

論 文

UDC 669.046.58 : 548.1 : 546.31'284

熔融アルカリ金属珪酸塩の構造*

早稲田 嘉 夫**・水 渡 英 昭***

The Structure of Molten Alkali-Metal Silicates

Yoshio WASEDA and Hideaki SUITO

Synopsis:

X-ray diffraction measurements were made on the binary silicate systems $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, and $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ in the molten and glassy states. From these results, the following facts were quantitatively confirmed; X-ray diffraction patterns of alkali metal silicates in the molten state are similar to those in the glassy state. Molten alkali metal silicates mainly consist of SiO_4 tetrahedral units up to the present experimental composition range i.e., 60 mol% alkali metal oxides. Namely the structural change in the fundamental units due to the addition of alkali metal oxides is not severe. These SiO_4 tetrahedral units, however, distribute randomly with increasing the addition of alkali metal oxides. This is confirmed in the short range order parameter estimated from the pair correlation function.

1. 緒 言

金属製錬における諸反応においてスラグは重要な役割を果たしている。したがってスラグの構造と性質に関する研究は冶金学上きわめて興味深い分野の1つであり、現在までのところ諸反応の進行に密接に関係しているスラグの密度、粘性、表面張力あるいは電気伝導率などの物性について、多数の測定が試みられている。これに対し、これらの物性を支配するスラグの構造に関する研究は、前述の諸物性に関する測定結果より間接的に推定されたモデルに基づいて諸現象を説明するに限られている。それゆえスラグ構造に関する直接的知見の把握を目的としたX線や中性子を利用した回折実験による構造解析が切望されている。

本研究はこのような観点から精密なX線回折実験により、熔融状態およびガラス状態における $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ならびに $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系のイオン配列に関する直接的情報を導出し、熔融状態とガラス状態の違いに関する知見を得ること、さらに回折実験によって得られた情報をもとに、従来本系に関する密度や粘性などの物性測定から推論されている構造と物性との関連性を明らかにすることを目的としたものである。なお本研究で

は酸素を主成分とするスラグ構造の特徴を明確にするため、X線に比べ酸素の散乱強度が相対的に大きい中性子回折も併用した。

2. 実験方法

X線散乱強度の測定は熔融金属に関する測定の場合りとほぼ同じであるから、詳細は省略する。ここではスラグの測定のためにとくに注意した点のみを記す。X線散乱強度測定における計数率に伴う誤差を小さくするため、低回折角側で 3×10^4 、高回折角側で 7×10^4 カウントを積算させた。試料は $65 \times 16 \text{ mm}^2$ 、厚さ $0.2 \sim 0.6 \text{ mm}$ のメインヒーター中央部に作られた $20 \times 12 \times 4 \text{ mm}^3$ の容積を有する試料ホルダーに入れ、容器兼用のメインヒーターと約 8 mm の高さに備えられた補助ヒーターにより洗浄アルゴンガス雰囲気のもとで溶解した。ヒーターは Pt, Pt-30%Rh 合金, Mo および W により作製し、試料および測定温度などの条件により適宜使用した。なお平滑な表面を得るため、試料表面に 3 mm メッシュの Pt あるいは Mo ネットを挿入した。これらの配置に関する概観は Fig. 1 のとおりである。ネットを挿入しても試料表面が完全に平滑であるとはいえない。しかし Fig. 1 に示す条件下で溶解・急冷したガラス状態の SiO_2

* 昭和49年4月本会講演大会 昭和51年1月日本金属学会第2分科会シンポジウム 昭和51年1月日本学術振興会第140委員会にて発表 昭和51年2月20日受付 (Received Feb. 20, 1976)

** 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (The Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

*** 東北大学選鉱製錬研究所 Ph. D (The Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

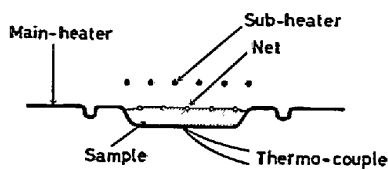


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for high-temperature X-ray diffraction.

に関する測定結果と、光学的研磨を施した $35 \times 25 \times 5$ mm³ の平板状非晶質 SiO_2 に関する測定結果において著しい差が認められないことから、ネットの挿入によりほぼ平滑な試料表面が形成されていると考えられる。試料温度はメインヒーターの試料容器底部に圧接した Pt-6%Rh/Pt-30%Rh あるいは W-5%Re/W-26%Re 熱電対でモニターし、所定の温度について $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲に制御した。この熱電対による温度モニターはあらかじめ、つぎの方法により補正係数を求めて行なった。すなわち Fig. 1 に示す条件下においてネットの空間部分に充填した Pt あるいは Mo 粉末の格子定数を求め、別に測定されたこれらの金属粉末の格子定数の温度依存性²⁾ から、スラグ試料表面の温度を導出した。熔融金属に比べ、熱伝導性の劣るスラグ試料の場合、熱電対モニターの指示と格子定数から求めた温度との間には、 1000°C で約 25° 、 1500°C で約 70° の差があり、補助ヒーターを使用しない場合、この差は 1500°C で約 160° にも達する。なお格子定数測定から導出される温度は $\pm 10^\circ$ の誤差を含む。スラグ試料はいずれも特級試薬を、あらかじめ Pt あるいは Mo りつぽを用いて高周波炉により均一になるまで溶解して急冷したものを粉碎し、ガラス状態の試料として用いた。さらにこれを Fig. 1 に示す方法により溶解し、熔融状態の測定を行なった。

一方中性子散乱強度の測定は日本原子力研究所一東海研究所 JRR-3 に設置されている TOG-ND ディフラクトメーターを使用した。中性子散乱強度の測定に関する具体的な方法は、熔融金属に関する測定の場合³⁾ と同様なので詳細は省略する。なおバックグラウンドは同一形状のバナジウムメタル試料の測定結果より導出した。

3. 散乱強度の解析法

熔融金属やガラスなどの非晶質系の散乱強度の解析に用いられる動径分布解析法についてはすでに報告されているので^{4,5)}、ここでは本研究に必要な基礎的事項を簡単に総括しておく。

非晶質系の干渉関数 $i(Q)$ は、実測の X 線散乱強度を規格化することによつて得られる干渉性散乱強度

$I_{\text{ex}}^{\text{coh}}(Q)$ と次式の関係で結ばれる。

$$i(Q) = \left[I_{\text{ex}}^{\text{coh}}(Q) - \sum_{i=1}^m f_i^2(Q) \right] / \left[\sum_{i=1}^m f_i(Q) \right]^2 \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで $Q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, 2θ : 散乱角, λ : 波長および $f_i(Q)$ は i 種原子の原子散乱因子である。なお本研究では $f_i(Q)$ として、CROMER および WABER による計算結果⁶⁾ に、異常分散効果の補正⁷⁾ をして用いた。構造すなわち系の原子分布に依存する部分を表す干渉関数 $i(Q)$ は、 j 種原子から r なる距離における k 種原子の分布を表す動径分布関数 $\rho_{ik}(r)$ と次式の関係にある。

$$i(Q) \left[\sum_{i=1}^m f_i(Q) \right]^2 = \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^m f_i(Q) f_k(Q) \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho_{ik}(r) - \rho_0] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで ρ_0 は単位体積あたりの分子の数密度である。(1) および (2) 式を用いれば、実測データより得られる干渉関数 $i(Q)$ から非晶質系の原子分布に関する情報を導出するための基礎的関係式はつぎのように表わされる。

$$G(r) = \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^m \rho_{ik}(r) / \rho_0 \quad \dots \dots \dots (3)$$

$$= 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^{Q_{\text{max}}} Q i(Q) \sin(Qr) dQ \quad \dots \dots \dots (4)$$

