- (3) 上出英彦, 菅原英夫: 日本金属学会誌, **41** (1977), 528.
 (4) M. L. Holzworth and M. R. Louthan Jr.: Corrosion, **24** (1968), 110.
 (5) 浦地一義, 宮田節夫, 衛藤正美: 日本金属学会誌, **33** (1969), 824.
 (6) 浦地一義, 峠 睦: 防食技術, **24** (1975), 641.
 (7) P. B. Benson Jr., R. K. Dann and L. W. Roberts Jr.: Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968), 2199.
 (8) M. B. Whiteman and A. R. Troiano: Corrosion, **21** (1965), 53.
 (9) M. L. Holzworth: Corrosion, **25** (1969), 107.
 (10) 野村茂雄, 長谷川正義: 日本金属学会会報, **15** (1976), 563.
 (11) 緑川林造, 石川達雄, 能登谷武紀, 瀬野尾正久: 電気化学協会講演要旨集, (1969), A 22.
 (12) J. F. Breedis: Trans. Met. Soc. AIME, **230** (1964), 1583.

Na₂O-GeO₂ ガラスの構造

岩 本 信 也* 梅 咲 則 正**

Nobuya Iwamoto and Norimasa Umetsaki: The Structure of Na₂O-GeO₂ Glasses.

In order to clarify the structural change in GeO₂ glass due to the addition of alkali metal oxides, the radial distribution functions for Na₂O-GeO₂ glasses containing 0, 10, 20 mol% Na₂O were determined by X-ray diffraction measurement.

The results are summarized as follows:

(1) The structure of GeO₂ glass was composed of tetrahedral GeO₄ basic structural units with an average Ge-O distance of 1.74×10^{-10} m. The average structure of GeO₂ glass in the short range resembled that of the quartz modification.

(2) Analysis of the radial distribution functions indicated that oxygen coordinations around some of Ge⁴⁺ ions in Na₂O-GeO₂ glasses changed from GeO₄ tetrahedra to GeO₆ octahedra when Na₂O was added up to 20 mol%.

(Received March 14, 1978)

I. 緒 言

代表的ガラス形成酸化物の1つであるゲルマン酸塩(GeO₂)は, GeO₄四面体を基本構造単位とする3次元ネットワーク構造から成り, 珪酸塩(SiO₂)ガラスと類似していることが知られている。このGeO₂ガラスにアルカリ金属酸化物(M₂O)を添加した場合, M₂O-SiO₂ガラスとは異なる挙動を示すことが, 従来の密度⁽¹⁾, 屈折率⁽²⁾, 赤外吸収スペクトル⁽²⁾⁽³⁾, 内部摩擦⁽⁴⁾等の測定から報告されている。特に密度⁽¹⁾, 屈折率⁽²⁾, 内部摩擦⁽⁴⁾の測定の場合, M₂O添加量に依存して, これらの測定値が極大を示すことが指摘されてきた。その原因として, ゲルマニアに対する酸素の配位数が4から6への変化, すなわちGeO₄四面体からGeO₆八面体への変化と, 過剰に供給される酸素による3次元ネットワーク構造の破壊により形成された非架橋酸素に関係することが論じられてきた。しかしながら, これら測定値からの構造解析は間接的なものである。

一方, X線および中性子回折実験からの構造解析は, 直接ガラス中における原子配列に関する知見, すなわち原子の分布関数が得られる。この分布関数は, ガラス構造を解明する上で貴重な情報である。しかしながら, 従来のX線

および中性子回折実験による構造解析の報告はGeO₂ガラス^{(5)~(9)}に限られており, M₂O-GeO₂ガラスの組成と構造についての関連性を回折実験から求めた例は見当たらない。そこで, 本研究は代表的なNa₂O-GeO₂ガラスの2, 3の組成と構造についての関連性を動径分布関数(RDF, Radial Distribution Function)により検討した。

II. 試料作製および実験方法

1. 試料作製

三津和化学製のGeO₂粉末(純度7-N min)と, 和光純薬製のNa₂CO₃粉末(試薬特級)を所定の組成に混合し, 大気中雰囲気下で所定時間溶解後, ただちに空冷することによりガラス試料を作製した。得られたガラス試料の表面を平滑に研磨し, 約20×20×3 mmの平板をX線回折実験用試料とした。また, ガラス試料の密度測定にはトルエンを用いたアルキメデス法を採用した。

Table 1にガラス試料の作製条件および実測密度を示す。

2. X線回折実験

測定には理学電機製水平式ゴニオメーターX線回折装置

* 大阪大学溶接工学研究所(Welding Research Institute, Osaka University, Suita)

** 大阪大学大学院(Graduate School, Osaka University, Suita)

Table 1 Characterization and densities of Na₂O-GeO₂ glasses.

