

発光 X 線スペクトルによるソーダ・アルミノ 珪酸塩ガラスの研究

丸野 重雄・密田 光 茂

材料開発研究施設
(1974年8月6日受理)

Studies of Soda Aluminosilicate Glasses by X-Ray Emission Spectroscopy

Shigeo MARUNO and Mitsushige MITSUDA

Material Research Laboratory
(Received August 6, 1974)

Aluminum $K\beta$ X-ray emission band spectra of a series of soda aluminosilicate glasses, samples obtained by heating albite crystal at various temperatures and the materials such as metallic aluminum, albite (in fourfold), α - and γ - alumina (in sixfold) and gibbsite (in sixfold) were measured using commercially available electron microprobe analyzer (EPMA). The problem of coordination of aluminum in soda aluminosilicate glasses with varying Al/Na molar ratio has been investigated through the measurements of EPMA, X-ray fluorescence technique and infrared spectroscopy.

A clear evidence for the presence of the structural model in which every Al in excess of Na in the glasses with the Al/Na ratio over 1 went into octahedral coordination (AlO_6 groups) were not demonstrated from the results of the present experiments. Normal AlO_4 groups, which are present in the glasses with the Al/Na ratio equal to or less than 1, decrease gradually with increasing the Al/Na ratio when the ratio exceeds 1. It has been defined from the Al $K\beta$ emission spectra that there is the difference of short-range order on structure between albite and its melted glasses. Moreover, the decrease in Si-O bond strength in the glass relative to bond strength in albite and quartz was estimated on the basis of the Si $K\beta$ peak shifts.

1. 緒 言

ガラス状態における原子配列には、結晶における長距離秩序はないが短距離秩序は存在すると考えられている。この短距離秩序に関する情報をうる有力な実験手段として、蛍光X線法がこれまでに多く用いられ、多大な成果がえられている。ここで報告するソーダ・アルミノ珪酸塩ガラスの Al^{3+} , Si^{4+} の状態分析に関しても、このX線励起による発光X線スペクトルの化学シフトにもとづくいくつかの研究があり、とくに最近では Sakka¹⁾によるまとまった報告がある。

本実験では、蛍光X線法よりもはるかに強い強度のX

線がえられる電子線励起法により、Galant²⁾, Isart³⁾以来いろいろと論議されてきた $xNa_2O(2-x)Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ガラス ($0.5 < 2-x/x < 1.8$) における Al^{3+} の状態分析を、化学結合の影響を直接うけてその発光X線スペクトルが大きく変化する Al $K\beta$ スペクトルを測定し、蛍光X線法による同一試料の Al $K\alpha$ スペクトルの結果と比較検討した。

つぎに、曹長石の結晶とそれを種々の温度で加熱してえられた試料の Al $K\beta$ および Si $K\beta$ スペクトルを測定し、結晶からガラス状態にいたる原子配列の長距離秩序の変化およびガラス状態における短距離秩序の変化に対

応するスペクトルの変化を調べた。なお、この電子線励起法による実験では、市販のX線マイクロアナライザー(EPMA)を用い、適当な測定条件を予備実験により設定し、測定中に電子線による試料の熱変化が起こらないよう充分配慮した(実験方法参照)。

2. 実験方法

2.1 試料

ソーダ・アルミノ珪酸塩ガラスの調製には、原料として試薬特級 SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ および Na_2CO_3 を用い、これらを目的の組成に調合して混合粉碎したものを電気炉中1300~1400°Cで熔融した。アルミナの含有量が多い試料については、熔融後再び粉碎して白金箔に包み、さらに1500°Cで数時間熔融してガラスとした。曹長石試料には、産地の異なる7種類の曹長石の中で、光学顕微鏡、X線回折および化学分析の結果が最も良好であった北海道三石産の天然曹長石(低温型)を用いた。

EPMA測定用試料には、試料を樹脂に埋め込み、表面を充分平滑に研磨(研磨材 SiC および CeO_2) した後、試料のチャージ・アップを防ぐためカーボンを真空蒸着して導電性を与えたものを用いた。

