

SiO₂ (その2)

1.2 シリカ誘導構造

図5のβ-クリストバライトの結晶構造と同様に、トリジマイトやクォルツも空隙の多い構造であり、開放構造とも呼ばれる。これらシリカを基本構造として、Si⁴⁺イオンに置換しているいろいろな原子のイオンが組み込まれた結晶が導かれるが、それらの結晶は、シリカ誘導体と呼ばれる。次に耐火物に関連するシリカ誘導体について説明する。

例えば、クリストバライト結晶のSi⁴⁺の半分がAl³⁺に置換し、電気的中性を保つため、Na⁺が加わり、(Si⁴⁺→Al³⁺+Na⁺)の置換が起こると、NaAlSi₃O₈「カーネギアイト」が得られる。すなわち、カーネギアイトの基本構造は、クリストバライト構造であり、それから誘導された化合物であるのでクリストバライト誘導体と呼ばれる。トリジマイト構造から誘導された「ネフェリン」はトリジマイト誘導体と呼ばれる。

耐火物の使用中にスラグとの反応などによって生成する化合物の中には、シリカ誘導体が多くあるので、纏めて表2に示した。

基本構造	誘導体	結晶系	密度(g/cm ³)	融点(°C)
クォルツ	LiSiO ₃ (エナシライト)			
トリジマイト	KAlSi ₃ O ₈ (カルシライト)	六方	2.53	1526
	NaAlSi ₃ O ₈ (ネフェリン)	六方, 斜方		
	KNa ₂ Al ₄ Si ₈ O ₂₀ (ネフェリン)	六方		
	K ₂ MgSi ₃ O ₈	六方		
	K ₂ FeSi ₃ O ₈	六方		
クリストバライト	NaAlO ₂	立方, 斜方	2.51	1650
	NaAlSi ₃ O ₈ (カーネギアイト)	立方	2.84	1526 >1650
	KAlO ₂	立方, 三斜	2.44(900°C)	975-900
	Na ₄ Mg ₃ Si ₁₀ O ₂₈	立方, 三斜	2.76	1650
	Na ₄ Mg ₃ Si ₁₀ O ₂₈	立方, 三斜	2.46	1150±10
	K ₂ MgSi ₃ O ₈	立方	2.82	
	Na ₂ CaSi ₂ O ₆	立方	2.72	
K ₂ CaSi ₂ O ₆	立方			

表2 シリカ誘導体

2. 珪石煉瓦の製造と特性

2.1 トリジマイトの安定化

前述したように、SiO₂は、多くの多形を有する特異な耐火物成分である。耐火物成分としての利用に際しては、使用中に転移に伴う体積変化が生じないようにする必要がある。

SiO₂において、クォルツとクリストバライト間の転移は比較的起こり易いが、クォルツとトリジマイト間、クリストバライトとトリジマイト間の転移は極めて起こり

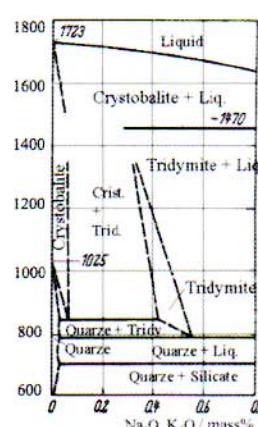


図6 SiO₂-Na₂O(K₂O)系相平衡状態図

難い。

したがって、耐火物製造に際しては、可能な限りトリジマイトとして安定化しておくことが望ましい。トリジマイトへの転移促進剤あるいは安定化剤としては、CaOやアルカリ (Na₂O, K₂O) が効果的であることが明らかにされている。図6はそれを証明する一例であり、Na₂OあるいはK₂Oを4~5% (温度によって異なる) 混合するとトリジマイトとして安定化されることを示している。珪石煉瓦の製造に際しては、一般的にCaOが添加されている。

2.2 溶解-析出反応とトリジマイト安定化

珪石煉瓦の製造には、石英(クォルツ)原料に石灰乳がCaO換算で2~3 mass% 添加され、1300~1400°Cに注意深く温度制御されて、単独窯で長時間焼成される。CaOを添加するのは、液相焼結とトリジマイト安定化のためである。しかし、液相は焼結の促進剤としての効果があるものの、熱間強度を低下させるなど負の効果をもたらす恐れがある。この負の効果을低減させるため、液相は、比較的低温から生成しても、温度の上昇に伴う増加量の少ないことが重要である。

CaOを3 mass%添加した場合の液相量の変化量を、

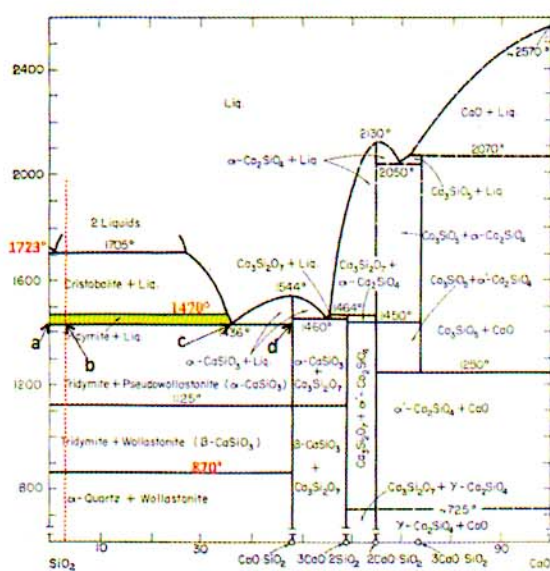


図7 SiO₂-CaO系相平衡状態図

図7のSiO₂-CaO系相図から読み取ると1436(+)で約9%、1709(-)°Cで12%となり、温度上昇に対して、液相の増加量は僅かである。このことから、CaOがSiO₂の焼結助剤として適当であることが分る。

