- (6) Z. Zimerman and B. Avitzur: J. Eng. Trans. ASME(B), **92**(1970), 135.
 (7) B. Avitzur: J. Eng. Trans. ASME(B), (1968), No.1, 79.
 (8) M. Shimura: Trans. JIM, **19**(1978), 589.
 (9) 田中 浩, 吉田一也, 佐藤 優: 第 28 回塑加講論, (1977), 276.
 (10) 阿部武治, 久保勝司, 大矢根守哉: 日本機械学会論文集, **38**(1972), 507.
 (11) 五弓勇雄, 斎藤好弘: 日本金属学会誌, **29**(1965), 1005.
 (12) 山田嘉昭: 塑性・粘弾性, 培風館, (1972).
 (13) 丹波直毅, 大久保忠恒: 日本金属学会誌, **39**(1975), 635.
 (14) 丹波直毅, 大久保忠恒: 日本金属学会誌, **40**(1976), 399.
 (15) 正脇謙次: 塑性と加工, **14**(1973), No.154, 885.

PbO を含むメタシリケート融体の粘性に及ぼすアルカリ土類金属酸化物, NiO, CoO の影響

大内 義昭* 加藤 栄一**

Yoshiaki Ouchi and Eiichi Kato: The Effects of Alkaline Earth Metal Oxides, Nickel Oxide, and Cobalt Oxide on the Viscosity of Lead-metasilicate Melts. The viscosities of melts in the PbO-CaO-SiO₂, PbO-MgO-SiO₂, PbO-BaO-SiO₂, PbO-NiO-SiO₂ and PbO-CoO-SiO₂ systems containing 50 mol% SiO₂ have been measured in the temperature range from 950 to 1250°C by means of the counterbalanced sphere method. Instead of Stokes's law, Oseen's equation has been applied to determine viscosities in the range from 0.1 to 1 Pa·s under the experimental condition that the Reynolds number of the flow is higher than 0.1. From the slope of the linear relation between log viscosity and 1/T, the activation energy for viscous flow is evaluated.

The structural changes of the silicates anions in these melts are estimated from the viscosity changes with composition, and these results are combined with the previously reported experimental results on the activities of PbO in these systems to discuss the behaviors of the basic oxides in these systems.

The results obtained from the systems containing the transition metal oxide, PbO-NiO-SiO₂ and PbO-CoO-SiO₂, indicate that when the content of NiO or CoO in the ternary lead-metasilicates is less than 4 mol%, NiO or CoO in these melts behaves as if it were more basic than it is in the binary silicate melt.

The results obtained from the systems containing the alkaline earth metal oxide, PbO-CaO-SiO₂, PbO-MgO-SiO₂ or PbO-BaO-SiO₂, indicate that when the content of CaO, MgO or BaO in the ternary lead-metasilicate is less than 10 mol%, CaO, MgO or BaO in these melts behaves as if it were more acidic than it is in the binary silicate melt.

The changes in basicity of basic oxides in the other ternary melts are also discussed.

(Received January 6, 1979)

I. 緒 言

各種の塩基性酸化物を含んだ珪酸塩スラグにおいて, それらの塩基性酸化物が塩基としてどのような挙動をするかを明らかにすることは意義あることと思われる。著者らはこのような試みの一つとして PbO-MO (MO: 塩基性酸化物)-SiO₂ 3 元系融体における PbO と MO の挙動に注目してきた。これまでに PbO-SiO₂ (SiO₂ のモル分率, $x_{\text{SiO}_2} = 0.500$) 2 元系における PbO の一部をアルカリ土類金属酸化物 MgO, CaO, SrO, BaO あるいは遷移金属酸化物 CoO,

NiO で置換した 3 元系に対して PbO の活量⁽¹⁾と密度⁽²⁾を測定した。

また PbO-BaO-SiO₂ 系と PbO-NiO-SiO₂ 系については, 粘性測定も試みた⁽³⁾。これらの測定値を検討した結果, 粘性係数や粘性流動の活性化エネルギーから融体中のシリケート陰イオンの重合度を推定し, これを PbO の活量と関係づけることによって, PbO と MO の 2 つの酸化物の塩基としての挙動をある程度推定できることが明らかになった⁽¹⁾。また密度測定値は, このような推定の結果の妥当性を確認する上で有効であることも明らかになった⁽²⁾。これ

* 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)

まで著者らが行った粘性測定は系に限られ、また測定値の信頼度にも検討の余地が残っていた。そこで本研究において、改めて MgO , CaO , BaO , NiO , CoO を含む 3 元系についての粘性測定を行い PbO の活量との比較検討を行おうと考えた。

II. 実 験

1. 実験装置および測定方法

粘性測定は、球体引上げおよび落下法によった。Fig. 1 に装置主要部の概略図を示した。ルツボは内径 44 mm、深さ 47 mm の Pt-Rh10% 製を用いた。ルツボ内の試料深さは 42~44 mm とし、直径 10 mm の Pt 製球を 0.15 mm 径の Pt-Rh10% 線でつり、白金球上端が試料表面より 18 mm の深さに位置するように天秤を平衡させた。Fig. 1 中に示した電流断続器は、天秤のバランスの針の先端部が通過する位置に取付けてある。白金球が一定距離 (6 mm) 上昇あるいは下降するのに要する時間を、天秤のバランス針が電流断続器内の 2 点間を通過する時間として、タイムカウンター (デジタル、最少計測時間 10^{-6} s) により測定した。

球体引上げおよび落下法によって粘性係数 η を求める場合には、通常 Stokes の法則を適用した次式が用いられる。

$$\eta = k \cdot (\Delta W / v) \quad (1)$$

$$\eta = k' \cdot (\Delta W \cdot t) \quad (2)$$

ここで ΔW は、融体中につり下げた白金球を天秤で平衡させた状態に、さらに加える追加荷重であり、 v はその時の白金球の運動速度である。融体中の一定距離を白金球が

Fig. 1 Apparatus for determination of viscosity by the counterbalanced sphere method.