2.2 測定

EPMAによる $\text{Al K}\beta$ および $\text{Si K}\beta$ スペクトルの測定には、日立 XMA-5 型を用いた。その測定方法および測定精度、波長分解能などについてはすでに報告した。⁴⁾ とくにガラス試料の測定では、電子線による試料の損傷^{5,6)} が大きな問題となる。本実験では、試料の形状、電子線による損傷の程度および発光X線強度などを考慮して、試料電流 $0.7\mu\text{A}$ 、電子線径 $70\mu\text{m}$ 、および加速電圧を Al および Si に対してそれぞれ 15kV および 20kV とした。さらに、電子線照射による試料の損傷および汚れ(contamination)の発光X線スペクトルへの影響をできるだけ少なくするために、1回計数するごとに照射位置を変えて測定した。

蛍光X線法による $\text{Al K}\alpha$ スペクトルの測定には、Cr管球およびEDDT分光結晶を用いて、 $1/4^\circ/\text{min}$ の連続走査で行なった。なお、スペクトルのピーク位置は、半値巾の中心とした。

赤外線吸収スペクトルの測定には、日本分光 IR-G 型赤外分光光度計を用い、KBr錠剤法で行なった。

3. 結果および考察

3.1 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (2-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ガラスの状態分析

$\text{K}\beta$ スペクトルは M 殻 $\rightarrow\text{K}$ 殻電子遷移によるものであり、アルミニウムの酸化物では M 殻電子が直接 Al-O 結合に関与しているから、 Al-O 結合状態の違いがこの Al

$\text{K}\beta$ スペクトルの変化(波長シフト、プロフィールおよび幅の変化)となってあらわれる。

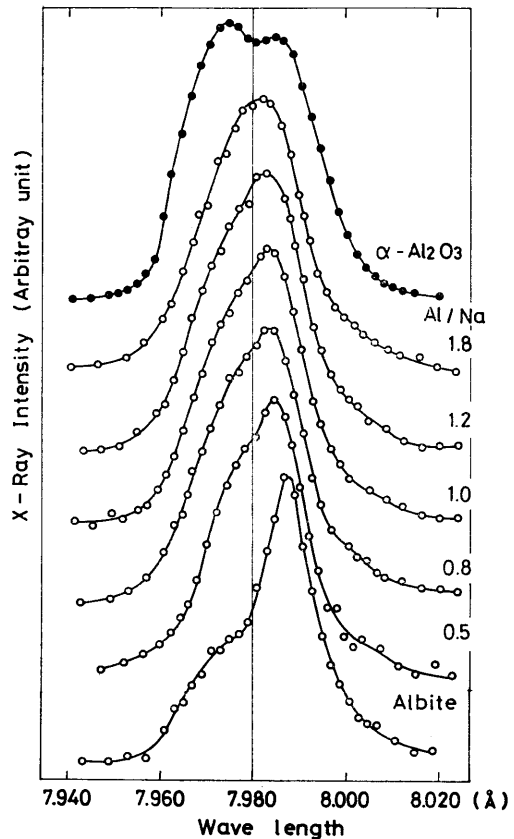


Fig. 1 $\text{Al K}\beta$ emission spectra from soda aluminosilicate glasses with varying Al/Na ratio, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and albite.

Fig. 1は、組成 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (2-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ のガラス(以後 $\text{Al}/\text{Na} = (2-x)/x$ で表示する)、酸素6配位のアルミニウムをもつ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ および4配位のアルミニウムをもつ曹長石($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)の $\text{Al K}\beta$ スペクトルである。配位数の異なるこれら結晶では、その $\text{Al K}\beta$ スペクトルのピーク位置およびプロフィールに極めて大きな違いのあることがわかる(なお、後述する蛍光X線法による $\text{Al K}\alpha$ スペクトルでは、ピークのプロフィールにこのような大きな違いは認められない)。また、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の2つに split したピーク(高エネルギー側のピークは $3p(\pi^b) \rightarrow 1s$ 、低エネルギー側のピークは $3p(\sigma^b) \rightarrow 1s$ 電子遷移によるものと言われている⁷⁾)がはっきりと認められ、本実験におけるスペクトルが高い分解能で測定されていることを示している。Whiteら⁸⁾と同様にスペクトルの位置を、スペクトルの非対称性を考慮して最強ピークの $2/3$ の幅の中心($2/3 I_{\text{max}}$)とすると、 $\text{Al}/\text{Na} = 0.5$ を除く試料では、はっきりとした位置のシ

