

溶融シリケートおよびアルミノシリケートスラグの構造

佐々木 康*・石井 邦宜*

Structures of Molten Silicate and Aluminosilicate Slags

Yasushi SASAKI and Kuniyoshi ISHII

Synopsis : Molten silicate and aluminosilicate slag structures have been reviewed based on the recent experimental results measured by such as Raman spectroscopy, high temperature NMR, high temperature X ray analysis. The structures of these melts discussed in this review may be summarized as follows:

The anionic structure of alkali and alkaline earth oxide-silica binary melts can be considered a mixture of a small number of coexisting anionic units. In terms of stoichiometric expression, these units are described as SiO_4^{4-} , $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, SiO_3^{2-} , $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ and SiO_2 units. High temperature NMR studies have made it clear that the structures of anionic units are not lasting, but exchange their structures each other very rapidly at high temperature.

The structure of aluminosilicate melts is consistent with tetrahedrally coordinated Al^{3+} provided that there is a sufficient supply of metal cations for electrical charge-balance. Electrical charge-balanced alkali aluminosilicate melts consist of three-dimensionally interconnected 6-membered rings of Si and Al tetrahedral units that mix randomly. Electrical charge-balanced alkaline earth aluminosilicate melts probably consist of mixtures of three-dimensionally interconnected rings with no Al^{3+} (six-membered SiO_2 -ring), rings with $\text{Al}/\text{Si}=1$ (four-membered $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8^{2-}$ rings) and rings with no Si^{4+} (six-membered AlO_2^{2-} ring).

In most Fe bearing silicate melts, ferrous iron is a network modifier (octahedral coordination) while ferric iron works both as a network former (tetrahedral coordination) and as a modifier depended on the slag compositions. Melts along the Na_2SiO_3 - $\text{NaFeSi}_2\text{O}_3$ (acmite) joins become progressively more polymerized as Fe^{3+} content of the system increases and the end component of acmite melts has a three dimensional network structure.

Key words : molten slag; silicate; aluminosilicate; liquid structure; network structure; complex anions.

1. はじめに

高温において、シリカやアルミナに金属酸化物を加えると、これらの3次元ネットワークが壊され、いわゆる非架橋酸素や自由酸素が形成される。溶融スラグの物理的・化学的諸特性はこの非架橋酸素などの分布構成に強く依存する¹⁻⁵⁾。よって、スラグの各特性を根本から理解するには、この非架橋酸素などの分布や構成、言い換えれば、溶融スラグの構造を知る必要がある。つまり、溶融スラグ構造を研究することは、構造そのものを理解するだけでなく、スラグの各特性を体系的に構造から理解するためにも重要である。

溶融スラグの各特性に関しては鉄鋼プロセス、ガラス工学および地球科学の領域において、多くの研究がなされ、構造についてもこれまでに優れた論文や解説が報告されてきた。しかし、これまでの溶融スラグの構造についての研究はその構造を直接測定する技術が十分には発達していなかったために、基本的には活量や混合エンタルピーなどの熱力学的な特性や粘性などの物性値の変化に基づいたも

の^{2,5)}が多く、溶融構造を直接反映する測定結果に基づいた議論はあまり行われて来なかった。しかし、近年、高温におけるRaman分光^{2,6-11)}、赤外(IR)分光¹²⁻¹⁴⁾、NMR^{3,15-18)}、X線回折¹⁹⁻²²⁾、およびFe含有スラグに対してはMössbauer測定²³⁻²⁶⁾などによる各種測定技術および計算機の飛躍的な能力の向上によるそれらの測定結果の解析能力も著しく発達し、スラグ構造の詳細な検討が可能になってきた。

本レビューにおいては、これらの実験結果、特に分光学的に得られた結果に基づく溶融スラグの構造を中心に解説する。また鉄鋼プロセスにおけるスラグは基本的にシリカまたはアルミナの network former をベースとしているため、これらのスラグ構造の研究を主体とし、さらにそれらに酸化鉄が含まれたスラグの構造についても述べた。

2. 金属酸化物-シリカ2元系スラグ

2.1 シリケートの基本構造

アルカリ金属イオン (M^+) やアルカリ土類金属イオン (M^{2+}) を含むシリケート系スラグは Na_2O - SiO_2 系を主体と

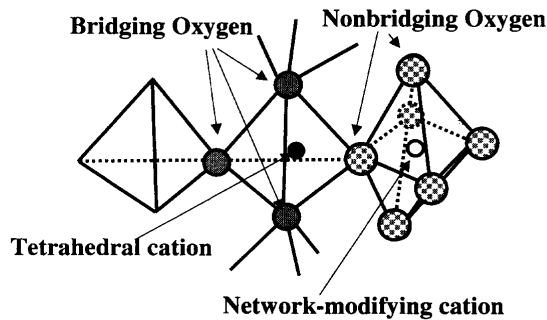


Fig. 1. Schematic representation of network of tetrahedra formed by Si etc. and oxygens.

するガラス、および CaO-SiO₂ 系を主体とする高炉スラグとして工業的にも大変重要なため、これまで広く研究され、その基本的な構造についてはよく理解されている。つまり、M⁺やM²⁺を含む溶融シリケートスラグはSi四面体(SiO₄⁴⁻)を単位ユニットとしてこれらが様々な大きさや形状で接続したシリケートの錯イオンと金属イオンが混在した構造となっていると考えられている^{2,5,27})。Fig. 1にこのSi四面体がつながっている概念図を示した。隣り合う2個のSi四面体を結合している酸素が架橋酸素で、1個のSi四面体を結合している酸素を非架橋酸素(Non Bridging Oxygen: 略してNBO)と呼ぶ。またO²⁻のようにSi四面体と結合していない酸素のことを自由酸素と呼ぶ。非架橋酸素はこのままでは-1価の電荷を帯びるので、非架橋酸素の周囲には陽イオンが存在し電気的中性が保持されている。通常、network modifierの陽イオンにはFig. 1に示したように酸素が5~6個程度配位されている。スラグ組成と架橋酸素数には以下に示す関係が成立している。Si四面体1個あたりの架橋酸素数をY、非架橋酸素数をXとすると

$$Y = 8 - 2R \dots\dots\dots (1)$$

$$X = 4 - Y \dots\dots\dots (2)$$

ここで $R = n_O/n_{Si}$ 、 n_O はスラグ組成を分子式で表した時の酸素原子の数、 n_{Si} はSi原子の数である。よってスラグの組成が分かればそのスラグの平均NBOは上式から簡単に求めることができる。

2.2 Raman 分光法による構造解析

金属酸化物-シリカ2元系スラグの構造の検討は赤外(IR)¹²⁻¹⁴)やRaman分光²⁸⁻³⁷)などの分光学的測定、NMR^{3,38-41})、および高温X線回折^{19,20,42-47})などにより行われてきた。特にRaman分光はシリケート錯イオンを構成しているSi四面体におけるSi-O間の対称伸縮振動を直接測定できるために⁴⁸)、溶融スラグ中に存在しているシリケート錯イオンの構造、つまり溶融スラグの長距離構造(SiO₄四面体のつながり方の情報など)の評価に最も有効な手段として広く用いられてきた。

スラグのRaman測定は、主に急冷によりガラス化した

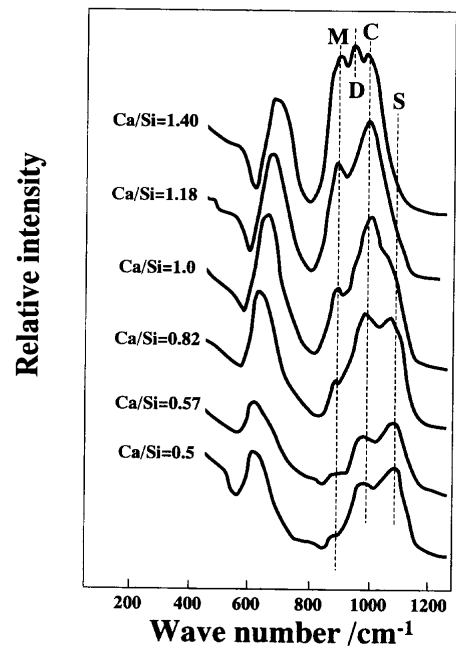


Fig. 2. Raman spectra of glasses along the CaO-SiO₂ joins. Characteristic high frequency peaks associated with Q³, Q², Q¹ and Q⁰ species are labeled as S, C, D and M (modified from Mysen *et al.*⁵¹).

