

アルミノケイ酸塩ガラスの特性と構造に 及ぼす Al_2O_3 の影響

高橋尚志

目次

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 アルミノケイ酸塩ガラスの構成成分	2
1.3 従来の研究	4
1.3.1 アルミノケイ酸塩ガラスの特性	4
1.3.2 アルミノケイ酸塩ガラスの構造解析	6
1.3.3 分光法を用いた構造解析	9
1.4 本研究の目的	10
参考文献	13
第2章 ホットサーモカップル法による溶融挙動の観察	16
2.1 緒言	16
2.2 実験方法	16
2.2.1 ホットサーモカップル法	16
2.2.2 溶融挙動観察用の試料調製	18
2.3 結果	21
2.4 考察	26
2.5 結言	28
参考文献	29
第3章 CaO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂ (CAS)ガラスの熱的特性	30
3.1 緒言	30
3.2 実験方法	30
3.2.1 試料調製	30
3.2.2 熱的特性の評価方法	31
3.3 結果	34
3.3.1 ガラス転移温度	34

3.3.2 線膨張係数	34
3.4 考察	36
3.4.1 ガラス転移温度	36
3.4.2 熱膨張係数	38
3.4.3 組成パラメータ	38
3.5 結言	43
参考文献	44
第4章 CaO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂ (CAS)ガラスの密度と構造	46
4.1 緒言	46
4.2 実験方法	46
4.2.1 試料調製	46
4.2.2 密度測定と分子容及びイオン充填率の算出	48
4.2.3 IR スペクトルの測定	49
4.3 結果	49
4.3.1 密度, 分子容及びイオン充填率の評価	49
4.3.2 IR スペクトルによる構造解析	52
4.4 考察	58
4.4.1 IR スペクトルによるガラス構造の評価	58
4.4.2 特性とガラス構造との関係	65
4.5 結言	66
参考文献	68
第5章 CaO–Al ₂ O ₃ –SiO ₂ (CAS)ガラスの耐アルカリ性	71
5.1 緒言	71
5.2 実験方法	71
5.2.1 試料調製	71
5.2.2 MCC-2 高温浸出試験法	71

5.2.3 耐アルカリ性試験の条件	73
5.3 結果	73
5.3.1 試料外観	73
5.3.2 重量減少量	75
5.3.3 変質層に対する断面観察	75
5.3.4 変質層に対する結晶相の同定	79
5.3.5 IR による変質層の構造解析	81
5.4 考察	83
5.4.1 重量減少及び変質層厚みの変化	83
5.4.2 変質層のキャラクタリゼーション	83
5.4.3 変質層の生成条件	87
5.5 結言	87
参考文献	89
第6章 結論	91
謝辞	

第1章 序論

1.1 緒言

アルミノケイ酸塩ガラス(Aluminosilicate glass, 以下 AS ガラスと略記)は, 酸化物ガラスの中で熱的特性としての 800 °C 前後の高いガラス転移温度と $3-6 (\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C})$ の低い線膨張係数を有し, 機械的特性としての 100 GPa 前後の高いヤング率を有している [1-1]。これらの特性は, AS ガラスが熱的安定性や機械的性質に優れていることを意味する。これらの性質を活かした最近の用途には, 液晶ディスプレイやプラズマディスプレイの基板ガラスや, iPhone やスマートフォンなどのカバーガラスが挙げられる。これらの AS ガラスはオーバーフロー法やフロート法などを利用して作製される [1-2, 1-3]。オーバーフロー法では, 耐火物の容器内に満たしたガラス融体を容器の両側から溢れさせ, 容器の下部でガラス融体を融着し引き下げることで成形される。フロート法では, 熔融錫の上にガラス融体を浮かせ, 錫面上に浮いているガラスを引き延ばすことで厚さ 5 mm 程度の板ガラスを作製できるが, 冷却過程における割れを防ぐために熱的安定性と強度が求められている。

鉄鋼石の製鉄プロセスで排出される高炉スラグ [1-4] や石炭火力発電および石炭ガス化複合発電から排出される石炭スラグ [1-5] は AS ガラスと類似した成分で構成されている。これらのスラグは主に道路やセメント, コンクリート骨材など土木建築用材料として現在有効利用されている [1-4, 1-5]。しかし鉱山ごとに得られる鉄鉱石の品位が異なることや, 石炭火力発電では石炭スラグ組成が異なること, また操業条件によってスラグの排出挙動が異なるなどの課題が挙げられている。

AS ガラス及びスラグの特性と構造は, 構成成分である SiO_2 や Al_2O_3 , アルカリ酸化物, アルカリ土類酸化物などの成分比に大きく依存している。特に両性酸化物である Al_2O_3 は, Al_2O_3 とその他の成分との割合によって Al 周囲の酸素配位数が 4-6 に変化し

AlO_x ($x=4, 5, 6$)の微視的形態が特性に影響を及ぼすことが知られている。従って、AS ガラスの特性制御のための組成設計やスラグの有効利用の基礎データとしては、特性及び構造に対する Al_2O_3 添加の影響を調べる必要がある。

1.2 アルミノケイ酸塩ガラスの構成成分

アルミノケイ酸塩ガラスを構成する成分として、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 R_2O 及び $R'O$ (R : アルカリ元素, R' : アルカリ土類元素) が挙げられる。これらの酸化物は、大きく分けて以下の 3 種類に分類される。これらの酸化物はガラス中で陽イオンを中心とした酸素多面体を形成する。

(1) 網目形成酸化物 (Network former: NWF)・・・ SiO_2 、 P_2O_5 、 B_2O_3 など

酸素多面体は主に 3 配位の三角形, 4 配位の四面体を形成し (SiO_4 , PO_4 , BO_4 , BO_3 など), 各頂点の酸素が他の多面体と頂点を共有することでガラスネットワークが形成される(Fig.1.1)。このときの多面体間の頂点で共有された酸素は架橋酸素(Bridging oxygen)と呼ばれる。NWF とは、溶融凝固法により単独でガラスを形成するものである。

(2) 網目修飾酸化物 (Network modifier: NWM)・・・ R_2O (Na_2O , K_2O など), $R'O$ (CaO , BaO など)

NWM は、酸素とのイオン半径比が大きく、6, 8 配位の酸素多面体を形成する。これらの酸化物は、上記 (1)で構成されるガラスネットワークの隙間に入り込み、網目構造を切断する。このときのガラスネットワークが切断された酸素は非架橋酸素(Non-bridging oxygen)と呼ばれる。

(3) 両性酸化物 (Amphoteric oxide: AO)・・・ Al_2O_3 、 Fe_2O_3 など

AO は、ガラス組成に依存して NWF または NWM として作用する。

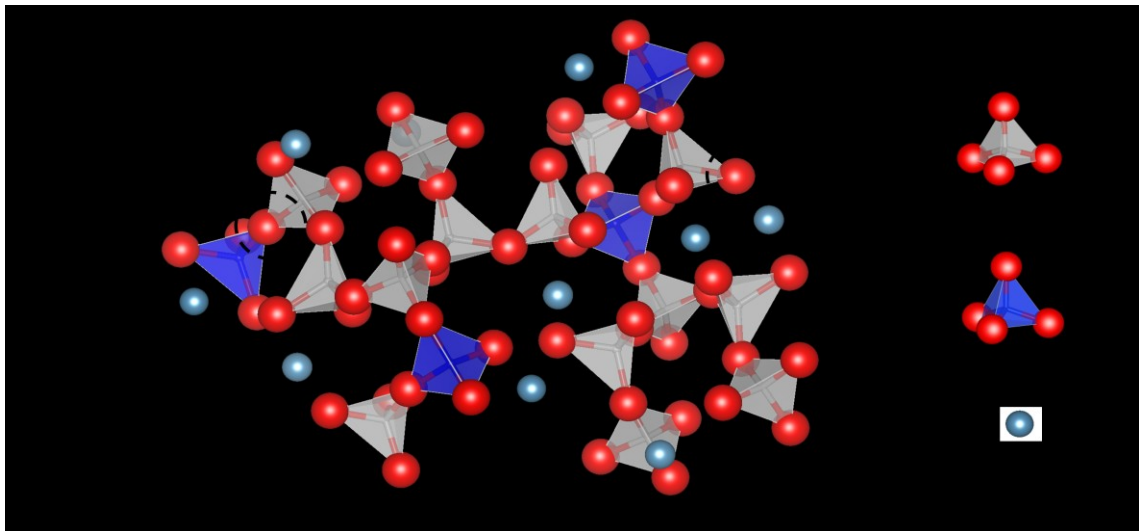


Fig.1.1 アルミノケイ酸塩ガラスの構造模式図

両性酸化物(AO)である Al_2O_3 は、 Al^{3+} と O^{2-} とのイオン半径比から 4-6 の酸素を配位することで知られている。ガラスを形成する酸化物の多くは、陽イオンの周囲に酸化物イオンを配位した三角形や正四面体を形成しており、4 配位の AlO_4 四面体はガラスネットワークを形成するのに対し、6 配位の AlO_6 は NWM としてガラスネットワークの破断に寄与すると考えられている [1-6]。また、 Al_2O_3 が AlO_4 四面体を形成し、頂点の酸素が全て結合している場合、Al は 3 価の陽イオンであるために電荷が不足する。そのため、 AlO_4 四面体周囲には電荷補償陽イオンとして R^+ 、 R'^{2+} を伴う必要がある。もし Al_2O_3 と R_2O 、 $\text{R}'\text{O}$ とのモル比が $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{R}_2\text{O}, \text{R}'\text{O}] > 1$ である場合、理想的には Al_2O_3 に対する電荷補償陽イオン R^+ 、 R'^{2+} が不足するため、 Al_2O_3 は AlO_5 や AlO_6 を形成し網目修飾酸化物として働くと考えられている [1-7]。

これらの考えに基づけば、 Al_2O_3 は $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{R}_2\text{O}, \text{R}'\text{O}]$ モル比によって Al 周囲の酸素配位数が変化し、この配位数がガラスの特性や構造に対して影響を及ぼす。

1.3 従来の研究

1.3.1 アルミノケイ酸塩ガラスの特性

(a) 熱的特性

Riebling [1-8]によれば $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 融体では、 Al_2O_3 を添加することで $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] < 1$ の領域で粘性が上昇し、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] = 1$ で極大値となり、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] > 1$ で減少することが報告されている(Fig.1.2)。ガラス融体の粘性は架橋酸素の割合の増加とともに増大し、非架橋酸素の割合の増加によって減少する。そのため、 Al_2O_3 は $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] \leq 1$ の組成域では網目形成酸化物(NWF)として働き、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{Na}_2\text{O}] > 1$ では網目修飾酸化物(NWM)として働くものと判断されている。また、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{R}_2\text{O}, \text{R}'\text{O}] = 1$ ではすべての Al_2O_3 は AlO_4 四面体を形成し、ガラスネットワークは非架橋酸素を持たず、完全に重合すると考えられている [1-7]。

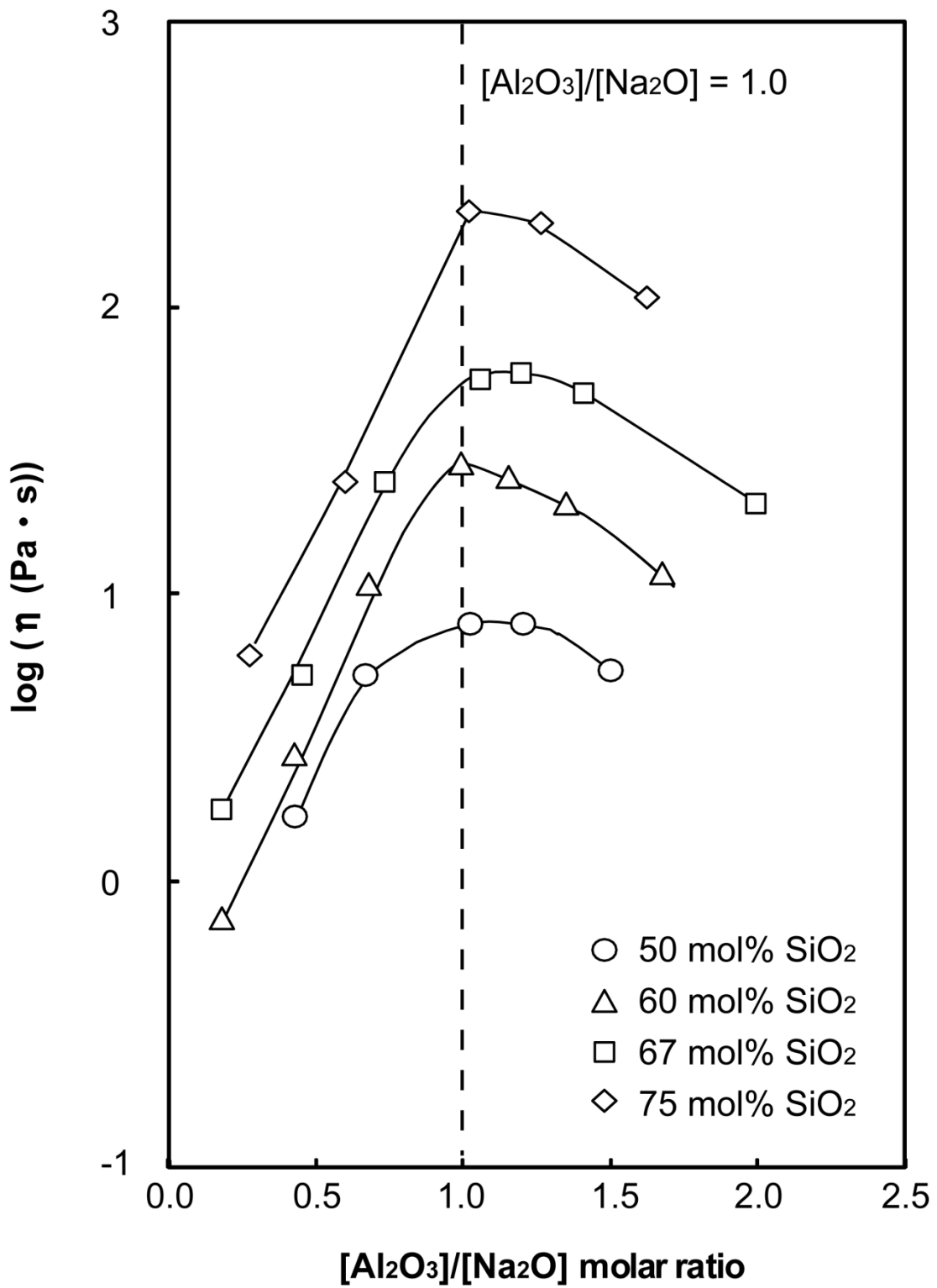


Fig.1.2 Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ 融体の粘性 [1-8]

しかし、Toplis ら [1-9] による CaO-Al₂O₃-SiO₂, MgO-Al₂O₃-SiO₂ 融体の粘度測定においては、 $[Al_2O_3]/[CaO, MgO] > 1$ の領域でも粘性が増大している結果が得られている。彼らは $[Al_2O_3]/[CaO, MgO] = 1$ の組成で融体中には非架橋酸素が存在するとしている。

Cormier ら [1-10] は CaO-Al₂O₃-SiO₂ ガラスのガラス転移温度 T_g の測定を行っている。彼らは $[Al_2O_3]/[CaO] = 0.33, 0.64, 1.00$ を一定としたガラスシリーズごとに T_g を評価しており、Al₂O₃ 含有量が多く SiO₂ 含有量が 10 mol% と比較的少ないガラス組成で T_g が極小値となることを報告している。

太田ら [1-11] は 12CaO-15Na₂O-73SiO₂ ガラス(mol%) について、SiO₂ の一部を ZrO₂, SnO₂, TiO₂, Al₂O₃, La₂O₃, Ta₂O₅, P₂O₅, MnO₂, Fe₂O₃, PbO, Cr₂O₃ などと置換してガラスの化学的耐久性試験を行っている。この中でも部分的に Al₂O₃ に置換したガラスは、Al₂O₃ 含有量が増加するほど耐酸性、耐アルカリ性ともに悪化する傾向を示していることが報告されている。また、Paul [1-12] は Na₂O-MgO-Al₂O₃-SiO₂ ガラスに対する耐アルカリ性の評価では、pH が 9 以上の領域では急激に耐アルカリ性が悪くなることを示している。

20Na₂O-xAl₂O₃-(80-x)SiO₂ ガラス(mol%)の温度変化に対する電気伝導 [1-13] に関しては、ガラス転移温度 T_g 以下では Al₂O₃ 含有量の増加に伴い電気伝導度は上昇し、 $[Al_2O_3]/[Na_2O] = 1$ で最大値を示している。またガラス転移温度 T_g 以上の熔融状態では Al₂O₃ 含有量の増加と共に電気伝導度が減少すると報告している。

以上のように特性に対する Al₂O₃ の働きは、ガラス組成と特性の種類に依存しており、特に組成に対しては $[Al_2O_3]/[R_2O, R'O] = 1$ 前後でガラスおよびガラス融体中で Al₂O₃ の働きが異なることが示されてきた。

1.3.2 アルミノケイ酸塩ガラスの構造解析

Al₂O₃ はガラス中では AlO₄, AlO₅ 及び AlO₆ の配位形態をとるものと考えられている

が, Lacy [1-14] は, Al_2O_3 が過剰に存在する場合, AlO_6 ではなく tricluster が形成されることを提案している。tricluster [1-14]-[1-17] は, 1 つの酸素に 3 つの四面体 (SiO_4 , AlO_4) が結合した構造体のことを示す (Fig.1.3)。

また, ケイ酸塩ガラス中における Al_2O_3 の分布についても研究が進められている。 Al_2O_3 は AlO_4 四面体として SiO_4 四面体と置換することでケイ酸塩ガラスのガラスネットワークの一部を形成し, 一方で AlO_5 や AlO_6 を形成して NWM としてガラスネットワークを切断する。 SiO_4 四面体に対する AlO_4 四面体の置換は, かつてはランダムに組み込まれると考えられていたが, Machatschki や Barth [1-18] による構造解析により, 少なくとも Al^{3+} のいくつかはランダムに置換されてはいないとしている。また, Taylor [1-19] らは Albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) や Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) について SiO_4 四面体に対する AlO_4 四面体の置換が最大で 50 % であると報告しており, これは SiO_4 と AlO_4 四面体の位置が交互に規則的な配列をしていることを示している。

Loewenstein [1-20] らは Pauling [1-21] の法則を用いて結晶構造中の Al_2O_3 の配位形態及び AlO_4 四面体同士の結合について考察している。 Al^{3+} のように, 複数の酸素多面体を形成し得る場合, より高配位の酸素多面体が優先して形成されるものとしており, AlO_4 四面体同士が連結することによる Al-O-Al 結合は存在しにくいと報告している。

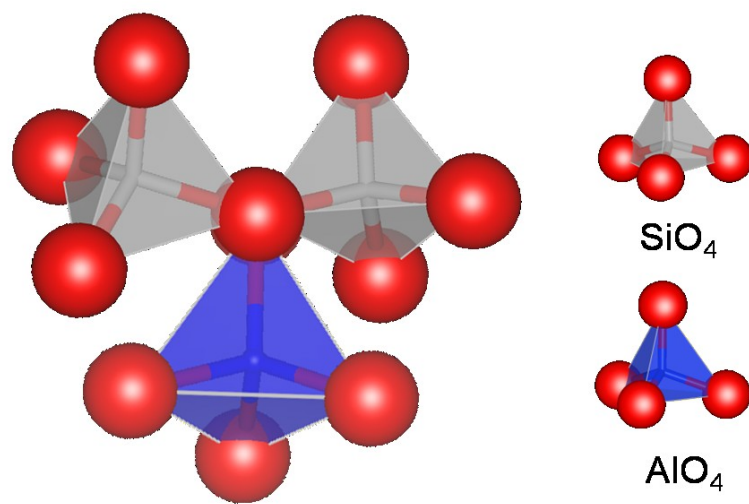


Fig.1.3 Tricluster の構造模式図 [1-14]-[1-17]

1.3.3 分光法を用いた構造解析

ガラスの構造解析の主な手法としては、以下の IR (Infrared), ラマン及び NMR (Nuclear Magnetic Resonance) 分光法が利用されてきた。

(a) IR 分光法

赤外吸収は主として分子振動および結晶の格子振動のエネルギー準位間の遷移に基づいて生じる。赤外吸収を起こす原因となる分子と電磁波との相互作用は電氣的なもので、分子振動のうち双極子モーメントの変化する振動が赤外吸収スペクトル(IR スペクトル)として現れる [1-22]。以下にアルミノケイ酸塩ガラスについての IR スペクトルを評価した過去の研究例を挙げていく。

Tarte [1-23] は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスに対して IR スペクトルを評価し、 AlO_4 四面体と AlO_6 八面体の帰属を行っている。その結果、 AlO_6 による Al-O 振動は 500 cm^{-1} 付近に出現するとしているが、この波数では SiO_4 の変角振動のピークと重なってしまうために IR だけでは評価が難しいとしている。

柳ヶ瀬 [1-24] らは $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ガラスに対する IR スペクトルを評価し、 $\text{Si-O } \nu_3$ 振動帯のピーク波数のシフトを評価することで Al_2O_3 の影響を調べている。彼らによれば、 AlO_4 四面体によるガラスネットワークの振動帯は 800 cm^{-1} に存在し、 SiO_2 を添加することで 700 cm^{-1} 付近にまで、 AlO_4 による Al-O 振動帯が移行するとしている。 700 cm^{-1} のピークは独立した AlO_4 四面体による Al-O 振動ピークとしている。

AlO_5 による Al-O 振動帯については、Okuno [1-25] らが検討している。彼らは $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスに対して IR スペクトルの評価を行っており、 Al_2O_3 含有量を 25-60 mol% まで変化させることで $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ 付近に振動帯のピークが出現していることを確認している。

(b) ラマン分光法

固有振動数 ν_i の分子に振動数 ν_0 の単色光をあてて入射光に対し直角方向から観測すると、入射光の一部は振動数 $\nu_0 \pm \nu_i$ となって散乱する。この散乱光を測定し、分子が得たあるいは失ったエネルギー準位間の遷移を調べることで、その物質の同定や構造を調べることができる [1-26]。

(c) NMR 分光法

近年は構造解析の手法として NMR 分光法が利用されている。原子に外部磁場をかけることによって核スピンは外部磁場方向に沿ったものと、逆方向に向いた 2 種類に分かれる。このとき、それぞれの方向の核スピンはエネルギーに差があるため、外部からエネルギー差に相当するエネルギーを与えることで、下のエネルギー準位にあるものが上のエネルギー準位に遷移する。このエネルギー吸収と放出を見ているのが NMR 現象である [1-27]。

Neuville [1-28] らは $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ガラスについて ^{27}Al NMR の測定を行っており、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1$ の範囲でも AlO_5 が 10 % 程存在することを示し、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] > 1$ では 20 % 以上の AlO_5 が存在することを示している。また、 AlO_6 は広い組成範囲のいずれにおいても数%しか存在していないことを示している。 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ガラスについても同様に、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{MgO}] \geq 1$ 以外の $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{MgO}] < 1$ の組成でも AlO_5 の存在が確認されている [1-29]。

1.4 本研究の目的

理想的には、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{R}_2\text{O}, \text{R}'\text{O}] = 1$ を境として Al の酸素配位数が変化するために、 Al_2O_3 の特性へ及ぼす影響がこの境界の前後で変化すると従来言われてきた。この考えは AlO_4 四面体の酸素頂点を共有し AlO_4 四面体が連結するための電荷補償陽イオンと

Al_2O_3 の割合によって決定できるものであるが、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{R}_2\text{O}, \text{R}'\text{O}] \leq 1$ の AlO_4 に対する電荷補償陽イオンが十分に存在する組成域でも、NMR 分光法などから AlO_5 や AlO_6 の存在が確認されており、電荷補償陽イオンと Al_2O_3 含有量の割合だけではAlの酸素配位数の変化とそれに伴う特性への影響を単純に説明することはできない。またASガラスにおいて Al_2O_3 の特性への影響や、組成を変化させたときの構造変化について調べた研究は多いものの、組成変化に対する特性と構造との相関性について述べた研究報告例は少ないことが現状である。

以上の背景から本研究では、ASガラスの特性と構造に及ぼす Al_2O_3 の影響を調べるために、前述の基板及びカバーガラス、高炉及び石炭スラグの主要な構成成分から成る $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ガラス(以下CASガラスと略記)に着目した。本研究の目的は、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比を組成パラメータに設定し、この組成パラメータを変化させたときの特性と構造を評価することで、CASガラスにおける Al_2O_3 の役割を明らかにすることである。以下に本論文における各章の構成を示す。

第1章では、研究背景としてASガラスの特徴と応用に加えて、特性と構造に対する Al_2O_3 の影響を調べた従来の研究について記述するとともに、本研究の目的と構成を述べた。

本研究で熱的特性、密度及び耐アルカリ性を評価するための試料としては、直方体としての各辺の長さが10–20 mmのガラス試料を作製する必要があった。第2章では、ホットサーモカップル法(Hot thermocouple: HTC)により、実体顕微鏡を用いてPt/Pt13%Rh熱電対上に担持した試料の溶融状態を直接観察することで、均一融体形成温度を実験的に決定し、Pt及びPt-Rh製るつぼを用いて溶融急冷法によりバルク状CASガラス試料を作製可能な化学組成を決定した。

第3章では、作製したCASガラスについて、熱機械分析装置を用い、ガラス転移温

度 T_g 及び線膨張係数 α を評価し、これらの熱的特性に対する Al_2O_3 の組成依存性を調べた。線膨張係数 α に関しては、陽イオン-酸化物イオン間のクーロン力と加成則を基に、化学組成から計算する組成パラメータで整理を行い、 Al_2O_3 の添加効果を考察した。

第 4 章では、CAS ガラスについて、外部刺激を伴わない静的な物性である密度をアルキメデス法により測定し、ガラスの構成イオンを剛体球と仮定して、密度の実測値から分子容とイオン充填率を算出した。またガラス構造としてフーリエ変換赤外分光光度計 FT-IR を用い、CAS ガラスの IR スペクトルを測定することで、ケイ酸塩及びアルミン酸塩陰イオンで構成されるガラスネットワークの組成依存性を評価した。第 3 章で得られた熱的特性とイオン充填率、また IR スペクトルによって得られた、 SiO_4 及び AlO_4 混合ネットワークと AlO_x ($x=4, 5, 6$) 化学種の情報から、 Al_2O_3 添加による構造変化とそれに伴う特性への影響を明らかにした。さらに、 ^{27}Al NMR から推定された AlO_x の割合を併用して熱的特性、イオン充填率とガラス構造との相関性を考察した。

第 5 章では、化学プラント部材への応用のための特性として、CAS ガラスの耐アルカリ性に及ぼす Al_2O_3 の影響を調べた。耐アルカリ試験後には、いずれの組成の CAS ガラス試料においてもその表面には白色の変質層が形成されることを見出した。変質層について SEM-EDX による試料断面の観察と、XRD による結晶相の同定及び FT-IR による構造解析を行うことで変質層の結晶相及び分子構造とガラス構造との相関性を検討した。

第 6 章では、本研究を総括し、結論を要約するとともに、AS ガラスの特性と構造に関する今後の研究の方向性と課題について言及した。

参考文献

- [1-1] ニューガラスハンドブック編集委員会: ニューガラスハンドブック, pp.504-505.
- [1-2] 前田敬: 精密工学会誌, Vol. 70, No. 4, (2004), pp. 466-469.
- [1-3] 寺井良平, 若林肇, 山中裕: ニューガラスの作製技術, (1990).
- [1-4] 鉄鋼スラグ協会: 鉄鋼スラグ統計年報, (2012).
- [1-5] 土木学会エネルギー委員会: 石炭灰有効活用技術について -循環型社会を目指して-, (2005).
- [1-6] W. H. Zachariasen: The Atomic Arrangement in Glass, Journal of the American Chemical Society, Vol. 52, No. 10, (1932), pp. 3841-3851.
- [1-7] B. O. Mysen: Structure and Properties of Silicate Melts, (1988).
- [1-8] E. F. Riebling: Structure of Sodium Aluminosilicate Melts Containing at Least 50 mole % SiO₂ at 1500 °C, The Journal of Chemical Physics, Vol. 44, No. 8, (1966), pp. 2857-2865.
- [1-9] M. J. Toplis and D. B. Dingwell: Shear viscosities of CaO-Al₂O₃-SiO₂ and MgO-Al₂O₃-SiO₂ liquids: Implications for the structural role of aluminium and the degree of polymerization of synthetic and natural aluminosilicate melts, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 68, No. 24, (2004), pp.5169-5188.
- [1-10] L. Cormier, D. R. Neuville, G. Calas: Relationship Between Structure and Glass Transition Temperature in Low-silica Calcium Aluminosilicate Glasses: the Origin of the Anomaly at Low Silica Content, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 88, No. 8, (2005), pp.2292-2299.
- [1-11] H. Ohta and Y. Suzuki: Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd., Vol. 30, No. 1, (1980), pp. 11-23.
- [1-12] A. Paul and M. S. Zaman: The relative influences of Al₂O₃ and Fe₂O₃ on the chemical

- durability of silicate glasses at different pH values, *Journal of Materials Science*, Vol. 13, (1978), pp. 1499–1502.
- [1–13] H. Wakabayashi, R. Terai, H. Yamanaka: Effect of trivalent oxides on electrical conductivity in alkali silicate glasses, *Yogyo-Kyokai-Shi*, Vol. 93, No. 4, (1985), pp. 209–216.
- [1–14] E. D. Lacy: Aluminium in glasses and in melts, *Physics and Chemistry of Glasses*, Vol. 4, No. 6, (1963), pp. 234–238.
- [1–15] J. A. Tossell and R. E. Cohen: Calculation of the electric field gradients at ‘tricluster’-like O atoms in the polymorphs of Al_2SiO_5 and in aluminosilicate molecules: models for tricluster O atoms in glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 286, (2001), pp. 187–199.
- [1–16] M. Schmucker and H. Schneider: New evidence for tetrahedral triclusters in aluminosilicate glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.311, (2002), pp. 211–215.
- [1–17] M. J. Toplis, D. B. Dingwell, T. Lenci: Peraluminous viscosity maxima in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ liquids: The role of triclusters in tectosilicate melts, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 61, No. 13, (1997), pp. 2605–2612.
- [1–18] E. Machatschki: *Zbl. Min. Geol.*, (1934).
- [1–19] W. H. Taylor and J. A. Darbyshire: *Z. Krist*, Vol. 87, (1934), pp. 464.
- [1–20] W. Loewenstein and M. Lowenstein: The distribution of aluminum in the tetrahedral of silicates and aluminates, *American Mineralogist*, Vol. 39, (1954), pp. 92–96.
- [1–21] L. Pouling: The principles determining the structure of complex ionic crystals, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 51, (1929), pp. 1010–1026.
- [1–22] 田隈三生：FT-IR の基礎と実際，(1986).

