鉱化剤としてのアルカリ金属ハロゲン化物の石英表面におよぼす作用機構

(昭和 42 年 11 月 10 日 受理)

塗 師 幸 夫・三 浦 英 二・東 慶 次 郎・日 比 野 泰 三^{*1}

著者らは前報で石英のクリストパライトへの転移におよぼすアルカリ土類金属ハロゲン化物等の影響について調べ報告した¹⁾。本論文ではさらに、石英のクリストパライト転移におよぼすアルカリ金属ハロゲン化物の影響とその機構を考察したので報告する。

実験結果によると、転移促進効果の度合は、アルカリ金属イオンについては、 $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ の順序であり、ハロゲンイオンについては、 $\text{F} > \text{Cl}, \text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ の傾向がみとめられた。

これらの実験結果に、Weyl⁴⁾ による固体反応および焼結機構に対する結晶中の陰陽両イオンの相互作用説を適用した。それによって、鉱化剤を構成する陽イオンが陰イオンのしゃへい効果の下にシリカの表面に作用または拡散するというモデルを考え、鉱化剤が転移に作用する機構を考察した。

1 緒 言

鉱化剤が石英の転移を促進する機構については、これまでに、Madden²⁾ が述べているように液相生成により転移が促進されること、また、Holmquist³⁾ の報告にあるように、鉱化剤とのケイ酸塩が生成され、それを通して転移が進むことも考えられる。しかしこれらの機構のみでは説明できない場合もある。

著者らは、さきに α -石英のクリストパライトへの転移におよぼすアルカリ土類金属のハロゲン化物の影響について報告した¹⁾。

本論文では、鉱化剤としてアルカリ金属ハロゲン化物を用い、石英のクリストパライトへの転移におよぼす影響についてしらべた。そして、鉱化剤の作用機構として、Weyl⁴⁾ による固体反応および焼結についての機構の結晶中の陰陽両イオンの相互作用説を適用し、鉱化剤を構成する陽イオンが陰イオンのしゃへい効果——ケイ素イオンの陽イオンに対する反撥力を弱める作用——の下にシリカの表面に作用したり、シリカ中へ拡散するというモデルによって説明しようと試みた。

2 実 験

2.1 試薬および試料の調製

この実験で使用したシリカは α -石英で、純度 99.2%、鉱化剤として使用した試薬は特級品または市販の最純品をそのまま使用した。試料はシリカに対して鉱化剤を所定の濃度になるように精秤して加え、雷潰機で 30 分間混合粉碎したものを使用した。なお試料の粉碎操作は一定にして、大体同じ粒度分布のものを使用した。

2.2 試料の加熱および生成物の確認

2.1 で調製した試料を、炭化ケイ素電気抵抗炉で所定の温度に 30 分間保持したのち引き出して、空气中で放冷したものを X 線回折試料とした。生成物は X 線回折図の同定により確認し、生成量

はその回折強度を目やすとして用いた。X 線回折強度は相互に比較できるようにいずれも同一条件のもとで測定し、酸化チタンを標準として用いた。また X 線回折装置は東芝製 ADX-103 型 X 線回折装置を用い、測定には $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した。

3 結果および考察

3.1 アルカリ金属ハロゲン化物の濃度および加熱温度の影響

鉱化剤として各種アルカリ金属のハロゲン化物を加えた場合のシリカが、石英からクリストパライトへ転移する量におよぼす鉱化剤濃度および加熱温度の影響を測定した結果を図 1 に示す。

なお本実験で使用した α -石英は、同じ条件のもとでは、鉱化剤無添加のときはクリストパライトへの転移が認められなかった。

図 1 の結果より、アルカリ金属ハロゲン化物の鉱化剤としての作用の傾向には、各アルカリ金属のフッ化物と（特にリチウム、ナトリウム、カリウムのフッ化物）、その他のハロゲン化物が、それぞれ特徴のある温度および濃度効果を示している。

すなわち、リチウム、ナトリウム、カリウムのフッ化物の場合、濃度がある以上高くなると転移したクリストパライトの回折線の高さは減少する。そして、そのような濃度領域で温度依存性をみると、回折線の高さは温度とともに減少するのがみられる。