試料について行われている。Na₂O-SiO₂系などの低融点の系においては溶融状態での直接Raman測定^{49,50})もなされており、そのスペクトルは、スペクトルの分解能の範囲内では急冷(数百度°C/秒以上)によりガラス化した試料のスペクトルとほとんど変わらない結果が得られている。またWasedaらもX線回折によりLi₂O-SiO₂、Na₂O-SiO₂、K₂O-SiO₂系のガラスおよび融体の構造を調べ¹⁹)、短距離範囲では両者に平均距離、配位数ともに有意の差異は観察されないと報告している。ただし、このことは急冷ガラスと溶融体の構造が完全に同じであることを意味するわけではなく、ガラス転移点での発熱などから両者の構造には各原子配置の不規則度に、若干の差異があると思われる³)。しかし、このわずかな差異を議論する特殊な場合をのぞき、両者の構造はほぼ同じと考えて大きな問題はない。よって本総説では、急冷ガラス構造と融体構造は同じとして取り扱うことにする。

シリケート系のRaman分光測定は膨大な数の報告がなされているが、一例としてFig. 2にCaO/SiO₂比を0.5から1.4まで変化させたCaO-SiO₂系の急冷ガラスにおけるRaman分光スペクトルの測定結果を示した^{29,51})。組成の変化にともない、各バンドの相対的強度は変化しているが約850, 900, 950, 1100 cm⁻¹の4つのバンド(Fig. 2ではそれぞれM, D, C, Sで示した)と約600~650 cm⁻¹付近に強いバンドが観察される。さらに他のアルカリ土類金属酸化物やアルカリ金属酸化物のシリケート2元系、Na₂O-SiO₂、K₂O-SiO₂、BaO-SiO₂、(Ca, Mg)O-SiO₂の各系²⁸⁻³¹)においても、CaO-SiO₂系スラグで観察されたM, D, C, Sとほぼ同じ4つ

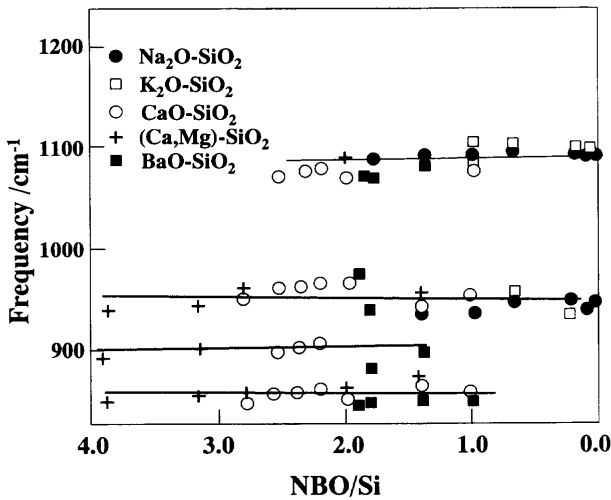


Fig. 3. Frequency of Si-O⁻ stretch band from Raman spectra in metal oxide-silica systems as a function of bulk melt NBO/Si (Modified from Mysen *et al.*³⁰⁾).

のバンドが観察されている。Fig. 3 にこれらの 4 系において観察された 4 つのバンドの振動数を組成 (Fig. 3 では対応する NBO/Si の値で組成を表している) の関数として示した。Fig. 3 から明らかなように 4 つのバンドの振動数は系が変わってもほとんど変化しない。さらに各系において SiO₂ 濃度が増加するにつれ、個々の振動数が若干大きくなる傾向が見られるが、組成が変わってもあまり大きくは変化していない。このことは陽イオンの種類やその濃度が異なってもシリケート融体に存在する錯イオンの種類は変化せず、それらの分布に影響を及ぼすだけであることを示している。IR 分光測定においても、シリケート組成に対応して固有の吸収バンドが観察されるが、Raman の場合と異なり、組成が変わると対応するバンドがかなり変化する。また IR によるバンドは主に非対称振動に対応するため⁴⁸⁾、その構造との対応の定量的解析が容易ではなく、最近 IR による溶融シリケートの研究はあまり見られなくなった。ただし、溶融スラグ中に溶解している H₂O や CO₂ の状態の解析には最適な研究手段として広く用いられている。

前述した Raman 分光測定で得られたシリケートの 5 つのバンドに関して、これまでに多くの研究^{2,28,32,35,48,52)} がなされ、理論的な計算や各種組成の結晶シリケートの Raman スペクトルとの対比、特定の組成で顕著になるバンドなどとの対応により、現在では 5 つのバンドの帰属⁵²⁾ が明確になっている。600 cm⁻¹ のバンドは Si 四面体間の振動つまり Si-O-Si の変形振動と O-Si-O 間の曲げ振動が合成されたものとされ、850, 900, 950, 1100 cm⁻¹ のバンドはそれぞれ NBO/Si (シリケート錯イオンを形成する Si 1 個あたりの平均非架橋酸素の数) が 4, 3, 2, 1 となる錯イオンの Si と非架橋酸素 O⁻ との対称伸縮振動に帰属するとされている^{2,28,32,35,48,52)}。また NBO/Si=0 に対する構造は SiO₄ 四面体

が 3 次元的に結合したもので、具体的には溶融 SiO₂ で見られる 3 次元 network に対応している^{2,53)}。Fig. 2 ではその強度が弱くかつ他のバンドと重なっているため明確には観察できないが、溶融 SiO₂ での Si と架橋酸素間の Si-O⁰ 振動に対応する Raman スペクトルは詳しく研究され^{2,53,54)}、その各バンドの帰属はほぼ明らかになっている。NBO/Si が 1 から 4 までのこれらの錯イオンの各ユニットは、分子式的な表現ではそれぞれ SiO₄⁴⁻、Si₂O₇⁶⁻、SiO₃²⁻、Si₂O₅²⁻ と表すことができ、それぞれ慣用的に monomer, dimmer, chain, sheet ユニットと呼ばれている¹⁻⁵⁾。

しかし、SiO₃²⁻ と Si₂O₅²⁻ の実際の分子構造についてはまだ完全には確定しておらず、chain 状や sheet 状のような構造だけでなく、Si 四面体がリング状に結合した多員環構造⁵⁵⁾ となっている可能性も十分考えられる²⁾。シリケート系の Raman や IR 分光においては、まだ帰属が明確になっていない弱いバンドもあり、これらのバンドの帰属を解明することや X 線測定結果などを加味して、はじめてその詳細な融体構造が明らかになると思われる。

これまで一般的には、Masson モデル⁵⁶⁾ など想定されていたように、溶融シリケート中には、SiO₄⁴⁻ の monomer から始まって、dimmer, trimmer...、SiO₂ の 3 次元 network 構造に至るまで、異なる分子量を持つ多種多様の錯イオン多量体が混在していると想定されてきた。しかし、もしそうであれば、分光学的にそれらの錯イオンに対応する多くのバンドが観察されるはずである。例えば、dimmer と chain ユニットの間に分子量が異なる錯イオンがある程度存在していれば、900 cm⁻¹ から 950 cm⁻¹ にかけて、別のバンドが観察されるはずである。しかし、Fig. 2, Fig. 3 で示されているように、現実には Si-O 間の伸縮振動としては 4 つの顕著なバンドしか観察されない。このことは、非常に驚くべきことであるが、分光学的には溶融シリケート中には前述した 4 つの錯イオン以外の錯イオンは無視できる量しか存在していないことを示している。つまり溶融シリケートは分子量が異なる多数の錯イオンからなるのではなく、主に 4 種類の錯イオン種と 3 次元 network から構成されていることを示している²⁾。

2.3 NMR 法による構造解析

溶融シリケート中の錯イオンの分布や配位数を検討するもう一つの有力な方法に核磁共鳴法 (NMR) がある^{3,15-18,57)}。特に高分解能の MAS (Magic-Angle Spinning) NMR^{3,57)} の開発により、固体や高温での測定が可能となったため、それによるスラグ構造の研究が数多くなされるようになった。一例として、Si²⁹ を含む Na₂O-SiO₂ 系スラグにおいて Na₂O 量を変化させて測定した NMR の結果⁵⁸⁾ を Fig. 4 に示した。組成の変化に対応して明確に区別できるピークが観察される。NMR では、NBO/Si がそれぞれ 4, 3, 2, 1, 0 に対応する構造は慣用的にそれぞれ Q⁰, Q¹, Q², Q³, Q⁴ で表している。これまでの多くのシリケート系の NMR の測定結果は