Sample	Chemical composition (mol%)		Melting (°C)	Density (g/cm ³)
Na ₂ O-GeO ₂ glass	Na ₂ O	GeO ₂		
	0	100	1500 × 27 h	3.645
	10	90	1200 × 5 h	4.014
	20	80	1200 × 5 h	4.002

を使用した。グラファイトまたは LiF 単結晶モノクロメーターにより単色化した MoK α を用いて、 $2\theta=5.0^\circ$ から 110.0° までの散乱角度範囲を $\Delta 2\theta=0.5^\circ$ の間隔でステップスキャンニングを2回くり返し測定を実施した。なおX線散乱強度の測定は、全測定散乱角度範囲でグラファイトモノクロメーターを使用した場合で 4.0×10^4 カウント、LiF モノクロメーターの場合で 4.0×10^3 カウントを積算させた。さらに、すべての測定は試料の吸湿性を考慮して、約 0.133~0.266 Pa の真空中で行った。

III. X線散乱強度の解析

液体、ガラスなどの非晶質体のX線散乱強度から動径分布関数を求める方法は、すでに報告⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾されている。ここでは、本研究の解析に必要な事項を簡単に記す。

実験から得られた実測散乱強度 $I_{\text{obs}}(S)$ ($S=4\pi \sin \theta/\lambda$, θ : 散乱角, λ : 波長) のバックグラウンドおよび偏光因子の補正を行ない補正実測散乱強度 $I_{\text{obs}}^{\text{cor}}(S)$ を得た。補正実測散乱強度 $I_{\text{obs}}^{\text{cor}}(S)$ の規格化は、高角度法⁽¹¹⁾と Krogh-Moe, Norman 法⁽¹¹⁾により求める規格化定数 β の平均値を使用した。

高角度法:

$$\beta_{\text{HA}} = \int_{S_{\min}}^{S_{\max}} [\langle f^2 \rangle + \alpha I_{\text{eu}}^{\text{inc}}(S)] dS / \int_{S_{\min}}^{S_{\max}} I_{\text{obs}}^{\text{cor}}(S) dS \quad (1)$$

Krogh-Moe, Norman 法

$$\beta_{\text{KMN}} = \int_0^{S_{\max}} S^2 \{ [\langle f^2 \rangle + \alpha I_{\text{eu}}^{\text{inc}}(S)] / \langle f^2 \rangle \} \exp(-\gamma S^2) dS - 2\pi^2 \rho_0 / \int_0^{S_{\max}} S^2 [I_{\text{obs}}^{\text{cor}}(S) / \langle f^2 \rangle] \exp(-\gamma S^2) dS \quad (2)$$

ここで、 $\langle f^2 \rangle = \sum_{i=1}^m f_i(S)^2$, $\langle f \rangle^2 = \left[\sum_{i=1}^m f_i(S) \right]^2$, $f_i(S)$ は i 種原子の原子散乱因子である。本研究で使った原子散乱因子は Cromer と Waber の値⁽¹²⁾に、異常散乱の補正⁽¹³⁾を行なった。 $I_{\text{eu}}^{\text{inc}}(S)$ はコンプトン散乱強度であり、Cromer と Mann の値⁽¹⁴⁾を採用した。 α は結晶モノクロメーターによるコンプトン散乱除去の割合を示す関数である。 γ は収束因子であり、0.0, 0.008 の値を使用した。式(1), (2)の積分範囲として、 $S_{\min}=10.0$, $S_{\max}=14.0 \times 10^{-10} \text{ m}^{-1}$ の値を使用した。

