

アルミノ珪酸塩ガラスに
関する研究

1980

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第22号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 研究概要	1
1. 3 研究構成員	2
1. 4 ガラス状態研究会	3
1. 5 執筆分担	4
2. 新しいアルミノ珪酸塩ガラスの物理的, 化学的性質に関する研究	5
2. 1 Y_2O_3 含有アルミノ珪酸塩ガラスの合成と物理的, 化学的性質に関する研究	5
2. 2 銅含有アルミノ珪酸塩ガラスの物理的, 化学的性質に関する研究	10
3. $RO-Al_2O_3-SiO_2$ 系におけるガラス形成に関する研究	13
3. 1 序 論	13
3. 2 ガラス試料の作成	13
3. 3 熱膨張の測定	14
3. 4 米国標準局標準ガラスの T_g , T_d	15
3. 5 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系と $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラスの熱膨張特性	15
3. 6 $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系ガラスの T_g に及ぼすアルカリ土類混合効果の影響	18
4. ガラス構造に関する研究	25
4. 1 ガラス構造の EXAFS 解析	25
4. 2 動径分布関数によるガラス構造の研究	29
5. 非熔融法によるガラス及び非晶質の合成に関する研究	33
5. 1 シリカガラスの合成	33
5. 2 非晶質シリカ球の合成とその充填組織	37
6. 関連する研究	43
6. 1 アルミニウムの電解着色皮膜の着色機構に関する研究	43
6. 2 トリジマイト(SiO_2)の多像関係	49
6. 3 鎖状珪酸塩における $Si(Al)-O$ 結合距離	54

7. 残された問題と将来の展望	62
8. 研究成果	63
8. 1 発表論文	63
8. 2 特許出願	65
8. 3 そ の 他	66

1. 研究概要及び構成

1.1 はじめに

本報告は無機材質研究所の第9研究グループがアルミノ珪酸塩ガラスをテーマとして取上げ、昭和50年度から5か年間にわたり行った研究活動の記録である。

耐アルカリ性、耐熱性が優れ、しかも高強度のガラスを創製するため、専門分野の異なる各研究者がそれぞれの持味を生かして、協力しながらこの共通の目標に向かって研究を進めてきた。

我々の基礎研究に対する態度は、単なる思いつきや着想の新しさを追うだけでなく、迂遠なようでも一歩ずつ論理的に数多くの実験を重ねることによってのみ大きな成果が得られるであろうという信念に支えられてきた。

また、研究者個人の興味と発想をお互に認めあい、十分にその能力が発揮できるような雰囲気作りにも努めてきた。

この報告に盛られた内容はほとんど学会誌等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。

今後この分野で研究並びに開発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と好意を寄せられた元所長の山内俊吉先生、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

現在工業的に生産されているガラスの大部分は酸化物系のガラスである。なかんずく珪酸塩ガラスの占める割合は非常に大きい。この珪酸塩ガラスは主要成分に基づいて次の4種類に分類できる。

(1)ソーダ石灰ガラス ($\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$)、(2)硼珪酸塩ガラス ($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)、(3)鉛珪酸塩ガラス ($\text{R}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$)、(4)アルミノ珪酸塩ガラス

($\text{R}'\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$)、但しRはアルカリ金属、R'はアルカリ土類金属とする。

歴史的に最も古くから知られ、かつ現在最も多量に生産されているのが(1)のソーダ石灰ガラスである。これが近代における各種新種ガラスの母体となっている。

すなわち、より一層の耐熱性の向上と、強度の改善に努めた結果、硼珪酸塩ガラス並びにアルミノ珪酸塩ガラスが産まれた。

一般に、アルカリ土類酸化物や Al_2O_3 はガラスを安定化し、アルカリ金属酸化物、 B_2O_3 、 PbO などは熔融を容易にする。ガラスに含まれる酸化物の種類やその量は、そのガラスの使用目的に応じて自ら規制される。すなわち、所期の物性を具備していること、通常の方法で容易に熔融及び成形が可能であること、できるだけ廉価な原料を使用すること、原料の種類をあまり多くしないこと、などがガラスの組成を決めるときに考慮せねばならぬ事柄である。

種々の物性のうち、構造材料に用いられるガラスは機械的強度が高く、かつ、化学的耐久性の優れていることが望ましい。

近年、セメントとガラス繊維からなる複合体が開発され、GRCの呼び名で、新種の耐火軽量高強度材料として注目されている。これに用いられる補強用ガラス繊維はポルトランドセメントの水和過程における遊離 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ によるpH12~13の強いアルカリ溶液に長期間曝されるという苛酷な条件に耐えねばならない。初めてコンクリート用として開発された耐アルカリ性の優れたガラス繊維はPilkington Bros. 社(英)のセムフィル (Cem-FIL) である。このガラスは ZrO_2 を17wt%も含むため熔融が難しく、それを避けるためかなりの量のアルカリを含んでいる。セムフィル以外にも ZrO_2 含有のGRC用ガラスの特許は散見されるが、性能は若干劣るようである。

ZrO_2 を含有しないGRC用ガラスとしてはSc-hott社のZnO含有のガラス、Owens Corning Fiber Glass社の La_2O_3 、 CeO_2 、 TiO_2 含有ガラス

などが特許出願されている。これらも耐アルカリ性の点ではセムフィルよりも劣るようである。

このような情勢下で、我々は耐アルカリ性の優れたガラスを求めるべく研究を開始した。当然、究極の目標はセムフィルよりも優れた耐アルカリ性を示す新種ガラスを作り出すことである。

優れた耐アルカリ性のガラスは多分無アルカリガラスであろうとの予想から、 Y_2O_3 、 La_2O_3 及び TiO_2 を含むアルミノ珪酸塩ガラスに的を絞って研究を開始した。まず基本組成の $SiO_2-Al_2O_3-Y_2O_3$ 三成分系のガラス化範囲を決め、得られた試料の屈折率、弾性率を求め、耐アルカリ性の試験を行った。

数多くの試験溶融実験を繰返すことにより、セムフィルよりも耐アルカリ性が数桁も優れているガラスの作成に成功した。耐アルカリ性が優れているのみでなく、弾性率が非常に高い、つまり機械的強度の大きいガラスであることが判明した。すなわち、構造材料として理想的なガラス繊維である。溶融温度は $1550^{\circ}C$ で十分であり技術的に困難な点はない。しかしながら、 Y_2O_3 を多量に含むため、やや高価になるであろう。

通常の高温溶融法によらない、ゾルゲルの過程をへて透明非晶質酸化物固体を調製する方法についても研究を行った。原料は各種の金属アルコキシドを用いた。

例えば、 $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ 系非晶質体は Zr イソプロポキシド、Al イソプロポキシド及び Si エトオキシドを用い、 $NiO-SiO_2$ 系着色非晶質体は Si エトオキシドに少量の硝酸コバルトを添加する。

各調合物は、あらかじめ加水分解に必要な量の水を加えておき、これを恒温恒湿の雰囲気中でゆっくり水和させる。更に脱アルコール、脱水作用によりゲル化が進行し液体から次第に固体へと変る。十分な強度になってから試料を炉へ移し、できるだけ小さな昇温速度で加熱しガラス化する。

しばしば、ゲル化の進行中または炉中で加熱している際に試料が割れることがある。これは試料内部における脱アルコールまたは脱水の遅れに起因する問題であろうが、これまで技術的に未解決のまま取残されてきた。

数多くの試行錯誤の繰返しから、この亀裂発生の防止法を見いだした。その結果、本研究で得られた非晶質体の容積は他の研究者が作ったどれよ

りも大きいものと確信している。

また、微量の遷移金属イオンで着色したシリカ質透明ガラスをこの方法で作得たのも我々が初めてであろう。ところで、非晶質体及びガラスの研究でいつも痛痒を感じるのは、それらのショートレンジオーダーの構造が良く分かっていないということである。

最近の X 線利用技術の進歩はこの面にも光明を与えようとしている。特に、これまでの X 線動径分布解析法に代わって EXAFS (X 線吸収広域連続微細構造) 法を用いることにより、多成分系非晶質体のオングストローム単位の局所構造を明らかにすることが可能となった。これまでのところ、まだ予備実験の域を出ないが、 Na_2O-GeO_2 系ガラスの構造の一端を明らかにすることができた。

金属表面上に着色非晶質皮膜を形成させる研究は、既にその成果の一部を公表したが、その後、着色機構について、主として膜の微細構造の面から検討し、ある程度の知見が得られた。この技術は Al 以外の他の金属へも応用できる可能性がある。

皮膜以外に、サブミクロン級の非晶質球状粒子の利用に関する研究も行った。シリカ質粒子の合成法については無機材質研究所報告書第14号に報告してある。

フィラーとして利用する場合は当然粒子の集合状態が問題になる。特に単分散及び多分散球状粒子の集合体(規則配列及び不規則配列)にできる空隙の大きさの分布を知る必要がある。単分散微小球状粒子の不規則配列は空隙分布が二つの極大を示すことを実験的に明らかにした。

1.3 研究構成員

アルミノ珪酸塩ガラス($RO-Al_2O_3-SiO_2$ 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50年4月発足
総合研究官

長谷川 泰 (50年4月～52年3月)

下平高次郎 (52年4月～55年3月)

主任研究官

長谷川 泰 (52年4月～55年3月)

長谷川安利 (50年4月～51年1月)

アルミノ珪酸塩ガラスに関する研究

守吉 佑介（51年8月～52年3月）
 牧島 亮男（52年10月～55年3月）
 （53年1月主任研究官）
 貫井 昭彦（52年4月～55年3月）
 （53年4月主任研究官）
 大橋 晴夫（52年4月～55年3月）
 （54年10月主任研究官）

客員研究官

小松 和蔵（50年4月～52年3月）
 丸茂 文幸（50年4月～54年3月）
 古川 和男（52年4月～53年3月）
 境野 照雄（53年4月～55年3月）
 宗宮 重行（54年4月～55年3月）

研 究 員

磯部 光正（50年4月～55年3月）
 和田 健二（54年4月～55年3月）
 小松 優（50年4月～51年1月）
 若桑 睦夫（52年4月～55年3月）
 小谷 和夫（52年5月～55年3月）
 栗山 正明（50年4月～52年11月退職）

1.4 ガラス状態研究会

アルミノ珪酸塩ガラス研究グループの研究会は、昭和47年度にカルコゲンガラス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月より14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
10	50. 11. 26	ガラスの均質性について	境野照雄（東京工業大学） 丸茂文幸（東京工業大学）
11	52. 2. 22	放射性廃棄物処理の問題点	山根典子（東京都工業技術センター） 本島健次（日本原子力研究所） 小松和蔵（東京工業大学） 丸茂文幸（東京工業大学）
12	52. 6. 17	イオン性融体について	古川和男（日本原子力研究所） 岩井津一（東京工業大学） 丸茂文幸（東京工業大学）
13	52. 10. 14 ～15	アルミノ珪酸塩ガラスの構造について	古川和男（日本原子力研究所） 大野英雄（日本原子力研究所） 泉谷徹郎（保谷硝子(株)）
14	52. 11. 22	非熔融ガラスについて	田代 仁（京都大学） 古川和男（原子力研究所） 丸茂文幸（東京工業大学） 作花済夫（三重大学）
15	53. 1. 24	カルコゲンガラスの構造について	丸茂文幸（東京工業大学） 古川和夫（日本原子力研究所）
16	53. 5. 29	ガラスの材料設計について	並河 洋（電子技術総合研究所） 境野照雄（東京工業大学） 丸茂文幸（東京工業大学）
17	53. 6. 29	遷移金属酸化物含有リン酸塩ガラスの電気的性質	土谷敏雄（東京理科大学） 境野照雄（東京工業大学） 丸茂文幸（東京工業大学）
18	53. 8. 24	米国におけるセラミックスの研究現況について	マッケンジー教授（カリフォルニア大学） 丸茂文幸（東京工業大学）

回	年 月 日	議 題	出 席 者
19	53. 11. 17	珪酸塩融体の構造と物性	坪井誠太郎（運営委員） 末野悌六（運営委員） 久城育夫（東京大学） 境野照雄（東京工業大学） 丸茂文幸（東京工業大学）
20	53. 12. 20	大阪工業技術試験所における新しいガラスの研究	上野 力（大阪工業技術試験所） 境野照雄（東京工業大学） 丸茂文幸（東京工業大学）
21	54. 5. 30	非晶質鉱物の合成	末野悌六（運営委員） 境野照雄（工学院大学） 宗宮重行（東京工業大学）
22	54. 7. 2	非晶質物質の水熱反応焼結について	宗宮重行（東京工業大学） 境野照雄（工学院大学）
23	54. 7. 31	古代文化財の材質研究—環境における変質について	江本義理（東京文化財研究所） 境野照雄（工学院大学） 宗宮重行（東京工業大学）

1.5 執筆分担

本報告はグループ員全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 牧島亮男

第3章 長谷川泰

第4章 貫井昭彦，磯部光正

第5章 牧島亮男，若桑睦夫，下平高次郎
小谷和夫

第6章 和田健二，貫井昭彦，大橋晴夫

第7章 下平高次郎

2. 新しいアルミノ珪酸塩ガラスの物理的、化学的性質に関する研究

2.1 Y_2O_3 含有アルミノ珪酸塩ガラスの合成と物理的、化学的性質に関する研究

2.1.1 序 論

耐アルカリ性ガラス繊維は GRC (Glass Fiber Reinforced Concrete, ガラス繊維強化コンクリート) 用として使用され、優れた衝撃強さと引張り強度を持つこと、弾性領域に続いてかなり広い延性域があり、そのために直ちに破壊しないなどの特徴を持った新しい材料の素材として注目されている。そしてその特性を利用して壁や天井などの建築用材料として使用される。この場合にコンクリートの中がアルカリ性であるために、長期使用上、耐アルカリ性を保持し、また複合体として初期の物性が保持されることが望ましい。

しかし従来知られている耐アルカリ性ガラス¹⁾でも、アルカリ溶液中に長期間浸しておくで溶解し、複合体としたときに、初期の複合体の物性をそのまま維持することは困難であり、程度の差はあるにしても劣化していく。そのために、より耐アルカリ性の高いガラス組成の出現が望まれていた。

そこで従来知られている ZrO_2 含有耐アルカリ性ガラスよりもより高い耐アルカリ度を保有する耐アルカリ性ガラスの開発とその耐アルカリ性の機構の解明を目的として本研究を行った。

耐アルカリ性とガラス組成の関係はかなり複雑でありガラスの基礎組成により種々変化していることは知られている。 ZrO_2 を含有しないガラスの耐アルカリ性とガラス組成の関係は、珪酸塩ガラスについて Paul ら²⁾ が、またソーダ石灰系ガラスに対して Ohta ら³⁾ が報告している。本研究のアルミノ珪酸塩ガラス基礎組成についての報告は見当たらない。但し、アルミナ(Al_2O_3) はアルカリ溶液に溶解するために耐アルカリ性を弱めることは予想され、Paul ら²⁾、Ohta ら³⁾ もこのこ

とを報告している。

Y_2O_3 は水に難溶性であり、また希土類酸化物の中で最高の融点($2,410^\circ C$)を持っており、ガラス構成成分となった場合に諸物性を高めるであろうと予想され、また非常に高価と言うほどではない。そこで $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 系に着目し、この系のガラスの耐アルカリ性、弾性率などを研究した。なおこの系のガラスに関し、ソ連において、Sedykh ら⁴⁾ により太陽炉を使用 ($1800\sim 2000^\circ C$, 15分溶融) して少量得られ、その屈折率が報告されている。

この系のガラスを研究していくうちに次のことが明らかになった。1) 一般の電気炉にて、 $1,550^\circ C$ で 50 g 以上のガラスが得られること、2) 窓ガラスより約 2 倍の弾性率、硬度を持つ、3) 光学ガラスに相当する高屈折率であること、4) 商業化されつつある ZrO_2 含有の耐アルカリ性ガラスよりも高い耐アルカリ性を持っていること、などが明らかになった。

2.1.2 ガラス化範囲及びガラスの合成

試薬特級の Y_2O_3 、 Al_2O_3 及び光学用酸洗い珪砂

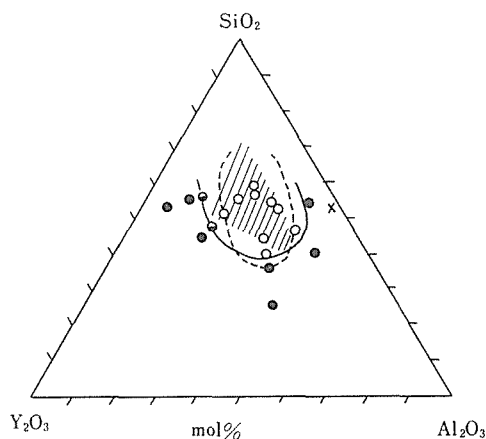


図1 $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 系のガラス化範囲
実線：本研究 (○：ガラス，◐：一部結晶，●：結晶化
×：焼結)，斜線部：(文献4)，点線： $La_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ (文献5)

SiO₂を秤量混合し、その2gを白金箔で作製した容器に入れ、LaCrO₃ 発熱体電気炉中で1,650～1,700℃、2時間熔融し、ガラス化を決定した。図1に示す実線が決定されたガラス化範囲であり、白丸印はガラス化したことを示す。Sedykhら⁴⁾の報告したガラス化範囲を斜線で示すが、熔融条件に差があるのかかわらず、ほぼ同じ結果であった。点線で示した領域はLa₂O₃-Al₂O₃-SiO₂系ガラスのガラス化範囲を示し、今岡ら⁵⁾により報告されたものである。この場合もほぼ同じガラス化領域を示している。

次にこのガラス化範囲のほぼ中心の組成、24.5 Al₂O₃-17.3Y₂O₃-58.2SiO₂ (モル%) をガラス熔融用電気炉中にて1,550℃で3時間、アルミナルツボ中で熔融したところ、泡のない良質なガラスが

約50g得られた。更に、試薬特級のLa₂O₃、TiO₂を使用し、Y₂O₃、La₂O₃、TiO₂を含有するアルミノ珪酸塩ガラス、また4モル%の遷移金属を含有する46SiO₂-20Al₂O₃-10TiO₂-10Y₂O₃-10La₂O₃ 4 MOm/n (モル%, M=V, Co, Cu, Fe, Mn, Ni), 組成のガラスを同じ方法で大量に作成し、黒鉛の型に流し込み、その後炉内で徐冷操作により歪を除き、各種物性の測定用に供した。これらのガラス組成を表1に示す。また従来知られているZrO₂含有ガラスを試薬特級のZrO₂、Na₂CO₃、Li₂CO₃、Al₂O₃、酸洗い光学用珪砂SiO₂を原料として使用し、白金ルツボにて1,550℃で8時間熔融して得た。このガラス、GR-20, の組成も表1に示す。

表1 ガラス組成

ガラス番号	酸化物 (モル%)					ヤング率 (Kbar)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	TiO ₂	
GL-1	58.0	24.4	...	17.6	...	949
GY-1	58.0	24.4	17.6	1123
GY-2	55.0	22.7	22.3	1145
GYLT-4	50.0	20.0	10.0	10.0	10.0	n. d.
GYT-1	43.2	25.4	18.4	...	13.0	1145
GLT-1	43.2	25.4	...	18.4	13.0	1066
GYT-2	42.0	22.7	23.3	...	13.0	1213
GYL-3	46.0	32.0	11.0	11.0	...	1109
GLT-3	40.0	22.7	...	22.3	15.0	1070
GR-20	77.1	0.6	ZrO ₂ (8.5)	Na ₂ O(11.6)	...	約 700
						Li ₂ O(2.2)

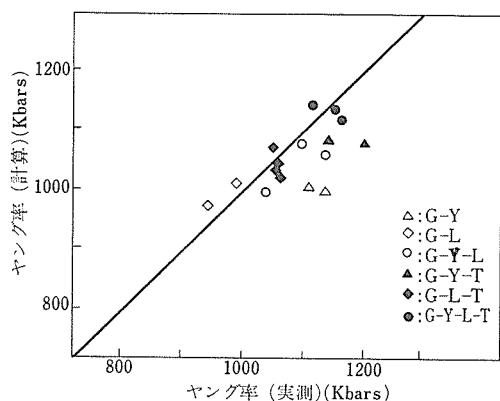


図2 実測したヤング率と式(1)より計算したヤング率の一致

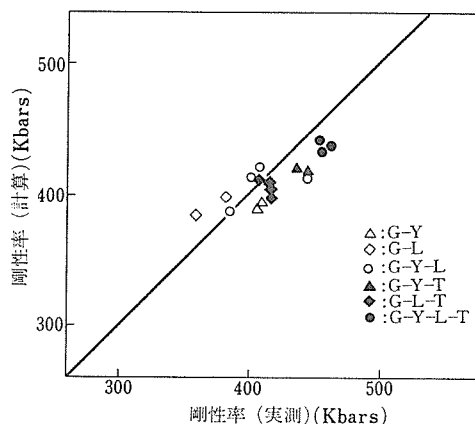


図3 実測した剛性率と式(2)より計算した剛性率の一致

2.1.3 弾性率

得られたガラスの超音波法により測定したヤング率は949~1213Kbarであり一般のガラス、例えばシリカガラスが730Kbar、またZrO₂含有耐アルカリ性ガラスは約700Kbarであるのでかなり高い値を示し、高弾性率ガラスであることが分かった。

ガラスの弾性率の理論的研究はMakishima and Mackenzie^{6,7)}によって行われ、酸化物ガラスについて、次の式が導入されている。ヤング率 E (Kbar)と剛性率 S (Kbar)は、

$$E = 83.6V_t \sum_i G_i X_i \quad (1)$$

$$S = [300V_t^2 / (10.2V_t - 1)] \sum_i G_i X_i \quad (2)$$

ここで G_i は単位体積あたりの解離エネルギー、 V_t はガラス中の原子充填密度、 X_i は i 成分のモル分率であり、この式を本ガラスの各組成について計算し、実測値と比較するとかなり良い一致を示す。この様子を図2及び図3に示す。これらの図において直線は勾配45度を示す。(1)、(2)の式は従来、アルカリ酸化物、アルカリ土類酸化物を含むガラスに対してよくあてはまることは分かっていたが、本ガラスのようにこれらの酸化物を含まない、無アルカリ、無アルカリ土類の珪酸塩ガラスにも適用できることが判明した。また本研究のガラスは、珪酸SiO₂成分が30モル%程度まで低めることができるが、この場合にも(1)及び(2)式が適用されることが明らかとなった。このガラスの高い弾性率はY₂O₃、La₂O₃などが高い解離エネルギーを持っていること、及び0.58~0.63の高い原子充填密度を持っていることにより説明される。一般のガラスの原子充填密度は0.54~0.57⁷⁾である。

2.1.4 硬度

ヴィカース硬度計により200g荷重、15秒間押した場合の硬度DPHは、このガラスについてかなり高い値を示し、高硬度ガラスである。多くの光学ガラスはPbOを含有しているが、その硬さは低い値である場合が多い。例えば、屈折率(n_d)が1.74のSF13ガラスの硬度は456kg/mm²であり⁸⁾、これとほぼ同じ値の屈折率を持っているG-Y-T-2ガラスは830kg/mm²であり、PbO含有ガラスと比較して、約2倍の硬さを示している。

2.1.5 屈折率

ナトリウムD線を使用して浸液法により屈折率

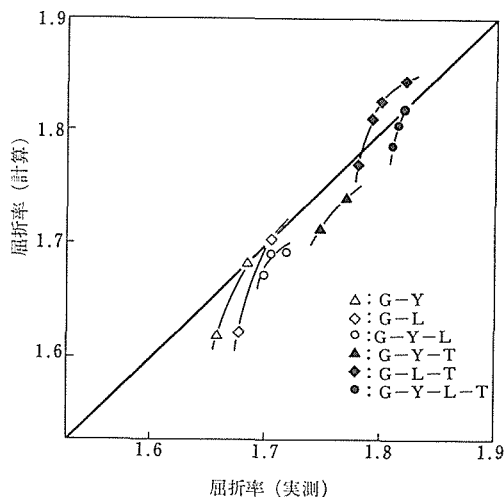


図4 実測した屈折率と文献9の計算方法による屈折率の一致

を決定した。測定結果とAppen⁹⁾による屈折率の計算方法により得た結果を図4に示す。直線は勾配は45度を示し、計算値と実測値の良い一致を示している。本ガラスの屈折率は1,658~1,821の高屈折率ガラスであることが分かる。

2.1.6 耐アルカリ性

ガラスの耐アルカリ性をガラス粉末または棒状試料を持って測定した。試料ガラスをJIS規格で10~24メッシュの粒度に粉碎し、次にこのガラス粉末に付着した微細な微粉子を除去するためにメチルエーテルで3回洗滌し¹⁰⁾、その後乾燥した。このガラス粉末の約1gを1mg以下まで正確に秤量し、白金網(JIS規格で80メッシュ)のバスケット(20φ×30Hmm)に入れ、同じ白金網のキャップをした。ガラス棒の場合はアセトンで表面を良く洗滌し、正確に秤量した後にこのバスケットに入れた。次に白金バスケットと試料をプラスチック容器の中の500cc、2N NaOH溶液中に入れ、シリコンオイル中で95℃±1℃に保持した。試料及び白金網バスケットを時々プラスチック容器より取り出し、水で洗い、乾燥後に試料の重量減少を測定した。シリカガラス、硼珪酸塩ガラス(パイレックス)及びGY-1のY₂O₃含有アルミノ珪酸塩ガラス粉末の測定結果を図5に示す。重量減少は時間とともにほぼ直線的に変化し、ガラスの網目構造の溶解が支配的であることを示している¹¹⁾。棒状試料について単位面積あたりの重量減少も直線関係を示し、この図とほぼ同様の傾向を示した。粉

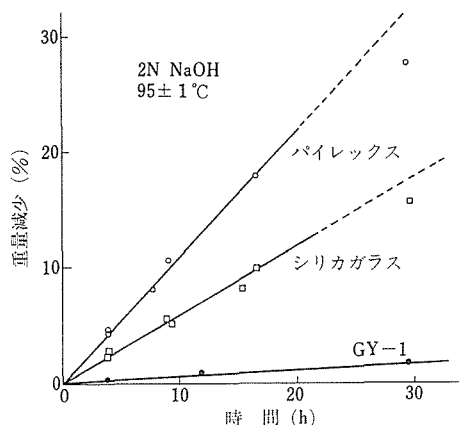


図5 シリカガラス、パイレックスガラス、 Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 系(GY-1)ガラスの耐アルカリ性(粉末法)

末法によると、破壊した新しい表面が得られること、また実験がより容易であることなどより、本研究では主に粉末法により実験を行った。この予備実験より、本研究の Y_2O_3 含有アルミノ珪酸塩ガラスはパイレックス、シリカガラスよりもかなり

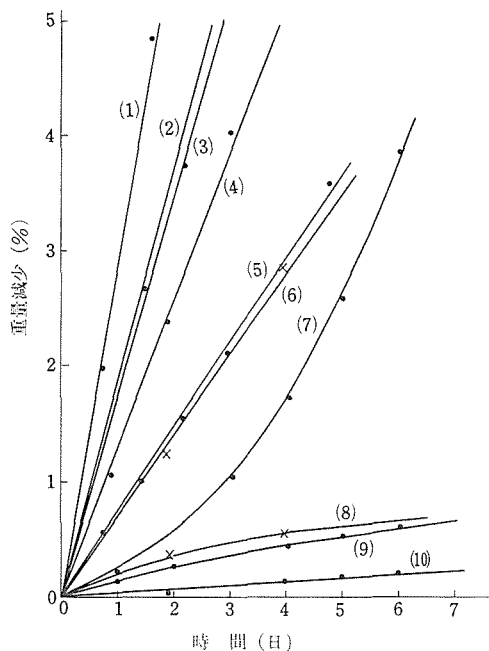


図6 高弾性率の Y_2O_3 、 TiO_2 、 La_2O_3 含有アルミノ珪酸塩ガラスの耐アルカリ性(2N, NaOH, $95^\circ C \pm 1^\circ C$, 粉末法)
(1)GL-1, (2)GY-1, (3)GR-20, (4)GY-2,
(5)GYLT-4, (6)GYT-1, (7)GLT-1,
(8)GYT-2, (9)GYL-3, (10)GLT-3

高い耐アルカリ性を示すことが明らかとなった。

(1) Y_2O_3 、 TiO_2 、 La_2O_3 含有アルミノ珪酸塩ガラスの耐アルカリ性

表1に示す本研究の Y_2O_3 、 TiO_2 、 La_2O_3 含有のアルミノ珪酸塩ガラスの耐アルカリ性測定結果を図6に示す。比較のために従来知られている ZrO_2 含有の耐アルカリ性ガラス(GR-20)の耐アルカリ性測定結果も同図に示す。図中で番号(1)～(10)は ZrO_2 含有耐アルカリ性ガラスGR-20(3)を除いて、表1の上から下の順になっている。この実験結果より、本研究の Y_2O_3 、 TiO_2 、 La_2O_3 含有のアルミノ珪酸塩ガラスはGR-20(3)よりも高い耐アルカリ性を持っていることが分かった。ガラス試料(7)の場合に重量減少割合が直線よりずれているが、これは耐アルカリ実験中にアルカリ溶液と反応して形成された反応生成物層が試料の表面より不規則に脱離するためと思われる。この図6と表1の組成を比較して分かることは、 SiO_2 成分の少なくなるに従って耐アルカリ性が向上している(多少の例外はあるが)ようである。

次にガラス構成酸化物のアルカリ溶液中への溶解性を文献^{(12),(13)}より調べた。その結果、 SiO_2 と Al_2O_3 はアルカリ溶液中に溶解し、 TiO_2 はわずかに溶けず、 La_2O_3 と Y_2O_3 の水への溶解性は微量であり、 Y_2O_3 は La_2O_3 より溶解性が小さい。 La_2O_3 と Y_2O_3 のアルカリ溶液中への溶解度のデータは得られなかった。これらの結果を表2に示す。

表2 ガラス構成酸化物の溶解度
(文献^{12,13})

酸化物	g/l	溶 液
SiO_2	3.3	pH=11
Al_2O_3	0.7	1.2N NaOH
TiO_2	0.02	2.5N NaOH
La_2O_3	0.004	水
Y_2O_3	0.0018	水

この結果と図5の本研究のガラスの耐アルカリ性実験結果はほぼ一致し、耐アルカリ性はそれぞれの構成酸化物の溶解度によっておおよそ説明できる。これは本ガラスのように無アルカリ、無アルカリ土類のガラスについてあてはまるものと思われる。一般には、基礎組成が異なるため、この考えは必ずしもあてはまらない。

次に各成分の役割を考察すると、 Y_2O_3 と La_2O_3

は耐アルカリ性、及び弾性率を高める成分であり⁶⁾、 Al_2O_3 は耐アルカリ性を低めるが、ガラス化に重要な成分であり、また TiO_2 はガラス形成のために重要で SiO_2 と Al_2O_3 成分と置き換えることができ(限られた組成内で)、間接的に耐アルカリ性を向上させ、また高弾性を維持する成分と言えよう。

(2) 遷移金属酸化物含有アルミノ珪酸塩ガラスの耐アルカリ性

表1に示すGYLT-4ガラス($50\text{SiO}_2 \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{TiO}_2$ モル%)の SiO_2 成分の一部を4モル%の MOm/n ($\text{M}=\text{V}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$)で示される遷移金属酸化物で置換し、前項と同様にして耐アルカリ性を測定した。この結果を図7に示す。

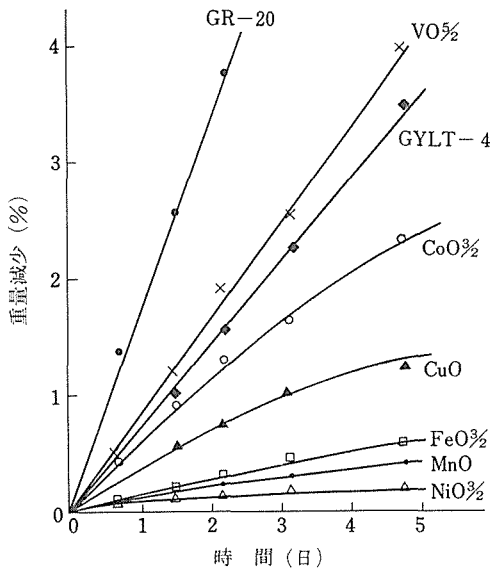


図7 $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{La}_2\text{O}_3$, 遷移金属酸化物(MOm/n)含有アルミノ珪酸塩ガラス($46\text{SiO}_2 - 20\text{Al}_2\text{O}_3 - 10\text{Y}_2\text{O}_3 - 10\text{La}_2\text{O}_3 - 10\text{TiO}_2 - 4\text{MOm/n}$)の耐アルカリ性(2N, NaOH, $95^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, 粉末法)

酸化バナジウムは耐アルカリ性を低めたが、他の場合はいずれも耐アルカリ性を高め、特にMn, Niは大きく高めている。これらの遷移金属酸化物がアルカリ溶液に溶解する際はまず水酸化物を形成し、その水酸化物がアルカリ溶液に溶解する機構が考えられる。そこでこれらの遷移金属水酸化物のアルカリ溶液への溶解度を文献¹²⁾より調べ、その結果を表3に示す。この結果は図7に示

表3 遷移金属水酸化物の溶解度
(文献12)

水酸化物	溶解度 mol/l	NaOH の濃度
$\text{VO}_{5/2}$	1.2	2N
$\text{Co}(\text{OH})_2$	10^{-4}	*
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	7×10^{-4}	2.2N
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	10^{-4}	**
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	7.5×10^{-5}	1.9N
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	6×10^{-6}	2N

* $5.8 \times 10^{-4} \text{mol/l}$, 5N NaOH 溶液

** $1.5 \times 10^{-5} \text{mol/l}$, 水

す耐アルカリ性向上の順とほぼ一致し、本ガラスの耐アルカリ性の機構の説明の一つとなりうることを示している。

2.1.7 繊維化について

本研究のガラスはすべて $1,550^\circ\text{C}$ の温度で熔融したものであり、一般の電気炉を使用して合成されるものである。繊維化のためには、その粘性を測定する必要がある、今後の課題である。この系のガラスが繊維化するかどうか一応の目安として、高温溶融体より繊維化の実験を行った。組成として $46\text{SiO}_2 \cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{TiO}_2 \cdot 4\text{MnO}$ (モル%)を選び、繊維化の可能性を検討したところ、直径 $50 \sim 60 \mu$ 以下の繊維が容易に得られ、 $10 \sim 20 \mu$ のものも引くことができた。

以上より本研究のガラスは従来の ZrO_2 含有耐アルカリ性ガラスに比較して、高弾性率で高い耐アルカリ性を有するガラス組成であることが明らかとなった。

参考文献

- 1) L. J. Larner, K. Speakman and A. T. Majumdar, J. Non-Crystalline Solids, 20, 43-74 (1976).
- 2) A. Paul and M. S. Zaman, J. Mater. Sci, 13, 1499-1502 (1978).
- 3) H. Ohta and Y. Suzuki, Amer. Ceram. Bull, 57, 602-604 (1978).
- 4) T. S. Sedykh, A. I. Pustil'nik and V. I. Mikheikin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 11, 1153-54 (1975).
- 5) 今岡, 山崎, 東大生研報告, 18, 241-73 (1968).
- 6) A. Makishima and J. D. Mackenzie, J. Non-Crystalline Solids, 12, 35-45 (1973).
- 7) A. Makishima and J. D. Mackenzie, J. Non-Crystalline Solids, 17, 147-57 (1975).