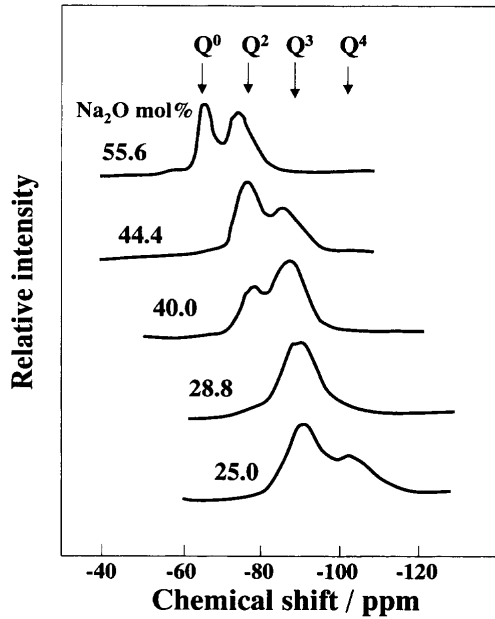


Fig. 4. ^{29}Si MAS NMR spectra of $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ system with compositions as indicated⁵⁸⁾.

含まれる陽イオンにより若干の差はあるものの、化学シフトの値として約 -62 , -72 , -85 , -92 , -106 ppm 付近にピークが観察され^{3,39,41,58,59)}、これらの5つの値と orthosilicate, pyrosilicate, metasilicate, disilicate および SiO_2 の結晶における値との比較から、これらはそれぞれが Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 の錯イオン構造に対応していることが明らかにされた。つまり Raman 測定の結果と同様に、NMR 測定によっても、熔融シリケートは基本的に4種の錯イオンと3次元 network から構成されていることが明らかになっている。

このことは天然に産出する各種珪酸塩鉱物結晶においても観察される。つまり珪酸塩鉱物の Si 四面体骨格構造のほとんどは NBO/Si が 4, 3, 2, 1, 0 に対応した構造であり、それぞれ、ネソ珪酸塩、ソロ珪酸塩、サイクロ珪酸塩、イノ珪酸塩、フィロ珪酸塩、テクト珪酸塩として分類されている⁶⁰⁾。NBO/Si が中間的な値を持つものは、緑柱石 ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) の NBO/Si=0.5 などが例外的に見られるが、他にはほとんど存在していない。

熔融シリケートを構成しているこれらの4つの錯イオン種は、温度やその組成により変化するが、その存在分布は network modifier として働いている金属イオンのイオンポテンシャル (原子価/イオン半径の2乗) によって系統的に変化することが知られている²⁾。Raman や IR などの振動分光的測定ではこれら構成イオン種やその長距離構造の情報を得ることができるが、陽イオンの酸素配位やシリケート錯イオンとの相対的位置などの詳しい短距離情報を得ることはできない。例えば、熔融シリケート中での Mg イオンへの酸素の配位は約5程度になっており、Caの6とは異なる²⁰⁾。つまり Mg^{2+} の周囲の酸素の配位は Ca^{2+} に比べて1個少なく、この配位数の差異は CaO-SiO_2 と、 MgO-SiO_2 系

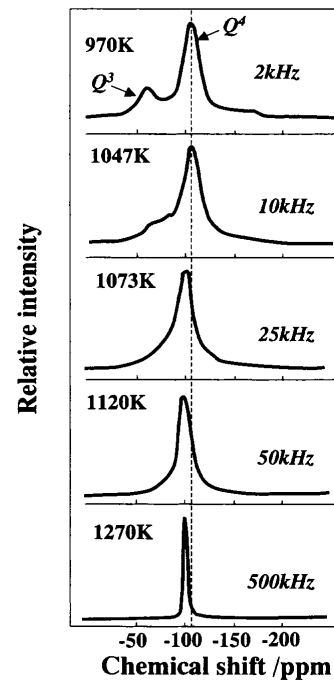


Fig. 5. Static ^{29}Si spectra of $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ glass and liquid (modified from Farana and Stebbins⁶⁶⁾).

の構造や諸特性に大きな影響を与えることが考えられる。よって、熔融シリケートの全体構造を考える場合、陽イオンの役割をイオンポテンシャルの強さだけでは評価できず、その陽イオンの配位や分布も考慮する必要がある。よって今後は NMR⁶¹⁾、X線回折や EXAFS (広範囲 X 線吸収端微細構造) 分光法⁶²⁾ などにより、これら短距離構造的な配位や陽イオンの位置分布などの詳細を検討することが重要になる。

2.4 動的構造

液体構造が固体の構造と大きく異なる点はその非周期性と時間変化にある。つまり熔融スラグの構造の検討において、その構造の時間変化つまり構造の動的変化の理解も重要であり、NMR によるスラグ融体構造の動的変化の研究が行われている。Farana らによる温度と測定周波数を変えた $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ の NMR 測定結果⁶¹⁾ を Fig. 5 に示した。970K 以下では Q^3 と Q^4 のピークは分離しており容易に区別できるが、温度の上昇とともに区別は困難になり、1270K 以上の液相になると1本の鋭い線となっている。Fig. 5 中に示した周波数は、位置交換モデルにより振動数を変えて NMR スペクトルを計算し、実測スペクトルとほぼ一致した時の値である。これらのことから、温度上昇により Q^3 , Q^4 の解離・会合の交換時間が 10kHz (1秒間に 10^4 回変化) 以上になると、NMR ピークとしては個々の錯イオンを分離して捉えられなくなり、その結果として、NMR ピークはそれらの平均化学シフト値を示すようになる。1270K では1秒間に50万回以上の解離・会合を行っていることを示している。しかし、これは液相で Q^3 , Q^4 が存在していな

いと言う意味ではない。熔融スラグの高温 Raman スペクトルでは明確に Q^n が測定されており、これらの錯イオンは分子振動に対応する程度の短い時間では安定に存在していることを示している。つまり融体シリケート中の各錯イオンは静的に安定した構造を保持しているわけではなく、平均としての分布は一定であるが、構造自体は動的に刻々変化していることを示している^{3,5,49,57,63}。

また Si イオンは大気圧下では 4 配位、高圧下では 6 配位をとることは知られていたが¹⁾、近年 NMR 測定により 5 配位の SiO_5 の存在も確認された^{64,65}。さらにこの SiO_5 の存在に基づいて熔融シリケートの流動変形モデル^{66,67} が提案されている。今後、スラグの諸特性、特に粘性や拡散などの動的特性を評価するには、熔融スラグの動的構造の理解が不可欠でこの領域の研究の発展が望まれる。

3. アルミノシリケートスラグの構造

3.1 陽イオンによる電荷補償

鉄鋼プロセスにおけるスラグにおいてアルミナはシリカとならぶ重要な構成鉱物であり、大きな役割を果たしている。そのため、アルミナが各スラグの化学的・物理的特性に及ぼす影響についても多くの研究がなされてきた。しかし、アルミノシリケートスラグの構造はシリケートスラグに比べて複雑であり、また融点も一般的に高く測定が難しくなるため、その構造については、その重要性にもかかわらず、冶金学の領域ではあまり研究がなされておらず、その成果の多くは地球科学の領域において得られたものである^{1,2)}。

一般的に Al^{3+} イオンは Si^{4+} と同様に四面体 (AlO_4) を形成し network former として働くことが知られている。しかし SiO_4 四面体がマイナス 4 価の電荷を持つのにに対し、 AlO_4 四面体はマイナス 5 価の電荷を持つことになり、このままでは電気的中性を満たすことができない。よって、電荷中性が保たれている熔融シリケート中に電気的中性を乱すことなく、4 面体配位の Al^{3+} イオンを組み込むには、(3) 式で示すように、電気的中性を補償するため例えば、アルカリ金属またはアルカリ土類金属などの陽イオン M^{n+} の Al^{3+} 四面体近傍への配位が必要となる²⁾。後で述べる Fe^{3+} についても同様のことが言える。

$$Si^{4+} = Al^{3+} + M^{n+}/n \dots\dots\dots (3)$$

このことは NMR による $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラスの測定において Al^{3+} には必ず Na^+ がともなわれていることが実験的にも確認されている⁶⁸⁾。この Al 四面体近傍への陽イオンの配位が、アルミナ含有スラグの構造がシリケートスラグに比べて複雑になる理由の一つである。つまり Al^{3+} イオンが network former として働くには、電荷補償のための金属陽イオンが Al^{3+} イオンの存在量以上なければいけ

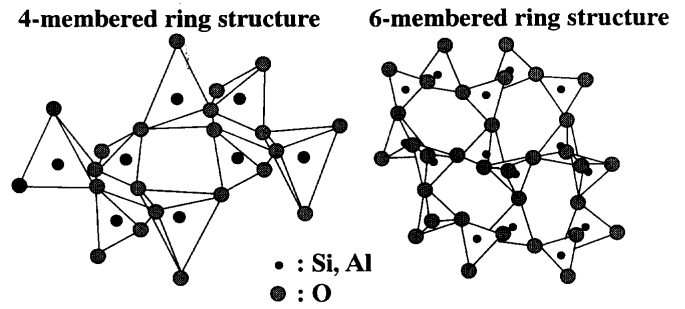


Fig. 6. Schematic drawings of the three-dimensionally interconnected 6 membered and 4 membered rings.

