- (2) 鉄鋼基礎共同研究会再結晶部会：鉄鋼薄鋼板の再結晶及び集合組織 (I), (II), (1974).
- (3) 西山善次, 山本政一：日本金属学会誌, **12**(1948), No.6, 5.
- (4) W.C.Leslie: Trans. Met. Soc. AIME, **221**(1961), 752.
- (5) H. Hu : Trans. Met. Soc. AIME, **221**(1961), 130.
- (6) C.G.Dunn and P.K.Keh : J. Metals, **8**(1956), 1017.
- (7) J.L.Walter and W.R.Hibbard : Trans. Met. Soc. AIME, **212**(1958), 731.
- (8) C.G.Dunn : Acta Met., **2**(1954), 173.
- (9) C.G.Dunn : Trans. Met. Soc. AIME, **227**(1963), 1011.
- (10) Y. Taneda : J. J. Appl. Phys., **4**(1965), 16.
- (11) 速水哲博, 阿部光延, 小甲康二：日本金属学会講演概要, (1966・4月), 55.
- (12) M.Matsuo, S.Hayami and S.Nagashima : *Proceedings of International Conference on the Science and Technology of Iron and Steel*, Trans. ISIJ, (1971), Part II, 867.
- (13) G.Bassi : Z. Metallk., **51**(1960), 357.
- (14) D.McLean : *Grain Boundaries in Metals*, University Press Oxford, (1955), 170.
- (15) R.E.Hook and J.P.Hirth : Acta Met., **15**(1957), 535.
- (16) R.G.Aspden : Trans. Met. Soc. AIME, **215**(1959), 986.
- (17) 稲垣裕輔：鉄と鋼, **62**(1976), 1000.
- (18) M.F.Ashby : Phil. Mag., **14**(1966), 1157.
- (19) 速水哲博, 和田忠義, 小宮邦彦：日本金属学会講演概要, (1966・4月), 56.
- (20) J.D.Baird and J.M.Arrowsmith : J. Iron Steel Inst., **204**(1966), 240.
- (21) K.Gschwentner und F.Haesner : Z. Metallk., **56**(1965), 544.

Fe₂O₃ を含むスラグの粘度

角 田 成 夫* 三 森 隆**
森 永 健 次* 柳ヶ瀬 勉*

Shigeo Sumita, Takashi Mimori, Ken-ji Morinaga and Tsutomu Yanagase : Viscosity of Slag Melts Containing Fe₂O₃. Effects of Fe₂O₃ on the viscosity of silicate and ferrite slag melts have been studied in terms of the oxygen co-ordination number of Fe³⁺. Fe₂O₃ was amphoteric oxide like Al₂O₃ in these melts. Two parameters determining the behavior of Fe₂O₃ were proposed for these melts. One is the basicity of melts, and the other is the ratio of alkali (R₂O)-, alkaliearth(RO)-oxide/Fe₂O₃ as seen for Al₂O₃. The portion of Fe³⁺ (4-co-ordinated oxygen) like Si⁴⁺ was increasing with increasing the basicity and/or the alkali-, alkaliearth-oxide/Fe₂O₃ ratio.

In Na₂O-Fe₂O₃ and BaO-Fe₂O₃ systems, the maximum was observed in viscosity-composition curves at the composition corresponding to Na₂O or BaO/Fe₂O₃≒1. This could be explained by considering a change of the co-ordination number of Fe³⁺ with Fe₂O₃ content in the melts.

(Received July 30, 1979)

I. 緒 言

最近 SiO₂ の濃度が低い、もしくはほとんど含まないフェライト系スラグが、その脱硫、脱磷能力や粘性などの化学、物理的性質から賞用される傾向にある⁽¹⁾。これらフェライト系スラグ融体の広範囲な組成での粘度値は学問的ばかりでなく、実際操業の面においても興味深いものである。

著者らは先に、CaO-SiO₂系およびNa₂O-SiO₂系融体におけるFe₂O₃の挙動を電気伝導度⁽²⁾、密度⁽³⁾、同系ガラス

化試料のメスバウアースペクトル⁽⁴⁾、赤外線吸収スペクトル⁽⁵⁾の測定により考察した。その結果、Fe₂O₃は珪酸塩融体中で両性酸化物として挙動し、Fe³⁺は酸素4配位4面体(Fe³⁺_(tetr.))と酸素6配位8面体(Fe³⁺_(oct.))の双方の中心に位置することができると推定した。さらにFe³⁺_(tetr.)とFe³⁺_(oct.)の割合を決定する因子およびFe³⁺酸素錯陰イオンの形態についても検討を加え報告した⁽⁴⁾。

