熔融 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系珪酸塩の赤外線発光分光

草 開 清 志* 白石 裕**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 45, No. 9 (1981), pp. 888~895

On the Infrared Emission Spectra of the Molten $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ System

Kiyoshi Kusabiraki* and Yutaka Shiraishi**

In order to elucidate the behavior of Al_2O_3 in the silicate melt, infrared emission spectra of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system were measured in the molten state and were compared with the spectra measured in the glassy state.

Results obtained from the *in situ* measurements are summarized as follows:

(1) Since the spectra measured in the molten states are very similar to those in the glassy states, it is concluded that there is no essential difference between the silicate anions in the molten and the glassy states.

(2) When Al_2O_3 is added to sodium silicates, a band at about 75000 m^{-1} due to the Al-O bond appears in much the same position as that of the SiO_4 total symmetric stretching mode. The intensity of this band is proportional to the Al_2O_3 content. It is obvious by comparison with the available crystalline state that this band can be assigned to the stretching mode of the AlO_4^{5-} structure. Therefore, it is recognized that most of the Al^{3+} ions take the form of the tetrahedrally coordinated oxygens in the molten and glassy silicates.

(3) The ratio of the area of the absorption band due to the Si-O(BO) stretching mode to the sum of those of the Si-O(BO) and the Si-O⁻(NBO) stretching modes decreases with increasing Na_2O and/or Al_2O_3 content in the silicate. This means that Al_2O_3 breaks the silica network. To arrive at the compatibility with the other properties, however, it must be considered that Al_2O_3 does not behave as a simple network modifier as Na_2O does, but acts as a network former, breaking the silica network in the silicate melt within the measured composition range.

(Received March 23, 1981)

I. 緒 言

Al_2O_3 が金属製錬とくに高炉のスラグに多量に含有されることが、ガラス工業で珪酸塩ガラスの重要な成分として利用されることなどから、 Al_2O_3 の珪酸塩に対する影響は従来より多くの研究者によって調べられ、一般に、 TiO_2 や Fe_2O_3 などと同様に、 Al_2O_3 は珪酸塩中で両性の挙動をとるものと考えられている。すなわち、 $\text{MO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系珪酸塩 ($\text{MO}=\text{金属酸化物}$) の物理的諸性質をモル比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MO}$ の関数として比較すると、この比が 1 付近で物性値に極値が現われたり、変曲点をもつ現象がしばしば観察されている。たとえば、熔融状態で $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の粘度⁽¹⁾、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系のモル容積、粘度⁽²⁾ について、ガラス状態で $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の屈折率⁽³⁾、電気伝導率の活性化エネルギー⁽⁴⁾、密度、分子屈折⁽⁵⁾、起電力⁽⁶⁾、低温の粘度⁽⁷⁾ についてこのような現象が見い出されている。

一般にこれらの現象は珪酸塩中で Al^{3+} の酸素配位数に

変化があるものとして説明が行なわれている。すなわち、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MO}=1$ よりも MO 濃度の高い組成領域では Al^{3+} はすべて酸素 4 配位した AlO_4^{5-} として存在するが、この比が 1 より大きい、 Al_2O_3 濃度の高い組成領域では過剰の Al^{3+} は酸素 6 配位した AlO_6^{9-} として存在すると考えられている。 Al_2O_3 が両性酸化物と言われるゆえんはここにある。

ところでこれに関して、Day と Rindone⁽⁸⁾ はガラス状 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系珪酸塩を対象に Al-K α 線の蛍光 X 線分析を行ない、化学シフトが $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 比の増大とともに AlO_6^{9-} 構造のそれに近づくことから、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}>1$ の組成では AlO_6^{9-} 構造が生ずると報告し、物性測定で認められた現象を説明するために推定した Al^{3+} の酸素配位数の変化が、状態分析でうまく確認されたかに見えた。ところがその後、同様な測定が行なわれ、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=0.5\sim 1.6$ の範囲ではほとんど AlO_4^{5-} として存在し、 AlO_6^{9-} の存在を否定する結果が報告^{(9)~(11)} された。さらに X 線解

* 東北大学大学院、現在：富山大学工学部金属工学科 (Graduate School, Tohoku University, Sendai).

