

寄 書

珪酸塩融体の物性に関する一考察*

小 坂 岑 雄**

A Study on the Physical Properties of Silicate Melts

Mineo KOSAKA

TURNBULL and COHEN¹⁾の「自由体積理論」によると液体の自己拡散係数 D は次式のように表わされる.

$$D = F \cdot g \cdot d \cdot (3KT/m)^{1/2} \cdot \exp(-\gamma V^*/V_f) \cdots (1)$$

F : correlation factor (≈ 1),

g : geometric factor ($\approx 1/6$)

d : jump distance ($\approx$ flow unit の半径)

γ : overlap factor (≈ 1)

V^* : critical volume ($\approx$ f.u. の体積)

V_f : 平均自由体積

K : ボルツマン定数, T : 絶対温度

m : f.u. の質量

空孔として球を仮定している(1)式を一般には小さな cation と比較的巨大な anion 集団で構成されていると考えられる珪酸塩融体に対して適用するのは多少の無理が感ぜらる. しかし非常に粗い近似であることを承知すればその適用にはいさおの意義がある.

いま, 次式が一般に成立するものとする.

$$D = KT/3\pi\eta d : \text{Stokes-Einstein 式} \cdots (2)$$

$$D = ART/zFi^2 : \text{Nernst-Einstein 式} \cdots (3)$$

η : 粘度, Fi : ファラデー定数, A : 当量電導度
 z : イオン価, R : 気体定数

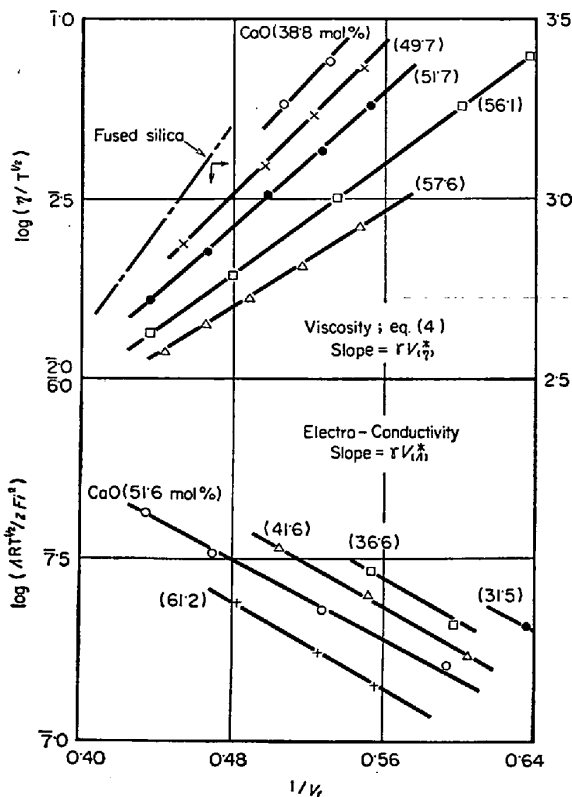


Fig. 1. Correlation between $1/V_f$ and $\log(\eta/T^{1/2})$ or $\log(ART^{1/2}/zFi^2)$ for CaO-SiO₂ melt; original data from BOCKRIS et al.

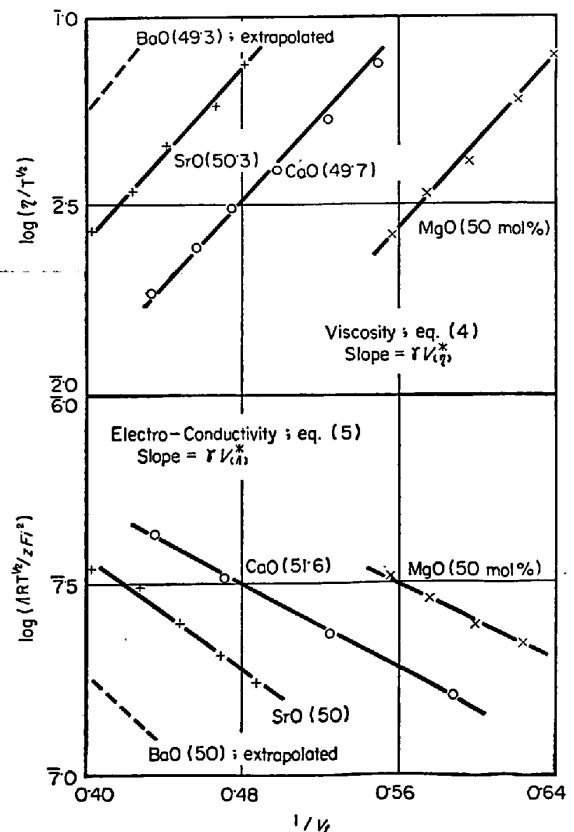


Fig. 2. Correlation between $1/V_f$ and $\log(\eta/T^{1/2})$ or $\log(ART^{1/2}/zFi^2)$ for MO-SiO₂ melt; original data from BOCKRIS et al.

[* 昭和43年12月19日受付 ** 名古屋工業技術試験所]

(1)式と(2), (3)式から D を消去して整理すれば $F=1$ として

$$(\eta/T^{1/2}) = (mK)^{1/2} / (3\sqrt{3}\pi g d^2) \cdot \exp(\nu V_{(\eta)}^*/V_f) \dots\dots\dots (4)$$

$$(ART/zFi^2) = (3K/m)^{1/2} g d \cdot \exp(-\nu V_{(A)}^*/V_f) \dots\dots\dots (5)$$

となる。上式の左辺の対数と $1/V_f$ を目盛ると V^* が一定ならば直線関係が得られるはずである。冷却によりガラス化する物質についての V_f の定義にはなお問題があるが、ここでは簡単に $V_f = V_T - V_0$ (温度 T および常温 0 でのモル容積の差)をとることにする。 V_0 の文献値はすくないので著者らが作製した急冷ガラスを長時間アニール後密度測定を行なつて V_0 を定めた。CaO-SiO₂系融体の高温での物性値にBOCKRIS et al.²⁾の値を用いて計算するとFig. 1の結果をうる。すなわち、大部分集合anionが寄与すると思われる $\nu V_{(\eta)}^*$ (直線の勾配)はあきらかにcationの寄与する $\nu V_{(A)}^*$ よりも大とな

りCaO濃度の増大とともに小となつて流動単位の分断をうかがわせる。 $\nu V_{(A)}^*$ はCaO濃度によりあまり変化しない。約50 mol%の他のMO-SiO₂系融体について調べるとFig. 2のようである。 $\nu V_{(\eta)}^*$ には大差がないが $\nu V_{(A)}^*$ はMg<Ca<Sr<Baでイオン半径の順にほぼ対応する。このような相関は他の融体についても成立するが詳細な検討は別報にゆずつて省略する。

以上からすれば、現在各所で精力的に行なわれている融体の粘度、電導度の研究に加えて、密度(常温ガラスを含めた)の測定がさらに重視さるべきであろう。

文 献

- 1) D. TURNBULL and M. L. COHEN: J. Chem. Phys., 31 (1959), p. 1164.
- 2) J. O'M. BOCKRIS et al.: Trans. Faraday Soc., 54 (1958), p. 1822; 6 (1948), p. 265; 51 (1955), p. 1734 ほか