- [1-23] P. Tarte: The determination of cation co-ordination in glasses by infrared spectroscopy, *Physics of Non-Crystalline Solids, Proceedings of the International Conference*, (1965), pp. 549-564.
- [1-24] T. Yanagase and Y. Suginoara: On the infrared absorption spectra of glasses in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, *Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol. 33, (1969), pp. 443-448.
- [1-25] M. Okuno, N. Zotov, M. Schmucker, H. Schneider: Structure of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ glasses: Combined X-ray diffraction, IR and Raman studies, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 351, (2005), pp. 1032-1038.
- [1-26] 尾崎幸洋：実用分光法シリーズ，ラマン分光法，(1998).
- [1-27] 安藤喬志，宗宮創：これならわかる NMR，(1997).
- [1-28] D. R. Neuville, L. Cormier, D. Massiot: Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effect of composition determined by ^{27}Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy, *Chemical Geology*, Vol. 229, (2006), pp. 173-185.
- [1-29] D. R. Neuville, L. Cormier, V. Montouillout, P. Florian, F. Millot, J. C. Rifflet, D. Massiot: Structure of Mg- and Mg/Ca aluminosilicate glasses: ^{27}Al NMR and Raman spectroscopy investigate, *American Mineralogist*, Vol. 93, (2008), pp. 1721-1731.

第2章 ホットサーモカップル法による溶融挙動の観察

2.1 緒言

CaO–Al₂O₃–SiO₂ ガラス(以下 CAS ガラスと略す)の特性と構造を評価するにあたり、ガラス作製可能な CAS ガラス組成を実験的に確認する必要がある。本章ではホットサーモカップル法 [2-1] を用いて、CAS ガラス組成の溶融挙動を実体顕微鏡で観察し、均一融体が形成される温度を決定した。また得られた同温度から、溶融急冷法にてバルク状試料が作製可能な CAS ガラス組成を決定することを目的とした。

2.2 実験方法

2.2.1 ホットサーモカップル法

ホットサーモカップル法 [2-1] とは、通常温度測定に用いる熱電対を温度測定だけでなく、熱電対の接合部に試料を付着させ、電圧をかけることで熱電対を形成させたフィラメントを加熱させ、そのときの付着試料の状態を、実体顕微鏡を通して視覚的に観察する方法である。

ホットサーモカップル法の概略図を Fig.2.1 に示す。図中のホットサーモカップルセル内の中心に熱電対をセットし、試料溶解の際の雰囲気調整、外部からの冷気の遮断及び試料観測が可能である。本実験に用いたセルはパイレックスガラス製で、容量はおよそ 230 cm³ である。容器の左右にガス導入、排気口を設けて雰囲気を任意に調整できる。フィラメントとして用いる熱電対は Pt/Pt-13%Rh 熱電対 (φ=0.25 mm) で、およそ 1650–1700 °C までの測定が可能である。試料の観察は、セル前面の窓からマイクロカメラを設置した実体顕微鏡を通して行い、PC のディスプレイにモニタリングして観察を行った。

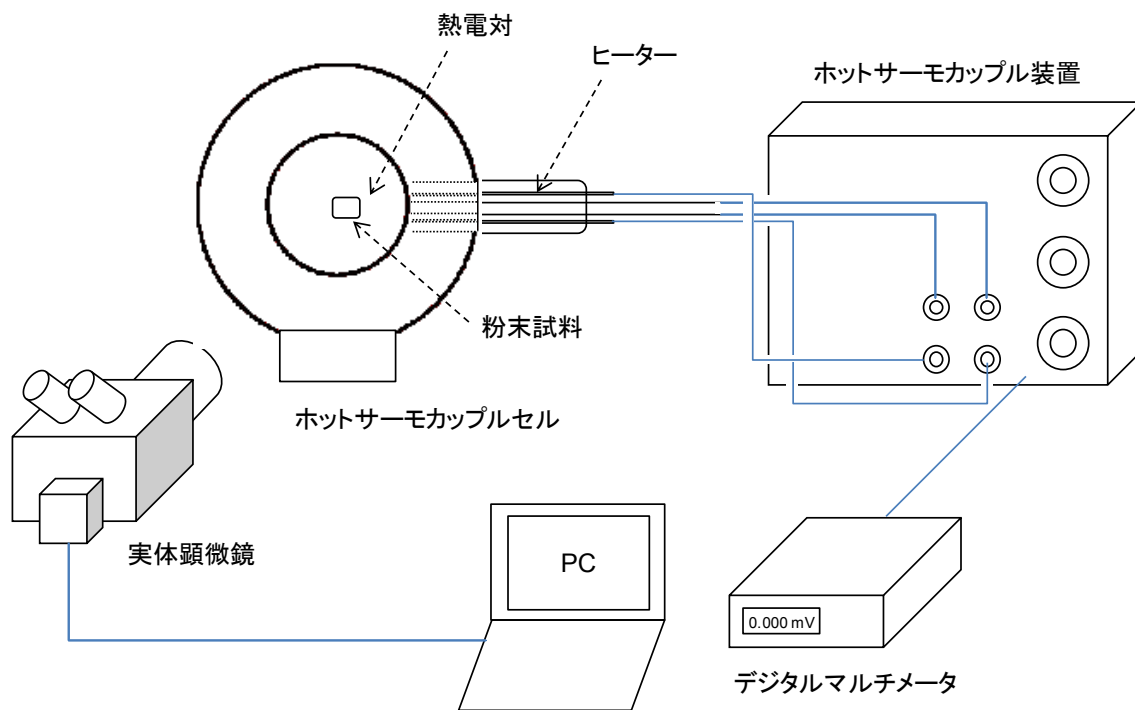


Fig.2.1 ホットサーモカップル法の概略図 [2-1].

2.2.2 溶融挙動観察用の試料調製

材料プロセス工学研究室所有の電気炉の最高使用温度が 1670 °C であるため、溶融温度が 1670 °C 以下の CAS 組成を選択し、以下の(a)–(g)に示した(Fig.2.2 [2–2, 2–3])。 (a)–(g)は 10–60 mol%のシリカ含有量を一定とした CAS 組成シリーズである。

(a) $(90-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{SiO}_2$ (mol%)

(b) $(67-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-33\text{SiO}_2$ (mol%)

(c) $(60-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-40\text{SiO}_2$ (mol%)

(d) $(55-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-45\text{SiO}_2$ (mol%)

(e) $(50-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%)

(f) $(45-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-55\text{SiO}_2$ (mol%)

(g) $(40-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$ (mol%)

CAS 粉末試料の出発原料には、 CaCO_3 (99.99%)、 Al_2O_3 (99.9%)及び SiO_2 (99.9%)を用いた。(a)–(g)の CAS ガラス組成となるように秤量、混合を行い 0.1–0.2 g の粉末試料を作製した。粉末試料をホットサーモカップル装置のフィラメントに、エタノールを溶媒として付着させた。付着させる試料は約 2–5 mg である。また、ホットサーモカップル法による溶融温度の測定は各組成について 5 回行い、平均値を求めた。

ホットサーモカップル法によって粉末試料の溶融挙動を観察したところ、CAS 粉末試料は Fig.2.3 (a)に示す不均質溶融状態となった。この状態から急冷を行うと、サンプルは白濁の不均質なものが得られることから、均一なガラスとはならない。そこで、不均質溶融状態からさらに昇温することで、Fig.2.3 (b)に示す透明で均質な融体状態を得た。本章では、Fig.2.3 (a)の溶融状態となる温度を不均質溶融温度 T_{im} (im: inhomogeneous melt)とし、Fig.2.3 (b)のように均質な状態となる温度を均一融体形成温度 T_{hm} (hm:

homogeneous melt)と定義した。

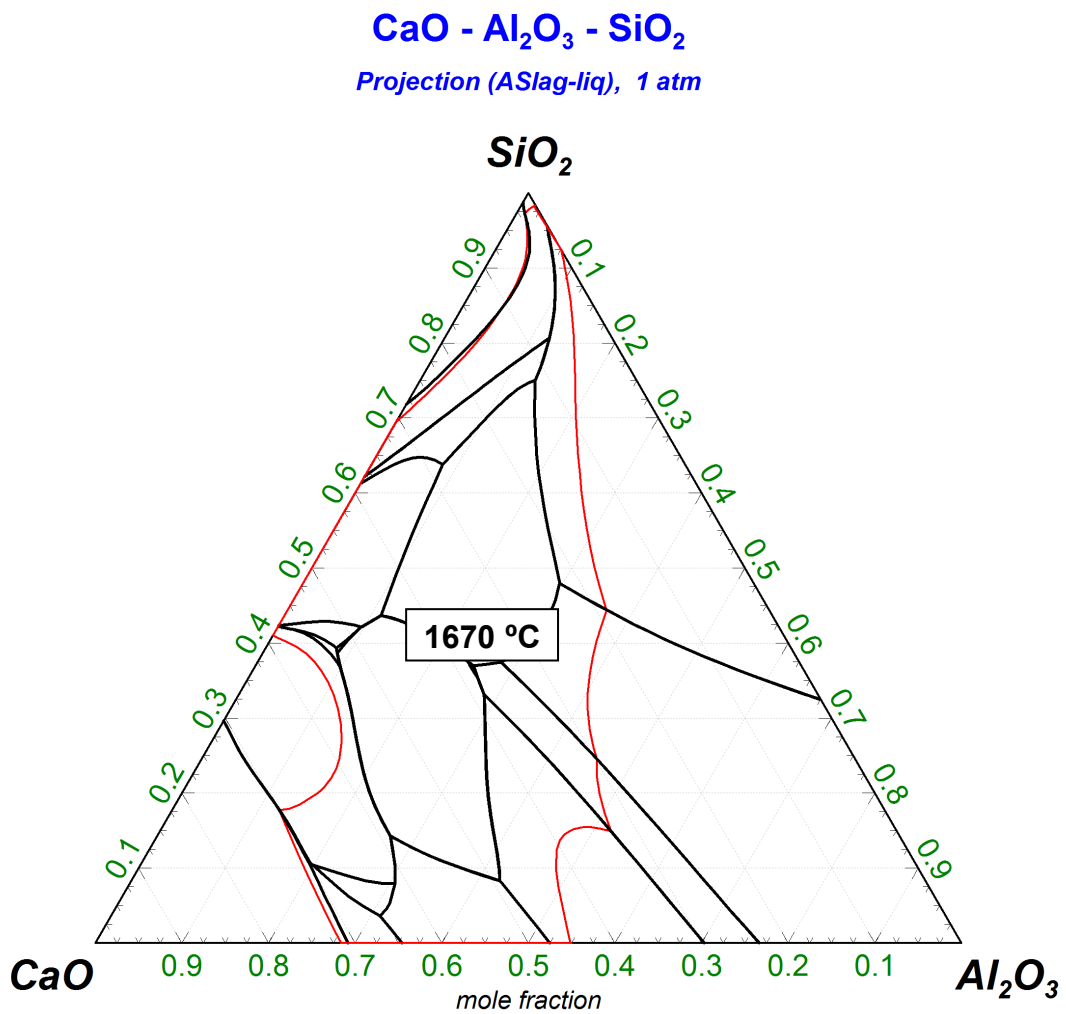


Fig.2.2 CaO–Al₂O₃–SiO₂ 三元系状態図:赤線は FactSage [2-3] から計算した 1670 °C の溶解温度の等温線を示し、黒線は CAS 系における各初晶領域を示す。

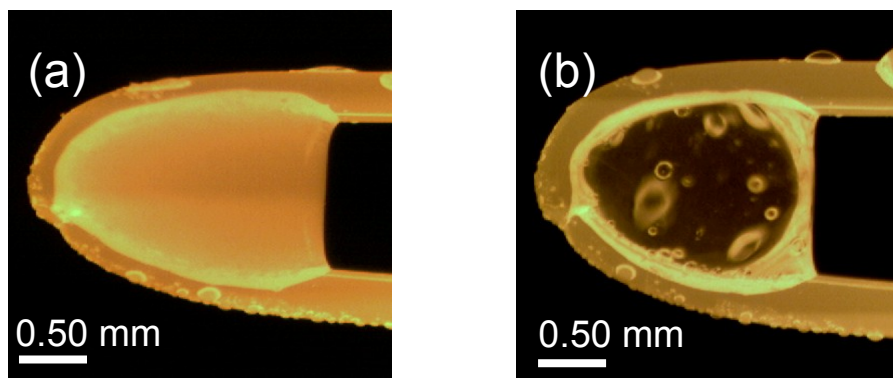


Fig.2.3 CAS ガラスの溶融挙動：(a) 不均質溶融状態，(b) 均一融体形成状態.

2.3 結果

Table 2.1 に (a)–(g) の各ガラスシリーズの組成と不均質溶融温度 T_{im} および均一融体形成温度 T_{hm} を表した。また、これら各ガラスシリーズの $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の変化に対する T_{im} と T_{hm} の推移を Fig.2.4 (a)–(g) に示し、文献値の溶融温度 T_m も比較のために同図中に示した [2–2, 2–3]。

Fig.2.4 (a) のガラス組成は SiO_2 を 10 mol% 含有し、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1$ の CAS 組成である。 T_{im} と T_{hm} の温度差は約 40–60 °C であり、 T_{hm} のほうが高い。 T_{im} と T_{hm} はともに $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の増加とともに上昇し、均一融体形成温度は 1482 °C から最大で 1650 °C まで上昇した。

Fig.2.4 (b) は 33 mol% の SiO_2 を含有し、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1.48$ の CAS 組成である。 T_{im} は最大で 1541 °C であった。 T_{hm} に関しては、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1$ の CAS 組成までしか確認できず、最大で 1626 °C であった。

Fig.2.4 (c) は 40 mol% の SiO_2 を含有し、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 2.00$ までの CAS 組成である。 T_{hm} は T_{im} よりも高く、50–100 °C 程の差があった。 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1.40$ の CAS 組成では T_{hm} は 1670 °C 以下に認められたが、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] = 2.00$ の CAS 組成では測定できなかった。

Fig.2.4 (d) は 45 mol% の SiO_2 を含む $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1.75$ の CAS 組成である。 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の増加とともに T_{im} と T_{hm} は上昇する傾向にあった。材料プロセス工学研究室で所有の電気炉にて溶融可能な、1670 °C 以下の T_{hm} を確認できたのは $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1.20$ の CAS ガラス組成であり、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] = 1.75$ の CAS 組成は 1675 °C とわずかに高かった。

Fig.2.4 (e), (f) 及び (g) はそれぞれ 50, 55, 60 mol% の SiO_2 を含有する CAS 組成である。これらの CAS 組成は、 T_{im} 及び T_{hm} からなる温度曲線が類似している。 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比が増加するとともに、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] = 0.40$ 付近までは T_{im} と T_{hm} は減少し、

$[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] > 0.40$ では T_{im} と T_{hm} はともに上昇している。50, 55 mol%の SiO_2 を含む CAS 組成では, $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1.5$ で T_{hm} が $1670\text{ }^\circ\text{C}$ 以下であり, モル比が 1.5 よりも大きくなると T_{hm} を確認することができなかった。60 mol% SiO_2 ガラス組成では, $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1$ の組成域については T_{hm} が $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 以下であった。

いずれのガラスシリーズについても, 均一融体形成温度 T_{hm} は不均質溶融温度 T_{im} よりも高いことがわかる。また, Fig.2.4 図中に一部 CAS 組成で T_{hm} がプロットされていない。これは, フィラメントに用いる Pt/Pt-13%Rh 熱電対の最高使用温度が $1700\text{ }^\circ\text{C}$ であるため, この温度を超える T_{hm} の測定が不可能であったためである。 T_{hm} の測定が不可能であった CAS 組成は, いずれも $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] > 1$ の組成域であり, Al_2O_3 含有量の多い CAS 組成はガラス作製が困難であることが分かった。(f), (g)の 55–60 mol% SiO_2 のガラスシリーズにおける $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] = 0$ の CAS 組成は, どちらも T_{hm} は確認できたが, 急冷過程において結晶化または不透明な状態になっていることから, これらのモル比を有する CAS 組成では特性評価のためのバルク状ガラス試料の作製が困難と判断した。

Table 2.1 CaO–Al₂O₃–SiO₂ 組成の不均質溶融温度 T_{im} および均一融体形成温度 T_{hm}

Series	Composition (mol%)			$\frac{[Al_2O_3]}{[CaO]}$	T_{im} (°C)	T_{hm} (°C)
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂			
(90 - x)CaO–xAl ₂ O ₃ –10SiO ₂	61.0	29.0	10.0	0.47	1419	1482
	53.0	37.0	10.0	0.70	1532	1595
	45.0	45.0	10.0	1.00	1611	1650
(67 - x)CaO–xAl ₂ O ₃ –33SiO ₂	45.6	21.4	33.0	0.47	1543 (±17)	1626 (±13)
	41.9	25.1	33.0	0.60	1541 (±5)	1571 (±5)
	35.3	31.7	33.0	0.90	1541 (±48)	1565 (±13)
	33.5	33.5	33.0	1.00	1436 (±2)	1597 (±9)
	30.0	37.0	33.0	1.23	1459 (±4)	-
	27.0	40.0	33.0	1.48	1528 (±3)	-
(60 - x)CaO–xAl ₂ O ₃ –40SiO ₂	45.0	15.0	40.0	0.33	1398 (±27)	1502 (±20)
	40.0	20.0	40.0	0.50	1484 (±19)	1563 (±23)
	35.0	25.0	40.0	0.58	1412 (±5)	1463 (±8)
	30.0	30.0	40.0	1.00	1545 (±6)	1597 (±13)
	25.0	35.0	40.0	1.40	1553 (±15)	1670 (±4)
	20.0	40.0	40.0	2.00	1593 (±4)	-
(55 - x)CaO–xAl ₂ O ₃ –45SiO ₂	45.0	10.0	45.0	0.22	1396 (±8)	1438 (±8)
	40.0	15.0	45.0	0.38	1364 (±5)	1474 (±8)
	35.0	20.0	45.0	0.57	1464 (±6)	1553 (±17)
	30.0	25.0	45.0	0.83	1549 (±13)	1586 (±9)
	27.5	27.5	45.0	1.00	1552 (±6)	1621 (±20)
	25.0	30.0	45.0	1.20	1584 (±4)	1655 (±16)
	20.0	35.0	45.0	1.75	1572 (±4)	1675
(50 - x)CaO–xAl ₂ O ₃ –50SiO ₂	50.0	0	50.0	0.00	1584 (±11)	1677 (±3)
	45.0	5.0	50.0	0.11	1525 (±1)	1535 (±5)
	40.0	10.0	50.0	0.25	1423 (±8)	1450 (±7)
	35.0	15.0	50.0	0.43	1380 (±25)	1473 (±9)
	30.0	20.0	50.0	0.67	1505 (±13)	1580 (±19)
	25.0	25.0	50.0	1.00	1567 (±6)	1624 (±12)
	20.0	30.0	50.0	1.50	1565 (±5)	1667 (±8)
	15.0	35.0	50.0	2.33	1509 (±3)	-
(45 - x)CaO–xAl ₂ O ₃ –55SiO ₂	45.0	0	55.0	0.00	1532 (±4)	-
	40.0	5.0	55.0	0.13	1451 (±15)	1492 (±12)
	35.0	10.0	55.0	0.29	1341 (±10)	1400 (±3)
	30.0	15.0	55.0	0.50	1309 (±6)	1536 (±8)
	25.0	20.0	55.0	0.80	1540 (±4)	1601 (±6)
	22.5	22.5	55.0	1.00	1562 (±5)	1644 (±8)
	20.0	25.0	55.0	1.25	1566 (±6)	1651 (±5)
	15.0	30.0	55.0	2.00	1524 (±5)	-

(次ページに続く)

Series	Composition (mol%)			$\frac{[Al_2O_3]}{[CaO]}$	T_{im} (°C)	T_{hm} (°C)
	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂			
(40 - x)CaO-xAl ₂ O ₃ -60SiO ₂	40.0	0	60.0	0	1536 (±2)	1578 (±7)
	35.0	5.0	60.0	0.14	1440 (±3)	1489 (±10)
	30.0	10.0	60.0	0.33	1329 (±3)	1453 (±4)
	25.0	15.0	60.0	0.60	1312 (±6)	1580 (±5)
	20.0	20.0	60.0	1.00	1507 (±5)	1613 (±3)
	15.0	25.0	60.0	1.67	1502 (±6)	-

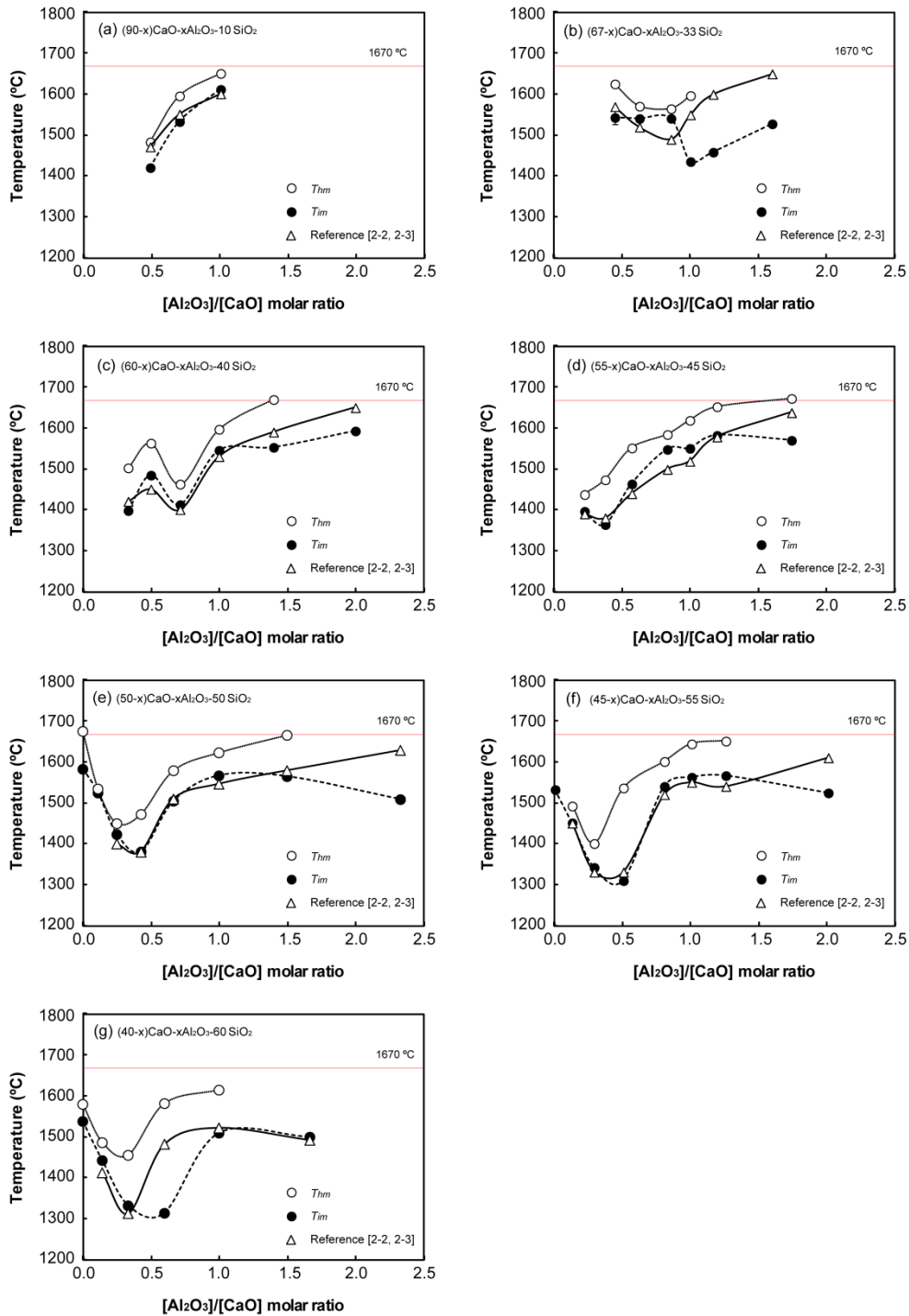


Fig.2.4 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系における不均質溶融温度 T_{im} と均一融体形成温度 T_{hm} : (a) (90-x)CaO-xAl₂O₃-10SiO₂, (b) (67-x)CaO-xAl₂O₃-33SiO₂, (c) (60-x)CaO-xAl₂O₃-40SiO₂, (d) (55-x)CaO-xAl₂O₃-45SiO₂, (e) (50-x)CaO-xAl₂O₃-50SiO₂, (f) (45-x)CaO-xAl₂O₃-55SiO₂, (g) (40-x)CaO-xAl₂O₃-60SiO₂ (mol%).

