呼ぶ。

錘、吊り線およびルツボは白金製を用いた。吊り線は一球法における表面張力の影響を少なくするために試料融体表面に位置する部分の直径を 0.2 mm とした。錘の重量は約 21.0 g (約 0.54 cm³) および約 17.5 g (約 0.47 cm³) である。一球法による測定には大きい錘を用いた。

測温はルツボ近傍に位置する Pt-Pt 13% Rh 熱電対によった。SiC 電気抵抗炉内の均熱部は $\pm 3^\circ\text{C}$ の範囲で 50 mm であった。試料融体の重力偏析と対流という、測定に対する 2 つの誤差要因の防止に関しては、炉内温度分布は相反する条件を必要とするので、試料が均熱部のほぼ中心に位置するようにルツボを設置した。

試料融体中への錘の浸漬は、ルツボ支持部と一体となった炉を油圧式自動昇降機によって上昇させることにより行った。融体中での錘の位置は炉の高さを測定することによって ± 0.5 mm の精度で知ることができるようにした。

試料は PbO-SiO_2 , PbO-MgO-SiO_2 , PbO-CaO-SiO_2 , PbO-SrO-SiO_2 , PbO-BaO-SiO_2 , PbO-NiO-SiO_2 の各系で、 X_{SiO_2} は 0.500 (メタシリケート) と 0.333 (オルソシリケート) である。試料原料として、NiO 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る。 SiO_2 は無水けい酸粉末、BaO, CaO, SrO は炭酸塩を用いた。試料調製にあたって、 SiO_2 は熱天秤を用いて白金ルツボ中で約 1000°C に加熱し脱水して秤量した。これに目標組成に従って、あらかじめ乾燥脱水後、精秤した PbO および第 3 成分酸化物を酸化物あるいは炭酸塩の形で加え攪拌した後溶解し、1200°C に保持し攪拌を繰返し融体の均一化をはかった。保持時間はオルソシリケート組成で約 1 h、メタシリケート組成で約 4 h であった。試料は約 120 g であり、ルツボ中での試料深さは約 30 mm であった。試料融体の重力偏析の有無を確認するため、毎回錘の位置を可能な範囲で少なくとも 3 箇所変えて測定した。試料中心部(試料表面より錘上部まで 10 mm)で得られた値を測定値として採用することにしたが、密度の、錘の位置(深さ)による相違は、試料中心部の値を基準として $\pm 0.2\%$ 程度であった。また PbO の蒸発量が他成分に比べてかなり大きいので、予備実験によって重量減少量から保持時間内の PbO の蒸発量を求めて、これに相当する PbO をあらかじめ過剰に加えることとした。

1200°C における保持後、1200~1000°C の範囲で漸次降温させて測定を行った。

III. 結果および考察

1. 密度および体膨張係数

各試料に対する 1000~1200°C における密度を求めた結果は温度に関してよい直線性を示した。そこで最小二乗法を用いて整理し 1100°C における密度を求め、また次式によってモル容積と体膨張係数を算出した。

$$V_M = (X_{PbO} \cdot W_{PbO} + X_{MO} \cdot W_{MO} + X_{SiO_2} \cdot W_{SiO_2}) / \rho \quad (1)$$

$$\alpha = (1/V_M) \cdot (dV_M/dT) = -(1/\rho) \cdot (d\rho/dT) \quad (2)$$

ただし α は体膨張係数、 ρ は密度、 V_M はモル容積、 W は分子量である。なお 1100°C の α の算出にあたって式(2)を用いる場合、 ρ は 1100°C の値を、 $(d\rho/dT)$ は 1000~1200°C における ρ - T 直線の傾きを採用した。Table 1, Table 2 に一球法による密度の測定結果を、Table 3, Table 4 には体膨張係数の算出結果を示した。Table 5, Table 6 には二球法によった密度の測定結果を示した。

ここで密度測定における精度について検討しておく。誤差要因とその大きさは次のように考えられる。

Table 1 Densities of PbO-SiO₂ and PbO-MO-SiO₂ systems at 1100°C. ($X_{SiO_2}=0.333$)

System	Density, ρ (g/cm ³)								
	Mole fraction of MO, X_{MO}								
	0	0.025	0.030	0.050	0.060	0.090	0.100	0.150	0.200
PbO-BaO-SiO ₂	6.53	—	—	6.38	—	—	6.23	6.08	5.92
PbO-SrO-SiO ₂		—	—	6.35	—	6.21	—	—	—
PbO-CaO-SiO ₂		—	6.44	—	6.27	6.13	—	—	—
PbO-MgO-SiO ₂		6.45	—	6.35	—	—	—	—	—
PbO-NiO-SiO ₂		—	6.47	—	6.41	—	—	—	—

Table 2 Densities of PbO-SiO₂ and PbO-MO-SiO₂ systems at 1100°C. ($X_{SiO_2}=0.500$)

System	Density, ρ (g/cm ³)									
	Mole fraction of MO, X_{MO}									
	0	0.030	0.050	0.060	0.090	0.100	0.120	0.130	0.150	0.200
PbO-BaO-SiO ₂	5.55	—	5.41	—	—	5.26	—	—	5.11	4.98
PbO-SrO-SiO ₂		—	5.36	—	—	5.18	—	5.07	—	—
PbO-CaO-SiO ₂		5.41	—	5.28	5.13	—	—	—	—	—
PbO-MgO-SiO ₂		—	5.33	—	—	5.10	5.00	—	—	—
PbO-NiO-SiO ₂		—	5.39	—	—	—	—	—	—	—

Table 3 Expansivities of PbO-SiO₂ and PbO-MO-SiO₂ systems at 1100°C. ($X_{SiO_2}=0.333$)