- 8) 小原光学硝子(株)カタログ, p. 64 (1976).
- 9) A. A. Appen, 「ガラスの化学」(日ソ通信社, 1970).
- 10) R. F. R Sykes, Glass Techmology, 6 178-83 (1965).
- 11) L. Holland, "The Properties of Glass Surfaces" Chapman and Hall, London, p. 130(1964).
- 12) W. F. Linke, "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds" (Vol I, II, Fourth Edition, D. Van Nostrand Co. Inc. (1958).
- 13) R. C. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics (52nd Edition, The Chemical Rubber Co. 1971-1972).

2.2 銅含有アルミノ珪酸塩ガラスの物理的, 化学的性質に関する研究

2.2.1 序 論

一般のガラス, セラミックスの熱膨張係数は約 $40 \sim 150 \times 10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$ であるが, シリカガラス, シリカチタニア系ガラスの熱膨張係数は1オーダー小さく, $0 \sim 10 \times 10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$ であるので, 一般の材料に比較してほとんど熱膨張しないと言ってよいであろう. このために例えば, 熱膨張測定装置の試料保持部材として使用されている. このような低膨張性ガラスは(1)周囲の温度変化に対して形状が一定である(寸法安定性), (2)急熱急冷に対して強い(耐熱衝撃性), (3)化学的に安定である(耐腐蝕性)などの特徴があり, 材料特性のファイン化の要求されるなかで, 精密光学, 精密電子機器の部材として今後もその需要は高まるであろう.

シリカガラスは難溶解性であるので, 泡のない均質なガラスを得るのに 2000°C 以上の温度が必要であり, シリカチタニアガラスは気体を原料として 1750°C 以上の高温で作成する. いずれにしても高温熔融技術, 及び特殊な装置が必要である. これに対して, Baakら¹⁾は, 銅含有アルミノ珪酸塩ガラスを開発し, その熱膨張係数は $3.2 \sim 15.6 \times 10^{-7} 1/^{\circ}\text{C}$ でやはり低膨張性である. このガラスの特長は, 前記のガラスに比較して, $1550 \sim 1650^{\circ}\text{C}$ のより低い温度で熔融することができることであり, 一般のガラス熔融条件で容易につくることができる.

このガラスの諸物性, 特に低膨張性の原因は良く分かっておらず, そのガラス構造, 熱膨張機構などの未解決な問題が多い. そこで, このガラス

の物理的, 化学的特性を明らかにすることを目的とした.

2.2.2 実験方法

試薬特級の Al_2O_3 , V_2O_5 , Cu_2O , CaCO_3 と酸洗い光学用珪砂を秤量し, 混合してバッチを調整した. 約50gをアルミナルツボ中で 1550°C で3時間熔融し, 黒鉛板上に流し出し, その後炉内にてゆっくりと冷却した.

表1のガラス番号1, 2に熔融したガラスの化学組成を示す. また比較のためにガラス番号3~5の他の低膨張性のガラス組成を示す. またガラス番号6は低膨張性ではないアルミノ珪酸塩ガラスである. これらのガラスの耐アルカリ性, 比熱, 弾性率等を測定した.

表1 ガラス組成

ガラス番号	Oxide (モル%)			
	SiO_2	Al_2O_3	Cu_2O	その他
1	74.0	12.5	12.5	$\text{V}_2\text{O}_5(1.0)$
2	75.0	12.5	10.5	$\text{CaO}(2.5)$
3	77.5	10.0	6.5	$\text{ZnO}(6.0)$
4	100			
5	96			$\text{TiO}_2(4)$
6	60.9	9.4		$\text{MgO}(11.1)$, $\text{CaO}(11.4)$, $\text{BaO}(2.6)$, $\text{B}_2\text{O}_3(4.6)$

2.2.3 化学的性質

シリカガラス(ガラス番号4)と銅含有低膨張性アルミノ珪酸塩ガラス(ガラス番号2)の耐アルカリ性を測定した. 耐アルカリ性はガラス粉末のNaOH溶液中での重量減少を測定することにより決定した. まず試料ガラスをJIS規格で10~24メッシュの粒度に粉碎し, 次にこのガラス粉末に粉碎中に付着した微細な粉末を除去するために, メチルエーテルで3回洗滌し²⁾, その後乾燥した. このガラス粉末の約1gを1mg以下まで正確に秤量し, 白金網(JIS規格で80メッシュ)のバスケット($20\phi \times 30\text{Hmm}$)に入れ, 同じ白金網のキャップをした. 次にこの白金網バスケットとガラス粉末試料をプラスチック容器中の500cc, 2N NaOHの溶液に入れ, このプラスチック容器をシリコンオイルの恒温槽中に入れ, $95^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ に保持した. 試料及び白金網バスケットを時々プラスチック容器より取り出し, 水で洗い, 乾燥

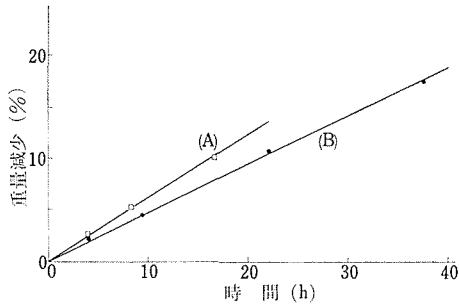


図8 銅含有の低膨張性アルミノ珪酸塩ガラス(B)とシリカガラス(A)の耐アルカリ性
(粉末法, 95℃, 2N NaOH 溶液中)

後に試料の重量減少を測定した。この結果を図8に示す。銅含有アルミノ珪酸塩ガラス(B)はシリカガラスよりいくぶん耐アルカリ性が高い。この重量変化はほぼ直線的に変化しており、ガラス網目構造の溶解により³⁾、ガラスの溶解が進行していることを示している。ガラス中のSiO₂成分を他の酸化物で置き換えた場合に、耐アルカリ性の影響はいくつか調べられている。例えばソーダライムガラス系⁴⁾ではAl₂O₃は耐アルカリ性を低下させ、またCu₂Oは鉛硼酸塩ガラス⁵⁾において耐アルカリ性を低下させている。本銅含有アルミノ珪酸塩ガラスの場合にはCaOが含有しており、しかもCu₂O、Al₂O₃が含まれているので、これらの成分の役割は明確ではないが、シリカガラスよりも本ガラスは耐アルカリ性がやや高いことから、Cu₂O、Al₂O₃が耐アルカリ性を低めているとは言えず、ガラスの基礎組成により添加成分の耐アルカリ性への効果が異なることを示している。

2.2.4 比熱

ガラス番号1, 2について粉末試料を断熱法により比熱を測定した。比熱の値はガラス番号2のほうがガラス番号1よりやや大きい値を示し、共

表2 低膨張性銅含有アルミノ珪酸塩ガラスの比熱と温度

温度 (℃)	比 熱 (cal/g℃)	
	ガラス番号 1	ガラス番号 2
25	0.166	0.168
50	0.174	0.176
75	0.181	0.184
100	0.189	0.191
125	0.197	0.200
150	0.205	0.207
175	0.211	0.214
200	0.217	0.220
225	0.221	0.224
250	0.225	0.228
275	0.227	0.230
300	0.231	0.233

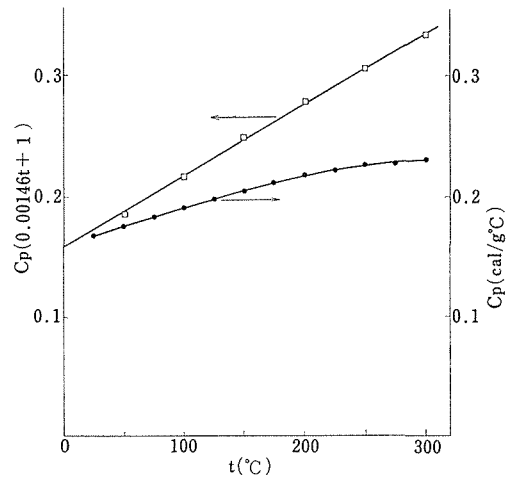


図9 銅含有の低膨張性アルミノ珪酸塩ガラスの比熱の温度変化

に室温から300℃まで単調に増加していく。これらの値を表2に示す。SharpとGuntherら⁶⁾はガラスの種々の温度の比熱を $C_p = (at + c)/(0.$

表3 低膨張性ガラス及びアルミノ珪酸塩ガラスの物理的性質

ガラス番号	熱膨張係数 (℃ ⁻¹ ×10 ⁷)	比 熱 (cal/g℃)	ヤング率 (Kbar)	体積弾性率 (Kbar)	密 度 (g/cm ³)	原子充填密度	グリーナイセン定数
1	6.8	0.166	775	452	2.731	0.508	0.0483
2	11.4	0.168	796	481	2.659	0.511	0.0898
3	4.8				2.607	0.510	
4	5.5	0.173	730	361	2.203	0.514	0.033
5					2.205	0.492	
6	46	0.18	862	575	2.64	0.566	0.40

00146 t +1) 式で示しているが、本実験結果の値もこの式でよく表すことができ、ガラス番号2の場合に C_p (cal/g°C) は、

$$C_p = (0.00585t + 0.158) / (0.00146t + 1)$$

の式で温度 t °C の函数である。図9にこれらの比熱の変化の様子を示す。25°Cにおける値を表3に示すが、これはシリカガラス（ガラス番号4）に近い値である。

2.2.5 弾性率

機械的性質のうちで基本的な特性である弾性率、特にヤング率、体積弾性率などの値を知るとは、これらのガラスの応用の上で重要である。約直径2 cm、高さ2 cmの試料ガラスについて超音波法により音速を測定し、これらの弾性率の値を決定した。その結果を表3に示す。シリカガラス（ガラス番号4）の値と比較すると、やや高いヤング率、体積弾性率の値である。

2.2.6 原子充填密度

ガラスの原子充填密度（単位体積中に占る全原子容積の割合）を計算するとガラスの開放度がある程度予想がつく。シリカガラス、低膨張性酸化銅含有アルミノ珪酸塩ガラスなどの値を表3に示す。一般の酸化物系ガラス、及び低膨張性ではないアルミノ珪酸塩ガラスの原子充填度は0.54～0.63⁷⁾であり、一方低膨張性のガラスのそれはより小さい値であり、より開放的であることを示している。シリカガラスの低膨張性の原因の一つは開放構造が寄与していると言われているが、本ガラスの場合も同様に開放構造であることから、低膨張性と関係があると思われる。

2.2.7 グリーナイセン定数⁸⁾

固体のグリーナイセン定数 γ は体積変化に伴うデバイ振動数の変化に関係しており、一般的には、体積弾性率と比熱(C_v)などの物性値より求められる。ガラスの C_v は C_p とほぼ等しいので、上記の実験より得られた表2に示す物性値よりグリーナイセン定数を求め、その結果を表3に示す。この表より分かるように、シリカガラス、シ

リカチニアガラス、銅含有アルミノ珪酸塩ガラスなどの低膨張性ガラスのグリーナイセン定数は同じオーダーの値を示し、低膨張性ではないアルミノ珪酸塩ガラス（ガラス番号6）に比較して1オーダー低い。一般の酸化物系ガラスと比較しても同じ結果である。

以上より低い原子充填密度、すなわちより開放的であること、低いグリーナイセン定数値を有すること、そして低膨張性であることには相関性があるように思われる。またSi-O-Siの角度分布の存在、酸素原子の横振動により生ずる屈折振動が複雑に関与し、低膨張となるのであろう。

このように低膨張性ガラスの熱膨張機構は、一般の格子振動に基づく物性値の説明では解釈されず、新しい理論の展開が望まれる。

以上、一般のガラス溶融法で容易に得られる新しい銅含有アルミノ珪酸塩ガラスの耐アルカリ性、比熱、弾性率などの基礎的な物性を測定した。更にこのガラスの低膨張性は開放構造を有することが一因であろうと考えられた。

参 考 文 献

- 1) a) N. T. A. Baak and C. F. Rapp, U. S. Pat. 3,528, 829, Sept 15, (1970).
b) N. T. A. Baak and C. F. Rapp. 日本特許32, 646, 9月2日 (1974).
- 2) R. F. R. Sykes, Glass Technology, 6, 178-83, (1965).
- 3) L. Holland, "The Properties of Glass Surfaces", Chapman and Hall, London (1964) P130.
- 4) H. Ohta and Y. Suzuki, Am. Ceram. Soc. Bull., 57, 602-04 (1978).
- 5) D. Look and A. Paul, Trans. J. British Ceram. Soc., 77, 116-25 (1978).
- 6) D. E. Sharp and L. B. Gunther, J. Am. Ceram. Soc., 34, 260-71 (1951).
- 7) A. Makishima and J. D. Mackenzie, J. Non-Crystalline Solids, 17, 147-57 (1975).
- 8) A. Makishima, T. Utsugi and T. Sakaino, J. Am. Ceram. Soc., 62, 224 (1979).

3. RO-Al₂O₃-SiO₂系におけるガラス形成に関する研究

3.1 序 論

RO が CaO または MgO の場合における RO-Al₂O₃-SiO₂ 系の融液より冷却、固化により得られる試料について、線膨張の測定より求めた転移温度 T_g と線膨張変形温度 T_d 、または密度測定より得られる分子容 V_1 などの組成依存性検討を中心に、この系におけるガラス形成に関する研究を行った。

RO-Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスに関連した従来の研究は大別すると、第1に工業的な副産物である高炉鉾滓（スラグ）または自然の鉾滓資源中この系に属する組成をもつものの利用に関する研究と、第2に、化学的に RO-Al₂O₃-SiO₂ 系の組成をもつ合成ガラスに関する研究に分けられる。

高炉スラグは CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系が主体で、CaO の一部が MgO により置換されているものも報告されている。ガラス原料としての利用は Enequist(1922年)¹⁾、Parson(1925年)^{2,3)} の古い特許がある。報文としては Basore(1931年)⁴⁾ の短い報告があり、最近ではガラス原料用に調質した商品名 Calumite® に関連した Simpson⁵⁾ と Myers と Weiss⁶⁾ の報告があり、特に後者にはスラグのガラス原料に関連した41の報文、特許の引用例が記載されている。

九州全般に分布する火山噴出物シラス中の約70%に相当するガラス質（火山ガラス）の利用についての研究が行われている^{7,8,9)}。このガラス質原料の組成はモル%換算で示すと、SiO₂ 82, Al₂O₃ 8を主体に RO が 5.5, R₂O（アルカリ）6%である。これに CaO, MgO や ZnO などを添加した結晶化ガラスに関する研究が行われている。

米国における油母頁岩（オイルシェール）より油を抽出した後の残渣が主に CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系であることから、これをガラス化した場合の研究報告がある¹⁰⁾。その組成内にはモル%換算で CaO 22%, MgO 15.3% を含む。

RO-Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスの合成に関連した報

告は余り多くない。既に1932年に出版された Glas-technische Tabellen 中にガラス形成珪酸塩系として、CaO（または MgO）-Al₂O₃-SiO₂ 系の記載が見られる¹¹⁾。今岡、山崎の珪酸塩系のガラス化範囲の研究中に RO-Al₂O₃-SiO₂ 系のガラス化範囲が含まれている¹²⁾。CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系融液よりの結晶化速度についての Kumm と Schalge の実測データをもとにした詳細な報告がある¹³⁾。

この系のガラス合成に当たり、その結晶化頻度係数分布図は極めて確実な実用的指針を与えてくれるものである。同じ系のガラスについて、林、福井、井上らのガラスよりの析出結晶とその晶出範囲に関する研究報告がある¹⁴⁾。またガラス繊維に使用されている B₂O₃ の量を減少させる目的で CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスの失透化についての研究報告も見られる¹⁵⁾。

MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスについての5サンプルの熱膨張測定データを含む Hummel と Reid の報告がある。干渉計を用いて線膨張係数を測定している¹⁶⁾。

実用ガラスの中には RO-Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスがある。米国 Johns-Manville 社の高強度、高弾性率の繊維用ガラス S¹⁷⁾ がその例で、モル%換算で SiO₂ 68.7, Al₂O₃ 15.6, MgO 15.7% の組成をもつ。B₂O₃ を若干含有する耐熱ガラスとしては米国 Corning 社の #1710, #1720 のガラスがあり、繊維用ガラス E (Owens-Corning 社) も B₂O₃ を含む同系のガラスである¹⁸⁾。

3.2 ガラス試料の作製

ガラス100gに相当する十分混合した原料を99.5% Al₂O₃ のルツボ（日本化学陶業、SSA-S, B型）または Rh10% を含む Pt ルツボに充填し、ガス炉または SiC 電気炉にて溶融し、均質化させた後、黒鉛質板（厚み 30mm, 日本カーボン社, G-A）上に流し出し、冷却固化させて板上の試料とした。溶融温度はガス炉の場合1550～1700℃, SiC 電気炉の場合で1400～1500℃, 溶融時間は2

～3時間である。

板状のガラス試料は、その転移温度 T_g より 20～30° 高い温度まで加熱し、少なくとも1時間保持後、100℃まで平均 0.5°/min の速度で冷却した。除歪後の試料は測定目的に応じた形状に切断、研磨加工を行った。

ガラス原料には次のものを用いた。

CaO : CaCO₃, (沈降製), 和光純薬工業, 特級

MgO : Mg(OH)₂, Tateho Chem. Co. (特註)

Al₂O₃* : Al(OH)₃, Reynolds Chemieals®

SiO₂* : 日窒鉱業(株) ハイシリカ

(*いずれも光学ガラス用原料)

3.3 熱膨張の測定

試料ガラスの線膨張係数 α_{20-300} (以下単に α で示す) の測定は DIN 52 328 (1967) 5.3. 動的テスト¹⁹⁾により求めるとともに、得られた線膨張曲線について、DIN 52 324 (1960) 4.²⁰⁾に基づいて転移温度 T_g を求めた。また同一曲線上の T_g より高温領域に見られる曲線の屈曲部分(最高点)より線膨張変形温度 T_d を求めた。線膨張曲線と T_g 並びに T_d の決定についての具体例を図1に示す。

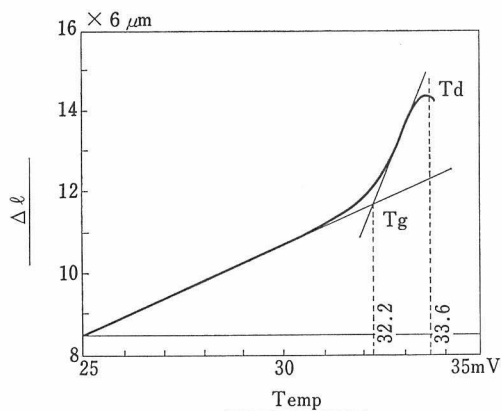


図1 線膨張曲線より T_g , T_d の決定

測定用試料は十分除歪を行ったものを用い、寸法は長さ 20～25mm, 2.5～3.5mm ϕ のものである。これを一端を閉じた内径 4.5mm ϕ , 厚み 0.7 mm, 長さ 500mm のシリカガラス管よりなるホルダーに挿入する。なお試料の両端面は互に平行な平面に仕上げた。そしてホルダー閉端部分の内面

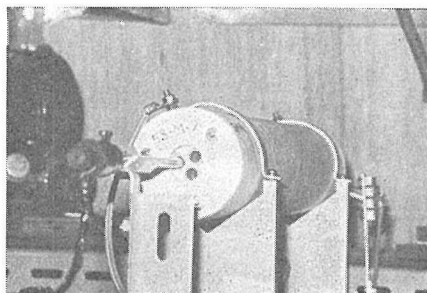


図2 検出器を取付けて加熱炉に挿入された熱膨張測定ホルダー

も管軸に垂直な平面とした。ホルダーの他端には伸長検出器を取付けるが、試料と検出器内の接触端の間にはシリカガラスの棒 (3.5mm ϕ) を入れて、試料の伸びを伝える。試料を挿入し、検出器を取付けた上で電気炉に挿入されたホルダーの模様を図2に示す。

伸長検出器には差動変圧器を用い、伸長計本体のメーターで伸びが直読できるとともに、その出力を XY レコーダーの Y 軸に接続した。X 軸には電気炉内の試料に近接して設けられた CA 熱電対の熱起電力を接続し、温度による線膨張曲線を自動的にチャート上に描かせ、これより α , T_g , T_d を求めた。測定するガラスの T_g , T_d が 600℃ 以上なので、X 軸の感度を下げずに高温域まで 1 mV/cm の感度保持を行うため、X 軸の入力が 25 mV に達したならば自動的に -20 mV のバイアスを掛けられるようにレコーダーを改造した。これにより最高 45 mV まで 1 mV/cm の感度で曲線を描かせることができる。

電気炉も上記の理由により、確実に規定の 5 °C/min の昇温速度で 1100℃ まで得られるよう、電気容量を 100 V, 1.5 kW とし、発熱体にはカンタル A-1 を用いた。電気炉の炉芯部は森実敏倫氏の特許 2401310 に基づく内径 7.5 mm ϕ , 長さ 500 mm のアルミナ管を 3 本束ねて、これに発熱体をまとめたものである。測定には 3 本中の 1 本を使用する。昇温はサイリスタを用いたプログラム温度制御装置によって行った。600℃ と 800℃ における電気炉中心部 60 mm と 100 mm の間における温度偏差は次のとおりであった。

	600℃	800℃
±30mm の偏差	0.8°	1.4°
±50mm の偏差	6.2°	10.3°

上記装置の原形は高山理化精機(株)発売のもので、電気炉体製作は陽新技研、XYレコーダーの改造は理研電子に依頼し、各部分を組合せて測定に使用した。

XYレコード上のY軸に示される試料の伸び $\Delta\ell$ は $6\mu\text{m}/\text{cm}$ 、X軸の温度は $1\text{mV}/\text{cm}$ の感度である。線膨張係数 α_{20-300} は、 20°C を基準に、試料長 ℓ_0 とし、 20°C と 300°C における試料の伸び $\Delta\ell$ をチャートより読取り、次式により計算する。

$$\alpha_{20-300} = \frac{\Delta\ell}{(300-20) \times \ell_0 \cdot 10^3} + 0.59 \cdot 10^{-6}$$

上式の $0.59 \cdot 10^{-6}$ の項は測定に使用するシリカガラスの線膨張係数であり、Otto と Thomas²¹⁾ の α_{0-300} の値を採用した。

T_g 決定に及ぼす徐歪の影響については、Karsch²²⁾ と Hagy と Ritland²³⁾ の報告を参考にした。

3.4 米国標準局標準ガラスの T_g, T_d

上記測定装置による $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの T_g と T_d の値と粘性係数値との関係を知るため、温度と特定粘性係数値の関係が既知の同系統のSRMガラス No.714 と 715 について T_g と T_d を求め、添付の粘性係数(η)との関係を検討してみた。SRMガラス(Standard Reference Materials for Glass)²⁴⁾ は米国 National Bureau of Standards より入手可能な標準ガラスであり、ここでは粘性係数決定用のものを用いた。No. 714 は Alkaline earth alumina silicate glass, No. 715 は Alkali-free aluminosilicate glass であり、粘性係数の特定値と温度とは表1に示すとおりであり、 $\log \eta$ と温度の関係は、図3のようにほぼ直線的となる。この直線上で測定した T_g と T_d 値に対する $\log \eta$ を求めると次の値を得る。すなわちSRM No.714では、 T_g が 725° で $\log \eta$ は 12.8, T_d は 770° で $\log \eta$ が 11.4 となり、SRM No.715では、 T_g が 785° で $\log \eta$ は 12.6, T_d は 820° で $\log \eta$ は 11.5 となる。測定による T_g 値は粘性係数が 10

表1 SRM Glass No.714 と 715 の η と温度の関係

η , Poise	温 度, $^\circ\text{C}$	
	No. 714	No. 715
$10^{7.6}$	908	961
10^{13}	710	764
$10^{14.5}$	662	714

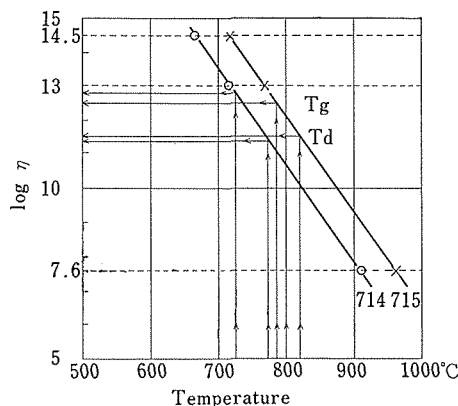


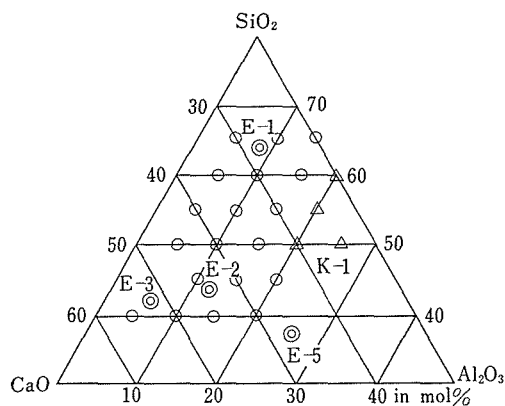
図3 SRMガラスの $\log \eta$ - 温度曲線と T_g, T_d

13.0 で規定されている温度より高目の値になる。試みに他の5種類のSRMガラス(例えばNo. 710, 711, 712, 716, 717)について、測定値に基づく T_g の $\log \eta$ 値は 12.7~13.2 の範囲にあることが確かめられた。ガラスの組成と測定装置の特性により T_g の $\log \eta$ 値は若干の変動を見るものと思われる。SRMガラス添付のデータ測定法^{25,26)} などの問題には触れない。但し上記SRMガラスは加工に十分な熱処理しかされていないので、既述の条件に従って除歪を行ってから熱膨張測定を行った。

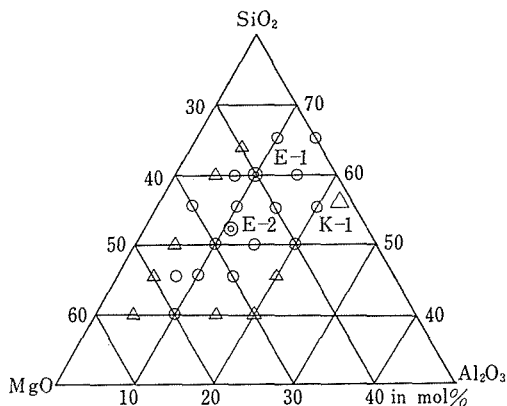
3.5 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系と $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの熱膨張特性

$\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系と $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系における測定に供したガラスの組成範囲を系別に図4と図5に示す。これらのガラスはすべて99.5%アルミナルツボ中で溶融した。両図ともにガラス化範囲の限界を示すものではなく、比較的安定なガラス状態をとる組成領域を示すものである。○印が試料ガラス、小さい△印は失透したもの、大きい△(K)は結晶化合物であり、Eは共晶点を示す。系別にKとEのモル換算%などを表2と表3に示す^{27,28)}。

共晶点近傍にガラス形成の容易な領域があるとの2成分系についてのRawsonの指摘²⁹⁾やKummとScholzeによる $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系融液よりの結晶化最大速度が共晶点近傍で定比組成領域より100,000分の1になるというデータはMgO系のCordierite近傍の例外を除けば両系についてあてはまるといえる。

図4 CaO-Al₂O₃-SiO₂系における供試ガラスの組成範囲

◎：共晶点 △：失透 ▲：結晶化合物

図5 MgO-Al₂O₃-SiO₂系における供試ガラスの組成範囲

◎：共晶点 △：失透 ▲：結晶化合物

表2 CaO-Al₂O₃-SiO₂系の状態図における特定点*

記号	関連固相**	モル % (換算値)			融点又は共晶点
		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
K-1	CAS ₂	25	25	50	1553°
E-1	CS-CAS ₂ -S	26.1	9.0	64.9	1170°
E-2	CS-C ₂ AS-CAS ₂	43.2	12.5	44.3	1270°
E-3	C ₂ AS-C ₃ S ₂ -CS	51.5	7.1	41.4	1317°
E-4	S-A ₃ S ₂ -CAS ₂	11.4	12.6	76.0	1345°
E-5	C ₂ AS-A-CAS ₂	36.4	26.8	36.8	1387°

*) Osborn と Mnan の CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系状態図²⁷⁾による。**) S : Tridymite, CS : Pseudowollastonite, C₃S₂ : Rankinite, A₃S₂ : Mullite, CAS₂ : Anorthite, A : Corundum, C₂AS : Gehlenite表3 MgO-Al₂O₃-SiO₂系の状態図における特定点*

記号	関連固相**	モル % (換算値)			融点又は共晶点
		MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
K-1	M ₂ A ₂ S ₅	22.2	22.2	55.6	
E-1	S-MS-M ₂ A ₂ S ₅	30.0	10.1	59.9	1355°
E-2	MS-M ₂ S-M ₂ A ₂ S ₅	36.1	11.8	52.1	1365°

*) Osborn と Muan の MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系状態図²⁸⁾による。**) S : Tridymite, MS : Protoenstatite, M₂S : Forsterite, M₂A₂S₅ : Cordierite

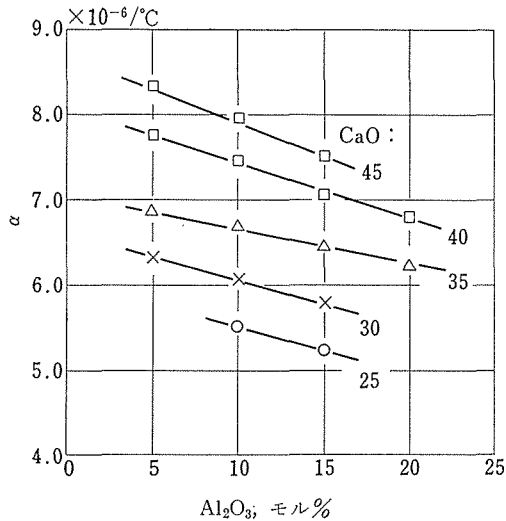
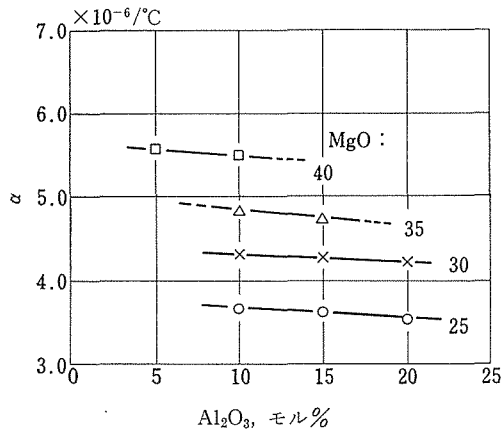
図6と図8にはCaO-Al₂O₃-SiO₂系の α と T_g を、図7と図9にはMgO-Al₂O₃-SiO₂系の α と T_g をAl₂O₃含有量に対する関係の形で示してある。Al₂O₃含有量はSiO₂を置換した量である。またパラメーターとしてRO(CaO又はMgO)のモル%値を用いている。