2.4 考察

Fig.2.5 の CAS 三元系状態図中に、本章で評価した CAS 組成をプロットし、加えて $T_{hm} = 1500, 1600, 1670$ °C の等温曲線を示した。この図からも明らかなように、 $0 < [\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1$ の組成域では、 T_{hm} が 1600 °C 以下と最も低く、ガラス作製が容易であると考えられる。また、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] > 1$ の組成域では T_{hm} が 1600 °C 以上と高く、フィラメントの切断により T_{hm} の測定ができない CAS 組成があった。40 mol% SiO_2 の CAS 組成系列では $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1.40$ 、45 mol% SiO_2 の CAS 組成系列では $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1.20$ 、50, 55 mol% SiO_2 の CAS 組成系列では $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1.5$ の組成域において、1670 °C 以下の T_{hm} を示している。また、10, 33, 60 mol% SiO_2 の CAS 組成系列は $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1$ の組成域までガラス作製が可能であるものと判断される。

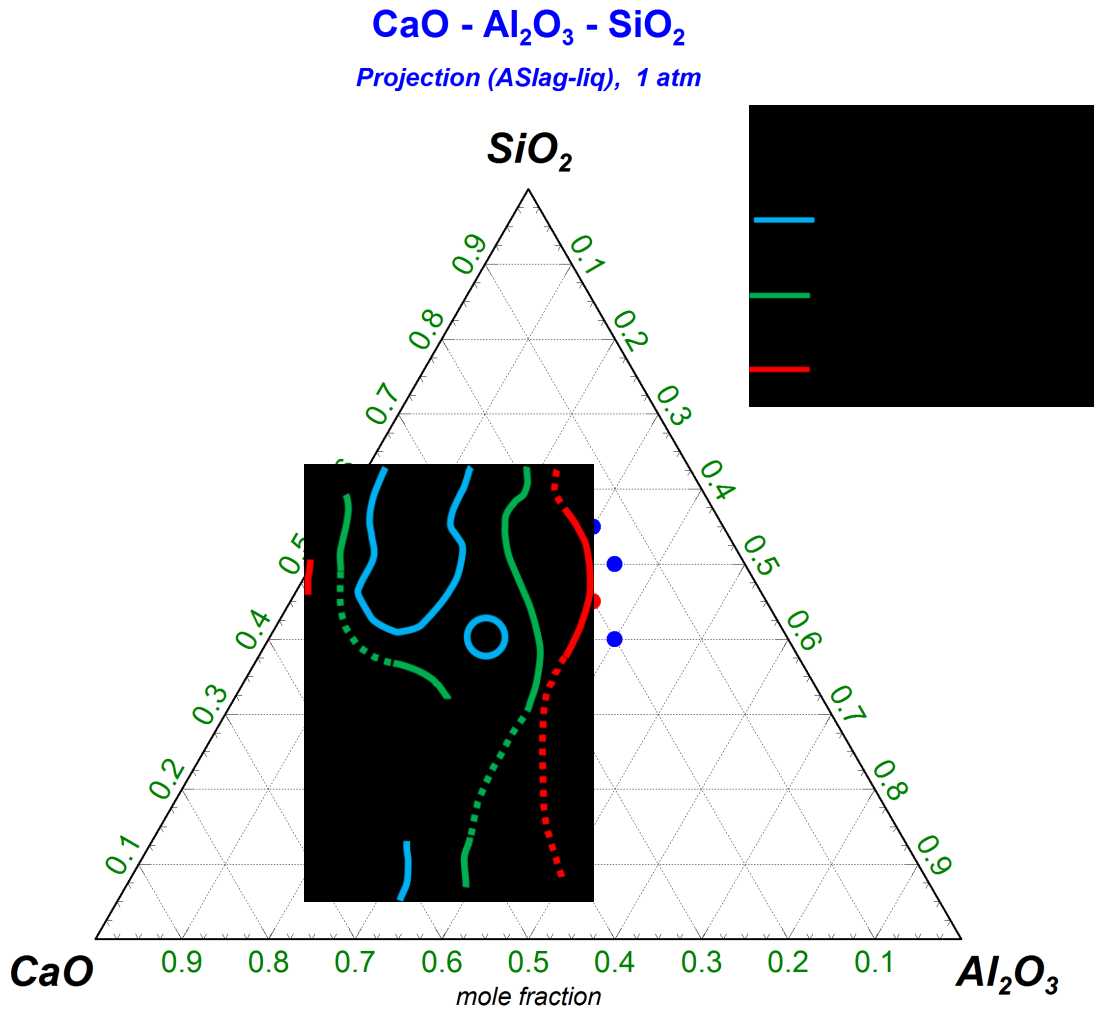


Fig.2.5 CAS 組成の均一融体形成温度 T_{hm} 等温線：赤線と緑線と青線及び黒線は 1670 °C, 1600 °C, 1500 °C, 1400 °C の等温線を示す．赤点は 1670 °C 以下の均一融体形成温度 T_{hm} を有する CAS 組成で，青点は 1670 °C 以上の均一融体形成温度 T_{hm} を有する CAS 組成で，黒点は冷却過程で結晶が析出した CAS 組成を示す．

2.5 結言

本章の結果より，溶融凝固法において 1670 °C 以下での溶融でバルクガラスの作製が可能な CAS ガラス組成とその範囲を以下に示す。

- (a) $(90-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{SiO}_2$ (mol%) $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1.00$, $x=29.0-45.0$
- (b) $(67-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-33\text{SiO}_2$ (mol%) $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1.00$, $x=16.7-33.5$
- (c) $(60-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-40\text{SiO}_2$ (mol%) $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1.40$, $x=6.0-32.7$
- (d) $(55-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-45\text{SiO}_2$ (mol%) $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1.20$, $x=5.0-30.0$
- (e) $(50-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ (mol%) $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1.50$, $x=0-30.0$
- (f) $(45-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-55\text{SiO}_2$ (mol%) $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1.25$, $x=5.0-25.0$
- (g) $(40-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$ (mol%) $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1.00$, $x=5.0-20.0$

第 2 章以降では，これら(a)–(g)の組成系列について 1670 °C 以下の温度で溶融急冷法にて CAS ガラスの作製を行い，特性と構造を評価することに決定した。なお本研究では後述する全てのガラスの組成を mol%にて表示している。

参考文献

- [2-1] 森永健次, 中島邦彦: ガラス形成酸化物の高温状態図, 溶融塩, Vol. 29, No. 1, pp.49-59.
- [2-2] V. D. Eisenhuttenleute: Slag atlas, (1981), pp. 57.
- [2-3] www.factsage.com.

第3章 CaO–Al₂O₃–SiO₂ (CAS)ガラスの熱的特性

3.1 緒言

第2章においてホットサーモカップル法を用いることで、CaO–Al₂O₃–SiO₂ガラス(以下CASガラスと略記)の均一融体形成温度 T_{hm} を求めた。この結果より、1670 °C 以下の熔融で作製可能なCASガラス組成を決定した。

第3章では、作製したCASガラスの熱的特性であるガラス転移温度 T_g と線膨張係数 α を求め、[Al₂O₃]/[CaO]モル比の変化に対する熱的特性の組成依存性を調べた。さらに実験的に得られた α とガラス組成と陽イオン–酸化物イオン間のクーロン力から定義し計算で求めた熱膨張の組成パラメータ α_p との相関性を調べた。

多成分系ガラスの T_g はガラスネットワークに依存し [3-1]、熱膨張率は陽イオン–酸素イオン間の格子振動の非調和性に起因しその結合力に関連するため [3-2]、これら熱的特性はガラス構造とも密接な関係にあると考えられる。また、ガラスは組成により任意に物性値を制御することができるが、組成の組み合わせが膨大である。このため、任意の組成から所定の物性を推定する組成パラメータを利用することが提案されている [3-3, 3-4]。本章では実験的に得られた α を、組成パラメータから算出した熱膨張パラメータ α_p を用いて整理し、CASガラス組成の変化に対する熱膨張への寄与を調べた。

3.2 実験方法

3.2.1 試料調製

本実験において評価したCASガラスの組成 Fig.3.1 に示す [3-5]。

出発原料に CaCO₃ (99.99 %), Al₂O₃ (99.9 %), SiO₂ (99.9 %)を用い、Fig.3.1 に示すガラス組成となるように 20 g の粉末試料を調製した。粉末試料は Pt りつぼまたは Pt-30%Rh りつぼに入れ、1600–1670 °C に昇温した電気炉内で 2 時間の熔融を行った。熔融後、予

め温めておいたステンレス製モールドにガラス融体を流し込み、ガラス転移温度 T_g+50 °C で1時間アニールを行い、室温まで8時間かけて冷却することでガラス試料を得た。

また、10CaO-40Al₂O₃-50SiO₂ ガラスについては無容器法 [3-6] により、Ar ガスで固体物質を浮遊させ CO₂ レーザーで 2000 °C 以上に加熱、溶融させることによって作製されている。

3.2.2 熱的特性の評価方法

CAS ガラス試料は 15×3.5×3.5 mm に切り出し、TMA (TMA8310, Thermoplus, リガク製) を用いることでガラス転移温度 T_g と線膨張係数 α の測定を行った。TMA 測定は 900 °C まで昇温速度 10 °C/min で行い、Fig.3.2 に示す熱膨張曲線を得た。得られた熱膨張曲線の傾きが変化する領域から T_g を求め、 α は 200-600 °C の範囲で算出した。線膨張係数の算出には(3-1)式を用いた。 L_0 は測定前の試料長さ、 L_1 及び L_2 はある温度 T_1 , T_2 のときの試料長さである。ここで $L_0=15 \pm 0.1$ mm, $T_1=200$ °C, $T_2=600$ °C である。

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{L_2 - L_1}{T_2 - T_1} \quad (3-1)$$

熱的特性の測定は各 CAS ガラスについて 3 回測定を行って平均値を求めた。 T_g の誤差範囲は ± 4 °C であり、 α の誤差範囲は $\pm 0.5 \times 10^{-6}/\text{°C}$ であった。

SiO₂ - Al₂O₃ - CaO
Projection (ASlag-liq), 1 atm

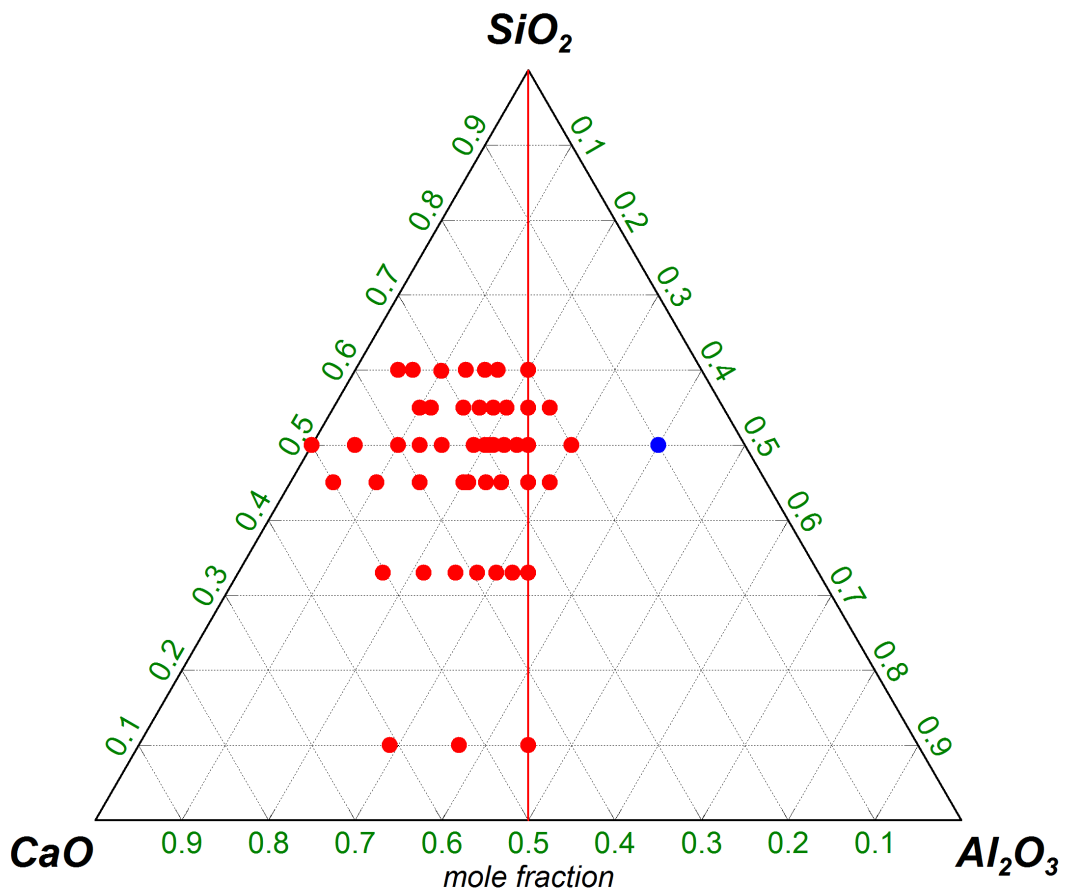


Fig.3.1 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元系状態図：赤点は第 2 章で決定した CAS ガラス組成を示し，青点は Neuville らによって作製された CAS ガラス組成を示す [3-5, 3-6]，赤線は [Al₂O₃]/[CaO] = 1.00 を示す

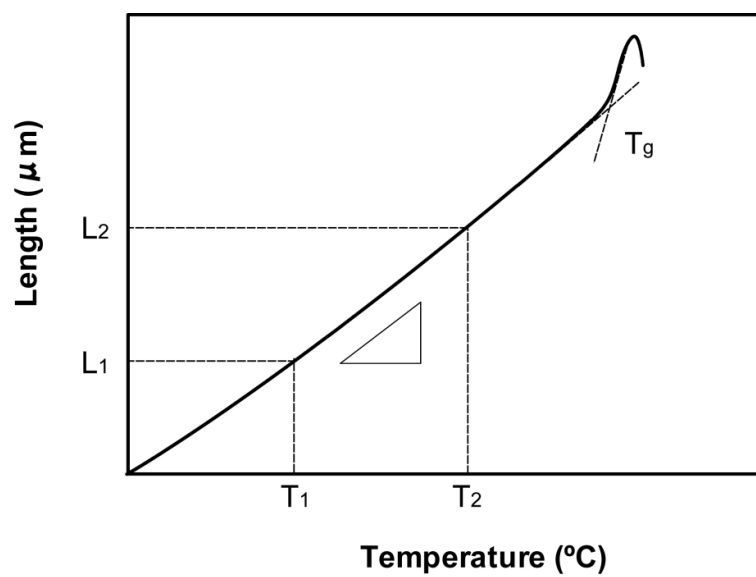


Fig.3.2 TMA 測定時における熱膨張曲線の模式図

3.3 結果

3.3.1 ガラス転移温度

Fig.3.3 にガラス転移温度 T_g と $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の関係を示す。 T_g は 766 から 895 °C の値を示し、定性的には T_g は $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の増加と共に増加する傾向を示している。 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \geq 1$ の組成域では、 T_g は緩やかに上昇し 880–890 °C の一定値に近づいている。また、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1$ の範囲においては、10 mol% の SiO_2 を含むガラスシリーズにおける T_g が 853 から 883 °C の値を示しており、33–60 mol% の SiO_2 を含むガラスシリーズと比べて最も T_g が高かった。

また、10CaO–40Al₂O₃–50SiO₂ ガラスのみ溶融温度が 2000 °C 以上であるため、他の CAS ガラスと溶融条件が異なる。20CaO–30Al₂O₃–50SiO₂ ガラスは 1670 °C で作製したものと、2000 °C で作製したものを比較しており、どちらの溶融条件で作製した CAS ガラスの T_g , α ともに誤差に示す範囲内であったため、溶融条件による影響はほぼないものと判断した。

3.3.2 線膨張係数

線膨張係数 α と $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の関係を Fig.3.4 に示す。 α は $4.5\text{--}10.2 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ の範囲を示し、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の増加と共に減少する結果が得られた。また、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] > 1$ の組成域では、 α は緩やかに減少し $4.5\text{--}5.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ の値を示している。

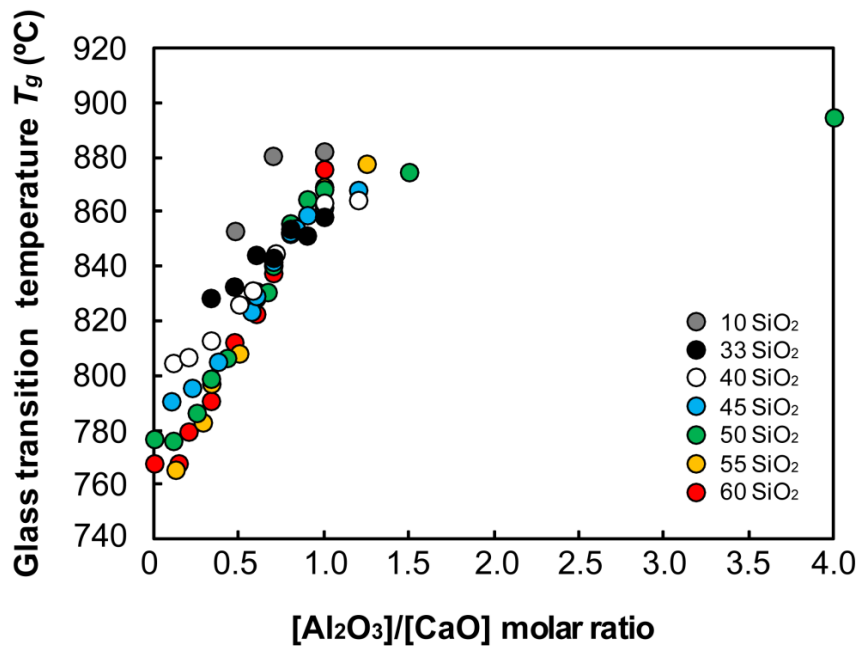


Fig.3.3 CaO–Al₂O₃–SiO₂ ガラスの[Al₂O₃]/[CaO]モル比に対するガラス転移温度 T_g の変化 (ELSEVIER, Journal of Non-Crystalline Solids に掲載された本著者らの図を引用[3–7]).

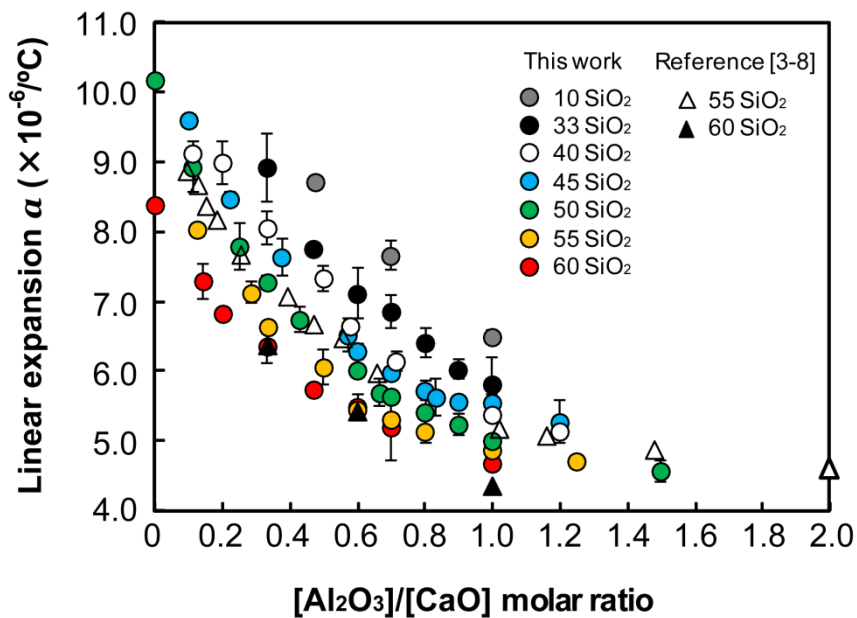


Fig.3.4 CaO–Al₂O₃–SiO₂ ガラスの[Al₂O₃]/[CaO]モル比に対する線膨張係数 α の変化 [3–8] (ELSEVIER, Journal of Non-Crystalline Solids に掲載された本著者らの図を引用[3–7]).

3.4 考察

3.4.1 ガラス転移温度

ガラス転移温度 T_g は、ガラスネットワークを構成する SiO_4 , AlO_4 四面体同士をつなぐ架橋酸素(BO)の量に関係している。BO の割合が増加することでガラスネットワークの重合度が增大するためガラス転移温度 T_g は上昇し、逆に非架橋酸素(NBO)の割合の増加はガラスネットワークを破断するためにガラス転移温度 T_g を低下させる。Fig.3.3 において、 SiO_2 含有量を一定としたシリーズごとにみれば $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の増加によりガラス転移温度 T_g は増加する傾向にある。これは、ガラスの網目構造を断ち切る CaO 含有量が減少したことに加え、 Al_2O_3 がガラスネットワークの形成に寄与しているためだと考えられる [3-1]。 Al_2O_3 含有量が多い $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \geq 1$ の組成域では、 AlO_4 四面体を形成するために必要な電荷補償陽イオンの Ca^{2+} が不足する。そのため、 Al_2O_3 は AlO_5 または AlO_6 の高配位多面体を形成し、網目修飾酸化物として働くことが予想される。しかし $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \geq 1$ の組成域では、ガラス転移温度 T_g は緩やかに上昇していたことから、 AlO_5 や AlO_6 の酸素多面体が網目形成酸化物に近い働きする、あるいは、ケイ酸塩陰イオンによるガラスネットワークに変化が生じた可能性がある。 Al_2O_3 の配位形態やケイ酸塩陰イオンに関する議論は、第4章にて考察する。

また Fig.3.5 に示すように、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] < 1$ において SiO_2 含有量が 10 mol% と少ない CAS ガラス組成のガラス転移温度 T_g は、40–60 mol% の SiO_2 のガラスシリーズよりも高くなっている。この結果は Cormier [3-9] や Higby ら [3-10] と同様であった。Cormier はガラス中における SiO_4 と AlO_4 四面体の構造に対する導入に差があるとし、 AlO_4 四面体は SiO_2 含有量が少量でもガラス中で NBO を持たない AlO_4 四面体ユニットでガラスネットワークを形成するため、 SiO_2 含有量の多い CAS ガラスと比べてガラス転移温度 T_g が上昇すると報告している。

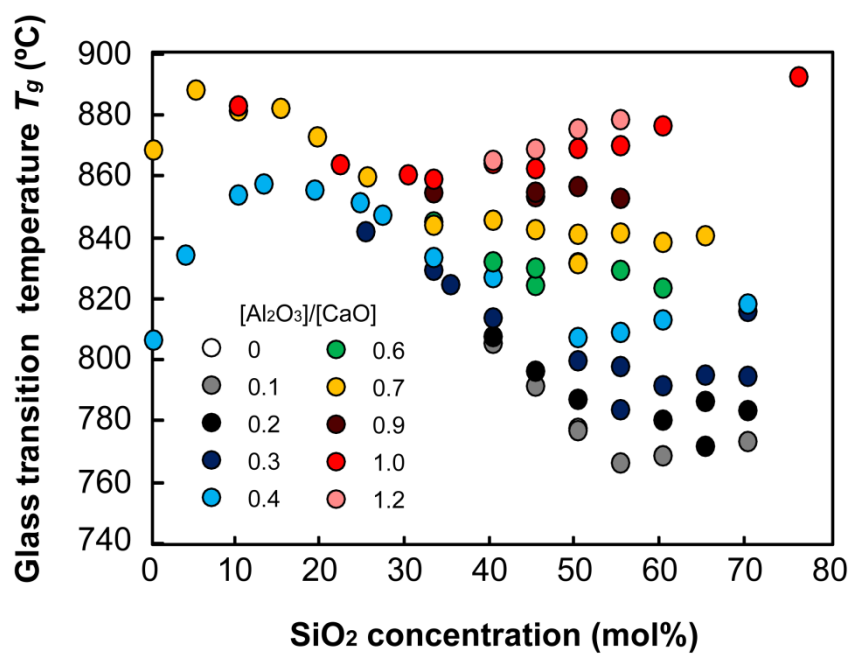


Fig.3.5 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ガラスについての SiO_2 含有量に対するガラス転移温度 T_g の変化.

