

## 論 文

# 液体 PbO-SiO<sub>2</sub>, PbO-GeO<sub>2</sub>, PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および PbO-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> 系の電気伝導度\*

斎 藤 宏\*\*・後 藤 和 弘\*\*\*・染 野 檀\*\*\*

## Electric Conductivity of Liquid PbO-SiO<sub>2</sub>, PbO-GeO<sub>2</sub>, PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PbO-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> Systems

Hiroshi SAITO, Kazuhiro GOTÔ and Mayumi SOMENO

### Synopsis:

The electric conductivity of liquid PbO-SiO<sub>2</sub>, PbO-GeO<sub>2</sub>, PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and PbO-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> systems have been measured at the frequency of 1000 c/sec. The conductivity of each system increases as the temperature increases. The Arrhenius type plots show a linear relationship and the activation energies for the binary systems range from 7.7 to 9.8 kcal/mol at the composition of 90 mol% PbO. The activation energies for electric conduction increase and the conductivities decrease with increasing acid oxide concentration. The variations of the conductivity by acid oxide concentration is suggested to be due to change of the fraction of anionic species in the melts. Ionic distribution for the system PbO-SiO<sub>2</sub> was calculated by the equations proposed by C. R. MASSON and the relations with the conductivity have been discussed. On the assumption that Pb<sup>2+</sup> is the sole carrier of electric conduction, the contribution of the mobility of Pb<sup>2+</sup> to the conduction is supposed to be larger than that of the number of Pb<sup>2+</sup> ions.

(Received Dec. 19, 1968)

## 1. 緒 言

一般に金属酸化物 MO が熔融スラグ中でイオン化する場合, i) M<sup>2+</sup>, O<sup>2-</sup> になる場合と, ii) 他の解離した酸化物より O<sup>2-</sup> をとって [MO<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, [M<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, ……のごとくアニオン系列をつくる場合がある。前者を塩基性酸化物, 後者を酸性酸化物として分類することがある。熔融スラグは, これらの塩基性酸化物と酸性酸化物の種々な組み合わせの多元系液体である。

熔融スラグは今日まで物性測定と熱力学的性質の測定によつて研究され, そのイオンの挙動もかなり明らかにされてきている。著者らは PbO-SiO<sub>2</sub> 系における PbO の活量<sup>1)</sup>, 酸素の挙動<sup>2)</sup>など PbO を主体とした液体スラグについての研究を進めており, 物性値についても PbO を含有した系について実測し, より豊富な知見を得ようとしている。一方 PbO は FeO に比較し実験技術上取り扱いが容易で, 広い温度範囲, 濃度範囲にわたつての実測が可能であることなどの理由により, 本実験では塩基性酸化物の PbO に酸性酸化物の SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を加えた二元系および三元系スラグを用

いた。

本報告に関連した従来の研究について見ると, PbO-SiO<sub>2</sub> 系では SCHELLINGER and OLSON<sup>3)</sup>, 伊藤・柳ヶ瀬<sup>4)</sup> および BOCKRIS and MELLORS<sup>5)</sup>, PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系については MELLORS<sup>6)</sup> の報告がある。一方 PbO-GeO<sub>2</sub> 系スラグは, PbO-SiO<sub>2</sub> 系と類似の諸性質を示すものと想像されるが実測例はないようであり, また PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系についての報告もみあたらない。

本報告は PbO-SiO<sub>2</sub>, PbO-GeO<sub>2</sub>, PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 各二元系および PbO-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> 三元系スラグの電気伝導度の実測値を報告するとともに, 最近の熔融スラグ中の各種イオン分率の研究結果と定性的ながら比較検討を行なつたものである。

## 2. 実験装置および測定方法

Fig. 1 に電気伝導度測定装置の概略を示す。

\* 昭和42年10月, 43年9月本会講演大会にて発表  
昭和43年12月19日受付

\*\* 東京工業大学工学部

\*\*\* 東京工業大学工学部 工博

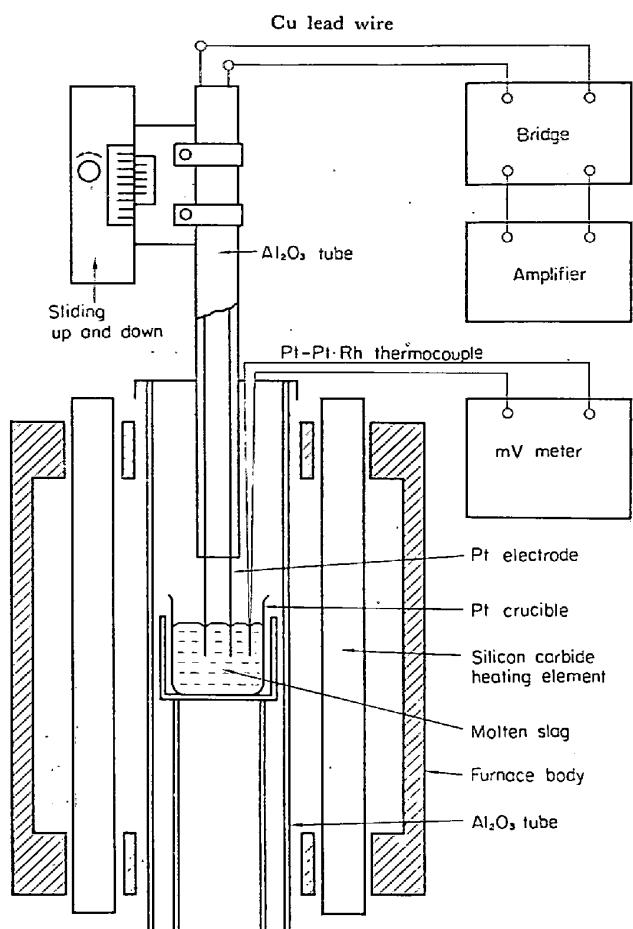


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

各種組成のスラグを白金るつぼ（内径35 mm，高さ40 mm）中で溶解し，所定温度になったとき一對の白金電極（1.2 mm  $\phi$ ，電極間距離 8.5 mm）を10 mm の深さに浸漬して抵抗値を測定する。抵抗測定には横河・ヒューレット（株）製の 万能ブリッジ（周波数 1000c/sec）と同調検出器を用いた。スラグの電気抵抗は，電極およびリード線の抵抗値をあらかじめ温度の関数として求めておき，実測全抵抗値より差引いて求めた。容器恒数は，濃度既知の KCl 水溶液にて測定し， $0.738\text{cm}^{-1}$ を得た。この場合，白金電極は塩化白金酸水溶液を用いて白金黒を施した。電気伝導度（ $\kappa$ ）は，全抵抗（ $R$ ），電極およびリード線の合成抵抗（ $R_c$ ）および容器恒数（ $C$ ）より，次式によって求められる。

$$\kappa = C / (R - R_c)$$

なお温度の測定は，Pt-Pt-13<sub>pct</sub>Rh 熱電対を裸のまま熔融スラグ中に浸漬して行なった。

合成スラグの原料として，試薬の PbO，SiO<sub>2</sub>，P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> およびトランジスタ原料の GeO<sub>2</sub> を用いた。測定に先立ち，所定量配合した試料を白金るつぼ中で溶解し，長時間保持するか，溶解を繰り返して成分の均一化

と気泡の逸脱を図った。測定後数個の試料を分析した結果，配合組成と大体の一致を見たので，本実験ではすべて配合組成をもつて試料の組成とした。測定した系と組成，温度範囲は次のとおりである。

- 1 PbO-SiO<sub>2</sub> 二元系：  
PbO-0~60 mol%SiO<sub>2</sub>，800°C ~1100°C
- 2 PbO-GeO<sub>2</sub> 二元系：  
PbO-0~60 mol%GeO<sub>2</sub>，900°C ~1200°C
- 3 PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 二元系：  
PbO-0~10 mol%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，1000°C ~1200°C
- 4 PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元系：  
PbO-0~70 mol%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，900°C ~1200°C
- 5 PbO-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> 三元系：  
PbO-0~50 mol%SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub>，900°C，1100°C

### 3. 実験結果

#### 3.1 PbO-SiO<sub>2</sub> 二元系

Fig. 2 に  $\log \kappa$  と SiO<sub>2</sub> mol% の関係を，Fig. 3 に  $\log \kappa$  と  $1/T$  の関係を示す。この系については，SCHELLINGER and OLSON<sup>3)</sup>，伊藤・柳ヶ瀬<sup>4)</sup>および Bockris and Mellors<sup>5)</sup>の測定結果があるが，一例として Fig. 2，Fig. 3 に伊藤・柳ヶ瀬の結果を合わせて示して

