が認められ、 SiO_2 、含量の高いガラスほどその生成量も大である。また、珪砂の熔融過程でフシを生成することが確認された。これらのことからフシは揮発によるものでもなく、また分相に基づくものでもないことが明らかである。このようにして生じるフシの屈折率は低い。また、表-1に見られたように屈折率の高いフシも極く僅かではあるが存在するため稀には耐火物からの石によっても生じると考えられる。

次に難溶性原料である珪砂は熔融不十分により塊状のクリストバライトの石を生じる⁶⁾。この石は先の図-17に見られるように熔融時間の延長と共に消失する。その周囲のガラスの屈折率は低い。また Na_2O 、 B_2O_3 の揮発によって生じた極めて SiO_2 に富む表面層から薄膜状のクリストバライトが晶出して石になる^{6),7)}。

耐火物の小片が熔融ガラス中に混入した場合にも石を生じる。この耐火物からの石の熔解により IV.1.iii. の項で述べたように、その周囲のガラスの屈折率は低いものも高いものも共に存在する。

VI. 結 論

以上得られた結果から、先の表-1で実際のパイレックスガラス容器中に存在する脈理、フシ、石について屈折率変化より示された結果は次のように結論することが出来る。

(i) 脈理 低屈折の脈理(34.9%)が多いがこれは熔融初期では難溶性原料である SiO_2 によって生じ、長時間経過したところでは表面揮発によって生じたものである。高屈折の脈理(17.4%)は耐火物の侵蝕によって

生じた Al_2O_3 、 ZrO_2 によるもので低屈折の脈理に比べて少ない。また、スタグナントは耐火物の侵蝕によるのであり高屈折の脈理を生じる。

(ii) フシ フシは分相によるものではない。大部分のものは低屈折(24.6%)でかつ熔融時間が長くなると減少する事から、表面揮発が主な原因でなく主として難溶性 SiO_2 によるものである。また、高屈折のフシ(1.1%)も極めて僅かではあるが存在し、これは耐火物からの石の熔解過程において生じると考えられる。

(iii) 石 石の原因として耐火物の侵蝕、未熔融の SiO_2 、表面失透が考えられるが、フシの場合と同様に大部分の石は原料珪砂の未熔解によるもので石の周囲のガラスの屈折率は低い(14.6%)。高屈折のガラスに囲まれる石(3.7%)は耐火物によるものである。

文 献

- 1) J.C. Turnbull, L.G. Ghering, *J. Am. Ceram. Soc.*, **24** [8] 264-70 (1941).
- 2) R.L. Tiede, F.V. Tooley, *J. Am. Ceram. Soc.*, **27** [2] 42-45 (1944).
- 3) R.L. Tiede, F.V. Tooley, *J. Am. Ceram. Soc.*, **28** [2] 42-47 (1945).
- 4) M.A. Knight, *Glass Ind.*, **37** [10] 553 (1956).
- 5) L.F. Oldfield, R.D. Wright, *Advances in Glass Technology* (VI International Congress on Glass) (1962).
- 6) R. Katzschman, *Silikattechn.*, **13** [3] 96-101 (1962).
- 7) L.F. Oldfield, R.D. Wright, *Glass Tech.*, **3** [2] 59-68 (1962).
- 8) G.E. Rindone, D.E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** [10] 489-504 (1962); *ibid.*, **45** [12] 579-81 (1962). (6/25/65 受付)

ガラス化範囲と冷却速度

今 岡 稔・蔵方宏之・田井真一・野々宮 弘

(東京大学生産技術研究所)

7. Glass-formation Range and Cooling Rate

By

Minoru IMAOKA, Hiroyuki KURAKATA, Shinichi TAI
and Hiroshi NONOYAMA

(Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Tokyo)

We have already studied the condition of glass-formation and the glass-formation range of borates, silicates and germanates. In these studies, however, we could not determine precisely the cooling condition which defines the glass-formation range, because the glassy state is not a stable state, but a sub-stable one. These experiments were made under conditions which were determined for the sake of experimental convenience: namely, 1/80 mols of specimen were melted and cooled naturally in a room. Therefore, it is necessary to examine to what extent the results of these experiments are effective in view of the glass structure. In this study experiments were carried out by changing the cooling rate,

and the variation in the glass-formation range with various cooling rates was examined. These cooling processes included the followings: quick cooling by water, natural cooling in a room (cf. Curve I in Fig. 1), natural cooling in a furnace (cf. Curve II in Fig. 2) and slow cooling in a furnace controlled by a thermocontroller. These cooling rates are about 3×10^2 , 10, 1.5×10^{-1} and $1.2 \times 10^{-3}^\circ\text{C}/\text{sec}$, respectively. The amount of molten glass is the same as that in the previous studies; crucibles employed are made of platinum or its alloy, which may have some effect especially in the case of the slow cooling in a furnace.