一方中性子回折の場合散乱媒体が原子核であるから、原子散乱因子の代わりに中性子散乱振幅 b_i を用いればよい。本研究では最近報告された中性子散乱振幅の値⁸⁾ を使用した。

4. 実験結果

本研究では組成依存性に関する系統的な知見を得るために、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O 濃度 10~60 mol% の範囲における 7~8 種類の組成を有する試料について測定を行なった。X線散乱強度曲線はいずれも類似の形状を示すので一例として、熔融状態およびガラス状態における SiO_2 、33 mol% M_2O 濃度における $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ならびに $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の干渉性 X 線散乱強度 $I^{\text{coh}}(Q)^X$ を Fig. 2 に示す。図中実線はガラス状態、黒丸は液相線上約 100°C の熔融状態における結果である。(実測温度は Fig. 3~5 に示す。) 熔融金属および合金の X 線散乱強度曲線に比べると、減衰挙動が滑らかでない。しかし基本図形は比較的鋭い第 1 ピークに続いて急激に減衰した 3 つほどの小さなピークを示しており、熔融金属および合金の場合と類似である。アルカリ金属酸化物 (M_2O) が添加されると、第 1 ピークは高角度側に移動し、第 1 ピークの非対称性が增大する傾向が

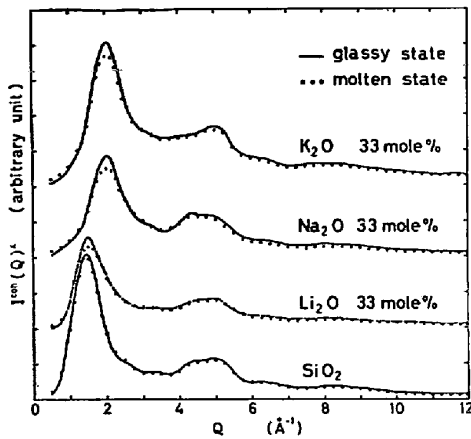


Fig. 2. Coherent X-ray scattering intensity $I_{coh}(Q)^K$ for alkali metal silicates.

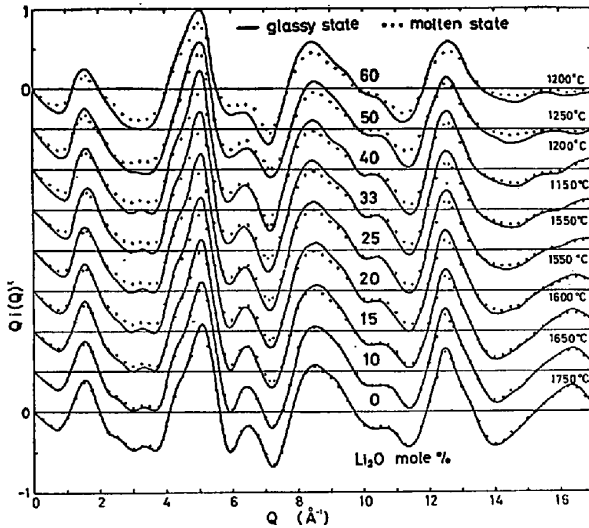


Fig. 3. Function $Q i(Q)^K$ for $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ system by X-ray diffraction.

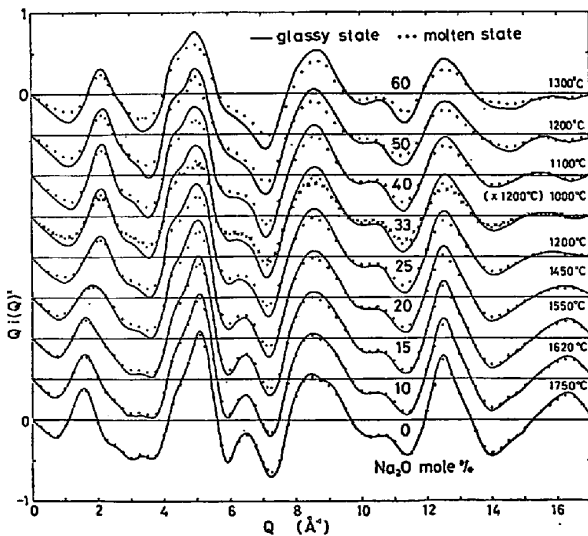


Fig. 4. Function $Q i(Q)^K$ for $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ system by X-ray diffraction.

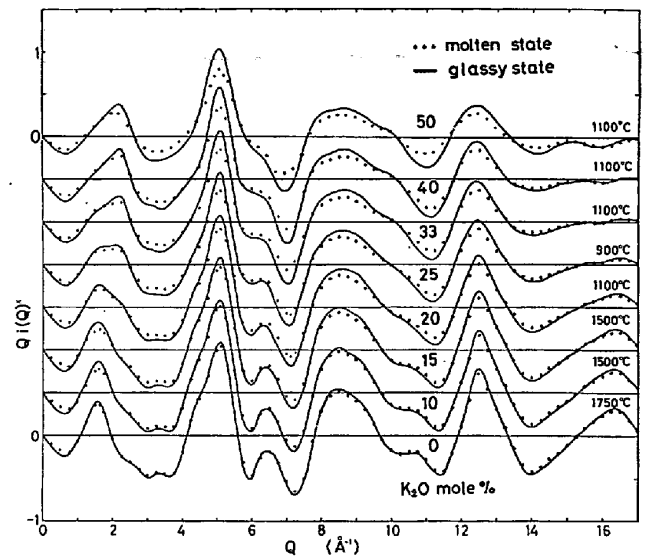


Fig. 5. Function $Q i(Q)^K$ for $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ system by X-ray diffraction.