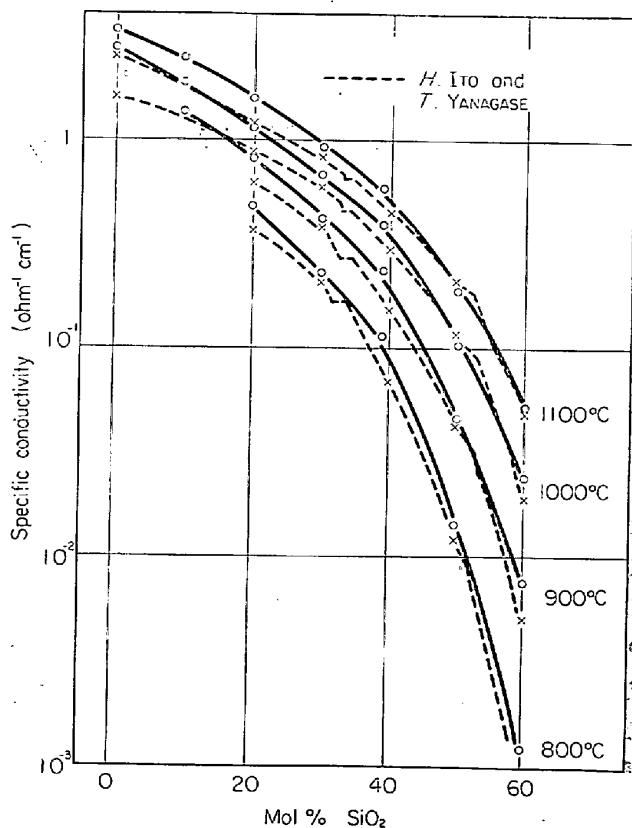


Fig. 2. Relation between conductivity and mol% SiO<sub>2</sub> for PbO-SiO<sub>2</sub> system.

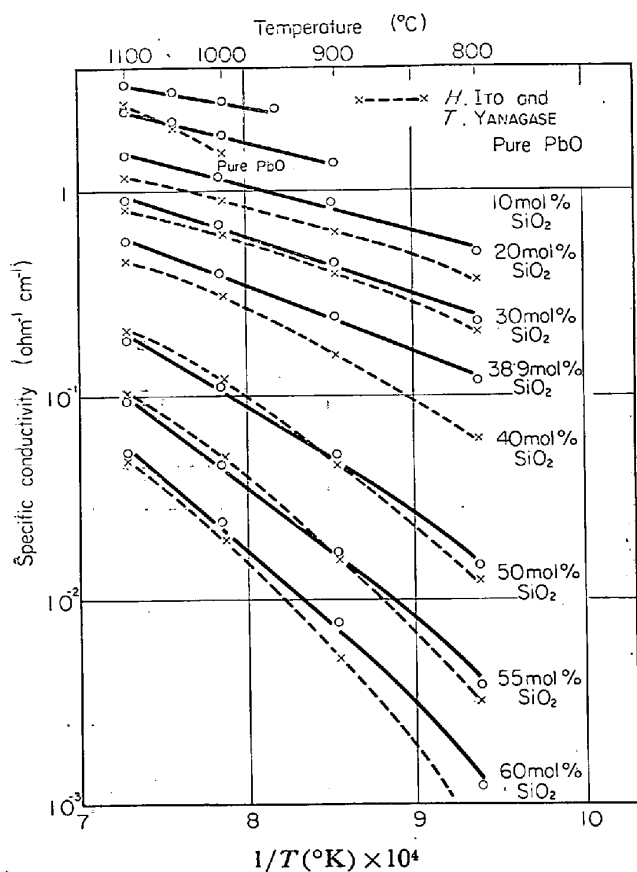


Fig. 3. Relation between conductivity and  $1/T$  ( $^{\circ}\text{K}$ ) for  $\text{PbO-SiO}_2$  system.

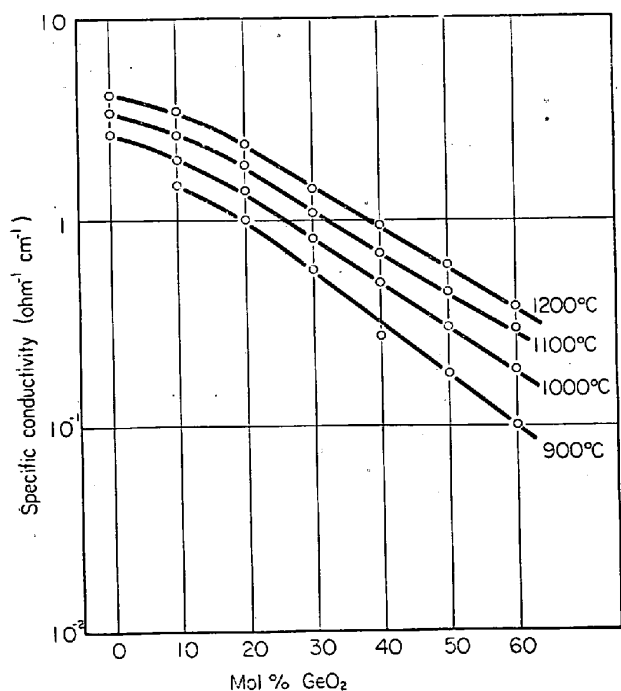


Fig. 4. Relation between conductivity and mol%  $\text{GeO}_2$  for  $\text{PbO-GeO}_2$  system.

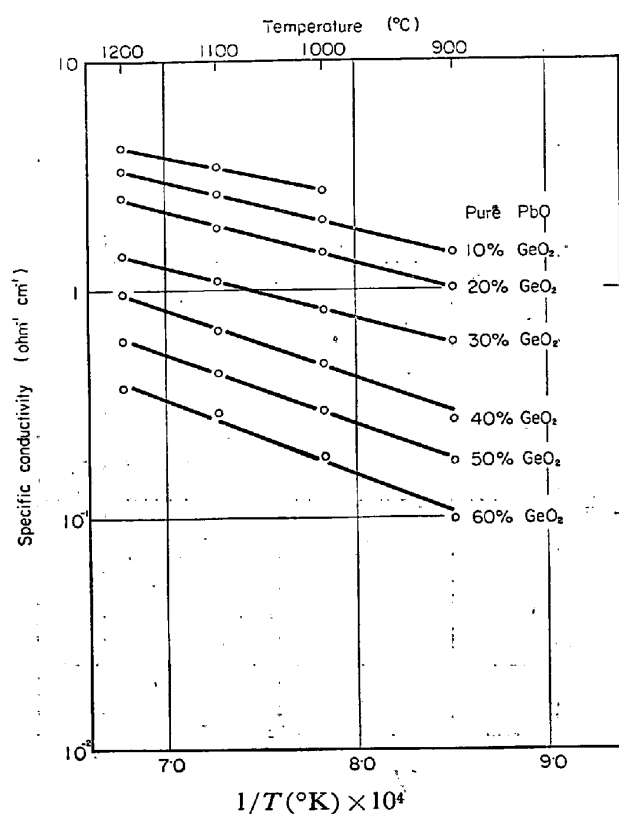


Fig. 5. Relation between specific conductivity and  $1/T$  ( $^{\circ}\text{K}$ ) for  $\text{PbO-GeO}_2$  system.

