

## ガラス状 PbO-GeO<sub>2</sub> 系及び PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系の ラマンスペクトル

小山田 了三・萩原 尚 男\*

(長崎大学 教育学部, \* 浅野工学専門学校)

ガラス状 PbO-GeO<sub>2</sub> 系及び PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系のラマンスペクトルを測定し、これを解析した。ガラス状純 GeO<sub>2</sub> において、バンドは 300~600 (ピーク位置は 410), 760, 860 及び 970 cm<sup>-1</sup> に観測された。410, 760 及び 860 cm<sup>-1</sup> のバンドをそれぞれ、4 面体構造で T<sub>d</sub> 対称をもつ GeO<sub>4</sub> 単位の  $\nu_4$ ,  $\nu_1$  及び  $\nu_3$  モードに帰属した。PbO-GeO<sub>2</sub> 系においては、新しいバンドが 750~850 cm<sup>-1</sup> に現われ、このバンドは偏光分析により 2 個のバンドに分けられる。この新しいバンドの一つ、高エネルギー側のバンドは、添加 PbO 量の増加に伴い低波数側へシフトする。この波数は PbO-GeO<sub>2</sub> 組成の近傍ではほぼ一定の値を示す。更に低エネルギー側のバンドの同様なシフトも観測された。これは正方晶 GeO<sub>2</sub> (ルチル型) のような 6 配位 Ge 原子の生成に関係するものと思われる。ラマンスペクトルにおけるこのようなバンドのシフトの傾向は、既報の赤外線吸収スペクトルのバンドのシフトと同様である。

ガラス状 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> において、バンドは 450, 650, 806, 1260 及び 1470 cm<sup>-1</sup> に観測された。650, 806, 1260 及び 1470 cm<sup>-1</sup> のバンドを、それぞれ平面三角形構造で D<sub>3h</sub> 対称をもつ BO<sub>3</sub> 単位の  $\nu_4'$ ,  $\nu_1'$ ,  $\nu_3'$  及び  $\nu_2'$  振動モードに帰属した。PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系においては、添加 PbO 量の増加に伴い 1260 及び 1470 cm<sup>-1</sup> のバンドは一つのブロードなバンドとなり、低波数側へシフトする。すなわち PbO 30 mol% では 1350 cm<sup>-1</sup> に、PbO 70 mol% では 1245 cm<sup>-1</sup> となる。これは Pb<sup>2+</sup> イオン及び BO<sub>3</sub> 群間の相互作用効果を示唆していると考えられる。また 1000~1150 cm<sup>-1</sup> に新しいバンドが現われた。バンドの強度は PbO 濃度約 50 mol% までは増加し、それ以上では減少する。この事実はこの系に存在する BO<sub>3</sub> 単位の数と関連づけて考えられる。

上述の帰属に基づいて GeO<sub>4</sub> 及び BO<sub>3</sub> 構造単位の力の定数を GF マトリックス法で算出した。GeO<sub>4</sub> の  $f_r$ ,  $f_\phi$  及び  $f_{r\phi}$  の値はそれぞれ 5.45, 0.55 及び 0.13 (mdyn/Å) であり、BO<sub>3</sub> についてはそれぞれ 6.13, 0.80 及び 0.76 (mdyn/Å) であった。(1977 年 5 月 18 日受付)

### Raman Spectra of Glassy PbO-GeO<sub>2</sub> and PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Systems

Ryozo OYAMADA and Hisao HAGIWARA\*

(Faculty of Education, Nagasaki University, Nagasaki-shi, 852)  
\* Asano Institute of Technology, Yokohama-shi, 221

Raman spectra of glassy PbO-GeO<sub>2</sub> and PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems were measured and analyzed. For pure glassy GeO<sub>2</sub>, several bands were observed at 300~600 (peak position: 410), 760, 860 and 970 cm<sup>-1</sup>. The bands at 410, 760 and 860 cm<sup>-1</sup> were assigned respectively to  $\nu_4$ ,  $\nu_1$  and  $\nu_3$  mode of the vibration of the tetrahedral GeO<sub>4</sub> which has T<sub>d</sub> symmetry. For PbO-GeO<sub>2</sub> system a new band appeared at 750~850 cm<sup>-1</sup> and it could be separated into two bands by the polarization analysis. One of these new bands, the band of higher energy, corresponding to the band at 860 cm<sup>-1</sup> of glassy GeO<sub>2</sub>, was found to shift toward a lower wavenumber with increasing PbO content. The wavenumber of this band showed a nearly constant value in the neighbourhood of PbO-GeO<sub>2</sub> composition. The similar shift of another band of lower energy was also found. The fact might be related to the 6-folded coordination of Ge in tetragonal GeO<sub>2</sub> (rutile type). Such a trend of band shifting found in Raman spectra is similar to that of the infrared absorption spectra previously reported by the authors.

For pure glassy  $B_2O_3$ , several bands were also observed at 450, 650, 806, 1260 and 1470  $cm^{-1}$ . The bands at 650, 806, 1260 and 1470  $cm^{-1}$  were assigned respectively to  $\nu_4'$ ,  $\nu_1'$ ,  $\nu_3'$ , and  $\nu_3'$  mode of the vibration of the triangular  $BO_3$ , which is  $D_{3h}$  symmetry. For  $PbO-B_2O_3$  system, the bands at 1260 and 1470  $cm^{-1}$  were united into a broad band and showed the shift toward a lower wavenumber with increasing  $PbO$  content, e.g. 1350  $cm^{-1}$  for  $PbO$  30 mol% and 1245  $cm^{-1}$  for  $PbO$  70 mol%, suggesting the effect of the interaction between  $Pb^{2+}$  ion and  $BO_3$  group. A new band appeared at 1000~1150  $cm^{-1}$ , and could be assigned to  $\nu_3$  mode of  $BO_4$  tetrahedral structure ( $T_d$  symmetry). The intensity of this band increased up to about  $PbO$  50 mol%, and then decreased with further increase of  $PbO$ . The fact might be related to the number of  $BO_4$  structural units which are found in the system.

Based on the above assignments, we estimated the force constants in  $GeO_4$  and  $BO_3$  structural units by  $GF$  matrix method. The values of  $f_r$ ,  $f_\phi$  and  $f_{r\phi}$  for  $GeO_4$  were 5.45, 0.55 and 0.13 (mdyn/Å) and for  $BO_3$  were 6.13, 0.80 and 0.76 (mdyn/Å), respectively.

[Received May 18, 1977]

## 1. 緒 言

アルカリゲルマン酸塩ガラスでは、 $Ge$  の酸素配位数が 4 又は 6 のものの存在が知られており<sup>1),2)</sup>, 最近  $Ge$  の配位数と結合エネルギーの関係が究明されるまでに至っている<sup>3)</sup>.  $PbO-GeO_2$  系ガラスにおいても両配位数の存在が指摘されており<sup>4)</sup>,  $Ge$  の配位数の変化は興味ある問題である.

