

Na₂O-B₂O₃ 系融体中の Fe と Mn の
酸化還元平衡朴 奉 勲*・水 渡 英 昭*²Redox Equilibria of Fe and Mn in the Na₂O-B₂O₃ Melts

Bong-Hoon PARK and Hideaki SUITO

Synopsis:

The Fe²⁺/Fe³⁺ and Mn²⁺/Mn³⁺ redox equilibria in the Na₂O-B₂O₃ melts have been individually measured as a function of the melt compositions, temperatures, oxygen partial pressures, and dopant element concentrations. The mutual interaction of these two redox couples has been studied by Electron Spin Resonance (ESR) in the Na₂O·2B₂O₃ melts.

The redox ratios of Fe and Mn in the Na₂O-B₂O₃ melts tend to decrease with increasing the dopant concentration. A plot of $\log [(M^{2+})/(M^{3+})]$ versus $-\log P_{O_2}$ indicated a straight line of the slope of 8 and 4 for Fe and Mn, respectively. The values for the reduction enthalpy of Fe and Mn in Na₂O-B₂O₃ melts were found to be 80-120 kJ/mol and 40-60 kJ/mol, respectively. The redox ratio of Fe and Mn decreased with increasing the $X_{Na_2O}/X_{B_2O_3}$ ratio. It was shown by ESR spectroscopy that the electron exchange reaction: $Fe^{2+} + Mn^{3+} = Fe^{3+} + Mn^{2+}$ proceeded to the right.

Key words: redox; dopant; Fe²⁺/Fe³⁺; Mn²⁺/Mn³⁺; Na₂O-B₂O₃; ESR; mutual interaction.

1. 緒 言

ガラスまたは酸化物融体中の Redox イオンの平衡はガラス化学、地球化学、および金属学などの分野において重要であり、多くの研究がなされている。しかし、融体中の Redox 比の Dopant 濃度依存性^{1)~5)}あるいは2種類以上の Redox 対が存在する場合、その相互反応について⁴⁾⁶⁾⁷⁾、従来の研究結果の解釈は必ずしも一致していない。著者らは Na₂O-B₂O₃ 系フラックスを用いて酸化鉄を高純度化する研究⁸⁾⁹⁾の一環としてフラックス- α -Fe₂O₃ 結晶間の Mn の分配平衡実験を行った¹⁰⁾。その結果、融体中の Fe と Mn の Redox 平衡は固-液間の分配の化学成分を決定する上で重要であることを明らかにした。

そこで、本研究では Na₂O-B₂O₃ 系融体中の Fe と Mn の Redox 比を Dopant 濃度、酸素分圧、温度、融体組成の関数として求めた。また、Fe と Mn が共存する系での各 Redox 対の相互作用について、電子スピン共鳴法 (ESR) により検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試料の作製

Na₂B₄O₇ (Fe < 0.002 wt%, Mn < 0.001 wt%) と B₂O₃ (Fe < 0.0008 wt%, 重金属 < 0.0015 wt%) 各特級試薬を均一に混合して、 $X_{Na_2O}/X_{B_2O_3}$ モル比が 1/2, 1/3, および 1/4 の組成の試料を作製した。Dopant 元素としての Fe (0.15~15.9 wt% T. Fe) と Mn (0.20~12.4 wt% T. Mn) を Fe₃O₄, Fe₂O₃, MnO, MnO₂ 酸化物として添加した。縦型抵抗炉 (SiC 発熱体) を用いて、5~10 g の試料を Pt るつぼ中に入れて、800°C~1100°C の温度で 2~72 h 溶解した。一定時間後、両面水冷銅板、水中あるいは空気中で冷却した。空気あるいは Ar-O₂, CO-CO₂ 混合ガスにより酸素分圧を制御したガスを融体の 3 cm 上面から吹き付け、平衡到達時間を調べた実験以外の実験において融体を均一にするために Pt 棒で一定時間ごとに攪拌した。酸素分圧測定用の炉を平衡実験炉の前に設置し、800°C で空気標準極の ZrO₂-11 mol% CaO 固体電解質を用いて酸素分圧を測定した。

ISIJ Int., 31 (1991), p. 62 に掲載 平成 2 年 5 月 25 日受付 (Received May 25, 1990)

* 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

*² 東北大学選鉱製錬研究所 Ph. D. (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Aoba-ku Sendai 980)

Ar-O₂ 混合ガスは起電力値の流速依存性が現れたので起電力値と流速の逆数との関係¹¹⁾より酸素分圧を求めた。一方, CO-CO₂ 混合ガスの場合には 200~400 ml/min の流速範囲では起電力値の流速依存性は認められなかった。

2.2 分析

Fe と Mn が単独で存在する系では化学分析により Fe²⁺, Mn³⁺ 濃度を求めた。Fe²⁺ の定量は粉碎した試料 0.1~1.0 g を CO₂ あるいは N₂ 気流中で H₂SO₄ (1+25) に溶解し, o-フェナントロリン吸光光度法¹²⁾で行った。Mn³⁺ は H₂SO₄ (1+25) と共に過剰の硫酸第