Ternary borate systems have been chosen as the glass-forming system for the convenience of experiment, which have been divided into common systems and exceptional systems. The former include the B-type ternary system as the containing only the oxides of the a-group elements, the PbO-containing ternary system as the one containing both of the oxides of the a-group and the b-group elements, and the B_2O_3 - Bi_2O_3 -PbO system as the one containing only the oxides of the b-group elements. The results are shown in Fig. 1-19. These glass-formation ranges contain various critical lines of vitrification; the limit of the continuity of a network-structure (the AD-line in Fig. 2 and 3), the existing limit of necessary modifier ions for the network-formation (the B_2O_3 -C line in Fig. 2 and 3), and the exchangeable limit of network ions represented by the number of b-group ions connecting B with B in the network-structure (the A_1B_2 , A_2B_3 , ... lines in Fig. 8; cf. Table 1). The glass-formation range expressed by the above critical lines generally varies somewhat according to the variation in the cooling rate. Therefore the result of the glass-formation range under an arbitrary cooling condition has no absolute meaning. However, comparing Fig. 4 with Fig. 5, for example, we can see a similar variation in the glass-formation range in both cases. In the one case the modifier ions are not exchanged but the cooling conditions are changed, while in the other the modifier ions are exchanged but the cooling conditions are kept constant. This fact can be explained by assuming the 3-dimensional glass-formation range including the glass stability as shown in Fig. 7. When the modifier ion in the B_2O_3 -PbO-RO system (Fig. 5) is smaller, so that its vitrified system is more unstable, the glass-formation occurs only in the high stability sections. The case is the same when the cooling rate is slower in a more stable vitrified system.

We then studied the B_2O_3 -MgO-BaO system (Fig. 9), the B_2O_3 - TiO_2 -BaO system (Fig. 12), the B_2O_3 - WO_3 -Li₂O system (Fig. 15) and the B_2O_3 - K_2O - Bi_2O_3 system (Fig. 17) as exceptional ternary systems and discussed the true feature of the anomaly of these systems. In the B_2O_3 -MgO-BaO system, for example, the glass-formation range by natural cooling (Curve 2 in Fig. 9) overruns the hatched parts. The glass-formation range by natural cooling in a furnace (Curve 3 in Fig. 10), however, resembles that of the B_2O_3 -MgO- K_2O system, no more exhibiting the anomaly. On the other hand, in the B_2O_3 -MgO- K_2O system, the glass-formation range by quick cooling by water (Curve 1 in Fig. 10) resembles that of the B_2O_3 -MgO-BaO system. The other examples (Fig. 11-19) also give almost the same result, and variations with the cooling rate resemble variations with the ion exchange as in the above-mentioned examples. From these results, we can say that the glass-formation range under a cooling condition has only a relative meaning. We can also say that the glass-formation range of a system is 3-dimensional one containing the stability of the glassy state as an additional factor, as shown in Fig. 7. Therefore, previous 2-dimensional glass-formation ranges and critical lines must be considered in these 3-dimensional glass-formation ranges. In addition to these glass-formation ranges, there are sometimes unstable glassy states which widen their glass-formation ranges under the condition of quick cooling (for example, Curve 2 in Fig. 12.).

We also studied the relation between the glass-formation range and the equilibrium diagram of the system (cf. Fig. 20-22). Assuming that the variation in the viscosity of molten glasses with their compositions is not very large, we can say that the vitrification is difficult at the top of the liquidus line, while easy in the valley. In fact we can observe vitrification at about 30 mole% of B_2O_3 (in Fig. 21) and crystallization at about 80 mole% of B_2O_3 (in Fig. 20); these results agree with the above theory. In Fig. 20-23 however, the glass-formation range does not always correspond to the height of the liquidus line. This means that the appearance of the vitrified state or the crystalline state is affected by the structure of the molten state (the temperature of which may be higher than the melting point or the liquidus temperature). This consideration corresponds to the previous view of the condition of glass-formation from the view point of the formation of network-

structure. About the critical region where the glassy state becomes unstable, however, the transformation from the sub-stable glassy state to the stable crystalline state depends mainly on the viscosity. In these cases the glass-formation range is influenced by the equilibrium diagram.

[Received July 12, 1965]

I. は し が き

著者らはこれまで「ガラス化条件について」¹⁾ほか、硼酸塩系²⁾、珪酸塩系³⁾、ゲルマネート系⁴⁾などのガラス化範囲について本誌に発表し、その他ガラス化範囲の問題を現在なおいろいろ取扱って来ている。ところでこれらの一連の研究において、ガラス化範囲を決める実験条件は、総量 1/80 mol を熔融し、その後室内で放冷してガラスかどうかを調べるというもので、これは全く実験上の都合で決められたものである。ガラス化範囲を調べている他の研究では、100 g, 50 g といった規模のものや、数 g, 0.5 g から数 mg といった少量の熔融量のものもあり、一般には室内で放冷されているが、ドライアイスや液体空気の中に落して急冷しているものもあり、目的による差もあるが標準条件といったものは存在しない。結局ガラス状態は安定状態ではなく、準安定状態にすぎないことから起ることで、上記の現状は当然としなければならぬ。しかしそのことは「ガラス化範囲」の意味を、単なる傾向を示した相対的なものにしていくわけである。そこでこうした熔融量や冷却速度による変化も含めた、ガラス化範囲の全貌といったものを知る必要もあり、それと同時に従来任意に決めた条件のもとで調べて来たガラス化範囲が、果して十分意味のあるものであったかどうか、ここで検討して置く必要もあると考えられる。