このように、濃度とともにクリストパライトの量が減少する理由として二つのことが考えられる。

一つは準安定相として生成したクリストパライトが安定相であるトリジマイトへさらに転移してゆくことによるものと⁵⁾、もう

図 1.1 リチウムハロゲン化物

^{*1} Yukio NURISHI, Eiji MIURA, Keijiro AZUMA, Taizo HIBINO 岐阜大学工学部工業化学科：岐阜県各務原市那加門前町。

1) 塗師幸夫、西沢隆夫、関谷 均、日比野泰三、工化、71、662 (1967)。

2) G. I. Madden, L. H. Van Vlack, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 414 (1967)。

3) S. B. Holmquist, *J. Am. Ceram. Soc.*, 44, 82 (1961)。

4) W. A. Weyl, *Ceram. Age*, 60, 28 (1952)。

図 1.2 ナトリウムハロゲン化物

図 1.3 カリウムハロゲン化物

図 1.4 ルビジウムハロゲン化物

図 1.5 セシウムハロゲン化物

図 1 石英の転移におよぼすアルカリ金属ハロゲン化物の影響
所定濃度、温度で 30 min 加熱した試料について測定

一つは、クリストバライトにならずに回折を示さないガラス質にかわってゆくことによるものの二つである⁶⁾。

リチウム、ナトリウム、カリウムのフッ化物を鉱化剤として用いた場合には、いずれもトリジマイトが生成していることが粉末 X 線回折法により確認された。その結果を図 2 に示す。図 2 でのクリストバライトの回折線の強度の減少は、トリジマイトの強度の増加と対応している。なお図 1、図 2 のフッ化ナトリウム、フッ化カリウムを鉱化剤として用いた場合のようにクリストバライトが温度上昇につれて一度減少するが再び増加しているのも認められる。この結果はアルカリ金属の酸化物を鉱化剤として用いた Dekeyser, Cypres⁷⁾ らの結果と一致している。これは、Sosman がいっているように⁵⁾、温度が高くなるとクリストバライトの生成速度が大きくなることによるものと考えられる。

クリストバライト量の減少は、先に述べたトリジマイトの生成のみによっておこるのではなく、加熱試料にはガラス質が生成しているのがみとめられていることから、これら二つの因子によっているものと考えられる。

図 2 クリストバライト生成量とトリジマイト生成の関係

○：トリジマイト，×：クリストバライト，△：石英
LiF 25 wt% 添加，NaF，KF 15 wt% 添加，30 min 加熱

アルカリ金属フッ化物以外のハロゲン化物では、いずれも各濃度において、温度の上昇とともにクリストバライトの回折線の高さは増加し、一方濃度に対しても、濃度増加とともに回折線の高さは単調に増加している。

3.2 アルカリ金属イオンによる影響

図 3 は各種アルカリ金属ハロゲン化物をシリカに対し 25 wt% 添加した場合の石英のクリストバライトへの転移の X 線回折強度をアルカリ金属イオンに対して目盛ったものである。

この図から明らかなように、ガラス生成やトリジマイトの生成が認められない濃度、温度領域でのアルカリ金属イオンが石英のクリストバライト転移におよぼす影響は $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ の順である。

3.3 ハロゲンイオンの影響

図 4 は各種アルカリ金属ハロゲン化物を鉱化剤とした場合の石英が転移したクリストバライトの相対 X 線回折強度をハロゲンイ

- 5) R. B. Sosman, "The Phase of Silica", Rutgers Univ. Press (1965) p.130.
- 6) E. M. Levin, S. Block, *J. Am. Ceram. Soc.*, 40, 95(1957).
- 7) W. L. Dekeyser, R. Cypres, *Bull. Soc. Franç. Ceram.*, 36, 29 (1957).

図3 アルカリ金属イオンが石英のクリストパライトへの転移におよぼす影響

鉱化剤濃度 25 wt%, 30 min 加熱

図4 石英のクリストパライト転移におよぼすハロゲンイオンの影響

鉱化剤濃度 25 wt%, 1200°C, 30 min 加熱

オンに対して目盛ったものである。

このグラフより、ハロゲンイオンは、フッ素、ヨウ素イオンが転移を促進するが、塩素、臭素イオンは、フッ素、ヨウ素イオンにくらべて転移促進の度合は小さい。

いずれのアルカリ金属ハロゲン化物についても、 $F > Cl$, $I > Br > Cl$ の傾向が認められた。

3.4 炭酸塩の影響

図5に炭酸塩を鉱化剤とした場合の石英のクリストパライト転移に対する影響を示した。炭酸塩は濃度が高くなるとガラス質を形成し、フッ化物の場合とよく似た傾向の影響を与えている。

