

希土類けい酸塩ガラス
に関する研究

1985

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第42号

目 次

1. 研究概要および構成	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 研究概要	1
1. 3 研究グループ構成員	3
1. 4 ガラス状態研究会	3
1. 5 執筆分担	3
2. 高温溶融法による希土類けい酸塩ガラスの合成と物性に関する研究	4
2. 1 新しい希土類けい酸塩ガラスの合成	4
2. 2 新しい希土類けい酸塩ガラスの物理化学的性質	5
2. 3 アルカリ土類を含む希土類けい酸塩ガラスの合成と物理	15
2. 4 アルミノけい酸塩ガラスの物性に及ぼす SiO ₂ の ZnO 置換の影響	25
2. 5 アルミノけい酸塩ガラスの物性に及ぼす希土類酸化物の効果	29
3. ゼルーゲル法によるガラスおよび非質体の合成に関する研究	35
3. 1 希土類および遷移金属酸化物含有ガラスの合成と性質	35
3. 2 溶融法におけるゼルーゲル法の利用	39
3. 3 TiO ₂ -CeO ₂ 系着色コーティング膜の形成	42
3. 4 エチルシリケートの加水分解過程におけるけい酸ゾルの粘度変化	44
3. 5 単分散球状シリカの成長過程	47
3. 6 粒径の異なる単分散シリカ球の 2 元系混合物に見られる粒界モデル	49
3. 7 アルコキシドからのアルミナゾルの調整	51
4. La-Si-O-N 系ガラスの合成と性質に関する研究	54
4. 1 はじめに	54
4. 2 実験方法	54
4. 3 結果および考察	54
5. ガラスの分光学的性質に関する研究	57
5. 1 光電子分光法による研究	57
5. 2 紫外・可視分光による研究	61
5. 3 ラマン分光による研究	63
6. Si-O 結合と修飾イオンの電気陰性度に関する研究	67

6. 1	はじめに	67
6. 2	Si-O 結合距離に関する研究	67
6. 3	標準生成熱と電気陰性度との相関性	72
7.	ガラス構造に関する研究	79
7. 1	はじめに	79
7. 2	部分動径分布関数	79
7. 3	測定システム	80
7. 4	Ge-Se 系ガラスの構造	80
7. 5	中性子線を用いた構造解析	85
7. 6	ガラスの不均質構造に関する研究	86
8.	非品質アルミニウム陽極酸化皮膜の微細構造と化学組成に関する研究	89
8. 1	はじめに	89
8. 2	実験方法	89
8. 3	実験結果	91
8. 4	考 察	96
8. 5	む す び	98
9.	残された問題と将来の展望	100
10.	研究成果	101
10. 1	発表論文	101
10. 2	特許出願	104
10. 3	受賞・表彰	104

1. 研究概要および構成

1.1 はじめに

本報告は無機材質研究所の第9研究グループが希土類けい酸塩ガラスをテーマとして取上げ、昭和55年4月から昭和60年3月まで5か年にわたり行った研究をまとめたものである。

研究の主題は新種の希土類けい酸塩ガラスの創製とそれ等の物性と構造の解明であり、この目標に向って専門分野の異なる各研究者がそれぞれの持味を生かし多様な手段を駆使して研究を行ってきた。

それぞれの研究は研究者個人の発想と興味が根底にあり、お互いにそれを認めあいながら十分な討議を重ねて進めてきたもので、一見バラバラのように見えるが、相互に関連する問題を鮮明にする努力と開かれた意見の交換が本研究を支えてきた。

この報告に盛り込まれた内容はほとんど学会誌などで報告されたものであるが、一部に未発表の資料が含まれている。この報告書が今後この分野の研究に従事される方々に少しでも参考になれば幸いである。また、内容に不備な点や誤謬などお気付の点があれば御教示を得たいものと思う。本研究グループの研究活動に対し終始変らぬ期待を寄せられ、御指導を頂いた元所長山内俊吉先生、田賀井秀夫先生、並びに運営委員の諸先生方に深く感謝の意を表します。

1.2 研究概要

溶融法による希土類けい酸塩ガラスの合成では、 Y_2O_3 のほか Sc_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 など入手可能な 99.9% 以上の高純度酸化物を用いてガラス化範囲の決定を $1,550^\circ C$ の溶融温度で行ない、特徴ある色をもつ透明ガラスの合成に成功した。それぞれのガラス試料について、可視および赤外吸収スペクトル、密度、熱膨張係数、硬度、ヤング率、体積弾性率、耐アルカリ性など基本物性を求め、それぞれの結果につ

いて理論的な解釈を行なった。

一般にこのシリーズのガラスは耐アルカリ性が非常に優れ、且つ弾性率もきわめて大きいと結論された。

希土類元素が高価である点は、希土類の原鉱石であるゼノタイムの精製過程で得られるイットリアコンセントレートを用いることにより上述の優れた諸性質を損うことなしに或る程度価格を下げることができる。

アルカリ土類を含むアルミノけい酸塩ガラスの組成の一部を希土類元素で置換したシリーズの研究では、諸物性の組成依存性について新しい知見が得られている。詳細は本文を参照されたい。

ゾルーゲル法は現在では知らぬ人がいないぐらい有名にはなっているが、その成果となると残念ながらあまりないのが現状である。

しかしながら、この方法は金属アルコキシドの加水分解と重合から出発する点に特徴があり、ゲルを無孔化してガラスとする以外に、超微粒子や多孔質固体、薄膜など様々な物質を産み出す可能性を持っている。従って、当グループではゾルーゲルの過程を広くコロイド的な視野でとらえ、将来性のある新素材のシーズを基礎的に探究することとした。

まず金属アルコキシドに無機塩の着色剤を加えて着色シリカガラスを作る試みがなされた。けい酸エチルと遷移金属の硝酸塩から、Cu, Co, Ni, Mn イオンを含むシリカガラスが合成され、高温溶融法では作製不可能と言われている着色シリカガラスを作ることができた。合成の重要なポイントはアルコールと水の蒸散速度をうまくコントロールして亀裂の発生を防止することである。

更にゾルーゲル法で、溶融法では作成困難な Nd_2O_3 - SiO_2 系ガラスを作ることにも成功している。周知の通り Nd 含有ガラスはレーザー発振ガラスとして注目されている。

しかしながら残存するシラノール基を如何に少なくするかが今後の問題として残された。

ゾルーゲル法はまた、ガラスの溶融温度を低め

省エネルギーになると同時に窯炉の耐用年数を延ばす効果もある。

すなわち、ガラス原料の一部をゲルで置換し、このゲルの溶融促進効果を利用するのである。実験の結果、溶融温度を約150~250°C下げることに成功した。

薄膜の研究では TiO₂-CeO₂ 系の組成で成功し、黄色または黄金色の美しい膜をガラスおよび金属基板上に均一に形成することができた。その発色機構は未だ明確ではないが Ti-O-Ce 結合を含む発色図によると推定した。

繊維状ゲルの合成研究では、ゲルの加水分解、重縮合反応の進行に伴う粘度の変化を詳細に検討し、環境条件の粘度変化に及ぼす影響について或る程度の知見が得られた。

ゾルゲル法の応用として、超微粒子の合成およびその集合体組織の秩序-無秩序相互変換に関する研究も行なった。コロイド科学における分散系のこれまでの研究の主流は、如何にして再現性よく粒径の揃った分散質を作るか、またその安定性はどのような因子に支配されているかなどを明確にすることであった。1ミクロン以下の粒子の挙動については不明の点が多く、学問的にも興味ある現象が多く、今後この種の微粒子をセラミックス、触媒担体および複合材料のフィラー等の合成原料として利用する場合に、どうしても或る程度明らかにしておかねばならない問題と思はれる。

上記の応用を念頭におき、単分散化と球状化の機構の解明を目的として、エチルオルトシリケートの加水分解と重縮合過程における溶液の pH 値変化を求めた。

その結果粒子の成長と pH 値との対応は顕著で、pH 値の低下を伴う成長過程が単分散化と密接な関係のあることを明らかにした。しかしながら、球状化現象を界面の問題として明確に説明し得るためには未だ多くの実験の積重ねが必要である。

分散系から沈降系に移るには長い時間を必要とする。

このとき、粒子の大きさが良く揃い、理想的な単分散性に近い場合は沈降系に規則構造が形成される。それは通常最も充填度の高いつまり方をしている。そして粒径の不揃が少しでもあれば不規

則なつまり方となる。

単分散である二種類の大きさの異なる分散系を混合した場合は、相互の量比にもよるが、大小二つの粒子が交互に繰返し配列をもつ充填構造となるか、または局部的に乱れた構造を含む規則配列となるかどちらかになる。

我々の試みは後者の例が実証され、乱れは面状に分布しているのが観察された。

しかしながら、沈降過程における粒子相互の力関係など未だ解明されない興味ある問題の多いことも付言しておく。

窒化物ガラスは大きな研究対象であり、内外で数多くの研究がなされているが、実用化された例はあまり無い。酸素の一部を窒素で置換することによる構造上の強化は予想通りであったが、はたしてどれだけの量の窒素がガラス構造の骨組みの一部となり得るのか未だ明確ではない。

この種の研究はチャンピオンデータを求めただけに止まらせたくなはない。

ガラスの分光学的研究では、光電子分光、紫外・可視分光、ラマン分光による実験が行われ、得られたスペクトルから各構成原子のエネルギー準位との対応や[SiO₄]チェインの長さなどに関する知見が得られた。後述のガラスの構造研究にも関連するが、この研究も今後越えねばならない難関が数多く残されているように思える。

けい酸塩ガラスの網目構造を支える Si-O 結合は隣接する修飾イオンの大きさ、電荷、電気陰性度などに影響されて結合距離や結合角が微妙に変化する。主に輝石を用いてこの相互依存性を明らかにする試みがなされ、興味ある結論が得られた。そして電気陰性度という一つの概念を或る程度たしかなものとした。

ガラスの構造解析は、単一波長を用いた動径分布関数解析がこれまでの主流であった。しかし、最近軌道放射光が出現し、EXAFS(X線吸収連続微細構造)解析が急速に普及してきた。この方法によれば、従来解析が困難であった多成分系においても、構成原子毎の周囲の局所構造の情報が容易に得られる。また、それだけではなく軌道放射光の出現は多波長動径分布解析も可能となり、これまでよりも正確且つ詳細な解析ができるようになった。

Ge-Se系カルコゲナイドガラスを用いてこの

新しい解析手法の有用性が実証され、測定システム改善の方向が明らかにされた。

金属アルミニウムの陽極酸化皮膜は多孔質構造をもつコロイドゲルであるといわれている。様々な条件で作られた皮膜をマイクロームで厚さ約40 nmで切りだし、これを電顕観察して、皮膜の縦断面にコロイド状物質が縦につらなった繊維状構造を認め、コロイドの実在を確認した。このような電気化学的手法を用いてもコロイドが生成する事実は、新しい発見であり、生成機構の解明が俟たれる。

1.3 研究グループ構成員

希土類けい酸塩ガラス (Ln₂O₃-SiO₂ Glass) 研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第9研究グループ 昭和55年4月発足
総合研究官

下平高次郎 (55年4月～60年3月)

主任研究官

長谷川 泰 (55年4月～60年3月)

牧島 亮男 (55年4月～60年3月)

貫井 昭彦 (55年4月～60年3月)

大橋 晴夫 (55年4月～60年3月)

和田 健二 (55年4月～60年3月)

磯部 光正 (55年4月～60年3月)

(56年10月主任研究官)

関田 正実 (57年4月～59年3月)

毛利 尚彦 (56年4月～59年3月)

研究員

若桑 睦夫 (55年4月～60年3月)

小谷 和夫 (55年4月～60年3月)

客員研究官

宗宮 重行 (55年4月～60年3月)

境野 照雄 (55年4月～58年3月)

作花 濟夫 (58年4月～60年3月)

1.4 ガラス状態研究会

希土類けい酸塩ガラス研究グループの研究会は、昭和47年度にカルコゲン研究グループ発足と同時に設けられたガラス状態研究会をそのまま引き継ぎ、昭和50年4月に再編成されたアルミノけい酸塩ガラス研究グループとしては14回の研究会を、昭和55年4月に再編成された当研究グループ

では7回の研究会を開催し、研究問題の解決及び研究の促進に貢献した。開催された研究会の議題及び参加願った外部研究者は次のとおりである。

ガラス状態研究会

回	年月日	議 題	出 席 者
24	55. 10. 27	無機アモルファス物質の構造解析	安井 至(東京大学) 境野照雄(工学院大学) 宗宮重行(東京工業大学)
25	56. 10. 8	中国におけるガラスの科学と工業	境野照雄(工学院大学) 宗宮重行(東京工業大学)
26	56. 12. 3	アークイメーシ炉による窒化物と酸化物の高温融解反応について	境野照雄(工学院大学) 宗宮重行(東京工業大学)
27	58. 3. 4	窒化珪素と各種酸化物の反応について	宗宮重行(東京工業大学) 境野照雄(工学院大学)
28	58. 11. 7	機能性ガラスに関する最近の話題	作花濟夫(京都大学) 宗宮重行(東京工業大学)
29	59. 2. 23	セラミックス製造プロセスにおける水熱反応の利用	宗宮重行(東京工業大学)
30	59. 10. 26	セラミックス合成法におけるゾルゲル法の応用について	作花濟夫(京都大学) 宗宮重行(東京工業大学)

1.5 執筆分担

本報告はグループの各研究員が分担して執筆した。各担当区分は次のとおりである。

第1章 下平高次郎

第2章 長谷川 泰, 牧島亮男

第3章 牧島亮男, 毛利尚彦, 下平高次郎, 若桑睦夫

第4章 牧島亮男

第5章 関田正実, 大橋晴夫

第6章 大橋晴夫

第7章 貫井昭彦, 磯部光正

第8章 和田健二

第9章 下平高次郎

2. 高温溶融法による希土類けい酸塩 ガラスの合成と物性に関する研究

2.1 新しい希土類けい酸塩ガラスの合成

2.1.1 はじめに

著者ら¹⁾は先にアルカリ金属酸化物 (Na_2O , K_2O , Li_2O 等) やアルカリ土類金属酸化物 (CaO , MgO 等) を含まない $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系において、特定の組成範囲において、 $1,550^\circ\text{C}$ 以下の一般の電気炉を使用して、ガラスが容易に得られることを見出した。このガラスは、アルカリ、アルカリ土類を含んでいないために、高弾性率、高硬度、高屈折率のガラスで、しかも耐アルカリ性の高いガラス²⁾であることを明らかにした。本研究においては、この系の Y_2O_3 を他の希土類に置き換え、新しいガラスの創製を試みた³⁾。

2.1.2 実験方法

光学ガラス用酸洗い珪石粉、試薬 Al_2O_3 、希土類酸化物を所定比に充分混合し、その約 2g を白金容器に入れ、 $1,550^\circ\text{C}$ の SiC 発熱体電気炉中で 3 時間溶融し、その後、室内に取り出し、放冷した。 SiO_2 と Al_2O_3 の比を変化させながら希土類含有量が最も多くなる組成を選んでゆき、ガラス化の限界を決定した。 $\text{X}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系 (X は希土類) に見いだされたガラス化傾向を確認するために、 $\text{X}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系についても同様のガラス化範囲の決定の実験を行なった。得られた試料のガラス化は、肉眼観察、光学顕微鏡、X 線回析を行ない、必要に応じて電顕観察も行なった。使用した希土類は 99.9% 以上の高純度の Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 であった。

2.1.3 結果および考察

希土類酸化物を 30 モル% 付近まで含有したこの系のガラスが $1,550^\circ\text{C}$ で十分な流動性を持ち、容易にガラス化することがわかった。図 1 に $\text{X}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスのガラス化範囲を示す。この

図より、セリウム (Ce) を除いて、ガラス化範囲の希土類含有量の限界は、希土類原子の原子番号が大きくなるに従って狭くなる傾向がみられる。この傾向は $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスに各種希土類を添加した場合のガラス化範囲 (図 2) についても同様であった。以前の研究において、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系および $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系のガラスが特定範囲において得られることを明らかにしたが、本研究において、図 1 に示すように $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系のガラスは本研究の実験条件以内では得ることができなかった。

Ce については、 Ce^{3+} と Ce^{4+} が共存しており、湿式化学分析では、 $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスに

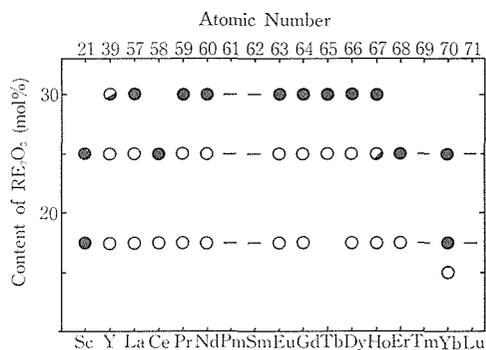


図 1 $\text{X}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系 (X は各種希土類) のガラス化範囲と希土類の原子番号

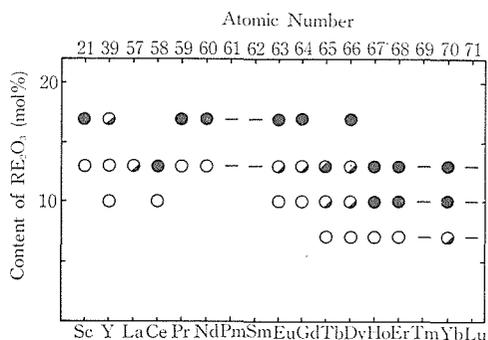


図 2 $\text{X}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系 (X は各種希土類) のガラス化範囲と希土類の原子番号

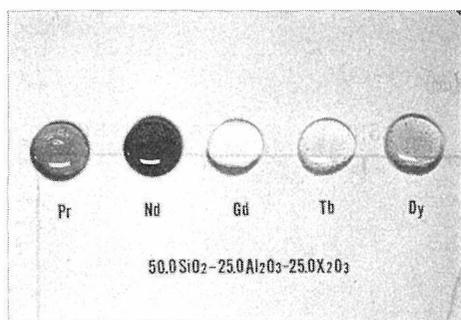


図3 25.0X₂O₃-25.0Al₂O₃-50.0SiO₂ (Xは各種希土類) のガラスの例

おいては、Ce³ 89%、Ce⁴⁺ 11% であった。Ce³⁺ の原子半径は、Ce⁴⁺ のそれよりも大きく、このように3価と4価の原子価が混在していることがガラス化に影響を与えているものと思われる。これらの実験より、希土類の原子番号の増加にともなうガラス化範囲が狭くなってゆくことがわかり、原子番号が大きくなるに従って原子半径が小さくなるランタニド収縮がガラス化に関係しているものと思われる。

これらのガラスを30gのオーダーで1,550°Cで2時間溶融し、カーボン容器に流し出して徐冷して得られたガラスの例を図3に示す。50.0SiO₂-25.0Al₂O₃-25.0X₂O₃ (X=Pr, Nd, Gd, Tb, Dy) のガラスであり、アルカリ、アルカリ土類を含んでいない。

2.1.4 イットリアコンセントレート含有ガラス

以上の研究をさらに発展させ、希土類としてイットリアコンセントレート (Y中間濃縮酸化物) を使用してガラスを作成することに成功した。このイットリアコンセントレート (Yttrium Concentrate, 略してYC) は希土類の原鉱石よ

表1 イットリアンコンセントレート, YC, の組成

Oxide	mol %
Y ₂ O ₃	71.91
CeO ₂	4.70
La ₂ O ₃	1.76
Dy ₂ O ₃	7.82
Er ₂ O ₃	0.96
Ho ₂ O ₃	2.61
Nd ₂ O ₃	3.30
その他の希土類	6.94

り Y₂O₃ を精製する際に得られる中間生成物であり、Y₂O₃ を主成分とする各種希土類酸化物の混合物である。精製 Y₂O₃ に比較して安価であることが特徴である。このYCの組成を表1に示す。約72モル%が Y₂O₃ で、他に Dy₂O₃, CeO₂, Nd₂O₃, Ho₂O₃ が主要なものである。「その他の希土類」としては、Gd, Yb, Sm, Pr の酸化物である。

2.1.5 ファイバー化について

以上のガラスは容易にファイバー化し、1m以上の種々の太さのファイバーを手引きにより得ることができた。この例を図4に示す。図中央部の曲ったファイバー状のものは毛髪である。これらのファイバーは、高弾性率であるので、複合材用の複合素材としての応用が考えられる。

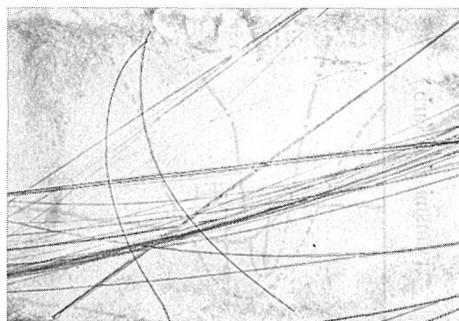


図4 イットリアコンセントレート (Y中間濃縮酸化物) 含有ガラスのファイバー (縦に曲っているファイバー状のものは毛髪)

文 献

- 1) A. Makishima, Y. Tamura, T. Sakaino, J. Am. Ceram. Soc., **61**, 247 (1978).
- 2) A. Makishima and T. Shimohira, J. Non. Cryst. Solids, **38-39**, 661 (1980).
- 3) A. Makishima, T. Nagata, M. Kobayashi and T. Shimohira, J. Am. Ceram. Soc., **65**, c 210 (1982).

2.2 新しい希土類含有けい酸塩ガラスの物理化学的性質

前項で得られた各種の希土類を含有するガラスの物理化学的性質、すなわち、可視及び赤外部吸収スペクトルと着色、密度と屈折率、熱膨張係数、ヴィカース硬度とヌーブ硬度、ヤング率と体積弾性率、耐アルカリ性等を測定したので以下に述べる。

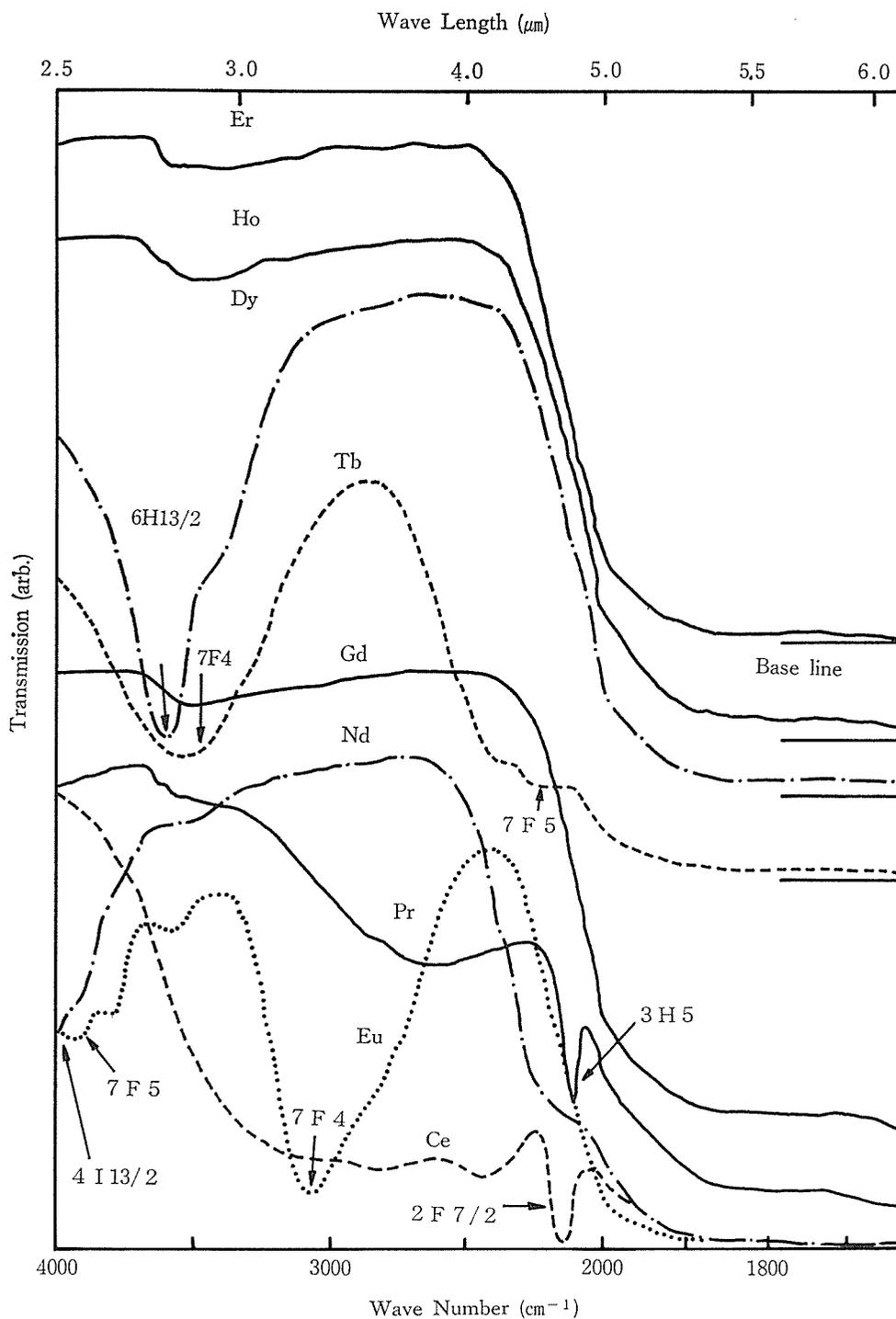


図 1 希土類含有けい酸塩ガラスの赤外吸収端と赤外域の種々の希土類イオンの吸収スペクトル

表1 新しい希土類含有ガラスの色

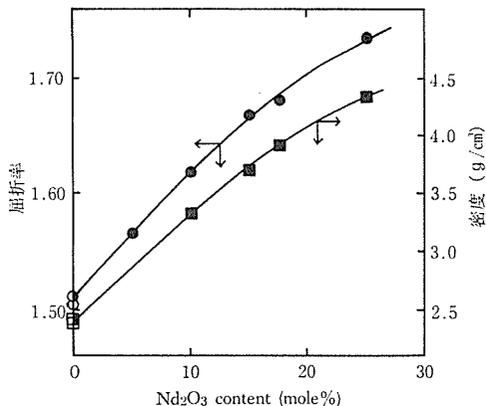
X	color
Ce	umber
Pr	green
Nd	purple
Eu	pale brown
Gd	colorless
Tb	colorless
Dy	yellow
Ho	pale orange
Er	pink
Yb	colorless

2.2.1 可視及び赤外部吸収スペクトルと着色

前項で述べたように、種々の希土類が最大30モル%まで含有するガラスについて、紫外、可視、近赤外、赤外の光吸収スペクトルを測定した。調べたのは、Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er の各酸化物を含有するガラスを熔融後に徐冷した。得られたガラスを数 mm の厚みに切り出し、両面を研磨し、種々の波長域の分光光度計により測定した。

まず、得られた試料の外観の色と希土類の種類を表1に示す。それぞれの色は従来からほとんど知られている色である。希土類イオンの吸収が各波長でシャープであるために、20モル%もの希土類酸化物を含有しても、それぞれの色の濃度の変化は外観上それほど濃くはなっていない。なおセリウム含有ガラスに関しては、濃い茶褐色であり、この着色の原因は現在検討中である。

可視スペクトルについては、例えば、Nd の場合に、ガラスの基礎組成が変わると、波形が異なることが知られているが、本研究のガラスの場合には、硼珪酸塩ガラスを基礎組成とした場合と類似していることがわかった¹⁾。従来のスペクトルは例えば1モル%の希土類酸化物含有ガラスについてのものであるが、本研究のガラスの場合には、30モル%近く含有しているために、波形が明瞭である。特に、赤外の吸収端近くの4000~2000 Cm^{-1} のスペクトルでは、Dy, Tb, Nd, Pr, Eu, Ce に明瞭な吸収が観測された。この様子を図1に示す。これらの各吸収を結晶場のエネルギーレベルと対比すると、Dy の ${}^6\text{H}_{13/2}$, Tb の ${}^7\text{F}_4$, ${}^7\text{F}_5$, Nd の ${}^4\text{I}_{13/2}$, Pr の ${}^3\text{H}_5$, Eu の ${}^7\text{F}_5$, ${}^7\text{F}_4$, Ce の ${}^2\text{F}_{7/2}$ 等となることがわかった。



(●■: Ref.4, ○□: Ref.5, ●■: 本研究)

図2 (75-X) SiO₂·25 Al₂O₃·XNd₂O₃ (mol%)
ガラスの Nd₂O₃ 含有量と密度と屈折率

2.2.2 密度および屈折率

新しく合成した、数多くの希土類酸化物含有けい酸塩ガラスの比重と屈折率を測定した。比重はアルキメデス法、屈折率は浸液法によって測定した。まず、(75-X) SiO₂·25 Al₂O₃·XNd₂O₃ (mol%, X=10~25) の Nd₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスについて、Nd₂O₃ の量の変化にともなった密度、屈折率の変化を図2に示す。いずれも Nd₂O₃ の量が増大すると増加することがわかる。この図のプロットをもとに Nd₂O₃ の含有量が零の点まで外挿して、75 SiO₂·25 Al₂O₃ の組成のガラスの物性値を Jantzen²⁾ や Nassau ら³⁾ により報告されている値と比較するとほぼ一致していた。従って、SiO₂-Al₂O₃ 系に希土類酸化物を添加してもガラス構造には顕著な変化は生じないと考えられる。

次に希土類の種類と密度の関係はどうであろうか。

50.0 SiO₂·25.0 Al₂O₃·25.0 X₂O₃ 系ガラス、58.0 SiO₂·24.4 Al₂O₃·17.6 X₂O₃ 系ガラス (X は各種希土類) の 2 系統のガラスの比重を測定し、X の希土類の原子番号に対してプロットすると図3のようになった。また、横軸に、X の希土類の原子のイオン半径をとり、密度に対してプロットしたのが図4である。この2つの図よりわかるように、原子番号が大きくなると密度は高くなり、また希土類の原子半径が小さくなると同様に、密度は大きくなっていることがわかる。希土類原子の場合に、ランタンド収縮にともなって、ガラス

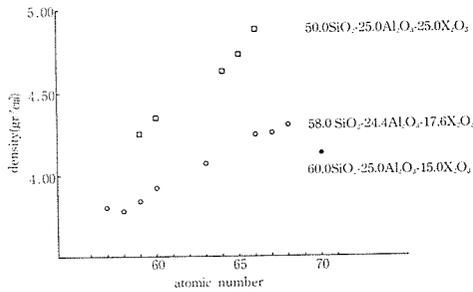


図3 種々の希土類を等モル量含む系のガラスの密度と原子番号の関係

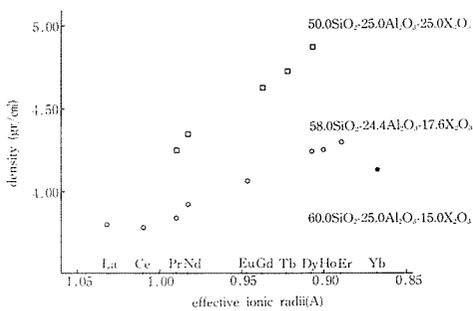


図4 種々の希土類を等モル量含む系のガラスの密度と原子半径の関係

の密度が大きくなること、この2つの図より明らかである。なお、この系のガラスにおいて、比重が 5.00 g/cm^3 のものもあり、比較的、重いガラスである。なお、参考のために、 Yb_2O_3 を15.0モル%含有する $60.0 \text{ SiO}_2 \cdot 25.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 15.0 \text{ Yb}_2\text{O}_3$ 組成のガラスの密度もプロットしてある。

2.2.3 熱膨張係数

$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ のガラスにおいて、 Al_2O_3 の量を固定して、25 mol% として、 SiO_2 の量を Nd_2O_3 で置換したガラスを作成し、その熱膨張を測定した。 $(75-X)\text{SiO}_2 \cdot X\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 25 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (モル%) のガラスにおいて、 Nd_2O_3 を10モル%から25モル%まで増大した場合に熱膨張係数は $40 \sim 62 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ と変化し、 Nd_2O_3 が増加すると熱膨張係数もほぼ直線的に増加してゆく。この実験結果から明らかのように、この系のガラスは比較的熱膨張が小さいガラスである。これらの結果を図で示すと図5のようになる。なお、この熱膨張係数と組成の関係で、小見山⁴⁾ は $\text{Na}_2\text{O-Nd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスにおいて、 Nd_2O_3 が増加すると熱膨張係数が減少する傾向を報告しているが、これは、基礎組成の違いによるものと思われる。

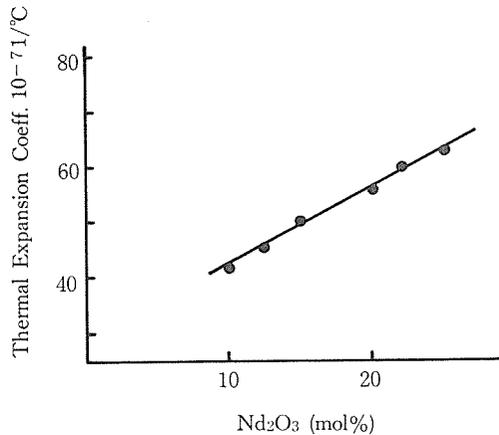


図5 $(75-X)\text{SiO}_2 \cdot 25\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot X\text{Nd}_2\text{O}_3$ (mol%) ガラスの Nd_2O_3 含有量と熱膨張係数の関係

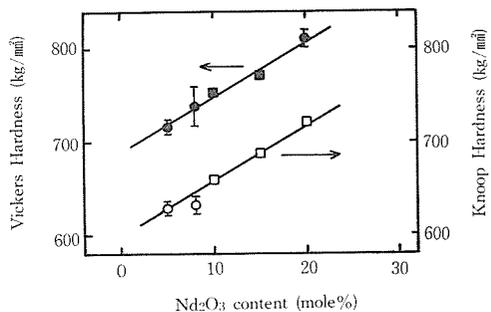


図6 $(75-X)\text{SiO}_2 \cdot 25\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot X\text{Nd}_2\text{O}_3$ (mol%) ガラスの Nd_2O_3 含有量とヴィカース硬度とヌープ硬度の関係

2.2.4 ヴィカース硬度とヌープ硬度

熱膨張の実験に使用した同じ組成のガラス、すなわち、 $(75-X)\text{SiO}_2 \cdot X\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 25 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (mol%, $X=10 \sim 25$) のガラスのヴィカース硬度とヌープ硬度を測定した。測定条件は、100 g で10秒の荷重である。得られた結果を図6に示す。ヴィカース硬度、およびヌープ硬度、およびヌープ硬度ともに Nd_2O_3 の量が増加すると硬度は高くなり、硬くなってゆく。この場合に、 Al_2O_3 の量は一定である。ヴィカース硬度は、約650から約800 kg/mm^2 の範囲にあり比較的硬いガラスである。この傾向は CeO_2 を増加した場合にも見られた。このガラスの場合は、 $60.0 \text{ SiO}_2 \cdot 25.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 15 \text{ La}_2\text{O}_3$ ガラスに CeO_2 を添加していった場合であり、図7に示すように CeO_2 の量が増大するとヴィカース硬度、ヌープ硬度も高くなっている。この硬度の値がこうにガラス中の希土類が増大すると硬度は高くなる傾向にあるが、希土類の

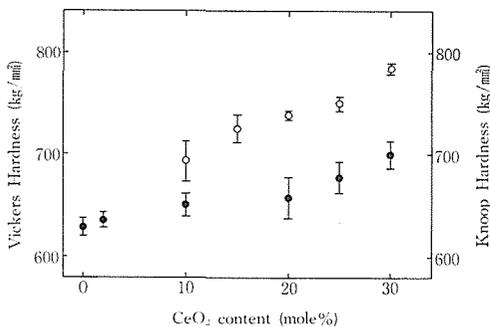


図7 60.0SiO₂·25.0Al₂O₃·15La₂O₃ (mol%) ガラスに添加した CeO₂ の量とヴィカース硬度とヌープ硬度の関係

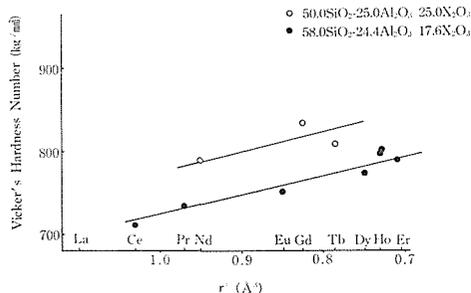


図8 種々の希土類を等モル量含む系のガラスの密度と原子半径の3乗の値との関係

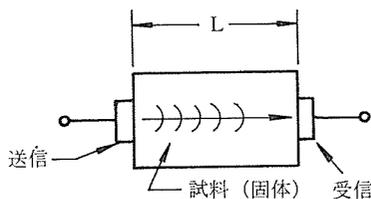
種類と硬度の関係はどうであろうか。50.0 SiO₂·25.0 Al₂O₃·25.0 X₂O₃ 組成ガラスと58.0 SiO₂·24.4 Al₂O₃·17.6 X₂O₃ 組成ガラス (いずれにおいても X は希土類で, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er を示す) の2系統の組成のガラスを作成しそのヴィカース硬度を測定した。得られたデータをそれぞれの希土類原子の半径の3乗 (体積と比例する値), r³, との関係プロットしたのが図8である。これより明らかなように、希土類原子の小さいものほどガラスの硬度を高める傾向がみられる。希土類の場合、希土類の原子が原子番号の増大に伴って小さくなる、いわゆるランタニド収縮が知られているが、硬度の場合も、先に述べたランタニド収縮とガラス化傾向の場合と同様に、ランタニド収縮に伴って高くなる傾向があることがわかる。この硬度が高くなる傾向は図8に示すように、希土類原子の原子半径の3乗にはほぼ直線的に反比例しているのが興味深い。

なお、小見山⁴⁾ は Na₂O-Nd₂O₃-SiO₂ 系ガラスにおいて、Nd₂O₃ が多くなると硬度は高くなるこ

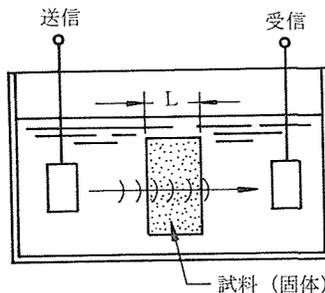
とを示しており、本研究の結果も同じ傾向である。

2.2.5 ヤング率 (E), 体積弾性率 (k)

(75-X) SiO₂·XNd₂O₃·25Al₂O₃ (mol%, X=10~25) のガラスについて、超音波のこれらのガラス中の音速を測定することにより、これらのガラスの弾性率を決定した。ガラス試料に横波測定用のトランスデューサーを付け横波を、また、蒸留水中に測定用ガラス試料を浸漬することにより縦波の音速を測定した。これらの概念図を図9に示す。これらの実験により実測された縦波の速度、横波の音速と含有 Nd₂O₃ の量の関係を図10に示す。いずれも Nd₂O₃ の量が増大するとほぼ直線的に減少する傾向がみられた。これらの音速のデータと比重などから、これらのガラスのヤング率 (E, Kbar), 体積弾性率を求めてプロットしたのが図11である。この結果より明らかなように、Nd₂O₃ の含有量が多くなるに従って、これらの弾性率は、ほぼ直線的に増大してゆくことがわかる。なお、ヤング率の値は 1000 Kbar~1150 K Kbar の範囲にあり、高弾性率であることが明らかとなった。ちなみに、シリカ (SiO₂) ガラスは



(a) 横波の測定



(b) 縦波の測定

図9 超音波法により弾性率を決定する場合の試料とトランスデューサー

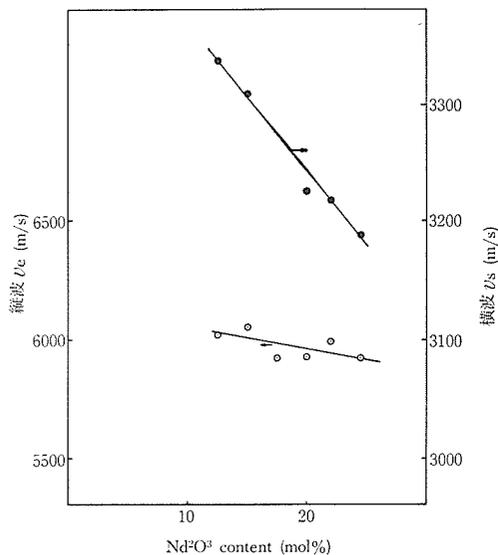


図10 実測した $(75-X)\text{SiO}_2 \cdot 25\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%) ガラスの縦波と横波の音波(室温)

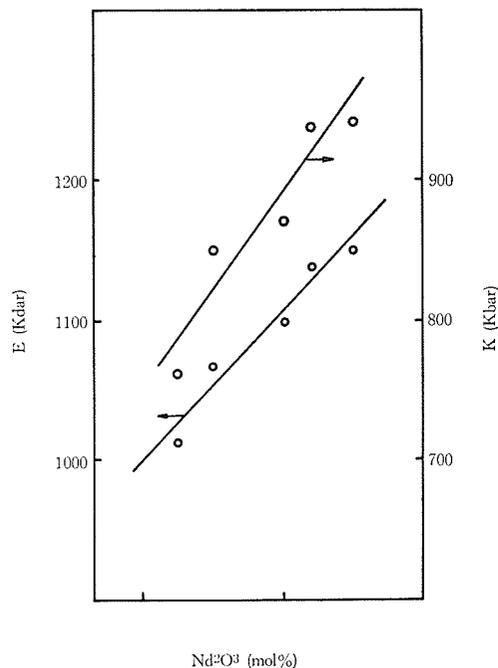


図11 図10と同じ系のガラスのヤング率(E)と体積弾性率(K)

730 Kbar である。

2.2.6 耐アルカリ性

前に述べた、種々の希土類を含有する本研究のガラスは、高弾性率、高硬度、高屈折率であり、その他の化学的性質に興味もたれる。

耐アルカリ性ガラス繊維は、コンクリートの複

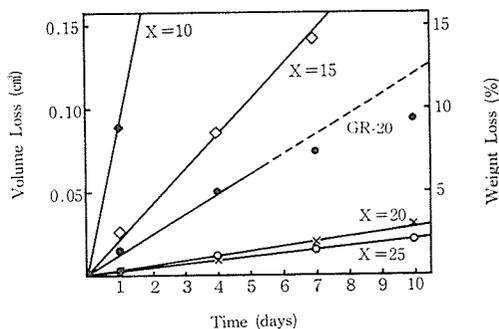


図12 $(75-X)\text{SiO}_2 \cdot X\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{Al}_2\text{O}_3$ (モル%) 系ガラスの 1N NaOH, 95°C における粉末法における耐アルカリ性

合材用として使用され、最近、国内において輸入も含めてその使用量は増加の一途をたどっている。このガラス繊維複合コンクリートは、一部では「夢の建材」とまで言われ、とくにすぐれた衝撃性、高い曲げ強度などで、壁、天井、床材などに使用される。セメントが硬化するさいに、強アルカリ性であるために、耐アルカリ性のガラス繊維が要求される。また石綿の資源的な制約および公害上の問題から、その使用が今後制限されるために「脱アスベスト」の点からしても注目されている。この耐アルカリ性ガラスに関する研究は、英国のピルキントンプラザーズ社の開発した $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ 系ガラスの出現により急速に進展し、現在40件近いガラス組成の特許が出願されている。現在、より高性能な耐アルカリ性ガラスの出現が望まれており、研究が各国で行なわれている^{5~7)}。本研究においては、耐アルカリ性を新しい希土類含有ガラスについて評価し、また耐アルカリ機構についても研究した。

実験方法は、試料のガラスを一定範囲内の粒度のガラスとし、白金バスケット内に入れ、500 cc の 1N 又は 2N NaOH の 95°C 溶液中に浸漬し、重量減少を測定することにより決定した。

(a) $\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラス

Al_2O_3 を 25 モル% と一定とし、 $(75-X)\text{SiO}_2 \cdot X\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 25 \text{SiO}_2$ 系ガラスの耐アルカリ性の測定結果を図12に示す。従来知られている耐アルカリ性ガラスに類似組成の GR-20⁷⁾ ($77.1 \text{SiO}_2 \cdot 8.5 \text{ZrO}_2 \cdot 11.6 \text{Na}_2\text{O} \cdot 2.2 \text{Li}_2\text{O} \cdot 0.6 \text{Al}_2\text{O}_3$) ガラスも同様の条件で耐アルカリ性を示してある。図中 X は Nd_2O_3 のモル% を示す。この結果からわかるように、 Nd_2O_3 が 20 モル% 以上含有したガラ

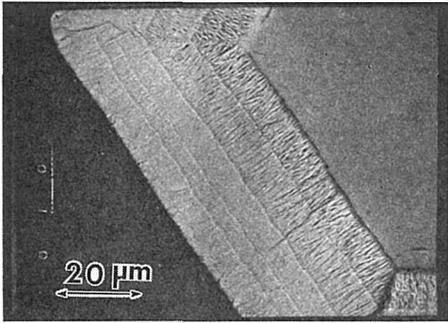


図13 25日間アルカリ溶液へ浸漬した 55 SiO₂20 Nd₂O₃25Al₂O₃ (モル%) ガラス試料の SEM 写真

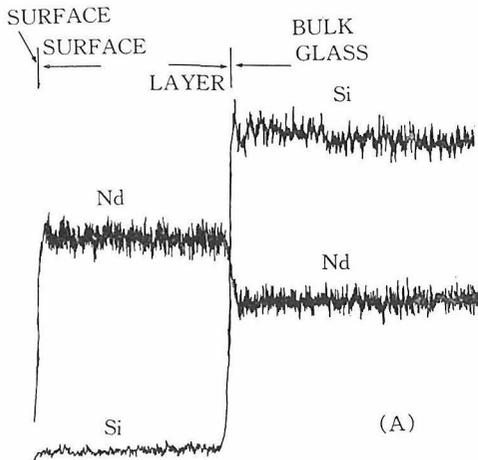


図14 図13の表面反応層の EPMA による組成分析 (SiとNd の分析)

スは耐アルカリ性ガラス GR-20 よりも高い耐アルカリ性を示し、また Nd₂O₃ の含有量が多くなると耐アルカリ性が高くなることがわかった。この傾向は、Y₂O₃、La₂O₃ 等を含有する実験の結果と類似の傾向であった⁶⁾。耐アルカリ性の機構を調べるために、25日間、95°C、2N NaOH 溶液に浸漬した試料 (55 SiO₂ 20 Nd₂O₃ 25 Al₂O₃ (モル%)) の試料の表面を SEM, EPMA 等により観察と組成分析を行なった。すなわち、この試料を埋込樹脂に埋込み、研磨し、平面状態を得て、C (カーボン) のコーティングを行なった。

SEM 観察した結果を図13に示す。この結果、ガラス試料の表面に、表面反応層があり、しかも、積層構造がみられて興味深い。この積層構造は、耐アルカリ試験の為に時々アルカリ溶液から試料を取り出し、また浸漬するとゆうサイクルを行なったために形成されたものと思われる。この

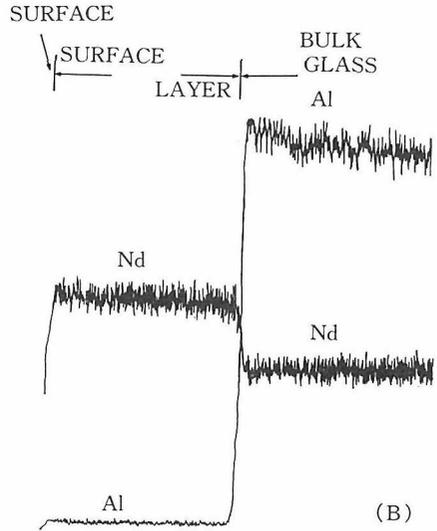


図15 図13の表面反応層の EPMA による組成分析 (Al と Nd の分析)

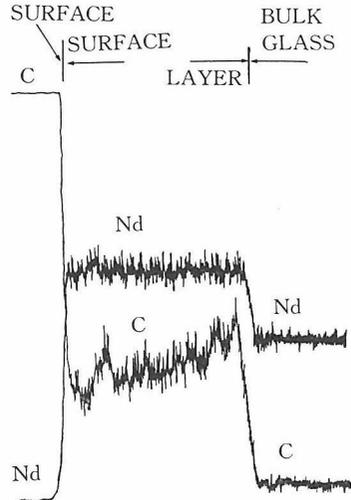


図16 図13の表面反応層の EPMA による組成分析 (Nd と C の分析)

反応層を EPMA で組成分析すると図14のようになる。Nd が表面反応層 (Surface layer) では内部 (Bulk glass) より多く、またこの反応層には Si 成分はほとんどないことがわかる。また Nd と Al を分析すると図15のようになる。この場合も、Si 成分と同様の傾向を示し、反応層には Al 成分はほとんどない。この組成、この反応層は Nd 成分のものであり、X 線回析により、Nd(OH)₃ であることがわかった。そしてこの Nd(OH)₃ の反応層は、数 1000 Å から 1 μm 前後の太さの針状

結晶より構成されている。この反応層の C (カーボン) と Nd の組成分析をした結果が図16である。この図において、内部の C はカーボンコーティングのものであり、反応層は、埋込樹脂の C 成分によるもの、そして表面における高い濃度の C は、埋込樹脂そのものによるものである。この結果と SEM 観察の結果からわかるように、この反応層は、緻密なものではなく、液体状態の樹脂が入り込むようなすき間のあるものである。これらの結果を総合して考えると、このガラスが強アルカリ溶液に接した場合に、Si と Al が優先的に溶解し、Nd 成分は $\text{Nd}(\text{OH})_3$ となりこの反応層が保護膜となり、アルカリ溶液に対する保護膜の役割をしていることが明らかとなった。この保護膜の形成の為に耐アルカリ性が高いものと思われる。

(b) ZrO_2 含有ガラスの耐アルカリ性

耐アルカリ機構をより詳しく調べるために、 ZrO_2 含有の耐アルカリ性ガラス (GR-20) について、耐アルカリ性を Nd_2O_3 含有ガラスと類似の方法により調べた⁸⁾。ガラスを 0.71~0.42 mm (24~35 メッシュ) に粒度調整し、次に、付着している微細ガラス粉末をメチルエーテルで3回洗滌する。次に、乾燥して耐アルカリ性評価の試料とする。この操作によりガラスの破断面が得られ、人工的な影響のない Fresh Surface についてアルカリ溶液を接触、反応させる。次に 0.177 mm の開口の白金網の白金バスケット (20φ×30 mm) に試料を入れ、白金網のフタをし、2N、又は1NのNaOHの溶液500cc中に入れ、95°C±1°Cに温度制御する。このような実験条件により重量減少法による耐アルカリ性の評価を行なった。1N又は2NのNaOHの溶液に15日~25日間における重量減少曲線を図17に示す。次にこの実験後の試料をSEMおよびEPMAにより観察した。その結果、その表面において反応層があることがわかりその厚さは約3μmであった。これは25日間2N NaOH液に浸漬した結果である。観察された表面におけるZr成分とSi成分の特性X線の比、すなわち、これら表面におけるZr成分とSi成分の比を図18に示す。耐アルカリ実験が進むほど、Zr成分が増加していることがわかる。図18に示した重量減少を時間の平方根に対してプロットしたのが図19であり、1N及び2Nの場合

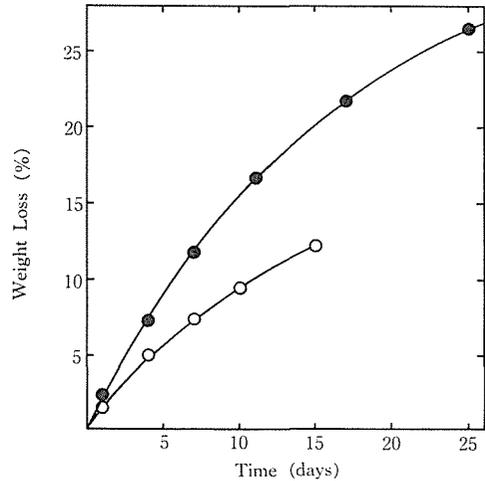


図17 ZrO_2 含有耐アルカリ性ガラスの 95°C, 2N(●)と1N(○)NaOH溶液へ浸漬した場合の重量減少

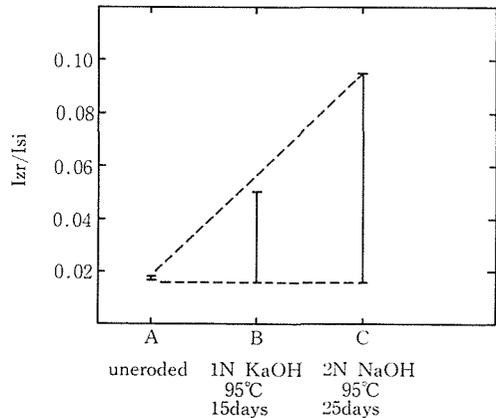


図18 不溶解の反応層のZrとSiの特性X線の強度の比率

にもほぼ直線関係が得られた。これらの実験結果と詳細な表面のSEM観察により、このガラスのアルカリ溶液への溶解機構を3段階に考えられる。第1段階は、表面よりSi成分等が溶け出すと同時に不溶解の表面層が形成される。第2段階として、ガラス中のSi成分等が溶解し、不溶解層の厚みが厚くなり、また第1段階よりも不溶解層のZr成分の割合が高くなってゆく。第3段階は、不溶解層の形成、またその割れの発生、また時として不溶解層の剝離があり、一方では不溶解層はより厚くなり、従って溶解速度は遅くなってゆく。これらの各段階の間には明確な境があるわけではなく、連続的である。また、溶解にはSi成分が不溶解層を移動する拡散が律速段階となっ

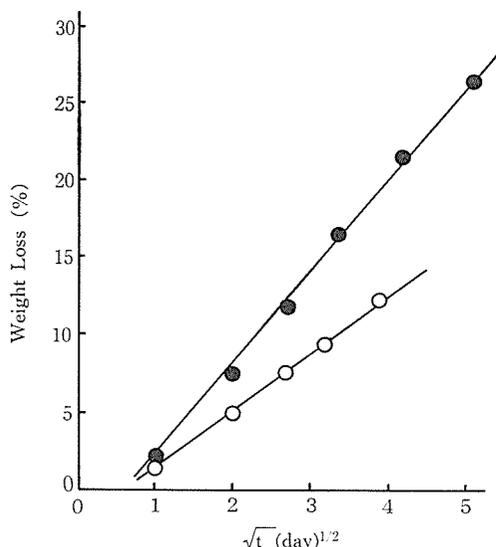


図19 ZrO₂含有耐アルカリ性ガラスの95°C, 2N (●)と1N(○)NaOH溶液へ浸漬した場合の重量減少と時間の平方根

ていると思われる。

(c) 希土類, ZrO₂, TiO₂含有ガラスの耐アルカリ性

前項において、希土類含有ガラス、ZrO₂含有ガラスの耐アルカリ性を調べたが、希土類とZrO₂またはTiO₂を同時に含むガラスが合成されたのでその耐アルカリ性を調べた。実験方法は前項と同様である。

本研究において調べたガラスの化学組成を表2および表3に示す。ガラス化の実験において、X₂O₃-Al₂O₃-SiO₂系(X=希土類)ガラスにおいて、難熔融成分のTiO₂, ZrO₂を添加しても、ガラスは得にくいであろうと予想されたが、組成によっては、TiO₂は最大18モル%まで、またZrO₂は約8モル%まで含有するガラスが得られた。

それらのガラスの1例が表に示してあり、その耐アルカリ性を調べた。

図20に耐アルカリ性の実験結果を示す。この図において、No 46のガラスのDy₂O₃とAl₂O₃成分をそれぞれ25モル%と一定に固定し、SiO₂成分をTiO₂, ZrO₂成分で置換していった。従来知られている耐アルカリ性ガラスGR-20と比較してこれらのガラスは耐アルカリ性が高く、特に、25 Dy₂O₃ 25 Al₂O₃・15 TiO₂・5 ZrO₂・30 SiO₂ (mol%)のNo. 253ガラスは非常に高いことがわかるこのように耐アルカリ性が高い原因として、

表2 ガラス組成 (モル%)

Glass No	SiO ₂	Dy ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂
46	50	25	25	—	—
301	45	25	25	—	5
304	32	55	25	7	8
251	35	25	25	15	—
253	30	25	25	15	5
GR-20	77.1	—	0.6	—	8.5
				11.6(Na ₂ O)	2.2(Li ₂ O)

表3 ガラス組成 (モル%)

Glass No	SiO ₂	Dy ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	other
41	50	—	25	25 (Pr ₂ O ₃)
301	45	25	25	5 (ZrO ₂)
18	44	—	30	13 (Y ₂ O ₃), 13 (Sc ₂ O ₃)
304	35	25	25	8 (ZrO ₂), 7 (TiO ₂)

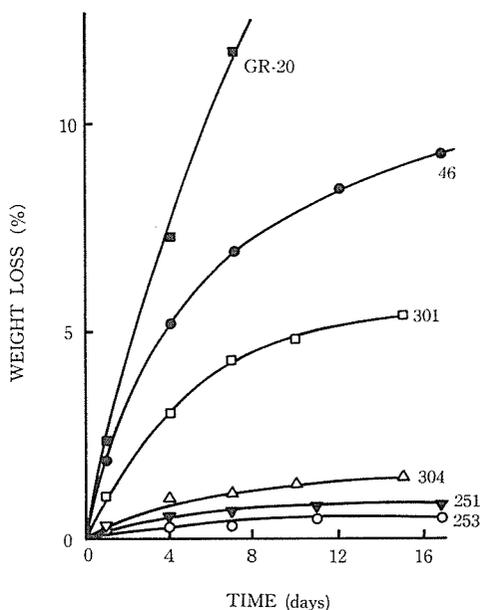


図20 TiO₂, ZrO₂含有のDy₂O₃-Al₂O₃-SiO₂系ガラスとZrO₂含有耐アルカリ性ガラス (GR-20)の95°C, 2N NaOH溶液中における重量減少

難溶性の希土類-チタン-ジルコニウム系の酸化物か又は水酸化物による保護膜が形成されるためと思われる。次に希土類の種類を変えた場合の耐アルカリ性の結果を図に示す。No 41は、図21のDy含有ガラスのDyをPrに置き換えたガラスであるが、Dy含有ガラスより耐アルカリ性は多少劣る。No 18のガラスは、44 SiO₂・30 Al₂O₃・13 Y₂O₃・13 Sc₂O₃(mol%)のガラスである。No 301

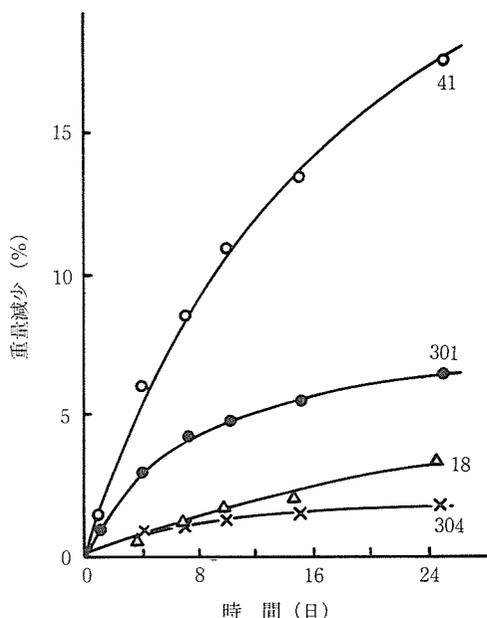


図21 Pr 含有ガラス (41), Sc, Y 含有ガラス (18), ZrO_2 , TiO_2 , Dy_2O_3 含有ガラス (301, 304) の $95^\circ C$, 2N NaOH 溶液中における重量減少

のガラスと SiO_2 の量はほぼ同じである。 Y_2O_3 と Sc_2O_3 も耐アルカリ性を高めている成分と思われる。 またその他の希土類含有ガラスにおいて、 TiO_2 , ZrO_2 を含有させることにより耐アルカリ性が向上することが明らかとなった。

(d) イットリアコンセントレート含有ガラスの耐アルカリ性

前項において、希土類は耐アルカリ性を高める成分であることが明らかとなったが、より安価に希土類含有ガラスの合成とその耐アルカリ性を検討した。 より安価な原料として、希土類の原鉱石であるゼノタイムの精製過程で得られるイットリアコンセントレート (Y 中間濃縮酸化物) を希土類の原料としたガラスを合成することができた。 このイットリアコンセントレート (略して YC) は約 60 wt% Y_2O_3 であり、他は、 Dy_2O_3 , CeO_2 , などである。 モル% で、 $50SiO_2 \cdot 25Al_2O_3 \cdot 25YC$ のガラスを合成し、その耐アルカリ性を前項と同じように、 2N, NaOH 溶液で $95^\circ C$ において重量減少法により評価した。 その結果を図22に示す。 YC 含有ガラスは従来知られている耐アルカリ性ガラスの GR-20 よりも重量減少法では約 3 倍以上も高アルカリ性が高い。 耐アルカリ性測定後の

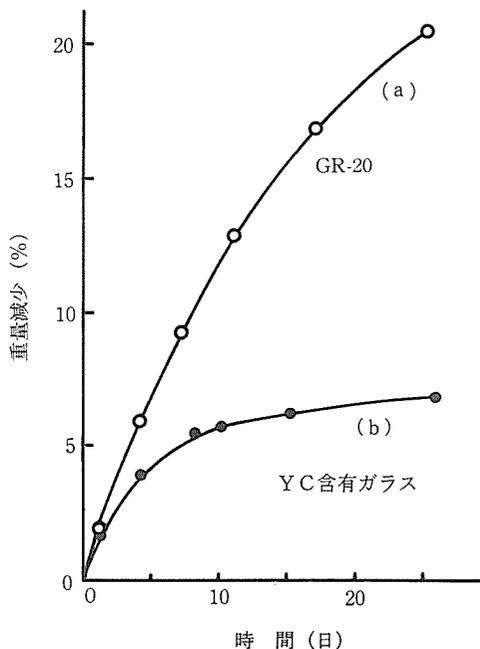


図22 $50SiO_2 \cdot 25Al_2O_3 \cdot 25YC$ (イットリアコンセントレート) (モル%) ガラス (b) と GR-20 ガラス (a) の $95^\circ C$, 2N NaOH 溶液中の重量減少

試料には、その表面に、反応生成物が形成され、保護膜としての役割を果している。 YC 含有ガラスの場合には、EPMA による組成分析により、Si と Al はほとんど溶出しており、Y, Dy 等の希土類が検出された。 これらの結果より、YC 含有ガラスが合成することができて、その耐アルカリ性は高く、それは、Y, Dy 等の保護膜が形成されるためであることが明らかとなった。

文 献

- 1) H. L. Smith and A. J. Cohen, Physics and Chem. Glasses, 4, 173 (1963).
- 2) C. M. Jantzen, D. Schwahn, J. Schelten, H. Herman, Physics and Chem. Glasses, 22, 138 (1981).
- 3) K. Nassau, J. W. Shiever, J. T. Krause, J. Am. Ceram. Soc., 58, 461 (1975).
- 4) 小見山亭, 大阪工業技術試験所報告, 350号(1976).
- 5) 牧島亮男, 工業材料, 29, (6)85(1981).
- 6) A. Makishima and T. Shimohira, J. Non-Cryst. Solids, 38-39, 45 (1980).
- 7) L. J. Laner, K. Speakman and A. J. Majumdar, J. Non-Cryst. Solids, 20, 43 (1976).
- 8) A. Makishima, T. Nagata, M. Tsutsumi and T. Shimohira, J. Am. Ceram. Soc., 66, C-139(1983).

