Data としては

- A) A. Causen, W. E. S. Turner, *J. Soc. Glass Tech.*, 12, 169, 1928; 3, 238, 1919; 4, 115, 1920; 5, 121, 1921; 5, 183, 1921
 B) S. English, W. E. S. Turner, *J. Soc. Glass Tech.*,
 C) R. Wenig, E. Zschimmer, *Sprechsaal*, 62, 855, 874, 889, 1929
 D) G. Gehlhoff, M. Thomas, *Lehrbuch. tech.*

Phys., 3, 756

- E) E. J. Gooding, W. E. S. Turner, *J. Soc. Glass Tech.*, 18, 32, 1934
 F) 文中²⁾ 安部俊夫, 窯協, 12月, 昭和25年
 2) 化学的耐久性に関しては
 A) V. Dimbleby, M. Parkin and W. E. S. Turner¹⁾ 文中, *J. Soc. Glass Tech.*, 13, 248, 1929

硼珪酸ガラスの構造

安 部 俊 夫

(東京芝浦電気株式会社マツダ研究所)

The Structure of Borosilicate Glasses

By Tosio ABE

In the author's previous paper, it was stated that due to the disposition that the cations of the modifying oxide do not approach to each other, atomic groups denominated as xy_4 are formed in glasses containing B_2O_3 at the viscosity of about 1.5×10^{12} poises, i.e., near the contraction temperature of the glass. In this paper, further considerations concerning the xy_4 -group formation in borosilicate glasses are given from the point of view of the ionic refraction of various oxygens in sodium borate glasses.

It is deduced that the B-O bonds in the BO_4 tetrahedron which is located in the central part of the xy_4 -group is very strong, and this tetrahedron is formed at the expense of the loosening of the B-O bonds in the BO_3 triangles around it, i.e., these BO_3 triangles are unstable in comparison with those in the normal state. Accordingly, the predominance in number of the atomic groups xy_4 in comparison with other groups such as xy_3z , xy_2z_2 , xyz_3 , or xz_4 , where x, y, and z represent BO_4 tetrahedron, BO_3 triangle and SiO_4 tetrahedron, respectively, is explained.

When the Na_2O content in the sodium borate glass is increased above 0.167, Na ions begin to cut the E-O bonds around xy_4 -groups, and as the result, the unstable BO_3 triangles around BO_4 tetrahedron must be stabilized to some degree. It may be supposed that these Na ions should then be trapped in deep potential holes on cutting off the B-O bonds. These Na ions should not be so free as those added later, and they may be regarded as the so-called "enclosed" Na ions.

It may also be supposed that for each one xy_4 -group, one Na ion could be the "enclosed" ion, i.e., free Na ions should begin to be produced at the composition $2Na_2O \cdot 5B_2O_3$ or 28.6 mol% Na_2O . Thus the location of the maximum transition temperature curve in the ternary diagram $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$, and the stability of the network of borosilicate glasses are discussed.

I. 緒 言

著者は前に⁽¹⁾ B_2O_3 を含有するガラス中では修飾酸化物の陽イオンが互に近接し難いことに基き粘度 1.5×10^{12} poises の附近、即ちガラス屈伏点に近い温度で BO_4 四面体の角頂を共有して4ケの BO_3 三角形がつながっている xy_4 と名づけられる原子集團

が形成せられること、この原子集團の形成によつてガラスの熱膨脹係数は小となり、一方 SiO_2 と B_2O_3 との分子比が3:2より大きいガラスでは、この集團の形成に伴つてガラスが必然的に SiO_2 にとむ部分と、 Na_2O と B_2O_3 とにとむ部分との2相に分離し、そのためにガラスの轉移點は下降し屈伏點は上昇すること

及びガラス中に多原子價の修飾酸化物が存在するときはその陽イオンによつていくつかの xy_4 群が集められるために分離相は大きくなり、この様にして生じた SiO_2 にとむ相におけるクリストバライトの微結晶の析出によつてガラス全體が乳白化すること等について述べ、更にガラス中に含有される少量の Al_2O_3 の存在がかかる原子集團の形成を妨げることについても明かにしたのであるが、本論文においては既に注意深く測定されている硼酸ナトリウムガラスの比重及び屈折率の値に基いてこの xy_4 群の形成について更に細かな考察を進めることとする。

II. 硼酸ナトリウムガラスの比重と屈折率

及びそれから計算した分子屈折

硼酸ナトリウムガラスの比重及び屈折率の値は徐冷したガラスについては Gooding 及び Turner⁽²⁾, Wulff 及び Majumdar⁽³⁾, Morey 及び Merwin⁽⁴⁾, Tillotson⁽⁵⁾, Bedson 及び Williams⁽⁶⁾等の測定値があり、この他に測定値が小数點以下2桁までであるが Stevels⁽⁷⁾ の測つた比重の値もある。第1表にこれらの値を示す。測定者の G, W, M, T, B, 及び S 等はそれぞれ上記の測定者を示す。

