硼珪酸ソーダ三成分系ガラスの揮発

新 保 優

(東京芝浦電気株式会社中央研究所)

37. Volatilization Loss of Sodium Borosilicate Ternary Glasses

By

Masaru SHINBO

(Tokyo Shibaura Electric Co., Kawasaki, Japan)

Volatilization of glass components and formation of inhomogeneity in a glass melt during heating often result in striae, devitrification or fracture of the final glass products. Borosilicate glasses were known of their relatively high volatility at the temperatures of melting.

Volatilization loss at 1410°C was measured by thermo-balance method on the ternary $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses in the composition range of 0~40 Na_2O , 0~40 B_2O_3 and 60~85 SiO_2 in wt%. The glass batches were prepared using purified sand and reagent grade chemicals and were melted in a platinum crucible in electric or gas-fired furnace. For the weight loss measurements, the glasses were held in small platinum crucible suspended in a vertical electric furnace. Results were as follows:

1) The amount of volatilization loss in a fixed time (for example, 1 or 6 hr) and with fixed $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ ratio decreased with increase of the SiO_2 content, and for the constant SiO_2 content the loss had its maximum at $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ ratio slightly lower than 1. At these maxima, the losses were far greater than those of the corresponding $\text{Na}_2\text{O}-$ or $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ binary glasses.

2) In almost all the glasses, the loss increased linearly with time. at the initial periods of heating. Generally, however, volatilization rates decreased with time.

3) Especially in glasses containing larger than 75 wt% SiO_2 , crystallized surface layeres were formed in the course of the measurement, and in consequence, the volatilization rates decreased distinctly.

4) Under the condition of the measurements, thermal convection was observed in the crucible. Contrary to the case of glasses with relatively high SiO_2 contents, in glasses with low SiO_2 contents thermal convection took place distinctly that the considerable mixing phenomenon was observed in the glass melts.

5) One of the possible mechanisms which explain the results described in 1) and 2) is given in the following: At the initial periods of heating, volatilization rate is controlled by the evaporation of the volatile components from the melt to the atmosphere or by the flowing away of the gas atmosphere near the surface of the melt. Then, diffusion controlled mechanism or the effect of the lowering of the concentration of the volatile components in the melt gradually predominates, and lowers the volatilization rate.

6) Quantitatively, the relation between composition and volatilization loss showed a good agreement with the results of kolykov measuring at 1200°C (ref. 5). Quantitatively, however, the loss was 10~100 times larger than those by kolykov owing to the differences of the measuring temperatures. Under the assumption that the initial volatilization rate is proportionate to the vapour pressure of glasses, it could be inferred that phase separation in the glass melts occur in the composition range with relatively low Na_2O contents.

[Received June 8, 1966]

1. 緒 言

B_2O_3 を含むガラスを熔融する場合、ガラス表面からの成分の揮発が多いことはよく知られている。その結果、ガラスの組成が不均質となって、いわゆるすじ、ぶ

つなどの欠陥が生じ、また揮発物が耐火物を侵蝕して、炉の寿命が縮まる。このような理由で、 B_2O_3 を含むガラスの揮発がしばしば測定された。

光学ガラスの基礎成分系として、 B_2O_3 とアルカリ酸

化物、アルカリ土類酸化物、あるいは PbO 、 CdO ……との2成分系ガラスが、田村ら¹⁾と泉谷ら²⁾によって調べられた。また Demekina ら³⁾は多種類の光学ガラスを加熱して、揮発量を測定した。

実用の器具用、あるいは管球用の硼珪酸ガラスの揮発が Oldfield ら⁴⁾によって測定された。さらに Kolykov⁵⁾は $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスの揮発を測定した。このほか Kruithof⁶⁾は管球用硼珪酸ガラスの揮発が、炉内の雰囲気に影響されることを調べた。

これらの研究によって試料組成、測定温度、時間、炉内雰囲気や試料容器の形状などの測定条件、試料ガラスの表面失透などが、揮発に影響することが明らかにされている。さらに最近では蒸気圧についての報告も出ており、アルカリ、またはアルカリ土類酸化物—硼酸系や、各種実用ガラスが測定された^{7)~11)}。