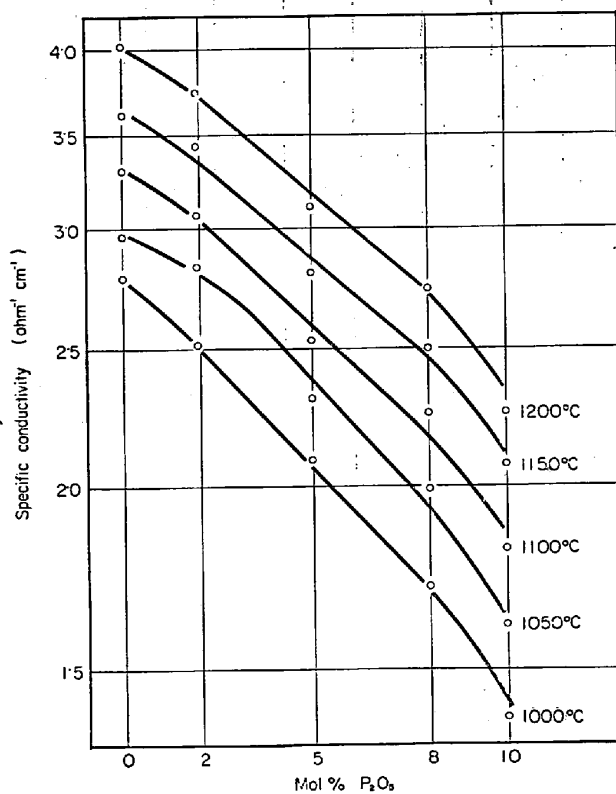


Fig. 6. Relation between conductivity and mol%  $\text{P}_2\text{O}_5$  for  $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$  system.

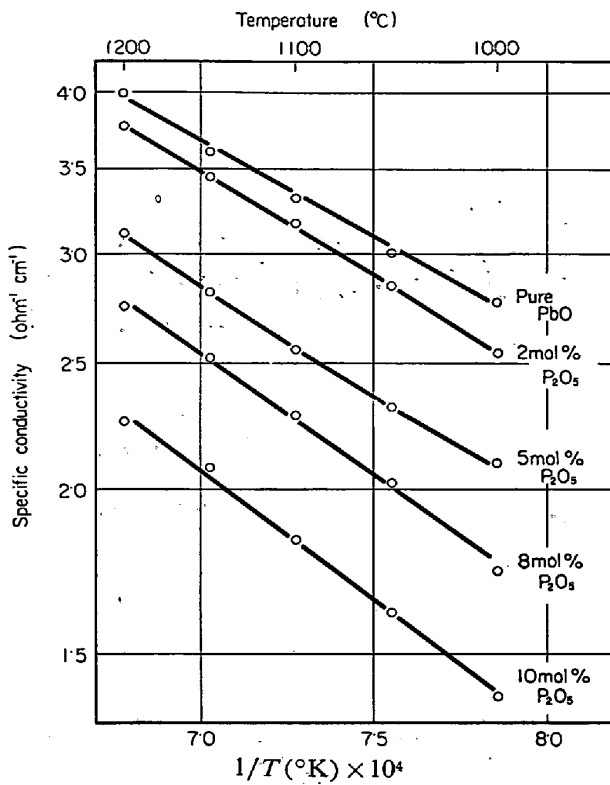


Fig. 7. Relation between conductivity and  $1/T$  (°K) for PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system.

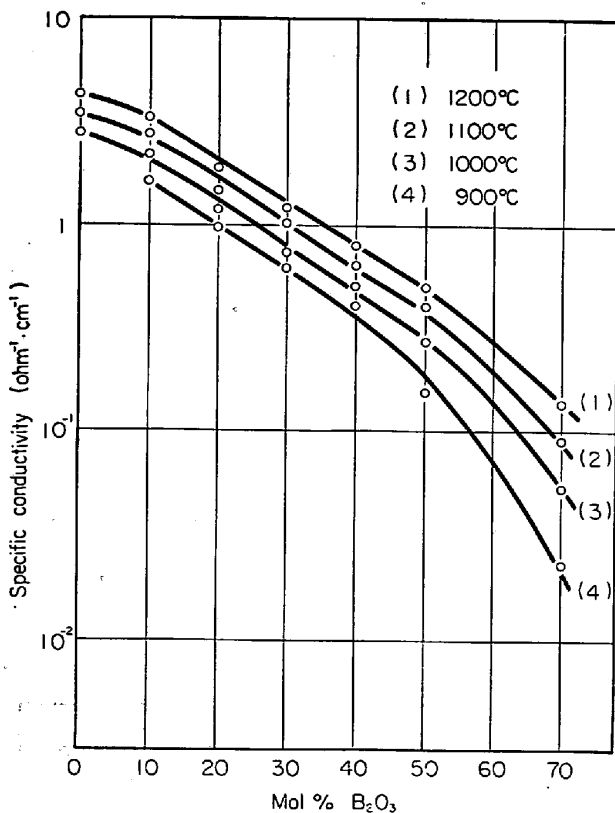


Fig. 8. Relation between conductivity and mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.

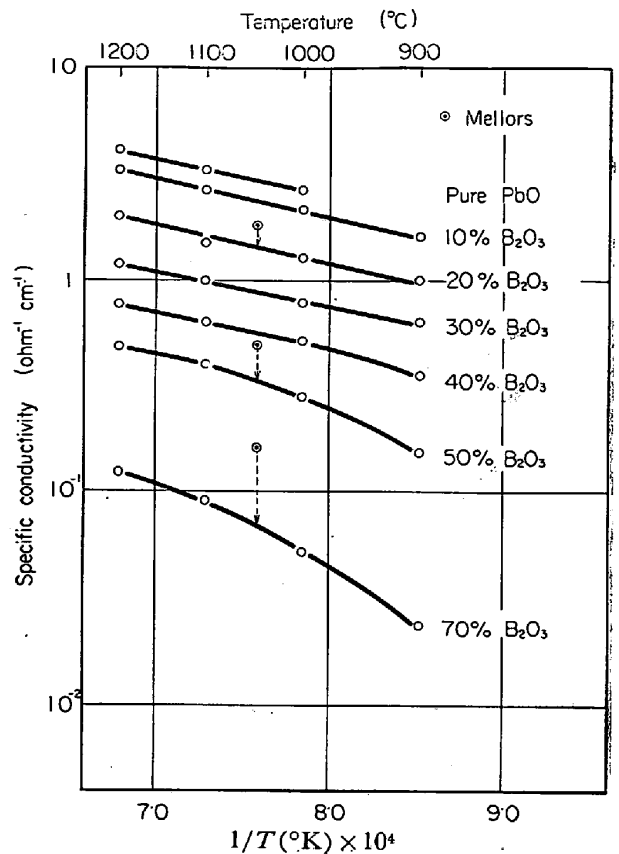


Fig. 9. Relation between conductivity and  $1/T$  (°K) for PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.

ある。Fig. 2にみるように伊藤・柳ヶ瀬の結果は、PbO : SiO<sub>2</sub> = 2:1 および 1:1 の所で各温度とも折点を現わしている。

Fig. 2より、同一温度で SiO<sub>2</sub> 濃度が高くなると  $\kappa$  が小さくなることがわかる。Fig. 3によれば、 $\kappa$  は SiO<sub>2</sub> 濃度が一定のとき温度が低くなるにつれ減少し、SiO<sub>2</sub> 濃度の高い組成になると  $\kappa$  の減少の割合が大きくなっている。

### 3.2 PbO-GeO<sub>2</sub> 二元系

Fig. 4に  $\log \kappa$  と GeO<sub>2</sub> mol% の関係を、Fig. 5に  $\log \kappa$  と  $1/T$  の関係を示す。Fig. 4より、酸性酸化物の増加にともなう  $\kappa$  の変化は、Fig. 2に示す PbO-SiO<sub>2</sub> 系よりもなだらかでありほとんど直線的である。また、 $\log \kappa$  と  $1/T$  の関係も直線的であることがわかる。

### 3.3 PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 二元系

Fig. 6, Fig. 7に測定結果を示す。この系は P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の濃度が高くなると白金のつぼの侵食が激しくなるので、低濃度の組成域についてのみ測定した。 $\log \kappa$  と  $1/T$  の関係は直線的になつている。

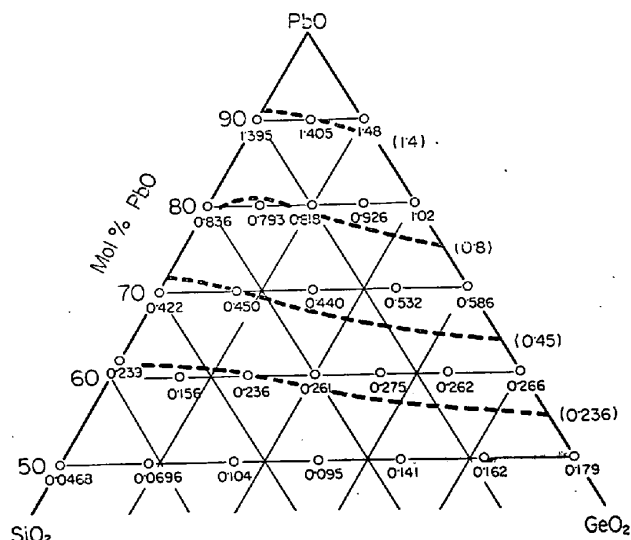


Fig. 10. Iso-conductivity lines for  $\text{PbO-SiO}_2\text{-GeO}_2$  system at  $900^\circ\text{C}$ .

