硼珪酸ガラスにおける原子集團の形成 (その1)

安 部 俊 夫

(東京芝浦電気株式会社 マツダ研究所)

FORMATION OF ATOMIC GROUPS IN BOROSILICATE GLASSES. (PART I)

By Tosio Abe.

Abstract of Part I.

Assuming five simple and reasonable rules concerning the formation of atomic groups in borosilicate glasses, the author was able to interpret satisfactorily, by the way different from those used by others in their attempts, not only the boric oxide anomaly in the glasses of the ternary system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ but also various properties of borosilicate glasses in general, and further succeeded in improving the properties of these glasses by the method based on these considerations.

In the first place, by representing, for simplicity, the BO_4 tetrahedron by x and the BO_3 triangle by y , the following two rules were assumed concerning the atomic arrangement in the glass of the composition corresponding to the maximum number of x in $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system: Rule 1. One x is bonded to four y 's. Rule 2. One y is bonded to two y 's and one x . By satisfying these two rules, x 's and y 's must be bonded to each other forming the unit group xy_4 in the network of glass, i.e., to one BO_4 tetrahedron four BO_3 triangles are bonded each of which sharing only one corner with the tetrahedron.

Then the large network of glass should be built up of these unit groups by the following rule: Rule 3. " xy_4 -groups" share corners with each other not edges or faces. These " xy_4 -groups" may exist in all glasses of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system, $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system, and even in borosilicate glasses in general by the following rule: Rule 4. " xy_4 -groups" and BO_3 triangles or SiO_4 tetrahedra share only corners with each other. These rules, however, prescribe only the manner in which several unit groups are bonded, and the selection of the associate group should be considered by other rules based on various experimental facts. One of them may be as follows: Rule 5. " xy_4 -groups" are formed only in a certain specific temperature range between the softening temperature, and are decomposed to y 's at higher temperatures.

By these assumptions concerning " xy_4 -group" formation, the manner of the variation of the expansion coefficient of the glasses in the ternary system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ determined by Gooding and Turner as well as the limit of glass formation in this system was very satisfactorily interpreted, and it was also deduced that for the domain of composition where the mol ratio of SiO_2 to B_2O_3 is more than $3/2$, the " xy_4 -group" formation is accompanied by the separation of the glass into two phases, one is rich in SiO_2 and the other in B_2O_3 and Na_2O .

1. 緒 言

1934年にGoodingおよびTurner⁽¹⁾は $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系のガラスの広い組成範囲にわたる精密な熱膨脹係数の測定を行い、それまでに報告されたEnglishおよびTuner, WenigおよびZschimmerの測定値と照し合わせて、この3元系において通常の方法でガラスとなし得るすべての組成に対する、0°から100°Cまでの平均熱膨脹係数の値を決定して發表した。第1圖にそれらの値を3元圖における熱膨脹係数の等高線で表わしたが、これらの曲線の示す特異な傾向は硼珪酸ガラスにおけるいわゆる硼酸異常を明かに物語つ

ている。

しかしこれを理論的に説明することは困難であつて兩氏は同じ論文中でこの異常傾向を説明するために、ガラス中に $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ および $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ なる化合物と過剰の SiO_2 と B_2O_3 とが存在すると假定しても $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ および $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ なる化合物と過剰の SiO_2 と B_2O_3 とが存在すると假定してもあるいは又 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ および $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ なる化合物が存在するとも説明がつかない"と述べている。又これらの化合物以外に他の人々⁽²⁾によつて存在が明かにされた $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 7\text{B}_2\text{O}_3$,

等の硼酸ソーダとのいろいろの組合せを行つても、この硼酸異常を説明することができる様に思われない。その後 Warren⁽³⁾ とその共同研究者は、X線廻折像のフーリエ分析によつて B_2O_3 を含むガラス中の任意の一つの原子の周囲における原子の分布状態を調べることにより、多くの貴重な結果を得た。即ち、ガラス状 B_2O_3 においては各B原子は3ケのO原子によつて作られる酸素の三角形によつて囲まれ、各O原子は2ケのB原子につながる。 $B_2O_3-SiO_2$ ガラスでは各Si原子は4ケのO原子によつて作られる酸素の四面體により、各B原子は3ケのO原子によつて作られる酸素の三角形によつて囲まれ、各O原子は二つの陽イオンにつながる。また $Na_2O-B_2O_3$ および $CaO-B_2O_3$ ガラスでは、B原子の一部は3ケの原子によつて囲まれ、一部は4ケのO原子によつて囲まれる。即ち、B原子の一部はその酸素配位数が正常値の3から4に変化しているのである。