1: Balance, 2: Water-cooled plate, 3: Radiation shield, 4: Suspension wire (Pt-10%Rh, 0.15 mm dia.), 5: Furnace, 6: Lift, 7: Light emitting diode, 7': Photo diode, 8: Slit, 9: Pointer of balance, 10: Crucible (Pt-10%Rh), 11: Pt sphere (10 mm dia.), 12: Alumina tube, 13: Thermocouple (PR 13), 14: Alumina plate.

上昇あるいは下降する時間 t を用いると式 (1) は式 (2) のようになる。 k, k' は装置定数である。式 (1), (2) が成立するのはレイノルズ数 Re が 0.1 以下の場合である⁽⁴⁾。

Fig. 2 に本研究の測定装置に対して粘性校正液 (JS 500, JS 1000, JS 2000, JS 60 H) を用いて求めた、 $\Delta W \cdot t$ と η の関係を示した。本研究で対象とする試料融体の η は、主に 0.1~1 Pa·s の範囲にある。Fig. 2 より明らかなように、この粘性範囲では式 (2) が成立しなくなっている。これは η が 1 Pa·s 以下の範囲では、本研究の測定条件が $Re < 0.1$ の条件を満足しなくなることと示していると考えられる。そこで本研究試料のような比較的低粘性での η の測定精度を向上させるために、荻野らが用いている方法⁽⁵⁾と類似の、以下のような方法を採用した。

Fig. 2 Relation between the product of weight by time, $\Delta W \cdot t$, and viscosity coefficient, η , at standard oils of known viscosity.

Stokes の法則が成立する範囲よりやや大きい Re まで適用範囲を広めた Oseen の近似式を用いると⁽⁴⁾、次の式 (3) が導かれる。

$$\Delta W \cdot t = (9\pi D^2 l^2 / 16g) \cdot \rho (1/t) + (3\pi D l / g) \cdot \eta \quad (3)$$

ここで D は白金球の直径、 l は白金球の運動距離、 g は重力加速度、 ρ は試料密度である。式 (3) より次の式 (4)、(5) の関係が考えられる。まず式 (3) において同一測定条

$$\Delta W \cdot t = k_1 \rho \cdot (1/t) + k_2 \eta \quad (4)$$

$$\Delta W \cdot t = A \cdot (1/t) + B \quad (5)$$

件下で一定となる因子をまとめると、式 (4) になる。 k_1, k_2 は装置に関する定数である。さらにある一つの試料について考えると温度一定の条件下では ρ, η が一定であるから、式 (5) の関係が成立する。 A, B はそれぞれの試料に関し決まる定数であるが、特に B は試料の η の関数であり、 ρ の影響は受けないことになる。

そこで前述の粘性校正液を用いて、本研究装置に関する $\Delta W \cdot t - 1/t$ プロットを作製し、式 (5) のような直線関係が成立することを確認した。Fig. 3 に、このようにして得られた直線の B の値と η の関係を示した。図より明らかなように B と η の間には直線関係が成立しており、その関係式として式 (6) が得られた。式 (6) は、式 (4) と式

$$B = 0.00943\eta - 0.00453 = 0.00943(\eta - 0.480) \quad (6)$$

Fig.3 Relation between viscosity coefficient, η , and B at standard oils of known viscosity.

B : Constant in eq. (5), $\eta = A \cdot (1/t) + B$.

(5)の対比から予想された $B = k \cdot \eta$ (k : 定数) の関係とは異なるが, 式(6)中の最右辺に示したように $B = k(\eta - k^*)$ の形に整理できる。 k^* に相当する項は, 天秤の摩擦, ビームの慣性, また天秤に対する空気抵抗などの寄与が現われたものと考えられ, $(\eta - k^*)$ が本装置における見掛けの粘性係数に相当する。

本測定においては, 各試料融体について種々の ΔW に対する t の値を測定し, $\Delta W \cdot t - 1/t$ プロットを作製することによって B の値を求め, 式(6)を変形した次の式(6')に代入して

$$\eta = 106B + 0.480 \quad (6')$$

η を得る方法を採用した。

試料融体の ρ は粘性校正液のその 3~4 倍と考えられる。粘性校正液に関して求められた式(6), (6')を試料融体に適用する場合に, このような ρ の相異の影響は少ないと考えた。これは以下の理由による。 $\Delta W \cdot t - 1/t$ プロットが式(5)の直線関係を示す範囲では, 式(3)の Oseen の近似式が成立していると考えられ, 傾き A は ρ の影響を受けるが, 切片 B は η のみの関数となることは先に述べた。Fig.3の結果は, B の値が, 少なくとも粘性校正液の ρ の変化に関係なく η のみで整理できることを示している。これと同様の結果は, さらに広範囲にわたる ρ をもった試料に対する荻野らの測定においても示されている⁽⁵⁾。また後述するように, 本方法による測定結果を用いて得た粘性流動の活性化エネルギーは, 従来の方法による報告と, 比較可能な試料組成の範囲内ではよい一致を示していた。