ない。このことは、アルミノシリケート融体の構造および、その反映である物理的・化学的諸特性は電荷を補償する陽イオンの大きな影響を受けることを意味する。例えば anorthite 組成 ($CaAl_2Si_2O_8$) と nepheline 組成 ($NaAlSi_3O_8$) の融体はともに十分 polymerization が進行しており、かつ同じ $Al/(Al+Si)$ の値を持つが、anorthite 組成融体の粘性は nepheline 組成融体よりかなり小さいことが知られている^{69,70)}。

スラグ中で金属陽イオンが Al^{3+} イオンの電荷を補償する働きをしている場合、この陽イオンには network modifier としての作用はない。逆に Al^{3+} が M^{n+} より過剰に存在している場合、電荷バランスがとれていない Al^{3+} イオンは network modifier として働く可能性がある。このことが、一般的にアルミナが両性的な特性を持つと言われている理由である。このようにアルミノシリケートスラグの構造は電荷バランスをとる陽イオンと Al^{3+} イオンの相対的な量比、 $(M^{n+}/n)/Al^{3+}$ の大きな影響を受けるため、その構造は、 $(M^{n+}/n)/Al^{3+}=1$ の場合、 $(M^{n+}/n)/Al^{3+}>1$ の陽イオンが過剰な場合、 $(M^{n+}/n)/Al^{3+}<1$ のアルミナが過剰な場合の3つに分けて検討する必要がある。

3.2 $(M^{n+}/n)/Al^{3+}=1$ の場合

(a) X線回折法による構造解析

albite ($NaAlSi_3O_8$) などのアルミナとシリカを含む鉱物である長石類の結晶は $(M^{n+}/n)/Al^{3+}=1$ の場合に対応している^{2,60)}。またこれらの鉱物は、Si および Al 四面体を構成要素とした 3次元 network 構造をとることがよく知られている^{2,52)}。3次元 network 構造には、tridymite に見られる 6 員環を基本構造とするものと、カリ長石などの結晶に見られる 4 員環を基本構造とするものがあるが、両者の構造をそれぞれ Fig. 6 に示した⁷¹⁾。

Taylor らは各 T 四面体 (T は四面体を構成する Si あるいは Al を意味する) が 4 員環状に結合した 3 次元 network 構造を持つ各種長石類の結晶 (albite, sanidine ($KAlSi_3O_8$), anorthite), およびそれと同じ組成を持つ急冷ガラスの構造を X線回折により検討した⁷²⁾。その結果、albite, sanidine 組成のガラスの RDF (Radial distribution function) は動径距離が短い場合は結晶とほぼ同じであった (Si や Al が四面

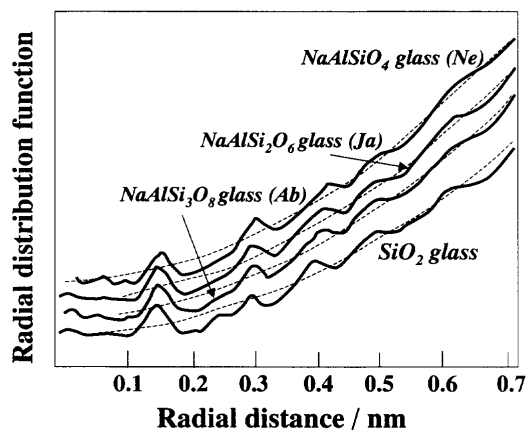


Fig. 7. Comparison of X-ray radial distribution functions for silica, albite, jadeite, nepheline-composition glasses. The dashed line represents a homogeneous distribution of electron density (modified from Taylor and Brown⁷³).

体を形成していることを示す)が、中距離以上では結晶とは大きく異なっており、むしろT四面体が6員環状に結合した構造を持つ擬 tridymite (結晶 tridymite 構造に人為的にわずかな乱れを導入した融体 SiO₂ モデル^{72,73}) の RDF によく似ていた。anorthite 結晶とその組成のガラスでの RDF は中距離範囲までよい一致を示した。また albite 組成のガラスにおいては6員環構造の特徴である約 5.1 Å での RDF の極大値が見られ、4員環構造では約 4.6 Å で極大になるところがむしろ極小となっていた。一方 anorthite ガラスにおいては RDF が約 4.6 Å で極大になっていた。Taylor らはさらに jadeite (NaAlSi₂O₆) と nephelinite (NaAlSiO₄) 組成のガラスの RDF も測定したが、それらも中距離以上においても、ほぼ擬 tridymite と同じ RDF を示した⁷³。Fig. 7 に albite, jadeite, nephelinite 組成のガラスおよび石英組成のガラスの X 線動径分布曲線を示した。若干の差異はあるが、互いによく似ていることが分かる。

急冷ガラスと融体はほぼ同じ構造をもつと見なせるので、これらの結果から、1 価の Na を含む albite, jadeite, nephelinite および K を含む sanidine などのアルカリ長石組成融体は T 四面体の 6 員環、2 価の Ca を含むアルカリ土類金属長石組成の融体は T 四面体の 4 員環を基本単位とする 3 次元 network を構成していると思われる。長石組成ガラスが 3 次元 network を主体とする構造を持つことは NMR 測定による Q⁰ の存在からも明らかにされている^{38,39,74}。また、構造の測定だけでなく、各長石結晶とその融体との密度変化⁶²、つまり anorthite ではその差異は小さいが、albite や sanidine ではかなり大きいことから両系の構造が異なることが裏付けられる。両系の構造は異なるが、Al イオンが 3 次元 network 構造を形成する強い傾向を持つことは共通している。

Table 1 に albite, sanidine, anorthite および石英の溶融エンタルピー (ΔH_f) とエントロピー (ΔS_f) を示した⁷⁵。石英は

Table 1. Enthalpy and entropy of fusion of tectosilicate minerals⁷⁵.

Compound	Enthalpy of Fusion (kJ/mol)	Entropy of fusion (J/mol K)
SiO ₂ (quartz)	9.4 ± 1.0	5.53 ± 0.56
SiO ₂ (cristbalite)	8.92 ± 1.0	4.5 ± 0.5
KAlSi ₃ O ₈ (sanidine)	57.7 ± 4.2	39.2 ± 2.8
NaAlSi ₃ O ₈ (albite)	62.8 ± 2.1	45.7 ± 2.8
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (anorthite)	135.6 ± 8.8	74.1 ± 4.8

それらの値が非常に小さく融体と結晶の構造がほとんど変わらないことを示しているが、albite や sanidine ではかなり大きな値を持つため、結晶と融体では大きな構造再配列が生じていることを示し、RDF で得られた 4 員環から 6 員環構造へ変化する結果に対応している。しかし、anorthite は結晶も融体も 4 員環をベースとしているのにもかかわらず大きな ΔH_f と ΔS_f を持っている。これは anorthite においても構造再配列が生じていることを示しているが、それについては次節で検討する。また、MgAl₂O₄-SiO₂ 系については ²⁷Al による MAS NMR 測定により、5 および 6 配位のアルミナの存在が報告されており⁷⁶、Mg を含むアルミノシリケートはこれまで述べた長石組成のガラスとは若干異なった構造を持つと思われる。前述したように MgO-SiO₂ 系において Mg イオンは 5 配位をとるなど、スラグ融体において Mg イオンはかなり特異な挙動を示し、今後その構造に及ぼす役割について詳しく研究する必要がある。

