X 線動径分布函数による含アルミナガラスの研究

毛利尚彦・森川日出貴・岩井津一・田賀井秀夫

(東京工業大学工業材料研究所)

Study on the X-ray Radial Distribution Function of High Alumina Glass

By

Takahiko MOORI, Hideki MORIKAWA, Shinichi IWAI and Hideo TAGAI

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Co-ordination of Al-ions and the bond length of Al-O in high alumina glass were determined by the radial distribution function analysis using X-ray diffraction technique. A silica glass, two kind of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ glasses and an $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ glass were employed for the analysis.

The radial distribution function of these test pieces were computed with the diffracted intensities which were counted with fixed time method by scintillation detector plus pulse-height analyzer applying filtered Cu and Mo radiations. The bond length between the atoms were estimated from radial distribution curves and the results obtained were as follows :

Si- O	1.60 Å	Si- Si	3.15 Å
Al- O	1.73 Å	Al-Al	3.30 Å
Mg-O	1.93 Å		

The co-ordination numbers of Al-ions evaluated from radial distribution function analysis as follows :

These corresponded to 5.1-fold when the ratio of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ in the glass was 1.63, and 4.6-fold when the ratio was 0.87.

These values were agreed well with the values obtained from the X-ray fluorescence study.

(Received April 7, 1970)

1. 緒 言

ガラスの構造には結晶のような格子の長い規則性がなく、短範囲規則性をもった過冷却液体がガラス転移点以下の温度に冷却された状態のもので、ガラス状態のものの X 線回折図形はハローとして現われるが無定形コロイドのような微細粒子の小角散乱とは異なる。

B.E. Warren らは、単色化した X 線を用いて、 SiO_2 ガラス^{1),2)}, $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ^{3),4)} ガラスの回折写真をとり、ガラスの動径分布曲線を解析し、ガラスは不規則な網目状構造をもった連続体であることを明らかにした。

近年、X 線ディフракトメーターにより非晶質物質の構造解析が行なわれており、H.E. Robson ら⁵⁾ はシリカゲル、アルミナゲルの構造を決定した。

本研究は、多量の Al_2O_3 を含む $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系および $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラス中の Al_2O_3 の状態を X 線を用いて動径分布函数によって解析し、また、これを蛍光 X 線による波長変化から求めたアルミニウム原子の配位数⁶⁾と比較検討した。

2. 理 論

X 線の全散乱強度 $I_{t(s)}$ は、原子散乱項 $I_{a(s)}$ 、分子干渉項 $I_{m(s)}$ 、非干渉性散乱項 $I_{inco(s)}$ の和で与えられる。

$$I_{t(s)} = I_{a(s)} + I_{m(s)} + I_{inco(s)}$$

$I_{a(s)}$, $I_{inco(s)}$ は化学組成がわかっているならば、それぞれ次の式で計算できる。

$$I_{a(s)} = \sum f^2$$

$$I_{inco(s)} = \sum \left(z - \frac{f^2}{z} \right)$$

f : 原子構造因子 z : 原子番号

観測強度に偏光因子の補正を行なうと次の式になる。

$$I'_{t(s)} = \frac{I_{obs}}{\frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2}}$$

$I'_{t(s)}$ を s が大きい範囲で、 $I_{t(s)} = I_{a(s)} + I_{inco(s)}$ になるように規格化した後に、1 電子あたりの平均構造因子を f_e とし、

$$i(s) = \frac{I'_{t(s)} - (I_{a(s)} + I_{inco(s)})}{f_e^2}$$

とすれば、動径分布函数は次の式で与えられる。

$$4\pi r^2(\sum K g(r) - g_0 \sum K)$$

$$= 8\pi r \int_0^\infty Si(s) \sin(2\pi Sr) ds$$

$$g_0 = 0.602 \times (d \sum K / \sum M) \quad K: \text{有効電子数}$$

$$M: \text{原子量} \quad d: \text{比重}$$

3. 装置と実験

3.1 試料

実験に用いた高アルミナ質ガラスの化学組成と熔融温度を表一に示した。出発物質として試薬を用い、アルミナ坩堝に入れ、炭化珪素発熱体電気炉で熔融した。

3.2 X線散乱強度の測定

理学電機(株)の粉末X線回折装置を用い、検出器にはシンチレーションカウンターと、波高分析器を用いた。スリットは、 1° – 0.3 – 1° である。試料を無反射石英板につめて実験した。Cu管球で 3° – $80^\circ(2\theta)$ の間を 1° 間隔でゴニオメーターの手動により、20秒の定時計数法で強度を3回測定し、平均値を観測強度とした。同様にMo管球で 15° – $92^\circ(2\theta)$ の間を 0.5° 間隔で測定した。