フトは認められない。しかし、ピークの頂点をスペクトルのピーク位置とすると、それは Al/Na 比の増加とと

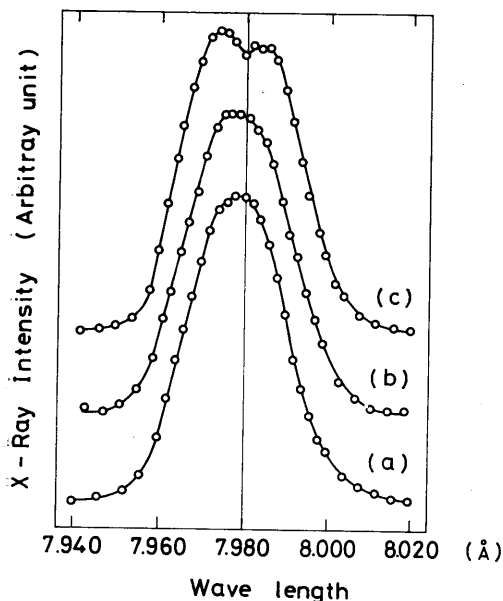


Fig. 2 Al K α emission spectra from Al₂O₃·3H₂O (gibbsite) (a), γ -Al₂O₃ (b) and α -Al₂O₃ (c).

もに短波長方向にわずかつシフトするのが認められる。つぎにプロフィールに注目すると、Al/Na < 1.0 では 4 配位のアルミニウムに特徴的な短波長側に肩のある非対称なスペクトルがえられ、そしてガラス中の Al₂O₃ 量が増加して Al/Na 比が大きくなるにつれて、スペクトルのこの非対称性が崩れ、Al/Na = 1.8 ではカオリナイト⁹⁾や γ -Al₂O₃ など (Fig. 2) 多くの 6 配位アルミニウムにみられる比較的対称性のよいスペクトルとなる。上記のスペクトルの変化が、Day 氏¹⁰⁾ が主張しているように Al/Na > 1.0 では過剰のアルミニウム原子が 6 配位の Al³⁺ として存在する (かつてわれわれも一部それを支持したが¹¹⁾) ことによると結論するには、下記の点で必ずしも妥当ではないと思われる。

(1) Al/Na > 1.0 では 1 個の酸素を共有する 3 個の Al O₄ 群 "tricluster" が形成されるとした場合、¹²⁾ はたして Fig-1 に示されている程度のスペクトルの変化があるかどうか全く不明である。

(2) Al/Na > 1.0 の Al K α スペクトルのピーク位置は、Al³⁺ が 6 配位で存在する Fig. 2 の水酸化アルミニウム (ギブサイト) および γ -アルミナのそれに較べて、いずれも長波長側にある。すなわち、Al/Na 比が 1.0 より大きなガラスでは、過剰のアルミニウムが全部 6 配位の Al³⁺ となって、ガラス中に存在すると仮定すると、

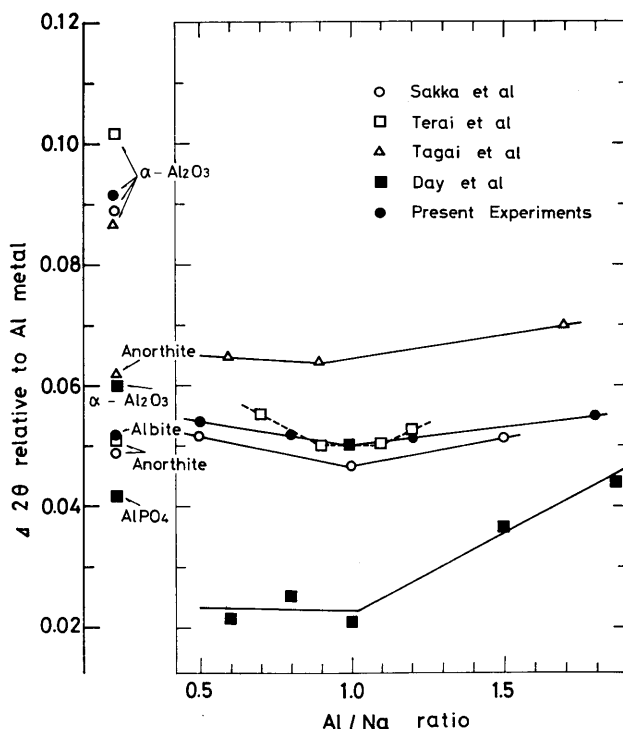


Fig. 3 Chemical shifts of Al K α for soda aluminosilicate glasses with varying Al/Na ratio.