測定に当って, 測温は Fig.1 に示したようにルツボ直下に設定した Pt-Pt13%Rh 熱電対によって行った。なお, 炉内の $\pm 3^\circ\text{C}$ の均熱部は 60 mm あった。測定温度は 950~1270°C の範囲であり, 漸次降温させて行った。

2. 試料

測定した試料は PbO-SiO₂, PbO-CaO-SiO₂, PbO-BaO-SiO₂, PbO-MgO-SiO₂, PbO-NiO-SiO₂, PbO-CoO-SiO₂ の

各系で, メタシリケート組成 ($X_{\text{SiO}_2} = 0.500$) である。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る。BaO, CaO は炭酸塩を試料原料とした。CaO に関しては, 試料調製後の融体中に残留する CO₂ 気泡の影響をなるべく除くため, 炭酸塩の形で秤量後, 熱天秤を用いて, 重量減少を確認しつつ 1000°C で加熱し, CO₂ を予め解離除去させてから試料の溶解調製に供した。SiO₂ と MgO は予め 1000°C 以上で 24 h 以上加熱脱水したものを, 熱天秤を用いて約 950°C に加熱して秤量した。PbO, NiO, CoO は約 200°C で乾燥保存したものを秤量し用いた。試料調製に当っては, 各粉末をよく混合した後溶解し, 1300°C で 5~10 h 保持し攪拌を繰返して融体の均一化をはかった。また PbO の蒸発量が他成分に比べると圧倒的に大きいため, 試料調製時また測定時の試料重量の減少は, 事実上すべて PbO の蒸発によると判断される。そこで試料調製保持後の試料重量を測定することによって蒸発量をチェックし, 粘性測定中の試料組成を PbO に関して $\pm 0.1 \text{ mol}\%$ の範囲で一定に保つようにした。

III. 結 果

1. PbO-SiO₂ 2 元系

基本系である PbO-SiO₂ ($X_{\text{SiO}_2} = 0.500$) 2 元系の結果を $\log \eta$ と $1/T$ (T : 絶対温度) との関係, いわゆるアレニウスプロットとして Fig.4 に示した。これによると 950~1250°C の広い温度範囲では, アレニウス型の直線関係は成立していない。これは, 既に報告されている結果と同一の傾向である⁽⁶⁾⁽⁷⁾。このような場合粘性流動の活性化エネルギー E_η を直接に求めることはできない。そこで従来行われている方法に従って, 温度範囲を狭く取り $\log \eta$ は $1/T$ に対して大略直線関係を示すものとみなして図式的に E_η を計算した。それによると 1000°C における E_η の値

Fig.4 Temperature dependence of viscosity coefficient, η in PbO-SiO₂ ($X_{\text{SiO}_2} = 0.500$) melts.

は, 110 kJ/mol となり, 従来の例えば江島らの値⁽⁶⁾とよい一致を示した。

2. PbO-MO-SiO₂ 3 元系

Fig.5,6 に各 3 元系について $\log \eta$ と MO 含有量との関係を示した。Fig.5 がアルカリ土類金属酸化物を含む系であり, Fig.6 が遷移金属酸化物を含む系である。Fig.5 によると CaO を含む系では, CaO 含有量の増加とともに, η は著しく増加している。しかし CaO 含有量がさらに増すと η の増加は頭打ちになり, さらには減少傾向に転じている。MgO を含む系の η は, 測定組成範囲内では, MgO 含有量の増加とともに増している。このような η の増加傾向は, 同じ系の 1250°C に関する河原らの報告においても

Fig.5 Viscosity coefficient, η , of PbO-MO-SiO₂ ($X_{\text{SiO}_2}=0.500$) melts (MO: CaO, MgO, and BaO)

Fig.6 Viscosity coefficient, η , of PbO-MO-SiO₂ ($X_{\text{SiO}_2}=0.500$) melts. (MO: NiO and CoO)

示されている⁽⁸⁾。図によれば BaO を含む系では, $X_{\text{BaO}} \leq 0.05$ の範囲で η がほとんど増加しておらず, CaO や MgO 系とは異った挙動を示している。

Fig.6 によると CoO を含む系の η は, $X_{\text{CoO}}=0.03$ では, PbO-SiO₂ 2 元系の場合と同一かむしろ減少している。減少傾向は高温ほど明確である。 X_{CoO} が 0.03 以上になると η は増加傾向に転じている。NiO を含む系の測定は, $X_{\text{NiO}} \leq 0.05$ の範囲に限られた。これは, 測定中の白金球のつり線の耐用時間の問題が主な原因であった。このような狭い組成範囲に多くの測定点を設定したために, Fig.6 ではプロットのバラつきが強調されているが, 測定組成範囲内では, NiO 量の増加に伴って η は減少することが, 高温になるほど明確に示されている。

各 3 元系のアレニウスプロットは, アレニウス型の関係を示さなかった。そこで前述の PbO-SiO₂ 2 元系の場合と同様にして E_η を求めた。1100~1250°C における各 3 元系の E_η と MO 含有量との関係を Fig.7,8 に示した。Fig.7

Fig.7 Activation energy for viscous flow, E_η , in PbO-MO-SiO₂ ($X_{\text{SiO}_2}=0.500$) melts at 1150°C. (MO: CaO, MgO, and BaO)