ところでガラス化の問題を、分子の集合状態に関する熱力学的問題として、理論的に解いていこうとする考え方があり、さきに Rawson⁵⁾ もガラス化は状態図における液相線の谷間に起るとして、ガラス化能力を測る尺度として Single Bond Strength (単結合当りの生成熱) を、熔融点の絶対温度で割った値を提案しているが、必ずしも実際と一致してはいない。また核生成速度や結晶生成速度に関する理論的取扱いもなされており、実際の結晶化過程をある程度説明していることも事実であるが、しかしそこで取扱う範囲は、どこまでもある特定の系の結晶化現象の問題であって、任意の系におけるガラス化範囲のような組成的知識を求めることは、理論的には可能であっても実際には出来ないことである。それはさておいても、状態図に示された平衡状態における液相線が、果してどの程度実際のガラス化範囲に影響を与えているかは、興味ある問題である。前記の冷却速度の問題にあわせて、これらの関係もみていきたい。

II. 実験方法

さてガラス化範囲を決める上の条件として冷却速度と

熔融量を上げたが、本質的には冷却速度がガラス化範囲を左右する。しかし実際問題としては熔融量の方が問題になるし、また坩堝を使って熔しているのも、熔融物が坩堝との接触面で結晶しやすいといったこともありうる。とくに本実験の場合のように少量熔融の場合、熔融量に比して接触面積も大きく影響を受けやすいし、とくに冷却速度の遅い場合その影響が現われやすい。その意味では冷却速度を一定にして熔融量を変える方が実際的であるが、実行の面で別の困難がある。そこで本実験では、熔融量は前記の 1/80 mol をそのまま変えずに、冷却速度を急冷、放冷、炉内放冷、炉内徐冷の4段階に変えてガラス化範囲を調べた。このうち放冷は従来の実験条件で、冷却速度は約 10°C/sec. (図-1 参照) である。急冷は熔融状態で坩堝をいきなり氷水に浸けるもので、冷却速度の実測は困難であるが 3×10^{22} °C/sec 程度と推定される。炉内放冷は 1000°C に加熱された電気炉中で、電源を切って放冷するもので、図-1 の曲線から結晶化の温度域での冷却速度は約 1.5×10^{-1} °C/sec である。最後の炉内徐冷は温度調節器を使って徐冷していくもので、その速度は 25°C/hr (7×10^{-2} °C/sec) である。

Fig. 1. Cooling velocity of molten glass.

これまでガラス化範囲を調べた系 (室内放冷) はきわめて多数に上り、その一つ一つについて冷却速度を変えた実験を繰返すことは容易ではなく、また必ずしもその必要があるとも考えられない。そこでまづガラス化範囲の代表的タイプを取上げ、それについて調べることにした。a 族元素の酸化物系では A 型、B 型および C 型 3 成分系に分けられるが、C 型はガラス化範囲が狭く、A 型は実質的に B 型の中に含まれると考えてよいので、B 型 3 成分系のみを取上げた。次に b 族元素の酸化物を含む系では、b 族酸化物の典型として Pb を含む系を取上げた。以上の一般系他にやや例外的なガラス化範囲を持つ系として、 B_2O_3 -MgO-BaO 系、 B_2O_3 -TiO₂-BaO 系、

B_2O_3 - WO_3 - Li_2O 系, B_2O_3 - Bi_2O_3 - K_2O 系など, またその関連系を調べた. 一般に硼酸塩系について行なったが, これは熔融しやすいなどの実験上の便利からである. その他状態図との関係を検討する上で, B_2O_3 - Na_2O 系, B_2O_3 - PbO 系など若干の2および3成分系についても調べた.

なお以上の実験において一番問題と思われるのは炉内徐冷の場合で, 前記のように坩堝との接触面積が大きいとか, 熔融時間が不十分で完全に均一でなかったとか, いろいろのガラス化を妨げる影響を受けやすい. その他白金などの金属坩堝を使用しているの, これらの金属イオンがガラス中に微量にとけこんで, 結晶化の核とならないとは限らない. 例えばテルライトガラスの場合など, 金属坩堝を使うのとアルミナ坩堝とでは, ガラス化範囲の上に大きな差が現われるが, それはアルミナが溶け込んだことによる差よりも大きく, 上記のような原因も関係しているのではないかと想像される. また中には急冷した場合にかえてそれが刺激となって, 失透するような例もないことはない (B_2O_3 - Li_2O 系など). したがって本実験の結果にも, 詳細に検討していけばさらに訂正を要する個所がないとはいえない. しかし多数の実験が繰返されているので, 大局を変えるような大きな誤りはないと確信している.