Al/Na=1.8のガラスではAl³⁺の45%が6配位をしめることになり、Fig. 2の結果からみて、Fig. 1に示すAl/Na=1.8のAl K₃のピーク位置はもっと短波長側になるものと思われる。

(3) Al/Na比の違い(組成変化)に対応するAl K₃スペクトルの変化が、Al原子が4配位で存在する曹長石を加熱熔融してえられたガラスのAl K₃スペクトルの変化と比較して(Fig. 5参照)、6配位のAl³⁺の存在を立証するだけのきわだった差が認められない。

しかしながら、Al/Na比の異なるガラスでは、Al K_βスペクトルのプロフィールおよびピーク位置に前述したような相異があるという事実は、ガラス構造内のAl原子に関する短距離秩序に変化のあることを示している。

つぎに、蛍光X線法によるソーダ・アルミノ珪酸塩ガラスのAl K_α線の化学シフトに関して、今回われわれが行なった実験結果を、これまでに報告されている主なデータ^{1,10,13,14)}とともにFig. 3に示す。なお、Al K_α線のシフト量 $\Delta 2\theta$ は、金属アルミニウムのピーク位置を基準にして示してある。Sakka¹⁾が指摘しているように、各研究グループによる実験条件の相異やスペクトル図上でのピーク位置(角度)の読み取り方の違い、およびDayらの化学シフトの値が α -Al₂O₃やガラスについて小さ過ぎることを考慮すると、これらガラス試料のシフト量は、全体的に4配位のアルミニウムを有する結晶のシフト量に対応している。そしてAl/Na>1.0の領域におけるDayらの結果を除けば、組成(ガラス中のAl/Na比の変化)に対してあまりかわらないものとみなすことができる。さらにまた、われわれの結果および各データを詳細に比較検討すると、そのシフト量はAl/Na比が1.0で最小値をとり、その前後で増加の傾向にある。これはAl/Na=1.0をさかえにしてガラス構造が異なることを示唆している。

以上の実験結果は、Al/Na比が1.0より大きなガラスでは、6配位のAl³⁺の存在よりもtripod oxygenを共有するtriclusterが形成されるとする考えを間接的に支持するものであるが、しかし6配位のAl³⁺の存在を完全に否定するものではない。なぜなら、6配位のAl³⁺が存在したとしてもその濃度がTaylorら¹⁵⁾も報告しているように小さいならば、同じような実験結果がえられるものと期待されるからである。

Fig. 4は、これらガラスの赤外線吸収スペクトルである。1050cm⁻¹付近の巾広い強い吸収ピークはSi-O伸縮振動(四面体内)によるものである。Al/Na≤1.0ではAl/Na比が増加してもほとんど吸収位置の変化はないが、Al/Na>1.0ではAl/Na比の増加とともにわずかに高波数側にシフトする。前者では、高波数方向へのシフトをもたらす非架橋酸素の減少(Na₂Oの減少による)

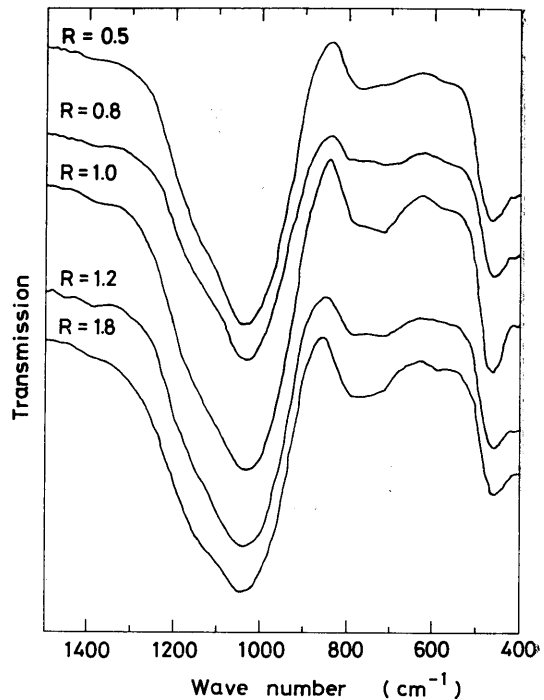


Fig. 4 Infrared absorption spectra of soda aluminosilicate glasses with varying Al/Na ratio (R).

