赤外線反射スペクトルによる釉構造の定性的検討

高 嶋 広 夫・加 藤 悦 三

(名古屋工業技術試験所)

Studies on Structure of Silicate Glaze by Infrared Reflection Method

By

Hiroo TAKASHIMA and Etsuzo KATO

(Government Industrial Research Institute, Nagoya, Nagoya)

The structure of silicate glaze was studied by infrared reflection method.

The results obtained were as follows:

1. The main reflection peak (about 1100 cm^{-1}) of silicate glasses shifted to lower wave number with the increase of content of basic and aluminium ions contained in the glass structure.

The effect of alkali, alkali earths, and aluminium ions on the Si-O bond shift became more remarkable with the increase of ionic valency and radius.

The causes of shift to lower wave number of the infrared reflection peak were considered to be as follows.

a. By the electrostatic interaction between cation and oxygen atom, the Si-O bond strength was decreased in the silicate glass structure as compared with silica glass.

b. The increase of number of cation in the structure of silicate glass extends the mean Si-O linkage of random network, and lengthens the atomic distance of Si-O bond, therefore weakens the Si-O field strength.

2. The cation entered into the structure of silicate glass broadened the peak, because the cation extends the network structure and consequently the field strength of Si-O bond becomes random.

That effect increases with the increase of electrostatic interaction between cation and oxygen atom.

3. The peak shifts to lower wave number, with the increase of number of cation in the structure of silicate glass.

But in the case of precipitating crystal in the glaze, wave number shifted to higher, for the reason that the effect of crystallization is dominant to peak shift and the field strength of Si-O bond increases.

[Received Feb. 25, 1970]

1. ま え が き

赤外線スペクトルでガラス状態の構造を探索しようとする試みは 1930 年代にはじまり、現在までにかなり多数の報告がある。それらによると珪酸では結晶、ガラスを問わず Si-O の伸縮振動である最も顕著なピークは、 1100 cm^{-1} 付近に現われる。このピークは珪酸構造中にいろいろな原子またはイオンを導入するとそのピークは低波数側にシフトすることが明らかにされている。

しかしながらこの種の研究は二成分系、三成分系の報告がほとんどで^{1)~9)}、釉のような組成範囲の広い、多成分にわたる報告はない。釉の構造はガラスと全く同じであるが、特に原料の一つに長石を使用するのが常識であるので、アルミナ分の導入量が一般ガラスより多くな

り、そのことが釉の性質を大きく左右する因子の一つとなっている。また釉においてはガラス相中に析出した結晶相を含むことがしばしばあり、その現象を無視できず同時にあつかわなければならない。このように釉は一般ガラスより性状の変化にとむものがえられやすいといえ、ガラス構造を検討するには、いろいろな情報が多くえられるなど、むしろ陶磁器の釉を対象とすることは有利なことであろう。

このような陶磁器の釉についてその性状を考えると、その複雑さから X 線回折などで内部構造の情報を適確に知ることがむずかしいが、赤外線スペクトルではかなり適切に知ることができると思われ、それによって広範囲に釉を検討しておくことは意味のあることである

Table 1. Chemical composition of materials.

materials	Components								Total
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Igloss	
Miyagawa kalium feldspar	67.07	16.89	0.54	0.12	0.22	14.85	0.88	0.19	100.76
Korea sodium feldspar	71.38	16.14	0.26	0.13	0.89	0.21	9.58	1.35	99.82
Korea kaolin	42.19	34.26	1.09	0.32	1.08	0.36	0.51	19.28	99.09
Fukushima quartz	98.62	0.56	0.03	—	0.39	0.05	0.28	0	99.93
Nezumi limestone	0.40	0.20	0.02	0.04	55.05	0.05	0.20	43.80	99.76

う。したがって本報告では、まず陶磁器の高火度釉についてアルミナ成分や塩基性成分が釉の構造に与える影響について、主に 1100 cm⁻¹ 付近に現われるピークの波形およびシフトと組成との関係を検討し、定量的な考察も加えてみた。

2. 実験方法

2.1 組成範囲

陶磁器の釉は珪酸塩系が多いが、低い焼成温度に用いる釉の場合は硼珪酸塩系もある。しかし本報告は主に高火度釉を扱ったため、俗に石灰釉と呼ばれる珪酸塩系の組成を中心に検討した。試験した組成範囲は SiO₂ を枠外に 1 モルに一定にし、図-1 に示すようなダイアグラムの範囲で行なった^{*1}。図中右下方の空白な部分はアルカリ源として長石のみを用いたので、アルカリ分とアルミナ分のバランスの関係上配合不可能な部分である。また一定組成比でアルカリおよびアルカリ土類のみ置換した場合についても検討した。

Fig. 1. Diagram of glaze composition.