Present address: Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Toyama University, Takaoka)

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

析⁽¹²⁾あるいはNMRの測定⁽¹³⁾でも同様な結果が報告されている。これらの研究結果は、巨視的な物性で認められる変化と微視的な構造の変化とを関連付けた Al^{3+} が組成によって AlO_4^{5-} 構造から AlO_6^{9-} 構造へと変換すると考える従来の説に大きな疑問を投げかけている。最近、 $\text{M}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラス ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) について EPR の測定⁽¹⁴⁾が行なわれ、 Na, K 系の場合には、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O} < 1$ の組成域では検出されない EPR 信号が $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{M}_2\text{O} > 1$ の組成域になると検出されるという結果が報告されている。なお、結晶質鉱物においては Al^{3+} は珪酸塩中で AlO_4^{5-} 構造も AlO_6^{9-} 構造も取り得ることは周知の事実⁽¹⁵⁾である。

ところで、 Al^{3+} を含む珪酸塩の振動スペクトルを測定したものとしては、結晶質鉱物^{(16)~(19)}ならびにガラス状の $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系⁽⁵⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、 $\text{MO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系 ($\text{MO}=\text{PbO}, \text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}$)⁽²²⁾⁽²³⁾ について赤外線吸収スペクトルの報告がある。また、 $\text{M}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系 ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$)⁽²⁴⁾、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系⁽²⁵⁾珪酸塩ガラスについてはラマンスペクトルの報告がある。しかし、ほとんどの場合、上述の Al^{3+} の酸素配位数の変化については明確な結論は出されていない。もちろん、いずれの測定法についても熔融状態についての測定は皆無である。

本研究では最も基本的なアルミノ珪酸塩である $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系珪酸塩を対象に、熔融ならびにガラス状珪酸塩中での Al^{3+} の挙動を明らかにすることを目的として、融体に関する直接情報が得られる赤外線発光スペクトルの測定を行ない、ガラス状態の透過スペクトルの測定結果とともに、主として Al^{3+} の酸素配位数と珪酸塩構造に及ぼす効果について検討した。

II. 測定方法

珪酸塩試料は和光純薬(株)製の試薬特級無水炭酸ナトリウムとアルミナおよびシリカ(沈降製)から溶製した。

Fig.1 Compositions measured in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

(○ : molten-IR, glassy-IR, R, ● : glassy-IR, R, ▲ : crystalline)

試料の作製方法ならびに赤外線発光スペクトルの測定方法は既報のアルカリ金属 ($\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) 珪酸塩⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾および $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 系珪酸塩の場合⁽²⁸⁾と同様であるので本報では省略する。

測定組成は Fig.1 に示すように、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ を二元系の出発組成とし、珪酸塩中での Al^{3+} イオンの挙動を理解し易いように三元系組成を決定した。

III. 実験結果

赤外線発光スペクトルの測定結果の一例として、 $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2)$ ($x=0 \sim 0.2$) 組成系列について、それぞれの結果を Fig.2~Fig.6 に示す。この系列は Na_2O と SiO_2 のモル比を 1 : 2 と一定に保つことにより、 Al_2O_3 が珪酸塩網目構造に関与せず、 Na^+ イオン濃度のみで珪酸塩構造が決定されるものであるか否かを検討する系列である。ここでスペクトル (A) は熔融珪酸塩の発光スペクトル E および E_∞ の測定結果であり、(B) はスペクトル E および E_∞ を既報^{(26)~(28)}と同様な方法によって、透過スペクトル T_m に変換した結果である。破線で示したスペクトルは急冷ガラス化試料の室温での透過スペクトルの測定結果である。

まず、Fig.2 は Al_2O_3 を全く含有していない $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 組成の 1203 K の結果である。この組成では発光スペクトル (A) におけるスペクトル E および E_∞ の発光バンドならびに Reststrahlen バンドに特徴的な 4 ケのバンドが認め

Fig.2 Infrared emission spectra (A) and transmission spectrum (B) of molten $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ at 1203 K. Transmission spectrum of glassy state at room temperature T_g is given in (B) for comparison.

($1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} = 1 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$)

Fig.3 Infrared emission spectra (A) and transmission spectrum (B) of molten $0.05\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.95(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2)$ at 1173 K. Transmission spectrum of glassy state at room temperature T_g is given in (B) for comparison.

Fig.5 Infrared emission spectra (A) and transmission spectrum (B) of molten $0.15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.85(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2)$ at 1473 K. Transmission spectrum of glassy state at room temperature T_g is given in (B) for comparison.