この規格化により得られた散乱強度 $I_{\text{eu}}^{\text{cor}}(S)$ から、構造を反映する干渉関数 $i(S)$ を次の関係から求めた。

$$i(S) = I_{\text{eu}}^{\text{cor}}(S) - [\langle f^2 \rangle + \alpha I_{\text{eu}}^{\text{inc}}(S)] \quad (3)$$

$i(S)$ は i - j 原子対の RDF, $\rho_{ij}(r) = D_{ij}(r)$ と、次式の間がある。

$$i(S) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m f_i(S) f_j(S) \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho_{ij}(r) - \rho_0] \sin(Sr) / Sr dr \quad (4)$$

これより RDF, $D(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ は求まる。

$$D(r) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m D_{ij}(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + (2r/\pi) \int_0^\infty Si(S) M(S) \sin(Sr) dS \quad (5)$$

$$\text{ここで, } M(S) = [\langle f \rangle]^{-2}, S \leq S_{\max} \\ = 0, S > S_{\max} \quad (6)$$

さらに、2体相関関数 $G(r)$ は次のように表される。

$$G(r) = \rho(r) / \rho_0 = 1 + (2\pi^2 r \rho_0)^{-1} \int_0^\infty Si(S) M(S) \sin(Sr) dS \quad (7)$$

ここで、 ρ_0 は平均原子密度である。

すべての数値計算は、大阪大学大型計算機センターの NEAC-2200 モデル計算機により行なった。

IV. 実験結果および考察

測定した Na₂O-GeO₂ ガラスの実測密度と Murthy ら⁽¹⁾によって報告された結果との比較を Fig.1 に示す。Na₂O 濃度の増加に伴い密度が増加し、10 mol% から 20 mol% Na₂O の間で極大値を持つことを示した。

次に、規格化したX線散乱強度曲線 $I_{\text{eu}}^{\text{cor}}(S)$ を Fig.2 に示す。GeO₂ ガラスの散乱強度曲線は比較的鋭い第1, 2, 3 ピークに続いて、著しく減衰したブロードなピークが4個続いている。この結果は、Leadbetter と Wright⁽⁹⁾により報告されている GeO₂ ガラスのX線散乱強度曲線ときわ

Fig.1 Densities of Na₂O-GeO₂ glasses.

Fig.2 Corrected and normalized intensity curves for Na₂O-GeO₂ glasses by X-ray diffraction.

めて類似している。一方、この GeO₂ ガラスに Na₂O を添加した場合、 $1.60 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ 位置の第 1 ピークは減少しながら高角度側に移動している。また、第 1 ピーク以下の $1.30 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ 位置附近に、新たなピークが発生、成長していることが認められた。 $2.60 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ 位置の第 2 ピークは低角度側に移動している。それ以上の各ピークは、GeO₂ ガラスと基本的には変りないが、しかしながら第 3, 5, 7 ピークはわずかに低角度側に移動していることが認められた(このことは、次の Fig.3 でより明確になっている)。

Fig.3 に干渉関数 $i(S)$ を示す。 $i(S)$ はガラス中の原子配列と直接関係しているために、 $i(S)$ 中に含まれる誤差が解析の最終目的である RDF の信頼性を左右するほどの重大な影響をおよぼす。それ故に、 $i(S)$ の誤差評価が重

Fig.3 Reduced intensity function $Si(S)M(S)$ for Na₂O-GeO₂ glasses.

要となってくる。この誤差評価法として、Rahman により提案された方法⁽¹⁵⁾と、RDF の原子コア以内の傾きから求まる密度 ρ_0 と実測密度 ρ_0 を比較する方法⁽¹⁶⁾がある。本研究では、簡便な後者の方法を採用して、 ρ_0 と ρ_0 を比較したところ $\pm 5\%$ 以内の差が認められた。このことから、本実験で得られた $i(S)$ 中の誤差は $\pm 5\%$ 以内と思われる。