2.2 原料

実験に用いた原料は長石として岐阜県産の富川カリ長

^{*1} 普通、釉の化学式は塩基性成分を合計 1 モルにするのが習慣であるが、この場合は SiO₂ を 1 モルに一定にした。

Table 2. Content of alkali earth materials.

	Main element(%)	Impurities
Barium Carbonate	BaCO ₃ 98.9	SO ₄ 0.12, S 0.02, Fe 0.007, Na ₂ CO ₃ 0.41, CaCO ₃ 0.02, absorbed water 0.13
Strontium Carbonate	SrCO ₃ 94.0	BaCO ₃ 1.22, CaCO ₃ 0.87, Fe 0.02, insoluble impurities by HCl 2.45
Basic Magnesium carbonate	MgCO ₃ 61.48, Mg(OH) ₂ 13.25, CaCO ₃ 8.40, H ₂ O 15.17	SiO ₂ 0.132, Fe ₂ O ₃ 0.052, Al ₂ O ₃ 0.058, absorbed water 2.02

石、朝鮮ソーダ長石を使用した。これは化学分析および X 線回折の結果、かなり純度のよい正長石であり、曹長石であることを確めた。それに福島珪石、朝鮮カオリン、単石灰石を用いたが、これらの X 線回折の結果は、それぞれ石英、ハロイサイトとメタハロイサイトの混合物、カルサイトであった。また炭酸ストロンチウム、炭酸バリウムは堺化学工業(株)の工業薬品、塩基性炭酸マグネシウムは片山化学工業(株)の工業薬品を用いたが、純度上充分使用できるものである。これらの分析値および含有量を表-1、表-2 に示した。

2.3 試料の作成と赤外線スペクトルの測定

試料は普通陶磁器を作る手法で行なった。すなわち直径 4 cm の素焼きした円板素地に施釉して、1300°C 酸化焰で炭化珪素発熱体を用いた電気窯で焼成した。赤外線スペクトルの測定は、日立 EPI-G 型で空気を媒体とした入射角 60° の 1 回反射法で行なった。珪酸塩の結晶の赤外線スペクトルによる観察は今まで透過法によって行なわれることが多かったが、近年ガラスなどの観察について反射法が多くとりあげられており、このようにガラス質を赤外線スペクトルで検討する場合は反射法に 1 つの利点がある。透過法では試料の厚さによって干渉などを起すおそれがあるが、反射法では試料の厚さに無関係なスペクトルがえられること、また透過法では常に吸収と反射の 2 つの現象が重なって現われ試料の厚さや、あるいは粒子の大きさが重要な因子となって入ってくるが、反射法では反射という 1 つの現象のみで解釈すればよい。また釉などを検討する場合、非破壊試料でも測定できることが大きな利点となる。本実験においても、反射法は 1100 cm⁻¹ 付近に現われる反射ピークは透過法の吸収ピークと同じ位置にあり、これについて Simon¹⁰⁾ は赤外線の斜め入射角度で試料の赤外線スペクトルを測定したとき、媒質より大きな屈折率をもつ試料での反射

は吸収の大きな位置で反射率が高くなると述べている。本研究における釉はもちろん空気との屈折率の差が充分大きいため、ATR 法などによらずとも直接 1 回反射法で充分であり、反射法はむしろ透過法にくらべてピークが鋭敏で、その波形やシフトを観察するには、粒子の散乱などの影響のある透過法より有利な方法といえる。試料で表面が滑らかでない場合は研磨した。試料はある程度以上に深く研磨すると、素地成分の拡散の影響があらわれるが、厚く施釉した釉面で表面を滑らかにする程度の研磨では、研磨した試料としない試料ではほとんど同じスペクトルがえられた。