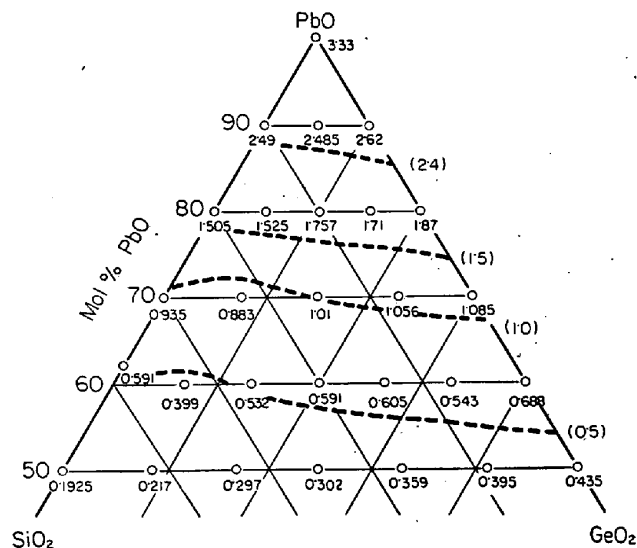


Fig. 11. Iso-conductivity lines for  $\text{PbO-SiO}_2\text{-GeO}_2$  system at  $1100^\circ\text{C}$ .

### 3.4 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 二元系

Fig. 8, Fig. 9 に測定結果を示す。この系については MELLORS が測定しており、 $1050^\circ\text{C}$  における値を Fig. 9 に示す。Fig. 8 にプロットすると、本実験結果の  $1200^\circ\text{C}$  のカーブにはほぼ一致する。Fig. 9 より  $\text{B}_2\text{O}_3$  の濃度の低い範囲では  $\log \kappa$  と  $1/T$  は直線関係であるが、濃度の高い範囲では勾配が急になり直線関係からずれてくる。

### 3.5 $\text{PbO-SiO}_2\text{-GeO}_2$ 三元系

Fig. 10 に  $900^\circ\text{C}$  における測定結果を示すが、点線で等電導線が書き入れている。Fig. 11 は  $1100^\circ\text{C}$  における結果である。これらの図より  $\text{SiO}_2$  および  $\text{GeO}_2$  の  $\kappa$  に対する効果は、同じモル数では  $\text{SiO}_2$  のほうが大で

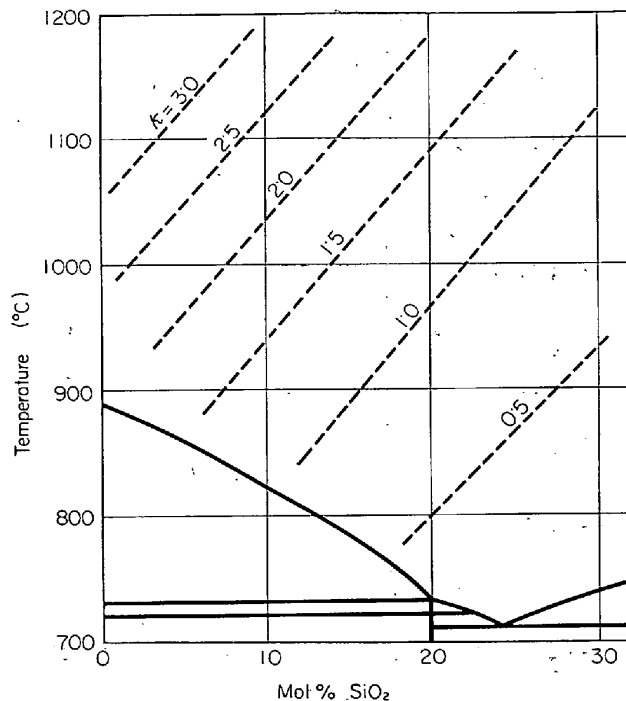


Fig. 12. Iso-conductivity lines for  $\text{PbO-SiO}_2$  system.

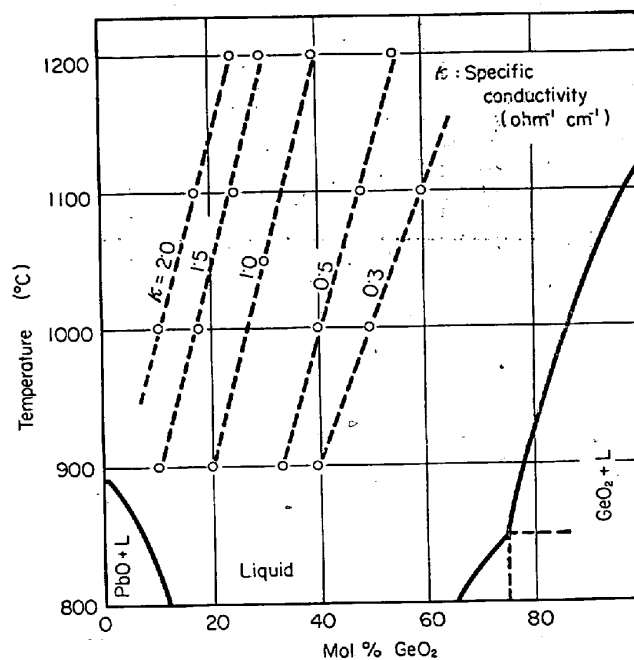


Fig. 13. Iso-conductivity lines for  $\text{PbO-GeO}_2$  system.

あることがわかる。

以上の実験結果より各二元系の等電導度線を外挿し、Fig. 12, Fig. 13, Fig. 14, Fig. 15に示す。状態図上に書かれた等電導線により、同一温度で組成を変えた場合の  $\kappa$  の変化、また同一組成で温度を変えたときの  $\kappa$  の変わり方が大略わかる。

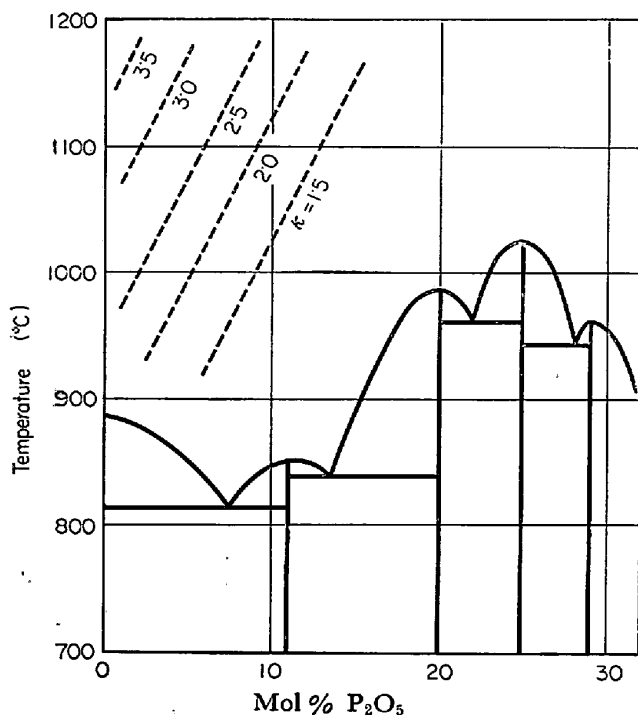


Fig. 14. Iso-conductivity lines for  $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$  system.