Fig.4 Infrared emission spectra (A) and transmission spectrum (B) of molten $0.1\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.9(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2)$ at 1273 K. Transmission spectrum of glassy state at room temperature T_g is given in (B) for comparison.

Fig.6 Infrared emission spectra (A) and transmission spectrum (B) of molten $0.2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0.8(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2)$ at 1573 K. Transmission spectrum of glassy state at room temperature T_g is given in (B) for comparison.

られ、これを透過スペクトルに変換した(B)においてもこれらに対応する4ケの吸収帯が確認される。ここで得られた、融体で 1000 cm^{-1} †, ガラス状態で 1050 cm^{-1} 近傍の吸収帯および熔融状態, ガラス状態共に 750 cm^{-1} , 430

† $1 \times 10^3\text{ cm}^{-1} = 1 \times 10^5\text{ m}^{-1}$

cm^{-1} 近傍に認められる吸収帯は、それぞれ珪酸陰イオンを構成する SiO_4 四面体構造の Si-O(BO) (Bridging Oxygen) 結合の逆対称伸縮振動モード (F_2), 全対称伸縮振動モード (A_1), および変角振動モード (F_2) に帰属される。さらに、融体で 895 cm^{-1} , ガラス状態で 950 cm^{-1} 近傍に認め

られる吸収帯は、同じく SiO_4 構造における結合のうちの、修飾イオンが入ることによって生じた Si-O^- (NBO) (Non-Bridging Oxygen) 結合の伸縮振動モードに帰属される⁽²⁷⁾⁽²⁹⁾。なお、簡単のために、以後は Si-O (BO) および Si-O^- (NBO) をそれぞれ Si-O (BO) および Si-O^- (NBO) と表現する。

Fig.3 は 5% の Al_2O_3 を添加した組成の 1173 K の測定結果である。x=0 の結果と比較して、発光スペクトル、透過スペクトルともに顕著な相違は認められないが、透過スペクトルにおいて、 1000 cm^{-1} 近傍の Si-O (BO) 結合の伸縮振動に基づく吸収がいく分減少し、逆に 900 cm^{-1} 近傍の Si-O^- (NBO) 結合の伸縮振動に基づく吸収がいく分増加する傾向がある。また、ガラス状態の結果についてもほとんど同様な傾向が認められる。

Fig.4 は 10% の Al_2O_3 を添加した組成の 1273 K の結果である。Fig.3 に比較して、熔融状態、ガラス状態ともに Si-O (BO) 結合の伸縮振動に基づく吸収が減少し、逆に Si-O^- (NBO) 結合の伸縮振動に基づく吸収が増大する傾向が顕著になる。また、この組成になると Al_2O_3 の含有されていない組成と比較して、 750 cm^{-1} 近傍の SiO_4 四面体の全対称伸縮振動モードの吸収が低波数側の 730 cm^{-1} 近傍まで移行し、吸収量も増加し、しかもブロードになる傾向が認められる。

Fig.5 は 15% の Al_2O_3 を添加した組成の 1473 K の結果である。 Si-O (BO) 結合および Si-O^- (NBO) 結合に基づく吸収帯に認められる傾向は両状態ともに顕著になり、とくに Si-O (BO) 結合に基づく吸収は強度が著しく減少している。また、 700 cm^{-1} 近傍の吸収帯の吸収量はかなり増大している。

Fig.6 は 20% の Al_2O_3 を添加した組成の 1573 K の結果である。前述までのスペクトルに認められる傾向は一段と顕著になっている。

同様の測定、解析を他の組成系列についても行なったが、各系列とも Al_2O_3 含有量に対する傾向は類似しているもので、各々についての詳細は省略する。

Fig.7 および Fig.8 は測定結果から、吸収帯の位置と Al_2O_3 含有量の関係を熔融状態、ガラス状態について各組成系列別に総括したものである。この結果からもわかるとおり、いずれの系列においても熔融状態はガラス状態に比較して、吸収帯は著しく低波数側に移行している。また、熔融状態で 1000 cm^{-1} 、ガラス状態で 1050 cm^{-1} 近傍の Si-O (BO) 結合の伸縮振動に基づく吸収帯および熔融状態で 900 cm^{-1} 、ガラス状態で 950 cm^{-1} 近傍の Si-O^- (NBO) 結合の伸縮振動に基づく吸収帯は珪酸塩中の Al_2O_3 含有量が高くなるにしたがって、次第に高波数側に移行する傾向のあることが明瞭に認められる。これらの吸収帯の吸収強度に関しては、前述のように Al_2O_3 含有量が高くなるにしたがって、前者は次第に減少し、後者は次第に増加する傾向がある。

