モル比 $M_2O_3(M=Al, Ga)/MeO > 1$ 組成領域における 珪酸塩中での M_2O_3 の挙動

溝 口 数 一* 前 村 浩一郎**
山 根 政 博* 杉之原 幸 夫*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 51, No. 3 (1987), pp. 201-207

Behaviour of M_2O_3 in Silicate Melts in the Composition Range of
Molar Ratio $M_2O_3/MeO > 1$

Kazuichi Mizoguchi*, Koichiro Maemura**
Masahiro Yamane* and Yukio Suginoara*

The viscosities of $Li_2O-SiO_2-Ga_2O_3$ and $BaO-SiO_2-Ga_2O_3$ melts were measured in order to clarify the behaviour of M_2O_3 in the composition range of molar ratio $M_2O_3/MeO > 1$, and the viscosity data on each gallosilicate were arranged using the parameter $P_\eta(1)$ and $P_\eta(2)$ corresponding to the composition ranges of molar ratio $M_2O_3/MeO \leq 1$ and $M_2O_3/MeO \geq 1$, respectively.

The parameter $P_\eta(1)$ and $P_\eta(2)$ are expressed by

$$P_\eta(1) = \exp(2^b) \quad b = 4 - [Z_{Me} \cdot n_{Me} + (3 - 4 \cdot X_i^{Ga}) \cdot n_{Ga}] / (n_{Si} + X_i^{Ga} \cdot n_{Ga})$$

$$P_\eta(2) = \exp(2^{b'}) \quad b' = 4 - \frac{4 \cdot (1 - X_i^{Ga}) \cdot Z_{Me} \cdot n_{Me} + (3 - 4 \cdot K_{Ga} \cdot X_i^{Ga}) \cdot (n_{Ga} - Z_{Me} \cdot n_{Me})}{n_{Si} + X_i^{Ga} \cdot Z_{Me} \cdot n_{Me} + K_{Ga} \cdot X_i^{Ga} \cdot (n_{Ga} - Z_{Me} \cdot n_{Me})}$$

where Z_{Me} is the electric charge of Me ion, n_i is the ion fraction of i ion, X_i^{Ga} is the ratio of tetrahedrally coordinated Ga^{3+} ions to the total Ga^{3+} ions and K_{Ga} is the correction factor to the X_i^{Ga} on the excess Ga_2O_3 to MeO in the case of molar ratio $Ga_2O_3/MeO > 1$.

The viscosities measured in this study well explained by the parameters using $K_{Ga} = 0.56$, $X_{Li}^{Ga} = 0.559$ and $X_{Ba}^{Ga} = 0.54$. The viscosities of the $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ melts measured also showed a good relation to those calculated from the parameters using $K_{Al} = 0.73$ and $X_{Ca}^{Al} = 0.63$.

(Received July 19, 1986)

Keywords: viscosity, amphoteric oxide, aluminosilicate, gallosilicate, coordination of Al^{3+} and Ga^{3+} ions

I. 緒 言

両性酸化物といわれる Al_2O_3 や Ga_2O_3 の珪酸塩中での挙動は非常に複雑であり、例えば、 Al_2O_3 に関して、塩基性酸化物を MeO で表わすと、モル比 $Al_2O_3/MeO < 1$ 組成では Al^{3+} イオンのほとんどが酸素 4 配位するが、 $Al_2O_3/MeO > 1$ の組成になると酸素 6 配位 Al_6^{3+} イオンが現われるとする Kozakevitch⁽¹⁾ や Riebling⁽²⁾ の推論が一般的な常識となっていたが、近年、モル比 $Al_2O_3/MeO > 1$ 組成でも Al_6^{3+} イオンは存在しないとする田賀井⁽³⁾、毛利ら⁽⁴⁾ の報告があり、一方 Hunold⁽⁵⁾ や Yamane ら⁽⁶⁾

は Al_2O_3 の少ない組成での Al_6^{3+} イオン存在を推察しており、その他、McMillan ら⁽⁷⁾ の、MeO の種類による $Al_2O_3/MeO = 1$ 組成での Al^{3+} イオンの形態変化に関する報告がある。また、 Ga_2O_3 については、前回述べた花田ら⁽⁸⁾ や奥野ら⁽⁹⁾ の研究があり、珪酸塩中で Ga_2O_3 は Al_2O_3 と類似の挙動を示すことが報告されている。しかしながら、現段階では、珪酸塩中での Al^{3+} や Ga^{3+} イオンの形態に関する決定的な結論は出されていない。

