

---

カルシウム珪酸塩の表面張力におよぼすアルカリならびにアルカリ土類弗化物の影響  
Effect of Alkali and Alkaline-earth Fluorides on Surface Tension of Molten Calcium Silicates

江島 彬夫(Akio Ejima) 下地 光雄(Mitsuo Shimoji)

---

要旨：

0~20mol%の LiF, NaKF, MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, ならびに BaF<sub>2</sub> を含有する CaO-SiO<sub>2</sub> 系溶融スラグの表面張力を最大泡圧法により組成および温度の関数として測定した。これらの系の表面張力は弗化物濃度が増すと減少するが、その程度は珪酸塩の塩基度と弗化物の陽イオン種に依存する。また、表面張力の温度依存性はほとんど組成により変わらず、小さな負の値 (-0.05dyn/cm·deg) であった。実験結果に剛体球モデルを適用し液体論の立場から考察を加えた。これらの系の表面張力は粘性とともに、単純な溶融塩の場合と同じく非クーロンの短範囲力により決定されるものと考えられる。

---

Synopsis：

The surface tension of molten CaO-SiO<sub>2</sub> systems, containing 0-2 mol % LiF, NaF, KF, MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub> respectively, was measured as a function of composition and temperature. As the fluoride concentration increases, the surface tension of these systems decreases, the trend of which depends on the basicity (or acidity) of silicates and the cation species of fluorides. The temperature coefficients are very small and slightly negative. The results are discussed in terms of the theory of the rigid sphere fluid. The surface tension as well as viscosity in these systems may be determined by non-coulombic short-range forces as for simple fused salts.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

# カルシウム珪酸塩の表面張力におよぼす アルカリならびにアルカリ土類弗化物の影響

Effect of Alkali and Alkaline-earth Fluorides on  
Surface Tension of Molten Calcium Silicates

江 島 彬 夫\*      下 地 光 雄\*\*  
Akio Ejima      Mitsuo Shimoji

## Synopsis:

The surface tension of molten  $\text{CaO-SiO}_2$  systems, containing 0~2 mol %  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  and  $\text{BaF}_2$  respectively, was measured as a function of composition and temperature.

As the fluoride concentration increases, the surface tension of these systems decreases, the trend of which depends on the basicity (or acidity) of silicates and the cation species of fluorides.

The temperature coefficients are very small and slightly negative. The results are discussed in terms of the theory of the rigid sphere fluid. The surface tension as well as viscosity in these systems may be determined by non-coulombic short-range forces as for simple fused salts.

## 1. 緒 言

熔融スラグに螢石を添加すると粘性が低下することは良く知られている事実で、金属の炉内精錬作業に応用されている。そのほかに、脱硫、脱酸などを目的とした炉外フラックス、熔融金属の空気酸化防止を目的とした造塊用フラックス、ならびに溶接フラックスなどに弗化物が添加される例は非常に多い。一方、弗化物を含有する熔融スラグの物性に関する基礎的研究は一般に弗化物が高温において揮発し易く、耐火物に対して活性であるために生ずる実験のむづかしさから少なく<sup>1)~10)</sup>、しかも粘性に集中して<sup>3,9)~8,10)</sup>、熔融スラグにとって粘性と同じく重要な物性である表面張力については今までにほとんど報告が行なわれていない。そこで、 $\text{CaO-SiO}_2$  系および  $\text{CaO-SiO}_2$ -弗化物系の表面張力を最大泡圧法により組成および

温度の関数として測定した。

## 2. 実験方法

### 2-1 試料の調製

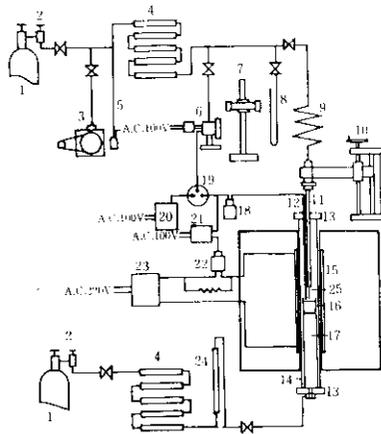
表面張力は、特に表面活性な不純物の影響を敏感に受けるので、実験に際してはできるだけ高純度の原料から合成したスラグを使用した。まず、原料として、 $\text{CaO}$ と弗化物は化学用試薬の特級品を、 $\text{SiO}_2$ は透明石英粉を使用した。純度はそれぞれ98.5%、99.9%および99.8%で、不純物のうち特に注意を要する硫黄の含有量はいずれも0.01%以下である。これらの微粉末を所定量混合、攪拌してPt坩堝に装入し、高純度アルゴン気流下で融点より50~100°C高い温度に1/2~1hr保持した後、鉄坩堝中に注入、急冷したものを碎いて実験に供した。

