

技術資料

溶 融 ス ラ グ の 物 性 と 構 造*

柳ヶ瀬 勉**・杉之原 幸 夫**

Physical Properties and Structure of Slag Melt

Tsutomu YANAGASE and Yukio SUGINOHARA

1. 緒 言

溶融スラグの種々の物性は、スラグ自身の構造に非常に敏感で、現在まで多数の研究者により測定結果と構造の関係につき、いろいろの考え方がのべられてきた。しかしながら高温での測定の困難さや、誤差を大きくする多数の因子などのほかに、溶融珪酸塩の特徴の一つである組成によつて変化する珪酸陰イオンの存在、あるいは Al_2O_3 や TiO_2 のように組成によつて異なつた配位数をとるような化合物の存在などが、ますます構造との関連性を複雑にしている。また反面、溶融スラグあるいは珪酸塩は急冷によりガラス化しやすく、溶融状態の構造をそのまま固体ガラスにすることができるため、固体状態での研究あるいはガラスから結晶への変化の過程を検討することにより溶融状態の構造、性質につきある程度考察を加えうるという利点もある。

金属製錬におけるスラグの重要性は、いまさらのべるまでもないが、たとえば実際操業でも大きな役割を果たしている粘性を考えてみても、炉の操業や溶融金属との分離および介在物はもちろんのこと、反応速度に影響を与えるイオンの拡散、金属とスラグ間の熱の移動、耐火煉瓦の寿命、あるいは溶融スラグ中での泡の安定性などみなスラグの粘性に大きく影響をうけるものであり、スラグ構成酸化化物間の平衡状態図の知識とともに、このような物性を理解することは金属製錬において必要欠くべからざるものである。また多量に生成されるスラグの利用開発の面から考えても構造、物性は重要な糸口であろう。

スラグの物性と構造を系統的にのべるためには多成分系であるスラグそのものを取り扱うよりむしろ鉄、非鉄を問わず主成分であり、また構造に大きな役割をもつ SiO_2 との 2 元系あるいは 3 元系を主体にしたほうが理解しやすいので、本報文では主としてこれらにつき現在までに発表されている論文にもとづき考察を加えていくことにする。なお溶融鋳滓の物性に関しては、鉄鋼基礎共同研究会の溶鉄溶滓部会のシンポジウム資料に詳しく紹介されているので参照されたい。

2. 電 気 伝 導 度

スラグのイオン性あるいは構造との関連で電気伝導度の測定は数多く行なわれ、また実際面でも電気炉の操業、エレクトロスラグメルト、溶接などでもスラグの電導性は重要な意味をもっている。電導度の値が、代表的なイオン伝導性の溶融 KCl とだいたい等しく、温度係数が正で、融点の上下での電導度の比が約 100 くらいでまた直流電気による電解も可能で Faraday の法則が適用されるなどの理由で、一般の溶融珪酸塩はイオン伝導であることが認められている。たとえば PbO-SiO_2 系につき溶融電解を行なつたところ、ほとんど 100% に近い電流効率で陰極に金属鉛が得られたり。溶融スラグの電導度は一般に塩基度とともに増加し、アルカリ、アルカリ土類酸化物を添加していくと珪酸イオンの network が切断されるために金属陽イオンの移動を容易にし、電導の活性化エネルギーも減少する。ただし金属鉄と共存している FeO は半導体的な電導性を有し、電気分解の実験でも 2FeO-SiO_2 の組成より FeO が増加すると急に電流効率は低下する²⁾。 FeO-CaO-SiO_2 系でもイオン電導と半導体的電導が存在する³⁾。 FeO-CaO 系では CaO の増加とともに電導度の値は減少し次第にイオン伝導性に変つて、電解した場合の電流効率も次第に増加する⁴⁾。このような FeO を含んでいるスラグの実験の場合には後で述べる密度の測定の場合と同様に、 $\text{Fe}+2\text{Fe}^{+++} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{++}$ の平衡が温度により移動するために、雰囲気が N_2 , Ar , He の場合熱伝導の差で表面の冷却の様子が変化し測定結果に影響を与える。

溶融珪酸塩では、比電導度 K と温度 T の間に次式のように Arrhenius plot が成立し、

$$K = A_K \exp(-E_K/RT)$$

$\log K$ と $1/T$ の直線関係の勾配から電導の活性化エネルギー (E_K) が求められるが、測定温度範囲を広くとり、たとえば溶融アルカリ珪酸塩の場合のように抵抗—温度

* 昭和45年6月20日受付 (依頼技術資料)

** 九州大学工学部 工博

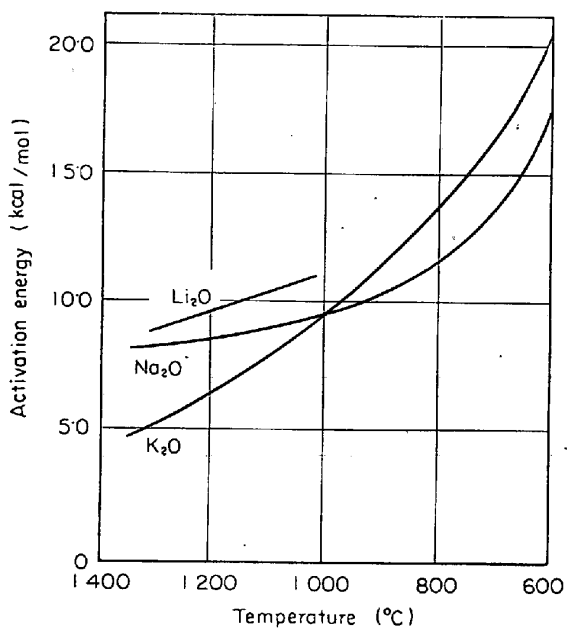


図1 30 R₂O·70 SiO₂ の各温度における電気伝導の活性化エネルギー⁹⁾

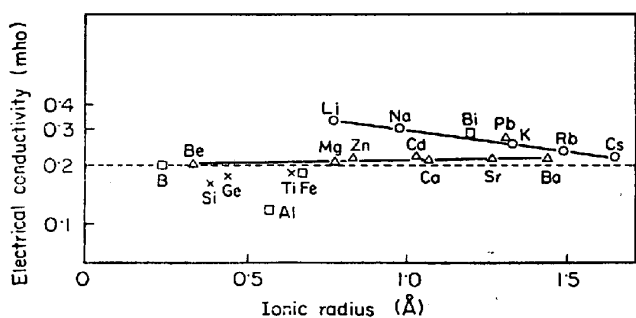


図2 珪酸鉛に酸化物を添加した場合の電気伝導度と陽イオン半径との関係(1000°C)⁹⁾

の plot から活性化エネルギーを求めた実験では図1のように温度によつて異なつた値を示している⁹⁾. PbO-SiO₂系に各種の金属酸化物を一定量添加して、それらの電導度にたいする寄与の程度を調べた結果、図2のように、酸化物の陽イオン半径との間にかなり規則性のあることがわかる⁹⁾. すなわち1価のアルカリ酸化物を添加した場合にはイオン半径の小さなものほど電導度を大きく増加させ、アルカリ土類酸化物の場合は反対に Ba⁺⁺, Sr⁺⁺のようにイオン半径の大きいものほど電導度に対する寄与が大きい. 1価の酸化物と2価の酸化物では Si-O-Si bond を切断する機構が異なり、2価では Me⁺⁺ $\begin{matrix} \text{O}^- \\ | \\ \text{O}^- \end{matrix}$ のように bridge として作用しているため、Be⁺⁺, Mg⁺⁺ のようなイオン半径が小さく、陽イオン-酸素間引力の強いものでは珪酸イオン切断の効果が少ない. このことはつぎの粘度の測定結果にも見られる. また CaF₂ のような弗化物の添加に関しては、塩基性融体の場合は、一般の塩基性酸化物を加えたのと同程度の電導度の上昇が

あるが、酸性の融体に添加した場合には、酸化物の約2倍の上昇が観察される. また電導度上昇の割合は、1価と2価の弗化物の間にほとんど差は認められない⁷⁾.

スラグを構成している酸化物で、電導に寄与するものと、低下させるほうに作用するものにつき、陽イオン-酸素間引力などの関係から特性因子を求め、これと電気伝導度との関係をプロットしておけば、任意のスラグについてもその分析値より一定温度における電導度を推定することができる. KAMMEL ら⁸⁾は CaO-Al₂O₃-SiO₂ につき両者の間にかんがりの規則的關係を得ているが、同系のさらに広範囲な組成についても直線關係を得るためにはむしろ次式により特性因子 *K* を算出するほうが図3 のようによく整理できる⁹⁾.

$$K = \frac{I_{Ca} \cdot \text{at}\% \text{Ca}^{2+}}{I_{Si} \cdot \text{at}\% \text{Si}^{4+} + I_{Al} \cdot \text{at}\% \text{Al}^{3+}}$$

$$I = \frac{2Z_+}{a^2}$$

a : 陽イオンと酸素イオン間の距離

Z₊ : 陽イオンの原子価

組成によつて電気伝導度に変化する場合には、状態図上の化合物に相当する点で曲線上に折点や異状な屈曲点が見られる場合がある^{10)~12)} このようなことは他の物性値にも見られ、たとえば FeO-SiO₂ 系の場合に、粘度の異状性が 2FeO·SiO₂ (fayalite) の付近の組成に存在するという報告もあり¹³⁾, PbO-SiO₂ 系の密度の測定から分子容が 2PbO·SiO₂ および PbO·SiO₂ の化合物付近で最小値を示している¹⁰⁾¹⁴⁾. また BABCOCK はガラスの種々の

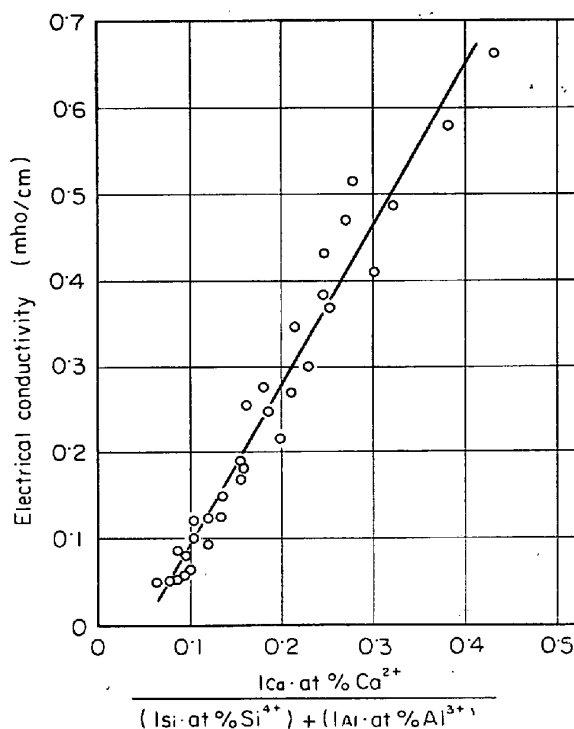


図3 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系の 1550°C における電気伝導度と特性因子との関係⁹⁾

測定値を分析した結果、このようなガラスの特性は、初晶として析出する結晶の組成範囲ごとに固有の傾向を持つており、たとえば2元系で共晶点があつた場合には物性—組成の関係が共晶点を境にして異なつた傾向を示すとしている¹⁵⁾。そしてすべての物性につき次式のように、各酸化物に特有の数値であるA, B, C...を、初晶の種類ごとに決定しておけば、それに各酸化物のモル分率をかけると必要な物性値が求まるとしている。

$$\text{glass property} = A \cdot \text{SiO}_2 + B \cdot \text{Na}_2\text{O} + C \cdot \text{CaO} + \dots$$

いずれにせよ融体の構造は、long range order には欠けているが、固体状態における構造の影響を持つてゐることは当然考えられるし、しかも物性の種類によつてこの効果が表われやすいものとそうでないものもあり、今後さらにこの方面の研究が必要であらう。

