

© 1989 ISIJ

論 文

酸化物融体の表面粘性の測定

原 茂太*・北村 光章*²・荻野 和巳*

Measurement of Surface Viscosity of Molten Oxides

Shigeta HARA, Mitsuaki KITAMURA and Kazumi OGINO

Synopsis :

Viscosities of molten oxides in the systems, $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$, $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ and $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ are measured at 1000°C on the surface as well as in the bulk phase, using a modified rotating viscometer. By the viscometer, existence of highly viscous layer on the surface can be detected when the layer is formed, if the viscosity in the bulk phase is above 5 poise. Most viscous layer on the surface was observed for $\text{BaO } 17.8 \text{ mol\% -B}_2\text{O}_3 \text{ } 82.2 \text{ mol\%}$ melt, in which the surface viscosity is 2.3 times higher than that in the bulk phase. The highly viscous layer observed on the surface can be explained, assuming that the concentration of surface active component as B_2O_3 on the surface is higher than that in the bulk phase.

Key words : viscosity ; phophate ; borate ; silicate ; melt ; surface ; bulk.

1. 緒 言

高温冶金プロセスにおける溶融スラグの泡立ち現象には、多くの因子が関係していることは言うまでもないが、界面化学的なアプローチが有効であることは、既に多くの研究者により指摘されてきた^{1)~5)}。この泡立ち現象は反応により生成するガスの量とスラグの表面における性質に関係して、泡の安定度が増したときに発生するものと考えられている。したがって、融体の表面の性質に関する情報が重要である。しかしながら、スラグのような酸化物融体の表面性質に関する情報は、表面張力の測定を除けばほとんどなされていないのが実情である。

前報⁶⁾においては、回転法を用いる液体の表面粘性の測定法について、基本的な検討を行い、同心円筒回転法による粘性の測定法に類似した方法が、優れた特徴を持っていることを示した。そこで、本報告ではこの方法を発展させて、高温酸化物について適用することを試みた。その結果について報告する。

2. 実 験

2.1 表面粘性測定装置

高温融体の測定に用いた装置の概略を Fig. 1 に示す。炉は炭化珪素を発熱体とする抵抗加熱炉で、Viscometer

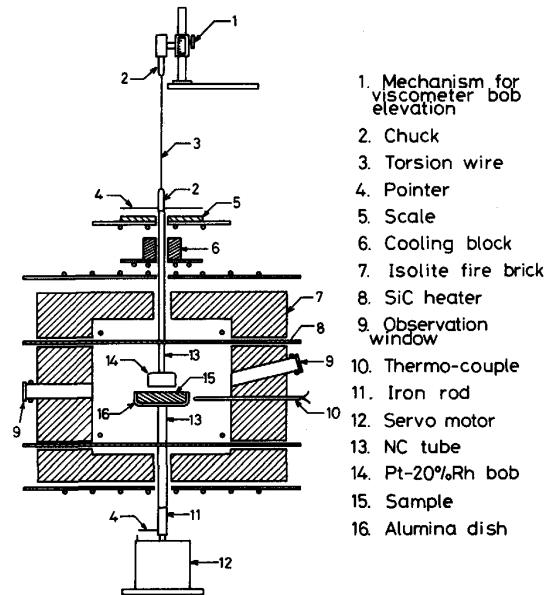


Fig. 1. Schematic illustration of apparatus.

bob の融体表面への接触位置を観察する窓を側面に有している。その細部を Fig. 2 に示す。Viscometer bob は外径 $60 \text{ mm}\phi$ 、厚さ 0.5 mm 、高さ 15 mm の寸法を持ち、Pt-20 mass% Rh 合金製でアルミナ製のロッドを介して、常温系の場合と同様に 0.2 mm のステンレス線より

平成元年 1 月 17 日 受付 (Received Jan. 17, 1989)

* 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka Suita 565)

*² 大阪大学大学院 (現: 新日本製鉄(株)) (Graduate School, Osaka University, Now Nippon Steel Corp.)

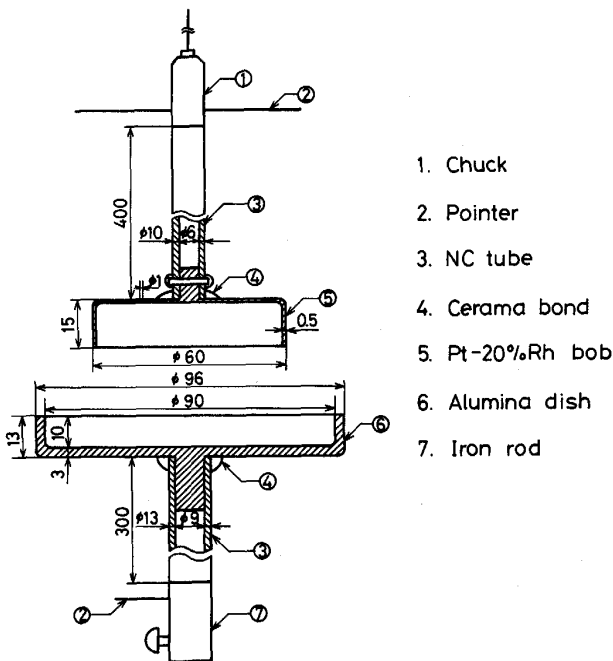


Fig. 2. Details of viscometer assembly.