\* 技術研究所製鋼研究室主任研究員

\*\* 北海道大学理学部教授・理博

2.2 実験装置

表面張力の測定には最大泡圧法<sup>11)</sup>を採用した。



- |                                   |                                      |                         |
|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------------|
| 1 Argon vessel                    | 10 Screw feed mechanism              | 17 Alumina pedestal     |
| 2 Regulator                       | 11 Mullite tube for the gas bubbling | 18 Cold junction        |
| 3 Vacuum pump                     | 12 Pt-Pt13%Rh thermocouple           | 19 Switch               |
| 4 Gas purifier                    | 13 Water cooled brass cap            | 20 Recorder             |
| 5 Mercury manometer               | 14 Mullite tube                      | 21 Automatic controller |
| 6 Transducer (pressure to D.C.mV) | 15 Spiral SiC element                | 22 Mercury relay        |
| 8 Oil manometer                   | 16 Pt crucible                       | 23 Transformer          |
| 7 Cathetometer                    |                                      | 24 Flow meter           |
| 9 Flexible copper tube            |                                      | 25 Pt10%Rh capillary    |

Fig. 1 The schematic diagram of the experimental apparatus for the measurement of surface tension due to the maximum bubble pressure method.

装置の系統図を Fig. 1 に、毛細管の組立図を Fig. 2 に示す。装置はおもに加熱、測圧および流気の3部分より構成される。

加熱部分：内径60mm、加熱長250mmのら管形シリコニット発熱体を備えた縦型抵抗炉に内径42mm長さ600mmのムライト質炉心管をとりつけ、上下両端と金属製水冷キャップとの間はシリコングムでパッキングを行ない管内の気密が保たれるようにした。Pt 坩堝のサイ

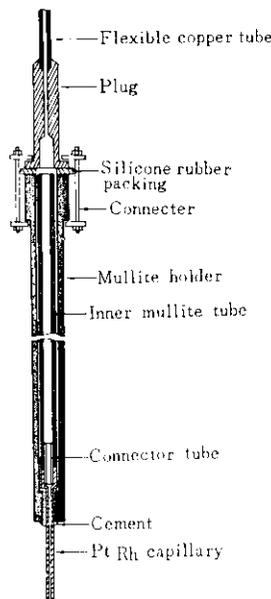


Fig. 2 The capillary assembly

ズは 37mm φ×40mmである。温度制御はメルトの直上に保持した Pt-Pt+13%Rh 熱電対と自動調節器で行なう。精度は±1.5°Cである。

測圧部分：最大泡圧の測定には差圧変換器と自動記録計の組合わせを使用した。差圧の読み取りスケールはあらかじめマンメーター法で検量した。この方法は従来のマンメーター法と比較してほぼ同等の精度(±0.005cm)を有しながら、圧力変化に対する応答が速く、圧力変化を連続して自記することができ、指示値が室温の変化の影響を受けないなどの利点を有している。気泡発生用ノズルには Pt-10%Rh 合金製毛細管を使用した。寸法は内径 0.1190±0.0001cm(20°C)、外径 0.30cm、長さ 5.5cm で、これを Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO系セメントで気密なムライト質送気管に接着した。毛細管の昇降は精密な送りネジ式機構により精度 ±0.0002cm で行なう。

流気部分：気泡発生用および雰囲気用ガスは市販の高純度アルゴンをシリカゲル、苛性カリ、および5酸化リンよりなる精製装置を通し使用した。

2.3 最大泡圧の測定

試料約 60g を Pt 坩堝に詰め、均熱帯中心に設置する。昇温を開始し約 450°C までは約 10<sup>-3</sup> mmHg の真空中で、それより高温はアルゴン気流下で加熱した。浴温が目標温度に到達し十分平衡した後、毛細管を徐々に下げスラグ中に浸漬する。その際、途中で記録計のペンが急に立上る位置をもって浴面とした。気泡発生速度を約 1 bubble/min に調節し、まず毛細管浸漬深さ 4mm で、つづいて 12mm で最大泡圧を測定し、浴温を測定してから毛細管を浴面上に引き上げ、温度調節器の設定温度を次の目標値に下げる。なお、浴の深さは約 30mm である。

2.4 表面張力の計算

表面張力の計算は Schrödinger<sup>12)</sup> 補正式により行なった

$$\gamma = -\frac{r \cdot g \cdot (h_m d_m - h_s d_s)}{2} \left[ 1 - \frac{2}{3} \frac{r \cdot d_s}{(h_m d_m - h_s d_s)} - \frac{1}{6} \left( \frac{r \cdot d_s}{h_m d_m - h_s d_s} \right)^2 \right] \dots \dots \dots (1)$$

γ：スラグの表面張力

- $r$ : 毛細管先端の内径  
 $h_m$ : マノメーターのヘッド  
 $d_m$ : マノメーター液の密度 ( $d_m h_m$  を差圧変換器で直接読み取る)  
 $h_s$ : 毛細管の浸漬深さ  
 $d_s$ : スラッグの密度  
 $g$ : 重力の加速度

通常(1)式右辺ブラケット内の第3項は無視し得る。なお、計算に際しては毛細管の浸漬による浴面の上昇および毛細管内径の測定温度における熱膨張の補正を行なった。また、(1)式により $\gamma$ を求めるにはスラッグの密度を必要とする。本実験では $h_s$ を変えることにより $d_s$ を求めることができるが、 $r$ を小さくして $\gamma$ の精度を上げているので $d_s$ の測定精度は良くない。したがってCaO-SiO<sub>2</sub>系ではBockris<sup>19)</sup>らがアルキメデス法で精度よく測定した値を使用した。しかしCaO-SiO<sub>2</sub>弗化物系では密度の測定値がないので前述の方法で求めた $d_s$ を用いた。