認められるけれど、基本図形は SiO_2 の場合と著しい差はない。

前節で述べたように、非晶質系の構造解析では対象とする系の原子配列と密接な関係を有する干渉関数 $i(Q)$ あるいは $G(r)$ を用いて議論することが一般的である。そこで本研究においてX線回折により系統的に得られた溶融状態およびガラス状態におけるアルカリ金属珪酸塩の干渉関数 $i(Q)^K$ を Fig. 3~Fig. 5 に示す。図中の実線と黒丸の関係は Fig. 2 の場合と同一である。なお減衰挙動を調べるためには、高角度側における関数 $i(Q)^K$ の変化は小さく不適當であるので、ここではこの欠点を補うため関数 $Q i(Q)^K$ を示した。Fig. 3~Fig. 5 の結果において詳細は異なるが、いずれのスラグ系もアルカリ金属酸化物の添加により第1ピークが連続的に高角度側へ移動する現象が認められる。また各スラグ系とも $Q = 4.5 \text{ \AA}^{-1}$ あるいは $Q = 6.5 \text{ \AA}^{-1}$ 付近の形状が、アルカリ金属酸化物濃度とともに変化している。しかし総じて関数 $Q i(Q)^K$ の形状は類似しており、とくに Q の大きな領域での変化は小さく、 M_2O 濃度が 50 mol% 以上でやや大きいことが認められる程度である。これらの結果は Fourier 変換の性質からつぎの事項を暗示する。 Q の大きな領域の変化が小さいことは、近距離領域における分布、たとえば珪酸塩スラグの基本構造である SiO_4 四面体構造そのものは、アルカリ金属酸化物の添加により著しい影響を受けないこと、逆に第1ピークの高角度側へのシフトなど Q の小さい領域で認められる変化は、基本構造である SiO_4 四面体の分布状態がアルカリ金属酸化物の添加とともに、かなり急激に変化することを意味している。この点については次節でも検討する。

溶融状態とガラス状態との比較は、本研究において得られた新しい情報の1つである。溶融状態に関する測定は図中に示した温度について実施されたもので、いずれも液相線上約 100°C である。この測定条件は、融体構造は粘性などの物性に比べて温度依存性が小さいもの、融解後の原子分布は一種の相応状態原理が成立し、融点からの温度差に規定されること¹¹⁾ から選んだものである。また回折実験による溶融スラグの構造に及ぼす温度の影響に関する研究は報告されていないので、 Na_2O (33 mol%) $-\text{SiO}_2$ 系スラグについて、 1000°C ならびに 1200°C の測定を実施した。しかし、溶融金属や合金の場合に比べて温度依存性は小さく、Fig. 4 に示したように著しい差は認められなかった。Fig. 3~Fig. 5 の結果より、測定温度が高くとも結合性の強いネットワークの構造形成の傾向が予想される組成、すなわちアルカリ金属酸化物濃度が低いほど、溶融状態とガラス状態との差が小さいという傾向が認められる。したがって著者らは本研究結果より、アルカリ金属珪酸塩の溶融状態とガラス状態における基本的な原子配列に著しい差はなく、溶融スラグの構造研究の第1次近似としてガラス状態に関する研究は有効であると考えられる。

X線回折は散乱媒体が殻外電子であるため原子番号の小さい元素、たとえば酸素の散乱強度は小さい。したがって酸素を構成成分の1つとするスラグの構造研究には、散乱機構が異なり酸素に関する情報を効果的に与える実験が有効と考えられる。このような観点から本研究ではX線回折の場合と同一組成を有する試料について中性子回折を行なった。ただし実験的制約から現状では溶融状態における測定はできないので、すべてガラス状態について測定を実施した。Fig. 6 に SiO_2 , 33 mol% M_2O 濃度における $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系および $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系の干渉性中性子散乱強度 $I^{\text{coh}}(Q)^N$ を示す。Fig. 2 に示したX線散乱強度曲線とはかなり形状が異なっている。これはたとえば基本成分である SiO_2

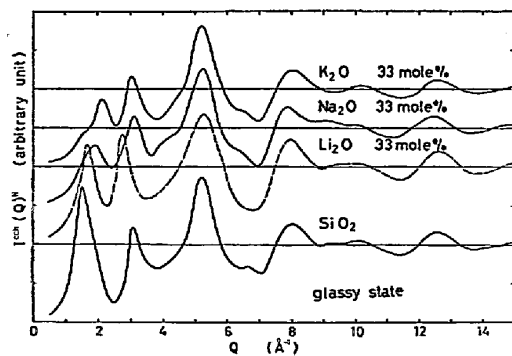


Fig. 6. Coherent neutron scattering intensity $I^{\text{coh}}(Q)^N$ for alkali metal silicates.

においてX線に対する散乱能は $f_{\text{Si}}=15.9$, $f_{\text{O}}=7.08$ と $\text{Si} > \text{O}$ なる関係が成立するのに対し、中性子に対する散

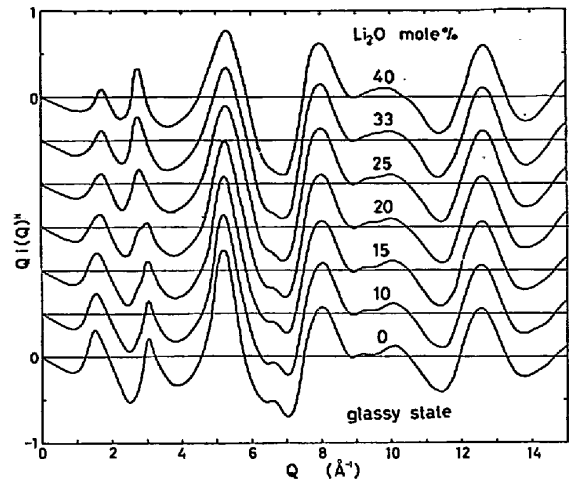


Fig. 7. Function $Q i(Q)^N$ for $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ system by neutron diffraction.

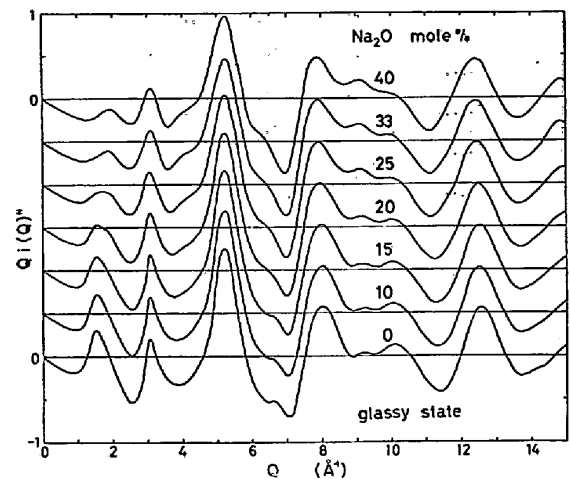


Fig. 8. Function $Q i(Q)^N$ for $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ system by neutron diffraction.

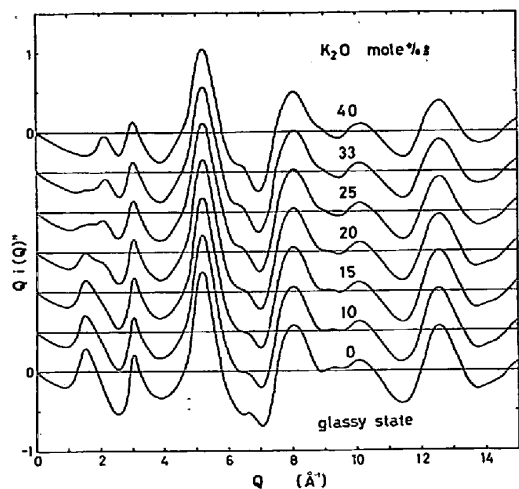


Fig. 9. Function $Q i(Q)^N$ for $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ system by neutron diffraction.