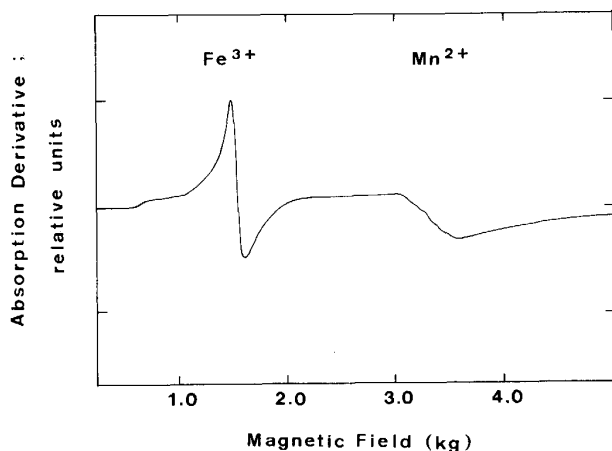


Fig. 1. Representative X-band ESR spectrum at 9.16 GHz of the Na₂O·2B₂O₃ glass containing Fe and Mn simultaneously.

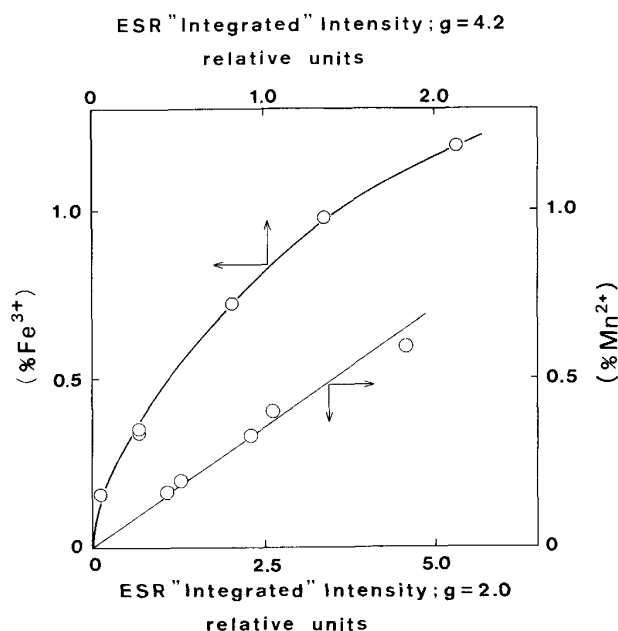


Fig. 2. Calibration of the Fe³⁺ and Mn²⁺ ESR peak intensities to the concentrations of each ion determined by chemical analysis.

一鉄アンモニウム溶液を入れ, 同一方法で定量した。その他, 重クロム酸カリウム滴定法 (JIS-M-8213) も用い, 高濃度ではほぼ一致したが, 低濃度領域の分析には定量性が優れている o-フェナントロリン吸光光度法を主に用いた。別の方法で分析した全鉄¹²⁾, 全マンガン (JIS-M-8215) 濃度から差によって Fe³⁺, Mn²⁺ 濃度を求めた。

Fe と Mn が共存する系においては電子スピン共鳴法 (ESR) により Fe³⁺, Mn²⁺ を定量した。微細に粉碎した 100 mg の試料を液体窒素温度 (77.4 K) 下の石英管に置いてスペクトルメーター (JEOL, JES-FE2XG) で定量した。Fig. 1 に Fe と Mn が共存する系で得られた吸収スペクトルの一例を示す。X-バンドで Fe³⁺ は $g=4.2$, Mn²⁺ は $g=2.0$ でピークが生じる¹³⁾。この曲線は吸収一次微分線のため, 積分吸収強度 I は次の近似式で表される¹⁴⁾。

$$I = A_{pp} \cdot \Delta H_{pp}^2 / W \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで, A_{pp} , ΔH_{pp} はおのおののピークの高さ, 幅であり, W は試料の重量である。

Fe と Mn が単独で存在する系の化学分析値と相対積分吸収強度との関係により検量線を作製した。その結果を Fig. 2 に示す。Mn は (wt% Mn²⁺) = $0.143 \cdot I$ で表されるよい直線関係が成立した。Fe は濃度が増加するにつれて, ピークの線形が変化するため曲線関係になった。しかし, 吸収スペクトルを 2 回積分することにより直線関係が得られたことから, 検量線の曲線関係は実験の誤差によるものではない。

3. 実験結果および考察

3.1 平衡到達時間

大気下, 1000°C で $X_{Na_2O}/X_{B_2O_3} = 1/2$ の融体について Fe と Mn の Redox 比の平衡到達時間を調べた結果を Fig. 3, 4 に示す。Fe は Fe₂O₃, Fe₃O₄, Mn は MnO₂, MnO を添加して酸化, 還元両側から平衡に到達させた。図から Fe は 10 h, Mn は 5 h 以内に平衡に達することがわかる。Fe₃O₄ を添加した場合, 10 h 以内で平衡値以下の値になっている理由として, Fe₃O₄ が溶解前に酸化したものと考えられる。Na₂O-B₂O₃ 系融体中の Mn の平衡到達時間は PAUL と LAHIRI¹⁵⁾ によると 8 h と報告しているが, 珪酸塩系での Fe の平衡到達時間は 20 h 以上であることが報告されている^{11,16)}。この相違は実験条件以外に粘度の差によると思われる。BAAK と HORNYAK¹⁷⁾ は空气中, 900°C~1200°C で Na₂O·2SiO₂ 融液中の Fe の Redox 実験を行い, Fe²⁺, Fe³⁺ イオンと Pt をつぼとの反応のため Fe の Redox 比は平

