に差があり、従って選択性があると考えてよく、これらのことは放電によって活性化された電解質が磁器表面に働きかけエッチングがなされるという考えをうらづけるものである。

電極の形状はうすい板状のものが最も良く、材質についてはチタン酸バリウムやフェライトの例のように黒鉛でも充分実用に耐える。ただし黒鉛電極は白金合金にくらべて浸蝕される度合が大きく変形が激しいが、ナイフなどで簡単に整形ができ、その経済性を考慮した場合に白金合金よりも有利のようである。

なお、本研究に多大の御援助を下された旭ダイヤモンド工業 K K 井川多美雄博士、東亜技術センター田中節之助氏に感謝し、

終始御鞭撻を賜った東京工業大学工業材料 研究所長 河嶋千尋教授、宗宮重行博士にお礼を申上げる。また、試料その他について協力して下さったインソライト工業 K K、東北金属工業 K K、東京タングステン K K に謝意を表わしたい。

註：著者のうち片桐政行は当時は研究生、現在はインソライト工業株式会社、また遊座宏は同様に当時は研究生、現在は東北金属工業株式会社に勤務している。

文 献

- 1) 電気学会編. 放電現象, 2 ページ
- 2) 鳳誠三郎, 電気日本, 昭和 24 年 9 月 8 ページ
- 3) 井川多美雄. 精密機械, 24 [10] 553-556 (1958)
- 4) 筒井忠夫. 精密機械, 26 [10] 596-600 (1960)
- 5) 電気学会編. 放電現象, 12 ページ

(1/8/62 受付)

アンチモンガラスの赤外吸収

横 田 良 助・中 井 康 雄

(東芝中央研究所)

Infrared Absorption of Antimonate Glass

By

Ryosuke YOKOTA and Yasuo NAKAI

(Central Research Laboratory, Tokyo Shibaura Electric Company, Kawasaki City)

Abstract

It was confirmed that the area of the glass forming region of the system $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) increases with the addition of SiO_2 or GeO_2 .

The glasses containing 5% SiO_2 or GeO_2 melted under oxidizing condition (o. glass) gave a different infrared transmission from those melted under neutral condition (n. glass). Also the difference in such properties as the color, density, softening point, and density were observed.

O. glass has better infrared transmittance and chemical durability than n. glass which gave broad absorption band between 750 and 1000 cm^{-1} and 1520 cm^{-1} . These two absorption bands at 1420 cm^{-1} , and sharp absorption bands at 1420 and 1520 cm^{-1} . These absorption bands at 1420 and 1520 cm^{-1} appeared when o. glass is devitrified.

AlSbO_4 crystal has the absorption band at 1420 cm^{-1} . After heating with Na_2O the crystal gave a broad absorption band between 750 and 1000 cm^{-1} .

It was, therefore, concluded that n. glass contains the crystallite region, and the chain segments composed of $\text{Al}^{3+}\text{Sb}^{5+}\text{O}$ tetrahedra are built up more easily in o. glass than in n. glass; also it may be assumed that SiO_2 or GeO_2 bridges the chain segment of AlSbO_4 tetrahedra.

[Received January 19, 1962]

I. 緒 言

Sb_2O_3 , Sb_2O_5 が network former になることは古くから Zachariasen¹⁾, Kordes²⁾ らによって論ぜられている。W.A. Hedden と B.W. King³⁾ は $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ 組成をもつアンチモンガラスを開発した。著者らは最近注目されつつある赤外透過用ガラスの製造研究の一端として、Hedden らのアンチモンガラスを取上げた。このガラスはガラス化範囲が非常に狭く、熔融

中に Sb_2O_3 の蒸発があるために組成の変動がはげしく製造技術的に困難な問題の多いガラスである。 SiO_2 を約 5 重量パーセント導入するとガラス化範囲が広がり、比較的容易に安定なガラスを製造し得る。しかし同一組成でも、熔融条件によって性質の異なったガラスとなり、容易に失透する。また熔融中の雰囲気は酸性性であるほうが還元性であるより失透しにくく、耐水性がよい。これらの熔融条件の相違による異なる性質を解明す

るため、ガラス構造の研究手段として用いられている赤外吸収を測定し、アンチモンガラスの構造を研究した結果、二、三の興味ある現象を見出したので報告する。

II. ガラス化範囲

図—1 に $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ ガラスのガラス化範囲を示す。ここでいうガラスになったとは、重量約 800 g を 1380°C の電気炉で約 2 時間熔融した後、鉄板上に流し出したとき透明なガラスになったことを示す。

- (1) melted by clay pot
(2) melted by alumina crucible

Fig. 1. The glass forming region of $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ system.