著者は器具用及び管球用硼珪酸ガラスの揮発に関連して、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の基礎的なデータを得る必要を生じた。前述のように Kolykov⁵⁾がこの系を測定したが、 SiO_2 の多い組成域では1例を除いてはガラス中の Na_2O が 10 あるいは 15 wt% 以上であった。また、ガラスの構造に関する議論を目的としていたので、温度を 1200 °C と比較的低温を選び、表面変質層、拡散層形成の影響を避けようとした。しかし、実用ガラスでは Na_2O がしばしば 5% 以下であり、熔融温度は 1600°C に近づき、清澄部でも 1300°C 程度になることがある。また、 SiO_2 濃度が高い組成域では、測定温度によっては表面失透の影響を受けることもある。さらに Kolykov は、組成-揮発速度関係が単純でないことから、ある組成域での融液の相分離(分相)があることを推論した。これが正しければ、温度の違いによる分相組成域の変化は、組成-揮発速度関係を顕著に変える可能性がある。このような理由で、実用上の目的には、組成域と測定温度とを変えてデータを補うことが必要と考えられた。さらに、実用ガラスでは、 PbO 、 ZnO 、 BaO 、 K_2O 、 Li_2O 、 Al_2O_3 などが添加されるが、将来、これらの影響を的確に求める場合にも、前記の系のデータが基礎として必要である。これらの目的で、以下の実験をした。

2. 試 料

表-1に示すように、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系のうち、 SiO_2 60~85 wt% の範囲内で、各成分を約 5 wt% の間隔で変えて 30 種のガラスを作った。原料には、精製珪砂と、試薬特級の硼酸、硼砂、炭酸ソーダ、硝酸ソーダを用いた。硝酸ソーダは、 Na_2O 含有ガラスの場合に、珪砂重量の 1/25 に相当するだけ使われた。調合した原料をボールミルで混合し、300 cc の白金坩堝で、4時間熔融した。熔融温度はガラスにより 1300~1650°C の間に選り、主として炭化珪素発熱体の電気炉によったが、高温

Table 1. Composition of test glasses

Sample No.	SiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	B_2O_3	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$
1	84.9	0.10	5.18	9.44
2	84.6	0.10	9.66	5.44
3	80.6	0.09	—	19.6
4	81.1	0.10	4.98	13.7
5	80.1	0.10	9.87	9.84
6	79.7	0.10	14.9	5.22
8	74.7	0.08	4.31	20.4
9	74.0	0.07	10.7	14.9
10	73.2	0.08	16.2	10.3
11	74.4	0.09	20.0	5.31
12	70.9	0.04	—	28.9
13	69.6	0.09	4.95	24.8
14	68.9	0.09	10.6	19.8
15	69.6	0.08	15.8	14.3
16	68.5	0.10	20.1	10.3
17	68.9	0.08	24.5	5.69
19	64.6	0.13	5.31	30.0
20	64.5	0.11	10.2	25.2
21	64.4	0.15	15.8	19.7
22	63.8	0.13	20.8	15.3
23	63.6	0.10	25.9	10.4
24	62.8	0.10	29.8	7.31
25	60.8	0.06	—	40.3
26	60.8	0.11	4.87	34.2
27	60.9	0.09	9.80	29.2
28	60.2	0.15	14.8	24.8
29	60.3	0.10	20.3	19.3
30	60.1	0.11	24.8	15.0
32	60.3	0.22	33.9	5.63
33	57.7	0.11	41.6	0.11

を要する場合 (SiO_2 80 wt% 以上) はガス炉を用いた。熔融中に、石英ガラス棒で数回攪拌し、その後ステンレス鋼板上に流し出し、急冷した。ガラスを珪乳鉢で粉碎し、7~20 メッシュの粒をとり、メタノールで細粉を除き、110°C で乾燥し、デシケータ中に貯えた。原料珪砂に由来する Al_2O_3 の分析値は 0.1% 前後でほぼ一定であり、 K_2O は 0.05% 以下であった。