第1表 徐冷された硼酸ナトリウム
ガラスの比重及び屈折率

組成(wt%)	比重	屈折率	測定者	註
Na_2O B_2O_3	d	n_D		
0 100	1.812	1.4582	W	
2.36 97.66	1.8662		G	
3.38 96.56	1.8632		G	
6.84	1.9876	1.4841	W	
7.78 92.18	1.9367		G	
11.43 88.56	2.0631		G	
13.76 86.28	2.1285		G	
15.80 84.22	2.1369		G	
81.79	1.501		M	$Na_2O \cdot 4B_2O_3$ ガラス
18.46 81.47	2.2309		G	
21.76 78.19	2.2486		G	
30.18 69.88	2.3703		G	
30.7 69.3	2.370		T	$Na_2O \cdot 2B_2O_3$ ガラス
(30.8)	1.515		B	" " "
69.14	1.516		M	" " "
6.2 93.8	1.92		S	
10.0 90.0	2.02		S	
16.2 83.8	2.16		S	
20.0 80.0	2.23		S	
30.0 70.0	2.36		S	

これらの値をwt%の組成に対して圖に表わすと第1圖の様になり比較的なめらかな曲線に沿つていくことがわかる。圖中の各測定點につけた文字はそれぞれの

測定者を表す。この比重及び屈折率曲線から Na_2O wt% が 5, 10, 15, 20, 25, 30 の各組成に対する比重及び屈折率を求め、それからガラスの分子屈折を計算すると第2表の値が得られた。

Fig. 1. Density and refractive index of glasses in the binary system $Na_2O-B_2O_3$, as determined by several observers.

第2表 徐冷された硼酸ナトリウムガラスの
比重、屈折率及び分子屈折

組成	比重	屈折率	分子屈折
wt% Na_2O mol% Na_2O	d	n_D	R
0 0	1.812	1.458	10.488
5 5.61	1.912	1.479	10.266
10 11.08	2.024	1.489	9.809
15 16.54	2.140	1.4965	9.342
20 21.94	2.237	1.5035	8.990
25 27.23	2.318	1.510	8.717
30 32.51	2.369	1.515	8.546

次に急冷したガラスについては Wulff 及び Majumdar⁽³⁾ が9種のガラスについて比重及び屈折率を測つている。この場合は比重及び屈折率が同一のガラスについて求められているので、分子屈折はそれぞれのガラスに対して直接求めることができ、第3表に示す値が得られた。

これらの分子屈折の値はすべてガラスの分子量 M_g として $M_g = uM_{Na_2O} + (1-u)M_{SiO_2}$ (1) をとり

第 3 表 急冷された硼酸ナトリウムガラスの
比重、屈折率及び分子屈折 (Wulff
及び Majumdar による)

組 wt%Na ₂ O	成 mol%Na ₂ O	比重 d	屈折率 n _D	分子屈折 R
0	0	1.778	1.4502	10.528
6.84	7.62	1.9690	1.4797	9.957
9.15	10.16	2.0090	1.4839	9.807
16.51 a	18.18	2.1226	1.4953	9.382
16.51 b	18.18	2.1235	1.4958	9.385
23.19	25.33	2.2303	1.5051	9.004
28.28	30.70	2.3285	1.5136	8.696
28.41 a	30.83	2.3322	1.5144	8.692
28.41 b	30.83	2.3324	1.5147	8.694

(a, b は同一試料の異なる部分に対する測定値)

Lorentz-Lorenz の式によつて計算した。但し u は Na_2O の分子率, $M_{\text{Na}_2\text{O}}$ 及び M_{SiO_2} はそれぞれ Na_2O 及び SiO_2 の分子量である。これらの値を Na_2O の mol% に對して描くと第 2 圖の曲線となり、徐冷したガラスと急冷したガラスとでは曲線の様に著しい差異があることがわかる。

Fig. 2. Molecular refraction of glasses in the binary system $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$.

