量及び炭酸ナトリウム溶液濃度に依存するが、5% 炭酸ナトリウム溶液 30 ml は 195~280 mg のシリカゲルを溶解できることが分った。測定したオートクレープ処理試料では塩酸処理で生成するコロイド状シリカの量は最大値でも 100~200 mg と考えられるので、これらより生成したコロイド状シリカはすべて溶解していると考えられる。

4. 総 括

石灰-石英、セメント-石英系水熱反応における未反応石英の定量法としては、従来より塩酸及び炭酸ナトリウム溶液を用いる汙過法が使用されてきたが、著者らは汉過法に替えて遠心分離法を試み、学生実験として、セメント-石英系水熱反応試料を用いて両法を統計的に比較、検討した結果、遠心分離法では汉過法に比べて測定が簡単で、短時間に測定でき、しかも測定の標準偏差が0.5%以下と精度も良いことが分った。更に、塩酸のみで処理

する方法や、未反応石英の定量に関する基礎実験を行い、検討を加えた。その結果、塩酸のみで処理した場合、コロイド状シリカが残存するため未反応石英量は正確に測定できず、定量法としては不適当であることが判明した。また、粉碎した石英を5% 炭酸ナトリウム溶液で処理しても粉碎によって生じた無定形シリカ以外の石英はこの実験条件ではほとんど溶けないことが分った。シリカゲルは5% 炭酸ナトリウム溶液 30 ml で 195~280 mg 溶解することが分り、上記実験条件では塩酸処理で生ずるコロイド状シリカはすべて溶解していると考えられた。

文 献

- 1) R. Kondo, Proc. Symp. Autoclaved Calcium Silicates Bldg. Prod. (London, 1965), 92-100 (1967).
- 2) 近藤連一, 李 卿喜, 大門正機, 窯協, **84**, 573-78 (1976).
- 3) 原田道昭, 萩原義一, 浅賀喜与志, グエン・ホアン・バン, 大門正機, 窯協, **90**, 123-29 (1982).
- 4) Private communication by R. D. Hooton
- 5) 東 保男, 末廣達介, 窯協, **87**, 597-602 (1979).

実験・技術・調査報告・Report

数種のアルカリ金属酸化物を含む3元系ケイ酸塩 ガラスに認められた ESCA及び IRA スペクトルのシフト特性

川口 将徳・佐々木豊重*・金子 泰成**・杉之原章夫***

旭硝子(株) セラミックス部
* 日本タングステン(株) 技術研究所
** 大光炉材(株) 技術研究所
*** 九州工業大学 金属工学科

ESCA と IRA スペクトルを用いて、 Li_2O を含む数種の混合アルカリガラス及び 10.7 mol% Na_2O -16.4 mol% CaO -72.9 mol% SiO_2 ガラスを測定した。

混合アルカリガラスの ESCA スペクトルでは O^{1s} 及び $\text{Si} 2p$ 結合エネルギーが同一 SiO_2 組成の2元系ガラスよりも低結合エネルギー側へ移動し、その割合は $\text{Me}_2\text{O}/\text{Me}'_2\text{O}=1$ の組成付近で最大となった。 O^{1s} 結合エネルギーも $\text{Me}_2\text{O}/\text{Me}'_2\text{O}=1$ の組成に向かって低エネルギー側へ移動する傾向が認められたが、 $\text{Me}_2\text{O}/\text{Me}'_2\text{O}=1$ の組成においてもその値は、より原子番号の大きな陽イオンを含む2元系ガラスのそれに接近した。それに対して IRA スペクトルにおいては、ESCA スペクトルに認められたような異常性は認められなかった。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系についても O^{1s} , $\text{Si} 2p$ 結合エネルギーは混合アルカリ効果と同様の変化が認められた。しかしながらこの系では、 O^{1s} 結合エネルギーは2元系のそれよりも低結合エネルギー側へ移動した。また、IRA スペクトルは2元系ガラスのスペクトルと異なった形状を示した。

(1981年9月4日受付)

The Shift Characteristic of ESCA Spectra Observed on Ternary Silicate Glasses Including Several Kinds of Alkali Oxides

Masanori KAWAGUCHI, Toyoshige SASAKI*, Yasunari KANEKO**
and Yukio SUGINOHARA***

Ceramics Division, Asahi Glass Co., Ltd.

