溶融バリウム珪酸塩の電気伝導度に対する 添加金属酸化物の影響*

柳ヶ瀬 勉** 杉之原幸夫** 池田賢郎***

Tsutomu Yanagase, Yukio Suginoara and Kenro Ikeda : The Effects of Additional Oxide on the Electrical Conductivity of Barium Silicate Melts. In the previous paper, the surface tension and density of molten $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{M}_x\text{O}_y$ system were reported. Observation of the various physical properties molten silicates is of great importance in order to clarify the constitution of molten silicate. Therefore, the change of electrical conductivity in the barium silicate melts by the addition of various oxides was determined by using a Wien's bridge in the temperature range of $1400^\circ \sim 1600^\circ\text{C}$.

** 九州大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

*** 富士製鉄株式会社広畑製鉄所 (Fuji Iron and Steel Co., Ltd., Hirohata)

* 1968年9月本会仙台大会に発表

As a result of electrical conductivity measurements, it was found that the contribution of di-valent ions for the conductivity was less than that of mono-valent ions, and the conductivity apparently increased with decreasing ionic radius in mono-valent ions, whereas it decreased with decreasing ionic radius in di-valent ions. These results were similar to those obtained in $\text{PbO-SiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ systems.

(Received November 16, 1968)

I. 緒 言

従来行なわれてきた熔融スラグの電気伝導度測定は、スラグのイオン性を証明する有力な根拠となっており、珪酸塩の構造解明に役立つのみならず、工業的にも Electroslag remelting process の基礎データとして、あるいは電気炉の設計などの問題にも必要な資料である。電気伝導度の活性化エネルギーから熔融珪酸塩の伝導度を支配しているのは、イオン半径が小さく、移動度の大きい陽イオンで、形状が大きく移動度が小さい陰イオンはあまり関与しないことがわかつている。これら熔融珪酸塩の電気伝導度の測定は一般熔融塩にくらべると非常に少ないが、Bockris, Kitchener^{(1)~(3)}は CaO-SiO_2 系, MnO-SiO_2 系, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系について測定し、活性化エネルギーの値 10~35 kcal/mol からイオン伝導性を確かめ CaO-SiO_2 , MnO-SiO_2 の伝導度は $10^{-1}\sim 10$ mho, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ の場合 $10^{-4}\sim 10^{-3}$ mho であったと報告し、また Li, Ca, Mn, Fe, Pb の各酸化物- SiO_2 2 元系のイオン伝導度を、電解中の C-電極に発生する CO と CO_2 の体積から計算している。また絶対反応速度論より伝導の活性化エネルギーを求め、2 元系珪酸塩の場合 (1) アルカリ金属酸化物の場合約 20 kcal, (2) アルカリ土類金属の場合約 35 kcal, (3) TiO_2 , Al_2O_3 の場合約 50 kcal であるとしている。その他 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系熔融滓については Martin, Derge⁽⁴⁾ によりまた, Roland, Kammel⁽⁵⁾ や加藤, 養輪^{(6) (7)} によつても報告されている。 PbO-SiO_2 系については伊藤, 柳ヶ瀬⁽⁸⁾, Robert, Olsen⁽⁹⁾ により、酸化物の影響については著者⁽¹⁰⁾ が鉛珪酸塩に種々の酸化物を添加した場合の伝導度を測定している。また松下, 森⁽¹¹⁾ は $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, CaO-SiO_2 系などの電気伝導度を測定し、熔融スラグの構成について論じている。熔融塩の電気伝導度に関する基礎的な研究は山口, 矢戸⁽¹²⁾ 国富

ら⁽¹³⁾ により行なわれている。また伝導度と温度関係についての Arrhenius type の式の導入を Rasch と Hinrichsen が行ない、Rasch-Hinrichsen の法則として知られている。

II. 測 定 装 置

1. 測定回路

一般に溶液の電導度測定用の回路として広く利用されているものは、wheatstone bridge を若干改良した交流回路である。その代表的な例について田村, 石野⁽¹⁴⁾ によりいくつか述べられている。熔融塩の電気伝導度は非常に高いため測定誤差が大きくなる恐れがあり、連結導線その他の微小抵抗に十分な注意がはらわれなければならない。本実験においては、溶液の分極容量および炉から生ずる誘導を考慮し Fig.1 のような回路を使用した。求める抵抗は R_x で