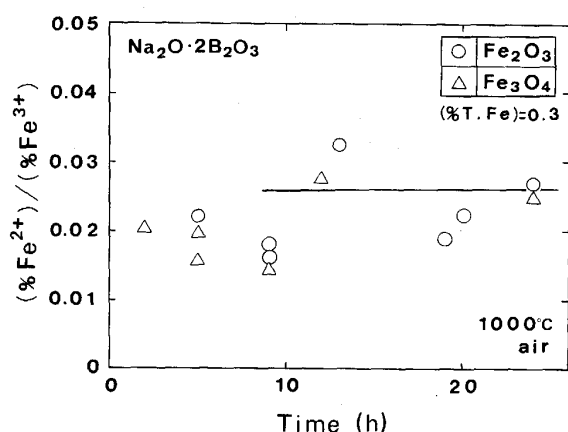


Fig. 3. Attainment of the Fe redox equilibrium with time of melting at 1000°C for the Na₂O·2B₂O₃ melt containing 0.3 wt% T. Fe under air.

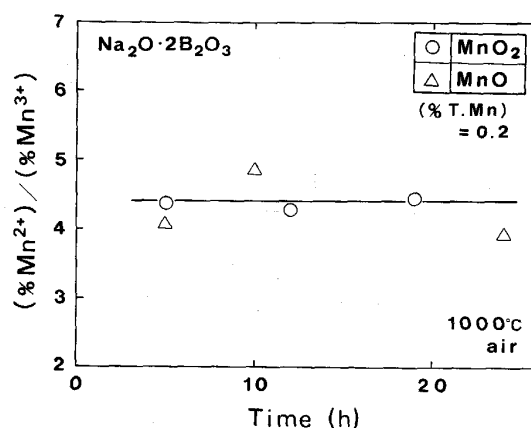


Fig. 4. Attainment of the Mn redox equilibrium with time of melting at 1000°C for the Na₂O·2B₂O₃ melt containing 0.2 wt% T. Mn under air.

Table 1. Equilibrium compositions (wt%).

log P _{O₂} (atm)	Temp. (°C)	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Fe ²⁺	T. Fe
-0.68	800	27.5	64.6	0.038	5.53
	900	26.2 17.2	59.7 75.9	0.072 0.055	9.87 4.88
	1000	24.3 30.0 30.8 31.2 31.7 31.2 31.4 24.2 31.7 31.2 30.8 30.5 31.1 16.7 18.7 18.3 16.2 18.5	55.8 64.7 67.4 67.4 69.7 69.1 67.5 56.1 68.1 68.3 68.7 68.4 68.7 72.0 79.5 77.5 69.3 81.0 81.0	0.16 0.055 0.019 0.013 0.0093 0.0092 0.0085 0.17 0.0069 0.0082 0.0066 0.011 0.0031 0.14 0.015 0.061 0.18 0.0064 0.0069	13.9 3.48 1.21 0.99 0.35 0.35 0.35 13.8 0.16 0.37 0.36 0.74 0.15 7.91 0.71 3.46 9.80 0.37 0.37
-4.0	1000	31.2 30.6 29.9 30.8 24.6	68.3 68.3 65.1 68.7 54.4	0.020 0.039 0.17 0.019 0.66	0.36 0.72 3.50 0.35 14.5
		30.9 29.4 30.7 24.9	68.0 65.5 68.7 55.3	0.077 0.25 0.053 0.86	0.74 3.59 0.37 13.8
-0.68	1100	23.1 15.9	52.8 69.7	0.41 0.35	15.9 10.4

衡に達しないと報告しているが、他の研究者¹⁾¹⁶⁾は Pt るつばの (Fe²⁺)/(Fe³⁺) 比への影響はない結果を得ている。本実験の酸素分圧 ($P_{O_2} = 0.21 \sim 10^{-8.1}$ atm ($2.1 \times 10^4 \sim 8.0 \times 10^{-4}$ Pa)), 融体組成, 温度下では Pt と Fe イオンとの反応による Redox 比への影響は平衡値が得られたことからないと考えられる。全鉄濃度が実験前後で変化しなかったことから還元による Pt るつばへの Fe の合金化がなかったことを確かめた。

Table 1 に平衡実験で得られた Redox イオンの分析

log P _{O₂} (atm)	Temp. (°C)	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Mn ³⁺	T. Mn
-0.68	800	30.3 22.2	68.0 76.0	0.56 0.33	1.23 1.29
	900	30.7 23.4 18.3	65.9 75.1 80.1	0.52 0.25 0.18	1.84 1.18 1.27
	1000	31.7 31.6 31.6 30.9 29.8 31.0 30.4 26.3 31.2 30.1 30.6 30.9 29.9 26.1 22.1 18.6 18.7 17.9 18.6 16.2	68.0 68.1 68.2 68.8 66.9 68.2 65.6 57.0 68.6 68.0 68.9 68.4 66.8 57.6 76.3 80.9 80.8 78.3 81.0 68.4	0.040 0.041 0.043 0.040 0.66 0.12 0.73 2.83 0.037 0.16 0.086 0.11 0.57 2.82 0.15 0.039 0.023 0.32 0.030 1.22	0.21 0.24 0.24 0.20 2.97 0.58 3.04 12.4 0.20 0.75 0.41 0.51 2.48 12.3 1.16 0.39 0.34 2.91 0.34 11.8
-4.0	1000	25.6 30.1 30.5 31.2 30.8	57.7 66.1 68.8 68.0 68.8	0.81 0.16 0.024 0.024 0.012	12.4 2.98 0.55 0.59 0.28
		18.5 30.6 30.2 30.0 25.6 25.8	80.8 68.7 68.3 66.2 58.4 58.3	0.0016 0.0065 0.028 0.037 0.82 0.66	0.31 0.56 1.16 2.97 12.3 12.3
-0.68	1100	30.4 30.4 22.4 17.8	65.8 65.7 75.3 79.7	0.23 0.27 0.18 0.14	1.82 1.82 1.78 1.85