乱能は $b_{Si}=0.420$, $b_O=0.577$ と $Si < O$ なる逆の関係が成立するからである。しかし中性子回折においても、珪酸塩の構造に及ぼすアルカリ金属酸化物の基本的な影響については、X線回折の場合と同様の傾向が認められる。すなわち、 Q の大きな領域での変化は小さく、第1ピークの高角度側へのシフトなど Q の小さい領域で観測される変化は大きい。これはアルカリ金属酸化物の添加により熔融珪酸塩の基本構造である SiO_4 四面体構造は大きな影響を受けないが、ネットワークの切断により四面体の分布状態が変化するという、X線回折実験から予想される現象を中性子回折結果も裏付けることを意味する。Fig. 7~Fig. 9 にアルカリ金属珪酸塩の構造の組成依存性について系統的な情報を得ることを目的として行なった中性子の回折結果を示す。なおここではX線回折結果と対応させるため HENNINGER ら¹¹⁾ の表現を用いて関数 $Q_i(Q)^N$ で表示した。関数 $Q_i(Q)^N$ の組成依存性に関する傾向は、X線回折結果と類似であることが確認された。

5. 考 察

5.1 本研究において得られた構造に関する情報の信頼性及び従来の研究結果との比較

回折実験を用いた実験結果は融体構造に関する直接的な情報を与える。その際解析の妥当性を左右する重要な因子は、実験によつて得られる基礎的情報とくに干渉関数 $i(Q)$ の精度である。 $i(Q)$ の精度は主として散乱強度の測定、吸収因子などの補正および規格化に伴う誤差に影響される。本研究における測定は熔融金属について詳細に検討された方法¹³⁾ を応用したので、 $i(Q)$ の精度は主として規格化に伴う誤差に左右される。規格化に伴う誤差について本研究では熔融金属に適用されている方法¹²⁾ を用いて検討した。詳細はすでに報告されているので基礎的事項のみを記す。この方法は原子はペアポテンシャルの斥力のため原子コア以内に接近することができないから、このような領域で分布関数はゼロであるという物理的条件に基づいて導かれたものである。

$$\epsilon_{cal} = 4\pi\rho_0 L^3 j_1(\mu L) / \mu L \dots\dots\dots (5)$$

$$\epsilon_{exp} = \left(\frac{L}{\mu}\right) \int_0^\infty [j_0\{Q+\mu\}L - j_0\{Q-\mu\}L] Q_i(Q) \sin(Qr) dQ \dots\dots\dots (6)$$

ここで j_0 および j_1 は球 Bessel 関数、 L および μ は \AA および \AA^{-1} のディメンションをもつパラメーターである。幾組かの L および μ の組合せにおける(5)および(6)式の値を比較することにより $i(Q)$ の精度に関する情報を得る。この方法を用いて $i(Q)$ の規格化に伴う誤差に

Table 1. Check of normalization for X-ray diffraction data of molten SiO_2 at $1750^\circ C$.

$L (\text{\AA})$	$\mu (\text{\AA}^{-1})$	ϵ_{cal}	ϵ_{exp}	$\epsilon_{cal}/\epsilon_{exp}$
1.00	1.00	0.084	0.085	0.98 ₈
1.00	1.50	0.073	0.074	0.98 ₈
1.00	2.00	0.060	0.059	1.01 ₇
1.00	2.50	0.046	0.045	1.02 ₂
1.00	3.00	0.032	0.032	1.00 ₃
1.20	1.00	0.138	0.140	0.98 ₆
1.20	1.50	0.114	0.115	0.99 ₁
1.20	2.00	0.085	0.084	1.01 ₂
1.20	2.50	0.055	0.054	1.01 ₉
1.20	3.00	0.029	0.029	1.00 ₈

ついて検討した結果の一例として、熔融状態における SiO_2 の場合の結果を Table 1 に示す。なお実測密度 ρ_0 に含まれる誤差は $\pm 0.4\%$ 以内¹³⁾ である。Table 1 の結果より $\epsilon_{cal}/\epsilon_{exp} = 1 \pm 0.022$ の範囲にあることがわかる。他の場合についても同様な方法を用いた結果、本研究において得られた干渉関数 $i(Q)$ は $\pm 3\%$ の誤差を有することが確認された。実測データより直接得られる情報 $i(Q)$ をもとに(4)式で与えられる Fourier 変換を実施すれば、分布関数 $G(r)$ を求めることができる。この Fourier 変換に伴う誤差についてはすでに報告したので、本論文では省略する。これらの結果を参考にすれば本研究において得られた分布関数は干渉関数と同程度の誤差を含み、隣接原子間距離 r_{ij} および配位数 N_{ij} はそれぞれ $\pm 0.01 \text{\AA}$ および $\pm 0.3 \text{ atom}$ の誤差を有すると考えられる。

これらの結果を踏まえて従来の研究結果との比較を行なった。著者らの知る限りでは熔融状態における珪酸塩スラゲの回折実験は、NUKUI ら¹⁴⁾ による熔融 SiO_2 の X線回折結果が報告されているのみである。彼らの研究は新しい高温測定法の開発を主目的としたもので、構造解析に関する詳細は報告されていないが、X線散乱強度曲線は本研究結果と類似している。また本研究結果と同様、熔融状態およびガラス状態の差はほとんど認められていない。ガラス工学における基礎研究という観点から行なわれたガラス状態における珪酸塩ガラスに関する報告は比較的多い^{6)~24)}。ただし最近の X線あるいは中性子散乱強度の測定技術の進歩をとり入れ、配位数などを含む系統的な構造解析結果を報告した例は少ない。また WARREN らによるガラス状態における Na_2O-SiO_2 系¹⁶⁾ および K_2O-SiO_2 系²⁰⁾ についての X線回折結果は、この分野における先駆的なものであるが、写真法による結果であり現在の測定技術水準に比べて精度は必ずしも十分とはいえない。しかしアルカリ金属酸化物に伴う第1ピークの高角度側へのシフトなど WARREN らの先駆的

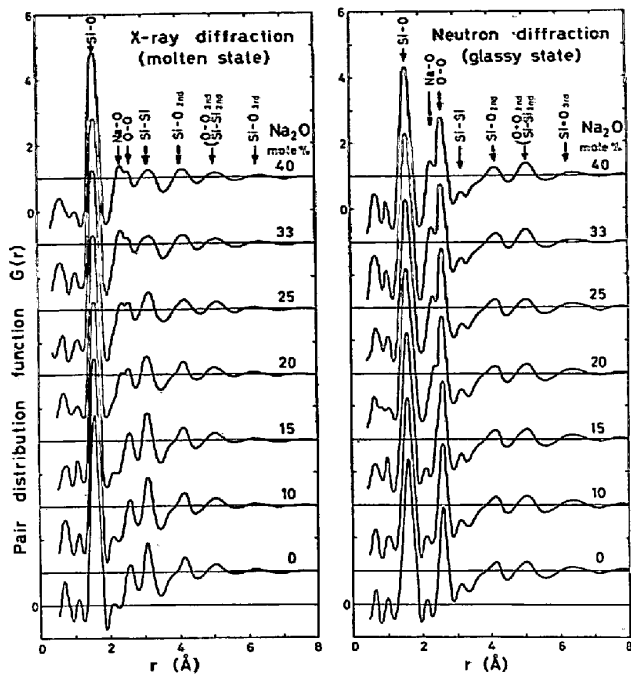


Fig. 10. Pair correlation function $G(r)$ for $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ system by X-ray and neutron diffraction.