筆者らは、珪酸塩中での Al_2O_3 の挙動をさらに詳細に検討する目的で、各種アルミノ珪酸塩系の粘度の測定結果を $MeO-SiO_2$ 2 元系での珪酸陰イオンの n_{O0}/n_{Si} 比に対応するパラメーターを用いて解析し、 Al_6^{3+} イオンの全 Al

* 九州工業大学金属工学教室 (Department of Metallurgy, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

** 九州工業大学大学院生、現在：株式会社リコー (Graduate Student, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu. Present address: RICOH COMPANY, LTD., Tokyo)

イオンに対する存在割合(X_i^{Al})の算出を行なった。その結果、既報⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾のように、各珪酸塩系の X_i^{Al} の値は、MeO の陽イオン-酸素間引力(I)が大きくなるにしたがって小さくなり、珪酸塩中での Al_2O_3 の挙動は、MeO の塩基の度合と密接な関係があると推測される結果が得られた。そこで、 Al_2O_3 に用いた解析法の妥当性を検討する目的で、 Ga_2O_3 を含む CaO, MgO および Na_2O 系珪酸塩の粘度を測定し、 Al_2O_3 の場合と同様の解析を行なった結果、前回報告⁽¹²⁾したように、 Al_2O_3 に用いた解析法は Ga_2O_3 を含む珪酸塩系にも適用され、酸素 4 配位する Ga^{3+} イオンの存在割合 X_i^{Ga} を求めることができたが、 Na_2O 系でのモル比 $Ga_2O_3/Na_2O > 1$ 組成の測定点に対しては、その解析法をそのまま適用することはできず、同組成範囲を含む全組成に適用できる解析法を検討する必要があることがわかった。

以上の事より、本研究では、モル比 $M_2O_3/MeO > 1$ 組成領域での両性酸化物の挙動を解明するため、広い組成範囲の測定が可能な Li_2O および $BaO-SiO_2-Ga_2O_3$ 系珪酸塩の粘度を測定し、モル比 $Ga_2O_3/MeO > 1$ 組成での Ga^{3+} イオンの存在形態に対する解析法の検討を行ない、最後にその解析法をアルミノ珪酸塩系へ適用することを試みた。

II. 測 定 方 法

1. 試 料

試料の作成には特級試薬を用い、従来通りの方法⁽¹²⁾で急冷ガラス化したものを測定用試料とした。組成は、測定装置の制約から、融点 1823 K 以下で Ga_2O_3 を 0~40 mol% 含む範囲で、その組成は測定結果とともに Table 1 (a), (b)に示す。なお、測定が高温であり、 BaO や Li_2O の一部が気化する可能性があるため、化学分析を行ない BaO 系は分析値を、また Li_2O 系は、組成の変化が分析誤差内であったことより、配合組成を表中に示した。

2. 測 定 装 置

粘度の測定には、広範囲の粘度測定が可能なルツボ回転法⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾を用いた。装置および方法の詳細は、既に報告しているので省略する。

III. 測 定 結 果

測定を行なった両珪酸塩系の組成と結果を Table 1(a), (b)に示す。いずれの試料も、温度の上昇とともに粘度は低下し、測定組成および温度範囲では、粘度の対数と絶対温度の逆数との関係はほぼ直線関係となった。

粘度と組成との関係として、まず Ga_2O_3 含有量を一定とし、塩基性酸化物を SiO_2 で置換した場合の粘度と SiO_2 量との関係を Fig.1(a), (b)に示す。 Li_2O 系は 1723 K,

Table 1 Results of viscosity measurements.
(a) $Li_2O-SiO_2-Ga_2O_3$ system.

