粘度測定による溶融アルミノ珪酸塩中の Al^{3+} イオンの酸素配位数について

溝口 数一* 岡本 一徳** 杉之原幸夫*

J. Japan Inst. Metals. Vol. 46, No. 11 (1982), pp. 1055-1060

Oxygen Coordination of Al^{3+} Ion in Several Silicate Melts Studied by Viscosity Measurements

Kazuichi Mizoguchi*, Kazunori Okamoto** and Yukio Suginoara*

In a previous paper, the existence of octahedral coordinate Al^{3+} ion in the range of molar ratio of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MO} < 1$ was inferred from the effect of Al_2O_3 on the viscosities of Na_2O , PbO , CaO and MnO silicate melts. In the present study, the viscosities of K_2O , Li_2O , BaO , ZnO , SrO and MgO systems were measured in order to confirm the previous result, and the viscosity data of each aluminosilicate melt were arranged using a parameter P corresponding to the ratio, $n_{\text{O}}/n_{\text{Si}}$, in the binary silicate.

The parameter P is expressed by

$$P = [Z_M \cdot n_M + (3 - 4X) \cdot n_{\text{Al}}] / (n_{\text{Si}} + X n_{\text{Al}}),$$

where Z_M is the electric charge of M ion, and n_M , n_{Si} and n_{Al} are the ion fractions, and X is the ratio of the number of tetrahedral coordinate Al^{3+} ions to that of the total Al^{3+} ions.

Satisfactory results were obtained by the arrangement described above, and calculated values of X were 0.95 (K_2O), 0.90 (Na_2O , BaO), 0.78 (SrO), 0.74 (PbO), 0.73 (Li_2O , CaO), 0.60 (MnO), 0.51 (MgO) and 0.50 (ZnO). Plot of X against the polarizing power Z/r_1^2 was linear, and X decreased with the basicity of MO.

(Received July 12, 1982)

I. 緒 言

中性あるいは酸性といわれている Al_2O_3 の珪酸塩中での挙動は非常に複雑であり、塩基性酸化物を MO とした場合、モル比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MO} < 1$ の組成範囲で Al^{3+} イオンは酸素 4 配位し、モル比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MO} > 1$ の範囲では酸素 6 配位した Al^{3+} イオンが現われるとする Riebling⁽¹⁾, Kozakevitch⁽²⁾, Day-Rindone⁽³⁾ および Brindley-McKinstry ら⁽⁴⁾ の推論に対し、モル比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MO} > 1$ の範囲でも酸素 6 配位の Al^{3+} イオンは存在しないとする田賀井、毛利ら⁽⁵⁾ の研究がある。また最近の研究として、Hunold-Bruckner ら⁽⁶⁾ は Na_2O 珪酸塩系のガラス状あるいは融体の密度、屈折率、電導度や粘性などの物性値の測定結果から、融体 1973 K 以上の高温では Al^{3+} イオンの殆んどが酸素 4 配位しているが、低温融体あるいはガラス状態では 6 配位 Al^{3+} イオンが増加し、モル比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MO} < 1.2$ 以下でも Al_2O_3 含有量の少ない領域では 6 配位 Al^{3+} イオンが存在すると報告している。

さらに Mysen ら⁽⁷⁾⁽⁸⁾ は、 Al_2O_3 を含む Na_2O や CaO 珪酸塩系について、ラマンスペクトルを観測し、 $N_{\text{O}}/N_{\text{Si}}$ 比

が 0, 1, 2 と変化した場合、 SiO_4 面体の Si-O 伸縮振動の振動数が変化することに着目し、ラマンスペクトルを解析することにより、アルミノ珪酸錯イオンの形態を解明する研究を行なっている。その他、Lacy ら⁽⁹⁾ のトリクラスター説や Seshadri-Gupta ら⁽¹⁰⁾ の Al^{3+} イオンの酸素 3 配位説など珪酸塩中での Al^{3+} イオンの形態解析に関する研究は数多く行なわれているが、現在のところ決定的な結論を出すまでに到っていない。

