

多元系珪酸塩融体のモル体積の推算

中島 敬治*

Estimation of Molar Volume for Multicomponent Silicate Melts

Keiji NAKAJIMA

Synopsis: In order to estimate molar volume for multicomponent silicate melts, expanded approximation rules were proposed in view of practical use, on the basis of the regular solution approximation rules of excess molar quantities for binary system melts. Necessary parameters for the above rules have been derived using the previous data in binaries and ternaries, etc.. Using these parameters, it was found that the expansivity was related to anion-cation attraction parameter, and the interaction parameter was related to the distance between each network modifier ion arranged in SiO₄ tetragonal structure.

From the collation with the data of multicomponent silicate melts, it was confirmed that the above expanded approximation rules were applicable to predict the molar volume of melts over the wide range of composition and temperature discussed.

Key words: molar volume; silicate melts; regular solution approximation rules; additivity rules.

1. 緒言

熔融スラグのモル体積はそれらの融体内部(バルク)の構造推定の上で重要な基礎物性値である。このモル体積については、2~4元系など実験値がある場合を除き、実際上問題となる工業上の多元系スラグに対しては、精度上の問題があるにもかかわらず加成則¹⁾あるいはその部分補正²⁾による推算値が従来から用いられてきた。

そこでこの精度上の問題点を解決するために、2元系熔融スラグにおける混合による過剰モル量に関する正則溶体近似の多元系への拡張、すなわち2元系の正則溶体近似基礎パラメータを用いて多元系熔融スラグのモル体積を表示できる方法を実用的観点から提案した。従来の実験結果を用いてこれらの2元系基礎パラメータを求めた後、この推算方法の多元系への適用性について検討した。

2. モル体積の推算方法

2.1 従来の推算方法

2元系融体のモル体積 V の実験値は一般に理想溶体による加成則からずれる。このずれは混合による過剰モル体積 ${}^{EX}V$ と呼ばれ、次式で表される。

$${}^{EX}V = V - ({}^0V_A \cdot X_A + {}^0V_B \cdot X_B) \dots\dots\dots (1)$$

ここで 0V_i ($i=A, B$), X_i ($i=A, B$) はそれぞれ純粋 i 成分のモル体積, i 成分のモル分率である。しかしこの ${}^{EX}V$ は V に比

較して一般に小さいとして、モル体積の推算に関しては次式で示す加成則が従来から用いられてきた¹⁾²⁾。

$$V = \sum_{i=1}^N V_i \cdot X_i \dots\dots\dots (2)$$

当初、 i 成分の部分モル体積 V_i は 0V_i であり、組成に依存しないとされた。その後Millsら²⁾は珪酸塩およびアルミノ珪酸塩では融体の構造形態が組成により変化すると考えからSiO₂およびAl₂O₃の V_i は組成に依存するとして補正を行い、1773 Kにおける V_i 値と一定の体膨張率 α , 0.01×10^{-2} 1/Kを推奨値として提案した(Table 1 参照)。しかしこの補正は実際上問題となるSiO₂, Al₂O₃を同時に含む多元系融体に対してその推算精度が低いこと、体積温度係数 $(\partial V/\partial T)_P$ の組成依存性が未検討であることなどの問題点を有する。

Table 1. Recommended values of V_i and $(\partial V_i/\partial T)_P$ in Eq. (2) by Gaye¹⁾, Mills²⁾.

	Recommended values/Gaye ¹⁾			Recommended values/Mills ²⁾		
	V_i ($\times 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$)	T (K)	$(\partial V_i/\partial T)_P$ ($\times 10^{-10} \text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{K})$)	V_i ($\times 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$)	T (K)	
SiO ₂	26.54	1873	6.1	19.55+7.966X	1773	
Al ₂ O ₃	39.13	1873	26.0	28.31+32X-31.45X ²	1773	
MgO	—	—	—	16.1	1773	
CaO	18.76	1873	16.7	20.7	1773	
Na ₂ O	28.79	1873	91.8	33.0	1773	
K ₂ O	—	—	—	51.8	1773	
CaF ₂	31.23	1873	51.0	31.3	1773	

$\alpha \equiv (1/V) \cdot (\partial V/\partial T)_P$: mean value 0.01×10^{-2} 1/K/Mills²⁾

平成5年10月27日受付 平成6年5月13日受理 (Received on Oct. 27, 1993; Accepted on May 13, 1994)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

2・2 拡張された正則溶体近似による推算方法

前述した問題点の解決のため、多元系融体のモル体積推算方法をつぎの仮定を設けて導いた。

1) 2元系溶融スラグにおける混合による過剰モル量に関する正則溶体近似の多元系への拡張、すなわち2元系の正則溶体近似基礎パラメータを用いて多元溶融スラグの熱力学的物性値の表示が可能である。

2) 溶融スラグは広義の正則溶体として取り扱える。すなわち相互作用パラメータが温度や組成によらない定数であるという制約をはずし、これに組成制限または組成依存性を考える。