III. 硼酸ナトリウムガラスにおける xy_4 群の形成

軟化温度よりあまり高くない温度における硼酸ナトリウムガラスの構造は著者の前論文⁽¹⁾に述べた種々の実験結果に基づいて想像することができる。その最も簡単な図は常温における構造図⁽⁸⁾と大差はないが、すべての B 原子が 3 ケの O 原子によつて囲まれようとし、

B-O 網目のすき間に入つて不規則に存在している Na イオンが常温よりもずっと動きやすい状態にあることが異つている。

この様な状態においては Na イオンのあるものは通例の場合の様に B-O 結合を切断する代りにある瞬間においては BO_3 三角形の上に接しその 3 ケの O に均等につながることもあると考えられる。かゝる場合には三つの B-O 結合は同様に弱まり、B 原子は不飽和となるために BO_3 三角形の反対側に更に 1 ケの不飽和酸素を引きつけその結果として BO_4 が形成せられる。かゝる BO_4 四面體は明かにその周辺に Na イオンの占める位置として四つの等價な場所を有している。そしてこれらの場所相互間のポテンシャル障壁はあまり高くない上 Na イオンはかゝる高温では著しく動き易いため、これらの四つの場所の間をかなり自由に動きまわり、これらの 4 ケの不飽和酸素を均等に中和すると考えられる。これと同時にこの Na イオンは他の Na イオンが近づくのを妨げるために前論文に述べた xy_4 群が形成されるのである。

上述の想像に對し、今もし Na イオンがこれらの四つの場所の間を動きまわることが出来ないとすれば、Na イオンはそれに面している 3 ケの O だけを中和することとなり、反対側の 1 ケの O はこの Na イオンの影響をうけないからその結果として y_3xy_3 という様な原子集團の形成が可能となる。しかし、この様な原子集團が形成されるならば、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスにおける膨脹係数の極小値は實驗的に確められている $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ 以外の組成、例えば上記の原子集團が最も形成され易い条件下では丁度 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3$ 即ち Na_2O 11.1mol% の所で見出される筈である。しかし實際には $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ に最小値が見出されるから上に述べた想像は支持されてよいであろう。しかし、ガラスの温度が低くなると勿論ある温度以下では Na イオンの可動性は小さく、その反対側の O に影響を及ぼすことが出来なくなる筈であるが、かゝる場合には酸素の可動性はずつと小さくなり、新しい原子集團の形成即ち原子の配列の変更は不可能である。

上に述べた様にして xy_4 群が形成されるためにはガラスの温度はある狭い範囲に限定される筈である。即ち原子の配列の変更ができる程度にガラスの粘度は小さくなければならぬが、そのために温度は充分高いことが必要である。また同時に一方では Na イオンが BO_4 四面體が形成される以前に熱振動によつて BO_3

三角形の3ヶのOから離れることがないために温度はある程度低くなければならぬ。即ち xy_4 群形成の条件の一つとして、ガラスは上記の様な適当な温度に充分長く保持されることが必要である。

第3圖に硼酸ナトリウムガラスを構成する種々の原子に対して任意につけた記號を示す。即ち徐冷したガラスは B, Na, O^{BIII} , O^{BIV} 及び O^{Na} より成り、急冷したガラスは B, Na, O^{BIII} 及び O^{Na} で構成される。徐冷ガラスに対しては O^{Na} は u が 0.167 以上ではじめて存在する。

Fig. 3. Symbols for various oxygens.

IV 硼酸ナトリウムガラスにおける 諸種の酸素のイオン屈折

急冷あるいは徐冷された硼酸ナトリウムガラス中における xy_4 群及び諸種の酸素の数の増減は第4表の様になり、この表から諸種の酸素のイオン屈折が次の様に求められる。

第4表 諸種の酸素の数
数 (比較値)

熱処理	Na_2O 分子率 u	xy_4	O^{BIV}	O^{Na}	O^{BIII}
徐冷	$0-0.167$	$2u$	$8u$	0	$3-10u$
	0.167 以上	$\frac{2}{5}(1-u)$	$\frac{8}{5}(1-u)$	$\frac{2}{5}(6u-1)$	$\frac{1}{5}(9-14u)$
急冷	全 域	0	0	$2u$	$3-4u$

今 R_g , R_O 及び R_M をそれぞれガラスの分子屈折、酸素及び陽イオンのイオン屈折とする。このうち R_B 及び R_{Na} は近似的に常数と考えることが出来、Kordes⁽⁹⁾ によつて與えられた次の値を用いる。

$$R_{Na+}=0.442, R_{B3+}=0.006$$

1. 徐冷されたガラス 徐冷されたガラスでは R_g 對 u 曲線は $u=0.05$ から約 0.17 まではほとんど直線で、ここから曲線は上に向つて曲り始める。この直線部分においては R_{OBIII} 及び R_{OBIV} の値は一定でなければならぬ。分子屈折の加算性により、

$$R_g=2uR_{Na}+2(1-u)R_B+8uR_{OBIV}+(3-10u)R_{OBIII} \dots \dots \dots (2)$$

であるから、この R_{OBIII} 及び R_{OBIV} の値は次の様になる。

$$R_{OBIII}=3.577, R_{OBIV}=3.313$$

u が 0.167 以上になるともはや xy_4 群は新しく形成されないで R_g は

$$R_g=2uR_{Na}+2(1-u)R_B+\frac{8}{5}(1-u)R_{OBIV}+\frac{2}{5}(6u-1)R_{O^{Na}}+\frac{1}{5}(9-14u)R_{OBIII} \dots \dots \dots (3)$$