筆者らは前報⁽¹¹⁾で Al_2O_3 を含む Na_2O , PbO , MnO および CaO 珪酸塩系の粘度測定結果より、 Na_2O 系では Al^{3+} イオンの約 90% が酸素を 4 配位し、Network former として珪酸陰イオンと全く同等に作用しているが、その他の系では酸素 4 配位する Al^{3+} イオンの割合は減少してゆき、その減少する割合は塩基性酸化物の陽イオン-酸素間引力が大きくなるにつれて大きくなってゆき、珪酸塩中での Al^{3+} イオンの挙動は塩基性酸化物の塩基の強さに関係があると推定した。そこで本研究では、前報に引き続き K_2O , Li_2O , BaO , SrO , MgO および ZnO アルミノ珪酸塩系の粘度を測定し、その結果を総括することにより Al_2O_3 の挙動を検討した。

* 九州工業大学金属工学教室 (Department of Metallurgy, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu)

** 九州工業大学大学院、現在：宮崎沖電気株式会社 (Graduate School, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu. Present address: Miyazaki OKI Electric Co., Ltd., Miyazaki)

Table 1(a)~(f) Results of viscosity measurements.

(a) $K_2O-SiO_2-Al_2O_3$ system.

No.	Composition			η (10^{-1} Pa·s)			
	K_2O	SiO_2	Al_2O_3	1523 K	1573 K	1623 K	1673 K
1	30	70	0	—	184.8	131.6	95.6
2	35	65	0	141.9	100.6	72.8	53.7
3	40	60	0	46.6	32.0	22.5	16.2
4	45	55	0	17.0	12.07	8.73	6.44
5	32.5	65	2.5	—	—	143.8	100.5
6	37.5	60	2.5	119.3	87.2	65.1	49.4
7	42.5	55	2.5	42.4	30.3	22.1	16.4
8	35	60	5	—	168.9	117.3	83.3
9	40	55	5	112.6	75.6	52.0	36.6
10	45	50	5	37.1	30.2	24.9	20.7
11	50	45	5	20.5	14.6	10.6	7.86
12	37.5	55	7.5	—	194.5	127.3	85.4
13	42.5	50	7.5	118.0	72.9	46.3	30.3
14	40	50	10	—	—	151.3	103.2
15	45	45	10	107.4	68.1	44.3	29.7
16	50	40	10	60.4	43.3	31.7	23.6

(b) $Li_2O-SiO_2-Al_2O_3$ system

No.	Composition			η (10^{-1} Pa·s)			
	Li_2O	SiO_2	Al_2O_3	1523 K	1573 K	1623 K	1673 K
1	35	65	0	38.4	29.8	23.6	18.9
2	40	60	0	19.1	14.8	11.7	9.33
3	45	55	0	10.37	8.20	6.58	5.35
4	50	50	0	5.29	4.03	3.12	—
5	30	65	5	99.3	71.7	52.8	39.6
6	35	60	5	42.3	30.9	23.1	17.5
7	40	55	5	15.8	12.47	9.99	8.10
8	45	50	5	14.87	10.65	7.91	5.80
9	50	45	5	5.94	4.69	3.76	3.06
10	30	60	10	102.3	69.7	48.6	34.6
11	35	55	10	49.1	36.3	27.3	20.9
12	40	50	10	23.2	17.4	13.30	10.31
13	45	45	10	12.97	9.69	7.37	5.69
14	25	60	15	—	—	114.2	85.7
15	30	55	15	—	104.7	70.1	48.1
16	35	50	15	55.1	40.7	30.6	23.4
17	40	45	15	25.0	18.0	13.24	9.91
18	30	50	20	—	—	64.2	43.7

(c) $BaO-SiO_2-Al_2O_3$ system.