ほかに参考ないし予備実験として、実用硼珪酸ガラス TX 60 も用いた。これはタンク炉で熔融されたもので、分析組成は表-2 のようであった。

Table 2. Composition of commercial borosilicate Terex-60 glass (wt %)

Sample	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	Li_2O	As_2O_3
TX 60	77.9	14.6	2.2	5.0	0.3	0.2	0.2

3. 測定装置と方法

揮発量の測定には化学天秤を利用し、電気炉と組み合わせで作った熱天秤を使った。炉は2重スパイラル形炭化珪素発熱体で加熱され、炉の内管の大きさは 35 mm φ (内径) × 400 mm であった。温度は電子管式自動平衡型記録調節温度計により、on-off で調節された。炉の上方に天秤を置き、1 mm φ の白金線で、白金容器を釣り下げた。容器の大きさは上部が 22 mm φ、底部が 16 mm φ、深さ 16 mm で、ガラス試料 5.00 g 前後を入れた。

試料は化学天秤で 0.1 mg の精度で容器にはかり取られ、熱天秤に釣り下げられて、測定温度に保持された炉内に挿入された。この時を時間の原点として、試料の重量減を測った。測定終了後は、試料を炉内で放冷し、固化後のガラスについて、表面積を測定した。

測定温度は 1410°C に選んだ。炉内の温度は、on-off 調節のため $\pm 10^\circ\text{C}$ の変動があったが、その平均温度についていえば、炉中央の長さ 5 cm の部分にわたり、 $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内の等温帯があり、ここに試料容器と、その底面から 1 cm 離して熱電対の接点とを置いた。

重量測定は振動法によったが、炉内雰囲気との対流などのため、精度は $\pm 5\text{ mg}$ くらいであった。空試験では、容器や白金線の重量変化は認められず、また、揮発物の白金線への凝縮量は測定精度以下であった。

炉内雰囲気の流通が揮発量に大きく影響することが予備実験で知られたので、炉底部から、シリカゲルで乾燥し、ニクロム線を巻いた石英ガラス管内で予熱された空気を、30 cc/min の速度で送った。この空気は重量測定中には止められた。測定所要時間は約 3 分であった。重量は 1 時間ごとに 6 時間まで測られた。

加熱初期の揮発の挙動を調べるために二、三の試料については揮発減量の測定間隔を 15 分とし、2~3 時間継続した。またこの場合は空気の通気速度を 20~150 cc/min の範囲内で変化させて、測定値を求めた。

試料容器内の熱的対流の有無とその程度とを定性的に知るために、次のような観察をした。石英ガラス粒に酸化コバルトを附着させ、酸水素バーナーで熔融し、約 1 mm くらいの着色粒子を得た。これを容器内のガラス表面の中央に浮かべ、1 時間加熱後に静かに取り出し、固化したガラス塊（厚さ 2 mm）の切断片を作り、着色したすじの分布を、観察した。容器内ガラスは、重量減測定の場合と同じ条件で加熱された。また、同じ目的で、重量減測定を終った試料内の不均質を投影法で観察し、または表面附近での屈折率変動の分布を測った場合がある。

4. 測定結果

単位表面積当たりの揮発量と時間との関係を図-1~3 に示した。多くの場合、時間が経つと揮発速度が減少した。 SiO_2 が 75 wt% 以上のものは、特にこのことが顕著で、数時間後には揮発量がほぼ一定になった。これらは、いずれも表面に結晶層が生じており、その面積は、 SiO_2 が多いほど、また SiO_2 含量が一定ならば Na_2O が多いほど多かった。特に、 SiO_2 85 wt% を含む No.

1 ガラスは、内部まで結晶化していた。

$\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ および $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ の 2 成分系ガラスは、同じ SiO_2 含量の 3 成分系ガラスより、揮発量がかなり少なく、揮発速度もほぼ一定のままであった。

図-2 に加熱 1 時間後及び 6 時間後の単位面積あたりの揮発量と組成の関係を三角図上に示した。 SiO_2 の濃度が高いほど揮発量が少なく、一定 SiO_2 濃度では

Fig. 1. Time vs. volatilization loss (per unit surface area) curves of test glasses at 1410°C. SiO_2 concentration of the glasses are a) 60, b) 65 ~70 and c) 75~85 wt% respectively.