III. 冷却速度によるガラス化範囲の変化

A. 一般的3成分系

i. B型3成分系 まづB型3成分系からみてゆく

1. quick cooling,
2. natural cooling in a room,
3. natural cooling in a furnace,
4. slow cooling in a furnace.

Fig. 2. Glass-formation range in B_2O_3 -BeO- Na_2O system.

Fig. 3. Glass-formation range in B_2O_3 -BeO-BaO system.

ことにしたい. 既報^{1)~4)}に詳述されているように, この型のガラス化範囲は3~4つの限界線によって囲まれている. 第1は網状構造の連続性の限界(図-2,3のAD線)である. 第2は網状構造化に必要な修飾イオンの存在限界(図-2,3の B_2O_3 -C線)である. 第3は網状構造成分がガラス形成成分の網状構造を置換しうる置換限界で, これは図中には示されていない. 構造上から生ずる限界線ではないからである. 第4

の不混領域の限界も同様で, これはアルカリ酸化物との系のように全く存在しない場合もある. まづ図-2,3に示したのは B_2O_3 -BeO- Na_2O 系および B_2O_3 -BeO-BaO系である. 実測した系はこの他にもいくつかあるが, それらの結果もほぼ大同小異であるので, それらの掲載は省略した. ところで冷却速度が遅くなるにしたがってガラス化範囲は狭くなるが, B_2O_3 -BeO- Na_2O 系では1(急冷)と2(室内放冷)のガラス化範囲の差が目立ち, 一方 B_2O_3 -BeO-BaO系では1と2の間に差がなく, むしろ2と3(炉内放冷)のガラス化範囲の差が目立つ. したがって冷却速度とガラス化範囲の変化の間に一定した関係は存在しない. また限界線ADおよび B_2O_3 -C線に対しても, はっきり特徴づけられるような傾向は見当らない. ただ以上の2つの限界線の変化は, 網状構造の置換限界の変化にくらべて明かに小さい.

さて, この研究でガラス化条件から導き出された限界線AD線, B_2O_3 -C線などが, どの程度ははっきり裏づけられるかは第1の問題点であった. しかし以上の結果からはそうした裏づけはなかったといつてよい. ただ網状構造の置換限界の変化にくらべては変化の幅は狭く, B_2O_3 -BeO- Na_2O 系でも2,3,4のガラス化範囲は B_2O_3 -C線とかなり一致している. しかしこうした一致も傾向であって絶対的なものではない. そしてこれがガラス化という準安定状態としての必然でもあろう. なお一言ふれておきたいことは, B_2O_3 -BeO- Na_2O 系にみられる B_2O_3 -C線の左側のガラス化領域や, いわゆる B_2O_3 - Na_2O 系の離島を結ぶAD線の下側のガラス化部分は, ある冷却速度以下では全くなくなっていない, 本来のガラス化範囲にくらべて安定度の低いことを示している. これらのガラス化はそれぞれの系の特殊性から起るもので, 一般論からは切離して考える必要があろう.

ii. B_2O_3 -BaO-PbO系 次にaおよびb族元素酸化物を含む系の代表として, この B_2O_3 -BaO-PbO系を取上げた. b族元素における大きな特徴は, 陽イオンとして修飾成分であると同時に網状構造成分としても入りうる点で, その中でもPbOは代表的成分である. その結果は図-4に示した. ここで気付くことは, この冷却速度の変化によるガラス化範囲の変化が, B_2O_3 -RO-PbO系(図-5に示した)におけるアルカリ土類酸化物ROの置換($Ba \rightarrow Sr \rightarrow Ca \rightarrow Mg$)による変化に, よく似ていることである. 図中のP点は2価4配位のPbが2価の修飾イオンPbによって網状構造化が起り, それと本来の網状構造 BO_3 が交互に存在しうる点である. Q点はBを取巻く3個のPb 4配位のうち, 2個のPbが網状構造化に必要な2価の修飾イオンとして, Pbの代りにアルカリ土類イオンをとったと考えられる点であり, さらにR点はBの配位の1つを修飾イオンに置換えた点で, 網状構造の連続性の限界である. この際イオン

Fig. 4. Glass-formation range in B_2O_3 -BaO-PbO system. Fig. 5. Glass-formation range in B_2O_3 -RO-PbO system (by natural cooling).