本研究においては、CaO-SiO₂-Fe₂O₃系、Na₂O-SiO₂-Fe₂O₃系の広範囲な組成での粘度とともに、R₂O-Fe₂O₃系、RO-Fe₂O₃系(R:アルカリ、アルカリ土類金属)の融

* 九州大学総合理工学研究科材料開発専攻(Department of Materials Science and Technology, Kyushu University, Fukuoka)

** 九州大学大学院。現在：旭硝子株式会社高砂工場(Graduate School, Kyushu University, Fukuoka. Present address: Takasago Works, Asahi Glass Co. Takasago)

体の粘度も測定し、 Fe_2O_3 の形態について考察を加えた。

なお Fe_2O_3 を含む融体の粘度については、Endell ら⁽⁶⁾ の研究があるが、 Fe_2O_3 の挙動を系統的に研究した例はない。

II. 試料および実験方法

試料作成用試薬として、アルカリ、アルカリ土類金属酸化物は特級炭酸塩を、 SiO_2 は一級石英砂、 Fe_2O_3 は特級試薬を用いた。これらの試薬を所定の組成に精秤し、乳鉢で混合した後、白金ルツボを用いて空气中で溶融搅拌後、水冷された白金皿に流し出したものを測定試料とした。

粘度測定法はルツボ回転法で、装置の詳細については、前報⁽⁷⁾に示した。測定はすべて空气中で行なった。

III. 実験結果

Fig.1, Fig.2 に、それぞれ $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系融体の $\text{SiO}_2=40\text{ mol}\%$ 一定の系列および $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系融体の $\text{SiO}_2=50\text{ mol}\%$ 一定の系列の $\ln \eta$ と $1/T$ の関係を示した。図から明らかなように、 CaO 系では CaO を Fe_2O_3 に置換し、 Fe_2O_3 の量が増加することによって粘度は低下した。一方、 Na_2O 系では、 Na_2O を Fe_2O_3 に置換すると、 Fe_2O_3 25 mol% まで粘度は上昇し、それ以上の Fe_2O_3 が

Fig.1 Dependence of viscosity on temperature in $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system. ($\text{SiO}_2=40\text{ mol}\%$ const.)

Fig.2 Dependence of viscosity on temperature in $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system. ($\text{SiO}_2=50\text{ mol}\%$ const.)

添加されると低下する傾向を示した。このことから、 Fe_2O_3 は CaO-SiO_2 系と、 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系では異った挙動をとることが推定される。また両系とも $\ln \eta$ と $1/T$ は、ほぼ直線関係を示し、勾配より求めた見かけの粘性の活性化エネルギー (E_v) の変化は全測定領域において、ほぼ粘性値の変化と対応し、 CaO 系では 25~180 kJ/mol、 Na_2O 系では 40~160 kJ/mol であった。

Fig.3 に測定値から近似的に求めた $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系の 1550°C における等粘度曲線を示す。粘度値は Fe_2O_3 の添加により低下するが、 Fe_2O_3 添加量が少量で、しかも高 SiO_2 領域では、 SiO_2 含量に支配され、 Fe_2O_3 量の増加により Fe_2O_3 含量に支配される傾向を示した。また、低 SiO_2 領域の粘度値には組成による大きな変化は見られなかった。

Fig.4 に $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系の 1400°C における等粘度曲線を示す。高 SiO_2 領域においては、 CaO 系と同様に粘度は SiO_2 含量に支配される。 SiO_2 60 mol% 以下の領域になると $\text{Na}_2\text{O/Fe}_2\text{O}_3=1$ の組成線上に屈曲が存在し、 Fe_2O_3 の挙動に変化があることを示している。すなわち、 $\text{Na}_2\text{O/Fe}_2\text{O}_3>1$ の領域では、粘度は Na_2O 含量によって支配される傾向を示し、 Fe_2O_3 は SiO_2 と同様に粘度を上昇させ

Fig.3 Iso-viscosity coefficient lines of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system.

Fig.4 Iso-viscosity coefficient lines of $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system.