一方、ホウ酸塩系ガラスでは、 $BO_3$  群並びに  $BO_4$  群の存在がよく知られており<sup>5)</sup>, そのアルカリ塩についてのいわゆるホウ酸異常現象の究明が数多くなされ、中でも N.M.R. による研究は<sup>6)</sup>興味ある結果である.  $PbO-B_2O_3$  系についても、4 配位ホウ素の  $PbO$  濃度に対する変化が N.M.R. によって研究されている<sup>7)</sup>.

これらゲルマン酸塩系並びにホウ酸塩系については、赤外線吸収による研究はかなり行われているが<sup>8),9)</sup>, ラマン分光の研究は比較的少ない. 著者らは、先に  $PbO-SiO_2$  系ガラスのラマン分光結果について、他の物性値の測定結果と比較検討して、その物性と構造の関係を考察した<sup>10),11)</sup>. 本報告では、前述のようにガラス組成と関連して網目形成イオンの配位数が変化するとみられている  $PbO-GeO_2$ ,  $PbO-B_2O_3$  両 2 元系ガラスのラマンスペクトルを測定し、この結果と既報の赤外線吸収スペクトルの結果とから<sup>12),13)</sup>, これら 2 ガラス系の構造について考察を試みる.

$GeO_2$  結晶については、正方晶系に属するものと六方晶系に属するものと知られており、 $GeO_2$  ガラスの原子配列状態は六方晶に類似しているとされている<sup>14),15)</sup>. しかし、Scott は正方晶系と三方晶系の結晶を挙げ、これらのラマンスペクトルを測定して振動数の帰属を行っている<sup>16)</sup>. 更に  $GeO_2$  ガラスは三方晶の  $D_3$  構造 ( $\alpha$ -石英型) に類似した  $GeO_4$  四面体の短距離規則性をもつとしている<sup>16)</sup>. 他方、Mozzi らは X 線動径分布関数の研究から、 $SiO_2$  ガラスは  $Si$  原子の第 2 近接原子までの範囲でクリストパライト結晶の原子配置と同じであり、 $Si-O-Si$  結合角により不規則性が生ずると述べてい

る<sup>17)</sup>. このように、ガラス状態の原子配置が結晶固体との類似性から研究され、短距離規則性の範囲が明らかにされつつあるが、 $GeO_2$  ガラスでは上述のように四面体  $GeO_4$  構造単位のような小単位が明らかにされているにすぎない. したがって、本研究でも粗い近似ではあるが、四面体  $GeO_4$  構造単位に基づいて、 $GeO_2$  ガラスのラマンスペクトルの解析を試みた.

四面体構造をもつ  $GeO_4$  単位は  $T_d$  点群の対称性をもち<sup>18)</sup>, 4 種の基準振動  $A_1 + E + 2F_2$  はすべてラマン活性である<sup>19)</sup>. またルチル型  $GeO_6$  八面体構造単位は  $D_{4h}$  点群に属し、そのラマン活性な基準振動は  $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$  の 4 種である<sup>16)</sup>.

次に  $B_2O_3$  結晶は六方晶系に属し、 $BO_3$  平面三角形と  $BO_4$  四面体の頂点共有の連なりとみられる構造であるとされている<sup>20)</sup>.  $B_2O_3$  ガラスについても、わずかながら  $BO_4$  四面体構造があるが、おもなものは  $BO_3$  群であるとする報告が多い<sup>8),9)</sup>. ガラスでは、種々のアルカリホウ酸塩結晶、及び有機ホウ酸塩結晶の構造との類推から Boroxol 群 ( $B_3O_3(O^-)_3$ ) の存在が提示され<sup>21),22)</sup>, 更に X 線動径分布関数の研究から Boroxol 群の O 端での結合角の相違及び非結合端の存在などによって不規則性が生ずるものと考えられている<sup>23)</sup>. Kristiansen らは Boroxol 骨格について、メタホウ酸からその基準振動の帰属を行い、819  $cm^{-1}$  のラマン振動数は Boroxol 骨格の  $A_1'$  基準振動のうち、 $B_3O_3(O^-)_3$  環の三方変角振動 (Trigonal deformation) であるとし、更に、 $B_2O_3$  ガラスについても 808  $cm^{-1}$  に現われるラマン振動は、この 819  $cm^{-1}$  に対応するものと見なしている<sup>24)</sup>.

一方、ホウ酸塩系ガラスをより基本的な  $BO_3$  構造単位及び  $BO_4$  構造単位に基づいて検討している研究者らもいる<sup>6)~9)</sup>. 著者らもこの立場をとり、 $BO_3$  構造単位等と添加した網目修飾イオンとの相互作用に注目して、既に  $PbO-SiO_2$  系ガラスなどの物性と構造の関係を検討してきた<sup>11)~13)</sup>. したがって、前述の  $PbO-GeO_2$  系ガラスと同様に、 $PbO-B_2O_3$  系ガラス構造についても、Boroxol

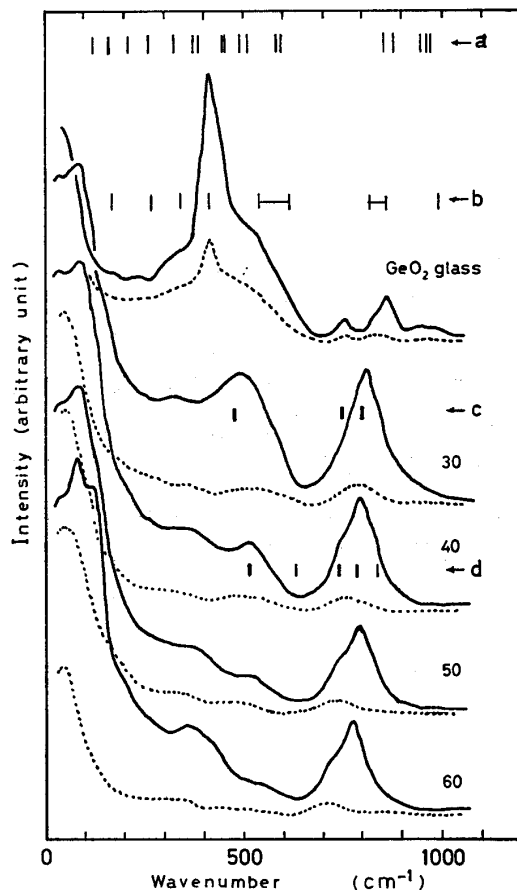
骨格自体を構成している  $\text{BO}_3$  構造単位に基づいて検討を進める。

$\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  系ガラスにおいて考えられる  $\text{BO}_4$  構造単位は、上述の  $\text{GeO}_4$  構造単位と同様に 4 面体構造で  $T_d$  点群に属し、その振動型も同様である。一方  $\text{BO}_3$  は平面三角形の構造で  $D_{3h}$  点群に属し、ラマン活性な振動は  $A_1' + 2E''$  の 3 種である<sup>25)</sup>。

