

# シリケートガラス融体の屈折率とその推算式

東京工業大学 大学院理工学研究科

須佐 匡裕・遠藤 理恵

## Refractive Index and Its Predictive Equation for Silicate Glass Melts

Masahiro Susa, Rie Endo

Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

### 1. はじめに

鉄鋼製錬を初めとする金属精錬プロセスの多くには、スラグと呼ばれる多元系シリケート融体を用いられている。このスラグには、熔融金属から不純物を吸収・除去するといった役割のほか、熔融金属の再酸化防止、保温といった役割が課せられている。このようなスラグが関与する高温プロセスにおいて熱伝達を最適化するためには、プロセスモデリングにより熱流を厳密に解析し、プロセス設計する必要がある。熔融スラグ、すなわちシリケートガラス融体の屈折率は、このプロセスモデリングにおいて、その放射率や輻射による熱伝導度を計算する際に不可欠な物性値となる<sup>1)</sup>。

シリケートガラスの屈折率は、その室温における固体に関しては、非常に多くの報告値がある<sup>2)~4)</sup>。しかしながら、その屈折率を高温において測定したという例は極めて少なく<sup>5)</sup>、また、シリケートガラス融体に関しては、そのデータは2001年までは皆無であったと思う。著者らは2002年に高温用のエリプソメータを

開発し、世界で初めて、アルカリシリケート融体およびアルミノシリケート融体の屈折率測定を行った<sup>6)~8)</sup>。また、その後も、アルカリ土類シリケート融体や多元系シリケート融体の測定を行い、現在もデータを蓄積しつつある。本稿では、既報の研究を中心に、著者らが用いた測定装置と得られた結果について紹介したい。

その一方で、鋼の連続铸造用モールドフラックスにおいて顕著に見られるように、鉄鋼業で用いられるシリケートスラグの成分・組成は、より高品質の製品を製造するために、常に更新されているのが現状である。したがって、シリケート融体の屈折率の値を実験によらず推算できれば、新しいスラグやフラックスの開発において有用であると考えられる。

シリケートの屈折率の推算式に関しては、これまでも、いくつかの提案がなされている。たとえば、Larsen と Berman<sup>9)</sup> は、シリケートを構成する各酸化物に対して比屈折率の値を決定し、系全体の屈折率は、構成酸化物の比屈折率に加成性が成り立つと仮定して推定する方法を提案している。この方法の推定誤差は約5%である。一方、Doweidar ら<sup>10)~13)</sup> は、シリケートを構成する構造ユニット  $Q_0$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  および  $Q_4$  (下付きの数字は Si 原子に結合している架橋酸素の数) に対して比屈折率を決定

〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1  
東京工業大学大学院理工学研究科  
TEL 03-5734-3141  
FAX 03-5734-3141  
E-mail: susa@mtl.titech.ac.jp

し、系全体の屈折率は、構造ユニットの比屈折率に加成性が成り立つと仮定して推定する方法を提案している。しかしながら、いずれの推定方法も室温のシリケートガラスに関するものである。これに対して著者らは、現在までに測定で得た屈折率データに基づいて、シリケート融体を構成している化学結合の観点から、その屈折率の推算式を作成している<sup>14)</sup>。本稿では、著者らのそのような試みについても紹介したい。

## 2. 屈折率の測定

### 2.1 試料

屈折率測定に用いた試料は、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の中から 2~6 成分を含むシリケートであり、測定した系を列記すると以下ようになる。

2 元系： $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$

3 元系： $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$ ,

$\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ ,

$\text{MgO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,

$\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,

$\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

4 元系以上： $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$ ,

$\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,

$\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

ここで、アルカリ金属およびアルカリ土類金属酸化物の濃度は 5~50 mol% とし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の濃度は 2~20 mol% とした。また、 $\text{SiO}_2$  濃度は 40 mol% 以上に、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  濃度はアルカリ金属およびアルカリ土類金属酸化物の濃度の和よりも低くなるように調整した。試料の化学組成は蛍光 X 線分析により決定した。ただし、以下において、組成の表記は、簡略化のために、配合組成 (mol%) で行っている。