なるトーションワイヤーで吊り下げられた。トーションワイヤーの炉よりの輻射もしくは対流による加熱を避けるため炉の上部には水冷板が置かれた。融体の保持容器は外径 96 mmφ、内径 90 mmφ、深さ 10 mm の寸法を持つアルミナ製である。アルミナ容器はアルミナ製のロッドによって駆動系に結合された。駆動系は回転速度を 0~10 rpm の範囲で変化し得る変速モーターよりなり、炉からの熱を遮蔽するために水冷箱の中に格納された。ろつばに回転を与えた際に Viscometer bob に働く抵抗偶力によるトーションワイヤーの捩じれ角度はトーションワイヤーに固定されたポインターの位置を炉の上部に置いた目盛り板を用いて読み取る方法によっている。その読み取り精度は 0.1° である。温度は融体保持容器の近くに置いた Pt 6 mass% Rh-Pt 30% Rh 熱電対によって測定した。なお、容器内の半径方向に対する温度の変化は 1000°C および 1200°C においても測定精度内で観察されなかった。

2.2 測定試料

測定のために準備した試料は 8 種類のものである。Na₂O-P₂O₅ 系融体は試薬級の炭酸ナトリウムとりん酸水素ナトリウムを配合し、白金ろつばを用いて、900°C 大気中で溶製した。BaO-B₂O₃ 系融体は同様に酸化バリウムと酸化ホウ素を配合し、白金ろつば大気中で 1000°C にて溶製した。Na₂O-B₂O₃ 系融体は試薬級の炭酸ナトリウムと酸化ホウ素を配合し、白金ろつば大気中で 1000°C にて溶融した。Na₂O-SiO₂ 系融体は試薬

級炭酸ナトリウムと二酸化珪素を配合し、アルミナろつばを用い 1300°C 大気中で溶製した。これらの融体の組成と測定温度は融体のバルク粘性を考慮して決定した。

2.3 測定手順

Viscometer bob, 試料容器および容器に回転を与える駆動系の回転軸が一致するように注意深くセットし、次いで試料容器に融体の深さが約 8 mm になるように試料をはかり取った。さらに、Viscometer bob の先端をアルミナ製容器の上部 10~20 mm 位置に固定した後、炉を所定温度まで昇温した。所定の温度に達すると、観察窓から炉内を観察しながら、Viscometer bob をゆっくり降下し、融体の表面と接触させた。次いで、試料容器を回転させ、Viscometer bob を吊るすトーションワイヤーの捩じれ角度を測定した。この操作を試料容器の回転数を増加して繰り返した。回転数が各融体について測定可能な最高回転数に達すると、再び回転数を減じて融体のチキソトロピー挙動を確かめた。その後、容器の回転数を適当な値に固定して、Viscometer bob の浸漬深さを 0.5 mm ずつ変化させると共に、トーションワイヤーの捩じれ角度を測定した。なお、容器の回転数は回転シャフトに固定したマーカの一回転に要する時間を計測することによって求めた。なお、測定はすべて大気中で行い、測定温度は 1000°C 一部では 1200°C である。

2.4 装置定数の決定

浸漬深さに対する装置定数 K の決定は、装置にウベローテ型粘度計によって前もって粘性を決定したシリコンオイル (50, 100, 350 cs) を満たし、Viscometer bob の浸漬深さ、試料容器の回転数およびトーションワイヤーの捩じれ角度を測定し、式(1)に代入して求めた。

$$K = 4 \pi \omega h \eta / \theta \dots\dots\dots(1)$$

ここで、θ は捩じれ角度 (rad), ω: 角速度 (rad/s), h: 浸漬深さ (mm), η: シリコンオイルの粘性 (poise) である。

表面層における粘性の決定も常温系と同様な方法によった。試料容器にシリコンオイルを満たし、Viscometer bob を表面で接触させ試料容器を回転させた時、回転数 ω (rpm) に対するトーションワイヤーの捩じれ角度 θ (deg) の比 A (= deg/rpm) は、シリコンオイルのバルク相の粘性と良好な直線関係にある。したがって、融体の表面層の粘性は式(2)により求めた。

$$\eta_s = 39.6 \times (\theta / \omega) [cP] \dots\dots\dots(2)$$

2.5 測定誤差

本測定装置に付随する誤差として前報で指摘したよう

に、(1) 振じれ角度の測定誤差、(2) 回転数の測定誤差、(3) 浸漬深さの測定誤差、(4) トーションワイヤーの振じり定数の変化、(5) 試料容器の中の液体の深さ等が考えられる。これらの項目に関する誤差については、常温水溶液における検討の結果より、注意深く測定を行えば、Viscometer bob の浸漬深さを 5 mm 以下では 2~3%、6 mm まで浸漬すると 10% 程度と評価できることが分かった。高温測定の場合、白金合金製の Viscometer bob へ融体の濡れ性が良好なことから、融体の這い上がりによって常に浸漬深さに正の誤差を生ずるが、この現象の装置定数におよぼす影響は評価が困難であった。しかしながら、この這い上がり現象は各融体に共通しており、表面層とバルク相に濃度勾配を生じないと思われる系については、測定された粘性の深さ方向に対する変化が無いことから、それほど大きな誤差を発生しないものだと考えられる。