System	Expansivity, $\alpha \times 10^5$, (deg ⁻¹)								
	Mole fraction of MO, X_{MO}								
	0	0.025	0.030	0.050	0.060	0.090	0.100	0.150	0.200
PbO-BaO-SiO ₂	8.67	—	—	9.14	—	—	7.99	8.26	6.71
PbO-SrO-SiO ₂		—	—	8.44	—	7.85	—	—	—
PbO-CaO-SiO ₂		—	8.02	—	8.55	8.57	—	—	—
PbO-MgO-SiO ₂		8.18	—	7.30	—	—	—	—	—
PbO-NiO-SiO ₂		—	8.72	—	8.72	—	—	—	—

Table 4 Expansivities of PbO-SiO₂ and PbO-MO-SiO₂ systems at 1100°C. ($X_{SiO_2}=0.500$)

System	Expansivity, $\alpha \times 10^5$, (deg ⁻¹)									
	Mole fraction of MO, X_{MO}									
	0	0.030	0.050	0.060	0.090	0.100	0.120	0.130	0.150	0.200
PbO-BaO-SiO ₂	7.23	—	6.17	—	—	4.97	—	—	9.52	7.12
PbO-SrO-SiO ₂		—	7.31	—	—	8.68	—	7.22	—	—
PbO-CaO-SiO ₂		6.59	—	6.31	5.96	—	—	—	—	—
PbO-MgO-SiO ₂		—	7.74	—	—	7.47	6.92	—	—	—
PbO-NiO-SiO ₂		—	6.37	—	—	—	—	—	—	—

Table 5 Densities of PbO-SiO₂ and PbO-MO-SiO₂ systems at 1100°C measured by means of the Archimedeian method with two bobs. ($X_{\text{SiO}_2}=0.333$)

System	PbO-SiO ₂	PbO-BaO-SiO ₂	PbO-SrO-SiO ₂	PbO-CaO-SiO ₂	PbO-MgO-SiO ₂	PbO-NiO-SiO ₂
Mole fraction of MO, X_{MO}	—	$X_{\text{BaO}}=0.150$	$X_{\text{SrO}}=0.090$	$X_{\text{CaO}}=0.090$	$X_{\text{MgO}}=0.050$	$X_{\text{NiO}}=0.060$
Density, ρ (g/cm ³)	6.55	6.13	6.28	6.17	6.36	6.46
Error (g/cm ³)	±0.021	±0.021	±0.021	±0.021	±0.021	±0.021

Table 6 Densities of PbO-SiO₂ and PbO-MO-SiO₂ systems at 1100°C measured by means of the Archimedeian method with two bobs. ($X_{\text{SiO}_2}=0.500$)

System	PbO-SiO ₂	PbO-BaO-SiO ₂	PbO-SrO-SiO ₂	PbO-MgO-SiO ₂
Mole fraction of MO, X_{MO}	—	$X_{\text{BaO}}=0.200$	$X_{\text{SrO}}=0.130$	$X_{\text{MgO}}=0.120$
Density, ρ (g/cm ³)	5.57	5.01	5.09	5.02
Error, (g/cm ³)	±0.012	±0.012	±0.010	±0.012

(1) 試料の組成変動：試料組成に関する誤差の最大要因は、試料の攪拌保持中および測定中の PbO の蒸発による組成変動である。PbO の蒸発量はオルソシリケート組成試料では 1200°C, 1 h で約 0.5 g であり、メタシリケート組成試料では 1200°C, 4 h で約 0.3 g であった。本実験ではあらかじめ過剰の PbO を加えておいたが、試料溶解後測定までの所要時間の変動を考慮すると、オルソシリケート、メタシリケート両組成試料ともに目標組成に対して ±0.02 mol% の組成誤差があると推定された。これは PbO-SiO₂ 2 元系の密度と組成の関係に関する報告値⁽²⁾を用いて推算すると、密度にしてオルソシリケート試料で ±0.0025 g/cm³、メタシリケート試料で ±0.0015 g/cm³ の誤差に対応すると見積られた。これらの値を今回の PbO-MO-SiO₂ 3 元系に対してまで採用するのは厳密には正確でないが、一つの目安となると考えられる。他の要因による誤差と比較するために、これを本実験の大、小の錘に対する浮力に換算すると Table 7 のようになる。

Table 7 Error in buoyancy data arising from change in composition of PbO-SiO₂ melts during measurement at 1100°C.

Sample	Error (g)	
	Bob used in buoyancy measurement	
	Large bob	Small bob
Orthosilicate	±0.0013	±0.0008
Metasilicate	±0.0012	±0.0007

(2) 吊り線の試料中への浸漬体積の変化と試料の重力偏析による誤差：これらの要因による浮力測定の誤差の和は、試料融体中の錘の位置を変えることによって見積ることができる。この誤差測定を大錘によって行った結果によると、すべての試料に対して深さ方向の浮力増加は 0.0005 g/mm 以下であった。前述したように浮力測定値として、

試料中心部で得られた値を採用することにしたが、錘の位置の変動は ±0.5 mm 以内であると思われる。したがってこれらの要因による浮力測定値の誤差は、大錘で ±0.00025 g である。小錘の場合はこれよりも小さい。この値は試料組成による誤差と比べて無視しうる。

以上の誤差要因のほかに、①天秤の読みとり誤差、②錘の室温における体積測定と、測定温度における体積の算出に関する誤差、③温度測定の誤差、④吊り線への PbO の蒸着による誤差などが考えられたが、いずれも試料組成に関する誤差に比して無視し得るものと思われる。

以上の検討によると、一球法による密度測定値の、表面張力の影響による系統的誤差を別とした精度は ±0.04% と見積られ、非常によい。同様にして見積った二球法による密度測定値の精度を Table 5, 6 の最下段に示した。