る挙動をとる。一方 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1$ の領域では、粘度は Fe_2O_3 含量によって支配され、 Fe_2O_3 の添加によって粘度は低下している。この傾向は本系の等比電導度曲線⁽²⁾にも見られ、また Riebling⁽⁸⁾によって研究された $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系融体の粘度の組成変化と類似しており、 Fe_2O_3 と Al_2O_3 が同様の挙動をとることを暗示している。

次に Fe_2O_3 の粘度値に対する影響をみるために、各系列における粘度と Fe_2O_3 量の関係を図に示した。Fig. 5 に CaO/SiO_2 モル比、Fig. 6 に $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比を一定にし、 Fe_2O_3 を添加した系列の、それぞれの粘度と Fe_2O_3 添加量の関係を示した。CaO 系ではいずれの系列でも、粘度は Fe_2O_3 の添加により低下している。一方、 Na_2O 系においては、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1/2$ の系列は Fe_2O_3 添加により粘度は低下するが、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1/1$ の SiO_2 量が少ない系列では、 Fe_2O_3 30 mol% まで粘度は大きく変化せず、むしろ Fe_2O_3 約 20 mol% まで、粘度は増加する傾向を示した。以上のように CaO 系と Na_2O 系では、粘度におよぼす Fe_2O_3 の影響は異なっており、CaO- SiO_2 系と $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の塩基度の差によって Fe_2O_3 の挙動に変化があるものと推定される。

Fig. 5 Change in viscosity with Fe_2O_3 content in $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system. ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2/3, 1, 3/2$)

Fig. 6 Change in viscosity with Fe_2O_3 content in $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system. ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1/2, 1$)

Fig. 7, Fig. 8 にそれぞれ、CaO 系、 Na_2O 系での、 SiO_2 含量を一定にし、CaO, Na_2O を Fe_2O_3 で置換した系列の、 Fe_2O_3 添加量と粘度の関係を示した。Fig. 7 の CaO 系では CaO を Fe_2O_3 で置換することによって粘度は低下し、 Fe_2O_3 は CaO よりも粘度を低下させることを示している。一方、Fig. 8 の Na_2O 系では、 Na_2O を Fe_2O_3 で置換すると、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3 > 1$ では粘度は上昇し、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3 < 1$ では粘度は低下した。このことは $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3 > 1$ の領域において、 Fe_2O_3 は SiO_2 と同様に酸素錯陰イオンを構成し、粘度を上昇させていることを暗示している。このように Na_2O 系では、 Al_2O_3 ⁽⁸⁾ と同様に $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ の比によって Fe_2O_3 の挙動に変化がみられる。しかし、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1$ での変化は、 $\text{SiO}_2 = 60$ mol% 一定の系列では小さく、 SiO_2 量の少ない $\text{SiO}_2 = 40$ mol% 一定の系列では大きい。 Al_2O_3 ⁽⁸⁾ では $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比による粘度の変化は、 SiO_2 含量に左右されない傾向を示しているが、 Fe_2O_3 は $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ の比による粘度の変化割合は SiO_2 含量によって異なる傾向を示した。すなわち Fe_2O_3 は系の塩基度 (SiO_2 含量) によってもその挙動に変化があることを示している。

Fig. 7 Change in viscosity with Fe_2O_3 content in $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system. ($\text{SiO}_2 = 50, 40$ mol% const.)

Fig. 8 Change in viscosity with Fe_2O_3 content in $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ system. ($\text{SiO}_2 = 60, 50, 40$ mol% const.)

Fig.9, Fig.10 は SiO₂ 濃度の低い領域での粘度値を示したもので, CaO 系, Na₂O 系ともに SiO₂ の増加により粘度は上昇している。

次に SiO₂ を含まない R₂O-Fe₂O₃, RO-Fe₂O₃ 2 元系(R: アルカリ, アルカリ土類金属)の粘度の測定結果を示す。Fig.11 は CaO-Fe₂O₃ 2 元系の粘度と温度の関係である。

Fig.9 Change in viscosity with SiO₂ content. (CaO/Fe₂O₃=2/1,1/1,4/6)

Fig.10 Change in viscosity with SiO₂ content. (Na₂O/Fe₂O₃=6/4,1/1,4/6,3/7)

Fig.11 Dependence of viscosity on temperature in CaO-Fe₂O₃ system.