3. 実験結果および考察

3.1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系融体

$\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系測定試料 A, B, C はそれぞれ 50, 60, 63 mol% の Na_2O を含み、測定温度 (1000°C) では均一液体を作ると考えられる⁷⁾。Fig. 3 には、Viscometer bob を融体表面に接触させた後、容器を回転させた場合に得られた回転数とトーションワイヤーの振じれ角度の

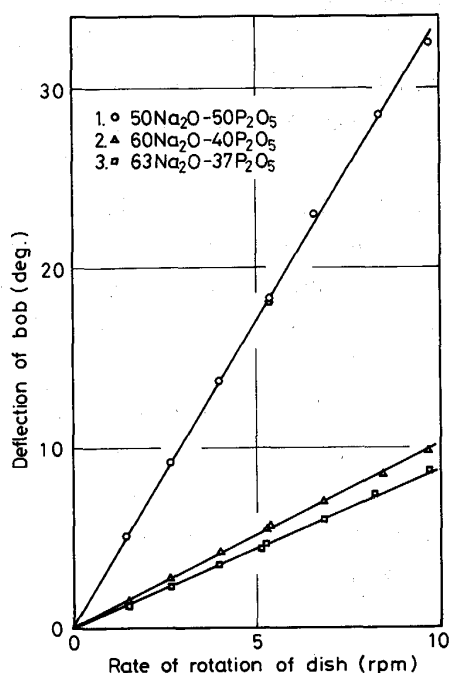


Fig. 3. Change of deflection of bob with the immersion depth at a constant rotating velocity for $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ melts at 1000°C .

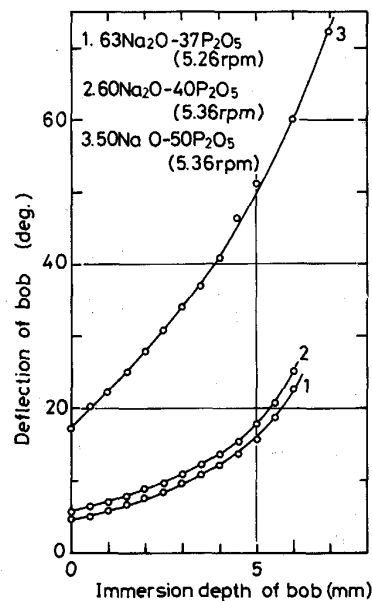


Fig. 4. Relation between immersion depth of bob and viscosity for $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ melts at 1000°C .

関係を示す。このように、両者の間には良い直線関係が見出される。したがって、この事は $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系融体の表面層はニュートン流体として挙動することを示している。これら直線の勾配から式(2)により計算される表面層の粘性は試料 A, B, C についてそれぞれ 1.25, 0.376, 0.321 poise となり、表面層の粘性は Na_2O の濃度が増加すると減少することを示している。

回転数を一定として、Viscometer bob の浸漬深さを变化させた場合の振じれ角度の浸漬深さによる変化を Fig. 4 に示す。前もって決定された装置定数 K' の深さによる変化を用いて計算される、表面より Viscometer bob の先端までの見掛けの粘性の変化を Fig. 5 に示す。ここで、黒丸は表面における粘性の値である。このように、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系融体においては表面層からバルク相 4 mm 深さ程度まで粘性の変化が観察されないことがわかった。また、4 mm 以上の深さでの観察される、見掛けの平均粘性の変化は底面の影響の仕方が常温と高温で幾分ことなることや、白金製の Viscometer bob やアルミナ製の試料容器の膨張に伴う装置定数 K' の変化に原因するものだと考えられる。この系の融体のバルクの粘性は、既に CALLIS ら⁸⁾ により球体引上げ法により測定されており、また、表面張力は CALLIS ら⁹⁾ によりリング引上げ法で、また、BOYER ら¹⁰⁾ により最大泡圧法で測定されている。 1000°C における粘性の本測定結果を、報告された粘性と表面張力の測定値と対比して Fig. 6 に示す。いま、ギブスの等温吸着式¹¹⁾ の成立を仮定すれば、この系の表面張力の値の変化から、表面における

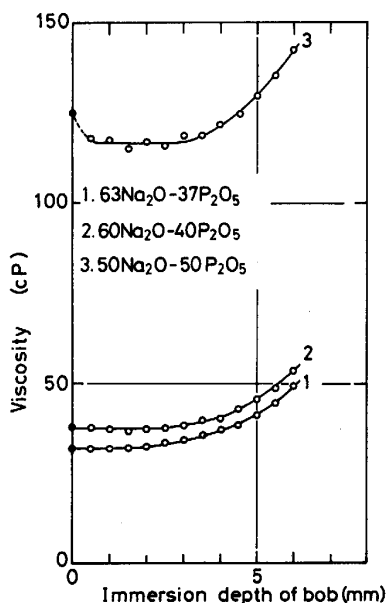


Fig. 5. Relation between rate of rotation of dish and deflection of bob on surface for $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ melts at 1000°C .