な研究結果と本研究結果との間に本質的な差は認められない。これは最近報告された URNES ら²¹⁾²²⁾の研究においても確認されている。ただし URNES らの報告には他の研究者による報告と同様、干渉関数が報告されておらず、しかも X線散乱強度の測定法を含む実験の詳細が不明であるため、本研究結果との比較を明確に実施することはできない。一方ガラス状態における SiO_2 については測定法、解析法および誤差の検討を含む詳細が、X線回折²⁵⁾²⁶⁾および中性子回折⁵⁾¹¹⁾ともそれぞれ独立に2つのグループによって報告されている。本研究において得られたガラス状態の SiO_2 の干渉関数は、これらの研究結果ときわめてよい一致が認められた。

5.2 熔融 $\text{LiO}-\text{SiO}_2$ 系, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系および $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグの構造について

熔融スラグにおける具体的な原子分布について検討するためには、実空間における原子の分布状態を表わす分布関数 $G(r)$ が適当である。このような観点から干渉関数 $i(Q)$ の情報を(4)式に適用して得た分布関数 $G(r)$ のアルカリ金属酸化物濃度に対する組成依存性は、いずれの系についてもまた X線および中性子回折結果とも類似の傾向が認められた。一例として $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系に関する X線および中性子回折による系統的結果を Fig. 10 に示す。なお $G(r)$ の導出に必要な密度の値は BOCKRIS ら¹³⁾の結果を用いた。Fig. 10 における矢印は SiO_2 で予想される各原子ペアおよび最隣接のアルカリ金属-酸素ペアの相関に関する距離を示す。

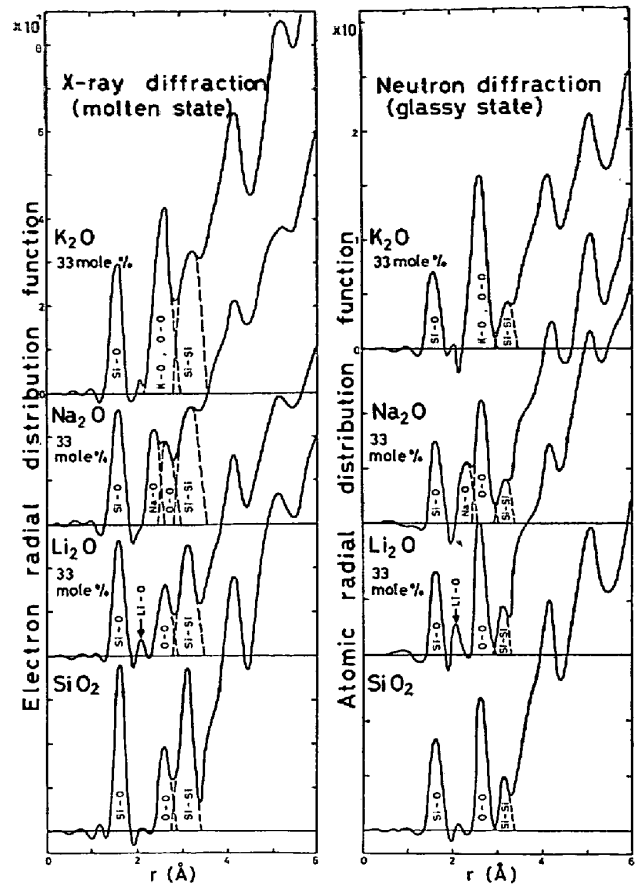


Fig. 11. Radial distribution function for alkali metal silicates by X-ray and neutron diffraction.

Fig. 10 において Na_2O 濃度とともに 2.3\AA 付近に $\text{Na}-\text{O}$ ペアの存在確率が増加すること、 SiO_4 四面体間の距離に相当する $\text{Si}-\text{Si}$ ペア間の距離がやや増大することなどが認められる。 $G(r)$ の近距離領域において鋭くしかも明瞭に分離されたピークが観測されている。しかし減衰は比較的早く 8\AA 程度の距離を越えると、平均密度の分布になることを示している。これは熔融珪酸塩の構造は、熔融金属および合金の場合と異なり、比較的小さな単位の明瞭な規則性を有すること、しかしこの規則性を示す単位の分布は無秩序で系全体の原子分布としては結晶のような長範囲の規則性をもたないことを示唆している。この規則性をもつ小さな単位としては珪酸塩スラグの場合、 SiO_4 四面体構造と考えることができる。これは動径分布関数 $4\pi r^2 \rho_0 G(r)$ を用いてつぎのような解析を行なうことにより確認できる。本研究において得られた動径分布関数の主な結果を Fig. 11 に示す。ここで X線回折の場合電子動径分布関数、中性子回折の場合原子動径分布関数を表わし記述は WARREN ら¹⁶⁾ および LOACH⁵⁾ と同じである。動径分布曲線の各ピークについて面積を求めることにより各原子ペアの配位数に関する情報が得られる。本研究ではこの原子間距離 r_{ik} および配

Table 2. Parameters of short range order in alkali silicates estimated from measured intensity data by X-ray and neutron diffraction.

	correlation	X-ray (Molten state)			X-ray (Glassy state)			Neutron (Glassy state)		
	i-j pair	r_{i-j} (Å)	N_{i-j} (atoms)	$(\Delta r^2_{ij})^{1/2}$ (Å)	r_{i-j} (Å)	N_{i-j} (atoms)	$(\Delta r^2_{ij})^{1/2}$ (Å)	r_{i-j} (Å)	N_{i-j} (atoms)	$(\Delta r^2_{ij})^{1/2}$ (Å)
SiO ₂	Si-O	1.62	3.8	0.096	1.62	3.9	0.087	1.62	4.1	0.078
	O-O	2.65	5.6	0.124	2.65	5.5	0.102	2.66	6.2	0.095
	Si-Si	3.12	3.9	0.187	3.11	3.9	0.141	3.10	4.4	0.132
Li ₂ O (33 mol%) -SiO ₂	Si-O	1.61	3.8	0.117	1.62	3.7	0.090	1.62	4.2	0.086
	Li-O	2.08	4.1	0.131	2.07	3.8	0.095	2.07	3.9	0.091
	O-O	2.66	5.6	0.195	2.65	5.6	0.101	2.65	6.3	0.099
	Si-Si	3.13	3.8	0.260	3.13	3.8	0.143	3.15	4.5	0.137
Na ₂ O (33 mol%) -SiO ₂	Si-O	1.62	4.1	0.095	1.62	4.0	0.086	1.61	4.3	0.083
	Na-O	2.36	5.9	0.151	2.36	5.8	0.101	2.34	6.1	0.096
	O-O	2.66	5.6	0.202	2.65	5.2	0.112	2.65	6.2	0.107
	Si-Si	3.20	3.8	0.279	3.21	3.6	0.146	3.19	4.4	0.138
K ₂ O (33 mol%) -SiO ₂	Si-O	1.62	3.9	0.124	1.62	3.8	0.086	1.61	4.2	0.079
	K-O	2.66	13.0	0.182	2.65	13.2	0.120	2.65	12.4	0.127
	O-O									
	Si-Si	3.23	3.7	0.257	3.23	3.5	0.154	3.22	4.6	0.143

r_{i-j} : average distance (± 0.01 Å), N_{i-j} : average coordination number (± 0.3 atoms), $(\Delta r^2_{ij})^{1/2}$: root mean square displacements (± 0.005 Å)