ので変動が少ない。逆に B R 線は網状構造の連続性の限界であるが、網状構造に入る b 族成分の配位構造の安定性に関係するため、変化しやすい。

さて、冷却速度によるガラス化範囲の変化が、修飾イオンによるガラス化範囲の変化と類似することを指摘したが、このことを一層確かなものとしているのは、図-6 に示した B_2O_3 -SrO-PbO 系のガラス化範囲である。この系の室内放冷でのガラス化範囲は前述の通りであるが、急冷すれば図-6 の実線のようにバリウムの系に類似したガラス化範囲を示す。このことは次のような模型を考えれば理解しやすい。すなわち B_2O_3 -RO-PbO 系のガラス化範囲は従来のような平面的なものではなく、図-7 に示すような安定度を垂直軸とした立体的なものとする。この図では 3 角形 $B_2O_3 \cdot BP$ がもっとも安定度高く、ついで 4 辺形 $B_2O_3 \cdot$

Fig. 6. Glass-formation range in B_2O_3 -SrO-PbO system.

BQP の中間段階を経て、 $B_2O_3 \cdot RO \cdot PbO$ 平面上の 4 辺形 $B_2O_3 \cdot BRP$ が最低の安定度のガラス化範囲となる。急冷すれば安定度の低いガラスまでガラス化し、安定軸に対し下側のガラス化範囲を示す。一方 R を置換した場合、この系の最適イオン半径に近い RO の系のガラスは安定で、それからはずれている系ほど不安定になる。この場合冷却条件を一定にしておいても、安定なガラス構造をとりやすい RO を含む系では、安定軸のより下側の

半径の大きいバリウムがもっとも安定で、したがってそのガラス化の限界線も R 点を通る。しかしイオン半径が小さくなるにしたがって安定度は減少し、ストロンチウムなどのガラス化範囲は Q 点を通る。さらにマグネシウムとかアルカリ金属の場合は、B P 線にそって限界線があらわれる。この際 PQR 線は網状構造の置換限界であるが、a 族の場合と違い構造と関係がある

Fig. 7. Glass-formation range of ternary system including glass stability.

ガラス化範囲をとりうることになり、不安定な組合せでは逆に上側のガラス化範囲しかとれなくなる。しかし後者でも冷却条件を変え、急冷していけば前者のガラス化範囲に近づく。

さて以上の模型が事実をよく説明するものであれば、従来の平面的なガラス化範囲 (図-7 中の 4 辺形 $B_2O_3 \cdot BRP$) に代って、安定度を含む立体的なガラス化範囲 (図-7) を考えるべきである。このことは当然 B 型 3 成分系についても言われねばならないことで、またそれは可能と考えられる。むしろ i で定性的に述べたことを、ここでより明確にしたといえよう。すなわち従来 AD または B_2O_3 -C 線で示されていたガラス化の限界が、安定度を含めた 3 次元の空間では面となり、しかも従来の組成面に対して垂直ではなく、ある傾きをもつということである。したがって従来の限界線 (AD, B_2O_3 -C など) の意味について再検討の必要がある。しかし一方構造につながったガラス化範囲の存在ということも、いささかはっきりしてきたように思われる。

iii. B_2O_3 - Bi_2O_3 -PbO 系 次に b 族元素酸化物系の代表として B_2O_3 - Bi_2O_3 -PbO 系を取上げた。ビスマスは鉛に似ているが、原子価が 1 つ多く 3 価であるため複雑で、ガラス化範囲が広く b 族系の特徴をみせている。この系のガラス化範囲については、「高鉛-ビスマス系ガラス」⁹⁾中ですでに取上げているが、異なる冷却速度によるガラス化範囲の変化を通してみるとにより (図-8 参照)、これらのガラス化範囲が一層よく理解されよう。図中の $A_1, A_2, B_1, B_2 \dots$ の諸点で、網状構造を形成する構造単位として考えられるものを表-1 に示した。すなわちこれ

Fig. 8. Glass-formation range in B_2O_3 - Bi_2O_3 -PbO system.

Table 1. Chain unit of network structure at A or B points (in Fig. 8).

Point	B_2O_3 mol %	Chain unit
A_1	25.0	B-Pb-B
A_2	14.3	B-Pb-Pb-B
B_1	50.0	B-Bi-B (all chains)
B_2	40.0	B-Bi-B
B_3	25.0	B-Bi-Bi-B (all chains)
B_4	18.2	B-Bi-Bi-B

ら諸点でBとBの間をつないでいるb族イオンの数が違っている。この数はもちろん少ない方がガラスとして安定で、これは当然網状構造の置換限界でもある。B₂O₃-RO-PbO系ではこのような置換限界はPb/B=1にほぼ限定されていたが、ビスマスは前述のように原子価が多く複雑で、B₂O₃-Bi₂O₃-PbO系などでは急冷していった場合に、Bi/B=2あるいはそれ以上にまで及ぶことがある。なおE₁, E₂などの点があらわれるのは、一般にb族イオンが2種以上混在するようになると、BとBとの間をつなぐb族イオンの数はさらに増す、とみられるからである。

b族元素酸化物系ではb族イオン/ガラス形成イオンの比が、a-b族元素酸化物系のように限定されないため、ガラス化範囲全体が網状構造の置換限界だけに支配されている。かつその置換率は冷却条件に支配される、というきわめて解りよい結果となった。一定の置換率を考えた従来の考え方のほうが不自然である。なお2価のb族イオンZn, Cd, Pbを一つにまとめて議論することは困難であるが、いづれも大同小異であることは確かである。

B. 例外的3成分系

i. B₂O₃-MgO-BaO系 さて、以上3つの例を取上げて議論し、それによって多くの3成分系を推論しようというわけであるが、その中には従来例外として取扱われ、そのガラス化範囲の意味も十分理解されていなかったものもあるので、ここにその幾つかを取上げてこれまでの議論の補足とし、従来例外的とみられていたものが冷却速度の変化を含めた3次元的ガラス化範囲の中で、どのような位置にあるものかを明らかにしてみたい。

Fig. 9. Glass-formation range in B₂O₃-MgO-BaO system.