No.	Composition/mol%			Viscosity/ 10^{-1} Pa.s		
	Li_2O	SiO_2	Ga_2O_3	1673 K	1723 K	1773 K
1	30	70	0	25.35	18.60	13.89
2	35	65	0	13.09	9.42	6.91
3	40	60	0	5.73	4.35	3.35
4	45	55	0	—	2.19	1.77
5	30	65	5	—	13.98	10.71
6	35	60	5	9.60	7.32	5.67
7	40	55	5	4.45	3.52	2.82
8	45	50	5	1.99	1.55	1.22
9	50	45	5	0.93	0.78	0.67
10	30	60	10	14.02	10.69	8.27
11	35	55	10	6.89	5.11	3.85
12	40	50	10	3.25	2.65	2.19
13	45	45	10	1.59	1.26	1.01
14	50	40	10	0.85	0.70	0.58
15	20	60	20	—	19.08	14.53
16	25	55	20	16.26	11.23	7.92
17	30	50	20	—	5.19	3.79
18	35	45	20	4.20	3.16	2.41
19	40	40	20	—	1.71	1.33
20	45	35	20	—	0.98	0.80
21	25	45	30	—	3.99	3.03
22	30	40	30	—	2.72	2.06
23	35	35	30	2.33	1.76	1.35
24	40	30	30	1.42	1.08	0.84
25	30	35	35	—	2.01	1.55
26	35	30	35	—	1.77	1.37
27	40	25	35	—	0.98	0.80
28	30	30	40	—	1.04	0.89
29	35	25	40	—	1.02	0.75
30	40	20	40	—	0.79	0.63

(b) $BaO-SiO_2-Ga_2O_3$ system.

No.	Composition/mol%			Viscosity/ 10^{-1} Pa.s		
	BaO	SiO_2	Ga_2O_3	1773 K	1823 K	1873 K
1	32.6	67.4	0	45.09	31.16	21.96
2	40.4	59.6	0	12.85	9.21	6.73
3	30.8	59.3	9.9	—	19.50	12.18
4	38.0	51.7	10.9	9.65	6.61	4.62
5	47.2	42.2	10.6	—	2.67	2.17
6	21.2	59.1	19.7	58.66	35.38	21.93
7	30.2	49.9	19.9	16.81	10.77	7.06
8	37.6	41.6	20.9	5.93	4.08	2.86
9	46.4	32.2	21.4	—	2.11	1.54
10	19.6	50.3	30.1	—	8.98	6.36
11	28.6	40.8	30.6	6.44	4.39	3.06
12	38.1	31.0	30.9	4.20	2.84	1.96
13	28.5	30.7	40.8	—	2.16	1.57
14	23.8	50.8	25.4	16.95	10.96	7.26
15	32.8	31.0	36.2	—	2.42	1.71
16	23.7	45.8	30.5	9.12	6.07	4.13
17	28.5	35.8	35.7	4.60	3.11	2.14
18	24.6	40.2	35.2	5.88	3.83	2.55
19	22.0	49.0	29.0	13.35	9.51	6.90

BaO 系は 1823 K における測定値を用いた。両系とも、 SiO_2 含有量が増加するにしたがって粘度は高くなるが、 SiO_2 量増加による粘度上昇の割合は、両者とも Ga_2O_3 含有量 0, 10, 20 mol% 一定の各系列ではほぼ等しく、また SiO_2 組成が同一の場合は Ga_2O_3 量が多い系列ほど粘度が高くなり、この組成範囲では、 Ga_2O_3 は Li_2O および BaO よりかなり酸性的に作用している。しかし、 Ga_2O_3 含有量 30, 35, 40 mol% 一定の系列では、 SiO_2 量に対する粘度上昇の割合は、両者とも Ga_2O_3 量の増加とともに減少する傾向を示し、 Ga_2O_3 組成が多くなるほど珪酸塩の粘度に及ぼす Ga_2O_3 の影響は塩基性酸化物として作用する傾向が強くなり、Network modifier として作用する Ga^{3+} イオンの量がかなり多く存在することが推測される。

Fig.1 Viscosity (η) as a function of the SiO_2 content. (a) $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ system at 1723 K. (b) $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ system at 1823 K. Numbers in figure show the constant Ga_2O_3 contents.

Fig.2 Viscosity (η) as a function of the Ga_2O_3 content. (a) $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ system at 1723 K. (b) $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ system at 1823 K. Numbers in figure show the constant MeO contents.

Fig.3 Iso-viscosity curves of various systems. (a) $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ system at 1723 K. (b) $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ system at 1823 K. Numbers in figure show the constant viscosity ($\eta/10^{-1} \text{ Pa}\cdot\text{s}$).