『休題』 ここで、相平衡状態図から平衡相の量や組成の読み取り方を説明する。更なる詳細については、文献1)を参照されたい。

図7で、{97%SiO₂-3%CaO}組成物の1436°Cでの状態を読み取ってみよう。図中C点は不変点であり、共融点(共晶点)と呼ばれ、凝縮相のみが関与する場合の相律(F=C-P+1)からは、2成分(C=2)で、トリジマイト、プレドオラストナイト、液の3相(P=3)が存在する点であり、自由度が0(F=0)となる点である。この場合の、安定相の量比は求まらない。それは、H₂Oの場合、0°Cでは水と氷が存在するが、その量比が求まらないことと同じである。その場合、0(-)°Cでは氷のみ、0°C(+)では水のみ、として求める場合がある。(+)はその温度で最小熱容量を、(-)は最大熱容量の状態を表す。

したがって、{97%SiO₂-3%CaO}の1436(-)°Cでは、
トリジマイト = $\frac{(b-d)}{(a-d)} \times 100 = 93\%$
オラストナイト = $\frac{(a-b)}{(a-d)} \times 100 = 7\%$
1436(+)°Cでは、
トリジマイト = $\frac{(b-c)}{(a-c)} \times 100 = 91\%$
液相量 = $\frac{(a-b)}{(a-c)} \times 100 = 9\%$ になる。
この場合の液相の組成は、C点で示され、SiO₂=64%、CaO=36%である。

珪石煉瓦製造に際して、原料には不純物が含まれるので、1000~1300°Cから液相が生成し始めると推定される。この液相を焼結に役立たせ、同時にトリジマイトの生成を促進させ、なおかつ、この液相の悪影響の部分を軽減するため、トリジマイト結晶の粒間に閉じ込められた微構造にしておくことが必要である。この要求を可能にしたのが、「溶解-析出反応を利用した焼結方法」である。この焼結機構について、図8に基づいて説明する。

珪石煉瓦の製造時の加熱に際し、約1250°Cで、クォルツはクリストバライトに転移するが、トリジマイトへの転移はほとんど起こらない。しかしながら、1350

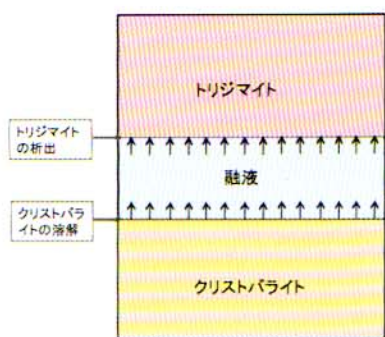
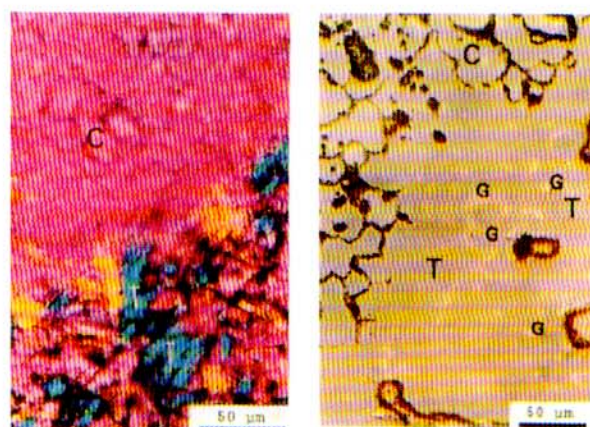


図8 珪石煉瓦製造時における溶解-析出反応



(左)偏光顕微鏡写真 (右)反射顕微鏡写真
図9 珪石煉瓦の微構造

~1400°Cで長時間加熱すると、クリストバライト粒の周囲にある不純物など含有した(SiO₂-CaO-不純物系)の融液は、SiO₂成分の飽和状態になっているが、この温度ではトリジマイトが安定であるので、この融液からトリジマイトが析出することになる。そうすると、融液中のSiO₂はやや不飽和となるが、この温度では不安定なクリストバライトが融液に溶解することになる。

このようにして、融液を介して、トリジマイトの析出とクリストバライトの溶解が繰り返されて、トリジマイトの結晶成長が促進されることになる。トリジマイト結晶は、融液から析出するために、図9の微構造写真から観察されるように、柱状に成長し、融液はトリジマイト粒間に取り残され、孤立した状態になる。その結果として、高温特性の劣化、例えば熱間荷重軟化特性の劣化、が阻止されることになり、図10から分るように、加重軟化温度は、SiO₂の融点(1723°C)近くである。それと対照的にマグネシア煉瓦では、主成分のMgOの融点が2800°Cと高いに拘らず、不純物による低温融液組成物がマグネシア粒間にあって、連続的に繋がっている箇所が多く、融液の影響を強く受け、低温から軟化し始める。

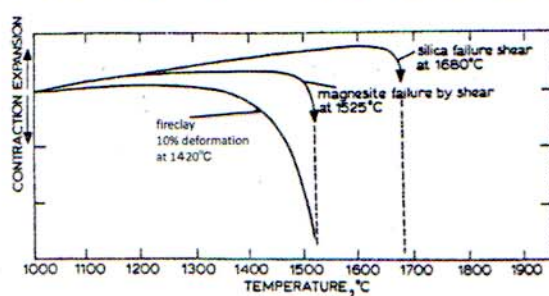


図10 熱間加重軟化曲線

〈文献〉

1) 山口明良、「相平衡状態図の見方・使い方」、講談社サイエンティフィック (1997)

(研究所所長 山口 明良)