3. 粘 度

陽イオンの移動が重要な役割りを果たす電気伝導度に対し、珪酸陰イオンの形や大きさが直接支配する粘度の測定は、実際面と同様溶融スラグの構造解明にとって最も有力な手段である。珪酸陰イオンのように重合したイオンよりなる液体では、電気伝導度の場合と同様に広い温度範囲では粘度 η の対数と $1/T$ の関係は、厳密には直線でなくわずかにカーブしている。

溶融珪酸塩の粘度は、温度と組成によつて大きく変化している。数種の溶鋸炉スラグについて粘度を測定した結果では図4に見られるように、スラグの塩基度の増加とともに粘度は小さくなつてゐる¹⁶⁾。すなわち塩基性酸化物によつて珪酸イオンのnetworkが切断され流動単位が小さくなるためである。スラグ中の Al_2O_3 の挙動も非常に重要で、塩基として作用する場合もあるし、あるいは異なつたスラグでは酸性的なこともあり、この方面

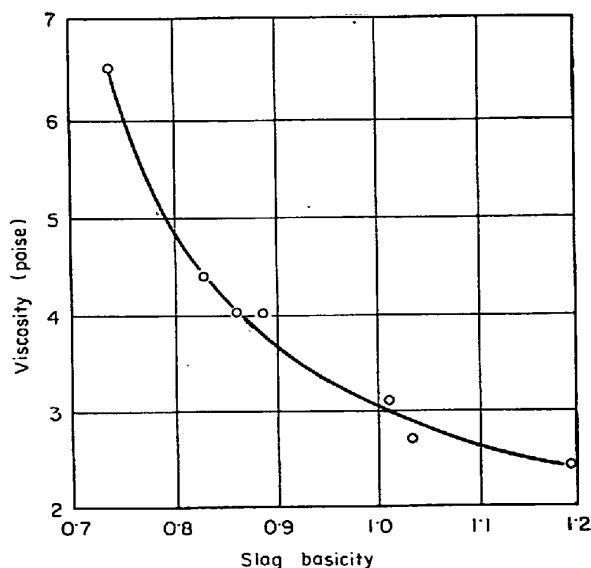


図4 溶鋸炉スラグの塩基度と粘度との関係 (1500°C)¹⁶⁾

の研究もいろいろ試みられている。AlがSiと同様に四面体のnetwork former $[\text{AlO}_4]$ として存在するためにはAlは3価であるため Al_2O_3 1 mol に対し Na_2O あるいは CaO などが1 mol 以上必要となる。この状態ではAlは4個の酸素イオンを配位しているけれども $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が1より小さい状態ではAlは6配位となつて、networkを切断するいわゆるmodifierとして作用する。したがつて $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の粘度についてこの関係を見ると図5のように $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ の組成のところでは $[\text{SiO}_4]$ と $[\text{AlO}_4]$ のnetworkになつてゐるために最も粘度が大きく、これ以上 Al_2O_3 が多くなるとmodifierとして働くためかえつて粘度は低下してゐる¹⁷⁾。 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の組成は結晶ではcarnegieteで、これは $[\text{SiO}_4]$ と $[\text{AlO}_4]$ のnetworkで形成されたクリストバライト型の構造を有しており、膨張率もこの $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ の線に沿つた部分が最も小さい値を示している。

$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 系では TiO_2 の増加とともに粘度は低下し、また状態図上の液相線より100°C上での粘度の測定結果をプロットしてみると、共晶点において最も低い値を示している¹⁸⁾。融体中の各種酸化物の粘度に対する寄与を検討するため、電気伝導度の場合と同様に $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系に第三成分として他の酸化物を一定量添加した場合の粘度の変化を図6に示した¹⁹⁾。1価と2価の酸化物でイオン半径に対する傾向が逆になつており、電

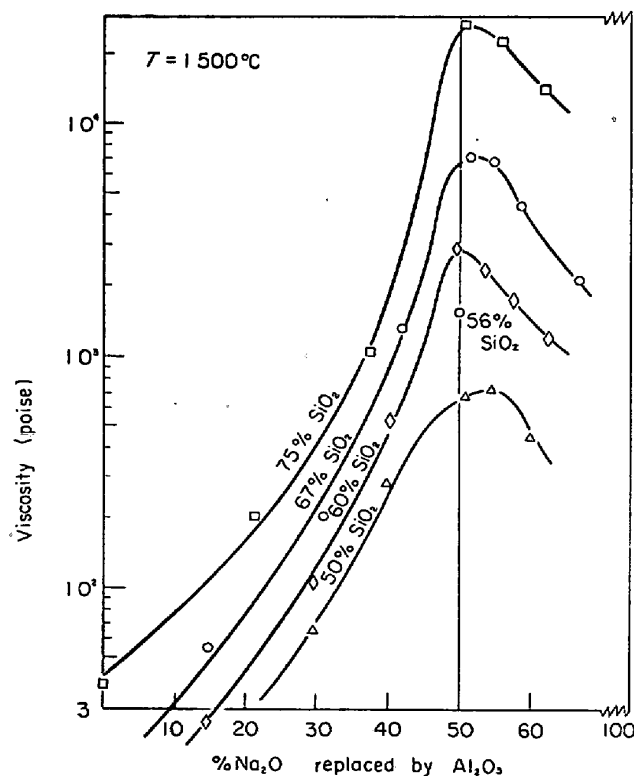


図5 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の Al_2O_3 濃度に対する粘度の変化¹⁷⁾

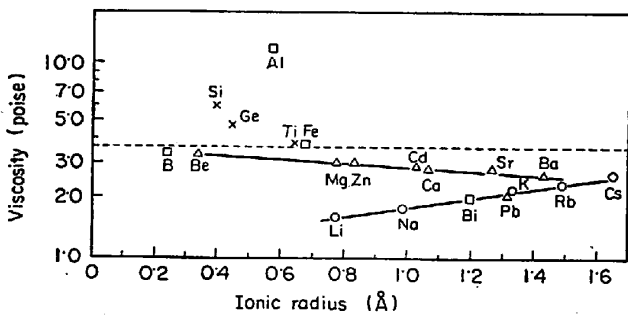


図6 PbO-SiO₂系に酸化物を添加した場合の粘度の変化とイオン半径との関係(1 000°C)¹⁹⁾

導度の場合と対称して同じことがいえる。これからもわかるように、粘度の大小は珪酸イオンの形と大きさに支配されるけれども、それだけではなく陽イオン-酸素間の attraction もまた重要な因子と思われる。弗化物の影響も電気伝導度の場合と同様に粘度低下に対する効果は大きく、CaO-SiO₂系で CaF₂, MgF₂, BaF₂ を添加した場合、酸性スラッグでは酸化物の約 2 倍の粘度低下を示し、しかも弗化物間ではあまり差が認められていない¹⁹⁾。硫化物の影響として CaO-SiO₂系に CaS を加えた場合には、CaO の modifier の作用と同程度に Si-O の bond を切つて粘度を低くする効果がある²⁰⁾。

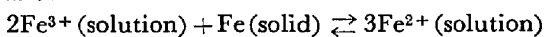
液体の粘性流動のモデルも流動単位を知るいみで重要であり、MACEDO ら²¹⁾は活性化エネルギー説と自由体積説との両者を考え、粘度式として次式を提案している。

$$\eta = A_0 \exp [E_v^*/RT + \gamma V_0/V_f]$$

ここで、 E_v^* : 平衡位置間のエネルギー barrier の高さ、すなわち活性化エネルギー、 V_0 : 流動単位の体積、 V_f : 自由体積、 $A_0 \gamma$: 定数 である。功刀ら²²⁾は Li_2O-SiO_2 , Na_2O-SiO_2 , $Na_2O-B_2O_3$ 系につき自由体積や E_v^* の値を求め、さらに E_v^*/RT (活性化エネルギーの項) と $\gamma V_0/V_f$ (自由体積の項) の粘度に対する寄与を比較している。これらの系では一般に自由体積は全容積の 5~15% で、 E_v^* は 10~20 kcal/mol の範囲にあつた。

4. 密度

密度の測定においても溶融スラッグに関する実験の困難さを見ることが出来る。最大泡圧法を応用した場合に、FeO 融体 1 400°C での密度が窒素を使用した場合には 4.90 g/cm³ であるがアルゴンでは 4.58 g/cm³ と得られ²³⁾、FeO に SiO₂ を加えていくとその差が小さくなる。また FeO-SiO₂系で測定後ガスを吹きこむチューブに金属鉄が付着しているのが見られた。また SiO₂ 濃度の低い組成では融体中に金属鉄の微粉が浮遊し、測定値に影響をあたえる²⁴⁾。この系では



の平衡があり、温度に敏感で高温、高シリカ濃度で Fe²⁺ の生成の方に反応は進む。したがって温度の上下による金属鉄の溶解、沈殿のくりかえしを防ぐためには温度制

御をきわめて厳密に行ない、できるだけ測定中の thermal cycling を低くおさえねばならない。またガス相の酸素分圧が溶融 FeO の平衡酸素分圧よりも小さい場合には当然金属鉄が沈殿するので使用ガスの脱酸の程度にも十分な考慮をはらうべきである²⁵⁾。He のような熱伝導のよいガスを使うと融体の表面付近の温度が低下する。

融体 1 cm³ 中に存在する酸素原子の数を oxygen density としてつぎのように計算し

$$\text{Oxygen density} = \frac{\rho \cdot A \cdot N_0}{MW}$$

- ρ : 密度, A : アボガドロ数,
- N_0 : 融体中の酸素のモル分率,
- MW : 融体の分子量

FeO-SiO₂系において組成との関係を検討すれば図7のようになり²⁵⁾、FeO と SiO₂ の mechanical mixture と考えた場合の酸素密度より正のほうに偏倚し、しかもその差が SiO₂ の量とともに大となつている。この理由を WARD らは融体中の重合度が SiO₂ とともに増加する結果酸素が充填する効率が増すためとしている。密度の測定値から分子容を求め組成との関係を検討してみると CaO や Na₂O のような酸化物を添加した場合、加成性より負のほうに偏倚し Si-O の構造中にこれら陽イオンが収容されたものと考えられる。Li, Na, Mg, Ca, Sr の酸化物 (40 mol% の組成) については、加成性からのずれがこれら陽イオンのイオン半径の 3 乗に比例している (図8) ことから²⁶⁾、Si-O 構造中に収容される陽イオンの割合はこれらの系についてはだいたい一定といえる。イオン半径がとくに大きい K や Ba についてはこの関係より低いところに存在する。分子容については陽イオン-酸素間引力はあまり関係がないが、膨張率は図9に見られるように、膨張率 $\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_p$ とイオン酸素間引力 $I = 2Z_+/a^2$ の逆数との間には直線関係がある²⁶⁾。すなわち熱膨張は [Si-O bond による寄与