No.	Composition			η (10^{-1} Pa·s)			
	BaO	SiO_2	Al_2O_3	1773 K	1823 K	1848 K	1873 K
1	30	70	0	45.9	34.1	29.8	24.1
2	35	65	0	29.0	21.0	18.6	15.3
3	40	60	0	13.8	9.6	8.4	6.7
4	30	65	5	61.0	49.5	43.8	35.9
5	35	60	5	37.5	27.7	24.1	19.7
6	40	55	5	19.9	13.7	11.8	9.4
7	45	50	5	14.1	9.5	8.0	6.2
8	50	45	5	—	4.11	3.48	2.64
9	30	60	10	—	66.4	59.2	45.7
10	35	55	10	—	47.3	40.8	33.8
11	40	50	10	34.0	25.4	22.1	17.6
12	45	45	10	—	16.1	13.5	10.8
13	50	40	10	—	8.95	7.17	5.28
14	35	50	15	—	—	—	41.3
15	40	45	15	56.2	33.9	26.7	20.2
16	45	40	15	28.7	18.2	15.5	11.7
17	50	35	15	—	23.1	15.7	12.0
18	40	40	20	74.1	48.3	38.5	27.3

(d) $SrO-SiO_2-Al_2O_3$ system.

No.	Composition			η (10^{-1} Pa·s)			
	SrO	SiO_2	Al_2O_3	1773 K	1798 K	1823 K	1843 K
1	30	70	0	51.5	40.9	32.7	26.3
2	35	65	0	23.9	19.7	16.3	13.6
3	40	60	0	14.4	12.4	10.7	9.3
4	45	55	0	—	—	5.13	4.47
5	30	65	5	56.0	43.6	34.2	27.0
6	35	60	5	29.5	23.6	18.9	15.4
7	40	55	5	16.5	13.8	11.6	9.81
8	45	50	5	—	6.99	5.96	5.10
9	30	60	10	69.8	54.9	43.5	34.6
10	35	55	10	38.0	30.9	25.2	20.6
11	40	50	10	19.1	15.9	13.3	11.2
12	30	55	15	—	—	51.3	40.6
13	35	50	15	44.5	35.0	27.8	22.2
14	40	45	15	25.6	20.4	16.4	13.2

(e) $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ system.

No.	Composition			η (10^{-1} Pa·s)			
	MgO	SiO_2	Al_2O_3	1773 K	1798 K	1823 K	1848 K
1	35	60	5	67.5	56.9	48.2	41.0
2	40	55	5	34.4	29.5	25.4	22.0
3	30	60	10	124.0	97.9	77.8	62.2
4	35	55	10	43.5	37.2	32.0	27.7
5	40	50	10	17.5	15.1	13.1	11.3
6	25	60	15	170.2	136.6	110.3	89.5
7	30	55	15	77.4	63.8	52.8	44.0
8	35	50	15	27.3	22.2	18.1	14.9
9	25	55	20	99.8	81.3	66.5	54.8
10	30	50	20	41.4	34.7	29.3	24.8

(f) $ZnO-SiO_2-Al_2O_3$ system.

No.	Composition			η (10^{-1} Pa·s)			
	ZnO	SiO_2	Al_2O_3	1773 K	1798 K	1823 K	1848 K
1	50	50	0	—	—	3.49	—
2	55	45	0	1.84	1.64	1.46	1.31
3	35	60	5	—	—	32.11	26.91
4	40	55	5	15.73	13.15	11.05	9.33
5	45	50	5	7.35	6.21	5.28	4.51
6	50	45	5	2.96	2.59	2.27	2.00
7	30	60	10	56.8	46.4	38.2	31.6
8	35	55	10	23.6	19.4	16.0	13.2
9	40	50	10	9.68	8.05	6.73	5.66
10	45	45	10	4.79	4.09	3.51	3.03
11	50	40	10	—	2.13	1.86	1.63
12	25	60	15	73.2	58.8	47.5	38.6
13	30	55	15	31.4	25.7	21.1	17.5
14	35	50	15	—	—	8.97	7.84
15	40	45	15	—	—	5.60	4.65
16	45	40	15	—	—	2.95	2.55