Fig. 10. Glass-formation range in B₂O₃-MgO-K₂O system.

そこでまづB₂O₃-MgO-BaO系を取上げるわけであるが、この系ではMgが4配位の網状構造成分と、2価の修飾成分の両方の役割が可能であると考えられ、図-9の中の斜線部分で示されたガラス化範囲が期待される。しかし従来のガラス化範囲の測定結果(図-9中の破線)では、斜線部分の左下に大きくはみ出したガラス化領域があり、これまで説明しにくい例外的存

在であった。そこで冷却速度を変えてこの系のガラス化範囲を調べた結果が図-9である。このうちで点線(炉内放冷)で示されたガラス化範囲は、図-10に示されたB₂O₃-MgO-K₂O系の破線(室内放冷)とよく似ており、主として網状構造成分としてのMgのガラス化範囲ということが出来る。したがってB₂O₃-MgO-BaO系における、斜線部分からはみ出した左下のガラス化部分は、B₂O₃-C線の右側の斜線部分のそれにくらべて、安定度の低いものだといえる。一般に急冷していった場合、B₂O₃-C線を越えて左側へガラス化範囲が広がる傾向はあるが、この場合もそれであるとしてよいかどうかは別として、こうした安定度の低い部分を除いて考えれば、B₂O₃-MgO-BaO系もB₂O₃-MgO-K₂O系も同じである。そればかりか後者においても急冷してゆけば、バリウム系と同様斜線部分の左下にガラス化範囲は広がってゆく(図-10中の実線)。こうみてゆけばB₂O₃-MgO-BaO系の例外的位置ははっきりして来た。

ii. B₂O₃-TiO₂-BaO系 次にチタン系であるが、これは硼酸塩系と珪酸塩やゲルマネート系でガラス化範囲の様子がはっきり違う点で注目される。これはTiの

配位数に関係するものと想像される。

B₂O₃-TiO₂-RO系の予測されるガラス化範囲は図-11の斜線部分で示される。なおこの場合Tiの配位数は6と考えられている。図-11から明らかなように、このうちバリウム系のガラス化範囲のみは特に広くB₂O₃-C線を越えてガラス化する。B₂O₃-TiO₂-BaO系のガラス化範囲は図-12に示した。これから明らかなように、冷却速度が遅くなるとガラス化範囲は急速にちぢまり、もちろんB₂O₃-C線から左側へのはみ出しはなくなる。また逆に図-13に示したB₂O₃-TiO₂-SrO系では、従来のガラス化範囲

Fig. 11. Glass-formation range in B₂O₃-TiO₂-RO system.

Fig. 12. Glass-formation range in B₂O₃-TiO₂-BaO system.

Fig. 13. Glass-formation range in B₂O₃-TiO₂-SrO system.

(破線)にははみ出しはみられないが、急冷(実線)したときはバリウム系に近いガラス化範囲を示す。したがって B_2O_3 -C 線の左側のガラス化部分は、安定度の低い状態と考えられる。またこの系はB型3成分系に属するものであり、図-11のROの修飾成分を置換した場合のガラス化範囲の変化が、図-12の冷却速度を変えていった場合の変化とよく似ており、A. ii. の B_2O_3 -RO-PbO系でいえたことが、ここでも当然いえることを示している。

iii. B_2O_3 - WO_3 - R_2O 系 このタングステンを含む系は、図-14にみるように不混領域が存在するためガラス化範囲の下端が2つに分れており、注目されてきた。この不混領域の存在については従来次のように考えて来た。すなわちタングステン酸にはアルカリの量により WO_3 , R_2WO_4 , R_4WO_6 の3つがある。第1と第3は6配位、第2のものは4配位であるが、Wは6価のため4配位のタングステン酸は連続な網目構造を形成しえない。そのためここに不混領域が存在するというわけである。

Fig. 14. Glass-formation range in B_2O_3 - WO_3 - R_2O systems.

Fig. 15. Glass-formation range in B_2O_3 - WO_3 - Li_2O system.