本実験においては、上述のように急冷  $\text{PbO-GeO}_2$  及び  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  各 2 元系ガラス状態のラマンスペクトルを測定し、これらの結果を検討して、 $\text{GeO}_4$ 、 $\text{BO}_3$  及び  $\text{BO}_4$  各振動の帰属を試みた ( $\text{GeO}_3$  の振動は明確には認められなかった)。更に、各系ガラス状態中に考えられる  $\text{GeO}_4$ 、 $\text{BO}_3$  及び  $\text{BO}_4$  などの構造単位の存在と、各 2 元系において組成変化に伴う単位構造と添加した修飾イオン ( $\text{Pb}^{2+}$ ) との相互作用について考察する。

## 2. ラマン効果の測定

試料は既報<sup>12),13)</sup>で述べた方法で作製したガラスの直交 2 面を研磨して用意した。光源には Ar イオンレーザー (Coherent Radiation Co.) を  $4880 \text{ \AA}$  で用い、ラ



**Fig. 1.** Raman spectra of glassy  $\text{PbO-GeO}_2$  system. Dotted lines show the spectra of the polarization measurement. Numerals in the figure show  $\text{PbO mol\%}$ . The positions of Raman bands for trigonal  $\text{GeO}_2$  crystal (a) assigned by Scott<sup>16)</sup> and those for glassy  $\text{PbO-GeO}_2$  system (b, c, d) reported by Morozov et al.<sup>26)</sup> are also shown.

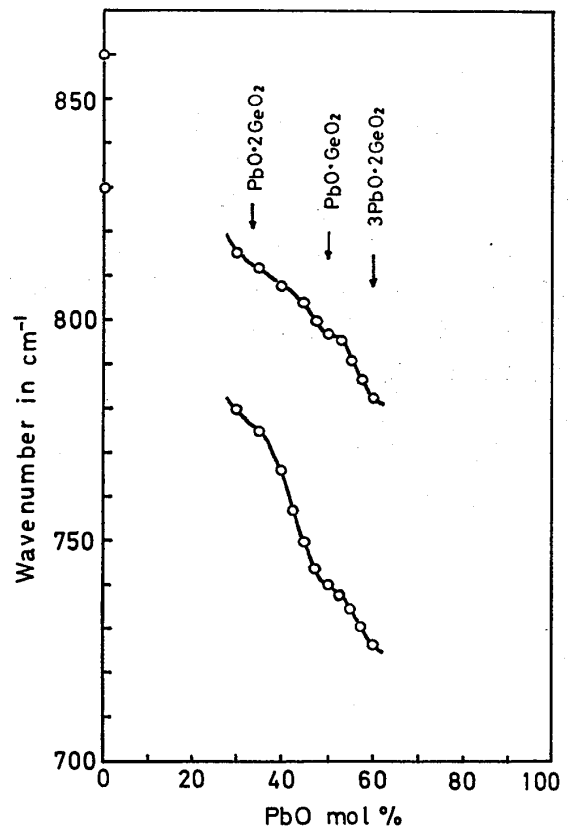
ン散光の検出はラマログ分光光度計 (Spex Co.) によって行った。測定は約  $50 \text{ cm}^{-1}$  から  $1500 \text{ cm}^{-1}$  までの範囲を室温で行った。検出の走査は  $50 \text{ cm}^{-1}/\text{min}$  で行い、ラマンバンドの波数はデジタル表示によって読みとった。

## 3. 結果

### 3.1 $\text{PbO-GeO}_2$ 系ガラス

$\text{PbO-GeO}_2$  系ガラスのラマンスペクトルを測定し、その代表例を図 1 に示した。図中の点線で示したスペクトルは  $90^\circ$  偏光板を用いた測定結果である。また参照のため、Scott<sup>16)</sup> による三方晶  $\text{GeO}_2$  のラマンバンドの波数を a、及び Morozov ら<sup>26)</sup> による  $\text{PbO-GeO}_2$  系ガラス ( $\text{PbO}$  濃度 0~45 mol%) のラマンバンドの波数位置を b ( $\text{GeO}_2$  ガラス)、c ( $\text{PbO}$  濃度 30 mol%), d ( $\text{PbO}$  濃度 40 mol%) として示した。また  $\text{PbO}$  濃度に対する高波数側のバンドのピーク位置の変化を図 2 に示した。

**3.1.1  $\text{GeO}_2$  ガラス**  $\text{GeO}_2$  ガラスでは、おもなバンドが  $300\sim 600 \text{ cm}^{-1}$  (ピーク位置  $410 \text{ cm}^{-1}$ )、 $760 \text{ cm}^{-1}$ 、 $860 \text{ cm}^{-1}$ 、及び  $970 \text{ cm}^{-1}$  に現われた。これらのバンドの位置は、Scott による正方晶  $\text{GeO}_2$  及び三方晶  $\text{GeO}_2$  のラマンバンドの波数と比較すると、後者の波数におおよそ対応している。しかしながら、図 1 から明らかなよう



**Fig. 2.** Relationship between the positions of the peak maxima of two kinds of the high-wave number bands and composition of glassy  $\text{PbO-GeO}_2$  system. The compositions of the compounds of this system are also shown.

に、Scott による  $121\text{ cm}^{-1}$  に対応するバンドは本結果には認められず、逆に本結果の  $760\text{ cm}^{-1}$  に対応するバンドは Scott の結果には認められない。また、本結果の  $300\sim 600\text{ cm}^{-1}$  の範囲に Scott による数種のバンドの波数が対応するが、ピーク位置の  $410\text{ cm}^{-1}$  に対応するバンドは Scott の結果には認められない。

次に、本結果を Morozov らの結果<sup>26)</sup> (図 1 b) と比較するとかなり良い対応をなしているが、 $760\text{ cm}^{-1}$  のバンドは Morozov らの結果には認められず、また  $810\sim 900\text{ cm}^{-1}$  (ピーク位置  $860\text{ cm}^{-1}$ ) のバンド及び  $970\text{ cm}^{-1}$  のバンドは、Morozov らの結果ではそれぞれ  $820\sim 860\text{ cm}^{-1}$  及び  $987\text{ cm}^{-1}$  となり、ずれが認められる。

以上のような結晶とガラス、及び同じガラス同士間における結果の相違は、 $\text{GeO}_4$  構造単位に対する周囲原子の配置の相違に起因するものと考えられる。特に、ガラス状態ではその作製方法の相違 (本試料が急冷したものであること) によって、上述のような相違が生ずるものと考えられる。したがって、周囲原子の配置とその影響を考えなければならないが、その取扱いは複雑で大変困難である。それゆえ、先にも述べたように、本研究では  $\text{GeO}_4$  構造単位に基づいて結果の検討を行う。