値を与える。

3.2 Redox 比の Dopant 濃度依存性

Fe および Mn の Redox 比の Dopant 濃度依存性を 1000°C, $X_{Na_2O}/X_{B_2O_3} = 1/2$, および 1/4 の融体について求めた。その結果を Fig. 5, 6 に酸素分圧の関数として示す。Fe²⁺/Fe³⁺ 平衡の場合, $X_{Na_2O}/X_{B_2O_3} = 1/2$

の融体において、全鉄濃度が減少するにつれて $(\text{Fe}^{2+})/(\text{Fe}^{3+})$ 比が増加することがわかった。しかし、大気下、 $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/4$ の融体では全鉄濃度による変化は認められなかった。 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 平衡の場合、Fig. 6 に示すように $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/2, 1/4$ の両組成において、全マンガン濃度が低濃度の領域で $(\text{Mn}^{2+})/(\text{Mn}^{3+})$ 比が若干増加する傾向を示している。また、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 平衡の場合より Dopant 濃度依存性が小さいことがわ

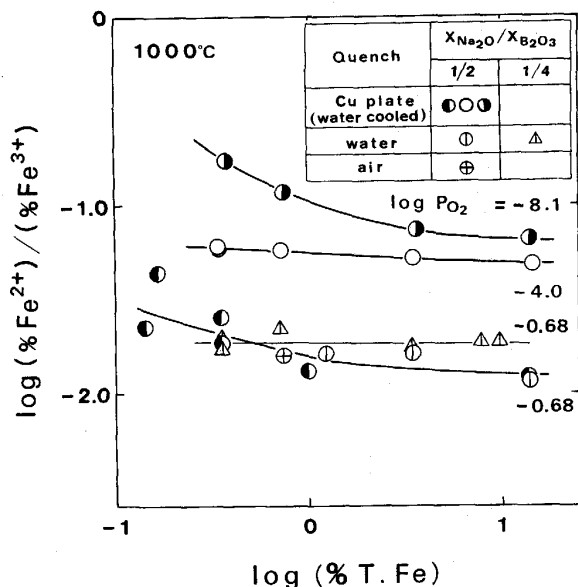


Fig. 5. Effect of T. Fe content on the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ratio for the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ melts at 1000°C .

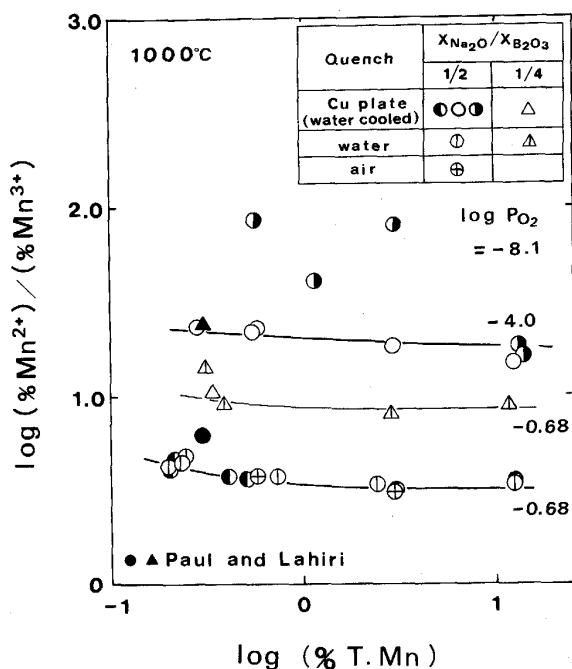


Fig. 6. Effect of T. Mn content on the $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ ratio for the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ melts at 1000°C .

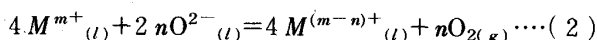
かった。酸素分圧 $10^{-8.1} \text{ atm}$ の場合、実験点がばらついているが、高濃度の領域で $(\text{Mn}^{2+})/(\text{Mn}^{3+})$ 比が大きく減少する傾向を示している。この原因は全マンガン濃度の増加による融体組成の変化によるのではなく、以下の理由と考えられる。本実験の酸素分圧 $10^{-8.1} \text{ atm}$ の制御には $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスを用いており、平衡実験後約 2~3 min Ar ガスで置換した後、試料を急冷した。そのため、Redox イオンが酸化されたことがこのばらつきおよび減少の原因と思われる。 $P_{\text{O}_2} = 10^{-8.1} \text{ atm}$ の場合、 $(\text{Fe}^{2+})/(\text{Fe}^{3+})$ 比は全鉄濃度の増加につれて $P_{\text{O}_2} = 10^{-4.0} \text{ atm}$ の場合よりもより減少の度合いが著しい。この $P_{\text{O}_2} = 10^{-8.1} \text{ atm}$ の結果についても上記の理由によることが考えられるが、 $\text{Ar}-\text{O}_2$ 混合ガスによる $P_{\text{O}_2} = 10^{-8.1} \text{ atm}$ の酸素分圧の制御は本実験ではできなかった。実験的に確かめることはできなかった。PAUL と LAHIRI¹⁵⁾ の大気下の結果を Fig. 6 中に同時に示すが、本研究結果と比べて $(\text{Mn}^{2+})/(\text{Mn}^{3+})$ 比の値は高くなっている。