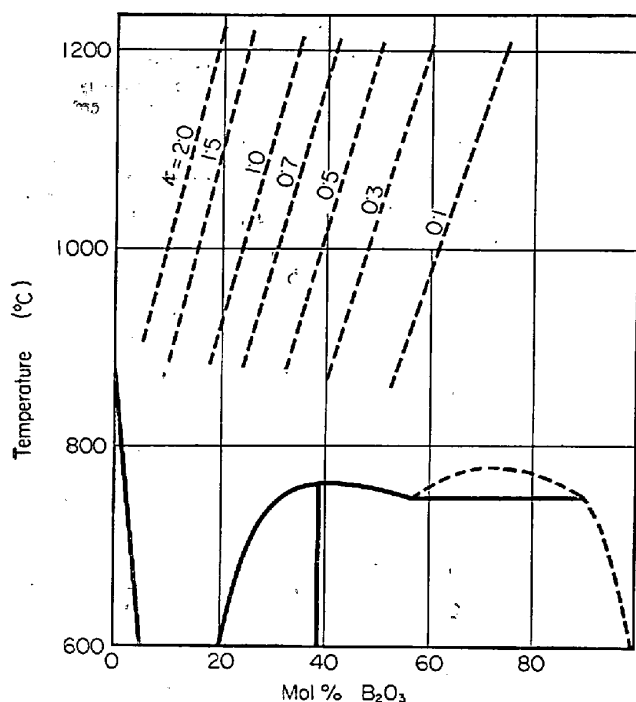


Fig. 15. Iso-conductivity lines for  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  system.

#### 4. 測定誤差の考察

電気伝導度の測定にあたって、考えられる誤差の影響は次のようなものである。

(1) 電極は各測定温度ごとに、10 mmの深さに調整しなおして測定したが、電極の浸漬深さの変動による電

気伝導度の誤差は0.1 mmあたり1%の程度である。

(2) 試料の量の変化に対しては、るつぼにいつぱい満たした場合と、るつぼ上端から15 mmまでの範囲では誤差は生じない。

(3) 電極の偏心については、2本の電極の中心と、るつぼの中心からのずれが4 mm程度以内ならば測定値に影響を与えない。

以上(1)~(3)の項目に対して KCl 水溶液を用いて確かめたが、これらを考慮して本実験での熔融スラグの電気伝導度は、(1)電極の浸漬深さは  $10 \pm 0.1$  mmの範囲、(2)試料の量は各組成についてほぼ一定量、(3)電極は肉眼でみてほぼるつぼの中心にはいるようにセットする、という条件で測定を行なった。

(4) 測定周波数は、使用した万能ブリッジ内蔵の発振器により 1000 c/sec を用いた。電解質溶液に電流を通じると分極現象が生ずるが、この影響は周波数の高い交流を用いることによって避けることができ従来1000 c/sec 程度の周波数を用いた測定例が多い。熔融スラグについて分極現象を詳細に検討した文献はみあたらないが、BOCKRIS and MELLORS<sup>9)</sup>は分極の影響を考慮して 500 ~ 10000 c/sec の範囲で測定を行ない、この範囲では電導度は周波数に無関係であると述べている。また箕輪・加藤は、日本鉄鋼協会シンポジウム資料<sup>10)</sup>に抵抗測定と測定周波数に関する文献を紹介し、両氏の検討結果をも述べている。これによれば、熔融スラグの抵抗値の周波数依存性はかなり大きい、酸化物系熔融滓の電導度測定においては、通常用いられている 1000 c/sec の交流で測定してもその誤差は比較的少ない。数百 c/secでの測定は妥当ではない。またあまり極端に周波数を高くすると、回路の浮遊容量や導線のインダクタンスの影響が現われる可能性がある。

芦塚・大谷<sup>11)</sup>は熔融珪酸塩の電気伝導度と測定周波数の関係について報告しており、浴抵抗 ( $R_T$ ) と測定抵抗 ( $R_S$ ) は

$$R_S = R_T + \Delta R$$

で表わされ、 $R_T$  が小さい場合には周波数依存項 ( $\Delta R$ ) の寄与を考慮しないと誤差の原因となることを指摘している。

真の電導度の値として周波数を無限大に外挿した場合の値とするという考え方もあるがその根拠も明確でない、ので、周波数を付記するのが妥当であると思われる。

#### 5. 電気伝導度の実測結果とイオン分率との比較考察

HERASYMENKO<sup>10)11)</sup>により、スラグの電離説が提唱され

て以後の多くの研究は、日本鉄鋼協会 シンポジウム資料<sup>9)</sup>に収録されている。種々の実験結果から珪酸塩系スラグにおいては、電気伝導は100%近くイオン伝導により行なわれ、陽イオンの輸率がほぼ1であることが確められている。本実験に関連した系については、伊藤・柳ヶ瀬<sup>12)</sup>は PbO-SiO<sub>2</sub> 系スラグについて電解実験を行ない、陰極に析出した Pb の量を測定し、Pb 析出の電流効率が100%に近いことを報告している。したがって本実験においては、キャリアは Pb イオンと考えられる。

SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの酸化物は熔融状態ではそれぞれ Si<sup>4+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, B<sup>3+</sup> などの陽イオンを中心に4個の酸素イオンにかこまれた典型的な四面体の網目構造をとっている。これら不規則な三次元網目構造をもつ酸化物に塩基性酸化物が添加された場合を考えてみる。PbO-SiO<sub>2</sub> を例にあげれば下記のごとく chain 型, ring 型, complex 型の三種が考えられている。

陽イオン: Pb<sup>2+</sup>

陰イオン: O<sup>2-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>

chain 型 Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6-</sup>, Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>8-</sup>, ..., SinO<sub>3n+1</sub><sup>2n-</sup>, ...

ring 型 Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>6-</sup>, Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub><sup>8-</sup>, ..., SinO<sub>3n</sub><sup>2n-</sup>, ...

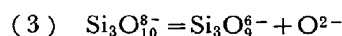
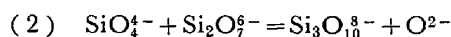
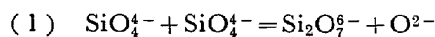
complex ring 型 Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub><sup>8-</sup>, ...

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> では酸素原子のすべてが、おのおの2個のP原子と結合せず、P原子をとりまく4個の酸素原子のうち1個だけは中心原子たる P<sup>5+</sup> のあまつた結合によつて非架橋酸素として存在している。つまり P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は SiO<sub>2</sub> よりもはるかに開放的な網目構造をしており、これに modifier が導入されれば更に多くの場所に非架橋酸素原子を生ずる<sup>13)</sup>。PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> においては、Pb<sup>2+</sup>, O<sup>2-</sup>, P<sup>5+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, P<sub>3</sub>O<sub>9</sub><sup>6-</sup>, ... などのイオンが考えられる。

電気伝導度が酸性酸化物の量によつて変化するの、熔融スラグ中に存在する種々な陰イオンのモル分率が変化するためであると思われる。熔融珪酸塩中のイオン種については種々議論されているが、FLOOD and KNAPP<sup>14)</sup>, TOOP and SAMIS<sup>15)</sup> および MASSON<sup>16)</sup> らはこれについて定量的な議論をしている。FLOOD and KNAPP は熔融した PbO-SiO<sub>2</sub> 系について構造模型から計算した PbO の活量と比較し、0~60 mol% SiO<sub>2</sub> の組成範囲に存在する陰イオンとしては比較的型の小さな O<sup>2-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, (SiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>6-</sup> および (SiO<sub>2.5</sub>)<sub>3</sub><sup>6-</sup> が考えられるとしている。

TOOP and SAMIS は、MO-SiO<sub>2</sub> 系について charge balance と material balance を考え、SiO<sub>2</sub> モル分率に対する酸素イオンのモル分率を計算している。つまり Toop and SAMIS の方式は、熔融珪酸塩中の酸素は結合

状態によつて次のような3種類からなるとし、2O<sup>-</sup>=O<sup>o</sup>+O<sup>2-</sup>で示される平衡関係を考える。ここでO<sup>o</sup>は-Si-O-Si-の結合状態にある酸素を、O<sup>-</sup>は-Si-O-の状態の酸素を、そしてO<sup>2-</sup>は-O-、つまり遊離している酸素を表わしている。上記の平衡関係を示す例としては次のような反応が考えられる。

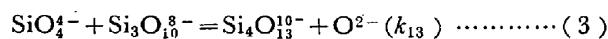
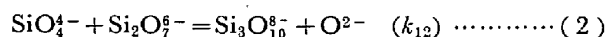
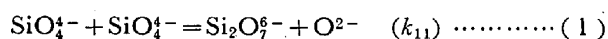


この考え方によれば chain type も ring type も共に関係づけられるので熔融スラグの構造を示すには好都合と思われるが、O<sup>2-</sup>のイオン分率が求められても各種のイオン分率を求めることができない。一方MASSON の考え方によると chain type のみを考えて、O<sup>2-</sup>, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, ... などのイオン分率を求めることができるので本実験結果の考察には MASSON の考え方を採用した。