本実験の場合、二球法における精度が、一球法の表面張力の影響による系統的誤差を別とした精度と比べて低下していた。これは二球法による密度が大小二つの錘に働く浮力の差を用いて算出されることによるものである。本実験では、試料の温度均一性を考慮して容器の大きさを設定したため、二球の体積差をこれ以上大きくすることはできなかった。

なお以上の検討では、試料融体の中心部に錘を位置させて得た値を浮力測定値として採用したことに関する誤差の評価にふれなかった。これについては II 章で述べた。

体膨張係数の測定値の精度については、高温での測定時の空気対流の影響によると思われる、天秤の指示の振れによる読み取り誤差のみを考慮しても ±8% となり、精度はかなり悪いと思われる。

PbO-SiO₂ 2 元系、オルソシリケートおよびメタシリケート組成、1100°C の密度測定結果を従来の報告値と比較した。二球法を用い、また重力偏析の影響に留意して測定された日野らの結果⁽²⁾には、本実験と同一組成の報告はないが、本実験の結果は彼らの示した密度-組成曲線によくの

ることが知られた。体膨張係数の測定値についても上述の日野らの報告と比較した。PbO-SiO₂ 2 元系オルソシリケート組成については、密度と同様の一致が見られた。メタシリケート組成については、彼らの報告ではこの組成近傍の結果が少なく厳密な比較はできないが、今回の結果 $\alpha = 7.23 \times 10^{-5} \text{ deg}^{-1}$ は、彼らの $X_{\text{SiO}_2} \leq 0.500$ の組成範囲の結果からの外挿値に近く、彼らの $X_{\text{SiO}_2} = 0.525$ における結果 $\alpha = 2.36 \times 10^{-5} \text{ deg}^{-1}$ とは前述した本実験の精度を考慮してもかなりの相違があった。

2. モル容積および oxygen density

密度測定値より式(1)に従って求めた、1100°C におけるモル容積、 V_M を Fig.1, Fig.2 に示した。図には一球

Fig.1 The determined values of molar volume of PbO-MO-SiO₂ ($X_{\text{SiO}_2} = 0.333$) systems at 1100°C. Symbols are used as follows: ○, △, □, and ▽: Buoyancy measurement was carried out with a large bob. ●, ▲, and ■: Buoyancy measurement was carried out with both a small and a large bob.

Fig.2 The determined values of molar volume of PbO-MO-SiO₂ ($X_{\text{SiO}_2} = 0.500$) systems at 1100°C. (Symbols are the same as in Fig.1)

法および二球法による結果を共に示した。測定値に対する表面張力の影響を別とした誤差範囲は前述した通りであるが、一球法の結果に関してはこれが図上では無視できる程度であり、示されていない。図によれば一球法による V_M は、組成に関して非常によい直線性を示している。しかし表面張力の影響が無視できないことは、二球法の V_M との比較から明らかである。

伊藤らの報告⁽³⁾によると、1000°C において PbO-SiO₂ 2 元系 ($X_{\text{SiO}_2} = 0.444$) に本実験と同一の酸化物を 4.42 mol% まで加えた場合の表面張力は、酸化物の添加量に対して直線的に変化している。そこで本実験の PbO-MO-SiO₂ 3 元系試料の組成範囲でも、表面張力は MO 量と共に直線的に変化すると近似して検討を進める。また前述したように、一球法の密度測定値に対する表面張力の影響を別とした精度は、二球法における精度よりよいから、一球法による V_M と組成の間に成立した直線性は生かして考えるべきであろう。

以上のことにより、表面張力に対する補正を行った後の V_M も組成に関して直線性を示すと考え、二球法によって得られた PbO-SiO₂ 2 元系と各 PbO-MO-SiO₂ 3 元系の V_M を結んだ直線を正しい値を示す直線とした。Fig.3, 4 にこれを示した。なおメタシリケート組成の PbO-CaO-SiO₂ 系と PbO-NiO-SiO₂ 系に関しては、二球法による測

Fig.3 Molar volume, V_M of PbO-MO-SiO₂ ($X_{\text{SiO}_2} = 0.333$) systems at 1100°C. Symbols are used as follows: ●: V_M corrected for the effect of surface tension on the determined values shown in Fig.1. ---: V_M calculated values based on the additivity in molar volume of melts for the pseudo binary 2 PbO·SiO₂-2 MO·SiO₂ systems. ---: V_M calculated from eq. (4) ($\beta_{\text{MO}} = \beta_{\text{CaO}}$). ---+---: V_M calculated from eq. (4) ($\beta_{\text{MO}} = \beta_{\text{PbO}}$).

●: V_M corrected for the effect of surface tension on the determined values shown in Fig.1.
 ---: V_M calculated values based on the additivity in molar volume of melts for the pseudo binary 2 PbO·SiO₂-2 MO·SiO₂ systems.
 ---: V_M calculated from eq. (4) ($\beta_{\text{MO}} = \beta_{\text{CaO}}$).
 ---+---: V_M calculated from eq. (4) ($\beta_{\text{MO}} = \beta_{\text{PbO}}$).

Fig. 4 Molar volume, V_M of PbO-MO-SiO_2 ($X_{\text{SiO}_2}=0.500$) systems at 1100°C . Symbols correspond to those in Fig. 3.