となる。この場合 O^{BIV} は xy_4 群の中心部にあるため外部の Na イオンの影響をうけることが少く、そのイオン屈折は $u>0.167$ においても $u<0.167$ の場合と同じで 3.313 あると考えることができる。従つて R_g 對 u 曲線が u が 0.167 を越えると曲るのは主として $R_{O^{Na}}$ が u と共に變化するからであろう。この場合新しく加えられた Na イオンはそれをとり囲む酸素のうち特に一つの不飽和酸素に強くつながつていゝと考えられるから、われわれは R_{OBIII} もまた一定で 3.577 であるとしてすることができ、この様にして (3) 式から次の $R_{O^{Na}}$ の値が得られる。

u	0.17	0.18	0.20	0.22	0.24	0.26	0.28	0.80	0.32
$R_{O^{Na}}$	1.9 ₄₄	2.8 ₂₁	3.0 ₉₃	3.2 ₃₁	3.3 ₄₅	3.4 ₇₇	3.6 ₂₈	3.7 ₆₉	3.9 ₁₁

ここに $R_{O^{Na}}$ が u が 0.167 から増加するに従つて小さい値から大きな値に變ることは注目すべきことである。

上の場合において、もし R_{OBIII} も $R_{O^{Na}}$ と共に變化すると考えると

$$R_g=2uR_{Na}+2(1-u)R_B+\frac{8}{5}(1-u)R_{OBIV}+\frac{1}{5}(7-2u)R_{O^{Na}}, O^{BIII} \dots (4)$$

となる。但し $R_{O^{Na}}$, O^{BIII} は $(O^{Na} \text{ の数}) R_{O^{Na}} + (O^{BIII} \text{ の数}) R_{OBIII} \equiv (O^{Na} \text{ の数} + O^{BIII} \text{ の数}) R_{O^{Na}}, O^{BIII} \dots \dots \dots (5)$

と定義する。この式によつて次の $R_{O^{Na}}$, O^{BIII} の値が得られる。

u	0.17	0.18	0.20	0.22	0.24	0.26	0.28	0.30	0.32
$R_{O^{Na}}$, O^{BIII}	3.5 ₆₄	3.5 ₆₅	3.5 ₄₁	3.5 ₃₉	3.5 ₄₂	3.5 ₅₆	3.5 ₈₄	3.6 ₂₁	3.6 ₆₇

実際においては u の増加と共に R_{OBIII} もある程度變化すると考えられるから $R_{O^{Na}}$ 及び R_{OBIII} の値は上の二つの場合の中間にあるのであろう。

上記の $R_{O^{Na}}$ の特異な値は第1表及び第2圖に示した實測値から導かれたものであつて、圖においても R_g が曲線 AB 上になく直線 AB に沿つて變るとすれば $R_{O^{Na}}$ の値は一定で R_{OBIII} 即ち 3.577 に等

しくなる。しかし、この附近の實測値は充分に多くはないけれども確かに直線 AB より下にあると見られるから、この R_{ONa} の変化は比重及び屈折率の測定誤差に基くものと考えすることはできない。

上の計算に用いた比重及び屈折率の値は常温における測定値である。かゝる温度においては前述の様に Na イオンの可動性は小さくなるために BO_4 四面體の 4 ケの酸素中 Na イオンの反対側の 1 ケは、あるいは Na イオンの影響をうけていないかも知れない。もしそうであるならばかゝる酸素は O^{BIII} と同じ状態にあると考えられるから $u < 0.167$ に對し

$$R_g = 2uR_{Na} + 2(1-u)R_B + 6uR_{OBIV} + (3-8u)R_{OBIII} \quad \dots\dots\dots(6)$$

なる関係があり、これから

$$R_{OBIII} = 3.577, R_{OBIV} = 3.225$$

となり、 $u > 0.167$ では

$$R_g = 2uR_{Na} + 2(1-u)R_B + \frac{6}{5}(1-u)R_{OBIV} + \frac{2}{5}(6u-1)R_{ONa} + \frac{1}{5}(11-16u)R_{OBIII} \quad \dots\dots(7)$$