—: after heating for 1 hr, ---: after heating for 6 hr.

Fig. 2. Relation between composition (wt%) and volatilization loss (g/surface area cm^2) of the test glasses.

$\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ の比が1またはそれよりやや小さいところで最大になる。これは、Kolykov⁵⁾の結果(図-3)と定性的に似た点もあるが、揮発量極大の位置に差が見られ、測定温度の差に対応して、揮発量も10~100倍多い。

SiO_2 の濃度が60及び70wt%の試料No. 29, No. 15とTX60について、加熱初期の揮発量と時間の関係、及び通気空気の流速の影響を図-4に示す。いずれもはじめの1時間ほどは揮発量と時間とが直線関係となり、No. 29, No. 15は流速の増加と共に直線の勾配が増加する。TX60の場合は初期重量のバラツキに起因す

Fig. 3. Volatilization rate of glasses in ternary Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 system at 1200°C by Kolykov. Composition of glasses: mol%, volatilization rate: mg loss per surface area (cm^2) per hr.

Fig. 4. Time vs. volatilization loss (per unit surface area) relations of some experimental and commercial glasses at initial period of heating with flow rate of air in the furnace as a parameter.

ると考えられる揮発量の変化はあるが、直線の勾配は流速の影響を受けないようである。

試料中の対流の状況を知るための実験の結果を、図-5に例示した。 SiO_2 含量の多いガラスでは、石英粒と、コバルトで汚染されたガラスとは、表面に局在するだけであった。 SiO_2 が60wt%くらいの低い含量のガラスでは、石英粒が底へ引き込まれ、またガラス全体がコバルトで着色していて、対流による混合作用があったことを示した。このような場合には、表面の変質層の存在を屈折率変化から検出しようとしても、できないことが多い。

一方、実用ガラスでは、1500°C加熱にともなう表面

Fig. 5. Results of the test for observing the effect of thermal convection in the glass samples during soaking at 1410°C for 1 hr.

Fig. 6 Distribution of refractive index near the surfaces of Terex-60 glass after heating at 1500°C for 6 and 23 hr.

Fig. 7. Forming of striae by heating the commercial Terex-60 glass at 1500°C for 6 and 23 hr (photographed by "Schattenverfahren" of polished cross sections)

層の形成が屈折率測定で検知され (図-6), またそれが対流で引き込まれて, 不均質を発生することが観察された. (図-7)

5. 考 察

揮発速度を決定する要因としては, たとえば次のようなものが挙げられよう.

1. ガラス表面附近の雰囲気中にある揮発物質が流れ去る速度

2. ガラス表面から雰囲気中

への揮発物質の離脱速度

3. ガラス融液内部から表面への揮発物質の拡散速度
これらの場合を現象的に見ると, 次のような結果が予想される.

1. では, 揮発量は蒸気圧が高く, 雰囲気の流れが大きいほど多く, 流速が一定ならば時間 t とはほぼ比例するであろう.

2. では, 揮発速度はガラス中の揮発物質濃度が大きいと多く, 場合によってはほぼ比例するであろう. 揮発による濃度変化も考慮すれば $Q = k_1 \{1 - \exp(-\beta t)\}$, k_1 , β : 常数, Q : 揮発量となり, t , Q が小さい範囲では Q は t に比例する. しかしながら, Q は流速には無関係