Warren はこれらの結果にもとづき、硼酸異常を次の様に説明した。 $Na_2O-B_2O_3$ 系のガラスで Na_2O が少い場合には、B原子の酸素配位数が3から4に變るとそのB原子の数の4倍の不飽和酸素が新しく生じる。そしてその結果、 Na^+ イオンはそれだけ多くの不飽和酸素によつて囲まれ構造のエネルギーは低くなる。しかし Na_2O の含有量が増して行くと Na^+ イオンがとり囲まれるために必要な不飽和酸素の数はもはや充分となりそれ以上不飽和酸素を作る必要がなくなる点がある、この点の組成はわずかの簡単な假定を用いることによつて幾何學的に計算することができ、12.4wt% Na_2O となるが、これは $Na_2O-B_2O_3$ 系ガラスの物理的性質の變化に異常の起る組成にほぼ近い。

この説明は、確かに事實の一面を明かにしているが、まだ充分でなく、例えば第1圖に示した3元系における硼酸異常さえもよく理解することができない。筆者は次に述べる様に、硼珪酸ガラスにおける原子の集團の形成に關していくつかの簡単な、無理でない法則を

設け、今迄に試みられた方法と異なる仕方によつて、この $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスにおける硼酸異常をよく説明することができたが、それに止らず、その考え方によつて一般の硼珪酸ガラスの種々の性質を説明し、更に進んでかゝる考察にもとづく方法によつてこれらのガラスの性質を改善することに成功した。

第1圖 Gooding および Turner が決定した $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスの熱膨脹係数の等高線。組成は重量%，各曲線の端の数字は 0° 乃至 $100^\circ C$ の平均線膨脹係数、單位は $10^{-7} \text{ cm deg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

2. “ xy_4 群” 形成の假定

取扱いを簡単にするため、 BO_4 四面體を x 、 BO_3 三角形を y で表わすことにする。 $Na_2O-B_2O_3$ 系のガラスにおいては、前述の様に實驗結果にもとづいて、 B_2O_3 100% のときB原子はすべて y の形をとり、これに Na_2O が加えられるに従つて y が次第に x に變り、ある組成で x の数は最高となると考えられるのであるが、この x の数が最高となる組成におけるガラス中の原子配列について、まづ次の二つの法則を設ける。

法則 1. 1ケの x には4ケの y がつながる。

法則 2. 1ケの y には2ケの y と1ケの x とがつながる。

この二つの法則は、 x と x とは互に直接つながらないこと、および1ケの y には1ケよりも多くの x がつながらないことを意味しているが、これは x が網目構造中で-1の餘分の荷電（1ケの電子の荷電）を有し、

(1) E. J. Gooding and W. E. S. Turner, *J. Soc. Glass Techn.*, **18**, 32, (1934)

(2) J. Ponomareff, *J. Soc. Glass Techn.*, **11**, 39, (1927); G. W. Morey and H. E. Merwin, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 2248, (1936).

(3) B. E. Warren, *J. Am. Cer. Soc.*, **21**, 256, (1941)

それを中和するためにそれに隣接して必ず1ケの Na^+ イオンがあり、一方これらの陽イオンは出来るだけ互に離れようとしていることから、当然のことと考えられる。

この二つの法則を充すべき x と y とのあらゆる組合せを考えると、 x と y とは常に xy_4 なる単位の集團によつてガラスの網目構 第2圖 xy_4 群の2次元的圖示

造を構成していることがわかる。即ち1ケの BO_4 四面體の四つの角頂にその角頂を共有する BO_3 3角形が一つづつついたものが単位群となり、これが集つて大きな立體的の網目構造を構成しているのである。この単位