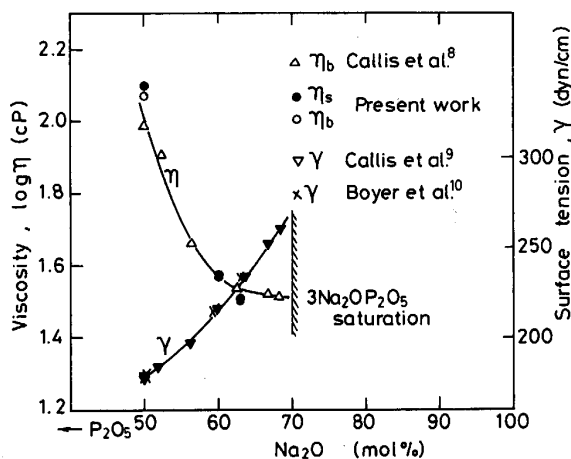


Fig. 6. Surface viscosity η_s , bulk viscosity η_b and surface tension, γ for $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ melts at 1000°C .

P_2O_5 濃度はバルク相に比べて幾分高くなることが予想される。しかしながら、本測定結果は表面、バルク相とも CALLIS ら⁸⁾により測定されたバルクの粘性の値と測定誤差内で良い一致を示しており、表面張力の測定値から予想される P_2O_5 の表面での濃化があっても、本測定で検知し得るほどの表面層の粘性の増加には寄与していないと結論された。

3.2 BaO-B₂O₃ 系

BaO-B₂O₃ 系融体の測定された組成と温度を Fig. 7 にその状態図¹²⁾上に示す。この系で 1000°C においては、BaO 濃度 1~13 mol% の間に二液相分離領域が存在

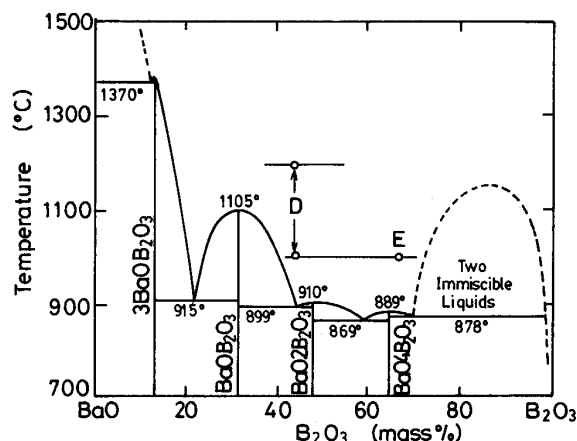


Fig. 7. Phase diagram of $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ system and experimental condition of samples.

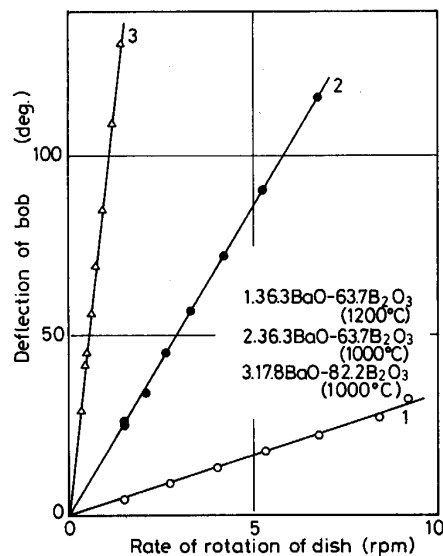
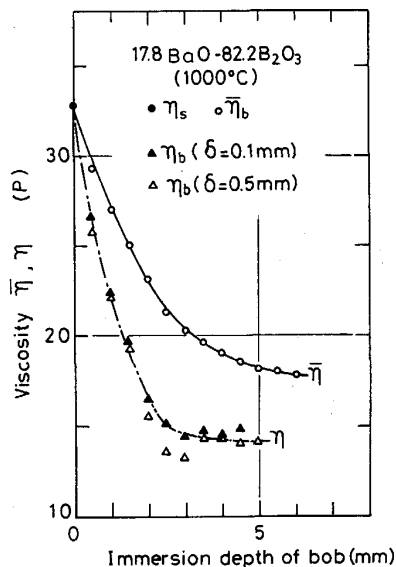


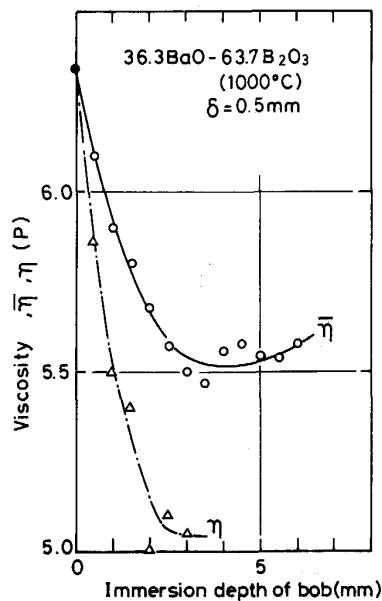
Fig. 8. Relation between rate of rotation of dish and deflection of bob on surface for $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ melts.