両系ガラスの熱膨張特性について述べる前に、常温物性としての分子容 V_1 について触れたい。

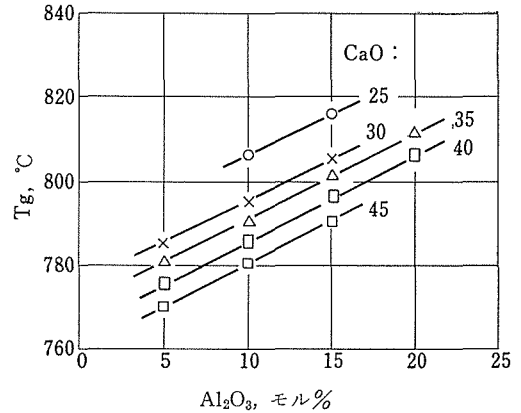
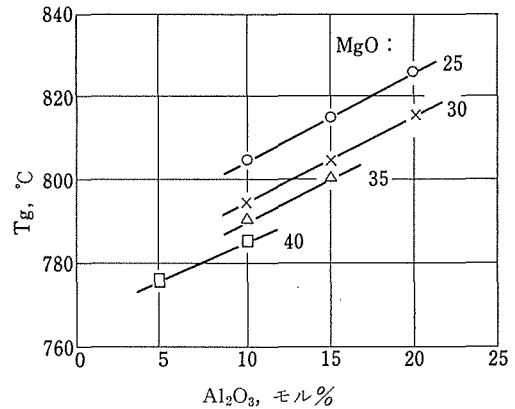
(分子容 V_1 については次節を参照されたい。) V_1 の値については次節のCaOとMgO混合系ガラスの表4におけるROがCaOまたはMgOのみ(MgOの混合配分比率 Y が0または1.0)の場合を見ると明らかに、ROの一定値に対して

$$V_{1-\text{CaO}} > V_{1-\text{MgO}},$$

ここに $V_{1-\text{CaO}}$ と $V_{1-\text{MgO}}$ はそれぞれCaO又はMgOのみしか含まないガラスの V_1 を示す。


 図6 CaO-Al₂O₃-SiO₂系ガラスの α とAl₂O₃含有量の関係

 図7 MgO-Al₂O₃-SiO₂系ガラスの α とAl₂O₃含有量の関係

これはガラス構造の収縮にCaOよりMgOの方が大きく影響していることを示す。またRO=25モル%の場合を除いて、RO=30~45モル%の範囲で、SiO₂の一部をAl₂O₃で置換した場合、Al₂O₃の増量に対し V_1 -CaOと V_1 -MgOの値はそれぞれほとんど変化しない。このことは常温においては、両系のガラスにおけるSiO₂のAl₂O₃置換により、その網目構造の一部が[SiO₄]四面体から[AlO₄]四面体にとり変わっても全体として変化しないことを示すものである。もちろんAl₂O₃が[AlO₄]四面体となりうるためには、アルカリ金


 図8 CaO-Al₂O₃-SiO₂系ガラスの T_g とAl₂O₃含有量の関係

 図9 MgO-Al₂O₃-SiO₂系ガラスの T_g とAl₂O₃の含有量との関係

属酸化物の場合と同じようにアルカリ土類酸化物の存在が必要であり、またR²⁺イオンとAl³⁺イオンのモル比が0.5より大きいことが必要であるが、ここではこの条件はすべて満されている。

次に常温から300℃におけるガラス構成原子間の加熱による格子振動による伸びに関連した線膨張係数 α ²³⁾について、CaO系とMgO系のガラスについて見ると、ここでも V_1 と同じようにそれぞれの系ごとに α_{CaO} と α_{MgO} で示す。同一量のROとAl₂O₃については明らかに

$$\alpha_{CaO} > \alpha_{MgO}$$

である。これは上記の加熱による非調和振動の振幅割合に及ぼすCa²⁺イオンとMg²⁺イオンの結合力の影響を示すものである。すなわちCa²⁺イオン

の方が結合力が弱いので、網目構造の切れ目をつなぐ R^{2+} イオンにおける結合力の強さが小さいほど構造を弛める (Auflockerung)³⁰⁾ 作用が大きくなり、その結果として振動振幅を大きくしていると見られる。

Al_2O_3 増量に対応する α_{MgO} の変化は少ないが、 α_{CaO} の変化は比較的大きく、直線的に減少する。常温から転移温度領域にかけての加熱による伸びに及ぼす影響については、組成と温度依存性両面からの検討が必要であり、ここでは言及を避ける。

次に固体から融液との境界ともいうべき、粘性から見れば高粘性域、 $\log \eta = 13$ のガラス定点である転移温度について、CaO 系と MgO 系の Tg (ここでも便宜的に Tg_{-CaO} と Tg_{-MgO} で示す) については 8～9 図で明らかのように、同じ RO、 Al_2O_3 について、 Tg_{-CaO} と Tg_{-MgO} の差はほとんどない。この事実はこの温度領域におけるガラス構造内部の大きな変化、すなわち転移現象に対する温度面から見た CaO と MgO の影響はほとんど同じであるといえる。低粘性領域、 $\log \eta = 3.0$ においては CaO と MgO の影響に大きな差があるが、高粘性域、 $\log \eta = 13.0$ では両者の影響にほとんど差がないとの Gehlhoff と Thomas の結果³¹⁾ とも合致する結果である。

8～9 図に示すように Al_2O_3 の増量に対する Tg_{-CaO} と Tg_{-MgO} は増大するが、その度合はほとんど同じである。この転移領域では網目構成本である $[SiO_4]$ と $[AlO_4]$ の各四面体の比が主役として Tg に大きく影響しているようである。

本節の結論は次節の結論中にまとめて示してある。

3.6 CaO-MgO- Al_2O_3 - SiO_2 系ガラスの Tg に及ぼすアルカリ土類混合効果の影響

3.6.1 はじめに

一連の RO- Al_2O_3 - SiO_2 系ガラスを溶融している間に、CaO と MgO の混合系が極めて溶融しやすい上に、そのガラス化範囲も拡大されることに気がついた。そこで CaO を MgO により一定の比率で置換することにより Tg が非直線的に変化することを見いだした。

アルカリ含有ガラスにおいては、一つのアルカ

リを他のアルカリで一定比率のもとに置換することにより物性、例えば電気伝導度、粘性などが非直線的に変化することは以前から知られている。このいわゆる“アルカリ混合効果”については多くの研究者により反復研究されている。その代表的なものに Isard その他の研究^{32～36)} があるが、この効果を示す原因の普遍的な解明は未だ得られておらない。Scholze はその著書の中で次のように述べている³⁷⁾：相隣れる異なった混合アルカリイオンがその移動を減じるように互に影響し合うので、アルカリ混合効果は構造内で移動により制約を受ける物性について生ずるものである。

アルカリ土類混合効果に関連しては、これまで次の記載が見られた。すなわち CaO を CaO·MgO で置換すると、ビンガラスの熔融温度が著しく低下することが見られること³⁸⁾、並びにソーダ石灰ガラス中の CaO を MgO で置換すると著しい粘性の最低値が得られること³⁹⁾ などである。

3.6.2 研究の実施

ガラス試料の作製、熱膨張計による α 、 Tg の測定については既述 (2.1.3～4.) のとおりである。

更に附記する事項は次のとおりである。

密度の測定よりガラスの分子容 V_1 を求めた。分子容 V_1 は 1 モルの酸素の占める体積であり、次式より求められる。

$$V_1 = \frac{\bar{M}}{\rho} \cdot \frac{1}{\sum x_i n_i}$$

ここに $\bar{M} = \sum x_i M_i$ はガラスの平均分子量、 ρ は密度、 M_i は成分 i の分子量、 x_i は成分 i のモル分率、 n_i は酸化物 $RmOn$ 中の酸素原子数である。分子容 V_1 は組成に依存して変化するガラス構造内における空隙内径は構造のゆるみまたは収縮などを知る手掛りとなる。

アルミナルツボを使用することによるガラス中の Al_2O_3 の計算値に対する増量は代表的な試料についての化学分析より 2 重量% 以下であることが確かめられた。

3.6.3 測定結果と考察

図10に CaO と MgO 混合系の供試ガラス組成範囲を示す。供試ガラスの組成 (Mol%)、分子容 V_1 、線膨張係数 α 並びに転移温度 Tg の値をまとめて表 4 に示す。CaO の一部を MgO で置換した量、いいかえれば、CaO と MgO 混合割合は MgO の配

分比率 y で示す。すなわち、

$$y = \frac{Y}{X+Y}$$

ここに X : CaO のモル%値, Y : MgO のモル%値.

図11 から, 図15 に RO(CaO+MgO) の含有量が 25, 30, 35, 40 並びに 45 モル% の順に V_1 , α , T_g の y に対する関係を示す。パラメーターとして SiO₂ の一部を置換した Al₂O₃ 量を用いた。

表 4 より明らかなように供試ガラス全体の V_1 値は 13.3 から 12.1 の範囲にある。そして RO 量が同じ場合の MgO を含まない CaO のみのガラスの V_1 -CaO は CaO を含まない MgO のみのガラスの

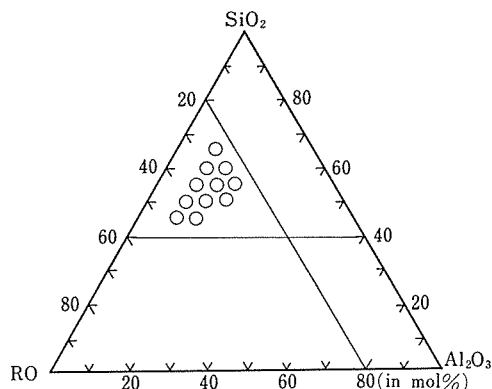


図10 RO-Al₂O₃-SiO₂ 系における供試ガラスの組成範囲

表 4 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスの組成と V_1 , α 並びに T_g

組 成 モル%				MgOの混合配分比率	V_1 (cm^3)	α ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)
CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	v. MgO y			
25	—	10	65	0.0	13.0	5.75	805
21.9	3.1	10	65	0.125	12.95	5.5	785
18.7	6.3	10	65	0.25	12.9	5.3	775
12.5	12.5	10	65	0.5	12.85	4.8	775
6.3	18.7	10	65	0.75	12.8	4.3	775
3.1	21.9	10	65	0.875	12.8	4.1	785
—	25	10	65	1.0	12.75	3.85	805
25	—	15	60	0.0	12.95	5.45	815
21.9	3.1	15	60	0.125	12.9	5.25	800
18.7	6.3	15	60	0.25	12.85	5.05	795
12.5	12.5	15	60	0.5	12.75	4.6	790
6.3	18.7	15	60	0.75	12.65	4.2	785
3.1	21.9	15	60	0.875	12.55	3.95	800
—	25	15	60	1.0	12.5	3.7	815
25	—	20	55	0.0	—	—	—
21.9	3.1	20	55	0.125	12.85	5.0	820
18.7	6.3	20	55	0.25	12.8	4.8	805
12.5	12.5	20	55	0.5	12.65	4.45	800
6.3	18.7	20	55	0.75	12.5	4.1	800
3.1	21.9	20	55	0.875	12.45	3.9	810
—	25	20	55	1.0	12.4	3.7	825
30	—	10	60	0.0	12.95	6.4	795
26.2	3.8	10	60	0.125	12.9	6.15	775
22.5	7.5	10	60	0.25	12.85	5.85	770
15	15	10	60	0.5	12.75	5.3	775
7.5	22.5	10	60	0.75	12.65	4.8	775
3.8	26.2	10	60	0.875	12.6	4.5	785
—	30	10	60	1.0	12.55	4.25	795
30	—	15	55	0.0	12.9	6.05	805
26.2	3.8	15	55	0.125	12.85	5.8	790
22.5	7.5	15	55	0.25	12.8	5.55	780

組成モル%				MgOの混合配分比率	V_1	α	T_g
CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	v. MgO y	(cm ³)	(10 ⁻⁶ /°C)	(°C)
15	15	15	55	0.5	12.6	5.05	780
7.5	22.5	15	55	0.75	12.5	4.55	780
3.8	26.2	15	55	0.875	12.45	4.3	790
—	30	15	55	1.0	12.4	4.15	805
30	—	20	50	0.0	—	—	—
26.2	3.8	20	50	0.125	—	—	—
22.5	7.5	20	50	0.25	—	—	—
15	15	20	50	0.5	12.55	4.75	785
7.5	22.5	20	50	0.75	12.35	4.35	795
3.8	26.2	20	50	0.875	12.3	4.2	800
—	30	20	50	1.0	12.2	3.9	815
35	—	10	55	0.0	12.95	6.8	790
30.6	4.4	10	55	0.125	12.9	6.7	770
26.2	8.8	10	55	0.25	12.8	6.5	765
17.5	17.5	10	55	0.5	12.65	5.85	765
8.8	26.2	10	55	0.75	12.5	5.3	770
4.4	30.6	10	55	0.875	12.4	5.0	775
—	35	10	55	1.0	12.3	4.7	790
35	—	15	50	0.0	12.9	6.6	805
30.6	4.4	15	50	0.125	12.85	6.35	785
26.2	8.8	15	50	0.25	12.8	6.1	775
17.5	17.5	15	50	0.5	12.6	5.55	770
8.8	26.2	15	50	0.75	12.45	5.0	775
4.4	30.6	15	50	0.875	12.35	4.75	780
—	35	15	50	1.0	12.25	4.5	800
40	—	10	50	0.0	13.05	7.7	785
35	5	10	50	0.125	12.9	7.4	770
30	10	10	50	0.25	12.8	7.1	765
20	20	10	50	0.5	12.6	6.4	760
10	30	10	50	0.75	12.35	5.75	765
5	35	10	50	0.875	12.25	5.4	770
—	40	10	50	1.0	12.15	5.05	785
40	—	15	45	0.0	13.0	7.1	795
35	5	15	45	0.125	12.9	6.8	780
30	10	15	45	0.25	12.75	6.5	775
20	20	15	45	0.5	12.55	5.9	770
10	30	15	45	0.75	12.3	5.35	770
5	35	15	45	0.875	12.2	5.0	780
—	40	15	45	1.0	—	—	—
45	—	10	45	0.0	13.0	8.45	780
40.6	4.4	10	45	0.125	12.9	8.05	765
33.7	11.3	10	45	0.25	12.8	7.7	760
22.5	22.5	10	45	0.5	12.55	6.95	760
11.3	33.7	10	45	0.75	12.35	6.2	760
4.4	40.6	10	45	0.875	12.2	5.85	770
—	45	10	45	1.0	12.1	5.5	785

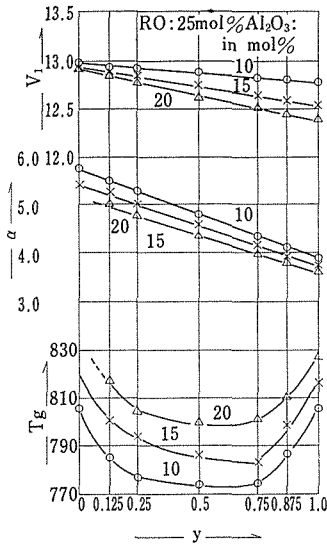


図11 RO=25モル%のときの y に対する V_1, α, T_g の関係

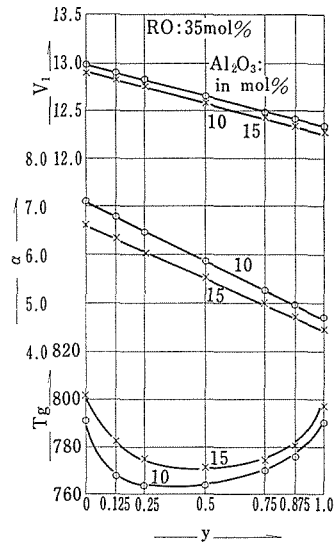


図13 RO=35モル%のときの y に対する V_1, α, T_g の関係

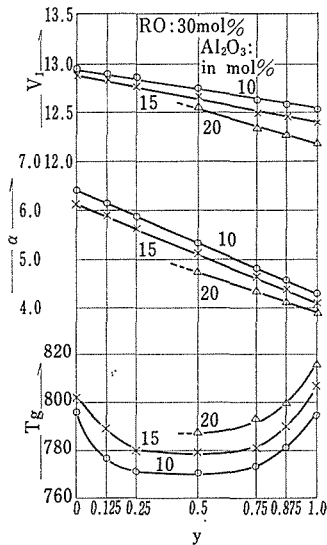


図12 RO=30モル%のときの y に対する V_1, α, T_g の関係

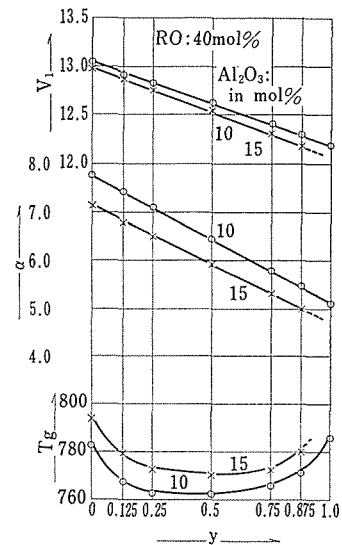


図14 RO=40モル%のときの y に対する V_1, α, T_g の関係

V_1 -MgOより大きい。この事実はMgOがガラス構造の収縮にCaOより大きく影響していることを示す。またRO=25モル%の場合を除いて、 V_1 -CaOと V_1 -MgOのすべてが、 SiO_2 の一部を Al_2O_3 で置換した場合における Al_2O_3 の増量に対して、ほぼ一定であり、置換した Al_2O_3 が $[\text{AlO}_4]$ -四面体として網目構造に寄与していると見られる。

さて、CaOとMgOの混合比を変化させた場合、

SiO_2 と Al_2O_3 が同一量の場合のMgOの混合配分比 y の変化に対応した V_1 と α の変化は直線的であるのに対し、 T_g-y の関係は非直線的である。図1～図15で明らかのように y が0.25～0.75(CaO:MgO=3:1～1:3)の範囲ですべての T_g-y 曲線は巾の広い最底値を示す。この T_g の降下割合は20～30℃に達し、その割合は Al_2O_3 含有量に依存する。アルカリ土類混合効果は V_1 と α につ

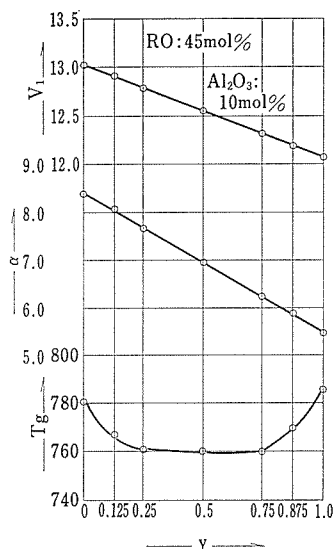


図15 RO=45mol%のときの y に対する V_1, α, T_g の関係

いては加成的で極めてその影響は小さいが、 T_g については、非直線的であり、かつその影響は大きい。

T_g に及ぼすアルカリ土類混合効果の影響の原因については、現在いろいろな角度から検討中であり、その説明は今後の研究に待たねばならない。

補足的ではあるが、終りに線膨張係数 α の温度依存性について言及したい。

V_1, α_{20-300} , 並びに T_g と温度領域別にその物性の検討を行ってきたが、RO- Al_2O_3 - SiO_2 系ガラスの α と T_g の間の温度領域の差は約 $500^\circ C$ ある。そこで次の3種類のガラスについて、 100° 間隔で α_{20-100} から α_{20-800} の値を求めた。シリカガラスの 100° から 800° における線膨張係数は Otto と Thomas の値²¹⁾を用いた。図16に α の温度依存性を示す。いずれのガラスにおいても、温度領域の上昇とともに α の値も増大しているが、 $600^\circ C$ 付近で一応上昇がとまり、やがてまた急上昇する傾向を示している。この傾向を明かにするために α の増分 $\Delta\alpha$ を次式により求め、 $\Delta\alpha_t - t$ の関係とし

ガラスNo.	ガラス組成 (モル%)
Glas 1.	35CaO, 10 Al_2O_3 , 55 SiO_2
Glas 2.	17.5CaO, 17.5MgO, 10 Al_2O_3 , 55 SiO_2
Glas 3.	35MgO, 10 Al_2O_3 , 55 SiO_2

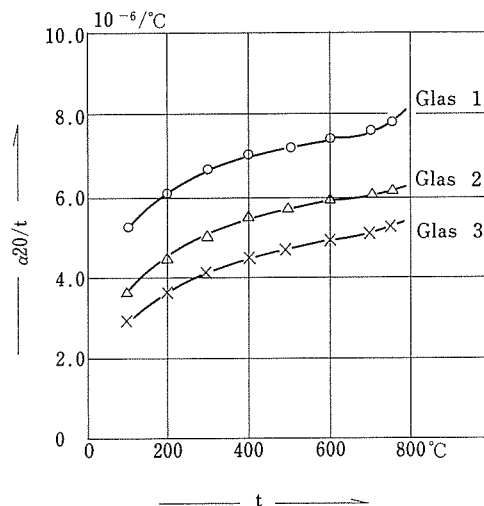


図16 25RO, 10 Al_2O_3 , 55 SiO_2 (モル%) 組成のガラスにおける線膨張係数の温度依存性
ガラス1: RO: 25CaO
ガラス2: RO: 12.5CaO+12.5MgO
ガラス3: RO: 25MgO

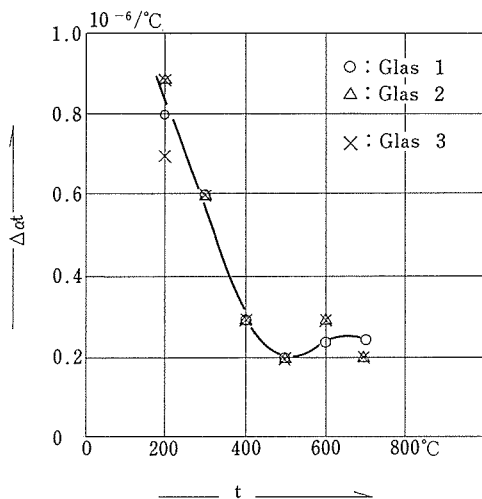


図17 $\Delta\alpha_t - t$ 曲線

$$\Delta t = \alpha_{20-t} - \alpha_{20-(t-100)}$$

てまとめたものが図17である。

$$\Delta\alpha_t = \alpha_{20-t} - \alpha_{20-(t-100)}$$

$\Delta\alpha$ は 500° まで下降し、 600° まで増加しやがて減少し始めて転移温度領域に至る。この 500 から転移温度での温度領域は T_g より $150 \sim 200^\circ$ 低い所にあり、この現象が Karsch²²⁾ のいうところのガラスの凍結状態の解放に相当するものかどうかについては確答を避けたい。

図17についていえば、ガラス1～3については

ほぼ同じ傾向を示し、この点アルカリ土類混合効果による T_g の降下現象とは関係がないように見える。

3.6.4 結 論

RO- Al_2O_3 - SiO_2 系ガラスの三つの物性、 V_1 , α , 並に T_g , は RO が CaO と Mg であるとき, 物性測定温度領域により, CaO と MgO は個有の特徴を示す。すなわち,

- (1) 室温で求めた分子容については、同一の RO, Al_2O_3 に対し、 $V_{1-\text{CaO}} > V_{1-\text{MgO}}$ であり、 Mg^{2+} イオンの方がガラス構造の収縮作用が大きい。
- (2) 室温から 300℃ における線膨張係数については $\alpha_{\text{CaO}} > \alpha_{\text{MgO}}$ であり、この温度領域における昇温による構造内の非調和振動の振巾増大には CaO の寄与が大きく、これは Ca^{2+} イオンと Mg^{2+} イオンの結合力の強さの差が示されていると見られる。
- (3) 粘性係数が 10^{13} の領域である転移温度については $T_{g-\text{CaO}}$ と $T_{g-\text{MgO}}$ の温度差はほとんどなく、この領域での両アルカリ土類イオンの構造内での挙動は同じと見られる。

また SiO_2 と置換した Al_2O_3 の増量に対する $T_{g-\text{CaO}}$ と $T_{g-\text{MgO}}$ の関係も互に似た関係にあり、この粘性領域における特定粘性値に対応する温度としての T_g に大きく影響するものは、RO でなく、網目構成としての $[\text{SiO}_4]$ と $[\text{AlO}_4]$ の各四面体そのものであり、また両者のモル比であるように見られる。

- (4) CaO を階段的に (一定量宛) MgO で置換していくと、その量を MgO の混合配分率 y で示すと、 $V_1 - y$ と $\alpha - y$ の関係は直線的に変化するが、 $T_g - y$ の関係は全く非直線的となり、広がった最低値をもつ。 V_1 と α に及ぼすアルカリ土類混合効果は加成的であり、極めてわずかなものであるが、 T_g に対しては著しい影響を示す。温度上昇に伴い、CaO と MgO の共存が粘性低下に影響を与えることは明らかである。しかしながらその詳細については、今後の研究結果にまっところが大である。

参 考 文 献

- 1) E. W. Enequist, Glass and method of melting the same. U. S. Patent 1,403,752 (1922).
- 2) C. E. Parsons, Process of making high-grade glass. U. S. Patent 1,522,697 (1925).
- 3) C. E. Parsons, Process of treating blast-furnace slag. U. S. Patent 1,551,616 (1925).
- 4) C. A. Basore, Chem. & Metall. Eng., 701, Dec. (1931).
- 5) W. Simpson, Glass Technol. 17 35-40 (1976).
- 6) David D. Myers, R. Weiss, Glastechn. Ber. 50 81-88 (1977).
- 7) 島田欣二, 福重安雄, 窯協誌, 83 565-570 (1975).
- 8) 恒松修二, 井上耕三, 松田応作, 窯協誌, 84 278-286 (1976).
- 9) 国生徹郎, 中重朗, 藺田徳幸, 野元堅一郎, 鹿児島県工業試験場, 業務報告 No. 14, 11-14 (1968), 年報 No. 19, 89-95 (1973), 年報 No. 21, 21-27 (1975), 業務報告 No. 16, 7-10 (1970), 業務報告 No. 14, 6-11 (1968).
- 10) L. J. Shelestak et al, J. Non-Cryst. Solids, 27 71-81 (1978).
- 11) Glastechn. Tabellen, S. 68-70, 73-76 (Springer Verl. 1932).
- 12) 今岡稔, 山崎敏子, 窯協誌, 83, 178-183 (1975).
- 13) K. -A. Kumm, H. Scholze, Ton-Ind. -Ztg., 93 352-337, 360-363 (1969).
- 14) 林国郎, 福井雅雄, 井上勲, 窯協誌, 83 178-183 (1975).
- 15) R. J. Ansems, C. G. Bergerson, Glass Lnd., pp. 16, 18, 22, 24-26 (1975).
- 16) F. A. Hummel, H. W. Reid, J. Am. Ceram. Soc., 34 319-321 (1951).
- 17) J. G. Mohr, W. P. Rowe, Fiber Glass, P. 207 (Van Nostrand Reinhold Comp. 1978).
- 18) CRC Handbook of Material Science. Vol. 2, p. 329 (CRC Press, Inc. 1975).
- 19) DIN 52 328 (1967), Prüfung von Glas; Bestimmung des Langenausdehnungs-Koeffizienten.
- 20) DIN 52 324 (1960), Prüfung von Glas; Bestimmung der Transformationstemperatur.
- 21) J. Otto, W. Thomas, Zeitschrift für Physik, 175 337-344 (1963).
- 22) K. -Heinz Karsch, Glastechn. Ber., 35 234-243 (1962).
- 23) H. E. Hagy, H. N. Ritland, J. Am. Ceram. Soc., 40 436-442 (1957).
- 24) 1979 Annual Book of ASTM Standards, Part 17, pp. 1066-1067. Standard Reference Materials for

- Glass and Glass products.
- 25) ASTM Designation: C 338-73. Standard Test Method for Softening Point of Glass. ($\log \eta = 7.6$).
 - 26) ASTM Designation: C 336-71 (Reapproved 1977), Standard Method for Annealing Point and Strain Point of Glass by Fider Elongation. ($\log \eta = 13.0$ and 14.5).
 - 27) E. E. Osborn, A. Muan, System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ in "Phase Diagrams for Ceramists", Fig. 630 on p. 210 (The Amer. Ceram. Soc., 1964).
 - 28) E. F. Osborn, A. Muan, System $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ in "Phase Diagrams for Ceramists", Fig. 712 on p. 246 (The Amer. Ceram. Soc., 1964).
 - 29) H. Rawson, in "Proceeding IV International Congress on Glass, Paris", I-6, pp. 62-69 (Imprimerie Chaix, Paris 1959).
 - 30) H. Scholze, Glas. zweite Aufl. S. 110-111, 146-147 (Springer Verl. 1977).
 - 31) G. Gehlhoff, M. Thomas, Zeitschr. für techn. Physik, 7 260-278 (1925).
 - 32) J. O. Isard, J. Non-Cryst. Solids, 1 235-261 § (1969).
 - 33) D. E. Day, J. Non-Cryst. Solids, 21 343-372 (1976).
 - 34) P. J. Bray, J. R. Hendrickson, J. Non-Cryst. Solids, 21 297-299 (1976).
 - 35) J. R. Hendrickson, Phys. & Chem. Glasses, 13 43-49, 107-115 (1972).
 - 36) R. M. Hakin, D. R. Uhlmann, Phys. & Chem. Glasses, 8 174-177 (1967).
 - 37) 文献29) のS. 108.
 - 38) V. B. Silverman, J. Am. Ceram. Soc., 23 274-281 (1940).
 - 39) 文献29) のS. 132-133.