### 2.2 屈折率測定装置

屈折率の測定は、図 1 に示す高温用エリプソメータを用いて行った<sup>6)~8),14)</sup>。電気炉の発熱体にはニケイ化モリブデンを用いた。エリプソメータのプロープ光としては、He-Ne レー

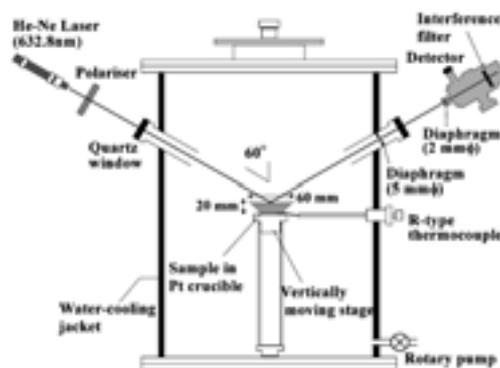


図 1 高温用エリプソメータ

ザー（波長：632.8 nm）を用い、試料に対する入射角は 60° とした。また、試料や発熱体からの輻射の影響を低減するために、試料表面から 425 mm および 520 mm のところに、それぞれ、直径 5 mm および 2 mm の絞りを置いた。

試料は、直径約 60 mm の白金皿に入れて、均熱部にある試料ステージに設置した。測定温度は 1800 K から各試料の液相線温度直下までとし、過冷却状態を含めて、冷却過程において約 100 K おきに測定した。この温度は、試料近傍に設置した B（あるいは R）型熱電対により測定した。データの再現性を確認するために、測定は各温度で 20 回行った。

## 3. 測定された屈折率の値

図 2 は  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  および  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$  系シリケート融体の屈折率を温度に対してプロットしたものである<sup>6,7)</sup>。また、比較のために、熔融石英の報告値も示している<sup>15)</sup>。測定値の標準偏差は、各試料において、±0.0005 以内であった。屈折率はいずれも温度に対して直線的に変化している。屈折率の温度係数に着目すると、ほとんどの試料において負であるが、20 $\text{Li}_2\text{O-80SiO}_2$  では、熔融石英と同様に、正となっている。しかしながら、この

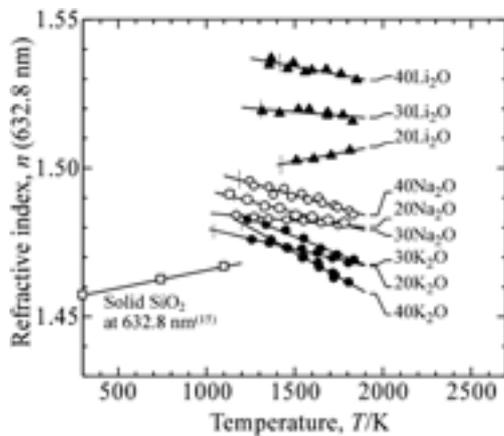


図2 2元系アルカリシリケート融体の屈折率

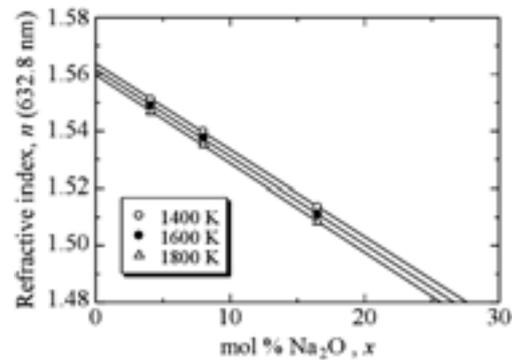


図4 1400, 1600 および 1800 K における  $(30-x)$   $\text{CaO-xNa}_2\text{O-70SiO}_2$  融体の屈折率の  $\text{Na}_2\text{O}$  濃度依存性

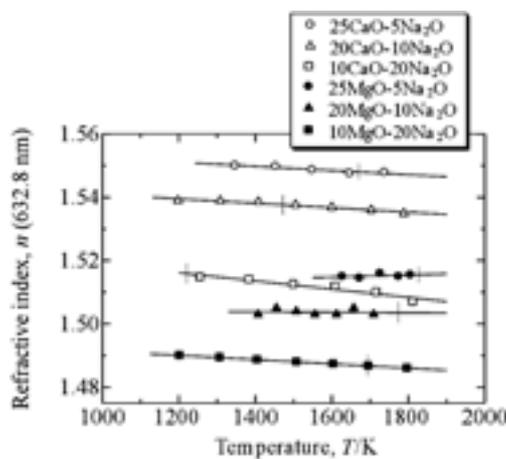


図3  $(30-x)\text{CaO-xNa}_2\text{O-70SiO}_2$  および  $(30-x)\text{MgO-xNa}_2\text{O-70SiO}_2$  系シリケート融体の屈折率