と、⁶⁾ 低波数方向へのシフトをもたらすSi→Al置換による正常なAlO₄群の増加¹⁷⁾の効果打ち消されているとして説明することができる。後者では、Na₂Oの減少が非架橋酸素の減少とは直接結びつかず、むしろその分だけ正常なAlO₄群が消失することに原因があるものと考えられる。800cm⁻¹付近および700cm⁻¹付近の吸収は、それぞれSi-O変角振動およびAlO₄によるものと考えられている。いま、ガラス中のSiO₂量は一定であるので、Si-O伸縮振動による吸収を基準にして700cm⁻¹付近の吸収ピークを比較検討すると、Al/Na≤1.0ではAl/Na比の増加とともにこの吸収ピークが大きくなるが、Al/Na>1.0では逆に減少する。Day⁸⁾はこの700~800cm⁻¹付近の吸収ピークの挙動をAlO₆群形成の間接的な証拠としているが、前者では正常なAlO₄群が形成され、後者ではAl/Na=1.0までに形成されたAlO₄群が次第に減少して行くことに起因すると考えるのが妥当な解釈と思われる。

以上の赤外線吸収スペクトルの実験から、AlO₄群の存在とAl/Na>1.0での正常なAlO₄群の減少が確認されたが、過剰のAl原子がAlO₆群を形成するのか、triclusterを形成するのか依然としてはっきりしない。

3.2 曹長石結晶とそのガラスにおけるAlK_βおよびSiK_βスペクトル

結晶とガラス状態におけるスペクトルの違いは、Al

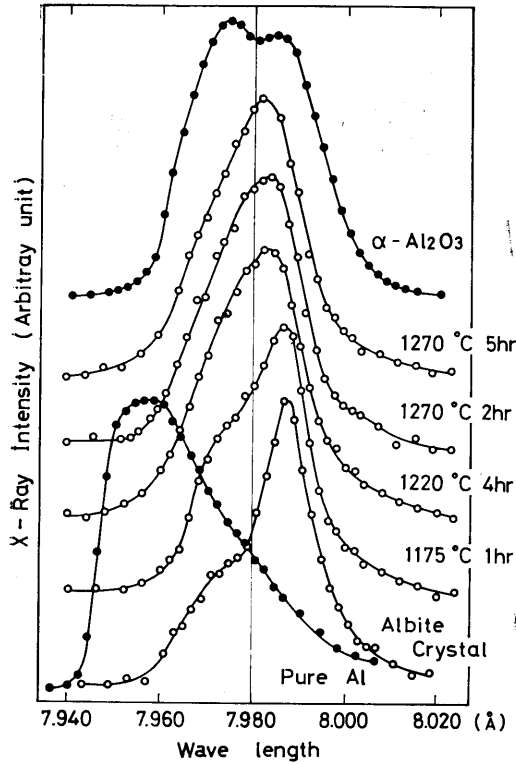


Fig. 5 Al K β emission spectra from samples obtained by heating albite crystal at various temperatures with reference spectra (pure Al, α -Al $_2$ O $_3$, albite).

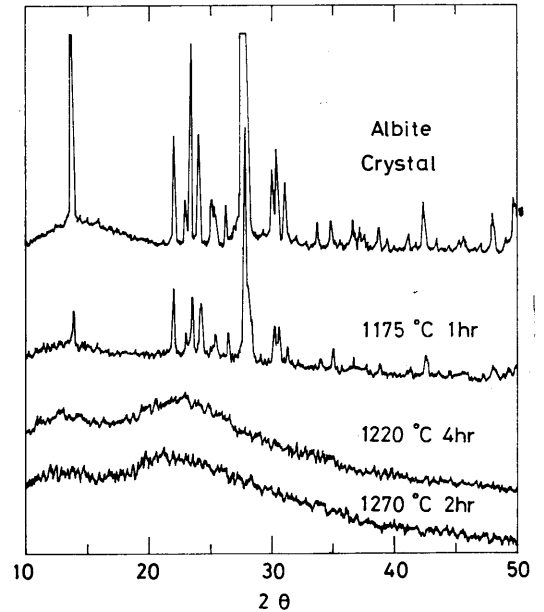


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of albites heated at various temperatures.