定を行わなかったで、表面張力は PbO-SiO_2 2 元系と変らないとした。

試料融体 1 cm^3 中の酸素原子の数を oxygen density, O.D. とすると、これは次式のように与えられる。ここで

$$\text{O.D.} = N_A \cdot N_O / V_M \quad (3)$$

N_A はアボガドロ数、 N_O は融体 1 mol 中の酸素のグラム原子数である。本実験の場合、オルソシリケート組成試料では常に $N_O=4/3$ 、メタシリケート組成試料では常に $N_O=3/2$ であるから、両組成とも V_M と O.D. は反比例関係にある。Fig. 3, 4 の縦軸には O.D. も示した。測定組成範囲内では、 V_M の変化量と O.D. の変化量は、符号が逆ではほぼ比例している。

Fig. 3 には、 PbO-CaO-SiO_2 ($X_{\text{SiO}_2}=0.333$) 系に対して、 $2\text{ PbO} \cdot \text{SiO}_2$ と $2\text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ が単に混合した状態にあると考えられる理想的溶液を仮定し、additivity が成立するとした V_M の計算値も示した。計算に必要な 1100°C の $2\text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の過冷融体の V_M は Lee ら⁽⁸⁾ による $1410 \sim 1600^\circ\text{C}$ のデータから外挿法により求めた。 PbO-CaO-SiO_2 系の測定値は、測定組成範囲では additivity を仮定した値と一致、あるいはわずかに負に偏倚しているといえる。 Fig. 4 においても PbO-BaO-SiO_2 , PbO-SrO-SiO_2 , PbO-CaO-SiO_2 , PbO-MgO-SiO_2 系 (いずれも $X_{\text{SiO}_2}=0.500$) に対して、2つの成分 $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ と $\text{MO} \cdot \text{SiO}_2$ の additivity を仮定した計算値を示した。各 $\text{MO} \cdot \text{SiO}_2$ 過冷融体の V_M は、Tomlinson ら⁽⁹⁾ の 1700°C における V_M と α の報告値を用い外挿して求めた。 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ に関しては前述の Lee らの値からの外挿値も求め比較したが、両者はほぼよい一致を示した。 Fig. 4 によれば PbO-SrO-SiO_2 , PbO-CaO-SiO_2 , PbO-MgO-SiO_2 , PbO-BaO-SiO_2 の各系の測定値は、additivity を仮定した計算値と一致するか、これより多少負に偏倚するといえる。また BaO , SrO , CaO , MgO の順でこの一致の程度がよくなってゆく傾向も知られる。

なお Fig. 3, 4 において、残る各系については 1100°C での $2\text{ MO} \cdot \text{SiO}_2$ あるいは $\text{MO} \cdot \text{SiO}_2$ の V_M が不明のため検討できなかった。

3. 考 察

(1) V_M の変化に及ぼす陽イオンの大きさの影響

PbO-SiO_2 2 元系の PbO の一部を MO で置換したことによって生じた V_M の変化に対して、まず Pb^{2+} と M^{2+} の大きさの相違がどのように影響しているか検討する。

V_M の変化が陽イオンの大きさの相違のみに因ると仮定した場合の PbO-MO-SiO_2 3 元系の V_M を、次式により求めた。ここで ΔV° は純 MO 融体と純 PbO 融体のモル

$$V_{\text{PbO-MO-SiO}_2}^{\text{cal}} = X_{\text{MO}} \cdot \Delta V^\circ + V_{\text{PbO-SiO}_2} \quad (4)$$

容積の差である。 ΔV° が PbO-SiO_2 2 元系中の 1 mol の PbO を MO で置換した場合の陽イオンの大きさの相違を原因として生じた V_M の変化量に相当するものと考えた⁽⁸⁾。

ΔV° の算出に用いた、 1100°C における PbO および各 MO 融体 (あるいは過冷融体) のモル容積 V_{PbO}° , V_{MO}° の値を Table 8 に示した。表中の V_{PbO}° は、日野らの PbO-SiO_2 2 元系 1100°C の V_M の測定値⁽²⁾ を $X_{\text{PbO}}=1$ に外挿して得た。 V_{CaO}° は Lee らの CaO-SiO_2 2 元系の V_M の $1600 \sim 1410^\circ\text{C}$ の測定値⁽⁸⁾ を $X_{\text{CaO}}=1$ に外挿し、さらに 1100°C に外挿して求めた。 V_{FeO}° も後述する検討のために V_{CaO}° と同様に Lee らの結果から求め表に示した。残る各 MO については、次式によって $\Delta V_{\text{MO}}^\circ$ を推定した。ただし

$$V_{\text{MO}}^\circ = \beta_{\text{MO}} \cdot [4/3 \cdot \pi \cdot N_A \cdot (r_{\text{M}^{2+}}^3 + r_{\text{O}^{2-}}^3)] \quad (5)$$

$r_{\text{M}^{2+}}$, $r_{\text{O}^{2-}}$ は常温の結晶に対して求められた M^{2+} , O^{2-} のイオン半径である⁽¹⁴⁾。式 (5) 中の $4/3 \cdot \pi \cdot N_A \cdot (r_{\text{M}^{2+}}^3 + r_{\text{O}^{2-}}^3)$ は M^{2+} と O^{2-} が結晶中と同一のイオン半径をもつ時、 MO 融体 1 mol 中でこれらのイオンが占める体積である。 V_{MO}° を考える時、剛体球とした両イオン間の空隙の存在は無視できない。また融体と結晶でのイオン間距離の相違 (融解に伴う自由空間の生成) も考慮する必要がある。そこで係数 β_{MO} を導入した。 M^{2+} と O^{2-} の充填状態は両イオン間の結合の性質と、イオンの相対的大きさによって異なる。したがって β_{MO} は、少なくとも M^{2+} の性質 (例え

Table 8 Molar volumes of liquid MO , V_{MO}° at 1100°C .