Fig.1 Apparatus used for the electrical conductivity

あるが試料の分極容量 C_x の影響を除くため C_s で釣り合わせ標準抵抗 R_s および微小標準抵抗 r_s によりブリッジの平衡をとる。 C_s には YEW の decade capacitor (全容量 1.1 μF) を用い、標準抵抗と並列に連結した。標準抵抗 R_s は 1 オームを最小とするために Fig.1 の左端のごとき水銀微小標準抵抗を作成し R_s と直列に連結した。この微小標準抵抗はガラス管中に 0.1 mm の白金線を抵抗線として封入し水銀により抵抗を 0.01 オームまで測定できるようにしたものである。測定辺すなわち電極と直列に入れてある 40 オームの抵抗はブリッジの平衡をとりやすくするためのものである。炉は最高 1600°C まで加熱できるシリコン電気抵抗炉を用いたが、電極を伝わつて回路に 60 c/s 誘導が入ってくるために、増巾器と並列に図のような摺動

- (1) J.O'M. Bockris, J. A. Kitchener, S. Ignatowitz and J. W. Tomlinson : Disc. Farad. Soc., **4** (1948), 265.
- (2) J.O'M. Bockris, J. A. Kitchener and A. E. Danies : Trans. Farad. Soc., **47** (1951), 536.
- (3) J.O'M. Bockris, J. A. Kitchener, S. Ignatowitz and J. W. Tomlinson : Trans. Farad. Soc., **48** (1952), 75.
- (4) A. E. Martin and G. Derge : Trans. AIME, **154** (1943), 104.
- (5) R. Kammel and H. Winterhager : Erzmetall., **18** (1965), 9.
- (6) 加藤, 養輪 : 鉄と鋼, **51** (1965), 1844.
- (7) 加藤, 養輪 : 鉄と鋼, **52** (1966), 580.
- (8) 伊藤, 柳ヶ瀬 : 日本鉱業会誌, **72** (1956), 457.
- (9) A. K. Schellinger and R. P. Olsen : Trans. AIME, **185** (1949), 984.
- (10) 杉之原 : 九州鉱山学会誌, **31** (1963), 156.
- (11) 松下, 森 : 東大生研報告, **3** (1953), 72.
- (12) 山口, 矢戸 : 日本化学会誌, **59** (1938), 1311.

(13) 国富 : 日本化学会誌, **64** (1943), 1242.

(14) 田村, 石野 : 熔融塩, **6** (1963), 120.

抵抗を入れ、接地することにより検流回路へ入ることを防いだ。なお測定用電源として 20~200,000 c/s の可変低周波発振器により一定周波数 (5000 c/s)、一定電圧をかけた。

2. 電 極

珪酸塩の電気伝導度はかなり高く、また高温での測定であるため Fig.2 のような電極を使用した。電極は、直径

Fig.2 Electrode

15 mm、幅 5 mm、厚さ 0.1 mm の白金板によるリングと 0.5 mm の白金棒から構成されている。これらは各々外径 6 mm、内径 4 mm の SSA アルミナ保護管に固定し、さらに外径 15 mm、内径 12 mm のアルミナ管で固定した。なお温度は Pt-Pt/Rh 熱電対を直接試料中に浸漬して測定した。

III. 測 定 方 法

1. 電極抵抗の補正

熔融塩の抵抗が小さいため、回路の導線はできるだけ太いものを使用し、各抵抗の補正を行なつたが、それ以上に電極およびその導線として用いた白金棒、白金線の抵抗は大きく、しかも温度による変化が著しいので実際の測定条件と同様な状態であらかじめ測定し、補正を行なつた。

2. Cell constant (槽 恒 数) の 決 定

比電導度を決定するには、測定容器の cell constant を決めておかなければならない。しかし測定温度における標準溶液として、適当なものがないので本実験では、 KNO_3 、 NaNO_3 の融体を使用した。cell constant の温度、周波数、電極の深さなどによる影響については後述する。