温度の上昇とともに粘度は低下しており, $\ln \eta$ と $1/T$ の関係をとると直線関係が成立していた。 $\ln \eta$ と $1/T$ から求めた見かけの粘性の活性化エネルギーは 70~80 kJ/mol であった。 CaO-Fe₂O₃ 系では CaO の増加とともに粘度は上昇している。 Fig.12 は Na₂O-Fe₂O₃ 2 元系の粘度と温度の関係である。 CaO 系と同様に求めた見かけの粘性の活性化エネルギーは 40~100 kJ/mol で, CaO 系よりは大きな変化を示した。 Na₂O 系では Na₂O=50 mol% までは Na₂O の増加により粘度は上昇しているが, それ以上 Na₂O が多くなると粘度は低下した。 このことは, Fig.2 に示した Na₂O-SiO₂-Fe₂O₃ 系の等粘度曲線の Na₂O/Fe₂O₃≒1 の組成線上における屈曲と対応している。 Fig.13 は他の

Fig.12 Dependence of viscosity on temperature in Na₂O-Fe₂O₃ system.

Fig.13 Dependence of viscosity on RO(R₂O) content. (R=Na,Ca,Sr,Ba)

アルカリ土類金属酸化物 BaO, SrO も含めて RO-Fe₂O₃, R₂O-Fe₂O₃ 2 元系融体の RO (R₂O) の含量と粘度の関係を示した。いずれの系も塩基性酸化物 RO, R₂O の増加により粘度は上昇する。このことは SiO₂ に塩基性酸化物を加えた時とは反対の挙動で興味深い傾向である。BaO-Fe₂O₃ 系, Na₂O-Fe₂O₃ 系は BaO, Na₂O がいずれも 55 mol% 付近に粘度の極大値を示す。CaO-Fe₂O₃, SrO-Fe₂O₃ 系もさらに多くの CaO, SrO を添加すると極大値をもつものと考えられる。またアルカリ土類金属酸化物の中で、そのイオン半径やイオン-酸素間引力から最も塩基性が強いと考えられる BaO 系が粘度値が高いのも興味ある挙動である。

IV. 考 察

以上の測定結果をもとに、既報の結果^{(2)~(4)}と合せて Fe₂O₃ の挙動を考察する。

1. Fe²⁺ の粘度への影響

測定はすべて空気中で行なったので、空気中の酸素分圧と平衡する Fe²⁺ が存在している。著者らは先に急冷ガラス化試料のメスバウアースペクトルの測定により、Fe²⁺ の存在領域を検討した⁽⁴⁾。その結果、本測定範囲では Fe²⁺ 存在割合は、SiO₂ が多い領域および Fe₂O₃ が少ない領域で多く、最高で 10 数% であった。粘度に対する Fe²⁺ の影響は電導度⁽²⁾と同様に、CaO-SiO₂ 系では SiO₂ 50 mol% 以上、Fe₂O₃ 10 mol% 以下、Na₂O-SiO₂ 系では SiO₂ 60 mol% 以上、Fe₂O₃ 5 mol% 以下の領域で存在すると考えられる。したがって Fig. 3 の CaO 系では、SiO₂ が多い組成域で、Fig. 4 の Na₂O 系では SiO₂ が多く Fe₂O₃ が 5 mol% 以下では Fe²⁺ の影響がある。それらの組成域では Fe²⁺ は FeO として、Na₂O と同様な塩基性酸化物として挙動し、粘度を低下させていると推定される。他の組成域では Fe³⁺ の形態の変化が粘度に影響している。