つぎに, Ga_2O_3 の粘度に対する作用を SiO_2 と比較するため, MeO 含有量を一定とし, SiO_2 を Ga_2O_3 で置換した場合の粘度変化を Fig. 2(a), (b) に示す. 同図に示すように, 両系の MeO 一定の各系列は, いずれも Ga_2O_3 量の増加とともに粘度は低下し, Ga_2O_3 の作用は SiO_2 よりもかなり塩基的であることを示唆している.

そこで, Ga_2O_3 による粘度の変化を全般的にみるために, 両系の等粘度曲線を描くと, Fig. 3(a), (b) のようになった. 同図に示すように, Ga_2O_3 含有量の少ない組成での両系の等粘度曲線の傾向は, 既報の各種アルミノ珪酸塩系の代表例として示した Li_2O 系と ZnO 系のほぼ中間の傾向を示しており, Li_2O および BaO 系珪酸塩中での Ga_2O_3 の作用が Al_2O_3 よりもやや塩基的であることを示唆している. さらに, Ga_2O_3 量が増加し, モル比 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MeO}$ が 1 以上になると曲線の傾きが逆になり, Ga_2O_3 中の Network modifier として作用する Ga^{3+} イオンが増大する傾向を示し, この傾向は前報⁽¹²⁾の $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系, および Kozakevitch⁽¹¹⁾の $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の傾向とかなり良く似た結果になっている. また, Li_2O 系の酸性側では測定点が少ないため, モル比 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MeO} = 1$ 組成付近での変化は不明確であるが, ほぼ BaO 系と同様の傾向を示すものと思われる.

IV. 考 察

以上のように, モル比 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MeO} > 1$ の組成領域を含む Li_2O および BaO 系珪酸塩の粘度を測定した結果, 前報と同様に Ga_2O_3 は Al_2O_3 よりもやや塩基的ではあるが, 珪酸陰イオンに対して Al_2O_3 と全く同様に両性酸化物としての挙動を示す結果が得られた.

そこで, まず, モル比 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MeO} \leq 1$ 組成領域での Ga^{3+} イオンの解析は既報⁽¹²⁾のように 2 元系珪酸塩での珪酸陰イオンの $n_{\text{O}^0}/n_{\text{Si}}$ 比に対応するパラメーターを用いて行なった. つぎに, モル比 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MeO} > 1$ の組成に対しては, 前回報告⁽¹²⁾したように, モル比 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} > 1$ 組成領域では前記のパラメーターをそのまま適用することができなかったため, 従来のパラメーターに補正項を考慮したパラメーターを用いて解析を行なった. 最後に, その解析法を Al^{3+} イオンに適用し, 解析法の妥当性について検討した.

(1) モル比 $\text{M}_2\text{O}_3/\text{MeO} \leq 1$ 組成領域の考察

前回⁽¹²⁾ Ga イオンの挙動を解析するために使用したパラメーターを式(1)に示す.

$$P_\eta(1) = \exp(2^b) \quad (1)$$

$$b = 4 - [Z_{\text{Me}} \cdot n_{\text{Me}} + (3 - 4X_i^{\text{Ga}}) \cdot n_{\text{Ga}}] / (n_{\text{Si}} + X_i^{\text{Ga}} \cdot n_{\text{Ga}}) \quad (2)$$

Z_{Me} : 修飾金属陽イオンの電荷 n_i : イオン分率

X_i^{Ga} : $\text{MeO} = i$ の珪酸塩中で酸素 4 配位する Ga^{3+} イオン ($\text{Ga}_{(4)}^{3+}$) の存在割合