で、これから次の R_{ONa} の値が (3) の式の場合と同じ様にして求められる。

u 0.17 0.18 0.20 0.22 0.24 0.26 0.28 0.30 0.32
 R_{ONa} 1.375 2.688 2.025 3.195 3.324 3.455 3.574 3.756 3.897
 即ちこの場合も (3) 式から得た R_{ONa} の値と大差はないのであつて、室温では Na イオンの可動性は減じて BO_4 四面體の周りを動き廻ることはないと考えた場合においても R_{ONa} の特異な変化は同様に認められるのである。

2. 急冷されたガラス 急冷されたガラスでは R_g 對 u 曲線は u が 0.05 以上の全域に對してほとんど直線である。この直線部分においては R_{OBIII} 及び R_{ONa} は一定であり、次の關係

$$R_g = 2uR_{Na} + 2(1-u)R_B + 2uR_{ONa} + (3-4u)R_{OBIII} \quad \dots\dots\dots(8)$$

によつて R_{OBIII} としては 3.453, R_{ONa} としては次の値が得られる。

u 0.05 0.10 0.15 0.20 0.25 0.30 0.32
 R_{ONa} 3.770 3.740 3.733 3.743 3.738 3.743 3.738
 平均値: 3.739

3. B_2O_3 ガラスにおける酸素のイオン屈折 第2表及び第3表に示した様に B_2O_3 ガラスの分子屈折は徐冷及び急冷に對してそれぞれ 10.448 及び 10.528 である。これに Kordes によつて與えられた $R_B = 0.006$ を用いて R_{OBIII} として次の値が得られた。

R_{OBIII} 徐冷: 3.492 急冷: 3.505

上記の硼酸ナトリウムガラス中の諸種の酸素のイオン屈折の Na_2O 含有量に伴う變化を第4圖及び第5表に示す。

Fig. 4. Change of the ionic refraction of various oxygens with Na_2O content.

第5表 諸種の酸素のイオン屈折

ガラスの種類	B_2O_3 ガラス	$Na_2O-B_2O_3$ ガラス
酸素の種類	O^{BIII}	O^{BIV} O^{BIII} O^{Na}
徐冷	u $u=0$ 全域	全域 $u=0.20 \dots u=0.32$
	R 3.492 3.313 3.577	3.093.....3.911
急冷	u $u=0$ 全域	全域
	R 3.505 — 3.453	3.739

V. ガラス中の酸素のイオン屈折から見た硼酸ナトリウムガラスの網目構造の安定性

いくつかの陽イオンにつながっている酸素のイオン屈折は、酸素原子の電子に及ぼす陽イオンの影響の大きさを示すから、その値の減少は酸素と陽イオンとの結合の強さが増すことを意味すると考えられる。この様な見方によつて上記の硼酸ナトリウムガラスにおける諸種の酸素のイオン屈折の變化を論じてみよう。

1. B_2O_3 ガラス B_2O_3 ガラスは B 原子と O^{BIII} 原子とから成る。 R_{OBIII} の値は徐冷及び急冷に對してそれぞれ 3.492 及び 3.505 であることは徐冷した場合の方が急冷したものより B-O 結合が強いことを示している。

2. 急冷された $Na_2O-B_2O_3$ 系ガラス この種のガラス中には O^{BIII} と O^{Na} との 2 種の酸素があり、それぞれのイオン屈折は 3.453 と 3.739 である。これは急冷によつて高温の狀態がそのまま凍りついているものと考えられ、Na-O 結合は B-O 結合よりもずつと弱い。 B_2O_3 ガラスの R_{OBIII} はこの二つの値の間である。

3. 徐冷された $Na_2O-B_2O_3$ 系ガラス、 $u < 0.167$ の

場合 この種のガラス中には O^{BIII} と O^{BIV} の 2 種の酸素があり、それぞれのイオン屈折は 3.577 と 3.313 で後者の方が著しく小さく、前者は急冷ガラスの $R_{O^{BIII}}$ よりも更に大きい點は注目すべきことである。即ちこの場合に形成される xy_4 群の中心の BO_4 の結合は著しく強固であるが、それが形成されるためにその周囲の BO_3 の結合は反対にゆるむこと、即ち BO_4 四面體の周りの BO_3 三角形はその正常の状態よりも不安定な状態となつてゐることを示している。なおここに注意すべきことは、この O^{BIII} は O^{BIV} 以外の酸素のすべてを意味してをり、單に BO_4 四面體のすぐ周りの酸素だけでない。しかし $u=0.05$ においては xy_4 群に屬する O^{BIII} の數は $16u$ 即ち 0.8 であり O^{BIII} の全數は 2.5 であるから O^{BIII} 3 ケ中 1 ケは xy_4 群に屬するものである。即ち例えば xy_4 群に屬さない BO_3 三角形の 3 ケの酸素のうち 1 ケは必ず xy_4 群中の BO_3 三角形に屬するものである。これは $u=0.05$ のときであつて u が更に増せば xy_4 群は増加し、従つてそれに屬する O^{BIII} の數もこれよりずつと増加するわけであるから $u=0.05$ から 0.167 の間においてはすべての O^{BIII} は同様に BO_4 四面體形成の影響を受けていると近似的に考えて差し支えないであらう。