図6は、アルカリ金属炭酸塩を添加した場合の転移量をアルカリ金属イオンに対して目盛ったものである。

炭酸塩の場合にもハロゲン化物の場合と同様転移におよぼす影響は $Li > Na > K > Rb > Cs$ の傾向が認められた。

3.5 液相の存在と転移の関係

Madden ら²⁾によれば、転移は加えられた鉱化剤とシリカの共融によって生成するところの液相の存在によって促進される。

そこでシリカに各種鉱化剤 25 wt% を添加して三角錐による軟化点を測定し、その温度を表1に示す。ここでこの軟化温度は

図5 石英のクリストパライト転移へおよぼす炭酸塩の影響

各濃度、温度の試料を 30 min 加熱

図6 石英のクリストパライト転移におよぼす炭酸塩のアルカリ金属イオンの影響

○: 2 wt% + 5 wt%, 1200°C, △: 10 wt%, 1000°C, 30 min 加熱

表1 シリカと鉱化剤混合物の軟化温度

鉱化剤	軟化温度 (°C)	鉱化剤	軟化温度 (°C)	鉱化剤	軟化温度 (°C)
NaF	970	LiF	935	Li ₂ CO ₃	955
NaCl	950	NaF	970	Na ₂ CO ₃	810
NaBr	980	KF	850	K ₂ CO ₃	860
NaI	970	RbF	1050	Rb ₂ CO ₃	1090
		CsF	1200	Cs ₂ CO ₃	1135

シリカと添加鉱化剤の共融温度に対応していると考えられる。

この結果を、先にあげた図3、図4の結果と比較すると大体融点の低いものほど転移反応を促進する傾向がみられるけれども、ナトリウムのハロゲン化物の結果が示すようにハロゲンイオンに対しては、溶融温度にそれほど差が認められないのに転移に対しては図4から $F > Cl$, $I > Br > Cl$ という傾向がある。これらは鉱化剤の作用機構が必ずしも共融による液相の存在ということのみでは説明できない。

表2 各種アルカリ金属ハロゲン化物の融点

化合物	融点 (°C)	化合物	融点 (°C)	化合物	融点 (°C)	化合物	融点 (°C)
LiF	870	NaBr	755	RbF	760	CsBr	636
LiCl	614	NaI	651	PbCl	715	CsI	621
LiBr	547	KF	851	RbBr	682		
LiI	446	KCl	776	RbI	642		
NaF	992	KBr	730	CsF	684		
NaCl	800	KI	723	CsCl	646		

また、アルカリ金属ハロゲン化物の融点は表2に示す⁸⁾。この表における融点の傾向を先の図3、図4の傾向と比較しても、必ずしも一致していない。

これらの結果より、転移促進の因子については、液相の存在と、いうことの外にほかの因子をも考える必要がある。

3.6 添加剤とシリカの反応

鉱化剤として用いたアルカリ金属塩がシリカと反応してケイ酸塩をつくり、これがシリカの転移に関係する可能性も考えられる。本実験の鉱化剤の濃度領域では、リチウム塩添加の場合は、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 Li_2SiO_3 、ナトリウム塩添加の場合は、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 Na_2SiO_3 、カリウム塩添加の場合は $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 K_2SiO_3 の生成がそれぞれ考えられる⁹⁾。

そこでアルカリ金属のフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物を鉱化剤として、シリカに 25 wt% になるように添加し、900～1200°C で 30 分間加熱した試料について粉末 X 線回折法により上記化合物の存在を調べた。

リチウム塩については、臭化リチウム、ヨウ化リチウムを鉱化剤とした場合に、900°C で $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の生成が認められ、これは 1000、1100、1200°C ではいずれも消失した。このケイ酸リチウムが石英のクリストパライトへの転移におよぼす影響については別に報告する予定である。