このパラメーター $P_\eta(1)$ は, 珪酸陰イオン 1 個に結合している O^0 (架橋酸素) イオンの数 ($n_{\text{O}^0}/n_{\text{Si}}$) に相当する値 b を用い, 粘度との関係を直線に近い曲線で近似できるように導いたものである. また, b の算出では, これまでと同様に, Ga 酸素 4 面体の不足電荷は Me イオンで中和され, 6 配位 Ga イオンは Network modifier として作用するとした仮定を用いている. このパラメーター $P_\eta(1)$ を用い, 各 3 元系の測定点が $\text{MeO}-\text{SiO}_2$ 2 元系の示す粘度 - $P_\eta(1)$ の曲線上にできるだけ一致するように, 2 次式近似の最小二乗法で最良の相関係数が得られる X_i^{Ga} の値を算出した. なお, 全測定点を含めて試算すると相関は非常に悪くなるので, 前報⁽¹²⁾の Na_2O 系と同様にモル比 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MeO} > 1$ 組成領域の測定点は除いて計算を行なった. 得られた X_i^{Ga} の値は, Li_2O 珪酸塩系で 0.559, BaO 系で 0.54 となった. この値を用いて整理した結果を Fig. 4 に示す. 図中の白四角印は Ga_2O_3 を含まない 2 元系, 白丸印は 3 元系のモル比 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MeO} \leq 1$ の測定点であり, 図に示すように, 両系ともかなり良く整理することができた. 参考のために, モル比 $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MeO} > 1$ 組成領域の測定点を前述の X_i^{Ga} 値を用いて図示すると, 図中の黒三角印で示され, Li_2O および BaO 系のいずれの系も, 2 元系の示す $P_\eta(1) - \eta$ の曲線からずれており, BaO 系でその傾向が大きい.

また, 求められた $X_{\text{Li}}^{\text{Ga}}$ と $X_{\text{Ba}}^{\text{Ga}}$ の値は, ほぼ同じ程度の値であるが, Al イオンや前回の $X_{\text{Na}}^{\text{Ga}}$ などと同様に MeO の塩基の強弱に関係があると推測されるので, 陽イオン - 酸素間引力 [$I = 2 \cdot Z_{\text{Me}} / (r_{\text{Me}} + r_{\text{O}})^2$] との関係調べた.

Fig. 4 Viscosity as a function of a parameter $P_\eta(1)$. (a) $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ system at 1723 K. (b) $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ system at 1823 K. $\square$: $\text{MeO}-\text{SiO}_2$ binary system. $\circ$: ternary system ($\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MeO} \leq 1$). $\blacktriangle$: ternary system ($\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MeO} > 1$).

Fig.5 X_i^M ($M: Ga, Al$) as a function of ion oxygen attraction (I). $I = 2 \cdot Z_{Me} / (r_{Me} + r_o)^2$. Z_{Me} : electric charge of Me ion. r_i : radius of ion. X_i^M : ratio of tetrahedrally coordinated M^{3+} ions to the total M^{3+} ions.

その結果, Fig.5 に示すように X_i^{Ga} (白丸印)の値は参考のために黒丸印で示した X_i^{Al} と同様に陽イオン-酸素間引力との間にかかなり密接な関係があると推定される。

以上の結果より, モル比 $Ga_2O_3/MeO \leq 1$ の組成領域における珪酸塩中での Ga イオンの挙動は, Ga_2O_3 が Al_2O_3 より塩基的であるため, 酸素を 4 配位する Ga イオンの存在割合が Al イオンの場合より少ないが(X_i^{Al} の約 7 割), Al イオンと全く同様の挙動を示す結果が得られた。

(2) モル比 $Ga_2O_3/MeO \geq 1$ 組成領域の考察

前述のように Li_2O および BaO 系でのモル比 Ga_2O_3/MeO が 1 より大きい組成の測定点は, パラメーター P_η (1)では整理できず, また各系の粘度値はモル比 $Ga_2O_3/MeO = 1$ の組成付近で最大となり, その組成付近を境にして, 珪酸塩の構造に及ぼす Ga イオンの挙動が変化することを示唆している。

そこで, まず, 式(1)のパラメーター P_η (1)で整理した結果(Fig.4)をみると, $Ga_2O_3/MeO > 1$ の組成領域の測定点は, すべて整理曲線より右にずれており, O^0 イオンが多く算出された結果を示している。そこで, MeO 量よりも過剰な Ga_2O_3 のすべてが, 酸素 6 配位して O^- イオンを生成すると仮定して計算すると, 算出された点のすべては, 逆に左側にずれ, O^0 イオンが不足する結果を示した。これらの結果から, MeO 量と等モルの Ga_2O_3 に対しては, 前述の X_i^{Ga} 割合の Ga イオンが酸素を 4 配位し, MeO 量より過剰な Ga_2O_3 に対しては, $K_{Ga} \cdot X_i^{Ga}$ 割合の Ga イオンが酸素を 4 配位し, この後者の酸素 4 面体中の不足電荷は, 過剰の Ga_2O_3 中の 6 配位 Ga^{3+} イオンが中和すると仮定した。このように仮定すれば, MeO と等モルの Ga_2O_3 の Ga イオンの量は, $Z_{Me} \cdot n_{Me}$ に等しいので, MeO と等モルの Ga_2O_3 中の $Ga_{(4)}^{3+}$ イオンは式(3)で,