2.3 アルカリ土類を含む希土類けい酸塩ガラスの合成と物性の研究

2.3.1 はじめに

アルカリ土類金属酸化物 (RO) を含むアルミノけい酸塩ガラス (RO-Al₂O₃-SiO₂ ガラス) において、2種類のアルカリ土類金属酸化物を組合せることにより、ガラスの高温における物性に特異性が見出された(1)。従来からアルカリ金属酸化物についてはアルカリ混合効果として知られていた特異性にならってアルカリ土類混合効果と呼ばれることになった。本章では 1) MgO とCaOの間で見出されたアルカリ土類混合効果をさらにSrO と BaO を含めた4種類のアルカリ土類酸化物間におけるこの効果を 確認した研究(2)、2) RO-Al₂O₃-SiO₂系ガラス物性における組成依存性の研究(3)、3) アルミノけい酸塩ガラス物性に及ぼすSiO₂のZnO置換による影響の研究(4, 5, 6, 7) 4) 希土類酸化物のアルミノけい酸塩ガラス物性に及ぼす影響の研究(8)を要約したものである。

アルミノけい酸塩ガラスの特徴や従来の研究などについては無機材質研究所報告 NO. 22(9)に述べてあるので此処では省略する。

2.3.2 ガラス試料の作製と物性の測定

(a) ガラス試料の作製

ガラス試料は原則として1試料100gのガラスを熔融したが、密度の大きいものや高粘性のものでは150乃至は200gの試料を熔融した。熔融は全てPt/Rhルツボを使用、白金棒による攪拌回数や熔融スケジュールはガラス組成に応じ試行錯誤の結果きめた。原料はCaCO₃, Sr(NO₃)₂, Ba(NO₃)₂は特級試薬品を、MgO, α-Al₂O₃ならびに希土類酸化物は99.9乃至は99.99%のものを、またSiO₂は光学ガラス用珪砂粉末を使用した。

試料の除歪結果の判定には自作の歪検査装置を使用した。

(b) 物性の測定

密度(ρ)の測定は5~15gの試料塊について純水中の浮力から求め、次式によるガラス中における1g分子の酸素の容積を示す分子容(V_i)を求めた(10)。

$V_i = \bar{M} / (\rho \cdot \sum x_i n_i)$, $\bar{M} = \sum x_i n_i$ はガラスの平均分子量, M_i は成分 i の分子量, x_i は i のモル分

率, n_i は酸化物 RmOn の酸素数である。

線膨張係数(α)と転移温度(T_g)はDINの方法(11, 12)に従って行なった。詳細は(9)に述べたので省略する。

屈折率測定は一部試料についてはアツベ屈折計による n_D を求めたが、測定可能な試料については分光計による n_d, n_C, n_F の測定を行ない、これらから ν_d を求めた。使用した光波長は n_D: 589.3 nm, 黄色 Na-線; n_d: 587.56 nm, 黄色 He-線; n_C: 656.28, 赤色 H-線 H_α; n_F: 486.13 nm, 青色 H-線, H_β, ν_d は次式より求めた。

$$\nu_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$$

また n_d, ρ と平均分子量 M より次式を用いて分子屈折 R_M を求めた。

$$R_M = (n_d^2 - 1) / (n_d^2 + 2) \cdot \bar{M} / \rho$$

R_M は容積の単位(cm³)を持ち、 \bar{M} / ρ は分子容、 $(n_d^2 - 1) / (n_d^2 + 2)$ は光学的空間占有度を示す。

2.3.3 測定結果とその考察

(a) RO-Al₂O₃-SiO₂系ガラスにおける混合効果

表1にモル%表示によるガラス組成と物性値をまとめて示す。アルカリ土類間の混合比率はYで、混合種別は添字で示した。例えば Y_{Sr/Mg} = 0.75 は MgO を X モル, SrO を Y モルとすると, SrO の混合配分比率 Y_{Sr/Mg} = Y / (X + Y) = 0.75 であることを示す。ちなみに MgO の混合配分比率は x_{Sr/Mg} = 0.25 である。

図1にはCaOとBaOを混合した場合におけるガラスの組成範囲を示し、図2にはaからfまで

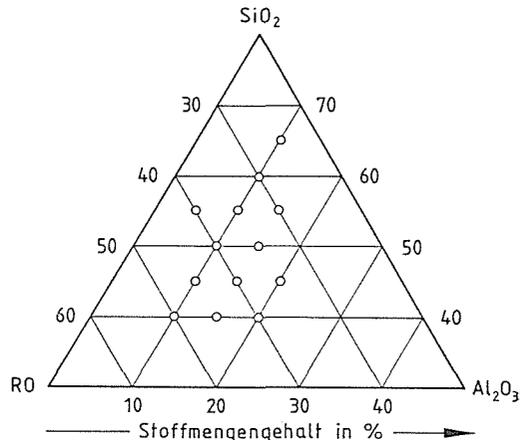


図1 BaO/CaO 混合アルカリ土類含有ガラスの組成範囲

表1 ガラスの組成と V_t , R_M , α ならび T_g の値

組成, モル%				R''O/R'O 混合物中の R''O のモル配分率 $Y_{R''/R'}$	V_t in cm ³ /mol	$R_M^{1)}$ in cm ³ /mol	α in 10 ⁻⁶ K ⁻¹	T_g in °C
R'O	R''O	Al ₂ O ₃	SiO ₂					
MgO CaO				$Y_{Ca/Mg}$				
40	0	10	50	0, 0	12, 16	6, 87	5, 5	785
35	5	10	50	0, 125	12, 30	—	5, 8	770
30	20	10	50	0, 25	12, 42	7, 06	6, 25	770
20	20	10	50	0, 5	12, 61	7, 22	6, 7	760
10	30	10	50	0, 75	12, 85	7, 44	7, 3	770
5	35	10	50	0, 875	13, 02	—	7, 65	785
0	40	10	50	1, 0	13, 12	7, 62	7, 9	795
MgO SrO				$Y_{Sr/Mg}$				
40	0	10	50	0, 0	12, 10	6, 87	5, 5	785
35	5	10	50	0, 125	12, 39	—	5, 8	780
30	10	10	50	0, 25	12, 75	7, 28	6, 35	775
20	20	10	50	0, 5	13, 06	7, 55	7, 5	770
10	30	10	50	0, 75	13, 59	7, 91	7, 95	780
5	35	10	50	0, 875	13, 80	—	8, 4	790
0	40	10	50	1, 0	13, 91	8, 21	8, 7	795
CaO SrO				$Y_{Sr/Ca}$				
40	0	10	50	0, 0	13, 10	7, 62	7, 9	795
35	5	10	50	0, 125	13, 17	—	8, 1	790
30	10	10	50	0, 25	13, 29	7, 78	8, 2	785
20	20	10	50	0, 5	13, 53	7, 94	8, 3	780
10	30	10	50	0, 75	13, 70	8, 05	8, 55	780
5	35	10	50	0, 875	13, 81	—	8, 65	785
0	40	10	50	1, 0	13, 91	8, 21	8, 7	795
MgO baO				$Y_{Ba/Mg}$				
40	0	10	50	0, 0	12, 16	6, 87	5, 5	785
35	5	10	50	0, 125	12, 52	—	6, 15	780
30	10	10	50	0, 25	12, 87	7, 50	6, 55	775
20	20	10	50	0, 5	13, 58	8, 13	7, 6	765
10	30	10	50	0, 75	14, 30	8, 64	8, 6	770
5	35	10	50	0, 875	14, 66	—	9, 1	775
0	40	10	50	1, 0	15, 02	9, 26	9, 6	780
CaO BaO				$Y_{Ba/Ca}$				
40	0	10	50	0, 0	13, 10	7, 63	7, 9	795
35	5	10	50	0, 125	13, 36	—	8, 15	790
30	10	10	50	0, 25	13, 54	8, 06	8, 35	780
20	20	10	50	0, 5	14, 07	8, 54	8, 75	775
10	30	10	50	0, 75	14, 53	8, 84	9, 2	775
5	35	10	50	0, 875	14, 79	—	9, 4	780
0	40	10	50	1, 0	15, 02	8, 70	9, 6	780
SrO baO				$Y_{Ba/Sr}$				
40	0	10	50	0, 0	13, 9	8, 29	8, 7	795
35	5	10	50	0, 125	14, 05	—	8, 8	790
30	10	10	50	0, 25	14, 19	8, 52	8, 95	785
20	20	10	50	0, 5	14, 46	8, 81	9, 15	775
10	30	10	50	0, 75	14, 76	9, 04	9, 4	780
5	35	10	50	0, 875	14, 87	—	9, 5	780
0	40	10	50	1, 0	15, 02	9, 26	9, 6	780

1) n_d についての計算値

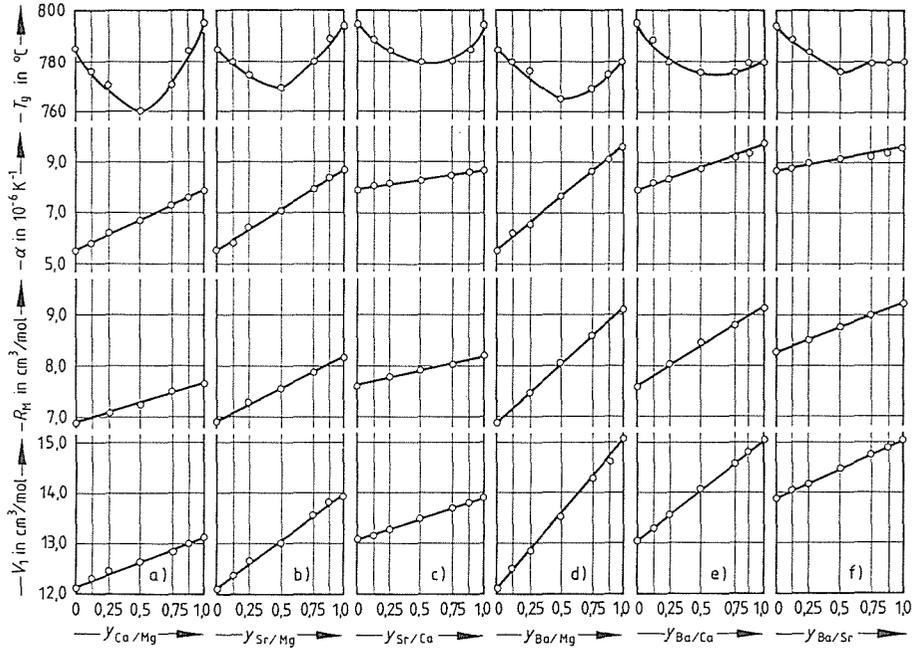


図 2 混合アルカリ土類ガラスの V_i -, R_M -, α - ならび T_g の混合配分比率に対する特性
 基礎ガラスモル%組成: 40RO, 10Al₂O₃, 50SiO₂, RO は a) CaO/MgO, b) SrO/MgO, c) SrO/CaO, d) BaO/MgO, e) BaO/CaO, f) BaO/SrO

2種類のアリカリ土類の組合せ別、即ち CaO/MgO, SrO/MgO, SrO/CaO, BaO/MgO, BaO/CaO, BaO/SrO 毎に、混合比率に対応する V_i , R_M , α ならびに T_g の変化を示した。図 2 から明かなように、 V_i , R_M ならびに α の変化がアリカリ土類の混合変化に対して、直線的であって、加成性を示すのに対して、 T_g の変化は非直線であり、混合比率 y が 0.5 を中心にした部分に対応して T_g -値が降下している。 T_g は低温からの昇温に伴って直線的に上昇する膨張曲線部分と T_g を過ぎて、ガラス構造内部の転移に伴った急激な異常膨張部分を連結する曲線の屈曲点として求められ、ガラス構造内におけるイオンの移動に関連をもち、この点からは電気伝導度なども同じ分類に入る。室温で測定される密度や屈折率などは区分して取扱うべきものである。後述するように室温で求めたダイヤモンド角錐による微小硬さも、圧子押しこみによる圧痕形成には塑性変形を生じることから、構造内部におけるイオン移動に関連があるので、 V_i や R_M と同格ではないと見られる。また α は 20° から 300°C におけるガラス構造の非対称に基づく非調和振動によるものであり、その性格は V_i , R_M に対する T_g

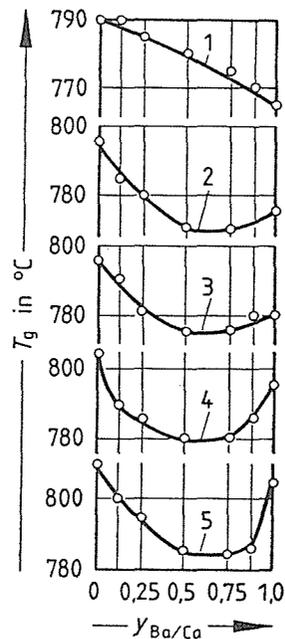


図 3 BaO/CaO- アリカリ土類混合ガラスにおける T_g 特性の SiO₂ 含有量依存性
 曲線 1: 60%, 2: 55%, 3: 50%, 4: 45%
 5: 40%

表2 ガラスの組成, V_i , R_M , α と T_g 値

組成, モル%				R''O/R'O 混合物中の R''O の配分比率 $y_{R''/R'}$	V_i in cm ³ /mol	$R_M^{(2)}$ in cm ³ /mol	α in 10 ⁻⁶ K ⁻¹	T_g in °C
R'O	R''O	Al ₂ O ₃	SiO ₂					
CaO	BaO			$y_{Ba/Ca}$				
30	0	10	60	0, 0	13, 01	7, 86	6, 4	790
26, 25	3, 75	10	60	0, 125	13, 17	—	6, 6	790
22, 5	7, 5	10	60	0, 25	13, 36	8, 20	6, 8	785
15	15	10	60	0, 5	13, 68	8, 38	7, 25	780
7, 5	22, 5	10	60	0, 75	14, 02	8, 67	7, 45	775
3, 75	26, 25	10	60	0, 875	14, 15	—	7, 7	770
0	30	10	60	1, 0	14, 32	8, 89	7, 9	765
35	0	10	55	0, 0	13, 06	7, 64	7, 2	795
30, 63	4, 37	10	55	0, 125	13, 25	—	7, 4	785
26, 25	8, 75	10	55	0, 25	13, 49	7, 96	7, 6	780
17, 5	17, 5	10	55	0, 5	13, 90	7, 38	8, 05	770
8, 75	26, 25	10	55	0, 75	14, 33	8, 72	8, 5	770
0	35	10	55	1, 0	14, 70	9, 12	8, 75	775
45	0	10	45	0, 0	13, 13	7, 50	8, 25	805
39, 38	5, 62	10	45	0, 125	13, 44	—	8, 5	790
33, 75	11, 25	10	45	0, 25	13, 75	8, 00	8, 72	785
22, 5	22, 5	10	45	0, 5	14, 35	8, 48	9, 15	780
11, 25	33, 75	10	45	0, 75	14, 89	8, 97	9, 7	780
5, 62	39, 38	10	45	0, 875	15, 19	—	9, 85	785
0	45	10	45	1, 0	15, 48	9, 47	10, 1	795
50	0	10	40	0, 0	13, 18	7, 39	8, 7	810
43, 75	6, 25	10	40	0, 125	13, 55	—	9, 0	800
37, 5	12, 5	10	40	0, 25	13, 87	8, 00	9, 25	795
25	25	10	40	0, 5	14, 73	8, 59	9, 51	785
12, 5	37, 5	10	40	0, 75	15, 26	9, 02	10, 15	785
6, 25	43, 75	10	40	0, 875	15, 57	—	10, 35	785
0	50	10	40	1, 0	15, 91	9, 56	10, 6	805

2) n_d による計算値

との関係からは中間に区分されるべきものと見られる。これらの関係については後述する。

このようにアルカリ土類酸化物の混合変化に対応して T_g が非直線的に変化し, V_i ならびに α が直線的に変化する, いわゆるアルカリ土類の混合効果が4種類のアルカリ土類酸化物の2種類宛の混合による全ての組合せについて認められた。 T_g 降下に及ぼす影響はアルカリ土類元素の原子番号が離れたもの同志の組合せ程大きい。

表2にはROがCaOとBaOの混合物である場合におけるSiO₂含有量をパラメーターとした折の物性値に及ぼす混合効果の影響をまとめたものである。 T_g に対する影響のみを図3に示した。図から明かなようにSiO₂含有量が少ない程(此

の場合RO含有量は多くなる), 混合効果は大きい。

(b) RO-Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスにおける物性の組成依存性

4種類のアルカリ土類酸化物, MgO, CaO, SrO, BaO, の内の1種類(ROで示す)とAl₂O₃ならびにSiO₂よりなるガラスの物性に及ぼすRO, Al₂O₃, SiO₂それぞれの量的な影響をまとめたものである。

表3にはRO-Al₂O₃-SiO₂系ガラスにおけるSiO₂が65~40%, Al₂O₃が5~20%, ROが25~50%の場合の組成, ρ , V_i , n_d , R_M , α ならびに T_g の値をまとめて示した。

図4 a-d にはAl₂O₃が10%の場合, 図5 a-d

希土類けい酸塩ガラスに関する研究

表3 ガラス組成と ρ , V_t , n_d , R_M , α ならびに T_g の値

ガラス組成, モル%						ρ in g/cm ³	V_t in cm ³ /mol	n_d	R_M in cm ³ /mol	α in 10 ⁶ /K	T_g in °C
MgO	CaO	SrO	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂						
25	—	—	—	10	65	2,55	12,54	1,548	7,40	4,25	810
—	25	—	—	10	65	2,63	12,98	1,575	7,96	6,1	785
—	—	25	—	10	65	3,02	13,40	1,582	8,31	6,7	780
—	—	—	25	10	65	3,37	14,01	1,594	8,81	7,5	760
30	—	—	—	10	60	2,61	12,39	1,558	7,25	4,65	800
—	30	—	—	10	60	2,69	13,01	1,584	7,86	6,4	790
—	—	30	—	10	60	3,15	13,60	1,592	8,30	7,3	785
—	—	—	30	10	60	3,57	14,32	1,604	8,97	7,9	765
—	30	—	—	15	55	2,72	12,94	1,582	8,00	6,4	800
—	—	30	—	15	55	3,17	13,51	1,592	8,35	7,3	815
—	—	—	30	15	55	3,58	14,22	1,608	9,12	8,1	800
35	—	—	—	10	55	2,66	12,29	1,568	7,05	5,05	790
—	35	—	—	10	55	2,75	13,06	1,592	7,74	7,2	795
—	—	35	—	10	55	3,29	13,76	1,603	8,29	8,0	790
—	—	—	35	10	55	3,76	14,70	1,626	9,12	8,75	775
40	—	—	—	5	55	3,67	12,28	1,563	6,60	5,8	785
—	40	—	—	5	55	2,81	13,04	1,603	7,42	8,2	785
—	—	40	—	5	55	3,46	13,89	1,610	7,97	9,2	770
—	—	—	40	5	55	4,01	15,01	1,647	9,03	10,3	735
—	35	—	—	15	50	2,77	13,01	1,594	7,95	7,95	805
—	—	35	—	15	50	3,30	13,70	1,606	8,52	7,9	825
—	—	—	35	15	50	3,74	14,68	1,624	9,34	8,5	810
40	—	—	—	10	50	2,72	12,16	1,577	6,87	5,5	785
—	40	—	—	10	50	2,81	13,10	1,599	7,62	7,9	800
—	—	40	—	10	50	3,44	13,91	1,614	8,28	8,7	795
—	—	—	40	10	50	3,97	15,02	1,644	9,26	9,6	780
—	35	—	—	20	45	2,78	13,03	1,597	8,203	6,6	820
40	—	—	—	15	45	2,77	11,91	1,588	7,11	5,25	785
—	40	—	—	15	45	2,83	13,09	1,604	7,90	7,35	810
—	—	40	—	15	45	3,43	13,94	1,618	8,58	8,4	830
—	—	—	40	15	45	3,92	15,09	1,641	9,55	9,0	825
45	—	—	—	10	45	2,78	12,03	1,586	6,69	5,95	775
—	45	—	—	10	45	2,88	13,13	1,608	7,50	8,25	805
—	—	45	—	10	45	3,59	14,10	1,622	8,21	9,00	800
—	—	—	45	10	45	4,15	15,48	1,661	9,47	10,1	795
—	45	—	—	15	40	2,87	13,22	1,621	7,92	7,9	815
—	—	45	—	15	40	3,55	14,19	1,626	8,56	8,9	840
—	—	—	45	15	40	4,09	15,55	1,658	9,75	9,4	840
50	—	—	—	10	40	2,84	11,93	1,598	6,53	6,3	765
—	50	—	—	10	40	2,95	13,18	1,618	7,39	8,7	815
—	—	50	—	10	40	3,75	14,28	1,635	8,20	9,7	805
—	—	—	50	10	40	4,35	15,91	1,673	9,56	10,6	805

には15% の場合における RO 含有量に対応した V_i , R_M , α , T_g の変化をアルカリ土類の種別毎に、これをパラメーターとして、示した。但し図5は MgO を欠くので、パラメーターの数字が図4と異なる。これらの図から明らかに何れの物性値も RO 量の変化に対し直線的な経過を示す。 V_i は2.2で述べたように室温における酸素1モルの容積を示すもので、その大小は室温におけるガラス構造内における空間的充填度合の粗密を示す。図からもわかるように一定の RO 量における V_i の値は $MgO < CaO < SrO < BaO$ の順になり、イオン半径の大小の順位と一致すると共に、大きなイオン半径のもの程充填度合は密になることを示す。 R_M については光学的な充填度合が乗ぜられるので、 R_M の値が大きいの程屈折率増大に対する寄与は大きい。

図4と5の a, b 各図において、RO 量の小さい側に各直線を延長すると何れも1点に交差する事は興味深い。表4に4コの交点の座標である RO 値と V_i ならびに R_M の値を示す。 V_i の交点はガラス中の Al_2O_3 含有量が10% ならびに15% とは無関係に 12.9 cm^3/mol であり、対応する RO 含有量は 9.0% ならびに 14.0% である。本来ならば RO = 0% (その場合の組成は 10 Al_2O_3 , 90 SiO_2 と 15 Al_2O_3 , 85 SiO_2 である) に対応した V_i 値と R_M 値で交差すると考えられる。実験値とのずれについては現在不明であり、その説明は今後の研究に待たねばならない。

図4cに示す α の変化は RO 増量に伴って RO の種別を問わず何れも増大する。同一 RO 量に対する RO 種別毎の α の数値は $MgO < CaO < SrO < BaO$ の順である。

これに対し図4dに示す T_g の変化は曲線1 (RO : MgO) の場合を除いて曲線2, 3, 4何れも Al_2O_3 増量に対応し T_g 値は高くなる。RO が MgO の場合における T_g 特性の特異性は低粘度域における特性などと併せて今後研究する必要があると考えられる。

図6a-dには SiO_2 の一部を Al_2O_3 で置換した場合における置換量に対応した各物性値の変化を示した。

V_i について見ると、曲線1 (RO : MgO) が僅かに下降する直線となることを除けば他の曲線は何れも水平な直線となり、 SiO_2 の Al_2O_3 置換に

より常温におけるガラス構造内の空間充填度合に変化を生じないことを示す。良く知られている Na_2O-SiO_2 系ガラスにおける SiO_2 の Al_2O_3 置換

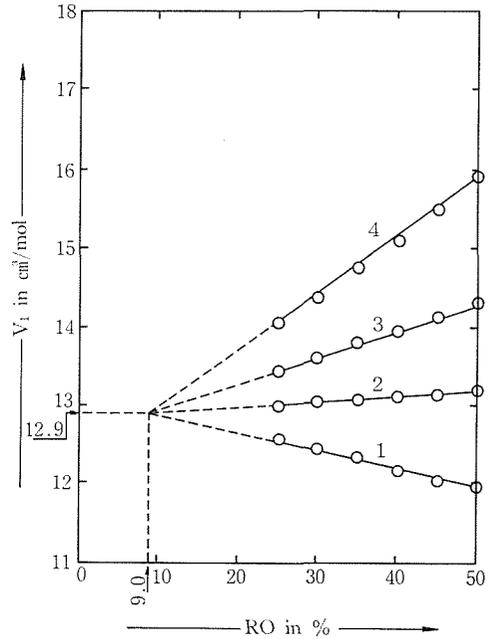


図4 a-d V_i, R_M, α ならびに T_g 値の RO 含有量依存性。 Al_2O_3 : 10モル%
直線の No. 1: MgO, 2: CaO, 3: SrO, 4: BaO

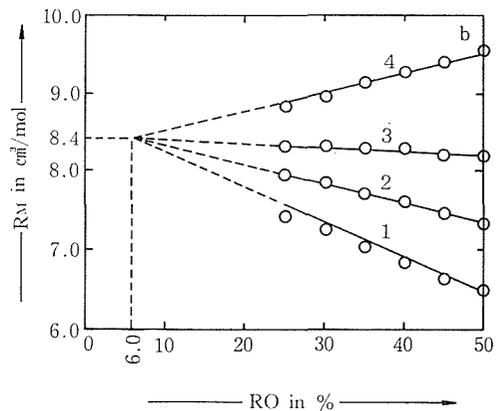


図4 (b)

表4 図3.4と図3.5中の交差点における V_i と R_M の値

	図3.4 a	図3.4 b	図3.5 a	図3.5 b
V_i , in cm^3/mol	12,9	—	12,9	—
R_M , in cm^3/mol	—	8,4	—	8,2
RO, in %	9,0	6,0	14,0	12,0
Al_2O_3 , in %	10	10	15	15

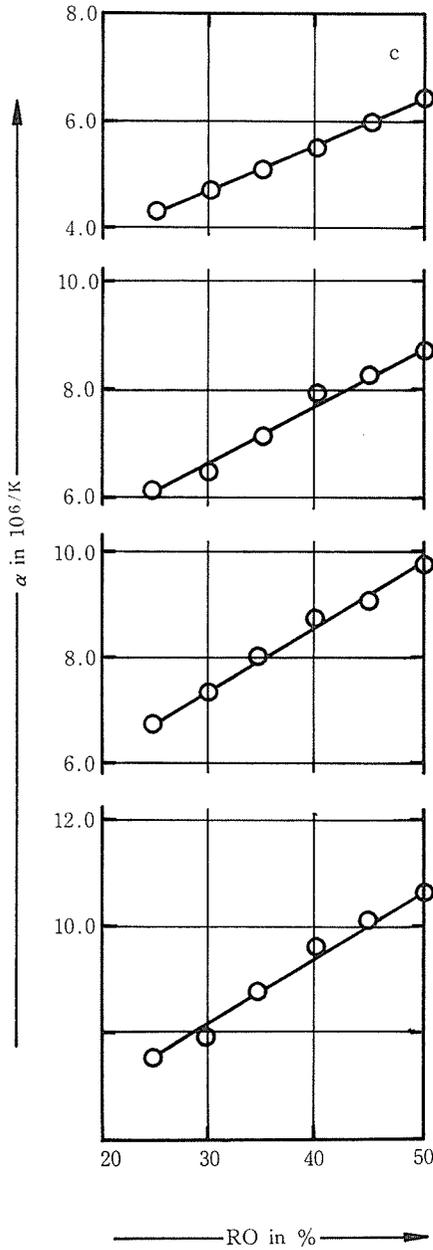


図 4 (c)

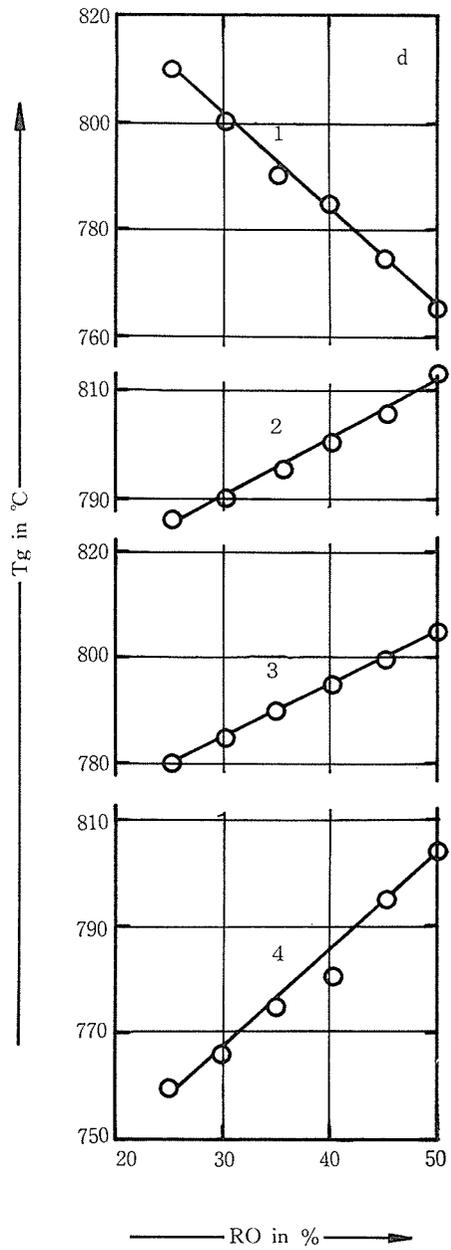


図 4 (d)

によるガラス中の Al^{3+} イオンが通常網目構成体として挙動することから、構造内の空間充填度合を示す V_i は実用上変化しないこと(13)から見ても RO- Al_2O_3 - SiO_2 系ガラスにおいても SiO_2 置換によりガラス中に Al_2O_3 を導入した場合、 Al^{3+} イオンは網目構成体として挙動し、 $(AlO_4)^-$ 配位は $(SiO_4)^-$ 配位と等しくなり、 Al^{3+} イオンはガラス構造内では Si^{4+} イオンと入れ替えることができると見られる。此の場合に必要な原子価均衡はア

ルカリ土類イオンにより達成されると考えられる。

Al_2O_3 増量に対応する R_M の値は RO の種別に関係なく何れも漸増の形をとる。但し個々の値については $MgO < CaO < SrO < BaO$ の順位を示し、本質的には V_i と同じ他方向を示す。これに対して α の挙動は直線的に漸減の形をとる。 Al_2O_3 増量に伴ない、昇温によるガラス構造内における非調和振動の振幅が押えられることによると見ら

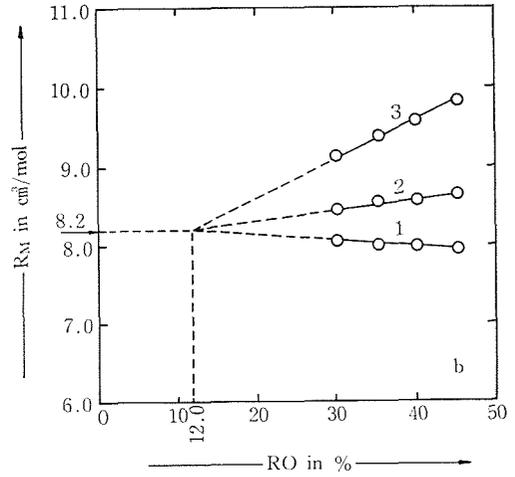
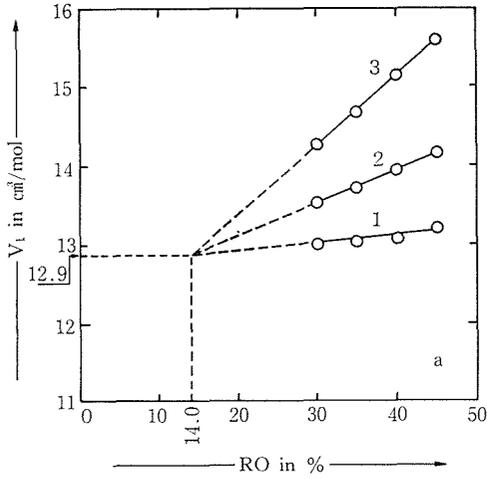


図 5 a-d V_t , R_M , α ならびに T_g 値の RO 含有量依存性. Al_2O_3 : 15モル%
直線 No. 1: CaO, 2: SrO, 3: BaO

図 5 (b)

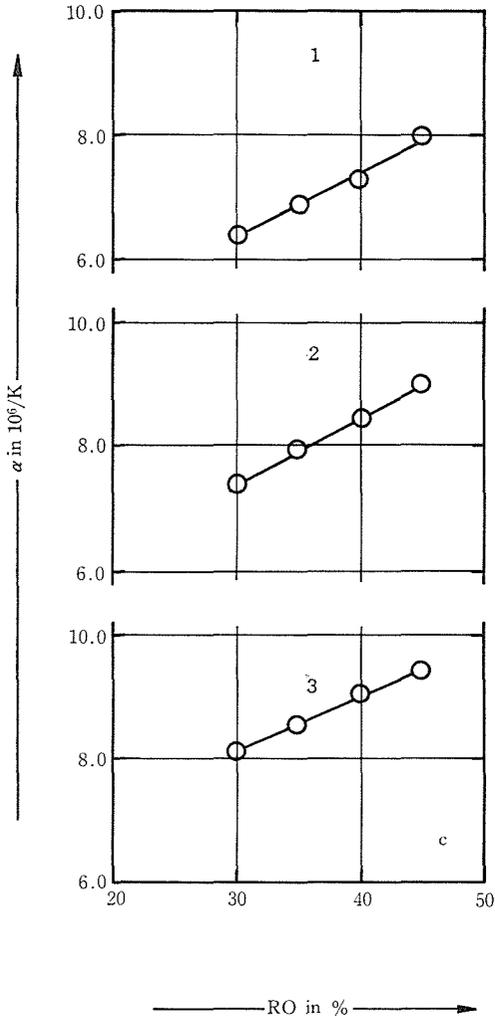


図 5 (c)

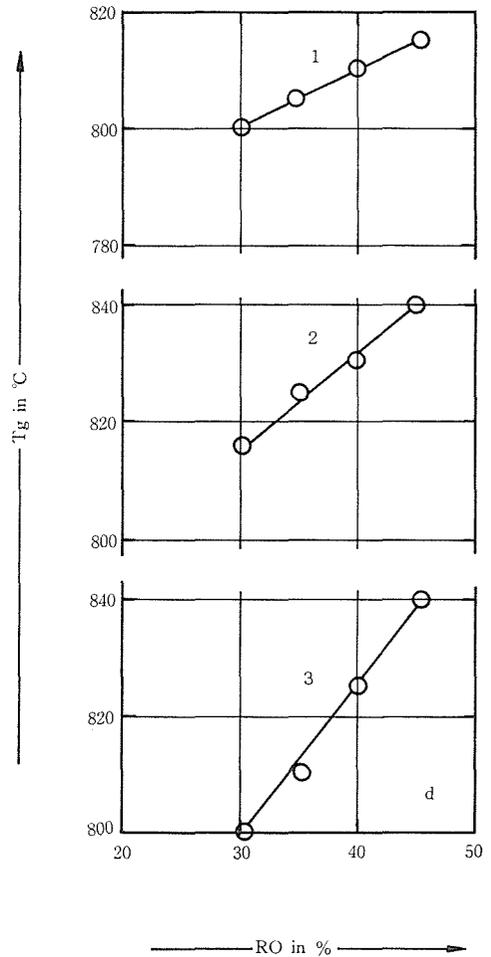


図 5 (d)

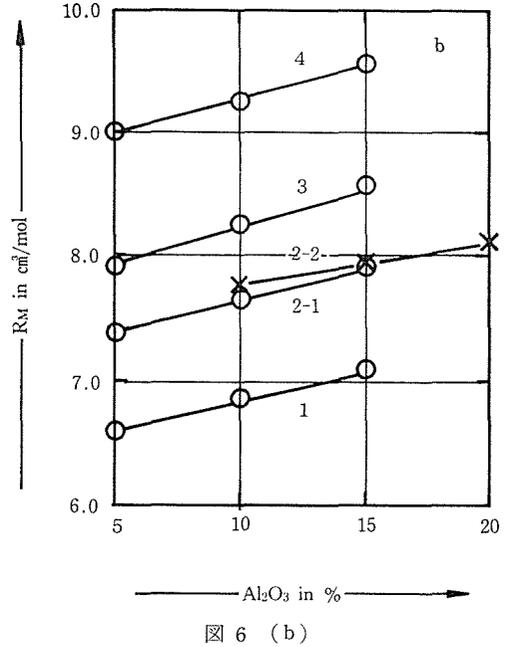
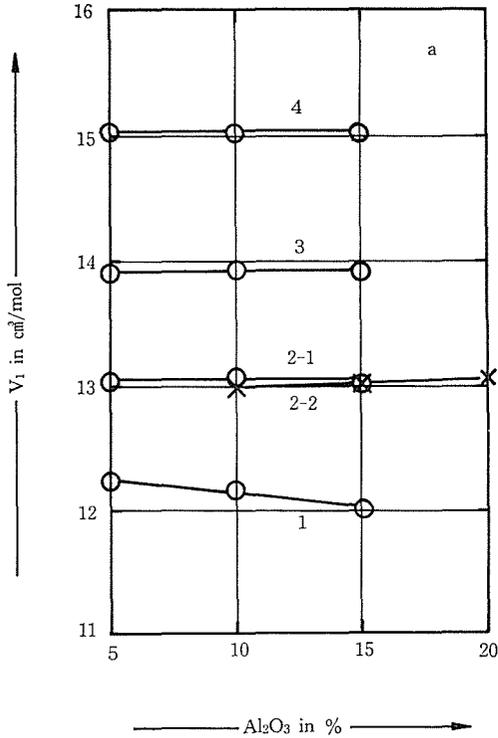


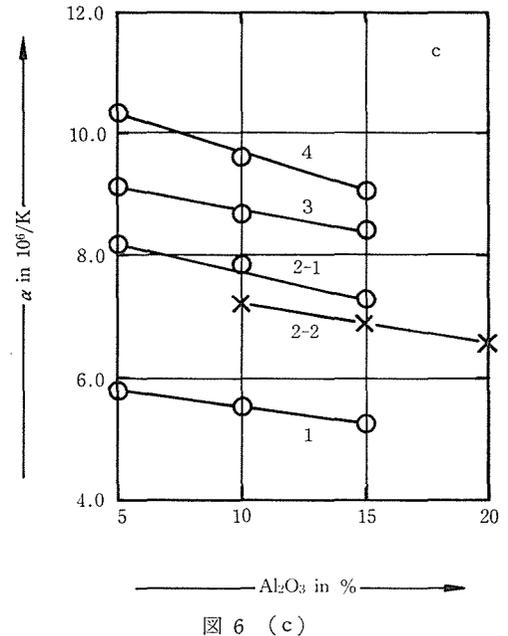
図 6 a-d V_1 , R_M , α ならびに T_g の Al_2O_3 含有量依存性. RO: 40 モル%, 但し直線 2-2 を除く. 35 モル%, 直線 2-2 のみ
直線の No. 1: MgO, 2: CaO, 3: SiO, 4: BaO

れ、以下に述べるより高温域の物性である T_g の挙動に対応した前駆現象とも見られる。

図 6d に見られる Al_2O_3 増量に対する T_g の変化は RO の種別により大きな相違を見せる。MgO (曲線 1) の場合には T_g は殆んど変化しないが、他の場合 (曲線 2, 3, 4), 何れも大きな変化を示す。MgO の特異性は先に示した図 3, 4d の場合と共に今後の研究による解明が待たれる。

図 7 には Al_2O_3 が 10%, RO が 50, 40, 30% の場合における RO の種別によるガラスの物性への影響をまとめるため、 R^{2+} イオンの Diezel による電界強度、 $f=z/a^2$ に対する物性値の関係を示した。 z/a^2 の値は Scholze の著書より引用した (14)。

図より明かなように z/a^2 に対して直線関係にあるのは α のみであり、 V_1 と R_M は数似的関係にある。即ち Ca^{2+} イオン ($f=0.33$) と Sr^{2+} イオン ($f=0.27$) を結ぶ直線を延長すると点線で示したように Mg^{2+} イオンの $f=0.45$ を $f=0.38$, Ba^{2+}



イオンの $f=0.24$ を 0.20 にすれば V_1 , R_M ともに α の場合のように各イオンの f 値との関係が直線関係になる。

これに対して T_g 値の場合は上記のような具合にはいかない。もともと常温における配位数 6 の場合の結晶内における酸素イオンと間隔から算出した値であるから、高温の構造内に変化を生じ始める温度領域における物性に対し各イオンの電界

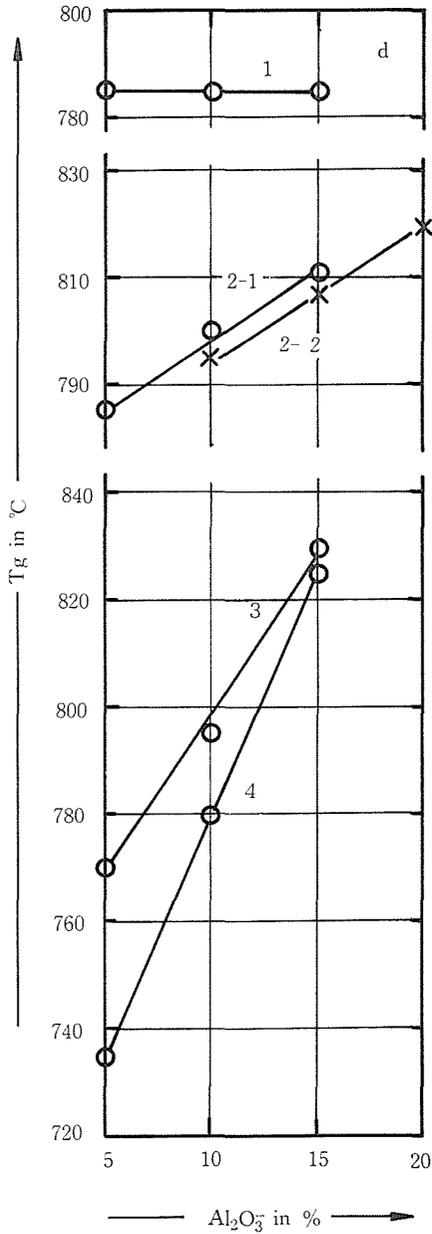


図 6 (d)

強度値は大きな変化を示すと見られるので直線にならないのが当然ともいえる。特に Mg^{2+} イオンのように RO 含有量の変化で他の同族イオンに対し T_g 値が逆転するものは取り扱いが厄介である。

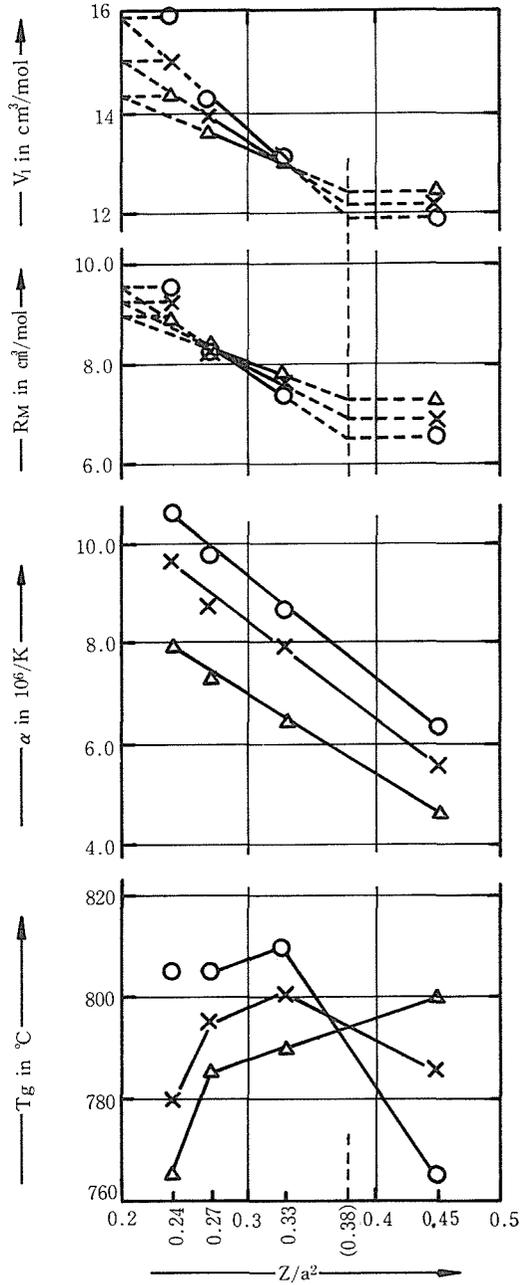


図 7 アルカリ土類イオンの電界程度 Z/a^2 と V_i , R_M , α ならびに T_g 値との関係。
 Al_2O_3 : 10モル%. RO のモル%: ○: 50, ×: 40, △: 30

2.4 アルミノ珪酸塩ガラス物性に及ぼす SiO₂ の ZnO 置換の影響

2.4.1 はじめに

Na₂O-SiO₂ 系ガラス中の SiO₂ の一部を ZnO で置換した場合におけるガラス物性に対する影響については Gehlhoff と Thomas の研究(15)中に含まれ, Tünker と Scholze は B₂O₃ をアルカリ土類酸化物ならびに ZnO で置換することによるガラスの低膨張性維持の研究(16)を行なっている。

ここではアルカリ土類酸化物又は希土類酸化物を含むアルミノけい酸塩ガラスの SiO₂ を段階的に ZnO で置換した場合における物性に及ぼす影響の研究結果をまとめたものである。

2.4.2 測定結果と考察

表5に基礎ガラス 1 : 30 RO, xZnO, 10 Al₂O₃, (60-x)SiO₂ と, 2 : (30-x)RO, xZnO, 10 Al₂O₃, 60 SiO₂ について x が 5, 10, 15 モル% の場合における密度 ρ , 分子容 V_i , 屈折率 n_d , 分子屈折率 R_M , ビッカース微小硬さ H_V , 線膨張係数 α ならびに転移温度 T_g の値をまとめて示す。

図7 a-d には MgO, CaO, SrO, BaO 別に ZnO 増加量に対する V_i , R_M , H_V , α ならびに T_g の変

化を示した。図から明かなようにすべての物性変化は ZnO 量に対し直線的に変化する。 V_i と R_M の直線は何れも水平で, H_V と α は RO が MgO と CaO の場合僅かに上昇し, SrO と BaO の場合には水平である。また T_g については全ての直線が降下する。

ZnO 量に対する V_i 値が変化しないことは前節で述べた SiO₂ の Al₂O₃ 置換の場合と同じように, SiO₂ を ZnO で置換した場合に常温では Si⁴⁺ イオンと Zn²⁺ イオンの置換によりガラス構造内における弛みがないことを示す。

R_M については分子容 (\bar{M}/ρ) と光学的空間充填度 $(n^2-1)/(n^2+2)$ の積であることから V_i と同様な挙動を示すことが理解できる。

ダイヤモンド角錐の押込みにより生じた圧痕対角線長の測定による微小硬さでは局部的なイオン移動を伴う塑性変形の多少が関連する。この点から見れば常温で測定する物性であるとはいえ, H_V は V_i や R_M とは本質的に異なる点を持っている。図1に示された ZnO 増量に対する H_V 値の変化が共存する MgO と CaO に対し SrO と BaO では異なった影響を示すことは認められるが, その相違については今後の研究に待つものである。

表5 ガラスの組成と ρ , V_i , n_d , R_M , H_V , α ならびに T_g の値

ガラス No.	ガラス組成, モル%							ρ g/cm ³	V_i cm ³ /mol	n_d	R_M cm ³ /mol	H_V 10 ⁷ ·N/m ²	α 10 ⁻⁶ /K	T_g °C
	MgO	CaO	SrO	BaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂							
1	30	—	—	—	—	10	60	2,610	12,39	1,558	7,25	689	4,65	800
2	30	—	—	—	5	10	55	2,756	12,29	1,570	7,07	734	4,7	775
3	30	—	—	—	10	10	50	2,904	12,21	1,590	7,02	762	5,2	750
4	30	—	—	—	15	10	45	3,053	12,18	1,610	7,00	803	5,4	730
5	—	30	—	—	—	10	60	2,690	13,01	1,584	7,86	637	6,4	790
6	—	30	—	—	5	10	55	2,826	12,95	1,594	7,69	692	6,4	760
7	—	30	—	—	10	10	50	2,972	12,89	1,611	7,61	707	6,7	735
8	—	30	—	—	15	10	45	3,100	12,93	1,627	7,52	743	6,8	710
9	—	—	30	—	—	10	60	3,150	13,60	1,592	8,30	620	7,3	785
10	—	—	30	—	5	10	55	3,309	13,55	1,601	8,09	642	7,5	760
11	—	—	30	—	10	10	50	3,440	13,59	1,614	8,05	657	7,6	740
12	—	—	30	—	15	10	45	3,581	13,63	1,634	8,04	681	7,7	725
13	—	—	—	30	—	10	60	3,574	14,22	1,608	8,97	566	7,9	765
14	—	—	—	30	5	10	55	3,706	14,36	1,620	8,84	585	7,85	755
15	—	—	—	30	10	10	50	3,830	14,47	1,634	8,82	599	7,9	745
16	—	—	—	30	15	10	45	3,974	14,53	1,655	8,82	620	8,0	735
17	—	—	—	25	5	10	60	3,533	13,92	1,588	8,35	592	7,2	760
18	—	—	—	20	10	10	60	3,423	13,78	1,576	8,23	620	6,5	755

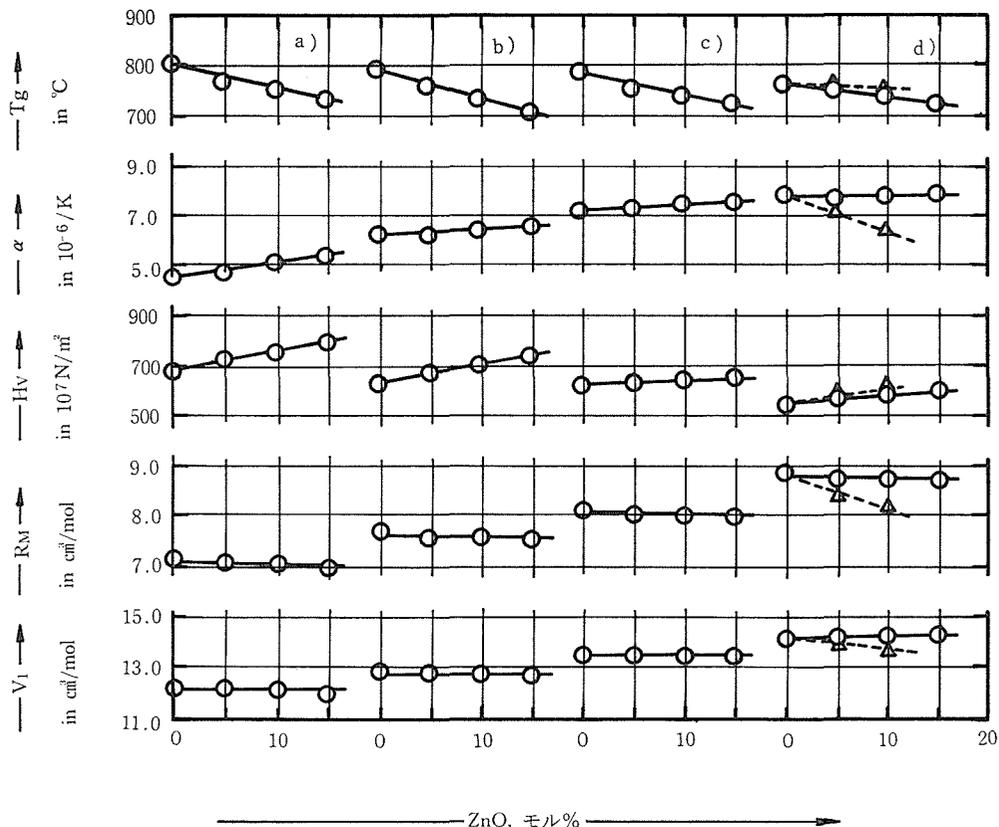


図 7 a-d V_1 , R_M , H_V , α ならびに T_g の ZnO 含有量依存性
d) の Δ はガラス No. 17 と 18 との値を示す。