2-1-2, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100

* Research and Development Laboratory, Nippon Tungsten Co., Ltd.

** Research and Development Laboratory, Taiko Refractory Co., Ltd.

*** Kyushu Institute of Technology

ESCA and IRA spectra of some mixed alkali glasses containing Li_2O and those of 10.7 mol% Na_2O -16.4 mol% CaO -72.9 mol% SiO_2 glass were measured. $\text{O}1s$ and $\text{Si}2p$ binding energies of mixed alkali glasses shifted toward low energy side from those of binary glasses containing the same amount of SiO_2 . The shift size became maximum at about $\text{Me}_2\text{O}/\text{Me}'_2\text{O}=1$. It was observed that, although $\text{O}1s$ binding energy also had tendency to shift toward low energy side even at $\text{Me}_2\text{O}/\text{Me}'_2\text{O}=1$ composition, the values were very close to those of binary glasses including cations of large atomic number. IRA spectra didn't show such an anomalous behavior as ESCA spectra. $\text{O}1s$ and $\text{Si}2p$ binding energies of Na_2O - CaO - SiO_2 glasses had the same variation as those of mixed alkali glasses. However, $\text{O}1s$ binding energy in this system shifted toward low energy side from those of binary system glasses. However, its IRA spectra showed a different pattern from those of binary system glasses.

[Received September 4, 1981]

Key-words : ESCA, IRA, Binding energy, Mixed alkali glasses

1. 緒 言

ケイ酸塩やホウ酸塩あるいはリン酸塩において、2種類のアルカリ金属酸化物を含有するガラスでは、その基本である2元系ガラスに比較して、粘性係数の減少¹⁾、ガラス転移点の低下^{2),3)}、溶解熱の上昇^{4),5)}、電気伝導度の低下^{6),7)}等が報告されており、一般にその効果は $\text{Me}_2\text{O}/\text{Me}'_2\text{O}=1$ の組成付近で最大とも言われている。

この効果は混合アルカリ効果と呼ばれ、物性の変化のみならず、数種の状態分析⁸⁾⁻¹⁰⁾も試みられている。ESCAによる測定では Brückner¹¹⁾らが 10 mol% Na_2O -10 mol% Cs_2O -80 mol% SiO_2 ガラスについて測定しており、 $\text{O}1s$ イオンに起因する $\text{O}1s$ スペクトルの結合エネルギーが 16 mol% Na_2O -84 mol% SiO_2 及び 16 mol% Cs_2O -84 mol% SiO_2 ガラスのそれより高結合エネルギー側に存在したと報告し、これより Na_2O と Cs_2O を含有する混合アルカリガラスについて次の構造を推論している。

しかしながら Brückner らは ESCA スペクトルを解釈するうえで、試料からの光電子放出やオーグメント電子放出に伴う試料表面の正への帯電を考慮しておらず、その実験方法に問題があると思われる。

一方、混合アルカリ効果が熱伝導率¹²⁾や熱膨張の測定¹³⁾には認められなかったとする報告もある。

著者らは一連のケイ酸塩に関する調査の中で Li_2O を含む数種の混合アルカリガラス及び Na_2O - CaO - SiO_2 系混合カチオンガラスにおいて興味ある ESCA スペクトル及び IRA スペクトルのシフト特性を発見したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

試薬はすべて市販の特級試薬を用い、酸化物として不安定な Li_2O , Na_2O , K_2O 及び CaO は炭酸塩試薬を出発原料とした。

ガラス試料は上記試薬をひょう量混合し、白金るつぼにて溶解かくはん後、るつぼ外水冷によって作製した。溶解温度は各試料とも各組成の液相線より 150°C 高温側とした。ガラス化の確認は肉眼による観察と IRA スペクトル及び X線回折によって確認した。また、アルカリ酸化物は溶解時に飛散する可能性があるため、すべてのガラス試料について化学分析を行い組成を決定した。表 1 に本実験に用いたガラス試料の組成を示す。

2.2 測定装置及び測定方法

測定に使用した ESCA は DUPONT-650 B ESCA 装置で、励起 X 線源は MgK_α (1253.6 eV) を用いた。

Table 1. Composition of the investigated glasses.