3.3 比重の測定

試料を粉末にし、媒液にクロシンを用いて、ピクノメーター法により測定した。3回測定した平均値をその測定値とした。測定値を下に示す。

No. 1 2.44 No. 2 2.52

No. 3 2.64 No. 4 2.21

3.4 計算

Cu管球とMo管球を用いて得た観測強度に、偏光因子の補正をした後に、3次曲線で補間して、 $\sin \theta/\lambda$ で 0.01 の間隔で強度曲線を求めた。次に $\sin \theta/\lambda$ で 0.20 – 0.40 の間で2つの強度曲線をつなぎ合せた。この強度曲線と $I_{a(s)} + I_{inco(s)}$ 曲線を $\sin \theta/\lambda$ で 0.80 – 1.00 の間でつなぎ合せ、強度曲線を規格化した。原子構造因子の値はInternational tables for crystallography⁸⁾に所載のものを使用し、イオン化しない構造因子を用いた。著者らは、Fortran-IVでプログラムを作成し、IBM-360電子計算機を用い、動径分布函数を計算した。

4. 実験結果と考察

図一に粉末X回折図形(Cu K α)を示す。No. 1, No. 2, No. 4の図形は $22^\circ(2\theta)$ 付近に頂点をもつ幅広

Fig. 1. Powder patterns of samples.
No. 1: Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ system, mol ratio of Al₂O₃/Na₂O=1.63
No. 2: Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ system, mol ratio of Al₂O₃/Na₂O=0.87
No. 3: MgO–Al₂O₃–SiO₂ system
No. 4: SiO₂ glass

い山となり、Na₂Oの含有量が多くなるほど幅が広がる。No. 3のMgO–Al₂O₃–SiO₂系ガラスでは頂点が 24° 付近になっており、Na₂Oを含むガラスの場合よりも高角度側に移動している。

図二はNo. 1試料の観測強度に偏光因子を補正した強度曲線と、干渉性原子散乱因子と非干渉性散乱因子を加えた($I_{a(s)} + I_{inco(s)}$)曲線を示す。強度曲線は $\sin \theta/\lambda = 0.13$ と 0.36 に2つのピークのある曲線となった。No. 2, No. 3, No. 4の強度曲線も類似の図形であった。

図三にNo. 1試料の示差動径分布函数を示す。どの試料の場合も、 $9 \text{ \AA}$ 付近までは石英ガラスと同じ位置にピークがあるが、ピークの高さは若干異なっている。 9 – $20 \text{ \AA}$ の間では、No. 1–4の示差動径分布函数のピークの位置が一致しなくなっている。これはナトリウム、アルミニウム、マグネシウムなどのシリコン以外の原子の影響を受けて、 $10 \text{ \AA}$ 以上では原子配列が石英ガ

Table 1. Composition and fused temperature of the samples.

Glass No.	Analysed Composition (wt%)				Fused temperature	Mole ratio	Reference (previous report ⁶⁾)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO			
1	62.70	27.17	10.14		1600°C	1.63 (Al ₂ O ₃ /Na ₂ O)	C-4
2	50.61	29.10	20.29		1450°C	0.87 (Al ₂ O ₃ /Na ₂ O)	N-7
3	49.28	33.64		17.10	1500°C	0.78 (Al ₂ O ₃ /MgO)	M-2
4	100.00						silica glass (Toshiba Ceramics Co.)

Fig. 2. Reduced intensity curve upper and calculated $I_a(s) + I_{incot}(s)$ curve lower for $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass (No. 1)

ラスと異なるためと考えられる。

次に図—4 (No. 4), 図—5 (No. 1), 図—6 (No. 2), 図—7 (No. 3) に動径分布函数を示す。図—4 の石英ガラスの図形は B.E. Warren^{1), 2)} らの測定結果とよく一致している。図—4 から, $r=1.60 \text{ \AA}$ に頂点をもつ Si-O のピークの面積より Si の配位数を計算すると 4.5 となり, B.E. Warren らの計算した 4.3 と一致している。No. 1 (図—5), No. 2 (図—6) では $r=1.65$ 付近に Si-O, Al-O の結合を示すピークが現われており, このピークは, 石英ガラス (図—4) に比べると, Al-O の影響を受けて長距離側に非対称が著しくなっている。No. 3 (図—7) では $r=1.7 \text{ \AA}$ 付近に Mg-O, Si-O, Al-O によるピークが重なって現われている。

Fig. 4. Radial distribution curve for $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass (No. 1).