α は 20 から 300°C における加熱によるガラス構造の弛みに起因する $[\text{SiO}_4]$ -4 面体の非対象増大に関連があり, ZnO 増量に対して, MgO や CaO 共存時に α が漸増するのは上記関連性が強く作用し, SrO や BaO 共存時に α の変化がないことは上記関連性が弱いことを示す。アルカリ土類イオンの電界強度から見れば矛盾する結果であるが, 加温時における ZnO の挙動について更に実験結果を求めると共に別の観点からの検討が必要であると見られる。

T_g 直線の下降は ZnO の高温時における粘性降下作用が既に転移温度領域でも著しいことを示している。

V_1 や R_M の特性から見ると, 少なくとも常温では SiO_2 の一部と置換した ZnO は対等な置換をしていると見てよく, ガラス構造内では網目構成体と見なされる。

図 1 d に点線で示したガラス NO.17 と 18 の場合には各物性の ZnO 増量に対して, V_1 , R_M , α が

減少し, H_V と T_g は僅かに増加する。同図の実験で示された直線とは際立った対比を示す。点線で示したガラスは BaO を ZnO で置換した形をとっているため, ZnO 増量に対して BaO 量は減少し, 新たに導入された Zn^{2+} イオンが網目構成体として加わる。したがってこれらのガラス中における網目修飾体と網目構成体との比は極端に小さくなる。そのため, ガラス17と18では網目構成体が75内至80モル%分に相当する。したがってこれまで扱ってきた BaO を含む ZnO が5%と10%のガラス(NO.14と15)とは網目構成体に相応するモル%が(70モル%)であるため, 図 d の点線は網目構成体成分が70,75,80モル%の場合の物性値の変化を示すものといえる。

このような観点から ZnO を含む場合と含まない場合の網目構成体成分値の同系ガラスの場合における物性値がどのようになるかを示したものが表6と図8である。表中のガラス No. 19-23 についての測定値は表1と表2より再録したもので

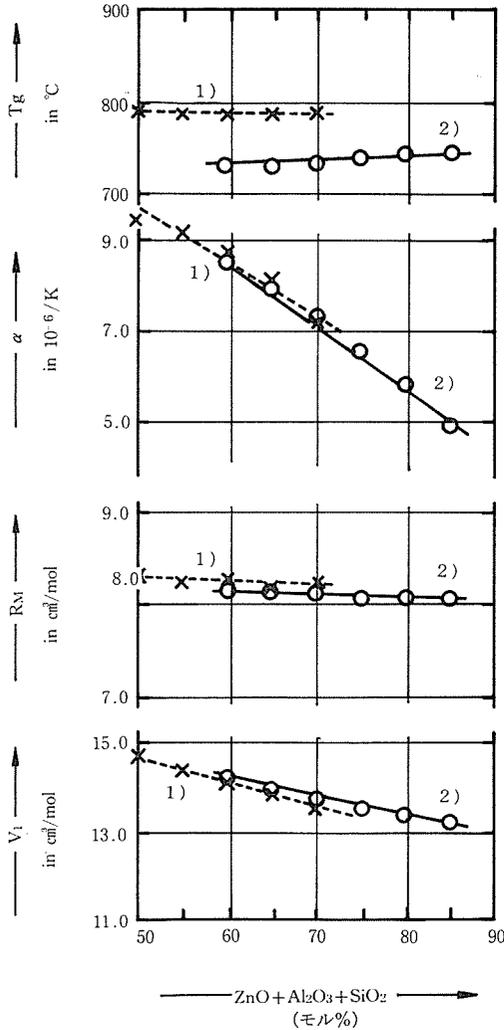


図8 (ZnO+Al₂O₃+SiO₂)含有量に対するV₁, R_M, αならびにT_gの関係
直線 1): 表3.6中のガラス No. 19-23
2): 同上 ガラス No. 24-29

ある。図8から明らかなように、ZnOを含まないガラス1とZnOを含むガラス2の各系列におけるV₁、R_Mならびにα-曲線はそれぞれ直線状となり、網目構成体イオンに相応する成分の和が70-80%の部分で更に重なり合うか、又は極めて接近している。T_g-曲線は互いに平行線の形となる。ガラス2の直線が低いT_g値を示すのはZnOの影響である。このようにアルカリ土類酸化物を含むアルミノけい酸塩ガラスのV₁、R_Mやαの値を殆ど変化させることなしにT_g値を下げる事が、SiO₂の一部をZnOで置換することにより達成できる。

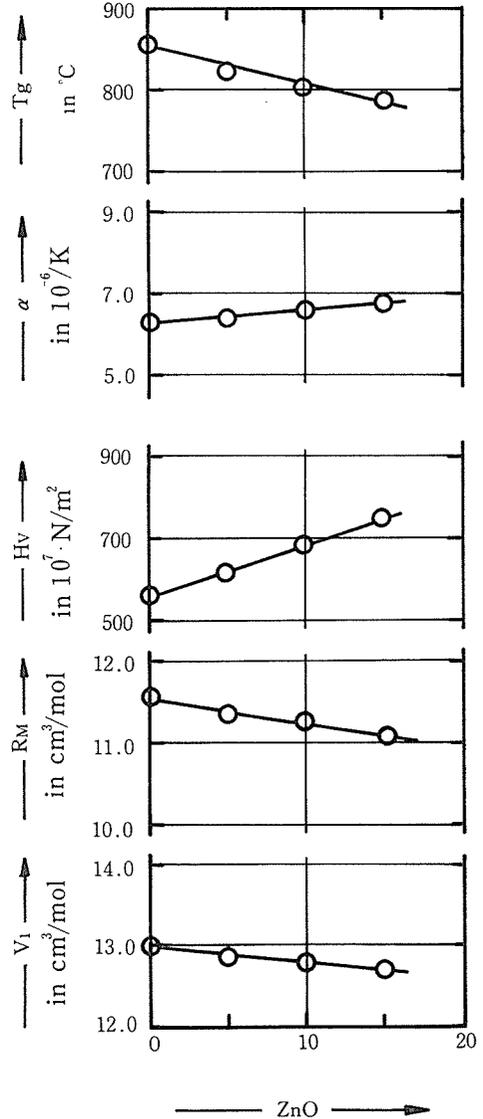


図9 La₂O₃を含有するアルミノ珪酸塩ガラスのZnO含有量に依存するV₁、R_M、Hv、αならびにT_g-特性

例えば(6), モル%表示で15RO・10ZnO・10Al₂O₃, 65SiO₂, 但しROはMgO:CaO=0.25:0.75(モル比)の混合物のガラスはαが3.1・10⁻⁶/k, T_gが745°Cであるが、このガラスはV₁, R_Mやαについていえば15RO・10Al₂O₃・75SiO₂の組成をもつガラス, かなり難熔融のガラス, に相応する。

アルカリ土類酸化物以外の網目修飾体イオンに相応すると見られる希土類酸化物, 此処ではLa₂O₃を含むアルミノけい酸塩ガラスについてSiO₂の一部をZnOで置換した場合におけるZnO

表6 ガラス組成と (ZnO+Al₂O₃+SiO₂) 合計量ならびに ρ , V_l , n_d , R_M , H_V , α , T_g の値

ガラス No.	ガラス組成, モル%						ρ g/cm ³	V_l cm ³ /mol	n_d	R_M cm ³ /mol	H_V 10 ⁷ ·N/m ²	α 10 ⁻⁶ /K	T_g °C
	CaO	BaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	(ZnO+Al ₂ O ₃ +SiO ₂)							
19*	15	15	—	10	60	70	—	13,68	—	8,38	—	7,25	780
20*	17,5	17,5	—	10	55	65	—	13,90	—	8,38	—	8,05	770
21*	20	20	—	10	50	60	—	14,07	—	8,54	—	8,75	775
22*	22,5	22,5	—	10	45	55	—	14,35	—	8,48	—	9,15	780
23*	25	25	—	10	40	50	—	14,73	—	8,59	—	9,5	785
24	7,5	7,5	10	10	65	85	2,963	13,31	1,565	8,04	689	4,9	745
25	10	10	10	10	60	80	3,120	13,39	1,584	8,09	673	5,8	740
26	12,5	12,5	10	10	55	75	3,272	13,52	1,603	8,15	634	6,6	735
27	15	15	10	10	50	70	3,413	13,73	1,620	8,21	620	7,4	730
28	17,5	17,5	10	10	45	65	3,534	13,96	1,639	8,31	606	7,9	725
29	20	20	10	10	40	60	3,685	14,26	1,657	8,42	572	8,5	730

* 表1と2より再録

表7 La₂O₃ を含有するアルミノ注酸塩ガラスの組成, ρ , V_l , n_d , R_M , H_V , α ならびに T_g の値

ガラス No.	ガラス組成, モル%				ρ g/cm ³	V_l cm ³ /mol	n_d	R_M cm ³ /mol	H_V 10 ⁷ ·N/m ²	α 10 ⁻⁶ /K	T_g °C
	La ₂ O ₃	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂							
30	20	—	10	70	3,913	13,05	1,699	11,58	554	6,4	865
31	20	5	10	65	4,086	12,88	1,712	11,34	612	6,4	825
32	20	10	10	60	4,251	12,78	1,734	11,27	689	6,6	800
33	20	15	10	55	4,398	12,74	1,753	11,19	743	6,9	785

増量に対応した V_l -, R_M -, H_V -, α - ならびに T_g -値をまとめたのが表7であり, これを図で示したのが図9である. RO-Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスと比較して(図7)各物性値の変化はおおむね同一である. V_l と R_M の変化が若干下降気味であ.

Ln₂O₃ として Nd₂O₃ についても同様な結果を得ている.

2.4.3 酸化鉄を含むアルミノ珪酸塩ガラスにおける SiO を ZnO で置換する効果

本節は ZnO を含むアルミノけい酸塩ガラスの研究の一環として行われた鉄分を相当量含む低品位珪砂の利用に関する熔融研究の結果の一部であり, 研究の骨子は特許として認められた(7). 本研究の主要な ZnO のガラス内の Fe²⁺-と Fe³⁺-イオン間の平衡に及ぼす定量的な測定は未完のため省略した. 以下概要を述べる.

RO-Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスではガラス 100 重量部に対して 0.75 重量部以上の Fe₂O₃ を含有する場合, 還元雰囲気での熔融又は成形温度で失透しないが酸化雰囲気では失透する. ところが SiO₂ の一部を ZnO で置換した RO-ZnO-Al₂O₃-SiO₂

系ガラスは Fe₂O₃ が 1~3 重量部であっても酸化雰囲気下でガラス化し, 成形も失透せずに確実に可能になることが見出された. ガラス中に含まれる ZnO により Fe²⁺⇌Fe³⁺ の平衡が熔融条件にもよるが, Fe²⁺ 側への移行が進行し, ガラス中の Fe²⁺ イオンの量が増加することはガラスの色からも推定できる. 上述のように定量測定は未完である.

この点に着目すると, ガラス着色を問題としないガラス品種の製造にアルミナや鉄分の多い低品位珪砂を原料として使用することができる.

特許公告中には SiO₂ が 90.1, Al₂O₃ が 3.59, Fe₂O₃ が 2.08, K₂O が 2.09, TiO₂ が 0.5, 他に Igloss 1.64 (重量%) の珪砂全量を使用する場合の計算例を示したが, 本研究では磨き板ガラスの生産に使用した含鉄珪砂廃棄物の調質品について熔融実験を行なって ZnO による含有鉄酸化物イオンの還元で安定なガラス化の達成を確認した.

本研究の関連文献は何れ試料ガラス物性の測定結果をまとめて発表する際にまとめて示す予定である.

2.4.4 まとめ

アルミノけい酸塩ガラス中の SiO_2 を ZnO で置換することにより V_i や R_M , α などの値を保持しながら T_g の値を下げることができ、アルカリ土類混合効果を併用することにより、無アルカリ、低膨張の比較的易熔融性のガラス開発に端緒を開いた。

2.5 アルミノ珪酸塩ガラスの物性に及ぼす希土類酸化物の効果

2.5.1 はじめに

この項は既に述べたアルミノけい酸塩ガラスにおけるアルカリ土類混合効果と SiO_2 の ZnO 置換による高温特性の改善を同時に利用し、易熔融性の希土類酸化物を含むアルミノけい酸塩ガラスの合成とそれの物性についての研究をまとめたものである。

最初希土類酸化物、以下 Ln_2O_3 で示す、をガラス中に導入するに際し、 SiO_2 の一部を置換する形で行なって若干の成果(17)を得たが、10モル%以上の Ln_2O_3 を導入することはできなかった。

$\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラス中の RO を Ln_2O_3 で置換する試みを始める端緒は Bondar と Galakhov の $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の状態図(18)であった。図中の点線で示される 1400°C の液相等温線でかこまれた領域内にある共晶点は重量組成で $32.2 \text{ Y}_2\text{O}_3$, $21.8 \text{ Al}_2\text{O}_3$, 46.0 SiO_2 であるがモル%で示すと $12.7 \text{ Y}_2\text{O}_3$, $19.1 \text{ Al}_2\text{O}_3$, 68.2 SiO_2 となる。この近傍の組成でガラス化が確認され、 Ln^{3+} -イオンは網目修飾体と見られることと、これに対応する網目構成体イオンに相応する Al_2O_3 と SiO_2 の含量は 8.7 モル%もの高い値が必要なることを確認した。

以上のような迂路を経た後に、 Ln_2O_3 はアルミノけい酸塩ガラス中では網目修飾体イオンとして振舞うとの前提の許に研究を開始した。

2.5.2 測定結果と考察

基礎ガラス $30 \text{ RO} \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 60 \text{ SiO}_2$ (モル%, RO はアルカリ土類酸化物) 中の RO を Ln_2O_3 で段階的に (5, 10, 15モル%) で置換した場合の物性, V_i , R_M , (H_V), α ならびに T_g の変化を求めた。3.4.1. で述べたように 10—15% Ln_2O_3 を含有するガラス中の SiO_2 含有量は Al_2O_3 が 10% 一定の場合には 60—65% が最低量であった。 Ln_2O_3

を 20% 含む場合には最早 RO 存在の余地はなく、 $20 \text{ Ln}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3$, 70 SiO_2 の組成となる。この組成をもとに、 SiO_2 の一部を ZnO で置換した例が表 8, 図 9 である。

試料作製時の経験により、 RO の一部を Ln_2O_3 で段階的に置換していく場合に、 RO と Ln_2O_3 それぞれの種類の組合により、10モル%以上の Ln_2O_3 置換量でガラスが失透内至は良好な均質化試料が得られないものは除いた。

表 8 と 9 にガラス組成と物性値を示した。 La_2O_3 と Nd_2O_3 を除いて置換すべき RO の種類により試料数が不揃いなのは失透又は不均質な試料しか得られなかったことによる。

表 10 には La_2O_3 増量に対する各物性値の変化を RO の種別毎に示してある。

V_i -曲線が直線的で、而も水平であることは、 RO と La_2O_3 の置換により常温ではガラス構造内の空間充填度に変化を生じないことを示し、この点から見れば RO と La_2O_3 は対等に置換する、換言すれば La^{3+} -イオンはガラス構造内で網目修飾体として振舞うと見なされる。

R_M -曲線が直線的に上昇する点は、光学的空間充填度の項である $(n^2-1)/(n^2+2)$ の変化が大きい、換言すれば屈折率の増加が大きい、ことに起因すると見られる。

H_V -曲線の直線的な上昇は図 3.7 に示した共存する RO の種別毎に対応している。しかしながら H_V の数値が増大することは既に述べたように圧痕形成時の塑性変形の減少を意味する。この点から見れば T_g の数値は La_2O_3 の増量で増加の傾向を示すものと期待されるが、 BaO (図 3.9. d) の場合を除いて何れの場合も(図 3.9. a-c) 殆ど変化がない。

α の変化については図 9 d ($\text{RO} : \text{BaO}$) を除いて僅かに増加する傾向を示すが、上記 H_V , T_g などの特性と共に別の面からも検討の余地が多い。

図 9 と同様な物性の関係は RO を Nd_2O_3 で置換した場合にも認められた。

図 10 は $(30-x)\text{RO} \cdot x\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 60 \text{ SiO}_2$ の組成をもつガラスにおける $x=0, 5, 10$ (モル%) に対する RO が 1 : MgO , 2 : CaO , 3 : SrO , 4 : BaO の場合の V_i と R_M の相関関係を示した。各アルカリ土類酸化物別に La_2O_3 の置換量を増した場合の点を結ぶ直線の延長が、 RO 全量を La_2O_3 で

表 8.1 ガラス組成と ρ , V_i , n_d , R_M , H_V , α ならびに T_g の値

ガラス No.	ガラス組成, モル%								ρ g/cm ³	V_i cm ³ /mol	n_d	R_M cm ³ /mol	H_V 10 ⁷ ·N/m ²	α 10 ⁻⁶ /K	T_g °C
	MgO	CaO	SrO	BaO	ZnO	Ln ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂							
						Y ₂ O ₃									
1	30	—	—	—	—	—	10	60	2,604	12,41	1,551	7,15	689	4,5	790
2	—	30	—	—	—	—	10	60	2,668	13,01	1,584	7,86	637	6,4	790
3	—	—	30	—	—	—	10	60	3,158	13,60	1,592	8,30	620	7,3	785
4	—	—	—	30	—	—	10	60	3,574	14,32	1,604	8,97	566	7,9	765
5	25	—	—	—	—	5	10	60	2,907	12,22	1,589	7,65	752	4,9	800
6	20	—	—	—	—	10	10	60	3,164	12,14	1,629	8,60	847	5,2	815
7	15	—	—	—	—	15	10	60	3,395	12,08	1,661	9,39	907	5,85	845
8	—	20	—	—	—	10	10	60	3,167	12,36	1,633	9,02	782	6,3	840
9	—	—	20	—	—	10	10	60	3,437	13,04	1,633	9,30	707	7,55	870
10	—	—	—	25	—	5	10	60	2,613	13,95	1,624	9,37	627	7,1	845
11	—	—	—	20	—	10	10	60	3,758	13,23	1,649	9,64	698	7,3	880
12	10	—	—	10	—	10	10	60	3,413	12,91	1,632	8,78	752	6,0	840
						La ₂ O ₃									
13	25	—	—	—	—	5	10	60	3,070	12,43	1,602	8,11	724	5,1	790
14	20	—	—	—	—	10	10	60	3,476	12,49	1,647	9,07	752	5,9	795
15	15	—	—	—	—	15	10	60	3,836	12,55	1,689	10,05	782	6,4	815
16	—	25	—	—	—	5	10	60	3,112	12,94	1,618	8,61	698	6,65	795
17	—	20	—	—	—	10	10	60	3,468	12,98	1,659	9,53	772	7,1	810
18	—	15	—	—	—	15	10	60	3,798	12,98	1,691	10,44	803	7,25	830
19	—	—	25	—	—	5	10	60	3,465	13,40	1,620	8,95	681	7,65	805
20	—	—	20	—	—	10	10	60	3,741	13,31	1,656	9,79	707	8,31	825
21	—	—	—	25	—	5	10	60	3,758	14,11	1,635	9,61	620	7,55	800
22	—	—	—	20	—	10	10	60	3,954	13,82	1,680	10,26	665	7,75	830
23	—	—	—	25	—	—	10	65	3,377	14,01	1,594	8,81	579	7,2	765
24	—	—	—	20	—	5	10	65	3,560	13,84	1,616	6,43	612	7,25	815
25	—	—	—	15	—	10	10	65	3,755	13,61	1,647	10,13	665	7,05	845
26	—	—	—	10	—	15	10	65	3,941	13,48	1,678	10,85	698	7,05	860
27	—	—	—	—	—	20	10	70	3,913	13,05	1,699	11,58	554	6,4	865
28	—	—	—	—	5	20	10	65	4,086	12,88	1,712	11,34	612	6,6	825
29	—	—	—	—	10	20	10	60	4,251	12,78	1,734	11,27	689	6,9	800
30	—	—	—	—	15	20	10	55	4,398	12,74	1,753	11,19	743	6,4	785
31	—	—	—	—	55	15	10	65	3,908	13,07	1,682	10,65	707	6,4	815
32	—	—	—	10	5	15	10	60	4,090	13,34	1,695	10,76	673	7,2	815
33	—	—	—	15	5	15	10	55	4,250	13,67	1,710	10,97	689	7,8	820
34	10	—	—	10	—	10	10	60	3,717	12,54	1,655	9,70	707	6,85	800
35	10	—	—	—	5	15	10	60	3,902	12,10	1,694	10,16	792	6,2	790
36	—	—	10	—	5	15	10	60	4,005	12,45	1,693	10,74	743	7,15	815
						Nd ₂ O ₃									
37	25	—	—	—	—	5	10	60	3,105	12,38	—	—	792	5,3	790
38	20	—	—	—	—	10	10	60	3,560	12,35	—	—	—	5,6	800
39	—	25	—	—	—	5	10	60	3,156	12,85	—	—	724	6,75	800
40	—	20	—	—	—	10	10	60	3,518	12,95	—	—	—	6,7	815
41	—	—	25	—	—	5	10	60	3,502	13,38	—	—	772	6,9	810
42	—	—	20	—	—	10	10	60	3,794	13,27	—	—	—	7,4	835
43	—	—	—	25	—	5	10	60	3,749	14,22	—	—	627	7,75	815
44	—	—	—	20	—	10	10	60	3,979	13,89	—	—	681	7,7	840
45	—	—	—	15	—	15	10	60	4,203	13,56	—	—	752	7,65	860
46	—	—	—	—	10	20	10	60	4,234	13,06	—	—	824	7,1	825

希土類けい酸塩ガラスに関する研究

表 8.2 ガラス組成と ρ , V_l , n_d , R_M , H_V , α ならびに T_g の値

ガラス No.	ガラス組成, モル%								ρ g/cm ³	V_l cm ³ /mol	n_d	R_M cm ³ /mol	H_V 10 ⁷ ·N/m ²	α 10 ⁻⁶ /K	T_g °C
	MgO	CaO	SrO	BaO	ZnO	Ln ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂							
47	20	—	—	—	—	Gd ₂ O ₃ 10	10	60	3,701	12,23	1,641	8,83	772	5,7	815
48	—	—	20	—	—	10	10	60	3,944	13,10	1,648	9,52	765	6,9	855
49	—	—	—	25	—	5	10	60	3,863	13,98	1,631	9,47	640	7,5	830
50	—	—	—	20	—	10	10	60	4,154	13,62	1,658	9,56	752	7,1	865
51	—	—	—	10	5	15	10	60	4,404	12,98	1,692	10,44	772	6,55	845
52	—	20	—	—	—	Yb ₂ O ₃ 10	10	60	3,848	12,58	1,637	9,04	762	5,95	850
53	—	—	—	25	—	5	10	60	3,939	13,92	1,623	9,35	649	7,3	850
54	—	—	—	20	5	10	10	60	4,438	13,55	1,662	9,79	724	7,15	835

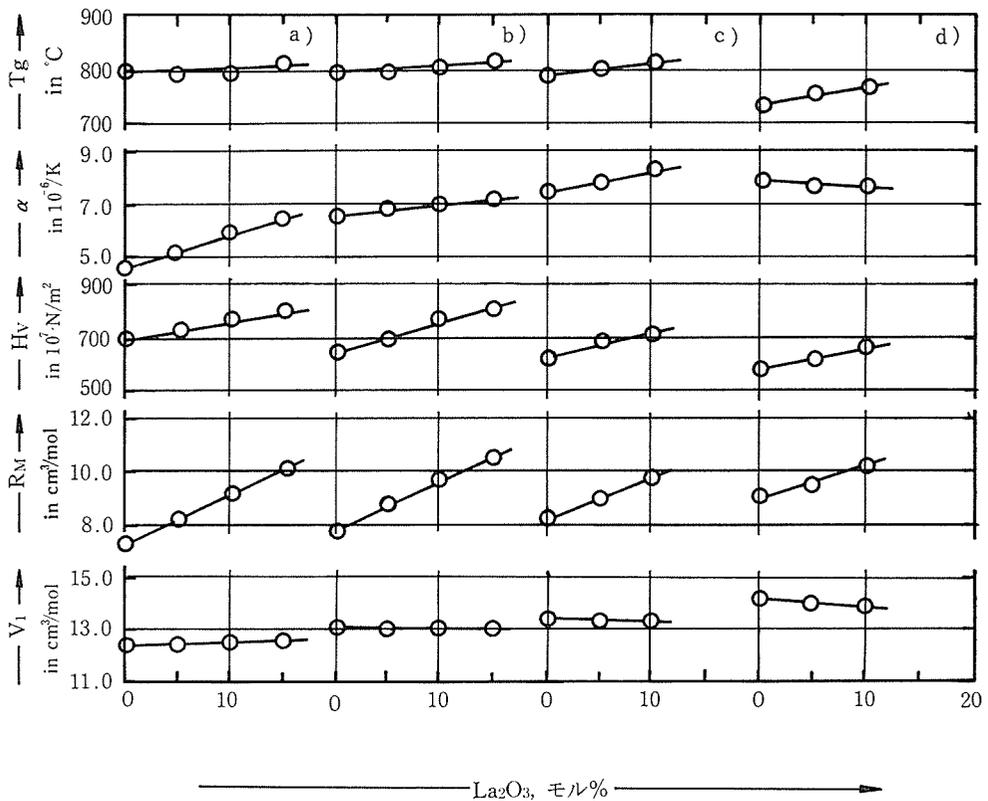


図10 V_l -, R_M -, H_V -, α - ならびに T_g - 値の La_2O_3 含有量依存性. 基礎ガラス組成:
(40-)RO· La_2O_3 , 10 Al_2O_3 ·60 SiO_2 (モル%).
RO: a: MgO, b: CaO, c: SrO, d: BaO

置換した場合、即ち $x=30$ (モル%) に相当すると見られる1点に交差する。この仮想点に対応する V_l : 12.95 cm³/ml, R_M : 12.40 cm³/mol である。これに関連した組成が 20 La_2O_3 , 10 Al_2O_3 , 70 SiO_2 のガラス(表3.8, ガラス NO.27)では V_l : 13.05 cm³/mol, R_M : 11.58 cm³/mol である。

表9に作製した試料の中で分光計による光学特

性の測定が可能であったもののみについての測定値を示す。ガラスの試料番号は表8-1と2に示したものと共通であるので他の物性は表8を参照されたい。

図11には表9に示したガラスの n_d と ν_d の関係について記号で一応 RO の種別を分類して示した。BaO の記号で示した点が多いのは BaO を

表9 ガラス組成と光学特性

ガラス No.	組成, モル%								光 学 特 性			
	MgO	CaO	SrO	BaO	ZnO	Ln ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	n _d	ν _d	n _c	n _F
1	30	—	—	—	—	—	10	60	1, 55102	60, 2	1, 54809	1, 55724
						Y ₂ O ₃						
6	20	—	—	—	—	10	10	60	1, 62860	55, 1	1, 62494	1, 63634
8	—	20	—	—	—	10	10	60	1, 63305	54, 8	1, 62951	1, 64106
10	—	—	20	—	—	10	10	60	1, 63332	54, 1	1, 62950	1, 64120
11	—	—	—	20	—	10	10	60	1, 64927	53, 4	1, 64555	1, 65770
12	10	—	—	10	—	10	10	60	1, 63171	54, 8	1, 62808	1, 63960
						La ₂ O ₃						
13	25	—	—	—	—	5	10	60	1, 60191	56, 5	1, 59864	1, 60930
14	20	—	—	—	—	10	10	60	1, 64700	55, 0	1, 64337	1, 65513
15	15	—	—	—	—	15	10	60	1, 68935	56, 7	1, 68517	1, 69851
16	—	25	—	—	—	5	10	60	1, 61785	53, 2	1, 61446	1, 62566
17	—	20	—	—	—	10	10	60	1, 65899	53, 1	1, 65479	1, 66720
18	—	15	—	—	—	15	10	60	1, 69082	51, 6	1, 68670	1, 70009
19	—	—	25	—	—	5	10	60	1, 62007	55, 9	1, 61651	1, 62760
20	—	—	20	—	—	10	10	60	1, 65677	53, 9	1, 65295	1, 66514
22	—	—	—	20	—	10	10	60	1, 66470	52, 9	1, 66083	1, 67340
25	—	—	—	15	—	10	10	65	1, 64712	54, 7	1, 74354	1, 65538
26	—	—	—	10	—	15	10	65	1, 67811	52, 7	1, 67412	1, 68714
31	—	—	—	5	5	15	10	65	1, 68203	51, 6	1, 67795	1, 69117
32	—	—	—	10	5	15	10	60	1, 69544	51, 9	1, 69141	1, 70480
33	—	—	—	15	5	15	10	55	1, 71640	50, 6	1, 70591	1, 71974
34	10	—	—	10	—	10	10	60	1, 65504	53, 5	1, 65130	1, 66355
35	10	—	—	—	5	15	10	60	1, 69423	51, 1	1, 69010	1, 70369
36	—	—	10	—	5	15	10	60	1, 69500	52, 0	1, 69111	1, 70447
						Gd ₂ O ₃						
47	20	—	—	—	—	10	10	60	1, 64066	55, 7	1, 63718	1, 64868
48	—	—	20	—	—	10	10	60	1, 64786	53, 9	1, 64412	1, 65616
49	—	—	—	25	—	5	10	60	1, 63054	54, 1	1, 62694	1, 63869
						Yb ₂ O ₃						
52	—	20	—	—	—	10	10	60	1, 63826	54, 5	1, 63370	1, 64540
53	—	—	—	25	—	5	10	60	1, 62313	56, 1	1, 61975	1, 63086
54	—	—	—	20	5	10	10	55	1, 66196	52, 8	1, 65789	1, 67042

La₂O₃ で置換した試料が多いことによる。

図12から明かなように、供試ガラスの n_d は 1.55~1.75, ν_d は 50~60 の間にあり、比較的狭い幅で直線状に分布することが確かめられた。

なお図には示さなかったが、RO-Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスの SiO₂ を ZnO で置換した場合には ν_d の分布はほぼ同一であるが n_d の最高値が 1.65 以下になり、直線状の分布が希土類の場合と比較して、水平方向に傾いた形になる。

2.5.3 まとめ

無アルカリのアルミノけい酸塩ガラスについ

て、アルカリ土類酸化物を含む場合におけるアルカリ土類混合効果の発見と SiO₂ を ZnO 置換することによる低粘性化を組合せた低膨張、易熔融性耐熱ガラスの開発に関連した基礎データの一部について要約を述べた。比較的未開発な分野における研究であった為に、末詳な点も多い上に、本文中で説明した事項に就ても今後訂正されるべき点も少なくないと思われる。

物性の組成依存性についての記述中で、従来漠然として述べられていた物性を測定時の温度別にガラス構造内におけるイオンの動向と対比して取

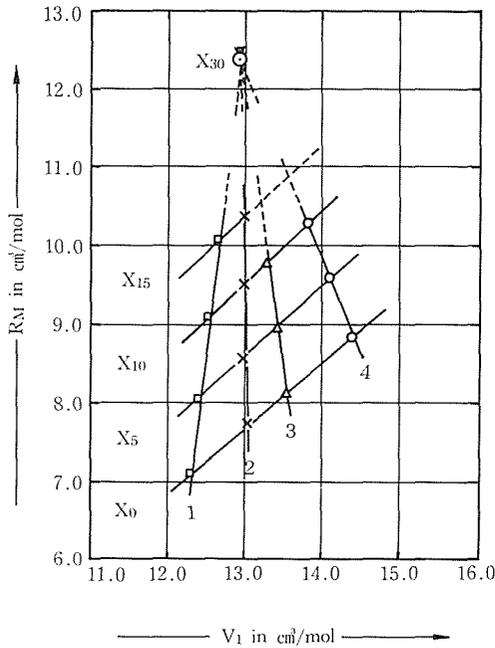


図11 V_1 と R_M の関係

扱った点は、ガラス状態解明へのワンステップとして取り上げたものである。

この点から多くの希土類元素のガラス物性に及ぼす影響についてもそれぞれの物性により補正を必要とするのはいうまでもないとして、各元素の影響がより明確な形で把握できるような或るもの、例えばイオンの電界強度値に代わるべきもの、の出現が待たれる。

2.5.4 補 記

10年間に及ぶアルミノけい酸塩ガラスの研究で、具体的なデータとして取り上げられないが、今後のこの分野における研究実施に際し参考になると思われるものを若干列記する。

1) ガラス出発原料の選択

MgO の出発原料としては最初 Mg(OH)₂ を使用したが、耐熱ガラスの実用上のテストとして、酸素とプロパンガスを使用して火焰加工を行なった所、発泡しその処置に苦慮した。結果的には原料に MgO を使用することで解決した。その為研究開始初期に実施した東北大学科学計測研究所の太陽炉における熔融試料の殆どが均質ガラスとならないで、物性値が求められなかった。試料作製に際し御協力して頂いた当研究所の現福長総合研究官、大沢技術員ならびに東北大学科学計測研究所の桜井教授（現在名誉教授）、石亀助教授（現在

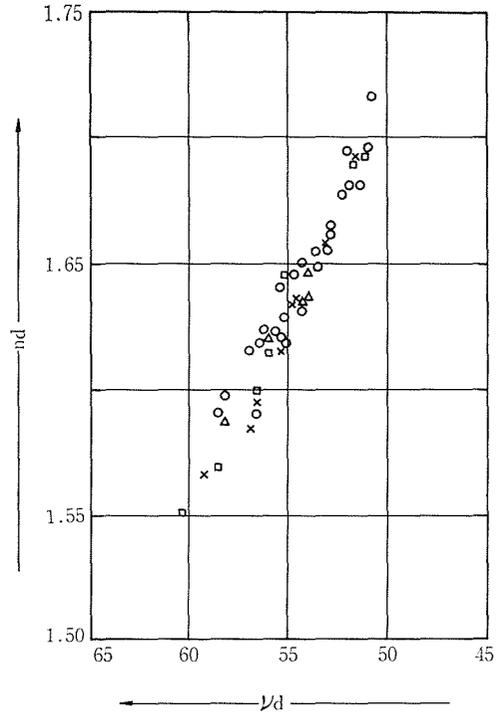


図12 n_d と ν_d の関係

教授）に感謝すると共に御詫びを申し上げる次第である。

尚希土類酸化物を含むガラスにおいてもバーナーによる火焰加工で発泡する試料が見られた。その対策は現在検討中である。

BaO の原料としては最終的には Ba(ND₃)₂ を使用したが、始め BaCO₃ を使用し、数々の失敗をした。第1に分解温度が比較的高いことと共に、原料混合物中に水酸化物が共有すると、予備加熱中にルツボから混合物が溢れ出てしまう。このため電気炉の炉芯管を何回か取り替える破目になった。硝酸塩採用のヒントは(株)AOYA の相楽氏より得た。

2) ガラス熔融

ガラス試料の熔融は最初ガス炉を使用した。燃料ガスはボンベのため、特に酸素ボンベの数が少ないことから、また予備加熱炉を設けなかったため、還元気味の雰囲気中で熔融していた。酸化鉄を含むアルミノけい酸塩ガラスの研究中に低品位珪砂を含む試料がガス炉で熔融したものが充分ガラス化するのに、酸化雰囲気中の電気炉中で再熔融すると失透することが判明した。この対策として ZnO をガラスに導入することが行われた。

3) 除 歪

本文中には記述しなかったが、アルカリ土類混合効果の研究中に、CaO と BaO を含むガラス系列で、充分すぎる程除歪しても試料切断時に自爆してしまう試料ガラスがあった。原因は熔融操作段階にあったが、以後歪検査装置を自作し、全ての除歪試料をチェックすることになった。

4) 本稿末尾に示すべき参考文献の多くを割合した。

既発表論文に関するものは該当論文を、未公開論文に該当する部分に関するものは公開された場合に参照されたい。

謝 辞

本研究遂行に当り多くの方々のご協力を得た。本研究所技術課の方々にはガラス分析、ガラス熔融炉や測定装置の部品製作について、株式会社 HOYA には光学特性の測定について、セントラル硝子株式会社には含鉄珪砂試料の提供について、それぞれ深甚なる感謝の意を表する次第である。

文 献

- 1) Y. Hasegawa: Einfluß des Mischerdalkaliefektes auf die Transformationstemperatur im Glassystem RO-Al₂O₃-SiO₂. Glastechn. Ber. 53, (1980) Nr. 10, S. 277—281.
- 2) Y. Hasegawa: Mischerdalkaliefekt im Glassystem RO-Al₂O₃-SiO₂. Glastechn. Ber. 57 (1984) Nr. 7, S. 177—181.
- 3) Y. Hasegawa: Einfluß der Zusammensetzung auf einige physikalischen Eigenschaften im Glassystem RO-Al₂O₃-SiO₂. Gastechn. Ber. 58, (1985) Nr. 8 掲載予定
- 4) Y. Hasegawa: Einfluß des Ersatzes von SiO₂ durch ZnO auf einige physikalischen Eigenschaften der Aluminosilicatgläser. Glastechn. Ber. (投稿中).
- 5) 長谷川泰, 特許第1296481号, アルミノ珪酸塩ガラス. 公告 1984年1月26日
- 6) 長谷川泰, 特開昭56-169148 耐熱アルミノ珪酸塩ガラス
- 7) 長谷川泰, 特許第 1281927 号酸化鉄を含む アルミノ珪酸塩ガラス.
- 8) Y. Hasegawa: Einfluß des Ersatzes von RO durch Lanthanidoxiden anfeinige physikalischen Eigenschaften des Aluminosilicatgläser. (投稿準備中).
- 9) 科学技術庁無機材質研究所研究報告第22号 (1981). 13—24頁. 3. RO-Al₂O₃-SiO₂ 系におけるガラス形成に関する研究.
- 10) H. Schole: Glas. Zweite, neubearb. Aufe. Springer-Verl. Berlin Heidelberg New York 1977. S. 156—157.
- 11) Normentwurf DIN 52, 328 Mai 1983: Prüfung von Glas; Bestimmung des thermischen Längenausdehnungs-Koeffizienten. Berlin; DIN 1983.
- 12) Norm DIN 52 324 (Februar 1984); Prüfung von Glas; Bestimmung der Transformationstemperatur. Berlin: DIN 1984.
- 13) 文献 10) S. 158.
- 14) 文献 10) S. 90—92.
- 15) G. Gehlhoff und J. Thomas: Die physikalischen Eigenschaften der Gläser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. I. Zeitschr. für techn. Physik 6 (1925) Nr. 10, S. 564—554; II. ibid. 7 (1926) Nr. 3, S. 105—126; III. ibid. 7 (1926) Nr. 6, S. 260—278.
- 16) G. Tünker und H. Scholze: Möglichkeit des Boroxidersatzes in technischen Gläsern durch Erdalkalioxide und Zinkoxid. Glastechn. Ber. 55 (1982) Nr. 4, S. 61—65.
- 17) 長谷川泰; 希土類金属酸化物を含む RO-Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスの物性. (口頭発表)
- 18) Phase Diagrams for Ceramists. 1969 Supplement. The Amer. Ceram. Soc. 1969. p. 165. Fig. 2586. System Al₂O₃-Y₂O₃-SiO₂. Ly I. A. Bondar and F. Ya. Galakhos.

3. ゴルーゲル法によるガラスおよび非晶質体の合成に関する研究

3.1 希土類および遷移金属酸化物含有ガラスの合成と性質

3.1.1 はじめに

シリカ(SiO₂)ガラスは現在、光ファイバー、LSI回路形成に使用されるフォトマスク用ガラス基板、スペースシャトルのセラミックタイル(シリカガラスファイバーの焼き固めたもの)などに使用され、最先端技術に役立っている。その合成法には、天然水晶を高温熔融する方法やSiCl₄等の原料の化学反応により合成する方法などがある。いずれの方法も特殊な高温合成技術が必要であるが、本研究においては、ゴルーゲル法により希土類けい酸塩ガラスの合成を目的として、先ず遷移金属含有シリカガラスの合成を行ない、次にNd₂O₃-SiO₂系ガラスの合成を行なった。

3.1.2 シリカガラス、遷移金属酸化物含有シリカガラスの合成と性質

ゴルーゲル法とは、種々の化学組成の液体原料より、「ゾル」の状態、「ゲル」の状態を経て、固体状のガラスやセラミックス微粉体等を合成する方法¹⁾⁵⁾で、現在各国で注目されているプロセスである。「ゾル」とゆうのは、「液体を分散媒とするコロイド、すなわち原子あるいは分子よりも大きい、普通の顕微鏡では見えない粒子として物質が分散しているもの」をいい、「ゲル」とは「ゾル、すなわちコロイド溶液がジェリー状に固化したも

の」である。このジェリー状に固化したものより水分を除去するとキセロゲルとなる。このゴルーゲル法において、出発原料として金属アルコキシドまたは無機塩を出発原料とする方法がある。特に金属アルコキシドを使用した方法に関する研究が盛んである。従来、ガラスやセラミックスを作成する場合に、高温で処理して熔融するか、拡散によって所望の化学組成、構造体を作成していたが、このゴルーゲル法においては、液体の状態、ゾルの状態、ゲルの状態を経て、加熱処理により、脱水縮合して酸化物のガラスやセラミックスを合成する。この方法によると種々の形状のものが得られ、また化学組成も種々変化させることができるので興味深い。金属アルコキシドの一つであるけい酸エチル Si(C₂H₅O)₄を原料としてシリカ(SiO₂)ガラスを作成する概念図を図1に示す。

この例の場合に、均一混合溶液をゲル化し、収縮固化する際に大きな体積変化があるために、一般に割れが生じやすく、固化体を得るのが一般には困難であった。しかし、筆者らは、この点の改良を目的として、基礎組成の水とエチルアルコール、けい酸エチルの割合を限定し、加水分解、収縮固化の際の水およびエチルアルコールの蒸発速度を特定な一定の値にすると、割れないブロック状のシリカガラスが得られることを明らかにし

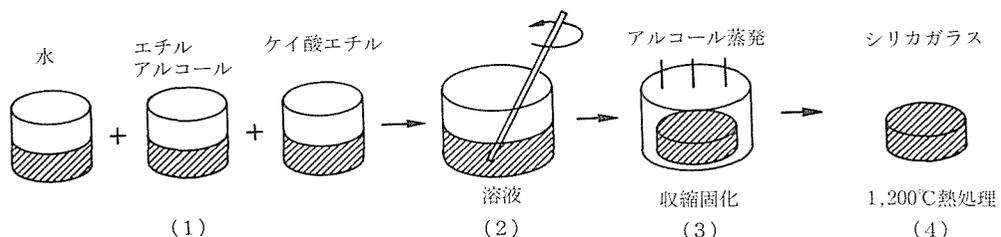


図1 金属アルコキシド(ケイ酸エチル)の加水分解、脱水縮合反応によるシリカ(SiO₂)ガラスのゴルーゲル法による合成の概念図



図2 ゼルーゲル法により合成したシリカガラス (1100°Cまで加熱処理)

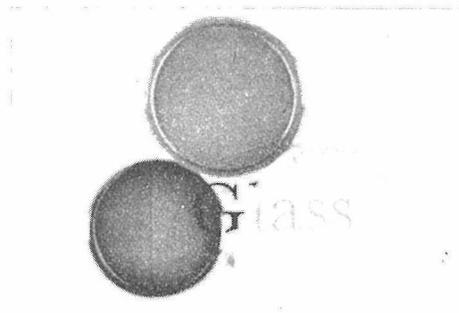


図3 ゼルーゲル法により合成した Co, Mn, Ni イオン含有の着色シリカガラスの例

た。水、アルコールの蒸発速度を一定にするためには温度と湿度の制御が必要である。この方法によって得られたシリカガラスを図2に示す。このガラスは1100°Cまで加熱処理したものであり、一般のシリカガラスと比重、硬度等の性質は同じであるが、水分は多目に残存している。この方法を $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスの合成に応用を試みたが、その前に、微量の遷移金属酸化物を含有するシリカガラスの合成を試みた。ゼルーゲル法において、固化体を形成する際に、体積変化が大きく、割れが生じやすい欠点があるが、これらの微量成分の添加により割れの生じやすさが増長される恐れが多分にあると予想される。

実際にけい酸メチルからシリカガラス固化体を得る場合に、けい酸メチルを蒸留精製して、出発原料とすることも行なわれている。これはけい酸メチルの加水分解速度を一定にして、均一なゼルーゲル化を進行させるためである。したがって、微量の遷移金属酸化物を添加すると、ゼルーゲル化の均一な進行の阻害要因となり、従って収縮固化の際に割れが生じやすくなるのではないかと予想された。

そこで、金属アルコキシドと無機塩の着色剤をドーピングすることにより、着色シリカガラスの合成を試みた。Co, Ni, Mn, Cu, Fe, V等の塩化物、硝酸塩は、幸なことに、水、エチルアルコールに可溶である。従って、けい酸エチルとこれらの溶液を混合し、均質に着色した混合溶液が得られる。この溶液をゼルーゲル法により固化させるとイオン状態で均質に溶解している着色イオンはイオン状態のままゼルーゲル化するであろうか。またゲル化して、次に脱水縮合し、キセロゲルになると割れて、粉々になるかもしれない。実

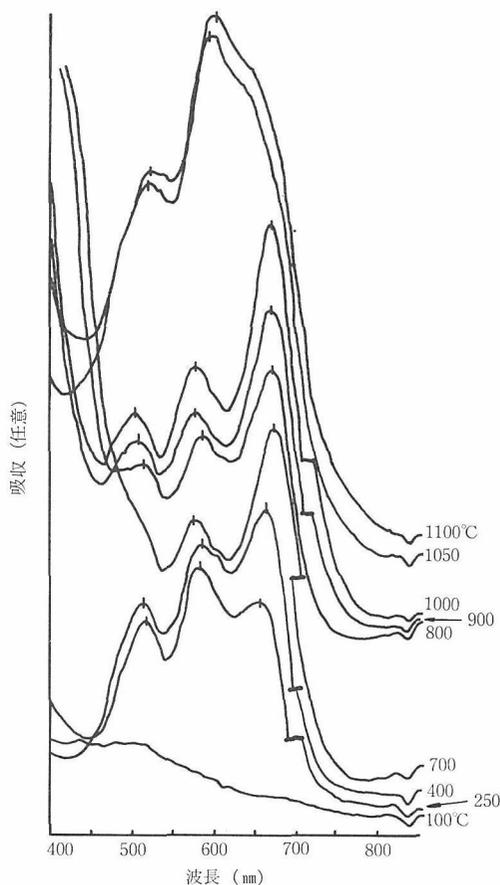


図4 0.1 wt% CoO 含有シリカガラスの合成の際の各熱処理温度における吸収スペクトル

際に、水、エチルアルコール、けい酸エチルの溶液の割合、着色剤の量、また、ゼルーゲル化の速度が適当でないと、イオン状態のままではゼルーゲル化は進行せず、コロイド状となって、イオン状態の色は得られず、また割れの多いものしか得られない。図3にこのような種々の要因を制御し

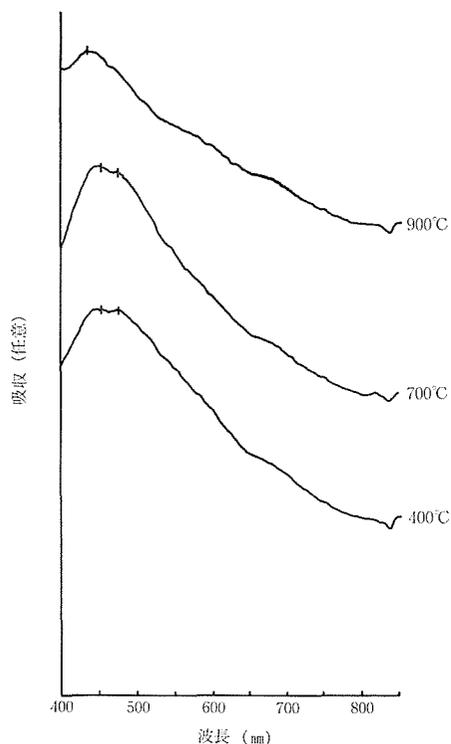


図 5 0.1 wt% MnO 含有シリカガラスの合成の際の各熱処理温度における吸収スペクトル

て、作成に成功した Co, Ni, Mn をそれぞれ含む着色シリカガラスの例を示す。これらは、いずれも 1100°C まで加熱処理を行なったものであり、シリカガラスの特性を持っている。なお、シリカガラスは、高温においても非常に粘性が高い。そのため、このガラスに遷移金属を添加して、着色シリカガラスを合成しようとしても、添加成分が高粘性のために分散しにくく、従って、従来の高温溶融法によって、むらのない、均一に着色したシリカガラスを合成することは、一般に困難であった。しかし、著者ら例えば、40°C で相対湿度 50% の雰囲気中でエチルアルコール、水の蒸発速度を制御しながらゲル化、収縮固化させ、さらに加熱処理をすることにより、遷移金属イオン含有シリカガラスが合成された。コバルトイオンを含有した場合に、そのゲル化物を加熱処理した場合の可視の吸収スペクトル変化を図 4 に示す。室温での均一な溶液、および 100°C でのゲル化物においては、コバルト濃度が希薄なために、吸収ピークは得られなかった。250°C における 516, 581, 658 nm の吸収ピークはゲル中の水分の脱離

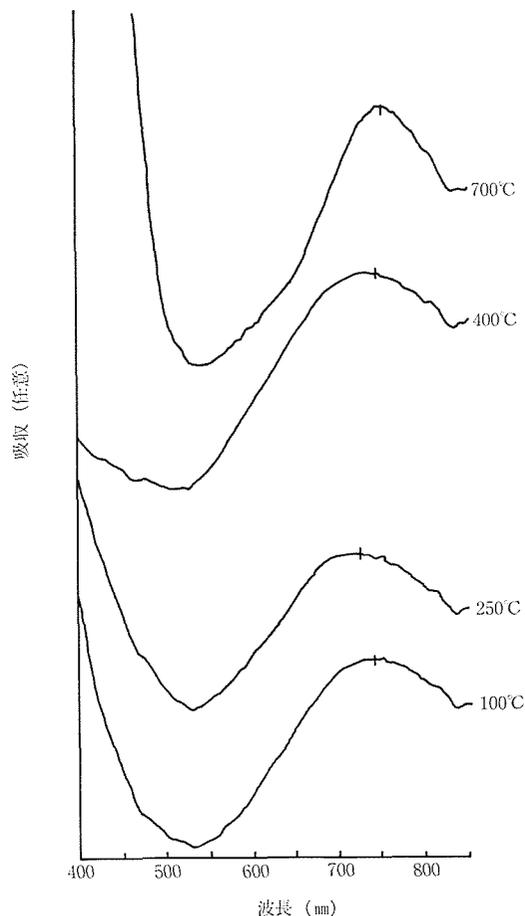


図 6 0.5 wt% CuO 含有シリカガラスの合成の際の各熱処理温度における吸収スペクトル

に伴って SiO_2 骨格構造が次第に形成され、 SiO_2 非晶質体中で、コバルトイオンが 4 配位状態であり、さらに加熱すると、1050°C, 1100°C において吸収ピークが 2 つになってゆくことから、ガラス構造がより緻密になったことを示していると思われる。なおこのコバルト含有シリカガラスは、1100°C の熱処理により、それまで歪検査計で観察されていた歪がなくなり、このガラスの歪点がこの温度付近であることを示している。なお、これらの試料を透過電顕で微構造を調べたが、均質であり、コバルト酸化物のコロイド状の微粒子は観測されなかった。Mn, Ni イオンの場合もほぼ同様の結果であり、図 5 に 0.1 wt% MoO 含有のシリカガラスのゲル体の加熱処理に対応した可視部の光吸収スペクトル変化を示す。Ni の場合も 1100°C の熱処理により Ni 含有着色シリカガラスが得られた。

このように、Co, Ni, Mn イオンの場合に着色シリカガラスが得られたが、全ての遷移金属がシリカガラス中に含有されるとはかぎらない。例えば、Cu イオンの場合に図6に示すようにCu²⁺の状態では100°Cから700°Cまでの熱処理でイオン状態でシリカの骨格構造中に入っている。しかし、900°C以上の温度では、試料の色が突然変化し、茶系統の色になり、コロイドが析出してしまった。このように、高温において、添加物の種類、濃度、熱処理条件等によりコロイドの析出や場合によっては結晶化が起り、必ずしも着色シリカガラスは得られない。なお、Schultz⁶⁾は、気相合成法により遷移金属をドーピングして、その光吸収スペクトルを調べているが、本ゾルゲル法により作成した着色シリカガラスのスペクトルと多少異なる場合がある。これは、水分の存在の有無、および、加熱処理の雰囲気の違いなどが影響しているものと思われる。

このように合成された着色シリカガラスは、耐熱性、耐熱衝撃性が高く、特定の波長を吸収するために、特殊窓材等としての応用が考えられる。

文 献

- 1) S. Sakka and K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids*, **42**, 403 (1980).
- 2) 尾崎義治, 化学工業, **30**, (9) 68 (1979).
- 3) 牧島亮男, 工業材料, **29** (3) 12 (1981).
- 4) 牧島亮男, 鉱物学雑誌, **14**, 86 (1980).
- 5) 牧島亮男, *FC Report*, **2** (11) 24 (1984).
- 6) P.C. Schultz, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 309(1974).