(b) Raman 分光法により構造解析

Raman 分光によるアルミノシリケートの構造の研究も数多く行われている^{6,77-79}。しかし、シリケート系に比べると、その Raman スペクトルの組成による変化についてはまだ十分には理解されていない。それは Al が Si-O の伸縮、変角振動に摂動を与えるため、バンド巾が広くなり、各バンドが重なって一体化し、それぞれバンドの変化が明瞭でなくなることに主な原因がある。Fig. 8 に albite, jadeite, nephelinite 組成の急冷ガラスを含む NaAlO₂-SiO₂ 系⁷⁷ および Fig. 9 に CaAl₂O₄-SiO₂ 系^{6,77} 急冷ガラスの Raman 測定の結果を示した。両系におけるスペクトルは組成によりバンド位置に若干の移動が見られるが、定性的にはほぼ同じで両者間で明確に異なるバンドは見られない。つまり X 線回折では区別できた 4 員環と 6 員環構造の差異は Raman スペクトルには反映されていない。

CaO-Al₂O₃ 系ガラスの Raman 分光において Al-O の顕著なバンドは 700 cm⁻¹ 以下でしか観察されない⁸⁰、Fig. 8 や Fig. 9 において見られる 850~1200 cm⁻¹ の範囲のバンドは、2 元系シリケートで見られた Si 四面体を基本とする Q² や Q³ の錯イオンの伸縮振動に起因していると考えてよい。高波数領域のバンドが広がり、かつ融合しているのは Al が各錯イオンの伸縮振動や変角振動に摂動を与える

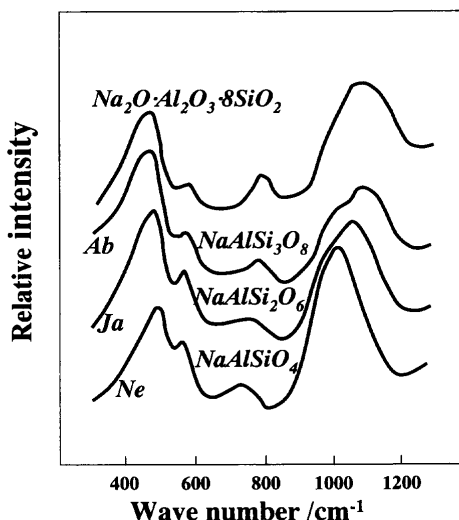


Fig. 8. Raman spectra for glasses along the $\text{NaAlO}_2\text{-SiO}_2$ joins (modified from Seifert *et al.*⁷⁷⁾).

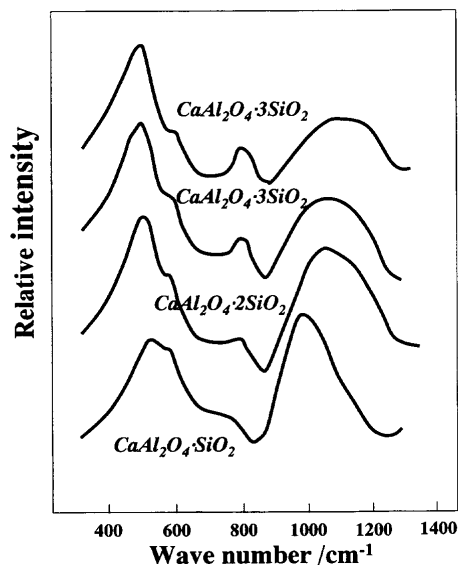


Fig. 9. Raman spectra for glasses along the $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ joins (modified from Seifert *et al.*⁷⁷⁾).

ためである。このように、各種長石結晶では3次元 network を主体としていた構造が、熔融にともない、3次元 network だけでなく2元系シリケートで見られた Q^2 や Q^3 に対応する錯イオンも存在するようになることが、前述した albite や anorthite において大きな ΔH_f と ΔS_f (Table 1) を示す理由の一つと考えられる。

また、 $\text{NaAlO}_2\text{-SiO}_2$ 系における $(\text{Si, Al})\text{-O}^0$ (O^0 は架橋酸素) 間の振動数は $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ の増加により増加することが報告されている⁷⁷⁾。これは、これらの組成のガラスにおいて3次元 network を構成している Al 四面体と Si 四面体が互いにランダムに分布していることを示唆している。同じ結果が NMR による $\text{NaAlO}_2\text{-SiO}_2$ 系の化学シフトの測定からも得られている^{33,69)}。

一方 Seifert ら⁷⁷⁾ は $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ 系の Raman 測定にお

いては、 $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ が変化しても、個々の Raman バンドの振動数はほとんど変化しない結果を得た。このことから $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si})$ の量が増加しても、構成している各錯イオンの種類は変化せず、かつ融体の構成ユニットにおいて Si や Al 四面体はランダムな配置でなく規則的に配置しているとした。かれらはこの基本的な構成ユニットとして Al と Si 四面体が規則的に配置している $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8^{2-}$ の4員環リング (anorthite を構成している基本ユニット構造で Al と Si が規則配列している) と tridymite と同様の6員環構造からなる3次元 network の二つを考え、さらにアルミナが非常に多い組成の場合は6員環構造の $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$ も存在している。

この4員環リング $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8^{2-}$ の存在を NMR の結果から否定する研究者⁸¹⁾ もいるが、その根拠はあまり明確でなく、混合熱量⁸²⁾、密度⁶²⁾、粘性^{69,70)} の変化の結果なども考えると、アルカリ土類金属アルミナシリケートが Si 四面体を基本ユニットとする6員環と $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8^{2-}$ をベースとする4員環からなる3次元 network を形成している可能性の方が高いと思われる。また興味深いことに、アルカリとアルカリ土類金属アルミノシリケートスラグ融体で構成錯イオンユニットが異なることは、すでに Flood and Knapp⁸³⁾ が状態図の液相線の熱力学的な検討から、提案している。つまりアルカリ金属長石組成の融体は SiO_4 と AlO_4 の四面体がランダムに3次元的に結合した network 構造をとること、アルカリ土類金属長石は $4\text{AlO}_2\cdot 3\text{SiO}_2$ または $4\text{AlO}_2\cdot 2\text{SiO}_2$ の基本ユニットからなると述べている。

以上述べたように、アルミノシリケートスラグ融体構造では、融体に含まれている陽イオンがアルカリ金属イオンかアルカリ土類金属イオンであるかにより、構造が大きく異なる。これは定性的には Al が四面体を構成する時、電荷を補償するためのアルカリ金属イオンの配位は Al 四面体に対して1個で十分であるが、アルカリ土類金属イオンの場合は Al 四面体に1個に対しアルカリ土類金属イオン1個の配位では局所的に電荷が過剰となるため Al 四面体2個が必要となり、構造上、アルカリ土類金属イオンと T 四面体の相対的配置に制約ができるためと考えられているが、その構造化学的な詳細についてはまだ明らかになっていない。アルミノシリケートの構造において一般的に Al 四面体は原則として隣り合わないとする Lowenstein 則⁸⁴⁾ が知られているが、これも Al 四面体が必ず陽イオンの配位を必要とすることに理由があると考えられる。

3.3 (M^{n+}/n)/ $\text{Al}^{3+}>1$ の場合

アルミノシリケート系で電荷を補償する陽イオンが Al イオンより多くある場合は、スラグに含まれる Al イオンはすべて四面体を構成し、network former として働く。余った陽イオンは network modifier として働き、network を切断する。 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系、 $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系および $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系スラグの構造が Raman 測定⁸⁵⁻⁸⁷⁾ で、ま

た NMR により $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系と $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6$ 系の構造の研究がなされている^{81,89)}。これらの Raman および NMR 測定によると、Al は優先的に Q^4 ユニットに入る傾向を示し、これらの系においても Al が 3 次元構造をとりやすいことを示している。