$$Ga_{(4)}^{3+} = X_i^{Ga} \cdot Z_{Me} \cdot n_{Me} \quad (3)$$

過剰な Ga_2O_3 中の $Ga_{(4)}^{3+}$ イオンは式(4)で算出され,

$$Ga_{(4)}^{3+} = K_{Ga} \cdot X_i^{Ga} (n_{Ga} - Z_{Me} \cdot n_{Me}) \quad (4)$$

したがって, O^- イオンの量は式(5)で求められる。

$$\begin{aligned} n_{O^-} = & [(Z_{Me} \cdot n_{Me} - X_i^{Ga} \cdot Z_{Me} \cdot n_{Me}) \\ & + 3(1 - X_i^{Ga}) \cdot Z_{Me} \cdot n_{Me}] \\ & + [3(1 - K_{Ga} \cdot X_i^{Ga}) \cdot (n_{Ga} - Z_{Me} \cdot n_{Me}) \\ & - K_{Ga} \cdot X_i^{Ga} (n_{Ga} - Z_{Me} \cdot n_{Me})] \\ = & 4(1 - X_i^{Ga}) \cdot Z_{Me} \cdot n_{Me} + (3 - 4K_{Ga} \cdot X_i^{Ga}) \\ & (n_{Ga} - Z_{Me} \cdot n_{Me}) \end{aligned} \quad (5)$$

ここで, (O^0 イオンの量)/(酸素を 4 配位する陽イオンの量) = b' とすると,

$$\begin{aligned} b' = & 4 - \frac{4(1 - X_i^{Ga}) \cdot Z_{Me} \cdot n_{Me} + (3 - 4K_{Ga} \cdot X_i^{Ga}) (n_{Ga} - Z_{Me} \cdot n_{Me})}{n_{Si} + X_i^{Ga} \cdot Z_{Me} \cdot n_{Me} + K_{Ga} \cdot X_i^{Ga} (n_{Ga} - Z_{Me} \cdot n_{Me})} \end{aligned} \quad (6)$$

となり, $Ga_2O_3/MeO \geq 1$ の組成領域でのパラメーター P_η (2)は式(7)で表わされる。

$$P_\eta(2) = \exp(2b') \quad (7)$$

つぎに, パラメーター P_η (2)中の K_{Ga} を求めるために, $BaO-SiO_2-Ga_2O_3$ 系を用い, モル比 $Ga_2O_3/MeO \geq 1$ の組成領域における測定点が, P_η (1)で整理した $Ga_2O_3/MeO \leq 1$ の領域の曲線上に一致するように, 2 次式近似の最少二乗法で求めた。その結果, $K_{Ga} = 0.56$ となり, この値を用いて整理した結果, Fig.6 に示すように全測定点をほぼまとめて整理する事ができた。そこで, BaO 系で求めた $K_{Ga} = 0.56$ を用い, Li_2O 系および前報⁽¹²⁾の Na_2O 系の整理を行なった。その結果を Fig.7 に示す。図に示すように, いずれの系も同一の $K_{Ga} = 0.56$ でかなり良く整理することができた。

以上のように, Ga_2O_3 を含む珪酸塩系では, 各系を共通した K_{Ga} の値で整理できたので, この考え方をそのまま, アルミノ珪酸塩系においても, $Al_2O_3/MeO > 1$ の組成領域まで拡張することを試みた。しかし, 筆者らが現在まで測定したアルミノ珪酸塩系の粘度測定値には, モル比

Fig.6 Viscosity as a function of a parameter P_η (1) or P_η (2) for $BaO-SiO_2-Ga_2O_3$ system at 1823 K. $\square$: $BaO-SiO_2$ binary system. $\circ$: ternary system ($Ga_2O_3/BaO \leq 1$) by parameter P_η (1). $\bullet$: ternary system ($Ga_2O_3/BaO > 1$) by parameter P_η (2).