一方、 SiO_4 構造の全対称伸縮振動モードに基づく吸収の現われる 750 cm^{-1} 近傍の吸収帯は Al_2O_3 含有量の増加に伴って、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} \leq 1$ の領域ではいく分低波数側に移行しつつ、しだいに吸収量が増加する傾向のあることが認められ、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} > 1$ の領域では吸収量は同様に増加するものの、位置は逆に高波数側に移行する傾向が認められる。なお、 450 cm^{-1} 近傍の吸収帯などの他の波数領域については Al_2O_3 濃度による顕著な変化は認められなかった。また、いずれの組成についても熔融状態はガラス状態

Fig.7 Relations between wave number of absorption bands and Al_2O_3 contents in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. (○ : molten, ● : glassy) Broken line means $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=1$.

Fig.8 Relations between wave number of absorption bands and Al_2O_3 contents in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. (○ : molten, ● : glassy) Broken line means $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=1$.

に比較して、スペクトルの形状はかなりブロードな傾向が認められた。

IV. 考 察

1. 珪酸塩中の Al^{3+} イオンの酸素配位数

本研究で測定した $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系珪酸塩の赤外線吸収スペクトルについて、熔融状態とガラス状態のスペクトルは、前者は後者に比較して吸収帯が著しく低波数側に移行する傾向を示す以外、吸収帯の数ならびにその形状には本質的な差は認められない。この結果は既報のアルカリ金属珪酸塩⁽²⁷⁾および $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 系珪酸塩⁽²⁸⁾の場合とほとんど同様で、本測定系においても両状態の陰イオン構造の間には本質的な相違は無いと言えよう。

ところで、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系珪酸塩構造において最も興味深いのは、 Al^{3+} イオンの珪酸塩中での挙動に関して提出されている酸素配位数の問題である。ここで従来、結晶構造の明らかなアルミノ珪酸塩について行なわれた多数の赤外線吸収スペクトルの結果を概観してみる。Table 1 に Stubičan と Roy⁽¹⁶⁾ の結果の一例を示す。珪酸塩中の Al^{3+} イオンがすべて酸素 6 配位した $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ では Al-O 結合による吸収が $800\sim 750\text{ cm}^{-1}$ と 535 cm^{-1} に現われている。一方、 Al^{3+} イオンを含まない $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ から Si^{4+} イオンの一部を Al^{3+} と Na^+ イオンで置換した石ケン石では $900\sim 800\text{ cm}^{-1}$ に Al-O 結合による吸収が現われ、 Al^{3+} イオン濃度とともにその吸収量が增大する現象が認められる。また、 Al^{3+} イオンがすべて酸素 6 配位した $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ では $\sim 750\text{ cm}^{-1}$ と 535 cm^{-1} に Al-O 結合による吸収が認められるが、 Si^{4+} イオンを Al^{3+} と Na^+ イオンで置換したバイデライトでは、 753 cm^{-1} と 535

cm^{-1} の吸収帯には変化は認められないものの、 820 cm^{-1} に Al^{3+} イオン濃度とともに強度の増大する吸収帯が観測される[†]。したがって、珪酸塩中の Al^{3+} イオンが AlO_6^{9-} 構造を取るときは、 $800\sim 700\text{ cm}^{-1}$ と 535 cm^{-1} 近傍に、また AlO_4^{5-} 構造を取るときには $900\sim 800\text{ cm}^{-1}$ に Al-O 結合による吸収の現われる傾向があると判断される。

さらに、Kolesova⁽³⁰⁾、Schroeder と Lyons⁽³¹⁾ および Tarte⁽³²⁾ はアルミナ、アルミン酸塩の測定を行ない、同じく Table 1 に示したように、 Al^{3+} イオンの酸素配位数が定まれば、ほぼ一定した位置に典型的な吸収帯が現われることを確認しており、Stubičan らとおおよそ一致した傾向を示す結論を得ている。