第 2 圖に示した様に徐冷ガラスと急冷ガラスとの分子屈折曲線が $u=0.13$ の近くで交つており、それ以下では徐冷されたガラスの分子屈折の方が却つて大きくなつてゐるのであるが、かゝる事實は硼珪酸ガラスばかりでなくソーダ石灰ガラス、カリ石灰ガラス等の分子屈折においても僅かではあるが認められることであつて、徐冷によつて配位數等の變化によつてゆるい結合も増加し得ることを意味している。

4 徐冷された $Na_2O-B_2O_3$ 系ガラス, $u>0.167$

xy_4 群形成の限度 $u=0.167$ 以上に u が増加すると新しく加えられた Na イオンは xy_4 群の周邊部の B-O 結合を切斷しはじめ、その結果 O^{BIII} のあるものが ONa に變るのであるが、上述の様にこの場合新しく生じる ONa のイオン屈折は最初著しく小さい値をとる。このことは xy_4 群の周邊の BO_3 三角形が BO_4 四面體の形成によつてかなり不安定となつてゐるのが Na イオンによる B-O 結合の切斷によつてかゝる不安定がずつと小さくなつてしまふことを意味しかゝる Na イオンは B-O 結合の切斷と同時に深いポテンシャル孔の中に入ると考えられる。かゝる Na イオンはその後に新しく加えられる Na イオンの様に

自由でなく Stevels¹⁰ 等の云ういわゆる“閉された (enclosed) Na イオン”に屬するものである。

この結果としてこの種のガラスにおいては u の値が 0.167 から 0.274 附近まで増加するに従つてその網目構造の安定性は増加すると思われる。

VI. 硼珪酸ナトリウムガラスの場合

1. xy_4 群が特に形成せられること $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスにおいては SiO_4 四面體を z で表すと xy_4 群以外に xy_3z , xy_2z_2 , xyz_3 、あるいは xz_4 等の原子群もまた形成せられる筈である。即ち BO_4 四面體と角頂を共有して xy_4 群の場合には 4 ケの y がつながつたがこの場合には 3 ケの y と 1 ケの z , 2 ケの y と 2 ケの z , 1 ケの y と 3 ケの z 、あるいは 4 ケの z がつながつてもよいと考えられる。しかし、上の計算の結果からこの BO_4 四面體の形成によつて xy_4 群における x の周りの y はかなり不安定な状態になることがわかつたのであるが、この様な不安定性は BO_4 四面體の周りに平面的構造を有する BO_3 三角形がつながる場合に比し立體的構造を有する SiO_4 がつながる場合の方がはなはだしいことは充分想像できるのであつて、かゝる理由から硼珪酸ガラスにおける原子群の形成は xy_4 , xy_3z , xy_2z_2 , xyz_3 , xz_4 の順序で困難になると考えられる。そして更にこの種のガラスにおいて起りやすい分離の現象から考えて、 xy_4 群以外の原子群は形成が困難であると思われる。即ちこの系のガラスにおいて主として形成せられるのは xy_4 群であらう。そしてその結果として硼酸ナトリウムガラスにおいて見出される xy_4 群の性質は硼珪酸ナトリウムガラスにおいても認められる筈である。

2. $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 三元圖におけるガラスの熱膨脹係數極小曲線及び轉移溫度極大曲線の位置 $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ 三元圖におけるガラスの熱膨脹係數極小曲線及び轉移溫度極大曲線の位置は第 5 圖中 C'D 及び SHG で示す。前者は Gooding 及び Turner⁽²⁾ の値から得たもので、後者は English 及び Turner⁽¹¹⁾, English⁽¹²⁾, Gehlhoff 及び Thomas⁽¹³⁾, Cousen 及び Turner⁽¹⁴⁾, Gooding 及び Turner⁽²⁾ 及び山本⁽¹⁵⁾ のデータから求めた。後者については上記の人々によつて轉移溫度、なまし溫度、あるいは低温における粘度がこの三元圖上のいくつかの直線に沿つて與えられてをり、また山本氏は 50wt% SiO_2 以上の部分において轉移溫度の等高線を決定したが、これらのデータは第 5 圖の SHG 曲線を定める上に非常によく一致し

ている。従つてこの SHG 曲線は低温度における粘度極大の位置を表すものと考えられる。Gは $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ に相当し Gooding 及び Turner の定めた点である。

Fig. 5. Curves of maximum transition temperature (T_p) and minimum expansion coefficient (α) in the ternary system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Composition in mol per cent.