Mysen⁸⁵⁾ らは $\text{NaAlO}_2\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 系および $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-CaSi}_2\text{O}_5$ 系において Al_2O_3 濃度を変化させた急冷ガラスの Raman 測定を行い、deconvolution により 800 cm^{-1} 以上の各バンドを分離し、その各振動数の組成依存性を求めた。その変化に基づき、Na 系では Al_2O_3 濃度が 10 mol% まではすべての Al^{3+} は 3 次元構造には入り、10~20 mol% の範囲では主に 3 次元構造と sheet に入るが、chain にはあまり入らず、その優先度は 3 次元構造 >sheet>chain の順であるとした。Ca 系では Al_2O_3 濃度が 10 mol% までは Al^{3+} は 3 次元構造と sheet に入り、それ以上では Na 系と同様の優先度に従って、すべての構造に入ると述べている。

3.4 (M^{n+}/n)/ $\text{Al}^{3+} < 1$ の場合

電荷を補償する陽イオンが Al イオンより少ない場合における、アルミノシリケート構造の詳細はまだ確定されていない。一般的には、電荷を補償された Al イオンは四面体を構成し、残りの Al イオンは 6 配位となり network modifier として働くと考えられてきた。この場合の Al^{3+} は 6 配位となる。しかし、Lacey は 2 個の Al 四面体と 1 個の Si 四面体、もしくは 2 個の Si 四面体と 1 個の Al 四面体が結合している tri-cluster 構造を提唱した⁸⁹⁾。この場合の Al^{3+} は 4 配位となる。 AlO_6 に起因する Al-O 間の振動は弱く Raman 測定からは明確な結論が出せず、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系での測定では tri-cluster 構造を支持する結果⁹⁰⁾ もそれに反する結果⁷⁾ も報告されている。NMR は配位決定に優れた特性を持つので、 ^{27}Al を用いた $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系での測定が行われた⁸¹⁾。しかし、ある組成では 6 配位に対応する 0 ppm の化学シフトが観察されたが、別の組成では観察されないなど、一般的な結論は出せなかった。このことから、現時点では Al^{3+} はその融体の組成に対応して tri-cluster 構造、あるいは network modifier として存在すると考えられている。

4. 酸化鉄含有スラグ融体の構造

鉄鋼プロセスにおいて生成するスラグには、量の多少は別として必ず酸化鉄が含まれている。これまで述べたシリケートやアルミのシリケートスラグとは大きく異なり、酸化鉄を含むスラグではその鉄イオンの価数が環境の酸素ポテンシャルの変化により 2 価と 3 価の間で変化する。鉄イオンの価数の変化により、鉄イオンの酸素の配位数も変化するため、錯イオンの分布に大きな影響を与え、結果としてスラグ全体の構造も大きく変化する。よって、酸化鉄を含むスラグの構造については、Fe イオンの配位などに関

する短距離構造とそれと錯イオンの分布などの長距離構造との関係を知ることも重要である。

酸化鉄含有スラグにおける Fe の redox に関する研究は、その熱力学的重要性と鉄鋼実操業での必要性から非常に多くの研究がなされ、その組成や酸素ポテンシャルの依存性については信頼できる結果が得られている⁹¹⁾。Fe イオンの配位に関しても、多くの研究が行われ、かなり理解が進んでいる。しかし、酸化鉄含有スラグの化学的・物理的特性を理解する上で重要な、構成錯イオン種の構造やその分布などの長距離構造についてはあまり研究が進んでいない。

これまでに Fe イオンを含む種々のガラスにおける Fe の配位数は光学的吸収法⁹²⁻⁹⁴⁾、Mössbauer 法⁹⁵⁻⁹⁹⁾ などにより検討され、そのほとんどの結果が Fe^{2+} は 6 配位であると報告している。Fe の配位について報告されている数多くの Mössbauer 法⁸⁷⁻⁹¹⁾ や Raman 分光^{85,99)} の結果を総合すると、一般的に酸化雰囲気での鉄シリケート融体において Fe^{3+} は 4 配位で network former として作用するが、還元性雰囲気での融体では 6 配位をとる。つまりこの条件下では Fe^{3+} イオンは network modifier として働く。また中間の酸素ポテンシャルでは 4 配位と 6 配位が混在するとされている^{2,99)}。しかし注意しなければならないのは、これらの測定に用いたガラス試料のほとんどがシリケートやアルミノシリケートにせいぜい数 mol% 前後の酸化鉄を含む組成、言い換えれば、鉄イオンの相互作用が無視できるような条件下で得られた結果である。酸化鉄濃度が低い場合、Fe イオンの配位の変化が全体の構造に及ぼす影響は少なく、鉄イオンのスラグ融体構造に及ぼす影響を正確に知るには、高濃度の酸化鉄を含むスラグでの検討が必要である。よって低濃度での実験結果を直ちに一般化することはできない。

例えば、 Fe^{2+} 濃度が非常に高い場合、かなり異なった結果が報告されている。 FeO-SiO_2 および $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$ 系スラグにおける Fe の配位について X 線回折を用いて Waseda ら^{100,101)} により検討された。両方の系において SiO_2 の量が増加するにつれ Fe-O 間の距離が減少したが、これは Fe が六面体配位から四面体配位へ変化したことに起因しているとした。特に Fayalite 組成においては Fe^{2+} は 4 配位であると結論している。 Fe^{2+} の配位については XAFS (X-ray adsorption fine structure) 分光¹⁰²⁻¹⁰⁴⁾ によっても研究されている。測定は Fe^{3+} が存在しない酸素ポテンシャル下で $\text{M}_2\text{FeSi}_3\text{O}_8$ ($M=\text{Li, Na, K, Ca}$) と Fe_2SiO_4 について行われた。これらの系においても Fe^{2+} は明確に FeO_4 四面体として存在していることが確認されている。また Mössbauer 測定においても Fe^{2+} はシリケート融体では 4 配位、ガラスでは 5 配位とする結果^{102,105)} も報告され、さらに Raman 分光による Fayalite 組成の急冷ガラスにおいても 4 配位を支持する結果¹⁰⁶⁾ が得られている。Brown ら⁴⁾ はこれまで

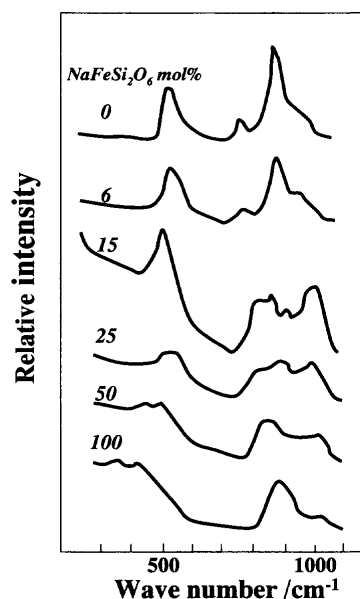


Fig. 10. Raman spectra of quenched melts along the $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ joins in the air (modified from Mysen *et al.*⁹⁹⁾).

の光学吸収によって得られた結果を詳しく検討し、結晶場のゆがみを考慮すると必ずしも 6 配位でない可能性があるとして述べている。よって、少なくとも Fayalite に近い組成、あるいは Fe^{2+} 濃度が高く互いの相互作用が無視できない組成の融体においては、 Fe^{2+} が FeO_4 四面体として存在している可能性は十分あると考えられる。

Fe^{3+} 濃度が比較的高い系における配位や構造の検討も行われている。Hirao ら¹⁰⁷⁾ は $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 系のガラス、および KFeSi_2O_6 , $\text{CsFeSi}_2\text{O}_6$, KFeSi_3O_8 , $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ の Mössbauer 測定を行い、それらの比較から $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ のガラスにおいて Fe^{3+} は 4 配位をとり、しかもそれらが 3次元 network 構造をとるとしている。

$\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2\text{-NaFeSi}_2\text{O}_6$ (acmite) 系における Raman 分光測定⁹⁹⁾ の結果を Fig.10 に示した。acmite 濃度の増大にともない、それまで $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$ には存在していなかった $900\sim 920\text{ cm}^{-1}$ との 450 cm^{-1} のバンドの強度増加が観察される。 450 cm^{-1} のバンドは石英のスペクトルとの比較から 3次元 network に対応していると考えられ、Mysen らは $900\sim 920\text{ cm}^{-1}$ のバンドを 3次元 network を構成する (Fe, Si)- O^0 間の反対称伸縮振動に対応するとした⁹⁹⁾。つまり acmite 組成の融体は Fe^{3+} 四面体が結合した 3次元 network 構造からなっている。Fig.10 において、acmite の 15% までの増加で、 Q^0 と Q^2 の強度が減って、 Q^3 の強度が増し、さらに acmite が増えると、 Q^3 が減り 900 cm^{-1} と 450 cm^{-1} のバンドが卓越してくる。つまり acmite の増加により系の polymerization が進行する。これは Fe^{3+} の増加に対応して Na^+ がそれに配位し、network modifier の働きをする Na^+ が減るためと考えられる^{87,99)}。