さて、本研究においては既述のとおり、 Al_2O_3 濃度の増加とともに 750 cm^{-1} 近傍の吸収帯に吸収強度の増加する傾向が認められたが、Fig. 9 はこれに関してガラス状態における各組成系列について、 $1100\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 近傍の Si-O 結合の吸収強度を基準として、 750 cm^{-1} 近傍の吸収帯の吸収強度の変化を調べたものである。いずれの組成系列においても、 Al_2O_3 含有量に対して直線的に増加する。

したがって、本研究結果を前述した結晶質アルミノ珪酸塩に認められる一般的傾向に基づいて総合的に判断すると、次のようになる。すなわち、Al-O 結合による吸収が SiO_4 四面体の全対称伸縮振動による吸収とほとんど重なっているため、独立した吸収帯としては観測されないが、 Al_2O_3 濃度の増加とともに吸収強度が増加することが確認され、吸収帯が AlO_4^{5-} 構造による吸収の期待できる位置であること、しかも AlO_6^{9-} 構造の場合には 750 cm^{-1} 近傍

[†] ただし、 AlO_4^{5-} 構造の存在しない $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ で $840\sim 800\text{ cm}^{-1}$ に 2 つの極く弱い吸収帯が認められているが生因は不明である。

Table 1 Stretching frequencies of Al-O bonds in various compounds.

Compound	AlO_4	AlO_6	Ref.
$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ (Kaolinite)		800~750 cm^{-1} and 535 cm^{-1}	Stubičan <i>et al.</i> ⁽¹⁶⁾
$\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ (Talc)			
$\text{Mg}_3(\text{Al}_{0.17}\cdot\text{Si}_{3.83})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}_{0.17}^+$ $\text{Mg}_3(\text{Al}_{0.33}\cdot\text{Si}_{3.67})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}_{0.33}^+$ $\text{Mg}_3(\text{Al}_{0.50}\cdot\text{Si}_{3.50})\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}\text{Na}_{0.50}^+$ $\text{Mg}_3(\text{Al}_{0.67}\cdot\text{Si}_{3.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_{10}\text{Na}_{0.67}^+$ (Saponite)	900~800 cm^{-1} ↓ Intensity increases		
$\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ (Pyrophyllite)	840~800 cm^{-1} (weak 2 bands)	~750 cm^{-1} and 535 cm^{-1}	
$\text{Al}_2(\text{Al}_{0.17}\cdot\text{Si}_{3.83})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}_{0.17}^+$ $\text{Al}_2(\text{Al}_{0.33}\cdot\text{Si}_{3.67})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}_{0.33}^+$ $\text{Al}_2(\text{Al}_{0.50}\cdot\text{Si}_{3.50})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}_{0.50}^+$ $\text{Al}_2(\text{Al}_{0.67}\cdot\text{Si}_{3.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}_{0.67}^+$ (Beidellite)	820 cm^{-1} ↓ Intensity increases	753 cm^{-1} and 535 cm^{-1}	Kolesova ⁽³⁰⁾
Inorganic aluminates	900~800 cm^{-1}	~760 cm^{-1}	
Inorganic aluminates	900~775 cm^{-1} and 675~575 cm^{-1}	760 cm^{-1} and 670 cm^{-1}	Schroeder <i>et al.</i> ⁽³¹⁾
Inorganic aluminates Condensed Isolated	900~700 cm^{-1} 800~650 cm^{-1}	680~500 cm^{-1} 530~400 cm^{-1}	Tarte ⁽³²⁾

Fig.9 Relations between $D_{750}^M / (D_{950}^M + D_{1050}^M)$ and Al_2O_3 contents in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. D^M means the maximum value of optical density.

○ : $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3(3-x)\text{SiO}_2$ ▽ : $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2(x\text{Al}_2\text{O}_3(1-x)\text{SiO}_2)$
 ● : $x\text{Al}_2\text{O}_3(1-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$
 × : $x\text{Al}_2\text{O}_3(1-x)(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2)$ ▲ : $\text{Al}_2\text{O}_3=0.15$
 △ : $x(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)(1-x)\text{SiO}_2$ ▼ : $(x\text{Al}_2\text{O}_3(1-x)\text{Na}_2\text{O}) \cdot 2\text{SiO}_2$
 □ : $(x\text{Na}_2\text{O}(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2$ ~ : Composition in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} > 1$ · : Composition in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} = 1$

Fig.10 Relations between $D_{750}^M / (D_{950}^M + D_{1050}^M)$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. D^M means the maximum value of optical density.