Fig.8 Activation energy for viscous flow, E_η , in PbO-MO-SiO₂ ($X_{\text{SiO}_2}=0.500$) melts at 1150°C. (MO: NiO and CoO)

がアルカリ土類金属酸化物を含む系の結果であり, Fig.8 が遷移金属酸化物を含む系の結果である. Fig.7 において示されるように, CaO を含む系の E_η は, CaO 含有量の増加にともなって当初増加し, $x_{\text{CaO}}=0.09$ を境に減少傾向に転じた. BaO を含む系の E_η は, BaO 含有量が増すに従って当初増加し, その後はほぼ一定値を保った. MgO を含む系の E_η は, $x_{\text{MgO}}=0.03$ 程度までは PbO-SiO₂ 2 元系のそれと変らず, さらに MgO 含有量が増すと減少した. Fig.7 に示したアルカリ土類金属酸化物を含む 3 系の E_η の挙動を比較すると, E_η - x_{MO} 曲線において, E_η が最大値を呈する x_{MO} の値は, MgO, CaO, BaO の順で大きくなったと考えることも可能である.

Fig.8 に示されているように, NiO を含む系では $x_{\text{NiO}}=0.04$ 程度までは, E_η は PbO-SiO₂ 2 元系の値と変らず, さらに NiO 含有量が増すと, E_η が急上昇した. CoO を含む系の E_η と x_{CoO} の関係は, NiO 系の場合とよく類似していたが, E_η が上昇傾向に転ずる x_{CoO} の値は, NiO 系の場合のそれより小さい.

IV. 考 察

1. η および E_η と PbO の活量との関係

珪酸塩融体中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 η あるいは E_η 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⁽¹⁸⁾. これは従来より行われてきた第 1 近似と言うべき仮定である. 粘性流動に対する他の因子としては, シリケート陰イオンの形状, 融体中の自由空間の大きさ, また陽イオン-酸素間の attraction などが考えられる. 以後の検討は, 主としてこの第 1 近似に基づいて進めるが, シリケート陰イオンの形状および融体中の自由空間の大きさの影響については, それぞれの試料系に関する検討の際に, 現在報告されている知見をもとに考慮していくことにする. またアルカリ土類金属酸化物の 2 元系珪酸塩での E_η は, 陽イオン半径の相違にもかかわらず, 同一組成に対して同一値を示すことが報告されている⁽¹⁹⁾. これを考慮して, 陽イオン-酸素間の attraction の影響については, 今回のように Pb²⁺ を, 同じ 2 価の別の陽イオンで置換する場合には, 大きな効果を及ぼさないものと考えた.

後の 2. (6) で各試料系についての推定結果をまとめて検討するが, そこで以上のような第 1 近似を中心に行った推定の妥当性について述べる. しかしながらこの問題については現状においては断定的な結論を下すことは不可能である. 推定はあくまで定性的な範囲にとどめることにする.

以上のような考え方に基づいて, 本研究において得られた PbO-MO-SiO₂ 3 元系の η および E_η の挙動から, 各試料融体のシリケート陰イオンの大きさの変化を定性的であるが推定することができる. しかしこの場合, その原因と

なったと考えられる PbO と MO の塩基としての挙動の変化については推定できない.

PbO-SiO₂ 2 元系の一部を MO で置換したことによって生じるシリケート陰イオンの大きさの変化は, 特に MO 量が少ない場合は, MO の塩基としての効果を示すと考えてよいであろうが, これは 3 元系での PbO の塩基としての効果が, PbO-SiO₂ 2 元系のそれと変わらないと仮定しているわけである.

粘性挙動から推定されるシリケート陰イオンの大きさの変化を, 同一系の PbO の活量と対比させることによって, PbO や MO の塩基としての挙動を推測することが可能であることを, 著者らは前報で示した⁽¹⁾⁽²⁾. その考え方の概略は次の通りである.

η および E_η を PbO の活量と関係づけるに当って, 珪酸塩融体に関する random network モデルを適用し, 珪酸塩中の成分の活量などの定量的な取扱いは, 横川らの方法⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾を用いることにする.

PbO-MO-SiO₂ 3 元系珪酸塩融体中の 3 種類の酸素の間の次の式(7)の反応の平衡定数を $\bar{K}$ とする.

著者らの検討によれば $\bar{K}$ は, PbO-MO-SiO₂ 3 元系の場合には, 式(8)のように表わせる.

$$\ln \bar{K} = x_{\text{PbO-SiO}_2} \cdot \ln K'_{\text{PbO}} + x_{\text{MO-SiO}_2} \cdot \ln K'_{\text{MO}} \quad (8)$$

ここで $x_{\text{PbO-SiO}_2}, x_{\text{MO-SiO}_2}$ は PbO-MO-SiO₂ ($x_{\text{SiO}_2}=0.500$) 3 元系を PbO-SiO₂-MO-SiO₂ 擬 2 元系とみた場合の両成分のモル分率である. $K'_{\text{PbO}}, K'_{\text{MO}}$ は 3 元系融体中での PbO-SiO₂ および MO-SiO₂ 両 2 元系の式(7)の反応に関する見掛けの平衡定数であり, 3 元系融体の組成によって変化すると考えられる. また $K'_{\text{PbO}}, K'_{\text{MO}}$ の大きさは, 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示している. $K'_{\text{MO}}, K'_{\text{PbO}}$ の値が小さいほど高塩基である. 以上のように定義される $\bar{K}, K'_{\text{MO}}, K'_{\text{PbO}}$ を用いて 3 元系融体中の O^0 の濃度 N_{O^0} と a_{PbO} は次のように表せられる.