Fig.4 は Debye の散乱強度⁽¹⁷⁾式から求まる GeO₄ 四面体と GeO₆ 八面体の $i(S)$ 、さらに GeO₄ 四面体の $i(S)$ に 10% から 50% まで各 10% ごと GeO₆ 八面体の $i(S)$ を混合した場合の $i(S)$ を示したものである。この図から、GeO₄ 四面体により 3 個のピークが現れ、これらが Fig.3 の GeO₂ ガラスの第 3, 5, 7 ピークに対応していると思われる。この 3 個のピークは GeO₆ 八面体の $i(S)$ が GeO₄ 四面体の $i(S)$ に混ざるに従い、低角度側へ移動している。この挙動は、Fig.3 の実測 $i(S)$ で述べたことと対応していると思われる。

Fig.4 Reduced intensity function $Si(S)M(S)$ for GeO₄ tetrahedron, GeO₆ octahedron and their mixtures by Debye scattering equation. Curve (a): GeO₄ tetrahedron, (b): 0.9 GeO₄ tetrahedron + 0.1 GeO₆ octahedron, (c): 0.8 GeO₄ tetrahedron + 0.2 GeO₆ octahedron, (d): 0.7 GeO₄ tetrahedron + 0.3 GeO₆ octahedron, (e): 0.6 GeO₄ tetrahedron + 0.4 GeO₆ octahedron, (f): 0.5 GeO₄ tetrahedron + 0.5 GeO₆ octahedron, (g): GeO₆ octahedron.

以上の結果およびフーリエ変換の性質を考慮して、Na₂O-GeO₂ ガラスは Na₂O 添加により Na₂O-SiO₂ ガラスと類似の GeO₄ 四面体の分布状態の変化と、Na₂O-SiO₂ ガラスとは異なる構造変化、すなわち GeO₆ 八面体の形成が同時に進行していることが推測できる。この点に関しては RDF により検討する。

Fig.3 に示した干渉関数 $i(S)$ をフーリエ変換して得られた RDF、および 2 体相関関数 $G(r)$ を Fig.5, 6 に示す。この結果について、GeO₂ ガラスとそれに Na₂O を添加した場合の順序で考察する。

Fig.5 Radial distribution function for Na₂O-GeO₂ glasses.

Fig.6 Correlation function for Na₂O-GeO₂ glasses.

1. GeO₂ ガラス

GeO₂ ガラスの RDF および $G(r)$ から求めた $i-j$ 原子対の原子間距離 r_{i-j} , 配位数 $N_{i/j}$, 平均 2 乗変位 $\langle r_{i-j}^2 \rangle^{1/2}$

Table 2 Parameters of atomic correlation in GeO₂ glass.

	Present work (X-ray)	Leadbetter ⁽⁹⁾ et al. (X-ray)	Zarzycki ⁽⁶⁾ (X-ray)	Lorch ⁽⁷⁾ (Neutron)	Ferguson ⁽⁸⁾ et al. (Neutron)
$r_{\text{Ge-O}}$ (10 ⁻¹⁰ m)	1.74	1.74	1.70	1.72	1.73
$r_{\text{O-O}}$ (10 ⁻¹⁰ m)	—	—	—	2.85	2.85
$r_{\text{Ge-Ge}}$ (10 ⁻¹⁰ m)	3.20	3.18	3.15	3.45	3.45
$N_{\text{Ge/O}}$ (atoms)	4.22	4.00±0.01	4.46	—	3.9
$N_{\text{O/O}}$ (atoms)	—	—	—	—	5.9
$N_{\text{Ge/Ge}}$ (atoms)	3.50	—	—	—	3.9
$\langle \Delta r_{\text{Ge-O}}^2 \rangle^{1/2}$ (10 ⁻¹⁰ m)	0.180	—	—	—	—
$\langle \Delta r_{\text{O-O}}^2 \rangle^{1/2}$ (10 ⁻¹⁰ m)	—	—	—	—	—
$\langle \Delta r_{\text{Ge-Ge}}^2 \rangle^{1/2}$ (10 ⁻¹⁰ m)	0.132	—	—	—	—
$\angle \text{Ge-O-Ge}$	134°	133°	125°~152°	—	—

値を, 他の研究者により報告されている値と合せて **Table 2** に示した. ただし, 原子間距離 r_{i-j} ($r_{i-j} \pm 0.01 \times 10^{-10}$ m) は, RDF および $G(r)$ のピーク位置から求めた. 配位数 $N_{i/j}$ ($N_{i/j} \pm 0.04$ atoms) は, RDF の各ピークの面積から求めることができるが, しかしながらピークの領域を決定する確固たる方法がないため **Fig.7** に示す 3 つの方法の平均値を使用した.