No.	Glasses (mol %)				
	SiO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	CaO
1	80	20			
2	80	15	5		
3	80	10	10		
4	80	5	15		
5	80		20		
6	80	15		5	
7	80	10		10	
8	80	5		15	
9	80			20	
10	66.7	33.3			
11	66.7	16.5	16.5		
12	67.8		32.2		
13	70		30		
14	72.9	10.7			16.4
15	70				30

アナライザー室の真空度は $8 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-8}$ Torr に保持した。装置に表示される結合エネルギーの値を Au 4f_{7/2} 軌道電子の結合エネルギー (84.0 eV) 及び Cu 2p_{3/2} 結合エネルギー (932.0 eV) を基準として校正した。試料のエッチングにはアルゴンイオンビームを用い、その条件は加速電圧 5 kV, イオン電流密度 1~2 μ A とした。本装置のエッチングガンの試料に対する入射角は 30 度であり、選択的スパッタリングが起こりにくい構造になっており、測定中なら異常なスペクトルは観察されなかった。X線照射による光電子やオージェ電子放出に伴う試料表面の正への帯電で生じる結合エネルギーのシフトは Au 蒸着法で補正した。

スペクトルの解析に当たっては、各 O 1s スペクトルをガウス関数で近似し、3 種類の酸素イオン (O⁰, O⁻, O²⁻) に起因するスペクトルを FACOM M-190 コンピューター (九州大学大型計算機センター) によって分離解析した。

赤外線吸収スペクトルは、日立製作所製 EPI G3 を用い、KBr 粉末錠剤法を用いて測定した。

3. 結 果

3.1 {x Li₂O · (20-x) Me₂O} · 80 mol% SiO₂ ガラスの ESCA スペクトル及び IRA スペクトル

SiO₂ 80 mol% 一定で、Li₂O を Na₂O 及び K₂O で置換した混合アルカリガラスの ESCA スペクトルを測定した。測定された O 1s スペクトル及び Si 2p スペクトルを図 1~4 に示した。これらの O 1s スペクトルをコンピューターによって解析することによって求められた結果を表 2 に示した。解析で求められた O⁰ イオン及び O⁻ イオンの存在割合は、いずれの試料に対しても電

荷バランスから求められる理論値に良く一致した。ただし、K₂O を多く含むガラスで O⁻ イオンが多少推定される計算値よりも、少くなっている傾向にあるが、これはガラス表面の腐食層が若干残存していたためと考えられる^{(12),(13)}。2 種類のアルカリ金属酸化物が混合されることによって、O⁰ 1s 結合エネルギーは 2 元系ガラスの

Fig. 1. The O 1s spectra from {xLi₂O · (20-x)Na₂O} · 80 SiO₂ Glasses. **Fig. 2.** The O 1s spectra from {xLi₂O · (20-x)K₂O} · 80 SiO₂ Glasses.

それより著しく低結合エネルギー側へと移動し、その移動の割合は Li_2O と他のアルカリ金属酸化物の割合が 1 ($\text{Li}_2\text{O}/\text{Me}_2\text{O}=1$) に近い組成ほど大きくなった。一方、 O^{1s} 結合エネルギーも $\text{Li}_2\text{O}/\text{Me}_2\text{O}=1$ に近い組成に向かって低結合エネルギー側へ移動する傾向があるが、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{Me}_2\text{O}=1$ のときの O^{1s} 結合エネルギーは Na_2O -

Fig. 3. The Si 2p spectra from $\{x\text{Li}_2\text{O} \cdot (20-x)\text{Na}_2\text{O}\} \cdot 80\text{SiO}_2$ Glasses.