2. Fe³⁺ の形態と粘度の変化

著者らは先にスラグ融体中の Fe³⁺ の形態とその形態を決定する因子を考察し報告した⁽⁴⁾。スラグ融体中の Fe³⁺ は、酸素 4 配位 4 面体の中心に位置し、FeO₄⁵⁻ を単位とする酸素錯陰イオンを形成する Fe³⁺_(tetr.) と、酸素 6 配位 8 面体の中心に位置し、陽イオンとして挙動する Fe³⁺_(oct.) の双方の形態をとると考えられる。Fe³⁺_(oct.) の形態は Fe³⁺ 陽イオンではなく、いわば不完全解離の状態として FeO⁺ のような形態を推定した⁽⁴⁾⁽⁹⁾。すなわち、スラグ融体中の Fe³⁺ は FeO₄⁵⁻ (Fe³⁺_(tetr.)) と FeO⁺ (Fe³⁺_(oct.)) を構成単位として、その割合によって FeO₃³⁻ (Fe³⁺_(tetr.)/Fe³⁺_(oct.) = 2/1), Fe₂O₅⁴⁻ (Fe³⁺_(tetr.)/Fe³⁺_(oct.) = 1), FeO₂⁻ (Fe³⁺_(tetr.)/Fe³⁺_(oct.) = 1/2) などの形態をとると考えられる。Fe³⁺_(tetr.) と Fe³⁺_(oct.) の割合、すなわち Fe³⁺ の形態を決定する因子は、Fe₂O₃ が添加された系の塩基度と(塩基性酸化物)/Fe₂O₃ の比であり、Fe³⁺_(tetr.) は酸性として、

Fe³⁺_(oct.) は塩基性として挙動すると仮定すると、融体の電気伝導度⁽²⁾、密度⁽³⁾の変化を説明できた。以上のようなスラグ融体中での Fe₂O₃ の挙動をもとに、粘度の変化を考察する。Fig. 3~Fig. 6 に示すように、CaO-SiO₂ 系では Fe₂O₃ を添加すると粘度は低下するが、Na₂O-SiO₂ 系では Fe₂O₃ を添加すると、Na₂O/Fe₂O₃ > 1 の領域では、Fe₂O₃ は SiO₂ と同様に粘度を上昇させる傾向にある。特に Fig. 6 において Na₂O/SiO₂ = 1 に Fe₂O₃ を添加すると粘度はやや上昇する。この CaO 系と Na₂O 系における Fe₂O₃ の挙動は Fe₂O₃ が添加される系の塩基度からくる相異で、同じ Na₂O 系でも、Na₂O/SiO₂ = 1/2 では、Fe₂O₃ を添加すると粘度は減少しているが、塩基性が強くなる Na₂O/SiO₂ = 1 では反対の傾向を示している。

以上の結果から、Fe₂O₃ は TiO₂ と同様⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾に、添加された系の塩基度によって、その挙動が支配される。すなわち、添加された系が塩基であれば、Fe³⁺ は Fe³⁺_(tetr.) の存在割合が多くなり、Fe₂O₃ は酸性酸化物として挙動し、粘度を上昇させ、添加された系が酸性であれば、Fe³⁺ は Fe³⁺_(oct.) の存在割合が多くなり、Fe₂O₃ は塩基性酸化物として挙動し粘度を低下させる。CaO-SiO₂ 系よりも Na₂O-SiO₂ 系は塩基性が強いから、添加された Fe³⁺ は Fe³⁺_(tetr.) としての存在割合が多く、Fe₂O₃ は酸性酸化物として挙動し、粘度を上昇させる傾向にあり、Na₂O-SiO₂ 系でも塩基性の強い SiO₂ が少ない領域についてその挙動が強く現われているものと推定される。以上が Fe³⁺ の形態の塩基度による変化と粘度の変化についての考察である。

次に Fe³⁺ の形態を決定すると考えている(塩基性酸化物)/Fe₂O₃ の比と粘度の変化について考察する。Fe³⁺ は Al³⁺ と同様に酸素 4 配位 4 面体の中心に位置するためには、O²⁻ を 1 個と陽電荷を 1 個他から補充せねばならない⁽⁸⁾。すなわち、Fe³⁺ が Fe³⁺_(tetr.) をとり、錯陰イオンを形成するためには、酸素イオン供与酸化物(塩基性酸化物)の存在が必要となる。Fig. 4 および Fig. 6 に示したように、ともに Na₂O/Fe₂O₃ = 1 に粘度値の屈曲が見られる。CaO-SiO₂ 系では Na₂O-SiO₂ 系に比べて酸性で、添加された Fe³⁺ は大部分 Fe³⁺_(oct.) として存在するため、CaO/Fe₂O₃ の比の増加は Fe³⁺_(oct.) をさらに増加させるだけで、粘度の変化は現われてこない。しかし、Na₂O-SiO₂ 系の特に Na₂O が多い組成は強塩基性で、添加された Fe³⁺ は大部分が Fe³⁺_(tetr.) の形態をとり、粘度を上昇させるが、Na₂O/Fe₂O₃ = 1 の組成より Na₂O が少なくなると、上記の Al³⁺ の酸素配位数の変化⁽⁸⁾と同様に、Fe³⁺_(tetr.) をとる割合が少なくなり、粘度を低下させるものと推定される。