- (a) ピークの右側部を左側部と対称と見なして面積を求める.
 - (b) ピークの領域を第 1 の極小までと見なして面積を求める.
 - (c) ピークの右側部で外挿線を引いて領域を決め, 面積を求める. ただし, 外挿線は直線とする.
- 平均 2 乗変位 $\langle \Delta r_{i-j}^2 \rangle^{1/2}$ ($\langle \Delta r_{i-j}^2 \rangle^{1/2} \pm 0.01 \times 10^{-10}$ m) は, 次式より決定した,

Fig.7 Three methods to compute the peak area in the radial distribution function. Method(a) : The right-hand side of the peak is made symmetrical with that on the left. Method(b): A perpendicular line is dropped from the first minimum on the radial distribution function curve to the axis and the area under the peak to be left of this found. Method(c) : The area is taken as that under the peak, when the right-hand side of the peak is extrapolated to the abscissa as a straight line.

$$\langle \Delta r_{i-j}^2 \rangle^{1/2} = \left[\frac{\int_{i-j \text{ peak}} 4\pi r^2 \rho(r) (r - r_{i-j})^2 dr}{\int_{i-j \text{ peak}} 4\pi r^2 \rho(r) dr} \right]^{1/2} \quad (8)$$

Fig.5 の 1.74×10^{-10} m の第 1 ピークは, GeO₄ 四面体の Ge-O 原子間距離に相当し, 従来 GeO₂ 結晶とガラスについて求められている値と矛盾しない. GeO₄ 四面体の幾何学的条件から求まる O-O 原子間距離 ($1.74 \times \sqrt{8/3} = 2.84 \times 10^{-10}$ m) に O-O 原子対に原因するピークを見出せないが, これは O-O 原子対の RDF への寄与が Ge に原因する原子対の寄与に比べてきわめて弱く, しかも隣接する 3.20×10^{-10} m の第 2 ピークに影響されるためであると考えられる. Zarzycki⁽⁶⁾ や Leadbetter ら⁽⁹⁾ も O-O 原子対に原因するピークは見出していない. 3.20×10^{-10} m のきわめて鋭いピークは, 2 個の GeO₄ 四面体間の Ge-Ge 原子対に原因する. この結果から求めた 2 個の GeO₄ 四面体間の結合角は $\angle \text{Ge-O-Ge} \simeq 134^\circ$ となり, quartz 型 GeO₂ 結晶の結合角とそれほど差のないことを示した.

Table 2 より Ge-Ge 原子対の配位数は $N_{\text{Ge/Ge}} \simeq 3.5$ となったが, ピーク領域決定の不確かさや他原子対による影響を考慮して, 約 4 と考えてよい. このことは, GeO₄ 四面体の 4 個の各酸素頂点が隣接の GeO₄ 四面体と頂点を共有して, 連続的な 3 次元的ネットワーク構造を構成していることを示している. この 3 次元的ネットワーク構造は, Fig.6 に示す GeO₂ ガラスの 2 体相関関数 $G(r)$ より, 9×10^{-10} m 以上で規則性を消失している.

本研究では, さらに GeO₄ 四面体の短範囲領域での分布状態を調べるために, Warren ら⁽¹⁸⁾ や Clayton ら⁽¹⁹⁾ によってガラス構造の解析に応用されている Ideal Peak 法を適用してみた. この方法は次式に示す Ideal Peak を仮定したモデル構造に適用することにより求まる合成的な RDF が, 実験から求まる RDF を再現するように構造解析を進めていくやり方である.

$$T_{ij}(r) = (1/\pi) \int_0^\infty f_i(S) f_j(S) M(S) \exp(-\alpha S^2) \cos(Sr) dS \quad (9)$$

ここで, $\alpha S_{\text{max}}^2 = 1.0$, $M(S)$ は RDF 導出の際に使用した $M(S)$ と同じ関数である. ただし, X 線散乱強度から求まる i - j 原子対の RDF, $D_{ij}^X(r)$ は, 真の構造に帰因する $D_{ij}(r)$ との間に次式で示す関係⁽²⁰⁾があるので, Ideal Peak 中に指数関数 $\exp(-\alpha S^2)$ を導入した.

$$D_{ij}^X(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} D_{ij}(u) T_{ij}(r-u) du \quad (10)$$

実験と同一の打ち切り条件で計算した Ge-Ge, Ge-O, O-O 原子対の Ideal Peak を Fig.8 に示す.