上記の考察に基き 1 けの xy_4 群に對して 1 けの Na イオンが閉された Na イオンとなり得ると假定することができる。即ち xy_4 群の組成は $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ であるから自由な Na イオンは $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ から生じ始めると考えられる。この組成に對する u の値は 0.286 で第 4 圖及び V-4 に述べた實驗値から導いた u の値 0.274 とよく一致する。

これからこの三元圖における轉移温度極大の點は直線 SG に沿うと豫想されるのであるが、實際は曲線 SHG に沿つて起る。これは Si-O 網目においても閉された Na イオンが存在することを示すものであろう。即ち Si-O 結合に生じている無理が Na イオンがその結合を切斷することによつてゆるめられ、それと同時にその Na イオンが深いポテンシャル孔の中に捕えられると考えられるのである。

Stevens¹⁰ はかゝる閉された Na イオンを假定することによつて單にガラスをなますことだけによつてその力率が小さくなり、電氣抵抗が増すこと、及び珪酸ガラス中の K_2O を Na_2O で置換するとき起る力率及び電氣抵抗の變化を説明したのであるが、 SiO_2 ガラスの性質とアルカリ SiO_2 ガラスの性質のアルカリ含有量零まで外挿して求めた値との間に認められる食い違いも、かゝる閉された Na イオンによるものと

考えられる。

3. $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 三元圖における製品用硼珪酸ガラスの位置 SiO_2 含有量の多いガラスではその熔融及び清澄溫度を低くするため、ある程度の Na_2O の添加は必要であるが、その様な最低限度の Na_2O でもガラスの性質を悪くする傾向がある。しかし、もしガラスの冷却過程において Na イオンを閉されたイオンとすることが出来るならば、 Na_2O のこの様な好ましくない影響はずつと小さくすることができる。實際問題として SiO_2 含有量はあまり少くできないことを考慮に入れて、上記の考え方からこの三元圖における優良なガラスの領域として SD'/G/HS をとることができるであらう。商品用の硼珪酸ガラスは Na_2O , B_2O_3 及び SiO_2 以外に少量の Al_2O_3 と、場合によっては數%の K_2O 及び RO 型の酸化物を含有する。ガラスが熔融狀態から冷却されるとき比較的高温においては SiO_4 四面體と BO_3 三角形とが網目構造を形成している。次に修飾酸化物の 1 けの M^n イオン (あるいは $1/n$ けの M^{n+} イオン) を伴つた AlO_4 四面體が網目構造に加わる。更に溫度が下つて粘度が 1.5×10^{12} poises 附近になると残りの修飾酸化物の 1 けの M^n イオン (あるいは $1/n$ けの M^{n+} イオン) を伴つた xy_4 群が網目構造中に形成される。この様な考え方に基いて計算すると商品用硼珪酸ガラスのほとんどすべてのものはこの領域中に含まれることがわかる。そのうち SD' 線に近いガラスはガラス細工が極めてしやすく、その SiO_2 含有量が 80% に近い場合にはその化學的耐久性も充分大きい。また SH 線に近いガラスは化學的耐久性が大きく且つ高温に耐え得ることが見出される。

VII. 總 括

著者は前に B_2O_3 を含有するガラス中では修飾酸化物の陽イオンが互に近接し難いことに基き、粘度 1.5×10^{12} poises 即ちガラスの屈伏點に近い溫度で xy_4 群と名づけられる原子集團が形成せられることに關していろいろ述べたが、本論文においては既に注意深く測定されている硼酸ナトリウムガラスの比重と屈折率の値からこの xy_4 群の形成を細かく検討し、その結果硼珪酸ガラスの構造及び性質を更に明かにすることができた。

まづガラス中における xy_4 群形成の過程を考え、熱膨脹係數極小の組成から xy_4 群における BO_4 四面體の 4 けの不飽和酸素がその四面體に屬している 1 け