3. 測定操作

測定開始一時間ほど前に電気回路すべての電源を入れ回路を電氣的に安定にしておく。試料温度を 1500°C に約 30 分間保持したのち、電極がルツボの中心にくるように設置

し、電極が試料に触れた瞬間をボルトメーターで知り精確に深さ 7.0 mm 浸漬する。ブリッジの標準抵抗およびこれと並列に連結してある標準コンデンサーを加減して大体の平衡を求める。つぎに精確に試料温度を 1500°C に調節し約 15~20 分保持したのち、スイッチを検流計側へ倒し、微少標準抵抗および空気可変コンデンサーを加減して完全な平衡を得て、抵抗、分極容量の測定を同時に行なつた。読みとつた R_s , r_s , C_s の値から次式により求める抵抗 R_x と分極容量 C_x を計算した。

$$R_x = \frac{R_s + r_s}{1 + \{\omega C_s (R_s + r_s)\}} - (r_0 + R_P)$$

$$C_x = \frac{C_s}{1 + 1/\{\omega C_s (R_s + r_s)\}^2}$$

ただし $r_0 = 40 \Omega$ で電極と直列に連結した抵抗、 R_P は先述した各温度における白金電極抵抗、 $\omega = 2\pi f$ で f は周波数である。測定は温度の上昇、下降において、各温度に 2 回ずつ約 15~20 分保ちその平均をもつて試料の抵抗 R_x とした。 R_x が求められたらさきに決定された cell constant C から $K = C/R_x$ で電気伝導度 K (mho/cm) が求められる。

IV. 予 備 実 験

1. Cell constant の周波数による変化

標準溶液として KNO_3 、 NaNO_3 を用いたが、電解質水溶液、熔融塩の場合それらの抵抗、分極容量が周波数により変化することはよく知られている。したがって cell constant は当然周波数の影響を受けるが KNO_3 、 NaNO_3 を用いた場合の 400°C における cell constant の周波数による変化を示したのが Fig.3 である。周波数の増加にしたがい、cell

Fig.3 Variation of the cell constant with frequency at 400°C

constant は減少し一定値に近接することがわかる。周波数無限大のときの値を真の値とすれば、その補正を加えなければならない。しかしながら後述するように、珪酸塩そのものの抵抗も周波数により減少する傾向にあるので計算の複雑さと本測定目的が相互比較の問題であるため、とくに補正は加えず、また測定の容易さからと、周波数をあまり高くすると回路のインピーダンスによる誤差が大きくなるため、本実験では 5000 c/s の周波数を用いた。

2. Cell constant の温度による変化

測定は 1300~1600°C で行なうため、cell constant の温度による影響を調べた。その結果を Fig.4 に示す。 KNO_3 、 NaNO_3 の測定可能な範囲では大きな影響はないことがわかる。1300~1600°C 付近で cell constant を求められれば

幸いであるが適当な標準溶液はいまのところない。したがって、これらの温度での cell constant もあまり変化しない

Fig. 4 Influence of the temperature on the cell constant

ものとして上の値を用いた。

3. 電極 深 さ の 影 響

電極を挿入する際に回転ギャによる機械的な電極の固定精度が問題となるため、電極深さの影響を調べた。深さを ± 0.5 mm 変化させたときの電導度の変化を Fig. 5 に図示

Fig. 5 Influence of the depth

した。深さを 1 mm 変化させた場合、その抵抗差は、BaO-SiO₂ 2 元系について約 7.5%，BaO-PbO-SiO₂ 系については約 11% であった。しかしながら同一試料について実際に再現性実験を行なった結果から推測すると深さによる誤差は 1% 以内と考えられる。