融体の冷却時における温度変化によって、高温での Redox 比が変化することが指摘されている⁴⁾¹⁸⁾。この点を確かめるために試料を両面水冷銅板、水中または空気中で冷却した。Fig. 5, 6 に大気下の結果を示したが、冷却速度による Redox 比の差は認められなかった。このことは本実験での冷却速度が溶解温度での平衡を冷却時に保つことができる速い速度であることを意味する。すなわち、冷却途中で大気中の酸素およびバルク中の溶解酸素 (O_2) と反応せずに高温での融体の Redox 比が凍結されたことになる。GOLDMAN⁵⁾ も冷却速度および冷却時の雰囲気中の酸素分圧による Redox 比の影響がないことを実験的に確かめている。一方、BRÜCKNER¹⁸⁾ は冷却過程で雰囲気中の酸素でなく、融体中の酸素 (O_2) との反応により Redox 比が変化することを指摘している。

従来の研究者^{1)~5)} も Redox 比の Dopant 濃度依存性、特に Fe の濃度依存性があることを報告している。GOLDMAN⁵⁾ はガス-融体間が平衡に達していないのが濃度依存性の原因であると述べているが、上記した本実験の冷却速度依存性の結果からその原因が非平衡によることは考えられない。Fe の低濃度領域では Fe^{3+} 濃度が高いことによる Fe^{3+} 活量係数の変化¹⁾²⁾⁴⁾、一方、高濃度領域では融体組成の変化³⁾ すなわち Fe_2O_3 の Network modifier としての作用が Dopant 濃度依存性の原因であると熱力学的解釈が一応可能ではあるが、この原因に関する詳細な研究は今後の重要な課題であると考えられる。

3.3 酸化還元平衡に及ぼす諸因子の影響

融体中の Redox イオンの酸化還元反応をイオン式で表すと、



ここで、 M は酸化状態 M^{m+} 、還元状態 $M^{(m-n)+}$ を持つ Redox イオンであり、 n は Redox イオン間に移動した電子の数である。

(2) 式の平衡定数 K_M は次式で与えられる。

$$K_M = (a_{M^{(m-n)+}} \cdot P_{O_2}^n) / (a_{M^{m+}} \cdot a_{O^{2-}}^2) \cdots (3)$$

ここで、 a は各イオンの活量、 P_{O_2} は雰囲気中の酸素分圧である。

(3) 式の両辺の対数を取るにより、

$$\log [(M^{(m-n)+}) / (M^{m+})] = -(n/4) \log (P_{O_2}) + \frac{1}{4} \log K_M + (2n/4) \log (a_{O^{2-}}) + \beta_M \cdots (4)$$

ここで、 $(M^{(m-n)+}) / (M^{m+})$ は Redox イオンの濃度比、 β_M は Redox イオンの活量係数に関する定数項である。

Redox イオンの濃度比は β_M が一定であるとする酸素分圧、温度による平衡定数および融体組成による O^{2-} イオンの活量で決まる。

3.3.1 酸素分圧

温度、融体組成一定下では (4) 式は次のように表される。

$$-\log P_{O_2} = (4/n) \cdot \log [(M^{(m-n)+}) / (M^{m+})] + A_M \cdots (5)$$

ここで $A_M = -\log (K_M^{1/n} \cdot a_{O^{2-}}^2) - \frac{4}{n} \beta_M$ であり温度、融体組成に関する定数項である。

Fe^{2+}/Fe^{3+} 、 Mn^{2+}/Mn^{3+} 平衡では $n=1$ であるので、Redox 比と酸素分圧の対数は傾き 4 の直線関係になる。Fig. 7 に 1000°C、 $X_{Na_2O}/X_{B_2O_3} = 1/2$ の融体に

おける Redox 比の酸素分圧依存性の結果を示す。10^{-8.1} atm の酸素分圧下での $(Mn^{2+})/(Mn^{3+})$ 比の値は傾き 4 の直線から若干ずれている。一方、 $(Fe^{2+})/(Fe^{3+})$ 比の場合は傾きは 8 であり、理論値から大きくずれている。

Fig. 7 中に従来の研究者らによる珪酸塩系の Redox イオンの酸素分圧依存性を示す。Fe²⁺/Fe³⁺ 平衡の場合、おのおのの直線の傾きは融体の組成によって異なっており³⁾⁵⁾¹⁶⁾、特に、全鉄濃度が高い場合は傾き 6.9 の直線関係が報告されている¹⁹⁾。これは全鉄濃度が高いため $(Fe^{2+})/(Fe^{3+})$ 比の変化により融体組成が一定と見なせなくなり (5) 式の A_M が一定でなくなるためと考えられる。また本実験では Fig. 5 に示すように、全鉄濃度の低い領域でも全鉄濃度に対して $(Fe^{2+})/(Fe^{3+})$ 比が変化している。この理由は先に述べたとおり明らかではないが、このことも Fig. 7 に示す本実験結果が理論値から大きくずれている原因と関係があると考えられる。Mn²⁺/Mn³⁺ 平衡の場合は $-\log P_{O_2} = 0 \sim 4$ の範囲で傾き 4 の直線関係が報告されている³⁾²⁰⁾。