3.4.2 熱膨張係数

固体の熱膨張率は、ある温度 T における原子対の平均距離に対するポテンシャルエネルギーの非調和性に基づき、原子間の結合力に影響される [3-11]。ガラスの場合は、陽イオン-酸化物イオン間における結合力によって熱膨張率は決定される。多成分ガラスの結合力は、網目形成酸化物と網目修飾酸化物の含有量に依存する。網目形成酸化物の単結合強度は網目修飾酸化物と比較して大きい [3-12]。ここで、多成分ガラスでは結晶と異なり原子配列について長範囲の規則性を持たない。このため、特性はガラスを構成する最小単位である原子やイオン対の性質と関連性があるとの視点から、種々の物性値については原子およびイオン対の性質を基に化学組成からの加成則で整理できる。本結果で得られた線膨張係数に関しても加成性を仮定した場合、多成分ガラスを構成する原子対の平均的な結合力は、網目形成酸化物の増加とともに大きくなり、網目修飾酸化物の増加とともに小さくなる。この仮定が成り立つとすれば、本結果において $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の増加と共に線膨張係数は減少した原因は、 Al_2O_3 が網目形成酸化物として働き、網目修飾酸化物の CaO 含有量が減少したためと考えられる。

3.4.3 組成パラメータ

組成パラメータ [3-3] を使用することで、実験的に得られた線膨張係数 α と熱膨張パラメータ α_p との関係を表し、 Al_2O_3 の熱膨張係数に対する影響を調べた。熱膨張パラメータ α_p は陽イオン-酸化物イオン間のポテンシャルエネルギーに基づき定義されている。 α_p にはガラスの微視的構造は反映されず、ガラスの構成単位である陽イオン-酸化物イオン対間の結合力によって線膨張係数と線膨張パラメータが互いに関連付けられている。

$$\alpha_{pi} = \frac{n_i}{n_i - 1} \left(\frac{Z_{+i} Z_{-i}}{r_{eqi}} \right)^{-1} \quad (3-2)$$

$$\alpha_p = \sum_i N_i \alpha_{pi} \quad (3-3)$$

ここで陽イオン電荷を Z_{+i} , 陰イオン電荷を Z_{-i} であり, n は Born 指数 [3-13], r_{eq} は $T=0$ K におけるイオン半径の平衡値であり, イオン半径は Shannon [3-14] の値を使用している (Table 3.1)。Born 指数は結晶の圧縮率から求めることができ, Pauling [3-15] は $n=5$ (He 型イオン), 7 (Ne 型イオン), 9 (Ar 及び Cu^+ 型イオン), 10 (Kr 及び Ag^+ 型イオン), 12 (Xe 及び Au^+ 型イオン) を提案している。陽イオンと陰イオンが異なる型の電子配置のイオン結晶では, 両イオンの n の平均値を用いる。本実験では, $n_{\text{CaO}}=8$, $n_{\text{Al}_2\text{O}_3}=7$, $n_{\text{Si}}=7$ としている。

(3-2)式は多成分ガラスを構成する酸化物成分 i に対する熱膨張パラメータ α_{pi} を表し, (3-3)式は多成分ガラスの熱膨張パラメータ α_p を求める式である。 α_p は陽イオン-酸化物イオン間に働くクーロン相互作用を基に加成則が成立する。 N_i は陽イオン分率である。

Fig.3.6 (a)と(b)に, 二成分ケイ酸塩ガラスの線膨張係数 α と熱膨張パラメータ α_p との関係性を示す。ここで用いた二成分ケイ酸塩ガラスの線膨張係数は文献値を用いた [3-8, 3-16]。その結果, 線膨張係数 α と熱膨張パラメータ α_p は直線関係が得られ, ガラスネットワークを形成する SiO_2 含有量の増加と共に線膨張係数, 熱膨張パラメータともに減少する傾向にある。 SiO_2 をベースとするガラスは, 網目修飾酸化物によって SiO_4 四面体からなる三次元網目構造が切断され, α は単調な変化を示す。

本章で評価した CAS ガラスの線膨張係数 α と熱膨張パラメータ α_p との関係性に注目すると (Fig.3.7 (a)), $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比を一定とした組成ごとにみれば SiO_2 含有量の増加と共に線膨張係数 α と熱膨張パラメータ α_p は減少する傾向にある。しかし, Fig.3.7 (b) に示す CaO 含有量を一定とした場合, Al_2O_3 含有量の増加に伴い, 言い換えると SiO_2 含有量の減少に伴い, 線膨張係数 α は減少し熱膨張パラメータ α_p は増加する傾向にあった。

線膨張係数の低下には、陽イオン-酸化物イオン間結合力の増大だけでなく、微視的なガラス構造の不均質性や、微結晶の析出による熱膨張の異方性が影響することが指摘されている [3-17]-[3-19]。今回用いた組成パラメータは、ガラス組成と陽イオン-酸化物イオン間のポテンシャルエネルギーを基に計算しているため、組成変化に伴うガラス構造の変化を考慮していない。そのため、 Al_2O_3 の添加が熱膨張に及ぼす影響は次章に述べるガラス構造の観点から今後検討する必要がある。

Table 3.1 シャノンのイオン半径値 [3-14]

Ion	Coordination number	Ionic radius (pm)
Ca^{2+}	6	100
Al^{3+}	4	39
	5	48
	6	53
Si^{4+}	4	26
O^{2-}	2	135

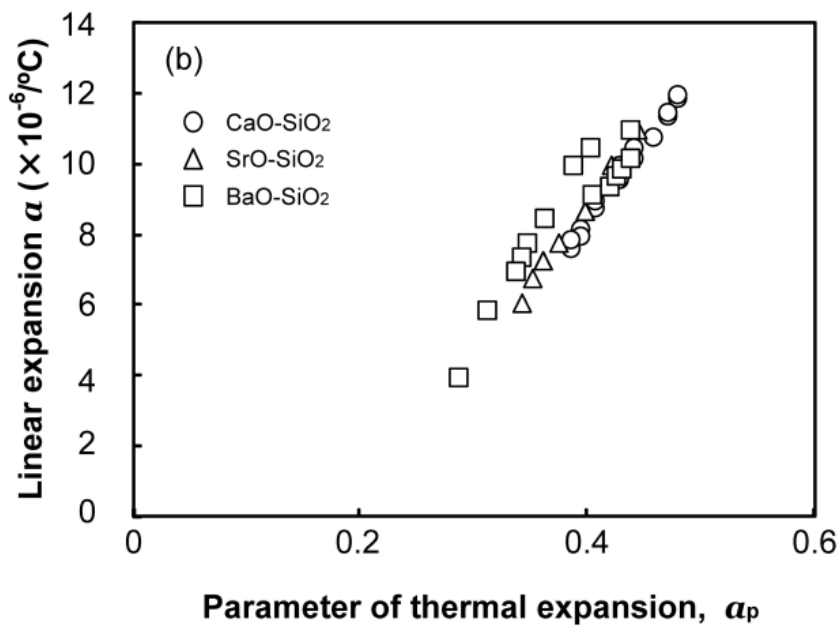
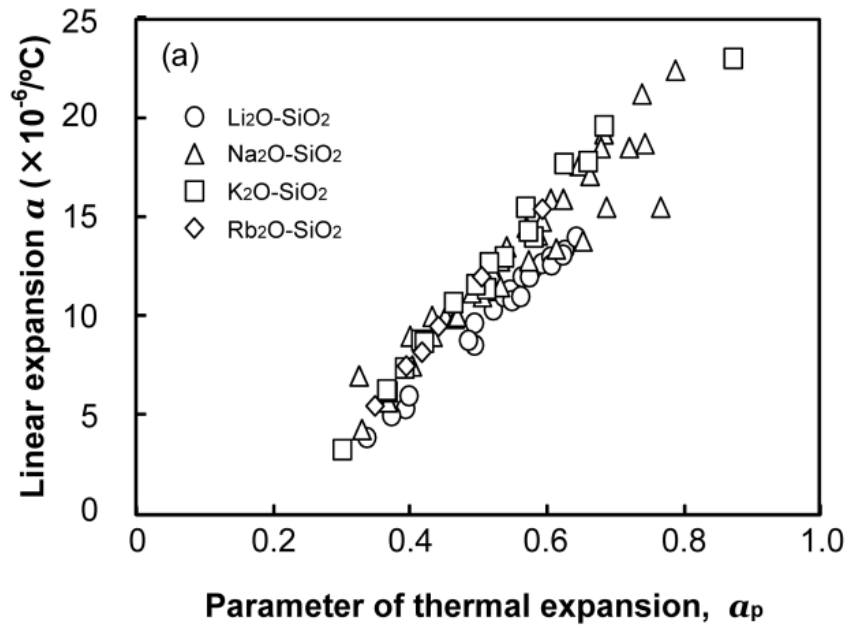


Fig.3.6 線膨張係数と熱膨張パラメータによる整理. (a) R_2O-SiO_2 ガラス($R=Li, Na, K, Rb$), (b) $R'O-SiO_2$ ガラス ($R'=Ca, Sr, Ba$) [3-8, 3-16].

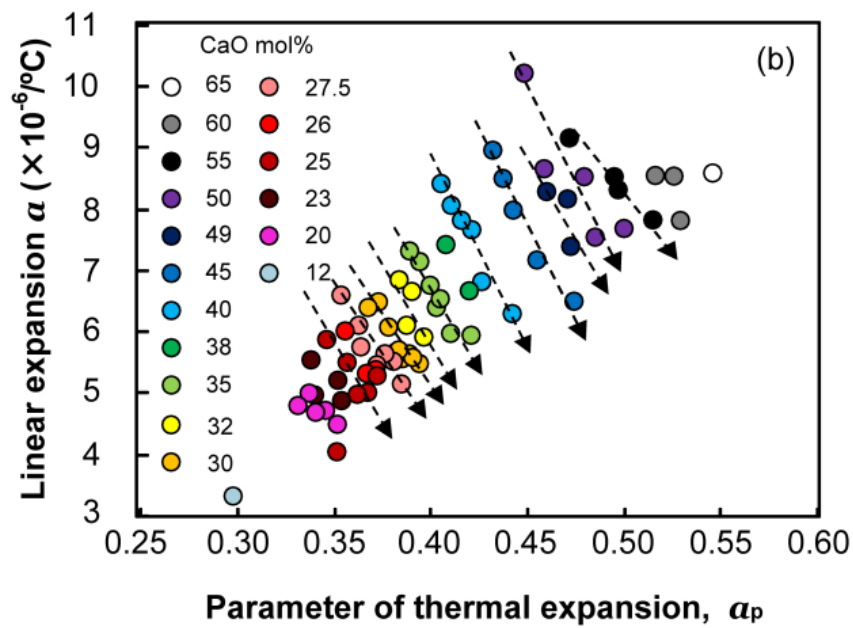
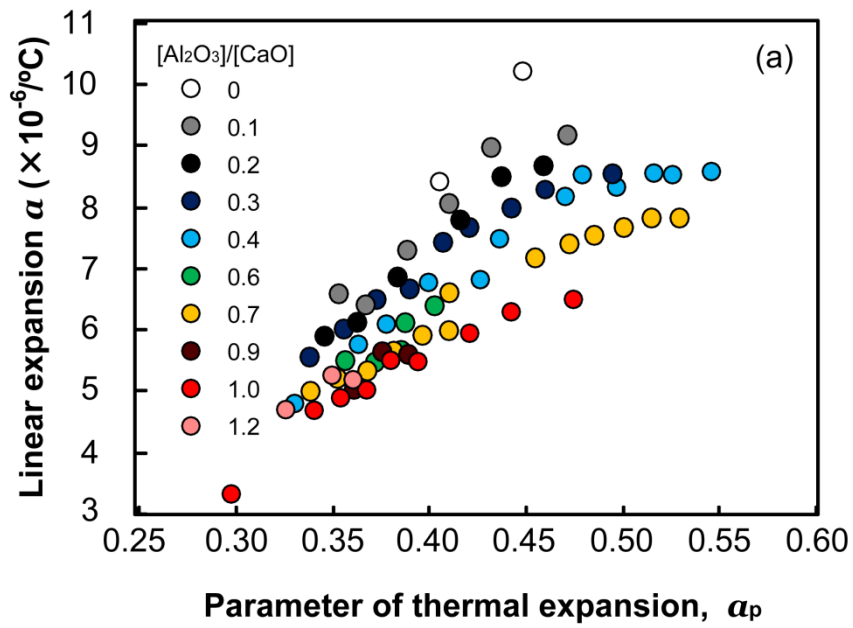


Fig.3.7 CaO–Al₂O₃–SiO₂ ガラスの線膨張係数 α と熱膨張パラメータ α_p による整理. (a) [Al₂O₃]/[CaO]モル比を一定とした場合, (b) CaO 含有量を一定とした場合.

3.5 結言

CaO–Al₂O₃–SiO₂ ガラスの熱的特性であるガラス転移温度 T_g と線膨張係数 α を評価し、得られた線膨張係数 α について組成パラメータを用いて整理した。

[Al₂O₃]/[CaO] モル比の増加とともに T_g は上昇し、 α は減少する傾向を示した。 T_g は [Al₂O₃]/[CaO] > 1 の組成域では緩やかに上昇し 880–890 °C に近づく傾向を示していた。 α は [Al₂O₃]/[CaO] > 1 の組成域では緩やかに減少し $4.5\text{--}5.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ の値を示した。組成パラメータを用いて α と熱膨張パラメータ α_p を整理したところ、Al₂O₃ 含有量の増加に伴い α は減少し、 α_p は増加していた。

二成分ケイ酸塩ガラスにおける線膨張係数 α と熱膨張パラメータ α_p はそれぞれガラス組成の加成性から整理することができ、 α と α_p は良好な直線関係にあるが、CAS ガラス組成では α と α_p との関係性にばらつきがみられ、ガラス組成に対する加成性が認められなかった。

陽イオン–酸化物イオン間のクーロン力を基にガラス組成から計算する α_p は、ガラスの微視的な構造変化については考慮していない。そこで次章では、CAS ガラスに Al₂O₃ を添加したときのガラス構造に及ぼす影響を調べていく。

参考文献

- [3-1] J. E. Shelby: Thermal expansion of alkali borate glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 66, No. 3, (1983). pp. 225–227.
- [3-2] A. K. Varshneya: *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press, (1994).
- [3-3] H. Masuda, H. Nishida, K. Morinaga: Estimation of thermal expansion coefficient of silicate glasses with compositional parameter, *Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol. 62, No. 5, (1998), pp. 444–448.
- [3-4] H. Masuda, N. Sakamoto, K. Morinaga: A medium-range structural parameter of oxide glasses based on thermal expansion coefficient, *Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol. 62, No. 7, (1998), pp. 675–680.
- [3-5] www.factsage.com.
- [3-6] D. R. Neuville, L. Hennet, P. Florian, D. D. Ligny: *In situ* High-temperature experiments, *Reviews in Mineralogy & Geochem.*, Vol. 78, (2014), pp. 779–800.
- [3-7] S. Takahashi D. R. Neuville, H. Takebe: Thermal properties, density and structure of percalcic and peraluminous CaO–Al₂O₃–SiO₂ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 411, (2015), pp. 5–12.
- [3-8] O. V. Mazurin, M. V. Streltsina, T. P. Shvaiko-shvaikovskaya: *Physical Sciences Data 15 Handbook of Glass Data Part C*, Elsevier, Amsterdam, (1987), pp.738–761.
- [3-9] L. Cormier, D. R. Neuville, G. Calas: Relationship Between Structure and Glass Transition Temperature in Low-silica Calcium Aluminosilicate Glasses: the Origin of the Anomaly at Low Silica Content, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 88, No. 8, (2005), pp.2292–2299.
- [3-10] P. L. Highby, R. J. Ginther, I. D. Aggarwal, E. J. Friebele: Glass formation and thermal properties of low-silica calcium aluminosilicate glasses, *Journal of Non-Crystalline*

- Solids, Vol. 126, (1990), pp. 209–215.
- [3–11] J. Hormadaly: Empirical methods for estimating the linear coefficient of expansion of glasses from their composition, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 79, (1986), pp. 311–324.
- [3–12] J. E. Stanworth: *Physical Properties of Glass*, (1950), pp. 9–16.
- [3–13] D. Quane: Crystal lattice energy and the madelung constant, *Journal of chemical education*, Vol. 47, No. 5, (1970), pp. 396–398.
- [3–14] R. D. Shannon and C. T. Prewitt: Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Cryst.*, B25, (1969). pp. 925–945.
- [3–15] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, (1960).
- [3–16] O. V. Mazurin, M. V. Streltsina, T. P. Shvaiko-shvaikovskaya: *Physical Sciences Data 15 Handbook of Glass Data Part E*, Elsevier, Amsterdam, (1993), pp.528–533.
- [3–17] M. Moesgaard: Evidence of intermediate–range order heterogeneity in calcium aluminosilicate glasses, *Chemistry of Materials*, Vol. 22, (2010), pp. 4471–4483.
- [3–18] T. Kubo, J. Cha, H. Takebe: *Physics and Chemistry of Glasses: European J. of Glass Science and Technology B*, Vol. 50, (2009), pp. 15–18.
- [3–19] G. Beal and L. Pinckey: Nanophase glass–ceramics, *J. of American Ceramic Society*, **82** (1999), pp. 5–16.

第4章 CaO–Al₂O₃–SiO₂ (CAS)ガラスの密度と構造

4.1 緒言

第3章では、CAS ガラスの熱的特性であるガラス転移温度 T_g と線膨張係数 α を求め、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の変化に対する熱的特性の組成依存性を調べた。さらに得られた α は、加成則とガラス組成と陽イオン–酸化物イオン間のクーロン力から定義した熱膨張パラメータ α_p で整理することができず、ガラス構造の変化が特性に影響を与えていることが予想された。

本章では、CAS ガラスの密度 ρ を測定し、得られた ρ から分子容 V_m とイオン充填率 V_p を算出した。 ρ の値から Al₂O₃ の特性や構造に及ぼす影響を直接議論することはできない。そこで、ガラス構造に関連する特性として V_m と V_p を評価した。 V_m はガラス 1mol あたりが占める体積を示し、 V_p はガラス中のイオンを剛体球とみなしたときの各分子が持ち込むイオンの数と体積から求めることができる。

構造解析の手法には FT-IR を用い、CAS ガラスの IR スペクトルを評価した。IR スペクトルから Si-O 振動を帰属しケイ酸塩陰イオンによるガラスネットワークの推定と、Al-O 振動から AlO_x (x=4, 5, 6)の帰属を行った。

さらに、第3章で得られた熱的特性および V_p の結果と、IR によって推定したケイ酸塩陰イオンによるガラスネットワークとの関連性について考察を行った。

4.2 実験方法

4.2.1 試料調製

本章で密度 ρ 、分子容 V_m およびイオン充填率 V_p を評価し、IR による構造解析を行った CAS ガラス組成を Fig.4.1 に示す。図中の赤点は第3章にて 1600–1670 °C の温度で溶融急冷法を用いて作製した CAS ガラス組成であり、青点の CAS ガラス組成

(90-x)CaO-xAl₂O₃-10SiO₂ ガラス(x=50, 55)と(67-x)CaO-xAl₂O₃-33SiO₂ ガラス(x=38, 43) は無容器法 [4-1] により作製を行った。

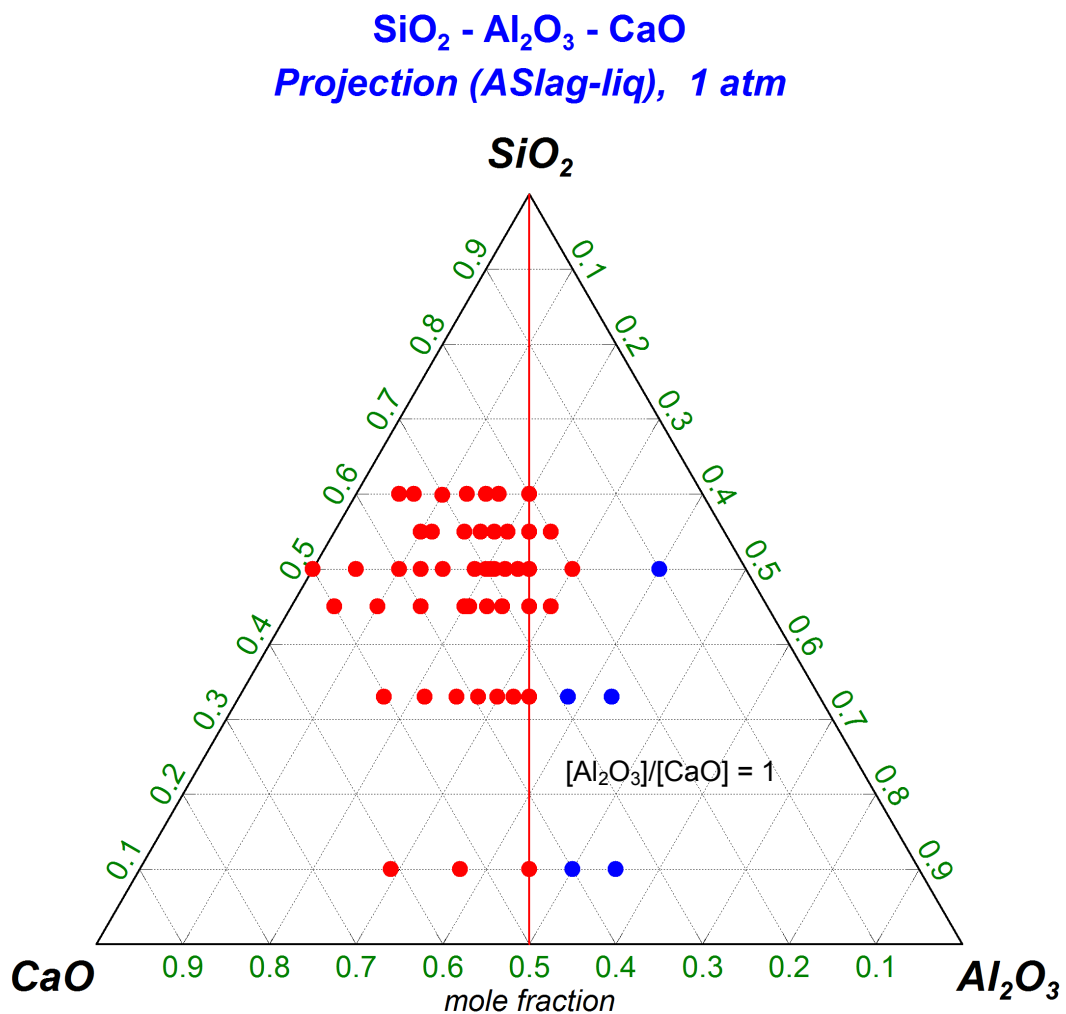


Fig.4.1 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元系状態図:赤点は第2章で決定したCASガラスの組成を示し,青点はNeuvilleらによって作製されたCASガラスの組成を示す[4-1].赤線は[Al₂O₃]/[CaO]=1を示す。

4.2.2 密度の測定と分子容及びイオン充填率の算出

密度はアルキメデス法を用い、浸液にケロシンを用いることで測定を行った。密度 ρ は以下の(4-1)–(4-3)式より算出した。

$$\rho = \frac{m_{air}}{V} \quad (4-1)$$

$$F = \rho_{kerosen} V g = (m_{air} - m_{kerosen}) g \quad (4-2)$$

$$\rho = \frac{m_{air}}{m_{air} - m_{kerosen}} \rho_{kerosen} \quad (4-3)$$

ここで ρ は求めるガラスの密度、 m_{air} は大気中のガラスの質量、 V はガラスの体積を示す。また浸液にケロシンを用いているため、(4-2)式より浮力 F を考慮する必要がある。 $\rho_{kerosen}$ はケロシンの密度、 g は重力加速度、 $m_{kerosen}$ はケロシン中のガラスの質量を表す。

得られた密度 ρ の値から(4-4)式の分子容 V_m と(4-5)式のイオン充填率 V_p を算出した。

$$V_m = \frac{\sum (M_i n_i)}{\rho_i} \quad (4-4)$$

$$V_p = \frac{\sum \left(\frac{4}{3} \pi \cdot r_i^3 \cdot n_i \right)}{V_m} \cdot 100 \quad (4-5)$$

M_i は酸化物 i の分子量、 n_i は酸化物 i のモル分率、 ρ_i は酸化物 i の密度、 r_i は酸化物 i のイオン半径を表す。イオン半径の値は第3章と同様、Shannon [4-2] のイオン半径を用いた(Table 3.1)。

4.2.3 IR スペクトルの測定

装置にはフーリエ変換赤外分光光度計 FT-IR(IR Prestige-21, 島津製作所製)を用い, KBr 拡散反射法により CAS ガラスの IR スペクトルを測定した。CAS ガラスと KBr はアルミナ乳鉢を用いて粒径を 500 μm 以下に砕き, 10:1 の重量比で混合させた。

4.3 結果

4.3.1 密度, 分子容及びイオン充填率の評価

Fig.4.2 (a) に本章で測定した CAS ガラスの密度 ρ と $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の関係を示した。CAS ガラスの密度は, 2.62–2.98 g/cm^3 の範囲の値をとり, $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の増加と共に ρ は減少する傾向にあるが, $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]=0.8\text{--}1.0$ を境として一定になった。また SiO_2 含有量ごとにみれば, SiO_2 含有量の多い CAS ガラス組成よりも, 少ない CAS ガラス組成のほうが ρ は大きかった。比較のために過去の研究での 50, 60 mol% の SiO_2 を含む CAS ガラスシリーズにおける結果を Fig.4.2 (b)に示す [4-3]。本章における測定結果の値とほぼ同様で, $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の増加と共に ρ は減少し, $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]=0.8\text{--}1.0$ 付近で ρ が一定になっている。

密度 ρ から算出した分子容 V_m と $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の関係を Fig.4.3 に示す。 V_m の値は, 20.0–28.6 cm^3/mol の範囲であり, $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の増加と共に上昇する傾向を示しているが, $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \geq 1$ では V_m の上昇は緩やかになっている。また, 10 mol% の SiO_2 を含むガラスシリーズでは, V_m にばらつきがみられるものの, それ以外のガラスシリーズでは V_m の値はほぼ同じであった。

イオン充填率 V_p の結果を Fig.4.4 に示す。 V_p の値は 49.4–53.3 %となっており, SiO_2 ガラスのイオン充填率 45.6 %と比べて大きい。また, $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] < 1$ の組成域では, $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の増加と共に V_p は減少するが, $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] = 1$ 付近で最小値となり, $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] > 1$ では上昇する傾向にあった。

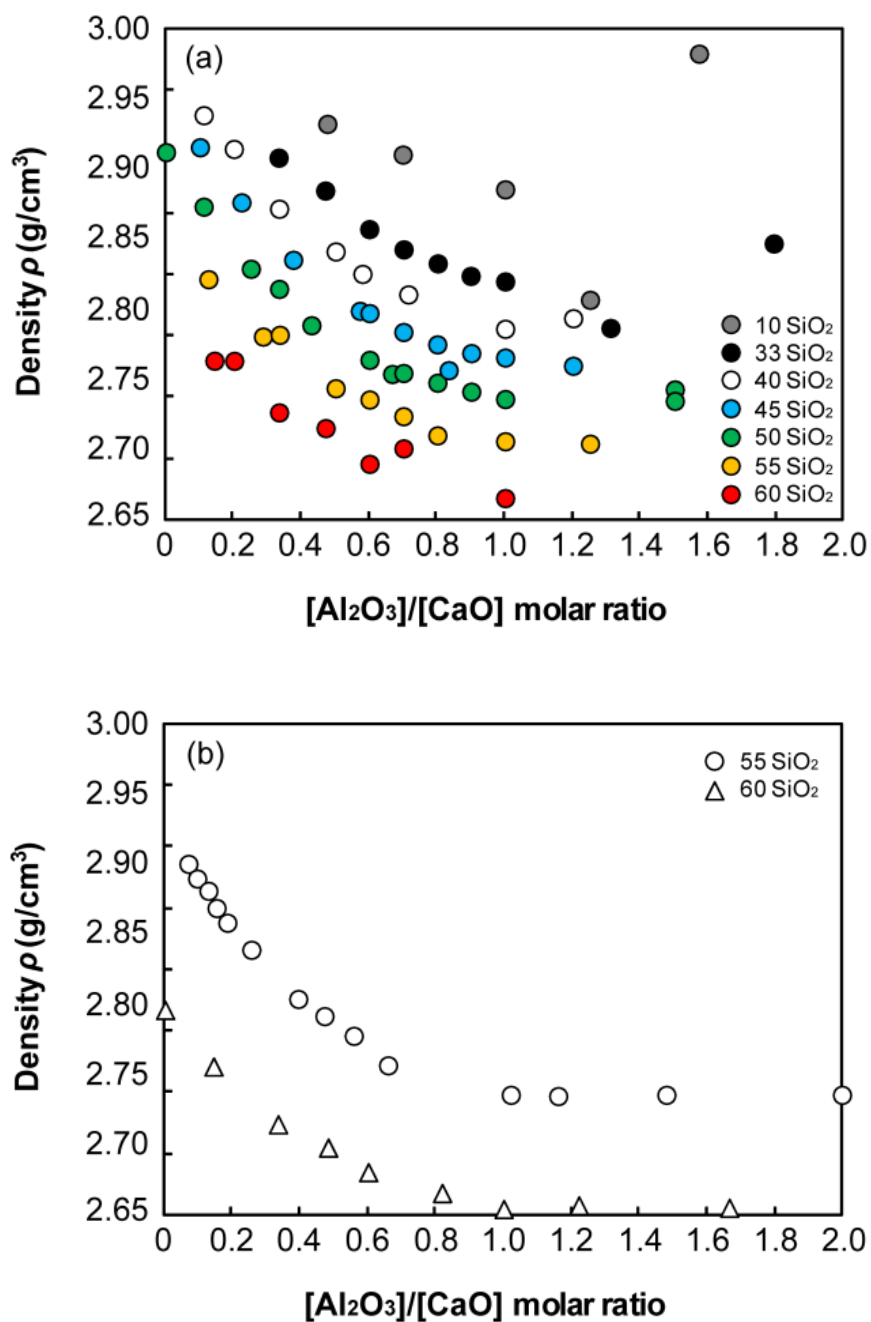


Fig.4.2 CaO-Al₂O₃-SiO₂ ガラスについての[Al₂O₃]/[CaO]モル比に対する密度の変化。(a) 本実験で評価した密度, (b)文献値の密度 [4-3] (ELSEVIER, Journal of Non-Crystalline Solids に掲載された本著者らの図を引用[4-4]).