ただし R_2O は $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ の含量であるが、 Na_2O は常に R_2O の 18 wt% 重量パーセントの割合に保った。図中①のガラス化範囲は Hedden らの結果であり、粘土質の坩堝で熔融したものである。②は著者らが高純度アルミナ坩堝で熔融したものであり、ガラス化範囲が狭くなっている。これは粘土質坩堝より熔けこんだ SiO_2 がガラス化範囲をひろげるためである。事実 SiO_2 を 5 重量パーセント導入することにより②のガラス化範囲を拡げることが出来る。

III. ガラス試料の作成

酸化物組成で Sb_2O_3 66, Al_2O_3 13.6, Na_2O 3.7, K_2O 16.7 (wt%) のガラスを基礎組成としてこれに SiO_2 または GeO_2 を 2~15% 導入したガラスを作成した。一般には Na_2O としては Na_2CO_3 を、 K_2O としては KNO_3 を用いた。アルミナ坩堝で全重量約 800 g を熔融温度 1380°C で 2 時間電気炉で熔融した。以上の各酸化物の数値は分析値ではなく調合組成の数値である。

IV. 赤外吸収の測定法

試料ガラスを徐歪したのち、メノウ乳鉢で微粉末となし、KBr と混ぜてプレスし、錠剤とした。東芝製赤外

分光器を用いて 4000 cm^{-1} から 600 cm^{-1} まで測定した。ガラスの赤外吸収測定には粒度の大きさが問題となるので出来るだけ微粒子に粉碎した。

V. 結果と考察

a) $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$ ガラスの性質 表—1 に主な性質を示す。ここで酸化性および中性熔融とは前述したように K_2O をそれぞれ KNO_3 および K_2CO_3 を用いて熔融したものを意味する。安定剤として SiO_2 または GeO_2 を 5% 導入した。比重、屈伏点、耐水性、色が酸化性と中性熔融では著しく異なる。ここで耐水性試験としては、95% 相対湿度中に 24 時間入れたのち、2 mm 厚フィルターとしての赤外透過率を測定し、その低下の度合をいう (図—5 参照)。図—2 には膨脹曲線を示す。

- (1) sample No. I of table 1.
(2) sample No. II-1 of table 1.
(3) sample No. II-2 of table 1.

Fig. 2. The expansion curves of antimonate glasses

Table 1. Properties

Sample No.	I	II	
		1	2
colour	water white	yellow	water white
durability	good	good	poor
specific density	4.04	3.92	4.00
deformation point ($^\circ\text{C}$)	600	540	480
thermal expansion coeff.	119×10^{-7}	125×10^{-7}	124×10^{-7}
stabilizing substance	SiO_2	GeO_2	GeO_2
melting condition	oxidizing	oxidizing	neutral

図—3 にそれぞれ SiO_2 2.5, 5 および 15% を含んだアンチモンガラスの赤外吸収を示す。730 cm^{-1} の吸収帯は Sb_2O_3 および Sb_2O_5 の赤外吸収帯と比較して、 Sb-O の吸収に帰属される。 SiO_2 量の増加と共に 1000 cm^{-1} の吸収帯の強度は逐次増加する。従ってこの吸収帯は Si-O の吸収に帰属される。アルカリ珪酸塩ガラスの Si-O-Si の振動に比較して、低波数側に移っている。図—4 にそれぞれ GeO_2 5 および 10% 入れたガラスの赤外吸収を示す。800 cm^{-1} の吸収帯は Ge-O の振動によると思われる。 GeO_2 ガラスは 888 cm^{-1} は吸収を示すので、アンチモンガラス中の Ge-O の吸収は SiO_2 と同様低波数側にずれている。 Si-O および Ge-O の電子

(1) SiO_2 2.5%, (2) SiO_2 5.0%, (3) SiO_2 15.0%

Fig. 3. Infrared transmittance of antimonate glasses containing SiO_2 .

密度が疎になっているためであろう。 SiO_2 または GeO_2 を含まないガラスの赤外吸収は $600\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ にわたって幅広い1本の吸収となり、異なった吸収を示す。また SiO_2 または GeO_2 を含んだガラスは含まないガラスに比較して熔融温度における粘度は著しく高い、従って $\text{Al}^{+++}\text{Sb}^{++++}\text{O}_4$ を network former とする網目構造同志を SiO_2 または GeO_2 は結びつけてより大きな安定した網目構造にさせているのであると考えられる。

b) 熔融条件によるガラス構造の相違 前述したように II-(1) および II-(2) ガラスは同一組成であるにも拘らず性質が異なる。赤外吸収もまた異なっている(図-4 参照)。相対湿度 95% で 24 時間放置した後の赤外透過は図-5 に示すように II-(2) ガラスは著しく

(1) GeO_2 5%, melted with oxidized condition.
(2) GeO_2 10%, "
(3) GeO_2 5%, melted with neutral condition.

Fig. 4. Infrared transmittance of antimonate glasses containing GeO_2 .