4. 硝酸塩と珪酸塩の抵抗、分極容量の周波数特性

Fig. 6, 7 に KNO₃, NaNO₃, BaO-SiO₂ 2 元珪酸塩および CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系について抵抗、分極容量と周波数との関係を図示した。この結果、熔融塩の抵抗、分極容量が周波数に大きく左右されることがわかる。とくに分極容量の場合はその影響が著しく現われている。一般にこれらの関係は抵抗については次式で表わされるといわれる⁽¹³⁾。

$$R = R_0 + A f^{-n}$$

ただし f は周波数、 A , R_0 , n は常数である。すなわち

$$\log(R - R_0) = \log A - n \log f$$

という関係が成立する。単に $\log R$ と $\log f$ の関係をとったのが Fig. 6 である。一方分極容量の周波数特性は

$$C = C_0 f^{-p}$$

で表わされる。ただし C 容量、 f 周波数、 C_0 , p 常数である。対数をとると

$$\log C = \log C_0 - p \log f$$

Fig. 7 は $\log C$ を $\log f$ に対してプロットした結果である。これらの図からわかるように KNO₃, NaNO₃ など硝酸

塩に対しては、上の式が適用されるようであるが、二つの珪酸塩の場合は上の二式にしたがっておらず、硝酸塩と性

Fig. 6 Variation of resistance with frequency

Fig. 7 Variation of capacity with frequency

質を異にしているようである。

以上の実験結果から抵抗に関しては、一般熔融塩に比して珪酸塩の周波数による影響は小さいように思われるが、以下述べる測定結果は、前記理由により、5000 c/s の交流で測定した。そこで周波数 ∞ における抵抗が真の値であるとして算出し、比較してみると、大体 CaO-SiO₂ 系では、2.7%，BaO-SiO₂ 系では 2.8%，5000 c/s で測定した抵抗値の方が大きく出る結果となつた。

V. 試 料

前報⁽¹⁵⁾密度、表面張力の測定と全く同一の試料で原型

(15) 柳ヶ瀬、杉之原、池田：本誌，31 (1967)，547。

として、 $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ 化合物に 18 種の金属酸化物をおおの 3, 6, 10 mol% 添加したものをを用いた。

VI. 実 験 結 果

測定結果は Fig. 8 に 6 mol% の金属酸化物を添加した場合の $\log K$ を絶対温度の逆数 $1/T$ に対してプロットした結果を示した。本実験の温度範囲では、これらの間に Rasch-Hinrichsen の法則が成立し、伝導の活性化エネルギーが計

Fig. 8 Electrical conductivity vs. reciprocal of absolute temperature for barium silicate (60 mol%) containing 6 mol% of oxide

Fig. 9 Variation of the electrical conductivity by the addition of oxide at 1500°C as a function of mol%

算出来る。Fig. 9 は 1500°C における各酸化物の添加量を mol% で電気伝導度を対数で目盛つたときの関係で本実験の範囲内では、添加量と電気伝導度の対数値は、大体直線的に変化している。BaO 10 mol% 添加したものが破線で示されるように電導度が減少しているのは、すでに 1500°C では初晶析出温度以下になるためである。図中、アルカリ金属酸化物を添加した場合、その増加の割合はきわめて大きくなっているが、アルカリ土類金属酸化物添加による影響はそれに比べ小さい。一方 Si, Zr, Al など 3 価, 4 価の金属酸化物を加えたときは逆に著しい電導度の減少を示している。

VII. 考 察

以上の結果について、とくに第三成分を 6 mol% 添加したものの 1500°C における電気伝導度をイオン半径に対してプロットした結果 Fig. 10 のようになった。この結果は

Fig. 10 Relation between the electrical conductivity and the ionic radius at 1500°C

著者らが行なつた珪酸鉛系におけるときと全く同一の傾向を示し、アルカリ金属酸化物を添加した場合、電気伝導度は他のどの金属酸化物を加えたときよりよく、イオン半径が小さいものほど電導度はよくなっている。アルカリ土類金属酸化物を添加したときの影響はアルカリ金属酸化物に比べ小さく、逆にイオン半径大なるものほど電導度はよくなっている。アルカリ金属酸化物は、その電気陰性度⁽¹⁶⁾からみてそのイオン性は 85~90% であり、また解離エネルギー⁽¹⁷⁾が小さく、酸化物は融体中ではほぼ完全にイオン解離し、その動きはかなり自由であると思われるため電導度はきわめて増加すると考えられる。また電導に寄与する陽イオンの数は、添加量が同一モルのときは、アルカリ土類金属に比べ 2 倍有しているため、電導度はさらによくなるものと考えられる。また 1 価陽イオンは酸素に対する配位数が大きく (Li: 4, Na: 6, K: 9, Rb: 10) その結果まわりに存在する珪酸陰イオンも多く、したがって配位数が大きくなれば、すなわちイオン半径が大きくなるほど珪酸陰イオンが凝集し陰イオンが大きくなり粘性が増大するため電導度は低下すると考えられる。このことについては赤外線吸収スペクトルの結果からも明白である。すなわち Fig.