Fig.7 Viscosity as a function of a parameter P_η (1) or P_η (2). (a) $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ system at 1723 K. (b) $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ system at 1823 K. $\square$: $\text{MeO}-\text{SiO}_2$ binary system. $\circ$: ternary system ($\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MeO} \leq 1$) by parameter P_η (1). $\triangle$, $\bullet$: ternary system ($\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{MeO} > 1$), $\triangle$; by parameter P_η (1), $\bullet$; by parameter P_η (2).

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MeO} > 1$ 組成領域のデータが得られていないので、 CaO 系については、Kozakevitch⁽¹⁾および Machin⁽¹⁵⁾が発表しているデータを、 Na_2O 系については、Riebling⁽²⁾による測定結果を使用した。

まず、 K_{Ga} に対応する K_{Al} を求めるために Kozakevitch のデータ中モル比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} \leq 1$ の組成領域における全データを用いて、 $X_{\text{Ca}}^{\text{Al}}$ を算出し、つぎに前述の $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{Ga}_2\text{O}_3$ 系の時と同様にして、 K_{Al} の値を算出した結果、 $X_{\text{Ca}}^{\text{Al}} = 0.634$, $K_{\text{Al}} = 0.73$ の値が得られた。それらの値を用いて整理した結果を Fig.8 に示す。Kozakevitch の測定結果をパラメーター P_η (1) のみで整理した場合、モル比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} > 1$ の組成領域の測定点は、図中の黒三角印で示すように、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} \leq 1$ 組成領域を整理した曲線よりずれているが、パラメーター P_η (2) を導入すると、Fig.8 中の黒丸印で示すようにかなり良く整理することができた。そこで、今算出した $K_{\text{Al}} = 0.73$ を用いて、Machin の結果を整理すると Fig.9 に示すようになり、 $X_{\text{Ca}}^{\text{Al}}$ の値は、Kozakevitch の結果より、温度が低いためやや大きな値を示すが良く整理することができた。

Riebling⁽²⁾による $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の整理結果は、Fig.10 のようになり、モル比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} < 1$ と、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} \geq 1$ の組成領域における整理曲線の傾斜がそれぞれ異なるような結果が得られた。しかし、モル比 $\text{M}_2\text{O}_3/\text{MeO} = 1$ 組成の測定点が、 P_η (1) で整理できなかったのは、本測定データだけであることを考えると、粘度

Fig.8 Viscosity as a function of a parameter P_η (1) or P_η (2) for $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ system by Kozakevitch, at 2173 K. $\square$: $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ binary system. $\circ$: ternary system ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} \leq 1$) by parameter P_η (1). $\triangle$, $\bullet$: ternary system ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} > 1$), $\triangle$; by parameter P_η (1), $\bullet$; by parameter P_η (2).

Fig.9 Viscosity as a function of a parameter P_η (1) or P_η (2) for $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ system by Machin, at 1773 K. $\square$: $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ binary system. $\circ$: ternary system ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} \leq 1$) by parameter P_η (1). $\bullet$: ternary system ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} > 1$) by parameter P_η (2).

Fig.10 Viscosity as a function of a parameter P_η (1) or P_η (2) for $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ system by Riebling, at 1873 K. $\circ$: ternary system ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} < 1$), $\times$: ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} = 1$), by parameter P_η (1). $\bullet$: ternary system ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} > 1$) by parameter P_η (2).

の測定あるいは組成の分析結果に何等かの問題があるように思われる。

以上のように、モル比 $\text{M}_2\text{O}_3/\text{MeO} > 1$ の組成領域においては、 MeO と等モルの M_2O_3 量の X_1^{M} 割合が酸素を 4

配位する M^{3+} イオンとして作用し、 MeO 量より過剰の M_2O_3 に対しては、その $K_M \cdot X_i^M$ 割合の M^{3+} イオンが酸素を 4 配位していると仮定すれば、全組成範囲にわたり粘度の測定値を良く整理することができた。得られた K_M の値は、アルミノ珪酸塩系では $K_{Al} = 0.73$ 、 Ga_2O_3 を含む珪酸塩系では $K_{Ga} = 0.56$ であり、両者の比は約 0.77 であった。なお、 X_i^{Ga} と X_i^{Al} との比も約 0.7 であることより、これらの比の値は、 Al_2O_3 および Ga_2O_3 の個々の性質、例えば、塩基としての度合などに関係があると思われる。しかし、 X_i^M や K_M の値は多くの仮定のもとに算出された値であり、今後さらに詳細な検討が必要であろう。