この考え方に基づけばN元系融体のモル体積V、体積温度係数 $(\partial V/\partial T)_P$ 、体膨張率 α は次式で表せる[†]。

$$V = \sum_{i=1}^N V_i \cdot X_i + {}^{EX}V \quad \dots\dots\dots (3)$$

$${}^{EX}V = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \Omega_{ij} \cdot X_i X_j \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$(\partial V/\partial T)_P = V \cdot \alpha = \sum_{i=1}^N (\partial^\circ V_i/\partial T)_P \cdot X_i \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここでTは温度、 $(\partial^\circ V_i/\partial T)_P$ は純粋i成分の体積温度係数を表す。またi-j 2元系融体のバルク構造形態に係わる相互作用パラメータ Ω_{ij} はある組成領域内において定数とする。

3. 従来の実験結果に基づく検討

シリカガラス、CaF₂融体に対する ${}^\circ V_i$ 、 $(\partial^\circ V_i/\partial T)_P$ の実験値と2~4元系融体に対するV、 $(\partial V/\partial T)_P$ の実験値を用いてこれらの2元系基礎パラメータを求めた後、その妥当性を確認するとともに、これらの値を用いて先の拡張された正則溶体近似による推算方法の2~4元系融体への適用性について検討した。

3・1 2元系融体の基礎パラメータの決定と本推算方法の2~4元系融体への適用性

3・1・1 SiO₂-MO系, SiO₂-M₂O系

早稲田ら³⁾⁴⁾のX線および中性子回折で求めた動径分布関数による解析結果によれば、SiO₂-MO系融体(アルカリ土類金属酸化物をMOで表す)、SiO₂-M₂O系融体(アルカリ金属酸化物をM₂Oで表す)の基本構造はNetwork formerとして作用する珪酸陰イオン; 正4面体型のSiO₄群であり、この基本構造はMO、M₂Oの添加、温度によって著しい影響を受けない。よってこれらの系に対しては全組成領域で正則溶体近似の適用が可能と思われる。そこで従来の実験結果(組成制限なし)を用いて基礎パラメータを求めた後、これらの系での先のモル体積推算方法の妥当性を検討する。

まずシリカガラス(SiO₂)の ${}^\circ V_i$ 、 $(\partial^\circ V_i/\partial T)_P$ は、測定温

† 温度T₁におけるモル体積V₁が既知であるとすれば、Vと $(\partial V/\partial T)_P$ の関係は次式で表せる。この関係はV₁(Table 1)、 ${}^\circ V_i$ (Table 2)に対しても適用される。
 $V = V_1 + (\partial V/\partial T)_P \cdot (T - T_1)$

度範囲の広いBrückner⁵⁾による密度値を整理して求めた。さらにTomlinsonら⁶⁾によるSiO₂-MO系融体(1973K)、Bockrisら⁷⁾によるSiO₂-M₂O系融体(1673K)に対するV、 α の実験値からこれらの基礎パラメータ ${}^\circ V_i$ 、 $(\partial^\circ V_i/\partial T)_P$ (i=SiO₂, MO, M₂O)、 Ω_{ij} (i=SiO₂, j=MO, M₂O)を求め、Table 2, 3に示した。Fig. 1, 2にSiO₂-MO系融体、SiO₂-M₂O系融体のV、 $(\partial V/\partial T)_P$ について、実験値と(3)~(5)式による計算値を比較して示した。全組成領域にわたり実験値と計算値の一致は良好である。

3・1・2 Al₂O₃-MO系, SiO₂-Al₂O₃-MO(またはM₂O)系
 アルミノ珪酸塩SiO₂-Al₂O₃-MO(またはM₂O)系融体においてはその基本構造の一つであるアルミン酸陰イオンの挙

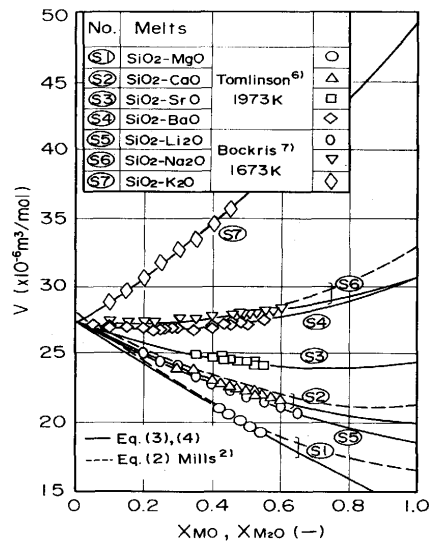


Fig. 1. Comparison of estimated values of V based on Eq. (3),(4) and Eq. (2) (Mills²⁾) with previously obtained values in SiO₂-MO, SiO₂-M₂O system melts.

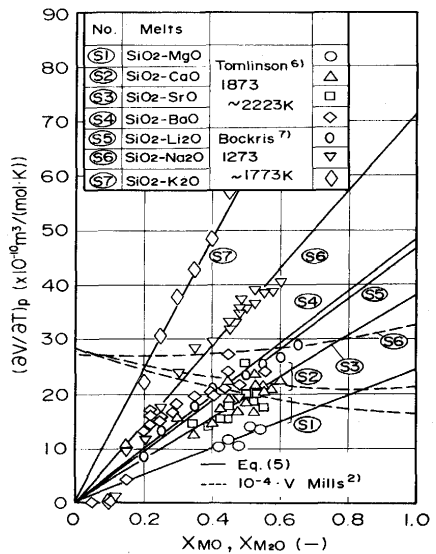


Fig. 2. Comparison of estimated values of $(\partial V/\partial T)_P$ based on Eq. (5) and $10^{-4} \cdot V$ (Mills²⁾) with previously obtained values in SiO₂-MO, SiO₂-M₂O system melts.