3. 実験結果と考察

3.1 ピークの波形およびシフトの定性的観察

3.1.1 アルミナ成分と塩基性成分量の変化の影響

いろいろな組成の釉、たとえば図-2 に示すような、(1) SiO_2 , (2) $0.20(0.3 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0.7 \text{ CaO})0.07 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, (3) $0.20(0.3 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0.7 \text{ CaO})0.13 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, (4) $0.40(0.3 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0.7 \text{ CaO})0.13 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ の組成の釉の赤外線反射スペクトルを測定してみると、珪酸四面体による 1100 cm^{-1} 付近のピークは珪酸分以外の添加物によって低波数側にシフトする。図中 (1) は石英ガラスであるが、この反射ピークはほぼ 1120 cm^{-1} であった。これは数多くの文献によるデータと一致する^{1)~6)}。(2) はアルミナ分および塩基性成分ともに少ない透明釉であるが、石英ガラスにくらべて低波数側にシフトしている。(3) は (2) よりアルミナ分が増加した透明釉であり、(4) はさらに塩基性成分を増加した透明釉である。このように Si-O 振動による赤外線スペクトルは、珪酸塩ガラス中にアルミナ分や塩基性成分を導入することにより低波数側にシフトする。またそれらの導入

Glaze composition
1: SiO_2
2: $0.20(0.3 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0.7 \text{ CaO})0.07 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
3: $0.20(0.3 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0.7 \text{ CaO})0.13 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
4: $0.40(0.3 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0.7 \text{ CaO})0.13 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Fig. 2. Infrared reflection spectra of various glazes.

はピーク幅も広くすることがわかる。これらの実験結果を検討するについての基本的な考え方をつぎの3つの項に示し、これによって考察を行なった。

(i) 添加された陽イオンの酸素に対する静電氣的結合力が珪素と結合している酸素の結合力に影響をおよぼし、Si-O 間の結合を弱める。この効果は結晶に関する Pauling の第1法則から荷電数が大きいほど、またイオン半径が小さいほど大きい。

(ii) 添加された陽イオンが珪酸四面体の網目構造を押し広げ開放構造を助長して Si-O 間の平均値としての結合力を弱める。この効果は2価と1価イオンでは2価の方が大きく、同じ荷電数であれば、イオン半径が大きいほど大きい。

(iii) ピーク幅の拡がりは、添加される陽イオンが不規則構造を助長して Si-O 間の距離が統計的にばらつくことによって起る。これは酸素に対する静電氣的結合の強さからイオン半径の小さいイオンほど大きい。

このような考え方をすれば、珪酸塩ガラスでアルミナ分や塩基性成分を導入することによって石英ガラスの Si-O 間の結合が弱められてピークは低波数側にシフトし、不規則構造が助長されて Si-O 間の距離のばらつきが多くなり、ピーク幅が拡がるがよく説明できる。

3.1.2 塩基性成分の置換によるピークのシフト

3.1.2.1 アルカリ間の置換とピークのシフト 図-3 は一定組成 $0.20(0.3 \text{ R}_2\text{O} \cdot 0.7 \text{ CaO})0.07 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ で R_2O を K_2O と Na_2O に置換した場合の赤外線反射スペクトルである。ピークのシフトはこの置換ではほとんど差がないようであるが、やや Na_2O の方がピークが低波数側であった。このことはイオン半径の小さいナトリウムの方が酸素を引きつける力が強いので、ピークはカリウムより低波数の方向にシフトさせる効果があるものと思われる。一方イオン半径が大きいカリウムはナトリウムより網目構造を押し広げる効果は大きく、その面からはカリウムはナトリウムよりピークを低波数側にシ

Glaze composition
K: $0.20(0.30 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0.70 \text{ CaO})0.07 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
N: $0.20(0.30 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 0.70 \text{ CaO})0.07 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Fig. 3. Effect of alkali variation in the glaze.

