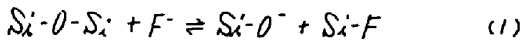


(164) $CaF_2-CaO-SiO_2$ 系スラフの構造に関する研究 — $SiF_4(g)$ 吸収・発生反応からみた F^- イオンの役割について —

北海道大学 大学院 植松 宏志

理学部 ○ 新明 正弘, 横川 敏雄

緒言、筆者らは融体物性研究の立場から弗化物を含むスラフに興味を持ち、とくに酸化物系混合融体との比較において融体構造および弗化物の役割を明らかにしようと考えている。一般的特徴として弗化物は酸化物と比較して蒸気圧が大きいため、弗化物を含むスラフは気相との相互作用を無視して物性や構造を論じられない場合が多い。たとえば基本的スラフとしての CaF_2-SiO_2 系の場合、

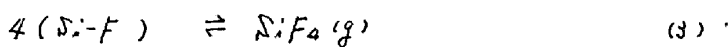
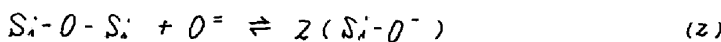


反応を示されるように、 F^- イオンは珪酸の網目構造を切断し、低分子の珪酸イオンと珪酸弗素イオンを生成するが、融体中の $Si-F$ を比べ $SiF_4(g)$ が安定なため気相を開放系とすれば、気相へ SiF_4 が移行し融体組成は気相と規定することなく定まらなくなる。一方塩基性の高いスラフにおいては $SiF_4(g)$ の発生は少なく、粘性等の測定によっても CaF_2 は融点降下と希釈剤としての役割を果していないとされている。これらの関係を統一的に把握するためにも $SiF_4(g)$ 圧と融体組成との関係に定量的に知る必要がある。そこで $CaF_2-CaO-SiO_2$ 系スラフへの $SiF_4(g)$ の吸収はらびから $SiF_4(g)$ の発生量の平衡測定を行った。

実験、Mo 製の坩堝に所定の試料を入れ、高周波加熱で溶解、Sievert 法により平衡 SiF_4 圧はらびを吸収した $SiF_4(g)$ の量を測定した。溶解状態での構成イオン種を推定する中かかりとして、随時試料を急冷または徐冷し、X線回折はらび赤外線吸収 (KBr 錠剤法) の測定を行った。

結果、測定により得られた組成に対応する $SiF_4(g)$ 等圧線を図-1に、種々の条件で試料を冷却して X線回折はらび赤外線吸収で同定した物質を表1に示す。0.1~2 気圧程度の $SiF_4(g)$ 圧下でみると、塩基性のスラフは $SiF_4(g)$ を吸収し珪酸イオンの縮合がはらび、中性 ($CaSiO_3$) からは $SiF_4(g)$ を吸収することで $Si-F$ 結合を含む化合物と表えられる "Phase X" を生成する。

一方、酸性の強いスラフは平衡 $SiF_4(g)$ がより高く、 $Si-O-Si$ 結合が F^- イオンにより修飾され、 $SiF_4(g)$ を発生しつつ "Phase X" が認められるまで反応ははらび進む。以上の事実はこれまでに諸家による粘性測定等で報告されている珪酸塩スラフに対する CaF_2 の添加効果の観測事実と一致するものであり、定量的説明は反応 (1)~(3) の平衡を考慮することによって与えられる。



* ASTM の X線回折データベース (1970年) によればこの物質は $CaSi_2O_7$ とされている。しかし原報告のその後の報告によれば正方晶系に属する Phase X₁ と表わされている。参照文献者略

表1. X線回折、赤外線吸収で同定されたスラフ中の化合物

溶解はらび冷却条件 出発物質	溶解状態 (1450°C) で $SiF_4(g)$ と平衡させ		急冷した場合	徐冷した場合	急冷した場合
	急冷した場合	徐冷した場合			
$CaF_2 + Ca_2SiO_4$	吸収された $SiF_4(g)$ 量 (S_{SiF_4}) とともに CaF_2 を加えて、 $Ca_2SiO_4 + Ca_3Si_2O_7 \rightarrow Ca_3Si_2O_7 + CaSiO_3 \rightarrow CaSiO_3 + \text{Phase X}^*$, と変化	試料凝固後 Phase X ₁ は 1300~1000°C で SiF_4 を吸収して $CaF_2 + SiO_2$ に分解。			$CaF_2 + Ca_2SiO_4$
$CaF_2 + Ca_3Si_2O_7$	吸収された $SiF_4(g)$ 量とともに CaF_2 を加えて、 $Ca_3Si_2O_7 + CaSiO_3 \rightarrow CaSiO_3 + \text{Phase X}$, と変化	SiF_4 を発生した条件下で熱処理した場合は $CaF_2 + Ca_3Si_2O_7$ が $CaF_2 + CaSiO_3$ に分解。			$CaF_2 + Ca_3Si_2O_7$
$CaF_2 + CaSiO_3$	$CaF_2 + CaSiO_3 + \text{Phase X}$				$CaF_2 + Ca_3Si_2O_7 \cdot CaF_2$
$CaF_2 + SiO_2$					(SiF_4 の発生大)

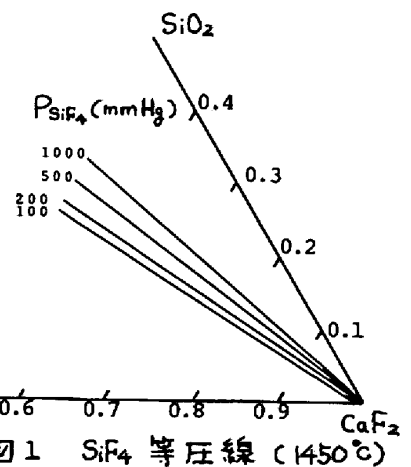


図1 SiF_4 等圧線 (1450°C)