(16) L. Pauling (小泉訳): 化学結合論, p. 62.

(17) J. E. Stanworth: *Physical Properties of Glass*, p. 14.

11 にアルカリ 金属酸化物を添加した場合の赤外線吸収スペクトルを示す。原型には、波数約 1020 と 930 cm^{-1} に二つの Si-O 伸縮振動 ν_3 による吸収帯が現われ、二つの型の

Fig.11 Infrared absorption spectra of the vitreous barium silicate (60.0 mol% SiO_2) containing 10 mol% alkali oxide

Fig.12 Infrared absorption spectra of the vitreous barium silicate (60.0 mol% SiO_2) containing 10 mol% alkaline earth oxide

異なる珪酸陰イオンが共存し、それぞれ $\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n}^{2n-}$ (discrete) および $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ の型であろうと推測できる。これに第3成分としてアルカリ金属酸化物を加えると $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K}$ の順で $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ イオンが減少する傾向を示している。イオン半径が大きく、酸素の配位数が大きい金属イオンを添加したときその陽イオンのまわりの珪酸錯陰イオンの形が大きくなる。したがって表面張力はこの順で小さくなり電気伝導度はイオン半径が大きくなるにしたがいその易動度が減少する。アルカリ土類金属酸化物を添加した場合は、アルカリ金属酸化物に比較してはるかに電導への寄与が小さくなっている。これらのイオン性は 70~80% であること、これら陽イオンはブリッジ的に酸素イオンと結合しているためであり、したがってその結合力がイオン半径の小さくなるほどすなわち $\text{Ba} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Be}$ となるにしたがつて強くなり、もはや BeO でかなりの共有結合的性格をもつようになるためイオン半径が小さいほど電導性はわるくなると考えられる。実際 BeO のイオン性は Al_2O_3 と同程度である。さらに珪酸陰イオンの型を赤外線吸収スペクトルで見ると Fig.12 に示すようにアルカリ土類金属酸化物を添加したものは、陽イオン半径の順で比較するとアルカリ金属酸化物を添加したときの傾向と逆に $\text{Be} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Sr}$ の順で $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ イオンが増していることがわかる。 BaO により破壊され生じた小さな珪酸陰イオン ($\text{Si}_2\text{O}_6^{6-}$) が SrO , CaO , MgO , BeO などの酸化物を入れることにより減少する結果、粘性が増大し電気伝導度を小さくするように作用すると思われる。

3価および4価金属酸化物を添加した場合は電導度とイオン半径の関係は判然としない。これは各酸化物により結合状態その他の性質が異なるためであり、これらの酸化物は、珪酸イオンとともに錯陰イオンを形成し、イオン解離をしないために電導度は低下すると思われる。しかし本実験において Fe_2O_3 , B_2O_3 を添加したとき電導度がよくなっている。このことについては Fe_2O_3 , B_2O_3 添加により融点が非常に低くなり同一温度では、他の酸化物を添加したときより粘性が低いと思われる。そこでいま各酸化物を

Fig.13 Relation between electrical conductivity at 50°C above the m.p.

添加したバリウム珪酸塩について融点を測定し、それより 50°C 上部の電導度を外挿し同じくイオン半径に対してプロットした結果、Fig. 13 のようになった。すなわち B_2O_3 , Fe_2O_3 は network former として作用し電導度を低下させる結果となった。さらに、Fig. 8 の結果から最小自乗法により活性化エネルギーを計算した値をイオン半径に対してプロットした結果を Fig. 14 に図示した。アルカリ金属、

Fig. 14 Relation between activation energy and ionic radius for the barium silicate melts containing 10 mol% of oxide

