

SiO₂ (その1)

耐火物工学の基礎講座の開設にあたって

耐火物製品には、多くの品種がある。しかし、それら耐火物を成分的にみれば、主成分を構成するのは、表1に示されるように、酸化物ではSiO₂、Al₂O₃、MgO、CaO、ZrO₂、Cr₂O₃の6種類、非酸化物ではC、SiCにはほぼ限定される。耐火物は、これらがそれぞれ単独で、あるいはそれら酸化物から成る化合物との種々の組み合わせによって構成されている。

本講座は、耐火物に携わる研究者や技術者の実力養成のために、これら主要耐火物構成物について、結晶学、相平衡論、化学熱力学の視点から解析し、耐火物工学の基礎をしっかりと学ぶ教材として活用できることを目的として開設するものである。

講座は、SiO₂、Al₂O₃、Al₂O₃-SiO₂系、MgO、MgO系 {MgO-CaO、MgO-Al₂O₃-Cr₂O₃}、ZrO₂系 {ZrO₂、ZrO₂-SiO₂、ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂}、C系 {C、MgO-C、Al₂O₃-C、ZrO₂-C}の順に、関与する構成物を題材として、結晶学、相平衡論、化学熱力学を駆使して耐火物における諸現象を解析していくこととする。

M	M-O	M-C	M-C-O	M-N	M-N-O
C					
Si	SiO ₂	SiC		Si ₃ N ₄	Si ₂ ON ₂
Al	Al ₂ O ₃	Al ₄ C ₃	Al ₂ OC Al ₄ O ₇ C	AlN	AlON
Mg	MgO	MgC ₂			
Zr	ZrO ₂	ZrC			
Ca	CaO	CaC ₂			
Cr	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ C ₂		Cr ₂ N	
	TiO ₂	B ₄ C			
Complex Compound					
Al ₆ Si ₂ O ₁₃ MgAl ₂ O ₄ MgCr ₂ O ₄ CaZrO ₃ Mg ₂ SiO ₄ Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₈ ZrSiO ₄ β-alumina Al ₂ TiO ₅					
SiAlON MgAlON					
Al ₄ SiC ₄ Al ₄ B ₄ C ₇ Al ₃ Zr ₂ C ₅					

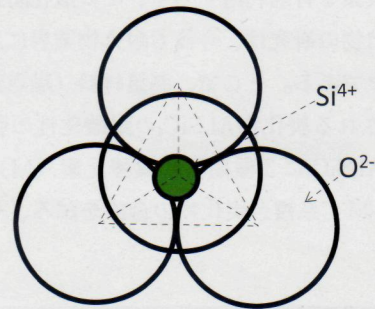
(太字：実用化)

表1 耐火物構成成分

1. SiO₂の結晶学1.1 SiO₂の結晶構造、多形、転移

シリカの結晶構造は、図1のシリカ4面体構造を基本として構成されている。シリカ4面体というのは、図1に示されるように、4個のO²⁻イオンの中心にSi⁴⁺イオンが位置し、4面体を構成していることを指す。それ故、

この(SiO₄)⁴⁻はシリカ4面体と呼ばれている。シリカ4面体同志は、頂点のOを共有して-Si-O-Si-の結合で結びついている。この結合の差異によって、石英、トリジマイト、クリストバライトといった多形(変態)に分類されている。



----- O²⁻の中心を結んだもので、
4面体を表す

図1 シリカ四面体構造

図2に(a)β-トリジマイト、(b)β-クリストバライト、(c)β-クォルツ(石英)の構造を示す。夫々の結晶構造の間には大きな差異があり、転移するにはかなりの原子移動が必要であり、そのため転移はかなり遅く、編成替えの転移あるいは遅鈍型転移(sluggish transition)と呼ばれている。

さらに、クォルツ、トリジマイト、クリストバライトのそれぞれには、低温型と高温型の変態(トリジマイトには、α、β₁およびβ₂の3種類)がある。それらの転移はわずかな原子の移動によって変化するので、変位の転移(displacive transition)と呼ばれている。