4. ガラス構造に関する研究

4.1 ガラス構造の EXAFS 解析

4.1.1 序 論

EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure, X線吸収連続微細構造) 解析は結晶のみならず長周期の規則的な原子配列を持たない非晶質物質の局所構造, すなわち吸収原子のまわりの配位状態 (配位数, 原子間距離, 原子種など) を構成原子種ごとに調べることができるために最近急速に発展しつつある。

EXAFS の物理的機構の解明は Kröng (1930年代) にさかのぼるが, その後1970年代の初めまではX線分光研究の一環として行われていた^{1,2)}。白岩ら³⁾による短距離秩序(SRO)の観点からの理論を初めとし Stern らにより1970年代に入り, 理論的骨組が基本的に確立された^{4~6)}。更に, Sayers, Stern, Lytle の3人は実空間での構造情報を取り出すフーリエ変換法を導入し^{7,8)} EXAFS 解析を現実的なものとした。

一方, 耐アルカリ性や高弾性が期待されるガラスは, アルミノ珪酸成分を中心としその他にCaO, ZrO₂, Yt₂O₃ などの第3, 第4成分を加えた多成分系のアルミノ珪酸塩ガラスである。それらのガラスの持つ種々の特性や物性にインパクトする場合, 常に構造との係わり合いが問題になる。特に長周期の原子配列をとらないガラス構造の場合, 各構成原子の正確な局所構造の情報が重要な役割を演じてくる。ガラスなどの無機非晶質物質の構造情報を直接的に得る手段が限られていることもあり, EXAFS 解析は単成分系ばかりでなく特に二成分以上の系の構造解析手段として有効であろう。更に組成変化に応じた構造変化にも敏感に対応できることやシンクロトロン軌道放射 (SOR) などのX線源を用いることにより, 数パーセント・オーダーの少量成分のまわりの局所構造も十分解明できる素地を有している。

4.1.2 EXAFS について

入射X線が z の厚みを持つ物質によって吸収されるときX線強度の減衰は, 吸収前後の強度を

各々, I_0, I とすれば以下の式で表わされる。

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad (1)$$

ここで μ は線吸収係数である。X線吸収の機構は主に光电吸収であり, 例えば入射X線のエネルギーを増していき, K殻の電子を飛び出させるのに必要な値に達したところにK吸収端があらわれる。L, M吸…収端も同様な機構で起こる。これら吸収端付近を詳しく調べると吸収係数は微細構造を有している。この吸収係数には単調に変化する項とそれに重畳して吸収端近傍から約1000eVに渡り振動している項が寄与している。前者は孤立原子の寄与によるもので, 後者がまわりの原子による光電子の散乱によって生じた連続的な微細構造, すなわち, EXAFS と呼んでいるものである。単調項の吸収係数を μ_0 とし, EXAFS を $\chi(k)$ とすれば次式で規定される。

$$\chi(k) = \frac{(\mu - \mu_0)}{\mu_0} \quad (2)$$

ここで k は光電子の波数で $\hbar^2 k^2 / 2m = E - E_0(k)$ で定義される。 E は光電子のエネルギー, $E_0(k)$ は内部ポテンシャルである。

K殻でのX線吸収の確率は, 双極子遷移として以下の式で表わされる。

$$\mu(k) = \frac{2\pi e^2}{\omega e^2 m^2} |\langle f | \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\epsilon} | s \rangle|^2 \rho(E_f) \quad (3)$$

ここで $|s\rangle$ は初期状態を示し, K吸収の場合は s 状態である。 $\langle f |$ は吸収原子より飛び出した光電子の終状態で, K吸収の場合は p 状態である。 \mathbf{p} は運動量演算子, $\boldsymbol{\epsilon}$ はX線の電場ベクトル, $\rho(E_f)$ は終状態の状態密度である。 $|s\rangle$ は原子波動関数を用いればよい。 E_f はフェルミ準位より約30eV以上であると考えてよく, バンド効果は無視できる⁵¹。EXAFSの理論的な解釈は従来大別して長距離秩序(LRO)と短距離秩序(SRO)の二つがある。ここではSROの考え方を基礎とした理論を取り扱い, その場合, 吸収原子から外向に広がる球面波とまわりの原子によって散乱されて戻ってくる波とが干渉してEXAFSが生じると考えられ, 結局は終状態 $\langle f |$ を求める

ことが主題となる。

1 回散乱近似でまわりの原子を点散乱子として扱うと $x(k)$ として次式が求まる。

$$x(k) = -\frac{1}{k} \sum_j \frac{N_j}{R_j^2} f_j(2k) e^{-2R_j/\lambda} \sin 2(kR_j + \delta_j) e^{-2k^2 \sigma_j^2} \quad (4)$$

ここで $f_n(2k)$ は後方散乱振巾、 λ は光電子の平均自由行程である。原子位置の熱振動を Debye-Waller 因子、 $e^{-2k^2 \sigma_n^2}$ で取り入れている。 δ_j は中心原子の位相シフト δ_1 を含めて書いている。また N_j は中心原子から R_j の距離の配位殻に含まれる原子の数である。

4.1.3 EXAFS のフーリエ解析

EXAFS のデータから原子の動径分布 (rdf) を求める手法として、Sayers ら¹⁰⁾ はフーリエ変換法を導入した。

$$\phi_n(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^n x(k) \sin(2kr_j) dk \quad (5)$$

このフーリエ変換は $r=R_j$ の位置でのデルタ関数になり、その重みは N_j に比例する。したがって、原子の rdf が求まることになる。フーリエ変換の前に位相シフトと後方散乱振巾を補正しておけば、より正確な rdf が求まる。また、精密な議論を展開するには非弾性散乱や多重散乱をも考慮しなければならない。その他、フーリエ変換で rdf を求める際に種々の仮定と近似の検討を必要とする。

4.1.4 測定システム

EXAFS 測定システムの模式図を図 1 に示す。この測定システムは半導体検出器(SSD)を用い角度分散型で使用しているとくに特徴がある。すな

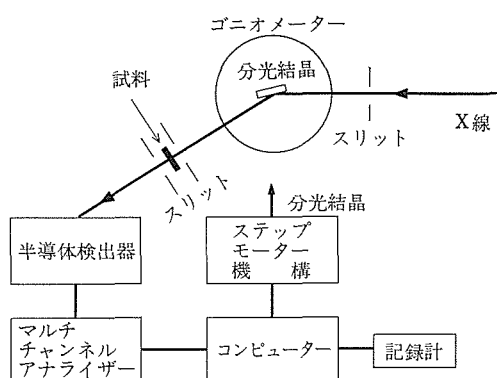


図1 EXAFS測定系の模式図

わち入射X線に連続X線を用いるので分光結晶の hkl の n 次の反射が同時に生じるが、それらを分離して測定でき、また目的の吸収エネルギーを持つ次数以外のものも同時に測定しているため強度の変動を常に行うことができる。EXAFS 測定は、他のX線分光法における測定と同じようにスリットのサイズ、分光結晶の性質、角度間隔などやそれらの組合せが波長分解能や強度に密接に関連している。

スリット巾のサイズを狭くすると波長分解能は高くなるが、同時に強度が減少するので適当なスリット巾が必要となる。今研究では入射スリット-受光スリットは $150\mu - 50\mu$ のサイズを使用している。角度間隔は主に 2θ で $1/100^\circ$ で行い、更に精密な測定を必要とする場合は $2/1000^\circ (2\theta)$ で行った。

4.1.5 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスの局所構造

ゲルマン酸(GeO_2) ガラスはシリカ(SiO_2) ガラスとともに代表的なガラス形成酸化物である。両者とも GeO_4 , SiO_4 四面体を基本構造単位として網目構造を形成している。しかし、アルカリ金属酸化物 (R_2O) が添加されたゲルマン酸塩 ($\text{GeO}_2\text{-R}_2\text{O}$)、珪酸塩 ($\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O}$) ガラスは違った性質を示す。特異な性質を示すのが $\text{GeO}_2\text{-R}_2\text{O}$ 系ガラスで、 GeO_2 と R_2O の組成割合によって比重、粘性、屈折率などの特性に最大値を持つことが知られている^{9,10)}。 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスにおいて Ivanov ら¹¹⁾ は種々の物性の変化から Na_2O の増加に伴い Ge の平均配位数が 4 から 6 になると推定している。また赤外吸収の研究から Murthy らは GeO_6 の存在を示唆している。最近、岩本ら¹²⁾ と Kamiya et al.¹³⁾ は X 線動径分布関数 (RDF) の研究から $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ガラスにおいて、 GeO_6 八面体が存在し、 Na_2O の組成割合に応じ GeO_6 の量が増減すると報告している。

本研究では EXAFS 解析の有用性を検討するとともに上記の“ゲルマニウム異常”と言われている構造変化を解明するために代表的な系 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ガラスを用い Ge のまわりの局所構造を調べ組成と構造の関連性を検討したものである。

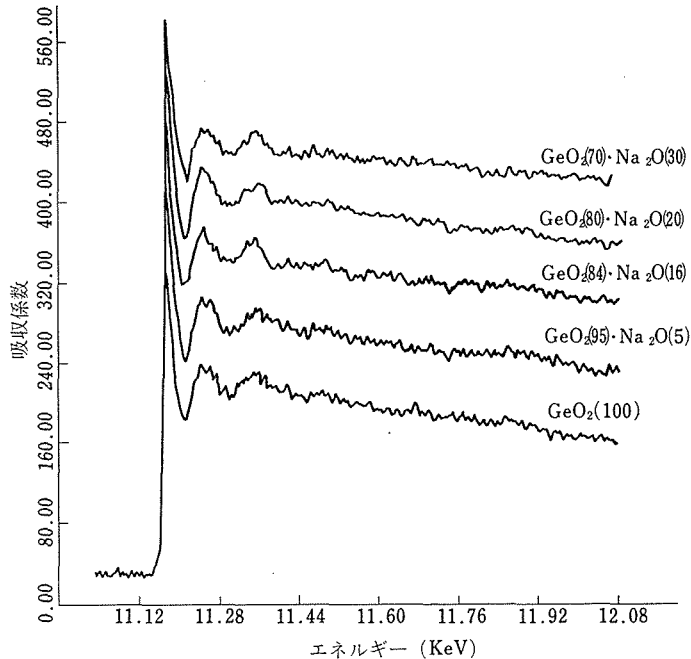
(1) 実験方法

試料は GeO_2 粉末と Na_2CO_3 粉末 (いずれも特級試薬) を所定の組成に混合し 20cc の白金容器中に充填した。熔融は各組成に応じ $1200^\circ\text{C} \sim 1450^\circ\text{C}$ の

熔融温度で行い、熔融後、白金板上に流し出し放冷した。その後再び700℃から1晩炉内自然放冷を行ったものである。EXAFS実験に用いたガラス試料の組成を表1に示す。

表1 ガラス試料の組成

組成 試料	GeO ₂	Na ₂ O
1	100 モル%	0 モル%
2	95	5
3	90	10
4	84	16
5	80	20
6	70	30

図2 GeO₂-Na₂O系ガラス中のGeの各々のK吸収スペクトル

測定は3.1.3で記した測定システムを用いた。X線源は最大負荷12kWの回転対陰極発生装置である。分光結晶はInSbの(333)面を用いた。測定は $1/100^\circ$ の角度間隔(約2.6eVの間隔に相当)で400秒積算のステップ走査で行った。測定範囲は入射X線(I_0)、吸収後のX線(I)ともGeのK吸収端の低エネルギー側約300eVから高エネルギー側1300eVに渡っている。

(2) GeO₂-Na₂OガラスのEXAFS

図2に各組成割合のGeO₂-Na₂OガラスのGeK吸収スペクトルを示す。各々の吸収スペクトルは類似しているが詳細に見ると振動にある傾向がある。この傾向はEXAFS曲線で強調されるので後述する。このK吸収スペクトルの吸収係数には主に三つの吸収係数項が寄与している。1) K殻以外の吸収項(主にL殻)、2) K吸収の単調項、3)

EXAFS部分である。EXAFSは全吸収項から1), 2), をさし引き前述の(2)式より規格化される。図3に各組成の試料のEXAFSを示す。GeO₂(100%)のガラスは全般に巾広いピークを示し、Na₂Oが加わるとともに鋭くなり、Na₂Oが20%から30%になるに従い、また緩やかになる。それは特に第2ピーク以降に顕著に現われている。更にNa₂Oが添加されると振動の周期が短くなる傾向もまた示している。作花ら¹⁵⁾は4と6配位のGeO₂結晶(石英型とルチル型)と三つのNa₂O-GeO₂系結晶についてGeのK吸収スペクトルを示し、4, 6配位と混合型の結晶のスペクトルの違いはピーク位置と周期に現われているとしている。今回のGeO₂-Na₂O系ガラスに見られるX線吸収スペクトルの変化の傾向は作花等の結晶の場合の傾向と対応している。これは組成が似た結晶とガラスの局所

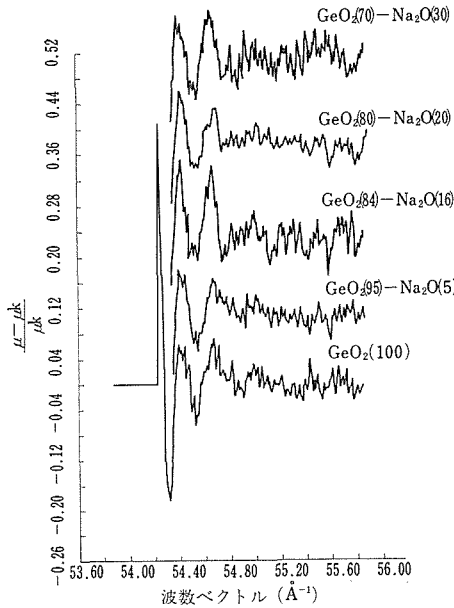


図3 単調項を引いた後の各 EXAFS

構造の類似性を示唆しているものと思われる。

(3) 動径分布関数

得られた EXAFS を(4)式に従ってフーリエ変換すると吸収原子からの距離 r_j の所に原子が N_j 個あるという動径分布関数(*rdf*) が得られる。図4に $\text{GeO}_2(70)\text{-Na}_2\text{O}(30)$ の試料についての *rdf* を示す。多重散乱の効果は吸収端のごく近くに大きい。したがって吸収端から約 30eV 以下の部分を除いてフーリエ変換を行い多重散乱の効果を減じている。非弾性散乱が起こるとポテンシャルが変

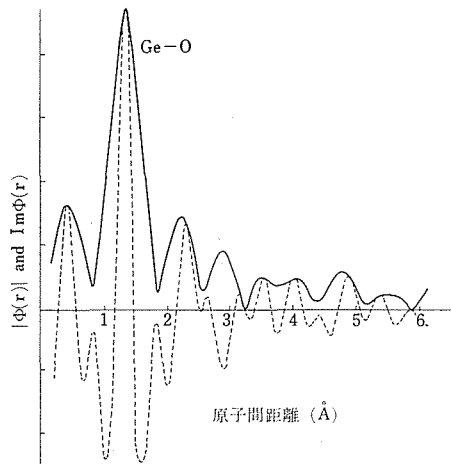


図4 EXAFS のフーリエ変換の動径分布関数 (実線)と虚数項(破線)

化し、そのため位相シフトの値が変化する。実験結果の解析において内部ポテンシャルの値を変化させて適正な位相シフトを求めている。図3から分かるように k 空間で値の大きい方で急な振動が見られる。これは主に測定系において SN 比が落ちることに起因しており、より精度の良いデータを収集する必要があるが、フーリエ変換した動径分布関数、特に第1、第2隣接原子の位置決定にはそれが大きい変化を与えないとされている。 $\text{GeO}_2(70)\text{-Na}_2\text{O}(30)$ の試料では第1隣接原子を示すピークは 1.38Å を示すが $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系結晶より得られた位相シフトを用い補正すると 1.79Å が得られる。他の試料についても同様な補正を行った。

表2 $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系ガラスにおける第1隣接原子間距離(Ge-O)

組成 (mol%)		本研究 (EXAFS)	Kamiya et al (RDF)	岩本ら (RDF)
GeO_2	Na_2O			
100	0	1.73Å	1.73Å	1.74Å
95	5	1.76		
90	10	1.76	1.77	1.76
84	16	1.80		
80	20	1.80	1.80	1.80
70	30	1.79	1.80	
65	35		1.80	

得られた各試料の Ge-O 原子間距離を岩本らと Kamiya et al. の X線動径分布関数 (RDF) の結果と併せ表2に示す。表2から分かるように EXAFS で得られた Ge-O 原子間距離は各組成の試料とも他の二例と良い一致を示している。 GeO_2 (100%) に対し各組成の $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ガラスの Ge-O 距離が 1.73Å より大きい値を持つことは GeO_4 四面体が大きく歪んだかあるいは GeO_6 八面体の存在を示している。 $\text{GeO}_2(84)\text{-Na}_2\text{O}(16)$ の組成に近い $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ 結晶は GeO_4 四面体と GeO_6 八面体の両者を持つ網目構造を形成し、 GeO_6 八面体の Ge-O 原子間距離は平均 1.90Å である。 Na_2O の効果により Ge-O 距離が伸びたことは組成が類似した結晶とガラスの局所構造の類似性から 6 配位の Ge の存在を示唆している。しかし $\text{GeO}_2\text{-R}_2\text{O}$ 系ガラスにおける Ge 異常とされる局所構造の変化を直接正確に描写することは今後発展して精密な Ge の配位数を求めることに待たねばならない。

参 考 文 献

- 1) L. V. Azaroff, "X-ray Spectroscopy" 6 (Mac Graw Hill, New York, 1975).
- 2) 渡辺剛, 応用物理, 44, 116 (1975).
- 3) T. Shiraiwa, T. Ishimura & M. Sawada, J. phys. Soc. Japan, 13, 847 (1958).
- 4) D. E. Sayers, F. W. Lytle & E. A. Stern, Advance in X-ray Analysis, 13, 248 (1970).
- 5) E. A. Stern, Phys. Rev., B 10, 3027 (1974).
- 6) C. A. Ashley & S. Doniach, Phys. Rev., B11, 1279 (1975).
- 7) D. E. Sayers, E. A. Stern & F. W. Lytle, Phys. Rev. Letters, 27, 1204 (1971).
- 8) E. A. Stern, D. E. Sayers & F. W. Lytle, Phys. Rev., B11, 4836 (1975).
- 9) M. K. Murthy, Nature, 18, 285 (1964).
- 10) M. K. Murthy & J. Aguayo, J. Am. Ceram. Soc., 47, 444 (1963).
- 11) A. O. Ivanov & K. S. Evstropiev, Dokl. Akad. Nauk SSSR 145, 797 (1960).
- 12) 岩本信也, 梅咲則正, 日本金属学会誌, 42, 857 (1978).
- 13) K. Kamiya & S. Sakka, Phys. Chem. Glasses, 20, 60 (1979).
- 14) 作花済夫, 神谷寛一, "昭和 53 年度科研費研究成果報告書 (1980).

4.2 動径分布関数によるガラス構造の研究

4.2.1 序 論

ガラスの原子配列, すなわち微視的な構造を調べる有力な手段の一つとしてX線, 中性子, 電子線などを用いた回折実験がある. 実験より得られる情報は, 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. これが動径分布関数と呼ばれるものである. 動径分布関数についての詳しい解説は, 例えば仁田¹⁾, Guinier²⁾ の成書に述べられている. また近年行われたガラス構造の研究は Wright³⁾, 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, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系及び $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系ガラスの構造を調べることが目的としている. 珪酸ガラスは基本的には SiO_4 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 Al_2O_3 あるいは

Na_2O の添加による, その骨格構造におよぼす影響について述べる. 回折実験による $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の構造についての報告は行われておらず, 蛍光 X 線により Al 原子の周りの O 原子数は 4 であるとの報告⁵⁾があるのみである. $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系については数多くの報告^{6~8)}などがあり, Na_2O が加わると 3 次元網目構造が破壊され, 非架橋 O 原子が存在すると考えられている.

4.2.2 試 料

(1) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系非晶質体*

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, ゲル状固体を得た. 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, 塊状の非晶質体試料を得た. 回折実験には, 塊状試料を粉末にし, 試料ホルダーに 500kg/cm^2 で圧着したものをを用いた. 各試料の化学分析値及び, Davis による溶融法により作製された試料の密度⁹⁾を表 3 に示す.

表 3 組成(モル%)と密度(g/cm^3)

試 料	Al_2O_3	SiO_2	密度 ⁹⁾
SiO_2	0	100	2.20
$5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 95\text{SiO}_2$	(3)	(97)	2.24
$10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 90\text{SiO}_2$	7	93	2.29
$15\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 85\text{SiO}_2$	(16)	(84)	2.39
$25\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 75\text{SiO}_2$	(25)	(75)	2.50
$35\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 65\text{SiO}_2$	34	66	2.61

(2) $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系ガラス

試薬特級の Na_2CO_3 と珪酸粉末を所定量混合し, 白金ルツボを用い, シリコニット炉中で 1400°C , 4 時間溶融し, グラファイト製の型に流し込み, X 線回折用として $30\phi \times 5\text{mm}$ の円板, 中性子回折用として $10\phi \times 60\text{mm}$ の円柱状のガラスを作製した. 得られたガラスを除塵し, 円板状ガラスは

表 4 組成(モル%)と密度(g/cm^3)

試 料	Na_2O	SiO_2	密度
SiO_2	0	100	2.20
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$	26	74	2.44
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	35	65	2.49
$2\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$	42	58	2.53

* 5 章 1 節参照

表面を平滑に研磨し回折実験用試料とした。密度は浸液に水を用いたアルキメデス法により測定した。各試料の化学分析値及び密度を表4に示す。

4.2.3 実験

(1) X線回折

回折強度の測定は粉末試料用回折計を用いた。

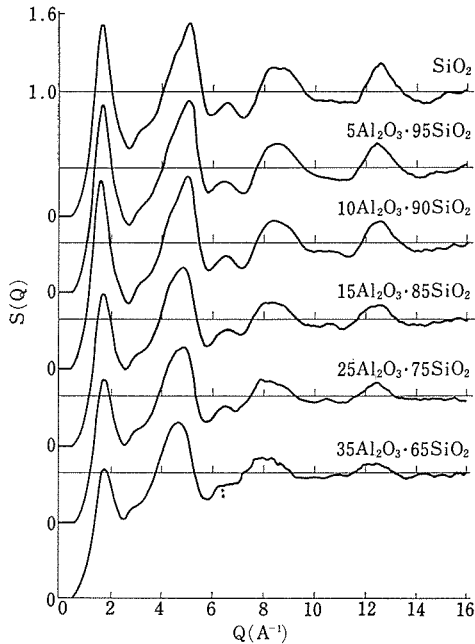


図5 Al_2O_3 - SiO_2 系の干渉関数 $S(Q)$ (X線)

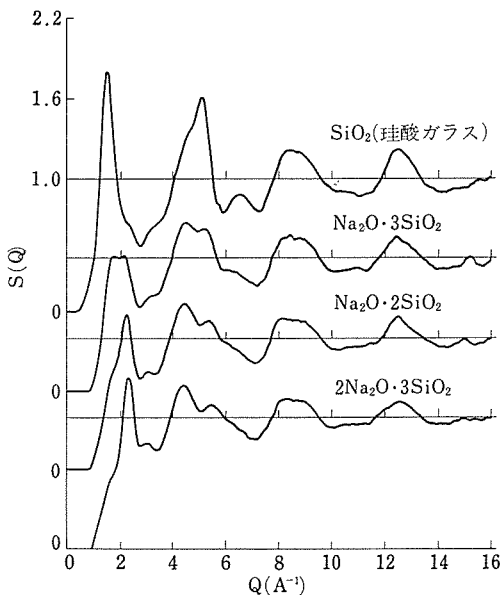


図6 Na_2O - SiO_2 系の干渉関数 $S(Q)$ (X線)

グラファイトモノクロメータで単色化した $\text{MoK}\alpha$ 線を用い、100秒の定時計数法により $2\theta = 6.5^\circ \sim 152^\circ$ ($Q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ で $1.0 \sim 17.2 \text{ \AA}^{-1}$) まで、 0.5° ごとに測定しこれを3回繰り返し、その和を強度データとした。これを偏光、吸収、コンプトン散乱などの通常の補正を行い、Norman 法により規格化し、干渉関数 $S(Q)$ を求めた。図5、図6に得られた $S(Q)$ を示す。原子散乱因子、異常分散の値は International Tables for X-ray Crystallography¹⁰⁾、コンプトン散乱の値は Cromer ら^{11, 12)} による。

(2) 中性子回折

強度測定は、東北大学300MeV電子ライナックによるパルス中性子源を用いたT-O-F型デバイシユラー粉末スペクトロメータで行った。散乱中性子は散乱角、 $2\theta = 30^\circ, 60^\circ, 145^\circ$ に置いたHe-3検出器で検出した。Vの非干渉性散乱を用いた観測強度の補正¹³⁾、及び吸収¹⁴⁾、多重散乱¹⁵⁾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 $0.4 \sim 2.3 \text{ \AA}$ であり、 Q 空間では $2\theta = 30^\circ$ で $1.4 \sim 6.0 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $2\theta = 60^\circ$ で $2.7 \sim 13.0 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $2\theta = 145^\circ$ で $10.0 \sim 30.0 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲を使用した。散乱振幅は International Tables for X-ray Crystallography¹⁶⁾ の表を用いた。得られた干渉関数 $S(Q)$ を図7に示す。

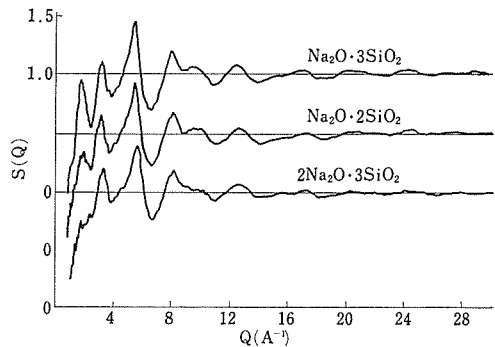


図7 Na_2O - SiO_2 系の干渉関数 $S(Q)$ (中性子)

4.2.4 結果及び考察

(1) Al_2O_3 - SiO_2 系非晶質体

SiO_2 非晶質体と SiO_2 (珪酸ガラス)の示差動径分布関数 $G(r)$ (図8と図9)及び結合距離、配位数(表5と表6)は良く一致している。このことより、低温合成法による SiO_2 非晶質体と熔融法による珪酸ガラスの構造(例えばMozzi ら¹⁷⁾)は同

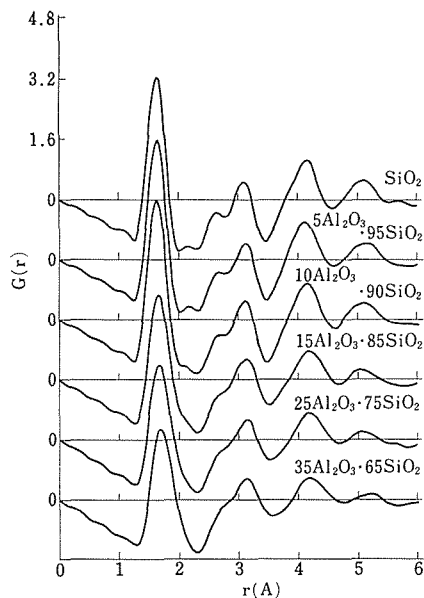


図8 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の示差動径分布関数 $G(r)$ (X線)

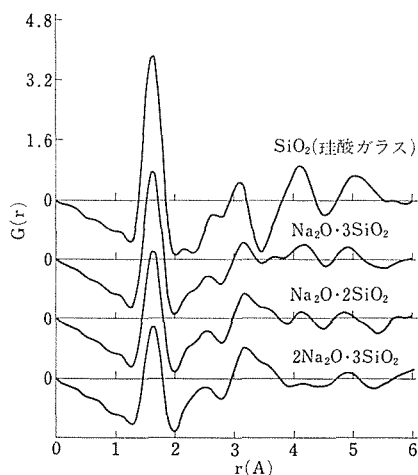


図9 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系の示差動径分布関数 $G(r)$ (X線)

じであると考えられる．すなわち， SiO_4 4 面体の各頂点 O 原子を隣接の SiO_4 4 面体と頂点を共有して，連続的な 3 次元網目構造を構成している．

表5 結合距離 (Å) と配位数

試料	M-O		O-O		M-M	
	$r_{\text{M-O}}$	$N_{\text{M-O}}$	$r_{\text{O-O}}$	$N_{\text{O-O}}$	$r_{\text{M-M}}$	$N_{\text{M-M}}$
SiO_2	1.617	3.6	2.63	6.0	3.07	3.8
$5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 95\text{SiO}_2$	1.622	3.6	2.67	6.0	3.10	3.6
$10\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 90\text{SiO}_2$	1.625	3.6				
$15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 85\text{SiO}_2$	1.665	3.5				
$25\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 75\text{SiO}_2$	1.680	3.6				
$35\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 65\text{SiO}_2$	1.711	3.6				

Al_2O_3 の含有量が増加するにしたがって，図8の $G(r)$ 曲線上の 1.6Å 付近のピークはピーク位置と半値幅が連続的に増加し，しかも形状が非対称となってくる．この挙動は $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系非晶質体中において， SiO_4 4 面体内の $r_{\text{Si-O}} = 1.617\text{Å}$ よりも長い結合距離をもつ原子対が存在し，しかも Al_2O_3 の増加とともに数が増えていることを示している．

結晶中において，配位数 $N_{\text{Si-O}}$ は 4， $N_{\text{Al-O}}$ は 4 または 6 であり，平均の結合距離は $r_{\text{Si-O}} = 1.612$ ， $r_{\text{Al(4)-O}} = 1.785$ ， $r_{\text{Al(6)-O}} = 1.91\text{Å}^{16)}$ であることが知られている．これより図8の曲線における 1.6 ， 2.7 ， 3.1Å 付近のピークは，それぞれ (Si, Al)-O, O-O, (Si, Al)-(Si, Al) 対に由来する

ものと考えられる．対相関関数は近似的にガラス型分布をもつものと仮定して，(Si, Al)-O 対によるピークを Si-O, Al-O 対ピークに波形分離した．その結果ピーク位置はすべての組成について $r = 1.62$ ， 1.75Å となり，これは結晶中における $r_{\text{Si-O}} = 1.612$ ， $r_{\text{Al(4)-O}} = 1.785\text{Å}$ と差異のないことが分かる．以上のことと，各組成の $G(r)$ 曲線が類似していることより，基本的には $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系非晶質体は (Si, Al) O_4 4 面体による 3 次元構造をもっていると考えられる．

(2) $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 系

表6より Na_2O の量が増加するに従って，平均の Si-O 結合距離が増加する傾向があることが分かる．これは SiO_4 骨格構造において，Na 原子の

表6 結合距離(Å)と配位数

試料	Si-O		O-O		Si-Si	
	r _{Si-O}	N _{Si-O}	r _{O-O}	N _{O-O}	r _{Si-Si}	N _{Si-Si}
SiO ₂	1.619	4.0	2.66	6.3	3.08	4.4
Na ₂ O·3SiO ₂	1.625	3.6				
Na ₂ O·2SiO ₂	1.629	3.6				
2Na ₂ O·3SiO ₂	1.631	3.6				

影響により結合距離Si-O(架橋)あるいはSi-O(非架橋)のいずれかが大きくなっていると考えられる。図6に示されるように 16\AA^{-1} 付近においても $S(Q)$ 曲線はまだ大きく振動しており、これは $G(r)$ 曲線の精度を上げるためにはもう少し広い Q 空間を測定する必要があることを示している。Si-O、O-O対の寄与を精度よく決めるために、O原子の散乱振幅が相対的に大きい、また広い Q 空間の測定が可能である。T-O-F法による中性子散乱実験を行った。図7に示すように 30\AA^{-1} 付近まで振動しているのが分かる。詳細な解析は今後の問題に残された。

参 考 文 献

- 1) 仁田勇, X線結晶学(下)(丸善1961).
- 2) A. Gunier, X線結晶学の理論と実際(理学電機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) A. Léonard, S. Suzuki, J. J. Fripiat and C. DeKimppe, J. Phys. Chem., 68, 2608 (1964).
- 6) B. E. Warren and A. D. Loring, J. Am. Ceram. Soc., 18, 269 (1935).
- 7) N. Valenkov and E. A. Porai-Koshits, Z. Krist., 95, 195 (1936).
- 8) R. Guàkev and S. Urnes, Physics Chem. Glasses, 14, 21 (1973).
- 9) R. F. Davis, Diss. Abstr. Int., B31, 7262(1971).
- 10) International Tables for X-ray Crystallography, Vol IV (Kynoch Press1974).
- 11) D. T. Cromer and J. B. Mann, J. Chem. Phys., 47, 1892 (1967).
- 12) D. T. Cromer, J. Chem. Phys., 50, 4857 (1969).
- 13) M. Misawa, Y. Fukushima, K. Suzuki and S. Takeuchi, Res. Rept. Lab. Nucl. Sci., Tohoku Univ., 6, 88 (1973).
- 14) H. H. Paalman and C. J. Pings, J. Appl. Phys., 33, 2635 (1962).
- 15) I. A. Blech and B. L. Arerbach, Phys Rev., A137 1113 (1965).
- 16) International Tables for X-ray Crystallography, Vol III (Kynoch Press1962).
- 17) R. L. Mozzi and B. E. Warren, J. Appl. Cryst., 9, 164 (1969).