K α 線においてもわずかに認められることが指摘されているが、前述のように Al K β 線は Al-O 結合の影響を直接受けるため、結晶とガラス状態ではそのスペクトルに顕著な差が期待される。Fig.5 には、曹長石およびそれを種々の温度で融解した試料の Al K β スペクトルを、

Table-1. The composition of albite determined by chemical analysis (wt. %).

SiO $_2$	Al $_2$ O $_3$	Na $_2$ O	K $_2$ O	Fe $_2$ O $_3$	CaO	TiO $_2$	MgO	Ig. loss
67.9	19.6	11.7	0.7	<0.04	tr.	tr.	tr.	0.4

金属 Al および α -Al $_2$ O $_3$ の Al K β スペクトルとともに示してある。Table 1 は、用いた曹長石の化学分析の結果である。これより、この結晶の組成は Na $_2$ O \cdot Al $_2$ O $_3$ \cdot 6SiO $_2$ とみなすことができる。また Fig. 6 は、これら試料の X線回折図形である。1220°C 以上で加熱融解した試料は、X線的にはガラス状態になっている。この結果をふまえて Fig. 5 の Al K β スペクトルを検討する。Al K β スペクトルのプロフィールの変化は、X線の結果と同様に、結晶とガラスで顕著な差が認められる。すなわち、結晶および相当量の結晶が存在する試料では、7.988Å に主ピークをもち 7.972Å 付近に肩を有する非対称なスペクトルがえられ、ガラス試料では、ピーク位置が大きく短波長側にシフトし (Imax の $\frac{2}{3}$ の位置で約 0.007 Å), プロフィールが非対称から対称なものへと変化する。そして高い温度で長時間融解してえられたガラス試料は

ど、対称性のよいプロフィールが観察される。これらの事実は、ガラス構造の短距離秩序が結晶のそれと等しくないこと、およびガラス状態といってもその短距離秩序の度合い(あるいは程度)が相当異なることを示唆している。

Al 原子が 4 配位の ソーダ・アルミノ珪酸塩結晶における Al K β スペクトルの主ピークが 3p(σ^b) \rightarrow 1s 電子遷移に、短波長側の肩の部分が 3d(π^b) \rightarrow 1s 電子遷移(禁制線)によるものとする、上記のスペクトル変化は結晶の整然とした原子配列が破壊されてゆく中で、結合距離の増大や結合角度の変動(結果的には結合エネルギーの減少)によって、3p- σ 結合軌道が高エネルギー方向へ移動したことによるものと考えられる。

つぎに、曹長石の結晶とそれを 1300°C 4時間加熱融解してえられたガラスの Si K β スペクトルを Fig. 7 に示す。結晶とガラスとの Si K β スペクトルの差異は、前述

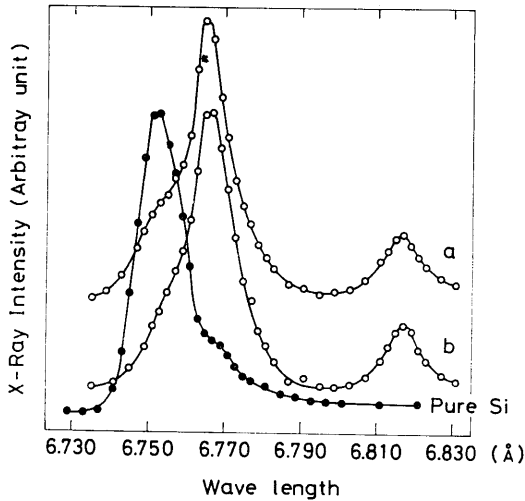


Fig. 7 Si K_{α} emission spectra from pure silicon, albite (a) and its glasses (b).