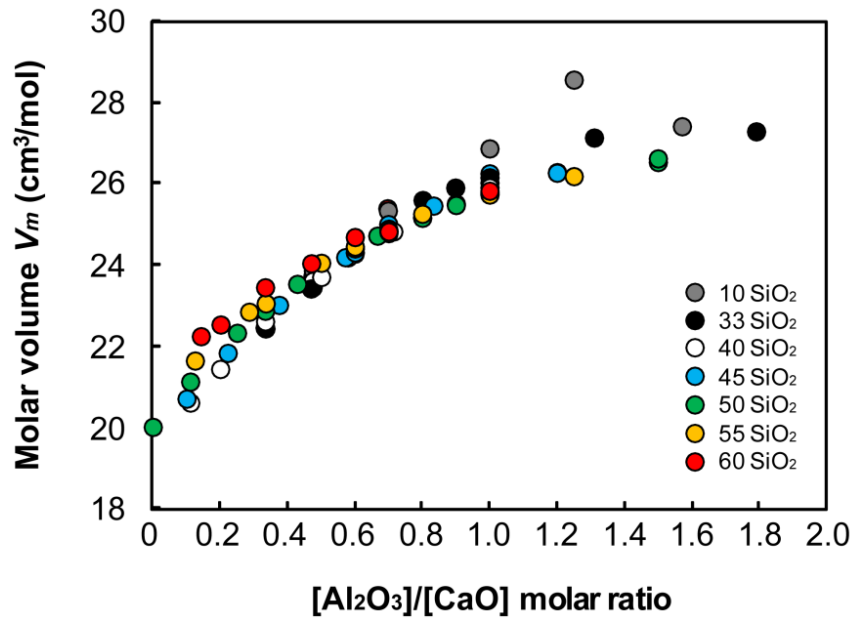


Fig.4.3 CaO–Al₂O₃–SiO₂ ガラスについての[Al₂O₃]/[CaO]モル比に対する分子容 V_m の変化.

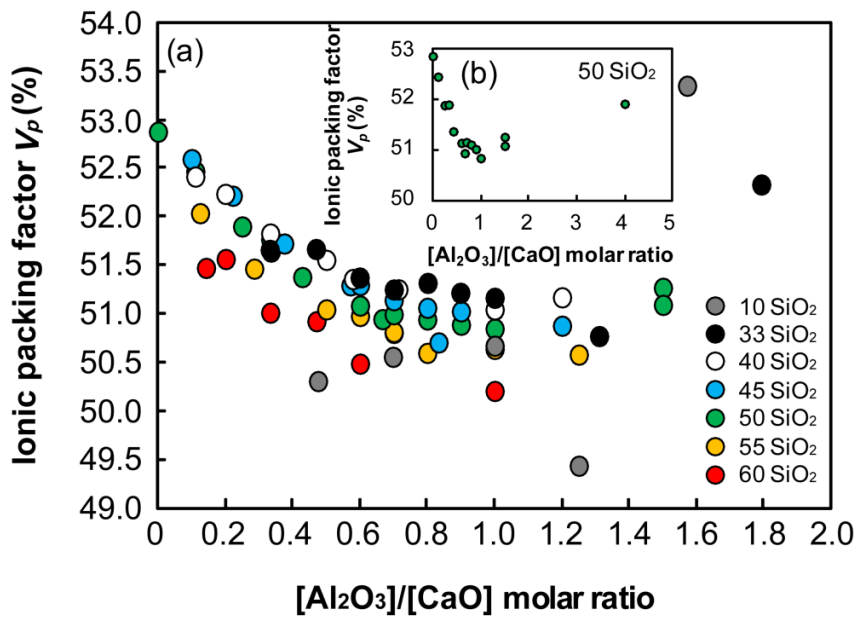


Fig.4.4 CaO–Al₂O₃–SiO₂ ガラスについての[Al₂O₃]/[CaO]モル比に対するイオン充填率 V_p の変化 (ELSEVIER, Journal of Non-Crystalline Solids に掲載された本著者らの図を引用 [4–4]).

4.3.2 IR スペクトルによる構造解析

Fig.4.5 (a)–(g) に SiO₂ を 10, 33, 40, 45, 50, 55, 60 mol% 含むガラスシリーズの赤外吸収スペクトルの結果を示し, 図中の矢印はピーク位置を示す。また Table 4.1 に CAS ガラスの IR スペクトルの帰属表を表す [4-5]–[4-14]。

Fig.4.5 (a) は 10 mol% の SiO₂ を含む CAS ガラス組成で, 赤い矢印の 1000 cm⁻¹ と黒い矢印の 800 cm⁻¹ に Si-O ν₃ 振動ピークと Al-O-Al 結合による Al-O 振動ピークがそれぞれ確認された。このガラスシリーズでは, 800 cm⁻¹ にみられる Al-O 振動ピークの強度は Si-O ν₃ 振動ピークよりも強く表れていた。また, [Al₂O₃]/[CaO] モル比の増加とともに 800 cm⁻¹ の Al-O 振動ピークは 830 cm⁻¹ まで移行していた。

Fig.4.5 (b)–(g) の 33–60 mol% の SiO₂ を含む CAS ガラスでは, 黒い矢印で示した波数 700 cm⁻¹ 付近に独立した AlO₄ 四面体による Al-O 振動ピークが認められている。

Fig.4.5 (d)–(g) の 40–60 mol% SiO₂ を含む CAS ガラスでは, [Al₂O₃]/[CaO] ≤ 0.6 の組成域で赤い矢印で示す様に 1020 と 920 cm⁻¹ 付近にそれぞれピークが確認された。これらのピークは (Si_{2n}O_{5n})²ⁿ⁻ と (Si₂O₇)²⁻ のケイ酸塩陰イオンに帰属される (n は整数倍)。[Al₂O₃]/[CaO] > 0.6 の組成域では, 1020 と 920 cm⁻¹ の振動ピークは青い矢印の 970 cm⁻¹ に収束し, このピークは ((Si, Al)_nO_{3n})²ⁿ⁻ の環状構造に帰属される。さらに, 45–60 mol% の SiO₂ を含む CAS ガラスは, [Al₂O₃]/[CaO] ≥ 0.6 の組成域において黄色の矢印で示す 1150 cm⁻¹ 付近にショルダーが出現していた。1150 cm⁻¹ の振動ピークはシリカガラスの三次元網目構造を有する Si-O ν₃ 振動によるものと考えられる。

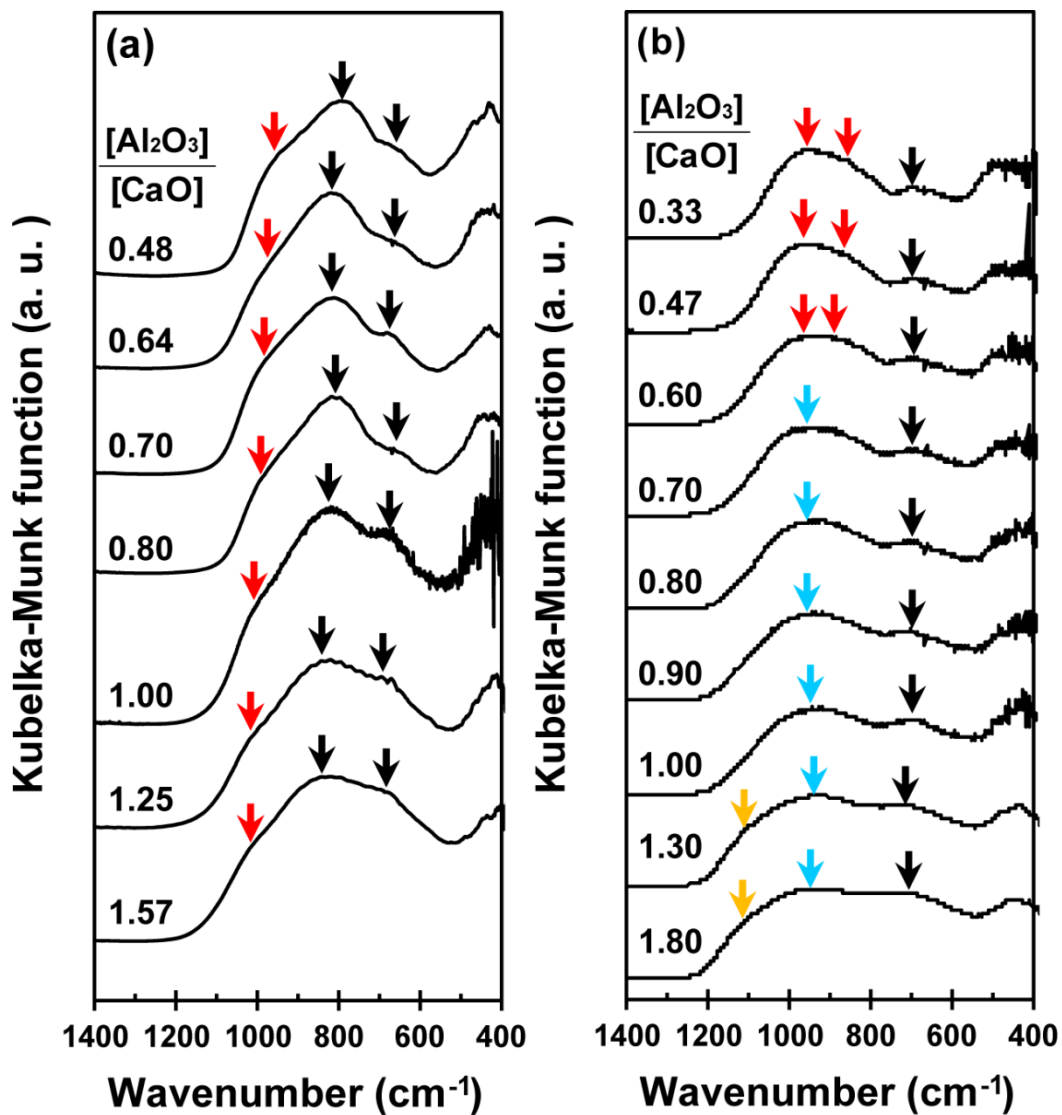


Fig.4.5 IR スペクトルの結果.(a) $(90-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{SiO}_2$, (b) $(67-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-33\text{SiO}_2$, 黄の矢印は 1150 cm^{-1} 付近のショルダーを, 赤の矢印は $1020, 920\text{ cm}^{-1}$ 付近の $\text{Si-O } \nu_3$ 振動ピークを, 青の矢印は $970-950\text{ cm}^{-1}$ の $\text{Si-O } \nu_3$ 振動ピークを, 黒の矢印は AlO_4 による Al-O 振動ピークを示す (ELSEVIER, Journal of Non-Crystalline Solids に掲載された本著者らの図を引用[4-4]).

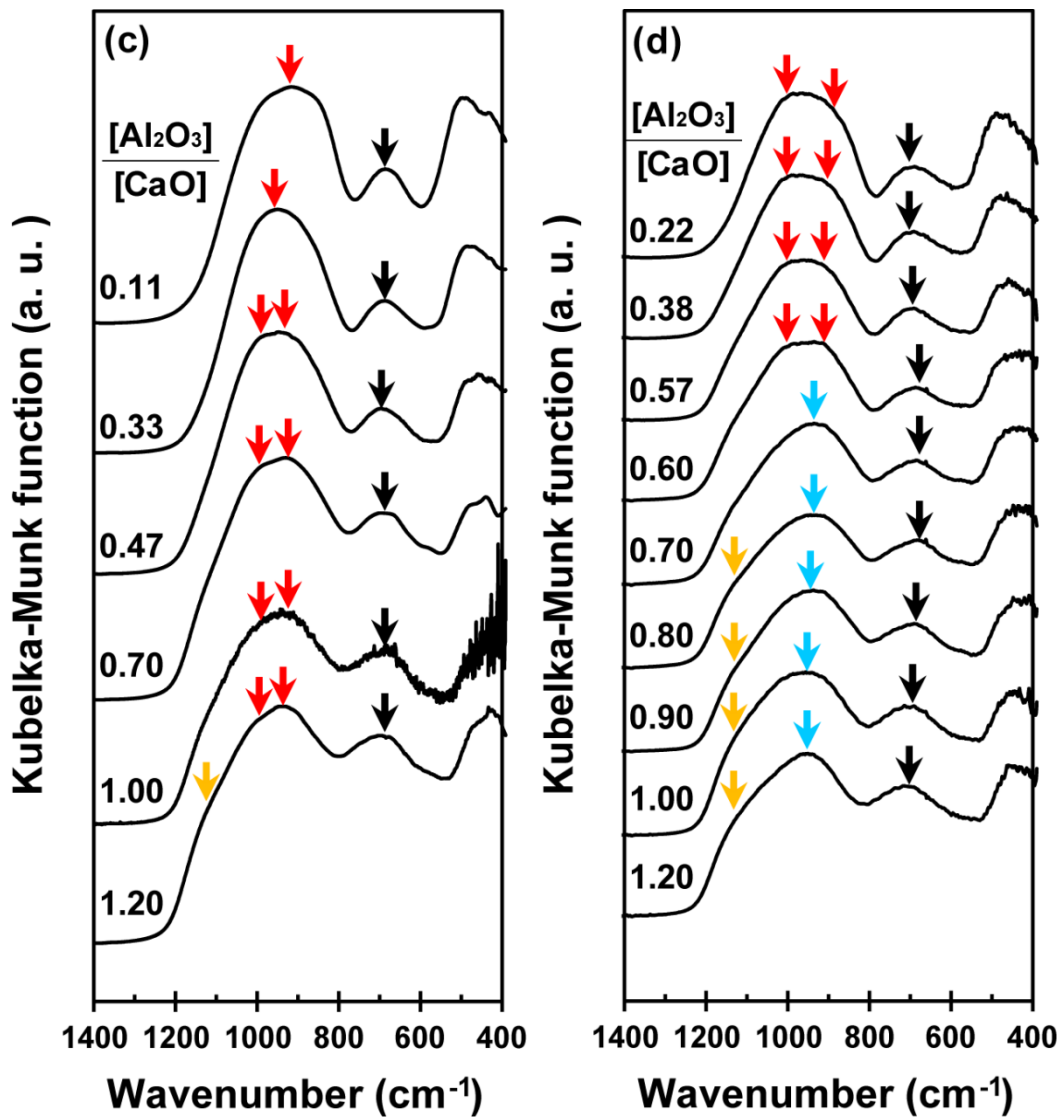


Fig.4.5 IR スペクトルの結果.(c) $(60-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-40\text{SiO}_2$, (d) $(55-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-45\text{SiO}_2$, 黄の矢印は 1150 cm^{-1} 付近のショルダーを, 赤の矢印は $1020, 920\text{ cm}^{-1}$ 付近の $\text{Si-O } \nu_3$ 振動ピークを, 青の矢印は $970-950\text{ cm}^{-1}$ の $\text{Si-O } \nu_3$ 振動ピークを, 黒の矢印は AlO_4 による Al-O 振動ピークを示す (ELSEVIER, Journal of Non-Crystalline Solids に掲載された本著者らの図を引用[4-4]).

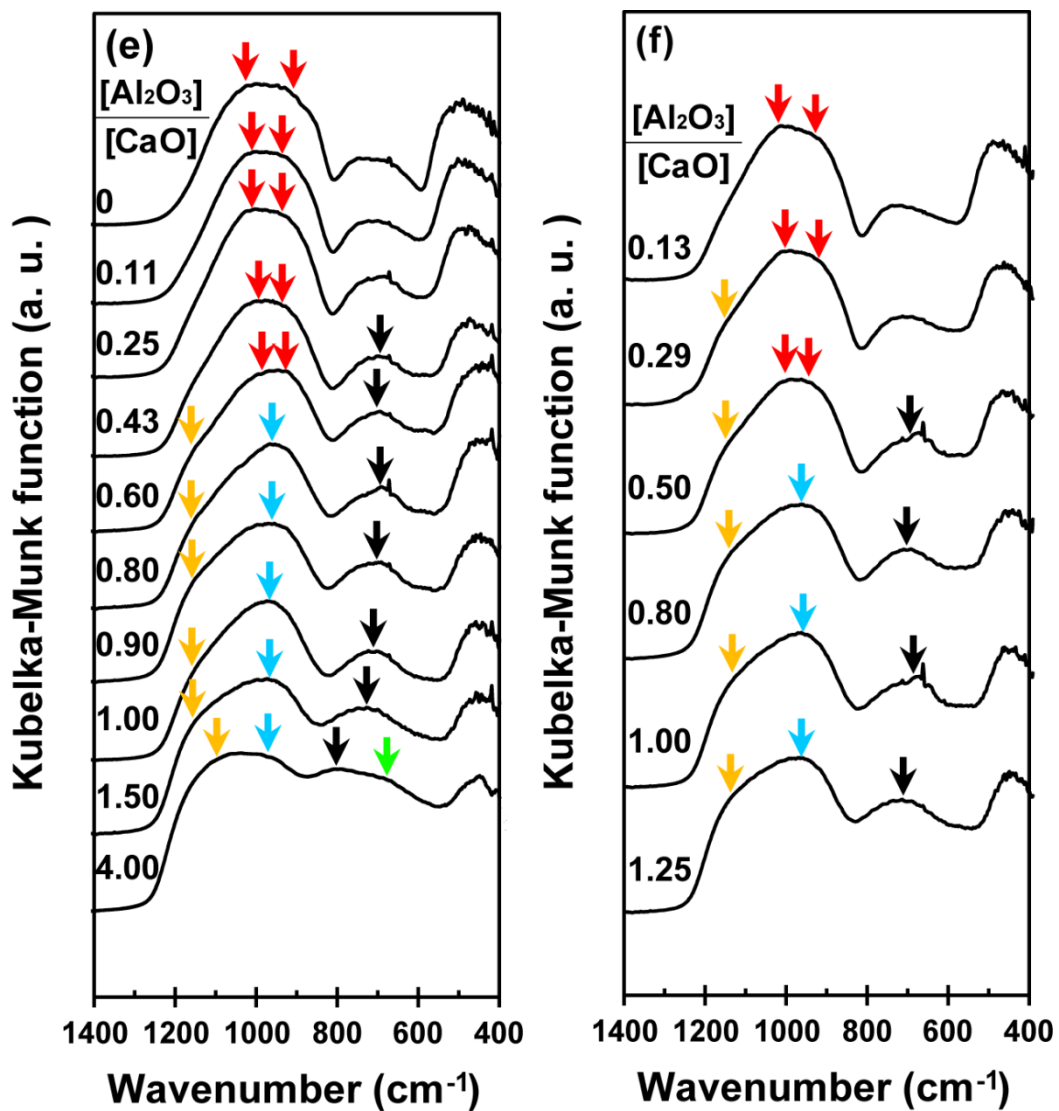


Fig.4.5 IR スペクトルの結果.(e) $(50-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$, (h) $(45-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-55\text{SiO}_2$, 黄の矢印は 1150 cm^{-1} 付近のショルダーを, 赤の矢印は $1020, 920\text{ cm}^{-1}$ 付近の $\text{Si-O } \nu_3$ 振動によるピークを, 青の矢印は $970-950\text{ cm}^{-1}$ の $\text{Si-O } \nu_3$ 振動ピークを, 黒の矢印は AlO_4 による Al-O 振動によるピークを, 緑の矢印は AlO_5 による Al-O 振動ピークを示す (ELSEVIER, Journal of Non-Crystalline Solids に掲載された本著者らの図を引用[4-4]).

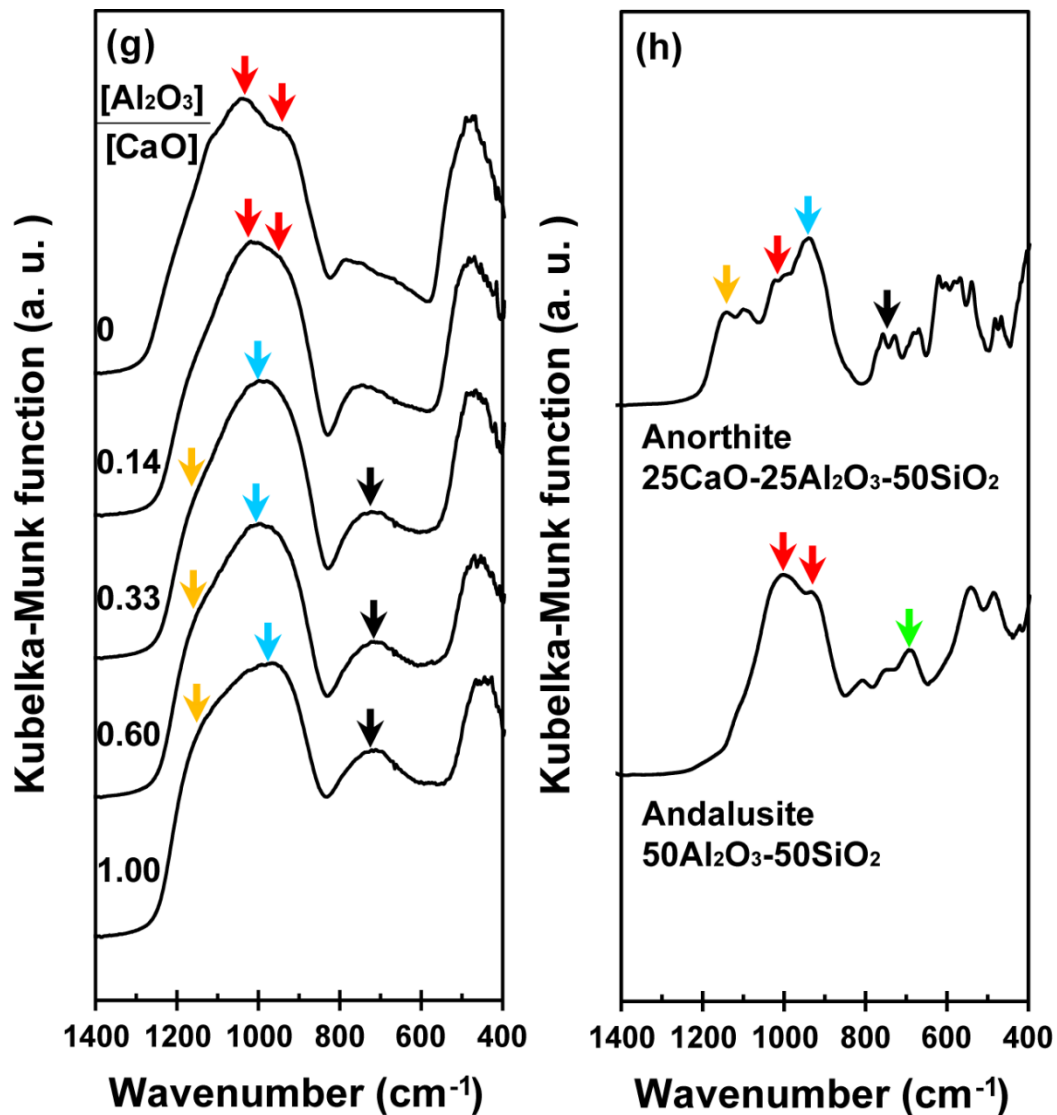


Fig.4.5 IR スペクトルの結果. (g) $(40-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$, (h) Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)及び Andalusite (Al_2SiO_5), 黄の矢印は 1150 cm^{-1} 付近のショルダーを, 赤の矢印は 1020 , 920 cm^{-1} 付近の $\text{Si-O } \nu_3$ 振動によるピークを, 青の矢印は $970-950\text{ cm}^{-1}$ の $\text{Si-O } \nu_3$ 振動ピークを, 黒の矢印は AlO_4 による Al-O 振動によるピークを, 緑の矢印は AlO_5 による Al-O 振動ピークを示す (ELSEVIER, Journal of Non-Crystalline Solids に掲載された本著者らの図を引用[4-4]).

Table 4.1 CAS ガラスに対する IR スペクトルの帰属

Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
1150	Si-O v ₃ vibration with three dimensional network [4-5, 4-6]
1020	Si-O v ₃ vibration (Si _{2n} O _{5n}) ²ⁿ⁻ [4-7]
970-950	Si-O v ₃ vibration ((Si, Al) _n O _{3n}) ²ⁿ⁻ or random network [4-8, 4-9]
920	Si-O v ₃ vibration (Si ₂ O ₇) ⁶⁻ [4-7]
840-800	Al-O-Al vibration (linkage of AlO ₄ tetrahedra) [4-7, 4-10, 4-11]
700	Al-O stretching vibration of isolated AlO ₄ [4-12, 4-13]
700-600	Al-O stretching vibration of AlO ₅ [4-14]

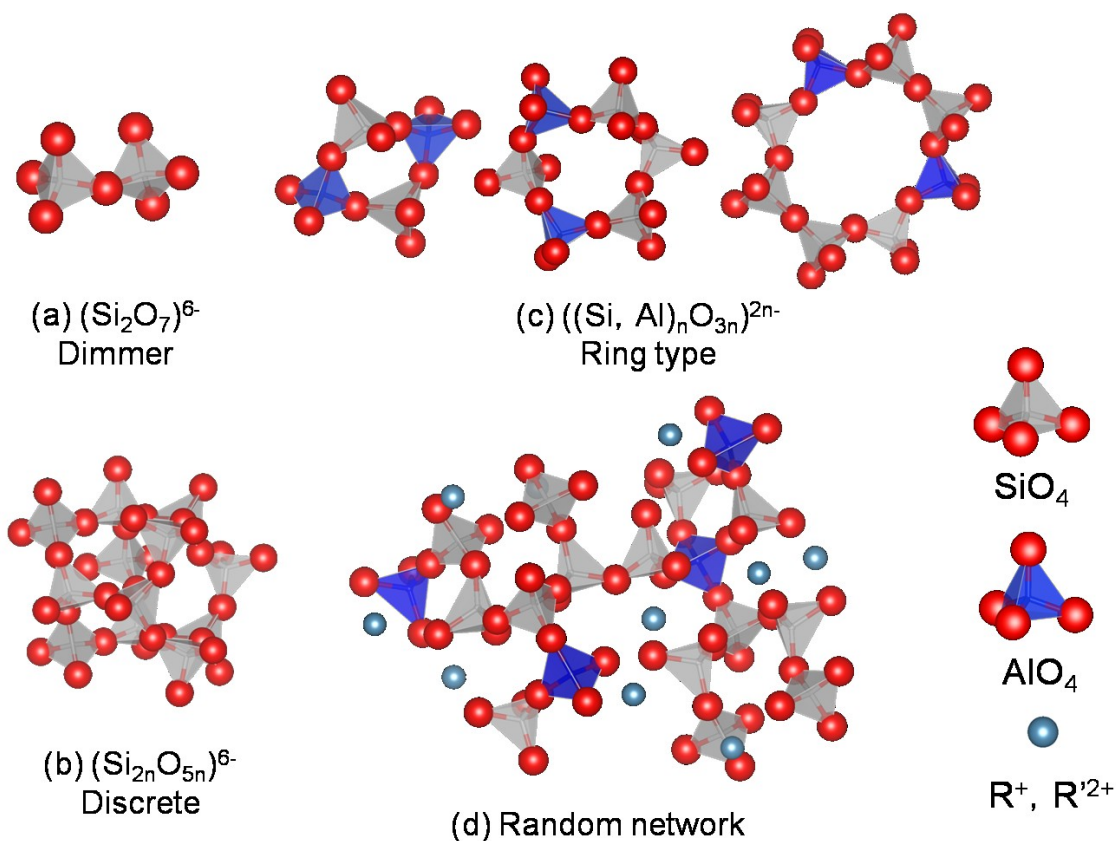


Fig.4.6 ケイ酸塩陰イオンの形態 (a) (Si₂O₇)⁶⁻, (b) (Si_{2n}O_{5n})⁶⁻, (c) ((Si, Al)_nO_{3n})²ⁿ⁻, (d) Random network .