5. 非溶融法によるガラス及び非晶質の合成に関する研究

5.1 シリカガラスの合成

5.1.1 はじめに

ガラスまたは非晶質体（アモーフラス体）は固体を出発原料として製造されるばかりでなく、気相、溶液からも合成され、それぞれの製造法に応じて新しい性質を持つものが出現している。

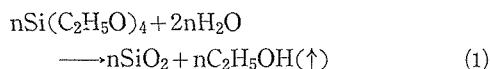
ここでは金属元素とアルコール基の化合物である金属アルコキシドを原料として、この溶液を加水分解し、ガラス、特にシリカガラスを合成する。この金属アルコキシドの加水分解法によるガラスの合成は Dislich¹⁾ により報告され、最近種々の組成のものが合成されている。

この方法の特長は

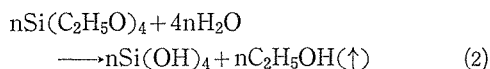
- (1) 最高1200℃程度までの熱処理によりガラスが合成されるために、一般の溶融法に比較して低温でガラスが得られ、廃熱等の利用で省エネルギーの可能性があること、
 - (2) 水分が残存する場合があるが、原料溶液の高純度化により、高純度ガラスが得られること、また溶融法では使用する容器からの汚染があるがこの場合にはそれがない、
 - (3) 新しい組成のガラスが得られる可能性があること、
- などで注目に値する。著者ら²⁾も金属アルコキシド原料より、一般溶融法では作成が困難な Al_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 系の粒状の透明非晶質体を合成した。この方法において、合成過程で大きな体積収縮変化があるために、粒状に割れてしまう傾向があり、一定形状のものを得ることが困難である。しかし、Yoldas³⁾、野上⁴⁾、山根ら⁵⁾はある程度の一定形状のものを得ているが合成条件、特に合成雰囲気との関係は述べておらず、信頼性の高い合成条件の確立が望まれていた。本研究では、割れない一定形状のシリカガラスを合成するために特に加水分解、ゲル化、収縮固化の過程を研究した。

珪酸エチルを原料としたとき、加水分解の反応

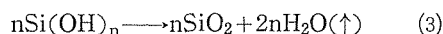
式は、理論的に次式で示される。



この反応式は、中間生成物として $\text{Si}(\text{OH})_4$ ができるので以下のようにも示される。



及び



これらの式で示されるように加水分解し、アルコールを蒸発し、ゲル化、収縮固化過程で水を蒸発させ、 Si-O-Si の網目構造を形成していく。したがってアルコール及び水の蒸発速度の制御が $\text{Si}(\text{OH})_4$ または SiO_2 の網目構造の形成に重要であることが予想される。そのためには、加水分解、ゲル化、収縮固化に伴う重量変化を一定条件下において調べることが必要となる。したがって本研究においては従来報告のない一定湿度、一定温度の条件下における加水分解、ゲル化、収縮固化過程を調べた。

5.1.2 実験方法

珪酸エチル（オルト珪酸エチル、関東化学製）、エチルアルコール、蒸留水を原料とし、硝酸を触媒として使用した。実験に使用した α 組成、 β 組成を図1に示す。 α 組成は反応式(1)に示す場合であり、ほぼAB線上 ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/\text{H}_2\text{O}=1/2$ (モル比))、 β 組成はBC線上 ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/\text{H}_2\text{O}=1/4$ (モル比)) にあるものである。しかも $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ と H_2O の比はほぼ4:1である。これらの組成を秤量し、超音波により15分間混合した。得られた溶液を100ccのガラスビーカーに入れ、アルミ箔でカバーをし、ビニールテープで封をし、穴をあけ、恒温恒湿槽（GL-42、入江製作所製）に入れた。相対湿度50%、温度40℃に保持し、加水分解、ゲル化、収縮固化を行わせた。これらのビーカーを適時取り出し、秤量し、ゲル化、収縮固化などを観察した。また K_2SO_4 の過飽和溶液上の95%相対湿度中で、室温（約20℃±3℃）で秤量ビン（ガラス

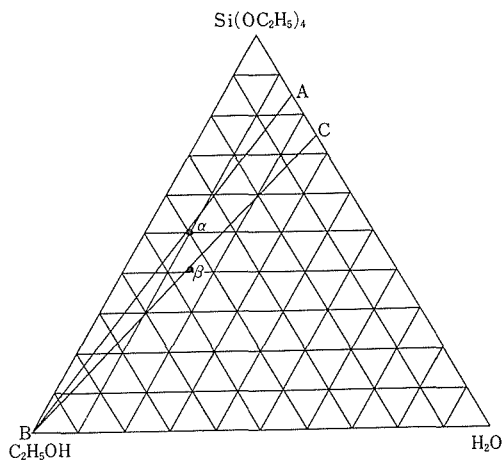


図1 珪酸エチル，エチルアルコール，水の溶液の α ， β 組成，A-B線，B-C線はそれぞれ，モル比で $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/\text{H}_2\text{O}=1/2$ ，又は $1/4$ を示す。

製)中に上記の混合溶液を入れ，カバーのない状態で加水分解，ゲル化を行わせ，適時秤量した。得られた円板状の収縮固化体を1100℃まで注意深く熱処理し，シリカガラスを得た。また各熱処理で16時間保持した後に，歪計(DS601，三菱電機製)により歪の有無を観察した。また密度を蒸留水を使用し，ピタノメーターにより決定した。

5.1.3 結果及び考察

(1) 相対湿度 95%

β 組成を秤量ビン($D=2.7\text{cm}$)に仕込み，カバーをせずに開放状態で加水分解，ゲル化，収縮固化を相対湿度95%，室温で行わせ，適時重量変化を測定した。この結果を図2に示す。この場合に曲線を描いて一定の値に近づいていくことが分かる。次に仕込量の差によりゲル化，固化の時間が異なり，仕込量の少ないほど速く固まることが示されている。図中黒く塗った点は固化していることを示す。相対湿度95%の条件で原料中の水はほとんど蒸発しないと思われるので，この重量減少は主に溶媒及び反応生成物のアルコールの蒸発によるものと思われる。

(2) 相対湿度 50%

恒温恒湿槽中で，40℃，相対湿度 50%の雰囲気中で， α ， β 組成の約10 cc，20 cc，40 ccを，100 ccビーカー($D=5.0\text{cm}$)に仕込，i) カバーをつけない開放状態，ii) アルミ箔でカバーをし，ビニールテープで密封したもの，iii) ii) の場合に小穴一

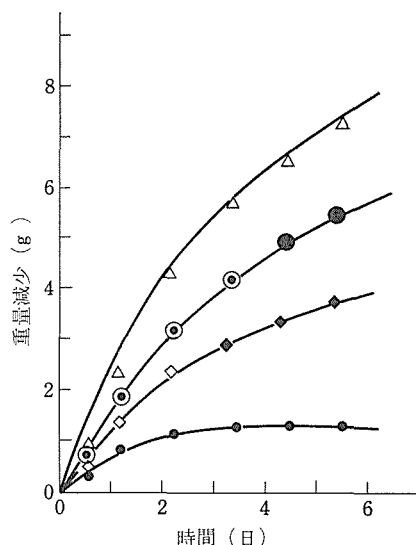


図2 相対湿度 95%，室温の雰囲気中におけるガラス容器($D=2.7\text{cm}$)中の β 組成溶液の重量減少，黒く塗った印はゲル化，固化した場合

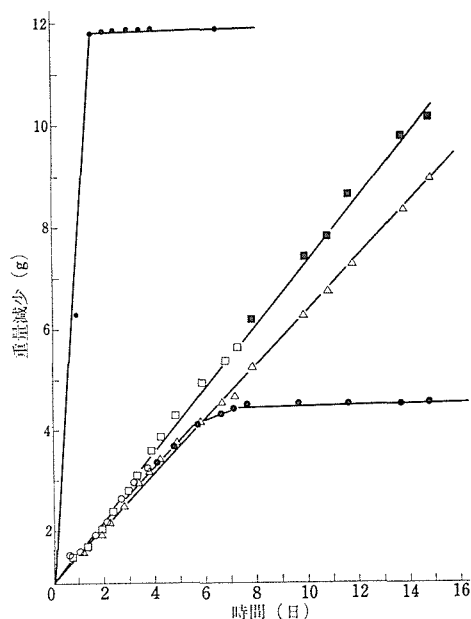


図3 相対湿度 50%，40℃の雰囲気中における100 ccガラスビーカー中の α 組成溶液の重量減少，黒く塗った印はゲル化，固化した場合，
●：カバー無し，○△□：開口(0.9 mm²)のアルミ箔カバー，仕込容量：○約10 cc，□：約20 cc，△：約40 cc

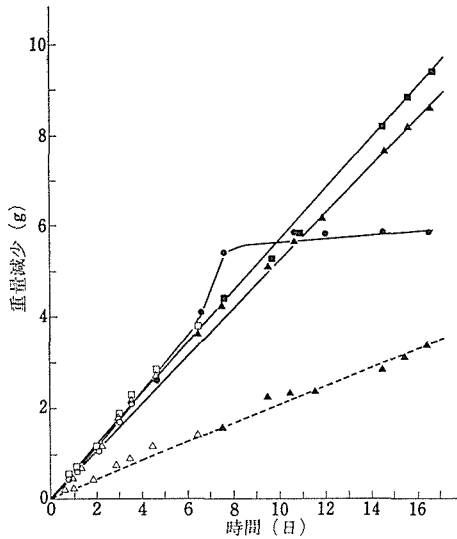


図4 相対湿度50%, 40°Cの雰囲気中における100 cc ガラスビーカー中の β 組成溶液の重量減少, 黒く塗った印はゲル化, 固化した場合, 点線はアルミ箔カバーをした場合, $\bigcirc \square \Delta$: 開口 (0.9 mm²) のアルミ箔カバー, 仕込容量: \bigcirc 約10 cc, \square : 約20 cc, Δ : 約40 cc

つ(0.9 mm²)をあけた場合, iv) ii) の場合に小穴三つ (計 2.7 mm²) について重量変化を測定し, 加水分解, ゲル化, 収縮固化を観察した. α , β 組成についての重量変化を図3, 4に示す. この重量変化はいずれの場合もほぼ直線的に変化し, 相対湿度95%の場合と異なっている. これは湿度の低下により, 水の蒸発が促進されたためと思われる. 特に約0.9 mm²の開放の場合には, 仕込量, α , β 組成の差にかかわらず, 約 0.03 g/day·cm² の重量減少割合で, ほぼ直線的に変化した. なおカバーをつけない場合には急速にゲル化, 固化収縮が進行し, みかけ上ほぼ直線的に重量減少している. この挙動は相対湿度95%の場合と異なるが, 温度及び湿度に差があるために, 水分の蒸発が加わり, 直線状となったためと思われる.

図中で黒く塗った印はゲル化, 固化した場合である. ゲル化までの時間は, 0.9 mm² 開口の場合に, 相対湿度95%の場合と同じように仕込量の少ないほど速くゲル化する. また α 組成について約20 ccの仕込量の場合(図3), カバーのない場合に急速にゲル化しているが, 0.9 mm² 開口カバーにより, アルコール及び水分の蒸発が制御され, ゆ

っくりゲル化することが分かる.

(3) エチルアルコールの蒸発

前項と同様の条件で, 開放状態及び0.9 mm²の開口の場合についてエチルアルコールのみの蒸発を測定した. その結果を図5に示す. 図中白丸印

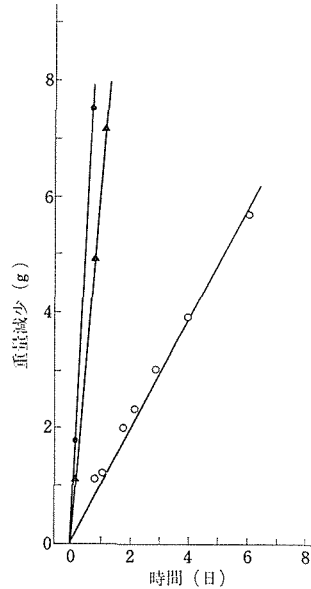


図5 相対湿度50%, 40°C雰囲気中における100 cc ガラスビーカー中のエチルアルコールの重量の減少, \bullet : カバー無, \blacktriangle : カバー無の室内放置, \bigcirc 開口 (0.9 mm²) のアルミ箔カバー

は0.9 mm²の開口の場合であり, 図3, 4の場合に比較して約倍の蒸発速度である. また開口の場合(黒丸: 40°C, 相対湿度50%, 黒三角: 室内放置)は非常に急速に蒸発する. このようにエチルアルコールの蒸発が急速であるので, α 及び β 組成の場合に, 加水分解, ゲル化の過程で, エチルアルコールの蒸発が支配的であり, 更に反応が進行して, 水の蒸発が加わったために図3, 4で, 直線的に変化しているものと思われる.

(4) 割れについて

相対湿度95%, 室温の雰囲気中で加水分解, ゲル化した固化体を容器より外に出すと一定形状の固化体が割れてしまった. これは固化体が多孔質であるために, より低い湿度の室内で, 水を急速に

脱着したためであろう。また逆に、相対湿度50%でゲル化した固化体をそれと同じ温度の水の中に入れると細かく砕けてしまった。また、この固化体を高い湿度の室内中に放置するとやはり割れる傾向にあった。これは水分を急速に吸着したためであろう。したがって割れないゲル、固化体を得るためには湿度の急速な変化を避けなければならず、一定の湿度のもとで加水分解、ゲル化を行わせることが望ましい。

次に一定湿度の場合でも、カバーをせずに加水分解、ゲル化を行わせた場合はすべて割れてしまった。これはエチルアルコールの蒸発が速く、加水分解、ゲル化が速く進行し、体積収縮が急速に起こったためと思われる。しかし、この急速な体積収縮と割れの関係は明らかではない。なお、野上ら⁴⁾、神谷ら⁶⁾は珪酸エチルの加水分解をカバーなしの状態で行っている。

40℃、相対湿度50%で小穴三つ(計2.7mm²)



図6 割れたシリカガラス類似非晶質体の写真

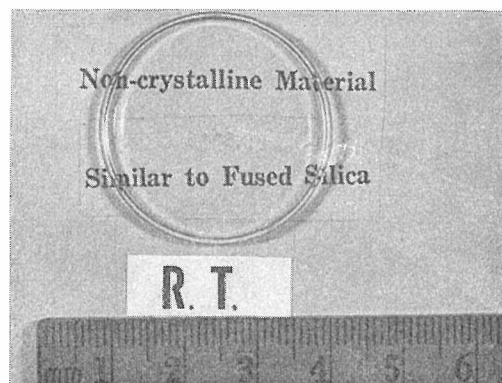


図7 相対湿度50%、40℃の雰囲気中で合成されたシリカガラス類似非晶質体の室内における写真

の場合にも割れてしまい、まだ蒸発速度が速い。この場合の割れた状態を図6に示す。文字の上に割れた小片が置いてあり、光の散乱のために文字が所々しか見えない。小穴一つ(0.9mm²)の開口の場合、 α 組成及び β 組成の場合に、仕込量約10ccを除いて円板状の収縮固化体を得た。これを図7に示す。またアルミ箔でカバーをして、ビニールテープで封をした場合にも円板状の収縮固化体を得られたが、割れる場合もあった。これは封が内圧のために一時的に破れたりするために内部の雰囲気急速に変化する場合があったためと思われる。

以上の結果より40℃、相対湿度50%の雰囲気中で、0.03g/day·cm²の蒸発速度以下で0.9mm²以下の開口状態でゆっくり加水分解、ゲル化、収縮固化を行わせることにより再現性のある円板状固化体を得られた。

(5) 熱処理

250℃、400℃、700℃、800℃、900℃、950℃、1000℃、1050℃、1100℃の各温度で約16時間熱処理を行った。また各温度の間は8時間ゆっくり定

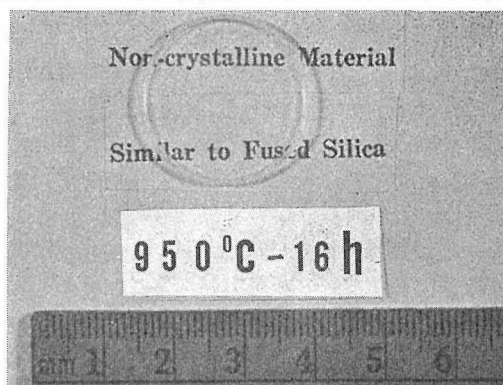


図8 950℃-16時の熱処理後に得られた塊状シリカガラスの写真、23φmm×2mm

表1 珪酸エチルより合成された塊状シリカガラスの大きさ

熱処理	大きさ(容積)	研究者
1000℃	7×7×0.8mm (39.2mm ³)	神谷ら ⁶⁾
900℃-2h	25×15×1mm (375mm ³)	野上ら ⁴⁾
950℃-16h	23φ×2mm (831mm ³)	本研究
1000℃*	15φ×4.5mm (795mm ³)	山根ら ⁵⁾

*珪酸メチルより合成

速で昇温させた。また未反応の黒化した黒鉛類似体²⁾が α 組成の場合にみられ β 組成については透明で一定形状の円板状のシリカガラス類似体²⁾が得られた。これを図8に示す。なお熱処理炉はやや開放状態にして酸化雰囲気である。珪酸エチルより得られたシリカガラスの大きさを他の研究者の結果と合わせて表1に示す。容積的に最大級のものである。

(6) 歪の観察

900℃以上の熱処理温度で得られた試料について歪を観察した。すると歪が明瞭にみられ、この結果を表2に示す。これらは熱処理が進行し、体

表2 珪酸エチルより合成した塊状シリカガラスの各熱処理温度に観察された応力歪

温 度	応力歪
900℃-16h	有
950℃-16h	有
1000℃-16h	有
1050℃-16h	無
1100℃-16h	無

積収縮の過程で発生し、割れの原因となっている。この結果1050℃ではほぼ歪が消失してしまうので、ガラスの歪点に相当する温度は1050℃であると思われる。またこのシリカガラス類似体の熱処理後の密度は2.2であり、シリカガラスのそれと同じであった。一般にガラスには除歪点が存在し、ガラス転移温度に近い温度であるが、本研究によって得られたシリカガラス類似非晶質体は、1050℃の歪点が存在することが確認され、“シリカガラス”が合成されたと言って良いと思われる⁷⁾。

参 考 文 献

- 1) H. Dislich, Angew. Chem. 83 428 (1971), Glas-
tech. Ber., 441 (1971).
- 2) A. Makishima, H. Oohaski, M. Wakakuwa, K.
Kotani and T. Shimohira. J. Non-cryst. Solids (印
刷中).
- 3) B. E. Yoldas, J. Material Sci, 12 1293 (1977).
- 4) 野上正行, 守屋喜郎, 窯業協会誌, 87 37 (1979).
- 5) 山根正之, 岡野誓太郎, 窯業協会誌, 87 434 (19
79).
- 6) 神谷寛一, 作花済夫, 水谷通利, 窯業協会誌, 86
552 (1978).
- 7) 牧島亮男, 鉱物学雑誌, 14 86 (1980).

5.2 非晶質シリカ球の合成とその充填組織

5.2.1 序 論

サブミクロンの大きさの含水非晶質シリカ球を単分散の懸濁液として得る方法については、既に無機材質研究所報告書第14号で述べた。また、自然沈降により得られるこのシリカ球の集合体は例外なく面心立方最密充填組織になっていることについても触れた。

この報告では、より厳密な条件で単分散球を作る方法、単分散及び多分散球がランダムに充填したときの空隙の大きさの分布など、その後行った研究について報告する。

5.2.2 単分散非晶質シリカ球の合成

(1) 実験方法

試薬 エチルアルコール、飽和アンモニア水は試薬特級を用いた。エチルアルコールは一部モレキュラーシーブ(3Aまたは4A)を加えて脱水した物を用いた。珪酸エチルは試薬特級にモレキュラーシーブ5Aを加えて数日後に蒸留した。蒸留後はデンケーター中で保存し、2週間以内に使用した。

方法 シリカ球の合成はStöberらの方法に基づいた²⁾。これは所定量のアンモニアと水を含むアルコール性溶媒での珪酸エステルの加水分解反応を利用している。次の二つの方法を用いた。

I 所定量のアルコール、アンモニア水、(と水)を三角フラスコに採取し、十分に混合させた後、所定量の珪酸エチルを加える。

II 所定量の珪酸エチルを、あらかじめモレキュラーシーブを加えて脱水したエチルアルコールで希釈し、これにアンモニア水を加える。

いずれの場合も、 25 ± 0.05 [℃]に保った恒温槽中で溶液をマグネチックスターラーで攪拌しつつ行った。

溶液のアンモニア及び水の濃度は、JIS法で適定した飽和アンモニア水のアンモニア濃度と、加えた水の量から計算した。珪酸エチル濃度は0.09 [mole/l]で、溶液の総量は100 [ml]である。

I, II法とも最後の成分を加え終えてから溶液がわずかに乳白色を帯びるまでの時間を測定し、反応速度のおおよその目安とした。攪拌は60 [分]継続した。このとき溶液は白濁した不透明な液体

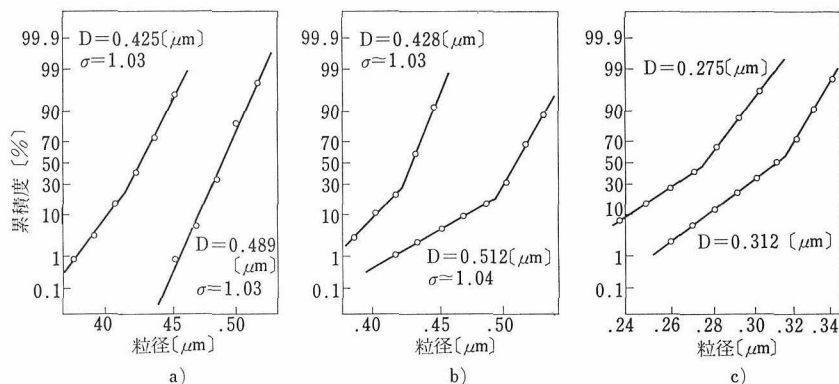


図10 シリカ球の代表的な粒径分布

- a) 単分散，あるいはほとんど単分散に近い分布
 b) 大部分の粒子からなる巾の狭い分布と，一部分の小さい粒子からなる広い分布が重なった例
 c) ほぼ半数ずつの粒子からなる二つの分布が重なった例

より水濃度の小さいもう一方の領域では，実験した全組成中で反応が最も遅いにもかかわらず，得られる粒径は $0.28 \sim 0.53 [\mu\text{m}]$ となり，この傾向は見られない．粒径分布も図10 b とは反対に，大部分の粒子から成る巾の狭い分布と一部の大きい粒子から成る広い分布が重なって上方に折れた分布を示す例も生じる．一方不混和領域では全く逆の関係が見られ，ほとんど瞬間に反応が進む組成5，6で最大の $0.6 [\mu\text{m}]$ 以上の球が得られた．このことから少なくとも水濃度が $6 [\text{mole/l}]$ 以上の可溶性領域と不混和領域でのなんらかの球生長機構の相違が示唆される．

全組成を通じて，単分散のシリカ球を得るのに

最適な溶媒組成があり，組成2，3付近であることが分かった．この組成において得られた単分散のシリカ球を図11に示した．アンモニア濃度が小さく，水濃度が大きい組成12に近いほど分散が悪くなり ($\sigma_g = 1.12$ にも達する)，あるいは図10 c のようにほぼ半数ずつの粒子から成る二つの分布が重なった分布を示す (図12)．また組成6付近では，羽毛状となって球となる割合が小さくなる傾向を生じ，分散も悪い (図13)．一方アルコール濃度が大きく，アンモニア濃度の小さい組成9，10では，明らかに二つの違った粒径を持つ分布となり，これも単分散の球を得るのに適しない．

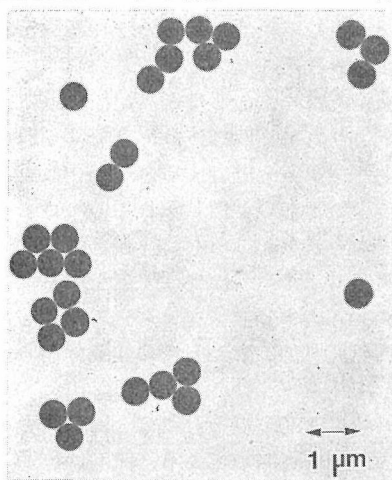


図11 単分散シリカ球
 $\bar{D} = 0.489 [\mu\text{m}]$, $\sigma_g = 1.03$

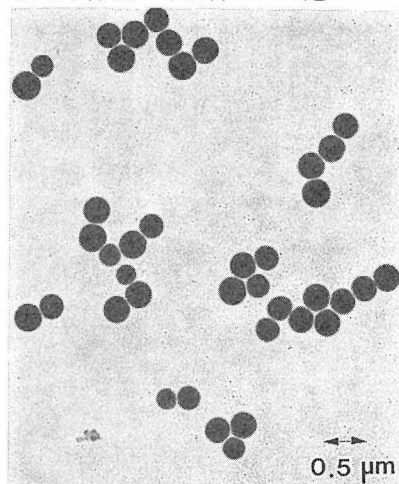


図12 分散の悪いシリカ球
 (図10 c の分布形を示す.)
 $\bar{D} = 0.275 [\mu\text{m}]$



図13 球を形成する傾向が減り、羽毛状となった試料

同条件下でのⅠ法とⅡ法による結果を比較すると、Ⅱ法で合成したシリカ球の方が、主要な分布からはずれる粒径の小さな球をやや多く含むが、ほぼ同じ平均粒径のシリカ球が得られた。蒸溜珪酸エチルの同じバッチを用いると、同条件下ではほぼ同じ平均粒径と分布型を持つ分散が得られる。バッチの違いによる平均粒径のばらつきは大きく、表3に示した組成2で再現性は～20%であった。また蒸溜後2週間以内では、経過日数による結果の差異は認められなかった。

5.2.3 シリカ球の充填組織と空隙分布

サブミクロンの大きさの含水非晶質シリカ球を単分散の懸濁液として得る方法¹⁾²⁾については、既に無機材質研究所報告書第14号で述べた。また、自然沈降により得られるこのシリカ球の集合体は例外なく面心立方最密充填になっていることについても触れた(図14)。

単分散球の規則配列によりできる球間の空隙も

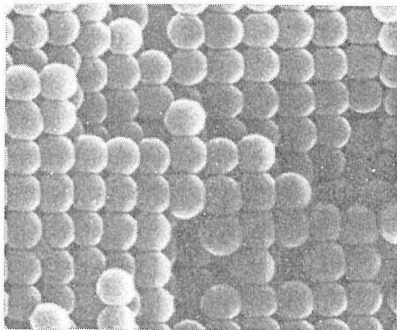


図14 単分散シリカ球の面心立方最密充填組織(×30,000)

また規則配列になっているはずである。この空隙が熱処理によりどのように変化するか興味があり、空隙分布の変化を追跡してみた。

600°, 800°, 1000°, 及び 1100°C の各所定温度に24時間保持した試料について、水銀圧入式ポロシメーターで求めた空隙分布の変化を図15に示す。

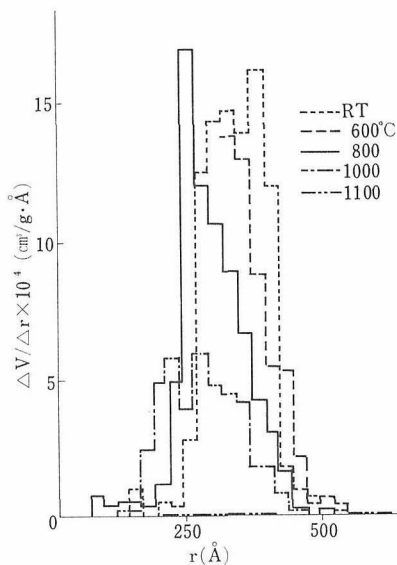


図15 加熱による面心立方最密充填組織の空隙分布の変化(粒径2,200 Å)

シリカ球の直径は0.22ミクロンであるから、4配位空隙(4個の球で囲まれた空隙)の大きさ(この場合は内接球の直径とした)は計算によると247 Åであり、6配位空隙の大きさは455 Åになる。図の室温の結果はほぼこの二つの値で囲まれた矩形の空隙分布になっている。600°, 800°, 1000°と温度が高くなるほど6配位空隙の方が4配位空隙よりも早く収縮する。空隙は一般に大きな方が小さな空隙を併合する、いわゆる気孔成長の現象が起こるものと信じられているが、この実験条件ではそれが起こらない。最終的に残留する気孔は図16に示すように規則配列をする。

直径3000 Åの単分散球をランダム充填し、これを所定の温度で加熱したときの空隙分布の変化を図17に示す。

室温の結果は800°のそれにほとんど一致したので、この図では省略してある。試料は乾燥した沈澱をメノー乳鉢で十分に磨砕して粉末とし、これを金型で円筒型に予備成形した後1 ton/cm²の圧

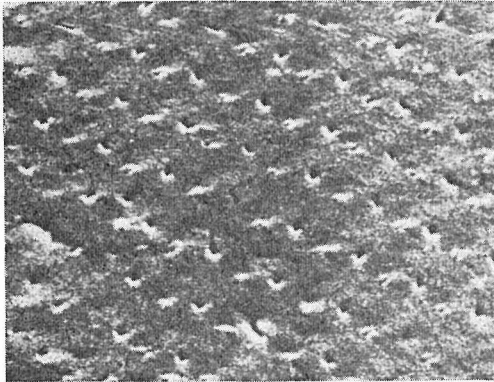


図16 気孔の規則配列組織
($\times 30,000$)

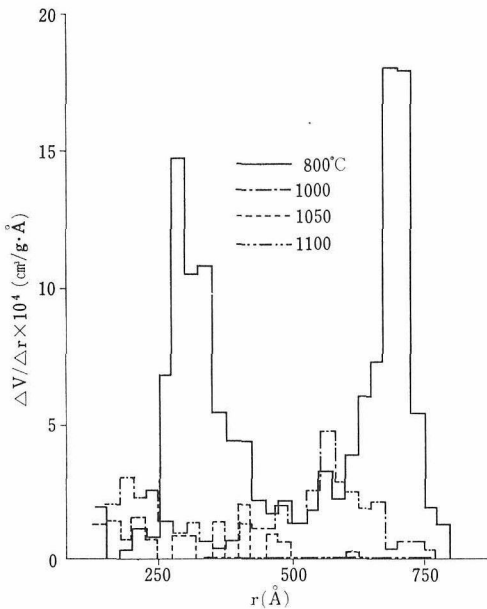


図17 加熱による単分散球のランダム充填組織の空隙分布の変化
(粒径 3,000 Å)

力でラバープレス成形したものである。

この際、個々の球状粒子は全く破損されないことを確認した。

図に示すように、二つの極大値があり小さい方はほぼ4配位空隙の大きさに等しいが、大きい方は6以上の配位数の空隙である。800°まで空隙分布はほとんど変わらず、1000°で急激に空隙は減少し、ピークの位置は小さい方へシフトした。

直径 5,000 Å の単分散球のランダム充填も同様に二つの極大値を持つ空隙分布を示す(図18)。

この場合は 3,000 Å に比べて加熱による空隙の

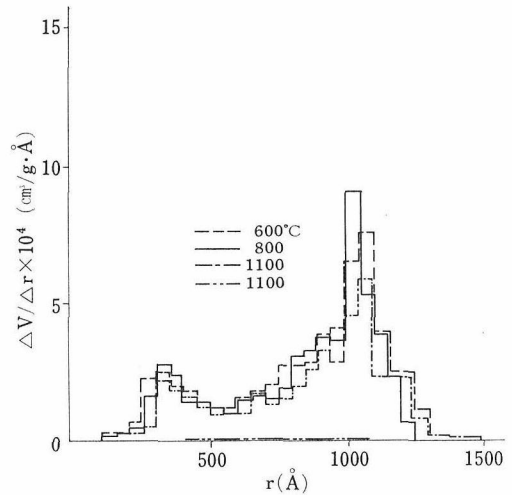


図18 加熱による単分散球のランダム充填組織の空隙分布の変化 (粒径 5,000 Å)

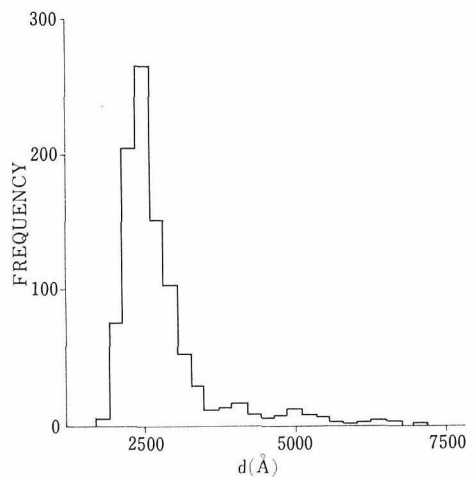


図19 二種類の径(2,500 Åと5,000 Å)の球状粒子を混合した試料の粒径分布
(直径 5,000 Å の試料を極端に少なくした場合)

減少量もピーク位置のシフト傾向も極めて小さい。

次に多分散系シリカ球のランダム充填組織における空隙分布の変化を検討した。試料は平均粒径 2,500 Å の単分散系粒子と同じく 5,000 Å のものとをメノー乳鉢中でよく混合したもので、粒径分布を図19及び図20に示す。

図19に示す試料は、極端に 5,000 Å の粒子の量を少なくした。粒径の分布は、ツアイス社の粒度分布測定器を用いて求めたものである。

粒子が多分散になると図21及び図22に示すと

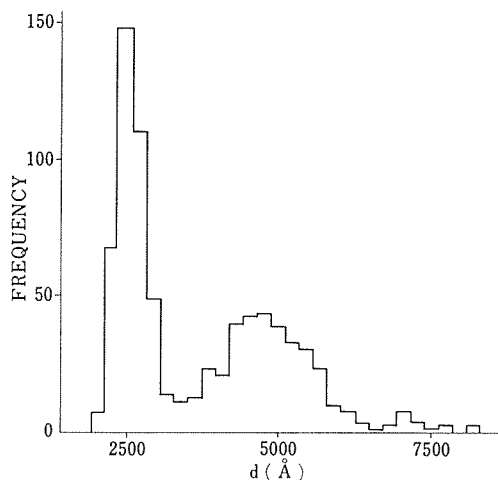


図20 二種類の径(2,500 Åと5,000 Å)の球状粒子を混合した試料の粒径分布
(直径5,000 Åの試料は全体のほぼ $1/2$)

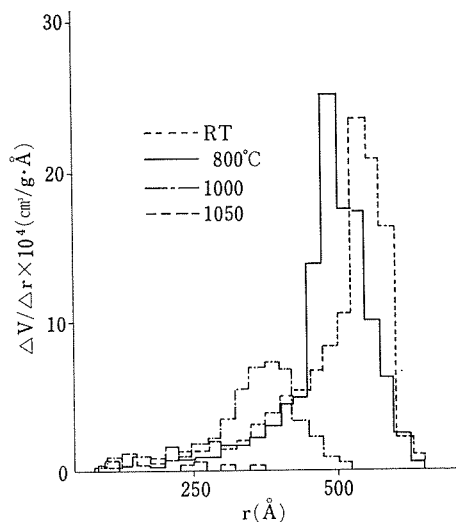


図22 加熱による多分散球のランダム充填組織の空隙分布の変化
(粒径が図7の場合)