の Al K_{α} スペクトルの場合と比較して小さい。しかし、ガラスのスペクトルのピーク位置は、結晶のピーク位置よりわずかであるが 0.0008\AA 短波長側にシフトするのが認められた。なお、本実験における測定精度は、Si K_{α} に対して 0.0002\AA 、Al K_{α} に対して 0.001\AA である。この Si K_{α} スペクトルのピークシフトから、結晶の Si-O 結合に対するガラス状態の Si-O 結合の弱まりを求めると約 4 Kcal/mol となり、Doddら¹⁹⁾が High-Eucryptite ($\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) の結晶とガラスで求めた Si-O 結合力の差 18Kcal/mol より大部小さい。この結果は、曹長石では SiO_4 四面体はそのガラス状態においてもあまり変化しないことを示している。一般に、ガラス試料の Si K_{α} スペクトルのピークシフト量は、ガラス中の SiO_2 含有量やアルカリイオンの種類に大きく影響される。たとえば、Quartz の Si-O 結合エネルギーに対する組成 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ および $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ ガラスの Si-O 結合の弱まり程度を、Quartz の Si K_{α} スペクトルの位置を基準にしてガラスの Si K_{α} スペクトルのシフトから求めると、それぞれ約 24 および 9 Kcal/mol となり、 SiO_2 含有量の多い方が Si-O 結合の弱まりの程度が小さいことがわかった。また $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ および $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ガラスにおける Si-O 結合の弱まりの程度は (Quartz の Si-O 結合に対して)、それぞれ約 24 および 34Kcal/mol で¹⁹⁾ ionic potential の大きい Li イオンを含むものの方が大きい。

曹長石組成のガラスは、その融解温度における粘性がいちぢるしく大きい (約 4.5×10^9 poise) ため、熱履歴を示すことが報告されているが、²⁰⁾ 本実験でも Fig. 5 に示したように熱処理条件の違いによって Al K_{α} スペク

トルに変化が認められた。これは、ガラス中に残されていた結晶によく似た構造が、次第に破壊されてゆく過程を示しているものとして理解することができる。この問題に関してさらなる知見をうる目的で、赤外吸収スペクトルを測定した。Fig. 8 は、KBr 錠剤法によるその結果である。結晶からガラス状態になる過程で、結晶で見られるスペクトルの微細構造が消失し、ガラス試料では

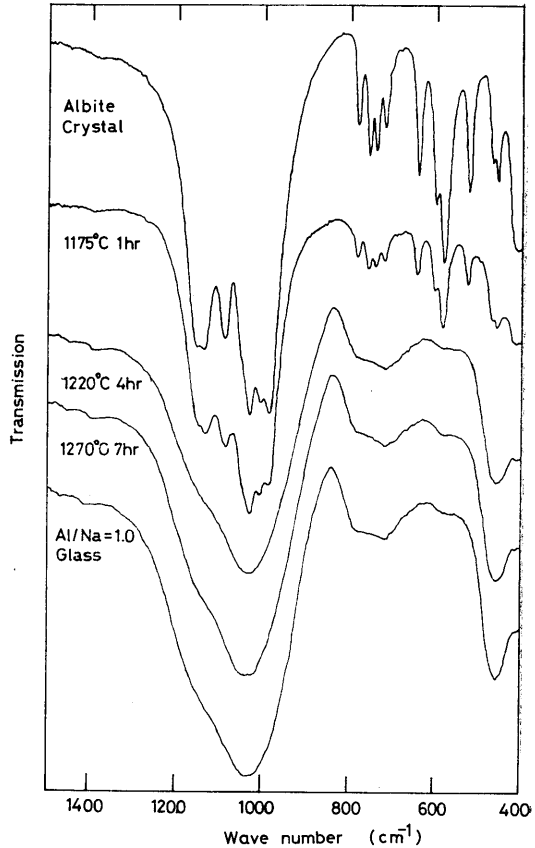


Fig. 8 Infrared absorption spectra of albite samples obtained by heating it at various temperatures and the glass with the Al/Na ratio equal to 1.