これら多形の温度に対する安定関係は、図3のようである。

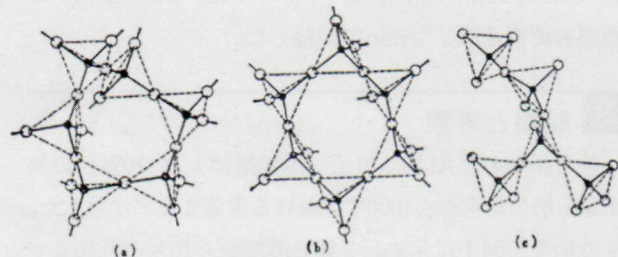


図2 シリカの結晶構造 {(a)β-トリジマイト、(b)β-クリストバライト、(c)β-クォルツ}

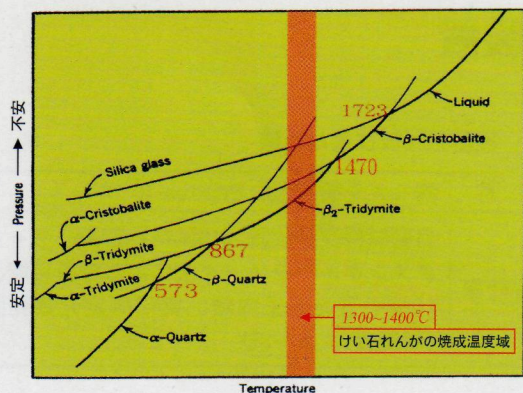


図3 SiO₂の多形の温度に対する安定関係

図3の縦軸には、安定性の指標として、凝縮相（固相、液相）から揮発する気相の平衡分圧を示す。気相の平衡分圧の最も低い凝縮相が最も安定である。この図から、SiO₂の安定相は、常温から573℃まではα-クォルツ、573℃から867℃まではβ-クォルツ、867℃から1470℃まではβ₂-トリジマイト、1470℃から1723℃まではβ-クリストバライト、1723℃以上では融液であることが読み取れる。

しかしながら、純粋なα-クォルツを加熱すると573℃で容易に迅速にβ-クォルツに転移するが、867℃でのβ₂-トリジマイトへの転移は極めて遅く実質的に転移は起こらない。転移しないままのβ-クォルツをさらに加熱を続けると、約1250℃でβ-クリストバライトへ転移する。

冷却に際してもほぼ同じ傾向があり、β-クリストバライトからβ-クォルツへの転移は遅いものの起こるが、トリジマイトへの転移は極めて遅くほとんど起こらない。

しかしながら、クォルツのα-β転移は573℃で、クリストバライトのα-β転移は270℃で、トリジマイトのα-β₁-β₂転移は117℃と163℃で、迅速に生じる。

SiO₂を耐火物成分とする場合、これら多形間の転移で熱膨張の変化を考慮することが重要なことである。

図4は、SiO₂の多形の温度に対する比容積（密度の逆数で、単位質量当たりの体積を示す）変化を示す。

この図に示されるようにクォルツとクリストバライト間、クォルツとトリジマイト間の転移は、大きな体積変化を伴うので、れんが製造に際しては原料として使用するクォルツを可能な限りクリストバライトあるいはトリジマイトにしておくべきである。しかしながら、トリジマイトは一旦トリジマイトとなると安定で、クォルツやクリストバライトへの転移は極めて遅く実質的に生じないが、それに対してクリストバライトは冷却を通して遅

いながらクォルツに転移する場合もあるので、珪石耐火物の製造に際してはトリジマイトにしておく方が望ましい。これに関して後述する。

珪石煉瓦の大きな特徴は、約600℃以上では熱膨張率の小さいことである。これはSiO₂の結晶構造によるもので、図5のβ-クリストバライトを例として説明する。

β-クリストバライトは立方晶で、単位胞中には8分子のSiO₂が存在し、さらに8つのアルカリ原子の入り得る空隙（☆で示す）がある。この単位胞を8等分すると、その1/2の部分にシリカ四面体があり、他1/2は空隙となっている。

トリジマイトやクォルツも、空隙の割合は異なるが同様に空隙を有する。この空隙によって、加熱に伴う原子間の熱振動による膨張が吸収され、熱膨張率の少ない結晶となっている。

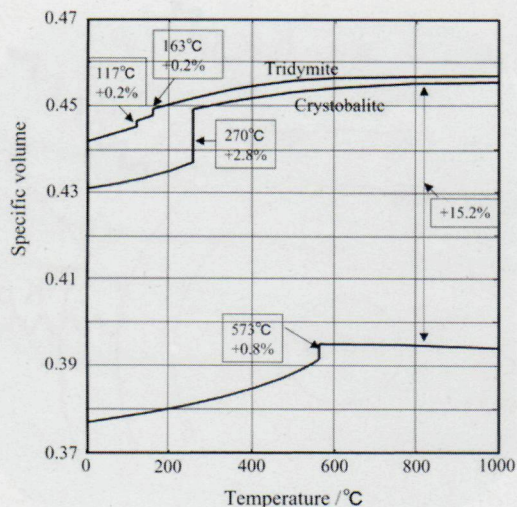


図4 SiO₂多形の温度に対する比容積変化

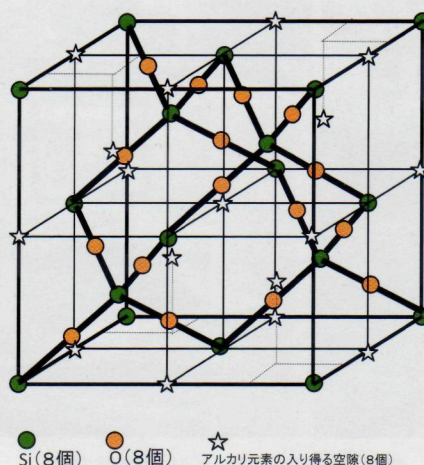


図5 β-クリストバライトの結晶構造

（研究所所長 山口 明良）