するが、 1200°C においては、すべての組成領域で均一液体をつくる。試料 D, E はそれぞれ 36.3 および 17.8 mol% の BaO を含んでいる。Fig. 8 には Viscometer bob を融体表面に接触させた後、容器を回転させた場合に得られた回転数とトーションワイヤーの振じれ角度の関係を示す。いずれの場合も、良い直線関係が得られ、表面層はニュートン流体として挙動することが分かった。この結果より計算される表面層の粘性は試料 D については 1000°C および 1200°C において、6.42 および 1.22 poise を得た。試料 E については同様な計算から 1000°C において 32.8 poise を得た。他方、浸漬深さを変化させた場合の見掛けの粘性の変化を、



δ: Divided thickness

Fig. 9. Change of apparent and average viscosity, $\bar{\eta}$, η with immersion depth of bob for 17.8BaO-82.2B₂O₃ melt at 1000°C.



δ: Divided thickness

Fig. 10. Change of apparent and average viscosity, $\bar{\eta}$, η with immersion depth of bob for 36.3BaO-63.7B₂O₃ melt at 1000°C.

Na₂O-P₂O₅ 系融体の場合と同様な方法で求め、Fig. 9, 10, 11 に示す。1000°C の測定においては、いずれの組成においても表面より深さ方向に見掛けの粘性の低下が観察された。この測定において得られる粘性の値 η は表面から Bob の浸漬された位置までの平均の粘性値を与えると考えられる。そこで、次の方法によって、あ

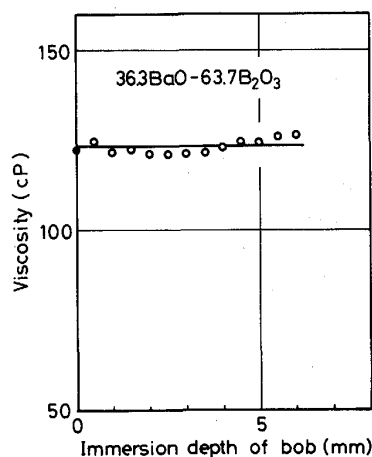


Fig. 11. Change of apparent viscosity, $\bar{\eta}$, with immersion depth of bob for 36.3BaO-63.7B₂O₃ melt at 1200°C.

る深さ位置の近傍の粘性の値を推測した。ある深さにおける粘性の値 η_n はその深さを n 個に分割した場合、測定より得られる n 番目の深さでの見掛けの粘性 $\bar{\eta}_n$ と $(n-1)$ 番目の深さでの見掛けの粘性 $\bar{\eta}_{n-1}$ との間に次の関係がある⁶⁾。

$$\eta_n = n\bar{\eta}_n - (n-1)\bar{\eta}_{n-1} \dots\dots\dots (3)$$

この関係を用い、分割の単位 δ を 0.5 mm および 0.1 mm とした場合の融体の深さ方向の粘性の変化を Fig. 9, 10 に一点鎖線で示す。このように、1000°C における 17.8 mol% BaO-82.8 mol% B₂O₃ の組成を持つ融体は表面層の粘性がバルク相に比べて高いことが分かる。これに対して、同じ組成の融体であっても 1200°C においては、Fig. 11 に示すように、深さによる粘性の変化は検知されなかった。深さ方向に対し見掛けの粘性の変化する現象は、1000°C にある 36.3 mol% BaO-63.7 mol% B₂O₃ の融体についても観測され、分割単位 δ を 0.5 mm として式(3)から計算される場所による粘性の変化を Fig. 10 に一点鎖線で示す。

この系のバルク融体の粘性は SHARTSIS と SHERMER¹³⁾ により、また表面張力は SHARTSIS と SHERMER¹³⁾ および DIMITRIEV ら¹⁴⁾ により測定されており、本測定の結果とともに Fig. 12 に示す。バルク相の粘性は SHARTSIS らの結果に近いが、表面層の粘性は、特に B₂O₃ の濃度の高い融体については、バルク相に比して著しく高いことが特徴的である。表面張力のデータに見られるように、B₂O₃ は表面活性成分であり、表面層におけるその濃度はバルク相に比して高いことが予測される。したがって、本測定で得た表面層の粘性がバルク相のそれに比して高いという事実は、融体の表面層では表面活性な B₂O₃ 濃

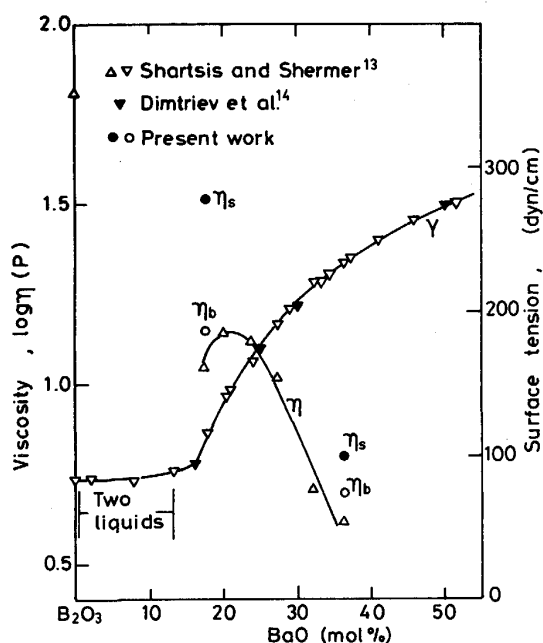


Fig. 12. Surface viscosity, η_s , bulk viscosity η_b and surface tension, γ for BaO-B₂O₃ system at 1000°C.

