CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系の赤外線吸収スペクトルによる研究*

柳ヶ瀬 勉** 杉之原 幸 夫**

Tsutomu Yanagase and Yukio Suginoara : On the Infrared Absorption Spectra of Glasses in the System CaO-SiO₂-Al₂O₃. In a previous paper, the infrared absorption spectra of PbO-SiO₂-Al₂O₃ and Na₂O-SiO₂-Al₂O₃ systems were reported for the purpose of finding the effect of Al₂O₃ on the molten silicates. In this paper, the infrared absorption spectra of calcium aluminum silicate glasses were observed for various compositions. In the CaO-SiO₂-Al₂O₃ system, it was found that the peak of the absorption band due to stretching vibration (ν_3) of Si-O tetrahedron showed a shift to about 970 cm⁻¹ in wave number with increasing Al₂O₃ content in the silicate. The absorption band due to vibration of the isolated Al-O tetrahedron in glassy silicate was observed at approximately 700~730 cm⁻¹, and for the associated Al-O tetrahedron the peak tends to shift to the higher frequency side with increasing Al₂O₃ content.

(Received October 7, 1968)

I. 結 論

金属製錬に重要な役割を果す鋳滓の構造を解明するために、著者らは珪酸塩について種々の物理、化学的諸性質⁽¹⁾⁽²⁾を測定し、さらに熔融珪酸塩中における珪酸陰イオンの型状についても、赤外線吸収スペクトルにより、ガラス状、結晶状珪酸塩について観測⁽³⁾し、種々の考察を行なつて来た。以上の2元系珪酸塩の測定結果を基礎として、鋳滓中に多く含有される Al₂O₃ の珪酸イオンにおよぼす影響を解明するために前報⁽⁴⁾で Na₂O-SiO₂-Al₂O₃、PbO-SiO₂-Al₂O₃ 系についての赤外線吸収スペクトルの測定結果から Si-O の四面体イオンの伸縮振動 (ν_3) による吸収帯のピークが、Al₂O₃ 組成の増加とともに、波数約 1020, 990 または 970 cm⁻¹ のいずれかに移行することを述べた。今回は引き続き Al₂O₃ の影響を確認するために、CaO-SiO₂ 系についての結果を発表する。

II. 試料および測定方法

測定試料は Fig. 1 の CaO-SiO₂-Al₂O₃ 3 元状態図中に黒点をもつて示し、その組成は各図の中に表示してある。CaCO₃ および Al₂O₃ は市販特級試薬を、SiO₂ は水晶粉末を各々の組成に精秤し、十分混合した後、1600°C 以下で処理出来るものは、白金ルツボにて、それ以上で処理するときは、ロジウム 30% 入り白金ルツボを用いて最高 1800°C にて、約 1 時間攪拌溶融し、水との反応をさけるため、ルツボ外部より水中に急冷し、ガラス状試料を作成した。

赤外線吸収スペクトル用試料は、上記ガラス状試料を、

2 μ 以下に粉碎し、それを 0.4~0.8 mg 秤量し、KBr 200 mg とよく混合した後、錠剤成型器につめ数 mmHg の減圧

cm^{-1} に ν_1 振動による吸収ピークが、波数 800 cm^{-1} に存在することがわかる。 Al_2O_3 が増加すると、 ν_3 振動による

トルは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の結晶が析出したために、波数約 $620\sim 640 \text{ cm}^{-1}$ にその特徴ある吸収が現われているものである。

Fig.2 Infrared absorption spectra of calcium silicate glasses (80 mol% SiO_2) with 5~25 mol% of Al_2O_3 added

吸収帯のピークは二つに分裂し、新しく波数約 970 cm^{-1} にピークが現われ、 Al_2O_3 の増加とともに 970 cm^{-1} にピークをもつ吸収帯が成長し、 1070 cm^{-1} の吸収帯の吸収量が減少している。それでこの系については、 Al_2O_3 は珪酸陰イオンの網状組織を切断し、大きな珪酸陰イオンを小さい型に換えて行くが、切断個所を選択性があり、不規則でないことが、 Si-O の ν_3 振動の吸収ピークが移動しないことから推定出来る。さらに4配位 Al による Al-O 振動の吸収帯は Al_2O_3 を 15 mol% 添加した試料より明瞭に波数約 $700\sim 740 \text{ cm}^{-1}$ に現われて来る。