動は複雑である。Riebling⁹⁾, Kozakevitch⁹⁾は粘度の測定結果から、Dayら¹⁰⁾は赤外線吸収スペクトルの解析やAl-K α 線シフトの検討から、 $X_{Al_2O_3}/X_{M_2O}$ (または X_{M_2O}) < 1 組成領域ではNetwork formerとして作用する正4面体型の AlO_4 群(酸素4配位の $Al^{3+}_{(4)}$ イオン)がほとんどであり、 $X_{Al_2O_3}/X_{M_2O}$ (または X_{M_2O}) > 1 組成領域ではNetwork modifierとして作用する正8面体型の AlO_6 群(酸素6配位の $Al^{3+}_{(6)}$ イオン)が現れると推論した。その後溝口ら¹¹⁾¹²⁾は粘度の測定結果から、 Al^{3+} イオンの存在形態の割合を検討し、 MO, M_2O の塩基の強弱が $Al^{3+}_{(4)}$ イオンの存在割合を決定すること、その挙動は $X_{Al_2O_3}/X_{M_2O}$ (または X_{M_2O}) = 1 組成付近を境にして変化することを示した。また毛利ら¹³⁾のX線回折で求めた動径分布関数による解析結果や作花¹⁴⁾のAl-K α 線シフトの検討によれば、 $X_{Al_2O_3}/X_{M_2O}$ (または X_{M_2O}) > 1 組成領域でも $Al^{3+}_{(6)}$ イオンは存在しない。またLacy¹⁵⁾は幾何学的考察から $X_{Al_2O_3}/X_{M_2O}$ > 1 組成領域では Al^{3+} イオンは4配位より高い配位状態で存在し得ず、1個の共通酸素を共有する3個の AlO_4 からなる‘tricluster’を作ると提案した。以上のように現段階ではアルミン酸陰イオンの挙動に関する決定的な結論は出されていない。しかし $X_{Al_2O_3}/X_{M_2O}$ (または X_{M_2O}) = 1 組成付近を境にしてこれらの系の構造に係わるアルミン酸陰イオンの挙動が変化することから、これらの系に対しては組成領域を制限すれば正則溶体近似の適用が可能と思われる。そこで $X_{Al_2O_3}/X_{M_2O}$ < 1 組成領域の従来の実験結果を用いて基礎パラメータを求め

た後、これらの系でのモル体積推算方法の妥当性を検討する。

まず前項で求めたCaO仮想融体の 0V_i , ($\partial {}^0V_i/\partial T$)_Pを用いて、Smoljarenkoら¹⁶⁾, Evseevら¹⁷⁾, 荻野ら¹⁸⁾による Al_2O_3 -CaO系融体(1873K)に対する V の実験値から、 Al_2O_3 仮想融体の 0V_i , Ω_{ij} ($i=Al_2O_3, j=CaO$)を求めた。つぎにこれらの値を用いてWinterhager¹⁹⁾による SiO_2 - Al_2O_3 -CaO系融体(1623~1773K)に対する V の実験値から、 Al_2O_3 仮想融体の 0V_i , Ω_{ij} ($i=SiO_2, j=Al_2O_3$)を求めた。これらの異なる温度における Al_2O_3 仮想融体の 0V_i の値からその($\partial {}^0V_i/$

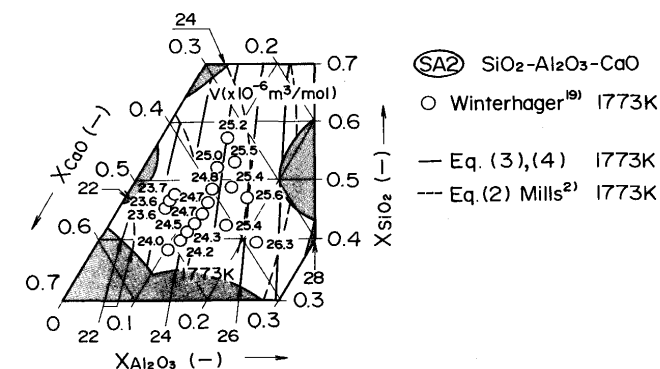


Fig. 3. Comparison of iso- V curves based on Eq. (3), (4) and Eq. (2) (Mills²¹) with previously obtained values in SiO_2 - Al_2O_3 -CaO system melts.

Table 2. Estimated values of 0V_i , (0V_i)_{mp}, ($\partial {}^0V_i/\partial T$)_P in Eq. (3), (5).

	0V_i ($\times 10^{-6} m^3/mol$)	T (K)	(0V_i) _{mp} ($\times 10^{-6} m^3/mol$)	(T) _{mp} (K)	($\partial {}^0V_i/\partial T$) _P ($\times 10^{-10} m^3/(mol \cdot K)$)	T . range (K)
SiO ₂	27.275 27.285	1673 1973	27.286	2001	-0.20 0.50	1573~1773 1773~1973
Al ₂ O ₃	30.007	1873	33.584 ⁹⁵⁾	2313	6.81	1673~1873
MgO	13.465	1973	16.156	3073	24.46	1873~2223
CaO	20.047	1973	23.489	2873	38.24	1873~2223
SrO	24.325	1973	27.066	2688	38.33	1873~2223
BaO	30.737	1973	31.786	2190	48.32	1873~2223
Li ₂ O	18.528	1673	20.068	2000	47.09	1273~1773
Na ₂ O	30.687	1673	27.246	1193	71.69	1273~1773
K ₂ O	49.267	1673	40.961	980	119.85	1273~1773
CaF ₂	31.770	1873	30.615 ¹⁸⁾²²⁾	1691	63.46	1723~1873

Table 3. Estimated values of Ω_{ij} for i - j binary system melts in Eq. (4).