悪い。また II-(2) ガラスは一応はガラスではあるが、ガラス状態が不安定であって赤外吸収スペクトルには $1000\sim 600\text{ cm}^{-1}$ にわたって幅広い吸収があること以外に 1520 cm^{-1} および 1420 cm^{-1} に吸収帯があるという特徴がある。

図-6 は少量熔融して鉄板上に流し出したガラスおよび充分徐冷したガラスの赤外スペクトルである。後者は失透しているものである。X線廻折によれば前者はガラス特有のハローを与えるが、後者における析出結晶は

(1) glass of sample No. II-1 of Table 1.
(2) the above glass which was stored in 95% humidity for 24 hours.
(3) glass of sample No. II-2 of Table 1 which was stored in 95% humidity for 24 hours.

Fig. 5. Infrared transmission of 2mm filter.

(1) quenched glass. (2) slowly cooled glass.

Fig. 6. Infra-red absorption of quenched glass and slowly cooled glass.

NaSbO₃ 結晶とほかに Na(K)AlSbO_x 系構造不明な混合物であった。結晶化したガラスの赤外吸収は 1000cm⁻¹ および 750 cm⁻¹ を中心とするほぼ 2 本の吸収帯のほかに弱い多くの吸収をもつ。急冷ガラスは 1000 cm⁻¹ から 600 cm⁻¹ にわたって幅広い吸収帯となる。この赤外吸収は II-(1) より II-(2) の試料のそれと同一傾向を示している。

一般にガラスの赤外吸収は結晶のそれと比較すると幅広くなる。これは Zachariasen のガラス構造で説明される。すなわち、結晶の場合は振動体の基因となる分子種の原子間距離、力の定数およびその配列が一定であるのに、ガラスでは、ある近傍の空間では結晶に近いが、全体的にみて分子の配列および雰囲気は不均一であるから、原子間距離、力の定数にある変動幅をもつ。しかし、いま論じている幅広い原因はこれだけでは説明できない。なぜなら比較的安定なガラスのそれと比較してもさらに著しく幅広いからである。それ故、この幅広い原因はガラス構造の不均質に帰される。部分的に微小な結晶が成長して結晶化したときに出現する多くの吸収帯が重なり合って 1000~600 cm⁻¹ にわたって幅広い吸収帯となったと考えられる。

1520 cm⁻¹ および 1420 cm⁻¹ の吸収帯は徐冷したときだけ鋭く出現する。この吸収帯の帰属は不明である。しかし結晶化が進んだもののみにあらわれることから結晶に関係のある吸収帯と考えられる。

構造の骨格と推定される AlSbO₄ 結晶を作成して赤

(1) aluminium antimonate.
(2) aluminium antimonate fired with Na₂O.

Fig. 7. Infra-red absorption of aluminium antimonate.

外吸収を調べて図-7 に示す。750 cm⁻¹ および 1000 cm⁻¹ に吸収を見出すことができる共に 1400 cm⁻¹ に吸収を示す。AlSbO₄ を Na₂O と共に熔融すると 750 cm⁻¹ および 1000 cm⁻¹ の吸収帯は 1000~600 cm⁻¹ にわたって幅広い吸収帯となり、1450 cm⁻¹ と 1390 cm⁻¹ に吸収帯を見出すことができる。この吸収帯は著者らがガラス状態が不安定であるといっている中性熔融のガラスの吸収帯(図-4(3)を参照)に非常に近いということは興味あることである。

図-8 は屈伏点で、35 分、40 分、90 分間加熱した II-(1) ガラスの比重の変化と 1520 cm⁻¹ の吸収強度の変化との関係である。外観的にはなんら変化がみられないにも拘らず、比重の増加と共に 1520 cm⁻¹ の吸収帯は出現し、その強度は増加する。これらの吸収帯はガラスを失透させたときに見られるものである。

Fig. 8. The relation of density vs. absorption by heat treatment.

以上の結果から Sb₂O₃-Al₂O₃-K₂O-Na₂O ガラスは熔融条件によって異なったガラス構造をとり、酸化性熔融ではかなり均一なガラスよりなるものが得られ、中性熔融では無定形部分に微小な結晶部分を有する構造のものの可能性が推定される。本来アンチモンガラスは網状構造の発達の比較的小さいガラスであろう。酸化性熔融のガラスでも結晶とほとんど変わらない状態にあるか、または結晶とほとんど変わらない部分があると考えられる。この部分は極めて小さい微結晶であるかもしれない。SiO₂ や GeO₂ が少量でも安定剤として著しい作用があることは

の 4 面体の網状部分同志を結びつける作用をして結晶化しにくくしているものと考えられる。

参 照 文 献

- 1) W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, **54** [10] 3841, (1932)
- 2) E. Kordes, *Z. physik. Chem.*, **B 43** [3] 173 (1939)
- 3) W.A. Hedden and B.W. King, *J. Am. Ceram. Soc.*, **39** [6] 218 (1956)

(1/19/62 受付)