2. C・2 系列

この系列は $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 3 : 7$ の組成に Al_2O_3 を 0~50 mol% 添加したときで測定結果を Fig.3 に示す。 Al_2O_3 0 mol% の原型の Si-O bond による ν_3 振動の吸収ピークは、波数約 1100, 1050, 930 cm^{-1} に3個の存在が認められるが、 Al_2O_3 5 mol% 添加で 1100 cm^{-1} のピークは消滅し 1040 と 950 cm^{-1} の2個になる。 Al_2O_3 がさらに増加すると、1040 cm^{-1} 付近の吸収が減少しつつ低波数側に移行し、また 950 cm^{-1} 付近の吸収は増大しつつ高波数側に移行し、波数約 970 cm^{-1} に収斂して行くことがわかる。

また Si-O bond の ν_1 振動による波数約 800 cm^{-1} の吸収は Al_2O_3 10 mol% 添加までは明らかに存在が認められるが、それ以上 Al_2O_3 が添加されると消滅し、4配位 Al の Al-O bond による振動の吸収⁽⁵⁾と思われる波数約 700 cm^{-1} のピークのみになる。同図中 Al_2O_3 40 mol% の上のスペク

Fig.3 Infrared absorption spectra of calcium silicate glasses (70 mol% SiO_2) with 0~40 mol% of Al_2O_3 added

3. C・3 系列

この系は $\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 4 : 6$ の珪酸塩に Al_2O_3 を 0~25 mol% 添加した系で、結果を Fig.4 に示す。原型は波数

Fig.4 Infrared absorption spectra of calcium silicate glasses (60 mol% SiO_2) with 0~25 mol% of Al_2O_3 added

1025 と 930 cm^{-1} に Si-O bond の ν_3 振動による吸収ピークをもち、この系も前の C・2 の系列と同様に Al_2O_3 の添加とともに 1025 cm^{-1} のピークは低波数に移行しつつ消滅し、930 cm^{-1} のピークは増大しつつ高波数側に移行し、波数約

(5) P. Tarte : Physics of non Crystalline Solids, p.549.

970 cm⁻¹ に収斂する。Si-O bond の ν_1 振動による吸収は波数約 760 cm⁻¹ に存在し Al₂O₃ の 15 mol% 添加により、ほとんど消滅し、波数約 710 cm⁻¹ 付近に吸収帯を示す四面体配位の Al による Al-O の振動による吸収のみが残存する結果となつた。

4. C・4 系列

この系は CaO : SiO₂ = 1 : 1 の組成すなわち CaO·SiO₂ 化合物の組成に Al₂O₃ が 0~60 mol% 添加されたときで結果は Fig.5 のようである。この原型は前記 C・3 系の原型と

Fig.5 Infrared absorption spectra of calcium silicate glasses (50 mol% SiO₂) with 0~60 mol% of Al₂O₃ added

ほとんど同様で Si-O bond の ν_3 振動による吸収ピークは波数約 1020 と 940 cm⁻¹ にあり、Al₂O₃ 添加による影響も C・3 系と全く同様で 1020 cm⁻¹ のピークは低波数に 940 cm⁻¹ のピークは高波数側にずれ最終的には波数約 950 cm⁻¹ に収斂することが明らかである。Si-O bond による ν_1 振動のピーク Al-O bond の吸収も C・3 系とほとんど同一の傾向であつた。なお Al₂O₃ を 50, 60 mol 添加した吸収スペクトルの波数 610, 640 cm⁻¹ の吸収は α -Al₂O₃ の結晶析出によるものである。

5. C・5 系列

この系は CaO : SiO₂ = 3 : 2 すなわち 3CaO·2SiO₂ 化合物組成に Al₂O₃ を 0~60 mol% 添加した場合で Fig.6 に結果を示す。3CaO·2SiO₂ 組成のガラス状珪酸塩の吸収帯のピークは、波数約 970 cm⁻¹ にあり、Al₂O₃ 添加により、そのピークの位置はほとんど移動しない。しかし波数 900 cm⁻¹ 以下の吸収量が Al₂O₃ の増加とともに増大する結果が得られた。Al₂O₃ 50, 60 mol% 添加のときの吸収線にピークが多数あるのはアルミナの結晶が析出したためである。