度がバルク相の濃度より高いことを示唆している。しかしながら、同じ組成を持つ融体であっても、1000°Cで見られた深さ方向に粘性の変化が1200°Cでは観察されない (Fig. 11 参照)。SHARTSIS らの表面張力測定を外挿すれば、1200°Cにおいても、B₂O₃ は表面活性成分として作用し、バルク相の濃度に比して表面層の濃度は高くなるものと考えられる。しかし、本測定方法では、表面活性成分の表面層における濃化があってもその層の厚みが薄く、かつバルク相の粘性が低く、したがって、表面層の組成の変化による粘性の変化がそれほど大きくない場合には、必ずしも表面層の粘性の増加としては検知できないことを意味していると思われる。1000°Cにおける 17.8 mol% BaO-82.8 mol% B₂O₃ 融体に見られる表面層がバルク相に比して非常に高い粘性を持つ理由の一つとして、表面活性な B₂O₃ の表面層での濃化の結果として、この温度において存在する二液相分離領域に、すでに表面層の組成は到達し、表面に B₂O₃ 濃度の非常に高い層が形成されているのではないかと考えられる。

3.3 Na₂O-B₂O₃ 系融体

Na₂O-B₂O₃ 系融体として、Na₂O 濃度が 10 mol% (試料F) および 28.7 mol% (試料G) を用いた。この系の融体は 1000°C においては、全組成域で均一融体を作る。表面における試料容器の回転数とトーションワイヤーの振じれ角との間には良い直線関係が成立し、両試料とも、表面層はニュートン流体として挙動することが分かっ

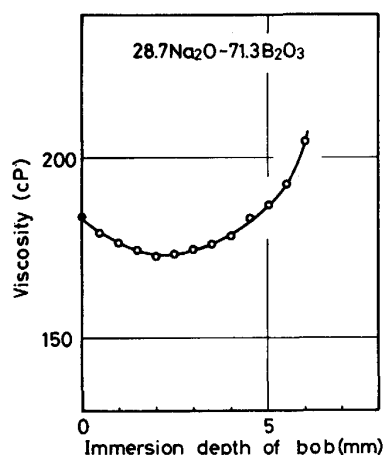


Fig. 13. Change of apparent viscosity, $\bar{\eta}$ with immersion depth of bob for 28.7Na₂O-71.3B₂O₃ melt at 1000°C.

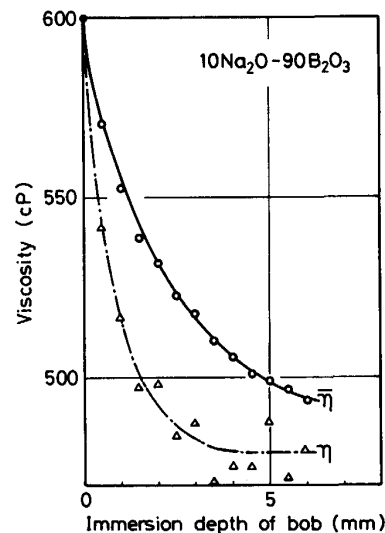


Fig. 14. Change of apparent and average viscosity, $\bar{\eta}$, η with immersion depth of bob for 10Na₂O-90B₂O₃ melt at 1000°C.

た。また、その表面層の粘性としてはそれぞれ 6.0 poise および 1.84 poise を得た。

深さ方向に対する見掛けの粘性の変化を測定した結果を Fig. 13 および Fig. 14 に示す。28.7 mol% Na₂O を含む融体では、表面の粘性はバルク相の粘性にほぼ等しい。10 mol% の Na₂O を含む融体の場合、表面層から深さ方向に見掛けの粘性が減少することが観察された。式(3)によって、分割単位 δ を 0.5 mm として計算される、深さ方向の各位置における粘性を Fig. 14 に一点鎖線で示す。このように、バルク相の粘性 4.7 poise に対して、表面層の粘性は 6.0 poise と幾分高値を示した。本結果を、バルク相の粘性として文献により報告された値¹⁵⁾¹⁶⁾