Fig. 4 に示した Al/Na=1 の調製ガラスのスペクトルと一致したものになる。また加熱による結晶の融解が不十分で、結晶とガラスが共存する 1175°C 1時間加熱した試料のスペクトルは、曹長石結晶のスペクトルとガラスのそれを重ね合せたスペクトルになる。しかし、ガラスの熱履歴の存在を、赤外吸収スペクトルによってはっきりと確認することはできなかった。

4. 結論

組成 $x\text{Na}_2\text{O}\cdot(2-x)\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ で表示されるソダ・アルミノ珪酸塩ガラスにおいては、密度、硬度、

電気伝導度の活性化エネルギー、屈折率など、種々の物性が $Al/Na=1.0$ ($x=1.0$) において不連続な変化を示すことが報告され、その不連続の説明としてこれまでに、6配位のアルミニウムイオン存在説と tricluster 形成説がある。この問題について、EPMA を用いた電子線励起法を中心としてえられた発光X線スペクトルおよび赤外線吸収スペクトルの結果は、つぎのようにまとめられる。 Al/Na 比が 1.0 が以下のガラスとそれより大きいガラスでは、Al 原子に関する短距離秩序に相違がある。とくに問題となっている $Al/Na>1.0$ の組成領域で、Na より過剰の Al が 6 配位の AlO_6 群を形成するのがあるいは tripod oxygen を有する tricluster を形成するののかについて、個々の実験からは明確に結論するにはいたらなかったが、Al K_{β} スペクトルの変化(ピーク位置とプロフィール)、Al K_{α} スペクトルのシフトおよび Al 原子が 4 配位の曹長石とそれを加熱してえたガラスの Al K_{β} スペクトルなどから総合的に判断すると、過剰の Al が全部 6 配位の Al^{3+} として存在するのとは否定的である。また、正常な AlO_4 群は $Al/Na \geq 1.0$ の領域でその比が大きくなるにつれて減することがわかった。

曹長石およびそれを加熱してえられたガラスの Al K_{β} スペクトルによる状態分析から、ガラス構造における短距離秩序は結晶におけるそれと等しくなく、かつガラス状態におけるその短距離秩序に相当の違いのあることが明確となった。さらに、結晶およびガラスの Si K_{β} のスペクトルの測定から、ガラスにおける Si-O 結合力の弱まりが求められた。

最後に、発光X線スペクトルの測定に多大の協力をされた藤井末男技官に心から感謝の意を表します。

文 献

- 1) S. Sakka. Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., **49**, 349 (1971).
- 2) E. I. Galant, Structure of Glass Vol. 2, 451 (1959).
- 3) J. O. Isard, J. Soc. Glass Technol., **43**, 113 T (1959).
- 4) 丸野, 藤井, The Hitachi Scientific Instrument News, Vol. **13**, No. 3 and 4 (1970).
- 5) J. L. Lineweaver, J. Appl. Phys., **34**, 1786 (1963).
- 6) 速水, 若林, 窯協, **78**, 32 (1970).
- 7) C. G. Dodd and G. L. Glen, J. Appl. Phys., **39**, 5377 (1968).
- 8) E. W. White and G. V. Gibbs, Amer. Mineral., **52**, 985 (1967).
- 9) S. Maruno and S. Fujii, Japan. J. Appl. Phys., **9**, 1428 (1970).
- 10) E. D. Day and G. E. Rindone, J. Amer. Ceram. Soc., **45**, 579 (1962).
- 11) 丸野重雄, "X線分析の進歩 4", 科学技術社 (1972) p. 59.
- 12) E. D. Lacy, Phys. Chem. Glasses, **4**, 234 (1963).
- 13) 寺井, 黒田, 上野, 大工試季報, **20**, 172 (1969).
- 14) 田賀井, 岩井, 毛利, 第7回 窯業基礎討論会要旨集, p. 31 (1969).
- 15) T. D. Taylor and G. E. Rindone, J. Amer. Ceram. Soc., **53**, 692 (1970).
- 16) H. Moore and P. W. McMillan, J. Soc. Glass Technol., **40**, 97 (1956).
- 17) R. G. Milkey, Amer. Mineral., **45**, 990 (1960).
- 18) D. E. Day and G. E. Rindone, J. Amer. Ceram. Soc., **45**, 489 (1962).
- 19) C. G. Dodd and G. L. Glen, J. Amer. Ceram. Soc., **53**, 322 (1970).
- 20) W. A. Weyl and E. C. Marboe, Trans. Soc. Glass Techn., **43**, 191 (1959).