群を本論文においては xy_4 群と名づけることとし、第2圖にそれを2次元的に圖示する。

次にそれらの単位群間の結合を考えるときに必要な第3の法則を設ける。

法則3 xy_4 群は互に外側の酸素中の1ケだけを共有する。

この法則は、2つの xy_4 群がつながるときに互に線あるいは面は共有しないことを意味するのであるが、単位群の結合の仕方によつて網目構造のエネルギーが著しく増加してはならぬという要求を充たすために當然のことである。二つの xy_4 群がこの法則に従つて結合しているのを第3圖に圖によつて表わした。

第3圖 1ケの酸素原子Aの共有による2ケの xy_4 群のつながり。B原子は圖示されていないが各酸素三角形および四面體の中心に位している。

xy_4 群のつながりを切る Na^+ イオンを上部に示す。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系のガラスにおいて Na_2O が、上記の x の数が最高となる点よりも少ない場合には、 xy_4 群の他に多くの y が存在する筈である。又 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系のガラスに SiO_2 が加えられる場合にも、 xy_4 群の他に多数の SiO_4 四面體が存在する点でこれに似た状態

であるが、我々の考察をかゝる場合にまで擴げるために、次の第4の法則を設ける。

法則4 xy_4 群は BO_3 三角形、あるいは SiO_4 四面體と互に外側の酸素中の1ケだけを共有する。

この法則も第3の法則と全く同じ理由によつて當然と考えられるであろう。この法則によつて Na_2O 、 B_2O_3 、 SiO_2 等を含有するガラス中では xy_4 群は第3法則に従つて互に結合するほか BO_3 三角形あるいは SiO_4 四面體ともまた同様の仕方で互に結合して大きな網目構造を形成し得ることが考えられる。

このあとの二つの法則は xy_4 群形成に關する初めの二つの法則の適用範圍を x の数が最高となるある特定の組成から $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系ガラスのすべての組成にまで擴げ、更に $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスのすべてにまで擴張する點で重要である。そればかりでなくこの xy_4 群形成の考え方は、あとの二つの法則によつて單に $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスだけでなく、一般の硼珪酸ガラスにまでも適用することができるのである。

しかしながら、これらの法則は原子群が互に結合するときのつながり方を規定するだけであつて、実際にはガラス中の原子は他の可能な結合をしているかも知れない。これについては、後に述べる種々の實驗結果にもとづく次の法則を設けることによつて考察を進めることができる。

法則5 xy_4 群はなまし温度よりも高く、軟化温度よりも低いある特定の温度域においてのみ形成され、それより高温では y に分解する。

次に上述の五つの法則にもとづいて第1圖に示された $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスにおける硼酸異常を説明してみよう。

3. “ xy_4 群”形成の仮定にもとづく $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの熱膨脹係數の變化の説明

(1) $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラス まづ第1圖におけるBN線に沿う熱膨脹係數の變化について考えてみよう。B點ではガラスの網目構造は BO_3 三角形だけによつて構成されている。これに Na_2O が加えられると xy_4 群が形成されはじめ、その數は次第に増す。しかし間もなく xy_4 群を形成する上に必要な BO_3 三角形がなくなつてしまう。これは xy_4 群形成の限界點であつて、第1圖にDで示す。D點におけるガラスの組成を a mol % Na_2O とすると、

$$(100-a)-a : a = \text{BO}_3 \text{ 三角形の數} : \text{BO}_4 \text{ 四面體の數} = 4 : 1$$

∴ $a = 16.7 \text{ mol } \% \quad \text{即ち} \quad 15.1 \text{ wt } \% \text{ Na}_2\text{O},$
 $84.9 \text{ wt } \% \text{ B}_2\text{O}_3$

となる。熱膨張係数の最低値は第4圖のA曲線で示す様に $14.5 \text{ wt } \% \text{ Na}_2\text{O}$ に當っているから、計算値と實測値とはよく一致することができる。このD點の組成は明かに $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ であるが、Gooding および Turner がその論文に、熱膨張係数の最低値に対する組成は $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系のガラスについては測定結果からみると $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ であると指摘しているのと丁度合致している。

第4圖 2元系 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ガラスの熱膨張係数の變化 (Gooding および Tuener による)。