のはずである。

3.では、よく知られているように、ガラスの深さが無限大の場合には、 $Q=k_2\sqrt{Dt}$ 、 D :拡散係数、 k_2 :常数の関係がある。

ガラスの深さが有限でも、揮発物質の全量が1/2くらいに減るまでは、この式が近似的に成立する¹²⁾。

次に、前記のような理想化された経過を乱すものとしては、融液内の対流と、融液表面の結晶層生成がある。

A. 対流は、拡散層の形成を妨げ、融液内の揮発物濃度の不均一をなくすように働く。そのため、拡散の寄与を小さくし、1.または2.の機構の寄与を増す。

B. 結晶層が生成し、この中での揮発物質の拡散が律速となるならば、1.~3.の機構によるそれぞれの t -揮発量関係が、一般には成立しなくなる。造膜反応¹³⁾の場合と同じであれば、 $Q=k_3\sqrt{\alpha(t-t_0)}+Q_0$ 、 k_3 :常数、 α :拡散係数と同じ次元を持つ係数、 t_0 :結晶層が形成されるまでの時間、 Q_0 : $t_0>t>0$ の期間の揮発量、という関係が成立する。

これらの機構のうち、どれが実際に起きているかは、難しい問題である。たとえば $\sqrt{t}$ -揮発量曲線を書くと図-8のようで、 $t>1$ hrではほぼ直線関係が成り立つ。この直線は、原点を通過しないが、挿入当初の温度がまだ十分上昇しない時間として、10~15 minを t から差し引けば、揮発量がほぼ $\sqrt{t}$ に比例することになる。しかし、 $t<1$ hrでは、実験的には揮発量は t に比例した(図-4)し、また雰囲気の流れ速にも影響された。それ

Fig. 9. Examples of time vs. $\log \frac{C_0-Q}{C_0}$ of some glasses C_0 : initial quantity of $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ in glass samples, Q : assumed volatilization loss of $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ (total loss minus assumed loss from glass composition other than $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$)

故、単純な拡散律速ではないと考えられる。

またたとえば、 SiO_2 の含量の少ないガラスにおいて揮発するものが $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ だと仮定し^{11,14)}、ガラスが $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ と $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ 系ガラス、または $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ と $\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 系ガラスの混合物と考える。全揮発

Fig. 8. Examples of $\sqrt{t}$ vs. volatilization loss plot of the glasses. a) 60-65 wt% SiO_2 , b) 65-85 wt% SiO_2

量を Q_T , SiO_2 を含む 2 成分系ガラスからの揮発量 (図-1 の結果から外挿または内挿で求める) を Q_B とし, 初めの $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ の全量を C_0 , Q を $Q_T - Q_B$ と置いて, 時間と $\log\{(C_0 - Q)/C_0\}$ との関係をとると図-9 のようになり, ほぼ直線に近い。それゆえ, 蒸発過程が律速段階であるか, あるいは対流が大きな効果を表わしているかのように見える。

この実験の場合には対流が存在することが示されたし, 表面の変質層または拡散層あるいは結晶層の形成も認められた場合があった (図-5, 6, 7)。

従って, 揮発量は, 始めに列挙したような多くの過程によって, 決定されと考えなければならない。多少の推測をすれば, 加熱初期には機構 1 と 2 によって主として律速され, ついで拡散律速に移るのではないだろうか。この後に, 結晶層が生長すれば揮発速度は著しく小さく抑えられるであろう。拡散層は, 表面が Na_2O や B_2O_3 を失って高粘度になるので, 対流によって内部に近い層は引き込まれて, ガラスの不均質の原因になるが, 表面層は長く残留して揮発速度を決定する作用を続けるであろう。

なお, Oldfield¹⁴⁾ は, 実用硼硅酸ガラスで $\sqrt{t}$ と揮発量とが比例するとし, 拡散律速だとした。Kolykov⁹⁾ は, $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系ガラスの 1200°C での揮発速度が蒸気圧に比例すると考え, 蒸気圧と組成, 融液の構造との関係を論じている。蒸発, 拡散の両方を考慮した理論は, 功刀らが導いた¹⁵⁾。

図-2 に示された結果は, Kolykov⁹⁾ のそれを高 SiO_2 組成域へ外挿したもの (図-3) と, 定性的に似ている。また, 一定の SiO_2 含量の時, $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 重量比が 1 前後で極大となる点では, 田村ら¹⁶⁾ が $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ 系で得た結果に近い。ただし, 田村らが $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 = 1$ で認めた鋭い極小は, SiO_2 添加のため認められない。