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

$$\ln a_{\text{PbO}} = \ln \{ [(2-x)/x]^{1/2} \cdot (1-r'/2x) \cdot x_{\text{PbO-SiO}_2} \} + (r'/2) (x_{\text{MO-SiO}_2}/x) \cdot \ln (K'_{\text{PbO}}/K'_{\text{MO}}) \quad (10)$$

ただし $x = x_{\text{PbO}} + x_{\text{MO}}$ であり, r' は次の式(11)により $\bar{K}$ と x によって決定される.

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

式(7)~(11)から, $N_{\text{O}^0}, a_{\text{PbO}}$ はともに $K'_{\text{PbO}}, K'_{\text{MO}}$ と組成によって決まることが明らかである. 逆に言えば a_{PbO} と N_{O^0} が知られていれば K'_{PbO} と K'_{MO} が決定できる. すなわち 3 元系融体中での PbO と MO の塩基としての挙動が推定できることになる.

ところで N_{O^0} の変化は, 融体中のシリケート陰イオンの平均的大きさの変化に対応していると考えられる. したがって融体の η あるいは E_η の組成変化は, N_{O^0} の組成変化を定性的であるが示していると考えられる.

粘性測定を行った各3元系に対する PbO の活量の測定結果を Fig.9 に引用した⁽¹⁾。図には PbO-SiO₂ ($X_{\text{SiO}_2}=0.500$) 中の PbO の活量に対する3元系の PbO の活量の比が示されている。なお図中に示した鎖線を仮に基準活量線と呼ぶことにするが、これは式(10)において $K'_{\text{PbO}}=K'_{\text{MO}}$ と考え、しかもこれらが PbO-SiO₂ ($X_{\text{SiO}_2}=0.500$) での値と変わらないと仮定した場合の活量線である。

Fig.9 Activity of PbO in the PbO-MO-SiO₂ systems ($X_{\text{SiO}_2}=0.500$) at 1200°C⁽¹⁾. ---: Reference activity line, $a_{\text{PbO}}=X_{\text{PbO}}/(X_{\text{PbO}}+X_{\text{MO}})$.

2. 3元系における塩基性酸化物の挙動

PbO-MO-SiO₂ 3元系の η および E_T と a_{PbO} のデータから、PbO と MO の塩基としての挙動を推定する方法は、既に述べたように前報⁽¹⁾に詳しいので、ここでは今回新たに精度を向上させて得られた η と E_T の結果を用いて導き出される推定結果に重点を置いて報告する。

(1) PbO-CaO-SiO₂ 系

Fig.5 と Fig.7 の比較から明らかなように、CaO 系における η と E_T の組成変化は、CaO 量の増加にともなって $X_{\text{CaO}}=0.09$ まで増加し、その後一定値を保つか減少に転じるというほぼ類似した傾向を示している。これらより、CaO 系におけるシリケート陰イオンは、CaO 量の増加にともなって $X_{\text{CaO}}=0.09$ 程度までは重合が進行し、 X_{CaO} がさらに増すと崩壊に転ずると考えられる。このような推定結果を用いて行った PbO-CaO-SiO₂ 系に関する検討例を Fig.10, 11 に示した。

前述の式(10), (11)において K'_{CaO} の値を仮定すると、CaO 系において実測された a_{PbO} の値を与えるような K'_{PbO} を求めることができる。この結果を、 K'_{CaO} の仮定値をパラメータとして示したのが Fig.10 の鎖線である。さらに Fig.10 を前述の式(8), (9)を用いて $N_{\text{O}^{\bullet}}$ と X_{CaO} の関係に換算したのが Fig.11 の鎖線である。Fig.11 中の実線は、上述のように推定されるシリケート陰イオンの大きさの組成変化に相当する $N_{\text{O}^{\bullet}}$ の挙動の一例を示している。図中の実線と鎖線を比較することによって、パラメー

Fig.10 Dependence of $\ln K'_{\text{PbO}}$ on the compositions of CaO in the system PbO-CaO-SiO₂ ($X_{\text{SiO}_2}=0.500$). The dotted lines are obtained from the activity curve shown in Fig.9. The solid line shows a possible change in K'_{PbO} .

Fig.11 Dependence of the concentration of double-bonded oxygen, $N_{\text{O}^{\bullet}}$, on the compositions of CaO in the system PbO-CaO-SiO₂ ($X_{\text{SiO}_2}=0.500$). The dotted lines correspond with the dotted lines shown in the Fig.10. A possible change in $N_{\text{O}^{\bullet}}$ is shown by the solid line.

タとした K'_{CaO} の組成変化が知られる。さらに Fig.10 からこれに対応する K'_{PbO} の組成変化が読み取れる。その一例を Fig.10 中に実線で示した。

以上のようにして、測定組成範囲内では CaO が、CaO-SiO₂ 2元系の場合よりはるかに弱い塩基として、しかも PbO-SiO₂ 2元系の PbO よりも弱い塩基として挙動していると推定される。また $X_{\text{CaO}} > 0.09$ の範囲になると CaO が 2元系珪酸塩本来の強い塩基としての挙動を回復しはじめる傾向が見られることも推定される。この3元系における PbO の挙動は、その一例を Fig.10 の実線で示したよう

に, $x_{\text{CaO}} \leq 0.05$ では PbO-SiO₂ 系の場合と変わらず, その後 $x_{\text{CaO}} = 0.10$ 程度までは増加し次いで減少傾向に変ると推定される. しかし K'_{PbO} の値の PbO-SiO₂ 2 元系の値からの変動は, CaO の場合と比較すると, 非常にわずかであった. これは PbO 量が CaO 量に比してかなり多いことを考えるとうなづける.