4.4 考察

4.4.1 IR スペクトルによるガラス構造の評価

CAS ガラスに対する IR スペクトルを測定した結果、 SiO_2 含有量ごとに、また $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モルによってピーク位置や出現ピークに違いが確認された(Fig.4.5 (a)–(g), Fig.4.7)。CAS ガラスの構造は、本研究では IR スペクトルと ^{27}Al MQ NMR スペクトルによって評価している。Fig.4.8 は NMR の結果から 10, 33, 50 mol%の SiO_2 を含む CAS ガラスシリーズの $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の変化に対する AlO_x の割合を示している [4–15]。また、NMR による研究からは、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ガラス中で Al-O-Al 結合の存在も示されている [4–16]。IR スペクトルから帰属したピークとガラス構造との関係性について、① 10 mol% の SiO_2 を含む CAS ガラス組成、② 33 mol%の SiO_2 を含む CAS ガラス組成、③ 40–60 mol%の SiO_2 を含む CAS ガラス組成に分類して以下に考察する。

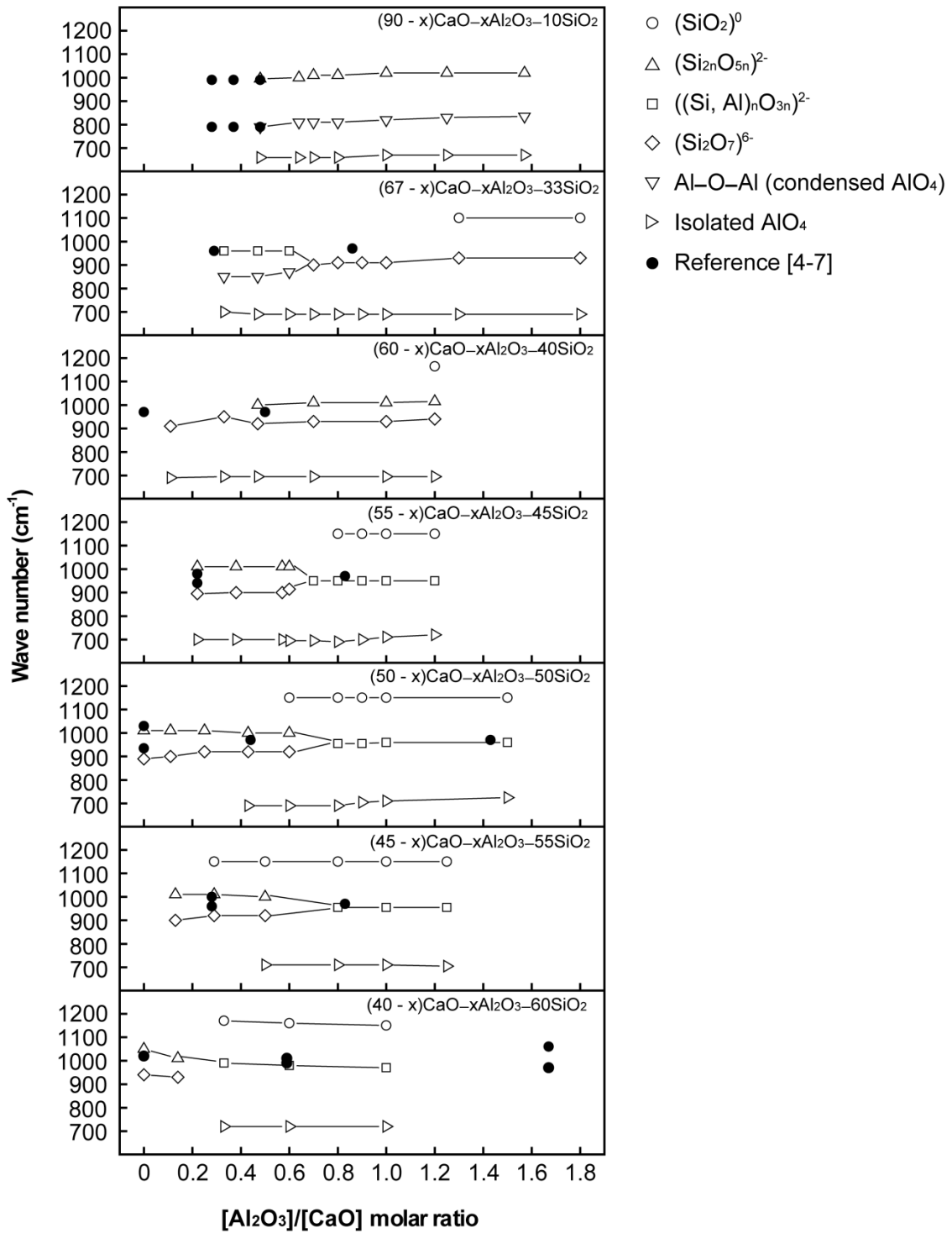


Fig.4.7 CAS ガラスの $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比に対する IR スペクトルのピーク位置変化

(ELSEVIER, Journal of Non-Crystalline Solids に掲載された本著者らの図を引用[4-4]).

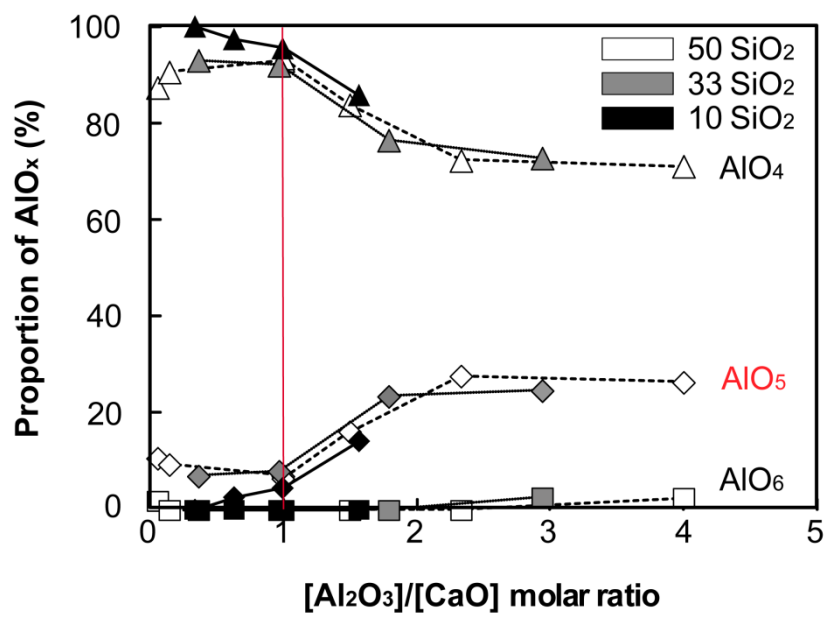


Fig.4.8 CAS ガラスの $[Al_2O_3]/[CaO]$ モル比に対する AlO_x ($x=4, 5, 6$)の割合 [4-15] 図中の赤線は $[Al_2O_3]/[CaO] = 1$ を示す (ELSEVIER, Journal of Non-Crystalline Solids に掲載された本著者らの図を引用[4-4]).

① 10 mol% SiO₂を含むCAS ガラス

最も SiO₂含有量の少ない 10 mol% の SiO₂を含むガラス組成では、AlO₄四面体による Al-O-Al 振動ピークが 800 cm⁻¹ に顕著に表れており、一方で Si-O ν₃ 振動ピークは弱く 1000 cm⁻¹ に肩として出現していた。Al₂O₃含有量が SiO₂含有量よりも多いため、ガラスネットワークは AlO₄四面体を主体としていると考えられる。また、[Al₂O₃]/[CaO]モル比の増加に伴い、800 cm⁻¹の Al-O-Al 振動ピークは 830 cm⁻¹の高波数側に移行した。この理由は、[Al₂O₃]/[CaO]モル比の増加によって AlO₄四面体ユニットで形成されるガラスネットワークの重合度が増したためと推定される。

② 33 mol% SiO₂を含むCAS ガラス

[Al₂O₃]/[CaO] ≤ 0.6 のガラス組成において、Si-O ν₃ 振動ピークと AlO₄四面体同士の Al-O-Al 振動ピークがそれぞれ 950–900 cm⁻¹ と 840 cm⁻¹ で確認された。このガラスシリーズでは SiO₂ と Al₂O₃ 含有量がほぼ同量含まれているため、SiO₄ と AlO₄四面体ユニットのそれぞれでガラスネットワークを形成していると考えられる。950–900 cm⁻¹ のピークは (Si_{2n}O_{5n})²ⁿ⁻ と (Si_nO_{3n})²ⁿ⁻ に帰属されるケイ酸塩陰イオンに AlO₄四面体が含まれていると考えられる。また、840 cm⁻¹ のピークは AlO₄四面体による Al-O-Al 振動に帰属される。[Al₂O₃]/[CaO] > 0.6 では、AlO₄による振動ピークが [Al₂O₃]/[CaO]モル比の増加により高波数側へ移行し、二つ存在したピークは 900 cm⁻¹ 付近で一つに収束している。このときの IR スペクトルの波形はブロードなピークとなっている。900 cm⁻¹ 付近のピークは、Si-O ν₃ 振動ピークによる重合度の小さいケイ酸塩陰イオン (SiO₄)⁴⁻ または (Si₂O₇)⁶⁻ に帰属される。しかし 33 mol% の SiO₂ を含むガラスシリーズでは、Al₂O₃ を添加することでガラス転移温度 T_g が上昇 (p. 35 の Fig. 3.3) することに加え、イオン充填率 V_p が減少 (p. 51 の Fig. 4.4) することからも、ガラスの重合度は増加していると予測される。そのため、Al₂O₃ を添加によって 900 cm⁻¹ にブロードなピークが確認されたのは、AlO₄四面

体におけるガラスネットワークの広がりによって重合度が増加したことで Al-O-Al 振動ピークが高波数側へ移行し、Si-O ν_3 振動ピークと重なったためと考えられる。

③ 40–60 mol% SiO₂

③の CAS ガラスでは、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 0.6$ において SiO₂ 由来の Si-O ν_3 振動ピークが 1020 cm⁻¹ と 920 cm⁻¹ 付近に強く表れていた。これらのピークは $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] > 0.6$ の組成域で 970 cm⁻¹ に収束している。また、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \geq 0.6$ では 1150 cm⁻¹ 付近にピークが出現していた。950 から 1150 cm⁻¹ での Si-O ν_3 振動ピークの変移は、SiO₄ 四面体によるガラスネットワークの重合度の増加と、SiO₄ と AlO₄ 四面体による混合ネットワークに関係している。Moesgaard [4-17] らは、²⁹Si MAS NMR によって CAS ガラスの均質性及び不均質性について評価を行っている。彼らは、CAS ガラスは重合度の低い CaO–SiO₂ 組成域と SiO₄, AlO₄ 四面体からなる重合度の高い組成域を有する不均質な中距離構造を有すると提案している。本章において評価した IR スペクトルの結果では、Al-O-Al 結合が存在せず 700 cm⁻¹ に独立した AlO₄ 四面体のピークがみられることから、SiO₄ と AlO₄ 四面体は三次元網目構造に類似した $((\text{Si}, \text{Al})_n\text{O}_{3n})^{2n-}$ の環状構造を形成していると推測される。

Fig.4.8 に示すように、Al は $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] > 1$ の組成域で AlO₄, AlO₅ 及び AlO₆ を形成していることが分かる。特に AlO₅ は 20 % 以上の割合で存在している。IR に関する過去の研究から、800, 700, 580–570 cm⁻¹ のピークは、それぞれ AlO₄ 四面体同士による Al-O-Al 結合 [4-7, 4-10, 4-11, 4-14], [4-18]–[4-20] と独立した AlO₄ 四面体による Al-O 振動 [4-7, 4-10, 4-11, 4-14], [4-18]–[4-20], そして AlO₆ 八面体による吸収ピークに帰属されている [4-10, 4-11, 4-21]。また、Al₂O₃–SiO₂ ガラスの IR スペクトルからは、700–600 cm⁻¹ に AlO₅ とみられる Al-O 振動ピークが帰属されている [4-14]。Fig.4.5 (e)の

[Al₂O₃]/[CaO] = 4.0 の CAS ガラス組成では、660 cm⁻¹ に AlO₅ の振動ピークと 800 cm⁻¹ に AlO₄ 四面体同士の Al-O-Al 結合がみられる。AlO₅ を含む結晶として、Andalusite (Al₂SiO₅) が存在し(Fig.4.8), この結晶において Al₂O₃ は AlO₅ と AlO₆ の配位形態を示す [4-22]。Fig.4.5 (h)に示す Andalusite の IR スペクトルでは、約 500 cm⁻¹ の AlO₆ の振動帯に加えて、685 cm⁻¹ に AlO₅ の存在による振動ピークが確認できる。

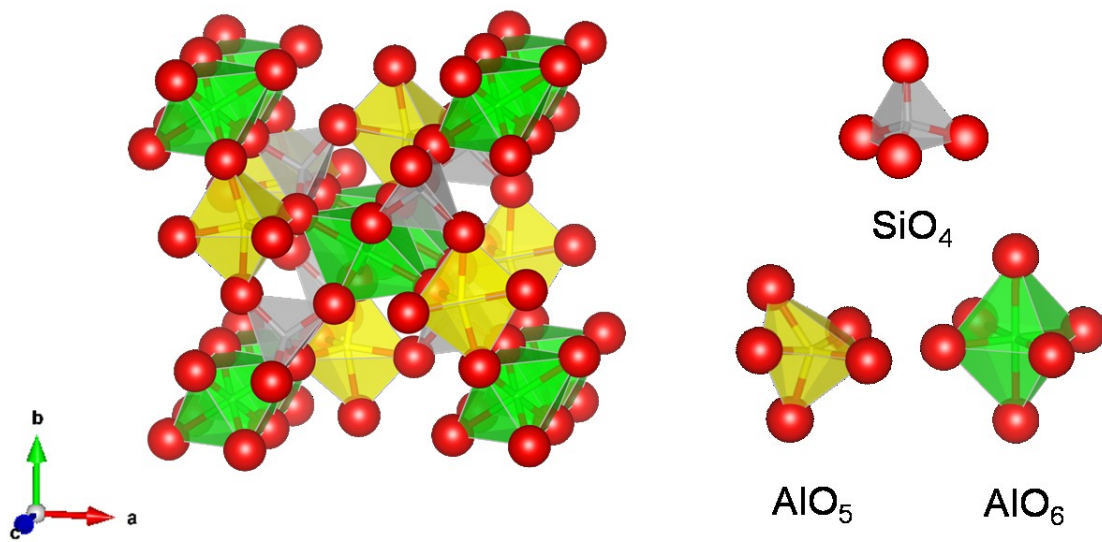


Fig.4.8 Andalusite の結晶構造 [4-22].

4.4.2 特性とガラス構造との関係

第3章で示したように、ガラス転移温度 T_g は、ガラスネットワークに対する SiO_4 , AlO_4 四面体をつなぐ架橋酸素の存在割合に関係しており、架橋酸素の増加とともにガラス転移温度は増加する [4-23]。第3章 Fig.3.3 からわかるように、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1$ の組成域ではこのモル比の増加とともにガラス転移温度は上昇し、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] > 1$ では緩やかに上昇している。それらの結果は、IR スペクトルと ^{27}Al NMR スペクトルによる解析から、添加された Al_2O_3 が AlO_4 四面体を形成して、 SiO_4 と AlO_4 四面体から形成されるネットワークの形成に寄与していることを示す。また、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] > 1$ の組成域で緩やかに T_g が上昇したのは AlO_5 の増加と対応している。これは網目形成酸化物に連結する網状酸化物(reticulator)としての AlO_5 の形成に関係している。

熱膨張率は、ある温度における原子対の平均距離に対するポテンシャルエネルギーの非調和項を考慮することで決定される [4-24]。また多成分ガラスの熱膨張率は陽イオン-酸化物イオン間の結合力によって決定され、網目形成酸化物の単結合強度が網目修飾酸化物よりも大きいことを3章で説明した。多成分ガラスにおける原子対の結合力は網目形成酸化物の増加とともに、また網目修飾酸化物の減少とともに増大する [4-25]。Fig.3.4 に示す様に、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の小さい組成域では、単結合強度の小さい CaO (32 kcal/mol [4-26]) に比べて単結合強度の大きな AlO_4 四面体を形成する Al_2O_3 (79-101 kcal/mol [4-26]) が増加するため、線膨張係数は減少している。また、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] > 1$ の組成域では線膨張係数の減少は緩やかになっており、これは AlO_4 四面体による結合力と比べて AlO_5 の弱い結合力を持った Al_2O_3 が増加したためと考えられる。

イオン充填率の値は、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] < 1$ の組成域では Al_2O_3 を添加することで減少する傾向にあった。この組成域では、 SiO_4 と AlO_4 四面体の混合によるガラスネットワークが形成されていることを IR スペクトルから示した。過去の研究より、アルカリ、アルカリ土類ケイ酸塩ガラス中の網目修飾酸化物の割合が減少し SiO_4 によるガラスネッ

トワークの重合度が高まることで、イオン充填率の減少に寄与することが示されている [4-27]。本実験結果において、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] < 1$ の組成域におけるイオン充填率の減少は、 Al_2O_3 が AlO_4 四面体を含むガラスネットワークの形成に寄与したためと考えられる。またイオン充填率の減少は、同組成域においてガラス転移温度の増加や線膨張係数の減少とも対応している。この結果とは対照的に $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] = 1$ ではイオン充填率は最小値となり、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] > 1$ では上昇している。 AlO_5 の形成がイオン充填率の増加に寄与していると考えられる。

4.5 結言

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ガラスの密度を測定し、分子容とイオン充填率を算出した。IR スペクトルを評価することで CAS ガラス中のケイ酸塩陰イオンと Al-O 振動について帰属を行い、物性と構造との関連性について考察を行った。

$[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] < 1$ の組成域では、 Al_2O_3 は AlO_4 四面体を形成するためにガラス転移温度は上昇し、線膨張係数とイオン充填率は減少する。IR の結果からは、 SiO_2 含有量の少ない 10 mol% の SiO_2 を含む CAS ガラスでは Al-O-Al 結合が確認され、 SiO_2 含有量が 33-60 mol% の SiO_2 を含む CAS ガラスでは独立した AlO_4 四面体が確認された。独立した AlO_4 四面体は SiO_4 と AlO_4 四面体を含む環状構造の形成に寄与している。さらに、 Al_2O_3 含有量の増加が、 SiO_4 四面体から構成される三次元網目構造と、 SiO_4 と AlO_4 からなる環状構造の形成に寄与することから、CAS ガラスは微視的に不均質なガラス構造を有している。 ^{27}Al NMR によって評価された AlO_x の割合からは、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] > 1$ の組成域で 20 % 以上の AlO_5 が存在することが示されている。本章と 3 章で得られた結果を組み合わせると、 AlO_5 の存在が緩やかなガラス転移温度の上昇と線膨張係数の減少に寄与し、イオン充填率を増加させたことから、 AlO_5 は網目修飾酸化物ではなく、網目形成酸化物の一種として働く網状酸化物(reticulator)であることを本研究では提案す

る。

以上の結果より、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]=4.0$ の CAS ガラス組成の構造は、Fig.4.9 に示す形態を有するものと推定される。

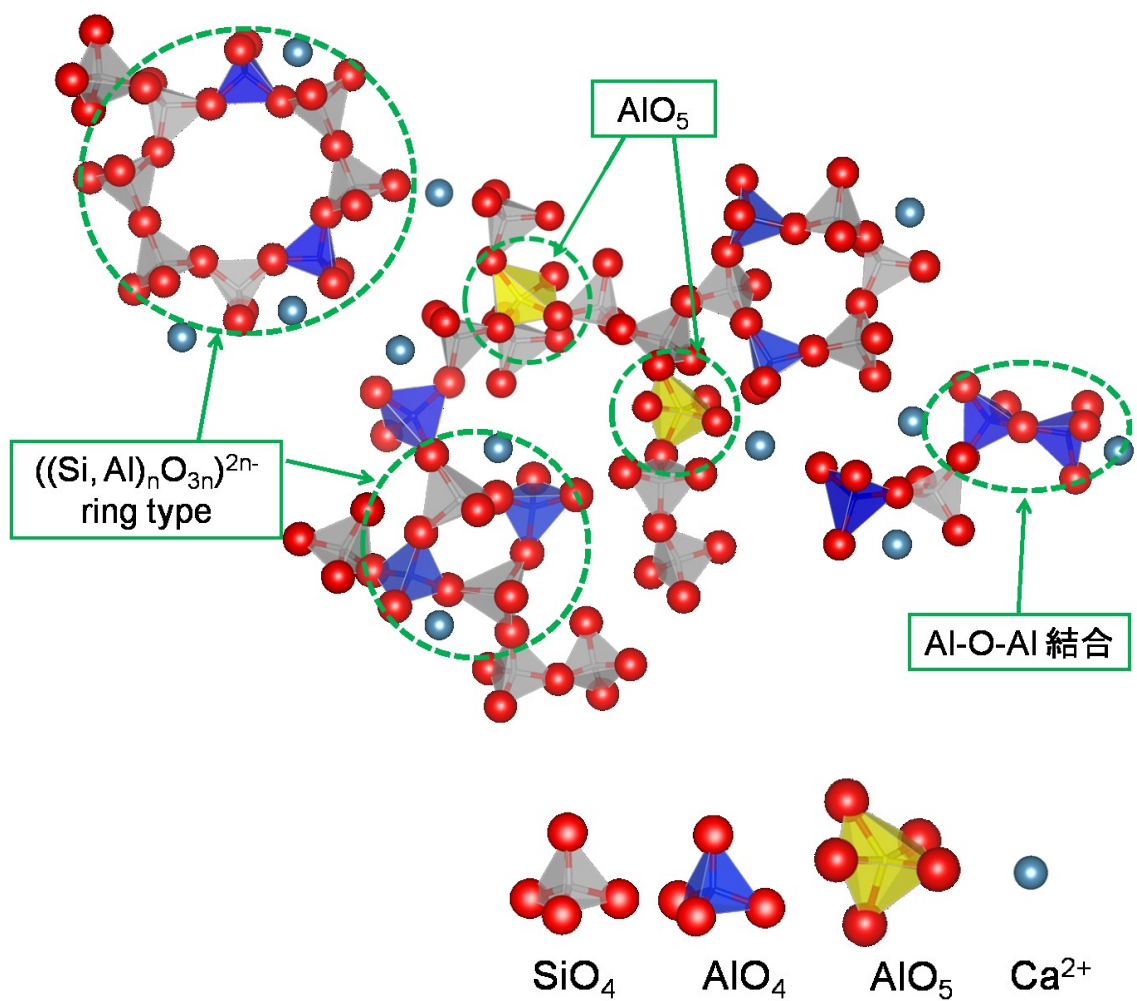


Fig.4.9 FT-IR の結果に基づく 10CaO-40Al₂O₃-50SiO₂ ガラスの構造模式図
[Al₂O₃]/[CaO]=4.0).

参考文献

- [4-1] D. R. Neuville, L. Hennet, P. Florian, D. D. Ligny: *In situ* High-temperature experiments, *Reviews in Mineralogy & Geochem.*, Vol. 78, (2014), pp. 779–800.
- [4-2] R. D. Shannon and C. T. Prewitt: Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Cryst.*, B25, (1969). pp. 925–945.
- [4-3] O. V. Mazurin, M. V. Streltsina, T. P. Shvaiko-shvaikovskaya: *Physical Sciences Data 15 Handbook of Glass Data Part C*, Elsevier, Amsterdam, (1987), pp.738–761.
- [4-4] S. Takahashi, D. R. Neuville, H. Takebe: Thermal properties, density and structure of percalcic and peraluminous CaO–Al₂O₃–SiO₂ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 411, 2015, pp. 5–12.
- [4-5] I. Simon and H. O. McMahon: Study of some binary silicate glasses by means of reflection in infrared, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 36, (1953), pp.160–164.
- [4-6] H. Toyuki: Effect of Na₂O on the nature of Si-O bonds in Na₂O–SiO₂ glasses, *Yogyo-Kyokai-Shi*, Vol. 85, (1977), pp. 554–558.
- [4-7] T. Yanagase and Y. Suginoara: On the infrared absorption spectra of glasses in the system CaO–Al₂O₃–SiO₂, *Journal of the Japan Institute of Metals*, Vol. 33, (1969), pp. 443–448.
- [4-8] Y. Suginoara and T. Yanagase: Studies on constitution of vitreous silicate by infrared absorption spectra, *Trans. Jpn. Inst. Metals*, Vol. 11 (1970), pp. 400–403.
- [4-9] S. Takahashi, K. Ueda, A. Saitoh, H. Takebe: Compositional dependence of the thermal properties and structure of CaO–Al₂O₃–SiO₂ glasses with a molar ratio of CaO/Al₂O₃>1, *Journal of MMIJ*, Vol. 128, (2012), pp. 150–154.
- [4-10] P. Tarte: The determination of cation co-ordination in glasses by infrared spectroscopy, *Physics of Non-Crystalline Solids, Proceedings of the International Conference*, (1965),

pp. 549–564.