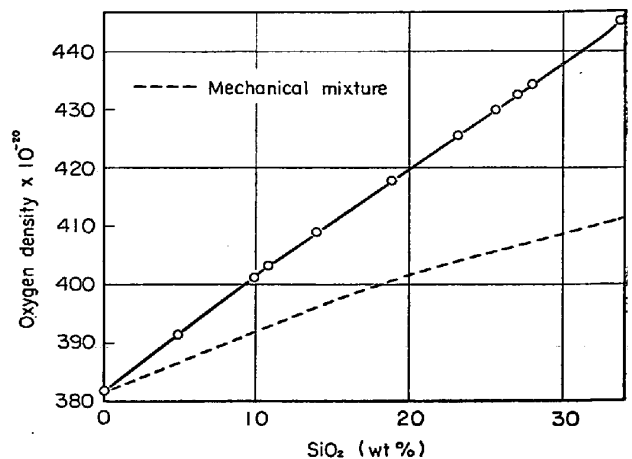


図7 1 410°C において金属鉄と平衡している珪酸鉄の酸素密度と組成との関係²⁵⁾

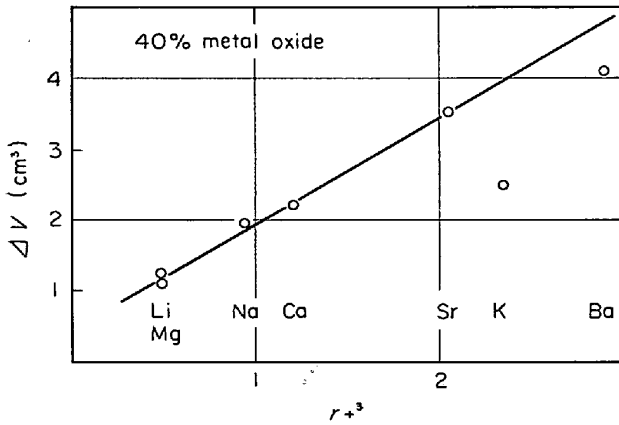


図 8 分子容の加減性からのずれ ($\Delta V \text{ cm}^3$) と陽イオン半径の 3 乗との関係 (1700°C)²⁶⁾

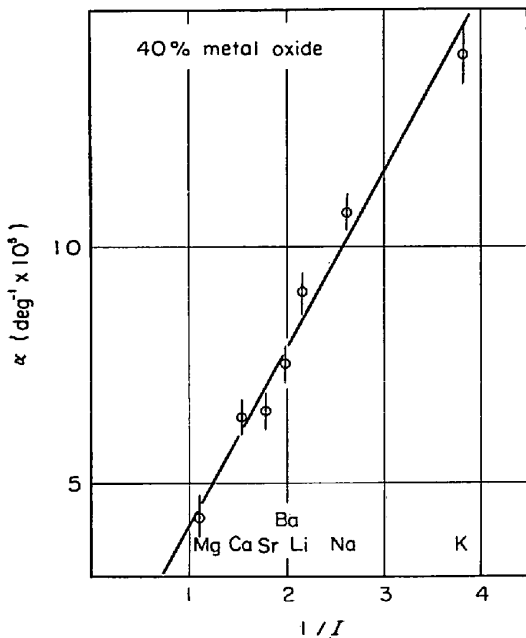


図 9 Expansivity (α) と ion-oxygen attraction $I = (2Z_+/a^2)$ との関係²⁶⁾

は少なく、主として陽イオンと珪酸陰イオンとの間のイオン結合によるものと思われる、この結合力の弱い K^+ 、 Na^+ などの場合 α は大きく、強固な結合性を持つ Mg^{2+} のときには小さい。

5. 表面張力

熔融スラグの表面張力は、他の物性と同様に構成分子またはイオン相互の結合力については構造と密接な関係にあり、製錬反応のさいにも、金属とスラグの分離、耐火物へのスラグの浸透などいろいろの方面で影響をもっている。珪酸塩融体の表面張力は表 1 に見られるように²⁷⁾、強固な金属結合を持つ熔融 Ni や Fe と、弱い Van der Waal 力の有機化合物の中間の値を示している。

図 10 に、2 元系珪酸塩の表面張力 (1570°C におい

表 1 種々の物質の表面張力²⁷⁾

Substance	Surface tension, dyne pericm	Temperature $^\circ\text{C}$
Metallic		
Ni	1 615 in He	1 470
Fe	1 560 in He	1 550
Ca	600	500
Covalent		
FeO	584	1 400
Al_2O_3	580	2 050
Cu_2S^*	410 in A	1 130
Slag		
$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$	415	1 570
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	400	1 570
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	284	1 400
Ionic		
Li_2SO_4	220	860
CaCl_2^*	145 in A	800
CuCl^*	92 in A	450
Molecular		
H_2O	76	0
S	56	120
P_4O_6	37	34
CCl_4	29	0

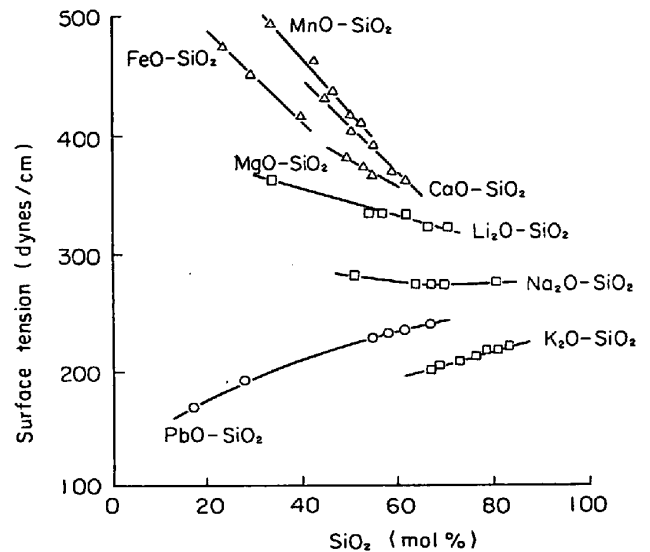


図 10 SiO_2 濃度による珪酸塩の表面張力の変化 (1570°C)²⁷⁾

て) と SiO_2 量との関係を示した²⁷⁾。粘度や電気伝導度よりも SiO_2 の影響は少ない。 SiO_2 がますにつれて珪酸陰イオンの重合度が大きくなり、表面付近における bond density が小さくなったために表面張力は減少するものと思われる。ただ PbO や K_2O は表面活性的でそれ自体非常に表面張力が小さいために逆の傾向がある。これら 2 元系あるいは 3 元系溶融珪酸塩の測定値より、スラグを構成している各酸化物自体の表面張力係数 (surface tension factor) を求める試みがなされており、DIETZEL の示した計算式

$$\gamma = M_1 F_1 + M_2 F_2 + \dots + M_i F_i$$

γ : 表面張力, M_i : i 成分のモル%,
 F_i : surface tension factor

にならつて DERGE らは各種酸化物の表面張力係数を算出し、逆に今度は実際スラグにこれらの値を応用した結果測定値とかなりよい一致を見出している²⁷⁾。たとえば 35.5% (wt) SiO₂, 12.5% Al₂O₃, 42.0% CaO, 8.4% MgO, 1.6% FeO のスラグについて表面張力(γ)を計算した結果(1400°C),

$$\gamma = 0.35(285) + 0.07(640) + 0.45(608) + 0.12(512) + 0.01(570) = 487 \text{ dyne per cm}$$

()内の数字は他の data より求めた 1400°C における酸化物の surface tension factor, 濃度はモル分率。実測値の 495 dyne/cm とよい一致を示している。

各酸化物の表面張力係数とイオンポテンシャル Z/R (Z :陽イオンの原子価, R :陽イオン半径)との関係を図 11 に示した²⁷⁾。図から明らかなように酸化物の表面張力は Z/R に関して興味深い関係を示している。すなわちイオンポテンシャルが K⁺ の 0.75 から Mn²⁺ の 2.17 まで表面張力も 156 から 163 まで連続的に増加している。この直線上の酸化物は溶融スラグ中ではいずれも Si-O bond を切る modifier で、その中でも K-O の bond が最も弱い。 Z/R が 2.4 以上に増加すると表面張力は逆に減少し、B₂O₃ で最小になっている。この直線上の酸化物は陽イオン-酸素間引力が強いために塩基性酸化物から酸素イオンを取つて陰イオンを形成する。いわゆる network former である。Mg²⁺, Al³⁺, Fe²⁺ などはこれら 2 つの直線の交点付近に位置している。溶融珪酸塩の表面張力で特徴があるのは、CaO-SiO₂, MnO-SiO₂ 系にみられるように、ふつうの液体と異なり温度係数が正であることである。しかも一般的に SiO₂ 濃度がふえるほど正の値を示す傾向が強くなっている。GeO₂, B₂O₃, SiO₂ などそれ自体正の温度係数を持ち、P₂O₅ は負の係数を示す²⁸⁾。また CaO·Fe₂O₃, CaO·Al₂O₃, CaO·P₂O₅ はいずれも負の温度係数である。溶融珪酸塩の meta-silicate 組成における表面張力の温度係数とイオンポテンシャルの関係を図 12 に示した²⁷⁾。KING は高温にて表面張力が増加する傾向を、珪

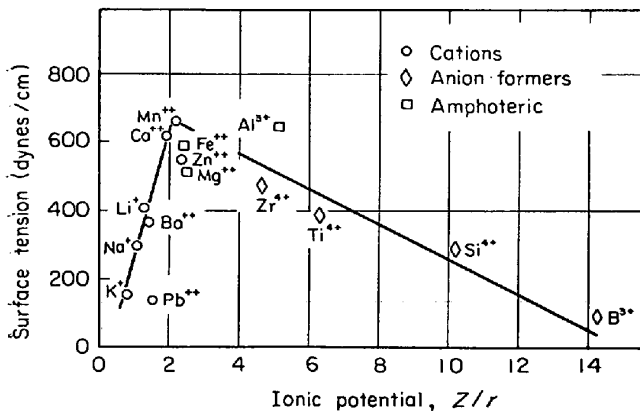


図11 各種純酸化物の ionic potential Z/r と表面張力との関係 (1400°C)²⁷⁾

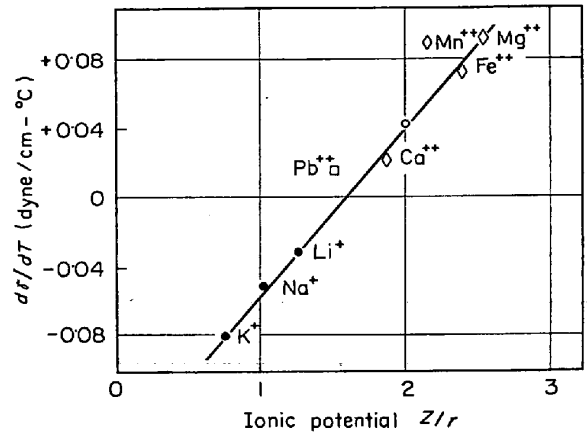


図12 Metasilicate の表面張力の温度係数と ionic potential との関係²⁷⁾

酸イオンの構造が切れて重合度が減少するためであろうとしている²⁹⁾。

合成スラグに S を添加した場合、酸性、酸基性スラグいずれにおいても表面張力は S の量とともに減少する。これは添加された S²⁻ イオンは、O²⁻ イオンよりイオン半径が大きいため Mg²⁺ のような陽イオンから容易に分極され共有結合性が強くなるために表面張力に対する寄与が少なくなるものと思われる。スラグ表面における excess sulfur の濃度は bulk 中の S% とともに増加し、またスラグによる鉄の脱硫については、スラグ中の表面 excess sulfur が低いほどよい³⁰⁾。表面張力に関してスラグで生成する泡の安定性の問題がある。CaO-SiO₂ 系に Cr₂O₃ を微量添加して、泡が安定に存在する時間を測定した結果、酸性スラグほど、また低温ほど泡の寿命がながい。しかし粘度の高い CaO-SiO₂ だけでは泡は安定に存在しえず、表面活性的な P₂O₅, Cr₂O₃, V₂O₅ が必要であることから、一がいに粘度の大小だけでは泡の問題は結論づけられない。CaO-SiO₂ 系に Cr₂O₃ を添加すると表面張力は小さくなる³¹⁾。

また溶鉄の窒素吸収速度に対する表面張力の影響も検討が加えられており、Fe-O, Fe-S 系においては、酸素あるいは硫黄は表面活性で表面張力を低下させるが、それとともに窒素の吸収速度が著しく低下する³²⁾。

6. 赤外線スペクトル

赤外分光分析の研究は、近年化学の種々の分野において有効に用いられ、とくに有機化学の分野においての利用はめざましく、物質の同定はもちろん分子構造の決定まできわめて有効に利用されている。SiO₄⁻四面体イオンの重合組織から構成されていると考えられる珪酸塩の結晶、ガラスあるいは融体の構造研究のためにも本研究は非常に有力な手段であろう。それで多くの研究者により種々の珪酸塩についての研究が発表されているが、まだまだ data 不足であり、有機化学の分野におけるほど、