3.3.2 温度

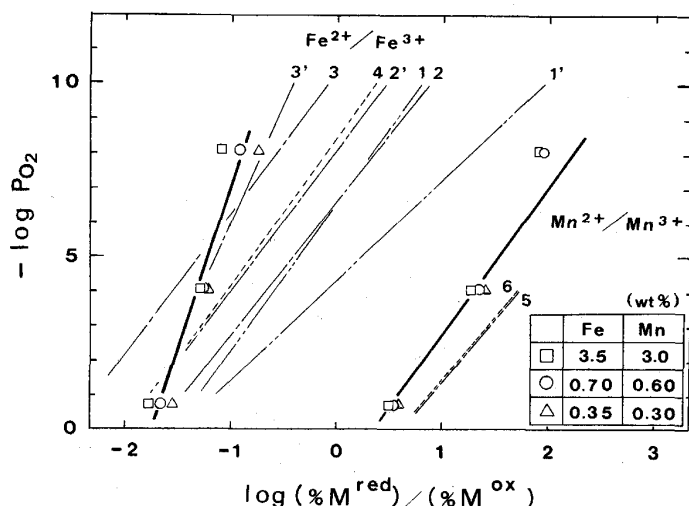
酸素分圧、融体組成一定条件下で、(4) 式を (6) 式の Van't Hoff の関係式に代入することにより (7) 式が得られる。

$$\partial (\Delta G^\circ / T) / \partial (1/T) = \Delta H^\circ \cdots (6)$$

$$\log [(M^{(m-n)+}) / (M^{m+})] = -\Delta H^\circ / 2.303 R \cdot (1/T) + B_M \cdots (7)$$

ここで、 ΔH° は (2) 式の反応のエンタルピー変化、 R はガス定数である。

$B_M = (\Delta S^\circ / 2.303 R) + \log (a_{O^{2-}}^{2n} / P_{O_2}^{n/4}) \beta_M$ であり酸素分圧、融体組成に関する定数項である。こ

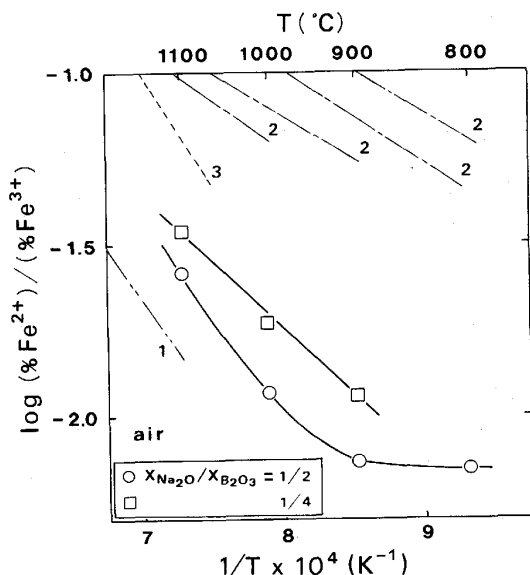


- 1, 1': Lime-silicate-0.3 wt% T. Fe⁵⁾
- 2: Boro-silicate-1.03 wt% T. Fe³⁾
- 2': Boro-silicate-10.00 wt% T. Fe³⁾
- 3: Boro-silicate-1 wt% T. Fe¹⁹⁾
- 3': Boro-silicate-10 wt% T. Fe¹⁹⁾
- 4: Na₂O·2SiO₂-1.6 wt% T. Fe¹⁶⁾
- 5: Boro-silicate-1.02 wt% T. Mn³⁾
- 6: Na₂O·2SiO₂-1.4 wt% T. Mn²⁰⁾

Fig. 7. Dependence of $\log (\%M^{red}/\%M^{ox})$ on $-\log P_{O_2}$ for the Na₂O·2B₂O₃ melts at 1000°C compared with the previous works.

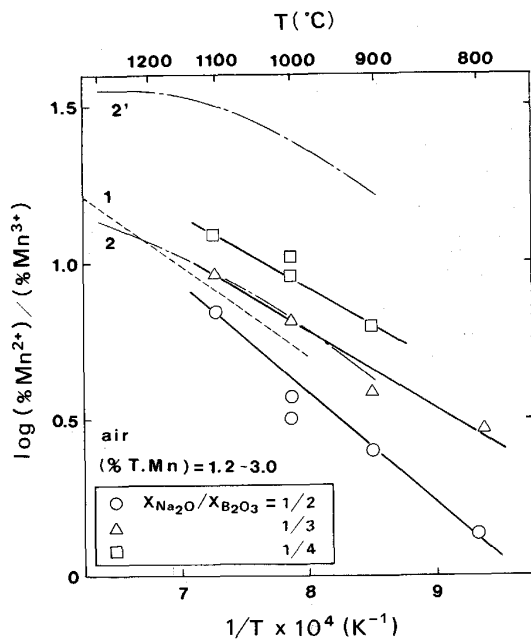
ここで ΔS° は (2) 式の反応のエントロピー変化である。

Redox イオンの活量係数および $a_{O^{2-}}$ の温度依存性がなければ, Redox 比の対数と $1/T$ は直線関係にある。すなわち, (2) 式で与える反応は吸熱反応であるので, 温度が増加すると, $(M^{(m-n)+})/(M^{m+})$ 比は増加する。Redox 比の温度依存性の結果を Fig. 8, 9 に示す。Fe