II. 測定方法

1. 試料

試料は、市販の特級試薬を使用し、所定量を精秤し、乳鉢で十分混合したのち、白金ルツボを用いて試料の融点より約 100 K 高い温度で溶解し、攪拌保持した後、急冷ガラス化させたものを使用した。測定を行なった各珪酸塩の組成範囲は、測定装置の都合で融点約 1723 K 以下で Al_2O_3

を 0~30 mol% 含む範囲である。その組成を測定結果を示した Table 1(a)~(f)中に示す。

2. 実験方法

粘度の測定には前報⁽¹²⁾と同様に広範囲の粘度測定が可能なルツボ回転法を用いた。測定温度で十分保持したのち白金ルツボを一定速度で回転させ、液の抵抗による内円筒の変位を差動トランスを用いて電位差として記録し、あらかじめ常温で粘度既知のシリコンオイルを用いて作成した粘度-電位差の検量線に内円筒の熱膨張による影響を考慮した補正を行ない、その温度での粘度とした。

III. 測定結果および考察

1. 粘度の測定結果

測定した全試料の各温度における粘度の値を各珪酸塩ごとにまとめて Table 1(a)~(f)に示す。全試料とも測定温度範囲においては、温度の逆数と粘度の対数との関係は、ほぼ直線関係となり、温度の増加とともに粘度は低下している。その一例として SrO 珪酸塩系の結果を Fig.1 に示す。次に Al_2O_3 含有量一定で金属酸化物を SiO_2 で置換した系列の粘度変化の一例を Fig.2 に示す。これは K_2O 珪酸塩系の 1623 K の場合で、 Al_2O_3 量 0, 2.5, 5, 7.5 および 10 mol% と一定にしたいずれの系列においても、 SiO_2 を K_2O で置換してゆくと粘度は急激に低下してゆく。これは酸性酸化物 SiO_2 が減少し、塩基性酸化物 K_2O 含有量が増加するため、当然の結果であるが、Fig.2 から明らかなように粘度が低下する割合は Al_2O_3 量に関係なくほぼ一定で、かつ等間隔である。このことより、 Al_2O_3 の SiO_2 当量 a を式(1)より計算することができ、本系では $a=1.97$ となった。

$$[SiO_2(mol\%)] = a[Al_2O_3(mol\%)] + SiO_2(mol\%) \quad (1)$$

擬 2 元系に換算した $[SiO_2(mol\%)]$ と粘度との関係は、Fig.2 中の×印のようになり、ほぼ 1 本の直線で整理できる。 Al^{3+} イオンが Si イオンと同様に酸素 4 面体を形成するとすれば、 SiO_2 を等モルの Al_2O_3 で置換した場合、珪酸塩中に持ち込まれる酸素 4 面体の数は 2 倍量であると推定され、本系の Al_2O_3 の SiO_2 当量が 1.97 であることは Al_2O_3 のほとんどが酸性的に作用していると考えられる。さらに Al_2O_3 による粘度変化を各珪酸塩について比較検討するために測定した各成分系で塩基性酸化物含有量を一定とし、 SiO_2 を Al_2O_3 で置換した場合の粘度変化を Fig.3 に示す。 K_2O 珪酸塩系では、前述のように Al_2O_3 の SiO_2 当量は 1.97 となり、 Al^{3+} イオンのほとんどが酸素を 4 配位してアルミノ珪酸塩を作っていると考えられるため、 SiO_2 を Al_2O_3 で置換することにより粘度は急激に増大してゆく。また、BaO, SrO および Li_2O 珪酸塩系でも Al_2O_3 置換量により粘度は増加してゆくが、その増加する割合は、BaO>SrO> Li_2O の順に小さくなっている。これらの系についても K_2O 系と同様に Al_2O_3 の SiO_2 当量を求めて

Fig.1 Relation between viscosity and reciprocal of temperature, $\log \eta - 1/T$, for SrO-SiO₂-Al₂O₃ melts.