Kolykov⁹⁾ は, $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系の高 B_2O_3 含量組成域 (図-3 I) で, 等揮発速度 (等蒸気圧) 曲線が $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ 軸に平行であることから, この部分で融液が 2 相に分離するとした。本実験での初期の揮発速度が蒸気圧に比例するものであり, かつ Kolykov の用いた前提や推論が正しければ, 図-2 の高 B_2O_3 組成域では, 融液中で相分離が起きているといえる。また等 SiO_2 濃度での揮発量最大が, $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比の小さい方へ移っているのは, 測定温度が高いために, 分相組成域が狭くなったためとの解釈もできる。しかし, これらの点については, 別の方面から確認する必要がある。

ガラス表面に結晶相が形成されると, 実用ガラスの場合には製品の欠陥を引き起こすので, 重要な問題である。Morey¹⁵⁾ が決めた $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系の相平衡図から推算すると, 1400°C を液相温度とするのは, SiO_2 が約 85 wt% の組成に相当する。これに対応する No. 1

ガラスは, 揮発量が僅かであり, 測定後は大部分が結晶化していた。これより SiO_2 含量が低いガラスでも, 拡散層形成につれて表面の SiO_2 濃度が増加して, 液相温度が測定温度を越え, 結局は結晶化すると考えられる。保持温度を低くすれば, 揮発量は少なくなるが, 一方ではより SiO_2 含量の少ない組成のものまで結晶化し, また粘度増加のため表面層が長く停留し, 発達するであろう。

6. 総 括

$\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系の, SiO_2 が 65~85 wt% の組成域のガラスを, 1410°C で加熱, 熔融した時の揮発量を測定した。測定結果は次のようであった。

1. 一定時間内の揮発量は, $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比が一定なら, SiO_2 の増加とともに減少した。 SiO_2 が一定ならば, $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 比が 1 よりやや小さい部分で, 揮発量が極大になり, ここでは $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ または $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 2 成分系ガラスに比べて, たとえば 10 倍程度の高い値を示した。

2. 加熱初期には, いずれのガラスでも, ほぼ一定の速度で揮発した。しかし多くの場合, 時間の経過とともに揮発速度が減少し始めた。

3. 特に, SiO_2 が 75 wt% 以上の試料では, 測定中 (6 時間) 内に結晶層が表面に発生し, 揮発速度が著しく減少した。

4. 本実験の条件下では, ガラス中に熱対流が起きていた。その程度は, SiO_2 含量が多いガラスでは僅かだが, SiO_2 含量が少ないガラスでは, かなりの混合作用を持つくらいに顕著であった。

5. 1. と 2. の結果を説明する揮発機構として可能なものの一例は, 次のようであろう: 加熱初期には, 融液表面から雰囲気への揮発物質の離脱, あるいは表面附近にある揮発物質を含有した雰囲気ガスの流失などにより速度が決定される。ついで, 融液中での, 揮発物質の表面への拡散が律速する段階にうつるか, またはガラス中の揮発物濃度が低下するなどの理由で, 揮発速度が小さくなって行く。

6. 組成と揮発量との関係は, Kolykov の 1200°C での測定結果と定性的には似ており, 初期の揮発量と蒸気圧との比例性を仮定すれば, たとえば Na_2O の少ない組成域での融液の相分離などが推測される。揮発量自体は, 測定温度の差に対応して, 本報の場合の方が 10~100 倍くらいも大きかった。

文 献

- 1) Y. Tamura, Y. Oishi, Y. Hamano, Symposium sur la Fusion de Verre 543 (1958).
- 2) 泉谷, 浜村, 原, 大工試季報, **9**, 16 (1958).
- 3) L.I. Demkina, L.D. Novozhilova, *Glass and Ceramics* **20**, 312 (1965).