フトさせる効果があるとみななければならない。その相反する方向の効果はどちらが大きいかを検討しなくてはならないが、実際のシフト量はナトリウムの方がカリウムよりやや大きいという実験結果から判断して、1価イオン間の置換では静電気の効果の方が、構造の押し広げの効果を上まわっていると思われる。

3.1.2.2 アルカリ土類間の置換とピークのシフト

図-4 は一定組成 $0.20(0.3 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0.7 \text{ RO}) \cdot 0.106 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ で RO を MgO , CaO , SrO , BaO と置換した場合の赤外線反射スペクトルで、この場合はイオン半径が大きくなるにしたがって波数は低い方にシフトした。アルカリ土類間の置換については、先のアルカリとは異なってイオン半径が大きくなるにしたがって、かなり顕著にピークは低波数側にシフトする。これは2価イオン間の置換ではイオン半径が大きくなるにしたがって構造を押し広げ、全体として Si-O 間の結合を弱める効果が、他方のイオン半径が大きくなるにつれて酸素に働く静電気的引力が弱くなり Si-O 間の結合を弱める効果が減少するという効果を上まわっていると考えなければならない。このように静電気の効果と、押し広げの効果はアルカリ間のイオン置換とアルカリ土類間のイオン置換では差違があり、アルカリ土類間の置換はアルカリ間の置換にくらべて押し広げの効果が強く現われる。その効果の理由は次のように考えられる。すなわち $\text{Na}^+(0.98 \text{ \AA}) \rightarrow \text{K}^+(1.33 \text{ \AA})$ の置換と $\text{Ca}^{2+}(1.06 \text{ \AA}) \rightarrow \text{Ba}^{2+}(1.43 \text{ \AA})$ の置換で、イオン半径差は2つの置換ともほぼ同じと考えられる。ナトリウムとカルシウムで陽イオンが Si-O 間を結合している酸素を引きつける力は荷電数の大きいカルシウムの方が約2倍強い。そこで、 $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ と $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ の置換を考えてみた場合、どちらがイオン半径の増大によって Si-O の原子間距離を長くするか、の押し広げの効果は、当然 Si-O 間の結合が静電气的に弱まっている2価イオン間の置換の方が大きい。したがって先に述べた基本的な考え方を合わせて考察すれば、1

Fig. 4. Effect of alkali earth variation in the glaze.

価イオン間の置換では静電気的引力の効果の方が若干強く観測され、2価イオン間の置換では押し広げの効果の方がはるかに強く現われるといえよう。

3.1.2.3 アルカリ、アルカリ土類の相互関係

アルカリとアルカリ土類の違いをさらに調らべるために両者の置換による実験を行なった。図-5, 6, 7, 8 は一定組成 $0.25(x \text{ R}_2\text{O} \cdot y \text{ RO}) \cdot 0.10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ で K_2O と BaO , K_2O と CaO , Na_2O と BaO , Na_2O と CaO をいろいろな割合に置換した赤外線スペクトルである。 K_2O と BaO , Na_2O と BaO の置換では BaO 量の多い方が若干低波数側にシフトする。また BaO 量の多い方が 1200 cm^{-1} 付近のふくらみが大きく、 960 cm^{-1} に現われるピークの肩の高さが大きくピーク幅が広い。 K_2O と CaO , Na_2O と CaO の置換では中心波数およびピーク幅とも大きく変化する。すなわち CaO 量の多い方が中心波数が高くピーク幅は広い。このようにアルカリから CaO への置換とアルカリから BaO に置換したときは、シフトおよびピーク幅ともに逆の方向に効果をおよぼすこと

Fig. 5. Effect of substitution of BaO for K_2O in the glaze.

Fig. 6. Effect of substitution of CaO for K_2O in the glaze.

Glaze composition $0.25(x \text{ Na}_2\text{O} \cdot y \text{ BaO}) \cdot 0.1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
 1. $x : 0.10 \ y : 0.15$ 2. $x : 0.075 \ y : 0.175$
 3. $x : 0.05 \ y : 0.20$ 4. $x : 0.025 \ y : 0.225$

Fig. 7. Effect of substitution of BaO for Na₂O in the glaze.

Glaze composition $0.25(x \text{ Na}_2\text{O} \cdot y \text{ CaO}) \cdot 0.1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
 1. $x : 0.10 \ y : 0.15$ 2. $x : 0.075 \ y : 0.175$
 3. $x : 0.05 \ y : 0.20$ 4. $x : 0.025 \ y : 0.225$

Fig. 8. Effect of substitution of CaO for Na₂O in the glaze.