位数 N_{ik} の情報を得るため、NARTEN²⁶⁾ と同様 $i-k$ ペアは Fig. 11 の破線で示すような距離 r_{ik} のまわりに平均二乗変位 $2\sigma_{ik}$ で Gauss 分布していると仮定し、次式を用いて実験データをもつともよく再現する配位数などのパラメーターを決定した。

$$\begin{aligned}
 i(Q) \left[\sum_{i=1}^m f_i(Q) \right]^2 &= \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^m N_{ik} \exp(-\sigma_{ik} Q^2) \\
 f_i(Q) f_k(Q) &\frac{\sin(Qr_{ik})}{Qr_{ik}} \\
 + \sum_{\alpha=1}^m \sum_{\beta=1}^m \exp(-\sigma'_{ik} Q^2) f_{\alpha}(Q) f_{\beta}(Q) &4\pi\rho_0 \\
 [Qr'_{\alpha\beta} \cos(Qr'_{\alpha\beta}) - \sin(Qr'_{\alpha\beta})] / Q^3 & \dots\dots\dots (7)
 \end{aligned}$$

(7)式の第1項は原子間距離 r_{ik} , 配位数 N_{ik} および平均二乗変位 $2\sigma_{ik}$ をパラメーターとする不連続な Gauss 分布に相当する干渉関数を、一方第2項は平均密度 ρ_0 で分布する遠距離部分の分布に相当する干渉関数を表わす。なお式の使用法の詳細は BUSING ら²⁷⁾ の報告があるので省略する。このようにして決定された情報の一例を Table 2 に示す。(7)式からも明らかのように、ここに用いた方法は数学的に唯一の解を与えるものではない点に注意する必要がある。すなわち決定すべきパラメーターが多いほど、実験値を再現するパラメーターの組み合わせは多く存在すると考えられる。この理由から本研究では Fig. 11 に示すように Gauss 曲線を描くことが比較的容易な、最隣接付近の相関 Si-O, O-O, Si-Si およびアルカリ金属-酸素の相関のみについてパラメーター決

定を行なった。

Table 2 に与えられた結果は、溶融アルカリ金属珪酸塩における最隣接付近の相関は、距離 1.62Å の Si-O 相関で Si のまわりの酸素は約 4 個であることを示している。すなわち SiO₄ 四面体構造を形成し、四面体の頂点に酸素を共有してつながっていることが予想される。この配列を考えれば Si-O 距離は 1.62Å であるから四面体の幾何学的条件から、O-O ペアの相関関係は $1.62 \times \sqrt{8/3} = 2.65$ Å, 配位数 6 であることが予想される。X線および中性子の回折結果は Table 2 のごとくこれを裏付けている。またこの関係はアルカリ金属酸化物がかなり高濃度の場合にも認められる。各相関における配位数とアルカリ金属酸化物濃度との関係を示す結果の一例として、X線回折により溶融状態について得られた結果を Table 3 に示す。なおガラス状態におけるX線および中性子回折結果もこれらと類似の値を示した。Table 3 において Si-O および O-O 相関の配位数は、アルカリ金属酸化物濃度によらずほぼ 4 および 6 であることが認められる。この実験事実は溶融アルカリ金属珪酸塩の原子配列における基本構造は SiO₄ 四面体構造であり、しかも SiO₄ 四面体構造そのものは、濃度が 60 mol% までの範囲内においてアルカリ金属酸化物の添加によつてあまり影響を受けないことを示唆している。しかし Si-Si の相関の配位数はアルカリ金属酸化物濃度が 50 mol% 以上になると 3 に近くなる。この Si-Si 相関の配位数の減少は、珪酸塩のネットワーク構造の切断に伴い基本構

Table 3. Variation of coordination number in molten alkali silicates by X-ray diffraction (± 0.3 atoms).

Li ₂ O (mol%)	Temp. (°C)	Si-O	Li-O	O-O	Si-Si
0	1750	3.8	0	5.6	3.9
10	1650	3.8	0*	5.9	4.2
15	1600	3.5	0*	5.7	3.8
20	1550	3.7	0*	5.5	3.7
25	1550	4.1	2.4	5.8	3.9
33	1150	3.8	4.1	5.5	3.8
40	1200	4.3	3.7	5.8	4.1
50	1250	4.1	3.9	5.6	3.5
60	1200	3.8	3.9	5.6	3.2
Na ₂ O (mol%)		Si-O	Na-O	O-O	Si-Si
0	1750	3.8	0	5.6	3.9
10	1620	3.7	0*	5.8	3.7
15	1550	3.8	0*	5.9	3.9
20	1450	3.9	4.1	5.5	4.2
25	1200	3.8	5.3	5.6	4.1
33	1000	4.1	5.9	5.6	3.8
40	1100	4.1	5.8	5.7	3.9
50	1200	3.8	5.7	5.8	3.3
60	1300	3.7	6.1	5.5	3.2
K ₂ O (mol%)		Si-O	K-O	O-O	Si-Si
0	1750	3.8	0	5.6	3.9
10	1500	3.6	0*	5.5	3.7
15	1500	3.9	(5.7)**11.3		3.7
20	1100	4.1	(6.6)**12.2		3.8
25	900	3.8	(7.1)**12.7		3.8
33	1100	3.9	(7.4)**13.0		3.7
40	1100	4.2	(7.7)**13.3		3.5
50	1100	3.9	(8.0)**13.6		3.1

* This value may be caused by the reason that the scattering power of alkali metal-oxygen correlation is not necessarily large in these concentrations.

** This value is estimated from the assumption that the coordination number of oxygen-oxygen correlation is constant value of 5.6 in pure silica.