6. S・1 系列

この系は CaO : Al₂O₃ = 1 : 1 の CaO·Al₂O₃ 化合物組成に SiO₂ を 0~100% 添加したときで測定結果は Fig.7 のよう

Fig.6 Infrared absorption spectra of calcium silicate glasses (40 mol% SiO₂) with 0~60 mol% of Al₂O₃ added

Fig.7 Infrared absorption spectra of calcium aluminate glasses (50 mol% Al₂O₃) with 0~100 mol% of SiO₂ added

である。CaO·Al₂O₃ 組成のガラス質は Al-O 四面体の重組織によると思われる吸収帯が存在し、波数約 805 cm⁻¹ に吸収ピークを示す。それに SiO₂ を添加すると 960~970 cm⁻¹ に新たに、Si-O bond による吸収が現われ、SiO₂ の増加とともに、その吸収量は増大して行き SiO₂ 40 mol% 付近で最大となり、それ以上 SiO₂ が添加されると波数約 1070

cm^{-1} の吸収帯が現われ SiO_2 の増加とともに吸収量は増大し、逆に 970 cm^{-1} の吸収帯は減少し消滅する。 1070 cm^{-1} のピークは SiO_2 が 80 mol% 以上になると SiO_2 の増加とともに高波数側に移行し、 SiO_2 100% の熔融石英のもつ波数 1110 cm^{-1} まで移行する。

一方 Al-O bond の振動による 800 cm^{-1} の吸収は急速に減少し SiO_2 30 mol% の添加でほとんど消滅する。しかし 700 cm^{-1} 付近のピークは SiO_2 70 mol% 添加まで明らかに残存していることがわかる。

7. A・1 系列

この系は SiO_2 80 mol% Al_2O_3 20 mol% を原型とし SiO_2 を CaO で置換した Al_2O_3 20 mol% 一定の系列である。測定結果は Fig. 8 に示す。原型には波数約 1090, 815 cm^{-1} に

Fig. 8 Infrared absorption spectra of calcium silicate glasses (8~80 mol% SiO_2) with 20 mol% of Al_2O_3 added

ピークをもつ吸収帯があり CaO が添加されると 1090 cm^{-1} のピークは低波数側に移行し、さらに $960\sim 970 \text{ cm}^{-1}$ に新しい吸収ピークが現われ、CaO 40 mol% すなわち SiO_2 : CaO が 1 : 1 のところでは完全に 1070 cm^{-1} 付近の吸収は消滅し、約 970 cm^{-1} にピークをもつ吸収帯のみとなる。さらに CaO が増加して、60 mol% (SiO_2 20 mol%) 以上では $780\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 付近にピークをもつ Al-O 四面体の重合組織によるとと思われる吸収が急速に成長することがわかる。

8. A・2 系列

この系は Al_2O_3 30 mol% 一定で SiO_2 を 0~49 mol% SiO_2

+CaO が 70 mol% になるように CaO を 70~21 mol% 添加したときで、その結果を Fig. 9 に示す。この結果より SiO_2

Fig. 9 Infrared absorption spectra of calcium silicate glasses (0~49 mol% SiO_2) with 30 mol% of Al_2O_3 added

零のときは Al-O bond の振動による吸収帯は波数、約 775 cm^{-1} に存在するが SiO_2 が添加されると、波数約 960 cm^{-1} にピークをもつ Si-O bond の振動による吸収が現われ SiO_2 の添加量とともに吸収量は増大するが、吸収ピークの位置は測定範囲内では、ほとんど変化しない。一方 Al-O bond の振動による 775 cm^{-1} のピークは SiO_2 の増加とともに高

Fig. 10 Infrared absorption spectra of calcium silicate glasses (10 mol% SiO_2) with 20~30 mol% of Al_2O_3 added and binary calcium aluminate glass containing from 30 to 50 mol% Al_2O_3