に特に注目しなければならない。K₂O → BaO, Na₂O → BaO ではアルカリ 2 原子に対してアルカリ土類 1 原子が置換するので、BaO が多くなるにしたがって、ガラス中の陽イオンの数は少なくなるが、BaO 量の多い方が波数の低い方にシフトした。このことは 1 価イオンよりも 2 価イオンの方がいかに構造を押し広げて Si-O 間の結合を弱める効果が大きいかをよく示している。K₂O → CaO, Na₂O → CaO では CaO に置換していくことにより静電的に、アルカリより Si-O 間の結合を弱める効果が大きいにもかかわらずピークの波数は高い。これはイオン数の減少と押し広げの効果の少ないことによるものと思われる。したがって CaO のピークの波数は Na₂O, K₂O, CaO, BaO の 4 者間では最も高波数側にあることはよく理解できよう。

3.1.2.4 アルカリ、アルカリ土類の置換とピーク幅
 ピーク幅の増加は一般に珪酸塩四面体網目構造の結合力のばらつきの増大を意味するものと考えられるが、この効果は静電的結合力の大きいものほど大きかった。すなわちアルカリでは、図-3 のように Na > K の順であ

り、これはナトリウムの方がカリウムよりイオン半径が小さいためであると思われる。アルカリ土類では図-4 のように Ca > Sr > Ba の順にピーク幅が広く、これも明らかにイオン半径の小さいものほど広い。また図-3 から図-8 で、アルカリ、アルカリ土類を総じて観察することができ、CaO が最もピーク幅が広く BaO, Na₂O, K₂O の順となる。このように幅の広がりによぼす効果は静電結合力の大きな陽イオンほど効果の大きいことがわかった。

以上 3.1.2 の項で述べたように釉としてのガラス構造中において塩基性成分としてのアルカリ、アルカリ土類の差違が赤外線スペクトルではっきり区別できる。アルカリとしての Na₂O と K₂O の差は赤外線スペクトルでも少ないし、アルカリ土類では、MgO, CaO, SrO, BaO と差は大きい。このことは実際の釉の性状、例えば透明釉を作る場合、アルカリ間の置換では、多少 Na₂O の方が K₂O より低い焼成温度で光沢透明釉としての組成範囲が広いといわれているが、あまり変化はないのが常識である。アルカリ土類間の置換では MgO は組成的に透明範囲が狭く、CaO が透明釉を作る場合最も作り易い、SrO, BaO でも CaO を塩基性成分の主体にした石灰釉ほど透明釉としての安定性に欠ける。このようにアルカリ土類間の置換は釉の性状を大きく変えることが普通である。したがって釉組成と赤外線スペクトルのピークのシフトとピーク幅は関連性が大きいことがみとめられたので、この報告は今後、釉性状を解析する 1 つの手懸りとなりうるものと考えられる。

3.1.3 釉中に結晶が析出した場合

この系の実験で釉中組成としてアルミナ分を増加していくと、灰長石の結晶が析出する。均一なガラス相でアルミナ分の導入はピークの波数を低い方にシフトさせたが、このように釉中に結晶が析出すると、その点より波数はかえって高い方にシフトする。同じ現象について、田草川、斎藤¹¹⁾は弗素リヒテライト組成ガラスについて結晶析出と同時にピークの波数は高い方にシフトすることを報告している。図-9 に示すような (No. 6) $0.24 (0.3 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0.7 \text{ CaO}) \cdot 0.11 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, (No. 11) $0.24 (0.3 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0.7 \text{ CaO}) \cdot 0.13 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, (No. 17) $0.24 (0.3 \text{ K}_2\text{O} \cdot 0.7 \text{ CaO}) \cdot 0.15 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ の組成で No. 6, No. 11, No. 17 と Al₂O₃ の含有量が増加するが、No. 6, No. 11 は透明釉であり、No. 17 は灰長石が析出したマット釉である。この実験においても灰長石が析出するとピークの波数は高い方にシフトする現象がみられた。すなわちガラス構造中に原子間距離の短い結晶構造が存在することによって、釉全体の Si-O 結合の強さが強固になることを示していると考えられる。これを確認するために、図-9 の No. 17 の試料を試料の焼成最高温度で急冷して結晶が析出しない釉を作り、徐冷して結

Fig. 9. Effect of crystallization in the glaze.