No.	Melts	Ω_{ij} ($\times 10^{-6} m^3/mol$)	No.	Melts	Ω_{ij} ($\times 10^{-6} m^3/mol$)
S1	SiO ₂ -MgO	-1.92	S5	SiO ₂ -Li ₂ O	-3.77
S2	SiO ₂ -CaO	-5.84	S6	SiO ₂ -Na ₂ O	-4.44
S3	SiO ₂ -SrO	-6.04	S7	SiO ₂ -K ₂ O	-6.22
S4	SiO ₂ -BaO	-6.94			
A1	Al ₂ O ₃ -MgO	8.2	AF	Al ₂ O ₃ -CaF ₂	9.37
A2	Al ₂ O ₃ -CaO	11.0			
F1	CaF ₂ -MgO	0	SA	SiO ₂ -Al ₂ O ₃	17.59
F2	CaF ₂ -CaO	0	SF	SiO ₂ -CaF ₂	-6.00

(AF2) Al₂O₃-CaF₂-CaO

- Evseev²³⁾ 1873K
- △ Ogino¹⁸⁾ 1873K
- ▲ Mitchell²⁵⁾ 1873K
- ▷ Winterhager²⁶⁾ 1873K
- Voronov²⁴⁾ 1873K
- ◇ Smoljarenko¹⁶⁾ 1873K
- Evseev¹⁷⁾ 1873K
- Eq. (3), (4) 1873K
- Eq. (2) Mills²¹⁾ 1873K

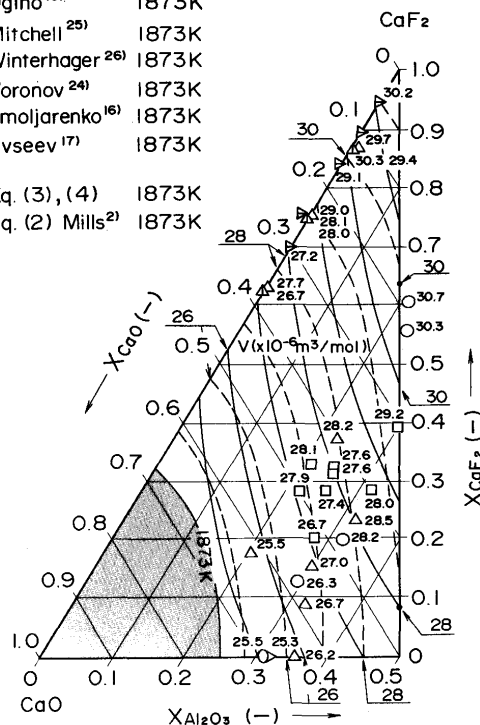


Fig. 4. Comparison of iso- V curves based on Eq. (3), (4) and Eq. (2) (Mills²¹) with previously obtained values in Al_2O_3 - CaF_2 - CaO system melts.

Table 4. Comparison of estimated values of V , $(\partial V/\partial T)_P$ based on Eq. (3)~(5) and Eq. (2)(Mills²⁾) with previously obtained values in multicomponent system melts.

No.	Melts	Chemical compositions (-)					V ($\times 10^{-6} \text{m}^3/\text{mol}$)			$(\partial V/\partial T)_P$ ($\times 10^{-10} \text{m}^3/(\text{mol}\cdot\text{K})$)		
		X_{SiO_2}	$X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	X_{CaF_2}	X_{MgO}	X_{CaO}	Mea.	Cal./Eq.(3)(4)	Cal./Mills ²⁾	Mea.	Cal./Eq.(5)	Cal./Mills ²⁾
SA8	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO -CaO 1673K Winterhager ¹⁹⁾	0.374	0.105		0.159	0.362	22.894	22.544	21.551	10.54	18.37	21.55
		0.475	0.028		0.141	0.356	21.610	21.575	21.325	14.80	17.16	21.33
		0.523	0.025		0.128	0.324	21.917	21.992	21.679	11.74	15.59	21.68
		0.571	0.022		0.116	0.291	22.386	22.423	22.067	10.46	14.00	22.07
		0.616	0.020		0.106	0.258	22.732	22.862	22.465	10.72	12.47	22.47
		0.449	0.027		0.134	0.390	21.271	21.351	21.187	16.51	18.29	21.19
		0.425	0.026		0.127	0.422	21.163	21.152	21.072	16.28	19.34	21.07
		0.395	0.023		0.117	0.465	21.022	20.877	20.931	17.20	20.72	20.93
		0.449	0.027		0.187	0.337	21.155	21.113	20.946	13.92	17.56	20.95
		0.425	0.025		0.232	0.318	20.739	20.646	20.585	14.70	17.92	20.59
		0.396	0.023		0.284	0.297	20.267	20.103	20.175	13.80	18.38	20.18
		0.458	0.060		0.138	0.344	22.142	22.280	21.557	14.30	16.85	21.56
		0.446	0.088		0.132	0.334	22.659	22.912	21.840	13.78	16.51	21.84
0.430	0.120		0.128	0.322	23.176	23.572	22.185	14.06	16.18	22.19		
SAF8	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaF ₂ -MgO-CaO 1873K Smoljarenko ³⁴⁾	0.190	0.028	0.051	0.141	0.590	20.658	20.667	21.108		29.53	21.11
		0.184	0.055	0.050	0.137	0.574	21.412	21.250	21.380		28.94	21.38
		0.180	0.079	0.049	0.134	0.558	21.606	21.755	21.654		28.35	21.65
		0.175	0.103	0.047	0.131	0.544	22.000	22.228	21.945		27.78	21.95
		0.183	0.027	0.085	0.136	0.569	20.936	21.049	21.473		30.76	21.47
		0.181	0.027	0.097	0.134	0.561	21.113	21.195	21.607		31.16	21.61
		0.177	0.026	0.116	0.132	0.549	21.496	21.394	21.803		31.85	21.80