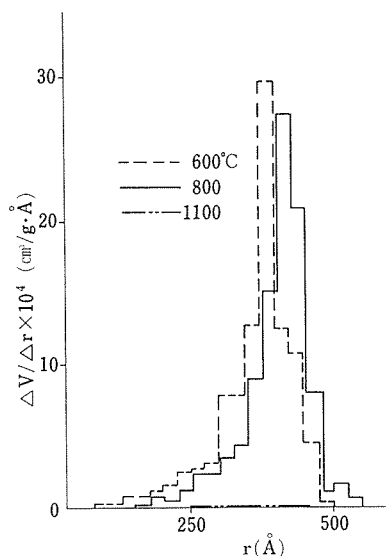


図21 加熱による多分散球のランダム充填組織の空隙分布の変化
(粒径が図6の場合)

り一つの極大値を持つ空隙分布になる。そして温度の高いほど空隙の全体量が減少すると同時にピークの位置は小さい方へ移動する。ただし、5,000 Åの粒子が極端に少ない図14の粒径分布の場合は、図16に示すようにピークが大きい方へ移動することもあり得る。これが全体的にとらえた空隙成長の現象なのかも知れない。粒径分布が不適当な場合に空隙成長が起こることを示唆している。

参 考 文 献

- 1) 下平高次郎, 戸室昇, 粉体及び粉末冶金, 23, 4, 137 (1976).
- 2) W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, J. Colloid Interface Sci. 26, 62, (1968)

6. 関 連 す る 研 究

6.1 アルミニウムの電解着色皮膜の着色機構に関する研究

6.1.1 序 論

従来のアルミニウム陽極酸化皮膜の電解着色法では硫酸皮膜が中心をなしており、硫酸ニッケル浴の場合皮膜は主に褐色を呈し、最終的には黒色まで変化する¹⁻³⁾。そして皮膜を原色系に呈色させる場合には、着色用の電解浴中の金属塩の種類を変えるか、あるいは皮膜生成時の印加電圧を常法より低くする方法がある⁴⁻⁷⁾。しかしこれらの方法で得られる原色は限定されていて、皮膜を自在に呈色させることはできない^{8,9)}。ところが常法で生成した硫酸皮膜、シュウ酸皮膜は電流の回復効果や微細孔拡大及び再陽極酸化などの中間処理を施すことによって、原色を含んだ様々な呈色が可能となる¹⁰⁻¹³⁾。これに対して、リン酸皮膜は中間処理を行うことなく、常法の皮膜生成条件をわずかに変えるだけで、あざやかな虹の七色を含んだ色に多色化する¹⁴⁻¹⁶⁾。

今日これらの皮膜の多色化が、電解処理時の諸条件によってどのように進行するかを基礎的に追求した報告は少ない。また原色系皮膜の着色原因についても、今までにバリエーションの幾可学的形状

とポーア中の電析物の分散析出、電析物の粒度分布及び干渉効果などに起因することが報告されているが、まだ詳細な解明はなされていない²⁻¹⁹⁾。

したがって本研究では特にリン酸皮膜の多色化につき、以下に示したような問題を中心に検討を加えた。すなわち皮膜生成時と着色処理時の電解時間と皮膜の多色化との関係を調べるとともに、着色用の硫酸ニッケル浴中に種々の添加剤を加えた際に皮膜の多色化がどのような影響を受けるかにつき検討した。そして皮膜の着色原因についても併せて概観した。

6.1.2 実験方法

(1) Alの材料と前処理

実験に用いた材料は、純度99.8%で厚さ100 μ mのAl箔である。前処理はAl素材面の表面光沢を有効に利用するため、トリクロロエチレンを含ませた脱脂綿で表面を軽くこすって脱脂した。

(2) アノード酸化と着色処理

Alのアノード酸化は定電圧電解とし、電解方法はリン酸浴中で常法より低い電圧を印加する多色電解着色法を採用した。すなわち皮膜の厚さが約1 μ m程度の場合には、表1に示したような浴組成と電解条件による二浴二段法を採用して皮膜を着色し、厚い皮膜が必要な場合にはあらかじめ

表1 陽極酸化処理及び着色処理の条件

着色 方法	実験 順序	電 解 液		電 解 条 件			
		液 組 成 (g/l)		電解波形	電 圧 (V)	電流密度 (A/m ²)	電解時間 (s)
二 浴 二 段	1	りん酸 30		DC	25	8	600~3600
	2	A	硫酸ニッケル 30	AC	15	34	<160
		B	硫酸ニッケル 30 ホウ酸 10				
三 浴 三 段	1	硫酸 150		DC	15	100	1200
	2	リン酸 30		DC	20	6	300~2400
	3	A	硫酸ニッケル 30	AC	14	32	<160
		B	硫酸ニッケル 30 ホウ酸 10				

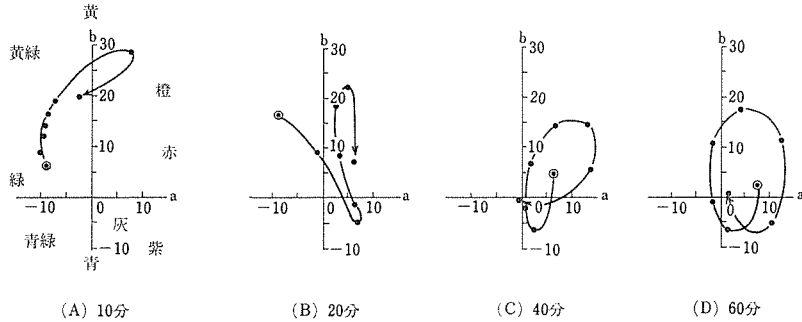


図1 二浴二段法におけるリン酸皮膜生成時の電解時間が、皮膜の色の移り変りに及ぼす影響をハンターの色度図で示した。

常法で硫酸皮膜を生成後、更にリン酸浴中で常法より低電圧で再度アノード酸化を行う三浴三段法により皮膜を着色させた。

着色用の電解浴は $30\text{g}/\ell \text{NiSO}_4$ 単独浴(A)を基本とし、この中に $10\text{g}/\ell \text{H}_3\text{BO}_3$ を添加した浴を着色用標準電解浴(B)とした。着色用の基本浴に加える添加剤の種類は、ホウ酸の他に錯化剤として知られたアンモニウム化合物、アミン類と硫酸、酒石酸のような pH 緩衝剤及び溶存 Al の効果を調べるための硫酸アルミニウムである。

(添加剤の添加量は表2に示したとおりである。)

着色電解時の試験片は、電解浴の入った2ℓビーカーから20秒間隔で段階的に引上げた。なお後処理は必要な場合にのみ皮膜上へ常温乾燥型のクリヤー塗装を施し、塗装前後の色の变化を比較した。

(3) 色の測定

皮膜の色の移り変りは肉眼で観察するとともに、スガ試験機製の AUD-CH2 型デジタル測色色差計算機により Hunter の表色系 L, a, b 値をそれぞれ測定した。そして着色処理時の経過時間に伴う皮膜の明度変化と色調変化をそれぞれ T-L 曲線とハンターの色度図で表わした。

(4) ポアー中の電析物の観察

電析物の大きさと微細構造は、試料をウルトラミクロトームで超薄切片にしたものを(株)日立製作所製の 1250kV 高分解能電子顕微鏡を用いて透過法で観察した。

6.1.3 実験結果及び考察

(1) 二浴二段法による皮膜の多色化

図1は二浴二段法のリン酸皮膜生成時の電解時間を変化させた場合、皮膜の多色化がどのように

進行するかを Hunter の色度図で表わした結果である。電解時間が10分の時の皮膜の色は、着色電解時の経過に伴って肉眼で黄緑色系から黄色系へと移り変わるが、図1の(A)からもこの変化が認められる。しかし皮膜の多色化はまだ完全ではない。その後、皮膜生成時の電解時間の増加とともに皮膜の多色化は進行し、特に60分陽極酸化処理した皮膜はほぼ完全に多色化して標準的な色の移り変りが観察される。(標準的な色の移り変りとは、皮膜の色が褐色→赤紫色→青色→黄色→橙色→赤色→藍色→緑色→暗茶褐色→暗赤褐色を経て黒色に

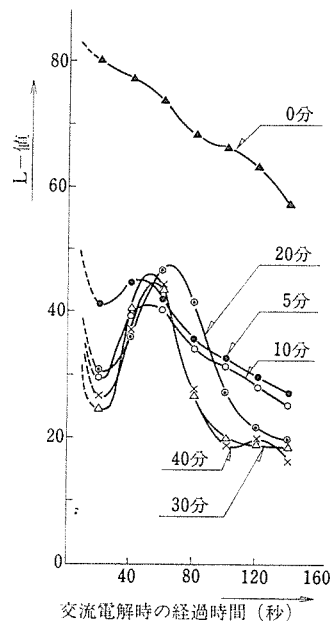


図2 三浴三段法におけるリン酸皮膜生成時の電解時間が、皮膜の色の移り変りに及ぼす影響を明度変化で示した。

至るまでの変化を示す)

この結果から明らかなように、皮膜の多色化が完了するためには一定の厚さ以上の膜厚が必要と思われる。

(2) 三浴三段法による皮膜の多色化

常法で得た硫酸皮膜は、濃褐色の色を得るために通常ホウ酸などの添加剤の入った金属塩電解浴中で20分以上着色処理を行っている。ところが硫酸皮膜を生成後、5分程度リン酸浴中で再度陽極酸化処理を行った皮膜は、着色時間が2分程度で濃褐色を得ることができる。したがって三浴三段法は工程は増えるが、着色時間を短縮できる。

図2は硫酸皮膜を生成後、リン酸浴中で再度陽極酸化処理を行い、このときの電解時間（換言すれば膜厚の増加）によって皮膜の多色化がどのように進行するかを表わしている。（以下この曲線はT-L曲線と呼ぶ）図2の横軸は第三段目の着色電解時の経過時間を示し、縦軸は皮膜の色をL値（明度指数値）で示している。図には参考のため、常法で得た硫酸皮膜を着色用の標準電解浴中で褐色に着色させた際の曲線（再陽極酸化0分）も示した。再陽極酸化処理を10分行った皮膜は、曲線から明らかなように20秒程度の着色処理によって濃褐色を呈する。そして更に着色処理を続けることによって、皮膜の色は時間の経過とともに赤褐色系→青灰色系を経て再び褐色系の色に移り変わるが、多色化はまだ十分ではなく図にはこれらの変化が特異な波状の曲線として認められる。その後、再陽極酸化処理の経過とともに多色化が進行し、40分程度で多色化はほぼ終了する。

このように三浴三段法による皮膜の多色化は、二浴二段法の場合と同様にリン酸浴中での電解時間と着色処理時の電解時間とで制御することができる。

(3) 着色用電解浴中の添加剤の効果

(i) 多色化を促進させる添加剤

常法で硫酸皮膜を生成後、リン酸浴中で再陽極酸化処理を十分に行った皮膜は、硫酸ニッケル単独浴中にホウ酸などの添加剤を加えることによって多色化を進行させることができる。例えばホウ酸の添加量によって皮膜の多色化が進行する様子は、図3に示した色度図から明らかである。硫酸ニッケル単独浴中にホウ酸を1g/ℓ添加しただけで皮膜の色を、褐色系→青色系→黄褐色系まで進

表2 添加剤の添加効果と着色用電解液のpH

基本電解液	電 解 液 組 成		電解液 のpH
	添 加 剤 種 類	添 加 量	
硫酸ニッケル (20g/ℓ)	ホ ウ 酸	0 (g/ℓ)	6.9
		1	6.2
		3**	5.6
		5**	5.5
	硫酸アンモニウム	0 (g/ℓ)	6.4
		1	5.8
		3	5.4
		5**	5.2
	トリエタノールア ミン	0 (ml/ℓ)	6.9
		1	7.3
		3	7.9
		5	8.2
		8	8.3
		10	8.6
		13	8.8
		15**	8.9
		20**	9.0
	ア ン モ ニ ア (25%)	0 (ml/ℓ)	5.3
		1	7.7
		5	8.0
		10	8.2
		20	8.6
		30**	9.2
		40**	9.5
		50	9.7
硫酸ニッケル (20g/ℓ) + ホ ウ 酸 (5g/ℓ)	硫 酸	0 (ml/ℓ)	4.9
		0.25	<2
		0.50*	<2
	酒 石 酸	0 (ml/ℓ)	4.8
		0.50	—
		1	2.5
		3	2.2
		5*	2.0
	硫酸アルミニウム	0 (g/ℓ)	4.9
		0.50	4.3
		1	4.1
		2	4.0
		3*	3.8
		5*	3.7

* 単色化

** 多色化

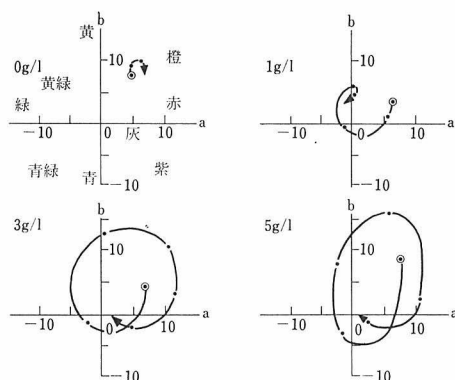


図3 硫酸ニッケル浴中へのホウ酸添加量が、皮膜の多色化に及ぼす効果をハンターの色度図で示した。

行させることができる。次にホウ酸を 3 g/l 添加すると皮膜の多色化はほぼ完了し、この後添加量を 5 g/l まで増加させたが、色の移り変りにはほとんど差は認められない。

皮膜の多色化を促進させる添加剤は前記ホウ酸の他にアンモニウム化合物、アミン類及びアンモニア水である。そして皮膜の多色化が完成されたのは、表2に示したように添加量が硫酸アンモニウムの場合 5 g/l 、トリエタノールアミンの場合 15 g/l 及び25%アンモニア水の場合 30 ml/l のときである。すなわち皮膜の多色化は、着色浴のpHというよりはむしろ添加剤の量に左右される。

(ii) 単色化を促進させる添加剤

実験はあらかじめ皮膜が着色用の標準電解浴中で多色化することを確認した上で行った。

上記標準電解浴中に酒石酸を 1 g/l 添加すると、皮膜の色の移り変りは約20秒遅延化する。添加量が 5 g/l になると、皮膜は多色化せずに逆に褐色系の色の上に単色化し、更に添加量を増やすと皮膜は着色しない。一般に酸を添加した浴のpHが2以下になると、皮膜の単色化が完成する。

以上のように、皮膜の色は皮膜生成時と着色電解時の電解時間のみならず、添加剤の種類と添加量によっても制御できる。

(4) ポアー中の電析物の観察と着色機構

(i) 電析物の微細構造

図4は、二浴二段法で生成したリン酸皮膜中の電析物を、皮膜の表面側から観察したものである。写真から明らかなように、電析物の大きさがかなりばらついているのが分かる。

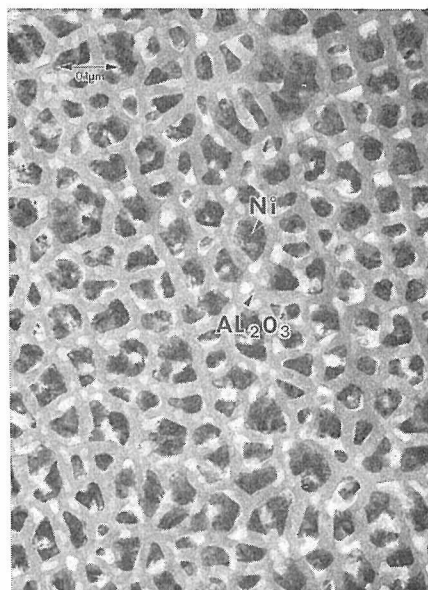


図4 皮膜の表面方向から観察したポアー中の電析物

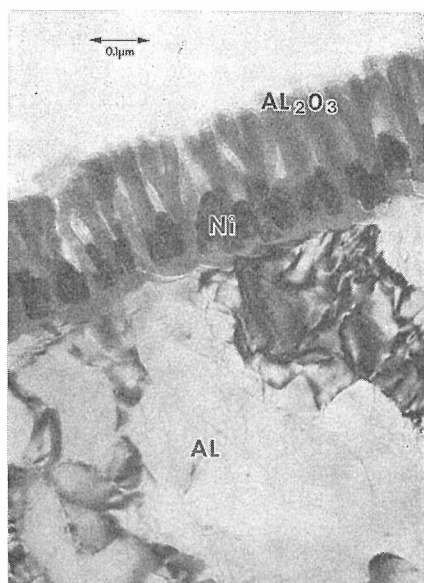


図5 皮膜の断面方向から観察したポアー中の電析物

図5は同様に二浴二段法で生成したリン酸皮膜中の電析物を、皮膜の断面方向から観察した結果である。電析物が微粒子で構成され、ポアーの底部から成長している様子が分かる。

(ii) 着色機構

着色皮膜の色の移り変りは、皮膜の厚さと着色

表3 皮膜の着色方法及着色電解時の経過時間に伴う色の変化

実験 No.	着色 方法	皮膜 の厚さ (μm)	浴 組 成	色 調 後 処 理 経過時間 (秒)	着色電解時の経過時間に伴う色の変化								
					20	40	60	80	100	120	140	160	180
1	二浴二段	約0.6	硫酸ニッケル 30g/l	無 処 理	明紫色	青色	緑色	緑黄色	黄緑色	黄色	橙色	赤紫色	緑色
				クリアー塗 装**	淡褐色	明褐色	褐色	暗褐色	暗褐色	暗褐色	暗褐色	暗褐色	暗褐色
2	三浴三段	約6.5	硫酸ニッケル 30g/l	無 処 理	明褐色	褐色	暗褐色	〃	〃	〃	〃	〃	〃
				クリアー塗 装	淡褐色	明褐色	褐色	〃	〃	〃	〃	〃	〃
3	二浴二段	約0.6	硫酸ニッケル 30g/l	無 処 理	明緑色	緑色	緑褐色	灰黄色	明黄色	黄色	橙色	赤紫色	暗赤色
				クリアー塗 装	淡褐色	明褐色	褐色	暗褐色	灰青色	灰黄色	明褐色	褐色	暗緑色
4	三浴三段	約6.5	ホウ酸 10g/l	無 処 理	褐色	灰青色	青黄色	黄色	橙黄色	橙色	藍色	緑色	黄褐色
				クリアー塗 装	〃	暗赤紫色	〃	〃	〃	〃	赤藍色	〃	〃

* 陽極酸化皮膜のみ

** 陽極酸化皮膜上にクリアー塗装

用電解浴の種類によって差が認められる。表3は皮膜の厚さを薄膜（二浴二段法）と厚膜（三浴三段法）に分け、着色用電解浴を硫酸ニッケル単独浴とホウ酸添加浴とに分けた4種類の皮膜の色の移り変りを示している。表には参考のため、着色皮膜上にクリアー塗装を施した際の皮膜の色も示した。

表3の実験1は1 μm 以下の薄いリン酸皮膜を生成後、硫酸ニッケル単独浴中で処理した非常にあざやかな原色の移り変りを示している。実験2は硫酸皮膜とリン酸皮膜の二層からなる厚い皮膜を生成後、硫酸ニッケル単独浴中で処理した褐色の移り変りを示している。この場合皮膜の色はあまり濃くならない。実験3は実験1と同様1 μm 以下の薄い皮膜を生成後、ホウ酸入りの電解浴中で処理したあざやかな原色の移り変りを示している。実験4は実験2と同様厚い皮膜を生成後、ホウ酸入りの電解浴中で処理した原色系の移り変りを示している。

皮膜の着色原因は混乱をさけるため、硫酸ニッケル浴中にホウ酸を添加した着色用標準電解浴で処理した、実験3と4の皮膜について検討した結果を報告する。

(a) 二浴二段法による皮膜（薄膜）の着色原因

実験3で得られる皮膜の色は、肉眼では実験1の皮膜と類似しており、あざやかな原色を呈している。しかしこの色は表3に見られるように塗装

を施すことによって消失し、新たにあざやかさの低下した色調の異なる原色系の移り変りが観察される。この結果から、皮膜の着色原因は主に皮膜の表面とポア中の電析物の頂点における反射光による干渉色が優先していると思われる。

皮膜と塗装を施した皮膜及び皮膜のみを溶解除去した後の電析物の着色時間の増加に伴う色の移り変りには、図6のT-L曲線と図7の色度図に示したように相違が認められる。特に図6の電析物の色の移り変りを示す曲線には、他の二つの曲

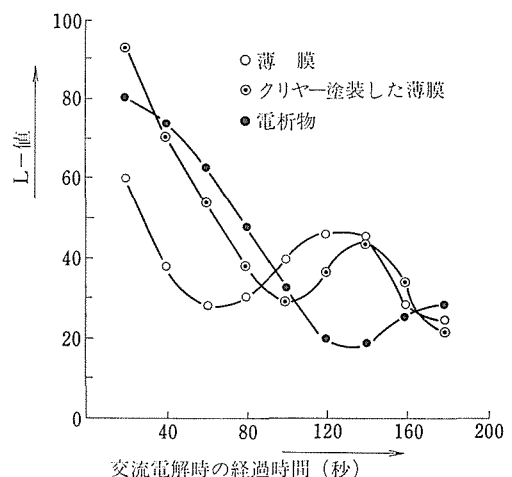


図6 皮膜(薄膜)と塗装した皮膜及び電析物の色の移り変りを明度変化で比較した。

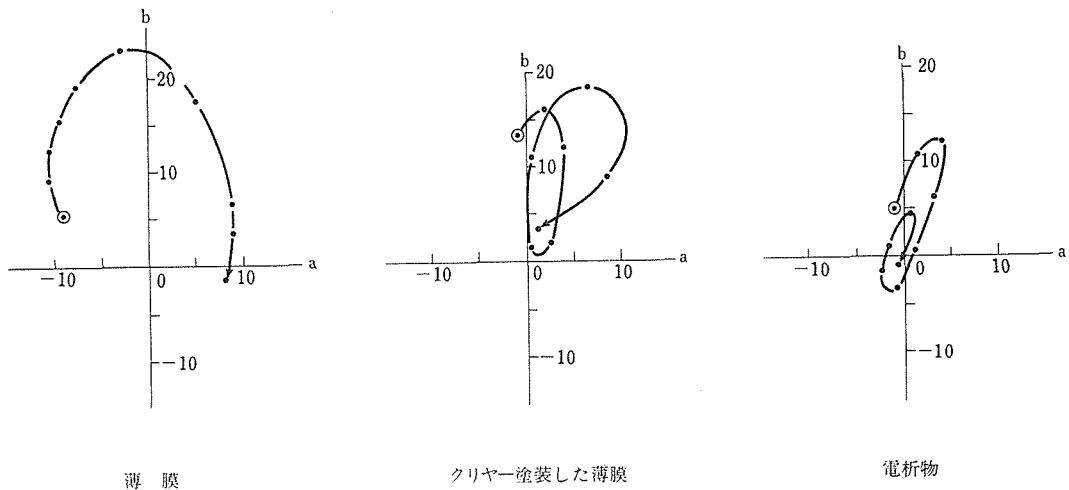


図7 皮膜(薄膜)と塗装した皮膜及び電析物の色の移り変りをハンターの色度図で比較した。

線と対称的な部分が存在している。

塗装した皮膜の色は図6と7から明らかなように、着色時間が80秒付近までは褐色の電析物の色に支配されているが、80～140秒の範囲内では塗装した皮膜と電析物の曲線が対称であるため、電析物の色に対する補色に支配されていると推察される。140～180秒付近の範囲では、肉眼観察の結果から更に他の着色因子の寄与があるように思われた。

(b) 三浴三段法による皮膜(厚膜)の着色原因

実験4で得られた皮膜の色は、実験3の塗装を施した皮膜の色と酷似している。実験3と4の差が皮膜の厚さであることから、実験4の皮膜は実験3の干渉色が消失した状態における色を呈しているものと考えられる。したがって実験4の皮膜は塗装を施しても色はほとんど変化しない。

皮膜と塗装した皮膜及び電析物の色の移り変りは、図8のT-L曲線と図9の色度図に示したように、図6及び図7とは多少相違が認められる。

皮膜の色と塗装した皮膜の色との間には、着色時間が40～60秒と120～140秒との間に存在するわずかな色のずれを除けばほとんど差はない。

着色時間が30～40秒付近までの皮膜の着色原因は、実験3と同様褐色を呈した電析物の色に起因し、40～120秒の範囲内では電析物の色に対する補色に起因しているようである。ところが着色時間が120秒以上のときに得られる原色系の移り変

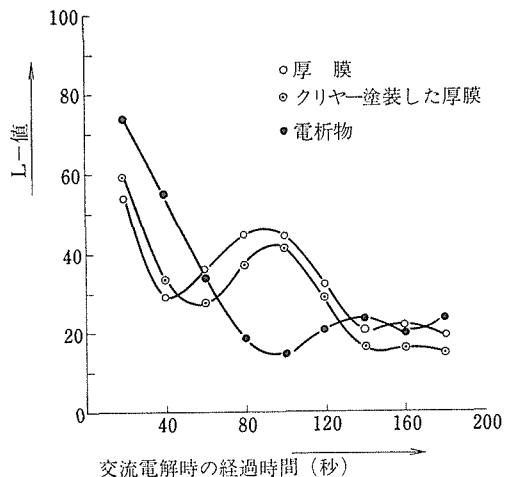


図8 皮膜(厚膜)と塗装した皮膜及び電析物の色の移り変りを明度変化で比較した。

りは、主に電析物の大きさに基づく電析物の頂点とアルミニウム素材面からの反射光による干渉色に起因している。そしてこの干渉色は、電析物の大きさが可視光線の波長の $1/4$ 程度のときに著しく、前記表面層側で起る干渉色よりもあざやかさは多少劣る。

なお着色時間が20～40秒付近と120～140秒付近の領域は、着色因子の重なり合った境界と考えられる。

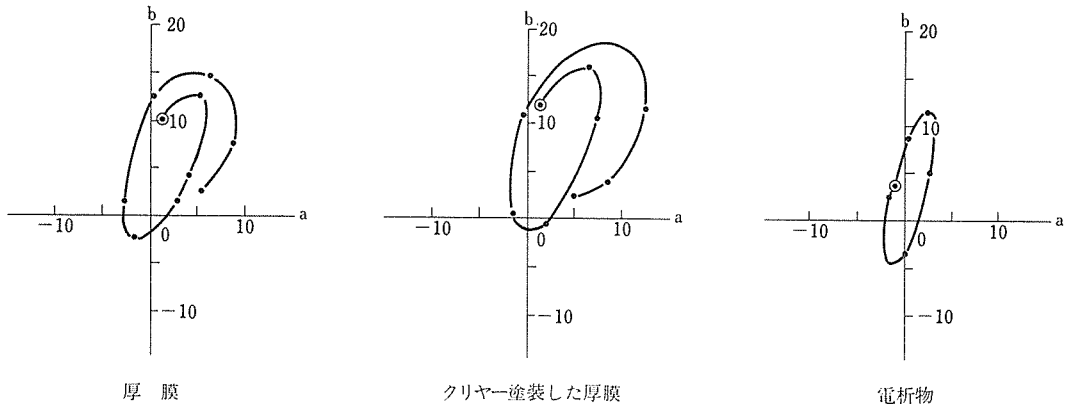


図9 皮膜(厚膜)と塗装した皮膜及び電析物の色の移り変りをハンターの色度図で比較した。

参考文献

- 1) 浅田太平; 金属表面技術, 21, 495(1970)
- 2) P. G. Sheasby and W. E. Cooke; Trans. Inst. Met. Finish. 52, 104(1974)
- 3) E. Herrman; Galvanotechnik, 63, 110(1972)
- 4) 川合慧, 山際洋一, 水沢正, 渡辺博; 金属表面技術, 27, 324(1976)
- 5) 佐藤敏彦, 小野幸子; 金属表面技術協会第53回學術講演大会要旨集, 100(1976)
- 6) 井上勇, 清水幹雄, 小野幸子, 佐藤敏彦; 金属表面技術協会第52回學術講演大会要旨集, 67(1975)
- 7) 佐藤敏彦; 金属表面技術, 28, 41(1977)
- 8) 和田健二, 田賀井秀夫; 化学技術誌 MOL, 9, 28(1976)
- 9) 馬場宜良, 水木一成; 金属表面技術協会第58回學術講演大会要旨集, 84(1978)
- 10) 浅田太平; 軽金属学会シンポジウム要旨集, 特別講演(1976)
- 11) 日野田悠二, 表力; 軽金属学会シンポジウム要旨集, 40(1976)
- 12) 島尻芳文; 金属表面技術, 28, 416(1977)
- 13) 廣地通明, 吉村長蔵; 金属表面技術, 30, 181(1979)
- 14) K. WADA, T. HATANO AND K. UCHIDA; J. Appl. Electrochem, 9, 445(1979)
- 15) K. WADA, T. HATANO AND K. UCHIDA; J. Appl. Electrochem, 9, 457(1979)
- 16) 和田健二, 松井良夫, 堤正幸, 内田健治; 金属表面技術, 31, 141(1980)
- 17) 水木一成; 金属化学, 16, 160(1979)
- 18) A. S. Doughty, G. E. Thompson, J. A. Richards-on and G. C. Wood; Trans. Inst. Met. Finish., 53, 35(1975)
- 19) L. Sandera; Aluminium, 49, 553(1973)

6.2 トリジマイト(SiO_2)の多像関係

6.2.1 序 論

シリカ(SiO_2)鉱物の同質多像(以後, 多像と略記する)の主要なものとしてトリジマイト(鱗珪石), 石英, クリソバライト(クリストバル石)が知られている。それらの中でトリジマイトは常温・常圧の状態ですでに多く変態があり, それら相互の多像・多型関係は明らかでないばかりか, 更に高温や高圧下で別の変態を生ずる。常温・常圧(特定の温度・圧力条件下)で多くの変態, すなわち種々の違った結晶構造が存在することや高温・高圧下でもわずかに構造が違った幾つかの相が存在することは熱力学的には不自然である。その主要な要因として SiO_2 以外の微量成分(例えば H^+ , OH^- , アルカリ土類金属)の存在も考えられる。

多様な結晶構造の多くは1970年代に解析され, また最近著者らにより温度圧力条件の異なった状態下におけるX線回折実験や顕微鏡観察などで多像・多型の研究がされた。そこで新しく記載された構造変化と既知の相の構造上の相互関係からトリジマイトの多像関係を系統的に整理・検討した

ものである。

6.2.2 室温に見られる多像

室温型といっても必ずしも一つの多像を指すとは限らない^{1~3)}。これまでHuillとRoy (トリジマイト S, M)⁴⁾やHoffman (c 周期で分類)⁵⁾などにより室温型の分類が試みられてきた。しかしそれらの研究によってもまだ室温型の多像, 多型関係は十分に整理されているとはいえない。そこで著者らは既知の室温型の変態のすべてを高温型六方晶系の格子を基本として改めて整理し直して表4のような分類を試みた。表中のシンボルは各変態の対称と空間群を組み合わせたものである。特に擬斜方晶系 (PO) グループは X線写真観察では斜方晶系の対称を有するが, PO-10 相の精密構造解析の結果, 同相が三斜晶系であると決定されているので他の変態も詳しい解析結果のない現時点では擬斜方晶系として取り扱っている。また PO グループの各変態には英字シンボルの後に数字が添加されているが, これは各変態の c 周期が六方晶系高温型の何倍かを示している。この分類から明らかに単斜晶系と擬斜方晶系グループの二つに大別される。前者に属する変態は一つでありトリジマイト S に相当する。後者には 4 個の変態が属している。この PO グループの変態はいずれも **a**, **b** の周期は同じで **c** 軸方向の周期が異なっており, 熱力学的実証は今のところないが多型的な関係が有りそうに見える。トリジマイト M に対応づけられた変態は PO グループの一つで PO-5 相に相当する。Sato⁶⁾により見いだされた変態は単斜晶系であるが **a**, **b**, **c** の周期は PO グループにおけるそれらと良く一致しており β 角が 91.5° と 90° からわずかに開いているのにすぎないので PO グループに一応入れシンボルは MX-1 とする。表4には第3のグループを示したが, これは MC 相の双晶 (Tagai et al.⁷⁾) かあるいは OP 相の双晶した急冷相 (Nukui et al.⁸⁾) としても説明される。

6.2.3 高温で見られる多像

初期における加熱相転移の研究は Fenner⁹⁾ によって行われ, その後 Hill と Roy⁴⁾ は室温でトリジマイト S と M の二変態が存在し, 高温でそれらは違った転移点を有することを見いだした。その他, 多くの研究者 (例えば 10~11) が天然 (産地の違いを含む) と合成結晶 (合成法による違いも含む) についていろいろ異なった転移点を見いだ