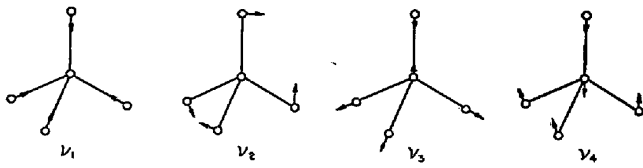
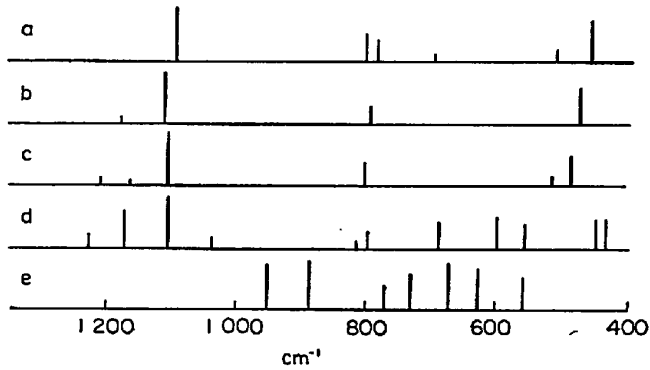


図13 XY₄ 型四面体の基準振動



a 石英, b トリヂマイト, c クリソバライト
d コーザイト, e スチショバイト

図14 SiO₂ の赤外線吸収スペクトル³⁵⁾

有効に利用できる段階ではない。

珪酸塩の赤外線吸収スペクトルで最も基本となる基準振動は、珪酸陰イオンの単位イオンである SiO₄⁻ 四面体すなわち XY₄ 型構造の 5 原子分子による振動で、図 13 のように 4 種の基準振動があり、その内 ν_1 と ν_3 が伸縮振動で、 ν_2 と ν_4 は変角振動である。この内 ν_3 と ν_4 が赤外活性であり、 ν_2 は 2 重に、 ν_3 と ν_4 は 3 重に縮重している。

6.1 SiO₂ の赤外線スペクトル

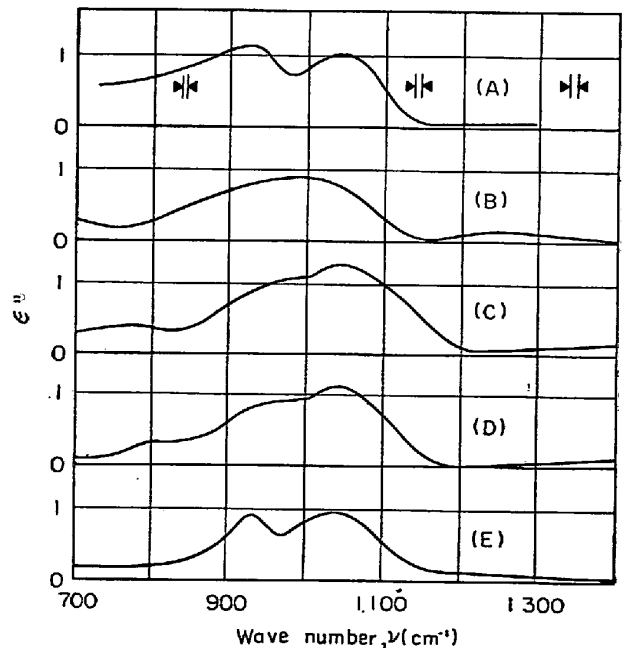
SiO₄⁻ 四面体の頂点にある 4 個の酸素が、他の 4 個の四面体と結合して立体的に無限に連なった構造である SiO₂ の赤外スペクトルを総括した図を図 14³⁵⁾に示す。このように同じ SiO₂ でも Si-O-Si の結合角など結合状態が変化すれば、それぞれ特有な吸収帯を現わす。図中 1100cm⁻¹ 付近の吸収は Si-O bond の伸縮振動 ν_3 によるもので、一番吸収強度も大きい。450~500cm⁻¹ 付近の吸収が変角振動 ν_2 で 800cm⁻¹ 付近の吸収は伸縮振動 ν_1 によるもので、これは赤外不活性であるが、結合の対称性が悪いなどのために赤外活性となったものと思われる。さらに変角振動 ν_4 は波数約 625cm⁻¹ に存在する。なお、ガラス状珪酸の赤外吸収スペクトルは結晶の場合と大体同じく ν_3 が 1100, ν_1 が 800, ν_2 が 470cm⁻¹ 付近に存在するが、吸収ピークの形が broad になり、 ν_3 振動によるピークの波数が石英のピーク (1065cm⁻¹) より高波数側に移行する。同じ現象を SIMON ら³⁴⁾も赤外反射によつて認めている。この原因として、単結合酸素と Si 原子間の力の定数が、複結合酸素と Si 原子間のそれより大きくなることから結晶石英が溶融することにより熱のために Si-O-Si bond が切断さ

れ、単結合酸素が増大するために Si-O bond の伸縮振動が高波数側に移行するとしている。

6.2 2 元系珪酸塩の赤外線スペクトル

天然の珪酸塩鉱物や岩石の赤外線の研究はかなり古くより一部では行なわれてきた。さらに近年珪酸塩の構造を解明する目的で、赤外線分光による研究が盛んに行なわれ、多くの研究が発表されている。たとえば、珪酸塩鉱物に関して SAKSENA³⁵⁾ は多くの天然産鉱物のスペクトルを検討し、珪酸陰イオンの型を SiO₄(isolated), Si₂O₇(complex), Si₂O₆(chain), Si₂O₅(sheet)に分類し、計算値と実測値の比較を行ない、それらイオンの型によりそれぞれ特有の吸収帯を持つことを明らかにし、雲母やオルソ・珪酸塩では 1000cm⁻¹ 付近に現われる強い吸収帯が、珪酸イオンと結合する陽イオンのイオン半径が大きくなるにつれて波数が小さいほうに移行すると述べている。また TARTE³⁸⁾³⁶⁾ は各種珪酸塩化合物 ortho-germanate, ortho-titanate, およびそれらの混合物の赤外吸収スペクトルの結果を総括している。それで各珪酸塩化合物によりそれぞれ特有な吸収スペクトル曲線を示すため、きわめて微量の試料を用いて X 線回折よりも感度よく化合物を同定することが可能である。

ガラス状珪酸塩に関する研究も近年盛んに行なわれているが、とくにアルカリ珪酸塩に関する研究が多い。SIMON ら³⁷⁾ はガラス状の Na, K, Ca, Sr および Ba 珪酸塩の赤外反射の測定結果より、見かけの誘電率 (ϵ'') を計算し、波数との関係を図 15 のように示し、modifier 金属酸化物の添加量がある程度以上になると曲線が



A) 43% Na₂O, B) 40% K₂O, C) 42% CaO
D) 46% SrO, E) 43% BaO,

図15 Si/O=0.37 における珪酸塩の ϵ'' と波数との関係³⁷⁾

図のように2つに分裂するが Na_2O および BaO を添加したときの分裂がほとんど同じであることから原子の質量には無関係であり、また K_2O を添加したときには分裂しない異状性については、 K の陽イオン-酸素引力が小さいためだと考察している。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系については FLORINSKAYA ら³⁸⁾ $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系については CHERNEVA ら³⁹⁾ が赤外反射を用いて、ガラス状およびその結晶化過程の測定を行ない、これら珪酸塩ガラスの ν_3 振動 (1066cm^{-1}) が分裂するのは高珪酸と高アルカリの珪酸塩により構成されているためで、この2つのピーク

の位置はガラスの結晶化の度合、試料の皮膜を作るとき温度、それにガラスの組成に影響されると推論している。一方 HANNA ら⁴⁰⁾ も $\text{Na}_2\text{O}\cdot X\text{SiO}_2$ ($X=2, 3, 4, 5$) についての赤外吸収スペクトルを観測し、 $X=3$ のとき ν_3 振動は 1038cm^{-1} にピークをもつ1個の吸収帯であるが $X=2$ で2個に分裂し、その分裂は SiO_4^{4-} イオンの対称性が悪くなるためであると考え、 CH_4 の基準振動の数は4個であるが CH_3D となつて対称性が悪くなると6個の振動が現われる事実を例としてあげている。

さらに著者ら⁴¹⁾ は Na , Ca , Ba , Zn および Pb の各珪酸塩についてできるだけ広い組成範囲にわたる赤外線吸収スペクトルを観測した。一例として $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 系ガラス状珪酸塩の SiO_2 組成に対する赤外線吸収スペクトル曲線の変化を示すと図16. のようになり、その ν_3 振動の吸収ピークの変化を見ると SiO_2 80~72.5 mol% までは吸収ピークは1個でその波数は約 $1100\sim 1020\text{cm}^{-1}$ まで連続的に移行し、 SiO_2 がそれ以下になるとピークは 1020 と 930cm^{-1} に分裂し、移動しなくなるが、 930cm^{-1} のピークの吸収量が増大していく。このように ν_3 振動だけに着目し、吸収ピークの波数の移動を SiO_2 組成に対して総括すると、図17. のようになった。なお同図中点線で示した波数は、各珪酸塩の SiO_2 組成が変化しても吸収ピークの位置が変化しない点を結んだもので、その波数をピークにもつ6種の珪酸陰イオンの存在を推定し、そのモデルを種々の実験結果から推察し