その他の鉱化剤については、いずれの場合にもケイ酸塩の生成が認められなかった。

したがって、ケイ酸塩の生成が認められないものについては、さらに他の因子を検討する必要がある。

3.7 鉱化剤の作用機構の考察

そこで著者らは、Weyl⁴⁾ の固体反応におよぼすイオン相互作用の作用についての考え方——陽イオンは陰イオンのしゃへい効果の下に作用、拡散して反応をする——によって、考察をこころみた。図3に示したハロゲンイオンが石英のクリストパライトへの転移におよぼす効果をみると、この効果は、 $\text{F} \rightarrow \text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ といった周期律上の一方向的な因子では説明できない。むしろ $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ という性質の因子と $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ という性質の因子を二つ重ね合わせたような効果と考えられる。この場合、鉱化剤のハロゲンイオンは一般にイオン半径が大きく、シリカ相への拡散は容易ではないと考えられるから、もし鉱化剤がシリカ相に拡散する可能性があるとするれば、それはアルカリ金属イオンであろう。

そこでつぎのように仮定する。転移は鉱化剤として用いたアルカリ金属ハロゲン化物のアルカリ金属イオンが石英の表面に作用または拡散して石英を転移させるものと考えられる。

このとき、ハロゲンイオン X^- は石英のケイ素イオン Si^{4+} に作用して、アルカリ金属イオンが石英相に作用または拡散しやすいように—— Si^{4+} が M^+ を反発しないように——する。この作用をしゃへい効果と呼ぶ。また一方、アルカリ金属イオン M^+ とハロゲンイオン X^- の結合力もアルカリ金属イオンの石英相への作用に影響する。すなわち結合力がつよければつよいほど金属イオンは石英に作用し難くなる。したがって鉱化剤 MX が石英を転移させる度合はハロゲンイオンのしゃへい効果が大きいほど、また M-X の結合が小さいほど大きくなると考えられる。

8) 日本化学会編，“化学便覧” (1958) p. 91.

9) “Phase Diagrams for Ceramists”, The American Ceramic Society, Inc., (1964) No. 182, 192, 167.

図7 石英とハロゲンイオン相互作用模型

図8 ハロゲンイオンのしゃへい効果Eとアルカリ金属ハロゲン化物の結合エネルギー

—○—: ハロゲンイオンのしゃへい効果, —: 結合エネルギー

図9 フッ化水素ガス雰囲気下における石英のクリストパライト転移におよぼすアルカリ金属フッ化物の影響

○: フッ化水素ガス雰囲気中, +: 空気中, 950°C, 30 min 加熱

つぎに、しゃへい効果の目安としては、さきに報告したように¹⁾、シリカの構成単位である図7のような、ケイ素イオンのまわ

10) 高橋秀俊，“電磁気学”，裳華房 (1962) p. 16.

りに4個の酸素原子を配位した四面体と、ハロゲンイオンとのクーロンの相互作用を計算し、これをしゃへい効果の目安として用いた¹⁰⁾。ただしシリカの表面構造には種々の配置が考えられるが、図7では可能な表面構造の一例としてあつかったものである。

計算により求めたしゃへい効果 E は、図8に示してある。またアルカリ金属ハロゲン化物の結合エネルギーを図8に示す。

しゃへい効果はフッ素イオンが大きく、ついで塩素、臭素、ヨウ素イオンの順である。一方結合エネルギーは、フッ化物がもっとも大きく、ヨウ化物がもっとも小さいので、ヨウ素>臭素>塩素>フッ素イオンの順に解離が容易となり、アルカリ金属イオンのシリカ相への拡散は大きいと考えられる。

これら二つの因子を重ね合わせるとハロゲンイオンの転移におよぼす効果は、フッ素、ヨウ素イオンで大きく、塩素、臭素イオンで小さいという図4の結果は、上記の考え方と一致している。

3・8 フッ化水素ガス雰囲気下でのアルカリ金属ハロゲン化物の影響

ハロゲンイオンのしゃへい効果がアルカリ金属陽イオンとシリカ相との相互作用をつよめ、転移を促進するならば、フッ化水素ガス雰囲気下で、フッ素イオンの多い条件下で反応を行なうと、転移は一層促進されると考えられる。

各種アルカリ金属フッ化物を触媒剤として、シリカに対して、25 wt% になるように加え、950°C、フッ化水素および空気中で加熱した試料について転移を調べた結果を図9に示す。