Fig.2 Viscosity in K_2O -SiO₂-Al₂O₃ melts.

みると、その値は BaO 系で 1.58, SrO 系で 1.23, Li_2O 系で 1.11 となり、 K_2O 系を最大として順次小さくなっている。このことは K_2O 珪酸塩系中では、 Al^{3+} イオンのほとんどが酸素を 4 配位し、酸性的に作用しているのに対し、BaO, SrO および Li_2O の各珪酸塩系中においては、 Al_2O_3 は両性酸化物として作用し、Network former として作用する酸素 4 配位の Al^{3+} イオンが減少し、modifier として作用する酸素 6 配位の Al^{3+} イオンが順次増加していることを暗示している。さらに MgO や ZnO 珪酸塩系になると Fig.3 に示したように Al_2O_3 の置換量とともに粘度は低下し、 Al_2O_3 が塩基的に作用し、酸素 6 配位の Al^{3+} イオンが相当に多くなっていることを示唆している。とくに ZnO

系では、前報の CaO や MnO 珪酸塩系と同様に Al_2O_3 置換量による粘度低下の割合が一定でなく、また、スラグ組成の酸性側と塩基性側とでも粘度低下の割合が大きく異なるため、前述の各系のように単純に Al_2O_3 の SiO_2 当量では整理できなくなる。したがって Bills⁽¹³⁾ や小坂・菱輪ら⁽¹⁴⁾ が CaO-SiO₂- Al_2O_3 3 元系およびこれを含む多元系について発表しているように、 Al_2O_3 の SiO_2 当量を組成の関数として求めなければ整理できないことになる。

Fig.3 Viscosity (η) as a function of the Al_2O_3 content.

つぎに、粘度の組成に対する変化を全般的に比較するために、等粘度曲線を書いてみると Fig. 4 に示すようになった。この図には代表的に K_2O , Li_2O および ZnO アルミノ珪酸塩系を選んで図示した。測定試料中、 BaO 系は (a) に示した K_2O 系のようにモル比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}=1$ の点と 100 mol% SiO_2 の点を結んだ線にほぼ平行な等粘度曲線を示し、 SrO 系は (b) に示した Li_2O 系のように、金属酸化物の等濃度直線にほぼ平行な等粘度曲線となる。さらに、 MgO 系は (c) に示した ZnO 系のようにモル比 $\text{ZnO}/\text{SiO}_2=1$ の点と 100 mol% Al_2O_3 の点を結んだ直線とほぼ平行な等粘度曲線を示す結果が得られた。これら等粘度曲線の傾きは、珪酸塩を構成している金属酸化物が K_2O , BaO , SrO , Li_2O , MgO , ZnO と変化していくにつれ、モル比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MO}=1$ と SiO_2 を結ぶ直線に平行な曲線群から、モル比 $\text{MO}/\text{SiO}_2=1$ と Al_2O_3 を結んだ直線に平行な曲線群へと順次変化していく傾向が見られ、珪酸塩における Al_2O_3 の粘度におよぼす挙動は珪酸塩を構成する金属酸化物によって大きく異なっている。また同一成分の珪酸塩においても、 SiO_2 成分が多い酸性側と SiO_2 成分が少ない塩基性側とは Al_2O_3 添加の影響がやや異なる傾向が認められ、珪酸塩中における Al_2O_3 の挙動が単純でないことがわかる。