Na_2O がD點以上に増すと、 xy_4 群にもはや新しく形成されないで酸素のあるものはただ1ケのB原子につながる様になる。即ちB-O結合が切斷され始めるのであるが、 xy_4 群中の BO_4 に接している Na^+ イオンは他の Na^+ イオンが近づくのを妨げるので、この Na_2O の増加によつて xy_4 群中の BO_4 四面體と BO_3 三角形とは切斷されることはなく、 xy_4 群間のつながりが次第に切り離される。この切斷にあづかる Na^+ イオンはまづ xy_4 群間の結合點の近くの孔に納まることによつて xy_4 群の一つのyの外側に向う2本の結合手をゆるめるであろう。第3圖の上部にかゝる Na^+ イオンを圖示した。

さて我々はナトリウムのメタ珪酸鹽 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ は非常に結晶化しやすく、急冷によつて微量しかガラス化し得ないことを知っているが、この場合 SiO_4 四面體の外側に向う4本の結合手の中2本が Na^+ イオンによつてそれぞれ切斷され、 SiO_4 四面體は鎖状に連っている。これから類推すると、 xy_4 群においては上述の様な Na^+ イオンが一つの xy_4 群に対して2ケある

ときには、もはやガラス化が困難になると考えられるであろう。このときのガラスの組成は $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ 、即ち $34.8 \text{ wt } \% \text{ Na}_2\text{O}$ に相當し、第1圖にFで示す點であるが、これまでの多くの實驗結果によつてこれが實際とよく一致することが知られている。

(2) $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラス 3元系 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ においては上述の2元系 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ にいま一つの成分 SiO_2 が加えられたものであるが、原子配列の複雑さは第4および第5法則に従う限りあまり増加しないで次の様に考察をすゝめることができる。

まづ熱膨張係数の最低値は次の條件を充す線に沿つて起る筈であり、それは直線SDに該當する。

$$\text{wt } \% \text{ B}_2\text{O}_3 : \text{wt } \% \text{ Na}_2\text{O} = \text{BD} : \text{DN}$$

しかしながら實際においては熱膨張係数の最低値はC'D線上で起り、SD線からの偏差は SiO_2 の増加に伴つて大きくなつていく。この食い違いは次の二つの原因によるものであろう。即ち(a) SiO_2 が増加するとガラスの粘度が高まるため、 xy_4 形成に必要な原子配列となるのに時間がかかること、(b) SiO_2 が増すと B_2O_3 および Na_2O に対する SiO_2 の割合が大きくなり、いくつかの B_2O_3 と Na_2O とが合して xy_4 群を作る機会が少なくなることである。

例えば、石粉、ソーダ灰および硼酸が高温で反應すると SiO_4 四面體(簡単にするためこれをzで表わすこととする)とyと、これらの間のつながりを切る Na^+ イオンとを生じる。このzよりは4本の結合手が出てをり、yからは3本の結合手が出ているが、zから出る結合手の數とyから出る結合手の數とが等しくなるのは

$$\text{SiO}_2 \text{ の數} : \text{B}_2\text{O}_3 \text{ の數} = 3 : 2 \text{ のとき、}$$

即ちSB線上では

$$\text{SiO}_2 \text{ } 56.4 \text{ wt } \%, \text{ B}_2\text{O}_3 \text{ } 43.6 \text{ wt } \%$$

なる點C、3角形SBNではCN線であつて、このときzの周りには4ケのyがあり、yの周りを3ケのzがとり圍んでいる。第5法則によりガラスが冷却する際に xy_4 群が形成されるためには5ケのyが集まらなければならないが、これはこの場合1ケのzと1ケのyとの置換によつて可能となる。そしてこの組成よりも B_2O_3 が多くなると xy_4 群の形成にはかゝるzとyとの置換はもはや必要ではない。又これよりも B_2O_3 が少い場合には xy_4 群の形成はあまり容易ではないが、 xy_4 群の形成は網目構造のエネルギーを低くするから、第5法則に規定される特定の温度域においては徐々に進行し、SC'Dの領域のガラスの熱膨

膨張係数の最低値は時間と共に次第にSD線に近づくであろう。このことは後に述べるガラスの粘性伸長の時間および温度に対する特性、熱的履歴による熱膨脹曲線の變化、ガラスの2相への分離、ガラスの乳白化現象等において明かに見られるのである。