以上のように、先に報告⁽⁴⁾したスラグ融体中での Fe³⁺ の形態の変化によって、CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 系および Na₂O-SiO₂-Fe₂O₃ 系の粘度の変化を考察した。

次に、SiO₂ を含まないフェライト 2 元系スラグの粘性に

について考察する。Fig.13 に示すように、BaO-Fe₂O₃, SrO-Fe₂O₃, CaO-Fe₂O₃, Na₂O-Fe₂O₃ の各 2 元系スラグの粘度は 0.01~0.03 Pa·s の範囲 (1500°C) にあり、従来の SiO₂ を含むスラグよりも 1 桁粘度が低い。さらに BaO などの塩基性酸化物の添加により、SiO₂ 系スラグと異なり粘度が上昇している。このことは Fe³⁺ が BaO などの塩基性酸化物から O²⁻ と陽電荷 1 個を与えられ、Fe³⁺_(tetr.) の形態をとって、酸素錯陰イオンを形成しており、BaO などの塩基性酸化物の増加が Fe³⁺_(tetr.) としての Fe³⁺ の割合を多くしていることに起因すると推定される。BaO-Fe₂O₃ 系は Fe₂O₃ 30 mol% から 60 mol% までの範囲で、splat quenching によりガラス化した報告⁽¹²⁾があり、また著者らも Fe₂O₃-R₂O, RO のガラス化試料の赤外線吸収スペクトルを測定、報告⁽⁵⁾している。この事実からも、BaO-Fe₂O₃ 系などの 2 元系フェライトスラグ融体中には network former となる Fe³⁺ の錯陰イオンが存在していると推定される。BaO/Fe₂O₃≒1 で極大が見られるのは Al₂O₃ の挙動と同様⁽⁸⁾であり、CaO-Fe₂O₃, SrO-Fe₂O₃ 系も CaO, SrO 量を多くすると粘性は低下すると考えられるが、融点の関係で測定できなかった。またアルカリ土類金属酸化物で、BaO, SrO, CaO の順で粘度値が低くなるが、イオン半径から最も強塩基性と考えられる BaO が、より多くの O²⁻ を Fe³⁺ に提供することによって、Fe³⁺ 中の Fe³⁺_(tetr.) の割合を多くしているものと推定される。

V. 結 論

CaO-SiO₂-Fe₂O₃ 系, Na₂O-SiO₂-Fe₂O₃ 系融体および

CaO-Fe₂O₃ 系などの 2 元系融体の粘度の測定結果を Fe³⁺ の挙動から考察した。その結果 Fe³⁺ は Fe³⁺_(tetr.) と Fe³⁺_(oct.) の双方をとり、これらの割合を支配する因子は系の塩基度と(塩基性酸化物)/Fe₂O₃ の比と考えられる。Fe³⁺ が添加された系の塩基度が高くなると、Fe³⁺_(tetr.) の割合が多くなり、粘度を上昇させる傾向を示した。また(塩基性酸化物)/Fe₂O₃≒1 の組成で、Al₂O₃ と同様に粘度に屈曲が見られた。

文 献

- (1) 武田要一, 中沢重厚, 矢沢 彬: 日本鉱業会昭和 54 年研究業績発表講演会講演要旨集, p.281.
- (2) 森永健次, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **39**(1975), 1312.
- (3) 森永健次, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 九大工学集報, **48**(1975), 859.
- (4) 森永健次, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **40**(1976), 480.
- (5) 森永健次, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **40**(1976), 775.
- (6) K. Endell, *et al.*: Der. Dtsch. Keram. Ges., **20** (1939), 493.
- (7) 河原正泰, 森永健次, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **41**(1977), 1047.
- (8) E.F. Riebling: J. Amer. Ceram. Soc., **51**(1968), 143.
- (9) O.A. Esin: Zhur. Prikl. Khim., **21**(1948), 768.
- (10) 森永健次, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **38**(1974), 658.
- (11) 中村 崇, 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉: 日本金属学会誌, **39**(1975), 48.
- (12) P. Kanter and A. Revcolerschi: J. Mater. Sci., **8**(1973), 1359.