結果は、フッ化水素雰囲気下で加熱したものの方がはるかに転移を促進することが明らかであり、前述のことを支持している。

なお図9で NaF 添加のときのクリストバライトが少なくっているのは、トリジマイトへの転移によるものである。

(昭和42年7月8日、窯業基礎科学部会研究発表会一部発表)

ヒ素-イオウ系ガラス膜の生成とその赤外吸収スペクトルの検討

—酸化不純物と熱履歴—

(昭和42年12月21日受理)

丸 野 重 雄^{*1}

酸化不純物を混在しないヒ素(As)-イオウ(S)系ガラス膜を生成するため、窒素ガス中で常圧蒸着するガラス膜生成装置を作製した。それを用いて、比較的厚くて均質なガラス膜を生成した。

いろいろな条件で生成したガラスの赤外線吸収の測定によって、蒸着過程における酸化不純物としての As_2O_3 の生成とガラス組成の関係を調べた。窒素ガス中で常圧蒸着法によって生成されたガラス膜についても、As-S 系ガラスの赤外吸収スペクトルの帰属を検討するさい、ガラス中に $(As_2S_3)_n$ および As_2S_2 (あるいは As_4S_4) 成分の存在を考える必要のないことを示した。空気中あるいは不純物を多く含む原料を用いて、常圧蒸着法によって生成したガラス膜では、 800 cm^{-1} 付近に As_2O_3 に起因する吸収がみだされ、ガラス組成によってその吸収帯の位置が $790\sim 800\text{ cm}^{-1}$ の範囲で移動する。

純粋なガラスおよび酸化不純物 (As_2O_3) をわずかに含むガラスの熱履歴を調べるため、加熱 (240°C) および急冷 (あるいは徐冷) を繰り返し行ない、それらの赤外線吸収を測定し、ガラス構造およびガラス中に混在する As_2O_3 の状態について考察した。

1 緒 言

ヒ素(As)-イオウ(S)系ガラスは、カルコゲン化物ガラスを代表する最も基本的な組成のガラスである。低融点ガラスとしての性質のほかに、(1) 赤外線透過率が長波長域 (約 12μ) まできわめてよい、(2) 失透し難く、耐酸耐水性が非常にすぐれ、フッ酸にもおかされない、(3) 電気絶縁抵抗が大きく、多くの金属との濡れもよいなどの特性がある。

As-S 系ガラス膜を生成する方法として、真空蒸着法¹⁾ や空気中での常圧蒸着法²⁾ が報告されている。しかし、前者では低い温度で生成ガラス膜の再蒸発が起り、比較的短い時間に厚いガラス膜²⁾ をうることはむずかしい。後者では比較的厚いガラス膜

(約 0.3 mm) をうることができ、バッチ中の不揮発性不純物が生成ガラス膜中に入ることも著しく抑制されるが、蒸着過程でガラス成分 (ヒ素およびイオウ) の酸化が起り、ガラス膜中にその酸化生成物が混在する。さらにまた、気泡を含まない緻密で均質なガラス膜をうることがむずかしい。それゆえ、窒素ガス中で常圧蒸着できるガラス膜生成装置を作製し、それによって比較的容易に厚くて均質なガラス膜を生成した。

As-S 系ガラスの赤外吸収スペクトルについては、カルコゲン化物ガラスの光学的研究の一部として、Frerichs³⁾、Kolomietsら⁴⁾、Vashko ら⁵⁾、Deeg⁶⁾、Hilton ら⁷⁾ によって、おもに組成

*2 ガラス膜というより本実験では、ガラス薄板と呼んだ方が適当と思われるが、生成手段として蒸着法を用いているから、薄板は“膜の厚みが増したもの”という意味に解釈し、以後ガラス膜とする。

3) R. Frerichs, *J. Opt. Soc. Am.*, 43, 1153 (1953).

4) B. T. Kolomiets, B. V. Pavlov, "The Structure of Glasses, Vol. 2", Consultant Bureau, New York (1962) p. 144.

*1 Shigeo MARUNO 名古屋工業大学金属工学科：名古屋市中昭和区御器所町。

1) W. R. Sinclair, S. S. Flashen, F. G. Peter, *J. Am. Ceram. Soc.*, 43, 168 (1960).

2) 田中雅美、滝本 繁、上池 修、窯協, 72, 104 (1964).