○ : $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3(3-x)\text{SiO}_2$ ▽ : $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2(x\text{Al}_2\text{O}_3(1-x)\text{SiO}_2)$
 ● : $x\text{Al}_2\text{O}_3(1-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$
 × : $x\text{Al}_2\text{O}_3(1-x)(\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2)$ ▲ : $\text{Al}_2\text{O}_3=0.15$
 △ : $x(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)(1-x)\text{SiO}_2$ ▼ : $(x\text{Al}_2\text{O}_3(1-x)\text{Na}_2\text{O}) \cdot 2\text{SiO}_2$
 □ : $(x\text{Na}_2\text{O}(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{SiO}_2$

の吸収帯は強度が比較的小さく、 535 cm^{-1} 近傍にはさらに大きな吸収帯の現われることが予想される^{(16)~(19)}にもかかわらず、そのような吸収帯が認められないことから、本研究で対象とした組成域では $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 比のいずれの領域においても、 Al^{3+} イオンは珪酸塩中で酸素 4 配位構造を取っているものと推定される。これは Tarte および柳ヶ瀬らの報告とも矛盾しない結論である。一方、Fig. 10 は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ 比を横軸に取り、Fig. 9 の結果を再整理したものである。この結果からは Day らの報告⁽⁵⁾ するような $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=1$ の組成で吸収強度に極値ないしは変曲点が現われる現象は確認されず、彼らの言う Al^{3+} イオンの酸素配位数に変化が起ることを暗示する現象は認められない。同様の結論は熔融状態の珪酸塩についても成立することが確認されている。

今、仮に本研究ならびに蛍光 X 線分析によって指摘されたとおり、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}>1$ の組成域においても AlO_6^{9-} の存在が認められず、 Al^{3+} イオンはすべて AlO_4^{5-} として存在し、従来の物性測定などから仮定されてきた AlO_6^{9-} 構造の存在が否定される場合には、その代りの説明が物性-組成関係に与えられなければならない。これに関して、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}>1$ でも Al^{3+} イオンは酸素 4 配位より高い配位数を取ることはなく、 AlO_4^{5-} 四面体の 3 個が頂点の酸素を共有してクラスターを形成すると考える。Lacy の Tricluster model⁽³³⁾ があることや、また、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}>1$ では $([\text{Al}_2\text{O}_3]-[\text{Na}_2\text{O}])/3$ の Al^{3+} イオンだけが AlO_6^{9-} としてふるまうとする Rindone の改良説⁽⁷⁾ があることを考慮して、今後さらに各種の状態分析の手法を適用して、確認を行なう必要がある。

2. 珪酸塩網目構造におよぼす Al^{3+} イオンの効果

ここで Na^+ イオン共存下における Al^{3+} イオンの珪酸塩構造におよぼす効果について検討してみる。取り扱い方法は既報⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾ と同様に珪酸陰イオンの網目構造を構成する Si-O(BO) 結合の伸縮振動による吸収帯ならびに Na_2O 、 Al_2O_3 を添加することによって吸収量の増大する Si-O⁻(NBO) 結合の伸縮振動に基づく吸収帯に着目し、陽イオン種とその濃度の影響について検討する。

本解析では熔融状態とほとんど同じ傾向を示し、しかも解析精度のよいガラス状態の結果から、隣接する 2 つの吸収帯を分離し、それぞれの吸収帯の積分強度の相対強度比を求め、各組成系列別にその推移を比較した[†]。その結果、一般に Al_2O_3 含有量が高くなるにしたがって、Si-O(BO) 結合による吸収量は減少し、逆に Si-O⁻(NBO) 結合による

吸収量は増加する傾向が認められた。これは Iwamoto と Tsunawaki⁽²⁴⁾ や Brawer と White⁽²⁵⁾ がラマンスペクトルの測定で得た結果と定性的な傾向は一致する。したがって、 Al^{3+} イオンは珪酸陰イオンの網目構造の切断にある程度寄与していることが理解される。