Fig. 4. The Si 2p spectra from $\{x\text{Li}_2\text{O} \cdot (20-x)\text{K}_2\text{O}\} \cdot 80\text{SiO}_2$ Glasses.

SiO_2 系 (530.6 eV) あるいは $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系 (530.5 eV) の値に接近していた。Si 2p 結合エネルギーは 2 種類のアルカリ金属酸化物が混合されることによって、低結合エネルギー側へと移動し、その移動の割合は $\text{Li}_2\text{O}/\text{Me}_2\text{O}=1$ に近い組成ほど大きくなり、 O^{1s} 結合エネルギーの変化に良く対応する結果が得られた。

ESCA スペクトルを測定したこれらの試料の IRA スペクトルを図 5 及び図 6 に示した。20 mol% Me_2O -80 mol% SiO_2 ガラスの Si-O 伸縮振動による ν_3 吸収ピークは Li_2O , Na_2O , K_2O の順に低波数側に位置している。一方、 Li_2O を Na_2O または K_2O で置換すると、 ν_3 吸収ピークはいずれも $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系のそれから、

Fig. 5. The IRA spectra from $(x\text{Li}_2\text{O} \cdot (20-x)\text{Na}_2\text{O}) \cdot 80\text{SiO}_2$ glasses.

Table 2. The binding energy, the peak width and the ionic ratio of O^{1s} ESCA spectra from $\{x\text{Li}_2\text{O} \cdot (20-x)\text{Me}_2\text{O}\} \cdot 80\text{mol}\% \text{SiO}_2$ glasses.

Glasses (mol %)		Binding Energy (eV)		Peak width (eV)		Ionic ratio (%)	
Li_2O	Na_2O	O^+	O^-	O^+	O^-	O^+	O^-
20	0	532.9	530.9	2.0	2.0	76	24
15	5	532.8	530.7	2.0	2.0	79	21
10	10	532.5	530.5	2.0	2.0	77	23
5	15	532.7	530.7	2.0	2.0	76	24
0	20	532.8	530.6	2.0	2.0	78	22
Li_2O	K_2O						
15	5	532.5	530.6	2.0	2.0	76	24
10	10	532.5	530.6	2.0	2.0	82	18
5	15	532.7	530.7	2.0	2.0	81	19
0	20	532.7	530.5	2.0	2.0	81	19

Fig. 6. The IRA spectra from $\{x\text{Li}_2\text{O} \cdot (20-x)\text{K}_2\text{O}\} \cdot 80\text{SiO}_2$ glasses.

Fig. 7. The O1s spectra from $(\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O}) \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses.

Table 3. The binding energy, the peak width, the ionic ratio of O1s and Si2p ESCA spectra from $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses.

Glasses (mol-%)		Binding Energy (eV)		Peak width (eV)		Ionic ratio (%)		Si2p (eV)
Na_2O	CaO	0°	0°	0°	0°	0°	0°	
29.8	0	532.8	530.6	2.0	2.0	66.5	33.5	103.1
10.7	16.4	532.3	530.4	2.0	2.0	66.2	32.8	102.8
0	30	532.5	530.6	2.0	2.0	63.0	37.0	103.0

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系または $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系のそれへと連続的に移行し, ESCA スペクトルで測定されたようなシフト異常は認められなかった.

3.2 $(\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O}) \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスの ESCA スペクトル及び IRA スペクトル

$(\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O}) \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスの ESCA スペクトルを測定し, 得られた O1s スペクトルを図 7 に示した. 同図中には比較のために $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 及び $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスの結果も示した. これらの O1s スペクトルをコンピュータによって 3 種類のイオンに起因するスペクトル

Fig. 8. The Si2p spectra from $(\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O}) \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses.

Fig. 9. The IRA spectra from $(\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O}) \cdot 2\text{SiO}_2$ glasses.