本結果のうち、 $860\text{ cm}^{-1}$  のバンドは先に報告した<sup>12)</sup> 赤外線吸収バンド  $870\text{ cm}^{-1}$  に対応している。偏光測定によると、このバンドは低エネルギー側 ( $830\text{ cm}^{-1}$  付近) に他のバンドのわずかな重なりが認められる。 $860\text{ cm}^{-1}$  のバンドは、上述のように  $\text{GeO}_4$  構造単位を考えた場合には、前報<sup>12)</sup> と同様に  $\text{GeO}_4$  振動の  $\nu_3$  モードに帰属される。しかしながら、低エネルギー側のバンドは、Scott による三方晶並びに正方晶  $\text{GeO}_2$  のラマンバンド中にも認められず、また本研究で試みた粗い振動数の見積りでは明らかにすることができなかった。

次に  $410\text{ cm}^{-1}$  及び  $760\text{ cm}^{-1}$  のラマンバンドの帰属はまだ行われていないので、この帰属を行った。

まず、 $\text{GeO}_4$  振動の全対称伸縮振動の  $\nu_1$  モードについて  $\text{CO}_2$  型振動<sup>27)</sup> を仮定し、 $\text{GeF}_4$  振動の  $\nu_1$  モード ( $738\text{ cm}^{-1}$ )<sup>28)</sup> から見積る近似計算 ( $\text{Ge-F}$  と  $\text{Ge-O}$  の力の定数を同一と仮定) を行うと、 $\nu_1$  モードの波数として  $767.5\text{ cm}^{-1}$  が得られる。これは上記の  $760\text{ cm}^{-1}$  の波数とほぼ一致する。したがって、このバンドは  $\text{GeO}_4$  振動の  $\nu_1$  モードに帰属できるものと思われる。また、 $410\text{ cm}^{-1}$  のバンドは  $\text{ThGeO}_4$  における  $\text{GeO}_4$  振動の  $\nu_4$  モード ( $415\text{ cm}^{-1}$ ) 及び  $\text{UGeO}_4$  における  $\text{GeO}_4$  振動の  $\nu_4$  モード ( $410\text{ cm}^{-1}$ ) などの帰属<sup>29)</sup> を参考にすると、 $\text{GeO}_4$  振動の  $\nu_4$  モードであると考えられる。

**3.1.2 PbO-GeO<sub>2</sub> ガラス** PbO を添加すると、 $\text{GeO}_2$  ガラスの  $410\text{ cm}^{-1}$  及び  $760\text{ cm}^{-1}$  のバンドは、前者は減衰してそのピークが不明確となり、後者は消滅する。また  $\text{GeO}_2$  ガラスの  $500\text{ cm}^{-1}$  付近に肩を示すバン

ドも、PbO 濃度の増加に伴って減衰する。これらの結果のうち、PbO 濃度 30 及び 40 mol% のスペクトルを Morozov らの結果<sup>26)</sup> (図 1 c, d) と比較すると、ほぼ対応が認められる。しかしながら Morozov らの報告では、PbO 濃度 10 mol% で  $815\text{ cm}^{-1}$  に現われたバンドが、その強度を急に増加しながら、PbO 濃度 45 mol% での  $777\text{ cm}^{-1}$  までシフトするとあるが (図 1 c, d における  $800\text{ cm}^{-1}$ ,  $790\text{ cm}^{-1}$  付近)<sup>26)</sup>、本結果では特に強度の増加は認められなかった。また、PbO 濃度 40 mol% における  $632\text{ cm}^{-1}$  (図 1 d) のバンドも本結果では認められなかった。

図 1 において、PbO 濃度 30 mol% の  $815\text{ cm}^{-1}$  から、PbO 濃度 60 mol% の  $780\text{ cm}^{-1}$  までシフトするバンドは、偏光測定により 2 種のバンドに分割することが認められた。この結果は、先に報告した赤外線吸収バンドの結果<sup>12)</sup> と一致する。この 2 種のバンドのうち、高エネルギー側のバンドは、偏光測定の結果と比較して、 $\text{GeO}_2$  ガラスの  $860\text{ cm}^{-1}$  の  $\nu_3$  モードに対応するものと思われる。この高エネルギー側のバンドは、図 2 に示したような組成に対する変化を示し、極大点化合物  $\text{PbO}\cdot\text{GeO}_2$  の組成付近数 mol% の間では、ほぼ一定波数となる。また、低エネルギー側のバンドは、PbO 濃度 30 mol% の  $780\text{ cm}^{-1}$  から、PbO 濃度 60 mol% の  $728\text{ cm}^{-1}$  までシフトし、高エネルギー側バンドのシフトと同様な傾向を示す。これらの波数シフトの傾向は、赤外線の結果<sup>12)</sup> において認められた波長シフトと同様である。

$100\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドは PbO が添加された場合、新しく現われるが、このバンドは図 1 から見られるように PbO 濃度の増加に伴ってその強度が増加する。更に、 $130\text{ cm}^{-1}$  のバンドが PbO 高濃度側 (60 mol%) で現われた。これは PbO-SiO<sub>2</sub> 系ガラスの場合<sup>10)</sup> と多少異なっているため、PbO-GeO<sub>2</sub> 系と PbO-SiO<sub>2</sub> 系とでガラス構造が多少異なることを示唆するものと考えられる。

以上の結果から PbO-GeO<sub>2</sub> 系ガラスは、先に著者らが報告した PbO-SiO<sub>2</sub> 系の場合<sup>11)</sup> と同様に、 $\text{GeO}_4$  単位と  $\text{Pb}^{2+}$  イオンとの相互作用によって考察することができる。すなわち、PbO の添加により、 $\text{GeO}_2$  ガラスの  $\text{GeO}_4$  単位構造はゆがみを生じ、相対的に見れば  $\text{GeO}_4$  振動の対称性が崩れる。4 面体振動における全対称伸縮振動は球対称性に関係する<sup>19)</sup> ので、このように対称性が崩れることが  $\nu_1$  モード ( $760\text{ cm}^{-1}$ ) の消滅の原因であろうと考えられる。また変角振動  $\nu_4$  モード ( $410\text{ cm}^{-1}$ ) 及び非対称伸縮振動  $\nu_3$  モード ( $860\text{ cm}^{-1}$ ) は、 $\text{Pb}^{2+}$  イオンの影響を受けて、前者は不明確となり (恐らく波数シフトするものと考えられるが、結果がブロードなため明らかではない)、後者は低波数側へシフトするものと考えられる。図 2 で認められる  $\nu_3$  モードの波数がほぼ一定となる組成は、極大点化合物  $\text{PbO}\cdot\text{GeO}_2$  に対応す

ることから、この組成付近ではガラス構造がこの化合物の構造と類似性をもつものと考えられる。この対応性は Morozov らの赤外線による結果<sup>26)</sup>においても認められる。