Fe^{3+} も Al^{3+} も電荷補償の陽イオンが十分あれば、スラ

グ中でともに 4 配位をとり、イオン半径もあまり違わないが、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系と $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系における粘度分布¹⁰⁸⁻¹¹²⁾ を見ると両系ではかなり異なっている。粘度の変化は融体構造を反映していると考えられるので、粘度分布の差異は融体スラグ構造に及ぼす Fe^{3+} と Al^{3+} の働きが異なることを示唆している。Mohri ら^{87,113)} $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系と $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系の急冷ガラスの構造を Raman 分光により検討した。 Fe^{3+} の増加は Q^2 と Q^3 のバンド強度に大きな変化を与え、融体構造が大きく変化することを示したが、 Al^{3+} の増加では Q^2 と Q^3 のバンド強度に顕著な変化は見られなかった。このことは Fe^{3+} と Al^{3+} のシリケート錯イオンとの相互作用がかなり異なることを示している。このように Fe^{3+} と Al^{3+} がスラグ融体の構造に及ぼす影響は大変複雑であり、まだ多くの不明な点が残されている。鉄鋼プロセスにおけるスラグには基本的に Fe^{3+} と Al^{3+} が含まれており、このスラグの構造を明確に理解するためには、両イオンが共存するスラグにおけるそれぞれの役割や相互作用を明らかにしていく必要がある。

5. 終わりに

本レビューでは X線や Raman などによる構造測定に基づいて検討した溶融シリケートやアルミネートスラグの構造を中心に述べた。これまでに報告された多くの構造モデルは各物性値特性や熱力学特性から、逆に構造を推定したモデルであり、これら諸特性と構造の対応が定性的ではあるが明確になっている。構造測定により推定された構造は、ある組成のみに固有のもの、あるいは全体の構造の一部しか反映していない可能性もある。よって、構造測定により想定した構造は、それに基づいた各物性値特性や熱力学特性の評価が可能となつて、はじめてその正当性が認定される。今後は推定された構造に基づいて、粘性や活量などの物性特性や熱力学的特性の整合性評価を行い、推定された構造をより正確なものとしていくことが必要である。

鉄鋼プロセスにおいて重要である Fe や F を含むスラグやフラックスの構造にはまだ多くの未解決の問題があり、さらに実際の多元系スラグの構造に至ってはほとんど研究がなされていないのが現状である。はじめに述べたようにスラグ構造はその化学的・物理的諸特性を理解・評価するために非常に重要であり、今後の研究の進展に期待したい。

文 献

- 1) P.F.McMillan and G.H.Wolf: Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts, ed. by J.F.Stebbins, P.F.McMillan and D.B.Digwell, Mineralogical Society of America, Washington, D. C., (1995), 247.
- 2) B.O.Mysen: Structure and Properties of Silicate Melts, Elsevier, New York, (1988), 27.
- 3) J.F.Stebbins: Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts, ed. by J.F.Stebbins, P.F.McMillan and D.B.Digwell, Mineralogical Society of America, Washington, D. C., (1995), 191.