以上のように珪酸塩の組成や成分の差により、その融体の粘度におよぼす Al_2O_3 の影響が異なる原因を本測定だけで説明することはできないが、珪酸塩の成分や塩基度の差によって Al^{3+} イオンに対する酸素の配位数が変化し、珪酸陰イオンに対する結合状態なども異なるため、粘度に直接影響をおよぼすアルミノ珪酸陰イオンの大きさが変化することは推測できる。しかし、現段階で珪酸陰イオンの大きさや形を定量的に決定することはもちろん、 Al_2O_3 を含む 3 元系珪酸塩に関しては、その形を推定することもできない。そこで、まず第一段階として、非常に大ざっぱな近似ではあるが、珪酸陰イオンの平均重合度と間接的に関連があると思われる簡単なパラメーター P を式 (2) より算出し、

Fig.4 Iso-viscosity (η) lines of various systems.

パラメーター P と粘度との関係を各珪酸塩ごとに求めた。

$$P = [Z_M \cdot n_M + (3 - 4X) n_{\text{Al}}] / (n_{\text{Si}} + X n_{\text{Al}}) \quad (2)$$

ここで Z_M は金属陽イオンの電荷を、 n_i は i イオンのイオン分率を、 X は酸素を 4 配位している Al^{3+} イオンの存在割合を示す値である。この P は、 Al_2O_3 が存在しない 2 元系珪酸塩における O^- (非架橋酸素) および Si イオンのイオン分率の比 $n_{\text{O}^-}/n_{\text{Si}}$ に相当する値であり、 SiO_4 酸素四面体中の Si 1 個に結合している O^- イオンの数を表わしている。すなわち、 $P=0$ では酸素四面体は無限に 3 次元的に重合していることを示し、 $P=1$ で無限平板状あるいは discrete anion 、 $P=2$ で無限鎖状あるいはリング状、 $P=3$ で $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 、 $P=4$ で SiO_4^{4-} の独立した酸素四面体の珪酸陰イオンにまで解離することを意味するもので、珪酸陰イオンの平均的の大きさを示すパラメーターとして使用した。本測定系は Al_2O_3 を含む 3 元系珪酸塩であり、酸素 4 配位した Al^{3+} イオン ($X n_{\text{Al}}$) は Si イオンと全く同等に作用するが、 Al^{3+} イオンが 3 価であるため Al の酸素四面体は 1 価の負の電荷をもつことになる。したがって、 $X n_{\text{Al}}$ 価に相当する金属陽イオンが、それを中和するために消費され、 Si-O-Si の結合を切断する作用がなくなる。しかし、酸素 6 配位する Al^{3+} イオンは、金属陽イオンと同様に Si-O-Si の結合を切断し、 $3(1-X) n_{\text{Al}}$ 個の O^- イオンが増加すると仮定して、前記 P の算出式が導かれた。

X の値は、各珪酸塩ごとに Al_2O_3 を含まない 2 元系における $\log \eta - P$ の曲線あるいは直線に、3 元系の測定点が一致するように式 (2) を計算して求められる。しかし粘度の測定値には数%の誤差が見込まれ、また測定温度の関係から 2 元系珪酸塩の測定組成範囲が狭い系もかなりあるため、本報では測定組成範囲内における X の平均値として各 2 元系珪酸塩の $\log \eta - P$ の曲線あるいは直線に 3 元系の全測定点が最も良く近似できるような値を代入して算出

した。なお前報⁽¹¹⁾で使用したパラメーター P は、本報で使用するパラメーターとはやや趣を異にしているので、前報で報告した Na_2O 、 PbO 、 CaO および MnO アルミノ珪酸塩系についても、改めて X の計算を行なった。その結果、各珪酸塩系について、 K_2O 系で $X=0.95$ 、 Na_2O 系 0.9、 BaO 系 0.9、 SrO 系 0.78、 PbO 系 0.74、 Li_2O 系 0.73、 CaO 系 0.73、 MnO 系 0.6、 MgO 系 0.51 および ZnO 系で 0.50 となった。これらの X の値を用い、各珪酸塩を系ごとに整理した $\log \eta - P$ の関係を一括して示すと Fig. 5 のようになり、比較的単純なパラメーターを用いたわりには、予想以上に良く整理できる結果が得られた。