(2) PbO-MgO-SiO₂ 系

Fig.5 と Fig.7 を比較すると, MgO を含む系における η は MgO 量の増加にともなう増しているのに対し, E_{η} は少なくとも $x_{\text{MgO}} = 0.03$ 程度までは一定値を保った後, MgO 量の増加にともなう減少し, 同一傾向を示していない. η が増加し E_{η} が減少する現象は, 本研究と同様に PbO-SiO₂ ($x_{\text{SiO}_2} = 0.500$) 2 元系の PbO の一部を Na₂O で置換した 3 元系 ($x_{\text{Na}_2\text{O}} \leq 0.10$) で見られる⁽¹⁴⁾. 同じく K₂O で置換した 3 元系 ($x_{\text{K}_2\text{O}} \leq 0.10$) にも類似の傾向が見られる⁽¹⁵⁾. 日野らはその原因を PbO-SiO₂ 系で存在する環状シリケート陰イオンが, Na₂O や K₂O の添加により長い鎖状構造物に変化するためと説明している⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾. また本研究と同様に PbO-MgO-SiO₂ 系の η が, MgO 量の増加にともなう増加することを示した河原らは, その原因を酸素 4 配位した Mg²⁺ の存在によるシリケート陰イオンの重合の進行(または Mg²⁺ 独自の network の存在)に求めている⁽⁸⁾. これらのことを考慮すると, 今回の結果は少なくとも, MgO による PbO の置換によって, シリケート陰イオンの崩壊が進行しなかったことを示していると考えてよいと思われる.

以上のような推定結果をこれまでと同様に Fig.9 の a_{PbO} 曲線と組合せて検討することによって, $x_{\text{MgO}} \leq 0.09$ の範囲で MgO は 2 元系珪酸塩本来の場合より弱い, PbO と同程度の塩基として働いていると考えられた.

(3) PbO-BaO-SiO₂ 系

BaO を含む系の η と E_{η} の組成変化も Fig.5 と Fig.7 を詳細に比較すると同一傾向を呈していない. すなわち E_{η} は, CaO 系の場合と同様に, BaO 量の増加にともなう当初増加し, その後はほぼ一定値を呈するのに対し, η は当初 PbO-SiO₂ 系と変らぬ値を保った ($x_{\text{BaO}} \leq 0.05$) 後増加した. しかしながら E_{η} と η のどちらの挙動も, BaO による PbO の置換によって, 少なくともシリケート陰イオンの崩壊が進行しなかったことを示していると考えられる. この結果と Fig.9 の a_{PbO} 曲線を組合せた検討により, $x_{\text{BaO}} \leq 0.10$ の範囲内で BaO は, PbO と同程度またはそれ以上に弱い塩基として挙動すると推定された.

ところで, 本研究の対象とした 3 元系の中で, PbO-BaO-SiO₂ 系のみは状態図が知られている. そこで粘性挙動と状態図の関係を融体の自由体積の面から検討しておく. これまで考察に用いてきた粘性流動の見掛けの活性化エネルギー E_{η} は, 式(12)のアレニウス則にあてはめて求めたも

$$\eta = A \exp(E_{\eta}/RT) \quad (12)$$

のであった. ここでは自由体積の項を明確にするために, 式(13)の

$$\eta = A' \exp(E^*/RT + \lambda V_0/V_f) \quad (13)$$

Macedo らのモデルを用いる⁽¹⁶⁾. ここで E^* は活性化エネルギー, V_0 は流動単位の体積, V_f は自由体積, A' と λ は定数である. PbO-SiO₂-BaO-SiO₂ 擬 2 元系の状態図によると, BaO-SiO₂ 3 mol% 付近に共晶点がある. PbO-SiO₂ から BaO-SiO₂ が増すにしたがって液相線は約 760 °C から共晶点まで 40 °C 程度低下し, その後上昇して BaO-SiO₂ 10 mol% 付近では約 800 °C に達する. 今回の粘性測定は 1100 °C 以上の一定温度ごとになされたが, 各融体の液相線からの温度差を考えると, V_f は共晶点組成で最大になる. 式(13)によれば今回の η の挙動は, このような V_f の変化を反映していると考えられることも可能である. この場合シリケート陰イオンの大きさを反映すると考えられる E^* や V_0 がほぼ一定であったことになり, BaO による PbO の置換によって, 少なくともシリケート陰イオンの崩壊が進行しないと考えた, 先の推論と矛盾しない.

(4) PbO-NiO-SiO₂ 系

Fig.6, 8 によると $x_{\text{NiO}} < 0.05$ の範囲では, η , E_{η} がともに一定か低下傾向を示している. これよりこの組成範囲では, シリケート陰イオンの崩壊の程度は PbO-SiO₂ 2 元系の場合と同一か, むしろ進行していると考えられる. これまでと同様の a_{PbO} 曲線と組合せた検討によれば, このどちらの場合でも K'_{NiO} が NiO-SiO₂ 2 元系の値より低下したことに対応し, NiO は NiO-SiO₂ 系の場合と異なり強い塩基として働いていると推定された. この間の K'_{PbO} は 2 元系の値をほぼ維持するか, わずか上昇する程度であり大きな変化はないと推定された.