## 2.5 実験組成および温度範囲

本実験装置は最高使用温度が1,600°CであるからCaO-SiO<sub>2</sub>系では状態図を参考に測定組成をCaO/SiO<sub>2</sub>モル比で1.31, 1.00, 0.66の3点に固定した。測定温度は1,600°Cより原則として50°C間隔で、融点直上までとした。CaF<sub>2</sub>の影響は前述の3組成に0~20mol%添加し、その他の弗化物は等モル組成に0~20mol%添加して調査した。また、弗化物を含む系は最高温度を1,550°Cとした。実験の前後で分析試料を採取しCaO, SiO<sub>2</sub>およびF含有量を分析した。実験中メルトからの弗化物の揮発損失は避けられないので、実験前後の弗化物分析値の平均値をもって弗化物濃度とした。この取扱いによる最大誤差は含有量に対して±5%である。

## 3. 実験結果

### 3.1 CaO-SiO<sub>2</sub>系の表面張力

1,600°Cにおける成分依存性をFig. 3に実線で示した。実線上の点は、それぞれ同一成分の、

3つの異なる試料について測定した結果の平均値であり、バラツキの幅は±4dyn/cmであった。図に明らかなように本実験値は他の研究者<sup>14-17)</sup>の測定値のどれよりも高いが、成分依存性はほぼ同じである。また、温度依存性はFig. 4に示すように成分にはほとんど関係なく小さな負の値であった。

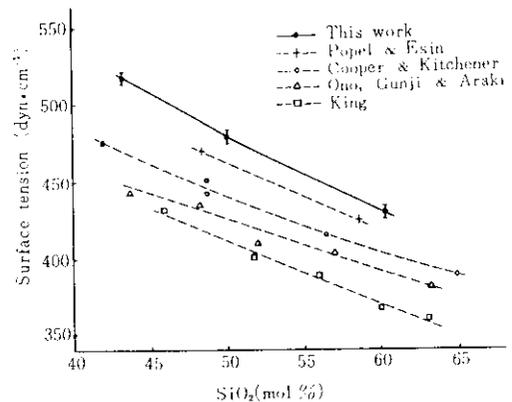


Fig. 3 The surface tension of the molten CaO-SiO<sub>2</sub> system at 1,600°C

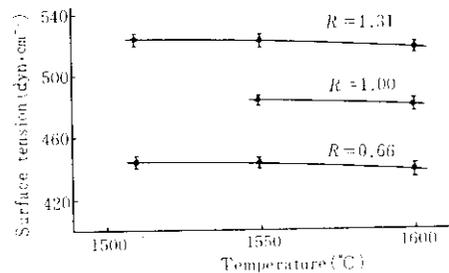


Fig. 4 The temperature dependence of the surface tension of the molten CaO-SiO<sub>2</sub> system;  $R = \text{CaO}/\text{SiO}_2$  mol ratio

### 3.2 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系の表面張力

CaO/SiO<sub>2</sub> (モル比) = 1.31, 1.00, 0.66 の3組成においてCaF<sub>2</sub>を約15mol%まで加えた時の表面張力の変化をFig. 5に示した。CaF<sub>2</sub>濃度が増すと表面張力は減少し、その効果は塩基性および等モル組成においてはほぼ等しいが、酸性組成においてはCaF<sub>2</sub>約5mol%までの減少が比較的急で、それからはゆるやかに減少する傾向が認められた。

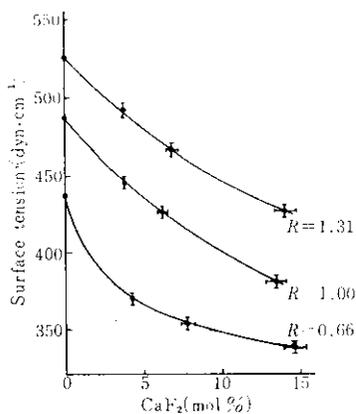


Fig. 5 The effect of  $\text{CaF}_2$  content on the surface tension of the molten  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  system at  $1,550^\circ\text{C}$

### 3.3 $\text{CaO-SiO}_2$ -アルカリならびにアルカリ土類弗化物系の表面張力

$\text{CaO-SiO}_2$  等モル組成に  $\text{NaF}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{KF}$  および  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  を 15~20mol% 添加した時の表面張力の変化を Fig. 6 に示した。これらの弗化物はいずれも系の表面張力を減少させるが、その効果の大きい順に並べると、アルカリ弗化物では  $\text{KF-NaF-LiF}$ 、アルカリ土類弗化物では  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-MgF}_2$  であり、同族中では原子番号の大きい元素の弗化物ほど珪酸塩の表面張力を減少させる効果大きい。また、これらの系の表面張力の温度依存性は  $\text{CaO-SiO}_2$  系と同様に小さ