の Na イオンによつて均等に中和されていることを推論した。次に xy_4 群が徐冷されたガラス中だけに形成せられると考え、硼酸ナトリウムガラス中における諸種の酸素のイオン屈折を求めた。計算に必要な比重及び屈折率は徐冷ガラスに対しては Gooding 及び Turner, Wulff 及び Majumdar, Morey 及び Merwin, Tillotson, Bedson 及び Williams, 及び Stevels の値, 急冷ガラスに対しては Wulff 及び Majumdar の値を用いた。その結果は次表の通りである。表中の OB^{III} , OB^{IV} 及び ONa はそれぞれ 2 ケの BO_3 三角形, 1 ケの BO_3 三角形と 1 ケの BO_4 四面體, 1 ケの BO_3 三角形と 1 ケの Na イオンをつなぐ酸素であつて, 計算に當つて, B, Na 及び OB^{IV} のイオン屈折は u の全域に対して不変であると假定した。

ガラスの 種類	Na ₂ O-B ₂ O ₃ ガラス			
	酸素の種類	OB^{III}	OB^{IV}	ONa
徐冷	u	$u=0$	全域	$u=0.20 \cdots u=0.32$
	R	3.492	3.313	3.577 3.093...3.911
急冷	u	$u=0$	全域	全域
	R	3.505	—	3.453 3.739

この表から xy_4 群の中心部にある BO_4 四面體の B-O 結合は非常に強く, この四面體の形成によつてその周囲の BO_3 三角形の B-O 結合はゆるくなり, これらの BO_3 三角形はその正常の状態よりも不安定となることが了解される。

$Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ の三元系ガラスにおいては xy_4 群以外に xy_3z , xy_2z_2 , xyz_3 あるいは xz_4 等の原子群も形成されることが考えられる。但し, z は SiO_4 四面體を表し xy_4 群の 1 乃至 4 ケの y に置換する場合を示す。しかし, 二次元的構造の y が三次元的構造の z に代ると上記の不安定性が増すこと, 及びこの種のガラスが 2 相に分離しやすい傾向を有することからこれらのガラス中では xy_4 群以外の上記原子群は形成され難いと考えられる。

u の値が 0.167 を越えると Na イオンは xy_4 群の周りの B-O 結合を切り始め, その結果 BO_4 四面體の周りの BO_2 三角形の不安定は幾分減少する。そしてこれらの Na イオンは B-O 結合を切斷すると同時に深いポテンシャル孔の中に落ちることが想像される。かゝる Na イオンはその後から加えられる Na イオン程自由でなくいわゆる閉された Na イオン

であると考えることができる。1 ケの xy_4 群に対して 1 ケの Na イオンがこの閉された Na イオンとなり得ると假定すると自由な Na イオンは $2Na_2O \cdot 5B_2O_3$ の組成, 即ち $u=0.286$ から生じ始めるわけであるがこの値は酸素のイオン屈折から導いたかゝる u の値と極めてよく一致する。Si-O 網目構造においてもこの様な閉された Na イオンが在ると考えることによつて $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ の三元圖における轉移温度極大曲線の位置がよく説明できる。ガラスを熔融状態から冷却する際にその Na イオンを閉された Na イオンに変えることが出来れば Na_2O がガラスの性質に及ぼす好ましくない影響をなくすることが出来るのであるが, ほとんどすべての商品用珪酸ガラスはかゝる条件を充す組成範囲に入っていることがわかる。

文 献

- (1) 安部俊夫, 窯協, 昭25, **58**, [654], 421, 昭26, **59**, [658], 150.
- (2) E. J. Gooding and W. E. S. Turner, *J. Soc. Glass Techn.*, 1934, **18**, 32.
- (3) P. Wulff and S. K. Majumdar, *Z. Physik. Chem. B*, 1936, **31**, 319.
- (4) G. W. Morey and H. E. Merwin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 2248.
- (5) E. W. Tillotson, *J. Am. Cer. Soc.*, 1918, **1**, 76.
- (6) P. P. Bedson and C. Williams, "Properties of Glass", 372, G. W. Morey 1938.
- (7) J. M. Stevels, "Progress in the Theory of the Physical Properties of Glass", 96, 1948.
- (8) J. Biscoe and B. E. Warren, *J. Am. Cer. Soc.*, 1938, **21**, 237.
- (9) E. Kordes, *Z. Physik. Chem. B*, 1939, **43**, 213; 1939, **44**, 249.
- (10) J. M. Stevels, "Progress in the Theory of the Physical Properties of Glass", 80, 1948.
- (11) S. English and W. E. S. Turner, *J. Soc. Glass Techn.*, 1923, **7**, 73.
- (12) S. English, *J. Soc. Glass Techn.*, 1924, **8**, 205.
- (13) G. Gehlhoff and M. Thomas, *Z. Techn. Phys.* 1926, **7**, 260.
- (14) A. Cousen and W. E. S. Turner, *J. Soc. Glass Techn.*, 1928, **12**, 169.
- (15) 山本準之助, 窯協, 昭26, **59**, 10月

(7/28/51 受付)