造である四面体の各々はかなり自由になることを示している。これらの結果は本研究において得られた新しい情報の1つである。なお Table 3 においてアルカリ金属-酸素の相関について低濃度側で配位数がゼロとなつてゐるが、著者らはこの点について相関がないのではなく、アルカリ金属の散乱強度が十分ではなく、測定データから得られた分布関数においてこれらの相関に関する分離が悪く、配位数の導出ができないことに起因すると考える。また K₂O-SiO₂ 系では K-O と O-O の相関距離がほぼ同じであり分離できない。したがつて K-O ペアの配位数は、K₂O-SiO₂ 系における O-O ペアの配位数が溶融 SiO₂ の場合と同じ値 (5.6) であると仮定して導出した。WARREN ら¹⁶⁾²⁰⁾ は Na₂O および K₂O 濃度が 30 mol% 付近の場合について、Na-O ならびに K-O 相関の配位数をそれぞれ 6 および 10 と報告している。本研究の結果は Table 3 のごとく、Na-O 相関については

WARREN らの結果とよく一致するが、K-O 相関については異なつてゐる。しかし他の研究者による結果^{15)~24)} では配位数が報告されていないことから、K-O 相関における本研究結果と WARREN らの結果との違いおよびその原因について言及することはできない。一方 Li-O 相関の配位数は約 4 で Na-O および K-O 相関の値に比べて小さいことが認められる。本研究において導出された配位数の値は ± 0.3 程度の誤差を有するが、溶融状態およびガラス状態における、X線ならびに中性子回折のいずれの場合にも類似の結果が得られており、溶融アルカリ金属珪酸塩の構造に関する有意義な情報と考えられる。

5.3 discrete anion 説との関連性について

つぎに BOCKRIS ら¹³⁾³⁰⁾ の提案する discrete anion 説と本研究結果との関連性について記す。前述のごとく溶融アルカリ金属珪酸塩の基本構造は SiO₄ 四面体で、これはアルカリ金属酸化物の添加によつて著しい影響を受けない。一方 BOCKRIS らの指摘するようにたとえばメタ珪酸塩組成で、Ring 状の Si₃O₆²⁻ あるいは Si₄O₁₂²⁻ イオンが存在する場合でも、Si のまわりの酸素の配位数は 4 であり、最隣接付近の分布に関する情報から discrete anion 説の存在について言及することはできない。一方 discrete anion が存在するならば、それぞれの珪酸塩陰イオンの配列の特徴に対応した Si-Si 相関に関する配位数が認められることが予想される。しかしこれは珪酸塩陰イオンの分布にも左右される。本研究結果から珪酸塩陰イオンの分布に関する情報が得られないので、本研究結果は discrete anion 説に対して明確な議論を与えない。ただし、アルカリ金属酸化物濃度の増加とともに重合度が低い discrete anion の存在が予想され、これは Si-Si 相関の配位数が M₂O 50 mol% 以上で減少するという本研究結果と定性的に一致する。

本研究結果より与えられる溶融アルカリ金属珪酸塩の構造に関する情報はつぎのとおりである。融体構造における基本構造は SiO₄ 四面体が支配的である。しかしアルカリ金属酸化物の添加によりシリカのネットワーク構造における Si-O-Si 結合が切断され、SiO₄ 四面体間の距離に相当する Si-Si 相関距離は広がる。また Si-O-Si 結合の切断に伴い SiO₄ 四面体が結合することにより形成されていた規則性は消失し、SiO₄ 四面体の分布はより無秩序配列に近づく。これはアルカリ金属酸化物の添加により分布関数は早く減衰し、平均密度に近づく傾向を示すことに対応し、つぎの方法により確認することができる。すなわち分布関数が平均密度からのずれを示さなくなる領域 [$G(r)=1$ となる領域] が、最隣接原子間

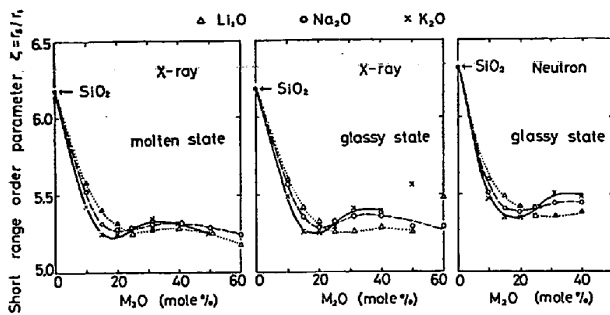


Fig. 12. Short range order parameter as a function of composition for alkali metal silicates.

距離の何倍程度かという値で、非晶質において認められる規則性領域の広さを評価するという考えを導入する。この考えはすでに非晶質合金²⁸⁾²⁹⁾などの結晶化過程の検討に利用されている。本研究では分布関数が平均密度からのずれを示さなくなる領域 r_s を実験精度を考慮して $G(r_s) = 1 \pm 0.02$ の条件から決めた。 r_s を用いれば短範囲規則度パラメーター ζ は無次元量でつぎのように定義できる。

$$\zeta = r_s/r_1 \dots\dots\dots (8)$$

ここで r_1 は最隣接原子間距離で、珪酸塩の場合 Si-O 相関距離 1.62\AA を採用した。(8)式から明らかのように ζ は結晶状態で無限大、気体状態で1となる性質のものである。多くの溶融金属および合金¹⁾⁹⁾ について同様な検討を行なった結果 $\zeta = 4.1$ であることが知られている。これに対し溶融 SiO_2 では $\zeta = 6.2$ で、溶融金属や合金に比べて相対的に短範囲規則領域が広いことを示している。 ζ とアルカリ金属酸化物濃度との関係を Fig. 2 に示す。この結果よりアルカリ金属酸化物の添加により急激に溶融珪酸塩における短範囲規則領域がせまくなること、すなわちネットワークの切断に伴い無秩序に近づくことを明瞭に示している。しかしアルカリ金属酸化物濃度とともに ζ は単調に減少するのではなく、20~40 mol% でほぼ一定の値を示し、それ以上でやや減少する。なおガラス状態における 2, 3 の結果でアルカリ金属酸化物濃度が高い場合、ばらつきが認められるが、これはシリカ量の減少に伴い X 線回折図形は溶融状態と類似しているもの (Fig. 3~5 参照) ガラス化が不均一になったことに関連すると思われる。したがって溶融状態の構造研究の近似としてガラス状態に関する研究を応用する場合、50 mol% 以上の濃度では注意が必要である。

Fig. 12 に示す本研究において明らかにされた溶融アルカリ金属珪酸塩の構造に関する ζ を用いた情報は、諸物性の組成依存性との対応が認められる。たとえばアルカリ金属酸化物が添加されると珪酸塩のネットワーク構

造が切断されるため粘性の活性化エネルギーは Fig. 13 のように急激に低下する。この切断に及ぼす影響は、アルカリ金属-イオン酸素間引力 $I = 2z/a^2$ (z : イオン電荷, a : イオン間距離) の強さに対応し、 $K > Na > Li$ の順である。本研究において求められた短範囲規則度パラメーター ζ の減少の傾向は、この考えと対応する $K > Na > Li$ の関係を示している。アルカリ金属酸化物濃度が 20~40 mol% ではほぼ一定、50 mol% 以上で若干減少するという本研究結果は、粘性の活性化エネルギーの組成依存性に対応している³⁰⁾。しかし本研究結果からこの問題について明確な情報を与えることはできない。ただし著者らは、アルカリ金属酸化物の添加により珪酸塩のネットワークは切断され、 SiO_4 四面体の基本構造は無秩序分布になると考えられるが、系全体としては電気的中性を保つため、金属イオンはネットワークの切断箇所付近、すなわち Si によつて共有されない遊離酸素イオンの近傍に位置することが予想される。したがってこれは新たに金属イオンを含む一定の秩序ある配列をとることを意味しており、 ζ がアルカリ金属酸化物濃度の増加とともに単調に減少しないという実験事実と矛盾するものではないと考える。また金属イオンの半径が大きいほど、秩序ある配列をとる領域が広いという傾向とも対応する。今後さらに多くのスラグ系に関する系統的な構造解析が、これらの諸点を明確にすると思われる。