本研究で考察した構造モデルは, 次のようなものである. GeO₄ 四面体は $\angle \text{Ge-O-Ge} = 134^\circ$ の結合角を有し, quartz 型構造と同様の結合様式で他の 4 個の GeO₄ 四面体と各酸素頂点を共有して隣接し, さらにこの第 1 隣接 GeO₄ 四面体に 12 個の第 2 隣接 GeO₄ 四面体が結合したも

Fig.8 Computed ideal peak function for GeO₂ glass.

Fig.9 Ideal peak analysis of radial distribution function for GeO₂ glass.

のを考えた. この構造モデルから求めた Ideal Peak を Fig.9 に示す. GeO₄ 四面体の Ge-O 原子対および最隣接 GeO₄ 四面体間の Ge-Ge 原子対に原因するピークは実験 RDF を良く再現している. 一方, GeO₄ 四面体の O-O 原子対が実験 RDF 上に現れないのは, O-O 原子対の Ideal Peak が隣接する Ge-Ge 原子対のそれに比較してきわめて小さく, しかも Ge-Ge 原子対の Ideal Peak の負の部分に影響されているためと思われる. Fig.9 に示すように, 構造モデルと実験 RDF との一致は, 原子間距離の増加に伴い低下している. このことは短範囲領域での GeO₄ 四面体間の分布状態ですら規則性が低下していることを示している. それ故に, モデル構造を実験 RDF にさらに近づくためには, GeO₄ 四面体間の結合様式にランダム性を

加味した複雑なモデル構造を進展させていく必要があると思われる。

以上の結果から、 GeO_2 ガラス構造について次のことが考えられる。すなわち、 GeO_2 ガラス中で大きな錯陰イオンが存在するかどうか、あるいはその形状、分布について、実験結果から解明することはできなかった。しかしながら、 GeO_2 ガラスは GeO_4 四面体を基本構造単位とし、この GeO_4 四面体が短範囲領域で quartz 型配置相関に比較的近い 3 次元的ネットワーク構造を形成しており、しかも原子間距離の増加に伴いこの規則性が減衰し、 $9 \times 10^{-10} \text{ m}$ 以上で無秩序分布に近い状態になっていると考えられる。

2. Na_2O - GeO_2 ガラス

GeO_2 ガラスおよび 10, 20 mol% Na_2O 添加の RDF を Fig.5 に示す。さらに、Fig.10 は Fig.5 の RDF の第 1 ピークを拡大したものである。Fig.10 から示されるごとく、 Na_2O 量の増加に伴いピーク位置と半値幅が連続的に増加し、しかもピーク形状が非対称となっている。この挙動は、 Na_2O 添加により Na_2O - GeO_2 ガラス中で GeO_4 四面体の $r_{\text{Ge-O}} = 1.74 \times 10^{-10} \text{ m}$ よりも大きな原子間距離をもつピークが発生し、しかも Na_2O 量の増加とともにそのピークが成長していることを示唆している。

Fig.10 Magnification of the first peak in the radial distribution function for Na_2O - GeO_2 glasses.

Ingri ら⁽²¹⁾は $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ の結晶構造を決定している。彼らの実験結果によると、 $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ 結晶は GeO_4 四面体と、平均 $1.90 (1.82 \sim 1.99) \times 10^{-10} \text{ m}$ の Ge-O 原子間距離をもつ GeO_6 八面体とが連続した 3 次元的ネットワーク構造を形成している。

それ故に、 Na_2O - GeO_2 系ガラス中においても GeO_6 八面体が形成され、しかも GeO_6 八面体の量が Na_2O 添加量

の関数になっていると考えることにより、 Na_2O 添加による RDF の第 1 ピークの変化を説明することができる。また、 i - j 原子対の分布が近似的にガウス分布に従うと仮定して、RDF の第 1 ピークを GeO_4 四面体と GeO_6 八面体の 2 個の Ge-O 原子対ピークに波形分離したところ、 GeO_6 八面体のピーク位置が $1.91 \times 10^{-10} \text{ m}$ となり、 $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ 結晶⁽²¹⁾で見出されているピーク位置と差異のないことが確認できた。