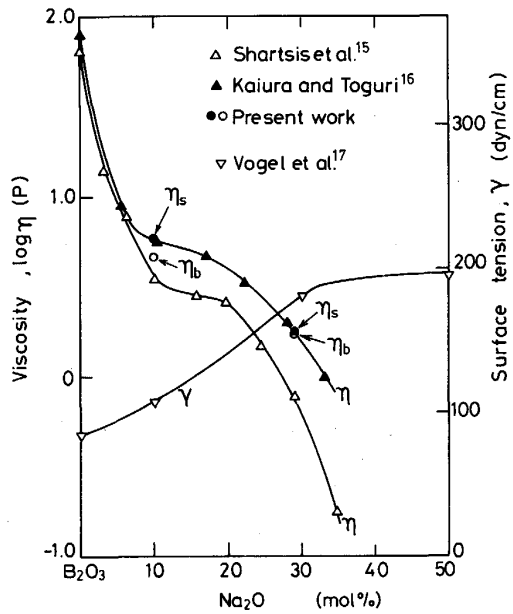


Fig. 15. Surface viscosity, η_s , bulk viscosity η_b and surface tension, γ for $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system at 1000°C .

と対比して Fig. 15 に示す. 本測定の結果は KAIURA, TOGURI¹⁶⁾ により報告された粘性値と良い一致を示している. VOGEL ら¹⁷⁾ によるこの系の表面張力の測定によれば, Na_2O の低濃度域では, B_2O_3 は表面活性成分であり, 濃度が増加するとその表面活性作用は小さくなるものと予測される. このことは Na_2O 10 mol% を含む融体では, 表面層とバルク相における B_2O_3 濃度に相違があり, Na_2O 28.7 mol% 含む融体ではその相違は小さいことを示唆しており, 本測定における二つの融体において見られる表面層の粘性とバルク粘性の挙動の違いと良く対応している.

3.4 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系融体

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系融体については, 等モル組成の試料(H) について 1200°C で測定を行った. この融体についても, 表面層はニュートン流体として挙動し, その表面における粘性は 5.81 poise を得た. Viscometer bob の浸漬深さに対する見掛けの粘性の変化と, 分割単位 δ を 0.5 mm とし, 式(3)により計算される深さ方向に対する粘性の変化を Fig. 16 に示す. 表面層の粘性 5.81 poise に対して, バルク相の粘性 5.14 poise が得られた. この系におけるバルク相の粘性についての報告値^{18)~21)} と対比して Fig. 17 に示す. 本測定値は HEIDTKAMP と ENDELL¹⁸⁾ の報告値と良い一致を示しており, また表面張力の報告値¹¹⁾ から, SiO_2 はわずかながら表面活性成分として働くものと予測される. 本測定結果からも, 表

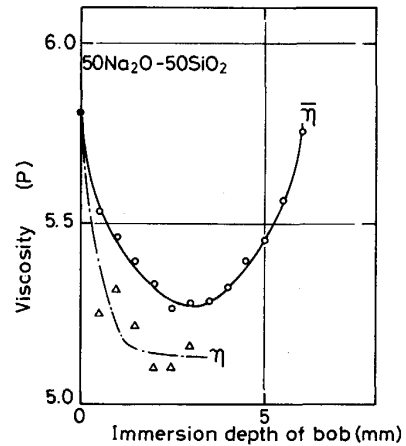


Fig. 16. Change of apparent and average viscosity, $\bar{\eta}$, η with immersion depth of bob for $50\text{Na}_2\text{O}-50\text{SiO}_2$ melt at 1200°C .

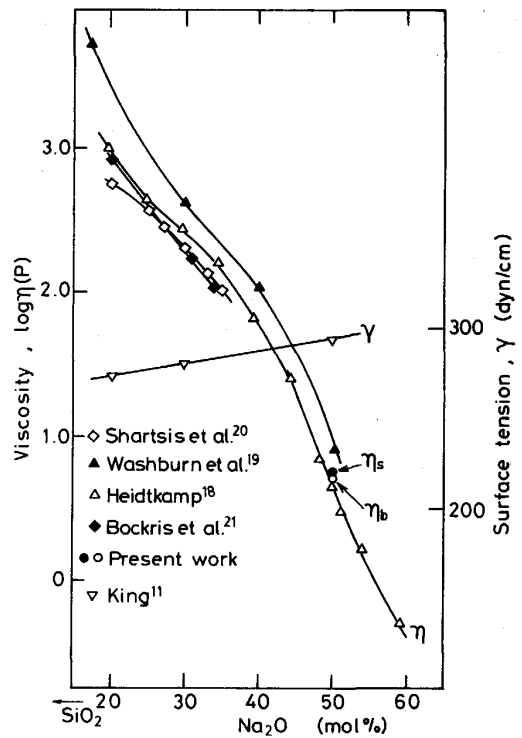


Fig. 17. Surface viscosity, η_s , bulk viscosity η_b and surface tension, γ for $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ system at 1200°C .

面層においては SiO_2 濃度がバルク相よりもいくぶん高いのではないと思われる.

以上の結果を整理して Table 1 に示す. このように本測定方法では, 特に融体の粘性が高い場合には表面活性な成分の表面層への濃化により, 表面層の粘性とバルク相の粘性の差異が検出される. しかし, 表面活性成分

Table 1. Surface and bulk viscosity, η_s , η_b of melts.