一方低波数側のバンドは、 $\text{GeO}_2$  ルチル型振動の波数  $714 \text{ cm}^{-1}$  (波長  $14 \mu\text{m}$ )<sup>12)</sup> に近づき、この結果は前報の赤外線の結果においても認められた<sup>12)</sup>。また、本系では  $\text{PbO}$  濃度 60 mol% を越えるとガラス状態ができにくくなるが、同じ 4 面体構造単位から成る  $\text{PbO-SiO}_2$  系では  $\text{PbO}$  濃度 80 mol% までガラス状態となる。このような相違は  $\text{PbO-GeO}_2$  系では網目構造を形成する  $\text{GeO}_4$  構造単位が  $\text{PbO}$  濃度 60 mol% 以上では異なった構造となるためではないかと考えられる。したがって、以上のことを考え合わせると、本系ガラスでは  $\text{PbO}$  濃度が 60 mol% に近づくと、6 配位 Ge 原子の生成を考慮する必要があるのではないと思われる。

### 3.2 $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ 系ガラス

$\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  系ガラスのラマンスペクトルの代表例を図 3 に示した。本図で、 $400 \text{ cm}^{-1}$  より高波数側のスペクトルは、低波数側のスペクトルの 3 倍の感度で記録したものである。また参照のために、Krogh-Moe<sup>21)</sup> によって Boroxol 骨格振動に帰属された  $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスのラマンバンドの波数位置を同図の上部に示した。

図 4 には、 $\text{PbO}$  濃度に対する高波数側のバンドのピーク位置の変化傾向を示した。

**3.2.1  $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラス**  $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスでは、 $806 \text{ cm}^{-1}$  に非常に強いラマンバンドが現われ、また 450, 650, 1260 及び  $1470 \text{ cm}^{-1}$  にバンドが現われた。これらのバンドの位置は、Boroxol 骨格によるラマンバンド<sup>21)</sup> とほぼ対応している (図 3)。したがって、 $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラス構造は  $\text{BO}_3$  単位が 3 個結合した Boroxol 骨格が支配的であると考えられる。

一方、基本的な単位構造として  $\text{BO}_3$  及び  $\text{BO}_4$  単位から  $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスを考えた場合には、その振動数の帰属は、表 1 に示したように与えられている<sup>9)</sup>。この帰属は、はじめ Moore ら<sup>30)</sup>によって、赤外線吸収バンドか

ら  $\text{BF}_3$  振動の振動数の帰属<sup>31)</sup>を参照して与えられ、その後 Adams ら<sup>9)</sup>によって  $\text{BO}_4$  振動を考慮して修正されたものである。

後述するように、 $\text{PbO}$  が添加された場合には、Boroxol 骨格はくずれ、 $\text{BO}_3$  単位と  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの相互作用が推定される。また、 $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  の結晶構造は 4 配位ホウ素からなるものとの研究<sup>32)</sup>があり、したがって  $\text{BO}_4$  単位の存在を考慮する必要がある。そこで、粗い近似であるとは考えられるが、本研究では Boroxol 骨格の基本単位としての  $\text{BO}_3$  単位、また 4 配位ホウ素の  $\text{BO}_4$  単位から、結果の考察を進めることとした。

Adams らの帰属 (表 1) を参考にすると、これらのバンドのうち、 $1260 \text{ cm}^{-1}$  及び  $1470 \text{ cm}^{-1}$  のラマンバンドは  $\text{BO}_3$  振動の  $\nu_3'$  モードに帰属でき、 $650 \text{ cm}^{-1}$  のラマンバンドは  $\text{BO}_3$  振動の  $\nu_4'$  モードに帰属できると考えられる。なお、Adams らは、表 1 の  $1250 \text{ cm}^{-1}$  及び  $1449 \text{ cm}^{-1}$  の両バンドの平均波数  $1350 \text{ cm}^{-1}$  を 2 重縮伸縮振動  $\nu_3'$  モードと見なし<sup>9)</sup>、両バンドはこれのスプリットしたものと考えているようである。本結果では、この平均波数は  $1365 \text{ cm}^{-1}$  となる。

$806 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは、表 1 の帰属に従えば  $\text{BO}_4$  振動の  $\nu_1$  モードに相当する。しかし、このバンドは Boroxol 骨格の特徴的なラマンバンドである<sup>21)</sup>。また仮に、 $\text{BO}_3$  単位の全対称伸縮振動 ( $\nu_1'$  モード) の力の定数として、Boroxol 骨格における B-O 伸縮振動の力の定数  $6.5 \text{ mdyne/\AA}^{24)}$  を用いると、後述の方法によって  $\text{BO}_3$  振動の  $\nu_1'$  モードとして  $829.8 \text{ cm}^{-1}$  が得られる。したがって、粗い近似では  $806 \text{ cm}^{-1}$  は  $\text{BO}_4$  振動の  $\nu_1$  モードとするよりも、 $\text{BO}_3$  振動の  $\nu_1'$  モードと考える方がよいように思われる。

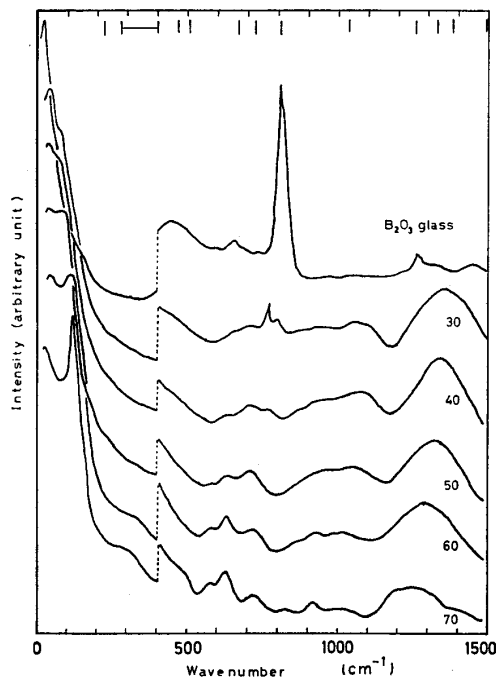
**3.2.2  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  系ガラス**  $\text{PbO}$  が添加された場合、 $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスの  $1260 \text{ cm}^{-1}$  及び  $1470 \text{ cm}^{-1}$  (平均波数  $1365 \text{ cm}^{-1}$ ) に対応する波数領域に、ブロードなバンドが現われ、 $\text{PbO}$  濃度 30 mol% ではバンドのピークは  $1350 \text{ cm}^{-1}$  である。このバンドは、 $\text{PbO}$  濃度の増加に伴って  $\text{PbO}$  濃度 70 mol% の  $1250 \text{ cm}^{-1}$  まで低波数側へシフトする。図 4 に示したように、この波数は、極大点化合物  $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  に対応する組成付近の数 mol% の範囲では、ほぼ一定値を示す。また、包晶化合物  $5\text{PbO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$  及び  $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  組成の付近でも、やや一定波数を示す。この波数シフトの傾向は、赤外線吸収バンド ( $\text{BO}_3$  の  $\nu_3'$  モード) の波長シフトの傾向<sup>13)</sup>と一致する。