Fig.8 によると, $x_{\text{NiO}} = 0.05$ 近傍で E_{η} が急上昇している. これをシリケート陰イオンの重合の進行を示すものと考えて上述と同様の検討を行うと, これは x_{NiO} が増すとともに K'_{NiO} の値が 2 元系本来の値へ上昇していくことに相当する. このような傾向は, Fig.9 に示した NiO 系の a_{PbO} と基準活量線との関係から考えても予想されることである. ただし Fig.6 に示した η の組成変化には, このような傾向に相当する η の変化が $x_{\text{NiO}} = 0.05$ までの範囲内で現れていない. したがって K'_{NiO} が上昇に転ずる x_{NiO} の値については断定はできない.

(5) PbO-CoO-SiO₂ 系

Fig.6, 8 から明らかなように, η および E_{η} の組成変化は一致して, $x_{\text{CoO}} = 0.03$ まではシリケート陰イオンの崩壊が PbO-SiO₂ 2 元系の場合と同程度かやや進行し, $x_{\text{CoO}} > 0.03$ では逆にシリケート陰イオンの重合が生じることを示している. Fig.9 における a_{PbO} 曲線と組合せた検討によると, $x_{\text{CoO}} \leq 0.03$ では K'_{CoO} が 2 元系珪酸塩本来の場合よりやや低下し, $x_{\text{CoO}} > 0.03$ では K'_{CoO} の値が上昇するようになると推定された. このような K'_{CoO} の挙動は,

先の K'_{NiO} のそれと類似しているが、 χ_{CaO} の低い範囲での K'_{CoO} の低下は、 K'_{NiO} の場合は顕著ではない。この相異は Fig. 9 における α_{PbO} 曲線の相異に対応している。これは各 2 元系珪酸塩において $K'_{\text{PbO}} < K'_{\text{CoO}} < K'_{\text{NiO}}$ の関係があり、2 元系における PbO と CoO の塩基度の差が、PbO と NiO の場合よりも小さいことに原因があるとも考えられる。

(6) 塩基性酸化物の挙動の推定結果の検討

これまでの各 3 元系の推定結果をまとめると、まず 2 元系珪酸塩での塩基度が、PbO-SiO₂ 系より高いアルカリ土類金属酸化物 CaO, MgO, BaO が、PbO-SiO₂ 系の少量の PbO と置換して、3 元系において多量の PbO と共存した場合、これらの酸化物は、PbO と同程度かそれ以上に弱い塩基として挙動すると言える。また 2 元系珪酸塩での塩基度が、PbO-SiO₂ 系より低い遷移金属酸化物 NiO, CoO が、同様に 3 元系において多量の PbO と共存した場合には、これらの酸化物は 2 元系珪酸塩の時より強い塩基として挙動すると言える。このようなアルカリ土類また遷移金属酸化物の挙動は、それらの 2 元系珪酸塩と PbO-SiO₂ との塩基度の比較から予想されるものと丁度逆の傾向を示す点で、見掛上の共通性を持つことになる。

本研究と同一組成の PbO-NiO-SiO₂ 系のモル容積は、PbO-SiO₂ 系に比して増加した⁽²⁾。これはシリケート陰イオンの崩壊が進行し oxygen density が減少したためだと結論づけられており⁽²⁾、今回の結果と一致している。さらに、浜松らの CaO-NiO-SiO₂ ($\chi_{\text{SiO}_2}=0.500$) 系の低 NiO 組成での η に関する報告⁽¹¹⁾、また Lee ら⁽¹³⁾ の CaO-FeO-SiO₂ ($\chi_{\text{SiO}_2}=0.500$) 系の低 FeO 組成でのモル容積データに対する著者らの検討結果⁽¹⁾はどちらも、2 元系珪酸塩における塩基度の高い CaO と、塩基度の低い NiO, FeO との組合せで、今回と同様に、CaO-SiO₂ 系の場合よりシリケート陰イオンの崩壊が進行する現象が生じていることを示している。今回の結果は、NiO と FeO に加えて CoO も同種の現象を呈することを見出したことになる。

なお柳ヶ瀬らは、最近の報告で NiO のこのような挙動は、共存する Ni₂O₃ の影響で、これが陽イオンのに挙動し NiO 単独の場合より塩基としての作用を大きくするためと述べている⁽¹⁷⁾。もしこの説明が妥当ならば、今回の CoO の挙動も説明できる。しかしながら今回のアルカリ土類金属酸化物の挙動に関しては、全く異った機構を考えねばならない。IV. 2. (2) で述べたように MgO については酸素 4 配位の Mg²⁺ の存在が考えられるが、CaO や BaO については陽イオンの大きさを考慮すると同様の説明は無理である。したがってこれらの酸化物を含む系については、今後さらに詳細な研究が必要だと思われる。すなわち E_η や η の組成変化をシリケート陰イオンの大きさの変化の反映とした仮定の妥当性や、今回は触れなかった PbO の同極結合の存在などに関する検討が必要だと考えられる。

