

無機高温融体の化学

愛媛大学工学部応用化学科

前川 尚

1. はじめに

酸化物融体は高温でのみ実現できる非水系融体であり、製鋼精錬のスラグ、ガラスさらには地球内部のマグマなどが関係する。このような融体では網目形成酸化物である SiO_2 や B_2O_3 などによる Si-O , B-O 結合が網目修飾酸化物である CaO などによって切断されるという反応が起こっており、その構造は一般の熔融塩とは異なり構成成分の種類や濃度によって網目が発達した粘性の高い融体から電解質溶液と考えてよいイオン性融体まで様々である。今日まで、各種熱力学的、動力学的諸量が測定され、構造との関係が論じられてきた。微視的な構造に関しても NMR をはじめとする機器による状態分析の精度も上がり、融体構造と密接に関係するガラス構造との類似点、相違点が議論されている。今回は、ガラス融体の酸塩基と酸化還元に焦点を合わせ、現在のガラス製造現場における問題点をかいつまんで紹介する。

2. ガラス製造現場での問題点

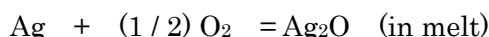
機能性材料創製分野におけるガラス材料の占める役割は大きい。機能性発現の機構やガラス構造の微視的解明も NMR をはじめとする分光機器の適用で着々と明らかになってきている。ガラスの作成においてはゾルーゲル法が一部適用されているものの、主流は原料の熔融、脱泡（清澄）、冷却というオーソドックスなかたちで行われている。融体の研究に欠かせない課題としては平衡状態における成分の活量、自

由エネルギーやガス溶解度などの熱力学的性質や粘性や電気伝導度、拡散係数などの輸送現象に関するものである。最近日本規格協会とニューガラスフォーラムが中心となり「新規産業支援型国際標準事業ニューガラス高温物性の評価方法の標準化」に関する産官学のプロジェクトが結成され3年間の実績がまとめられた。このプロジェクトは標準ガラスを設定し、各担当者がそれぞれ専門の諸量を測定することであり、ソーダライムガラスから無アルカリガラスまで幅広いガラス融液が対象となった。筆者もその中で「酸化還元電位の評価基準」の分野を担当した。ガラス製造現場ではガラス形成時における微小泡の除去が問題になっている。泡の除去（清澄）には清澄材が用いられる。これには多価金属の酸化物や硫酸ナトリウム（亡硝）などが用いられる。これら清澄材の酸化還元、分解に伴うガス発生を利用するもので、水溶液における pH-ポテンシャルダイアグラム（Pourbaix ダイアグラムとも呼ぶ）と同一の考えが成り立ちガラス融液の酸・塩基度に大きく依存する。この一見単純な過程と見られる清澄現象であるが、融液の化学を理解する上で重要なキーポイントを与えてくれる。

3. 塩基度とは Ag_2O と Na_2O の塩基度の違い

Ag_2O は B_2O_3 融液には酸素分圧 1 気圧のもとで約 40 mol % 溶ける。銀金属が共存するとき（例えば銀製のるつぼを使用） Ag_2O の溶解度は酸素分圧および温度に依存する。反応式は以

下のようになる。



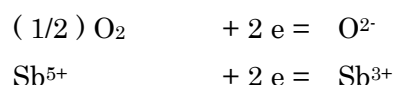
固体の Ag_2O (純成分) の分解温度は低く高温では融液内でのみ安定となる。 Ag_2O の活量が低下するためである。しかし、塩基度が高い $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 融液には同じ条件で数%溶けるのみである。このことは酸と考えられる B_2O_3 と塩基 Na_2O が反応して融液を作り、塩基度の低い Ag_2O は網目修飾に参加できず分解してしまうことを意味する。塩基性酸化物の強さには序列があることを教えてくれる。

4. SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 の酸性度の違い

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 4成分ガラスの Si, Al, B の固体 NMR スペクトルより塩基である Na_2O が他の3つの酸性酸化物とどのような反応をしているかを見積もることができる。固体 NMR は対象とする核の周りの環境を鋭敏に反映しスペクトルの形状, 化学シフトの値が変化する。結果は $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO}_2$ の順に反応していることが確認された。一方 Na_2O よりも塩基度が低いと考えられる MgO では反応の順番が異なり $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3$ となった。 Al_2O_3 はアルカリ金属酸化物やアルカリ土類金属酸化物とまず優先的に反応しガラス骨格を形成すると解釈される。 B_2O_3 の酸性度が SiO_2 のそれよりも高いため塩基度の高い Na_2O がついで B_2O_3 と反応し残った Na_2O が最後に SiO_2 と反応していると考えれば説明できる。 MgO は逆に SiO_2 と優先的に反応することも確かめられている。現在液晶基板ガラスにおいては $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ を基本とする5成分, 6成分無アルカリガラスなどが使用されている。この網目修飾酸化物の反応性の序列の考えを適用すれば組成からガラス構造を予測でき、材料開発の指針となる。

5. ボルタンメトリーについて

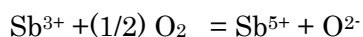
鉄イオンをはじめとする遷移金属イオンはガラスの着色などに大きな影響を及ぼす。これらイオンの[酸化体]/[還元体]濃度比を決定することの多くは室温におけるガラスの湿式分析や吸収スペクトル法が中心であった。この値は高温融液とは異なるとされる。冷却過程で平衡がずれる可能性があるからである。アンチモンの酸化還元反応式は2つに分解される。