- 4) G.E.Brown, Jr., F.Farges and G.Calas: Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts, ed. by J.F.Stebbins, P.F.McMillan and D.B.Digwell, Mineralogical Society of America, Washington, D. C. (1995), 317.
- 5) 横川敏雄: 高温融体の化学, アグネ技術センター, 東京, (1997), 125.
- 6) P.McMillan and B.Piriou: *J. Non-Cryst. Solids*, **53** (1982), 279.
- 7) B.Piriou and P.McMillan: *Am. Miner.*, **68** (1983), 426.
- 8) D.W.Matson, S.K.Sharma and J.A.Philipotts: *J. Non-Cryst. Solids*, **58** (1983), 323.
- 9) I.Daniel, Ph.Gillret, B.T.Poe and P.F.McMillan: *Phys. Chem. Miner.*, **22** (1995), 74.
- 10) P.F.McMillan, B.T.Poe, Ph.Gillet and B.Reynards: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58** (1994), 3653.
- 11) B.O.Mysen: *Earth Sci. Rev.*, **27** (1990), 281.
- 12) P.McMillan and A.M.Hofmeister: Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology, ed. by F.Hawthorne, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., (1988), 99.
- 13) F.Domine and B.Piriou: *J. Non-Cryst. Solids*, **57** (1983), 125.
- 14) D.M.Sanders, W.B.Person and L.L.Henchi: *Acta Spectroscopy*, **28** (1974), 247.
- 15) S.E.Sharamm, B.H.W.S.de Jong and V.E.Paziale: *J. Am. Ceram. Soc.*, **106** (1984), 4396.
- 16) R.J.Kirkpatrick: Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology, ed. by F.Hawthorne, Mineralogical Society of America, Washington, D.C., (1988), 341.
- 17) R.Dupree, D.Holland and D.S.Williams: *J. Non-Cryst. Solids*, **81** (1986), 185.
- 18) J.F.Stebbins: *J. Non-Cryst. Solids*, **106** (1988), 359.
- 19) Y.Waseda and J.M.Toguri: *Metall. Trans. B.*, **8B** (1977), 563.
- 20) Y.Waseda and J.M.Toguri: Dynamic Process of Material Transport and Transformation in the Earth's Interior, ed. by F.Marumo, Terra Scientific, Tokyo, (1990), 37.
- 21) A.Nukui, H.Tagai, H.Morikawa and S.Iwai: *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (1978), 174.
- 22) Y.Waseda and H.Suito: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **17** (1977), 82.
- 23) M.D.Dyar: *Am. Miner.*, **70** (1985), 304.
- 24) R.A.Levy, C.H.Lupus and P.A.Flinn: *Phys. Chem. Glasses*, **17** (1976), 94.
- 25) B.O.Mysen and D.Virgo: *Am. J. Sci.*, **278** (1978), 1307.
- 26) B.O.Mysen and D.Virgo: *Phys. Chem. Miner.*, **112** (1985), 191.
- 27) K.C.Mills: Slag Atlas, 2nd ed., ed. by VDEh, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (1995), 1.
- 28) S.A.Brawer and W.B.White: *J. Chem. Phys.*, **63** (1975), 2421.
- 29) S.A.Brawer and W.B.White: *J. Non-Cryst. Solids*, **23** (1977), 261.
- 30) B.O.Mysen, D.Virgo and F.A.Seifert: *Rev. Geophys.*, **20** (1982), 353.
- 31) T.Furukawa, K.E.Fox and W.B.White: *J. Chem. Phys.*, **15** (1981), 3226.
- 32) P.McMillan: *Am. Miner.*, **69** (1984), 645.
- 33) S.Kashio, Y.Iguchi, T.Goto, Y.Nishiyama and T.Fuwa: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **20** (1980), 251.
- 34) S.Kashio, Y.Iguchi, T.Fuwa, Y.Nishiyama and T.Goto: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 123.
- 35) D.W.Matson, S.K.Sharma and J.A.Philipotts: *J. Non-Cryst. Solids*, **58** (1983), 323.
- 36) B.O.Mysen and J.D.Franz: *Chem. Geol.*, **96** (1992), 321.
- 37) B.O.Mysen and J.D.Franz: *Am. Miner.*, **78** (1993), 699.
- 38) G.Engelhardt and D.Michel: High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites, John Wiley & Sons, New York, (1987), 485.
- 39) J.B.Murdoch, J.F.Stebbins and I.S.E.Caemechael: *Am. Miner.*, **70** (1985), 323.
- 40) J.F.Stebbins: *Nature*, **330** (1987), 465.
- 41) J.F.Stebbins and P.McMillan: *J. Non-Cryst. Solids*, **160** (1993), 116.
- 42) I.Yasui, Y.Akasaka and H.Inoue: *Phys. Chem. Glasses*, **24** (1983), 65.
- 43) I.Yasui, Y.Akasaka and H.Inoue: *J. Non-Cryst. Solids*, **177** (1994), 91.
- 44) M.Imaoka, H.Hasegawa and I.Yasui: *Phys. Chem. Glasses*, **24** (1983), 72.
- 45) C.D.Yin, M.Okuno, H.Morikawa and F.Marumo: *J. Non-Cryst. Solids*, **55** (1983), 131.
- 46) C.D.Yin, M.Okuno, H.Morikawa, F.Marumo and T.Yamanaka: *J. Non-Cryst. Solids*, **80** (1986), 167.
- 47) Y.Waseda, H.Suito and Y.Shiraishi: *J. Jpn. Inst. Met.*, **41** (1977), 1068.
- 48) K.Nakamoto: Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 5th ed., John Wiley & Sons, New York, (1997), 257.
- 49) J.R.Sweet and W.B.White: *Phys. Chem. Glasses*, **10** (1969) 246.
- 50) F.Seifert, B.O.Mysen and D.Virgo: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45** (1981), 1879.
- 51) B.O.Mysen, D.Virgo and C.M.Scaife: *Am. Miner.*, **65** (1980), 690.
- 52) P.McMillan: *Am. Miner.*, **69** (1984), 622.
- 53) F.Seifert, B.O.Mysen and D.Virgo: *Am. Miner.*, **67** (1982), 696.
- 54) S.K.Sharma, J.F.Mammone and M.F.Nicol: *Nature*, **292** (1981), 140.
- 55) J.O.M.Bockris, J.D.Mackenzie and J.A.Kitchener: *Trans. Faraday Soc.*, **51** (1955), 1734.
- 56) C.R.Masson: *J. Non-Cryst. Solids*, **1** (1977), 1.
- 57) H.Maekawa: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **7** (2002), 9.
- 58) H.Maekawa, T.Maekawa, K.Kawamura and T.Yokokawa: *J. Non-Cryst. Solids*, **127** (1991), 53.
- 59) J.F.Stebbins and I.Farnan: *Science*, **255** (1987), 586.
- 60) 谷口宏充: マグマ科学への招待, 裳華房, 東京, (2001), 20.
- 61) I.Farnan and J.F.Stebbins: *J. Am. Ceram. Soc.*, **112** (1990), 32.
- 62) G.E.Brown Jr., F.Farges and G.Calas: Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts, ed. by J.F.Stebbins, P.F.McMillan and D.B.Digwell, Mineralogical Society of America, Washington, D. C., (1995), 317.
- 63) J.F.Stebbins, J.B.Murdoch, E.Schneider, I.S.E.Carmichael and A.Pines: *Nature*, **314** (1985), 250.
- 64) J.F.Stebbins: *Nature*, **351** (1991), 638.
- 65) J.F.Stebbins and P.McMillan: *J. Non-Cryst. Solids*, **160** (1993), 116.
- 66) I.Farnan and J.F.Stebbins: *Science*, **265** (1994), 1206.
- 67) J.F.Stebbins and I.Farnan: *Science*, **245** (1989), 257.
- 68) H.Maekawa, T.Maekawa, K.Kawamura and T.Yokokawa: *J. Phys. Chem.*, **95** (1991), 6822.
- 69) E.F.Riebling: *J. Chem. Phys.*, **44** (1966), 2857.
- 70) M.Cukiermann and D.R.Uhlmann: *J. Geophys. Res.*, **78** (1973), 4920.
- 71) M.Okuno: *Chikyu*, **187** (1995), 13.
- 72) M.Taylor and G.E.Brown: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43** (1979), 61.
- 73) M.Taylor and G.E.Brown: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43** (1979), 1467.
- 74) C.I.Merzbacher, B.L.Sheriff, J.S.Hartman and W.B.White: *J. Non-Cryst. Solids*, **124** (1990), 194.
- 75) P.Richet: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48** (1984), 47.
- 76) P.F.MacMillan and R.J.Kirkpatrick: *Am. Miner.*, **77** (1992), 898.
- 77) F.Seifert, B.O.Mysen and D.Virgo: *Am. Miner.*, **67** (1982), 696.
- 78) D.W.Matson, S.Sharma and J.A.Philipotts: *Am. Miner.*, **71** (1986), 694.
- 79) B.H.W.S.DeJong, C.M.Schramm and V.E.Parziale: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47** (1983), 1223.
- 80) B. O. Mysen, D. Virgo and I. Kushiro: *Am. Miner.*, **66** (1981), 678.
- 81) G.Engelhardt, M.Nofz, K.Forkel, F.G.Wishmann, M.Magi A.Samson and E.Lippmaa: *Phys. Chem. Glasses*, **26** (1985), 157.
- 82) A.Navrotsky, Peradeau, P.McMillan and J.P.Coutoures: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46** (1982), 2039.
- 83) H.Flood and W.J.Knapp: *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (1968), 259.
- 84) W.Loewenstein: *Am. Miner.*, **39** (1954), 92.
- 85) B.O.Mysen, D.Virgo and I.Kushiro: *Am. Miner.*, **66** (1981), 678.
- 86) F.Domine and B.Piriou: *Am. Miner.*, **71** (1986), 38.
- 87) M.Mohri, Y.Sasaki and K.Ishii: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 410.
- 88) R.J.Kirkpatrick, R.Oestrike, C.A.Weiss, K.A.Smith and E.Oldfield: *Am. Miner.*, **71** (1986), 705.
- 89) E.D.Lacey: *Acta Crystallogr.*, **18** (1968), 141.
- 90) C.M.Jantzen, D.Schwahn, J.Schelten and H.Herman: *Phys. Chem. Glasses*, **22** (1981) 138.
- 91) S.Banya and M.Hino: Chemical Properties of Molten Slags, ed. by S.Banya and M.Hino, ISIJ, Tokyo, (1991), 207.
- 92) J.A.Boon and W.S.Fyfe: *Chem. Geol.*, **10** (1972), 287.
- 93) K.E.Fox, T.Furukawa and W.B.White: *Phys. Chem. Glasses*, **23**

- (1982), 169.
- 94) H.Keppler and D.C.Rubie: *Nature*, **364** (1993), 54.
- 95) M.D.Dyar: *Am. Miner.*, **70** (1985), 304.
- 96) R.A.Levy, C.H.Lupus and P.A.Flinn: *Phys. Chem. Glasses*, **17** (1976), 94.
- 97) B.O.Mysen and D.Virgo: *Am. J. Sci.*, **278** (1978), 1307.
- 98) B.O.Mysen and D.Virgo: *Phys. Chem. Glasses*, **112** (1985), 191.
- 99) B.O.Mysen, F.Seifert and D.Virgo: *Am. Miner.*, **65** (1980), 867.
- 100) Y.Waseda and J.M.Toguri: *Metall. Trans. B.*, **9B** (1978), 595.
- 101) Y.Waseda: *The Structure of Non-Crystalline Materials*, McGraw-Hill, New York, (1980), 326.
- 102) G.A.Waychunas, G.E.Brown Jr., C.W.Ponader and W.E.Jackson: *Nature*, **332** (1988), 251.
- 103) G.A.Waychunas, G.E.Brown Jr., W.E.Jackson and C.W.Ponader: *Physica B*, **158** (1989), 251.
- 104) W.E.Jackson, G.A.Waychunas, G.E.Brown Jr., J.Mustre de Leon, S.Conradson and J-M.Combes: *Science*, **262** (1993), 229.
- 105) W.E.Jackson, G.A.Waychunas, G.E.Brown Jr., J.Mustre de Leon, S.Conradson and J-M.Combes: *X-ray Adsorption Fine Structure*, ed. by S.S.Hasnain, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK, (1991).
- 106) T.Cooney and S.K.Sharma: *J. Non-Cryst. Solids*, **122** (1990), 10.
- 107) K.Hirao, N.Soga and M.Kunugi: *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** (1979), 109.
- 108) S.Sumita, T.Mimori, K.Morinaga and T.Yanagase: *J. Jpn. Inst. Met.*, **44** (1980), 94.
- 109) D.B.Dingwell and D.Virgo: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50** (1986), 1261.
- 110) T.Kou, K.Mizoguchi and Y.Shinohara: *J. Jpn. Inst. Met.*, **42** (1978), 775.
- 111) G.Urban, Y.Bottinga and P.Richet: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46** (1982), 1061.
- 112) E.F.Riebling: *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** (1968), 143.
- 113) Y.Sasaki, M.Mohri, K.Suyama and K.Ishii: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 1181.