Na-O 原子対の RDF への寄与は Ge-Ge, Ge-O 原子対に比べて小さく、O-O 原子対と同程度である。しかも、Na-O 原子対のピークが現われると予想される $r = 2 \sim 3 \times 10^{-10} \text{ m}$ 附近の RDF には、ゴーストピーク (Fig.5 の GeO_2 ガラスの RDF 参照) が発生している。そのために、この解析をさらに困難なものにしているが、しかしながら定性的な解釈は可能であると思われる。すなわち、 Na_2O 添加量の増加に伴い $r = 2 \sim 3 \times 10^{-10} \text{ m}$ 附近の RDF が連続的に変化していることが Fig.5 から認められる。これを注意深く観察すると、 $r = 2.4 \sim 2.5 \times 10^{-10} \text{ m}$ 附近にピークが発生、成長していることが推測できる。ところで、 Na_2O - SiO_2 ガラスでは、 Na_2O 添加により 3 次元的ネットワーク構造が切断され非架橋酸素が形成される。そして、ガラス系全体の電気的中性を保持するために、非架橋酸素と Na^+ イオンとが静電的に結合し、両者のイオン半径和、 $r_{\text{Na}^+} + r_{\text{O}^{2-}} = 2.35 \times 10^{-10} \text{ m}$ 附近に Na-O 原子対に原因するピークが RDF に現われることが確認されている。一方、 Na_2O - GeO_2 ガラスにおいても Na_2O の添加により、非架橋酸素を所有する GeO_4 四面体および GeO_6 八面体が形成され、それら非架橋酸素が Na^+ イオンと結合していることが充分に考えられる。それ故に、 $r = 2 \sim 3 \times 10^{-10} \text{ m}$ 附近の RDF の変化が Na-O 原子対に原因していると考えられる。

Fig.5, 6 より、Ge-Ge 原子対の第 2 ピークは Na_2O 添加によりピーク位置をわずかに減少し、ピーク形状および半値幅も変化している。これらの挙動も、 Na_2O - GeO_2 ガラス中で GeO_6 八面体が形成されることに対応しているものと考えられる。 Na_2O - GeO_2 ガラス中で形成された GeO_6 八面体は、酸素頂点よりもむしろ稜を共有して他の GeO_6 八面体と結合するために、 GeO_6 八面体が存在しない GeO_2 ガラスよりも Ge-Ge 原子間距離が減少する傾向を示すものと思われる。このような GeO_6 八面体間の稜共有による正のクーロン力は頂点共有のときと比較してそれほど大きくならないため、稜共有による系全体の安定度の減少は少なく、 $\text{Na}_4\text{Ge}_9\text{O}_{20}$ 結晶⁽²¹⁾においても GeO_6 八面体が稜を共有した構造となっている。

本研究では第 3 ピーク以上の RDF の成因を解明するまでには至らなかったが、今後この解析を進めて行く必要がある。

最後に、2 体相関関数 $G(r)$ から Na_2O - GeO_2 ガラスの

比較的長範囲領域での規則性について考察する。 $G(r)$ が1に収束した状態で規則性が消失したと考えられるので、Fig.6より GeO_2 ガラスでは 9×10^{-10} m 以上、一方 Na_2O を添加した場合は減衰の程度が大きく $10 \text{ mol}\% \text{ Na}_2\text{O}$ では 7×10^{-10} m 以上、 $20 \text{ mol}\% \text{ Na}_2\text{O}$ では 6.5×10^{-10} m 以上で1に収束することが認められた。このことは、 Na_2O の添加により GeO_2 ガラスよりも早く規則性を消失し、無秩序配列に近づくことを示している。

今後さらに、他の M_2O (アルカリ金属酸化物)- GeO_2 ガラスへと測定を系統的に広げることや、X線と中性子回折実験を併用することにより、組成と構造の関連性についてより本質にせまる議論を展開していくことができるであろう。