したがってこの2つの反応を組み合わせた電池を作成することで、電気化学的に平衡電位を求め $[\text{Sb}^{5+}]/[\text{Sb}^{3+}] = R$ を決めることができる。幸いなことに対象とするガラス融液は電気伝導度が高く水溶液に模した測定が可能となり、ボルタンメトリー法の適用が可能となる。詳細は省略するがソーダライム系など通常のガラス融液の調整温度で $[\text{Sb}^{5+}]/[\text{Sb}^{3+}] = R$ は1に近く温度上昇とともに低下していくことが確認された。

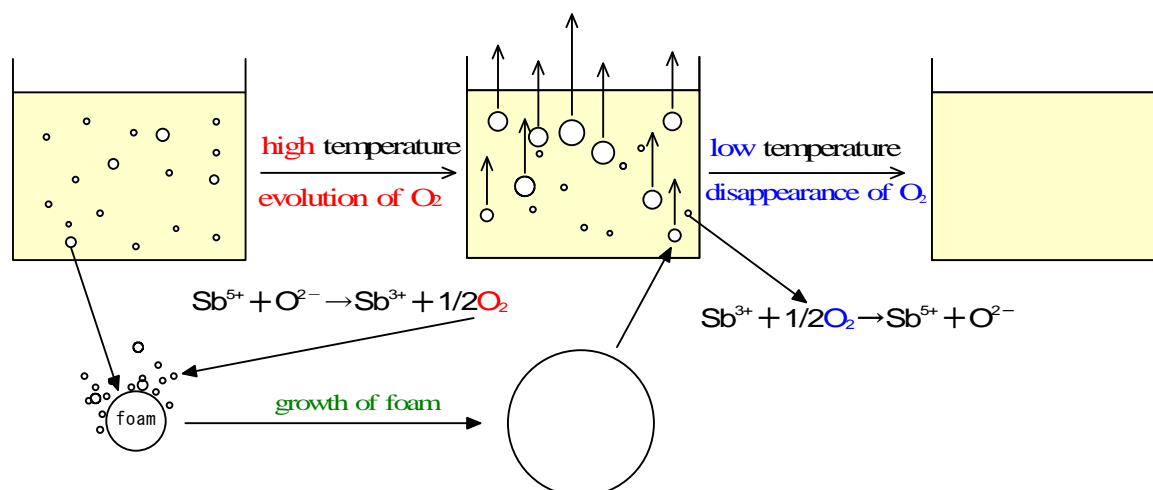
6. 融液の熱力学的塩基度と溶質イオンの酸化還元

酸化アンチモンは清澄剤として利用されてきた(環境における有害重金属のうち監視項目に指定されているので、今後は使用が制限されることが予想される)。融体中に融けたアンチモンイオンの酸化還元は上の2つの式をまとめて次の式で書くことができる。



平衡定数を K とおくと

$$K = a(\text{Sb}^{5+}) a(\text{O}^{2-}) / a(\text{Sb}^{3+}) p(\text{O}_2)^{1/2}$$



ここで、 a は活量、 $p(O_2)$ は酸素分圧になる。 Sb^{5+} 、 Sb^{3+} の濃度比 $[Sb^{5+}] / [Sb^{3+}] = R$ は次のようになる。

$$R = K (\gamma [Sb^{3+}] / \gamma [Sb^{5+}]) p(O_2)^{1/2} / a(O^{2-})$$

γ は活量係数である。これは温度、アンチモンイオンのトータル量に依存する。酸化物イオンの活量 $a(O^{2-})$ は塩基度をあらわす尺度となる。 R は一定酸素分圧のもとでは塩基度が高い融液ほど大きくなるのが電気化学的方法(ボルタンメトリー法)によってうらづけされている。このことは $\gamma [Sb^{3+}] / \gamma [Sb^{5+}]$ が $a(O^{2-})$ の増大を打ち消すだけ大きくなることを意味する。融体の塩基度が増すにつれ Sb^{5+} の活量係数が低下する。別の言葉で言えば高原子価イオンは Si^{4+} と同様に網目形成イオンとして存在することである。つまり Sb^{5+} イオン (Sb_2O_5) は強い酸である。

7. 清澄作用について

ガラス熔融時には原料の分解、気相ガスの混入などにより多くの泡が融液内に存在する。上の図で簡単に説明する。大きな泡はストークスの法則にあるように融液内を上昇し気相へ抜けるが、小さな泡は融液内部に残存する。アンチモンイオンの酸化還元平衡は温度上昇と

もに還元方向へ移動する。このとき発生する酸素ガスが小さな泡の上昇を助ける。ガラス形成のための温度を下げると平衡は酸化方向へ移り、まだ残存している酸素ガスを取り込んでガラス骨格に入り込む。アンチモンの場合、融液の温度範囲で極端に還元側、あるいは酸化側に偏っておらず温度変化によって効果的に酸素ガスを吸収、発生できるため清澄剤として適しているものと考えられる。ただしこの場合も融液内のガスと気相との交換が早いことが前提であり、実際の操業ではこのような考えが当てはまるかは、酸素ガスの溶解量などを求めてみる必要がある。ガラス原料に粉末を用いた場合と既に脱泡されたカレットを用いた場合では差が出ているとの報告もある。

8. 今後の展望

融体の酸塩基や酸化還元などの研究は時間がかかり、かつ地味な仕事である。華々しい材料開発の影に隠れて、ともすれば敬遠がちな課題でもある。産官学のプロジェクトが組まれたように、高温ガラス融液の研究はガラス製造現場においては必須の課題でもある。高温でのみ実現できる融液ということで、物理化学的にも興味ある。地球内部状態(マグマ)に研究にも直結するものであり、古くて新しい研究課題でもある。