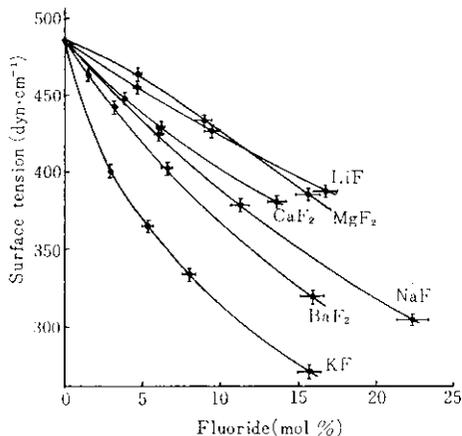


Fig. 6 The effect of fluoride content on the surface tension of the molten  $\text{CaO-SiO}_2\text{-fluoride}$  systems ( $R=1.00$ ) at  $1,550^\circ\text{C}$

く負の値を示した。

### 3.4 $\text{CaO-SiO}_2$ 系, $\text{CaO-SiO}_2$ -アルカリならびにアルカリ土類弗化物系の密度

$\text{CaO-SiO}_2$  系の測定値を Bockris<sup>13)</sup> のアルキ

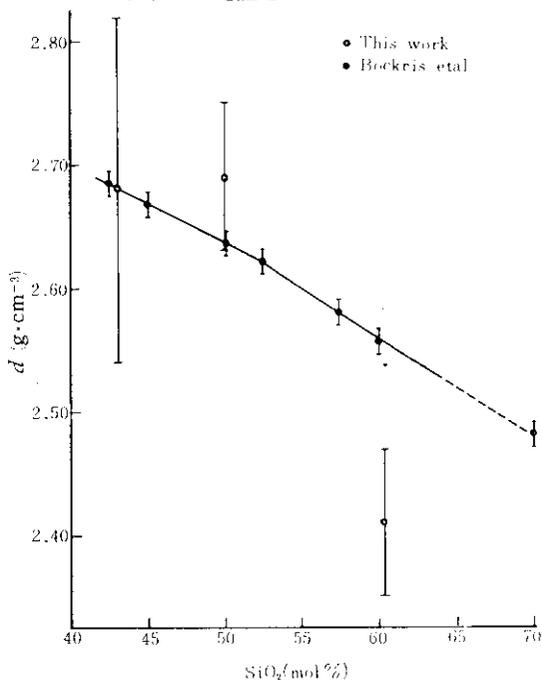


Fig. 7 The density of the molten  $\text{CaO-SiO}_2$  system at  $1,600^\circ\text{C}$

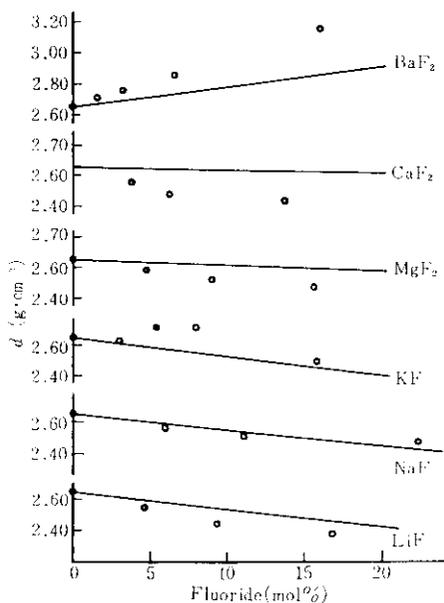


Fig. 8 The effect of fluoride content on the density of molten  $\text{CaO-SiO}_2\text{-fluoride}$  systems ( $R=1.00$ ) at  $1,550^\circ\text{C}$

メデス法による測定値とともに Fig. 7 に, CaO-SiO<sub>2</sub>-弗化物系の測定値を Fig. 8 に示した。

#### 4. 考 察

統計力学の立場から液体の状態方程式は次のように表わされる。

$$P = \rho k T - \frac{\rho^2}{6} \int_0^\infty r^3 u(r) g(r) 4\pi dr \quad \dots\dots\dots (2)$$

$P$ : 圧力

$\rho$ : 構成分子の数密度

$k$ : ボルツマン定数

$T$ : 絶対温度

$r$ : 分子間距離

$u(r)$ : 分子間ポテンシャル

$g(r)$ : 動径分布関数

分子間相互作用に剛体球モデルを適用すると(2)式は次のようになる。

$$P = \rho k T + \frac{2}{3} \pi \rho^2 a^3 k T g(a) \quad \dots\dots\dots (3)$$

$a$ : 剛体球直径

$g(a)$ :  $r=a$ における動径分布関数の値

$g(a)$ の値は正統的には, Born-Green, Kirkwood, あるいは Percus-Yevick らの積分方程式を解いて求めるが, Reiss<sup>19)</sup> らは液体中の分子の並び方を巧妙に計算する方法で  $g(a)$  を求める Scaled particle theory を提唱した。この理論により得られる  $g(a)$  の表式を(3)式に代入すれば

$$P = \rho k T \frac{(1 + \xi + \xi^2)}{(1 - \xi)^3} \quad \dots\dots\dots (4)$$

ただし,  $\xi$  は Packing fraction と呼ばれるもので

$$\xi = \frac{1}{6} \pi a^3 \rho \quad \dots\dots\dots (5)$$

と, きわめて簡潔な状態方程式が得られる。

なお, Percus-Yevick の積分方程式に剛体球モデルを適用して(4)式と全く同一な式が得られることが証明されている<sup>49)</sup>。熱力学的関係より(4)式から等温圧縮率  $\beta$  および熱膨張率  $\alpha$  を求めると