ルに分離した結果を表3に示した。同表にはそれぞれのガラスのSi 2p 結合エネルギーの値も付記した。(Li₂O·Na₂O)·2SiO₂ ガラスでは、O⁺ 1s 結合エネルギーが、Li₂O·2SiO₂ 及び Na₂O·2SiO₂ ガラスのそれに比較して低結合エネルギー側へと移動した。また、O⁻ 1s 結合エネルギーは Na₂O-SiO₂ 系のそれに近い値であった。一方、Si 2p 結合エネルギーの顕著な差は認められなかった(図8)。

図9にこれら3種類のガラス試料のIRAスペクトルを示した。これらガラスのν₃吸収帯は1050 cm⁻¹付近と950 cm⁻¹付近にピークが分裂し、そのピーク位置はほとんど変わらなかった。しかしながら、950 cm⁻¹付近の吸収ピークの1050 cm⁻¹付近のそれに対する割合は、Li₂O·2SiO₂, (Li₂O·Na₂O)·2SiO₂, Na₂O·2SiO₂ ガラスの順に多かった。また、Li₂O·2SiO₂ ガラスでは620 cm⁻¹付近には吸収ピークが認められないのに対して、Li₂O·Na₂O·2SiO₂ 及び Na₂O·2SiO₂ ガラスではこれが認められ、その割合はNa₂O·2SiO₂ ガラスの方が多かった。このように(Li₂O·Na₂O)·2SiO₂ ガラスのIRAスペクトルは、Li₂O·2SiO₂ 及び Na₂O·2SiO₂ ガラスの

その中間的形状を示した。

3.3 Na₂O-CaO-SiO₂ 系ガラスの ESCA スペクトル及び IRA スペクトル

3種類のNa₂O-CaO-SiO₂ 系ガラスについて ESCA スペクトルを測定及びコンピューター解析し、図10、図11及び表4に示す結果を得た。O⁺ 1s 結合エネルギー及び SiO₂ 結合エネルギーは、いずれも2元系ガラスよりも低結合エネルギー側へとシフトしており、混合アルカリガラスと同様の傾向を示した。しかしながら混合アルカリガラスではO⁻ 1s 結合エネルギーの移動が小さ

Fig. 10. The O 1s spectra from CaO-Na₂O-SiO₂ glasses.

Fig. 11. The Si 2p spectra from CaO-Na₂O-SiO₂ glasses.

Table 4. The binding energy, the peak width, the ionic ratio of O 1s and Si 2p ESCA spectra from Na₂O-CaO-SiO₂ glasses.

Glasses (mol %)		Binding Energy (eV)		Peak width (eV)		Ionic ratio (%)			Si2p (eV)
Li ₂ O	Na ₂ O	O ⁺	O ⁻	O ⁺	O ⁻	O ⁺	O ⁻	O ²⁺	
33.3	0	532.7	531.2	2.0	2.0	66.0	33.3	0.7	103.2
16.5	16.5	532.5	530.7	2.0	2.0	65.5	34.5	0	103.1
0	32.2	532.7	530.6	2.0	2.0	61.6	38.4	0	103.1

Fig. 12. The IRA spectra from CaO-Na₂O-SiO₂ glasses.

いのに対して、 Na_2O と CaO を混合したガラスでは、低結合エネルギー側へ明らかに移動している。

図 12 に ESCA スペクトルを測定したガラスの IRA スペクトルを示した。30 mol% CaO -70 mol% SiO_2 の ν_3 振動吸収ピークは約 1070 cm^{-1} 付近の主ピークの他に約 930 cm^{-1} 付近に肩が認められた。また、29.8 mol% Na_2O -70.2 mol% SiO_2 ガラスでの ν_3 振動吸収帯は約 1060 cm^{-1} 付近と約 950 cm^{-1} 付近に吸収ピークが分裂した。しかしながら、10.7 mol% Na_2O -16.4 mol% CaO -72.9 mol% SiO_2 ガラスでは、 ν_3 振動吸収帯は約 1050 cm^{-1} 付近の単一ピークとなり吸収帯の分裂あるいは低波数側の肩は認められなかった。更に、約 630 cm^{-1} ~約 890 cm^{-1} に認められる吸収帯も CaO - SiO_2 系及び Na_2O - SiO_2 系とは異なった。