の変化によく似ている。すなわち右側のガラス化部分が変化しやすく、冷却速度が遅くなると(置換の場合はイオン半径が大きくなると)消えていくのに対し、左側のガラス化範囲は急激な変化を起さない。したがって後者の方が安定度の大きいガラスとみるべきであろう。ところで急冷していくことにより $M \cdot B_2O_3 \cdot N$ 内の不混領域が消えないだろうか、というのも興味ある点であった。もちろん完全に消えはしなかったが、この領域でも

ガラス化範囲は広がっているの、消える方向にあることはうかがえた。以上の結果から考えると、 WO_3 と R_2WO_6 の間にガラス化不可能な4配位構造が存在するという考え方より、 B_2O_3 や SiO_2 と2価金属酸化物の系にみられる不混領域と同様、修飾イオンを取らない WO_3 と修飾イオンを十分取った R_2WO_6 との間の不混領域、という考え方のほうがよさそうにみえる。もちろんこの場合は B_2O_3 ないし R_2BO_3 は存在している。また図-14,15で $E \cdot WO_3$ 線より上側では、組成上から修飾イオンを取らない WO_3 の存在が可能である。

iv. B_2O_3 - Bi_2O_3 - R_2O 系 これらの系のうちカリウムの系は前項同様、不混領域をはさんで2つのガラス化部分にわかれており、注目されるが、前項のタングステン系とは異なり、残りのナトリウム、リチウム系にはそうした点がみられないことも注目される。すなわちこの系のガラス化範囲を図-16に示した。この場合も急冷していったら不混領域が消えてゆくのか、といった点に興味もあるが、さらにこの3つのかなり違ったガラス化範囲をもつ系が、これまでと同様互に同一の3次元的ガラス化範囲をもち、アルカリイオンの置換による変化を、冷却速度を変えることによって再現出来るか、といった点に関心がよせられる。その結果は図-17~19に示した。従来の例より3者のガラス化範囲の間の差が大きいだけに、十分それを再現するところまではいかないが、カリウム系では急冷することにより不混領域が消えていく方向がうかがわれ、一方ナトリウム、リチウム系では徐冷することにより不混領域が現われ広がって、いく傾向がみられる。したがってこの場合にもこれまで同

Fig. 16. Glass-formation range in B_2O_3 - R_2O - Bi_2O_3 system.

Fig. 18. Glass-formation range in B_2O_3 - Na_2O - Bi_2O_3 system.

Fig. 17. Glass-formation range in B_2O_3 - K_2O - Bi_2O_3 system.

Fig. 19. Glass-formation range in B_2O_3 - Li_2O - Bi_2O_3 system.

様, $B_2O_3-R_2O-Bi_2O_3$ 系として1つのガラス化範囲(安定度を含めた)をもつことが明らかになった。ただ $B_2O_3-K_2O-Bi_2O_3$ 系の左側のガラス化範囲は、従来カリウムを修飾イオンとした Bi の6配位化によるものと考えていたが、これが正しいとした場合、イオン半径だけでなくアルカリイオンの塩基度も関係することが想像され、それが置換によるガラス化範囲の差を大きくしているのではないと思われる。

IV. ガラス化範囲と状態図との関係

次にガラス化範囲と状態図との関係を調べてみた。以上のガラス化範囲と冷却速度の関係から明らかなように、ガラス化の限界は一定ではなく安定度の函数である。その際ガラス化範囲の変化は状態図の影響下にあるものか、あるいは全く無関係なものかなど興味ある点である。

i. $B_2O_3-R_2O$ 系 第1に簡単な2成分系について

Fig. 20. Phase-diagram, viscosity and Glass-formation range of $B_2O_3-K_2O$ system.

* Numbers mean cooling rate (cf. Fig. 2).

Fig. 21. Phase-diagram, viscosity and Glass-formation range of $B_2O_3-Na_2O$ system.

Fig. 22. Phase-diagram, viscosity and glass-formation range of $B_2O_3-Li_2O$ system.

みていこう。ここでは網状構造の連続限界が現われるわけである。それらの代表としてここに $B_2O_3-R_2O$ 系を選んだが、どれでも結果は大同小異である。図-20~22にカリウム、ナトリウム、リチウムの各系を示した。なお粘度も解った範囲で入れておいたが、アルカリの多い側では実測値がえられなかった。この領域では結晶しやすく測定しにくい。ガラス化が融点附近の液体の粘度に支配されるとの考えに立つと、アルカリの多い側での測定値を欠いているが、一般に組成に対して余り急激な粘度変化はないとして、近似的に粘度一定と仮定すれば、液相線の山の部分はガラス化しにくく、逆にその谷の部分がガラス化しやすいことになる。確かにこうした傾向は以上の状態図の中で容易に発見される。例えば $B_2O_3-K_2O$ 系(図-20)、 $B_2O_3-Li_2O$ 系(図-22)で、液相線の山の部分には徐冷していくと結晶化部分が現われる(K_2O 20% 附近、 Li_2O 33% 附近)。また逆に $B_2O_3-Na_2O$ 系(図-21)では Na_2O 70 mol% 附近の谷に、放冷以上の冷却速度の場合小ガラス化範囲が現われる。したがってガラス化範囲は状態図の影響を受けているといえよう。しかし $B_2O_3-R_2O$ 系のガラス化範囲がほぼ一定していることは、状態図だけでは出てこない。むしろ従来考えて来たような網状構造の連続限界が R_2O 50 mol% のところにあつて、それが更に2次的に状態図の影響をうけている、と考える方が妥当である。例えば $B_2O_3-Li_2O$ 系で $2B_2O_3 \cdot Li_2O$ の山の影響の現われるのは、炉内放冷以下の遅い冷却速度の場合であつて、それより急冷された場合には 60 mol% B_2O_3 まで結晶化部分は見出されない。しかし単に状態図の液相線の山谷がガラス化範囲を決定するのであれば、50 mol% の $B_2O_3 \cdot Li_2O$ の山よりも高い $2B_2O_3 \cdot Li_2O$ の山がガラス化して、 $B_2O_3 \cdot Li_2O$ の山を越えてガラス化出来ない