V. 結 言

PbO-SiO₂ ($\chi_{\text{SiO}_2}=0.500$) 系の PbO の一部を CaO, BaO, MgO, NiO, CoO で置換した 3 元系融体の 950~1250°C における粘性測定を、球体引上げおよび落下法に Oseen の近似式を適用した測定法を用いて行い以下の結果を得た。

(1) CaO, MgO を含む 3 元系の η (粘性係数) はこれらの酸化物の含有量の増加とともに $\chi_{\text{CaO, MgO}}$ が 0.10 までは増加した。さらに CaO 量を増した組成の測定によると、 χ_{CaO} が 0.10 を越えると η の増加傾向が鈍化することが知られた。

(2) BaO, CoO を含む系の η は、 $\chi_{\text{BaO, CoO}}$ が 0.05 まではほぼ一定値を保ち、さらに $\chi_{\text{BaO, CoO}}$ が増すと増加傾向を示した。

(3) NiO を含む系の η は、 χ_{NiO} が 0.05 までは一定値を保つか、あるいは低下した。 η の低下傾向は高温ほど明確であった。

(4) CaO を含む系の E_η (粘性流動の活性化エネルギー) は、CaO 量の増加にともなって χ_{CaO} が 0.10 程度までは増加し、その後減少に転じた。BaO を含む系の E_η は、 $\chi_{\text{BaO}} \leq 0.10$ の範囲において CaO の場合と類似の傾向を示した。

(5) MgO を含む系の E_η は $\chi_{\text{MgO}} \leq 0.03$ では一定値を保ち、さらに MgO が増すと減少した。

(6) CoO を含む系では、 χ_{CoO} が 0.03 までは E_η は一定値を呈し、これを越えて CoO が増すと E_η は急上昇した。NiO を含む系においても E_η は、 $\chi_{\text{NiO}} \leq 0.04$ の範囲で一定であり、さらに NiO が増すと急上昇した。

以上の結果が、融体中のシリケート陰イオンの重合の程度を反映していると仮定し、random network モデルに基づいて同一系の PbO の活量と関連させて検討し以下の結論を得た。

(7) 少量の遷移金属酸化物 NiO ($\chi_{\text{NiO}} \leq 0.04$) や CoO ($\chi_{\text{CoO}} \leq 0.03$) が、メタシリケート組成の珪酸塩中で多量の PbO と共存した場合、これらの酸化物はその 2 元系珪酸塩の場合よりはるかに強い塩基として働くことが知られた。

(8) 少量のアルカリ土類金属酸化物 CaO ($\chi_{\text{CaO}} \leq 0.10$)、MgO ($\chi_{\text{MgO}} \leq 0.09$) や BaO ($\chi_{\text{BaO}} \leq 0.10$) がメタシリケート組成の珪酸塩中で多量の PbO と共存した場合には、これらの酸化物はその 2 元系珪酸塩の場合と異なり、PbO と同程度か、さらに弱い塩基として働くかと推定された。

(9) 高濃度まで測定を行った CoO および CaO の場合には、その含有量が増すと、これらの酸化物はそれぞれの 2 元系珪酸塩本来の塩基度へと復帰していく傾向のあることが知られた。NiO についても、 E_η の測定値を用いた検討では同様の傾向が推定された。

最後に本研究の遂行に協力を頂いた早稲田大学大学院生 高野喜一氏、同大学学生 杉山喜久雄氏、同大学大学院生 山田 聡氏に深く感謝致します。

文 献

- (1) 大内義昭, 加藤栄一: 日本金属学会誌, **41**(1977), 855.
- (2) 大内義昭, 吉田俊明, 加藤栄一: *ibid.*, **41**(1977), 865.
- (3) 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.
- (4) 例えば川田裕郎: 粘度, 計量管理協会編, コロナ社, (1976), 72.
- (5) 荻野和巳, 西脇 醇: 学振 140 委提出資料, 140 委-59(1977), 昭和52年12月.
- (6) 江島辰彦, 亀田満雄: 日本金属学会誌, **31**(1967), 120.
- (7) 柳ヶ瀬 勉, 杉之原幸夫: 九州鉱山学会誌, **29**(1962), 76.
- (8) 河原正泰, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉: 鉄と鋼, **64**(1978), S-137.
- (9) 横川敏雄, 丹羽貴知蔵: *Trans. JIM*, **10**(1969), 3.
- (10) 横川敏雄, 丹羽貴知蔵: *ibid.*, **10**(1969), 81.
- (11) 浜松 尚, 河原正泰, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉: 第11会溶融塩化学討論会講演要旨, (1977), 43.
- (12) 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉, 伊藤 尚: *Trans. JIM*, **3**(1962), 227.
- (13) Y.E.Lee and D.R.Gaskell: *Met. Trans*, **5**(1974), 853.
- (14) 日野光久, 江島辰彦, 亀田満雄: 日本金属学会誌, **32**(1968), 809.
- (15) 日野光久, 江島辰彦, 亀田満雄: *ibid.*, **33**(1969), 617.
- (16) P.B.Macedo and T.A.Litovitz: *J.Chem.Phys.*, **42**(1965), 139.
- (17) 柳ヶ瀬 勉, 森永健次: 学振 140 委提出資料, 140 委-75(1978), 昭和53年12月.
- (18) 例えば, 柳ヶ瀬 勉, 杉之原幸夫: 鉄と鋼, **57**(1971), 142.
- (19) J.O'M.Bockris and D.C.Lowe: *Proc. Roy. Soc., London*, **A 226**(1954), 423.