V. 結 言

前回⁽¹¹⁾⁽¹²⁾までに報告したように、珪酸塩中での Al^{3+} や Ga^{3+} イオンの存在形態を考慮したパラメーター $P_\eta(1)$ を使用すれば、 Al_2O_3 あるいは Ga_2O_3 を含む各珪酸塩系のモル比 $M_2O_3/MeO \leq 1$ 組成領域の粘度値をかなり良く整理できたが、モル比 $Ga_2O_3/Na_2O > 1$ 組成の粘度値を整理することはできなかった。

そこで、今回は、モル比 $M_2O_3/MeO > 1$ 組成領域における珪酸塩中の M_2O_3 の挙動を解明する目的で、 Ga_2O_3 を含む Li_2O および BaO 系珪酸塩融体の粘度を測定し、その結果より、モル比 $Ga_2O_3/MeO > 1$ 組成領域においては、 MeO 量よりも過剰な Ga_2O_3 中に存在する Ga^{3+} イオンに対して、その $K_{Ga} \cdot X_i^{Ga}$ 割合が酸素を 4 配位すると仮定したパラメーター $P_\eta(2)$ を導き、 Ga_2O_3 を含む各珪酸塩系の組成範囲を、モル比 $Ga_2O_3/MeO \leq 1$ と $Ga_2O_3/MeO \geq 1$ の 2 つの組成領域に分け、前者にはパラメーター $P_\eta(1)$ を、そして、後者にパラメーター $P_\eta(2)$ を用いた。その結果、全組成範囲にわたる粘度値を良く整

理でき、 $K_{Ga} = 0.56$ の値が得られた。また、アルミノ珪酸塩系にも適用した結果、 Ga_2O_3 系と同様に良く整理でき、 K_{Al} の値は 0.73 となった。なお、 K_{Ga}/K_{Al} の比が X_i^{Ga}/X_i^{Al} の比にほぼ等しい値であることは、 Al_2O_3 および Ga_2O_3 の固有の性質、例えば塩基としての度合などに関連する値であると推測されるが、多くの仮定のもとに求められた値であり、今後さらに詳細な検討が必要である。

文 献

- (1) P.Kozakevitch: Rev. Met., 57(1960), 149.
- (2) E.F.Riebling: J. Chem. Phys., 44(1966), 8.
- (3) 田賀井秀夫, 岩井津一, 毛利尚彦: 第 7 回窯業基礎討論会, (1969).
- (4) 毛利尚彦, 森川日出貴, 岩井津一, 田賀井秀夫: 窯業協会誌, 78(1970), 396.
- (5) K.Hunold and R.Brückner: Glastechn. Ber., 53(1980), 149.
- (6) M.Yamane and M.Okuyama: J. Non-Cryst. Solids, 52(1982), 217.
- (7) P.McMillan, B.Piriou and A.Navrotsky: Geochimica et Cosmochimica Acta., 46(1982), 2021.
- (8) 花田禎一, 後藤 茂, 太田陸夫, 曾我直弘: 日本化学会誌, 10(1981), 1577.
- (9) 奥野正幸, 丸茂文孝, 細谷資明, 坂牧俊夫: 第 20 回窯業基礎討論会講演要旨集, (1982), 71.
- (10) 神 隆浩, 溝口数一, 杉之原幸夫: 日本金属学会誌, 42(1978), 775.
- (11) 溝口数一, 岡本一徳, 杉之原幸夫: 日本金属学会誌, 46(1982), 1055.
- (12) 溝口数一, 山根政博, 杉之原幸夫: 日本金属学会誌, 50(1986), 76.
- (13) 例えば, 管 義夫: 粘度測定, 工業物理化学講座 F. 物理測定編 - 3, 日刊工業新聞社, (1956), 49.
- (14) 伊藤 尚, 柳ヶ瀬 勉, 杉之原幸夫: 日本金属学会誌, 27(1963), 182.
- (15) J.S.Machin and T.B.Yee: J. Amer. Ceram. Soc., 31(1948), 200.