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{V}{RT} \frac{(1 - \xi)^4}{(1 + 2\xi)^2} \quad \dots\dots (6)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \frac{(1 - \xi^3)}{(1 + 2\xi)^2} \quad \dots\dots (7)$$

となり, さらに液体の中に半径  $r$  なる球形の空孔をつくる可逆的な仕事  $W(r)$  と表面張力  $\gamma$  との関係を用いて次式が導出される<sup>19)</sup>。

$$\gamma = -\frac{kT}{4\pi a^2} \left[ 12 \left( \frac{\xi}{1 - \xi} \right) + 18 \left( \frac{\xi}{1 - \xi} \right)^2 \right] + \frac{Pa}{2} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$a$  の値は Å オーダーであるから(8)式右辺第2項は非常に小さくなり, 通常第1項に対して無視し得る。Reiss<sup>20)</sup>, Mayer<sup>21)</sup>, Stillinger<sup>22)</sup> らは代表的なイオン性融体である Alkali-halide 融体の  $\beta, \alpha, \gamma$  を(6), (7), (8)式により計算した結果, 実測値<sup>23)</sup>と良く一致することを報告している。また, Boyer<sup>23)</sup> らは Ca, Na などの純珪酸塩融体の表面張力および密度を最大泡圧法により測定し, Scaled particle theory を適用して存在するイオン種について考察している。

さて, CaO-SiO<sub>2</sub> 系は冶金上基本的な系であるため今日までその熱力学的性質および物理的性質に関して多くの研究が行なわれており<sup>25)-32)</sup>, その結果イオン性融体であることが良く知られている。また, アルカリならびにアルカリ土類弗化物はそれ自体が典型的なイオン性物質であり, さらに菱輪, 加藤の電気伝導に関する研究<sup>9)10)</sup>により, これらを含む熔融珪酸塩もイオン性であることが明らかにされている。ただし, 珪酸塩の場合陰イオンはたとえば SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6-</sup>, Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>6-</sup>... のような錯体であるために, 陰イオンと陽イオンの大きさが異なる, 陰イオンの球対称性が良くない, 陰イオンと陽イオンの荷電数が異なり, したがって数も違うなど, 単純なイオン性融体との間に重要な相違点がある。しかし, これらの要因について補正をした式を導出することは現在では非常に困難であるから, ここでは, ある組成においては discrete anion model のように特定の陰イオンの存在が支配的であり, 陰イオンが陽イオンより非常に大きい時は陽イオンは陰イオン間隙に入るため形式的には陰イオンのパッキングのみを考えればよく,  $a = 2 r_{\text{anion}}$  と考え, 時間平均的には陰イオンの球対称性が十分に良い, などを仮定して前述の(5), (6), (7)式を直接本実験の結果に適

用することを試みる。

4.1 CaO-SiO<sub>2</sub>系

表面張力の測定を行なった3組成において、まず、Bockrisらの $\alpha$ の実測値を用い(7)式により実験温度における $\gamma$ の値を求め、この値と $\gamma$ の値を用い(8)式より剛体球直径 $a$ を、さらに(5)式からモル体積 $V_{sp}$ を計算した。結果はFig. 9に示すようにSiO<sub>2</sub>濃度の減少、すなわちCaO濃度の増加に伴い珪酸陰イオンの大きさに対応する $a$ ならびに $V_{sp}$ が減少する傾向を示し、CaOのような塩基性酸化物を添加した時の熔融珪酸塩の構造変

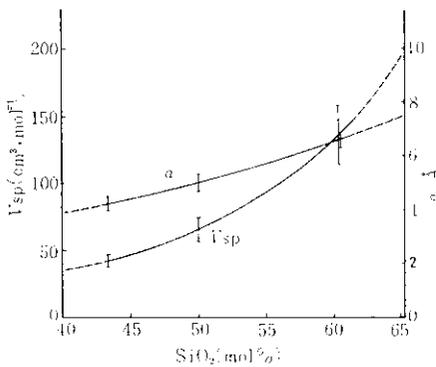


Fig. 9 The average molar volume and rigid sphere diameter of molten silicate in the CaO-SiO<sub>2</sub> system at 1,600°C

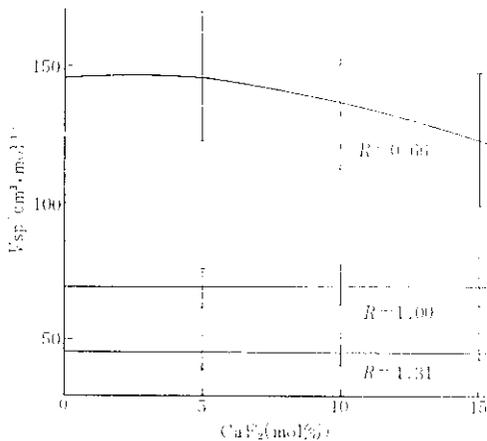


Fig. 10 The effect of CaF<sub>2</sub> content on the average molar volume in the molten CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> system at 1,550°C