表4 室温で見いだされたトリジマイトの分類

	シンボル	a	b	c	文献
単斜晶系	MC	$3\sqrt{3}A$	A	$2C + \sqrt{3}A$ (2) (6C)	(2)
	PO-10	$2\sqrt{3}A$	2A	10C	(18)
	PO-5	$2\sqrt{3}A$	2A	5C	(16)
擬斜方晶系	PO-2	$2\sqrt{3}A$	2A	2C	(1)
	PO-1	$2\sqrt{3}A$	2A	C	(23)
	MX-1	$2\sqrt{3}A$	2A	C ($\beta = 91.5$)	(6)
		$\sqrt{3}A$	A	10C	(12)
		—	—	1.5C	(24)
双晶		$6\sqrt{3}A$	6A	6C	(14)
			6A	6C	(25)

A, C; 六方晶系格子

a, b, c; 実格子

し, それら相互の比較や不純物の種類及び量との相関関係を考察してきた。しかしそれまでの研究方法は主に粉末を用いた示差熱分析や粉末 X 線回折法などであった。そのため観測されたいろいろの“転移温度”には違った変態のトリジマイトが混在することや結晶粒径の差異あるいは双晶の形成等が影響しているものと考えられ系統的に転移温度を理解するのは難しい状態であった。その後, 単結晶を用いた加熱構造変化の研究 (Tagai et al.,¹²⁾ Dollase¹³⁾, Hoffman⁵⁾) が行われたが, 系統的なデータに基づいて多像関係を整理した報告はほとんどなく, 未知の部分が多く残っている。そこで著者らの研究を中心にして整理したものを以下に述べる。先にそれらをまとめた結果を図10に示しておく。

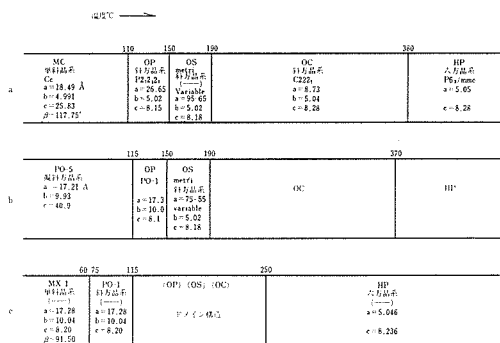


図10 トリジマイトの加熱構造変化と各多像の結晶学データ

(1) MC相の加熱構造変化

図10 a に高温におけるMC相の多像関係 (Nukui et al.⁸⁾) を示したが室温から500℃まで基本的には5相が存在する。HPとOC相間の相転移は可逆的に起こる。OCとOS相、OSとOP相の間の相転移はわずかであるがヒステリシスを示す。そしてOPとMC相の間の相転移は比較的大きいヒステリシスを示す。

六方晶系の基本構造 (HP相) と各相の実格子の軸関係は以下になる。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_{MC} \\ \mathbf{b}_{MC} \\ \mathbf{c}_{MC} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{6} & \bar{3} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{HP} \\ \mathbf{b}_{HP} \\ \mathbf{c}_{HP} \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_{OP} \\ \mathbf{b}_{OP} \\ \mathbf{c}_{OP} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6 & 3 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{HP} \\ \mathbf{b}_{HP} \\ \mathbf{c}_{HP} \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_{OC} \\ \mathbf{b}_{OC} \\ \mathbf{c}_{OC} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{HP} \\ \mathbf{b}_{HP} \\ \mathbf{c}_{HP} \end{pmatrix}$$

以下特徴のある相について要点を記す。OP相はほとんどの場合双晶を伴う。双晶による回折反射の分裂は小さいので仮りに双晶の存在を無視して単位胞をとると見掛上 Götz¹⁴⁾ によって報告されたトリジマイトの単位胞 ($6\sqrt{3}A$, $6A$, $6C$) に相当する。したがって、表4中の変態はOP相の急冷相と考えられる。OS相は \mathbf{a}^* 方向に非整数型の衛星反射を示すことに特徴がある。 \mathbf{a} 周期は温度に依存して連続的に変化する (Nukui et al.¹⁵⁾)。OS相はOC相の構造を基本とした変調構造である。OC相はより低温のOS相との転移点近傍で \mathbf{a}^* 方向の散漫散乱を示し、同時に高温顕微鏡観察では集片双晶が見られる。転移機構を考える上で興味ある現象であるが、未だ解明されていない。OC相からHP相に380℃で転移するが、転移点近傍の高温X線回折実験や高温顕微鏡観察でもHP相とわずかなOC相が約50~100℃の範囲で共存しているのが見られる。

(2) PO-5相の加熱構造変化

図10 b に高温におけるPO-5相の多像関係 (Nukui et al.¹⁶⁾) を示す。115~150℃での共存相 (後述) を除くとMC相の場合と良く似た多像関係を示している。相転移の様子も同様に似ておりHPとOC相間は可逆的に、OCとOS'、OS'とOP (PO-1) 相間は小さいヒステリシスを示す。

HP相と各相の実格子の軸関係は以下になる。

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_{PO-5} \\ \mathbf{b}_{PO-5} \\ \mathbf{c}_{PO-5} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{HP} \\ \mathbf{b}_{HP} \\ \mathbf{c}_{HP} \end{pmatrix},$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_{PO-1} \\ \mathbf{b}_{PO-1} \\ \mathbf{c}_{PO-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{HP} \\ \mathbf{b}_{HP} \\ \mathbf{c}_{HP} \end{pmatrix}$$

以下特徴ある相について記す。PO-5相は単結晶X線写真法による著者らの研究では斜方晶系であるが、前述のPO-10相との類似性から擬斜方晶系とも考えられる。最初の転移点直上の115℃で観測した hko 面の回折反射は二つの格子の重畳したものと解釈され、それらはOP相とPO-1相に相当する。OP相への転移点 (115℃) はMC相を加熱した場合とよく一致する。PO-1相の存在については転移の前駆としてPO-5相の長周期が短い周期に変わったものか、あるいはPO-5相とOP相の間に狭い安定領域を有するのか未だ明らかでない。OC及びHP相とも転移点、X線回折像及び顕微鏡観察とも基本的にはMC相を加熱したときに現われる相と同じである。

(3) MX-1相及びPO-10相の加熱構造変化

MX-1相の加熱相転移の研究はSato⁶⁾により高温粉末X線回折法で行われた。図10 c にその結果を示す。図中のシンボルは著者の記号を用いた。この図に見られるようにPO-1相の安定領域 (75~115℃) は6.2.3で述べたPO-1相のそれと良く一致する。また115~250℃の領域で存在する“domain structure”はOP相、OS相、OC相に対応するものと思われる。HP相への転移点は他と大きく異なっている。

BuergerとLukesh²⁾は二つの産地の異なったPO-10型トリジマイトの加熱相転移について述べている。一つは127℃で、他は115℃と135℃の二つの転移点を示し、両者とも不可逆的である。TagaiとSadanaga¹²⁾は高温X線回折法でPO-10型に良く似た変態 (\mathbf{a} , \mathbf{b} の周期はPO-10型、の半分で \mathbf{c} 周期は同じ) が150℃で可逆的な相転移を起こし $\mathbf{c}=1n$ の変態になると報告している。両者ともより高温の情報は与えられていないが、PO-5相からOP相 (PO-1相) への相転移に転移点と構造変化が類似している。

表5 トリジマイトの各多像における結合角と原子間距離

相	角 度						原 子 間 距 離 Å			文 献
	Si-O-Si				O-Si-O		Si-O	O-O	Si-Si	
	層		層 間							
	分 布	平 均	分 布	平 均	分 布	平 均	平 均	平 均	平 均	
HP		180°		180°		109.28°	1.61	2.63		(1)
OC	$\begin{pmatrix} 165.2 \\ 171.2 \end{pmatrix}$	168.2	178.7	178.7	$\begin{pmatrix} 105.9 \\ 111.9 \end{pmatrix}$	109.27	1.61			(14)
OS										(15)
OP	$\begin{pmatrix} 147.9 \\ 159.7 \end{pmatrix}$	153.0	$\begin{pmatrix} 168.1 \\ 171.5 \end{pmatrix}$	170.4	$\begin{pmatrix} 99.9 \\ 119.2 \end{pmatrix}$	109.36	1.580	2.581		(26)
MC	$\begin{pmatrix} 143.2 \\ 155.7 \end{pmatrix}$	148.8	$\begin{pmatrix} 143.8 \\ 156.7 \\ 176.4 \end{pmatrix}$	155.2	$\begin{pmatrix} 107.3 \\ 112.5 \end{pmatrix}$	109.47	1.610	2.605	3.08	(22)
PO-10	$\begin{pmatrix} 139.7 \\ 160.7 \end{pmatrix}$	147.3	$\begin{pmatrix} 143.1 \\ 167.7 \\ 172.2 \end{pmatrix}$	151.6	$\begin{pmatrix} 106.2 \\ 114.3 \end{pmatrix}$	109.48	1.606	2.63	3.09	(18)

6.2.4 高圧で見られる多像

SiO₄四面体が頂点共有で連なるトリジマイトの構造は圧力変化にも鋭敏であることは容易に推定されるが、未だ研究例は少ない。著者ら¹⁶⁾はX線プリセッションカメラに附置し得るダイヤモンドアンビルを用いて常温・常圧で比較的多いトリジマイトのMC相及びPO-5相の加圧構造変化を調べた。構造相転移は5 Kbで起こり可逆的である。高圧相はPO-10相の格子に相当することが判明した。高圧相の同定は完全でないが(PO-5相とPO-2相に相当する二つの超格子の共存としても解釈できる)、ここでは高圧相をPO-10相と同一であるとして考察する。このMC相から、PO-10相への転移に伴う体積収縮は0.4%であった。更にPO-5相を用いた加圧実験ではおよそ30Kbまで圧力転移は観測されなかった。

SiO₄四面体で連結するトリジマイト構造はMC相の場合、大別すると2種の六員環で構成されている。MC相の構造中で六員環は²/₃が“ditrigrinal”で¹/₃が“oval”である。一方、PO-10相の結晶構造(KounertとAppleman)¹⁹⁾はすべてovalな六員環で構成されている。ditrigrinalな六員環で囲まれたすき間とovalな六員環のすき間の体積を比較すると前者の方が約0.8%大きい。したがってMC相のすべてのditrigrinalな六員環がovalな六員環に変わったよりち密なPO-10相が高圧相である

ことは不自然ではない。

6.2.5 多像の結晶構造の関連性

結晶構造から見るとトリジマイトはSiO₄四面体が構造の基本単位を形成しており、各多像の構造はSiO₄四面体の結合方式が左右している。トリジマイトは基本的にはシスの位置にある二つの四面体が単位になっている。トリジマイトの構造の基本であるGibbsが提唱した理想的な六方晶系トリジマイトは二つの四面体が正確にシスの位置にあり、四面体同志は頂点共有で直ぐに、言い換えればSi-O-Si角がすべて180°で各々結がっている。他のトリジマイトの多像は二つの四面体が基本的にはシスの位置を保ちつつ、四面体同志が特有の“ねじれ”と“傾き”を持つようになり、それらのバリエーションで多種多様の結晶構造が形づくられる。各多像の構造がどのように温度・圧力条件の変化に対応して基本構造からずれていくかを層間と層面内のSi-O-Si角の角度、並びに四面体で形づくられる六員環の形状と配列の観点から多像相互の関係を考察する。

表5に各多像の結合角及び原子間距離に関するデータを整理しまとめて示す²⁰⁾。表からも明らかにHP相からMC相(またはPO-10相)に至るトリジマイトの一連の構造変化は以下のようによまとめられる。

(1) Si-O-Si角の平均値は低温相ほど180°より

小さくなる．小さくなり方に概して2段階あり，HP相からOC相までは層面内のSi-O-Si角が，MC相に至って層間のSi-O-Si角が小さくなる傾向を示す．

- (2) 層内と層面内のSi-O-Si平均結合角の差は低温相(MC相及びPO-10相)でほとんどなくなる．
- (3) Si-O-Si角の分布幅は概して低温相ほど大きくなる傾向を示す．
- (4) SiO₄四面体で形成される六員環は低温になるにしたがって“ditrigrinal”と“oval”の二種に分化する．またより密な構造に移行する場合はovalな六員環となると思われる．

これらの傾向は高温でより高対称な構造が低温で低対称になる結晶の一般的性質からも妥当であり，6.2.3, 4で述べた高温・高圧で見られる各相は構造の観点からも自然な多像関係であると言える．

6.2.6 ま と め

複雑なトリジマイトの多像関係について加熱や高圧構造相転移，及び各変態の結晶構造の相互関係を中心に記載し整理してきた．これらのことを

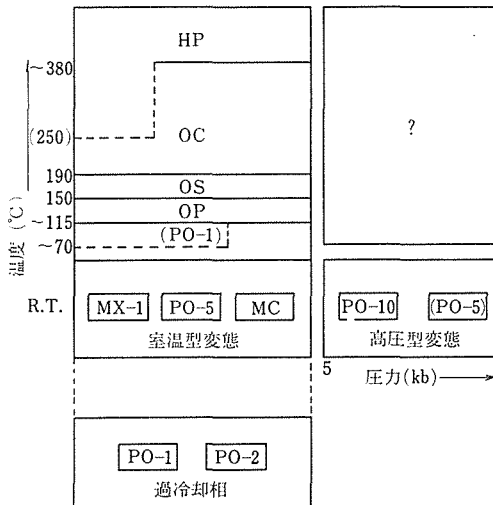


図11 温度圧力下におけるトリジマイトの多像関係(概念図)

図にまとめると図11に示すように整理できる．

6.2.3, a, b, dのMC相，PO-5相及びPO-10相の加熱相転移の結果から，出発相は違っても両者の高温で見られる多像は基本的には同じであることが結論され，本来一定の温度・圧力領域に存

在する相は化学組成が一定であれば一つであるという熱力学的な要請を満足している．したがってまだ完全に整理されていないが，多種のトリジマイトの変態も基本的には温度・圧力組成に対応した多像として整理されるはずである．6.2.3cのMX-1相を加熱した結果も115°~250°Cの相が“domain structure”としてしか報告されていないが，その温度領域にはOP相，OS相，OC相が対応し，MC相やPO-5相を加熱した場合と高温に見られる多像関係は基本的には同じになる．ただHP相に転移する温度がかなり違うことが問題点として残る．

現在まで数多く報告されている記載の範囲でトリジマイトの室温相として矛盾しない相はMC相，PO-5相とMX-1相である．これらは6.2.3の加熱相転移，6.2.4の高圧相転移で示したように高温(高圧)相との間に可逆的な相転移を示し，常に室温(常圧)側に存在する．PO-10相，PO-2相とPO-1相は概して以下の理由でquench相と考えられる．Hoffman⁵⁾によればPO-2相は高温相との間に可逆的な相転移を起こさないと報告され，また今村²⁰⁾らやKawai et al.²¹⁾は $n_c=2, 10$ (a, bの周期は報告されていない)の変態をMC相を加熱し，200°C以上からの急冷で得たと報告している．PO-10相は6.2.4で述べたようにMC相と可逆的な高圧相転移を起こし，しかも高圧側に位置している．したがって室温安定相としてはMC相，PO-5相，MX-1相の三相のうち一つに限られ，このうちどれが本質的な室温型トリジマイトであるかは今後の問題であり，その解釈のために初めに述べたように恐らく化学的な視点も必要であろう．

高圧に見られる多像関係はまだ検討すべき点が多い．今後，多像関係を更に整理するためにトリジマイトの高圧における多像関係の研究は重要であろう．また6.2.5で述べたようにSiO₄四面体の骨格構造であるトリジマイトは圧力の変化に対し，鋭敏にかつ単結晶のままで反応するので高圧状態の結晶化学の理解のためにも格好の対象になるに違いない．

参 考 文 献

- 1) R. E. Gibbs, Proc. Roy. Soc. London., A113, 351 (1927)
- 2) M. J. Buerger & J. Lukesh, Science, 95, 20 (1942)

- 3) O. W. Flörke, Ber. Deut. Keram. Ges., 32, 369 (1955)
- 4) V. G. Hill & R. Roy, Trans. Brit. Ceram. Soc., 57, 496 (1958)
- 5) W. Hoffman & F. Laves, Naturwissenschaften, 51, 335 (1964)
- 6) M. Sato, Mineral. J., 4, 131 (1964)
- 7) T. Tagai, R. Sadanaga, H. Takeuchi & H. Take-da, Mineral J., 8, 382 (1977)
- 8) A. Nukui, H. Nakazawa & M. Akao, Am. Mineral., 63, 1252 (1978)
- 9) C. N. Fenner, Am. J. Sci., 36, 331 (1913)
- 10) J. B. Austin, J. Am. Ceram. Soc., 76, 565 (1954)
- 11) E. Plumet, Verre et Silic Industr., 13, 81 (1948)
- 12) T. Tagai & R. Sadanaga, Acta Crystallogr., A28, 121 (1972)
- 13) W. A. Dollase, Acta Crystallogr., 23, 617 (1968)
- 14) W. Götz, Chem. Erde, 22, 167 (1962)
- 15) A. Nukui, A. Yamamoto & H. Nakazawa, AIP Conference Proceedings No. 53 Modulated Structure-1979, p327 (Am. Inst. Phys., 1979)
- 16) A. Nukui & H. Nakazawa, Submitted to Am. Mineral
- 17) A. Nukui, S. Yamaoka & H. Nakazawa, Submitted to Am. Mineral.
- 18) J. H. Konnert & D. E. Appleman, Acta Crystallogr., B34, 391 (1978)
- 19) 貫井昭彦, 中沢弘基, 鉱物学雑誌, 14, 特別号第2号, 364 (1980)
- 20) 今村守孝, 松本崑生, 鉱物学雑誌, 14, 特別号第2号, 387 (1980)
- 21) K. Kawai, T. Matsumoto & K. Kihara, Mineral. J., 9, 231 (1978)
- 22) K. Kato & A. Nukui, Acta Crystallogr., B32,

2486 (1976)

23) E. Gajeda, Arch. Mineral., 20, 85 (1957)

24) O. W. Flörke, Fortschr. Miner., 44, 188 (1967)

25) J. E. Fleming & H. Cynton, Phy. Chem. Glass, 1, 148 (1960)

26) K. Kihara, Z. Crystallogr., 146, 185 (1977)

6.3 鎖状珪酸塩における Si(Al)-O 結合距離

6.3.1 はじめに

主要な珪酸塩の基本構造は、Bragg や Pauling の初期の仕事以来ほとんど知られてしまっている。けれども解析された例が多い割には、化学結合論の対象となりうる報告は十分でない。多くの珪酸塩の構造が天然物を用いて解析されてきたことが理由の一つである。天然物は多くの場合固体で、組成は複雑であり、このため問題を複雑にしている。天然物はまた、地球科学的枠内に組成が限られており、系統的な研究を困難にしている。

近年、高速大型電子計算機とそのプログラム、及び自動単結晶 X 線回折計の発達は、構造の精密化を容易にした。また合成技術の発達は、研究対象の枠を広げ、端成物のものや、イオン置換に伴う構造変化の系統的研究を容易にした。

以下では、新たに合成した数種の鎖状珪酸塩の構造精密化をもとに、Si(Al)-O 結合距離について記述する。

6.3.2 $\text{NaM}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ 輝石の Si-O 結合距離

一般に四面体的配位をとる種々の $[\text{TO}_4]^{n-}$ イオン ($\text{T} = \text{Cl}, \text{S}, \text{P}, \text{Si}, \text{Al}$) においては、観測された T-O の距離は Schomaker-Stevenson (1941)¹⁾ の経験式より導かれる値より短い。例えば Si-O に

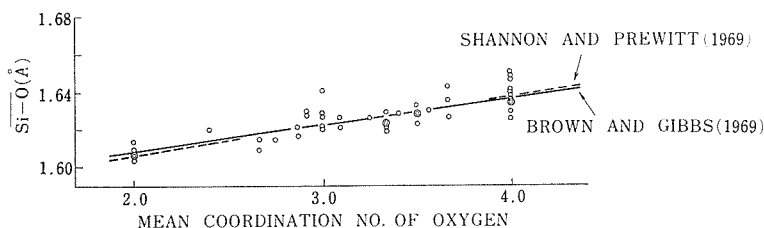


図12 酸素の平均配位数に対してプロットした Si-O 平均距離。ダッシュラインは Shannon and Prewitt (1969), 直線は Brown and Gibbs (1969) が求めた。

つについては後者が 1.76\AA であるのに対し、前者は約 1.63\AA である。両者の差は二重結合性と対比され Pauling (1952)²⁾ その他によって多くの議論がある。けれども Si-O 結合の性質を知るには Si-O 距離についての詳細な検討が必要であらう。Si-O 距離は O の平均配位数の増加とともに長くなる傾向がある (図12)³⁾。例えば石英においては O の平均配位数 2, Si-O 平均距離 1.607\AA , 輝石 ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$) においては前者は 3.67 , 後者は 1.623\AA , ザクロ石 ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) においては前者は 4 , 後者は 1.634\AA である。

Si-O 結合距離はまた同じ構造においても修飾イオンの大きさによって差を生じる。 $\text{NaM}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ ($\text{M}^{3+}=\text{Al}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$) 輝石の Si-O 距離を表 6 及び図 13 に示す⁴⁾。平均距離は M^{3+} イオンの大きさが増すにつれて若干長くなる。

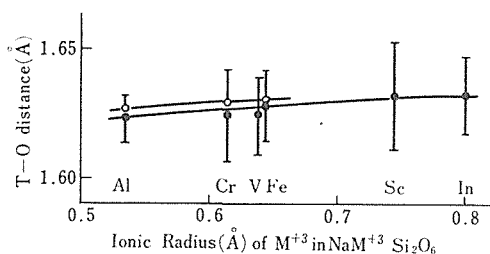


図13 $\text{NaM}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ 輝石において、MIサイトを占める陽イオンの半径に対しプロットした室温及び 600°C におけるT-O距離。黒丸は室温におけるT-O平均距離を示し、付随する垂直の線はT-O(br)平均距離及びT-O(nbr)平均距離を結ぶ。白丸は 600°C におけるT-O平均距離を示す。

輝石においては、 SiO_4 四面体がつながって単鎖をつくり、6配位及び8配位の金属イオンが、これらの鎖を結びつけている。イオン半径の小さい金属イオン (M^{3+}) は、6配位席を、イオン半径の大きい金属イオン(Na)は8配位席を占めている。酸素原子は二つのSiを結ぶもの ($\text{O}(\text{br})$) と、一つのSiにのみ結合するもの ($\text{O}(\text{nbr})$) とが、それぞれ二つずつ存在する(図14)。表 6 及び図13によれば、 M^{3+} イオンの置換は平均距離に対してよりもむしろ個々の Si-O 距離に大きな差異を生ぜしめている。全体の平均値でなく、Si-O(br)及びSi-O(nbr)それぞれの平均値について、 M^{3+} イオンの置換効果を次に検討する。

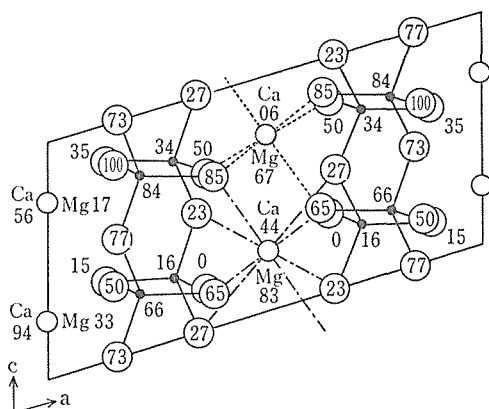


図14 トウキ石の構造 (Warren and Bragg 1928)

図15は修飾イオン (Na及び M^{3+}) の電気陰性度の平均値 (\bar{x}) に対してプロットした Si-O (br) 平均距離と Si-O(nbr) 平均距離の差 (Δ) である。 \bar{x} と Δ の関係は、二つのグループに分けることができる。一方は M^{3+} イオンとして Sc, V, Al, を含み、これらは t_{2g} 状態の 3d 軌道に空席をもつイオンである。もう一つのグループは M^{3+} イオンとして Cr, In, Fe を含み、これらは t_{2g} 状態の 3d 軌道に空席をもたないイオンである。それぞれのグループにおいては \bar{x} の増加とともに Δ が小さくなる⁵⁾。

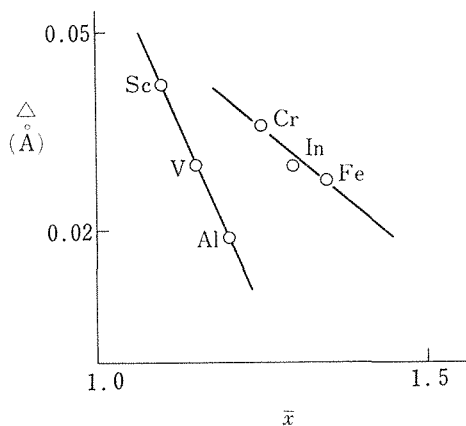


図15 $\text{NaM}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ 輝石において修飾イオンの電気陰性度の平均値 (\bar{x}) に対してプロットした Si-O(br) 平均距離と Si-O(nbr) 平均距離の差 (Δ)。

6.3.3 単斜輝石の Si-O 結合距離

三種の単斜輝石、 $\text{CaM}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$, $\text{NaM}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ 及

び $\text{LiM}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ における Δ と \bar{x} の関係を図16に示す。修飾イオンの電子構造及び電気陰性度の影響は $\text{NaM}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ にくわえて $\text{CaM}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$ においても認められる⁵⁾。けれども $\text{LiM}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ においては明らかでない。

Ca, Naの配位数は8, Liの配位数は6である。酸素の配位数や陽イオンの電荷に差異をもつ化合物間の Δ の違いは、図16から明らかなように、 \bar{x}

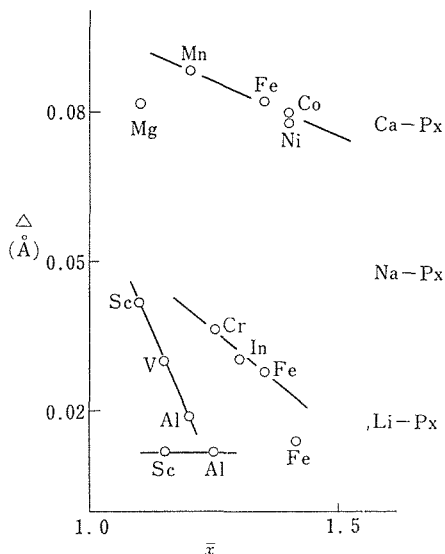


図16 3種の単斜輝石 ($\text{CaM}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$, $\text{NaM}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ 及び $\text{LiM}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$) において、修飾イオンの電気陰性度の平均値(\bar{x})に対してプロットしたSi-O(br)平均距離とSi-O(nbr)平均距離の差(Δ)。

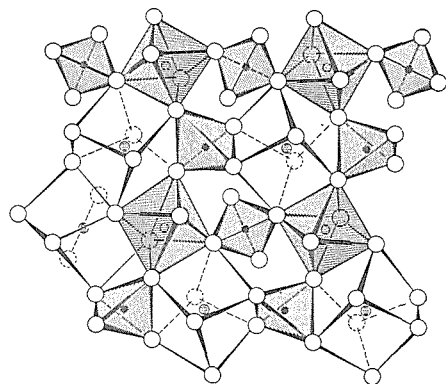


図17 $\text{M}_3^{2+}\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ザクロ石の構造。大きい白丸はO, 小さい白丸はAl, 黒丸はSi, 斜線をほどこした丸は M^{2+} を示す。

に帰因することは適当でない。McDonald and Cruickshank (1967)⁶⁾は Na_2SiO_3 , CaSiO_3 , $\text{Ca-MnSi}_2\text{O}_6$, $\text{Mn}_{0.80}\text{Ca}_{0.16}\text{X}_{0.04}\text{SiO}_3$ 及び $\text{CaSnSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などの鎖状珪酸塩において、 \bar{x} の増加とともに Δ が減少するとしている。けれども構造の違うこれらの化合物間の Δ の差は、 \bar{x} 以外の要因に、より大きく支配されているであろう。ちなみにBaur (1971)⁷⁾はPauling (1960)の静電気原子価則⁸⁾を発展させて、結合強度から個々のSi-O結合距離を計算する方法を提唱している。Baurの方法によりとめた Δ は、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ に対しそれぞれ0.0685, 0.0335, 0.023Åである。これらの値の傾向は、実測値のもつ傾向とほぼ一致する。この事実は、Si-O結合についての詳細な研究が進むならば、

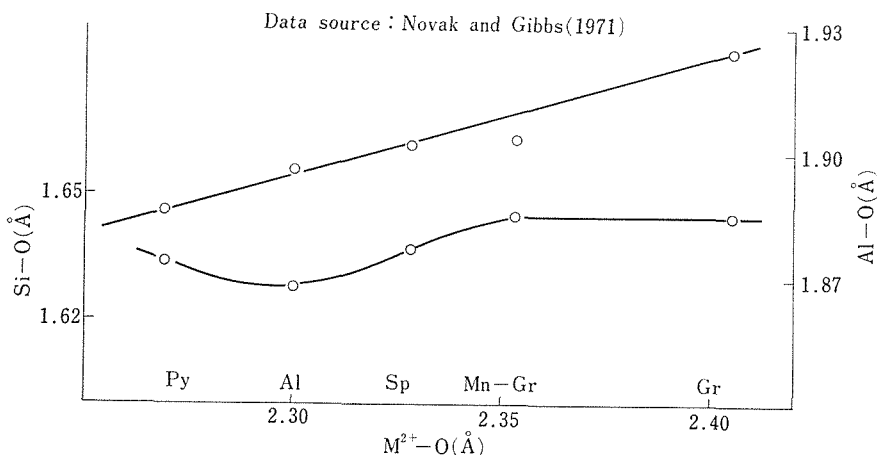


図18 $\text{M}^{2+}\text{-O}$ 距離に対してプロットしたAl-O距離及びSi-O距離。

その距離について定量的に議論することが可能なことを示していると思われる。

6.3.4 $M_3^{2+}Al_2Si_3O_{12}$ ザクロ石の Si-O 結合距離

修飾イオンの電子構造が Si-O 距離に差異を生ぜしめる例として、 $M_3^{2+}Al_2Si_3O_{12}$ ザクロ石の例を次に記述する。ザクロ石の構造は、図17に示すように、独立した SiO_4 四面体が、3 価の陽イオンの八面体に結びついて、3 次元の骨組みをつくっている。2 価の陽イオンは、この骨組みの隙間を占めた関係になっており、8 配位である。二つの Si を結ぶ酸素原子 O(br) は存在せず、4 本の Si-O 結合距離はすべて等しい長さを有している。図18は M^{2+} -O 距離に対してプロットした Al-O 距離及び Si-O 距離である。 M^{2+} イオンが大きくなるとともに Al-O 距離は長くなる。けれども Si-O 距離は不規則な変化を示す。 $NaM^{3+}Si_2O_6$ 輝石において認められた修飾イオンの大きさの効果は、ザクロ石においては認められない。

図19は修飾イオン (M^{2+} 及び Al) の電気陰性度の平均値 \bar{x} に対してプロットした Si-O 距離である。 \bar{x} と Si-O 距離の関係は、二つのグループに分けることができる。一方(Gr, Py)は M^{2+} イオンとして Ca, Mg を含み、これらは空の 3d 軌道をもつイオンである。もう一つのグループ (Mn-Gr, Sp, Al) は M^{2+} イオンとして主に Mn, Fe を含み、これらは空の 3d 軌道をもたないイオンである。それぞれのグループにおいては、 \bar{x} の増加とともに Si-O 距離が短くなる⁹⁾。

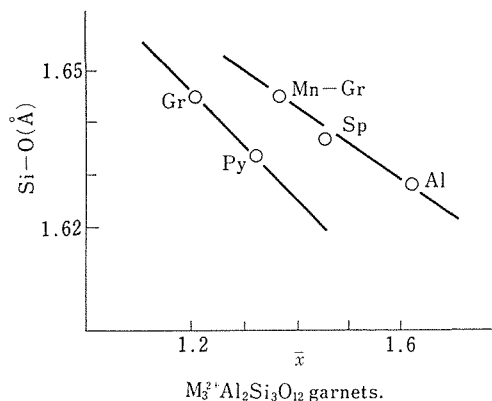


図19 $M_3^{2+}Al_2Si_3O_{12}$ ザクロ石において修飾イオンの電気陰性度の平均値(\bar{x})に対してプロットした Si-O 距離。

6.3.5 Ca-Al-輝石の Si(Al)-O 結合距離

Si と Al は原子番号の相隣る原子であるから、原子散乱因子を考えた場合、X 線的にこれを区別することは困難である。けれども Al のイオン半径 (0.39\AA) は Si のイオン半径 (0.26\AA) より長いため、T-O 距離 (T: 四面体陽イオン) を測定することにより両者の分布について情報を得ることは可能である。Smith (1954)¹⁰⁾ は 20 種の結晶の T-O 距離をもとに、Al-O 距離 ($1.78 \pm 0.02\text{\AA}$) 及び Si-O 距離 ($1.60 \pm 0.01\text{\AA}$) をもとめた。両者の距離の差は Al と Si が 100% の秩序度をもって分布しているならば、それぞれを区別することがそれほど困難でないことを示している。けれども秩序度が低い場合、T-O 距離から Al の量を決定するには、かなりの精度をもって T-O の値を決定する必要があるばかりか、T-O 距離を支配する要因について明かにする必要がある。

Smith and Bailey (1963)¹¹⁾ は T-O 距離の再検討を行い、Si-O の値は三次元骨格構造の 1.61\AA から独立 SiO_4 の 1.63\AA の範囲に変化すること^{*}、長石の構造における値から、Si-O 1.61 , Al-O 1.75 の値

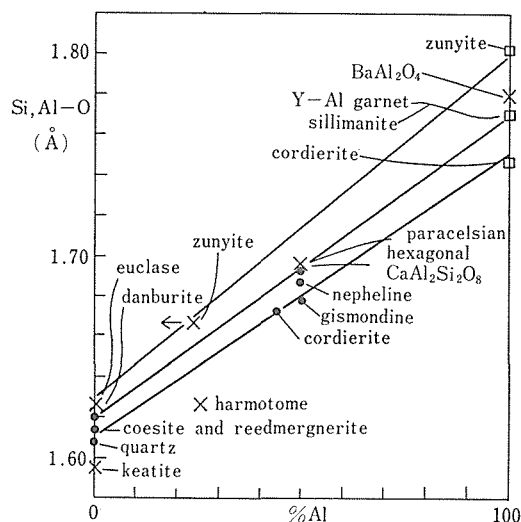


図20 種々の構造における Si, Al-O 距離と Al 含有量の関係。三本の線は短い順に長石、層状構造及び独立した SiO_4 構造における関係を示す (Smith and Bailey, 1963)。

* SiO_4 の重合度がますます Si-O 距離が短くなるという傾向は、前述(図12)のとおり、酸素の平均配位数がへると Si-O 距離が短くなるとした方がより一般的である。

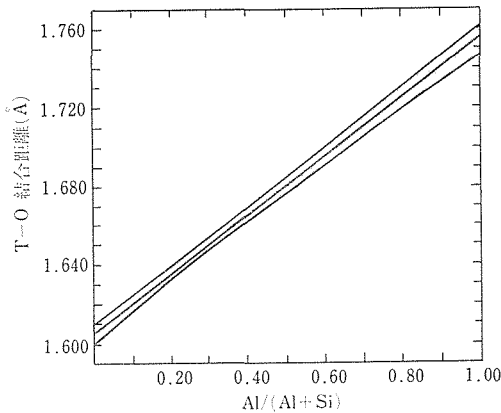


図21 長石におけるT-O距離をAl/(Al+Si)の関数として示す。ぼかしを入れた部分は95%信頼度を表わしている領域 (Ribbe and Gibbs, 1969).