6. 結 言

X線および中性子回折により溶融状態およびガラス状態における $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系および $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系スラグの構造解析を行ない、珪酸塩スラグの融体構造に関する系統的な情報を得るとともに、これらの情報をもとに溶融スラグの融体構造と物性との関連性について検討し、つぎの諸点を明らかにした。

(1) アルカリ金属珪酸塩スラグの溶融状態とガラス状態における構造において、Table 2 のごとく平均二乗変位 $(\Delta r_{ij})^{1/2}$ が異なることが観測された。これは主として温度の上昇に伴つてイオンの振動状態が異なることに関連する。しかし平均原子間距離、配位数などの基本的な原子の配列状態に大きな差は認められない。したがって SiO_2 濃度が高い溶融スラグの構造研究の第1次近似として、ガラス状態に関する研究は有効と考えられる。ただし古川³¹⁾が $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系および $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 系において PbO 高濃度側で、 $\text{Pb}-\text{O}$ 結合が溶融状態とガラス状態で異なることを指摘しており、これは本研究における M_2O 50 mol% 以上の結果と対応している。したがってこの近似は SiO_2 濃度が低い場合留意すべきである。

(2) 熔融アルカリ金属珪酸塩における基本構造は SiO_4 四面体構造であり、この四面体構造そのものは、アルカリ金属酸化物の添加によつて著しい影響を受けない。しかし Ring あるいは Double ring などの環状の discrete anion の存在を考えた場合でも、Si のまわりの酸素の配位数は 4 に近いので、本研究結果は discrete anion の存在について明確な情報を与えない。

(3) アルカリ金属イオンのまわりの酸素の配位数について、X線および中性子回折の結果とも Li, Na および K について、それぞれ 4, 6 および 7 という結果が得られ、アルカリ金属イオンの大きさに対応する差が認められる。

(4) 本研究において熔融アルカリ金属珪酸塩の構造変化を検討するために導入した短範囲規則度パラメータは従来密度や粘性などの物性測定から構造と物性との関連性についてなされている議論とよい対応を示す。とくにアルカリ金属酸化物の添加による珪酸塩のネットワーク切断に伴う構造変化の現象を、アルカリ金属イオン-酸素間引力の強さとの対応を含め、よく説明することが確認された。

おわりに本研究について御援助頂いた東北大学選鉱製錬研究所の大谷正康ならびに白石裕教授、中性子回折実験に御援助頂いた東北大学金属材料研究所ならびに日本原子力研究所中性子回折室の方々に深く感謝の意を表す。また本研究の一部は著者の一人(早稲田)が日本鉄鋼協会より受けた、昭和 50 年度石原・浅田研究助成金によつた。記して感謝の意を表す。

文 献

- 1) 早稲田嘉夫, 徳田昌則, 大谷正康: 鉄と鋼, 61 (1975), p.54
- 2) Y. WASEDA, K. HIRATA, and M. OHTANI: High Temp.-High Press., 7(1975), p.221
- 3) Y. WASEDA and K. SUZUKI: Phys. Stat. Sol. (b), 47(1971), p.581
- 4) A. H. NARTEN, M. D. DANFORD, and H. A. LEVY: J. Chem. Phys., 46(1967), p.4875
- 5) E. LORCH: J. Phys. C; Solid Stat. Phys., 2(1969), p.229
- 6) D. T. CROMER and J. T. WABER: Acta Cryst., 18 (1965), p.104
- 7) D. T. Cromer: Acta Cryst., 18(1965), p.17
- 8) G. E. BACON: Acta Cryst., A25(1969), p.391
- 9) Y. WASEDA and K. SUZUKI: Proc. of 2nd International Conference on the Properties of Liquid Metals, Edited by S. TAKEUCHI, TAYLOR & FRANCIS, London, (1973), p.39
- 10) Y. WASEDA and M. OHTANI: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku University, 23A (1972), p.231
- 11) F. HENNINGER, R. C. BUSCHERT, and L. HEATON: J. Phys. Chem. Solids, 28(1967), p.423
- 12) Y. WASEDA and S. TAMAKI: Phil. Mag., 32(1975), p.273
- 13) J. O'M. BOCKRIS, J. W. TOMLINSON, and L. WHITE: Trans. Faraday Soc., 52(1956), p.229
- 14) A. NUKUI, H. MORIKAWA, and S. IWAI: Abstracts of International Conference of Crystallography, Kyoto Conference, Acta Cryst., A28(1972), p.15-II-1
- 15) M. DOMENICI and F. POZZA: J. Mater. Sci., 5 (1970), p.746
- 16) B. E. WARREN and J. BISCOE: J. Amer. Ceram. Soc., 21(1938), p.259
- 17) R. GUAKER, I. RAFU, and S. URNES: J. Non-Cryst. Solids, 16(1974), p.427
- 18) E. A. PORAJ-KOSHITS: Proc. of Conference on the Structure of Glass, Leningrad (1953), English Translation Consultants Bureau Inc., New York, (1958), p.25
- 19) R. GUAKER and S. URNES: Phys. Chem. Glasses, 14(1973), p.21
- 20) J. BISCOE, A. A. DRUESNE, and B. E. WARREN: J. Amer. Ceram. Soc., 24(1941), p.100
- 21) S. URNES: Phys. Chem. Glasses, 12(1971) p.82; *ibid.*, p.84
- 22) C. V. BHAT, R. GUAKER, S. URNES, and V. R. JOSE: J. Non-Cryst. Solids, 16(1974), p.219
- 23) M. F. MYDLER, N. J. KREIDL, J. K. HENDREN, and G. T. CLAYTON: Phys. Chem. Glasses, 11 (1970), p.196
- 24) S. URNES: Phys. Chem. Glasses, 13(1972), p.77
- 25) R. L. MOZZI and B. E. WARREN: J. Apply. Cryst., 2(1969), p.164
- 26) A. H. NARTEN: J. Chem. Phys., 56(1972), p.1905
- 27) W. R. BUSING and H. A. Levy: Ork Ridge National Laboratory Report, ORNL-TM-271, August (1962)
- 28) Y. WASEDA and T. MASUMOTO: Z. Physik B, 22 (1975), p.121
- 29) D. E. SAYERS, E. A. STERN, and F. W. LYTLE: Phys. Rev. Lett., 35(1975), p.584
- 30) J. O'M. BOCKRIS, J. D. MACKENZIE, and J. A. KITCHENER: Trans. Faraday Soc., 51(1955), p.1734
- 31) K. FURUKAWA: Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., A12(1960), p.150