化に対する一般的な解釈、つまり金属陽イオンにより silica の net work が切断されて珪酸陰イオンの大きさが減少する考え<sup>33),34)</sup>と一致した。

4.2 CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系

CaO-SiO<sub>2</sub>系の場合と同様に $V_{sp}$ を計算した。ただしこの系においては $\alpha$ の実測値がないので、Krishenbaum<sup>35)</sup>らによるCaF<sub>2</sub>についての $\alpha$ の実測値と理想混合の仮定とから求めた $\alpha$ の値を用いて計算した。結果はFig. 10に示すように、塩基性および等モル組成においてはCaF<sub>2</sub>濃度が増加しても $V_{sp}$ が変わらないのに対して、酸性組成においてはCaF<sub>2</sub>濃度の増加と共に $V_{sp}$ が減少している。つまり、酸性組成においては、Bockris<sup>7)6)</sup>や白石、斎藤<sup>6)</sup>らが示唆しているようにCaF<sub>2</sub>の添加により珪酸陰イオンの分解が起っているであろう。このようにCaF<sub>2</sub>の添加効果が珪酸塩の組成により異なることは、粘性測定、熱分析ならびに赤外吸収の観察においても同様に認められている。

4.3 CaO-SiO<sub>2</sub>-アルカリならびにアルカリ土類弗化物系

CaO-SiO<sub>2</sub>系、CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>系においては陰イオンは珪酸陰イオンであり、陽イオンはCa<sup>2+</sup>であるから多少の無理はあっても擬一成分系とみなし得る考えで考察を進めて来たが、CaF<sub>2</sub>以外の弗化物が含まれる系については陽イオンが2種類となるので最早擬一成分系とはみなし得ず、(5)~(8)式を適用することができない。そこで、Jaeger<sup>36)</sup>が求めた純アルカリ弗化物(LiF, NaF, KF)の表面張力値を用い、理想混合を仮定したBelton-Evans<sup>37)</sup>の式、すなわち

$$\exp\left(-\frac{\gamma A}{RT}\right) = x_1 \exp\left(-\frac{\gamma_1 A}{RT}\right) + x_2 \exp\left(-\frac{\gamma_2 A}{RT}\right) \dots\dots\dots (9)$$

A : 2つの成分のモル表面積の平均値

R : ガス定数

$x_1$  : 成分1のモル分率

$x_2$  : 成分2のモル分率

$\gamma_1$  : 成分1の表面張力

$\gamma_2$  : 成分2の表面張力  
 により表面張力を計算し実測値と比較した。結果は Table 1 に示すように両者の間に良い一致が認められた。なお、アルカリ土類弗化物 (MgF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>) については、これらの表面張力値がまだ測定されていないので計算値を求めることはできない。

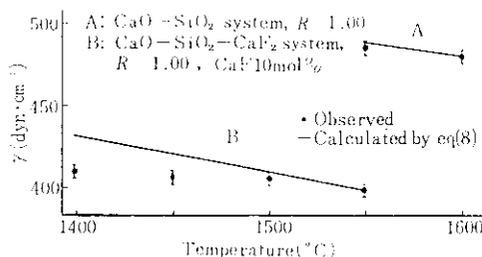
**Table 1** Observed and calculated values of the surface tension of molten CaO-SiO<sub>2</sub>-fluoride systems at 1,550°C

System	Fluoride (mol %)	Surface tension (N·m <sup>-1</sup> ) 10 <sup>3</sup>	
		obs.	calc.
CaO-SiO <sub>2</sub> -LiF	5	454	440
	10	424	405
	15	395	370
CaO-SiO <sub>2</sub> -NaF	5	434	428
	10	389	387
	15	350	355
	20	320	330
CaO-SiO <sub>2</sub> -KF	5	370	390
	10	315	335
	15	277	296

The experimental values of pure alkali fluoride are due to Jaeger<sup>36)</sup>

**4.4 表面張力の温度依存性**

本実験における温度範囲では熱膨張率  $\alpha$  はほぼ定数とみなせるので、温度が高くなると(7)式より Packing fraction,  $\xi$  は減少し、剛体球直径  $a$  もわずかながら減少する。したがって表面張力の変化は  $kT/4\pi a^2$  の項の増加と、 $\xi$  のみより表わされるブラケット項の減少の兼ね合いにより決まる。CaO-SiO<sub>2</sub> 系および CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> 系の温度依存性の計算値を実測値とともに Fig. 11 に示し



**Fig. 11** The temperature dependence of the surface tension of the molten CaO-SiO<sub>2</sub> and CaO-SiO<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> systems

た。実測値が計算値より小さいが、ともに負の値をとることににおいては一致している。King<sup>35)</sup> により報告されている正の温度係数は本実験においては認められなかった。

**4.5 密度**

実験方法においてすでに述べたように、本実験における密度の測定精度は良くないが、Fig. 8 に示したように CaO-SiO<sub>2</sub>-アルカリ弗化物系の測定値は図中に実線で示した理想混合を仮定した計算値とほぼ一致し、表面張力の場合と同じ挙動を示した。