晶が析出した釉の赤外線反射スペクトルと比較したとき、急冷試料はピークの中心波数が低い。急冷試料は高温構造のためピークの波数が低くなるとも考えられるが、この系の透明釉試料で急冷、徐冷によるピークのシフトはほとんどなかった。このことから釉中に灰長石が析出することは、波数を高い方にシフトさせるということになる。また両試料のX線回折を行なって、徐冷試料に認められる結晶は灰長石のみであることを確認し、さらに顕微鏡で結晶を観察し、その面積比で徐冷試料の灰長石の量を推定すると約30%析出しており、ピークのシフトは結晶のピークで支配されると思われる。同様に急冷試料では灰長石の析出は僅少であることを確めた。

3.2 組成変化とシフト量についての定量的考察

3.2.1 ピークシフトにおけるアルミナ分の効果

図-10 (a) は図-1 に示した実験範囲において 1100 cm^{-1} 付近に存在する Si-O 振動のアルミナ分の影響を示した図である。この組成範囲で最も波数が高いのは No. 1 であって、 1090 cm^{-1} であった。図で明らかなようにアルミナの含有量が増加するにしたがって波数は低波数の方にシフトし、 1030 cm^{-1} ぐらいからは、その下り方は非常に少なくなる。数本の曲線で線間は図-1 と対照してわかるように、塩基性成分の効果量である。この一連の釉についてアルミナ分および塩基性成分のピークのシフトにおよぼす効果を示す実験式を作ろうと試みたが、アルミナの影響を調べる場合、アルミナ分以外を一定にして、アルミナを漸次増加させてその効果を調べればよいが、石灰釉の場合アルミナ分を多量に増加させると必ずマット釉となるので広範囲にわたって光沢透明釉としての効果を調べるわけにはいかない。そのとき塩基性成分を、さらに増加すると透明釉としてのアルミナ分の添加量が多くとれる。しかしピークの中心波数は塩基性成分を添加しただけ低くなるが、添加したときとしな

Fig. 10. Reflection of peak shift at around 1100 cm^{-1} in the silicate glaze with the increase of Al_2O_3 contents.

いときのシフトの関係を示す曲線は、ほぼ同じ傾向にあったので塩基性成分の効果分だけ曲線を移動させて、アルミナ分の影響を示す曲線とした。さらに実験によって求めた熔融石英のピークの波数を 1120 cm^{-1} として（文献と一致している）^{1)~6)}、塩基性成分の影響を除いた曲線を画くと図-10 (b) のようになる。これをアルミナ分の珪酸四面体の網目構造におよぼす効果とみてよからう。なお Al イオンのガラス構造中の位置を赤外線スペクトルで観察するとき、塩基性成分/アルミナ分のモル比が 1 より大きいときアルミニウムは珪素の位置に置換してガラス構造中で四配位をとり、Si-O-Al の振動となってピークは低波数側にシフトし、またその比が 1 より小さいときは六配位になって、 1100 cm^{-1} 付近のピークには直接関与せず別の振動系となるが、 1100 cm^{-1} 付近の振動はそのときはかえって波数の高い方向にシフトするとい

う報告がある^{9),12)}。本研究においても塩基性成分/アルミナ分の比は1より大きいのでアルミニウムイオンは四配位をとる。事実われわれは蛍光 X 線によってアルミニウムイオンの配位数は四配位と決定している。したがってこの場合のシフトも Si-O-Al 振動によるものと考えられる。

3.3.2 ピークシフトにおける塩基性成分の効果

塩基性成分の効果を示す曲線もアルミナ分について行ったことと同じ操作をして、図-11 (a) から図-11 (b) のような曲線を得ることができる。これをこの系の塩基性成分の珪酸四面体の網目構造におよぼす効果とした。

Fig. 11 Reflection of peak shift at around 1100 cm⁻¹ in the silicate glaze with the increase of basic component contents.