試料においても、 $\text{Li}_2\text{O}$  濃度が 30 mol% を超えると、負に転じている。屈折率の温度係数が負となるか、正となるかは、試料の熱膨張率と関係しており<sup>8)</sup>、熱膨張率の小さい試料では、正となる傾向がある。

図3は  $(30-x)\text{CaO-xNa}_2\text{O-70SiO}_2$  および  $(30-x)\text{MgO-xNa}_2\text{O-70SiO}_2$  系シリケート融体の屈折率を温度の関数として示したものである。測定値の標準偏差は、各試料において、 $\pm 0.0010$  以内であった。これらの3元系の場合

も、 $25\text{MgO-5Na}_2\text{O-70SiO}_2$  を除いては、屈折率は温度上昇とともに直線的に減少している。後に述べる屈折率の推算式作成のためには、 $\text{CaO-SiO}_2$  および  $\text{MgO-SiO}_2$  2元系の屈折率のデータが必要となる。そこで、図3に基づいて、これらの2元系のデータを推定する。

図4は、1400, 1600 および 1800 K における  $(30-x)\text{CaO-xNa}_2\text{O-70SiO}_2$  融体の屈折率を  $\text{Na}_2\text{O}$  濃度の関数として整理したものである。屈折率は、各温度とも  $\text{Na}_2\text{O}$  濃度の増加に対して直線的に減少している。 $\text{Na}_2\text{O}$  濃度ゼロにおける屈折率は、それぞれの温度における  $30\text{CaO-70SiO}_2$  融体（過冷却液体を含む）の屈折率に対応すると考えられる。このような方法を用いて、 $\text{CaO-SiO}_2$  および  $\text{MgO-SiO}_2$  系シリケートの屈折率を温度の関数として求めた。その結果を図5に示す。

図6は  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  および  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系シリケート融体の屈折率を温度の関数としてプロットしたものである。測定値の標準偏差は、 $\pm 0.0003$  以内であった。図2, 5 および 6 に示したデータは、後の推算式作成において、それぞれの成分の屈折率への寄与を評価するために用いる。

図7は、5成分系以上のシリケート融体の

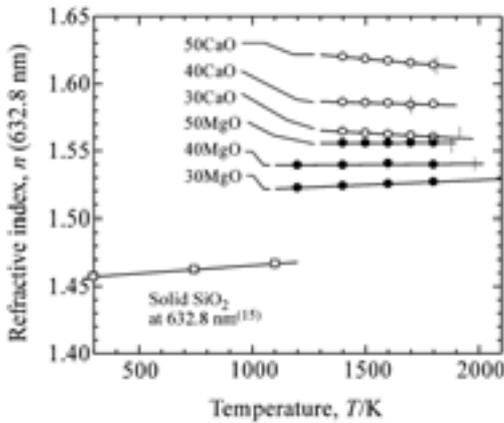


図5 推定した CaO-SiO<sub>2</sub> および MgO-SiO<sub>2</sub> 系シリケートの屈折率

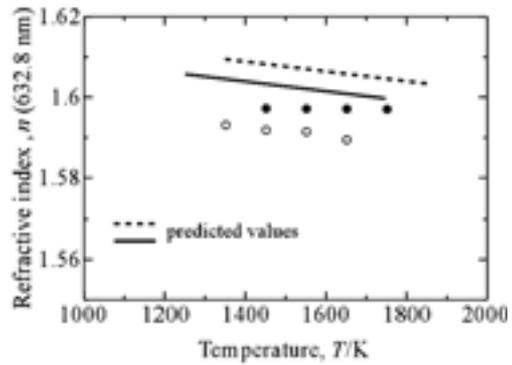


図7 多元系シリケート融体の屈折率の測定値と推算値  
○, — 10Li<sub>2</sub>O-10Na<sub>2</sub>O-35CaO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40SiO<sub>2</sub>  
●, --- 5Li<sub>2</sub>O-5Na<sub>2</sub>O-5K<sub>2</sub>O-40CaO-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40SiO<sub>2</sub>