3.1.3 Nd₂O₃-SiO₂系ガラスの合成と性質

Nd 含有ガラスはレーザー発振ガラスとして知られている。特にレーザー核融合用の高出力レーザーガラスはリン酸塩系で、Nd 含有リン酸塩ガラスは実用化されている。レーザー発振するために、ガラスを一定温度とするが、このために液体を冷却媒として使用する。しかし、リン酸塩ガラスは一般的に化学耐久性が必ずしも良くなく、従って、長期使用の場合に種々問題が生じる欠点がある。これに対して、もし、Nd₂O₃-SiO₂系のガラスが合成されれば、シリカ(SiO₂)の特性を生かした、高性能のガラスが得られるものと予想される。シリカガラスは、熱膨張係数が小さいためにほとんど熱膨張せず、寸法安定性が高く、また

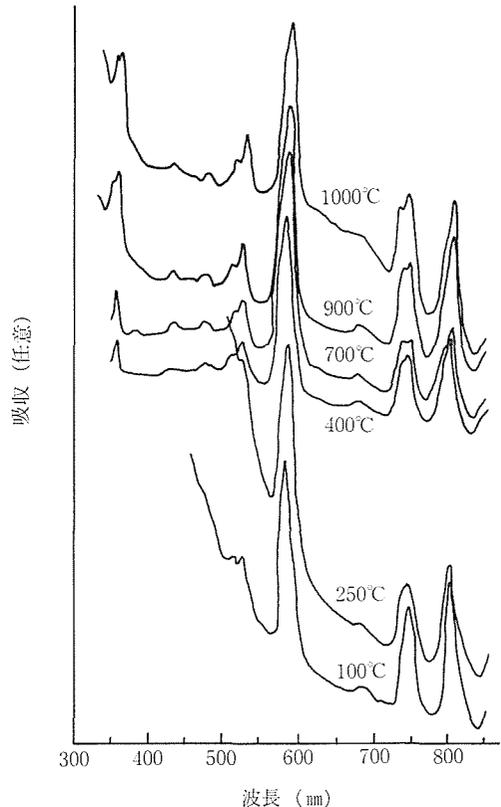


図1 2 wt% Nd₂O₃ 含有の Nd₂O₃-SiO₂ 系ガラスにおけるゲル非晶質体の加熱温度とスペクトル変化

耐熱衝撃性も良い。また化学的耐久性はリン酸塩系ガラスよりも良いなどの種々の利点がある。

このような利点はあるが、先にも述べたように、シリカ(SiO₂)ガラスは高温でも高粘性であるために Nd イオンを均一に分散させた均質な Nd₂O₃-SiO₂ 系ガラスを高温熔融法で作成するのは困難であった。そこで著者らは、前項で述べたゾルゲル法により Nd₂O₃-SiO₂ 系ガラスの合成を行なった。その際に当然のことながら、シリカガラスの合成条件や着色シリカガラスの合成方法を十分に参考にした。けい酸エチル、Nd の塩化物、水、エチルアルコールを原料とし、得られたゲルを100°C, 350°C, 400°C, 700°C, 900°C, 1000°Cと加熱し、その光吸収スペクトルを測定した。その結果を図1に示す。Nd₂O₃ を0.36 モル%含有するシリカガラスであり、Nd イオンの典型的な光吸収スペクトルであり、SiO₂ ガラスの中に Nd がイオン状態で分散していることがわかる。次に

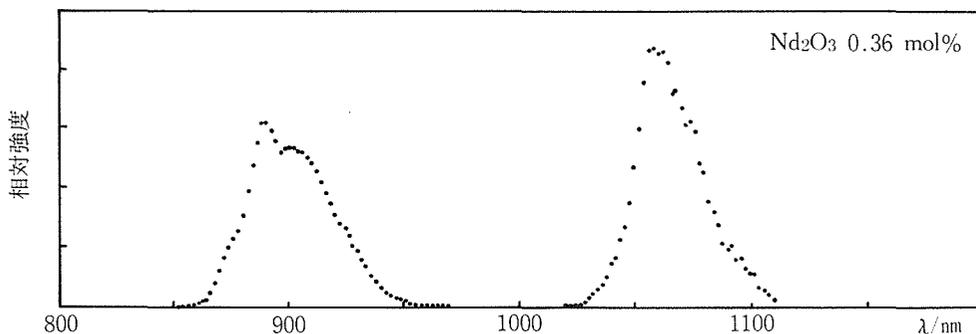


図 2 1 wt (0.36 モル%)Nd₂O₃ 含有の Nd₂O₃-SiO₂ 系ガラスの蛍光スペクトル

この Nd₂O₃-SiO₂ 系ガラスのケイ光スペクトルの測定を電総研の協力で行なった。励起光源として N₂ レーザー励起ローダミン6G 色素レーザー(580 nm, パルス幅10ns)を用い分光後のケイ光を7102 光電子増倍管で検出しボックスカー積分器を用いて行なった。またスペクトルは標準タングステンランプで補正した。図2はこのようにして測定された900 nm(⁴F_{3/2}→⁴I_{9/2}) および、1090 nm(⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2})附近のケイ光スペクトルを示す。一般の多成分系ガラスの880, 1060 nm に比較して、ずっと長波長側にシフトしているのが特徴である。ケイ光寿命は 0.1 μs 以下と極めて短かく、CVD 法で作成された Nd₂O₃-SiO₂ 系ガラスの同様な測定結果の約 450 μs のケイ光寿命である。なお、900 nm 付近の(⁴F_{3/2}→⁴F_{9/2})のケイ光スペクトルに関しては、ゲルの熱処理条件により脱水縮合が進行した試料のスペクトルは、水分のほとんどない CVD 法で作成したガラスの短寿命成分と類似している。

ゾルーゲル法で作成した試料の場合に、IR の測定より、かなりのシラノール基 (Si-OH 基) が残存しておりその残存量の変化は Nd³⁺ のまわりに形成された配位子場に対して大きな影響を及ぼしていると思われる。Nd₂O₃ の含有量が 0.32, 1, 3 wt% の試料についても同じ傾向が得られたが、900 nm 附近のスペクトルと 1090 附近のスペクトルの強度比 (⁴F_{3/2}→⁴I_{9/2}/⁴F_{3/2}→⁴I_{11/2}) はゲルの焼成温度が高くなると大きくなった。今後、これらのスペクトル変化とゲル中に含有されるシラノール基の量の相関を調べることはガラス構造やレーザー発振の機構の解明への基礎的研究として重要である。

文 献

- 1) J. Stone and C.A. Burrus, Appl. Phys. Lett. 23, 388 (1973).
- 2) H. Namikawa, K. Arai, K. Kumata, Y. Ishi, H. Tanaka, Jap. J. Appl. Phys., 21, L360(1982).
- 3) 荒井和雄, 牧島亮男, 熊田虔, 並河洋, 石井芳朗, 飯田一雄, 田中宏明, 赤野八寿雄, 下平高次郎, 応用物理学会秋季学会(福岡), (1982).

3.2 溶融法におけるゾルーゲル法の利用

3.2.1 はじめに

ゾルーゲル法は溶液原料を使用し、ガラス合成においても種々の特徴があり注目されている。たとえば、ゾルーゲル法によって得られた非晶質ゲルは、従来法であるガラス合成法の高温溶融法よりもより低温でガラス化すると言われ、実際に低温合成された例も数多く報告されている。これらは、高純度、高均質度のガラスが得られるゾルーゲル法の特徴を活かしているために、高純度の原料を使用し、またガラスの全成分をゲル化することによって合成されている。

ところが、従来のガラス原料において、ゲルを利用することによって溶融促進効果を調べられた例はほとんどない。一般にガラスの溶融には莫大な熱エネルギーを要することから、溶融温度を低下させることは大きな意義がある。これだけではなく、我々が日常目にするタイル食器類、衛生陶器類は、焼き物の基板(体)と表面層のガラス層で構成されている。このガラス層は、一般の窓ガラスほど高均質、高品質なものでなくても良く、特に基板(体)に近い部分には微細な泡などの不均質体も残存する。このガラス層を形成する温度すなわち、ガラス溶融温度を低下することができれ

表1 試料の組成

	S-1	S-2	S-3	S-4
長石	50wt%	S-1の中 のガラス粉 を同一組成 のゲルで置 換 ゲル量	S-1の中 の長石を同 一組成のゲ ルで置換 ゲル量	S-1の中 のガラス粉 以外を同一 組成のゲル で置換 ゲル量
珪石	10wt%			
石灰	10wt%			
亜鉛華	5wt%			
粘土	5wt%			
ガラス粉	20wt%	20wt%	50wt%	80wt%

ば、省エネルギーになるし、窯炉の耐用年数も大幅に延びるものと思われる。一般に燃料の使用量は、ガラス化するための焼成温度の上昇に伴い、指数関数的に増大と言われており、したがって、ガラス化するための温度を低下させることは重要である。そこで本研究においては、一般的に用いられているガラス原料に対して、その一部にゾル-ゲル法によって得られたゲルを用いることによって、ガラス溶融反応に対する効果を研究した。

3.2.2 実験方法

ガラス原料として表1に示したガラス原料 S-1を調査した。このガラス組成は、 SiO_2 - Al_2O_3 - ZnO - CaO - Na_2O 系の多成分ガラスであり、次に、この成分のうちで、難溶融成分である SiO_2 , Al_2O_3 等の一部または全部を金属アルコキッド原料で置き換え、ゲル置換原料 S-2, S-3, S-4 を作成した。ただし、予備実験の結果、原料粉末とゲル粉末との単純混合では効果が少なく、ガラス化の低温化はあまり顕著ではなかったため、図1に示した様なプロセスで作成したゲルが他の原料粉末の表面を覆う様な状態にした。この工程における特徴は、最終的に、ゲルでコーティングされたような状態のガラス溶融用原料が得られることである。これらの原料を白金箔上に載せ、予熱後所定の温度の電気炉中に入れ2時間焼成した。その後、炉から取り出して空気中で放冷した。得られた試料について SEM 観察、赤外吸収スペクトル測定、X線回析を行ない、ガラス化に関する知見を得た。

3.2.3 結果および考察

この高温溶融法と低温合成法の組合せによるプロセスでは、ガラス溶融温度が低下し、試薬原料のみを使用した場合に比較して約 250°C 程度、また天然原料を主に使用した場合に比較して約

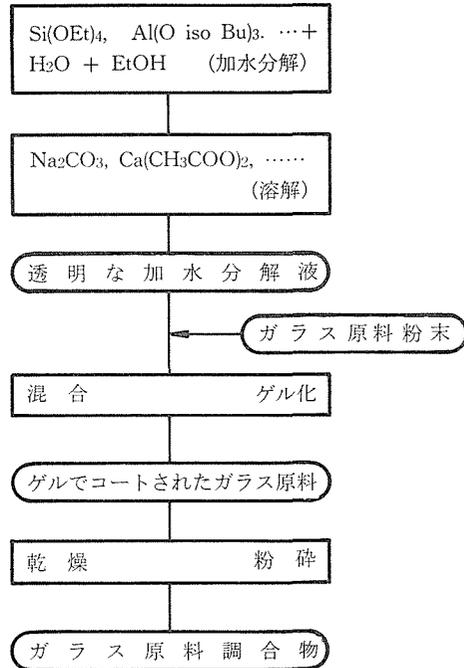


図1 原料の調査方法

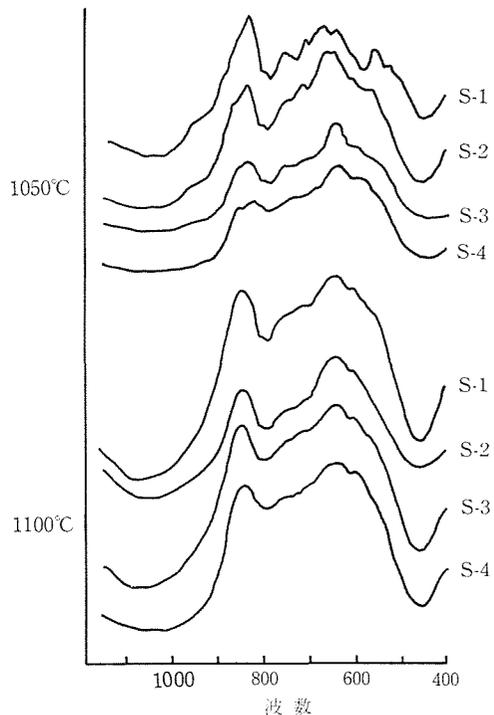


図2 焼成した試料の赤外吸収スペクトル(KBr法)

150°C 程度の低下がみられた。このガラス化温度の低下の幅は、ゲル置換量とも関係し、ゲル置換量の増加に伴って溶融温度が低下していること

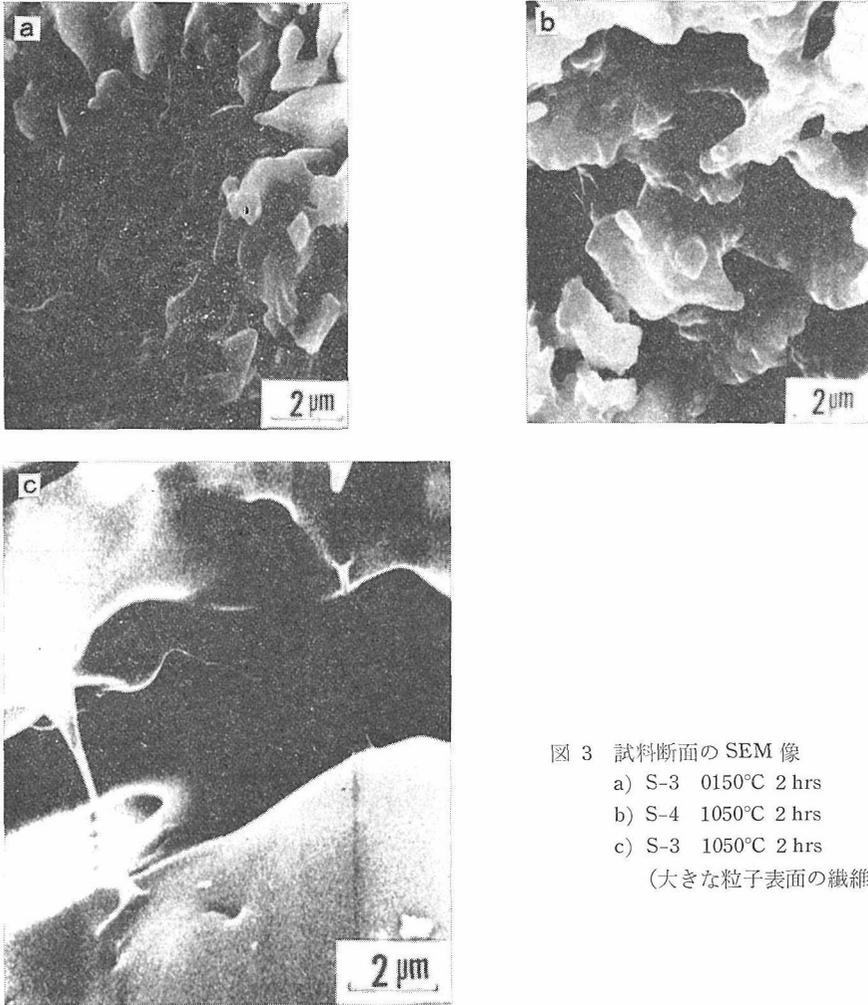


図 3 試料断面の SEM 像

- a) S-3 0150°C 2 hrs
- b) S-4 1050°C 2 hrs
- c) S-3 1050°C 2 hrs

(大きな粒子表面の繊維状ガラス)

がわかった。これは、より熔融し易い状態にあるゲルが、他の原料粉末の表面を覆っているため原料の熔融反応が促進されたためであると考えられる。図 2 に焼成した試料の赤外吸収スペクトルを示した。1050°C で焼成した試料は、S-1 に比べて S-2 の方が長石、珪石による $500\sim 800\text{ cm}^{-1}$ の吸収が緩やかになっており、S-2 のほうが熔融が進んでいると思われる。また 1100°C では 800 cm^{-1} 付近に珪石による吸収が残っているが、ほぼガラス状態になっていると思われる。一方、ゲル量の多い S-3, S-4 では、1050°C, 1100°C の赤外吸収スペクトルの比較から、1050°C においてもほぼガラス状態にあると考えられる。そこで、これらの試料について X 線回析を行なったところ、1100°C で焼成した試料は非晶質を表わすブロードなピークとなったが、S-1, S-2, S-3 には弱

い石英のピークが検出された。この結果より、ガラス化反応において珪石の熔融が律速になっていることがわかる。次に比較のために、全成分をゲルから作成し、この試料についても同様な条件で焼成し、X 線回析を行なった。S-1 が 1050°C で中間生成物の $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ を析出し、1100°C でも未反応の石英が検出されたのに対して、全成分をゲルで作成した試料は、1100°C まで非晶質であった。図 3 に S-3, S-4 を 1050°C で焼成した試料の断面の SEM 像を示した。ゲル置換量の多い S-4 の方が粒子が丸みを帯びており、熔融反応が進んでいることがわかる。また図 3 の (C) に示した様にゲル置換量の少ない S-3 でもゲルが存在することにより低温で液相が生じており、糸状となって粘性が低くなった部分があることを示している。以上の結果より、従来のガラス原料の一部

を本研究の方法のように、固体粉末原料の一部をゲルで置換し、しかも、原料粉末をゲルでコートしたように調整したガラス原料においては、ガラス化の熔融温度の低下が見い出された。

文 献

- 1) 牧島亮男, 永田達也, 下平高次郎, 特願昭56-101717「釉組成物」
- 2) 牧島亮男, 永田達也, 下平高次郎, 第20回ガラス討論会(窯業協会) p. 7 (1981).

3.3 TiO₂-CeO₂系着色コーティング膜の形成

3.3.1 はじめに

金属アルコキシド(例えば, Si(C₂H₅O)₄ 等)の溶液をガラス, セラミックス, 金属の表面に付着させ, 加水分解, 加熱処理を行ない, 酸化物の薄膜を形成することができる. この過程において, ゼルゲル反応が進行し, 薄膜が形成される. この方法は, 他のコーティング膜の形成方法に比較して, 1) 蒸着法より簡単, 2) 成成品への着色が可能, 3) コーティング膜による耐化学性, 耐磨耗性の向上などの特徴がある. 従来, 着色効果を与えるコーティング法として, Shroder, 山本らのSiO₂-遷移金属氧化物膜の報告があるが, いずれもSiO₂系の膜である. 本研究において, TiO₂-CeO系に注目し, この系の薄膜をガラス, 金属基板に形成し, 黄色, 黄金色に着色することを見出し, この膜の色, 性質, 構造等について研究した.

3.3.2 実験方法および結果

Ti[OCH(CH₃)₂]₄ 2 ml, CeCl₃ 1.68 g, C₂H₅OH 30 ml を原料とし, これらの原料を混合攪拌して, Ce/Ti=1/1(モル比)の溶液を作成する. この溶液にスライドガラスを浸漬し, 引き上げ, 乾燥後500°Cで5分間処理を行なった. この時の溶液およびコーティング膜は鮮やかな黄色を呈した. この浸漬→熱処理を繰り返すと, 黄色の色が濃くなることが肉眼で観察された. 別に, Ce/Ti=1/2, 3/2(モル比)の溶液を作成し, 同様の実験を行なったところ, Ce濃度が高いほど黄色が濃く着色した.

a) コーティング膜の膜厚

コーティング膜厚は, 溶液濃度, Ce/Tiの比等の種々の要因に支配される. 上記の濃度の溶液の場合に, コーティングの回数と膜厚の関係を図1

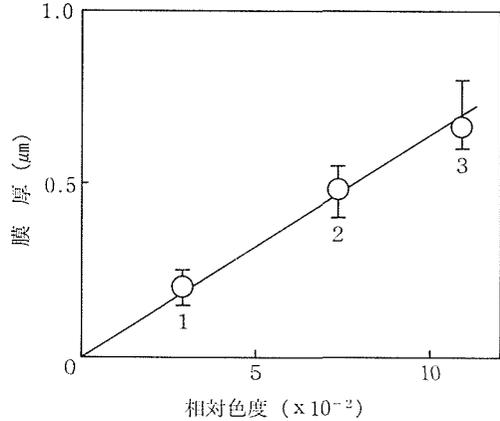


図1 TiO₂-CeO₂系薄膜の厚さと黄色の濃さの変化 (図中 数字はコーティングの回数)

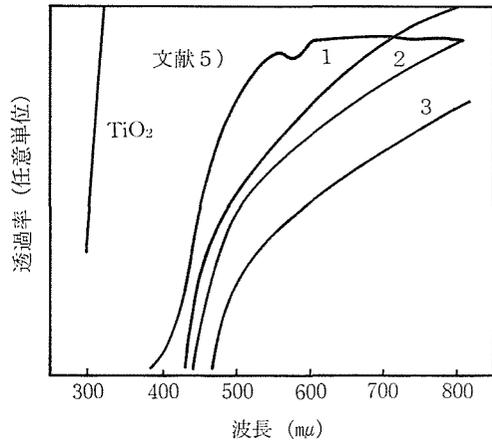


図2 TiO₂-CeO₂系コーティングされたガラスの吸収スペクトル, 数字はコーティング回数

に示す. コーティングの回数を増すとほぼ直線的に増加してゆく. なおここで横軸の相対色度とは, 色度図における白色点からの距離の相対値であり, この値が大きい程, 黄色が濃い.

b) 透過率・色度測定

コーティング膜の色や色の濃さを定量化することを目的としてし, コーティング回数を増したサンプルの透過率を図2に示す. この結果で明らかのように回数が多くなるほど400nm以上の各波長での透過率が小さくなってゆくことがわかり, 従って色が濃くなってゆくことが明らかである. なおこの図2で示すように, TiO₂だけのコーティング膜は可視部の吸収がほとんどないことがわかる. またこれらの黄色の色度を色度計により測定した. (図3)コーティングの回数が多いほど

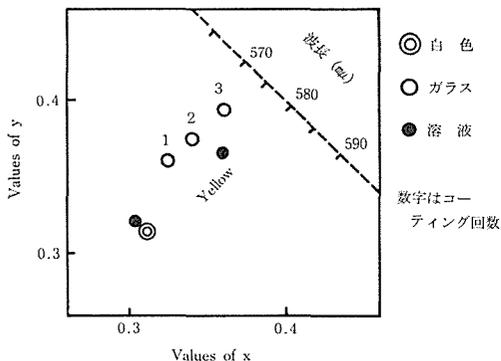


図3 コーティングされたガラスと Ce/Ti=1/1 (モル比) 溶液の CIE 色度図

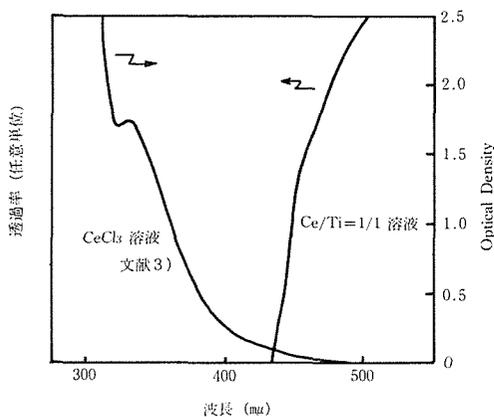


図4 Ce/Ti=1/1 溶液の吸収スペクトルと CeCl₃ 溶液の Optical Density⁵⁾

色度を示す(x, y)の値は大きくなり、白色から遠ざかり、黄色(約 570 μm) に近づいていることがわかる。この色度図により、色と色の濃さの変化が明らかである。

次に、コーティング処理をする以前の原液である Ce/Ti=1/1(モル比) の溶液の透過率と色度を測定した。この結果を図3と図4に示す。この図4には CeCl₃ の溶液の Optical density を示してある。CeCl₃ の溶液は紫外部に強い吸収があるが可視部には少ない。これに対して、Ce/Ti=1/1 の溶液は約 420 μm 以上の波長において透過性が高くなってゆき、また色度計で示すように黄色の溶液である。

c) X線回折による析出結晶の同定

実験に使用した3種類の溶液をそれぞれゲル化させ、さらに、500°C で3時間熱処理を行なった。この結果を図5に示す。この図より TiO₂ (Anatase), CeO₂(Cerianite) の結晶が同定され

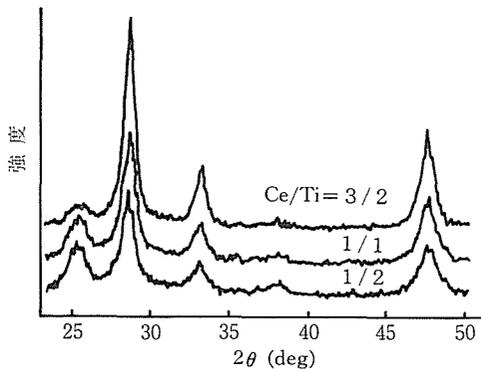


図5 500°C-3時間の熱処理をした TiO₂-CeO₂ 系ゲル化物の X線回折パターン

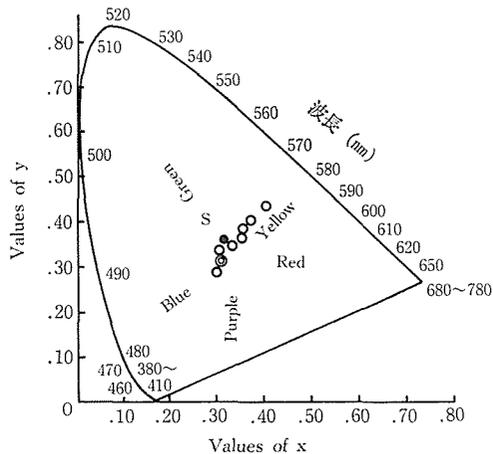


図6 TiO₂-CeO₂ 系コーティングをしたアルミ箔、鉛含有ガラスの CIE 色度図
◎白色、○アルミ箔、鉛含有ガラス

た。主ピークは TiO₂ が 2θ=25.3°, CeO₂ が 2θ=28.5° であり、Ce 濃度が高いほど、すなわち、Ce/Ti のモル比の大きいほど CeO₂ が多く析出していることがわかる。なおこの X 線の結果は、コーティング膜そのものではなく、ゲル化した後に加熱処理して得られた粒状体について得られたものであり、発色の原因については、特に発色団に関して現段階では情報が得られなかった。しかし、Ti-O-Ce の化学結合による Chromophore が発色に関与しているものと推測されるが今後の興味深い研究課題である。

3.3.3 応用

以上の実験結果は、コーティング基板として、スライドガラスを使用した。応用として、アルミ(Al)箔と鉛含有ガラス(いわゆるクリスタルガ

ラス)を用いて同様の実験を行ない、鉛含有ガラスについてはスライドガラスの場合と同様に黄色を、またアルミ箔については黄金色のコーティングが得られた。これらの色は、コーティングの回数を重ねると色が濃くなり、この結果を図6に色度図として示す。

文 献

- 1) H. Schröder, "Physics of Thin Films, Vol 5" Ed. by G. Hass and R.E. Thun, Academic Press, New York, 87-141 (1964).
- 2) 山本雄二, 牧田研介, 神谷寛一, 作花済夫, 窯業協会誌, **91**, 222 (1983).
- 3) A. Hampel, Glass Industry, **41**, 82 (1960).
- 5) 牧島亮男, 久保肇, 和田健二, 下平高次郎, 第25回ガラス討論会(窯業協会)講演予稿集, p.17 (1984).

3.4 エチルシリケートの加水分解過程におけるけい酸ゾルの粘度変化

3.4.1 はじめに

エチルシリケートを出発原料として加水分解によりゲルを作成し約 1000°C で焼成して、熔融状態を経ないでシリカガラス繊維を合成することが研究されている^{1),2)}。このゾルは硬化直前に紡糸

表1 試料の出発組成(cm³)とH₂O/エチルシリケート40(モル比)

	Ethyl Silicate40 (cc)	C ₂ H ₅ OH (cc)	H ₂ O (cc)	4N-HCl (cc)	H ₂ O/Ethyl Silicate40 mol ratio
1	69,6	25,4	4,0	1,0	2,83
2	73,2	21,8	4,0	1,0	2,69
3	74,1	21,0	3,9	1,0	2,60
4	75,9	19,3	3,8	1,0	2,49
5	78,2	17,3	3,5	1,0	2,27
6	69,0	27,0	3,0	1,0	2,28
7	73,0	23,0	3,0	1,0	2,16
8	75,0	21,0	3,0	1,0	2,10
9	80,0	16,0	3,0	1,0	1,97
10	82,0	14,2	2,8	1,0	1,83
11	75,0	16,0	8,0	1,0	4,73
12	76,5	15,0	7,5	1,0	4,38
13	78,0	14,0	7,0	1,0	4,04
14	80,0	13,0	6,0	1,0	3,45
15	81,5	12,0	5,5	1,0	3,14

性を示すが、硬化速度が大きいので、このゲルの繊維を工業的に大量に作るには紡糸できる粘度に長く保つ必要がある。この方法でシリカガラス繊維を作れば、従来の熔融法だとSiO₂の融点1715°C以上に温度を上げなければいけないのに

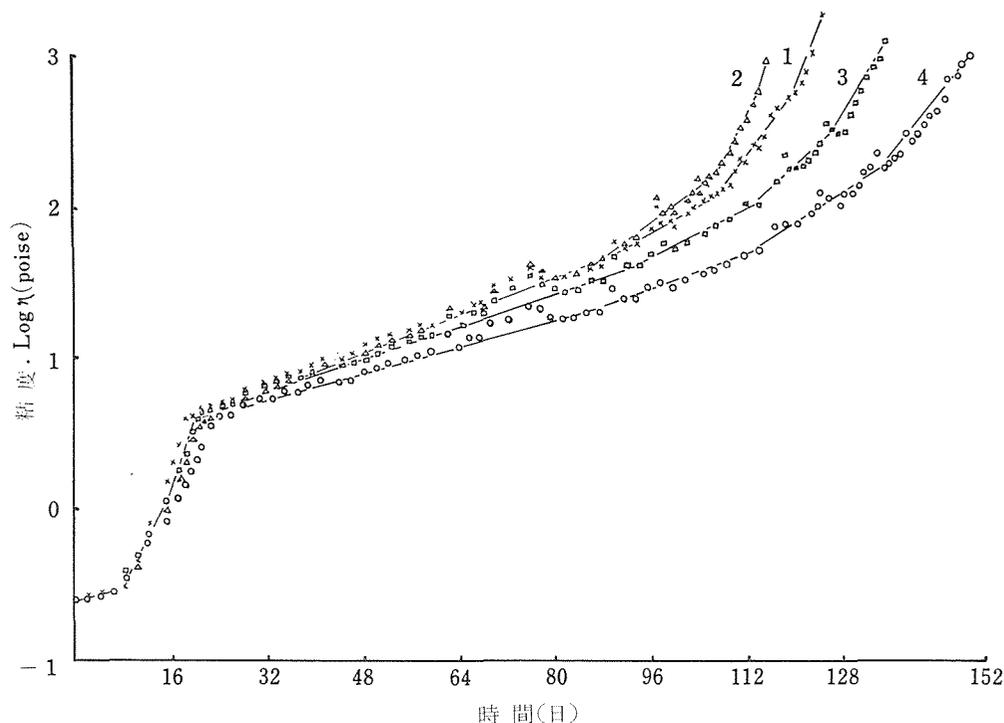


図1 冬における粘度ηの変化, 0~22°C. 試料No.1~4

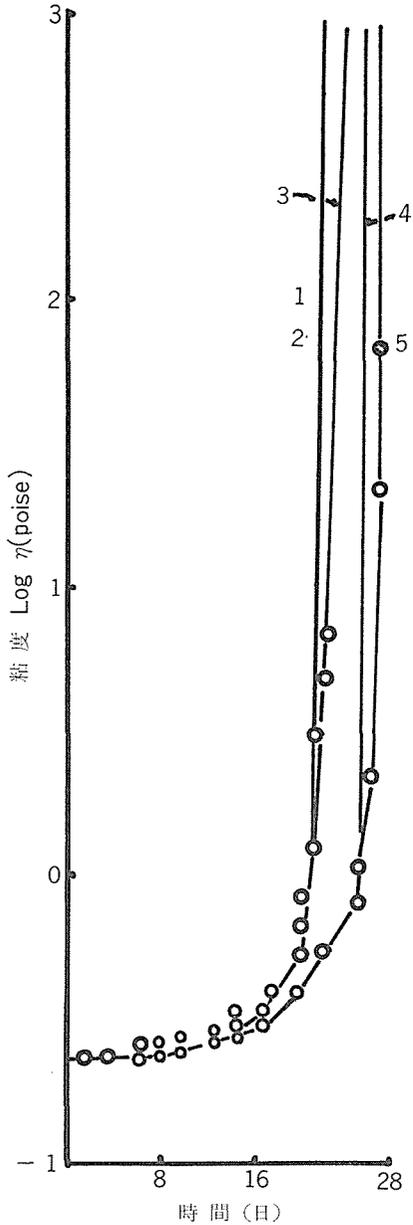


図 2 夏における粘度の変化, 30~38°C.
試料 No. 1~5

対し, 約 1000°C と低い温度で作業ができ, 純度を上げることも可能である. 本研究は加水分解に必要な水の量を少なくし³⁾, 一定の粘度になったゾルを室温に保持し, 重合, 高分子化の緩やかな進行に伴う粘度の増加を測定した.

3.4.2 実験方法および結果

エチルシリケート40(コロコート社製)を出発原料とした. これはエチルシリケートの単量体 Si

(OC₂H₅)₄ の初期縮合体混合物で, 4~6 量体である. 今回はこれらを平均した 5 量体 Si₅(OC₂H₅)₁₂O₄ を計算の基準に用いた. これにエチルアルコール, 水, 反応触媒として 4N-HCl を加えた. 組成を表 1 に示す. 試料を 100 cm³ のビーカーに注ぎ, 30°C の恒温水槽に 10~30 日保って粘度が数 poise に増加してからは, 粘度測定用の直径 1.6 cmφ, 長さ 32 cm の試験管に移し室温に保持した.

粘度の測定は協和科学製, 落球粘度計により 3 mmφ のボールベアリングの鋼球を用いて行なった. 粘度は Stokes の法則を用いて求め, 粘度標準液を基準に用いた⁴⁾.

ビーカーのカバーとしてアルミホイルを用いると, すきまからアルコールが蒸発しゲル化は速くなる. ラボラトリーフィルムでふたをすると, 密閉状態となるのでアルコールの蒸発は押さえられる. 加水分解の反応の進行は溶媒のエチルアルコールの残存量に依存する. そこで蒸発量を定量化するため, ラボラトリーフィルムに 3 mmφ の穴をあけて実験した.

ゲル化の反応は次の式に従って進行する.

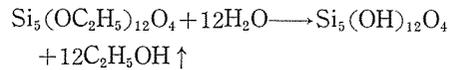


図 1, 2 の試料では表 1 に示すごとく H₂O/エチルシリケート40のモル比は2.83~2.27で, 冬期 0~22°C の室温においては, 水の量は急速なゲル化をするには充分でない. 上式で要求される 12H₂O に対して約 3 であるので, エチル基の OH 基への急激な置換は一部にとどまり, 重合高分子化の反応は, 反応せずに残っている水および空気中の水蒸気により, 徐々に進行する.

しかし, 夏期 30~35°C の室温においては, 空気中の水蒸気をエチルアルコールが吸収して比が少し変わることもあり, 水の量が少なくとも急速なゲル化が起る. 表 1 の 1~5 の組成の H₂O の値より水の量をおのおの 1 cm³ 減らした組成の試料を作ったが, 室温約 35°C では急速なゲル化が起った. しかし, 秋期約 25°C の室温では粘度は徐々に増加した.

恒温水槽中に入れる方法では, ビーカー上部の室温, 湿度, 水槽の水の蒸発による湿度の増加等の影響を受ける.

図 3 に示した秋期 15~28°C の室温で行なった

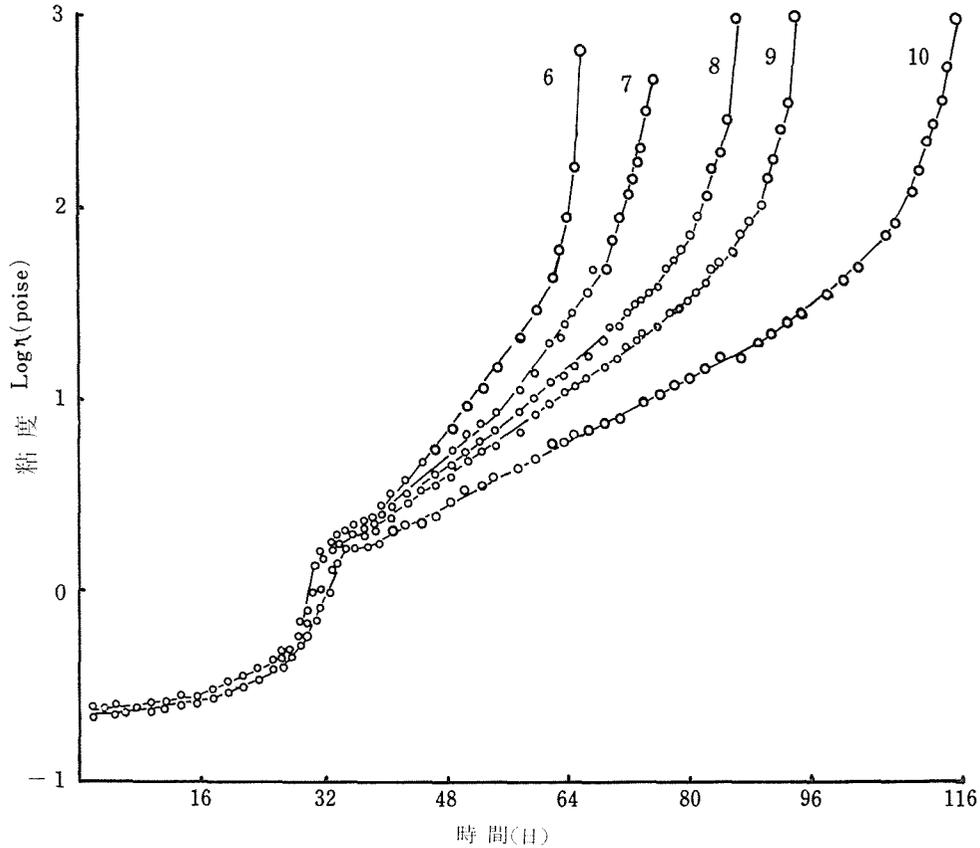


図 3 秋における粘度の変化, 15~28°C. 試料 No. 6~10

実験は、図1の冬期に行った実験よりもゲル化に至る時間は短くなる。図3の6~10が比較的プロットにばらつきが少ないのに対し、図1の1~4の冬期の測定結果にはばらつきが大きいのは、試料の誤差もあるが、暖房を行っている時とない時の差で、より精密な実験をするためには恒温、恒湿の部屋で実験する必要がある。

図4の11~15は春期 15~28°C の室温でエチルシリケート40の量を、水、エチルアルコールに対して変えたもので、11~13は H₂O/エチルシリケート40が4.73~4.04ですぐゲル化するが、14~15は3.45~3.14でゲル化は待々に進む。

このほかアルコールの量の多い組成のものは、アルコールが蒸発するまで粘度の増加は少なかった。

図1では粘度が7 poise ぐらいで一定になってから、時間に対して log η は約 100 poise ぐらいまで直線的にゆっくり増加し、100~1000 poise では log η の時間に対する増加は大きくなる。図

1, 3では大体最初の H₂O の量の多いものほど早く固まる。log η 対時間の直線部分の勾配は、水の量の多いものおよび室温が高いほど急になる。これはすきまから入る空気中の水蒸気の影響もあるが、粘度の急速な増加に充分でない量の水がゾル中に残存するため、これにより加水分解、重合、高分子化の反応が室温に応じて比例的に徐々に進むと考えられる。

試料の比重はピクノメーターで測定したが、その値は調査時約1で、粘度が増加し始めると1.1ぐらいになり、ゲル化ののち数カ月おいた固体のゲルは1.8ぐらいになる。

紡糸は 10 poise ぐらいから可能で、100 poise ぐらいまでできる。100 poise を超えると細い糸は引けなくなる。冬の室温では急速なゲル化直前のものは紡糸しにくい、30°C の恒温水槽に入れたものは6 mmφ のガラス棒を液中に入れて引き上げると糸をひく。

以上加水分解に必要な水の量を少なくし、室温

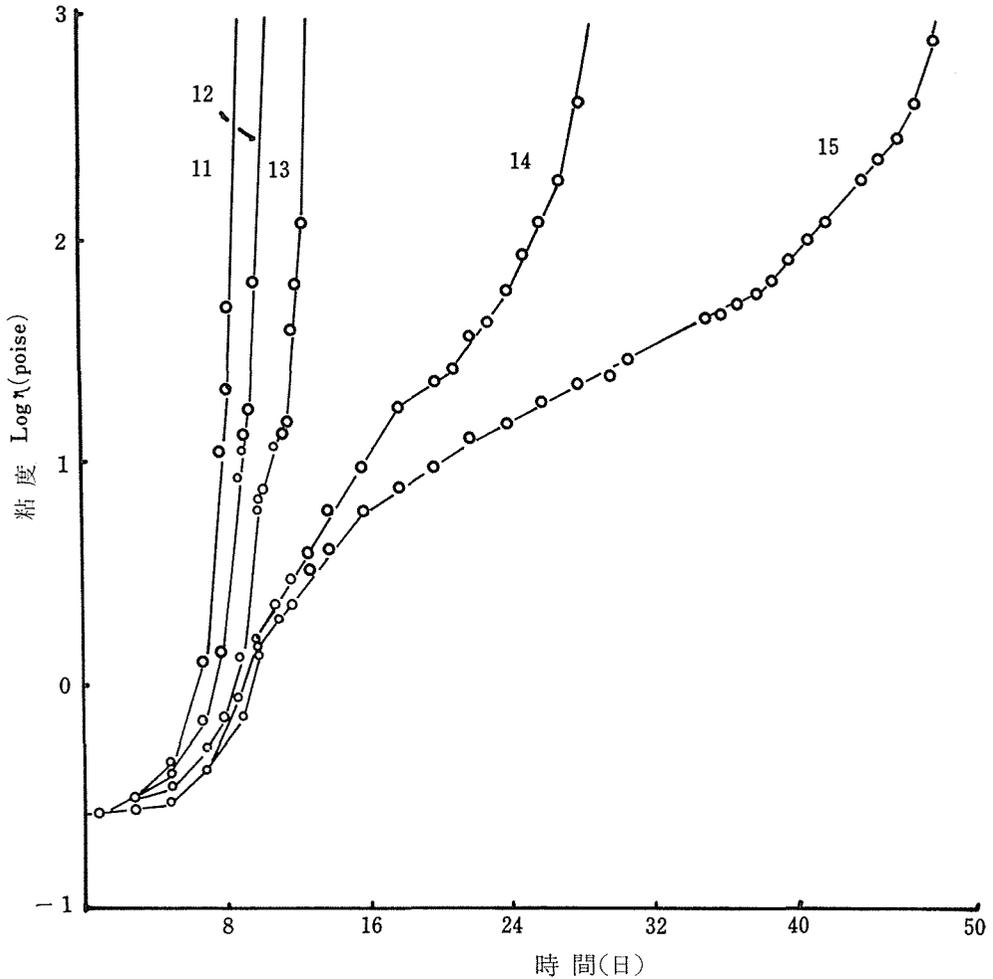


図 4 春における粘度の変化, 15~28°C. 試料 No. 11~15

0~28°C 中におくと 10~100 poise の粘度の上昇が $\log \eta$ のプロットで直線的に徐々に増加することがわかった。

文 献

- 1) 神谷寛一, 作花済夫, 水谷通利, 窯協86, 552 (1978).
- 2) S. Sakka and K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solid, 48, 31 (1982).
- 3) S. Sakka, K. Kamiya, and T. Kato, Yogyo Kyokai Shi, 90, 555 (1982).
- 4) 川田裕郎 “粘度” 第3章 (1975) コロナ社.
- 5) 毛利尚彦, 下平高次郎, レオロジー学会誌, 12, 156 (1984).

3.5 単分散球状シリカの成長過程

3.5.1 はじめに

これまで多くのコロイド研究者の努力により, ある限られた種類の無機物質ではあるが, 単分散コロイドを再現性よく調製する方法が見いだされている¹⁾. これらを原料として新種のセラミックスを合成する試みは, コロイド科学とセラミックスを結びつける新しい絆として有意義であろう。

単分散球状シリカは, オルトけい酸アルキルの加水分解から比較的簡単に合成ができる^{2),3)}. その合成条件の概要は報告されているが, 単分散となる理由, 単分散化過程の詳細については明確でない. そこでこれらの点を明らかにするために, 加水分解時の溶液の pH 値の変化を測定し, これ

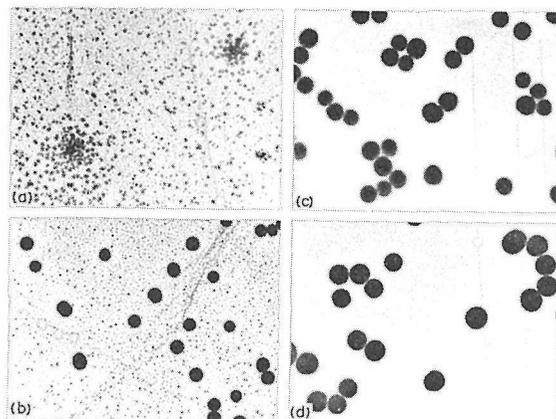


図 1 成長過程にある球状シリカ (×10350)
(a) 1分, (b) 6分, (c) 10分, (d) 14分

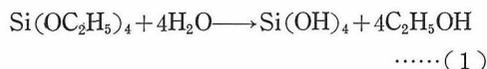
と粒子の成長との対応関係を検討した。

3.5.2 実験方法および結果

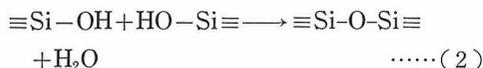
300 ml の三角フラスコに 102 ml のエタノールと 14 ml のアンモニア水 (28%) および蒸留水 2 ml を十分によく混合しておき, 別のフラスコにメタノール 34 ml に 8 ml のオルトけい酸エチルを溶解した液を用意し, 両液を混合することにより加水分解及び重縮合が進行する. このさい光束をしばった小型の光源で溶液内を照射し, コロイド粒子の成長にともなうチンダル散光の増加を観察すると同時に, 液の pH 値の変化を記録した. また, 所定の時間が経過したときに, コロジオン膜をはったカーボン蒸着した銅メッシュを溶液中に 2~3 秒間浸漬し, これを濾紙上で乾燥したものを透過型電子顕微鏡用の試料とした. このときメッシュに付着した分散液が蒸発するのに要する時間は10数秒である.

a) 粒子の成長

オルトけい酸エチルの加水分解は (1)式で示される.



生成した $\text{Si}(\text{OH})_4$ はその 2 分子から水 1 分子が脱水することにより三次元的に成長する.



このような分子の凝集からコロイド次元の粒子を発生させるためには成核を促進し, 核成長を抑制する必要がある. 溶液の過飽和度の高いほど成核数は多く, 粒子は小さくなる. このようにして

一次粒子はただちに凝集して二次粒子をつくり, 次第に大きく成長する. 前記調合液の加水分解中における粒子の成長過程を透過型電子顕微鏡で観察した結果の一部を図 1 (a)~(d)に示す.

それによると, 一次粒子の生成はきわめて速く, 1分経過後にはすでにかかなりの二次粒子が生成し, それらが再度凝集しようとするようすが(a)に示されている. このときの二次粒子はほぼ $100\sim 200 \text{ \AA}$ に成長し, 形状は不規則である. 6分すぎると, (b)に示すように, この二次粒子の凝集体は明らかに球形に近くなり, 大きさも揃ってくる. このときの球の大きさはほぼ $0.16 \mu\text{m}$ である. しかしながら詳細に観察すると, 球の表面には 200 \AA 程度の粒子が多数付着しているのが認められ, 平滑な球面とはなっていない. この程度まで大きくなる過程で, 分散液に Tyndall 散光が見られる.

10分経過すると(c)に示すように, 初期に生成した微小な二次粒子は認められず, 球状に発達した粒子のみで, その平均直径は約 $0.2 \mu\text{m}$ となり, 球表面の凹凸はなくなる. (d)に示す14分経過の球は, 10分のそれと外観上の差はないが, 大きさは約 $0.24 \mu\text{m}$ で, 微小な二次粒子が存在しなくても明らかに球は成長している. 10分以後の球の成長はきわめて遅く, 60分後でやっと $0.30 \mu\text{m}$ に成長するに過ぎない. 球状粒子の単分散化が終わったときの幾何標準偏差は1.05であった.

b) pH の変化

前記調合液の加水分解とシリカ球の成長時における pH 変化を図 2 に示す.

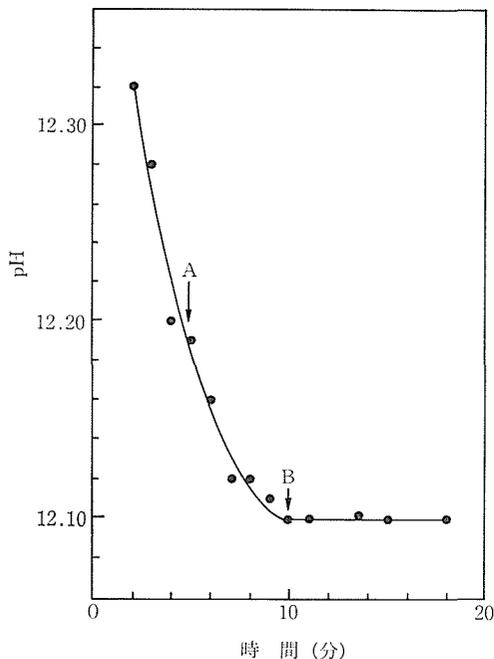


図 2 球状シリカの成長過程における溶液の pH 値変化

メタノールに溶かしたオルトけい酸エチルをエタノール—水—アンモニア系溶液に加えると、液の pH は急速に低下する。しかし 10 分経過後に pH 値の低下は停止し、それ以後はほぼ一定となる。この点を図上で B とする。

図の A は肉眼で初めて Tyndall 散光を認める点で、A から次第に液の乳白度は増加する。A までの時間が短いと、最終的に得られる球の直径は大きく単分散とはなりにくい。例えば 1-ブタノールを溶媒に用いた場合は、この時間が短く粒径はエタノールにくらべ倍近くなる。高級アルコールほど粒径が大きくなる傾向は Stöber 等も認めている²⁾。

逆に A までの時間が極端に長く A>B の場合は生成球の直径は小さく、沈降するまで非常に長い時間を必要とする。B 点までの時間と粒径および単分散性との関係は明確でない。平均粒径 0.2~0.3 μm の単分散状シリカを得るための A および B の最適時間はそれぞれ 5 分、10 分であった。

電顕観察結果と照合すると、B 点は 100~200 A° に成長した二次粒子の消滅する点に相当する。したがって、この二次粒子の生成が pH 値の低下に関係があるものと見られる。この実験結果

から推察される単分散化に必要な条件は、この二次粒子自体が B までの時間範囲内でそれ以上の大きさに成長しないことと、それらが球体表面へ均一に付着し合体することにより球の成長に貢献することである。このときの球体への二次粒子の付着量は、球のブラウン運動のはげしいほど、すなわち、球の直径の小さいほど多いはずである。ゆえに球体の直径が一樣に揃うのは、ブラウン運動のはげしさが粒径に逆比例することによるものと推察される。

文 献

- 1) 日本化学会編, 蓮 精, コロイド分散系の調製と観察, 界面とコロイド, 新実験化学講座 (18) 丸善 (1975).
- 2) W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, J. Colloid Interface Sci. 26, 62 (1968).
- 3) 下年高次郎, 戸室 昇, 粉体および粉末冶金, 23, 137 (1976).

3.6 粒径の異なる単分散シリカ球の 2 元系混合物に見られる粒界モデル

3.6.1 はじめに

2 種類の異なる寸法のサブミクロン単分散球状粒子が、化合物結晶の構造模型と同じ規則配列をとる事実が天然オパールに認められ¹⁾、その後ラテックス分散系等でその生成の可能性が実証され²⁾、新しい素材の合成方法の一つとして注目されている。

我々はこのような高次構造作製の試みの一環として、2 種類の大きさの単分散シリカ球の混合分散系から得られる沈殿の組織構造をしらべてきた。最近、局部的ではあるが、粒界偏析のモデルになる粒子の配列状態を観察した。

3.6.2 実験方法と結果

シリカ単分散球はアンモニアを触媒として、オルトエチルシリケートを加水分解することによって容易に合成できる³⁾。生成球の直径は水/エチルシリケートの比、アンモニアの量、エチルシリケートの量などで制御可能である。調合組成と生成した粒子の平均径を表 1 に示す。アンモニアを触媒とする加水分解と縮合反応は極めて早い⁴⁾ので、オルトエチルシリケート 8 ml をあらかじめメタノール 34 ml に溶解しておき、これをアンモニア性エタノールに混合することによりエチルシ

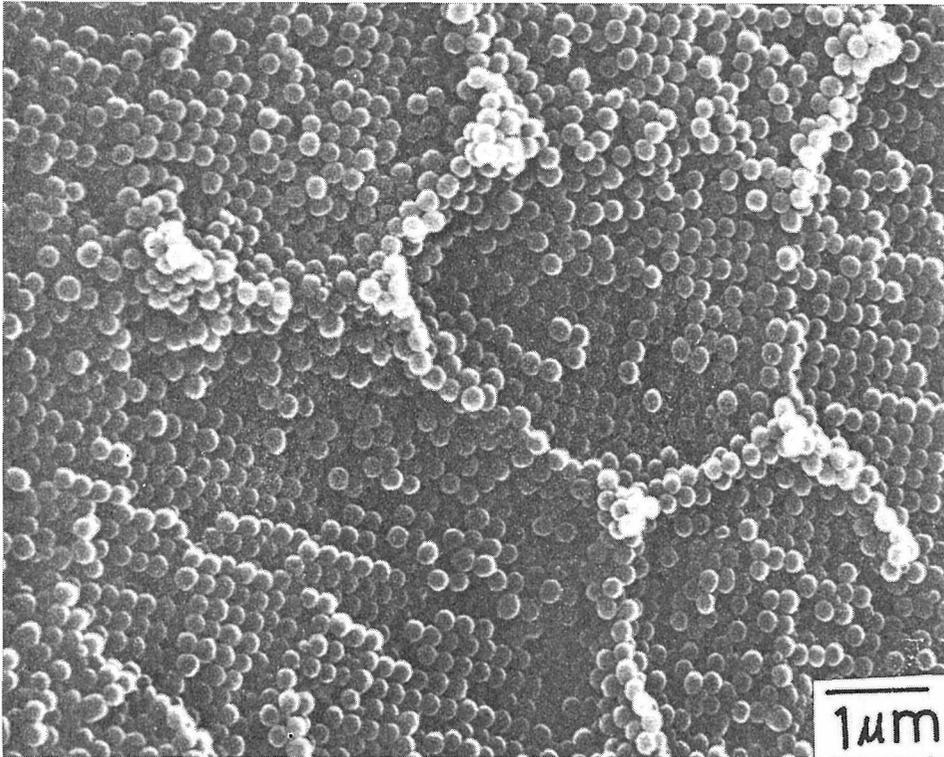


図1 破面の SEM 写真に見られる粒界モデル

表1 単分散球状シリカ球の合成条件と粒径

試料	試薬(ml)					平均粒径 (μm)
	メタノール	エタノール	アンモニア水 (28%)	水	エチルオルトシリケート	
A	68	20	420	—	16	0.09
B	68	20	420	14	16	0.23

リケート濃度の局所的な差に起因する反応の遅速を防止した。

生成粒子の大きさはほぼ60分で最大となり、それ以後の成長はほとんど認められない⁵⁾。表1の平均径は60分経過後の試料の電子顕微鏡写真から求めた。

合成された両分散液は、直ちに透析用半透膜に入れ、チューブ外側に約 50 ml/h の速さで蒸留水を流して透析を行った。ほぼ1昼夜でアンモニア臭は除かれる。

2昼夜透析後 A を 41 ml, B を 200 ml 採取し、両液を 500 ml のビーカーに入れてゆるく攪拌混合する。

この混合分散液の濃度を高めるために、限外炉過を行った。使用した限外炉過システムはミニモ

ジュール NH-3 (旭化成工業製) で、中空系状膜は分画分子量 13000 の HC タイプを用いた。懸濁液はマイクロチューブポンプで加圧循環させ、セル内はアスピレーターで減圧し、炉過効率を高めた。この方法により、約2時間で100倍の濃縮が可能であった。

濃縮された混合分散液は透明スチロールびんに入れ、密栓の上静置しておく。液中の全部の粒子が完全に器底に沈降するまでの所要日数は約3週間であった。

溶媒を除去した後、自然乾燥すると、破損することなしに沈殿の固化物を取り出すことができ。これを 100°C で乾燥し、その後 550°C で1時間焼成し、破碎して走査型電子顕微鏡用試料とした。この際、破面はすべて不規則形状の曲面となり、沈降方向と破面との対応関係を明確にすることは不可能であった。

破面の大部分は大小2種類の粒子が全くランダムに集合し、配列状態はほとんど認められなかった。

しかしながあ、破面の一部では大粒子が面心立方最密充てんに配列していた。

この部分を詳しく観察したところ図1に示すように大粒子数個分の厚さをもった乱れた配列部分が線状に分布し、その部分に小粒子が多く集まっていた。

この配列の乱れた部分の線は、その3本が1点に集まり、見掛上多角形模様を呈する。すなわち、大粒子の規則配列部分がこの配列の乱れた部分で囲まれている。

破面上に出現したこの模様は、沈殿の内部に大粒子2, 3個分の厚さをもつ乱れた配列部分が面状に分布していることを示唆している。

大粒子を面心立方構造の金属原子、小粒子を不純物原子とし、規則配列部分を結晶、それを囲む乱れた配列部分を粒界に対応させると、この組織は原子的尺度で表現した多結晶質金属のモデルになる。小粒子が乱れた配列部分に多く集まる事実は、異種原子の粒界偏析に符合する。

文 献

- 1) J. V. Sanders and M. J. Murray, Nature, 275, 201—3 (1978).
- 2) S. Hachisu and S. Yoshimura, *ibid.*, 283, 189—9 (1980).
- 3) W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, J. Colloid, Interface, Sci., 26, 62—9 (1968).
- 4) 下平高次郎, 石島弘己, 日化, 9, 1503—5 (1981).
- 5) 下平高次郎, 戸室 昇, 粉体および粉末冶金, 23, 137—42 (1976).