- [4–11] A. D. Sontakke and K. Annapurna: Study on Tb^{3+} containing high silica and low silica calcium aluminosilicate glasses: Impact of optical basicity, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Vol. 94, (2012), pp. 180–185.
- [4–12] E. Ohtani, F. Taulelle, C. A. Angell: Al^{3+} coordination changes in liquid aluminosilicates under pressure, *Nature*, Vol. 314, (1985) pp. 78–81.
- [4–13] J. R. Allwardt, J. F. Stebbins, B. C. Schmidt, D. J. Frost, A. C. Withers, M. C. Hirschmann: Aluminum coordination and the densification of high-pressure aluminosilicate glasses, *American Mineralogist*, Vol. 90, (2005), pp. 1218–1222.
- [4–14] M. Okuno, N. Zotov, M. Schmucker, H. Schneider: Structure of $SiO_2-Al_2O_3$ glasses: Combined X-ray diffraction, IR and Raman studies, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 351, (2005), pp. 1032–1038.
- [4–15] D. R. Neuville, L. Cormier, D. Massiot: Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effect of composition determined by ^{27}Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy, *Chemical Geology*, Vol. 229, (2006), pp. 173–185.
- [4–16] S. K. Lee and J. F. Stebbins: Disorder and the extent of polymerization in calcium silicate and aluminosilicate glasses: O-17 NMR results and quantum chemical molecular orbital calculations, *Geochem. Cosmochim. Acta.*, Vol. 70, (2006), pp. 4275–4286.
- [4–17] M. Moesgaard: Evidence of intermediate-range order heterogeneity in calcium aluminosilicate glasses, *Chemistry of Materials*, Vol. 22, (2010), pp. 4471–4483.
- [4–18] B. O. Mysen, D. Virgo, F. A. Seifert: Relationships between properties and structure of aluminosilicate melts, *American Mineralogist*, Vol. 70, (1985), pp. 88–105.
- [4–19] S.-L. Lin and C.-S. Hwang: Structures of $CeO_2-Al_2O_3-SiO_2$ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 202, (1996), pp. 61–67.

- [4–20] N. J. Clayden, S. Esposito, A. Aronne, P. Pernice: Solid state ^{11}B NMR study of glasses near the barium metaborate stoichiometry, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 258, (1999), pp. 11–19.
- [4–21] J. H. Park, D. J. Min, H. S. Song: Amphoteric behavior of alumina in viscous flow and structure of CaO-SiO_2 ($-\text{MgO}$) $-\text{Al}_2\text{O}_3$ slags, *Metal. Mater. Trans.. B*, 35B, (2004), pp. 269–275.
- [4–22] J. K. Winter and S. Ghose: Thermal expansion and high-temperature crystal chemistry of the Al_2SiO_5 polymorphs, *American Mineralogist*, Vol. 64, (1979), pp. 573-586.
- [4–23] J. E. Shelby: Thermal expansion of alkali borate glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 66, No. 3, (1983). pp. 225–227.
- [4–24] J. Hormadaly: Empirical methods for estimating the linear coefficient of expansion of glasses from their composition, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 79, (1986), pp. 311–324.
- [4–25] J. E. Stanworth: *Physical Properties of Glass*, (1950), pp. 9–16.
- [4–26] A. K. Varshneya: *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press, (1994).
- [4–27] Y. Nageno, H. Takebe, K. Morinaga: Correlation between radiative transition probabilities of Nd^{3+} and composition in silicate, borate, and phosphate glasses, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 76, (1993), pp. 3081–3086.

第5章 CaO–Al₂O₃–SiO₂ (CAS)ガラスの耐アルカリ性

5.1 緒言

アルミノケイ酸塩ガラス(以下 AS ガラスと略記)は熱的特性, 機械的特性に優れることから, 化学工場のプラント施設やセメントなどの補強材への利用が考えられている。これらの用途には, 熱的安定性や強度だけでなく化学的耐久性も必要とされる。

第3, 4章までに, CAS ガラスの構造は[Al₂O₃]/[CaO]モル比に伴い変化し, 熱的特性や密度に影響を与えることを示してきた。Al₂O₃ 添加による構造の変化は, 熱的特性や密度だけでなく, ガラスの化学的耐久性や強度などの他の特性に対しても影響を与えることが予想される。特に化学的耐久性の一つである耐アルカリ性に関しては, Al₂O₃ がガラスの耐アルカリ性を著しく低下させることが知られている [5-1, 5-2]。しかし Al₂O₃ 添加に伴うガラス構造の変化から, アルミノケイ酸塩ガラスの耐アルカリ性に対して考察された研究報告は少ない。そこで本研究では, CaO–Al₂O₃–SiO₂ ガラスに対して [Al₂O₃]/[CaO]モル比を変化させ耐アルカリ性を評価するとともに, 耐アルカリ性に及ぼす Al₂O₃ の影響をガラス構造の変化から考察した。

5.2 実験方法

5.2.1 試料調製

耐アルカリ性を評価した CAS ガラス組成は(50-x)CaO–xAl₂O₃–50SiO₂ で, 作製方法は第3章で記述した方法と同様である。

5.2.2 MCC-2 高温浸出試験法

MCC-2 試験法 (高温浸出試験法 [5-3])は, 浸出温度が 100 °C 以上の試験で利用される。Fig.5.1 に示す耐圧容器内にテフロン内筒容器を入れ, その中に浸出液を満たし, ガ

ラス試料をテフロン糸で吊るして浸出試験を行った。

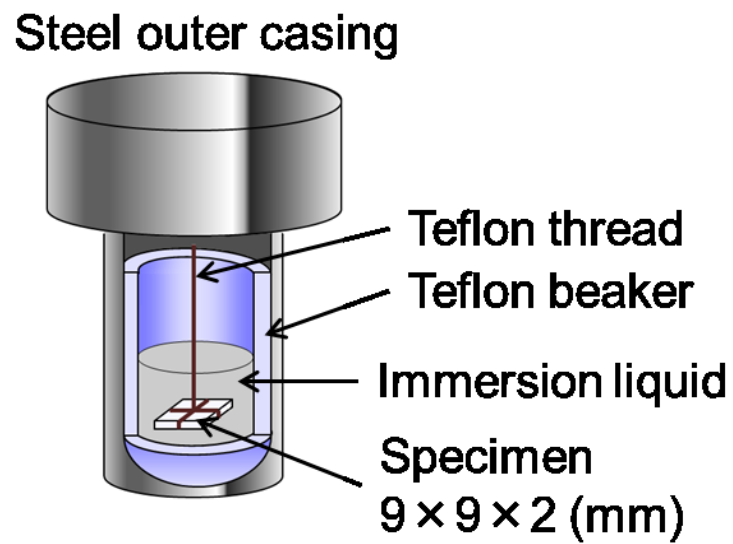


Fig.5.1 MCC-2 高温浸出試験法 [5-3].

5.2.3 耐アルカリ性試験の条件

耐アルカリ性の評価は、MCC-2 試験法にて行った。Fig.5.1 に示すように 9×9×2 mm の CAS ガラス試料をテフロン糸に吊るし、1.3 mol/L NaOH 水溶液中に浸した (耐アルカリ性試験前の浸液の pH は 13.2 である)。その後、耐圧容器を恒温槽に入れ、180 °C で、72 時間浸漬させることで耐アルカリ性試験を行った。

耐アルカリ性の試験後、試料外観の変化と重量減少量を調べた。重量減少量は式(5-1)より算出した。

$$\text{Weight loss (\%)} = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad (5-1)$$

ここで W_0 は耐アルカリ性試験前のガラス試料の重量(g)で、 W は耐アルカリ性試験後のガラス試料の重量(g)を表す。

また、結果にて後述するが、耐アルカリ性試験後のガラス試料表面には白色の変質層が形成されている。SEM-EDX (JSM-6510LA, JEOL 製)を用いて試料断面を観察し、元素マッピングを行った。その後、変質層について XRD (X'Pert Powder, PANalytical 製)による表面の解析を行い、FT-IR (IR Prestige-21, 島津製作所製)を用いて KBr 拡散反射法により構造解析を行った。

5.3 結果

5.3.1 試料外観

Fig.5.2 に耐アルカリ性試験前後の試料外観を示す。試験前のガラス試料は Fig.5.2 (a) に示すように無色透明であるのに対して、試験後のガラス試料は白色の変質層に覆われていた。この巨視的な外観の変化は、すべての CAS ガラスで観察された。

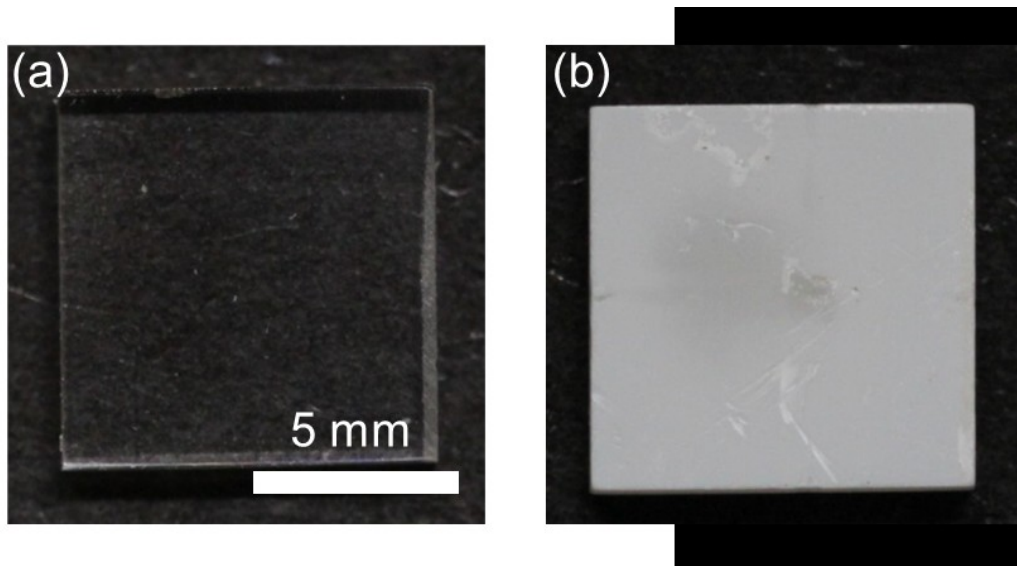


Fig.5.2 CAS ガラスの試料外観:(a) 耐アルカリ性試験前のガラス試料 (b) 耐アルカリ性試験後のガラス試料.

5.3.2 重量減少量

Fig.5.3 (a), (b)は、耐アルカリ試験後のガラス試料について重量減少量(%)と単位表面積当たりの重量変化量(kg/mm²)の[Al₂O₃]/[CaO]モル比に対する変化を示している。定性的には、[Al₂O₃]/[CaO]モル比が増加することで重量減少量は増加している。[Al₂O₃]/[CaO] ≥ 1 では重量減少量が大きいことがわかる。

5.3.3 変質層に対する断面観察

耐アルカリ試験後のガラス試料は白色の変質層に覆われていた。この変質層とガラス部分との断面を SEM によって観察した結果を Fig.5.4 に示す。この図は代表組成として 25CaO–25Al₂O₃–50SiO₂ ガラスの SEM 像と元素マッピングの結果を表している。Fig.5.4 (a)をみれば、耐アルカリ試験後のガラス試料は変質層とガラス部分に分かれていることがわかる。また、EDX による元素マッピングの結果から変質層は、Na 含有量の多い表面層(Surface layer)とガラス部分に比べて Al₂O₃ 含有量が少なく CaO と SiO₂ の含有量が多い中間層(Intermediate layer)に分類される。

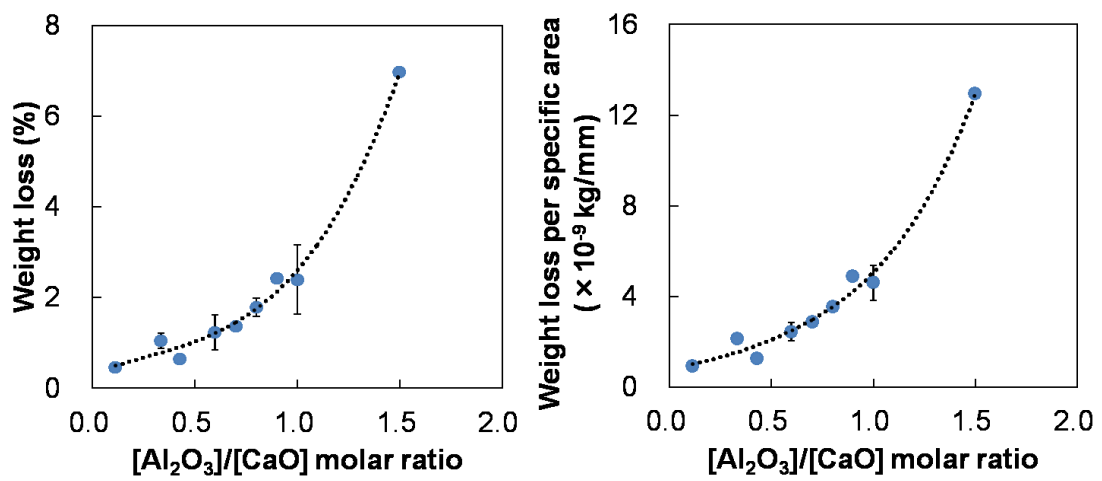


Fig.5.3 (50-x)CaO-xAl₂O₃-50SiO₂ ガラスの耐アルカリ試験後の重量減少量：(a) 重量減少量(%), (b) 単位面積当たりの重量減少量(kg/mm²).

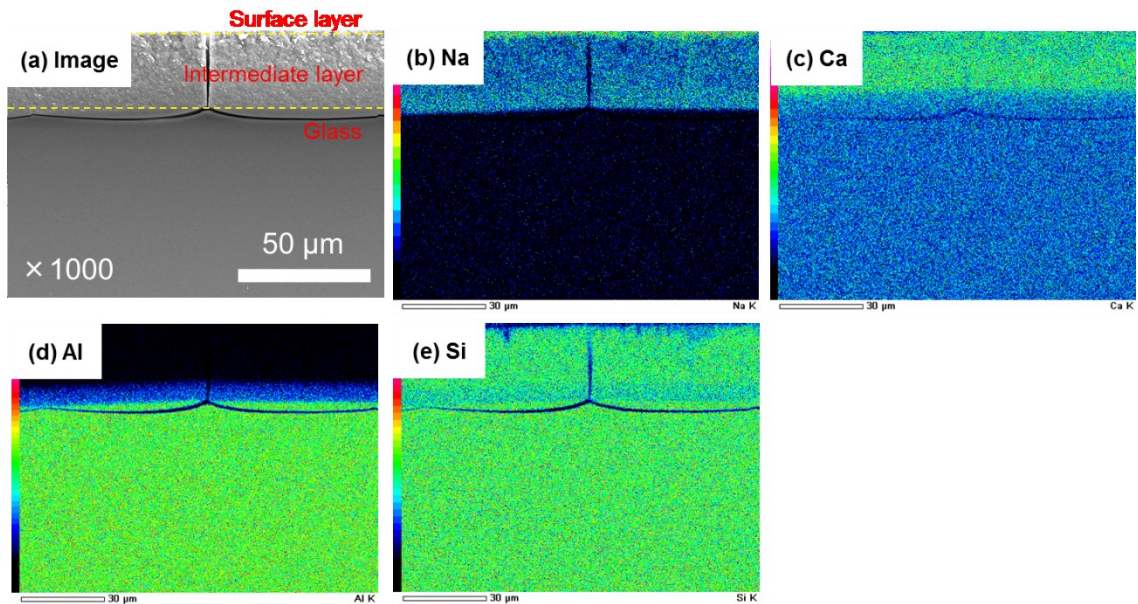


Fig.5.4 (50-x)CaO-xAl₂O₃-50SiO₂ ガラスの耐アルカリ試験後の SEM 像と元素マップ：(a) SEM 像, (b) Na, (c) Ca, (d) Al, (e) Si.

Table 5.1 に示す中間層の点分析の結果より、中間層は Al_2O_3 を 0.5–5 mol% 含有し、 CaO と SiO_2 を 42–55 mol% 含んでいる。Fig.5.4 (d) の Al 元素マッピングでは中間層とガラス部分の界面に Al 濃度に変化している層が確認できる。この層は各 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比のガラス試料においても確認でき、約 10 μm の厚みであった。中間層の厚みは、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の増加とともに増加している (Fig.5.5, Fig.5.6)。特に $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] = 0.1\text{--}0.7$ の組成域では中間層の厚みが 10 μm であるが、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \geq 0.8$ では 40 μm 以上の厚みを有している。

Table 5.1 SEM-EDX による中間層の元素分析

Glass composition (mol%)	$\frac{[\text{Al}_2\text{O}_3]}{[\text{CaO}]}$	Composition of intermediate layer (mol%)			
		Na_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2
45CaO–5Al ₂ O ₃ –50SiO ₂	0.1	1.4	55.4	0.5	42.7
37.5CaO–12.5Al ₂ O ₃ –50SiO ₂	0.3	0.0	47.1	1.0	51.9
35CaO–15Al ₂ O ₃ –50SiO ₂	0.4	1.4	51.0	1.0	46.6
29.4CaO–20.6Al ₂ O ₃ –50SiO ₂	0.7	0.7	51.3	1.8	46.3
27.8CaO–22.2Al ₂ O ₃ –50SiO ₂	0.8	6.8	47.2	2.4	43.7
26.3CaO–23.7Al ₂ O ₃ –50SiO ₂	0.9	9.4	42.8	2.5	45.3
25CaO–25Al ₂ O ₃ –50SiO ₂	1.0	1.6	48.3	2.8	47.3
20CaO–30Al ₂ O ₃ –50SiO ₂	1.5	3.6	46.9	5.0	44.6

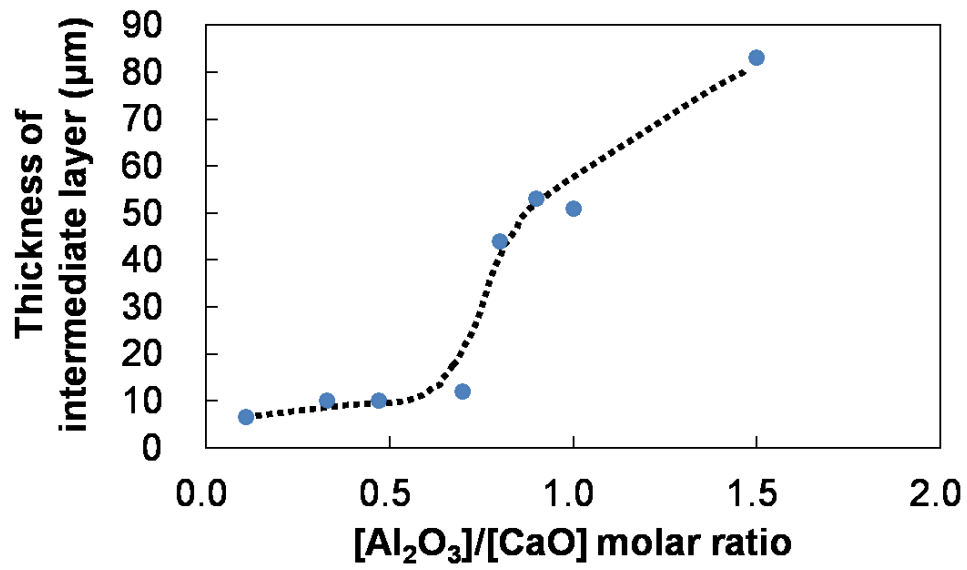


Fig.5.5 (50-x)CaO-xAl₂O₃-50SiO₂ ガラスの耐アルカリ試験後の変質層の厚み変化.

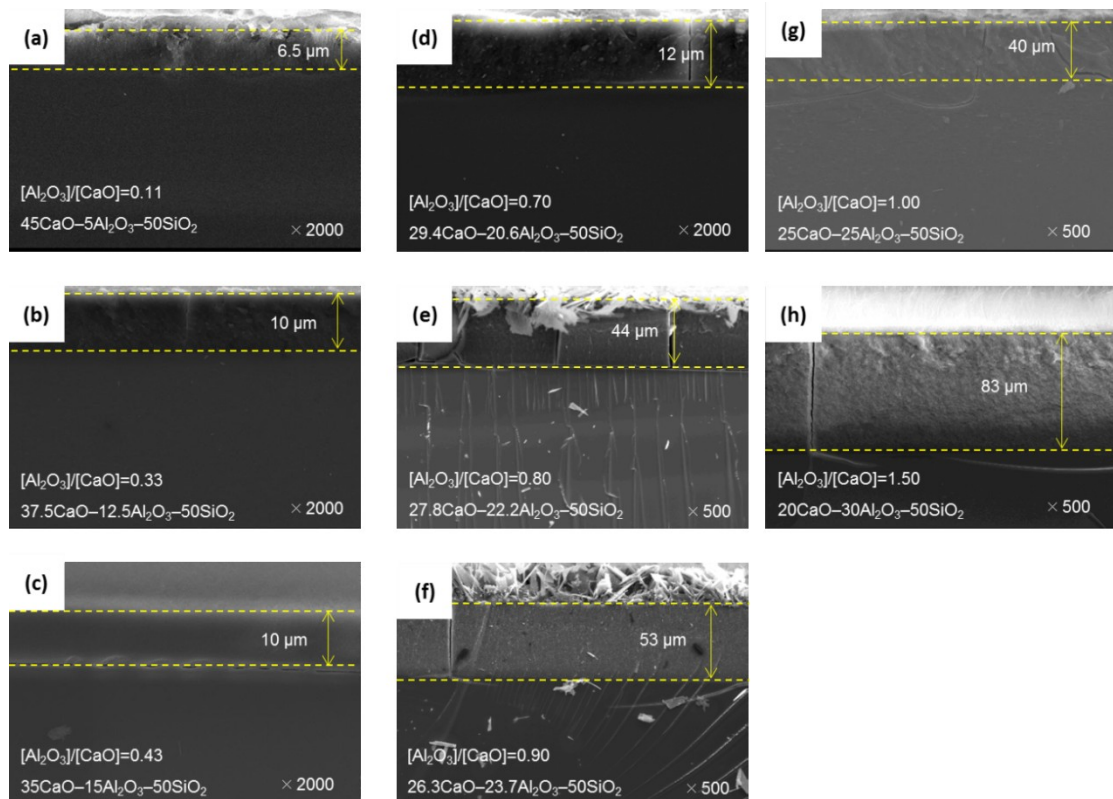


Fig. 5.6 SEM-EDX による(50-x)CaO-xAl₂O₃-50SiO₂ ガラスの耐アルカリ試験後の断面 SEM 像.

5.3.4 変質層に対する結晶相の同定

Fig.5.7 には, 変質層の XRD パターンを示す。 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] = 0.1$ の CAS ガラスでは, ヒドロキシシクロヘキサシラン, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ およびパラナトロライト ($\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2-3\text{H}_2\text{O}$) が検出された。 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] = 0.3-0.7$ では XRD ピークがブロードであり, その帰属が困難であった。 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] = 0.8$ からトバモライト ($5\text{CaO}-6\text{SiO}_2-5\text{H}_2\text{O}$) のピークが出現し始め, $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \geq 0.9$ ではトバモライトのピークが明確に認められている。

T : Tobermorite Hy : Hydroxo cyclohexasilane C : Ca(OH)₂ P : Paranatrolite

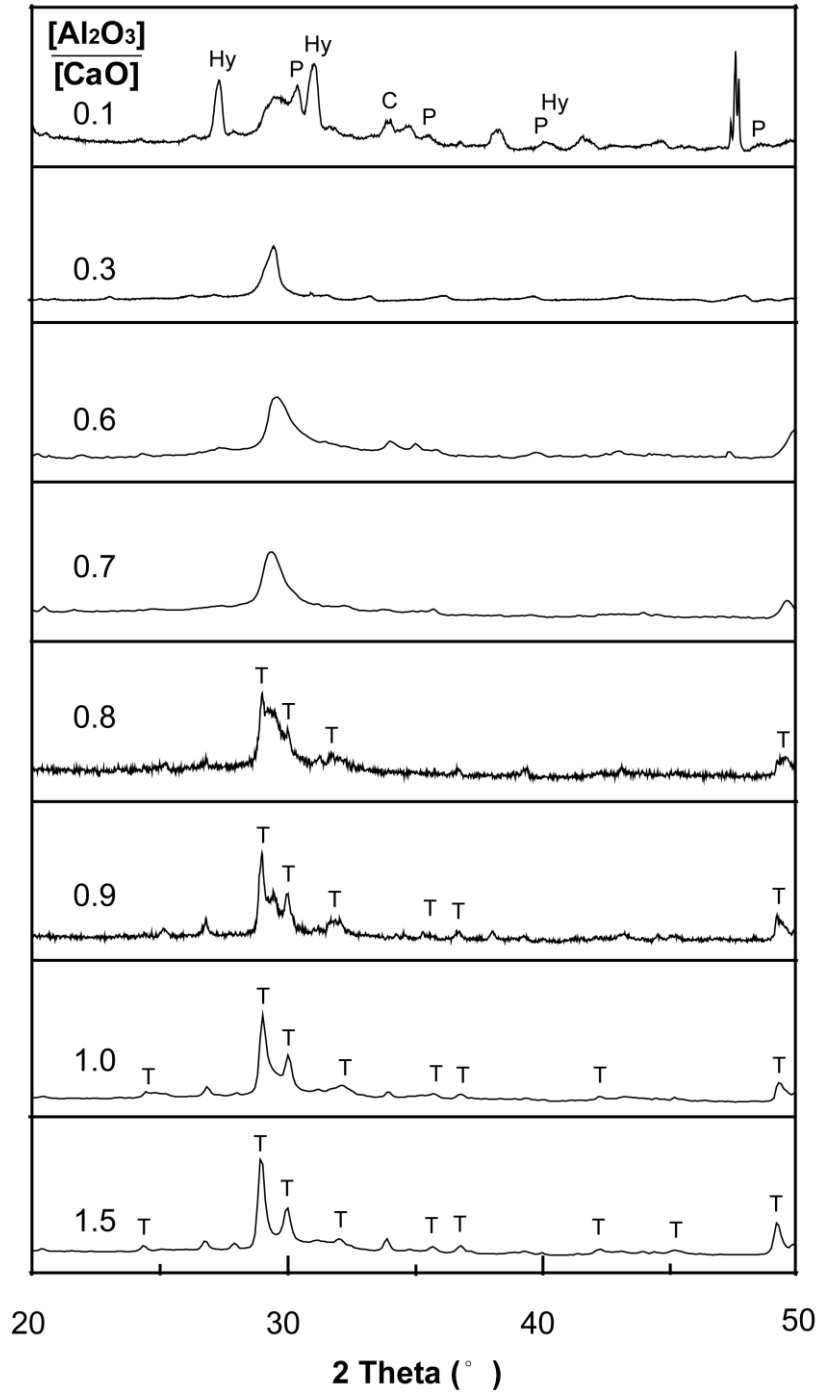


Fig.5.7 耐アルカリ性試験後の(50-x)CaO-xAl₂O₃-50SiO₂ ガラスの中間層に対する XRD パターン。

5.3.5 IR による変質層の構造解析

耐アルカリ性の試験後に形成される変質層について IR スペクトルにより構造解析を行った。IR スペクトルの評価の際に、変質層のみを選択的に取り出すことができたのは $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] = 0.3, 0.6, 0.9$ 及び 1.0 の CAS ガラスであったため、Fig.5.8 にはこれら 4 つの組成についての結果を示した。Fig.5.8 (a)と(b) はそれぞれ耐アルカリ試験前のガラスと変質層の IR スペクトルを表している。Fig.5.8 (a) では、 $960\text{--}970\text{ cm}^{-1}$ に Si-O ν_3 振動ピーク [4, 5] が出現しており、このピークは $((\text{Si}, \text{Al})_n\text{O}_{3n})^{2n-}$ (n は整数) の環状構造に帰属される [5-6]。Fig.5.8 (b) においても同様の波数領域に Si-O ν_3 振動によるピークが確認できることから、 $(\text{Si}_n\text{O}_{3n})^{2n-}$ または $((\text{Si}, \text{Al})_n\text{O}_{3n})^{2n-}$ の環状構造 [5-6] が形成されていると判断される。また、Fig.5.8 (b) の変質層には $3500\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ に -OH 基による振動の吸収帯 [5-7] と 1640 cm^{-1} の H_2O による変角振動 [5-8] 及び 1450 cm^{-1} 付近に CO_3^{2-} の振動の吸収帯 [5-7] が確認される。一方 Fig.5.8 (a) の耐アルカリ試験前のガラス試料では、これらの吸収帯は確認されないことが知られる。