$\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスにおける  $806 \text{ cm}^{-1}$  のラマンバンドは、 $\text{PbO}$  濃度の増加に伴って急激に減少すると見られる。また  $\text{PbO}$  が添加された場合、図 3 から見られるように、新しい複雑なバンドが  $1000 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$  に現われる。このバンドは、 $\text{PbO}$  濃度が  $0 \sim 50 \text{ mol}\%$  の範囲ではやや強度を増すように見られ、その後  $\text{PbO}$  濃度が増加する

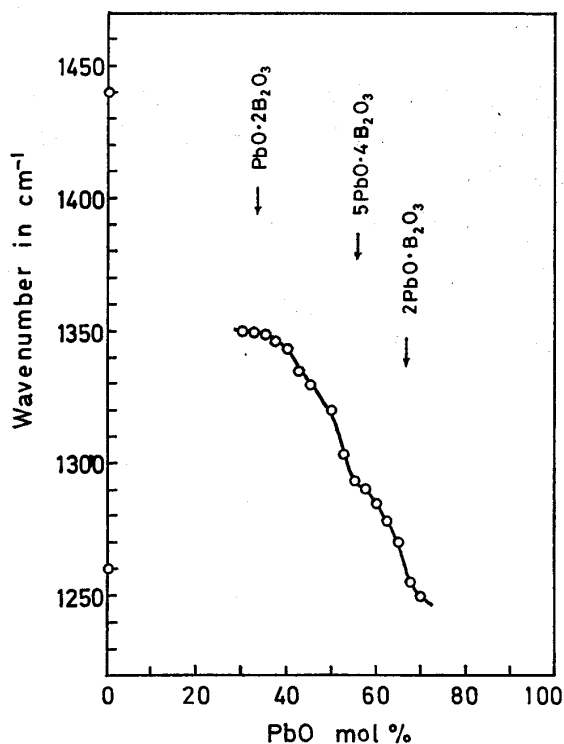
**Table 1.** Assignment of infrared absorption and Raman bands for  $\text{B}_2\text{O}_3$  (Adams).

Wavelength ( $\mu\text{m}$ )	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )	Mode	Active
6.9	1449	$\nu_3$	IR, R
8.0	1250	$\nu_3$	IR, R
8.3	1205	$2\nu_4$	IR, R
9.5	1053	$\nu_3$	IR, R
10.6	944	$\nu_3$	IR, R
11.3	885	$\nu_1$	R
12.5	800	$\nu_1$	R
13.9	719	$\nu_2$	IR

$\nu_1'$ :  $\text{BO}_3$ ,  $\nu_1$ :  $\text{BO}_4$ , IR: Infrared, R: Raman



**Fig. 3.** Raman spectra of glassy  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  system. Spectra at the wavenumber over  $400\text{ cm}^{-1}$  were recorded with the sensitivity three times of those at the wavenumber under  $400\text{ cm}^{-1}$ . Numerals in the figure show  $\text{PbO mol}\%$ . The positions of Raman bands for boroxol skeleton assigned by Krogh-Moe are also shown in the upper part of the figure.



**Fig. 4.** Relationship between the position of the peak maximum of the high-wavenumber band and composition of glassy  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  system. The compositions of the compounds of this system are also shown.

に伴って減衰する。なお、 $90\sim 130\text{ cm}^{-1}$  付近に現われる新しいバンドの変化傾向は  $\text{PbO-SiO}_2$  系の場合<sup>10)</sup>に類似しているが、 $\text{PbO}$  濃度の増加に伴う強度の増加は、本系ガラスではやや緩やかである。

以上の結果のうち、 $1000\sim 1150\text{ cm}^{-1}$  に現われるラマンバンドは Boroxol 骨格振動のバンドには認められず、表1の  $\text{BO}_4$  振動の  $\nu_3$  モードの波数  $1053\text{ cm}^{-1}$  に対応する。したがって、このバンドの強度変化は  $\text{BO}_4$  単位の変化に対応するものとみられ、 $\text{BO}_4$  単位の数が  $\text{PbO}$  濃度  $50\text{ mol}\%$  程度まで増加しその後減少するという考え方<sup>9)</sup>によって解釈される。この  $\text{BO}_4$  単位の存在は、 $\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  結晶が4配位ホウ素の構造をもつ<sup>32)</sup>ということからも推定される。

$806\text{ cm}^{-1}$  のバンドの減少については次のように考えられる。Boroxol 骨格の三方変角振動は、周囲原子の影響を直接受けないので非常に強いバンドとして現われるとされている<sup>21)</sup>。したがって、このバンドが減少することはこの骨格が  $\text{Pb}^{2+}$  イオンの存在によって崩れることを示唆するものと考えられる。これを  $\text{BO}_3$  構造単位からみれば、 $\text{BO}_3$  単位は  $\text{Pb}^{2+}$  イオンとの相互作用によってその対称性がゆがみ、また  $\text{PbO}$  から  $\text{O}$  の原子を取り入れて  $\text{BO}_4$  単位のような4配位ホウ素の状態を形成するものと考えられる。

このように Boroxol 骨格が崩れるとみられるので、高波数側のブロードなバンドは、粗い近似では  $\text{BO}_3$  振動の  $\nu_3'$  モード (平均波数  $1365\text{ cm}^{-1}$ ) と関連づけて考えることができると思われる。したがって、このバンドも  $\text{Pb}^{2+}$  イオンと  $\text{BO}_3$  単位との相互作用によってシフトするものと考えられ、波数がほぼ一定となる組成付近では、対応する化合物の構造とガラス構造が類似しているものと考えられる。

#### 4. 力の定数の算出

##### 4.1 GFマトリックス

イオン間相互作用を考察するため、Wilsonの  $GF$  マトリックス法<sup>33)</sup>により力の定数を算出した。分子(又はイオン)内振動の運動エネルギーに関する  $G$  マトリックス及びそのポテンシャルエネルギーに関する  $F$  マトリックスを用いれば、この振動の固有値は次の永年方程式<sup>33)</sup>によって表わされる。

$$|GF - E\lambda| = 0 \quad (1)$$

ここで  $E$  は単位マトリックス、 $\lambda$  は固有値である。

分子(又はイオン)内の原子間力が化学結合をした原子間の力と、原子価角をある大きさに保とうとする力だけからできているとすれば、 $F$  マトリックスは対角線マトリックスとなる(原子価力の場)<sup>34)</sup>。

##### 4.2 $\text{GeO}_2$ 振動の力の定数

対角線マトリックスに上の原子間の力と原子価角を

**Table 2.** Force constants ( $f_r$ ,  $f_\phi$ ,  $f_{r\phi}$ ) calculated for  $\text{GeO}_4$  and  $\text{BO}_3$  vibrations. The force constants for  $\text{SiO}_4$  vibration are also shown for referring to the others (values obtained previously by authors).