- 4) L.H. Oldfield, R.W. Wright, *Glass Tech.* **3**, 59 (1962); *Advances in Glass Technology* 35 (1963).
- 5) J.A. Kolykov, *The Structure of glass I* 184 (1958).
- 6) A.M. Kruithof, C.M. Lagrow, L. Groot, *Symposium sur la Fusion de Verre* 515 (1958).
- 7) A. Büchler, J.B. Berkowitz-Mattuck, *J. Chem. Phys.* **30**, 286 (1963).
- 8) D.L. Hildenrand, W.F. Hall, N.D. Potter, *J. Chem. Phys.* **30**, 296 (1963).
- 9) C.E. Adams, J.T. Quan, *J. Phys. Chem.* **70**, 331 (1966).
- 10) P.E. Blackburn, A. Büchler, *J. Phys. Chem.* **69**, 4250 (1965).
- 11) C. Kröger, L. Sörnström, *Glastech. Ber.* **38**, 313 (1965).
- 12) J. Crank, *The Mathematics of Diffusion* 21 (1956).
- 13) 広田, 反応速度 (共立全書) 152 (1960).
- 14) 功刀, 神野, 神原, ガラスの欠点に関する I.C.G. 1966 年学会提出論文中間発表会 (1965 年 11 月) 予稿: 窯協, **73** [10] C 571 (1965).
- 15) G.W. Morey, *J. Soc. Glass Tech.* **35**, 270 (1951). (6/8/1966 受付)

As-S 系ガラスの赤外線吸収スペクトルについて

(硫化物ガラスの物性と構造 I)

土橋正二・矢野晃朗・小松俊憲・足立桂一郎

(神戸大学理学部)

38. On the Infrared Absorption Spectra of As-S Glasses

By

Shoji TSUCHIHASHI, Teruo YANO, Toshinori KOMATSU and Keiichiro ADACHI

(Department of Chemistry, Faculty of Science, Kobe University, Rokkodai, Kobe)

Arsenic trisulfide glass is of interest as a material of higher refractive index, transparent in the infra-red and having low melting characteristics.

The structure of arsenic trisulfide glass has been studied by X-ray diffraction technique¹⁾, and the data indicate a short range order arrangements of the atoms similar to those in the crystalline orpiment structure. However, there have been very few reports of structure determinations of sulfide glasses which have higher content of sulfur than that of As_2S_3 . In undertaking to provide the necessary structural information, the infra-red absorption of samples with various compositions was examined.

As_2S_3 , one of raw materials, is synthesized by passing purified H_2S gas into 6N-HCl solution of purified As_2O_3 , and dried at temperatures below $100^\circ C$, but it was very difficult to remove the small content of Cl^- included in As_2S_3 . This crude As_2S_3 formed black-red glasses. To obtain blight red glasses, As_2S_3 must be purified by vacuum distillation.

In obtaining the glass, at first, the raw materials were mixed up and melted one hour at $360^\circ C$ by using porcelain crucible, but in this case it was found by infra-red absorption method that the glass contains some oxygen impurities (Fig. 2, Table. 3). Therefore, the method of preparation of the glass samples was changed in the following way.

Sufficiently pure elements that exactly weighted for yielding 5-30 grammes of glass were stored in the thick-walled pyrex-type glass ampoules, which were then evacuated and sealed while still under vacuum. The ampoules were heated up to $600^\circ C$ or $450^\circ C$ in a furnace, and then quenched or allowed to cool down to room temperature. Infra-red absorption measurements between $1000-400\text{ cm}^{-1}$ were made through polished parallel-sided discs, approximately 0.2-2 millimeters thick, or through very thin film sandwiched by KBr plates, using a Hitachi-Perkin Elmer Model 125 and/or Japan Spectroscopic DS-402 Grating Infra-red Spectrometer or Hitachi Infracord.

The results obtained were shown in the Table. 4 and 5.

Kolomiets and Pavlov suggested²⁾ that the absorption band appeared at around 800 cm^{-1} is due to As_2Se_3 . To ascertain their suggestions, the As-S glass samples contained Se (No. 7) were prepared, yet it resulted in no indication of absorption band at around 800 cm^{-1} . According to the study by Tanaka et al.¹⁰⁾ on arsenic-sulfur glasses prepared by evaporation under normal pressure, it was suggested that the absorption band appeared at around 800