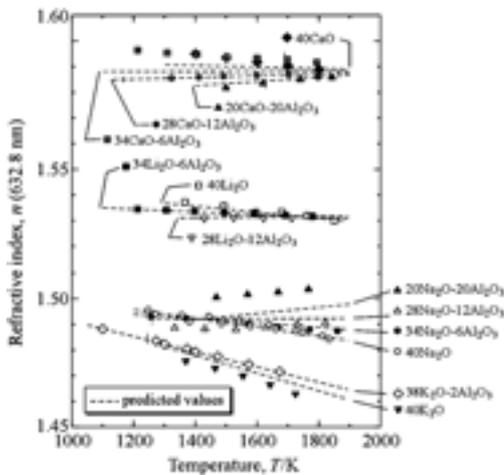


図6 各種のアルミノシリケート融体の屈折率の測定値と推算値

屈折率データである。測定値の標準偏差は、 $\pm 0.0012$  以内であった。これらのデータは、作成した推算式の妥当性とその精度を確認するために用いる。

#### 4. 屈折率の推算式

##### 4.1 推算式の作成

シリケート融体の屈折率を温度と組成のみか

ら推定可能となるような、できるだけ単純な推算式を作成することを目指している。そのために、シリケートの構造を最も単純なモデルで近似する。まず、 $xR_2O-ySiO_2-zAl_2O_3$  系の屈折率の推算式をその単純化した構造に基づいて作成し、それを多元系に拡張することを試みる。ここで、 $R_2O$  はアルカリ金属酸化物を表し、 $x+y+z=1$  である。また、試料の項でも述べたように、 $x>z$  の条件がある。このような場合、 $Al_2O_3$  は、 $R_2O$  から O イオンを奪い、2 個の  $AlO_4^{4-}$  を生成し、ネットワークフォーマーとして働くと考えられる。また、 $R^+$  イオンは電気的中性条件を満たすために、 $AlO_4^{5-}$  の近傍に存在する。現実には、 $AlO_4^{5-}$  が持つ 4 個の O の内 1 個は非架橋酸素 (NBO) であり、 $R^+$  イオンはその近傍に存在すると考えられるが、ここでは、4 個の Al-O 結合は等価であると仮定し、Al-BO と表記する。また、 $Al_2O_3$  によって消費されなかった  $R_2O$  は、ネットワークモディファイアーとして働き、電荷補償に  $R^+$  イオンを伴った 2 個の NBO を生成し、Si-NBO- $R^+$  結合 (Si-NBO と表記) を 2 個生成する。このようなモデルを仮定すると、上記のアルミノシリケートの構造は、Si-BO (BO: 架橋

酸素, Si-O(-Si)と Si-O(-Al)の2種類がある), Si-NBO および Al-BO の3種類の化学結合で表せる。

ここで, これらの結合がそれぞれ何 mol あるかを考える。融体中に生成する  $\text{AlRO}_4^{4-}$  の数は Al イオンの数に等しいので,  $2z$  mol である。したがって, Al-BO 結合の数は  $8z$  mol となる。また,  $\text{AlRO}_4^{4-}$  の生成により,  $\text{R}_2\text{O}$  は  $z$  mol 消費され,  $(x-z)$  mol のみ残存する。したがって, Si-NBO 結合の数は,  $2(x-z)$  mol となる。最後に, Si-BO 結合の数は, Si-BO(-Si) 結合と Si-BO(-Al) 結合の両方を考慮すると, BO イオンの数の2倍と Al イオン数の4倍の和として計算できる。BO イオンの数は,

$$\begin{aligned} & (\text{全酸素数}) - (\text{NBO の数}) \\ & \quad - (\text{Al-BO の数}) \\ & = (x+2y+3z) - 2(x-z) - 8z \\ & = (2-3x-5z)\text{mol} \end{aligned}$$