Force const.	$f_r$	$f_\phi$	$f_{r\phi}$
$\text{GeO}_4$	5.45	0.55	0.13
$\text{BO}_3$	6.13	0.80	0.76
$\text{SiO}_4$	5.89	0.51	0.11

る大きさに保つ力の結合による相互作用力を考慮した。Wilson の近似法<sup>35)</sup>を用いれば、 $T_d$  点対称の  $\text{GeO}_4$  の振動の  $G$  及び  $F$  マトリックスの要素は、以下のような全対称伸縮振動  $A_1$  型、及び 3 重縮重振動  $F_2$  型に分けて表わすことができる。

$G$  マトリックス

$$A_1 \text{ 型 } (G_{11}) = (\mu_O) \quad (2)$$

$$F_2 \text{ 型 } \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu_O + 4\mu_{\text{Ge}}/3 & -8\mu_{\text{Ge}}\rho/3 \\ -8\mu_{\text{Ge}}\rho/3 & 2\mu_O\rho^2 + 16\mu_{\text{Ge}}\rho^2/3 \end{pmatrix} \quad (3)$$

$F$  マトリックス

$$A_1 \text{ 型 } (F_{11}) = (f_r) \quad (4)$$

$$F_2 \text{ 型 } \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_r & \sqrt{2}f_{r\phi}/\rho \\ \sqrt{2}f_{r\phi}/\rho & f_\phi/\rho^2 \end{pmatrix} \quad (5)$$

ここで  $\mu_O$  は酸素原子の質量の逆数 ( $3.764 \times 10^{22} \text{ g}^{-1}$ ),  $\mu_{\text{Ge}}$  は Ge 原子の質量の逆数 ( $0.829 \times 10^{22} \text{ g}^{-1}$ ),  $\rho$  は Ge-O 結合距離の逆数 ( $0.588 \text{ \AA}^{-1}$ )<sup>36)</sup>,  $f_r$  は Ge-O 伸縮振動の力の定数,  $f_\phi$  は O-Ge-O 変角振動の力の定数,  $f_{r\phi}$  は伸縮振動と変角振動との結合の力の定数である。

ラマンバンドの波数帰属は、上記のように  $\text{GeO}_2$  ガラスについて、 $\nu_1=760 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3=860 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4=410 \text{ cm}^{-1}$  である。これらの振動数を式 (1) の固有値  $\lambda(\lambda=4\pi^2c^2\nu^2, c: \text{光速})$  に代入し、 $\text{GeO}_4$  振動の力の定数を求めた。

結果を表 2 に示した。 $\text{GeO}_4$  振動の力の定数は、先に報告した  $\text{SiO}_4$  振動の力の定数<sup>11)</sup>と比較してほぼ妥当な値であると考えられる。

### 4.3 $\text{BO}_3$ 振動の力の定数

次に、 $D_{3h}$  点群に属する  $\text{BO}_3$  三角形の  $G$  及び  $F$  マトリックスの要素は次のように、全対称伸縮振動  $A_1'$  型及び 2 重縮重振動  $E'$  型に分けて表わされる。

$G$  マトリックス

$$A_1' \text{ 型 } (G_{11}) = (\mu_O) \quad (6)$$

$$E' \text{ 型 } \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mu_O + 3\mu_B/2 & 3\sqrt{3}\mu_B\rho/2 \\ 3\sqrt{3}\mu_B\rho/2 & 3\mu_O\rho^2 + 9\mu_B\rho^2/2 \end{pmatrix} \quad (7)$$

$F$  マトリックス

$$A_1' \text{ 型 } (F_{11}) = (f_r) \quad (8)$$

$$E' \text{ 型 } \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_r & -f_{r\phi}/\rho \\ -f_{r\phi}/\rho & f_\phi/\rho^2 \end{pmatrix} \quad (9)$$

ここで  $\mu_O$  は酸素原子の質量の逆数,  $\mu_B$  はホウ素原子の質量の逆数 ( $5.57 \times 10^{22} \text{ g}^{-1}$ ),  $\rho$  は B-O 結合距離の逆数 ( $0.735 \text{ \AA}^{-1}$ )<sup>37)</sup>,  $f_r$  は B-O 伸縮振動の力の定数,  $f_\phi$  は O-B-O 変角振動の力の定数,  $f_{r\phi}$  は伸縮振動と変角振動との結合の力の定数である。

$\text{BO}_3$  振動の各バンドの波数は  $\nu_1'=806 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3''=1365 \text{ cm}^{-1}$  (平均値) 及び  $\nu_4'=650 \text{ cm}^{-1}$  として力の定数を見積った。 $\text{BO}_3$  振動の力の定数は表 2 に示したように得られた。B-O 伸縮振動の力の定数  $f_r=6.13 \text{ mdyne/\AA}$  は、Boroxol 骨格から計算された値  $f_{\text{B-O}}=6.5 \text{ mdyne/\AA}$  とほぼ一致している。

## 5. ま と め

$\text{PbO-GeO}_2$  及び  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  系ガラスのラマンスペクトルを測定した。 $\text{GeO}_2$  ガラスでは、 $300\sim 600 \text{ cm}^{-1}$  (ピークは  $410 \text{ cm}^{-1}$ ),  $760 \text{ cm}^{-1}$ ,  $860 \text{ cm}^{-1}$  及び  $970 \text{ cm}^{-1}$  にバンドが現われた。これらのバンドは、三方晶  $\text{GeO}_2$  のラマンバンドにおよその対応が認められるので、 $\text{GeO}_2$  ガラスは三方晶の単位構造である  $\text{GeO}_4$  単位からなるものと考えた。 $860 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは、赤外線吸収バンドの  $870 \text{ cm}^{-1}$  に対応し、このラマンバンドは  $\text{GeO}_4$  振動の  $\nu_3$  モードであると考えた。また、 $\text{GeO}_2$  ガラスの  $760 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは、 $\text{CO}_2$  型振動を仮定した近似計算から、 $\text{GeO}_4$  振動の  $\nu_1$  モードに帰属できると考えた。