が求められること、層状珪酸塩では平均値としてSi-O 1.62, Al-O 1.77の値が得られる等(図20)の報告をした。また Jones(1968)¹²⁾は三次元骨格構造を有するアルミノ珪酸塩のT-O距離について、Riffe and Gibbs(1969)¹³⁾は長石におけるT-O距離について(図21)。それぞれAl置換に伴うT-O距離の変化を検討した。

このように精度の高いデータの集積は、次第にT-O距離からAlの量を決定することを可能にしつつある。以下では単斜輝石の場合について記述する。

単斜輝石におけるT-O距離とAl置換量の関係に関する研究は、長石類に比べて遅れてはじまっ

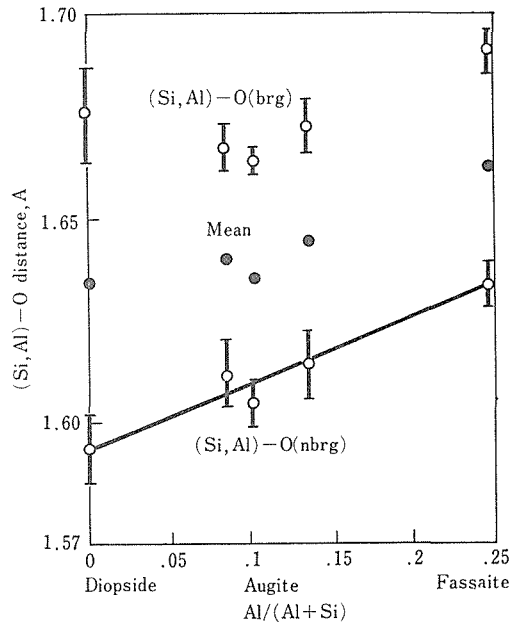


図22 C₂/c 単斜輝石における、4配位席中のAl含有量に対してプロットした非架橋、架橋(Si, Al)-O距離(Takeda, 1972)。

た。理由の一つは天然物においてはTO₄中のAl量が一般に少ないためであった。けれども今日では、Si原子の半分以上をAl原子で置換した単斜輝石が合成しうることが知られており、それらの構造の精密化は、Al置換に伴うT-O距離の変化の詳細を明らかにしている。

前述したように輝石においてはSi 2個に共有さ

表6 NaM³+Si₂O₆ 輝石におけるSi-O距離(Å)

結 晶	温 度 (°C)	Si-O1	Si-O2	非架橋 平均値	Si-O3 A1	Si-O3 A2	架 橋 平均値	平均値	出 典
NaAlSi ₃ O ₈	R.T.	1.637(2)	1.590(2)	1.613	1.628(2)	1.636(2)	1.632	1.623	1
	600	1.637(2)	1.594(2)	1.616	1.629(2)	1.643(2)	1.636	1.626	2
NaCrSi ₃ O ₈	R.T.	1.626(4)	1.586(3)	1.606	1.640(4)	1.645(4)	1.642	1.624	3
	600	1.638(4)	1.598(4)	1.618	1.631(5)	1.650(5)	1.641	1.629	2
NaVSi ₃ O ₈	R.T.	1.624(2)	1.593(2)	1.609	1.630(2)	1.648(2)	1.639	1.624	4
NaFeSi ₃ O ₈	R.T.	1.629(2)	1.598(2)	1.614	1.637(2)	1.646(2)	1.642	1.628	3
	600	1.633(2)	1.598(2)	1.616	1.641(2)	1.647(2)	1.644	1.630	2
NaScSi ₃ O ₈	R.T.	1.630(3)	1.592(2)	1.611	1.653(2)	1.653(3)	1.653	1.632	5
NaInSi ₃ O ₈	R.T.	1.641(7)	1.595(8)	1.618	1.633(8)	1.664(7)	1.648	1.633	6

- 1) Prewitt and Burnham (1966) 2) Cameron, Sueno, Prewitt and Papike (1973) 3) Clark, Appleman and Papike (1969) 4) Fujita and Ohashi, unpublished data. 5) Hawthorne and Grundy (1973)
6) Christensen and Hazell (1967)

れる架橋酸素(bridging oxygen, O_3)とSi 1個に配位する非架橋酸素(non bridging oxygen, O_1 , O_2)とがある。Clark, Appleman and Papike (1969)¹⁴)は、単斜輝石においてはT-O2距離がAlの置換量とともに直線的に長くなると指摘した。またTakeda(1972)¹⁵)はT-O1, T-O2の平均距離(T-O(nbrg))がAl置換量に対して直線的に長くなると指摘した(図22)。これらはすべて天然物を用いて研究した結果に基づいている。その後Alをより多量に含む天然物や合成物の研究がなされたが、得られた結果を表7及び図23に示す⁴)。Al置換量の増加とともにT-O(brg), T-O(nbrg)及びT-Oのそれぞれの平均距離が長くなる傾向がある。またT-O(brg)とT-O(nbrg)の差が、Al置換量の増加とともに小さくなっている。けれども図から明らかなようにすべての値が直線の上ののっているわけではない。次に直線からはずれているものについての考察を加える。

$NaM^{3+}Si_2O_6$ 輝石の項で認められたように修飾イオンの大きさは、T-O距離に影響を与える。同様の効果がCa-Al輝石においてもおこっていると思われる。表7におけるKakanui, 12052及びTakashimaのT-O距離は図23において直線からはずれているが、これらはいずれもCaのかわりにより小さな Fe^{2+} , Mg^{2+} を修飾イオンとして含み、その量は29, 39及び20%にそれぞれおよんでいる¹⁵)。また $CaAl_2SiO_6$, $CaFeAlSiO_6$ のT-O距

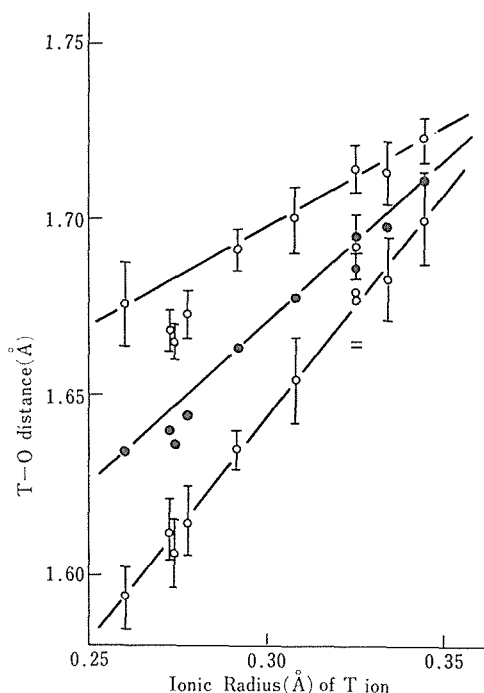


図23 C_2/c 単斜輝石において4配位席を占める陽イオンの平均イオン半径に対しプロットしたT-O距離。白丸はT-O(br)平均距離及びT-O(nbr)平均距離を示し、付随する垂直の線は個々のT-O距離を結んでいる。黒丸はT-O平均距離を示す(Ohashi, Fujita and Ii, 1979)。

表7 Ca-Al単斜輝石におけるT-O距離

結 晶	Tサイトイ オンの平均 イオン半径	T-O1	T-O2	非架橋 平均値	T-O3A1	T-O3A2	架 橋 平均値	平均値	出典
CaMgSi ₂ O ₆	0.26	1.602(2)	1.585(1)	1.594	1.664(2)	1.687(2)	1.676	1.634	1
KaKanui	0.272	1.621(2)	1.604(3)	1.612	1.662(2)	1.674(2)	1.668	1.640	1
12052	0.274	1.616(2)	1.596(3)	1.606	1.660(3)	1.670(3)	1.665	1.636	2
Takashima	0.277	1.624(1)	1.605(2)	1.6145	1.666(2)	1.680(2)	1.673	1.644	3
Oka	0.292	1.640(5)	1.629(4)	1.6345	1.697(5)	1.685(5)	1.691	1.663	4
Allende ^a	0.308	1.666	1.642	1.654	1.690	1.709	1.700	1.677	5
CaAl ₂ SiO ₆	0.325	1.693(1)	1.665(1)	1.679	1.683(1)	1.701(1)	1.692	1.686	6
CaScAlSiO ₆	0.325	1.690(1)	1.663(1)	1.677	1.707(1)	1.721(1)	1.714	1.695	7
CaFeAlSiO ₆	0.334	1.695(1)	1.671(1)	1.683	1.703(1)	1.722(1)	1.713	1.698	8
CaSc _{0.4} Ti _{0.27} Al _{1.16} Si _{0.73} O ₆	0.344	1.713(2)	1.686(1)	1.700	1.716(1)	1.729(1)	1.723	1.711	9

^aOne standard deviation, $\pm 0.002 \text{ \AA}$.

1) Clark, Appleman and Papike(1969) 2) Takeda(1972a)

3) Takeda(1972b) 4) Peacor(1967) 5) Dowty and Clark(1973) 6) Okamura, Ghose and Ohashi(1974)

7) Ohashi and Ii(1978) 8) Okamura, Ghose and Ohashi, unpublished data. 9) Ohashi, Fujita and Ii(1979)

離も直線からずれているが、これらは高压でのみ安定な相 (CaFeAlSiO_6 は 1 気圧でも安定だが、圧条件により $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Al}$ 置換がおこり、構造精密化を行ったものは高压安定型) であり、6 配位席に小さな Al イオンを含んでいる。このようにいずれの場合も修飾イオンとして小さな陽イオンが存在する。このため T-O 距離が短くなっていると思われる。このように T-O 距離は Al 置換量のみならず、修飾イオンの影響をうけるが、Takeda (1972)¹⁵⁾ が指摘したように、T-O(nbr) 距離は比較的修飾イオンの影響をうけず、Al の置換量に対して直線的な変化を示している。

次に T-O(br) 平均距離と T-O(nbr) 平均距離の差 (Δ) に及ぼす修飾イオンの影響について検討する。 $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$, CaFeAlSiO_6 及び CaScAlSiO_6 はいずれも T サイトの半分を Si イオンが占める。修飾イオンの電気陰性度の平均値 (\bar{x}) に対してプロットした Δ を図 24 に示す。2 本の直線は図 15 に示した $\text{NaM}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ 輝石における \bar{x} と Δ の関係である。 Si-O_4 におけると同様に (Fe, Al-Si)- O_4 においても、 \bar{x} と Δ の関係は、同じ傾向をもって二つのグループにわかれる可能性がある⁵⁾。

6.3.6 単斜輝石における Al-O-Al 結合

アルミノ珪酸塩中の Al は、一般に 6 配位席ないし 4 配位席を占めている。4 配位席を占める Al には Si に置き換わるものと、Si の占める四配位席とは別の、より大きな 4 配位席を占めるものがある。後者の例としては、Pauling (1930) によって構造が決定されたソーダライト ($\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$) がある。 AlO_4 (Al-O : 1.728 \AA) と SiO_4 (Si-O : 1.628 \AA) (Löns and Schulz, 1967)¹⁶⁾ とは交互に隅を共有して三次元的につながっている。Pauling (1960)⁸⁾ は静電気原子価則をもとに、アルミノ珪酸塩中の 4 配位席では、Al と Si の比は 1 以下であり、この比が 1 の場合には Al と Si の四面体が規則正しくかわるがわるに並ぶとしている。これをいわゆるアルミニウムアポイダンスルールとよぶ。このルールは必ずしもすべてのアルミノ珪酸塩で成り立ってはおらず、例えば脆雲母の一部においては Al-O-Al 結合の存在が赤外吸収スペクトルにより確かめられている (Farmer and Velde, 1973)¹⁷⁾。

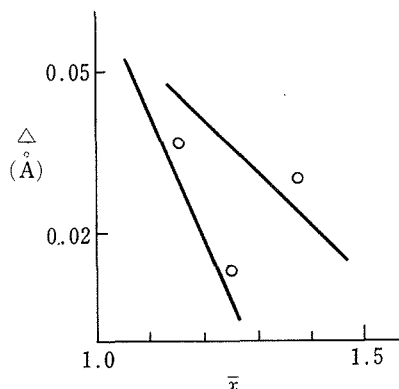


図24 3種のチェルマックス分子タイプ単斜輝石 ($\text{CaM}_2^{3+}\text{SiO}_6$) において、修飾イオンの電気陰性度の平均値 (\bar{x}) に対してプロットした T-O(br) 平均距離と T-O(nbr) 平均距離の差 (Δ)。2本の線は $\text{NaM}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ 輝石における傾向を示す (Ohashi, 1979)。

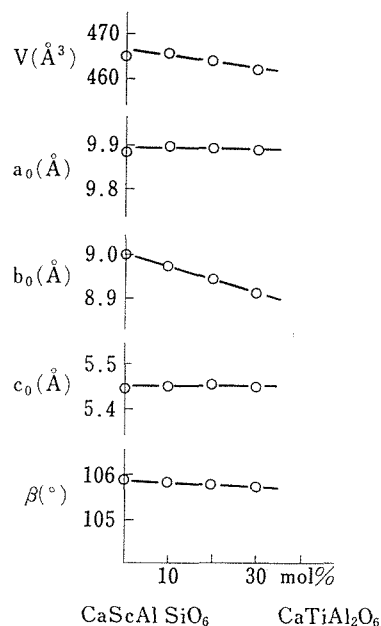


図25 CaScAlSiO_6 - $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ 系輝石の格子定数の変化。

単斜輝石においては、従来 $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ 輝石の存在により、Si 原子の半分までは Al 原子で置換されることが知られていた。けれども Al と Si がどのように配列しているかは明らかになっていない。単斜輝石における Al の置換の様式を研究するために、Al と Si の比が 1 を越えて置換し得るか

否かを目的として、 CaScAlSiO_6 - $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ 系輝石固溶体を合成し、 $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ 分子が30mol%以上固溶することを明らかにした。この系の輝石固溶体の格子定数の変化を図25に示す。また70mol% CaScAlSiO_6 -30mol% $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$ を出発組成として、 $\text{Ca}_{1.00}\text{Sc}_{0.84}\text{Ti}_{0.27}\text{Al}_{1.16}\text{Si}_{0.73}\text{O}_6$ 組成の輝石が帯域溶融法により合成された。この輝石の構造精密化は4配位席に36.5at.%のSi, 58at.%のAl, 5.5at.%のTiが分布することを明らかにした⁴⁾。この結果は単斜輝石において $\begin{array}{c} | \\ -\text{Al}-\text{O}-\text{Al}- \\ | \end{array}$ 結合が存在し得ることを明らかにした。

参 考 文 献

- 1) Schomaker and Stevenson (1941) J. Amer. Chem. Soc., 63, 37.
- 2) Pauling (1952) J. Phys. Chem, 56, 361.
- 3) Brown and Gibbs (1969) Am. Min., 54, 1528.
- 4) Ohashi, Fujita and Ii (1979) J. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol., 74, 280.
- 5) Ohashi (1979) J. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol., 74, 413
- 6) McDonald and Cruickshank (1967) Acta Cryst. 22, 37.
- 7) Baur (1971) Am. Min., 56, 1573.
- 8) Pauling (1960) The Nature of the Chemical Bond (3rd. ed.). Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y.
- 9) Ohashi (1980) J. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol., 75, 254.
- 10) Smith (1954) Acta Cryst. 7, 479.
- 11) Smith and Bailey (1963) Acta Cryst., 16, 801.
- 12) Jones (1968) Acta Cryst., B24, 355.
- 13) Ribbe and Gibbs (1969) Am. Min., 54, 85.
- 14) Clark, Appleman and Papike (1969) Min. Soc. Amer. Spec. Pap., 2, 31.
- 15) Takeda (1972) J. Geoph. Res., 77, 5798.
- 16) Löns and Schulz (1967) Acta Cryst., 23, 434.
- 17) Farmer and Velde (1973) Min. Mag., 39, 282.

7. 残された問題と将来の展望

本研究で合成に成功した Y_2O_3 含有アルミノ珪酸塩ガラスの諸物性は、本文記載のように、これまでのどのガラスよりも優れているものと確信している。高弾性率高屈折率、優れた耐アルカリ性などの性能は理論的にも予想できることを明らかにした。このことは今後の新種ガラスの組成を考慮する際に明確な指標となるであろう。

Y_2O_3 及び Al_2O_3 の含有量がかかなり多いのにもかかわらず、 $1550^\circ C$ の温度で透明均質なガラスが得られるから、工業化は比較的容易であろう。しかしながら、繊維化する場合は、かなり正確に粘性を測る必要があり、このことは近い将来測定機器の設備された時点に研究する予定である。

Y_2O_3 は非常に高価ではないにしても、他の普通のガラス成分に比べると若干高い。したがって、性能をあまり落さずに Y_2O_3 を他の安価な酸化物に置き換えることも、工業化する際に考慮すべき重要なことであろう。

銅含有アルミノ珪酸塩ガラスが低膨脹性である理由は、このガラスのグリーニィセン定数が小さく、かつ、原子充填密度が低いことであろうと結論した。しかしながら、より一般的な理論でこの物性を解釈する試みは後日にまわさざるを得なかった。

各種金属のアルコキシドの加水分解からゲルを作り、これを脱水及び脱アルコールして得たガラス状非晶質体は、従来の熔融法では作り得ない新種ガラスとなる可能性がある。ここでは、主としてシリカガラス類似体の合成について報告したが、多成分系ガラスももちろん同様の方法で作ることができる。時間と労力に余裕があれば、より広範な組成領域にこの合成実験を広げて見たいものである。

同じ金属アルコキシドの加水分解でも、条件を変えるとサブミクロン級の含水酸化物単分散球が

生成する。

これは実験が非常に難しい分野で、結果の再現性、例えばコンスタントに平均粒径の同じものを作る、などは極めてわるい。その理由はばく大な量の表面が反応に関与しているためと思われる。

コロイドは気・液・固相と並ぶ第四の相であると言われる程、科学的に未解明の部分が多い。古くて新しい材料である。

単分散球を再現性よく作る技術とその科学の確立はコロイド科学の進歩に役立つのみでなく、単分散球は新種の素材として、予想もつかない未開拓な分野に使用されることになるかも知れない。単分散球が自然沈降により規則配列すれば、空隙もまた規則的に並ぶことになる。焼結その他適切な方法で球相互を強く接着させれば、気孔の並んだ組織の物体ができる。この気孔を利用した新しい機能材料が出現することも考えられる。

これと同じことが Al 表面上の多孔質皮膜についても言える。すなわち、皮膜特有の電気的・磁気的特性を微細気孔と複合化して新しい機能材料に変身させる試みも夢ではない。

X線回折の動径分布関係は系の平均配位数を算出するのに対して、EXAFS の rdf からは特定の吸収原子のまわりの第 1 隣接原子の配位状態が分かるので、局所構造の正確な描写が可能となる。しかしながら、広い範囲のガラス構造を知るためには動径分布関数との併用が良いと思われる。

ガラス質材料への応用で EXAFS 解析が威力を発揮するのは主に組成変化に応じた局所構造の変化を捕え、そのガラスの物理的・化学的性質の変化を説明するときであろう。更に、高温での EXAFS の研究が進展すれば、ガラス転移点前後における局所構造を調べることにより、ガラス転移の明確な基本的機構が明らかになるに違いない。

8. 研 究 成 果

8.1 発 表 論 文

- A. Makishima, Y. Tamura and T. Sakaino
“Elastic Moduli and Refractive Indices of Aluminosilicate Glasses Containing Y_2O_3 , La_2O_3 and TiO_2 ”, J. Am. Ceram. Soc., 61, 5-6 247(1978).
- A. Makishima, T. Utsugi and T. Sakaino
“Grueneisen’s Constant of Low Expansion Aluminosilicate Glass Containing Copper Oxide”, J. Am. Ceram. Soc., 62, 3-4 224(1979).
- 金炳勲, 牧島亮男, 境野照雄
“ La_2O_3 , Y_2O_3 含有アルミノケイ酸塩ガラスの遷移金属酸化物による着色”
窯業協会誌, 87 9 468(1979).
- A. Makishima, T. Utsugi and T. Sakaino
“Chemical, Thermal and Elastic Properties of Low Expansion Copper Aluminosilicate Glasses”, J. Ceram. Soc., Japan, 87, 10 543 (1979).
- A. Makishima and T. Shimohira
“Alkaline Durability of High Elastic Modulus Aluminosilicate Glasses Containing Y_2O_3 , La_2O_3 and TiO_2 ”, J. Non-cryst. Solids, 38-39 661 (1980).
- A. Makishima, H. Oohashi, M. Wakakuwa, K. Kotani and T. Shimohira
“Alkaline Durabilities and Structures of Amorphous Aluminosilicates Containing ZrO_2 Prepared by the Chemical Polymerization of Metal Alkoxides”, J. Non-cryst. Solids (印刷中).
- 牧島亮男
“水溶液からのシリカガラス類似非晶質体の合成”, 鉱物学雑誌, 14, 86(1980).
- A. Makishima, To-Tiep-Ich, and T. Sakaino
“Effects of Al_2O_3/Na_2O Ratio on the Rate of Ion-Exchange in PbO Containing Optical Glasses”, J. Ceram. Soc., Japan, 85, 12 594 (1977).
- T. Sakaino, M. Yamane, A. Makishima and S. Inoue
“An Improved Method for Measuring the Homogeneity of Glass by Shelyubskii’s Method”, Glass Technol. 19, 4 69(1978).
- 境野照雄, 山根正之, 牧島亮男, 井上悟
“ガラスの均質度及び屈折率測定装置”, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 31 119(1977).
- 牧島亮男, 鈴木由郎, 太田博紀
“ガラス研究開発の立場から”, セラミックス 13, 6 464(1978).
- 牧島亮男, 泉谷徹郎
“特殊ガラス研究開発の立場から”, セラミックス 13, 6 465(1978).
- A. Makishima, J.D. Mackenzie and J.J. Hammel
“The Leaching of Phase-separated Sodium Borosilicate Glasses”, J. Non-cryst. Solids 31, 377(1979).
- 牧島亮男
“フィルター”, セラミック材料技術集成 p804 (1979).
- 牧島亮男
“多孔質ガラスの新しい展開”, FOP4, 11(1979).
- 牧島亮男, 音馬峻
“多孔質複合体研究開発の立場から”, セラミックス 13, 6 467(1978).
- 牧島亮男
“太陽エネルギーとセラミックス”, セラミックス材料技術集成 P1001 (1979).
- T. Shimohira, A. Makishima, M. Wakakuma and K. Kotani
“Sintering of Monodispersed Amorphous Silica Particles”, Proc. Intern. Sym. of Factors in Densification and Sintering of Oxide and Nonoxide Ceramics, P119(1978). (Hakone).
- Y. Hasegawa, H. Tagai

- “Study on the Glassformation Process of Chalcogenide Glass”, Proc. XIth Intern. Congress on Glass, Prague 1977, II pp. 579-588.
- Y. Moriyoshi, W. Komatsu M. Isobe, Y. Hasegawa
“The Fabrication of Translucent ZnO by Sintering”, J. Mater. Sci. 12, 2347-2349 (1977).
- K. Egami, K. Tanaka, F. Marumo, Y. Hasegawa
“Application of the Least-Square Procedure to Studies on Glass Structure”, Report of Res. Lab. Eng. Mater., T. I. T. No. 4, pp. 49-57 (1979).
- Y. Hasegawa,
“Einfluß des Mischerdalkaliefektes auf die Transformationstemperatur in Glassystem RO-Al₂O₃-SiO₂”, Glastechn. Ber (Druck im Gang)
- K. Horiuchi, M. Isobe and F. Marumo
“An X-ray Study on the Thermal Changes of KPb₂Nb₅O₁₅”, Report RLEM, 1, 53 (1976).
- F. Marumo, M. Isobe and S. Akimoto
“Electron-Density Distribution in Crystals of γ -Fe₂SiO₄ and γ -Co₂SiO₄”, Acta Cryst., B33, 713 (1977).
- Y. Moriyoshi, S. Shirasaki, E.S. Lee, K. Takahashi, M. Isobe and M. Tsutsumi
“Segregation of Li₂O at the Grain Boundaries of Zinc Oxide”, J. Am. Ceram. Soc., 61, 183 (1978).
- M. Isobe, F. Marumo, T. Yamase and T. Ika-wa
“The Crystal Structure of Hexakis (isopropylammonium) Dihydrogenoctamolybdate (6-)-Dihydrate, (C₃H₁₀N)₆[H₂Mo₈O₂₈]·2H₂O”, Acta Cryst., B34, 2728 (1978).
- 川田 功, 磯部 光正, 和田 弘昭, 新村 信雄
“FeV₂S₄のTOF中性子回折データのプロファイル解析”, 核理研研究報告, 11, 226 (1978).
- F. Okamura, M. Isobe, I. Kawada and N. Tsuda
“Structural Study of D_xReO₃ (0.1 < X < 0.3) by TOF Neutron Diffraction Method”, 核理研研究報告, 12, 51 (1979).
- I. Kawada, M. Isobe, F. Okamura, M. Saeki and N. Niimura
“Neutron TOF Profile Analysis of Ti-V-S System: I. Ti_{0.5}V_{0.5}S_{1.67}”, 核理研研究報告, 12, 191 (1979).
- H. Ohashi
“Studies on CaScAlSiO₆-Pyroxene”, J. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 73, 58 (1978).
- H. Chashi
“Solubility of CaAl₂SiO₆ in CaScAlSiO₆-Pyroxene” J. Japan Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 73, 191 (1978).
- H. Ohashi and N. Ii “Structure of CaScAlSiO₆-Pyroxene”, J. Japan Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 73, 267 (1978).
- H. Ohashi and T. Fujita
“Crystal Chemistry of Kosmochlor-Diopside solid solutions”, J. Japan Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 74, 16 (1979).
- H. Ohashi
“Studies on the immiscibility phenomena in NaCrSi₂O₆ bearing pyroxene systems” J. Japan Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 74, 326 (1979).
- H. Ohashi, T. Fujita and N. Ii
“Structure of Ca_{1.00} Sc_{0.84} Ti_{0.27} Al_{1.16} Si_{0.73} O₆ Pyroxene”, J. Japan Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 74, 280 (1979).
- H. Ohashi
“T-O bond lengths in C 2/c clinopyroxenes and the role of empty low energy level 3d orbital in M1 site cations”, J. Japan Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 74, 413 (1979).
- H. Ohashi
“Si-O bond lengths in M₃²⁺Al₂Si₃O₁₂ garnets and the role of empty 3d orbital in M²⁺ cations”, J. Japan Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 75, 254 (1980).
- H. Ohashi
“The behavior of Cr³⁺ ion in Some Silicates” J. Japan Assoc. Min. Pet. Econ. Geol., 75, 209 (1980).
- 下平 高次郎

- “イオン結晶の焼結”，耐火物，31，(252)3-13 (1979)
- 下平高次郎
“オパール”，セラミックス，15，160-163(1980)
- 下平高次郎
“オパール状物質の合成”，鉱物学雑誌，14，3，96-108(1980)
- A. Nukui, H. Nakazawa & M. Akao
“Thermal Changes in Monoclinic Tridymite” Am. Mineral., 63, 1252(1978).
- A. Nukui, A. Yamamoto & H. Nakazawa
“Non-Integral Phase in Tridymite” AIP Conf. Proceedings No. 53: Modulated Structure 1979, p327 (Am. Insti. Phys., 1979).
- 貫井昭彦，中沢弘基
“トリジマイトの多像関係”，鉱物学雑誌，14，特別号第2号 364(1980).
- A. Nukui, S. Yamaoka & H. Nakazawa
“Pressure-induced Phase Transitions in Tridymite”，Am. Mineral., 65(1980).
- 貫井昭彦，千葉利信
“EXAFS による無機物質の構造解析”，セラミックス，14，609(1979)
- A. Nukui, A. Makishima & T. Shimohira,
“EXAFS Study of Germanium Anomaly in $\text{GeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ Glass” (in preparation)
- K. Wada, T. Hatano and K. Uchida
“Coloured Coatings on Aluminium Produced by Varying the Duration of A.C. Electrolysis Treatment. I. Thin Coatings”, J. Appl. Electrochem, 9, 445(1979)
- K. Wada, T. Hatano and K. Uchida
“Coloured Coatings on Aluminium Produced by Varying the Duration of A.C. Electrolysis Treatment. II. Thick Coatings”, J. Appl Electrochem, 9, 457(1979)
- 和田健二
“オールカラー化を実現したアルミニウムの表面着色技術”，化学と工業，32，422(1979)
- 和田健二，松井良夫，堤正幸，内田健治
“アルミニウムの陽極酸化皮膜の多色化におよぼす電解時間と添加剤の効果” 金属表面技術，31，140(1980)
- 和田健二，松井良夫，堤正幸，内田健治
“アルミニウムの多色電解着色皮膜の着色機構” 金属表面技術，31，307(1980)

8.2 特許出願

出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
53. 1. 31	53—9448	磁性誘電体の製造法	山口成人，長谷川泰
53. 7. 18	53—87967	静電型電子顕微鏡	山口成人，長谷川泰
53. 9. 27	53—119002	アルミニウム又はアルミニウム合金の多色電解着色法	和田健二，畑野東一，内田健治
53. 12. 27	53—163725	アルミニウム又はアルミニウム合金の陽極酸化皮膜の多色電解着色法	和田健二
54. 7. 7	54—86318	アルミニウム又はアルミニウム合金の電解着色法	和田健二，松井良夫，堤正幸，内田健治
54. 10. 5	54—129129	アルミノ珪酸塩ガラス	長谷川泰
55. 1. 16	55—3353	窒素含有ガラスの製造法	三友護，牧島亮男，田中廣吉
55. 3. 7	55—28820	シリカガラスの製造法	牧島亮男
55. 3. 12	55—31373	耐アルカリ性アルミノ珪酸塩ガラス	牧島亮男

8.3 そ の 他

受 賞

松井良夫, 和田健二

窯業協会, セラミックスに関する顕微鏡写真展

長谷川 泰

第31回窯業協会賞(学術賞)

入 選

松井良夫, 和田健二

日本金属学会, 金属組織写真賞

無機材質研究所研究報告書第22号

アルミノ珪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
