

# アルミノケイ酸塩融体の物性(粘度, モル体積, 表面張力)と非架橋酸素濃度の相関

助 永 壮 平<sup>1)</sup> 柴 田 浩 幸<sup>2)</sup>

## 1. はじめに

CaO, SiO<sub>2</sub> および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を主成分とするカルシウムアルミノケイ酸塩融体は, 金属製精錬(スラグ, フラックス)やガラスの基本組成である. CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系融体の物性(例えば, 粘度, 密度, 表面張力, 熱伝導度)は, 炉内の流れや耐火物との反応速度, スラグ・フラックスの機能性を制御する上で重要であるため, この三元系については様々な研究者が幅広い測定範囲で物性値測定を行ってきた<sup>(1)-(9)</sup>. 測定技術が進歩し, 測定可能な組成範囲が広がる一方で, 計測された物性値の物理的意味の理解は十分ではなく, 物性値の組成や温度に対する変化を構造に基づいてどのように解釈するかは課題として残されている. ケイ酸塩融体や同ガラスの構造を表現するパラメーターは多数あるが, 第一義的にはシリ

ケートの重合状態の特徴づけることができる. 本特集記事では, CaO-SiO<sub>2</sub> 系および CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系融体を対象に, 液相線温度以上における粘度, モル体積(密度), 表面張力の3種類の物性値がシリケートの重合状態やアルミニウムイオンの濃度に対してどのように変化するかを議論する.

## 2. 融体中での酸素イオンの分類

ケイ酸塩融体は, SiO<sub>4</sub> 四面体が「架橋酸素(Si-O-Si)」を介して結合した網目構造を骨格とする. CaO などの塩基性酸化物をケイ酸塩融体に添加すると網目構造の切れ目である「非架橋酸素(non-bridging-oxygen, NBO)」が生成する. CaO-SiO<sub>2</sub> 系融体中のケイ素イオンの一部をアルミニウムイオンで置換したアルミノケイ酸塩融体中では, SiO<sub>4</sub> イオンと AlO<sub>4</sub>(または AlO<sub>5</sub>) イオンが酸素を介して重合するため,

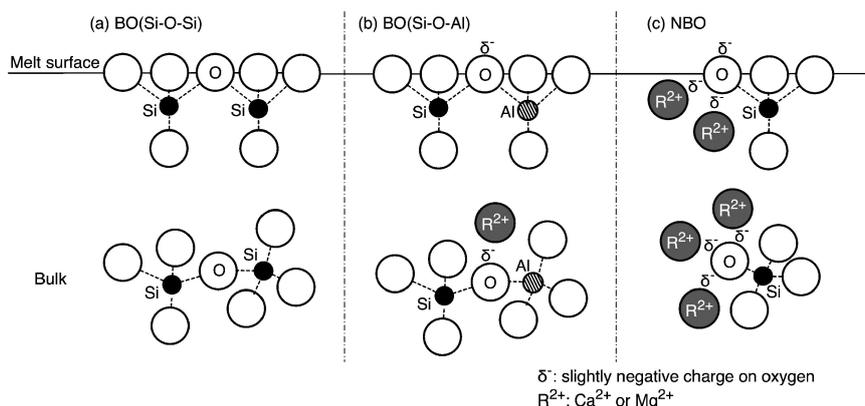


図1 バルクおよび表面における酸素イオンの局所構造模式図<sup>(9)(14)</sup>. ((a) 架橋酸素(Si-O-Si), (b) 架橋酸素(Si-O-Al), (c) 非架橋酸素)

\* 東北大学多元物質科学研究所; 1) 准教授 2) 教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1)  
 Relationship Between Physical Properties of Aluminosilicate Melts and Concentration of Non-bridging Oxygen: Viscosity, Molar Volume and Surface Tension; Sohei Sukenaga and Hiroyuki Shibata (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, Sendai)  
 Keywords: *physical property, viscosity, molar volume, surface tension, silicate melts, non-bridging oxygen*  
 2019年7月2日受理[doi:10.2320/materia.58.627]

網目構造を二種類の架橋酸素(Si-O-Si および Si-O-Al)が構成することになる。図1にそれぞれの酸素イオンのバルクおよび融体表面での構造を模式的に示した。架橋酸素(Si-O-Si)は主に陽イオンを二配位した酸素イオンである。ケイ素イオンが酸素4配位構造の4価の陽イオンであり、アルミニウムイオンは3価の陽イオンで酸素4配位構造をとるため、架橋酸素(Si-O-Al)には負電荷(-2-(+4/4)-(3/4))=-1/4が生成する<sup>(10)</sup>。この負電荷を補って電気的中性を保つためカルシウムイオンの一部が消費される(電荷補償陽イオン)。したがって、架橋酸素(Si-O-Al)の陽イオン配位数は3以上になると考えられる。また、非架橋酸素は、ケイ素イオンおよび3~4つのカルシウムイオンが配位する(網目修飾イオン)ことが知られており<sup>(11)</sup>、酸素近傍の原子充填密度が架橋酸素に比べて高い特徴がある。ここで、シリケートの重合状態を定量的に扱うため、シリケートの切れ目である非架橋酸素の濃度(NBO/total-O(%))を式(1)<sup>(12)</sup>により化学組成から決定した。

$$\begin{aligned} \text{NBO/total-O}(\%) \\ = 100 \cdot \{2 \cdot \text{O}(\text{at}\%) - 4\text{Si}(\text{at}\%) - 4\text{Al}(\text{at}\%)\} / \text{O}(\text{at}\%) \end{aligned} \quad (1)$$