波数側に移行しつつ吸収量は減少し SiO₂ 30 mol% の添加で、ほとんど消滅し、波数約 700 cm⁻¹ の吸収のみとなる。

9. CaO-Al₂O₃ 2 元 系

CaO-Al₂O₃ 2 元系においては Fig. 10 に示すように Al₂O₃ 30 mol% のときは波数約 775 cm⁻¹ に Al₂O₃ 40 mol% のときは波数約 790 cm⁻¹ 50 mol% のときは波数約 800 cm⁻¹ に Al-O bond による吸収が存在し、Al₂O₃ が増加すれば、そのピークが高波数に移行するように思われる。

なお同図上方は SiO₂ : CaO が 1 : 9 のカルシウム珪酸塩に Al₂O₃ を 20, 25, 30 mol% 添加したものであるが、そのスペクトルは SiO₂ が少ないために主体となるものは波数約 780 cm⁻¹ の Al-O bond の振動による吸収帯で、Si-O bond の振動による吸収帯は波数 950 cm⁻¹ 付近に肩となつて現われていることがわかる。

IV. 考 察

Si-O bond の ν_3 振動による吸収帯ピークの変化をわかりやすくするためにピークの波数と、Al₂O₃ の組成 (mol%) との関係 plot したものが、Fig. 11 で Al₂O₃ 添加による ν_3 振

Fig. 11 Relation between the wave number of absorption peak and compositions of Al₂O₃ in calcium aluminum silicate glasses

動の波数の移動がよくわかる。同図最上段は CaO : SiO₂ (1 : 4) に Al₂O₃ が添加されたときで、波数約 1070 cm⁻¹ の吸収ピークの移動がほとんどなく、Al₂O₃ 15 mol% 以上添加により、波数約 970 cm⁻¹ に新たな吸収が現われ、かつ移動もなく、Al₂O₃ の添加量とともに吸収量が増大している。ところが、波数約 970 cm⁻¹ の吸収は他の種々の珪酸塩の赤外線吸収による実験から (SiO₃²⁻)_n で表わされるリング状

の珪酸陰イオンによるものと考えられ、さらに波数約 1070 cm⁻¹ の吸収は珪酸陰イオンの立体鼓状イオン (Si_{3n}O_{3n+1}²ⁿ⁺¹⁻ or Si_{4n}O_{4n+1}²ⁿ⁺¹⁻ etc) による吸収帯であろうと推定⁽³⁾ 出来る。同図 2 段目の CaO : SiO₂ (3 : 7) から 4 段目の CaO : SiO₂ (1 : 1) に Al₂O₃ を添加したときは図でわかるように、同様な傾向を示している。これは CaO-SiO₂ 2 元系の原型では (Si₂O₅)_n²ⁿ⁻ 状と Si₂O₆⁴⁻ のような大きい型と小さい型の珪酸陰イオンが共存している結果、それに Al₂O₃ が添加されたとき Si₂O₆⁴⁻ イオンに結合している CaO を取つて Al イオンは四面体構造を作り型の大きな珪酸イオンの Si-O-Si の間に入り込むため、大きい型の珪酸イオンは小さくなつてその吸収帯の波数が低い方に型の小さい Si₂O₇⁴⁻ は、CaO がなくなるために結合して最終的には、リング状珪酸イオンとなり、吸収波数も 970 cm⁻¹ に収斂するものと思われる。同図最下段の CaO : SiO₂ (3 : 2) に Al₂O₃ を添加したときは原型珪酸陰イオンのほとんどが、リング状で存在するため、Al₂O₃ が添加されても Si-O-Si の bond は切断せず、Al-O 四面体は、珪酸のリングとリングの間を結合するかのよう作用するものと思われる。つぎに示す Fig. 12 は Al₂O₃-CaO 系に SiO₂ が添加されたときで横軸が SiO₂ の

Fig. 12 Relation between the wave number of absorption peak and composition of SiO₂ in calcium aluminum silicate glasses

mol% で、上段が CaO : Al₂O₃ が 1 : 1 に SiO₂ が添加されたときであり、中段、下段は Al₂O₃ がそれぞれ、20, 30 mol% 一定で SiO₂ と CaO の組成を変化したときの Si-O bond の ν_3 振動および Al-O bond の振動による吸収ピークの移行を表示している。まず Si-O bond の ν_3 振動について考えると波数の移動する傾向は、前の場合と全く同様の傾向をとり、この図からわかることは、SiO₂ の添加により波数約 970 cm⁻¹ に吸収のピークをもつリング状と思われる