Fig. 11 はこれらの結果を Si-O(BO) 結合の全 Si-O 結合に対する相対的な積分吸収強度の比について、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の 3 元系組成図上に等 Si-O(BO) 結合分率として表わしたものである。各曲線に付けられた数値の小さい方が Si-O(BO) 結合の相対的な強度の比が小さいこと、すなわち、Si-O(BO) 結合の濃度の低いことに対応する。この結果から、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 2 元系については Na^+ イオンは網目構造の修飾イオンであることが了解され、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系として見ると、本研究の測定範囲では、 Al^{3+} イオンは珪酸塩網目構造の切断に寄与していることがわかる。ただし、 Al_2O_3 は TiO_2 の場合⁽²⁸⁾ に比較して網目切断の傾向はかなり小さい。

Fig. 11 Relative absorbance of Si-O(BO) bond to that of total Si-O bond in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

ところで、Fig. 11 の結果は Al_2O_3 濃度の増加とともに融体の粘性がある程度減少するのではないかと考えられる傾向を示している。しかしながら実際の粘性は $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}=1$ の領域までは急激に増加する結果⁽²⁾ が得られており、Fig. 11 の結果と著しく矛盾する。したがって、この Fig. 11 の結果から直ちに Brawer と White⁽²⁵⁾ が指摘する Al^{3+} イオンは AlO_6^{9-} 構造を形成し、塩基として存在することを示すものと解釈してよいか否かは問題がある。これに関して、前述の Al^{3+} イオンが珪酸塩中では AlO_4^{5-} 構造を形成していると考えられる結果とを総合すると、次のように解釈するのが妥当であろう。すなわち、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} \leq 1$ の領域では Al_2O_3 は珪酸塩中で 3 次元の珪酸陰イオンの網目構造の中に組み込まれ、 Na_2O のような単なる網目修飾酸化物としては挙動せず、珪酸陰イオンの網目を切断しながら、近傍に Na^+ イオンを配位した AlO_4^{5-} 構造を形

† 本来ならば、Si-O(-Al<) 結合による吸収も考慮に入れて、吸収帯を 3 本に分離すべきところである。しかし、本研究では、Si-O(-Al<) 結合による吸収が独立した吸収帯として確認できないため、スペクトルの結果から判断して、Si-O(-Na) 結合も Si-O(-Al<) 結合も振動エネルギーが比較的近いものと考えて、近似的にいずれも Si-O⁻(NBO) 結合として取り扱った。

成する。その結果、 $\text{Si}-\text{O}^-$ (NBO) 結合が形成され、しかも網目構造形成酸化物として網目構造の構成に参与するようになり、粘性が急激に増加するようになる。一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} > 1$ の領域に移ると逆に粘性がしだいに減少する現象に関しては本研究の結果のみでは説明を行なうことは困難であるが、本研究ならびに蛍光 X 線分析等で AlO_6^{3-} 構造が確認されないことを考慮すると、二液相分離や Lacy の Tricuster model を含め、 Al^{3+} イオンの関与する流動単位の小さい構造体が形成されることを考慮に入れて解釈することが必要であることを暗示している。

V. 結 論

従来、各種の物性測定から典型的な両性酸化物として知られている Al_2O_3 のスラグ中での挙動を解明する目的で、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系熔融珪酸塩を対象に、融体からの直接情報として得られる赤外線発光スペクトルの測定を行ない、 Al^{3+} イオンの熔融珪酸塩中での存在形態ならびに珪酸陰イオンに及ぼす効果およびその組成依存性を検討し、次の事柄を明らかにした。

(1) 熔融状態とガラス状態の赤外線吸収スペクトルには、アルカリ金属珪酸塩ならびに $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 系珪酸塩で確認されたと同様に熔融状態はガラス状態に比較して、すべての吸収帯がブロードになるという相違が認められる以外、両スペクトルには顕著な相違は認められない。したがって、両状態の珪酸陰イオン構造には著しい差違は存在しないと判断される。

(2) 珪酸塩中の Al^{3+} イオン濃度が高くなるにしたがって、 SiO_4 四面体の全対称伸縮振動の現われる 750 cm^{-1} とほとんど同じ位置に、 $\text{Al}-\text{O}$ 結合に基づくと考えられる吸収が現われ、 Al^{3+} イオン濃度とともに吸収量が増大する傾向が認められる。従来の各種アルミノ珪酸塩、アルミン酸塩およびアルミナの赤外線吸収スペクトルの測定結果と比較したところ、Tarte や柳ヶ瀬らと同様に、この吸収は酸素 4 配位した Al^{3+} イオンと酸素イオンの結合による吸収であると考えられる。