と計算されるので, Si-BO 結合の数は,  $2(2-3x-5z) + 4x(2z) = 2(2-3x-z)$  となる。ここで, Si-BO, Si-NBO および Al-BO 結合 1 mol の系全体の屈折率への寄与をそれぞれ,  $n_{\text{Si-BO}}$ ,  $n_{\text{Si-NBO(R)}}$  および  $n_{\text{Al-BO(R)}}$  と表すと, 系全体の屈折率 ( $n$ ) は,

$$\begin{aligned} n = & 2(2-3x-z)n_{\text{Si-BO}} + 2(x-z)n_{\text{Si-NBO(R)}} \\ & + 8zn_{\text{Al-BO(R)}} \end{aligned} \quad (1)$$

と表すことができる。ここで, (R) は電気的中性が  $\text{R}^+$  イオンによって保たれていることを示す。以降,  $n_{\text{Si-BO}}$ ,  $n_{\text{Si-NBO(R)}}$  および  $n_{\text{Al-BO(R)}}$  の値を比屈折率と呼ぶ。式(1)は, さらに, 次式のように多元系に拡張することができる。

$$\begin{aligned} n = & a_{\text{Si-BO}} \cdot n_{\text{Si-BO}} + \sum b_{\text{Si-NBO(R}_i)} \cdot n_{\text{Si-NBO(R}_i)} \\ & + \sum c_{\text{Al-BO(R}_i)} \cdot n_{\text{Al-BO(R}_i)} \end{aligned} \quad (2)$$

ここで,  $a_{\text{Si-BO}}$ ,  $b_{\text{Si-NBO(R}_i)}$  および  $c_{\text{Al-BO(R}_i)}$  は, それぞれ, Si-BO, Si-NBO, Al-BO 結合のモル数であり, (R<sub>i</sub>) は電気的中性が  $\text{R}_i^+$  イオンによって保たれていることを示す。アルカリ土類金属酸化物についても, NBO の生成や  $\text{AlO}_4^{5-}$  の

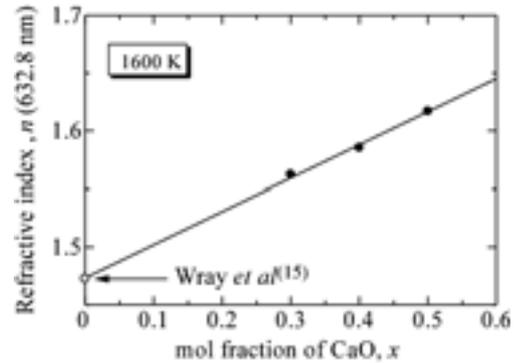


図8 1600 KにおけるCaO-SiO<sub>2</sub>過冷却液体の屈折率のCaOモル分率依存性

生成においてアルカリ金属酸化物と同様の効果を持っていると仮定すると, 式(2)が適用できる。

#### 4.2 比屈折率の決定

式(1)あるいは(2)を用いて, シリケート融体の屈折率を推算するためには, いろいろな結合の比屈折率を決めなければならない。ここでは, まず, アルカリ金属およびアルカリ土類金属酸化物系シリケートに関する比屈折率を決定する。そのために, 式(1)において  $z=0$  とおき,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含まない系に対する式を次のように作成する。

$$n = (2n_{\text{Si-NBO(R)}} - 6n_{\text{Si-BO}})x + 4n_{\text{Si-BO}} \quad (3)$$

この式は, シリケートの屈折率はアルカリ金属およびアルカリ土類金属酸化物のモル分率 ( $x$ ) に比例することを示しており, その切片  $4n_{\text{Si-BO}}$  は純粋な  $\text{SiO}_2$  の屈折率に対応する。この値は, Wray と Nue<sup>15)</sup> によって 1100 K まで波長の関数として測定された屈折率データを 632.8 nm に内挿し, 得られた値を所定の温度まで外挿して決定した。このようにして得た  $\text{SiO}_2$  の屈折率の値と図2および5に示したデータを用いて比屈折率の決定を行う。

一例として, 図8に1600 KにおけるCaO-SiO<sub>2</sub>過冷却液体の屈折率をCaOのモル分率に対してプロットした図を示す。屈折率とCaOのモル分率の間には良い直線関係が得られ, こ