1: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ -1.75 wt% T. $\text{Fe}^{16)}$ 2: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -1.0 wt% T. $\text{Fe}^{2)}$
3: Lime-silicate-0.5 wt% T. $\text{Fe}^{5)}$

Fig. 8. Temperature dependence of the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ equilibrium in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ melts under air compared with the previous works.



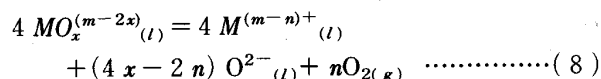
1: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ -1.4 wt% T. $\text{Mn}^{20)}$ 2: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ -0.3 wt% T. $\text{Mn}^{15)}$
2': $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ -0.3 wt% T. $\text{Mn}^{15)}$

Fig. 9. Temperature dependence of the $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ equilibrium in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ melts under air compared with the previous works.

の Redox の場合は各温度の溶解度付近の全鉄濃度 (5.5 ~ 15.9 wt%) の値を選んだため, $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/2$ の融体において, 低温になるにつれて直線からずれている。(7) 式の直線の傾きから得られた各融体組成での還元エンタルピー ΔH° の値を Table 2 に与える。従来の研究で得られた他の融体の還元エンタルピーの値を Table 3 に示す。還元エンタルピーの値は融体組成, Dopant 元素の性質に依存し, このエンタルピーの大きさは還元性の尺度に相当する。

3.3.3 融体組成

一定温度下で融体中の Na_2O 濃度が増加すると, すなわち $a_{O^{2-}}$ が増加すると, $(\text{Fe}^{2+})/(\text{Fe}^{3+})$ 比及び $(\text{Mn}^{2+})/(\text{Mn}^{3+})$ 比が減少することが Fig. 8, 9 より明らかである。この実験事実を (2) 式を用いて説明すると Redox イオンの活量係数の組成依存性が $a_{O^{2-}}$ のそれよりも大きいことになる。一方, oxo-anion を考えた次の (8) 式のイオン式より, Redox 比と $a_{O^{2-}}$ との関係はより単純に説明されるが²¹⁾²²⁾, (3) ~ (7) 式の関係は (2) 式の代わりに (8) 式を用いても同様に成立する。



3.4 Fe と Mn の Redox 対の相互作用

Fe (0.72 ~ 1.0 wt% T. Fe) と Mn (0.075 ~ 0.48 wt% T. Mn) を共に含む $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/2$ の組成の融体を 1000°C, 大気下で平衡させた後, 両面水冷銅板で急冷させた試料について, ESR により $(\text{Fe}^{2+})/(\text{Fe}^{3+})$ 比及び $(\text{Mn}^{2+})/(\text{Mn}^{3+})$ 比を求めた。その結果を Table 4 に与える。Table 4 に与える Fe (0.73, 1.0 wt% T. Fe)

Table 2. The value of the enthalpy change of reduction.

Dopant element	$X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3}$	ΔH° (kJ/mol)
Fe	1/2	120
	1/4	80
Mn	1/2	60
	1/3	50
	1/4	40

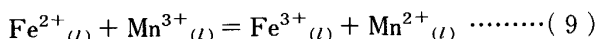
Table 3. The value of ΔH° for the various melts.

Dopant element	Melt	Dopant conc. (wt%)	ΔH° (kJ/mol)	Ref.
Fe	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	1	47.0-53.3	2)
	Boro-silicate	1.03	126 ± 42	3)
	Boro-silicate	< 0.5	115.5	5)
	Lime-silicate	0.2-1.4	97 ± 42	14)
	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	1.75	115	16)
	Boro-silicate	1, 5, 10	307, 281, 172	19)
Mn	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	0.3	45-60	15)
	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	1.4	57.75	20)

Table 4. The values of wt% Fe³⁺ and wt% Mn²⁺ by ESR measurements for the two elements system compared with the single multivalent ratio determined by chemical analysis (wt%).

Single system				Two elements system			
T. Fe	Fe ³⁺	T. Mn	Mn ²⁺	T. Fe	T. Mn	Fe ³⁺	Mn ²⁺
1.0 0.73	0.98 0.71	0.43	0.33	1.0 1.0 0.72	0.46 0.48 0.075	1.0 1.0 0.81	0.43 0.42 0.091

と Mn (0.42 wt% T. Mn) が単独に平衡状態で存在する場合の各 Redox 比とそれらが共存する場合の結果の比較から、次式のイオン相互間の電子交換反応は右側に進行することがわかる。