$(\partial V/\partial T)_P$: 1623~1773K/Winterhager¹⁹⁾

$\partial T)_P$ を求めた。この際、後述したAl₂O₃-CaF₂-CaO系融体(1873K)に対する V の実験値から求めたAl₂O₃仮想融体の 0V_i の値も併せて検討した。さらにWinterhager¹⁹⁾によるSiO₂-Al₂O₃-MgO-CaO系融体(1673K)に対する V の実験値から、 Ω_{ij} ($i=\text{Al}_2\text{O}_3$, $j=\text{MgO}$)を求めた。これらの基礎パラメータ 0V_i , $(\partial^0V_i/\partial T)_P$ ($i=\text{Al}_2\text{O}_3$), Ω_{ij} ($i=\text{Al}_2\text{O}_3$, $j=\text{SiO}_2$, MO)をTable 2, 3に示した。Fig. 3, 4およびTable 4にAl₂O₃-CaO系融体, SiO₂-Al₂O₃-CaO系融体, SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaO系融体の V , $(\partial V/\partial T)_P$ について、実験値と(3)~(5)式による計算値を比較して示した。 $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}/X_{\text{MO}} < 1$ 組成領域において実験値と計算値の一致は良好である。

3.1.3 CaF₂を含む系

CaF₂を含む融体中のアルミン酸陰イオン、珪酸陰イオンの挙動も複雑である。荻野¹⁸⁾はAl₂O₃-CaF₂-CaO系融体において(Al₂O₃-CaO)-CaF₂擬2元系融体を考え、(Al₂O₃-CaO)とCaF₂間でのモル体積の加成則成立可否の判定からアルミン酸陰イオンの存在形態を検討した。前述したように $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}/X_{\text{CaO}}$ によってアルミン酸陰イオンの形態が変化し、この陰イオンと陽イオンCa²⁺とはイオン結合していると考えた。 $X_{\text{CaF}_2}/X_{\text{CaO}} < 1$ 組成領域では(Al₂O₃-CaO)とCaF₂間でモル体積の加成則が成立することから、イオン結合(-O⁻...Ca²⁺...O⁻)が³(-O⁻...Ca²⁺...F⁻)に変化するだけで大きな形態変化はないが³, $X_{\text{CaF}_2}/X_{\text{CaO}} > 1$ 組成領域では加成則から負にずれることから、アルミン酸陰イオン中のO⁻をF⁻が置換してアルミニウムオキシフルオライド(Al_xO_yF_zⁿ⁻)を形成し大きく構造形態が変化すると推論した。一方Suito²⁰⁾は融点降下の検討から、SiO₂-CaF₂-MO(またはM₂O)系融体において $X_{\text{MO}}/X_{\text{SiO}_2} > 1.5$ または $X_{\text{M}_2\text{O}}/X_{\text{SiO}_2} > 1$ 組成領域では

Si-F結合は存在しないと推論した。原ら²¹⁾は同じ系において(SiO₂-CaO)-CaF₂擬2元系融体を考え、 $X_{\text{CaO}}/X_{\text{SiO}_2} > 1.5$ 組成領域では(SiO₂-CaO)とCaF₂間でモル体積の加成則が成立することからこれを支持した。以上のように、CaF₂を含むアルミン酸塩では $X_{\text{CaF}_2}/X_{\text{CaO}} = 1$ 組成付近を境にして、またCaF₂を含む珪酸塩では $X_{\text{MO}}/X_{\text{SiO}_2} = 1.5$ または $X_{\text{M}_2\text{O}}/X_{\text{SiO}_2} = 1$ 組成付近を境にして、その構造形態が大きく変化することから、これらの系に対しても組成領域を制限すれば正則溶体近似の適用が可能と思われる。そこで $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}/X_{\text{CaO}} < 1$, $X_{\text{CaF}_2}/X_{\text{CaO}} < 1$ 組成領域の従来の実験結果を用いて基礎パラメータを求めた後、これらの系での先のモル体積推算方法の妥当性を検討する。