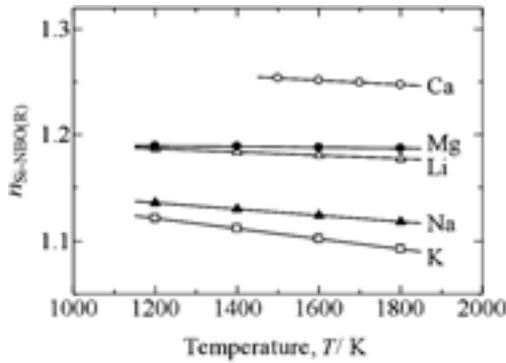


図9 比屈折率 ( $n_{\text{Si-NBO(Li)}}$ ,  $n_{\text{Si-NBO(Na)}}$ ,  $n_{\text{Si-NBO(K)}}$ ,  $n_{\text{Si-NBO(Mg)}}$  および  $n_{\text{Si-NBO(Ca)}}$ ) の値

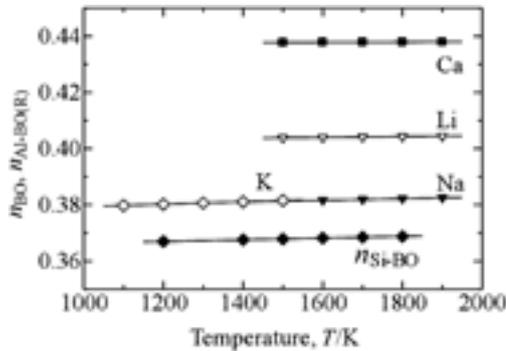


図10 比屈折率 ( $n_{\text{Si-BO}}$ ,  $n_{\text{Al-BO(Li)}}$ ,  $n_{\text{Al-BO(Na)}}$ ,  $n_{\text{Al-BO(K)}}$  および  $n_{\text{Al-BO(Ca)}}$ ) の値

の直線の切片 (Wray と Nue<sup>15)</sup> の報告値からの推定値) と傾きから、1600 K における  $n_{\text{Si-BO}}$  と  $n_{\text{Si-NBO(Ca)}}$  の値を決定することができる。同様の方法を用いて、他の温度における値や他の系の値も決定した。一方、 $n_{\text{Al-BO(R)}}$  の値は、以上で決定した各温度における  $n_{\text{Si-BO}}$  および  $n_{\text{Si-NBO(R)}}$  の値、さらに図6に示したアルミノシリケートの屈折率の値を式(1)に代入して算出した。

図9に  $n_{\text{Si-NBO(Li)}}$ ,  $n_{\text{Si-NBO(Na)}}$ ,  $n_{\text{Si-NBO(K)}}$ ,  $n_{\text{Si-NBO(Mg)}}$  および  $n_{\text{Si-NBO(Ca)}}$  の値を、また、図10に  $n_{\text{Si-BO}}$ ,  $n_{\text{Al-BO(Li)}}$ ,  $n_{\text{Al-BO(Na)}}$ ,  $n_{\text{Al-BO(K)}}$  および  $n_{\text{Al-BO(Ca)}}$  の値を示す。負の温度係数はイオン性の結合において共通に見られ (図9)、正の

表1 比屈折率を  $n_{\text{BOND}} = aT + b$  と表した場合の定数  $a$  および  $b$  の値

$n_{\text{BOND}} = aT + b$			
$n_{\text{BOND}}$	R	$a/10^{-6}\text{K}^{-1}$	$b$
$n_{\text{Si-NBO(R)}}$	Li	-20.6	1.21
	Na	-27.3	1.17
	K	-49.2	1.18
	Mg	-3.80	1.19
	Ca	-9.83	1.27
$n_{\text{Al-BO(R)}}$	Li	1.52	0.402
	Na	3.03	0.377
	K	4.45	0.375
	Ca	0.510	0.437
$n_{\text{Si-BO}}$		3.00	0.363

温度係数は共有結合的な結合に共通に見られる (図10)。また、 $n_{\text{Si-NBO(R)}}$  の値は  $n_{\text{Si-BO}}$  および  $n_{\text{Al-BO(R)}}$  の値と比較して約3倍大きい、これはNBOの電子分極率の大きさに起因していると考えられる。表1に本研究で決定した比屈折率を温度の一次関数  $n_{\text{BOND}} = aT + b$  として表した場合の定数  $a$  および  $b$  の値を示す。