4. 結 言

ESCA 及び IRA を用いて、アルカリを含有する数種の 3 元系ケイ酸塩ガラスを測定し、以下の結果を得た。

(1) Li_2O を含有する混合アルカリガラスでは、 $\text{O}1s$ 結合エネルギー並びに $\text{Si}2p$ 結合エネルギーが 2 元系ガラスに比較して低結合エネルギー側へ移動した。この低下の割合は $\text{Li}_2\text{O}/\text{Me}_2\text{O}=1$ の付近で最大となった。また $\text{O}1s$ 結合エネルギーは $\text{Li}_2\text{O}/\text{Me}_2\text{O}=1$ の組成に向かって低結合エネルギー側へと移動する傾向が認められるが、その割合は小さく $\text{Li}_2\text{O}/\text{Me}_2\text{O}=1$ の組成ではその値はより原子番号の大きな陽イオンを含む 2 元系ガラスのそれに近い値となった。

(2) IRA スペクトルに ESCA で認められたような混合アルカリガラスでのスペクトルのシフト異常は認め

られなかった。

(3) Na_2O - CaO - SiO_2 系ガラスでは、その $\text{O}1s$, $\text{Si}2p$ スペクトルに混合アルカリガラスで認められたと同様のシフト特性が認められた。

(4) 一方、 $\text{O}1s$ スペクトル及び IRA スペクトルにおいて混合アルカリガラスと異なり、スペクトルのシフトの異常性が認められた。

謝 辞 本実験の遂行に当たり、種々御協力頂いた、九州工業大学 金属工学科 山根政博氏に厚く感謝いたします。

文 献

- 1) J.O. Isard, *J. Non-Crystalline Solids*, **1**, 235 (1979).
- 2) 服部 信, 上田洋史, 日化中四国九州支部合同大会, 長崎 (1974).
- 3) 高橋克明, 吉尾哲夫, 第 12 回薬業基礎討論会講演要旨集 (1974) p. 100.
- 4) 服部 信, 谷口明広, 窯協, **85**, 180 (1977).
- 5) Moynihan, T. Cornelius, N.S. Saad, D.C. Tran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 458 (1980).
- 6) 作花済夫, 松下和正, 神谷寛一, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **36**, 265 (1980).
- 7) Hendrikson and P.J. Bray, *Phys. Chem. Glasses*, **13**, 43 (1972).
- 8) 高嶋廣夫, 斎藤 肇, 窯協, **85**, 54 (1977).
- 9) R. Brückner, H. Chun and H. Goretzki, *Glastechn. Ber.*, **51**, 1 (1978).
- 10) R. Terai, M. Hori and H. Yamanaka, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 1125 (1979).
- 11) J.E. Shelby, *J. Appl. Phys.*, **46**, 193 (1975).
- 12) 佐々木豊重, 川口将徳, 山根政博, 杉之原幸夫, 日本金属学会誌, **45**, 790 (1981).
- 13) 川口将徳, 佐々木豊重, 金子泰成, 杉之原幸夫, 窯協, **89**, 525 (1981).

実験・技術・調査報告・Report

α -サイアロン加圧焼結体の強度

田中英彦・三友 護・堤 正幸

(無機材質研究所)

5 種の α -サイアロンを加圧焼結により作製し、強度と破壊靱性値 K_{IC} を測定した。 α -サイアロンの組成は $\text{M}_x(\text{Si}_{9.3}\text{Al}_{2.7})(\text{O}_{0.9}\text{N}_{15.1})$ とし、固溶する金属 M に各々 Ca, Mg, Y, Nd と Er を選んだ。M が Ca と Mg の時は $x=0.9$ で、Y, Nd と Er の時は $x=0.6$ である。強度は室温で 420~605 MPa であった。1200°C では強度は低下し、室温の 60~70% であった。 K_{IC} は 3.5~3.9 $\text{MN/m}^{3/2}$ であった。破壊はおもに粒成長した板状粒子から発生した。

(1981 年 8 月 26 日受付)