まずCaF₂融体の 0V_i , $(\partial^0V_i/\partial T)_P$ は、測定温度範囲の広い荻野¹⁸⁾²²⁾による密度値(Evseev²³⁾, Voronov²⁴⁾の値に近似)を整理して求めた。つぎに既知のCaF₂融体, MgO仮想融体, CaO仮想融体の 0V_i , $(\partial^0V_i/\partial T)_P$ とYakobashvili²⁷⁾によるCaF₂-MgO系融体(1823K), 荻野¹⁸⁾, Mitchell²⁵⁾, Winterhager²⁶⁾によるCaF₂-CaO系融体(1823K)に対する V の実験値から、これらの系において従来から容認されている理想溶体近似, すなわち加成則($\Omega_{ij} = 0$)の成立¹⁸⁾を因には示さなかったが確認した。さらにこれらの値を用いて荻野¹⁸⁾, Evseev²³⁾, Voronov²⁴⁾によるAl₂O₃-CaF₂-CaO系融体(1873K)に対する V の実験値から、Al₂O₃仮想融体の 0V_i , Ω_{ij} ($i=\text{Al}_2\text{O}_3$, $j=\text{CaF}_2$)を求めた。これらの基礎パラメータをTable 2, 3にまとめて示した。Fig. 4にAl₂O₃-CaF₂-CaO系融体の V について、実験値と(3)~(5)式による計算値を比較して示した。 $X_{\text{Al}_2\text{O}_3}/X_{\text{CaO}} < 1$ かつ $X_{\text{CaF}_2}/X_{\text{CaO}} < 1$ 組成領域において実験値と計算値の一致は良好であ

る。加えて既知のSiO₂, CaF₂融体の⁰V_iを用いて, Gainullinら²⁸⁾によるSiO₂-CaF₂系融体(1873K)に対するVの実験値からΩ_{ij}(i=SiO₂, j=CaF₂)を求め, Table 3に併記した。

3・2 2元系融体の基礎パラメータの妥当性

前項の検討からSiO₂, Al₂O₃を含む2~4元系融体のモル体積は拡張された正則溶体近似でよく表せることがわかり, また2元系融体の基礎パラメータも得られた。用いた実験値の数, 測定誤差からこれらの基礎パラメータの値にある程度の任意性がつきまとうのはやむを得ないが, それらの妥当性については検討しておく必要がある。

⁰V_iについては, 次報²⁹⁾において, 酸化物融体, ハロゲン化物融体に対し, ⁰V_iと⁰σ_iとの間に(6)式で示すEötvös型の経験式が成立し, その比例定数が各融体グループの結合様式により決まることを見出し, これを利用してそれらの⁰V_iの値の妥当性を確認している。よってここでは省略する。

$$({}^0\sigma_i)_{mp} \propto (T_i)_{mp} / ({}^0V_i)_{mp}^{2/3} \dots \dots \dots (6)$$

ここで(⁰V_i)_{mp}, (⁰σ_i)_{mp}は純粋*i*成分の融点(T_i)_{mp}でのモル体積, 表面張力を表す。SiO₂, MO, M₂Oの(⁰V_i)_{mp}は上述したそれらの仮想融体のモル体積とその温度係数を用いて, またAl₂O₃, CaF₂の(⁰V_i)_{mp}はそれらの融体での実験値を用いて, それぞれ融点まで外挿して求めTable 2に併記した。また(⁰∂V_i/∂T)_Pについてはそれと陽イオン・陰イオン間引力パラメータP_i(≡Z_i⁺・Z_i⁻/r_i²)との間にTomlinsonら⁶⁾が示唆した次式がFig. 5に示したように成立することからその妥当性を確認した。

$$(\partial^0 V_i / \partial T)_P \propto 1/P_i \dots \dots \dots (7)$$

P_iの計算において, 成分*i*の陽イオン・陰イオン間距離r_i(i=MOであるならば, r_i≡r_{M-O}を意味する。)は, 原則として早稲田ら³⁴⁾の実験値を用いた。なおr_{Sr-O}, r_{Ba-O}, r_{Ca-F}およびr_{Al-O}は, 実験値が見あたらないためShannon³⁰⁾による6配位および4配位のイオン半径和を用いた。またZ_i⁺, Z_i⁻はそれぞれ成分*i*の陽イオン, 陰イオンの原子価である。

つぎにΩ_{ij}の妥当性について検討する。Tomlinsonら⁶⁾は, SiO₂-MO系融体, SiO₂-M₂O系融体(X_{MO}(またはX_{M₂O})=0.4の場合)における混合による過剰モル体積^{EX}VがNetwork

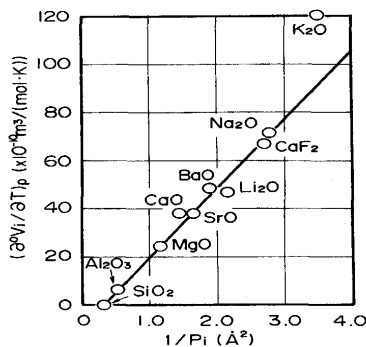


Fig. 5. Relationship between (⁰∂V_i/∂T)_P and 1/P_i.