(3) Al^{3+} イオンおよび Na^+ イオン含有量が高くなるにしたがって、 $\text{Si}-\text{O}(\text{BO})$ 結合の割合は減少し、 $\text{Si}-\text{O}^-$ (NBO) 結合の割合が増加する傾向が認められる。しかしながら、 Al_2O_3 は測定した組成域では珪酸塩融体の Na_2O のような単なる網目修飾酸化物としては挙動せず、一方では珪酸陰イオンの網目を切断しながら他方ではそれ自身で網目形成酸化物として作用するものと解釈される。

文 献

- (1) P.Kozakevitch : Rev. Met., **57** (1960), 149.
- (2) E.F.Riebling : J.Chem. Phys., **44** (1966), 2857.

- (3) E.I.Galant : *Structure of Glass*, Vol.2, Proceedings of Third All Union Conference on Glassy State, Ed. by E.A.Porai-Koshits, Leningrad, (1959), 451.
- (4) J.O.Isard : J.Soc.Glass Technol., **43** (1959), 113.
- (5) D.E.Day and G.E.Rindone : J.Amer.Ceram.Soc., **45** (1962), 489.
- (6) P.W.L.Graham and G.E.Rindone : J.Amer.Ceram. Soc., **47** (1964), 19.
- (7) T.D.Taylor and G.E.Rindone : J.Amer.Ceram. Soc., **53** (1970), 692.
- (8) D.E.Day and G.E.Rindone : J.Amer. Ceram. Soc., **45** (1962), 579.
- (9) 田賀井秀夫, 岩井津一, 毛利尚彦 : 第 7 回窯業基礎討論会, (1969), 東京.
- (10) 寺井良平, 黒田捷武, 上野 力 : 大工試季報, **20** (1969), 172.
- (11) 作花済夫 : 窯業協会誌, **85** (1977), 168.
- (12) 毛利尚彦, 森川日出貴, 岩井津一, 田賀井秀夫 : 窯業協会誌, **78** (1970), 396.
- (13) K.Kobayashi and H.Okuma : J.Amer. Ceram. Soc., **59** (1976), 354.
- (14) M.Kayashima, N.Sano and Y.Matsushita : J. Amer. Ceram. Soc., **61** (1978), 311.
- (15) W.Eitel : *The Physical Chemistry of the Silicates*, The University of Chicago Press, Chicago Illinois, (1954).
- (16) V.Stubičan and R.Roy : Amer.Min., **46** (1961), 32.
- (17) V.Stubičan and R.Roy : Z.Krist., **115** (1961), 200.
- (18) B.D.Saksena : Trans. Faraday Soc., **57** (1961), Part 2, 242.
- (19) 石井紀彦 : 化学の領域, **22** (1968), 1110.
- (20) V.A.Kolesova : *Structure of Glass*, Vol.2, Proceedings of All Union Conference on Glassy State, Ed. by E.A.Porai-Koshits, Leningrad, (1959), 177.
- (21) P.Tarte : *Phys.Non-Crystalline Solids*, Ed. by J.A.Prins, North-Holland Pub. Co. Amsterdam, (1965), 549.
- (22) 杉之原幸夫, 柳ヶ瀬 勉 : 日本金属学会誌, **31** (1967), 1229.
- (23) 柳ヶ瀬 勉, 杉之原幸夫 : 日本金属学会誌, **33** (1969), 443.
- (24) N.Iwamoto and Y.Tsunawaki : Trans. JWRI, **5** (1976), 243.
- (25) S.A.Brawer and W.B.White : J.Non-Cryst. Solids, **23** (1977), 261.
- (26) 草開清志, 白石 裕 : 日本金属学会誌, **41** (1977), 1229.
- (27) 草開清志, 白石 裕 : 日本金属学会誌, **45** (1981), 250.
- (28) 草開清志, 白石 裕 : 日本金属学会誌, **45** (1981), 259.
- (29) K.Kusabiraki and Y.Shiraishi : J.Non-Cryst. Solids, (1981), **44** (1981), 365.
- (30) V.A.Kolesova : Izv.Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk., (1962), 2082.
- (31) R.A.Schroeder and L.L.Lyons : J.Inorg. Nucl. Chem., **28** (1966), 1155.
- (32) P.Tarte : Spectrochim. Acta, **23A** (1967), 2127.
- (33) E.D.Lacy : Phys. Chem. Glasses, **4** (1963), 234.