### 5.1 PbO-SiO<sub>2</sub> 系のイオン分率の計算

一例として著者らは PbO-SiO<sub>2</sub> 系をとり上げMASSON の方式に従い下記のごとくイオン分率を計算した。

PbO-SiO<sub>2</sub> 系で金属酸化物の量が多く、silica がもつばら四面体 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> アニオンと見なされる最も簡単な型で存在していると考え。SiO<sub>2</sub> の量が増加するにつれて次式のような重合反応が起こり、各段階で酸素イオン1つを放出する。



(1), (2), (3)より

$$N_{\text{Si}_2\text{O}_7} = (k_{11}N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}}) \cdot N_{\text{SiO}_4} \quad (4)$$

$$N_{\text{Si}_3\text{O}_{10}} = (k_{12}N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}}) \cdot N_{\text{SiO}_7} \quad (5)$$

$$N_{\text{Si}_4\text{O}_{13}} = (k_{13}N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}}) \cdot N_{\text{Si}_3\text{O}_{10}} \quad (6)$$

ここで

$$k_{11} = k_{12} = k_{13} = \dots = k \quad (7)$$

を仮定するが、これは TOOP and SAMIS と類似の仮定であつて、chain が十分長ければよく成立する。

$$\Sigma N_{\text{silicate}} = N_{\text{SiO}_4} + N_{\text{Si}_2\text{O}_7} + N_{\text{Si}_3\text{O}_{10}} + \dots$$

とおくと、(4), (5), (6)および(7)より

$$\begin{aligned} \Sigma N_{\text{silicate}} &= N_{\text{SiO}_4} + (k N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}}) \cdot \\ &\quad (N_{\text{SiO}_4} + N_{\text{Si}_2\text{O}_7} + N_{\text{Si}_3\text{O}_{10}} + \dots) \\ &= N_{\text{SiO}_4} + (k N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}}) \cdot \Sigma N_{\text{silicate}} \end{aligned}$$

ゆえに

$$\Sigma N_{\text{silicate}} = \frac{N_{\text{SiO}_4}}{1 - k N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}}} \quad (8)$$

silicate と oxygen のみが融液中の陰イオン種であれば

$$\Sigma N_{\text{silicate}} = 1 - N_{\text{O}^{2-}} \quad \dots\dots\dots (9)$$

(9)を(8)に代入すると

$$1 - N_{\text{O}^{2-}} = \frac{N_{\text{SiO}_4}}{1 - k N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

(10)により考えている系に対する  $k$  がわかれば  $N_{\text{SiO}_4}$  を  $N_{\text{O}^{2-}}$  の関数として求めることができる。これらの量を融体の組成と関係づけるために  $\text{SiO}_2$  のモル分率を個々の成分のイオン分率によつて表わす必要がある。そのための関係式は

$$N_{\text{SiO}_2} = \frac{\text{moles SiO}_2 \text{ from silicates}}{\text{moles MO} + \text{moles MO from silicates} + \text{moles SiO}_2 \text{ from silicates}}$$

であるが、 $\text{O}^{2-} \longleftrightarrow \text{MO}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-} \longleftrightarrow 2\text{MO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-} \longleftrightarrow 3\text{MO} \cdot 2\text{SiO}_2$  の対応より

$$N_{\text{SiO}_2} = \frac{N_{\text{SiO}_4} + 2M_{\text{Si}_2\text{O}_7} + 3N_{\text{Si}_3\text{O}_{10}} + \dots}{N_{\text{O}^{2-}} + (2N_{\text{SiO}_4} + 3N_{\text{Si}_2\text{O}_7} + \dots) + (N_{\text{SiO}_4} + 2N_{\text{Si}_2\text{O}_7} + 3N_{\text{Si}_3\text{O}_{10}} + \dots)} \quad \dots\dots\dots (11)$$

(4), (5), (6)および(7)より

$$\begin{aligned} N_{\text{Si}_2\text{O}_7} &= (k N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}}) \cdot N_{\text{SiO}_4} \\ N_{\text{Si}_3\text{O}_{10}} &= (k N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}})^2 \cdot N_{\text{SiO}_4} \\ N_{\text{Si}_4\text{O}_{13}} &= (k N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}})^3 \cdot N_{\text{SiO}_4} \end{aligned}$$

したがつて

$$N_{\text{SiO}_4} + 2N_{\text{Si}_2\text{O}_7} + 3N_{\text{Si}_3\text{O}_{10}} + \dots = N_{\text{SiO}_4} \{1 + 2(k N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}}) + 3(k N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}})^2 + \dots\dots\dots (12)$$

(12)のカッコの中は  $(k N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}}) < 1$  であれば計算できるが(8)を見ると  $1 \geq \Sigma N_{\text{silicate}} \geq N_{\text{SiO}_4} \geq 0$  であるのでこの条件を満足していることがわかる。したがつて(11)の分子は

$$\text{分子} = N_{\text{SiO}_4}/(1 - k N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}})^2 \quad \dots\dots\dots (13)$$

同様に(11)の分母は次のように変形される。

$$\begin{aligned} \text{分母} &= N_{\text{O}^{2-}} + 3N_{\text{SiO}_4} + 5(k N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}}) \cdot N_{\text{SiO}_4} + 7(k N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}})^2 \cdot N_{\text{SiO}_4} + \dots\dots\dots \\ &= N_{\text{O}^{2-}} + \frac{N_{\text{SiO}_4}(3 - k N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}})}{(1 - k N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}})^2} \quad \dots\dots\dots (14) \end{aligned}$$

(13), (14)より(11)は

$$\begin{aligned} N_{\text{SiO}_2} &= \frac{N_{\text{SiO}_4}/(1 - k N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}})^2}{N_{\text{O}^{2-}} + \frac{N_{\text{SiO}_4}(3 - k N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}})}{(1 - k N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}})^2}} \\ &= \frac{1}{3 + N_{\text{O}^{2-}}/N_{\text{SiO}_4} + k \{(k - 1)N_{\text{SiO}_4}/N_{\text{O}^{2-}} - 2\}} \quad \dots\dots\dots (15) \end{aligned}$$

(10)を(15)に代入して  $N_{\text{SiO}_2}$  を  $N_{\text{O}^{2-}}$  と  $k$  の関数として表わすことができる。

$$\begin{aligned} N_{\text{SiO}_2} &= \frac{1}{3 + \frac{N_{\text{O}^{2-}}}{1 - N_{\text{O}^{2-}}/1 + k(1/N_{\text{O}^{2-}} - 1)} + k \left\{ \frac{(1 - N_{\text{O}^{2-}})/1 + k(1/N_{\text{O}^{2-}} - 1)}{N_{\text{O}^{2-}}} \cdot (k - 1) - 2 \right\}} \\ &= 1 \left\{ 3 - k + \frac{N_{\text{O}^{2-}}}{1 - N_{\text{O}^{2-}}} + \frac{k(k - 1)}{N_{\text{O}^{2-}}/(1 - N_{\text{O}^{2-}}) + k} \right\} \quad \dots\dots\dots (16) \end{aligned}$$

(16)は TEMKIN の式  $a_{\text{MO}} = N_{\text{M}^{2+}} \cdot N_{\text{O}^{2-}}$  を導入して活量によつて表わすことができる。MO-SiO<sub>2</sub> 系に対しては  $N_{\text{M}^{2+}} = 1$  であるから(16)は

$$\begin{aligned} N_{\text{SiO}_2} &= 1 - N_{\text{MO}} \\ &= 1 \left\{ 3 - k + \frac{a_{\text{MO}}}{1 - a_{\text{MO}}} + \frac{k(k - 1)}{a_{\text{MO}}/(1 - a_{\text{MO}}) + k} \right\} \quad \dots\dots\dots (17) \end{aligned}$$

となり、 $k$  がわかれば  $N_{\text{MO}}$  の組成における MO の活量が理論的に計算できる。種々な  $k$  の値に対して  $N_{\text{MO}}$  と  $a_{\text{MO}}$  の関係をプロットし活量の実測値と比較すれば  $k$  の値を求めることができる。理論的に求めた PbO-SiO<sub>2</sub> 系の PbO の活量を RICHARDSON and WEBB の 1000°C における実測値と比較すると  $k = 0.2$  を得る。 $k$  と  $N_{\text{O}^{2-}}$  の値を(10)に代入すれば  $N_{\text{SiO}_4^{4-}}$  が得られ更に(4), (5), (6)に代入して他のイオン分率を求めることができる。以上の手続きによつて求めた結果を Fig. 16 に示すが、これより SiO<sub>2</sub> 濃度の増加にともなつて SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6-</sup>などの濃度 (Ion Fraction) がどのように変化するかがよくわかる。