modifierとして働く陽イオンの半径の3乗に比例することから, Si-Oの構造中に収容される陽イオンの割合はこれらの系ではほぼ一定であると推論した。そこでこの陽イオンのSi-Oの構造中への収容の仕方について考察する。Warrenら³¹⁾によれば, 正四面体型のSiO₄群(酸素4配位)の酸素イオンに対するModifier陽イオンの結合形態にはAおよびB型の2種類がある。A型結合は2個の陽イオンが1個の酸素イオンにほぼ180°の結合角で結びつくもので, その模式図をFig. 6(a)に示す。この型では, SiO₄四面体が陽イオンとその配位酸素イオンとによってつくられた酸素多面体と, 1隅を共有しあっている。この1隅が酸素架橋打開個所であり, ほかの3隅の酸素イオンは, それぞれ別の陽イオンに配位しない限り, SiO₄四面体に結びついている。この配位における陽イオン間距離r_{M-M(A)}は次式で表される。

$$r_{M-M(A)} = 2 \cdot r_{M-O} \dots \dots \dots (8)$$

ここでr_{M-O}は陽イオン・酸素イオン間距離である。

A型結合はNetwork former (Si⁴⁺イオン)を中心とする酸素四面体とModifier陽イオンを中心原子とする酸素多面体とが一つの隅を共有しあう形をとるものであるが, もう一つの結合形態であるB型結合は隅ではなく, 稜を共有するものである。Fig. 6(b)はそのB型結合を示すもので, この場合, 各四面体はそれぞれ2個の陽イオンと接する。このB型結合における2個の陽イオン間の距離について, Levin and Block³²⁾はつぎのように計算している。すなわちFig. 6(b)における幾何学的関係から,

$$(2 \cdot r_{Si-O})^2 = a^2 + (a\sqrt{2})^2 \dots \dots \dots (9)$$

$$l = \{r_{M-O}^2 - (a \cdot \sqrt{2}/2)^2\}^{1/2} \dots \dots \dots (10)$$

であるから, この配位における陽イオン間の距離r_{M-M(B)}は次式で表される。

$$r_{M-M(B)} = a + 2l = (4/3)^{1/2} \cdot r_{Si-O} + 2 \cdot \{r_{M-O}^2 - (2/3) \cdot r_{Si-O}^2\}^{1/2} \dots \dots (11)$$

Block and Levin³³⁾はA, B 2種の配位のいずれをとるかは, Modifier陽イオンの結合強度, すなわちZ_i⁺/C. N.(i=MO,

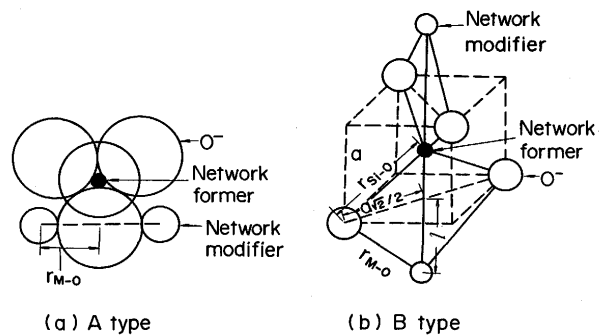


Fig. 6. Warren's models³¹⁾ of network modifier-coordination in SiO₂-MO, SiO₂-M₂O system melts.

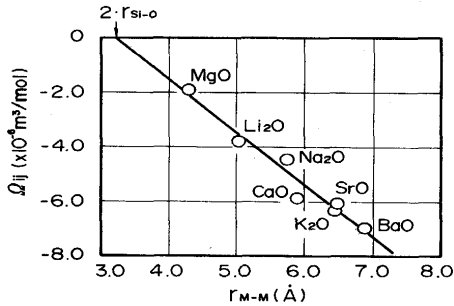


Fig. 7. Relationship between Ω_{ij} and r_{M-M} in SiO_2 -MO, SiO_2 - M_2O system melts.

M_2O およびC. N.は陽イオンの酸素配位数)の値によって決まることを指摘した。 $Z_i^+/\text{C. N.} \leq 1/4$ の陽イオンではB型配位を、 $Z_i^+/\text{C. N.} \geq 1/3$ の陽イオンではA型配位をとる。

そこで早稲田ら³⁴⁾による SiO_2 -MO系融体、 SiO_2 - M_2O 系融体における $r_{\text{Si-O}}$ 、 $r_{\text{M-O}}$ 、C. N.の実験値を用いて、陽イオン間距離 $r_{\text{M-M}}$ を計算し、 Ω_{ij} ($i = \text{SiO}_2$, $j = \text{MO}$, M_2O)と $r_{\text{M-M}}$ との関係をFig. 7に示した。 SiO_2 -MgO系のみA型で、ほかの系はB型であると推定された。また図から明らかのように Ω_{ij} と $r_{\text{M-M}}$ とは非常によい相関が得られ、これにより Ω_{ij} はModifier陽イオンのSi-Oの構造中への収容の仕方起因した係数であることが説明できた。なおほかの系の Ω_{ij} の妥当性検証については、 r_{i-j} 、C. N.の実験値が見あたらず、今後の課題としたい。