3.2.3 波数計算の実験式の作成

上に掲げた図-10 (b) と図-11 (b) の2つの曲線から、それに合致するような実験式を算出してみると、つぎのようになった。

$$\nu = 1120 - (64 e^{-1/2000x^{3*}} + 35 e^{-1/100x^{3**}})$$

ν は各組成の求めようとする波数、1120 は熔融石英の中心波数、 x^{3*} はアルミナの量 (モル) x^{3**} は塩基性成分 (0.3 K₂O・0.7 CaO) の量 (モル) である。なお SiO₂

Table 3. Calculated wave number by examination formula and observed wave number at each composition of glaze.

glaze No.	4	7	12	18	11	13	14
calculated wave number	1067	1058	1045	1048	1049	1039	1035
observed wave number	1063	1056	1046	1042	1052	1043	1040

は1モルに一定とする。この式で計算される波数の値と実測とはかなりよく一致する。この例を表-3 に掲げておく。

この実験式によって塩基性成分を (0.3 K₂O・0.7 CaO) にした石灰釉系については、波数のシフトについての動向を知ることができ、今後釉についていろいろな性質を探索する手懸となるう。

4. 総 括

珪酸塩系の陶磁器の釉について、赤外線反射スペクトルを用い、その構造や物性を探索する一つの手懸りをえる目的で釉の組成変化と Si-O 振動による 1100 cm⁻¹ 付近のピークの波形とシフトを検討し、つぎのような結果をえた。

1) 釉のような珪酸塩系ガラスについて、アルミナ分や塩基性成分が導入されると波数は低波数側にシフトし、ピークの幅も広がる。これは釉全体の Si-O 結合が導入された陽イオンによって弱められ、また不規則構造を助長することを意味している。さらに石灰釉系についてのアルミナ分と塩基性成分の導入量とシフトとの関係について実験式を導いた。

2) Si-O-Si 結合について導入される陽イオンは、いずれもそのピークを低波数側にシフトさせ、ピーク幅を広げるが、その量関係はそれぞれのイオンによって異なる。すなわちシフトについては導入される陽イオンの静電的引力の効果と珪酸塩四面体の網目構造を押し広げて Si-O 間の結合を弱める効果があるが、アルカリ間のイオン置換は静電的效果が若干強く現われ、アルカリ土類間の置換では、押し広げの効果の方がかなり強く現われる。総合して考えてみるとアルミナ、アルカリ土類、アルカリ類で荷電数が大きいほど、またイオン半径が大きいほどシフトの効果は大きい。

つぎに不規則構造を助長してピーク幅を広げる効果は、陽イオンの静電的引力の強いものほど大きい。したがって Si-O 結合におけるそれらの特徴を観察することによって釉の内部構造や状態を検討することができる。

3) この系でアルミナの含有量を増加していくと、灰長石の結晶が析出するが、結晶が析出すると、均一なガラス相よりピークは高波数側になる。これは原子間距離の短い結晶が、ガラス相中に混入することによって、釉全体の Si-O-Si 結合が強固になることを意味している。なお釉組成とシフトの定量的関係について、理論的な裏

付をしなかったが、今後そのことについて検討を加えるつもりである。

この報告は名古屋大学斎藤 肇教授に適切な御指導を賜り、校閲を頂いた。ここに深甚な謝意を表す。

文 献

- 1) I. Simon and H.O. McMahon, *J. Am. Ceram. Soc.* **36**, 160 (1953).
- 2) P.E. Jellyman and J.P. Procter, *J. Soc. Glass Tech.* **39**, 173 T (1955).
- 3) D. Crozier and R.W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses* **6**, 240 (1965).
- 4) R.V. Adams, *Phys. Chem. Glasses* **2**, 101 (1961).
- 5) Gouq-Jen Su, N.F. Borrelli and A.R. Miller, *Phys.*

Chem. Glasses **3**, 167 (1962).

- 6) A.F. Pozubenkov and V.A. Florinskaya, *The Structure of Glass* **7**, 6 (1966).
- 7) E'F Cherneva and V.A. Florinskaya, *The Structure of Glass* **7**, 14 (1966).
- 8) T.E. Chbotareva, *The Structure of Glass* **7**, 21 (1966).
- 9) V.A. Kolesova, *The Structure of Glass* **7**, 34 (1966).
- 10) I. Simon, *J. Optic Soc. Am.* **41**, 336 (1951).
- 11) 田草川信雄, 斎藤 肇, 窯協 **77**, 95-103 (1969).
- 12) Delbert E. Day and Guy E. Rindone, *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 489 (1962).

(2/25/1970 受付)