MO	$V_{\text{MO}}^\circ (\text{cm}^3/\text{mol})$	Cation radius of $\text{M}^{2+} (\text{\AA})$ ⁽¹⁴⁾	β_{MO} in eq. (5)
PbO	27.4 ⁽²⁾	1.20	2.43
CaO	17.1 ⁽⁸⁾	0.99	1.82, 1.97 (1500°C)
FeO	16.2 (1500°C) ⁽⁸⁾	0.76	—, 2.02 (1500°C)
NiO	14.3 ^a	0.72	—
MgO	13.9 ^a	0.65	—
SrO	19.2 ^a , 25.6 ^b	1.13	—
BaO	23.9 ^a , 31.9 ^b	1.35	—

a: V_{MO}° , calculated values by eq. (5) ($\beta_{\text{MO}} = \beta_{\text{CaO}}$)

b: V_{MO}° , calculated values by eq. (5) ($\beta_{\text{MO}} = \beta_{\text{PbO}}$)

ば O²⁻ に対する分極能)と大きさによって変わると考えられる。

MgO, NiO, SrO, BaO の $V_{\text{MO}}^{\text{cal}}$ を式(5)によって求めるために β_{MO} を以下のように見積った。

$V_{\text{MO}}^{\text{cal}}$ の値が得られている PbO, CaO, 'FeO' について式(5)から β_{MO} を逆算し Table 8 に示した。これを参考にして β_{MgO} , β_{NiO} , β_{SrO} , $\beta_{\text{BaO}} = \beta_{\text{CaO}}$ と仮定した。その理由は次の通りである。MgO, SrO, BaO については、アルカリ土類金属酸化物として CaO と共通性があると考えた。NiO に関しては、Table 8 に示したように、1500°C での β_{CaO} と β_{FeO} がよく一致していることを参考にした。Mg²⁺, Sr²⁺ のイオン半径が Ca²⁺ のそれに近いことも考慮すると、MgO, SrO に関するこの仮定には大きな無理はないと思われる。また Ni²⁺ と Fe²⁺ は O²⁻ に対してほぼ類似の性質をもつと考えられ、しかもこれらのイオン半径は Ca²⁺ に近いから、NiO に関するこの仮定もほぼ妥当だと思われる。

Table 8 によると 1100°C における β_{CaO} と β_{PbO} には大きな差がある。この原因の一つとして、Ca²⁺ と Pb²⁺ の大きさの相違によるイオン間空隙の違いが考えられる。Ba²⁺, Sr²⁺ はイオン半径が Pb²⁺ に近い。そこで BaO, SrO については β_{BaO} , $\beta_{\text{SrO}} = \beta_{\text{PbO}}$ と仮定した場合も検討したが、アルカリ土類金属イオンと Pb²⁺ の分極能の相違を考えると、この仮定には無理があると思われる。

$V_{\text{PbO-MO-SiO}_2}^{\text{cal}}$ の計算値を Fig.3, 4 に示した。

(2) PbO-MO-SiO₂ 3 元系における陰イオンの形状

PbO-SiO₂ 系の PbO の一部を MO で置換することによって、シリケート陰イオンの形状に変化が生じると、これも V_{M} の変化の原因となる。2. で述べたような、本研究の試料組成に対する V_{M} と O.D. の関係から判断すると、シリケート陰イオンの重合が進めば、 V_{M} は減少し、逆に崩壊が進めば V_{M} は増加すると考えられる⁽¹²⁾。はじめに、3. (1) で求めた $V_{\text{PbO-MO-SiO}_2}^{\text{cal}}$ と V_{M} の実測値との間の差異は、PbO-SiO₂ 2 元系と PbO-NO-SiO₂ 3 元系のシリケート陰イオンの違いによるものとして、検討を試みる。

Fig.3, 4 によると、PbO-CaO-SiO₂ 3 元系の場合、オルソ、メタ両シリケート組成とも、 V_{M} の実測値は $V_{\text{PbO-MO-SiO}_2}^{\text{cal}}$ より多少高い値を示している。したがって PbO の一部を CaO で置換することによって、シリケート陰イオンの崩壊が進行したと判断される。

FeO-SiO₂ 2 元系の FeO の一部を CaO で置換した FeO-CaO-SiO₂ 3 元系 ($X_{\text{SiO}_2} = 0.333, 0.440$) の V_{M} に対する、本論 3. (1) と同様の検討結果が Lee らによって報告されている⁽⁸⁾。PbO-CaO-SiO₂ 系と FeO-CaO-SiO₂ 系の V_{M} の挙動を比較すると、 V_{M} の実測値は共に、 $V_{\text{FeO-CaO-SiO}_2}^{\text{cal}}$ または $V_{\text{PbO-CaO-SiO}_2}^{\text{cal}}$ より高値を示しているが、それらの差異は FeO を含む系の方がはるかに大きかった。すなわち PbO-CaO-SiO₂ 系においてはシリケート陰イオンの崩

壊を原因とする V_{M} の増加傾向は、FeO-CaO-SiO₂ 系の場合ほど顕著に現われていないことが知られた。

残る各系についても Fig.3, 4 によって同様の検討を行った。3. (1) で $\beta_{\text{MO}} = \beta_{\text{CaO}}$ と仮定して得た $V_{\text{PbO-MO-SiO}_2}^{\text{cal}}$ と V_{M} の実測値の比較によると、MgO を含む系の結果は、オルソ、メタ両シリケート組成とも、PbO の MgO による置換によってシリケート陰イオンの形状は変化しなかったことを示していた。SrO または BaO を含む系の結果は、オルソ、メタ両シリケート組成とも、PbO の SrO または BaO による置換によって、シリケート陰イオンの崩壊が進行したことを示していた。なお SrO または BaO を含む系について、 β_{SrO} , $\beta_{\text{BaO}} = \beta_{\text{PbO}}$ と仮定して得た $V_{\text{PbO-MO-SiO}_2}^{\text{cal}}$ と V_{M} の実測値との比較では、逆にシリケート陰イオンの重合が進行したことを示す結果が得られた。先に PbO-CaO-SiO₂ 系に関して明らかになったのと同様に、SrO や BaO を含む系でも、 V_{M} に対するシリケート陰イオンの変化の影響が顕著でないとすると、 V_{M} の実測値と $V_{\text{PbO-MO-SiO}_2}^{\text{cal}}$ との差異はわずかであり、 β_{MO} の仮定によっては、その大小関係が逆転する可能性は十分ある。3. (1) で述べたように β_{SrO} , $\beta_{\text{BaO}} = \beta_{\text{PbO}}$ とする仮定には問題があるので、この仮定に基づいた検討は参考にとどめる。