3.7 アルコキシドからのアルミナゾルの調製

3.7.1 はじめに

ゾルーゲル法によるセラミックスの合成は、従来の粉体からのプロセスに伴ういくつかの問題点を解決する可能性をもつため、広く関心を集めている。この方法はゲルが均一な微細構造をもち、従来法より焼結温度を下げ得るなど種々の利点があり、シリカガラスを始めいろいろなセラミックスを製造するための研究が行われている。

ここではアルコキシドの加水分解によるゾルーゲル法によってアルミナのバルク体を作製するための一環として、アルミナの透明なゾルを得るためのいろいろな条件を検討したので報告する。

3.7.2 実験方法

アルコキシドとしてアルミニウムイソプロポキシド $\text{Al}(\text{O}-\text{iso}-\text{Pr})_3$ (和光純薬) を用い、その他

の試薬は市販特級品を用いた。

アルコキシドの加水分解は Yoldas の方法により¹⁾、次の様に行った。アルコキシド 1 mol に対し、蒸留水又は酸 (塩酸又は硝酸) で $\text{PH}=2$ に調節した蒸留水 100 mol を加え、攪拌しつつ所定の温度に保った。アルコキシドの塊が消失するまで攪拌を続け、その後解膠剤として PH 調節に用いた酸をアルコキシド 1 mol に対して、合計して約 0.07 mol になる様加えた。解膠は 80°C で 4—6 日間行った。

加水分解後と解膠後、カーボン蒸着した銅グリッドで溶液をすくい、透過電子顕微鏡 (日立 H-500) で形態観察 (TEM) と電子線回折 (ED) による生成物の同定を行った。

3.7.3 結果及び考察

加水分解は蒸留水及び $\text{PH}=2$ に調節した蒸留水各々について、25, 50, 及び 80°C で行った。解膠はすべて 80°C で行った。図1にいろいろな条件で加水分解した試料の TEM 写真を示した。 25°C での加水分解物には、アルコキシドが溶けて筋状に広がった無定形相と思われる物質が見られる (図1 a), c)。加水分解後のすべての試料に $1\ \mu\text{m}$ 以上の大きな不均一な塊が存在している。図2に解膠後のゾルの TEM 写真を示した。これらの写真から、解膠によって粒形及び大きさが変化し、塊状のものは消失して $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の小繊維が生じている。

透明なゾルを得る目的には、 $\text{PH}=2$ の水で 50°C で加水分解し解膠したゾルが最も結果がすぐれていた。次いで蒸留水で 80°C で加水分解・解膠したゾルがこれにほぼ等しい透明性を示した。 25°C で加水分解・解膠したものは、いずれの場合も半透明なゾルに近く、放置すると沈殿を生じやすかった。

加水分解後の試料の ED では、ほとんどすべてに一水和物であるペーサイト (AlOOH) の回折線が見られた。このペーサイトに三水和物であるノーダストランダイト ($\text{Al}(\text{OH})_3$) と思われる回折線が重なっている例も多く見出された。また 25°C での加水分解物には、無定形相を示す高いベースライン上にこれらの回折線が認められた。解膠後のゾルは、形態及び大きさはそれ以前のものとは著しく異っているにもかかわらず、ED の結果には、バックグラウンドが減って回折線が幾分明確に

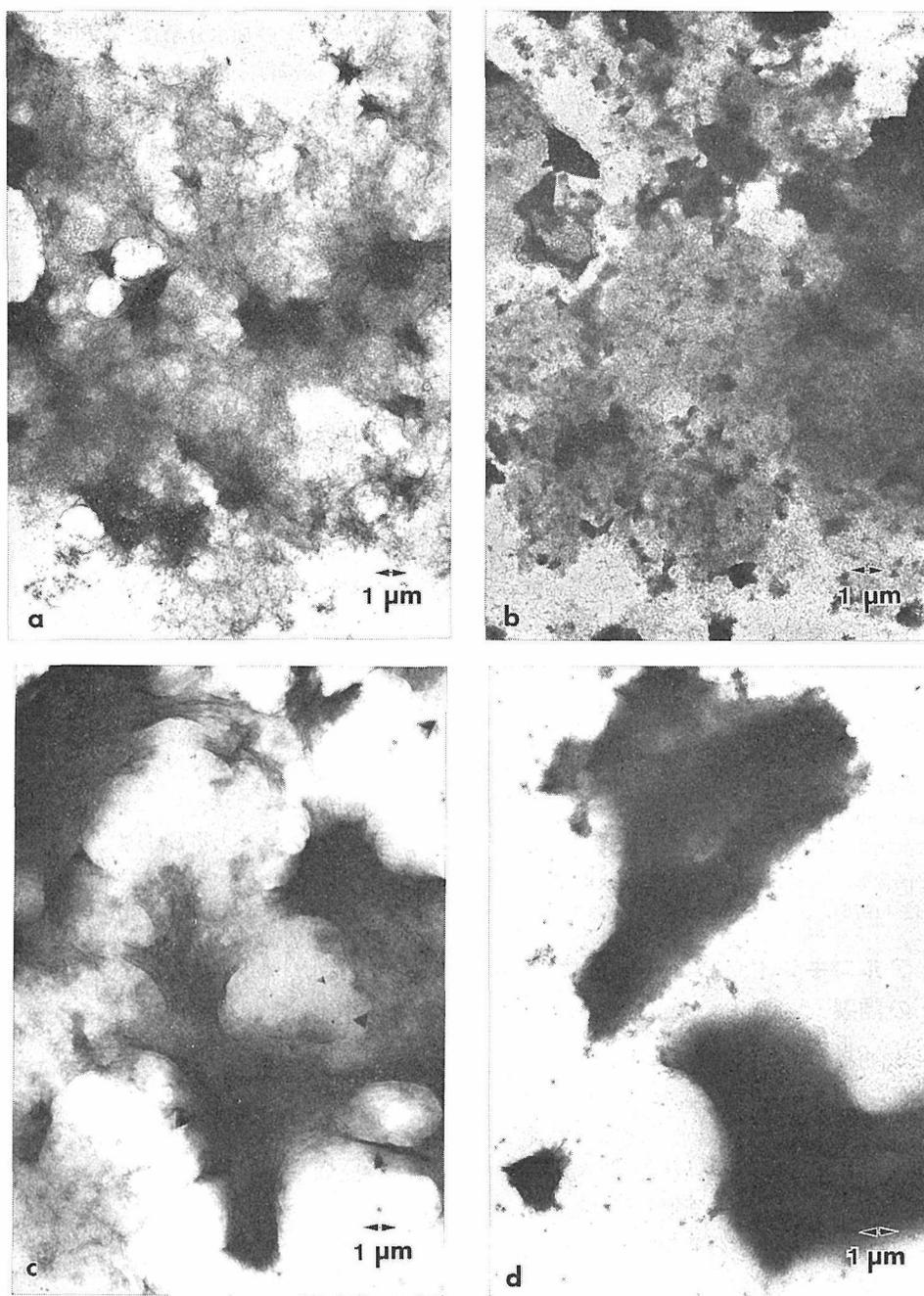


図 1 加水分解生成物の TEM 写真：蒸留水で加水分解
a) 25°C, b) 80°C ; pH=2 に調節した蒸留水で加水分解, c) 25°C, d) 50°C

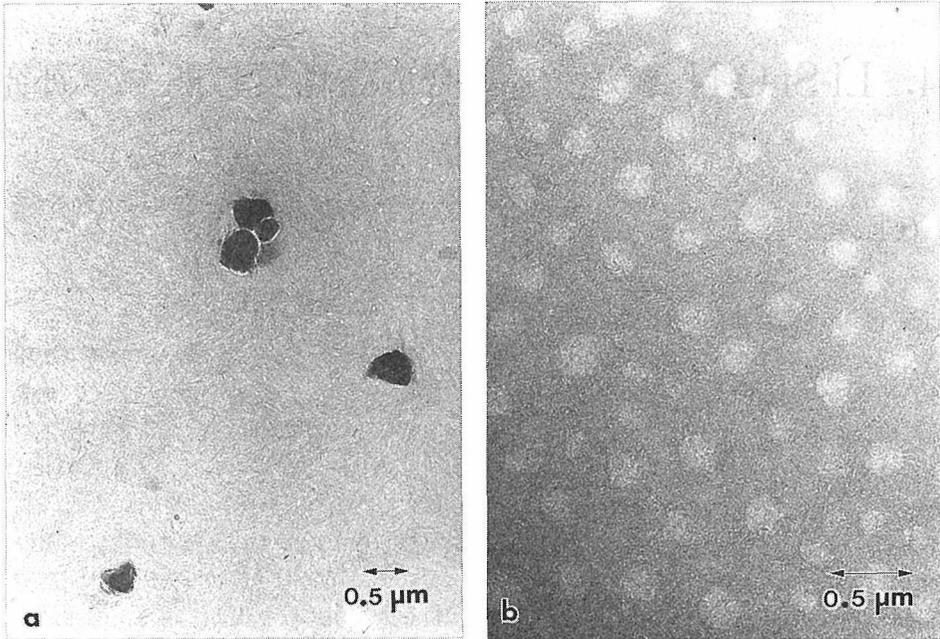


図 2 解膠後のゾルの TEM 写真 : a) 図 1 c), b) 図 1 d) の試料を各々 80°C で解膠したもの

なるなどの他に著しい変化は見られなかった。

アルミニウム水酸化物は熟成により
無定形→凝ベーマイト→三水和物
(ゼラチン状ベーマイト)

(バイヤライト
ジプサイト
ノードストランダイト)

という 2 段階を経て結晶化する^{2),3)}。また Yolds⁴⁾ は低温での加水分解物は大部分無定形であり、熟成によってゆっくりバイヤライトに変化するが、加熱する事によってバイヤライトへの変化が停止すると報告している。加水分解後の TEM 像に、無定形相の中に ED では認められなかった三角形のバイヤライトの結晶形を示す粒子が既に析出している例も見られる (図 1 c))。これからは解膠後も半透明なゾルしか得られない。解膠後の TEM 像から、透明性の良いゾルは均一の微小な繊維からなり (図 2 b)), 透明性の悪いゾルには不均一な塊状のもの (図 2 a)) やバイヤライトの結晶がわずかに混在している事が解る。

一方 ED からは、解膠後のゾルは三水和物にほとんど変化せず大部分がベーマイトからなると推察される。以上の結果は、一水和物のみが透明なゾルに解膠可能であって、三水和物 (特にバイヤライト) の生成を防がなければならないという報告¹⁾ と矛盾しない。しかし、我々のゾルの ED からは、三水和物としてノードストランダイトのみでバイヤライトは認められず、透明性の良し悪しと微量の三水和物、特にノードストランダイトとの間に直接の関係は見い出せなかった。現在の段階では、透明性の良否は主としてゾルがいかに微小均一になるかによるものと考えられる。

文 献

- 1) B. E. Yoldas, Ceram. Bull., 54 (1975) 289.
- 2) G. C. Bye and J. G. Robinson, Kollid-Z., 198 (1964) 53.
- 3) D. Aldcroft, G. C. Bye and C. A. Hughes, J. Appl. Chem., 19 (1969) 167.
- 4) B. E. Yoldas, J. Appl. Chem. Biotech., 23 (1973) 803.

4. Li-Si-O-N 系ガラスの合成と性質に関する研究

4.1 はじめに

窒素含有ガラス（オキシナイトライドガラス、Oxynitride glass）は窒素をガラス構造中に多量に取り込んだガラスである。酸窒化物ガラス、窒素ガラス、N ガラスとか言われ、最近その研究が各国で盛んに行なわれている^{1,2)}。窒素をガラスの中に多く含ませ、新しい性質の探索や性質の改良を目的としていて、窒素の含有量を約1原子%以上含んだものについて性質、構造が明らかになりつつある。このガラスについての興味は、主に以下のようなものである。

- 1) ガラス構造中に窒素がどのように入り、またガラス組成としてどの程度の量まで窒素を含有させることができるのか。
- 2) 新しい組成で、新しい性質を有するガラスの開発の可能性があるのではないか。
- 3) ファインセラミックスの代表の1つである焼結 Si_3N_4 を作成する場合に、焼結助剤を添加した焼結 Si_3N_4 の粒界には、このオキシナイトライドガラスが存在し、焼結 Si_3N_4 の高温強度の低下、高温クリープ特性に大きな影響を与える。従って、焼結 Si_3N_4 の機械的、熱的挙動を正しく理解するためには、このガラス相の性質、構造を正しく把握しておく必要がある。
- 4) ガラスの性質を改良、制御するのにアルカリ金属、アルカリ土類金属酸化物の種類や量を変えることなどが行なわれてきたが、これらは陽イオンである。これに対し、酸化物中の陰イオンの O_2^- を N^{3-} で置き換えてガラス構造中に Si-N 結合をつくり、物性の改良、制御できることも興味深い点である。

このために、 Si_3N_4 - SiO_2 - MgO 系、 AlN - SiO_2 - Al_2O_3 系、 Si_3N_4 - Al_2O_3 - SiO_2 系、 AlN - SiO_2 - Y_2O_3 系などの窒素含有ガラスが研究されている。そのうちで、窒素の最大の含有量は Si-Y-Al-O-N 系ガラスで、9.09原子%のものであった。そこで、窒素の含有量をより高めるための組成、合成方法

の検討を行ない、新しい La-Si-O-N 系ガラスで窒素含有量の高いガラスが合成された⁴⁾。

4.2 実験方法

試料特級の La_2O_3 、 Al_2O_3 、 SiO_2 の粉末原料を秤量、混合し、 $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$ 組成のバッチを作成し、次に 300 kg/cm^2 の加圧下においてペレット状の圧縮体を得た。次にこのペレットを BN で内張りした黒鉛ルツボに入れ、高周波誘導電気炉中で、 30 ± 2 気圧の窒素雰囲気の下において、 $1650^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ で 35 分間熔融した。試料を大気中に取り出し、X 線、偏光顕微鏡などにより、微構造を調べ、また EPMA により透明な $\text{La}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$ の単結晶⁵⁾ を使用して窒素の含有量を決定した。この試料をダイヤモンドカッターで切断し、両面を研磨し、ヴィカース硬度、耐アルカリ性、透明性、KBr 法による赤外吸収などを測定した。

4.3 結果および考察

得られたガラスの外観を図 1 に示す。下地の文字がはっきり見えるほど透明である。このガラスは、X 線、偏光顕微鏡など観察では結晶はなく、ガラスであった。このガラスの EPMA による組成分析の結果を表 1 に示す。この表には、従来報告のあった Si-Y-Al-O-N 系の組成も示してある。この La-Si-O-N ガラスは、約 18 原子%の窒素を含有しており、従来報告されている値の、ほぼ倍の窒素を含有している。原料組成から予想さ



La-Si-O-N
glass

図 1 合成した La-Si-O-N 窒素含有ガラス⁴⁾

表1 ガラス組成

No.	Composition (at %)					
	Si	Al	Y	La	N	O
G-1 A	20.0	—	—	19.3	18.2	42.5
C	20.0	—	—	20.0	20.0	40.0
G-2 ³⁾ A	16.2	7.42	13.96	—	9.09	53.3
G-3 ⁴⁾ A	19.0	9.9	6.4	—	7.0	57.6

G-1: present glass, A: Analyzed, C: Calculated from initial composition

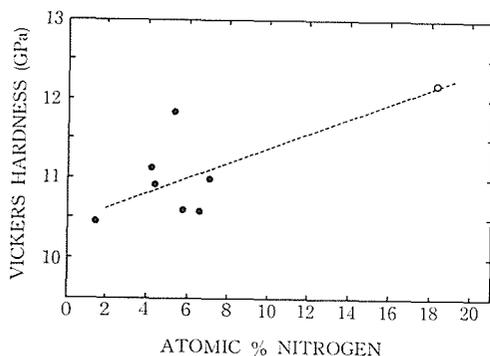


図2 Y又はLaを含有する窒素含有ガラスのヴィカース硬度と窒素含有量の関係 (●文献 3), ○本研究)⁵⁾

れる窒素の含有量は20原子%であるが、本実験の合成条件においては窒素が全てガラス構造中に入らず、18原子%となっていた。他の窒素は熔融中にメルトより出てしまったのであろう。

Si-Y-Al-O-N 系ガラスについて窒素の含有量の増加に伴ない、硬度も大きくなることが報告されている³⁾。本 La-Si-O-N 系ガラスについて 100 g 荷重でヴィカース硬度を測定したところ 1220 kg/mm² の値を得た。この値は従来報告されているガラスの硬度の値としては最高値であり、最も硬いガラスと言えよう。これらの窒素含有ガラスにおける窒素の含有量とヴィカース硬度の関係を図2に示す。窒素の増加量に伴ない、ヴィカース硬度も増加する傾向にあることがわかる。

また、約 1 cm² の表面積の平板試料を 95°C, 2 N NaOH の強アルカリ液に48時間入れて、耐アルカリ性を測定したが、1 mg/1 cm² 以下であり、重量減少はほとんどなく、同じ系の単結晶の場合⁶⁾と同様に耐アルカリ性は非常に高いものであった。アルキメデス法で測定した比重は 4.71 g/cm³ であり、レーザー干渉式熱膨張計により測定した熱膨張係数は 65×10⁻⁷/°C でガラス転移

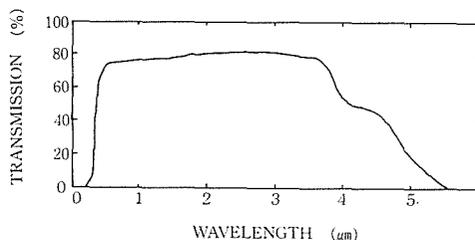


図3 18原子%含有する La-Si-O-N ガラスの光透過率曲線 (厚さ約 1 mm)⁸⁾

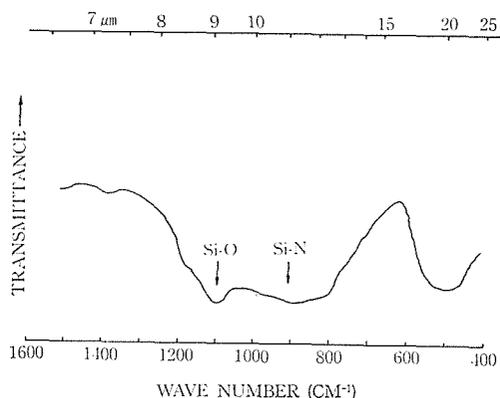


図4 La-Si-O-N ガラスの赤外吸収曲線⁸⁾

点は約 850°C であった。

次に厚み約 1 mm の試料の可視、近赤外、赤外領域における透過率曲線を図3に示す。可視域における透過率は、約 75% であり、実用上十分に透明である。また、このガラスを紫外線ランプより 5 cm 下で5時間紫外線照射を行なったが、特に着色などの変化はみられなかった。またこの図3において、OH 基による 2.7 μm における吸収がほとんどないことより、水分の少ないガラスであることがわかる。赤外の吸収端は 5.5 μm であり、シリカガラスよりも少し長波長側にずれている。La-Si-O-N ガラス中において Si-O 結合と Si-N 結合が共存していることは、図4に示す赤外吸収により確認される。Si-N の 900 cm⁻¹ における吸収バンドは、Si-Y-Al-O-N 系ガラス、非晶質 Si₃N₄⁷⁾ において観測されるものを類似している。ガラス構造中の酸素が窒素に置き換えることにより構造中において化学結合の数が増えることに緻密になったために硬度が増加したものと思われる。

文 献

1) K.H. Jack, pp. 257 "Nitrogen Ceramics", ed. by

- F.L. Riley, Noordhoff, Reading, MA, 1978.
- 2) K.R. Shillito, R.R. Wills and R.B. Bennett, J. Am. Ceram. Soc., **61**, 537 (1978).
 - 3) R.E. Loehman, J. Am. Ceram. Soc., **62**, 491 (1979).
 - 4) A. Makishima, M. Mitomo, H. Tanaka, N. Ii, and H. Tanaka, Yogyo Kyokaishi, **88**, 701 (1980).
 - 5) R.A.L. Prew, S. Hampshire and K.H. Jack, p. 119 in Special Ceramics 7. ed. by D. Taylor and P. Popper, The British Ceramic Research Association, Stokeon-Trent, 1981.
 - 6) N. Ii, M. Mitomo and Z. Inoue, J. Mater. Sci., **15**, 1691 (1980).
 - 7) S. Prochazka and C. Greskovick, Am. Ceram. Soc. Bull., **57**, 579 (1978).
 - 8) A. Makishima, M. Mitomo, N. Ii, and M. Tsutsumi, J. Am. Ceram. Soc., **66** C-55 (1983).

5. ガラスの分光学的性質に関する研究

分光学的研究手法としては、光電子分光・紫外可視分光・ラマン分光・赤外分光等があげられるが、ここではガラス及び関連物質に関して行なった、光電子分光・紫外可視分光・ラマン分光による研究結果を報告する。

5.1 光電子分光法による研究

本研究に用いた試料は牧島ら¹⁾による希土類アルミノケイ酸塩ガラスである。このガラスは高強度或いは高屈折率等のすぐれた性質をもっている。一般に酸化ガラスの光電子分光は、オージェ分光²⁻⁴⁾、イオン散乱分光⁵⁾・電子線照射による劣化の研究^{6),7)}等が主で、XPS についてはケイ酸塩・リン酸塩ガラスについていくつか報告⁸⁻¹¹⁾があるが、アルミノケイ酸塩については結晶に関するもの^{12),13)}の他含アルカリガラスについての報告^{14),15)}はあるが本ガラスのようにアルカリを含まぬガラスについての報告はない。

使用したガラスは $15.0 \text{ La}_2\text{O}_3 \cdot 25.0 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 60.0 \text{ SiO}_2$ の組成を持つアルミノケイ酸塩ガラスで、 La_2O_3 のうち $15 \text{ mol}\%$ を CeO_2 で置換したものである。作成条件は、 1550°C で3時間溶解した後大気中で急冷した¹⁾。光電子分光の実験は ULVAC-PHI の装置を用いて行なった。励起光源は $\text{MgK}\alpha$ の X 線であり、 $10 \text{ kV } 40 \text{ mA}$ で発生させた。真空度は $2 \times 10^{-10} \text{ Torr}$ 以下であり、発生した光電子は PHI 15-255 二重円筒ミラー型エネルギー分析器で分光した。

新鮮表面をだすために、真空中でダイヤモンドヤスリで表面をけずった。一般にガラス等の絶縁物では X 線励起による帯電効果が無視できないが、この試料では、スペクトルは安定であり、結合エネルギー(B. E.)は一樣であった。B. E. はコンタミナントの C 1s のピークを 284.6 eV として補正した。装置分解能は $\text{Au } 4f_{7/2}$ に対して 1.2 eV の全半値幅であった。

一般的には、アルミノケイ酸塩中では、Si イオンは4配位、Al イオンは4から6配位をとるものとされている。1個の Si イオンと結合する酸

素には2種類あり、Metal cation-O-Si という結合をする non-bridging (nbr, O^-) と、Si-O-Si という形の bridging (br, O^0) である。

このガラス系での構成原子数、例えば Si 数を $n(\text{Si})$ と表わすとすると、 $n(\text{Si})$ と $n(\text{O})$ との間には3通りの場合がある。即ち $4n(\text{Si}) > n(\text{O})$ の場合には重合が起っており、 $4n(\text{Si}) = n(\text{O})$ の場合には SiO_4 の四面体が孤立して Si-O-Si 結合はなく、また $4n(\text{Si}) < n(\text{O})$ の場合には孤立した SiO_4 四面体であり且つ Si に結合しない酸素が存在する。Al イオンはガラス構造を作る上で Si イオンと同様と考えてよく、従って以下では SiO_4 で $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ を表わすものとする。本研究に用いたガラスでは $n(\text{Al}) = 50, n(\text{Si}) = 60, n(\text{O}) = 240$ であるから4配位の Al イオンが存在するとすれば

$$4n(\text{Si}, \text{Al}) > n(\text{O})$$

となって、 SiO_4 四面体の重合が起っていることが判る。従って Si-O-Si 結合の O^0 が存在することになり、その数は

$$n(\text{O}^0) = 4n(\text{Si}, \text{Al}) - n(\text{O})$$

で与えられる。 $n(\text{O}) = n(\text{O}^0) + n(\text{O}^-)$ であるから、全酸素数に対する O^0 の数の比は

$$\begin{aligned} r(\text{O}^0) &= n(\text{O}^0) / (n(\text{O}^0) + n(\text{O}^-)) \\ &= (4n(\text{Si}, \text{Al}) - n(\text{O})) / n(\text{O}) \end{aligned}$$

となる。 $r(\text{O}^0)$ の値は、四配位 Al イオンが存在しない場合 0.0、すべて四配位の Al イオンの場合で 0.83 であり一般にはこの間の値をとる。

図1には O_{1s} ピークの分解の結果を図示した。形状はガウス型よりもローレンツ型の方によく合っていた。Kaneko と Suginozawa¹⁵⁾ は MeO-SiO_2 ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Zn}, \text{P}_{1/2}$) 系について O_{1s} ピークの分解を試みた。この系に於いても O^0 と O^- が存在するが、彼等は O_{1s} ピークが2つのローレンツ型関数に分解でき、各々の面積は系の組成及び構造から予測される O^0 と O^- の量とよい一致をすることを示した。我々のガラス(以下では $\text{La}(\text{Ce})$ アルミノケイ酸塩ガラスと呼ぶことにする)に於いても、 532 eV 付近の O_{1s} ピークは2つのロー

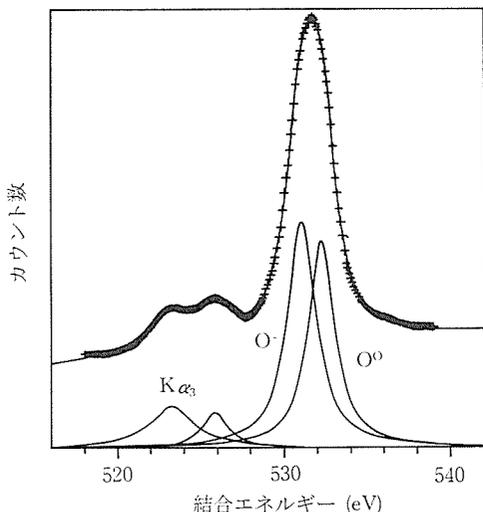


図1 O 1s ピークのローレンツ型関数による分解。低エネルギーから高エネルギー側にたいして $K\alpha_3$, サンプルホルダーによるコンタミ, non-bridging (O^-), 及び bridging (O^0) 酸素

表1 La (Ce) アルミノケイ酸塩ガラスの O1s ピークの分解の結果

(B.E. I, FWHM, A はそれぞれ結合エネルギー, 強度, 全半値幅, およびカーブ下の面積を示す)

B.E.	I	FWHM	A	Assignment
532.23 eV	47.93	1.922 eV	144.7	O^0 1s
531.05	52.52	2.050	169.1	O^- 1s
525.86	8.18	1.898	24.39	contaminant
523.24	9.60	3.274	49.37	$K\alpha_3$

レンツ型関数に分解できる。各サブピークの数値を表1に示した。532.23 eV のピークは O^0 と同定できる。この B.E. は上述の系で Kaneko Sugino-hara が決めた 532.4 eV¹⁵⁾ とよい一致を示す。 O^0 は Si-O-Si 結合に由来するので B.E. は系によって変化しない。531.05 eV のピークは O^- と同定できる。この B.E. は $2CaO-3SiO_2$ での 530.4 eV, 60 PbO-40SiO₂ ガラスの 530.9 eV, ZnO-SiO₂ の 531.6 eV¹⁵⁾ の範囲内にあり, 且つ PbO 系ガラスの値に近いことは注目に値する。

表1から判るように O^0 と O^- の量は 0.54 と 0.46 であり

$$r(O^0) = (4n(Si, Al) - n(O)) / n(O) = 0.54$$

であるから, $n(O) = 240$ を用いて, $n(Si, Al) = 93$ を得る。 $n(Si) = 60$ を用いると四配位の Al イオン数が $n(Al) = 33$ となることが判る。全 Al イ

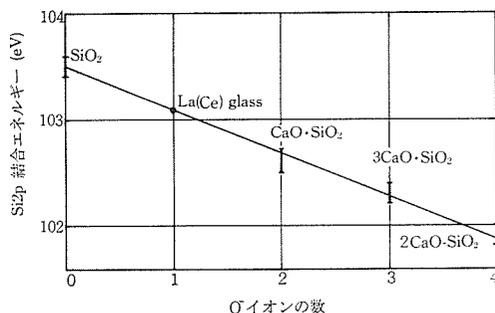


図2 $CaO-SiO_2$ 系における, Si 2p 結合エネルギーと1個の Si イオンに結合する non-bridging (O^-) 酸素の数の関係 (文献11による). ●は La(Ce) アルミノケイ酸塩ガラス中の Si 結合エネルギーの我々のデータ

オン数は50であるから, 66% の Al イオンが四配位であることになる。

全酸素数は $n(O) = 240$ であるから, $n(O^0) = 130$, $n(O^-) = 110$ が O^0 と O^- の比から得られる。Si-O-Si 結合には, Si-O 結合が2個あるので $n(Si-O^0) = 130 \times 2 = 260$

$$n(Si-O^-) = 110$$

であり, 全 Si-O 結合数に対する Si-O⁻ 結合数は, 0.30 となり, SiO₄ 四面体で考えると, 4個の Si-O 結合があるので, 各 SiO₄ 四面体について $4 \times 0.30 = 1.20$ 個の O^- イオンが Si に結びついていることになる。

Kaneko と Sugino-hara¹⁶⁾ は $CaO-SiO_2$ 系について, Si 2p の結合エネルギーと Si に結合する O^- の数との間に直線関係を見出した。その結果を図2に示した。図中 $CaO \cdot SiO_2$ (pseudowollastonite) を例にとると, SiO₄ は三員環をなすことが知られている。従って SiO₄ 四面体1個当り O^0 及び O^- が各2個ずつ Si に結合していることになる。図3には La(Ce) アルミノケイ酸塩ガラスの Al 2s から Si 2p の領域の XPS スペクトルを示した。Si 2p の結合エネルギーは 103.1 eV であり, この値を図2の直線関係¹¹⁾ にあてはめると, O^- イオンの数として 1.0 ± 0.24 を得る。この値は O 1s ピークの分解から得られた 1.20 とよい一致を示す。従って以上の結果から, 四配位の Al イオンは全 Al イオンの 66% を占めていることが結論される。

Ce イオンは3個, 4個或いはその間の価数をとる価数揺動を起すものとして近年研究者の間で

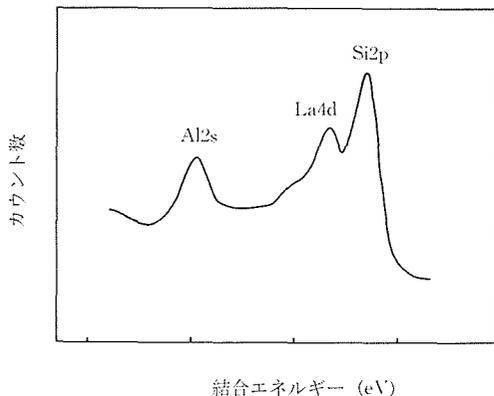


図3 La(Ce)アルミノケイ酸塩ガラスのAl2sからSi2p領域におけるXPSスペクトル

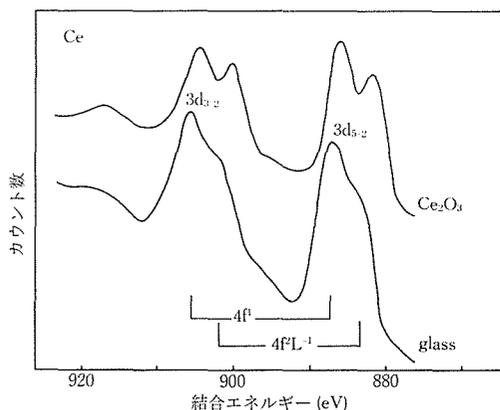


図4 La(Ce)アルミノケイ酸塩ガラスにおけるCeの3dコアレベルのXPSスペクトル. Ce₂O₃のスペクトルは文献13からとったもの

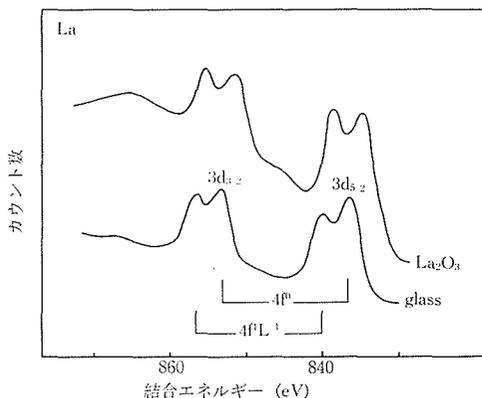


図5 La(Ce)アルミノケイ酸塩ガラスにおけるLaの3dコアレベルのXPSスペクトル. La₂O₃のスペクトルは文献13からとったもの

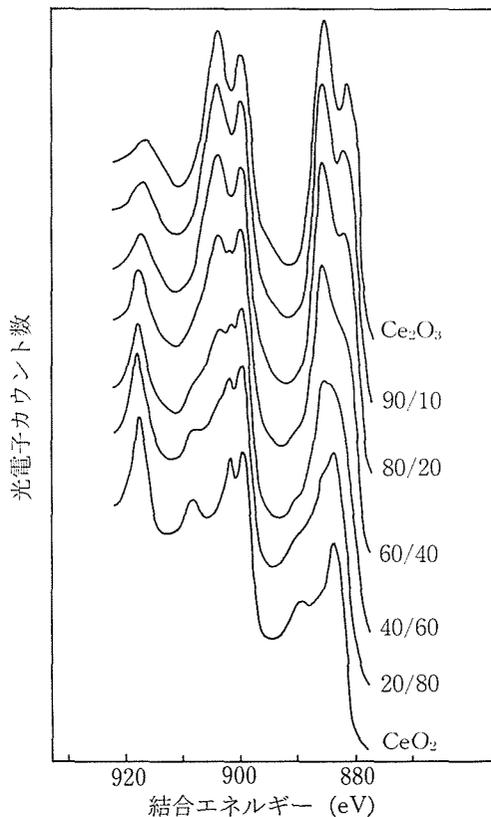


図6 Ce₂O₃とCeO₂のスペクトルの重ねあわせのスペクトル. Ce₂O₃のスペクトルは文献13からとったもの. 例えば80/20は80%のCe₂O₃と20%のCeO₂を重ねあわせたものをしめす.

注目されている. ここでは, Ce ガラスの黒化の問題とからめて, アルミノケイ酸塩ガラス中で, Ceが何価の状態にあるのかに注目して研究を行なった. 図4及び図5に, それぞれCe及びLaの3dコアレベルのXPSスペクトルを示した. このガラス中でCeイオンがCe³⁺とCe⁴⁺の混合として存在するならば, Ce3dのスペクトルはCeO₂(4価乃至は価数揺動¹⁷⁾)とCe₂O₃(3価)の単純な重ね合せとなる筈である. 図6にはCeO₂とCe₂O₃の様々な重ね合せを示した. Ce₂O₃のスペクトルはSarma等¹⁸⁾のデータであり, CeO₂のスペクトルは99.9%の粉末について, 我々の装置で測定したもので, 今まで報告されたスペクトル¹⁸⁾とよい一致を示した. 図から判るように全体的なガラスのスペクトルの特徴はCeO₂の低濃度側のスペクトルに類似している. しかし色々調節しても正確にガラスのスペクトルを混合スペク

トルから再現できなかった。このことは、ガラスのスペクトルが、単純な重ね合わせではなく、拡散したスペクトルになっている事を示している。CeO₂の低濃度の重ね合せスペクトルに類似していることは、湿式分析の結果 Ce³⁺ と Ce⁴⁺ がそれぞれ89%と11%である¹⁾ ことと対応している。

Fujimori は各種 Ce 化合物について詳細なサテライトの分析を行なった¹⁰⁾。コアの空孔がX線励起によって生じると、配位子(L) から 4f レベルへ電荷移動が起こり 4fⁿ⁺¹L⁻¹ の電子状態のサテライトが生じるが、4fⁿ のメインピークには電荷移動は起らない。各種 Ce 化合物についてこれ等の強度関係をまとめると、

(1) Ce₂O₃, CeSb, CeAs, CeH₃ 等では高結合エネルギー側のピーク強度が低エネルギー側より強い。この場合高エネルギー側がメイン(4fⁿ) ピーク、低エネルギー側がサテライト(4fⁿ⁺¹L⁻¹)と同定される。

(2) 一方 La₂O₃, CeF₃, LaF₃ 等では逆に高エネルギー側のピーク強度が弱くなる。この場合には高エネルギー側がサテライト、低エネルギー側の強いピークがメインと同定される。

これ等の結果を我々のアルミノケイ酸塩ガラスについてあてはめて、ピークを同定した結果も図4と図5中に示してある。注目すべき点は Ce スペクトルでは高結合エネルギー側がメインピーク(4fⁿ) であるのに対して、La スペクトルではサテライト(4fⁿ⁺¹L⁻¹) であることである。参考のために Sarma 等¹⁸⁾ の Ce₂O₃, La₂O₃ のスペクトルも同図に示した。ガラス中の化学シフトは Ce について Ce₂O₃ より 1.1 eV, La については 1.5 eV であった。La ピークも La₂O₃ より拡散しているが、その拡散の程度は Ce の方が著しい。これは La が3価しかとらないのに対して、Ce は3価と4価をとるために、より強く構造的なモジュレーションを受けるためであろう。La, Ce ともサテライトピーク(4fⁿ⁺¹L⁻¹)の方がメインピークより強く拡散しているのは、配位子(L) がガラスであるために、そのランダムさを反映しているものと考えられる。

表2には、La(Ce) アルミノケイ酸塩ガラスで観測された各元素の結合エネルギーをまとめて示した。

表2 La(Ce)アルミノケイ酸塩の構成元素のコアレベル結合エネルギー

Element	Binding energy
Ce 3d _{3/2}	905.7 eV
Ce 3d _{5/2}	886.0
La 3d _{3/2}	853.2
La 3d _{5/2}	836.5
O 1s	531.1
La 4p _{3/2}	197.3
Si 2s	153.5
Al 2s	119.7
La 4d _{3/2}	106.0
Si 2p	103.1
Al 2p	74.6

文 献

- 1) A. Makishima, M. Kobayashi, T. Shimohira, and T. Nagata, *J. Amer. Ceram. Soc.* **65** (1982) C-210.
- 2) C. G. Pantano, Jr., D. B. Dove, and G. Y. Onoda, Jr., *J. Non-Cryst. Solids* **19** (1975) 41.
- 3) P. T. Dawson, O. S. Heavens, and A. M. Pollard, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **11** (1978) 2183.
- 4) R. G. Gossink, H. van Doveren, and J. A. T. Verhoven, *J. Non-Cryst. Solids* **37** (1980) 111.
- 5) R. G. Gossink and T. P. A. Lommen, *Appl. Phys. Lett.* **34** (1979) 444.
- 6) L. F. Vassamillet and V. E. Caldwell, *J. Appl. Phys.* **40** (1969) 1637.
- 7) O. Pvglisi, G. Marletta, and A. Torrisi, *J. Non-Cryst. Solids* **55** (1983) 433.
- 8) R. Gresch, W. Müller-Warmuth and H. Dutz, *J. Non-cryst. Solids* **34** (1979) 127.
- 9) J. S. Jen and M. R. Kalinowski, *J. Non-cryst. Solids* **38/39** (1979) 21.
- 10) R. Bruckner, H.-U. Chun, H. Goretzki, and M. Sammet, *J. Non-cryst. Solids* **42** (1980) 49.
- 11) B. W. Veal, P. J. Lam, A. P. Paulikas and W. Y. Ching, *J. Non-cryst Solids* **49** (1982) 309.
- 12) P. R. Anderson and W. E. Swartz, Jr., *Inorg. Chem.* **13** (1974) 2293.
- 13) T. A. Clarke and E. N. Rizkalla, *Chem. Phys. Lett.* **37** (1976) 523.
- 14) R. Brückener, H.-U. Chun and H. Goretzki, *Glastechn. Ber.* **51** (1978) 1.
- 15) Y. Kaneko and Y. Sugihohara, *日本金属学会誌*, **41** (1977) 375.
- 16) Y. Kaneko and Y. Sugihohara, *日本金属学会誌*, **42** (1978) 285.
- 17) A. Fujimori, *Phys. Rev.* **B28** (1983) 2281.
- 18) D. D. Sarma, P. Vishnu Kamath and C. N. R. Rao,

Chem. Phys. 73 (1983) 71.

19) A. Fujimori, Phys Rev. B27 (1983) 3992.

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 66.7 \text{SiO}_2$ 及び $3.8 \text{CeO}_2 \cdot 28.2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 68.0 \text{SiO}_2$ で、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ のモル比は一定で、 CeO_2 の ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) に対するモル比がそれぞれ 6% 及び 4% であった。

5.2 紫外・可視分光による研究

本研究に用いたガラスは CeO_2 含有のアルミノケイ酸塩ガラスである。組成は $5.7 \text{CeO}_2 \cdot 27.6$

希土類を含有する純アルミノケイ酸塩ガラスは、一連の希土類について Makishima 等¹⁾ によ

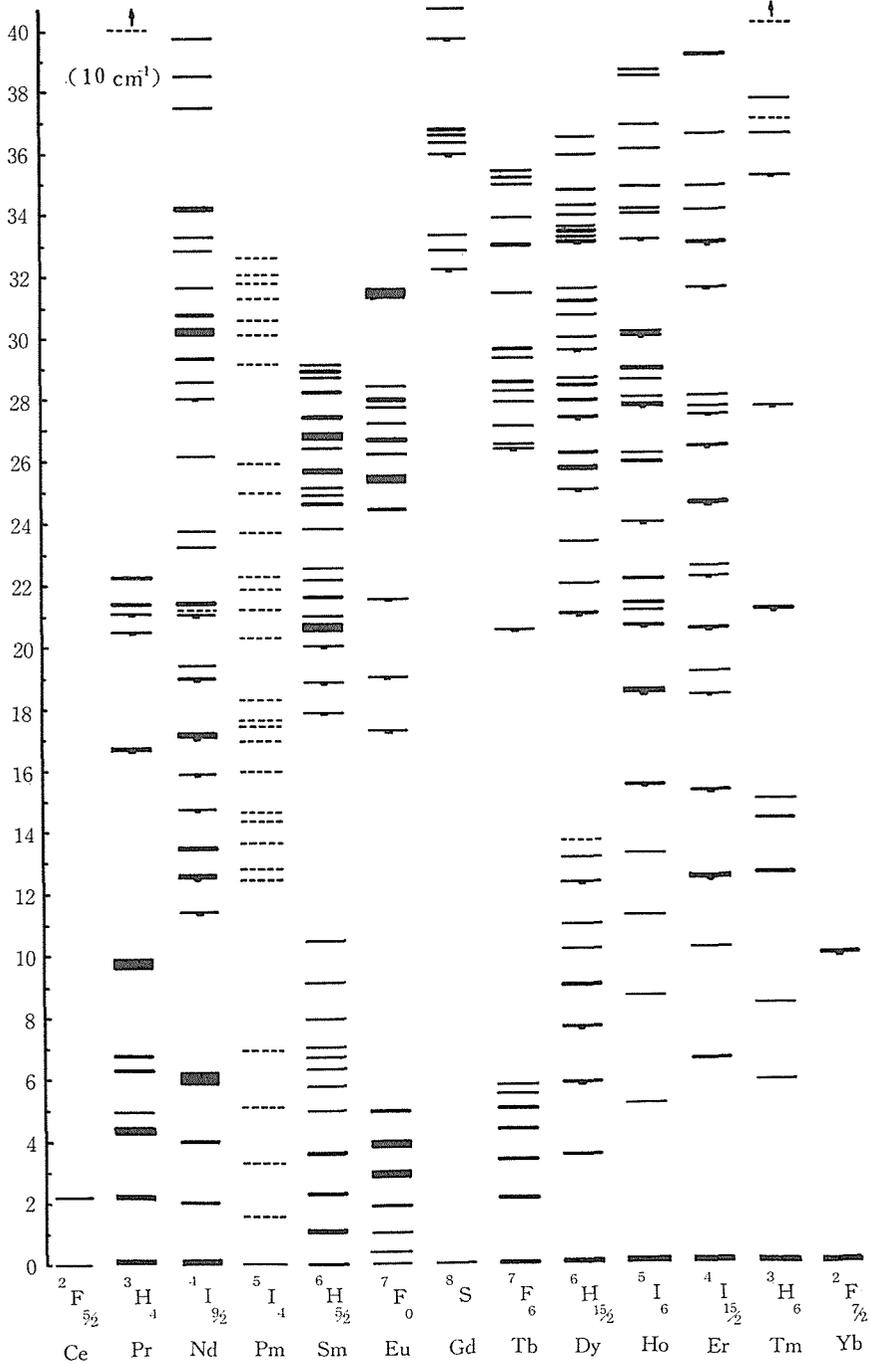


図 1 結晶中の 3 価希土類イオンのエネルギー準位

りガラス化の実験が行なわれ、ガラス化の範囲が決定された。それ等のガラスは、例えば Nd_2O_3 含有ガラスは紫色、 Er_2O_3 含有のガラスは赤桃色というように、3価の希土類に特有の色を示している。このことは赤外吸収スペクトルについて、 1600 cm^{-1} から 4000 cm^{-1} の複雑な吸収²⁾ は単結晶中の3価の希土類イオンについて確立されている³⁾ エネルギー準位からピーク位置をよく説明できる。

図1には Dieke と Crosswhite³⁾ による LaCl_3 単結晶中の3価の希土類イオンのエネルギー準位を示した。一般に3価の希土類イオンの光吸収は、 $5s^2 6p^6$ 殻にシールドされた内殻の $4f^n$ 電子によるものであり、その吸収位置は母体によらずほぼ一定である。吸収の線幅については、単結晶で約 100 cm^{-1} 前後と狭いが、ガラスについては約 300 cm^{-1} から 500 cm^{-1} と広がる。このことは、単結晶においては希土類イオンの感じる配位子場が一樣であるのに対し、ガラスにおいてはその局所場がガラスという乱れた系であるため一樣でないことに起因する。しかし、その乱れは希土類イオンの吸収が内殻の $4f$ 電子によるという特殊性のために、エネルギー準位を変えてしまう程には大きくない⁴⁾。従って各希土類特有の色として観測されることになる。

上述の2種のガラスについて吸収、発光の実験を行なった。吸収光源としては 50 W のタングステン-ハロゲンランプを用い、発光観測の光源としては超高压水銀灯及び 0.5 MW の窒素レーザを用いた。分光器は SPEX 1702 回折格子分光器 (5000 \AA ブレーズ、逆分散 11 \AA/mm) を用い、検出器としては HTV R 928 光電子増倍管を用いた。発光は窒素レーザによる強励起を行なっても観測できなかった。吸収スペクトルの結果を図2に示した。

Ce 含有アルミノケイ酸塩ガラスの特徴はその黒化にある。前述のように、他の希土類アルミノケイ酸塩ガラスは、それぞれ3価の希土類イオンに特有の色を示す。もし、 Ce^{3+} の形で入っているとすると、図1のエネルギー準位から判るように可視・紫外域には吸収がなく、透明となる筈であるが、図2から判るように可視域全体に吸収がある。同図では 340 nm 付近に吸収のピークがみられるが、これは見かけ上であり、 330 nm 以下

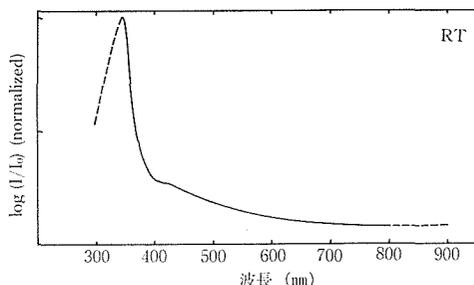


図2 Ceアルミノケイ酸塩ガラスの吸収スペクトル

では吸収が飽和していて、且つ光源が弱くなるために、あたかもピークのようにになっているが、実際は 340 nm 付近に母体の吸収端があるものと考えられる。このことは、他の希土類アルミノケイ酸塩ガラスについても 350 nm から 400 nm 付近に吸収端がある²⁾ こととよい一致を示しているので、母体ガラスの吸収端が 370 nm から 400 nm にあると考えるのが妥当である。

CeO_2 含有のアルミノケイ酸塩ガラスの可視域でのほぼ一樣な吸収が何に起因するのか興味のあるところである。ガラス作成時に CeO_2 の形で原材料としており、 $\text{La}(\text{Ce})$ アルミノケイ酸塩ガラスの湿式分析¹⁾ も Ce^{4+} が確認されているので、ここでも Ce^{4+} は存在しているものと考えられる。一方赤外吸収スペクトル²⁾ から Ce^{3+} の ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ の吸収 (2000 cm^{-1} 付近) が観測されている。 Ce^{4+} は $4f^0$ 、 Ce^{3+} は $4f^1$ であるが、図1から明らかなように、 2000 cm^{-1} 以上の可視域には $4f$ 電子間の遷移をおこす準位がない。従ってこのガラスの可視域の吸収は $4f$ 電子間の遷移ではないことが結論できる。

次の可能性としては Ce^{3+} の $4f^1 \rightarrow 5d^1$ の遷移である。 Ce^{4+} は $4f^0$ であるので $f-d$ 遷移の可能性はない。 Ce^{3+} の $f-d$ 遷移については単結晶でいくつかの報告^{5~8)} がある。 $5d$ 電子は $4f$ 電子に比べて広がっているので、希土類の周囲の配位子場により電子-格子相互作用を通じて $4f$ 配置間の遷移より広い幅の発光、吸収を生じる。 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) を例にとると 500 nm から 430 nm と報告⁹⁾ されている。他の希土類についても、 $5d$ 準位は、エネルギー的に下っても 470 nm 程度である。従って、この Ce アルミノケイ酸塩ガラスの可視部の吸収が $f-d$ 遷移であるとは考えにくい。更に $f-d$ 遷移は $4f$ 配置間の遷移と異なり、

スピン許容遷移であるから、観測されたよりも強い吸収が現われる筈であり、この点からもこの可能性が除かれる。

残る可能性としては電荷移動帯吸収(Charge Transfer State-CTS)が考えられる。これは近年 Eu^{3+} の紫外吸収に関して注目されている⁹⁻¹³⁾ もので、希土類イオンにその周りの配位子(酸素など)から電荷が移動して、エネルギー状態を作りだすことに起因している。リン酸塩中の Ce^{3+} の CTS は 60000 cm^{-1} 以上と見積られているが Ce^{3+} についてのこの CTS のデータはほとんどない。 Ce^{4+} については全く報告がない。従って、可能性として、CTS によるブロードな吸収が Ce アルミノケイ酸塩ガラスの可視部の吸収を起していると考えるのが否定されずに残っている段階であり、現在のところ明確な結論をだすには至っていない。ここでは単にデータの報告と検討にとどめ、今後の研究の進歩、データの蓄積を待ち更に検討すべき課題であると考えられる。

文 献

- 1) A. Makishima, M. Kobayashi, T. Shimohira, and T. Nagata, *J. Amer. Ceram. Soc.* **65** (1982) C-210.
- 2) 牧島・永田, 下平, 第21回窯業基礎討論会予稿 C2-06.
- 3) G. H. Dieke and H. M. Crosswhite, *Appl. Opt.* **2** (1963) 675.
- 4) 例えば M. M. Mann and L. G. DeShazer, *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 2951.
- 5) T. Hoshina and S. Kuboniwa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **31** (1971) 828.
- 6) R. R. Jacobs, W. F. Krupke, M. J. Weber, *Appl. Phys. Lett.* **35** (1978) 410.
- 7) W. J. Miniscalco, J. M. Pellegrino, and W. M. Yen, *J. Appl. Phys.* **49** (1978) 6109.
- 8) S. K. Gayen and D. S. Hamilton, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 3706.
- 9) V. P. Gruzdev and V. L. Ermolaev, *Opt. Spectrosc.* **42** (1977) 450.
- 10) E. Nakazawa and F. Shiga, *J. Lumi.* **15** (1977) 255.
- 11) T. Hoshina, S. Iwanaga, and S. Yokono, *J. Lumi.* **15** (1977) 455.
- 12) E. Nakazawa, *Chem. Phys. Lett.* **56** (1978) 161.
- 13) A. L. N. Stevels, *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 588.

5.3 ラマン分光による研究

本研究は鎖状ケイ酸塩について Si-O 結合に対する知見を得ることを目的に行なった。鎖状ケイ酸塩は地球科学的に興味ある物質であるとともにガラス科学においてもガラス中の Si-O 結合状態を理解する上で基礎的な知見を与える物質と考えられる。

鎖状ケイ酸塩のラマンスペクトルについては、主として他のケイ酸塩やガラスとの比較からいくつか報告がなされている。Etchepare¹⁾ は $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Diopside) の偏光ラマンスペクトルの測定を行ない、予測される30のピークのうち28のピークを同定した。また Tomisaka と Iishi²⁾ は同じく $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ の振動スペクトルのうち 668 cm^{-1} のピークを Ag 対称性をもつ Si-O-Si 伸縮振動と同定した。以下では様々な鎖状ケイ酸塩 ($AB\text{Si}_2\text{O}_6$) の Si-O-Si 伸縮振動についての研究結果を報告する。

一般に鎖状ケイ酸塩は SiO_4 四面体が鎖状に連なった構造をもち、各四面体には bridging bond(br)と non-bridging bond(nbr)が各々2本ずつ存在する。Si-O-Si 伸縮振動には Au (赤外活性)と Ag(ラマン活性)の2つのモードが存在し、Au 対称性モードについてはラマンシフトと Si-O 距離の相関が見出されている³⁾。 $AB\text{Si}_2\text{O}_6$ 型の鎖状ケイ酸塩について Ag 対称性モードと Si-O-Si の角度或いは bond 距離との間の関係を見出すことを目的として研究を行なった。

測定に用いた $AB\text{Si}_2\text{O}_6$ 型のケイ酸塩を表1に示した。合成は SiC 炉、高圧反応容器(ベルト型及びピストンシリンダ)内で固相反応により行なった。ラマンスペクトルは SPEX Ramlog 4 を用いて Ar イオンレーザーの 488 nm のレーザー光を光源とし、フォトンカウンティングで、スキャン及びデータ収集はマイクロコンピュータで行なった。レーザー出力は $60\sim 200\text{ mW}$ であるがサンプル面では約1/10におちていた。配置は 90° ジオメトリとした。一般に Si-O-Si 伸縮振動による赤外吸収は弱い⁴⁾ のに対して、ラマンスペクトルは強く現われるが、表1中 $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$, NaVSi_2O_6 及び $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ は弱かった。Si-O-Si 伸縮振動のラマンシフトの結果も表1に示した。Sharma と Simons⁵⁾(表中*)及び Etchepare¹⁾(**)のデー

表1 各種鎖状ケイ酸塩のラマンシフト, Si-O(br)距離, Si-O-Si角度および Si-Si 距離

	Raman shift (cm^{-1})	mean of Si-O(br) (\AA)	Si-O-Si ($^\circ$)	Si-Si (\AA)	Ref.
$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	709 (707*)	1.624	139.0(1)	3.043(1)	6
$\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$	689	1.626	141.2(2)	3.068(1)	6
$\text{LiScSi}_2\text{O}_6$	674	1.630	143.3(1)	3.095(1)	7
$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$	705	1.634	139.1(1)	3.061(1)	6
$\text{NaGaSi}_2\text{O}_6$	693	1.634	139.61(25)	3.067(2)	8
$\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$	690	1.642	139.7(2)	3.084(4)	6
NaVSi_2O_6	680	1.639	140.04(13)	3.081(1)	9
$\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$	688	1.642	139.4(2)	3.079(1)	6
$\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$	679	1.639	140.31(23)	3.084(1)	12
$\text{NaScSi}_2\text{O}_6$	672	1.653	140.2(1)	3.108(1)	10
$\text{NaInSi}_2\text{O}_6$	665	1.652	140.5(1)	3.109(1)	11
$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	669 (668**)	1.676	135.93(9)	3.107(2)	6
$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	665	1.676	136.0(1)	3.108(1)	13
$\text{CaMnSi}_2\text{O}_6$	658	1.688	136.37(41)	3.134(3)	6

* は Sharma 等 (文献 5), ** は Etchepare (文献 1) のデータ

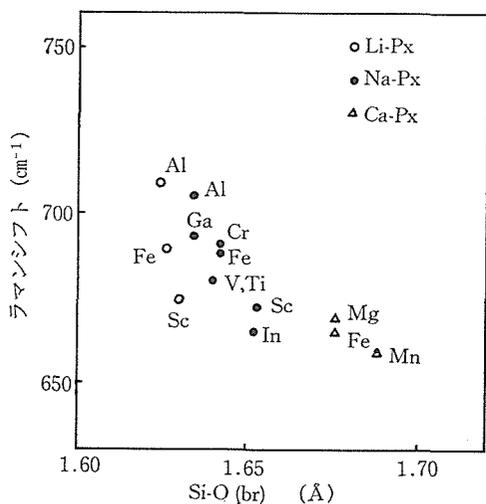


図1 Si-O(br)距離に対するラマンシフト

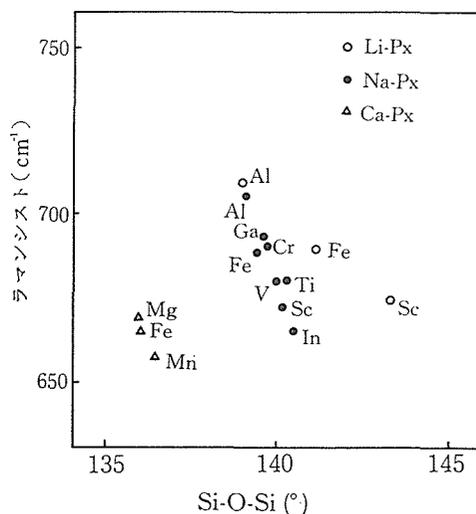


図2 Si-O-Si角に対するラマンシフト

タとよく一致している。

図1にはラマンシフトと Si-O(br) 距離との関係を示した。図から判るように、双曲線様の相関がみられるが、Au 対称性(赤外活性)の場合にみられた⁹⁾ような明確な相関はない。図2はラマンシフトと Si-O-Si 角の関係をプロットしたものであるが、ここでは $A=\text{Li, Na, Ca}$ のケイ酸塩で各々グループをなしている。各グループ内では Si-Si 距離の減少に伴ない図3に示したような Si-O-Si 角が減少する傾向がある。図4には Si-Si 距離とラマンシフトの関係を示した。図から明らかなように、ラマンシフトと Si-Si 距離には AB

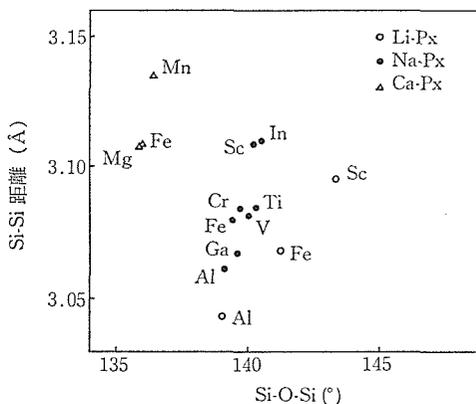


図3 Si-O-Si角と Si-Si 距離の関係

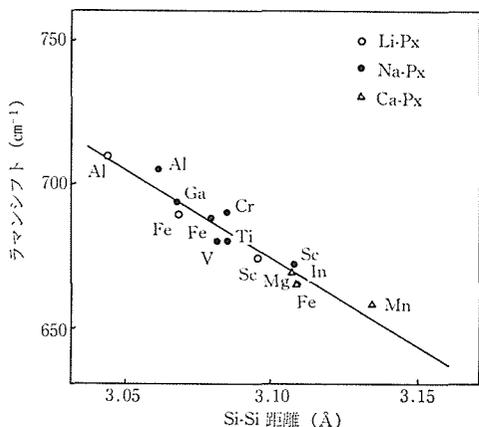


図 4 Si-Si 距離とラマンシフトとの関係

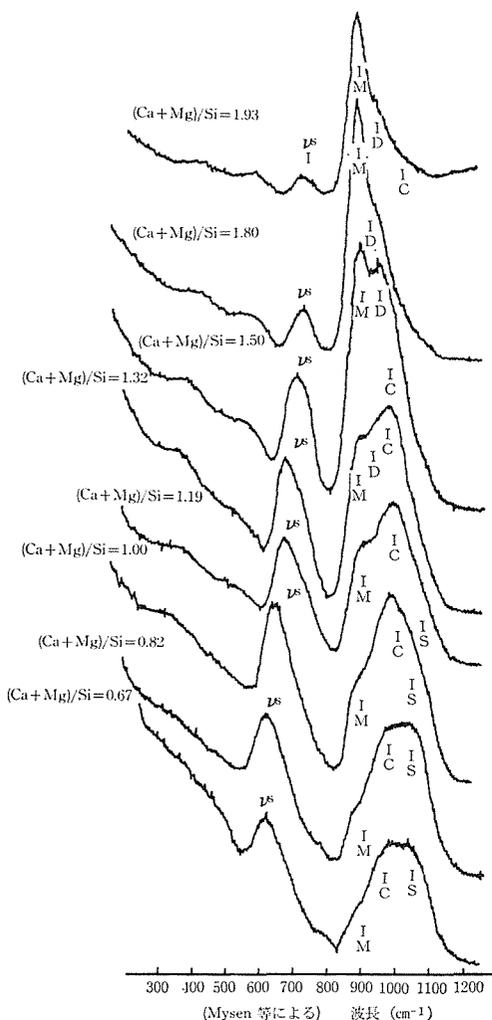


図 5 CaO-MgO-SiO₂ 系ガラスのラマンスペクトル

Si₂O₆ の A によらず強い相関があり、Si-Si 距離が短いほどラマンシフトが大となっている。図中の実線は最小自乗フィットした直線である。即ち逆にラマンシフトの測定から、この種の鎖状ケイ酸塩の Si-Si 距離を予測することができることになる。

現在までケイ酸塩ガラスの構造を解明するために、フォノンスペクトルの解釈が赤外スペクトルについて、色々なされて来たが、赤外吸収が弱いために困難であった⁴⁾。上述のように、対応する Si-O-Si 伸縮振動のラマンスペクトルは比較的強いので、ケイ酸塩ガラスの研究にも役立つものと考えられる。図 5 には Mysen 等¹⁴⁾ の Ca-Mg-Si-O 系ガラスのラマンスペクトルを示した。図中 M, D, C, S はそれぞれモノマー、ダイマー、チェーン、シートを示し ν_s は我々がつけた Si-O-Si 伸縮振動である。図から [SiO₃] のチェーンが増すにつれて ν_s のピークが増加しており対応関係があることが判る。もしガラス中においても、[SiO₃] のチェーンが充分長ければ、図 4 の相関係から、(Ca+Mg)/Si が増加するにつれてガラス中の Si-Si 距離が 3.20 Å から 3.05 Å に減少していると予測できる。ただし、CaScAlSiO₆-CaTiAl₂O₆ 系のラマンスペクトルの研究¹⁵⁾ から明らかになったように、[SiO₃] のチェーンが短い場合には必ずしも図 4 の直線上にラマンシフトがのらない。従ってガラス中での [SiO₃] チェーンが短い場合には、Si-O-Si 角とラマンシフトの相関が示唆されているものの、今後検討を要するものといえる。

文 献

- 1) J. Etchepare, C. R. Acad. Sci. Paris, 270 (1970) 1339.
- 2) T. Tomisaka and K. Iishi, Miner. Journ. 10 (1980) 84.
- 3) H. Ohashi and T. Osawa, J. Jpn. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol. 76 (1981) 172.
- 4) A. N. Lazarev and T. F. Tenisheva, Opt. Spectrosc. 10 (1961) 37.
- 5) S. K. Sharma and B. Simons, Am. Min. 66 (1981) 118.
- 6) J. R. Clark, D. E. Applman and J. J. Papike, Min. Soc. Amer. Spec. Pap. 2 (1969) 31.
- 7) F. C. Hawthorne and H. D. Grundy, Can Min. 15 (1977) 50.
- 8) H. Ohashi, T. Fujita and T. Osawa, unpublished.