V. 結 言

Na_2O - GeO_2 ガラスの組成と構造の関連性を X線構造解析により調べ、次の結論を得た。

(1) GeO_2 ガラスは 1.74×10^{-10} m の Ge-O 原子間距離をもつ GeO_4 四面体を基本構造単位とし、短範囲領域で、quartz 型構造を少しランダムにした構造になっており、しかもこの規則性は原子間距離の増加とともに減少し、 9×10^{-10} m 以上で無秩序配列の状態になっている。

(2) Na_2O - GeO_2 ガラスにおいては GeO_6 八面体が形成され、しかも $20 \text{ mol}\% \text{ Na}_2\text{O}$ までは Na_2O 添加量の増加とともに形成される GeO_6 八面体の量が増加することが RDF の変化から認められた。さらに、長範囲領域の規則性も Na_2O 添加により早く減衰することが認められた。

文 献

- (1) M.K.Murthy : Nature, **18**(1964), 285.
- (2) M.K.Murthy and J.Aguayo : J.Amer.Ceram.Soc., **47**(1963), 444.
- (3) M.K.Murthy and E.M.Kirby : Phys.Chem.Glasses., **5**(1964), 144.
- (4) C.R.Kurkjian and J.T.Krause : J.Amer.Ceram.Soc., **49**(1966), 134.
- (5) B.E.Warren : Phys.Rev., **45**(1934), 657.
- (6) J.Zarzycki : Verres et Refractaires, **11**(1957), 3.
- (7) E.Lorch : J.Phys.C, **2**(1969), 229.
- (8) G.A.Ferguson and M.Hass : J.Amer.Ceram.Soc., **53**(1970), 109.
- (9) A.J.Leadbetter and A.C.Wright : J.Non-Crystalline Solids, **7**(1972), 37.
- (10) H.A.Levy, M.D.Danford and A.H.Narten : U.S.A.E.C.Rept. ORNL-3960, (1966).
- (11) C.N.J.Wagner : Liquid Metals (Chemistry and Physics), Ed.by S.Z.Beer, Marcel Dekker, Inc., New York, (1972), 257.
- (12) D.T.Cromer and J.T.Waber : Acta Cryst., **A24**(1968), 321.
- (13) D.T.Cromer : Acta Cryst., **18**(1965), 17.
- (14) D.T.Cromer and J.B.Mann : J.Chem.Phys., **47**(1967), 1892.
- (15) A.Rahman : J.Chem.Phys., **42**(1965), 3540.
- (16) 早稲田嘉夫, 大谷正康 : 東北大学選研集報, **27**(1971), 127.
- (17) B.E.Warren : X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, (1969), 135.
- (18) R.L.Mozzi and B.E.Warren : J.Appl.Cryst., **2**(1969), 164.
- (19) M.F.Mydler, N.J.Kreidl, J.K.Hendren and G.T.Clayton : J.Phys.Chem.Glasses, **11**(1970), 196.
- (20) A.J.Leadbetter and A.C.Wright : J.Non-Crystalline Solids, **7**(1972), 23.
- (21) N.Ingri and G.Lundgren : Acta Chem.Scand., **17**(1963), 617.

304鋼の塩化物腐食割れのき裂発生における食孔の役割

辻 川 茂 男* 久 松 敬 弘*

Shigeo Tsujikawa and Yoshihiro Hisamatsu : The Role of Corrosion-Pits in Stress Cracking Initiation of Type 304 Steel in Chloride Solution. Rotating-bending fatigue test of Type 304 steel rods has been conducted potentiostatically in 1N H_2SO_4 containing 0.5 M NaCl at 25°C. From the experimental results reported previously, it was concluded that cracks developed from the dissolving walls of corrosion-pits in the presence of pronounced faceting dissolution. Then the individual contributions from crystallographic pits and the corrosion-pit as a mechanical notch were studied separately by using the following technique. The rod subjected to solution heat-treatment was first pitted potentiostatically in the same solution and washed with running water to repassivate the corrosion-pits and remove the covers of the pits. The passivated specimen was then electrochemically etch-pitted in the active potential region, followed by rotating-bending at the same potential. Initiation

* 東京大学工学部金属材料学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)