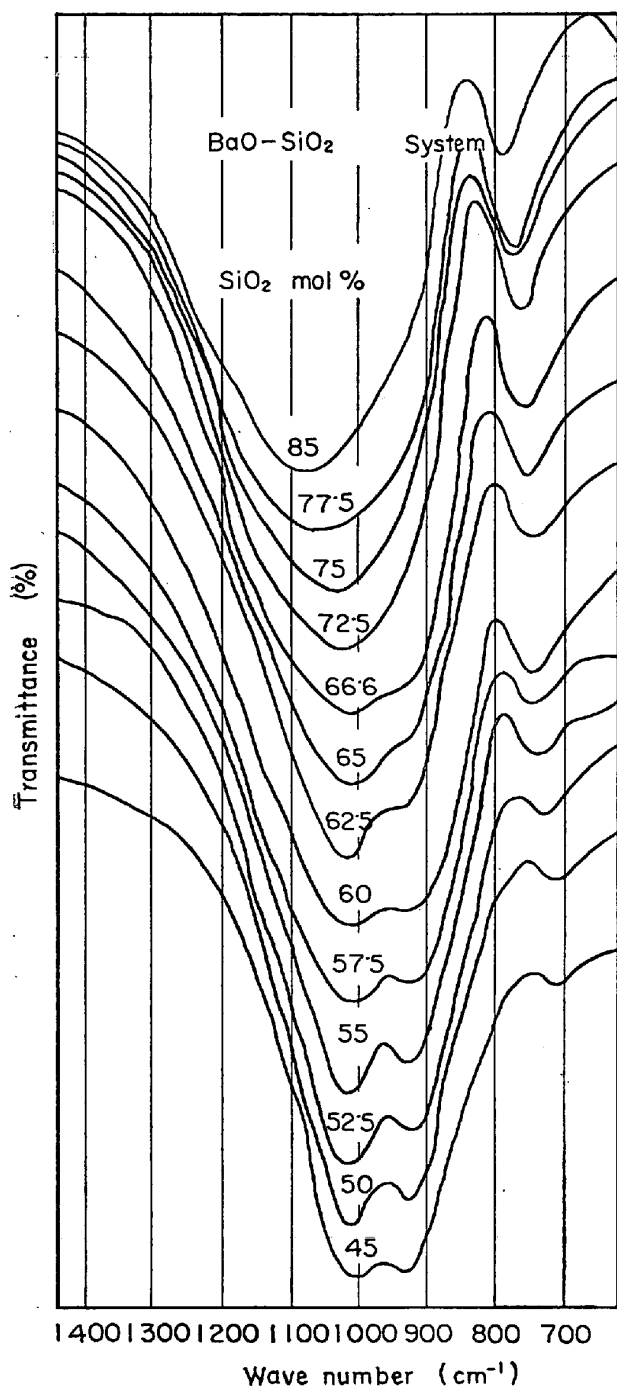


図16 BaO-SiO₂系ガラスの赤外線吸収スペクトル⁴¹⁾

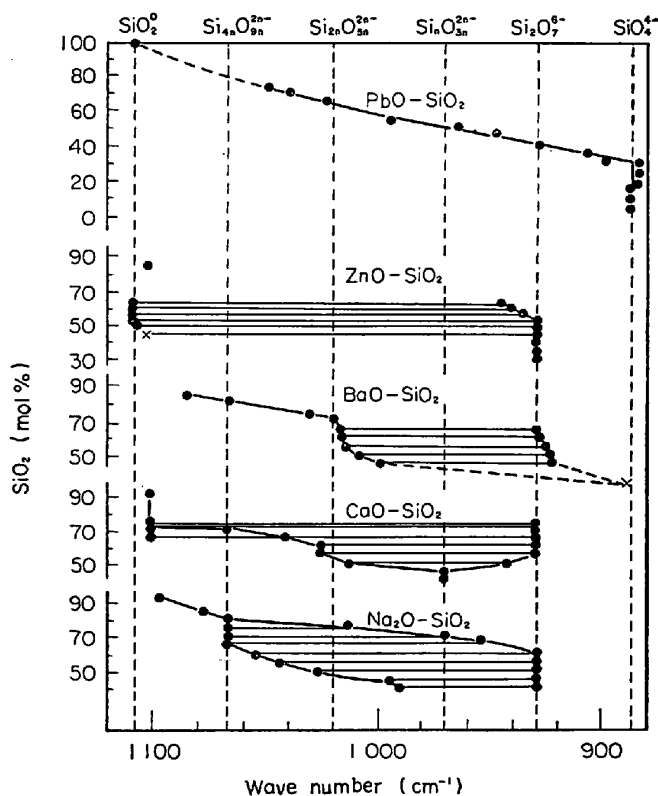


図17 ガラス状珪酸塩の $\text{Si}-\text{O}$ ν_3 振動による吸収ピークの波数と SiO_2 mol% との関係⁴¹⁾

それら陰イオンの形が図中に併記してある。

以上の測定結果から一般にガラス状珪酸塩の赤外スペクトル曲線は、結晶の場合よりも幅広い broad な吸収曲線となり、その吸収ピークの波数は modifier 陽イオンの添加により、またその添加量が増大するほど低波数側に移行し、一部の例外をのぞけば添加酸化物がある組成以上になると吸収帯が分裂する。これらの事実がいかなる原因に基づいて起こるかをきわめて定性的ではあるが推察するとつぎのようなことが考えられる。

結晶状態における規則性が、融体またはガラス状態となることにより消滅し、 SiO_4^{4-} 四面体間の Si-O-Si の bond が切断され、結合角が不規則に、種々変化し、さらに SiO_4^{4-} 四面体の対称性も悪くなるなどの原因により Si と O 原子間の結合力や力の定数が不規則性の度合に応じて変化する。それに対応して Si-O bond の振動も幅広い周波数範囲にわたって分布するようになり、赤外スペクトル曲線が broad になる。それゆえ曲線の形は不規則状態における力の定数や波数の分布状態を表わし、その曲線にピークが存在することは、不規則性の中にもある分布状態の規則性が存在することを示している。また modifier 陽イオンを添加すると Si-O-Si bond は切断され単結合酸素となり、それは modifier 陽イオンとイオン結合により結合する。その陽イオンの電場の影響を受けて、力の定数が小さくなり、さらに添加陽イオンの量が増大すれば、Si-O-Si bond の切断個所が多くなり、珪酸陰イオンの形もより小さい形へと変化して行く。すなわち SiO_4^{4-} 四面体の重合の度合が減少し、振動数は低波数側へと移行する。(このことは有機重合分子についても確認されている) さらにガラス状態における吸収ピークの分裂についての理由としては、対称性が劣化するためと考えるよりも大きさの異なる 2 種以上の珪酸陰イオンが共存するために、2 個あるいは 3 個のピークが現われると推測したほうがよりよいと思われる。しかしスペクトルのピークが 1 個だけしか存在しない場合でも、そのガラスまたは融体中にただ 1 種類の珪酸陰イオンのみが均一に存在するとは限らない。たとえば図 17 に示した PbO-SiO_2 系では、測定全組成範囲にわたって Si-O bond の ν_3 振動による赤外吸収ピークは大体 1 個しか存在しない。しかし同ガラス状珪酸塩中には 2 種以上の珪酸陰イオンが共存していると考えられる。たとえば SiO_2 30~40 mol% の間では SiO_4^{4-} および $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$ 、 SiO_2 40~50 mol% では $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$ および $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ 型の環状イオンが主体となつて共存し、 SiO_2 組成によりそれらの陰イオンの量的割合が変化していると考えられる。しかし吸収ピークが 1 個しか現われないのは相隣る陰イオンのもつ吸収ピークの波数が接近しすぎる上、吸収曲線が broad で相互に重なり合うため、それら吸収曲線が合成され、たまたま 1 個のピークを持つ結果になつたと推定される。以上の結果から添加する酸

化物により、珪酸の Si-O-Si bond を切断する機構がそれぞれ異なるため、同一珪酸組成でも珪酸陰イオンの形は珪酸塩の種類により異なり、また数種の形の異なる珪酸陰イオンが共存しているものと推定できる。

6.3 $\text{M}_x\text{O}_y\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の赤外線スペクトル

珪酸塩に対する Al_2O_3 の影響の研究としては DAY and RINDON⁴²⁾が $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系で $\text{Al/Na} \leq 1$ である組成のとき Al^{3+} が AlO_4 四面体を作り $\text{Al/Na} > 1$ では 6 配位の Al^{3+} が生じ、 Al^{3+} が 4 配位をするときは Si-O bond による ν_3 吸収帯は長波長へ移行し、6 配位 Al^{3+} の出現により Si-O の ν_3 振動のピークはわずかに短波長側に移行すると述べている。また KOLESOVA⁴³⁾は AlO_4 四面体の量は添加されたアルカリの量により決定されるとし、 $\text{R}_2\text{O/Al}_2\text{O}_3 = 0$ の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 2 元系について観測し、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 2 元系では Si-O-Al の結合はなく、すべての Al イオンは陽イオン状態であるとしている。TARTE⁴⁴⁾もアルカリアルミノ珪酸塩ガラスに関して、Al イオンによる吸収を調べ、 AlO_4 四面体による吸収は、 $800\sim 700\text{cm}^{-1}$ にあり、6 配位の吸収を見出すことは困難であるが、大部分の Al イオンが 4 配位をしているときは AlO_6 八面体は独立して存在し、 500cm^{-1} 付近に吸収帯があると考えている。しかし実験結果からはその吸収は見い出されなかつた。それは Al^{3+} が O と 5, 6, 7 という数個の配位に分散するためだろうと推定している。また一般的な説明として、第 1 に Na^+ や K^+ のような陽イオンによつて与えられる bond は固有の赤外線吸収のスペクトルを示さない。第 2 に配位数が小さいほど bond の長さが短くなり振動数は多くなる。第 3 に独立した配位群より重合状態にある配位群の方が振動数が高くなると述べている。ERMOLAEVA and SKOROBOGATOVA⁴⁵⁾は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ に MgO , CaO , FeO , Na_2O 各酸化物を添加したものについて研究し、珪酸塩の構造について述べている。

以上のような研究が報告されているが、いずれもある一部の組成範囲に限られている。そこで著者ら⁴⁶⁾⁴⁷⁾は PbO , Na_2O さらに CaO の珪酸塩に Al_2O_3 を添加した。3 元系についてできるだけ広範囲の組成にわたって観測し、前述 2 元系珪酸塩の結果⁴¹⁾をもとに珪酸陰イオンの構造模型について推論した。その結果、いずれの珪酸塩の場合でも Al_2O_3 添加により Si-O bond による ν_3 振動の吸収ピークは移行し、ある波数に収斂していく結果となつた。たとえば Na, Pb 珪酸塩の場合では、 SiO_2 が多い組成に Al_2O_3 を添加すると、波数約 1020cm^{-1} に、 SiO_2 が少ない組成では約 970cm^{-1} に、Ca 珪酸塩の場合は大体約 970cm^{-1} にピークの波数が移行し収斂した。 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系のときの結果を図 18 に示す。これは Si-O bond の ν_3 振動による吸収ピークの波数の移動と Al_2O_3 組成との関係で、 Al_2O_3 が Ca 珪酸塩中に添加されると形の大きい珪酸陰イオンは崩壊

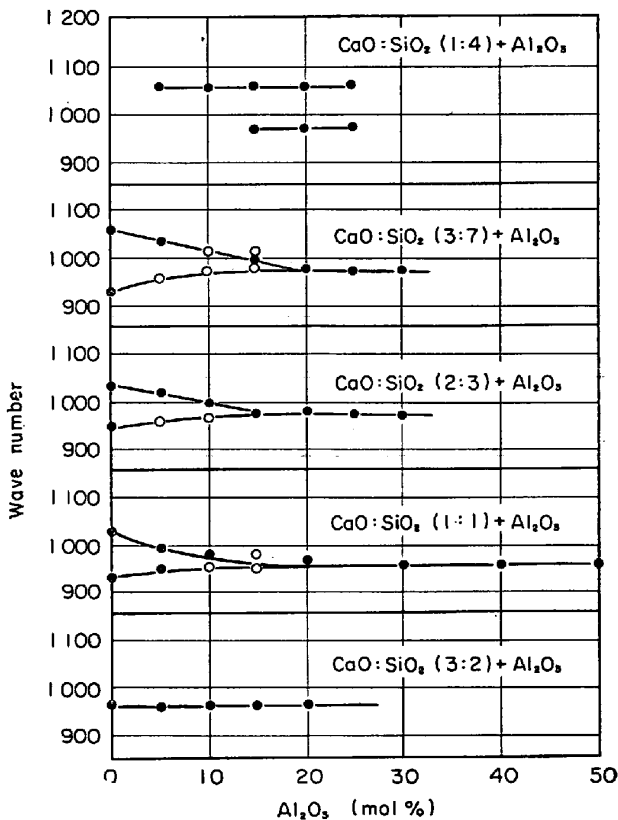
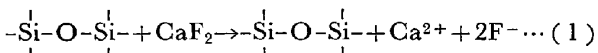


図18 ガラス状 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の赤外線吸収ピーク (ν₃) の波数と Al₂O₃ 濃度との関係⁴⁷⁾

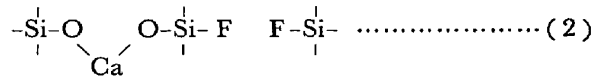
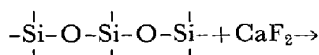
し、小さいものは重合し合つて Al₂O₃ が約 20 mol % 以上では波数約 970 cm⁻¹ にピークをもつ環状珪酸陰イオンだけがガラス中に存在し、AlO₄四面体はそれぞれ独立して環状珪酸陰イオンと他の環状珪酸陰イオンの間に位置し、それらを結合し大きい陰イオン集団を形成していると思われる。Al₂O₃が多くなり、過剰になると AlO₄四面体間の重合が起こり、その結果単位 AlO₄四面体の Al-O bond の振動による吸収ピーク (波数約 700 cm⁻¹ に存在する) は高波数側に移行し、CaO·Al₂O₃ 組成で波数約 800 cm⁻¹ まで移行する。

6.4 弗化物添加の影響

スラグの流動性を増し、融点を低下させる目的で螢石 (CaF₂) を添加するが、このような弗化物の溶融珪酸塩におよぼす影響については、珪酸陰イオンの構造的見地から 2, 3 のモデルが提案されている。前述のように弗化物がスラグの粘度低下に寄与する程度は塩基性スラグよりも酸性スラグに添加した場合のほうがより顕著に働くことが報告されている。KOZAKEVITCH⁴⁸⁾, KUMAR⁴⁹⁾らによると塩基性溶融珪酸塩の構造におよぼす弗化物の作用として、



酸性融体中では



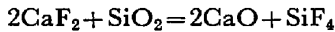
として働き、(1) で示される場合よりも (2) のほうが陰イオンの流動単位が小さくなるために流動性が増加する度合も大きくなるであろうと説明している。もし (2) の式のような反応があつたとすれば赤外線吸収スペクトルにもなんらかの影響が認められるはずである。そこで著者ら⁵⁰⁾は珪酸鉛、珪酸ソーダおよび珪酸カルシウムに対して弗化物の影響を観測した。その結果酸性側の珪酸鉛、(SiO₂ 60 mol%) に各種弗化物 (Li, Na, Mg, Ca, Be, Pb) を 10 mol% 添加したとき Si-O bond の ν₃ 振動による吸収ピークの移行は Li, Na, Mg, Ca の弗化物ではほとんどなく、Ba, Pb の弗化物を添加したときにわずか (Δν=5~10 cm⁻¹) 低波数側に移行した。しかし同一 mol% の各金属酸化物を添加したときは、20~30 cm⁻¹ 程度移行するのに比較すると小さい。また塩基性側の珪酸鉛 (SiO₂ 40 mol%) に、上記弗化物を同一 mol% 添加したときの吸収ピークの移行は、さらに小さく弗化物の種類にもほとんど無関係である結果となつた。