- 9) T. Fujita and H. Ohashi, unpublished.
- 10) F. C. Hawthorne and H. D. Grundy, *Acta Crystallogr.* **B29** (1973) 2615.
- 11) F. C. Hawthorne and H. D. Grundy, loc. cit. **B30** (1974) 1882.
- 12) H. Ohashi, T. Fujita and T. Osawa, *J. Jpn. Assoc. Mir. Petr. Econ. Geol.* **77** (1982) 305.
- 13) M. Cameron, S. Sueno, C. T. Prewitt and J. J. Papike, *Am. Min.* **58** (1973) 594.
- 14) B. O. Mysen, D. Virgo and C. M. Scarfe, *Am. Min.* **65** (1980) 690.
- 15) H. Ohashi and M. Sekita, *J. Jpn. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.* **78** (1983) 239.

6. Si-O 結合と修飾イオンの電気陰性度に関する研究

6.1 はじめに

Si-O 結合は、イオン性、共有性、 π 性などが複雑にからみあい、それらを解きほぐすことは困難である。けれども、それらが複雑にからみあっているということは、とりまなおさず、Si-O 結合に一定の自由度、すなわち、結合距離や結合角に一定の自由度、があることを意味し、それらの精密測定は、修飾イオンの性質を明らかにすることを可能にする。

一般に Si-O 結合距離は、酸素の平均配位数¹⁾ や修飾イオンの形式電荷²⁾、あるいは大きさ³⁾、電子密度⁴⁾、電気陰性度⁵⁾などに依存する。同一構造をとる陽イオン置換体においては、Si-O 距離の相互比較により、陽イオンの性質、とりわけ電気陰性度に関する詳細な情報がえられる。

他方、Si-O 距離測定に使用される X 線精密構造解析は、陽イオンを包む配位子場の大きさやひずみぐあいなどに関しても、水溶液などにおいては得がたい情報を、提供する。このため陽イオンの電気陰性度の結晶場への依存性についても、論じることが可能である。

以下では、NaCrSi₂O₆ 輝石固溶体を例に、Si-O 距離測定を通して明らかになった、Cr の電気陰性度の結晶場依存性について報告する。また得られた結果と、熱化学的手法を用いて得られる電気陰性度との関係についても検討を加える。

6.2 Si-O 結合距離に関する研究

6.2.1 NaM³⁺Si₂O₆ 輝石の Si-O 結合距離

NaM³⁺Si₂O₆ 輝石においては、SiO₄ 四面体がつながって単鎖をつくり、6 配位席の M³⁺ イオン及び 8 配位席の Na イオンが、これらの鎖を互に結びつけている。酸素原子には、2 個の Si に結合する橋かけ酸素、O(br)、と 1 個の Si に結合する非橋かけ酸素、O(nbr)、とがあり、SiO₄ 四面体には、2 体の Si-O(br) 結合と、2 本の Si-O

(nbr) 結合とがある。

Si-O の平均距離は表 1 及び図 1 に示すように、M³⁺ イオンが大きくなるにつれ、長くなる傾向がある³⁾。しかし、M³⁺ イオンの置換は、個々の Si-O 距離に、より大きな差異を生ぜしめている。

個々の Si-O 距離は M³⁺ イオンの電子密度及び電気陰性度に依存している。それらの効果を明らかにするためには、M³⁺ イオンの大きさの効果、いわゆるパッキング効果を補正する必要がある。補正值を表 2 に示す。表中の Δ は、NaAlSi₂O₆ 輝石の Si-O 平均距離と個々の NaM³⁺Si₂O₆ 輝石の Si-O 平均距離との差である。低電子密度イオン (Sc-Al) と高電子密度イオン (In-Ga) とでは、補正のしかたが異なり、前者ではサイズ効果が Si-

表 1 NaM³⁺Si₂O₆ 輝石における Si-O 距離(Å)及び 6 配位席における M³⁺ イオンの半径

	Si-O (nbr)	Si-O (br)	Si-O	r(Å)
NaAlSi ₂ O ₆	1.613	1.632	1.623	0.535
NaScSi ₂ O ₆	1.611	1.653	1.632	0.745
NaCrSi ₂ O ₆	1.606	1.642	1.624	0.615
NaVSi ₂ O ₆	1.609	1.639	1.624	0.640
NaTiSi ₂ O ₆	1.614	1.639	1.627	0.670
NaFeSi ₂ O ₆	1.614	1.642	1.628	0.645
NaGaSi ₂ O ₆	1.617	1.634	1.626	0.620
NaInSi ₂ O ₆	1.612	1.652	1.632	0.800

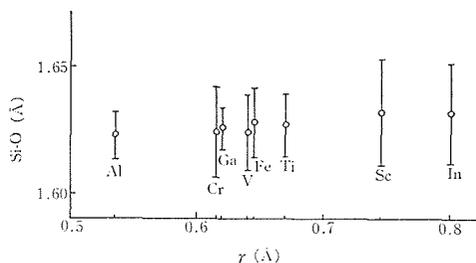


図 1 NaM³⁺Si₂O₆ 輝石において、6 配位席を占める M³⁺ イオンの半径に対しプロットした Si-O 距離。○は Si-O 平均距離、付随する垂直の線は Si-O(br) 平均距離及び Si-O(nbr) 平均距離を結ぶ

表2 NaM³⁺Si₂O₆ 輝石における補正值(Å), d , d_{br-d} , d_{nbr-d} , d_{br-2d} 及びM³⁺イオンの電気陰性度 (χ)

	d	d_{br-d}	d_{nbr-d}	d_{br-2d}	χ
NaScSi ₂ O ₆	0.009	1.644	1.602		1.3
NaCrSi ₂ O ₆	0.001	1.641	1.605		
NaVSi ₂ O ₆	0.001	1.638	1.608		1.4
NaTiSi ₂ O ₆	0.004	1.635	1.610		
NaAlSi ₂ O ₆	0	1.632	1.613		1.5
NaInSi ₂ O ₆	0.009			1.634	1.7
NaFeSi ₂ O ₆	0.005			1.632	1.8
NaGaSi ₂ O ₆	0.003			1.628	

O(br) 距離にも, Si-O(nbr) 距離にも及んでいると仮定され, 後者においては, サイズ効果は, Si-O(br) 距離にのみきいていと仮定されている. こうした仮定のもとに補正された Si-O 距離を, 修飾イオンの電気陰性度に対してプロットすると, 図2が得られる.

M³⁺ イオンは O(nbr) にのみ結合するが, M³⁺ イオンの電気陰性度が増すと, Si-O(nbr) 距離は長くなる. これは, Si-O(nbr) 間の π 性が弱まるためと考えられる. また同時におこる Si-O(br) 距離の減少は, Si-O(nbr) 間の電子の減少に伴う Si の軌道収縮が原因と考えられる. なお, 修飾イオンの電子密度が, Si-O 結合距離をきめる重要な因子であるという仮説は, X₂YSi₂O₇ メリライト⁴⁾, M₃²⁺Al₂Si₃O₁₂ ザクロ石⁴⁾, M(2)M(1)Si₂-

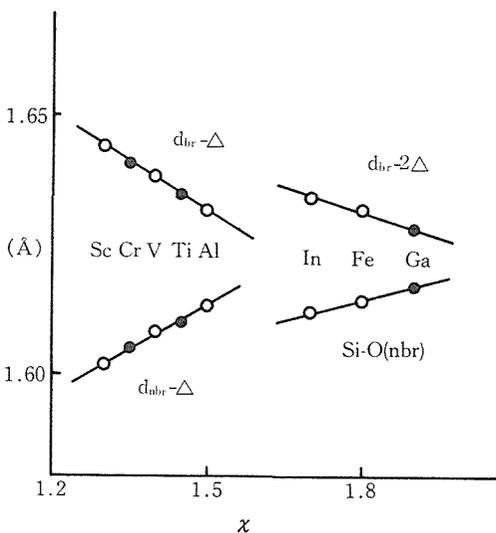


図2 NaM³⁺Si₂O₆ 輝石において, M³⁺イオンの電気陰性度に対しプロットしたSi-O距離 (●は線上にプロットした)

O₆ 単斜輝石, などにおける Si-O 結合距離の研究を通して提起された. 電子密度は, 単純に $(Z-n)/r^3$ (Z : 原子番号, n : 電荷数, r : イオン半径) としていずれの結晶においても計算され, 比較された. NaM³⁺Si₂O₆ 輝石においては, Sc, Ti, V, Cr, Al が低電子密度イオン, In, Fe, Ga, が高電子密度イオンとされている. NaM³⁺Si₂O₆ 輝石における Ti, V, Cr の電子密度は, d 電子を省いたものが分類に際して有効のようである⁶⁾. これらのイオンは, それぞれ 1 個, 2 個, 3 個の d 電子を有し, それらが, いずれも非結合性の軌道を占めているためと考えられる.

6.2.2 NaCrSi₂O₆ 輝石の Si-O 結合距離

Cr³⁺ の電気陰性度はポーリングのスケールで 1.6 とされている. 他方 Cr³⁺ を低電子密度イオンと仮定し, 前述の補正を加えた Si-O 距離より, その電気陰性度をもとめると, 図2に示されるように, 1.35の値が得られる. NaCrSi₂O₆ 輝石は, 室温ではゆがんだ 6 配位席を持つ. このため Cr³⁺ イオンの 3 個の d 電子は, 比較的大きな遮蔽定数をもち, Si-O 結合距離よりもとめた電気陰性度は, 異常に低い値を示すのであろう.

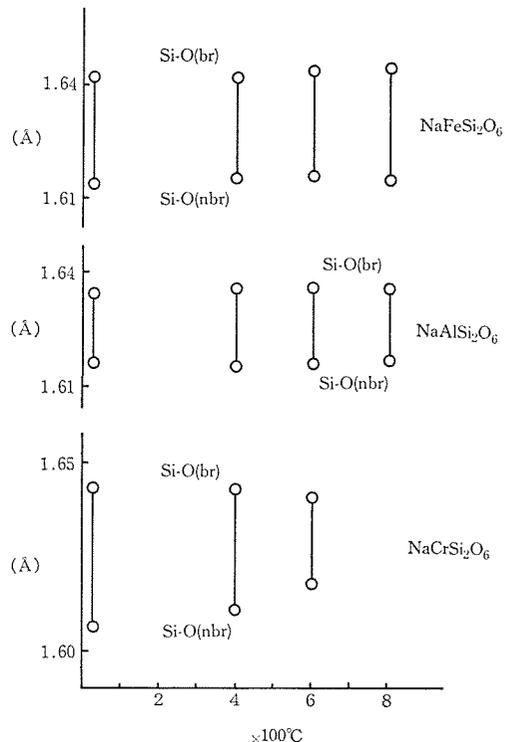


図3 NaM³⁺Si₂O₆ 輝石における Si-O 距離の温度依存性 (Cameron et al., 1973).

一般に Si-O 距離の温度依存性はわずかである。これは $\text{NaM}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ 輝石においても同様で、図 3 に示すように、 $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ 輝石や $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ 輝石においては、Si-O 距離の温度依存性は認められない。けれども $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ 輝石では、温度の上昇とともに Si-O(br) が短くなり、Si-O(nbr) が長くなる⁷⁾。これは温度上昇に伴う Cr^{3+} の電気陰性度の増加が、Si-O(nbr) 間の π 性を弱め、同時に Si の軌道収縮をひきおこすためと考えられる。

$\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ 輝石中の CrO_6 席のゆがみは、高温においてもさほど解消しない。けれども Cr^{3+} -O 結合距離は、温度上昇に伴い長くなる。したがって、温度上昇に伴う、 Cr^{3+} の電気陰性度の増加は、 Cr^{3+} -O の結合距離の増大に伴うものであろう。すなわち、ゆがんだ CrO_6 席においては、 Cr^{3+} -O 結合距離が短い場合には、 Cr^{3+} の d 電子と酸素イオンとの間の反発が大きく、このため酸素イオン方向の d 電子の存在確率、すなわち遮蔽定数は大きく、電気陰性度は低くなるものと思われる。 Cr^{3+} -O 距離が長くなると、 Cr^{3+} の d 電子と酸素イオンとの間の反発は小さくなり、このため酸素イオン方向の d 電子の存在確率、すなわち遮蔽定数は小さくなり、電気陰性度は高くなるものと思われる。

なお低電子密度イオン (Al, Sc, Ti, V, Cr) を含む $\text{NaM}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ 輝石においては、 M^{3+} イオンの電気陰性度と $d_{\text{br-nbr}}$ 値 (Si-O(br) 平均距離と Si-O(nbr) 平均距離の差) との間に、図 4 に示す関係がある。24°C, 400°C, 600°C における $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ 輝石の $d_{\text{br-nbr}}$ 値より Cr^{3+} の電気陰性度をもとめると、それぞれ 1.35, 1.38, 1.47 となる。さらに高温になれば、Cr-O 距離は一層のびて、 Cr^{3+} の電気陰性度は一層ますものと思われる。

6.2.3 $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 輝石固溶体における Si-O 結合距離

ゆがんだ CrO_6 席における Cr^{3+} の電気陰性度は、 CrO_6 席の大きさに依存することが明らかになった。 Cr^{3+} の電気陰性度は、 Cr^{3+} の 3d 電子と酸素イオンとの間の反発の度合いに依存すると思われるが、反発の度合いは、Cr-O の距離のみならず、 CrO_6 席の形にも依存すると思われる。 $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 輝石固溶体においては、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 成分の増加とともに、(Cr, Mg)-O

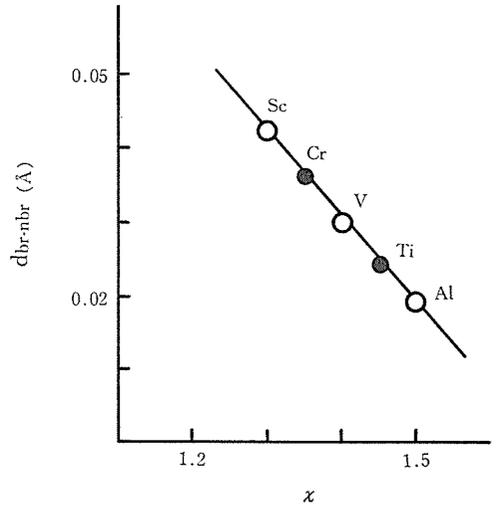


図 4 $\text{NaM}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ 輝石において、 M^{3+} イオンの電気陰性度 (χ) に対しプロットした $d_{\text{br-nbr}}$ (Si-O(br) と Si-O(nbr) の差)

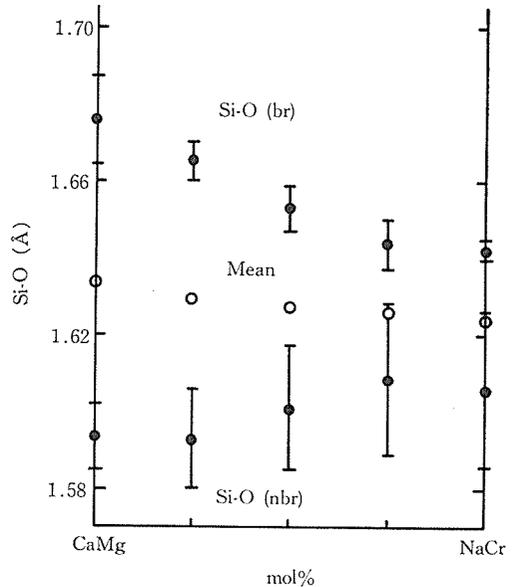


図 5 $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 輝石固溶体において、組成に対しプロットした Si-O 距離

距離は長くなり、(Cr, Mg) O_6 席のゆがみは減少する^{8),9)}。従って、両者の効果により Cr^{3+} の電気陰性度は $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ 成分の増加とともに大きくなると予想される。

この系の輝石の Si-O 距離を組成に対しプロットしたものを図 5 に示す。 $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ 成分の増加とともに Si-O(br) は短くなり、Si-O(nbr) は長くなる傾向がある。この変化は主に修飾イオンの形式電荷²⁾ の変化によってひきおこされている。

NaM³⁺Si₂O₆ 輝石におけるように、この系の輝石においても、Si-O 距離は多くの因子に支配されていると思われる。表3には、飾飾イオンの大きさなどの効果、Δ、を補正した値を示す。表中のΔはNaCrSi₂O₆ 輝石のSi-O 平均距離と個々の輝石固溶体のSi-O 平均距離との差である。補正值を組成に対してプロットすると図6が得られる。

NaCrSi₂O₆ 輝石の d_{br-Δ} (=d_{br}) 及び d_{nbr-Δ} (=d_{nbr}) は、輝石固溶体のもつ傾向からずれている。輝石固溶体の値を外挿するとNaCrSi₂O₆ 輝石に対し、d_{br}=1.630 Å, d_{nbr}=1.618 Å の値が得られる。これらの値から計算される d_{br-nbr} は 0.012 Å であり、これを図4にプロットすると、Cr³⁺ の電気陰性度は 1.65 となる。

CaMgSi₂O₆ (100 mol%) - NaCrSi₂O₆ (75 mol%) 輝石固溶体中の (Cr, Mg)O₆ 席は、ひずみも少く、

表3 NaCrSi₂O₆-CaMgSi₂O₆ 輝石固溶体における補正值(Å), Δ, d_{br-Δ} 及び d_{nbr-Δ}

	Δ	d _{br-Δ}	d _{nbr-Δ}
NaCrSi ₂ O ₆	0	1.643	1.606
NaCr75-25CaMg	0.002	1.642	1.607
NaCr50-50CaMg	0.003	1.651	1.598
NaCr25-75CaMg	0.005	1.660	1.588
CaMgSi ₂ O ₆	0.010	1.666	1.584

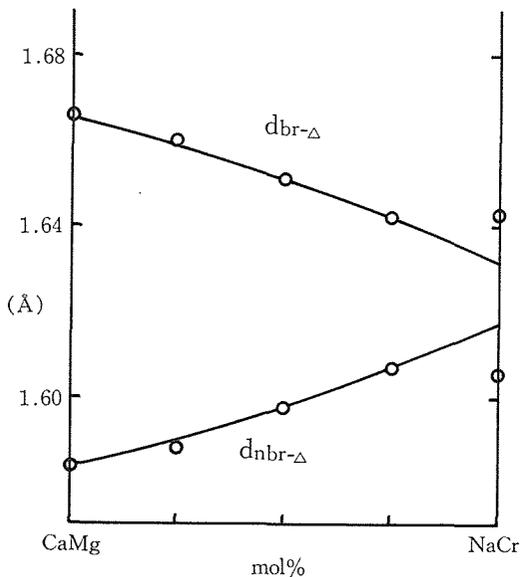


図6 NaCrSi₂O₆-CaMgSi₂O₆ 輝石固溶体において、組成に対しプロットした補正值、d_{br-Δ} 及び d_{nbr-Δ}

(Cr, Mg)-O 距離も長く、2つの要因から、Cr³⁺ の3d 電子と酸素イオンとの間の反発は少く、Cr³⁺ は高い電気陰性度をもつものと思われる。他方NaCrSi₂O₆ 成分が多くなり、75 mol%を越えると、(Cr, Mg)O₆ 席のひずみは大きくなり、(Cr, Mg)-O 距離も短くなって、Cr³⁺ の3d 電子と酸素イオンの間の反発は大きくなり、酸素イオン方向での3d 電子の存在確率は高くなり、Cr³⁺ の電気陰性度は低くなるものと思われる。

6.2.4 クロムを含む単斜輝石の結晶場スペクトルとCr³⁺ イオンの電気陰性度の役割

Cr³⁺ の電気陰性度はCrO₆ 席の形態に依存し、CrO₆ 席を形成する酸素の電荷は、Cr³⁺ イオンの電気陰性度の増加とともにプラス側にずれる。またCrO₆ 席の結晶場の強さは主にCr-O 距離と酸素の平均電荷に依存する。従って結晶場の強さは、Cr³⁺ イオンの電気陰性度にも依存するものと思われる。

CaMgSi₂O₆ (80 mol%) NaCrSi₂O₆ (20 mol%) - NaScSi₂O₆ (80 mol%) NaCrSi₂O₆ (20 mol%) 輝石固溶体においては、図7に示すように、Na 輝石成分の増加とともにCrO₆ 席の結晶場が弱くなる。一般にNa 輝石成分の増加とともにCrO₆ 席のゆがみは増加するが、この系においてはNa 輝石成分の増加とともに、(Mg, Sc, Cr)-O 距離が長くなるため、Cr³⁺ の電気陰性度は大きくは変化しない。また酸素の形式電荷は、表4にかかげるように、Na 輝石におけるそれ(-2.04)は、Ca 輝石におけるそれ(-2.26)よりプラス側にずれて

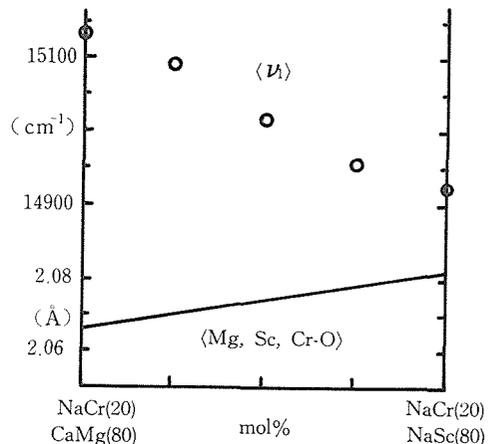


図7 Na-Ca 輝石固溶体において、組成に対しプロットした<ν₁> 及び <Mg, Sc, Cr-O> 距離

表4 Na-Ca 輝石における酸素の形式電荷

CaMgSi ₂ O ₆	配位している陽イオン	陽イオンの電荷の和	酸素の電荷
O(br)	Ca 2, Si 2,	(2/8) × 2 + (4/4) × 2 : 2.5	-1.5
O(nbr-1)	Ca, Si, Mg 2,	2/8+4/4+(2/6) × 2 : 1.92	-2.18
O(nbr-2)	Ca, Si, Mg,	2/8+4/4+2/6 : 1.58	-2.42
六配位席を形成する酸素の平均電荷		(−2.18 × 2 − 2.42) / 3 : −2.26	
NaSc(Cr)Si ₂ O ₆			
O(br)	Na 2, Si 2,	(1/8) × 2 + (4/4) × 2 : 2.25	-1.75
O(nbr-1)	Na, Si, Sc 2,	1/8+4/4+(3/6) × 2 : 2.13	-1.87
O(nbr-2)	Na, Si, Sc,	1/8+4/4+3/6 : 1.63	-2.37
六配位席を形成する酸素の平均電荷		(−1.87 × 2 − 2.37) / 3 : −2.04	

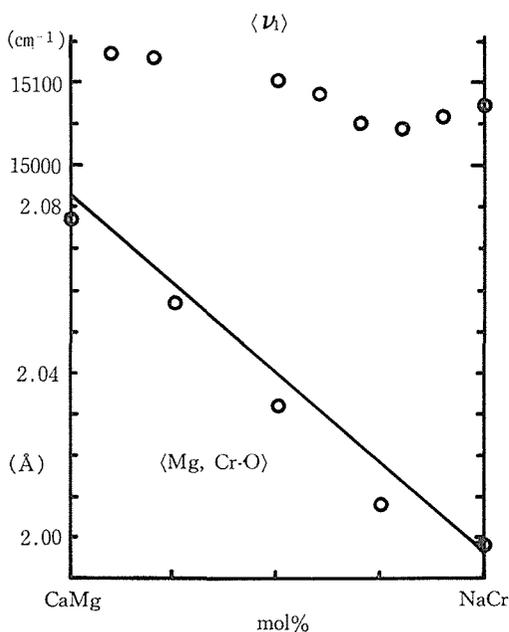


図8 NaCrSi₂O₆-CaMgSi₂O₆ 輝石固溶体において、組成に対しプロットした⟨U⟩及び⟨Mg, Cr-O⟩距離

いる。この系における CrO₆ 席の結晶場強度は、長さの変化と酸素の形式電荷の変化とを原因として、Na 輝石成分の増加とともに弱くなっていると思われる。

CaMgSi₂O₆-NaCrSi₂O₆ 輝石固溶体における CrO₆ 席の結晶場は、図8に示すように、CaMg-Si₂O₆ (20mol%)NaCrSi₂O₆ (80mol%) 成分のもがもっとも弱い。この系では Na 輝石成分の増加とともに、CrO₆ 席がゆがみ、(Mg, Cr)-O 距離は短くなり、NaCrSi₂O₆ 成分が 75 mol% を越えるあたりから、Cr³⁺ の電気陰性度は減少する⁹⁾。(Mg,

Cr)-O 距離や酸素の形式電荷の変化は、CaMg-Si₂O₆ (80mol%) NaCrSi₂O₆ (20mol%)-NaScSi₂O₆ (80 mol%) NaCrSi₂O₆ (20 mol%) 輝石固溶体におけるように、結晶場の強度に単調な変化をひきおこすと推察される。中間成分の輝石で結晶場強度が最小となるのは、Cr³⁺ の電気陰性度の変化を原因としているであろう¹⁰⁾。

6.2.5 電気陰性度の形式電荷依存性

以上みてきたように、Cr³⁺ の電気陰性度は Cr-O₆ 席の形態に依存し、ポーリングの尺度で 1.35 から 1.65 と変化する。Haissinshy (1946)¹¹⁾ は Cr²⁺ の電気陰性度を 1.5, Cr³⁺ のそれを 1.6 としているが、これらの荷数は、いずれも形式電荷を示すもので、Cr³⁺ イオンが時に Cr²⁺ イオンよりも電氣的に陰性になるというみではない。

Pauling は電気陰性度を、中性原子が電子を引きつける能力としている。しかしBの電気陰性度がAより大きいということは、結合 A-B における電荷分布が A⁺-B⁻ 的であることを意味し、たとえ共有結合性のつよい化合物を例としてはいえ、厳密には中性原子のそれとはいえない。

他方 Haissinshy (1946) は、いくぶんイオン結合性を帯びた化合物、主に塩化物、臭化物、ヨウ化物の熱化学データをもとに、多くのイオンの電気陰性度をもとめ、それらが、電荷に応じて変化することを示した。しかし、分子内の電荷分布についての“各原子は電荷が0、あるいは0に近いような電子配置をとる”という、ポーリングの電気中性の原理を考慮すると、Haissinsky のいうイオン電荷は、あくまで形式電荷であって、Pauling の尺度と Haissinsky の尺度とは、矛盾するもの

ではない。現に Pauling (1960)¹²⁾ は化学結合論の本文中において、電気陰性度は「中性原子が電子を引きつける性質を表わす」としながら、電気陰性度の表の脚注においては、「元素の通常の酸化状態に対するもの」としている。

なお“形式電荷をもった中性原子”ではなく、文字どりのイオンの電気陰性度 (χ_i) については、下記に示すような提案がなされている。

$$1) \chi_i = (1 + 2Z)\chi_0 \text{ (Tanaka and Ozaki, 1967)}^{13)}$$

$$2) \chi_i = \chi_0 + (\sum I_i)^{1/2} \text{ (Misono et al., 1967)}^{14)}$$

ここで χ_0 は中性原子の電気陰性度、Z は電荷、 I_i は $M^{i-1} \rightarrow M^i$ のイオン化ポテンシャルである。

6.3 標準生成熱と電気陰性度との相関性

Pauling は原子の電気陰性度を、分子中の原子が電子を自分のほうへひきつけようとする能力と定義し、その尺度を、共有結合性のつよい化合物の結合エネルギー、あるいは生成熱からとめた。すなわち、Pauling の電気陰性度（を計算する方法と尺度）は、本来共有結合で結ばれた化合物に、いくらかイオンの相互作用が加味された場合について考えられたもので、本質的にイオンの結合を持つような元素の組み合わせにまで拡張適用するには無理がある。

Pritchard と Skinner (1955) も指摘するように、2種の原子の電気陰性度の差が大きい場合、たとえばフッ化アルカリ、においては、Pauling の仮定、いわゆる $\Delta = 23(\chi_A - \chi_B)^2$ の式は成立しない。Kubaschewski と Alcock (1979) はイオン性を帯びた化合物に Pauling の式をあてはめ、酸素やフッ素の電気陰性度の変更を試みているが、共有結合性のつよい場合に仮定された式を基本としての電気陰性度の変更は、そもそもが不完全な概念である電気陰性度を、一層混乱させるものである。

しかしながら、Pauling の電気陰性度は、相対的な尺度として、イオン性を帯びた化合物においても、一定の意味をもち、それゆえに便利な概念とされてきた。従って、Pauling の電気陰性度とイオン性の強い化合物の生成熱の間にも、一定の関係が存在すると思われる。その関係を解明するならば、分子中の原子が電子を自分のほうにひ

きつける能力、としての電気陰性度は、結合の性質のいかんを問わず存在する原子の層性のひとつとして、その概念を一層たしかかなものとすることができるであろう。

以下では、こうした観点より考察した、イオン性化合物の生成熱とポーリングの電気陰性度との相関性につき、二三報告する。

6.3.1 ハライドにおける標準生成熱

($-\Delta H_{298}^\circ$) と電気陰性度 (χ) との相関性
アルカリハライドの $-\Delta H_{298}^\circ$ をアルカリ元素 (形式電荷 +1) の電気陰性度 (χ_e) に対しプロットすると、図9が得られる。フッ化物では2種の元素の電気陰性度の差が小さくなるにしたがい、生成熱は増大する。これは前述した、ポーリングの経験式が、イオン性のつよい化合物においては成立しないことをしめす典型的な例である。また、ハロゲン元素 (形式電荷 -1) の電気陰性度 (χ_A) に対して、Li 及び Cs 化合物の $-\Delta H_{298}^\circ$ をプロットすると、図10が得られる。Cl, Br, I においてはほぼ直線性がみとめられるが、フッ化物

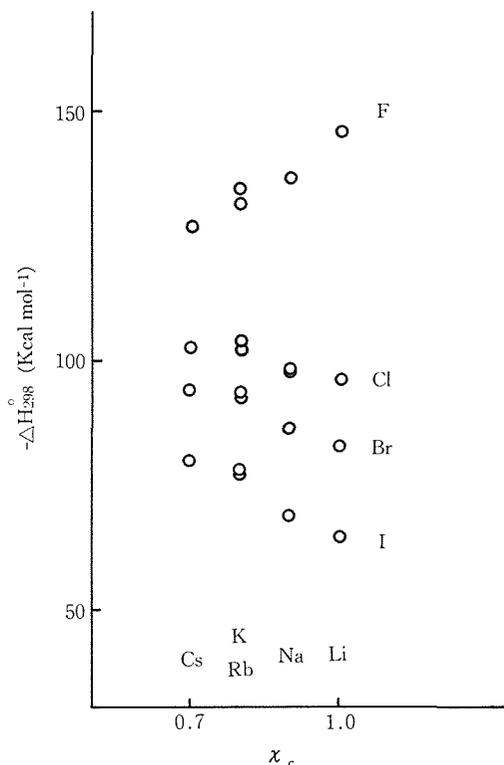


図9 アルカリ元素の電気陰性度 (χ_e) に対しプロットしたアルカリハライドの標準生成熱 ($-\Delta H_{298}^\circ$)

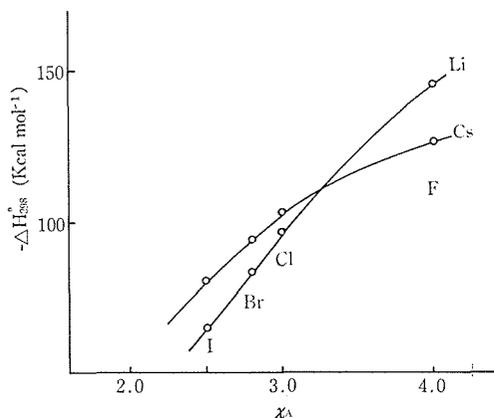


図10 ハロゲン元素の電気陰性度 (χ_A) に対しプロットしたアルカリハライドの標準生成熱 ($-\Delta H_{298}^\circ$)

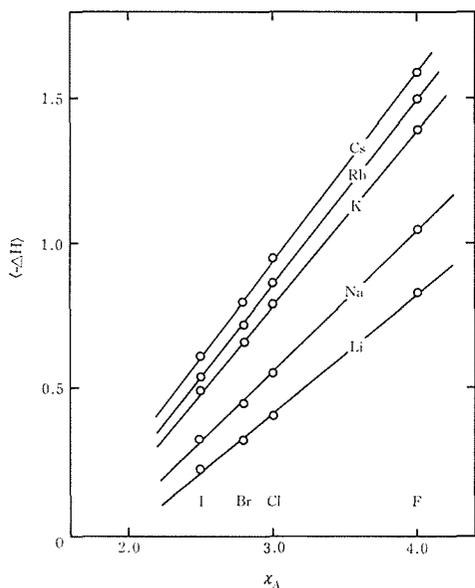


図11 ハロゲン元素の電気陰性度 (χ_A) に対しプロットしたアルカリハライドの $\langle -\Delta H \rangle$. $-\Delta H_{298}^\circ \{(-e^2/r_A)/100 \text{ kcal}_{\text{th}} \text{ mol}^{-1}\} / (e^2/r_C)$

においてはやぶれている。ここで、フッ化物は強いイオン性を帯びているために $-\Delta H_{298}^\circ$ と χ との相関性を悪くしていると仮定し、次式のような形で $-\Delta H_{298}^\circ$ に対し、イオン半径を含んだ補正項を加えたところ図11に示すような直線性が $\langle -\Delta H \rangle$ と χ_A との間にみとめられた。

$$\langle -\Delta H \rangle = -\Delta H_{298}^\circ \frac{\{(-e^2/r_A)/100 \text{ kcal}_{\text{th}} \text{ mol}^{-1}\}}{(e^2/r_C)} \quad \dots\dots(1)$$

ここで $\pm e^2/r$ は、イオン半径の距離にある電子を、+1 価あるいは-1 価のイオンが引きつける

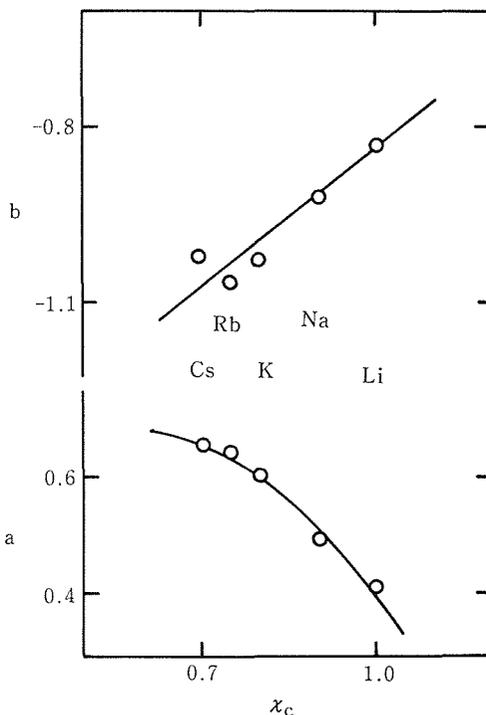


図12 アルカリ元素の電気陰性度 (χ_C) に対しプロットした(2)式における定数 a 及び b

力で、 r を \AA 単位で与えた場合、 $N_A n e^2 / r = 332 (n/r) \text{ kcal}_{\text{th}} \text{ mol}^{-1}$ の関係でもとめることができる。ここで n は電荷数、 r_C , r_A は陽イオン及び陰イオンの半径、 e は電子の電荷、 N_A はアボガドロ数である。また(1)式における $100 \text{ kcal}_{\text{th}} \text{ mol}^{-1}$ は無次元化するために導入された値である。

図11における直線は次式によって表現できる。

$$-\Delta H_{298}^\circ \frac{\{(-e^2/r_A)/100 \text{ kcal}_{\text{th}} \text{ mol}^{-1}\}}{(e^2/r_C)} = a\chi_A + b \quad \dots\dots(2)$$

a , b は経験的に得られる定数で、それらをアルカリ元素の電気陰性度に対しプロットすると図12が得られる。すなわち、アルカリハライドの $-\Delta H_{298}^\circ$ と χ_C , χ_A は、次式によって関係づけることができ、

$$-\Delta H_{298}^\circ \frac{\{(-e^2/r_A)/100 \text{ kcal}_{\text{th}} \text{ mol}^{-1}\}}{(e^2/r_C)} = \left(\frac{a}{\chi_C - c} + b \right) \chi_A + d\chi_C + e \quad \dots\dots(3)$$

定数 a , b , c , d , e , はそれぞれ 1.696, 1.747, 2.269, 0.751, 1.594 となる。

(3)式は経験式であり、物理的意味は明らかでない。従って別の形式で $-\Delta H_{298}^\circ$ と χ とが関係

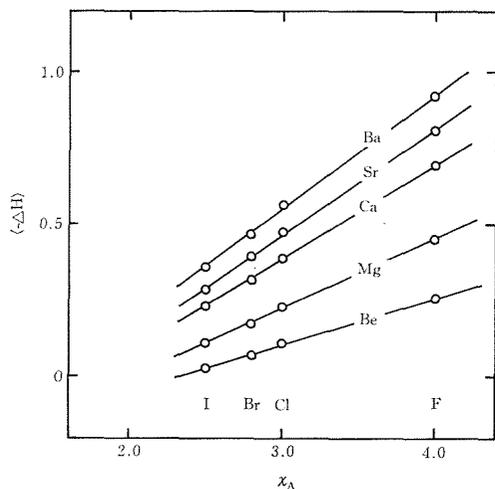


図13 ハロゲン元素の電気陰性度 (χ_A) に対しプロットした MX_2 の $\langle -\Delta H \rangle$, $-\Delta H_{298}^\circ$ $\{(-e^2/r_A)/100 \text{ kcal}_{\text{th}} \text{ mol}^{-1}\}^{1/2}/(2 e^2/rc)$

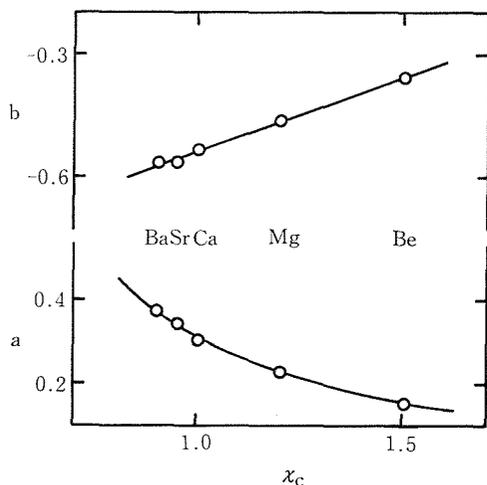


図14 図13における相関性を(4)式の形にするにさいしてもとめた定数 a, b と M^{2+} の電気陰性度 (χ_C) との関係

づけられる可能性もある。しかしフッ化物をも含んだアルカリハライドの $-\Delta H_{298}^\circ$ が同一の形式で χ と関係づけられるということは、イオン半径を含んだ補正項が、何らかの意味をもっているということを示しているといえるだろう。

さらにこうした補正項の導入は、アルカリ土類や B, Al, Sc, Y, La などの三価のイオンのハライドにおいても有効で、それらの $-\Delta H_{298}^\circ$ と電気陰性度とは

$$-\Delta H_{298}^\circ = \frac{\{(-e^2/r_A)/100 \text{ kcal}_{\text{th}} \text{ mol}^{-1}\}^{(3-n)/2}}{(ne^2/rc)}$$

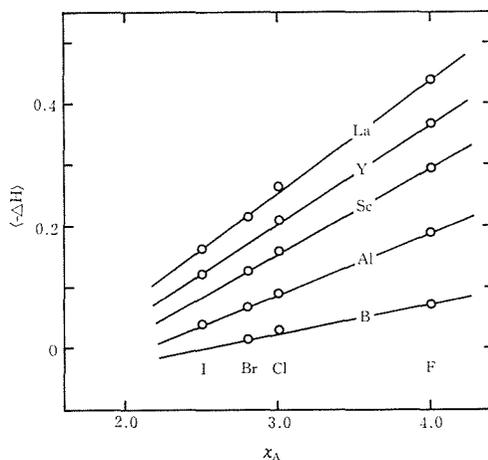


図15 ハロゲン元素の電気陰性度 (χ_A) に対しプロットした MX_3 の $\langle -\Delta H \rangle$, $-\Delta H_{298}^\circ/(3 e^2/rc)$

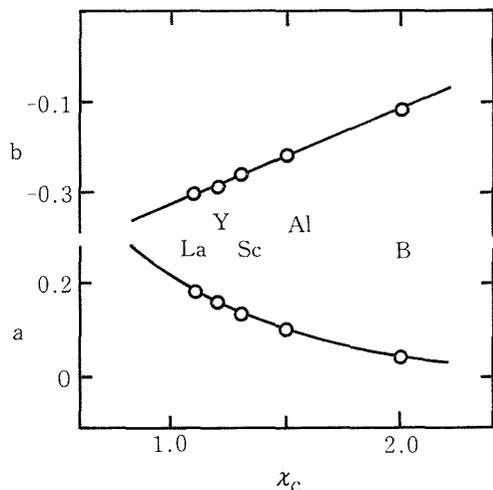


図16 図15における相関性を(4)式の形にするにさいしてもとめた定数 a, b と M^{3+} の電気陰性度との関係

$$= \left(\frac{a}{\chi_C - c} + b \right) \chi_A + d \chi_C + e \quad \dots\dots(4)$$

の形で関係づけられる。図13, 14, 15, 16にそれらの相関性を示す。なおこれらの相関性をもとめるに際して用いた個々の数値を表5, 6, 7, 8, 9, 10, 11に掲げる。

表6, 8, 10における $-\Delta H_P$ 及び $-\Delta H_{\text{cal}}$ は、それぞれ Pauling の式 $\{-\Delta H = 23 n(\chi_A - \chi_B)^2\}$, あるいは本文(4)式を用いて、電気陰性度よりもとめた。生成熱の計算値である。先にふれたように、フッ化物の $-\Delta H_P$ と実測値との間には、大きな差がある。 $-\Delta H_{\text{cal}}$ は、実測値とよく一致している。

表5 電気陰性度(χ), イオン半径(r)及び
ポテンシャルエネルギー(ne^2/r)

Ion	χ	$r(\text{\AA})$	ne^2/r^*
Cs ⁺	0.7	1.67	198.8
Rb ⁺	0.8	1.52	218.4
K ⁺	0.8	1.38	240.6
Na ⁺	0.9	1.02	325.5
Li ⁺	1.0	0.76	436.8
Tl ⁺	1.5	1.50	221.3
Ba ²⁺	0.9	1.35	491.9
Sr ²⁺	1.0	1.18	562.7
Ca ²⁺	1.0	1.00	664.0
Mg ²⁺	1.2	0.72	922.2
Be ²⁺	1.5	0.45	1475.6
La ³⁺	1.1	1.032	965.1
Y ³⁺	1.2	0.900	1106.7
Sc ³⁺	1.3	0.745	1336.9
Al ³⁺	1.5	0.535	1861.7
B ³⁺	2.0	0.27	3688.9
F ⁻	4.0	1.33	-249.6
Cl ⁻	3.0	1.81	-183.4
Br ⁻	2.8	1.96	-169.4
I ⁻	2.5	2.20	-150.9

* kcal mol⁻¹ (1 cal_{th} = 4.184 J)

表6 アハカリハライドの標準生成熱($-\Delta H^\circ_{298}$),
 $\langle -\Delta H \rangle$ 及び生成熱の計算値 ($-\Delta H_p$ 及び
 $-\Delta H_{cal}$)

Substance	$-\Delta H^\circ_{298}(s)^*$	$\langle -\Delta H \rangle$	$-\Delta H_p^*$	$-\Delta H_{cal}^*$
CsF	126.9	1.592	250.5	127.1
RbF	131.3	1.500	235.5	130.5
KF	134.5	1.395	235.5	132.7
NaF	137.3	1.053	221.0	145.3
LiF	146.3	0.836	207.0	139.8
CsCl	103.5	0.956	121.7	100.8
RbCl	102.9	0.864	111.3	102.5
KCl	104.2	0.794	113.3	102.9
NaCl	98.6	0.556	101.4	107.6
LiCl	96.9	0.407	92.0	92.5
CsBr	94.3	0.803	101.4	93.5
RbBr	93.0	0.722	92.0	94.7
KBr	93.7	0.661	92.0	94.6
NaBr	86.5	0.451	83.0	97.0
LiBr	83.4	0.324	74.5	79.0
CsI	80.5	0.611	74.5	78.6
RbI	78.5	0.542	66.5	78.9
KI	78.3	0.492	66.5	77.8
NaI	69.3	0.321	58.9	76.0
LiI	64.8	0.223	51.8	53.1

* kcal_{th}mol⁻¹ (1 cal_{th} = 4.184 J)

$$\langle -\Delta H \rangle = -\Delta H^\circ_{298} \{ (-e^2/r_A) / 100 \text{ kcal}_{th} \text{ mol}^{-1} \}^{1/2} / (e^2/rc).$$

表7 (2)式における定数 a, b

Ion	a	b
Cs ⁺	0.654	-1.020
Rb ⁺	0.641	-1.064
K ⁺	0.604	-1.023
Na ⁺	0.492	-0.918
Li ⁺	0.415	-0.827

表8 MX₂ の標準生成熱($-\Delta H^\circ_{298}$), $\langle -\Delta H \rangle$ 及び
生成熱の計算値 ($-\Delta H_p$ 及び $-\Delta H_{cal}$)

Substance	$-\Delta H^\circ_{298}(s)^*$	$\langle -\Delta H \rangle$	$-\Delta H_p^*$	$-\Delta H_{cal}^*$
BaF ₂	287.7	0.924	442.1	286.3
SrF ₂	289.0	0.811	414.0	286.7
CaF ₂	292.0	0.695	414.0	297.8
MgF ₂	266.0	0.456	360.6	260.7
BeF ₂	243.0	0.260	287.5	241.3
BaCl ₂	205.4	0.565	202.9	198.4
SrCl ₂	198.2	0.477	184.0	193.2
CaCl ₂	191.4	0.390	184.0	194.8
MgCl ₂	153.4	0.225	149.0	149.2
BeCl ₂	118.0	0.108	103.5	115.1
BaBr ₂	180.5	0.478	166.1	178.2
SrBr ₂	171.2	0.396	149.0	171.6
CaBr ₂	163.2	0.320	149.0	170.9
MgBr ₂	123.7	0.175	117.8	123.1
BeBr ₂	79.4	0.070	77.7	85.1
BaI ₂	144.5	0.361	117.8	144.0
SrI ₂	134.0	0.292	103.5	135.1
CaI ₂	128.0	0.237	103.5	130.6
MgI ₂	86.0	0.115	77.7	79.2
BeI ₂	39.4	0.033	46.0	35.2

* kcal_{th}mol⁻¹ (1 cal_{th} = 4.184 J)

$$\langle -\Delta H \rangle = -\Delta H^\circ_{298} \{ (-e^2/r_A) / 100 \text{ kcal}_{th} \text{ mol}^{-1} \}^{1/2} / (2e^2/rc).$$

表9 MX₂ に関する(4)式をもとめるに際し導
入された定数 a, b

Ion	a	b
Ba ²⁺	0.373	-0.566
Sr ²⁺	0.345	-0.568
Ca ²⁺	0.307	-0.534
Mg ²⁺	0.229	-0.462
Be ²⁺	0.153	-0.353

表10 MX_3 の標準生成熱 ($-\Delta H_{298}^\circ$), $\langle -\Delta H \rangle$ 及び生成熱の計算値 ($-\Delta H_p^*$ 及び $-\Delta H_{ca1}^*$)

Substance	$-\Delta H_{298}^\circ(s)^*$	$\langle -\Delta H \rangle$	$-\Delta H_p^*$	$-\Delta H_{ca1}^*$
LaF ₃	426.0	0.441	580.3	438.1
YF ₃	410.7	0.371	541.0	399.7
ScF ₃	396.0	0.296	503.0	386.2
AlF ₃	356.0	0.191	431.3	347.7
BF ₃	271.4(g)	0.074	276.0	259.6
LaCl ₃	255.9	0.265	249.1	255.4
YCl ₃	232.7	0.210	223.6	221.6
ScCl ₃	215.0	0.161	199.4	202.2
AlCl ₃	168.6	0.091	155.3	158.4
BCl ₃	103.0(1)	0.028	69.0	87.7
LaBr ₃	208.0	0.216	199.4	218.9
YBr ₃	—	—	176.6	186.0
ScBr ₃	170.0	0.127	155.3	165.4
AlBr ₃	125.8	0.068	116.6	120.5
BBr ₃	57.9(1)	0.016	44.2	53.3
LaI ₃	157.0	0.163	135.2	164.1
YI ₃	136.0	0.123	116.6	132.6
ScI ₃	—	—	99.4	110.2
AlI ₃	74.1	0.040	69.0	63.7
BI ₃	—	—	17.3	1.8

* kcal_{th}mol⁻¹ (1 cal_{th} = 4.184 J)

$$\langle -\Delta H \rangle = -\Delta H_{298}^\circ / (3e^2/r_c)$$

表11 MX_3 に関する(4)式をもとめるに際し導入された定数 a, b

Ion	a	b
La ³⁺	0.186	-0.300
Y ³⁺	0.165	-0.287
Sc ³⁺	0.139	-0.260
Al ³⁺	0.101	-0.215
B ³⁺	0.047	-0.116

なお上述の方法を、四価の陽イオンを含むハライドの生成熱に適用した結果、電気陰性度に修正を加えた方がよいと考えられる場合が生じた。詳細は略すが、たとえば Hf⁴⁺ の χ は Zr⁴⁺ の χ と同じであり、ポーリングの尺度で 1.4 とすべきであろう。また Ge, Sn, Pb の χ は、ポーリングの尺度で同じとされているが、Pb < Sn < Ge の順に電気陰性度が増すと考えられる。

6.3.2 酸化物および硫化物における標準生成熱 ($-\Delta H_{298}^\circ$) と電気陰性度 (χ) との関係

MO 型酸化物の $-\Delta H_{298}^\circ$ を二価陽イオンの χ に対しプロットすると図17が得られる。 $-\Delta H_{298}^\circ$

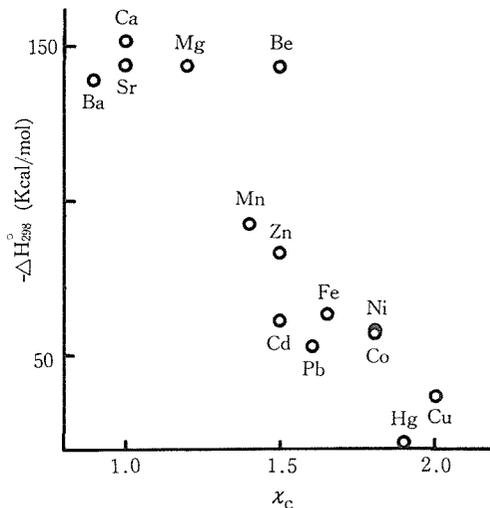


図17 M^{2+} イオンの電気陰性度 (χ_c) に対してプロットした MO の標準生成熱 ($-\Delta H_{298}^\circ$)

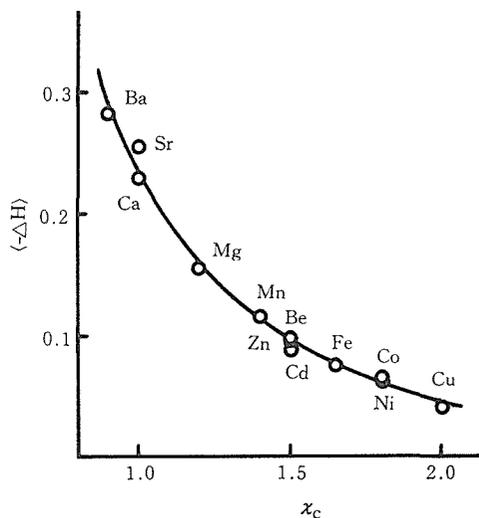


図18 M^{2+} イオンの電気陰性度 (χ_c) に対してプロットした MO の $\langle -\Delta H \rangle$

と χ の間の相関性は、アルカリ土類金属、遷移金属、d 電子を10個含む金属により傾向を異にする。 $-\Delta H_{298}^\circ$ に対し(5)式で示す補正項を加えると、図18で示される相関性が $\langle -\Delta H \rangle$ と χ との間にみとめられる¹⁷⁾。

$$\langle -\Delta H \rangle = \frac{-\Delta H_{298}^\circ}{(2e^2/r_c)} \quad \dots\dots(5)$$

$-\Delta H_{298}^\circ$ と χ は次式によって関係づけられる。

$$\frac{-\Delta H_{298}^\circ}{(2e^2/r)} = \frac{0.188}{\chi_c - 0.393} - 0.075 \quad \dots\dots(6)$$

また MS 型硫化物の $\langle -\Delta H \rangle$ と χ_c との間には、

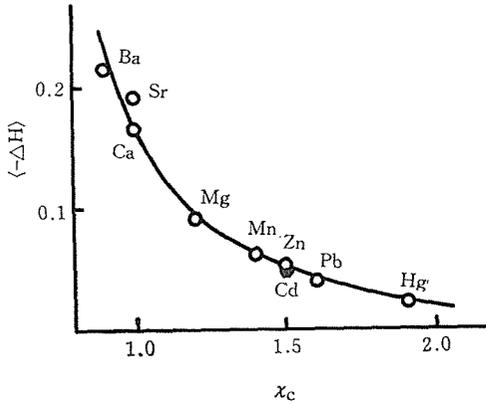


図19 M²⁺イオンの電気陰性度(χ_c)に対してプロットしたMSの<-ΔH>

図19で示すような関係があり、 $-\Delta H_{298}^\circ$ と χ は(7)式によって関係づけられる。

$$\frac{-\Delta H_{298}^\circ}{(2e^2/r_c)} = \frac{0.082}{\chi - 0.608} - 0.042 \quad \dots\dots(7)$$

ハライドにおいて認められた $-\Delta H_{298}^\circ$ と χ_A (陰イオンの電気陰性度) との相関性がカルコゲナイドにおいても期待される。しかし、いくつかの問題が残っていて、より統一的な相関性は見出されていない。理由の第一は、O, S, Se, Te の電気陰性度が不明な点にある。ポーリングの尺度では、それぞれ 3.5, 2.5, 2.4, 2.1 とされているが、電気陰性度はさきにもふれたように形式電荷に依存しており、Se や Te のそれが -2 価よりは +4 価の形式電荷をとる際の値と考えられるためである。

M₂O₃ 型酸化物の <-ΔH> と χ_c との間には図20に示す関係があり、 $-\Delta H_{298}^\circ$ と χ_c は(8)式によって関係づけられる。

$$\frac{-\Delta H_{298}^\circ}{(3e^2/r)} = \frac{0.363}{\chi_c - 0.581} - 0.172 \quad \dots\dots(8)$$

Ti, V, Cr の <-ΔH> は NaM³⁺Si₂O₆ 輝石中の Si-O 距離よりもとめた χ_c に対しプロットしてある。これらの <-ΔH> と χ_c との相関性が、Y-Sc-Al-Sb-Fe-B 系と同一であると仮定すると、それらの電気陰性度は、それぞれ 1.45, 1.6, 1.65 となる。

Ti³⁺ の場合は、熱化学的にもとめた χ_c と Si-O 距離よりもとめた χ_c とが同一である。Ti³⁺ 中の d 電子は 1 個であり、多少結晶場がゆがんでいても、遮蔽定数に変化がないことを示していよう。

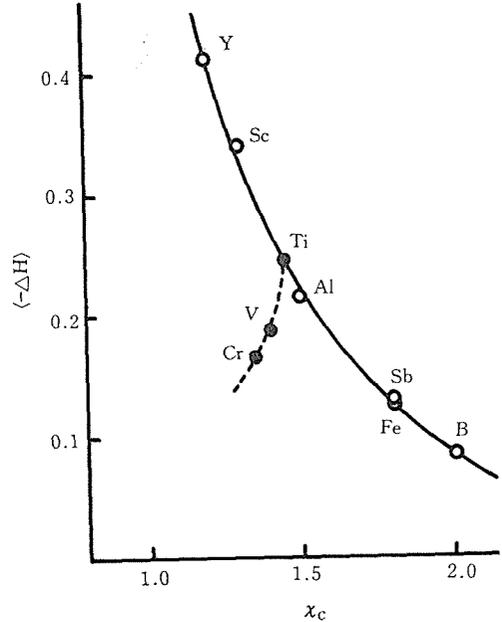


図20 M³⁺イオンの電気陰性度(χ_c)に対してプロットしたM₂O₃の<-ΔH>

他方 Cr³⁺ の場合は熱化学的手法でもとめた χ_c は、ひずみの少ない結晶場における電気陰性度に近い。図20におけるずれは、結晶場のゆがみの程度によって Cr³⁺ の χ_c が 1.35 から 1.65 へと変化しうることの意味していよう。また V³⁺ の χ_c は、従来いわれてきたよりも電気陰性度が大きく、1.4 から 1.6 と変化しうると思われる。χ_c=1.6 はひずみの少ない結晶場におけるそれに対応しう。

イオン半径を含むところの補正項を考慮したところ、イオン結合性のつよい化合物の生成熱も、ポーリングの電気陰性度と関係づけられることがわかった。補正項の物理的意味、経験式における定数の意味づけ、などがなされるならば、電気陰性度という概念は一層確かなものとなると思われる。また電気陰性度は、結晶場の形態や結合様式に依存すると思われるので、それらを考慮したうえで、検討が進められねばならないことが、明らかになった。

文 献

- 1) Brown and Gibbs (1969), Am. Min., 54, 1528.
- 2) Baur (1971), Am. Min., 56, 1573.
- 3) Ohashi, Fujita and Ii (1979), J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol., 74, 280.
- 4) Ohashi (1984), J. Japan Assoc. Min. Petr., Econ.