次に No. 1 の動径分布曲線から, 石英ガラスの動径分布曲線を用いて, SiO_2 の効果をとりのぞいた動径分布曲線を図—8 に示す。この操作により, No. 1 (図—5) の非対称であった Si-O と Al-O の効果の重さなった第 1 の山が, Al-O だけの山となり, 左右対称的な山となった。No. 2 の試料も同様な傾向にある。No. 3 の $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスでは, この操作により対称的な山とはならない。これは Na-O の距離が $2.35 \text{ \AA}$ ⁹⁾ であるのに較べて, Mg-O の距離は約 $2.05 \text{ \AA}$ であり, Al-O の距離に近いために 2 つの山が重なって現われるためである。本実験では, 2.35 の距離に Na-O の山が明らかに現われなかった。この原因については目下検討中である。No. 1, No. 2 の試料について山の面積からアルミニウム原子の配位数を計算すると, No. 1 は 5.1, No. 2 は 4.6 配位で, これらは蛍光 X 線の波長変化から計算した著者ら⁶⁾ のデータとよい一致を示している。これは Day⁷⁾ の蛍光 X 線から求めたデータとも

Fig. 3. Differential radial distribution curve for $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass (No. 1).

Fig. 5. Radial distribution curve for $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass (No. 2). Fig. 7. Radial distribution curve for SiO_2 glass (No. 4). Fig. 6. Radial distribution curve for $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass (No. 3). Fig. 8. Radial distribution curve for $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass (No. 1) eliminated for effects of SiO_2 .

一致している。

原子間距離をピークの位置から求めた結果は、Si-O 1.60 Å, Si-Si 3.15 Å, Al-O 1.73 Å, Al-Al 3.30 Å, Mg-O 1.93 Å で Goldschmit のイオン半径の和⁹⁾から求めた値, Si-O 1.71 Å, Al-O 1.89 Å, Mg-O 2.10 Å と比較するとやや短い値を示している。またこの実験より求めた Si-O, Mg-O の値は International Tables for crystallography⁸⁾ 所載の Si-O 1.61 Å, Mg-O 2.07 Å よりも短い。4 配位の Al-O は 1.77 Å~1.80

Å (± 6)⁸⁾ の範囲にあり、平均で 1.79 Å であり、6 配位の Al-O は 1.85~1.98 (± 3)⁸⁾ の範囲にあり、平均で 1.91 Å である。この実験結果によると、ガラス中のアルミニウム原子は酸素原子に対して 4 配位の大きさに相当するものであることがわかった。

ガラス中のアルミニウム原子は No. 1 の場合、 Na_2O から供給される陽イオンが不足するので、4 価 4 配位になって、 SiO_2 の網目構造を全部置換することができず、一部 3 価 6 配位になって混合しているものと考えられる。No. 2 の場合は、 Na_2O の量が Al_2O_3 に比べて多いので、アルミニウム原子は 4 価 4 配位になると考えられる。これらの効果は No. 1 と No. 2 の配位数の違い

に現われている。また、Si-Si の距離は Si-O の距離の 2 倍よりわずかに短かいたために、SiO₂ で Si-O-Si は一直線上ではなく、わずかに曲った位置にある。同様に Al-O の 4 面体または 8 面体も曲った位置にあり、その程度は Si-O よりも大きい。

5. 総 括

ガラス中に含まれるアルミニウム原子の配位を X 線動径分布函数で研究した。

ガラス中のアルミニウム原子の配位数については前回の蛍光 X 線でおこなった結果とよく一致し、4 配位に近い値を示した。

Al-O, Al-Al の原子間距離は結晶において 4 配位をとった場合のそれよりもやや短かった。

References

- 1) R.L. Mozzi and B.E. Warren, *J. Appl. Cryst.* **2**, 164 (1969).
- 2) B.E. Warren, H. Krutter and O. Morningstar, *J. Am. Ceram. Soc.* **19**, 202 (1936).
- 3) B.E. Warren and A.D. Loring, *J. Am. Ceram. Soc.* **17**, 249 (1934).
- 4) B.E. Warren, *Chemical Review* **26**, 237 (1940).
- 5) H.E. Robson and L. Broussard, *Advances in X-ray Analysis* **4**, 108 (1960).
- 6) 毛利尚彦, 岩井津一, 田賀井秀夫, 窯協, 投稿中.
- 7) D.E. Day and G.E. Rindone, *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 579 (1962).
- 8) I.U.C., "International Tables for X-ray Crystallography" Kynoch Press (London) (1962) p. 257 interatomic distances, p. 201 atomic scattering factor.
- 9) L. Pauling, 小泉正夫訳, "化学結合論" 共立出版 (1961) p. 463.

(4/7/1970 受付)