このことは酸性側融体に弗化物を添加したとき (2) 式のような機構で弗化物が Si-O-Si の bond を切断するとすれば同じ mol 数の酸化物を添加したときの切断箇所よりも 2 倍多く bond を切断することになる。したがつて、前述のように珪酸陰イオンが小さくなると一般に低波数側に吸収帯の位置が移動するという考えかたからすれば弗化物添加の場合には酸化物添加のときより波数の移動が 2 倍程度あるはずである。ところが弗化物の添加で、ほとんど吸収帯の移動がないということから弗化物は Si-O-Si の bond を切断する作用が非常に少なく、むしろ酸化物のほうが network modifier としての作用が強いと考えられる。すなわち弗化物を珪酸塩に添加した場合には珪酸陰イオンの構造にはあまり大きな変化を与えず、単に希釈剂的に溶融珪酸塩中に存在しているものと考えられる。

珪酸塩の酸性融体中で弗化物添加の影響を (2) のように Si-F bond を作ることで説明を行なつている。Na₂O-SiO₂-NaF 系に関する KUMAR ら⁴⁹⁾の実験では、赤外線吸収スペクトルの結果から Si-F bond による吸収帯が 764 cm⁻¹ のところに存在するといつている。しかしながら NaF をまったく添加しない Na₂O-SiO₂ 系においても SiO₂ 60 mol% のガラス状試料を結晶化すると KUMAR らが示した酸性の Na₂O-SiO₂-NaF 系と同一のスペクトルが得られた。すなわち KUMAR らの述べている 764 cm⁻¹ の Si-F bond による吸収帯は Na₂O·2SiO₂ の結晶に基づくもので NaF の添加は結晶化を促進させたものにほかならない。したがつてこの吸収帯の存在により Si-F bond の有無を論ずることは危険である。さらに KUMAR ら⁵¹⁾は CaO-SiO₂ 系 (SiO₂ 50 mol%) に

CaF₂ を添加すれば 857 cm⁻¹ に Si-F bond による吸収帯が現われたとも述べているが、著者らの実験結果では、この吸収帯も見られなかつた。CaO-SiO₂ 系においては SiO₂ 濃度が 50 mol% 以下になれば 3CaO·2SiO₂ の結晶により 850 cm⁻¹ 付近に鋭い吸収ピークが現われる。

KUMAR らの実験結果は CaO : SiO₂ = 1 : 1 に CaF₂ を添加したものであり、CaF₂ と SiO₂ の反応



により CaO が増し、SiO₂ が減少する結果 CaO の濃度が CaO 50 mol% より大となり 3CaO·2SiO₂ の結晶による影響が現われたものであると思われる。したがって 857 cm⁻¹ の吸収帯も Si-F bond による吸収であると断定することはできない。さらに MITCHELL⁵²⁾ も Ca 珪酸塩に CaF₂ を添加したときの反応を研究し、著者らと同じような理由により Si-F の存在を赤外分光の研究で確認することは困難であろうと推察している。

7. そ の 他

7.1 結晶化温度の測定

急冷してえられたガラス状試料を粉碎、加熱して示差熱分析により結晶開始温度を調べてみると、添加酸化物の種類によつて差があり、粘度の測定値と比較検討した結果、粘度を大にするような酸化物を加えた場合には結晶化の温度が高く、反対に粘度を下げる傾向の酸化物の場合は結晶化し始める温度が低い。このように結晶化と熔融状態での粘度も密接な関係があるように思われる。図 19 に BaO-SiO₂ 系に各種酸化物を 6% 添加した場合のイオン半径と結晶化開始温度との関係を示した⁵³⁾。

7.2 氷点降下の測定

熔融塩に他の化合物を微量添加し、その凝固点降下の測定により、希薄溶液で溶媒によつて分解する溶質のイオンの数を調べ、解離の程度を推測することができる。LiBO₂ やクライオライトを溶媒にして、各種の酸化物、弗化物を添加した場合に存在するイオン種がこのような実験結果から求められている⁵⁴⁾。PbO-SiO₂ 系融体にアルカリ酸化物、アルカリ土類酸化物などを加えて氷点降下を測定し、熔融珪酸塩にも利用できることがわかつ

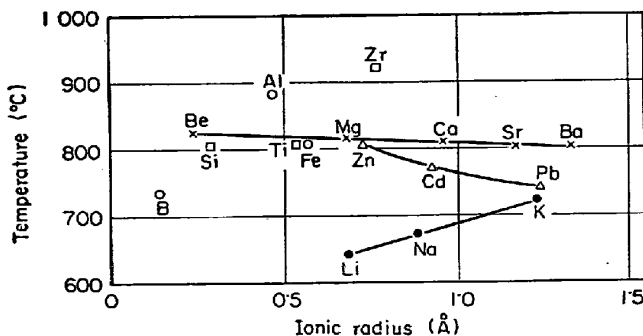


図 19 結晶化開始温度とイオン半径の関係⁵³⁾

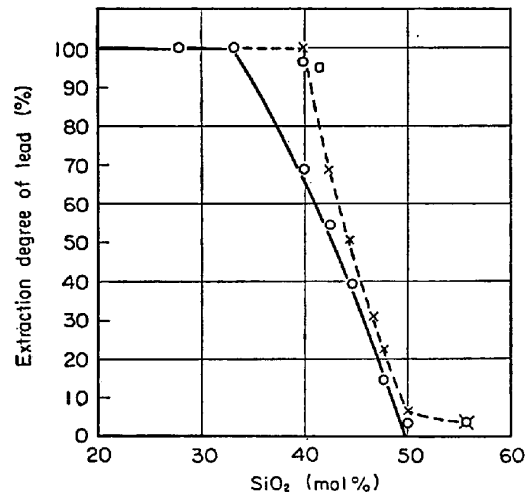


図 20 PbO-SiO₂ 系の溶媒による抽出率と組成との関係⁵⁵⁾

た⁵⁵⁾。

7.3 珪酸塩の溶媒による抽出率の測定

たとえば、PbO-SiO₂ 系を熔融してガラス化した試料と結晶化させたものにつき、醋酸アンモンの飽和溶液で Pb を抽出し、抽出率と組成との関係を見ると図 20 のように結晶状 (O印) では 2PbO·SiO₂ まで 100% の抽出率で、それより急激に減少し PbO·SiO₂ の化合物ではほとんど Pb は溶解しない。これに対しガラス (X印) の場合は 40% まで完全に Pb は抽出されている。SiO₂ 40 mol% は 3PbO·2SiO₂ に相当するところで、この化合物は低温では安定であるが高温では 2PbO·SiO₂ と PbO·SiO₂ に分解する。図上の a 点はこの 3PbO·2SiO₂ 結晶の抽出率で、ガラス状試料の抽出率に近い値を示し、このことからガラス状の SiO₂ 40% では Si₂O₇²⁻ が存在し、これに結合している Pb はほとんど溶解するものと思われる⁵⁶⁾。PbO-SiO₂ 系に他の酸化物を添加した場合の抽出率の変化も、添加酸化物の陽イオン半径とかなり密接な関係がある⁵⁷⁾。

7.4 水溶液中に存在する各種のシリケート陰イオンとシリコモリブデン酸の生成速度の測定⁵⁸⁾

もし珪酸塩が 0.1N の酸に可溶で、しかも固体状態のシリケートイオンの構造がそのまま溶液中にひきつがれる場合には、モリブデン酸アンモン溶液との間にできるシリコモリブデン酸の生成速度を分光光度計により測定し、珪酸イオンの構造を推定することができる。一般に重合度の少ないほど反応が速く、たとえば Li₄SiO₄ では 2.5 min, Na₆Si₂O₇ では 5 min, Na₂SiO₃ になるとさらに反応時間は長くなる。また 3次元 network 構造になると 0.1N の酸には不溶となる。

7.5 ホットフィラメントセルによる直接観察⁵⁹⁾

Rh 30% Pt フィラメント (約 0.25 mm φ) 上に微量 (数ミリグラム) のスラグをつけ、電流を通じてフィラメントの抵抗熱によりスラグを熔融し、これを顕微鏡 (20

～50倍)を通して直接観察することにより、スラグ中でおこる反応を種々の物性値との関連において検討することができる。たとえばスラグとカーボンが反応して生成されるCOガスの発生状況や、CaO-SiO₂系融体にCaOが溶解するさい、CaOの表面にみられる高融点の2CaO·SiO₂の生成速度や、CaOの溶解速度あるいはその機構の解明などにも、この直接観察の方法が非常に有効である。ただしCaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO系では融体が透明なので観察できるが、FeO, MnOなどの重金属の酸化物が数パーセント以上存在する場合には不透明になるのであまり有効ではない。

7.6 その他

メスバウア効果の測定により珪酸塩中に存在するFeの原子価や配位数を求めた報告もあり⁶⁰⁾、この方面の研究も今後構造解明の有力な手段となりうるものと思われる

る。またスラグ中のH₂O, COその他のガスの存在、溶解度、あるいは融体中の酸素の拡散なども重要な知見である。溶融金属と、スラグ中にこの金属の化合物とが共存する場合には、低級酸化物の存在あるいはその揮発も忘れてはならない。また実用面では溶融スラグに対する金属の溶解度、あるいは、PbOやV₂O₅などを含んだスラグの酸化腐食性の問題も重要である。さらに構造と直接関連のあるX線分析、あるいはガラス状試料の電子顕微鏡による直接観察も有力な構造解明の手段であろう。

8. 構造

スラグあるいは珪酸塩構造の基本をなすものは酸素イオンであり、イオン半径が酸素に比して小さい元素(Si, Alなど)の周囲にできる酸素四面体(SiO₄, AlO₄など)