NiO を含む系については、Fig.4 によるとメタシリケート組成では、PbO の NiO による置換によってシリケート陰イオンの形状は見掛上変化しなかったと判断される。これは MgO を含む系の場合と同様である。一方 Fig.3 によれば、オルソシリケート組成では、PbO の NiO による置換によってシリケート陰イオンの重合が進行したと判断された。

(3) V_{M} と融体中の O⁰, O⁻, O²⁻ の分布との関係

(i) random network モデルの適用

3. (2) で述べた V_{M} と陰イオン形状との関係について random network モデルによってもある程度の定量的な検討が可能である。以後の検討では、けい酸塩融体中の酸素を、Si-O-Si 結合をした O⁰, Si-O⁻ の形の O⁻, そして O²⁻ の 3 種類に分類し、これらの間に次式の平衡が成立しているとする random network モデルを採用する⁽¹³⁾。

また式(6)の逆反応の平衡定数を K で表わす。 K の大小

$$\text{O}^0 + \text{O}^{2-} = 2\text{O}^- \quad (6)$$

は、融体中のシリケート陰イオンの平均的な重合度の大小と対応している。PbO-SiO₂ 系の PbO の一部を MO で置換することによって K が減少する場合には、式(6)の平衡が右にずれ、共有結合をした O⁰ が減少する。結果として O.D. が減少し V_{M} が増加する。置換によって K が増加する場合はこの逆である。

random network モデルに従った横川らの取扱いによると、 K の値を用いて 2 元系、3 元系を問わず融体中の 3 種類の酸素の存在比が計算できる⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。この計算結果からオルソおよびメタシリケート組成融体における O⁰ の数、

n_o° と K の関係を求め Fig.5 に示した. Fig.5 において, K の増加にともなう n_o° の増加量 Δn_o° は, 融体中のシリケート陰イオンの重合の進行すなわち O.D. の増加の原因とする V_M の減少の程度を表わしていると考えられる.

Fig.5 には, 各 MO-SiO₂ 2 元系の K の推定値⁽⁷⁾と, それに対応する n_o° も示した. 図から明らかなように, MgO, CaO の 2 元系けい酸塩融体の n_o° はオルソおよびメタシリケート組成とも, それぞれほとんど同一である. SrO-SiO₂, BaO-SiO₂ 両 2 元系の K の推定値は得られていないが, CaO や MgO と同じアルカリ土類金属酸化物のけい酸塩として, これらと類似の低い値を呈すると思われる. したがって n_o° に関して MgO や CaO の場合と同様に扱えると思われる.

Fig.5 Relation between the number of double-bonded oxygens in silicate melts and the equilibrium constant K (K_{MO} and $\bar{K}$) for the reaction $2O^\circ = O^\circ + O^{2-}$.

(ii) アルカリ土類金属酸化物を含む系の V_M

PbO-SiO₂ 系あるいは FeO-SiO₂ 系の, PbO または FeO の一部を CaO で置換する場合, K が元の 2 元系の値から CaO-SiO₂ 系の値へと単純に変化していくものとする, Δn_o° は FeO を含む 3 元系の方が負ではるかに大きいことが, Fig.5 より明らかである. しかも PbO-SiO₂ あるいは FeO-SiO₂ 2 元系のおおの K の値の近傍での K の同一量の低下は, FeO を含む 3 元系の方に著しい n_o° の減少を生じさせることがわかる. したがってシリケート陰イオンの崩壊による形状変化にともなう融体の O.D. の減少すなわち V_M の増加は, PbO に比して FeO を含む系の方に顕著に現われるものと考えられる. このことは 3. (2) の V_M の実測値と $V_{PbO-MO-SiO_2}^{cal}$ との比較検討において本研究の PbO-CaO-SiO₂ 系の結果が, Lee らの FeO-CaO-SiO₂ 系

の場合ほど, シリケート陰イオンの崩壊にもとづく V_M の増加傾向を顕著に示さなかったことを矛盾なく説明できるものである.

各アルカリ土類金属酸化物の 2 元系けい酸塩の n_o° が, ほぼ同一であると推定されることについては既に述べた. またメタシリケート組成の PbO-SiO₂ 2 元系の PbO の一部を, これらアルカリ土類金属酸化物で置換した 3 元系における PbO の活量の挙動は類似しており, アルカリ土類金属酸化物の塩基としての効果には共通性があると推定されている⁽⁷⁾. したがって PbO-MgO-SiO₂, PbO-SrO-SiO₂, PbO-BaO-SiO₂ 各 3 元系に対しても, V_M とシリケート陰イオン形状の関係について, PbO-CaO-SiO₂ 系と同様のことがいえると思われる. 3. (1), 3. (2) における V_M の実測値と $V_{PbO-MO-SiO_2}^{cal}$ との比較結果もこの推定と矛盾しない. 詳しく述べると MgO を含む 3 元系では, CaO を含む 3 元系にくらべて, V_M に対するシリケート陰イオン崩壊の影響はさらにわずかであったと考えられる. また SrO, BaO を含む系については, 3. (1) で $\beta_{SrO}, \beta_{BaO} = \beta_{CaO}$ として求めた $V_{PbO-MO-SiO_2}^{cal}$ と V_M の実測値との相対関係が, CaO を含む系に関する推定と一致している.