## 5.2 Pb<sup>2+</sup>の移動度とイオン分率との関係

電気伝導度( $\kappa$ )と単位体積中のキャリアの数( $n$ ), キャリアの移動度( $\mu$ )およびその電荷( $Ze$ )との間には次の関係式が成り立っている。

$$\kappa = n \cdot Ze \cdot \mu \quad \dots\dots\dots (18)$$

本実験におけるキャリアとして Pb<sup>2+</sup>のみを考え、PbO が完全にイオン解離していると仮定すると、電導度は Pb<sup>2+</sup> の単位体積中の数と、その移動度によつて決定される。 $n$  が求めれば  $\kappa$  の実測値より  $\mu$  は(18)式によつて求めることができる。一方  $n$  はおのおのの温度における密度がわかれば計算できる。PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元系についての密度<sup>5),18),19)</sup>より  $n$  を求めた結果を Fig. 17 に示す。1 cm<sup>3</sup> あたりの Pb<sup>2+</sup> の数は PbO-SiO<sub>2</sub> 系の方が PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系より大であることがわかる。実測した  $\kappa$  の値と  $n$  から移動度  $\mu$  を求め、酸性酸化物濃度との関係を示すと Fig. 18 のようになる。

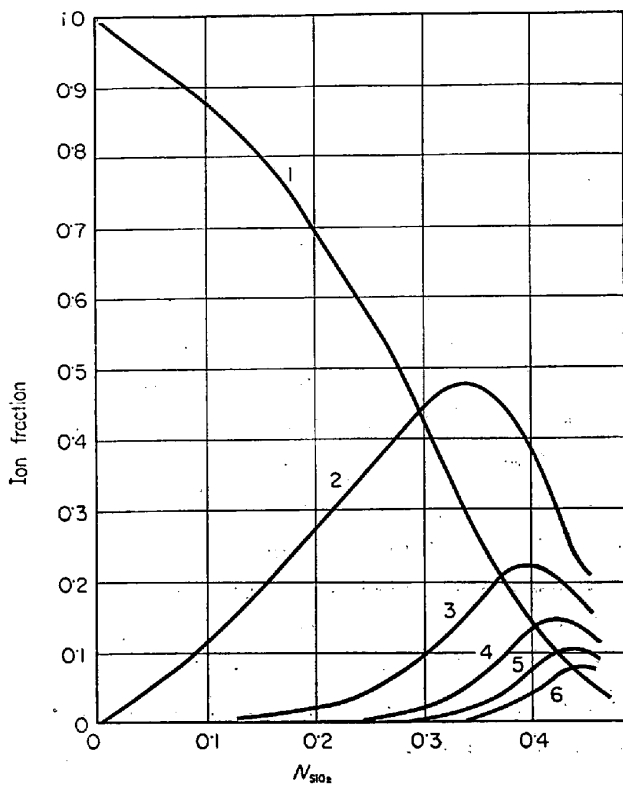


Fig. 16. Ion fraction of (1) NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, (2) NSiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, (3) NSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6-</sup>, (4) NSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>8-</sup>, (5) NSi<sub>4</sub>O<sub>13</sub><sup>10-</sup>, (6) NSi<sub>5</sub>O<sub>16</sub><sup>12-</sup> plotted against mol fraction of SiO<sub>2</sub> for the system PbO-SiO<sub>2</sub> at 1000°C.

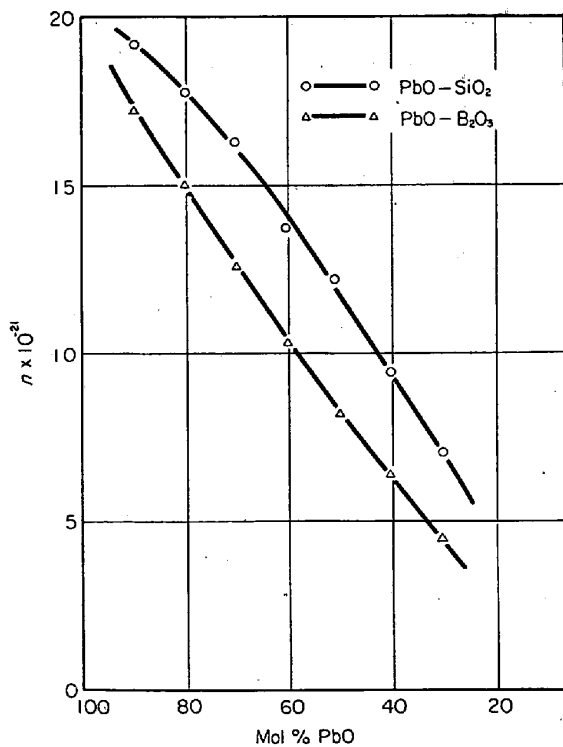


Fig. 17. Number of Pb<sup>2+</sup> ions (*n*) in 1 cm<sup>3</sup> of PbO-SiO<sub>2</sub> or PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system plotted against mol% PbO at 1050°C.

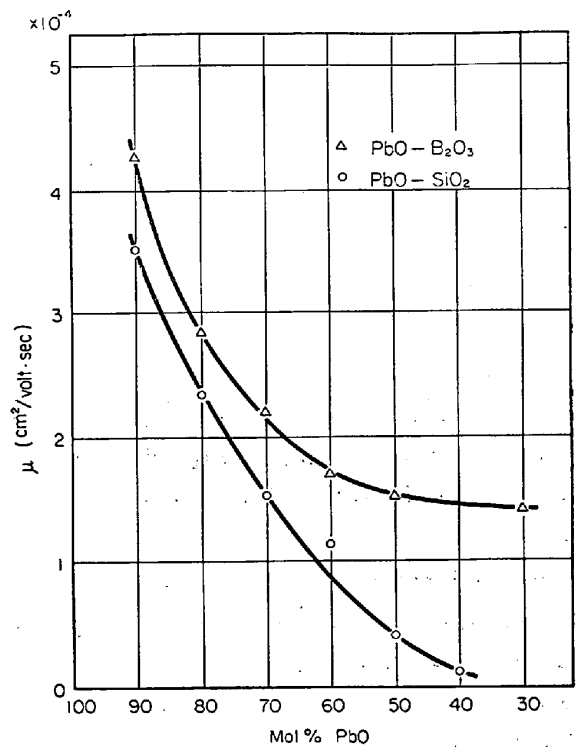


Fig. 18. Mobility of Pb<sup>2+</sup> ion at 1050°C in PbO-SiO<sub>2</sub> or PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system plotted against mol% PbO.

Fig. 17, Fig. 18とκの実測値からわかるように、同一酸性酸化物濃度においては、PbO-SiO<sub>2</sub>系はPbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系よりキャリアの密度が大であるにもかかわらず、κの値は小さい。このことより本実験における各系については、電導度は1 cm<sup>3</sup>中のキャリアの数よりも、Pb<sup>2+</sup>の移動度に支配されているものと思われる。また同一組成では温度が高くなるとκが増加するが、これは温度上昇によるスラグの密度の減少にともなう1 cm<sup>3</sup>中のPb<sup>2+</sup>の数の減少よりPb<sup>2+</sup>の移動度の増大する影響が大であることを示している。

Fig. 18に示すPb<sup>2+</sup>の移動度は、SiO<sub>2</sub> mol%の高い領域では非常に小さくなっている。このことはFig. 16のイオン分率の図でわかるように、SiO<sub>2</sub>濃度の高い領域では形の大い陰イオンが出現してきて、SiO<sub>2</sub>がそれ以上増加してもPb<sup>2+</sup>の移動度を妨げる作用に著しい差がなくなるためであろうと思われる。

### 5.3 温度による陰イオンの構造変化と組成による構造変化

溶融スラグの電気伝導度は、代表的なイオン電導体であるNaCl, CaCl<sub>2</sub>などと同様に温度の上昇とともに高くなり、一般に温度(*T*), 活性化エネルギー(*E<sub>a</sub>*)との間に次式が成り立つことが知られている。

$$\kappa = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (19)$$

Table 1. Activation energy of electrical conductivity of the binary systems at 90 mol % PbO.