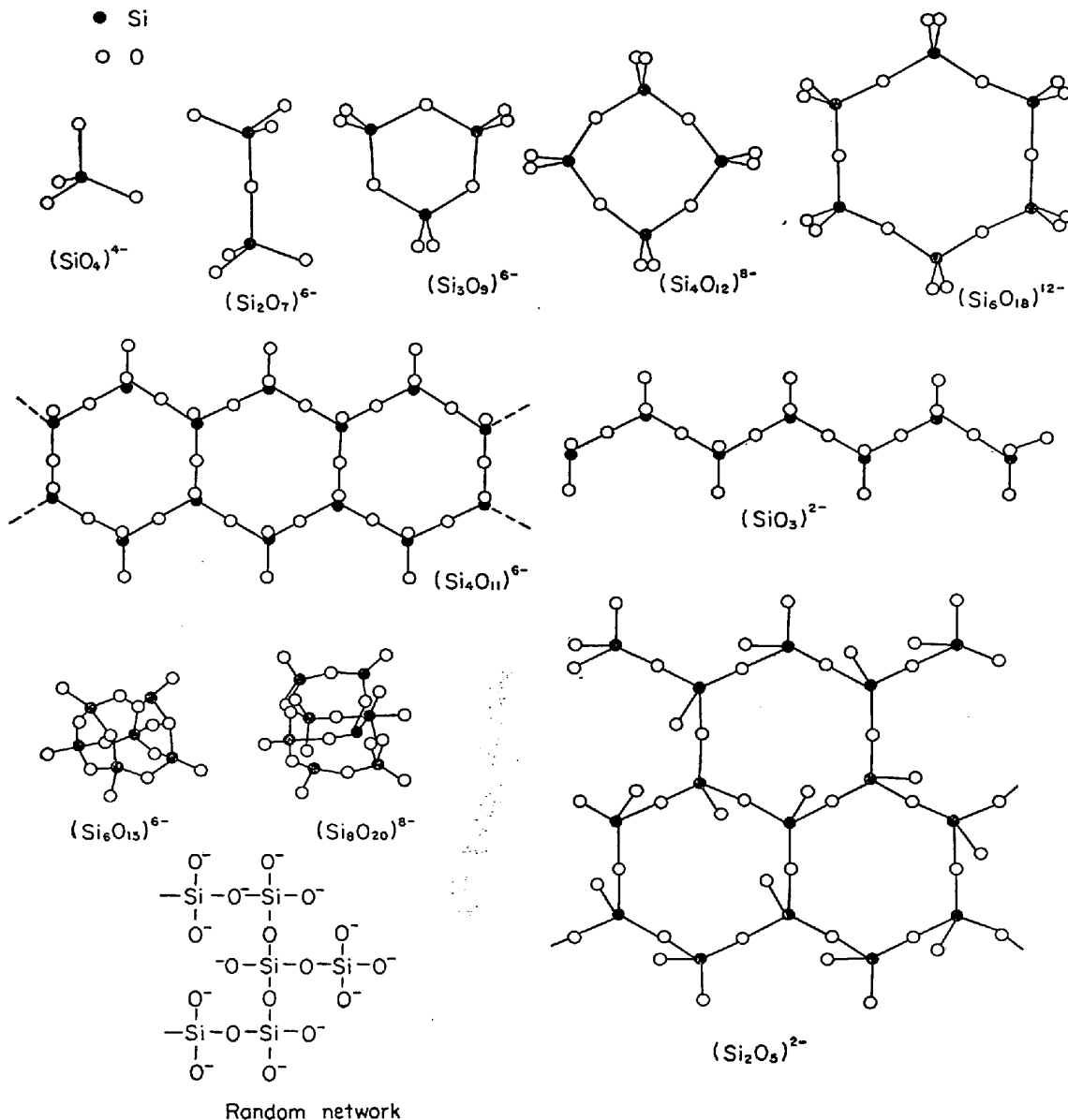


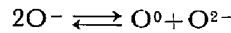
図21 各種珪酸陰イオン模型

や酸素八面体 (AlO₆, MgO₆など) が互いにその頂点にある酸素原子を共有することにより構成されている。たとえば SiO₂ 単体のときは各 SiO₄ 四面体は、その頂点において 4 方向に他の 4 個の SiO₄ 四面体と連結されて全体では三次元的な酸素四面体の網目ができている。このように全頂点を共有する場合は Si/O=0.50 であり、SiO₂ に塩基性酸化物が添加されると Si/O の値は減少し、酸素原子の数が多すぎるために四面体はすべての頂点において連結することができなくなる。Si/O=0.25 以下の組成になると四面体は全部独立してほかと遊離してしまう。それで Si/O が 0.50~0.25 の間の組成において四面体の結合方式が異なるために種々の珪酸塩の構造模型が考えられる。図 21 にその一部を示した。すなわち Si/O=0.33 (メタ珪酸塩組成) では (SiO₃)_n²ⁿ⁻ の形である一次元鎖状、環状、あるいは random network 構造が考えられ Si/O=0.40 では (Si₂O₅)_n²ⁿ⁻ で表わされる。二次元の層状構造あるいは、図中にある (Si₆O₁₅)⁶⁻, (Si₈O₂₀)⁸⁻ のような discrete anion などの模型が考えられる。

しかしこのような構造模型が熔融スラグ、珪酸塩あるいはガラス中に SiO₂ 組成によつて、はたしてどのような型で存在し、またどのように分布しているかは現在までのところ全く推論の域を脱していない。ZACHARIASEN⁶¹⁾, WARREN⁶²⁾らの不規則網目構造説によるとガラス状態とは結晶が持つような対称性や周期性を持たない SiO₄ 四面体による 3 次元網目構造であつて、これに CaO, Na₂O のような酸化物が添加されると、その量にしたがつて Si-O-Si の bond が随所で不規則に切断され、図 21 中の random network 構造になる。しかしこの説も添加酸化物の量が多くなり Si/O が 0.33 以下になると、適用できない。BOCKRIS や MACKENZIE⁶³⁾らは熔融珪酸塩の物理的諸性質がアルカリ酸化物濃度 10~20 mol% 付近で急激に変化することや、粘性の活性化エネルギーが金属酸化物を約 10 mol% 添加することにより急激に低下し、それ以上の添加ではその変化する割合が

小さくなることから、約 10 mol% 以上の珪酸塩融体中では珪酸陰イオンの大きさが変化する割合も小さいと推論し、∞鎖状や層状構造は存在しないとして、その代わりに金属酸化物、約 40 mol% までは (Si₆O₁₅)⁶⁻, (Si₈O₂₀)⁸⁻ のような discrete anion, 50 mol% 組成では ∞鎖状の代わりに (Si₃O₉)⁶⁻, (Si₄O₁₂)⁸⁻ 型の環状イオンが存在すると考えた。このように組成に対する珪酸陰イオンの構造模型を表 2 に総括した。

また一方、融体中に種々の陰イオンを考え、その平衡関係から、各 SiO₂ 組成における陰イオンの分布状態を計算し推測した研究報告も多くあり、そのおもなものとして TOOP⁶⁴⁾は、特定の陰イオンを考えないで、珪酸塩融体中に 3 種類の酸素イオンすなわち単結合酸素イオン (singly bonded O⁻), 複結合酸素イオン (doubly bonded O⁰) および自由酸素イオン (free oxygen ion O²⁻) が存在し、その間に次式のように平衡が保たれると考え、



例として、ZnO-SiO₂ 系について計算した結果、SiO₂ のモル分率 (N_{SiO₂}) に対する各酸素イオン濃度との分布状態を図 22 のように示した。FLOOD⁶⁵⁾は PbO-SiO₂ 系について PbO の活量を用い、陰イオンの型として O²⁻, SiO₄⁴⁻, (SiO₃)₃⁶⁻ それに (SiO_{2.5})₃⁶⁻ などを考えそれらの平衡関係として次式

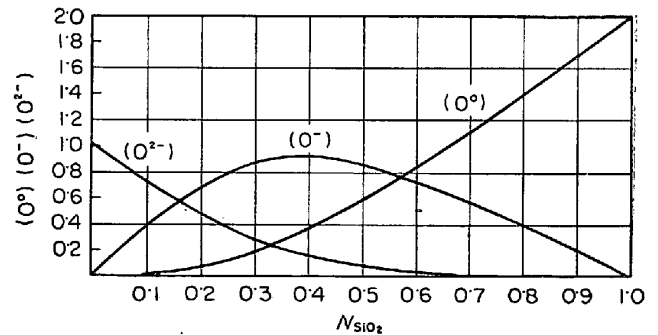


図 22 ZnO-SiO₂ 系融体中の各種酸素イオン濃度⁶⁴⁾

表 2 熔融珪酸塩の構造モデル

Model	Mole per cent metal oxide							
	0	10	20	30	40	50	60	70
A	← random network →							unspecified
B	rnw	rnw + S	S	← C + S + r	→ ∞ C + r	C + r	C + SiO ₄	
C	← Vitreous silica + M ₂ SiO ₃ →							
D	←rnw→	{.....}	← Discrete ions + r	→ {r	C + r	C + SiO ₄		
E	←rnw→	Vit. SiO ₂ + M ₂ Si ₂ O ₅	← d + r	→ {r	← C + r	C + SiO ₄		
F	←rnw→	{.....}	Vit. SiO ₂ + d + r	→ {d + r	→ {← r + C	C + SiO ₄		

rnw : random network, S : Sheets, C : Chains, r : rings, d : discrete ions

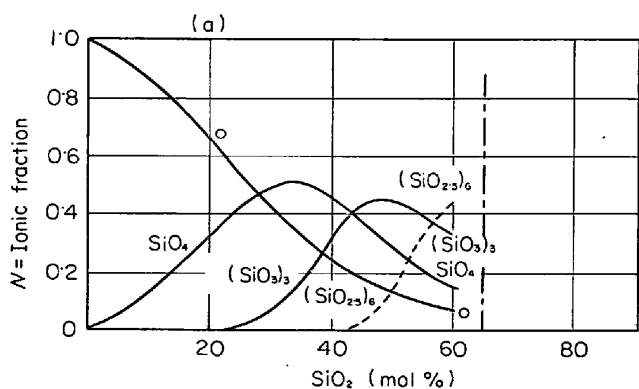


図23 PbO-SiO₂系融体中の構成イオンと SiO₂組成との関係⁶⁵⁾

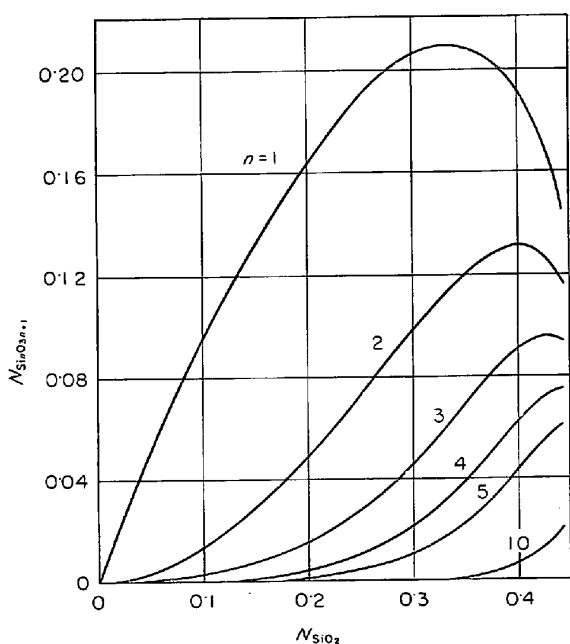
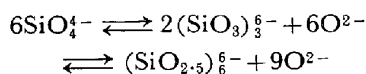
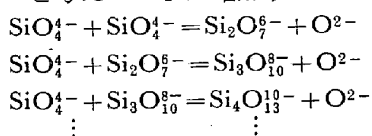


図24 FeO-SiO₂系の SiO₂組成に対する珪酸イオンの分布⁶⁶⁾



を考え、この平衡関係より、各イオンの分布状態を図23のように推定した。さらに MASSON⁶⁶⁾はこれらの考えをさらに拡張し、高分子重合溶液理論に結びつけ、珪酸塩融体中には各種長さの珪酸陰イオンが連続的に分布し、それらの間には、それぞれ平衡関係が成立すると推察した。すなわち珪酸塩を構成する一番簡単な陰イオンとして SiO₄⁻ を考え SiO₂ が増加するにしたがい、次式



のように酸素イオンを排出しながら SiO₄⁻ イオンの重合が行なわれ、また各式の平衡定数はみな等しいと仮定して珪酸塩融体中の珪酸陰イオンの分布状態を推定し

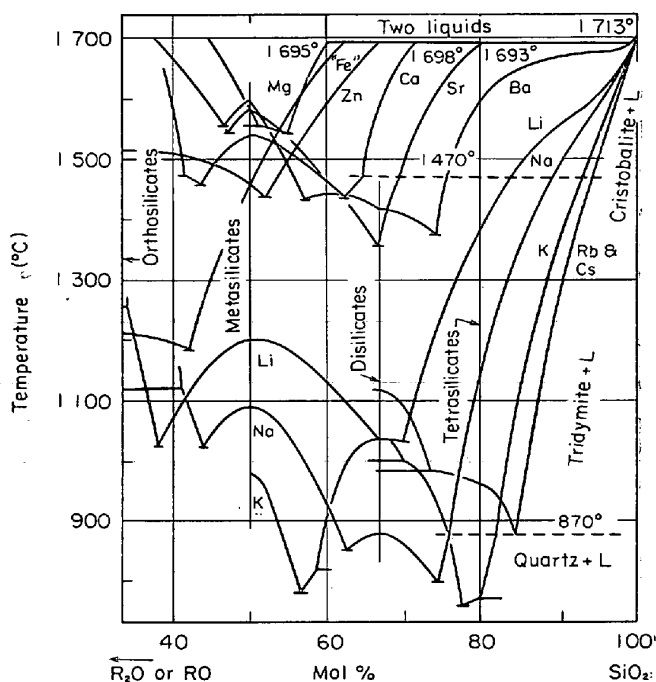


図25 SiO₂-R₂O, RO系の液相線の関係⁶⁷⁾

FeO-SiO₂系におけるイオンの分布状態として図24のような結果を得ている。さらに彼はこれらの関係より融体中の塩基性酸化物の活量を説明している。

その他、珪酸塩融体またはガラスの構造に関係あるものとして図25⁶⁷⁾に示す2元系珪酸塩の液相線より判るように、2液相分離すなわちイオンの不混和性 (immiscibility) の問題、化合物生成の問題などがある。不混和性については WARREN ら⁶⁸⁾は Na₂O-SiO₂, CaO-SiO₂ ガラスに対して見解を発表し、珪酸塩中での陽イオンはすべて適当数の酸素イオンを配位しようとする傾向があり、そのうち network former である Si イオンは、4個の酸素イオンに結合して酸素四面体を作るが、必ずしも、すべての酸素が2個の Si と結合する必要はないから、2相に分離するよりも均一相であるほうがすべての Si は容易に4個の酸素を配位できる。しかし modifier である陽イオンが結合できる酸素イオンは未飽和の酸素イオンのみであるから、塩基性酸化物の含量が少ないときは、未飽和酸素の数が少ないため、それらが均一に融体またはガラス中に分布すればその陽イオンが適当数の酸素イオンと結合することは非常に困難になる。