アルカリ土類金属の場合の活性化エネルギーはイオン半径と直線的な関係がある。そしてアルカリ金属酸化物添加の場合は、 E_K の値は 20~30 kcal/mol, アルカリ土類金属酸化物の場合は 38~46 kcal/mol Fe_2O_3 , B_2O_3 を除く 3 価, 4 価金属酸化物の場合 44~55 kcal/mol と 3 群に分けることができる。さらにくわしく酸化物の電気伝導度におよぼす影響を調べるために、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物など一応 network modifier として作用すると思われるものに対して、陽イオン酸素引力に関係ある Kammel ら⁽⁹⁾ が用いたスラグの特性因子[†]で対照させると Fig. 15 のようになった。同図でも、アルカリ金属酸化物

Fig. 15 Relation between electrical conductivity and characteristic factor at 1500°C

とアルカリ土類金属酸化物の影響は、はつきりその傾向に差がある。以上の結果から、アルカリ金属酸化物の場合は電導は陽イオン半径が小さいほどよく、活性化エネルギーも小さいことから、この系列では電導はイオン結合の結合程度に比較的自由関係で陽イオンの易動度は、その融体の粘性の大小に非常に影響される。アルカリ土類金属酸化物の

† $(I_{Ba} \cdot \text{at\% Ba}^{2+} + I_M \cdot \text{at\% M}) / (I_{Si} \cdot \text{at\% Si}^{4+})$. ここで I は酸素-陽イオン引力で $I = 2Z^2/a^2$ で定義され、 Z^+ は陽イオンの原子価、 a は酸素と陽イオン間の平均核内距離である。

場合はつぎのような理由によつて同極性相互作用 (共有結合による相互作用) および極力力が M^{2+} イオンの電導を決定する重要な要素になっている。すなわち BeO を除くアルカリ土類酸化物は通常典型的な異極化合物であると考えられているが Pauling によれば MgO, CaO 結合はそれぞれ 25 および 20% が同極結合であり、また酸素イオンの分極度は比較的高くて 2.76 で、アルカリ土類酸化物内での O^{2-} イオンのモル屈折を測定した結果⁽¹⁸⁾ も Be から Ba へと増加しており、それは、これら M-O 結合のイオンの性質が増大することを示している。

VIII. 総括

以上の結果を前報密度、表面張力の結果をも含めて原子価別に総括すると

1. 1 価金属酸化物の挙動

1 価金属酸化物を添加したときは、バリウム珪酸塩中で、ほぼ完全に解離し network modifier として作用すると考えられ分子容、表面張力、電気伝導度への影響は、他のどの酸化物を添加したときより著しく、とくに陽イオン半径により大きく左右される。さらにアルカリ金属酸化物が他の酸化物にくらべイオン性が大きいこと、陽イオンが 1 分子当り 2 個存在すること、1 価陽イオンの配位数が大きく $Li \rightarrow Na \rightarrow K \rightarrow Rb$ の順で珪酸陰イオンの型を大きくしていることなどから、分子容が大きくなり、イオン半径とともに分子容が増大、表面張力が減少、電気伝導度が減少する結果となつている。

2. 2 価金属酸化物の挙動

BeO を除く他の 2 価金属酸化物は、1 価金属酸化物と同様解離して modifier として作用する。しかし Si-O-Si のボンドを切断する機構が 1 価金属酸化物の場合と異なり、ブリッジになるために、表面張力、電導度においては、1 価イオンの場合と逆の傾向を示している。また 1 価酸化物のときと同様にイオンの配位数の差による珪酸陰イオンの型の影響が考えられるが、これより陽イオンの結合状態の影響の方がより大きく作用していると思われる。

表面張力、電気伝導度などの結果から一致していえることは、塩基性が弱くなるほど、すなわち陽イオン-酸素引力が大きくなるほど珪酸陰イオンの型が大きくなり、表面張力への影響力がつよい。

3. 3 価および 4 価金属酸化物の挙動

これらの酸化物はそれぞれ結合型式が異なり、その挙動は複雑である。 Al_2O_3 , SiO_2 ははつきりと network former として強く作用することがわかるが、 Fe_2O_3 , B_2O_3 などについては Al_2O_3 のような構造をせず平面的に珪酸陰イオンと結合するため、物性については一様な影響を与えない。

(18) K. Fajans and N. J. Kreidl: J. Amer. Cer. Soc., 31 (1948), 105.