$\text{PbO}$  が添加された場合、 $750 \text{ cm}^{-1}$  から  $850 \text{ cm}^{-1}$  の付近に現われるバンドは、偏光測定の結果 2 種のバンドに分割される。この中の高エネルギー側のバンドは、 $\text{GeO}_2$  ガラスの  $860 \text{ cm}^{-1}$  のバンドに対応するものと考えられる。このバンドは、 $\text{PbO}$  濃度の増加に伴って低波数側へシフトするが、バンドの波数は極大点化合物  $\text{PbO}\cdot\text{GeO}_2$  に対応する組成数 mol% の範囲でほぼ一定となるので、この濃度範囲では、ガラスは一定の構造をもつものと考えられる。この構造は、相図との対応から極大点化合物と類似なものと考えた。また、低エネルギー側のバンドも  $\text{PbO}$  濃度の増加に伴って低波数側へシフトしその波数がルチル型  $\text{GeO}_2$  の振動波数に近づくので、 $\text{PbO}$  濃度 60 mol% に近い高濃度側では、6 配位 Ge 原子の生成を考える必要があるのではないと思われる。

次に、 $\text{B}_2\text{O}_3$  ガラスのバンドは  $450 \text{ cm}^{-1}$ ,  $650 \text{ cm}^{-1}$ ,  $860 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1260 \text{ cm}^{-1}$  及び  $1440 \text{ cm}^{-1}$  に現われた。この中で  $1260 \text{ cm}^{-1}$  及び  $1470 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは、 $\text{PbO}$  の添加によってブロードな一つのバンドのようになり、 $\text{PbO}$  濃度の増加に伴って  $\text{PbO}$  30 mol% の  $1350 \text{ cm}^{-1}$  から  $\text{PbO}$  70 mol% の  $1245 \text{ cm}^{-1}$  までシフトした。 $1260 \text{ cm}^{-1}$  と  $1470 \text{ cm}^{-1}$  のバンドは  $\text{BO}_3$  振動の  $\nu_3'$  モードに対応するものと考えられるので、上記の波数シフトは  $\text{BO}_3$

群と  $Pb^{2+}$  イオンとの相互作用によるものと考えた。また、このシフトするバンドの波数は、極大点化合物  $PbO \cdot 2 B_2O_3$  組成付近ではほぼ一定値を示した。この振舞から、化合物に対応する組成付近では、ガラスと化合物の構造が類似であると考えた。

### 文 献

- 1) M.K. Murthy, *J. Ip, Nature*, **201**, 285-86 (1964).
- 2) D.G. Galimov, G.O. Karapetyan, V.K. Pavlovskij and D.M. Yudin (USSR), *Zh. Strukt. Khim.*, **9**, 990-95 (1968).
- 3) 高橋克明, 吉尾哲夫, 窯協, **85**, 65-73 (1977).
- 4) K.S. Evstropov, *Dokl. Akad. Nayk. SSSR*, **118**, 1104-07 (1969).
- 5) 功刀雅長, “無機材料科学”, 誠文堂新光社 (1972) p. 35.
- 6) P.J. Bray and J.G. O'keefe, *Phys. Chem. Glasses*, **4**, 37-46 (1963).
- 7) P.J. Bray, M. Leventhal and H.O. Hooper, *Phys. Chem. Glasses*, **4**, 47-66 (1963).
- 8) R.V. Adams and R.W. Douglas, *5th Inter. Congress on Glass, Glastechn. Ber.*, **32 K**, 12-24 (1959).
- 9) A. Abou-el-Azm and A.L. Hussein, *5th Inter. Congress on Glass, Glastechn. Ber.*, **32 K**, 66-83 (1959).
- 10) H. Hagiwara and R. Oyamada, *J. Phys. Soc. Japan*, **36**, 917 (1974).
- 11) *ibid.*, **40**, 199-203 (1976).
- 12) *ibid.*, **36**, 517-22 (1974).
- 13) R. Oyamada, H. Hagiwara and T. Kurosawa, *Denki Kagaku*, **41**, 13-16 (1973).
- 14) 功刀雅長, “無機材料科学” 誠文堂新光社, (1972) p. 42.
- 15) E.R. Lippincott, A.V. Valkenburg, C.E. Weir and E.N. Bunting, *J. Res. N.B. S.*, **61**, 61-70 (1958).
- 16) J.F. Scott, *Phys. Rev.*, **B1**, 3488-93 (1970).
- 17) R.L. Mozzi and B.E. Warren, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 164-72 (1969).
- 18) 中島昌雄, “分子の対称と群論” 東京化学同人 (1973) p. 35.
- 19) 水島三一郎, 島内武彦, “赤外線吸収とラマン効果” 共立出版 (1970) p. 161.
- 20) 桐山良一, 桐山秀子, “構造無機化学 I” 共立出版 (1970) p. 130.
- 21) J. Krogh-Moe, *Phys. Chem. Glasses*, **6**, 46-54 (1965).
- 22) J. Goubeau and H. Keller, *Z. Anorg. Chem.*, **272**, 303-12 (1953).
- 23) R.L. Mozzi and B.E. Warren, *J. Appl. Cryst.*, **3**, 251-57 (1970).
- 24) L.A. Kristiansen and J. Krogh-Moe, *Phys. Chem. Glasses*, **9**, 96-100 (1968).
- 25) 文献 19) の p. 160.
- 26) V.N. Morozov and N.N. Sharonova, *Optics and Spectroscopy USSR*, **26**, 256-57 (1969).
- 27) 文献 19) の p. 34.
- 28) A.D. Caunt, L.N. Short and L.A. Woodward, *Trans. Farad. Soc.*, **48**, 873 (1952).
- 29) R. Hubin and P. Tarte, *Spectrochimica Acta*, **27 A**, 683-90 (1971).
- 30) H. Moore and P.W. McMillan, *J. Soc. Glass Technol.*, **40**, 97-138 (1956).
- 31) G. Herzberg, “Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules” D. Van Nostrand Co. Inc., New York (1945).
- 32) A. Perloff and S. Block, *Acta Cryst.*, **20**, 274-79 (1966).
- 33) E.B. Wilson Jr., J.C. Decius and P.C. Cross, “Molecular Vibrations” McGraw Hill Book Co., New York (1955).
- 34) 文献 19) の p. 143.
- 35) A.G. Meisten and F.F. Cleveland, *Am. J. Phys.*, **14**, 13 (1946).
- 36) J. Zarzycki, *Verres et Refractaires*, **1**, 3-8 (1957).
- 37) 桐山良一, 桐山秀子, “構造無機化学 II” 共立出版 (1970) p. 274.

## 論文・Paper

# 粒径多成分系の充てん容積計算法による マグネシア耐火物の充てん性の考察

河村 淳一・楠瀬 洋・中村康正・山田徳一

(大阪窯業耐火煉瓦(株) 研究開発部)

最大粒径 4 mm の, Andreasen の連続粒度分布にしたがう坏土からえられたマグネシア耐火物の棒突き充てん体, プレス成形体及びその焼成体等の充てん性につき, 著者らの方法による計算値と実測値の比較をおこなった。

その結果, 焼成体の最密充てんとなる粒度分布 ( $q_{pm}$ ) は, 棒突き充てん体, プレス成形体と同様によい一致を示し, 充てん操作の強化と焼成温度上昇による  $q_{pm}$  の変化の傾向についてもよい一致を示した。