

(130) アルカリ土類, 鉛化合物のそれらの珪酸塩による凝固点降下

大阪大学溶接工学研究所 ○ 水 渡 英 昭
 大阪大学大学院 佐 藤 一 郎
 大阪大学溶接工学研究所 岩 本 信 也

I 緒言 アルカリ土類珪酸塩($MO/SiO_2 = \chi, 3/2, 1/1, 2/3, 1/2, M = Ba, Ca, Mg$) および鉛珪酸塩($PbO/SiO_2 = \chi, 3/2, 1/1$)による, それらの化合物の凝固点降下を測定することによって, 珪酸塩陰イオンのSi-O-Si結合におよぼすF⁻イオンの影響について検討した。

II 実験方法 化合物試料として, NH_4F-HF により清浄したアルカリ土類化合物(m.p. $BaF_2 = 1355^\circ C$, $CaF_2 = 1422^\circ C$, $MgF_2 = 1260^\circ C$), Merck社(Suprapur) PbF_2 (m.p. $827^\circ C$)を使用した。熱分析において, 化合物の微粒粉末を添加することによって過冷却をおさえ, $\pm 0.4^\circ C$ の精度で凝固点を測定した。

III 結果 得られた液相線から化合物の融解の潜熱を用いて計算した化合物の活量をmeta珪酸塩組成(MO/SiO_2), di珪酸塩組成($MO \cdot 2SiO_2$)について図1, 図2に示す。アルカリ金属のmeta珪酸塩組成以外の化合物の活量曲線は下に凸の曲線を示している。これは, F⁻イオンがSi-O-Si結合を切断した結果で弗素珪酸塩陰イオンの重合反応の結果である。(金属学会予稿集, 1973, 10, P.108)。化合物濃度が高いところでは, イオン性理想溶体と考えられるから, 活量は次式で与えられる。

$$a_{MF_2} = \left[\frac{2NMF_2 - \gamma x_3(1-NMF_2)}{2NMF_2 - \gamma x_3(1-NMF_2) + (x_1 + x_2 + x_3)(1-NMF_2)} \right]^2$$

ここで, x_1, x_2, x_3 は $aMO \cdot bSiO_2$ 1分子当りの, 珪酸塩, O^{2-} , 弗素珪酸塩各イオンの数, γ は弗素珪酸塩陰イオン中のFの数, NMF_2 は $MF_2 - aMO \cdot bSiO_2$ 系のモル分率を示す。 $(x_1 + x_2 + x_3)$ を X とする。図1, 図2から化合物濃度の高いところでは $X = 1$ の計算値とよく一致している。電気的中性, および stoichiometry の条件から, meta珪酸塩, di珪酸塩組成では, SiO_3^{2-} イオン($x_1 = x_2 = 0, x_3 = 1, \gamma = 1$), $Si_2O_5F_2^{2-}$ イオン($x_1 = x_2 = 0, x_3 = 1, \gamma = 2$)が, それぞれ存在していることがわかる。アルカリ土類化合物の ortho-, pyro-珪酸塩組成の凝固点降下の結果は(上に凸の曲線) F⁻イオンによる切断作用がないとして, 2元系珪酸塩モデルを用いて説明することができた。 $(x_1 + x_2 = 1, x_3 = 0)$ 図3に鉛珪酸塩の ortho-, pyro- 組成の結果を示す。ortho-組成では $X = 2$ ($x_1 = 0, x_2 = 1, x_3 = 1, \gamma = 1$) pyro組成では $X = 3$ ($x_1 = 0, x_2 = 1, x_3 = 2, \gamma = 2$)の計算値とよく一致している。このことから ortho組成においても切断作用があり, SiO_3^{2-}, O^{2-}, F^- のイオンの存在が考えられる。珪酸塩陰イオン(chain, ring, etc)や陽イオンの種類の違いによるF⁻イオンのSi-O-Si結合におよぼす影響を検討したので報告する。

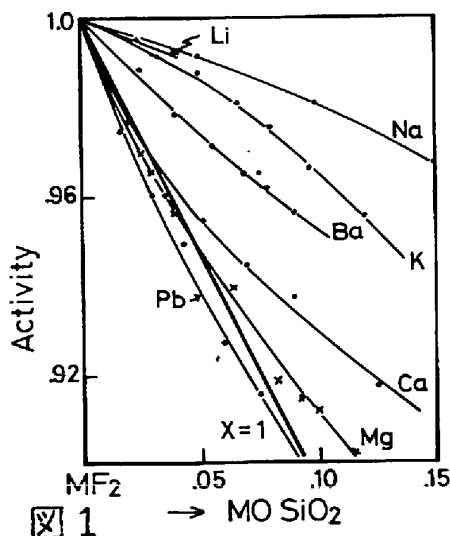


図1 活量曲線

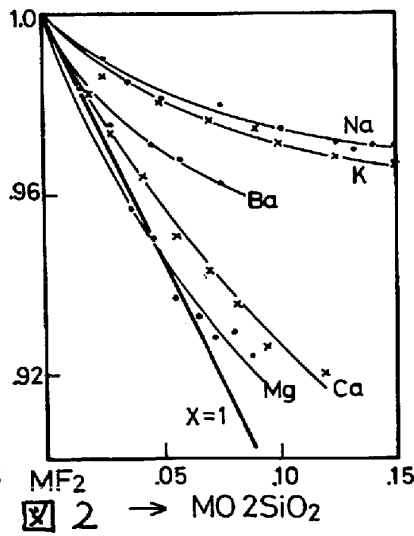


図2 活量曲線

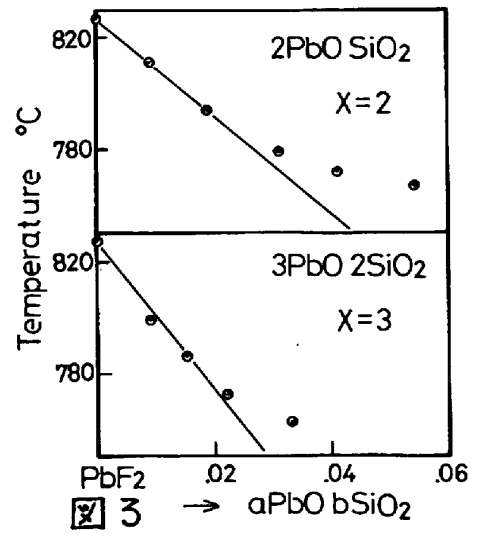


図3 鉛凝固点降下