**4.6 熔融カルシウム珪酸塩の粘性**

4.1 において熔融珪酸塩を一成分系に近似し、剛体球液体理論にもとづいて議論した。剛体球モデルは短範囲相互作用の最も簡単な形である。Rice<sup>39)</sup> は Rice-Allnatt<sup>40)</sup> および Rice-Kirkwood<sup>41)</sup> により提出された液体の運動理論の立場から考察し、熔融塩の輸送過程がおもに短範囲相互作用により支配されることを示している。そこで類似の構造を示す珪酸塩の粘性の計算に同じ原理を適用してみる。Rice-Allnatt によれば、shear viscosity への kinetic part の寄与は次のように与えられる。

$$\eta_K = \frac{5kT \cdot \left(1 + \frac{4\pi a^3 \rho g(a)}{15}\right)}{8g(a) \left[ a^2 \left(\frac{4\pi kT}{m}\right)^{1/2} + 5\zeta \right]} \quad \dots\dots\dots(10)$$

$a$  : 分子間距離

$m$  : 衝突における有効質量

$\zeta$  : friction coefficient

—  $f_j$ , Fokker-Planck の方程式<sup>41)42)</sup> にもとづく small step diffusion model から shear viscosity への短範囲相互作用の寄与は次式で表わされる<sup>43)</sup>。

$$\eta_v = \frac{m\rho^2}{30\zeta} \int r_{12}^2 \left( u'' + \frac{4u'}{r_{12}} \right) g(r_{12}) d^3 r_{12} \quad \dots\dots\dots(11)$$

$u$  : 分子間ポテンシャル

$u', u''$  : 距離  $r$  による 1 回および 2 回微分

$r_{12}$  : 分子12間距離

さらに(11)式は剛体球直径 $a$ と packing fraction $\xi$ を用いると次のように簡略化できる<sup>43)</sup>。

$$\eta_{\infty}(\text{N. S.}) = \frac{3\xi^2}{5\pi a} \dots\dots\dots(12)$$

Einstein の関係式より摩擦係数 $\zeta$ を求めるためには、熔融珪酸塩中の陰イオン成分としての $\text{SiO}_2$ の自己拡散係数が必要であるが、これには $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(2:2:1)$ 組成についてのTowersおよびChipman<sup>44)</sup>の実測値を用いることにする。融体の組成は本実験における $\text{CaO-SiO}_2$ 系の等モル組成とやや異なるが、 $1,600^\circ\text{C}$ におけるこの推測値は $3.0 \times 10^{-10} \text{kg/sec}$ となる。今この組成において $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ のような discrete anion による摩擦力が支配的であるとすれば(10)式による $\eta_{\infty}$ の計算値は $10^{-5}$  poise となり、白石、斎藤による実測値3.9 poise に対して無視し得る。一方、(12)式による $\eta_{\infty}$ の計算値は約1 poise で実験値のオーダーと一致する。この(12)式もまた、クーロンポテンシャルが粘性に寄与しないことを示唆しており、単純な熔融塩の場合と同様に、熔融珪酸塩の粘性も表面張力とともに非クーロンの短範囲相互作用により決定されると推論される。

## 5. 結 言

$\text{CaO-SiO}_2$ 系および $\text{CaO-SiO}_2$ -弗化物系の表面張力を最大泡圧法により測定し次の結果を得た。

1.  $\text{CaO-SiO}_2$ 系,  $\text{SiO}_2$  mol%, 60, 50, 43, %の3組成における表面張力値として、それぞれ430, 480, 520 dyn/cmが得られた。温度依存性は組成にほとんど関係せず約 $-0.05 \text{dyn/cm} \cdot \text{deg}$ であった。

2.  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ 系,  $\text{CaO-SiO}_2$ 系の前述の3組成に約15mol%  $\text{CaF}_2$ を添加すると表面張力はいずれも約100dyn/cm減少する。酸性組成( $\text{CaO/SiO}_2$ モル比0.66)の場合は等モル(1.00)および塩基性組成(1.31)の場合より $\text{CaF}_2$  5mol%までの減少が比較的急である。

3.  $\text{CaO-SiO}_2$ -アルカリおよびアルカリ土類弗化物系,  $\text{CaO-SiO}_2$ 等モル組成にLiF, NaF, KF および  $\text{MgF}_2, \text{CaF}_2, \text{BaF}_2$ を15~20mol%添加すると表面張力は100~280 dyn/cm減少する。その程度は弗化物により異なり、大きい方からKF-NaF-LiF, および  $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2\text{-MgF}_2$ の順位を示した。これらの系の温度依存性は $\text{CaO-SiO}_2$ 系と同様に組成により変化せず約 $-0.05 \text{dyn/cm} \cdot \text{deg}$ であった。

$\text{CaO-SiO}_2$ 系の実測値に剛体球モデルを適用し液体論の立場から考察した結果、この系の表面張力が珪酸陰イオンの大きさに依存することが明らかにされた。また、この系の粘性も剛体球モデルにもとづいて導出された理論式による計算値が実測値とほぼ一致する。したがって、熔融珪酸塩の表面張力および粘性は simple fused salts の場合と同様に非クーロンの短範囲相互作用により決定されると考えられる。

弗化物を含む珪酸塩の表面張力については解析に必要な物性値が欠けているために十分な考察を加えることができないが、酸性組成に弗化物を添加すると珪酸陰イオンの分解が起ることが推察され、一方、等モルおよび塩基性組成における影響は理想混合溶液としての取扱いで良く説明できる。