珪酸陰イオンが生成し、 SiO_2 の量とともに吸収量も増大する。また SiO_2 の添加量が約 50 mol% 以上になると形の大きい珪酸陰イオンが生成し、その吸収ピークが現われて、 SiO_2 の増加とともに高波数側に移行する。すなわち Si-O 四面体が重合し合いさらに大きい珪酸陰イオンが生成して行くことを示している。

一方 Al-O 振動による吸収帯についてみると、実験結果の項で述べたように Al-O 四面体の重合組織による赤外線吸収は、波数約 800 cm^{-1} のところにあり、その重合度が減少することにより、吸収ピークの位置は低波数側に移行し⁽⁵⁾、波数約 700 cm^{-1} まで移動する。この位置の吸収が独立した Al-O の四面体[†] によるものであるといわれている。それで CaO-SiO_2 系に Al_2O_3 を添加すると、 Al_2O_3 の量とともに波数約 700 cm^{-1} のピークの吸収量が增大して行くことは、添加された Al_2O_3 がすべて Al-O の四面体陰イオンとなつて、それらが互いに重合することなく、珪酸陰イオンの間にあつて、それらを結合しているように思われる。しかし Al_2O_3 量が $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ の比として 1 より大になると、過剰の Al イオンは、酸素を 6 配位すると考えられ⁽⁶⁾、その振動による赤外線吸収帯は波数約 $500\sim 600\text{ cm}^{-1}$ にある⁽⁵⁾ と推定出来るが、本実験では認められなかつた。 Al_2O_3 の添加量がさらに多くなると、 Al_2O_3 は結晶として晶出して波数約 600 cm^{-1} に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 特有の吸収帯が現わ

れる。

一方 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 系に SiO_2 が添加されたときの珪酸陰イオンによる吸収帯のことについては前に記したが、 Al-O bond による吸収は、Fig.7~9 および 12 に示すように波数約 800 cm^{-1} の重合した Al-O 四面体によると思われる吸収ピークが、 SiO_2 の添加により高波数側に移行しつつその吸収量が減少し、 SiO_2 約 30 mol% では消滅している。そのかわりに独立した Al-O 四面体イオンによる吸収と思われる波数約 700 cm^{-1} の吸収帯の量は SiO_2 添加とともに増加している。これらのことから重合した Al-O 四面体の Al-O-Al の bond は SiO_2 添加により切断され独立した Al-O 四面体イオンが増加して行くことは確認出来る。ただ波数約 800 cm^{-1} の吸収ピークが、高波数に移行することについては、 Al-O 四面体がさらに重合するとは考えられないので、 Al-O-Al の bond が切断されて行く過程において重合組織中の Al-O 四面体の一部が、 Si-O 四面体で置換された錯陰イオンが出来、 Al-O と Si-O bond によるそれぞれの振動が相互に干渉し合いさらに吸収曲線が合成されるために SiO_2 の添加量とともに、赤外線吸収帯のピークが移行し、かつ SiO_2 の量が增大するとともに上記錯陰イオンの量も減少し、 SiO_2 約 30 mol% 以上では消滅するものと推察される。

V. 後 記

以上述べたように珪酸陰イオンについては、著者らがいままでに行なつた種々のガラス状珪酸塩の測定結果を主に参照して、ある程度イオンの形を推定し考察したが、アルミナ陰イオンの形状に関する研究はほとんどなく、その形まで本測定のみで推定することは出来ず、そのために珪酸陰イオンとの結合状態まで考察することは困難であつた。

† ここで記している独立した Al-O 四面体とは、 AlO_4 四面体が単位陰イオンとして、独立して存在するという意味ではなく、 Al-O 四面体同志の結合がなく、互いに独立しているという意味である。すなわち、珪酸四面体と結合して、大きな陰イオン団になつていても $\rightarrow\text{Al-O-Al}\leftarrow$ という bond が存在しない状態である。

(6) D.E.Day and G.E.Rindone: J.Amer.Cer.Soc., 45 (1962), 489.