ここでO, Si, Alはそれぞれのイオンの濃度(at%)である。以下では、非架橋酸素濃度を横軸に粘度, モル体積, 表面張力の組成に対する変化を議論する。

### 3. 物性値と非架橋酸素濃度の関係

図2(a)に1823 KにおけるCaO-SiO<sub>2</sub>系およびCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系融体の粘度(文献値<sup>(3)(4)(5)(7)</sup>)と非架橋酸素濃度の関係を示した。図に示した通り、CaO-SiO<sub>2</sub>系において、非架橋酸素濃度が上昇すると粘度が単調に低下することがわかる。液相線温度以上の温度域において、ケイ酸塩融体の粘度は融体の平均結合強度を反映すると考えられている<sup>(13)</sup>。したがって、CaO-SiO<sub>2</sub>系において非架橋酸素(CaO)濃度の上昇により、融体中の化学結合の平均結合強度が低下したことが粘度低下の主な要因であると考えられる。また、非架橋酸素濃度が同程度の場合(例えばNBO/total-O=50%)、CaO-SiO<sub>2</sub>系よりもCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の粘度の方が低い。これは、Si-O-Al結合の強度がSi-O-Si結合の強度よりも低いことを反映していると理解できる。

図2(b)に同系融体の密度データ<sup>(1)(2)(8)</sup>から算出したモル体積( $V_m = M/\rho$ ,  $M$ :平均分子量,  $\rho$ :密度)を非架橋酸素濃度に対してプロットした。CaO-SiO<sub>2</sub>系のモル体積は、非架橋酸素濃度の増加とともに上昇しており、これは図1に示したように非架橋酸素近傍の原子充填密度が架橋酸素よりも高いためと考えられる。また、非架橋酸素濃度が同程度の場合(例えばNBO/total-O=50%)、CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系のモル体積の方がCaO-SiO<sub>2</sub>系よりも高いことが見出された。架橋酸素近傍の構造を考えるとSi-O-Alの方がSi-O-Si系よりも酸素近傍に局所的に密な構造を有するはずであるため、こ

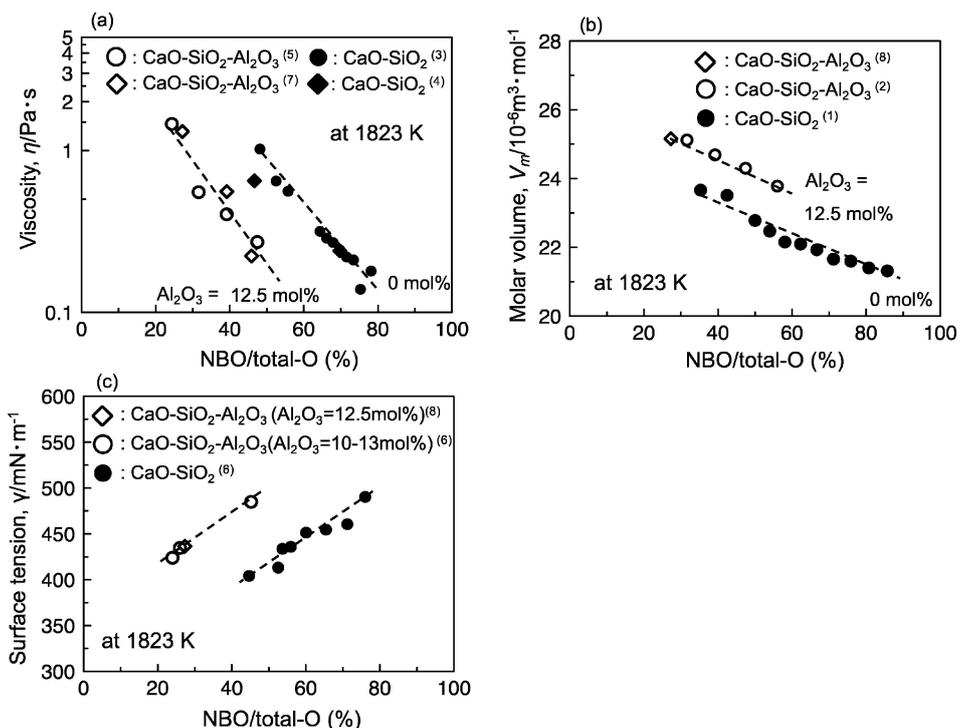


図2 1823 KにおけるCaO-SiO<sub>2</sub>系およびCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系融体の物性と非架橋酸素濃度の相関関係。(a)粘度, (b)モル体積, (c)表面張力<sup>(9)(14)</sup>