これらの場合、 xy_4 群形成は通常のなまし温度では温度が低すぎて起らぬことに特に注目しなければならぬ。かゝる推論は第1圖において明かに見られる様に硼酸異常が SiO_2 と B_2O_3 との重量比がCN線から下方、即ち B_2O_3 の多い部分においてのみ現れることによく一致している。この線よりも B_2O_3 が少く SiO_2 の多い部分においても適当な温度で充分長く加熱する場合には、網目構造のエネルギーを小さくするために xy_4 群が生じるが、そのときには y の数が不足であるため、局部的に B_2O_3 と Na_2O の多い部分と SiO_2 の多い部分とが必然的に生じ、ガラスが2相に分離するこれについては後に述べるが第1圖におけるX曲線およびY曲線は特にかゝる分離現象を工業的に利用するVycorガラスの特許に示された範囲である。

なおC/D線の SiO_2 35wt%以下における部分は圖に示す様に熱膨脹係数の最低値を示す筈のSD線よりも少し右方にずれているが、これは次の様に説明できる。即ち第4圖のB曲線に示されている様に、 SiO_2 が少い時には SiO_4 四面體は BO_3 三角形に作用してガラスの熱膨脹係数を著しく低下せしめる。この SiO_4 四面體の作用は SiO_2 含有量が0から35%までの範囲において特に甚しいのであるが、これと同様の作用は SiO_4 四面體と xy_4 群における BO_4 四面體をとり囲む BO_3 三角形との間においても行われ、そのために xy_4 群形成による熱膨脹係数の低下よりも更にその値が一層低くなるのであらう。

次にBN線およびNS線上におけるガラス形成の限度は前述の様にそれぞれFおよびE点である。又 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラス中の原子配列は $Na_2O \cdot B_2O_3$ 系ガラスの原子配列中の所々に SiO_4 四面體が加わつたものであることも上述の通りである。これらのこと

から、この3元系内のガラス形成の限度については、BN線上およびNS線上における限度から加算的に考えてさしつかえなく、従つてその限度曲線は直線EFとなる筈である。この推論は第1圖からわかる様に實際と一致している。

第1圖のSDEFで囲まれる領域内ですべての熱膨脹曲線がほぼSB線に平行で、この部分の熱膨脹係数がSE線上の値とほぼ等しく Na_2O の増加に伴つて大きくなることについて今一つの推論を下すことができる。これらの曲線のかゝる傾向は、この領域におけるガラスの網目構造を切斷する Na^+ イオンの作用がSE線上のガラスにおける Na^+ イオンの作用と同様、即ち主として Na^+ イオンによるSi-O結合の切斷であることを示している。今組成が Na_2O 20 mol%, B_2O_3 20 mol%, SiO_2 60 mol%なる點について考えると、この點では SiO_2 、 $Na_2O \cdot 5B_2O_3$ および Na_2O の数の比は15:1:4であるから SiO_4 四面體、 xy_4 群および xy_4 群内に捕えられていない自由な Na^+ イオンの数の比は15:2:8となる。網目構造中の一つのSi-OあるいはB-O結合を切斷するためには2ケの Na^+ イオンが必要で、切斷後各 Na^+ イオンは SiO_4 四面體あるいは xy_4 群にそれぞれゆるくつながる。1ケの SiO_4 四面體あるいは xy_4 群につながるかゝる Na^+ イオンの数は前に述べた様にそれぞれ2ケが限度でそれ以上ではガラスが失透し易い。これらのことからこの點の附近で Na^+ イオンによつて切斷される結合は主としてSi-O結合であることが結論される。これと同様な關係は熱膨脹係数曲線が同様の傾向を示すSDEF領域内のすべての部分に對して成り立つことが同様に説明できる。なお Na_2O が20 wt%から30 wt%に増加するとき熱膨脹係数はSN線上では 91×10^{-7} から 123×10^{-7} になるのに對してBN線上では 90×10^{-7} から 103×10^{-7} にしかならないことから、Si-O結合はB-O結合よりもずつと Na^+ イオンに作用され易いことが了解されるのであるが、かゝる性質もこの傾向を生じる一つの原因であらう。(未完) (9/1/50受附)