Sample	Composition (mol%)					Experimental temperature (°C)	η_s (P)	η_b (P)	η_s/η_b
	Na ₂ O	P ₂ O ₅	BaO	B ₂ O ₃	SiO ₂				
A	50	50	—	—	—	1000	1.25	1.17	1.07
B	60	40	—	—	—	1000	0.38	0.37	1.03
C	63	37	—	—	—	1000	0.32	0.32	1.00
D	—	—	36.3	63.7	—	1000	6.34	5.05	1.26
E	—	—	36.3	63.7	—	1200	1.22	1.22	1.00
F	—	—	17.8	82.2	—	1000	32.8	14.2	2.31
G	28.7	—	—	71.3	—	1000	1.84	1.74	1.06
H	10	—	—	90	—	1000	6.00	4.70	1.18
I	50	—	—	—	50	1200	5.81	5.13	1.13

の表面での濃化が予想される場合であっても、融体の粘性が約 2 poise 以下の場合には、その差異を明確に検出することは困難であることが分かった。これは、本測定における表面粘性の測定においては、表面層そのもの情報だけでなく、その近傍にあるバルク相の粘性の寄与が避けられないことから生じていると思われる、今後改良の余地が残されている。

4. 結 論

回転法を改良して酸化物融体の表面層とバルク相の粘性を同時に測定する方法を開発した。この方法を用いて、Na₂O-P₂O₅, BaO-B₂O₃, Na₂O-B₂O₃ および Na₂O-SiO₂ 系の融体の表面層とバルク相の粘性の測定を行った。この測定方法では、バルク相の粘性が約 5 poise 程度ある場合には、表面相濃度がバルク相と異なり、表面層で粘度の高い層が形成されている場合には、その層の存在が検出可能であった。しかし、もしもバルク相の粘性が約 2 poise 以下の場合では、表面層の組成がバルク相と異なり、粘性の高い組成に移動していても、その検出は困難であった。表面層の粘性がバルク相と著しく異なる場合として、1000°C における 17.8 mol% BaO-82.2 mol% B₂O₃ の組成の融体が見出された。この融体表面では、表面活性成分としての B₂O₃ 濃度がバルク相に比して高くなることから、表面層は二液相分離の傾向を持ち、その結果として、表面層は純粋の B₂O₃ に近い組成を取り、高い表面層の粘性として測定されるのではないかと考えられる。

文 献

1) C. F. COOPER and J. A. KITCHENER: J. Iron Steel Inst., **193** (1959), p. 48

2) V. I. YABOISKII: 鋼精錬過程の理論 (荻野, 森, 大森, 郡司 訳) (1971), p. 163 [日本学術振興会]
 3) J. H. SWISHER and C. L. MCCABE: Trans. Met. Soc. AIME, **230** (1964), p. 1669
 4) 原 茂太, 生田昌久, 北村光章, 荻野和巳: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1152
 5) K. OGINO, S. HARA and H. KAWAI: 1988 Process Technology Conference Proceedings (1988), p. 23
 6) 原 茂太, 北村光章, 荻野和巳: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 2167
 7) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS, H. F. McMURDIE and M. K. RESER: Phase Diagrams for Ceramist (1969), p. 95 [The American Ceramic Soc., Ohio]
 8) C. F. CALLIS, J. R. Van WAZER and J. S. METCALF: J. Am. Chem. Soc., **77** (1955), p. 1471
 9) C. F. CALLIS, J. R. Van WAZER and J. S. METCALF: J. Am. Chem. Soc., **77** (1955), p. 1468
 10) A. J. BOYER, D. J. FRAY and T. R. MEADOWCRAFT: J. Phys. Chem., **71** (1967), p. 1442
 11) T. B. KING: The Physical Chemistry of Melts (1953), p. 35 [Institution of Mining and Metallurgy, London]
 12) E. M. LEVIN, C. R. ROBBINS, H. F. McMURDIE and M. K. RESER: Phase Diagrams for Ceramist (1969), p. 97 [The American Ceramic Soc., Ohio]
 13) L. SHARTSIS and H. F. SHERMER: J. Am. Ceram. Soc., **37** (1954), p. 544
 14) Y. DIMITRIEV, E. KASHCHIEVA and M. KOLEVA: J. Mater. Sci., **16** (1981), p. 3045
 15) L. SHARTSIS, W. CAPPS and S. SPINNER: J. Am. Ceram. Soc., **36** (1953), p. 319
 16) G. H. KAIURA and J. M. TOGURI: Phys. Chem. Glass, **17** (1976), p. 62
 17) W. VOGEL: from Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses, written by E. T. TURKDOGAN (1983), p. 165 [The Metals Soc., London]
 18) G. HEIDTRAMP: Glastechn. Be., **14** (1936), p. 94ff
 19) E. W. WASHBURN, G. R. SHELTON and E. E. LIBMAN: Univ. of Illin. Engin. Exper. Stat. Bull., **140** (1924), p. 21
 20) L. SHARTSIS, S. SPINNER and W. CAPPS: J. Am. Ceram. Soc., **35** (1952), p. 155
 21) J. O. M. BOCKRIS, D. J. MACHENZIE and J. A. KITCHNER: Trans. Faraday Soc., **51** (1955), p. 1736