しかし、融体中に 2 種類以上の Redox イオンが共存する場合、イオン相互間の電子交換反応に関しては必ずしも一致した見解が得られていない。すなわち、異なった Redox イオンが共存する場合でも (2) 式の反応は与えられた酸素分圧、融体組成により決まり、各 Redox 比は互いに影響を与えない。しかし、PAUL と DOUGLAS⁶⁾ は溶解温度では融体中の Redox イオン間の反応を水溶液中の反応と同様に取り扱えろと考えており、また、SCHREIBER と共同研究者ら⁷⁾ は各 Redox 平衡における相対的な還元ポテンシャルに相当する (5) 式の A_M 項の Redox 対間の差に比例する相互作用の存在を実験的に確かめている。一方、高温融体で相互作用が生じるのではなく、(9) 式の ΔH° の値、活量係数の温度依存性に依存して、冷却過程において相互作用が生じるという考えがある⁴⁾。RÜSSEL²³⁾ は冷却過程において電子交換反応が生じることについて理論的に考察をしており、Na₂O (10 mol%) - CaO (10 mol%) - SiO₂ (74 mol%) 系ガラス融体について冷却速度によりその可能性があることを示している。本研究の Na₂O-B₂O₃ 系における Redox イオンの拡散定数などの物性値がないため、冷却過程における電子交換反応の進行に関する RÜSSEL の理論的考察を裏付けることはできなかった。従って、冷却試料を用いた本実験結果から、混合による各イオンの活量係数の変化が相互反応の原因なのか、冷却過程での温度変化によるそれらの変化が原因なのかを明らかにすることができなかった。

4. ま と め

Na₂O-B₂O₃ 系融体中の Fe と Mn の Redox 平衡を Dopant 濃度、酸素分圧、温度、融体組成の関数として求め、以下のような結果が得られた。

i) $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 1/2$ の融体中の Fe と Mn の Redox 比 (M^{2+}/M^{3+}) は Dopant 濃度の増加と共に減少する傾向を示した。

ii) $\log [(M^{2+})/(M^{3+})]$ と $-\log P_{\text{O}_2}$ は直線関係にあり、Fe と Mn の Redox 平衡での傾きはおのおの 8, 4 であった。

iii) Redox 比の温度依存性から求めた還元エンタルピーは Fe の Redox の場合 80~120 kJ/mol, Mn の Redox の場合、40~60 kJ/mol であり、 $X_{\text{Na}_2\text{O}}/X_{\text{B}_2\text{O}_3}$ 比が増加すると ($M^{2+})/(M^{3+})$ 比は減少した。

iv) Fe と Mn が共存する融体において、ESR 測定を行ったところ、 $\text{Fe}^{2+} + \text{Mn}^{3+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$ の反応が右側に完全に進行する結果が得られたが、この相互作用が冷却過程で生じたかについては結論づけられなかった。

本研究において ESR 測定に対して御指導いただいた東北大学非水溶液研究所、岩泉正基教授、佐藤 稔氏に深く感謝します。

文 献

- 1) A. PAUL and R. W. DOUGLAS: Phys. Chem. Glasses, **6** (1965), p. 207
- 2) R. MAJUMDAR and D. LAHIRI: J. Am. Ceram. Soc., **58** (1975), p. 99
- 3) H. D. SCHREIBER, L. M. MINNIX, B. E. CARPENTER and T. N. SOLBERG: Phys. Chem. Glasses, **24** (1983), p. 155
- 4) A. PAUL: Chemistry of Glasses (1982), p. 163 [Chapman and Hall]
- 5) D. S. GOLDMAN: J. Am. Ceram. Soc., **66** (1983), p. 205
- 6) A. PAUL and R. W. DOUGLAS: Phys. Chem. Glasses, **7** (1966), p. 1
- 7) H. D. SCHREIBER, T. THANYASIRI, J. J. LACH and R. A. LEGERE: Phys. Chem. Glasses, **19** (1978), p. 126
- 8) 工藤節子, 水渡英昭: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 515
- 9) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1680
- 10) B. -H. PARK and H. SUITO: ISIJ Int., **30** (1990), p. 426
- 11) J. B. CLEGG: J. Chromatogr., **52** (1970), p. 367
- 12) I. M. KELTHOFF, D. L. LEUSSING and T. S. LEE: J. Am. Chem. Soc., **72** (1950), p. 2173
- 13) R. A. WEEKS: J. Geophys. Research, **78** (1973), p. 2393
- 14) H. D. SCHREIBER, H. V. LAUER, Jr. and T. THANYASIRI: Geoch. Cosmo. Acta, **44** (1980), p. 1599
- 15) A. PAUL and D. LAHIRI: J. Am. Ceram. Soc., **49** (1966), p. 565
- 16) W. D. JOHNSTON: J. Am. Ceram. Soc., **47** (1964), p. 198
- 17) T. BAAK and E. J. HORNYAK, Jr.: J. Am. Ceram. Soc., **44** (1961), p. 541
- 18) R. BRÜCKNER: J. Non Cry. Solids, **7** (1985), p. 49
- 19) H. D. SCHREIBER, S. J. KOZAK, G. B. BALAZS and D. W. JONES, Jr.: J. Non-Cryst. Solids, **84** (1986), p. 186
- 20) W. D. JOHNSTON: J. Am. Ceram. Soc., **48** (1965), p. 184
- 21) S. B. HOLMQUIST: J. Am. Ceram. Soc., **49** (1966), p. 228
- 22) S. M. BUDD: Phys. Chem. Glasses, **7** (1966), p. 210
- 23) C. RÜSSEL: Glastechn. Ber., **62** (1989), p. 199