上記のようにして得られた X の値を、各塩基性成分の金属陽イオン - 酸素間引力で整理すると Fig. 6 に示したように、アルカリおよびアルカリ土類族に関しては、それぞれほぼ直線関係として良く整理できた。しかし、今後種々の考察を行なったり、また実験式などを求める場合、族別に整理された結果を使用するより、全金属酸化物が一つの関係として整理できた方がより良いと思われる。それでまず Goldschmidt のイオンの分極能 Ze/r_1^2 に比例する値

Fig. 6 X as a function of ion oxygen attraction.

Fig. 5 Viscosity (η) as a function of $P = [Z_M \cdot n_M + (3 - 4X) \cdot n_{\text{Al}}] / (n_{\text{Si}} + X n_{\text{Al}})$.

Fig.7 X as a function of Z/r_i^2 .

として Z/r_i^2 で整理してみた。その結果は Fig.7 に示すように、ややばらつきがあるものの、 Z/r_i^2 と X の値との間にもかなりの相関があることが認められた。これらの関係より、珪酸塩を構成している塩基性成分の塩基の強弱が、珪酸塩中で酸素を 4 配位する Al^{3+} イオンの量を決定していると推定できる。

IV. 結 言

以上 Al_2O_3 を含む各種成分珪酸塩の粘度を測定した結果を総括することにより、3 元系アルミノ珪酸塩のモル比 $Al_2O_3/MO < 1$ の組成範囲における Al^{3+} イオンの存在形態を考察した。

その結果、塩基性が強い K_2O , Na_2O , BaO 珪酸塩系で

は、測定組成範囲内では 90% 以上の Al が酸素四面体を形成し、 Si 酸素四面体と同様に Network former として作用するが、成分酸化物の塩基性が弱くなるにしたがって、 Al の酸素四面体は減少し、modifier として作用する Al^{3+} イオンが増加してゆき、 MgO や ZnO 珪酸塩系中では、 Al_2O_3 の約半分が Network former として、残り約半分が modifier として作用する結果が得られた。

文 献

- (1) E.F.Riebling : J.Chem.Phys., **44** (1966), 8.
- (2) P.Kozakevitch : Rev.Met., **57** (1960), 149.
- (3) D.E.Day and G.E.Rindone : J.Amer. Ceram. Soc., **45** (1962), 489.
- (4) G.W.Brindley and H.A.McKinstry : J.Amer. Ceram. Soc., **44** (1961), 506.
- (5) 田賀井秀夫, 岩井津一, 毛利尚彦 : 第 7 回窯業基礎討論会, (1969).
- (6) K.Hunold und R.Bruckner : Glastechn. Ber., **53** (1980), 149.
- (7) B.O.Mysen, D.Virgo and C.M.Scarfe : American Mineralogist., **65** (1980), 690.
- (8) B.O.Mysen, D.Virgo and I.Kushiro : American Mineralogist., **66** (1981), 678.
- (9) E.D.Lacy : Phys.Chem.Glasses, **4** (1963), 234.
- (10) V.Seshadri and V.Gupta : Arch. Eisenhüttenw., **45** (1974), 337.
- (11) 神 隆浩, 溝口数一, 杉之原幸夫 : 日本金属学会誌, **42** (1978), 775.
- (12) 伊藤 尚, 柳ヶ瀬 勉, 杉之原幸夫 : 日本金属学会誌, **27** (1963), 182.
- (13) P.M.Bills : J.Iron Steel Inst., **201** (1963), 133.
- (14) 小坂岑雄, 蓑輪 晋 : 鉄と鋼, **52** (1966), 1039.