終わりに本実験結果の考察に際し有益な助言をいただいた北海道大学理学部液体化学教室の中村義男博士に謝意を表す。

## 参 考 文 献

- 1) T. Bååk and A. Ölander: Acta Chim. Scand., **9** (1955), 1350
- 2) P. Kozakevitch: Rev. Met., **51** (1954), 569
- 3) J. Henderson, R. G. Hudson, R. G. Ward and G. Derge: Trans. Met. Soc. AIME, **221** (1961), 807
- 4) D. Kumar, R. G. Ward and D. J. Williams: Disc. Faraday Soc., **32** (1961), 147
- 5) P. M. Bills: J. Iron & Steel Inst. (U. K.), **201** (1963), 133
- 6) 白石, 斎藤: 金属学会誌, **29** (1965), 614, 622

- 7) J. O'M. Bockris and D. C. Lowe: Proc. Roy. Soc. A, **226** (1954), 423
- 8) 蓑輪, 加藤: 鉄と鋼, **52** (1966), 586
- 9) 蓑輪, 加藤: *ibid.*, **52** (1966), 1441
- 10) 蓑輪, 加藤: *ibid.*, **55** (1969), 260
- 11) F. M. Jaeger: Z. anorg. Chem., **31** (1917), 1
- 12) E. Schrodinger: Ann. Physik, **46** (1915), 413
- 13) J. O'M. Bockris, J. W. Tomlinson and M. S. R. Heynes: Trans. Faraday Soc., **54** (1958), 1822
- 14) S. I. Popel and O. A. Esin: Z. Neorg. Khim., **2** (1957), 632
- 15) C. F. Cooper and J. A. Kitchener: J. Iron & Steel Inst., **193** (1959), 48
- 16) 小野, 郡司, 荒木: 金属学会誌, **31** (1967), 102
- 17) T. B. King: J. Soc. Glass Techn., **35** (1951), 241
- 18) H. Reiss, H. L. Frisch and L. Lebowitz: J. Chem. Phys., **31** (1959), 369
- 19) H. Reiss, H. L. Frisch, E. Helfand and L. Lebowitz: J. Chem. Phys., **32** (1960), 119
- 20) H. Reiss: Adv. Chem. Phys., **9** (1965), 1
- 21) S. W. Mayer: J. Phys. Chem., **67** (1963), 2160
- 22) F. H. Stillinger: J. Chem. Phys., **35** (1961), 1581
- 23) A. J. Boyer, D. J. Fray and T. R. Meadowcroft: Phys. Chem. Glasses., **8** (1967), 96
- 24) S. J. Yosim and B. B. Owens: J. Chem. Phys., **41** (1964), 2032
- 25) J. O'M. Bockris, S. Ignatowecz, J. A. Kitchener and J. W. Tomlinson: Trans. Faraday Soc., **48**(1952), 75
- 26) J. O'M. Bockris, J. A. Kitchener and A. E. Davies: Trans. Faraday Soc., **48** (1952), 536
- 27) 森, 松下: 鉄と鋼, **38** (1952), 283, 365, 441, 531
- 28) J. O'M. Bockris, J. D. Mackenzie and J. A. Kitchener: Trans. Faraday Soc., **51** (1955), 1734
- 29) J. O'M. Bockris, J. W. Tomlinson and M. White: Trans. Faraday Soc., **52** (1956), 299
- 30) G. W. Toop and Samis: Trans. Met. Soc. AIME, **221** (1962), 878
- 31) C. R. Masson: Proc. Roy. Soc. A, **287** (1965), 201
- 32) T. Yokokawa and K. Niwa: Trans. Japan Inst. Met., **10** (1969), 3
- 33) W. H. Zachariassen: J. Amer. Chem. Soc., **54** (1932), 3814
- 34) The Physical Chemistry of Iron and Steelmaking, ed. J. E. Elliott, 55 (The M. I. T. Press, Cambridge Massachusetts)
- 35) A. D. Krishenbaum, J. A. Cahill and C. S. Stokes: Nucl. Chem., **15** (1960), 297
- 36) F. M. Jaeger: Z. anorg. Chem., **101** (1914), 180
- 37) J. W. Belton and M. G. Evans: Trans. Faraday Soc., **41** (1945), 1
- 38) T. B. King: Physical Chemistry of Melts, (1935), 35 (Inst. Min. Met., London)
- 39) S. A. Rice: Trans. Faraday Soc., **58** (1962), 499
- 40) S. A. Rice and A. R. Allnatt: J. Chem. Phys., **34** (1961), 409
- 41) S. A. Rice and J. G. Kirkwood: J. Chem. Phys., **31** (1959), 901
- 42) S. A. Rice and P. Gray: The Statistical Mechanics of Simple Liquids. (1965), (Intersci. Pub., New York)
- 43) T. Nozaki and M. Shimoji: Trans. Faraday Soc., **65** (1969), 1489
- 44) H. Towers and J. Chipman: Trans. Met. Soc. AIME, **209** (1957), 769
- 45) J. L. Lebowitz: Phys. Rev., **133** (1964), A895