という筈はない。したがってここではガラスの網状構造の概念が優先する。もちろんこの結果は、当然予測されたところで意外とするに足りない。結晶化は融点附近の粘度のみによって支配されるものではなく、熔融状態と結晶状態との差の函数でもある。ただこれまでのガラス化範囲の問題の取扱い方の中には、結晶状態のことは何も考慮に入れて来なかった。いわば熔融状態の構造だけを問題にしてきた。しかし安定な網状構造をもつ範囲においては、それで十分であることが明らかになった。とくにそのことは、実際問題としてガラス化範囲を考えていく上に、大事な点であると思う。

ii 3成分系 次にB型3成分系について実例を求

Fig. 23. Phase diagram⁷⁾ and glass-formation of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ system.

Fig. 24. Phase diagram⁸⁾ and glass-formation range of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ system.

めたが、状態図のデータが乏しく適当なものは少なかった。ここに $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ 系および $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系をあげておいたが (図-23,24), ことに前者はガラス化範囲の限界線上の状態が十分明らかにされておらず、余り適当とはいえない。後者はその点では十分であるが、ガラス化範囲は室内放冷の結果のみである。いずれにしても結論は前項と同じである。このことはさらに多くの3成分系の状態図が明らかになれば、いっそうはっきりしてくることと思う。

V む す び

以上ガラス化範囲の実験結果を再吟味するため、従来の室内放冷のほかに3つの冷却条件を加え、冷却速度によるガラス化範囲の変化を調べた。その結果次のようなことが明らかになった。すなわち、

1つの系で、その系の修飾成分を同族イオンで置換していった場合のガラス化範囲の変化と、成分を変えずに冷却速度を変えた場合のガラス化範囲の変化とは、似ている。

そのことから次のようなことが結論される。すなわち、1つの冷却条件からえられたガラス化範囲の結果は、必ずしも絶対的の意味をもたない。しかし1つの系には図-7に示すような、安定度を含めた3次元的な固有のガラス化範囲が存在し、その中で従来のある修飾成分、ある冷却条件での結果は、相当する安定度で切った1つの断面である、と考えられる。

なお、状態図とガラス化範囲の関係も調べたが、ガラスの安定領域は従来のガラス化範囲の考え方で説明出来る。しかし不安定領域では液相液の影響を受け、その山の部分ではガラス化しにくくて、谷の部分にガラス化範囲を見出しやすい、といえる。

文 献

- 1) 今岡稔, 窯協, **67**, 364 (1959).
- 2) 今岡稔, 窯協, **69**, 282 (1961).
- 3) 今岡稔, 山崎敏子, 窯協, **71**, 215 (1963).
- 4) 今岡稔, 山崎敏子, 窯協, **72**, 182 (1964).
- 5) H. Rawson, IV^e Congrès International du Verre, 62 (1956).
- 6) 今岡稔, 工化, **64**, 871 (1961).
- 7) Phase Diagrams for Ceramists. Fig. 501 (1964).
- 8) 同上, Fig. 630

(7/12/65 受付)

Errata. (正誤表) Vol. 74 [1] 1966

- p. 21 4th from bottom in Table 2: $77 \text{ CaO} \cdot 2.8 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ should be $7.7 \text{ CaO} \cdot 2.8 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
- p. 22 2nd from top: $p=0.33 (=0.4 \text{ CaO} \cdot 2.2 \text{ Al}_2\text{O}_3)$ should be $p=0.33 (=6.4 \text{ CaO} \cdot 2.2 \text{ Al}_2\text{O}_3)$.
rightside of Fig. 2: ...Percentage of hydration(%) should be---Percentage of hydration(%).

- p. 23 3th from top under Fig. 6. (electron micrograph): and Hexagonal plate like crystal should be omitt.
- p. 24 Electron micrograph of Fig. 8. and Fig. 10. should be exchange each other.
- p. 25 2nd from bottom in title sentence of Fig. 11.: component should be component.
3rd from top under Fig. 14.: unit: A should be unit: Å.