- Geol., 79, 235.
- 5) Ohashi (1981), J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol., 76, 308.
- 6) Ohashi, Fujita and Osawa (1983), J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol., 78, 159.
- 7) Ohashi, Fujita and Osawa (1982), J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol., 77, 305.
- 8) Ohashi and Fujita (1979), J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol., 74, 16.
- 9) Ohashi (1983), J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol., 78, 274.
- 10) Ohashi (1983), J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol., 78, 449.
- 11) Haissinsky (1946), J. Phys. Radium, 7, 7.
- 12) Pauling (1960), The Nature of the Chemical Bond (3rd. ed.) Cornell Univ. Press, Ithaca., N. Y.
- 13) Tanaka and Ozaki (1967), J. Catalysis, 8, 1.
- 14) Misono, Ochiai, Saito and Yoneda (1967), J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2685.
- 15) Pritchard and Skinner (1955), Chem. Rev., 55, 745.
- 16) Kubaschewski and Alcock (1979), Metallurgical thermochemistry (5th ed.). Pergamon, London.
- 17) Ohashi (1984), J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol. 79, 339.

7. ガラス構造に関する研究

7.1 はじめに

非晶質(ガラス・アモルファス)物質は結晶と違い長周期性がなく、全体の構造を一義的に構築するのは困難である。いい換れば、非晶質物質にとって、それだけ正確な短・中距離秩序内での構造の解明が要求される。単成分系では充分局所構造を表現できるが、多成分系では構成原子間相互の原子相関が関連し、その局所構造は複雑になる。

非晶質物質の構造を調べるX線手法として、これまで単一波長を用いた動径分布関数(RDF)解析が一般的であった。これは無秩序系における中距離範囲(例えば第2, 第3隣接原子間程度の相関を含めた構造環境)の構造情報を含んでいるが、反面、多成分系に適用した場合、結果として非晶質物質の構成原子種の各々のペア相関が混然一体となった情報であり、解釈に曖昧さが残る。最近、極紫外から硬X線に渡る超強力連続X線源である軌道放射(SR)光が出現し、一つにはX線吸収連続微細構造(EXAFS)解析が、急速に普及し始めた。この解析手法は従来のRDF解析に対し、反対に多成分系においても吸収の中心となる構成原子毎の周囲の局所構造が得られるが、主に最近接原子間の情報に限られている。

一方、SR光の出現は更に別の解析手法を可能にした。それはX線と物質の係り合いで生じる異常散乱現象が利用できる事に基いている。異常散乱については後に示すが、概略として、2つの項、 f' と f'' の異常散乱(異常分散)項が寄与しており、前記EXAFS解析は原理的に f' が基本であり、本手法である多波長動径分布解析(XAS)は主に f' が関与している。この手法は通常のRDF解析で求まる全干渉関数並びに動径分布関数でなく部分干渉関数(或いは部分構造因子)が求められ、それを解析する事により、構成原子種毎のペア相関に分離された動径分布関数が得られ、しかも中距離範囲の構造まで議論が出来る事で、非晶質物質の構造についてより正確で詳細な解明が期待されるものである。

従い希土類けい酸塩ガラスを含め、一般に解析が困難だとされている多成分系ガラスの構造解明に、この手法の適用を考慮し以下の研究を行なったものである。

7.2 部分動径分布関数

X線が物質に入射する際、入射X線が構成原子の吸収端近傍の波長を持っていると、そのX線の振動数と物質中の電子の振動数が近くなり異常散乱を生じる。その場合、原子散乱因子、 f は通常の原子散乱因子、 f^0 だけでは成り立たず異常分散項として f' , f'' を以下の次の様に考慮しなければならない。

$$f(s, E) = f^0(s) + f'(E) + if''(E) \quad \dots\dots(1)$$

通常の原子散乱因子、 f^0 は入射X線のエネルギー、 E に独立で、散乱ベクトル、 $s(=4\pi \sin \theta/\lambda; 2\theta$ は散乱角、 λ は入射X線の波長)に依存し、 s の増加と共に減少する。一方異常分散項、 f' と f'' は入射線のエネルギーに係るもので、散乱ベクトルには依存しない。

散乱ベクトルと入射光線のエネルギーに対して測定される散乱強度は以下の式で表わされる。

$$I_{jk}(s, E) = \sum_j \sum_k c_j c_k f_j(s, E) f_k(s, E) X_{jk} \quad \dots\dots(2)$$

ここで c は構成原子の原子分率、 X_{jk} は部分干渉関数である。この一般式を具体的に、例えばGe-Se二成分系ガラスに適用すると以下の式の様になる。次式では異常分散項、 f'' は複雑のため省略してある。

$$\begin{aligned} I_{jk}(s, E) = & c_{\text{Ge}}^2 [f_{\text{Ge}}^0(s) + f'_{\text{Ge}}(E)]^2 X_{\text{GeGe}}(s) \\ & + c_{\text{Se}}^2 [f_{\text{Se}}^0(s) + f'_{\text{Se}}(E)]^2 X_{\text{SeSe}}(s) \\ & + 2c_{\text{Ge}}c_{\text{Se}} [f_{\text{Ge}}^0(s) + f'_{\text{Ge}}(E)] \\ & [f_{\text{Se}}^0(s) + f'_{\text{Se}}(E)] X_{\text{GeSe}}(s) \end{aligned} \quad \dots\dots(3)$$

入射X線のエネルギーをGe吸収端近傍と吸収端から離れたエネルギーで測定を行うと、散乱強度 $I(s, E_{\text{AE}})$, $I(s, E_{\text{FAE}})$ が得られる。測定された両散乱強度の違いを見ると、 $I(s, E_{\text{AE}})$ では(3)式において f'_{Se} の寄与がない場合に相当し、 $I(s, E_{\text{FAE}})$ では f'_{Ge} と f'_{Se} の寄与がない場合に相当

する。従い両者の差を取ると X_{SeSe} は消え、結局 Ge 原子を中心にした構造状態を反映するものとなる。Se 吸収端のエネルギーで測定すれば X_{GeGe} は消え、Se 原子を中心にした状態を反映する事になる。最終的には、(3)式を見ると3つの未知数 X_{GeGe} , X_{SeSe} , X_{GeSe} を含む線型方程式であるから、構成原子の種類数を J とすると $(J+1)J/2$ 個、二成分系では従い3個の独立した波長で測定すると各々の部分干渉関数が求まる。

各々得られた部分干渉関数を考慮して次式に従いフーリエ変換すると各ペア相関毎の部分動径関数 (PRDF) が求まる。

$$4\pi r^2 \rho_{jk}(r) = \int_0^\infty s I'_{jk}(s) \sin(s \cdot r) dr \quad \dots\dots(4)$$

7.3 測定システム

装置は主に高エネルギー物理学研究所軌道放射光施設内の BL-4A ポートに設置された X 線回折装置を使用した。測定システムの模式図を図 1 に示す。波長の選択は分光結晶を水平方向に移動させる事により任意に選択できる。非晶質の場合、通常の粉末回折計の様に試料-検出器を $\theta-2\theta$ (図中 $\gamma-2\gamma$) 運動で実験を行う。

7.3.1 光学系の検討

SR 光用回折装置の光学系を検討するため標準試料としてシリカガラスを選び、その散乱曲線を求めた。図 2 に SR 光と実験室系で測定されたシリカガラスの散乱曲線を示す。測定は 2θ で 3° から 140° まで 0.5° の間隔で各点 30 秒のステップ走査で行なっている。因みに標準試料のシリカガラスで、第一ピークが約 7×10^4 、高角側では 5×10^8 程度のカウント数で、これは実験室系における同

表 1 SR 光と実験室系で得られたシリカガラスの構造データの比較

測定系	原子間距離 (Å)			配位数
	Si-O	O-O	Si-Si	
軌道放射光	1.62 Å	2.66 Å	3.08 Å	4.0
実験室	1.62 Å	2.66 Å	3.08 Å	4.0

測定条件での強度より 1 桁多いものである。また波長分解能は実験室系よりも本質的に良いとされるが、ピークがブロードのため、見掛上顕著な差は現われて来ない。表 1 に両者の散乱曲線をフーリエ変換した動径分布関数から得た原子間距離、並びに Si 原子の配位数との比較を示す。SR 光の場合、入射 X 線の波長として Ge 吸収端 ($\lambda=1.165$ Å) を用いたため、散乱ベクトル, s は 10Å^{-1} 程度までしか測定されなかったが、実験室系のデータと良い一致を示した。

従い、種々のデータから SR 光回折計の光学系は十分信頼性がある事が判明した。

7.4 Ge-Se 系ガラスの構造

7.4.1 はじめに

SR 光を用いた多波長動径分布解析の今後の適用を考え、以下の特徴を有する Ge-Se 系ガラスを対象に選んだ。

- ①半導体性質等重要な電子物性を示す。
- ②Ge-Se 系ガラス構造に関し、従来より異なった2つの構造モデルが提案されており、解析が興味深い。
- ③構成原子種の吸収端波長が SR 光用回折装置の適用内で最適な値を持っている。

この系のガラスの動径分布研究は最近では Ge_x

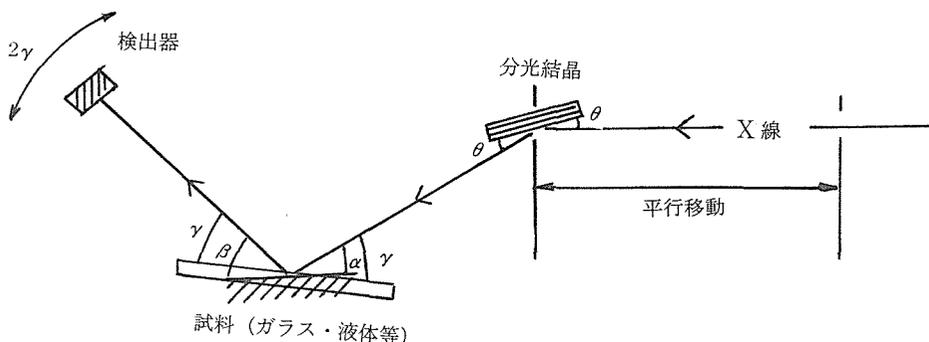


図 1 測定システムの模式図；波長の選択は分光結晶の種類と平行移動で行われる。液体の場合の測定は二つの分光結晶を用いるか非等角（図中の α , β ）法での使用になる。

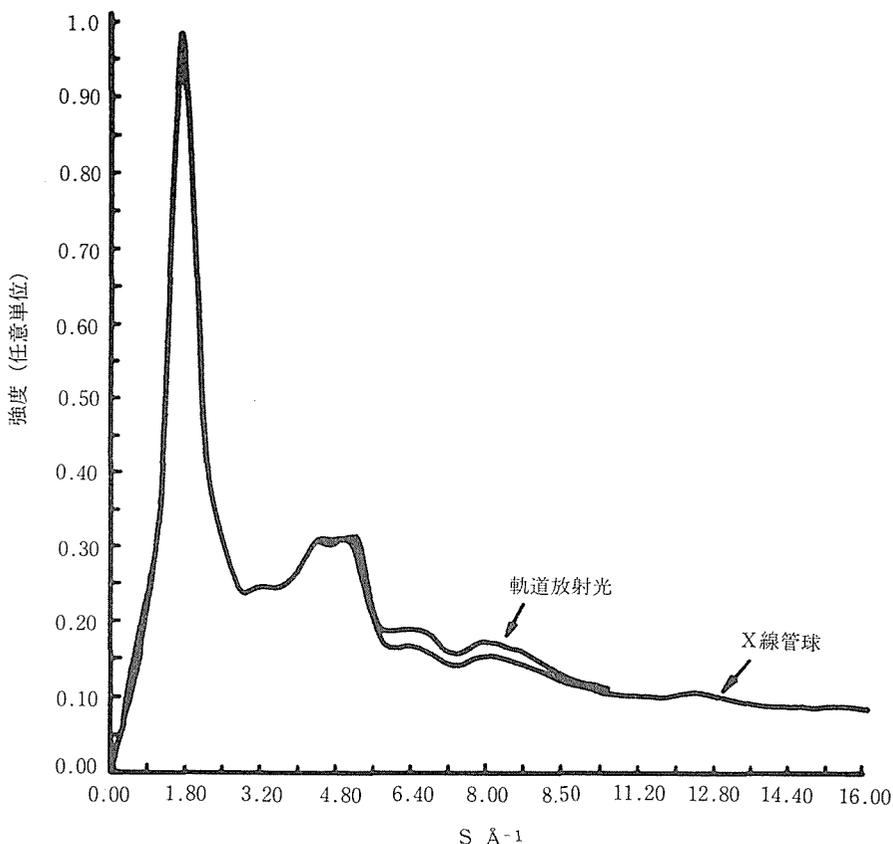


図 2 SR光($\lambda_2=1.1165\text{\AA}$)と実験室系(0.71069\AA)で測定をされたシリカガラスの散乱曲線

Se_{1-x} ($0 < x < 0.4$) ガラスについて Malaurent¹⁾ が単一波長(0.71\AA)であるが系統的に行なっている。 GeSe_2 の組成を持つガラスについては Feltz 等^{2,3)} が GeS_2 の構造との比較を通し検討している。異常分散を考慮した研究として Fuoss ら^{4,5)} が GeSe , GeSe_2 の組成を持つガラスについて行なっており、従来議論が分かれている 4-2 配位, 3-3 配位モデルの検討を行なっている。

本稿では $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0 < x < 40$) のガラスについて多波長を用い、異常分散を考慮した動径分布解析を系統的に行ない、その内 $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ (GeSe_4) の組成についての結果を主に記す。

7.4.2 実験方法および結果

実験に用いた波長は $\lambda_1=1.5418 \text{\AA}$ (CuK α 線に相当), $\lambda_2=1.1165 \text{\AA}$ (Ge の吸収端波長), $\lambda_3=0.9798 \text{\AA}$ (Se の吸収端波長) と $\lambda_4=0.71069 \text{\AA}$ (MoK α 線) である。測定条件は標準試料のシリカガラスと同様である。

図 3 に幾つかの元素について計算^{6,7)} した異常

分散項, f' の変化の様子を示す。図 3 から f' は吸収端近傍では急激な変化を示す事が判る。従い、入射 X 線として前述した吸収端近傍の波長 (エネルギー) を選択すれば、(3)式において各々の異常分散項の寄与の違いが反映された散乱強度が得られる。最終的にはそれらの散乱強度を基に Ge-Se 系ガラスにおいて、Ge-Ge, Ge-Se, Se-Se の各ペア相関の部分干渉関数が求まる。

図 4 に $\lambda_1 \sim \lambda_3$ の X 線波長で得た干渉関数を示す。図 4 から構成原子の吸収端波長を用いる事で得られる干渉関数に違いが生ずる事が判る。

得られた干渉関数で特徴的な事は Ge の吸収端波長で測定した場合、 1\AA^{-1} 付近のピークがほとんど観察されない事である。Malaurent ら¹⁾ は核相当する 1\AA^{-1} のピークについて考察を行ない、以下の事を指摘している。 1\AA^{-1} 付近のピークは $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ 系で、 x が 0.2 以上で顕著に見い出され、その原因として、 $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ の組成のガラスの場合には Ge-Ge のペア相関が系内で禁じられた

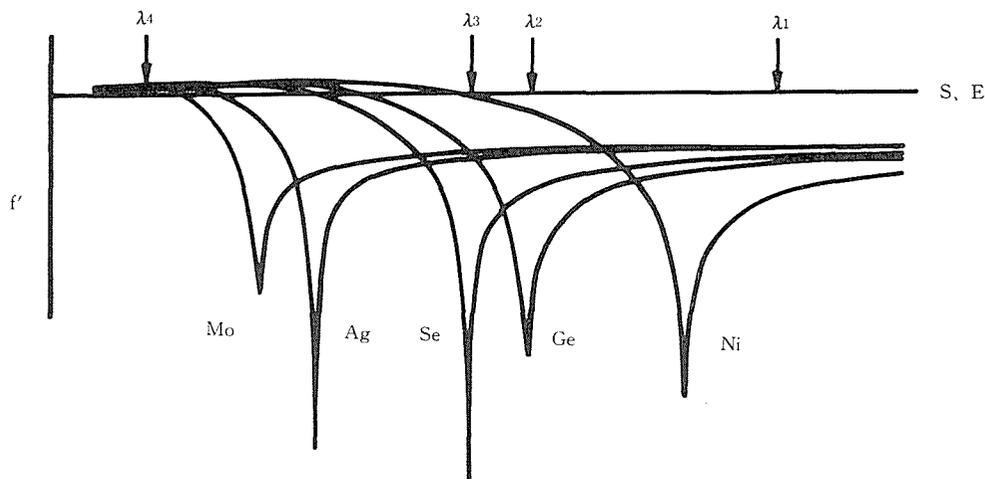


図3 構成原子と関連する原子について計算された異常分散項, f' . 実験に使用した波長は各々矢印で示されている.

場合に現われると指摘している. 組成からしても $\text{Ge} \cdot \text{Se}_2 \cdot \text{Se}$ として状態図で表わされているように通常 Ge の囲りに Se が 4 個結合し, さらに余分な Se がその周囲に存在している事で, ほとんど Ge-Ge のペア相関が現われない事が推察できる. しかも Ge の吸収端で測定した干渉関数 (図 3b) では Ge-Ge のペア相関が他のペア相関より強調されるにもかかわらず 1 \AA^{-1} のピークがほとんど観測されない. 反対に Se の吸収端で測定し, 得られた干渉関数 (図 3c) は Se を中心にしたペア相関が強調され, しかも弱い Ge-Ge 相関はその為相対的に消失してしまい 1 \AA^{-1} のピークが顕著に現われる事で裏付けられる. これらの事実は Malaurent らの単一波長による構造モデル計算を一步進め, 実験的に検討出来る事を示している.

異常分散を考慮した効果が $6 \sim 7 \text{ \AA}^{-1}$ 付近のピークにも現われている. すなわち Ge 吸収端波長で測定し得られた干渉関数曲線では $6 \sim 7 \text{ \AA}^{-1}$ のピークが観察され, Se 吸収端波長では観測されない. これらは非晶質 Ge では存在し, 非晶質 Se では存在しない事実に対応している.

図 5 にこれらの干渉関数を基にフーリエ変換して得た示差動径分布関数曲線を示す.

CuK α 線を用いて得た動径分布曲線の第 1 ピークの面積から $\text{Ge}_{20} \text{Se}_{80}$ (GeSe_4) ガラスの最近接原子間の平均配位数は 2.4 であり, 最近接原子間距離は 2.36 \AA , 第 2 近接原子間距離は 3.80 \AA で

あった. Malaurent らは同組成のガラスに対し, 平均配位数を 2.38, 第 1, 第 2 原子間距離として 2.38 \AA , 3.83 \AA と報告している.

一方 Ge の吸収端波長を用いて得た動径分布関数は Ge の環境構造を強調したものであり, 配位数は 4 に近い, 4.2 である. 一方 Se の吸収端波長での動径分布関数からは配位数として 2.2 と計算される. 第 1, 第 2 原子間距離は, 前者で 2.40 \AA , 3.789 \AA , 後者で 2.37 \AA , 3.77 \AA である. これらの動径分布関数は最終的な部分動径分布関数を表わすものでないが, 単一波長で得た動径分布関数より多くの構造情報を含んでいる.

Fuoss ら²⁾ は構成原子, 個々の配位数の検討と共に違った波長で行った動径分布曲線の比較から構造が推定できると指摘している. すなわち GeSe の組成のガラスの動径分布曲線に関し, Ge と Se の吸収端波長で測定し, 得た両者の動径分布関数曲線は良く似ているとし, 反対に GeSe_2 の組成のガラスは両者の間に相違が大きいとしている. この事実は前者では Ge, Se の環境構造が似ている事に対応し, 3-3 配位モデルが核当し, 一方 GeSe_2 ガラスにおいては Ge, と Se の環境構造は違ったものであり, 4-2 配位モデルが妥当であろうとしている. GeSe_4 ガラスについて Ge と Se の吸収端波長で測定し, 得た動径分布曲線を比較すると, その差は Fuoss らの GeSe_2 ガラスの場合に相当し, 相違が多い. この事は Ge が基本的に 4 つの Se 原子に囲まれており, 一方 Se 原子

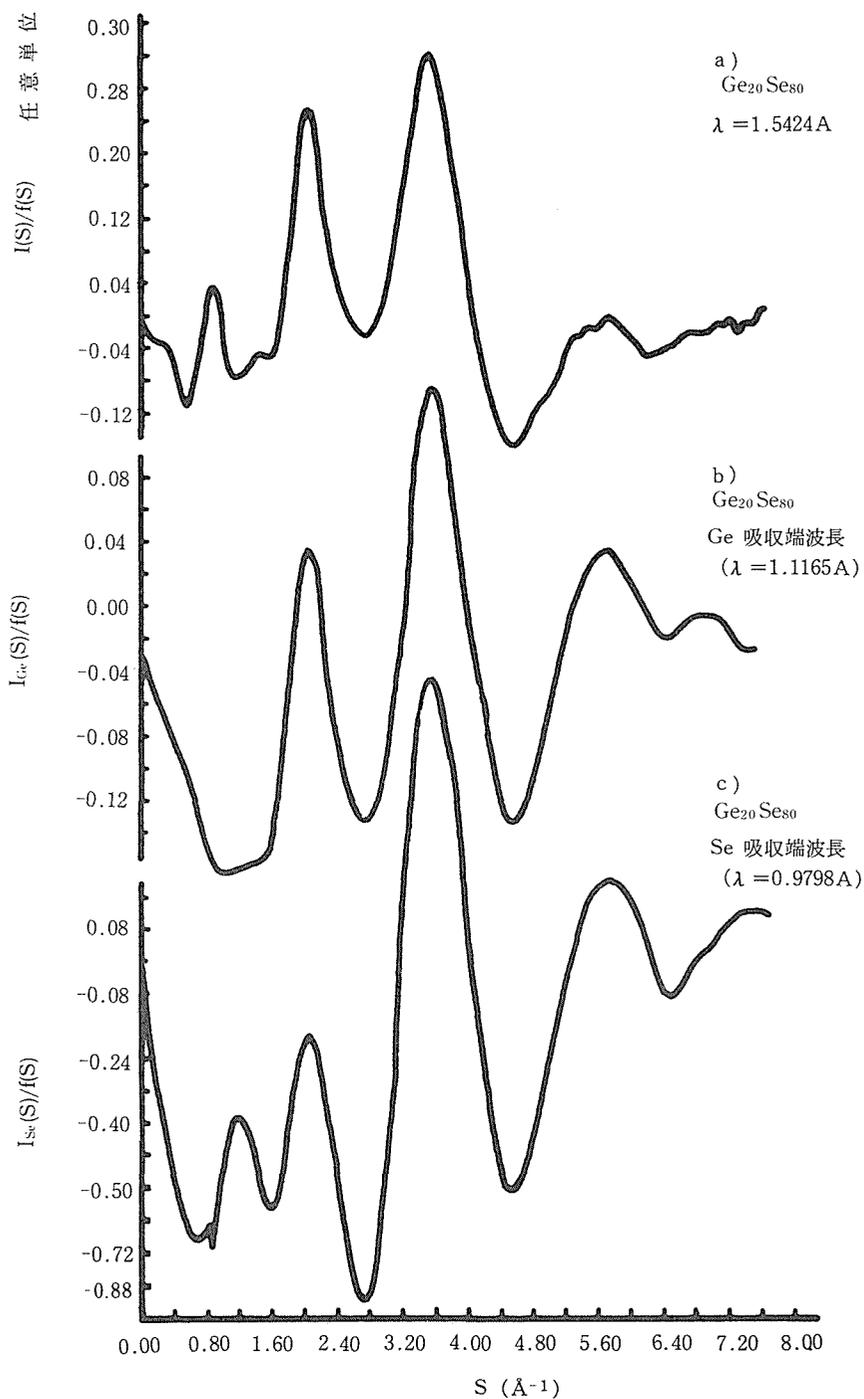


図 4 $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ ガラスの多波長を用いる事により得られる干渉関数曲線.

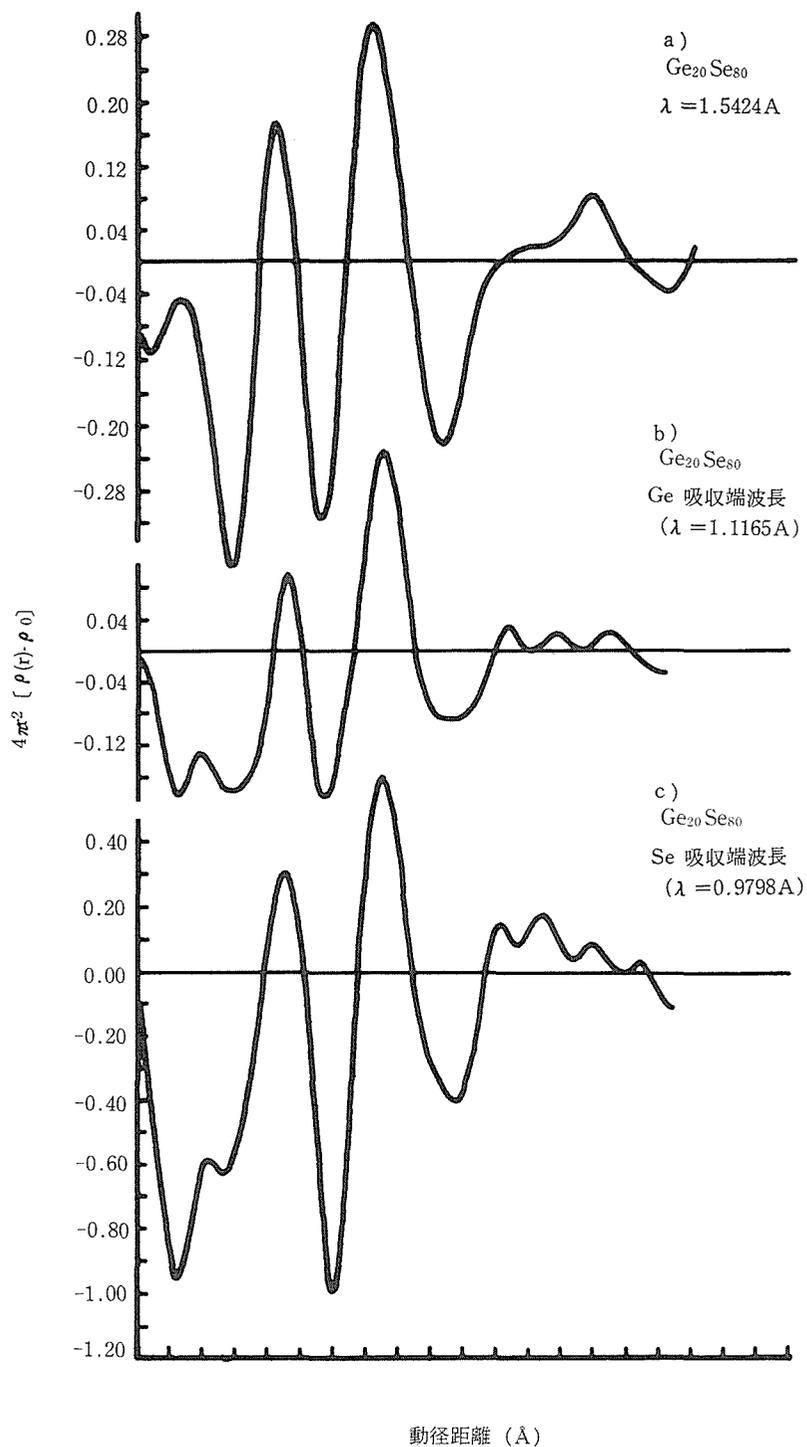


図 5 $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ ガラスの多波長を用いた動径分布関数

は2つの Ge 原子に囲まれていると推察されるが、余分の Se の寄与が Ge の配位数を4以上に、或いは Se の配位数を2以上にしよう働きかけているのかは今後、詳細に検討する必要がある。

文 献

- 1) J. C. Malaurent and J. Dixmier, J. Non-Crist. Sol., 35 & 36 1227 (1980).
- 2) A. Feltz et. al., J. Non-Crist Sol., 69, 271(1985).
- 3) M. Pohle et al., ibid, 69 283 (1985).
- 4) P. H. Fuoss et al., ibid, 35 & 36, 1233 (1980).
- 5) P. H. Fuoss et al., Phy. Rev. Letters, 46, No. 23, 1537 (1981)
- 6) P. W. James, "The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays" (G. Bell & Sons LTD, London, 1967).
- 7) S. Sasaki, KEK Reports, 83-22 (1984).

7.5 動径分布関数によるガラス構造の研究

7.5.1 序 論

ガラスの原子配列を調べる有力な手段の一つとしてX線、中性子、電子線回折による動径分布関数法がある。回折実験より得られる動径分布関数は、任意の原子を中心として、それより距離 r の

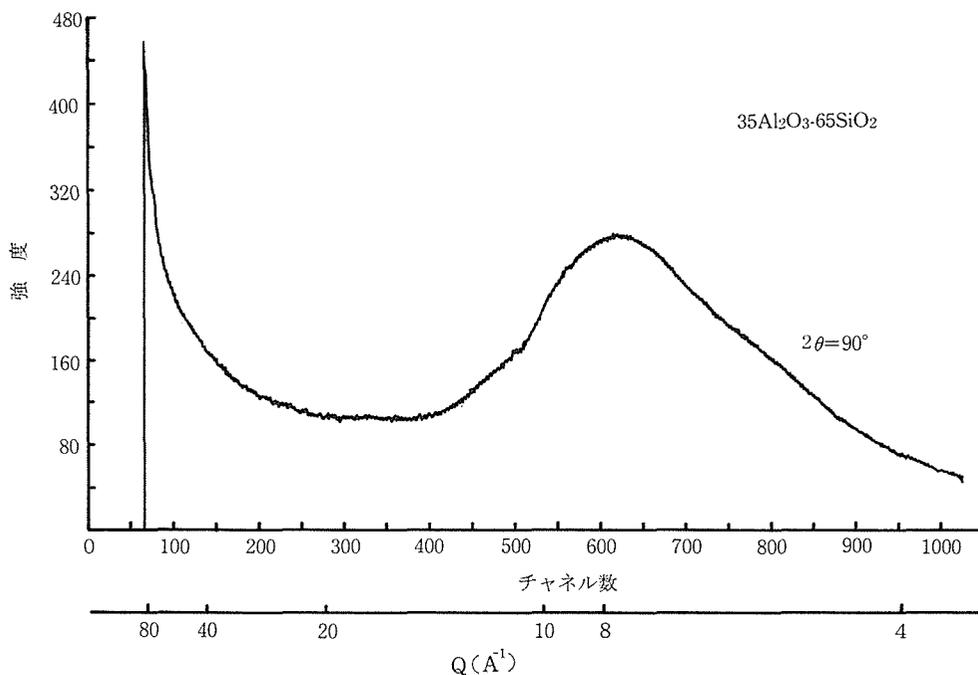
所に他の原子が見いだされる確率密度である。動径分布関数についての詳しい解説は、例えば仁田¹⁾, Gunier²⁾ の成書に述べられている。またガラス構造の研究は Wright ら³⁾, Porai-Koshits⁴⁾ の総説にまとめられている。

本節においては動径分布関数を用いて、アルミノ珪酸塩ガラスの端2成分系の一つである、Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスの構造を調べることを目的としている。珪酸ガラスは基本的には SiO₂ 4 面体の頂点共有による3次元網目骨格構造を有しているが、ここでは Al₂O₃ の添加による、その骨格構造におよぼす影響について調べる。

7.5.2 実験及び結果

実験に用いた Al₂O₃-SiO₂ 系非晶質体は、珪酸エチル、プロパノールに溶解した Al プロポキシドを 90°C で2時間反応させ、その後2週間大気中に放置し、加水分解、ゲル化を行わせ、得られたゲル状固体をゆっくり昇温し、600°C で2時間熱処理したものである。

回折強度は、高エネルギー物理学研究所パルス中性子源に設置された高速全散乱分光器 (HIT) で測定した。散乱中性子は散乱角、2θ=10°, 25°, 50°, 90°, 150° に置かれた He³ 検出器で検出した。得られた強度はバナジウムの非干渉性散乱を用い



た観測強度の補正, 及び吸収, 多重散乱の補正を行った. 本実験で用いたパルス中性子の波長領域は 0.1—2.0 Å であり, Q 空間は 0.5—60 Å⁻¹ の範囲を使用した. 散乱振幅は International Tables for X-ray Crystallography⁵⁾ の表を用いた. 得られた回折強度 I(Q) を図 1 に示す.

上記の方法により作成された Al₂O₃-SiO₂ 系非晶質体は多孔質非晶体であり, 水分子を吸着している. このため水素原子による非干渉性散乱の寄与が大きく, 干渉性散乱が検出できにくくなっている. 精密な実験と解析は今後の問題に残された.

文 献

- 1) 仁田 勇, X 線結晶学 (下) (丸善 1961).
- 2) A. Guinier, X 線結晶学の理論と実際 (理学電氣 1967).
- 3) A. C. Wright and A. J. Leadbetter, Physics Chem. Glasses, 17, 122 (1976).
- 4) E. A. Porai-Koshits, J. Non-Crystalline Solids, 25, 85 (1977).
- 5) International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV (Kynoch Press 1974).

7.6 ガラスの不均質構造に関する研究

7.6.1 はじめに

X 線小角散乱 (Small Angle X-ray Scattering, SAXS) は, 物質内にマトリックスと密度の異なる微小領域 (空隙, 細孔なども含む) がある場合に, たとえば, 角度 5° 以内の小角側において, 入射してきた X 線が散乱されることである. そして, 散乱強度は, 微小領域の大きさ, 量, 分布, 密度差などの情報を含んでおり, ガラス, 非晶質体の微細構造を調べる有力な方法である. X 線の散乱強度の解析法や絶対強度の測定法などが種々考案され, 最近の機器の進歩にも助けられ, 着実に進展している.

単純成分の SiO₂ ガラスの SAXS を測定すると小角側の 0 度に近いところではほぼ一定値に近づく. この一定の散乱強度は, 熱力学的に液体のゆらぎの理論で示される密度ゆらぎより予想される散乱強度とほぼ同じである.

シリカガラスにゲルマニア (GeO₂) をドーブしたシリカ-ゲルマニア系ガラスは光通信用ガラスファイバーの中心部として使用され, 光損失の値を決定している. この光損失の限界値である

Rayleigh 散乱とガラスの微細構造は密接な関係があると思われる. この SiO₂-GeO₂ 系ガラスの Rayleigh 散乱は予想される値より大きく, その理由としてクラスター構造の存在などが推定されている. しかし, まだシリカガラス, ゲルマニアガラスの構造そのものが不明であるために推測の域を出ていない. 著者らはさきに種々のガラスの構造を X 線小角散乱により研究し, シリカガラスについては 1.7 nm の不均質体の存在することを報告した²⁾. その後板東ら³⁾ は電子顕微鏡観察により同じ大きさの微結晶があることを報告している. 本研究では, GeO₂ ガラスについて, 著者らの既報の方法で, X 線小角散乱により, その微構造を調べた.

7.6.2 理 論

シリカゲルの X 線回折を測定するとハローから小角側に向って谷があり, 小角域でまた増加する. この小角側の散乱が SAXS である. この谷の部分は, ハローの小角側への延長と小角散乱の広角側への延長の重なりの結果である. したがって実測された小角 X 線散乱は, ハローの小角側への延長を含んでおり, 真の小角散乱を求めるためには, 実測された小角散乱からハローの小角側への延長部分を差し引かなければならない. そこで既報のシリカガラスの場合と同様にして, GeO₂ ガラスのハローを計算する. Warren⁴⁾ により導かれた式から, X 線散乱強度 I/N は次式で導かれる.

$$\begin{aligned} I/N = & f_{\text{Ge}} c_{\text{fGe}} + 4f_0 (\sin 1.74 s) / 1.74 s \\ & + 4f_{\text{Ge}} \sin 3.20 s / 3.20 s \\ & + 6f_0 (\sin 4.00 s) / 4.00 s \\ & + 12f (\sin 5.20 s) / 5.20 s - 17fp (6.05 s) \\ & + 2f_0 (f_0 + 2f_{\text{Ge}} (\sin 1.74 s) / 1.74 s \\ & + 3f_0 (\sin 2.62 s) / 2.62 s \\ & + 6f (\sin 4.00 s) / 4.00 s - 8fp (4.55 s) \end{aligned} \quad \dots\dots(1)$$

$$f = f_{\text{Ge}} + 2f_0 (\sin 1.74) / 1.74 s \quad \dots\dots(2)$$

$$P(X) = (3/X^3) (\sin X/X - \cos X) \quad \dots\dots(3)$$

ここで, f_{Ge} , f_0 はそれぞれ Ge⁴⁺, O²⁺ の原子散乱因子であり, Ge-O の原子間距離の値は, Leadbetter ら⁵⁾ による 0.174 nm を採用した. また O, Ge 原子についてはイオン状態の原子散乱因子を使用し, O²⁻ については Tokonami⁶⁾ によって報告された式を, また Ge⁴⁺ の原子散乱因

子については、2~12次の多項式の最小二乗法による関数を検討し、つぎの式を決定して使用した。

$$f_{\text{Ge}^{4+}} = 66.047z^3 - 85.213z^2 + 0.329z + 27.997 \quad \dots\dots(4)$$

$$z = \sin \theta / \lambda \quad \dots\dots(5)$$

7.6.3 実験結果および考察

Pierre ら⁷⁾ はゲルマニアガラスの小角X線散乱を測定し、その値を報告している。これを図1. 曲線(A)に示す。また式(1)から得られたメインピークのハローの小角側への値を曲線(B)で示す。この曲線(B)は実測の小角散乱の値よりも小さく、また角度0に近づくにしたがって、散乱強度も0に近い値に近づく傾向がある。この曲線(B)の広角側の値は、メインピークのハローの位置、強度、形状とも実測の値とほぼ一致している。

したがって真の小角散乱の値は、曲線(A)から曲線(B)を差し引いた値であり、これがゲルマニアガラスの微細構造に関する情報を与えるものと思われる。

まず、角度が0に近いところでの散乱の値は、実測された値はほとんど変わらず、Pirre ら⁷⁾ の報告している値の約 4.9 e.u. mol⁻¹ であり、この値は、熱力学的なゆらぎの理論から予想される値とほぼ一致し、彼らの計算によるとゲルマニアガラス中の凍結された密度ゆらぎの大きさとほぼ同じである。

この密度ゆらぎの大きさの値を求めるために、

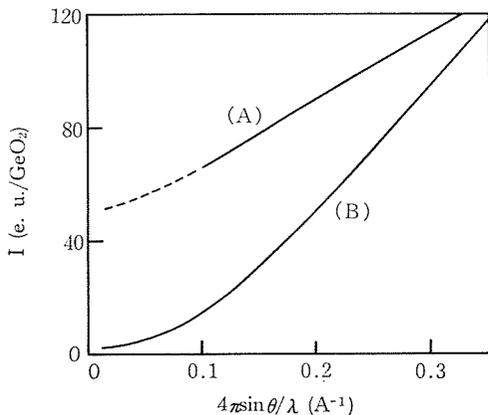


図1 GeO₂ ガラスのX線小角散乱
(A) 実測 (Pierre and Uhlmann⁷⁾)
(B) 計算 (本研究)

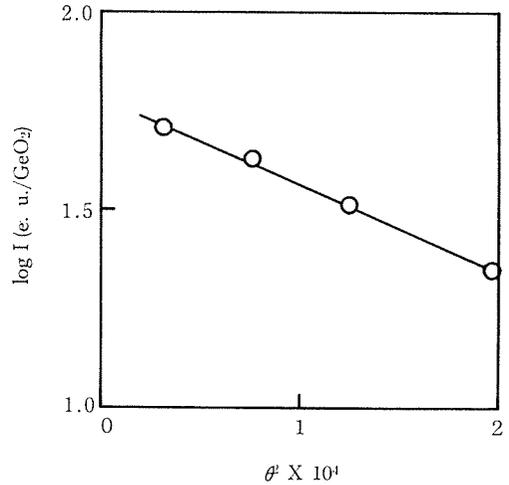


図2 GeO₂ ガラスのX線小角散乱のギニエプロット

本研究で得られた真の小角X線の値(曲線(A)一曲線(B))を Guinier プロットすると図2のようになる。この図からわかるように、ほぼ直線が得られ、この勾配から、小角散乱を与える不均質体の大きさは 1.9 nm の値が得られた。

この値はさきにシリカガラスについて同様な方法で得られた値 1.7 nm に近いものであり多少大きい。ゆらぎの理論より、ゲルマニアガラスの場合、密度ゆらぎは、 $7.5 \times 10^{-13} \text{ V}^{-1/2}$ であるので、本研究で得られたゆらぎの大きさ 1.9 nm を代入して、約 1.3% の密度ゆらぎの値を得た。この密度ゆらぎの大きさが Rayleigh 散乱の値にどう関与するかは興味深い研究課題である⁸⁾。

なお、GeO₂ ガラス中に存在する不均質体の大きさが 1.9 nm と得られたが、この不均質体は密度ゆらぎによるものであると解釈するのが現時点では妥当であろう⁹⁾。しかし、この不均質体として、1) 高温熔融中に存在するかもしれないクラスター状態の凍結したもの、2) 高温熔融体の冷却過程で生成した結晶核に近いクラスターのなもの、3) 高温熔融体の冷却過程で成長した微結晶、4) 未熔融の GeO₂ など、量的にわずかであるにしてもその存在も考えられる⁹⁾。

7.6.4 むすび

Pierre らのゲルマニアガラスの小角散乱の実験結果と本研究の計算の結果から、ゲルマニア(GeO₂) ガラスの中の不均質体(おそらくは大部分が密度ゆらぎによるもの)の大きさは 1.9 nm

であることが推定された。

文 献

- 1) R. D. Maurer, J. Non-Cryst. Solids, **42**, 197 (1980).
- 2) T. Sakaino, A. Makishima, Proc. ICG, p. 21 Prague (1977).
- 3) Y. Bando, K. Ishizuka, J. Non-Cryst. Solids **33**, 375 (1979).
- 4) B. E. Warren, Z. Kristallogr., **86** 349 (1933).
- 5) A. L. Ledbetter, A. C. Wright, J. Non-Cryst. Solids, **7**, 37 (1972).
- 6) M. Tokonami, Acta Crystallogr., **19**, 486 (1965).
- 7) A. Pierre, D. R. Uhlmann, J. Appl. Crystallogr. **5**, 216 (1972).
- 8) 牧野亮男, 境野照雄, 日化誌, No. 10, 1684 (1981).
- 9) A. Makishima, T. Sakaino, J. Non-Cryst. Solids, **52**, 573 (1982).

8. 非晶質アルミニウム陽極酸化皮膜の 微細構造と化学組成に関する研究

8.1 はじめに

アルミニウムのアノード酸化皮膜が多孔質構造を有することは、すでによく知られている。皮膜の幾何学的構造を初めてモデル化したのは Keller, Hunter, Robinson¹⁾ であるが、その後 Murphy, Michelson²⁾ や Akahori³⁾ およびそのほか多くの人によって様々なモデルが提出されている。初期に提出されたモデルは、比較的単純な幾何学的多孔質構造であるのに対し、最近ではバリアー層を含めた孔壁部の化学組成の違いがモデルの中に取り入れられるようになってきた。

ところでアルミニウムのアノード酸化皮膜（以下皮膜と略記）がコロイドゲルからなることを最初に提案したのは Murphy ら²⁾ であるが、モデルとして不十分なところが多いため、その後このコロイド説を裏づける報告はほとんどなかった。わずかに電子顕微鏡による観察結果に基づいて、Thompson, Wood ら^{4,5)} が異なるコロイドモデルを報告している程度で、詳細はまだ明らかでない。

高橋、永山⁶⁾、福田⁷⁾、Thompson ら⁸⁾ および海老原ら⁹⁾ は、皮膜の孔壁部に含まれる電解質陰イオンの分布状態を調べて、孔壁が深さ方向にほぼ3層からなることを発表している。また Dorsey¹⁰⁾ は皮膜の赤外吸収スペクトルを測定して、皮膜がアルミニウムの酸化物や水和物で構成され、陰イオンや吸着水を含むことを推察している。志村¹¹⁾ は皮膜の生成過程として、アクア錯体からスタートして脱プロトン反応により Al(OH)₃ が生成して、脱水反応を経て究極的に酸化物になるという注目すべき報告をしている。

ごく最近では、Thompson ら¹²⁾ がリン酸の水溶液中で得られた皮膜の縦断面をイオンビームでたたいて薄くしたのち、さらに電子ビームにさらした試料を電子顕微鏡で観察し、この断面に丸い形状の微細構造が出現することを報告しているが、

まだコロイド構造を確認するにいたっていない。こうした歴史的な背景を考えると、皮膜が単純な多孔質構造でなくバリアー層を含めた孔壁部の化学組成が不均一で、微細構造がさらに複雑なことを示唆している。

本研究は以上のような経緯をふまえて、皮膜のコロイド構造と孔壁部とバリアー層の化学組成の不均一性を、おもに電子顕微鏡による直接観察と赤外吸収スペクトルの変化とからその存在を確認することにある。具体的にはおもに硫酸水溶液中で生成した皮膜を用いて、これに化学溶解法¹³⁾を導入して、孔壁とバリアー層中の様々な微細構造の出現および消失状態を調べた。この結果化学溶解にもなって孔壁とバリアー層中に繊維状コロイド構造が存在することと、新たに網目状の構造が出現して孔壁が層状構造をとることが判明した。また皮膜中のコロイドの大きさとその粒度分布および陰イオンの分布状態などの結果を考慮して、皮膜のセルのモデル化を試みた。そして化学溶解によって様々な微細構造を呈した皮膜に対しては、電解着色処理を行なって新たな知見を得たので報告する。

8.2 実験

8.2.1 アノード酸化

アルミニウム材料は純度 99.3%以上の厚さ 100 μm のアルミニウムはくを用いた。アルミニウムはくはアノード酸化を行なうにあたり、表面をトリクロロエチレンを含ました脱脂綿でよくふいた。

アノード酸化はつぎに示す条件で行なった。アルミニウム材料を $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸（直流 15V, 20 $^{\circ}\text{C}$ ）または $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ リン酸（直流 21V, 20 $^{\circ}\text{C}$ ）の水溶液中に浸漬して、定電圧法で行なった（以下硫酸とリン酸の水溶液中で生成した皮膜をそれぞれ硫酸皮膜、リン酸皮膜と略記する）。

8.2.2 化学溶解

化学溶解処理は、皮膜を 40 $^{\circ}\text{C}$ に加温した 1

$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硫酸水溶液中に浸漬して、孔（孔壁およびバリアー層）を除々に溶かす自然溶解法¹³⁾を導入して行なった。処理時間は原則として5分間隔とし、最高30分まで行なった。

8.2.3 再アノード酸化¹⁴⁾

再アノード酸化は、化学溶解後の皮膜のバリアー層を強化する目的で行なった。再アノード酸化の条件は、 $0.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ホウ酸に $0.05\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ホウ酸ナトリウムを加えた中性の水溶液中で、直流 21 V, 20°C , 10分とした。

8.2.4 電解着色

化学溶解した皮膜への電解着色は、通常的交流による方法（交流 15 V, $15\sim 20^\circ\text{C}$ ）で行なった。着色用の溶液は、 $0.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硫酸ニッケルに $0.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ホウ酸を加えた標準的な液組成のものを用いた。

8.2.5 微細構造の観察

上記の様々な条件で得られた皮膜を、LKB社製 V型2088超マイクロームで厚さ約 40 nm で切りだし、これを銅製のシートメッシュですくったものを電子顕微鏡用試料¹⁵⁾とした。電子顕微鏡は(株)日立製作所製の H-500 透過型電子顕微鏡 (100 kV) を使用した。

8.2.6 画像解析

皮膜中のコロイドの大きさとその粒度分布は、電子顕微鏡写真に基づいてエルンスト・ライツ社製の画像解析装置 (T.A.S) により求めた。

8.2.7 赤外吸収スペクトル

赤外吸収スペクトル（以下 IR スペクトルと略記する）は(株)日立製作所製の EP1-G3 型装置を用いて、反射法（3回反射）で測定した。試料は化学溶解した皮膜を流水中でよく水洗し、約20分

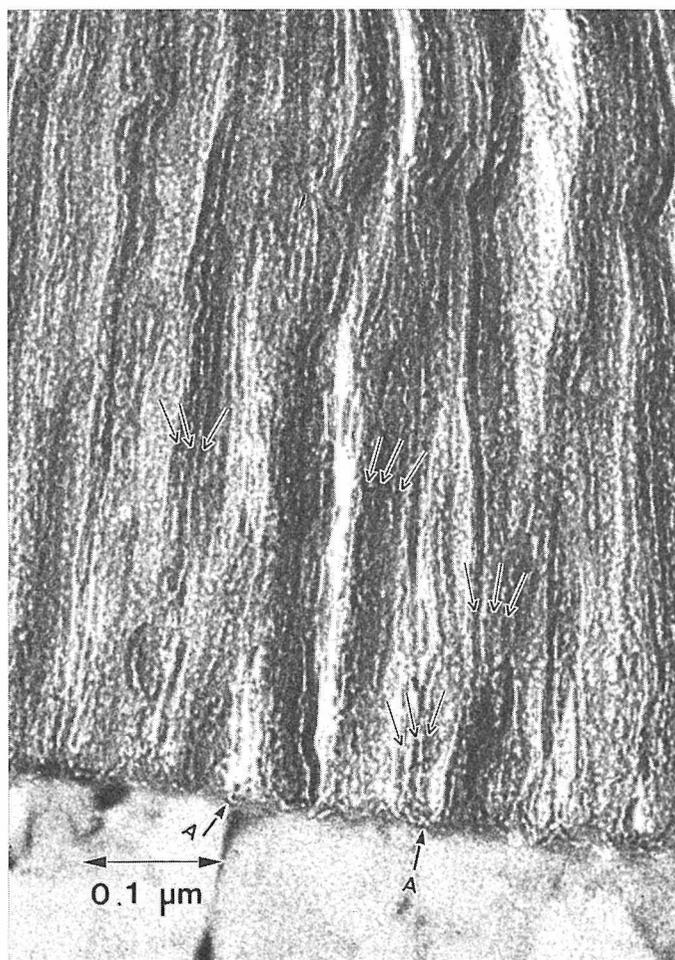


図 1 化学溶解による硫酸皮膜のコロイド状繊維構造の出現

自然乾燥後デシケーター中に保存したものをを用いた。

8.3 実験結果

8.3.1 コロイド構造と網目構造の観察

(1) 化学溶解による硫酸皮膜の微細構造変化：常法で得られた硫酸皮膜をそのまま超マイクロームで切り出したものを電子顕微鏡で観察しても、皮膜の縦断面には従来の多孔質構造¹⁾と異なる微細構造は認められない。ところが化学溶解を行なうと、溶解時間の経過とともに皮膜中の孔壁とバリアー層の深さ方向に、しだいに化学組成の差に応じた微細構造が現われてくる。

図1は硫酸皮膜を15分間化学溶解したのちの、皮膜の縦断面の微細構造を示している。この図から明らかなように、皮膜がこれまでに報告されてきたような単純な多孔質構造¹⁾やコロイドゲル構造²⁾ではなく、コロイド状物質（以下コロイドと略記）が縦につらなった繊維状構造を有していることがわかる。コロイドはランダムな分布ではなく、規則的に分布しているようである。なお図に示した微細構造には、超マイクロームによる切削時の応力によって多少変形したところも見られ、また孔壁の深さ方向の情報が重なっているため孔