#### 4.3 推算式の妥当性の検証

図6および7に示した破線は全て、上記で作成した推算式による値である。また、図7の計算では、配合された全てのアルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物が、配合組成に応じて、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に対して電荷補償を行っているとして仮定している。いずれの場合も実験値との差は小さく、図6では±0.53%、図7では±0.65%である。これらの値はエリプソメータによる測定値の標準偏差よりは大きい、異なる方法で測定した場合に得られる屈折率値の間の差と同程度である。推算式の作成は極めて単純な構造モデルに基づいているが、本推算式は、温度依存性を含めて、シリケート融体の屈折率をよく記述しているといえる。

## 5. おわりに

今回の屈折率測定は、鉄鋼製錬プロセスにおける熱伝達モデリングに着目して行ったものであるが、このようなプロセスモデリングは、ガラス製造においても同様に行われているのではないかと思う。本稿で提示したシリケート融体の屈折率の値およびその推算式が、何らかの形でお役に立てば幸いである。

また、本稿で示したエリプソメータは、測定対象をシリケート融体に限るものではない。蒸気圧があまり高くない物質については、その光学定数を測定することが可能であり、著者らは、この装置を固体の金属や合金にも適用し、それらの光学定数を測定し、放射率を決定していることも附記する<sup>16)</sup>。

## 参考文献

- 1) R. Gardon: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **44** (1961) 305.
- 2) G. W. Morey: *The Properties of Glass*, 2<sup>nd</sup> ed, Reinhold Publishing Co., New York, (1960).
- 3) O. V. Mazurin, M. V. Streltsina, T. P. Shvaiko-Shvaikovskaya: *Handbook of Glass Data, Physical Science Data 15, Parts A & C*, Elsevier, Amsterdam, (1983).
- 4) *Slag Atlas* 2<sup>nd</sup> ed., Verlag Stahleisen, Dusseldorf, (1995).
- 5) N. A. Tudorovskaya: *Fiziko-khimicheskie svoistva troinnoi sistemy Na<sub>2</sub>O-PbO-SiO<sub>2</sub>*, Moskva, (1949) 201.
- 6) T. Yagi, T. Kimura, M. Susa: *Phys. Chem. Glasses*, **43C**, (2002) 159.
- 7) T. Yagi, M. Susa, K. Nagata: *J. Non-Cryst. Solids*, **315**, (2003) 54.
- 8) T. Yagi, M. Susa: *Metall. Mater. Trans. B*, **34B**, (2003) 549.
- 9) E. S. Larsen, H. Berman: *The Microscopical Determination of Non-Opaque Minerals* 2<sup>nd</sup> ed, US Geological Survey Bull. **848**, 30, US Government Printing Office, Washington DC (1934).
- 10) H. Doweidar: *Phys. Chem. Glasses*, **41**, (2000) 94.
- 11) H. Doweidar: *J. Non-Cryst. Solids*, **277**, (2000) 98.
- 12) H. Doweidar, G. M. El-Damrawi, S. A. El-Maksoud: *Phys. Chem. Glasses*, **43**, (2002) 52.
- 13) H. Doweidar: *J. Non-Cryst. Solids*, **303**, (2002) 387.
- 14) M. Susa, Y. Kamijo, K. Kusano, R. Kojima: *Glass Technology*, in press.
- 15) J. H. Wray, J. T. Nue J: *J. Opt. Soc. Am.*, **59**, (1969) 774.
- 16) R. Tanaka, T. Sato, M. Susa: *Metall. Mater. Trans. A*: **36A** (2005) 1507.

## NGF ホームページのご案内

(社)ニューガラスフォーラムでは下記のホームページを開設しております。  
<http://www.ngf.or.jp> 是非一度アクセスして下さい。

1. NGF の開催する各種研究会・研修会のご案内が出ています。
2. 機関誌「NEW GLASS」の目次及び2年以前は内容がPDF化されています。
3. 「ガラス用語集」「ガラス物性測定方法集」等も纏められています。
4. NGF の定款・組織・会員等が「事務局だより」にあります。
5. 関連の学会・行事等をお知らせするイベントカレンダーが新設されました。