の現象は酸素イオン近傍の原子充填状態からは説明が困難である。今後、アルミノシリケートアニオンの形作る網目構造の原子配置(リング構造のサイズなど)を解析する必要がある。

図2(c)に表面張力のデータ<sup>(6)(8)</sup>を非架橋酸素に対してプロットした<sup>(9)(14)</sup>。表面張力については、構造との相関関係を議論された例が他の物性よりも少ないが、1971年の柳ヶ瀬らの解説記事<sup>(15)</sup>では、スラグの表面張力が表面での「bond density」に依存すると記されている。また、田中らの表現<sup>(16)</sup>を引用すると、液体の表面張力は、表面にある原子の結合エネルギーではなく、結合すべき相手を失った原子がもつ単位面積あたりの(バルクに比べて)過剰なエネルギーに相当する。ここで、酸化物融体の表面が主に酸素イオンで構成されているとすると、図2(c)に示した非架橋酸素(CaO)濃度増加による表面張力の上昇は、配位数の高い(表面で結合相手を失いやすい)非架橋酸素が導入されたためと考えることができる(図1(c)参照)。また、非架橋酸素濃度が同程度の場合、CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の表面張力の方がCaO-SiO<sub>2</sub>系よりも高い表面張力を示す。この理由は、架橋酸素Si-O-Alの陽イオン配位数がSi-O-Siよりも高いことから説明可能である(図1(a)および(b)参照)。

#### 4. お わ り に

CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の一部の組成範囲を対象とし、液相線温度以上における粘度、モル体積、表面張力の非架橋酸素濃度に対する変化を示した。それぞれの物性について非架橋酸素濃度を軸に評価することで、物性変化メカニズムを推測することができた。一方で、モル体積について、非架橋酸素濃度が一定の場合に、CaO-SiO<sub>2</sub>系よりもCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の方がモル体積は大きいことが見出された。酸素イオン近傍の構造からだけではこの現象の説明は難しく、今後、放射光X線全散乱などを用いた原子の配置状態に関する調査が必要である。また、金属製精錬で重要な酸化鉄を含む系やガラス工業分野で重要な酸化ホウ素を含む系の物性データを系統的かつ高精度に測定し、同様の解析を行うことが本分野の深化のためには必須である。このような観点から構造研究と物性研究の有機的な連携が期待される。

#### 文 献

- (1) J. W. Tomlinson, M. S. R. Haynes and J. O'M. Bockris: *Trans. Faraday Soc.*, **54**(1958), 1822-1833.
- (2) R. Kammel and H. Winterhager: *Erzmetall*, **18**(1965), 9-17.
- (3) J. O'M. Bockris and D. C. Lowe: *Proc. Roy. Soc. London A*, **226**(1954), 423-435.
- (4) P. Kozakevitch: *Rev. Metall.*, **57**(1960), 149-160.
- (5) J. S. Machin and D. L. Hanna: *J. Am. Ceram. Soc.*, **28**(1945), 310-316.
- (6) K. Mukai and T. Ishikawa: *J. Jpn. Inst. Met.*, **45**(1981), 147-154.
- (7) S. Sukenaga, N. Saito, K. Kawakami and K. Nakashima: *ISIJ Int.*, **46**(2006), 352-358.
- (8) S. Sukenaga, S. Haruki, Y. Nomoto, N. Saito and K. Nakashima: *ISIJ Int.*, **51**(2011), 1285-1289.
- (9) S. Sukenaga, T. Higo, H. Shibata, N. Saito and K. Nakashima: *ISIJ Int.*, **55**(2015), 1299-1304.
- (10) J. F. Stebbins, J. Wu and L. M. Thompson: *Chem. Geol.*, **346**(2013), 34-46.
- (11) P. Florian, K. E. Vermillion, P. J. Grandinetti, I. Farnan and J. F. Stebbins: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**(1996), 3493-3497.
- (12) B. O. Mysen and P. Richet: *Silicate Glasses and Melts, Properties and Structure*, Elsevier, Amsterdam, (2005), 112.
- (13) M. J. Toplis and D. B. Dingwell: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**(2004), 5169-5188.
- (14) S. Sukenaga: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **22**(2017), 511-513.
- (15) T. Yanagase and Y. Suginozaka: *Tetsu-to-Hagane*, **57**(1971), 142-157.
- (16) T. Tanaka: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **8**(2003), 80-85.

★★

助永壮平

2006年3月 九州大学大学院工学府修士課程修了

2006年4月 九州大学大学院工学研究院 助手

2013年4月 東北大学多元物質科学研究所 助教

2018年5月- 現職

専門分野: 高温物理化学

©金属製精錬やガラス製造を背景として、高温融体(特に酸化物)の物性計測や同系ガラスの構造解析に関する研究を進めている。

★★



助永壮平



柴田浩幸