と孔壁部との区別が明瞭ではない。しかしよく観察すると、図の矢印に示した孔壁断面には3本の繊維状コロイドが認められる。コロイドの大きさはほぼ5~8 nmである。図1に矢印Aで示したバリアー層にもコロイドが認められるが、大きさは5~6.7 nm程度で孔壁部のコロイドにくらべやや小さい。このことは、孔壁の化学溶解がまだ十分に進行していないためと思われる。孔壁部には3個のコロイドが見られるのに対し、バリアー層の深さ方向には1個しか観察されない。化学溶解を15分行なったにもかかわらず、孔壁部の厚さが約27 nmで化学溶解前とくらべてあまり変化していないことは注目に値する。いずれにしてもこれらの結果は、孔壁の化学溶解が孔壁面から深さ方向へ不均一に進行したことを示唆している。コロイドのつらなった繊維状構造（以下コロイド構造と略記する）間の見かけ上のすき間は、化学溶解が優先した部分と思われ、この時点でのすき間の幅は約2~3 nmである。

図2は化学溶解を特別に17分行なった硫酸皮膜を超マイクロームではほぼ水平に切りだしたさいの、皮膜の横断面の微細構造を示している。ここに見られる微細構造には、図1に示した3本のコロイド構造の存在を裏づけるところ（矢印A）と

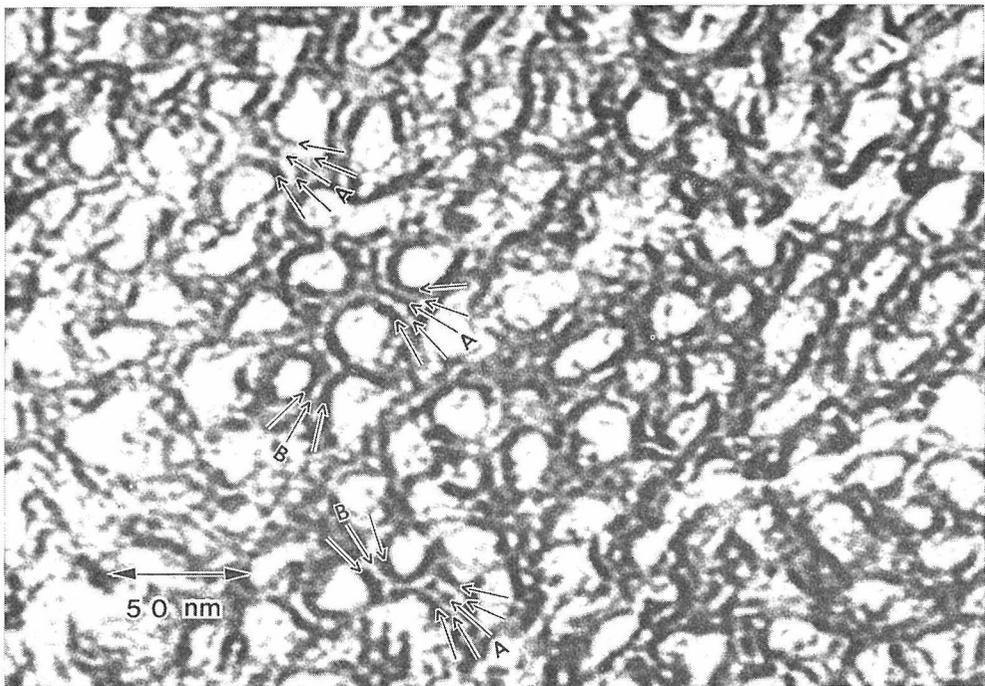


図2 セル壁の層状構造

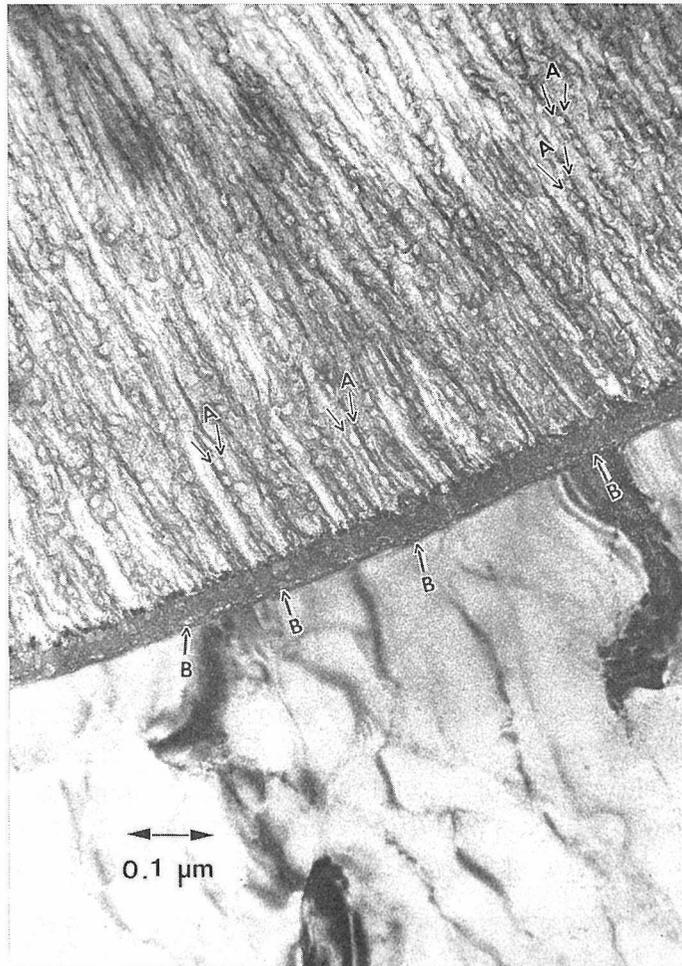


図3 セル壁の網目構造と電解着色によるバリアー層の増厚化

化学溶解がさらに進行したところ(矢印B)とが層状構造として観察される。矢印Aは孔壁部が5層構造をとることを示している。5層構造のうち黒いコントラストを示す3層はコロイド構造に相当するところであり、白いコントラストの2層(以下内層と略記)は3層を構成する物質よりも密度の低い化学溶解を受けやすい物質できていると推定される(黒いコントラストの3層構造のうち孔に面した方の二つの層を以下孔壁層と略記し、これらにはさまれた真中の層を以下境界層と略記)。矢印Bは上記5層構造のうち、境界層が化学溶解を受けて消失した3層構造と考えられる。

内層を含めた孔壁部のいたるところに4~5.6 nmの大きさの丸い形状のものが見いだされるが、これらは孔壁が均質組成でないことを示唆し

ている。同様の微細構造が拡大した孔中にも観察され、孔壁の不均一溶解による網目状の構造(以下網目構造と略記)の出現が認められる。拡大した孔中から網目構造が観察される理由は、超ミクロームによる切削が皮膜の表面に対して平行でなかったためと考えられる。

この時点における孔径は、化学溶解前に約10 nmであったのが15.5~20 nmと拡大している。これにもなって孔壁層の厚さは3.2~5.2 nm、境界層の厚さは2.8~4 nmと図1にくらべ薄くなっている。

溶解時間が20分になると孔壁部の化学溶解はますます進行し、層状のコロイド構造から図3に見られるような網目構造へと変化する。図3の電子顕微鏡写真は、硫酸皮膜を20分化学溶解後、再アノード酸化によりバリアー層をいったん強化後、

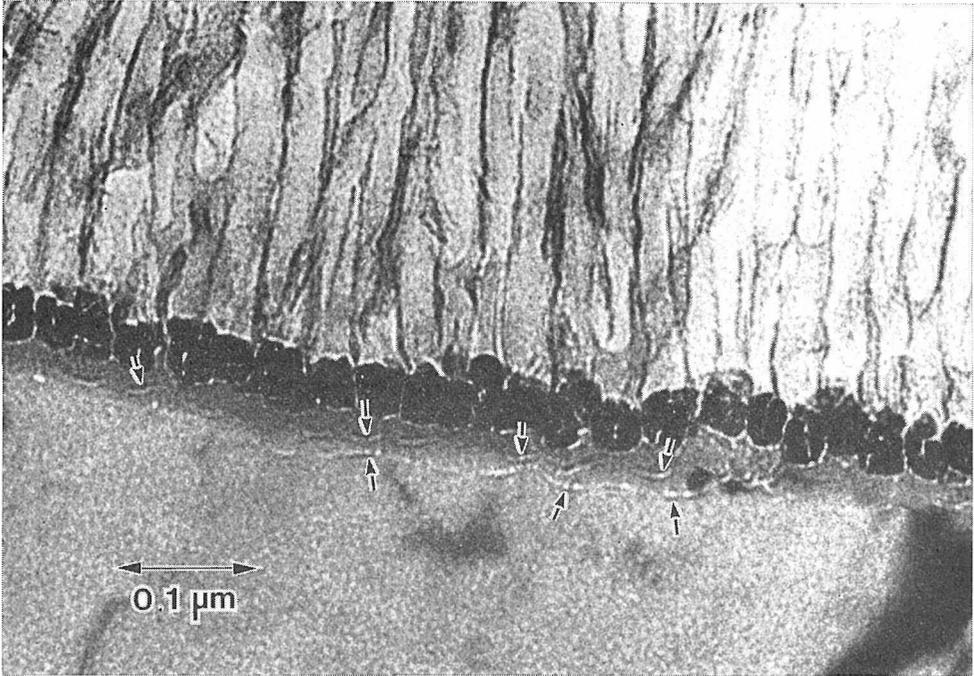


図4 電解着色によるバリアー層の増厚化とコロイド状微細構造

さらに電解着色処理した皮膜の縦断面構造である。矢印Aに示したように孔と孔の間の壁断面にはもはや5層構造は認められず、2本の孔壁層からなる拡大した網目構造が観察される。網目の大きさは化学溶解が17分のときほぼ4~5.6 nmであったのが、図3では約8~16 nmと拡大している。バリアー層は見かけ上2層になっており、上層は再アノード酸化時に生成した厚く平滑なバリアー型皮膜である。下層は電解着色時に生成した薄い層であり、電解着色によるバリアー層の増厚化¹⁶⁾が観察される。またこれらの2層の界面には、8~11 nm程度の比較的丸い形状の微細構造(矢印B)が存在している。孔の底には電解着色時に析出したニッケル析出物が認められる。この析出物は着色時間(2分)のわりには成長が遅く、皮膜はわずかに褐色味を帯びる程度である。一般に再アノード酸化時に印加電圧を上げてバリアー層を強化し過ぎると、析出物の生成および成長は阻害される。

図4は硫酸皮膜を30分化学溶解後、電解着色処理(40秒)した皮膜の縦断面の構造を示している。孔壁は図3に示したものよりさらに溶解が進んで、コロイド構造や網目構造が消失して溶解によって薄くなった孔壁層だけが見られる。この時

点での孔壁層の厚さはほぼ2.5~5 nmであり、バリアー層の厚さは約23~34 nmである。バリアー層とニッケル析出物との界面には、著者がすでにその存在を確認したコロイド状化合物¹⁷⁾が認められる。またバリアー層の中ごろとバリアー層の下側(バリアー層/アルミニウム素材界面)にも、大きさが約4~5.5 nmの白いコントラストのコロイド状微細構造のつらなりが観察され、図3のバリアー層との間には多少相違が認められる。つまり化学溶解と電解着色処理を行なった皮膜のバリアー層には、図1のバリアー層と異なる微細構造が存在するようである。

こうしたことからコロイド構造がもっとも顕著に出現した硫酸皮膜(化学溶解15分)に対して電解着色処理を行ない、バリアー層に起こる変化を調べた。そしてつぎのような興味深い結果を得た。図5は着色時間が120秒のやまぶき色を呈した硫酸皮膜の縦断面である。バリアー層中のコロイドの大きさは約4~6.5 nmで、孔壁を形成しているコロイド(約5~8 nm)よりやや小さい。しかしバリアー層中のコロイドは、図に矢印Aで示したように多層構造をとっており、もっとも顕著なところでは4~5層が認められる。図の矢印Bに示したバリアー層とアルミニウム素材との界

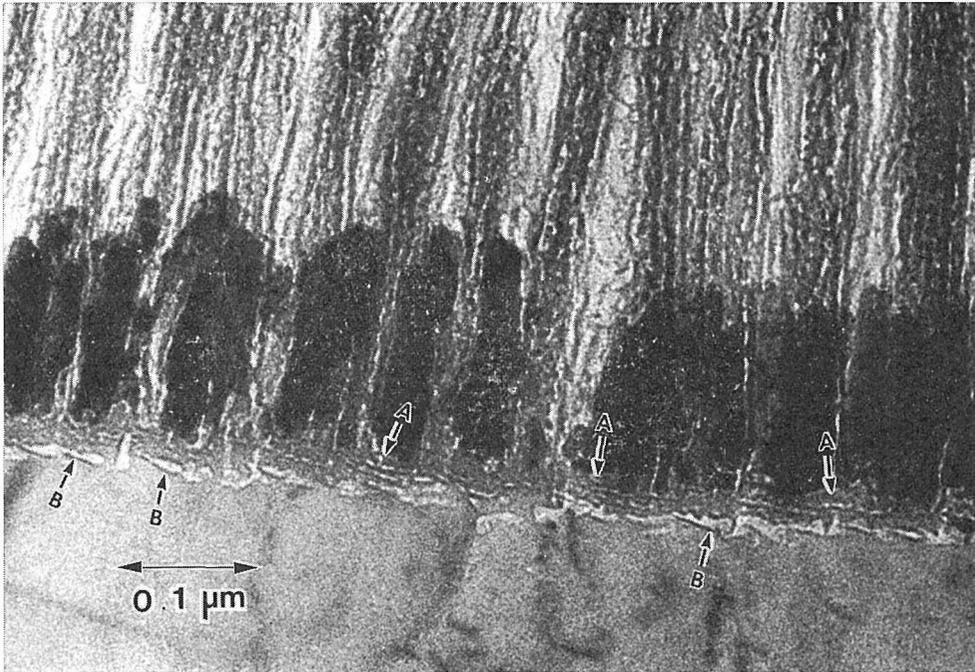


図 5 化学溶解処理した皮膜の電解着色によるバリアー層の多層化

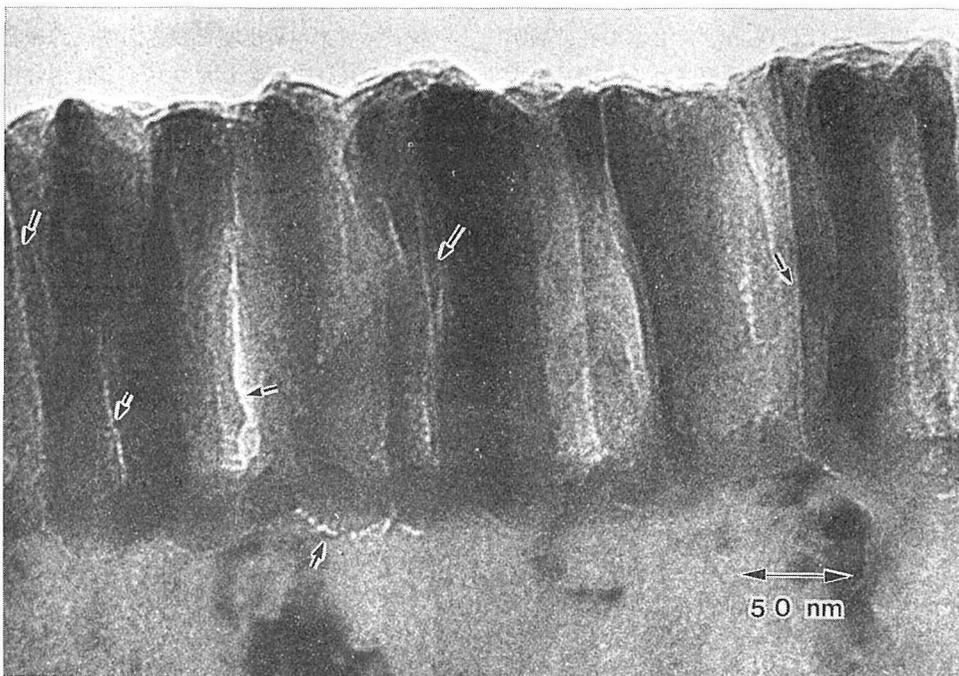


図 6 リン酸皮膜中のコロイド構造

面には、コロイドより大きく(約 8.5~13.5 nm), かつ形状の異なる微細構造が認められる。

(2) リン酸皮膜のコロイド構造: リン酸皮膜中のコロイドは図 6 の矢印に示したように, リン酸の水溶液と接する孔壁面およびバリアー層とアルミニウム素材との界面に分布している。硫酸皮膜の場合には, 孔壁部とバリアー層に存在するコロイドの大きさにわずかに相違が認められたが, リン酸皮膜では差はほとんど認められない。コロイドの大きさは約 4.5 nm であり, バリアー層の厚さはほぼ 22~27 nm である。一方, リン酸皮膜中のコロイドは硫酸皮膜と同様規則的につらなった構造をとっているようであるが, 層状構造には相違があるように思われる。

8.3.2 コロイドの大きさと粒度分布

硫酸皮膜の化学溶解によってコロイドが出現す

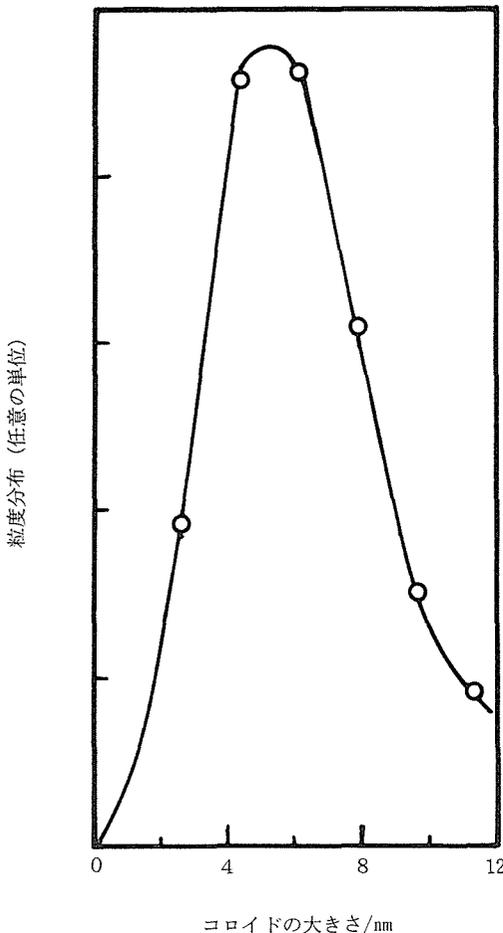


図 7 15分化学溶解した硫酸皮膜のコロイド状物質の粒度分布

ることが判明したが, そのコロイドの大きさと粒度分布を求めた結果が図 7 である。図 7 は硫酸皮膜中のコロイド構造がもっとも顕著に現われた図 1 の電子顕微鏡写真を用いて, 画像解析処理した結果を表わしている。コロイドの大きさは均一でなく, ほぼ正規分布に近い粒度分布をもっている。コロイドの本当の大きさは画像解析処理の誤差と電子顕微鏡写真の実測による結果とを考慮すると, ほぼ 5 nm 付近にピークをもち約 3~8.5 nm の範囲内に分布していると推測される。

8.3.3 化学溶解による IR スペクトルの変化

常法で得られた硫酸皮膜を10分間隔で化学溶解処理すると, IR スペクトルは図 8 の曲線 1~4 に示したような変化を示す。3660~2940 cm^{-1} 付近の吸収(矢印 A)は Al-O-H の伸縮振動であり, 皮膜中の吸着水の存在を示している。この吸収は化学溶解とともに増加する傾向が見られる。1696~1345 cm^{-1} 付近の吸収(矢印 B)は Al-O-O の伸縮振動であり, Al と O の二重結合¹⁰⁾の存在を示している。この吸収は化学溶解とともに減少する傾向にある。1000~825 cm^{-1} 付近の吸収(矢印 D)は Al-OH の変角振動によるものであり, アルミナ水和物¹⁰⁾の存在を示している。また 825 cm^{-1} 以下の吸収(矢印 E)は Al-O-Al の伸縮振動によるものであり, 皮膜中の網状重合物の存在を示している。これらの吸収はいずれも化学溶解とともに減少する傾向にある。一方, 1150 cm^{-1} 付近にピークをもつ強い吸収(矢印 C)は SO_4^{2-} イオンと Al-OH の変角振動¹⁰⁾に帰属す

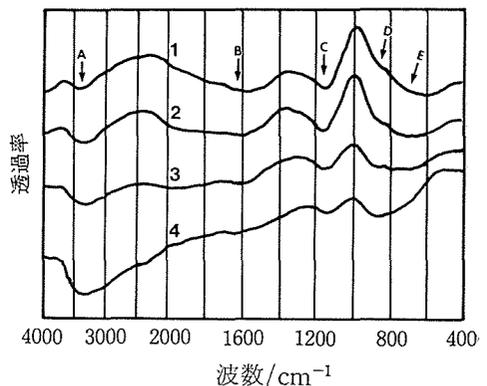


図 8 化学溶解による硫酸皮膜の IR スペクトルの変化

(1: 化学溶解なし 3: 化学溶解20分)
 (2: 化学溶解10分 4: 化学溶解30分)

る吸収とが重なったもので、おもに皮膜中の電解質陰イオンの存在を示している。この吸収も化学溶解とともに減少の傾向を示す。

8.4 考察

8.4.1 硫酸皮膜のコロイド構造と網目構造および電解着色によるバリアー層の多層化

硫酸皮膜を化学溶解することによって、孔壁とバリアー層中にコロイド構造と網目構造が出現するほか、コロイドの大きさがほぼ3~8.5 nmの範囲内にあることと、正規分布に近い粒度分布をもっていることが判明した。そして皮膜中のコロイドは皮膜の成長方向に規則的につらな配列をとり、Murphyら²⁾やThompsonら^{4,5)}の提出したコロイドモデルとはコロイドの大きさ、粒度分布および配列状態の点で大幅に異なるほか、新たにセルが層状構造を有することが明らかとなった。またこのような事実から、バリアー層を含めた孔壁が化学溶解時にかならずしも均一に溶解することなく、孔壁面および孔壁の深さ方向へ溶解が不均一に進行することもわかった。こうしたコロイド構造の出現状態から考えられることは、コロイドが最密充填で配列しているとは考えられず、また孔壁面および孔壁の深さ方向に化学組成の違いが存在することを示唆している。

一般に皮膜生成直後の孔壁の表面層（以下最外層と略記）は非常に薄く、山本ら¹⁸⁾はシュウ酸皮膜でこの最外層の厚さを約3 nm以下と推定し、化学的に溶解しやすい酸化層と考えている。硫酸皮膜にもこのような最外層の存在が予想される。最外層が溶出したのち孔壁面では、第二段階として化学溶解を受けやすいところから溶解が始まる。たとえば図9に示したようなコロイド（矢印a）で取り囲まれた見かけ上のすき間部分（矢印b）が優先的に溶解して、徐々に孔壁の深さ方向に侵食が進行すると考えると、図1、2に示したようなコロイド構造が出現することになる。つまり孔壁面にはこの時点で無数のくぼみ、換言すれば網目構造が出現し始めるはずである。その後化学溶解はこうしたくぼみを通して孔壁の奥へと進行し、孔壁層を局部的に溶解することになる。そしてついに、孔壁層と境界層との間の密度の低い内層を溶かすものと推測される。こうした孔壁

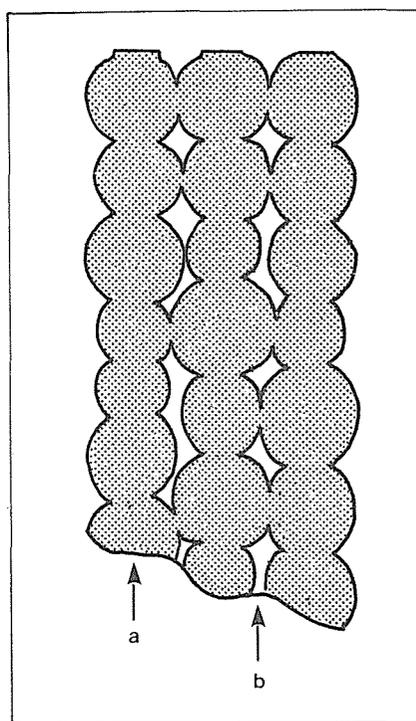


図9 化学溶解による孔壁面の不均一溶解モデル
(a: 溶け残ったコロイド物質)
(b: 局部溶解した部分)

面や内層のようなコロイド間の化学溶解を受けやすいところには、電解質陰イオンや吸着水を多く含むことが想像される。

Dorseyはバリアー層が水素結合によって結合したアルミナ三水合物¹⁰⁾と考えている。また志村¹¹⁾もアクア錯体からスタートして、いったん $\text{Al}(\text{OH})_3$ が生成し脱水反応を経てアルミニウムの酸化物になると報告している。したがって皮膜中にはアルミニウムの水和酸化物が存在していると考えられ、図1や2に見られるコロイドはその水和酸化物に相当するものと推測される。しかしコロイドは全体がアルミニウムの水和酸化物で構成されているのではなく、数珠や真珠の首かざりのように心に相当する部分に結晶性の高い心のバリアー層が存在している（一般に皮膜の孔の底にはバリアー層が存在するが、この層は皮膜生成時の印加電圧に比例してほぼ1~1.4 nm/Vの割合で厚くなる。バリアー層の化学組成は厚さ方向に不均質であり、後に述べるように層状構造をとるようである。それゆえここでは層状構造の中で最後まで溶け残る結晶性の高い層を便宜上「心のバ

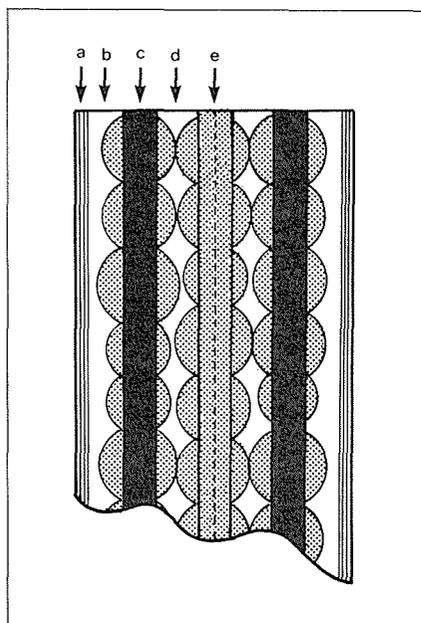


図10 硫酸皮膜の孔壁縦断面のコロイド状多層構造モデル

リヤー層」と定義する)。

以上のような推測と電子顕微鏡による観察結果とに基づいて、孔壁の縦断面を図式化したのが図10である。このモデルは、孔壁が最外層(a)および最外層と心のバリアー層(c)との間に分布する層(以下外層(b)と略記)と内層(d)、境界層(e)からなる多層構造をとっているのが特徴である。

図2の矢印Aで示した内層に認められる丸い形状は、化学溶解がコロイド間のすき間へと進行して網目模様を出現させたものと思われる。とくに孔壁が薄いところでは、コロイドの水和酸化物の部分が溶解して、心のバリアー層しか観察されないところも存在する。図3は内層および境界層の優先的な化学溶解をさらに裏づけるもので、これらの層がいずれも溶出して心のバリアー層間に特異な網目がわずかに観察される。これらの結果はいずれもコロイドが最密充填につまった構造でないことと、孔壁の深さ方向に化学組織の不均一性が存在することを意味している。

一般に皮膜は高電流密度でアノード酸化したときほど、ユニットセルとの境界面(孔壁の真ん中)で割れる傾向を示す^{19,20)}。この原因としては、心のバリアー層間の幅が広くなることやセルとセルとの間に確かな境界面が形成されることなどが予

想される。

図3の矢印Bに見られる8~11 nmの大きさの白いコントラストの微細構造は、図1の孔壁やバリアー層に見られる黒いコントラストのコロイド構造とは多少異なるようである。白いコントラストが得られるということは電子線をとおしやすいということであって、密度が低いかまたはその部分が薄いかのいずれかである。小野ら²¹⁾は交流電解で生成したシュウ酸皮膜中に、丸いスポンジ状の欠陥構造が存在することを見だしている。すなわちシュウ酸皮膜を溶解除去した後のアルミニウム素地面のセル中に、ほぼ15~25 nmの大きさの丸い凹凸が多数存在することを観察している。そしてこの原因が交流電解時に発生する激しい水素ガスに起因することを報告している。本研究では、小野らが認めたほど顕著でしかも大きな微細構造は認められていないが、図4および図5のように化学溶解後交流で電解着色処理した皮膜に類似の構造が認められることは注目すべきである。なおこうした問題に関しては現時点ではこれ以上考察することは適当ではないが、こうした問題は今後皮膜の生成機構を解明する上で非常に重要である。

化学溶解を30分行った硫酸皮膜の孔壁は、図4に示したように心のバリアー層が溶け残るだけである。この心のバリアー層を含んだコロイド構造(孔壁層)の厚さは、化学溶解時の経過時間とともに除々に薄くなる。これに対して内層に相当するすき間は、溶解時間の経過とともに逆に拡大する。

図5の15分化学溶解して得られた硫酸皮膜のバリアー層が、電解着色時に増厚化して修復される現象が見いだされたが、このことは化学溶解によってコロイド構造を出現したバリアー層が、電解着色時にコロイド構造の影響をそのまま引きついで厚くなり、多層化するものと考えられる。

8.4.2 リン酸皮膜のコロイド構造

リン酸皮膜中のコロイドは、リン酸水溶液と接した孔壁面およびバリアー層とアルミニウム素材との界面付近に認められ、硫酸皮膜の場合と同様規則的につらなって配列しているようである。孔壁面でのコロイド構造は、Thompsonらの示したコロイドモデル⁹⁾に類似している。図6にはさらにバリアー層の下側にもコロイドが出現してい

る。また孔壁部のコロイドは硫酸皮膜中のコロイドよりやや小さい傾向を示しているが、リン酸皮膜のコロイドモデルには今後こうした新たな結果を考慮する必要があるように思われる。なおリン酸皮膜のコロイド構造は、化学溶解処理しても硫酸皮膜ほど顕著な微細構造変化は認められない。この原因はおもに皮膜の化学組成の相違に起因するようである。

8.4.3 硫酸皮膜の化学組成と IR スペクトル

化学溶解にともなう IR スペクトルの変化は図8の矢印Aに示した吸着水のように、溶解時間の経過とともに吸収強度がほぼ直線的に増加する曲線と、そのほかのアルミニウムの化合物や硫酸イオンに帰属した吸収のように逆に吸収強度が減少する曲線とに大別される。

吸着水について化学溶解による皮膜の微細構造の変化から予想されることは、孔壁が溶解を受けて細くなるので吸収スペクトルの変化と同様、化学溶解時間の経過とともに減少していいはずである。ところが実際にはまったく逆の結果が得られている。そこで吸着水に帰属した IR スペクトルの変化については、つぎのような推測ができる。すなわち、化学溶解によって得られた皮膜の IR スペクトルは、溶解前の皮膜中に存在する本来の吸着水を示していないということである。IR スペクトルの吸収強度が増加するということは、皮膜中の水が増加したのではなく化学溶解時の時間の経過とともに孔が拡大したことで、心のバリヤー層間に二つの内層が出現して、皮膜の比表面積が増加したことに原因している。つまり皮膜の比表面積の増加とともに、拡大した孔壁面に水分子が吸着してスペクトルの吸収強度を高めるものと考えられる。なおこの吸着水の増加傾向は、コロイド構造の出現による寄与よりも、孔の拡大による寄与を強く受けているようである。すなわち皮膜の微細構造の変化からは、溶解時間が15分前後のときコロイド構造が顕著になり、30分では心のバリヤー層のみで比表面積の減少が予測される。ところが IR スペクトルの変化には、この間の吸収強度の低下は認められない。したがってこれらの問題については、今後さらに検討する必要がある。

図8の矢印B、DおよびEに示した吸収は皮膜中の種々のアルミニウム化合物に起因した吸収で

あるが、これらが皮膜のどの部分を構成しているのか詳細は明らかでない。しかしいて予想するならば、 $Al(=O)$ の二重結合の存在はおもに皮膜中のバリヤー層によると考えられる。また $Al \leftrightarrow OH$ のアルミナ水和物が存在すると仮定すると、図10のモデルに示した心のバリヤー層の左右に分布するコロイドに相当すると考えられる。

また $Al \leftrightarrow OAl$ の網状重合物の存在は、おもに境界層によることが推測される。そしてこれらの吸収スペクトルには溶解時間の経過とともに除々に変化するものと、溶解時間が10分と20分の間で急激に変化するものとが観察される。しかしこれらの原因についてはまだ明らかではない。

図8の矢印Cに示した SO_4^{2-} イオンのスペクトル変化については、明らかに溶解時間が10分と20分の間で急激に吸収強度が低下している。それゆえ皮膜の内層部には電解質陰イオンの SO_4^{2-} イオンが多く含まれているようである。

8.5 むすび

硫酸皮膜は化学溶解によって、孔壁面および孔壁とバリヤー層の深さ方向に化学組成の不均一性を裏づける新たな微細構造が出現することが明らかとなった。すなわち、推測の域をでなかったコロイド構造や網目構造などの微細構造と化学組成を電子顕微鏡および IR スペクトルにより検討し、以下の結論を得た。

- 1) 孔壁およびバリヤー層は化学溶解時に溶解が不均一に進行して、コロイド構造や網目構造からなる層状構造を示す。
- 2) 溶解が優先的に進行するのはコロイドによって囲まれた部分と考えられ、コロイドは皮膜の成長方向に規則的につらなって配列している。
- 3) コロイドの大きさはほぼ $3 \sim 8.5$ nm で、正規分布に近い粒度分布をとる。
- 4) コロイド構造のほぼ中心に心のバリヤー層が存在し、この心のバリヤー層は比較的結晶性の高い $2.5 \sim 5$ nm の厚さのアルミニウム酸化物と思われる。
- 5) セルの孔壁は見かけ上大別して二つの孔壁層と一つの境界層とからなる3層構造を示すが、化学溶解の進行とともにさらに多層化する。
- 6) コロイド構造を出現した薄いバリヤー層は、電解着色時にコロイド構造の影響をそのまま

引きついで多層化する。

文 献

- 1) F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411 (1953).
- 2) J. F. Murphy, C. E. Michelson, Proc. Anodizing Aluminium, Nottingham (1962) p. 83.
- 3) H. Akahori, *J. Electronmicroscopy*, **10**, 175 (1961).
- 4) G. E. Thompson, R. C. Furneaux, J. S. Goode, G. C. Wood, *Trans. Inst. Met. Finish.*, **56**, 159 (1978).
- 5) G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood, J. A. Richardson, J. S. Goode, *Nature*, **272**, 433 (1978).
- 6) 高橋英明, 永山政一, 日化, **1974**, 453.
- 7) 福田芳雄, 日化, **1974**, 1868.
- 8) G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1480 (1978).
- 9) 海老原健, 高橋英明, 永山政一, 金属表面技術協会第67回学術講演大会要旨集 (1983) p. 82.
- 10) G. A. Dorsey, *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 169 (1966).
- 11) 志村美知子, 電化, **41**, 656 (1973).
- 12) G. E. Thompson, G. C. Wood, *Electrochim. Acta*, **27**, 1623 (1982).
- 13) 永山政一, 田村和利, 電化, **36**, 34 (1968).
- 14) A. Dekker, A. Middelhoeck, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 440 (1970).
- 15) R. C. Furneaux, *Corros. Sci.*, **18**, 853 (1978).
- 16) A. S. Doughty, G. E. Thompson, J. A. Richardson, G. C. Wood, *Trans. Inst. Metal Finish.*, **53**, 33 (1975).
- 17) 和田健二, 松井良夫, 関川喜三, 下平高次郎, 金属表面技術, **33**, 238 (1982).
- 18) 山本裕三, 高橋玲子, 馬場宣良, 金属表面技術, **33**, 212 (1982).
- 19) G. Bailey, G. C. Wood, *Trans. Inst. Met. Finish.*, **52**, 187 (1974).
- 20) 赤堀 宏, 電子顕微鏡, **12**, 21 (1977).
- 21) 小野幸子, 佐藤敏彦, 金属表面技術, **32**, 184 (1981).

9. 残された問題と将来の展望

ガラス、アモルファスの研究で一番痛痒を感じるのは構造が明確でない点である。様々な現象を理解したり仮説をたてたりする時は心的なイメージとしてのモデルか、または立体的な視覚に訴えるモデルが必要となる。

非晶質の構造は結晶構造の完全に乱れた状態であるとの認識から連続不規則網目構造が永い間古典的な概念として甘受され、今日に至った。その正否はともかく、X線動径分布解析法に限界のあることが分り、且つ高分解能電子顕微鏡が出現して微結晶の存在を暗示する像が得られるようになったいま非晶質の構造の本質が説き明かされる日はそう遠くないように思える。第7章で触れているように、多波長のX線を用い、異常分散効果を取り入れた動径分布解析が進歩するならば、これは現在最も有力な武器となる。更にこの方法を軌道放射光と組合せると、測定時間の短縮とSN比の改善等が可能となり、高温、高圧などの特殊環境下での構造研究が可能となろう。また時間分解型の研究もできるようになり、ガラスの結晶化や転移点などの詳細な解明も期待できる。

非晶質は構造に周期性が無いだけでなく、熱力学的に非平衡であり、含まれる成分元素の種類が多く、作り方も多様であり、履歴も試料毎に異なる可能性があるなど、ガラス研究を困難にしている要因は数多い。

非晶質を価値ある素材に変身させるためには、迂遠なようではあるが、これらの諸問題を科学的に深く掘り下げて研究することが、最短距離なのかも知れない。

ガラスの新しい合成法としてのゾルゲル法の利用は未だ日も浅く、未解決の問題が山積している。

ゾルゲル法はその製法の特徴を生かした、ゾルゲル法でなければ出来ないものを研究すべきであろう。

何故なら比較的高価な原料を使い、複雑な行程

を経て合成されるのが通例であるから、精製により比較的超高純度化の達成が容易であるとか、焼成温度が低いので不純物が入り難いなどの利点を活かして付加価値の高いものを作ることが必要である。

ゾルゲル法による超微粒子合成とその利用に関する研究もまだ緒についたばかりで、今後の進展動向は未定である。化学的に同じ組成から出発してもゾルがゲルになると分散系になるのでは紙一重の条件の差である。従って、両者を並列的に研究対象としてとり上げ、両方の実験事実を共通の基盤上で論議した方が、個々別々に行うよりも、より深い理解が得られ、新材質創製の可能性を拡げる結果となるであろう。

シロキサンプリッジ以外の結合様式で組立てられている非晶質も重要な研究対象である。特に最近の構造用セラミックスの研究に刺激されて、酸窒化物系のガラスに対する関心が高まり、高強度機能に注目して研究されている。目下のところ、窒素含有量を増して極限強さを大きくすることが主要な目標とされ、その方向に研究も進展している。しかしながら靱性を増すには塑性変形をとまなうことが必要であり、これをどのようにして達成し得るのか大きな問題である。従って、今後の研究目標として、ガラスの本性である透明性を犠牲にしても強さが達成されればよいのか、本性を保持し且つ強さも必要であるのか、二通りの方向が考えられる。

金属表面に形成される陽極酸化皮膜も特殊な組織をもつ多孔質体としても興味もたれ、数々の応用が考えられている。特に、高密度磁気メモリー、触媒担体および特殊な光学特性の利用などの開発研究が実施されている。

今後は、広い分野で応用されるために多孔質の構造制御、膜形成機構および膜物性のより詳細な解明が必要となろう。

10. 研 究 成 果

10.1 発表論文

- 1) Y. Hasegawa: Einfluß des Mischerdalkalieffektes auf die Transformationstemperatur im Glassystem RO-Al₂O₃-SiO₂. Glastechn. Ber. **53** (1980) Nr. 10, S. 277—281.
- 2) Y. Hasegawa: Mischerdalkalieffekt im Glassystem RO-Al₂O₃-SiO₂. Glastechn. Ber. **57** (1984) Nr. 7, S. 177—181.
- 3) Y. Hasegawa: Einfluß der Zusammensetzung auf einige physikalischen Eigenschaften im Glassystem RO-Al₂O₃-SiO₂. Glastechn. Ber. (投稿中)
- 4) Y. Hasegawa: Einfluß des Ersatzes von SiO₂ durch ZnO auf einige physikalischen Eigenschaften der Aluminosilicatglaser. Glastechn. Ber. (投稿中)
- 5) Y. Hasegawa: Einfluß des Ersatzes von RO durch Lanthanidoxiden auf einige physikalischen Eigenschaften der Aluminosilicalaser. (投稿中)
- 6) A. Makishima, T. Nagata, M. Tsutsumi, T. Shimohira, "Characterization of Insoluble Layers Formed by NaOH Attack on the Surface of a ZrO₂-Containing Silicate Glass" J. American Ceramic Society **66** (8) C139—40 (1983).
- 7) A. Makishima, T. Nagata, M. Kobayashi, T. Shimohira, "Formation of Aluminosilicate Glasses Containing Rare Earth Oxides" J. American Ceramic Soc. **65** [12] C-210 (1982)
- 8) A. Makishima, M. Mitomo, H. Tanaka, N. Ii and M. Tsutsumi "Preparation of La-Si-O-N Oxynitride Glass of High Nitrogen Content" Yogyo Kyokai-Shi **88** 701—02 (1980).
- 9) A. Makishima, M. Mitomo, M. Ii, M. Tsutsumi, "Microhardness and Transparency of an La-Si-O-N Oxynitride Glass" J. American Ceramic Soc. **66** (3) C-55 (1983).
- 10) A. Makishima, T. Sakaino "Detection of Microheterogeneity in Monolithic Oxide Glasses" J. Non-Cryst. Solids, **52**, 573—580 (1982).
- 11) 牧島亮男, 境野照雄 "X線小角散乱による GeO₂ ガラスの微細構造" 日本化学会誌 No. 10 1684 (1981).
- 12) 板東義雄, 牧島亮男 "電顕, STEM, SAXS と微細構造" 化学総説 No.41「無機アモルファス材料」p.82—90 (学会出版センター) (1983)
- 13) M. Sekita, A. Fujimori, A. Makishima, H. Oohashi and T. Shimohira, "XPS study of the Structure of a Cerium Containing Lanthanum Aluminosilicate Glass", J. Non-Cryst. Solids, (in press).
- 14) 毛利尚彦, 下平高次郎 "エチルシリケートの加水分解過程におけるけい酸ゾルの粘度の変化" レオロジー学会誌 **12** 156—8 (1984).
- 15) 下平高次郎, 毛利尚彦, 堤 正幸 "粒径の異なる単分散シリカ球の2元系混合物に見られる粒径モデル" 窯業協会誌, **92** [1] 55—6 (1984)
- 16) 下平高次郎, 石島弘己 "単分散球状シリカの合成" 日化誌 (9) 1503—5 (1981).
- 17) 毛利尚彦 "CoO-Al₂O₃ 系状態図" 窯業協会誌 **90** [2] 58—9 (1982).
- 18) 田中英彦, 猪股吉三, 下平高次郎 "Si₃N₄, SiC 焼結体の高温クリーブ耐火物, (4) 3—7 (1982).
- 19) A. Nukui & O. W. Flörke "Coexistence of Tridymite Polymorphs and Cristobalite in Tridymite Crystals" Acta Cris., Supplement C-257 (1984).
- 20) 吳基東, 森川日出貴, 丸茂文幸, 貫井昭彦, "3 B₂O₃·Na₂O ガラスの構造" 窯業協会誌, **90**, 270 (1982).
- 21) 貫井昭彦, 中沢弘基, 長谷川泰, 礎部光正, 田賀井篤平, "RDF Study Employing Anomalous Dispersion Effect" Photon Factory Acit-

- ivity Reports 1982/83 VI-28 (1983).
- 22) 中沢弘基, 田賀井篤平, 平井寿子, 貫井昭彦, 佐藤能雅, “X-ray Topography of a Cube Shaped Diamond” Photon Factory Activity Reports 1982/83 VI-26 (1983).
- 23) 貫井昭彦, “EXAFS と局部構造” 無機アモルファス材料 p 62 (日本化学会編, 学会出版センター, 1983).
- 24) Ohashi, H. and Osawa, T. (1981), Unit cell dimensions of the pyroxenes in the system $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ - $\text{NaScSi}_2\text{O}_6$ formed at 50 kbar pressure. *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 76, 17—20.
- 25) Ohashi, H., Fujita, T. and Osawa, T. (1981), Structure of $\text{Co}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ garnet. *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 76, 58—60.
- 26) Ohashi, H. and Osawa, T. (1981), The correlation between the Si-O (bridging) distance and the frequency of the Si-O-Si stretching in clinopyroxenes. *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 76, 172—175.
- 27) Ohashi, H. (1981), Correlation between chemical shifts of x-ray photoelectron spectra and Si-O bond lengths in $\text{M}_2^{2+}\text{SiO}_4$ olivines. *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 76, 273—275.
- 28) Ohashi, H. (1981), Studies on the Si-O distances in $\text{NaM}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ pyroxenes. *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 76, 308—311.
- 29) Ohashi, H. (1981), Infrared spectra of $\text{M}_2^{3+}\text{Si}_2\text{O}_7$ compounds with thortveitite structure. *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 76, 368—371.
- 30) Kimata, M. and Ohashi, H. (1982), The crystal structure of synthetic gugiaite, $\text{Ca}_2\text{-BeSi}_2\text{O}_7$. *N. Jb. Miner. Abh.* 143, 210—222.
- 31) Sone, K. and Ohashi, H. (1982), On the structure of cobalt garnet, a new synthetic silicate containing 8-coordinated cobalt(II.) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 55, 3806—3807.
- 32) Ohashi, H. (1982), Si-O distances in some silicates containing fluor ions. *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 77, 33—36.
- 33) Ohashi, H., Fujita, T. and Osawa, T. (1982). The crystal structure of $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$ pyroxene. *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 77, 305—309.
- 34) Ohashi, H. and Sekita, M. (1982), Raman spectroscopic study of the Si-O-Si stretching vibration in clinopyroxenes. *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 77, 455—459.
- 35) Ohashi, H. and Sekita, M. (1983), Raman spectroscopic study of clinopyroxenes in the join CaScAlSiO_6 - $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$. *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 78, 239—245.
- 36) Ohashi, H., Fujita, T. and Osawa, T. (1983), The crystal structure of $\text{NaGaSi}_2\text{O}_6$ pyroxene. *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 78, 159—163.
- 37) Ohashi, H. (1983), Electronegativity of Cr^{3+} ion and the role of the geometrical feature of the CrO_6 octahedron. *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 78, 274—280.
- 38) Ohashi, H. (1983), Crystal field spectra of chromium-containing clinopyroxenes and role of the electronegativity of Cr^{3+} ion. *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 78, 447—451.
- 39) Ohashi, H. (1984), Si-O distances in $\text{X}_2\text{-YSi}_2\text{O}_7$ melilites and role of the electron density of the Y ions. *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 79, 235—238.
- 40) Ohashi, H. (1984), Relation between electronegativity and ratio of the heat of formation to the potential energy. *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, 79, 329—333.
- 41) Akasaka, M. and Ohashi, H. (1985), ^{57}Fe Mössbauer study of synthetic Fe^{3+} -melilites. *Phys. Chem. Minerals.*, 12, 13—18.
- 42) K. Wada and K. Uchida, “Electrolytic Multi-Coloring of Anodized Coatings on Aluminum” *Technocrat, Advanced Metal Finishing Technology in Japan.*
- 43) 和田健二, “金属表面のオールカラー化” *化学工業*, 31, 10, 998 (1980).
- 44) 和田健二, “多色電解着色法” *アルミニウム表面技術便覧*, 549 (1980).

- 45) 早坂公郎, 和田健二, “アルミニウム表面につくる太陽熱吸収皮膜” 表面, **19**, 12, 699 (1981).
- 46) 和田健二, 松井良夫, 関川善三, 下平高次郎, “多色電解着色処理前後におけるアノード酸化皮膜の微細構造, 金属表面技術, **33**, 238 (1982).
- 47) 和田健二, 松井良夫, 関川喜三, 下平高次郎, “アルミニウム電解着色皮膜の再アノード酸化による微細構造の変化と着色制御” 日本化学会誌, **10**, 1426 (1983).
- 48) 和田健二, “Al の電解析出皮膜三態” 実務表面技術, **30**, 492 (1983).
- 49) 和田健二, “アルミ合金表面の観察” 表面処理研究, **1**, 24 (1983).
- 50) 和田健二, “干渉” 表面技術総覧, 816(1983)
- 51) 和田健二, 松井良夫, 関川喜三, 下平高次郎, “非晶質アルミニウム陽極酸化皮膜の微細構造と化学組成” 日本化学会誌, 893 (1984).
- 52) 下平高次郎 “タイル” セラミックスを知る事典 p. 87—90 (1982).
- 53) 下平高次郎 “基礎研究で何が大切か” 耐火物 (12) 698 (1981).
- 54) 下平高次郎 “セラミック原料の特性と超微粒子化技術” トリケップスブルーペーパーズ No. 17 (1983).
- 55) 牧島亮男 “水溶液からつくったガラス” 工業材料 第29巻 3号 p. 12—13 (1981).
- 56) 牧島亮男 “アモフェスけい素化合物材料” 工業材料 第28巻 第12号 p. 12—13 (1980).
- 57) 牧島亮男 “未来技術—新しいガラス ①②③④” 日経産業新聞 昭和60年 3月17日～3月20日
- 58) 牧島亮男, “最近の新しいガラス—その開発と応用” ファインセラミックス **2**, (4) 152—157 (1981).
- 59) 牧島亮男, “ゴードンリサーチ会議—ガラス—” セラミックス **16** (12) 1024—1025 (1981).
- 60) 牧島亮男, “ガラスの製造技術” セラミックスを知る事典 p. 195—96 (1982).
- 61) 牧島亮男, “新しい耐アルカリ性ガラスと耐アルカリ機構” 工業材料 **29** 6 85—90 (1981).
- 62) 牧島亮男, “多孔質ガラスを用いる分離” 化学工業 **33** 6 335—338 (1982).
- 63) 牧島亮男, 境野照雄 “ガラスからのアプローチ (液体と非晶質体はどう違うか)” 材料科学 **18** (2・3) 101—106 (1981).
- 64) 牧島亮男, “新しいガラス” 80年代のセラミックス, p. 141—145, 窯業協会 (1982).
- 65) 牧島亮男, “無機材料” ファインケミカル事典, シーエムシー (1982).
- 66) 牧島亮男, “非晶質ケイ素化合物の結晶化学” ファインケミカルとしての無機ケイ素化合物, p. 76—89, 講談社サイエンティフィック (1982).
- 67) 牧島亮男, 境野照雄, “ガラスの化学強化” 表面, **20** (3) 121—130 (1982).
- 68) 牧島亮男, “分離, 吸着機能をもつ多孔質ガラス” 表面, **21** (2) 105—113 (1983).
- 69) 牧島亮男, “新しい窒素含有ガラスの性質と構造” New Glass Technology, **2** No. 4 3—8 (1983).
- 70) 牧島亮男, “新しいガラス” 未来産業技術 Vol. III, p. 337—365, 科学技術広報財団(1982)
- 71) 牧島亮男 “オキシナイトライドガラスの作成と性質” セラミックデータブック, '83, p. 313—318, 工業製品技術協会 (1983).
- 72) 牧島亮男 “ガラスにおける速度過程” 80年代のセラミックス, p. 258—263, 窯業協会(1982)
- 73) 牧島亮男 “無機電子材料” ファインケミカルズ事典, シーエムシー (1982).
- 74) 牧島亮男 “固定化酵素担体” ファインケミカルとしての無機ケイ素化合物, p. 331—333, 講談社サイエンティフィック (1982).
- 75) 牧島亮男 “ニューガラス—その開発と応用—” 「日本硝子製品工業史」 p. 48—62 ((社) 日本硝子製品工業会)(1983).
- 76) 牧島亮男 “多孔質ガラスの応用” 化学総説 No. 41 「無機アモルフェス材料」 p. 162—165 (学会出版センター) (1983).
- 77) 牧島亮男 “先端技術を支えるニュータイプのガラス” 化学技術誌 MOL **21** (12) 37—41 (1983).
- 78) 牧島亮男 “ニューセラミックス—機能性ガラス—” 化学工業 **27** (11) 89—90 (1983).
- 79) 牧島亮男 “多孔質ガラスの応用” FC Report **1** (10) p. 1—3 (1983).
- 80) 牧島亮男, 泉谷徹郎, 作花濟夫, 境野照雄,

- 守屋喜郎, 中山 淳 “ニューガラスの可能性” *New Glass Technology* **3** (4) 2—30 (1984).
- 81) 牧島亮男 “非晶質多孔体” 多孔性セラミックスの開発・応用 p. 78—90 (シーエムシー) (1984).
- 82) 牧島亮男 “多孔質バイオセラミックス” 多孔性セラミックスの開発と応用 p. 163—170 (シーエムシー) (1984).
- 83) 牧島亮男 「機能性ガラス入門」(アグネ, 1984).
- 84) 牧島亮男 “次世代技術—ガラスの世界”, *ステールデザイン*, No. 255 p. 31—33 (1984).
- 85) 牧島亮男 “新しいガラスの話”, *The ガラス* 第2集, (読売新聞社) p. 150—152 (1984).
- 86) 牧島亮男 “オキシナイトライドガラス”, 新しいガラスとその物性 (経営システム研究所, 1984). p. 651—676.
- 87) 牧島亮男, 青木秀希 「バイオセラミックス」(技報堂出版, 1984).
- 88) 牧島亮男 “光通信のしくみを知る” *NHK サラリーマンライフ*, No. 2 p. 49—51 (1984).
- 89) 牧島亮男 “機能性ガラス—窓ガラスからの脱出”, *ニューセラミックスの時代*, (工業調査会, 1984) p. 175—91.
- 90) 牧島亮男 “ガラスおよびセラミックスへのゾルーゲル法の応用”, *FC Report*, Vol 2 (11) p. 24—28 (1984).
- 91) 牧島亮男 “バイオセラミックス—人工骨・歯とバイオテクノロジーを支える素材群”, *日本の科学と技術*, Vol **26** No. 231. p. 40—45 (1984).
- 92) 牧島亮男 “新種ガラスの展開” *化学工業*, Vol. **36** [3] p. 193—197 (1985).
- 93) 牧島亮男 “IC とマスク材”, *オプトエレクトニクス材料 (CMC)*, 1985) p. 80—83.
- 94) 牧島亮男 “機能性ガラスとは—機械技術者のために”, *機械の研究*, Vol. **37**, [3] 389—395 (1985).

10.2 特許出願

出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
56. 4. 24	56-062064	アルミニウム又はアルミニウム合金の陽極酸化皮膜の耐久性改善法	和田健二, 松井良夫, 下平高次郎
55. 7. 15	55-96521	酸化鉄を含むアルミノ珪酸塩ガラス (特公昭60-003022)	長谷川 泰
55. 6. 20	55-083743	着色シリカガラスの製造法 (特公昭60-003013)	牧島亮男, 下平高次郎
56. 6. 30	56-101714	酸化スカンジウム含有アルミノ珪酸塩ガラス	牧島亮男, 永田達也, 下平高次郎
"	56-101715	希土類酸化物含有アルミノ珪酸塩ガラス	牧島亮男, 永田達也, 下平高次郎
"	56-101716	希土類酸化物含有珪酸塩ガラス	牧島亮男, 永田達也, 下平高次郎
"	56-101717	釉組成物	牧島亮男, 永田達也, 下平高次郎
56. 9. 21	56-149088	金属表面の多色着色法 (特公昭59-048869)	牧島亮男, 永田達也
56. 10. 1	57-156499	希土類酸化物を含有する珪酸塩ガラス	牧島亮男, 永田達也, 下平高次郎
57. 10. 14	57-180495	希土類酸化物含有アルミノ珪酸塩ガラス	牧島亮男, 永田達也, 下平高次郎
57. 10. 14	57-180496	スカンジウム酸化物含有アルミノ珪酸塩ガラス	牧島亮男, 永田達也, 下平高次郎
57. 10. 14	57-180497	希土類酸化物含有アルミノ珪酸塩ガラス	牧島亮男, 永田達也, 下平高次郎
57. 10. 14	57-180498	Y ₂ O ₃ を含有するアルミノ珪酸塩ガラス	牧島亮男, 永田達也, 下平高次郎
59. 6. 18	59-124771	金属無機質物の基体表面に着色する方法	牧島亮男, 久保 肇, 下平高次郎
59. 9. 19	59-166360	機能性有機無機複合非晶質材料及びその製造方法	牧島亮男, 谷 俊明
59. 10. 3	59. 297296	光彩色を呈する透明シリカ質ゾルの製造法	下平高次郎
60. 2. 9	60-023979	希土類含有アルミノ珪酸塩ガラスの製造法	牧島亮男, 久保 肇, 下平高次郎

10.3 受 賞

			セラミック写真展優秀賞昭和55年 5月
		下平高次郎	同 上 昭和56年 5月
牧島亮男, 三友 護		和田健二, 牧島亮男	同上 昭和57年 5月
市村賞 (貢献賞)	昭和58年 4月	下平高次郎, 毛利尚彦	同上 昭和58年 5月
和田健二, 松井良夫			

発行日 昭和60年11月28日

無機材質研究所研究報告書第42号

希土類けい酸塩ガラスに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番
筑波研究学園都市
電話 0298-51-3351