4. 本推算方法の多元系スラグへの適用性

前章の検討結果を踏まえて、最後にSmoljarenkoら³³⁾による SiO_2 - Al_2O_3 - CaF_2 -MgO-CaO 5元系融体 (1873K) に対する V の実験値から、拡張された正則溶体近似による推算方法の多元系への適用性について検討する。Table 4にこの5元系融体の V 、 $(\partial V_i/\partial T)_p$ について、実験値と(3)~(5)式による計算値を比較して示した。実験値と計算値はよく一致していることから、先の拡張された正則溶体近似は仮想融体に関する基礎パラメータ、組成制限($X_{\text{Al}_2\text{O}_3}/X_{\text{CaO}} < 1$, $X_{\text{CaF}_2}/X_{\text{CaO}} < 1$ (Al_2O_3 存在の場合), $X_{\text{CaO}}/X_{\text{SiO}_2} > 1.5$ (CaF_2 存在の場合))を用いるなどした近似的な方法にもかかわらず、多元系でもその妥当性が十分なるものであることが確認された。

なおFig. 1~4およびTable 4に、Millsら²⁾の加則による計算値も比較のために示した。いずれの系においても(特に SiO_2 、 Al_2O_3 を同時に含む系において)、本推算方法のほうの実験値をよく再現している。

5. 結言

実用的観点から、2元系溶融スラグにおける混合による

過剰モル量に関する正則溶体近似の多元系への拡張、すなわち2元系の正則溶体近似基礎パラメータを用いて多元系溶融スラグのモル体積を推算できる方法を提案した。さらにそれらの温度係数の推算方法についても提案した。また2~5元系融体に対してその妥当性を確認した。

文 献

- 1) H. Gaye, L. D. Lucas, M. Olette and P. V. Riboud: Can. Metall. Q., **23** (1984), p.179
- 2) K. C. Mills and B. J. Keene: Int. Mater. Rev., **32** (1987), p.1
- 3) 早稲田嘉夫, 水渡英昭: 鉄と鋼, **62** (1976), p.1493
- 4) Y. Waseda and J. M. Toguri: Metall. Trans. B, **8B** (1977), p.563
- 5) R. Brückner: J. Non-Cryst. Solid., **5** (1970), p.123
- 6) J. W. Tomlinson, M. S. R. Heynes and J. O' M. Bockris: Trans. Faraday Soc., **54** (1958), p.1822
- 7) J. O' M. Bockris, J.M. Tomlinson and J. L. White: Trans. Faraday Soc., **52** (1956), p.299
- 8) E. F. Riebling: J. Chem. Phys., **44** (1966), p.2857
- 9) P. Kozakevitch: Rev. Metall. (Paris), **57** (1960), p.149
- 10) D. E. Day and G. E. Rindone: J. Am. Ceram. Soc., **45** (1962), p.489
- 11) 溝口数一, 岡本一徳, 杉之原幸夫: 日本金属学会誌, **46** (1982), p.1055
- 12) 溝口数一, 前村浩一郎, 山根政博, 杉之原幸夫: 日本金属学会誌, **51** (1987), p.201
- 13) 毛利尚彦, 森川日出貴, 岩井津一, 田賀井秀夫: 窯業協会誌, **78** (1970), p.396
- 14) 作花清夫: 窯業協会誌, **85** (1977), p.168
- 15) E. D. Lacy: J. Am. Ceram. Soc., **51** (1968), p.150
- 16) V. D. Smoljarenko, A. M. Jakusev and F. P. Edneral: Izv. VUZ Chern. Metall., (1965) 1, p.55
- 17) P. P. Evseev and A. F. Filipov: Izv. VUZ Chern. Metall., (1967) 3, p.55
- 18) 荻野和巳, 原 茂太: 鉄と鋼, **63** (1977), p.2141
- 19) H. Winterhager, L. Greiner and R. Kammel: Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1630. (1966)
- 20) H. Suito and D. R. Gaskell: Metall. Trans. B, **7B** (1976), p.559
- 21) 原 茂太, 荻野和巳: 鉄と鋼, **75** (1989), p.439
- 22) 荻野和巳, 原 茂太: 鉄と鋼, **64** (1978), p.523
- 23) P. P. Evseev: Avtom. Svarka., (1967) 11, p.42
- 24) V. A. Voronov and B. M. Nikitin: Izv. Akad. Nauk. SSSR. Met., (1974) 4, p.109
- 25) A. Mitchell and S. Joshi: Metall. Trans., **3** (1972), p.2306
- 26) H. Winterhager, R. Kammel and A. Gad: Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2115. (1970)
- 27) S. B. Yakobashvili, A. I. Tabidze and O. A. Nebieridze: Svarocnoe Prot. v. Metall., (1974) 1, p.104
- 28) A. A. Gainullin, N. V. Malikov and V. E. Roshzhin: Izv. VUZ Chern. Metall., (1985) 2, p.4
- 29) 中島敬治: 鉄と鋼, **80** (1994), p.599
- 30) R. D. Shannon and C. T. Prewitt: Acta Crystallogr. Sect. A, **A32** (1976), p.751
- 31) B. E. Warren and G. Pincus: J. Am. Ceram. Soc., **23** (1940), p.301
- 32) E. M. Levin and S. Block: J. Am. Ceram. Soc., **40** (1957), p.95
- 33) S. Block and L. M. Levin: J. Am. Ceram. Soc., **40** (1957), p.113
- 34) V. D. Smoljarenko, A. M. Jakusev and F. P. Edneral: Izv. VUZ Chern. Metall., (1965) 6, p.72
- 35) A. D. Kirshenbaum and J. A. Chahill: J. Inorg. Nucl. Chem., **14** (1960), p.238