このように Si 原子の結合力により均一相に保とうとする傾向と modifier 陽イオンが、未飽和酸素と結合してその陽イオンに富んだ相を析出しようとする傾向とが互いに相反して存在し Na₂O のときは Na の結合力が非常に小さいために均一相となり、CaO 添加の場合はその結合力が強いために、2相に分離すると考え、さらに immiscibility の極限における modifier 酸化物の重量% (limiting composition) を X とし次式

$$X = \frac{100M}{0.602\rho S^3}$$

M : modifier 酸化物の分子量, ρ : X 組成における密度, S : modifier 陽イオン間の距離

を用いて計算し, CaO のときは 33%, MgO のときは 39% という値を得ている. また LEVIN ら⁶⁹⁾は WARREN らの理論を発展させ SiO₂ 四面体に配位する modifier 陽イオンについて, 2つの配位形式を考え, 幾何学的な計算を用いて陽イオン間の距離を算出し, その値と物理的に算出したその距離とを比較して, アルカリ, アルカリ土類金属酸化物を添加したときにそれらイオンがどちらの配位形式に属するかを見い出し, さらに構成酸化物の密度をも考慮して各珪酸塩の limiting composition を計算し実測値に近い値を求めている. さらに Oxygen-volume method すなわち modifier 陽イオンの半径を r とすると,

$$\text{modifier 陽イオンの体積} = r^3 \times 17 / (1.40)^3 = 6.195r^3$$

ここで 1.40: 酸素イオンの半径, 17: 最密充填における酸素原子 1 個によつて占められる体積,

したがつて陽イオン 1 個に対応する酸素原子の数 (No O) は次式のようになる.

$$\text{No O} = (S_g^3 - 6.195 r^3) / 17$$

S_g は陽イオン間の距離, そこで 2 価の金属酸化物 (RO) に対しては limiting composition における酸化物式 (oxide formula) として RO·(NoO-1)/2 SiO₂ が与えられ, その計算結果は, 前記と同様, 測定値とかなりよく一致した値を得ている.

以上のように珪酸塩の融体やガラス状態の構造についてはいろいろの方面から研究され, その構造モデルが推測され, 珪酸組成に対する珪酸陰イオンの構造モデルやそれらイオンの分布状態などを普遍的に導き出せる現論を確立するための努力がなされてはいるが, 現段階では, 2 元素の 1 珪酸塩についてさえ, その融体構造を明解に説明できる理論は 1 つもない状態であり, その上種々の物理的性質におよぼす影響も添加される modifier イオンの種類により, それぞれ異なる結果を示すことから, 当然 modifier イオンが異なつた融体の構造にも差があるものと考えられる. しかし少なくとも同族元素を含む各珪酸塩融体の物性値の間には, ある一定の関係が存在していることは明白であり, 近い将来必ず種々の珪酸塩の任意の組成におけるあらゆる物性値が算出できる理論が確立され, さらに構造面でも, 同様な普遍的理論が完成されるであろう.

文 献

- 1) 伊藤, 柳ヶ瀬: 電気化学, 26 (1958), p. 363
- 2) M. T. SIMNAD, G. DERGE, and I. GEORGE: Trans. Met. Soc. AIME, 200 (1954), p. 1389
- 3) W. R. DICKSON and E. B. DISMUKES: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962), p. 505

- 4) E. A. DANCY and G. DERGE: Trans. Met. Soc., AIME, 236 (1966), p. 1642
- 5) R. E. TICKLE: Physics and Chemistry Glasses, 8 (1967) 3, p. 101
- 6) Y. SUGINOHARA, T. YANAGASE, and H. ITO: Trans. Japan Inst. Metals, 3 (1962) 4, p. 227
- 7) 伊藤, 柳ヶ瀬, 杉之原, 宮崎: 日本金属学会誌, 31 (1967) 3, p. 284
- 8) R. KAMMEL, H. WINTERHAGER: Z. Erg. Met., 18 (1965) 1, p. 9
- 9) 柳ヶ瀬, 杉之原, 池田: 第 2 回溶融塩化学討論会にて発表, 昭和 43 年 11 月
- 10) H. ITO and T. YANAGASE: Trans. Japan Inst. Metals, 1 (1960) 2, p. 116
- 11) H. HOFMANN and B. MARINEK: Arch. Eisenhüttenw., 25 (1954), p. 523
- 12) 森, 松下: 鉄と鋼, 38 (1952), p. 534
- 13) P. RÖNTGEN, H. WINTERHAGER, and R. KAMMEL: Z. Eng. Met., 9 (1956) 5, p. 207
- 14) 日野, 江島, 亀田: 日本金属学会誌, 31 (1967) 2, p. 117
- 15) C. L. BABCOCK: J. Amer. Ceram. Soc., 51 (1968) 3, p. 163
- 16) B. G. BALDWIN: JISI, 186 (1957), p. 394
- 17) E. F. RIEBLING: J. Amer. Ceram. Soc., 51 (1968) 3, p. 143
- 18) H. SCHENCK: M. G. Froberg, Arch. Eisenhüttenw., 33 (1962) 7, p. 421
- 19) 白石, 斎藤: 日本金属学会誌, 29 (1965), p. 614
- 20) 田村, 斎藤: 選鉱製錬研究所報告, 22 (1966) 1, p. 7
- 21) P. B. MACEDO, T. A. LITOVITZ: J. Chem. Physics, 42 (1965) 1, p. 245
- 22) 功刀, 大田, 近藤: 溶融塩, 13 (1970) 2, p. 237
- 23) R. G. WARD, P. L. SACHDEV: Trans. Met. Soc. AIME, 233 (1965), p. 1496
- 24) J. HENDERSON, R. G. HUDSON, R. G. WARD, and G. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 807
- 25) —D. R. GASKEL and R. G. WARD: Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967) p. 249
- 26) J. W. TOMLINSON, M. S. R. HEYNES, and J. O. M. BOCKRIS: Trans. Farad. Soc., 54 (1958), p. 1822
- 27) R. E. BONI and G. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 206 (1956) 1, p. 53
- 28) W. D. KINGERY: J. Amer. Ceram. Soc., 42 (1959) 1, p. 6
- 29) T. B. KING: J. Soc. Glass Tech., 35 (1951), p. 241
- 30) R. E. BONI and G. DERGE: Trans. Met. Soc. AIME, 206 (1956) 1, p. 59
- 31) J. H. SWISHER and C. L. McCABE: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 1669
- 32) 井上, 長: 鉄と鋼, 53 (1967) 3, p. 286

- 33) P. TARTE : Bulletin de la Société Française de Céramique, p. 13
- 34) I. ŠIMON, and H. O. McMAHON : J. Chem. Phys., 21 (1953) 1, p. 23
- 35) B. D. SAKSENA : Trans. Farad. Soc., 57 (1961), p. 242
- 36) P. TARTE : Spectrochimica Acta, 18 (1962), p. 467
- 37) I. ŠIMON and H. O. McMAHON : J. Amer. Ceram. Soc., 36 (1953) 5, p. 160
- 38) V. A. FLORINSKAYA and R. S. PECHENKINA : J. Structural Chemistry (in English), 4 (1963) 6, p. 783
- 39) E. F. CHERNEVA and V. A. FLORINSKAYA : J. Structural Chemistry (in English), 5 (1964) 5, p. 655
- 40) R. HANNA and G.-J. SU : J. Amer. Ceram. Soc., 47 (1964) 12, p. 597
- 41) 杉之原, 柳ヶ瀬, 伊藤: 溶融塩, 12 (1969) 1, p. 151
- 42) D. E. DAY and G. E. RINDONE : J. Amer. Ceram. Soc., 45 (1962) 10, p. 489
- 43) V. A. KOLESOVA : The Structure of Glass, 7 (1966), p. 34
- 44) P. TARTE : Physics of non Crystalline Solids, p. 549
- 45) E. V. ERMOLAEVA and I. V. SKOROBOGATOVA : The Structure of Glass, 7 (1966), p. 30
- 46) 杉之原, 柳ヶ瀬: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 1229
- 47) 杉之原, 柳ヶ瀬: 日本金属学会誌, 33 (1969) 4, p. 443
- 48) P. KOZAKENITCH : Rev. Met., 51 (1954), p. 569
- 49) D. KUMAR, R. G. WARD, and D. J. WILLIAMS : Disc. Farad. Soc., 32 (1961) p. 147
- 50) 伊藤, 柳ヶ瀬, 杉之原, 宮崎: 日本金属学会誌, 33 (1967) 3, p. 290
- 51) D. KUMAR, R. G. WARD, and D. J. WILLIAMS : Trans. Farad. Soc., 61 (1965), p. 1850
- 52) A. MITCHELL : Trans. Farad. Soc., 63 (1967), p. 1408
- 53) 柳ヶ瀬, 杉之原, 川鍋: 日本金属学会講演会にて発表, 昭45年4月
- 54) F. D. RICHARDSON: 溶体の物理化学(日本語訳) p. 112, 114
- 55) 杉之原: 九州大学工学集報, 34 (1962) 4, p. 318
- 56) 柳ヶ瀬, 杉之原, 松永, 坂田: 九州鉱山学会誌, 31 (1963) 11, p. 459
- 57) 伊藤, 柳ヶ瀬, 杉之原: 日本鉱業会誌, 82 (1966) 933, p. 31
- 58) W. WIEKER and H. SLADE: セラミックス, 1 (1966) 3, p. 177 (国際シンポジウムのアブストラクトより)
- 59) G. DERGE : Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967), p. 1480
- 60) G. H. FRISCHAT and G. TOMANDL : Glass-tech. Ber., 42 (1969) 5, p. 182~185 (窯業協会誌 78 (1970) No 895 の抄録より)
- 61) W. H. ZACHARIASEN : J. Amer. Chem. Soc., 54 (1932), p. 3841
- 62) B. E. WARREN, H. KBUTTER and O. MORNINGSTER: J. Amer. Ceram. Soc., 19 (1936), p. 202
- 63) J. D. MACKENZIE : Modern Aspects of the Vitreous State (1960) p. 3~6, p. 204
- 64) G. W. TOOP and C. S. SAMIS: Trans. Met. Soc. AIME, 224 (1962) 10, p. 878
- 65) H. FLOOD and W. J. KNAPP : J. Amer. Ceram. Soc., 46 (1963) 2, p. 61
- 66) C. R. MASSON : Proc. Roy. Soc., A 287 (1965) 1409, p. 201
J. Amer. Ceram. Soc., 51 (1968) 3, p. 134
- 67) M. K. RESER : Phase Diagrams for Ceramists, (1964) p. 142
- 68) B. E. WARREN and A. G. PINCUS : J. Amer. Ceram. Soc., 23 (1940) 10, p. 301
- 69) E. M. LEVIN and S. BLOCK : J. Amer. Ceram. Soc., 40 (1957) 3, p. 95