Fig.5 を用いた以上の検討では, PbO-SiO₂ 系の PbO の一部をアルカリ土類金属酸化物 MO で置換した場合に, K は PbO-SiO₂ 系の値から, MO-SiO₂ 系のそれへと単純に変化すると考えた. PbO-SiO₂ 系の PbO を BaO で置換していった場合を例に挙げると, この 3 元系の K の値は全体としては低下傾向をとるといえるものの, X_{BaO} によって複雑に変わると推定されている⁽⁷⁾. しかし Fig.5 によれば, このような K の低下に伴う n_o° の減少は小さいことが知られるから, K の単純な低下を想定して行った検討に問題はなかったと考えられる.

先に 2. でアルカリ土類金属酸化物を含む系の V_M が, additivity を仮定した値とほぼ一致することを示した. これもシリケート陰イオンの形状変化の影響が V_M にほとんど現われないと考えることで説明できると思われる.

(iii) NiO を含む 3 元系の V_M

Fig.5 によると, PbO-NiO-SiO₂ 系が PbO-SiO₂ と NiO-SiO₂ の単純な混合体である場合には, PbO-SiO₂ 系の PbO の一部の NiO による置換は, オルソ及びメタシリケート両組成とも, n_o° を増大させるので, 融体の O.D. を増加させ, 結果として V_M を低下させることが予想される. しかも n_o° の変化量の絶対値は, アルカリ土類金属酸化物の CaO または, MgO を含む 3 元系の場合と比較してはるかに大きい. したがってこの影響は明確に現れると思われる. オルソシリケート組成の V_M は, これに対応する挙動を呈していることが, 3. (1), 3. (2) の $V_{PbO-NiO-SiO_2}^{cal}$ との比較検討によって示された. しかし 3. (1), 3. (2) の検討で, メタシリケート組成の V_M には, このような挙動が見出せなかった. これについては 3. (4) でまとめて検討する.

(4) V_M と陽イオン半径の 3 乗との関係

各 PbO-MO-SiO₂ 3 元系の V_M と M^{2+} イオンのイオン半径⁽¹⁴⁾の 3 乗 r^3 との関係を求め、Fig. 6, Fig. 7 に示した。メタシリケート組成, $X_{MO}=0.05$ の試料では、アルカリ土類金属酸化物を含む系についてよい直線性が示され、しかも NiO を含む系の V_M もこの直線にのっている。図示しなかったが、メタシリケート組成, $X_{MO}=0.10$ の試料では、BaO を含む系の V_M が他のアルカリ土類金属酸化物を含む系に見られる直線関係より、多少低い値を呈していた。オルソシリケート組成, $X_{MO}=0.033$ の試料では、アルカリ土類金属酸化物を含む系についてよい直線性が示され、NiO を含む系の V_M はこの関係より多少低いところに存在している。また PbO-SiO₂ 2 元系の V_M はいずれの組成でも、これらの直線関係より高い値を示している。

このようなアルカリ土類金属酸化物を含む 3 元系における V_M と r^3 の直線関係の成立は、これらの融体中でシリケート陰イオンの Si-O 構造中に収容される陽イオンの割合が、ほぼ一定であると考えてよいことを示している⁽⁹⁾。

Fig. 6 Relation between molar volume of PbO-MO-SiO₂ ($X_{SiO_2}=0.333$) melt at 1100°C and the cube of the radius of the metal cation M^{2+} .

Fig. 7 Relation between molar volume of PbO-MO-SiO₂ ($X_{SiO_2}=0.500$) melt at 1100°C and the cube of the radius of the metal cation M^{2+} .

換言すればこれらの系のシリケート陰イオンの形状に大きな相違がないことを示すものと思われる。

PbO-SiO₂ 2 元系の V_M が、アルカリ土類金属酸化物を含む系の V_M に関する直線にのらず、上部に存在していることは、O.D. の観点から考えれば、PbO-SiO₂ 2 元系の方が、アルカリ土類金属酸化物を含む 3 元系より、シリケート陰イオンの崩壊の程度は著しいことを意味する。これは前節までの結論と矛盾する。これに対する説明として以下のようにいくつかの推論ができる。しかし断定は不可能であった。

PbO をアルカリ土類金属酸化物で置換することによって、シリケート陰イオンの崩壊が生じるが、その際の K の低下による no° の減少はわずかであるため、O.D. の減少によって V_M が増加する効果は顕著でないことを 3. (3) (ii) で示した。しかも 3. (3) における no° を用いた考察では、シリケート陰イオンの形状変化に伴って生じると考えられる、これら陰イオン同志、また陽イオンも含めた各種イオンの充填や収容状況の変化については考慮していない。したがって PbO-SiO₂ 2 元系の V_M と、アルカリ土類金属酸化物を含む系の V_M に関する直線との位置の相違は、このような効果の V_M に対する影響を示唆している可能性がある。この考えに基づくと、Fig. 6, 7 の結果は、シリケート陰イオンの崩壊によってイオンの充填効率が増したことを示している。

一方、Fig. 6, 7 で用いた陽イオン半径 r とは、常温の結晶に対して得られた値である。アルカリ土類金属イオンと Pb^{2+} との分極能には相違があるので、融体中で陽イオンが占める自由空間と rM^{2+} との関係は、両イオンでは異なると考えられる。この考え方に基づいて Fig. 6, 7 の結果を検討すると、今回の結果は融体中の Pb^{2+} の見掛けの大きさの結晶中の大きさを基準とした増加率は、アルカリ土類金属イオンのそれより大きいことを示していると考えられる。