| System                            | PbO mol % | $E_a$ (kcal/mol) |
|-----------------------------------|-----------|------------------|
| PbO-SiO <sub>2</sub>              | 90        | 9.8              |
| PbO-GeO <sub>2</sub>              | 90        | 9.8              |
| PbO-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 90        | 9.5              |
| PbO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 90        | 9.7              |

本実験結果では、Fig. 3, Fig. 5, Fig. 7 および Fig. 9 から明らかなように、酸性酸化物濃度が比較的低い範囲では(19)式の関係をほぼ満足していることがわかる。この直線の勾配より各二元系の酸性酸化物濃度10 mol%における活性化エネルギーの値を一例として Table 1 に示す。

FLOOD and KNAPP<sup>(4)</sup>は RICHARDSON and WEBB の PbO の活量測定値が 0~20 mol% SiO<sub>2</sub> の範囲で温度に依存しないことを特徴として挙げ、この組成の溶液は実在するイオン成分に関してかなり理想的であり、PbO の活量はそのモル分率とかなりよい一致を示していることを述べている。

このことより、0~20 mol% SiO<sub>2</sub> の範囲では陰イオンの構造は温度によつて変化しないと考えることができよう。このことは活性化エネルギーが温度によつて変化しない、つまり  $\log \kappa$  と  $1/T$  が直線関係になることを示している。しかし熔融珪酸塩のように陰イオンが複雑な珪酸イオンとして存在していると考えられる場合には、広い温度範囲にわたつてユニークな活性化エネルギーを示すとは限らない。本実験結果においても酸性酸化物濃度の高い領域で  $\log \kappa$  と  $1/T$  の関係が直線的でなくなる系があるのは、同一組成でも温度によつて成分としての陰イオンの構造が変化するためではないかと考えられる。

一方、後藤・松下<sup>(1)</sup>は PbO-SiO<sub>2</sub> 系における PbO の活量を固体電解質(ZrO<sub>2</sub>·CaO)を使用した酸素濃度電池を用いて実測している。この結果は沢村・上野<sup>(20)</sup>および柳ヶ瀬・杉之原・松永<sup>(21)</sup>の結果とはかなりよく一致しているが、RICHARDSON and WEBB の結果とはかなりの偏倚を示している。5.1 で述べた MASSON の方式によるイオン分率の計算では、RICHARDSON and WEBB の実測した PbO の活量と比較して平衡恒数( $K$ )の値を決定しているが、定量的な議論の場合には問題となるところであろうと思われる。

組成による構造変化については、伊藤・柳ヶ瀬<sup>(2)</sup>は PbO-SiO<sub>2</sub> 系の電気伝導度の測定結果で PbO:SiO<sub>2</sub>=2:1 および 1:1 のところで折点を現わしているのは融体

においても化合物が存在するためであると述べているが、このことは SCHELLINGER and OLSON<sup>(3)</sup> も認めている。

日野・江島・亀田<sup>(19)</sup>は PbO·SiO<sub>2</sub> 系の表面張力および分子容積の測定より、2PbO·SiO<sub>2</sub> および PbO·SiO<sub>2</sub> の化合物の組成付近で陰イオンの構造上の変化を推測することが可能であろうことを述べている。更に江島・亀田<sup>(19)</sup>は PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の粘性、密度および分子容積を測定し、それぞれ PbO·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の組成付近で曲線に折点を認め、陰イオンの形状の変化を暗示していると述べている。また FeO-SiO<sub>2</sub> 系の粘性も fayalite の組成付近で極大を示すことはよく知られている。

以上、物性値が組成変化に伴つてその曲線に折点が生ずる 2, 3 の例を挙げたがこれらのことは熔融体の構造変化を意味するものと解釈されよう。しかし本実験では組成間隔をこまかくとつていないので詳細はわからないが、一応スムーズカーブにしてある。熔融スラグの構造に関しての根本概念において著しく相違する分子説、イオン説いずれも、現在のところ実験的直接的裏付けは全くない段階であり今後更に各種物性値の測定、熱力学的性質の両面より究明しなければならない。

## 6. ま と め

酸性酸化物 SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のおのにおに塩基性酸化物PbOを加えた各二元系と PbO-SiO<sub>2</sub>-GeO<sub>2</sub> 三元系についての電気伝導度を実測し次の結果を得た。

(1) 酸性酸化物濃度の増加にともなつて電気伝導度( $\kappa$ )の値がほぼ直線的に減少してくるが、その割合は SiO<sub>2</sub> 系>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系>GeO<sub>2</sub> 系の順になつている。PbO-SiO<sub>2</sub> 系では、SiO<sub>2</sub> 濃度が高くなると  $\kappa$  の減少の割合が増してくる。

(2) 各二元系に対する  $\log \kappa$  と  $1/T$  の関係はほぼ直線関係が成り立っているが、酸性酸化物濃度が高くなると上に凸の曲線になる傾向が見られ、これは PbO-SiO<sub>2</sub>, PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系において特にその傾向が強く現われている。

(3) PbO が完全にイオン解離しているという仮定のもとで電導度は電気伝導に寄与するイオンの数よりもその移動度の依存性が高い。

(4) 酸性酸化物の濃度が大になると形の大きなイオンが現われてきてキャリアイオンの移動度が小になり、またキャリアの数が小になるため電導度は小となるものと考えられる。

(5) 一例として酸性酸化物 10 mol% の 1000°C における  $\kappa$  ( $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) の値を比較すると、PbO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

(1.39), PbO-SiO<sub>2</sub>(1.89), PbO-GeO<sub>2</sub>(1.93), PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2.17)の順に大きくなっており, 酸性度<sup>22)</sup>の強い酸化物の系の $\kappa$ がより低い値となつている.

おわりに, 試料の分析にご配慮いただいた旭硝子株式会社長野謙太郎氏, 本実験に熱心に協力された川崎製鉄株式会社の浅井弘氏(当時東京工業大学学生)に厚く感謝いたします.

#### 文 献

- 1) 後藤和弘, 松下幸雄: 鉄と鋼, 51(1965), p.1240
- 2) 雀部, 後藤, 染野: 日本鉄鋼協会講演概要, 54 (1968)10, S 424
- 3) A. K. SCHELLINGER and R. P. OLSON: J. Metals, 1 (1949), p. 984
- 4) 伊藤尚, 柳ヶ瀬勉: 日本鋳業会誌, 72(1956), p. 457
- 5) J. O'M. BOCKRIS and G. W. MELLORS: J. Phys. Chem., 60 (1956), p. 1321
- 6) G. W. MELLORS: Ph. D. Thesis, University of London (1953)
- 7) J. D. MACKENZIE: Chem. Rev., 56 (1956), p. 455
- 8) 鉄鋼基礎共同研究会: 溶鋼溶滓部会第3回シンポジウム資料(昭和43年4月)
- 9) 芦塚正博, 大谷正康: 日本金属学会一般講演概要昭和43年度秋期大会(1968), p. 272
- 10) P. HERASYMENKO: Trans. Faraday Soc., 34 (1938), p. 1245
- 11) P. HERASYMENKO: Arch. Eisenhüttenw., 13 (1940), p. 369
- 12) 伊藤尚, 柳ヶ瀬勉: 電気化学, 26(1958), p. 363
- 13) 成瀬省: ガラス工学(昭和33年), p. 208 [共立出版]
- 14) H. FLOOD and W. J. KNAPP: J. Amer. Ceram. Soc., 46 (1963), p. 61
- 15) G. W. TOOP and C. S. SAMIS: Trans. Metall. Soc. AIME, 224 (1962), p. 878
- 16) C. R. MASSON: Proc. Royal Soc., 287 (1965), p. 201
- 17) F. D. RICHARDSON and L. E. WEBB: Bull. Can. Inst. Min. Met., 584 (1955), p. 529
- 18) 日野光久, 江島辰彦, 亀田光雄: 日本金属学会誌 31 (1967), p. 113
- 19) 江島辰彦, 亀田光雄: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 120
- 20) 沢村企好, 上野桂滋: 日本金属学会講演概要昭和38年度春期大会(1963), p. 43
- 21) 柳ヶ瀬勉, 杉之原幸雄, 松永蓉子: 日本鋳業会誌 80 (1964) 915, p. 863
- 22) 森一美: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 466