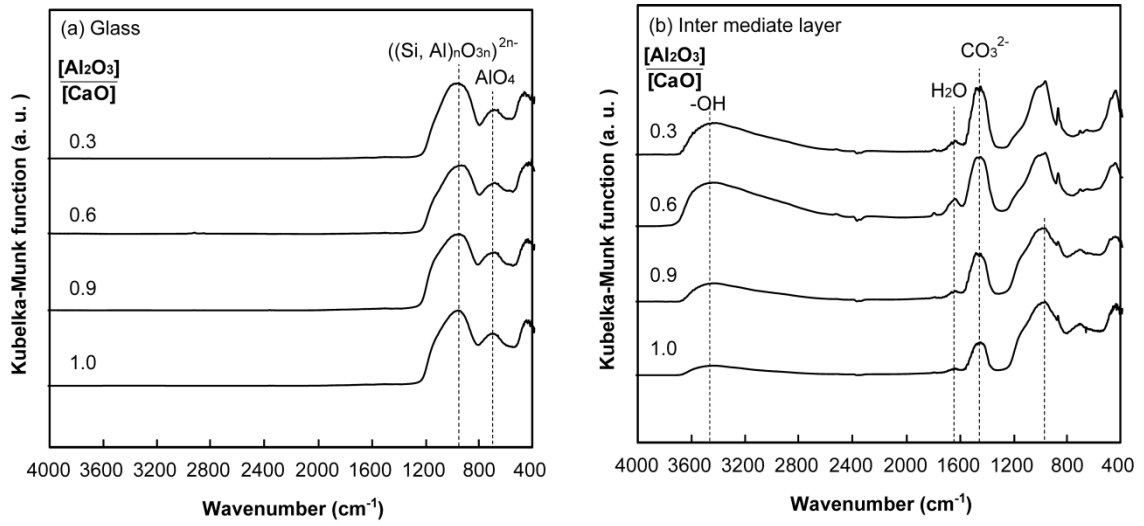


Fig.5.8 (50-x)CaO-xAl₂O₃-50SiO₂ ガラスの中間層に対する赤外吸収スペクトル：(a)ガラス部分，(b)中間層。

5.4 考察

5.4.1 重量減少及び変質層厚み変化

ケイ酸塩ガラスの耐アルカリ性については、 SiO_4 四面体によるガラスネットワークが $-\text{OH}$ によって切断されることで反応が進むこと [5-9]、 Al_2O_3 含有量が多いほど耐アルカリ性が低下することが知られている [5-1, 5-2]。また、浸液の種類や pH によってガラスからの溶出量が変化することが報告されている [5-10]。本研究での CAS ガラスの耐アルカリ試験において、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の増加 (Al_2O_3 含有量の増加) に伴い重量減少量と変質層の厚みは増加した。特に $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \geq 0.8$ で変質層の厚みが顕著に増大しており、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 1.0$ の CAS ガラスに比べて $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] > 1.0$ の CAS ガラスの重量減少量は著しく増大した。

第4章の結果より、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] > 1.0$ の CAS ガラスでは AlO_4 四面体同士の連結による Al-O-Al 結合や AlO_5 が確認された。Al-O-Al の結合 [5-11, 5-12] は、Si-O-Al 結合 [5-13] より不安定であり、 SiO_2 を多量に含む $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ガラスや $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ガラス中ではほとんど存在しない。また、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] > 1.0$ の組成域では、 Al_2O_3 が AlO_4 四面体を形成するのに必要な電荷補償陽イオンの Ca^{2+} が不足するために、 AlO_4 以外に AlO_5 が生成することが確認されている。この不安定な Al-O-Al 結合の存在とそれに伴う CAS ガラス中での Al_2O_3 の微視的なレベルでの偏在、また AlO_5 多面体の存在が耐アルカリ試験における重量減少を加速させ、それと共に Al_2O_3 成分の溶出した変質層の厚みが著しく増したものと考えられる。

5.4.2 変質層のキャラクタリゼーション

SEM-EDX による結果から、耐アルカリ試験後のガラス試料表面に形成される変質層は、表面層と中間層で構成されていた。浸液に NaOH 水溶液を用いたために、表面層では NaOH がガラス表面に付着し、Na が中間層に比べて多く検出されたものと推定され

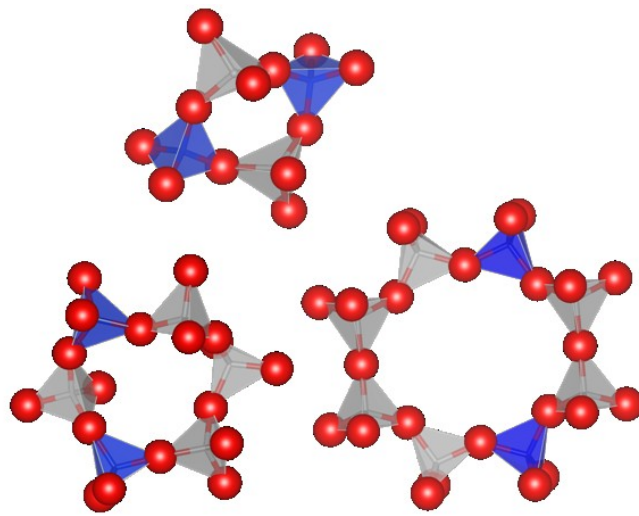
る。中間層側にも少量の Na が検出され、Al の拡散している様子がみられることから、浸液である NaOH 水溶液側に Al が溶出し、Na がガラス側に入り込んでいたものと考えられる。しかし Table 5.1 の中間層の組成によれば、 Al_2O_3 の溶出した分量 (約 4–25 mol%) のすべてが酸化物の形態を仮定した Na_2O のみで補われているのではなく、 Na_2O は数 mol%含まれているだけであった。従って、 Al_2O_3 が溶出した後に形成される中間層では、電荷補償のために Na_2O だけでなく H_2O がガラス中に入り込んでいるものと推測される。また中間層は、SEM-EDX による解析より 0.5–5 mol% の Al_2O_3 と 45–50 mol% の CaO 及び SiO_2 から構成されていることがわかった。重量減少の結果によれば、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の増加に伴い重量減少量が増加していることから、ガラス中の Al_2O_3 成分が優先的に溶出し、 Al_2O_3 含有量の少ない中間層が形成されたものと考えられる。

変質層部分に対する XRD の結果からは、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] = 0.1$ では $-\text{OH}$ 基を含むヒドロキソシクロヘキサシランと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及びパラナトロライト ($\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-3\text{SiO}_2-3\text{H}_2\text{O}$) の回折ピークが検出された。 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] = 0.3-0.7$ ではブロードな回折ピークを示し、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \geq 0.8$ からトバモライトとみられる結晶の回折ピークが確認されている。

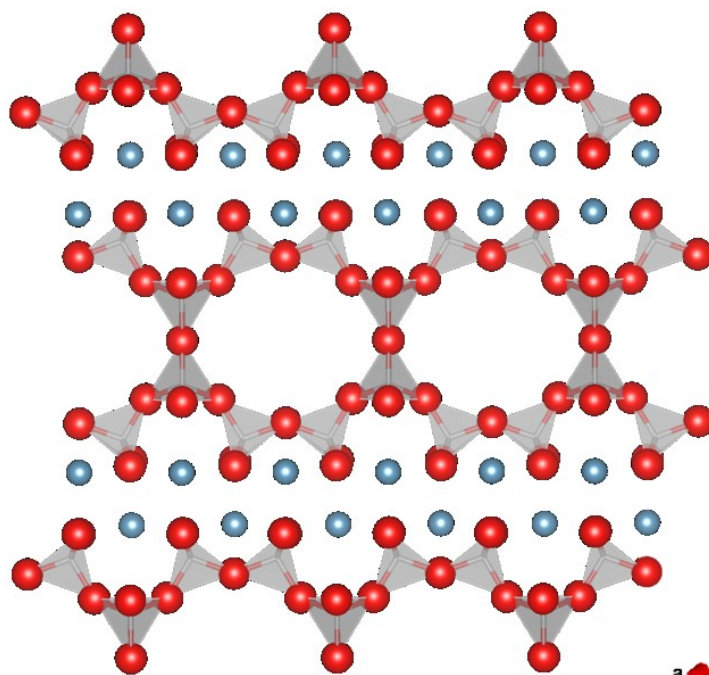
トバモライトは $5\text{CaO}-6\text{SiO}_2-5\text{H}_2\text{O}$ の化学組成で表される水和物の結晶で、 Si^{4+} の一部が Al^{3+} と置換されたアルミナトバモライト ($10\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{SiO}_2-11\text{H}_2\text{O}$) の結晶も存在し [5–14, 5–15]、いずれも XRD スペクトルはほぼ同じである。Table 5.1 に示す中間層の組成は Al_2O_3 を含んでおり、本実験で得られた中間層はアルミナトバモライトの組成に近い [5–14, 5–15]。また、中間層部分に対して IR 分光による構造解析を行った結果、波数 $3500-3400\text{ cm}^{-1}$ と 1640 cm^{-1} に $-\text{OH}$ 基と H_2O による変角振動のピークがそれぞれ出現したことから、水和物が生成されたものと判断することができる。波数 $970-960\text{ cm}^{-1}$ の IR 吸収帯は $\text{Si}-\text{O}$ ν_3 振動によるものであり、この吸収ピークは $(\text{Si}_n\text{O}_{3n})^{2n-}$ または Si の一部が Al に置換された $((\text{Si}, \text{Al})_n\text{O}_{3n})^{2n-}$ の環状構造に帰属される。Fig.5.8 (a), (b) のいずれにおいても、同波数付近にこの環状構造によるピークが出現していることは、ガ

ラスとトバモライトを主な結晶相とする中間層の陰イオン構造とが類似していることを示している。

Fig.5.9 には CAS ガラス中に含まれるケイ酸塩陰イオンの形態とトバモライトの結晶構造を示した[5-4, 5-6]。第 4 章より, 40-60 mol%の SiO_2 を含む CAS ガラスについては, $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \leq 0.6$ の組成域において Fig.5.9 (a), (b) に示す $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ と $(\text{Si}_{2n}\text{O}_{5n})^{2n-}$ のケイ酸塩陰イオンが形成され, $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] > 0.6$ では Fig.5.9 (c) に示す $(\text{Si}, \text{Al})_n\text{O}_{3n})^{2n-}$ の環状構造あるいは Fig.5.9 (d) のランダムネットワークが形成されていることを示した。Fig.5.9 (e) に示すように, トバモライトの結晶構造はカルシウムイオン層と SiO_4 四面体の八員環からなる層状構造であることから, $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \geq 0.6$ で出現する環状構造に部分的に類似している。従って, $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比が大きい CAS ガラス組成でトバモライトが形成されたことは CAS ガラスの環状構造がトバモライトの原子構造に部分的に近いことに関連性があるものと考えられる。また, Table 5.1 に示す組成分析の結果から中間層には Al_2O_3 が少量含まれている。この組成分析の結果と SiO_4 四面体の八員環を繋ぐ Si^{4+} と Al^{3+} が置換されたアルミナトバモライトの結晶 [5-14, 5-15] が存在することを合わせるにより, 変質層における主要な結晶相はアルミナトバモライトであると判断される。



(a) Ring type
 $((\text{Si}, \text{Al})_n\text{O}_{3n})^{2n-}$



(b) トバモライト
 $(5\text{CaO}-6\text{SiO}_2-5\text{H}_2\text{O})$

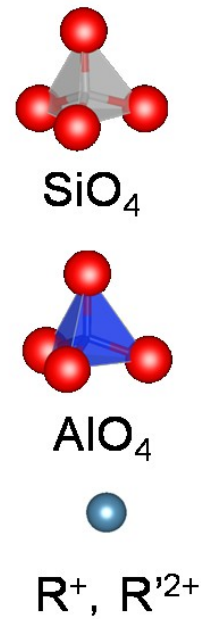


Fig.5.9 $(50-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ ガラスの耐アルカリ性試験前後に形成されるケイ酸塩陰イオン：(a) ring type $((\text{Si}, \text{Al})_n\text{O}_{3n})^{2n-}$, (b) Tobermorite $(5\text{CaO}-6\text{SiO}_2-5\text{H}_2\text{O})$.

5.4.3 変質層の生成条件

トバモライトの結晶は、スラグやガラスなどのセラミックス材料を水熱合成することで容易に得られる化合物であり、基本的には $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と非晶質 SiO_2 を混合し、オートクレーブ中で水と反応させることで合成される [5-16, 5-17]。

これまでに高炉スラグや合成スラグ ($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系) に対して水熱ホットプレス法を用いることでトバモライトの結晶を生成した報告 [5-18] があり、そのスラグ組成は SiO_2 を 50 mol% 程度含み、 Al_2O_3 を 10-15 mol%程度含んだものである。また、Matekons ら [5-19] は CaO , $\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 及び $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の条件を $[\text{CaO}]/[\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3]=0.83$ かつ $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3]=0$ または 0.025 として、さらに NaOH を添加し、 175°C の飽和蒸気圧下でトバモライトの水熱合成を行っている。彼らの報告 [5-19] では、 NaOH がトバモライトの初期生成過程において重要な役割を担うが、トバモライトの結晶化がある程度進行すると NaOH の添加効果は小さくなり、また Al_2O_3 を加えることで通常のとバモライト中の Si^{4+} の一部が Al^{3+} に置換した結晶が析出するとしている。本研究では、 $(50-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ ガラスについて 180°C の耐圧容器中に 1.3 mol/L NaOH 水溶液を加えて耐アルカリ試験を行っており、この耐アルカリ試験の条件がトバモライトの形成に必要な条件に近いために、 Si^{4+} の一部が Al^{3+} に置換されたアルミナトバモライトが形成されたものと考えられる。

5.5 結言

本研究では、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ のモル比を変化させたときの $(50-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ ガラス ($x = 5-30\text{ mol}\%$) について耐アルカリ試験を行った。その結果、耐アルカリ試験後のガラス試料は白い変質層で覆われ、この変質層は Na を含む表面層と CaO 及び SiO_2 を主に含む中間層から形成されていることがわかった。ガラス試料の重量減少量と中間層の厚みはいずれも $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の増加と共に増大した。特に $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \geq$

0.8 の領域では重量減少や中間層の厚みが顕著に増加していた。

IR 分光による構造解析から、ガラス試料では SiO_4 及び AlO_4 四面体から成る $((\text{Si}, \text{Al})_n\text{O}_{3n})^{2n-}$ の環状構造の形成を確認し、耐アルカリ試験後の変質層には $(\text{Si}_n\text{O}_{3n})^{2n-}$ または $((\text{Si}, \text{Al})_n\text{O}_{3n})^{2n-}$ の環状構造や $-\text{OH}$ 基、 H_2O の変角振動の出現が確認されている。

XRD と SEM-EDX による分析結果を合わせることで、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \geq 0.8$ の組成領域では変質層にアルミナトバモライトが主な結晶相として確認されている。この組成条件では、CAS ガラスのネットワークの一部を形成する $((\text{Si}, \text{Al})_n\text{O}_{3n})^{2n-}$ の環状構造がトバモライトの原子構造に部分的に類似しており、耐アルカリ試験で Al_2O_3 成分が NaOH 水溶液中に溶出するとともに H_2O がガラス側へ侵入することにより、アルミナトバモライトが形成されたものと考えられる。

参考文献

- [5-1] H. Ohta and Y. Suzuki: Reports Res. Lab. Asahi Glass Co. Ltd., Vol. 30, No. 1, (1980), pp. 11-23.
- [5-2] A. Paul and M. S. Zaman: The relative influences of Al_2O_3 and Fe_2O_3 on the chemical durability of silicate glasses at different pH values, Journal of Materials Science, Vol. 13, (1978), pp. 1499-1502.
- [5-3] 動力炉・核燃料開発事業団：東海事業所：放射性廃棄固化体の標準浸出試験法，(1984).
- [5-4] T. Yanagase and Y. Suginoara: Tetsu-to-Hagane, Vol. 57, (1971), pp. 142-157.
- [5-5] T. Yanagase and Y. Suginoara: On the infrared absorption spectra of glasses in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, Journal of the Japan Institute of Metals, Vol. 33, (1969), pp. 443-448.
- [5-6] S. Takahashi, K. Ueda, A. Saitoh, H. Takebe: Compositional dependence of the thermal properties and structure of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses with a molar ratio of $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$, Journal of MMIJ, Vol. 128, (2012), pp. 150-154.
- [5-7] K. Nakamoto: Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Forth Edition, A Wiley-Interscience Publication, (1986).
- [5-8] P. F. McMilan and R. L. Remmele: Hydroxyl sites in SiO_2 glass: A note on Infrared and Raman spectra, American Mineralogist, Vol. 71, (1986), pp. 772-778.
- [5-9] R. H. Doremus: Glass Science, Wiley-Interscience Publication, (1973).
- [5-10] T. Ishikawa, T. Takagi, Y. Kawamoto, S. Tsuchihashi: Corrosion of $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ glass by alkali solution, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 87, No. 1, (1979), pp. 57-63.
- [5-11] W. Loewenstein and M. Lowenstein: The distribution of aluminum in the tetrahedral of

- silicates and aluminates, *American Mineralogist*, Vol. 39, (1954), pp. 92–96.
- [5–12] J. F. Stebbins, S. K. Lee, J. V. Oglesby: Al-O-Al oxygen sites in crystalline aluminates and aluminosilicate glasses: High-resolution oxygen-17 NMR results, *American Mineralogist*, Vol. 84, (1999), pp. 983–986.
- [5–13] P. J. Dirken, S. C. Kohn, M. E. Smith, E. R. H. van Eck: Complete resolution of Si-O-Si and Si-O-Al fragments in an aluminosilicate glass by ^{17}O multiple quantum magic angle spinning NMR spectroscopy, *Chemical Physics Letters*, Vol. 266, (1997), pp. 568–574.
- [5–14] S. Merlino, E. Bonaccorsi, T. Armbruster: Tobermorites: Their real structure and order-disorder (OD) character, *American Mineralogist*, Vol. 84, (1999), pp. 1613–1621.
- [5–15] S. Yamazaki and H. Toraya: Determination of positions of zeolitic calcium atoms and water molecules in hydrothermally formed aluminum-substituted tobermorite-1.1 nm using synchrotron radiation powder diffraction data, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 84, No. 11, (2001), pp. 2685–2690.
- [5–16] 延谷宏治, 床次正安, 高橋恒治, 光田武: 11 Å tobermorite の生成過程と出発物質, *鉱物雑誌*, Vol. 14, No. 2, (1980), pp. 172–180.
- [5–17] T. Yoshikawa, M. Hosokawa, T. Tanaka: MgO Effect on hydrothermal solution of blast furnace slag, *ISIJ International*, Vol. 48, No. 5, (2008), pp. 557–562.
- [5–18] Z. Jing, N. Matsuoka, F. Jin, N. Yamasaki, K. Suzuki, T. Hashida: Solidification of coal fly ash using hydrothermal processing method, *Journal Materials Science*, Vol. 41, (2006), pp. 1579–1584.
- [5–19] G. Matekonis, R. Siauctunas, D. Vaiciukyniene: Hydrothermal synthesis and characterization of Na^+ and $[\text{Al}^{3+} + \text{Na}^+]$ -substituted tobermorite in $\text{CaO-SiO}_2\text{-nH}_2\text{O-H}_2\text{O}$ system, *ISSN 1392-1320 Materials Science*, Vol. 16, No. 3, (2010), pp. 242–248.

第 6 章 結論

CaO–Al₂O₃–SiO₂ ガラス(以下 CAS ガラスと略記)について, [Al₂O₃]/[CaO]モル比を変化させたときの特性と構造を評価し, Al₂O₃ の及ぼす影響を検討した。

第 1 章では, 研究背景としてアルミノケイ酸塩ガラスに対する過去の研究例を挙げた。その中で特性に対しては, [Al₂O₃]/[R₂O, R'O] = 1.0 前後において Al₂O₃ の働きが異なること示した。構造解析からは, [Al₂O₃]/[R₂O, R'O] < 1.0 の組成域でも AlO₄ のみならず AlO₅ や AlO₆ の存在が確認されていることを示した。Al₂O₃ の影響を調べるために単純なアルミノケイ酸塩ガラスとして, また鉄鋼スラグや石炭スラグの主要な構成成分からなる CaO–Al₂O₃–SiO₂ ガラスを対象に, [Al₂O₃]/[CaO]モル比を変化させたときの特性と構造に対する Al₂O₃ の影響を調べることを目的とした。

本研究では熱的特性及び耐アルカリ性を評価するためにバルク状のガラスを作製する必要があった。第 2 章ではホットサーモカップル法により, 実体顕微鏡を用いて Pt-/Pt13%Rh 熱電対上に担持した試料の熔融状態を直接観察することで, 均一融体形成温度を実験的に決定した。その結果を基にして, 1670 °C 以下で熔融急冷法によりバルク状の CAS ガラスを作製可能な化学組成を決定した。

第 3 章では, CAS ガラスの熱的特性であるガラス転移温度 T_g と線膨張係数 α を評価した。[Al₂O₃]/[CaO]モル比の増加とともに T_g は上昇し, 766–895 °C の範囲まで上昇した。 α は 4.5–10.2 × 10⁻⁶/°C の範囲を示し, [Al₂O₃]/[CaO]モル比の増加と共に減少していた。[Al₂O₃]/[CaO] > 1.0 の組成域では T_g は緩やかに上昇し 880–890 °C に近づき, α は緩やかに減少し 4.5–5.0 × 10⁻⁶/°C の値を示した。 α については, 陽イオン–酸化物イオン間のクーロン力を基にガラス組成から計算した組成パラメータで整理を行い, Al₂O₃ を含むガラスではガラス構造の変化が熱膨張の低下に寄与している可能性を指摘した。

第 4 章では, CAS ガラスの密度を測定し, 分子容とイオン充填率を算出した。IR ス

ペクトルを評価することでCASガラス中のケイ酸塩陰イオンとAl-O振動について帰属を行い、特性と構造との関連性について考察を行った。 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] < 1$ の組成域では、10 mol%の SiO_2 を含むCASガラスからはAl-O-Al結合が観察され、33–60 mol%の SiO_2 を含むCASガラスでは独立した AlO_4 四面体が確認された。また独立した AlO_4 四面体がケイ酸塩陰イオンと結びつき、 $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ 四面体の環状構造の形成に寄与したことに加え、 Al_2O_3 含有量の増加が SiO_2 ガラスでみられる三次元網目構造の形成に寄与していることから、CASガラスが微視的には不均質なガラス構造を有していることを示した。 Al_2O_3 がガラスネットワークを助長する働きをしたことが、ガラス転移温度の上昇や線膨張、イオン充填率の減少に寄与している。さらに、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] > 1$ の組成域では、 AlO_5 が20 mol%以上存在することが示されており、 AlO_5 の増加がガラス転移温度の上昇と線膨張係数の減少に寄与し、イオン充填率を増加させた。このことから、 AlO_5 は網目修飾酸化物ではなく、網目形成酸化物のように働く網状酸化物(reticulator)であることを提案した。

第5章では、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ のモル比を変化させたときの $(50-x)\text{CaO}-x\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{SiO}_2$ ガラス($x = 5-30$ mol%)について耐アルカリ試験を行った。耐アルカリ試験後のガラス試料は白い変質層で覆われ、この変質層はNaを含む表面層とCaO及び SiO_2 を主に含む中間層から形成されていることがわかった。また、ガラス試料の重量減少量と中間層の厚みはいずれも $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}]$ モル比の増加と共に増大していた。IRスペクトルによる構造解析から、耐アルカリ試験後の中間層には $(\text{Si}_n\text{O}_{3n})^{2n-}$ または $((\text{Si}, \text{Al})_n\text{O}_{3n})^{2n-}$ の環状構造や-OH基、 H_2O の変角振動の出現を確認した。XRDとSEM-EDXによる分析結果を合わせることで、 $[\text{Al}_2\text{O}_3]/[\text{CaO}] \geq 0.8$ の組成領域では中間層にアルミナトバモライトが主な結晶相として形成していることがわかった。この組成条件では、CASガラスのネットワークの一部を形成する $((\text{Si}, \text{Al})_n\text{O}_{3n})^{2n-}$ の環状構造がトバモライトの原子構造に部分的に類似しており、耐アルカリ試験で Al_2O_3 成分がNaOH水溶液中に溶出する

とともに H₂O がガラス側へ侵入することにより、アルミナトバモライトが形成されたものと推測した。

本研究では、10–60 mol%の SiO₂ を含む CaO–Al₂O₃–SiO₂ ガラス(以下 CAS ガラス)において、[Al₂O₃]/[CaO]モル比を変化させたときの、特性と構造に対する Al₂O₃ の影響を調べた。その結果から、Al₂O₃ のケイ酸塩陰イオンとの結びつきと配位形態を帰属し、それら構造変化がガラス転移温度と線膨張係数、さらにイオン充填率に寄与することを示した。また耐アルカリ性試験からは、Al₂O₃ 含有量の増加が耐アルカリ性を悪化させ、アルミナトバモライトの形成を導くことを明らかにした。

今後の課題として、AlO₅ の存在が CaO 以外のアルカリ土類酸化物を含むアルミノケイ酸塩ガラスでも認められるのかを調べ、AlO₅ の特性と構造への寄与がアルカリ土類酸化物ごとに異なるかを検討する必要がある。

IR スペクトルから考察してきたように、CAS ガラスの構造は SiO₂ 含有量に依存して異なっている。耐アルカリ性試験後に形成される変質層とガラス構造が部分的に類似していたことから、SiO₂ 含有量を変化させた CAS ガラス組成でも耐アルカリ性試験を行い、析出する結晶を調べ CAS ガラスの構造と合わせて評価を行うことが今後の課題である。

さらに、CAS ガラスについて耐アルカリ性の時間依存性を調べ、浸液による腐食反応の速度とメカニズムを解明することが CAS ガラスの有効利用の基礎データとして重要となる。

謝辞

本研究の遂行に際しまして、終始温かく御指導いただきました愛媛大学 武部博倫教授に厚くお礼申し上げます。

また、本論文を査読していただきました愛媛大学 田中寿郎教授，青野宏通准教授に深く感謝いたします。

本論文の内容に関して貴重なご助言を下さいました斎藤全助教，上田康助教，岡安光博准教授，岡野聡技術職員に深く感謝します。

実験サンプルや装置面での御援助を下さいました IPGP-CNRS D. R. Neuville 氏，日立造船(株) 矢野和宏氏， 篠矢健太郎氏に深く感謝します。

なお，実験を共にした鈴木良和君(現 東邦亜鉛(株))，中村洋貴君(現 セントラル硝子(株))，福井智也君(現 トーカロ(株))，阿南翔嗣君(現 日立造船(株))，隅田義也君，関谷和貴君に対し感謝申し上げます。

最後に，著者の研究生生活を厚く支援し，励まし，見守っていただいた両親，姉に心から感謝いたします。