次に NiO を含む系の結果について検討する。オルソシリケート組成の場合、Fig. 6 における NiO を含む系の V_M の値は、PbO-SiO₂ 系の PbO を NiO によって置換してゆくと、シリケート陰イオンの重合が進行したことに相当する傾向を示している。これは 3. (3) においての推論と一致する。

メタシリケート組成の場合、別報において、同一組成試料の活量と粘性の測定結果の検討によって、 $X_{NiO} \leq 0.07$ の範囲では NiO は NiO-SiO₂ 2 元系の場合と異なり、アルカリ土類金属酸化物と類似の強い塩基としての性質をもつと推定した⁽⁷⁾。本節の Fig. 7 の V_M と r^3 の関係や、3. (1), 3. (2), 3. (3) (iii) における V_M の検討結果は、すべてこの推定を支持するものであったといえる。

NiO を含む系の V_M の挙動がオルソ、メタ両シリケート組合で以上のように異なることは、3 元系融体中の 2 つ

の塩基性酸化物の塩基としての挙動が、 SiO_2 の組成によっても変わること示している可能性が考えられる。

IV. 結 言

オルソシリケートおよびメタシリケート組成の PbO-SiO_2 2 元系の PbO の一部を MgO , CaO , SrO , BaO のアルカリ土類金属酸化物あるいは NiO で置換した 3 元系融体の密度を $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ で測定し以下の結果を得た。

(1) メタシリケート組成の $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ と $\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ との擬 2 元系融体のモル容積は、 1100°C において additivity を仮定した場合とはほぼ一致することが知られた。

(2) オルソシリケート組成の $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と $2\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ の擬 2 元系融体のモル容積も 1100°C において additivity を仮定した場合と一致することが知られた。

(3) アルカリ土類金属 Mg , Ca , Sr , Ba の陽イオン半径の 3 乗と、その酸化物を含むオルソまたメタシリケート組成の PbO-MO-SiO_2 3 元系のモル容積との間には直線性が成立していた。またメタシリケート組成においては、 Ni に関しても同一直線上にあることが知られた。

(4) アルカリ土類金属酸化物を含む 3 元系のモル容積の挙動は、融体中のシリケート陰イオンが作る空隙に陽イオンが充填あるいは収容される現象を主として反映していることが明らかになった。

(5) PbO-SiO_2 2 元系の PbO の一部をアルカリ土類金属酸化物で置換してゆくことによってシリケート陰イオンの崩壊が生じるが、これに伴う oxygen density の低下は顕著でなく、モル容積に大きな影響を及ぼさないと推定された。

(6) メタシリケート組成 PbO-NiO-SiO_2 3 元系において、 $X_{\text{NiO}} \leq 0.07$ の範囲では、 NiO はアルカリ土類金属酸化物と同等の強い塩基としての効果をもつと推定され、活量と粘性を結びつけて得られた同様の結論が支持された。

(7) オルソシリケート組成 PbO-NiO-SiO_2 3 元系では、 NiO は PbO より弱い塩基としての効果をもつと推定された。

最後に本研究の遂行に協力を頂いた早稲田大学学生 稲垣由紀雄氏(現日産自動車)に深く感謝致します。

文 献

- (1) 柳ヶ瀬 勉, 杉之原幸夫: 九州鉱山学会誌, **29** (1962), 76.
- (2) 日野光久, 江島辰彦, 亀田満雄: 金属学会誌, **31** (1967), 113.
- (3) 伊藤 尚, 柳ヶ瀬 勉, 杉之原幸夫: 溶融塩, **8** (1965), 297.
- (4) 日野光久, 江島辰彦, 亀田満雄: 金属学会誌, **32** (1968), 809.
- (5) 日野光久, 江島辰彦, 亀田満雄: *ibid.*, **33** (1969), 617.
- (6) 江島辰彦, 日野光久, 亀田満雄: *ibid.*, **34** (1970), 546.
- (7) 大内義昭, 加藤栄一: 金属学会誌, **41** (1977), 855.
- (8) Y.E. Lee and D.R. Gaskell: *Met. Trans.*, **5** (1974), 853.
- (9) J.W. Tomlinson, M.S.R. Heynes and J.O'M. Bockris: *Trans. Faraday Soc.*, **54** (1958), 1822.
- (10) 横川敏雄, 丹羽貴知蔵: *Trans. JIM*, **10** (1969), 3.
- (11) 横川敏雄, 丹羽貴知蔵: *ibid.*, **10** (1969), 81.
- (12) D.R. Gaskell and R.G. Ward: *Trans. Met. Soc. AIME*, **239** (1967), 249.
- (13) C.J.B. Fincham and F.D. Richardson: *Proc. Roy. Soc.*, **223** (1954), 40.
- (14) L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., Cornell Univ. Press, New York, (1960), 518.

結晶塑性の Cosserat 理論と方位回転解析*

関 根 和 喜**

Kazuyoshi Sekine: A Cosserat Theory of Crystal Plasticity with Application to Analysis of Lattice Rotations under Constrained Deformation. The Cosserat medium supporting the asymmetric stresses and couple stresses and having a rigid microstructure was employed as a continuum model of crystals deforming by slip and rotations. And, a new theory of crystal plasticity, generalizing the maximum external work and minimum internal work principles of Bishop-Hill, was formulated on the basis of the Cosserat theory. The method for obtaining the solution of lattice rotations under constrained plastic deformation was introduced by using a mathematical technique of non-linear optimization problems. The proposed theory was applied to predict the development of shear deformation texture in *fcc* metals. Finally, the physical mechanism of lattice rotations during plastic deformation was discussed in terms of the concept of disclinations which are rotational type of Volterra's dislocations.

(Received November 29, 1976)

** 横浜国立大学工学部安全工学科 (Department of Safety Engineering, Faculty of Engineering, Yokohama National University, Yokohama)

* 1976 年 10 月金属学会仙台大会に発表